

戰略的創造研究推進事業

ナノテクノロジー 分野別バーチャルラボ

研究成果集 2007



独立行政法人

科学技術振興機構

Japan Science and Technology Agency

科学技術振興機構の沿革

科学技術振興機構 (Japan Science and Technology Agency : JST) は、わが国における科学技術基本計画の中核的实施機関として、平成 15 年 10 月 1 日に独立行政法人として新たなスタートを切りました。前身の科学技術振興事業団は、科学技術情報の流通の業務を実施してきた日本科学技術情報センター (昭和 32 年 8 月設立) と、基礎的研究、新技術開発、研究交流の促進等の業務を実施してきた新技術事業団 (昭和 36 年 7 月設立) が統合し、これまで両法人がすすめてきた事業を継承・発展させるとともに、科学技術基本法の成立 (平成 7 年 11 月 15 日公布) を受け、科学技術振興のための基盤整備と先端的・独創的な研究開発の推進並びに科学技術理解増進事業の推進を目的として平成 8 年 10 月 1 日に設立されたものです。

「ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ」とは？

平成 14 年度のナノテクノロジーへの総合的・重点的な取り組みとして、科学技術振興事業団 (現独立行政法人科学技術振興機構) では、文部科学省が定めた 3 つの戦略目標の下に 10 の研究領域を設定しました (P.5 参照)。研究領域の運営の責任者である研究総括のもとで研究課題を募集・選定、参加する研究者は自らの研究機関に所属したまま、戦略目標に向けて研究を推進していきます。これら 10 の研究領域は、相互に関連を持つものであるため、全体を 1 つの「ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ」(バーチャルラボ=いわば「姿なき研究所」) としてとらえ、研究領域ごとの研究推進に加え、研究領域を超えた情報交換・コラボレーション、合同シンポジウム・領域会議の開催など有機的な運用・連携を図り、よりインパクトの大きな成果の創出を目指します。

10 の研究領域は、チーム型研究 93 課題、個人型研究 24 課題の合計 117 課題*で構成されています。

*うち 31 課題は平成 18 年度までに終了しました。



CONTENTS

科学技術振興機構の沿革	i
「ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ」とは?	i
事業の流れ(チーム型研究／個人型研究)	4
研究領域紹介	5
研究支援体制	6

JSTナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 研究成果トピック一覧

I. 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

科学技術の進歩に対して貢献した成果

研究成果 1	研究代表者 課題名 成果タイトル	秋山英文(東京大学物性研究所 准教授) 量子細線レーザーの作製とデバイス特性の解明 T型量子細線レーザーの電流注入発振と利得メカニズム解明	8
研究成果 2	個人研究者 課題名 成果タイトル	新井豊子(金沢大学大学院自然科学研究科 教授) 走査型相互作用分光顕微鏡の開発とナノ構造創製への応用 原子レベルの空間分解能を持つナノ力学的電子分光法の開発	10
研究成果 3	研究代表者 課題名 成果タイトル	石原 一(大阪府立大学大学院工学研究科 教授) 光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製 究極のナノ構造操作技術:ナノ光マニピュレーション	12
研究成果 4	研究代表者 課題名 成果タイトル	石橋幸治(理化学研究所 主任研究員) カーボンナノ材料を用いた量子ナノデバイスプロセスの開発 カーボンナノチューブ人工原子のテラヘルツ波に対する量子応答	14
研究成果 5	研究代表者 課題名 成果タイトル	川勝英樹(東京大学生産技術研究所 教授) 超高速・超並列ナノメカニクス 液中原子分解能ラテラル力顕微鏡	16
研究成果 6	研究代表者 課題名 成果タイトル	小林速男(日本大学文理学部 客員教授) 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築 単一分子性金属の発見	18
研究成果 7	個人研究者 課題名 成果タイトル	多々良 源(首都大学東京都市教養学部 准教授) 電流誘起磁壁移動型磁気メモリの開発に向けた理論研究 電流と磁気における新現象の理論と磁気記録メカニズムへの応用の可能性	20
研究成果 8	研究代表者 課題名 成果タイトル	永長直人(東京大学工学系研究科 教授) 相関電子コヒーレンス制御 スピン液体の発見	22
研究成果 9	研究代表者 課題名 成果タイトル	新田淳作(東北大学大学院工学研究科 教授) 半導体スピンエンジニアリング ゲート電界による半導体中のスピン回転制御に成功	24
研究成果 10	個人研究者 課題名 成果タイトル	藤本健造(北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 准教授) 光応答型インテリジェント核酸を用いた遺伝子操作法の開発 光ライゲーションを用いた遺伝子操作法の開発及び高感度遺伝子解析	26
研究成果 11	研究代表者 課題名 成果タイトル	本間芳和(東京理科大学理学部 教授) カーボンナノチューブ形成過程その場観察と物性制御への展開 カーボンナノチューブ合成新触媒の開発と生成機構の解明	28

技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

研究成果 1	個人研究者 課題名 成果タイトル	安部 隆(東北大学大学院工学研究科 准教授) マイクロ・ナノマシニングを用いた水晶振動子型分子認識チップの創製 水晶の立体的微細加工技術の開発とそれによるセンサの高性能化の実証に成功	30
研究成果 2	研究代表者 課題名 成果タイトル	石田武和(大阪府立大学大学院工学研究科 教授) 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用 二ホウ化マグネシウムMgB ₂ を利用した超高速中性子検出器の基礎	32

研究成果 3	研究代表者 課題名 成果タイトル	河口仁司(奈良先端科学技術大学院大学 教授) 34 シフトレジスタ機能付超高速光メモリの創製 シフトレジスタ機能付光メモリの創製
研究成果 4	研究代表者 課題名 成果タイトル	篠原久典(名古屋大学大学院理学研究科 教授) 36 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用 カーボンナノチューブ物質の基礎と応用
研究成果 5	研究代表者 課題名 成果タイトル	大門 寛(奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授) 38 ナノ構造解析のための立体原子顕微鏡の開発 立体原子写真の取得と広角対物レンズの開発
研究成果 6	研究代表者 課題名 成果タイトル	古屋一仁(東京工業大学大学院理工学研究科 教授) 40 超ヘテロナノ構造によるポリスティック電子デバイスの創製 テラヘルツ帯で動作するポリスティック電子デバイス
研究成果 7	研究代表者 課題名 成果タイトル	松本和彦(大阪大学産業科学研究所 教授) 42 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 カーボンナノチューブにおけるコヒーレント伝導とクーロンブロックード伝導の共存
研究成果 8	研究代表者 課題名 成果タイトル	三 弘明(北海道大学電子科学研究所 教授) 44 量子相関光子ビームナノ加工 量子相関光子による干渉パターンの形成研究からレーザーナノ構造加工技術をコアとしたベンチャーへ

II. 非侵襲性医療システムの実現のための ナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製

科学技術の進歩に対して貢献した成果

研究成果 1	研究代表者 課題名 成果タイトル	宇田泰三(大分大学工学部 教授) 48 健康・福祉のためのナノバイオ材料およびバイオ素子としての「スーパー抗体酵素」の創製 スーパー抗体酵素(Antigenase)の創製
研究成果 2	研究代表者 課題名 成果タイトル	片岡一則(東京大学大学院工学系研究科/医学系研究科 教授) 50 遺伝子ベクターとして機能するナノ構造デバイスの創製 <i>in vivo</i> 応用を目指す人工遺伝子ベクターとしてのナノ構造デバイス
研究成果 3	研究代表者 課題名 成果タイトル	川合知二(大阪大学産業科学研究所 教授) 52 プログラム自己組織化による人工生体情報材料創製 DNAの自己組織化を用いたバイオ分子デバイスの作製
研究成果 4	研究代表者 課題名 成果タイトル	栗原和枝(東北大学多元物質科学研究所 教授) 54 固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御 ナノ共振計測によるナノ粒子分散系の増粘機構の解明
研究成果 5	研究代表者 課題名 成果タイトル	藤田 誠(東京大学大学院工学系研究科 教授) 56 自己組織化分子システムの創出と生体機能の化学翻訳 自己組織化によるナノメートルスケールの球状中空錯体の構築
研究成果 6	研究代表者 課題名 成果タイトル	藤吉好則(京都大学大学院理学研究科 教授) 58 高次細胞機能構造体観察・制御技術の開発 蛋白質を生体にあるがままに観察できる電子顕微鏡の開発と蛋白質の構造・機能の解明
研究成果 7	研究代表者 課題名 成果タイトル	柳田敏雄(大阪大学大学院生命機能研究科 教授) 60 ゆらぎと生体システムのやわらかさをモデルとするソフトナノマシン 1分子の計測を使った生物分子モーターのゆらぎと機能の柔軟性

技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

研究成果 1	研究代表者 課題名 成果タイトル	伊藤耕三(東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授) 62 トポロジカルゲルを利用した医療用生体機能材料の創製 トポロジカルゲルの滑車効果の解明と制御およびその応用
研究成果 2	研究代表者 課題名 成果タイトル	伊藤博康(浜松ホトニクス(株) 筑波研究所 主任部員) 64 タンパク質分子モーターを利用したナノメカノケミカルマシンの創製 生体エネルギーを作り出す生体回転分子モーターのしくみ解明の前進
研究成果 3	個人研究者 課題名 成果タイトル	井上将彦(富山大学大学院医学薬学研究部 教授) 66 精密分子認識に基づく人工DNAの創成とナノ材料への応用 人工DNAを用いて高い精度で一塩基多型を検出する方法を開発
研究成果 4	研究代表者 課題名 成果タイトル	岡野光夫(東京女子医科大学先端生命医科学研究科 所長・教授) 68 新規組織再構成技術の開発と次世代バイオセンサーの創製 ナノドメイン操作材料および新規組織再構成技術の開発
研究成果 5	研究代表者 課題名 成果タイトル	北森武彦(東京大学大学院工学系研究科 教授) 70 ナノ生物物理化学アーキテクチャの構築と応用 ナノ空間創製技術とナノデバイス開発

研究成果 6	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	山下一郎(松下電器先端技術研究所 主幹研究員)…………… バイオのナノテクノロジーを用いたナノ集積プロセス タンパク質を利用した、新しい半導体デバイスのナノ機能構造作製手法の開発	72
--------	--------------------------	---	----

III. 環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製

科学技術の進歩に対して貢献した成果

研究成果 1	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	魚住泰広(自然科学研究機構分子科学研究所 教授/理化学研究所フロンティア研究システム 研究チームリーダー)…… 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製 水中、不均一で駆動する環境調和型化学プロセス	76
研究成果 2	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	黒田一幸(早稲田大学理工学術院 教授)…………… 高度に制御されたナノ空間材料の創製 ナノポーラス、メソポーラス材料について多彩なナノ構造体を合成し、その構造制御方法を開拓	78
研究成果 3	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	河本邦仁(名古屋大学大学院工学研究科 教授)…………… ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電変換材料の創製 ありふれた酸化物から巨大な熱起電力を発現する材料の開発に成功—熱電変換材料の進歩に大きな貢献—	80
研究成果 4	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	佐々木高義(物質・材料研究機構ナノスケール物質センター センター長)…………… 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製 ナノシート創製とその集積化による機能開発	82

技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

研究成果 1	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	奥原敏夫(北海道大学大学院地球環境科学研究所 教授)…………… グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓 ポリオキシメタレートを基盤とした環境調和型酸化反応系の開発	84
研究成果 2	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	鯉沼秀臣(東京大学 客員教授)…………… 電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発 コンビナトリアル固体化学技術の創成とナノ材料機能の多元的開発	86
研究成果 3	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	辰巳 敬(東京工業大学資源化学研究所 教授)…………… 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製 プロピレンのエポキシ化に画期的な活性・選択性を示すチタニシリケート触媒	88
研究成果 4	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	松本 要(九州工業大学工学部物質工学科 教授)…………… ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発 ナノテクで磁束量子をあやつる—21世紀エネルギーネットワークと高温超伝導—	90
研究成果 5	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	持田 勲(九州大学産学連携センター 特任教授)…………… 表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能 カーボンナノロッド及びナノプレート集合体の繊維状ナノ配列構造を制御した CNFの選択的合成と広範な触媒応用展開	92

IV. ナノテクノロジー分野別バーチャルラボにおける横断的な取り組みによる従来にない新しい成果

研究成果 1	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	相沢慎一(県立広島大学生命環境学部 教授)…………… 生物ナノマシン回転運動の一般化作動機構の解明 金属吸着など機能的表面をもつべん毛ナノチューブの作製	96
研究成果 2	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	永長直人(東京大学工学系研究科 教授)…………… 相関電子コヒーレンス制御 スピンホール効果の提案	98
研究成果 3	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	木下博雄(兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 教授)…………… 位相差極端紫外光顕微鏡による機能性材料表面観察・計測技術 位相差極端紫外顕微鏡による多層膜内部位相欠陥の可視化に成功	100
研究成果 4	研究代表者 課 題 名 成果タイトル	藤巻 朗(名古屋大学大学院工学研究科 教授)…………… 単一磁束量子テラヘルツエレクトロニクス創製 ポルテックス工学と検出器への展開	102

索引	104
連絡先一覧	105

事業の流れ

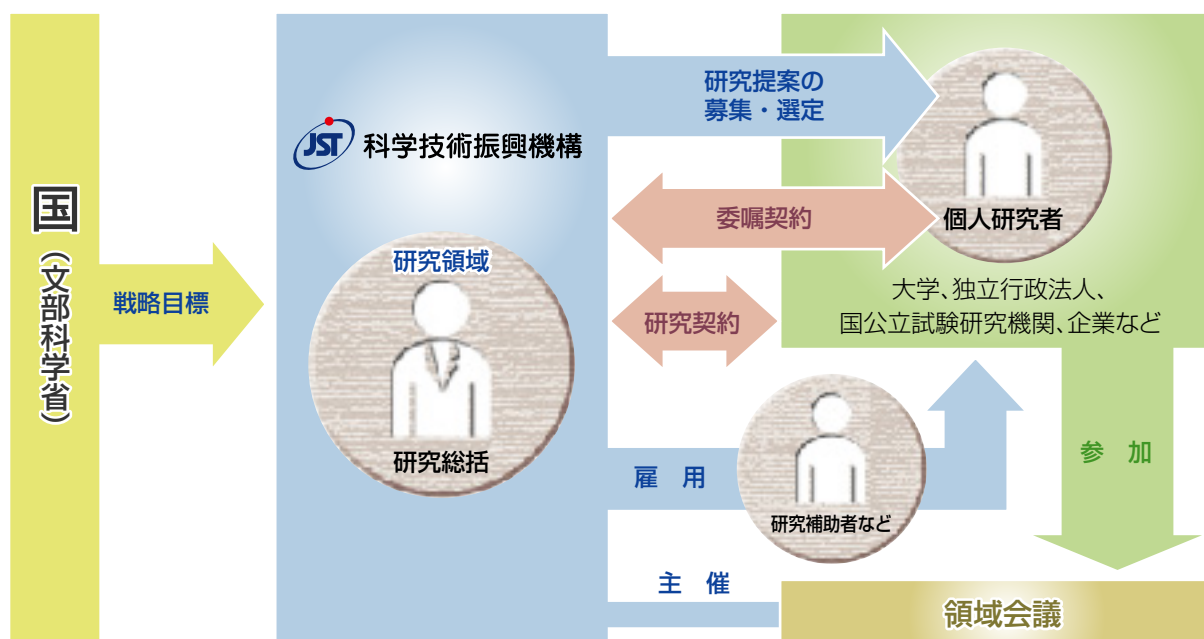
チーム型研究

JSTが研究代表者および研究課題を募集・選定し、研究者が所属する研究機関と研究契約を締結して、基礎研究を推進します。



個人型研究

JSTが研究課題および個人研究者を募集・選定し、個人研究者の研究実施場所と研究契約を締結して、基礎研究を推進します。



研究領域紹介

領 域 名	研 究 総 括	課 題 数	戦 略 目 標
超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製	榎 裕之 豊田工業大学 副学長	10	*1
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	梶村 皓二 (財)機械振興協会 副会長・ 技術研究所 所長	11	*1
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	蒲生 健次 大阪大学 名誉教授／(独)情報通信研究機構未来ICT研究センター／ 専攻研究員	8	*1
高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用	福山 秀敏 東京理科大学理学部応用物理学学科教授	9	*1
医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製	雀部 博之 千歳科学技術大学 学長	14	*2
ソフトナノマシン等の高次機能構造体の構築と利用	宝谷 紘一 名古屋大学 名誉教授	10	*2
医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製	茅 幸二 (独)理化学研究所 和光研究所 所長／中央研究所 所長	10	*2
環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製	御園生 誠 (独)製品評価技術基盤機構 理事長	11	*3
エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製	藤嶋 昭 (財)神奈川科学技術アカデミー 理事長／東京大学 名誉教授	10	*3
情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製	潮田 資勝 北陸先端科学技術大学院大学 学長	個人研究型 :13 ポスドク参加型 :11	*1 *2 *3

戦 略 目 標

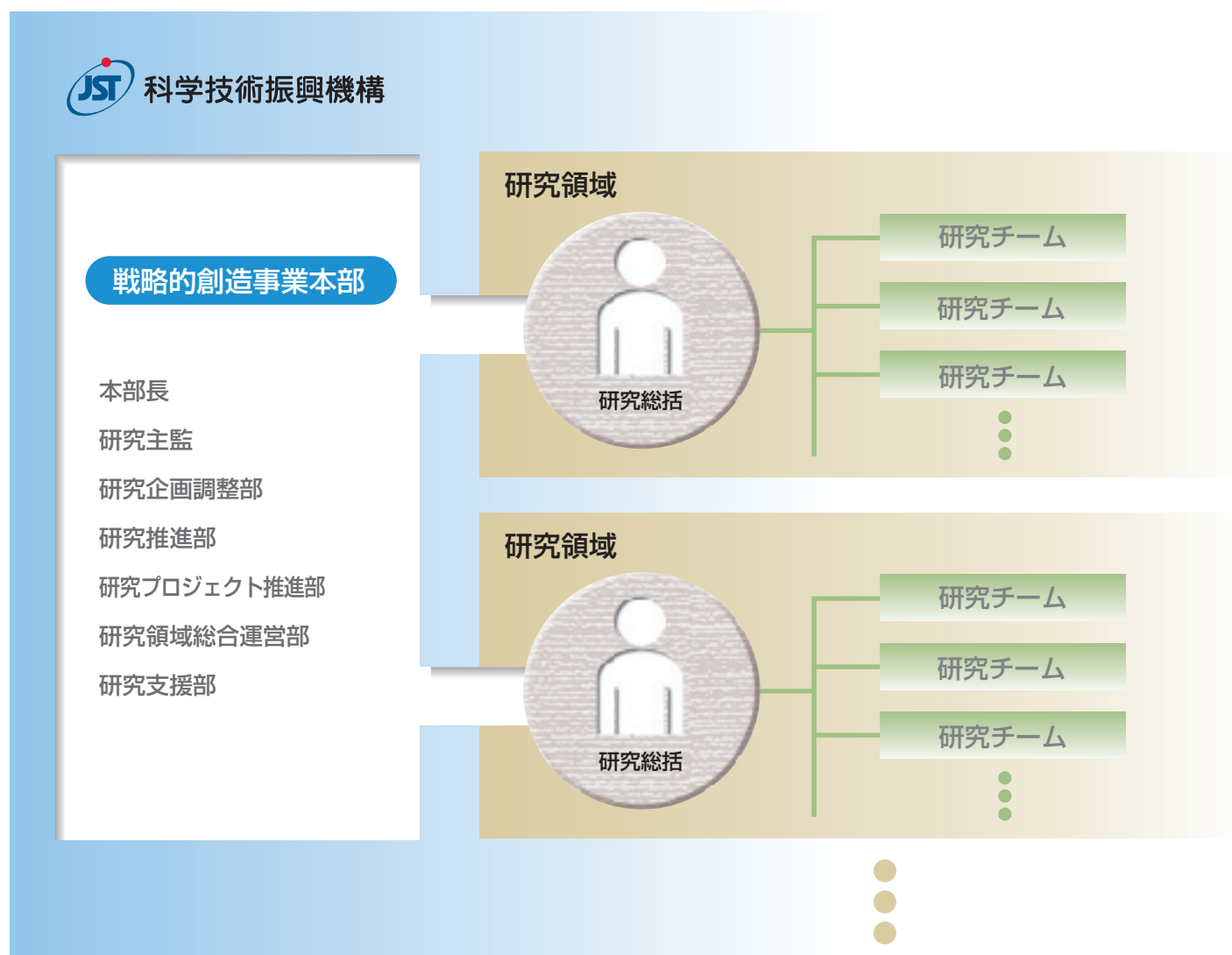
*1 情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製

*2 非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製

*3 環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製

研究支援体制

研究者の研究活動をJSTが全面的に支援。



● JSTは、研究総括のもとで研究者の日常的なお世話をします。具体的には、研究計画に基づいた研究契約の締結、特許出願に関する支援、広報活動等の様々な支援を行います。

● JST戦略的創造事業本部は、研究企画調整部、研究推進部、研究プロジェクト推進部、研究領域総合運営部、研究支援部から構成されており、研究総括と一体となって業務を行います。



I. 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

科学技術の進歩に対して貢献した成果

- | | | |
|----|-------|--------------------------------------|
| 1 | 研究代表者 | 秋山英文(東京大学物性研究所 准教授) |
| 2 | 個人研究者 | 新井豊子(金沢大学大学院自然科学研究科 教授) |
| 3 | 研究代表者 | 石原 一(大阪府立大学大学院工学研究科 教授) |
| 4 | 研究代表者 | 石橋幸治(理化学研究所 主任研究員) |
| 5 | 研究代表者 | 川勝英樹(東京大学生産技術研究所 教授) |
| 6 | 研究代表者 | 小林速男(日本大学文理学部 客員教授) |
| 7 | 個人研究者 | 多々良 源(首都大学東京都市教養学部 准教授) |
| 8 | 研究代表者 | 永長直人(東京大学工学系研究科 教授) |
| 9 | 研究代表者 | 新田淳作(東北大学大学院工学研究科 教授) |
| 10 | 個人研究者 | 藤本健造(北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 准教授) |
| 11 | 研究代表者 | 本間芳和(東京理科大学理学部 教授) |

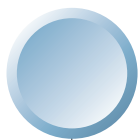
技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

- | | | |
|---|-------|---------------------------------|
| 1 | 個人研究者 | 安部 隆(東北大学大学院工学研究科 准教授) |
| 2 | 研究代表者 | 石田武和(大阪府立大学大学院工学研究科 教授) |
| 3 | 研究代表者 | 河口仁司(奈良先端科学技術大学院大学 教授) |
| 4 | 研究代表者 | 篠原久典(名古屋大学大学院理学研究科 教授) |
| 5 | 研究代表者 | 大門 寛(奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授) |
| 6 | 研究代表者 | 古屋一仁(東京工業大学大学院理工学研究科 教授) |
| 7 | 研究代表者 | 松本和彦(大阪大学産業科学研究所 教授) |
| 8 | 研究代表者 | 三澤弘明(北海道大学電子科学研究所 教授) |

課 題 名： 量子細線レーザーの作製とデバイス特性の解明

課 題 概 要

構造均一性の極めて高いT型量子細線レーザーを作製し、低発振閾値電流や高微分利得などの超高速・超省電力に直接結びつく高性能を実証・検証します。また、量子細線の擬1次元系に特徴的な物性・デバイス特性を解明するための物理計測をも詳細に行い、量子細線レーザー発振の起源・特性および擬1次元高密度電子-正孔状態での多体電子相関効果を、実験と理論の両面から明らかにします。



T型量子細線レーザーの電流注入発振と利得メカニズム解明

成果のキーワード

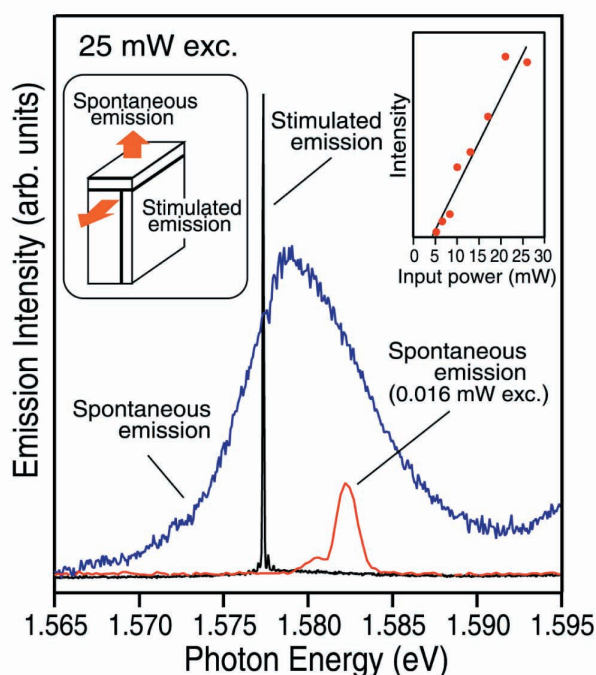
量子細線レーザー、低しきい値、利得、クーロン相互作用

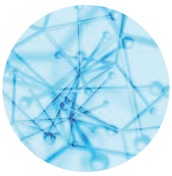
成果の概要

構造均一性の極めて高い電流注入T型量子細線レーザーを作製し、低しきい値(0.27mA)を検証しました。利得など光学応答特性に関する詳細な物理計測と理論計算を行い多体クーロン相互作用の効果を明らかにしました。電流注入T型量子細線レーザーは、MBEを用いてへき開再成長法により形成され、平行p-n層の間に20本のT型細線レーザーを配置した構造をもち、共振器長は0.5mmで高反射コートしたものです。電流注入レーザー発振は、30-70Kにわたる温度領域において良好なシングルモード発振を示し、30Kにおいて発振しきい値電流が0.27mAと小さく、低温ではありますがこれまで報告されたT型量子細線の結果よりも低しきい値を得ました。また、高反射コート付きにもかかわらず12%という比較的高い微分量子効率を得ました。0.27mAのしきい値電流は、1本あたりに直すと14 μ Aとなります。0.5mmの細線の長さ、30Kの温度、約0.4nsのキャリア寿命に対して、1980年代にYarivが示した理論予測式を適用すると約10 μ Aであり上記の値にとっても近いことが解り、低温ではありますが当初の理論予測を原理的に検証したと言える結果です。他に、発光および発振スペクトル、IV特性、IL特性、しきい値電流と外部量子効率、それらの温度依存性など、詳細な物理計測が達成でき、さらに電流注入の様子が顕微ELイメージング計測により明らかになりました。

さらに、電子正孔濃度を等しく制御してレーザーの利得メカニズムを解明するため、構造均一性の極めて高い単一量子細線レーザーの光励起によるレーザー発振特性の分光計測実験を低温で行いました。レーザー発振光のスペクトルは、弱励起時の自由励起子や束縛励起子からの自然放

出光スペクトルと重なりを持たず、これらが利得の起源ではないことが、図に示した結果によりわかりました。さらに、導波路放出光のハッキ・パオリ・キャンディー解析を行うことにより、利得スペクトルを抽出することにも成功しました。その結果、低温で透明キャリア密度のごく近傍では、電子正孔間の強いクーロン相関のため形成される励





起子分子と励起子の間の反転分布が利得の起源であることがわかりました。また、より高い密度領域では、利得は電子正孔プラズマによるものと同定され、電子正孔間の多体

クーロン相互作用をハートリーフォック近似により取り入れた計算と定量的に一致することが確かめられました。

科学技術の進歩に対する貢献

量子細線を高品質化してレーザーを作製・評価したことによって、1980年代初めに我国の研究者らによって提案・予言された「半導体レーザーの活性層を低次元化すれば非常にしきい値の低いレーザーが実現できる」という命題を、低温領域においてではありますが科学的に証明することが出来ました。今後、本数の少ない電流注入量子細線レーザーを作製することにより飛躍的に低いしきい値のレーザー発振を目指してゆく上で、重要な指針が得られました。

また、1990年半ば頃から論争になっていた量子細線

レーザーの利得メカニズムについても、量子細線を高品質化したことで、曖昧さの無いデータが得られ、励起子分子や、多体クーロン相互作用の影響をうけた電子正孔プラズマの寄与が明確になりました。

多体クーロン相互作用をハートリーフォックレベルの近似で取り入れた定量的な利得の理論計算ができ、それが実験とよい一致を示したことは、このレーザー理論が有効であり、今後、さまざまな量子閉じ込めを受けて多体相互作用の影響が強まった半導体レーザーの解析に強力なツールとして使えることを示唆しています。

上記成果の論文発表等

1. Shu-man Liu, M. Yoshita, M. Okano, T. Ihara, H. Itoh, H. Akiyama, L. Pfeiffer, K. West and K. Baldwin. "Low-threshold Current-injection Single-mode Lasing in T-shaped GaAs/AlGaAs Quantum Wires". *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L330 (2007).
2. Shu-man Liu, M. Yoshita, M. Okano, T. Ihara, H. Itoh, H. Akiyama, L. Pfeiffer, K. West and K. Baldwin. "Electronic Structure and Efficient Carrier Injection in Low-threshold T-shaped Quantum-wire Lasers with Parallel p- and n-doping Layers". *J. Appl. Phys.*, **102**, 043108 (2007).
3. M. Yoshita, S.M. Liu, M. Okano, Y. Hayamizu, H. Akiyama, L.N. Pfeiffer and K.W. West. "T-shaped GaAs quantum-wire lasers and the exciton Mott transition". *J. Phys.: Cond. Matters* **19**, 295217 (2007).
4. Y. Hayamizu, M. Yoshita, Y. Takahashi, H. Akiyama, C.Z. Ning, L. Pfeiffer and K. West. "Biexciton gain and the Mott transition in GaAs quantum wires". *Phys. Rev. Lett.* in press (2007).

課 題 名： 走査型相互作用分光顕微鏡の開発とナノ構造創製への応用

課 題 概 要

個々の原子・分子を識別し、組立て、特異機能を持つナノ構造を創製する手法を開拓します。このために、独自の表面局在相互作用分光法に基づき、原子・分子組立ての舞台となる基板の電子状態を原子尺度で解析・制御し、原子・分子を操作・結合することができる走査型相互作用分光顕微鏡を開発します。これは、未知の機能を発現するナノ構造創製法となり、ナノテクノロジーの基盤技術としての展開が期待できます。



原子レベルの空間分解能を持つ ナノ力学的電子分光法の開発

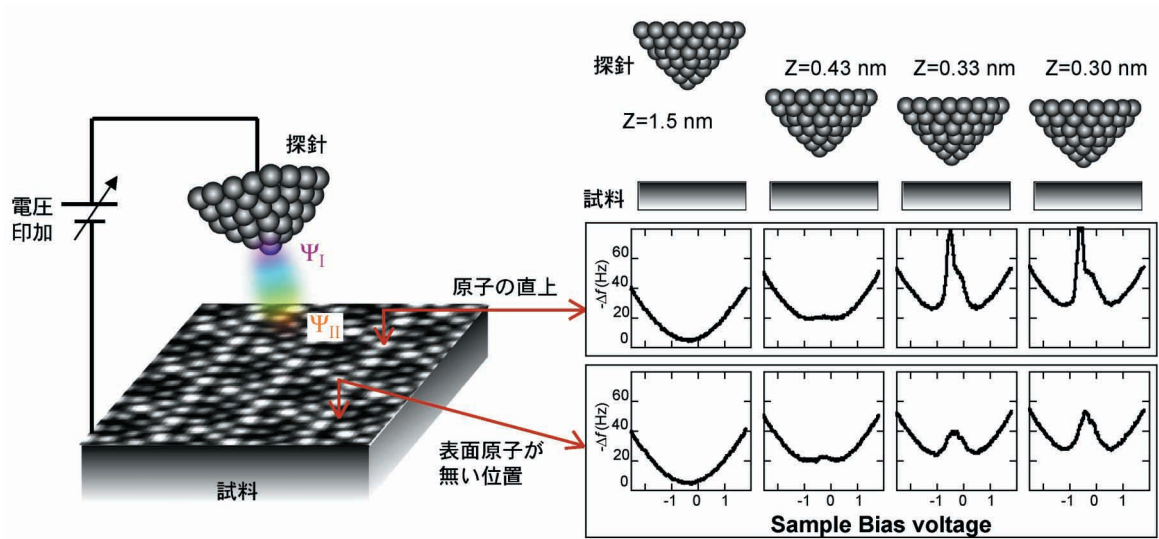
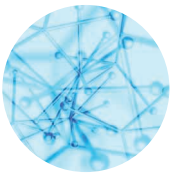
成果のキーワード

電圧印加非接触原子間力分光法、ナノ力学的電子分光法、非接触原子間力顕微鏡、量子力学的共鳴相互作用、化学結合

成果の概要

原子間力顕微鏡(AFM)は、導電体・絶縁体にかかわらず試料の表面の形状をナノスケールで描きだせる強力な顕微鏡の一つです。汎用のものでは原子レベルの分解能を得ることは困難ですが、本研究者は、原子レベルの分解能をもつ超高真空非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)を独自に開発してきました。nc-AFMでは、探針を、先端に原子1個が配置されるように尖らせ、観測したい表面に近づけてなぞるようにすること(走査)で表面の形状を描き出します。本研究者は、開発したnc-AFMを用いて探針と試料の間に特定の電圧をかけながら表面を走査すると、探針が試料表面の特定の原子の上に来たとき、探針と試料の間に強い引力が働くことを発見しました。これは、探針先端の原子と試料原子のエネルギーが一致したとき、両者に強い相互作用(化学結合力)が生じるためであると予想されました。そこで、開発したnc-AFMを基礎に、探針と試料の間にかけた電圧によって両者の間に働く相互作用の強さがどう変化するかを調べる新たな方法を開発しました(電圧印加非接触原子間力分光法(nc-AFS))。この方法を用いて、電圧を少

しずつ変化させながら測定を行ったところ、特定の電圧において相互作用力が強いピークを示すことがわかりました。これは、電圧を操作し、探針原子と試料原子のエネルギーをチューニングして一致させることによって、量子力学的に化学結合が起きることを捉えたものです。ノーベル化学賞受賞者のPaulingが、孤立した2原子間で起こる化学結合に対して提唱した「2原子が同じエネルギーを持てば、両者が接近すると量子力学的な共鳴現象で化学結合する」という理論を、2つの固体表面上の原子間で起こる化学結合理論に拡張し、実証したことになります。さきがけ終了までに限られた系で実証しましたが、この概念は一般的な固体表面の原子・分子の化学結合に拡張できるので、本成果は新しい化学結合論の構築の萌芽といえます。さきがけ終了後、発展研究に採択され、固体表面に展開された有機単一分子と探針先端原子または修飾した分子間の結合・電子物性などを原子・分子スケールで解析し、新しい化学結合論の確立をめざしています。



電圧印加nc-AFSの概念図(左)と、Si探針をSi(111)7x7表面に近づけつつ測定したnc-AFSスペクトル(右)
探針先端原子および試料表面原子上に局在する表面電子状態の準位を印加電圧によって制御する。nc-AFSスペクトルの縦軸は引力の強さを示し、横軸は印加電圧である。探針-試料間距離(z)が1 nm以上離れていると探針-試料間には静電引力のみが働き、2次曲線を示すが、0.3 nm程度になると、原子直上で印加電圧-0.5 Vのとき、化学結合力と考えられる非常に鋭いピークが観察される。

科学技術の進歩に対する貢献

本研究で開発したnc-AFSは、表面の原子の位置で化学結合をおこすエネルギーを分析できる新しい分光法であり、原子・分子スケールの分解能をもつ分光法として表面の物性の理解に貢献すると共に、ナノ構造デバイス創製の基礎技法確立の礎となるものです。

基礎科学への貢献として、「2物体間の電圧を変化させ、量子力学的な現象に基づく化学結合を形成できること」を初めて実験的に実証しました。このことは、量子力学を取り入れた「化学結合論」を発展させた「凝縮系の表面化学結合論」に拡張する上で重要な第一歩です。

従来、原子スケールの分解能を持った表面の分光手法に

は走査型トンネル顕微鏡(STM)を基礎とした走査型トンネル分光法(STS)があります。STSでは印加電圧0Vのとき、すなわち電流が流れない条件では測定できませんが、nc-AFSは電流が流れない条件でも表面状態の解析が可能です。また、応用面では、nc-AFSは1分子レベルでの結合状態を計測できるので、例えばトランジスタの集積限界を克服するデバイスにつながるものなどとして発展が期待されている単一分子デバイスの評価・解析・分子設計へ応用できるものと考えられます。さらに、個々の原子・分子レベルで化学反応を印加電圧により制御できれば、原子操作・組み立てへの応用が期待できます。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. T. Arai and M. Tomitori. "Observation of Electronic States on Si(111)-7x7 through Short-Range Attractive Force with Noncontact Atomic Force Spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 256101 (2004).
2. T. Arai and M. Tomitori. "A Si nano-pillar grown on a Si tip by AFM in UHV for a high-quality scanning probe". *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073110 (2005).
3. T. Arai and M. Tomitori. "Electric conductance through chemical bonding states being formed between a Si tip and a Si(111)7x7 surface by bias-voltage noncontact atomic force spectroscopy". *Phys. Rev. B*, **73**, 073307-1-073307-4 (2006).
4. Z.A. Ansari, T. Arai and M. Tomitori. "Atomic force microscope Si tip with Ge clusters with the capability of remoulding by heating". *Nanotechnology* **18**, 084020 (2007).
5. 特開2004-279349、「走査型プローブ顕微鏡用探針の製造方法」、出願日：平成15年3月18日、出願人：JST、発明者：新井豊子、富取正彦

課 題 名： 光電場のナノ空間構造による新機能デバイスの創製

課 題 概 要

ナノ物質系において、従来無視されることが常識であった固体内部の「光電場のナノ空間構造」が主役となる特異な光学過程の存在が明らかになってきました。本研究ではこの原理を積極的に利用した非従来型光デバイス開発の可能性を追求し、これまでにない高い非線形性を有する超高速光ゲートや量子位相ゲートの動作実証を目指します。これらの成果は、ミクロな光の空間構造を自由度とする新しい光学エンジニアリングの可能性を拓くと期待されます。

究極のナノ構造操作技術： ナノ光マニピュレーション

成果のキーワード

ナノ構造、輻射力、共鳴光学応答、励起子、マニピュレーション

成果の概要

光が運動量を持つことを利用して物質の力学的運動を制御する技術は、ミクロンサイズ以上のマクロな微粒子を操作する光ピンセットや、原子の運動を制御するレーザー冷却の技術がよく知られていますが、その中間に位置するナノ物質の操作技術についての研究はこれまで極めて限定的でした。本研究では、ナノ物質の量子力学的状態がサイズや形状に依存することを積極的に利用した選択的運動制御の可能性について理論的な検討を行い、さらにこれを実験的に検証しました。ナノ構造はその内部に電子の運動を閉じ込めるため、その量子力学的な特性（固有エネルギーや波動関数の形）が物質のサイズや形状により異なります。すなわちナノ物質は、マクロ物質や原子系とは違い、同じ原子の同じ配列からなる物質でも、一つ一つがその構造に

より量子力学的な個性を持つことになります。このため、例えば、どのような周波数の光が、どのような強さで散乱・吸収されるかが、個々のナノ微粒子により異なることになります。このことを利用すれば、特定の周波数の光に強く共鳴する特定のナノ微粒子のみを選択的に運動させることが可能になると期待されます。本研究では、実際にナノ微粒子集団に共鳴光や非共鳴光を照射し、共鳴光のみが選択的にナノ微粒子を輸送できることを実証しました。実験は、ナノ微粒子の共鳴効果を最大限に引き出せるように超流動ヘリウム内で行われました。クライオスタット内で粉末を固めて作成したタブレット状のCuCl試料に強いパルスレーザーを照射すると極めて高品質なナノ微粒子が多量に出来ることが分かりました（図1）。この微粒子集団に

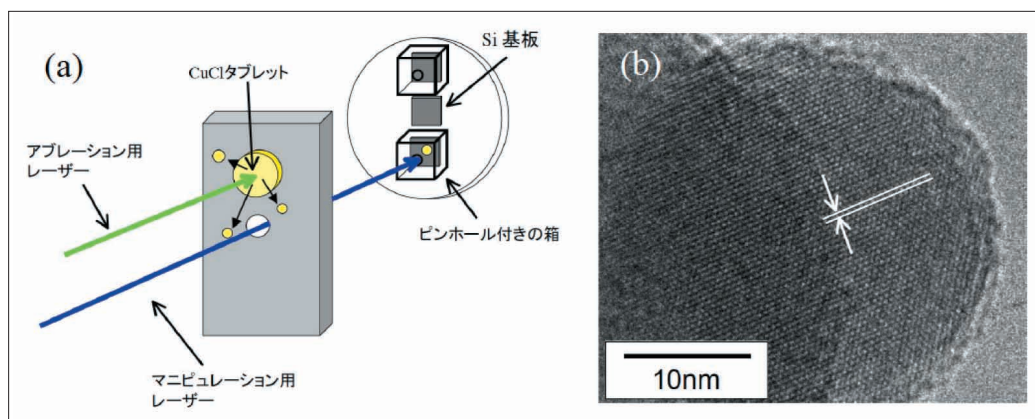


図1 (a): 超流動ヘリウム中実験の模式図。アブレーションでナノ結晶を作製し、マニピュレーション用レーザーでピンホール付きの箱で覆われたSi基板上へナノ結晶を輸送した。共鳴光のみが輸送を可能にすることを確認。(b): アブレーションで作製された結晶性の良いCuClナノ微粒子の透過型電子顕微鏡像。(111面が見えている)

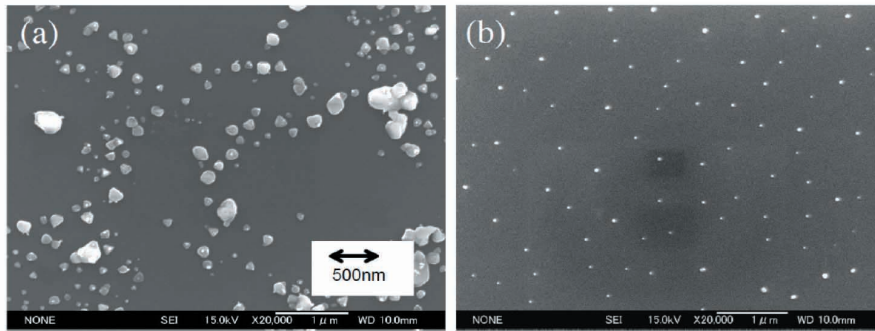
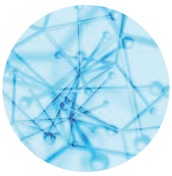


図2(a):アブレーションで作製された微粒子(半径 10nmから数100nm)
(b):Si基板へ選択的に輸送された微粒子(半径 10nmから50nm)

CuClの共鳴準位に合う波長を持ったマニピュレーション光を照射したところ、選択された微粒子がマクロな距離離れたSi基板上に輸送されました。また、マニピュレーション光としてスペクトル幅の狭いものを使うほど、輸送され

る微粒子集団のサイズ分布が狭くなることも確認できました。現在、種類の違う微粒子や異なる環境等での実験を進めており、ナノ領域の光マニピュレーションが持つ様々な可能性を明らかにする作業を進めています。

科学技術の進歩に対する貢献

本研究成果の意義は、共鳴光によってナノ微粒子が操作可能であることを示したのみならず、力の働き方に「個々のナノ物質の量子力学的個性」が反映される、全く新しいタイプの選択的マニピュレーションが可能であることを理論、実験の両面から明らかにしたことにあります。この成果は、「輻射力」という現象と「個々のナノ物質は量子力学的個性を有する」というナノサイエンスの中核たる物理原理をリンクさせ、サイズ・形状あるいは特有の電子状態を有する固体の選択的捕捉、選別、配置、計測を可能とする手法の実現に道を拓くものです。具体的には、(1)個々のナノ物質が固有に持つ量子力学的準位に共鳴する光の輻射圧を利用し、サイズ・形状を高精度に選別する技術、(2)特定の性質を持つナノ物質を集合、配列、凝集させることにより高い均質性を持つ材料を製造する技術、(3)特定の

性質を持つナノ物質を選択的にトラップすることにより対象の物理的、化学的計測を行う新規な技術、(4)共鳴光で誘起されるナノ物質間相互作用を利用したナノ構造の励起状態の可視化技術などが可能になると期待されます。またこのような技術は、1)発光現象の制御による量子ドットレーザーの性能(発光効率、応答速度)向上やドット集団の線幅の狭窄化を高めることによる生体マーカーの波長選別性の格段の向上、2)量子ドットの選択的トラッピング技術による、基板フリーなドット間相互作用、集団運動などを対象とする新たな研究領域の開拓、3)ナノ構造の励起ダイナミクスを直接可視化する顕微鏡技術によるナノ構造の能動的機能の新たな研究手法、等へ結びつく可能性があります。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. K. Inaba, K. Imaizumi, K. Katayama, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Iida, H. Ishihara and T. Itoh. "Optical manipulation of CuCl nanoparticles under excitonic resonance condition in supersfluid helium". *physica status solidi (b)* **243**, 3829-3833 (2006) (Editor's Choice, EXCON2006 Best Paper Award 受賞論文)
2. T. Iida and H. Ishihara. "Force control between quantum dots by light in polaritonic molecule states". *Phys. Rev. Lett.* **97**, p.117402 (1-4), (2006) その他
3. 特願2006-510966(WO2005/087654)、「量子ドット操作方法及び量子ドット生成操作装置」、出願日：平成17年3月9日 出願人：JST、発明者：伊藤正、芦田昌明、石原一、飯田琢也 その他

課 題 名： カーボンナノ材料を用いた量子ナノデバイスプロセスの開発

課 題 概 要

現在、量子状態のコヒーレンスや1電子レベルでの電子相関を利用した量子情報処理や単電子エレクトロニクスなどが期待されています。本研究では、カーボンナノチューブやフラーレンのもつ超微細性と半導体微細加工技術を組み合わせたデバイスプロセスを開発し、基本要素デバイスやそれらを集積した簡単な回路を実現します。これによりシリコン集積回路とは相補的な新しいエレクトロニクスに対して、材料的な観点から新たな展開が期待されます。



カーボンナノチューブ人工原子の テラヘルツ波に対する量子応答

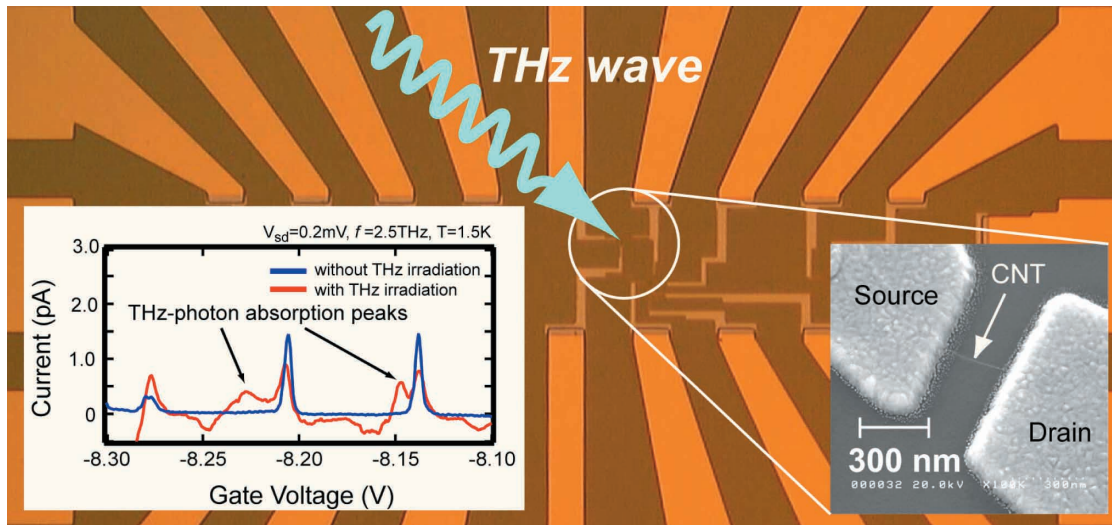
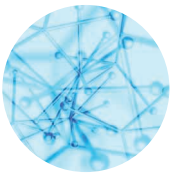
成果のキーワード

カーボンナノチューブ、量子ドット、単電子トランジスタ、人工原子、
量子テラヘルツ応答

成果の概要

1本の単層カーボンナノチューブの上に電流を流すために2つの金属電極をのせると、その電極間のナノチューブ全体が1つの量子ドットになります。カーボンナノチューブは非常に小さな直径を持つので、円周方向の運動は完全に量子化されるために、このような量子ドットは1次元箱形ポテンシャルに閉じこめられた電子系と見ることができます。量子ドットの特徴は、閉じこめによる量子化準位の形成と、電子の電荷が1個単位で重要となるクーロンブロック効果です。これらの効果は、自然の原子でも同じことから、量子ドットは人工原子と考えることができます。このことから、カーボンナノチューブ量子ドットは1次元人工原子と見ることができます。原子にとって重要なエネルギースケールは、電子1個を原子からはぎ取るイオン化エネルギーと閉じこめによる離散化した量子準位の間隔です。人工原子においては、前者は1電子を量子ドットに充電する1電子帯電エネルギーです。これらのエネルギーは電子が閉じこめられている空間の大きさによって決まりますが、自然の原子の場合は、X線から可視光の範囲にあります。また、それは原子に固有のものです。これに対して人工原子では、これらのエネルギーは制御可能で

す。1次元人工原子の場合では長さだけで決まり、数百ナノメートル程度の長さではこのエネルギースケールがサブミリ波からテラヘルツ波の範囲にはいります。これは、リソグラフィーで作製される半導体量子ドットのマイクロ波からミリ波に比べると、1桁程度大きいです。このようなカーボンナノチューブ人工原子のエネルギースケールを利用して、開発が遅れているテラヘルツ波帯の新しい検出器応用を目指して、カーボンナノチューブ人工原子のテラヘルツ応答を調べました。その結果、量子ドットでは初めてテラヘルツ波の量子応答の検出に成功しました。図においてテラヘルツ波を照射した場合には、通常の単電子トランジスタの動作を示す振動に加えて、新しいピークが観測されています。これは、人工原子がテラヘルツ波の光子を吸収することにより生じるピークです（図の矢印で示したピーク）。量子物理学によると電磁波は波としての性質と粒子（光子）としての性質を同時に持っています。電磁波検出の高感度化の限界は光子として検出されることにより決まります（量子検出）。本実験はカーボンナノチューブ人工原子を用いることによって初めて、テラヘルツ波を光子として検出したことに対応します。



科学技術の進歩に対する貢献

サブミリ波からテラヘルツ波にわたる周波数帯は、環境、生体、物性、電波天文学、宇宙通信などの領域で大変重要な周波数帯であるにもかかわらず、電波と光の周波数の中間に位置するため、発振器、検出器を含め関連の技術開発が遅れています。特に、検出器の開発が遅れています。現在は、電磁波の照射による温度上昇を検出するボロメータが実用化されているにすぎず、さらに高感度、かつ

分光機能を持つ検出器の開発が望まれています。今回の成果は、これらの要望を満たすことができる物理原理を初めて発見したことになります。実用化のためにはデバイスプロセスの改良、電波検出の効率の改善など、克服すべき課題は多いですが、検出の基本原理を実証したという点で意義があります。

上記成果の論文発表、新聞報道等

1. T. Fuse, Y. Kawano, T. Yamaguchi, Y. Aoyagi and K. Ishibashi. "Quantum response of carbon nanotube quantum dots to terahertz wave irradiation". *Nanotechnology* 18, 044001 (2007), selected as a featured article in *Nanotechnology*.
2. 日本経済新聞 平成18年7月7日(金曜日)など

課 題 概 要

微小な走査型力顕微鏡カンチレバーで、固有振動数とQ値の高いものをシリコンナノ細線やカーボンナノチューブをバネに用いて実現します。それを一本もしくは数百万本用いて、周波数変化による捕捉した原子や分子の同定、広帯域スペクトロスコピー、高速生体観察、網羅的蛋白結合物質の検索を行います。これにより、原子レベルのプロセスのより深く正確な理解、新しい研究手法や分野の創出、医療分析器への展開が期待されます。



液中原子分解能ラテラル力顕微鏡

成果のキーワード

走査型力顕微鏡、液中撮像、真空中撮像、原子分解能ラテラル力顕微鏡、ドップラー計測、ナノカンチレバー

成果の概要

ヘテロダインレーザドップラー計測と、光熱励振を用いたカンチレバーの振動計測を実現し、サブオングストロームオーダの振幅とMHzオーダの周波数を用いた場の計測が可能となりました。カンチレバー場の励振点を選択することにより、たわみの高次モードや、ねじれの高次モードを選択することが可能となりました。それにより、探針先端を試料に対して法線方向や、面方向に位置変調し、表面近

傍の力勾配を計測することが可能となりました。液中原子間力顕微鏡においては、純水中の雲母の原子像や、雲母表面の、水分子が層状構造とラテラル方向に結晶構造をなしていることを可視化しました。また、制御方法に検討を加え、ミクロンオーダの段差像から、原子分解能への連続的ズームアップを可能としました。



図1 雲母上の水の結晶構造

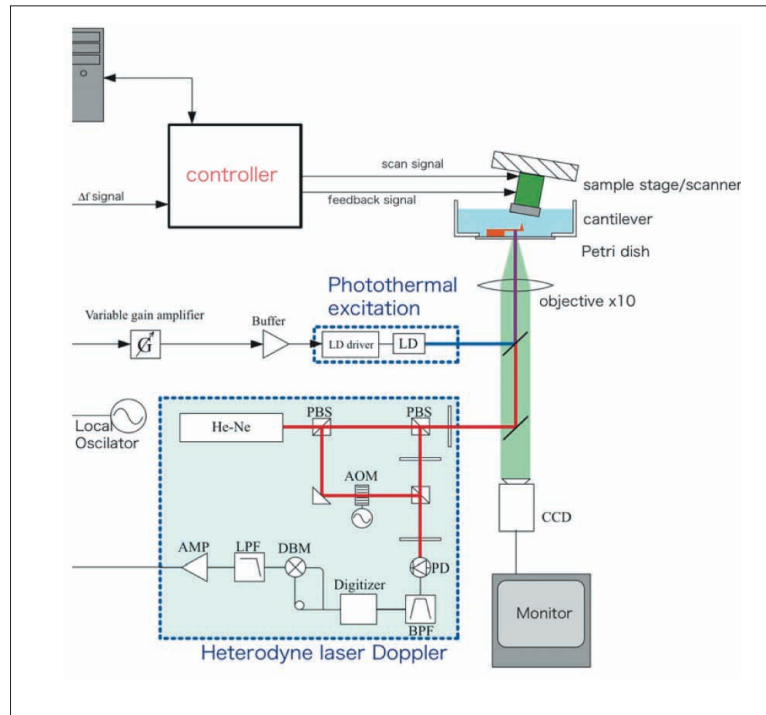
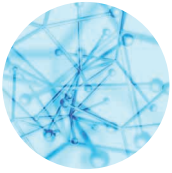


図2 液中原子間力顕微鏡の構成

科学技術の進歩に対する貢献

ヘテロダインレーザ計測と、レーザによる光熱振動励起を一般的な倒立光学顕微鏡に組み込むことにより、簡便にMHzオーダー、サブオングストローム振幅を用いた液中原子間力計測を可能としました。この手法では、振動の純度が高く、計測ノイズが低いため、縦振動、横振動のいずれを用いても良好な原子像の取得が可能となりました。また、表面の水和構造が高い分解能で観察され、しかも、それが分のオーダーで揺らいでいることを可視化しました。

本研究成果により、液中での様々な表面の高分解能観察、動的に変化する表面の可視化、液中表面の水和構造の3次元的可視化が可能となり、表面の科学や、膜の研究へ

の貢献が期待されます。

計測の点からは、ドップラー計測と光励振の組み合わせの利点が示され、原子間力顕微鏡や、液中での力学的検出装置、分子オーダーの検出への広い応用が期待できます。

他の光学検出方法との両立が容易なため、蛍光励起、ギャップの測定、各種光励起と組み合わせたラテラル力顕微鏡の構築が可能で、その実用化が進められています。研究のための新しい手法を提供するとともに、水和を含めた、動的高分解能液中観察を通じた新しい分野の創出に貢献するところ大です。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. 特願 2005-056754、「走査型プローブ顕微鏡」、出願日：平成 18 年 7 月 30 日
2. S. Kawai and H. Kawakatsu. "Atomically resolved dynamic force microscopy operating at 4.7 MHz". *Applied Physics Letters*, Vol. 88, pp. 133103-1-3.
3. H. Kawakatsu, S. Kawai, D. Kobayashi, S. Kitamura and S. Meguro. "Atomic Force Microscopy Utilizing SubAngstrom Cantilever Amplitudes". *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 4, pp. 110-114.

課 題 名： 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築

課 題 概 要

新しい電子機能を持つ分子システムの開発は将来の分子デバイス実現への基礎となります。本研究は分子の自己集積作用や分子機能の加成性・設計可能性に基づき、新規な電子機能を持つ分子システムをバルクからナノスケールにわたる様々なレベルにおいて構築することを目指します。この実現のために、磁気・伝導協奏機能を持ち外場応答性を示す、新たな概念に基づく分子性伝導体や分子ナノワイヤなどの構築を目指します。

単一分子性金属の発見

成果のキーワード

単一分子性金属、合成金属、分子設計

成果の概要

一種類の分子のみで構築された分子性結晶は絶縁体の代表であると長い間思われてきましたが、本研究により、銅やナトリウムのような典型的な金属元素の場合と同様に、自己集積して結晶を形成すると同時に、結晶中に伝導電子が自然発生し、金属（単一分子性金属）を生成するという、これまでの伝統的な分子の概念を越えた性質を持つ分子が存在することが証明されました。

一般に分子性結晶では、分子骨格を形成している強い原子間相互作用と、分子を集積させている弱い分子間相互作用に大きな差があり、分子は結晶中でもナノサイズの大きさを持つ独立な構造単位としての性質と孤立分子の個性を保持しています。従って、分子を構成要素としている分子物質はナノ構造体としての特色を自然に備えていると言うことが出来ます。この分子の独立性のために分子性結晶は電気的には不活性な物質で、絶縁体の代表と考えられてきました。しかし、単一分子性金属の場合は、分子性結晶と同様に一種類の分子が独立性を保ちながら自己集積し、なおかつ金属結晶になるという、非常に新しい側面を持った金属となります。初めての単一分子性金属、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ は拡張TTF型ジチオレン配位子を持つ平面金属錯体分子 $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ の結晶で、その結晶構造や金属性は研究代表者と共同研究者のグループによって本研究計画の開始直前に報告されました(図1)。そこで、本研究計画では、フロリダ州立大の強磁場施設を利用し、低温・強磁場下でのマイクロカンチレバーによる磁化測定という新しい実験技術を用い、従来の方法では実験不可能な微小な $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ 単結晶の磁気トルク実験を行いました。その結果、金属特有のドハース-ファンアルフェン効果(磁気量子振動)を観測する事に成功しました(図2)。この研究により自己集積しただ

けで金属となる分子が確かに存在する事が厳密に証明されました(図3)。新しく登場した金属と従来の無機金属の最も著しい違いは、後者では金属結合で原子が(無限に)連なって結晶格子を形成しているのに対して、前者では構成要素の分子が分子性(独立性)を保ったまま金属化していることです。例えば、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ 結晶では分子間には3.3 Å程度のS...Sの短い接触距離が見られますが、この距離はS...Sファンデルワールス距離(3.7 Å)よりはかなり短いですが、S-S結合距離(2.1 Å)より著しく長く、勿論分子間にはS-S等の結合はありません。

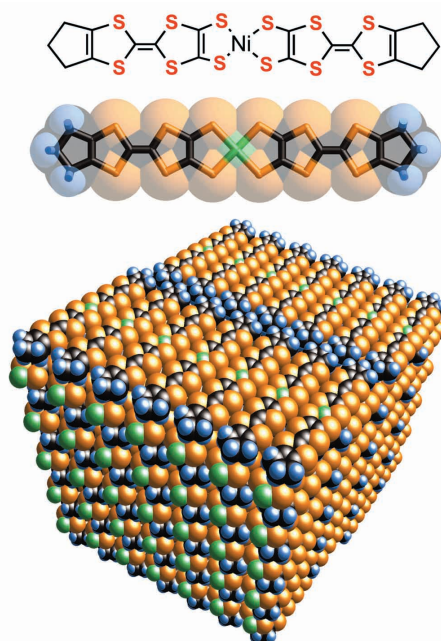


図1 $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ 分子と $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ 分子が集積して出来た初めての単一分子性金属結晶。分子が隙間なく集積しています。

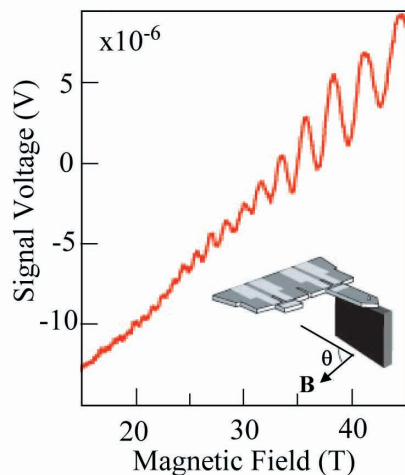
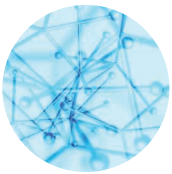


図2 マイクロカンチレバーに取り付けた[Ni(tmdt)₂]結晶のドハース-ファンアルフェン振動の例。結晶がフェルミ面を持っている事を示しています。

また、単一分子性金属は2種類以上の化学種(分子、イオン)から構成され、分子間電荷移動によって伝導電子を生成している従来の分子性金属や有機超伝導体とも勿論異なった特性を持っています。最近、[Ni(tmdt)₂]と同型構造

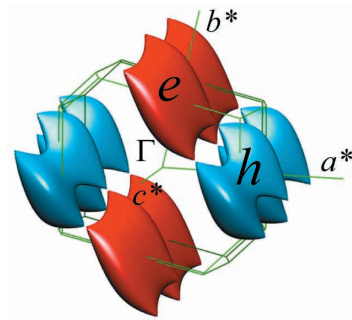


図3 バンド計算およびドハース-ファンアルフェン振動の解析によって求められた[Ni(tmdt)₂]結晶のフェルミ面。

を持つ一連の単一分子性伝導体、[M(tmdt)₂] (M=Ni, Pd, Pt, Au)が合成されましたが、[Au(tmdt)₂]は110Kに磁気転移温度を持つ反強磁性金属であり、[Pt(tmdt)₂]は粉末結晶を押し固めただけでヘリウム温度まで金属的な電気抵抗の温度変化を示すなど、従来の分子性結晶では考え難い特性が明らかにされつつあります。今後研究の進展に伴い新たな金属物質の研究分野が広がって行くものと思われます。

科学技術の進歩に対する貢献

従来、分子性結晶と金属結晶は対蹠的な存在と考えられてきました。また「分子性」と「金属性」は相容れない概念と思われてきました。しかし研究代表者たちはこれまでの分子性伝導体の「分子設計」を検討し、同一分子が集積して「分子性」を保ったまま金属となる事も可能である事を発見しました。これまでは、自己集積して金属を生成するという性質は金属元素の特性で、「分子性」とは正反対のものと思われていましたので、単一分子性金属の発見は伝統的な分子の概念を改める必要がある事を意味しています。単一分子性金属は誕生して未だ間もなく、今後単一種の分子から出来た超伝導体、強磁性金属など未開拓の分子物質の出現が期待されます。また、通常の無機金属とは異なる様々な新しい特性も明らかにされてくるものと思われます。例

えば最近、金属ナノ微粒子の研究が盛んに行われていますが、金属ナノ粒子は金属原子が「むき出し」の状態では不安定で、有機鎖状分子などで被覆保護する必要があります。しかし分子が独立性を保ちながら自己集積し、金属微粒子を形成する場合には、安定なナノ金属が出来るものと予想されます。実際これまでの経験では、80nmの厚さを持つ「ナノ金属板」として得られた[Au(tmdt)₂]は非常に安定である事が判りました。将来このようなナノ金属板を切り出すような技術が発達し、用いられるようになると、金属元素から作られたナノ金属とは違い安定性の高いナノ金属材料(ワイヤ、ブロックなど)が得られるようになるのではないかと期待されます。

上記成果の論文発表等

1. A. Kobayashi, E. Fujiwara and H. Kobayashi. "Single-component Molecular Metals with Extended-TTF Dithiolate Ligands". *Chem. Rev.* **104**, 5243-5264 (2004).
2. H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Ishibashi, D. Graf, E.S. Choi, J.S. Brooks, S. Yasuzuka, Y. Okano, H. Kobayashi and A. Kobayashi. "Observation of Three-dimensional Fermi Surfaces in a Single-component Molecular Metal, [Ni(tmdt)₂]". *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10518-10519 (2004).

課 題 名： 電流誘起磁壁移動型磁気メモリの開発に向けた理論研究

課 題 概 要

大容量不揮発メモリは、コンピュータの常識とIT技術を革新的に変えるものと期待されています。本研究ではナノサイズの磁石を用いた省電力不揮発性の新型高集積磁気抵抗メモリ(MRAM)の開発に向けた基礎研究を行います。書き込みはナノの世界に特有な磁石と電気の強い相互作用を利用し電流で行い、読み出しはナノ接合の著しい信号増幅効果を用いるという新しいメカニズムを提案し、革新的なメモリの開発を目指します。

電流と磁気における新現象の理論と 磁気記録メカニズムへの応用の可能性

成果のキーワード

電流誘起磁化反転、スピン移行トルク、磁気抵抗、MRAM、磁壁

成果の概要

現在のIT社会はコンピュータなどに代表される半導体電子回路と小さな磁石への情報記録を組み合わせた情報機器から成り立っています。磁性(磁石の持つ性質)はその安定性、制御性と高密度化においてのメリットのため、ハードディスクなど記憶媒体の主流となっています。デバイス中の小さな磁石の操作は、実に1820年頃、まだ蒸気機関の時代に発見された原理、Ampere、Oerstedの発見した電流が磁場を作る働きと、Faradayによる磁場変化が起電力(電圧)を生む働きによるもので、この原理がこれまでの著しい技術発展を支えてきました。しかし、この古典的メカニズムではこれ以上の高密度化には限界があります。そこで注目されているのが全く新たな原理です。まず情報書き込み(磁石の制御)には、電流との直接相互作用を用います。この相互作用は磁石と電子の持つ微小磁石(スピン)との間の強い量子力学的相互作用に基づくものです。これを用いるとナノスケールの小さい磁石を効率よく制御できます。(電流誘起磁化反転と呼ばれます。)一方、情報読み取りに関しても、新たな動作原理が見つかってきています。物質中の量子相対論効果は電流と磁性を強く結びつける性質のもので、これを利用すると磁石の持つ磁気情報を直接

電気信号に交換することが可能であることも最近明らかになってきました。今後の技術革新では、こうした物質の持つ量子及び相対論的效果を利用することが重要となります。我々の研究ではこのために必要な物理現象の発見と理解に向けた理論研究を進め、幾つか重要な成果を得ることができました。

1. 電流誘起磁化反転

Berger、Slonczewskiらによる初期の理論から最近まで、電流誘起磁化反転の現象の記述は微視的な理論計算によらない古典的現象論により行われてきました。こうした記述は磁化(磁石の向き)がゆっくりとした極限(断熱極限)では有効ですが、現実には非断熱性やスピン緩和などの出現により量子性が重要になると不十分なものとなります。我々はこの点を改善するため、非平衡グリーン関数を用いた量子多体論の厳格な定式化を行うことに成功しました。これにより、磁石に電流を流すことでどのようなトルクが磁化(スピン)に働くのかを明らかにすることができ、電流による磁化変転の効率化に向けた指針を得ることができました。

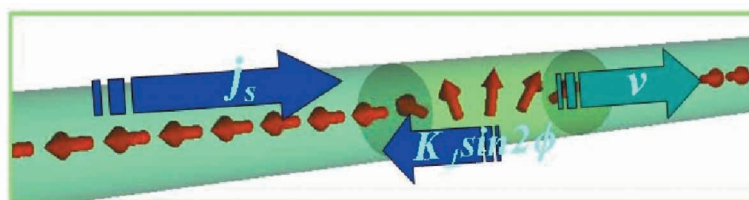


図1 電流下での磁壁の速度は電流によるトルクと磁気異方性からのトルクのバランスで決まります。

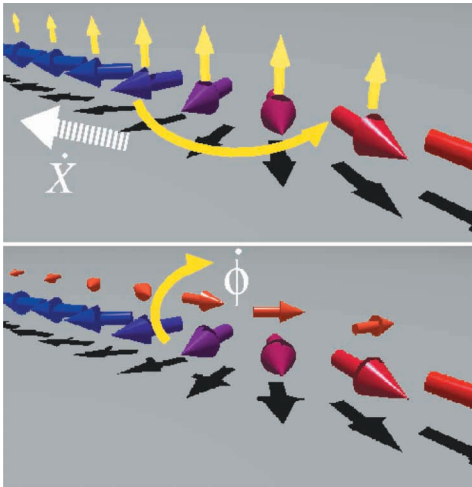
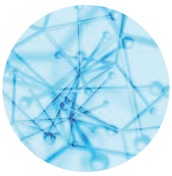


図2 電流から受けるトルクにはゆっくりとしたスピン構造で主要となるスピン移行トルクと、電子スピン緩和(スピンの散逸)や非断熱性(速いスピン変動による散乱)に起因するトルクがあります。スピン移行トルクは磁化構造に垂直な磁化を生みだし、構造を並進運動させるはたらきがあります。一方スピン緩和や非断熱性はスピン構造を安定面から傾けるはたらきがあります。

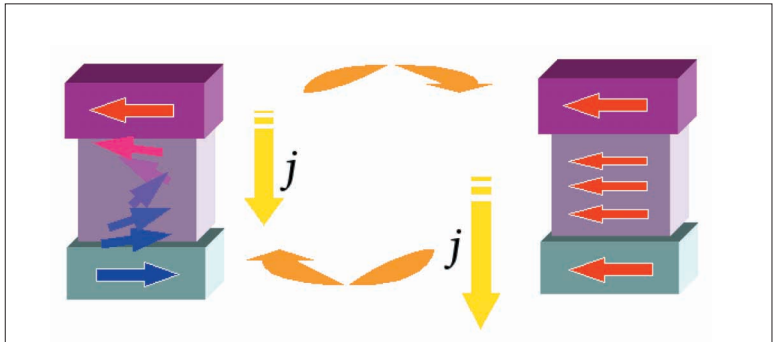


図3 こうした電流による磁壁移動と磁壁生成は、磁場を用いない完全電流制御の磁気抵抗メモリ(MRAM)としての応用も考えられます。

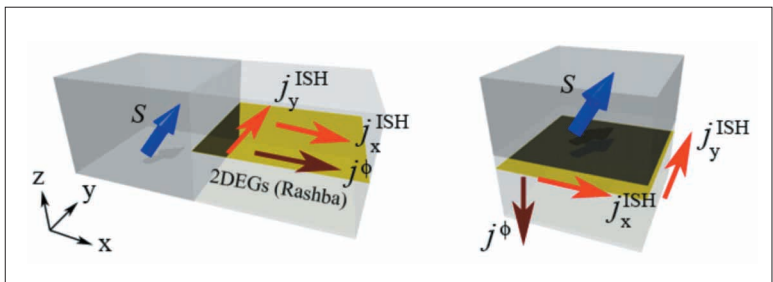


図4 磁化(s)による電流(j)生成は様々な形状で実現可能です。形状や方向などにより特性の異なった電流が生じます。

2. 磁化による電流生成

量子相対論効果であるスピン軌道相互作用は磁気(スピン)と電流(電子の軌道運動)を結合させる相互作用です。これを用いることで磁気情報をスピンの流れ(スピン流)や

電流に変換できる可能性が我々のグループも含む研究により最近明らかになってきました(逆スピンホール効果)。この現象に対しても微視的な定式化により現象の理解と効率化の可能性を明らかにしています。

科学技術の進歩に対する貢献

今後の高度情報化のための要請もあり、ナノスケールの磁気現象は学術上及び応用上重要なテーマです。ナノスケールになると、従来と異なり理論的記述に量子多体論的效果を取り入れることが必要になってきます。我々の研究により、ナノスケールでの磁気と電気伝導を厳格に扱う手

法が確立し、電流が磁気を与えるトルクを、ファインマン図を用いて物理量として表すことが可能となりました。これにより、大規模数値計算などにより物質パラメータを考慮した定量的予言や応用に向けての効率化の実現への道がひらかれました。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. Gen Tatara, Toshihiko Takayama, Hiroshi Kohno, Junya Shibata, Yoshinobu Nakatani and Hidetoshi Fukuyama. "Threshold Current of Domain Wall Motion under Extrinsic Pinning, beta-Term and Non-Adiabaticity". *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 64708-1-64708-7 (2006).
2. Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Junya Shibata, Yann Lemaho and Kyung-Jin Lee. "Spin Torque and Force due to Current for General Spin Textures". *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 054707-1-054707-13 (2007).
3. 特願 2006-251737, 「磁性多層膜構造における、スピン偏極電流-電流変換機構を用いたバッテリー装置およびマイクロ波発信装置に関する発明」、出願日:平成18年9月15日、出願人:理化学研究所、首都大学東京、慶應義塾大学、発明者:大谷義近、柴田絢也、多々良 源、齊藤英治

課 題 概 要

応答感性を持ちナノスケールでも臨界性が現れる強相関電子系を用いて、その軌道やスピンといった内部自由度の量子コヒーレンスと種々の秩序の多相臨界性を制御することを目指します。トポロジカル相制御（ボトムアップ）とクリティカル相制御（トップダウン）の双方向から、量子ベリー位相と多相臨界現象の概念に基づき、第一原理電子状態計算による物性予測と有機・無機系をターゲットとした物質設計・物性実験を行い、電場・電流による磁化制御などの全く新しい多体の電子機能を開拓します。



スピン液体の発見

成果のキーワード

三角格子、モット絶縁体、フラストレーション、超伝導

成果の概要

私たちの身の周りには磁石をどんどん細かく刻んでいくと、磁石の最小の単位として電子1個が持つスピンというものに行き着きます。現実の物質ではこのスピンの多数集まっている訳ですが、すべてのスピンの向きが揃ったときが強磁性体で、スピンの向きが互いに反対を向いたときが反強磁性体となります。私たちの身の周りにはどちらのタイプの磁性体もたくさん存在します。隣合うスピン同士に同じ方向あるいは反対方向に並ぼうとする相互作用があるためにこのようなスピンの整列が起こります。たとえば高い温度でスピンの向きが熱的に乱れていても、温度を下げると相互作用が熱擾乱に勝り、強磁性体か反強磁性体となってスピンの向きは定まります。これは、低温では万物の動きが止まるという古典物理学の原則に対応します。しかし、互いに反対を向こうとするスピンの向きが図1のように三角形の頂点に置かれた場合、事態は単純でなくなります。1と2、2と3を反対向きにすると1と3は平行になってしまいますし、1と2、1と3を反対にすると、2と3が平行になってしまい、これも安定なスピンの配列ではありません。では、いったいどのような向きが安定なのでしょう？ 低温でスピンの向きは定まるのでしょうか？ これは長年物理学の難問とされてきました。私たちは、正にこのような三角形の頂点にスピンの向きが配置された物質が現実の有機物質に存在し、そのスピン状態を実験的に調べることに成功しました。その結果、温度を下げてもスピンの向きは

いつになっても定まらないスピン液体と呼ぶべき状態が存在することを突き止めました。現代の量子物理学においては、電子スピンのような極めて小さな物体は粒子でありながら波動性を持ち、波動性ゆえの揺らぎが低温においても存在することが知られています。通常の物質においては、この揺らぎがスピン同士の向きを揃えようとする力によって抑えられ、強磁性体や反強磁性体となります。しかし、舞台が三角格子のようにスピンの向きに迷いを生じるようなフラストレーションの強い環境においては、スピンの揺らぎが抑えられることなく互いに特異なコヒーレンスを保ちながら量子液体状態が実現されるのです。ノーベル物理学賞受賞者P.W. Andersonによって三十数年前に提案され探索が続いていたスピン液体が、ここで初めて検証されました。

スピン液体においては、電子の持つスピンの向きは揺らいでいますが、電子は三角形の頂点に止まっています。つまり絶縁体です。ところが、これを加圧することによって金属にすることができます。低温では超伝導も出現します。温度と圧力を変えた時にどのような電子“相”が現れるのかを示す相図が図2のように明らかになりました。スピン液体が超伝導と隣り合わせになっていることが注目されます。スピン液体の物理学が超伝導の物理学と接点を得たこととなります。この新しい領域の研究が本研究をきっかけにして爆発的な勢いで進んでいます。

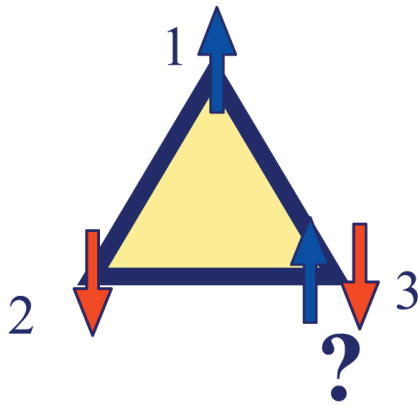
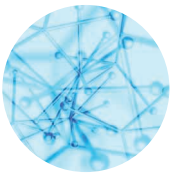


図1 スピンフラストレーション三角格子上では安定なスピンの配置が決まらない。

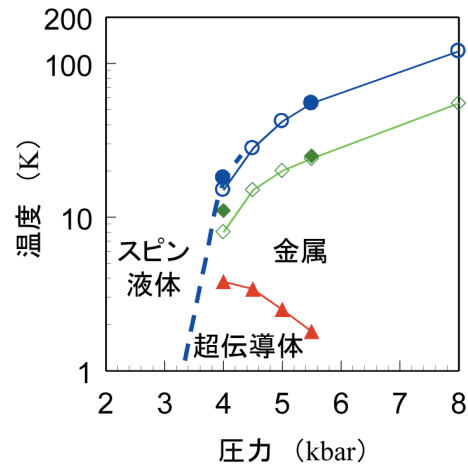


図2 三角格子物質の温度・圧力電子相図スピン液体は、加圧下で超伝導に転移する

科学技術の進歩に対する貢献

現代の科学技術は、物質科学の基礎の上に成り立っていると言っても過言ではありません。本研究は、その中でも電子が関わる物質科学の根本的な課題に対して、以下のような貢献をしています。

電子は電荷とスピンという2つの自由度を持っています。そのスピ集合して全体としてどのような秩序状態を作るのかを研究するのが磁性物理学です。本研究によって、互いに強い相関はあるものの秩序のない異常な量子コヒーレンスを持つ新しいスピン状態が存在することが示され、磁性物理学と量子物理学に新たなページを加えることになりました。

金属と絶縁体の違いを認識することは、電子物性科学の原点です。分子あるいは原子が周期的に配列したとき、二種類の絶縁体が存在すると考えられています。ひとつは、周期単位胞当たり偶数個の電子がある場合でバンド絶縁体

と呼ばれます。それに対し、周期単位胞当たり奇数個の電子が存在する場合は、電子間の強い相関によって第二の絶縁体(モット絶縁体)になり得ます。しかし、ほとんどすべてのモット絶縁体は、低温で電子スピンや格子の秩序化により単位胞が2倍あるいは偶数倍となって、この新しい単位胞で見れば電子の数は偶数、すなわちバンド絶縁体にも分類できそうです。真のモット絶縁体は存在するのか？本研究は、この物理学の根本問題に対し、“Yes”という回答を与えました。

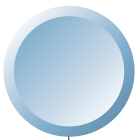
スピンフラストレーションの物理学と電気伝導や超伝導の物理学は、物理学の中でも異なる領域として発展してきました。本研究成果は、両者が密接に関係すること、そしてこの中間領域に新しい電子物性科学のフロンティアが存在することを示しました。

上記成果の論文発表等

1. Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito. "Spin liquid state in an organic Mott insulator with a triangular lattice". *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
2. Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda and G. Saito. "Mott transition from spin liquid to Fermi liquid in the spin-frustrated organic conductor κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃". *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177001 (2005).
3. Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito. "Emergence of inhomogeneous moments from spin liquid in the triangular lattice Mott insulator, κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃". *Phys. Rev. B* **73**, 140407 (2006).

課 題 概 要

本研究では、半導体量子ドット超格子構造や、ナノスケールでの半導体ヘテロ構造設計により、第三電極を用いた電子スピンの量子力学状態の自在な電氣的制御方法を開発し、非磁性半導体中に高機能スピンデバイスの実現を目指します。電子スピンのゲートによる制御方法や機能化が確立した場合、超高速・超省電力高性能を有する量子コンピュータの基本デバイスへと発展させることができます。



ゲート電界による半導体中のスピン回転制御に成功

成果のキーワード

スピン干渉、スピン軌道相互作用、アハロノフ・キャッシャー効果

成果の概要

ゲート電界により制御可能なRashbaスピン軌道相互作用を用いてスピン干渉効果を観測することに成功しました。これは、半導体二次元電子ガス中の電子スピンの回転角度がゲート電界により制御できることを直接実験的に示したものです。

図1には、我々の提案したスピン干渉デバイスの概念図を示します。リングを伝搬する右周り、左周りの電子スピンは、スピン軌道相互作用による有効磁界 B_{eff} により歳差運動を行います。有効磁界は電子の運動する方向と電界に垂直となるため、それぞれ反対方向に歳差運動します。そこで、分波した電子スピンが出会う干渉ポイントで相対的なスピンの角度を、ゲート電界によって制御すればスピ

ンの干渉効果によりコンダクタンスが振動することを理論的に提案していました。実際の実験では、スピンの位相干渉効果のみを抽出するため1つの干渉リングではなくInGaAsを二次元電子ガスとする半径 $1\mu\text{m}$ の多数個のリング列を作製し磁気抵抗のゲート電界依存性を測定しました(図2)。多数リングによるアンサンブル平均効果により電子の波長変化にともなう干渉効果を含まない量子化磁束 $h/2e$ の振動周期を持った時間反転対称な干渉がゲート電圧により変調されている様子が観測されます。この結果は、ゲート電界によりスピンの干渉が制御されていることを示しています。

図3は、磁気抵抗のゲート電圧依存性をより詳細に調べ

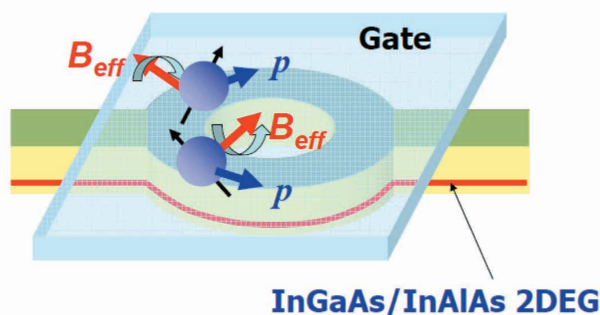


図1 スピン干渉デバイスの概念図

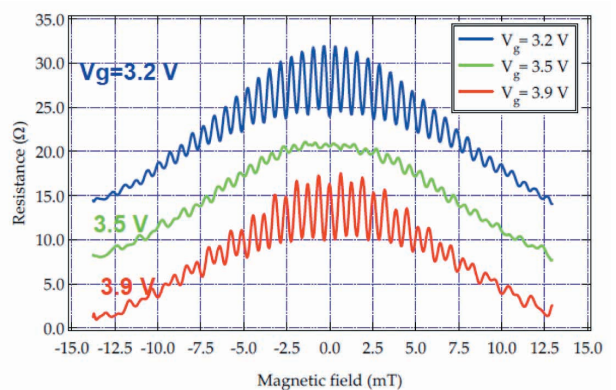
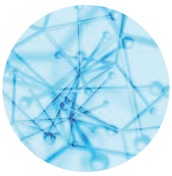


図2 リング列における磁気抵抗のゲート電圧依存性



外部磁界 $B=0$ の振幅が変化する様子をプロットしたものです。ゲート電圧に対して規則的に正弦的な振動をしていることがわかります。一方、他の実験より、同じInGaAs二次元電子ガスのスピン軌道相互作用の強さのキャリア濃度依存性が求められておりこの値を用いて理論と比較することによりスピンの歳差回転角度 θ を計算できます。その結果、図中に示すようにスピンの回転角度 θ がゲート電界によって制御できることを実験的に確認しました。

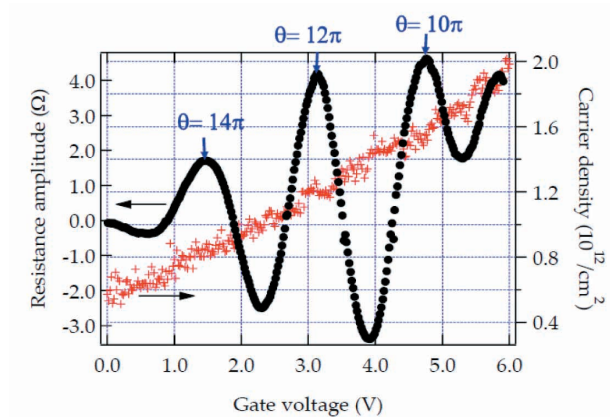


図3 スピン干渉によるリング列抵抗の振動

科学技術の進歩に対する貢献

電子スピンは微小な磁石としてみなすことができるため、これまで磁界により制御されてきました。本研究プロジェクトでは、半導体中の電子スピンを電氣的に制御する方法を確立するとともにスピン機能デバイス化の可能性を追求しています。今回の実験により、スピンの歳差運動によるスピン回転角度と位相がゲート電界により制御できることを実験的に示すことに成功しました。電子スピンのゲート電界で制御できることにより、局所的にしかも高速にスピンを操作することが可能となります。スピンの電界制御は、スピントロニクスや電子スピンを情報の担体とする量子コンピュータに不可欠な技術です。このスピン制御技術と磁性体電極から二次元電子ガス中へのスピン注入技術、スピン検出技術と組み合わせることにより、電界効果スピントランジスタが可能になります。また、スピンの量子情報を操作したり読み出したりする量子演算にも有効な手段となります。

電子の位相が磁界によって変調される効果としてアハロ

ノフ・ボーム効果が知られています。一方、アハロノフ・ボーム効果とちょうど電磁氣的に共役な干渉効果としてスピンの位相を電界によって変調するアハロノフ・キャッシャー効果があります。アハロノフ・キャッシャー効果の観測は、中性子スピン干渉計に電界(電圧=45 kV)を印加することにより行われましたが、数ミリラジアン程度のスピンの位相変調しか観測できませんでした。本実験では、ゲート電圧わずか数Vで 4π 以上のスピン回転角度とそれに伴うスピンの位相が変調されていることを示しています。これは、半導体中では、スピンと電界の相互作用の強さを示すパラメータであるスピン軌道相互作用が真空中に比べて何桁も大きくなることに起因するもので、半導体の特徴を活かした実験といえます。我々の行ったスピン干渉実験は、電子のスピンの位相を電界によって変調するアハロノフ・キャッシャー効果の観測に対応し学術的にも極めて重要な成果です。

上記成果の論文発表等

1. T. Bergsten, T. Kobayashi, Y. Sekine and J. Nitta. "Experimental demonstration of the time reversed Aharonov-Casher effect". *Phys. Rev. Lett.*, 97, 196803 (2006).
2. T. Koga, Y. Sekine and J. Nitta. "Experimental realization of a ballistic spin interferometer based on the Rashba effect using a nanolithographically defined square loop array". *Phys. Rev. B*, 74, 041302(R) (2006).
3. 新田淳作, Tobias Bergsten, "Rashbaスピン軌道相互作用を用いたアハロノフ・キャッシャー効果の観測" 固体物理 42巻 331 (2007).

課 題 名： 光応答型インテリジェント核酸を用いた遺伝子操作法の開発

課 題 概 要

本研究は、遺伝子操作の「脱酵素化」に取り組み、光応答型遺伝子操作という新しい方法論の開発を行うものです。現代の遺伝子工学は酵素を用いた遺伝子操作に基づくものですが、生体内細胞中での操作、マイクロマシン上での操作には限界があるとされてきました。光応答型遺伝子操作法はこれらの問題を解決し、細胞内での遺伝子治療、マイクロチップ上での遺伝子診断、バイオコンピューティング等へ展開することが期待されます。

光ライゲーションを用いた遺伝子操作法の開発及び高感度遺伝子解析

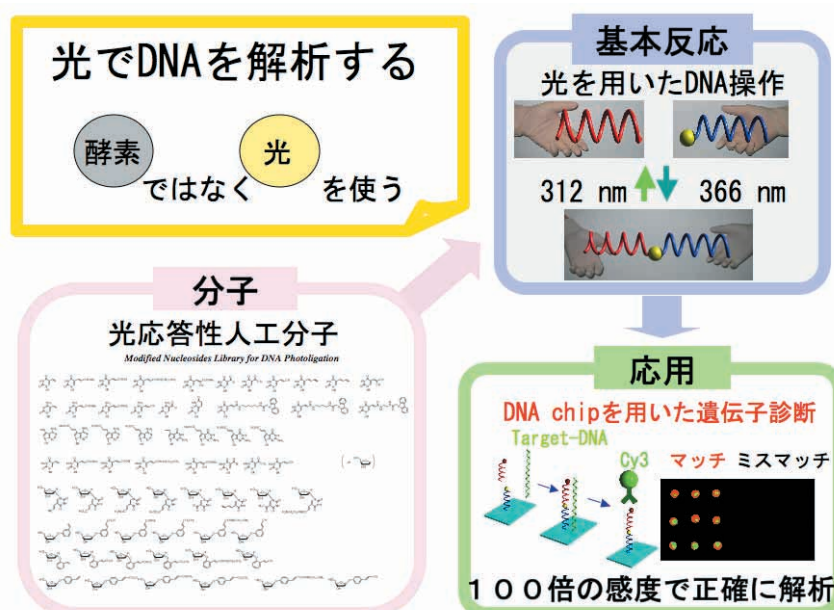
成果のキーワード

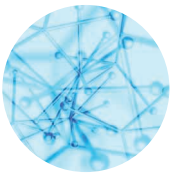
光ライゲーション、高信頼度遺伝子解析、光応答人工核酸

成果の概要

DNAチップによる遺伝子検出はハイスループット性に優れており、有望なSNP（一塩基多型）検出技術の一つです。しかし、既存のDNAチップの検出原理はターゲットとプローブの特異的なハイブリダイゼーションによるものであり、この原理ではSNPのようにターゲット配列中の僅かな変異を識別させることは困難でした。そこで研究室オリジナルの反応であり酵素を使わずにDNAを光操作できるDNA光ライゲーションを用いることで、ハイブリダイゼーション特異性に加え、光ライゲーション反応の有無による光反応特異性を導入した新規検出系を考案しました。光ライゲーション反応はDNA2本鎖のひずみに敏感であるた

め、SNPsのように1塩基の違いでも高い識別能を保持し、また共有結合により蛍光標識されたDNAを連結させるため、反応後の洗浄操作において検出ミスの原因であるミスマッチサンプルを徹底的に洗浄することが可能となります。結果、検出ミスを完全に排除し識別能は既存法の100倍である103-foldに達しました。数あるSNPsタイピング技術の中で、光を利用したものは本研究が初めてであり、光を用いることは「検出の自動化・規格化・操作性」という点から理にかなっており、臨床現場の要求を満たす性能を有しテーラーメイド医療現場において重要な解析技術となることが期待されます。





科学技術の進歩に対する貢献

現在の遺伝子工学、核酸医薬、抗体医薬といったナノバイオロジー技術は大部分において酵素の恩恵に預かった技術であり、酵素が持つ規約条件(至適pH、至適温度)からくる制限を受けながら技術開発を行っています。そこで、本さきがけ研究において遺伝子操作の「脱酵素化」に取り組み、光応答型遺伝子操作という「酵素を使わない」新しい方法論を基盤とした新しい遺伝子工学システムの創出を提案し研究を行なってきました。その結果、本さきがけ研究期間内に基盤特許4件、査読付き論文20報と国内外から高い評価を得ており、特に2006年には3報連続してEditor's Selected Paperに選ばれ、特に「光を用いた高感度遺伝子解析」については海外からプレス発表される等高い評価

を得ています。またこれら基盤特許の将来性が評価され第7回バイオビジネスコンペ最優秀賞に選ばれる等、本技術はバイオ産業界からも高い評価を受けています。さきがけ終了後も、2007年にイギリス王立化学会よりケミカルバイオロジー分野及びケミカルテクノロジー分野からそれぞれハイライト論文に選出され、また海外学会誌の表紙を2度飾る等、さらに国内外より注目を浴びています。今回開発した「光を用いた遺伝子操作」という新しい概念が既存の酵素を用いた遺伝子工学の中に組み込まれパラダイムシフトが達成されれば、新しいバイオ技術・産業の創出が将来的に見込まれると期待されています。

酵素を用いた遺伝子工学の中に「光を用いた遺伝子操作」という概念が入ることによるパラダイムシフト

従来の遺伝子工学システム

- ハンドリングが難しい
(酵素固有の至適pH、温度等制限有り)
- 機械化、自動化が難しい
(酵素活性の規格化、再現性に制限有り)
- コストがかかる
- in vivoでの操作に制限有り
- 空間的・時間的な局所操作に制限有り

パラダイムシフト

新しい遺伝子工学システム (光エネルギーの活用)

- ハンドリングが容易
(光を照射するだけ、操作時間も短縮)
- 機械化、自動化が容易
(規格化、再現性等も確保)
- 低コスト(LED光源ならば寿命30,000時間)
- in vivoでも外部からのリモート操作可能
- 狙った場所に狙ったタイミングで操作可能

上記成果の論文発表等

1. Shinzi Ogasawara and Kenzo Fujimoto. "SNP Genotyping using Photochemical Ligation". *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006, **45**, 4512.
Hot Paper に選ばれました。さらに編集室からプレス発表されました。
2. Masayuki Ogino and Kenzo Fujimoto. "Photochemical Synthesis of R-Shaped DNA toward in vitro DNA Recombination and Processing". *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006, **45**, 7223.
3. Kenzo Fujimoto, Shigeo Matsuda, Yoshinaga Yoshimura, Takehiro Ami and Isao Saito. "Reversible Photopadlocking on Double-Stranded DNA". *Chemical Communications* 2007, **28**, 2698.
ケミカルバイオロジー分野のハイライト論文に選ばれました。

課 題 概 要

カーボンナノチューブ(CNT)は最も注目されているナノ構造材料ですが、電子素子への応用は、基板上での高度なCNT成長制御の実現無しには有りえません。本研究では、化学気相成長によるCNT成長過程を、電子顕微鏡および分光学的手法によりその場観察する計測技術を開発し、形成過程の解明を通じて精密な成長制御・物性制御を実現します。これにより、CNTを用いた量子集積素子や光集積素子の実現が期待されます。

カーボンナノチューブ合成新触媒の開発と生成機構の解明

成果のキーワード

カーボンナノチューブ、触媒、生成機構

成果の概要

カーボンナノチューブ(CNT)は、軽量、高強度、優れた電気・熱伝導性といった特徴から、次世代の産業基盤を担う素材として期待され、盛んに研究が行われています。特に、ナノメートルスケールの微細な直径でありながら、長さはミクロンメートル以上になることから、超微細デバイスの構成材料としての利用が検討されています。しかし、その電気的特性は、CNTの直径や構成原子である炭素原子の並び方によって変化するため、デバイス応用にはCNTの構造を精密に制御することが必要です。CNTの合成にはナノメートルサイズの触媒微粒子が用いられます。しかし、ナノ触媒からのCNT生成機構が不明なため、CNTの構造制御

は困難な状況にあります。本研究では、CNTの構造制御に関する足がかりを得るため、CNTの生成機構の解明に取り組んできました。

これまで、CNTの生成には鉄族金属である鉄、コバルト、ニッケルが必須であるとされてきました。これは、これら鉄族金属が炭化水素やアルコールの分解作用を持つこと、および炭素を溶解できることと関係があります。しかし、エタノールを原料としたCNTの生成過程を解析する中で、これまで必須であると考えられてきた鉄族金属の性質はCNT生成の本質ではないことが明らかになりました。まず、これらの性質を全く持たないことからCNT生成に最も

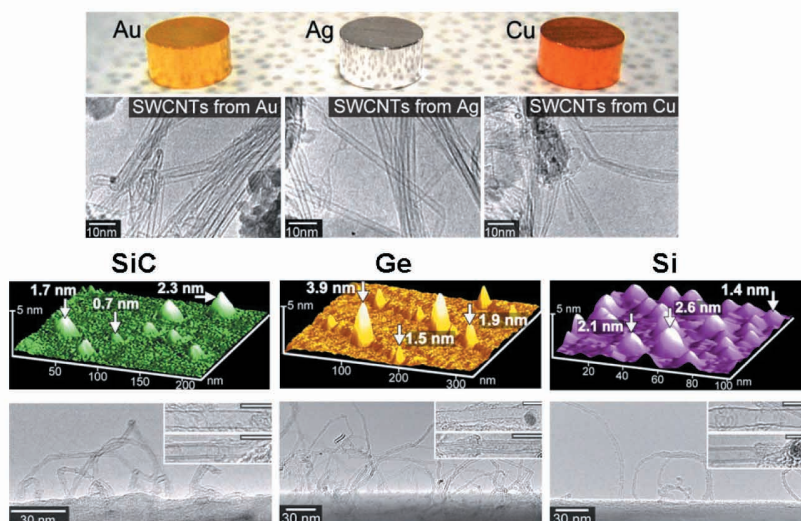
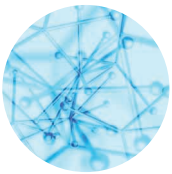


図1 様々な触媒種を用いたCNT合成



不向きだと考えられていた金、銀、銅を触媒に用い、CNTを生成できることを見いだしました(図1)。さらには、金属ではないSiC、Si、Geのナノ粒子を用いてもCNTを生成できることを実証しました。これら、従来の常識を覆す触媒種を用いたCNT合成を実現できたのは、触媒粒子を3 nm以下のサイズとすることに加え、触媒粒子の活性化法として大気中高温熱処理をCNT生成工程直前に導入したことによるものです。大気中高温熱処理の役割は、微粒子表面の汚染除去により本来の触媒作用を引き出すものと考えています。

以上の成果から、CNT生成における触媒の本質的作用は、CNTの先端にある半球型のキャップ構造の鋳型となる曲面を提供することだと考えられます(図2)。エタノールを用いた合成では、エタノールの熱分解で供給される炭素がCNTを構成する炭素原子の6員環ネットワーク構造を自己形成すると考えられます。平坦な表面では6員環だけのシート(グラファイト)しかできません。5員環を含む半球型のキャップ構造の形成にはナノ触媒の曲率のある表面が

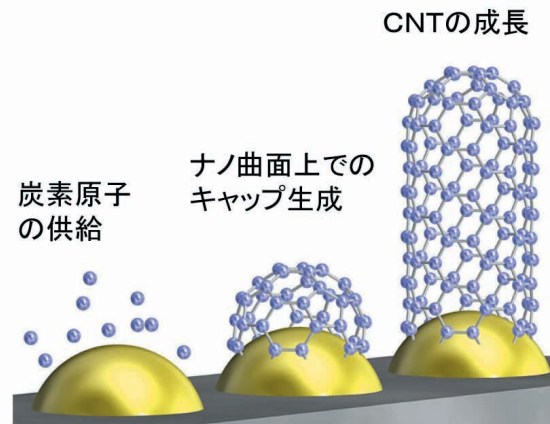


図2 ナノ表面からのCNT成長

必要であると考えられます。一度キャップが形成されると、それがCNTの結晶核となってキャップのエッジに次々と炭素原子が取り込まれ、CNTが生成すると考えられます。

科学技術の進歩に対する貢献

本研究成果は、強磁性体である鉄族金属を触媒に用いずにCNT合成が行えるという実用的な意義のほかに、今後のCNT成長制御の研究に指針を与えたという学術上の大きな意義があります。それは、CNT生成における触媒の役割の解明にとどまらず、固体の触媒からCNTが形成できることを示したことです。金属触媒はナノメータサイズになると高温のCNT生成雰囲気では液相になっており、そこから生成するCNTの構造を一つに定めることはできません。一方、本研究で新たにCNT生成作用を実証したSiCやSiは成長中に固相を維持していると考えられます。ここで重要な

ことは、ナノ触媒が結晶性であれば、キャップの生成において下地の結晶とのエピタキシャル関係により、結晶格子と整合する構造のキャップが優先的に形成される可能性が生じることです。これにより、特定の直径でかつ特定の方位を向いたキャップを選択的に形成する可能性がでてきました。すなわち、適当な結晶構造とサイズを持った固体ナノ触媒を用いることにより、特定の構造のCNTを選択的に生成できる可能性があります。今後、この方針に基づいて、特定のCNT構造を生成できる結晶性触媒の探索を行う予定です。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki and Y. Kobayashi. "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles". *Nano Lett.* 6, 2642-2645 (2006).
2. D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi and Y. Homma. "Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles". *Nano Lett.* 7, 2272-2275 (2007).
3. 特願2007-039553、「カーボンナノチューブの成長方法およびカーボンナノチューブ構造体の製造方法」、出願日：平成19年2月20日、出願人：学校法人東京理科大学、発明者：本間芳和、高木大輔

課 題 概 要

本研究の目的は、独自のマイクロ・ナノマシニング技術により開発した独立振動可能なマルチチャンネル型水晶振動子の小型化、高性能化と、これを用いた生体物質、環境汚染物質などの特定を行う水晶振動子型分子認識チップシステムを創製することです。これらにより、高価な蛍光分子の修飾を必要としない医療用診断チップ、ナノスケールの物理化学現象による微弱信号の極限センシングなどが期待されます。



水晶の立体的微細加工技術の開発とそれによるセンサの高性能化の実証に成功

成果のキーワード

マイクロマシニング、水晶MEMS、水晶振動子、先端計測機器、表面分析

成果の概要

本プロジェクトでは、マイクロ加工を応用することによって古典的な振動子の極限的特性を得ることを目指し、超小型、2チャンネル型により実用化を狙える技術を作り上げました。従来の研削による機械加工では、試作には優れていますが、加工の制御性や量産性に乏しいのが課題でした。これを、半導体の量産技術である光リソグラフィー法を用いて解決しました(図1)。

具体的には、ホトレジスト形状を、直径2mmまでレンズ形状に調整する技術を開発し、その形状をドライエッチング技術で水晶板上に転写することで球面状の曲面を有する水晶振動子の試作に成功しました(後述のように球面以外も可能)。また、試作した振動子が優れた振動性能を有することを実証しました(成果論文1)。本加工法は、振動子を短冊状に裁断した場合に特に有効であり、エネルギー損失の程度を示すパラメータであるQ値が一桁程度改善されました(成果論文2)。さらに、同一基板上に複数の振動子を製作しても音響的なクロストークが見られないことを示し、同時に、周波数の温度特性が揃っているため、温度変動下において片方を参照用振動子として使う2chの微小天秤センサとして利用できることを実証しました。以上の技術をさきがけ研究の終了時まで確立しました。

その後、この2chの微小天秤センサを用いて、紫外線照射下における光酸化反応の計測へ応用し、外乱下で長期間にわたる表面化学反応を原子層レベルの感度で追跡できることを実証しました(図2)。図に示すように、2chセンサでは、温度上昇等による共振周波数変化分の除去に成功し、酸化反応による質量付加による共振周波数低下の検出

に成功しました。この計測技術と学術研究への応用については、科研費の助成を得て、環境変動をアクティブに与えた場合における表面反応を実時間で計測できる計測技術として研究を継続しています。また、製造技術については、NEDO産業技術研究助成を得て、例えば、サイン形状のよ

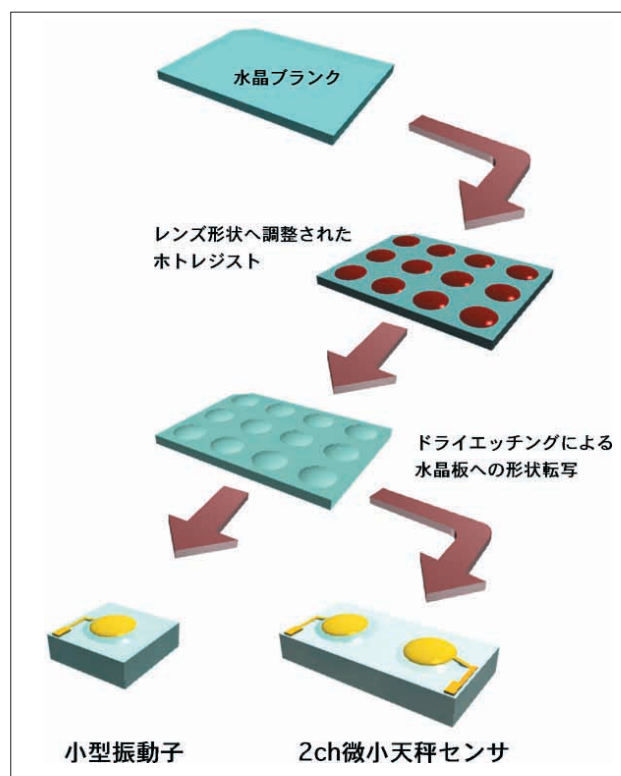
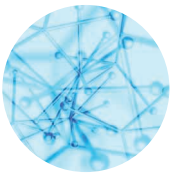


図1 圧電振動子の厚さ分布をホトレジストの厚さ分布の転写により調整する製造工程の概略図



うな振動子の振幅分布に合わせた厚さ分布になるように加工量をプログラムで調整できるマイクロ加工技術と装置を新たに開発し、振動特性のより優れた水晶振動子の製造技術を開発しています。さらに、使いやすさを重視した片面電極から振動励起可能な新しいタイプの微小天秤センサの発明にも成功し、バイオ・化学センシングへの応用が可能であることを実証しました(成果論文4)。

以上に述べたように、本プロジェクトをきっかけとし、さらなる研究展開を行っています。

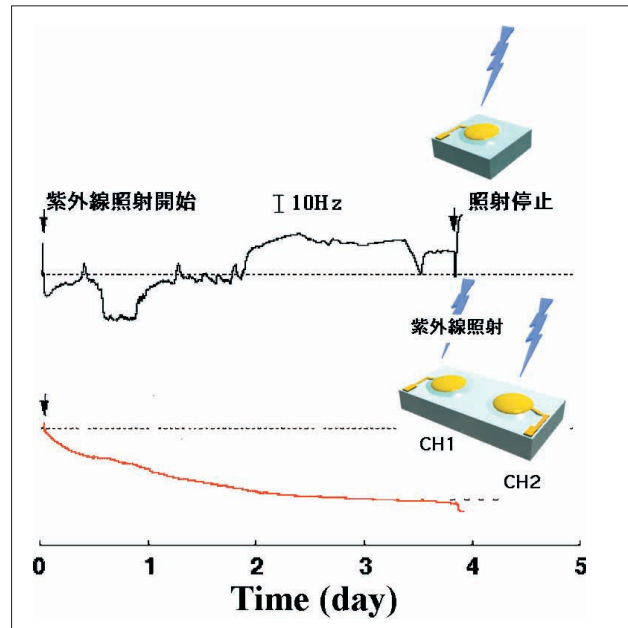


図2 紫外線照射下におけるアルキルチオール光酸化反応の長期間にわたる追跡例(成果論文3)

技術の展開や社会・経済上の貢献

技術分野においては、ドライエッチング技術による非シリコン材料のバルクマイクロマシニング研究の先駆けとなる研究の一つです。また、自由曲面を有する立体的水晶振動子の製造技術としても、現実的な加工技術の提案と性能向上の実証をしたとしてエポックとなる研究です。例えば、小型の振動子を大量に供給できることは、狭い領域での計測(膜厚計測など)のための微小天秤センサ、低周波の周波数制御素子の小型化など、従来技術の改良面においても貢献するでしょう。ただし、貢献の程度で考えれば、バルク加工ができる、高性能になる、という事実や厚さ分布を与えた振動板により音響特性を向上させるという手法に

着目した研究への間接的な貢献の方が大きいと考えられます。

学問分野においては、環境変動下における表面化学反応をリアルタイムで計測できる計測技術を提供できるようになった点が大きな進展です。このようなアイデアは古くからありますが、マイクロ加工による性能向上(性能が揃っていることも含む)により、原子層レベル以下の感度を有したまま実現できたことは大きな意義があります。ただし、今後、どのような測定系で適用できるかについて測定例の蓄積が求められます。

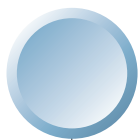
上記成果の論文発表等

1. L. Li, M. Esashi and T. Abe. "A miniaturized bi-convex quartz-crystal microbalance with large-radius spherical thickness distribution". *Applied Physics Letters*, **85**, 2652-2654 (2004).
2. T. Abe, H. Shimamoto and X.H. Li. "Miniaturization of Spherically Contoured Rectangular AT-cut Quartz-Crystal Resonators by using Reactive Ion Etching". *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 5283-5285(2006).
3. T. Abe and X.H. Li. "Dual-channel Quartz-crystal Microbalance for Sensing under UV Radiation". *IEEE Sensors Journal*, **7**, 321-322(2007).
4. T. Abe and H. Kato. "Design and Evaluation of An Antiparallel Coupled Resonator for Chemical Sensor Applications". *Analytical Chemistry*, Aug. 1 (2007) Web released.

課 題 名： 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用

課 題 概 要

超伝導体にナノファブリケーション技術を駆使した研究を展開します。原研・高エネ研統合計画の「大強度パルス中性子源」を念頭に新たに MgB_2 中性子検出器を提案し、原研研究炉で実証研究を実施します。ナノスケールに加工したエキゾチック超伝導複合構造を提案し、新奇秩序状態の探索を行います。SQUID顕微鏡、ローレンツ顕微鏡、大規模理論計算で実証します。ナノ素子としての特性を評価し「d」トロニクスの展開を目指します。



ニホウ化マグネシウム MgB_2 を利用した超高速中性子検出器の基礎

成果のキーワード

超伝導ナノファブリケーション、 MgB_2 、中性子検出器、時間分解能、J-PARC計画

成果の概要

ニホウ化マグネシウム MgB_2 は、臨界温度39Kの高温超伝導物質で、我が国で発見された直後から高い臨界温度を利用した新しい超伝導デバイスの開発が切望されていました。ボロンの同位体 ^{10}B と中性子が高い原子核反応の確率を有することを利用して、中性子を検出するアイデアが石田によって提唱され、CRESTナノバーチャルラボの異分野融合型チーム編成で、困難な課題に挑戦し MgB_2 中性子検出器を完成させました。

チームでは、高品質の MgB_2 薄膜とナノ微細加工技術の開発にプロジェクト初期段階で成功していました。図1の写真は MgB_2 素子の写真であり、線幅 $3\mu\text{m}$ の MgB_2 細線がつづら折りになっています。電流を流した状態で超伝導状態になっている MgB_2 素子の中で、中性子とホウ素が核

反応を起こすと、2.3MeV(百万電子ボルト)もの大きな核反応熱により MgB_2 細線の超伝導が壊され、電圧が発生します。素子が再び冷却されると、発生した電圧は消えます。中性子検出には、この過渡的な電圧パルス信号を計測することになります。

石田チームは、JSTイノベーションプラザ大阪(和泉市)で MgB_2 素子への超短パルスレーザーを用いた系統実験に充分時間を費やし、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3M(東海村)で、狙いすました条件下で MgB_2 素子に冷中性子照射実験を行いました。図2に示すように、ひとつひとつの中性子による明確な信号を検出することに世界で初めて成功しました。

我が国で発見された MgB_2 超伝導体応用の独自アイデア

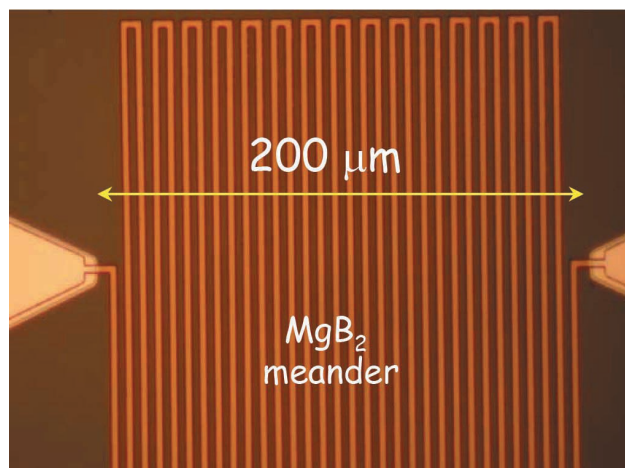


図1 線幅 $3\mu\text{m}$ の MgB_2 素子の写真

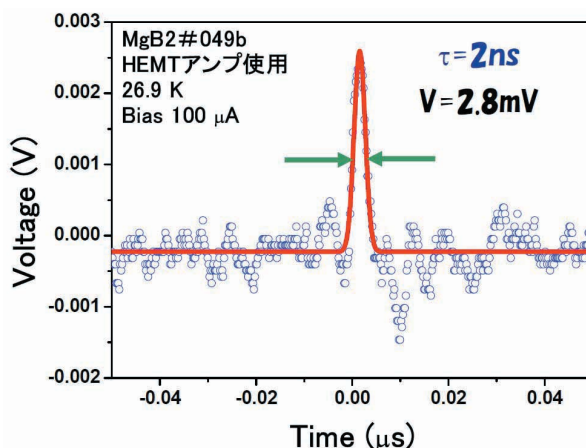


図2 MgB_2 素子の中性子照射による検出信号

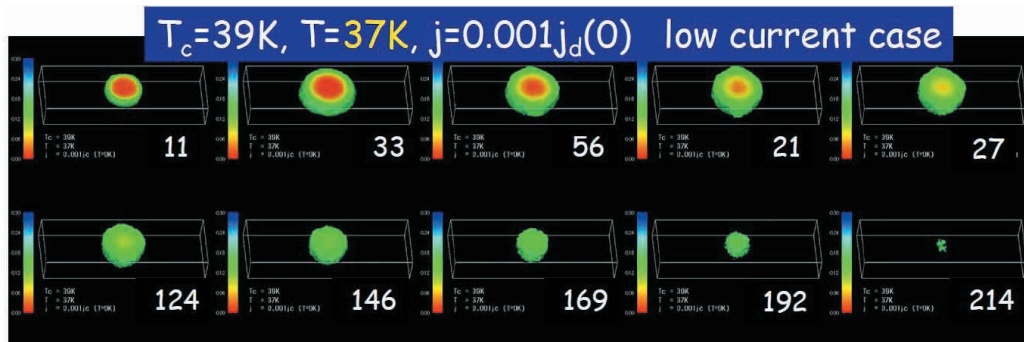
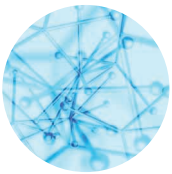


図3 MgB₂素子のストリップに中性子による核反応により現れるホットスポットの非平衡ダイナミクスのスナップショット。ホットスポットが真円でないのは、ゆらぎの効果である。

の提唱、基礎物理に基づく理論研究、実験システムの構築、MgB₂素子の製作など、すべて単独のグループでこなした独創性が際立つ成果です。

石田チームは実験と並行して、大規模な基礎物理理論による非平衡超伝導状態の解析を行いました。ここで扱ったホットスポットのダイナミクスでは、超伝導電子は時間に依存するGinzburg-Landau方程式、電磁場はMaxwell方程式、熱伝導は熱伝導方程式の3連立方程式を解く大きな計算となりました。また、熱ゆらぎや電磁場のゆらぎなど物理的に避けられない効果も取り入れました。計算の大きさは、地球シミュレーターを利用して初めて可能となった

大規模なものです。図3にホットスポットダイナミクスを超伝導電子密度の少ない領域として表現した例を3次元のスナップショットとして示します。シミュレーションで、ホットスポットが現れて消えるまでの時間が核反応による素過程の緩和時間です。この値は、図2の実験結果と良い一致を示しました。従来は経験則で対処されていた超伝導デバイスの新規設計のフロンティアに、基礎物理の第1原理計算的手法による最新成果を生かした新しいリサーチモデルを提出したとされ、この手法と波及効果は高く評価されています。

技術の展開や社会・経済上の貢献

MgB₂中性子検出器は、従来の電離ガス中性子検出器と比べると、以下の優れた特徴があります。(1) 数千ボルトの高電圧を必要とせず、わずか数ボルトで動作します。(2) 空間分解能に優れており、原理的に数 μm の分解能も達成可能で、従来の検出器よりも3桁優れています。(3) 中性子信号はパルス幅2ns(ナノ秒)と従来検出器と比べて少なくとも3桁速く、世界一の高速動作です。(4) 中性子のエネルギー測定は、飛行時間法による速度測定でも可能であり、優れた

時間分解能は優れたエネルギー分解能にもなります。

このMgB₂中性子検出器の超高速性は、我が国の大強度陽子加速器J-PARCでの強いパルス中性子の計測に使える可能性があります。21世紀の基礎科学を支える強力なツールとして、世界で同様の施設(4カ所)が競合して建設中ですが、適合する高速中性子検出器がありませんでした。世界の最先端研究施設で、さらに改良を加えた超高速のMgB₂中性子検出器が利用されることが期待されています。

上記成果の特許出願等

1. 特開2005-286245、「超伝導素子、それを用いた中性子検出装置及び超伝導素子の製造方法」、出願日：平成16年3月30日、出願人：JST、独立行政法人情報通信研究機構、大阪府、発明者：三木茂人、石田武和、王鎮、島影尚、四谷任、佐藤和郎
2. 特願2005-62794、「中性子検出装置及び中性子イメージングセンサ」、出願日：平成17年3月7日、出願人：JST、大阪府、発明者：佐藤和郎、四谷任、石田武和、三木茂人
3. 特願2006-320605、「超伝導検出器での中性子検出方法」、出願日：平成18年11月28日、出願人：JST、公立大学大阪府立大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構、発明者：石田武和、岡安悟、片桐政樹

課 題 名： シフトレジスタ機能付超高速光メモリの創製

課 題 概 要

本研究では、二次元アレイ偏光双安定面発光半導体レーザの各々のレーザに光信号を1ビットずつ記録し、必要なタイミングで読み出すことにより、これまで実現が困難とされていた全光型超高速光パケットメモリの実現を目指します。特に、二次元アレイ内で信号を転送・記録できるシフトレジスタ機能に重点をおいて研究します。これにより全光型でのパケット単位のルーティングが実現でき、光通信システムの超高速化が期待できます。



シフトレジスタ機能付光メモリの創製

成果のキーワード

光メモリ、偏光双安定、面発光半導体レーザ(VCSEL)、シフトレジスタ、全光型信号処理

成果の概要

光導波路が正方形の断面形状をもつ面発光半導体レーザ（Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser：VCSEL）には、電界方向が正方形の辺に沿う2つの固有モードが存在し（図1）、この2つのモード間で双安定性が生じます。光パルスを外部から入射すると、入射パルス光と同一偏光のモードにスイッチし、入射パルスがなくなった後もスイッチした偏光を保持する偏光双安定光メモリが実現できます。我々の測定の結果、偏光のスイッチング速度は約7psであり、半導体レーザをベースにした光双安定素子の中で、最も高速にスイッチングできることがわかっています。

図2に構成を概念的に示しますが、偏光双安定VCSELを用いた光バッファメモリを考案しました。まず、左列のVCSEL (M_{1x}) に0° 偏光のリセットパルスを注入し、 M_{1x} の偏光を0° に設定します。次に90° 偏光の入力データ信号と

90° 偏光のセットパルスを M_{1x} に注入すると、データ信号とセットパルスが同時に注入された時のみVCSELの発振偏光が90° に切り替わります。セットパルスと同時に入射されたデータ信号が“1”か“0”かで発振偏光は0°か90° になり、記録されます。VCSEL出力光を90° 方向の偏光子を通してゲートをかけると、記録された情報が再生されます。この光信号を隣のVCSEL (M_{2x}) に入力すると、 M_{1x} に記録されていた情報が M_{2x} に転送されます。その後リセットパルスをVCSEL M_{1x} に注入し、VCSELの発振偏光を0° に戻します。転送動作をくり返すことにより M_{mx} から信号が再生されます。

光信号の記録・読み出しのタイミングチャートおよび10 Gbit/s RZ信号を用いた実験結果を図3に示します。入力データは前半が“1111”、後半が“1011”であり、2ビット目にセットパルスのタイミングを合わせていま

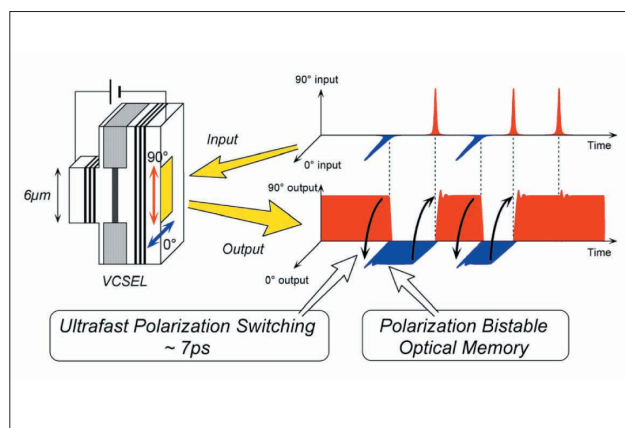


図1 面発光半導体レーザの偏光双安定スイッチング

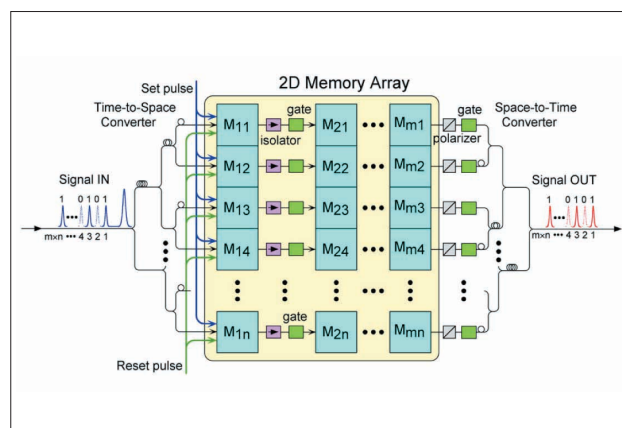
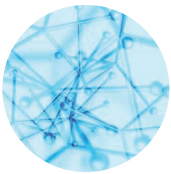


図2 シフトレジスタ機能付光バッファメモリ



す。前半はVCSELの発振偏光が 90° に切り替わりメモリ出力のパルス光が得られているのに対して、後半は発振偏光が 0° のままでパルス光が出力されていません。従って、2ビット目の信号(前半は“1”、後半は“0”)が記録され読み出されたことになります。

前述のように光入力信号の“1”又は“0”はVCSELの発振偏光として記録されます。このVCSEL(VCSEL1)の発振光を2番目のVCSEL(VCSEL2)へ注入することにより、VCSEL2の偏光をスイッチし、情報を転送するシフトレジスタ機能が実現できます。「上書き方式」の構成と実験結果を図4に示します。実験結果は、重ね書きのすべての組み合わせ、つまり、“0”→“1”、“1”→“1”、“1”→“0”、および“0”→“0”が実現できることを示しています。

図4 上書き方式シフトレジスタ動作の実験結果

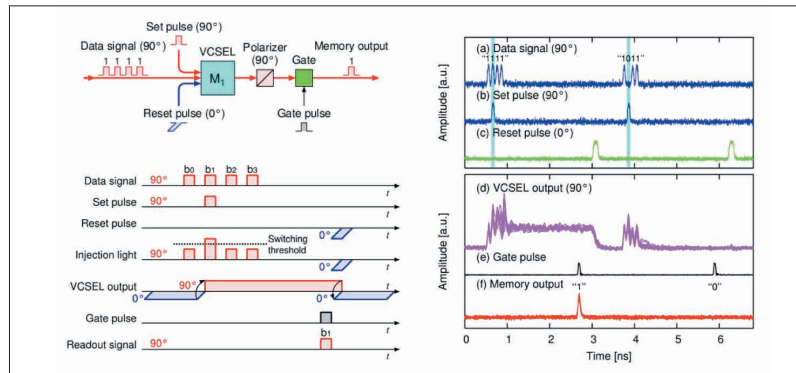
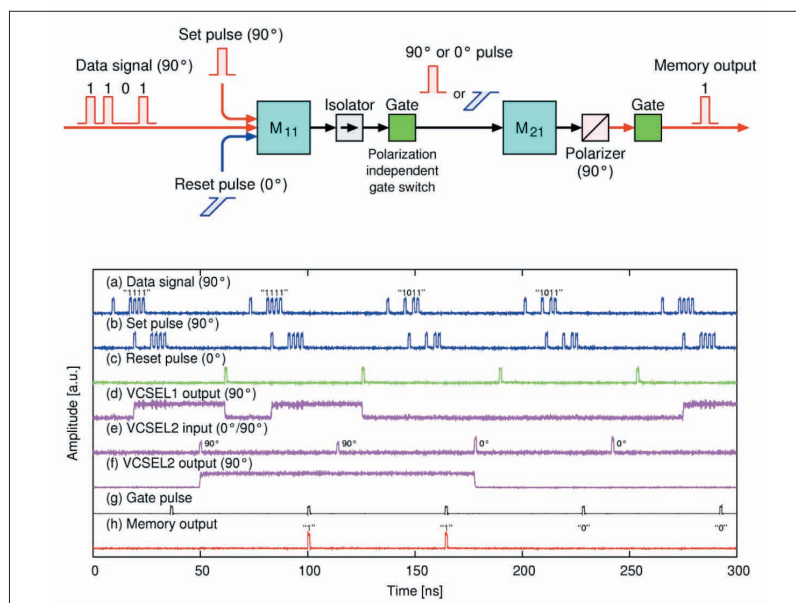


図3 光信号の記録・読み出しのタイミングチャートおよび10 Gbit/s RZ信号を用いた実験結果



技術の展開や社会・経済上の貢献

急速な情報量の増大により、光通信システムでは、信号の収束分配を行うノードにおける信号処理量の増大が問題になっています。現状のネットワークではIPパケットのルーティング等の信号処理は、ルータにおいて電気的に行われています。電気的な処理では、その速度限界によって大容量化が難しいこと、及び中継のたびに電気-光信号変換が必要になるためコスト増を招く等の欠点があります。

最終的には、光信号のままIPパケット毎にルーティング処理を行うフォトニックパケットルータをベースとしたオールオプティカルネットワークの実現が期待されます。ルータには、IP単位でのスイッチ機能とパケットの衝突防止のためのメモリ機能が不可欠であり、これらをフォトニック技術によって実現することが課題です。本研究成果は新しい光メモリ実現の可能性を示しました。

上記成果の論文発表等

1. H. Kawaguchi, *et al.* "Optical buffer memory using polarization-bistable vertical-cavity surface-emitting lasers". *Japanese J. Appl. Phys., Express Lett.*, Vol. 45, No. 34, pp. L894-L897, 2006.
2. T. Mori, *et al.* "Shift register function in optical buffer memory using polarization bistable VCSELs". CLEO 2007, CTuGG6, 2007.
3. T. Mori, *et al.* "10 Gb/s optical buffer memory using a polarization bistable VCSEL". ECOC 2007, 3.4.3, 2007.

課 題 概 要

金属内包フラーレン・ピーポットと今までにない高純度・高品質の単層、2層、多層カーボンナノチューブ（新世代カーボンナノチューブ）の創製、評価、実験と理論両面からの電子・光物性の解明、およびこれらの電子デバイスへの応用を行います。新世代カーボンナノチューブの物質科学、基礎物性、電子・情報の分野で21世紀の世界をリードする研究を強力に推進します。

カーボンナノチューブ物質の基礎と応用

成果のキーワード

カーボンナノチューブ、ナノピーポット、金属内包フラーレン、超伝導、共鳴ラマン分光、FET

成果の概要

新規ナノチューブ物質、特に、直径が細く、バンドルを作る2層カーボンナノチューブ(DWNT)の高品質かつ高純度の合成を、名古屋大学グループが独自に開発したゼオライト基盤を用いた化学気相蒸着(CCV)法を用いて実現しました(図1)。

最近では、名大グループが開発した、メソポーラスシリカをテンプレートとするCCVD法により高品質のDWNTを合成することができるようになりました。さらに、ゼオライトCCVDで合成したDWNTは内径が 0.7 nm という、その直径が C60 と同じ程度の極めて細い(2007年現在、世界で最小の内径を持つ)DWNTであることがわかりました。このように極めて細い内径をもち、かつ、高品質のDWNTは電界効果型トランジスタ(FET)のチャネルとして、あるいは原子間力顕微鏡(AFM)の探針として重要であることもわかっています。

また、各種の金属原子を内包したフラーレン(金属内包フラーレン)を、単層カーボンナノチューブ(SWNT)あるいは多層カーボンナノチューブ(MWNT)に内包させ、新規のナノチューブ・金属内包フラーレンのハイブリッド物質(通称、ピーポット)を合成することにも世界に先駆けて成功しました。

特に、テルビウムやガドリニウム金属内包フラーレン・ピーポットでは、高分解能TEMを用いたリアルタイム観測により、内包されたテルビウム金属原子がフラーレンから離れ、フラーレンとカーボンナノチューブが作る内部空間を彷徨する様子を捉えることに成功しました。また、セシウム原子がC60に外接したピーポットを世界に先駆けて創

製した。

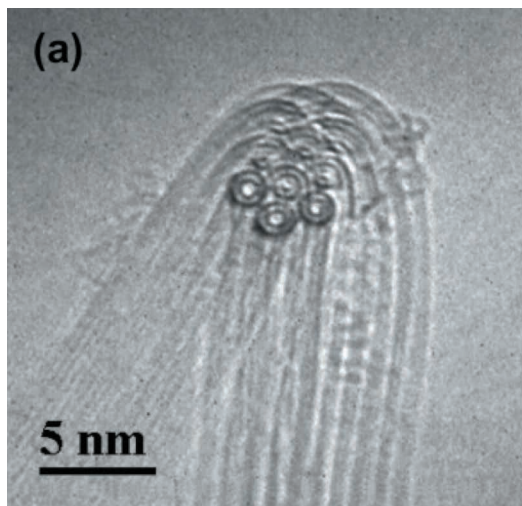


図1 世界最小の直径をもつ2層CNT

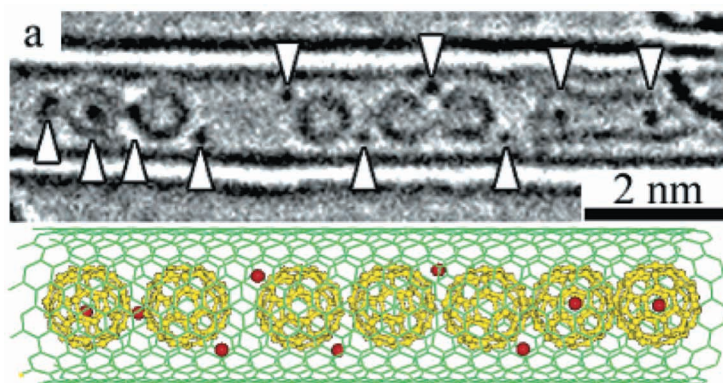
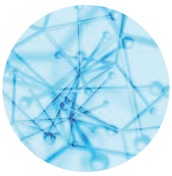


図2 世界初の外接Cs金属フラーレンピーポットのTEM像



製してその高分解能電子顕微鏡像を得ることに成功しました(図2)。

DWNTも金属内包フラーレン・ピーポットも通常のカーボンナノチューブにはない、極めて特異な構造的、電子的な

特徴を持っています。これらの今までにない新奇なカーボンナノチューブ物質について、理論的および量子物理的な基礎科学への貢献のみならず、ナノデバイスへの応用に関しても重要な知見を得ることができました。

技術の展開や社会・経済上の貢献

本プロジェクトの基礎科学と技術上のおもな貢献は以下のように集約されます。

1. 基礎科学上の貢献

カーボンナノチューブ(CNT)の基礎科学は過去10数年に間に飛躍的に進展しました。CNTの基礎科学で一番重要なことは、欠陥やアモルファスなどの不純物が少ない品質の良いCNTを用いて研究を行うことです。これは実験の再現性を得ることにおいて極めて重要です。本プロジェクトでは、ゼオライトやメソポーラス・シリカを基盤としたCCVD(触媒化学気相成長)法により高収率で高純度で高品質のCNT、とくに電子デバイスや材料応用で重要な2層カーボンナノチューブ(DWNT)の創製に成功しました。高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)の観察の結果、DWNTの中でも直径が小さい(およそ2nm程度の)DWNTは外層と内層の両方で欠陥が少なく、今までにない、高品質のCNTであることが解明されました。

さらに、これらの高品質のCNTを使って、世界に先駆けて種々の金属内包フラーレンのナノ・ピーポットを創製することに成功しました。ピーポット構造を作ることにより、今まで観測が困難であった、TEMによる室温での単一原子測定や不安定分子の観察が可能となりました。直鎖状ポリイン分子(C_8H_2 , $C_{10}H_2$, $C_{12}H_2$, $C_{14}H_2$)を内包した単層カーボンナノチューブ・ピーポットの合成に成功したのは、この一例です。詳細なラマン分光から、通常は室温でも極めて不安定であるこれらのポリインが、カーボンナ

ノチューブの中では350℃まで安定に存在知ることが解明されました。これはカーボンナノチューブの内部空間が極めて特殊な空間で、不安定分子や反応性が高い分子を安定に内包することができることを示しています。

2. 技術・応用上の貢献

本プロジェクトで高収率・高品質で創製されたCNTは応用面でも、極めて重要な貢献をしました。本プロジェクトで創製したDWNTはその高品質性と高収率性から民間企業も多大な興味を示し、東レ(株)(本CNTプロジェクトのメンバーでもある)は本研究で開発されたCCVD法によるDWNTの大量合成に民間企業としては世界で最初に着手し、現在はDWNTのベンチプラントがすでに稼動しています。国内外の50箇所以上の大学・民間企業にサンプル提供を行っています。今後、本DWNTを用いた研究開発が世界的に活発になると思われます。これは、本プロジェクトの技術・応用上の大きな貢献の一つです。さらに、金属内包フラーレン・ピーポットは、いわゆる、アンビポーラーのトランジスターであることが分かりました。これは、CNTのFETでは初めてです(通常のCNT-FETはpタイプトランジスター)。現在は、富士通(株)(やはり本CNTプロジェクトのメンバーでもある)が多チャンネルの金属内包フラーレン・ピーポットFETの研究開発に着手しています。

知的財産に関しても、主に2層CNT関連を中心に、現在まで3件の特許取得を行っており、社会に与えるインパクトは極めて大きいといえます。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. N. Kishi, S. Kikuchi, P. Ramesh, T. Sugai, Y. Watanabe and H. Shinohara. "Enhanced Photoluminescence from Very Thin Double-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by the Zeolite-CCVD Method". *J. Phys. Chem. B* 110, 24816-24821 (2006).
2. D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba and H. Shinohara. "Raman Spectroscopy of Size-Selected Linear Polyene Molecules $C_{2n}H_2$ ($n=4-6$) Encapsulated in Single-Wall Carbon Nanotubes". *J. Phys. Chem. C*, 111, 5178-5183 (2007).
3. 特開2006-273622、「2層カーボンナノチューブ含有組成物」、出願日：平成17年3月28日、出願人：国立大学法人名古屋大学、東レ株式会社、発明者：篠原久典、ラメッシュ パラニサミイ、岸直希、尾関雄治、佐藤謙一

課 題 名： ナノ構造解析のための立体原子顕微鏡の開発

課 題 概 要

研究代表者らは立体顕微鏡という手法を開発し、特定の原子の周りの3次元構造を200億倍に拡大して立体視して測定することに成功しました。本研究では、この手法の確立を行うとともに、装置を使いやすく改良し、さらに通常の顕微鏡機能も持つようなシステムを開発します。これにより、個々の量子ドットや有機分子などの原子配列の立体観測が容易になり、原子レベルで制御されたナノデバイスの開発が促進されることが期待されます。



立体原子写真の取得と広角対物レンズの開発

成果のキーワード

原子配列立体写真、二次元表示型光電子分析器、Stereo-PEEM、
広角対物レンズ

成果の概要

本研究課題では、原子配列構造の立体写真を多数撮影して手法を確立するとともに、立体写真を撮影する装置を開発しています。ここでは成果として、次の2点を報告します。

1. 多くの立体写真の取得と公開

本研究により、原子配列立体写真の測定例が格段に増えるとともに、測定器の改良によって、全ての元素について、きれいな立体写真が撮れるようになりました。図1にはグラファイトの炭素の1s軌道からの立体写真を示します。このような角運動量の小さな内殻の立体写真撮影は以前は難しかったのですが、装置の改良によって可能になりました。また、最近は測定時間が短くなり、15秒間隔の動きも測定できるようになりました。これらの成果により、立体原子写真という表面構造解析手法が確立すると

もに、多くの人を楽しんでいただける写真が多数揃いました。

2. 広角対物レンズの開発と応用

「広角対物レンズ」は、図2に示すように回転楕円体のメッシュと円筒電極を組み合わせたもので、 ± 60 度までの広い範囲に放出された電子を一点に集めることができます。この顕微鏡に必須の技術であるために新しく開発しましたが、従来のレンズより100倍以上大きな取り込み角を有しており、通常の光電子分析器に接続することで装置の性能を数十倍高めることもでき、またそれ自身でも簡単なエネルギー分析器、光電子顕微鏡、二次元表示型分析器などの機能を持っているため、他の分野への応用可能範囲の非常に広いものです。

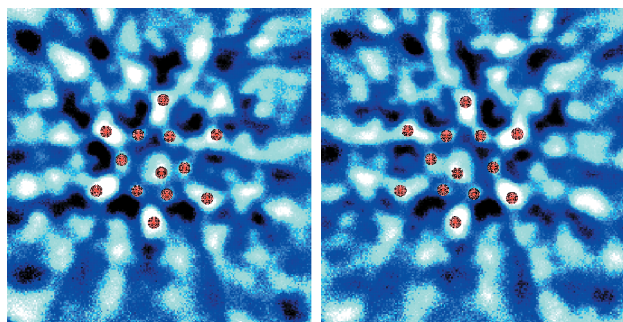


図1 立体原子写真

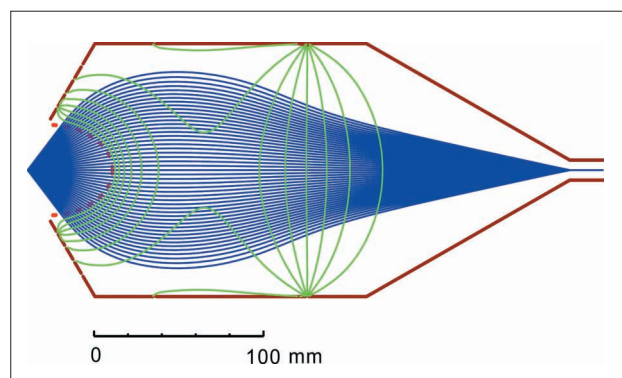
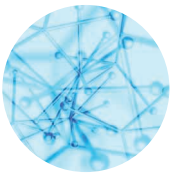


図2 広角対物レンズ



技術の展開や社会・経済上の貢献

1. 原子立体写真の一般公開

図1に、平成19年8月25日から9月2日まで国立科学博物館で原子立体写真を一般公開したときの写真を示します。この事業は、「上野の山発 旬の情報発信シリーズ」の一環として奈良先端科学技術大学院大学が本館の一階を借り切って展示した中の一つのブースにおいて行いました。夏休みの最後の週だったこともあり、延べ25,000人以上の一般の方々に原子配列の立体写真を楽しんでいただきました。赤青メガネを使用したことにより、ほとんどの方が立体視を楽しめ、また、50インチのディスプレイを用いたことにより、浮き上がりの大きい迫力のある原子配列を楽しんでいただけました。中には毎日来てくれた人も居て、科学に興味を持つ若者や一般人を増やすことに貢献できたと思われます。

2. 広角対物レンズの応用

広角対物レンズは、既に次の2点において実際に応用され、経済効果を生み出しており、今後も新しい種々の分析機器の開発に応用されるはずです。

1. 以前に海外出願した特許「非球面メッシュによる球面収差補正レンズシステム」の実施検討料が、スウェーデンの会社から大学に納入されました。このレンズは、JST先端計測分析技術・機器開発事業のプロジェクト「3次元化学状態解析硬X線光電子分光装置」に採用され、通常の分析器の機能を25倍向上させるために用いられています。
2. 本CRESTで開発して出願した特許(国内3件、海外1件)を実用化するためのベンチャー企業、株式会社 Daisy Micro Tech、を設立しました。開発者のCREST研究員松田博之が発起人となり、平成19年3月29日に神戸地方法務局において認証されました。



図3 原子立体写真の一般公開(於：国立科学博物館)

上記成果の論文発表、特許出願等

1. H. Matsuda and H. Daimon. "Approach for simultaneous measurement of two-dimensional angular distribution of charged particles. II. Deceleration and focusing of wide-angle beams using a curved mesh lens". *Phys. Rev. E* 74, 036501, September (2006).
2. 特願 2006-203318、「球面収差補正減速型レンズ、球面収差補正レンズシステム、電子分光装置および光電子顕微鏡」、出願日：平成18年7月26日、出願人：国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学、発明者：大門寛、松田博之
3. 特願 2007-069574、「エネルギー分析器、2次元表示型エネルギー分析器および光電子顕微鏡」、出願日：平成19年3月16日、出願人：国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学、発明者：大門寛、Laszlo Toth、松田博之

課 題 概 要

本研究では、半導体、金属そして絶縁体と大きく異なる物質を、立体的かつナノメートルサイズで組み合わせた“3次元超ヘテロナノ構造”を創製し、バリスティック走行による超高速性、極小化による低消費電力性をもつ新しいデバイスを実現します。さらにこの構造内で発現可能な電子波面情報処理機能およびテラヘルツ増幅機能のデバイス応用を探求します。

テラヘルツ帯で動作する バリスティック電子デバイス

成果のキーワード

テラヘルツ帯、バリスティック電子、高速電子デバイス、InP/InGaAs

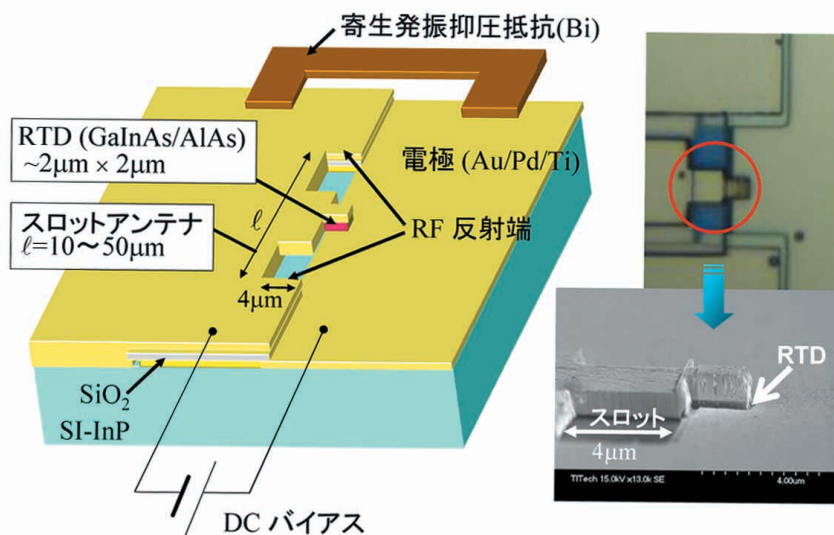
成果の概要

テラヘルツ帯域は、超高速大容量通信だけでなく、イメージングや分析などの幅広い応用が期待され、この周波数帯で動作する半導体電子デバイスの開発が期待されています。本研究では、半導体中を無散乱で走行するバリスティック電子を用いて、未開拓領域であるテラヘルツ帯域の発振・増幅を行うことを目指しました。

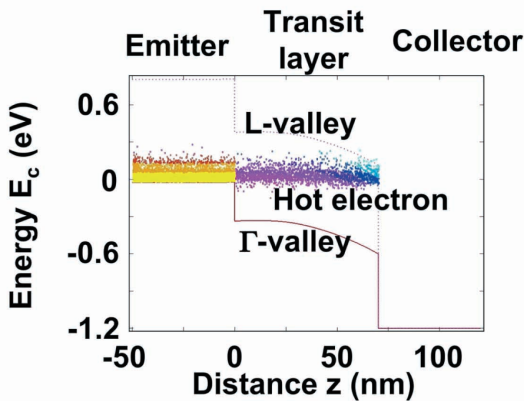
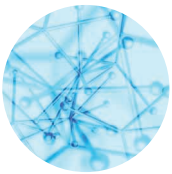
まず、発振素子としては、共鳴トンネルダイオードをスロットアンテナと集積することで、3次高調波ではありますが、1テラヘルツの超高周波を室温で発生することに成功しました。これは、単体の電子デバイスとしては初めての成果です。また電圧による発振周波数制御も観測しました。

また、増幅素子としても、直流からの広帯域動作を行う絶縁ゲート型バリスティック電子デバイスを提案し、モンテカルロ法によるデバイスシミュレーションから1テラヘルツ以上での動作を理論予測すると共に、絶縁ゲートを持つ素子構造を作製し、ゲート絶縁性の確認と室温での直流動作に於いて絶縁ゲートによる電流制御を実証しました。

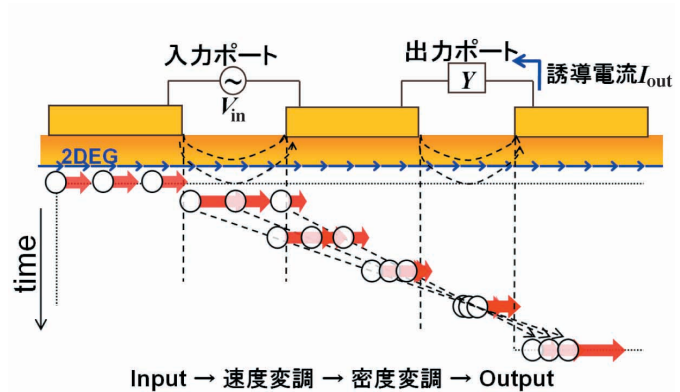
さらに1テラヘルツを中心にサブテラヘルツから数テラヘルツ帯において利得を持つ半導体中の2次元電子ガスを用いた半導体クライストロンの提案を行い、その理論解析を行うと共に、HEMT構造において、入出力ポートを微細金属構造で形成し、50 GHz以下ではありますが、その利得動作を観測しました。



スロットアンテナを集積した共鳴トンネルダイオード(RTD)発振器のデバイス構造



絶縁ゲート型バリスティック電子デバイスにおける電子のエネルギー分布図



2DEGによるクライストロン素子の断面構造と動作原理

技術の展開や社会・経済上の貢献

現在使われている電磁波(電波)は、数十キロヘルツ(1秒間に数万回の振動)帯から、数十ギガヘルツ(1秒間に数千億回の振動)帯の帯域が使われています。一方、光ファイバを通して通信に使われ始めた光は、数百テラヘルツ(1秒間に数百兆回の振動)という電波に比べて高い周波数を持っていることを除けば同じ電磁波として考えることができます。

電波として使われている周波数では、トランジスタなどの半導体を用いた信号増幅器・発振器(信号発生器)が主に使われており、また、光の領域でもやはり半導体レーザーなどのコンパクトな発振器が主に使われています。一方、光と電波の中間の領域であるテラヘルツ帯(あるいはサブミリ波帯、遠赤外帯、数百ギガヘルツから10テラヘルツ程度までの周波数)は、従来の電波に比べ、短距離ではありますがはるかに大容量な無線通信、またイメージング、計測など種々の分野で新しい応用が期待されています。例えばイメージング・計測の分野では、非破壊非接触での薬剤

成分分析が可能であり、郵便物検査、覚醒剤・爆発物所持検査、医薬品検査、病理組織診断等が期待されています。しかしながら、固体レーザーなどで励起する発振器からのみが製品・開発化されており、室温で動作し、コンパクトな半導体をもちいた固体素子による発振素子がなく、小型化・広い普及への障害となっています。さらに大容量通信等における信号処理において重要な信号増幅器については、実用化されているものはありません。

本成果は、これらの問題点を解決するものです。即ち、共鳴トンネルダイオードによる発振器は、1 mm角以下の非常にちいさな素子からテラヘルツ波を放出できます。従って、イメージング・計測の分野における機器の小型化・低価格化などに大きく貢献できます。また、テラヘルツ帯まで動作する信号増幅器は、現在全く使われていない電磁波帯における大容量通信を開く重要な電子デバイスです。

上記成果の論文発表等

1. N. Orihashi, S. Suzuki and M. Asada. "One THz harmonic oscillation of resonant tunneling diodes". *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, 233501, Dec. 2005.
2. M. Asada. "Proposal and Analysis of a Semiconductor Klystron Device for Terahertz Range Using Two-Dimensional Electron Gas". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 9A, pp. 5967-5972, Sept. 2004.
3. A. Suwa, T. Hasegawa, T. Hino, H. Saito, M. Oono, Y. Miyamoto and K. Furuya. "InP/InGaAs hot electron transistors with insulated gate". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 25, pp. L617-L619, June 2007.

課 題 名： 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

課 題 概 要

本研究は、カーボンナノチューブに欠陥を導入するという独自のアイデアにより、カーボンナノチューブ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・システムを確立します。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を提供することができると期待されます。



カーボンナノチューブにおけるコヒーレント伝導とクーロンブロッケード伝導の共存

成果のキーワード

カーボンナノチューブ、単一電子、クーロンブロッケード、コヒーレント伝導

成果の概要

カーボンナノチューブトランジスタ構造において、正孔のクーロンブロッケード伝導現象とコヒーレント伝導現象が共存し、その現象が遷移していく様子を初めて観察することに成功し、かつその原因を明らかにしました。従来、カーボンナノチューブトランジスタにおいて、クーロンブロッケード伝導現象とコヒーレント伝導現象は、それぞれ個別に観察することに成功しており、それぞれは別の現象と理解されていました。ところが本研究成果により、一つのデバイスにおいて測定条件を変えることにより、クーロンブロッケード伝導領域からスムーズにコヒーレント伝導領域に遷移して行き、その境界で両者の共存現象が生じることを発見しました。

デバイスの構造図を図1に示します。酸化シリコン／シリコン基板の上のソース・ドレイン電極間に一本の単層カーボンナノチューブが架橋成長されており、シリコン基板の裏側にゲート電極が形成されています。チャンネルであるカーボンナノチューブの長さは図2の電子顕微鏡写真より73nmです。このデバイスのドレイン電流のゲート電圧依存性を図3に示します。ゲート電圧が0~5V近傍で鋭いピークが現れています。

これは、一個ずつ正孔がカーボンナノチューブに入ることによるクー

ロン振動ピークです。さらにゲート電圧を負に増していくとクーロン振動のピークに多くのノイズ様の特性が生じてきます。この領域を拡大すると、図3に示すように小さな周期の電流振動が、大きな周期の電流振動に重畳されていることが分かります。

大きな周期の電流振動は、正孔がカーボンナノチューブに一つずつ入る際に生じるクーロン振動です。小さな周期の電流振動は、正孔が波の性質を保存(すなわちコヒーレント性を保存)して73nmという巨大な長さのカーボンナノチューブ全体にわたって図3に示すように定在波を形成し、これによる量子準位を介した共鳴伝導による電流振動です。さらにゲート電圧を負に印加していくとクーロン振

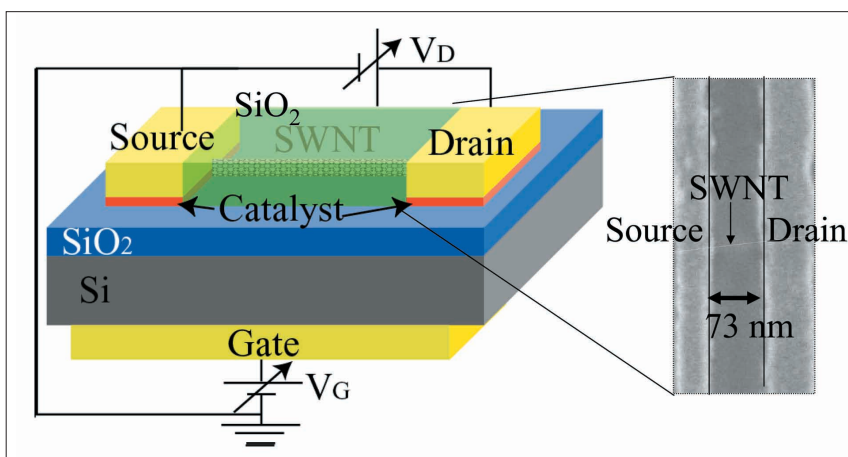


図1 カーボンナノチューブデバイス

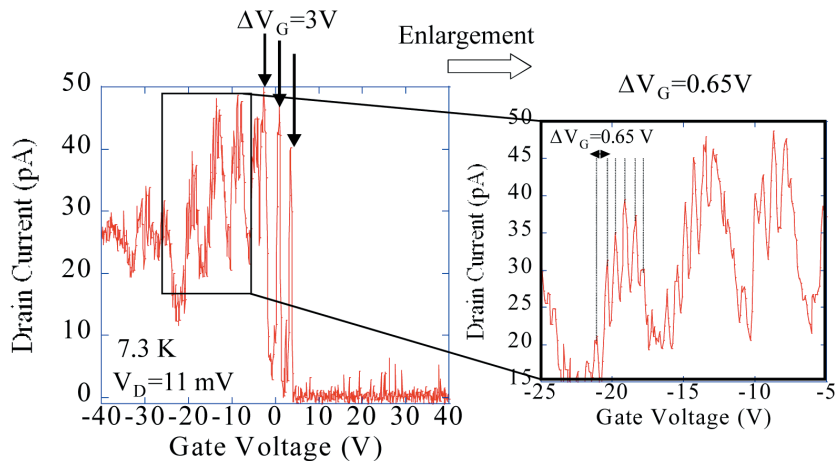
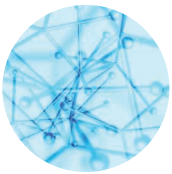


図2 電子顕微鏡写真

動は不明瞭になり、最後にはコヒーレント振動のみになります。

これらの現象は、ゲート電圧により、ソース・ドレイン電極のショットキーバリア高さが変化することにより生じます。ゲートバイアスが0V近傍の場合は、バリア高さが充分にあり、バリア抵抗が量子抵抗より充分高い為、正孔はカーボンナノチューブ内部に閉じ込められ、クーロンブロック現象が生じます。ゲート電圧を負に大きく印加していくとバリア高さが低くなり、バリア抵抗が量子抵抗より小さくなります。その場合、正孔をカーボンナノチューブに閉じ込めておくことが困難になり、クーロンブロック現象は弱まります。しかしショットキーバリアはいまだトンネルバリアとしては機能するため、量子準位は形成できコヒーレント伝導は保存されます。

このようにゲート電圧によりソース・ドレインのショットキーバリア高さが変化することにより、クーロンブロック現象とコヒーレント伝導が共存、遷移することを初めて明らかにしました。

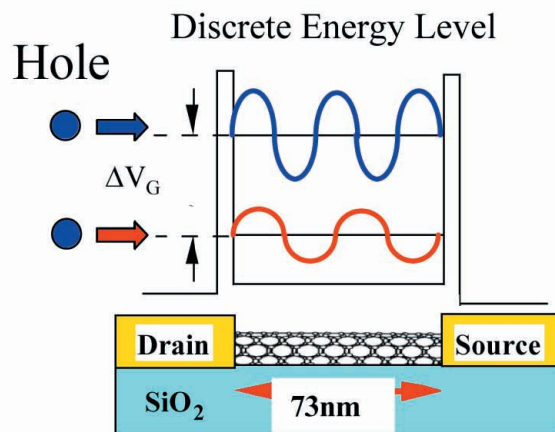


図3 ドレイン電流のゲート電圧依存性。ゲート電圧が0V近傍では、正孔が一つずつカーボンナノチューブに入るクーロン振動特性が現れている。ゲート電圧が-5V～-25Vでは、このクーロン振動に重畳した周期の小さなコヒーレント伝導の電流振動が現れている。

技術の展開や社会・経済上の貢献

従来の半導体では得られない、巨大な長さのコヒーレント伝導とクーロンブロック効果が、カーボンナノチューブでは容易に得られ、かつそれらが共存するという現象を初めて発見しました。さらにこれら両伝導特性がバ

イアスで制御可能であることを示しました。これらの成果は、従来の半導体ではなし得ない新たな伝導特性制御デバイスの出現を示唆するものです。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. T. Kamimura and K. Matsumoto. "Coherent transport of hole and Coulomb blockade phenomenon in long p-type semiconductor carbon nanotube". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 1A (2006) 338-340.
2. 特開2007-234676、「電界効果トランジスタの製造方法及び電界効果トランジスタ」、出願日：平成18年2月27日、出願人：国立大学法人大阪大学、発明者：松本和彦、井上恒一、前橋兼三、大野恭秀

課 題 概 要

従来の光リソグラフィー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。高スループットを保ちつつ真のナノメートルスケールの光加工技術を構築するために、量子相関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。



量子相関光子による干渉パターンの形成研究から レーザーナノ構造加工技術をコアとしたベンチャーへ

成果のキーワード

量子相関光子、光ナノ加工、多光子吸収、回折限界

成果の概要

量子相関光子による回折限界を超えた波長以下の干渉縞形成の検証は、これまでは光の位相をずらして行うもので、実際のナノ加工には応用できませんでした。本研究では、世界で初めて光の空間の強度分布の測定に成功し、量子相関光子によるナノ加工実現へ向けた大きな一歩を踏み出しました。

これらの研究成果を得るためにプロジェクト開始当初、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ました。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、煩雑であり、かつ生産性が低いため、それに変わる3次元加工法を探索し開発しました。その結果、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ました。さらに、単一のフェムト秒レーザービームを回折光学素子を用いて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ました。これらの研究成果は、いずれも国際的に極めて高い評価を得ています。これらのフェムト秒レーザー3次元超微細加工技術の中核に、レーザー加工装置を製造・販売するベンチャー企業「(株)レーザーシステム」を平成16年3月に立ち上げま

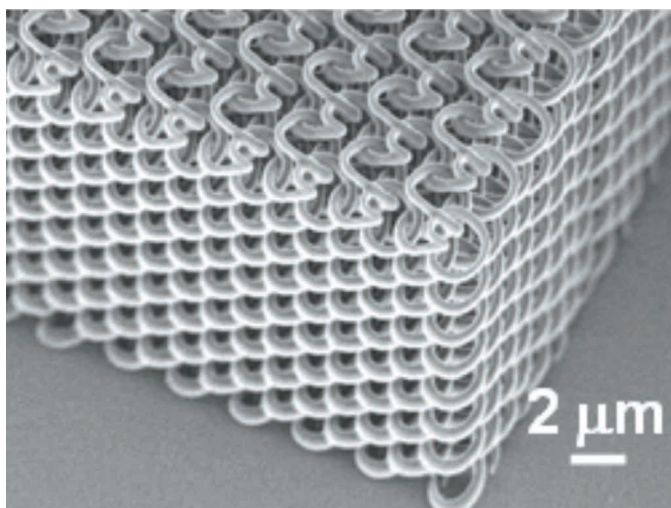


図1 波長800nmのフェムト秒レーザーにより作製した円形スパイラルフォトニック結晶

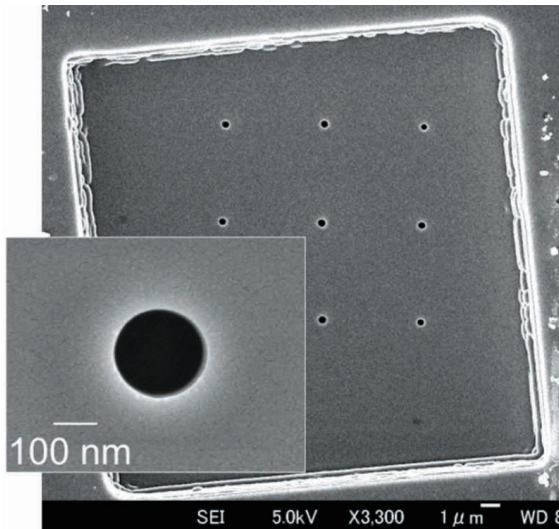
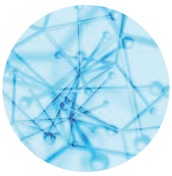


図2 波長800nmのフェムト秒レーザーによりサファイア中に形成したナノボイド

した(現在の資本金：3億3千万円)。

フェムト秒レーザーによる超微細加工技術は、青色LED作製に利用されているサファイア基板などの難加工性材料の加工に適用できることも示しました。フェムト秒レーザー照射によってサファイア結晶とは全く異なる物性を示すアモルファスサファイアへのレーザー誘起相転移や、その反応性に関しても明らかにしました。さらに、サファイア結晶内部に微小空洞を形成させることにも成功し、これらの現象を応用してサファイア基板加工に対応できるレーザー加工装置の開発も行っています。

図1にフェムト秒レーザー加工によって作製した円形スパイラルフォトリック結晶の電子顕微鏡写真、図2にサファイア結晶内部に集光フェムト秒レーザー照射により形成した回折限界以下の微小空洞の電子顕微鏡写真を示します。

技術の展開や社会・経済上の貢献

サファイア、炭化ケイ素、ダイヤモンドなどの誘電体は、LEDの成長基板やパワーデバイスへの応用が期待されていますが、極めて加工性が悪い物質であり、様々な電子デバイス、光デバイスへの応用展開の妨げとなっていました。今回我々が開発したフェムト秒レーザー加工技術は、光の回折限界を打ち破りナノメートル次元での

加工を可能にするとともに、熱による損傷を加工部位に与えないという極めて優れたレーザー加工法であり、今後、本レーザー加工技術が社会に広がることにより、これらの材料を用いた種々のデバイス応用が飛躍的に進むものと考えられます。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. 特開 2005-288501、特許 3873098、「レーザー加工方法および装置」、出願日：平成 16 年 3 月 31 日、出願人：国立大学法人北海道大学、発明者：三澤弘明、サウリウス ヨードカシス
2. K.K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa "Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained by Direct Laser Writing". *Adv. Mater.* 17, 541 (2005).
3. S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, T. Ebisui, R. Waki, S. Matsuo and T. Okada. "Control over the Crystalline State of Sapphire". *Adv. Mater.*, 18, 1316 (2006).
4. S. Juodkazis, K. Nishimura, S. Tanaka, H. Misawa, E.G. Gamaly, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai and V.T. Tikhonchuk. "Laser-Induced Microexplosion Confined in the Bulk of a Sapphire Crystal: Evidence of Multimegabar Pressures". *Phys. Rev. Lett.*, 96, 166101 (2006).



II. 非侵襲性医療システムの実現のための ナノバイオテクノロジーを活用した 機能性材料・システムの創製

科学技術の進歩に対して貢献した成果

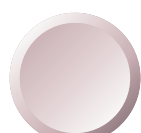
- | | | |
|---|-------|-------------------------------|
| 1 | 研究代表者 | 宇田泰三（大分大学工学部 教授） |
| 2 | 研究代表者 | 片岡一則（東京大学大学院工学系研究科／医科系研究科 教授） |
| 3 | 研究代表者 | 川合知二（大阪大学産業科学研究所 教授） |
| 4 | 研究代表者 | 栗原和枝（東北大学多元物質科学研究所 教授） |
| 5 | 研究代表者 | 藤田 誠（東京大学大学院工学系研究科 教授） |
| 6 | 研究代表者 | 藤吉好則（京都大学大学院理学研究科 教授） |
| 7 | 研究代表者 | 柳田敏雄（大阪大学大学院生命機能研究科 教授） |

技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

- | | | |
|---|-------|--------------------------------|
| 1 | 研究代表者 | 伊藤耕三（東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授） |
| 2 | 研究代表者 | 伊藤博康（浜松ホトニクス（株）筑波研究所 主任部員） |
| 3 | 個人研究者 | 井上将彦（富山大学大学院医学薬学研究部 教授） |
| 4 | 研究代表者 | 岡野光夫（東京女子医科大学先端生命医科学研究所 所長・教授） |
| 5 | 研究代表者 | 北森武彦（東京大学大学院工学系研究科 教授） |
| 6 | 研究代表者 | 山下一郎（松下電器先端技術研究所 主幹研究員） |

課 題 概 要

「スーパー抗体酵素」は抗体でありながら抗原を酵素的に完全に分解します。この研究ではガンや悪性ウイルスあるいは薬剤耐性菌に対する「スーパー抗体酵素」を作製し、引き続いて病因である標的抗原をナノスケールで効果的に攻撃・分解できるバイオナノ材料およびバイオ素子を創製します。これにより人類の脅威となる感染症やガンなどの病気をナノテクノロジー技術を利用して予防・診断・治療できるようになることが期待されます。



スーパー抗体酵素(Antigenase)の創製

成果のキーワード

抗体酵素、悪性細菌、悪性ウイルス、ガン、ブレテオリシス、ナノバイオ

成果の概要

これまで抗体の中に抗原を分解する能力のある天然型抗体酵素が自然に体の中に作られることはいくつかのケースで知られていました。しかしながら、標的タンパクを特定して、それを攻撃して破壊する抗体酵素(この性質を持つ分子をスーパー抗体酵素(Antigenase)と言います)は、どのようにしたら得られるのか、また、その化学的、生化学的および免疫学的性質はどうであるのかなどの基礎的な点を詳細に調べ、その成果に基づいて *in vitro* および *in vivo* 試験にまで踏み込んだ研究を行い、医療への応用の可能性を示すことが出来たと考えています。

1. 基礎的研究

1-1) スーパー抗体酵素の構造上の特徴

抗体は、抗原と特異的に反応する免疫グロブリン(Immunoglobulin=Ig)の総称で、2本の重鎖と2本の軽鎖が組み合わさって、Y字型をしています。ある種の抗体は、抗原を分解する酵素活性を持っています。完全抗体では酵素活性が見られない場合でも抗体を重鎖と軽鎖(サブユニット)に分解すると、そのサブユニットに酵素活性が現れることを見いだしました。酵素活性をもつ抗体軽鎖では、多くの場合、その立体構造中に3つのアミノ酸、セリン(Ser)、ヒスチジン(His)、アスパラギン酸(Asp)からなる触媒三ツ組残基様構造を持つケースが多い事を見いだしました。スーパー抗体酵素は多くの場合、抗体軽鎖にその機能が存在しています。マウスの κ 型軽鎖93種類のうち、ある6種類には高い確率で酵素活性が存在しています。また、自然界でこれらが生み出される確率は約20%であることが判りました(図1にピロリ菌ウレアーゼを分解

するスーパー抗体酵素HpU-9-Lの構造を示します)。

また、実験室でのスーパー抗体酵素の効率的な作成法も確立し、天然の酵素に匹敵する酵素活性を持つスーパー抗体酵素の作成に成功しました。

2. 応用的研究

この研究では、次のような分子を標的としたスーパー抗体酵素の作製に成功しています。

エイズウイルス(HIV)はその表面タンパクの構造変化が早く、有効なワクチンが出来ないと言われています。しか

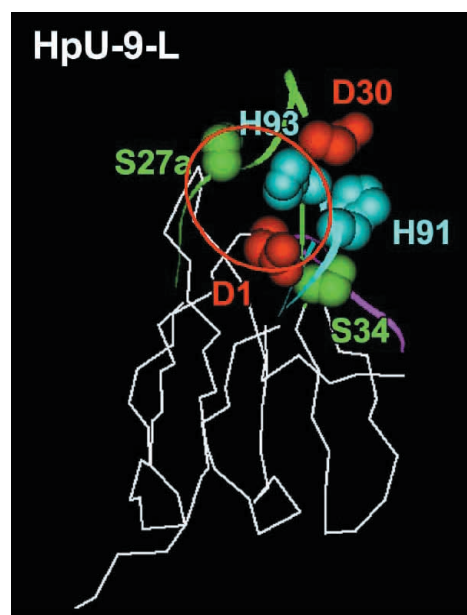


図1 HpU-9-Lの分子モデリング

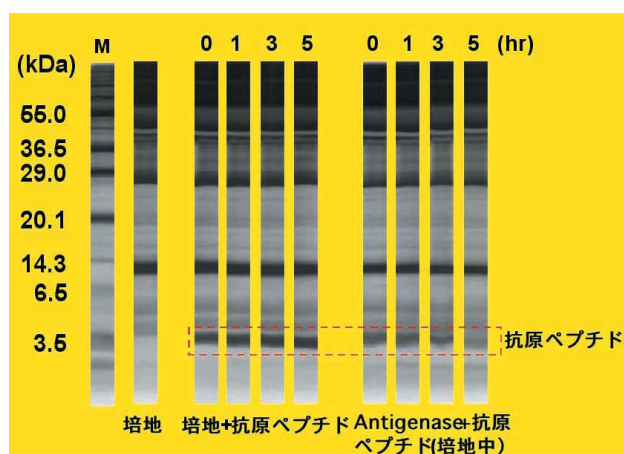


図2 スーパー抗体酵素(ECL2B-2-L)による培地中での抗原ペプチドの分解

し、この表面タンパク類も全ての構造が変化する訳ではなく、変化しない部分もあります(不変領域と言います)。この不変領域を狙ったものやHIVの受容体であるケモカインレセプターCCR5の第二細胞外領域(ECL2B))を狙ったスーパー抗体酵素を作製することが出来ました。また、A型インフルエンザウイルスの表面タンパクであるヘマグルチニンや、ヒト型TNF- α (リウマチの原因物質のひとつ)、ヒト型IgE(I型アレルギーの原因物質)、さらにはガン細胞を傷害するスーパー抗体酵素の作製にも成功しました。図2にはスーパー抗体酵素がウシ血清を含む培地中でも抗原を特異的に切断することができ、血清中で有効に作用することを示しています。さらに、スーパー抗体酵素のいくつかは*in vitro*、*in vivo*試験を実施し、生体内でも効果を発揮する事を世界で初めて確認しました。将来の新型医薬品開発に向けての大きな可能性を示唆しています。

科学技術の進歩に対する貢献

- 1) 天然型抗体酵素は機能により幾種類かに分類される。
本研究でセリンプロテアーゼ型の場合にはSer、His、Aspからなる触媒三つ組み残基様構造を有する確率が高く、これを遺伝子レベルで保持していれば標的タンパク質を分解するスーパー抗体酵素となることを発見しました。
- 2) 血清中でもスーパー抗体酵素は特異的に抗原を分解することを証明しました。
- 3) 世界最初の*in vivo*試験を実施し、スーパー抗体酵素が生体内でも有効に作用することを初めて明らかにしました。

将来、使われると思われる分野

- 1) 新時代のターゲティング(ミサイル)療法として使え、悪性の感染症、ガン、花粉症、リウマチなどに対する新型医薬品としての用途。
- 2) 21世紀の脅威と言われている薬剤耐性菌に対して対抗できる数少ない有力な分子であると期待されており、これまでの抗生物質に替わる新しい分子薬剤としての用途。
- 3) ひとつの敵(抗原)に対していろんな角度から同時に攻撃できるので、ナノバイオ技術と組みあわせて、画期的な性能を有する分子標的治療薬。
- 4) 生体外での使用が可能であるので、例えば、大気中のインフルエンザウイルスの除去など、バイオ環境制御や健康産業分野での機能性分子としての応用。
- 5) 抗原検出のための新規バイオ素子。

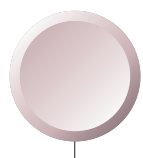
上記成果の論文発表、特許出願等

1. T. Uda and E. Hifumi. "Super catalytic antibody and "Antigenase"". *J. Biosci. Bioeng.*, 97, 143-152 (2004).
2. E. Hifumi, K. Hattuchi, T. Okuda, A. Nishizono, Y. Okamura and T. Uda. "Specific degradation of *H. pylori* urease by a catalytic antibody light chain". *FEBS J. (Eur. J. Biochem.)*, 272, 4497-4505 (2005).
3. K. Matsuura, K. Ohara, E. Hifumi and T. Uda. "Pathogenicity of catalytic antibodies: catalytic activity of Bence Jones proteins from myeloma patients with renal impairment can elicit cytotoxic effects". *Biol. Chem.*, 387, 543-548 (2006).
4. 特開2004-97211、「新規抗体酵素生産方法および新規抗体酵素」、出願日：平成15年7月17日、出願人：JST、発明者：宇田泰三、一二三恵美

課 題 名： 遺伝子ベクターとして機能するナノ構造デバイスの創製

課 題 概 要

この研究では、遺伝子を始めとする様々な医薬品を体内の狙った組織に運び、治療や診断を行う安全で高機能の「遺伝子ベクター」を、合成高分子や脂質分子の的確な自己組織化に基づいて作り出します。このような遺伝子ベクターは、磁場や熱などの外場応答機能や天然の核酸医薬に優る機能性人工核酸の搭載などが可能なため、ウイルス本来の機能を越える分子ナノ・マシンとしての働きが期待されます。



*in vivo*応用を目指す人工遺伝子ベクターとしてのナノ構造デバイス

成果のキーワード

遺伝子治療、核酸医薬、ドラッグデリバリー、遺伝子デリバリー、高分子ミセル、リポソーム、ナノ構造デバイス、ブロック共重合体、脂質集合体、ポリエチレングリコール

成果の概要

本研究では、高分子ミセル型ナノ構造デバイスと多機能性エンベロープ型ナノ構造デバイス(MEND)の*in vivo*応用を目指し、それぞれを構成するブロック共重合体や脂質分子の合成手法や、ナノ構造デバイスの構造形成原理に即した、生体適合性や生体環境応答性などのインテリジェント機能を付与する材料設計指針を開発することにより基盤となるナノ構造デバイスのプラットフォームを構築し、さらには細胞実験や動物実験による遺伝子発現などの生物機能評価を細胞内動態や体内動態などの解析と組み合わせながら系統的な検証を行い、実用化に耐え得るナノ構造デバイス開発を推進してきました。

1. 部位特異的遺伝子導入のための 光応答性ナノ構造デバイスの創製

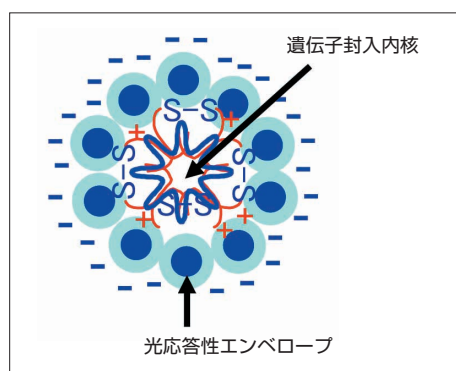
特定の細胞内で効率良く遺伝子を発現する方法として、光などの外部刺激によってナノ構造デバイスのエンドソーム小胞から細胞質への移行を促進する方法が有効です。この系に関して、平成14年度にデンドリマー型光増感剤(デンドリマーフタロシアニン：DPc)内包ナノ構造デバイスを開発し、光照射下でDPc内包ナノ構造デバイスから産生される一重項酸素によるエンドソーム膜障害を利用して、細胞内取り込み過程でエンドソーム内に取り込まれたpDNA内包ナノ構造デバイスの細胞質への移行を促進させ、遺伝子発現効率を100倍まで高めることに成功しました。光照射による遺伝子導入を*in vivo*で行うためには、DPcとpDNA内包ナノ構造デバイスの細胞内局在を一致させることが重要であると考えられ、平成15年度より

pDNA/カチオン性ペプチド(CP4)複合体がDPcで覆われた構造を持つ、全要素を一体化させた3元系ナノ構造デバイスの開発を行いました。pDNA/CP4/DPcナノ構造デバイスは、種々の培養ガン細胞に対して100倍以上の光選択性をもった遺伝子導入を実現し、従来の遺伝子導入試薬より低毒性であることが確認されています。また、pDNA/CP4/DPcナノ構造デバイスの*in vivo*における機能発現を評価するために、ナノ構造デバイスをラット結膜下に投与し、結膜の一部にレーザー光照射(685nm)を行ったところ、光照射部位のみに遺伝子導入した蛍光タンパク質の発現を認められました。本成果は、動物実験レベルで外部からのエネルギー照射により遺伝子導入部位の制御に成功した世界で初めての研究例です。本システムの全身投与による光選択的遺伝子導入の可能性については、今後さらなる検討を行う予定です。

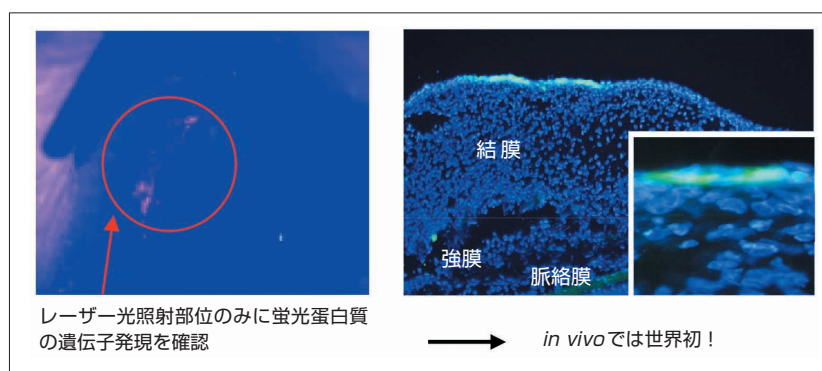
2. エンベロープ型ナノ構造デバイス(MEND) を用いた*in vivo*腫瘍への遺伝子治療

本研究では*in vivo*固形癌において高い遺伝子発現活性を有する血中投与型MENDの開発を最終目的とし、PEG修飾MENDの分子設計を行い、*in vitro*と*in vivo*の評価系において遺伝子発現活性を評価しました。

MENDの脂質膜の組成としてMEND脂質膜安定性を向上させる目的でCholesterolを30%含有させ、細胞膜と相互作用を上昇させるためにカチオン性脂質であるDOTAPと、膜融合脂質でありエンドソームからの脱出を促進するDOPEを含有したMENDを調製しました。それら



光応答性ナノ構造デバイス



光照射による部位特異的遺伝子導入

にPEGを2.5%、5%もしくは15%修飾したMENDを調製したところ、MENDの血中濃度はPEG濃度依存的に上昇することが明らかとなっています。これらのMENDを担癌マウスに尾静脈より投与し、24時間後の腫瘍組織移行量を測定した結果、血中滞留性の良好なMENDほど腫瘍組織移行量が高いことから、MENDにおいてもEPR効果による腫瘍集積が可能でありました。一方、*in vitro* 遺伝子発現評価実験ではPEG修飾により遺伝子発現活性は1/100から1/1000に抑制されました。この結果は、PEGはMENDの*in vivo*応用には不可欠だが腫瘍到達後の発現には阻害要因になるという問題を提起しています。我々はこの問題を解決するため、腫瘍特異的に発現し、細胞外マ

トリックスを分解する機能を持つ腫瘍細胞外マトリクスメタロプロテアーゼ(MMP)を利用する戦略を立てました。すなわちMMPIにより認識及び切断されるペプチド配列を挿入したPEG脂質誘導体を合成することにより、腫瘍特異的なPEGの切断によりMENDの細胞膜との相互作用が上昇し遺伝子発現活性が増加すると考え、腫瘍選択的分解性PEG脂質誘導体(PPD)の合成を行いMENDに導入しました。この結果、*in vitro* 遺伝子発現評価でも良好な発現が得られ、さらに*in vivo* 遺伝子発現評価ではPEGとPPDの混合比の最適化により高レベルの遺伝子発現を得ることに成功しました。

科学技術の進歩に対する貢献

人工遺伝子ベクターの研究開発は、世界的にも活発化していますが、そのほとんどが*in vitro*での遺伝子発現活性にのみ焦点が当てられており、*in vivo*で有効に機能発現する人工ベクターに関しては未だ有効な設計指針が得られていないのが現状です。このような背景において、*in vivo*で有効に機能する人工遺伝子ベクターの明確な設計指針を与えることができた点は、学術的および実用的に先導的な意義を有するものであります。遺伝子発現活性を高めるための具体的な材料設計に関しては、細胞質内移行を促進するカチオン性側鎖を有するブロック共重合体や3層ナノ構造デバイス、あるいは血中滞留性を向上させるPEGを細胞内

で切断するなど、多くの新しい概念を提唱しており、これらの機能化により世界中で報告されている人工ベクターとの比較においても極めて効率的な遺伝子導入効率を達成しています。実際に、上記のナノ構造デバイスを用いて、従来技術では達成困難であった全身投与による固形ガンへの選択的かつ効率的な遺伝子導入が達成されています。

本研究成果は、人工ベクターの開発に新しい概念を提唱するだけでなく、遺伝子導入部位を制御することによって遺伝子治療の有効性と安全性を飛躍的に高めることができるため、実用的にも極めて有用であると考えられます。

上記成果の論文発表等

1. W. D. Jang, K. Kataoka, *et al.*, *Angew. Chem. Int'l. Ed.*, **44**, 419-423 (2005).
2. N. Nishiyama, K. Kataoka, *et al.*, *Nature Mater.* **4**: 934-941 (2005).
3. H. Hatakeyama, H. Harashima, *et al.*, *Gene Ther.*, **14**, 68-77 (2007).

課 題 概 要

生体は、DNAのプログラムによって驚くべき精巧かつ高度な“情報材料・システム”を創り上げています。このプログラム自己組織化のメカニズムを取り入れた高機能物質・デバイス・システムの創成は、まさに21世紀の科学技術のフロンティアです。本研究は、ボトムアップナノテクノロジーの最重要課題である“プログラム自己組織化”の原理の解明・確立と、その原理にのっとった人工的な“生体情報材料”の創成を目指します。

DNAの自己組織化を用いた バイオ分子デバイスの作製

成果のキーワード

自己組織化、DNA、電気伝導、デバイス

成果の概要

DNAが有する自己組織化能力を生かした電子デバイスの形成を目標に研究を進めてきました。DNAは二重らせん構造を持つ、ひも状のイオン性高分子で、電子デバイスの観点から二つの大きな特質を持っています。ひとつは、遺伝情報の媒体であることから明らかなように、非常に高い分子認識能力を持ち、多様な自己組織化構造を形成することができます。もうひとつの特徴は、中心軸部分を構成する核酸塩基対にはパイ電子があり、0.34nmでスタックしているため、電子を導いてナノスケールの1次元導体となる可能性が指摘されてきました。そこで、DNAの電気伝導性について調べたところ、得られる電気伝導はDNAに吸着した水の中を通るイオン電流であり、DNAは電気的に絶縁体であることが明らかになりました。

DNAの電気伝導への寄与は極めて小さいことが明らかになったので、DNAは自己組織化テンプレートとして用いて、伝導パスには他の分子を用いる方針でデバイスの形成を行いました。具体的には、①塩基の分子認識能力を利用した分子内包DNAの形成、②DNAの外側にあるリン酸アニオンへカチオン性分子をすることによる分子アレーの形成、③DNA、金微粒子、他分子の複合構造体の形成、の3つの方針で研究を進めました。

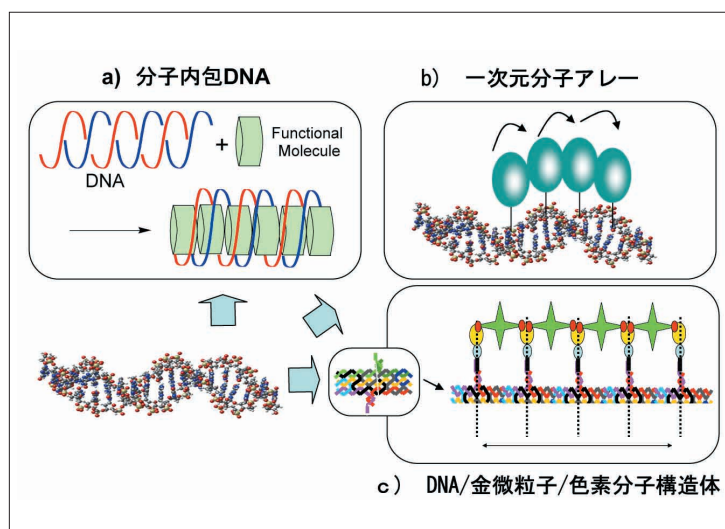
① 分子内包DNAの合成

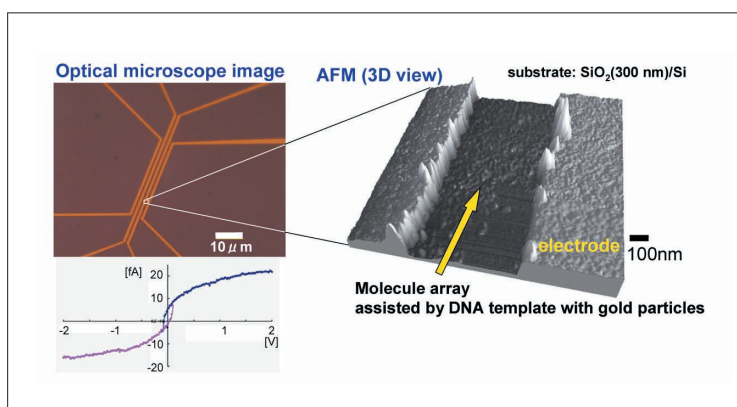
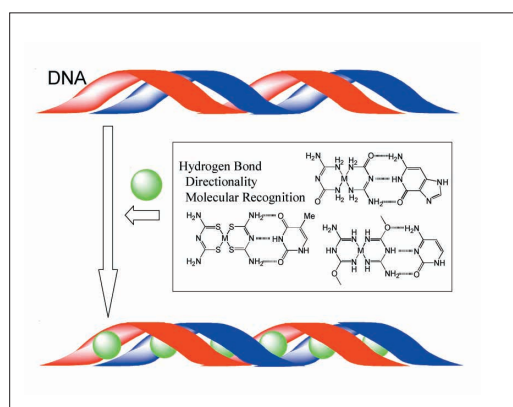
DNAに他分子を付加する方法として、DNAの塩基配列の間に分子を結合させて分子内包DNAを形成させる事を考えました。塩基の1つである

チミンを認識する分子を用いる事で、DNAの二重螺旋構造中に分子を取り込ませ、包摂分子を1次元に並べる事に成功しました。DNA-分子-DNAというタイプの新規な構造体を実現しました。

② 分子アレーの構築

DNAのリン酸基にカチオン性置換基を有する分子をイオン結合した分子アレーを形成しました。(Tetrahedron (2006), Chem.Lett.(2006))。このDNA／ポルフィリン分子アレーでは、20meVの極めて小さな活性化エネルギーを示すホッピング伝導が観測されました。さらに、M12核錯体のアレーでは室温、1Tで30%を超える負の磁気抵抗効果を示しました。これらの結果から、DNA鎖を利用した1次元的分子配列は、新しい分子物性の開拓に有





効な方法であることが明らかになりました。

③ DNA／金微粒子／色素分子複合体

DNAを用いた自己組織体について、既に多くの報告があります。しかし、多くは金微粒子表面が不活性であること、構造体が流失して逐次反応を行えないなど、デバイスの構成要素としては極めて不十分なものでした。そこで、我々は「シーケンシャル自己組織化」の概念に基づき、金微粒子の固定、DNAの除去、金微粒子表面の活性化を行う「酸素プラズマプロセス」(APL(2007))、基板2次元表面における拡散プロセスを利用する「非平衡自己組織化法」を

開発しました。これらの方法を用いて、DNA／金微粒子／直鎖色素分子構造体を基板上に形成し、電気的特性の測定を行いました。

DNA自己組織化デバイスを支える計測技術の開発

分子自己組織化構造を破壊しないトップコンタクト電極形成法として、傾斜蒸着法(Nanotechnology(2004))とナノトランスファープリンティング法(APL(2005))を開発しました。さらに、分子自己組織化構造を壊すことなく、電流経路の観察を行うことのできる方法として、ナノテスターを開発しました(APL(2005))。

科学技術の進歩に対する貢献

- ・ DNAの電気伝導に関する正しい理解を得ました。
- ・ 新たな物質群として、分子内包DNAの合成に成功しました。
- ・ シーケンシャル自己組織化の概念を確立し、異種物質間の多成分逐次自己組織化を提示しました。
- ・ DNA自己組織化構造に接続可能な電極の形成方法を確立しました。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. M. Taniguchi and T. Kawai. "Electron-molecular-vibration coupling for small polarons in DNAs". *Phys. Rev. E* **72** (2005) 061909-061913.
2. K. Adachi, M. Taniguchi, S. Kawata and T. Kawai. "Co-crystallization between a thymine and a metal complex connected by triple hydrogen bond". *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2005, 4563.
3. Kaoru Ojima, Yoichi Otsuka, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai, Kenichiro Nakamatsu and Shinji Matsui. "Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction". *Appl. Phys. Lett.* **87**, 234110-1-234110-3 (2005).
4. Ayumu Terawaki, Yoichi Otsuka, Heeyeon Lee, Takuya Matsumoto, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai. "Conductance measurement of a DNA network in nanoscale by point contact current imaging atomic force microscopy". *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113901-113903 (2005).
5. Method and apparatus for measuring and evaluating local electrical characteristics of a sample having a nano-scale structure, **US PAT 7,088,120 B2**.

課 題 名： 固－液界面の液体のナノ構造形成評価と制御

課 題 概 要

固－液界面の液体は、特異な性質を示すことが知られています。本研究では、固－液界面の液体のナノ構造を研究する新しい評価法を確立し、その特性を明らかにします。これらにより、様々な医療材料やマイクロマシンで用いられる微小管中での流れ、ならびに材料表面での摩擦や潤滑の精密制御が可能になります。また、固体表面の新規な分子組織化ならびにナノコーティング法も開発します。医療や、環境保全・エネルギー高度利用に重要なナノ材料・プロセスの創製が期待できます。

ナノ共振ずり測定によるナノ粒子分散系の増粘機構の解明

成果のキーワード

固－液界面、液体の分子組織化、水素結合、
ナノレオロジー・ナノトライボロジー、ナノ空間

成果の概要

微細空間に閉じ込められた液体はその厚みがナノメートルスケールまで減少すると、閉じこめおよび界面との相互作用の効果により、規則構造の形成や粘度の劇的な上昇など、バルクとは大きく異なる特性を示すことが知られています。この液体の特性解明は、基礎科学的に重要であり、またナノ材料・ナノデバイスの設計、摩擦・潤滑制御への応用など幅広い分野で重要です。我々は微細空間中の液体の特性を明らかにする手法としてナノ共振ずり測定法を独自に開発し、固体表面間の水の粘度や液晶の配向構造化などの特性を明らかにしてきました。ナノ共振ずり測定とは微細空間中の液体の特性を研究する新規な手法です（図1）。本測定法では、二つの固体表面に挟まれた液体薄膜の厚みをナノメートルレンジで連続的に変化させながら、液体の粘性や配向構造化、摩擦・潤滑特性などを高感度で簡便に評価することができます。表面間距離は等色次数干渉縞を用いた光干渉法によれば、0.1 nmの分解能で測定可能です。

このナノ評価技術を利用し、合成炭酸カルシウム(PCC)のナノ粒子を用いる増粘剤の粘性メカニズムを評価しました。PCCはその表面を長鎖脂肪酸で修飾し溶媒であるジオクチルフタレート(DOP)に

分散させて、付加価値の高い増粘剤として塗料、接着剤、シーラント等に多く応用されています。しかしその粘度増大メカニズムについては不明であり、試行錯誤により粘度調整を行っていました。我々は、DOPゾルの粘度発現メカニズムはPCCの修飾表面と、媒質となる液体のDOPの相互作用が鍵になると考えました。そこで、ナノ共振ずり測定法を用いて評価し、長鎖炭化水素修飾表面間に挟まれたDOPの粘度が表面間距離50 nm以下になると飛躍的に増大することを見出しました。このことから増粘剤の粘度増大は溶媒である液体分子の粘度増大によるものであることを明らかにし、増粘の新しいメカニズムを提案しました。

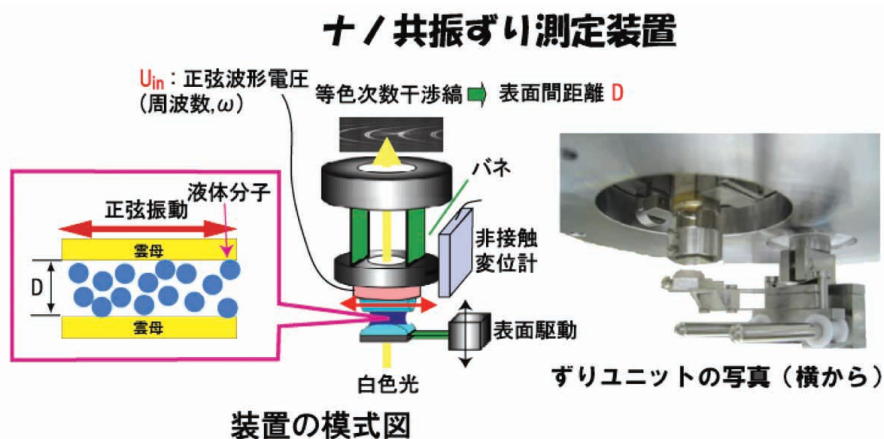


図1 ナノ共振ずり測定装置の模式図



この成果は基礎研究から生まれた新しいナノ評価技術により、材料の特性制御のための新しい知見を得て、高いパフォーマンスを発揮する材料を開発することが可能となったことを示しています。

具体的には長鎖脂肪酸と同様な長鎖炭化水素で修飾した雲母間にDOPを挟み、表面間距離をナノメートルレベルで変えながら、DOPの粘度変化をナノ共振計測定で観測し

ました。結果として、表面間の距離が50nm程度の長距離からDOPの粘度が2桁から3桁も上昇し、しかも動力伝達特性を有することを見出しました。このDOPの粘度の上昇は、表面の炭化水素鎖間に溶媒分子が入り込み、さらに溶媒分子間の相互作用によって、液体が長距離に亘る構造を持つから(図2)と考えています。これは従来知られていない全く新しい粘度発現メカニズムです。

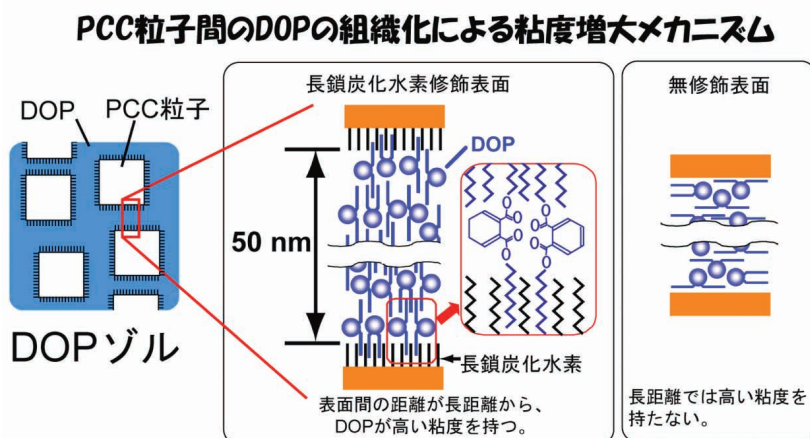


図2 DOPゾルの粘度増大メカニズムのモデル図

科学技術の進歩に対する貢献

【学術的な意義】基礎研究から生まれた新しいナノ評価技術を実用的な材料である増粘剤に適用し、液体の組織化による粘度増大という新奇現象を発見しました。このことは固-液界面における液体の構造形成評価という新しい研究分野において重要な発見です。

【実用面への貢献】炭酸カルシウムのように安価な材料でも新しいナノスケールでの物性評価に基づく制御技術を導入し、材料の高いパフォーマンスを実現することで、付加価値を高めることが可能となることを示し、実用面で大きな

貢献が期待できます。

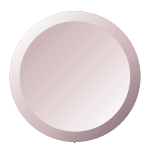
【将来への展望】本ナノ評価技術は、固-液界面における液体の構造評価という学問分野だけでなく、潤滑剤(ハードディスク、マイクロマシン、機械部品用等)、増粘剤を始めとするナノ粒子分散系、液晶など表面・界面の関与する技術の性能評価に適用でき、今後幅広い分野で高機能あるいは効率的な材料設計を可能にし、産業に大きな貢献をもたらすと考えています。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. Y. Kayano, H. Sakuma and K. Kurihara. "Nanorheology of Dioctyl Phthalate Confined between Surfaces Coated with Long Alkyl Chains". *Langmuir*, 23 (16) 8365-8370 (2007).
2. Y. Kayano, H. Sakuma and K. Kurihara. "Effect of Water on the Nano-rheology of Dioctylphthalate Confined between Surfaces Coated with Long Alkyl Chains". *Transactions of Materials Research Society of Japan*, 32 (2) 367-370 (2007).
3. 出願 2007-047210、「揺変性付与剤及びペーストゾルの粘度調整方法」、萱野善貞、佐久間博、栗原和枝

課 題 概 要

生体機能の発現にはナノ領域における分子レベルの精密な自己組織化が重要な役割を担っています。本研究では、生体系と同様に孤立ナノ空間が小分子から自己組織化する系に着目し、その空間や表面・内面における特異現象を通じて、これまで生体系特有と見なされてきた高次構造を分子の自己組織化により発現させます。さらに、このような分子システムの生体適合をはかることで、革新的な分子レベル医療への道を探ります。



自己組織化によるナノメートルスケールの球状中空錯体の構築

成果のキーワード

自己組織化、中空錯体、球状錯体、遷移金属、ナノボール

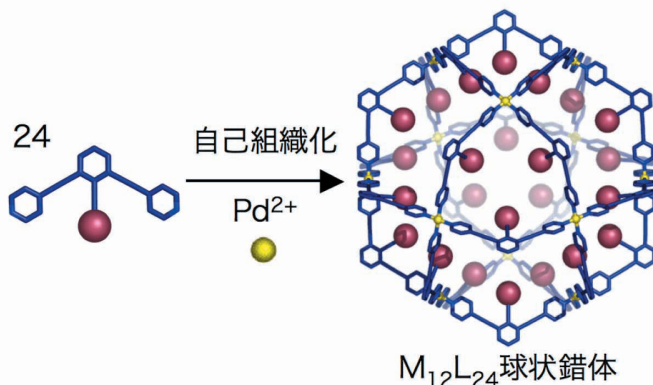
成果の概要

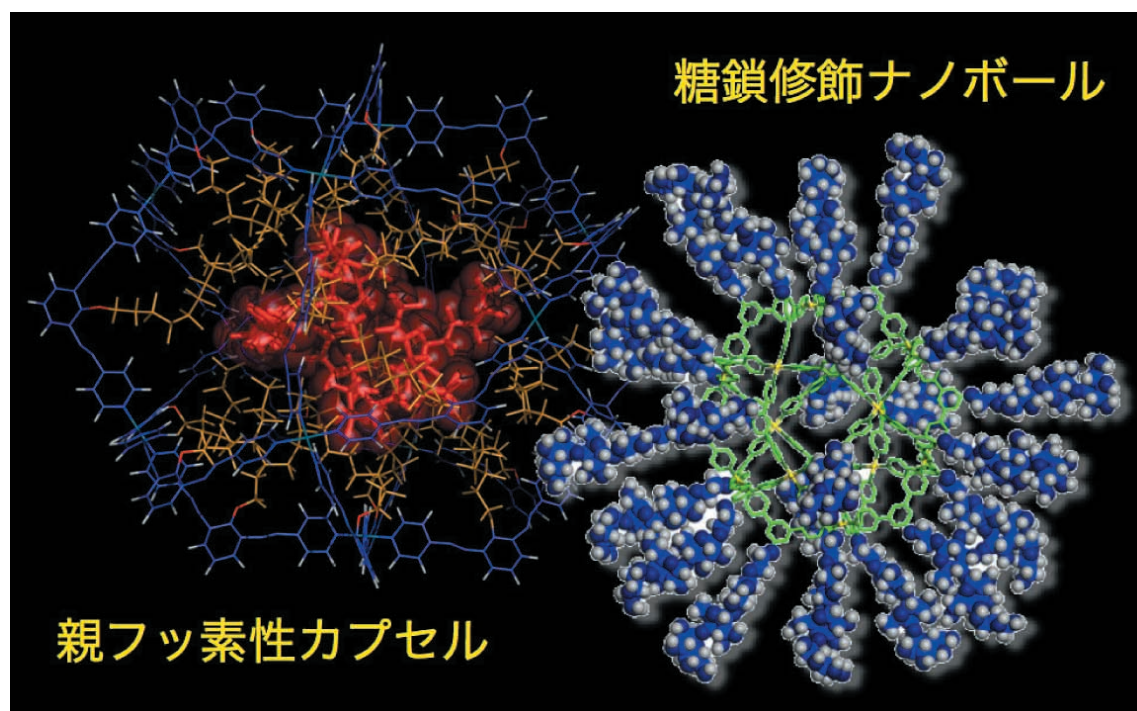
本研究の目的は、生体系の精密な自己組織化のしくみを人工系にとりいれ、精密設計された小分子がナノ領域で自己組織化し、生体分子に匹敵する機能を発現する「自己組織化分子システム」を創出することです。生体系においては、高い対称性を持つウイルスの殻構造が、 $60n$ 個のタンパク質サブユニットの自己組織化によって構築されています。一方、人工系においては3 nmを超える大きさの中空カプセルを精密に合成することは困難でした。

藤田チームでは有機二座配位子(L)を精密設計し、遷移金属イオン(M)との自己組織化を利用することで直径が約数ナノメートルの $M_{12}L_{24}$ 球状中空錯体の合成に成功しました。さらに、配位子への官能基導入を行い、巨大球状殻構造の表面および内面の精密な化学修飾による中空錯体のカプセル化を達成しました。人工系ならではの自由な化学修飾によって、例えば、親フッ素性分子状カプセルを構築

した場合にはフッ素性分子の特異的な認識が可能になり、また、重合性モノマーで満たしたカプセルを構築した場合にはカプセル内部での選択的重合反応が可能になりました。内部の環境を可逆的に変化させることも、外部刺激を使うことで達成しました。さらに、生体系への応用的展開も図り、球状錯体の外表面を糖鎖修飾することでタンパク質の凝集を達成しました。

自己組織化を利用することで、従来法では合成困難なナノメートルスケールの球状中空錯体を簡便かつ効率的に合成する手法を開発したことで、カプセル化による新規機能発現(物性・反応)を狙うことが可能になりました。とりわけ、これまでに、生体系ならではの考えられてきた現象を人工系で発現させることができれば、医農薬・ナノ材料の分野での革新的な応用が期待されます。





科学技術の進歩に対する貢献

ナノメートルスケールの中空カプセルは、特異な反応場としての利用やドラッグデリバリーへの応用など、広い学問領域で関心を持たれています。しかしこれまでに、本研究で開発した中空錯体ほど容易に調製でき、かつカプセル内外の物性を厳密に制御できるものは知られていません。

分子レベルで構造制御した中空錯体を用いて研究を行ったことで、カプセルの物性発現の原理を詳細に理解することができ、今後、用途に合わせたテーラーメイドなカプセルを設計する際の指針を得ることができました。

上記成果の論文発表等

1. M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusakawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi and M. Fujita. "Finite, Spherical Coordination Networks that Self-Organize from 36 Small Components". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 5621-5625.
2. M. Tominaga, K. Suzuki, T. Murase and M. Fujita. "24-Fold Endohedral Functionalization of a Self-assembled $M_{12}L_{24}$ Coordination Nanoball". *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 11950-11951.
3. S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki and M. Fujita. "Fluorous Nanodroplets Structurally Confined in an Organopalladium Sphere". *Science*, 2006, **313**, 1273-1276.
4. T. Murase, S. Sato and M. Fujita. "Nanometer-Sized Shell Molecules That Confine Endohedral Polymerizing Units". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 1083-1085.
5. N. Kamiya, M. Tominaga, S. Sato and M. Fujita. "Saccharide-Coated $M_{12}L_{24}$ Molecular Spheres That Form Aggregates by Multi-interaction with Proteins". *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 3816-3817.
6. T. Murase, S. Sato and M. Fujita. "Switching the Interior Hydrophobicity of a Self-Assembled Spherical Complex through the Photoisomerization of Confined Azobenzene Chromophores". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 5133-5136.

課 題 概 要

傾斜機構付き極低温電子顕微鏡と4D-Polscopeを開発して、神経細胞等の立体構造観察技術を確立すると共に、棘突起や成長円錐等を動的に観察する技術を開発します。本研究では、脳・神経研究や細胞生物学的研究と分子構造研究を繋ぐ新技術の開発を、シナプス形成等に関する研究成果が期待されるのみならず、「新試料交換型極低温電子顕微鏡」と「Polscope」という100億円市場が期待できる装置も開発します。

蛋白質を生体にあるがままに観察できる電子顕微鏡の開発と蛋白質の構造・機能の解明

成果のキーワード

極低温電子顕微鏡、チャンネル、膜蛋白質、ギャップ結合、情報伝達、電子線トモグラフィー

成果の概要

生体内で重要な働きをする膜蛋白質とよばれる細胞の膜に埋め込まれた蛋白質は、細胞膜の内と外での情報のやりとりのカギを握っています。例えば、心臓の細胞は、互いに連絡を取り合いながら働いており、エビなどが速く動くことができたりするのはギャップ結合チャンネルが細胞同士の連絡を制御して行っているからです。従来、蛋白質の構造解析はX線回折法で行われてきましたが、膜蛋白質の場合にはそのための結晶化試料作製が困難でした。

本研究では、これらの蛋白質の構造を、壊したり変性させたりせず観察できる新しい電子顕微鏡（極低温電子顕微鏡）を開発し、この顕微鏡を用いて多くの膜蛋白質の構造を決定しました。ひとつは、脳からの指令を受けるアセチルコリン受容体の構造を決定し、得られた構造からアセチルコリンが受容体に結合した後、収縮の引き金になる膜電位変化に至る機構を解明しました。（図1、図2）

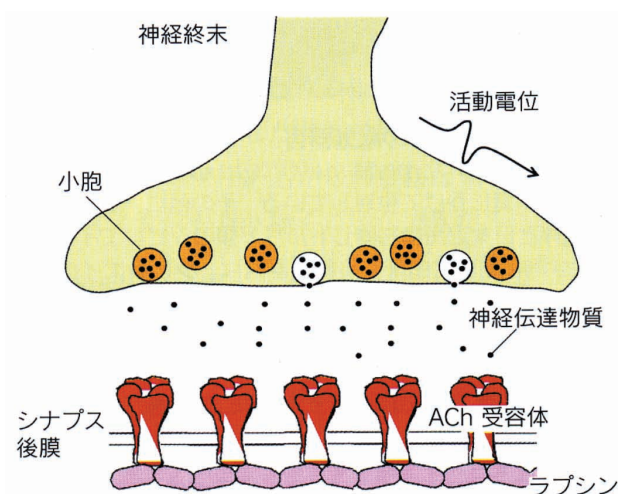


図1 化学シナプスの信号伝達

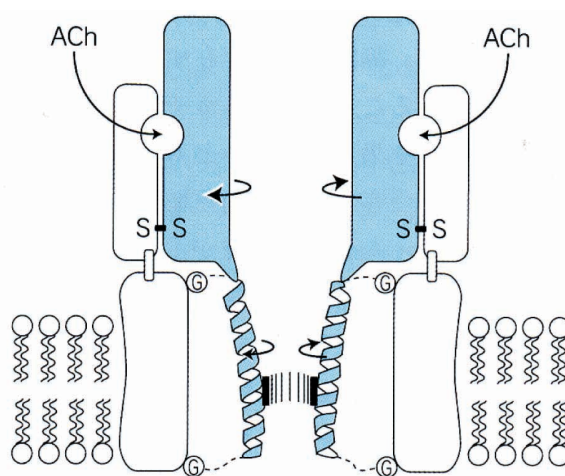


図2 アセチルコリン受容体のイオン透過性制御機構

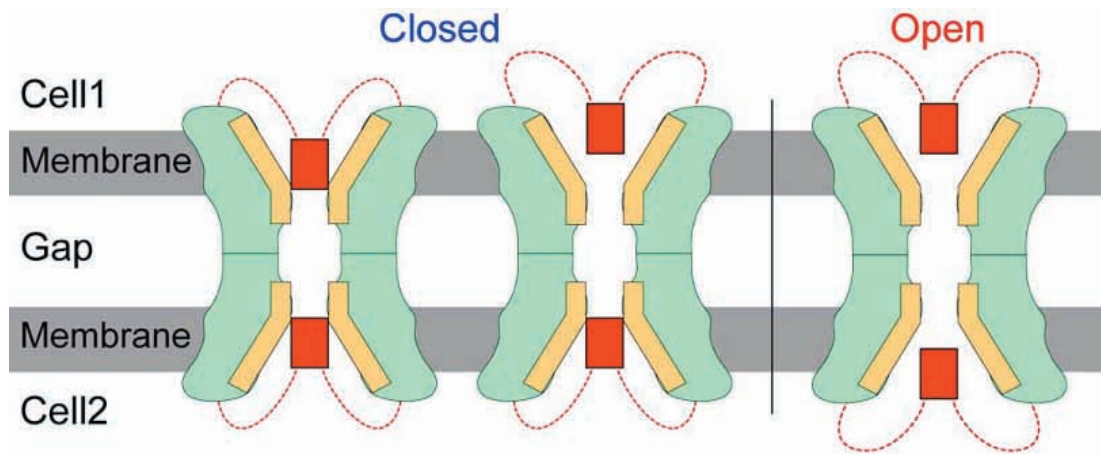


図3 ギャップ結合チャンネルのゲーティング機構

また、最近では、細胞間の連絡に決定的に重要なギャップ結合チャンネルの構造を決定し、得られた構造からこの

チャンネルがイオンなどの透過性を制御する機構の新しいモデルを提案しました。(図3)

科学技術の進歩に対する貢献

いくつかの蛋白質構造決定の世界的な成果が極低温電子顕微鏡によって得られており、現在も多くの膜蛋白質の構造が解かれつつあります。本研究においては、神経細胞の結合部分にある多くの膜蛋白質の構造決定を目指しており、脳の機能の解明及び医学研究に大きく貢献するものと考えています。さらに極低温電子顕微鏡の開発とともに、

電子線トモグラフィーという細胞や組織などの複雑な立体構造の解析が可能な方法も開発中で、神経に限らず生命機能の解明が飛躍的に進むと期待されます。開発した極低温電子顕微鏡自体は、大きな市場規模の可能性をもつ測定装置と考えており、この開発では世界を大きくリードしています。

上記成果の論文発表等

1. A. Oshima, K. Tani, Y. Hiroaki, Y. Fujiyoshi and G.E. Sosinsky. "Three-dimensional structure of a human connexin26 gap junction channel reveals a plug in the vestibule". *PNAS*, **104**, 10034-10039 (2007).
2. M. Nonaka, T. Doi, Y. Fujiyoshi, S. Takemoto-Kimura and H. Bito. "Essential Contribution of the Ligand-Binding β B/ β C Loop of PDZ1 and PDZ2 in the Regulation of Postsynaptic Clustering, Scaffolding, and Localization of Postsynaptic Density-95". *J. Neurosci.*, **26**, 763-774 (2006).
3. T. Gonen, Y. Cheng, P. Sliz, Y. Hiroaki, Y. Fujiyoshi, S.C. Harrison and T. Walz. "Lipid-protein interactions in double-layered two-dimensional AQP0 crystals". *Nature*, **438**, 633-638 (2005).
4. A. Miyazawa, Y. Fujiyoshi and N. Unwin. "Structure and gating mechanism of the acetylcholine receptor pore". *Nature*, **423**, 949-955 (2003).

課 題 概 要

生体の運動を担う生物分子モーターは、熱ゆらぎを巧く利用して効率よく働くという人工機械では見られないユニークな性質を持っています。本研究では、蛋白質設計、1分子イメージング、ナノ計測、極低温電顕構造ダイナミクス、理論・計算機シミュレーション解析そして運動再構成などの視点から、分子モーターが熱ゆらぎを利用するしくみを徹底的に追求します。そして、“ゆらぎ”を機能に利用するという素子のユニークな性質が、生体システム特有の“やわらかさ”にどのように関わっているのかを、実験的そして理論的に検討します。これらの結果を基に、高分子ゲルなどを使って、人工的に筋肉運動を再現するモデル系(人工筋肉)の構築を目指します。最終的には、分子モーターで得られた知見をより一般化し、ゆらぎと生物システムの“やわらかさ”について統一的な概念をうち立てます。

1分子の計測を使った生物分子モーターのゆらぎと機能の柔軟性

成果のキーワード

ゆらぎ、分子モーター、1分子計測、生物分子機械、やわらかさ

成果の概要

分子モーターであるミオシンやキネシンはATPのエネルギーを使って生体運動や細胞内物質運搬をしています。1分子計測をして1個1個の分子モーターの運動を観察すると、1個1個のATP分子を使って決まった方向へステップを繰り返していることがわかりました。しかし、ひとつのステップ運動がどのようにして発生しているかは明らかになっていません。そこで1分子計測の精度をさらに改良し、ステップ運動の詳細の記述を目指して計測を行い、そのメカニズムの解明に迫りました。その結果、ミオシンやキネシンのステップ運動にブラウン運動が係わっていることがわかりました。分子1個をカンチレバーの先に捕捉しアクチンフィラメントと相互作用をさせてミオシンのステップ運動を計測したところ、アクチンフィラメントに沿ってランダムなブラウン運動が観察されました(図1)。従来観察されていた1個のATP分子によるステップは数個のサブステップよりなり、最終的には決まった方向へのステップとなりました。ミオシンVIについて、自分自身を捻りながらステップ運動をしていることが観察されましたが、その方向はまったくランダムにおこっていて、回転ブラウン運動をしながらステップしていることが観察されました。しかしランダムなブラウン運動だけでは、方向性の決まった分子モーターのステップは実現できません。ブラウン運動は何らかのメカニズムで決まった方向へバイアスされなければなりません。ランダムなブラウン運動で次の結合サイトを探した分子は、特定の方向に選択的に結合しやすいことが示唆されました。キネシンでは、分子の形の

非対称性のために、一方の方向ではレールである微小管と方向が同じになりやすいですが、他方ではお互いの向きが逆になって結合しにくいのです。このことは個々のステップ運動のデータを統計的、熱力学的に解析し、結論されました。またミオシンVIでは、分子内に働く力を感じるセンサがあり、一方の方向ではセンサにスイッチが入り反応が加速されます(図2)。この仕組みは分子に外から力を加えたときの、反応の進み方を解析して支持されました。このよ

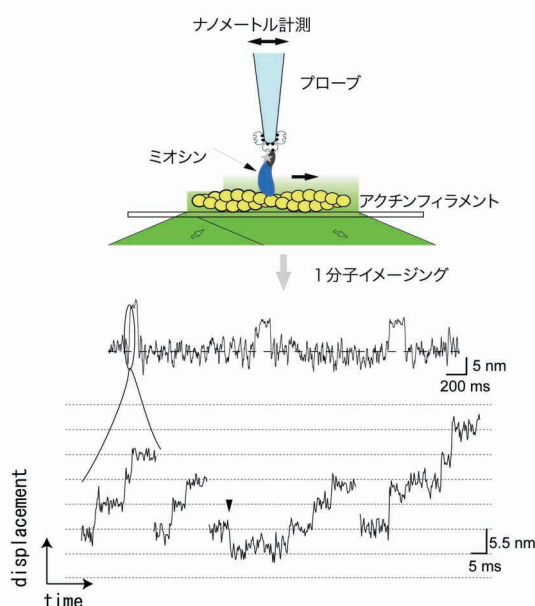


図1 フローブ顕微鏡を使った、バイアスブラウン運動によるサブステップの観察

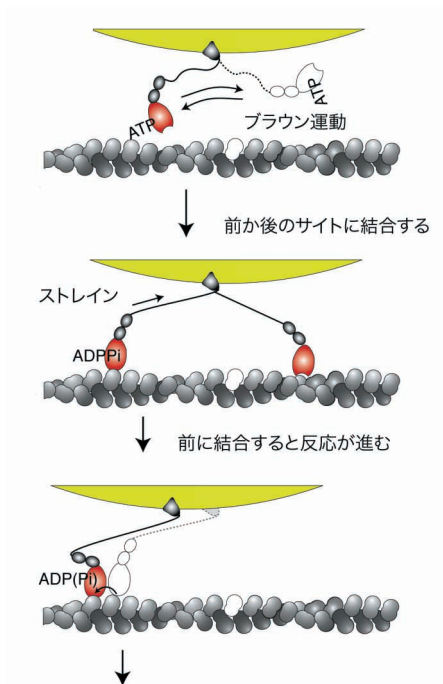


図2 ひとつの方向へ選択的に結合することによって、ミオシンのランダムなブラウン運動は一方方向の運動になる。

うにして、分子モーターは熱ゆらぎを駆動力に運動をし、ランダムな運動はATPのエネルギーを使ってバイアスさ

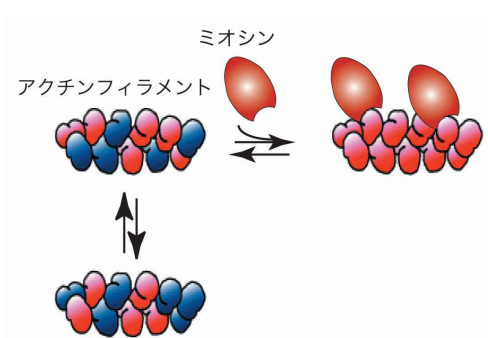


図3 アクチンの構造ゆらぎ ミオシンの結合により、ゆらいでいるアクチンの構造のうち、ひとつが選択され、ミオシンの運動は活性化される

れ、分子モーターの運動は一方方向になります。分子モーターを構成する蛋白質に本来このような仕組みが備わっています。蛋白質の構造ゆらぎからも同様なメカニズムによる活性化過程が明らかになりました(図3)。蛋白質の構造は複数の状態の間をゆらいでいて、他の活性化に係わる分子と相互作用すると、活性化状態が選択的に選ばれます。そして反応は一方方向に加速されます。熱ゆらぎを計測できる精度を持った1分子計測技術を開発して、初めてこのような計測が可能となりました。

科学技術の進歩に対する貢献

1分子イメージングや1分子ナノ操作技術など1分子計測技術を展開することで、熱ゆらぎまで測れる精度で計測ができるようになりました。その結果、生物分子機械はゆらぎを利用して機能していることが明らかになりました。この技術は、今後もっと広く生物の計測に応用され、生命現象の解明に使われると思われ、また細胞生物学、生理学など非常に複雑なシステムを理解するために、新たな切り口を提供するものと期待されます。また、生物の基礎的な理解にとどまらず、医学、薬理などへの応用も将来的には可能となるでしょう。生体分子がゆらぎを利用して機能していることは、決して新しい概念ではありません。しかし、実際に実時間上で分子レベルにおいて機能と結びつけて観

察されたことは意義深いことです。また、このように明らかになった生命の仕組みを取り入れて、新しいタイプのアクチュエーターなどを開発することで、今までの機械とは異なった機械を作ることが可能です。生物は人工機械とは異なった原理で動いています。コンピュータのように正確で高速な情報処理は生物にはできないが、環境の変化に対応しながら機能する柔軟性は、生物にしかないユニークな特徴です。生物分子機械に見い出された、ゆらぎを利用した作動原理を取り入れた新しいアクチュエータは、動作原理の検証になると共に、新しい原理に基づく人工機械への可能性への突破口でもあります。

上記成果の論文発表等

1. Y. Taniguchi, M. Nishiyama, Y. Ishii and T. Yanagida. "Entropy rectifies the Brownian steps of kinesin". *Nature Chem. Biol.* 1, 346-351 (2005).
2. M. Iwaki, H. Tanaka, A.H. Iwane, E. Katayama, M. Ikebe and T. Yanagida. "Cargo-Binding Makes a Wild-Type Single-Headed Myosin-VI Move Processively". *Biophys J.* 90(10): 3643-52 (2006).
3. J. Kozuka, H. Yokota, Y. Arai, Y. Ishii and T. Yanagida. "Dynamic polymorphism of single actin molecules in the actin filament". *Nature Chemical Biology* 2, 83-86 (2006).
4. Y. Komori, K. Iwane and T. Yanagida. "Myosin-V Makes Two Brownian 90° Rotations per 36nm-Step". *Nature Structural & Molecular Biology* in press (2007).

課 題 概 要

最近、研究代表者らは、従来のゲル材料とは構造が全く異なり、化学的に架橋されていながらもナノスケールの8の字架橋点が自由に動く革新的な高分子ゲル材料（トポロジカルゲル）を発明しました。本研究では、イオン環境、温度、電場、光などの外部変数によって架橋点の運動を制御することにより、外部刺激に応じて力学特性が劇的に変化する生体適合性ゲル材料を作製し、新規医療用材料への展開を図ります。

トポロジカルゲルの滑車効果の解明と制御およびその応用

成果のキーワード

自己組織化、超分子、高分子、ゲル、架橋

成果の概要

1839年にグッドイヤーにより発見された高分子の架橋という現象は、その後タイヤに応用され、高分子産業の興隆をもたらしたことは良く知られています。それ以来、架橋点は高分子鎖に固定しているというのが、高分子の科学と技術で常識とされていました。最近、私どもの研究室では、超分子構造の一種であるポリロタキサン（ネックレス状の分子集合体）を応用し、ナノスケールの架橋点が自由に動く高分子材料（トポロジカルゲルまたは環動高分子材料）を創製し、架橋点の運動性を制御することに成功しました。一般に、化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性の増大のために、外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断することが多く、S字型の一軸応力伸長特性を示すことが知られています。これに対して、架橋点が自由に動くトポロジカルゲルでは、線状高分子が架橋点を自由に通り抜けることができるため、高分子鎖の張力が均等になるような平衡位置に架橋点が移動し、ゲル全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能であるとともに、J字型の応力伸長特性を示すことが、本研究により実験的および理論的に明らかになりました。架橋点が滑車のように振る舞うことから、このような高分子鎖間に働く協調効果を滑車効果と呼んでいます。J字型の応力伸長特性は、哺乳類の皮膚や筋肉、血管などの生体組織でよく見られ、破壊エネルギーの蓄積を防ぐなど生体材料として様々な利点があり、生体機能の維持にきわめて重要な役割を果たしていることが知られています。したがって、トポロジカルゲルは滑車効果によって生体組織の代替材料としては理想的な力学特性を示すことが分かりました。

本研究ではさらに、温度や電場、イオン強度、光などを用いてこの滑車効果を制御することにも成功しました。外部刺激による架橋点の凝集と解離を通じて、滑車効果を制御できることが分かり、その結果、材料全体の力学特性が、J字型とS字型の間できわめて劇的に変化することが明らかになりました。たとえば、温度制御の場合には、低温で透明で、膨潤し、柔らかくJ字型の応力伸長曲線を示すトポロジカルゲルが、高温では白濁し、収縮し、硬くS字型の曲線を示すように劇的かつ可逆的に変化し、しかもその転移温度が広範囲に制御可能です。これは、生体用機能

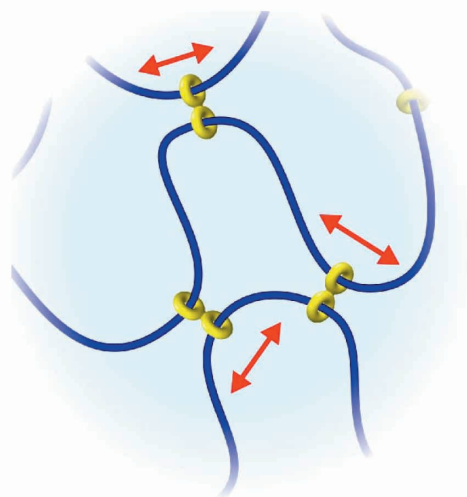


図1 トポロジカルゲルの模式図

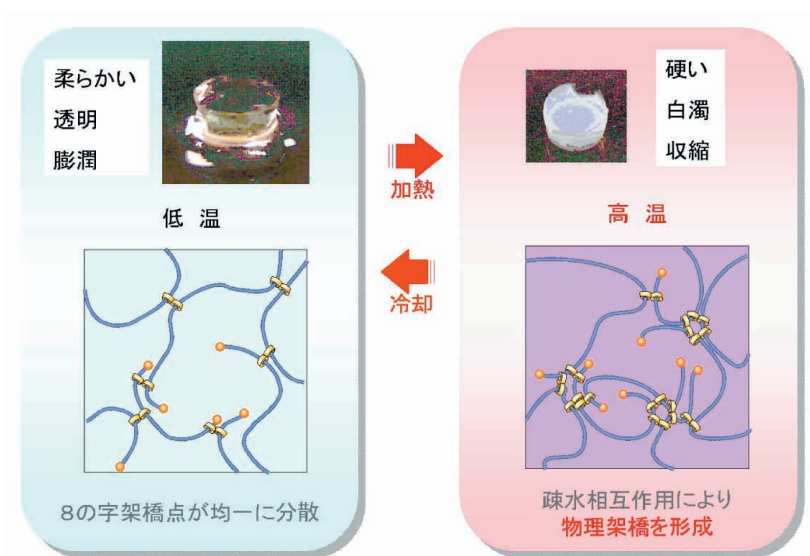


図2 温度応答性トポロジカルゲルの模式図

性ゲル材料としてDDSなどに应用可能です。架橋点が自由に動く高分子材料は、トポロジカルゲルとして世の中に登場しましたが、以上のように、本研究によって滑車効果の原理と機構が明らかになった結果、ごく最近では繊維や塗

料、フィルムなど液体を含まない高分子材料にも展開し、高分子材料全般において滑車効果の有効性が明らかになりつつあります。

技術の展開や社会・経済上の貢献

本研究の成果は、高分子科学における新しい概念を世界で初めて提示し、その原理と機構を実験的および理論的に明らかにしたことにより、高分子科学における新しい分野を開いたという点で、科学技術上の貢献が高いと認識しています。しかし、本技術についてはさらに、物質に限定されない基本特許が日米中で成立しており、しかも50件を超える関連特許が出願されて実用化が急速に進み、高分子産業に技術革新をもたらしつつあるという点で、社会・経済上の貢献もきわめて高いと考えています。架橋点が自由に動く高分子材料は、履歴のないJ字型の力学特性を示

す、ヤング率が低く伸長性が高い、破壊エネルギーを低下させる、生体軟組織に近い力学特性を示す、高分子材料の永久歪を自動的に緩和する、架橋により高分子の運動性が低下しない、など従来の架橋点が固定された高分子材料では十分に実現できなかった数多くの有用な特性を示すことから、ゲルだけではなく高分子材料全般にイノベーションをもたらしつつあり、自動車産業、家電産業、情報電子産業、医療機器産業、化粧品産業、繊維産業への技術展開・波及を通じて、我が国の産業競争力を大いに高めることが予想されています。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. Kohzo Ito, "Novel cross-linking concept of polymer network: Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions". *Polymer Journal*, **39**, 488-500 (2007).
2. Toshiyuki Kataoka, Masatoshi Kidowak, Changming Zhao, Hiroyuki Minamikawa, Toshimi Shimizu and Kohzo Ito. "Local and network structure of thermoreversible polyrotaxane hydrogels based on poly(ethylene glycol) and methylated α -cyclodextrins". *Journal of Physical Chemistry, B*, **110**(48), 24377-24382(2006).
3. 特開2005-154675、「ポリロタキサン及びその製造方法」、出願日：平成15年11月28日、出願人：伊藤耕三、発明者：伊藤耕三、荒木潤、趙長明

課 題 概 要

生体内には、化学的エネルギーを力学的エネルギーに直接変換するタンパク質やRNAでできた分子機械がありますが、分子機械を「力づくで化学反応を逆行させる」ことを人工的に実現した例は未だありません。分子機械に、力を加えて（力学的操作）化学合成を行わせる、あるいは力により化学反応を制御するというナノメカノケミカルマシンを創り出すことを目指します。これまで予想されなかった機能を実現することにより、ソフトナノマシンとしての分子機械のメカニズムの解明に資するだけでなく、バイオテクノロジーの新機軸の一つとなることが期待されます。

生体エネルギーを作り出す生体回転分子モーターのしくみ解明の前進

成果のキーワード

F₁-ATPase、分子モーター、ATP合成酵素、生体エネルギー変換、蛍光

成果の概要

生体内の多くの分子機械（DNAの合成、有用な物質の運搬、分子機械自身を作る）は、アデノシン三リン酸（ATP）と呼ばれる化学物質が加水分解するときに出すエネルギーを利用して働いています。我々の生命活動維持に必要なATPを合成しているのは、ミトコンドリアの内膜に存在するATP合成酵素です。その部品であるF₁（ATP合成活性

部位を持つ）は、体から取り出すと、もっぱらATPをアデノシン二リン酸（ADP）と、リン酸（Pi）に分解して回転するナノメートルサイズの回転分子モーターであることが分かっていました。これまで、F₁がATPを合成するためには、対になって存在しているF₀と呼ばれる部品が必要だと信じられていました。

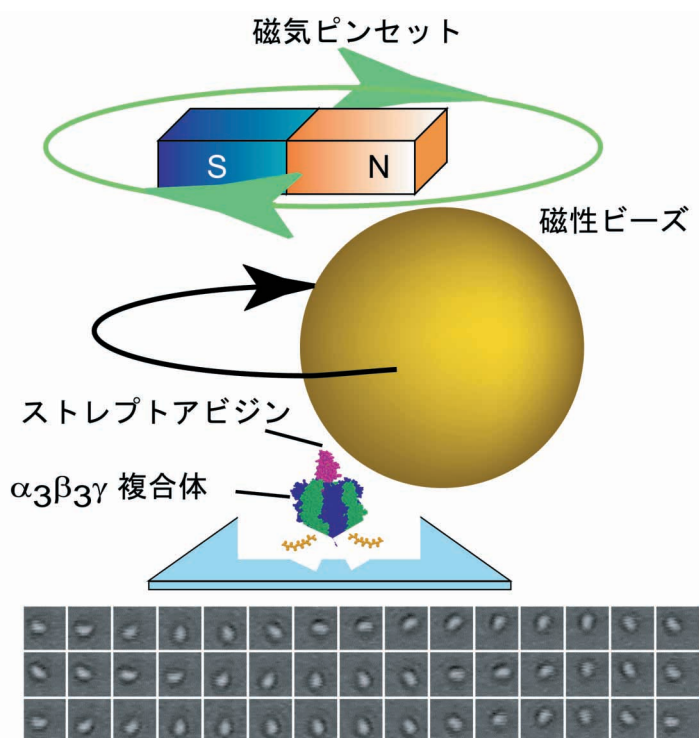


図1 F₁モーターの回転子であるγサブユニットを強制的に回転させるために、たんぱく質の糊を介して、磁性ビーズをとりつけてある。固定子にあたるα、βサブユニットの重合体は、ガラス基盤に固定してある。磁場を回転させてγサブユニットを回転させた。下の図はATPを加水分解しながら回転するビーズの連続画像（30Hz）。

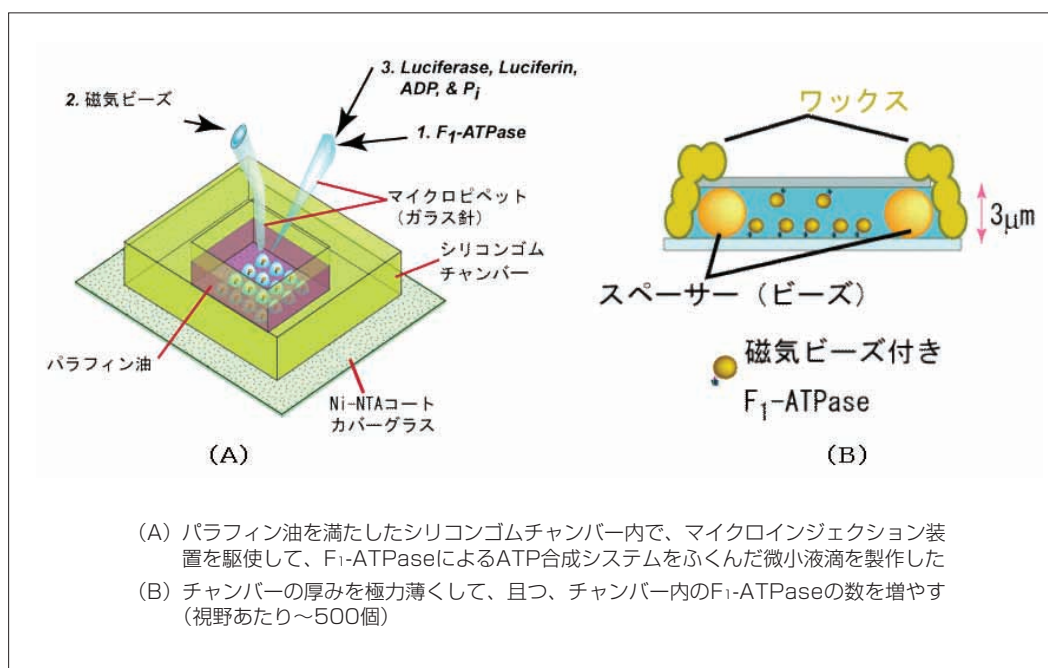


図2 ATP合成実験の2つの方法

本研究では、ガラス基盤に固定した F_1 -ATPaseに磁性プラスチックビーズを取り付け、磁石で人為的に F_1 モーターを回転させてADPと P_i からATPを合成できることを実証しました。合成されたATPは非常に微量(分子数個)であるため、ATPが存在すると光を出す蛍(ホタル)由来の化学発光システムを用いて、超高感度の光検出器で検出しました。文字通り「力づく」の操作で F_1 -ATPaseによるATP

の合成(力学エネルギーの化学エネルギーへの直接変換)を成し遂げたのは、世界で初めてです。

本結果は、アメリカのボイヤーによって予測されたATPが合成されるしくみ(1997年に加水分解中間体の結晶構造を明らかにしたウオーカと共にノーベル化学賞を受賞)を直接証明したことになります。

技術の展開や社会・経済上の貢献

この成果は、ATP合成の仕組みの理解を一步前進させたことに加えて、文字通り「力づく」の操作で F_1 モーターによるATPの化学合成を成し遂げたことに、大きな意義があると考えています。生物が何十億年もの間、エネルギー源であるATPを化学合成してきた方法を、人間の手で再現する

ことに成功したことになります。近い将来、ナノメートルサイズの「分子機械」を設計する場合に、「分子機械」を動かせる仕組みの概念や、分子機械そのものを駆動するエネルギーの供給源として、本研究成果の貢献が期待されます。

上記成果の論文発表等

1. Hiroyasu Itoh, Akira Takahashi, Kengo Adachi, Hiroyuki Noji, Ryohei Yasuda, Masasuke Yoshida and Kazuhiko Kinoshita, Jr. "Mechanically driven ATP synthesis by F_1 -ATPase". *Nature*, 427. 465-468 (2004).

課 題 概 要

本研究は、人工分子でDNA様の構造を構築し、生物はなぜDNAのような分子を遺伝子として選んだのかという、科学における普遍の問いかけに対して分子構造の面からアプローチをします。また人工DNAの電気・光化学的特性を利用して、SNPs (Single Nucleotide Polymorphism、一塩基多型；一塩基対だけ他のヒトの塩基配列と異なる) の効率的な検出法を確立する等、テーラーメイド医療の実現に不可欠なナノ材料を提供することを目指します。

人工DNAを用いて高い精度で一塩基多型を検出する方法を開発

成果のキーワード

DNA、プローブ、一塩基多型、SNP、電気化学

成果の概要

1塩基でもミスマッチがあると、DNA内部のミスマッチ周辺の局所構造は大きく崩れ、その部位での核酸塩基対の重なり(π -スタッキング)は小さくなります。この差を利用して電気化学的に、完全相補鎖とSNPs由来のミスマッチ鎖とを区別する研究がなされています。しかも電気化学検出は蛍光検出に比べて感度が高く、検出装置も安価、アレイ化・チップ化も容易な利点があります。

そこで我々は、電気化学活性なフェロセンを π 共役可能なアセチレンで水素結合分子と連結した新規人工ヌクレオシド(図1の電気化学応答部位)を開発しました。この人工ヌクレオシドとオリゴヌクレオチドの5'末端を、ホスホロアミダイト法によって連結し、3'末端にはスペーサーを介してチオール基(SH基)をつけ電気化学活性DNAプローブ1としました(図1の中央)。このプローブと検出鎖とで二重らせんを形成させた後に金電極に固定化して、電気化学的に相補鎖を検出する戦略を立てました。

完全相補鎖(正常遺伝子のモデル)ならびにミスマッチ鎖(SNP遺伝子のモデル)をハイブリダイゼーションさせたDNAプローブ電極の、SWV (Square Wave Voltammetry) 測定を行いました。結果、完全相補鎖では明らかにフェロセン由来の電流(0.31 V vs Ag/AgCl)が観測された

のに対し、ミスマッチ鎖ではほとんど電流は観測されませんでした。種々の部位に種々のミスマッチを有する場合にも、ほとんどデジタル的なon/off応答で完全相補鎖から識別することに成功しました。電気化学触媒反応を組み合わせることなく、1回のSWV測定で高感度にミスマッチ鎖を識別できた前例はありません。

しかしながら上述のさきがけ期間中の成果は、“研究としてのSNP検出法”であるのも事実でした。「ゲノムに基づくテーラー・メイド医療」を実現するためには、膨大な個々

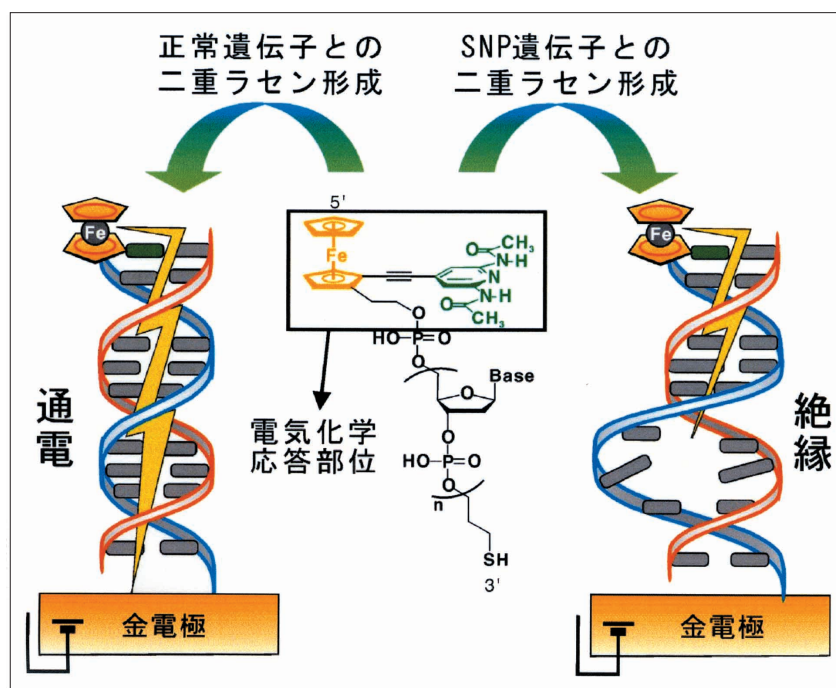


図1 電気化学DNAプローブ1の構造とミスマッチ鎖検出の概念図



人のSNPタイピング(その人の遺伝子のどこにSNPがあるのかの解析)が必須です。したがって、感度・精度・簡便さ・迅速性・安価さの点で満足のいくSNP検出法を確立すること、さらには本法を用いるトランスレーショナルリサーチをその後の研究課題としました。これらの一連の課題は、平成18年度の科学研究費補助金基盤研究(B)と科学技術振興調整費として採択されました。種々検討を行った結果、図2に示す新規DNAプローブ2を用いることにより、従来のプローブ1と比べ種々の点でより実用性を向上させることに成功しました。現在、プローブのさらなる改良、さらには他研究室との共同研究でより臨床に力点を置いた研究へと展開中です。

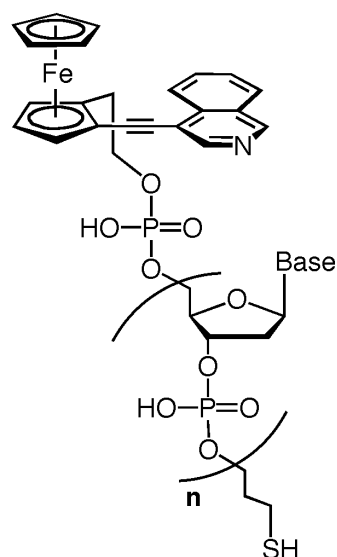


図2 電気化学DNAプローブ2

技術の展開や社会・経済上の貢献

生物の遺伝子(DNA)は、4種類の核酸塩基が繋がった構造をしています。この4種類の並び方こそがその生物を形成する情報です。しかしながら“ヒト”なら全て並び方が同じというわけではなく、0.1% くらいの違いは個々人の間にもあります。このうち同一場所で1塩基対だけが他人と異なり、しかもそれが人口中1%以上の頻度で存在する変異遺伝子を一塩基多型(SNP)と呼びます。このSNPの重要性は、特定の病気にかかりやすい、特定の薬に対して副作用が強く現れるなどの根源となることです。したがってSNPを有する遺伝子(SNP遺伝子)を、安価に、そして簡便かつ高い精度で検出する技術の確立は、患者個々人に合った次世代の医療を提供する上でのキー・ポイントとなります。世界中で研究と開発が繰り返されていますが、臨床での使用を想定した場合、満足のいくものはありませ

んでした。

本手法を用いることにより、DNA二重鎖内に存在する一塩基ミスマッチを電気化学的にほぼデジタル的な“on-off”応答で高精度に識別する事が出来ました。この技術をSNPタイピングへと展開することにより、判定精度の高いSNPタイピング法が確立できます。したがって、個々人の病気のかかり易さを推定したり、体質に合った薬を個別に調べる上で画期的な基礎技術として、臨床に向けた応用が期待できると考えています。今後、プローブDNA作成をより簡便化し、検出感度を向上させることを目的とした「使える技術」として成熟させるばかりでなく、電極上に固定化されたDNA内の電荷移動に対する研究ツールとしても展開できると考えています。

上記成果の論文発表、特許出願等

<さきがけ研究時代>

1. M. Inouye, R. Ikeda, M. Takase, T. Tsuru and J. Chiba. "Single-Nucleotide Polymorphism Detection with "Wire-Like" DNA Probes that Display Quasi "On-Off" Digital Action". *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2005, 102, 11606-11610.
2. R. Ikeda, J. Chiba and M. Inouye. "A Comparison of Electrochemical DNA Probes Possessing an Isomeric Ferrocene-Diamidopyridine Conjugate for SNPs Detection on Au(111)". *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2005, 3, 393-398.
3. 特開2006-182757, 「 π 共役型電気化学活性非天然ヌクレオシドを用いる相補鎖核酸分子配列検出方法及びSNP検出方法」、出願日：平成17年7月28日、出願人：JST、発明者：井上将彦、千葉順哉、池田怜男奈、高瀬雅祥

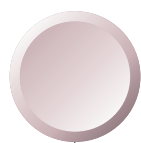
<さきがけ研究後>

4. R. Ikeda, A. Akaichi, J. Chiba and M. Inouye. "In Situ, Digital-Like, and Reagentless Discrimination of Label-Free SNPs of 90-mer Length with Easily Synthesized Electrochemical DNA Probes". *ChemBioChem* 2007, in press.

課 題 名： 新規組織再構成技術の開発と次世代バイオセンサーの創製

課 題 概 要

細胞や組織はナノメートルサイズにドメイン化されており、機能発現・機能制御の最小単位となっています。合成高分子、有機・無機ハイブリッド、金属・半導体を駆使してナノドメイン操作材料を創製します。細胞が示すナノオーダーの出力を超高感度・リアルタイム・非侵襲的に検出するナノデバイスを用いて、高度な情報統合能をもつ細胞をインテリジェント材料として活用する中核技術と概念を世界に先駆けて確立します。



ナノドメイン操作材料および 新規組織再構成技術の開発

成果のキーワード

温度応答性表面、細胞シート工学、組織工学、再生医療

成果の概要

温度応答性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PIPAAm)を固定化した表面は、PIPAAmの下限臨界溶液温度(LCST, 32℃)を境にして、LCST以下では親水性、LCST以上では疎水性と可逆的に変化します。PIPAAm固定化表面に、生体組織・臓器を構築する細胞を播種すると、細胞は体温(37℃)でこの表面に接着し、増殖します。表面全体に細胞が増殖した後、温度を20℃にすると、全培養細胞が連結した一枚の細胞シートとして脱着・回収することができます。このような温度による細胞接着／脱着の制御は、PIPAAmをナノメートルのオーダーというきわめて薄い厚みで均一に固定化することで初めて実現することができます。本研究では、電子線重合法を利用してPIPAAmをシラン化ガラス表面に均一に、かつ仕込みモノマー条件を変化させることで膜厚4～10 nmの範囲で精度よく表面に固定化することができました。さらに、PIPAAmグラフト層が5 nm程度の厚みであったとき、温度変化に応答した細胞接着／脱着を示す一方、それ以上の厚みでは、細胞が接着できない表面になることを見出しました。これは、5 nm程度の厚さではシラン化ガラスの疎水性界面近傍で固定化したPIPAAm鎖の脱水和が促進され、この効果がPIPAAm最表面にも伝達され細胞接着可能な疎水性表面となるためと考えられます。また、カバーガ

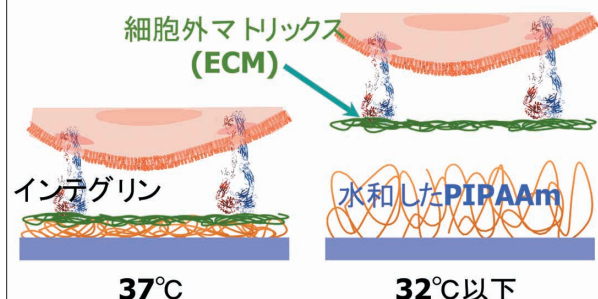
ラス上のPIPAAm固定化表面に接着した細胞を全反射照明蛍光顕微鏡(TIRF)により観察する手法を開発しました。TIRFは界面近傍(150 nm)程度までのみを選択的に照明するため、界面で生じる現象の解明にきわめて有効です。TIRFを用いることにより、細胞－温度応答性表面間のインテグリンの局在および温度変化にともなう脱着挙動の観察に世界で初めて成功しました。

さらに代表的な細胞ナノドメインである細胞接着基質との接着構造(接着斑やデスモソームなど)を人工的に操作することを目的として、細胞接着分子由来の細胞接着性ペプチドを温度応答性高分子鎖に分子配向や分子間距離を制御しながら固定化する技術を開発しました。これを用いて異種感染の危険性を払拭できない牛胎児血清等の動物由来製品を一切含むことなく、再生医療に供しうる細胞シートを作製することに成功しました。

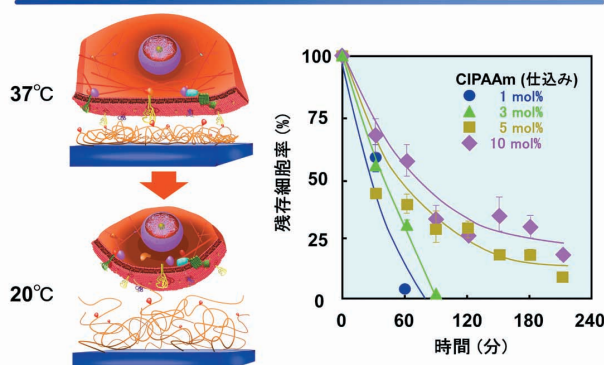
これらの要素技術を統合して作製した培養細胞シートを用い、種々の組織の再構築および再生医療への応用を目指した研究をおこなっています。皮膚、角膜などの組織ではすでに臨床応用も始まっており、画期的な治療効果を得ています。これに心筋、食道、肺、歯根膜、肝臓等が続く予定です。



温度低下するだけで 温度応答性培養皿表面から脱着する細胞



RGDS固定化温度応答性表面から 脱着するウシ血管内皮細胞



技術の展開や社会・経済上の貢献

温度応答性培養表面を利用して作製した培養細胞シートは、タンパク質分解酵素を用いることなく表面から回収するため、細胞-細胞間接着タンパク質などの膜タンパク質と細胞シート底面には細胞外マトリックスを保持しています。この細胞外マトリックスが糊の役割をするため、別の培養皿上や別の細胞シート、生体組織などに移動、移植することができます。表皮細胞や角膜上皮細胞シートなど、生体でもともとシート状の組織は、そのまま移植することができます。アルカリ火傷や薬の副作用などで角膜上皮細胞を失った患者の再生医療的治療がすでに東北大学眼科西田教授らとの共同研究で開始しています。通常、角膜移植では縫合が必要ですが、温度応答性培養皿から回収した角膜上皮細胞シートは速やかに角膜実質層に接着するので、縫合する必要がありません。角膜移植は死体からのみドナーとすることができましたが、この方法の開発により、

本人あるいは他人より2 mm角の細胞の提供(ドナーはすぐに治療)を受けることで再生医療的治療できる点で革命的であり、内外から高い評価を得ています。これ以外にも網膜、血管、毛細血管、膀胱、食道、気管などが活発に研究されています。培養皿の中で拍動する心筋組織の再生にも成功するなど、肝臓、腎臓、肺などの複雑な臓器再生への挑戦も始まっています。

上記のように様々な学問が融合した再生医療等の先端領域は、医学ニーズに向けた工学シーズの利用という従来型の医工連携システムから発展した、医学と工学が融合した次世代型の医工連携システムによってのみ実現が可能となります。このような新領域で、温度応答性培養皿の開発は次々に新しい組織工学的手法を生み出し、細胞シート工学を実現する基盤となっています。

上記成果の論文発表等

1. K. Ohashi, T. Yokoyama, M. Yamato, H. Kuge, H. Kanehiro, M. Tsutsumi, T. Amanuma, H. Iwata, J. Yang, T. Okano, Y. and Nakajima. "Engineering functional two- and three-dimensional liver systems *in vivo* using hepatic tissue sheets". *Nat. Med.*, 13 (7), 880-885 (2007).
2. M. Ebara, M. Yamato, T. Aoyagi, A. Kikuchi, K. Sakai and T. Okano. "Temperature- responsive cell culture surfaces enable "on-off" affinity control between cell integrins and RGDS ligands". *Biomacromolecules*, 5 (2), 505-510 (2004).
3. K. Nishida, M. Yamato, Y. Hayashida, K. Watanabe, K. Yamamoto, E. Adachi, S. Nagai, A. Kikuchi, N. Maeda, H. Watanabe, T. Okano and Y. Tano. "Corneal reconstruction with tissue-engineered cell sheets composed of autologous oral mucosal epithelium". *N. Engl. J. Med.*, 351 (12), 1187-1196 (2004).

課 題 概 要

研究代表者らは化学システムをマイクロチップに集積する技術を開発しました。本研究では、この μm スケールの化学システムに、物理化学や生物化学を活用したボトムアップナノテクを融合し、マイクロの建屋にナノのインフラを構築します。これにより、メソ・ナノ空間領域の物理化学を究明し、化学・バイオ機能の発現機序となる秩序性や階層構造を人為構築し、高度疾病センサーや選択的機能人工臓器デバイスなど高機能化学・バイオ素子の創出を目指します。

ナノ空間創製技術とナノデバイス開発

成果のキーワード

拡張ナノ空間、マイクロ・ナノ流体デバイス、ナノパターンニング、細胞培養、単一分子検出

成果の概要

マイクロ空間と1 nmサイズの分子細孔ナノ空間を繋ぐ“拡張ナノ空間(10–100 nmスケール)”は、凝縮系流体から単一分子へ移行する過渡的空間であり、溶液物性や反応特性なども未知の科学的に重要な領域であります。本研究では、トップダウンとボトムアップ的な加工技術を融合して拡張ナノ空間を創製し、拡張ナノ空間の物理化学究明や、化学・バイオ機能を保持したナノ流体デバイスの創出を行いました。具体的な成果は下記の通りです。

1. ナノ構造体による細胞機能制御

- 自己組織化膜や細胞接着性タンパクを選択的に化学修飾した金属ナノ構造体を作製し、この構造体上で、培養細胞の接着・形態・生死を自在に制御することに成功しました(*Anal. Bioanal. Chem.* (2007))。これは、細胞接着斑に近いサイズで細胞接着挙動を解析することを可能とし、細胞-基材表面間の相互作用や機能発現研究のための新しい方法論です。
- 細胞パターンニングしたナノ構造体をマイクロ流路内に組み込み、培養液を送液しながら、ナノ構造体上の細胞の生命・機能維持を実現しました。細胞刺激とその応答をリアルタイム観測することができ、選択的臓器機能デバイスへの展開が期待できます。

でのナノ流路を加工し、内部の水物性について解析しました。時間分解蛍光測定・流速測定からは、拡張ナノ空間内の水はバルクに比べ高粘度・低誘電率であること、また、NMR測定から、水の運動状態は低下しプロトン移動度が増加することを明らかにしました。すなわち、拡張ナノ空間では、バルク相や壁面吸着相とは異なるプロトン移動相が壁面から50nm程度の領域において存在していることを見出し、化学分野の重要国際雑誌 *Angew. Chem. Int. Ed* (2007年2月号)の表紙に採用されるに至っています。凝縮相でも単一分子でもない拡張ナノ空間内溶液の溶液論を切り拓くことができました。

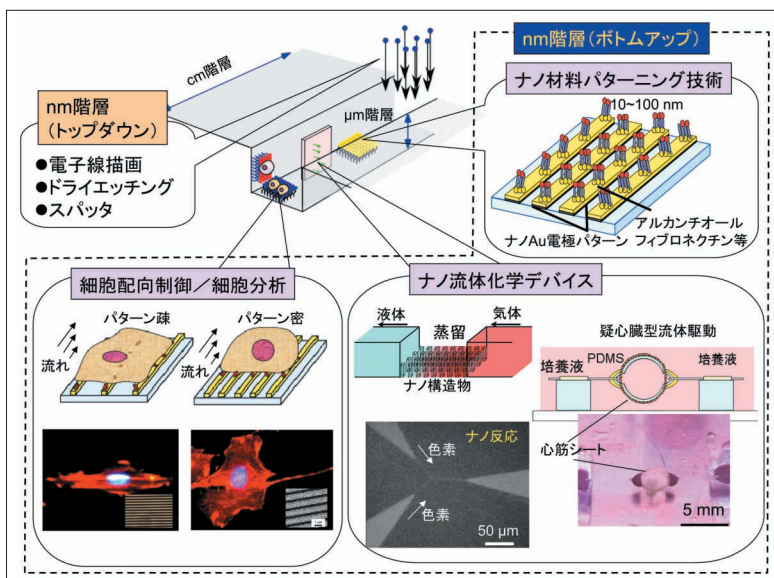


図1 ナノ空間の化学機能制御、細胞機能制御、流体制御によって創出したナノ生物物理化学アーキテクチャ

2. 拡張ナノ空間物理化学

石英ガラス基板上に40 nm–5,000 nmま



3. 高機能ナノ流体デバイスの創成

●電気浸透流による流体制御では汎用性に問題があります。我々は、3桁のオーダーで異なるマイクロ・ナノ複合構造と高圧・低流速(MPa・pl/min)での流体操作を組み合わせ、ナノ空間の流体を圧力制御しうる装置を開発しました。本装置を利用して、ナノ空間で発蛍光反応・酵素反応・抗原抗体反応を実現し、世界初のナノ流体化学デバイスを創成しました。

●流路の階層構造と親水・疎水に塗り分けた流路壁面を利用して、気液分離・蒸留デバイスを実現しました。

これは、気液界面に生じるラプラス圧(界面

張力に由来する復元力)によって気体のみを疎水面に分離し、ナノ空間の毛管凝縮現象を利用して気体を凝縮液体として回収するものであります(*Anal. Chem.* (2005))。

●化学エネルギーのみで微小空間の流体を駆動するため、

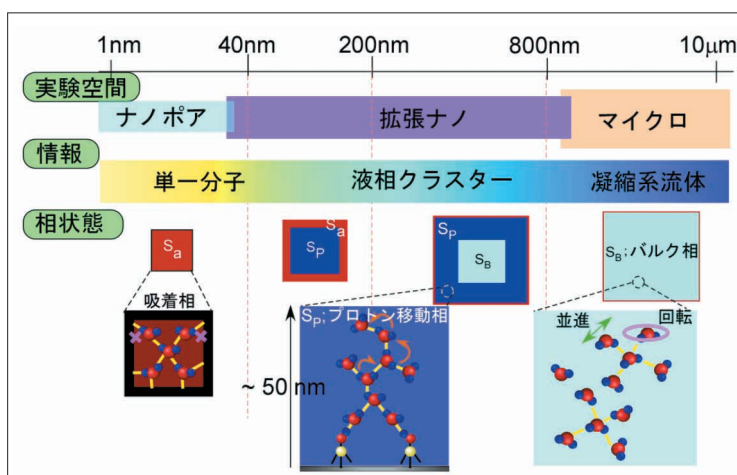


図2 水の相状態の空間サイズ依存。バルク相(S_B)や吸着相(S_a)とは異なるプロトン移動相(S_p)が40–800nmの拡張ナノ空間には存在する

心筋細胞シートを利用したダイヤフラム型、疑心臓型の流体制御デバイスを構築し、流速0.2 $\mu\text{l/min}$ での流体制御を実現しました。この成果は、*Lab on a Chip* (2007年7号)の表紙に掲載され、*Nature* 誌や *Chemical Science* 誌の *highlight* として取り上げられました。

技術の展開や社会・経済上の貢献

我々はこれまでマイクロチップ上に化学システムを集積化する研究を進めてきました。本課題では、この独自のマイクロ化学の技術・方法論とボトムアップナノテクを融合し、未開拓領域の拡張ナノ空間(10–100nmスケール)へ展開しました。本研究の主な成果は下記の通りです。

- 1) 金属ナノ自己組織化膜ナノ構造体を組み込んだマイクロ細胞デバイスの創製
- 2) 各種分光学的手法による拡張ナノ空間溶液の物理化学特性の解明
- 3) ナノ流体制御技術の確立とナノ化学反応およびナノイムノアッセイの実現
- 4) 拡張ナノ空間を利用した細胞工学の基盤技術構築(ナノイムノアッセイ, ナノ構造体表面での細胞接着・機能制御, 細胞シートを利用した流体制御)

この拡張ナノ空間は、液相クラスターや細胞接着斑サイ

ズに近い、溶液の複雑な分子挙動や細胞間相互作用を顕在化しうる。すなわち、本研究によって、現在学問領域として完全に抜け落ちている、 10^1 – 10^2 nm領域の物理化学・生化学を研究するための新しい技術・方法論を創製したといえます。拡張ナノ空間における分子拡散抑制や表面支配の空間という特性を活かせば、新しい応用展開として、単一細胞イムノアッセイや単一細胞プロテオミクスといった、これからのバイオ研究に必要とされている新機能ナノ化学デバイスを実現できます。また、マイクロ細胞デバイス内で培養・接着制御した未分化細胞に成長因子とシアストレスを与れば、血管に分化誘導できると考えられ、再生医療への展開ができると確信しています。

これらの成果によって、国際会議での招待講演は130回を越え、国際会議の組織委員長や国際組織の副会長等の要職も歴任し、この分野の研究を国際的に先導しています。

上記成果の論文発表等

1. T. Tsukahara, A. Hibara, Y. Ikeda and T. Kitamori. "NMR Study of Water Molecules Confined in Extended-Nano Spaces". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**(7) 1180-1183 (2007) (Highlighted in the inside cover).
2. Y. Tanaka, K. Sato, T. Shimizu, M. Yamato, T. Okano and T. Kitamori. "A micro-spherical heart pump powered by cultured cardiomyocytes". *Lab on a Chip*, **7**(2), 207-212 (2007).
3. A. Hibara, S. Iwayama, S. Matsuoka, M. Ueno, Y. Kikutani, M. Tokeshi and T. Kitamori. "Surface Modification Method of Microchannels for Gas-Liquid Two Phase Flow in Microchips". *Anal. Chem.*, **77**(3), 943-947 (2005).

課 題 概 要

本研究は、生体超分子の持つ構造の均一性、自己集合能と生物無機材料析出の能力を利用した、新しいナノ構造作製の基礎を確立します。タンパク質超分子内の空洞での無機化合物の析出担持メカニズム、蛋白質設計による固体基板上ナノ構造構築の探求を行い、タンパク質選択除去後は得られた構造の電子デバイスへの応用を検討します。

タンパク質を利用した、新しい半導体デバイスのナノ機能構造作製手法の開発

成果のキーワード

自己組織化、タンパク超分子、バイオミネラリゼーション、半導体メモリ、半導体プロセス、バイオナノプロセス、ウェットナノテクノロジー

成果の概要

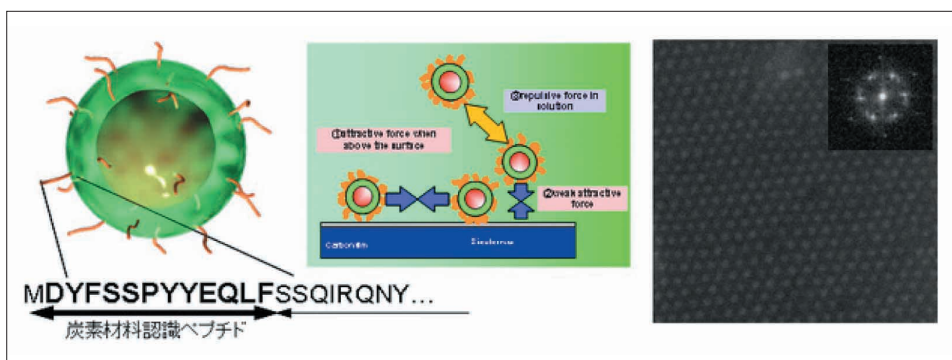
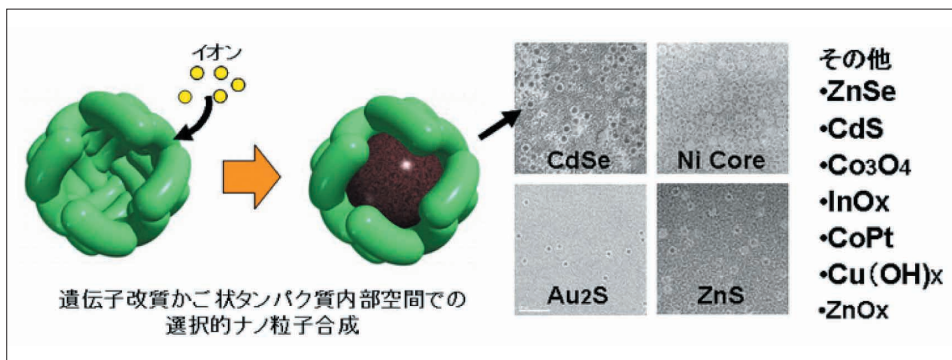
バイオ分子を用いることで、ナノエレクトロニクスを始めとする分野で求められている、簡単にナノ機能構造を作製する手法を実現しました。この手法は4つの要素技術からなり、これらを同時並行的に開発することで実現が可能となりました。

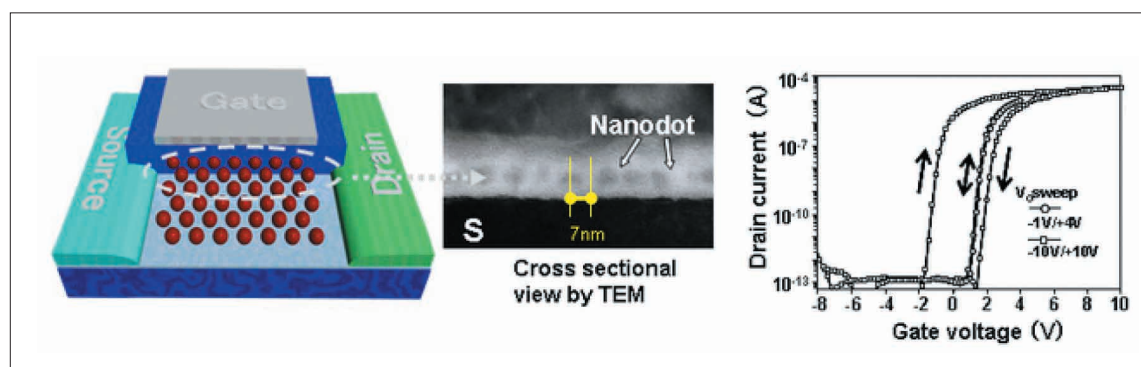
1) 遺伝子工学で作製したかご状タンパク超分子等の内部空間で直径7nm、4.5nmの化合物半導体など15種類

のナノ粒子合成に成功した。チューブ状タンパク質の内部空間ナノワイヤ合成に成功しました。

2) かご状タンパク質(フェリチン)の外周に、遺伝子的に炭素材料に特異的に吸着するペプチドを配置することで、基板上に直接2次元結晶を作製できるようになりました。(芝チームとの共同研究)

3) タンパク質の選択除去とナノ粒子改質、熱処理、オゾ





ン処理により、ナノ粒子を内包するフェリチン2次元結晶からタンパク質だけを完全に選択的に除去する技術を完成させました。

4) タンパク質により作製され、2次元配列化されたナノ粒

子配列を利用したフローティングゲートメモリを作製し動作確認を行い、世界で初めてタンパク質を半導体プロセスに導入することに成功しました。

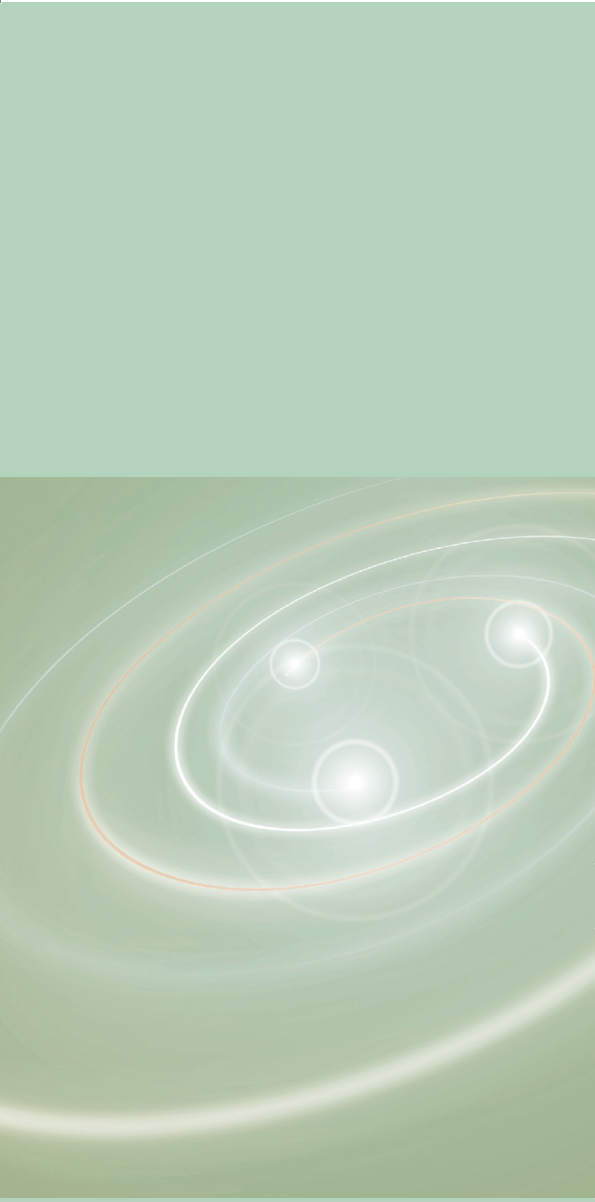
技術の展開や社会・経済上の貢献

リソグラフィー技術に基づく微細化限界を、人工タンパク質の自己組織化とバイオミネラリゼーションにより経済的に打破する手法を、世界で初めて提案し実証しました。これにより微細化による半導体デバイスの更なる性能向上が可能となり、IT社会のさらなる充実や、ユビキタス社会への進化が進められ、また安全安心な社会を支える情報ネットワークの構築の加速も考えられます。また、バイオ分子を用いることで、新しい機能の発現・創発も可能とな

ります。すなわちBeyond-CMOS, More-than-Mooreへつながる技術が構築できました。本研究で得られた知見は、全く新しいナノの世界での「ものづくり」の手法切り拓くものであり、また得られた構造は、これまでに無い機能を持つ可能性を持っています。今後、この研究成果を基に新しい学際領域、融合産業が生み出されるものと期待されます。

上記成果の論文発表等

1. T. Matsui, N. Matsukawa, K. Iwahori, K. Sano, K. Shiba and I. Yamashita. *Langmuir* **23**(4), 1615-1618 (2007).
2. A. Miura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Kumagai, S. Yoshii, N. Matsukawa and I. Yamashita. *Surface Science*, **601** L81-L85 (2007).
3. K. Yamada, S. Yoshii, S. Kumagai, I. Fujiwara, K. Nishio, M. Okuda, N. Matsukawa and I. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(5A), 4259-4264 (2006).
4. A. Miura, T. Hikono, T. Matsumura, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii and I. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, (1), L1-L3 (2006).
5. T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, I. Yamashita and M. Takeguchi. *Surface Science*, Issue 13, **600** 2817-2822 (2006).
6. K. Iwahori and I. Yamashita. *Recent Res. Devel. Bioeng.*, **7**, 41-68 (2005).
7. S. Yoshii, K. Yamada, N. Matsukawa and I. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(3), 1518-1523 (2005).



III. 環境負荷を最大限に低減する環境 保全・エネルギー高度利用の実現の ためのナノ材料・システムの創製

科学技術の進歩に対して貢献した成果

- | | | |
|---|-------|--|
| 1 | 研究代表者 | 魚住泰広 (自然科学研究機構分子科学研究所 教授／
理化学研究所フロンティア研究システム 研究チームリーダー) |
| 2 | 研究代表者 | 黒田一幸 (早稲田大学理工学術院 教授) |
| 3 | 研究代表者 | 河本邦仁 (名古屋大学大学院工学研究科 教授) |
| 4 | 研究代表者 | 佐々木高義 (物質・材料研究機構ナノスケール物質センター センター長) |

技術の展開、社会・経済に貢献が期待できる成果

- | | | |
|---|-------|-----------------------------|
| 1 | 研究代表者 | 奥原敏夫 (北海道大学大学院地球環境科学研究科 教授) |
| 2 | 研究代表者 | 鯉沼秀臣 (東京大学 客員教授) |
| 3 | 研究代表者 | 辰巳 敬 (東京工業大学資源化学研究所 教授) |
| 4 | 研究代表者 | 松本 要 (九州工業大学工学部物質工学科 教授) |
| 5 | 研究代表者 | 持田 勲 (九州大学産学連携センター 特任教授) |

課 題 名: 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製

課 題 概 要

両親媒性高分子に種々の遷移金属触媒(パラジウムなど)を組み入れることで、水中にて不均一条件下での有機分子変換を実現し、高度な「安全性」「環境調和性」「簡便性」を一挙に実現した。ナノ触媒、不斉触媒を組み入れることで従来手法では実現困難な酸素酸化反応や不斉触媒反応をも達成している。これらは有機分子が持つ疎水性を新たな反応駆動力とする反応性に富む触媒システムである。



水中、不均一で駆動する環境調和型化学プロセス

成果のキーワード

両親媒性高分子担体、水中反応、遷移金属触媒、固体触媒

成果の概要

有機化合物は本来「油」であり水に難溶です。そのため、従来の化学合成は有機原料物質を有機溶剤に均一に溶解した上で実施されてきました。有機溶剤の使用は石油資源消費に繋がり、さらには毒性・引火性・爆発性という重大な問題を含んでいます。また従来の均一溶液での反応では、反応終了後に目的生成物を分離精製する煩雑な操作が必要とされています。本研究課題では水中、不均一条件下での化学合成を実現する一連の固体触媒を創製することで、多様な精密分子変換において高度な「安全性」「環境調和性」「簡便性」を一挙に達成しました。有機分子が持つ疎水性を新たな反応駆動力として積極的に利用(後述)することで、従来法に比肩しえる高い反応性はもちろん、従来手法では未成熟・未開拓であった高度な不斉触媒反応、酸化触媒反応などをも水中不均一条件で達成しました。

ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合体レジン(以下PS-PEGと略す)は両親媒性(水にも油にも馴染む性質)高分子です。筆者らは100ミクロン程の微細なビーズ状PS-PEGの分子の網の目の中に遷移金属錯体や遷移金属ナノ粒子を組み入れ、得られた高分子-遷移金属コンポジットを固体触媒として水中、不均一条件下での有機分子変換を実現しました。高分子触媒の典型的な走査電子顕微鏡像および代表的反応例を図1に示します。

反応式(上)は現在最も広範に利用される合成反応の一つである交差カップ

リング反応を高分子パラジウム錯体触媒を用いて水中で実施した例です。安全性、環境調和性に加えて固体触媒がもたらす簡便性が同反応の利用範囲をさらに拡張しました。反応式(左)ではアルコールを酸素ガスを酸化剤とした水中での酸化触媒工程を高分子ナノ金属(プラチナ)を触媒として実現しました。従来、アルコールの酸化は高酸化重金属を大量に必要とするなど、有機分子変換の基幹的変換パターンであるにも関わらず極めて未成熟な工程でありました。本例ではアルコールを空気下、水中で固体触媒とともに温めるだけで対応する酸化生成物を与えます。重金属性の廃棄物が副産されないことは言うまでもありません。反応式(右)はケトン類がアルコールによってアルキル化されてい

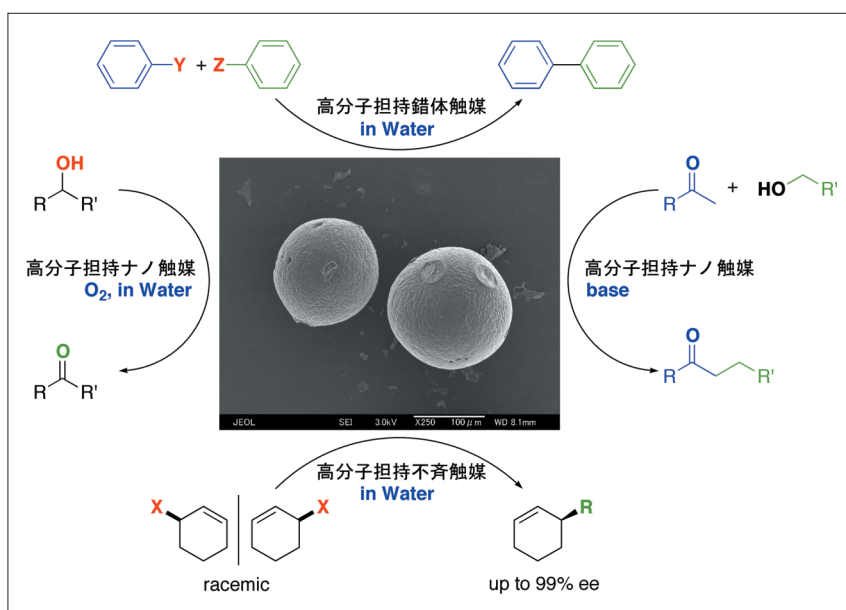


図1 高分子触媒の典型的な走査電子顕微鏡像および代表的反応例



る新反応です。本工程はカチオン性高分子ナノ金属触媒によって達成されました。反応式(下)は高分子担体に不斉パラジウム触媒を導入することで実現されたアリルエステル類の不斉置換反応です。研究蓄積の豊富な均一系不斉錯体触媒を用いてさえ困難であった環状アルケニルエステルのラセミ混合物を出発原料とする不斉求核置換反応において、独自に開発したPS-PEG担持不斉イミダゾインドールホスフィン-パラジウム錯体触媒を利用することで、炭素、窒素、酸素求核剤による置換反応を最高99%の立体選択性

で達成しています。いずれの反応工程も後処理は簡便な濾過だけであり、目的物の分離精製、触媒の回収再利用も容易です。有機溶剤を全く使用しないことと合わせて従来にならぬ簡便性、安全性、環境調和性を兼ね備えています。これらの結果を代表例とする一連の水中触媒反応を連結することによって、全て水中で遂行される多段階精密合成プロセスも既に実現しており、次世代の理想的化学変換プロセスへの道標を示すに至っています。

科学技術の進歩に対する貢献

「環境にも人にも優しく、高い効率と選択性を持って、望みとする物質を安全に、簡便に、迅速に、自在に創り出す」ことは化学反応の理想であり、化学者に課せられた命題です。本研究成果はその理想実現に対する解答の一つと言えます。これら研究成果の達成は、以下の学術上の独創と展開を基礎としています。

有機基質は水に溶解できないため、反応系内で最も疎水性の高いポリスチレン内に自発的に拡散します。(図2参照)。この高分子マトリクス内に反応を司る遷移金属触媒が事前に組み込まれているため、疎水性相互作用(水を嫌う「油」同士が集まる性質)によって自発的に高濃度に集合した有機基質は速やかに反応します。水中でこそ発現する疎水性相互作用による自発的分子集合が、水-有機物-固体高分子という3重の不均一系での高い反応性の鍵と考えられます。筆者らは疎水性分子が疎水性反応場に自発集合するこのコンセプトを「雨宿り効果」と呼んでいます。従来の有機合成反応では殆ど利用されてこな

かった「雨宿り効果」を新たな反応駆動力として提案し実証したことが学術上の根幹的な貢献であります。

同高分子マトリクス内に自在かつ精密な金属錯体触媒を導入し、従来困難であった不斉触媒工程をも達成しました。さらには導入した金属錯体を手がかりとすることで高分子マトリクス内での金属ナノ粒子の発生と固定化を実現し水中機能性ナノ触媒として展開することで高難度の酸素酸化反応を極めてグリーンな条件下で確立しています。

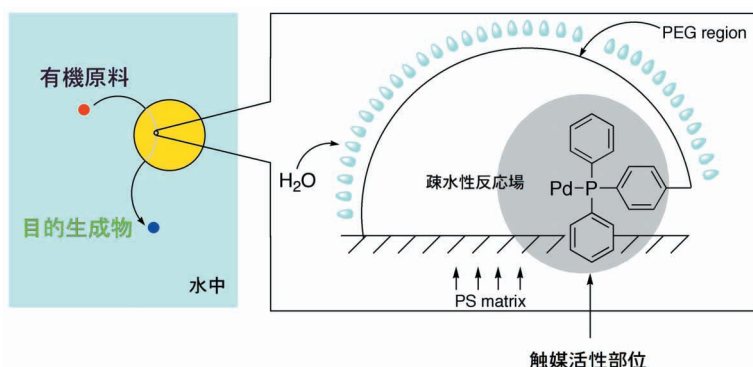


図2 反応駆動原理：雨宿り効果の概念

上記成果の論文発表等

1. Y. Uozumi and Y. Nakai. "An Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst for High-Throughput Cross-Coupling in Water". *Org. Lett.* 2002, **4**, 2997.
2. Y. Uozumi and R. Nakao. "Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of a Nanopalladium Catalyst". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 194.
3. Y.M.A. Yamada, T. Arakawa, H. Heiko and Y. Uozumi. "A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 704.
4. Y.M.A. Yamada and Y. Uozumi. "A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: Alkylation of Ketones with Primary Alcohols". *Org. Lett.* 2006, **8**, 1375.
5. Y. Uozumi and K. Shibatomi. "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported P,N-Chelating Palladium Complex". *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 2919.
6. Y. Uozumi, H. Tanaka and K. Shibatomi. "Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex". *Org. Lett.* 2004, **6**, 281.
7. Y. Uozumi and Y. Nakai. "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts". *Org. Lett.* 2005, **7**, 291.

課 題 概 要

本研究では、組成と構造が良く制御されたミクロ多孔体・メソ多孔体などのナノ空間材料を創製します。電子線結晶学によってナノ空間材料の構造を精密に解析し、環境触媒などとしての能力を明らかにします。材料の機能を組成・構造との関係で統一的に把握し、次の世代の新ナノ空間材料合成に挑戦し、環境・産業等各方面への応用を目指します。



ナノポーラス、メソポーラス材料について多彩な ナノ構造体を合成し、その構造制御方法を開拓

成果のキーワード

新ナノ空間創製、メソ多孔体の組成構造精密制御、
高配向メソ多孔体薄膜、高次ナノ構造制御

成 果 の 概 要

1. 鋳型を用いないシリカ系メソ構造体と 多孔体の直接合成

鋳型(界面活性剤)を用いない単独分子の自己組織化によるナノ構造体の合成について検討し、長鎖アルキル基を有する種々のシロキサンオリゴマーの設計により可能となりました。アルキルシランに3つの-OSi(OMe)₃基が結合したシロキサンオリゴマーを設計し、その単独の組織化によって鋳型を用いないメソ構造体を合成できます。出発分子のアルキル鎖長に応じて層状構造及び二次元六方構造に類似したメソ構造が生成します。(J. Am. Chem. Soc., (2005))これは、無機系多孔体の新規合成ルートを示すと共に、構造制御剤を添加することなく、多孔体を分子レベルで構造設計できる可能性を示したもので、出発物質の組成構造設計の重要性を示しています。

2. 層状オクトシリケートからビルディング ブロックを用いた三次元化による シリカ系多孔体

層状オクトシリケート等の層間表面をアルコキシクロロシラン類で修飾後、アルコキシ基の加水分解と層間縮合により、新たなミクロ空間を創製できます。(J. Am. Chem. Soc., (2005))層状ケイ酸塩の層表面官能基の規則的配列を生かした新たな多孔体合成ルートとなり得ます。

3. 高規則性金属メソ多孔体の創製

界面活性剤のリオトロピック液晶中での金属析出反応を制御することにより、種々の金属・合金を用いた金属メソ多孔体の合成も可能です。現在、種々の合金系メソ多孔体合成も調製可能となってきました。マイクロチャネル内部に白金メソ多孔体を析出することも可能となりました。

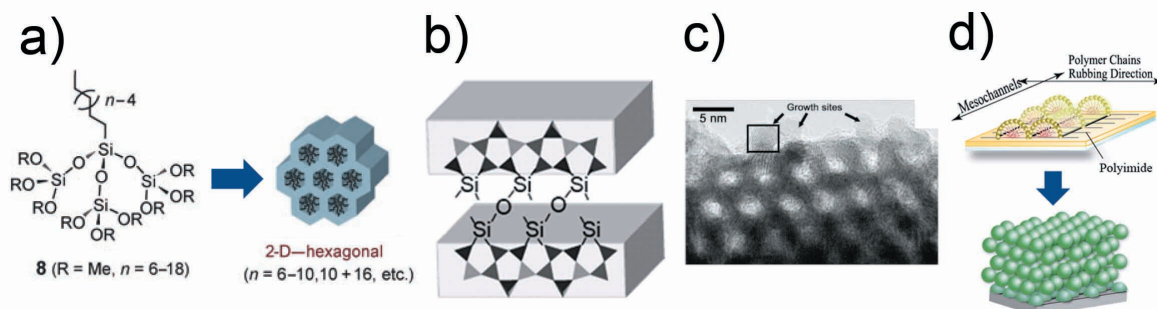


図1 a) シリカ系メソ構造体の直接合成 b) オクトシリケートの三次元化
c) 高規則性金属メソ多孔体のTEM像 d) メソ多孔体の形態制御



4. メソ多孔体の形態制御

メソ多孔体薄膜を利用するためには、ナノメートルスケールの構造が巨視的なレベルで制御されていることが望ましい。界面活性剤とシリカ種からなるロッド状の超分子集合体が基板と平行に集積する際に、基板表面の原子配列・分子配向を効果的に利用することで、膜面内でのメソチャンネルやメソケージの配向を完全に制御できます。
(*Nature Materials* (2004))

垂直配向性メソポーラス薄膜は、種々の応用可能性への期待から、実現が望まれています。強磁場を用いたプロセスでは、完全ではないものの垂直方向に誘起したメソチャンネルが確認されています。さらに、チタニアメソ多孔体薄膜の熱処理によって、チタニアナノピラーが垂直に配向した極めてユニークな薄膜も出現しています。

科学技術の進歩に対する貢献

本課題推進によって、ナノ空間創製が格段に進み、ナノ材料科学技術に大きく貢献しています。新規なナノ空間創製を学術面のみならず、産業応用につながる成果を多数得ることができ、国際会議での多数の招待講演、メソ構造体に関する国際組織の会長就任など本分野を先導しています。

1. 鋳型を用いないシリカ系メソ構造体と多孔体の直接合成¹

シロキサンオリゴマーの自己組織化による様々なメソ構造体創製の発見と同時に、ゾルゲル法と有機分子集合体の組み合わせという、異分野融合の新概念を構築しました。メソ構造体レベルでの構造制御の達成とともに、新たな機能付与も可能であり革新技术となり得ます。

2. 層状オクトシリケートからビルディングブロックを用いた三次元化によるシリカ系多孔体²

層状ケイ酸塩のシリル化による多孔体物質への変換では、シリル化剤の選択により、従来のミクロ多孔体では不

可能な内部環境の調節可能性を示し、今後触媒、吸着剤などへの応用が可能です。

3. 高規則性金属メソ多孔体の創製³

金属メソ多孔体の組成、形態制御とミクロ空間への選択析出などの制御は、デバイス応用に向けて必須であり、革新技术となり得ます。

4. メソ多孔体の形態制御⁴⁻⁶

メソケージの巨視的なレベルでの配向制御を達成しました。この薄膜は、メソ領域で単結晶様の規則構造を有する薄膜として、世界唯一であり、薄膜技術の重要な進展といえます。⁴ アナターゼナノピラーが基板に垂直配向した薄膜の作製方法も発見しました。従来の全てのメソ構造の反転構造を有し、学術応用両面での新展開となっています。⁵ さらにリソグラフィーのトップダウン技術と自己組織化のボトムアップ技術を組み合わせ、基板上でのロッド状細孔の配向制御を見出しました。トップダウンの限界をボトムアップが克服する、今後のナノテクノロジーの方向を示す重要な知見を提供しています。⁶

上記成果の論文発表等

1. A. Shimojima, K. Kuroda, *et al.* "Self-assembly of designed oligomeric siloxanes with alkyl chains into silica-based hybrid mesostructures". *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), **127**, 14108-14116.
2. D. Mochizuki, K. Kuroda, *et al.* "Molecular manipulation of two- and three-dimensional silica nanostructures by alkoxysilylation of a layered silicate octosilicate and subsequent hydrolysis of alkoxy groups". *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), **127**, 7183-7191.
3. Y. Yamauchi, K. Kuroda, *et al.* "Synthesis and structural characterization of a highly ordered mesoporous Pt-Ru alloy via "evaporation-mediated direct templating"". *Chem. Mater.*, (2007), **19**, 1335-1342.
4. H. Miyata, K. Kuroda, *et al.* "Silica films with a single-crystalline mesoporous structure". *Nature Mater.*, (2004), **3**, 651-656.
5. C.-W. Wu, K. Kuroda, *et al.* "Formation of highly ordered mesoporous titania films consisting of crystalline nanopillars with inverse mesospace by structural transformation". *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), **128**, 4544-4545.
6. C.-W. Wu, K. Kuroda, *et al.* "Orientational control of hexagonally packed silica mesochannels in lithographically designed confined nanospaces". *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), **46**, 5364-5368.

課 題 概 要

酸化物の中には金属のように高導電性を示し、熱・化学的に安定で、かつ毒性のない結晶が知られ、熱電変換材料候補として注目されていますが、従来の酸化物バルクは熱電変換材料に求められる三つの要求（大熱起電力、高導電性、低熱伝導）を満たさないため変換性能が低いという問題がありました。本課題では、量子サイズ効果の期待できるナノメートル厚さのシートに酸化物結晶を加工・積層することにより、大熱起電力を発生する高効率酸化物熱電変換材料の創製を目指します。



ありふれた酸化物から巨大な熱起電力を発現する材料の開発に成功－熱電変換材料の進歩に大きな貢献－

成果のキーワード

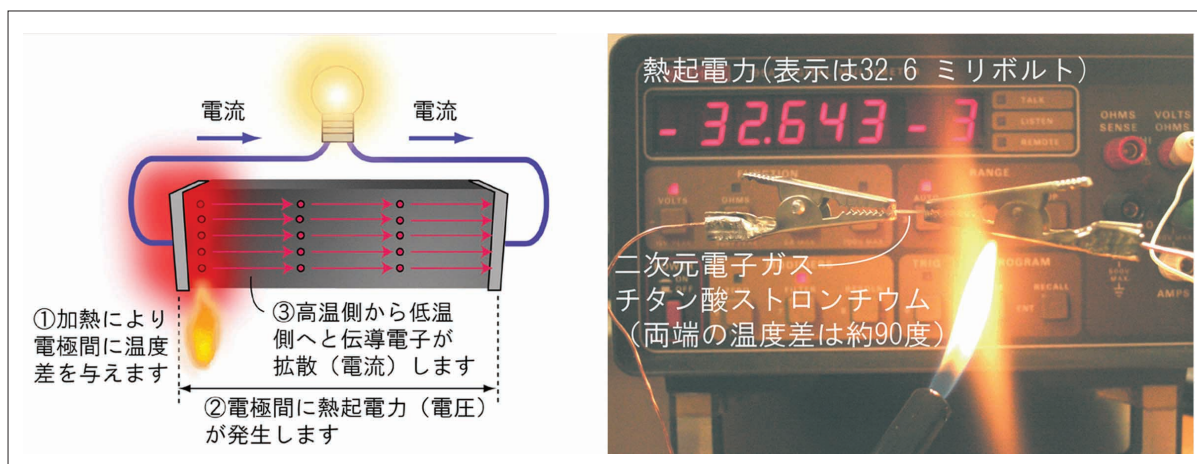
熱電変換、ナノブロックインテグレーション、人工超格子、量子サイズ効果、二次元電子ガス

成果の概要

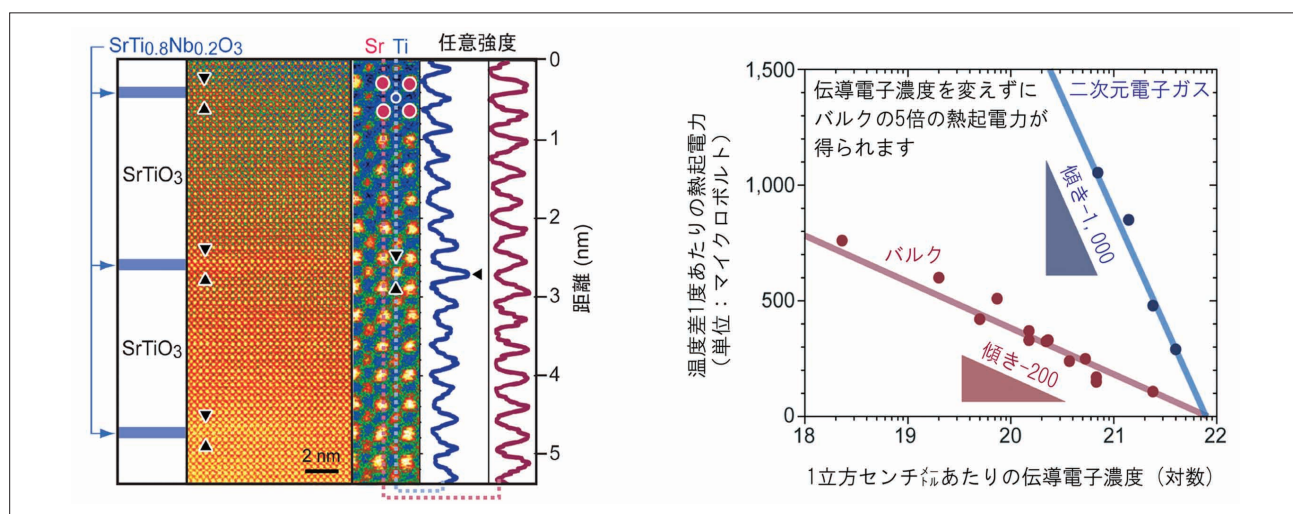
廃エネルギーの再資源化で注目されている熱電変換材料は、温度差を与えると発電し（Seebeck効果）、逆に電気を流すと冷える（Peltier効果）、という性質を示すことから、腕時計の発電素子や携帯型冷蔵庫の冷却素子などとして利用されています。しかし、現在多く利用されている熱電材料は、重金属であるビスマス、アンチモン、鉛などを主成分とする結晶であり、地球上における埋蔵量が少なく、猛毒で、また耐熱性が低いことから本格的な実用化は妨げられています。近年、身近な材料で、毒性がなく、耐熱性が高い酸化物が注目されてきていますが、重金属に比

べ熱電変換効率が著しく低い（十分の一以下）という問題がありました。

チタン酸ストロンチウムは、本来、電気を通さない絶縁体ですが、少量のニオブ添加をすることや、内包されている酸素を引き抜くことで、電子が生成されることが知られています。今回、このチタン酸ストロンチウムという酸化物の中に、高濃度の電子を溜め込んだ超極薄シートを挟み込むことによって巨大な熱起電力（最適組成な伝導電子濃度の場合、温度差1℃あたり約800マイクロボルト）を発生することができました。



（左）熱電変換の原理。n型材料の場合、加熱により電極間に温度差を与えることで電極間に熱起電力が発生し、高温側から低温側へと伝導電子が拡散します。（右）本研究で得られたチタン酸ストロンチウム・二次元電子ガスの熱起電力発生実験の様子。高温でも安定した熱起電力が得られるのが酸化物の最大の魅力です。



(左)チタン酸ストロンチウム・二次元電子ガスの走査型透過電子顕微鏡像。▼で示した厚さ0.4ナノメートルの部分二次元電子ガス層。
(右)チタン酸ストロンチウム・二次元電子ガスの単位温度差あたりの熱起電力。二次元電子ガスの熱起電力はバルクのチタン酸ストロンチウムの5倍大きいことが分かる。二次元電子ガスの熱電変換性能指数はバルクの重金属の約2倍に達した。(チタン酸ストロンチウム・バルクの約25倍)

本研究チームは、パルスレーザー堆積法と呼ばれる、精密で超薄の製膜技術により、伝導電子を生成させた厚さ0.4ナノ(十億分の一)メートルのチタン酸ストロンチウム超極薄シートを、厚さ3.6ナノメートルの絶縁体のチタン酸ストロンチウムで上下に挟んだサンドイッチ構造にすることで、電子を溜め込むことに成功しました。その結果、量子サイズ効果が顕著になり、熱起電力が電子を生成させ

た通常のチタン酸ストロンチウムの約5倍に上昇し、熱電変換性能では従来の重金属の約2倍を達成して、本格的な実用化に大きく前進しました。これにより、発電素子、冷却素子、熱(赤外線)センサーなどへの幅広い応用が期待できるほか、太陽光発電のようなクリーンエネルギー技術に繋がる可能性があります。

科学技術の進歩に対する貢献

チタン酸ストロンチウムのようなありふれた酸化物を精密に極薄加工することによって量子サイズ効果を最大にし、巨大な熱起電力を初めて観測しました。量子サイズ効果は発光ダイオードや半導体レーザーの発光効率を高める技術として既に応用されている技術です。熱電変換の研究分野では、1993年に米国マサチューセッツ工科大学のドレッセルハウス教授らにより理論予測された、数ナノメートルの極薄シートに電子を溜める方法がありますが、電気

を通しやすい重金属の中では逆に電子が溜まりにくいいため、この方法を実現することは困難と考えられていました。本成果によりドレッセルハウス教授らの提唱した理論が裏付けられたこととなります。量子サイズ効果を積極的に利用することにより、熱電変換材料としてだけでなく、エレクトロニクス材料としての酸化物の新たな展開が期待されます。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto. "Giant Thermoelectric Seebeck coefficient of a Two-dimensional Electron Gas in SrTiO₃". *Nature Materials* 6, 129 (2007).
2. PCT/JP2007/059766(WO), 「熱電変換材料、熱電変換材料の製造方法、熱電変換素子、赤外線センサ、受光装置及び画像作成装置」、太田裕道、河本邦仁、宗 頼子
3. PCT/JP2005/020939(WO), 「熱電変換材料及び熱電変換材料の製造方法」、細野秀雄、平野正浩、太田裕道、河本邦仁

課 題 名： 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製

課 題 概 要

本研究では、独自の2次元ナノ物質を用いてこれらを自己組織化反応を活用して階層的もしくは傾斜的に集積する技術、機能性分子などと精密にナノ接合する技術の確立を行う。これにより新型太陽電池につながる高効率の光エネルギー変換、貯蔵機能の実現や省エネルギーに役立つ高感度セルフクリーニング薄膜などの開発を目指します。



ナノシートの創製とその集積化による機能開発

成果のキーワード

ナノシート、単層剥離、究極の2次元物質、レイヤーバイレイヤー精密累積、ウェットプロセス

成果の概要

様々な層状化合物を単層剥離することにより、厚さが分子レベルの2次元結晶であるナノシートを合成し、ナノスケール物質の新しいジャンルとして確立しました。得られた酸化物および水酸化物ナノシートは組成、構造に依存して、優れた光触媒性、強磁性、誘電性、超伝導性を示すことを明らかにし、これらの物性発現が1ナノメートル前後の極めて薄い厚みと究極の2次元性に基いていることを示しました。さらにナノシートが溶液中に分散したコロイドとして得られるため、その化学反応性を制御することによって、ナノシートを積み木細工のようにナノレベルで配列させたり、異種物質と複合化することができることを示しました。これにより、原子レベルで表面が平滑な酸化物や水酸化物薄膜の1ナノメートル厚さ単位での製膜や、人工超格子に匹敵する精密な材料デザインを、簡便かつ低コスト、省エネルギープロセスで行うことを可能としました。以上の基礎的成果を基盤として以下に代表される様々な機能開発に成功しました。(1)酸化チタンナノシートを

コーティング後、加熱して得られるアナターゼ膜が、高い光誘起親水化特性(光触媒効果の一種で、水が表面に薄く濡れ広がる現象)を示すことを明らかにしました。本薄膜

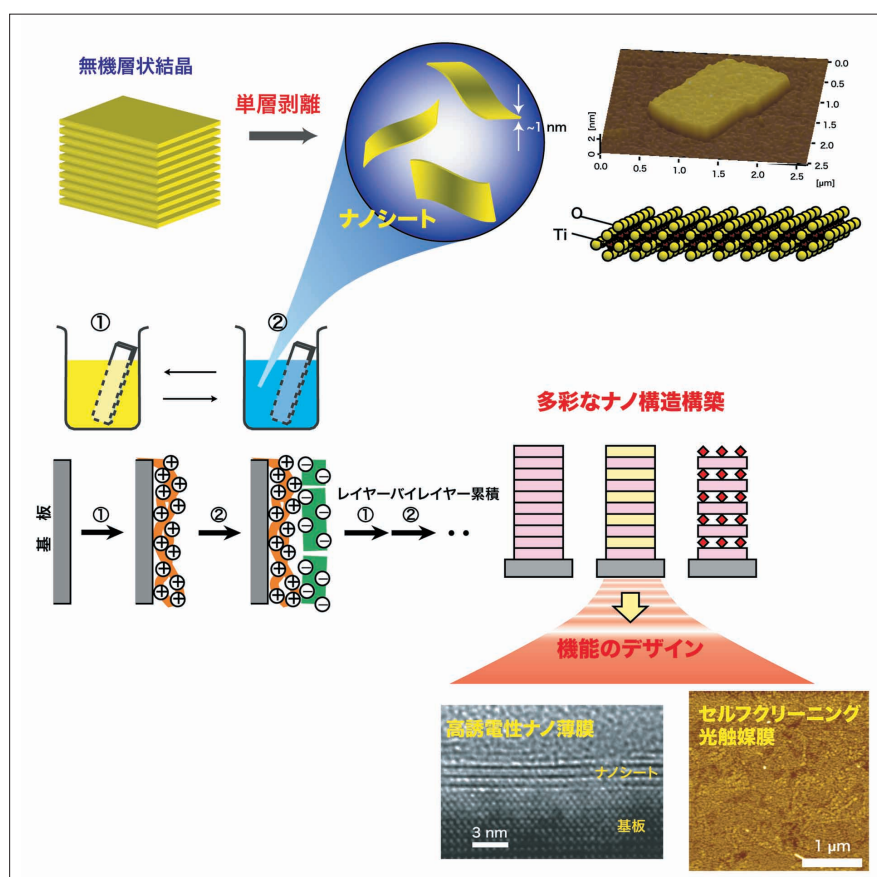


図1 ナノシートを用いた機能性材料の創製研究の概念的説明図



はこの特性に加えて表面が極めて平滑であり汚れが付着しづらいこと、さらに緻密で耐摩耗性に富むことから、新型新幹線の窓を清浄に保つ技術としてその実用化が進められています。(2)酸化チタンナノシートを電極基板上に精密累積した多層薄膜が、数ナノメートルの極薄領域で既存の材料では実現されていなかった高い誘電機能(比誘電率：

125)と極めて低いリーク電流特性(1 V印加時で 10^{-7} A cm^{-2} 以下)を与えることを明らかにしました。(3)鉄、コバルトを含む2種類の酸化チタンナノシートを1ナノメートル毎に交互に積層すると、紫外光に応答して世界最高レベルの磁気光学効果($>10^4$ deg cm^{-1})を示すことを見いだしました。

科学技術の進歩に対する貢献

本研究の第一の成果は原子数個分の厚みとその数千倍以上の横サイズという極めて高い2次元異方性を特徴とするナノシートを、遷移金属酸化物や水酸化物系において多数合成し、ナノチューブやナノ粒子などと並ぶ新規ナノスケール物質の一つとして位置づけることができたことにあります。またその究極の2次元性に由来して様々な特異な物性、新現象が発現することを見いだし、「2次元ナノ状態」が新機能の宝庫であることを示しました。

さらに厚さ1ナノメートルの2次元機能ブロックであるナノシートを人工的に累積する技術の開発は、液相プロセスを介して結晶格子レベルから材料を構築し、機能性を制御する道を切り開いたと言える。実際に様々な物性を持つ多種多様なナノシートが合成されてきており、これらをパーツとして組み合わせて集積化することによって、「成果の概要」で挙げた具体例を含めて多岐にわたる高度な機能開発が可能となりました。本技術はナノテクノロジーの花形技術であるMBEやPLDなどの気相製膜技術に匹敵するナノ構造構築能力を兼ね備えた新しいものづくりツールとして、またウェットプロセス・ナノテクノロジーといった新技術として発展していくと期待されます。

次に「成果の概要」に記述した機能開発の具体的成果につ

いて述べます。(1)高誘電性酸化チタン膜はナノレベルの薄さで機能するhigh-k材料薄膜を開発する上でつきまとってきた様々な問題を、ナノシートの室温製膜という新技術によって解決できる可能性を提示したものです。電子機器の小型化、省エネルギー化を進めるために喫緊の課題となっている次世代high-k材料開発に新しいシーズとして貢献することが期待されます。(2)本研究により得られた紫外光で動作する強磁性ナノシート磁気光学素子は大量、高速の光通信技術発展に寄与することが期待されるとともに、2種類のナノシートをヘテロ累積することにより特性が大きく変化することを見いだしたことは、ナノシートを用いた超格子デザインによって機能の自在な制御が可能であることを示すものであり基礎科学的観点からも重要な成果です。(3)二酸化チタンをベースとした光触媒材料についてはすでに広範な応用展開、用途開発がなされていますが、ナノシートはこれまでのアナターゼ、ルチルなどの酸化チタン系材料にはない2次元異方的形状を有しており、これを活かした新たな付加価値の創造が可能であるため応用範囲の拡大に資すると期待されます。新幹線の窓への応用はその好適な例と言えます。

上記成果の論文発表等

1. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki. "Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide. Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-optical Studies". *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4872-4880 (2006).
2. T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki. "Highly Organized Monolayer and Multilayer Ultrathin Films of Titania Nanosheets". *Adv. Mater.* **16**, 872-875 (2004).
3. M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada and T. Sasaki. "High-k Dielectric Nano-Films Fabricated with Titania Nanosheets". *Adv. Mater.* **18**, 1023-1027 (2006).

課 題 名： グリーン化学合成のための酸化物クラスタ高機能触媒の開拓

課 題 概 要

金属酸化物クラスターの一種であるポリオキシメタレート(POM)は、(i)構成元素の置換により任意の原子配列を有する触媒活性点を構築できる、(ii)イオン間相互作用に基づく自己組織化を利用した3次元構造制御が可能、(iii)無機化合物であるために耐酸化性に優る、という特長を有しています。本研究では、POMの上記の特長を巧みに利用し、触媒活性点構造およびその周辺構造を原子・分子レベルで制御し原子利用率の極めて高い環境調和型酸化反応系の開発に成功しました。さらに、得られた知見に基づき実用化を目指した高機能不均一系触媒の開発にも成功しました。



ポリオキシメタレートを基盤とした 環境調和型酸化反応系の開発※

成果のキーワード

ポリオキシメタレート触媒、酸化反応、過酸化水素、分子状酸素

成果の概要

金属種・構造・機能の酸化剤(酸素分子、過酸化水素)の活性化に対する効果に関する基礎的知見を基盤に、新規なPOM化合物を精密に設計・合成し、これらを触媒として用いた環境に優しい酸化剤である過酸化水素、分子状酸素を用いた原子効率の極めて高い炭化水素類の選択酸化反応系の開発に成功しました。特に、複数個の金属が集積した多核金属活性点が、効率よく酸化剤を活性化し種々の選択的酸化反応に有効であることを示してきました。例えば、ビス- μ -ヒドロキシ架橋された2個のバナジウム活性点構造を有するPOMは、架橋ヒドロキシ基と過酸化水素とが効率的に反応しヒドロペルオキシ種が生成し、アルケンのエポキシ化反応に対して高活性・高選択性($\geq 95\%$)を示すこと、さらにオキシ配位子に特長的な大きな立体障害によりシスアルケンや末端アルケンに対してこれまでの有機金属錯体触媒や固体触媒には見られない高いエポキシ化反応活性を示すことを見出しています。従来の過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素の非生産的な分解が抑制できなかったため、過

剰量の過酸化水素を用いる必要がありました。一方、本研究で開発したPOM触媒では過酸化水素の非生産的分解を完全に抑制でき、さらにアルケンと当量の過酸化水素を用いても反応は効率よく進行します。さらに、過酸化水素を酸化剤としたアルカンの水酸化、Baeyer-Villiger反応やこれまで不可能とされていた分子状酸素のみを酸化剤としたアルケンの触媒的エポキシ化反応が行えることも見出しています。このように、従来高原子効率で行うことが不可能

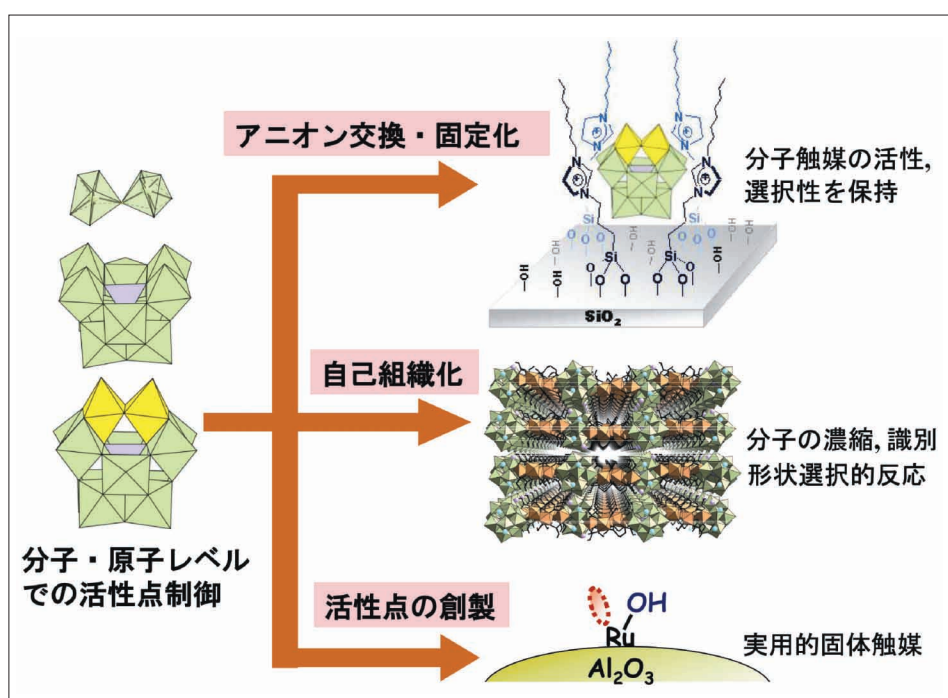


図1 ポリオキシメタレートを基盤とした触媒設計概念図



であるとされていた種々の酸化反応が、オキソ架橋した金属イオンを複数個集積させることにより達成可能であることを次々に明らかにしてきました。

分離・回収・再利用が容易であり、より環境に優しい固体触媒としてのPOMの合成にも成功しています。例えば、イミダゾリウムカチオンを有するイオン性液体で表面修飾した種々のSiO₂担体を新規に調製し、上記のPOM触媒を静電的相互作用により強固に固定化することに成功しました。これらの固定化触媒ではPOMの有する特異的な活性、選択性を保持したまま不均一系触媒として使用することができます。またPOMは多価アニオンであるため、ナノサイズの遷移金属錯体カチオンとの静電的相互作用により複合化(自己組織化)し結晶性固体を生成します。この複合体はミクロ細孔構造を有しており、構成要素のサイズ

や電荷等の特性に応じて、細孔の構造及び内部の親水性や疎水性が変化し、その結果分子認識能が発現します。従って、この細孔は、大きさや極性により分子を認識しさらに濃縮や(静電場効果による)活性化を行う反応場となりえます。

単核ルテニウム水酸化物種が分子状酸素によるアルコール酸化に有効であるというPOM研究で得られた知見を生かして、新規な高原子効率を示すアルミナ担持ルテニウム固体触媒(Ru(OH)_x/Al₂O₃)とそれによる溶媒を用いないアルコール選択酸化法の開発にも成功しました。本触媒は、アミン、ナフトール、フェノール、芳香族炭化水素類の酸素酸化、などにも高い触媒活性を示すことも見出しています。

技術の展開や社会・経済上の貢献

本研究で開発したPOM分子触媒は、プロピレン、ブテンなどの工業的に重要なアルケンのエポキシ化に極めて有効で、選択率が98%以上、過酸化水素の利用効率はほぼ100%に達しました。原子効率もプロピレンのエポキシ化反応において70%に達し、従来のクロロヒドリン法(～30%)、過酸化法(～30%)を凌駕する性能を有しています。過酸化水素は比較的環境に優しい酸化剤ですが、高価であるためその利用率の向上が望まれていました。本触媒はその要望を満たすものであります。さらに、ジエン類のエポキシ化では従来全く報告されていない立体障害のより小さい末端の二重結合へエポキシ化する特異的な位置選択性を示し、さらに水酸基などの反応性の官能基

存在下でも二重結合のみを選択的にエポキシ化できるため、種々のファインケミカルズ合成への応用が期待されています。

アルコール酸化によるカルボニル化合物の合成は工業的にも、有機合成的にも非常に重要な反応の1つであります。いまだに酸化剤として化学量論量のクロム酸などが用いられており、副生廃棄物の毒性や原子効率の低さ(～40%)などが問題とされています。本研究で開発した反応系では副生成物は水のみであり、触媒は反応後容易に回収・再使用が可能です。さらに、溶媒なども一切必要としないので、蒸留などの精製操作も必要ないため省資源・省エネルギーにも大きく貢献できます。

※本研究成果は、共同研究者 水野哲孝(東京大学大学院工学系研究科)教授の成果を紹介しています。

上記成果の論文発表等

1. K. Yamaguchi and N. Mizuno. "Supported Ruthenium Catalyst for Heterogeneous Oxidations of Alcohols with Molecular Oxygen". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4538-4542.
2. K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi and N. Mizuno. "Efficient Epoxidation of Olefins with ≥99% Selectivity and Use of Hydrogen Peroxide". *Science*, 2003, **300**, 964-966.
3. K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida and N. Mizuno. "Peroxytungstate Immobilized on Ionic Liquid-modified Silica as a Heterogeneous Epoxidation Catalyst with Hydrogen Peroxide". *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 530-531.
4. M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi and N. Mizuno. "Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidative Biaryl Coupling of 2-Naphthols and Substituted Phenols in Water". *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6632-6640.
5. Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi and N. Mizuno. "Polyoxovanadometalate-Catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5136-5141.
6. C. Jiang, A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida and N. Mizuno. "Channel-Selective Independent Sorption and Collection of Hydrophilic and Hydrophobic Molecules by Cs₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)(H₂O)₃]₂[α-SiW₁₂O₄₀] Ionic Crystal". *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **127**, 14240-14241.

課 題 概 要

不純物のドーピングという欠陥の誘起を伴う方法に代わり、電界効果による電荷制御を従来の半導体を超える各種材料（ワイドギャップ酸化物、 π 共役有機固体）に拡張し、構成層の厚みや幅、表面・界面、チャンネルのナノサイズ制御による新エネルギー利用システム（太陽電池、透明トランジスタ、発光素子、光触媒）を構築します。この際、世界最先端の集積化ナノ合成・評価システムを設計・開発し、研究にスピードと革新性をもたらします。



コンビナトリアル固体化学技術の創成と ナノ材料機能の多元的開発

成果のキーワード

電界効果、コンビナトリアル固体化学、酸化物エレクトロニクス、
分子エレクトロニクス

成果の概要

日本の製造業を支える‘もの作り’の根幹をなす材料探索・プロセス最適化を高速に進める新技術として、コンビナトリアルナノ材料科学技術を提唱しました。

現代社会の進化に伴って情報の高速化、エネルギー利用の効率化が求められ、研究開発にも一つずつ探索する“点”の探索方法から、ライブラリによる“線”・“面”の材料探索が必須となってきています。高温超伝導薄膜研究の産物としてすでに開発したセラミックスのナノテクノロジーを、創業で産声をあげたコンビナトリアルの概念と結合し、エレクトロニクスの集積技術と融合させることで、世界に先駆けるコンビナトリアル固体化学を創成しました。組成や反応条件、材料の厚みを、x軸、y軸、z軸に振った多数の試料を一括してつくり、高速評価する技術です（図1a）。この技術は進化を続け、一括X線回折、走査型SQUID、SR光電子分光などの高速計測手法と組み合わせ、酸化物から窒化物、有機分子、ポリマーにいたる材料の構造と機能を多元的、定量的にスクリーニングする最先端ナノ材料・機能探索ツールとして次々と新たな発見をもたらしています。代表例は、 TiO_2 ベースの室温透明磁石の発見です（図1b）。最初の成果は、その起源に関す

る基礎物理、磁気メモリ等への応用研究を誘起し、Thomson Scientific Research Front Award 2007に選ばれています。有機・分子エレクトロニクス研究への展開では、n型 π 共役半導体では世界最高の移動度を示す単分子層バッファC₆₀電界効果トランジスタの作製をもたらしました（図1c）。

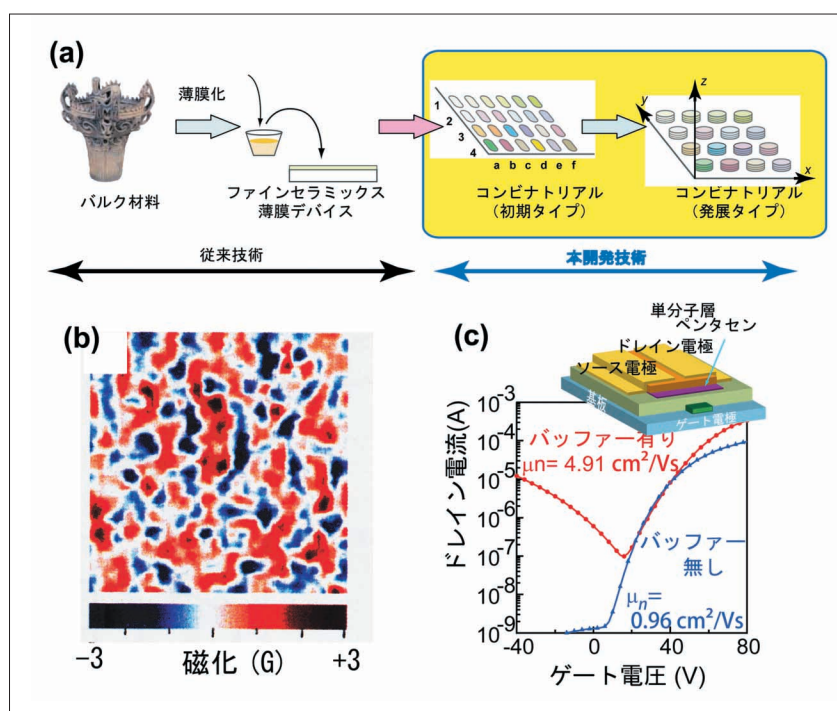


図1 (a) コンビナトリアル固体化学のコンセプト。(b) 走査型SQUID顕微鏡による透明磁石の磁区構造観察（赤・青はN・Sドメインに対応）(c) 単分子層バッファを用いたC₆₀電界効果トランジスタの動作曲線。



技術の展開や社会・経済上の貢献

コンビナトリアル技術による機能・材料探索は、従来技術に比べて発見にたどり着くまでの時間を短縮するばかりでなく、パラレル化による系統的なデータセットは個々のデータの信頼性を向上させます。量子効果が支配的で予測の難しい界面や超格子における現象解明・機能探索に特に有効です。計測・評価の高速・高感度システムの同時開発・利用もトータルな開発スピードを上げるための重要な因子であり、異分野(分析・計測、自動制御、ソフトウェア、情報処理)との連携を積極的に進めるドライビングフォースとなりました。透明磁石の発見も、系統的に添加物の量を変えたライブラリ試料をつくり、高感度・高速の磁気測定研究者に協力を依頼したことが、従来技術では見過ごされがちな僅かな変化を捉えました。半導体研究最先端の高k材料、金属・絶縁体転移を利用したメモリ新材料など、広範な材料・機能開発への威力を実証、企業の研究開発部門でもこの技術に対する関心が高まっています。日本の製造業を支える‘もの作り’の進化を加速させるブレークスルーをもたらす本技術の産業界への浸透により、研究開発効率の更なる向上が見込まれます。

- ・ CLMBE装置を始めとする本研究手法に基づく特許が国内外で取得され、国内企業とライセンス契約を結んでいる。すでに国内のみならず、ベル研究所(米国)などの国外に対しても販売されており、中国や韓国からも代理店契約の申し込みが来ています。さらに、海外展開も視野に入れたベンチャー設立を準備しています。
- ・ 2002年に始まった第2期のCRESTプロジェクトでは、装置の小型・高機能化を進めるとともに、積層デバイスの集積化作製システム、有機半導体やフラーレン等の π 共役ソフトマテリアル系用のコンビナトリアル

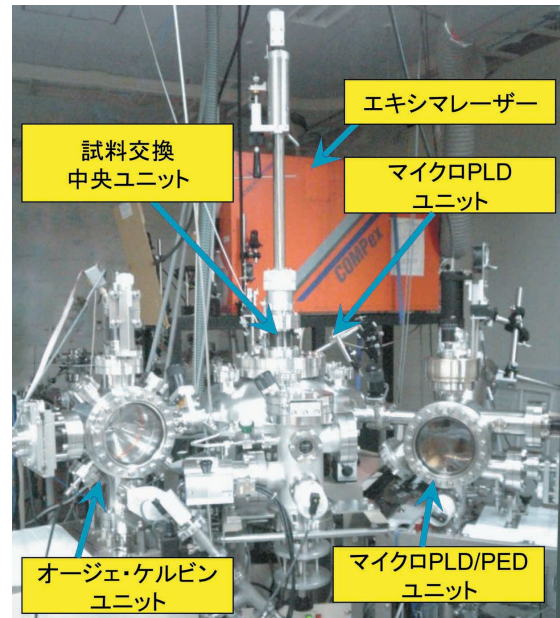


図2 集積化モジュールシステムの概観図。3台の作製・評価ユニットと中央ユニットから構成される

ルナノ材料ライブラリーシステムを開発しました。

- ・ 研究開発効率の大幅な向上を酸化物、有機系材料における電子、光、磁気機能の高速探索に実証してきたが、このシステムコンセプトは他の多くの材料、機能部材(触媒、複合材料、ガラス、太陽電池、合金、繊維高分子製品、センサ、など)に拡張でき、日本の少子高齢化ばかりでなく、グローバル環境やエネルギー問題にも寄与するキーテクノロジーとしての発展が期待されます。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. H. Koinuma and I. Takeuchi. "Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials". *Nature Materials* vol.3, p429~438, (2004).
2. コンビナトリアル固体化学と固体物理—酸化物・有機物エレクトロニクス研究における展開—、固体物理(アグネ技術センター)発行 Vol.42 No.1 (2007年1月)
3. K. Itaka, et al. "High-Mobility C_{60} Field-Effect Transistors fabricated on Molecular-wetting Controlled Substrates". *Adv. Mater.*, **18**, 1713, (2006).
4. Katayama. "Field-effect transistor based on atomically flat rutile TiO_2 ". *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 242103, (2006).
5. 特開 2004-288767、「単結晶基板の熱処理方法」、出願日：平成 15 年 3 月 20 日、出願人：JST、旭硝子株式会社、株式会社信光社、発明者：鯉沼秀臣、松本祐司、山本雄一、望月圭介、福士大吾
6. 特願 2005-258588、「分子性物質の製膜方法及びその装置」、鯉沼秀臣ほか

課 題 概 要

有機テンプレートによって導かれる有機無機複合相のソフト性を利用することによって、ゼオライト、メソポーラス構造を自在に変換し、所望の細孔構造と精密制御された活性点を有する新しい触媒材料を創製します。シリカ-界面活性剤分子集合体の形状変化やゼオライトの基本層構造と3次元構造の相互変換の原理、機構を解明します。これらのナノ構造が精密制御された触媒は化学工業のグリーン化への寄与が期待されます。



プロピレンのエポキシ化に画期的な活性・選択性を示すチタノシリケート触媒

成果のキーワード

チタノシリケート、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化、層剥離

成果の概要

プロピレンからのプロピレンオキシド合成法として広く用いられているクロルヒドリン法では、大量の塩化カルシウム等を含む廃水の処理が大きな環境負荷となっています。これに対し、TS-1（チタン含有シリカライトゼオライト）触媒は、過酸化水素を酸化剤とするプロピレンからのプロピレンオキシド合成に活性、選択性が高く、現在、大規模な工業プラントが欧米において建設・計画中です。

辰巳らが独自の方法で合成した多孔性チタノシリケートTi-MWW系ゼオライト触媒は、TS-1よりもはるかに高い活性を有し、新しいエポキシ化触媒として前記プロセスのTS-1触媒に置き換わるものとして大いに期待されます。Ti-MWWゼオライトは更に構造的なバリエーションが大きい特長を持つ。有機テンプレートを用いたゼオライトの基本層構造と3次元構造の相互変換の過程で層間が0.2 nm程度広がった新規な構造のゼオライトが得られます。この新規ゼオライトTi-YNU-1は、MWW構造層状前駆体の縮合がおこる際に、外部からケイ

素原子が挿入し、拡大した層間細孔が生成したことによるものであることが、層状前駆体を $R_2Si(OR')_2$ によりシリル化、焼成することによって同一の構造を得られることから明らかになっています。層間拡張したTi-YNU-1は図2に見るように、プロピレンだけでなく嵩高いオレフィンのエポキシ化にも他の触媒に比べて遥かに高活性です。さら

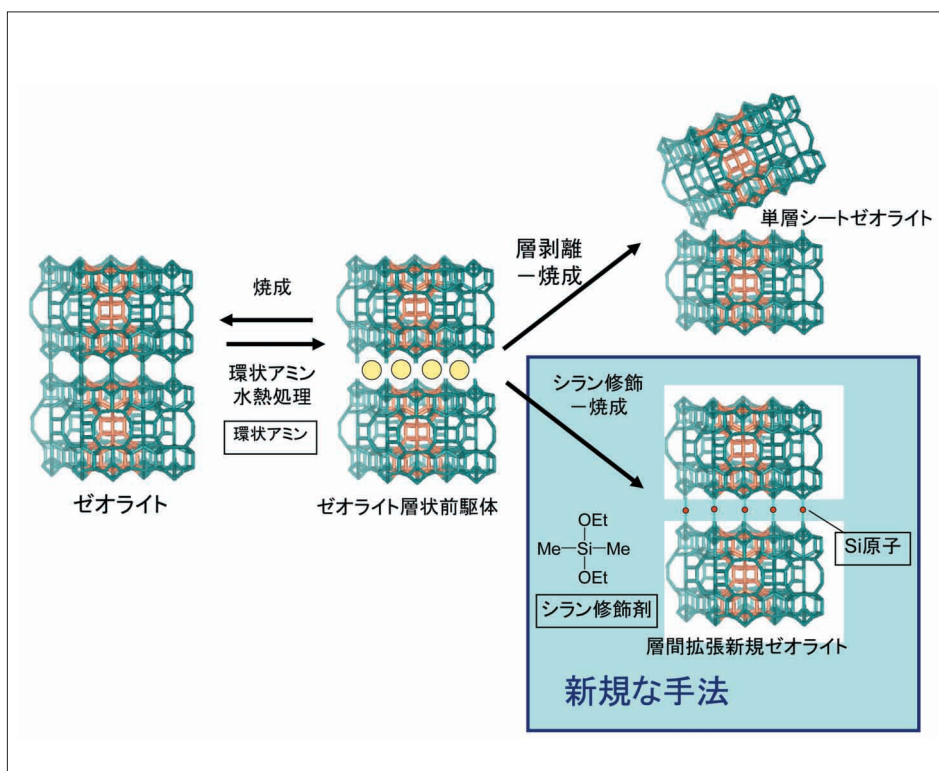


図1 ゼオライト層状シートをナノパーツとしてできる構造のバリエーション

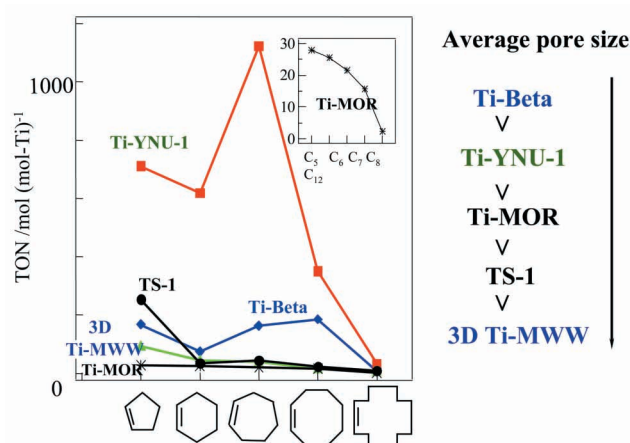


図2 チタノシリケートゼオライト触媒による
各種の環状アルケンのエポキシ化

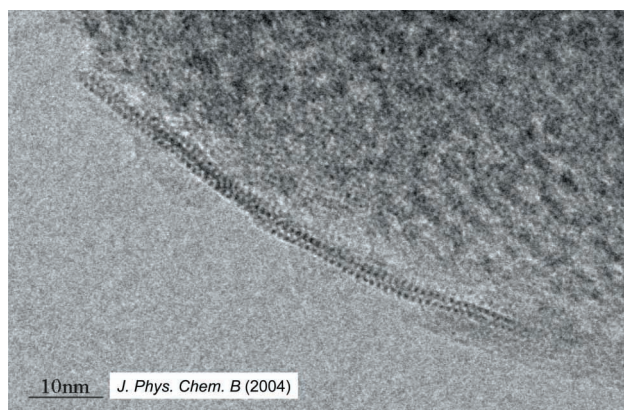


図3 単層シート“All surface” zeoliteのTEM

に層剥離により得られる、“All- surface”の単層シートゼオライト(図3)は分子の結晶細孔内拡散の制約を受けない

ため、各種のオレフィンのエポキシ化に極めて高い活性を示す優れた触媒材料です。

技術の展開や社会・経済上の貢献

酸化プロピレンの需要は近年急速に伸び、その生産量は
この15年で倍増し、年産700万トンに達しています。し
かし、酸化エチレンの製造においてはクロロヒドリン法が
相変わらず重要な方法となっています。この方法では酸化
プロピレン1トンあたり約40トンの廃液が生じます。この
廃液の成分は5-6重量%の塩化カルシウムと0.1重量%の
水酸化カルシウムであります。さらに1,2-ジクロロプロパ
ン(6-9%)やビス-1-クロロメチルエチルエーテル(1-3%)
などの有機塩素化合物の副生も問題であります。

上記方法よりもクリーンな、過酸化水素による酸化プロ

ピレンの製造プロセスが2008年から稼働開始の予定で
す。しかし、使用が予定されている現行工業触媒TS-1は
速度的に十分でなく、オキシラン環の開環や過酸化水素の
分解などの副反応の問題も指摘されています。辰巳らが開
発した新型チタンゼオライト触媒は活性、選択性ともTS-
1より遥かに優れており、過酸化水素酸化反応のフィージ
ビリティーをより高める触媒系です。塩や有機塩素化合物
の副生の無い本法は環境負荷の削減に貢献が期待出来ま
す。また、エピクロロヒドリンやグリシドールの製造にも
適用できる汎用性のあるエポキシ化技術となりえます。

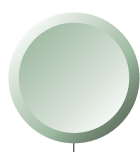
上記成果の論文発表等

1. Weibin Fan, Peng Wu, Seitaro Namba and Takashi Tatsumi. "A New Titanosilicate Structurally Analogous to MWW Lamellar Precursor". *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 236-240 (2004).
2. Peng Wu, Duangamol Nuntasri, Juanfang Ruan, Yueming Liu, Minyuan He, Weibin Fan, Osamu Terasaki and Takashi Tatsumi. "Delamination of Ti-MWW and High Efficiency in Epoxidation of Alkenes with Various Molecular Sizes". *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126-19131 (2004).
3. Weibin Fan, Peng Wu, Seitaro Namba and Takashi Tatsumi. "Synthesis and Catalytic Properties of a New Titanosilicate Molecular Sieve with the Structure Analogous to MWW-type Lamellar Precursor". *J. Catal.*, **243**, 183-191 (2006).

課 題 名： ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発

課 題 概 要

高温超伝導体の応用において重要な臨界電流は、磁場を加えたときに発生する多数の磁束量子の運動によって決まります。しかし高温超伝導体中の磁束量子は不安定で動き易く、その動きを止めるピン止め点の導入は困難でこれまで磁場中臨界電流は低いままでした。本研究ではナノテクノロジーを高温超伝導薄膜に適用し、薄膜中のナノ構造を自在に制御する手法を開発し、これらによって磁束量子を強力にピン止めする人工ピンの開発に成功しました。この結果、液体窒素温度の磁場下において、世界で初めて液体ヘリウム温度で動作する実用ニオブチタン超伝導線材の臨界電流値を凌駕する値を達成したものです。



ナノテクで磁束量子をあやつる ー21世紀エネルギーネットワークと高温超伝導ー

成果のキーワード

高温超伝導、磁束量子、人工ピン、エピタキシャル薄膜

成果の概要

1986年に発見された高温超伝導体は、セラミックスであるために超伝導応用に必要な線材化に長い時間を必要としました。しかし20年の時を経て、最近ようやく実用的な高温超伝導線材が製造できるようになってきました。成人となった高温超伝導は大変魅力的です。省エネ、大容量送電、エネルギー貯蔵、高速輸送、等々に関わる能力を持ち、環境への負荷が小さい高温超伝導は、地球温暖化への対策や21世紀の新しいエネルギーネットワーク構築に欠かせない材料です。現在、電力・産業・輸送に関わる超伝導機器の実証試験が始まっています。そこではゼロ抵抗の臨界電流の向上が欠かせません。ここで重要となるのが磁束量子のピン止めです。

超伝導体には磁場がナノサイズの磁束量子になって侵入します。ゼロ抵抗で大電流を超伝導体に流すには、無数の磁束量子が動かないようしっかりピン止めしなければなりません。磁束量子は量子力学的存在でその制御には深い物理的理解と最適なナノ構造の設計が必要です。高温超伝導の弱点は従来、ピン止めが弱いという点でした。我々は人工ピン(APC)と呼ぶナノテク技術を生み出し、磁束量子の強力なピン止めに成功しました。

我々の戦略は、粒界のないエピタキシャル高温超伝導薄膜にナノテクを利用して人工的に設計されたナノスケールの結晶欠陥・ナノ組織を導入し、これらを人工ピンとすることで磁束量子を強力にピン止めして臨界電流の制御を行うおうというものです。重要なのは、基本的な超伝導部分は粒界のない単結晶とし、その中に人工ピンを高密度に導入することです。エピ膜中に人工ピンを多量に導入することは、膜の結晶性を劣化させ、臨界電流の大幅な低下を引き起こすと考えられますが、そこをうまく回避するのがナノテクの腕の見せ所です。図1は我々が提案してきた人工ピンの概念図です。人工ピンの設計においては次元性が重要となります。これは磁束量子がひも状であり、ピン止めエネルギーが人工ピンと磁束量子との相互作用体積に比例するからです。図2は実際に我々が作製した人工ピンの電子顕微鏡写真です。これらの手法を用いて、我々は液体窒素温度(77 K)の磁場下において、世界で初めて液体ヘリウム温度(4.2 K)で動作する実用ニオブチタン超伝導線材の臨界電流値を凌駕する値を達成しました。現在では、世界中でこの手法の研究が盛んになっています。

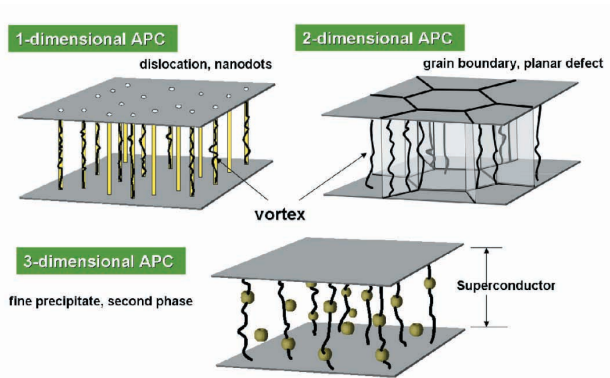


図1 人工ピンのナノ構造

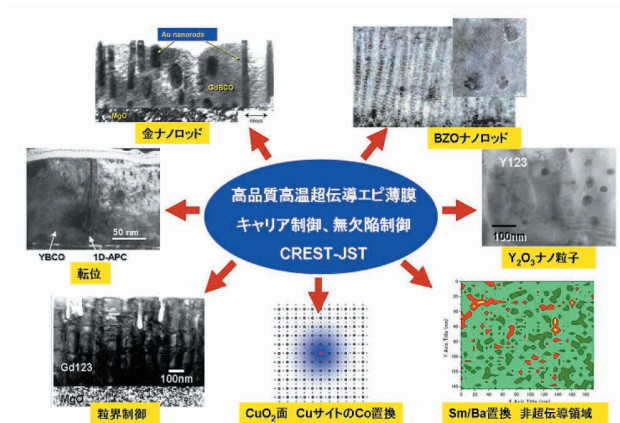


図2 実際に作製した人工ピンの例

技術の展開や社会・経済上の貢献

現在の主要な超伝導材料は、極低温の4.2 Kで動作するニオブチタンやニオブ3スズ線材です。これより高磁場発生可能な超伝導コイルが作られ、医療用MRI、化学分析NMR、単結晶引き上げ装置、素粒子加速器、リニアモーターカー、実験用核融合装置など幅広い分野ですでに利用されています。しかし液体ヘリウム冷却による制約は超伝導技術の本格的な普及においては、これまで大きな障害となっていました。高温超伝導体はこの制約を取り去り、安価な液体窒素中で超伝導現象を実現するものでその発展が大いに期待されます。そして現在、発見後20年が経過し、高温超伝導応用の機運が世界で高まりつつあります。

我々は高温超伝導に人工ピン技術を適用することで、77 Kでニオブチタン線材の臨界電流特性を上回る性能を

実現しました。この意味するところは大変大きいものです。それは従来、極低温という特殊環境に閉じ込められていた超伝導技術が77 Kという手軽な温度環境で利用できるようになるからです。77 Kで動作する大電流通電可能な高温超伝導線材が実用化されれば、低コストで電力ケーブルや前述の超伝導応用機器の利用が可能となり、さらにこれまで不可能であった磁場応用も実現します。地球上のあらゆる国々でエネルギー消費が増えつつある21世紀においては、エネルギーの高効率利用は地球環境保護に直結して不可欠です。今後、電力・産業・輸送分野で超伝導技術が花開いていくでしょう。そして、その場合にはこの人工ピン技術が不可欠な技術となります。

上記成果の論文発表、特許出願等

1. Kaname Matsumoto, Tomoya Horide, Ataru Ichinose, Shigeru Horii, Yutaka Yoshida and Masashi Mukaida. "Critical current control in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by artificial pinning centers". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L246-248, 2005.
2. Yutaka Yoshida, Kaname Matsumoto, Masashi Miura, Yusuke Ichino, Yoshiaki Takai, Ataru Ichinose, Shigeru Horii and Masashi Mikaida. "High-critical-current $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films induced by surface nanoparticle". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L546-548, 2005.
3. 特開2005-78939、「超伝導膜およびその製造方法」、出願日：平成15年8月29日、出願人：JST、財団法人電力中央研究所、発明者：松本要、向田昌志、吉田隆、一瀬中、堀井滋

課題名：表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能

課題概要

鉄系金属種の単体又は合金微粒子に触媒、CO又はエチレンを炭素源、水素を補助ガスとして350–650℃の低温域でヘキサゴン炭素面配列、直径、形状を制御したCNF(CNF)が合成できる基礎知見に基づき、CNFの大量合成、多様なCNFの選択合成、微細構造解析、金属微粒子の調製とCNFへの担持の基盤成果を挙げた製造は、多様なCNFの中から、エネルギー貯蔵、電子放射材、省エネルギー構造材、エネルギー輸送媒体、大気環境保全材料、グリーン合成・精製触媒担体としての最適なCNFを選択し、CNF実用化の基盤を構築しています。CNFに担持した触媒種の触媒機能を追及すると同時に、触媒種とCNF表面との相互作用からナノ界面化学を開拓しました。さらにCNFの広範囲な実用化を目指して、種々の機能材の複合化を試み、CNFを基盤とする新産業の技術基盤を構築しています。



カーボンナノロッド及びナノプレート集合体の繊維状ナノ配列構造を制御したCNFの選択的合成と広範な触媒応用展開

成果のキーワード

カーボンナノファイバー(Carbon Nanofiber; CNF)、
選択的大量合成、表面最適化、環境触媒応用

成果の概要

新規なエネルギー、省エネルギー環境保全触媒への最適応用可能なCNFの合成、構造制御及び新物質誘導に関して、(1)標準試料として製造する3種のCNF(プレートレット、ヘリングボーン、チューブラー)の合成及び物性計測、(2)標準3種CNFの大量合成と応用試料提供、(3)応用物性向上のための多様な組織と繊維を持つ小・中繊維のCNFの開発、(4)環境触媒としての機能向上のためのナノハイブリッド材料としてACF-CNFの調製と構造最適化、(5)省エネルギー及びエネルギー貯蔵材としてのSiO₂-CNF複合体、黒鉛-CNF複合体、超黒鉛化度及びKOH活性化(高表面積化)CNFの調製、(6)石油脱硫・脱硝及び脱メタル触媒担体としてアルミナ-CNFの複合体の調製、(7)新規物質としてメゾ気孔CNF、高表面積金属酸化物ナノチェーン及び高表面積SiO₂とSiCナノファイバーの調製、及び(8)窒素の6%以上含有するCNF等の高効率加圧型大量製造の基盤を開発しました。図1は大量製造装置であります。

CNFの三種類の典型的構造であるPlatelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNFの三次元構造解析を行い、三種類ともに「Nano-Rod」と「Nano-Plate」の二種類の基本構造単位から構成されたことを初めて明らかにしました(図2、参考文献1)。この二種類基本構造単位の量の比と繊維軸との関係によって、「Nano-Rod」集積型或は

「Nano-Plate」集積型或は両者混合型のPlatelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF等のさまざまな構造を構築する新しい構造モデルを提出するとともに各繊維の選択合成条件を確立しています。

繊維径と構造を最適化したCNFの実用化基盤を構築しました。その主な成果は、

- ① 直接メタノール型燃料電池の燃料極(負極)の触媒担体として最適CNFを選択合成・適用し、市販触媒に比べて、白金使用量の40%以上の削減、150%以上の活性を実現しました。
- ② リチウムイオン電池の負極としてシリコン、シリコンモノオキサイド材料の膨張を効果的に抑制しながら導電機構を維持する修飾材として、CNFが優れた材料であることを確認しました。活物質上に直接CNFを成長させ、現在まで実現できなかった粒子状のシリコンモノオキシサイドのサイクル特性を実用レベルまで上げることができました。図3にシリコンモノオキサイド/CNF複合体のSEM像を示しました。
- ③ 大気環境からSO_x、NO_xあるいはホームシックハウスガスを捕捉・無害化できる気相合成ならびに電界紡糸CNFの活用により、実用可能な活性を発現できました。図4に電界紡糸PAN-CNFのSEM、STM像を示しました。

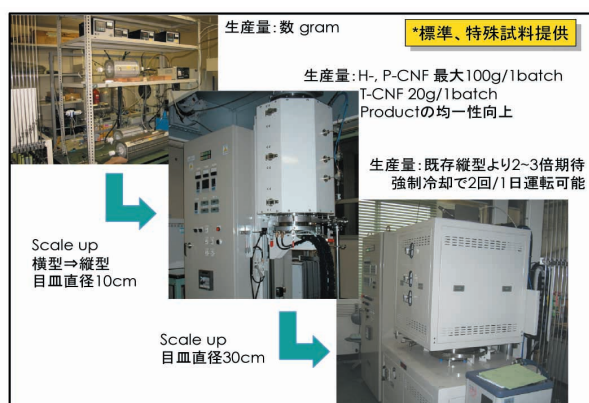


図1 加圧型CNF大量合成装置

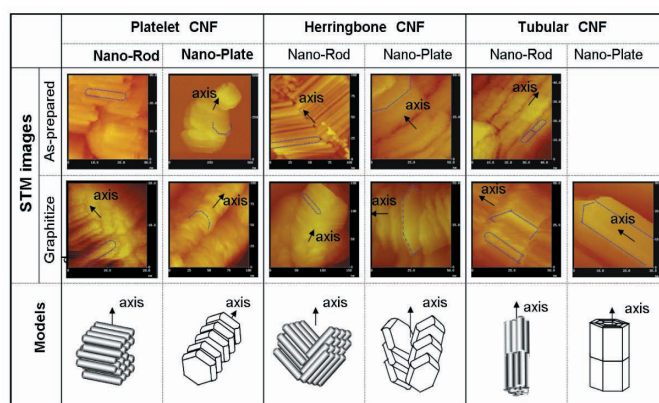


図2 ナノロッド、ナノプレートのSTM像

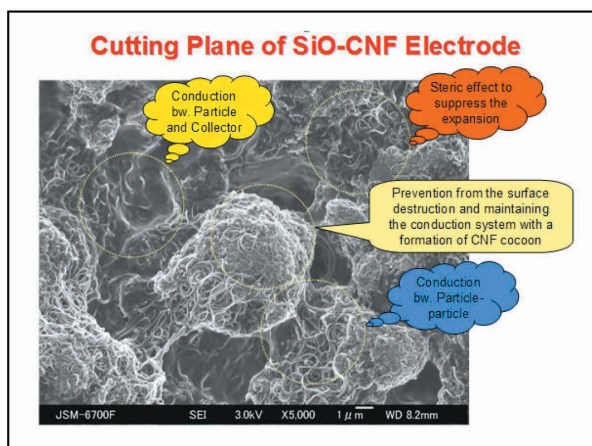


図3 SiO/CNF複合体のSEM像

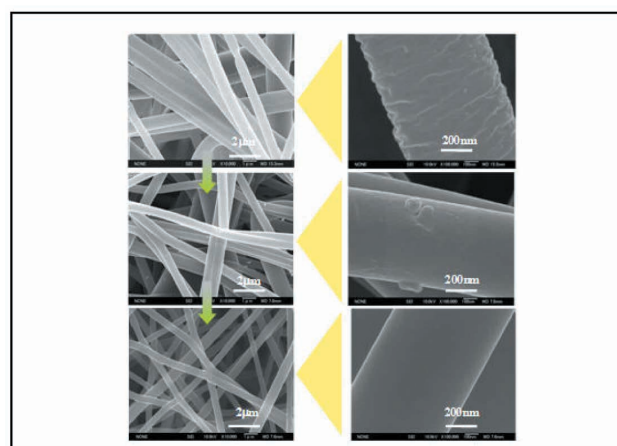


図4 電界紡糸PANから調製したCNFのSEM像

参考文献1 Carbon, 43, 2005, Pages 1828-1838.

技術の展開や社会・経済上の貢献

本研究は、材料の構造を階層的に表現する新しい構造規定と、それに基づく特性と応用を発想する材料研究の先鞭をつけました。温暖化や大気汚染を低減防止する電気エネルギー変換、貯蔵、放電子、省エネルギー材料、熱輸送、SOx、NOx・ホームシックガスの捕捉・無害化、グリーン

合成、石油精製の分野でCNFの利用を積極的に進め、産業界との協力により、多数の実用化技術の開発を目指しています。さらに多様なCNFの利用を現実な技術とするために、国際的な産学連携も視野に入れて、早期の実用化による社会貢献を目指しています。

上記成果の元となる特許出願等

1. 特開 2003-342839、「炭素ナノ繊維素」、出願日：平成 14 年 5 月 23 日、出願人：三菱重工業株式会社、持田勲、尹聖昊、発明者：持田勲、尹聖昊、安武昭典、藤岡祐一
2. 特開 2003-342840、「繊維状ナノ炭素の製造方法及び装置」出願日：平成 14 年 5 月 27 日、出願人：三菱重工業株式会社、持田勲、尹聖昊、発明者：持田勲、尹聖昊、藤岡祐一、瀬戸口稔彦



IV. ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ における横断的な取り組みによる 従来にない新しい成果

- | | | |
|---|-------|----------------------------|
| 1 | 研究代表者 | 相沢慎一（県立広島大学生命環境学部 教授） |
| 2 | 研究代表者 | 永長直人（東京大学工学系研究科 教授） |
| 3 | 研究代表者 | 木下博雄（兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 教授） |
| 4 | 研究代表者 | 藤巻 朗（名古屋大学大学院工学研究科 教授） |

課 題 名： 生物ナノマシーン回転運動の一般化作動機構の解明

課 題 概 要

バクテリアのべん毛モーターは水素イオンの流れで回転する運動器官ですが、いまだにその作動原理はわかりません。本研究では、バイオインフォマティクス手法でべん毛構成タンパク質の起源を探り、それぞれのパーツの由来および機能特性を明らかにすることで回転運動の起源を探ります。この手法は、べん毛モーターのみならず、細胞表面上の物質輸送装置など種々のナノマシンの作動機構解明にも役立つでしょう。



金属吸着など機能的表面をもつ べん毛ナノチューブの作製

成果のキーワード

バクテリアべん毛、ナノワイヤー、金属イオン吸着、フェリチン、Hisタグ、TEV切断部位

成果の概要

直径がナノサイズで均一な太さの線維（ナノワイヤー）の作成はナノテクノロジーの要となる基本的な技術です。我々は金属吸着や特異的エピトープの露出した機能的表面をもつナノワイヤーをバクテリアべん毛を用いて作製を試みました。べん毛の構成タンパク質フラジェリンに遺伝子工学的に外来遺伝子を導入し、新たな性質をもつべん毛を作るために次の3つの機能性ペプチドを目標遺伝子に掲げました。

1. A poly histidine tag (HisFliC)

ポリHisタグは通常大量発現したタンパク質の精製のために付加されるタグである。ポリHisタグは銅、ニッケル、コバルト、亜鉛などの金属と強い結合を示すことが知られています。

2. A commercial avidin tag (AviTag) that binds biotin (BioFliC)

アヴィジン(avidin)は生卵白中に存在する低分子の塩基性糖タンパク質で、ビオチン(biotin：ビタミンB7)などの基質を特異的に吸着します。この結合は抗原抗体反応よりもはるかに強いことが知られています。アヴィジン1分子は4分子のビオチンを吸着できます。さらにビオチン化したフェリチンを用いると、間接的ながら鉄原子を吸着することもできます。

3. A TEV-protease site tag (TEVFliC)

Tobacco Etch Virus (TEV) 由来のTEVプロテアーゼサイトは特異的な切断配列を持っています。したがって、この切断サイトを導入したタンパク質は他の部位に影響することなく1箇所の切断部位をもつことができます。

これらの機能性ペプチドを導入するフラジェリン部位としてべん毛線維の最外部にくるようデザインしました。大腸菌フラジェリンではAsp242とTyr245の間が最適であると予想されました。挿入するペプチドの大きさはHisタグが16アミノ酸、ビオチンタグが19アミノ酸、TEVプロテアーゼ切断部位が18アミノ酸で、その結果できるキメラフラジェリンの大きさは野生株の55kDaの対して、それぞれ63kDa(HisFliC)、69kDa(BioFliC)、67kDa(TEVFliC)でした。問題はこれらのキメラフラジェリンが発現してちゃんと線維を形成するか否かですが、幸い我々の作製したものはすべて重合して線維を形成し、したがって菌体は運動性を持っていました。しかし、キメラから出来たべん毛線維は相互に吸着するため束を形成しやすく、その分運動性は落ちていました。

電子顕微鏡観察によると、上記いずれのタグ付べん毛も表面構造は野生株とわずかに異なるようです(図1)。特にBioFliCは顕著に突起物が見られます。BioFliC線維同士の凝集の様子から表面構造の変化をうかがい知れます(図2)。

さらにこれらタグのうち2つを同時に発現させる実験では、HisFliCとBioFliCを共発現させたところ、できた線維はそれぞれ単独で出来上がる線維の両方の性質をもっていました。すなわち、表面にHisタグとビオチンタグが混在して並んでいました。電子顕微鏡観察ではではところどころにBioFliCによる突起物が見られます。

TEVFliCから出来上がる線維は一般的に短いです。電顕写真で詳細を観察すると、表面構造は野生株とさほど違いませんが、線維の中心を通るチャンネルが見られることか



図1 野生株べん毛

HisFliC

BioFliC

(His+Bio)FliC

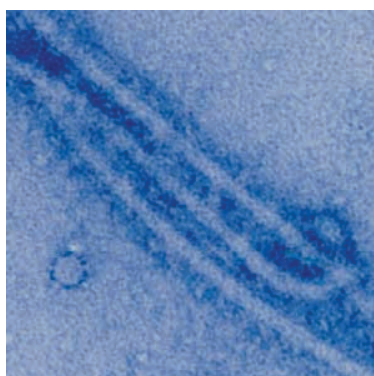


図2 BioFliC線維の凝集体。線維間に突起物の塊が見られる。

ら、表面構造が染色液を通過させるほどポラスであることを示しています。ゆるやかなパッキング状態の表面構造により線維全体が構造的に脆くなったものと考えられます。またTEVプロテアーゼを作用させた後の繊維の全体構造は変わりませんでした。SDS-PAGEで調べたところ、TEVFliC (67kDa)は31kDaと33kDaの2つのペプチドに分かれました。すなわち、TEVプロテアーゼは線維表面に露出している切断サイトを

期待通り切ったのであり、切断されたフラゲリンは分解することなく線維構造の中に留まったことになります。この性質を利用して新たなタグの付加の可能性もできました。

以上、バイオ素材を用いた機能的ナノワイヤー作製の試み、べん毛を用いて機能性表面をもつ線維を作ることができました。また、べん毛表面は金属を吸着するHisタグと、フェリチンなどの鉄原子を吸着することができるジオチンタグとを同時に発現することもできました。今後、作製したべん毛ナノワイヤーの物理的電気的特性を調べることが課題です。

他チームとの連携による顕著な成果

べん毛を使って機能性のあるナノサイズの線維を作るとは古くからの夢であり、べん毛の外側に露出している部位に種々の機能性タグを付加する多くの試みがなされましたが、べん毛のタンパク質輸送系もタンパク質重合能も意外と複雑でべん毛系全般にわたる基礎的研究が進むまでは思うような成果は得られませんでした。今やっとその基盤も整い、この研究で示したような機能性部位を表面に付加したべん毛ができるようになりました。また2種類の異なるタグを同時発現して、2種類の異なる吸着部位をもつべん毛を作ることにも出来ましたのでさらに応用範囲が広がり

ました。バイオミネラリゼーションの分野で成果を挙げているナノテクノロジー分野別バーチャルラボの「自己組織化」領域(研究代表者：山下一郎)と、べん毛に関する知見を持つわれわれとの共同研究により多くの成果がうまれました。

ここで示した実験成果はすぐに応用に結びつくものではありませんが、機能性部位を付加する基礎的原理を示したもので今後多くの類似の試みが行われることを期待しています。

上記成果の論文発表等

1. R.D. Woods, N. Takahashi, A. Aslam, R.J. Pleass, S-I. Aizawa and R.E. Sockett. "Bifunctional Nanotube Scaffolds for Diverse Ligands Are Purified Simply from Escherichia coli Strains Coexpressing Two Functionalized Flagellar Genes". *Nano Lett.*, 7: 1809-1816 (2007).

課 題 概 要

応答感性を持ちナノスケールでも臨界性が現れる強相関電子系を用いて、その軌道やスピンといった内部自由度の量子コヒーレンスと種々の秩序の多相臨界性を制御することを目指します。トポロジカル相制御（ボトムアップ）とクリティカル相制御（トップダウン）の双方向から、量子ベリー位相と多相臨界現象の概念に基づき、第一原理電子状態計算による物性予測と有機・無機系をターゲットとした物質設計・物性実験を行い、電場・電流による磁化制御などの全く新しい多体の電子機能を開拓します。



スピンホール効果の提案

成果のキーワード

スピン流、スピン軌道相互作用、ベリー位相、量子スピンホール効果

成果の概要

ほとんどすべての素子の動作は電流（カレント）と電荷の信号を使っており、必然的にオームの法則に従う熱の発生を伴っています。少ないエネルギー消費でしかも高速に動作する将来のデバイスを構築するためには、物理学の基本に立ち戻り、固体中を流れるカレントの本質を再考する必要があります。私たちは、この問題を理論的に探究し、かつ実験グループとの連携を通じて、新しい分野トポロジカルカレントの物理一を創成しました。（トポロジカルカレントとは電子の波の位相干渉パターンの変化に伴う位置の移動に起因する流れのことです。）まず、最初にこのオームの法則に従うカレントの他に、このトポロジカルカレントが実際に存在することを確認しました。このトポロジカルカレントは、固体中の電子の波としての形が持つ幾何学的な性質から生じるもので、本質的に散逸を伴わないものです。このトポロジカルカレントはいろいろな状況下で生じますが、特に相対論的なスピン軌道相互作用が働いている強磁性体の電子状態で異常ホール効果（磁場をかけなくても、電場に垂直方向に電流が流れる効果）を担っていることを、第一原理電子状態計算・モデル計算と実験との詳細な検討を通じて確立することに成功しました。

この基礎の上に立って、電場によるスピン流の生成機構を理論的に提唱しました。これがスピンホール効果と呼ばれているものです。スピンの向きによって逆方向の電子の流れがあると、電流はゼロであるにも関わらずスピンの流れ（スピнкаレント）が発生します。さらにこのスピнкаレントは時間反転（ちょうど映画フィルムを逆向きにまわすような操作）に対して、向きが変わらないという性質を

持っています。これは電流がその向きを変えることと著しい対照をなしており、電場（時間反転に対してやはり不変）のもとで非可逆性（つまり熱の発生）を伴うことなく流れることができるという利点を持っています。私たちはGaAsのような代表的な半導体のバンド構造に着目すると、やはりスピン軌道相互作用によって、トポロジカルカレントとしてのスピнкаレントが印加電場に垂直方向に生じることが世界に先駆けて提唱し、スピントロニクス分野に新しい潮流を作り出しました。（図参照）

この提案は後にアメリカのおよびイギリスの実験グルー

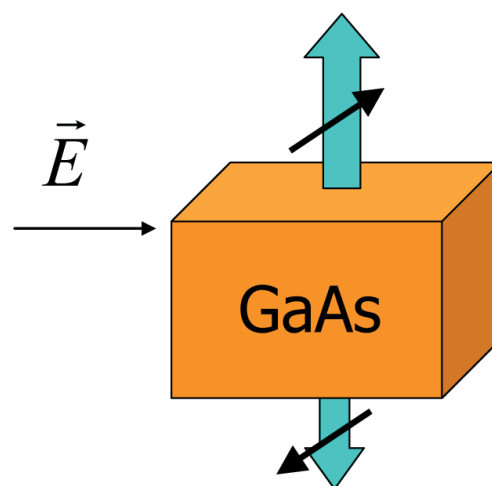


図 スピンホール効果
電場を印加するとその垂直方向にスピン流が誘起される。



ブによりGaAsにおいて検証されるにいたりました。われわれはさらに進んでこのアイデアを拡張し、バンド絶縁体であるにもかかわらず有限のスピホール効果を示す、スピホール絶縁体の概念を提唱しました。絶縁体だと、ギャップの存在のために散逸をとまなう通常の電流が完全に抑制され、トポロジカルカレントのみが流れることにな

ります。これは量子ホール効果に匹敵する現象ですが、そこでのホール電流と同様、試料の端に局在したチャンネルをスピ流が流れることになります。この系は現在「量子スピホール系」へと発展し、HgTeを始めとする多くの物質群の研究が世界中で進められています。

他チームとの連携による顕著な成果

80年代からの物理学の2大テーマ、量子ホール効果と高温超伝導の流れは広く物性物理学全体に広がりつつあります。また、一方で巨大磁気トンネル効果、巨大磁気抵抗効果、スピン操作などの応用に結びついた研究も進んでいました。このような状況で、多分野にまたがりナノサイエンスを貫く原理として、量子力学の持つトポロジ的な構造が、実際に固体中のカレントと結びついていること、しかもそれが量子ホール効果のような特殊な状況下(強磁場、極低温)だけではない、室温の通常の物質中に見出せることを確立したことは、物性科学に新しい分野を創成したという大きな意味を持っています。そして、この考え方は、光波や熱流、フォノン流など広範な問題に広がりを見せています。

また、応用の観点からは、スピントロニクスに新しい観点を導入しました。つまり、磁性体や磁場を使うことなくスピンを生成、操作することがナノスケールのデバイスには必須ですが、この難問にスピン自体ではなくその流れ「スピ流」の観点からアプローチするという新しい考えを提案しました。事実「スピ流」はスピントロニクスの1分

野としての地位をこのプロジェクトの期間中に確立したと言えます。

この研究を通じて、ナノバーチャルに参加されている前川禎通教授(福山領域、「電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築」代表者)とは金属系におけるスピホールについて、赤穂博司博士(梶村領域、「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」代表者)とはトンネル接合におけるスピ輸送について、新田淳作教授(梶村領域、「半導体スピエンジニアリング」代表者)とは半導体におけるスピ軌道相互作用と量子輸送現象について、多くの議論を重ねてきました。また、多々良源准教授(潮田領域、「電流誘起磁壁移動型磁気メモリの開発に向けた理論研究」(さきがけ)代表者)とはスピホール効果と密接に関連している異常ホール効果について共同研究を行い、論文を発表しました。これらの研究者の方々との交流が研究が大きく広がる上で大きな力となりました。2008年1月にはさらに研究交流を促進するために「スピ流」に関する領域横断研究会を企画しています。

上記成果の論文発表等

1. S. Murakami, N. Nagaosa and S.C. Zhang. "Dissipationless quantum spin current at room temperature". *SCIENCE* 301 (5638): 1348-1351 (2003).
2. S. Murakami, N. Nagaosa and S.C. Zhang. "Spin Hall Insulator". *Phys. Rev. Lett.* 93, 156804 (2004).

課 題 名： 位相差極端紫外光顕微鏡による機能性材料表面観察・計測技術

課 題 概 要

サブナノからピコメートルの観察・計測技術の開発は、我が国のナノ産業基盤構築上の最重要課題と考えられます。本研究では、極端紫外光(EUV)領域で利用可能な半透膜を作成する技術確立を図り、これを用いた位相差干渉顕微鏡を開発します。これにより、次世代半導体製造用極端紫外線リソグラフィ(EUVL)マスク上の微細な欠陥(膜表面の凹凸ならびに膜中の異物により生じる位相欠陥)の分離評価が可能となり、2009年以降には必要となる超極小線幅(50nm～35nm)の半導体デバイスの開発に貢献できると共に、ピコメートルオーダーでの汎用計測器への応用が期待されます。



位相差極端紫外顕微鏡による多層膜内部位相欠陥の可視化に成功

成果のキーワード

EUVリソグラフィ、マスク、欠陥検査、位相欠陥、ミラウ干涉、ビームスプリッタ

成果の概要

- ① EUV領域での位相差顕微鏡を構築することにより、世界で初めてEUVL用マスクの内部欠陥、ひずみの観察に成功しました。本装置を活用することにより、課題となっているEUVLマスク欠陥の低減が可能となり、32nm以降のナノデバイスの早期実現への道を拓きます(図1)³⁾。
- ② EUV領域で透過・反射ともに20%近いビームスプリッタを開発しました(図2)²⁾。このビームスプリッタを位相差顕微鏡光路に挿入することにより、水平・垂直両方向とも一様な解像度を確保できました。
- ③ EUVL用マスクのガラス基板上に微細な加工痕があると、その加工痕上に形成した多層膜中に位相欠陥が発生します。この位相欠陥を有するマスクでの露光転写パターンへの影響を明らかにするため、ガラス基板上に

各種の幅・深さを有する凹溝を形成し、その上に多層膜を形成した擬似位相欠陥マスクを製作しました。このマスクの評価により、幅75nm、深さ2nmの位相欠

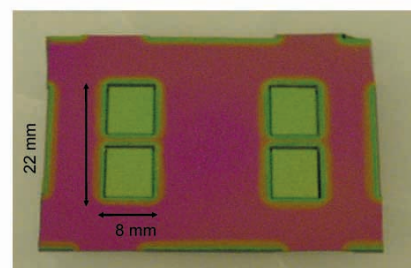


図2 ビームスプリッタ

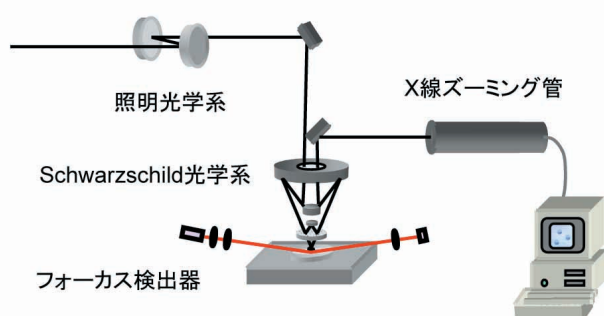


図1 位相差EUV顕微鏡

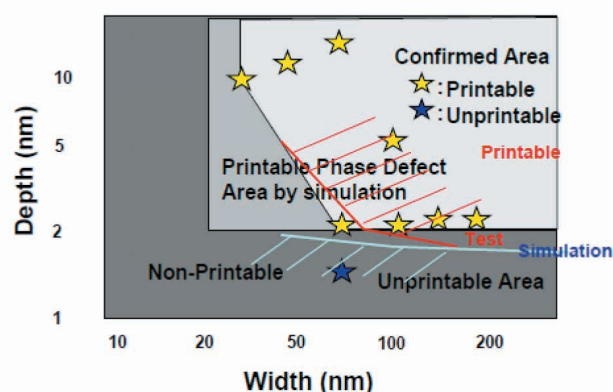


図3 転写される位相欠陥サイズ



陥がひとつの下限寸法であることを明らかにしました(図3)。この結果は同様なマスクパターンを露光装置(MET-2 Berkeley)により転写評価した結果と良く一致し(図中の赤線と青線)、本装置の有効性が確認されました⁴⁾。

④ 実マスクでの位相欠陥の影響を明らかにするために、

予め位相欠陥をもつ多層膜基板上に吸収体パターンを形成したマスクの評価を進めました。この結果、位相欠陥の吸収体パターンに及ぼす影響を初めて、定性的にも定量的にも明らかにできました。この結果は、同様に③で述べた露光機での結果とも良く一致し、本装置の有効性が確認されました。

他チームとの連携による顕著な成果

Mirau型干渉計測では1 nm以下の駆動を可能とする参照ミラーと、ビームを2分するビームスプリッタが重要な構成要素です。参照ミラーの駆動はリング型のピエゾアクチュエータと静電容量センサーの位置のフィードバック回路とにより製作しましたが、実際の移動量を正確に測定する必要がありました。当初この移動量の絶対測定にも静電容量センサーを検討しましたが、安定性が悪く、1 nm以下の評価はできませんでした。そこで、同じ領域の川勝

チームがAFM装置用に開発した高精度な変位量測定の可能なファイバーカプラー方式の干渉計を利用し評価を進めました。この結果、当グループが開発したアクチュエータの移動性能として、0.1 nmを確認でき、 $\lambda/8$ の移動量に相当する1.7 nmの移動量の保証を得ることができました¹⁾。今後Mirau型干渉計を顕微鏡に装着し、参照面の $\lambda/8$ の移動毎の像を合成することにより、位相像の高さ方向の定量化を図ります。

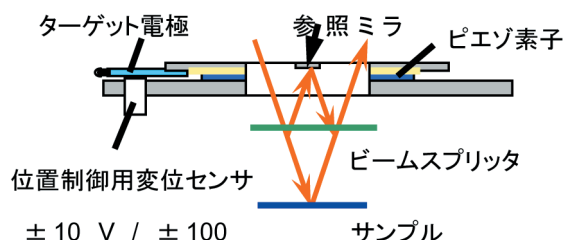


図4 Mirau干渉計測機構

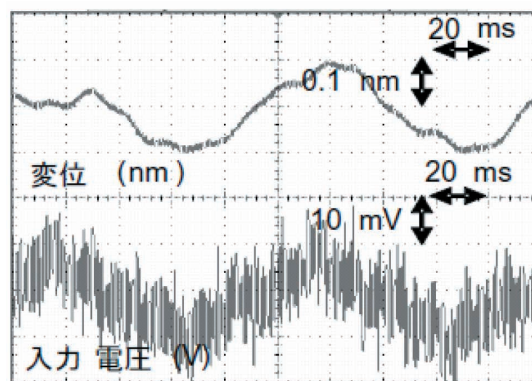


図5 参照ミラー用リングアクチュエータの駆動特性
0.1 nmの駆動を確認

上記成果の論文発表等

1. K. Hamamoto, Y. Tanaka, H. Kawashima, S.Y. Lee, N. Hosokawa, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Shouki, T. Watanabe and H. Kinoshita. "Actinic Mask Inspection Using an EUV Microscope –Preparation of a Mirau Interferometer for Phase-Defect Detection–". *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7B, 5474-5478, 2005.
2. Y. Mizuta, M. Osugi, J. Kishimoto, N. Sakaya, K. Hamamoto, T. Watanabe and H. Kinoshita. "Development of optical component for EUV phase-shift microscope". *Proc. SPIE* Vol. **6517**, 651733-1-8, 2007.
3. H. Kinoshita, K. Hamamoto, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Shoki, Y. Mizuta, T. Yoshizumi, K. Tanaka and Y. Watanabe. "Observation of the internal defects of multilayer film". *Microelectric Engineering* **84**, 1015-1018, 2007.
4. Takahiro Yoshizumi, Takashi Sugiyama, Takeo Watanabe and Hiroo Kinoshita. "Study on critical dimension of printable phase defect using EUV Microscope". *J. Vac. Sci. Technol* **B6** (2007) (Submitted).

課 題 名： 単一磁束量子テラヘルツエレクトロニクスの創製

課 題 概 要

将来のネットワーク基幹デバイスには、現在より2桁大きい処理能力とともに、システムとしての省電力化が要求されます。本研究ではこの目的を達成するため、本質的に高速低消費電力である高温超伝導単一磁束量子回路をベースに光インターフェイス技術等を取り入れ、未踏領域であるテラヘルツエレクトロニクスの確立を多方面から目指します。これらにより、イメージングシステムやAD変換器のほか、高度信号処理回路への応用が期待できます。



ボルテックス工学と検出器への展開

成果のキーワード

ボルテックス、超伝導、ナノ構造、検出器

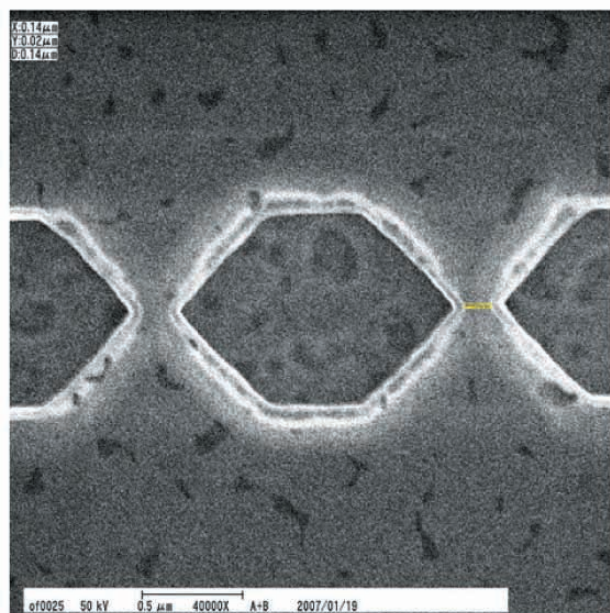
成果の概要

本チームでは、発熱や配線遅延の問題から半導体では困難なサブテラヘルツからテラヘルツ領域における集積回路の動作を目指し、超伝導単一磁束量子論理回路(SFQ論理回路)の高度化を①材料・プロセスの観点、②デバイス物理の観点、③室温機器とのインターフェイス技術の観点から研究を進めています。このうち①②に関連し、SFQ論理回路の正常動作を阻害する磁束の超伝導薄膜へのトラップの発生機構を考慮する必要性が生じました。また、③においては光励起による磁束の生成機構や超伝導細線中での磁束の振舞いが重要な検討課題となっています。超伝導体中の磁束は磁束量子($2 \times 10^{-15} \text{ Wb}$)の単位で孤立して存在し、常伝導状態の核を中心にして周回電流が流れる"ボルテックス"となっています。その生成や挙動は超伝導体の形状や不純物などに強く依存し複雑に振舞います。特にここで問題となるのは超伝導臨界温度近傍や非平衡状態における振舞いであり、解析が困難なためこれまで近似的にしか扱われてきませんでした。

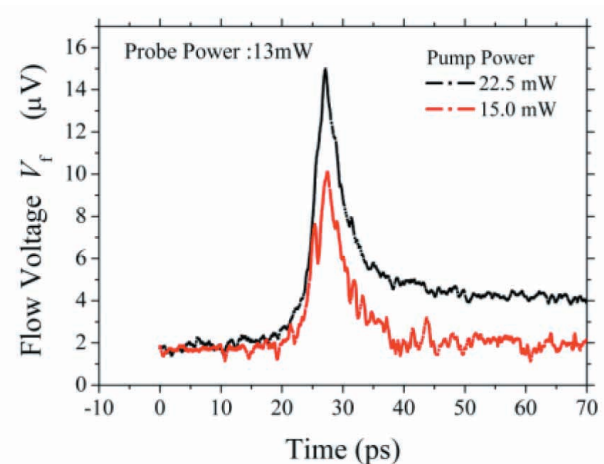
ボルテックスの挙動は、高い超伝導臨界電流密度を得るためにボルテックスの動きを阻害する必要がある超伝導線材の研究、中性子などの粒子のエネルギーにより形成されるホットスポットを超伝導ナノワイヤの抵抗変化によって検出する検出器研究などと共通の課題となっています。し

かしながら、ナノ構造や超伝導という共通のキーワードがあるにも関わらず、応用先が異なっていたため、これまでそれらの研究者が一堂に会して議論することはほとんどありませんでした。幸い研究領域を越えた交流により、線材研究の藤嶋領域・松本チーム、検出器研究の福山領域・石田チームとともに2005、2006年度と2回にわたり、国際ワークショップ(CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, NVLS)を開催することができました。国内外の著名な研究者も交え、有意義な議論が進み、ボルテックスの振舞いに関する最先端の知識の共有化が図れたものと考えています。また、その枠組みによって、ボルテックス工学と言える領域が創成されつつあります。そこには、基礎としての第一原理計算や多階層計算物理が含まれるほか、応用としては、新しいセンサを含むさまざまなセンシングシステムが挙げられています。

詳細は他の報告に譲りますが、この国際ワークショップの議論などを通して、本チームが光出力用に作製してきたナノブリッジは、光入力素子としても高速、省スペース、高機能(入力部での論理演算)といった優れた性能を持つことが予測されるに至りました。次ページの図はその可能性を示す実験結果です。



200nm幅の高温超伝導体ナノブリッジ。磁束量子を1個ずつ出し入れできる機能が確認された。



ブリッジの光応答。ブリッジで初めて5ピコ秒という高速応答が確認された。

超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製

平成14年度～19年度

他チームとの連携による顕著な成果

もっとも大きな成果は、NVLS2005およびNVLS2006という2回の領域横断ワークショップを契機として、ボルテックスというキーワードのもと、計算科学を含む基礎物理の専門家、システムまでを考えた電力応用の専門家、そしてエレクトロニクスの専門家が集う新しいコミュニティが確立されたことと考えます。2回のワークショップとも100名を超える参加者となり、「ボルテックスを見る」、「ボルテックスの動きを解析する」、「ボルテックスを生成する」、「ボルテックスの動きを制御する」といった一連の科学技術の議論を深めました。これによっ

て、ボルテックス工学という名前で体系化される新しい学理の創成の礎ができたものと考えています。

ボルテックス工学の中で最も実用化に近い技術として、超伝導転移端センサなどの高エネルギー分解能検出器があげられます。テラヘルツ電磁波によるイメージング装置や微量物質の分析、全天観測など幅広い分野への適用が考えられます。すでに、このコミュニティの中では、新たな共同研究の試みがなされており、数年後にはそれらの努力が結実するものと期待しています。

上記成果の発表資料等

1. 井上真澄、杉本学、梶野顕明、藤巻朗、楠正暢、「SFQ/光インターフェイス用YBCOナノブリッジの特性、第68回応用物理学学会学術講演会 4a-ZH-20、2007年9月4日。
2. 領域横断企画については、以下が公開されている。
 - ・ Program and Abstracts, CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity (NVLS2005).
 - ・ Program and Abstracts, CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity (NVLS2006).

索引

名 前	フリガナ	成果タイトル	頁
相沢 慎一	アイザワ シンイチ	金属吸着など機能的表面をもつべんモノチューブの作製	96
秋山 英文	アキヤマ ヒデフミ	T型量子細線レーザーの電流注入発振と利得メカニズム解明	8
安部 隆	アベ タカシ	水晶の立体的微細加工技術の開発とそれによるセンサの高性能化の実証に成功	30
新井 豊子	アライ トヨコ	原子レベルの空間分解能を持つナノ力学的電子分光法の開発	10
石田 武和	イシダ タケカズ	二ホウ化マグネシウムMgB ₂ を利用した超高速中性子検出器の基礎	32
石橋 幸治	イシバシ コウジ	カーボンナノチューブ人工原子のテラヘルツ波に対する量子応答	14
石原 一	イシハラ ハジメ	究極のナノ構造操作技術:ナノ光マニピュレーション	12
伊藤 耕三	イトウ コウゾウ	トポロジカルゲルの滑車効果の解明と制御およびその応用	62
伊藤 博康	イトウ ヒロヤス	生体エネルギーを作り出す生体回転分子モーターのしくみ解明の前進	64
井上 将彦	イノウエ マサヒコ	人工DNAを用いて高い精度で一塩基多型を検出する方法を開発	66
魚住 泰広	ウオズミ ヤスヒロ	水中、不均一で駆動する環境調和型化学プロセス	76
宇田 泰三	ウダ タイソウ	スーパー抗体酵素 (Antigenase) の創製	48
岡野 光夫	オカノ テルオ	ナノドメイン操作材料および新規組織再構成技術の開発	68
奥原 敏夫	オクハラ トシオ	ポリオキシメタレートを基盤とした環境調和型酸化反応系の開発	84
片岡 一則	カタオカ カズノリ	<i>in vivo</i> 応用を目指す人工遺伝子ベクターとしてのナノ構造デバイス	50
川合 知二	カワイ トモジ	DNAの自己組織化を用いたバイオ分子デバイスの作製	52
川勝 英樹	カワカツ ヒデキ	液中原子分解能ラマン力顕微鏡	16
河口 仁司	カワグチ ヒトシ	シフトレジスタ機能付光メモリの創製	34
北森 武彦	キタモリ タケヒコ	ナノ空間創製技術とナノデバイス開発	70
木下 博雄	キノシタ ヒロオ	位相差極端紫外顕微鏡による多層膜内部位相欠陥の可視化に成功	100
栗原 和枝	クリハラ カズエ	ナノ共振ずり測定によるナノ粒子分散系の増粘機構の解明	54
黒田 一幸	クロダ カズユキ	ナノポーラス、メソポーラス材料について多彩なナノ構造体を合成し、その構造制御方法を開拓	78
鯉沼 秀臣	コイヌマ ヒデオミ	コンビナトリアル固体化学技術の創成とナノ材料機能の多元的開発	86
河本 邦仁	コウモト クニヒト	ありふれた酸化物から巨大な熱起電力を発現する材料の開発に成功ー熱電変換材料の進歩に大きな貢献ー	80
小林 速男	コバヤシ ハヤオ	単一分子性金属の発見	18
佐々木 高義	ササキ タカヨシ	ナノシートの創製とその集積化による機能開発	82
篠原 久典	シノハラ ヒサノリ	カーボンナノチューブ物質の基礎と応用	36
大門 寛	ダイモン ヒロシ	立体原子写真の取得と広角対物レンズの開発	38
多々良 源	タタラ ゲン	電流と磁気における新現象の理論と磁気記録メカニズムへの応用の可能性	20
辰巳 敬	タツミ タカシ	プロピレンのエポキシ化に画期的な活性・選択性を示すチタノシリケート触媒	88
永長 直人	ナガオサ ナオト	スピン液体の発見	22
		スピンホール効果の提案	98
新田 淳作	ニッタ ジュンサク	ゲート電界による半導体中のスピン回転制御に成功	24
藤田 誠	フジタ マコト	自己組織化によるナノメートルスケールの球状中空錯体の構築	56
藤巻 朗	フジマキ アキラ	バルテックス工学と検出器への展開	102
藤本 健造	フジモト ケンゾウ	光ライゲーションを用いた遺伝子操作法の開発及び高感度遺伝子解析	26
藤吉 好則	フジヨシ ヨシノリ	蛋白質を生体にあるがままに観察できる電子顕微鏡の開発と蛋白質の構造・機能の解明	58
古屋 一仁	フルヤ カズヒト	テラヘルツ帯で動作するパリスティック電子デバイス	40
本間 芳和	ホンマ ヨシカズ	カーボンナノチューブ合成新触媒の開発と生成機構の解明	28
松本 和彦	マツモト カズヒコ	カーボンナノチューブにおけるコヒーレント伝導とクーロンブロック伝導の共存	42
松本 要	マツモト カナメ	ナノテクで磁束量子をあやつるー21世紀エネルギーネットワークと高温超伝導ー	90
三澤 弘明	ミサワ ヒロアキ	量子相関光子による干渉パターンの形成研究からレーザーナノ構造加工技術をコアとしたベンチャーへ	44
持田 勲	モチダ イサオ	カーボンナノロッド及びナノプレート集合体の繊維状ナノ配列構造を制御したCNFの選択的合成と広範な触媒応用展開	92
柳田 敏雄	ヤナギダ トシオ	1分子の計測を使った生物分子モーターのゆらぎと機能の柔軟性	60
山下 一郎	ヤマシタ イチロウ	タンパク質を利用した、新しい半導体デバイスのナノ機能構造作製手法の開発	72

連絡先一覧

「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」

〒150-1011 東京都渋谷区東1-32-12 渋谷プロパティ東急ビル 10階
Tel. 03-5778-0611,0612 Fax. 03-5778-5600

「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」

〒305-0032 茨城県つくば市竹園1-6-1 つくば三井ビル 14階
Tel. 029-860-5600 Fax. 029-860-5095

「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」

〒560-0082 大阪府豊中市新千里東町1-4-2 千里ライフサイエンスセンタービル 16階
Tel. 06-6155-0003,0008 Fax. 06-6834-0300

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」

〒103-0028 東京都中央区八重洲1-9-9 東京建物本社ビル 7階
Tel. 03-3516-7511,7516 Fax. 03-3273-1626

「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」

〒150-0002 東京都渋谷区渋谷3-1-6 TMSビル 5階
Tel. 03-5778-2700 Fax. 03-5778-2705

「ソフトナノマシン等の高次機能構造体の構築と利用」

〒450-0003 愛知県名古屋市中村区名駅南2-14-19 住友生命名古屋ビル 21階
Tel. 052-569-2181,2182 Fax. 052-581-8271

「医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製」

〒103-0028 東京都中央区八重洲1-9-9 東京建物本社ビル 7階
Tel. 03-3516-7311,7312 Fax. 03-3273-1625

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

〒103-0027 東京都中央区日本橋3-4-15 八重洲通りビル 3階
Tel. 03-3510-2511,2512 Fax. 03-3273-1411

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」

〒103-0027 東京都中央区日本橋3-4-15 八重洲通りビル 3階
Tel. 03-3510-2612 Fax. 03-3273-1211

「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」

〒150-0011 東京都渋谷区東1-32-12 渋谷プロパティ東急ビル 10階
Tel. 03-5468-0911 Fax. 03-5468-0912

お問い合わせ先

独立行政法人

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部 (ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ)

〒102-0075 東京都千代田区三番町5番地 三番町ビル TEL. 03-3512-3527 FAX. 03-3222-2068

URL: <http://www.jst.go.jp/kisoken/nano.html/>

2007年11月発行 許可無く複写・複製することを禁じます。