

「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書  
—平成21年度終了研究課題—

研究総括 川合 眞紀

### 1. 研究領域の概要

本研究領域は、異種材料・異種物質状態間の接合界面に着目し、新たなナノ界面機能および制御技術の創出およびその応用を目指す研究を対象としている。

具体的には、異なる物質系の界面における構造および機能を制御し、さらに高付加価値を有する機能を創出するには、最新の分子工学、界面工学、薄膜工学、精密材料創製化学、ナノメカニクス、精密分子操作、表面反応ダイナミクス、精密加工などの分野における、ナノスケールレベルの界面の観測や分析手法の開発およびそれによる知識の蓄積、界面のナノ構造制御技術などが不可欠であり、これら広い観点を背景とした着想をもつ研究を対象とする。一方、細胞や組織などの生体関連物質をデバイスの一部として扱う研究において、界面は重要な機能を担うが、現時点では開拓的な研究分野であり、個人レベルの新しい独創的着想を活かした要素研究なども対象にしている。

### 2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

### 3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「界面の構造と制御」領域に設けた選考委員 10 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、基本的には募集要項に公表した選考基準に沿って行ったが、特に以下の点に留意した。

テーマ選択に関しては、

- ①提案者自身のオリジナリティおよび、物質科学の新たなブレークスルーに繋がりが得るか
  - ②多少本領域の範囲をはみ出しても提案内容本位の選考を行い、分野間のバランスも特に考慮しない
- また、研究者個人に関しては、
- ①独立して、自分の考えで研究を進められること、
  - ②自ら手を下し、研究に専念できること、
- をそれぞれ重視した。

### 4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	207 名	28 名	14 名

### 5. 研究実施期間

平成 18 年 10 月～平成 22 年 3 月

### 6. 領域の活動状況

領域会議:5 回 (第 4 回目は CREST[ナノ界面技術の基盤構築]領域との合同開催)

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:52 回

研究総括の研究実施場所訪問について:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究環境の整備状況や研究進捗状況の確認、組織の責任者への協力依頼を行った。

### 7. 評価の手続き

研究報告会及び研究者の研究報告書を基に、領域アドバイザーの意見を参考に研究総括が評価を行った。

(評価の流れ)

平成 22 年 1 月 12 日、13 日	研究報告会開催
平成 22 年 2 月末日	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 22 年 3 月 18 日	研究総括による評価
平成 22 年 3 月 31 日	研究期間終了

8. 評価項目

- (1) 研究開始時点の研究構想を基準とした研究の達成度;
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況;
- (3) 学術賞、学会招待講演、新聞記事等外部からの評価状況;
- (4) 得られた研究成果の科学技術への貢献(基礎、応用を含む。外部からの評価に至らなくとも独創性の高い着手は評価)。

9. 研究結果

第 1 期研究者 14 名が行った研究結果とそれに対する評価を個別に記述する。

○大矢 忍

強磁性半導体 GaMnAs の価電子帯の制御と多端子スピンデバイスの提案を実現するための研究を展開した。大矢氏はスピン依存共鳴トンネル分光法により、この物質のフェルミレベル近傍のバンド構造を探索し、バンドギャップ中の不純物バンド内にフェルミレベルが存在することを見出すなど、これまでの常識を覆す新たな基本物性を明らかにしてきた。当初提案の多端子スピン量子デバイスに関しても、低温で作動する3端子スピン量子デバイスを実現した。これらの材料系においては、価電子帯の制御だけでなく、不純物バンドを制御することも重要であることが分かり、将来に向けての新たな課題も提案でき、実り多い成果が得られた。

○岡田 美智雄

分子配向により分子解離吸着の確率が異なることを見出した。双極子モーメントを有する分子の解離には、表面電荷分布の変化が重要な役割を果たすことから、この傾向は表面との相互作用の強弱によらないことを見出した。当初計画では、分子配向の制御に加え、分子配列も制御できる装置を完成させる予定であったが、大学内での配置転換など当初予期できなかった環境変化などにより、開発が遅れているようである。分子振動エネルギーの散逸には、表面での電子ホール対生成が関与することが考えられ、分子配列制御は大変重要な研究対象である。研究期間終了後も、是非尽力いただきたい。

○木口 学

電極に挟まれた分子の架橋状態と、電気伝導度の相関を系統的に調べ、分子デバイスの基礎となる重要なデータを取得した。木口氏のデータは、それまで Au-S などに限られていた電極との接合部位を多彩な化学種に広げることを実験的に示した貴重なものである。非弾性トンネル分光により分子の架橋状態を明らかにする研究も、今後の分子デバイスの開発に重要な情報を提示している。分子を介しての電気伝導の詳細についても、振動励起や電子正孔対形成との相関など、今後の発展が楽しみな研究である。

○齋藤 秀和

Fe/ZnSe/(Ga,Mn)As から構成される TMR 素子のスピン依存トンネル分光測定から、(Ga,Mn)As の本質的な状態密度の観測に成功し、スピン分極状態が従来の理論予想を大幅に上回る値であることを明らかにするなど、同物質の強磁性発現のメカニズムに新たな知見を与えることに成功するなど、当初計画を順調に実行して行った。素子加工上の問題により3端子素子の実現までには至らなかったのは残念ではあったが、研究は予想通りに進まないところから新しい工夫や発見につながるのが常であり、今後の展開に期待したい。一方、障壁材料として当初予想もしていなかった酸化ガリウムを発見できたことは、これからの研究にとって大きな成果であった。

○佐藤 久子

水素結合や配位結合の連結によってキラル金属錯体の多次元構造体を構成する手法(テクトニクス)に用いられるモチーフの合成は完成に近いところまで進んでいる。これらのモチーフを組み合わせ、多次元構造体を構成するところは今後のテーマとなった。さきがけの研究期間中に、研究場所を二回も移動する困難な局面もあったが、最終年

度に愛媛大学に落ち着くことができたことは、喜ばしいところである。当初計画からは遅れたが、テクニクスによる多次元構造体形成の実現に向けて尽力いただきたい。

#### ○末益 崇

存在数の大きい元素で、吸収係数の大きな材料としてバリウムシリサイドに注目したところが、第一のユニークな点である。Sr で置換して太陽スペクトルにマッチする禁制帯幅を実現すると同時に吸光係数の向上も図れる材料である。不純物ドーピングによるキャリア制御、実用観点からの SiO<sub>2</sub> 上での吸光度の高い薄膜の形成、Si との間でのトンネル接合形成に成功し、太陽電池材料としての開発項目を実現してきた。ショットキー太陽電池を構成し性能を評価できるところまで進めることができたことは、大いに評価したい。実用化に向け、さらなる展開に期待できる。

#### ○高田 正基

装置の性能は悪く無いようである。現在6Kレベルでの測定が可能のようであるが、単一分子のスピン計測にはさらに低温が必要となろう。測定領域より少し高温に磁気相転移温度がある試料を対象とするなど、観察対象を工夫すれば、現状の装置でも十分に対応できる物質系があるように思える。さきがけの期間内には外部発表できるところまでは至らなかったが、今後の健闘に期待したい。

#### ○中西 周次

複数の要素が複雑に相互作用しながらマクロな化学挙動を数理学で記述する研究は多いが、本課題ではさらに進めて、数理学で解かれたマイクロ系を実験的に設計してマクロな挙動を実現するところに特徴がある。ここまでだと、現象論の記述に留まっているが、さらにマイクロな化学検証の本質を物理化学の言葉に翻訳するところまで研究を進めることができたことは大きな成果である。今後、さらに進めて、物理化学の言葉(考え方)を実験的に実証するところまで踏み込み、数理解析に使われたポテンシャルなどの本質に迫れるとよいであろう。

#### ○Harold Y. Hwang

Oxide engineering to control the band structure has developed significantly in these few years, where Prof. Hwang is the one of the few players leading this world of science. It is quite impressive to see the invention of new materials systems such as vanadates very new to the oxide thin film work. An important result towards 3 terminal devices was performed by the success to demonstrate the Schottky junctions. As device materials are usually seriously concerned, people gradually may start to analyze the details of the electronic and geometric structures at the 2D interfaces.

#### ○福井 賢一

分子で修飾された探針による局所観察はこれまでの多くの研究例があるが、外からの摂動場、ここでは光反応による構造変化、により分子探針の効果を明確に示した研究は初めてであろう。Åレベルの空間分解能を維持しながら、探針自身に接触している分子に化学反応を起こすことは容易な実験ではない。この成果を元に、電気化学反応を含め多彩な反応環境下での研究展開を計画しており、これからの発展が楽しみである。

#### ○堀 克敏

細菌表層のナノファイバーについて、粘着機能を有するファイバーの遺伝子解析から、特徴あるタンパク群を発見するなど、生化学方面からの研究は大変進展した。一方、粘着(接着)機構の解明には、ナノファイバーの物理化学の研究が必須であった。領域内での共同研究などで分野を越えた発展を期待したが、受け取り側(物理化学分野)の準備が間に合わなかった感がある。引き続き、物性測定につなげる、双方からの努力に期待したい。

#### ○宮田 隆志

特定の分子種に応答するゲルを作り、自律的に収縮するゲルをバイオセンサーやマイクロ流路バルブに応用する試みを展開し、興味ある成果が得られている。宮田氏はアイデアに富んでおり、様々な応用展開が提示されている。実現に向け、さらに努力いただきたい。

#### ○叶 深

SFGは界面の分子種の同定とその配向を決められるユニークな分光法である。タンパク分子の生体機能の多くが、脂質二重膜からなる細胞膜表面で生じる。脂質二重膜を構成する分子の種類、膜中のコレステロールなどの存在により、タンパク反応場が異なることが知られている。本研究で組み上がったSFGシステムは明るくかつ、光学セット

アップが迅速にできるように工夫されているので、生体系の複雑な分子の組み合わせの謎に迫ることができそうに思う。実際の細胞膜に近い状態を観測するには、顕微分光の必要がありそうだが、是非実現していただきたい。特定の分子に注目するには、同位体の利用も有効であろう。

○吉田 直哉

「動的濡れ性とは何か？」単純そうでいて、大変複雑な基本的な問題に答えようとする研究。水分子と表面の相互作用(ミクロな性質)と表面粗さというマクロな性質の相方に関わる問題であり、これらを総合的に記述する解を得るのが目標であった。本研究期間中に、水滴内部の流動性がもう一つの効果として指摘されるようになった。摩擦の応用問題の解法を得るには、荒い表面や、流動によるエネルギー散逸を評価する必要がある。さらに、表面を構成する成分による影響を評価できれば、全体像が見えてくるであろう。

## 10. 評価者

研究総括 川合 眞紀 東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授

### 領域アドバイザー氏名(五十音順)

荒川 泰彦 東京大学先端科学技術研究センター 教授  
 猪飼 篤 東京工業大学大学院生命理工学研究科 教授  
 小野 崇人 東北大学大学院工学研究科 教授  
 片岡 一則 東京大学大学院工学系研究科 教授  
 新海 征治(\*) 崇城大学工学部 教授  
 高柳 英明 東京理科大学理学部 教授  
 多田 博一 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授  
 塚田 捷 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授  
 野地 博行 大阪大学産業科学研究所 教授  
 福谷 克之 東京大学生産技術研究所 教授  
 松本 吉泰 京都大学大学院理学研究科 教授

(\*) 関連領域 CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究総括、面接選考時のオブザーバー

### (参考)

#### (1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	2	195	197
口頭	258	221	479
その他	27	11	38
合計	287	427	714

※平成 22 年 3 月末現在

#### (2) 特許出願件数

国内	国際	計
9	4	13

#### (3) 受賞等

木口 学

第 16 回日本表面科学会奨励賞(2006 年 11 月)

第 1 回日本物理学会 若手奨励賞(2007 年 9 月)

東京工業大学挑戦的研究賞(2009 年 10 月)

佐藤 久子

第 13 回日本女性科学者の会 奨励賞(2008 年 6 月)

末益 崇

the 19th international photovoltaic scientific engineering conference and exhibition

Oral presentation award(2009 年 11 月)

中西 周次

平成 20 年電気化学会・進歩賞(佐野賞)(2008 年 3 月)

Harold Y. Hwang

第 22 回日本 IBM 科学賞(物理部門)(2008 年 11 月)

堀 克敏

Best Presentation Award, APBioChEC'09(2009 年 11 月)

宮田 隆志

平成 20 年度 高分子学会 Wiley 賞(2008 年 9 月)

叶 深

北海道分析化学賞受賞(2009 年 2 月)

吉田 直哉

2009 年色材協会技術賞(2009 年 10 月)

(4)招待講演

国際 80 件

国内 41 件

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	所属機関 (応募時所属)	研究費 (百万円)
大矢 忍 (兼任)	半導体スピンバンドエンジニアリングとデバイス応用 東京大学大学院工学系研究科	東京大学大学院工学系研究科 助教 同上 助手	46
岡田 美智雄 (兼任)	表面化学反応立体ダイナミクスの解明 (大阪大学科学教育機器リノベーションセンター)	大阪大学科学教育機器リノベーションセンター 教授 同上 大学院理学研究科 助手	44
木口 学 (兼任)	制御された単分子-金属接合系の構築およびその物性制御 東京工業大学大学院理工学研究科	東京工業大学大学院理工学研究科 准教授 北海道大学大学院理学研究院 講師	41
齋藤 秀和 (兼任)	強磁性金属/半導体界面制御によるスピントランジスタの創製 (独)産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門	(独)産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 主任研究員 同上	34
佐藤 久子 (兼任)	キラル金属錯体ネットワーク膜の製造とVCD/RASコンカレント測定法の開発 愛媛大学大学院理工学研究科	愛媛大学大学院理工学研究科 准教授 科学技術振興機構 CREST 研究員	42
末益 崇 (兼任)	機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池 筑波大学大学院数理物質科学研究科	筑波大学大学院数理物質科学研究科 准教授 同上 助教授	35
高田 正基 (専任)	強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピント測 大阪大学大学院基礎工学研究科	科学技術振興機構 さきがけ研究員 大阪大学大学院基礎工学研究科 特任助手	45
中西 周次 (兼任)	興奮性固液ナノ界面での物質ベクトル輸送 東京大学先端科学技術研究センター	東京大学先端科学技術研究センター 特任准教授 大阪大学大学院基礎工学研究科 助手	45
Harold Y. Hwang (兼任)	静電エネルギーの発散を利用した人工界面相の創成と制御 東京大学大学院新領域創成科学研究科	東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授 同上 助教授	45
福井 賢一 (兼任)	光応答分子探針を利用した界面相互作用の抽出計測 大阪大学大学院基礎工学研究科	大阪大学大学院基礎工学研究科 教授 東京工業大学大学院理工学研究科 助教授	45
堀 克敏 (兼任)	細菌ナノファイバーの構造と接合界面の制御 名古屋工業大学大学院工学研究科	名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授 同上 助教授	54
宮田 隆志 (兼任)	分子応答性材料を用いたインテリジェントインターフェースの創製 関西大学化学生命工学部	関西大学化学生命工学部 教授 (同上 工学部 助教授)	41
叶 深 (兼任)	細胞膜の界面分子構造と機能性の解明 北海道大学触媒化学研究センター	北海道大学触媒化学研究センター 准教授 同上 助教授	63
吉田 直哉 (兼任)	固液界面におけるダイナミックな相互作用の制御 東京大学先端科学技術研究センター	東京大学先端科学技術研究センター 助教 同上 国際・産学共同研究センター 助手	40

## 研究課題別評価書

1. 研究課題名  
半導体スピンバンドエンジニアリングとデバイス応用
2. 氏名  
大矢 忍
3. 研究のねらい

強磁性半導体や強磁性ナノ微粒子が半導体に埋め込まれた材料系においては、半導体と磁性体の性質が融合することによって引き起こされるユニークかつ多彩な様々な現象が観測されている。本研究では、これらの材料系から成るナノヘテロ構造を作製し、スピン依存伝導と量子サイズ効果を応用することによって、これらの新しい材料系における強磁性秩序、バンド構造、量子効果に関する様々な知見を得ることにより、量子効果とスピン依存伝導を組み合わせた半導体スピンバンドエンジニアリングの基礎概念の構築と、デバイスの基礎動作の実現を目指した。

### 4. 研究成果

#### 4. 1 高 Mn 組成(12.2~21.3%)を有する強磁性半導体 GaMnAs の作製と評価

強磁性半導体は、半導体をベースとしたスピントロニクスデバイスを実現する上で、有望な材料として期待されている。従来研究されてきた強磁性半導体材料の中でも、GaAs の一部の Ga 原子を Mn 原子で置換することによって得られる GaMnAs が、特に優れたユニークな特性を有しているため、最も良く研究されている。GaMnAs は低温分子線エピタキシー法を用いることによって作製することができる。GaMnAs の問題点は、そのキュリー温度が室温よりも低いという点にある。本研究では、まずこの問題に焦点を当てた。

Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As においては、Mn 組成  $x$  を増加させることにより、キュリー温度が増加することが理論的に予測されている。しかし、通常は、GaMnAs の Mn 濃度を 10% 以上まで増やすと六方晶の強磁性金属微粒子である MnAs が膜内に形成されてしまい、単一強磁性相を有する薄膜を作製することが困難であった。本研究では、成長温度を 150°C~190°C の低温まで下げ、さらに GaMnAs の膜厚を 10 nm まで薄くすることにより、12.2~21.3% の高い Mn 濃度を有する GaMnAs を作製することに成功した。図1に示す透過型電子顕微鏡写真より、六方晶 MnAs 微粒子の存在しない閃亜鉛鉱型 GaMnAs が良好に作製できていることが分かる。磁気円二色性、異常ホール効果、および磁化測定の結果、得られたキュリー温度の最高値は 172.5 K ( $x=15.2%$ ) であった。(この時点で、2004 年にノッティンガム大(英国)で得られていたキュリー温度の最高値 173 K とほぼ並ぶ結果が得られた。)

磁化特性の解析の結果、キュリー温度が Ga 格子位置にドーパされた Mn 濃度にほぼ比例して増大していることが明らかになった。本研究で作製した高濃度 Mn を有する GaMnAs 薄膜においては、Ga 格子位置の Mn の濃度は約 7~8% 程度であり、ほとんどの Mn 原子が格子間に存在していることが分かった。従って、今後本材料系のキュリー温度を増大させるためには、格子位置 Mn 濃度を増大させることが重要な課題であると言える。

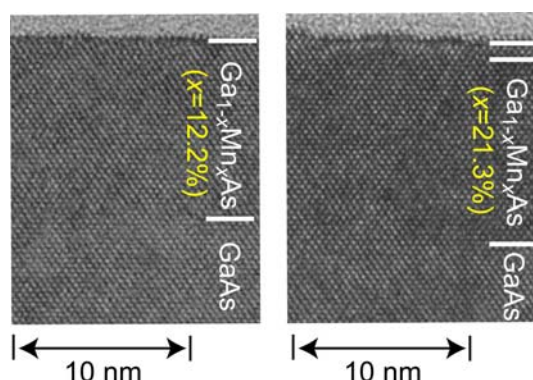


図1 作製した Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As の断面透過型電子顕微鏡写真。



#### 4. 2 強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸を有する二重障壁ヘテロ構造におけるスピン依存伝導特性

強磁性半導体を量子井戸とするヘテロ構造においては、量子井戸に形成されるスピン分裂した共鳴準位を用いることにより量子井戸にスピンフィルター効果を持たせることができると期待されており、今までにそれを用いた様々なデバイスの提案がなされてきた。しかし、実際には、強磁性半導体量子井戸においては、スピン分裂した共鳴準位を反映したスピン依存共鳴トンネル効果は観測されていなかった。本研究では、強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸を有する二重障壁ヘテロ構造を作製し、スピン依存共鳴トンネル効果とそれによるトンネル磁気抵抗効果(TMR)の増大現象を初めて観測することに成功した。

量子準位の解析により、観測された量子準位が GaMnAs の価電子帯構造を強く反映していることが分かった。量子準位の解析により、フェルミレベルの位置をバンドギャップ中に設定しなくては実験結果を説明できないことが明らかになった。この結果は、GaMnAs の強磁性発現のモデルとして広く受け入れられてきた価電子帯伝導モデルとは大きく異なっていることが分かった。(この点については後述) さらに、得られた共鳴準位の解析から、GaMnAs の価電子帯が、GaAs の価電子帯にわずかなスピン分裂を加えることで再現できることが分かった。このようにして、GaMnAs の価電子帯の状況を、実験的に明瞭に示すことができた。

強磁性半導体においては、不純物バンドが存在していることが以前より指摘されており、このような系においては、光学測定においても、それらのバンドに起因したブロードな光学スペクトルが得られるため、明瞭なバンド構造の情報を得ることは難しい。また、光電子分光によるバンド構造解明へのアプローチも、フェルミレベルのピンニングや、試料ごとの作製条件のわずかな違いによる大きな特性の変化などに起因して、困難を極めている。本研究では、このように共鳴準位を利用した容易な方法により、バンド構造を明瞭にできることが分かった。この結果は、本研究において得られた(ある意味意外な)大きな収穫であり、今後、強磁性半導体の強磁性発現のメカニズムの解明や、新しい強磁性半導体の探索において、非常に重要な役割を果たすものと期待される。

#### 4. 3 常磁性 AlMnAs トンネル障壁を有する強磁性半導体 GaMnAs 磁気トンネル接合(MTJ)

今まで、GaMnAs を用いた単一障壁ヘテロ構造における TMR に関する様々な研究が行われてきた。これらの研究では、障壁材料として AlAs、GaAs、InGaAs や ZnSe などの通常の半導体を利用されてきた。本研究では、Mn を導入した AlMnAs トンネル障壁を利用して MTJ を作製した。障壁に Mn を導入することにより、トンネル障壁の複素バンドを制御してスピン依存伝導を制御できる可能性がある。このようにドーピングによってバンド構造を制御できるのは、半導体を用いることの大きな利点だと言える。AlMnAs は低温においても常磁性であり、絶縁的な振る舞いを示すことが知られている。

本研究では、AlMnAs をトンネル障壁として導入することにより、特に下部の GaMnAs 層が薄い場合に、下部 GaMnAs 層中の格子間欠陥が AlMnAs 層を通り抜けて上部に拡散することによって、下部 GaMnAs 層のキュリー温度の低下が抑制されることが分かった。AlMnAs の障壁高さは、トンネル抵抗の障壁膜厚依存性より、WKB 近似を用いて 110 meV と見積もられた。また、2.6 K で 175% の TMR が得られた。この値は、この温度領域で報告されている GaMnAs MTJ の TMR 比としては世界最高値である。このような大きな TMR は、AlMnAs の複素バンド構造を考慮することにより理解できることが分かった。

#### 4. 4 強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸二重障壁ヘテロ接合におけるスピン依存共鳴トンネル分光

上記のように、GaMnAs を量子井戸として用いた量子ヘテロ

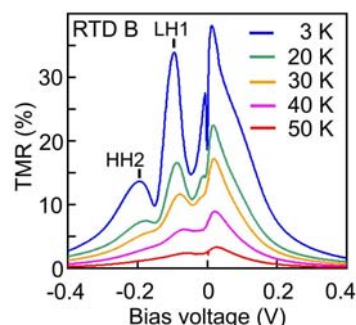


図2 GaMnAs 量子井戸を有する二重障壁構造で得られた TMR のバイアス依存性。量子サイズ効果による顕著な TMR の増大が観測された。



構造において形成される量子準位を解析することにより、GaMnAs の価電子帯構造を明らかにすることができることを、本研究では示した。しかし、上記の研究においては、GaMnAs 量子井戸のキュリー温度が 30 K 程度と低いことが問題であった。このように GaMnAs のキュリー温度が低い場合、GaMnAs はキュリー温度以下で絶縁的な振る舞いを示す。この特性は、金属的な伝導を示す一般的な GaMnAs の特性とは大きく異なっており、金属伝導を示すより高いキュリー温度を有する GaMnAs 量子井戸を用いた研究が不可欠となっていた。このようにキュリー温度が低減する理由は、GaMnAs 量子井戸が非磁性の障壁に挟まれており、Mn 格子間欠陥がこれらの障壁を抜けることができないためだと考えられる。

本研究では、上部トンネル障壁として AlGaAs(RTD A)または AlMnAs(RTD B)を有し、GaMnAs 量子井戸膜厚が 2.5 nm である二重障壁構造を作製した。量子井戸のキュリー温度は RTD A が 30 K、RTD B が 60 K である。両方の素子において、価電子帯の最も下の準位(正孔のエネルギーを基準とする)である HH1 が検出された。詳細な解析の結果、フェルミレベルがバンドギャップ内にあるとした筆者らの以前の結論を支持する結果が得られた。また、量子サイズ効果による顕著な TMR の増大を観測した(図2)。金属系も含めたすべての MTJ の研究において、量子サイズ効果による明瞭な TMR の増大が観測されたのは、初めてである。

#### 4. 5 三端子 GaMnAs 量子井戸二重障壁構造における量子準位制御とスピン依存電流の変調

強磁性半導体量子ヘテロ構造を用いた三端子デバイスは、スピン依存トンネル電流を外部から制御できる可能性を持つため、スピントランジスタ等への応用が期待されている。本研究では、量子井戸に電極を有する三端子 GaMnAs 量子井戸二重障壁ヘテロ構造を作製した。上部電極を接地して、基板電圧 ( $V$ ) と量子井戸電極の電圧 ( $V_{QW}$ ) を変化させ、上部電極から流れ出る電流 ( $I$ ) を測定した。図3に  $d^2I/dV^2$  の  $V$  と  $V_{QW}$  に対するマッピングを示す。量子準位が  $V_{QW}$  によって制御されていることが分かる。また、 $I$  における磁気電流比(平行磁化時の電流と反平行磁化時の電流の比)が、 $V_{QW}$  により変調されていることが分かった。現時点では、本素子は増幅機能を有していないが、ヘテロ構造の設計によっては、増幅機能を持たせることも可能だと考えられる。本成果は、新たなスピントロニクスデバイスの実現の可能性を示すものであると言える。

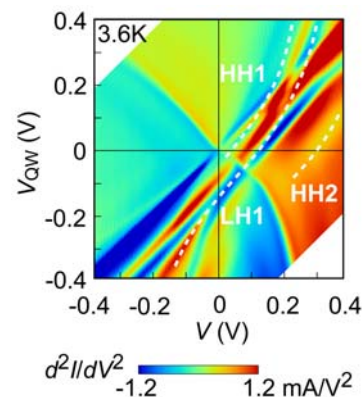


図3 三端子 GaMnAs 量子井戸二重障壁ヘテロ接合における  $d^2I/dV^2$  マッピング。

#### 5. 自己評価

半導体スピントロニクスにおいて非常に重要な材料と考えられている強磁性半導体 GaMnAs に関して、強磁性秩序とバンド構造の両側面から、その基礎物性に関する非常に重要な知見を得ることができた。これらの系における室温強磁性の実現は、GaMnAs の作製が報告されて以降、約10年以上にわたってこの分野の大きな問題となっている。本研究で用いた手法および得られた知見は、他の強磁性半導体材料系についても応用可能なものである。将来は、本研究で用いたスピン依存共鳴トンネル分光法を用いたバンド構造の解析と、バンド構造を考慮した系統的な強磁性発現機構の解明、そしてそれらの知見を生かした室温強磁性半導体の探索が行われていくものと思われる。そのような意味で、本研究で得られた結果は、大変重要な指針となると期待される。

強磁性微粒子が半導体に埋め込まれた系においても、大変興味深い様々な現象を得ることができた。特に、スピン起電力は、スピントロニクスデバイスの新しい方向性を示す結果である。今後は、いかにして室温動作するデバイスを実現できるかが重要な課題だと言える。

強磁性半導体のバンド構造は、様々な理論的な予測が行われてきたにも関わらず、解明されていなかった。本研究によりスピン依存共鳴トンネル分光が、このような目的において大変有益であることが実証された。特に、GaMnAs において、フェルミレベルがバンドギャップ中にあること、また価電子帯が Mn の導入に対して非常にロバストであるという事実は、従来強磁性半導体において

あまり予想されてこなかった新しい知見である。不純物バンドが系を支配しているという筆者にとっては予想外の結果により、これらの系のバンドをきちんとエンジニアリングすることは予想以上に難しいことが分かったが、この結果自体は、今後のこれらの系における研究の重要な指針になると期待される。

さきがけ研究の提案時に、量子井戸に電極を有する多端子スピン量子デバイスの提案を行ったが、実際に、低温動作ではあるものの、3端子のスピン量子効果デバイスの実現に成功した。強磁性半導体 GaMnAs の金属的な性質を利用し、量子効果とスピン依存伝導を外部電極の電位により制御できることを示すことができた。しかし、これと同時に新たな課題も浮き彫りになった。本研究では、提案通り、価電子帯を制御することに主眼が置かれたが、上記に述べたように、不純物バンドが重要な役割を持っているこの系においては、不純物バンドを制御する必要がある。そのためには、これらの系における不純物バンドの状況を正しく理解する必要がある。また、増幅機能を有するデバイスを実現する上で、スピン依存伝導と増幅機能を両立することも重要な課題である。増幅機能を実現するために、上部強磁性電極と強磁性量子井戸電極間にエネルギーが低く厚いトンネル障壁を設けると、それらの距離が離れるため、スピン依存伝導の効果は薄れていく。今後は、素子の設計によりこのような課題を克服していくことが重要である。

## 6. 研究総括の見解

強磁性半導体 GaMnAs の価電子帯の制御と多端子スピンデバイスの提案を実現するための研究を展開した。大矢氏はスピン依存共鳴トンネル分光法により、この物質のフェルミレベル近傍のバンド構造を探索し、バンドギャップ中の不純物バンド内にフェルミレベルが存在することを見出すなど、これまでの常識を覆す新たな基本物性を明らかにしてきた。当初提案の多端子スピン量子デバイスに関しても、低温で作動する3端子スピン量子デバイスを実現した。これらの材料系においては、価電子帯の制御だけでなく、不純物バンドを制御することも重要であることが分かり、将来に向けての新たな課題も提案でき、実り多い成果が得られた。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. S. Ohya, K. Ohno, and M. Tanaka, "Magneto-optical and magnetotransport properties of heavily Mn-doped GaMnAs", Appl. Phys. Lett. **90**, 112503 (2007).
2. S. Ohya, P. N. Hai, Y. Mizuno, and M. Tanaka, "Quantum-size effect and tunneling magnetoresistance in ferromagnetic-semiconductor quantum heterostructures", Phys. Rev. B **75**, 155328 (2007).]
3. S. Ohya, I. Muneta, P. N. Hai, and M. Tanaka, "GaMnAs-based magnetic tunnel junctions with an AlMnAs barrier", Appl. Phys. Lett. **95**, 242503 (2009).
4. S. Ohya, I. Muneta, and M. Tanaka, "Quantum-level control in a III-V-based ferromagnetic-semiconductor heterostructure with a GaMnAs quantum well and double barriers", Appl. Phys. Lett. **96**, 052505 (2010).
5. S. Ohya, I. Muneta, P. N. Hai, and M. Tanaka, "Valence-Band Structure of Ferromagnetic-Semiconductor GaMnAs Studied by Spin-Dependent Resonant Tunneling Spectroscopy", submitted to Phys. Rev. Lett. in press

#### ②著書

1. S. Ohya and M. Tanaka (Invited Review), "TMR in Semiconductors" Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, Vol. 5 Spintronics and Magnetoelectronics edited by Helmut Kronmüller and Stuart Parkin, John Wiley & Sons Ltd. (Chichester, UK), 3064 pages, July 2007. Handbook of Magnetism and

③招待講演

- 1) 大矢 忍、ファム ナム ハイ、水野 洋輔、田中 雅明;平成19年秋季応用物理学会関連連合講演会 シンポジウム ナノスピントロニクスにおける量子効果と関連現象 6p-S-5, ” III-V族強磁性半導体ヘテロ構造におけるトンネル磁気抵抗効果と共鳴トンネル効果”, 北海道工業大学、2007年9月6日(招待講演)
- 2) 大矢 忍、ファム ナム ハイ、田中 雅明;日本磁気学会 第159回研究会・第20回スピントロニクス専門研究会, ”強磁性半導体量子ヘテロ構造におけるスピン依存共鳴とトンネル効果”, 化学会館、2008年3月3日(招待講演)
- 3) S. Ohya, “Spin-dependent Resonant Tunneling in III-V-based Ferromagnetic Semiconductor Quantum Heterostructures”, 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008), F-10-2, Tsukuba International Congress Center, Japan, Sep 26, 2008. (招待講演)
- 4) 大矢 忍、宗田伊理也、ファムナムハイ、高田健太、田中 雅明;2010年春季応用物理学会関連連合講演会 シンポジウム「スピントロニクスデバイスの新展開」 18p-ZJ-8, ” 強磁性半導体GaMnAsヘテロ構造におけるスピン依存伝導”, 東海大学、2010年3月18日(招待講演)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①著書

1. M. Tanaka, M. Yokoyama, P-N. Hai, and S. Ohya (Invited review paper), “Properties and functionalities of MnAs/III-V hybrid and composite structures”, in Spintronics, Semiconductors and Semimetals, Vol. 82, edited by T. Dietl, D. D. Awschalom, M. Kaminska, and H. Ohno (Academic Press, New York, November 2008). 500 pages, ISBN-13: 978-0-08-044956-2, ISBN-10: 0-08-044956-5.
2. Masaaki Tanaka and Shinobu Ohya, “Spintronic Devices Based on Semiconductors”, Comprehensive Semiconductor Science and Technology, MS40, Elsevier, to be published.
3. M. Tanaka, S. Ohya, Y. Shuto, S. Yada, and S. Sugahara, “III-V and Group-IV Based Ferromagnetic Semiconductors for Spintronics”, Comprehensive Nanoscience and Technology, MS137, Elsevier, to be published.

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

表面化学反応立体ダイナミクスの解明

### 2. 氏名

岡田美智雄

### 3. 研究のねらい

固体表面の界面機能制御を考える場合、表面化学反応ダイナミクスの理解は重要となる。化学反応そのものを機能性と捉える場合はもちろんであるが、電子物性等の機能性を考えた場合にも界面構造の構築といった観点から、表面化学反応ダイナミクスの理解と制御は欠かせない。

化学反応の反応選択性を決める要因の一つに、反応に寄与する分子軌道の形状を考慮に入れた「分子の形」が挙げられる。その「分子の形」を界面がどのように認識し化学反応が進むのかについて理解することが、表面化学反応の制御につながると考えている。

反応入口チャンネルにおける分子の状態を「分子の形」という観点から眺めた場合、分子配向と分子配列(回転アライメント)の制御が考えられる。分子配向制御は、対称コマ型分子のように分子のheadとtailの反応性の違いが期待される場合に重要となる。一方、分子配列制御は等核二原子分子のように分子のbroad-side(ヘリコプター型)とlong-side(車輪型)の反応性の違いが期待される場合に重要である。このような分子配向や配列の制御により、表面と相互作用する入射分子の分子軌道が選択可能となり、化学反応においてそれぞれの分子軌道がどのような役割を果たすのか、軌道ごとに判別できるようになる。また、分子配向と分子配列制御により、統計的に平均化された反応過程ではなく、1つの量子状態から1つの量子状態への化学反応過程を追跡することが可能となり、表面化学反応の理解がより大きく進むと考えている。

本研究では、配向ならびに配列制御した超音速分子ビームを用いて、表面反応の初期過程における反応生成物を追跡することにより表面化学反応立体ダイナミクスを直接観測したいと考えている。これらの超音速分子ビームは分子の内部量子状態がよく制御されているため、通常の分子ビームでは統計的に平均化され見えてこなかったような表面化学反応における量子状態効果を捉えることが実験的に可能となる。例えば、分子配向・配列状態に共鳴するような化学反応過程の発現である。このような入射分子の量子状態制御に基づく表面化学反応の理解は、界面の機能性の理解を深めるばかりでなく、その制御法に関して表面化学反応選択性の観点から原型モデルを提案できると考えている。

#### 4. 研究成果

本研究で用いた配向分子線法は、主として分子軸に縮退した回転レベルを持つ対称コマ型分子が六極不均一電場中で受けるシュタルク効果を利用して、回転量子状態の揃った分子のみを選択的に取り出すことにより分子配向制御(図1(a))を行うものである。2台の超高真空対応配向分子線表面反応解析装置を作製し、以下に述べるAからCの研究を行った。一方、配列分子線法では、高分解能速度選別器により、速度選別することにより、配列の揃った分子線(図1(b))を生成する。こちらの装置は未だ未完成である。そのため、予備的研究成果をDにおいて述べる。いずれの手法でも、試行錯誤を重ねて独自の装置を開発しながら研究を行っている。

(a)配向 (b)配列  
tail head v ヘリコプター 車輪

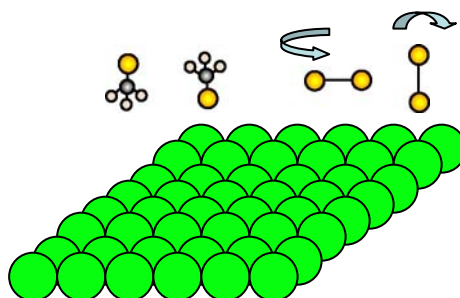


図1 入射分子の配向と配列

##### A. CH<sub>3</sub>ClのSi(100)表面上での解離吸着反応における分子配向効果

これまで、私はCH<sub>3</sub>Cl分子のSi(100)表面上における解離吸着反応において、入射CH<sub>3</sub>Cl分子の並進エネルギーや表面温度に依存した分子配向効果を見出している。出現した配向効果では、Cl端入射の方で付着確率が高いという結果が得られた。本研究においては、反応経路が入射分子の配向制御により選択できる可能性はないかということ新たに調べた。図2に吸着により表面被覆率が変化中での付着確率( $P_f(t)/P_i$ )の変化を示す。表面温度80 Kでは、Cl端入射で、CH<sub>3</sub>端入射に比べて飽和吸着に達する時間が短い。このことは、Cl端入射では主として解離吸着反応が進行し、CH<sub>3</sub>端入射では分子状吸着が起こることを示唆している。表面温度を上げると分子状吸着した分子も解離吸着するため、Cl端入射とCH<sub>3</sub>端入射で飽和吸着に達する時間に差がなくなる。これら、一連の結果は分子配向制御により反応経路を制御できる可能性を示唆している。

また、相互作用ポテンシャル井戸の深さに比べて小さい入射エネルギーで、分子を入射すると、分子が安定な向きに回転し、軌道が曲げられるステアリング効果が働くことがわかった。その結果、低並進エネルギーの領域では、分子配向効果は失われる。

以上の研究により分子配向による反応制御では、並進エネルギーならびに表面温度も重要な制御パラメータとなることがわかった。

##### B. NOのSi(111)表面上での解離吸着反応における分子配向効果

Si表面の酸窒化反応は、デバイス加工分野での応用上も非常に重要な反応系である。本研究では、NOによる酸窒化反応が、入射NO分子配向にどのように依存するのか調べた。量子状態制御した分子線技術、特に配向分子線を表面反応制御に応用する事を視野に入れた場

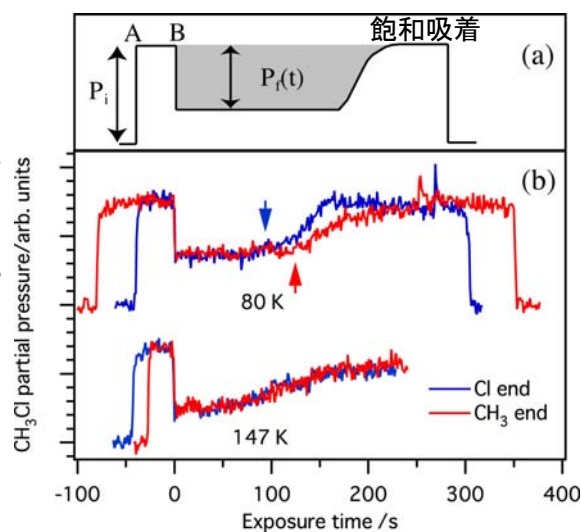


図2 付着確率のビーム照射時間依存性



合、分子線により表面上に生成した反応生成物が、入射分子の配向にどのように依存するかを明らかにすることが重要となる。そこで、将来の放射光実験にも対応できるようにX線光電子分光と配向分子線を組み合わせた装置を開発し、NOによるSiの酸化反応を調べた。

立体異方性因子  $R = 2 \frac{I_N - I_O}{I_N + I_O}$  を用いて、NO分子解離

吸着反応の分子配向依存性を示すと図3のような実験結果が得られた。ここで、 $I_N$ ならびに $I_O$ は、それぞれN端あるいはO端入射で得られた反応生成物に対応する光電子ピーク強度である。 $R$ はどの条件でも常に正であり、N端入射で反応性が高いことが示された。さらに、分子配向効果の大きさが表面温度に依存することから、 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Si}(100)$ 反応系と同様に前駆体を経由する反応過程に出現する配向効果が観察されたと考えている。入射分子の分子配向に依存する相互作用ポテンシャルの異方性を反映したエネルギー散逸が分子配向効果の要因と考えている。本装置開発ならびに研究により、配向分子線を用いて表面反応生成物を制御する最初の第一歩が築かれたことになる。

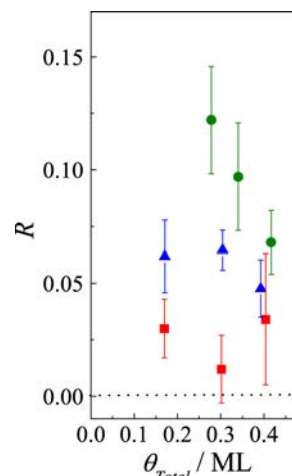


図3. 立体異方性因子の被覆率ならびに表面温度依存性  
▲ 300 K ● 400 K ■ 600 K

### C. HOPGならびにSi(111)表面からの $\text{CH}_3\text{Cl}$ の散乱

上述のAとBで観察された分子配向効果では、強い相互作用の化学反応系で観察されたにもかかわらず、前駆体に捕捉される比較的弱い相互作用が重要であることが示唆された。そこで、そのダイナミクスを明らかにするため、弱い相互作用をする物理吸着もしくは分子状吸着系である $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HOPG}$ と $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Si}(111)$ において、散乱実験を行った。図4と図5に両系の典型的な散乱 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子の飛行時間スペクトルを示す。その結果、どちらの系でも $\text{CH}_3$ 端入射で散乱ピーク強度が強く、Cl端入射で表面に捕捉される確率が高いことがわかった。これは、双極子モーメントを持った分子が表面に近づいたときの表面電荷分布の変化に起因する鏡像力ポテンシャルの分子配向依存性により、エネルギー散逸が分子配向に依存するためである。これらの結果は、AとBで見いだされた分子配向効果が、比較的弱い相互作用のポテンシャルの異方性の寄与により出現したという結論を支持している。

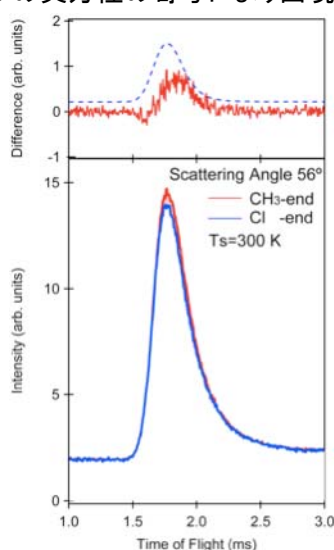


図4.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ のHOPG表面からの散乱飛行時間スペクトルの分子配向依存性

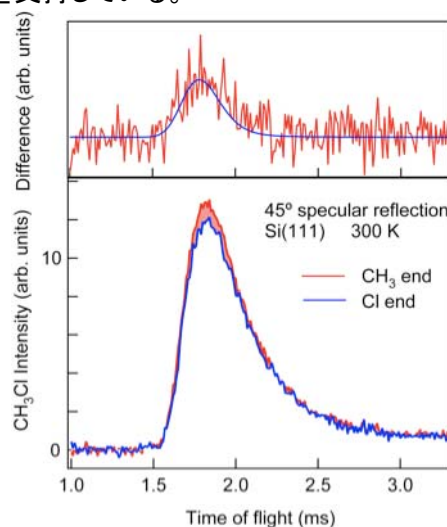


図5.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ のSi(111)表面からの散乱飛行時間スペクトルの分子配向依存性

#### D. Cu表面の酸化過程における酸素分子の配列効果

超高真空配列酸素分子線発生装置は未だ完成していない。パルスノズルから発生する分子線を利用して分子配列制御を考えていたが、発生分子線の制御性が不十分であることが判明し、連続分子線を利用する計画に変更し装置開発を進めている。配列分子線発生装置は、未だ完成していないので、予備的な研究として超熱エネルギー領域の酸素分子線を用いてCuステップ面におけるCu酸化物生成過程の入射分子の並進エネルギー依存性を調べた。異方性のあるステップ表面を用いることで、酸化反応における表面欠陥の役割や入射分子の立体構造の影響(配列効果)を系統的に調べることが可能となる。図6(a)に示すように超熱領域のエネルギーの酸素分子を用いることで、室温においても効率良く酸化物を生成することができた。ステップ面では、構成するテラス面とステップの面指数を有する表面酸化の丁度中間の効率で酸化物生成が起こった。また、表面温度を制御することにより、Cuの酸化数を制御してCu酸化物を生成することが可能となった。さらに図6(b)に示すようにステップに対していろいろな角度で酸素分子を入射することによりその酸化物生成の違いを調べ、入射酸素分子の配列が酸化物生成に寄与している可能性のある結果が得られた。その酸化物生成モデルの検証のためには配列分子線発生装置の完成が待たれる。

以上、A~Dの研究成果により、分子配向制御ならびに並進エネルギー制御に基づく表面化学反応制御の最初のステップを踏み出した。本研究成果は、今後の表面化学反応立体ダイナミクス制御による界面の構築と機能性の制御につながると考えている。

#### 5. 自己評価

単純な分子が表面で解離吸着反応する系における分子配向効果すなわち反応立体ダイナミクス研究の手法を確立し、ある程度の表面化学反応ダイナミクスを解明できた。しかし、実験データの再現性まで含めたデータ収集に想像以上の時間を要してしまったため、未だ直接反応過程を制御できるパラメータ探索を完全に行えていない。また、研究期間内に、表面での分子-分子反応や超分子薄膜の分子認識のような、より複雑な問題に取り組めるように配向分子線と赤外分光の融合装置を作製調整してきているが、装置を完成してデータ収集するまでには至らなかった。これは今後の重要な研究課題となっていくと考えている。配列分子線発生装置については、連続分子ビーム源を作製調整できるところまで完成しているが、研究期間内に装置の完成に至らなかった。

以上、装置を作製、開発しながらの研究では、想像以上に装置作製と調整に時間を費やしてしまったので、当初研究計画の時間スケジュール設定が少々甘かったと言えるが、最低限の分子配向効果の観察はいくつかのシンプルな反応系において達成できた。

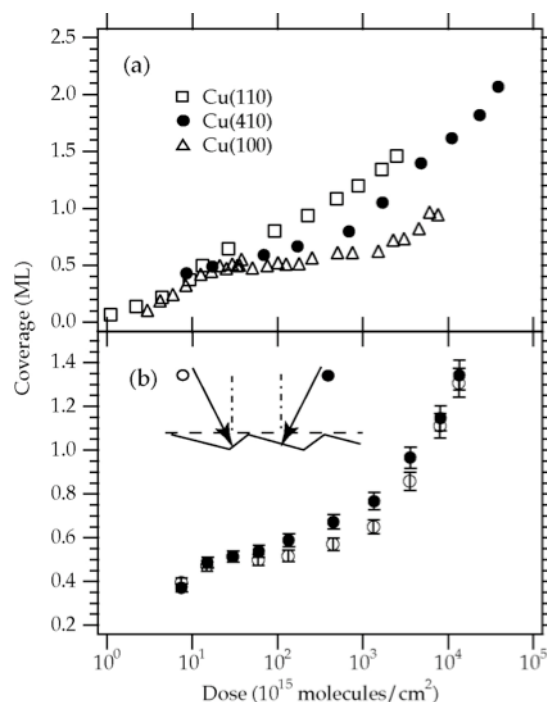


図6. 超熱酸素分子線による酸化物生成  
(a) 面指数依存性 (b) 入射方位依存性



## 6. 研究総括の見解

分子配向により分子解離吸着の確率が異なることを見出した。双極子モーメントを有する分子の解離には、表面電荷分布の変化が重要な役割を果たすことから、この傾向は表面との相互作用の強弱によらないことを見出した。当初計画では、分子配向の制御に加え、分子配列も制御できる装置を完成させる予定であったが、大学内での配置転換など当初予期できなかった環境変化などにより、開発が遅れているようである。分子振動エネルギーの散逸には、表面での電子ホール対生成が関与することが考えられ、分子配列制御は大変重要な研究対象である。研究期間終了後も、是非尽力いただきたい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. T. Fukuyama, M. Okada, T. Kasai “Steric effects in the scattering of oriented CH<sub>3</sub>Cl molecular beam from a graphite surface: weak interaction of physisorption”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 14749–14754 (2009).
2. M. Okada, S. Goto, T. Kasai, “Steric Effects in Dissociative Adsorption of Low Energy CH<sub>3</sub>Cl on Si(100): Orientation and Steering Effects”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19612–19615 (2008).
3. M. Hashinokuchi, M. Okada, H. Ito, T. Kasai, K. Moritani, Y. Teraoka, “Stereodynamics in dissociative adsorption of NO on Si(111)”, *Physical Review Letters*, **100**, 256104–1~4 (2008).
4. M. Okada, S. Goto, T. Kasai, “Reaction Path Selection with Molecular Orientation of CH<sub>3</sub>Cl on Si{100} ”, *Journal of the American Chemical Society, (Communications)*, **129**, 10052–10053 (2007).
5. M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, M. Rocca, “X-ray photoemission study of the temperature-dependent CuO formation on Cu(410) using an energetic O<sub>2</sub> molecular beam” *Physical Review B, Brief Reports*, **75**, 233413–1~4 (2007).

#### ②著書

1. M. Okada, K. Moritani, L. Vattuone, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, M. Rocca, “Fabrication of Cu Oxides on Single Crystal Cu Surfaces using Hyperthermal O<sub>2</sub> Molecular Beams”, in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Eds. Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn, American Scientific Publishers (ASP), ISBN 1-58883-170-1, Chapter 6 (2009).

#### ③招待講演

1. M. Okada, “Molecular-beam induced chemical reactions on semiconductor and metal surfaces”, SURFINT-SREN II (Florence) 2009年11月
2. M. Okada, “Dynamical Steric Effects in Surface Chemical Reactions” ECOS26 (Palma) 2009年9月
3. M. Okada, “Surface Chemical Reactions Controlled Actively with Molecular Beams”, Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 (Awajishima, Hyogo) 2009年7月
4. M. Okada and T. Kasai, “Stereodynamics in the Surface Chemical Reactions with Oriented Molecular Beam” International School of Solid State Physics, 44<sup>th</sup> Workshop: Dynamical Phenomena in Low-Dimensional Systems (Erice) 2008年7月
5. M. Okada and T. Kasai, “Stereodynamics in the Surface Chemical Reactions” STERODYNAMICS 2006 of CHEMICAL REACTIONS (France) 2006年11月

## 研究課題別評価書

1. 研究課題名

制御された単分子-金属接合系の構築およびその物性制御

2. 氏名

木口 学

3. 研究のねらい

金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され注目を集めている。現在までに様々な単分子接合が作製され、その伝導特性が測定されてきた。しかし、実験の再現性を含め、単分子接合の研究は多くの課題を抱えており基礎研究のレベルを脱してはいない。その課題をまとめると、(1)分子の架橋状態が不明、(2) 金属と分子の接合部位がほぼ Au-S に限定、(3) 外部摂動による伝導特性の制御が困難、となる。単分子接合の研究には、制御された単分子接合を作製し(作る)、分子架橋状態を規定したうえで(見る)、物性を外部摂動により制御するという系統的なアプローチが不可欠と考えられる。本研究では、この系統的なアプローチで単分子接合の研究を展開し、単分子接合に特徴的な物性を明らかにすることを目的とした。

4. 研究成果

まず、従来のAu-Sを超える新たな金属-分子接合部位の探索(作る)を行った。単分子接合は溶液中、真空中、極低温などの様々な環境にて、STMや自作のmechanically controllable break junctionシステムを用いて作製した。図 1 にはイソシアニドベンゼン溶液中におけるAuナノ接合破断時の伝導度変化を示す。伝導度が $0.003 G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$ )の整数倍を示しながら減少していく様子が観測され、Au電極に架橋したイソシアニドベンゼン単分子の伝導度が  $0.003 G_0$ と決定された。中心分子をベンゼンに固定し、分子末端部位、金属電極の種類を変えた実験を行い、図 1 に示すようなAu-NH<sub>2</sub>, Ag-S, Cu-S, Co-S, Pt-S, Pt-CN, Pt-NH<sub>2</sub>などの新規金属-分子接合部位を有する単分子接合の作製および伝導度の決定に成功した。Au-S, Au-CN, Pt-S, Pt-CN接合を比較すると、-Sから-CN

と分子末端部位を変化させても単分子接合の伝導度はあまり変化しないが、電極金属をAuからPtに変えることで、伝導度が 10 倍程度増大した。また Au-NH<sub>2</sub> 接合はAu-S接合より高い伝導度を示すが、Pt-NH<sub>2</sub>接合はPt-S接合より伝導度が低いことも明らかになった。

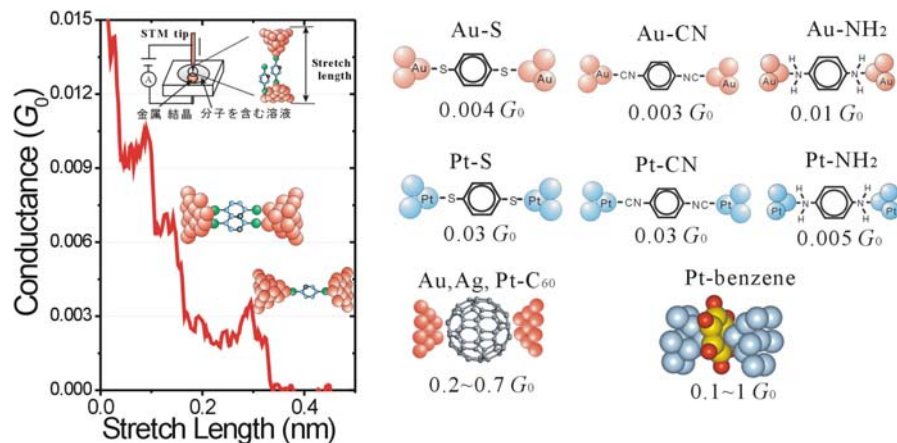


図 1. イソシアニドベンゼン溶液中における Au ナノ接合破断時の伝導度変化。本研究で開拓した金属-分子接合部位を有する単分子接合とその伝導度。

観測された単分子接合の伝導度の金属-分子接合部位依存性は電極金属の状態密度、金属と分子の結合強度、分子の伝導軌道とフェルミ準位のエネルギー差、パイ共役性を考慮したトンネルモデルで説明することが可能であった。さらにC<sub>60</sub>やベンゼンといったπ共役分子を直接

金属電極に接続することにも成功した。

並行して、単分子の架橋状態を明らかにする(見る)ために、単分子の振動スペクトル計測法の確立を目指した。超高真空、極低温で動作する単分子の振動スペクトル計測装置を作製し、水素、ベンゼンを初めとする種々の単分子接合に振動分光を適用した。図2にベンゼン雰囲気中Pt接合の伝導度を  $0.3G_0$ 程度に保持して測定した接合の伝導度の電極間電圧依存性とその微分スペクトル(単分子の振動分光)を示す。

正負40meVを境に伝導度が増加し、伝導度の微分スペクトルにピークが観測された。この伝導度の変調が観測されたエネルギーはベンゼンを  $C^{12}_6H_6$ から  $C^{13}_6H_6$ にすることで、低エネルギーシフトし、伝導度の変調がベンゼンの関与するフォノンの励起に由来することが明らかになった。さらにノイズ計測、伝導度計測、理論計算を組み合わせることで、ベンゼン単分子接合の形成過程を明らかにする事に成功した。ここで注目すべきは、バルクでは絶縁体であるベンゼンが単分子接合となると金属単原子と同程度の高い伝導度を示したことである。これは単分子接合に特徴的な物性発現といえる。

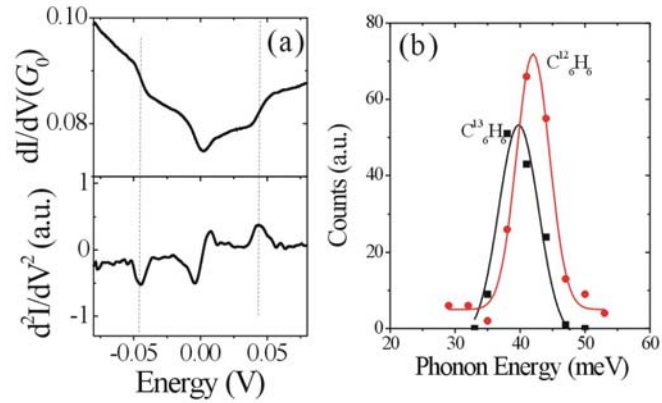


図2 (a)Pt電極に架橋したベンゼン単分子接合の伝導度の電極間電圧依存性およびその微分スペクトル(単分子の振動スペクトル), (b)  $C^{12}_6H_6$ および  $C^{13}_6H_6$ 単分子接合で観測された振動モードのエネルギーの分布関数。

また、水素雰囲気中のPt接合について、単分子の振動スペクトルを適用することで、水素単分子を架橋したPt単原子ワイヤーが形成されることを明らかにすることにも成功した。

最後に、単分子接合を外部摂動により制御することを試みた。本研究では外部摂動として電気化学電位に注目した。図3にはAu接合を  $0.1 M Na_2SO_4$ 溶液中で伸長させた際のコンダクタンストレースの電気化学電位依存性を示す。Au接合の電気化学電位を  $-300 mV$  vs.  $Ag/AgCl$ に保持した場合、大気中や真空中のAu接合同様に  $1 G_0$ プラトーが明瞭に観測された。清浄なAu単原子接点が生じていることがわかる。ここで、Au接合を正に分極し酸素発生条件に近づけると  $1 G_0$ 以下種々の値を示しながら接合は破断した。一方、Au接合を負に分極し水素発生条件にすると  $1 G_0$ と  $0.5 G_0$ の2値の間を揺らぐ様子が観測された。この結果は、Au接合を正に分極させると酸素がAu接合に取り込まれ

種々のコンダクタンズ値を示す不定比化合物が形成されることを、また、負に分極させると水素が取り込まれ  $0.5 G_0$ を示す不定比化合物が選択的に形成されることを示唆している。本研究は、電気化学電位を制御することで特異的な原子-Au微小構造が形成され、コンダクタンズの量子化値が制御可能となることを示している。

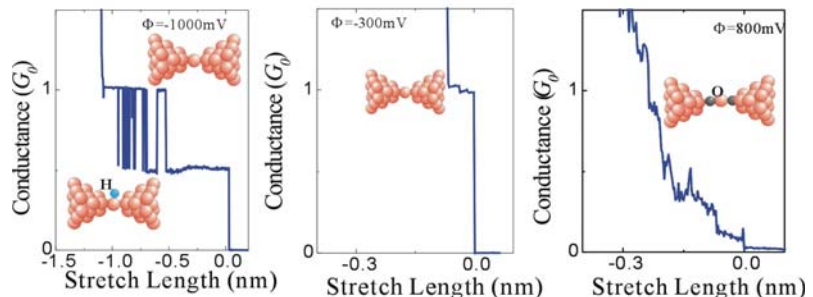


図3.  $0.1 M Na_2SO_4$ 溶液中Auナノ接合のコンダクタンストレースの電気化学電位依存性。

## 5. 自己評価

本研究では作る、見る、制御するという系統的なアプローチで、制御された単分子接合を作製し、単分子接合に特徴的な新規物性探索を目指して研究を展開してきた。研究期間内に、単分子の振動分光計測装置を開発し、種々の単分子接合に振動分光計測を適用できた。振動分光を適用

することで単分子接合を規定することが出来、制御された単分子接合を作製する事は出来たものと考えている。その結果、ベンゼン単分子接合が金属単原子接合同程度の高い伝導特性を示すという単分子接合に特徴的な物性を観測できた。一方、外部摂動による制御に関しては、1例のみでしか成功しておらず、単分子接合の外部摂動による制御という点が今後の努力目標として残った。

## 6. 研究総括の見解

電極に挟まれた分子の架橋状態と、電気伝導度の相関を系統的に調べ、分子デバイスの基礎となる重要なデータを取得した。木口氏のデータは、それまで Au-S などに限られていた電極との接合部位を多彩な化学種に広げることを実験的に示した貴重なものである。非弾性トンネル分光により分子の架橋状態を明らかにする研究も、今後の分子デバイスの開発に重要な情報を提示している。分子を介しての電気伝導の詳細についても、振動励起や電子正孔対形成との相関など、今後の発展が楽しみな研究である。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. **Manabu Kiguchi**, Tomoka Nakazumi, Kunio Hashimoto, Kei Murakoshi, "Atomic motion in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> single-molecule junctions induced by phonon excitation", *Physical Review B* **81**, 045420 (2010).
2. **Manabu Kiguchi**, Electrical conductance of single C<sub>60</sub> and benzene molecules bridging between Pt electrode, *Applied Physics Letters* **95**, 073301 (2009).
3. **Manabu Kiguchi**, Takuya Takahashi, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi and Kei Murakoshi, "Effect of End group Position on the Formation of Single Porphyrin Molecular Junction", *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9014-9017 (2009).
4. **M. Kiguchi**, O. Tal, S.Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J.C. Cuevas, and J.M. van Ruitenbeek, "Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes", *Physical Review Letters* **101**, 046801 (2008)
5. **M. Kiguchi**, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, "Evidence for a single hydrogen molecule connected by an atomic chain", *Physical Review Letters* **98**, 146802 (2007).

#### ②受賞

1. 第16回日本表面科学会奨励賞, "電気化学電位による金単原子ワイヤーの構造制御", 2006年11月
2. 第1回日本物理学会若手奨励賞, "金属表面を利用した新規ナノ構造の作製および新たな表面・界面物性の探索", 2007年9月
3. 東京工業大学挑戦的研究賞, "制御された単分子接合の新規物性探索", 2009年10月

#### ④招待講演

1. "単分子接合における電子輸送とフォノン散乱", 木口学, 日本物理学会, 岡山, 2010/3/20-23
2. "Electrical conductance of single  $\pi$ -conjugated molecule bridging between metal electrodes", Manabu Kiguchi, International Symposium on Quantum Nanostructures and Spin-related Phenomena, Tokyo, 2010/3/9-11
3. "一分子電気伝導: 分子エレクトロニクスへの展望", 木口学, 日本化学会「第2次先端ウォッチング  $\pi$  電子科学: 可能性の追求と展望」, 千葉, 2009/3/27-30
4. "Conductance of single organic molecule", Manabu Kiguchi, The 8th

International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, 2008/12/16-18

5. "Effect of anchoring groups of single 1,4 di-substituted benzene molecule bridging metal electrodes", Manabu Kiguchi, The First International Symposium on Atomic Technology ISAT-2007, Tsukuba, 2007/3/16-17

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

強磁性金属/半導体界面制御によるスピントランジスタの創製

### 2. 氏名

齋藤秀和

### 3. 研究のねらい

固体中の電子の電荷とスピンの相互作用を利用するスピントロニクス技術が世界的に注目されている。現在、将来の情報通信技術の核となる高速・大容量不揮発性メモリをターゲットとし、この新技術を利用した「スピントランジスタ」と呼ばれる不揮発性トランジスタの実現を目指した基礎研究が世界規模で行われている、しかしながら、これまでに明確に不揮発機能を実証した例は皆無である。スピントランジスタの実現には、金属強磁性体と半導体間のより高度な界面制御技術と革新的なデバイス構造が必要である。本研究は、独自に提案する金属強磁性/半導体ハイブリッド構造を有するバイポーラ型スピントランジスタ(図1)の情報記憶機能を負担するエミッタ/ベース部に相当する、金属/絶縁体/半導体(MIS)構造を有するトンネル磁気抵抗(TMR)素子の開発を中心として行った。

### 4. 研究成果

#### a) 強磁性半導体(Ga,Mn)Asのスピン依存電子構造の解明

スピントランジスタのベース層に用いる強磁性半導体はIII-V族半導体GaAsにMnをドーピングした(Ga,Mn)Asを用いることとした。その理由は、この材料が強磁性半導体の標準物質であり、既にTMR素子の電極として実績があるためである。しかしながらスピントランジスタへ応用するためには、(Ga,Mn)Asのスピンに依存した電子構造を明らかにする必要がある。その観測のためにはトンネル分光が強力な測定手法であるが、GaAsやAlAs等の従来のトンネル障壁層材料は結晶品位が悪いため、本質的な情報は得られなかった。

我々は、さきがけ研究への参加の直前にII-VI族半導体であるZnSeが良好なトンネル障壁層と成り得るという手ごたえを得ていた(H. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 2325002 (2006))。そこで、Fe/ZnSe/(Ga,Mn)Asから構成されるTMR素子を作製し、スピン依存トンネル分光測定を行った。その結果、図2に示すように(Ga,Mn)Asの本質的な状態密度の観測に成功し、そのスピン分極状態はフェルミ面上約350meVまで存在することを初めて明らかにした(H. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 192512 (2008))。なお、この値は従来の理論予想を大幅に上回るものであり、同物質の強磁性発現のメカニズムに関して一石を投じた。

#### b) 世界最高性能のMIS型TMR素子の開発

スピンに依存したトランジスタ動作はエミッター/ベース間でのTMR効果を利用する。従って、可能な限り高い磁気抵抗変化率(MR)の実現が望まれる。ここで、MR比は2つの強磁性層の磁化の相対角が平行および反平行に揃えられたときの素子抵抗変化率である。そこで、強磁性電極をFeと(Ga,Mn)Asとし、様々な障壁層材料を試したところ、図3に示すように酸化ガリウム(GaO<sub>x</sub>)という新材料を用いたときに最も高いMR比が観測された(表1)。MR比はZnSe障壁層を用いた素子での値(40%)を上回り、MIS型TMR素子としては最も高い58%を得ることが出来た(H. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 172515 (2008))。GaO<sub>x</sub>はGaAsに対して高品位の接合界面が形成できることは知られていたが、薄膜ではアモルファスとなることからスピン依存伝導のための障壁層材料としては全く注目されていなかった材料である。

#### c) 狭ギャップ強磁性半導体(In,Mn)As系トンネル素子における世界初のTMR効果の観測

上記の成果に基づき強磁性半導体(Ga,Mn)Asを用いて図1のバイポーラ型スピントランジスタ

タを作製したが、残念ながら多大なリーク電流が発生することから増幅機能が得られないことが判明した。この理由を調べたところ、増幅動作の際には Fe エミッターと(Ga,Mn)As ベース間には相当高い電圧が必要であることが主な原因であることがわかった。すなわち、エミッター/ベース間には(Ga,Mn)As のバンドギャップ(約 1.5 eV) に相当する電圧程度が必要であり、このため Fe から(Ga,Mn)As に電子が流れる前に逆に(Ga,Mn)As から Fe に大きなホール電流が流れてしまう。

そこで、バンドギャップが約 0.4 eV である狭ギャップ強磁性半導体(In,Mn)As を用いた TMR 素子の開発に取り組んだ。従来、この物質を用いたトンネル素子の研究報告例はあるものの、適切なトンネル障壁層材料がないことから TMR 効果の観測に成功した例は無い。我々は、高品位の障壁層材料を導入が課題解決の突破口になると確信し、(Ga,Mn)As 系 TMR 素子の研究で培った II-VI 族半導体障壁を用いた Fe/II-VI/(In,Mn)As を作製した。その結果、世界で初めて TMR 効果の観測に成功した(図4)。この成果はバイポーラ型スピントランジスタを実現する上での大きなブレイクスルーであり、現在3端子化に向けて取り組んでいる。

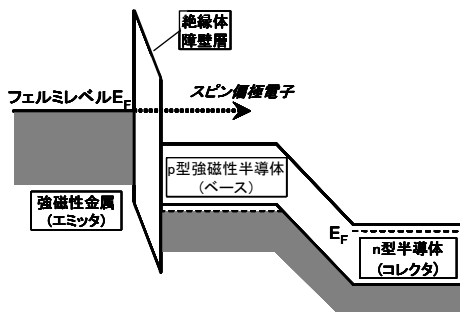


図1 バイポーラ型スピントランジスタのエネルギーバンドダイアグラム

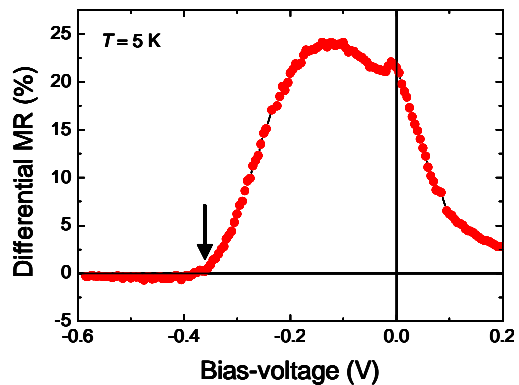


図2 Fe/ZnSe/(Ga,Mn)Asの微分MR比のバイアス依存性。(Ga,Mn)Asの状態密度におけるスピノ分極状態がフェルミ面上350meVまで存在することを示している。

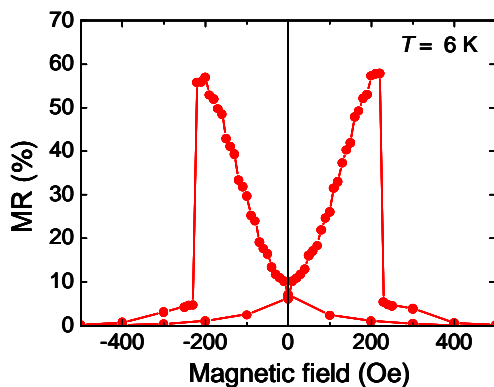


図3 Fe/GaO<sub>x</sub>/(Ga,Mn)Asの磁気抵抗効果。

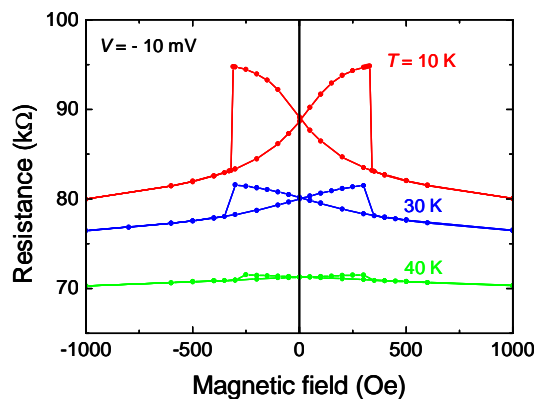


図4 Fe/ZnSe/(In,Mn)Asの磁気抵抗曲線

#### d) 電界効果型スピントランジスタのためのGaAsへの高効率スピノ偏極電子注入

本プロジェクトの目的と必ずしも合致しないものの、これまでの研究で開発した新材料が思わぬ機能を示すことが明らかになった。GaO<sub>x</sub>トンネル障壁層を金属/n-GaAs接合界面に挿入することにより、ショットキーバリアを抑制して低抵抗接合が得られることが判明した。一般に、金属/GaAs接合における金属電極のフェルミレベルE<sub>F</sub>はGaAsのミッドギャップに非常に



強くピンングされ、そのショットキーバリアの抑制は困難であるとされる。これまで、酸化物系材料を金属/GaAs界面に挿入してショットキーバリアを制御した例は皆無である。

この発見はスピントロニクス素子にも非常に有用である。金属/GaO<sub>x</sub>/GaAsの低い接合抵抗を利用して発光素子を作製したところ、図5に示すようにGaO<sub>x</sub>の挿入により発光強度は著しく増強しオーム性接合のそれに匹敵する(H. Saito *et al.*, Appl. Phys. Express 2, 083003(2009))。また、従来の代表的材料であるMgO挿入層を用いた場合よりも発光強度は著しく高い。さらに、この発光を詳細に調べたところ図6に示すように円偏極していることがわかった(H. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. 96, 012501 (2010))。これは、Fe電極から注入された電子がスピン分極している証拠である。発光の偏極率(20%)から見積もった電子のスピン分極率は約40%であり、期待通り報告されているFeのE<sub>F</sub>でのスピン分極率と一致する。

以上の結果が示す強磁性体から半導体GaAs中への電気的な”スピン偏極電子注入”は、バイポーラ型と比較して省電力化に有利な電界効果(FET)型スピントランジスタの基盤技術である。過去に従来材料であるMgO等を用いてスピン注入そのものを検証した報告はあるが、上述のピンング現象により接合抵抗は極めて高く、トランジスタのソース・ドレイン電極には適さない。したがって、GaO<sub>x</sub>はFET型スピントランジスタ実現に極めて重要な材料であると結論される。なお、発光素子を用いたGaAs中へのスピン注入研究は科研費補助金特定領域「スピン流の創出と制御」の支援を受けている。

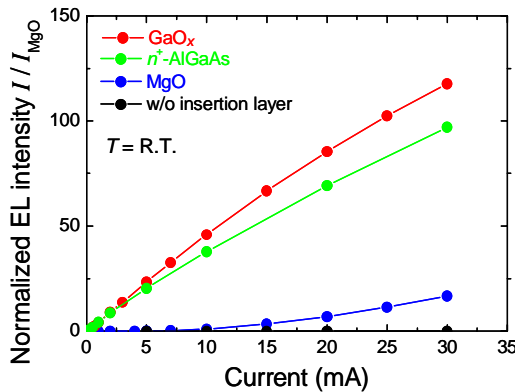


図5 GaAs系LED素子における発光強度の挿入層材料依存性

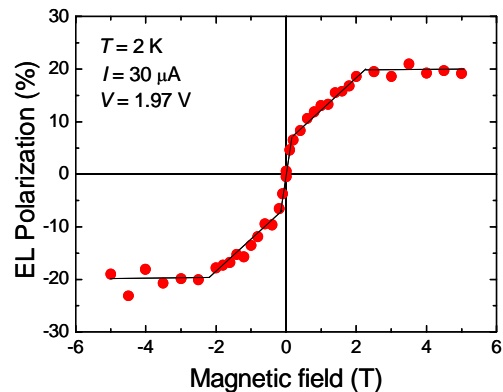


図6 Fe/GaO<sub>x</sub>/LEDからの発光の偏極率の磁場依存性

## 5. 自己評価

自己採点は100点満点中60点である。この理由は以下の通りである。研究前半の新型TMR素子開発研究は予定通りの結果が得られた。しかしながら、3端子素子に発展させる上で素子加工技術に関する予想外の問題に突き当たった。結果として、残念ながら研究期間内では当初の目的を達成できなかった。この点のみを考慮するならば及第点には及ばないだろう。一方で、当初想定していなかった成果が得られたことはうれしい誤算であった。すなわち、上で述べたように新材料GaO<sub>x</sub>は今後の金属・半導体スピントロニクス素子に大きなブレイクスルーをもたらす可能性を秘めていることが明らかになった。今後、新たなプロジェクトをスタートさせて今回の成果を発展させていく予定である。以上より、自己採点はぎりぎり及第点である60点とした。

## 6. 研究総括の見解

Fe/ZnSe/(Ga,Mn)As から構成される TMR 素子のスピン依存トンネル分光測定から、(Ga,Mn)As の本質的な状態密度の観測に成功し、スピン分極状態が従来の理論予想を大幅に上回る値であることを明らかにするなど、同物質の強磁性発現のメカニズムに新たな知見を与えることに成功するなど、当初計画を順調に実行して行った。素子加工上の問題により3端子素子の実現までには至らなかったのは残念ではあったが、研究は予想通りに進まない

ところから新しい工夫や発見につながるのが常であり、今後の展開に期待したい。一方、障壁材料として当初予想もしていなかった酸化ガリウムを発見できたことは、これからの研究にとって大きな成果であった。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. “Tunneling spectroscopy in Fe/ZnSe/Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As magnetic tunnel diodes”  
H. Saito, A. Yamamoto, S. Yuasa, and K. Ando, J. Appl. Phys. **103**, 07D127 (2008).
2. “Spin-dependent density of states in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As probed by tunneling spectroscopy”  
H. Saito, A. Yamamoto, S. Yuasa, and K. Ando, Appl. Phys. Lett. **92**, 192512 (2008).
3. “High tunneling magnetoresistance in Fe/GaO<sub>x</sub>/Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As with metal/insulator/semiconductor structure”  
H. Saito, A. Yamamoto, S. Yuasa and K. Ando, Appl. Phys. Lett. **93**, 172515 (2008).
4. “Low effective barrier height of GaO<sub>x</sub> tunnel barrier in metal/semiconductor hybrid junctions”  
J. C. Le Breton, H. Saito, S. Yuasa and K. Ando, Appl. Phys. Lett. **94**, 152101 (2009).
5. “Spin-polarized tunneling in fully epitaxial magnetic tunnel diodes with a narrow-gap In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As electrode”  
H. Saito, S. Yuasa and K. Ando, Appl. Phys. Lett. **95**, 192508 (2010).

#### ②特許

研究期間累積件数: 2 件

1. 発明者: 齋藤秀和、安藤功兒

発明の名称: トンネル素子及びその製造法

出願人: JST、産総研

出願番号(出願日): 特願 2008-213517 (2008 年 8 月 22 日)

公開番号(公開日): 特開 2010-50297 (2010 年 3 月 4 日)

2. 出願中

### B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

#### ①招待講演

“金属/半導体複合素子におけるスピン依存伝導”

齋藤秀和、湯浅新治、安藤功兒、応用物理学会秋季学術講演会 2008 年 9 月

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

キラル金属錯体ネットワーク膜の製造と VCD/RAS コンカレント測定法の開発

### 2. 氏名

佐藤久子

### 3. 研究のねらい

八面体型金属錯体の  $\Delta/\Lambda$  異性を活用したキラル2次元ネットワークの構築をめざす。この目的のためにネットワークの連結ユニットとして配位性 Ru(III)錯体を新たに合成する。ここで着目したのは、(1) Ru(III)ユニットから出る架橋部位の数によって、ネットワーク構造がどのように変わるか、(2)キラルな Ru(III)ユニットを用いて異種イオンと交互連結したとき、はさまれた異種イオンの周りにキラル構造が誘起にされるのか、(3)ネットワーク全体として超分子的なキラル構造が発現するかの3点である。またこれと並行して、これら2次元ネットワークの解析のためのVCD(振動円偏光二色性)装置の界面測定手法の開発をおこなう。最近水素結合や配位結合の連結によって有機分子や金属錯体の多次元構造体を構成する分野が盛んであり、この方法をテクトニクスと呼んでいる。それ故、以下ではここで用いた Ru(III)錯体を“テクトン”と呼ぶこととする。

### 4. 研究成果

#### 4. 1キラルテクトンを用いた超分子構造体の構築

図1にテクトンとして用いた Ru(III)の構造を示した。架橋連結部位が1個のテクトン(図 1(a))には分子鎖の伸びを止める役割(ターミネーション)、架橋連結部位が2個のテクトン(図 1(b))には分子鎖を伸ばす役割(プロパゲーション)、架橋連結部位が3個のテクトン(図 1(c))には分子鎖に分岐を起こす役割(ブランチング)を担わせる。

(1) 架橋配位子1個のテクトンを用いた置換活性キラル星形四核錯体の合成と性質: 架橋配位子1個を持つキラルテクトン(図 1(a))を用いて、置換活性な金属イオンをコアに持つ星形四核錯体を合成した。この多核錯体における分子内でのキラリティ制御について調べた。その結果、中心に Al(III)をもつ星形4核錯体において、まわりの3個の Ru(III)錯体が同じ絶対配置をもつとき Al(III)中心はそれとは反対の絶対配置をとることを見出した。これは結晶状態における4核錯体のパッキングがお互いに入り組んだ形になっているために顕著な立体規制が働いたためと結論した。この事実は、星形4核錯体という全く新しいモチーフを用いたキラリティ制御の例として注目され、イギリス化学会誌 Dalton Transactions の表紙に紹介された。

また、合成した錯体をクロロホルム中に溶かし低温CD測定装置によって CD スペクトルを測定した。0°Cでは中心の Al(III)のまわりが  $\Delta/\Lambda$  のどちらか一方に固定されることがわかった。室温ではエピ化 ( $\Delta\text{-Al(III)} \rightleftharpoons \Lambda\text{-Al(III)}$ ) が起こり、その過程を振動円偏光二色性(VCD)スペクトルで追跡した。得られたスペクトル変化と第1原理計算との比較から、低温において Al(III)部分は周りの Ru(III)とは逆のキラリティに固定化されることを確認した。



図1 用いたキラルテクトンの分子構造

(2) 架橋配位子1個、2個のテクトンを用いたオリゴマーの合成と界面への応用: 架橋配位子を1、2個持つRu(III)錯体と置換活性な[Ni(tmen)]<sup>2+</sup>(tmen=N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)との反応を行った。架橋配位子1個ではRu(III)-Ni(II)-Ru(III)と連結した3核錯体が生成することがわかった。この場合、両端のRu(III)のキラリティはNi(II)のキラル誘導に影響がないことがわかった。

架橋配位子2個の場合には、クロロホルム中での<sup>1</sup>H-NMRの結果から、Ru(III)-Ni(II)をユニットとする可溶性の低分子量オリゴマーが生成することがわかった。VCD測定から、キラルなRu(III)によって挟まれた置換活性Ni(II)には先に述べた四核錯体と同様にRu(III)とは逆のキラリティが誘導されることを明らかにした。このオリゴマーを水面上に展開したところ分子膜が形成され、時間とともに膜の表面圧が低下し、界面でオリゴマーの重合化が進行することがわかった。そこでこの膜をLB膜として移行し、AFM(原子間力顕微鏡)とSTM(走査型トンネル顕微鏡)による経時的な膜観察を行った。その結果、最初一定の大きさの粒子が並んでいたのが、重合後には数ミクロンの長さおよび分子細線が形成され、さらにその細線に沿って超分子的らせん構造が発現することがわかった。

(3) 架橋配位子3個のテクトンを用いたスターバースト型四核錯体の合成: 架橋配位子1個のテクトンを用いて、4個のRu(III)錯体が星型に連結したC<sub>3</sub>対称性をもつ四核錯体合成し、 $\pi$ -異性に起因する4種類のジアステレオマーを得た。それら4種類に関して微分パルス法可能な電気化学装置により、電子移動の詳細を比較検討した。またこれらの光学分割に成功し8種類のエナンチオマーを得た。今後これらを用いた機能性発現をめざした研究を進める予定である。

#### 4.2 VCDを用いた界面測定への応用

キラルテクトニクスの振動構造解析に適用できるRAS(高感度反射測定)-VCD(振動円二色性)法の開発を行った。通常、VCD測定は微弱な信号を長時間積算して行われる。この研究を通して、キラル構造を持つ分子集合体や金属錯体集合体ではシグナルの増大が起こることを見出した。例えば、キラルな有機配位子とその配位子をもつRu(III)金属錯体では、VCDシグナルが10倍以上も増幅することを見出した。別の例としては、キラルな有機ゲルは低分子量分子に比べて10~100倍のシグナルの増大が起こることがわかった。これを利用してゲル中の分子のコンフォーメーションを詳細に調べることができた。共同研究によって、らせん構造をもつと思われる有機オリゴマーにVCD法を適用し、らせんの確認とその向きを決定することができた。

#### 5. 自己評価

キラルテクトニクスに関しては、テクトンの合成、光学分割には成功した。1個の架橋配位子をもつテクトンを用いて、置換活性Al(III)分子まわりのキラル誘導を見出した。低温においては溶液中でも置換活性分子のキラルの固定化ができることがわかった。

2個の架橋配位子を用いて、置換活性Ni(II)イオンの周囲でキラル誘導が室温溶液中でおこることをCDで見出した。VCDを用いて、Ni(II)は架橋配位子(Ru(III))と反対のキラリティで固定されることを見出した。このように、分子集合体のキラルの発現の解析にVCDが有効であることを示した。界面への適用の段階で、時間変化によって界面で重合化して分子細線が形成されてゆくことを見出した。

しかしながら、論文化が遅れている。当初計画では3種類のテクトンを用いた多様なキラル集合体を界面で合成し、VCDを適用する予定であったが、途中段階である。また、分子素子などの電子機能化に関しても遅れている。

この研究期間を通して、VCD・RASを装置の開発をおこない、VCDの新しい展開としてキラル有機ゲルやLB膜への展開ができた。分子集合体をつくることでVCDシグナルの増幅を見出したが、しかしながら、まだ、VCDのシグナルが小さくRASとのコンカレント測定までにはいたっていない。

さきがけの研究を通じて、共同研究ができた。まず、構造制御領域の棚谷綾准教授(お茶の水女子大学)のサンプルを膜でVCDを測定ができ、有機オリゴマーのらせんの向きを決定することができた。新しいランタノイド系金属錯体のVCDなど共同研究をすすめることができるようになった。

## 6. 研究総括の見解

水素結合や配位結合の連結によってキラル金属錯体の多次元構造体を構成する手法(テクトニクス)に用いられるモチーフの合成は完成に近いところまで進んでいる。これらのモチーフを組み合わせ、多次元構造体を構成するところは今後のテーマとなった。さきがけの研究期間中に、研究場所を二回も移動する困難な局面もあったが、最終年度に愛媛大学に落ち着くことができたことは、喜ばしいところである。当初計画からは遅れたが、テクトニクスによる多次元構造体形成の実現に向けて尽力いただきたい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. Hisako Sato, Yuka Furuno, Yutaka Fukuda, Kentaro Okamoto and Akihiko Yamagishi  
Crystallization Induced Chiral Locking of a Central Labile Core in a Star-shaped Tetra-nuclear Complex  
*Dalton Transactions* 1283-1285 (Communication) (2008) **(Front cover)**
2. Hisako Sato, Jun Kameda, Yutaka Fukuda, Masa-aki Haga and Akihiko Yamagishi  
Chiral Bead-like Trimer of Tris(2,4-pentanedionato)ruthenium(III)  
*Chem. Lett.* 37, 716-717 (2008)
3. Hisako Sato, Kayako Hori, Takara Sakurai and Akihiko Yamagishi  
Long Distance Chiral Transfer in a Gel: Experimental and ab initio Analyses of Vibrational Circular Dichroism Spectra of R- and S-12 Hydroxyoctadecanoic Acid Gels  
*Chem. Phys. Lett.* 467, 140-143 (2008)

### B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

#### ①論文

1. Hisako Sato and Akihiko Yamagishi  
Application of the  $\pi$ - $\pi$  Isomerism of Octahedral Metal Complexes as a Chiral Source in Photochemistry  
*Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews.* 8, 67-84 (2007).
2. Hisako Sato, Yukie Mori, Yutaka Fukuda, Akihiko Yamagishi  
Syntheses and Vibrational Circular Dichroism Spectra of the Complete Series of  $[\text{Ru}((-)\text{ or }(+)\text{-tfac})_n(\text{acac})_{3-n}]$  ( $n = 0 \sim 3$ , tfac = 3-trifluoroacetylcamphorato and acac = acetylacetonato)  
*Inorg. Chem.* 48, 4354-4361 (2009)

#### ②特許

研究期間累積件数: 1件(出願中)

③受賞 2008年 第13回日本女性科学者の会 奨励賞

④著書 粘土ハンドブック 分担執筆 p358-363 2009年発行

⑤招待講演 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム 2009年9月

愛媛大学

クレイエレクトロニクスの幕開け

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池

### 2. 氏名

末益 崇

### 3. 研究のねらい

半導体BaSi<sub>2</sub>は資源の豊富な元素で構成され、Baサイトの半数をSrで置換することで、禁制帯幅を太陽電池に相応しい 1.4eVに制御することが可能である。また、光吸収係数がSiの100倍と非常に大きく、Si(111)面に格子整合するなど、従来の太陽電池材料には無い特徴をもっている。このため、厚さ1μmの光吸収層でも変換効率が20%を超える薄膜結晶太陽電池の作製が原理的に可能である。しかし、BaSi<sub>2</sub>を太陽電池に応用しようという研究は、これまでに報告されていない。さきがけ研究では、太陽電池作製に必要な要素技術を確立して、太陽電池動作を実証することを目標とする。

### 4. 研究成果

#### (1) 研究の目的

本研究では、原料の省量化が可能で、資源が豊富で社会的受容性が高い安全な材料だけを利用し、SiO<sub>2</sub>基板上でも高品質薄膜結晶成長が可能で、且つ、デバイスの動作原理が明確である太陽電池を実現することを目的とする。そのような材料としてBaSi<sub>2</sub>を選択した。Si、Ba、Srのクラーク数は、それぞれ2位、14位、15位であり、地殻に豊富に存在する。研究開始前の段階で、BaSi<sub>2</sub>は禁制帯幅が約1.3eVの間接遷移型半導体であり、1.5eV帯において大きな光吸収係数(10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup>)を持つこと、さらに、Baサイトの一部をSrで置換することにより、禁制帯幅が1.4eVまで拡大し、Si(111)面に格子整合するとの結果を得ていた。しかし、BaSi<sub>2</sub>をデバイスに応用する研究は初めてであり、このような特徴を生かして太陽電池を開発するには、接合やドーピングなどの周辺技術を基礎科学に立脚して開発しつつ、太陽電池までもっていく必要がある。目標達成に必要な基盤技術は、(1)不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御、(2)SiO<sub>2</sub>基板への<111>配向Si膜の形成、(3)BaSi<sub>2</sub>膜の分光感度測定、(4) BaSi<sub>2</sub>/Siトンネル接合の形成、(5)ショットキー接合およびpn接合形成技術に絞られる。

#### (2) 研究成果と考察

##### ①不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御

Si(111)基板上にエピタキシャル成長したUndoped BaSi<sub>2</sub>膜の典型的な電子密度および移動度は、それぞれ5×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>、800cm<sup>2</sup>/Vsである。III族元素およびV族元素として、In、AlおよびSb、Asをそれぞれ選び、これらを不純物とする不純物ドーピングBaSi<sub>2</sub>膜をSi(111)基板上にMBE成長し、Hall測定を行った。その結果、In、AlドーピングBaSi<sub>2</sub>はp型伝導を示し、Sb、AsドーピングBaSi<sub>2</sub>はn型伝導を示した。Fig.1に示すように、伝導型およびキャリア密度の制御に成功した。BaSi<sub>2</sub>の価電子帯上部はSiのsおよびp軌道で構成されているため、BaSi<sub>2</sub>への不純物ドーピングは、結晶Siと同様に考えることができる。この結果は、AIST 今井等から報告されている第一

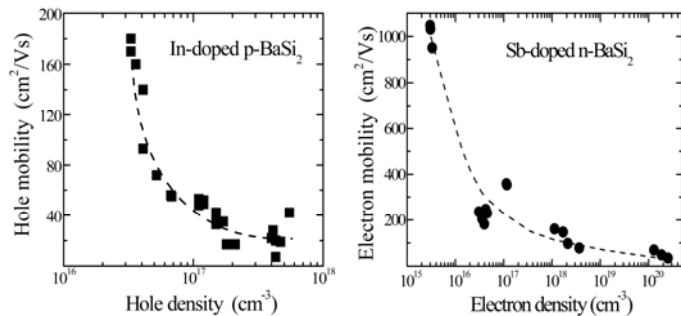


Fig.1 Relationship of measured mobilities vs carrier concentrations for In-doped BaSi<sub>2</sub> films and Sb-doped BaSi<sub>2</sub> films measured at RT.



原理計算に基づく報告に整合する。

### ②SiO<sub>2</sub>基板への<111>配向Si膜の形成とBaSi<sub>2</sub>膜の分光感度測定

BaSi<sub>2</sub>の太陽電池をSiO<sub>2</sub>へ展開するには、BaSi<sub>2</sub>と格子整合する(111)配向したSi層をSiO<sub>2</sub>基板上に形成できると非常に有利である。このため、Nast等により開発されたAl誘起層交換法を用いて、SiO<sub>2</sub>基板上に膜厚約0.1・mの(111)配向Si膜を形成した。EBSD測定から、表面積の約94%が(111)配向し、グレインサイズが数・mであった。この上に、膜厚0.3・mの多結晶BaSi<sub>2</sub>膜を堆積し、Fig. 2に示す

1.5mm間隔のAl電極にバイアス電圧を印加し、BaSi<sub>2</sub>膜面内方向について、分光感度特性を評価した。その結果、1.25eVから急峻に立ち上がり、1.5eVにピークをもつ特性が得られた。外部量子効率バイアス電圧に比例して増加し、5V印加で約8%に達した。反射防止膜をつけていないこと、電極間隔が拡散長よりもずっと長い1.5mmあることから、得られた分光感度は、十分大きいといえる。

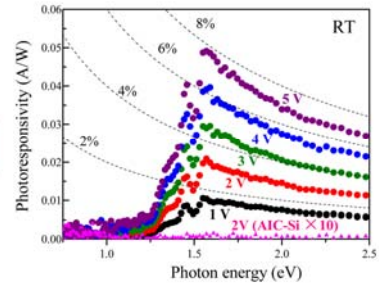
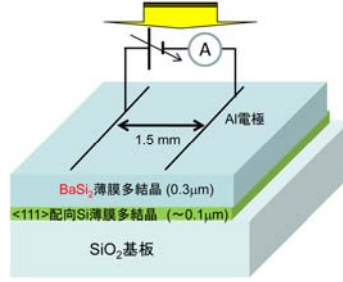


Fig.2 Photoreponse spectra for 0.3μm-thick polycrystalline BaSi<sub>2</sub> films on SiO<sub>2</sub> measured at RT.

### ③BaSi<sub>2</sub>/Siトンネル接合の形成

BaSi<sub>2</sub>の電子親和力は約3.2eVとSiの4.1eVと比べて小さいため、BaSi<sub>2</sub>/Siヘテロ界面には、伝導帯および価電子帯のバンド不連続がそれぞれ0.9eV、0.7eV存在する。このため、BaSi<sub>2</sub>で発生した光励起キャリアをBaSi<sub>2</sub>と格子整合するSi層を介して取り出すには、BaSi<sub>2</sub>/Siヘテロ界面にトンネル接合を形成する必要がある。しかし、これまでBaSi<sub>2</sub>を含む半導体シリサイドでトンネル接合が形成さ

れた例は無い。Bドープp<sup>+</sup>-Si層上に、厚さ1nmのundoped BaSi<sub>2</sub>テンプレート層を介し、Sbドープn<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>膜を形成する手法で、Fig. 3に示すように整流性の無い抵抗の小さなトンネル接合の形成に成功した。次に、このトンネル接合の上にundoped BaSi<sub>2</sub> (360 nm)を形成し、BaSi<sub>2</sub>膜表面上の楯型電極と、p-Si基板裏面の電極間にバイアス電圧を印加し、分光感度測定を行った。

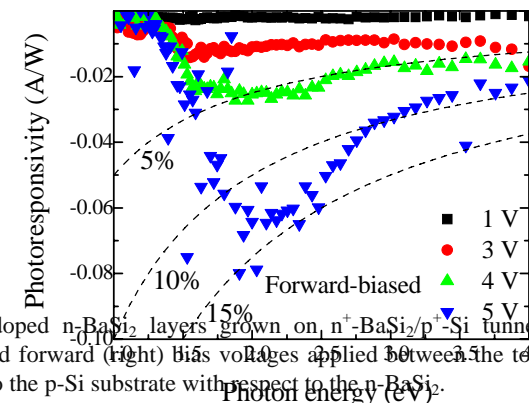
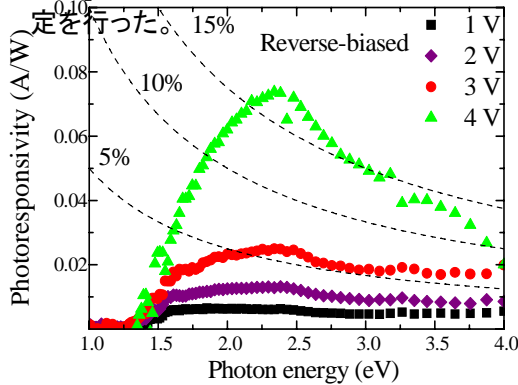


Fig. 4. Photoreponse spectra of 360-nm-thick undoped n-BaSi<sub>2</sub> layers grown on n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si tunnel junction measured at RT for various reverse (left) and forward (right) bias voltages applied between the top and bottom electrodes. The bias voltage was applied to the p-Si substrate with respect to the n-BaSi<sub>2</sub>.

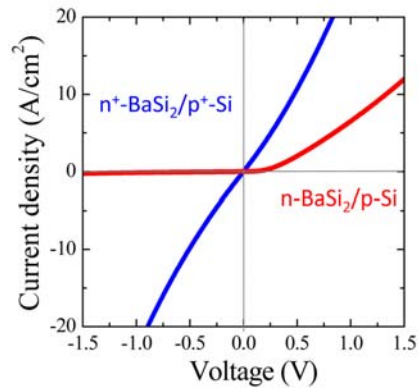


Fig.3 I-V characteristics of heavily-doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si junction compared to usual n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si junction at RT.



Fig. 4 に、順方向および逆方向バイアス印加時の分光感度特性を示す。バイアス電圧は、n-BaSi<sub>2</sub>を基準にp-Si基板に印加した。トンネル接合を反映して、バイアス電圧の極性を変えると電流の向きが反転し、ほぼ対称的な特性が得られた。分光感度は、BaSi<sub>2</sub>の禁制帯幅に近い 1.25eV付近から急峻に立ち上がり、4V印加時に約 80mA/Wが得られた。この値は、シリサイド半導体で報告されている中で、最も大きな値である。このように、トンネル接合の形成とトンネル接合上への高品質なBaSi<sub>2</sub>膜の形成に成功した。

#### ④ ショットキー太陽電池の作製と評価

n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/BaSi<sub>2</sub>(0.5mm)/CoSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si(111)構造をエピタキシャル成長した。これは、BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>ショットキー接合での内蔵電位を用いた太陽電池構造である。成長後の試料のθ-2θ XRDパターンをFig. 5に、また、断面TEM像と電子線回折パターンをFig. 6に示す。これらより、BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>ヘテロ接合がエピタキシャル成長しているといえる。金属シリサイド(CoSi<sub>2</sub>)と半導体シリサイド(BaSi<sub>2</sub>)の初めてのヘテロ接合のエピタキシャル構造である。AM1.5 光照射時に、典型的な値として、開放電圧が 0.36V、短絡電流密度が 11.3mA/cm<sup>2</sup>であり、変換効率として 2.9%が得られた。ショットキー接合型であること、反射防止膜を堆積していないことを考えると、妥当な値であり、今後pn接合にして膜厚を増やすことで、開放電圧および短絡電流密度の格段の向上が期待できる。

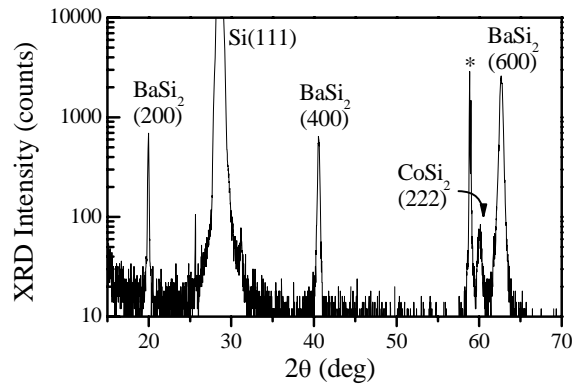


Fig.5 θ-2θ XRD pattern of a BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub> Schottky-barrier diode grown on Si(111).

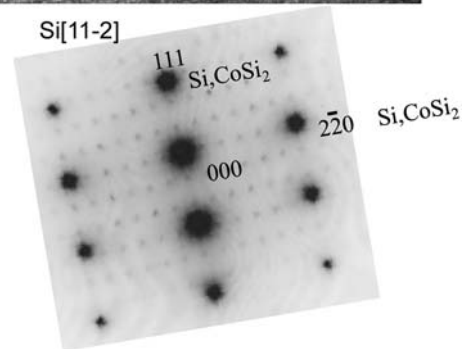
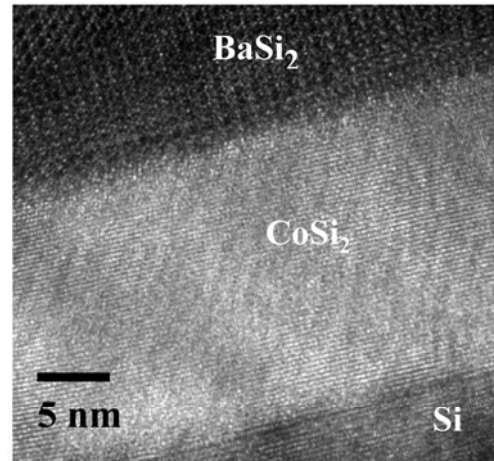


Fig.6 TEM cross section (upper) and electron beam diffraction pattern (lower) observed along Si[11-2] for BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub> Schottky-barrier diode grown on Si(111).

## 5. 自己評価

太陽電池を実現するには、①不純物ドーピングによって半導体の伝導型およびキャリア密度を制御し、②光照射により生成したキャリアを外部回路に取り出すこと、つまり、分光感度特性を得ること、この2点が不可欠であり、これらが達成できて初めて次のステップである、③デバイス構造の形成に進むことができる。さきがけ研究では、上記①②の基礎研究に集中して取り組んで要素技術を確立し、ショットキー接合型の太陽電池動作実証に成功した点は評価できる。また、BaSi<sub>2</sub>の少数キャリア寿命時間として室温で約 10・sという値が得られた。この値は、CIGS系よりも桁違いに長いことから、BaSi<sub>2</sub>が太陽電池材料として非常に大きなポテンシャルを持っているといえる。ショットキー接合型よりも大きなエネルギー変換効率が原理的に期待できるpn接合型太陽電池の動作実証は、時間が足りず達成できなかった点は残念である。しかし、今後も引き続き研究を継続するため、1年以内には達成できると考えている。BaSi<sub>2</sub>が殆ど知られていない材料であることを考えると、デバイス作製に必要な要素技術を確立し、デバイス動作に至ったということは、高効率動作実現に向けて今後デバイス研究に本格的に取り組む上で、大きな成果であると考えている。

## 6. 研究総括の見解

存在数の大きい元素で、吸収係数の大きな材料としてバリウムシリサイドに注目したところが、第一のユニークな点である。Srで置換して太陽スペクトルにマッチする禁制帯幅を実現すると同時に吸光係数の向上も図れる材料である。不純物ドーピングによるキャリア制御、実用観点からのSiO<sub>2</sub>上での吸光度の高い薄膜の形成、Siとの間でのトンネル接合形成に成功し、太陽電池材料としての開発項目を実現してきた。ショットキー太陽電池を構成し性能を評価できるところまで進めることができたことは、大いに評価したい。実用化に向け、さらなる展開に期待できる。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. T. Saito, Y. Matsumoto, M. Suzuno, M. Takeishi, R. Sasaki, T. Suemasu, and N. Usami  
“Fabrication of n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si Tunnel Junction on Si(111) Surface by Molecular Beam Epitaxy for Photovoltaic Applications,” *Applied Physics Express* **3**, 021301 (2010).
2. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu,  
“Fabrication of (111)-oriented Si layers on SiO<sub>2</sub> substrates by an aluminum-induced crystallization method and subsequent growth of semiconducting BaSi<sub>2</sub> layers for photovoltaic application,” *Journal of Crystal Growth* **311**, 3581 (2009).
3. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu,  
“Photoresponse Properties of Polycrystalline BaSi<sub>2</sub> Films Grown on SiO<sub>2</sub> Substrates Using (111)-Oriented Si Layers by an Aluminum-induced Crystallization Method,” *Applied Physics Express* **2**, 051601 (2009).
4. Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi, and T. Suemasu,  
“Photoresponse Properties of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> Films Epitaxially Grown on Si(111) by Molecular Beam Epitaxy,” *Applied Physics Express* **2**, 021101 (2009).
5. M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu,  
“Control of Electron and Hole Concentrations of Semiconducting Silicide BaSi<sub>2</sub> with Impurities Grown by Molecular Beam Epitaxy,” *Applied Physics Express* **1**, 051403 (2008).

## ②特許

研究期間累積件数:5件(国内3件、国外2件)

### 1.発明者:末益 崇

発明の名称:シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法

出願人:国立大学法人筑波大学

出願番号(出願日):特願 2007-208729(2007年8月10日)

公開番号(公開日):特開 2008-66719(2008年3月21日)

### 2.発明者:末益 崇

発明の名称:シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法

出願人:科学技術振興機構

米国公開番号(公開日):US2009/0044862(2009年2月19日)

### 3.発明者:末益 崇

発明の名称:半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法

出願人:国立大学法人筑波大学

出願番号(出願日):特願 2008-218688(2008年08月27日)

公開番号(公開日):特開 2009-76895(2009年4月9日)

### 4.発明者:末益 崇

発明の名称:半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法

出願人:科学技術振興機構

PCT国際公開番号(公開日):WO2009/028560(2009年3月5日)

(現在米国に出願中)

### 5.出願中

## B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

### ①受賞

Oral presentation award in the 19th international photovoltaic scientific engineering conference and exhibition, Jeju, Korea (Nov.12, 2009).

(受賞対象論文)

N. Usami, D. Tsukada, Y. Matsumoto, A. Nomura, T. Shishido, and T. Suemasu,

“Impact of growth temperature on microstructures in polycrystalline Si thin film grown by Al-induced layer exchange process,” NMD6-05, Nov. 12, 2009.

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピンの計測

### 2. 氏名

高田 正基

### 3. 研究のねらい

走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた有機分子の研究は現在まで盛んに行われてきた。特に近年、極低温環境下にあるSTMを用いたトンネル分光法(dI/dV分光法)によって、有機分子の電子状態を調べる研究が精力的に行われ始め、表面上分子の電子状態が単一分子レベルで詳細に明らかにされてきている。一方、分子のもつスピン状態については、近藤効果の測定が行われているものの、まだまだ端緒についたばかりである。本研究は、極低温環境下にあるSTMおよびdI/dV分光法を用いて、分子/金属界面のスピン状態を単一分子レベルで観察することを目標としている。具体的なスピン検出手法としては、磁性材料間に流れるスピン偏極トンネル電子を利用したスピン偏極走査トンネル顕微鏡を開発し、単一分子のスピンを計測することを目指した。

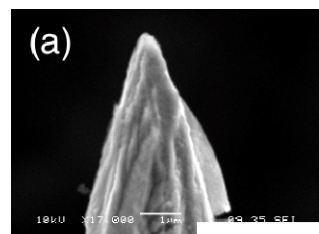
### 4. 研究成果

#### (1) 遊星歯車機構からなる粗動アプローチ機構の開発

STMでは、トンネル電流を検出するため探針と試料表面の距離を1nm程度の距離まで近づける粗動アプローチ機構が必要である。極低温環境下のSTMでは piezo素子を用いた粗動アプローチ機構が有名であるが、本研究では遊星歯車機構の1種である不思議歯車を用いた粗動アプローチ機構を設計開発した。不思議歯車機構は1/100~1/1000の大きな減速比を得ることができるが、ここでは減速比1/194とした。室温で動作確認したところ、10nm以下の分解能で駆動することができた。極低温環境下ではSTMの piezosキャナの駆動範囲が非常に小さくなり、粗動アプローチが大変困難になる。しかし、本研究で開発した粗動アプローチ機構は、大気側の回転導入機を手で回転することでもアプローチ可能であった。また、駆動時のSTMユニットの温度は0.4K以下の温度上昇であり、像観察中も駆動の温度上昇による顕著な熱ドリフトや像のゆがみは確認できなかった。piezo素子の場合のような複雑な電子制御がなくても極低温で駆動できる粗動アプローチ機構の開発に成功し、あとに述べるような単一分子の電子状態の測定が可能となった。

#### (2) 磁性探針の作製

スピン偏極走査トンネル顕微鏡では、磁性薄膜を非磁性探針先端に成長させた磁性探針が不可欠である。磁性薄膜を成長させるためには、探針先端を融点付近まで加熱し、清浄化すると同時に曲率を大きくする必要がある。一般的に非磁性STM探針としては、タングステンが用いられているが、本研究ではモリブデン探針を用いた。モリブデンは融点が2900ケルビンであり、タングステンの3700ケルビンに比べて800ケルビンも低いため、より低温で用意に磁性探針を作製できる。また、モリブデンはタングステンと同じ体心立方構造をとり、格子定数も0.315nmとタングステンの0.316nmとほとんど同じであるため、モリブデン上の磁性薄膜はタングステンの場合と同様の成長様式および物性を期待できる。図1はモリブデン探針の走査電子顕微鏡像である。図1(a)の加熱前の探針が2300ケルビン程度に加熱することにより、図1(b)のように先端の不純物が除かれ、また曲率半



flashed at  
T > 2000K

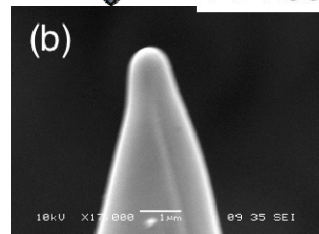


図1 モリブデン探針の走査電子顕微鏡像 (a)加熱前. (b)加熱後.

径 500nm と磁性材料の成長に適切な曲率にすることができた。このモリブデン探針上に磁性材料として反強磁性金属クロムを 20 原子層程度蒸着しクロム被覆モリブデン(Cr/Mo)探針を作製した。この磁性探針の磁気特性を確認するため、銅(111)表面上に成長したコバルト金属 2 原子層膜を観察した。銅(111)表面上のコバルト薄膜はアイランド成長し、2 原子層程度の膜厚では垂直磁化を示すことが知られている。また、STM 像と同時に  $dI/dV$  像を測定することで、スピン状態密度の違いといったような局所状態密度に関する情報を得ることができる。図 2(a)は Cr/Mo 探針で観察した銅表面上のコバルトアイランドの STM 像である。図 2(a)では矢印で示すアイランド間にコントラスト差は確認できない。しかし、この STM 像と同時に測定した  $dI/dV$  像(図 2(b))ではコバルトのアイランド間にコントラスト差が顕著に現れている。クロムで被覆していない非磁性モリブデン探針ではこのようなコントラスト差が現れなかったことから、磁性材料クロムによりコバルトのアイランドの磁化の情報が観察されたと考えられる。本研究からクロム被覆モリブデン探針は垂直磁化を示し、スピン偏極走査トンネル顕微鏡観察に用いることが可能であることが明らかとなった。

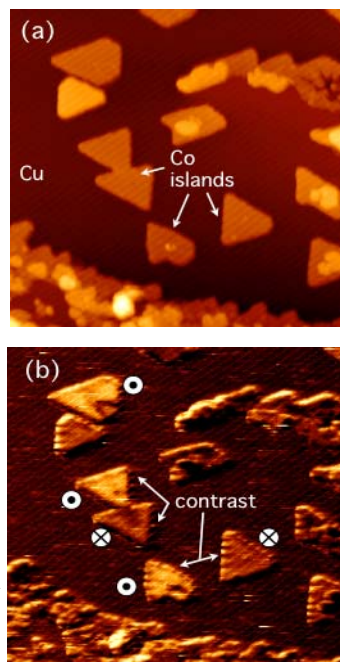


図 2(a)Cu(111)表面上 Co 薄膜の STM 像. (b)(a)と同時に測定した  $dI/dV$  像.

### (3) 金表面上のマンガン合金のトンネル分光測定

低温プロセスで作製可能な磁性探針の作製を目的とし、金(111)表面上へのマンガンの蒸着を行い、78Kの低温でSTM観察およびトンネル分光測定を行った。その結果が図 3 である。図 3(a)のような金表面の  $22 \times \sqrt{3}$  再構成構造に起因した周期 6.4nm の長周期構造が現れた。また図 3(b)のように原子分解能で観察することに成功し、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造が確認できた。この構造からマンガン合金  $MnAu_2$  と考えられる。MnAu<sub>2</sub> 表面のトンネル分光測定を行ったところ、図 3(c)および 3(d)のような  $dI/dV$  スペクトルが得られ、-2.2V(図 3 では示していない)、-0.4V、+0.05V および +2.1V の 4 つのピークが得られた。-0.4V のピークは清浄な金表面でも得られることから金(111)の表面準位と考えられる。 $dI/dV$  スペクトルのピークの起因を調べるため、STM 観察結果に基づいた MnAu<sub>2</sub> 表面構造の電子状態を密度汎関数法で計算した。その結果、占有準位側 2.0V 付近にマンガン 3d 電子の多数スピンバンド、非占有準位側 +1.8V 付近にマンガン 3d 電子の少数スピンバンドが現れた。また、0V にマンガン  $d_{x^2-y^2}$  および  $d_{xy}$  に起因する少数スピンのピークが現れた。これより  $dI/dV$  スペクトルでの占有準位側 -2.2V のピークはマンガン 3d 電子多数スピン、非占有準位側 +2.1V のピークはマンガン 3d 電子少数スピンバンドと考えられる。さらに +0.05V のピークはマンガン  $d_{x^2-y^2}$  および  $d_{xy}$  電子の少数スピンであることがわかった。フェルミ準位付近に少数スピンの準位が存在することから金表面上マンガン合金はスピン偏極探針として使用できると考えられる。

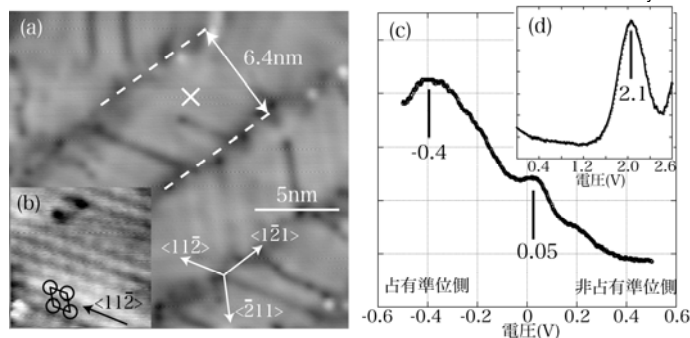


図 3(a)Au(111)表面上 Mn 合金の STM 像. (b)は高分解能 STM 像. (c), (d)-0.5V から 2.6V までの  $dI/dV$  スペクトル.

### (4) 磁性表面上の有機分子の観察とトンネル分光

貴金属表面上に磁性金属薄膜を成長させ、フタロシアン分子(Pc)を蒸着し、6ケルビンの極低温でSTM観察とトンネル分光( $dI/dV$  分光)を行った。図 4(a)は Pc 分子が吸着した磁性金属表面の STM 像である。磁性金属薄膜上に吸着した Pc 分子は非磁性のタングステン探針やモリブデン探針で観察すると、中心が明るい十文字型の像として観察された。また、今回用いた磁性探針でも同様の STM 像を得ることができ、磁性探針でも分子分解能で観察できることがわかった。

ほとんどの Pc 分子が十文字型で観察されたが、十文字の一部が欠けた T 字型の Pc 分子や一文字型の Pc 分子も観察された。質量分析の結果や脱水素化 Pc 分子の結果との比較により、これらの分子は蒸着中に一部の原子が脱離したことが原因と考えられる。

十文字型の Pc 分子上で  $dI/dV$  スペクトルを測定した結果が図 4(c) である。図 4(b)に  $dI/dV$  スペクトルを測定した箇所を示している。 $-0.15V$  と  $+0.05V$  にピークが現れている。磁性表面のみの場合はこれらのピークは現れなかった。分子軌道計算や光電子分光測定の結果との比較により、 $-0.15V$  のピークは Pc 分子の中心金属に由来する準位と考えられる。また、 $+0.05V$  のピークは分子の共役系に起因する準位と考えられる。磁性表面上の有機分子をトンネル分光測定し、分子由来の電子状態を測定することに成功した。

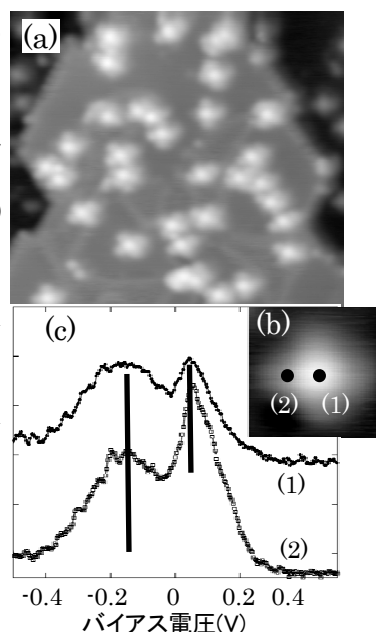


図 4(a)磁性表面上 Pc 分子の STM 像。(b)は単一 Pc 分子の STM 像。(c)は(b)上で測定した  $dI/dV$  スペクトル。

## 5. 自己評価

本研究では、(i)極低温環境下で確実に動作する粗動アプローチ像、(ii)磁性探針の作製、(iii)磁性金属上との有機分子の吸着とそのトンネル分光測定、の3つの要素技術がキーとなる。いずれの要素技術の開発に成功し、磁性表面上の分子の電子状態まで明らかにすることができた。ピエゾ素子による粗動アプローチ機構を用いた極低温 STM を所有する研究グループは多いが、その多くはトンネル分光測定はおろか STM 像を十分に観察することすら至っていない。そんな中、新規な粗動アプローチ機構を開発し、これを用いた極低温 STM で単一分子のトンネル分光測定に成功したことは、大いに評価できる。しかし、最終的な目標の、磁場中での単一分子の磁性探針観察およびスピン偏極トンネル分光測定にまでは至っていないことから、今一步の結果と考えられる。

また、論文については現在執筆中であるため、「なし」とした。

## 6. 研究総括の見解

装置の性能は悪く無いようである。現在6Kレベルでの測定が可能のようであるが、単一分子のスピン計測にはさらに低温が必要となろう。測定領域より少し高温に磁気相転移温度がある試料を対象とするなど、観察対象を工夫すれば、現状の装置でも十分に対応できる物質系があるように思える。さきがけの期間内には外部発表できるところまではいたらなかったが、今後の健闘に期待したい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

投稿準備中

#### ②学会発表

“走査トンネル顕微鏡によるフッ素化フタロシアニンの観察”

山本 栄太郎、高田 正基、多田 博一

第 56 回応用物理学関係連合講演会 筑波 3月 2009 年

“Au(111)表面上における Mn 合金の低温走査トンネル分光測定”

三島 良太、高田 正基、Wilson Agerico Dino、多田 博一、赤井久純

日本物理学会 第 64 回年次大会 東京 3月 2009 年

“Scanning tunneling microscopy of fluorinated phthalocyanine molecules with a magnetic metal tip”

E. Yamamoto, M. Takada, R. Mishima and H. Tada

Korea-Japan Joint Forum 2008, Chitose, Japan, October 2008

“Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of Mn alloys on Au(111) surfaces”

R. Mishima, M. Takada and H. Tada

NSS-SPSTM2, Ohio, USA, July 2008

“Au(111)表面上 Mn 薄膜の低温走査トンネル分光測定”

高田 正基、三島 良太、多田 博一

第 68 回応用物理学会学術講演会 札幌 9 月 2007 年



## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

興奮性固液ナノ界面における物質ベクトル輸送

### 2. 氏名

中西 周次

### 3. 研究のねらい

生体は、自らを非平衡なエネルギーの流れの中におき、様々な因子を協同的に作用させ、ミクロな揺らぎからマクロな秩序・方向性を巧みに取り出して高効率な物質移動・エネルギー変換やソフトな情報処理・伝達などの時空間機能を発揮している。電極 | 電解液界面も物質・エネルギーの変換がダイナミックに進む非平衡・開放反応系であり、また電極電位の操作を介して反応のギブズエネルギーを自在に制御できることから、マクロな動的秩序を深く理解する上で有効な系として期待されてきた。しかし、こうした期待に反し、これまではマクロな秩序の分子レベルでの機構解明は全く進んでいなかった。本研究では、①固液(電気化学)界面のナノ構造化による実験的アプローチと②系を記述する微分方程式の解析という数理的アプローチを両輪とし、非平衡開放系におけるマクロな動的秩序の分子化学的説明を試みた。この独自の戦略により、固液界面上での物質の任意ベクトル輸送を実現し、効率的な物質移動・エネルギー変換系構築に向けた分子系の協同的挙動とその制御に関する理解を深めることが本研究の狙いである。

### 4. 研究成果

#### 興奮性電極界面の実現

本研究ではモデル系として CuSn 合金の電析反応系を選択した。この系では、系内に界面活性剤が加えられたときにのみ、振動現象や化学波などのマクロな秩序が現れる。この特徴は後述するように、本研究の目的を見据えた時に大きな利点となる。図 1a はこの系で得られる電流電位(j-U)曲線を示す。界面活性剤が系に加えられた場合には j-U 曲線上に負性微分抵抗(NDR)が現れ(図 1a)、その電位領域で電流振動が得られる(図 1b)。これまでの研究において、この NDR は界面に形成した界面活性剤吸着層が電極反応を阻害することで現れることが知られている(図 1c)。

興奮性界面(外部刺激により一度だけ活性化するポテンシャルを秘めた界面)の設計指針を得るために、この系の数理モデル化を行った。図 2 にモデル化の基本となる電気化学系の等価回路と、これにより得られた連立微分方程式を示す。ここで電気二重層にかかる真の電極電位(E)と電気化学活性種の表面濃度(C)を変数とした。図 3 には、色々な設定電位で E および C の定常状態( $dE/dt = 0$ ,  $dC/dt = 0$ )を E-C 平面にプロットしたものを示す。この数値計算により、NDR より正側の電

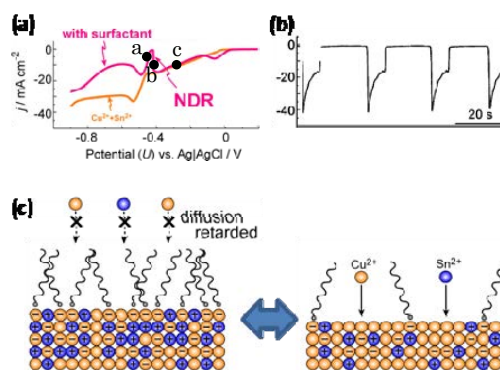


図 1 (a)CuSn 合金電析反応系で得られる電流(j)-電位(U)曲線、(b)NDR 領域で得られる電流振動、(c)NDR の発現機構の説明図。

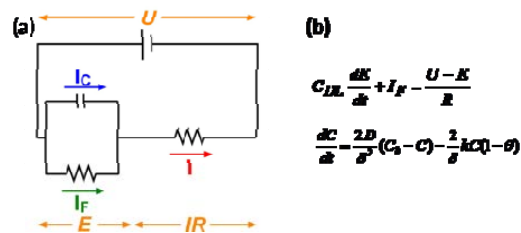


図 2 (a)電気化学反応系の等価回路と(b)系を記述するモデル微分方程式

位(図 1a 中の c 点)では連立微分方程式の定常解( $dE/dt = dC/dt = 0$  の点)が安定で、NDR 電位(b 点)では定常解が振動性を持つことが示され、実験系をよく反映している。

興味深いのは a 点で、ここでは定常解は安定だが、そのすぐ近くに振動性の軌道があり、興奮性の必要条件を備えている。実際の実験でも興奮性界面が得られるかどうかを確認するため、数値計算から示唆された電位領域に一定に電位を保持し、リボン状電極の一端をレーザー光によりローカルに刺激した。その時の結果を図 4 に示す。電極表面の色が右側(刺激箇所)から左側にかけて次第に変化し、しばらくすると再び元に戻るという興奮性挙動が実際に確認された。これまでの研究において、界面活性剤層の有無に応じて電極の色が異なることが分かっており、図 4 に示した結果は、レーザー刺激により界面活性剤が波のように一方向に剥がれ、再び吸着したことを意味している。

このように、系の数理モデル化を介して、戦略的に興奮性の界面を実際に構築することに成功した。戦略通りに興奮性界面が得られたことは、逆に構築した数理モデルが、うまく実際の実験系を記述していることも意味している。こうして数理モデルの信頼性が確認されたことから、以降の実験でも上記の方程式を軸に研究を展開した。

#### マクロな挙動のモードを決める数理的要因

上述したように、CuSn 合金析出反応モデル系を正しく記述する微分方程式は得ることができた。このモデル系におけるマクロな秩序の本質は“界面活性剤の示す電極反応の阻害効果”である。これと類似の系として Pt 電極上での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 還元反応系がある。この系では、Pt 上に吸着した原子状水素が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の還元反応を阻害し、振動などのマクロな挙動が同じように現れる。ここでは、CuSn 合金系で界面活性剤の役割を Pt 上の原子状水素が担っており、基本的に同じモデル方程式で記述することができる。

しかし、両者は同じ方程式で記述できる系でありながら、マクロな挙動に質的変化があることを見出した。図 5a にはリング状にした電極上を用いて、電極電位を振動領域においた場合に得られる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系における化学波の様子を示す。ここに示すように H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系ではリング上を反応活性部が回転するモード(回転モード)とリングを 2 分して定在的に振動するモード(定在モード)が得られたのに対し、CuSn 合金系では様々な条件で測定を行ったが、定在モードは全く得られなかった。この両者における挙動の質的相違の中に、マクロな挙動を決定づける分子メカニズムが隠されていると考え、以下の数理的アプローチを進めた。

先に述べた数理モデルに基づく数値計算では回転モードと定在モードの両方を再現するこ

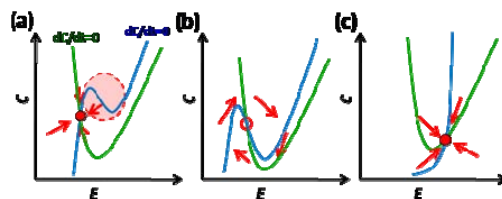


図 3 図 1a 中の各点(各電位)で得られるモデル連立方程式の定常解

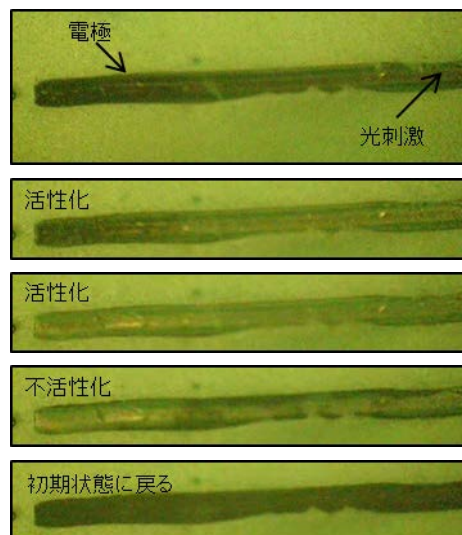


図 4 数理モデルを元に設計された電極反応における興奮挙動(実験)

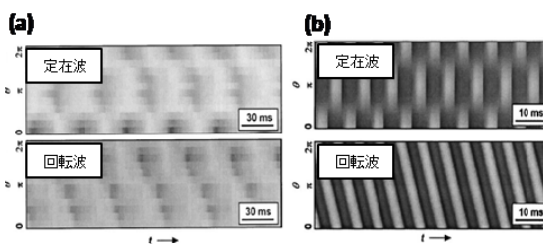


図 5 リング状電極で得られる定在化学波と回転化学波 (a)実験、(b)数値計算。

とができた(図 5b)。しかし、このアプローチでは、どういうときに、なぜこれらのモードが選択されるのかという根本的な問いには答えることができないため、より一歩踏み込んで、モデル方程式の解の分岐解析を行うこととした。そのアウトラインを示す。元に微分方程式の示す振動解は時間軸に対して非対称な形をしているので、このままでは数理的に取り扱えない。そこで、振動解がサイン型関数となるよう極座標系へと変数変換する。そして、様々なパラメータ領域において、回転モード、振動モードそれぞれの安定性を調べるというプロセスを経る。こうしたアプローチをとった結果、極座標変換後の微分方程式の線形項を考えるだけでは、回転モードと振動モードとの間の安定性に差はなく、3 次項(非線形項)まで含めて考えて初めて、その安定性に相違が出てくることが分かった。

## 5. 自己評価

非線形ダイナミクスに基づく動的でマクロな挙動は固液界面反応に限らず、いろいろな系で見出されている。これらの動的挙動は複数の物理化学的変数の非線形な相互作用の結果として生じるものであるため、一般にその理解のために数理的アプローチが用いられてきた。数理的アプローチにおいては、マクロ系を無数のマイクロ反応系の集合体としてとらえ、マイクロ反応系間の相互作用を定式化する。このことは、言い換えれば、マクロな連続系をマイクロな離散系へと変換するのと同義である。本研究では、電極界面反応をモデル系として選び、電極界面をナノ構造離散化することにより、一般によくとられる数理アプローチの戦略を実験系で再現することを試みた。こうした実験と数学を直結させた独自アプローチでマクロな秩序のマイクロな起源を探ることが目的であった。

その格好の材料として興奮反応場を利用する考えであったが、これを設計するに当たりモデル系で構築した微分方程式を用いて、興奮場発現のためのパラメータを予言し、実際の実験系でこれを再現した。これはマクロな動的挙動を示す場を設計し、実現した点で意義深いと評価している。

一方で、電極のナノ構造化に関しては、研究環境の変化により途中で断念せざるを得なかったのが心残りである。将来的に再チャレンジしたいと考えている。

電極ナノ構造化に代わるアプローチとして、純数学的手法を採用したことは正解であった。この手法では実験を元に構築したモデル微分方程式を数学的に取り扱える形へと翻訳する。そして、そこで得られた数学的証明を物理化学の言葉へと逆翻訳するというプロセスを採用し、実験のみ、あるいは数理的アプローチのみでは決して得られない知見を与えることができた。この実験と数学を直結させるアプローチが、この分野の研究で大変強力であることを示した。

## 6. 研究総括の見解

複数の要素が複雑に相互作用しながらマクロな化学挙動を数理学で記述する研究は多いが、本課題ではさらに進めて、数理学で解かれたマイクロ系を実験的に設計してマクロな挙動を実現するところに特徴がある。ここまでだと、現象論の記述に留まっているが、さらにマイクロな化学検証の本質を物理化学の言葉に翻訳するところまで研究を進めることができたことは大きな成果である。今後、さらに進めて、物理化学の言葉(考え方)を実験的に実証するところまで踏み込み、数理解析に使われたポテンシャルなどの本質に迫れるとよいであろう。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. D. Ihara, T. Nagai, R. Yamada, S. Nakanishi\*  
Interfacial energy gradient at a front of an electrochemical wave appearing in CuSn-alloy oscillatory electrodeposition  
*Electrochimica Acta*, **55**, 358–362 (2009).
2. S. Nakanishi\*, T. Nagai, D. Ihara, Y. Nakato  
Self-propelled oil droplets on metal surfaces during electrodeposition

- ChemPhysChem*, **9**, 2302–2304 (2008).
3. S. Fukushima, T. Ogawa, Y. Nakato, S. Nakanishi\*  
Bifurcation analysis of bistability of spatially uniform and non-uniform electrochemical oscillations  
*Chem. Phys. Lett.*, **453**, 35–39 (2008).
  4. S. Nakanishi\*, T. Nagai, K. Fukami, K. Sonoda, N. Oka, D. Ihara, Y. Nakato  
Oscillatory electrodeposition of metal films at liquid/liquid interfaces induced by large surface energy of growing deposits  
*Langmuir*, **24**, 2564–2568 (2008).
  5. S. Fukushima, S. Nakanishi\*, Y. Nakato, T. Ogawa  
Selection principle for various modes of spatially non-uniform electrochemical oscillation.  
*J. Chem. Phys.*, **128**, 014714 (2008).

②特許

研究期間累積件数: 1 件

発明者: 中西周次、伊原大介、長井智幸

発明の名称: 液滴制御装置、及び、液滴制御方法

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構

出願番号(出願日): 特願 2008-222460(2008 年 8 月 29 日)

公開番号(公開日): 特開 2010-55015(2010 年 3 月 11 日)

③受賞

1. 平成 20 年電気化学会・進歩賞(佐野賞)

④著書

1. Shuji Nakanishi, Yoshihiro Nakato  
Book Chapter: Nanostructures formation by oscillatory electrodeposition  
*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (American Scientific Publishers), in press.
2. 中西周次  
章著「振動電析反応による合金ナノ多層薄膜の自己組織化形成」  
*金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術*(シーエムシー出版、2009)
3. Shuji Nakanishi  
Book Chapter: Microspectroscopic study of self-organization in oscillatory electrodeposition  
*Molecular Nano Dynamics*, (Wiley-VCH, Weinheim), in press.
4. 中西周次、中戸義禮  
章著「電析振動反応による微細秩序構造形成」  
*自己組織化ハンドブック*(NTS 出版、2010)
5. Shuji Nakanishi  
Book chapter: Self-organized formation of layered nanostructures by oscillatory electrodeposition  
*Nanostructured Materials in Electrochemistry*, ed. A. Eftekhari (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).

⑤招待講演リスト

1. Annual Meeting of International Electrochemical Society、2007 年 9 月、バンフ(カナダ)  
Periodic adsorption of surfactants during Cu-Sn alloy electrodeposition, leading to self-organized formation of layered nano-structures
2. 4<sup>th</sup> Gerischer Symposium、2008年6月、ベルリン(ドイツ)

- Oscillatory electrodeposition
3. Annual Meeting of International Electrochemical Society、2009年8月、北京(中国)  
Electrochemical interfacial energy during metal electrodeposition
  4. 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society)、2009年10月、ウィーン(オーストリア)  
Temporal and spatial self-organization in electrodeposition
  5. 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society)、2009年10月、ウィーン(オーストリア)  
Self-organized formation of layered micro- and nano-structures by oscillatory electrodeposition

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

静電エネルギーの発散を利用した人工界面相の創成と制御 (Creation and Control of Artificial Interface Phases Induced by Tunable Electrostatic Divergences)

### 2. 氏名

Harold Y. Hwang

### 3. 研究のねらい

A central goal of modern materials research and nanoscience is the control of materials and their interfaces to atomic dimensions. In the search for ever higher functionality in solid state devices, transition metal oxides are fascinating systems which host a vast array of phenomena, such as superconductivity, magnetism, and ferroelectricity. To progress towards integrated devices using these materials, a fundamental understanding of interface electronic and atomic structure, barrier formation, and control must be developed. Our research centers on atomic scale oxide heterostructures (Fig. 1), with the aim of creating novel states and physical properties unobtainable in bulk materials. By atomic engineering the electrostatic boundary conditions at interfaces, we create novel functional interface states, opening a new frontier in interface science and device technology.

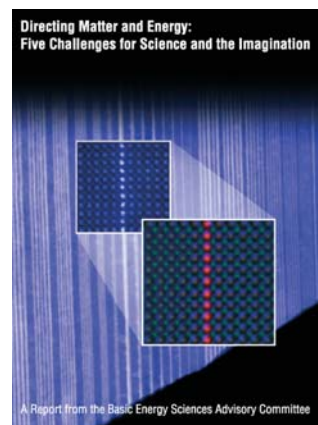


Fig. 1. Cover of the U.S. Dept. of Energy report "Directing Matter and Energy: Five Challenges for Science and the Imagination", based on our research.

### 4. 研究成果

*Tunable (super-)conducting interfaces at polar discontinuities.* This proposal was based on our unexpected finding of a conducting interface between two band insulators,  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  [*Nature* **427**, 423 (2004)]. This conducting electron gas only occurred for one specific atomic termination between these two materials, which is a result of the sign of the polar discontinuity formed between them [*Nature Materials* **5**, 204 (2006)]. Based on these results, we have further explored the generality of this principle in other systems, in particular the  $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$  Mott insulator/band insulator heterointerface for various atomic configurations. The (001)-oriented n-type  $\text{VO}_2/\text{LaO}/\text{TiO}_2$  polar discontinuity is conducting, exhibiting a  $\text{LaVO}_3$  thickness-dependent metal-insulator transition and low temperature anomalous Hall effect. The (001) p-type  $\text{VO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$  interface, formed by inserting a single layer of bulk metallic  $\text{SrVO}_3$  or  $\text{SrO}$ , drives the interface insulating. The (110) heterointerface is also insulating, indicating interface conduction arising from electronic reconstructions.

The  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface was remarkably found to be superconducting by the Geneva group [N. Reyren *et al.*, *Science* **317**, 1196 (2007)]. Using a back-gate geometry, we found that we could form a superconducting transistor which suppressed superconductivity at both positive and negative gate bias. Specifically, a 2D transition to an insulating state was found in depletion mode, and a transition to a metallic state in accumulation mode. Using magnetotransport studies of a gated structure, we find that the mobility variation is almost 5 times that of the sheet carrier density. Gate depletion strongly reduced the carrier mobility, as the electrons are pressed against the disorder of the interface barrier, dictating that 2D



superconductivity was confined to the dirty limit. Motivated to overcome this, we have developed SrTiO<sub>3</sub> delta-doped heterostructures which exhibit 2D superconductivity (Fig. 2) with sufficiently high mobility to show 2D quantum oscillations in the normal state, giving the first experimental access to artificial 2D superconductors in the clean limit. These results suggest that delta-doped SrTiO<sub>3</sub> provides a model system to explore the quantum transport of both superconducting and normal electrons, and their interplay.

*Modulation hole doping.* All of the examples described above only create electrons at

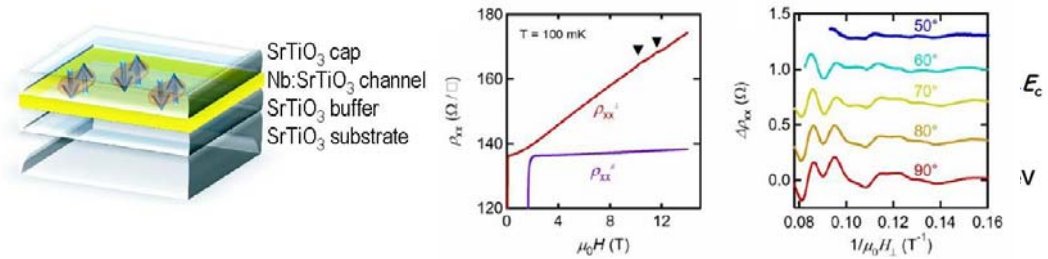


Fig. 2. Left: A sketch of the delta-doped heterostructure with a 5.5 nm superconducting channel. Center: Magnetic field dependence of the resistance of the device in perpendicular and parallel orientations, showing first a transition out of the superconducting state, and at high fields (arrows), quantum oscillations. Right: Scaling of the quantum oscillations with the perpendicular magnetic field, demonstrating two-dimensional one-electron states.

interfaces. There has been a long-standing search for a method to similarly create a hole gas at interfaces. Figure 3 shows our realization of the first experimental example of polar hole doping in a quantum well using the Mott insulator LaVO<sub>3</sub> embedded in LaAlO<sub>3</sub>, a heterostructure that is initially completely insulating. Although there are no internal polar discontinuities at the interfaces, when the polar surface is brought in close proximity to the active region, we can “modulation dope” holes in the quantum well, analogous to offset doping in GaAs high electron mobility transistors. This effect has been demonstrated in a series of experiments using transport, thermopower, and photoemission spectroscopy. This structure spatially separates the source of doping from the electrically active interface, providing a way to greatly reduce interface scattering and disorder. Furthermore, these results suggest a general method for tunable hole doping in oxide heterostructures in systems with accessible higher oxidation states.



Fig. 3. Schematic quantum well of the correlated insulator LaVO<sub>3</sub> embedded in LaAlO<sub>3</sub>, where the polar surface of the LaAlO<sub>3</sub> dopes the well when brought within a few nanometers.

*Engineering Schottky junctions.* The results described above lead naturally to the question whether we can incorporate these ideas of atomic engineering interfaces in devices. The model system we have used to develop devices is the Schottky diode. Using a variety of techniques, including current-voltage, capacitance, and internal photoemission spectroscopy, we have studied fundamental aspects of oxide Schottky barriers. When using SrTiO<sub>3</sub> as the doped semiconductor, a key feature is the strong temperature dependence of the barrier due to the changes in the permittivity, leading to novel phenomena such as polarity reversal in Au/Nb:SrTiO<sub>3</sub> junctions. By placing discrete impurities at the interface between SrRuO<sub>3</sub> and Nb:SrTiO<sub>3</sub>, a resonant state can be induced, creating a regime of negative differential resistance. By changing the termination of the interface between (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and Nb:SrTiO<sub>3</sub>, the barrier height can be engineered to vary 0.5 eV between the same materials.

These and other developments in our understanding and control of oxide Schottky junctions gives us the basic tools needed to create more sophisticated devices. As a first step in this direction, we have used an all-perovskite heterostructure to create a hot electron transistor using back-to-back Schottky junctions, with a ferromagnetic metallic manganite as the base (Fig. 4). A key feature to successfully realize this device was the atomic engineering of the two active interfaces, which enabled the control of reverse bias leakage. A next goal is to incorporate magnetic field control of transistor function, which should be enabled by engineering magnetically active Schottky barrier heights, as we have previously shown for single interface devices. These results suggest that this geometry provides a fundamentally new approach to multifunctional 3-terminal devices in oxide heterostructures.

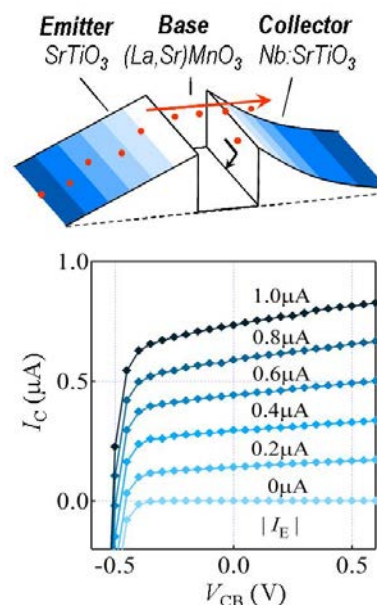


Fig. 4. Top: Schematic oxide heterostructure hot electron transistor. Bottom: Common base output characteristics at room temperature.

## 5. 自己評価

We have studied perovskite oxide thin films, interfaces, and multilayers with the general aim of developing complex oxide heteroepitaxial structures with new physical properties and device potential. Overall, we have made significant progress well aligned with the research aims of this proposal. The primary new heterostructure systems developed were vanadates and delta-doped SrTiO<sub>3</sub>. Undoped manganites such as LaMnO<sub>3</sub>, however, were not fully successful thus far due to a much more complex defect chemistry, which we continue to investigate. The electronic and spectroscopic characterization of these heterostructures has been quite successful, in part due to a growing network of collaborations, in addition to rapid development in our laboratory. In the aim to move closer to device concepts and engineering, we have made significant progress in the understanding of the electronic structure of Schottky junctions, as well as the ability to control their properties by atomic scale design. In summary, this should be a promising new direction for manipulating the many bulk physical properties associated with heterovalent transition metal oxides, applying the concept of bandgap engineering in perovskite heterostructures. In addition to a number of scientific accomplishments within this project, we believe this research has seeded several exciting new research concepts and directions, such as hot-electron transistors and delta-doping in oxides, which we will continue to pursue in future research.

## 6. 研究総括の見解

Oxide engineering to control the band structure has developed significantly in these few years, where Prof. Hwang is the one of the few players leading this world of science. It is quite impressive to see the invention of new materials systems such as vanadates very new to the oxide thin film work. An important result towards 3 terminal devices was performed by the success to demonstrate the Schottky junctions. As device materials are usually seriously concerned, people gradually may start to analyze the details of the electronic and geometric structures at the 2D interfaces.

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文(3報)

1. M. Takizawa, Y. Hotta, T. Susaki, Y. Ishida, H. Wadati, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, N. Nishio, T. Ishikawa, A. Fujimori, and H. Y. Hwang, "Spectroscopic Evidence for Competing Reconstructions in Polar Multilayers  $\text{LaAlO}_3/\text{LaVO}_3/\text{LaAlO}_3$ ," *Physical Review Letters* **102**, 236401:1-4 (2009).
2. Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Two-Dimensional Normal-State Quantum Oscillations in a Superconducting Heterostructure," *Nature* **462**, 487-490 (2009).
3. C. Bell, S. Harashima, Y. Kozuka, M. Kim, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Dominant Mobility Modulation by the Electric Field Effect at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  Interface," *Physical Review Letters* **103**, 226802:1-4 (2009).

#### ②受賞(1件)

1. 2008 IBM Japan Science Prize (Physics).

#### ③招待講演(2件)

1. "Modulation Doping of Electrons and Holes at Oxide Interfaces," American Physical Society March Meeting, Pittsburgh, PA, March 16-20, 2009.
2. "Interface between Magnetic and Nonmagnetic Oxides," Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, CA, April 13-17, 2009.

### B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

#### ①論文(2報)

1. N. Ogawa, K. Miyano, M. Hosoda, T. Higuchi, C. Bell, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Enhanced Lattice Polarization in  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  Superlattices Measured Using Optical Second Harmonic Generation," *Physical Review B (Rapid Communications)* **80**, 081106:1-4 (2009). Editors' Suggestion.
2. Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Two-Dimensional Normal-State Quantum Oscillations in a Superconducting Heterostructure," *Nature* **462**, 487-490 (2009).

#### ②受賞(1件)

1. 2008 IBM Japan Science Prize (Physics).

#### ③招待講演(1件)

1. "Optical Control of the Electron Dimensionality and Localization in Photocarrier-Doped  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ," Symposium for Emergent Materials Research, Pohang, Korea, May 23-24, 2008.

# 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

光応答分子探針を利用した界面相互作用の抽出計測

## 2. 氏名

福井 賢一

## 3. 研究のねらい

分子間(官能基間)相互作用は、生体内反応の触媒である酵素と基質間の関係に代表されるメゾスコピックスケールの分子認識や反応選択性、固体触媒において反応条件で緩やかに束縛されたプリカーサー分子の反応活性化など、分子の吸着場・反応場に関係する様々な局面で重要な役割をもっている。本研究は、ごく微弱な力を測定できる非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM または FM-AFM)の技術的な発展を背景として、単一の三脚型分子を探針にして、高い空間分解能をもち、且つ化学種識別が可能な探針の開発と検証に取り組んできた。特に、分子に光で構造異性化を起こす骨格(アゾベンゼン)を採り入れ、外部からの光照射により‘構造観察用探針’と‘化学的相互作用検知用探針’を可逆的に切り替えて同一箇所を観察可能とすることで分子間相互作用情報を抽出計測し、高い確度での化学識別能の賦与を試みた。

## 4. 研究成果

### 4-1. カルボキシ基末端分子探針による表面水酸基の高分解能マッピング

光異性化分子探針による分子間相互作用の抽出計測の概念図を図1に示す。これを具体的にも実証するためにカルボキシ基を先端官能基として三脚型分子探針 **2** を新たに合成し、Linear(trans)型の時にカルボキシ基が表面化学種と水素結合を形成することを利用した高い空間分解能をもつ化学種識別の可能性を検証した。

光触媒や触媒担体として広く利用されるTiO<sub>2</sub>(110)表面をAu被覆カンチレバー探針の先端に固定した単一の分子探針 **2** を用いてNC-AFM観察したところ、図2に示すように0.65 nm周期の間隔で並んだ酸素の1次元原子列と、そこに生じる表面酸素欠陥を観察することができた。さらに、図3に示すように、外部からの光照射による分子変形によって得られた同一領域の周波数シフト像について、表面水酸基の位置で酸素原子列に沿ってLine profile解析を行うと、カルボキシ基が表面側に向かうLinear型(3.5 ± 0.3 Hz)の方がカルボキシ基を仕舞い込んだBent型(1.8 ± 0.3 Hz)より表面水酸基の位置で大きな引力(大きな周波数シフトに対応)が働いていることが分かる。すなわち、これがTiO<sub>2</sub>の表面水酸基

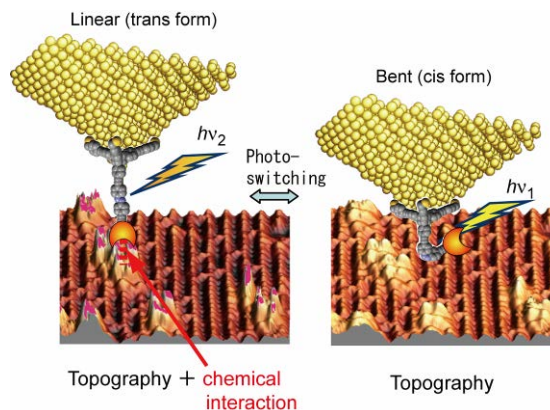


図1 光で変形する分子1個を用いた化学的相互作用情報の抽出計測の概念図。

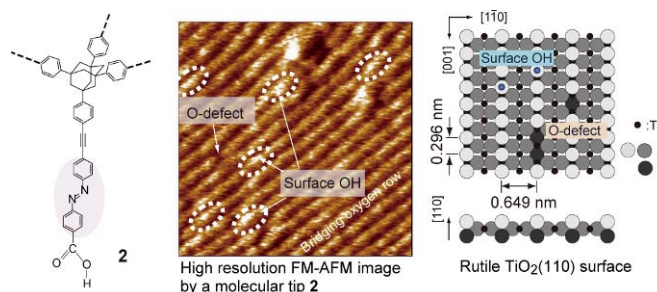


図2 Au被覆された探針先端に固定化した水素結合検知用三脚型探針分子 **2** により観察したTiO<sub>2</sub>(110)表面の表面酸素欠陥、表面水酸基のNC-AFM像(周波数シフト像)。



と探針分子のカルボキシ基との水素結合形成による引力の増加に相当するものである。

また、TiO<sub>2</sub>(110)表面に酢酸—シュウ酸の2種類のカルボン酸からなる混合単分子膜を作製し、分子の水素結合能の有無により単一分子の化学識別が可能となっている。

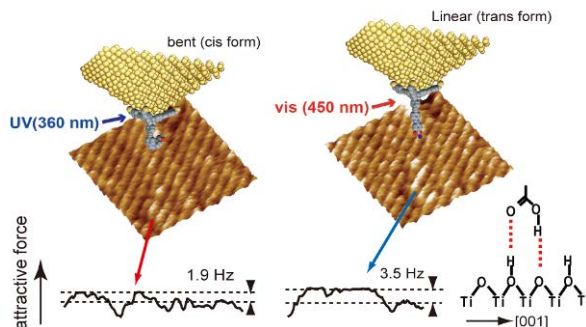


図3 水素結合検知用三脚型探針分子2を用いた光による分子変形に応じた同一領域の dual imaging による表面水酸基の高分解能マッピング。

#### 4-2. 電気化学FM-AFM(EC-FM-AFM)装置の開発

電気二重層は電荷をもった(帯電した)物質と溶液の界面には必ず形成され、ガラスのような無機物質の表面にも細胞の表面にも存在する。大きな電場が集中して電池やメッキに代表される電極表面での電気化学反応の driving force となるほか、物質間の相互作用を理解する上では欠かせないが、その微視的描像は驚くほど分かっていない。この固体-液体界面での相互作用の本質的問題に取り組むため、電極電位の設定によってマクロな電気二重層の制御が可能な電気化学環境中で微弱な力を測定・画像化できる EC-FM-AFM 装置を世界に先駆けて開発した。

本装置を用いて、電気化学的に酸化・還元活性(Redox 活性)なフェロセニル基を末端にもつ分子の集合体を埋め込んだ自己組織化膜で電極表面を覆い、電極電位を変化させたときのフェロセニル基の電荷状態変化に応じた可逆的局所構造変化を捉えることに成功した。

#### 4-3. 溶液内での分子間電子移動過程の解析を目指したRedox活性官能基をもつ分子探針の合成とその評価法の確立

開発したEC-AFM-AFM装置を用いて、真空中で確立した単一分子マニピュレーション技術を溶液中での分子間電子移動過程の解析ツールへと展開するため、(Fc<sup>0</sup> Fc<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>)<sup>+</sup>のように Redox 活性なフェロセニル基を先端官能基としてもつ分子探針を合成した。また、金被覆カンチレバー探針の先端に分子が正常に固定されているかを判断する評価法として、真空中(もしくは大気中)での電極表面への電荷移動に伴う静電気力測定が有効であることを示した。

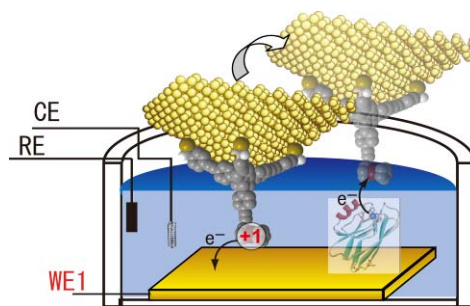


図4 Redox 活性部位をもつ三脚型探針分子を用いた分子間電子移動過程の解析の概念図。

### 5. 自己評価

本研究の最大の目的であった「単一分子による化学的相互作用の抽出計測」については、カルボキシ基を先端にもつ光異性化分子探針2を用いて、光触媒としても作用するTiO<sub>2</sub>(110)表面上の水酸基と水素結合をつくるか否かの力(共振周波数シフト)の差をナノメートル以下の空間分解能で測定することに成功した。この研究期間内では水素結合という一つの例を示すにとどまったが、提案したコンセプトが実証できた意義は大きい。力検出系の感度の向上と画像化と同時に各点で距離-周波数シフト曲線を取得するよう改良すれば、力の絶対値を元にしたより定量的議論が可能となる。

また、電気化学ポテンシャルの制御のもとに固-液界面での高感度力検出を可能とする装置を構想し完成させたことも大きな成果である。この EC-FM-AFM により、電極界面に生じる電気二重層の微視的解析に道が拓けた。本研究の単一分子のマニピュレーション技術と組み合わせることにより、分子の電子移動反応効率の単一分子解析が可能になると期待される。

## 6. 研究総括の見解

分子で修飾された探針による局所観察はこれまでの多くの研究例があるが、外からの摂動場、ここでは光反応による構造変化、により分子探針の効果を明確に示した研究は初めてであろう。Åレベルの空間分解能を維持しながら、探針自身に接触している分子に化学反応を起こすことは容易な実験ではない。この成果を元に、電気化学反応を含め多彩な反応環境下での研究展開を計画しており、これからの発展が楽しみである。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. K. Umeda and K. Fukui, "Observation of redox-state dependent reversible local structural change of ferrocenyl-terminated molecular island by electrochemical frequency modulation AFM", *Langmuir* **26** (2010), in press.
2. K. Umeda and K. Fukui, "Potential Dependent Change in Local Structure of Ferrocenyl-terminated Molecular Islands by Electrochemical Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** (2010), in press.
3. K. Naya, R. Ishikawa, and K. Fukui; "Oxygen-vacancy-stabilized Positively Charged Au Nanoparticles on CeO<sub>2</sub>(111) Studied by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **113**, 10726-10730 (2009).
4. D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, and K. Fukui: "Photoswitching Behavior of a Novel Single Molecular Tip for Noncontact Atomic Force Microscopy Designed for Chemical Identification", *J. Phys. Chem. B* **110**, 1968-1970 (2006).
5. D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, and K. Fukui: "Control of probe function in noncontact atomic force microscopy using photo-responsive molecular tip", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **4**, 249-253 (2006).

#### ②著書

1. 福井賢一, "三脚型単一分子を探針とした触媒表面の局所解析", *触媒* **51**, 557-562 (2009).
2. 福井賢一, "分子が感じる力の空間マッピング", *機能材料* **29**, 21-27 (2009).
3. 福井賢一, 「光応答型機能性分子探針」, *超分子サイエンス*, エヌー・ティー・エス, pp. 702-709 (2009).
4. 福井賢一, 「原子間力顕微鏡(AFM)およびその他の走査プローブ顕微鏡」, *触媒便覧*, 触媒学会編, 講談社サイエンティフィク, pp. 176-177 (2009).
5. 福井賢一, 「原子間力顕微鏡」, *実験化学講座第5版 第24巻 表面・界面*, 丸善, pp. 301-311 (2007).

#### ③招待講演

1. 福井賢一, "AFM で探る電極反応に伴う界面の局所構造変化", 福井賢一, 日本化学会第90春季年会 特別企画「固液界面の溶液構造」, 大阪, 2010年3月.
2. 福井賢一, "三脚型単一分子を AFM 探針とした局所的相互作用検出と触媒表面への応用", 第29回表面科学学術講演会, 東京, 2009年10月.
3. 福井賢一, "電気化学への NC-AFM の応用—電子移動に伴う分子集合体の局所状態変化—", 第70回応用物理学会学術講演会, シンポジウム「非接触原子間力顕微鏡で拓くナノテク最前線」, 富山, 2009年9月.
4. 福井賢一, "高感度な力検出を利用した触媒表面の微視的化学状態・電子状態解析", 第104回触媒討論会 A, 宮崎, 2009年9月.
5. K. Fukui, "Microscopic studies on dynamic processes on metal oxide surfaces relevant to oxide catalyses", AVS 53rd International Symposium, San Francisco, November 2006.



## 研究課題別評価書

1. 研究課題名

細菌ナノファイバーの構造と接合界面の制御

2. 氏名

堀 克敏

3. 研究のねらい

驚異的な粘着性を示す細菌細胞の表層に発見した、直径数十 nm、長さ数百 nm のナノファイバーは、分子量 30 万近くの巨大蛋白質を主成分としており、その一次構造は 300 以上ものアミノ酸残基からなる配列が複数回繰り返されるユニークなものである。本研究では、この新しい生体高分子である細菌ナノファイバーの構造と付着機構を解明することで、これまでにない新しい分子や細胞の界面接合技術やアレイ技術の開発を目指す。

4. 研究成果

高付着性のトルエン分解細菌 *Acinetobacter* sp. Tol 5 は、最初にターゲットとしたナノファイバー以外に少なくとも2種類のナノファイバーを有していた。最初にターゲットとしたナノファイバーは、遺伝子解析により一次構造の最終決定に至り、三量体型オートトランスポートアドヘシン(TAA)ファミリー(図1)に属する新規粘着蛋白質であることが判明し、*Acinetobacter* の TAA という意味で AtaA と命名した。TAA はグラム陰性細菌が持つ粘着性・周毛性のナノファイバー蛋白質であり、病原性細菌が宿主に感染する際に宿主の生体分子に結合する役割を果たす病原性因子として報告されてきた。グラム陰性細菌の細胞表層構造の内膜を、細菌に一般的な Sec システムによって通過してペリプラズムに出たのち、タイプ V と呼ばれる自己輸送システムにより外膜を通過して細胞外に分泌される。具体的には、ポリペプチド鎖のカルボキシル(C)末端側が外膜中にベータバレルを形成して自ら孔を形成し、その孔を通してアミノ(N)末端側のパッセンジャードメインと呼ばれる残りの部分が外に出る。その際、フォールディングの自由エネルギー差を利用して ATP のエネルギーに依らないで外膜を通過すると言われている。しかし具体的なフォールディングのプロセスやシャペロンの存在などについては未解明である。TAA が構成するナノファイバーは、細菌が持つ粘着

性ナノファイバーとして広く知られているピリのような蛋白質サブユニットの積み上げ構造をとらず、C 末端側の外膜結合部位(ファイバーの根元)から N 末端側のファイバー先端に向かっ

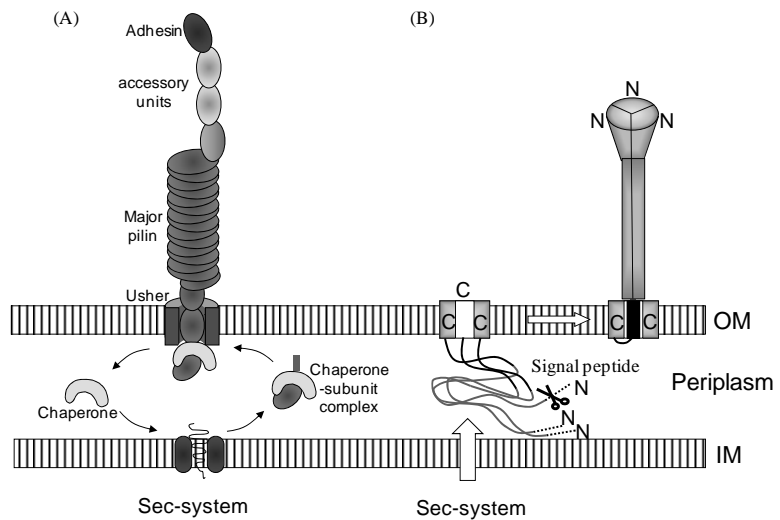


図 1. *Acinetobacter* 属細菌 Tol 5 株が有する粘着ナノファイバーの模式図

(A)一般的なタイプ 1 ピリの構造。先端の粘着蛋白質サブユニット(adhesin)をコードする遺伝子が、Tol 5 では複数コピー存在する。(B) TAA。実際には、超らせんやベータ構造が複雑に配置する立体構造をとる。

て延びた繊維状構造をとり、名称の通りホモ三量体を形成する。

決定した一次構造より、バイオインフォマティクスによって可能な限り高次構造を予測した。AtaA の構造は、N 末-シグナルペプチド-頭-首-柄-外膜アンカー-C 末という TAA の基本構造には大まかに従うが、次の点でユニークであった。①3630 アミノ酸から成る巨大ペプチドで構成される。現時点では、これがホモ三量体を形成すると考えられる。既報のどの TAA よりもずっと大きい(TAA のプロトタイプである YadA は 455 アミノ酸)。②YadA 様の頭部が通常の N 末端に加え C 末端寄りにもある。③柄は、ほぼ同じ配列をもつ繰り返し構造のグループが複雑に配置する構造をとる。④他の TAA ではコラーゲン結合に関与するとされるドメインが AtaA では不完全な形で、10 回以上繰り返される。しかもドメインの根幹となるアミノ酸は保存されていない。

既報の TAA は全て、病原性グラム陰性細菌が宿主に感染する際に働き、コラーゲンやフィブロネクチンなどの ECM に特異的に結合する他、細胞の自己凝集機能を有することが示されている。しかし、Tol 5 細胞の TAA (AtaA) は、非生物表面への非特異的付着を引き起こすことが、AtaA 欠損変異株の相補試験によって示された。しかも AtaA によってもたらせる Tol 5 株の付着性、すなわち固体表面への親和性は極めて高く、例えば、細胞培養液をピペットでサンプリングするだけで、ピペットの内壁が細菌細胞ですっかり覆われてしまうほどである。ウェルプレートに付着した細胞を染色する方法により定量評価すると、バイオフィーム形成能を示す他の付着性細菌とは比較にならないほどの高い付着性を示す。このような固体表面への非特異的相互作用に加えて、AtaA は Tol 5 株の細胞自己凝集性の原因にもなっていることが示された。細胞自己凝集は、AtaA 同士が自己認識的に分子間相互作用をしているか、細胞表層の他の生体分子と相互作用していることによると考えられるので、特異的相互作用の結果とも言える。一つの粘着蛋白質が、非特異的相互作用と特異的相互作用の両方を担い、しかもその作用が強力という点で、AtaA は非常にユニークな機能を有していると言える。ところが、本研究の過程で、Tol 5 株は AtaA 以外にも複数のナノファイバーを有していることが明らかとなった。少なくとも AtaA 以外の周毛性ナノファイバーとして、タイプ1ピリともう一つ別のピリファイバーを有している。タイプ1ピリ(Fim)では、メジャーピリン(FimA)と呼ばれる単一種の蛋白質が積み上がって長い柄を構成し、先端にアクセサリー蛋白質、最先端に粘着蛋白質が配置する(図 1)。

Tol 5 株細胞上での複数種類のナノファイバーの存在が明らかとなったため、AtaA が固体表面への付着性や細胞自己凝集性の真の原因であると断定することが困難となった。この付着特性を失った *ataA* 欠損株が、*ataA* を導入したプラスミドによって相補されたことから、AtaA が付着特性のフェノタイプ発現に必須であることは明らかである。しかし、他のナノファイバーと共同的に働く可能性も、この時点では否定できなかった。そこで、非付着性・非凝集性の *Acinetobacter* 属細菌である ADP1 株に *ataA* を導入したところ、Tol 5 株と同レベルの非特異的付着性と細胞自己凝集性を示した。よって、AtaAこそは、Tol 5 株の付着特性をもたらすナノファイバーであること、その遺伝子を導入することによって、この性質を他の細菌株に付与することが可能であることが明らかとなった。

全ての既報の TAA については、ECM への特異的結合能を有することが報告されているが、非生物表面への非特異的結合についての報告は皆無である。しかも上述のようにその相互作用は強い。このような強力かつ非特異的な相互作用を示す細菌ナノファイバーについては、世界的にも、*Caulobacter crescentus* のもつストーク/ホールドファストと、歯周病の原因菌である *Actinobacillus actinomycetemcomitans* のもつ Flp ピリの二つしか、キャラクターゼーションされた例はない。しかも前者は蛋白質ではなく細胞表層構造が延びたものであるため、AtaA は非生物表面への非特異的で強い相互作用を示す蛋白質としては Flp に次ぐ二番目の例である。さらに Flp ファイバーはアッセムブリーと分泌に複数の蛋白質を必要とするピリ的一种であるため、他の細菌株に関連遺伝子群を導入して発現させるのは容易ではないと考えられ、事実そのような報告はなされていない。よって、*ataA* は他の細菌にこのような付着特性を *trans* に付与することができた世界最初の事例である。これは、*ataA* の導入によって微生物細胞を固体表面へ直接固定化できる技術を確立したことを意味しており、その工学的

意義は非常に大きい。

微生物細胞を有害物質の分解や逆に有用化学品の生産に触媒として利用する技術は、省エネルギー・環境低負荷のホワイトバイオテクノロジーとして、グリーンケミストリーの分野で期待されている。しかし、微生物利用プロセスはコストが高く実用化の障害となっている。微生物細胞の固定化技術はコストダウンの有力な手段であるが、これまでは有効な固定化技術は存在しなかった。広く用いられている技術として、ゲルの中に細胞を埋包する包括固定法があるが、ゲルの内部は物質輸送律速となり、全体の反応速度の著しい低下をもたらすという問題があった。AtaA を利用した担体表面への直接固定化法は、このような問題を生じない画期的な固定化技術である。研究対象生物である *Acinetobacter* 属細菌は、そもそも種々の基質を変換する多彩な能力を有しており、化学反応を担う生体触媒として期待されている。中でも、今回付着性の付与に成功した ADP1 株は全ゲノムが解読されており、また自然形質転換により外来遺伝子の導入が可能のため、大腸菌よりも産業化には有用な微生物であるとも考えられている。また、理論的にはこの技術は大腸菌を含む全てのグラム陰性細菌に適用可能である。有害物質の分解や有用化学品の微生物生産、バイオマスエネルギーの生産など、本技術の応用範囲は非常に広い。

微生物細胞の特異的付着も非特異的付着も、基本的には、疎水性相互作用、静電相互作用、水素結合といった非共有結合による相互作用が働いていると推定される。両者の違いは、特異的相互作用の場合には、結合蛋白質とレセプターの作用部位に立体構造上の安定化因子が働く点にあると考えられる。このような因子が働きにくい非特異的相互作用は、特異的相互作用より結果的に弱い、言い換えれば親和性が低いと考えられる。それにも関わらず AtaA が高い付着性を発揮するには、結合点が多数あると考えるのが妥当である。先述したとおり、AtaA は繰り返し構造がモザイク状に配置する長い柄を有しており、それらは潜在的な作用部位と言えよう。さらに、AtaA ファイバーは周毛性で細胞を覆うように無数に生えているので、吸着点の総数は膨大になり極めて高い付着性を発揮することができるものと考えられるのが、現時点では合理的である。強力な非特異的な微生物付着の分子機構の詳細を解明するのに、AtaA は有力な材料と言えよう。

## 5. 自己評価

Tol 5 が有する複数のナノファイバーの中から、非特異的で強力な付着をもたらすファイバーとして AtaA を特定することができた。AtaA が属する TAA はここ数年注目され出したばかりの蛋白質ファミリーであるが、AtaA は構造的にも機能的にもユニークな TAA であり、他の細菌に付着性を付与できることを示した点でも、世界初の成果を出せたと満足している。しかしながら、結合部位の特定と相互作用の実態解明にまで至らなかったことは心残りである。また、高次構造については、ファミリー蛋白質との相同性などからある程度は推定できたが、実験的に明らかにすることはできなかった。Tol 5 株自体オリジナルな微生物であり、遺伝子操作技術が確立されていなかったため、ベクターの構築など材料を一つずつ構築していくのに時間を要した。また、反復配列を含む長い遺伝子を扱うのは、塩基配列の決定やクローニング一つをとっても容易ではなく、試行錯誤の連続であった。それでも、AtaA の導入により付着性を付与することに成功するにまで至った。これは微生物細胞の新しい固定化手法であり、界面制御技術の一端として工学的意義の高い技術を確立できたと自己評価している。いずれ蛍光蛋白質に次ぐ機能性蛋白質として開花する可能性のある新規蛋白質として AtaA を同定し、そのキャラクタリゼーションを進めることができたものと、今回の研究成果を位置付けている。

## 6. 研究総括の見解

細菌表層のナノファイバーについて、粘着機能を有するファイバーの遺伝子解析から、特徴あるタンパク群を発見するなど、生化学方面からの研究は大変進展した。一方、粘着(接着)機構の解明には、ナノファイバーの物理化学の研究が必須であった。領域内での共同研究などで分野を越えた発展を期待したが、受け取り側(物理化学分野)の準備が間に合わな

かった感がある。引き続き、物性測定につなげる、双方からの努力に期待したい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. 樋口愛介、堀田康明、山本宏治、堀 克敏; 改良ネガティブ染色法による *Acinetobacter* 属細菌 Tol5 株細胞上の 3 種粘着性ナノファイバーの識別; 医学生物学電子顕微鏡技術学会誌, **23**, (2009) 9-14.
2. H. Watanabe, Y. Tanji, H. Unno, **K. Hori**; Rapid conversion of toluene by an *Acinetobacter* sp. Tol 5 mutant showing monolayer adsorption to oil-water interface, *J. Biosci. Biotech.* **106**, (2008) 226-230.
3. **K. Hori**, H. Watanabe, S. Ishii, Y. Tanji, and H. Unno; Monolayer adsorption of a bald mutant of the highly adhesive and hydrophobic bacterium, *Acinetobacter* sp. Tol 5, to a hydrocarbon surface; *Appl. Environ. Microbiol.* **74**, (2008) 2511-2517.
4. S. Ishii, S. Miyata, Y. Hotta, K. Yamamoto, H. Unno, and **K. Hori**; Formation of filamentous appendages by *Acinetobacter* sp. Tol 5 to adhere to solid surfaces; *J. Biosci. Biotech.* **105**, (2008) 20-25.

#### ②特許

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 堀 克敏

発明の名称: 微生物に対して非特異的付着性及び/又は凝集性を付与又は増強する方法及び遺伝子

出 願 人: 国立大学法人名古屋工業大学

PCT 国際公開番号: WO 2009/104281A1

国際公開日: 2009 年 8 月 27 日

#### ③著書

1. 堀 克敏; 付着機構の解明と工学的応用可能性; 『バイオフィルムの基礎と制御』エヌ・ティー・エス, (2008) p.65-80.

#### ④招待講演

1. **K. Hori**; Bacterial nanofibers applicable to immobilization and surface display of industrial microorganisms; BioEco 2009, Tianjin, China, 2009.
2. **K. Hori**; Adhesive nanofibers for bacterial adhesion; **【Keynote Lecture】**BIT's 2<sup>nd</sup> Annual World Congress of Industrial Biotechnology 2009, Seoul, Korea, 2009. 4. 5-7.
3. 堀 克敏; バイオフィルム形成に関わる細菌ナノファイバー; 日本農芸化学会 2009 年大会 札幌, 2009. 3. 27-29.
4. **K. Hori**; Bacterial adhesion and cell surface structure; **【Keynote Lecture】**5<sup>th</sup> International Conference Interfaces against Pollution, (2008), Kyoto, Japan, 2008. 6. 2.
5. **K. Hori**; The Role of Bacterial Nanofibers for Cell Adhesion; **【Keynote Lecture】**2<sup>nd</sup> International Symposium on Advanced Biological Engineering and Science, (2008), Beijing, China, 2008. 4.1.

### B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

#### ①論文

1. **K. Hori**, N. Hiramatsu, M. Nannbu, K. Kanie, M. Okochi, H. Honda, and H. Watanabe; Drastic change in cell surface hydrophobicity of a new bacterial strain, *Pseudomonas* sp. TIS1-127, induced by growth temperature and its effects on the toluene-conversion rate, *J. Biosci. Biotech.* **107**, (2009) 250-255.

②受賞

1. **Best Presentation Award, APBioChech' 09; K. Hori**; Langmuir adsorption of hydrophobic bacterial cells to the Oil surface for highly efficient conversion of a hydrophobic and toxic substrate. 2009. 11. 28.

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

分子応答性材料を用いたインテリジェントインターフェースの創製

### 2. 氏名

宮田隆志

### 3. 研究のねらい

近年、pH や温度などの外部環境の変化に応答して体積変化する刺激応答性ゲルが、DDS や細胞培養、アクチュエーターなどへ応用可能なインテリジェント材料として精力的に研究されている。これまで報告されている刺激応答性ゲルのほとんどは pH や温度に応答するゲルであり、特定の分子を認識して膨潤収縮するゲルはグルコース応答性ゲルなどごくわずかししか報告されていない。研究代表者は、新しいインテリジェント材料の開発を目指して、ゲルの可逆的架橋点として生体分子複合体を利用することにより二種類の分子応答性ゲル(生体分子架橋ゲル、生体分子インプリントゲル)を合成してきた。このような分子応答性ゲルは、生体分子の分子認識能と高分子ネットワークの協同効果の相互連携によって応答性を示すことができる。そこで、分子応答性ゲルの表面や界面を利用することによって、従来にないインテリジェントインターフェースを創製し、新しいナノ界面制御材料の基礎と応用について研究することを目的とした。特に、本研究では分子応答性ゲルから微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブなどを作製し、標的分子を認識して構造変化する微粒子表面や薄膜表面を利用したセンシングシステム、微細ゲルを用いたマイクロ化学分析システム( $\mu$ TAS)への応用を目指した。

### 4. 研究成果

本研究では、抗原抗体複合体や二本鎖DNAなどの生体分子複合体をゲルネットワーク内に配列させることにより、標的分子を認識して膨潤する生体分子架橋ゲルおよび収縮する生体分子インプリントゲルといった二種類の分子応答性ゲル(図 1)を合成し、その表面や界面を利用したインテリジェントインターフェースの創製を試みた。特に、分子応答性ゲルからなる微粒子や超薄膜、マイクロ流路バルブを作製し、シグナル分子に応答したナノ粒子表面の制御や超薄膜の表面変化に関する基礎研究、それらを利用したセンサーシステムの開発、さらにはマイクロ化学分析システム( $\mu$ TAS)に応用できるマイクロ流路バルブの構築を試みた結果、以下のような研究成果が得られた。

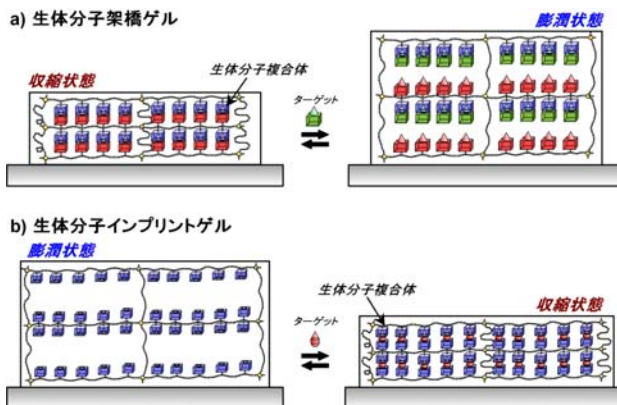


図 1 分子応答性ゲルを利用したインテリジェントインターフェース

#### (1) 分子応答性ゲル微粒子の合成

標的分子として内分泌攪乱化学物質の疑いのあるビスフェノール A (BPA)を選び、その芳香環を認識するリガンドとしてシクロデキストリン(CD)を用い、無乳化剤乳化重合法によって200~300nm程度の微粒子を合成することに成功した。特に、分子応答性ゲル微粒子の場合にはクリーンな表面が必要であるため、通常の乳化重合とは異なり、界面活性剤を利用しない無乳化剤乳化重合法によって微粒子を合成する方法を見出した。得られた CD 導入ゲル微粒子が分散した水溶液に少量の BPA を添加すると粒径が急激に減少して収縮した(図 2)。これは、BPA の二つの芳香環を CD が包接して CD-BPA-CD 複合体を形成し、これが架橋点



として作用するためであることがわかった。一方、一つの芳香環しかもたないフェニルエチルアセテート(PEA)が存在しても、ゲル微粒子の粒径はほとんど変化しなかった。したがって、CD 導入ゲル微粒子は BPA を認識して粒径変化する BPA 応答性を示すことがわかった。このような分子応答性ゲル微粒子は、環境センサーや環境汚染物質除去材料として利用できる。

一方、上記と同様の方法で無乳化剤乳化重合法によって抗原抗体複合体を架橋点とするゲル微粒子の合成にも成功した。この抗原抗体複合体ゲル微粒子の合成は、緩衝液中で行い、さらに生体分子に悪影響を及ぼす界面活性剤を利用しない無乳化剤乳化重合法であるため、ある特殊な条件下でのみ安定した抗原抗体複合体ゲル微粒子を合成できることが明らかとなった。この抗原抗体複合体ゲル微粒子も 200~300nm 程度の粒径を有しており、pH7.4 の緩衝液中でも安定に分散していた。このゲル微粒子の粒径は標的抗原の存在下で増加し、明確な抗原応答性を示した。これは、ゲル架橋点として作用している抗原抗体複合体が標的抗原によって解離し、ゲル微粒子の架橋密度が減少するためと考えられた。また、通常のゲルとは異なり、微粒子化することによって標的分子に対する応答速度が著しく向上することもわかった。このような抗原応答性ゲル微粒子は、抗原センサーや自律応答型薬物放出システムへの応用が期待できる。

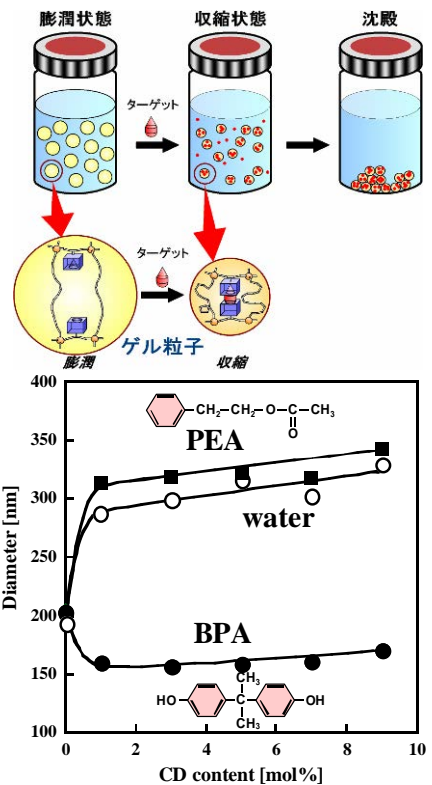


図2 標的分子に応答した CD 導入ゲル微粒子の粒径変化

## (2) 分子応答性ゲル薄膜の認識応答挙動

まず、分子インプリント法によって表面プラズモン共鳴(SPR)センサーチップ表面に BPA インプリントゲル膜を調製した。標的 BPA 存在下における BPA インプリントゲル膜およびノンインプリントゲル膜の膜厚変化を測定し、膨潤率変化を調べた結果、BPA インプリントゲルが BPA に応答して収縮することが明らかとなった。さらに、SPR センサーを利用して BPA に応答したシグナル変化を測定すると、ノンインプリントゲル膜に比較して BPA インプリントゲル膜の方が、標的 BPA に対して顕著な SPR シグナル変化を示した(図3)。従来の分子インプリント法では多量の架橋剤を必要とされていたが、本研究によって架橋密度の低い膨潤ゲルに対しても分子インプリント法が有効であることを示すことができた。さらに、BPA インプリントゲル膜では標的 BPA 吸着に伴う SPR シグナル変化の後、ゲルネットワーク変化に基づく SPR シグナル変化も観察でき、BPA 応答性ゲル膜は SPR センサーチップとして有望であることがわかった。さらに、原子移動ラジカル重合(ATRP)法によって、SPR センサーチップ表面上にナノオーダーの膜厚を

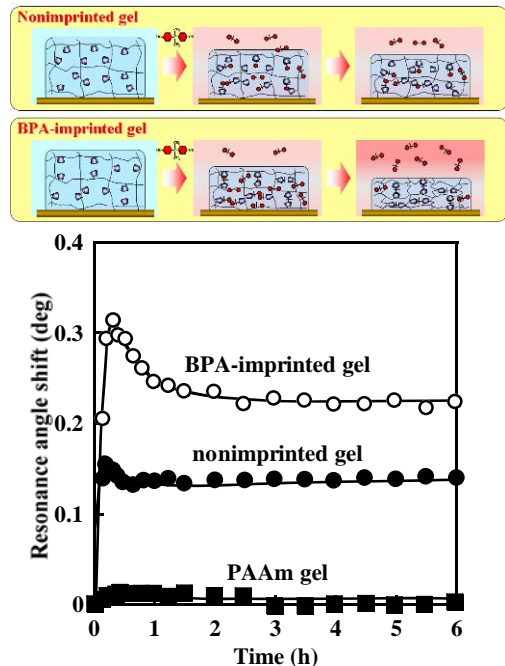


図3 BPA インプリントゲル薄膜、ノンインプリントゲル薄膜および PAAm ゲル薄膜の SPR 変化

有する BPA インプリントゲル超薄膜の調製にも成功し、同様に BPA に応答した SPR シグナル変化を示した。このような分子応答性ゲル薄膜は SPR などのセンサーチップとしての応用が可能である。

さらに、当初の研究計画にはなかったテーマであるが、蛍光ドナーとアクセプターが結合した二本鎖 DNA を架橋点として用いたクロモフォア導入 DNA 架橋ゲル膜を合成した。得られたクロモフォア導入 DNA 架橋ゲル膜は、緩衝液中の DNA の配列を認識して異なる膨潤挙動を示し、それに伴って蛍光強度も増加した(図 4)。また、生体分子インプリント法によって蛍光ドナーとアクセプターが結合した DNA をリガンドとして有するクロモフォア導入 DNA インプリントゲルも合成した。クロモフォア導入 DNA インプリントゲルは DNA 配列を認識して次第に収縮し、それに伴って蛍光強度を減少させた。したがって、クロモフォア導入 DNA 架橋ゲルおよびクロモフォア導入 DNA インプリントゲルは DNA の一塩基の位置の違いも認識して膨潤率と蛍光強度を同時に変化させることから、診断と治療を同時に行うことができる新しい医用材料としての応用が期待できる。

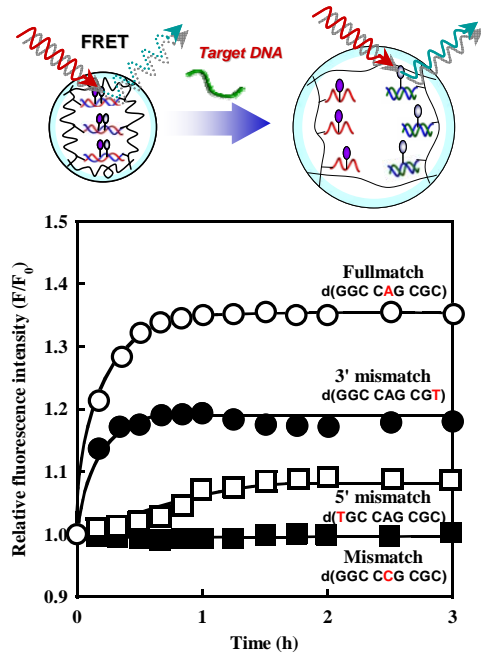


図 4 様々な配列を有する DNA 存在下でのクロモフォア導入 DNA 架橋ゲルの蛍光強度変化

### (3) 分子応答性ゲルによるマイクロ流路制御

マイクロ化学分析システム( $\mu$ TAS)の重要な構成要素であるマイクロ流路を制御するバルブとして分子応答性ゲルを利用するため、光重合によって任意の位置に分子応答性ゲルを合成する方法を確立した。まず、蛍光顕微鏡を用いてマイクロ流路の所定部分に UV 光を照射することにより、微細な分子インプリントゲルを合成することに成功した(図 5)。そこで、マイクロ流路内に標的分子を流した場合の流速変化を調べた結果、T 字型流路で標的分子が存在するとゲルの体積が変化し、流速が急激に変化することがわかった。したがって、光重合法でマイクロ流路内に分子応答性ゲルを合成することによって、標的分子の有無によって流路の開閉を制御できる自律応答型マイクロ流路バルブとして有望であることが示された。さらに、様々な分子応答性ゲルの合成にも成功しており、診断チップなどへの応用研究も進めている。



図 5 光重合によって合成した分子応答性ゲルとそのマイクロ流路制御機能のモデル図

以上のように、標的分子に応答して膨潤または収縮する分子応答性ゲルの表面や界面を利用したインテリジェントインターフェースを創製するために、分子応答性を示す全く新しい微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブの調製に成功した。このような標的分子に応答するインテリジェントインターフェースに関する成果は世界で初めてであり、今後、医療分野や環境分野への応用が期待できる。

## 5. 自己評価

本研究では、研究代表者が世界で初めて合成に成功した分子応答性ゲルの表面や界面を利用することにより、全く新しいインテリジェントインターフェースの創製を試みた。特に、分

子応答性を示す微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブの調製を中心に、インテリジェントインターフェースといった新概念の提案を目標として研究を進めてきた。その結果、特定の分子に応答する表面をもった微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブの調製に成功した。このような微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブはいずれも世界に類のないユニークな表面をもっており、さきがけ研究の申請段階で目標としていたインテリジェントインターフェースという全く新しい界面を提案できたと考えている。また、当初予定に入っていなかった研究ではあるが、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)を利用することにより、DNA配列を認識して蛍光強度と膨潤率を同時に変化させるDNA応答性ゲルの合成にも成功した。さらに、最終年度にはJST国際強化支援策によってゲルに関する国際シンポジウムを開催することができ、これらの研究成果を発表すると共に、世界中の著名な研究者との交流によって新しい展開も見出すことができた。

研究期間内には実用化までに至らなかったが、当初の目標である微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブの調製に成功し、さらに蛍光強度変化するDNA応答性ゲルなどの思いがけない成果も得ることができた。本研究では、分子応答性を示す微粒子や薄膜、微細ゲルなどの一般的な合成方法を確立することができた点が、今後の研究展開につながる最も大きな成果といえる。この成果を利用すると、様々な分子複合体からなる多種多様なインテリジェントインターフェースを創製することができる。一方で、インテリジェントインターフェースを実用化するためにはまだ多くの課題が残っており、応答性などの向上を目指さなければならない。今後は、インテリジェントインターフェースの実用化を目指して、具体的な構造設計およびシステム設計を行っていきたい。さらに、分子に応答性を示すインテリジェントインターフェースは生まれたばかりの概念であり、学術的観点からも基礎研究を進め、今後はインテリジェントインターフェース分野を広げていきたいと考えている。

当初は微粒子合成やセンサーチップ表面での薄膜形成、バルブ用の光重合ゲルの合成などの方法を見つけ出すために非常に手間取り、なかなか原著論文としてまとめられる成果が得られなかった。しかし、後半に入ってこれらの合成に成功し始め、現在いくつかの論文を投稿中および執筆中である。以上のように合成方法の確立に時間を要したため、研究期間中には十分に原著論文として発表できなかったが、上記のような数多くの新しい成果を得ることができたので、早急に原著論文として公表したい。

今回のさきがけ研究では、インテリジェントインターフェースとして世界的に類のない分子応答性の微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブの合成に成功し、今後大きく展開できるライフワークといえる研究の芽を見つけることができた。このさきがけ研究に採択されていなければ、多くの研究成果と研究の芽を見出すことができなかった。このような機会を与えて頂き、広い視野からアドバイスを頂戴した研究総括およびアドバイザーの先生方に心から感謝したい。

## 6. 研究総括の見解

特定の分子種に応答するゲルを作り、自律的に収縮するゲルをバイオセンサーやマイクロ流路バルブに応用する試みを展開し、興味ある成果が得られている。宮田氏はアイデアに富んでおり、様々な応用展開が提示されている。実現に向け、さらに努力いただきたい。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. K. Okawa, T. Miyata, T. Uragami, Fluorescence Resonance Energy Transfer by Quencher Adsorption into Hydrogels Containing Fluorophore, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **44**, 3245–3252 (2006).
2. T. Miyata, N. Asami, T. Uragami, Structural Design of Stimuli-Responsive Bioconjugated Hydrogels That Respond to a Target Antigen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **47**, 2144–2157 (2009).

## ②特許

研究期間累積件数:2件

### 1. 発明者:宮田隆志, 浦上 忠

発明の名称:分子応答性ゲル微粒子およびその製造方法ならびにその利用

出願人:独立行政法人科学技術振興機構, 学校法人関西大学

出願番号(出願日):2007-122459(2007年5月7日)

国際公開番号(公開日):WO2008/139902(2008年11月20日)

EPC 公開番号(公開日):2154166(2010年2月17日)

(その他4ヶ国に出願中)

### 2. 発明者:宮田隆志, 浦上 忠

発明の名称:核酸応答性ゲルおよびその製造方法ならびにその利用

出願人:独立行政法人科学技術振興機構, 学校法人関西大学

出願番号(出願日):2008-116058(2008年4月25日)

公開番号(公開日):2009-261334(2009年11月12日)

## ③受賞

### 1. 平成20年度 高分子学会 Wiley 賞受賞

## ④著書

1. T. Miyata, Biomolecule-Responsive Gels: Design of Smart Gels Using Biomolecular Interactions, Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films (eds. K. Ariga, H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, Volume 6, Chapter 9, 137-150 (2009).

2. 宮田隆志, スマート3次元高分子ネットワーク-分子応答性ゲル-, 超分子サイエンス&テクノロジー-基礎からイノベーションまで-(国武豊喜監修), エヌ・ティー・エス出版, 454-463 (2009).

3. 宮田隆志, ハイドロゲル, 遺伝子医学 MOOK 別冊「ますます重要になる細胞周辺環境(細胞ニッチ)の最新科学技術」(田畑泰彦編集), メディカルドゥ, 139-145 (2009).

4. 宮田隆志, 新しい機能の膜(第4章), よくわかる分離膜の基礎(中尾真一編著), 工業調査会, 第4章, 131-158 (2009).

## ⑤招待講演

1. T. Miyata, N. Asami, T. Uragami, Preparation of Smart Membranes That Control Drug Permeation in Response to Target Biomolecules, The Fourth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS4), Taipei (2007.8).

2. T. Miyata, Smart Hydrogels That Respond to Target Biomolecules, 3rd International Conference Smart Materials, Structures and Systems (CIMTEC2008), Italy (2008. 6).

3. T. Miyata, Biomolecule-Responsive Hydrogels Prepared by Molecular Imprinting, 5th International Workshop on Molecular Imprinting (MIP2008), Kobe (2008. 9).

4. T. Miyata, Preparation of Smart Hydrogels that Respond to Target Biomolecules, Japan-Korea Polymer Young Scientist Symposium, Niigata (2008. 10).

5. T. Miyata, Smart Hydrogels Exhibiting Biomolecule-Responsive Behavior, Annual Spring Meeting of Polymer Society of Korea, Daejeon, Korea (2009. 4).

## B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

### ①論文

1. T. Uragami, S. Yanagisawa, T. Miyata, Water/Ethanol Selectivity of New Organic-Inorganic Hybrid Membranes Fabricated from Poly(vinyl alcohol) and an Oligosilane, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 756-764 (2007).

2. K. Funakoshi, T. Inada, T. Tomita, H. Kawahara, T. Miyata, Thermal Hysteresis Induced by Ammonium Polyacrylate as Antifreeze Polymer, *J. Cryst. Growth*, **310**, 3342–3347 (2008).

②著書

1. 宮田隆志, 接着と界面化学, プロをめざす人のための接着技術教本(日本接着学会編), 日刊工業新聞, 第1章, 1-22 (2009).

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

細胞膜の界面分子構造と機能性の解明

### 2. 氏名

叶 深

### 3. 研究のねらい

細胞膜は細胞の物質能動輸送、物質代謝、細胞間の情報伝達及びエネルギー変換等に重要な役割を果たすことで知られている。一般的には、細胞膜は脂質二分子膜を二次元溶媒として、これに様々な機能性タンパク質が「溶けている」構造とされている。このような脂質二分子膜の構造と細胞膜機能性との関係について解明することは、生命科学や生物物理学の研究において重要な研究課題である。これまでの研究では、主に様々な色素分子によって標識された脂質分子またはタンパク質分子を用い、細胞膜の構造や挙動について間接的に調べられている。「異物」とも見なされる色素分子は、実際の細胞膜に置かれている環境と化学的にも構造的にも大きく異なるため、色素フリーの条件下で新しいプローブで細胞膜の分子構造を直接に観察することが望まれている。

そこで、本研究では、細胞膜の解明構造とその機能性について分子レベルでの解明を目指し、界面や表面での分子構造及びその対称性の変化に極めて敏感である二次非線形振動分光法である和周波発生(Sum Frequency Generation, SFG)分光法(図 1)を、細胞膜表面の分子構造の直接観察に臨んだ。高感度で細胞膜界面の分子構造をその場で計測するために、分子の振動準位励起と電子準位励起による二重共鳴効果を利用できるブロードバンド SFG 計測システムを新たに開発・構築した。溶液温度変化による細胞膜の相転移に伴う構造変化の他に、酵素やタンパク質などの生体分子が存在される条件下で、従来の振動分光測定では観測が困難である細胞膜の微小の構造やコンフォメーション変化についてその場高感度な追跡を試み、その反応機構についても詳しく検討した。

これらの研究成果に基づき、分子構造の観点から細胞膜の機能性とその発現機構を理解するとともに、将来、界面構造制御による細胞膜の機能性制御や新規生体材料の創製が期待できる。

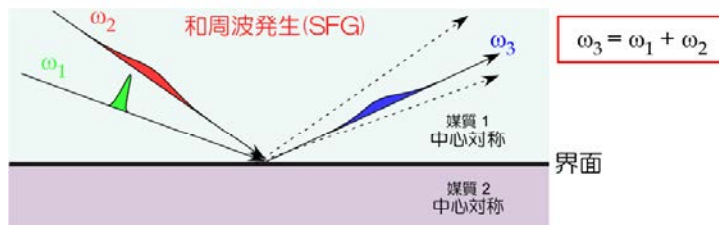


図1. 和周波発生(SFG)の概念図

### 4. 研究成果

#### (1) 二重共鳴ブロードバンドSFG計測システム構築

様々な予備検討の結果を踏まえて、図 2 に示すブロードバンド二重共鳴SFGシステムの構築に成功した。チタンサファイア再生増幅器(Spitfire PRO, Spectra Physics)によって増幅されるフェムト秒レーザーパルス(800nm, ~2.2mJ)によって、二台のオプティカルパラメトリックアンプTOPAS-CとTOPAS-White NBがポンプされ、それぞれ波長可変のフェムト秒赤外光(2.5-10 μm, 半値幅:~300 cm<sup>-1</sup>)及びピコ秒可視紫外光パルス(240-1150 nm, 半値幅:~10 cm<sup>-1</sup>)の出力が可能となった。この二つのレーザービームを試料表面の同じところに集光させ、ブロードバンドのSFG光を発生させ、分光器に取り付けたCCDカメラによってスペクトルとして直接に取り込まれた。また、紫外から近赤外までの励起光の波長変化に対応するために、



上記分光器の前段にプリズム型分光器を設置することにより対策した。

通常のSFG測定においては、励起可視波長を基本波の800 nmに固定し、赤外波長のみ変化させ、界面や表面からの振動励起共鳴のSFGスペクトルが観測される。また、観測対象の電子吸収スペクトルの吸収ピークに合わせて、励起可視光の波長を設定すれば、電子励起共鳴が関与する二重共鳴SFGスペクトルも得られる。この二重共鳴効果により、振動共鳴のみで検出されにくい微弱なSFG信号の検出が期待できるので、細胞膜界面にある少量のタンパク質分子からの構造解析への応用が望ましい。

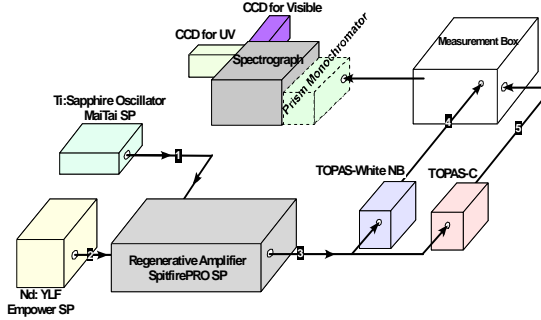


図2. ブロードバンド二重共鳴和周波発生SFG分光システムのブロック図

一方、励起可視光の波長可変に伴い、SFGシステムのアライメントが煩雑になるので、光学系のアライメントの手順を標準化させ、ポンプレーザーが作動しなくても、グリーンレーザーダイオードにより光学系を短時間かつ正確的に調整できるようにした。

## (2)脂質二分子膜の構築と評価

細胞膜の基本モデルとしては、様々なリン脂質分子を、ラングミュアプロジェクト(LB)法またはベシクルフュージョン法により、固体基板表面にトランスファーし、二分子膜を作成した。その後、水溶液中に浸漬したままで素早く分光測定セルにセットアップしてから計測し始めた。脂質分子の二分子膜は対称構造をもち、干渉効果によりSFG不活性となるので、水素と重水素置換した脂質分子を用い、交互に二分子膜の各層を作成した。図3には、LB法により一層目にジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)に、二層目に重水素置換したDPPC-d<sub>75</sub>を用い作成した二分子膜(H/Dと記)のその場SFGスペクトルを示すのである。C-H伸縮波数領域(2800-3000 cm<sup>-1</sup>)において、一層目のDPPC分子末端のメチル基(CH<sub>3</sub>)に由来する三本のピーク、C-Hの対称伸縮(Peak 1)、フェルミ共鳴(Peak 2)及び非対称伸縮(Peak 3)が観測された。これに対応して、C-D伸縮波数領域(2000-2350 cm<sup>-1</sup>)には、二層目にあるDPPC-d<sub>75</sub>分子末端CD<sub>3</sub>基に由来のPeak 1', 2'と3'もそれぞれ観測された。一方、脂質分子のメチレン基(CH<sub>2</sub>またはCD<sub>2</sub>)は殆ど観測されていないことから、DPPCとDPPC-d<sub>75</sub>分子は*all-trans*コンフォメーションを取り、基板表面に秩序的に配向していることが分かった。また、基板から観測された僅かなSFG非共鳴バックグラウンド信号の位相から(図3)、一層目と二層目にあるDPPC分子末端のメチル基の配向はちょうど逆であることが分かる。詳細に干渉モデル計算と解析により、脂質二分子膜の界面構造を分子レベルで評価できるようになった。これらのことに基づき、脂質二分子膜系の幾つかの反応過程についてSFG分光法により検討した。

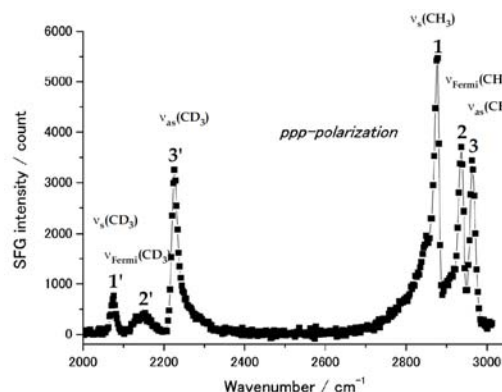


図3. DPPC/DPPC-d<sub>75</sub>二分子膜のSFGスペクトル。

## (3)温度変化による脂質二分子膜の相転移過程の追跡

脂質二分子膜に観測されたC-HまたはC-D伸縮振動由来のSFG信号(図3)は、室温では時間経過とともにゆっくり低下することが観測された。これは二分子膜内にある脂質分子がフリップ・フロップ運動を起こした結果、二分子膜H/Dの分子対称性が向上し、SFG信号が減少した。また、溶液の温度を徐々に上げていくと、SFG信号の減衰速度も速くようになった。図4は、一定速度(0.5°C/min)で(a)昇温及び(b)降温過程に伴い、DPPC二分子膜(H/D)のSFGスペクトルの温度依存性を連続に記録したものである。昇温過程において(図4a)、ある

温度範囲内では、SFG信号強度はほぼ一定であるが、温度上昇とともにSFG信号が徐々に減少して行く途中、急に上昇に転じてピークとなってから再び減少し、最後にほぼ消失した。一方、降温過程において(図 4b), ほぼ同じ温度でSFG信号の増減に対応するピークも観測されたが、室温になってもSFG信号は初期状態に戻れなくなった。これらの過程において、温度変化によって引き起こされた脂質二分子膜の構造・対称性変化が、SFG信号を変化させたものとする。昇温に伴うSFG信号強度の初期低下は、主に脂質二分子膜のフリップ・フロップによるものである。詳細に解析した結果、この過程は一次反応であり、温度上昇とともに反応速度も大きく増加することが分かった。また、昇温過程の後半にあるSFG信号の変化挙動は、脂質二分子膜がゲル相から液相への相転移過程が強く関与しており、SFG信号がピークとなる温度は、DPPCの相転移温度( $T_g$ )に近いことが分かった。一方、降温過程において同じ温度付近で大きな変化を示し、液相からゲル相への相転移過程に対応するが、室温に戻ってもH/D分子がすでに完全に混合されたので、初期のSFG信号に戻れなくなった。このように、その場SFGにより、脂質二分子膜の相転移温度を直接に測定できるのみならず、温度変化とともに連続的に記録されたSFGスペクトルから、相転移過程における二分膜内における脂質分子の構造変化を詳細に議論できるのが大きな特徴をもつ。ここで興味深いことは、相転移温度に連続的にSFGスペクトルを観測する場合、DPPC二分子膜H/DからのSFG信号がある一定の強度にずっと観測できることから、膜の非対称性の状態がまだ維持されていることが観測されたので、これまでに予想した結果と異なっている。

さらに、相転移温度が異なる種々の脂質分子、例えば、DPPC-DMPC, DPPC-DSPC 等の脂質分子から構成される二分子膜の相転移過程についてもその場追跡したが、複雑な温度依存性挙動が観測され、二分子膜内に相分離またはドメイン形成が絡んでいる可能性が示唆されている。詳細について今現在検討中である。

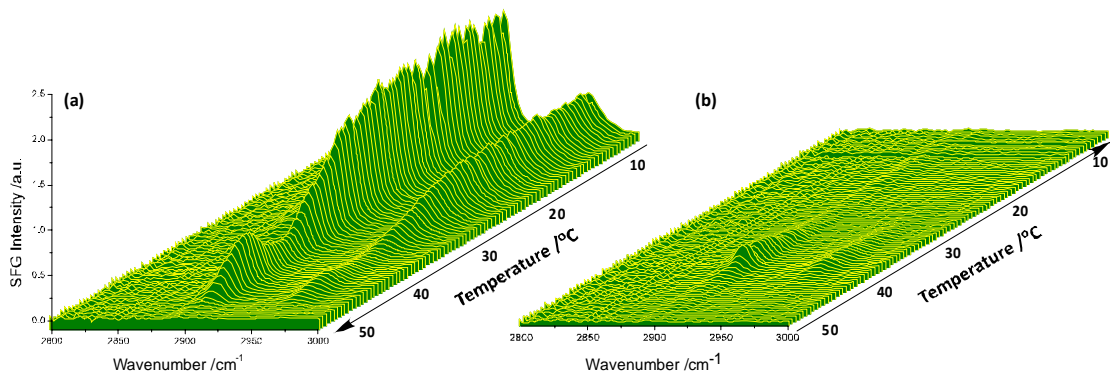


図4. DPPC/DPPC-d<sub>75</sub>脂質二分子膜の(a)昇温過程と(b)降温過程に観測されるその場SFGスペクトルの温度依存性。

#### (4)機能性生体分子との相互作用に伴う脂質二分子膜の構造変化

細胞膜の基本モデルとして用いられる脂質二分子膜において、様々な機能性生体分子やタンパク質分子との相互作用に伴う構造変化を調べるには、細胞膜の機能性発現を理解する上に極めて重要である。本研究において、合成抗生物質分子および脂質分子の加水分解酵素ホスホリパーゼとの相互作用に伴う脂質二分子膜の界面分子構造変化及びその反応機構について SFG 分光法により調べた。

加水分解酵素の一つであるホスホリパーゼPLA<sub>2</sub>は、脂質分子の不斉炭素に接するエステル結合の加水分解反応に働くことが知られているが、分子レベルで細胞膜との反応機構についてまだ十分に解明されていない現状である。図 5 には、溶液中にPLA<sub>2</sub>を導入した際、DPPC二分子膜のSFGスペクトルの時間変化を示すものである。PLA<sub>2</sub>が導入された最初の約 10 分間では、DPPC分子末端メチルの非対称伸縮のピークが減少したが、対称伸縮のピークが殆ど変化していないことが観測された(図5aと 5b)。これは酵素分子の導入に伴い二分子膜の配向変化によるものであり、DPPC分子がより表面に対して垂直するように再配向するようによくことが、解析から分かった。その後、SFG信号が速く減衰し、約 30 分後SFG信

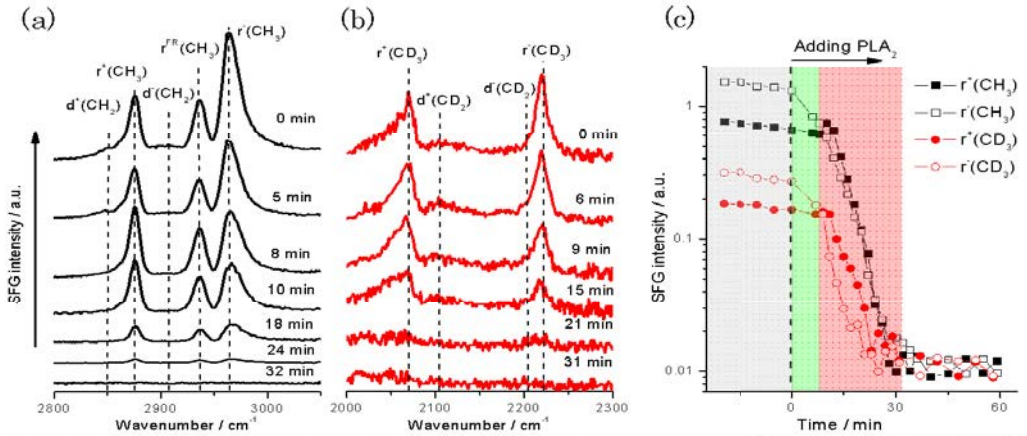


図5. ホスホリパーゼPLA<sub>2</sub>を導入する際に、DPPC/DPPC-d<sub>75</sub>二分子膜の(a)一層目と(b)二層目のSFGスペクトルの時間変化。(c)末端メチル基のC-H対称伸縮振動(r')及びC-H非対称伸縮振動(r'')のSFG強度の時間依存性。

号がほぼ消えた。このことから、ホスホリパーゼPLA<sub>2</sub>による加水分解過程は「遅延と急加速」(Lag & Burst)といった二段階で進行することがわかった。PLA<sub>2</sub>は二分子膜表面に吸着し、加水分解反応の進行に最適な構造に脂質分子を再配向させてから、反応速度が一気に加速されているように思われる。しかしながら、予想と異なり、一層目と二層目の脂質分子の加水分解速度が非常に近いことが分かった(図5c)。

一方、PLA<sub>2</sub>は、脂質分子の不斉炭素に接するエステル結合の加水分解反応において、L型脂質分子のみと触媒作用する高い立体選択性として知られている。そこで、本研究はこの特徴を利用し、PLA<sub>2</sub>による脂質二分子膜の加水分解反応の反応機構についてさらに検討した。図6に示すように、緩衝溶液にPLA<sub>2</sub>を導入した際、構築された脂質二分子膜のキラリティ組成によって観測されたSFG信号が全く異なる時間変化を示した。

一層目にD型分子(触媒活性なし)と二層目にL型分子からなる脂質二分子膜の場合(D/Lと記)、一層目と二層目からのSFG信号がゆっくり減衰し、PLA<sub>2</sub>が存在しない場合と類似しており、主に脂質二分子膜のフリップ・フロップ過程によるもので、膜の加水分解の反応速度が遅いことが分かった。一方、L/Dの二分子膜では、PLA<sub>2</sub>が導入されるとともに、L層とD層のSFG信号ともに速く減衰しているように見えたが、L型分子由来のSFG信号が先に消えると同時に、D型分子に由来するSFG信号の減衰速度も急に小さくなった(図6)。これらの実験結果から、PLA<sub>2</sub>による脂質二分子膜の加水分解反応は膜の表面層からスタートし、反応された表面層にある脂質分子の生成物が表面から離れると同時に、二層目にある脂質分子が速やかに表面層に反転し、反応に参加する機構を提案した(図7)。また、この反応に伴う酵素分子の吸着

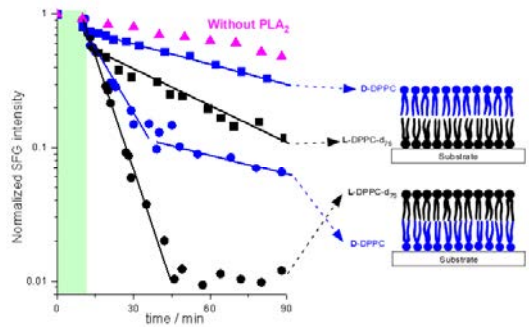


図6. PLA<sub>2</sub>と接する際、D/LとL/DのDPPC二分子膜のSFG信号のそれぞれ時間変化。

また、この反応に伴う酵素分子の吸着

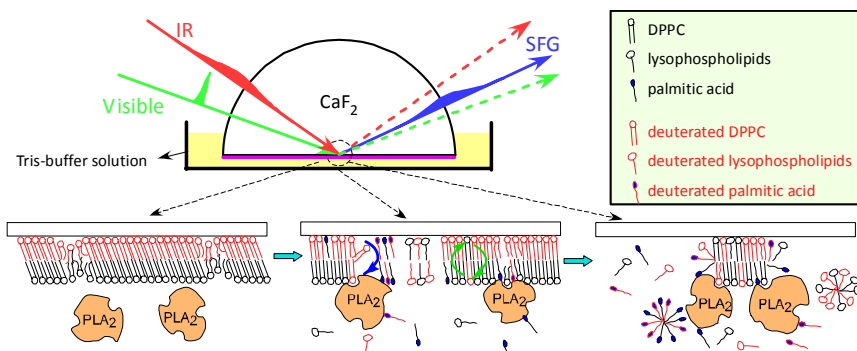


図7. 加水分解酵素のホスホリパーゼPLA<sub>2</sub>による脂質二分子膜の加水分解の反応機構

状態についてもその場SFG測定も観測できた。さらに、原子間力顕微鏡(AFM)を用い、酵素による加水分解反応に伴う脂質二分子膜の表面の形状変化についても観察し、分子レベルでその界面構造の変化について総合的に検討した。

## 5. 自己評価

約三年間のさががけ研究期間中、科学技術振興機構(JST)から貴重な援助を受け、研究総括川合先生と各アドバイザー先生らのご指導のもと、楽しく夢中に研究に取り組むことができた。これまでに持っているレーザー装置を活用し、二重共鳴ブロードバンド SFG 分光システムの構築に成功した。設計当初に不安とされている狭帯域励起可視光の出力はほぼ目標通りに達成された。また、可視光波長変化に伴う SFG 出射方向の変化、SFG 検出効率の影響及び計測システムのアライメントの再現性等問題については、対策によりほぼ解決された。このようなブロードバンド SFG 分光システムにより、脂質二分子膜の分子レベルのその場構造計測には秒の時間分解能かつ高い S/N で実現できるようになった。この期間中、主に(1)温度による相転移過程及び(2)機能性生体分子との相互作用に伴い脂質二分子膜の構造変化の研究にチャレンジしてきた。従来の分光法では観測が困難とされる膜の配向やコンフォメーションの微小変化や、分子配列秩序と対称性の変化及び酵素やタンパク質分子の吸着等を感度良く追跡できるようになった。当初に期待している二重共鳴の増強を使用しなくても、タンパク質の吸着構造の観測が実現できたのは、少し予想外のことである。これらの結果により、分子構造の観点から、これらの過程における反応機構について議論できつつである。これらのことを研究の「芽」として活かしながら、これからの研究を大きく育立ていきたいと考えている。しかしながら、二重共鳴 SFG 分光法を利用する場合、短波長の光照射による試料の損傷影響がまだ大きく、それが解決しないと、増強による生体試料の解析が困難であることが分かった。また、脂質二分子膜は固体基板の表面にのせている状態で計測されていたが、固体基板側からの影響の可能性もある。基板表面に修飾を施しその改善策を講じていく必要があると考える。さらに、これまでに主に疑似的な細胞膜、即ち、リン脂質二分子膜を用いて実験してきたが、「活着している細胞」の細胞膜の計測にはまだ達成していない。いま、共同研究を進めながら、その実現を目指して日々努力しているところである。

## 6. 研究総括の見解

SFGは界面の分子種の同定とその配向を決められるユニークな分光法である。タンパク分子の生体機能の多くが、脂質二重膜からなる細胞膜表面で生じる。脂質二重膜を構成する分子の種類、膜中のコレステロールなどの存在により、タンパク反応場が異なることが知られている。本研究で組み上がったSFGシステムは明るくかつ、光学セットアップが迅速にできるように工夫されているので、生体系の複雑な分子の組み合わせの謎に迫ることができそうに思う。実際の細胞膜に近い状態を観測するには、顕微分光の必要がありそうだが、是非実現していただきたい。特定の分子に注目するには、同位体の利用も有効であろう。

## 7. 主な論文等

### A. さががけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. Tong, Y.; Li, N.; Liu, H.; Ge, A.; Osawa, M.; Ye, S. Mechanistic Studies by Sum-Frequency Generation Spectroscopy: Hydrolysis of a Supported Phospholipid Bilayer by Phospholipase A<sub>2</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2319–2323.
2. Tong, Y.; Zhao, Y.; Li, N.; Osawa, M.; Davies, P.; Ye, S. Interference Effects in the Sum Frequency Generation (SFG) Spectra of Organic Thin Films. Part I: Theoretical Modeling and Simulation, *J. Chem. Phys.*, **2010**, in press
3. Ye, S.; M. Osawa, Molecular Structures on Solid Substrates Probed by Sum



Frequency Generation (SFG) Vibration Spectroscopy, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 386-391

②受賞

1. 「SFG 分光を用いた表・界面の解析」で北海道分析化学賞, H21 年 2 月

③著書

1. 叶 深, 大澤雅俊, 和周波分光法(SFG), 「現代界面コロイド化学の基礎」(第3版), 日本化学会, 9.4.5 節, 437-439, 丸善, 2009.
2. 叶 深, 和周波発生振動分光法, 「現代界面コロイド科学の事典」, II-3-10 節, 丸善, 2010.

④ 主な招待講演

1. Ye, S. Nonlinear Vibrational Spectroscopy Study on Biomembrane Surface, The 5th LSW Symposium on Soft & Wet Matter, 2010.1.8, Sapporo.
2. Ye, S. Molecular Structures of Lipid Films Investigated by Sum Frequency Generation (SFG) Spectroscopy, The 2<sup>nd</sup> CRC Research Cluster Symposium on Structure and Function of Bio-interface, 2008.10.30, Sapporo.
3. Ye, S.; Nishida, T.; Tong, Y.; Holman, J.; Osawa, M. “Molecular Structures on Solid Interface Probed by Sum Frequency Generation (SFG) Vibrational Spectroscopy”, WPI & IFCAM Joint Workshop “Challenge of Interdisciplinary Materials Science to Technological Innovation of the 21st Century”, 2008.2.18, Sendai.
4. Ye, S.; Tong, Y.; Nishida, T.; Zhao, Y.; Tyrode, E.; Osawa, M. “Structural study on lipid bilayer interface by sum frequency generation (SFG) spectroscopy”, Symposium “Structure, Property, and Function of Cell Membranes and Membrane Related Biomolecules”, 235th American Chemical Society (ACS) National Meeting, 2008.4.7, New Orleans.

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Wei, Q. S.; Tajima, K.; Tong, Y.; Ye, S.; Hashimoto, K. Surface-Segregated Monolayers: A New Type of Ordered Monolayer for Surface Modification of Organic Semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17597-17604
2. Liu, H.; Tong, Y.; Kuwata, N.; Osawa, M.; Kawamura, J.; Ye, S. Adsorption of Propylene Carbonate (PC) on the LiCoO<sub>2</sub> Surface Investigated by Nonlinear Vibrational Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20531-20534

## 研究課題別評価書

1. 研究課題名  
固液界面におけるダイナミックな相互作用の制御

2. 氏名  
吉田直哉

3. 研究のねらい

我々が手にするものにはすべて「表面」があり、ほとんどすべての商品の表面の意匠や機能には多大な労力が注ぎ込まれている。表面に期待される機能としてはさまざまあるが、防汚・抗菌なども深く関係する濡れ性はその代表的なもののひとつであろう。また固体表面の濡れ性は、目視で確認できる直感的にもイメージしやすい現象である。

固体表面の濡れ性は古くから数多くの研究がなされており、特に水平面での静的な濡れ性についての基本的な考え方はほとんど確立されてしまっている。ミクロな視点、特に濡れに伴う最界面での分子的な状態や挙動において未解明の点が多いものの、現在では固体表面の化学組成や表面構造(ラフネス)がわかればマクロの静的な濡れ現象(接触角; 図1上段)を説明・予測することが可能である。ところが一方で、動的な濡れ性・水滴除去性については未解明な点が多い。水滴が滑り落ちる角度(転落角; 図1中段)や滑り落ちる速度(転落速度・加速度; 図1下段)を予測し材料設計することは未だ困難である。実際に、良好な撥水性を示すにもかかわらず水滴除去性が悪いことは珍しくなく、市販されている撥水材料の水滴除去性能も静的撥水性とは関わりなくバラバラに見える。静的な濡れ性は固液の相互作用を反映しているはずだが、撥水になりその相互作用が小さくなったはずであっても水滴除去性に反映しているように見えないのは何故であろうか。その原因のひとつとして、静的な濡れ性に反映されないような微小な表面粗さや不均一が動的な濡れ性に大きな影響を持っていることが挙げられる。逆の見方をすれば、その微小な表面粗さや不均一性を利用して動的な濡れ性を制御することが可能であると考えられる。

以上を踏まえて本研究は、固液界面に働く相互作用の理解を深めるとともにその新しい応用分野開拓を目指し、基盤研究としての微小あるいは微量の表面変化による固液界面でのダイナミックな相互作用制御・スイッチングと、その応用技術としての濡れ性変化による微小流体運動制御および濡れ性変化を検出方法とした分子認識・センシング技術開発を行い、より精密に相互作用を制御した固液界面を設計・構築する指針の獲得を目的として行った。

4. 研究成果

4-1 単分子膜

すでに高度に平滑な撥水性単分子膜表面の作製に成功している。測定範囲である数 cm 角の範囲で良質な膜を用いることで、動的撥水性の本質が観察されるようになった。つまり固液接触界面の面積に依存するかたちで、傾斜面上での水滴の移動速度は速くなった。一方で

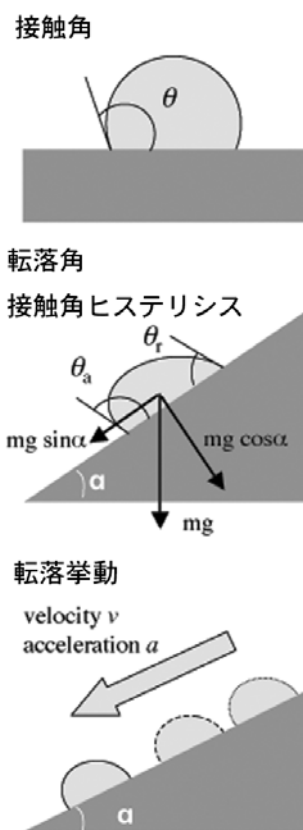


図1. 静的および動的接触角



転落を開始する角度は固気液3相界面での抵抗(接触角ヒステリシス)に依存していることがわかっている。さらに、ODS(octadecyltrimethoxysilane)と APS(aminopropyltriethoxysilane)からなる2成分での表面について表面粗さの効果を含めて検討を行ってきた結果、定量的な評価には至っていないものの、表面粗さはその形状にも依存する一方で(面平均粗さのような粗さの大きさの指標には単純に依存しない)、成分ごとの界面の相互作用を反映して動的撥水性が変化すること(親水的な APS がわずかに増えるだけで動的撥水性は低下)、また各成分の表面分布の様子にも依存していることが示唆される結果を得た。定量的な評価のために表面粗さを制御しつつ系統的に成分を変えた表面の作製を検討したものの、このような複合膜の場合には必要な数 nm 以下での表面粗さの制御を再現性良く実現できなかった。そこで、高度に平滑な単分子膜表面作製が可能な ODS 薄膜をオゾン雰囲気中に晒してゆっくりと酸化分解させることで、同等の平滑性を有しながらも組成の異なる表面の作製を試みた。このオゾン酸化では、原子間力顕微鏡(AFM)による観察でほとんど表面形状・粗さの変化はなく(面平均粗さ  $Ra=0.2\text{nm}$  程度)、一方で処理時間に依存して単調かつ緩やかに水接触角が減少した。これはつまり、オクタデシル基が末端から少しずつ酸化分解して親水性の OH 基や COOH 基が生じているためと考えられる。最表面での酸化分解の度合いは、表面粗さの変化がほとんどないため、複合表面での水接触角を表す Cassie 式 ( $\cos \theta = f \cos \theta_1 + (1-f) \cos \theta_2$ ) で考えることができる。この結果、酸化分解の進行とともに、水滴の転落角度はほとんど変化せず、転落加速度のみが単調に減少することがわかった(図2)。15%程度の酸化分解で(水接触角は約10°低下)、転落加速度は70%減少した。酸化分解がさらに進めば最終的には水滴は表面に付着するようになり転落しなくなる。このような転落加速度の変化・制御の報告例はなく、表面の平滑さが維持されれば組成変化により水滴の転落角を変えことなく転落加速度のみを制御することができることを示す最初の例である。またこの結果は、ある程度の組成変化は水滴転落角にほとんど影響を及ぼさないことを示しており、逆に、ここで用いたような単分子膜系の場合には、水滴転落角には組成的な不均一性よりも表面粗さの効果が大きいことを示唆している。

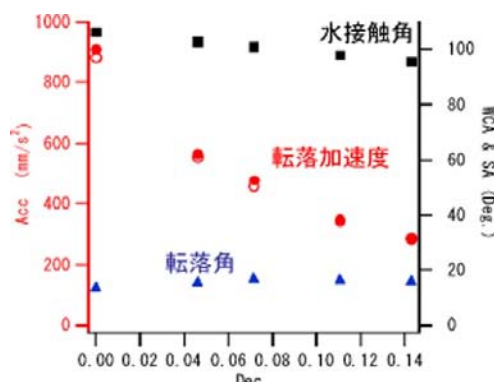


図2. オゾン酸化による ODS 単分子膜の撥水性変化

#### 4-2 転落運動中の水滴の内部流動に関する検討

傾斜面上での水滴の転落運動を考えたとき、剛体間の摩擦だけを考えたモデルではエネルギーの収支が合わずうまく転落加速度をうまく予測できない問題点がある。この原因は転落運動により発生する水滴の内部流動に費やされるエネルギーが大きいためであると推測される。そこで蛍光粒子を含有させた水滴の内部流動を、シート状のレーザー光を用いて観察した。これまでに、撥水性表面では、接触角が高くなり着液面積が小さくなるにつれて、滑りのモード(運動に伴う内部流動がない)が増え、転がりのモード(運動に伴うキャタピラ状の内部流動)が減ることが分かっている。そこで、等速度的な転落を示すやや親水的な表面(水接触角が90度以下)まで拡張して検討を行ったところ、このような表面においてはほぼ完全に転がりとなり、小さな液滴内部で複数の渦を巻くなどして発生する内部流動が複雑になることがわかった(図3)。つまり内部流動によるエネルギー損失が水滴の転落(加)速度を決める要素の一つになっていることがわかった。しかし現状ではまだこの内部流動の定量的に評価には至っておらず、内部流動発生メカニズムや等速度運動の速度を決める他の因子がはっきりしていないこともあり、

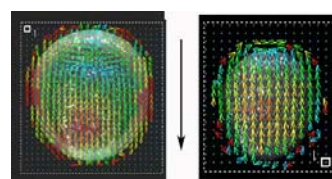


図3. 親水性表面(左)および撥水性表面(右)上での転落運動中の内部流動. 中央の黒矢印は転落運動方向

観察方向を横だけでなく上下からも行うなど現在さらに詳細に検討を進めている。このように親水側の表面の検討を行うことで、特にはっきりしなかった低(加)速度での運動における内部流動の寄与が明らかになりつつある。

#### 4-3 静的および動的撥水性による分子認識に関する検討

前述のODSの単分子膜のようなシンプルな撥水表面においても、NaClやMgCl<sub>2</sub>などの無機塩類、クレゾールやショ糖などの有機物の水溶液に対して、特に低濃度領域で、溶液の表面張力変化では理解しがたい溶質と濃度に依存した動的撥水性の変化があることを突き止めた。これは、単分子膜の組成変化や、表面粗さが大きくなることによって増幅される傾向が見られた。例えば、クレゾールの置換位置異性体の水溶液は、表面粗さのある基板上に作製したODS単分子膜上では異なる転落角を示した(図4)。このように動的撥水性を測定することで鋭敏に溶質の種類と濃度を検出できる可能性が示唆されたが、このような溶質が動的撥水性に及ぼす影響は表面の組成や粗さによっても複雑な変化を示すことがわかり、現状では未だうまく理解できていないものの、様々なくみあわせ・実験条件で検討を進めている。

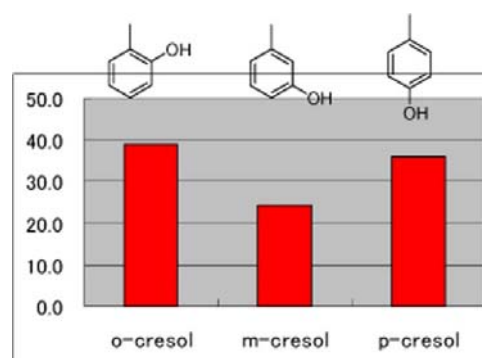


図4. ODS 単分子膜上でのクレゾール水溶液の転落角

#### 4-4 外部刺激により濡れ性の変わる表面(揮発性濡れ性記憶表面)に関する検討

有機溶媒に濡らすことで水の濡れ性が超撥水状態から親水状態へと大きく変わり、しかも乾くと元に戻る表面をこれまでに作製している。不安定な界面の観察が困難であるためにメカニズムを解明できていなかったが、光学顕微鏡と動的撥水性評価システムを用いて、固気液3相界面の観察を行った。この表面においては、表面の比較的大きな凹凸がキーでありそこに有機溶媒が入り込めるかどうかポイントとなっており、通常の超撥水性では観察されない非常に薄い有機溶媒の液膜が形成され、その上に水滴が載って安定化していることがわかった。つまり凹凸表面での安定な界面形成が、水の場合には空気噛み込みとなる一方で、有機溶媒では表面に追従した拡張濡れとなることが必要であり、凹凸構造と溶媒の表面張力差でその違いが発現することがわかった。

### 5. 自己評価

本研究は、固液界面に働く相互作用としての動的濡れ性の理解とその制御、応用としての分子認識やセンシングへの応用を目指して行ったものである。化学的手法によるマイクロな視点でのサンプル作製から物理的でマクロな測定観察を通しての研究であるが、それぞれの実験では組成と表面粗さを高度に制御した上で数 cm 角以上の面積で均質なサンプル作製を行う必要があり、そこにほとんどの時間を費やすこととなった。第一段階となる目的に合致するような複合単分子膜作製が非常に難航したため、この期間のうちに当初の目的をすべてクリアすることはできなかったが、これまで不明確であった動的濡れ性の制御因子をひとつずつ明らかにすることができ、継続して取り組むに価する研究であると考えている。特に、水滴の転落加速度を転落角と独立して制御するための条件を明らかにできたことは大きく、動的な濡れ性の定量的な予測・設計につながるものである。また固液界面での分子認識についても、現状では新しい課題にぶつかっているものの、界面だけのわずかな相互作用の差がマクロな濡れ性に反映されることを実証できた。

### 6. 研究総括の見解

「動的濡れ性とは何か？」単純そうであるが、大変複雑な基本的な問題に答えようとする研究。水分子と表面の相互作用(マイクロな性質)と表面粗さというマクロな性質の相方に関わる問題

であり、これらを総合的に記述する解を得るのが目標であった。本研究期間中に、水滴内部の流動性がもう一つの効果として指摘されるようになった。摩擦の応用問題の解法を得るには、荒い表面や、流動によるエネルギー散逸を評価する必要がある。さらに、表面を構成する成分による影響を評価できれば、全体像が見えてくるであろう。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. 撥水材料の静的撥水性と動的撥水性、吉田直哉、渡部俊也、表面技術 第60巻第1号、9-15(2009)

#### ②受賞

1. 2009年色材協会技術賞(連名での受賞)