別紙7

「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成22年度終了研究課題-

研究総括 横山 直樹

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノテクノロジーの本格的な実用化時期に必須となる「ナノ製造技術」の基盤 を提供することを目的とし、ナノデバイスやナノ材料を高効率に製造するための技術群に関わ る様々な現象を、ナノスケール科学により解明することを目指す独創的な研究を対象としている。 具体的には、応用を目したナノ構造の設計・創製技術、ナノ材料の高再現性・大規模生産技術、 様々なナノ加工技術の統合など、ナノスケール科学に基づき製造の効率化・低環境負荷化をも たらす研究であり、新しいナノスケール科学に基づく方法論の創出や革新的な技術展開に資す るための独創的な研究が含まれる。

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「ナノ製造技術の探索と展開」領域に設けた領域アドバイザー14名の協力を得て 研究総括が行う。
- 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、研究構想が本領域の戦略目標や趣旨に合致していること、特に高い 独創性を有し、新規性があること、また工学的な発展性が期待できることを重視した。さら には提案者の目的意識や研究意欲をも考慮した。
- 4. 選考の経緯

ー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的な選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
	99 名	21 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 19 年 10 月~平成 23 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

研究報告会:1回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

研究開始時のH19年9月~10月にかけ、総括と技術参事・事務参事が研究者を訪問し、研究 内容や研究計画および目標に対する方向性等のヒアリング・討論を実施した。また研究環境、 主要設備等の確認ならびに研究費関連の相談対応を行い、さらに上司教授等に対してさきが け研究への協力要請を行った。その後は、研究実施場所での研究環境の確認、物品確認等の 際に、技術参事・事務参事が適宜訪問し、研究状況の把握と支援に役立てた。また別途最終 年度において、研究者10名全員に対して総括ヒアリング(領域ADも一部参加)を実施し、最終年 度における研究計画と遂行に対するアドバイスを行い、研究まとめの方向付けを行った。

7. 評価の手続き

研究総括が研究者からの報告・自己評価を基に、各領域会議での報告や討議内容、また領域アドバイザーの意見を参考にして評価を行った。さらに研究報告会での参加者の意見も参考とした。

(評価の流れ)

平成22 年 11月 第9回領域会議(総括・アドバイザーによる進捗評価とアドバイス) 平成23 年 1 月 研究報告会開催(総括・アドバイザーによる評価) 平成23 年 2 月 研究報告書及び外部発表特許出願一覧の提出 平成23 年 3 月 研究総括による評価 平成23 年 3 月 研究期間終了

8. 評価項目

- (1) 研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2)得られた研究成果の科学技術への貢献度
- (3) 外部発表(学術論文、口頭発表など)、特許など研究成果の発信状況
- (4) 学術賞、学会招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- 9. 研究結果

本研究領域では、カーボンナノチューブのカイラリティ基礎制御技術、有機ナノ材料創出技術、 次世代ナノ光リソグラフィー・ナノ加工形成技術、生体ナノ粒子生成技術、半導体スピン技術な どのナノテクノロジーを代表する幅広い分野にわたる研究課題が採択されている。とくにカーボン ナノチューブやグラフェンなどのカーボン材料の産業応用の基礎に繋がる技術進展が見られ、 また有機材料応用や微細加工応用また生体内応用に結びつくナノ結晶形成技術やナノ粒子 創成技術の進展に寄与できる多くの研究成果が生み出された。これらの研究には、ナノテクノロ ジーに関する様々な分野の連携協力が必要であるが、各専門分野の領域アドバイザーのご指導 ならびに研究者間の交流や共同研究により、多くの研究課題の進展が見られ、いずれの研究に 関してもレベルの高いさきがけ研究に相応しい成果が得られ、今後の有用な技術進展に結びつく ことが期待される。

〔吾郷 浩樹 研究者〕「SWNT の電子構造/カイラリティー制御に向けた精密合成法の探索」 単層カーボンナノチューブは、グラフェンの巻き方(カイラリティ)で規定された電子構造と電子 輸送特性を有することから、将来の電子デバイスへの応用に対して優れたポテンシャルを有して いるが、その実現へのキーとして、電子構造(金属ー半導体)やカイラリティの作り分けが求めら れる。本研究では、最もチャレンジングな課題である、電子構造やカイラリティの選択合成を最終 目標とし、SWNT の精密成長法に関する研究を目指した。その結果、研究者のオリジナルである サファイア単結晶上での SWNTの水平配向成長技術を基盤に、水平配向 SWNTにおいて、サファ イア結晶面に依存してカイラル角に特定の傾向があることを初めて明らかにし、カイラル角の制御 に発展できる知見を得た。また炭素同位体を用いて SWNT 成長過程を可視化するユニークな手 法で、触媒が根元にとどまって成長する「根本成長」が起こっていることを解明できたことで、構造 制御を考える上での重要な成果が得られた。しかしながら、これらをさらに進めて直径の制御をも 含めた選択合成法を確立するまでには至らなかったが、さきがけで得られた成果を基に今後の発 展的な研究に期待したい。一方、集積化を目指した SWNT の高次な配向制御は、折り曲げ成長、 二方向成長、片方向成長など、ユニークで新しい現象を数多く見出すことができた。さらには、さき がけ研究の途中から新規に検討を進めたグラフェン成長技術に関しては、独自のエピタキシャル 金属触媒を利用したCVD法により、高品質で六員環の方向が揃った単層グラフェン膜を初めて合 成できたことは、さきがけ研究としては注目に値し、産業界へのインパクトがあり高く評価できる。 今後の大いなる実用化展開に期待したい。

〔一柳 優子 研究者〕 「医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発」

ナノメートルサイズの磁気微粒子の創生は、磁性体分野のみならず、とりわけ医療応用分野で の期待が大きい。本研究では、ナノサイズでの強磁性あるいは超常磁性の微粒子を生成し、その 構造と磁気特性を明らかにし、さらには磁気ナノ微粒子に官能基を修飾して医療応用へ展開する ことを目標とした。その結果、独自の製法による湿式混合により、CoZnフェライトなど様々なアモ ルファスSiO2に内包された2-40nm粒径の磁気ナノ微粒子を創製し、その磁気パラメータの最適化 をはかることで、新たな多様な磁気ナノクラスターを得ることができた。さらに官能基としてアミノ基、 カルボキシル基、チオール基などを修飾できることを確認し、機能性を有する磁気ナノ微粒子を生 成できた意義は大きく、薬剤やタンパク質なので化学物質を結合することが可能となったことは、 評価したい。そして具体的にこれらの機能性磁気微粒子を、生体内へ適用すべく、葉酸を修飾す ることで、癌細胞へ選択的に導入できること、また一方では、磁気ナノ微粒子のイオン化機能支援 により、高解像度のイメージング技術への展開が可能なことも明らかにし、医療応用に対するいく つかの有用性が示された。さらには、発熱量の最適化や制御、ならびに生体擬似サンプルでの発 熱特性等、癌細胞への温熱療法に向けた基礎データを取得できたことは、さきがけ研究者として の鋭意努力が認められる。ステルス化など今後の様々な課題解決を含めて、さらなる医療展開応 用に期待したい。

〔上野 貢生 研究者〕 「ナノ光リソグラフィーによる金属ナノパターン作製技術の開発」

半導体加工技術の基盤となる光リソグラフィー技術は、短波長化による加工分解能がほぼ 限界に達しており、さらなる微細化技術の向上には、新たなブレークスルーが必要である。 本研究では、ナノギャップを有する金ナノ構造が示す空間的な光電場増強効果を利用し、局所的 な非線形光反応を誘起することにより、高分解能パターンが形成できるナノ光リソグラフィー 技術を開発することを目的とした。その結果、ナノギャップ金2量体構造をフォトマスクと して、フェムト秒レーザー光を照射することで、10nmレベル以下の精度をもつフォトレジ ストパターンの形成、ならびに線幅5nm長さ1µmのフォトマスクを用いた同精度のレジスト パターン転写実証など、光リソグラフィーによる最小レベルの分解能を実現した'ナノギャ ップリソグラフィー技術'の意義は大きく、注目されるべきさきがけ成果と言える。さらに プラズモン共鳴に基づいて放射モードと結合した散乱光が、フォトレジストを伝播する現象 を利用して、様々な金属ナノパターンを数nm内の標準偏差ばらつきで形成できる新しい'プ ラズモンリソグラフィー技術'をも開発できたことで、ナノインプリントに代わる新たなナ ノパターニング技術への展開が今後に期待される。いづれも現行の光リソグラフィー技術より ー桁高い加工分解能を有し、従来技術とは異なる原理に基づくナノ光リソグラフィー技術を実現で きたことは、大きなさきがけ成果であり高く評価できる。今後の実用化への展開を期待したい。

〔笠井 均 研究者〕 「有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出」

次世代型光機能材料の開発には、高い偏光特性を持つ有機結晶の創出が求められる。しかし ながら巨大な有機結晶の作製が難しい、結晶粒界により高品質化が困難で光が通過しない、など の問題がある。本研究では、研究者がすでに独自に開発した有機ナノ結晶の作製法である「再沈 法」を用いて、サイズ・晶形を制御した有機ナノ結晶を実現し、電場・磁場により配向制御させるこ と、またポリマーにより固定化させたナノ結晶配向材料を作製することで、従来にはない発想に基 づく次世代型偏光発光材料を創出することを目指した。その結果、ナノ結晶化における時間分解 能測定を導入することで、溶液濃度や貧溶媒の温度等の条件により、ナノ結晶形成速度を制御で き、古典核形成理論に従うこと、貧溶媒中での過飽和度が大きいほどナノ結晶形成が速くなり、 生成するナノ結晶サイズが小さくなることなどを明らかにした。これらサイズ・晶形の制御が可能と なったことで、ナノ顔料やナノ薬剤等有機ナノ結晶を利用する産業分野に対しても、超微細ナノ粒 子化への貢献ができる意義は非常に大きい。なお有機ナノ結晶の配向制御ならびに次世代型偏 光発光材料の創出に関しては、道半ばであり現段階では充分とは言えないが、電場印加による 配向の確認、また自己組織化法によっても配向可能なことを見出し、現時点において数倍程度の 偏光度が得られることを明らかにしたことで、引き続き新たな材料の展開も含めて継続した研究を 望みたい。さらに応用展開として、最終年度における領域さきがけ研究者との共同研究連携によ り、ナノ薬剤への展開をはかり、抗癌性薬剤であるイリノテカンの活性代謝物である SN-38 に着 目し、SN-38 二量体ナノ粒子を創生して強い抗癌特性が認められたという、有用で優れた成果が 得られたことは、抗癌剤開発分野に対する大きな貢献であり、高く評価できる。今後は in vivo での 有用性データやナノ抗癌薬剤の実用化に向けて鋭意努力して頂きたい。

〔櫻井 英博 研究者〕 「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」

単層カーボンナノチューブの物理特性は、直径・カイラル角・螺旋方向によりー義的に決まるが、 それを単一組成で得る製造手法は容易ではない。本研究では、キラリティ制御を含めた単一組 成単層カーボンナノチューブの自在合成という困難な実現に向け、ナノチューブ先端構造で ある「バッキーポウル」を基盤としたボトムアップ製造技術の開発に果敢にチャレンジした。そ の結果、C。対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネン((C)-4)の不斉合成に成功し、バ ッキーボウルのエナンチオマー(光学異性体)合成に関する初の例とした意義は大きいと言える。 また本スマネンのメチル基部位に対して、ホルミル基やヒドロキシ基を有する変換合成を実現する ことで、様々な官能基への変換を可能とし、半球キラルバッキーボウル合成への実現可能性を導 いた。さらにベンジル位を酸素酸化させたトリメチルスマネントリオンを合成し、これがキラルカラ ムにより光学分割可能であることを見出すことで、「不斉合成」「光学分割」という、キラリティ制御 に不可欠な2種類の手法をバッキーボウル合成において実現させたことは、難易度が高いバッキ ーボウルの自在合成へと近づけた研究者努力を高く評価したい。なお当初目標のナノチューブ合 成までの適用に関しては残念ながら道半ばであるが、炭素骨格の異性化が進行しないグラフェン 成長触媒の開発に対しても活性の低温化を観測したことなど、課題解決に向けたデータの一部が 見え始めていることより、今後も引き続き独創的なアイデアと聡明な英知により、今後のブレーク スルーを目指して頑張って頂きたい。

〔長谷川 裕之 研究者〕 「高性能有機ナノ結晶トランジスタの低環境負荷製造法の開発」

有機材料は、有機合成により分子の機能が制御でき、溶液のような低コスト・省エネルギーなプ ロセスが適用しやすいが、電子移動度など電気的特性において無機材料との差が大きい。この 点から、低コストと制御性に加えて、高速性能を有するデバイスを実現することが、有機トランジス タの開発にはキーである。本研究では、研究者が既に独自に考案した、電極間にて有機導電体 ナノワイヤを成長させることで、単結晶ナノワイヤを形成でき、かつ電気伝導に有利な分子の配向 性が得られる「ナノ電解法」を用いて、高パフォーマンスな有機ナノ電子デバイスの製造手法を開 発することを目的とした。その結果、電子状態の異なる、部分酸化型、完全酸化型、バンド絶縁体 型に属する各フタロシアニン系有機材料を幅広く適用して、単結晶ナノワイヤが作製でき、また長 軸方向にπスタックが形成されることを確認することで、本手法による有機材料の高導電性が期 待される結果を得た。またトランジスタ構造の作製法では、多様な有機材料によるギャップ部への 選択作製法の確立、ポリアセチルセルロース膜のパッチ法による固定・埋め込み化を確立した。 そしてこれらナノ単結晶デバイスの電気的評価を行ったところ、トランジスタ性能としては未だ不十 分ではあったが、電界効果特性を確認することができた。さらに電極材料として金と ITO のナノイ ンクを用いて印刷電極を作製しナノ電解法を適用したところ、いずれもナノ単結晶による架橋構造 を作製でき、「オール大気中プロセス」でのナノデバイス作製法を実現した。有機導電体単結晶ナ ノワイヤを用いた有機トランジスタの開発において、一定の成果が得られたことは評価する。

〔原 真二郎 研究者〕 「基本論理素子に向けたナノスピンバルブ構造の選択形成」

希薄磁性半導体薄膜や強磁性体/半導体複合ナノ材料などを用いた半導体スピントロニクス 研究分野では、磁性体構造のビルドアップ型形成手法に関する研究開発は皆無である。本研究

では、研究者が独自に開発してきた強磁性体MnAs ナノ構造の有機金属気相選択成長法により、 従来のトップダウン型微細加工技術では困難であった、結晶軸が揃った強磁性体/半導体へテ ロ接合構造を、リソグラフィー技術を駆使して、ナノメータ領域で任意の位置に形成できるビルドア ップ型作製技術の確立を目指した。その結果、横方向ナノ磁気抵抗素子に向けた高均一ナノクラ スタ列の形成技術では、熱的により安定なAlGaAsを用いたナノピラーバッファ層の導入を検討す ることで、サイズ均一性の高い等方性MnAs のナノクラスタ列が形成できることを確認した。しかし 引き続くMOVPE選択成長により、ナノクラスタ間のギャップを非磁性層であるAlAs半導体薄膜の 埋め込にはさらなる検討が必要なため、代替構造であるSiO,絶縁膜によるトンネル障壁層による 検討を進めプロトタイプ素子構造を試作できるレベルに至った。縦方向ナノ磁気抵抗素子への開 発では、MnAs/AlAs/MnAs(GMR)素子構造の試作を目指し、AlGaAsナノピラーバッファ層を用い て積層ナノクラスタ構造の作製を行ったが、「エンドタキシ(Endotaxy)」なる下地結晶成長効果が 発現することが判明し、下部MnAs層のないMnAs/AlAs/AlGaAs積層構造が形成されることで、目 標構造の作製は現状困難となり、代替構造等のさらなる検討が必要となった。他方、MnAsナノク ラスタの基礎的な磁化方向制御の検討を進め、単磁区化では、正六角形の等方的形状を持つ MnAs ナノクラスタではなく、磁化容易軸(a軸)のうちの1方向に長軸を持つ形状異方性ナノクラス タ構造の導入が必要不可欠であることを明らかにし、さらに外部磁場方向に依存してナノクラスタ が磁化方向に反転する基本動作を確認した。以上の結果は、当初目標の実現には到達しなかっ たものの、研究者の必死のさきがけ研究努力により、ビルドアップ型結晶成長形成技術に関する 課題や問題解明などの多くの要素が摘出され、本課題の難易度の大きさが改めて判明し、さらな る研究課題への果敢な挑戦や別手法による問題解決のアプローチなど、さきがけ研究者に相応 しい前向きな研究姿勢には一定の評価を与えたい。またMnAsナノクラスタの基礎的な磁気物性 評価では、今後の展開に向けての有用な基礎的成果が得られたと考える。

〔樋口 昌芳 研究者〕 「単層マルチカラーエレクトロクロミック材料」

電子ペーパーは、電源を切っても表示できる点において有機ELや液晶など他のディスプレー 法と異なり、省エネルギー型の次世代表示媒体として期待が大きく、さらにカラー化や簡素化が望 まれている。本研究では、従来のエレクトロクロミック材料の概念を打ち破り、電圧を変化させるこ とにより単層で RGB(赤、青、緑)カラーと無色透明を表現できる革新的エレクトロクロミック材料を 開発することを目標とした。その結果、有機モジュールとしてビスターピリジン誘導体を用い、鉄や コバルトまたルテニウムなどの金属イオンと錯形成させることで、有機モジュールと金属イオンが 交互に連結した種々の有機/金属ハイブリッドポリマーを開発することにいち早く成功した。これ により金属イオンの選択や有機モジュールへ様々な電子吸引基や電子供与基を導入することで、 色調を自在制御することが可能となり、他方、金属イオンを電気化学的に酸化することで消色でき ることを見出し(エレクトロクロミック機能)、これにより当初のさきがけ目標である単層によるマル チカラーエレクトロクロミック化の基盤技術を実現させたことは非常に優れた成果であり高く評価 する。またハイブリッドポリマーの利用は有機部位での構造変化を生じさせないため、高い繰り返 し安定性を有していることも実証し、さらに応用展開に向けては、10 インチサイズの固体表示デバ イスや、印加電圧を変えるだけで 5 つのパターンが表示できるマルチカラー表示デバイスの実製 作にも漕ぎ着けることができ、電子ペーパー等の省エネルギー型の次世代表示デバイスへの実 用展開に向けた重要な基礎データを取得できた意義は大きい。今後のさらなる展開研究に期待 する。

〔藤田 淳一 研究者〕 「超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成」

次世代ナノ科学へのブレークスルーには、ナノ領域空間での物質操作と実時間での局所場反応過程の解明にあるとも言える。本課題は、そのような視点に立ち、研究者が独自に開発した超 尖鋭プローブを用いて、究極的なトップダウン型ナノ加工技術を構築し、かつ機能性のあるナノ構 造体の人工的形成とその素子応用を目したチャレンジングな探索研究である。その結果、超尖鋭 プローブの合成手法を確立し、かつこれを用いた高分解能電子顕微鏡下において、局所電界分 布の2次元可視化に成功し、電界強度が同定できる局所電界可視化技術を生み出した。さらに超 尖鋭プローブを利用したナノカーボン構造体の形成法として、CNT の欠陥修復の操作、グラフェン 6員環構造からなる炭素カプセルの人工形成、座屈したDWNT の構造修復形成と電気的相関、な らびに引っ張り応力下での低加速電子線照射による CNT 収縮現象の発見など、多岐に渡るカー ボン人工構造体形成に関する基盤操作を獲得・解明できたことは、次世代トップダウン型ナノ加工 技術を一層深く掘り下げることができ、さきがけ研究に相応しい極めて優れた成果として大きく評 価する。またさきがけ研究の過程で、固体アモルファスカーボンと液体ガリウムとの固液界面にて、 熱処理によりグラフェンが形成されることを新たに見出し、これによる固相合成グラフェン FET 動 作の実証、ならびに今後のグラフェン材料合成技術の可能性示唆など、次世代の新機能・新材料 ナノデバイスの創出技術に向けた期待される大きな研究貢献があったと言える。

〔村上 達也 研究者〕 「生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製」

ナノ粒子が医療応用として期待されるのは、ドラッグキャリアやイメージングプローブの適用で あるが、磁場やレーザーに応答することで医療上の有用性を示す金属ナノ粒子は、水溶液中で 分散しにくくまた体内で異物と認識されてしまうことで、ドラッグキャリアとしての利用には大きな問 題がある。本研究では、金属ナノ粒子を医療分野に適用させるために、従来とは異なる発想であ る、生体分子で被覆して"生体分子として見える"ようにする独自の戦略に立ち、金属ナノ粒子と 血清蛋白質である apoA-I の複合型ナノ粒子を創生することで、高い生体適合性を付与することを 目指した。まず、様々なサイズの金属ナノ粒子が内包できることを目的として、N 末端 43 アミノ酸 残基を欠損させた apoA-I の変異体であるリング状 apoA-I(44-243)を用い、これとリン脂質を混合 して作製したナノディスク ND(44-243)に各種の制癌剤を内包させる実験により、NDのサイズコン トロールの可能性を検討した。その結果、疎水性度の高い制癌剤が定量的に内包されNDサイズ コントロールが可能であることを見出し、これには apoA-I(44-243)に対するリン脂質の混合モル比 が重要な因子であり、ND(44-243)が粒子径の大きい金属ナノ粒子の被覆に有用であることを明ら かにした。また細胞膜透過性ペプチドである Tat ペプチドを融合した変異体 apoA-I(44-243)tat を 作り ND(44-243)tat を作製することで、細胞内移行活性を確認し、同時に制癌剤の内包を確認し て、培養癌細胞と癌モデルマウスを用いて高い抗腫瘍効果があることを明らかにした。そしてオレ イン酸被覆体マグネタイトやAuナノロッドの金属ナノ粒子を用いて、ND(44-243)tatを添加すること で、ND(44-243)tat 吸着金属ナノ粒子が形成され、生理的条件下で分散安定化できることを明ら かにし、かつこれらの金属ナノ粒子の培養細胞中での細胞内移行も確認した。いづれも ND(44-243)あるいは ND(44-243)tat で被覆された金属ナノ粒子の生体適合性を培養細胞レベル で実証できたことで、金属ナノ粒子を医療分野で利用可能とする基本プロセスを創出した意義は 大変大きく、多大な貢献が行えたと言える。今後は、これら金属ナノ粒子の実験動物レベルによる 生体適合性検証など、実用化に向けての技術の有用性と新しいドラッグキャリアの開発に期待し たい。

以上のように、専門領域の異なる幅広い分野から応募参加頂いた10名の研究者が、各々さき がけ研究をエネルギッシュに遂行した。3年半という短い期間ではあったが、3分の2以上の研究 者は各々の自己目標を達成したと言える。目標到達が充分ではなかった研究者も、今後の方向 性や次なる技術展開を深く考察しており、近い将来かならずや一定の成果が見込まれるものと、 研究代表者の立場から判断される。各研究者がさきがけ終了後も、研究連携も踏まえてこれから のナノ製造技術の進歩へ、さらなる貢献ができうるものと確信している。 10. 評価者

研究総括 横山直樹 (独) 産業技術総合研究所 連携研究体 グリーン・ナノエレクトロニクス センター 連携研究体長/(株)富士通研究所 フェロー

領域アドバイザー氏名(五十音順)

- 雨宮 好仁 北海道大学 大学院情報科学研究科 教授
- 居城 邦治 北海道大学 電子科学研究所 教授
- 上田 修 金沢工業大学 大学院工学研究科 教授
- 魚崎 浩平 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主任研究者/北海道大学 名誉教授
- 大島 まり 東京大学 大学院情報学環/生産技術研究所 教授
- 木村 紳一郎 超低電圧デバイス技術研究組合 副プロジェクトリーダー
- 谷口 研二 大阪大学 大学院工学研究科 教授
- 鳥光 慶一 NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 部長
- 中村 志保 東芝 研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー 研究主幹
- 平本 俊郎 東京大学 生産技術研究所 情報・エレクトロニクス系部門 教授
- 福井 孝志 北海道大学 情報科学研究科 教授
- /量子集積エレクトロニクス研究センター長
- 堀池 靖浩 物質・材料研究機構 名誉フェロー
- 松本 和彦 大阪大学 産業科学研究所 教授
- 横山 浩*1 オハイオ州ケント州立大学液晶研究所 教授
- *1 平成 20 年 3 月まで参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論 文	7	116	123
口頭	224	166	390
その他	35	12	47
合 計	266	294	560

※平成 23 年 3 月現在

(2)特許出願件数

国内	国際	計
21	8	29

(3)受賞等

・吾郷 浩樹
平成 20 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞(2008 年 4 月)
ナノ学会第 6 回大会 産業タイムズ社賞(2008 年 5 月)
平成 22 年度九州大学 研究・産学連携活動表彰(2010 年 11 月)
・上野 貢生
光化学協会奨励賞(2010 年 9 月)
日本化学会進歩賞(2011 年 3 月)

·長谷川 裕之

日本化学会 優秀講演賞(産業)(2008年3月)
・樋口 昌芳
高分子学会 日立化成賞(2008年9月)
丸文学術賞(2010年3月)

(4)招待講演

- 国際 31件
- 国内 50件

別紙

「ナノ製造技術の探索と展開」領域研究課題名および研究者氏名

研究者氏名	研究課題名	現職	研究費
(参加形態)	(研究実施場所)	(応募時所属)	(百万円)
吾郷 浩樹 (兼任)	SWNT の電子構造/カイラリティ制御に 向けた精密合成法の探索 (九州大学)	九州大学 先導物質化学研究所 准教授 (同上)	57
一柳 優子 (兼任)	医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の 開発 (横浜国立大学)	大学院工学研究院 准教授 (同上 講師)	40
上野 貢生 (兼任)	ナノ光リソグラフィーによる金属ナノパ ターン作製技術の開発 (北海道大学)	北海道大学 電子科学研究所 准教授 (同上 助教)	44
笠井 均 (兼任)	有機ナノ結晶を用いた次世代型光機 能材料の創出 (東北大学)	東北大学 多元物質科学研究所 准教授 (同上)	40
櫻井 英博 (兼任)	有機化学手法によるカーボンナノチュ ーブのキラリティ制御 (分子科学研究所)	自然科学研究機構 分子科学研究所 准教授 (同上)	45
長谷川 裕之 (専任)	高性能有機ナノ結晶トランジスタの低 環境負荷製造法の開発 (情報通信研究機構)	科学技術振興機構 さきがけ研究者 (情報通信研究機構 特別研究員)	40
原 真二郎 (兼任)	基本論理素子に向けたナノスピンバル ブ構造の選択形成 (北海道大学)	北海道大学 量子集積エレクトロニ クス研究センター 准教授 (同上)	40
樋口 昌芳 (兼任)	単層マルチカラーエレクトロクロミック 材料 (物質・材料研究機構)	物質・材料研究機構 国際ナノアー キテクトニクス研究拠点 独立研究者 (同上 主幹研究員)	39
藤田 淳一 (兼任)	超尖鋭プローブによる局在場制御と新 材料創成 (筑波大学)	筑波大学 大学院数理物質科学 研究科 教授 (同上 准教授)	43
村上 達也 (兼任)	生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナ ノ粒子の創製 (京都大学)	京都大学 物質-細胞統合 システム拠点 助教 (藤田保健衛生大学 助教)	41

研究報告書

「SWNT の電子構造/カイラリティ制御に向けた精密合成法の探索」 研究期間:平成19年10月~平成23年3月 研究者:吾郷 浩樹

1. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、最新のリソグラフィ技術をはるかに超える微細な直径と、 優れた結晶性を有する炭素原子のみからなる一次元材料である。SWNTは、79,000 cm²/Vsもの 高いキャリア移動度(シリコンは 1,500 cm²/Vs)や高い熱伝導度、機械的柔軟性など優れた物性 を有する。複合材料など従来の炭素繊維が利用されてきた分野への応用も積極的に検討されて いる一方、SWNTの優れた電子輸送特性を応用した集積回路やフレキシブルトランジスタ、透明電 極など次世代エレクトロニクス材料としての展開に大きな期待がもたれている。

SWNT を利用したエレクトロニクスの実現のためには成長時の SWNT の集積化、ならびに電子 構造(金属-半導体的バンド構造)やカイラリティ(グラフェンシートの巻き方)を制御した合成法の 開発が非常に重要となってくる。集積化については、後述する単結晶表面の原子配列やガスフロ 一等を利用した水平配向、及び触媒のパターニング技術など着実に進展してきている。それに対 し、金属-半導体のバンド構造やカイラリティの作り分けは、その重要性にも関わらず未だに解決 の方向性さえ明確になっていないのが現状である。近年、複数の界面活性剤と超遠心分離などを 併用した合成後の分離処理法が発展しつつあるが、分散過程で SWNT に欠陥が導入されて短尺 化し、かつ界面活性剤等による汚染が避けられないなどの問題点がある。そのため、SWNT 合成 時に直接的に構造を制御できるような革新的な方法を開発できれば、大きなブレークスルーとな

り、SWNT をはじめとしたカーボンを基盤とするエ レクトロニクス応用が大きく発展することが期待さ れる。

そこで、本研究では電子構造あるいはカイラリ ティの選択合成を最終的な目標として、SWNTの 精密成長法の開発に関する研究を行ってきた。特 に、我々が 2005 年に見出したサファイア (α-Al₂O₃)単結晶上でのSWNTの自己組織的な水 平配向成長技術を発展させ、直径やカイラリティ 制御のためのSWNTの精密合成に関する探索的 な研究を行うとともに、水平配向のさらなる高度化 を目指して研究を展開した。

また、一次元の炭素材料である SWNT に加え、 理想的な二次元材料として注目されているグラフ ェンについても、エピタキシャル CVD 成長という新 たなコンセプトに基づいて、高品質な単層グラフェ ンの合成と成長メカニズムに関する研究も行なっ た。



図1 (a) サファイア r 面と(b) シリコン基板 上に成長させた SWNT の SEM 像。(c) サファイ ア上の水平配向 SWNT のイメージ。

2. 研究成果

<u>2.1. SWNTのカイラリティ/電子構造制御</u>

(1) 配向メカニズムの解明

図1に示すように、シリコン(SiO₂/Si)基板上ではSWNTはランダムな方向に成長するが、サフ ァイア上ではSWNTは基板に接しながら特定の結晶方位に沿って成長する。このSWNTの水平配 向成長は、その配向方向が基板の特定の結晶方位に沿うことから、SWNTは強く基板の影響を受 けて成長していると推測される。この配向が、基板ー触媒粒子、あるいは基板-SWNT間の相互



作用のどちらに由来するかを知ることは、 配向メカニズムの理解だけではなく、SWNT の構造を制御しようとする点で非常に重要 である。

そこで、サファイア上でSWNTが配向成 長するメカニズムを明らかにするため、 CVD中のSWNTの成長過程を炭素同位体 によって可視化することを試みた。具体的 には、CVD中に原料ガスを¹³CH₄から¹²CH₄ に切り替えて合成し、成長後のSWNTの同 位体分布をラマンマッピング測定によって 行った。¹³C同位体への切り替えによるラマ ンシフトの変化は、 $v({}^{13}C) = \sqrt{12/13} v({}^{12}C)$ で表わすことができる。例えば、Gバンドと 呼ばれるグラファイト格子由来の振動では ¹²C-SWNTの 1592 cm⁻¹の波数が、 ¹³C-SWNTの 1530 cm⁻¹に大きくシフトする ことから、このシフトを利用して炭素同位体 の長軸方向の分布を調べた。実験の結果、 多くのSWNTで、触媒が根元にとどまったま ま成長する「根元成長」が起こっていること が明らかとなった。これはサファイア表面を SWNTがスライディングしながら成長するこ とを示唆しており、SWNT-サファイア間の 相互作用が配向成長に重要であることを 示すものである。

(2)配向 SWNT のキャラクタリゼーション 基板から強い影響を受けて配向成長 する SWNT について、その直径やカイラ リティ、電子輸送特性に対してサファイア 基板が与える影響は非常に興味深い。 まず、一本の SWNT に電極を取り付け、 ゲート電圧を印加することで電流の変調 が起こるかどうかを調べた(図2)。その 結果、半導体的な特性と金属的な特性 の二つが観測され、その分布は理論的 に予測される統計的な分布(2/3 が半導 体、1/3 が金属)に近かった。このことか ら、水平配向 SWNT においても、金属と 半導体的なものは混在して成長している と結論づけた。

次に、配向したSWNTの直径について ラマン分光を用いて検討した。配向成長 が観察されるサファイアa面およびr面で は直径が比較的均一なSWNTが得られ るのに対して、SWNTが配向しないサファ イアc面やSiO₂/Si基板上ではナノチュー ブの直径が大きなものも生成され、かつ



図2 (a) Au 電極間に架橋した1本の SWNT の SEM 像と 典型的な(b) 半導体と(c) 金属的なデバイスの特性。 (d), (e) はサファイア a 面と r 面上での半導体的 SWNT と金属体的 SWNT の分布。



図3 サファイア a 面 (a) と r 面 (b) に配向した SWNT からの近赤外 PL マップ。(c) ナノチューブの展開図上 に蛍光の強さを表したもの。



直径分布も広くなることが分かった。さらに、カイラリティ分布を近赤外フォトルミネッセンス(PL)分 光によって直接的に測定することを試みた。波長可変のTi-サファイアレーザーを励起光として用 い、InGaAs検出器を用いて近赤外の発光スペクトルを測定した。SWNTの配向方向にPLの偏光が 観測されたものの、基板からの強い影響を反映して、概してPL強度は非常に小さく、スペクトルは ブロードであった。図3に実際に得られたPLマップと、その強度分布をカイラルマップの円の大きさ で表わしたものを示す。r面では一般的なSWNTに見られるアームチェア寄りのPLが強く観測され たのに対して、a面上の配向SWNTはジグザグ寄りに発光が強く観測された。この結果は、a面上 においてSWNTのカイラリティが従来と異なることを示しており、サファイアの結晶面がSWNTの構 造に影響を与えていると解釈でき

る。

図4に、異なる CVD 温度で合成 された a 面、および r 面上の配向成 長SWNTについて、PLマップから求 めたナノチューブ直径とカイラル角 との相関を示す。この図からもジグ ザグ寄りの SWNT が a 面上で優先 的に生成する傾向があることが分 かる。なお、両方の基板において、 CVD 温度が低くなるにつれて、直 径が小さくなる傾向があることも確 認でき、これは他の実験結果ともー 致する。この低温化による細径化 は、金属ナノ粒子触媒の熱による 凝集やオストワルド熟成の軽減に より説明できる。今回観察された結 晶面に依存した PL の違いは、均一 な直径の SWNT 合成法の開発と組 み合わせることで、基板との相互作 用を利用した SWNT のカイラリティ 制御に発展することが期待できる。

2.2. SWNTの方向制御の発展 (1) SWNTの折り曲げ成長

2005 年にサファイア(我々 のグループと南カルフォルニア 大学)と水晶(イリノイ大学)で SWNT の水平配向成長が見出 されて以降、主に密度の向上 を目的として研究がおこなわ れてきた。しかし、今後の SWNT に基づくデバイス応用を 考える上では、密度に加えて、 集積化を見据えたさらに高度 な配向方向の制御などが望ま れる。また、このような試みは、 SWNT と結晶基板との相互作 用について、さらなる知見を得 る可能性も期待できる。そこで 本研究では、サファイアのステ



図4 サファイア a 面 (a) と r 面 (b) 上に水平配向した SWNT の PL 強度の分布。異なる CVD 温度(上から 900, 800, 750 °C) の結果を比較して示している。



図5 サファイア表面でのトレンチ構造の作製プロセスとSWNTの折り曲げ成長のスキーム。(1) フォトレジストのパターニング、(2) Si02マスクのエッチング、(3) Si02パターンをマスクとしたサファ イアのウェットエッチング、(4) CVDによるSWNT成長。



ップ構造や原子配列の対称性 など、SWNT の成長方向の変 化を系統的に調べた。

我々は、以前、サファイア表 面上のステップが高くなると、 原子配列ではなく、ステップエ ッジに沿って SWNT が成長する ことを報告している。本研究で はこの知見を発展させ、原子 配列による配向成長とステップ 配向を組み合わせて、成長途 中で SWNT を折り曲げることを 試みた。サファイア表面に、図 5に示した MEMS プロセスによ

って人工的なトレンチ構造を作 製した。そして図6のように、 SWNT が原子配列に沿って最 初は配向成長するが、人工的



図6 トレンチ構造を作製し たサファイア上で成長させた SWNT の SEM 像



なトレンチに当たると、それに平行になるように折れ曲がって成長することを見出した。このように 折れ曲がり成長をする SWNT の割合は 10-30%程度であり、トレンチを乗り越えるものや成長が止 まってしまうものも存在していた。このように折れ曲がった SWNT の電子輸送特性を、SEM 中のプ ローバーを用いて解析した(図7)。その結果、直線部に比べて、屈曲部は1桁程度高い抵抗値を 示すことが分かった。これは、折れ曲がることによって SWNT に格子歪みが導入され、電子-フォノ ン散乱が強められたためであると解釈している。この屈曲部の Raman スペクトルは興味深く、今 後の課題である。

(2) SWNT の二方向配向成長

単結晶基板上における薄膜のヘテロエピタキシャル成長は、基板のオフ角(ミスカット)の影響 を受けることが知られている。そこで、我々の水平配向 SWNT について、サファイア基板のオフ角 の効果を調べた。角度および方向を変えた数種のサファイア基板を用いて、CVD により SWNT 合 成を行ったところ、興味深いことに、特定の方向に傾斜させた場合に、通常とは 90° 異なる方向に SWNT が配向成長することが分かった。その結果を図8に示す。(b)(c)の挿入図のモデルのように、 オフ角を導入することで、別の方向に並んだ原子配列がより強く作用するようになったと考えられ る。

さらに、オフ角をつけたサファイア基板の前処理について検討したところ、水素中でアニールす ることで、図 8(c)の配向方向の変化が元に戻る、つまり方向が図8(b)のように変化できることも分 かった。この知見を活かし、オフ角とアニール時間を制御することで、図 8(b)と(c)の二方向に同時 に SWNTを水平配向させることを試みた。図9に示すように、四角形の触媒パターンから二方向に、 しかも1回の CVD で直接的に成長させることに成功した。二方向に成長する場合には、従来は単 結晶基板やガスフローによる配向を組み合わせる手法がとられるが、本方法は、単結晶基板の 異方性原子配列のみに依存しており、SWNT の方向制御の可能性をさらに広げるものと考えてい る。





図8 (a)オフ角のないサファイア基板(上)とオフ角をつけた基板(下)のイメージ。(b)オフ角のない 基板上で配向した SWNT の SEM 像とその模式図(挿図)。(c) -1° のオフ角のある基板上に配向した SWNT とその模式図。オフ角を入れることで、配向方向が 90° 変化することが分かる。



図9 オフ角とアニール条件を制御して、二方向に成長させた SWNT の SEM 像。触媒パターンのピッチが 狭いもの (a) と広いもの (b) から成長した SWNT。 (c) は (b) の高倍率像。

(3) SWNT の片方向成長

サファイア上での配向成長は、r 面と a 面のみ で観測されるが、a 面に比べると r 面の原子配列 の対称性は低い。この低い対称性を反映して、r 面上においては、SWNT が触媒ラインの片方向だ けに成長する現象も見出している(図10)。a 面の 原子配列は点対称性を有しており、このような 片方向成長が見られなかったことから、表面の 原子配列が SWNT の成長の向きにまで影響を 与えることが分かった。



図10 サファイアr面上で観察される、片方向成長したSWNT。縦の触媒ラインから右側のみに向かって成長する。

上記の水平配向 SWNT 成長制御に加え、高温アニールによる基板から SWNT へのホールのド ーピングや、触媒ナノ粒子のパターニング法などについても成果を得た。他にも、粉末の担持触 媒を用い、成長過程での水蒸気導入による SWNT 直径の細径化や、金を触媒としたナノチューブ 合成などについても調べ、いくつかの興味深い結果を得ることができた。

2.3. グラフェンの触媒成長

グラフェンは、二次元的に広がった炭素原子のネットワークからなり、単一原子の厚さを有する 世の中の材料の中で最も薄い二次元シートである。直線的なバンド分散を反映して、その薄さに もかかわらずキャリアがグラフェン中を非常に高速で移動でき、室温での量子ホール効果など物 理的に興味深い物性を示すことが知られている。基板の影響がないときには 200,000 cm²/Vsもの 高い移動度が報告されており、またシートー枚の透過率は 97%と非常に高く、トップダウンによる 加工も可能であることから、透明電極や集積回路など、SWNTと同様にエレクトロニクス応用が期 待される物質である。グラフェンは、従来、グラファイトからスコッチテープを使って剥離・転写して



得られていたが、サイ ズが小さく、膜厚も不 均一で、実際の応用に は適していなかった。

そのような中、2009 年から遷移金属の薄 膜を触媒として、CVD 法によってグラフェンを 合成する試みが世界 中で活発に研究される ようになってきた。しか し、図 11(a)に示すよう に、これまで用いられ

てきた金属触媒は多結 ^{結晶基板} 晶であり、生成するグラフェンが多 数のドメインからなり、さらにそのド メインの無秩序な向きを反映して グラフェンの向きはランダムである という問題があった。また、Niのよ うな高い炭素溶解度を有する金属 では多層グラフェンが単層グラフェ ンと一緒に析出してしまい、不均一 なグラフェン膜しか得られないとい う問題もあった。我々は、金属触媒 の結晶性が、グラフェンの CVD 成



図11 (a)従来のシリコン基板を用いる触媒 CVD 法と(b)今回検討した単 結晶基板を用いたエピタキシャル金属による CVD 法



図12 エピタキシャル成長させた Co 金属上に成長した単層グ ラフェンの TEM 像と LEED 像、及び Co 格子とグラフェン方位の 関係のイメージ図

長に重要であると考え、サファイア単結晶上にヘテロエピタキシャルに金属膜を堆積させて、それ を触媒として用いることを試みた(図11(b))。今回用いたサファイア基板は、近年の LED マーケッ トの発達を反映して、4 インチまでの大きな基板が、比較的安価に入手できる材料である。

実験結果を図12に示す。炭素溶解度の高いCoやNiでも単層グラフェンの優先的な成長を実現できることが、断面TEM、Raman分光、SEM、光吸収、光学顕微鏡測定等から分かった。この結果は、従来困難と考えられていたCoやNiでも、結晶性を高めることで単層グラフェンの合成ができることを示しており、CVD触媒の可能性が広がることが期待される。一方、SiO₂上に堆積させたCo 腹は多結晶で多くのグレインバンダリーを有するため、バンダリーからのグラフェン析出を制御で きず、層数が不均一なグラフェンしか合成できなかった。このCo/SiO₂の結果は、我々の推測を裏 付けるものであった。

上記の他にも、高分子やアモルファスカーボンを炭素原料にした真空アニールによってもグラフェンが合成できることも見出している。エピタキシャル金属膜の表面にピットが生成する際には、 ピット内に優先的にグラフェンが析出し、ピットの形状によって四角形や三角形のマイクロサイズ のグラフェンが得られることも分かった。

3. **今後の展開**

水平配向 SWNT に関しては、結晶面に依存してカイラリティが変化する可能性を得ることが出 来た。今後は、配向 SWNT の直径をより厳密に制御して、カイラル角と直径を定めたカイラリティ 制御へと発展させたいと考えている。基板上では、高温の CVD プロセスにおける金属ナノ粒子触 媒の凝集を回避する必要があり、新しいアイデアでこれらの問題をクリアしていく必要がある。こ のような基礎研究を通じて、SWNT のカイラリティあるいは電子構造を制御した配向成長法を開発 できれば、大きなブレークスルーとなり、SWNT に基づいた電界効果トランジスタ、フレキシブルデ バイス、LSI などエレクトロニクス応用の可能性が大きく広がると期待できる。

グラフェンについても、エピタキシャル触媒の利用により、高品質で向きの揃ったグラフェンが



成長できるようになった。今後、これをさらに発展させて、ナノリボンや二層グラフェンの成長など、 グラフェンの大きな特長である高移動度をもち、かつバンドギャップを有する半導体材料へと展開 していきたいと考えている。最終的には、カーボンナノチューブ、グラフェンともに、ナノスケール、 あるいは原子スケールで構造を制御することにより、炭素のもつ大きなポテンシャルを十分に発 揮して、次世代を担う「カーボンエレクトロニクス」へと発展していきたいと考えている。

4. 自己評価

本研究の目標である、SWNTの電子構造/カイラリティ制御は、これまでの世界中での活発な研 究にもかかわらず、未だ実現されていない、ナノチューブの研究分野の中で最も重要でチャレンジ ングな課題の一つである。本さきがけ研究では、触媒 CVD 法を用いて、これに挑戦し、水平配向 SWNT で結晶面に依存してカイラル角に特定の傾向があることを明らかにできたことは今後につ ながるものとして期待できる。また、炭素同位体を用いるという斬新な方法で、SWNT の成長過程 を可視化し、根本成長が起こっていると示したことは、構造制御を考える上で重要な意義があった といえる。しかし、これらをさらに進めて選択合成法を確立するためには、SWNT の直径をできるだ け細く均一にする必要があったが、CVD 時の高い熱エネルギーによる触媒粒子の形状変化や凝 集が大きな妨げとなって、直径の厳密な制御はできなかった。しかし、現在も種々のアプローチで 研究を継続し、興味深い結果が少しずつ得られている。非常に挑戦的な課題であることを考える と、今後の継続的な研究により、最終的な目標に近づいていけると思われる。一方、高集積化を 目指した SWNT の高次の配向制御は、折り曲げ成長、二方向成長、片方向成長など、ユニークで 新しい知見を多く見出すことができた。グラフェンについても、さきがけの研究期間の途中から開 始したが、エピタキシャルに CVD で合成することができ、先駆的な研究を行えたと自負している。 今後は、さきがけ研究の経験を活かし、この競争の激しいナノカーボン分野の中で、オリジナリテ ィを追及して高いレベルの研究を展開していきたいと考えている。

5. 研究総括の見解

本研究では最もチャレンジングな課題である、電子構造やカイラリティの選択合成を最終目標と し、SWNT の精密成長法に関する研究を目指した。その結果、研究者のオリジナルであるサファイ ア単結晶上での SWNT の水平配向成長技術を基盤に、水平配向 SWNT において、サファイア結 晶面に依存してカイラル角に特定の傾向があることを初めて明らかにし、カイラル角の制御に発 展できる知見を得た。また炭素同位体を用いて SWNT 成長過程を可視化するユニークな手法で、 触媒が根元にとどまって成長する「根本成長」が起こっていることを解明できたことで、構造制御を 考える上での重要な成果が得られた。しかしながら、これらをさらに進めて直径の制御をも含めた 選択合成法を確立するまでには至らなかったが、さきがけで得られた成果を基に今後の発展的な 研究に期待したい。一方、集積化を目指した SWNT の高次な配向制御は、折り曲げ成長、二方向 成長、片方向成長など、ユニークで新しい現象を数多く見出すことができた。さらには、さきがけ研 究の途中から新規に検討を進めたグラフェン成長技術に関しては、独自のエピタキシャル金属触 媒を利用した CVD 法により、高品質で六員環の方向が揃った単層グラフェン膜を初めて合成でき たことは、さきがけ研究としては注目に値し、産業界へのインパクトがあり高く評価できる。今後の 大いなる実用化展開に期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. H. Ago, N. Ishigami, N. Yoshihara, K. Imamoto, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi Visualization of horizontally-aligned single-walled carbon nanotube growth with $^{13}{\rm C}/^{12}{\rm C}$ isotopes

J. Phys. Chem. C (Letter), 112, 1735-1738 (2008).

2. N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, N. Minami



Crystal plane dependent growth of aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire

J. Am. Chem. Soc., 130, 9918-9924 (2008).

- N. Ishigami, H. Ago, T. Nishi, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi Unidirectional growth of single-walled carbon nanotubes *J. Am. Chem. Soc.* (Communication), **130**, 17264–17265 (2008).
- H. Ago, T. Nishi, K. Imamoto, N. Ishigami, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi Orthogonal growth of horizontally-aligned single-walled carbon nanotube arrays *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12925–12930 (2010).
- H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire *ACS Nano*, 4, 7407-7414 (2010).

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件 (PCT 出願1件、国内出願2件) 【国内出願】 発明者:吾郷浩樹、田中伊豆美、辻正治 発明の名称:グラフェン薄膜とその製造方法 出願人:JST

- 出 願 日: 2009/8/31
- (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【受賞】

- 1. 吾郷浩樹, 平成 20 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞, 「カーボンナノチューブの 成長と機能化の研究」, 2008/4/15
- 吾郷浩樹, ナノ学会第6回大会 産業タイムズ社賞,「表面原子配列によってプログラムされた単層カーボンナノチューブの配向成長/炭素同位体を用いた単層カーボンナノチューブの水平配向成長の可視化」,2008/5/9
- 吾郷浩樹, 平成 22 年度九州大学 研究·産学連携活動表彰, 2010/11/1

【解説記事】

- 吉原直記, 吾郷浩樹, 辻正治
 「ナノチューブの成長メカニズム 水の添加効果とその化学-」
 ナノ学会会報(ナノ学会誌), 7, 39-44 (2008).
- 石神直樹, 吾郷浩樹, 今本健太, 辻正治, K. ヤクボヴスキー, 南信次
 「サファイア上で水平配向した単層カーボンナノチューブの結晶面に依存した成長」
 ナノ学会会報(ナノ学会誌), 7, 45-51 (2008).
- 3. 吾郷浩樹
 「カーボンナノチューブの水平配向成長 集積化への新しい可能性 シリコン LSI との
 融合も期待」
 Semiconductor FPD World(プレスジャーナル社), 12, 98-100 (2008).
 4. 万柳次 44
 5. 万柳次 44
 7. 万柳水 44
 7. 万秋秋 45
 7. 万秋
- 4. 吾郷浩樹
 「単層カーボンナノチューブの水平配向成長とデバイス応用」
 化学工業(化学工業社), 60, 348-353 (2009).



【依頼(招待)講演】

- 吾郷浩樹,「水平配向カーボンナノチューブの新展開」,2008 年秋季 第 69 回応用物 理学会学術講演会シンポジウム「カーボンナノチューブ エレクトロニクス」(愛知), 2008/9/2
- Hiroki Ago, "Synthesis and Characterization of Horizontally-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", IUMRS-ICA 2008 (The IUMRS International Conference in Asia 2008) (Nagoya), 2008/12/11
- Hiroki Ago, "Growth Mechanism, Characterization, and Structure Control of Aligned Carbon Nanotubes", CNTNE2009 (International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics 2008) (Sendai), 2009/6/11
- Hiroki Ago, "Controlled synthesis and application of horizontally-aligned carbon nanotubes", Carbon Materials for Energy Devices and Environmental Protections (CSE2009) (China), 2009/8/31
- 5. 吾郷浩樹,「単層グラフェンのエピタキシャル CVD 成長」, 2011 年春季第 58 回 応用 物理学関係連合講演会 シンポジウム「グラフェンエピタキシーの現状と将来展望」 (神奈川), 2011/3/25

【学会発表】

国際23件、国内25件



研究報告書

「医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発」 研究期間: 平成19年10月~平成23年3月 研究者: 一柳 優子

1. 研究のねらい

ナノメートルサイズの磁気微粒子は昨今、磁性材料のみならず、電子デバイスや医療などの各分野で注目を集めている。これからはライフサイエンス分野と、物理学的手法を融合させ、新しい科学技術の発展に貢献していきたい。ここでは独自の製法でナノサイズの磁気微粒子を生成し、医療応用へ向けた開発を行った。金属塩化物とメタ珪酸ナトリウムの水溶液を湿式混合することでアモルファスSiO2のランダムネットワーク中に、直径2nmから30nm程度の磁気クラスターが形成される。本研究は室温で強磁性あるいは超常磁性のナノ微粒子を生成し、官能基を修飾して機能化を施し医療へ応用することを目的とした。薬剤輸送やイメージング、温熱療法などに実現可能な磁気微粒子の開発を目指した。

2. 研究成果

2.1 ナノ微粒子の生成と機能化

強磁性体をナノサイズにすると、微粒子内の磁気異方性が熱揺らぎに負けて自発磁化を保てなく なる。ナノサイズで高い磁気パラメータを得るために、異方性の大きなイオンをドープ、ヤーンテラ ーなどの構造変化、磁気モーメントの制御などの工夫をした^{1.9}。スピン制御の一例を挙げると、ス ピネル構造を持つフェライトのAサイトに非磁性のZnをドープすることで磁化の増大が見られた。こ の現象はA,B副格子のスピンが反強磁性配列していることに由来する。独自の製法を用いて湿式 混合によりアモルファスSiO2 に内包された粒径が約 2-40 nmの磁気微粒子を創製した。この方法 で得られた微粒子は、凝集を防ぎ分散を良くしていると同時に表面にSiが存在するため、シランカ ップリングに好都合な形状を持つ。微粒子の組成や粒径の制御も可能であり、磁気パラメータの 評価を行いながら試料の最適化をはかった。これらの方法で得られた磁気クラスターはCoxFe1 - x O4, MnFe2O4, MnZnFe2O4, Fe2O3, MgFe2O4, Fe2O3-Si, CoTiFe2O4, CoTiZnFeO4, CoZnFeO4, CuFeO4, CuZnFeO4, Gd2O3, BiFeO3, DyFeO3, Fe3O4, NiFe2O4 などである。 3 nm の鉄酸化物にシランカップリング剤を用いてアミノ基、カルボキシル基⁷、チオール基の全て







2.2 生体内での局在化と細胞選択性

この機能性磁気ナノ微粒子を細胞内へ導入したところ、従来のようにカチ オンで被覆することなしに導入できることも明らかにした。外部磁場を用い ることにより、この磁気微粒子を生体組織内に局在化できることも確認し 図2 アモルファスSiO₂に内包 された磁気クラスターの模式 図とTEM写真

ている。さらにがん細胞には葉酸受容体が過剰に出現することに注目し、磁気微粒子に葉酸を修飾することで、がん細胞に選択的に導入されることを示した⁴。これらの特性を踏まえ、薬剤輸送 (DDS)や温熱療法(ハイパーサーミア)への応用を検討した。





2.3 質量分析(MS)イメージングとMRIイメージング



図4 本微粒子(a),従来微粒子(b)の光学 像と MS イメージングによる分布像(c)

本磁気微粒子はイオン化支援機能を持っており、質量分析用のイオン化支援剤として有用である ことがわかった。マコーレート型鉄酸化物では低分子量の薬剤から高分子量のインシュリンまで、 幅広い質量領域でイオン化することができた³。本微粒子を生体細胞に噴霧し、各座標におけるス ペクトルをマッピングすることで、物質の同定とともに分布イメージを得ることができた(図4)。また、 ナノサイズであるため高解像度のイメージングが可能になった²。一方、機能化した γ-Fe₂O₃をラ ット脳梗塞モデルに注入しMRIの撮影を行ったところ、安定した画像が得られた。

2.4 ハイパーサーミア用磁気微粒子の最適化

がん細胞は約43℃で死滅するといわれており、温熱療法も有望視されている。磁性体は外部磁場を印加することで内部に熱エネルギーを蓄える性質を持つ。この熱エネルギーの量は式 $P = f \bigtriangleup U = \mu_0 \pi \chi^2 ft m o$ ように表わされ磁性体の特性によって異なる。ここでft な流磁場周波数、ht 磁場、 μ_0 は真空の透磁率である。磁気緩和現象については微粒子内の磁気モーメントが異方性と磁場の関係により緩和する様子を観察することが可能で、交流磁化mを測定した場合、交流磁場と位相が 90 度遅れた成分、 $m = (\chi' - i\chi')h_0 \epsilon(i\omega t)$ の式中の虚部 $\chi'' がネール緩和に関係するパラメータとなっている。この <math>\chi'' o$ 温度依存性を見たとき、ピーク温度が最も熱をリリースする点を示すことになる。交流磁化率の温度依存性は周波数、磁場強度によってピークがシフトした ⁶。実際に発熱がおこるか実証するため、交流磁場発生装置を製作し(図5)、試料の元の温



度からの上昇を観察した。コイルを巻きファンクションジェネレーターで正弦波を発振させバイポー



ラーアンプで増幅する。周波数は 100 Hzから 15 kHz程度の範囲で調整し、上昇を測定する温度 計には、放射温度計、白金抵抗温度計、光ファイバー温度計など磁場の影響を受けないものを選 択した。コイルからの発熱と区別するため、コイルの冷却と断熱を十分に行った。異方性の大きい Coと非磁性のZnをドープしたCo-Znフェライトでは粒径を 5-17 nmに制御し、昇温を測定して磁化 の値と比較したところ、8 nmの試料で交流磁化率虚部 χ "のピークが室温近くにあり(図6)、それを 裏付けるように昇温も最も高くなった(図7)。この昇温カーブをexpでfittingし、その傾きと比熱の 測定結果を元に発熱量を定量的に求めると、単位重さあたり 0.5 W·g⁻¹となった。比較のためにこ の系と磁気ハイパーサーミアでよく議論されているマグネタイトについて同様に測定を行い、発熱 量を粒径に対してプロットしてみると(図8)、マグネタイトでは市販のものより小さい 12 nmの粒子 で大きな発熱量を得たことがわかる。Co(0.8)Zn(0.2)フェライトについては粒径がわずか 8nmでマ グネタイトと同等の発熱量を得られた。組成の異なるCo(0.5)Zn(0.5)フェライトでは15nmで大きな発 熱量を観測した。試料の最適化が実現でき、周波数、交流磁場の条件により、小さい粒径サイズ で自在に発熱量の制御が可能なナノ微粒子を創生することができた。



<u>2.5 生体擬似サンプルでの発熱特性</u>

生体内における本微粒子のハイパーサーミアの有効性を確かめるため、脱イオン水、生理食塩水、粉末寒天を用いて、先の最適化を行った 8 nm の Co-Zn フェライトを分散させ温度上昇を測定した。図9に示すように f=92 kHz, h=88 Oe のもとで微粒子が 10 wt%の場合、37℃に保った状態から42.5℃まで加温することができた。がん細胞を壊死させるのに十分な発熱量を得ることができた。





上 図9 生体擬似サンプル中の発熱特性

左 図8 各試料の発熱量の粒径依存性



3. 今後の展開

今後は磁気ハイパーサーミアについて in vivoの実験を期待したい。また、官能基全ての修飾は 確立したため、目的を決めて薬剤の修飾も達成したい。体内でのステルス化についてはさきがけ 内での共同研究を継続中である。イメージング質量分析については、H21 年度 JST シーズに採択 され独立した研究内容として発展する運びとなった。MRI イメージングについては、ようやく共同研 究先でシグナルが得られることが確認できた。今後は磁性のサイズ効果との関連を追及したい。 さらに本研究からバイオ応用に派生した課題が H22 年度 JST A-STEP に採択され、今後の展開 が期待できる。

4. 自己評価

本研究期間において目標とした磁気パラメータの向上については、①ナノサイズで強磁性・超 常磁性微粒子を創生および、②磁気パラメーターの最適化を達成することができた。医療応用へ 向けては①官能基の修飾を施し機能化に成功②蛍光物質やアミノ酸の修飾と細胞選択性を実現 ③ハイパーサーミア用微粒子の抽出と発熱量の定量化④市販のものより小さい粒子で大きな発 熱量を得るナノ微粒子を創生⑤周波数、交流磁場、組成、粒径サイズの条件により発熱量を自在 に制御可能、と多くの成果を得ることができた。しかしながら in vivoの実験が思うように進まず、医 工連携の難しさを実感した。

5. 研究総括の見解

ナノサイズでの強磁性あるいは超常磁性の微粒子を生成し、その構造と磁気特性を明らかにし、 さらには磁気ナノ微粒子に官能基を修飾して医療応用へ展開することを目標とした。その結果、 独自の製法による湿式混合により、CoZnフェライトなど様々なアモルファスSiO2に内包された 2-40nm粒径の磁気ナノ微粒子を創製し、その磁気パラメータの最適化をはかることで、新たな多 様な磁気ナノクラスターを得ることができた。さらに官能基としてアミノ基、カルボキシル基、チオー ル基などを修飾できることを確認し、機能性を有する磁気ナノ微粒子を生成できた意義は大きく、 薬剤やタンパク質なので化学物質を結合することが可能となったことは、評価したい。そして具体 的にこれらの機能性磁気微粒子を、生体内へ適用すべく、葉酸を修飾することで、癌細胞へ選択 的に導入できること、また一方では、磁気ナノ微粒子のイオン化機能支援により、高解像度のイメ ージング技術への展開が可能なことも明らかにし、医療応用に対するいくつかの有用性が示され た。さらには、発熱量の最適化や制御、ならびに生体擬似サンプルでの発熱特性等、癌細胞への 温熱療法に向けた基礎データを取得できたことは、さきがけ研究者としての鋭意努力が認められ る。ステルス化など今後の様々な課題解決を含めて、さらなる医療展開応用に期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

 M. Kubota, Y. Kanazawa, K. Nasu, S. Moritake, H. Kawaji, T. Atake and <u>Y. Ichiyanagi</u>, "Effect of Heat Treatment on Magnetic MgFe2O4 Nanoparticles", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 92-2 (2008) 461-463

2. S. Taira, Y. Sugiura, S. Moritake, <u>Y. Ichiyanagi</u> and M. Setou, "Nanoparticle-Assisted Laser Desorption/Ionization Based Mass Imaging with Cellular Resolution" *Anal. Chem.*, **80** (2008) 4761-4766,

3. Shinji MORITAKE, Shu TAIRA, Yuki SUGIURA, Mitsutoshi SETOU and <u>Yuko ICHIYANAGI</u>, "Magnetic Nanoparticle-based Mass Spectrometry for the Detection of Biomilecules in Cultured Cells", *J. Nanoci. Nanotech.*, **9** (2008) 169-176

4. 一柳優子、「DDSへ向けた機能性磁気ナノ微粒子の開発」、「医学のあゆみ」 230 (2009) 535-539

5. Daiki Shigeoka, Hikaru Katayanagi, Yuki Moro, Shinji Kimura, Toshiyuki Mashino and <u>Yuko</u> <u>Ichiyanagi</u>, "Production of Co-Ti Ferrite Nanoparticles for Use as Agents in Hyperthermia Treatment" *J. Physics Conf. Ser.*, **200** 122002. (2010)



6. Yuki MORO, Hikaru KATAYANAGI, Shinji KIMURA, Daiki SHIGEOKA, Tomoyuki HIROKI, Toshiyuki MASHINO, and <u>Yuko ICHIYANAGI</u>, "Size Control of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles and Their XAFS Spectra", *Surface and Interface Analysis*, **42**(2010) 1655-1658 (2) 特許出願

研究期間累積件数:国内出願1件

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

主要な学会発表

1. Yuko Ichiyanagi, "Functional Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications", 3rd International Symposium on Nanomedicine, 2009/11/4 招待講演

2. 廣木知之、片柳洸、平修、<u>一柳優子</u>, "DDSへ向けた機能性磁気ナノ微粒子の作製"ナ ノ学会第7回大会 2009/5/10

3. Daiki Shigeoka, Hikaru Katayanagi, Yuki Moro, Shinji Kimura, Toshiyuki Mashino and <u>Yuko Ichiyanagi</u>, "Production of Co-Ti Ferrite Nanoparticles for Use as Agents in Hyperthermia Treatment", International Conference on Magnetism, 2009/7/28

4. <u>Yuko Ichiyanagi</u>, "Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications", 2nd International Symposium on Physics and IT Industry (ISPHTI'08), 4th International Symposium on Magnetic Industry (ISMI'08), 2008/10/14 招待講演

5. <u>一柳優子</u>、"機能性磁気ナノ微粒子の創生とバイオ応用", Toropical symposium of Nano-Bio magnetics,(日本磁気学会・第 22 回ナノバイオ磁気工学専門研究会)、2007/10/30 招待講演

6. 重岡大輝、増野俊之、木村慎司、廣木知之、茂呂優希、片柳洸、一柳優子、"磁気ナノ微 粒子の交流磁化率測定"日本物理学会 2009 年秋季大会、2009/9/25

受賞

1. (M1)廣木知之、「若手優秀発表賞」ナノ学会第7回大会 (2009)

2. (M2)茂呂優希 「Student Award」 "7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09"



研究報告書

「ナノ光リソグラフィーによる金属ナノパターン作製技術の開発」 研究期間: 平成 17 年 10 月~平成 22 年 3 月 研究者: 上野 貢生

1. 研究のねらい

半導体加工技術の基礎となる光リソグラフィー技術は、光源を短波長化することにより 加工分解能を向上させ、極紫外光(EUV, 波長 13.4 nm)を用いた EUV リソグラフィー技 術により分解能は現在 20 nm~30 nm の領域にまで到達している。また、エキシマーレー ザー(ArF, 波長 193 nm)を光源として、光学系に液浸レンズを用いた露光装置では 40 nm 以下の加工分解能を有し、産業界において最先端の大規模集積回路(LSI)を製造するため に使用されている。しかし、すでに光の波長を短波長化することにより実現する加工分解 能は、ほぼ限界に到達しており、半導体加工における集積密度・性能のさらなる向上のた めには新たなブレークスルーが必要不可欠である。

近年、近接場露光技術が、光の波長よりも小さいサイズ領域の加工を簡便に実現できる 光リソグラフィー技術として注目されている。近接場光は、ナノメートルサイズの構造体 に局在する伝播しない光で、回折限界よりも遥かに小さい領域に光電場が局在化される。 特に、金や銀などの金属ナノ微粒子に光を照射すると、局在表面プラズモン共鳴が誘起さ れ、光電場がナノメートルの領域に局在化する。また、局在表面プラズモン共鳴は、入射 光電場強度の数桁倍に及ぶ光電場増強効果を示し、金属ナノ微粒子近傍に存在する分子か らのラマン散乱や発光の強度が著しく増強される光学効果を示すことで知られている。特 に、2 つ以上の金属ナノ 微粒子がナノメートルで近接したナノギャップ金属構造においては、 その構造間(ギャップ)において入射光電場強度の~10⁵倍に及ぶ高い光電場増強が誘起さ れ、1 分子のラマン散乱計測が可能なほど、シグナルが増強されることが知られている。つ まり、金属ナノ微粒子は、光をアンテナのように捕集し、ナノメートルの空間に局在化さ せることが可能であり、2 光子吸収などの非線形光学効果が容易に得られるといった特徴を 有する。本研究では、これらの特徴を利用して、光アンテナ機能を有するナノギャップ金 属構造体をフォトマスクとして用いることにより、ナノギャップ空間に増強された光電場 を局在化させ、2 光子吸収過程を介したフォトレジスト材料への空間選択的ナノ加工 (ナノ ギャップリソグラフィー)を施すことを研究のねらいとした。

2. 研究成果

1) ナノギャップ金2量体構造の光電場強度分布

ナノギャップを有する金属ナノ構造上において光重合反応を行うことにより、金属ナノ 構造に局在する光電場強度の空間分布を可視化することが可能である。光重合反応による 光電場強度プロファイルの可視化に関する実験では、図 1(a)の電子顕微鏡写真に示すよう なナノギャップ金2量体構造(1つのブロック:100 nm × 100 nm × 40 nm、ギャップ幅:6 nm、 プラズモン共鳴波長:700-800 nm)上にネガ型フォトレジスト(SU-8, Microchem Co.)を スピンコートし、フェムト秒レーザービーム(波長:800 nm、パルス幅:100 fs、繰り返 し周波数:82 MHz)を任意の光強度・時間照射することにより反応を誘起した。本実験に 使用したネガ型フォトレジストの光反応波長は400 nm以下に存在し、800 nmのレーザー光 を照射した場合には、2光子吸収過程を介して光重合反応が進行することになる。また、光 照射後、基板を専用現像液に浸漬させて架橋反応の進行していない部分を除去することに より、光重合反応が進行した箇所を走査型電子顕微鏡により観察した。図 1(b)に、フェム ト秒レーザー光(光強度 2.1 kW/cm²)をナノギャップ金2量体構造上に 0.01 秒間照射し た後、現像した基板の電子顕微鏡写真を示す。なお、入射光偏光条件は、金 2 量体構造に 対して平行である。この写真から、ナノギャップ領域に局所的に非線形吸収過程を介して



光重合反応が進行したことがわかる。一方、入射光偏光を金 2 量体構造に対して垂直に照 射した場合は(図 1(c))、構造端において数 10 nmのサイズの重合体が観察された。時間領域 差分法(FDTD法)によりナノギャップ金 2 量体構造の光電場強度分布をシミュレーション したところ、偏光条件が金 2 量体構造に対して平行の場合は、図 1(b)に示すようにギャッ プにおいて 10⁴倍程度の増強が、垂直の場合は図 1(c)に示すように偏光に沿った構造の両端 において 90 倍程度の増強が誘起されることが示され、増強された近接場光が、レジストに 含まれている反応開始剤の 2 光子励起を誘起し、光重合反応が促進されたものと考えられ る。つまり、これらの結果は、ナノギャップ金構造体における光電場強度分布に従い、選 択的なナノ空間 2 光子励起を実現したことを意味しており、ナノギャプリソグラフィー技 術への応用が期待される。このように、非線形光重合反応を用いることによって、ナノギ ャップ金 2 量体構造に局在する光電場増強分布について可視化することができ、ナノギャ ップにおいては著しい光電場増強が誘起されることを実験的に明らかにすることに成功し た。



図1(a) 1辺100 nm、厚さ40 nm の金ナノブロック構造を6 nm 幅のナノギャップを 形成して対角線上に配列した金2量体構造の電子顕微鏡写真、(b) ナノギャップ領域に 形成したレジストのナノパターン (光照射0.01 s) および2量体構造に対して平行な偏 光条件の FDTD による光電場強度プロファイル, (c) 金ナノブロック構造の両端に形成 したレジストの空間パターン (光照射10 s) および2量体構造に対して垂直な偏光条 件の FDTD による光電場強度プロファイル * 図中矢印: 偏光方向

2) ナノギャップリソグラフィーの実証

光アンテナ機能を有するナノギャップ金2量体構造をフォトマスクとして、図2(a)に示 すようにポジ型フォトレジスト(TSMR-V90LB,膜厚~70 nm,東京応化工業(株))をコ ートしたガラス基板(24 mm×24 mm)に密着させ,基板上にフェムト秒レーザービーム(波 長800 nm,パルス幅100 fs,繰り返し周波数82 MHz)を任意の強度および時間照射する ことにより密着露光を行った。上記の方法で露光した後に、基板をアルカリ水溶液(NMD-3、 東京応化工業(株))に浸漬させて現像を行い、形成されたレジストの空間パターンを走査 型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡により観察した。

図 2(b)に,作製したー対のナノギャップ金構造の設計略図を示す。一つのブロックサイズ は、80 nm × 80 nm × 35 nm で互いの構造間距離(ナノギャップ幅)は、端から端で 4 nm と設計した。図 2(c)に、ポジ型フォトレジストを構造基板上に厚さ 100 nm となるようにス ピンコートした時のプラズモン共鳴スペクトルを示す。二つの金ナノブロック構造に対し て平行な偏光条件におけるプラズモン共鳴バンドは、垂直な偏光条件のバンドに対して、 約 100 nm 長波長シフトしている。これは、構造間距離が小さいために構造間において電磁 的相互作用が生じたためであり、ナノギャップが形成されたことを証明するものである。 特筆すべき点は、露光用光源の波長は入射光偏光が金 2 量体構造に対して平行な条件の共 鳴バンドのピークと重なっている点である。図 1(b)の FDTD シミュレーションによる解析 から、ナノギャップ領域において著しい光電場増強が誘起されており、入射光電場強度の





図2(a) 密着露光実験の略図、(b) ナノギャップ金2量体構造(80 nm × 80 nm × 35 nm, ギャップ幅:4 nm)を有するフォトマスクの設計略図(図中矢印は偏光方向を示す)、(c) 構造上にポジ型フォトレジストをスピンコートした際の金構造のプラズモン共鳴スペ クトル(実線:金2量体構造に対して平行な偏光照射条件,点線:金2量体構造に対し て垂直な偏光照射条件)、(d)フェムト秒レーザービーム(0.06 W/cm²)を10秒間照射 し現像したフォトレジストパターンの電子顕微鏡写真(図中矢印は偏光方向)、(e)フェ ムト秒レーザービーム(50 W/cm²)を10秒間照射し現像したフォトレジストパターン の電子顕微鏡写真(図中矢印は偏光方向)、(f)ネガ型フォトレジストの光重合反応によ って可視化した光電場強度分布(2 kW/cm², 1 s照射),および図1(b)のFDTDシミュレ ーション結果をログスケールで表示したナノギャップ金2量体構造の光電場強度プロ ファイル(図中矢印は偏光方向)

10⁴倍を超える近接場光がナノギャップの位置において集中していることになる。図 2(d)に、 0.06 W/cm²のフェムト秒レーザービームをフォトマスクを通して 10 秒間照射し、現像後電



子顕微鏡観察を行った結果を示す。~10 nmのサイズのレジストナノパターンがナノギャッ プ金構造のギャップ位置に対応して縦と横方向に 360 nm間隔で規則正しく形成されている ことが明らかになった。また、サイズや形状はばらついているが、最小で5nmのサイズの パターンが形成された。これらのパターンは、図 1(b)で示すナノギャップ金構造体のナノ ギャップ部位にのみ形成された重合パターンと良い一致を示しており、ナノギャップリソ グラフィーの原理検証を実験的に明らかにすることに成功した。また、50 W/cm²のフェム ト秒レーザービームを 29 秒間照射した条件では、図 2(e)に示すようにナノギャップの位置 だけではなくて、偏光に沿った構造の両端に対応する 3 か所の位置に反応が進行している ことが明らかになった。形成されたレジストのナノパターンは、図 2(f)に示したネガ型フォ トレジストの光重合反応によって可視化した光電場強度分布(2 kW/cm²、1 s照射)、およ び図 1(b)のFDTDシミュレーション結果をログスケールで表示したナノギャップ金2量体構 造の光電場強度プロファイル(図 2(f))と良い一致を示した。これは、 図 2(e)の光照射条 件では光照射量が大きいために偏光に沿った構造の両端で誘起される入射光電場強度の数 10 倍程度の光電場増強によっても光反応が進行したためであると考えられる。つまり、以 上の結果からドーズ量を小さくした場合においては(図 2(d))、プラズモン増強を利用した 光反応によってレジストパターンをナノギャップサイズまで小さくすることが可能である ことが明らかになり、シングルナノメートルサイズのフォトレジストのパターニングが可 能な光リソグラフィー技術を構築することに成功した。

3) 10 nm-node リソグラフィー技術に向けて

半導体加工技術のロードマップでは現在使用されている最先端 ArF 液浸リソグラフィー で 32 nm-node の実用化が可能となり、2016 年には EUV (極端紫外線)、インプリントリ ソグラフィー、または新しいリソグラフィー技術の開発で 22 nm-node、2019 年には 16 nm-node が期待されているが、2013 年に市場への投入が期待されている EUV リソグラフ ィー技術においても加工分解能の限界はすでに到達しており、22 または 16 nm-node 以細 を実現するためには新たな光リソグラフィー技術の開発が不可欠となっている。そこで、 本研究では、上記に示したナノギャップリソグラフィー技術を用いて、10 nm-node リソグ ラフィー技術の原理検証を試みた。デザインはトランジスタのゲート電極に対応しており、 ゲート長 10 nm 以下 (線幅 10 nm、長さ 1 mm)の電極を高密度に基板上に配置する技術 となる。

図3(a)に、作製したライン幅32 nm、ギャップ幅8 nm、長さ1 µm の金のナノパターン (フォトマスク)の電子顕微鏡写真を示す。フォトマスクはガラス基板上にネガ型電子ビ ームレジストの HSQ(焼結後ガラスに変化する)をコートして電子ビーム露光/現像 (TMAH)によりパターニングを行い、金を10 nm スパッタリングにより成膜した。図3(b) に、図3(a)で示したフォトマスクを用いて密着露光を行う際の断面模式図、および図3(c) にFDTD(時間領域差分法)シミュレーションによる光電場強度分布を示す。800 nm の赤 外光照射により光が8 nm のギャップ空間に局在していることが分かり、空間選択的にレジ ストのパターニングが実行されるものと見積もられる。したがって、高精細ステージによ るダブルパターニング(現在 ArF 液浸リソグラフィーで用いられている2回露光の方法) を行えば、20 nm ピッチ(10 nm ラインアンドスペースパターン)のパターニングが期待 される。

ギャップ幅 5 nm、ピッチ 50 nm (長さは図 3(a)と同じ 1 µm)のフォトマスクを用いて、 図 2(a)に示した露光方法により転写露光を試みたところ、図 3(d)のポジ型フォトレジスト 基板の電子顕微鏡写真に示すように、ライン幅 5 nm のナノパターンがポジ型フォトレジス ト基板上に転写露光されることを確認した。線幅 5 nm 長さ 1 µm のパターニングは、光リ ソグラフィーによりパターニングした最小の分解能であると言える。本研究結果から、ナ ノギャップリソグラフィー技術は、シングルナノメートルサイズのフォトレジストのナノ パターンを作製することが可能な光リソグラフィー技術であることが実証された。





図3(a) ライン幅32 nm、ギャップ幅8 nm、長さ1 µm の金のナノパターン(フォトマ スク)の電子顕微鏡写真、(b)図3(a)で示したフォトマスクを用いて密着露光を行う際 の断面模式図、(c)図3(b)に示した密着露光条件下における光電場強度分布のシミュレ ーション結果、(d)ギャップ幅5 nm、ピッチ50 nm(長さ:1 µm)のフォトマスクを用 いて、露光・現像を行い、形成されたレジストナノパターンの電子顕微鏡写真

4) シングルナノメートルの加工分解能を有する金属ナノパターンの作製技術

プラズモン共鳴に基づいて放射モードと結合した散乱成分の光がフォトレジスト膜中を 伝播する現象を利用して、シングルナノメートルの加工分解能でレジストパターンを形成 する新しいプラズモンリソグラフィー技術を明らかにした。図 4(a)に、作製した構造のフ オトマスクパターンを示す。フォトマスクは 3)の方法と同様の方法により作製した。作製 したフォトマスクのプラズモン共鳴波長は 870 nm に存在し、波長 800 nm のフェムト秒レ ーザービームを照射した場合、双極子共鳴ピークの短波長側に存在する高次の共鳴モード を励起することになり、四重極子などの多重極子共鳴が誘起される。これにより、プラズ モン共鳴に基づいて放射モードと結合した散乱成分の光は、フォトマスクの形状を強く反 映し、フォトマスク形状に依存した光がフォトレジスト中を伝播することになる。したが って、図 4(b)の形成されたフォトレジストパターンの電子顕微鏡写真(現像後)に示すよ うに、図 4(a)のフォトマスク形状を反映して四角い 100 nm 四方のナノパターンが厚さ 70 nmのポジ型フォトレジストに転写露光されることが明らかになった。また、形成されたレ ジストナノパターンの断面電子顕微鏡写真を図 4(c)に示すが、レジスト表面はプラズモン共 鳴の近接場露光成分によって露光されるために、横に広がった断面プロファイルが観察さ れたが、レジスト表面から基板方向に向かうにしたがって、プラズモン共鳴に基づいて放 射モードと結合した散乱成分の光がフォトレジスト膜中を伝播して露光される様子が観察



された。この方法論を使用すればさまざまな形状のナノパターンも形成することが可能で あり、一例として三角形パターンを転写露光した結果を図 4(d)に示すが、このような三角 形パターンが1回の露光で光照射領域全域に形成されることを確認した(例1 cm 四方)。 なお、図4(d)に示した三角形パターンのサイズの平均は141.2 nm、サイズのばらつきは標 準偏差で4.4 nm であることが電子顕微鏡観察による統計(100 個計測)から明らかになり、 鋭角な頂点を有する三角形パターンでもシングルナノメートルの分解能でパターンを作製 することが可能であることを明らかにした。また、三角形だけでなく、ディスクやチェイ ンなど様々な形状のパターンを高精細に作製可能であることを明らかにしている。

さらに、プラズモンリソグラフィーにより形成したレジストパターンに金をスパッタリ ングにより成膜し、リフトオフプロセスを行うと金のナノ構造を基板上に作製(複製)す ることが可能であることが明らかになった。図 4(e)に形成された金ナノ構造の電子顕微鏡 写真を示す。構造サイズのばらつきは、標準偏差で 3.8 nm であり、2006 年に K. Ueno et al. J. Am. Chm. Soc., **128**, 14226 (2006).に報告した 100 kV の加速電圧を有する電子ビーム露 光装置を用いて作製した金ナノ構造のサイズ分布(標準偏差: 3.2 nm)とほとんど変わらな い値を示し、金属ナノ構造をシングルナノメートルの構造サイズのばらつきで作製するこ とが可能であることを明らかにした。また、作製した金のナノ構造は、図 4(f)の Extinction スペクトルに示すようにプラズモン共鳴を示すことを確認した。また、本技術を用いて、 ナノギャップ金属構造もギャップ間距離をシングルナノメートル幅で制御して作製可能で あることを明らかにした。つまり、本技術は構造サイズおよび構造間距離もシングルナノ メートルの分解能で制御して金属ナノパターンを作製することが可能であり、さきがけ研 究(ナノ光リソグラフィーによる金属ナノパターン作製技術の開発)の研究目標を達成し た。



図 4 (a) プラズモンリソグラフィーに用いたフォトマスクパターンの電子顕微鏡写真、 (b) 形成されたフォトレジストパターンの電子顕微鏡写真(現像後)、(c) 形成されたレ ジストナノパターンの断面電子顕微鏡写真、(d) 三角形のフォトマスクパターンを用い てプラズモンリソグラフィーにより形成されたレジストパターンの電子顕微鏡写真、(e) プラズモンリソグラフィー/リフトオフにより形成された金ナノパターンの電子顕微 鏡写真、(f) 作製した金ナノ構造のプラズモン共鳴スペクトル



3. 今後の展開

ナノギャップリソグラフィーにより加工されたフォトレジストパターンは、光の回折限界 を遥かに超えたシングルナノメートルの加工分解能を有しており、半導体リソグラフィー 技術において、22 nm-node 以細の光リソグラフィーを実現するための方法論が示されてい ないだけに、10 nm-node の光リソグラフィーを実現する可能性を含む本技術は、半導体製 造装置への応用が期待される。また、シングルナノメートルの構造サイズのばらつきでフ オトレジストや金属ナノ構造をパターニングすることが可能なプラズモンリソグラフィー 技術は、フォトニック結晶、プラズモン太陽電池(センサー)、或いはナノギャップ電極の 作製など、幅広い分野におけるナノ加工技術に応用が期待される。現在、ナノインプリン ト技術がナノ構造の作製に期待されているが、本研究で明らかにしたプラズモンリソグラ フィー技術の分解能は高く、フォトマスクの離型もナノインプリント技術に比べて容易に 行える。また、非接触露光も理論的には可能である。さらに、たとえフォトマスク表面が 汚れてしまったとしても、金をエッチングして、一重項酸素やアッシャーにより有機物を 除去し、再度金を成膜すればフォトマスクを無限に再利用することが可能であり、金型の 離型や耐久性に問題があるナノインプリント技術とは異なった利点と特徴を有している。 つまり、本研究で明らかにした二つの光リソグラフィー技術として、ナノギャップリソグ ラフィー技術は世界最高の分解能を有する光リソグラフィー技術へ、プラズモンリソグラ フィー技術はナノインプリントに代わる新たなナノパターニング技術へ、今後の展開が期 待される。

4. 自己評価

さきがけ研究では、シングルナノメートルの加工分解能を有する、あるいはシングルナ ノメートルのサイズを有するレジストパターンを作製可能なナノ光リソグラフィー技術を 開発することを目的とした。研究成果欄に記述したように、ナノギャップリソグラフィー 技術を用いて5nm以下のフォトレジストのナノパターンを光照射面積全域にパターニング することが可能であることを明らかにした。また、プラズモン共鳴を示す金のナノパター ンをシングルナノメートルの構造サイズのばらつきで作製できることを明らかにするとと もに、構造間距離をシングルナノメートルの分解能で制御したナノギャップ金構造体の作 製にも成功した。これによりさきがけ研究申請時の研究目標をすべて達成した。さらに、 開発した光リソグラフィー技術は、従来の光リソグラフィー技術や近接場露光技術とは異 なる原理に基づいているため独創性も高く、また光リソグラフィーにおける特出した分解 能を有しており、さきがけ研究として成功裏に終了したと自己評価する。また、さきがけ 研究期間中において、原著論文 30 報(内さきがけ研究に関連する論文 17 報)、Accounts・ 総説・解説・著書など 16 報、招待講演 25 件(内国際シンポジウム 8 件)、特許出願 9 件の 研究成果を上げるとともに、特任准教授を経て准教授へのプロモーション(採択時は助教) と所属している学会の賞(光化学協会奨励賞、日本化学会進歩賞)を受賞するなど、多岐 にわたって活躍した。これらの業績もさきがけ研究を行ったことにより初めて得られたも のであり、多くの業績を上げたという観点からも、さきがけ研究が成功裏に終了したと自 己評価する。

5. 研究総括の見解

ナノギャップを有する金ナノ構造が示す空間的な光電場増強効果を利用し、局所的な非線形光 反応を誘起することにより、高分解能パターンが形成できるナノ光リソグラフィー技術を開発する ことを目的とした。その結果、ナノギャップ金2量体構造をフォトマスクとして、フェムト秒レーザー光 を照射することで、10nmレベル以下の精度をもつフォトレジストパターンの形成、ならびに線幅 5nm長さ1μmのフォトマスクを用いた同精度のレジストパターン転写実証など、光リソグラフィーに よる最小レベルの分解能を実現した 'ナノギャップリソグラフィー技術'の意義は大きく、注目され るべきさきがけ成果と言える。さらにプラズモン共鳴に基づいて放射モードと結合した散乱光が、 フォトレジストを伝播する現象を利用して、様々な金属ナノパターンを数nm内の標準偏差ばらつき



で形成できる新しい、プラズモンリソグラフィー技術、をも開発できたことで、ナノインプリントに代わる新たなナノパターニング技術への展開が今後に期待される。いづれも現行の光リソグラフィー技術より一桁高い加工分解能を有し、従来技術とは異なる原理に基づくナノ光リソグラフィー技術を実現できたことは、大きなさきがけ成果であり高く評価できる。今後の実用化への展開を期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表 17 報

1. Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, Essential Nanogap Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Signals from Closely Spaced Gold Nanoparticles, *Chem. Commun.*, published on web DOI: 10.1039/c0cc05320a.

2. K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, Anomalous light transmission from plasmonic capped nano-aperture, *Nano Lett.*, published on web DOI: 10.1021/nl103408h.

3. K. Ueno, S. Takabatake, Y. Nishijima, V. Mizeikis, Y. Yokota, H. Misawa, Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 657-662 (2010).

4. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, V. Mizeikis, Y. Yokota, H. Misawa, Nanoparticle-enhanced photopolymerization, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11720-11724 (2009).

5. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6928-6929 (2008).

(2)特許出願

研究期間累積件数:10件 1. 発 明 者: 奥津哲夫, 三澤弘明, 上野貢生 発明の名称:結晶化用容器、結晶化装置、結晶の製造方法、及び結晶化用基板 出願人: 群馬大学、北海道大学 出願日: 2009/9/11 2. 発明者: 三澤 弘明, 西島 喜明, 上野 貢生, 村越 敬 発明の名称:光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法 出願人: 北海道大学 出願日: 2009/9/7 3. 発明者: 上野 貢生、三澤 弘明 発明の名称:フォトレジストパターンの作製方法 出 願 人: 北海道大学 出願日: 2009/1/22 4. 発明者: 上野 貢生、三澤 弘明 発明の名称:フォトレジストパターンの作製方法 出願人: 北海道大学 出願 日: 2008/7/25 5. 発 明 者: 西井 準治、金高 健二、三澤 弘明、上野 貢生 発明の名称:微量物質検出素子 産業技術総合研究所、北海道大学 出願 人: 出願 日: 2008/3/14

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

Accounts·総説·解説·著書

1. S. Gao, K. Ueno, H. Misawa, Plasmonic antenna effects on photochemical reactions *Acc. Chem. Res.* accepted for publication.



 2. 上野 貢生, 三澤 弘明 (分担執筆), 第 14 章 プラズモン増強場を用いた光ナノ加工, 近接場光のセンシング・イメージング技術への応用 -最新のバイオ・化学・デバイス 分野への展開(シーエムシー出版 監修 民谷栄一、朝日 剛), 155-161 (2010).

3. 上野 貢生, 三澤 弘明, 光と分子が強く結合するナノ空間の創成 - 光子を有効利 用できる新概念の反応場-, 月刊化学(化学同人), **65**, 22-27 (2010).

4. K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, Enhancement of optical near-field using metallic nanostructures tailored with high accuracy, *Molecular Electronic and Related Materials- Control and Probe with Light*, T. Naito ed. Research Signpost, 261-280 (2010).

5. 上野 貢生, 三澤 弘明, プラズモン増強場の形成と光反応, *光学*, **38**, 448-455 (2009).

招待講演 25 件

1. 上野 貢生, プラズモン増強場を用いた光ナノ加工技術の開発, 平成 22 年 電気学会 電子・情報・システム部門大会, 熊本大学, 9 月 (2010).

2. K. Ueno, Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography, 3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructure Related to Photoscience, Silks Place Taroko Hotel, Hualien, Taiwan, March (2010).

3. 上野 貢生, 三澤 弘明, 金属微細構造を用いたナノ光加工、太陽電池応用, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 3月 (2010).

4. 上野 貢生, プラズモン増強電場を使った光ナノ加工技術の開発, レーザー学会学術 講演会第 30 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2 月 (2010).

学会発表(口頭発表 36 件)

5. 上野 貢生, 高畠 聡章, 西島 喜明, 孫 凱, ミゼイキス ビガンタス, ヨードカジズ サウリウス, 三澤 弘明, ナノ光リソグラフィーによる金属ナノ構造の作製と評価, 2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 1p-H-15, 筑波大学, 4 月 (2009).

受賞2件

1. 上野 貢生, 光化学協会奨励賞, 制御された金属ナノ構造体による多光子反応増 強場の創製, 2010 年 9 月 9 日

2. 上野 貢生, 日本化学会進歩賞, 制御された金属ナノ構造による光増強場の創製と化 学反応への応用, 2011 年 3 月 27 日



研究報告書

「有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出」 研究期間:平成19年10月~平成22年3月 研究者:笠井均

1. 研究のねらい

本研究では、様々なπ共役有機化合物のナノ結晶の作製法として、申請者らが開発した「再沈 法」に結晶学的な視点を導入し、ストップトフロー分光装置を用いて、結晶化過程を分光学的に究 明することで、先ずナノ結晶化に至る時間を実測する。その後、そのナノ結晶化の速度を制御す ることにより、サイズ・晶形が完全制御された有機ナノ結晶の作製を達成する。次に、作製された 有機ナノ結晶が有する巨大な双極子や磁気モーメントに従って、電場や磁場印加により配向制御 できることを分散液中で確認した後、分散液中の有機ナノ結晶を、電場や磁場等による外場配向 制御を行った状態のまま、同系を光硬化性ポリマーにより固定化させた材料(ナノ結晶配向材料) とするという従来にはない発想に基づく次世代型光機能材料(偏光発光材料や光スイッチング材 料など)を創出、評価する。特に、偏光発光材料においては、世界最高値の偏光発光比を有する 材料系の創製を目指すものである。また、本研究の成果を通して作製された有機ナノ結晶を光・ 電子機能材料や薬剤などの分野において、応用展開できる可能性があることを示す。

2. 研究成果

4つの大きな研究テーマを設定し、各々の研究成果を以下にまとめた。

(1)再沈法におけるナノ結晶化を要する時間の実測

「再沈法」とは、対象化合物の溶液を貧溶媒中に注入し、溶質を再沈澱させるという簡単な操作 であり、同法により有機ナノ結晶が水分散液の状態で得られることが判明している。しかしながら、 その結晶化過程は不明な部分が多かった。そこで、再沈法におけるナノ結晶化を要する時間の 実測を目的として、ストップトフロー分光装置を本申請の研究費から設備導入し、立ち上げた。本 測定装置は、対象化合物の溶液と貧溶媒を別々のシリンジに入れ、圧縮ガスを用いて瞬時に押 し出すことで、混合部を通過させた後、分光セル部で吸収スペクトルのミリ秒時間分解能で測定す る仕組みである。ペリレンを対象化合物として取り上げて、ナノ結晶化の速度の実測を行ったとこ ろ、再沈操作後、数十ms程度におけるモノマーの減衰とナノ結晶の形成過程を観測することがで きることが分かった。(図1)





(2)有機ナノ結晶におけるサイズ・多形の完全制御の実現

(1)の結果を受けて、貧溶媒と混合させるペリレン溶液の濃度や貧溶媒の温度という再沈法の 実験条件を変えることにより、ナノ結晶形成速度を制御できることが明らかとなった。加えて、再沈 法によるナノ結晶形成の挙動は古典核形成理論に従うことや、貧溶媒中での過飽和度が大きい ほどナノ結晶形成は速くなり(図2)、生成するナノ結晶のサイズが小さくなることが判明した(表1)。 また、系に造核剤を入れた再沈法の場合、ナノ結晶形成は速くなるため、生成するナノ結晶のサ イズが小さくなることも分かった。このことは、他の化合物系でも同様の結果となることが分かり、 既に兆円産業を成しているナノ顔料やナノ薬剤の更なる微細化を行う際の大きな指針といえるこ とから、本データは大変意義深い。



図2 ナノ粒子生成速度と過飽和度の関係

ナノ結 晶化速 度 / s ⁻¹	9	31	66	86
結晶サ イズ/nm	300	200	120	80
SEM像	500 nm	Боран	борон (1997) Борон (1997) Борон (1997)	500 nm

表1 ナノ粒子生成速度とペリレンナノ結晶の粒子サイズ

(3)ナノ結晶配向材料の作製およびその光学特性評価

磁場によるナノ結晶の配向に関しては、2T という高磁場を印加しても、大きな偏光度を有する偏 光発光材料が得られなかった。電場配向に関しては、当初双極子を有するナノ結晶の分散系に のみ有効であると考えられたが、ポリジアセチレン(PDA)ナノファイバー分散液ならば、結晶内の 分子配列に限らず、電場印加や自己組織化法による配向が可能であった。特に、図2のように、 シャーレに水分散液を浸して、自然乾燥させるという自己組織化法において、θを20°に設置し、 自然乾燥させた後、シャーレの裏側をSEM観測したものが、図3である。非常にきれいに並んで いるのが分かり、光吸収スペクトルにおける吸収の2色比が約4倍となる偏光材料が得られること



が分かった。これは、流動場効果に起因した現象であると考えられる。今後、PDAナノファイバー 材料の光スイッチング特性の評価に大いなる期待がかかる。

発光材料としては、結晶状態で強い発光を有するフェニレンアセチレン系誘導体のナノロッド水分散系を作製したが、電場配向させたところ、短時間で凝集が起きた。そこで、自己組織化法を用いて、配向材料を作製し、偏光発光材料系を構築できた。現在、偏光発光比は2程度と高いとはいえないが、本法は将来的に実用化し得る方法であると断言できる。





図3 自己組織化法の様子

図4 PDAナノファイバー配向材料

(4)本研究の成果を通して作製された有機ナノ結晶の応用展開

1. 顔料ナノ結晶への展開

顔料ナノ結晶は、液晶ディスプレィなどのカラーフィルターに微細分散する形で実用化されてい るが、そのサイズは微小化すればするほど、コントラスト値がより向上するとされている。本研究で 得られた知見を生かして、顔料ナノ結晶の生成速度を速めることにより、15nm 程度の顔料ナノ結 晶を得ることができた。また、そのコントラスト値において、現行品よりも数倍向上していることが 分かった。今後、カラーフィルターへの実用化が期待されるところである。

2. ナノ薬剤への展開

現在、市場に出回っている医薬品の半分以上 が、難水溶性化合物であるといわれている。そ の場合、通常微粒子化が施されることになるが、 薬理活性化合物のみで構成されるナノ薬剤が、 次世代薬剤の候補の一つとなり得ることは間違 いない。そこで、既に市販されている抗癌性薬 剤であるイリノテカンの活性代謝物である SN-38に注目し、「再沈法」における本研究で得 られた知見を生かした結果、2量化 SN-38 を用 いれば、50 nm 程度のナノ粒子(図5)を作製で き、加えて、その水分散液は非常に安定な分散 性を示すことが分かった。

さきがけ「ナノ製造」同期生の村上達也先生と **X50,000** の共同研究の下、図6の結果が得られた。図6 は、イリノテカン水溶液(■)、SN-38の2量体の 図5



図5 SN-38 の2量化ナノ粒子

ナノ粒子水分散液(▲, ◆)とこれを1週間エイジングしたもの(●, ▼)を、それぞれ一定の濃度 (0.01~10 µM)になるように調整し、ガン細胞(HepG2)培地に投入した後、48 時間後の細胞生存 率を示したものである。SN-38 の2量体のナノ粒子では、溶液中の分子分散状態であるイリノテカ ン以上の効果が認められるとともに、再沈1週間経過したサンプルは、抗癌効果が高くなる傾向 が認められた。この原因は、現在解明中であるが、非常に興味深い結果であるといえる。





図6 投与後、48h におけるガン細胞への抗癌作用に関する実験結果

3. 今後の展開

偏光発光材料に関しては、結晶性ナノファイバーが作製できて、且つそのファイバーが強い偏 光発光を有することが可能となる分子が見出せれば、10から30くらいの偏光発光比を観測できる ことは確信を持てたため、さきがけ終了後も継続していく予定である。本さきがけで行った材料化 は、技術的に難しい処理がないため、良い材料さえ見出だせれば、実用化の可能性は大きく広が ると考える。

顔料に関しては、ストップフロー法によるナノ粒子生成速度の評価が、デッドタイムに掛かってし まい、うまくいかなかったため、再沈時の色の変化を直視する実験設備を、最終年度にさきがけ 予算で購入した。この設備を用いて、顔料のナノ粒子生成速度を明らかにして、10nm 以下の超微 細ナノ顔料を作製し、究極のコントラストを有するカラーフィルターを作製することが今後の目標で ある。

ナノ薬剤に関しては、良い雑誌への掲載や相当のプロジェクトを立てられるくらいの成果になり つつある。さきがけ研究員同士の共同研究として、良いモデルとなるべく、更なる成果をあげてい ければと思う。具体的には、次のステップとしては、マウスにおける血管中へのナノ粒子の滞留を 明らかにすることであり、最終的には臨床応用を潜って、抗癌剤として実用化となることを大目標 としている。

4. 自己評価

再沈法における有機ナノ結晶の生成メカニズムの初期過程が、解明できたことは大きな成果で あったと考える。この成果は、様々な応用展開に関与するナノ結晶の更なる微細化に繋がること は、断言できるからである。

世界一の偏光発光比を有する材料の開発に関しては、道半ばといえる結果であるが、その研 究過程で得られた、ナノファイバーの配列制御に関しては、今後新たな材料を設計するときの大 きな知見になりうるものであった。また、ナノ顔料のカラーフィルターへの応用展開は、ある意味、 課題名である「有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出」ともいえるものである。

ナノ薬剤に関しては、SN-38 の2量化ナノ粒子が、強い抗癌特性を有するという非常に良い成果 が得られている。本研究は、当初計画にはほとんど記載されていないが、同じさきがけの同期生 と知り合うことができたからこそ遂行できた研究である。「さきがけ」プロジェクトの存在に大変感謝 しております。

5. 研究総括の見解

独自に開発した有機ナノ結晶の作製法である「再沈法」を用いて、サイズ・晶形を制御した有機


ナノ結晶を実現し、これを電場・磁場により配向制御させること、またポリマーにより固定化させた ナノ結晶配向材料を作製することで、従来にはない発想に基づく次世代型偏光発光材料を創出 することを目指した。その結果、ナノ結晶化における時間分解能測定を導入することで、溶液濃度 や貧溶媒の温度等の条件により、ナノ結晶形成速度を制御でき、古典核形成理論に従うこと、貧 溶媒中での過飽和度が大きいほどナノ結晶形成が速くなり、生成するナノ結晶サイズが小さくな ることなどを明らかにした。これらサイズ・晶形の制御が可能となったことで、ナノ顔料やナノ薬剤 等有機ナノ結晶を利用する産業分野に対しても、超微細ナノ粒子化への貢献ができる意義は非 常に大きい。なお有機ナノ結晶の配向制御ならびに次世代型偏光発光材料の創出に関しては、 道半ばであり現段階では充分とは言えないが、電場印加による配向の確認、また自己組織化法 によっても配向可能なことを見出し、現時点において数倍程度の偏光度が得られることを明らか にしたことで、引き続き新たな材料の展開も含めて継続した研究を望みたい。さらに応用展開とし て、最終年度における領域さきがけ研究者との共同研究連携により、ナノ薬剤への展開をはかり、 抗癌性薬剤であるイリノテカンの活性代謝物である SN-38 に着目し、SN-38 二量体ナノ粒子を創 生して強い抗癌特性が認められたという、有用で優れた成果が得られたことは、抗癌剤開発分野 に対する大きな貢献であり、高く評価できる。今後は in vivo での有用性データやナノ抗癌薬剤の 実用化に向けて鋭意努力して頂きたい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. "External field-induced orientation of DAST naocrystals in the dispersion state and the fixation", <u>H. Kasai,</u> Y. Kaneko, T. Onodera, H. Nakanishi, H. Oikawa, S. Okada, S. Shimada, T. Kimura, and H. Matsuda, *Proc. SPIE*, **6891**, 689114—1-6 (2008)

2. "Nanocrystallization Mechanism of Organic Compounds in the Reprecipitation Method by Stopped-Flow Analysis", D. Oliveria, K. Baba, J. Mori, Y. Miyashita, <u>H. Kasai</u>, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 105003, 1–5 (2009).

"Fullerene Fine Crystals with Unique Shapes and Controlled Size", Z. Tan, A. Masuhara, <u>H. Kasai</u>, H. Nakanishi, and H. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Rapid Comm.*, **48**, 050206, 1–3 (2009).
 "Using an Organic Additive to Manipulate Sizes of Perylene Nanoparticles", D. Oliveria, K. Baba, J. Mori, Y. Miyashita, <u>H. Kasai</u>, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth.*, **312**, 431–436 (2010).

 "Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermo-Responsive Behavior of Fluorescent Organic Nanocrystals", K. Baba, <u>H. Kasai,</u> K. Nishida and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 010202, 1-3 (2011).

(2)特許出願 研究期間累積件数:1件(PCT 出願)

(3)その他・論文発表 30件(学術誌)

1) "External field-induced orientation of DAST naocrystals in the dispersion state and the fixation", <u>H. Kasai,</u> Y. Kaneko, T. Onodera, H. Nakanishi, H. Oikawa, S. Okada, S. Shimada, T. Kimura, and H.Matsuda, *Proc. SPIE*, **6891**, 689114—1-6 (2008)



2) "Fullerene Fine Crystals with Unique Shapes and Controlled Size", Z. Tan, A. Masuhara, <u>H.</u> <u>Kasai</u>, H. Nakanishi, and H. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.,Rapid Comm.*, **48**, 050206, 1–3 (2009).

 "Nanocrystallization Mechanism of Organic Compounds in the Reprecipitation Method by Stopped-Flow Analysis", D. Oliveria, K. Baba, J. Mori, Y. Miyashita, <u>H. Kasai</u>, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 105003, 1–5 (2009).

"Using an Organic Additive to Manipulate Sizes of Perylene Nanoparticles", D. Oliveria, K. Baba, J. Mori, Y. Miyashita, <u>H. Kasai</u>, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth.*, **312**, 431–436 (2010).

5) "Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermo-Responsive Behavior of Fluorescent Organic Nanocrystals", K. Baba, <u>H. Kasai,</u> K. Nishida and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys,.* **50**, 010202, 1-3 (2011).

(招待発表) 11件

1) Hitoshi KASAI, "Fabrication of Organic Nanocrystals and Their Application", 2007 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 慶州(韓国) (2007.11).

2) Hitoshi KASAI, "Applications of Organic Nanocrystals Fabricated by The Reprecipitation Method", Organic Photonic Materials and Devices X, Conference 6891 of Photonics West 2008, San Jose (2008.1).

3) Hitoshi KASAI, "Fabrication of Size-Cotrolled Organic Nanocrystals and Their Application", The
 4 th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, (2008.5.23) (Key Note)

4) 笠井 均, サイズ制御された有機ナノ結晶・ナノ粒子の作製とその応用展開, 日本セラミックス 協会第21 回秋季シンポジウム特定セッション、北九州、(2008.9.17)

5) 笠井 均, サイズ制御された有機・高分子ナノ結晶の作製と応用展開 JST コア・サイエンス・ティーチャー養成拠点構築事業, 信州大学教育、特別講義講師(2011.2.3)

(解説等) 9件

1) "有機・高分子ナノ粒子の作製と応用展開", <u>笠井 均</u>, 石坂孝之, 及川英俊, 中西八郎, 光機 能性高分子材料の新たな潮流, 第皿編第3章, シーエムシー出版, p. 187- p. 199(2008).

2)["]有機ナノ結晶の作製とその実用化研究開発",<u>笠井均</u>, <u>宏極の粉をつくる</u>,日刊工業新聞社 編,p.212-220(2008).

3) "顔料ナノ結晶の作製からその実用化",<u>笠井均</u>,宮下陽介,馬場耕一,及川英俊,中西八郎, 化学工業,化学工業社,60,182-186 (2009).

4) "再沈法により齎(もたら)される顔料ナノ結晶の実用化", <u>笠井 均</u>, 馬場耕一, 中西八郎, 宮 下陽介, *色材協会誌*, 82, 411-416 (2009)

5) "Organic Nanocrystals for Nanomedicine and Biophotonics", K. Baba, <u>H. Kasai,</u> K. Nishida and H. Nakanishi, *Nanocrystals*, ed., by Y. Masuda, Sciyo (Croatia) Chapter14, (2010).



研究報告書

「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」 研究期間: 平成19年10月~平成23年3月 研究者: 櫻井 英博

1. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の物理特性はその直径、カイラル角、および螺旋方向(エナ ンチオマー)によって決定される。しかしながら SWNT を単一組成で得ることは容易ではなく、ほと んどの実験が混合物で行われている。SWNTの単一組成調製法の確立が強く望まれているが、こ れまでは混合物からの物理的性質を利用した分離技術、あるいは化学的気相成長(CVD)時の外 部環境制御などが検討されてきた。一方、カーボンナノチューブを炭素ネットワークと捉え有機化 学の視点で考えると、チューブ先端構造の半球部分をキラリティまで含めて立体選択的に合成し、 そのお椀型共役化合物「バッキーボウル」を種としてチューブ構造を成長・合成することが出来れ ば、直径、カイラル角、螺旋方向がすべて一義的に決定するため、ボトムアップ型アプローチによ るナノチューブ単一組成合成が達成できる。



しかし、このアプローチが実現するためには下記に示す3つの有機化学的ブレイクスルー:

1) 半球バッキーボウルのキラリティ制御を含めた立体選択的合成手法の開発

2) 金属ナノ粒子を用いたグラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発

3) バッキーボウル先端へのグラフェン伸張反応に対するトリガー部位の導入とバッキーボウ ル/金属ナノ粒子コンポジットの形成

をすべて解決することが必要であり、その類例さえ報告例がなく、実現可能性は未知数である。 そこで本さきがけ研究においては、これらの実現へ向けて有機化学的手法を用いて検討を行っ た。

2. 研究成果

2-1. 半球バッキーボウルのキラリティ制御を含めた立体選択的合成手法の開発

本研究にさきだち、C₃対称基本バッキーボウルであるスマネン(1)の化学合成法の開発に成功している。本手法は通常の逐次合成技術を用いており、不斉合成手法を適用することでバッキ ーボウルのキラリティ制御が可能である。



Reagents and conditions:: a) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to - 45 °C then CuI, rt. 7% yield (*syn*: *anti* = 1:3). b) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to - 45 °C then Bu₃SnCl, rt. c) Cu(2-C₄H₃SCO₂), -20 °C to rt. 47% yield (2 steps; *syn*: *anti* = 1:3) d) cat. [P(C₆H₁₁)₃]₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂, toluene, -78 °C to rt, 24 h. 30% yield. e) 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, toluene, 110 °C, 3 h. 70% yield.



そこで、スマネン合成をキラルバッキーボウル合成へと展開するために、はじめに最も単純な 例としてC₃対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネン((C)-4)を標的分子とし、その不斉 合成の検討を行った。そのために新たにパラジウムクラスター触媒を用いるハロアルケンの環化 三量化反応を開発し、またタンデムオレフィンメタセシス反応と脱水素酸化反応の改良を行った結 果、(C)-4 の不斉合成に成功した。これはバッキーボウルのエナンチオマー合成の初めての例で ある。



Reagents and conditions: (a) $Pd(OAc)_2 5 mol\%$, $PPh_3 10 mol\%$, $Bu_4NOAc 1000 mol\%$, Na_2CO_3 , MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 55%; (b) $NaN(SiMe_3)_2 350 mol\%$, (2,6-diMePhO)₂P(O)Cl 350 mol\%, P(O)(NMe₂)_3 350 mol\%, THF, -80 °C, 75%; (c) $Pd(OAc)_2 5 mol\%$, $PCy_3HBF_4 10 mol\%$, MeMgI 400 mol\%, THF, 40 °C, 2 h, 72%; (d) Grubbs 1st generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , under ethylene, 40 °C, 6 h, then Grubbs 2nd generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , 40 °C, 12 h, 24%; (e) 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone 600 mol%, CH_2Cl_2 , 0 °C, 1 min, 68%.

基本的にはこのメチル基をより反応性の高い官能基に置換すれば、C₃対称だけではなく、広範な種類の半球バッキーボウルの合成が可能である。ところが、上記の鍵反応のうち、タンデムメタセシス反応が極めて適用範囲が狭いことがわかり、多くの官能基が通常の手法では導入できないことが明らかとなった。検討の結果、最終的にホルミル基の導入手法の開発に成功することができた。さらに酸化反応によりフェノール部位を有する 12 へも変換可能となった。これら 11 や 12 は、既存の手法を用いて様々な官能基へと変換可能であるため、形式的に半球キラルバッキーボウル合成が実現可能となったといえる。



また、スマネンの3カ所のベンジル位も炭素鎖延長に重要な位置であり、これらを全て酸素酸 化したトリメチルスマネントリオン(13)を合成したところ、これがキラルカラムによって光学分割可 能であることを見出した。以上より、「不斉合成」「光学分割」という、キラリティ制御に不可欠な2種 の手法をバッキーボウル合成においても獲得することができた。



2-2. 金属ナノ粒子を用いたグラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発

バッキーボウルの立体構造を保ったまま、グラフェンの成長過程を化学的に実現するために は、触媒に「脱水素酸化芳香環化」と「カルベン、あるいはカルビンの挿入/重合反応」の2つの 素反応に対する活性があり、かつその活性温度が、炭素結合の異性化を伴わない低温下(300 度以下、できれば250度以下)である必要がある。そのためには異種金属の混合クラスター触媒



が有効であると考え、各素過程について好適な触媒系の探索を行った。その結果、パラジウム/ 金合金系で、顕著な脱水素酸化芳香環化活性の低温化が観測された。すなわち、DMA 溶媒中1 30度において、通常パラジウム触媒、あるいは金触媒それぞれ単独では脱水素酸化芳香環化 活性を示さないが、パラジウムに対しわずかに金をドープした触媒においては高活性で酸化反応 が進行し、8割以上の選択性で脱水素酸化芳香環化が進行することを見出した。



<u>2-3. バッキーボウル先端へのグラフェン伸張反応に対するトリガー部位の導入とバッキーボウル/金属ナノ粒子コンポジットの形成</u>

半球バッキーボウルの立体情報をグラフェン成長触媒中心に伝達するためには、共有結合で あらかじめバッキーボウルと触媒前駆体(トリガー部位)を連結し、低温でコンポジットを形成させ る必要がある。現段階では半球バッキーボウル、グラフェン成長触媒ともに開発途中の段階なの で、モデル分子として、同様に剛直なカップ型形状の分子を用い、ナノ粒子触媒の前駆体としてフ ェロセンを選び、合成法の開発並びにナノチューブの生成をCVD条件を用いて確認することにし た。その結果、カップの同一方向に6個のフェロセン部位を配置した化合物19より、CVD条件 (MgO担持, CH₄ガス, 750 °C, 10 min)で、CNTの生成を確認することができた。



3. 今後の展開

以上述べてきたように、ナノチューブのキャップ構造に相当する半球バッキーボウルの合成法 に関しては研究が進捗し、C₃対称の分子に関しては、ほぼ自在な構造が構築できる段階に近づ いてきた。あとは他の対称性骨格の構築法であるが、C₃対称モチーフからの非対称化について はそれなりに道筋が立ってきている。

C₅対称骨格についてはアメリカのグループによって研究が先行し、逐次合成によるナノチューブ 合成の試みが行われているが、現段階では極めて限られた構造構築にしか適応できないと予想 される。一方、我々の研究は残念ながらナノチューブ合成までの適用に関しては未だ道半ばであ るが、原理的には我々の手法はあらゆるキラリティのナノチューブを合成できるはずである。それ を実現するためには、炭素骨格の異性化が進行しない低温でのグラフェン成長触媒の開発が急 務であり、今後も検討を続けていきたい。

有機化学としての成果としては、やはりバッキーボウルの自在合成に近づいたのは非常に大き い。本研究課題とは直接関係がないが、バッキーボウルはそのお椀構造に由来する様々な特異 な性質を有しており、例えば電子輸送能、リン光発光材料などの電子、光有機材料としての応用 や、ボウル反転やボウル回転などの動的挙動を利用した分子マシン、分子スイッチなどへの応用 などが期待されている。また基礎科学としても、π電子系の曲率を自在に制御でき、かつ修飾可 能な終端構造を有する分子として、貴重なサンプルを提供する。今回の研究成果により、バッキ ーボウルの化学を大きく進展させる土台を築くことができた。



最後に、本さきがけ領域に参加したお陰で、様々な研究者と知己になることができた。1~3期 生問わず、様々な議論、実際の共同研究を進めることができ、今後の研究に非常に有益であると 確信する。

4. 自己評価

はじめに、3年半という研究期間ではとても完結するとは思えない内容にも拘らず、採択してい ただいた総括はじめアドバイザーの先生方に感謝します。

なるべくその理想に少しでも近づけるように努力したつもりではある。しかしながら、専門分野で ある有機合成化学の研究課題で想定以上の難題が山積していたため、最終年度にようやく目的 分子の合成に近づける結果となってしまったのが誤算だった。従って、実際のナノチューブ合成の 試験はモデル分子でのみとなってしまった。また、吾郷先生など領域内の共同研究先にサンプル 提供するには少し遅いタイミングとなってしまった。しかしながら、研究は今後も続けられるので、 遅まきながら、ナノチューブのキラリティ制御実現へ向けて進めていきたい。

以上のように、必ずしも期待していただけの成果を得たとは言い難いが、これまで誰も提案して いなかった方法論について、その可能性を示す程度のことはできたのではないか。本研究開始前 までは、大前提である半球バッキーボウルの合成ですらまだ未達成だったところが、現段階では、 一部の半球バッキーボウルについてはエナンチオマーが合成できるレベルまで到達した。少しで も実現へ向けて近づけたことを評価したい。また、最近になって有機合成化学者がナノチューブな どのカーボンマテリアル合成に参入し始めている。今回の研究がその契機のひとつとなったのだ としたら、それは望外の喜びである。

5. 研究総括の見解

キラリティ制御を含めた単一組成単層カーボンナノチューブの自在合成という困難な実現に向け、ナノチューブ先端構造である「バッキーポウル」を基盤としたボトムアップ製造技術の開発に果 敢にチャレンジした。その結果、C₃対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネン((C)-4)の 不斉合成に成功し、バッキーボウルのエナンチオマー(光学異性体)合成に関する初の例とした 意義は大きいと言える。また本スマネンのメチル基部位に対して、ホルミル基やヒドロキシ基を有 する変換合成を実現することで、様々な官能基への変換を可能とし、半球キラルバッキーボウル 合成への実現可能性を導いた。さらにベンジル位を酸素酸化させたトリメチルスマネントリオンを 合成し、これがキラルカラムにより光学分割可能であることを見出すことで、「不斉合成」「光学分 割」という、キラリティ制御に不可欠な2種類の手法をバッキーボウル合成において実現させたこ とは、難易度が高いバッキーボウルの自在合成へと近づけた研究者努力を高く評価したい。なお 当初目標のナノチューブ合成までの適用に関しては残念ながら道半ばであるが、炭素骨格の異 性化が進行しないグラフェン成長触媒の開発に対しても活性の低温化を観測したことなど、課題 解決に向けたデータの一部が見え始めていることより、今後も引き続き独創的なアイデアと聡明 な英知により、今後のブレークスルーを目指して頑張って頂きたい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. S. Higashibayashi, H. Sakurai, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene", J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 8592-8593.
- 2. A. F. G. Masud Reza, S. Higashibayashi, H. Sakurai, "Preparation of C₃ Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes", *Chem. Asian J.* 2009, *4*, 1329-1337.
- 3. R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, "Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC", *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 646-647.
- 4. S. Higashibayashi, A. F. G. Masud Reza, H. Sakurai, "Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes Catalyzed by Pd Nanoclusters for C_3 or C_{3v} Symmetric *syn*-Tris(norborneno)benzenes", *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4626-4628.
- 5. S. Higashibayashi, H. Sakurai, "Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls", Chem.



Lett. 2011, 40, 122-128.

(2)特許出願

なし

- (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)
- 招待講演(バッキーボウル関連のみ18件)
- 1. **Hidehiro Sakurai**, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl", 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang, China, October 2008. (Invited Lecture)
- **2. Hidehiro Sakurai**, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl", Okazaki Conference 2009, Okazaki, February 2009. (Invited Lecture)
- **3. Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai**, "Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls", Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-1), Singapore, Singapore, July 2010. (Invited Lecture)
- 4. **Hidehiro Sakurai**, "Bowl Chirality", 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan, China, October 2010. (Keynote Lecture)
- 5. **Hidehiro Sakurai,** "Synthetic Strategy to Construct C₃ Symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds", National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa, India, December 2010. (Invited Lecture)

解説記事等

- 1. 櫻井英博, "無機化学と有機化学をつなぐ新しい「炭素」化合物", 化学と教育, 55(12), 606-609 (2007).
- 2. 櫻井英博, "バッキーボウルの将来展望", 櫻井英博、機能材料, 29(1), 46-51 (2009).
- 3. 櫻井英博, 佃達哉, "ポリビニルピロリドン保護金ナノクラスターの触媒活性", 有機合成 化学協会誌, 67(5), 517-528 (2009).
- 4. 櫻井英博, "有機合成における金属クラスター触媒", 化学工業, 60(7), 553-558 (2009).
- 5. 櫻井英博, "おわん型芳香族化合物「バッキーボウル」の合成", 化学工業, 60(11), 849-854 (2009).



研究報告書

「高性能有機ナノ結晶トランジスタの低環境負荷製造法の開発」 研究期間: 平成19年10月~平成23年3月 研究者: 長谷川 裕之

1. 研究のねらい

電子デバイスの微細化は将来の情報通信基盤技術として不可欠である。有機、無機を問わず、 高性能なナノデバイスを低コスト・低環境負荷なプロセスで欲しい場所に短時間で構築する技術・ 材料が求められている。

有機材料は有機合成により分子の機能を制御可能であることに加え、溶液のような低コストで 省エネルギーなプロセスが適用しやすい点が特徴である反面、電子の移動度などのパフォーマン ス面で無機材料と差が開いているのが現状である。このようなことから、低コストで制御性が良く、 且つ高性能なデバイスの作製も可能なプロセスを実現することが有機ナノデバイスの実用化に不 可欠であると考えられる。

本研究では、省エネルギーなプロセスでナノスケールのトランジスタを効率良く作製・配置する 方法として、溶液中での作製手法に注目した。なかでも電気化学的手法は生成量と電子状態の 両方が制御可能である点で他の液相プロセスより有利である。そこで、希望する位置にナノ単結 晶を作製することが可能な新しい電気化学的手法、「ナノ電解法」を基に高性能有機ナノ結晶トラ ンジスタの構築を目指した。

2. 研究成果

本研究独自の手法、ナノ電解法は端的には「単結晶ナノ材料を、短時 間で、欲しい場所に」作製出来る技術である(図1)。以下の戦略目標に 従い研究を進めた。

2-1. 出発原料の合成とナノ単結晶作製

ナノ単結晶の基となる材料については、電子状態に基づく3つの分類 (部分酸化型、完全酸化型、バンド絶縁体型)のそれぞれについて、材料 を準備、合成した。

部分酸化型有機導電体材料を用いたナノ単結晶の作製

ジシアノコバルトフタロシアニンのテトラフェニルホスホニウム塩はコバルトフタロシアニンとシアン化カリウムとの反応による軸配位子導入反応によって合成し、テトラフェニルホスホニウム塩をはじめとする有機カチオン塩は複分解によって得た。このほか、新たに有機超伝導体として知られるTMTSF、BEDT-TTFや有機導電体として知られるTTF、TCNQ、Ni(dmit)₂をそれぞれ対イオンとなる電解質とともに電解した。

これらの出発原料溶液をナノ電解セル中に加え、電気分解を行ったところ、いずれの材料からも微小スケールの単結晶を得ることに成功した。

<u>完全酸化型(Mott型絶縁体)有機導電体材料を用いたナノ単結晶</u> の作製

ジシアノコバルトフタロシアニンのカリウム塩をメタノール中で電解することにより、ナノ単結晶を 得ることに成功した。

バンド絶縁体型材料を用いたナノ単結晶の作製

ジシアノ鉄(II)フタロシアニン塩を用いることで、中心金属の酸化により、配位子の酸化(=キャリ アドープ)を抑制したナノ単結晶の作製を目指し、原料合成を行った。鉄(II)フタロシアニンとシアン





電解セル



図1:ナノ電解法 ギャップ部分に選択的にナノ単 結晶を作製することが可能。

化カリウムとの反応によりジシアノ鉄(II)フタロシアニンのカリウム塩を得た後、複分解によってビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウム塩とした。この材料の電解によって微小スケールの単結晶を得ることに成功した。

これらの材料については分子配列を明らかにするため、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用した 制限視野電子線回折を行ったところ、ナノ単結晶の長軸、つまり架橋した場合ソース、ドレインとな る方向に対してπスタックが形成されていることがわかり、ソース、ドレイン間でのスムースな電子 移動が期待される結果が得られた。

2-2. ナノ電解法によるトランジスタ構造作製法の確立

前項目でナノ単結晶が得られることがわかったため、ギャップ 間に選択的に単結晶を成長させ、トランジスタ構造を作製するの に適した条件を検討した。多種多様な有機材料のそれぞれにお いて、その材料による選択作製が可能な電解条件(電流電圧・周 波数など)を検討したところ、いずれの材料でもギャップ部分への 選択作製を可能とした(図2)。なかでもジシアノコバルトフタロシ アニン系材料、有機超伝導体としても知られているテトラメチルテ トラセレナフルバレン(TMTSF)やビス(エチレンジチオ)テトラチア フルバレン(BEDT-TTF)、テトラチアフルバレン(TTF)、テトラシア ノキノジメタン(TCNQ)において針状ナノ単結晶形成の選択性が 高い傾向が見られた。種々の電解条件を検討した結果、数 kHz 程度の高周波、低電圧、短時間の電解で結晶幅、選択性が向上 する結果が得られた。



また、トップゲート型構造などの多層構造を実現するため、ナノ 単結晶の固定、埋め込み化を検討した。マテリアルプリンタによる 印刷技術では塗布材料の固化や粘度の問題があり、継続的な塗

図2:ナノ単結晶によるトランジスタ構造 材料に依存せず選択作製が可能。 上:TMTSF·CIO4、下:TTF·NO3。

布が困難であった。一方、キャスト法やパッチ(貼り付け)法など種々の手法を検討した結果、ポリ アセチルセルロース膜のパッチ法により固定・埋め込み化に成功した。

2-3. ナノ単結晶デバイスの電子特性評価

先に述べた通り、ナノ電解法は種々の電子構造を有する有機材料に適用可能な手法であり、 絶縁体、半導体から金属まで様々な電子特性を持つナノ単結晶が構築可能である。そこでこれら の材料を幅広く用いてトランジスタ構造を作製し、有機トランジスタとしての可能性を検討した。用 いた材料は先に述べたBEDT-TTF、TTF、TMTSFに加え、ビス(1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジ チオラト)ニッケル(III)錯体(Ni(dmit)₂)等の有機導電体材料をはじめ、フタロシアニン類である。前 項目で検討した条件により、ギャップ間に選択的にナノ単結晶を架橋成長させることによりトラン

ジスタ構造を作製した。電気化学的に作製したトランジスタ 構造は電解後に純溶媒で洗浄し、乾燥させた後、そのまま 素子として評価を行った。

電子特性の評価では、電界効果が現れない材料も多く 見られたが、TTF、TMTSF、リチウムフタロシアニン、ナトリ ウムフタロシアニンの系などにおいて電界効果が見られた。 特にTMTSFについては有機超伝導体として有名な TMTSF·CIO4において電界効果が見られた。これらの材料 の多くは金属的なバンド構造を有する材料であるにもかか わらず、電界効果が現れている。これは界面の効果のみな らず、有機材料特有の狭いバンド幅や低次元の電子系な



フは有機超電導体としても知られるTMTSF·CIO4。

ども関与していると考えられ、今後の有機エレクトロニクス材料の基礎物性解明の上で重要な手 掛かりが得られた。



2-4. 真空装置・蒸着装置を用いない次世代型デバイス作製プロセスの実現

本手法は常温、常圧下のプロセスであるため、基板や電 極に対する負荷が非常に少ない点が特徴である。基板上 にインクジェット法などの印刷技術を利用して電極パターン を作製し、そこにナノ電解法によってナノ単結晶を作製し、 デバイス構造の構築を行うことで、全ての工程を大気中で 行うことが可能となる。そこで、マテリアルプリンタを用いた 電極基板作製とそのナノ電解法への適用を検討した。電極 材料として金、及び ITO のナノインクを用い印刷電極を作 製しナノ電解法を適用したところ、いずれの電極材料の場 合においてもナノ単結晶による架橋構造を作製することに 成功し、「オール大気中プロセス」でのナノデバイス作製法 を確立することが出来た(図4)。

2-5. まとめ

以上の結果から、ソース・ドレイン電極間にナノ単結晶を 選択的に配置することで、ナノ単結晶を基にした新しいデ バイス構造を製造する技術を確立することが出来た。また、 このデバイスは、①電極を含め「オール大気中プロセス」で 製造可能、②高真空・高エネルギー装置が不要なため、 省エネルギー、③ピンポイントでデバイス作製出来るため、 省資源、である。低環境負荷なデバイス製造プロセスとし て今後も発展させたい。



図4:オール大気中プロセスによるナノデバイス 印刷電極を用いナノ単結晶の選択作製に成功。 左:金電極、右:ITO 電極

また、電子特性においてはトランジスタとしては不十分なものの、一部では金属的なバンド構造 を有する材料であるにもかかわらず電界効果が見られる材料を作り出すことができ、基礎物性を 考える上で重要な手がかりを得た。

3. 今後の展開

本研究結果からどのような有機導電体でもソース・ドレイン電極間にナノ単結晶を選択的に配置 することが可能であることがわかったので、今後もナノ単結晶を基にした新しいデバイス構造を作 製し、評価を行いたい。

特にトランジスタ特性については、本研究で開発した材料では不十分であるため、引き続き材料 開発を通してデバイスとして有効な材料を探索したい。

また、有機超伝導体TMTSF系については、超伝導転移の電界による効果など、材料のナノスケール化も相俟って物性物理学的に興味深い実験系を構築することが可能である。今後電子物性の評価を通して新奇物性の発見を目指したい。

π電子系を有する金属錯体を利用することで、伝導性だけでなくスピンをナノ単結晶に組み込む ことが可能である。このような材料系を利用した磁気デバイス、スピントロニクスデバイスについて も今後開発並びに物性評価を行いたい。

4. 自己評価

本研究では、省エネルギーなプロセスでナノスケールのトランジスタを効率良く作製・配置する 方法として、オリジナルな手法であるナノ電解法を基に高性能有機ナノ結晶トランジスタの構築を 目指した。具体的な研究項目である①出発原料の合成とナノ単結晶作製、②ナノ電解法によるト ランジスタ構造作製法の確立、③ナノ単結晶デバイスの電子特性評価、④真空装置・蒸着装置を 用いない次世代型デバイス作製プロセスの実現、に従い研究を進めた。①に関しては有機導電 体材料に幅広く材料展開し、いずれの材料でもナノ単結晶を得ることができた。②に関しても同様



の材料でナノ単結晶による架橋構造を構築することができ、目標通りナノ電解法の汎用性を示す ことができた。しかし、③の特性評価に関して、電界効果を示す材料を開発できたものの、トランジ スタとしては不十分なものであった。そこで当初の研究項目にはなかった、「電気分解の際のキャ リアドープを抑制したバンド絶縁体型ナノ単結晶」のコンセプトを導入し、材料作製をすることがで きたが、良好な電界効果を示す材料の開発には至らなかった。この点については今後も研究を続 けたいと考えている。一方で、電界効果を示した材料群からは基礎物性として興味深い結果が得 られ、今後の研究の芽を見出すことができた。最後に④に関しては印刷電極を用いたナノ電解法 のデモンストレーションを行い、ナノ単結晶デバイス構造を全て大気中のプロセスで作製できるこ とを示せた。

以上から、本研究により、ナノ電解法によるナノ単結晶の選択形成、並びにナノ単結晶をチャネ ルとするデバイス構造の構築を低環境負荷なプロセスで実現することができた。引き続き高性能 なトランジスタの実現を目指し研究展開したい。

5. 研究総括の見解

既に独自に考案した、電極間にて有機導電体ナノワイヤを成長させることで、単結晶ナノワイヤ を形成でき、かつ電気伝導に有利な分子の配向性が得られる「ナノ電解法」を用いて、高パフォー マンスな有機ナノ電子デバイスの製造手法を開発することを目的とした。その結果、電子状態の 異なる、部分酸化型、完全酸化型、バンド絶縁体型に属する各フタロシアニン系有機材料を幅広 く適用して、単結晶ナノワイヤが作製でき、また長軸方向にπスタックが形成されることを確認す ることで、本手法による有機材料の高導電性が期待される結果を得た。またトランジスタ構造の作 製法では、多様な有機材料によるギャップ部への選択作製法の確立、ポリアセチルセルロース膜 のパッチ法による固定・埋め込み化を確立した。そしてこれらナノ単結晶デバイスの電気的評価を 行ったところ、トランジスタ性能としては未だ不十分ではあったが、電界効果特性を確認すること ができた。さらに電極材料として金と ITO のナノインクを用いて印刷電極を作製しナノ電解法を適 用したところ、いずれもナノ単結晶による架橋構造を作製でき、「オール大気中プロセス」でのナノ デバイス作製法を実現した。有機導電体単結晶ナノワイヤを用いた有機トランジスタの開発にお いて、一定の成果が得られたことは評価する。

- 6. 主要な研究成果リスト
 - (1)論文(原著論文)発表
 - <u>H. Hasegawa</u>, Y. Noguchi, R. Ueda, T. Kubota, S. Mashiko, "Organic Mott insulator-based nanowire formed by using the Nanoscale-electrocrystallization", *Thin Solid Films*, 516 (2008), 2491-2494.

2. A. Funabiki, T. Mochida, <u>H. Hasegawa</u>, K. Ichimura, S. Kimura, "Nanosized charge-transfer salts of metal phthalocyanine iodides ([MPc]I) produced by direct reaction of MPc-Silica hybrid nanoparticles with iodine", *New Journal of Chemistry*, 35 (2011), 483-488.

3. <u>H. Hasegawa</u>, M. Matsuda, H. Tajima, "Magnetic Field Effect in Electrochemically Fabricated Organic Nanocrystal toward Organic Spintronic devices", to be submitted.

4. <u>H. Hasegawa</u>, "Site-selectively fabricated neutral radical phthalocyanine nanocrystal. Structure and device application", to be submitted.

5. <u>H. Hasegawa</u>, "Field-effect of site-selectively fabricated TMTSF-based nanocrystal", to be submitted.

(2)特許出願
 研究期間累積件数:2件
 発明者: 長谷川裕之
 発明の名称: ナノ電解法を利用したバンド絶縁体型ナノワイヤの作製法



- 出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構
- 出 願 日: 2009/9/9
- (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)
- 〇 受賞
 - (1) 日本化学会 優秀講演賞(産業)
 - 日本化学会 第88春季年会 (2008年3月)
- O 招待講演
 - ・国際会議
 - (1) <u>H. Hasegawa</u>

Site-selective Fabrication of nanocrystalline devices using Nanoscale Electrocrystallization

BIT Life Sciences' 1st Annual Nanomedicine-2010(2010 年 10 月、Beijing, China) •国内会議

(1) 長谷川裕之

ナノ電解法による液中でのナノ単結晶デバイス作製 〜新型高性能有機トランジスタを目指して〜 高分子学会 印刷・情報記録・表示研究会および光反応・電子用材料研究会 合同研究会 (2008 年 12 月)

- (2) <u>長谷川裕之</u>
 ナノ電解法によるナノ単結晶の作製とデバイス化
 「化学を基盤とする物質科学イノベーション」シンポジウム (2008 年 3 月)
- O 学術講演
 - <国際会議>
 - ・ロ頭発表
 - (1) <u>長谷川裕之</u>、上松康二、大友明

Synthetic Metals-based Nanocrystaline FET Fabricated by Using the Nanoscaleelectrocrystallization

6th Singapole International Chemical Conference(2009 年 12 月)

(2) 長谷川裕之、上松康二、大友明、松田真生、田島裕之

Site-selective Formation of Nanocrystals using the Nanoscale-electrocrystallization and Fabrication of Electromagnetic Field Controlled Devices

8th International Conference on Nano-molecular Electronics 2008(2008 年 12 月)

・ポスター発表

(1) 長谷川裕之

Site-selective Fabrication of Organic Nanocrystalline FETs by the Nanoscale-electrocrystallization

The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010) (2010 年 12 月)

(2) 長谷川裕之

Organic Nanocrystaline FET Fabricated by Using the Nanoscale-electrocrystallization The IVth International Conference on Molecular Materials (MOLMAT2010)(2010 年 7 月)

(3) 長谷川裕之

Site-selective Formation of Nanocrystals using the Nanoscale-electrocrystallization and Fabrication of Nanocrystal Based Devices

The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and



Ferromagnets (ISCOM2009)(2009 年 9 月)

(4) <u>長谷川裕之</u>、上松康二、大友明
 Site-selective fabrication of nanocrystalline transistors using the Nanoscale-electrocrystallization

Molecular Electronics Conference 2008(2008 年 12 月)

(5) <u>長谷川裕之</u>
 Fabrication of organic nanocrystalline devices using the Nanoscale-electrocrystallization

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science(2008 年 10 月)

- (6) <u>長谷川裕之</u>、上田里永子、久保田徹、大友明、益子信郎
 Organic nanocrystalline device fabrication using the Nanoscale-electrocrystallization
 Singapore International Chemistry Conference 5(2007 年 12 月)
- <国内会議>
- ・ロ頭発表
- (1) <u>長谷川裕之</u>
 - ナノ電解法による有機導電体ナノ単結晶の位置選択的形成技術とデバイス作製 日本化学会第 90 春季年会 アドバンスト・テクノロジー・プログラム(2010 年 3 月)
- (2) <u>長谷川裕之</u>、上松康二、大友明
 有機導電体ナノ単結晶による有機電界効果トランジスタ
 日本化学会第 90 春季年会(2010 年 3 月)
- (3) <u>長谷川裕之</u>、上松康二、大友明 ナノ電解法による有機ナノ単結晶の選択的作製とそのデバイス化
 2009 年電気化学秋季大会(2009 年 9 月)
- (4) <u>長谷川裕之</u>、上松康二、大友明
 フタロシアニンナノ単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ
 日本化学会第 89 春季年会(2009 年 3 月)
- (5) <u>長谷川裕之</u>、上田里永子、久保田徹、大友明、益子信郎 ナノ電解法による電磁場制御デバイスの作製と特性 有機ナノ界面制御素子研究会(2008 年 4 月)
- (6) <u>長谷川裕之</u>、上田里永子、大友明、益子信郎
 ナノ電解法による電磁場制御デバイスの作製とその特性
 日本化学会第88春季年会(2008年3月)
- ・ポスター発表
 - (1) <u>長谷川裕之</u>、大友明、益子信郎、松田真生、田島裕之 ナノ電解法によるナノ単結晶の作製と電磁場制御デバイスの構築 分子科学討論会 2008(2008 年 9 月)



研究報告書

「基本論理素子に向けたナノスピンバルブ構造の選択形成」 研究期間: 平成 19 年 10 月~平成 23 年 3 月 研究者: 原真二郎

1. 研究のねらい

半導体ナノテクノロジ研究の分野では、トップダウン型の微細加工技術が産業レベルで確立さ れ ULSI などの高集積化を支えてきたが、加工寸法の限界から、結晶成長により原子を1つ1つ 積み上げる、いわゆるビルドアップ(ボトムアップ)型技術が幅広い材料・デバイス研究の分野で 必要不可欠となっている。また、希薄磁性半導体薄膜や強磁性体/半導体複合ナノ材料などに より近年具現化されつつある半導体スピントロニクス研究では、物質の磁性の起源である電子の スピン物性を従来の半導体デバイスの機能に融合することを目指し、トンネル磁気抵抗素子・スピ ン LED・スピン FET などの高機能・新機能デバイスに関する研究が盛んに行われているが、極端 な低温成長による薄膜成長と、やはり、従来のトップダウン型微細加工によりナノスピントロニクス デバイスが作製されており、ビルドアップ型形成手法に関する研究開発は皆無と言って良いのが 現状である。

本研究では、独自に開発してきた強磁性体・半導体ナノ構造の有機金属気相成長技術、いわ ゆる MOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)法を応用し、半導体材料(ウェハ)上で強磁性 体/半導体ヘテロ接合ナノ構造をビルドアップにより形成する MOVPE 選択成長技術の確立を目 指す。電子線(EB)リソグラフィにより作製したウェハ上の非晶質マスクパターンを用いて、ナノメー タの極微細領域に「結晶成長」自体を制限し、結晶構造の違いや大きな格子不整合の影響を抑 制することにより、均一で結晶軸の揃った強磁性体/半導体ヘテロ接合ナノ構造を任意の位置に 選択的に形成する、これまでに無い技術を実現する。プロトタイプデバイスとして、縦方向/横方 向ナノ磁気抵抗素子から成る基本論理素子の試作を目指す。研究期間内では、以下のように 3 つの研究課題・目標を設定し、研究を推進した。

- (1) 論理素子構造の基本となる縦方向および横方向ナノスピンバルブ(磁気抵抗)構造を、 それぞれ単体で作製する選択形成技術を確立する。
- (2) 作製した単体素子の基礎物性評価(磁気異方性評価・磁気抵抗効果測定等)を行い、 MOVPE 選択成長用マスクパターンの最適化、および論理素子構造の設計へフィードバックする。
- (3) 縦方向および横方向ナノスピンバルブ(磁気抵抗)構造による基本論理素子として、XOR 回路を試作し素子特性評価を行うと共に、ナノデバイスプロセス技術を確立する。

最終目標として定めた、「全く新しいビルドアップ(ボトムアップ)型ナノ作製技術」と、従来のトッ プダウン型微細加工技術では実現困難な「新規の磁気デバイス構造」の実現に向かって着実に 研究を推進すると共に、その過程で明らかになった課題や新しい知見から、作製方法・材料・デバ イス構造の改善や、デバイス応用・技術展開を新たに模索・検討することにより、半導体/磁性体 ナノエレクトロニクスにおける「ナノ製造技術の探索と展開」に貢献する。

- 2. 研究成果
 - (1)論理素子構造の基本となる縦方向および横方向ナノスピンバルブ(磁気抵抗)構造を、 それぞれ単体で作製する選択形成技術を確立する:

実験には主に半絶縁性GaAs (111)Bおよびn型Si (111)ウェハを用いた。まず半導体ウェハ全面に非晶質のSiO₂誘電体膜(20 ~ 100 nm)を形成するが、GaAs上ではプラズマスパッタもしくはプ



ラズマCVD法による堆積、Si上ではSiON, 膜と共に熱酸化を用いた。EBリソグラフィにより所望の 位置に部分的に半導体ウェハ表面を露出させた「マスク開口パターン」を作製し、その後通常の MOVPE装置を用いて、H₂ガス希釈した 20%-AsH₃(V族)および有機金属(CH₃C₅H₄)₂Mn原料により、 強磁性体MnAsナノクラスタ(NC)を形成する。バッファ層として用いる通常の半導体ナノ構造の選 択形成には、有機金属原料として(CH₃)₃Gaおよび(CH₃)₃Alを用いた。この際非晶質のSiO₂膜が「マ スク」として働き、半導体ウェハ表面を露出させた所望の「開口部」にのみ選択的にナノ構造を結 晶成長させる、いわゆる「選択成長法」が本技術の基本となっている。個々のMnAsナノクラスタを 選択形成する「マスク開口部」の形状は円形もしくは長方形であり、研究を通じて用いた典型的な 円形開口部で直径 100 ~ 300 nm、比較的大きいもので直径 500 ~ 1,000 nmとした。また通常 のマスクパターンでは、この「マスク開口部」を 0.05 ~ 0.1 mm四方の非晶質膜領域内にのみ周 期的に形成し、さらにその1つの非晶質膜領域を単位とした、同程度の0.05 ~ 0.1 mm間隔の周 期構造をウェハ上にいくつか作製した。マスク開口部を有する非晶質膜領域外は、通常、半導体 ウェハ表面(GaAsあるいはSi)を露出させており、非晶質マスク表面の過剰な原料(反応種)の吸 着サイトとして機能する。

(1-a) 横方向ナノ磁気抵抗素子に向けた高均一ナノクラスタ列の選択形成技術の確立 研究当初、GaAs (111)B基板に直接選択形成したMnAs NCsに関して、透過型電子顕微鏡 (TEM)による断面観察を行った結果、Ga原料を一切供給していないにも関わらずMnAs NCs直下 に意図しないGaAs層が形成されており、これがMnAs NCsの均一性低下の要因となっていること を見出した。この問題を解決するため、熱的により安定なAlGaAsを用いたナノピラーバッファ層の 導入を検討した結果、図 1(a)の断面TEM像が示すように、極めてサイズ均一性の高い等方性NCs (MnAs NC底面の幅 ~ 160 nm、上面の幅 ~ 80 nm)を形成可能であることを確認した。またナ ノクラスタのサイズ均一性は、選択形成のマスクとなるSiO₂誘電体膜の堆積法にも依存し、従来 主に用いていたプラズマスパッタと比べ、プラズマCVD法により堆積したSiO₂膜でより良好な結果 が得られる。これは、プラズマスパッタにより室温で堆積した比較的「疎」なSiO₂膜に比べ、プラズ マCVD法により 300°Cの条件下で堆積した比較的「密」なSiO₂膜では、通常MnAsナノクラスタの選 択形成に用いる 800°C前後の高い結晶成長温度下で生じる「熱収縮」の度合いが小さいためと考 えられる。

また TEM による格子像観察と電子線回折測定の結果、MnAs ナノクラスタは NiAs 型六方晶の 結晶構造を有し、その c 軸<00(0)1>(磁化困難軸)方向は下地である GaAs ウェハの<111>B 方向 と平行であった。作製した MnAs ナノクラスタは原子レベルで平坦な結晶ファセット(上面:{00(0)1}、 側面:{10(-1)1}(60°)および[10(-1)0](90°))で構成される表面を有し、下地の GaAs もしくは AlGaAs 層とのヘテロ接合界面も原子レベルで急峻である。(MnAs/AlGaAs NCs については、図 1(b)およ び(c))MnAs と GaAs は(111)B 面上で 6.8%程度の格子不整合度を有しているため、ヘテロ界面の 極近傍で格子は歪んでいると考えられるが、そもそも結晶構造が異なる半導体と強磁性体の結

晶成長をナノメータの極微細領域に制限 することにより、良質なヘテロ接合ナノ構 造を作製することに初めて成功した。格 子不整合度から、ヘテロ界面の面内でミ スフィット転位が生じている可能性はある が、構造評価により、これを確認すること は現時点では極めて困難である。また、 MOVPE 成長条件で特に鍵となる「V/Mn 供給ガス比」に対する成長方向制御を検 討した結果、V/Mn 比が比較的低い(~ 375)条件下では、成長時間に対し横方向 成長が支配的であり、ナノクラスタの高さ は 180 nm 程度で飽和する。一方 V/Mn 比を増加すると(375 → 2,250)、c 面への



図 1 AlGaAs ナノピラーバッファ層による高均一 MnAs ナノクラスタ(NCs)の作製(断面 TEM 像)



十分な As 吸着からか、c 軸方向の成長が促進され、高さ が増加する(180 → 300 nm)。

本研究では主として化合物半導体GaAs (111)B基板を 用いた技術開発を行っているが、Si (111)基板への展開 も並行して検討した。Si (111)基板に直接MnAs NCsを選 択形成する実験を行ったところ、図 2(a)に示す通り、NCs は全く作製されず、マスク開口部からMnが基板結晶であ るSiと反応し、MnSi化合物(可能性としては、Mnシリサイ ド等)が形成される、またSiO。薄膜がマスク開口部端から 侵食されることを確認した。さらにGaAs (111)B基板上と 異なり、MnAs NCsの上部や、マスク開口部端近傍の AlGaAsナノピラーバッファ層の結晶ファセットの劣化が確 認され、Mn原料のガスエッチング効果により基板表面か ら再脱離したSiや、依然として生じるマスク開口部からの Mn-Si反応に起因している可能性が示唆された。選択形 成用マスクパターン、およびマスク材質そのものの検討を 行った結果、ナノクラスタの選択形成用マスク開口部以 外、Siウェハ全面をSiON、膜(~ 30 nm)により覆ったマス クパターンを用いることにより、明瞭な結晶ファセットを有 するMnAs/AlGaAs NCsを作製することに成功した(図



図 2 Si (111)基板上の MnAs NCs

2(b))。ただし、サイズ均一性に依然課題が残るため、今後さらに、マスクパターンおよび材質の最適化が必須である。

当初、BHF溶液(HF:NH₄F = 1:10)を用いたSiO₂膜のウェットエッチングによりマスク開ロパターン を作製し、開口部のGaAs (111)Bウェハに直接MnAsナノクラスタを選択形成したが、CF₄ガス(@ 4

Pa)を用いたドライエッチング(反応性イオンエッチング: RIE)による選択成長ウェハの作製プロセスおよび、より 熱的に安定なAlGaAsナノピラーをバッファ層として導入す ることにより、MnAsナノクラスタ列のサイズ均一性が著し く向上した。これは、開口部の直径が 300 nm以上と比較 的大きなパターンから、図1においても示したように、200 nm以下に微細化する際も非常に有効である。この技術に より、均一性の高い横方向ナノ磁気抵抗素子構造を作製 することに成功し(図 3)、ナノクラスタ間のギャップ ~ 10 nmの構造を比較的安定して作製可能となった。研究の当 初計画では、引き続きin-situで実施するMOVPE選択成 長により、ナノクラスタ間のギャップを非磁性層である半 導体(AlAs等)薄膜で埋め込む予定であったが、次の (1-b)節で述べる通り、現時点では更なる検討が必要の ため、後工程のデバイスプロセスにより、絶縁膜(SiO,も しくはAl₂O₂)による埋め込みを実現し、トンネル障壁層を 形成する。

(1-b) 縦方向ナノ磁気抵抗素子に向けた選択形成 技術の確立



縦方向ナノ磁気抵抗素子の試作に向け、当初から計 高均一 MnAs NC 列の選択形成 画していた通り、ワイドギャップの半導体材料である AIAs 薄膜を非磁性層として用いた、縦方向 MnAs/AIAs/MnAs 巨大磁気抵抗(GMR)素子構造の試作を目指し、GaAs (111)B 基板上の AIGaAs ナノピラーバッファ層を用いた積層ナノクラスタ構造の作製を行った。SEM 観察の結果か



らは、極めて均一性の高い周期構造が確認されたが、図4に示した断面 TEM 観察と電子線回折



図4 縦方向磁気抵抗素子に向けた MnAs/AlAs/MnAs/AlGaAs 積層構造の試作 図 5 「エンドタキシ」による下地 GaAs 薄膜 中での MnAs 単結晶層の形成(TEM 像)

測定の結果、所望の積層構造ではなく、下部 MnAs 層のない MnAs/AlAs/AlGaAs 積層構造が確 認された。研究期間当初に行った MnAs/GaAs/MnAs ダブルヘテロ接合 NCs の選択形成実験に おいても、同様に下部 MnAs 層のない MnAs/GaAs シングルヘテロ接合 NCs が形成されており、 結晶成長中に MnAs は表面偏析しやすく、半導体ナノ構造上への MnAs NCs 積層が極めて困難 であることを示唆している。

MnAs/半導体/MnAs積層NCsの作製が困難である一因として、Si (111)基板上の実験でも確認 されたMnの反応性の高さが挙げられる。例えば、マスクパターン基板ではなく、通常のプレーナ GaAs (111)B基板を用いた実験では、GaAs薄膜を成長後、V族原料であるAsH₃ガスを流さず、H₂ 希釈したMn原料のみを温度 600°Cの条件下で流した結果、図 5 の断面TEM像で示す通り、As原 料の供給が無いにもかかわらず、GaAs薄膜中でMnAsが単結晶化し、六角形のMnAs NCsを形成 することが明らかとなった。ある面方位関係を有しながら、下地となる結晶中に単結晶を形成する 現象は、これまで扱った「エピタキシ(Epitaxy)」に対し「エンドタキシ(Endotaxy)」と呼ばれ、これま

で他の材料系で確認される例は散見されたものの、本材料系 においても初めて確認された。当初計画した縦方向ナノ磁気抵 抗素子の試作に向けて、解決が困難な難題であり、(i) AlAs等 の半導体を用いた非磁性体中間層ではなく、酸化膜等の代替 材料を検討する、または、(ii) 縦方向ナノ磁気抵抗素子構造そ のものの利用を回避し、横方向構造のみで当初目標としたプロ トタイプ素子を構成する、といった代替案を検討する必要性が 生じた。

(2) 作製した単体素子の基礎物性評価を行い、MOVPE 選 択成長用マスクパターンの最適化、および論理素子 構造の設計へフィードバックする:

MnAsナノクラスタの基礎的な磁気物性評価として、原子間力 顕微鏡をベースとした磁気力顕微鏡(MFM)による磁化方向評 価および磁区構造観察を行い、形状異方性ナノクラスタによる 磁化方向制御技術の開発を行った。図 6 は、(a)正六角形の等 方的な形状を持つ MnAs NCsと、(b)MnAs の3つ磁化容易軸(a 軸)のうちの 1 方向に長軸を持つ形状異方性 NCs に対して、 2,500 Gauss の外部磁場を印加した後、MFM 観察を行った結果 である。外部磁場を印加しない as-grown のサンプルでは、単磁 区構造の他、多磁区および還流磁区構造を有する NCs が混在 していることが確認されているが、外部磁場印加後、単磁区構



図 6 (a)等方性・(b)形状異方 性 NCs の磁化方向(MFM 像)



造を有する NCs 数が顕著に増加する。同程度のサイズを有す る MnAs/AlGaAs NCs で比較したところ(等方性 NCs: 直径 650 nm、形状異方性 NCs: 長さ 630 nm・幅 300 nm)、単磁区化する 割合は、等方性 NCs では 43%程度であるのに対し、形状異方性 NCs では 80%に達することを明らかにした。さらに、図 6 で比較し て明らかなように、3 つの等価な a 軸を有する等方性 NCs では、 その磁化方向を制御することは困難であり、磁気抵抗素子の実 現に向けては、磁化容易軸(a 軸)のうちの 1 方向に長軸を持つ 形状異方性 NC 構造の導入が不可欠であるとの知見を得た。

また図 7 では、従来のウェットエッチングにより選択成長用マ スクパターンを形成した GaAs (111)B ウェハ上に試作した横方 向磁気抵抗素子構造に対し、外部磁場方向に依存した各ナノ クラスタの磁化方向を MFM により観察した結果を示している。 本構造では、MnAs の磁化容易軸である a 軸の 1 つに沿って形 状異方性を有する 2 つのナノクラスタ間に、より等方的でサイズ の小さいナノクラスタを配置しており、理想的には 3 つのナノクラ スタの磁化方向(平行/反平行)を個別に制御することにより、 磁気抵抗(MR)を制御する。またナノクラスタの多重連結により、 MR の多値化やネットワーク構造の実現も可能となる。外部磁 場強度の連続的な変化と印加方向の反転(将来はスピン注入 磁化反転)に伴って、各ナノクラスタの磁化方向を順次反転させ るには至っていないが、最初に印加した 3,500 Gauss の外部磁 場と反対に 1,000 Gauss 印加した場合(図中、白色矢印)、3 つ



図 7 横方向磁気抵抗素子の 磁化方向反転(MFM 像)

のナノクラスタ全ての磁化方向(図中、橙色矢印)が反転する様子を確認できた。

(3) 縦方向および横方向ナノスピンバルブ(磁気抵抗)構造による基本論理素子として、XOR 回路を試作し素子特性評価を行うと共に、ナノデバイ スプロセス技術を確立する:

先の(1-b)節で述べたように、縦方向ナノ磁気抵抗素子構造 の作製に向けては、未だ解決すべき課題が残るため、横方向 磁気抵抗素子構造をベースとしたプロトタイプ素子を試作し、ナ ノデバイスプロセス技術の開発を行った。

ナノクラスタ間のギャップにSiO,絶縁膜(~ 30 nm)をプラズ マCVDにより堆積した、横方向MnAs/SiO₂/MnAsトンネル磁気 抵抗(TMR)素子構造を作製し、所望のナノクラスタ列にTi/Au 電極を形成した試作素子に対して、I-V特性を評価した。図 8 は、 (a) 近接配置した2つの形状異方性NCsで構成される横方向磁 気抵抗素子構造の周期配列を作製した領域に、電極および配 線を施した試作素子全体の様子と、(b) Ti/Au電極をコンタクトさ せた 1 組のNC対の拡大SEM像である。いくつかのサンプルの I−V特性評価を試みたが、絶縁膜を介した、電極あるいは配線 からGaAsウェハへのリーク電流のため、磁気抵抗素子自体の MR効果測定には至っていない。リーク電流は、(i)電極形成前 に堆積したSiO₂絶縁膜が薄い、かつ、(ii) MnAsナノクラスタの選 択形成では比較的高い成長温度(~ 800℃)条件を用いるが、 結晶成長中AlGaAsナノピラーバッファ層を介して半絶縁性 GaAsウェハにMn原子が拡散し、p型GaAs層(例えば、J. Appl. Phys. 107, 013701 (2010): p ~ 1.7×10¹⁸ cm⁻³ @ 280 K程度) が形成されたことに起因している。このことは、先に述べた「エ



図 8 ナノデバイスプロセスに よる横方向素子の試作: (a) 電極形成部の光学顕微鏡像・ (b)NCs の SEM 像



ンドタキシ(図5)」に関する実験結果からも示唆されており、所望のプロトタイプ素子の試作に向け、 Mn原子の基板への拡散を抑制する技術が必須となる。

3. 今後の展開

依然残る主要な課題として、次の3項目について、引き続き推進中である:

- (a) 縦方向ダブルヘテロ接合 NCs の作製技術
- (b) Mn 原子の拡散による基板へのリーク電流防止技術
- (c) 絶縁膜単結晶化技術の確立による TMR 素子動作の実証

課題(a)・(b)に対する代替案として、Al₂O₃絶縁膜を原子層堆積(ALD)後、ポストアニールによる 単結晶膜化技術を検討中である。非晶質のAl₂O₃絶縁膜を高温アニールすることにより単結晶化 する技術が、SiおよびGaN系材料の研究分野で報告されている。本研究では図 9 に示す通り、(1) 縦方向MnAs/Al₂O₃/MnAsトンネル磁気抵抗(TMR)素子構造の作製と、(2)基板へのMn原子の 拡散防止膜としての利用を検討している。図 10 はその予備実験の結果である。アニール後の Al₂O₃膜(~ 5 nm)上では、明瞭な結晶ファセットを有するMnAs NCsが、ランダムではあるが形成 されており、下地結晶(図 10 では、GaAs (111)B面)の結晶方位に対し、エピタキシャルにAl₂O₃膜 が単結晶化したことを示唆する現象が確認できる。ただ、NC作製前のAl₂O₃膜の高温アニール(~ 950°C前後)と、表面処理(As終端等)が重要であるとの知見を得ており、さらに詳細に条件を検討 する必要がある。課題解決後、さらにプロトタイプの横方向TMR素子を試作し、課題(c)を実施する 予定である。

また一方で、縦方向ナノ磁気抵抗素子構造を用いることなく、新たな素子構造の可能性を模索 する必要もある。NCsのギャップ間に非磁性膜あるいは絶縁膜を成長させることにより、横方向ナ ノGMR/TMR素子作製を目指す他(図 11(a)・(b))、均一で結晶軸の揃った強磁性体/半導体へ テロ接合ナノ構造を任意の位置に選択的に形成する本手法最大の利点を活かし、多段連結ナノ クラスタによる論理素子の「多値化」やネットワーク化(図 11(c))を実現する計画である。さらに、本 研究後の将来に向けたさらなる技術展開として、(i) NiAs型六方晶に起因した明瞭な結晶ファセッ トの特長を活かし、六角形 MnAsナノクラスタの頂点のナノメータ領域でポイント接合した構造を利 用する、いわゆる「ナノコンタクト MR素子」(図 11(d))への応用や、(ii) 強磁性体ナノ構造の周期



PRESTO

配列の設計により磁気物性を制御する新しい平面型磁気ナノエレクトロニクスへ展開(研究協力 先との共同研究提案)を計画している。

4. 自己評価

本研究では、(1) 作製技術の確立、(2) 基礎物性評価、さらに、(3) 基本論理素子応用の一例 として XOR 素子の試作までを目標にしていたが、研究の当初計画という点では、目標を大きく下 回ったと言わざるを得ない。その主な原因として、作製技術をゼロから確立する過程で様々な課 題が生じ、解決策の探索・代替案の検討などに多くの時間を割かれたことが挙げられる。(a) As 原 料ガスの供給が無い状況下でさえ、Mn 原子が下地の GaAs 層内で MnAs ナノクラスタとして単結 晶化する「エンドタキシ」という現象に見られるように、極めて反応性の高い Mn 原子が GaAs (111)B ウェハに拡散し、磁気抵抗素子のリーク電流の原因となってしまうこと、また Si (111)と反応 し MnSi 化合物 (Mn シリサイド)を形成してしまうこと、(b) 実現した六方晶 MnAs ナノクラスタ表面 が原子レベルで極めて平坦であることに起因しているかもしれないが、化合物半導体(GaAs, AlGaAs 等)ナノピラーバッファ上の MnAs ナノクラスタ作製は容易だが、その上にさらに化合物半 導体(GaAs, AlGaAs, AlAs 等)中間層を積層し、縦方向強磁性体/半導体ダブルヘテロ接合ナノク ラスタ(MnAs/AlAs/MnAs 等)を作製することが極めて困難であることは、未だ解決していない、あ るいは、代替案による回避を未だ実現できていない課題であり、今後の素子試作にとって極めて 重要な課題である。

また、さきがけ研究費の使途として、結晶構造や固相組成等の詳細な分析を専門とする外部業 者に依頼する分析費や、原料ガス・半導体ウェハ等多くの消耗品を含め、キーとなる結晶成長装 置関連の物品に多くの研究費を割かざるを得なかった。しかし例えば、研究期間全体を通じて研 究実施を補助する非常勤技術者、あるいはポスドクの雇用に人件費を割くことにより、所属研究 室の「学生補助者」だけではなかなか立ち行かない課題解決について、もっと早い時期から継続 して検討・対応することが、目標達成に有効だったのではないかと反省している。

最後に、領域アドバイザの先生方からも折に触れて指摘された課題であるが、作製技術の課題を全てクリアして所望の素子を試作したとして、(1) それがどの程度、社会にインパクトのある素子なのか、(2) どのように現在の Si-CMOS 技術を置き換えることができるのか、という今後に向けた重要な研究の視点を十分検討できなかった。個人研究であるさきがけ研究としては手に余る難題ではあるが、常にこのような視点を持って研究を進めるべきだということを指導頂けたことは、今後来るべき大型プロジェクトの研究提案に向け極めて有用であり、非常にありがたいと感じる。

以上挙げたような反省点はあるが、次の点で本研究テーマによる技術開発は評価できると感じ ている。

- (1) 横方向ナノ磁気抵抗素子の選択形成技術の開発: GaAs(111)B および Si(111)ウェハ 上への形成位置・サイズ制御や、開ロパターンのドライエッチング技術とAlGaAs ナノピ ラーバッファ層の導入による高均一 MnAs ナノクラスタの選択形成
- (2) ナノデバイスプロセス技術、主に、横方向磁気抵抗素子作製プロセス技術の開発:ナノ構造のサイズや位置を制御可能な新しいビルドアップ型手法や、格子不整合系や異なる結晶系の異種材料接合ナノ構造を半導体ウェハ上に集積可能な作製技術の提供
- (3) 当初計画とは異なるが、新らた磁気抵抗デバイス応用の提案:半導体ウェハ上の選択形成技術と結晶ファセットの特長を活かした、ナノクラスタの横方向多段連結によるナノコンタクト構造・レーストラックメモリ構造等への応用や、研究協力先(次項(4))と検討中の共同研究・技術展開として、強磁性体ナノ構造の周期配列設計により磁気物性を制御する新しい平面型磁気ナノエレクトロニクスへの展開
- (4)研究協力先との国際研究交流の発展:研究期間を通じて、ドイツの研究機関(主に、 ギーセン大学・Peter J. Klar 教授ら)との研究協力をさらに発展させ成果を上げる共に (下記「7.(3)その他」の欄、参照)、所属研究センターにおけるドイツ人大学院学生の 研究滞在(JSPS 外国人特別研究員(欧米短期)事業 2009年1月19日~4月18日) や、博士研究員の雇用(非常勤研究員 2011年3月7日~)といった国際研究交流を



5. 研究総括の見解

独自に開発してきた強磁性体MnAs ナノ構造の有機金属気相選択成長法により、従来のトップ ダウン型微細加工技術では困難であった、結晶軸が揃った強磁性体/半導体ヘテロ接合構造を、 リソグラフィー技術を駆使して、ナノメータ領域で任意の位置に形成できるビルドアップ型作製技 術の確立を目指した。その結果、横方向ナノ磁気抵抗素子に向けた高均一ナノクラスタ列の形成 技術では、熱的により安定なAlGaAsを用いたナノピラーバッファ層の導入を検討することで、サイ ズ均一性の高い等方性MnAs のナノクラスタ列が形成できることを確認した。しかし引き続く MOVPE選択成長により、ナノクラスタ間のギャップを非磁性層であるAlAs半導体薄膜の埋め込に はさらなる検討が必要なため、代替構造であるSiO,絶縁膜によるトンネル障壁層による検討を進 めプロトタイプ素子構造を試作できるレベルに至った。縦方向ナノ磁気抵抗素子への開発では、 MnAs/AlAs/MnAs(GMR)素子構造の試作を目指し、AlGaAsナノピラーバッファ層を用いて積層ナ ノクラスタ構造の作製を行ったが、「エンドタキシ(Endotaxy)」なる下地結晶成長効果が発現する ことが判明し、下部MnAs層のないMnAs/AlAs/AlGaAs積層構造が形成されることで、目標構造の 作製は現状困難となり、代替構造等のさらなる検討が必要となった。他方、MnAsナノクラスタの基 礎的な磁化方向制御の検討を進め、単磁区化では、正六角形の等方的形状を持つMnAs ナノク ラスタではなく、磁化容易軸(a軸)のうちの 1 方向に長軸を持つ形状異方性ナノクラスタ構造の導 入が必要不可欠であることを明らかにし、さらに外部磁場方向に依存してナノクラスタが磁化方向 に反転する基本動作を確認した。以上の結果は、当初目標の実現には到達しなかったものの、研 究者の必死のさきがけ研究努力により、ビルドアップ型結晶成長形成技術に関する課題や問題 解明などの多くの要素が摘出され、本課題の難易度の大きさが改めて判明し、さらなる研究課題 への果敢な挑戦や別手法による問題解決のアプローチなど、さきがけ研究者に相応しい前向きな 研究姿勢には一定の評価を与えたい。またMnAsナノクラスタの基礎的な磁気物性評価では、今 後の展開に向けての有用な基礎的成果が得られたと考える。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- T. Wakatsuki, <u>S. Hara</u>, S. Ito, D. Kawamura, and T. Fukui, "Growth Direction Control of Ferromagnetic MnAs Grown by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 4, pp. 04C137-1 - 04C137-5 (2009)
- S. Ito, <u>S. Hara</u>, T. Wakatsuki, and T. Fukui, "Magnetic domain characterizations of anisotropic-shaped MnAs nanoclusters position-controlled by selective-area metal-organic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters, Vol. 94, No. 24, pp. 243117-1 - 243117-3 (2009)
- K. Komagata, <u>S. Hara</u>, S. Ito, and T. Fukui, "Ferromagnetic MnAs Nanocluster Composites Position-Controlled on GaAs (111)B Substrates toward Lateral Magneto-Resistive Devices", Japanese Journal of Applied Physics, *in press* (2010)
- (2)特許出願研究期間累積件数:0件

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等) 主要な国際会議発表



- <u>S. Hara</u>, H. Iguchi, and T. Fukui, "Endotaxial Nanoclustering of Ferromagnetic MnAs in Lattice-Mismatched Semiconductor Layers during Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", The 2008 International Conference on Electronic Materials (ICEM 2008), 28 July - 1 August 2008, Sydney, Australia (2008.07.29 口頭発表)
- 2. <u>S. Hara</u>, S. Ito, T. Wakatsuki, and T. Fukui, "Magnetic Anisotropy in Position-Controllable MnAs Nanoclusters on Semiconductor Substrates by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", The 2009 International Conference on Magnetism (ICM 2009), 26 - 31 July 2009, Karlsruhe, Germany (2009.07.28 ポスター発表)
- 3. K. Morita, <u>S. Hara</u>, S. Ito, and T. Fukui, "Structural Characterizations of MnAs Nanoclusters Formed on Si (111) Substrates by Selective-Area MOVPE", The 22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2009), 16 - 19 November 2009, Sapporo, Japan (2009.11.18 口頭発表)
- 4. <u>S. Hara</u>, S. Ito, K. Morita, K. Komagata, and T. Fukui, "Ordered Planar Arrangements of MnAs Nanoclusters by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy for Lateral Magneto-Resistive Devices", The 15th International Conference on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XV), 23 - 28 May 2010, Incline Village, Nevada, USA (2010.05.27 口頭発表)
- 5. K. Komagata, <u>S. Hara</u>, S. Ito, and T. Fukui, "Selective-Area Growth and Characterization of MnAs Nanocluster Composites for Lateral Magneto-Resistive Device Applications", The 2010 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 29 November - 3 December 2010, Boston, Massachusetts, USA (2010.12.03 口頭発表)

本さきがけ研究に関連する原著論文

- M. T. Elm, C. Michel, J. Stehr, D. M. Hofmann, P. J. Klar, S. Ito, <u>S. Hara</u>, and H.-A. Krug von Nidda, "Comparison of the magnetic properties of GaInAs/MnAs and GaAs/MnAs hybrids with random and ordered arrangements of MnAs nanoclusters", Journal of Applied Physics, Vol. 107, No. 1, pp. 013701-1 - 013701-5 (2010)
- C. Heiliger, M. Czerner, P. J. Klar, and <u>S. Hara</u>, "Magnetic Sensor Devices Based on Ordered Planar Arrangements of MnAs Nanocluster", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 46, No. 6, pp. 1702 –1704 (2010)

以上



研究報告書

「単層マルチカラーエレクトロクロミック材料」 研究期間: 平成 19 年 10 月~平成 23 年 3 月 研究者: 樋口 昌芳

1. 研究のねらい

次世代表示デバイスの簡素化・省エネルギー化を目的として、単層でマルチカラーを表示する 革新的エレクトロクロミック材料を開発する。

2. 研究成果

有機/金属ハイブリッドポリマーは、有機モジュールと金属イオンの錯形成により形成される ー次元鎖状の配位高分子であり(図1)、従来の有機高分子にはない電子・光機能の発現が期待 される。本研究では、有機/金属ハイブリッドポリマーの合成とそのエレクトロクロミック機能の発 見、単層マルチカラーエレクトロクロミック機能の実現、本材料を用いた固体表示デバイスの作製 に関して以下の成果を得た。

(1)有機/金属ハイブリッドポリマーの開発

我々はKröhnke反応やSuzuki/Miyauraカップリング 反応を利用して、ビス(ターピリジン)を基本骨格とした 様々な誘導体の新規合成法の開拓に成功した(表1)。 これらの有機化合物を有機モジュールとして用い、鉄 やコバルト、ルテニウムといった金属イオンと錯形成さ せることで、有機モジュールと金属イオンが交互に数 珠つなぎになった種々の有機/金属ハイブリッドポリ マーを開発した(図2)。錯形成に基づく自己集合によ り形成するハイブリッドポリマーでは、有機モジュール と金属イオンの様々な組み合わせにより、簡便に多彩 なポリマーを合成できる特徴がある。

(2)エレクトロクロミック現象の発見

有機/金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンから有機モジュールへの電荷移動(MLCT)吸収に基づき呈色した。また、これらポリマーは主鎖に金属イオンを多数含むために電気活性である。興味深いことに、透明導電性膜を蒸着させたガラス上にハイブリッドポリマーをキャストしポリマーフィルムを作成後、電解質を含むアセトニトリル溶液中に浸し、ポリマー内の金属イオンの酸化電位より高い電圧を印加すると、金属 イオンが酸化され電荷移動吸収が消失することによって、このポリマーフィルムが透明に変化することを見出した(エレクトロクロミック機能)。続いてこのポリマーフィルムに還元電圧を印加すると、金属イオンは還元されポリマーフィルムは元の色に戻った。この変化は電荷移動吸収の電気化学的制御に基づいて発現したと説明できる(図3)。



Complexation



図1 有機モジュールと金属イオン の錯形成に基づく有機/金属ハイ ブリッドポリマー形成の模式図





表1 合成したビス(ターピリジン)誘導体

(3)特徴:自在な色調制御と高い繰り返し安定性

π 共役有機ポリマーなど、これまでにもエレクトロクロミック物質は多数報告されているが、それ らの実用例は数えるほどしかない。無機物質の場合はカラーバリエーションに乏しく、有機物の場 合は、物質の低い安定性が欠点となっている。一方、有機/金属ハイブリッドポリマーの場合、以 下のように、無機物質と有機物質の長所を兼ね備えていることを見出した。

<u>色の調節</u>:発色は金属イオンから有機モジュールへの電荷移動吸収に基づいているため、色は それらのポテンシャルギャップによって決まる。そのため、金属イオンの種類や有機モジュールに



電子供与基や吸引基を導入することで、色調の自在制御に成功した。

<u>高い繰り返し安定性</u>:従来の有機エレクトロクロミック物質では、色変化は物質の構造変化による ものであるため、色変化を繰り返す間に劣化しやすい。一方、ハイブリッドポリマーでは有機部位 の構造変化がないために高い繰り返し安定性を有していることを見出した。





図2 ビス(ターピリジン)誘導体を用いて合成した有機/金属ハイブリッドポリマーの構造

図3 金属イオンから有機モジュールへの電荷移動吸収に基づく呈色を、金属イオンの 電気化学的酸化還元によって制御するエレクトロクロミック変化

(4)表示デバイスの大型化・マルチカラー化 得られた有機/金属ハイブリッドポリマー を表示材料として用い、リチウム塩を含むゲル 電解質を間に挟んで、10インチサイズの固体 表示デバイス(図4)や、印加電圧を変えるだ けで5つのパターンが表示できるマルチカラー 表示デバイス、デジタル表示デバイスの作製 に成功した。ハイブリッドポリマーを用いた本デ バイスは、大型化しても応答速度にほとんど変 化はなく、また、デバイスの厚さを変えずに多 色化することができた。



図4 固体表示デバイス



(5)特異な高分子物性と単層マルチカラ ーエレクトロクロミック機能

従来の有機ポリマーと異なり、ハイブリッド ポリマーでは、配位結合によりポリマー鎖が形 成されているために、溶液中では平衡状態に あり、ポリマー濃度によってポリマーの長さ(重 合度)が可逆に変化するというユニークな特徴 を有している。また、ポリマー合成時に複数の 金属イオン種を用いることで、ポリマー主鎖内 に複数の金属イオン種を導入できる。2種類の 金属イオンが導入されたポリマーのフィルムで は、電圧を変えることにより、3種類の色を表 示させることに成功した(マルチカラーエレクト ロクロミック機能)(図5)。

3. 今後の展開

本成果は、有機/金属ハイブリッドポリマー の合成と物性に対する有用な知見を与えただ けでなく、電子ペーパー等の省エネルギー型 次世代ディスプレイ等への応用に向けた重要 な基礎データとなった。

現在、本研究によって得られた成果を元に、 カラー電子ペーパーとスマートウインドウの実用化 に向けて、JST-CREST(「「プロセスインテグレー ションによる機能発現ナノシステムの創製」領域) や、NEDO(産業技術研究助成事業(若手研究 グラント))、及び企業との共同開発を進めており、 本研究成果は、科学・技術・産業の全般において、 将来大きな波及効果を与えると期待される。



図5 (a)鉄イオンとコバルトイオンの両方を 含む有機/金属ハイブリッドポリマーにお けるマルチカラーエレクトロクロミック変化、 及び(b)様々な電圧での可視吸収スペクト ル変化の様子

4. 自己評価

エレクトロニクスの革新的進歩のために、シリコンに代わる新しいナノ材料の出現が熱望されて いる。我々は、エレクトロニクス材料として、これまで研究例が少なかった「有機/金属ハイブリッ ドポリマー」を表示材料として大胆に導入し、基礎研究と実用化研究の両面で極めて優れた成果 を挙げた。

5. 研究総括の見解

電圧を変化させることにより単層でRGB(赤、青、緑)カラーと無色透明を表現できる革新的エレ クトロクロミック材料を開発することを目標とした。その結果、有機モジュールとしてビスターピリジ ン誘導体を用い、鉄やコバルトまたルテニウムなどの金属イオンと錯形成させることで、有機モジ ュールと金属イオンが交互に連結した種々の有機/金属ハイブリッドポリマーを開発することにい ち早く成功した。これにより金属イオンの選択や有機モジュールへ様々な電子吸引基や電子供与 基を導入することで、色調を自在制御することが可能となり、他方、金属イオンを電気化学的に酸 化することで消色できることを見出し(エレクトロクロミック機能)、これにより当初のさきがけ目標で ある単層によるマルチカラーエレクトロクロミック化の基盤技術を実現させたことは非常に優れた 成果であり高く評価する。またハイブリッドポリマーの利用は有機部位での構造変化を生じさせな いため、高い繰り返し安定性を有していることも実証し、さらに応用展開に向けては、10 インチサ



表示デバイスの実製作にも漕ぎ着けることができ、電子ペーパー等の省エネルギー型の次世代 表示デバイスへの実用展開に向けた重要な基礎データを取得できた意義は大きい。今後のさら なる展開研究に期待する。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, Metallo-Supramolecular Polyelectrolytes Self-assembled from Various Pyridine Ring Substituted Bis-terpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties, J. Am. Chem. Soc., 130, 2073 (2008).
- M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi, D. G. Kurth, Electrochromic Solid-State Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 19, 74 (2009).
- 3. R. R. Pal, M. Higuchi, D. G. Kurth, Optically Active Metallo-Supramolecular Polymers Derived from Chiral Bis-terpyridines, *Org. Lett.*, **11**, 3562 (2009).
- R. R. Pal, M. Higuchi, Y. Negishi, T. Tsukuda, D. G. Kurth, Fluorescent Fe(II) Metallo-Supramolecular Polymers: Fe(II) Directed Self-Assembly of New Bis-terpyridines Substituted by Triethylene Glycol Chains, *Polym. J.*, 42, 336 (2010).

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件			
発	明	者:	樋口昌芳、赤坂夢、クルスディルクジー
発明の名称:			ビス(ターピリジン)化合物金属集積体とそのハイブリッドポリマー及
			びこのハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック装置並びに
			ビス(ターピリジン)化合物金属集積体の合成方法
出	願	人:	独立行政法人物質·材料研究機構
出	願	日:	2007/12/21
登	88	者·	樋口昌苦 赤坂善 クルスディルクジー
発明の名称:		口: G称:	有機一無機ハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに分子量調
			整方法
出	願	人:	独立行政法人物質・材料研究機構
出	願	日:	2008/5/22

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【受賞】

1.第4回 高分子学会 日立化成賞 (高分子学会 2008年) 「有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるエレクトロクロミック機能の発見とカラー電子 ペーパーへの応用」

2.第 13 回 丸文学術賞 (丸文研究交流財団 2010年) 「有機/金属ハイブリッドポリマー材料の開発とエレクトロニクス応用」

【総説】

1.M. Higuchi, Electrochromic Organic-Metallic Hybrid Polymers: Fundamentals and Device Applications, *Polym. J.*, **41**, 511 (2009).

2.M. Higuchi, Electrochromic Functions of Organic-Metallic Hybrid Polymers, J.



Nanosci. Nanotechnol., **9**, 51 (2009).

3.M. Higuchi, Control of Structures and Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers, *Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 368 (2010).

【プレスリリース】

1.薄さ2mmのエレクトロクロミック表示デバイス

-カラー電子ペーパーの薄型化へのブレークスルーー

(2007 年 10 月 25 日 プレスリリース)

(関連報道)

2.日経産業新聞(2007 年 10 月 26 日)「厚さ2mmの表示装置 EC材料活用」

3.日刊工業新聞(2007年10月26日)「電子ペーパー厚さ2mm 固体での表示に成功」

4.化学工業日報(2007 年 10 月 26 日)「2ミリ厚の固体エレクトロクロミック表示素子開発 有機/金属ハイブリッド材」

5.常陽新聞(2007年10月29日)「薄さ2ミリの表示デバイス」

6.E-Express(2007 年 11 月 15 日)「薄さ2mmのエレクロ型モノカラー電子ペーパーを開発」

7.子供の科学(2008 年 1 月号「超薄い!たった2mmのカラー電子ペーパー」 8.電子ペーパーのマルチカラー化に成功

ーエレクトロクロミック表示デバイスによるブレイクスルーー

(2008 年 4 月 14 日 プレスリリース)

9.読売新聞(夕刊)(2008年5月2日)「電子ペーパー(特集記事)」

10.Newton(2008年7月号)「カラフルな電子ペーパーに新技術」

11.科学新聞(2008年5月2日)「電子ペーパー マルチカラー化に成功」

12.日経産業新聞(2008 年 4 月 15 日)「多色表示可能なEC装置を試作」

13.化学工業日報(2008年4月15日)「電子ペーパー マルチカラー化 成功」

14.常陽新聞(2008年4月28日)「ハイブリッドポリマーでカラー表示」

【テレビ番組での紹介】

1.NHK BS(2008 年 4 月 14 日)「電子ペーパーのマルチカラー化に成功」 ラボマイスター(フジテレビ)(2009 年 8 月 27 日)「電子ペーパー」



研究報告書

「超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成」 研究期間: 平成19年10月~平成23年3月 研究者: 藤田 淳一

1. 研究のねらい

本さきがけ研究では、超尖鋭プローブを用いてその先端に形成される局所電界と電子励起反応によって、人工的な機能性ナノ構造体形成と素子応用を目標としている。そこで本研究では、超尖鋭金属プローブの合成に関する物理の解明と、超先鋭針先端における局所電界の可視化技術を完成させ、トップダウン型ナノ製造加工技術としての基盤技術を確立した。高分解能 TEM 視野下において、超先鋭プローブを用いた物質操作と局所計測技術が戦略的研究ツールとなる。プローブ先端で誘起される局所電界やジュール加熱、電子励起相互作用を用いて、CNT やグラフェンの構造変化と人口構造の形成メカニズムと物性について調べ有機機能素子への応用展開を進めた。また研究推進の過程で固体アモルファスカーボンと液体ガリウムとの固液界面におけるグラフェン形成の発見をもとに、固相合成グラフェンFET 動作実証と、電子励起による炭素六員環格子(グラフェン)形成・制御についても研究を推進した。

2. 研究成果

(1)超先鋭針の合成と局所電界可視化技術

多層カーボンナノチューブ(MWNT)を先端に固定した電解研磨タングステンからの電界放出を 制御すると、ジュール加熱によるタングステン先端部の溶融とMWNTの受ける電気双極子モーメ ントによってタングステン先端部が水飴の様に引き延ばされ、超先鋭針が形成される(図1)。この 針の最小先端曲率半径は 2nm 以下に制御可能で、電界放出の閾値電圧は MWNT 並に低減化 できる。本研究ではこのようにして得られた超先鋭針を研究ツールとして用いている。さらに先鋭 な針先端部には非常に強い局所電界が形成される。この局所電界近傍を通過する電子顕微鏡 の一次電子は Rutherford 散乱される。散乱された一次電子を格子状の検出グリッドで受け、発生 する2次電子強度を周囲の電顕画像に重ねて、局所電界分布を可視化する電界強度可視化技 術を開発した(図 2)。



図1 超先鋭針の合成原理 と 超先鋭針の構造

Rutherford散乱では、電子は双曲線軌道を描く。無限遠からの軌道は点電荷に対し一定の距離b(衝突径数)をもって近づく。本可視化装置系では、針先端の見かけの電荷位置と、局所電場がないときに通過する針を含む平面上の通過点との距離がbとなる(つまりSEM写真上における



電子線走査位置と針先端との距離に対応する)。針先端近傍を通過する1次電子は点電荷とのク ーロン相互力で軌道が曲げられ、偏向(散乱)する。ここで衝突径数bは、 $b = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 e^2}{mv^2} \cot \frac{\theta}{2}$ と

表され、eは素電荷、 z_1e はチップ先端に誘起された点見かけ上の電荷、mは電子質量、 ε_0 は真空 の誘電率、ッは電子速度、
θは散乱角である。この散乱の結果、1次電子は金グリッドの電子検出 器に到達する。金グリッドに到達した1次電子よって多量の2次電子が放出されSEMの2次電子 検出器からのシグナルレベルが上がる。本来、SEM画像は、電子線照射位置での 2 次電子放出 量を輝度情報に変換して得られたものである。1次電子は針周囲の空間を走査しており、本来何 も存在しない領域であるが、空間に形成された強力な電場によってその軌道が曲げられてグリッ ドに到達する。この衝突で放出された2次電子の量が、1次電子の通過した空間位置での輝度情 報として画像中に出現することになる。針と平行に設置されたグリッドからは放射状の電界分布画 像が得られる。針先端から放射状に出るストリークが1本の平行グリッドに対応し、ストリーク位置 を通過する 1 次電子は同一のグリッド上に偏向して到達した事になる。一方で、針先端での同心 円状のリングは、1 つのリングが針と垂直に対面する1本のグリッドに対応し、最外周のリングが 最近接グリッドに対応している。ここで対向して設置されている陽極の方向をx方向とすれば、針 周囲で形成される電場のx方向の余弦成分($E_x = E \cos \theta$)で電子は陽極方向に散乱されている。つ まり、1つのリング上の電場強度は、x方向への等しい方向余弦成分を持ち、ここを通過する 1 次 電子はx方向への等しい散乱角を持つ事に対応する。ここで散乱角hetaは検出グリッドと針先端と のx方向の投影距離で決まる。針の中心軸上での電場強度Eは、 $E = \frac{mv^2}{eb} \tan \frac{\theta}{2}$ 、相対論適用

外の低加速の1次電子を用いた場合には $E = \frac{2V}{b} \tan \frac{\theta}{2} c$ なり、実際の電場強度を求める事がで

きる。図 3(a)にはプローブ近傍で得られた可視化像と電場強度を有限要素法(FEM)でシミュレートした結果を示す。プローブ本体が金属であるから、電位分布は表面の法線方向に傾斜を持つことがガウスの定理は示しており、従ってプローブの形状を反映して、表面にほぼ平行に電場が形成されていることが判る。一方で、図 3(a)からグリッド方向、この図の場合は右手方向への電場のコサイン成分を抽出して等高線図を描くと図 3(b)の様になり、FEMで得られる電界分布と良い一致を示す。



図2 電界可視化の原理と可視化された局所電界分布

図3 針近傍の電界強度分布

(2)人エナノ炭素構造体の形成技術

In-situTEM 環境下で動作するマニピュレーション機構を自作開発し、超先鋭針と組み合わせる事で炭素六員環格子の動的な変化を捉え、人工構造形成の可能性を示した。屈曲した DWNTをプローブ先端に固定し、対抗電極に接触させて約 10 µ A でジュール加熱を行うと(図4)、欠陥が修復され直線的な CNT へと変化させることができる。さらに、図5(a)に示す様な鉄微粒子を内包



する多層構造のカプセルに対してジュール加熱を行うと、(b)内部の多層カプセルが鉄微粒子に吸 収され、鉄微粒子の移動が起こる。ここで内部の鉄微粒子は炭素を含んだ鉄カーバイドである。 最外殻は当初の形状を維持しつつも、微粒子の動きに伴い内部の数層の殻が食われ、新たに全 体につながった炭素チューブが内部に形成される。さらに、対向電極との再接触に伴うジュール 加熱によって、(c)鉄微粒子がカプセルから離脱し、カプセル先端での脱出口が形成される。さらに、 (d)次の電極との接触によりこの先端の穴は修復された。このような人工的につくられた炭素の2 重構造カプセルはそのギャップが 0.36nm と CNT の層間距離と同じであり、グラフェン6員環構造 による炭素カプセルが形成されていることが示唆される。さらに(e)最外殻カプセルに対してジュー ル加熱とスラスト応力を印可することで、(f)最外殻のカプセルを人為的形状に制御することが可 能である。典型的なジュール加熱は約 2V で通電電流量は約 10 µ A 程度である。sp2 結合によっ て構成される CNT やカプセルは非常に堅くて堅牢であると想像されるが、高分解能電顕内では、 極めてフレキシブルにその構造を変化させ、欠陥修復を誘導することができる。



図4 CNT 欠陥修復

図5 六員環炭素人為構造形成

さらに、ナノマニピュレータに固定した2層ナノチューブ(DWNT)に応力を加えると、Buckling(座 屈)を起こす。図6は DWNT の2カ所で座屈を起こした例である。また、座屈状態を保ったままに ジュール加熱を行うと、(b~e)座屈構造が最外殻層から修復されていき、最終的には(f)屈曲変形 を残した DWNT に変化する。特に座屈部位での構造の変化が著しく観測される。座屈部分での 局所的な抵抗値が大きく、強いては局所的な高温状態となって構造修復が促進されるのではな いかと想像される。座屈が起こると、その内側のチューブは非常に小さな曲率半径で鋭く折れ曲 がる一方で、外側は比較的緩やかな折れ曲がりとなる。このようなチューブ面の屈曲で電子線散 乱が起こり、その抵抗値が大きく変化することは理論的にも予測されているが、リアルタイムに屈 曲角と抵抗値の変化をとらえた報告例はあまりない(図7)。以上のように、in-situTEM の観測視 野内での CNT に対するジュール加熱では、炭素原子の非常にダイナミックな移動と構造変化が 誘起されること、さらに意図的に創り出した構造と電気伝導特性との関連性など興味ある知見を 得ることができた。



図6 座屈した DWNT の構造変化



図7 座屈した DWNT の電気特性



(3)低加速電子線による CNT 収縮

単層ナノチューブ(SWNT)および多層ナノチューブ(MWNT)に対する電顕操作実験の中で、低加速電子線照射に伴うCNTの収縮という大変興深い現象を見いだした。従来から、CNTやグラフェン等の有機材料は、電子線照射によってダメージを受け、形状の変化(収縮)やアモルファス化が起こる事は良く知られている。ところが、図8に示すようにカンチレバーによる引張応力がCNT(この図ではMWNT)に印加されているにも係わらず、CNTは 5keV程度の低加速電子線を照射し続ける事で、初期状態の約 1/10 程度にまで短く収縮することを見いだした。一方で、引張応力を掛けていないCNTは同量の電子線照射によっても、長さはほとんど変化しない。つまり、一軸性ストレスを与えることで、電子線照射によって異常に収縮が助長されているように見える。引っ張り応力の有無に対するMWNT ならびにSWNTの変化を 5keVの電子線照射量の関数としてプロットした結果が図9である。引っ張り応力を印加しないCNTは、電子線照射に対してほとんど変化しない。ところが、わずかに(数pN程度)の一軸性ストレスを与えただけで、1C/cm²の電子線ドーズに対してSWNTもMWNTも元の長さの2割程度に収縮することが分かる。



CNTの収縮は図10に示すように、照射電子線の加速電圧に強く依存する。収縮は5keV以上の 加速電圧で観測されるが、加速電圧の低下と共に収縮率は増大し、5keV で最大となる。さらに加 速電圧が4keVに下がると、照射開始直後には照射に伴う伸張が見られ、その後は収縮に移行し、 結果としてほぼゼロの収縮率となる。収縮したMWNTの構造には特徴的なジグザグに波打った蛇 腹状の構造が観測される。この蛇腹状構造では、明瞭に観測される多層の層間構造と、不明瞭 な領域が相互に周期的に観測される点が特徴的である。電子線照射軸に対して平行な多層構造 は明瞭な多層コントラスト像を生成するが、平行でない面はディフーズになる。つまり、収縮した MWNT は折り紙で作った蛇腹のように、折れ曲がりが入れ子状になって生成され、電子線からみ るとその軸に平行な領域が周期的に明瞭な多層構造として観測されていると推測している。蛇腹 の周期は比較的短く、図11の場合は約12nm程度でその振幅は0.8nm程度である。このCNT場 合の収縮率は約40%程度であり、折れ曲がりの法絡線長を合計すると元の長さとほぼ等しくなる。

このような構造変化に対して炭素結合の結合角の変化、すなわち sp2 から sp3 への変化が収縮 を生み出しているのではないかと考えている。低加速電子線による構造変化は様々な例が報告さ れている。sp3 への構造変化では結合角の変化とダングリングボンドが生成され、酸素や水素に よるって終端されると想像できる。電子線照射による励起は CNT 表面で多数ランダムに起こると 推測されるが、全体としてそれぞれの応力は拮抗していて、折れ曲がりと収縮は進行しない。しか し、1 軸性応力を与えることで、その応力がたとえ引っ張り応力であっても、CNT 表面での応力バ ランスが崩れ円周方向への収縮が開始するのではないかと想像している。一度収縮が開始され れば、軸方向の収縮が連続し、結果として蛇腹状の収縮が誘起されると考えている。収縮のメカ ニズムはまだ検討段階ではあるが、現実的に 1/10 程度の収縮が起こり、単位体積当たりの表面 積は約 7 倍程度に増大する。この極端な表面積の増大は電池電極面積の増大に向けて非常に 魅力的な現象である。





図10 CNT 収縮率の加速電圧依存性



図11 収縮した CNT の構造

(4)固相グラフェン合成とFET 動作実証

液体 Ga とアモルファスカーボン膜を接触させると、約 1000°C の瞬間的な真空アニールによっ て、その固液界面にグラフェンが形成されることを見いだした。図12に示すように液体 Ga の表面 にアモルファスカーボン膜を貼り付け、熱処理を行う事でその固液界面に多層グラフェンが形成さ れる。膜は PMMS に転写して、さらに SiO2 膜上に再転写することも可能である。図13に約 2~15nm のアモルファスカーボン膜を用いて、その表面をグラフェン化した膜の構造を示す。アモ ルファスカーボンの厚さによらず、おおよそ5~8 層程度の多層グラフェンが生成していること、さら に未反応のアモルファスカーボンが残っていることがわかる。また、原料のアモルファスカーボン 膜が薄くなるにつれ、グラフェン層におけるコントラストの直線性が良好になる。つまり、多層グラ フェンの結晶性が改善され、そのグレインサイズも大きくなっていることがわかる。



図12 液体 Ga 表面での炭素膜の操作



図13 多層グラフェン膜の構造

この原理を応用し、シリコン酸化膜上に形成したレジスト(NEB)チャネルパターンを、液体 Ga との 接触によってグラフェン化し、バックゲート型 FET 動作を実証することができた(図14)。レジストと してネガ型の NEB22を用い、現像直後の膜厚は約400nm である。これを酸素プラズマアッシング で薄くし、その後真空アニールで炭化する。このアモルファス炭素膜の状態で約2~10nm となるよ うに調整している。FET チャネルの形状に露光された NEB レジストから、形状を保ったままアモル ファス炭素に変換し、液体 Ga を乗せてグラフェン化することでチャネル幅0.5~20nm のFET 構造 を得ることができる。このような As-grown のFET は p型特性を示すが吸着分子(ガス)の真空脱 離処理で n型に変化する。FET 特性は膜厚に強く依存し、2nm 厚のチャネルで100%のコンダクタ ンス変調率(on/off 比が2)を得る事ができた。しかし、膜厚が薄くなると、チャネルコンダクタンス



は指数関数的に減少し、酸化物膜上のグラフェン粒界による電子散乱が支配的になる(図15)。 グラフェン化反応を支える下地基板がアモルファス構造のシリコン酸化膜であり、また液体触媒との 接触界面で合成反応が進行する。すなわち、多数のグラフェン結晶粒が同時に成長を開始し、ア モルファス酸化膜表面による結晶方位を束縛力は極めて弱い事を考慮すれば、粒界の存在は当 然の結果である。粒界をなるべく少なくし、単結晶グラフェンに近づけるには、下地基板からの束 縛でヘテロエピタキシャル的にグラフェンを成長させればよいと考えている。本手法の特徴は様々 な形態の材料出発原料に対しても、固相反応でグラフェンを合成し得る点にある。例えば天然の 直鎖状有機高分子を原料にすれば真にナノメートルの制御性を保ちながらグラフェンナノリボンを 合成できるのではないかと期待している。



図14 グラフェン FET の構造と特性



3. 今後の展開

本研究では超先鋭針を応用した Top-down 型技術を用いて、炭素六員環構造体に対して真に ナノ領域での構造制御を行う事が可能であることを示し、構造体の形状と電子伝導との関連を追 求した。低加速電子線照射による CNT の収縮は、引っ張り応力以外にも超音波振動を印可する ことでも収縮を誘導可能であることを見いだし、最大で元の長さの1割以下に収縮させることが可 能である。このような収縮構造は単位重量当たりの表面積を飛躍的に増大させることができ、ス ーパーキャパシタの大容量化のためには大変に有望な手法である。さらに、炭素と Ga の固液界 面でのグラフェン合成過程を発見し、グラフェン FET の動作を実証したが、要は固体アモルファス カーボンと金属面との接触面でもグラフェン化反応が進行するということを意味する。つまり天然 に存在する有機分子を用いてグラフェンを合成できる可能性が示されたわけで、新にナノ1桁以 下で制御されたグラフェンナノリボン合成技術への展開が可能になると期待している。さらに最近 では、超先鋭針から放出される低エネルギー電子による局所励起によるグラフェンの構造変化や 加工・修復が可能であることも判明しつつある。今後、ここで開発した Top-down 型技術を基に真 にナノ領域での構造を制御し、次世代新機能ナノデバイスの創出に向けて研究を進展させていき たい。

4. 自己評価

超先鋭針による物質操作と、その近傍での局所電界を応用して機能性人エナノ構造体を合成 するという典型的な Top-down 型ナノテクノロジーを開発し、機能性炭素系ナノ構造体を創出する ということが、本研究の当初の目的であった。JST さきがけ研究の支援のもとで、装置の動作原理 を実証し物質操作を実行できることを示せた点で、真にナノを扱うことができる Top-down 型装置 技術開発という研究目標の半分は達成し得たと実感している。しかし実際に炭素六員環格子を人 為的に動かしてみると、想像以上にダイナミックな炭素原子と格子の挙動を目の当たりに体験し、 炭素構造体の物性物理に対する認識を根本的に改めざるを得なくなった。研究の中から派生して きた CNT の予想外の収縮現象や固相グラフェン合成技術は明日に役立つ実用的な技術として発 展し得ると確信すると同時に、目前には延々と広がる未踏領域の存在に気づき、己の無知を実感 する事も多々あった。よって得られた結果は必ずしも満足のいく物とは言い難い。しかし、このさき



がけ研究を通じて得られた知識と技術の無形遺産は、私にとっての次のステップへ向けた確固た るマイルストーンであり、次の技術革新に向かって新たな闘志をかき立ててくれるカンフル剤とな っている。

5. 研究総括の見解

独自に開発した超尖鋭プローブを用いて、究極的なトップダウン型ナノ加工技術を構築し、かつ 機能性のあるナノ構造体の人工的形成とその素子応用を目したチャレンジングな探索研究である。 その結果、超尖鋭プローブの合成手法を確立し、かつこれを用いた高分解能電子顕微鏡下にお いて、局所電界分布の2次元可視化に成功し、電界強度が同定できる局所電界可視化技術を生 み出した。さらに超尖鋭プローブを利用したナノカーボン構造体の形成法として、CNTの欠陥修復 の操作、グラフェン6員環構造からなる炭素カプセルの人工形成、座屈した DWNT の構造修復形 成と電気的相関、ならびに引っ張り応カ下での低加速電子線照射による CNT 収縮現象の発見な ど、多岐に渡るカーボン人工構造体形成に関する基盤操作を獲得・解明できたことは、次世代トッ プダウン型ナノ加工技術を一層深く掘り下げることができ、さきがけ研究に相応しい極めて優れた 成果として大きく評価する。またさきがけ研究の過程で、固体アモルファスカーボンと液体ガリウ ムとの固液界面にて、熱処理によりグラフェンが形成されることを新たに見出し、これによる固相 合成グラフェン FET 動作の実証、ならびに今後のグラフェン材料合成技術の可能性示唆など、次 世代の新機能・新材料ナノデバイスの創出技術に向けた期待される大きな研究貢献があったと言 える。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- J. Fujita, Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, T. Saito," Direct transformation of a resist pattern into a graphene field effect transistor through interfacial graphitization of liquid gallium", J. Vac. Sci. Technol. B28, 3511511(2010).
- J. Fujita, Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, and T. Saito, "Fabrication of Large-Area Graphene Using Liquid Gallium and Its Electrical Properties" Jpn. J. Appl. Phys. 49, 06GC01 (2010)
- J. Fujita, R. Ueki, Y. Miyazawa, and T. Ichihashi, "Graphitization at interface between amorphous carbon and liquid gallium for fabricating large area graphene sheets" J. Vac. Sci. Technol. B27, 3063(2009).
- J. Fujita, Y. Ikeda, and I. Suzuki "In-situ Visualization and Two Dimensional Mapping of Local Electric Field at Probe Apex Using Scanning Electron Optical System" Jpn. J. Appl. Phys. 48, 06FG02(2009).
- 5. J. Fujita, Y.Ikeda, and I. Suzuki "Multilevel visualization of local electric field at probe apex using scanning electron microscopy"

J. Vac. Sci. & Technol. B, 26, 2069(2008).

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件

[1]発明者:藤田淳一

発明の名称:「金属プローブ、その金属プローブの形成方法及びその形成装置」 出願人:JST

出願日:平成 19.8.24 PCT/JP2007/066406 (特願 2006-322924) [2]発明者:藤田淳一

- 3297日:778日7月 発明の名称:「高導電性炭素繊維とその製造方法並びに用途」 出願人: JST

出願日:平成 20.1.31 (特願 2008-21638)



[3]発明者:藤田淳一
 発明の名称:「局所電界分布可視化方法とその装置」、
 出願人:JST
 出願日:平成 20.3.26 (特願 2008-81187)

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

- [1]"Direct Transformation of A Resist Pattern into A Graphene FET through Interfacial Graphitization of Liquid Gallium" Jun-ichi Fujita (Invited) Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures July 25-28, 2010 at Changchun, China.
- [2] "Direct Transformation of a Resist Pattern into a Graphene FET Through Interfacial Graphitization of Liquid Gallium"
 Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, T. Saito, and J. Fujita EIPBN2010, June1-4, 3B-3, Anchorage, USA
- [3] Ga-ion induced diamond-like-carbon deposition and thermal Ga-induced graphitization Jun-ichi Fujita (Invited) ISPEN2009, Nov.20-22, Wakayama, Japan
- [4] "Graphitization at Interface between Amorphous Carbon and Liquid Gallium for Fabricating Large Area Graphene Sheets" Jun-ichi Fujita, Ryuuichi Ueki, Yousuke Miyazawa and Toshinari Ichihashi EIPBN2009, May 26-29, Florida, USA.
- [5] "Multilevel visualization of the local electric field at a sharp probe apex by scanning electron microscopy" Jun-ichi Fujita, Yuta Ikeda, Ikumi Suzuki EIPBN 2008, May27-30, Portland, USA.

LETIT
研究報告書

「生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製」

研究期間: 平成19年10月~平成23年3月 研究者: 村上 達也

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、金属ナノ粒子を医療分野で利用するため、金属ナノ粒子と血清蛋白質 apolipoproteinA-I(apoA-I)の複合型ナノ粒子を作製する方法を確立することにある。これにより既存の合成高分子とは異なる原理で、高い生体適合性を金属ナノ粒子に付与することを目指す。



ApoA-I は血中でリン脂質と結合し、ディスク状構造体(ナノディスク,図1 NDの構造。ディスク状 ND)を形成する(図 1)。さらに内部にコレステロールを貯蔵すると、デ リン脂質二重膜に apoA-Iが ィスク状から球状へと構造が変化する。すなわちリン脂質部分を金属 ^{巻き付いている。}

ナノ粒子に置き換えたような構造体を作製することができれば、ND を模倣できると考えた。ここで apoA-I は、金属ナノ粒子に水溶液中分散性を含めた生体適合性を付与することが期待される。さ らにapoA-Iを機能化すれば、apoA-Iを介して金属ナノ粒子に特定組織集積性や細胞内侵入機能 を付与することも可能である。このように生体適合化した金属ナノ粒子を生体内の特定部位に配 置させ、金属ナノ粒子が反応する外部刺激(磁場、光など)と組み合わせれば、時空間制御された 応答(熱、活性酸素など)を得ることができる。これによりピンポイントの薬物治療が可能となる。

2. 研究成果

本研究では、以下の3つの項目、(1)NDのサイズコントロール、(2)細胞膜透過ペプチド(tat) 融合 apoA-I からの ND 作製とその細胞膜透過活性、(3)各種 apoA-I 変異体の ND を介した金属 ナノ粒子表面への吸着、について検討した。生体に存在する ND のサイズは約 10nm であるため、 より様々なサイズの金属ナノ粒子を内包するために、サイズコントロールさせることが必要と考え た。並行して tat ペプチド融合 ND の機能評価を、疎水性抗癌剤を用いて行った。これら2つの予 備研究成果を基に、金属ナノ粒子表面への各種 apoA-I 変異体を吸着させることを検討した。

(1) ND のサイズコントロール

ApoA-I は 243 アミノ酸からなり、α ヘリックスがコンパクトに折りたたまれた構造を有する。これ に対してN末端43アミノ酸残基を欠損させた変異体(apoA-I(44-243))はリング状である。このリン グ状構造が金属ナノ粒子表面への吸着に適していると予想し、apoA-I(44-243)とリン脂質 (POPC)を混合して作製した ND(ND(44-243))を用いて予備研究を行った。用いた ND(44-243)の 平均粒子径は 19 nm である。

制癌剤であるドキソルビシン(DXR)を ND(44-243)に内包させた。DXR 内包は、3 種の反応温度 (37,50,60°C)、3 種の反応時間(0.5,1,1.5 hr)の計 9 条件で行った。この結果、反応条件をシビア にすればする程、DXR 内包量が増大し、さらに興味深いことに、平均粒子径も 200 nm 以上にまで 増大した(図 2)。平均粒子径から見積もった粒子体積を DXR 内包量に対してプロットすると、直線 関係が見られ、ND(44-243)は DXR 内包に伴って膨張できることが示唆された。この ND(44-243) の性質は、ND(44-243)よりも粒子径の大きい金属ナノ粒子の被覆(内包)において有用だと考え られる。さらに ND のドラッグデリバリー応用という点でも有利である。これはメゾスケール(5-100 nm)の生体適合性ナノ粒子は、癌・炎症部位に集積すること





図2 DXR 内包による ND(44-243)のサイズコントロール。反応温度および反応時間の 増大とともに、DXR 内包量は増加し、それにつれて DXR 内包 ND(44-243)の平均粒子 径も増大した。

が知られているためである。

このサイズコントロールには、ND(44-243)を 作製する時の apoA-I(44-243)に対するリン脂質 (POPC)の混合モル比が重要であることが分か った。図 3 に示すように、この混合モル比を 100 から 250 に増加させるに従って、DXR 内包時の ND 熱安定性が増し、それに従って DXR 内包量 が大きく向上した。結果としてサイズコントロー ルに必要な DXR 内包が達成されたと考えられ る。

さらにこのサイズコントロールが DXR 以外の 薬物でも可能か検討した。用いた薬物は、シス プラチン(制癌剤, CDDP)、5-フルオロウラ シル(制癌剤, 5-FU)、デキサメタゾン(抗炎 症薬, DEX)、トリコスタチン A(制癌剤, TSA)、All-trans retinoic acid(制癌剤, ATRA)、そして亜鉛フタロシアニン(制癌剤, ZnPc)、の計 6 種である。これらの中で、親 水性制癌剤である CDDP と 5-FU は、 ND(44-243)に内包すらされなかった一方で、 疎水性度の高い ZnPc と ATRA は、ほぼ定 量的に ND(44-243)に内包され、内包量依 存的なサイズコントロールを可能にすること が明らかとなった(図 4)。尚、中間の疎水 性度を有する DEX と TSA は、内包のみ可 能であった。

以上の結果を金属ナノ粒子被覆の観点 からまとめると、次のようになる。

ApoA-I(44-243)に対するリン脂質(POPC) の混合モル比を 250 として作製した ND(44-243)は、疎水性物質を効率よく内包 することから、金属ナノ粒子表面を疎水性 物質であらかじめ被覆しておくことが必要だ と考えられる。また ND(44-243)のサイズは



図3 ND 作製時の POPC 量に依存した DXR 内包量と ND 安定性。生化学研究で用いられる ND は、モル比 100 で作製される。nHDL は血中より分離精製した成熟



図4 ZnPcとATRA による内包量依存的なサイズコントロール。上図は薬物内包 ND(44-243)の平均粒子径(黒字)と粒子径分布、下図は内包薬物由来の吸収スペクトルを表す。 図中の数字(カラー)は内包反応時の薬物濃度(mg/mL)を表し、下図においては薬物内包 ND(44-243)の吸収スペクトルの色と一致させている。

可変であり、このことは粒子径の大きい金属ナノ粒子の被覆に有用であることが予想される。



(2) 細胞膜透過ペプチド(tat)融合 apoA-I からの ND 作製とその細胞内移行活性

Tat ペプチドはウイルス由来の塩基性ペプチドである。 Tat ペプチドを apoA-I(44-243)の C 末端に融合した変異 体 (apoA-I(44-243)tat)を遺伝子工学的手法により作製 し、POPC と混合して ND(ND(44-243)tat)の作製を試み た。DLS 測定の結果、平均粒子径 19 nm の ND が生成し たことを確認した。この ND(44-243)tat による金属ナノ粒 子被覆に向けた機能評価を行った。

まず ND(44-243)tat の細胞膜透過活性を共焦点レー ザ蛍光顕微鏡により検討した。ND(44-243)tat および ND(44-243)それぞれのタンパク質部分を FITC(緑色蛍 光色素)でラベルし、ヒト培養細胞に作用させた。図 5 に 示すように、細胞内 FITC 蛍光は、ND(44-243)処理細胞 に比べて、ND(44-243)tat 処理細胞で大きく増加していた。 p すなわち ND(44-243)tat は、その tat 機能により細胞内移 行活性が付与されたと考えられる。さらに、 ND(44-243)tat のリン脂質部分を赤色蛍光色素(Dil)でラ ベルすると、細胞内での DilとFITC の局在は完全にはー 致しなかった(図 5D)。このことは、ND(44-243)tat の少な くとも一部は細胞内で分解されることを示唆している。

ND(44-243)tat には、ND(44-243)同様、DXR を内包す ることができた。また ND(44-243)tat に内包された DXR は、FITC ラベル ND(44-243)tat, D. FITC & Dil 癌細胞内に送達された。そこで DXR 内包 ND(44-243)tat



図5 各種蛍光ラベル ND で処理した培養細 胞の共焦点蛍光画像。A. 無処理, B. FITC (緑色蛍光)ラベル ND(44-243)処理, C. (赤色蛍光)ラベル ND(44-243)tat。

と DXR 内包 ND(44-243)の抗腫瘍効果を、培養癌細胞と癌モデルマウスを用いて比較検討した。 その結果、いずれの評価系においても ND(44-243)tat は高い抗腫瘍効果を示すことが明らかとな った(図 6)。これらの結果は、DXR が癌細胞内へ送達され、癌細胞がより長期間 DXR に曝された ことに起因すると考えられる。しかし一方で DXR 内包 ND(44-243)tat と DXR 内包 ND(44-243)の 活性差は、細胞内送達 DXR 量の差(約10倍)から考えると小さく、ND(44-243)tat により細胞内に 送達された DXR はエンドソームにトラップされていると考えられる。



図6 DXR 内包 ND(44-243)tat の抗腫瘍効果。A. 培養細胞(ヒト肺癌細胞 NCI-H460), B. 癌 モデルマウス。DXR の抗腫瘍効果により、細胞生存率(A)、腫瘍体積(B)が低下する。



以上の結果を金属ナノ粒子被覆の観点からまとめると、ND(44-243)tat は、ND(44-243)同様、 疎水性表面を有する金属ナノ粒子を効率よく内包し、内包された金属ナノ粒子を細胞内へ送達で きると予想される。

(3) ND(44-243)tat による金属ナノ粒子の被覆

用いた金属ナノ粒子は、マグネタイト(mag)と金ナノロッド(AuNR)である。両者とも生理的条件 下、例えば等張リン酸緩衝液(PBS)中では、迅速に塩析により凝集沈殿する。両者を ND へ内包 させるため、前項で得られた知見を元に、表面を脂質(オレイン酸)で予め被覆した。オレイン酸被 覆体のゼータ電位を測定すると、いずれも-60 mV 以下の負の値を示した。

この mag と AuNR のオレイン酸被覆体に ND(44-243)tat を添加すると、ゼータ電位はいずれも 大きく正方向に触れ、ND(44-243)tat の金属ナノ粒子表面への吸着が示唆された。平均粒子径は ND(44-243)tat 添加前に比べると小さくなる傾向があり、分散性の向上も示唆された。重要なこと

に、ND(44-243)tat 処理した mag と AuNR は、い ずれも PBS 中で沈殿を形成せず、良好な分散性 を有することが示唆された。またいずれの金属ナ ノ粒子も細胞内へ移行した(図 7)。

以上の結果から、ND(44-243)は、脂質被覆金 属ナノ粒子と混合するだけで、その表面に吸着し て金属ナノ粒子を生理的条件下で分散安定化で きることが明らかとなった。さらに ND(44-243)に 機能性ペプチドを導入することにより、金属ナノ粒 子の分散化と機能化を同時に行えることが明ら かとなった。



図7 ND(243)tat 被覆 mag(A)あるいは AuNR(B)で 処理した NCI-H460 細胞の明視野画像。A では細胞 内の茶色部分が取り込まれた mag、B では暗紫色部 分が取り込まれた AuNRを表す。

3. 今後の展開

本研究から、生体に存在する ND を機能化することにより、生体適合性の新しい金属ナノ粒子 表面修飾剤を開発できる可能性が示唆された。今後は、ND(44-243)および ND(44-243)tat を含む 各種 ND で被覆された金属ナノ粒子の生体適合性を実験動物レベルで評価し、既存の合成高分 子と比較することが必要である。また ND 単独でも、内包薬物量に応じたサイズコントロールという 興味深い現象を示し、ND(44-243)および ND(44-243)tat をベースとする新しいドラッグキャリアの 開発も行う予定である。

4. 自己評価

当初の目標では、ND(44-243)あるいは ND(44-243)tat で被覆された金属ナノ粒子の生体適合 性を実験動物レベルで検証し、さらに転移癌モデルを用いた薬効評価を行うことになっていたが、 さきがけ期間中で得られた成果は、培養細胞レベルのものにとどまった。これは ND(44-243)およ び ND(44-243)tat の予備評価の中で興味深い知見が得られたため、それに注力したことが影響し ている。しかしこの「脱線」のお陰で、新たな研究展開を見いだすことができたと考えている。

5. 研究総括の見解

金属ナノ粒子を医療分野に適用させるために、従来とは異なる発想である、生体分子で 被覆して"生体分子として見える"ようにする独自の戦略に立ち、金属ナノ粒子と血清蛋 白質である apoA-I の複合型ナノ粒子を創生することで、高い生体適合性を付与することを 目指した。まず、様々なサイズの金属ナノ粒子が内包できることを目的として、N 末端 43 アミノ酸残基を欠損させた apoA-I の変異体であるリング状 apoA-I(44-243)を用い、これと リン脂質を混合して作製したナノディスク ND(44-243)に各種の制癌剤を内包させる実験 により、NDのサイズコントロールの可能性を検討した。その結果、疎水性度の高い制癌



剤が定量的に内包されNDサイズコントロールが可能であることを見出し、これには apoA-I(44-243)に対するリン脂質の混合モル比が重要な因子であり、ND(44-243)が粒子径 の大きい金属ナノ粒子の被覆に有用であることを明らかにした。また細胞膜透過性ペプチ ドであるTatペプチドを融合した変異体 apoA-I(44-243)tat を作りND(44-243)tat を作製す ることで、細胞内移行活性を確認し、同時に制癌剤の内包を確認して、培養癌細胞と癌モ デルマウスを用いて高い抗腫瘍効果があることを明らかにした。そしてオレイン酸被覆体 マグネタイトやAuナノロッドの金属ナノ粒子を用いて、ND(44-243)tat を添加することで、 ND(44-243)tat 吸着金属ナノ粒子が形成され、生理的条件下で分散安定化できることを明ら かにし、かつこれらの金属ナノ粒子の培養細胞中での細胞内移行も確認した。いづれも ND(44-243)あるいはND(44-243)tat で被覆された金属ナノ粒子の生体適合性を培養細胞レ ベルで実証できたことで、金属ナノ粒子を医療分野で利用可能とする基本プロセスを創出 した意義は大変大きく、多大な貢献が行えたと言える。今後は、これら金属ナノ粒子の実 験動物レベルによる生体適合性検証など、実用化に向けての技術の有用性と新しいドラッ グキャリアの開発に期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. T. Murakami, W. Wijagkanalan, M. Hashida, K. Tsuchida, Intracellular drug delivery by genetically engineered high density lipoprotein nanoparticles, *Nanomed. (London)* **2010**, *5*, 867–879.
- 2. T. Murakami, K. Tsuchida, M. Hashida, H. Imahori, Size control of lipid-based drug carriers by drug loading, *Mol. BioSyst.* **2010**, *6*, 789-791.
- A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, M. Zhang, K. Ajima, S. Iijima, M. Yudasaka, T. Murakami, K. Tsuchida, Photoinduced electron transfer in Zinc phthalocyanine loaded on single-walled carbon nanohorns in aqueous solution, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 1–6.
- J. Miyawaki, S. Matsumura, R. Yuge, T. Murakami, S. Sato, A. Tomida, T. Tsuruo, T. Fujinami, H. Irie, K. Tsuchida, S. Iijima, K. Shiba, M. Yudasaka, Biodistribution and ultrastructural localization of single-walled carbon nanohorns determined in vivo with embedded Gd₂O₃ labels, ACS NANO, 2009, 3, 1399–1406.
- M. Zhang, T. Murakami, K. Ajima, K. Tsuchida, A. S. Sandanayaka, O. Ito, S. Iijima, M. Yudasaka, Fabrication of ZnPC/protein nanohorns for double photodynamic and hyperthermic cancer phtotherapy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2008, *105*, 14773–14778.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件 発明者: 村上達也、今堀博、橋田充 発明の名称: 微小医療材料 出願人: 京都大学 出願日: 2009/6/2

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

·総説

- 村上 達也「生体ナノ粒子を利用したドラッグキャリア開発」Drug Delivery System 学 会誌, 2009, 24, 636-637.
- 2. 村上 達也 「機能性リポ蛋白質」 機能性 DDS キャリアの製剤設計(シーエムシー出版), 2010, pp150-157.



·招待講演

- 1. 村上 達也「ナノ粒子の表面修飾による生体適合化と医療応用」,表面科学合同講演 会 (大阪, 2010.11.4)
- 2. Tatsuya Murakami "Engineered Phospholipid Nanodiscs for Drug Delivery", APTSJ Global Education Seminar West 10-1 (Kyoto, 2010.10.29)
- Tatsuya Murakami "Development of Size-controlled and Genetically Engineered Phospholipid Nanodiscs for Drug Delivery Systems", 4th Annual Symposium on Nanobiotechnology (Munich, 2010.10.5)
- 4. 村上 達也「ナノ粒子の表面修飾による生体適合化とドラッグデリバリーシステムへの 応用」,日本接着学会東北支部講演会 2009 (仙台, 2009.11.13)

