

戦略的創造研究推進事業  
個人型研究(さきがけ)  
追跡評価用資料

研究領域  
「ナノ製造技術の探索と展開」  
(2006年度～2011年度)

研究総括:横山 直樹

2020年3月



## 目次

要旨 .....	1
第 1 章 追跡調査概要.....	3
1.1 研究領域概要.....	3
1.1.1 戦略目標 .....	3
1.1.2 研究領域概要 .....	4
1.1.3 研究総括 .....	4
1.1.4 領域アドバイザー .....	4
1.1.5 研究課題および研究者 .....	6
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果.....	9
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況 .....	9
1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果.....	9
1.3 研究領域の展開状況(系譜図).....	13
第 2 章 追跡調査(研究領域全体傾向).....	15
2.1 追跡調査について.....	15
2.1.1 調査の目的 .....	15
2.1.2 調査の対象 .....	15
2.1.3 調査方法 .....	15
2.2 研究成果概要.....	17
2.2.1 研究助成金 .....	17
2.2.2 論文 .....	31
2.2.3 特許 .....	34
2.2.4 研究者の主な活動状況 .....	36
2.3 科学技術や社会・経済への波及効果.....	42
2.3.1 科学技術への波及効果 .....	42
2.3.2 社会・経済への波及効果 .....	45
第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果.....	47
3.1 2006 年度採択研究課題 .....	47
3.1.1 有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御(赤松謙祐).....	47
3.1.2 SWNT(Single Wall Nano Tube)量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加工プロセス基礎技術の開発(斎藤毅) .....	55
3.1.3 金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明(内藤 泰久) .....	64
3.1.4 生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン(平塚祐一).....	71
3.1.5 バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製(前田優).....	79
3.1.6 界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製(松井淳).....	86
3.1.7 3次元ナノ光造形マルチモールドィング(丸尾昭二) .....	93

3.1.8	ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築(三村秀和).....	101
3.1.9	高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化(柳下崇).....	110
3.2	2007 年度採択研究課題 .....	118
3.2.1	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(吾郷浩樹) ..	118
3.2.2	医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発(一柳優子).....	127
3.2.3	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(上野貢生)..	135
3.2.4	有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出(笠井均).....	144
3.2.5	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(櫻井英博)....	151
3.2.6	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(長谷川裕之)..	159
3.2.7	基本論理素子に向けたナノスピバルブ構造の選択形成(原真二郎).....	170
3.2.8	単層マルチカラーエレクトロクロミック材料(樋口昌芳).....	179
3.2.9	超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成(藤田淳一).....	188
3.2.10	生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製(村上達也).....	198
3.3	2008 年度採択研究課題 .....	208
3.3.1	相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化(池田輝之).....	208
3.3.2	ナノ半導体への不純物ドーピング効果の解明と低抵抗ナノフィルム半導体の創製(内田建) .....	217
3.3.3	電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御(太田裕道).....	225
3.3.4	グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンワイヤーの創製(佐藤義倫)	235
3.3.5	方向性結合手を有するナノ粒子の製造及び応用技術の開発(鈴木健二).....	244
3.3.6	被覆共役ポリマーの合成とそのナノ分子デバイスへの応用(寺尾潤).....	245
3.3.7	強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製(長浜太郎)	254
3.3.8	ナノ構造スピン系の電界制御(野崎隆行) .....	262
3.3.9	異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能(堀頭子).....	272
3.3.10	酸化物ヘテロナノワイヤ構造体による不揮発性メモリ素子の創製(柳田剛).	279

## 要旨

本資料は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業さきがけの研究領域「ナノ製造技術の探索と展開」(2006年度～2011年度)において、研究終了後、一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況などを明らかにし、JST事業および事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本研究領域は、戦略目標の「ナノデバイスやナノ材料の高効率製造及びナノスケール科学による製造技術の革新に関する基盤の構築」に基づき、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て設定された。この目的を達成するために、ナノデバイスやナノ材料を高効率に製造する技術の開発、構築したナノ製造技術の基盤の応用、ナノ製造に関する現象のナノスケール科学による解明、様々なデバイス、システム、材料などの製造技術基盤のナノスケール科学による革新を達成目標にして研究が進められた。本研究領域では、カーボン材料、ナノ粒子/バイオ、ナノ化学、ナノ加工、ナノデバイス、スピントロニクスが多様なナノテクノロジー分野において、達成目標に向けて研究が展開された。

これらの研究成果として、学術論文においては、研究期間中に324報、研究領域終了後に710報が、また、研究領域終了後の国際学会への招待講演が379件に達した。特許においては、研究期間中に国内出願が96件、海外出願が37件、研究領域終了後に国内出願が69件、海外出願が33件行われており、実用化につながる活動が行われた。

本研究領域からの発展として、研究助成金が総額1億円を超える大型研究プロジェクトであるJST戦略的創造研究推進事業CRESTへ発展させたものが7件、科学研究費助成事業(科研費)新学術領域研究の研究課題に発展させたものが5件、独創的・先駆的な研究である科研費基盤研究(S)が6件、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)が4件、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)が2件、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)が1件あった。また、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプログラムへ発展したものが2件あった。本研究領域で得られた研究成果は研究終了後も継続的に発展、進化し、現在も取り組まれている。

特徴的な研究成果の事例として、「高品質単層カーボンナノチューブの合成法およびその大量合成法の開発と製品化」(斎藤毅)、「高品質グラフェン作製手法の開発・研究用市販ならびに光学デバイス開発」(吾郷浩樹)、「カーボンナノチューブバッキーボウル合成法と修飾法の開発」(櫻井英博)が挙げられ、カーボン材料の実用化に向けた製造技術やその応用を進展させた。また、「薬剤を内包した変異体HDL(High-Density Lipoprotein)ナノ粒子の加齢黄斑変性治療用の点眼薬の開発」(村上達也)などの取り組みでナノ粒子/バイオで1細胞レベルのDDS(ドラッグデリバリーシステム)という新たな研究分野を創出した。「被覆共役モノマーの重合による微小配線技術の開発」(寺尾潤)、「ハサミで切れるエレクトロクロミックディスプレイシート、グラデーション変化するエレクトロクロミック調光デバイスの作

製」(樋口昌芳)ではナノ化学での興味深い進展があった。「金属ナノ粒子の水分解でのプラズモン誘起による人工光合成システムの構築」(上野貢生)、「グラフェンの低温合成法の開発」(藤田淳一)など、ナノ加工から発展、拡大した成果が見られた。「高性能・超低消費電力の大規模集積回路を創製するための設計指針提示、ナノ半導体による局所加熱を用いたセンサの開発」(内田建)、「超低消費電力の分子センサの開発、セルロースナノファイバーを用いたメモリ素材の開発」(柳田剛)、「画像処理機能を有する無電源の光センサの開発」(長谷川裕之)など、ナノデバイスから派生し応用が拡大した成果が見られた。「高効率な電圧スピントロニクスを実現する磁気メモリ用材料の開発、新たな電圧駆動書き込み方式の開発」(野崎隆行)ではスピントロニクスで磁気メモリの電圧駆動研究の流れを大きくした。

上述の詳細について、以下の構成に沿って、本報告書をまとめる。

第1章は、本追跡調査の概要、研究領域の戦略目標、領域概要、研究総括、領域アドバイザー、研究課題と研究者を記載するとともに、研究領域終了後にどのように研究が発展したか、どのような新たな科学技術上の成果が生み出されたか、あるいは得られた成果が社会や経済にどのような影響を及ぼしたか、また及ぼす可能性があるかの概要を記述した。また、系譜図により本研究領域の展開状況をまとめた。

第2章では、本追跡調査の目的と対象、調査方法を記載した。研究成果概要では、各研究者が本研究期間中、研究終了後に獲得した研究助成金、原著論文数、出願および登録された特許数をまとめた。また、本研究終了後、特徴ある成果を上げている3名の論文発表、報道、助成金獲得状況、昇任など、活動状況をまとめた。さらに、科学技術や社会・経済への波及効果として、各研究者の受賞、学会・研究会などへの貢献、共同研究、報道、企業との連携、ベンチャーや実用化、人材育成など活動状況を調査した結果をまとめた。

第3章では、研究者ごとに、研究期間中の達成状況とともに、研究終了後の研究の継続と発展状況、科学技術の進歩への貢献、および社会的、経済的な波及効果をまとめ、研究成果に関連した代表的な成果論文を提示した。

## 第 1 章 追跡調査概要

### 1.1 研究領域概要

#### 1.1.1 戦略目標

「ナノデバイスやナノ材料の高効率製造及びナノスケール科学による製造技術の革新に関する基盤の構築」

##### <達成目標>

将来の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」の基盤を以下の一連の研究により提供することを目的とする。

- i. ナノデバイスやナノ材料を高効率に製造する技術群、例えば、ナノ構造の設計技術・創製技術・転写技術、ナノ材料の高再現性・大規模生産技術、ナノ自己組織化を適用した製造技術、ナノ構造の評価・検査技術などを支える基礎基盤の構築、および、これらのナノ製造を実現する装置の創製。
- ii. 構築したナノ製造技術の基盤の応用による具体的実施例の提示。
- iii. ナノ製造に関する現象のナノスケール科学による解明。
- iv. 様々なデバイス、システム、材料などの製造技術基盤のナノスケール科学による革新。  
例えば、広義の工具と被加工物との相互作用をナノスケールで理解し、制御することによる再現性や均一性の向上、ナノスケール科学に基づく製造工程の高度化・環境負荷の低減など。

##### <戦略目標設定の背景>

ナノテクノロジーの急速かつ着実な進展、およびその成果の産業応用・社会還元への強い期待が存在する。このため、現行のナノテクノロジー関連の戦略目標に基づく諸研究(ナノテクノロジー・バーチャル・ラボラトリーなど)の成果をイノベーションに繋げるために、ナノテクノロジー重点化政策開始から 5 年余を経た段階において、必然性が高く時宜に適った戦略目標である。

ナノテクノロジーの重点化により、様々なナノ材料やナノデバイス、ナノ加工技術、ナノプロセス技術が開発されている。しかしながら、これらは実験室での試行段階であり、高速・大規模に再現性よく実現することとは、技術的に大きな隔りがあるため、将来、ナノテクノロジーの本格的実用化を迎える際に、深刻な問題の一つになると考えられる。本戦略目標は、第一に、その隔りを埋め得る新しい技術群を支える基礎基盤を、ナノスケールの現象理解に基づいて創出することである。一方、ナノテクノロジーに基づく製品として、顔料やカーボンナノチューブ混練樹脂のように、それ自体がナノスケールの材料であるものと、材料や製造工程といった付加価値を生み出す鍵となる要素にナノテクノロ

ジーが用いられるものがある。本戦略目標は、第二に、ナノスケール科学の適用による製造技術基盤の革新で、これらのナノテクノロジー製品を生み出す基盤を構築することである。

諸外国において、ナノ製造技術は、ナノテクノロジーの根幹をなす技術として重点的に研究がなされている。「ナノ製造技術」は、米国では2005年の最重点投資課題であり、欧州ではFP7(第7次欧州研究開発フレームワークプログラム)の重点課題として取り上げられている。したがって、本戦略目標は国際競争力維持の観点からも緊急性を有することは明らかである。国内のナノテクノロジー研究者は、これまでの重点化施策によって、ナノ加工、ナノ計測、ナノプロセス、ナノ材料などに関して十分なシーズを蓄積しており、これらのシーズを「ナノ製造技術」として高度化/統合する準備は整っている。また、本戦略目標により、総合技術である「ナノ製造技術」を構築するに必要な分野融合と知識統合が必然的に生まれると考えられ、それを土壌に、新しいナノテクノロジーの着想や展開が生まれることが求められる。

### 1.1.2 研究領域概要

「ナノ製造技術の探索と展開」(2006年度発足)

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する。

具体的には、応用を目的と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。

### 1.1.3 研究総括

横山直樹

(領域発足時)株式会社富士通研究所 フェロー・ナノテクノロジー研究センター長

(領域終了時)独立行政法人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/株式会社富士通研究所 フェロー

### 1.1.4 領域アドバイザー

本研究領域のアドバイザー選定にあたっては、戦略目標に沿って、研究総括と共に研究を評価・指導できること、本研究領域の幅広い技術範囲をカバーするために、専門分野やテーマのバランスを考慮し、工学、理学の幅広い分野での第一人者を選ぶこと、高度な専門知識のみならず科学技術や社会動向など幅広い見識を持っていること、実用化を目的した

製造技術を主眼とする研究領域であるため、技術の専門性を有するとともに、製造技術の開発に携わった経験と見識を持ち、適切なアドバイスが行える産業界からのアドバイザーも加えること、若手研究者の育成に重きを置いてアドバイスが行えることなどを基本にした。表 1-1 に領域アドバイザーを示す。

表 1-1 領域アドバイザー一覧

領域アドバイザー	所属	役職	任期
雨宮 好仁	北海道大学大学院情報科学研究科	教授	2006年6月～2012年3月
居城 邦治	北海道大学電子科学研究所	教授	2006年6月～2012年3月
上田 修	金沢工業大学大学院工学研究科	教授	2006年6月～2012年3月
魚崎 浩平	独立行政法人物質・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	2006年6月～2012年3月
大島 まり	東京大学大学院情報学環/生産技術研究所	教授	2006年7月～2012年3月
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	2006年6月～2012年3月
谷口 研二	奈良工業高等専門学校	校長	2006年6月～2012年3月
鳥光 慶一	日本電信電話株式会社(NTT)物性科学基礎研究所	主席研究員	2006年6月～2012年3月
中村 志保	株式会社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	2006年7月～2012年3月
平本 俊郎	東京大学生産技術研究所	教授	2006年6月～2012年3月
福井 孝志	北海道大学情報科学研究科	教授	2006年6月～2012年3月
堀池 靖浩	独立行政法人 物質・材料研究機構 CREST 研究領域総括	名誉フェロー	2006年6月～2012年3月
松本 和彦	大阪大学産業科学研究所	教授	2006年6月～2012年3月
横山 浩	オハイオ州ケンタ州立大学液晶研究所	教授	2006年6月～2008年3月

(注)所属と役職は研究領域終了時点に記載

### 1.1.5 研究課題および研究者

表 1-2 研究課題と研究者(第1期、第2期、第3期)

	採択年度	課 題 名	研究者名	採 択 時	領 域 終 了 時	調 査 時 点 (2018年12月28日)
1	第1期 (2006年度)	有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御	赤松 謙祐 Kensuke Akamatsu	甲南大学フロンティアサイエンス学部 講師	甲南大学フロンティアサイエンス学部 准教授	甲南大学フロンティアサイエンス学部 教授
2		SWNT 量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加工プロセス基礎技術の開発	斎藤 毅 Takeshi Saito	産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 研究員	産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 研究チーム長	産業技術総合研究所 CNT 機能制御グループ グループ長
3		金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明	内藤 泰久 Yasuhisa Naitoh	産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 研究員	産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 研究員	産業技術総合研究所 エレクトロニクス・製造領域 主任研究員
4		生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン	平塚 祐一 Yuichi Hiratsuka	東京大学 特任助手	北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 講師	北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス系生命機能工学領域 准教授
5		バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製	前田 優 Yutaka Maeda	東京学芸大学教育学部 助手	東京学芸大学教育学部 准教授	東京学芸大学教育学部 准教授
6		界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製	松井 淳 Jun Matsui	東北大学多元物質科学研究所 助手	東北大学多元物質科学研究所 助教	山形大学学術研究院 教授(理学部主担当)
7		3次元ナノ光造形マルチモーディング	丸尾 昭二 Shoji Maruo	横浜国立大学大学院工学研究院 助教授	横浜国立大学大学院工学研究院 准教授	横浜国立大学大学院工学研究院システムの創生部門 教授
8		ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築	三村 秀和 Hidekazu Mimura	大阪大学大学院工学研究科 助手	大阪大学大学院工学研究科 助教	東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻 准教授
9		高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化	柳下 崇 Takashi Yanagishita	神奈川科学技術アカデミー 研究員	首都大学東京大学院都市環境科学研究科 助教	首都大学東京都市環境科学研究科環境応用化学域 准教授
10	第2期 (2007年度)	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	吾郷 浩樹 Hiroki Ago	九州大学先導物質化学研究所 准教授	九州大学先導物質化学研究所 准教授	九州大学グローバルイノベーションセンター 教授
11		医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発	一柳 優子 Yuko Ichiyanagi	横浜国立大学大学院工学研究院 講師	横浜国立大学大学院工学研究院 准教授	横浜国立大学大学院工学研究院知的構造の創生部門 准教授
12		ナノ光リソグラフィによる金属ナノパターン作製技術の開発	上野 貢生 Kosei Ueno	北海道大学電子科学研究所 助教	北海道大学電子科学研究所 准教授	北海道大学電子科学研究所附属グリーンナノテクノロジー研究センター 准教授
13		有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出	笠井 均 Hitoshi Kasai	東北大学多元物質科学研究所 准教授	東北大学多元物質科学研究所 准教授	東北大学多元物質科学研究所 教授
14		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	櫻井 英博 Hidehiro Sakurai	自然科学研究機構分子科学研究所 准教授	自然科学研究機構分子科学研究所 准教授	大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授

	採択年度	課 題 名	研 究 者 名	採 択 時	領 域 終 了 時	調 査 時 点 (2018年12月28日)
	15	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	長谷川 裕之 Hiroyuki Hasegawa	情報通信研究機構 特別研究員	科学技術振興機構 さきがけ研究者	島根大学教育学部自然環境教育専攻 准教授
	16	基本論理素子に向けたナノスピナルブ構造の選択形成	原 真二郎 Shinjiro Hara	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	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	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
	17	単層マルチカラーエレクトロクロミック材料	樋口 昌芳 Masayoshi Higuchi	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 主幹研究員	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	物質・材料研究機構機能性材料研究拠点機能性分子・ポリマー分野電子機能高分子グループ グループリーダー
	18	超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成	藤田 淳一 Jun-ichi Fujita	筑波大学大学院数理物質科学研究科 准教授	筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授	筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授
	19	生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製	村上 達也 Tatsuya Murakami	藤田保健衛生大学 助教	京都大学物質-細胞統合システム拠点 助教	富山県立大学工学部生命工学科 教授
	20	第3期(2008年度) 相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化	池田 輝之 Teruyuki Ikeda	カリフォルニア工科大学 博士研究員	科学技術振興機構 さきがけ研究者	茨城大学理工学研究科 教授/茨城大学工学部マテリアル工学科工学部附属グリーンデバイス教育研究センター センター長
	21	ナノ半導体への不純物ドーピング効果の解明と低抵抗ナノフィルム半導体の創製	内田 建 Ken Uchida	東京工業大学大学院理工学研究科 准教授	東京工業大学大学院理工学研究科 准教授	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 教授
	22	電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御	太田 裕道 Hiromichi Ohta	名古屋大学大学院工学研究科 准教授	名古屋大学大学院工学研究科 准教授	北海道大学電子科学研究科 教授
	23	グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンファイバーの創製	佐藤 義倫 Yoshinori Sato	東北大学大学院環境科学研究科 助教	東北大学大学院環境科学研究科 准教授	東北大学大学院環境科学研究科 准教授/信州大学先鋭領域融合研究群バイオメディカル研究所 特任教授
	24	方向性結合手を有するナノ粒子の製造及び応用技術の開発	鈴木 健二 Kenji Suzuki	理化学研究所 研究員	-	-
	25	被覆共役ポリマーの合成とそのナノ分子デバイスへの応用	寺尾 潤 Jun Terao	京都大学大学院工学研究科 准教授	京都大学大学院工学研究科 准教授	東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 教授
	26	強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製	長浜 太郎 Taro Nagahama	産業技術総合研究所 研究員	北海道大学大学院工学研究科 准教授	北海道大学大学院工学研究科 准教授

	採択年度	課 題 名	研 究 者 名	採 択 時	領 域 終 了 時	調 査 時 点 (2018年12月28日)
27		ナノ構造スピン系の電界制御	野崎 隆行 Takayuki Nozaki	大阪大学 助教	産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター 任期付研究員	産業技術総合研究所エレクトロニクス・製造領域研究 チーム長
28		異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能	堀 顕子 Akiko Hori	北里大学理学部 助教	北里大学理学部 助教	芝浦工業大学工学部 共通学群化学科目 准教授
29		酸化物ヘテロナノワイヤ構造体による不揮発性メモリ素子の創製	柳田 剛 Takeshi Yanagida	大阪大学産業科学研究科 助教	大阪大学産業科学研究科 准教授	九州大学総合理工学府物質理工学専攻 教授

(注)鈴木健二研究者は研究期間中に逝去

## 1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

### 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

研究終了後、総額1億円以上の研究助成金を得て研究成果を発展させたものとして、36件が挙げられ、その中には、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST へ発展させたものが7件あり、研究代表者として樋口、内田が採択され、新学術領域研究の研究課題に発展させたものが5件あり、研究代表者として櫻井、太田が採択された。また、NEDO のプログラムへ発展したものが2件あり、藤田、池田が研究代表者を務めている。さらに、比較的少人数研究者による独創的・先駆的な研究である科研費基盤研究(S)の研究代表者に柳田、内閣府最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)に吾郷、内田、寺尾、柳田が、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)に野崎、柳田が、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)に丸尾がそれぞれ採択され、研究を継続的に発展させている。

実用化に向かって大きな公的研究助成金(2千万円以上)を獲得したものとして、JST 研究成果展開事業/先端計測分析技術・機器開発プログラムに三村が、未来社会創造事業に一柳が、復興促進センター、復興促進プログラムに笠井が、先導的物質変換領域(ACT-C)に櫻井が採択され、それぞれが研究を継続・発展させている。これらの詳細については、1.2.2 に記述する。

### 1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

本研究領域のカーボン材料、ナノ粒子/バイオ、ナノ化学、ナノ加工、ナノデバイス、スピントロニクス分野ごとに発展した事例を示す。

#### (1) 研究成果の科学技術の進歩への貢献

各研究終了後の科学技術に関する進歩への貢献を以下の表 1-3 に示す。

表 1-3 研究終了後の主な科学技術の進歩への貢献の例

(i) カーボン材料	
斎藤	改良直噴熱分解合成(eDIPS)法による高スループット SWNT 合成技術の開発、CNT 短尺化(切断)、分級技術の開発、高密度成膜技術の開発および塗布型トランジスタ作製とその特性の解析など SWNT 作製技術に貢献した。
前田	SWNTs に導入した2種類の異なる官能基の導入比率の評価法を開発するとともに、熱処理により化学修飾率を制御する方法を開発した。また、近赤外光が利用できる発光強度の強い蛍光プローブ作製に成功した。
松井	有機-無機材料が分子レベルで配合した元素ブロックポリマー作製の重要性を示した。各々の薄膜が示す酸化還元電位に基づくベクトルの電子移動の機能を応用して、フルカラー実現の可能性を示す三色に変化するエレクトロクロミックデバイスの作製に成功した。
吾郷	エピタキシャル CVD 法により六員環の方位が統一されたグラフェン成長手法を開発し、高品質で大きな単結晶グラフェンの合成に成功した。また、六方晶窒化ホウ素(h-BN)の原子薄膜の作製に成功した。
櫻井	CNT 末端部分のバッキーボウルの合成に成功し、化学修飾の分野で研究をリードした。
佐藤	MWCNT を軟組織に埋入して長期間追跡することで、軟組織内で安定に良好な生体適合性を持つ

	ことを明らかにした。これにより、MWCNTblock が骨欠損部を充填するとともに、骨再生の足場として機能することを示し、MWCNT の生体材料への応用可能性を見出した。
(ii) ナノ粒子/バイオ	
平塚	生体のモータータンパク質で駆動するディスプレイ作製、キネシンと微小管による人工筋肉の作製に成功した。
一柳	独自に開発した手法によりアモルファス SiO <sub>2</sub> に内包された磁気微粒子を創製し、質量分析用の精度を上げ、同定や定量を行える化合物の種類を拡大可能にした。
村上	HDL で金属ナノ粒子を被覆し、高い生体適合性を持つ金属ナノ粒子を作製することに成功した。細胞内に導入した変異 HDL を用いた同粒子を細胞膜に局在させ近赤外光照射による発熱でがん細胞を死滅させることに成功した。
(iii) ナノ化学	
赤松	固相電気化学反応により樹脂をメタライズする手法を開発し、導電性のある金属回路パターンを有する樹脂フィルムを得ることに成功した。次世代のサブミクロンスケール配線に適用可能な回路基板材料の新しい作製法を提示した。
柳下	高規則性ポーラスアルミナの細孔周期、細孔径、膜厚を制御し、高スループットでスルーホールメンブレンを作製することに成功した。
笠井	再沈法という独自に開発した技術を用いて有機ナノ結晶を高い汎用性で簡便、迅速、安価に作製できる手法を開発した。
樋口	有機/金属ハイブリッドポリマーを設計・合成することにより、緑色と黒色のエレクトロクロミック物質の作製に成功し、複数の金属イオン種を導入することにより、マルチカラーエレクトロクロミズムを実現した。さらに、ユロピウムイオンを含むポリマーが、蒸気の酸・アルカリ性により消・発光するベリルミネセンス特性を持つことを見出した。
寺尾	被覆共役ポリマーの新しい合成法を確立し、 $\pi$ 共役ポリマーの電荷移動の高効率化のための設計指針を提示した。
堀	異種金属イオンが配列した異種分子接合型ナノワイヤの精密構造制御法を開発した。
(iv) ナノ加工	
丸尾	100nm スケールの加工線幅で自在にマイクロ立体構造を作製することを可能とした。作製したマイクロ構造物を母型にして、光硬化性樹脂 3 次元鋳型から、セラミックスの 3 次元マイクロ構造体を複製する技術を開発した。
三村	超高精度 X 線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発と共に、X 線自由電子レーザーの開発およびナノメートルレベルの X 線レーザー集束技術などを開発した。
上野	金ナノ粒子に任意の波長の可視光を照射して水を分解し、酸素と水素を化学量論的に発生させるプラズモン誘起の人工光合成システムを構築した。
藤田	超尖鋭プローブという独自開発ツールを用い、走査型電子顕微鏡や TEM と組み合わせ、グラフェンの低温合成、白金終端カルビンのボトムアップ合成や超高感度局在場可視化に成功した。
(v) ナノデバイス	
内藤	10nm 程度の微小間隙を有するナノギャップ金属間に電圧印加を行うと発現するナノギャップスイッチ効果のメカニズムの解明を踏まえ、白金電極ナノギャップ構造を利用し、600 °C でも動作する不揮発性メモリ素子を開発した。
長谷川	鉄フタロシアニンの有機ナノ単結晶の作製に成功し、負の巨大磁気抵抗効果を見出した。また、ホール注入法や異種金属ドーピング法により、有機ナノ結晶のバンドギャップを制御できることを示した。
池田	高い熱電変換デバイスの効率 $zT$ を持つ材料の創出に向け、擬二元系 PbTe、擬三元系 PbTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Ag <sub>2</sub> Te 系へのナノ構造応用による低 $zT$ 化、熱浸透率の測定、Mg <sub>2</sub> Si への非平衡状態の応用によるキャリア濃度の増加による熱伝導率の低下、Si-Al ナノコンポジットの量子ナノ構造化による熱伝導率の低下、Al-Fe-Si 三元系の最適化による薄膜化への可能性の確認、熱電材の多孔質化の効果など、高熱電効率デバイスへの道筋を示した。
内田	ナノ半導体デバイスの発熱に着目し、高性能・超低消費電力の大規模集積回路を創製するための設計指針を提示した。ナノデバイスで重要なキャリア輸送と発熱の問題に取り組み、キャリア輸送特性や熱的現象の理解、解明に貢献した。
太田	「大きく広がった電子を狭い空間に閉じ込めることで、より大きな熱電能増強が起こる」という理論を、青色 LED の材料である窒化ガリウムを用いた電子閉じ込めのための電界効果トランジスタ構造による電子閉じ込め制御方式と、電気を通すチタン酸ストロンチウムとニオブを含む極薄層を、電気を通さないチタン酸ストロンチウム層で閉じ込めた人工超格子による方式の二種の方法により実証した。

柳田	金属酸化物ナノワイヤを使った高熱電変換素子や紙メモリ、3次元ナノワイヤによる超高速生体分子分析デバイスなどナノワイヤの可能性を拓げた。
(vi) スピントロニクス	
原	基板上にリソグラフィによって作製した開口部に有機金属気相成長法を用いて選択的に半導体や磁性金属化合物を結晶成長させる技術を開発し、選択的な半導体ナノワイヤ成長、磁性体ナノワイヤ成長、さらに磁性体ナノディスク成長などを実現した。
長浜	鉄と酸化鉄の間に薄い酸化アルミニウムを挟んだ MTJ 素子を作製し、鉄と酸化鉄の膜を逆方向に磁化させると、それぞれに含まれている電子のスピンの向きが同じになり、キャパシタンスが増加するという、逆磁気キャパシタンス (iTMC) 効果を発見した。
野崎	スピン注入による垂直磁化の STT-MRAM において、磁気メモリの書き込みに必要な大きな電力の欠点を克服し、従来の電流駆動によるスピン励起と比べて約 2 桁の低電力動作が可能であることを実証した。

## (2) 研究成果の応用に向けての発展状況

各研究終了後の応用に向けての発展状況を以下の表 1-4 に示す。

表 1-4 研究終了後の主な応用に向けた発展状況の例

(i) カーボン材料	
斎藤	eDIPS 法による SWNT 合成の量産化の技術開発を株式会社名城ナノカーボンに技術移転し SWNT 生産の工業プラントを開発、量産体制が確立された。生産された SWNT は株式会社名城ナノカーボンから研究用に市販された。
吾郷	グラフェンを超高品質に大面積で合成する技術を活用し、2012 年から株式会社産学連携機構九州 (九州大学 TL0) を通じて、グラフェンのサンプル販売を開始した。
(ii) ナノ粒子/バイオ	
一柳	ナノ磁気微粒子によるハイパーサーミアへの基盤の確立、ナノ磁気微粒子で生体分子の特定物質を捕捉させる研究や、より高感度の医療用イメージングの研究も企業との共同研究を通じ展開している。
村上	HDL の変異体を最適化して治療薬を内包させることにより点眼で加齢黄斑変性モデルマウスの脈絡膜の血管新生を阻害できることを明らかにしたことは、簡便で患者の身体的負担の少ない治療法へつながることが期待される。
(iii) ナノ化学	
赤松	サブミクロンスケール配線に適用可能な回路基板材料の新しい作製法を基に樹脂の表面改質に関する研究や金属ナノ粒子・高分子複合体の合成に関する研究を企業との受託研究で展開している。
笠井	有機ナノ結晶を高い汎用性で簡便、迅速、安価に作製できる再沈法をナノバイオ医療へと展開し、ナノプロドラッグを作製、東北大学大学院医学系研究科眼科教室と大内新興化学工業株式会社との共同研究により点眼薬が開発された。
樋口	エレクトロクロミック材料を扱うベンチャー企業の設立に関し、産業技術総合研究所認定ベンチャーとして承認され、つくば市のスタートアップ推進事業に採択されている。
(iv) ナノ加工	
丸尾	マイクロ立体構造体作製技術を活用し、医療、化学、光学、情報通信まで幅広く応用拡大するために、マイクロ光造形装置などもの作り関連の装置を集約して、企業などに公開利用可能な試作ラボである「超 3D 造形技術プラットフォーム研究拠点」を設立した。
(v) ナノデバイス	
内藤	600 °C でも動作する不揮発性メモリ素子は、航空機のフライトレコーダーなど高温環境下で記録を守る技術として期待できる。
長谷川	開発したナノ電解法により作製されたナノ単結晶による新しいデバイス製造技術は、すべて大気中のプロセスでデバイス製造を行うことができるため、省エネルギー、省資源を実現できる。開発されたデバイス製造技術は、「ナノワイヤ作製キット」として岩田硝子工業株式会社から販売された。
柳田	SnO <sub>2</sub> ナノワイヤを使った超低消費電力かつ高感度な化学分子センサは、従来のセンサに比べて 1/10 <sup>9</sup> の消費電力を実現したものであり、人の健康管理に関連する揮発性化学物質をモバイル

	<p>端末などで計測することが期待される。また、セルロースベースのメモリは、環境に優しく使い捨ての記憶素子としても期待される。</p>
<p>(vi) スピントロニクス</p>	
<p>野崎</p>	<p>東芝株式会社との共同で、不揮発性磁気メモリ (MRAM) のための電圧駆動書き込み方式の開発を進めた。また、野崎の電圧駆動 MRAM の電圧スピン制御効率、垂直磁気異方性は実用化ターゲット領域に到達したことから、今後、低消費電力の不揮発性メモリの候補となることが期待される。</p>

### 1.3 研究領域の展開状況(系譜図)

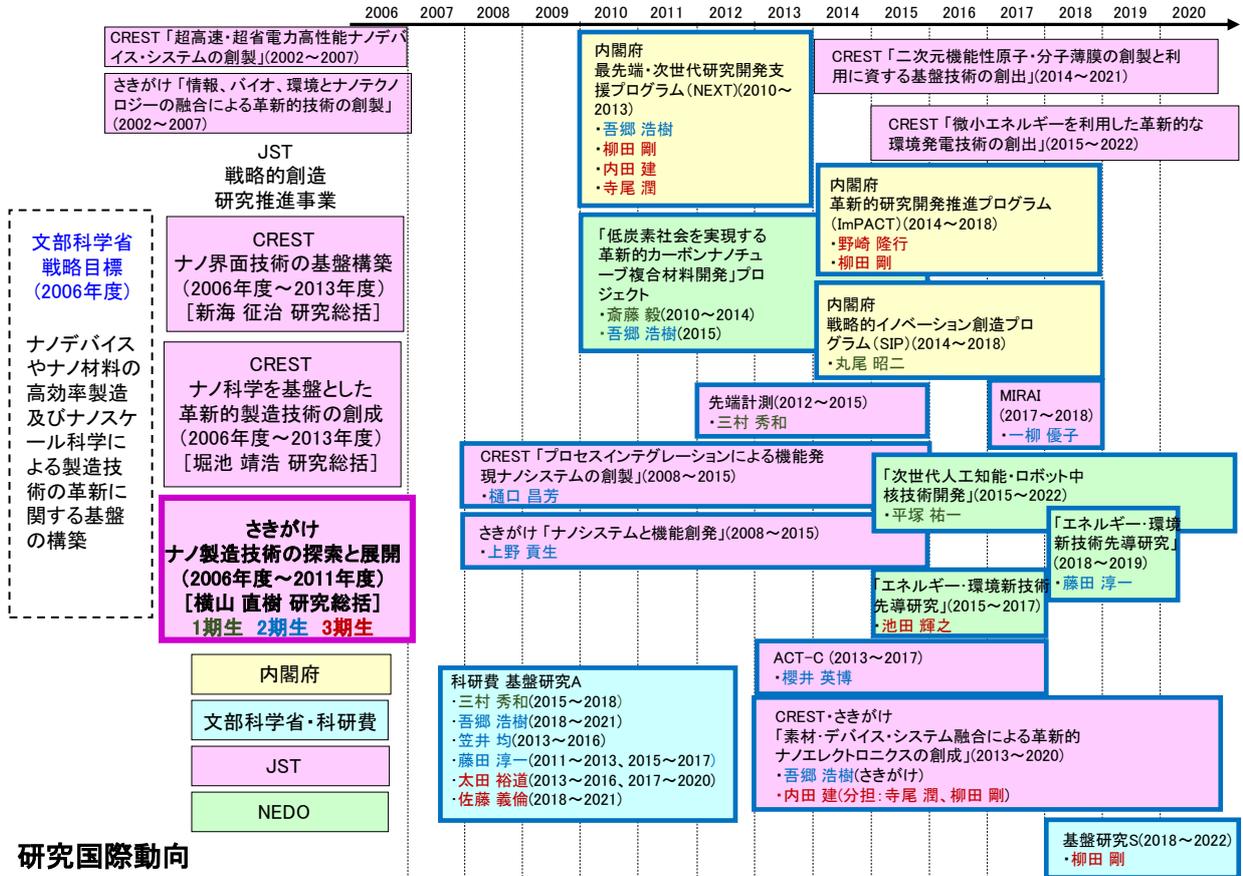
本研究領域では、2006年度に設定された「ナノデバイスやナノ材料の高効率製造及びナノスケール科学による製造技術の革新に関する基盤の構築」という戦略目標の下に、2006年度～2011年度の3期に渡り29件の研究課題を採択し、研究を実施した。以下に本研究領域の背景と展開を示す。

2001年に米国は、ナノテクノロジーの国家イニシアティブ(NNI)を開始し、日本、米欧州、中国、韓国などにおいても、ナノテクノロジーの国家政策が開始された。我が国では、第2期(2001年度～2005年度)科学技術基本計画策定においては、「ナノテクノロジー・材料」は重点推進4分野の一つとして選定された。その背景をもとに、2002年度からCREST「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」とさきがけ「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」が開始された。

第3期科学技術基本計画(2006年度～2010年度)では、5領域「ナノエレクトロニクス領域」、「ナノバイオテクノロジー・生体材料領域」、「材料領域」、「ナノテクノロジー・材料分野推進基盤領域」、「ナノサイエンス・物質科学領域」で重要な研究開発課題の設定・推進が求められ、2006年度からは、本さきがけ研究領域とともに、CREST「ナノ界面技術の基盤構築」およびCREST「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」が開始された。第4期(2011年度～2015年度)においては、2014年度からは、我が国の産業にとって将来的に有望な市場を創造し、日本経済の再生を果たしていくという趣旨で、「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)」を開始し、挑戦的研究開発を推進する「革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)」も開始し、内閣府、経済産業省、文部科学省の3府省のプロジェクトが補完的に研究開発を実施している。

このような流れの中で、JSTの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」(樋口)、さきがけ「ナノシステムと機能創発」(上野)、先端計測(三村)、ACT-C(櫻井)、CREST・さきがけ「素材・デバイス・システム融合による革新的ナノエレクトロニクスの創成」(内田、吾郷)、未来社会創造事業(MIRAI)(一柳)、科研費基盤研究A(三村、吾郷、笠井、藤田、太田、佐藤)、科研費基盤研究S(柳田)、内閣府NEXT(吾郷、柳田、内田、寺尾)、ImPACT(野崎、柳田)、SIP(丸尾)、NEDO「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」(斎藤、吾郷)、「次世代人工知能・ロボット中核技術開発」(平塚)、「エネルギー・環境新技術先導研究」(池田、藤田)などで、本研究領域の研究を展開させている。その展開状況について図1-1にまとめた。

# プロジェクトの流れ



## 研究国際動向

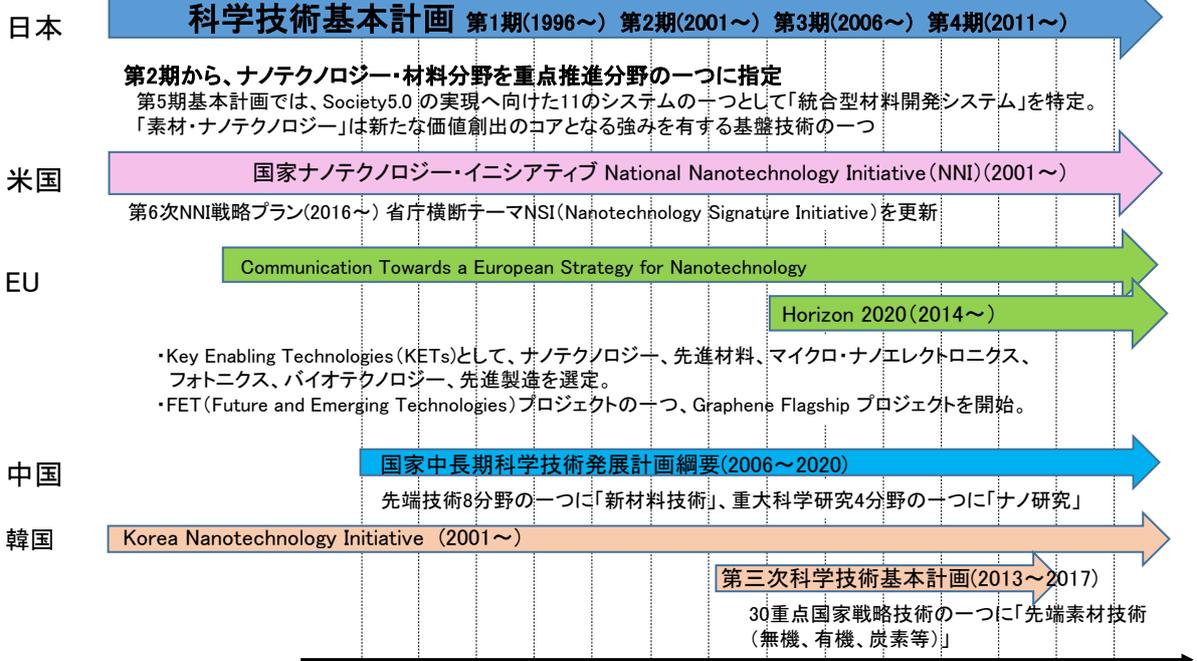


図 1-1 系譜図

## 第 2 章 追跡調査(研究領域全体傾向)

### 2.1 追跡調査について

#### 2.1.1 調査の目的

追跡調査は研究終了後、一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、JST の事業および事業運営の改善に資するために行うものである。

#### 2.1.2 調査の対象

本追跡調査はさきがけ研究領域「ナノ製造技術の探索と展開」の全研究課題を対象とした。調査対象期間は、論文以外は研究課題の期間を研究期間中とし、研究終了後から調査時点までを研究終了後とした。論文に関しては、年単位での区切りとした。論文検索対象期間を表 2-1 に示した。

#### 2.1.3 調査方法

##### (1) 研究助成金

本研究領域の研究者が研究代表者を務める研究助成金を調査した。その中から、研究終了後に実施したもの(研究期間中に開始を含む)で、研究助成金の総額が 1 千万円/件以上のものを抽出した。

研究助成資金の獲得状況の調査については、主に以下の web サイトを利用した。

- ・ 調査対象研究代表者所属大学の研究者データベース
- ・ 調査対象研究代表者の所属する研究室、本人の web サイト
- ・ 競争的研究資金の機関データベース  
(科学研究費助成事業データベース、厚生労働科学研究成果データベース)
- ・ 民間助成研究成果概要データベース(学術研究データベース・リポジトリ 国立情報学研究所[[https://dbr.nii.ac.jp/infolib/meta\\_pub/CsvSearch.cgi](https://dbr.nii.ac.jp/infolib/meta_pub/CsvSearch.cgi)])
- ・ 公益財団法人助成財団センター([http://www.jfc.or.jp/grant-search/ap\\_search.php5](http://www.jfc.or.jp/grant-search/ap_search.php5))
- ・ 日本の研究.com(<https://research-er.jp/>)

##### (2) 論文

論文の抽出は、文献データベース Scopus(エルゼビア社)を用い、研究者が著者になっている論文を著者名検索により出力し、ドキュメントタイプの中から成果の記載がない Erratum を除き、さらに本研究課題に関係しないと思われる論文を除いた。得られた論文の発行年で、研究終了年の 12 月までに発行された論文を(A)さきがけの研究成果の論文に、

終了年の翌年 1 月以降に発行された論文を (B) さきがけの研究成果の継続と発展に関する論文に、まずは分類した。次いで、(B)のうち研究終了時点で投稿中の論文や研究期間中の成果を終了後に発表したものを(A)に再分類し、分類が判断困難なものは研究者に直接確認した。論文数は、(A)については成果論文の総数(①)と研究者の責任論文(筆頭著者、最終著者または連絡先著者)の論文数(②)を求め、(B)についても同様に求めた。また、調査時点での当該分野における被引用数の Top0.1、Top 1.0、Top 10.0%以内に入る論文数を求めた (Top%<sup>1</sup>)。

表 2-1 論文検索対象期間

採択年	研究期間	論文検索対象期間	
		研究期間中	研究終了後
第 1 期 (2006)	2006 年 10 月～2010 年 3 月	2006 年 1 月～2010 年 12 月	2011 年 1 月～ 2018 年調査終了月
第 2 期 (2007)	2007 年 10 月～2011 年 3 月	2007 年 1 月～2011 年 12 月	2012 年 1 月～ 2018 年調査終了月
第 3 期 (2008)	2008 年 10 月～2012 年 3 月	2008 年 1 月～2012 年 12 月	2013 年 1 月～ 2018 年調査終了月

(注) 第 3 期の内田、寺尾、柳田の 3 名は、NEXT に採択されたため、2008 年 10 月～2011 年 3 月が研究課題の期間である。

### (3) 特許

特許出願および登録状況は、研究者が発明者になっているもので、その発明の名称からそれぞれの研究課題と関連していないと思われるものを上記と同様に除いた。出願日 (PCT による国際出願の場合は優先日) が研究課題終了時以前のもものを研究期間中に分類した。

・使用データベース : PatentSQUARE (パナソニック株式会社)

### (4) 受賞、招待講演、ベンチャー、報道

受賞、国際会議の招待講演、ベンチャー情報、報道について、web 検索を用いた。特に各研究者の研究室ホームページ、科研費ホームページ、日経テレコンなどを参考にして、それぞれのリストを作成した。さらに、研究者に直接確認してデータの確認をし、不足分については追加事項を確認した。これらは、各研究終了後を対象としたが、ベンチャーについては期間を問わず調査した。

<sup>1</sup> Top% : クラリベイトアナリティクス社が提供する Essential Science Indicators™ (ESI) を用いて、同じ年に出版で、ESI の分類で同分類に属する論文の中で被引用数が Top0.1、Top 1.0、Top 10.0%以内に入る論文と定義。ESI はクラリベイトアナリティクス社が提供する Web of Science (WOS) での被引用数を基に算出しているため、Top%の判別のためにそれぞれの論文の被引用数を WOS でも検索している。

## 2.2 研究成果概要

### 2.2.1 研究助成金

本研究領域が開始して以降の各研究者が獲得した助成金のリストを表 2-2 に示した。各研究者は、科研費、JST (CREST、さきがけ)、文科省 (NEXT)、内閣府 (ImPACT、SIP) など様々な助成金を獲得している。

吾郷は、さきがけ終了直後に、内田、寺尾、柳田はさきがけの最終年度に NEXT に採択された。また、吾郷と上野はさきがけ、樋口と内田は CREST、野崎と柳田は ImPACT、丸尾は SIP の研究助成金を得た。なお、樋口は CREST に 2 度採択され、内田の CREST には共同研究者として、寺尾、柳田が参画している。

表 2-2 研究助成金獲得状況

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000 万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
赤松謙祐	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御	赤松謙祐	6	7	8	9	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3.90
	2011 ～ 2013	科研費 (若手研究(A))	ソフトリソグラフィとダイレクトメタライズ法の融合による樹脂上への微細配線形成	赤松謙祐																	2.20
	2014 ～ 2016	科研費 (基盤研究(B))	電気化学的手法による樹脂/金属ナノ接合界面の構築と微細回路形成	赤松謙祐																	1.63
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研究(B))	光ダイレクトリソグラフィによるフレキシブル透明導電性基板材料の開発	赤松謙祐																	1.81
斎藤毅	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	SWNT 量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加工プロセス基礎技術の開発	斎藤毅																	4.00
	2009 ～ 2012	NEDO 若手研究 グラント	短尺カーボンナノチューブの創製と CNT トランジスタへの展開	斎藤毅																	5.00
内藤泰久	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明	内藤泰久																	4.00

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
					6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	
	2009 ～ 2011	科研費 (基盤研究(B))	ナノギャップ電極を用いた単一及び少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測	小堀裕己																	1.81	
	2012 ～ 2015	科研費 (基盤研究(B))	錯体分子超構造膜の構築と量子効果発現	石田敬雄																	2.00	
	2015 ～ 2020	JST (CREST)	デジタルデータの長期保管を実現する高信頼メモリシステム	竹内健																	15.00～ 49.80	
平塚祐一	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン	平塚祐一																	4.00	
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(B))	生体ナノモーターで駆動する光学素子とその制御機構の開発	平塚祐一																	1.87	
	2012 ～ 2016	科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合	小長谷明彦																	31.72	
	2015 ～ 2019	NEDO・次世代人工知能・ロボット中核技術	分子人工筋肉の研究開発	小長谷明彦・平塚祐一・角五彰 (共同提案)																	35.00	
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研究(A))	自己組織化プロセスによる生命機械融合ウエットロボティクスの構造制御と機能創発	森島圭祐																	4.43	
	2018 ～ 2020	科研費 (基盤研究(B))	生体分子モーターで駆動する自律振動型人工筋肉の光造形とマイクロロボットの開発	平塚祐一																	1.74	
	前田優	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製	前田優																	4.00
2008 ～ 2011		科研費 (基盤研究(A))	組織化常磁性フラーレンの創製と機能	赤阪健																	4.77	
2008 ～ 2012		科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	$\pi$ 空間に閉じ込められた物質系の創製と機能	赤阪健																	7.77	

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(B))	理科教員養成のスタンダード・カリキュラムのモデル構築	長谷川 正																		1.83
	2014 ～ 2016	科研費 (基盤研究(B))	ナノカーボンの分子変換による革新的近赤外発光プローブの創製	前田 優																		1.70
	2017 ～ 2020	科研費 (基盤研究(B))	カーボンナノチューブの近赤外発光を制御する方法の構築	前田 優																		1.83
松井 淳	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製	松井 淳																		4.00
	2013 ～ 2015	科研費 (基盤研究(B))	動的ナノ界面を識別するダイナミック抗体の創出:分子が躍動するバイオMEMS	梅津 光央																		1.77
	2014 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	高分子ナノ組織体に形成される2次元ナノ空間場を用いた超イオン伝導材料の創製	松井 淳																		1.60
	2017 ～ 2022	科研費 (挑戦的研究(開拓))	ナノスピンドライナミクスを基軸とした革新的流体制御技術の開拓	木村 崇																		2.60
	2018 ～ 2020	科研費 (基盤研究(B))	ナノ相分離による非晶性ホモポリマーのラメラ構造化機構解明と超階層構造への展開	松井 淳																		1.73
丸尾 昭二	2006 ～ 2009	JST (さきがけ)	3次元ナノ光造形マルチモーディング	丸尾 昭二																		4.00
	2008 ～ 2012	MEXT グローバルCOEプログラム	情報通信による医工融合イノベーション創生	河野 隆二																		約 114.70
	2011 ～ 2013	科研費 (基盤研究(B))	ラージスケール・3次元ナノ光造形モーディング技術の開発と応用	丸尾 昭二																		1.91
	2013 ～ 2016	科研費 (基盤研究(A))	単一細胞内ゼプトグラム元素分析用プラズマ質量・発光分析システムの開発	沖野 晃俊																		4.69
	2014 ～ 2018	CAO (SIP)	超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出	丸尾 昭二																		約 20.00

研究者	研究期間(年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額(1,000万円)	
	2015～2017	科研費(基盤研究(B))	3Dマルチマテリアル・ブロックプリンティング技術の開発と応用	丸尾昭二																		1.68	
	2016～2018	科研費(基盤研究(B))	送液可能な血管網を備えた立体的な肝組織の構築	福田淳二																		1.76	
	2018～2020	科研費(基盤研究(B))	新規な光・熱応答性濃厚スラリーの開発と機能性複雑形状セラミックスの高精細造形	飯島志行																		1.69	
三村秀和	2006～2009	JST(さきがけ)	ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築	三村秀和																		3.90	
	2006～2010	科研費(特別推進研究)	硬X線Sub-10nmビーム形成と顕微鏡システムの構築	山内和人																		26.29	
	2008～2012	MEXTグローバルCOEプログラム	高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点	山内和人																		約74.53	
	2010～2012	科研費(若手研究(A))	In-situ軟X線集光ミラー形状修正システムの構築	三村秀和																		2.61	
	2011～2015	科研費(基盤研究(S))	補償光学系を駆使した多段光学系によるX線自由電子レーザーのナノメートル集光	山内和人																		21.59	
	2011	MEXT分野別の研究開発	マイクロ・ナノX線自由電子レーザー集光システムの構築	三村秀和																			1.24
	2012～2014	科研費(基盤研究(B))	静電誘導給電法を用いた超短パルス電解加工の研究	國枝正典																			1.76
	2012～2015	JST先端計測分析技術・機器開発プログラム	ラボベース軟X線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発	三村秀和																			8.00
	2015～2018	科研費(基盤研究(A))	回転体ミラーによる次世代軟X線ナノビーム形成法の開発	三村秀和																			4.13
柳下崇	2006～2009	JST(さきがけ)	高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化	柳下崇																		3.70	

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)	
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
					6	7	8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2
	2007 ～ 2010	科研費 (特定領域研究)	規則ポーラス構造によるナノ・マイクロ空間の形成と光電場制御	益田秀樹																	10.46	
	2009 ～ 2011	科研費 (基盤研究(A))	微細細孔周期アルミナナノホールアレーの形成と高密度磁気記録媒体への応用	益田秀樹																	4.69	
	2013 ～ 2015	科研費 (基盤研究(A))	陽極酸化にもとづく規則細孔配列ナノテンプレート作製とエネルギーデバイスへの応用	益田秀樹																	4.59	
	2016 ～ 2018	科研費 (基盤研究(A))	シングルnmスケールアノード酸化ポーラス構造の形成と電子・光局在デバイスへの応用	益田秀樹																	4.52	
吾郷浩樹	2007 ～ 2010	JST (さきがけ)	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	吾郷浩樹																	5.70	
	2008 ～ 2012	MEXT グローバルCOEプログラム	新炭素資源学	永島英夫																	約 169.35	
	2009 ～ 2011	科研費 (基盤研究(B))	シリコンデバイスとの融合を可能にする水平配向カーボンナノチューブの創製	吾郷浩樹																		1.89
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(B))	コア・シェル構造相関を用いた金属ナノ微結晶の形状・サイズ選択的合成	辻 正治																		1.95
	2010 ～ 2013	JSPS 最先端研究開発支援、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)	グラフェンの成長制御と加工プロセスを通じたカーボンエレクトロニクスへの展開	吾郷浩樹																		16.51
	2013 ～ 2015	科研費 (基盤研究(B))	歪み誘起ゲージ場を用いたグラフェンのエネルギーギャップの生成と制御	神田晶申																		1.98
	2013 ～ 2015	科研費 (特別推進研究)	グラフェンテラヘルツレーザーの創出	尾辻泰一																		46.20

研究者	研究期間(年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額(1,000万円)
	2013～2016	科研費(基盤研究(B))	三元系コア・シェル金属ナノ微結晶の創成と触媒応用	辻 正治																		1.98
	2013～2016	JST(さきがけ)	二次元原子薄膜の積層システムの創製とナノエレクトロニクスへの展開	吾郷浩樹																		4.00(最大)
	2015	NEDO 低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト	エピタキシャルCVD法による超高品质グラフェンの研究開発	吾郷浩樹																		2.00
	2015～2017	科研費(基盤研究(B))	AB積層二層グラフェンの成長技術開発とトランジスタへの応用	吾郷浩樹																		1.70
	2018～2021	科研費(基盤研究(A))	グラフェンのテーラーメイド合成とその展開	吾郷浩樹																		4.38
	2018～2023	JST(CREST)	二次元材料とナノ計測の融合による相変化伝熱の革新	高橋厚史																		32.50
一柳優子	2007～2010	JST(さきがけ)	医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発	一柳優子																		4.00
	2013～2016	科研費(基盤研究(B))	磁気ハイパーサーミアの実現とネール緩和に従う超常磁性ナノ微粒子の開発	一柳優子																		1.90
	2017～2018	JST 未来社会創造、未来社会創造事業	絶好調維持システムを目指した先制治療「ナノ・セラノスティクス」の実現	一柳優子																		2.00(最大)
	2017～2020	科研費(基盤研究(B))	温熱療法を目指したスーパースピングラス磁気ナノ微粒子の創製と医療への応用	一柳優子																		1.82
上野貢生	2007～2010	JST(さきがけ)	ナノ光リソグラフィによる金属ナノパターン作製技術の開発	上野貢生																		4.40
	2010～2013	JST(さきがけ)	ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム	上野貢生																		4.00(最大)
	2011～2013	科研費(若手研究(A))	10nm-nodeに向けた非接触光リソグラフィ技術の開発	上野貢生																		2.76

研究者	研究期間(年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額(1,000万円)
	2011～2015	科研費(基盤研究(S))	高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用	三澤弘明																		21.63
笠井均	2007～2010	JST(さきがけ)	有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出	笠井均																		4.00
	2009～2011	科研費(基盤研究(B))	有機ナノ結晶のサイズ・多形制御	笠井均																		1.76
	2012～2015	JST復興促進センター、復興促進プログラム	高い眼内移行性を有するナノ粒子眼科製剤の開発と有効性評価	笠井均																		4.00
	2013～2016	科研費(基盤研究(A))	難水溶化という従来の逆の分子設計に基づく新規薬剤ナノ粒子の創製とその薬効評価	笠井均																		4.77
櫻井英博	2007～2010	JST(さきがけ)	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	櫻井英博																		4.50
	2008～2012	科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))	精密有機合成によるカーボン $\pi$ 空間の構築	櫻井英博																		2.96
	2008～2013	科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))	高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発	赤阪健																		7.74
	2009～2011	科研費(基盤研究(B))	タイプの異なるニトロゲナーゼによるシアノバクテリア光合成水素生産の遺伝子工学的改良	櫻井英博																		1.90
	2011～2013	科研費(基盤研究(B))	官能化バッキーボウルの合成と機能発現	櫻井英博																		2.02
	2013～2017	JST(ACT-C)	多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応	櫻井英博																		4.00～30.00
	2014～2016	科研費(基盤研究(B))	固体物性発現を指向したバッキーボウル分子の設計と合成	櫻井英博																		1.76

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)	
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
	2014 ～ 2018	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	バッキーボール をモチーフとする 湾曲π造形	櫻井 英博																	11.06	
	2014 ～ 2018	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	π造形科学:電子 と構造のダイナ ミズム制御によ る新機能創出	福島 孝典																		11.13
	2015 ～ 2018	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	π-HUB:π造形を 支える分子設計 のための集約拠 点形成活動	福島 孝典																		5.73
長谷 川 裕之	2007 ～ 2010	JST (さきが け)	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	長谷 川 裕 之																		4.00
原 真二 郎	2007 ～ 2010	JST (さきが け)	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	原 真 二郎																		4.00
	2011 ～ 2013	科研費 (基盤研 究(B))	シリコン上の強 磁性体/半導体ナ ノワイヤによる スピン偏極発光 素子の研究	原 真 二郎																		1.96
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研 究(B))	半導体ナノワイ ヤによる Si 基板 上発光デバイ スの研究	本久 順一																		1.79
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研 究(B))	シリコン上の縦 型ナノワイヤス ピントランジス タのボトムアッ プ集積	原 真 二郎																		1.83
樋口 昌芳	2007 ～ 2010	JST (さきが け)	単層マルチカラ ーエレクトロク ロミック材料	樋口 昌芳																		3.90
	2008 ～ 2011	NEDO 若手研究 グラント	有機/金属ハイブ リッドポリマー を用いたスマー トウインドウの 開発	樋口 昌芳																		5.00
	2010 ～ 2015	JST (CREST)	エレクトロクロ ミック型カラー 電子ペーパー	樋口 昌芳																		15.00～ 49.80
	2012 ～ 2015	科研費 (基盤研 究(B))	メタロ超分子ポ リマーを用いた 不揮発性メモリ デバイス	樋口 昌芳																		1.74
	2015 ～ 2020	JST (CREST)	超高速・超低電 力・超大面積エ レクトロクロミ ズム	樋口 昌芳																		15.00～ 49.80

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
藤田 淳一	2007 ～ 2010	JST (さきがけ)	超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成	藤田 淳一																	4.30
	2011 ～ 2013	科研費 (基盤研究(A))	アミロイドをテンプレートとした固相グラフェンナノリボンの創出とデバイス応用	藤田 淳一																	4.80
	2015 ～ 2017	科研費 (基盤研究(A))	超高感度局在場可視化技術創出による触媒機能発現機構解明と高機能触媒の開発	藤田 淳一																	4.29
	2015 ～ 2016	NEDO N-STEP	超低温グラフェンエッジ成長による有機半導体Si 素子技術融合基盤技術の研究開発	藤田 淳一																	2.00
	2018 ～ 2019	NEDO エネルギー環境新技術先導研究プログラム	革新的次世代軽量高強度構造材の研究開発	藤田 淳一																	20.00
村上 達也	2007 ～ 2010	JST (さきがけ)	生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製	村上 達也																	4.10
	2012 ～ 2015	科研費 (基盤研究(B))	ナノ細胞工学: ナノ材料の細胞内精密配置と機能発現	村上 達也																	1.87
	2013 ～ 2015	科研費 (基盤研究(A))	フリーゼエッチ電顕法による薬剤・遺伝子導入用ナノ粒子の細胞内取込み機構の解明	Heuser John																	4.58
	2013 ～ 2016	科研費 (基盤研究(A))	難水溶化という従来の逆の分子設計に基づく新規薬剤ナノ粒子の創製とその薬効評価	笠井 均																	4.77
	2013 ～ 2016	科研費 (基盤研究(A))	自己組織化による光機能発現	今堀 博																	2.81
	2013 ～ 2017	科研費 (基盤研究(S))	光電荷分離の基礎学理構築と新展開	今堀 博																	21.75
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研究(B))	安全な光治療・光細胞機能操作を可能にするナノバイオ界面の創製	村上 達也																	1.82

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
池田輝之	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化	池田輝之																4.00	
	2014 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	高エネルギー非平衡状態を利用した熱電材料のナノ構造化と新機能	池田輝之																1.70	
	2015 ～ 2017	NEDO エネルギー・環境 新技術先端研究プログラム	革新的ナノスケール制御による高効率熱電変換システムの実現	池田輝之																15.00	
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研究(B))	電子構造・フォノン分散の精密制御に基づく環境調和型熱電材料の創製	高際良樹																1.82	
	2017 ～ 2019	科研費 (基盤研究(B))	立体的熱界面制御と新しい高効率熱電変換システム	池田輝之																1.86	
	2018 ～ 2019	NEDO エネルギー・環境 新技術先端研究プログラム	IoT社会を支える分散型独立電源の技術開発	高際良樹																1.44	
内田建	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	ナノ半導体への不純物ドーピング効果の解明と低抵抗ナノフィルム半導体の創製	内田建																3.70	
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(A))	シリコン量子ドットの精密位置制御と量子情報素子の作製	小田俊理																4.88	
	2010 ～ 2013	JSPS 最先端研究開発支援、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)	ナノ半導体におけるキャリア輸送・熱輸送の統合理解によるグリーンLSIチップの創製	内田建																17.16	
	2013 ～ 2018	JST (CREST)	極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製	内田建																15.00～ 49.80	

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額 (1,000万円)
	2015 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	熱輸送特性と不純物特性の制御による高性能Siナノ細線トランジスタの設計指針の確立	内田建																		1.68
太田裕道	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御	太田裕道																		4.00
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(B))	酸化物薄膜トランジスタにおける巨大熱電能の電界変調と赤外線センサー応用	太田裕道																		1.72
	2013 ～ 2016	科研費 (基盤研究(A))	酸化物半導体一次元電子ガスの電界誘起と超巨大熱電能変調	太田裕道																		4.75
	2013 ～ 2017	科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	原子層制御による新しい材料機能探索	太田裕道																		12.17
	2014 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	光ドーブされた伝導体の電子輸送特性	寺崎一郎																		1.64
	2017 ～ 2020	科研費 (基盤研究(A))	熱電材料の高ZT化に向けたナノ周期平行平板構造の熱伝導率解明	太田裕道																		4.56
佐藤義倫	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンファイバーの創製	佐藤義倫																		3.40
	2010 ～ 2012	科研費 (基盤研究(B))	高機能化カーボンナノ物質修飾3次元スキャホールドを用いた顎骨組織の再建	横山敦郎																		1.92
	2011 ～ 2013	科研費 (若手研究(A))	単層カーボンナノチューブ薄膜を使用した高性能リチウムイオンキャパシタ正極の開発	佐藤義倫																		2.35
	2011 ～ 2013	科研費 (基盤研究(A))	イオウを利用した環境調和型水素製造システムの開発	田路和幸																		4.93
	2013 ～ 2015	科研費 (基盤研究(B))	ナノ物質を用いたハイブリッド型口腔領域用生体材料の創製と安全性の検討	横山敦郎																		1.73

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1,000万円)
					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2014 ～ 2018	科研費 (基盤研究(S))	低炭素社会をもたらず単層カーボンナノチューブを利用した平面発光デバイスの開発	田路和幸																19.21	
	2015 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	脱フッ素による高結晶垂直配向カーボンナノチューブの表面制御改質とその電気化学特性	佐藤義倫																1.65	
	2016 ～ 2018	科研費 (基盤研究(B))	スマートナノバイオマテリアルの開発と口腔領域における臨床応用への展開	横山敦郎																1.70	
	2017 ～ 2021	科研費 (基盤研究(A))	癌転移骨環境を空間的・時間的に制御する生体活性付加カーボンの開発と安全性評価	齋藤直人																4.25	
	2018 ～ 2021	科研費 (基盤研究(A))	高効率酸素還元反応触媒のための脱フッ素による曲率の異なる炭素材料への窒素置換制御	佐藤義倫																4.43	
寺尾潤	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	被覆共役ポリマーの合成とそのナノ分子デバイスへの応用	寺尾潤																3.80	
	2010 ～ 2013	科研費 (若手研究(A))	ナノ空間内でのビルドアップ型の合成反応による超効率的分子デバイスの作製	寺尾潤																1.37	
	2010 ～ 2013	JSPS 最先端研究開発支援、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)	合成化学的手法による次世代型ナノエレクトロニクス素子の作成	寺尾潤																17.42	
	2013 ～ 2018	JST (CREST)	極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製	内田建																15.00～ 49.80	
長浜太郎	2008 ～ 2011	JST (さきがけ)	強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製	長浜太郎																4.20	

研究者	研究期間(年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額(1,000万円)
	2011～2013	科研費(若手研究(A))	磁性絶縁体による高効率スピン流生成と新規素子開発	長浜太郎																		1.05
	2015～2017	科研費(基盤研究(B))	強磁性ナノ接合を用いた巨大磁気キャパシタンス効果素子の創製	海住英生																		1.70
	2018～2020	科研費(基盤研究(B))	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /絶縁体の界面精密制御によるトンネル磁気抵抗素子の高機能化	長浜太郎																		1.77
野崎隆行	2008～2011	JST(さきがけ)	ナノ構造スピン系の電界制御	野崎隆行																		3.60
	2010～2014	科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))	スピンエレクトロニクス材料の探索	佐藤和則																		8.62
	2014～2016	科研費(若手研究(A))	電界による磁気光学効果制御技術の開発	野崎隆行																		2.35
	2014～2018	CAO(ImPACT)	無充電で長期間使用できる究極のエコIT機器の実現	佐橋政司																		300.00～500.00
堀頭子	2008～2011	JST(さきがけ)	異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能	堀頭子																		4.10
柳田剛	2008～2011	JST(さきがけ)	酸化物ヘテロナノワイヤ構造体による不揮発性メモリ素子の創製	柳田剛																		3.90
	2008～2012	科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))	遷移金属酸化物ナノ構造体における階層を越えたプログラム自己創発化学	川合知二																		10.09
	2009～2013	JSPS最先端研究開発支援、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)	1分子解析技術を基盤とした革新ナノバイオデバイスの開発研究—超高速単分子DNAシーケンシング、超低濃度ウイルス検知、極限生体分子モニタリングの実現—	川合知二																		287.70

研究者	研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額 (1,000万円)
	2010 ～ 2013	JSPS 最先端研究開発支援、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)	自己組織化酸化物ナノワイヤを用いた極微デバイスによるグリーン・イノベーション	柳田剛																		15.86
	2012 ～ 2014	科研費 (基盤研究(B))	メモリスタ・抵抗変化型メモリ素子のための新しい電子回路設計基盤の構築	浅井哲也																		1.87
	2013 ～ 2018	JST (CREST)	極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製	内田建																		15.00～ 49.80
	2014 ～ 2018	科研費 (基盤研究(S))	セルロースナノペーパーを用いた不揮発性メモリの創製	能木雅也																		17.60
	2014 ～ 2018	CAO (ImPACT)	進化を超える極微量物質の超迅速多項目センシングシステム	宮田令子																		300.00 ～ 500.00
	2015 ～ 2017	科研費 (基盤研究(B))	金属酸化物単結晶ナノワイヤの界面設計による機能創出	柳田剛																		1.74
	2018 ～ 2022	科研費 (基盤研究(S))	堅牢な分子識別センサエレクトロニクス of 学術基盤創成	柳田剛																		19.53

## 2.2.2 論文

各研究者の①さきがけの研究成果の論文数、②そのうち責任著者となった論文数、③さきがけの研究成果の継続と発展に関する論文数、④そのうち責任著者となった論文数および、Top%を表 2-3 にまとめた。

本研究期間中の成果論文は共著論文 5 報を除いて、319 報あり、その内の 35 報が Top10%、4 報が Top1%であった。共著論文は、前田/藤田、松井/笠井、内藤/前田、丸尾/一柳、村上/佐藤のそれぞれ 1 報、計 5 報であった。共著の責任論文は丸尾/一柳の 1 報があった。

研究終了後の研究成果の継続と発展に関する論文において、共著論文は、研究期間中の 5 報だったものから 18 報に増加しており、本研究領域を契機として、研究領域内の連携が進んでいる。研究終了後のさきがけの研究成果の継続と発展に関する論文数は、共著 18 報を除いて、693 報で、斎藤、吾郷、上野、櫻井、樋口、柳田はそれぞれ 40 報を超えている。被引用数でみると、Top10%の論文が 85 報、1%の論文が 4 報、0.1%の論文が 1 報あり、多数の注目される研究成果が得られたことが分かる。特に、吾郷には Top10%の論文が 21 報、1%の論文が 1 報ある。また、上野には Top10%の論文が 14 報、0.1%の論文が 1 報あり、櫻井、樋口、村上、野崎には、Top10%の論文が 5 報以上ある。

共著論文は赤松/柳下 1 報、内藤/藤田 1 報、前田/村上 1 報、松井/前田 2 報、丸尾/平塚 2 報、笠井/村上 1 報、櫻井/樋口 1 報、櫻井/佐藤 2 報、櫻井/藤田 1 報、村上/樋口 1 報、佐藤/太田 2 報、内田/柳田 2 報、松井/笠井 1 報、計 18 報であり、共著の責任論文は前田/村上の 1 報であった。

なお、本研究領域の 1~3 期のそれぞれの研究終了時期のずれにより、期に跨がる研究者間での研究期間中の期(例えば 3 期の研究者)と研究終了の期(例えば 1 期の研究者)との間での共著論文が存在する。また、期が同じ研究者間でも、研究期間中に出した成果を使い別の研究者が研究終了後に新たに成果を出した場合における研究期間中と研究終了後間での共著論文が存在する。該当する共著論文は、笠井(2 期)/村上(2 期) [1 報]、松井(1 期)/笠井(2 期) [1 報]、斎藤(1 期)/前田(1 期) [1 報]、柳下(1 期)/柳田(3 期) [1 報]で計 4 報あった。これらは、研究領域としてシナジーが表れている証左であるが、表 2-3 には数値として表れていない旨をここに記す。

上述した研究期間中の共著論文 5 報と研究終了後での共著論文 18 報の中には村上/佐藤/松井/前田の 4 名の研究者での共著論文が 1 報含まれている。これらを総合すると、研究開始から研究終了後までの研究成果に関連する共著論文は 26 報(=5+18-1+4)となり、研究開始から研究終了後までの研究成果に関連する論文総数は 1009 報となる。

表 2-3 研究者の論文(原著論文)数

期 (採択年 度)	研究者	①ささ がけの 研究成 果の論 文数	②左記① のうち責 任著者 の論 文数	①の Top%論文数 ( ( )内②の Top%論文 数)			③ささがけ の研究成 果の継 続と発 展に関 する論 文数	④左記 ③のう ち、責 任著者 の論 文数	③の Top%論文数 ( ( )内④の Top%論文 数)		
				0.10 %	1.00 %	10.0 0%			0.10% %	1.00% %	10.00 %
第 1 期 (2006)	赤松 謙祐	5	4	0	0	0	20	19	0	0	1 (1)
	斎藤 毅	14	7	0	0	3 (1)	47	10	0	0	3 (0)
	内藤 泰久	7	6	0	0	0	21	12	0	0	1 (0)
	平塚 祐一	6	2	0	0	0	5	2	0	0	0
	前田 優	24	9	0	0	1 (0)	11	10	0	0	0
	松井 淳	17	16	0	0	0	33	20	0	0	1 (1)
	丸尾 昭二	17	17	0	1 (1)	3 (3)	27	26	0	0	2 (2)
	三村 秀和	5	4	0	0	1 (1)	35	27	0	1 (0)	3 (1)
	柳下 崇	3	3	0	0	0	29	20	0	0	0
第 2 期 (2007)	吾郷 浩樹	16	14	0	0	2 (2)	53	40	0	1 (1)	21 (18)
	一柳 優子	15	14	0	0	1 (0)	26	25	0	0	0
	上野 貢生	27	8	0	2 (1)	6 (2)	48	11	1 (1)	0	14 (3)
	笠井 均	30	3	0	0	2 (1)	21	8	0	0	1 (1)
	櫻井 英博	17	16	0	0	2 (2)	44	32	0	0	6 (4)
	長谷川 裕 之	9	7	0	0	0	10	5	0	0	1 (0)
	原 真二郎	5	2	0	0	0	19	16	0	0	0
	樋口 昌芳	9	8	0	0	1 (1)	41	39	0	0	5 (5)
	藤田 淳一	10	9	0	0	0	25	17	0	0	3 (1)
	村上 達也	9	5	0	0	2 (1)	23	13	0	0	5 (2)
第 3 期 (2008)	池田 輝之	10	8	0	0	1 (0)	6	3	0	0	1 (0)
	内田 建	5	5	0	0	0	18	16	0	0	1 (1)
	太田 裕道	11	11	0	0	1 (1)	22	18	0	0	2 (1)
	佐藤 義倫	6	4	0	0	0	16	9	0	0	0
	寺尾 潤	14	13	0	0	2 (2)	26	23	0	0	3 (3)

期 (採択年 度)	研究者	①さきがけの 研究成果の論 文数	②左記① のうち責 任著者の 論文数	①の Top%論文数 ( ( )内②の Top%論文 数)			③さきがけ の研究成果 の継続と発 展に関する 論文数	④左記 ③のうち、責 任著者 の論文 数	③の Top%論文数 ( ( )内④の Top%論文 数)		
				0.10 %	1.00 %	10.0 0%			0.10%	1.00%	10.00 %
	長浜 太郎	1	1	0	0	0	7	4	0	0	0
	野崎 隆行	5	4	0	0	3 (2)	26	9	0	2 (1)	8 (1)
	堀 顕子	8	8	0	0	0	4	4	0	0	0
	柳田 剛	19	12	0	1 (1)	4 (2)	48	16	0	0	3 (2)
	領域全体	319	219	0	4 (3)	35 (20)	693	453	1 (1)	4 (2)	85 (47)

2017年12月末日調査

(注)複数研究者による共著論文があるため、各研究課題の単純合計とは一致しない。

### 2.2.3 特許

特許出願および登録は、当該研究が最終的に一定の成果を収め、実用化による社会貢献につながる段階に達したことを示す重要な指標でもある。本研究領域の研究者による特許出願数および登録数を表 2-4 に示す。

研究期間中に多くの特許が出願、登録されていて、それらの件数が特に多いのは、藤田、内藤、斎藤である。国内出願、海外出願、国内登録、海外登録の件数は、藤田は、それぞれ、11、5、9、4 件、内藤は 10、6、9、6 件、斎藤は 9、4、7、3 件である。研究終了後に出願、登録が特に増加しているのは樋口と野崎で、樋口は 6、4、4、0 件から 8、9、4、3 件、野崎は 1、1、1、1 件から 8、7、3、2 件である。樋口は、エレクトロクロミックデバイスに関するもの、野崎は、磁気抵抗素子および磁気メモリに関するものが多く出願、登録されている。

表 2-4 研究領域研究期間中・研究終了後の特許の出願と登録状況<sup>2</sup>

期 (採択年度)	研究者	研究期間中				研究終了後			
		出願件数		登録件数		出願件数		登録件数	
		国内	海外	国内	海外	国内	海外	国内	海外
第 1 期 (2006)	赤松 謙祐	5	0	0	0	1	0	0	0
	斎藤 毅	9	4	7	3	5	1	2	0
	内藤 泰久	10	6	9	6	6	3	4	3
	平塚 祐一	0	0	0	0	0	0	0	0
	前田 優	4	2	4	2	2	1	1	1
	松井 淳	1	0	1	0	0	0	0	0
	丸尾 昭二	5	0	3	0	7	2	2	0
	三村 秀和	5	2	5	2	5	1	3	1
	柳下 崇	3	0	2	0	2	0	1	0
第 2 期 (2007)	吾郷 浩樹	3	1	1	1	1	0	1	0
	一柳 優子	1	0	1	0	3	0	0	0
	上野 貢生	6	3	3	3	3	0	1	0
	笠井 均	1	1	1	0	3	2	2	1
	櫻井 英博	0	0	0	0	0	0	0	0
	長谷川 裕之	3	0	2	0	0	0	0	0
	原 真二郎	3	2	3	2	0	0	0	0
	樋口 昌芳	6	4	4	0	8	9	4	3
	藤田 淳一	11	5	9	4	4	2	3	1
村上 達也	1	0	0	0	2	2	0	0	
第 3 期 (2008)	池田 輝之	1	1	1	1	0	0	0	0
	内田 建	0	0	0	0	1	0	0	0
	太田 裕道	5	0	2	0	1	1	0	1
	佐藤 義倫	5	1	3	1	1	1	0	0
	寺尾 潤	1	0	1	0	1	0	0	0
	長浜 太郎	4	4	4	4	0	0	0	0
	野崎 隆行	1	1	1	1	8	7	3	2

<sup>2</sup> 研究終了後に内田と寺尾の国内共願が 1 件あり、合計数は各研究課題の単純合計とは一致しない。

	堀 顕子	1	0	1	0	1	0	0	0
	柳田 剛	1	0	0	0	4	1	0	0
	領域全体	96	37	68	30	69	33	27	13

2019年2月28日調査

(注)PCT 出願された特許は、海外出願件数1件として計上し、各国出願分は含めない。海外の登録件数は、いずれかの国で登録されていれば1件とする。

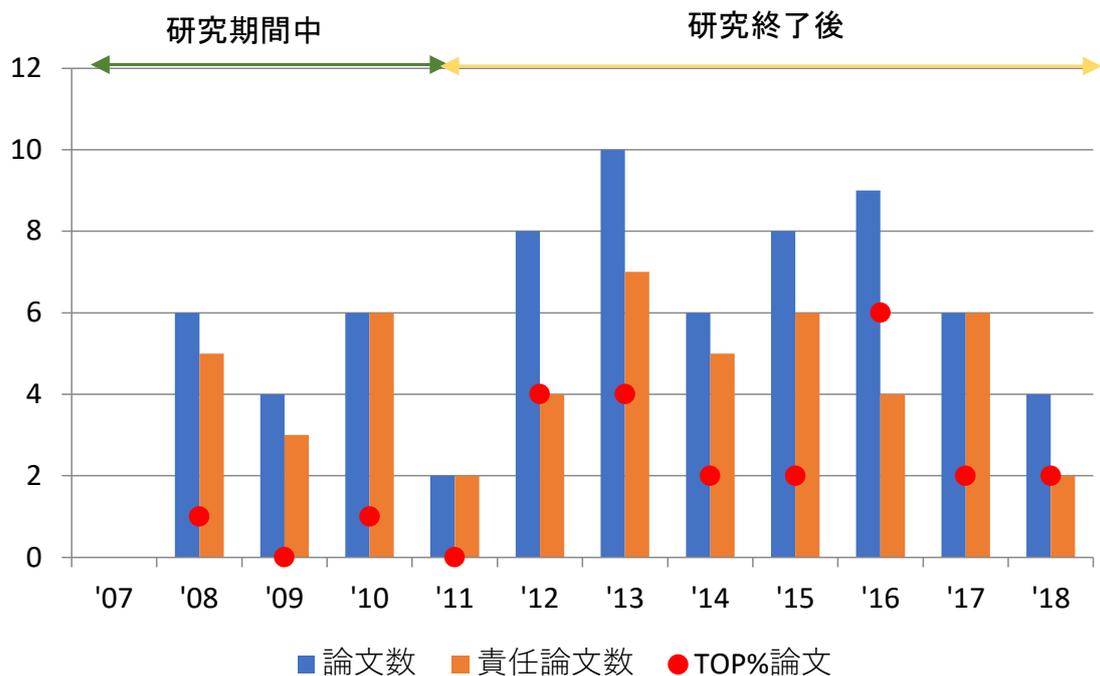
## 2.2.4 研究者の主な活動状況

本研究領域の特徴的な研究活動として、吾郷浩樹、野崎隆行、柳田剛の3名について、論文発表、報道、助成金獲得、昇任、活動状況などを示す。

### (1) 吾郷浩樹

吾郷は、単層カーボンナノチューブ(SWNT)やグラフェン膜等の結晶成長法の開発を行った。本研究期間中の研究で、サファイア基板上で特定の結晶方位に沿って成長する SWNT の成長メカニズムを明らかにし、配向成長する SWNT の電子輸送特性やカイラリティの制御の知見を得た。この研究の知見から、サファイア単結晶上にヘテロエピタキシャルに結晶性金属膜を堆積させ、その金属膜を触媒とする高品質なグラフェンの合成法を開発し、単層グラフェンの合成に成功した。研究終了後は、研究期間中に得られた結晶成長メカニズムに基づいて、サファイア上にエピタキシャルに堆積した大面積の金属結晶性触媒を用いることにより、高品質で大きな単結晶グラフェンの合成に成功した。その膜により高いキャリア移動度が得られることを明らかにした。さらに、グラフェンと  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$  薄膜を組み合わせた素子作成、性能評価等にも成果を挙げた。また、グラフェンと同じ六方格子をもつ六方晶窒化ホウ素(h-BN)の大面積の単層、多層の薄膜合成にも成功した。グラフェン薄膜成長の成果によって、2012年から九州大学 TLO を通じてグラフェンのサンプル販売を開始し、グラフェンの研究者に高品質のグラフェンを供給している。

研究終了後はグラフェンの研究を中心に、NEXT、さきがけ、基盤研究(A)、CREST で研究を発展させている。研究終了後の研究成果として53報の論文があり、そのうち1報がTop1%、21報がTop10%である。これらは注目される研究成果であり、日経産業新聞「電子の移動、10倍速い材料、グラフェンなど続々発見、高速次世代素子に応用」、日経エレクトロニクスでの特集「炭素から新産業-第3部〈合成/分離技術編〉-単層CNTが量産へ 分離技術も大きく進展」などで報道された。2008年に、「カーボンナノチューブの成長と機能化の研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。また、2016年には、九州大学准教授から教授に昇任した。



	2007年	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年	2018年
報道		文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞		高品質な単層グラフェンの製造法の開発				比較的大面積の単結晶グラフェン合成に成功		直径約10センチメートルの直徑に約10層のグラフェン膜の製作に成功		シリコンチップ上のグラフェン高速発光素子の開発

昇任	九州大学・准教授	九州大学・教授
----	----------	---------

助成金	グローバルCOEプログラム	科研費基盤研究(B)	NEXT	科研費特別推進研究	さきがけ	NEDO	科研費基盤研究(B)	科研費基盤研究(A) (~2021年度)	JST (CREST) (~2023年度)
-----	---------------	------------	------	-----------	------	------	------------	----------------------	-----------------------

(注) 科研費は、特別推進研究を除き、総額1,000万円以上で研究代表者の場合のみ記載

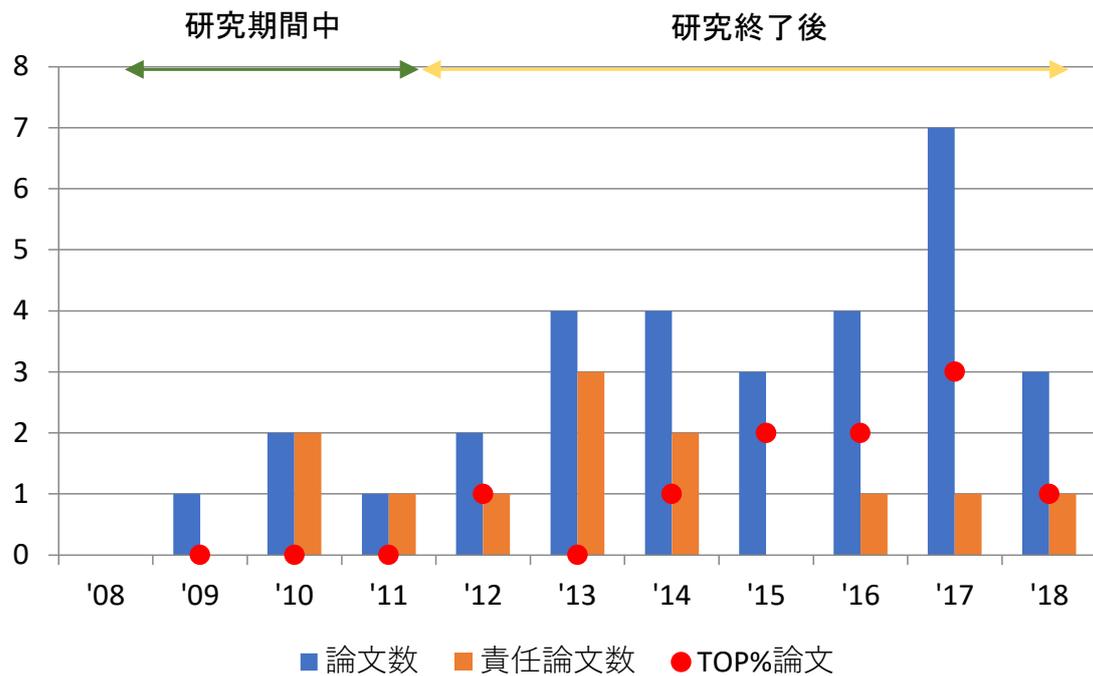
図 2-1 吾郷浩樹の活動状況

## (2) 野崎隆行

野崎は、電圧駆動 MRAM の開発を行った。研究期間中の研究で、FeCo 超薄膜強磁性層を磁性電極とする MgO 薄膜の絶縁層を備えた強磁性トンネル接合 (MTJ) 素子を作製し、静電圧印加による磁気異方性変化をトンネル磁気抵抗 (TMR) の変化によって検出する素子を開発、電圧駆動 MRAM の原理と動作確認を行った。研究終了後、実用化の大きな課題である書き込みエラー率の改善と書き込み電力の低減の研究を行った。駆動回路の工夫、磁性材料の改善等により、記録層の垂直磁気異方性、および電圧磁気異方性変化効率の最適化を進めた結果、エラー率を  $10^{-6}$  以下まで低減することに成功し、電圧磁気異方性変化効率は  $300\text{fJ/Vm}$  まで向上させることができた。その結果、垂直磁気異方性と電圧磁気異方性変化効率については実用化ターゲットの値に達した。これらにより、従来の電流駆動によるスピン励起と比べて約 2 桁の低電力動作であることを実証した。また、野崎のこれらの取り組みの結果、最近の国際、国内の学会では、電圧駆動による高速応答性や電圧制御のセッションが設けられ、新たな潮流ができた。電圧駆動 MRAM は、消費電力が少ないとされるスピントルク型 MRAM に比べて、書き込みに必要なエネルギーを桁違いに低減でき、また、待機電力が不要であることから、低消費電力不揮発性メモリの候補となることが期待される。

研究終了後の成果を報告した論文は 26 報あり、その内、Top1%の論文が 2 報、TOP10%の論文が 8 報ある。これらは注目される研究成果であり、各種メディアで「電圧書き込み方式不揮発性メモリの安定動作を実証」、「不揮発性磁気メモリのための新たな電圧駆動書き込み方式の開発」、「高効率な電圧スピン制御を実現する磁気メモリ用材料を開発」などのタイトルで数多く報道された。ImPACT では「電圧駆動 MRAM のための新材料素子を開発」の責任者として電圧駆動 MRAM を実用化することを目的に研究を進め、電圧駆動 MRAM の実用化ターゲット領域に初めて到達する成果を挙げた。また、国内、海外への特許出願も多く、それぞれ 8、7 件となっている。

2013 年に、「超低消費電力スピン制御技術の研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞し、その他、公益財団法人市村清新技術財団市村学術賞功績賞などを含む 5 件の賞を受賞している。さきがけ開始時は大阪大学の助教であったが、2014 年に産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター研究チーム長に昇任した。



	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年	2018年	
報道		技術で電圧の開極の向きを制御する			で電子スピンの共鳴運動を電圧	賞文受部科学大臣表彰成果若手科学者	を超低消費電力な磁気書き込み	モ電圧の書き込み方式を実証	の新開発な電圧駆動メモリ	の新たな電圧駆動メモリ	の新たな電圧駆動メモリ	の新たな電圧駆動メモリ

昇任	大阪大学・助教	産業技術総合研究所・研究員	産業技術総合研究所・チーム長
----	---------	---------------	----------------

助成金	科研費新学術領域研究	科研費若手研究(A)	ImPACT
-----	------------	------------	--------

図 2-2 野崎隆行の活動状況

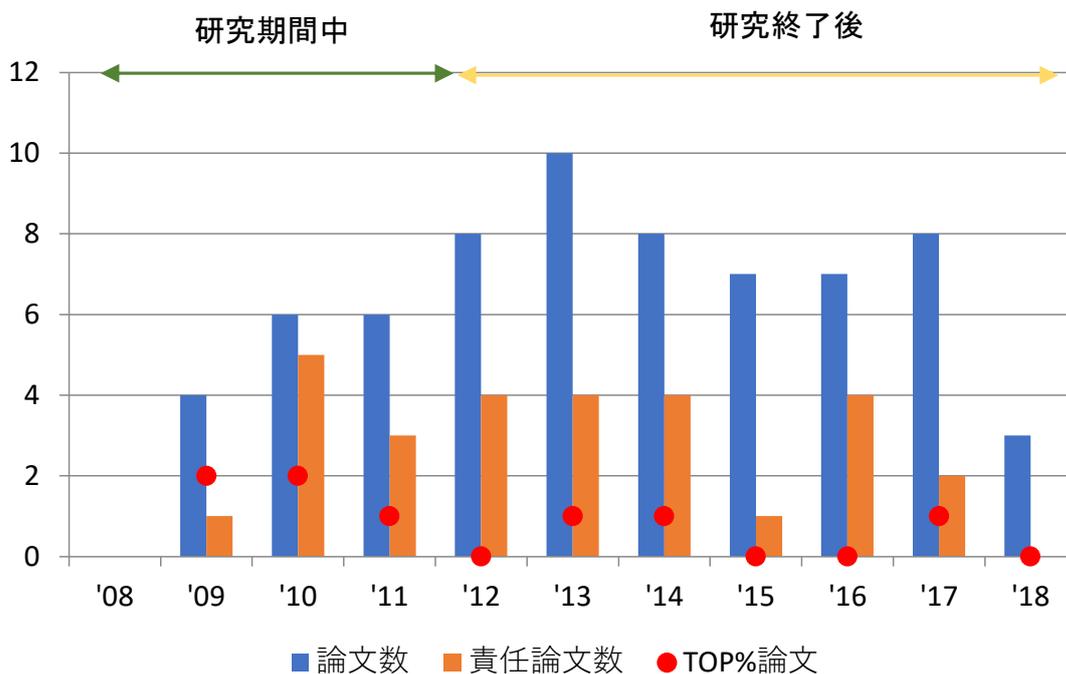
### (3) 柳田剛

柳田は、金属酸化物ナノワイヤを用いた研究を中心に行った。研究期間中には、気体-液体-固体 (VLS) 法により作成した金属酸化物ナノワイヤにヘテロエピタキシー技術を適用し、機能性酸化物 (NiO、CoO、TiO 等) を酸化物ヘテロナノワイヤ構造体として一次元ナノワイヤを開発すると共に、VLS 法によるナノワイヤ形成のメカニズムを明らかにした。作成した金属酸化物ナノワイヤによる室温不揮発性メモリ動作を実現し、そのメモリ特性を明らかにした。研究終了後は、Bi ドープした Si ナノワイヤを使った高熱電変換素子やセルロースナノファイバー (CNF) による紙メモリを開発した。さらに、3 次元ナノワイヤによる超高速生体分子分析デバイスや金属酸化物ナノワイヤを用いた超低消費電力のガスセンサ、マイクロ流体基板を使った尿中のマイクロ RNA の捕捉・抽出する研究など、ガスセンサ・バイオ・医療関係の研究へと発展させている。研究成果の応用として、環境に優しい、使い捨ての CNF メモリやバイオ・医療関係への超小型のセンサ応用が期待される。

本研究終了後は、FIRST、NEXT、CREST、ImPACT の大型研究プロジェクトの研究代表者、あるいは共同研究者として研究に取り組み、さらに、2018 年度からは大型助成金の科研費基盤研究 (S) などを数多く獲得し、研究を発展させている。研究終了後の論文は 48 報と多く、その内、TOP10% が 3 報ある。金属酸化物ナノワイヤを用いたセンサの研究では、超低消費電力のガスセンサや持ち運び可能な微生物センサなどの開発を行い、バイオ・医療関係の研究へと発展させている。

さらに、これらの柳田の一連の研究成果は、興味を持たれ、新聞を含む各種メディアで計 30 件に上り取り上げられ報道された。

2012 年に、「自己組織化ナノワイヤの構造制御と機能デバイスの研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。さきがけ開始時には大阪大学の助教であったが、2014 年に九州大学の教授に昇任した。



	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年	2018年
報道		リ酸化ニッケル型ナノワイヤを用いた抵抗変化型センサーの開発			文部科学大臣表彰若手科学者賞	イナノスケール光応答原子素子の開発	ReRAMの動作原理の解明		従来の10億分の1のエネルギーで動くセンサーの開発	紙のメモリ等の開発、その関連する報道5件	の持ち運び可能な微生物センサーの開発

昇任			九州大学・教授			
		大阪大学・准教授				
		大阪大学・助教				

助成金		FIRST				
		NEXT				
			CREST			
			ImPACT			
			科研費基盤研究(B)		科研費基盤研究(S) (~2022年度)	

(注) 科研費は総額 1,000 万円以上で研究代表者の場合のみ記載

図 2-3 柳田剛の活動状況

## 2.3 科学技術や社会・経済への波及効果

### 2.3.1 科学技術への波及効果

#### (1) 受賞

科学技術の進歩への貢献や研究成果に関する評価を示す指標の一つとして、受賞が挙げられる。表 2-5 に、本研究領域終了後の研究者の受賞を示す。

若手研究者に対する著名な賞としては、文部科学大臣表彰若手科学者賞がある。この賞を、前田は 2010 年に、柳田は 2012 年に、野崎は 2013 年に受賞した。また、櫻井は 2013 年に、寺尾は 2017 年に日本化学会学術賞を受賞した。本研究領域の研究者は、その他、財団などの様々な賞や、論文賞などを受賞している。

表 2-5 受賞リスト

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
前田 優	文部科学大臣表彰若手科学者賞	文部科学省	2010 年度	選択的分子変換による機能性ナノ炭素クラスターの創成の研究
松井 淳	新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」若手シンポジウム優秀講演賞	文部科学省	2013 年度	-
柳下 崇	電気化学会進歩賞・佐野賞	電気化学会	2012 年度	電気化学プロセスに基礎を置く高スループットナノ構造形成プロセス
吾郷 浩樹	2014 年度応用物理学会優秀論文賞	応用物理学会	2014 年度	Epitaxial Growth and Electronic Properties of Large Hexagonal Graphene Domains on Cu(111) Thin Film
一柳 優子	産業タイムス社賞	産業タイムス社	2011 年度	磁気ハイパーサーミア用発熱媒体としての $\text{Fe}_3\text{-xZnxO}_4$ ナノ微粒子の作製
	New Products & Novel Technology Award	The 11th International Conference on Ferrites	2013 年度	Optimization of Ferrite Nanoparticles as an Agent for Hyperthermia Treatment
	International Association of Advanced Materials Medal for the year 2017(2017 年 IAAM メダル)	Advanced Materials Congress	2017 年度	Multifunctional Magnetic Nanoparticles for Theranostic Applications 磁気ナノ微粒子を用いた診断と治療の多機能性についての研究成果
櫻井 英博	日本化学会第 31 回学術賞	日本化学会	2013 年度	精密合成法を基盤とした非平面 n 共役化合物「バッキーボウル」に関する研究
	IUPAC Distinguished Award on Novel Materials and their Synthesis	International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)	2013 年度	有機合成からナノサイエンスへの貢献

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
樋口 昌芳	ベスト産業実用化賞	SAT テクノロジー・ショーケース	2016 年度	ハサミで好きな形に切れるディスプレイ
藤田 淳一	2017 Best 100 download 論文賞	Scientific Reports	2017 年度	Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalyst
村上 達也	2nd(2014) Kyoto SMI Nakatsuji Award	京都 SMI	2014 年度	細胞工学・難病治療のための蛋白質性バイオマテリアル創製
太田 裕道	新化学技術推進協会第1回新化学技術研究奨励賞	新化学技術推進協会	2012 年度	大きな熱電効果を示す極薄酸化物半導体の開発
寺尾 潤	HGCS Japan Award of Excellence 2013	ホスト-ゲスト・超分子化学研究会	2013 年度	New synthetic methods of $\pi$ -conjugated inclusion complexes with high conductivity
	日立化成賞	高分子学会	2016 年度	被覆型 $\pi$ 共役高分子の設計・合成と分子デバイスへの応用
	日本化学会第 35 回学術賞	日本化学会	2017 年度	機能性被覆型分子ワイヤの合成とビルドアップ型分子配線法の開発
長浜 太郎	日本磁気学会 学会活動貢献賞	日本磁気学会	2014 年度	第 37 回日本磁気学会学術講演会北海道開催への貢献
野崎 隆行	文部科学大臣表彰若手科学者賞	文部科学省	2013 年度	超低消費電力スピン制御技術の研究
	船井学術賞	船井情報科学振興財団	2015 年度	電界による高速スピン制御技術の確立とスピントロニクスデバイスへの応用
	茨城県科学技術振興財団つくば奨励賞	茨城県科学技術振興財団	2015 年度	超省電力高速スピン制御技術の実現とその応用
	丸文研究奨励賞	丸文財団	2017 年度	電圧によるスピンの高効率制御技術の開拓
	市村学術賞功績賞	市村清新技術財団	2018 年度	超省電力スピン制御技術の開拓と応用展開
堀 顕子	資生堂 女性研究者サイエンスグラント	資生堂	2015 年度	動的結晶場を用いた分子認識材料の開発
柳田 剛	文部科学大臣表彰若手科学者賞	文部科学省	2012 年度	自己組織化ナノワイヤの構造制御と機能デバイスの研究

2019年2月28日調査

## (2) 学会・研究会への貢献

一柳は、2018年より IEEE Magnetics Letters の Editorial Board member として活躍している。

長浜は 2014 年度に第 37 回日本磁気学会学術講演会北海道開催への貢献により、日本磁気学会学会活動貢献賞を受賞した。

本研究終了後、国際会議で 379 件、国内会議で 312 件の招待講演が行われている。その内、著名な Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) の国際会議では、柳田 1 件 (2011 年)、内田 3 件 (2012 年および 2014 年 2 件)、吾郷 1 件 (2015 年)、上野 1 件 (2016 年) および丸尾 1 件 (2016 年) が挙げられる。International Union of Materials Research Society-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM) では、

太田 1 件(2015 年)、吾郷、太田および柳田がそれぞれ 1 件 (2017 年)、IUMRS-International Conference on Electronic Materials(ICEM)では、平塚 1 件(2012 年)、吾郷 2 件(2016 年および 2018 年)、太田 1 件(2018 年)が挙げられる。IUPAC では、櫻井 8 件(2011 年~2018 年)、赤松 6 件(2010 年~2014 年、2014 年 2 件)が挙げられる。

国際会議と国内会議とを合わせた招待講演の数は、柳田 95 件、上野 73 件、太田 63 件で、吾郷、櫻井、寺尾は 50 件以上あった。国際会議で 40 件以上の招待講演を行った研究者は一柳、上野、櫻井、太田、柳田であった。この他に赤松、丸尾、吾郷、笠井、原、内田、寺尾が 10 件以上の招待講演を行っている。多くの研究者が主要な国際会議に招かれており、研究終了後においても研究者の活躍状況や本研究領域の発展が窺われる。

### (3) 共同研究

内田は、「極細電荷チャンネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製」[(CREST)研究領域[ナノエレクトロニクス]2013 年度~2018 年度]で研究代表者として研究を行い、その共同研究者として、寺尾、柳田が参画している。また、産業技術総合研究所との共同研究により、微細トランジスタの動作中温度の正確測定に成功した。

本研究領域の研究者間の共同研究に関して、櫻井は、樋口、佐藤、藤田と、前田は、藤田、村上、松井、佐藤、内藤、斎藤と共同研究を行った。これ以外にも本研究領域の研究者間の共同研究が行われ、研究開始から研究終了後までの研究成果に関する共著論文は合わせて 26 報ある。

本研究領域の研究者は、本研究領域以外の研究者とも多くの共同研究を行った。以下にその例を示す。

野崎は、東北大学、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)、大阪大学、公益財団法人高輝度光科学研究センターとの共同研究により、高効率な電圧スピン制御と磁気メモリ用材料の開発を行った。また、大阪大学との共同研究により、電子スピンの共鳴運動を電圧で制御することに成功し、さらに、スピンドायオードを開発した。柳田は、名古屋大学、大阪大学などとの共同研究により、持ち運びできる微生物センサの開発、尿中のマイクロ RNA からがんを特定する技術の開発、様々なサイズを 1 つの計測部で検出するシステムの開発、紙製メモリの開発を行った。三村は、国立研究開発法人理化学研究所、大阪大学などとの共同研究により、X 線の 2 光子吸収の観測、X 線可飽和吸収の観測に成功した。太田は、東京大学、京都大学、台湾・国立交通大学との共同研究により、「大きく広がった電子を狭い空間に閉じ込めることで、より大きな熱電能増強が起こる」という理論を実証した。内藤は、千葉工業大学との共同研究により、600℃でも機能維持する不揮発性メモリ素子を開発した。吾郷は、慶應義塾大学との共同研究により、変調速度が 10GHz のグラフェン高速発光素子を開発した。櫻井は、慶應義塾大学との共同研究により、スマネンの分子配向を自在に制御することに成功し、超高密度メモリの開発につながる可能性を示した。

樋口は、早稲田大学、多摩美術大学との共同研究により、グラデーション変化する調光ガラスを開発した。寺尾は、東京工業大学、大阪大学との共同研究により、 $\pi$ 共役ポリマーの主鎖を直線型からジグザグ型に変えることにより高い電荷移動度を示す高分子材料を開発した。長浜は、東北大学などとの共同研究により、逆磁気キャパシタンス (iTMC) 効果を発見した。

#### (4) 技術指導や教育活動

斎藤は、カーボンナノチューブの研究、企業との共同研究や技術指導を行った。丸尾は、「超 3D 造形技術プラットフォーム研究拠点」の活動で公的試作ラボを開設して技術的なバックアップをするとともに、セミナーや講習会を開催した。

### 2.3.2 社会・経済への波及効果

#### (1) 報道

研究成果の社会・経済への波及効果を促す媒体として新聞などの報道がある。そこで本研究領域終了後の研究成果に関する報道について調査を行った。その成果の多くは、日経産業新聞、日刊工業新聞、科学新聞、日経産業新聞電子版ニュースなど主要な業界紙・媒体に報道され、広く社会的に注目される成果は、朝日新聞、毎日新聞、読売新聞などの全国紙にも報道された。

野崎には研究終了後の研究成果に関する報道が 42 件あり、その多くは電圧書き込み式不揮発性メモリに関するもので、研究が進展する都度その成果が報道された。柳田には 30 件あり、その主な内容は、金属ナノワイヤを用いたセンサの開発や、センサの応用に関するものである。樋口のハサミで切れるディスプレイの開発は、日経産業新聞、科学新聞などだけでなく、読売新聞や、テレビでも報道された。村上のカーボンナノチューブの赤外線照射によるがん細胞死滅に関する研究成果は、がんの温熱療法につながる可能性があることから、毎日新聞、産経新聞をはじめ、10 紙以上に報道された。平塚の生体のモータータンパク質で駆動する生体ディスプレイの作製は、インパクトがあり話題性があることから朝日新聞、読売新聞などに報道された。

#### (2) 企業との連携や共同研究

斎藤は、SWNT の合成法である eDIPS 法を株式会社名城ナノカーボン(名城ナノカーボン)に技術移転し、共同研究により SWNT の工業生産プラントを開発し、量産化を実現した。また、日本電気株式会社(日本電気)、名城ナノカーボンと共同で、印刷エレクトロニクスに最適な半導体型 CNT の高純度製造技術を開発した。さらに、東レ株式会社(東レ)、帝人株式会社(帝人)、日本電気、古河電気工業株式会社などの多数の企業と共同研究を行った。藤田は、2018 年度より住友電気工業株式会社と共同で、NEDO エネルギー・環境新技術先導

研究プログラム「革新的次世代軽量高強度構造材の研究開発」を実施している。上野は、イムラ・ジャパン株式会社、東京大学と共同で、照射光の波長により光電流と光起電力の向きを制御できる光センサの開発を行った。笠井は大内新興化学工業株式会社(大内新興化学工業)と共同で、緑内障の治療用の目薬の開発に向けて高い眼内移行性を有するナノ粒子眼科製剤の開発を行った。野崎は、株式会社東芝(東芝)との共同で、不揮発性磁気メモリ(MRAM)のための新たな電圧駆動書き込み方式を開発した。

### (3) ベンチャー

樋口は、エレクトロクロミック材料を扱うベンチャー企業の設立を準備中で、産業技術総合研究所認定ベンチャーとして承認され、つくば市のスタートアップ推進事業に採択されている。

### (4) 実用化・製品化

斎藤は、高品質で大量生産が可能になった SWNT を 2014 年に研究試料として名城ナノカーボンから上市した。吾郷は、2012 年から、九州大学 TLO を通じて高品質グラフェンのサンプル販売を行っている。長谷川は、「ナノワイヤ作製キット」を開発し、2012 年に岩田硝子工業株式会社(岩田硝子工業)から販売された。

### (5) 研究人材の育成

三村は、革新的・先導的教育研究プログラムの開発推進、グローバル COE プログラムの「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」(2008 年度～2012 年度)、丸尾は「情報通信による医工融合イノベーション創生」(2008 年度～2012 年度)、吾郷は「新炭素資源学」(2008 年度～2012 年度)に参画し研究人材の育成に取り組んだ。

### 第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

#### 3.1 2006 年度採択研究課題

##### 3.1.1 有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御(赤松謙祐)

###### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

###### ① 研究のねらい

本研究課題は、金属ナノ粒子を高分子中に均一に分散させた高分子ナノコンポジット薄膜を対象とし、膜厚、ナノ粒子サイズおよびナノ粒子間距離の3つの微細構造パラメータを“独立に”制御したナノコンポジット材料の高効率製造手法を確立するとともに、微細構造と薄膜の光学的、磁氣的性質との相関をデータベース化することによって次世代薄膜型電子光学・磁気デバイスの設計指針を提案することを目的とした(図 3-1)。

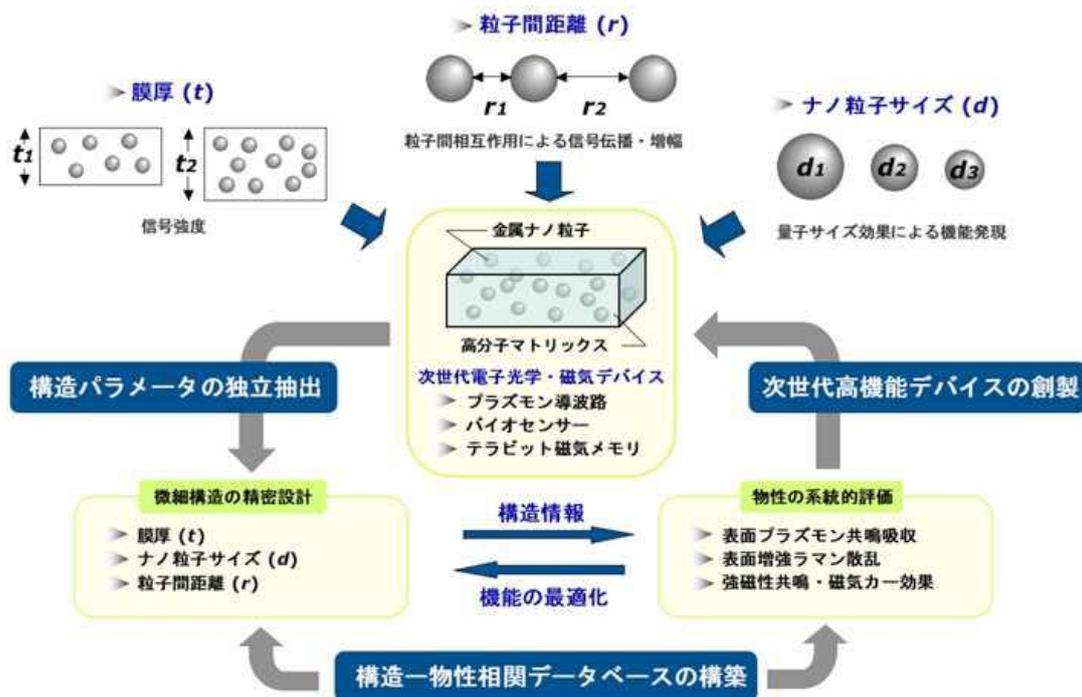


図 3-1 本研究課題の概略図<sup>3</sup>

###### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i) 粒子形成機構の解明と微細構造制御、(ii) 構造-物性相関データベースの構築、(iii) デバイスへの展開を行った。以下にその概要を示す。

<sup>3</sup> 「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 21 年度終了研究課題- : <https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

#### (i) 粒子形成機構の解明と微細構造制御

ビニルベンゼンを主成分とするエステル共重合体スフィアを KOH 水溶液を用いて加水分解し、イオン交換基であるカルボキシル基を形成し、そこにイオン交換反応により Ni イオンをドーブした後、水素気流中で加熱処理を施すことによってスフィア内部に Ni ナノ粒子を形成させた。この独自開発した方法により、比較的単分散な金属ナノ粒子が得られ、高分子マイクロスフィア内部に金属ナノ粒子を析出させることに成功した。また、ドーブ量により粒子のサイズが 2~15 nm の範囲で変化し、ドーブ量を増やすとナノ粒子のサイズが減少し、水素気流中で加熱を続けると Ni ナノ粒子が触媒となってマトリックスを分解し、スフィア全体の体積が収縮することから、「ナノ粒子サイズと粒子間距離の独立制御」を可能にする手法の開発に成功した<sup>[1]</sup>。これらの成果は、樹脂上への簡便な微細配線形成であるダイレクトメタライズ技術に繋がるものとなった。

#### (ii) 構造-物性相関データベースの構築

金属ナノ粒子のサイズおよび平均粒子間距離を独立に制御できる本研究で得られた手法により、粒子サイズおよび平均粒子間距離の異なる Ni ナノ粒子が分散したポリイミド薄膜を合成し、その磁気特性を評価した。その結果、超常磁性による熱擾乱が抑制されるブロッキング温度が、粒子のサイズが大きくなるほど、また、平均粒子間隔が減少するほど高温側へシフトすることを明らかにした<sup>[2]</sup>。

また、ナノコンポジットにおける微細構造の可逆制御に着目し、pH 応答性マイクロゲルを利用したコンポジットの光学特性制御を試みた。金イオンをドーブしたマイクロゲルを作製して pH 変化によるゲルの体積収縮・膨潤に伴うゲルの光吸収特性を評価し、pH 減少によるゲルの膨潤に伴い金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収波長はレッドシフトし、pH 変化に応答して可逆的にシフトすることを明らかにした<sup>[3]</sup>。

これらの解析により、粒子サイズや粒子間距離のわずかな(数 nm~数十 nm)変化が物性値を変化させることを明らかにした。これらの物性との相関から金ナノ粒子サイズ、凝集状態などを導出できることを見出した。

#### (iii) デバイスへの展開

実材料としての左手系マテリアルの開発を目指し、磁性ナノ粒子分散複合体に関して研究を進め、マイクロ波透過実験において、高周波領域で強磁性共鳴を示す磁性ナノ粒子分散高分子スフィアの合成に成功した。コンポジットの微細構造をさらに最適化すれば、実材料において左手系マテリアルが実現できる可能性を示した。

### ③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト (3 報以内)

- [1] Akamatsu K., Adachi S., Tsuruoka T., Ikeda S., Tomita S., Nawafune H.,  
“Nanocomposite polymeric microspheres containing Ni nanoparticles with

- controlled microstructures” , Chemistry of Materials, 2008, 20(9), 3042-3047.
- [2] Tomita S., Jönsson P.E., Akamatsu K., Nawafune H., Takayama H., “Controlled magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in polyimide films” , Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(17), 174432.
- [3] Akamatsu K., Shimada M., Tsuruoka T., Nawafune H., Fujii S., Nakamura Y., “Synthesis of pH-Responsive Nanocomposite Microgels with Size-Controlled Gold Nanoparticles from Ion-Doped, Lightly Cross-Linked Poly(vinylpyridine)” , Langmuir, 2010, 26(2), 1254-1259.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の継続と発展状況

本研究終了後、科研費若手研究(A)「ソフトリソグラフィとダイレクトメタライズ法の融合による樹脂上への微細配線形成」(2011年度～2013年度)と科研費基盤研究(B)「電気化学的手法による樹脂/金属ナノ接合界面の構築と微細回路形成」(2014年度～2016年度)で、本研究課題の成果に基づき、ダイレクトメタライズプロセスにおける薄膜形成を試みるとともに、固相電気化学反応によるメタライズ法の開発を行い、ソフトリソグラフィとダイレクトメタライズ法の融合によるフレキシブル回路基板の作製を試みた。近年、科研費挑戦的萌芽研究「低融点金属ナノ粒子を高濃度に内包した高分子コンポジットの創製と熱物性制御」(2016年度～2017年度)、科研費基盤研究(B)「光ダイレクトリソグラフィによるフレキシブル透明導電性基板材料の開発」(2017年度～2019年度)が採択されている。以下に、その成果を述べる。

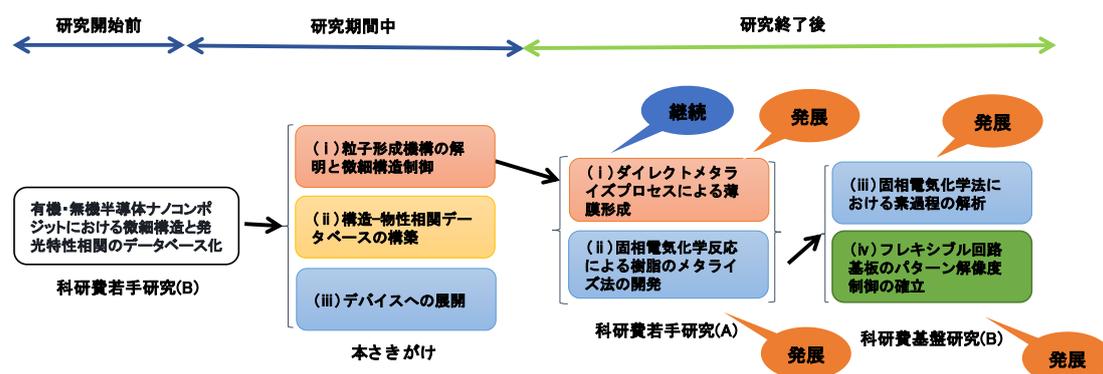


図 3-2 研究助成金と成果の展開状況

(i)ダイレクトメタライズプロセスによる薄膜形成<sup>4</sup>

本研究課題で開発したダイレクトメタライズ法で、イオンドーパ量、還元速度(還元剤濃度、溶液温度)などの条件を変化させて薄膜を作製し、電子顕微鏡観察やテープ剥離試験により、薄膜の評価を行った<sup>[1]</sup>。

ポリイミドフィルムを、5 M 水酸化カリウム水溶液(50 °C)で3~7分間改質を行い、銅イオンを吸着した後、ジメチルアミンボラン(DMAB)水溶液、または水素化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)水溶液によって還元して電子顕微鏡で観察した。改質時間に依存して銅薄膜の厚さが増大し、NaBH<sub>4</sub> で還元した試料と比較して DMAB で還元した試料の銅ナノ粒子のサイズの方が大きかった。また、テープ剥離試験の結果、金属膜の剥離が認められず、良好な密着性が得られ、ダイレクトメタライズ法で密着性に優れた樹脂/金属間接合を実現できることが示された。

次に、フォトマスクとして白金メッシュを使用してポリイミド樹脂のメッシュを作製し、NaBH<sub>4</sub> で還元してそこに銀あるいは銅の薄膜を形成させたところ、銀および銅いずれの場合もフォトマスクの形状を反映した幅約 30~50 μm の金属パターンを形成することに成功した。この金属パターンもテープ剥離試験で、剥離が認められず、さらに微細なフォトマスクを用いることによって、パターン幅を微細化することも可能であることから、この手法により微細な回路形成が可能となった。

(ii)固相電気化学反応による樹脂のメタライズ法の開発<sup>4</sup>

界面構造の制御性については優れているダイレクトメタライズプロセスによる薄膜形成に成功したが、樹脂内部に孤立金属ナノ粒子を形成し、この孤立ナノ粒子が界面接合だけでなく金属薄膜の電導性(リーク)や樹脂基板の誘電率に影響を及ぼす場合がある。そこで金属イオンをドーパした前駆体フィルムを高分子電解質として用い、固相電気化学反応により樹脂をメタライズする手法について検討した。

本手法では導電性基板である ITO (Indium Tin Oxide)を陰極とし、白金メッシュを陽極として用いた(図 3-3)。まず ITO 基板上にポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸の厚さ数 μm の薄膜を作製し、その薄膜を 200 mM 硝酸銀水溶液に 30 分間浸漬することにより薄膜内に銀イオンを吸着させた。銀イオンを吸着したポリアミック酸薄膜上に白金メッシュをおき、ITO 側を陰極、白金側を陽極として所定時間電圧を印加することによってポリマー内の銀イオンを還元したところ、陽極として用いた白金メッシュに対応した形状の金属薄膜パターンが析出し、電気化学リソグラフィーによってポリアミック酸薄膜に金属パターンを作製することに成功した<sup>[2]</sup>。

このようにして作製した試料から酸処理による残留金属イオンを除去し、加熱処理によりポリアミック酸をイミド化し、ITO 基板から剥離することにより、導電性のある金属回

<sup>4</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23686107/23686107seika.pdf>

路パターンを有するポリイミド樹脂フィルムを得ることに成功した。本手法では、電気化学反応で金属イオンの還元析出を進行させているため、金属ナノ粒子同士の連結で導電性が確保されたと考えられる。

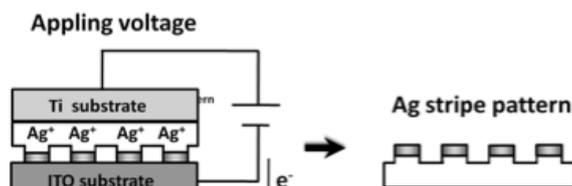


図 3-3 局所電気化学リソグラフィーによる金属パターン形成<sup>4</sup>

### (iii) 固相電気化学法における素過程の解析<sup>5</sup>

固相電気化学法では、電気化学反応によりカソード表面で銀イオンの還元が起こり、ポリアミック酸膜中のカルボキシル基からイオンが脱離する。そのため膜内部からカソード側へと銀イオンの拡散が起こり、反応が連続的に進行したと考えられる。そこで、この事実を確認するとともに、各工程における高分子の構造変化を評価することで、薄膜析出における制御因子を抽出することを試みた。

初めにポリアミック酸膜に吸着する銀イオン量を測定した。ポリアミック酸膜に吸着する銀イオン量は1分程度で飽和し、この時、膜中の銀イオン濃度は約1 Mであり、ポリアミック酸膜のカルボキシル基の濃度とほぼ一致したことから、定量的にイオン交換反応が起こったことがわかった。

次に、各工程におけるポリアミック酸薄膜の構造変化をATR-FTIR(全反射赤外分光法)により調べた。銀イオン吸着後のポリアミック酸薄膜では、カルボキシル基のC=O伸縮振動に由来するピークが減少し、カルボキシル基のプロトンと銀イオンがイオン交換されたことを示した。また、銀イオンを遊離したポリアミック酸薄膜では、カルボキシル基に由来するピークが再び出現し、銀イオンとプロトンのイオン交換により再度カルボキシル基が形成されたことを示していた。さらに、銀パターン作製後におけるポリアミック酸薄膜内の残存銀イオンを遊離させ、熱処理を施した試料では、イミド基のカルボニル伸縮振動に由来するピークが出現していることから、ポリアミック酸のイミド化が起こっていることが確認でき、固相電気化学法とその後の工程で起こっていることを分子レベルで確認することができた。

### (iv) フレキシブル回路基板のパターン解像度制御の確立<sup>5</sup>

ダマシン型のフレキシブル回路基板作製の可能性を検討するため、インプリントリソグラフィーと電気化学リソグラフィーの組み合わせによる回路基板作製のための実験系の構築を試みた。

<sup>5</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26289277/26289277seika.pdf>

インプリントリソグラフィーにより、シリコンウェハの凹凸構造に追従した形状を有するポリアミド酸フィルムを作製した。シリコンウェハの凹凸構造を転写したポリアミック酸フィルムの光学顕微鏡観察から、作製したポリアミック酸フィルムの表面には明確な規則的微小凹凸構造が形成されており、その形状は使用したシリコンウェハ鋳型に追従した形状であることがわかった。このポリアミド酸フィルムに金属イオンをドーピングし、ポリアミック酸の両面を電極に接続し、電圧を印加した。

凹凸パターン異なるモールドを使用した際の析出した銅パターンを光学顕微鏡像で観察したところ、用いたモールドパターンに応じた解像度の銅パターンが形成されていることが確認され、実験系構築および測定法の確立とともに、パターンの解像度の制御に成功した(図3-4)<sup>[3]</sup>。

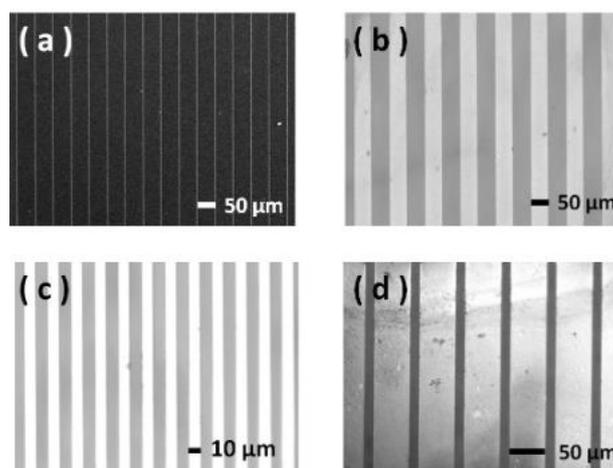


図3-4 パターン幅異なるモールドにて作製した凹凸構造を有するポリアミック酸フィルム上に析出した銅薄膜の光学顕微鏡像

## ②科学技術の進歩への貢献

(i) 高分子ナノコンポジット中のナノ粒子のサイズと粒子間距離を独立に制御する手法の開発

高分子マイクロスフィアを KOH を用いて加水分解してイオン交換基を形成し、そこにイオン交換反応により金属イオンをドーピングした後、水素気流中で加熱処理を施すことによってスフィア内部に金属ナノ粒子を形成させる手法を開発した。この手法では、金属ナノ粒子のサイズと粒子間距離を独立に制御することが可能であることから、粒子サイズや粒子間距離を変えたナノコンポジットを作製し、粒子サイズや粒子間距離が磁気特性などの物性因子にどのような影響を与えるかを解析することに成功した<sup>[4]</sup>。

(ii) 固相電気化学反応による樹脂のメタライズ法の開発

金属イオンをドーピングした前駆体フィルムを高分子電解質として用い、固相電気化学反応により樹脂をメタライズする手法を開発し、導電性のある金属回路パターンを有するポリ

イミド樹脂フィルムを得ることに成功した。この手法では、表面に凹凸構造を有する樹脂の凸部(回路形成部位)をメタライズすることが可能で、現行の不要部分をエッチングする「サブトラクティブ法」とは異なり、必要部分のみに回路を形成させることができ、次世代のサブミクロンスケール配線に適用可能な回路基板材料の新しい作製法を提示した。

### ③社会・経済への波及効果

高分子フィルム上への微細配線形成についてインプリントリソグラフィーと電気化学リソグラフィーを組み合わせることによりコストの高いドライプロセスを用いずに湿式プロセスのみでフレキシブル回路基板の作製が可能になった。また、インプリントリソグラフィーを用いるために量産が可能になること、電気化学リソグラフィーで用いる固相電気化学法は廃液が出ないため環境に優しいという特徴もある。

本研究終了後、樹脂の表面改質に関する研究や金属ナノ粒子・高分子複合体の合成に関する研究は企業との受託研究を通じ、展開している。これらが実現できれば、フレキシブル回路基板材料の開発などで密着性の課題を解決することになり、次世代民生用電子機器の高機能化へとつながるものである。

これらの成果でフレキシブル回路基板の作製が実用化されれば、今後、携帯端末、IoTなどで益々進展する機器の小型に伴うナノスケールの微細配線形成の要求に対応でき、我が国がリードしている実装産業のさらなる強化につながることを期待できる。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Fukumoto Y., Taniyama T., Tsuruoka T., Nawafune H., Akamatsu K., “Fabrication of interfacial nanostructures at metal/resin interface and metallic patterns by chemical deposition method”, Journal of the Japan Institute of Electronics Packaging, 2012, 15(7), 534-540.
- [2] Akamatsu K., Fukumoto Y., Taniyama T., Tsuruoka T., Yanagimoto H., Nawafune H., “Fabrication of silver patterns on polyimide films based on solid-phase electrochemical constructive lithography using ion-exchangeable precursor layers”, Langmuir, 2011, 27(19), 11761-11766.
- [3] Kimura K., Fujiwara R., Tsuruoka T., Yamashita Y., Nawafune H., Yanagimoto H., Akamatsu K., “Direct Fabrication of Metal Patterns on Resin Substrate by Combining Imprint and Electrochemical Lithography”, Journal of Surface Finishing. Society of Japan, 2015, 66, 18-19.
- [4] Shimizu R., Kawakami T., Takashima Y., Tsuruoka T., Akamatsu K., “In situ synthesis of Cu/Ni alloy nanoparticles embedded in thin polymer layers”, RSC Advances, 2016, 6(23), 18897-18898.

#### ⑤その他

赤松は 2007 年に甲南大学理学部講師から准教授に昇任し、2009 年 4 月に新設された甲南大学フロンティアサイエンス学部准教授に配置換えになり、2010 年 4 月に教授に昇任した。

### 3.1.2 SWNT (Single Wall Nano Tube) 量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加工プロセス基礎技術の開発(斎藤毅)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は優れた力学的・電氣的・光学的特性と化学的安定性を併せ持つことから、ナノテクノロジーにおける中核素材として、エレクトロニクスやバイオをはじめとした幅広い分野での産業応用が期待される。しかし、現在でも SWNT の高効率・低コストでの大量合成法の基盤は構築されておらず、さらに SWNT の応用には不可欠と思われるチューブ直径の広範囲で精密な制御が可能な合成技術も確立していない。加えて、SWNT の実用化研究において極めて重要な成膜や紡糸といった材料加工技術に関して、これまでの SWNT 分散液を用いたウエットプロセスでは、SWNT の高い自己凝集性や用いられる溶媒や界面活性剤などの影響がしばしば深刻な問題となっていた。

本研究課題では、SWNT の応用に必要な研究要素として次の 3 要素、(i)量産技術、(ii)直径制御合成法、(iii)加工プロセス技術を提案した。本研究課題のねらいは、これら 3 要素に関して研究開発を行うことによって有効な解決策を見出し、SWNT の産業応用展開へと繋がるようなシーズを導き出すことにある。

##### ② 期間中の研究成果

研究期間中、(i)SWNT の CVD (Chemical Vapor Deposition) 合成における反応メカニズムの解析、(ii)超精密直径制御合成技術の開発、(iii)SWNT 直接成膜技術の開発と膜の応用を行った。

##### (i) SWNT の CVD 合成における反応メカニズムの解析

本研究では様々な官能基を有する芳香族系炭化水素を炭素源として用いて SWNT の CVD 合成を行い、反応収率と原料分子の熱分解反応からその反応メカニズムを考察した。原料分子として、sp<sup>3</sup> 性の官能基を有するトルエン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、sp<sup>2</sup> 性の官能基を有するスチレン、エチレン、ビニールラジカル、アリールベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、sp 性の官能基を有するフェニルアセチレン、3-フェニル-1-プロパインを用いて合成を行い、SWNT の CVD 合成に何が効果的か調べた。

その結果、sp<sup>2</sup> 性の C<sub>2</sub> 種が SWNT を生成する炭素前駆体として有効に働いていることが示唆され、エチレンやビニールラジカルなどの sp<sup>2</sup>-C<sub>2</sub> 種が最も効率的な炭素前駆体であることが示された<sup>[1]</sup>。

## (ii) 超精密直径制御合成技術の開発

直噴熱分解合成 (Direct Injection Pyrolytic Synthesis: DIPS) 法などの流動気相法における SWNT 直径制御に関して「より分解の容易なエチレンのような炭化水素を第 2 の炭素源として同時に導入すれば触媒粒径のまだ小さい段階である反応器上方において SWNT が成長を開始し、結果として直径の細い SWNT が生成する」という仮説を立て、熱分解特性の異なる 2 種類の炭素源をそれぞれ独立に制御して反応器に導入することが可能な改良直噴熱分解合成 (enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis: eDIPS) を行うシステムを開発した (図 3-5)。

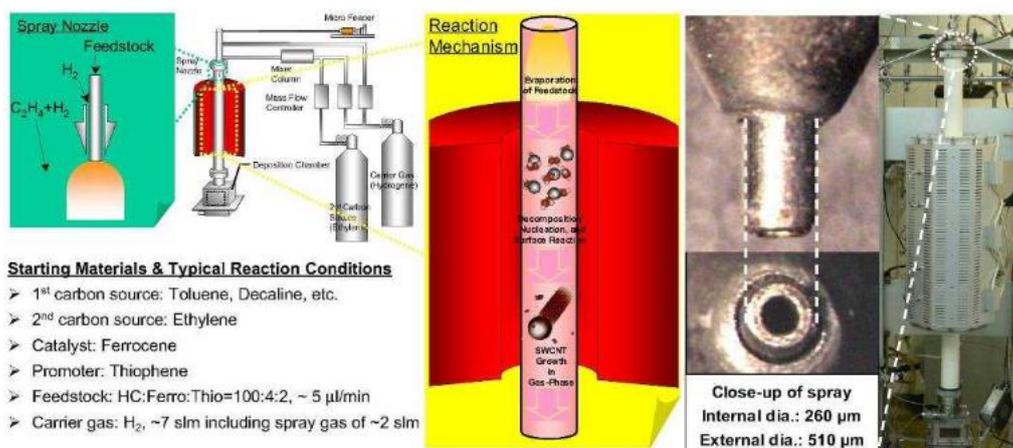


図 3-5 eDIPS 法における直径制御とシステム概略図および反応器概観<sup>6</sup>

このシステムで、炭素源としてトルエンとエチレンを用い、エチレンの流量が増加するにしたがって、SWNT の直径が小さくなることを確認した<sup>[2]</sup>。また、カイラリティ<sup>7</sup>分布もエチレン流量によって制御できることが分かった。

## (iii) SWNT 直接成膜技術の開発と膜の応用

eDIPS 法で合成される SWNT を合成後に直接に薄膜化する成膜装置を開発した。この装置を用いて、成膜時間などの条件を制御することによって様々な透過率の SWNT 薄膜を作製した。さらにフレキシブル基板であるポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に SWNT を直接成膜することに成功し、成膜された SWNT がフレキシブルタッチパネルの用途に十分な特性を有することを示した。

また、eDIPS 法で合成した SWNT をテフロンなどに挟んだ状態で有機溶媒を含浸させることにより極めて容易に高純度の SWNT シート (膜厚~10μm) を作製した。この膜を用いて長

<sup>6</sup> 「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 21 年度終了研究課題-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

<sup>7</sup> カイラリティ: chirality 3 次元の図形や物体、現象が、その鏡像と重ね合わせることができない性質 (鏡像対称性の欠如)

距離電子伝達系<sup>8</sup>を作製し、電子受容体として用いたシトクロムの光吸収スペクトルにおける特徴的なピークをモニターすることによって電子移動反応の速度論的な検討を行い、SWNT シートを介したこれまでにない長距離の電子移動反応を確認した<sup>[3]</sup>。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Shukla B., Saito T., Yumura M., Iijima S., “An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs”, Chemical Communications, 2009, (23), 3422-3424.
- [2] Saito T., Ohshima S., Okazaki T., Ohmori S., Yumura M., Iijima S., “Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis”, Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2008, 8(11), 6153-6157.
- [3] Saito T., Matsuura K., Ohshima S., Yumura M., Iijima S., “Long-range electron transfer through a single-wall carbon nanotube Sheet”, Advanced Materials, 2008, 20(13), 2475-2479.

## (2) 研究課題名終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題の研究期間中および研究終了後、本研究課題の成果を継続して発展させるよう各種プロジェクト研究を遂行した。本研究課題の期間中に開始した NEDO の若手研究グラント「短尺カーボンナノチューブの創製と CNT トランジスタへの展開」(2009 年度～2012 年度)は、本研究課題を補完し発展させるものである。本研究終了後には、NEDO「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」(研究代表者、湯村守雄)(2010 年度～2014 年度)、NEDO「低炭素社会を実現するナノ炭素実用化プロジェクト」(研究代表者、湯村守雄)(2014 年度～2016 年度)、環境省 CO<sub>2</sub> 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業「交通低炭素化のための超高性能モータを実現する CNT 電線の技術開発」(研究代表者、大久保典雄)(2017 年度～2019 年度)に参画し研究を展開している(図 3-6)。

研究終了後は、研究期間中に確立した SWNT 量産の基礎技術を発展させ、実用化に不要な長尺 CNT を除去する技術やスケールアップの研究を行った。また、製造した CNT を使ったデバイス実現のために、短尺化および分級された CNT を用いた高密度製膜技術や塗布型の CNT トランジスタの研究を行った。

---

<sup>8</sup>電子伝達系とは、電子供与体から電子受容体に電子を移動させる酸化還元反応を行う系である。空間的に離れた酸化還元系を形成し、その中で電子は電子供与体から電子受容体に伝達される。

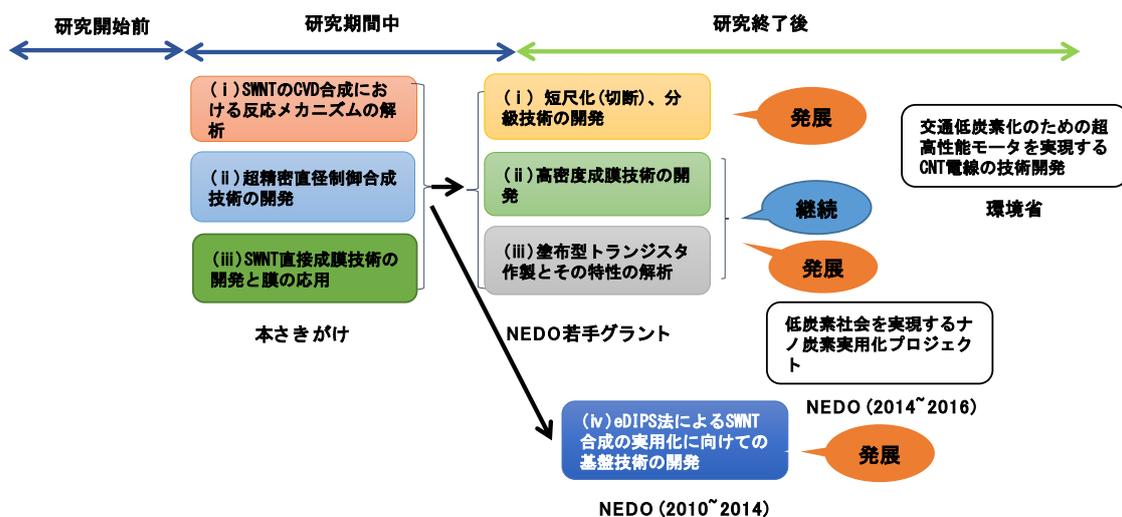


図 3-6 研究助成金と成果の展開状況

(i) 短尺化(切断)、分級技術の開発<sup>[1], [2]</sup>

CNT の短尺化(切断)に関して検討した。種々の方法を試した結果、高分子系分散剤を用いた CNT を超音波分散処理することにより極めて効率的に短尺化できることを見出した。図 3-7<sup>9)</sup>は、CNT を Brij700<sup>10)</sup>水溶液に加え、ホーン型超音波装置による分散とバス型超音波装置による分散の同時処理を行った結果である。短尺化された CNT の平均長さは 341nm であり、1 $\mu$ m 以下の CNT の割合は、重量ベースで換算した場合 95.5%であった。さらに短時間・大量処理の条件も探索・検討を行い、1g/日のスループットで CNT のほぼ全てを数百 nm の長さに短尺化することを達成した。しかし、このような切断法のみでは、単層 CNT を特定の長さに揃えることが困難である。デバイスのプロセスルールが 10 $\mu$ m オーダーである印刷型単層 CNT トランジスタにおいては 1 $\mu$ m 以下の範囲で長さの揃った短尺単層 CNT が求められているため、さらに切断した単層 CNT を分級する必要がある。

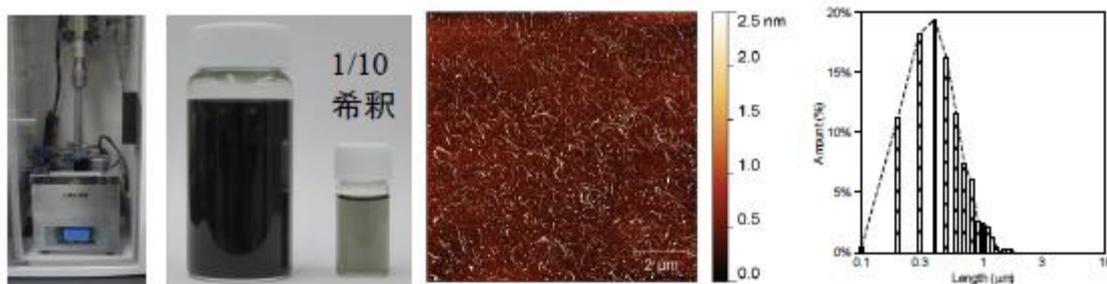


図 3-7 CNT の処理装置、分散液、AFM 形状像、および長さ分布解析結果

<sup>9)</sup>NEDO 平成 24 年度成果報告書 平成 21 年度第 1 回採択産業技術研究助成事業：  
[https://www.nedo.go.jp/library/seika/shosai\\_201311/20130000001021.html](https://www.nedo.go.jp/library/seika/shosai_201311/20130000001021.html)

<sup>10)</sup>非イオン性界面活性剤の一種。

そこでCNT長さ分級技術に関して、クロスフロー濾過法による新規CNT長さ分級技術を開発し、その分級のメカニズムや、従来技術よりも処理量の拡張性や長さ適用範囲が広いことを示した。クロスフロー濾過装置を図3-8<sup>9)</sup>に示す。

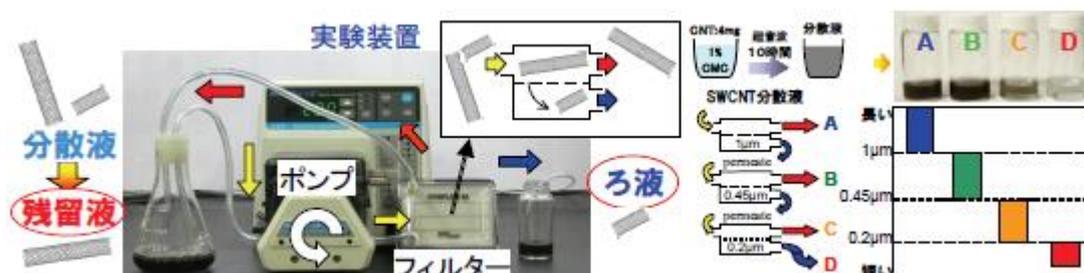


図3-8 クロスフロー濾過装置と分級プロセス

図3-8のようにAのフィルタは1 $\mu\text{m}$ 以上の長さのものを、Bは0.45~1 $\mu\text{m}$ の長さのもの、Cは0.2~0.45 $\mu\text{m}$ の長さのもの、Dは0.2 $\mu\text{m}$ 以下の長さのものを除去する。この方法で、CNTを分級した結果を図3-9に示す<sup>[1],9)</sup>。

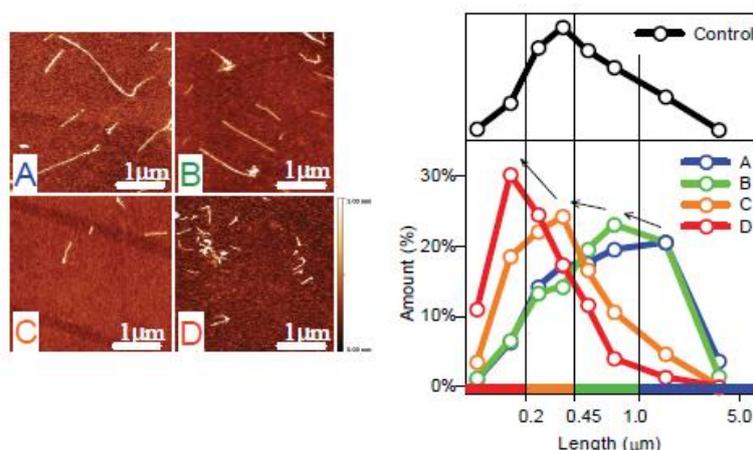


図3-9 クロスフロー濾過法で長さ分級したCNTのAFM像と長さ分布

### (ii) 高密度成膜技術の開発<sup>[3]</sup>

CNTをトランジスタに応用するためには、オン電流と移動度の向上は重要な課題である。本研究ではこの課題を解決するために、CNT成膜時のCNTの密度および配向性を向上させるCNTの高密度配向技術の開発を試みた。APTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン)で化学処理したデバイス作製のシリコン基板上に、Brij700溶液に分散させたCNTを高密度成膜させる条件を検討し、図3-10<sup>9)</sup>に示すようなCNT配向膜の形成メカニズムを見出した。即ち、Brij700にラッピングされたCNTが基板の上に徐々に堆積する際に、Brij700の自己組織性によって配向して堆積し、最終的にBrij700が取り除かれることによりCNTが配向成膜されるというものである。

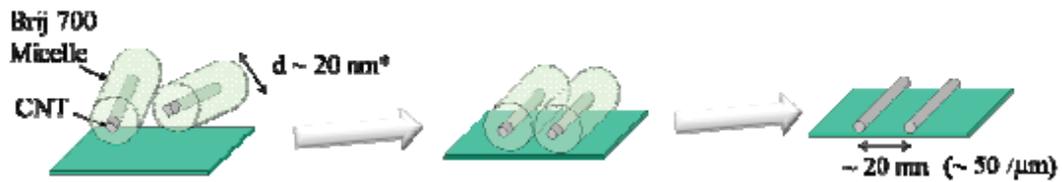


図 3-10 Brij700 による CNT 配向膜の形成メカニズム

この知見を基に、CNT 分散液の希釈率を調整することで高密度に CNT を成膜したサンプルを得ることができた。また、成膜したサンプルに再び APTES 処理を施すことによって、さらに高密度に堆積させることもできた。これにより高密度な CNT がシリコン基板上に形成でき、その密度は 40 本/ $\mu\text{m}$  に達していた。この密度は、図 3-10 が配向モデルとして正しいとすると、ほぼモノレイヤー CNT 薄膜として限界まで高密度に達していると考えられる。

#### (iii) 塗布型トランジスタ作製とその特性の解析<sup>[4]</sup>

金属/半導体 CNT の分離、成膜技術、デバイス作製技術、測定方法などすべてのプロセスについて見直しを図り、前述した高密度成膜技術により基板上に半導体型 CNT を高密度成膜した塗布型 CNT トランジスタ素子アレイを作製した。金属/半導体 CNT の分離では、開発した電界誘起層形成法 (ELF 法)<sup>11</sup> を用いて半導体型 CNT を得た。この半導体型 CNT を用いて、ゲート電圧によるドレイン電流のオン/オフ比と移動度について検討した。その結果、多段階半導体・金属分離を行って得られた CNT を用いた高配向 CNT 薄膜においてチャンネル長が  $200\mu\text{m}$  ではオン/オフ比が概ね  $10^7$  以上、移動度  $1.7\text{cm}^2/\text{Vs}$  を示すデバイスの作製に成功した (図 3-11<sup>9</sup>)。また、移動度が  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上でオン/オフ比  $10^{3\sim 5}$  の特性<sup>12</sup> をもつデバイスも作製することができた。

<sup>11</sup>開発した ELF 法は、CNT を非イオン性界面活性剤により分散し、その分散液を分離装置に入れ、上下に配置された電極に電圧を印加して分離する技術

<sup>12</sup>産総研ニュースリリース:

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2018/pr20180208\\_2/pr20180208\\_2.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180208_2/pr20180208_2.html)

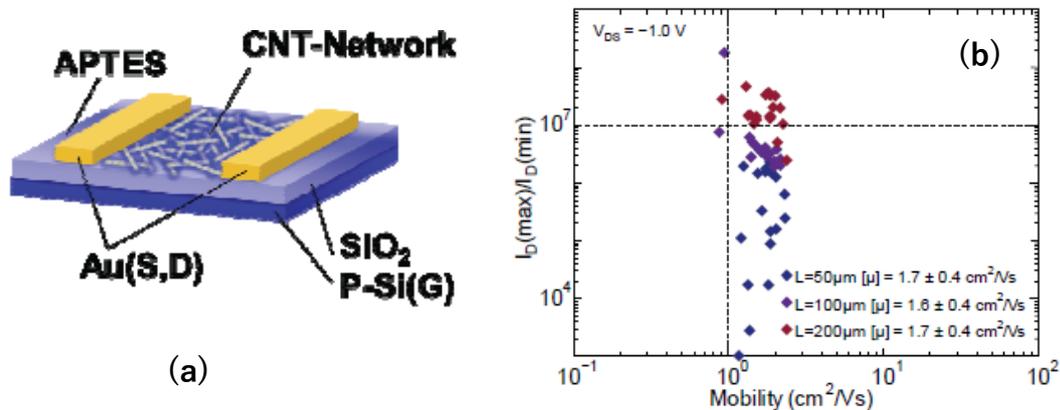


図 3-11 試作 FET の概略 (a) と高純度半導体 CNT のデバイス特性 (b)

(iv) eDIPS 法による SWNT 合成の実用化に向けての基盤技術の開発

本研究課題で得られた成果に基づき量産化技術の開発を試み、eDIPS法によるSWNTの連続合成技術の検討を行い、スケールアップにおける問題点の抽出を行った。

スケールアップ時に問題となったのは、反応管入口付近で起こる熱およびガスの対流であった。スケールアップすると熱とガスの対流が顕著に起こり、鉄微粒子を含む原料ガスが上に押し戻され、その結果として大部分の触媒微粒子は反応器内に入れないためSWNT生成に寄与できず、収率が大幅に低くなっていることが判明した。そこで、ガスの対流を抑えるための様々な検討を行い、装置構造の改良によって反応器上部入口における対流を抑えた。さらに、反応条件の最適化を行うことにより、SWNTの収率を2.1g/hに向上させることができ、量産化のための技術開発に成功した<sup>13</sup>。

②科学技術の進歩への貢献

カーボンナノチューブは新しい材料として、約30年前に登場し、材料研究から製造、応用へと多岐にわたり研究が行われたが、半導体素子への応用は、道半ばであり、CNTネットワーク基板を用いた素子の実現にその可能性が期待されている。本研究終了後のプロジェクトにより、素子の実現に向けての課題、解決策を検討し、幾つかの成果を得ており、科学的貢献度は高い。CNTを使用したFET構造は、従来、ソース、ドレイン間にCNTを一本、一本橋渡しする構造<sup>14</sup>とCNT-Network-FET(図3-11(a))がある。ここでは、素子作製の確実さや量産化に有利なCNT-Network-FET構造を目標とし、この構造を実現するための以下の要素技術を開発し、SWNTの応用のためのデバイス科学に貢献した。

<sup>13</sup>低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト平成 22 年度～平成 26 年度成果報告書

<sup>14</sup> Trans S. et al., Nature 1998, 393, 47-52.

- A. 改良直噴熱分解合成(eDIPS)法による高スループット SWNT 合成技術の開発
- B. CNT 短尺化(切断)、分級技術の開発
- C. 高密度成膜技術の開発
- D. 塗布型トランジスタ作製とその特性の解析

### ③社会・経済への波及効果

上記の研究成果を社会実装に向け展開した。その事例を以下に示す。

- A. 改良直噴熱分解合成(eDIPS)法は、名城ナノカーボン<sup>15</sup>に技術移転された。  
齋藤グループと名城ナノカーボンの両者により、eDIPS 法による SWNT 生産の工業プラントが開発され、量産体制が確立した。生産された SWNT は名城ナノカーボンから研究用に市販されており、SWNT を用いた研究の進展に貢献した<sup>16</sup>。
- B. 半導体型 CNT ネットワーク形成技術は、シリコン基板上ばかりでなく、フレキシブルな基板にも適用可能で、将来応用として印刷エレクトロニクスデバイス製造に貢献する。これは、超薄型、フレキシブル、安価かつ高速動作が可能な高性能トランジスタの製造に貢献することが期待される。
- C. 非イオン性分散剤を用いて半導体型 CNT を分離できる電界誘起層形成法を開発したことにより、高性能なデバイス製造が可能になった。この半導体型 CNT も国内外の企業、大学、研究機関に販売することになっている<sup>17</sup>。
- D. 本研究に関連して、東レ、帝人、日本電気、名城ナノカーボン<sup>18</sup>、および古河電工<sup>19</sup>などとの共同研究をした(現在継続中の社もある)。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Ohmori S., Saito T., Shukla B., Yumura M., Iijima S., “A novel method for sorting single wall carbon nanotubes by length”, Materials Research Society Symposium Proceedings, 2011, 1284, 179-184.
- [2] Ohmori S., Saito T., Shukla B., Yumura M., Iijima S., “Fractionation of Single Wall Carbon Nanotubes by Length Using Cross Flow Filtration Method”, ACS Nano, 2010, 4 (7), 3606-3610.
- [3] Maeda Y., Komoriya K., Sode K., Higo J., Nakamura T., Yamada M., Hasegawa

<sup>15</sup>株式会社名城ナノカーボン：名城大学発ベンチャー企業(2005年4月設立) <https://meijo-nano.com>

<sup>16</sup>産総研プレスリリース：

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20131224/pr20131224.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131224/pr20131224.html)

<sup>17</sup>産総研プレスリリース：

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2018/pr20180208\\_2/pr20180208\\_2.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180208_2/pr20180208_2.html)

<sup>18</sup>帝人を除く4社はTASC(Technological Development in the Nanocarbon Project of NEDO)参加企業：

<https://www.nedo.go.jp/content/100775491.pdf>

<sup>19</sup>プレスリリース：超高性能モータ用CNT電線の技術開発テーマが環境省のプロジェクトに採択：

[https://www.nikkei.com/article/DGXLRSP448332\\_W7A610C1000000/](https://www.nikkei.com/article/DGXLRSP448332_W7A610C1000000/)

T., Akasaka T., Saito T., Lu J., Nagase S., “Preparation and characterization of transparent and conductive thin films of single-walled carbon nanotubes”, *Nanoscale*, 2011, 3(4), 1904-1909.

- [4] Ohmori S., Ihara K., Nihey F., Kuwahara Y., Saito T., “Low variability with high performance in thin-film transistors of semiconducting carbon nanotubes achieved by shortening tube lengths”, *RSC Advances*, 2012, 2(32), 12408-12412.

#### ⑤その他

斎藤は産業技術総合研究所の研究員を経て、2008年より産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター研究チーム長、2015年より同研究所ナノ材料研究部門研究グループ長を務め、CNTの量産化、CNT高密度膜の薄膜化やCNTのデバイスへの応用研究を行い、現在に至っている。また、2009年～2010年に首都大学東京客員准教授(併任)を経て、2011年から首都大学東京および、信州大学の客員教授(併任)に就いている。

2006年には、日本フラーレン・カーボンナノチューブ学会より飯島賞を受賞した。

### 3.1.3 金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明(内藤泰久)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

シリコン基板上に作製した10nm程度の微小間隙を有する金属電極(以下ナノギャップ電極)に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイッチ効果(以下ナノギャップスイッチ<sup>20</sup>(NGS)効果)を示すことを内藤は2006年に見出した<sup>21</sup>。この抵抗変化は不揮発な変化を示し、将来的にメモリやストレージ装置への応用が期待できる。NGS 効果による抵抗の伝導メカニズムはトンネル抵抗であることは予備実験で判明していたが、どの部分に変化してトンネル抵抗が変化しているか、またその動作を担う要因はわかっていなかった。本研究課題では、金属ナノギャップ電極を用いた抵抗スイッチ効果のメカニズム解明に関する研究を行った。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)金属ナノギャップ電極の抵抗スイッチ動作箇所の探索、(ii)ナノギャップスイッチ(NGS)効果の動作メカニズム、(iii)メカニズム解明による応用研究を行った。以下にその概略を記す。

##### (i) 金属ナノギャップ電極の抵抗スイッチ動作箇所の探索

数10nmギャップに傾斜蒸着法<sup>22</sup>などを施すことによって作製したナノギャップ電極に外部電圧を印加すると、大きな抵抗比を持って抵抗状態を可逆的に変化させることができることがわかった(図3-12)。

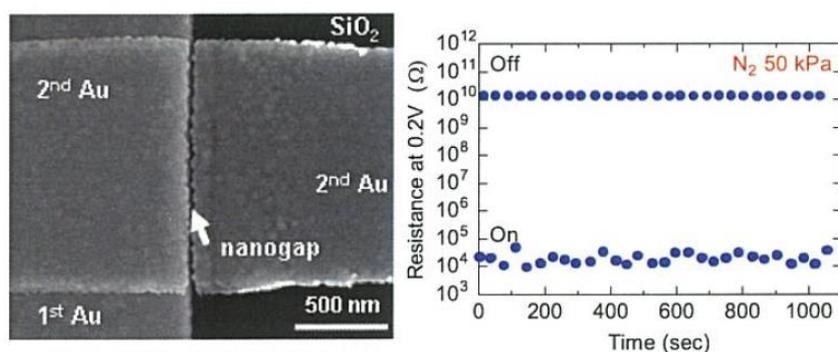


図3-12 ギャップ長10nm以下のナノギャップ電極のSEM像(左)およびその電極のトンネル抵抗変化の繰り返し測定(右)：10<sup>6</sup>程度の抵抗比を再現性よく繰り返していることがわかる<sup>23</sup>。

<sup>20</sup>産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門の登録商標。

<sup>21</sup>Naitoh Y. et al., Nanotechnology, 2006, 17(22), 5669-5674.

<sup>22</sup>凸形に形成した2電極間の広めのギャップに材料を斜め蒸着し、ナノギャップを形成する方法。

<sup>23</sup>「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 21 年度終了研究課題-：  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

この抵抗変化は、これまでの研究によりトンネル抵抗の変化を反映しているものと判明していた。しかし、実際にナノギャップ電極のどの部分に変化しているのか明らかになっていなかったことから、金属ナノギャップ電極の抵抗スイッチ動作箇所の探索を行った。

図3-13にナノギャップ電極の模式図と抵抗スイッチ効果に影響を与えと考えられる箇所と要因予想を示す。具体的に、①絶縁体基板の依存性、②有機レジスト剤の残滓・接着層の影響、③ナノギャップ電極の作り方の影響、④電極部の材質の影響など<sup>[1],[2]</sup>をそれぞれ探索した。①、②、③に関しては、電気特性などに影響がないため関係がないと考えられる。しかし④に関しては、電極部の構成材質を変化させるとそれに伴って抵抗スイッチ効果の動作電圧が変化するため、④の金属電極部が動作箇所であることが分かった。

特にナノギャップ電極を走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針-基板間と見立てIVカーブを測定したところ、NGS効果を示すナノギャップ電極に特有な負性微分抵抗効果をはっきりと確認でき、本NGS効果は金属部で構造変化を引き起こしていることが明らかになった(図3-14)。図のIV特性では、最初、電圧を上げて行っても電流は流れないが、ある電圧を超えると電流が急に流れ出す。これは金表面が凸に伸び、ナノギャップが形成され、さらには徐々に狭くなり、電圧を下げても電流が流れるようになる(負性抵抗)。しかし、ある電圧、即ち、ある電界より小さくなると金の突起の成長は止まり、電圧を下げると電流が減少する様子を示した。これは電圧印加により、ナノ突起が成長していることを意味している。また、金属部の材料依存性を広い範囲で探索した結果、電極の材質がシリコンやカーボンナノチューブであっても図3-14のような動作することを確認し、本現象が非常に広い材料選択性を有していることが分かった。

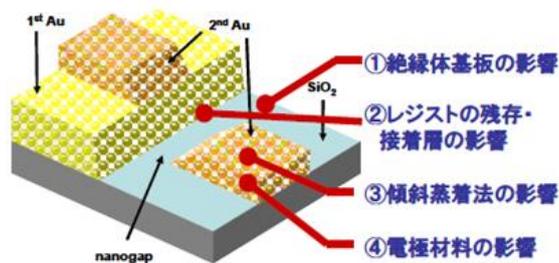


図3-13 NGS効果の動作箇所特定のための検討箇所<sup>23</sup>

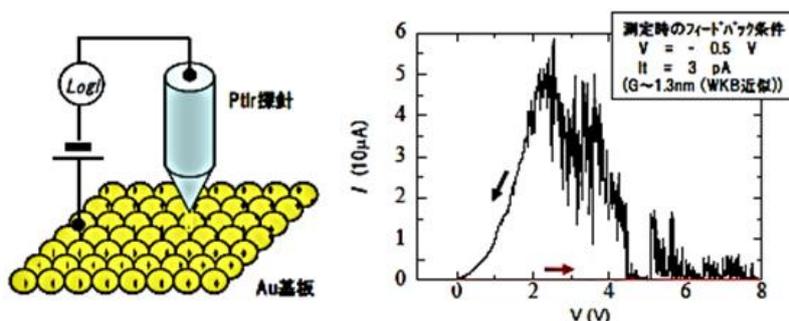


図3-14 走査型トンネル顕微鏡 (STM) (左図) によるPtIr探針-Au基板間のIVカーブ (右図)<sup>23</sup>

## (ii) ナノギャップスイッチ(NGS)効果の動作メカニズム

NGS効果の動作メカニズムについて前項で得た知見を基にして検討を行った。特に抵抗変化が発生する閾値に着目し、(a)低抵抗への変化、(b)高抵抗への変化それぞれの抵抗変化について検討した。

### (a) 高抵抗から低抵抗への変化<sup>[1]</sup>

高抵抗状態の電極に印加する電圧を高くしていくと、素子の抵抗が大きく変化する閾値電圧( $V_{TH}$ )が現れる。この電圧より低電圧領域ではギャップ長が一定の状態のトンネル抵抗であることが考えられ、この閾値で大きくギャップ長が変化しているものと考えられる(図3-14の電圧を上げていくと電流が流れ出す電圧を指す)。この結果は、閾値電圧は印加電界による電界蒸発<sup>24</sup>を反映しているものと考えられ、ここで算出される閾値電圧(1.6V/nm)は、STMで過去に報告されている金表面上の金原子が物質移動を始める閾値(2-4V/nm)と概ね一致し、ほぼ同様の現象を反映しているものと考えられる。

### (b) 低抵抗から高抵抗への変化

電極幅に依らず明確な負性微分抵抗効果を示し、また抵抗が大きく変化する電圧は概ね一致し、電流の絶対値のみが変化しているものと考えられる。ここで、IVカーブの低電圧領域から電極面積をフィッティングにより算出し、この電極面積と閾値での電流の相関をとると、電流と電極面積が比例関係になることが分かった。この結果は、低抵抗から高抵抗への変化点は、エネルギー密度もしくは電流密度に対して閾値を有していると考えられる。エネルギー密度と電流密度の影響下で物質移動の可能性を考えると、熱的な効果もしくは電流密度に依存する効果の2つが予想できる。

素子全体を電流加熱したときに抵抗変化が発生する温度(600K以上)よりかなり低い温度であり、熱的な効果は考えにくい。次に閾値での電流密度は、約 $1.3 \times 10^{12} \text{A/m}^2$ と算出でき、この値は室温でエレクトロウインドフォースが発生する電流密度 $0.7 \times 10^{12} \text{A/m}^2 \sim 3.1 \times 10^{12} \text{A/m}^2$ (文献値)に近く、エレクトロウインドフォースによる物質移動が支配的であると考えた。

## (iii) メカニズム解明による応用研究

NGS効果を応用する上で問題となっていた雰囲気ガスについて検討を行った。電極材質が金の場合、真空中もしくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で動作を確認した<sup>[3]</sup>。しかし、酸素中や大気中ではスイッチ効果を確認できなかった。ここでメカニズム解明での結果を生かして酸素中や大気中の考察をしたところ、電圧印加により電流が流れない際、両電極間で斥力の成分が大きくなり動作できなくなったことが明らかとなった。そこで、斥

<sup>24</sup>電界により固体表面から原子が飛び出すことをいう。

力成分を抑制すると、酸素中や大気中でもNGS 効果を確認することができた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Naitoh Y., Suga H., Horikawa M., “Physical model for high-to-low resistive switching of gold nanogap junction”, Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(6), 06GF10.
- [2] Naitoh Y., Morita Y., Horikawa M., Suga H., Shimizu T., “Non-Volatile Resistance Switching Using Silicon Nanogap Junction”, Applied Physics Express 2008, 1(10), 1030011-1030013.
- [3] Naitoh Y., Horikawa M., Shimizu T., “Effect of Gas Molecules on Resistance Switch Employing a Gold Nanogap Junction”, Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49, 01AH08.

## (2) 研究領域終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題の成果である金属ギャップによるスイッチメカニズムの解明を踏まえ、本研究終了後、実用化のために各種金属などの材料を用いて電子伝導について各種プロジェクト研究を実施している。本研究終了後、CREST「ナノエレクトロニクス」研究領域「デジタルデータの長期保管を実現する高信頼メモリシステム」(2015年度～2020年度)の中で、金属ナノギャップスイッチングの研究を発展させている(図3-15)。このほか、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ナノギャップ電極を用いた分子ReRAMの創成」(2014年度～2016年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「低コストナノギャップ電極作製手法と単一分子ガスセンサの開発」(2015年度～2016年度)を行い、種々の材料によるナノギャップスイッチング素子やこれを用いたセンサなど応用研究において成果を挙げた。以下に、成果を述べる。

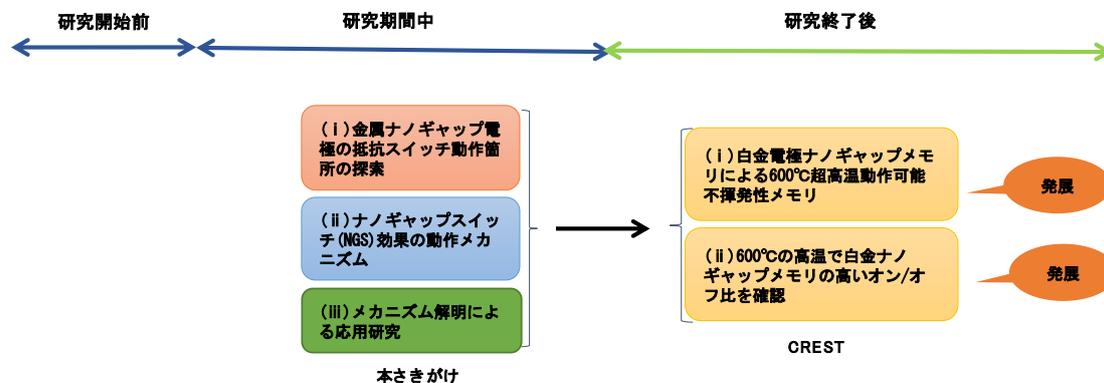


図3-15 研究助成金と成果の展開状況

(i) 白金電極ナノギャップメモリによる 600°C超高温動作可能不揮発性メモリ<sup>25</sup>

内藤は千葉工業大学工学部機械電子創成工学科菅洋志助教、および国立研究開発法人物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点塚越一仁主任研究者と共同で、白金ナノギャップ構造を利用し、600°Cでも動作する不揮発性メモリ素子を初めて開発した [1], [2]。

通常のシリコン半導体を用いたメモリ素子では、バンドギャップに起因する半導体性を高温では保持できなくなり、メモリ機能を維持できない。内藤らのグループは、情報記憶部に耐熱性を有する白金ナノ構造を利用する方法によって、非常に高い温度で動作する不揮発性抵抗変化メモリの実現に成功した。

図3-16 (a)は白金ナノギャップメモリ記憶部の走査型電子顕微鏡像である。ナノギャップメモリは、ナノギャップの空隙に可逆変化するナノピラーが成長し、接近と乖離を行うことで抵抗値を変化させる。接近時と乖離時にはトンネル電流の抵抗値が大きく変わるので、オンとオフの2状態を作ることができる。高い結晶性を有しスイッチ動作後の大きな形状変化が起こりにくく、高温でもオン/オフ動作に貢献した。

図3-16 (b)は600°Cで抵抗値のオンとオフを交互に100回切り替えた結果である。高温環境下でもオンとオフの抵抗値が分離することが分かる。動作温度を室温から600°Cまで変化させても、オン/オフ比は変化せず、金(Au)電極では、400°C付近で低下することが分かった。高温環境下でのナノピラーの形成メカニズムを温度依存性の観点から明らかにした。即ち、白金ナノギャップは、高温環境下でも原子移動によりピラー形成が起こる。温度上昇による原子拡散効果があるものの、これを上回り、ピラーが形成され、メモリとして動作可能であることが分かった。

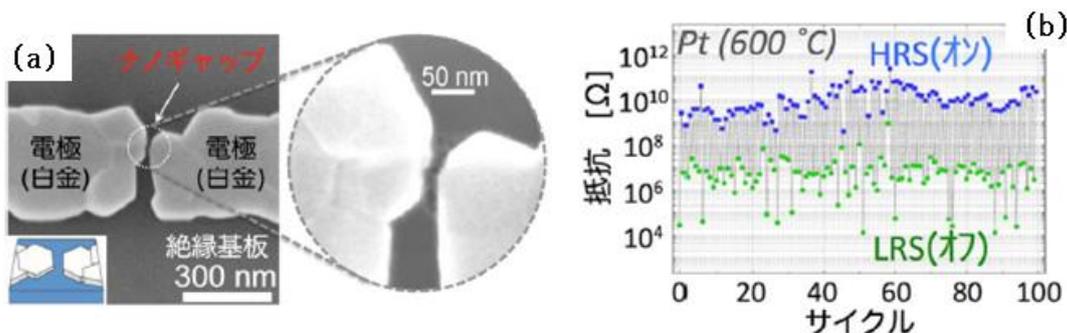


図 3-16 試作したナノギャップスイッチング素子の SEM 像 (a)、600°C高温下でのスイッチング動作 (b)<sup>25</sup>

(ii) 600°Cの高温で白金ナノギャップメモリの高いオン/オフ比を確認<sup>25</sup>

室温から 600°Cまでの間の各温度での金および白金のナノギャップメモリのオン/オフ比を図 3-17 に示す。400°C付近で低下する金に比べ、高融点の白金ナノギャップメモリは

<sup>25</sup>産総研プレスリリース :

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20161012/pr20161012.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161012/pr20161012.html)

高温環境下でも高いオン/オフ比を示す。高温環境下でのナノピラーの形成メカニズムを温度依存性の観点から明らかにした。詳細には、ナノピラー形成時に、ピラーを形成するための原子移動とともに形成を阻害する原子拡散の2つの効果が同時に発生することが判明した。白金ナノギャップは、高温環境下でも原子移動が後者の効果を上回ることができ、メモリとして動作可能であることが分かった。さらに、本白金ナノギャップメモリは高温環境下でも室温と同じく安定に情報を維持し、書き込んだ状態も600°Cで8時間以上保持した。

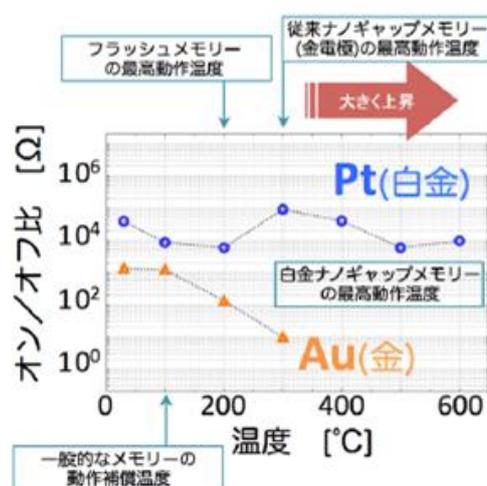


図 3-17 白金ナノギャップメモリオン/オフ比の温度依存性と既存のメモリの動作温度<sup>25</sup>

## ②科学技術の進歩への貢献

内藤は科研費基盤研究(B)「ナノギャップ電極を用いた単一及び少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測」(2009年度～2011年度)で分担研究者を務め、サンプルを提供、ナノギャップ中に少数のマグネタイト・ナノ微粒子を埋め込んだ接触抵抗の小さいナノ微粒子計測用デバイス作製の成功に貢献した<sup>[3]</sup>。

## ③社会・経済への波及効果

人工知能(AI)などにおいて、大量のメモリが高温下で必要となることが予測される。原子移動を伴うメモリスイッチ素子の可能性について重要なデータが得られた本研究課題の成果は、社会・経済への波及効果が期待される。

特に、白金電極ナノギャップ構造を利用し、600°Cでも動作する不揮発性メモリ素子を初めて開発した。

通常シリコン半導体を用いたメモリ素子では、高温時に半導体性を発揮するバンドギャップが小さくなり、200°Cを超える高温では、書き込みや読み込みを行うことはできない。また、高い温度で記録を維持できる技術はほとんどなかった。白金電極ナノギャップ構造を利用し、600°Cでも動作する本研究課題の不揮発性メモリ素子の成果は、航空機のフライ

トレコーダーや自動車のドライブレコーダー、惑星探査機など高温環境下で記録を守る技術として期待される<sup>25</sup>。

また、ナノギャップ作成技術は、サステナブル社会の実現にもつながる熱電変化素子への応用にも成果を挙げた<sup>[4]</sup>。

#### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Suga H., Suzuki H., Shinomura Y., Kashiwabara S., Tsukagoshi K., Shimizu T., Naitoh Y., “Highly stable, extremely high-temperature, nonvolatile memory based on resistance switching in polycrystalline Pt nanogaps”, Scientific Reports, 2016, 6, 34961.
- [2] Naitoh Y., Suga H., Abe T., Otsu K., Umeta Y., Sumiya T., Shima H., Tsukagoshi K., Akinaga H., “Thermal robustness evaluation of nonvolatile memory using Pt nanogaps”, Applied Physics Express, 2018, 11(8), 085202.
- [3] Kobori H., Asahi T., Yamasaki A., Sugimura A., Taniguchi T., Ando A., Kawanaka H., Naitoh Y., Shimizu T., “Electrical- and magneto-resistance control for magnetite nanoparticle sinter by regulation of heat treatment temperature”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(6), 686-690.
- [4] Wei Q., Mukaida M., Kirihara K., Naitoh Y., Ishida T., “Thermoelectric power enhancement of PEDOT:PSS in high-humidity conditions”, Applied Physics Express, 2014, 7(3), 031601.

#### ⑤その他

内藤は、2007年に産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門研究員からエレクトロニクス・製造領域主任研究員に昇任した。

### 3.1.4 生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン(平塚祐一)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

生命は長い進化の過程で非常に多様な機能を作り上げてきた。その一つに、筋収縮、心筋拍動、バクテリアの遊泳など生命活動に必須な「動き」に関わる機能がある。これらは、モータータンパク質と呼ばれる大きさ数ナノメートルのタンパク質が集積してバクテリアが持つようなマイクロメートルサイズのものから筋肉のようなメートルサイズの運動装置を作り上げている。モータータンパク質は水中に溶けた化学エネルギーを高効率で力学的な仕事に変換する分子機械である。これは、個々の分子がモーターとして機能するため、極微小であること、タンパク質の性質として非常に大きな構造を自己組織化で組み上げるポテンシャルなど、従来の人工モーターには無い優れた特徴を持つ。

本研究課題では、炭素・窒素・酸素・水素というありふれた元素のみで構成されている数ナノメートルのタンパク質を活用し、生体由来のモータータンパク質と半導体微細加工技術で作成した微小構造を融合させたこれまで人類が作り出してきた人工機械とは全く異なるマイクロマシンの創製を目的とした。

##### ② 期間中の研究成果

キネシンは数ナノメートルのモータータンパク質の一種で、これをガラス面に吸着させ、微小管と呼ばれる直径 25 nm のチューブ状タンパク質をその上で移動させ、その動きを伝達することで微小回転モーターを駆動させることに成功した。

本研究課題では、リソグラフィ技術で作製した微小構造のマイクロトラックにキネシンを結合させ、微小管の動きをローターに伝達し、モータータンパク質で駆動する微小回転モーター(図 3-18)を作製した。そのため (i) マイクロトラックの材質と形状の最適化、(ii) 微小管と人工物質のリンカー分子の開発、(iii) マイクロローターの作製を実施した [1], [2]。

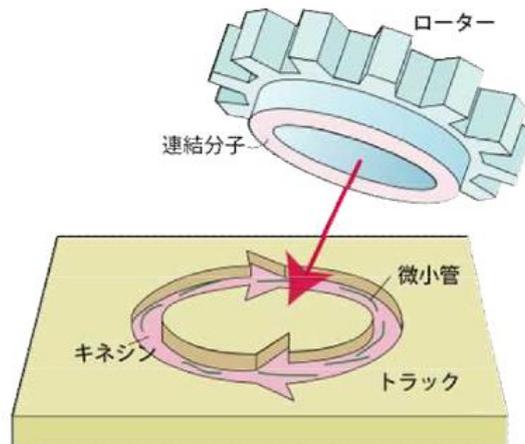


図 3-18 キネシン・微小管で駆動する回転モーターの概念図<sup>26</sup>

(i) マイクロトラックの材質と形状の最適化

ガラス基板上にフォトリソで凹凸構造を作製し<sup>[3]</sup>、レジストの付いていないマイクロパターン内のガラス面のみにキネシン分子を結合させることで微小管を運動させることに成功したが、この方法はキネシンのガラスに対する選択的な結合に再現性が低く問題があった。そこで、選択性を向上させるために添加する界面活性剤を網羅的に試験し、AZ5214E(クラリアント社)および Brij-35 の組み合わせることで選択的にキネシン分子をマイクロパターン内に結合可能であることを見出した。

曲率半径が 10 $\mu\text{m}$  以下の円形トラック上では微小管がトラックの外側の円縁に沿って動く現象が観察されたが、ここで使用したフォトリソはオーバーハング構造を作りやすいことから、微小管はガラス面とレジストとの隙間を運動している可能性があった。そのため、このままの形状では上からローターをのせてもローターと微小管は接触できず、微小管の運動をローターに連結できないという問題があった。そこで、トラックの形状について検討し、微小管の運動が円の縁から離れる凹部を付けた独自の円形トラックパターンが有効であることを見出した。

(ii) 微小管と人工物質のリンカー分子の開発

微小管と人工材料を安定に繋ぐリンカー分子を開発した。リンカー分子として変異キネシン(T93N)を利用した。T93Nはキネシンのアデノシン三リン酸 ATP の $\beta$ リン酸と結合するスレオニンをアスパラギンに置換した変異体で、微小管と常に強く結合することが知られている。この変異キネシンを遺伝子工学的に人工材料に結合できるように設計し、フォトリソグラフィー法で作製した微小構造と微小管を結合することに成功した(図 3-19)。

<sup>26</sup> 「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 21 年度終了研究課題-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

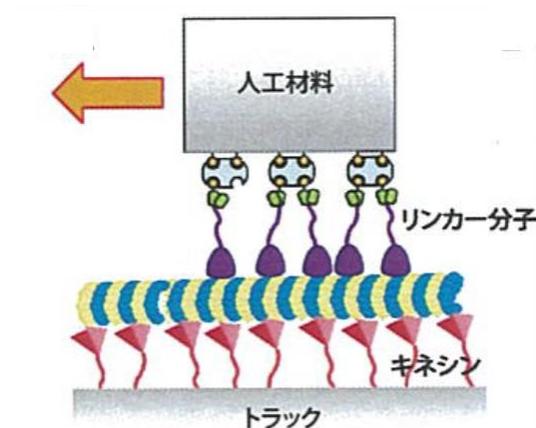


図 3-19 微小管と人工物質を繋ぐリンカー分子模式図<sup>26</sup>

### (iii) マイクロローターの作製

マイクロローターは直径 30 ミクロンの 2 種類の形状を検討した。一つは、微小管が運動するトラックの溝にちょうどはまる突起構造をもつことによりローターと基板の接触面積を少なくした形状であり、トラックとの摩擦を最小限にしたものである。他方は、接触面積の大きい単純円柱ディスク型である。

両者ともリンカー分子で微小管と連結し上に乗せた。両者の内、単純円柱ディスク型のみでローターの動きが観察され、約 10 分間安定に回転運動させることに成功した。回転方向は全てトラックの形状から決定され、回転速度は 0.3 回転/分であった。摩擦抵抗の理論計算から、数千分子が回転に寄与する単純円柱ディスク型では、ローターの負荷が影響しない程度になることが分かった。そのため、回転速度はキネシン、微小管の運動速度とほぼ一致した。これらから、化学エネルギーを力学的仕事に変換する生体分子により駆動する世界初のモーターを実現させることができた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Hiratsuka Y., Takeuchi S., “Towards a microrotary motor driven by motor proteins”, Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2007, 4433170, 695-698.
- [2] Hiratsuka Y., “Development of bio-hybrid micro machines”, Yakugaku Zasshi, 2008, 128(11), 1623-1630.
- [3] Kuribayashi K., Hiratsuka Y., Yamamura T., Takeuchi S., “Sequential parylene lift-off process for selective patterning of biological materials”, Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2007, 443170, 501-504

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の継続と発展状況

本研究課題の期間中に開始した科研費挑戦的萌芽研究「モーター蛋白質駆動型の人工色素細胞による光学素子」(2008年度～2009年度)は本研究課題を補完、応用へ繋げるものである。本研究終了後、科研費基盤研究(B)「生体ナノモーターで駆動する光学素子とその制御機構の開発」(2010年度～2012年度)では、変異体キネシンを使って生体ディスプレイを作製して本研究課題の一部を継続し発展させた。一方、科研費挑戦的萌芽研究「熱ゆらぎ運動原理で駆動する分子マシンの構築」(2012年度～2014年度)では、運動をナノモータータンパク質以外のタンパク質に注目して解析を行った。科研費新学術領域研究「アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合」(2012年度～2016年度)では、変異体キネシンと微小管が形成する構造である人工筋肉へと研究を展開した。2016年度以降は、NEDO「次世代人工知能・ロボット中核技術開発」(2016年度～2020年度)、科研費挑戦的萌芽研究「マイクロロボットの3Dプリントのための自己組織型「人工筋肉」インクの開発」(2017年度～2018年度)、科研費基盤研究(B)「生体分子モーターで駆動する自律振動型人工筋肉の光造形とマイクロロボットの開発」(2018年度～2020年度)など人工筋肉に関連した研究課題が採択され研究を展開している。以下に、その成果を述べる。

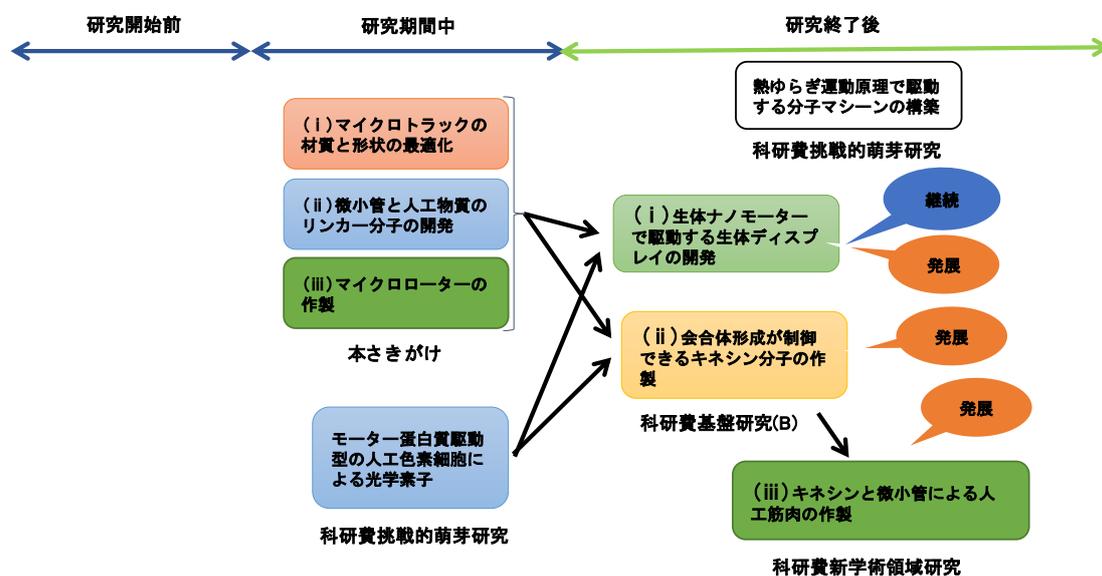


図 3-20 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) 生体ナノモーターで駆動する生体ディスプレイの開発

本研究課題では、キネシンと微小管によりローターが回転するマイクロマシンを作製したが、別の試みとして、モータータンパク質を使った生体ディスプレイの作製を試みた。

生物の保護色細胞メラノフォアでは微小管がアスター構造の放射状ネットワークを構成しており、モータータンパク質により色素顆粒がそのネットワークに沿って運搬され、凝

集・分散することで細胞の色変化を作り出している。そこで、モータータンパク質を用いて色素が凝集・分散する単純なシステムの構築を行った<sup>[1],[2]</sup>。

ソフトリソグラフィー法によりマイクロチャンバを作製、微小管の自己集積機能に着目し、チャンバ内のガラス基板上に種となる微小管の重合の核をドット状に配置、接着させ、一方向に伸長するように化学修飾した微小管構成タンパク質であるチューブリンを添加することにより微小管アスターを作製した(図 3-21 A)。色素を運搬するモータータンパク質として緑藻類・クラミドモナスの鞭毛から単離した鞭毛ダイニンを利用し、ダイニンに色素顆粒を付加した。この色素顆粒を付加したダイニンと、紫外線照射で ATP を放出する cagedATP をマイクロチャンバに添加したところ、色素顆粒は微小管アスター全域に均一に分布した。紫外線を照射して ATP を放出させてダイニンの運動を活性化すると、色素顆粒がダイニンによりアスター中央に運搬され、マイクロチャンバの色変化を作り出すことに成功した。4 mm 四方の基板に約 7500 個のマイクロチャンバを作製し、「?」の部分に紫外線を照射した結果、「?」が表示され、モータータンパク質で駆動する世界初の描画装置の実現に成功した(図 3-21 B)。

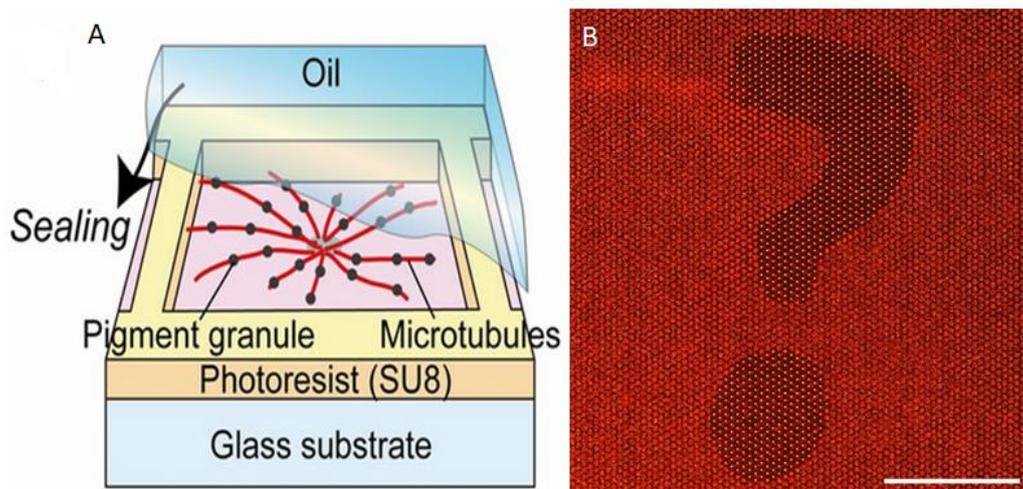


図 3-21 モータータンパク質で駆動するディスプレイ<sup>27</sup>  
A マイクロチャンバの模式図 B ダイニンの運動により描画された?マーク

(ii) 会合体形成が制御できるキネシン分子の作製<sup>28</sup>

(i) で作製したデバイスでは微小管を再現性よく作製するのは困難であり、また、凝集反応は容易に達成できるが、分散反応は原理的に難しいという問題があった。そこで会合体形成が制御できるキネシン分子を作製してこの問題の解決を試みた。

キネシンの C 末端にカルモジュリン (CaM) と特異的に結合する m13 配列を連結し、一方 4 量体を形成する CFP (蛍光タンパク質) の N 末端に CaM を遺伝子工学的に融合させた。カル

<sup>27</sup>北陸先端科学技術大学院大学平塚研究室ホームページ:

<https://www.jaist.ac.jp/areas/bb/laboratory/hiratsuka.html>

<sup>28</sup>科学研究費助成事業データベース:

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-22360103/22360103seika.pdf>

シウム存在下では CaM が活性化され m13/CaM 結合を形成するため、キネシンが CFP を核とした 4 量体を形成する(図 3-22)。

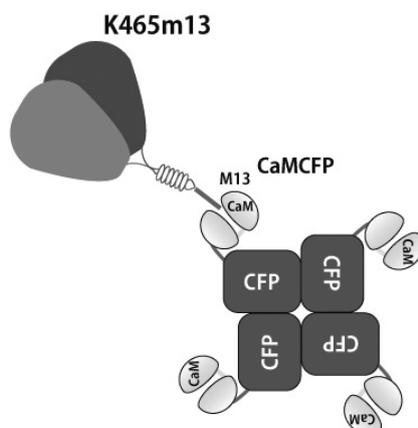


図 3-22 カルシウム制御によるキネシン複合体の形成

この複合体に微小管を加えたところ、微小管のアスター構造が形成され、この人工キネシンでも十分に機能することが確認された。また、カルシウム非存在下では、複合体を形成しないため、微小管ネットワークが作られないと予想されたが、実際には微小管は線維状のネットワークを形成し、アクチンのストレスファイバーのような細胞骨格に似た収縮性の微小管ネットワークを形成することを見出し(図 3-23)、人工筋肉を着想する端緒となった。

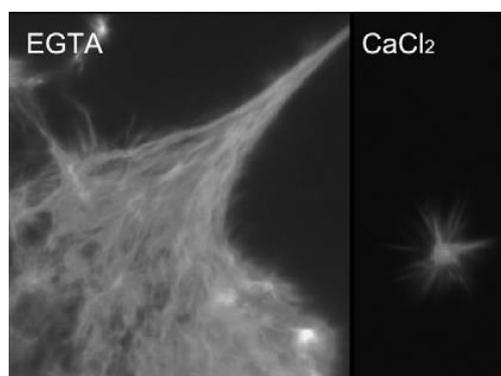


図 3-23 キネシンによる微小管ネットワークの形成  
右図：カルシウム存在下でのアスター構造の形成  
左図：非存在でのファイバー状のネットワークの形成

(iii) キネシンと微小管による人工筋肉の作製<sup>29, [3]</sup>

(ii)の研究で、変異体キネシンにより微小管が線維状のネットワークを形成し、アクチンのストレスファイバーのような細胞骨格に似た収縮性のネットワークを形成することを見出したことにより、この収縮性の微小管ネットワークをマイクロパターン内で作ること

<sup>29</sup>科学研究費助成事業データベース: <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PLANNED-24104004/>

で、大きさ数ミリの収縮する“人工筋肉”を作ることに成功した。また、光刺激でカルシウム濃度を変化させることで微小管のネットワーク構造を変化させることにより、光照射の形状に応じた任意の形状の人工筋肉を形成させた。さらに、キネシン・微小管による人工筋肉の特性を調べ、力発生や速度は微小管の長さ分布に影響すること、収縮機構に関しては、キネシンC末端が微小管に結合することで微小管のネットワークが形成され収縮が生じることを明らかにした。

この人工筋肉をジメチルポリシロキサンで作成した骨格状の構造に実装させることにより、大きさ数 mm のピンセット・ペンチ型デバイスを動作させることに成功した。

## ②科学技術の進歩への貢献

モータータンパク質により駆動する微小モーターは、溶液中に溶けた ATP の化学エネルギーを力学的仕事に直接変換する生体分子で駆動する世界初のモーターである。また、変異体キネシンにより微小管が線維状のネットワークを形成し、アクチンのストレスファイバーのような細胞骨格に似た収縮性の微小管ネットワークを形成するという発見から、人工筋肉の研究を展開し、新たな領域を開拓した。

ここでは、バイオ、化学、微細加工技術、機械工学などを組み合わせた融合的な研究の先駆けとなり、タンパク質の進行方向を制御する技術、微小管に運びたい物質を結合させる技術、光などの外部刺激で運動活性をスイッチする技術などタンパク質の今後の応用展開が期待できる新たな知見を得ることができた。さらに、生体ディスプレイや人工筋肉の成果では、タンパク質の自己組織化のポテンシャルを引き出し、鋳型の基板に構成成分のタンパク質分子を順次加えるだけで分子デバイスの構築を可能としている。タンパク質は、分子内で数種類以上を同時に作用させることで高度な機能を発揮するが、人工的に複雑な分子システムを構築することは従来困難であった。本成果はタンパク質の新たな応用利用やナノテクノロジーの分子システムの新たな構築手法を示唆したものであり、その意義は非常に大きい。

## ③社会・経済への波及効果

生体ナノモーターで駆動する生体ディスプレイの開発は世界的に見ても例がないことから、「北陸先端大、生体ディスプレイを開発 人工細胞に光照射、文字や絵」などのタイトルで全国紙に報道された。

モータータンパク質による微小輸送は、試験管の中で行われる生化学分析、化学反応を超小型のシステムで行う  $\mu$ TAS (micro-Total Analysis Systems) に利用されるべく実用化研究が進められている。この  $\mu$ TAS が実現されれば、超小型化による安全性向上、環境負荷低減、省スペースなど利点が享受できるようになる。

タンパク質は現在、食品や医療の分野で広く応用利用されているが、これらは生体から発見された膨大な種類のタンパク質のごく一部にすぎず、タンパク質の応用技術は発達途

上である。タンパク質は、筋肉に代表されるモーター機能をはじめ、光センサ、ナノ微細構造、発光、情報処理など従来の人工材料と類似した多様で魅力的な性質を発現する可能性がある。タンパク質は将来的には幅広い工業分野で応用利用できる可能性を持っており、本研究終了後の成果はこれらの端緒をなすものである。

#### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Aoyama S., Shimoike M., Hiratsuka Y., “Self-organized optical device driven by motor proteins”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(41), 16408-16413.
- [2] Nitta T., Hiratsuka Y., “Feasibility study on an optical device operated through self-organizations of microtubules and kinesin motors”, 2013 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science, MHS 2013, 6710450.
- [3] Sato Y., Hiratsuka Y., Kawamata I., Murata S., Nomura S.M., “Micrometer-sized molecular robot changes its shape in response to signal molecules”, Science Robotics, 2017, 2, eaal3735.

#### ⑤その他

平塚は、2008年に東京大学生産技術研究所から北陸先端科学技術大学院大学に転出し、講師に昇任した。さらに2011年には同大学の准教授に昇任した。

### 3.1.5 バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製(前田優)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

カーボンナノチューブ(CNTs)は、軽量・高強度・高弾性といった特性だけでなく、 $\pi$ 電子系に由来する特徴ある電気特性や光学特性を持つナノ炭素素材である。導電材料や電界放出エミッタ源、電界効果型トランジスタなどにCNTsの特異な電気特性を活用することが提案されているが、CNTsは製造過程において金属性と半導体性の混合物として生成され、非常に強い分子間力により束状の塊となってしまうため、各々の特徴が活かしていない。これらを分離させるためには、分子間相互作用や化学修飾により溶解性を向上させる必要があるが、化学修飾では、その付加反応に伴い $\pi$ 電子系の特徴が失われていく。本研究課題では、CNTsの分散化分離と化学修飾の度合いの制御により、所望機能の維持、付加を行うCNTsのバンド構造の制御法を研究し、CNTsの電子特性を最大限に利用できるナノ炭素電子材料の創製を目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)CNTsの分散制御法の開発、(ii)金属性CNTsと半導体CNTsの分離と透明導電性膜の創製、(iii)CNTs化学修飾法の開拓を行った。以下にその概要を示す。

##### (i)CNTsの分散制御法の開発

CNTsを水系、あるいは有機溶媒中に高分散することができれば、CNTsの分離や化学修飾が効率的に行えることから、両親媒性のフラレノールを用い、アルコールや水溶液中へのCNTsの分散を試みた。フラレノールに界面活性剤を添加することによりCNTsの分散性を著しく向上させることに成功した。この分散性の向上は、界面活性剤の疎水性相互作用とともに、フラレノールの $\pi$ - $\pi$ 相互作用および電荷移動相互作用により促進されることが分かった(図3-24)。

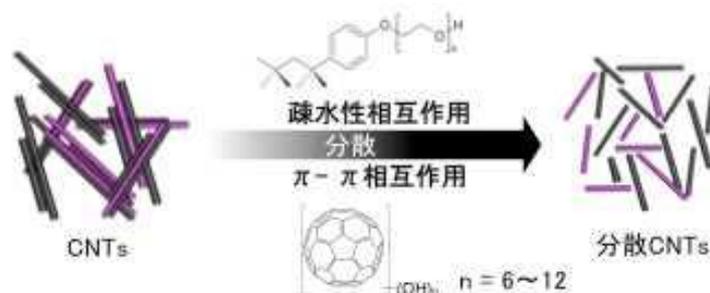


図3-24 フラレノールと界面活性剤によるCNTsの分散<sup>30</sup>

<sup>30</sup> 「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21年度終了研究課題-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

有機溶媒への分散では、*o*-ジクロロベンゼン(ODCB)に有機溶媒を混合すると、加えた有機溶媒の種類や比率によってCNTsの電子状態を制御できることを明らかにした。

#### (ii) 金属性CNTsと半導体CNTsの分離と透明導電性膜の創製

CNTsの電気的特性を引き出し活用するためには、金属性CNTsと半導体性CNTsを分離、抽出する必要がある。アミンを含むテトラヒドロフランにCNTsを分散し、分散の際に添加するアミンの種類や濃度を変えることにより、金属性CNTsを選択的に分散し、遠心分離により上澄みに回収することに成功した<sup>[1]</sup>。この分離の選択性を決定する要因の一つはCNTs表面の電荷であることを見出し、表面電荷を変える前処理の有無によってCNTsの分離の選択性を制御することが可能になった。

一方、強酸中に高分散させたCNTs試料を調製し、これにマイクロ波照射を行ったところ、強酸処理とマイクロ波照射を組み合わせることで、直径の細いCNTsが選択的に除去されること、直径が同程度の場合には、金属性CNTsが選択的に除去されることを明らかにした。さらに、従来の熱処理や超音波処理に比べ、反応速度が著しく向上することが分かった。この分離法は、処理のための特別な設備が不要であり、処理速度が早いことから簡易で有益な方法である。

金属性CNTsがアミンを用いた分散法により分離できたことから、透明導電性材料への応用に向け、スプレー法によりPETフィルム上あるいは、石英板上に薄膜を作製した。半導体CNTsとの混合物で作製した膜と金属性CNTsの濃縮試料で作製した膜の導電性を同じ透過率で比較し、CNTsの濃縮試料で作製した膜は、50倍以上(高透過率99%)、10倍以上(低透過率80%)導電性を高くすることができた。さらに、CNTsの粘度調整法の考案やワイヤーバー形状の最適化など、膜への塗布量を容易に調製する方法を開発し、所望の特性の透明導電性薄膜の作製に成功した<sup>[2]</sup>。

#### (iii) CNTs化学修飾法の開拓

CNTsへの化学修飾は、分散性の向上や電子構造の制御など、CNTsを機能化する上で必須である。

効率良くアルキル基を導入するため、反応性の高いアルキルリチウムでCNTsをアルキル化させた後、ハロゲン化アルキルを作用させる二段階還元法を用いた。アルキル基の級数や、嵩高さの違う種々のアルキル基を有するアルキルリチウムとハロゲン化アルキルを用いてCNTsの化学修飾を行った。光吸収測定で化学修飾による $\pi$ 電子減少、および置換基効果による特性吸収減少が見られた。直径が大きくなるにつれ嵩高い付加基が導入されにくくなることが分かり、化学修飾率はアルキル基の嵩高さが増加することによって低下することを見出した<sup>[3]</sup>。このことは一段階目に付加したアルキル基と二段階目に反応するアルキル基の嵩高さが化学修飾率に影響することを意味しており、反応試薬の組み合わせによって化学修飾率を制御することが可能であることが分かった。

また、未修飾の CNTs が p 型の FET (電界効果トランジスタ)特性を示すのに対し、ケイ素化 CNTs を合成することにより、n 型の FET 特性が発現することが示され、ドナー性の有機ケイ素基を導入することで CNTs の電子特性の制御が可能であることを明らかにした。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Maeda Y., Takano Y., Sagara A., Hashimoto M., Kanda M., Kimura S.-i., Lian Y., Nakahodo T., Tsuchiya T., Wakahara T., Akasaka T., Hasegawa T., Kazaoui S., Minami N., Lu J., Nagase S., “Simple purification and selective enrichment of metallic SWCNTs produced using the arc-discharge method”, Carbon, 2008, 46(12), 1563-1569.
- [2] Maeda Y., Hashimoto M., Kaneko S., Kanda M., Hasegawa T., Tsuchiya T., Akasaka T., Naitoh Y., Shimizu T., Tokumoto H., Lu J., Nagase S., “Preparation of transparent and conductive thin films of metallic single-walled carbon nanotubes”, Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(35), 4189-4192.
- [3] Maeda Y., Kato T., Hasegawa T., Kako M., Akasaka T., Lu J., Nagase S., “Two-step alkylation of single-walled carbon nanotubes: Substituent effect on sidewall functionalization”, Organic Letters, 2010, 12(5), 996-999.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後の展開状況を図 3-25 に示す。科研費若手研究(B)「カーボンナノチューブの化学修飾法の開発と機能制御」(2011年度～2012年度)では本研究課題で開発したアルキル化修飾の修飾率の評価法の開発に取り組み、本研究課題の一部を継続し発展させた。科研費基盤研究(B)「ナノカーボンの分子変換による革新的近赤外発光プローブの創製」(2014年度～2016年度)では、修飾したカーボンナノチューブの修飾率を熱により制御することにより医療診断において特定の標的を可視化する近赤外発光プローブの創製を試みた。これらの成果を発展させるものとして、科研費基盤研究(B)「カーボンナノチューブの近赤外発光を制御する方法の構築」(2017年度～2020年度)が採択され、研究を展開している。以下に、これらの成果の概要を述べる。

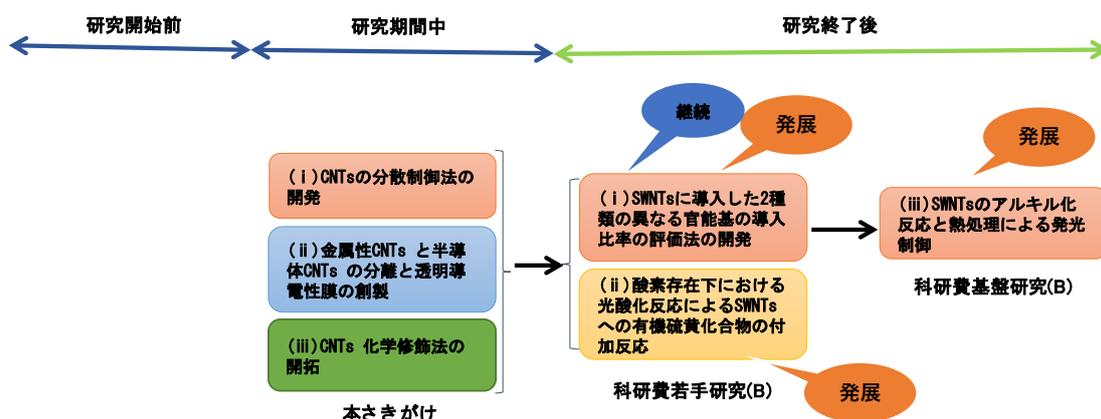


図 3-25 研究助成金と成果の展開状況

(i) 単層カーボンナノチューブ (SWNTs) に導入した 2 種類の異なる官能基の導入比率の評価法の開発

本研究課題で、アルキル基化学修飾率がアルキル基の高さにより制御できることを見出したことから、本法により得られた R-SWNTs-R' の官能基導入比率の解析方法を検討した。SWNTs は嫌気下における熱処理で付加基の離脱が進むため、熱重量分析により、付加基と SWNTs の重量比が推定でき、ラマン分光ではグラファイト構造由来の G バンドと結晶欠陥由来の D バンドの D/G 比が化学修飾率の指標となるため、これら 2 つの分析の相関から高精度の化学修飾率の評価が可能であると考えた。

アルキル化反応によって高さの異なるブチル基を段階的に導入した種々の Bu-SWNTs-Bu を合成し、ラマンスペクトルおよび熱重量分析により化学修飾率を評価した。これらの 2 つの分析方法から得られた化学修飾率の相関関係から、二段階還元的アルキル化反応の各々の段階での化学修飾率を算出することができ、式量の異なるアルキル基を導入した R-SWNTs-R' の化学修飾率および導入した官能基の比率を明らかにすることに成功した<sup>[1]</sup>。本方法は、汎用的であり、他の二官能基化 SWNTs の化学修飾率評価にも適応可能である。

(ii) 酸素存在下における光酸化反応による SWNTs への有機硫黄化合物の付加反応

SWNTs の修飾法として還元的付加反応だけではなく光酸化反応も開発した。有機硫黄化合物(ジスルフィド)の酸素雰囲気下における光酸化反応を検討した。金属性 SWNTs で光酸化反応由来の特性吸収の大きな減少が見られ、選択的に反応が進行することが明らかになった(図 3-26)。ジスルフィド由来の生成物の同定、過渡吸収スペクトル、電子スピン共鳴法などの分析により、本反応は光誘起電子移動を経て生じたジスルフィド由来の酸化活性種が SWNTs を酸化することにより進行することを明らかにした<sup>[2]</sup>。

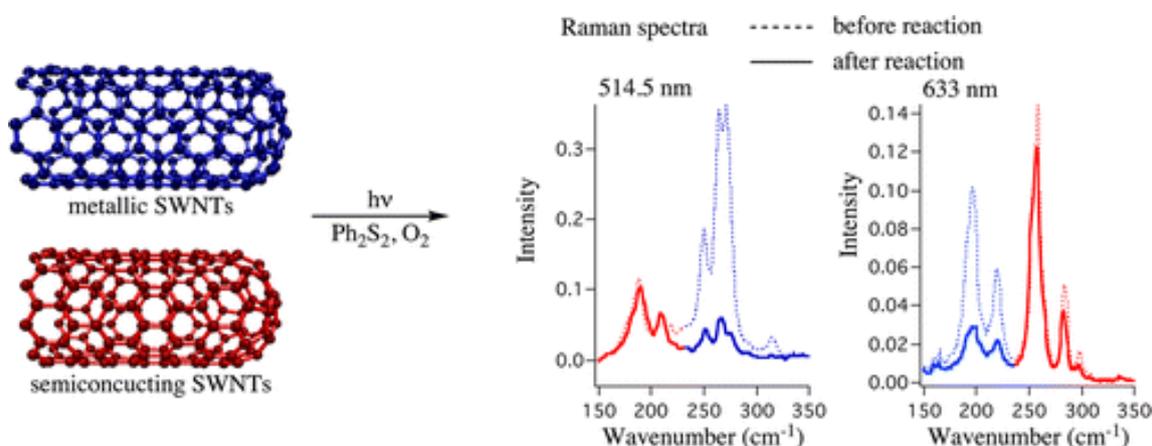


図 3-26 金属性 SWNT と半導体性 SWNT の有機硫黄化合物に対する反応性の違い<sup>31</sup>  
右図は反応前後のラマンスペクトル

### (iii) SWNTs のアルキル化反応と熱処理による発光制御

近年、化学修飾した半導体性 SWNTs への励起光によるラマン効果でストークスシフト<sup>32</sup>の大きな近赤外発光が生じることが見出された。近赤外発光は、リアルタイムで生体内を可視化する *in vivo* イメージングにおいて注目されているものである。半導体性 SWNTs での近赤外の発光効率は化学修飾率に依存することから、化学修飾技術は本発光を制御する鍵となる。本研究課題で、化学修飾率がアルキル基の高さで制御できることを見出したことから、半導体性 (6, 5) SWNTs の含有量の高い SWNTs に対して、二段階還元的アルキル化反応を試み、置換基効果で化学修飾率、発光特性を制御できるかを検討した。高さの異なるブチル基を組み合わせアルキル化 SWNTs を合成したところ、高さが小さいブチル基を用いて化学修飾した場合、化学修飾率が高く、SWNTs 由来の特性吸収と発光が消失した。高さが大きいブチル基を用いた場合、化学修飾率が抑制され、発光強度は小さいものの 1200 nm を超える新しい領域に発光が生じた。化学修飾率を制御し発光強度を高めるため、高さが大きいアルキル化 SWNTs を嫌気下で熱処理し、付加基の部分脱離を行った。熱重量分析・吸収スペクトル・ラマンスペクトル・蛍光スペクトル分析により、熱処理の温度が高くなるに従い付加基が徐々に脱離していくこと、適切な化学修飾率において 1200 nm を超える発光の強度が著しく増大することを明らかにした。図 3-27 に示すように、ブチル基による修飾と熱処理によりストークスシフトの大きな発光が発現し、生体透過性の高い近赤外の励起光で、近赤外光を効率良く発光させることができる蛍光プローブを作製することができた<sup>[3]</sup>。また、ストークスシフトの量を制御する因子の一つが付加基同士の位置関係であることを明らかにした。

<sup>31</sup> 東京学芸大学前田研究室ホームページ : [http://www.u-gakugei.ac.jp/~ymaeda/TOP\\_PAGE.html](http://www.u-gakugei.ac.jp/~ymaeda/TOP_PAGE.html)

<sup>32</sup> 電子遷移の吸収および発光スペクトルのバンド極大の波長の差。

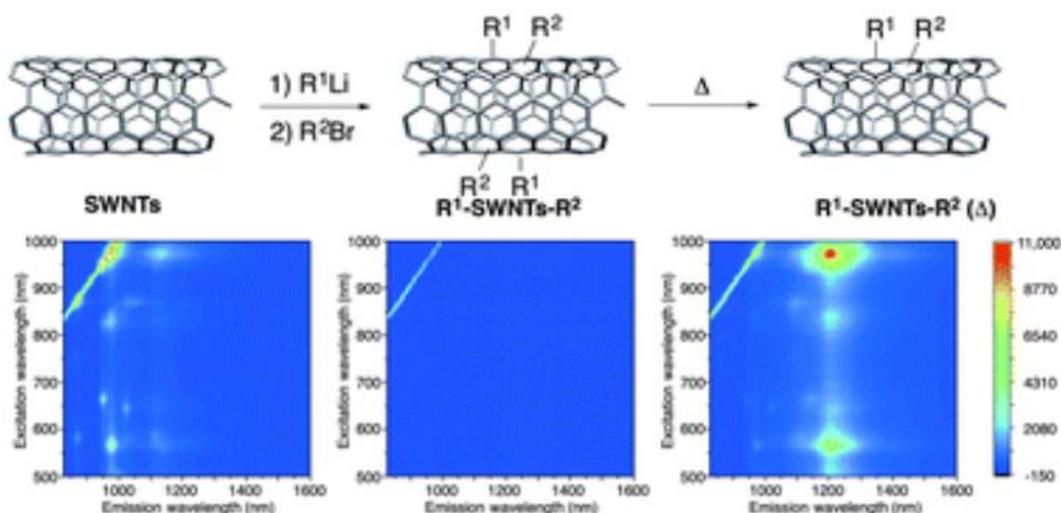


図 3-27 SWNTs 付加体の熱処理による付加基の脱離による蛍光の増強<sup>31</sup>

左：無処理の SWNTs の発光、中央：アルキル化した SWNTs の発光、右：アルキル化後熱処理した SWNTs の発光

SWNTs 付加体の熱処理による付加基の脱離に関して、SWNTs の直径および付加基の影響を調べ、直径が太い SWNTs ほど付加基の脱離が起こり易くまた、付加基の高さや脱離基の安定性に加えて、化学修飾率が脱離反応の起こり易さに大きく影響することを明らかにした。

励起光よりも短波長の発光が生じる up conversion 発光は、光毒性が低く、自家蛍光も低減できる発光であることから、アルキル化した SWNTs 付加体の近赤外 up conversion 発光測定を行い、未修飾の SWNTs と比較して近赤外 up conversion 発光の効率が低いことを明らかにした。また、SWNTs 付加体のストークスシフト量と up conversion 発光効率の関係では、ストークスシフト量の小さい SWNTs 付加体の方が、up conversion 発光効率が高いことを示し<sup>[4]</sup>、アルキル化反応が up conversion 発光の効率を高めることを見出すとともに、その効率を向上するための分子設計に関する知見を得た。

## ②科学技術の進歩への貢献

$\pi$  共役系が拡張した CNTs は優れた導電性や光電子特性、機械的強度を併せ持つことからナノテクノロジー戦略の中核物質として注目されている。この CNTs を実用化するためには、金属性 CNTs と半導体性 CNTs の分離や分散化技術の確立や、優れた特性を付与するための化学修飾法の確立が必要である。本研究課題で、CNTs の分散・分離法を開発するとともに、化学修飾において置換基効果による修飾率制御も明らかにしたことで、CNTs を機能化する上での研究の進展に貢献した。

CNTs を機能化するためには適度な化学修飾は効果的だが、過剰な修飾は CNTs の  $\pi$  共役系の消失に伴い特異な電子特性を損失するため、化学修飾率の制御が可能な化学修飾法の開発が必要である。本研究終了後の研究では、SWNTs に導入した 2 種類の異なる官能基の

導入比率の評価法を開発するとともに、熱処理により化学修飾率を制御する方法を開発し、化学修飾率の制御が可能な化学修飾法の開発に貢献した。

### ③社会・経済への波及効果

近赤外蛍光プローブは、細胞や生体組織の近赤外光の吸収が小さいために深度が深く自家蛍光の小さいイメージングができる。本研究課題の成果を発展させることにより近赤外光が利用できる発光強度の強い蛍光プローブを作製することができることから、実用化されれば、*in vivo* イメージングでの疾患過程や生体プロセスメカニズムの解明に役立ち、臨床試験や創薬の進展に貢献するものと期待される。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Maeda Y., Saito K., Akamatsu N., Chiba Y., Ohno S., Okui Y., Yamada M., Hasegawa T., Kako M., Akasaka T., “Analysis of functionalization degree of single-walled carbon nanotubes having various substituents”, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(43), 18101-18108.
- [2] Maeda Y., Higo J., Amagai Y., Matsui J., Ohkubo K., Yoshigoe Y., Hashimoto M., Eguchi K., Yamada M., Hasegawa T., Sato Y., Zhou J., Lu J., Miyashita T., Fukuzumi S., Murakami T., Tohji K., Nagase S., Akasaka T., “Helicity-selective photoreaction of single-walled carbon nanotubes with organosulfur compounds in the presence of oxygen”, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(16), 6356-6362.
- [3] Maeda Y., Takehana Y., Yamada M., Suzuki M., Murakami T., “Control of the photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes by alkylation and subsequent thermal treatment”, *Chemical Communications*, 2015, 51(70), 13462-13465.
- [4] Maeda Y., Minami S., Takehana Y., Dang J.-S., Aota S., Matsuda K., Miyauchi Y., Yamada M., Suzuki M., Zhao R.-S., Zhao X., Nagase S., “Tuning of the photoluminescence and up-conversion photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization”, *Nanoscale*, 2016, 8(38), 16916-16921.

### ⑤その他

前田は2008年4月に東京学芸大学教育学部助教から准教授に昇任した。また、2010年4月に「選択的分子変換による機能性ナノ炭素クラスターの創成の研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。

### 3.1.6 界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製(松井淳)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

ナノ材料は、従来のバルク材料とは異なる特異な物性や機能を有することから、基礎、応用の両面から注目を集めている。多様なナノ材料が持つ特性を実用デバイスへと展開するためには、合目的的に集積組織化する必要がある。ナノ材料の集積化手法として自己組織化や気液界面を利用した Langmuir-Blodgett 法、静電相互作用を用いたものなどいわゆるボトムアップ型の集積組織化法があるが、これらの手法は特別な化学修飾を必要とする、あるいは作製効率が低いなどの問題があった。そこで、本研究課題では、不溶性 2 液体の乳化剤としてコロイド粒子を用いる Pickering emulsion に着目し、液-液界面を用いることで、カーボンナノチューブや高分子ナノ結晶などの多様なナノ材料の集積化と、ハイブリッド集積体の構築と光電子機能発現を目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube: MWNT)の高密度集積、(ii)無修飾単層カーボンナノチューブ(SWNT)の高密度集積と配向化、(iii)界面交換法によるハイブリッド集積体の構築と光電子機能発現を行った。以下にその概略を記す。

##### (i)多層カーボンナノチューブ(MWNT)の高密度集積

MWNT を水に分散させ、この水分散液にヘキサンを加えて液-液界面を構築した。ここにエタノールを加えることで MWNT が界面に集積化することを見出した。この集積体は、MWNT 1 層からなる単層膜であることが原子間力顕微鏡観察から明らかとなり、固体基板に転写可能であった。集積化メカニズムを明らかにするために、エタノール滴下に伴う MWNT の表面電位変化を測定したところ、エタノール滴下に伴ってその絶対値が減少することがわかり、エタノールが MWNT のぬれ性を制御していることが明らかになった。さらに、MWNT 分散液の濃度、エタノール滴下量を制御することで任意の膜密度を示す MWNT 単層膜の作製に成功した<sup>[1]</sup>。

##### (ii)無修飾単層カーボンナノチューブ(SWNT)の高密度集積と配向化

MWNT で成功した液-液界面集積法を、結晶性が高く、金属、半導体など興味深い電気特性を示す単層カーボンナノチューブ(SWNT)へ展開した。ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を可溶化剤として水に分散させた SWNT を用い、MWNT と同様の手法を用いることで厚さ 10 nm 以下の高密度 SWNT 薄膜の構築に成功した<sup>[2]</sup>。この結果は、粉末状のナノ材料においても

界面活性剤を用いて水に分散させることで、界面場を用い集積化可能であることを示している。また、液-液界面に形成された SWNT ナノ薄膜を基板に転写する際の引き上げ速度を速くすると SWNT が引き上げ方向に配向することを見出した。作製した SWNT 薄膜は、厚さ 10 nm 以下で可視光領域の透過率が 97%以上、かつ伝導度は 71.7 S/cm であり、MWNT と比較して 2 桁伝導度が上昇した。また、この手法でポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶<sup>[3]</sup>やフラーレン(C60)ナノ結晶を高密度集積することにも成功し、多用性があることが証明された。

### (iii) 界面交換法によるハイブリッド集積体の構築と光電子機能発現<sup>33</sup>

多様な機能を示す異種のナノ材料を集積化したハイブリッド集積体は、それぞれの材料の機能を相乗的に高めることができることから新たな機能を発現することが期待される。そこで、ナノ材料集積体の光電変換素子への応用を目指して、 $\pi$  共役系高分子(PDA)ナノ結晶と SWNT からなるハイブリッド集積体の構築を行うために界面交換法によるハイブリッド集積体作製手法を考案した(図 3-28)。この手法では、液-液界面場に一方のナノ材料を集積させた後にナノ材料分散液を取り出し、もう一方のナノ材料分散液を加えることで界面場においてハイブリッド集積する。

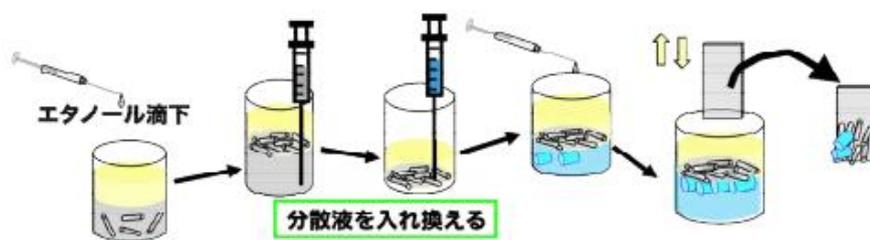


図 3-28 界面交換法によるハイブリッド集積体の構築

この手法を用いて、バインダーなしで直接 PDA ナノ結晶集積体と SWNT 集積体を接合させることに成功した。このハイブリッド集積体を、PDA の主鎖  $\pi$  共役バンド間に相当する波長で光励起すると、PDA 内に発生した光キャリアによる電流が観測された。PDA、SWNT それぞれ単体の集積体では同様な光伝導は観測されなかったことから、PDA で発生したキャリアが効率的に SWNT へ集電されたと考えられ、光電子機能のあるハイブリッド集積体の構築に成功した。

### ③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト (3 報以内)

- [1] Matsui J., Yamamoto K., Inokuma N., Orikasa H., Kyotani T., Miyashita T.,  
 “Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin  
 films using a liquid-liquid interface”, Journal of Materials Chemistry,

<sup>33</sup> 「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 21 年度終了研究課題-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

2007, 17(36), 3806-3811.

- [2] Matsui J., Yamamoto K., Miyashita T., "Assembly of untreated single-walled carbon nanotubes at a liquid-liquid interface", Carbon, 2009, 47(6), 1444-1450.
- [3] Matsui J., Shibata T., Yamamoto K., Yokoyama T., Masuhara A., Kasai H., Oikawa H., Miyashita T., "Densely packed organic nanocrystals ultrathin film using a liquid-liquid interface", Synthetic Metals, 2009, 159(43353), 847-850.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の終了後の継続と発展状況

本研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「両親媒性ハイブリッドオリゴマーの合成と自己組織化による階層構造化」(2012年度～2014年度)、科研費新学術領域研究「自己組織化元素ブロック高分子の構築と無加湿プロトン伝導膜への展開」(2013年度～2015年度)、科研費新学術領域研究「両親媒性元素ブロックポリマーの自己組織化構造を用いた電子機能材料の創製」(2015年度～2016年度)では、(i) 両親媒性シルセスキオキサン誘導体の合成と自己組織化構造を用いた電子機能材料の創製を行い、機能分子を化学修飾して機能性高分子ナノシートにし、集積化して新たな機能材料の開発に取り組んだ。また、科研費挑戦的萌芽研究「マルチヘテロ接合によるフルカラーエレクトロクロミックデバイス」(2014年度～2016年度)では、レドックス伝導とエレクトロクロミズムを示す機能材料を階層構造化することで、(ii) 一電極で多色に着色するエレクトロクロミックデバイスの作製を行い、研究を進展させた。また、科研費基盤研究(B)「高分子ナノ組織体に形成される2次元ナノ空間場を用いた超イオン伝導材料の創製」(2014年度～2017年度)、科研費基盤研究(B)「ナノ相分離による非晶性ホモポリマーのラメラ構造化機構解明と超階層構造への展開」(2018年度～2020年度)で研究を進展させている。

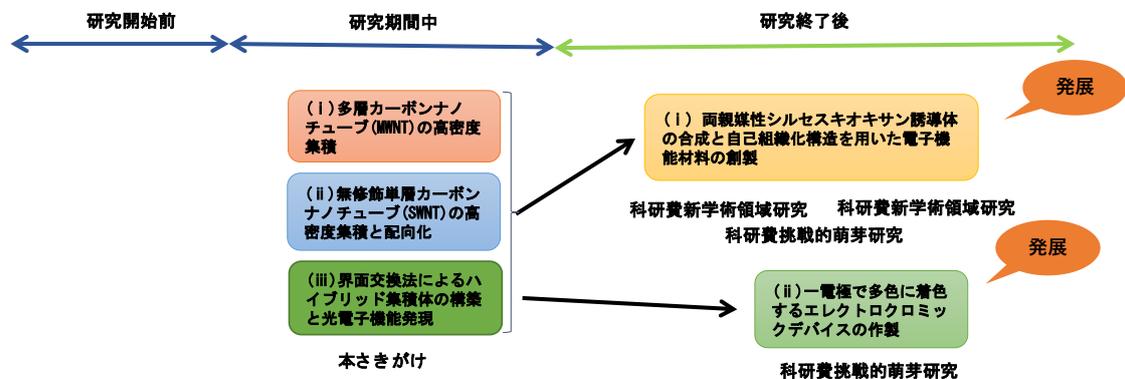


図 3-29 研究助成金と成果の展開状況

(i) 両親媒性シルセスキオキサン誘導体の合成と自己組織化構造を用いた電子機能材料の創製

シルセスキオキサンは、シリカとシリコーンの中間の性質を持つ化合物で、有機物に親和性のある無機化合物である。本研究では、シルセスキオキサンへ有機部位を導入した有機-無機ハイブリッドナノ材料を合成し、プロトン電導性のある薄膜の作製を試みた。

ダブルデカー型シルセスキオキサン(DDSQ)にヒドロシリル化反応を用いてジエチレングリコールを4つ導入した DDSQ-4DEG を合成した(図 3-30)。

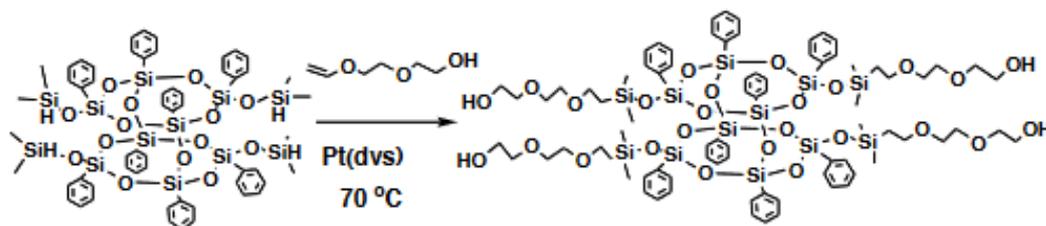


図 3-30 DDSQ-4DEG の合成<sup>34</sup>

DDSQ-4DEG は4つのジエチレングリコール基を有するため、OH基を利用した水素結合、エーテル基を利用した配位結合などで、構造化が可能と考えられた。そこで、水層にリン酸、1,3-ビス(ヒドキシメチル)尿素(水素結合)あるいはKCl(配位結合)を加え、水面上の単分子膜の挙動について検討を行った。水層にリン酸、1,3-ビス(ヒドキシメチル)尿素(水素結合)を添加した場合には、DDSQ-4DEGの水酸基とリン酸や、1,3-ビス(ヒドキシメチル)尿素が水素結合することで、DDSQ-4DEGを架橋することを明らかにした。KClの場合には、配位結合を行っても単分子膜に大きな構造変化は認められなかった<sup>[1]</sup>。

次に、DDSQ-4DEGの水酸基をリン酸化してリン酸基を持つPHOS-DDSQを得た。PHOS-DDSQは、コアが無機のDDSQであるため熱に強く、220°Cを超えても安定であった。このPHOS-DDSQを溶媒に溶かして乾燥させることにより薄膜(cast film)を形成させ、プロトンの伝導度を測定した。プロトン伝導度は、湿度95%、温度85°Cで、0.12 S/cmであり、燃料電池に使われるフッ素系ポリマーであるNafionに匹敵するものであった。また、無加湿の状態でも優れたプロトン伝導度を有しており、170°Cで $3.6 \times 10^{-4}$  S/cmであった<sup>[2]</sup>。このように熱耐性で優れた伝導度を有するPHOS-DDSQは、湿式の燃料電池や、無加湿で比較的高温で作動する燃料電池のイオン電導性高分子膜として有望であると考えられる。

また、シルセスキオキサンの一片にジエチレングリコール鎖を導入し、自己組織化が開始する駆動力となることを期待して、ジエチレングリコール鎖の末端の水酸基とエチルイミダゾールとを縮合させることで水素結合部位となるカルバメート基を導入した DDSQ-IM を合成した。DDSQ-IMをメタノールに分散させTEMグリッド上で乾燥させるとシート状に、ジクロロエタンに分散させた場合はリボン状に自己組織化することが分かった。また THF/

<sup>34</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-24655202/24655202seika.pdf>

エタノール/水の混合液においてはベシクルを形成した。このように、溶媒を選択することで DDSQ-IM が自己組織化により多様な形態に構造化することが明らかになった。薄膜のプロトン伝導度測定を行ったところ、加湿下において  $10^{-4}$  S/cm で、イミダゾール部位がプロトン伝導部位として働くことが示された<sup>35</sup>。

さらに、DDSQ のジエチレングリコール鎖の末端にカルバメート基を導入した 2DEGNH-DDSQ を合成し、気液界面を用いた構造化とナノ薄膜化に取り組んだ<sup>36</sup>。

#### (ii) 一電極で多色に着色するエレクトロクロミックデバイスの作製<sup>37</sup>

エレクトロクロミズムとは外部から印加される電圧により色が可逆的に変化する現象で、フルカラー電子ペーパーへの応用へ向け、多色化技術の確立が求められていた。そこで、レドックス伝導とエレクトロクロミズムを示す機能材料を各々が持つ酸化還元電位を元に交互積層法を用いて階層構造化することで、一電極で多色に着色するエレクトロクロミズム材料の作製を試みた。

レドックス伝導体としてルテニウム錯体、エレクトロクロミズムを示す素材としてプルシアンブルーを用いた。ルテニウム錯体含有ナノシートは、ビピリジンのビニル誘導体と N-dodecylacrylamide (DDA) とを共重合させた後に、ルテニウム錯体を結合させて作製した。一方、プルシアンブルーは、粒子が負に帯電していることから、カチオン性の高分子ナノシートに静電相互作用を用いることによりナノシート化した。これらのナノシートを、単分子膜集積手法である Langmuir-Blodgett 法を用いて、電極からプルシアンブルー、ルテニウム錯体、プルシアンブルーの 3 層の階層構造になるように集積した。この 3 層構造の膜に 0.8 V の電圧をかけると内側のプルシアンブルーは酸化されて青から黄色に変化した。一方、外側のプルシアンブルーはルテニウム錯体が間にあるために、電子を放出できないため青のままにとどまっているが、電圧を 1.2 V に高めると、ルテニウム錯体が酸化されプルシアンブルーから電子を奪えるようになり外側のプルシアンブルーも黄色に変色させることができた。したがって、青、青+黄色(緑)、黄色の 3 色を一つの電極の電圧を変えるだけで実現することが可能になった。

この 3 層の階層構造体は、単分子膜集積手法である Langmuir-Blodgett 法を用いて作製しているために膜が薄く色の変化を視認できず、また、初期状態に戻すためには光化学反応を必要とするという問題点があった。この問題を解決するために、交互積層 (Layer by Layer :LbL) 法を用いて膜厚の階層構造の構築を行った。ルテニウム錯体は、カチオン性高分子に結合させたものを作製して用い、プルシアンブルーは、ナノ粒子化した分散液を用いて、LbL 法により、ルテニウム錯体の場合には、カウンターポリアニオンと、プルシア

<sup>35</sup> 科学研究費助成事業データベース : <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PUBLICLY-25102505/>

<sup>36</sup> 科学研究費助成事業データベース : <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PUBLICLY-15H00720/>

<sup>37</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26620201/26620201seika.pdf>

ンブルーの場合にはカウンターポリカチオンの組み合わせで、交互に3回ずつITO基盤を浸漬することで作製した。このようにして作製したルテニウム錯体LbL膜では、ルテニウム錯体が酸化還元活性を保持した状態で積層されていることが確認できた。また、プルシアンブルーLbL膜のプルシアンブルーナノ粒子は、エレクトロクロミック活性を示し、その色を視認することができた。また、ルテニウム錯体LbL膜にプルシアンブルーナノ粒子LbL膜を積層したハイブリッド膜の解析から、この系では酸素をメディエーターとして外膜のプルシアンブルーが還元され、黄色から青に変化することがわかった。このLbL膜をプルシアンブルー、ルテニウム錯体、プルシアンブルーの3層の階層構造体にするにより、視認でき、一つの電極の電圧を変えるだけで3色に変化するエレクトロクロミックデバイスの作製に成功した<sup>38</sup> (図3-31)。

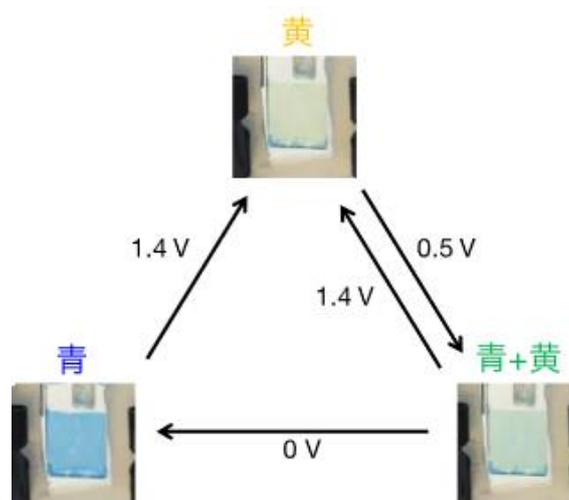


図3-31 電位を変えた際のハイブリッド膜の色の变化<sup>39</sup>

## ②科学技術の進歩への貢献

有機-無機材料が分子レベルで配合した元素ブロックポリマーを作製し、プロトン電導性膜の作製を試み、それまで高分子鎖を親水部位として導入した例がほとんどであったダブルデカー型シルセスキオキサンにジエチレングリコールのような短い親水鎖を付加しても両親媒性になることを見出した。さらに、ジエチレングリコールの末端を修飾することにより様々なプロトン電導性膜を作製することができることを示した。特に、燃料電池のイオン電導性高分子膜として使用できるほどの優れた伝導度を有する誘導体を合成した意義は大きく、有機-無機材料が分子レベルで配合した元素ブロックポリマーを作製することの重要性を示した。

また、様々な材料を機能性高分子薄膜にして、各々の薄膜が示す酸化還元電位に基づいた階層集積化により達成されるベクトルの電子移動の機能を応用して機能素子を作製するという考えで研究を展開し、3色に変化するエレクトロクロミックデバイスの作製に成功

<sup>38</sup>山形大学ホームページ : <https://www.yamagata-u.ac.jp/jp/hitotohito/research/20180715/>

<sup>39</sup>高分子学会記者発表 : [http://main.spsj.or.jp/koho/26p/26p\\_7.pdf](http://main.spsj.or.jp/koho/26p/26p_7.pdf)

したことは、この概念の正しさを証明した。

### ③社会・経済への波及効果

燃料電池は、クリーンで高いエネルギー変換効率があることから、次世代の発電システムとして注目が集まっている。熱に安定で、高いプロトンの伝導度を有する PHOS-DDSQ、あるいは、将来それを元に開発された材料からなる膜が、無加湿で比較的高温で作動する燃料電池のイオン電導性高分子膜として実用化されれば、高価な白金触媒の使用量を削減でき、簡単な構造で低コスト化が実現できる可能性がある。

また、カラーエレクトロクロミックデバイスの作製では、色素、高分子材料、電圧の組み合わせを最適化することで他の色も同様に变化させることができる可能性があり、一つの電極の電圧を変えるだけでフルカラーも実現可能となる。実現すればシンプルなデバイス設計となり、電子ペーパーの低コスト化につながると期待される。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Kucuk A.C., Matsui J., Miyashita T., “Effects of subphase composition on the monolayer behavior of “core-coronae” type hybrid amphiphiles”, *Thin Solid Films*, 2013, 534, 577-583.
- [2] Kucuk A.C., Matsui J., Miyashita T., “Proton-conducting electrolyte film of double-decker-shaped polyhedral silsesquioxane containing covalently bonded phosphonic acid groups”, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9), 3853-3858.
- [3] Matsui J., Shimada T., Miyashita T., “Electrochemical charging and photochemical discharging in heterodeposited polymer nanosheet assembly”, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43), 17498-17504.
- [4] Matsui J., Kikuchi R., Miyashita T., “A trilayer film approach to multicolor electrochromism”, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3), 842-845.

### ⑤その他

松井は2013年に東北大学多元物質科学研究所から山形大学物質生命化学科に転出し、助教から准教授に昇任した。さらに、2018年3月には山形大学学術研究院の教授に昇任した。

### 3.1.7 3次元ナノ光造形マルチモーディング(丸尾昭二)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

2光子マイクロ光造形<sup>40</sup>は、100nm を凌ぐ3次元加工分解能をもち、任意の3次元マイクロ・ナノ構造を形成できる技術として、ナノフォトニクスやMEMS などの分野で幅広く応用研究が行われている。この2光子マイクロ光造形は、レーザー描画による単品生産であるため生産性に限界がある。また、適用材料として2光子吸収に感度の高い材料しか用いることができないなど、実用化への課題がある。そこで本研究課題では、3次元微細構造を作製・複製する技術を開発し、光造形法の加工自由度と加工分解能の高さを活かしつつ、モーディング技術による量産性の向上と適用材料の拡大を目的に研究を行った。

##### ② 期間中の研究成果

本研究期間中において、(i) 3次元マイクロ・ナノ構造体モーディング母型の高精度作製、(ii) シリコン樹脂鋳型のソフトモーディング技術の開発、(iii) セラミックス材料への転写・複製ハードモーディング技術の開発を行った。以下にこれらの概要を示す。

##### (i) 3次元マイクロ・ナノ構造体モーディング母型の高精度作製<sup>[1]</sup>

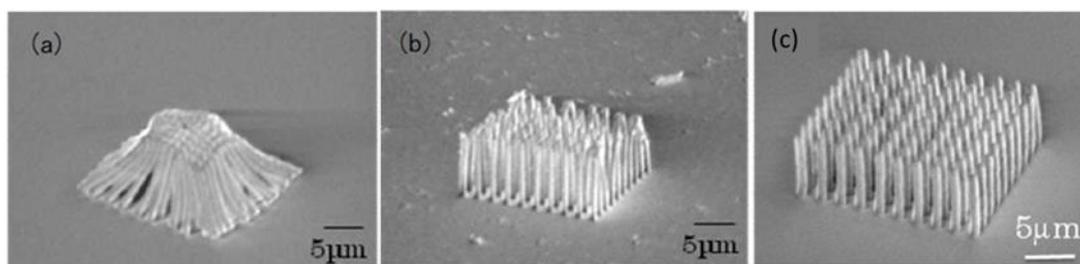
通常の2光子マイクロ光造形では、3次元CADモデルデータに従って、光硬化性樹脂中にフェムト秒パルスレーザー光を集光・走査することで立体を造形する。その際、未硬化の光硬化性樹脂を取り除くため、有機溶媒によるウェット洗浄が行われるが、造形物が微小・微細である場合、表面張力により造形物に歪が生じ、壊れる問題があった。本研究課題では、超臨界流体<sup>41</sup>を使った超臨界洗浄・乾燥プロセスを新たに導入し、高精度に造形物を取り出す方法を確立した。超臨界洗浄・乾燥プロセスの導入により、高アスペクト比の3次元構造の作製を実現し、モーディング母型として適用できることを明らかにした[図3-32(a)(b)]。

##### (ii) シリコン樹脂鋳型のソフトモーディング技術の開発<sup>[2]</sup>

(i)の母型を用いて、鋳型作成に適したシリコン樹脂の一種であるポリジメチルポリシロキサン(PDMS)を鋳型に用いたソフトモーディング技術を開発した。これによる3次元構造体の複製例を図3-32(c)に示した。微細で複雑な形状でも複製可能であることを確認した。

<sup>40</sup> 従来の紫外レーザーでなく、フェムト秒パルスレーザーを用いた光造形法。

<sup>41</sup> 臨界点以上の温度・圧力下においた物質の状態のこと。気体と液体の区別がつかない状態といわれ、気体の拡散性と、液体の溶解性を持つ(ウィキペディアより)。



(a)従来のウェット洗浄 (b)超臨界洗浄・乾燥 (c)複製例

図3-32 マイクロピラーアレイの造形例<sup>42</sup>

さらに、円筒薄膜を用いてマイクロ可動部品を複製する方法を考案した(図3-33)。この方法では、可動部品モデルの母型に円筒および平面薄膜を適切に付与することで、PDMS鋳型の内部に可動部品が包含されることなくPDMS鋳型を離型して、マイクロ可動部品を複製できた。薄膜の厚み、高さ、位置を最適化することで、複製の成功率を75%程度まで向上させ、作成された複製マイクロ可動部品を光ピンセットによって遠隔駆動させることに成功した。

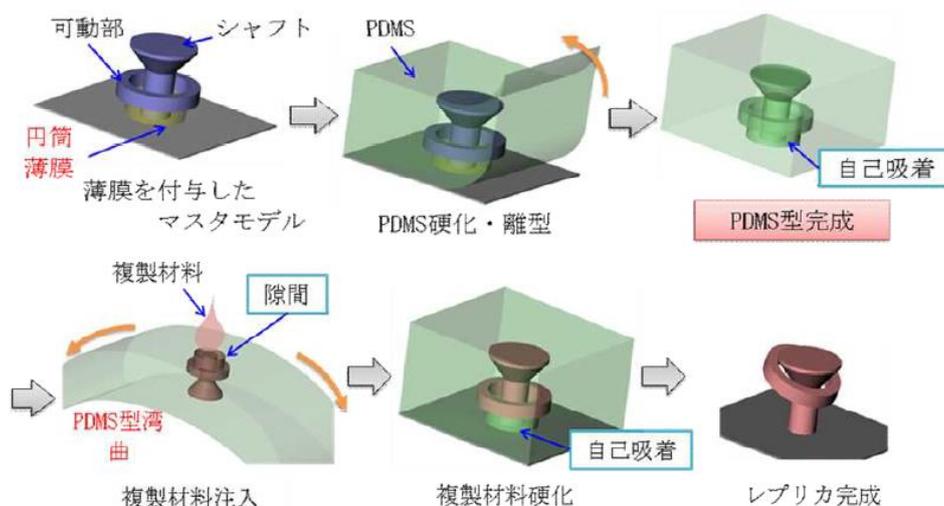


図3-33 円筒薄膜を用いたマイクロ可動部品の複製プロセス

さらに、誘電泳動<sup>43</sup>による遠隔駆動方式を新たに開発した。この方式では、電極の一方に光導電性材料を使った並行電極を用い、並行電極の間にマイクロマシンを置き、電極間に電圧を印加する。微弱なレーザー光を光導電材料に集光し局所電場を形成し、その局所電場によって誘電泳動を与え、遠隔駆動を可能にした。

基礎実験において、従来の光ピンセットと比較し、千分の一以下、1mW 程度の微弱のレ

<sup>42</sup>「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 21 年度終了研究課題—: <https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

<sup>43</sup>不均一電場内におかれた物質(微粒子)には、電場とそれによって誘起された電気双極子モーメントによって力が生じる。これにより力を受けた物質が、移動する現象を誘電泳動、生じた力を誘電泳動力と呼ぶ。

ーザーパワーでギアやマニピュレータを駆動できることを確認した。

(iii) セラミックス材料への転写・複製ハードモールドイング技術の開発<sup>[3]</sup>

樹脂鋳型にセラミックススラリーを注入し、スラリーを乾燥、樹脂鋳型の内部にセラミックスの乾燥体を作る。その後、樹脂鋳型を熱分解し除去することでセラミックス成形体を得、焼結し、樹脂鋳型の3次元形状が転写されたセラミックス構造体を形成する。このプロセスで重要な点は、複雑形状の樹脂鋳型の熱分解時、セラミックスの乾燥体の崩壊を防止することである。そのため、マスターディコンポジションカーブ理論<sup>44</sup>を利用し、熱分解時に生じる樹脂鋳型の重量減少率を一定に保つよう昇温過程の条件を見出した。最適化した昇温条件下、SiO<sub>2</sub>微粒子(平均粒径: 340 $\mu$ m)を用いた構造転写プロセスにより、3次元フレームの樹脂鋳型から透明なシリカ構造体を形成することができた。本技術により、多様なセラミックス微粒子を用いた、フォトニクス、ラボオンチップ、Power MEMS、医療ツールなど幅広い分野での応用の可能性を示すことができた。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Maruo S., Hasegawa T., Yoshimura N., “Single-anchor support and supercritical CO<sub>2</sub> drying enable high-precision microfabrication of three-dimensional structures”, *Optics Express* 2009, 17, 20945-20951.
- [2] Maruo S., Hasegawa T., Yoshimura N., “Replication of Three-Dimensional Rotary Micromechanism by Membrane-Assisted Transfer Molding”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48(6), 06FH05.
- [3] Inada M., Hiratsuka D., Tatami J., Maruo S., “Fabrication of Three-Dimensional Transparent SiO<sub>2</sub> Microstructures by Microstereolithographic Molding”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48(6), 06FK01.

(2) 研究課題終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

本研究終了後、科研費基盤研究(B)「ラージスケール・3次元ナノ光造形モールドイング技術の開発と応用」(2011年度～2013年度)、引き続いて科研費挑戦的萌芽研究「金属化マイクロタービンの超高効率な光駆動メカニズムの解明と応用」(2013年度～2014年度)により、超高効率な金属化マイクロタービン作成法および光駆動のメカニズム解明の研究を継続させている。さらに、科研費基盤研究(B)「3Dマルチマテリアル・ブロックプリンティング技術の開発と応用」(2015年度～2017年度)、内閣府戦略的イノベーション創造プログ

<sup>44</sup>DiAntonio, C.B. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(10), 2722-2728.

ラム(SIP)「超3D造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」(2014年度～2018年度)を展開、拠点となる公設ラボの整備を図り、超3D造形技術プラットフォームの開発、新材料の探索など、光造形モールドイング技術のさらなる高分解能化かつ高精度化を進め、実用的なマイクロデバイスの創製を行っている。主な研究の研究助成金と成果の展開状況を図3-34に示す。また、主な成果の概要を以下に述べる。

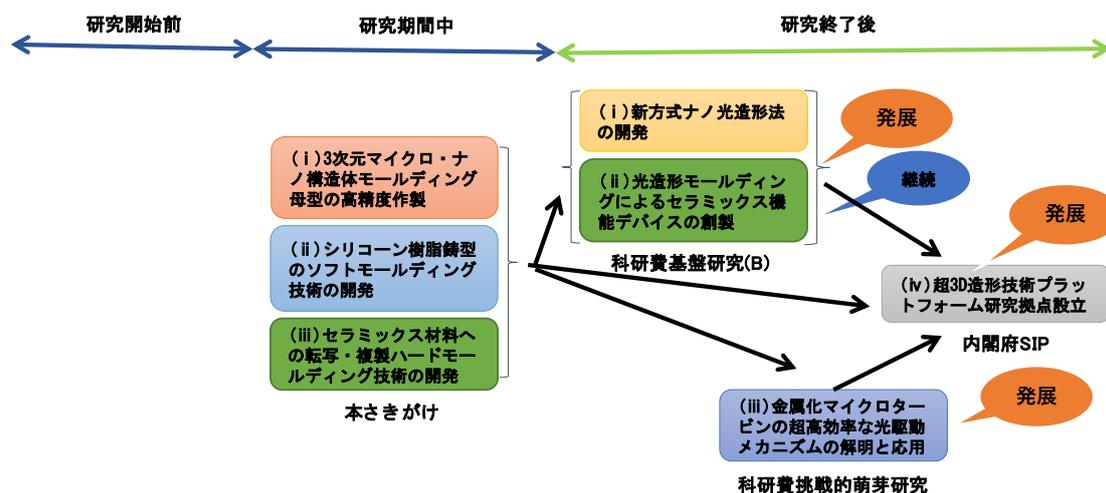


図3-34 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) 新方式ナノ光造形法の開発

本研究では、高い加工分解能と廉価な方式の3次元ナノ光造形法を開発した。フェムト秒パルスレーザー(波長 785nm)の2光子重合反応による樹脂硬化と同波長で連続発振の赤外線半導体レーザーを硬化阻害レーザーとして用い、それらを組み合わせた方法である。複数のモノマーと開始剤の中から最適な組み合わせの光硬化樹脂を見出し、硬化用レーザーと硬化阻害レーザーの焦点位置をずらし、硬化阻害用レーザーをドーナツ状に照射することで、硬化領域を集光スポット以下のサイズに縮小させた。これにより、2次元のみならず3次元パターンにおいても140nm以下の硬化線幅が実現でき、ウッドパイル構造を形成することができた<sup>[1]</sup>(図 3-35)。同じ原理により、従来から使われている廉価な紫外半導体レーザー(波長 377nm)を硬化用に使い、硬化阻害用に近赤外半導体レーザー(波長 785nm)を使う方法を開発した。第一の方法と同様に焦点をずらし、サブμオーダーの硬化線幅を実現できた<sup>[2], 45</sup>。

<sup>45</sup>科学研究費助成事業データベース:

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23360066/23360066seika.pdf>

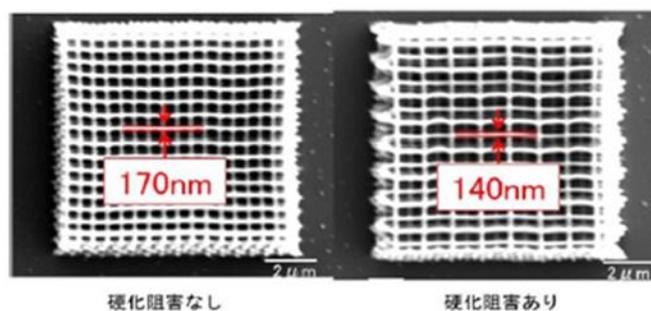


図 3-35 3次元形状に対する硬化阻害剤効果<sup>45</sup>

(ii) 光造形モールドイングによるセラミックス機能デバイスの創製

本研究では、期間中に開発した樹脂鋳型の3次元形状を完全転写したセラミックス微小構造体作製技術を使ったセラミックス機能デバイスの創製に関する研究開発と応用を推進した。再生医療用の多孔質足場となるバイオセラミックスやセンサ、エネルギーハーベスティングで活用が期待される圧電セラミックスなど、複雑な形状の微小構造体の作製技術を開発した。

バイオセラミックスの3次元微小構造体の作製では、オーダーメイド医療に役立つ複雑な外形形状で、培養液の循環に関わる、多種ポアサイズ、高気孔率の多孔質足場の作製技術を開発した。

骨再生用バイオセラミックスであるリン酸カルシウム( $\beta$ -TPC)の微粒子(平均粒径:2 $\mu$ m)を用い、このセラミックススラリーの分散液濃度を調整することで最適化し、樹脂鋳型の重量減少率を一定に保つよう昇温条件などのプロセスや樹脂鋳型の格子モデルも最適化した。図 3-36(a)に耳小骨の樹脂鋳型とバイオセラミックス足場を示す。複雑な形状で30%以上の高気孔率の多孔質足場<sup>[1]</sup>を実現できた。

また、圧電セラミックスの作製では、従来にない3次元スパイラル形状の圧電セラミックス作製を本手法によって試みた[図 3-36(b)~(e)]。圧電材料のチタン酸バリウム(平均粒径 400nm、150nm)を用い、スパイラル形状のセラミックスを作製し、負荷抵抗、焼結条件、発電特性のマルチフィジクス解析CAD<sup>46</sup>による電極パターン最適化などを実施し、従来比30倍以上の100pWの発電を実現した。特に電極パターン最適化では、従来に比べ30倍以上の高効率発電を達成できた<sup>[3]</sup>。従来にはない3次元のスパイラル形状とすることで、らせん軸方向だけでなく、横方向の振動でも発電できる、発電効率の高い圧電セラミックスが実現できた。

<sup>46</sup>構造解析、流体解析をはじめ、伝熱、電流、磁場、押出成型解析を実施することができるCAD。各解析機能を組み合わせることによる連成解析(流体-構造連成解析、電流-伝熱-構造解析、電磁場-伝熱連成解析)も可能なソフトウェア。

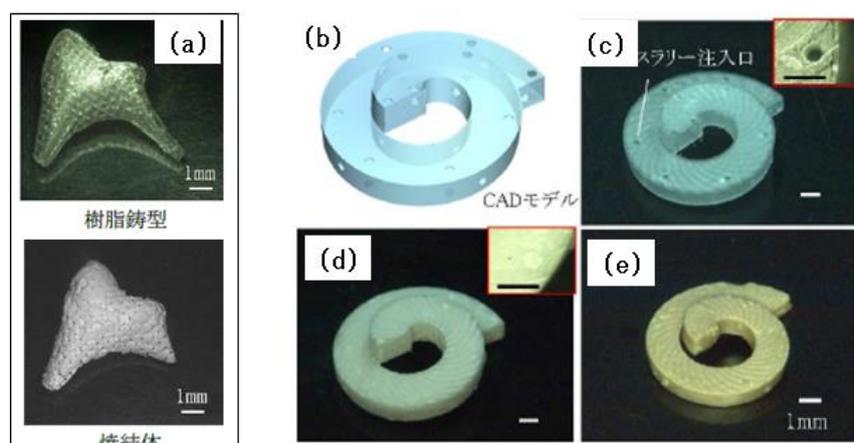


図 3-36 バイオセラミックス足場とスパイラル圧電素子の作製: (a) バイオセラミックス足場、(b)CAD モデル、(c)樹脂鋳型、(d)樹脂鋳型熱分解後の成形体、(e)焼結体<sup>45</sup>

(iii) 金属化マイクロタービンの超高効率な光駆動メカニズムの解明と応用

本研究期間中において、作製に成功したポリマー製光駆動マイクロ流体制御素子は透明な誘電体であるため、光放射圧が小さく、自在に操作しようとした場合、1W 以上の高出力レーザーが必要であることが問題であった。

本研究では、従来のポリマー製マイクロマシンに無電解銅メッキを施すことで 0.7mW 以下のレーザー光でも駆動可能であることを発見したこと<sup>45</sup>に伴い、駆動メカニズムの解明と回転シミュレーションモデル構築による最適設計で高効率駆動を実現するマイクロタービンを実現した。

金属化させた樹脂構造体にレーザー光を照射した際の光吸収による発熱温度分布を計測、マイクロタービンに作用する、光放射圧、光誘起熱泳動、流体抵抗などのマルチフィジクス解析により解明を試みた。マイクロタービン形状をモデル化し、固体、流体伝熱、層流など連成解析も行い、また、より高速かつ安定に回転するシャフトと回転部が一体化したコマ型マイクロタービンを考案し、試作した(図 3-37)。マイクロタービンの回転モデルでは、温度分布に起因する表面張力の違いにより生じる対流が考慮されていないなどがあり、計算値は実験値を下回る回転速度であったが、4mW 以下の微弱レーザーで 550 rpm 以上の高速かつ安定な回転駆動を観測することができた。

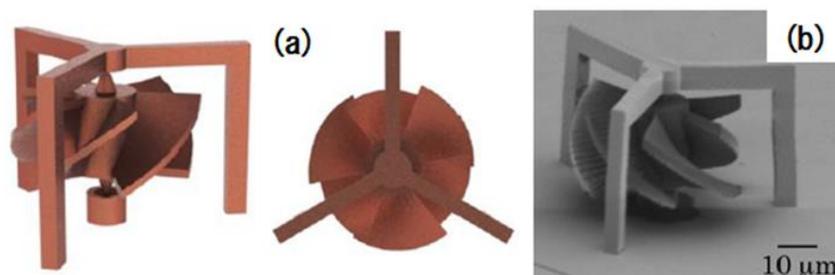


図 3-37 コマ型マイクロタービン: (a)模式図、(b)造形外観<sup>47</sup>

<sup>47</sup>科学研究費助成事業データベース:

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25630089/25630089seika.pdf>

#### (iv) 超 3D 造形技術プラットフォーム研究拠点設立

2014 年度から 2018 年度までの予定で、内閣府 SIP「超 3D 造形技術プラットフォームの開発と高付加価値製品の創出」を実施した。本研究では、「3 次元マイクロ・ナノ光造形技術」と、光造形の応用範囲を飛躍的に拡大できる「3 次元セラミックス鋳型技術」の普及と実用化をめざして、従来法の技術的課題を解決し、「超 3D 造形技術プラットフォーム」を構築することを目的とした。具体的には、「実用化ツールの開発」と「出口戦略」に注力した。「実用化ツールの開発」として現状のニーズに対応した  $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$  の加工線幅をもつ 3D 造形装置(普及型マイクロ光造形装置)や、より幅広い  $1\sim 1000\mu\text{m}$  の加工線幅をもつ光ファイバーを用いたマルチスケール造形装置などを開発した。その他、ファインセラミックスや生体細胞などによる 3D 構造体を形成するための 3D 鋳型技術を開発した。

「出口戦略」として、普及型マイクロ光造形装置を企業で試作や評価に使ってもらうことが、SIP がめざしている高付加価値製品の創出には必要と考え、地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所にも SIP に参画して貰うとともに、SIP で開発した普及型マイクロ光造形装置を含むもの作り関連の装置を集約して、広く一般に公開利用可能な試作ラボを 2015 年 10 月に設立した。

産学官連携組織「超 3D 造形ものづくりネットワーク」に会員企業が参加すれば、SIP プロジェクトの最新情報が入手可能となり、設置装置を活用し、利用したい材料での試作や 3 次元マイクロ構造体の応用デバイスを検討可能となる。

さらに、人的、技術的ネットワークの拡大のため、3D 造形に関するシンポジウム、見学会開催、共同研究促進、重要課題のワーキンググループ設置やニーズとシーズのマッチングなど本拠点を起点に実施している。

## ② 科学技術の進歩への貢献

フェムト秒パルスレーザーを用いた 2 光子マイクロ光造形法は丸尾らが 1997 年に世界に提案し開発したものであった<sup>48</sup>。この技術による 3D プリンターの造形法は、他の技術に比べて、加工分解能、加工自由度が極めて高いという点が特長である。

本研究期間中および研究終了後の発展で、

- A. 2 光子マイクロ光造形法により加工分解能、加工精度をさらに高め、 $100\text{nm}$  スケールの加工線幅で自在にマイクロ立体構造を作製することを可能とした。
- B. さらに、光硬化性樹脂の造形物を 3 次元鋳型として、材料そのものに様々な機能を持つセラミックスに対し、3 次元マイクロ構造体作製の技術を開発し実現した。
- C. これら技術の接点として、(2)①(iv)で述べた「超 3D 造形技術プラットフォーム研究拠点」ができたことにより、異分野間での融合、知見の蓄積をさらに促進する拠点ができたこと

<sup>48</sup> Maruo S. et al., Opt. Lett., 1997, 22(2), 132-134.

は科学技術の発展に貢献していくものと期待できる。

これらの成果は、複雑で細密な形状の3次元マイクロ構造体の作製だけではなく、これに機能を付与した実際のものづくりができることを示した。その結果、 $\mu$ TAS(Micro-Total Analysis Systems)などラボオンチップ、医療用マイクロマシン、再生医療用足場、人工臓器、光ピンセット、微小光部品、フォトニクス結晶、メタマテリアル、IoT向けセンサ、エナジーハーベスティングデバイスなど、今後益々研究開発が加速される幅広い研究分野の領域で活用されることが期待できる。

### ③社会・経済への波及効果

本成果の展開領域は、医療から化学、光学、情報通信まで幅広い分野に渡っており、(2)①(iv)で述べた「超 3D 造形技術プラットフォーム研究拠点」の設立はこれら分野にまたがる領域の裾野をさらに広げることになると考えられる。また、この拠点により生み出される、高機能ナノデバイスは高付加価値製品につながると期待できる。さらに、本研究期間中および研究終了後の発展で、光造形法の加工分解能、加工精度を高める装置や廉価版装置を開発した。この開発は我が国の強みである工作機器産業やエレクトロニクス、フォトニクスを支える基礎となると考えられる。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Torii T., Inada M., Maruo S., “Three-Dimensional Molding Based on Microstereolithography Using Beta-Tricalcium Phosphate Slurry for the Production of Bioceramic Scaffolds”, Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(6), 06GL15.
- [2] Koyama K., Takakura M., Furukawa T., Maruo S., “3D Shape Reconstruction of 3D Printed Transparent Microscopic Objects from Multiple Photographic Images Using Ultraviolet Illumination”, Micromachines, 2018, 9(6), 261.
- [3] Monri K., Maruo S., “Three-dimensional ceramic molding based on microstereolithography for the production of piezoelectric energy harvesters”, Sensors and Actuators A: Phys., 2013, 200, 31-36.
- [4] Kakegawa K., Harigane R., Aida M., Miyahara H., Maruo S., Okino A., “Development of a High-Density Microplasma Emission Source for a Micro Total Analysis System”, Analytical Sciences, 2017, 33(4), 505-510.

### ⑤その他

丸尾は横浜国立大学大学院工学研究院システムの創生部門准教授を経て、2014年より横浜国立大学大学院工学研究院システムの創生部門教授となった。

### 3.1.8 ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築(三村秀和)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

数十ミリメートルオーダーのラージスケール領域において、ナノ精度の表面粗さと形状精度を持つマスターを作製し、それをナノ精度で転写することにより、ナノ精度の形状と表面粗さをもつ表面を量産できる一連のプロセスを構築することを目的とした。この革新的なナノ精度表面生産プロセスが構築できれば、例えば、X線光学素子、特に、反射光学系表面を波長以下の精度で加工および評価でき、飛躍的な性能向上と低価格化をもたらす。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)ナノ精度表面創成プロセスの開発、(ii)高分解能表面創成システムの開発、(iii)ナノ精度表面転写プロセスの開発を行った。以下にその概略を記す。

#### (i) ナノ精度表面創成プロセスの開発

##### (a) EEMの開発

加工にはEEM(Elastic Emission Machining)と呼ばれる表面加工技術を用いた。EEMは放射光用のX線ミラーの作製に使用されており、製品としても販売されていた。その原理に最適な加工装置の開発、実用的な加工速度の達成、加工技術とマッチングした表面評価装置、加工したX線ミラーの評価、応用などを行った。EEMは微粒子表面と加工物表面の化学反応を用いた超精密加工である。それまでの研究成果によりRMS<sup>49</sup>0.1nmレベルの表面の作製が可能であることが示され、加工装置の開発、加工原理の解明など、精力的に研究されていた。本研究では、X線ミラーの加工精度の向上と高分解能化を目標とし、微粒子を局所領域に供給してEEMの加工ができるスポット形状を微小化する必要があった。

##### (b) 表面計測技術<sup>[1]</sup>

表面計測では、顕微干涉計を用いた高分解能形状計測装置を開発した。開発した形状計測装置には、表面粗さの評価用の顕微干涉計を自動計測用のステージに搭載し、30 $\mu$ mの横分解能で計測領域全面に亘って自動で計測可能とした全自動計測ソフトを作成し、ミラーを設置するだけで所定領域を計測することが可能なシステムを完成させた。

#### (ii) 高分解能表面創成システムの開発<sup>[2]</sup>

<sup>49</sup>RMS：表面粗さのパラメーターの一種(高さ方向の平均粗さに近い概念。JISではRq)。

図3-38<sup>50)</sup>に、開発した加工装置、マイクロステッチング干渉計を有する高分解能表面創成システムと、これらにより取得した静止加工(スポット加工)形状を示す。φ200 μmの大きさの微小加工痕を得ることに成功した。

開発した加工・計測システムをX線集光ミラーの作製に適応した。加工・計測を何度か繰り返すと、加工の形状誤差が大幅に改善された。特に、数100 μm周期の細かな形状誤差が改善された。また、加工されたミラーの集光特性の評価をSPring-8<sup>51)</sup>にて、518回行った。加工領域と未加工領域にX線を照射させたときに得られた集光強度プロファイルと比較した。その結果、集光X線の周辺における形状誤差に起因する散乱X線が除去されていることが分かった。また、応用例として、7keV用のX線集光ミラーを加工し、理想的な集光特性が確認できた。

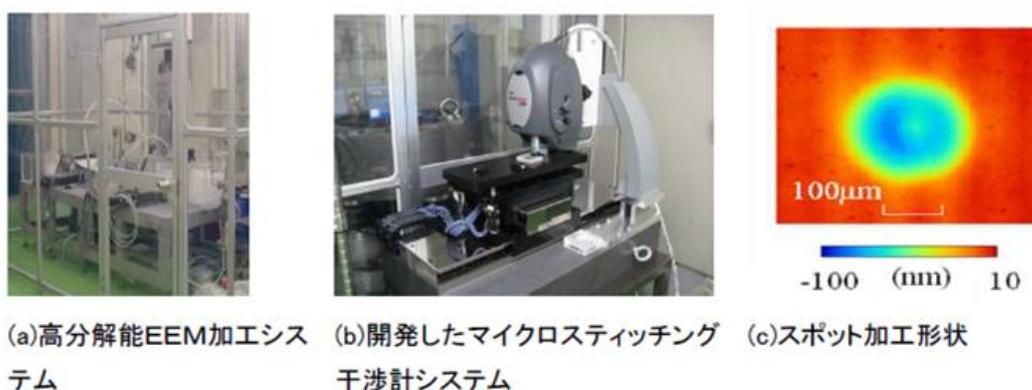


図3-38 開発した高分解能表面創成システム各要素システムと最小加工領域の加工例

### (iii) ナノ精度表面転写プロセスの開発<sup>[3]</sup>

ここで開発したナノ精度表面転写プロセスと従来の転写技術との違いは、数10mmの領域に渡って、高さ方向にナノメートルの精度で転写することであった。ラージスケール領域においてナノメートルの精度を実現するためには、①常温プロセスであること、②マスター表面に負荷をかけないことが必須であった。

これらの要求を踏まえて、ここでは、ラージスケール領域におけるナノ精度での表面形状の転写を目的として、多孔質裏打ち電鍍法を提案した(図3-39)。本方法では、アルミナ多孔質材をたわみ抑制のための裏打ち材として用いている。電極を取り付けたマスター表面に多孔質材料を対面させ電解液の中に入れる。そして、電極に電圧を印加すると金属が電極表面から析出する。多孔質材料は内部に空洞があるために、金属がそのまま多孔質内部に浸透電析され、金属と多孔質が合体する。そして、電極層とマスター表面で分離し、電極層のマスター側の界面が目的とする転写表面となる。形成された表面精度は、RMSで

<sup>50)</sup> 「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 21 年度終了研究課題—：  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

<sup>51)</sup> SPring-8：理化学研究所が所有(播磨科学公園都市)する世界最高的大型シンクロトン放射光施設。

0.2nmを達成し、また、表面形状の転写精度としては、P-V(山-谷)で100nmを確認した。特に、数10mmの領域において、このレベルの転写精度が報告されている例はなかった。

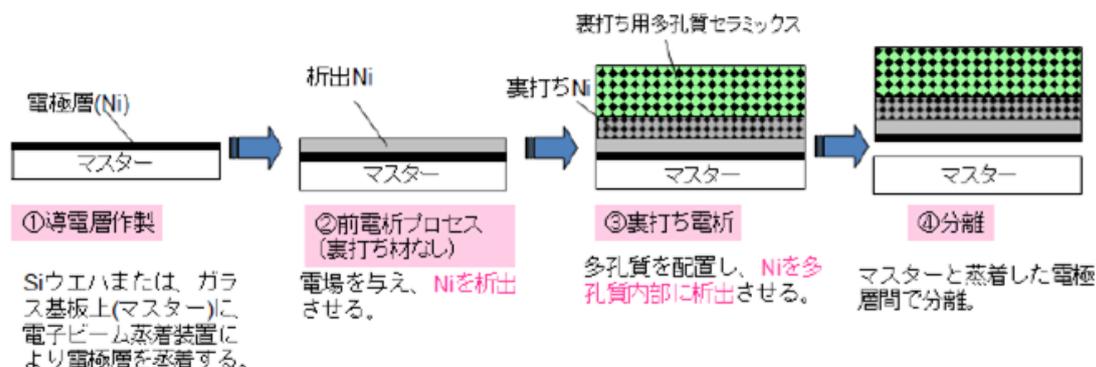


図 3-39 多孔質裏打ち電鍍プロセスの概要

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト (3報以内)

- [1] Yumoto H., Mimura H., Handa S., Kimura T., Matsuyama S., Sano Y., Ohashi H., Yamauchi K., Ishikawa T., “Stitching-angle measurable microscopic-interferometer : Surface-figure metrology tool for hard X-ray nanofocusing mirrors with large curvature”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2010, 616(2-3), 203-206.
- [2] Mimura H., Yumoto H., Matsuyama S., Sano Y., Yamamura K., Mori Y., Yabashi M., Nishino Y., Tamasaku K., Ishikawa T., Yamauchi K., “Efficient focusing of hard x rays to 25 nm by a total reflection mirror”, Applied Physics Letters, 2007, 90, 51903.
- [3] Mimura H., Ishikura H., Matsuyama S., Sano Y., Yamauchi K., “Electroforming for replicating nanometer-level smooth surface” Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2011, 11(4), 2886-2889.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題の成果である高分解能表面創成プロセス、システム、およびこれにより作製した鋳型のナノ精度表面転写技術の開発を踏まえ、本研究終了後、開発技術の改良と応用および実用化のために各種プロジェクト研究を遂行している。

本研究課題終了後、科研費若手研究(A)「In-situ軟X線集光ミラー形状修正システムの構築」(2010年度～2012年度)、JST先端計測分析技術・機器開発プログラム要素技術タイプ「ラボベース軟X線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発」(2012年度～2015年度)、科研費基盤研究(A)「回転体ミラーによる次世代軟X線ナノビーム形成法の開発」(2015年度～2018年

度)により、軟X線をナノメートル領域に集束することができた。三村の主な研究の流れは図3-40に示し、以下に、主な成果の概要を述べる。

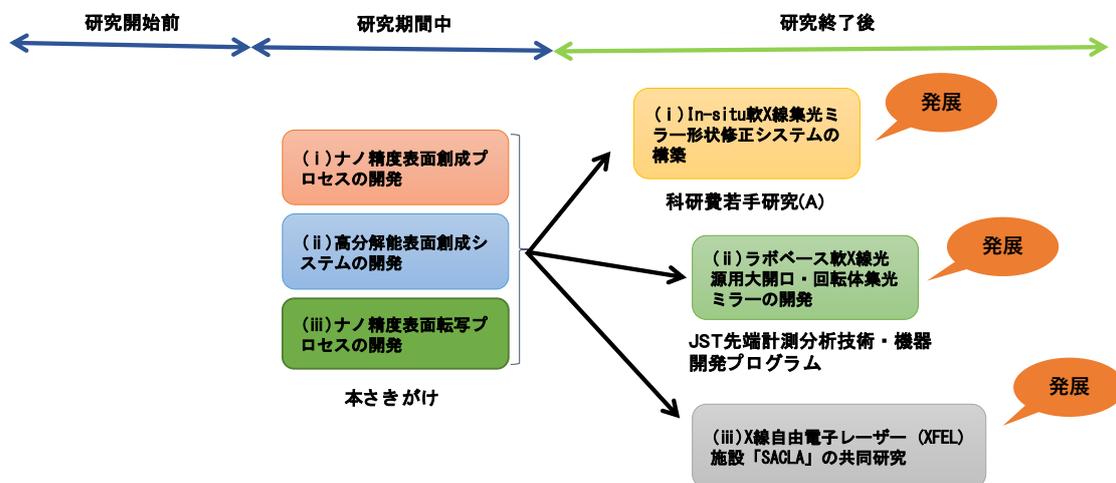


図3-40 研究助成金と成果の展開状況

(i) In-situ軟X線<sup>52</sup>集光ミラー形状修正システムの構築<sup>53, [1]</sup>

将来の軟X線集光ビームの実現に向け、最も有望である回転楕円ミラーの作製に関する研究を実施した。形状設計および理論予測シミュレータ、マンドレル<sup>54</sup>加工プロセス、位相回復による形状計測法、電鋳法による形状転写法を確立した。最終的に、それらのプロセスを統合させ、高精度な回転楕円ミラーを作製した。それぞれの成果は以下の通りである。

- (a) 回転楕円ミラー作成のため、ノズル型 EEM による 3 次元回転体形状修正加工装置を開発、マンドレルを作製した。その表面粗さは長手方向 200nm、真円度は 50nm で非常に高精度であった。
- (b) 高精度電鋳プロセスによる高精度転写法を開発し、回転楕円ミラーを作製した。真円度測定機による転写精度は 1 μm (p-v) であることを確認した。
- (c) 作製した回転楕円ミラーの形状を評価するための位相回復法による波面計測システムを開発した。

図 3-41 (a) は波面計測法の計測システムを示し、測定時に作製した回転楕円ミラーをシステムにセットし、He-Ne レーザーを入射し、レーザーをミラーの焦点位置に集光させた。焦点近傍に、ナイフエッジを挿入し散乱した回折強度分布を CCD (Charge Coupled Device)

<sup>52</sup>軟 X 線 (Soft X-ray) : 約 0.1keV~2keV のエネルギーが低くて透過性の弱い X 線。

<sup>53</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-22686017/22686017seika.pdf>

<sup>54</sup>マンドレル : 心棒。機械加工するものを支えるために、それを貫通する棒。

により測定し、位相回復計算により波面分布を求めた。その波面精度は 200 分の  $\lambda$  (波長) であった (図 3-41 (b))。

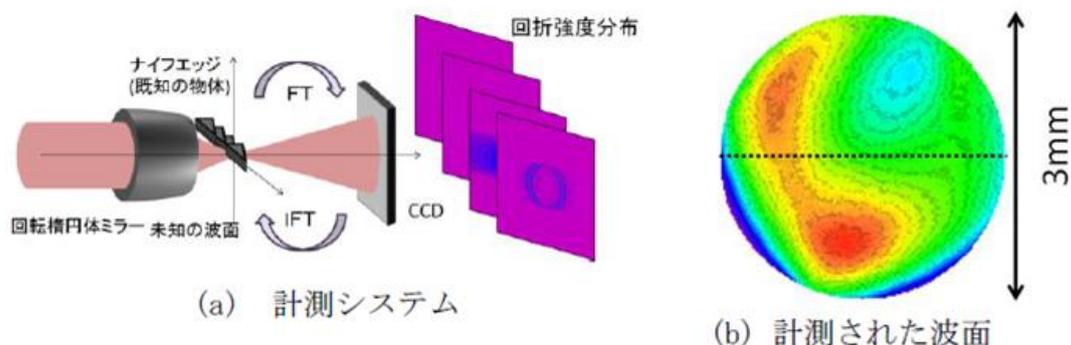


図 3-41 位相回復法による波面計測法

(ii) ラボベース軟 X 線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発<sup>55</sup>

3次元ナノ精度加工、常温電鍍法、3次元形状評価法、追加成膜形状修正法を開発することにより、実験室レベルで使える理想的な性能を有する回転体軟 X 線集光ミラーを世界にさきがけて実現するとともに、将来の軟 X 線顕微鏡開発を目的とし、X 線ミラーの設計・作製・評価を行った。その結果、以下のような結果を得た。

(a) 3次元ナノ精度加工・転写技術の確立

加工・計測装置の高度化を行うと共に、電鍍法に基づく高精度転写プロセスを構築し、RMS0.266nm の良好な表面粗さを実現した。測定限界と同等の 50nm レベルの精度で形状転写ができていることが分かった。

(b) 高精度回転体形状測定法の確立

タイコグラフィー位相回復法<sup>56</sup>を用いた 3次元形状測定装置を新規に開発し、絶対的な測定精度が 40nm(P-V)であることを確認した。

(c) 3次元ナノ精度形状修正法の確立

イオンビームスパッタ法による内面形状修正装置を開発し、内面修正が可能であることを実証した。

(d) 回転楕円ミラーの性能評価

高次高調波軟 X 線光源の評価により、波長 13nm~20nm の複数の波長をもつ EUV<sup>57</sup>光を半値幅 500 nm まで集光可能であることを確認した。また SPring-8 のビームラインにおいて、回転楕円ミラーを用いて波長 4nm の軟 X 線を 200nm に集光可能であることを示した。

<sup>55</sup>JST 先端計測・分析技術機器開発プログラム「ラボベース軟 X 線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発」(2012 年度~2015 年度)

<sup>56</sup>高橋幸生、“タイコグラフィー位相回復法”、顕微鏡、2014、49(2)、103-109.

<sup>57</sup>EUV：極端紫外線(Extreme Ultraviolet)

本成果により軟 X 線用の回転楕円ミラーは実用化に至っている。現在、多くの研究者の利用が始まっている。

(iii) X 線自由電子レーザー<sup>58</sup>(XFEL)施設「SACLA<sup>59</sup>」の共同研究

理化学研究所(理研)の SACLA で発生させる XFEL を使って、X 線領域における非線形光学の検討が理研、高輝度光科学研究センター、分子科学研究所、大阪大学、東京大学などの共同研究グループで進められ、その中で三村の集光ミラーが重要な働きをした。2014 年に報告されたいくつかの成果を報告する。

(a) X 線の 2 光子吸収の観測に成功<sup>[2]</sup>

X 線光子を狭い時空間に大量に押し込むことができれば数百zeptosecond(1zeptosecondは $10^{-21}$ 秒)という極めて短時間に 2 つの X 線光子を同じ原子に当てて、ほぼ同時に吸収させることができる。ただし、X 線の 2 光子吸収の確率は可視光領域に比べて 10 桁以上低いため、実現は極めて困難だと考えられていた。本研究では、SACLA の X 線ビームを約 100nm まで絞り込み、超高強度 X 線をゲルマニウム試料に照射し、2 光子吸収の結果として放射される「蛍光 X 線」を測定した。測定の結果、蛍光 X 線の光子数が照射した X 線の強度の 2 乗にほぼ従って増加した。これは、2 光子吸収の特徴であり、X 線領域における発生を示した。図 3-42<sup>60</sup>には同時に 2 光子吸収が起こる励起モデルと X 線パワーと電子励起の結果を示した。

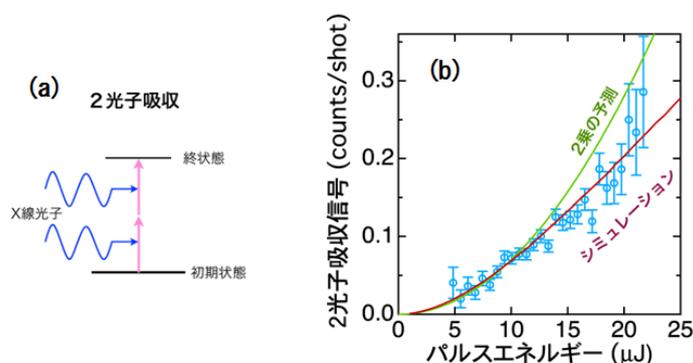


図 3-42 2 光子吸収による電子励起モデル(a)と実験結果(b) (青:実験結果、赤色ライン:2 光子吸収モデルの理論励起特性)

<sup>58</sup>X 線領域の波長をもつレーザー。物質中から真空中に抜き出された電子(自由電子)を使用してレーザー光を発生させる(XFEL: X-ray Free Electron Laser)。

<sup>59</sup>SACLA: SPring-8 Angstrom Compact free electron LAsers

<sup>60</sup>SPring-8 プレスリリース:

[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2014/140217/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2014/140217/)

(b) X線レーザーの集光強度を100倍以上向上<sup>[3]</sup>

共同研究グループは、反射面が楕円形状の4枚の集光鏡を用いた光学系を設計した。XFELの光をナノメートルのサイズに集光するためには、理論的にXFELの光を一度広げる必要があった。そこで、この光学系では、XFELの光を、前段の2枚の集光鏡を用いて一度大きく広げ、広がったXFELの光を約70m後段に配置された2枚の集光鏡で受け集光する。XFELの光をほぼ全て反射させるためには、集光鏡には原子レベルの精度が必要であり、日本が持つ超精密加工技術により4枚の鏡が作製された。XFELの光を理想的に集光するためには、高精度な姿勢の調整が必要になるため、SACLAでは、高精度ミラー姿勢制御装置を開発した。また、鏡の姿勢が完全でないとXFELの光の波の形に影響を与えるので、XFELの光の波面の様子を瞬時に測定可能なX線波面計測システムを開発した。4枚の集光鏡の姿勢と角度を調整した結果、十分に集光可能なレベルにまでXFELの波の形が整っていることを確認した。集光実験の結果、理論通りの集光サイズ(縦方向:30nm、横方向:55nm)を確認した。X線レーザーの集光強度は、従来の集光システムを用いた場合と比較し、100倍(2桁)以上向上したことになる、 $10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ を達成した。この強度はX線領域の光において世界最高値であった。

(c) X線可飽和吸収の観測に成功<sup>61, [4]</sup>

光を物質に照射すると物質ごとに決まった量が吸収されるが、光の強度を高めていくと、物質が光を吸収できなくなり透明化する「可飽和吸収」という現象が起こることが知られていた。これまでに可視光では観測されていたが、X線では観測されていなかった。

共同研究グループは、(b)で示した二段集光光学システムを使って、SACLAが生成する高輝度X線レーザーを約50nmの集光径まで絞り込み、 $10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ という世界最高強度のX線を生成し、このX線レーザーを20 $\mu\text{m}$ 厚の鉄の薄膜に照射した。その結果、低強度の時にはほとんどX線が通ることとはなく、不透明な状態であったが、理論的に予測された強度( $10^{19}\text{W}/\text{cm}^2$ )に達すると、急激にX線が透過する可飽和吸収が観測された(図3-43)。

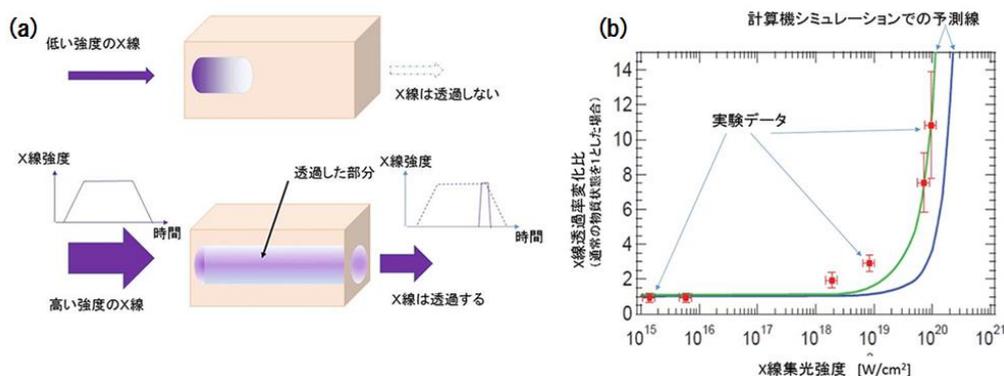


図 3-43 X線による可飽和吸収モデルとX線透過実験結果

<sup>61</sup>理研プレスリリース:[http://www.riken.jp/pr/press/2014/20141001\\_1/](http://www.riken.jp/pr/press/2014/20141001_1/)

## ②科学技術の進歩への貢献

あらゆる最先端技術で「ナノ」レベルの議論がなされており、材料表面のナノレベルの加工精度が求められることも多い。本研究課題の「ナノ精度表面創成プロセス」は光学機器用ミラーや次世代半導体表面などに求められる。

本研究課題終了後には、超高精度X線光源用大開口・回転体集光ミラーの開発と共に、X線自由電子レーザーの開発およびナノメートルレベルのX線レーザー集束技術などを開発し、短波長光学物理や極限科学に大きく貢献した。SPring-8のX線研究にも集光ミラーが貢献している。

## ③社会・経済への波及効果

科学技術の発達でますます「作れなかったものが作れる」ようになっている。材料を選択すると加工精度は原子レベルにまで達し、極限の精度が実現されつつある。ただ、自由曲面形状になるとまだまだ精度向上の余地がある。難加工材料の平坦化や高精度の非球面形状などが求められている。

応用分野は、宇宙物理や量子ビーム科学などの基礎科学が求める極限精度の光学デバイス、次世代の極短紫外線リソグラフィ用光学デバイスなど、広範囲に亘る<sup>62</sup>。

## ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Saito T., Takei Y., Mimura H., “Development of Surface Profile Measurement Method for Ellipsoidal X-Ray Mirrors using Phase Retrieval”, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2014, 8501, 850103-8.
- [2] Tamasaku K., Shigemasa E., Inubushi Y., Katayama T., Sawada K., Yumoto H., Ohashi H., Mimura H., Yabashi M., Yamauchi K., Ishikawa T., “X-ray two-photon absorption competing against single and sequential multi-photon processes”, Nature Photonics, 2014, 8, 313-316.
- [3] Mimura H., Yumoto H., Matsuyama S., Koyama T., Tono K., Inubushi Y., Togashi T., Sato T., Kim J., Fukui R., Sano Y., Yabashi M., Ohashi H., Ishikawa T., Yamauchi K., “Generation of  $10^{20}$  Wcm<sup>-2</sup> hard X-ray laser pulses with two stage reflective focusing system”, Nature communications, 2014, 5, 3539.
- [4] Yoneda H., Inubushi Y., Yabashi M., Katayama T., Ishikawa T., Ohashi H., Yumoto H., Yamauchi K., Mimura H., Kitamura H., “Saturable Absorption of Intense Hard X-rays in Iron”, Nature Communications, 2014, 5, 5080.

---

<sup>62</sup>山内和人、“高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点「自然現象の精緻さによって製造技術をかえる」”、生産と技術、2009、61、92-94.

#### ⑤その他

三村は、2011年に大阪大学大学院工学研究科助教を経て、東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻(現:精密工学専攻)准教授に就任した。

### 3.1.9 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化(柳下崇)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

ナノメータースケールでサイズが制御された単分散エマルジョンを効率的に作製する技術で、特に細胞間の隙間に相当するなど 100nm 以下の均一なサイズのエマルジョンを作製する技術の確立は、医療、化粧、食品の様々な分野において重要な課題である。攪拌など機械的な液滴せん断力で乳化を行う従来技術では、単分散性を確保することが困難なため、近年、膜乳化法が提案されている。この手法は、細孔径の均一な多孔質構造材料を介して、分散相を連続相中に押し出すことで、サイズの揃った液滴を作製することが可能となるものである(図 3-44)。また、細孔径を変化させることで液滴サイズの制御も可能となる。

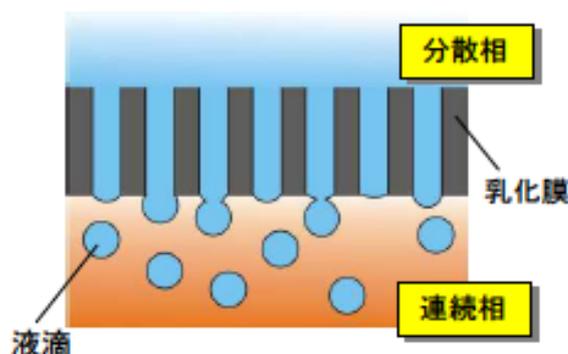


図 3-44 膜乳化プロセスの概要<sup>63</sup>

しかし、所望のナノメーターサイズの均一な細孔を有する乳化膜の実現が困難なことから、粒径 100nm 以下の単分散エマルジョンの作製は未だ成されていない。

本研究課題では、ナノメータースケールの細孔が規則的に配列した高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを乳化膜に適用し、ナノスケールの単分散エマルジョンの作製とその応用を目指した。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)ポーラスアルミナによる単分散エマルジョンの形成と評価、(ii)膜乳化法による単分散ポリマー微粒子および単分散無機系微粒子の形成、(iii)ポーラスアルミナを用いたポリマーナノファイバーの連続形成を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) ポーラスアルミナによる単分散エマルジョンの形成と評価

<sup>63</sup> 「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 21 年度終了研究課題-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H21report09.pdf>

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化により、サイズが制御された単分散エマルジョンの形成が可能であるかを検討した。貫通硬化処理を施した陽極酸化ポーラスアルミナを乳化膜として、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを溶解した水相中に油相(トリオレイン)を押し出すことで o/w (oil in water)エマルジョンの形成を行った。孔径の異なるポーラスアルミナを用いた膜乳化により得られた液滴のサイズは、動的光散乱型の粒度分布測定装置を用いて評価した。本手法で作製された液滴はサイズ均一性に優れており、用いる乳化膜の細孔径を変化させることにより、形成される液滴サイズをナノスケールで制御可能であることが分かった。また、細孔径が 65nm のポーラスアルミナを用いた場合、得られた液滴の平均サイズは 95nm であり、本手法によって 100nm 以下の単分散液滴粒子を形成することが可能となった。

#### (ii) 膜乳化法による単分散ポリマー微粒子および単分散無機系微粒子の形成

膜乳化法で作製された液滴を反応場、もしくは鋳型として用いることで単分散固化粒子の形成が可能になると考えられることから、ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより様々な有機系、無機系固化粒子の作製を試みた。

光硬化性モノマーを分散相として膜乳化を行った後、得られた液滴に紫外光を照射することで液滴を重合固化させポリマー微粒子を形成した。動的光散乱型粒度分布測定装置を用いた液滴サイズと、SEM 観察より測定した固化粒子のサイズはほぼ同一であり、膜乳化によって形成された液滴がサイズおよび均一性を保持した状態で固化していることが確認された。細孔径の異なるポーラスアルミナを用いて得られるポリマー微粒子では、平均粒子径は乳化膜の細孔径に依存して直線的に変化し、粒子径の準偏差は 10%以下と小さく一定であったことから<sup>[1]</sup>、本手法は、ナノスケールでサイズが高度に制御された単分散固化粒子の形成法として有効であることが分かった。

膜乳化によって形成された単分散液滴粒子を鋳型とした、無機系固化粒子の作製について検討した。分散相に無機系のゾルを用い、界面活性剤を添加した油相中に押し出すことで液滴粒子の形成を行った。得られたエマルジョンを加温し連続相中で液滴粒子の乾燥を行うことで、ゾルの凝集構造からなる無機系微粒子の形成ができた。

本手法により、サイズの均一な球形微粒子の形成が可能であり、乳化膜に用いるポーラスアルミナの細孔径、ゾル溶液濃度を制御することで微粒子サイズの制御が可能であることが分かった。また、ゾルを変化させることで様々な無機系材料からなる単分散球形粒子の作製が可能であることも確認した。

#### (iii) ポーラスアルミナを用いたポリマーナノファイバーの連続形成

陽極酸化ポーラスアルミナは、サイズの均一な細孔が高密度に配列した多孔質材料であることから、これを口金としてポリマーナノファイバーの連続形成を試みた。

光硬化性モノマーを界面活性剤が溶解した水相中に押し出ししながら、膜面に対して UV

光を照射することにより、ポリマーナノファイバーの連続形成を行った。得られたポリマーナノファイバーのサイズを測定した結果、直径のばらつきは 10%以下であることが確認された。ポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより、得られるファイバー径の制御も可能であることが分かった。細孔径が 130nm のポーラスアルミナを用いた場合には、直径 80nm のポリマーナノファイバーの作製が可能であることが確認され、本手法により、100nm 以下のポリマーナノファイバーの作製が可能になった<sup>[2]</sup>。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Yanagishita T., Fujimura R., Nishio K., Masuda H., “Fabrication of monodisperse polymer nanoparticles by membrane emulsification using ordered anodic porous alumina”, *Langmuir*, 2010, 26(3), 1516-1519.
- [2] Yanagishita T., Fujimura R., Nishio K., Masuda H., “Preparation of uniform-sized polymer nanofibers by extrusive spinning using ordered anodic porous alumina”, *Chemistry Letters*, 2010, 39(3), 188-189.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、科研費若手研究(B)「高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる単分散エマルションの作製」(2012年度～2013年度)ではハイドロゲルのエマルションの作製に取り組み、本研究課題の一部を継続するとともに、発展させた。科研費基盤研究(C)「二層陽極酸化プロセスにもとづくポーラスアルミナスルーホールメンブレンの形成」(2014年度～2016年度)では、ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの新たな作製法の開発に取り組み、本研究課題の研究を発展させた(図 3-45)。以下に、これらの成果の概要を述べる。

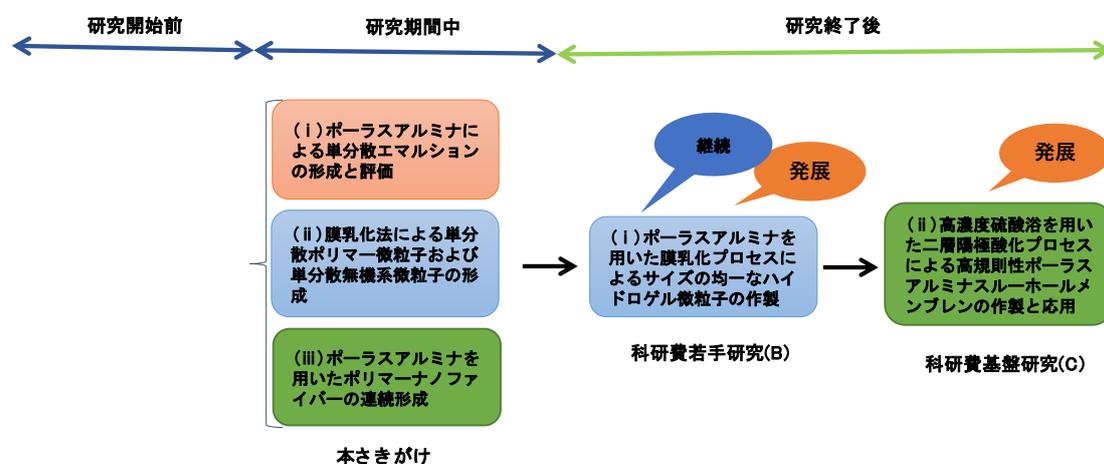


図 3-45 研究助成金と成果の展開状況

(i) ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによるサイズの均一な hidroゲル微粒子の作製

本研究課題で高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化法による単分散ポリマー微粒子の作製を可能とした。これらの研究の医薬、化粧品をはじめとするバイオ医療分野への応用を考え、アクリルアミドモノマーを使った hidroゲル微粒子の制御・作製の実現に向け研究を継続・発展させた<sup>[1]</sup>。

ポーラスアルミナのスルーホールメンブレンをオクタデシルトリクロロシランを用いて疎水化処理を行い、乳化膜とした。分散相に光反応性重合開始剤を添加したアクリルアミドモノマー水溶液、連続層に界面活性剤を 3wt%溶解したケロシンを用い、分散相を乳化膜を介して連続層中に押し出して液滴の形成を行った。作製したエマルジョン溶液に、UV 光を 2 分間照射し、アクリルアミドモノマーの重合・架橋を行い hidroゲル微粒子を得ることができた。

得られた微粒子の粒度分布を測定した結果、作製した微粒子は、シャープな分布幅で、粒子サイズのばらつきを示す相対標準偏差の値は 9.4%と小さいものであることが確認できた。本プロセスでは用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより、細孔サイズと微粒子サイズは直線的な関係を示すことが確認され、 hidroゲル微粒子サイズの制御が可能であることが分かった(図 3-46)。

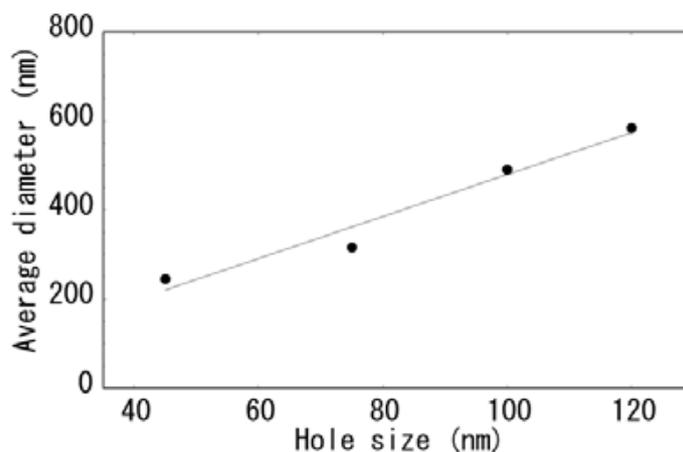


図 3-46 乳化膜細孔径と平均粒径の関係<sup>64</sup>

本プロセスでは、高スループットで hidroゲル微粒子を作製可能であることに加え、更に微細なポーラスアルミナを乳化膜とすることで 100nm 以下の単分散 hidroゲル微粒子の作製も可能となる。ドラッグデリバリーシステムの場合、薬物キャリアのサイズを 100nm 以下とすることにより、薬剤のがん組織への集積が可能となることから、効果的な薬物治療法の実現が期待できる。

<sup>64</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-24710124/24710124seika.pdf>

(ii) 高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化プロセスによる高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの作製と応用<sup>65</sup>, [2], [3], [4]

本研究課題で、ポーラスアルミナのルーホールメンブレンが乳化膜として有用であることを見出した。ポーラスアルミナを精密ろ過膜など分離膜として利用するには、ルーホールとするため、Al 素地表面に形成されたポーラスアルミナ層を地金から取り外す処理が必須となる。ポーラスアルミナの皮膜底部の地金は選択的に溶解除去可能であるが、地金が残存しないため、再度、陽極酸化でポーラスアルミナを作製することができない。ポーラスアルミナ層を地金から取り外す他の処理として、陽極酸化でポーラスアルミナを作製した後、試料を陰極につなぎ変えることで、アルミナ皮膜界面で剥離する逆電解剥離法がある。しかし、この剥離法は処理時間が長い、大面積をクラックなく剥離することが困難、Al 素地表面の荒れのため、再陽極酸化で規則的な細孔配列ができないなどの問題がある。これらの問題のため、従来は高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを同一地金から繰り返し作製することが困難であった。

Al 地金に対する一回目の陽極酸化では、表面に規則的突起配列を持つモールドを Al 地金に押し付け窪みを付けるインプリントプロセスを経て、孔発生の開始点を付加するテクスチャリングで高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを作製する技術を柳下の研究グループは見出している。そのため、陽極酸化ポーラスアルミナ膜剥離処理後、Al 地金表面にポーラスアルミナ裏面の規則構造に対応した窪みパターンを保持することが可能となれば、再陽極酸化で高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの同一地金からの繰り返し作製が可能となる。

本研究では、ポーラスアルミナスルーホールメンブレンのアルミナ層を所定条件下で形成した後、電解液を高濃度の硫酸電解液に変えて、引き続き陽極酸化を行うことで、溶解性の高いアルミナ層を皮膜底部に形成した。得られた試料にウェットエッチングを行うことで皮膜底部の高濃度硫酸化成層のみを選択的に溶解除去し、ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを剥離処理した後の Al 地金に再度陽極酸化を行うことで、繰り返し高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの作製に成功した(図 3-47)。

---

<sup>65</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26390021/26390021seika.pdf>

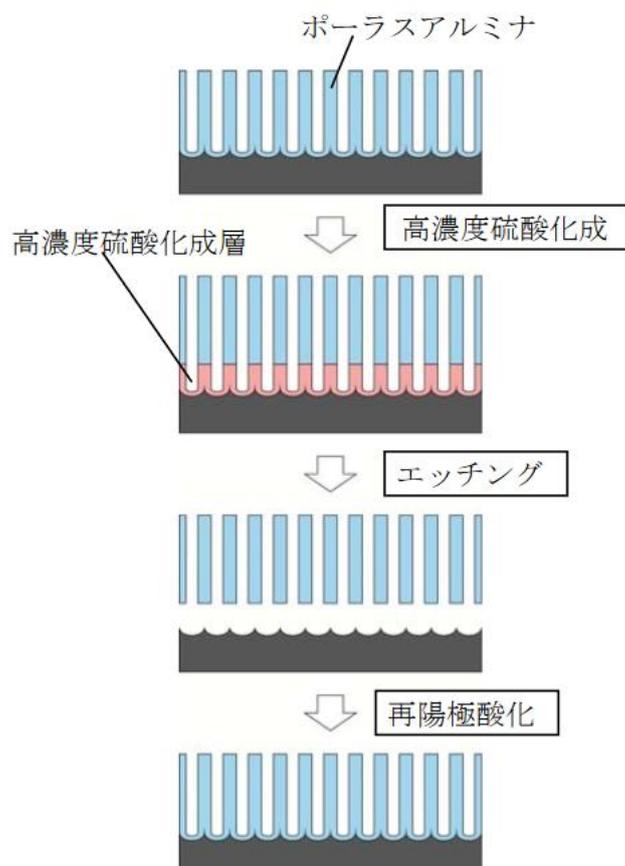


図 3-47 高規則性ポラスアルミナスルーホールメンブレンの繰り返し作製法<sup>65</sup>

また、Al 地金形状が従来の平板ではなく円筒状の高規則性ポラスアルミナスルーホールメンブレンの作製にも成功し、本プロセスでクラックなく剥離ができること、繰り返し形成が可能であることを確認することができた。三次元構造の円筒状高規則性ポラスアルミナスルーホールメンブレンは、分離ろ過膜への応用において、筒状であるため実装が容易となるものである。本プロセスで得られたフィルターメンブレン分離膜は、溶液加圧透過実験でも破断することなく、機械強度を有していること、ナノ粒子が懸濁した試料溶液中の微粒子を高精度に分離回収することが可能であることを確認した。

開発した本プロセスは、陽極酸化とエッチングという単純なプロセスから成るため、作製条件の変化で細孔周期、細孔径、膜厚が制御でき、大面積スルーホールメンブレンをクラックなく、繰り返し得ることが可能であり、さらに、Al 地金形状を変えることで三次元構造でも高規則性ポラスアルミナスルーホールメンブレンを作製可能である。

## ②科学技術の進歩への貢献

研究期間中に、高規則性ポラスアルミナを用いて粒径 100nm 以下の単分散エマルションの作製に成功した。研究終了後、バイオ医療分野への適用のため、これら成果を継続、発展させ、粒径 100nm 以下の水ゲル微粒子の作製の実現が可能であることを示した。

また、高規則性ポーラスアルミナの細孔周期、細孔径、膜厚を制御し、大面積、三次元構造においてもクラックがなく、繰り返し、高スループットでスルーホールメンブレンを製作することに成功した。

これらの研究は、高規則性ポーラスアルミナの形状を含む様々なパラメータを制御し、柔軟に目的に応じた高規則性ポーラスアルミナ、および精製される微粒子を設計、製造することを可能とする成果である。これらの成果により、従来困難であったナノレベルの単分散エマルジョンによる乳化、単分散固化粒子、ナノファイバーからハイドロゲル微粒子、ろ過フィルタなどを生み出すことができた。また、今後、高規則性ポーラスアルミナを出発点とし、これに物質を充填して機能化するパターンド磁気記憶メディア、バイオセンサー、これをテンプレートとし転写することで実現する金属や半導体ナノホールアレイ、反射防止膜などの機能表面形成、フォトニック結晶などの光機能デバイス、これを分析用基板として活用する質量分析イオン化用基板など、磁気、バイオ、光学、エネルギー分野での多種多様な応用が拓けると期待される。このため、本成果だけに留まらず、今後、科学技術の様々な分野へ貢献するものと考えられる。

### ③社会・経済への波及効果

本研究においては、陽極酸化による自己組織化と人工的プロセスを組み合わせ、目的に応じた高規則性ポーラスアルミナの細孔配列をナノスケールレベルで実現するものである。高規則性ポーラスアルミナは、比較的簡易にナノスケールのもので得られることから、本成果で生み出されたドラッグデリバリーシステムへの応用へ向けたハイドロゲル微粒子やろ過フィルタはバイオ医療分野への貢献が期待できる。本成果はこれだけに留まらず、広い分野のナノテクノロジーを底上げし貢献するものであり、期待される用途の多さから、社会、経済への波及効果も大きくなっていくものと考えられる。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Yanagishita T., Kawamoto M., Nishio K., Masuda H., “Preparation of Monodisperse Hydrogel Particles by Membrane Emulsification Using Highly Ordered Anodic Porous Alumina”, Chemistry Letters, 2013, 42(11), 1349-1351.
- [2] Yanagishita T., Masuda H., “High-Throughput Fabrication Process for Highly Ordered Through-Hole Porous Alumina Membranes Using Two-Layer Anodization”, Electrochimica Acta, 2015, 184, 80-85.
- [3] Yanagishita T., Masuda H., “Preparation of ordered anodic porous alumina through-hole membrane and its applications”, ECS Transactions, 2016, 75(1), 21-26.
- [4] Yanagishita T., Kato A., Masuda H., “Preparation of ideally ordered

through-hole anodic porous alumina membranes by two-layer anodization” ,  
Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(3), 035202.

⑤その他

柳下は、2008年に財団法人神奈川科学技術アカデミーから転出し、首都大学東京都市環境科学研究科の助教に就任し、2014年に准教授に昇任した。

## 3.2 2007 年度採択研究課題

### 3.2.1 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(吾郷浩樹)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、高いキャリア移動度、高い熱伝導度、機械的柔軟性など優れた物性を有するが、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)やカイラリティを制御した合成法の開発が非常に重要である。

本研究課題では、SWNT の電子構造やカイラリティの選択合成を最終目標とし、SWNT の直径やカイラリティ制御のための精密合成に関する探索的な研究を行った。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高品質な単層グラフェンの合成法の開発と成長メカニズムの解明を目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)SWNT の配向成長とカイラリティ/電子構造、(ii)SWNT の配向成長の方向制御、(iii)エピタキシャル金属触媒を利用した CVD 法による高品質単層グラフェン膜の合成を行った。以下にその概略を記す。

##### (i)SWNT の配向成長とカイラリティ/電子構造

SWNT の精密成長法の開発を行い、シリコン基板上では 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とを見出していた。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-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、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、触媒が根元にとどまって成長する「根元成長」が起こっていることを明らかにした<sup>[1]</sup>。

次に、基板から影響を受けて配向成長する SWNT の電子輸送特性やカイラリティについて検討した。その結果、サファイアの結晶の a 面、r 面で、形成された SWNT の半導体性と金属性の比率は約 2:1 で、両者が混在して成長していることがわかった。一方、カイラル角に関しては、サファイア結晶面に依存して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。

(ii) SWNT の配向成長の方向制御

SWNT のデバイス応用には、集積化を目指した SWNT の高次な配向制御が望まれることから、SWNT の配向成長の方向制御を検討した。

サファイア表面に人工的なトレンチ構造を作製したところ、SWNT は最初、原子配列に沿って配向成長するが、トレンチに当たると、それに平行になるように曲がって成長することを見出した。また、サファイア基板を特定の方向に傾斜させると、通常の方法とは 90°異なる方向に成長することがわかった。さらに、サファイアの r 面では、一方向だけの成長が観察され<sup>[2]</sup>、サファイアの原子配列が SWNT の成長の向きにまで影響を与えることが分かった。

(iii) エピタキシャル金属触媒を利用した CVD 法による高品質単層グラフェン膜の合成

サファイア上での SWNT の合成経験を基に、高品質単層グラフェン膜の合成法の開発に取り組んだ。

それまで、シリコン基板上的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ことが行われていたが、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ふという問題があった。そこで、SWNT の合成の経験から、金属触媒の結晶性がグラフェンの CVD 成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、それを触媒として用いることを試みた。生成したグラフェンを断面 TEM、Raman 分光などで調べてみると、単層グラフェンが合成できていることが明らかになり、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に成功した(図 3-48)<sup>[3]</sup>。

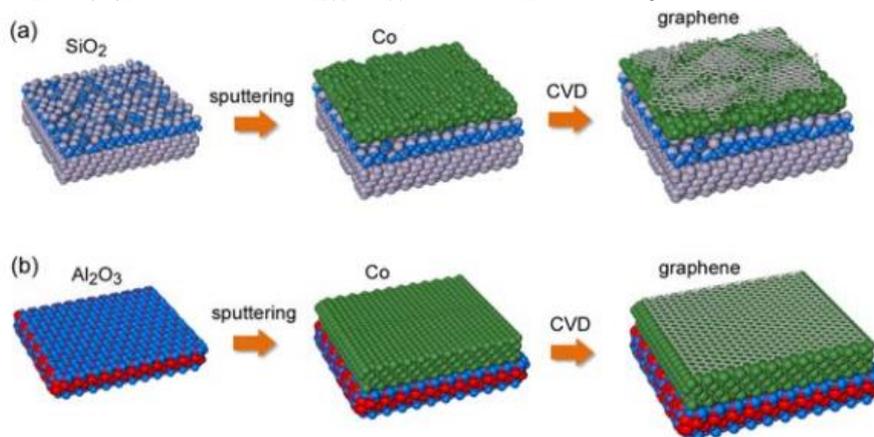


図 3-48 CVD 法によるグラフェンの合成<sup>66</sup>

(a)従来のシリコン基板を用いる触媒 CVD 法 (b)単結晶基板を用いたエピタキシャル金属による CVD 法

<sup>66</sup> [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-: <https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Ago H., Ishigami N., Yoshihara N., Imamoto K., Akita S., Ikeda K.-I., Tsuji M., Ikuta T., Takahashi K., “Visualization of horizontally-aligned single-walled carbon nanotube growth with  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopes”, Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(6), 1735-1738.
- [2] Ago H., Ishigami N., Nishi T., Ikeda K.-I., Tsuji M., Ikuta T., Takahashi K., “Unidirectional growth of single-walled carbon nanotubes”, Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(51), 17264-17265.
- [3] Ago H., Ito Y., Mizuta N., Yoshida K., Hu B., Orofeo C.M., Tsuji M., Ikeda K.-I., Mizuno S., “Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire”, ACS Nano, 2010, 4(12), 7407-7414.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「グラフェンの成長制御と加工プロセスを通じたカーボンエレクトロニクスへの展開」(2010年度～2013年度)では、グラフェンに関する研究、特に(i)グラフェンのエピタキシャルCVD法の発展とトランジスタ応用、(ii)グラフェンナノリボンの創製を行い、本研究課題を継続・発展させた。また、さきがけ「ナノエレクトロニクス」研究領域「二次元原子薄膜の積層システムの創製とナノエレクトロニクスへの展開」(2013年度～2016年度)では、(iii)六方晶窒化ホウ素(h-BN)原子薄膜のCVD法による合成法の開発、(iv)ヘテロ積層薄膜の創製と応用を行い、研究を発展させた(図3-49)。

さらに、NEDO 低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト「エピタキシャルCVD法による超高品質グラフェンの研究開発」(2015年度)、科研費挑戦的萌芽研究「グラフェンの人工血管の開発」(2015年度～2016年度)、科研費基盤研究(B)「AB積層二層グラフェンの成長技術開発とトランジスタへの応用」(2015年度～2017年度)、科研費新学術領域研究「原子薄膜デバイスに資する単結晶巨大グラフェンの創製と位置制御」(2016年度～2017年度)、科研費基盤研究(A)「グラフェンのテーラーメイド合成とその展開」(2018年度～2021年度)、CREST「熱制御」研究領域「二次元材料とナノ計測の融合による相変化伝熱の革新」(2018年度～2023年度)で研究をさらに発展させている。

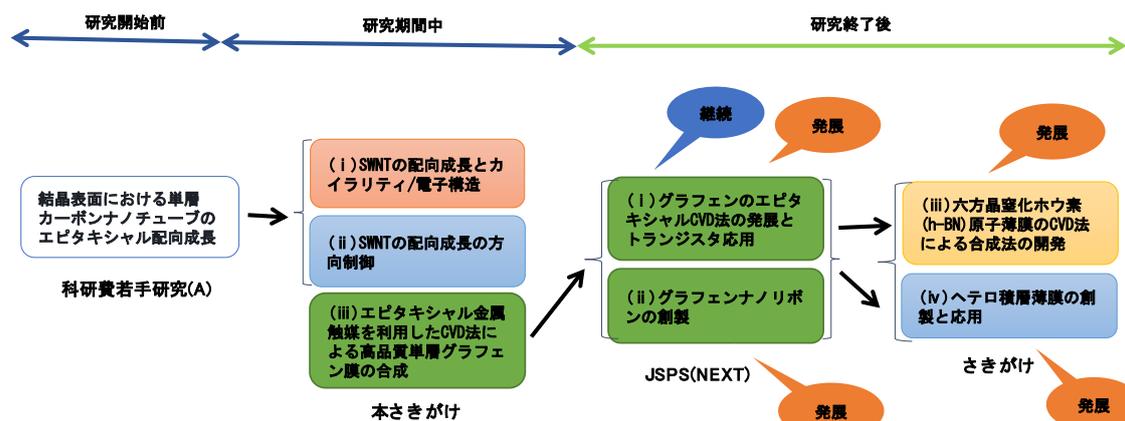


図 3-49 研究助成金と成果の展開状況

(i) グラフェンのエピタキシャル CVD 法の発展とトランジスタ応用

本研究課題で開発したグラフェンの合成法をさらに進化させ、六員環の方位が統一され、ドメインサイズが大きなグラフェンを成長させる手法の開発を行った。

銅ホイルを触媒として用いることにより、CVD 法により単層グラフェンを大面積で合成することが可能となったが、合成されたグラフェンに期待されるほどの物性が得られていなかった。そこで、サファイア上にエピタキシャルに堆積した大面積の Cu(111) 結晶性触媒[図 3-50 (a)]を用い、図 3-50(b)に示すように六員環の方位の揃ったグラフェンを成長させることに成功した。さらに研究を進め、大きさが約 100  $\mu\text{m}$  の六角形の形状のグラフェンが方向を揃えて成長できることを見出した[図 3-50 (d), (e), (f)]<sup>[1], 67, 68</sup>。

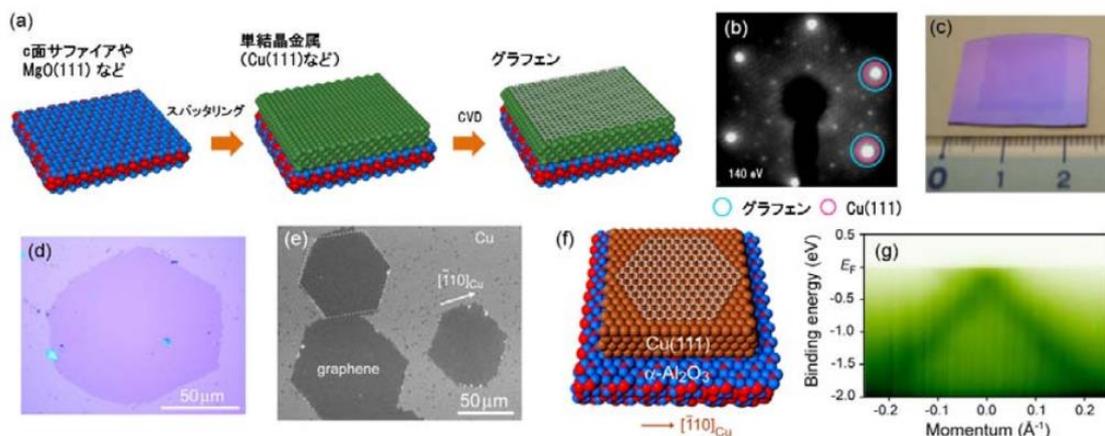


図 3-50 開発したエピタキシャル CVD 法と合成されたグラフェン<sup>69</sup>

また、さらに大きな、3 mm 以上の巨大な単結晶グラフェンの合成にも成功した。さらに、グラフェンのドメイン内に電極を取り付けてキャリア移動度を調べ、280 K で、

<sup>67</sup>Ago H. et al., J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3(16), 2228-2236.

<sup>68</sup>Ago H. et al., Appl. Phys. Exp., 2013, 6(7), 75101.

<sup>69</sup>最先端・次世代研究開発支援プログラム実績報告書：

[https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki\\_seika/GR075.pdf](https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki_seika/GR075.pdf)

20,000cm<sup>2</sup>/Vs と非常に高いキャリア移動度が得られることを証明し<sup>70</sup>、グラフェンが将来の高速トランジスタなどのエレクトロニクス材料として大きなポテンシャルを有することを実験的に示した。この他にもグラフェンの歪み印加による化学反応の著しい増加など、新たな現象を見出した。

## (ii) グラフェンナノリボンの創製

グラフェンは、バンドギャップがゼロであるため、半導体として高いオン/オフ比を得るのが難しい。そこで、グラフェンのバンドギャップを開くために、グラフェンからなる細長い一次元構造であるグラフェンナノリボンの作製法の開発を行った。

高品質のグラフェンが得られたことから、この単層グラフェンのシートを用いて、金属ナノ粒子の触媒反応によってグラフェンを微細にエッチングすることを試みた。高い表面異方性を有するサファイア r 面基板の上に CVD グラフェンを転写し、Ni ナノ粒子を堆積させ、条件を最適化してエッチングすることで、高密度のグラフェンナノリボンを得ることに成功した(図 3-51)<sup>[2]</sup>。また、ボトムアップによるグラフェンナノリボンの合成法の探索も行い、Ni(100)面上に 30 nm の幅を有するナノリボンを成長させることに成功した<sup>71</sup>。

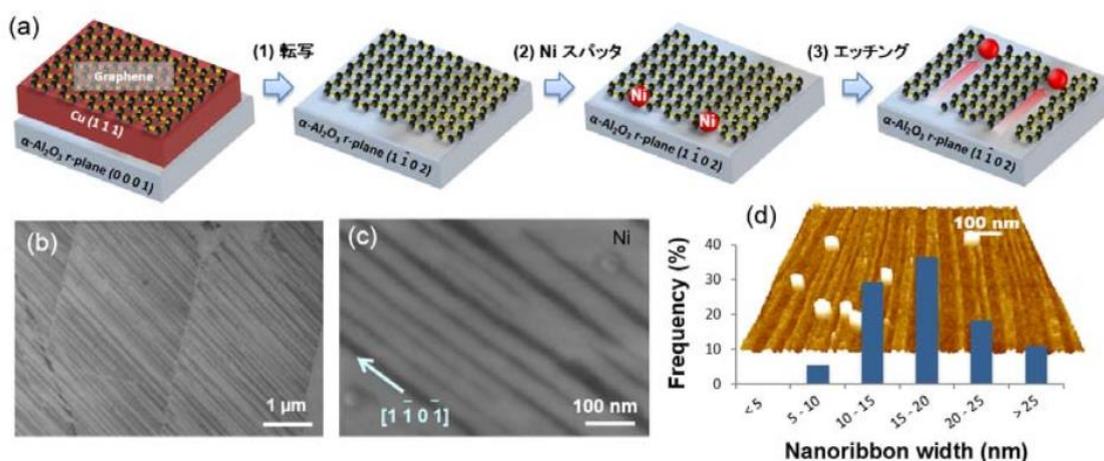


図 3-51 グラフェンシートからの金属ナノ粒子のエッチングによるナノリボンの作製<sup>69</sup>

(a)スキーム (b, c)エッチング後のグラフェン SEM 像

(d) グラフェンナノリボンの AFM 像と幅分布

## (iii) 六方晶窒化ホウ素(h-BN)原子薄膜の CVD 法による合成法の開発

グラフェンと同じ六方格子をもち、ホウ素と窒素原子からなる層状物質である h-BN は、二次元原子薄膜の中でも特異的に大きなバンドギャップ(5.9 eV)と優れた絶縁特性を有し、二次元材料の電子・光デバイスを作製する上で、欠かせない材料になっている。しかしながら、世界中で用いられている h-BN は、バルク単結晶から剥離して得られたもので、サイズは 1 μm 程度と非常に小さく、厚さや形状に大きなばらつきがあり、原子薄膜として

<sup>70</sup>Ogawa Y. et al., *Nanoscale*, 2014, 6(13), 7288-7294.

<sup>71</sup>Ago H. et al., *ACS Nano*, 2013, 7(12), 10825-10833.

の応用を考える上で、h-BN の大面積・均一合成が非常に大きな課題であった。そこで、低コストで原子薄膜の合成が可能な CVD 法を用い、大面積で高品質な h-BN の合成を試みた。

グラフェンの CVD 合成と同様に、サファイア上に高結晶性の Cu(111) 薄膜を製膜し、それを h-BN 成長の触媒基板として使い、アンモニアボランを原料として、h-BN を CVD 法で合成した。合成された h-BN は、三角形のグレインで、Cu(111) 膜上に方位を揃えて成長していた。CVD 時間を延ばすことで 10 mm 角の Cu(111) 基板全面に単層 h-BN を合成することができた。理論計算から、h-BN の三角形グレインのエッジが窒素原子で終端され、Cu 原子の上に窒素原子が位置するように生成していると考えられた<sup>[3]</sup>。

合成した単層 h-BN を絶縁膜として用いるには、遮蔽効果が不十分であることが判明したことから、次に、多層の h-BN 膜の合成を試み、触媒金属、反応原料、結晶基板、CVD プロファイルなどを全面的に見直すことにより、均一で十分な厚みを有する多層 h-BN 膜を CVD 法で合成することに成功した(図 3-52)。

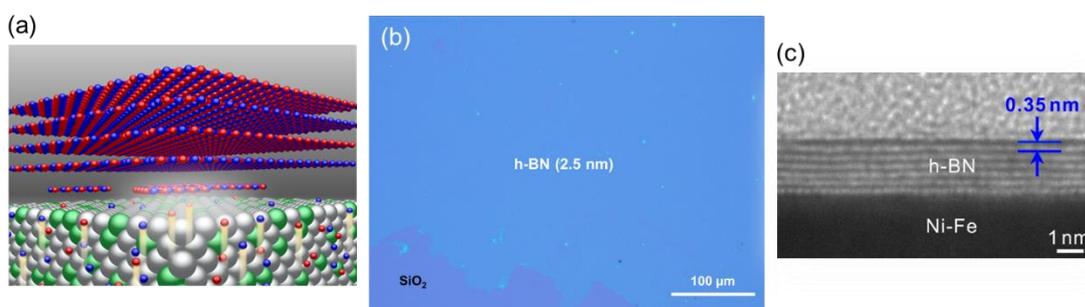


図 3-52 合金触媒から合成した多層 h-BN

(a) 多層 h-BN 成長メカニズム、(b, c) 得られた均一な多層 h-BN の光学顕微鏡像と断面 TEM 像

#### (iv) ヘテロ積層薄膜の創製と応用

多様な物性をもつ原子薄膜を合成し、それらを積層化によって融合させることにより、多様な機能を有した新たな電子・光機能材料の創出へと発展することが期待できる。そこで、優れたキャリア輸送特性をもつグラフェンに、可視域に強い吸収をもつ MoS<sub>2</sub> の原子薄膜や WS<sub>2</sub> 膜を積層成長させることを試みた。

単層グラフェンの単結晶グレインを Cu 上で合成し、それをシリコン基板に転写後、MoO<sub>3</sub> と硫黄を用いた CVD 法により MoS<sub>2</sub> を成長させ、三角形の形状をもつ MoS<sub>2</sub> グレインを、六角形の形状のグラフェングレイン上に合成することができた<sup>[4]</sup>。また、多結晶グラフェン上に MoS<sub>2</sub> を成長させ、走査型電子顕微鏡 (SEM) で MoS<sub>2</sub> の方向分布を測ることにより、多結晶グラフェンのグレイン構造を可視化することが可能であることを見出し、グラフェンのグレイン構造解析法を開発した<sup>72</sup>。

また、CVD 合成したグラフェンナノリボン(GNR)をテンプレートとして、合成条件の制御により GNR 表面に部分的、あるいは全面に MoS<sub>2</sub> を成長させることができた。この MoS<sub>2</sub>/GNR

<sup>72</sup>Ago H. et al., ACS Nano, 2016, 10(3), 3233-3240.

のヘテロ構造からなる FET を作製し、波長 532 nm の可視光に対する応答性を調べたところ、40 W/m<sup>2</sup> の光に対して 16%~17%もの電流変調が観察され、ヘテロ構造化することにより、グラフェンの FET に光機能性をもたせることができた<sup>73</sup>。

さらに、単層 WS<sub>2</sub>、多層グラフェンをそれぞれ CVD 法で合成し、リソグラフィーでパターンニング後に多重転写により積層デバイスを作製した。このデバイスでは、WS<sub>2</sub> と多層グラフェンをそれぞれチャンネル材料、電極材料として用いている。WS<sub>2</sub> をチャンネルとした FET で、広く用いられている Au/Ti 電極と、多層グラフェンの電極とを比べたところ、多層グラフェンの方がオン電流、オン/オフ比ともに Au/Ti 電極よりもはるかに高く [図 3-53 (a)]、グラフェン電極を用いて得られた WS<sub>2</sub> の電子移動度は、世界トップクラスの値であった。この積層デバイスを厚さ 1 μm の非常に薄いパリレン基板上に転写して、フレキシブルデバイスも作製した [図 3-53 (b), (c)]。

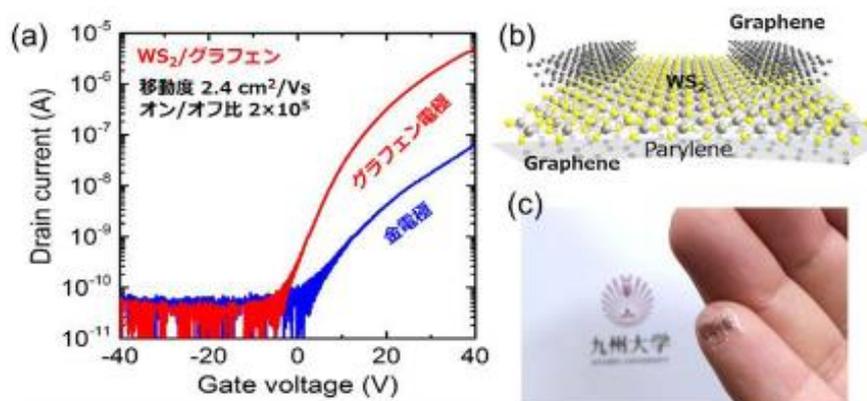


図 3-53 グラフェンを電極として用いた WS<sub>2</sub>-FET<sup>74</sup>  
 (a) グラフェンと金属を電極として用いた WS<sub>2</sub>-FET の比較 (b, c) 極薄のパリレン上に作製した  
 グラフェン/WS<sub>2</sub>ヘテロ積層デバイスのイメージと写真

## ②科学技術の進歩への貢献

SWNT の配向成長において、触媒が根元にとどまり、SWNT がサファイア表面をスライディングして成長する「根元成長」が起こっていることを解明し、また、サファイアの結晶面の違いにより、カイラリティ分布が異なることを見出し、SWNT 合成における構造制御を考える上での重要な知見を得た。

グラフェンの合成では、サファイア上にエピタキシャルに堆積した大面積の Cu(111) 結晶を用いることにより、高品質で大きな単結晶グラフェンの合成に世界に先駆けて成功した。

さらに、ナノスケールでの構造制御法の開拓、デバイスの作製によるグラフェンの特性

<sup>73</sup>Yunus R.M. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(38), 25210–25215.

<sup>74</sup>「素材・デバイス・システム融合による革新的ナノエレクトロニクスの創成 (CREST・さきがけ複合領域)」さきがけ研究領域一期生終了報告書：

[http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/research/activity/1112063/H28\\_endreport.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/research/activity/1112063/H28_endreport.pdf)

評価まで一貫した研究を行い、グラフェンに関する研究を絶えず先導してきた。

優れた絶縁特性を有することから二次元薄膜デバイスを作製する上で重要な位置を占めている六方晶窒化ホウ素(h-BN)の合成においても、CVD法による単層、多層の合成に成功し、従来から用いられているバルク単結晶から剥離して得られたサイズが小さく不均一なh-BNに代わり、大面積で均一なh-BN膜を得ることを可能にしたことは、高品質なh-BN膜を使う研究や、デバイス作製のための基板を提供することになると期待される。

### ③社会・経済への波及効果

軽量性、機械的柔軟性、高い光透過率、そして現存する物質中で最も高いキャリア移動といった優れた特性を有することから、次世代のエレクトロニクス材料として大きな期待を集めているグラフェンを、超高品質に大面積で合成する技術を開発したことは、今後のグラフェンの実用化に大きな貢献をし、将来のグリーンイノベーションに寄与するものと期待される。ここで得られたグラフェンに関する研究の成果は、低消費電力のコンピューターやモバイル機器、そして高い機能とフレキシビリティ・透明性を有する革新的なエレクトロニクスなどの開発に大きく貢献する可能性があり、長期的に日本の新産業の創出などに結びつくことが期待される。

グラフェンを用いたデバイスに関しては、変調速度が最高で10 GHzと極めて早い光学デバイスを慶應義塾大学の牧英之と共同で開発し、「JST・慶大・九大、シリコンチップ上のグラフェン高速発光素子を開発」というタイトルで新聞に報道された。

二次元薄膜デバイスを作製する上で重要なh-BNの合成においても多層h-BNの合成に成功しており、多層h-BNは、グラフェンなどを用いたデバイスのプラットフォームとなることから、研究成果をさらに発展させることにより、高品質で大面積のh-BNを様々な形で供給できるようになれば、二次元材料の分野に大きなインパクトを与えるとともに、グラフェンなどの機能向上にもつながり、さまざまなデバイス作製に貢献することが期待されることから社会的な波及効果も期待できる。

さらに、カーボンナノチューブやグラフェンに関しては下記のようにサンプルを供給し、研究成果を社会に還元した。

- ・2009年～2010年 名城ナノカーボンを通じて水平方向ナノチューブをサンプル販売
- ・2010年～2011年 名城ナノカーボンを通じてグラフェン薄膜をサンプル販売
- ・2012年～現在 九州大学 TLO を通じてグラフェンのサンプル販売

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Hu B., Ago H., Ito Y., Kawahara K., Tsuji M., Magome E., Sumitani K., Mizuta N., Ikeda K.-I., Mizuno S., “Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD”, Carbon, 2012, 50(1), 57-65.

- [2] Solís-Fernández P., Yoshida K., Ogawa Y., Tsuji M., Ago H., “Dense arrays of highly aligned graphene nanoribbons produced by substrate-controlled metal-assisted etching of graphene”, *Advanced Materials*, 2013, 25(45), 6562-6568.
- [3] Uchida Y., Iwaizako T., Mizuno S., Tsuji M., Ago H., “Epitaxial chemical vapour deposition growth of monolayer hexagonal boron nitride on a Cu(111)/sapphire substrate”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(12), 8230-8235.
- [4] Ago H., Endo H., Solís-Fernández P., Takizawa R., Ohta Y., Fujita Y., Yamamoto K., Tsuji M., “Controlled van der Waals epitaxy of monolayer MoS<sub>2</sub> triangular domains on graphene”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(9), 5265-5273.

#### ⑤その他

吾郷は、2016年4月に九州大学先導物質化学研究所准教授から、九州大学産学連携センター教授に昇任し、改組により現在は九州大学グローバルイノベーションセンター教授に就任している。

また、2008年には「カーボンナノチューブの成長と機能化の研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。

### 3.2.2 医療応用に向けた磁気ナノ微粒子の開発(一柳優子)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

ナノメートルサイズの磁気微粒子は、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。ここでは、物理学的手法を用いた医療応用へ向けたナノサイズの磁気微粒子の研究を行う。ナノ磁気微粒子は、外部磁場により微粒子を発熱させ、局所的にがん細胞を死滅させる効果や官能基などの表面修飾による機能化が可能になれば、温熱療法や Drug Delivery System (DDS)、医療用イメージングなど幅広い応用が期待できるものである。

本研究課題では室温で強磁性あるいは超常磁性を発現するナノ磁気微粒子を生成し、官能基修飾による機能化で医療分野への幅広い適用を目指した。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i) ナノ磁気微量子の生成と機能化、(ii) 質量分析イメージングと MRI イメージングへの応用、(iii) 温熱療法(ハイパーサーミア)用磁気粒子の最適化と発熱特性の検討を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) ナノ磁気微量子の生成と機能化

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を得るために、異方性の大きなイオンのドーピングや磁気モーメントの制御方式などを考案した。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のランダムネットワーク中に、直径 2 nm から 30 nm 程度の磁気クラスターが形成される。この、独自の湿式混合法によりアモルファス SiO<sub>2</sub> に内包された磁気微粒子を創製することができた(図 3-54)<sup>[1]</sup>。

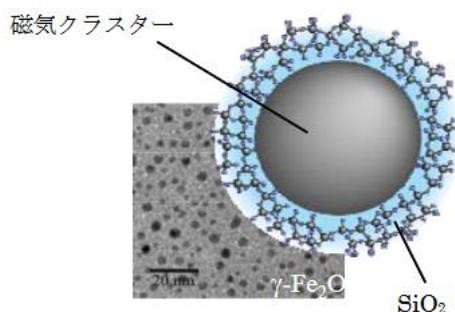


図 3-54 アモルファス SiO<sub>2</sub> に内包された磁気クラスターの模式図<sup>75</sup>

<sup>75</sup> 「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-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

この方法では微粒子の組成や粒径の制御も可能であるため、粒径が2~40 nmの15種類以上の磁気クラスターを作製し、磁気パラメータの評価を行いながら試料の最適化を行った。得られた微粒子は、分散性が良く表面にSiが存在することからシランカップリングができる可能性があるため、3 nmの鉄酸化物を含む粒子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、チオール基の修飾を試み、全てに成功した。

この磁気ナノ微粒子はカチオンで被覆することなしに細胞に導入でき、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を確認した。さらに、がん細胞には葉酸受容体が過剰に発現していることに注目し、ナノ磁気微粒子に葉酸を結合することによりがん細胞に磁気微粒子を選択的に導入することに成功した。

#### (ii) 質量分析イメージングとMRI イメージングへの応用

本ナノ磁気微粒子はイオン化支援機能をもっており、質量分析用のイオン化支援剤として有用であることを見出した。

MALDI-TOF(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight)型の装置を使い、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、幅広い質量領域の物質をnano-PALDI(Particle Laser Desorption/Ionization)でイオン化することができた。また、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、ナノサイズであるため高解像度のMRI イメージングが可能になった<sup>[2]</sup>。

#### (iii) ハイパーサーミア用磁気粒子の最適化と発熱特性の検討

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とから、ハイパーサーミアへの適用も有望視されている<sup>[3]</sup>。そこで発熱測定するために、交流磁場発生装置を製作し、周波数は100 Hz から15 kHzの範囲で調整して温度測定を行った。粒径が5~17 nmのCo(0.8)-Zn(0.2)フェライトでは、粒径8 nmの試料で昇温が最も高くなった。比較のために、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、マグネタイトでは市販のものより小さい12 nmの粒子で最大の発熱量が得られることが分かり、粒子の大きさや材料、最大発熱量を発現させる周波数など、ナノ磁気微粒子の熱エネルギー発生に関する知見が得られた。

また、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、8 nmのCo-Zn フェライトを脱イオン水に分散させて温度上昇を測定したところ、一定の条件下で37°Cに保った状態から42.5°Cまで加温することができ、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。試料を最適化することにより、周波数、交流磁場の条件により、自在に発熱量の制御が可能なナノ微粒子を創製できる可能性を見出した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Kubota M., Kanazawa Y., Nasu K., Moritake S., Kawaji H., Atake T., Ichiyanagi Y., “Effect of heat treatment on magnetic  $MgFe_2O_4$  nanoparticles”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 92(2), 461-463.
- [2] Taira S., Sugiura Y., Moritake S., Shimma S., Ichiyanagi Y., Setou M., “Nanoparticle-assisted laser desorption/ionization based mass imaging with cellular resolution”, Analytical Chemistry, 2008, 80(12), 4761-4766.
- [3] Shigeoka D., Katayanagi H., Moro Y., Kimura S., Mashino T., Ichiyanagi Y., “Production of Co-Ti ferrite nanoparticles for use as agents in hyperthermia treatment”, Journal of Physics: Conference Series, 2010, 200, 122002.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)「新しいイオン化支援磁性ナノマトリックスの創製」(2011年度～2012年度)で、質量分析の高分解能化に資する質量イオン化支援磁性ナノマトリックスの創製を行った。また、科研費挑戦的萌芽研究「がん細胞特異的磁気ナノ微粒子のハイパーサーミアへの応用」(2011年度～2013年度)、科研費基盤研究(B)「磁気ハイパーサーミアの実現とネール緩和に従う超常磁性ナノ微粒子の開発」(2013年度～2016年度)では、ハイパーサーミア用媒体として有用と思われる多種類の磁気微粒子を作製し、応用のための最適化を図り、本研究課題の成果を継続・発展させた(図3-55)。2017年度からは、JST未来社会創造事業「絶好調維持システムを目指した先制治療「ナノ・セラノスティクス」の実現」(2017年度～2018年度)、科研費挑戦的萌芽研究「磁気ナノ微粒子の優れたイオン化支援機能の探求と質量分析イメージングへの応用」(2017年度～2019年度)、科研費基盤研究(B)「温熱療法を目指したスーパースピングラス磁気ナノ微粒子の創製と医療への応用」(2017年度～2020年度)でさらに本研究課題の成果を発展させる研究を展開している。以下に、その成果を述べる。

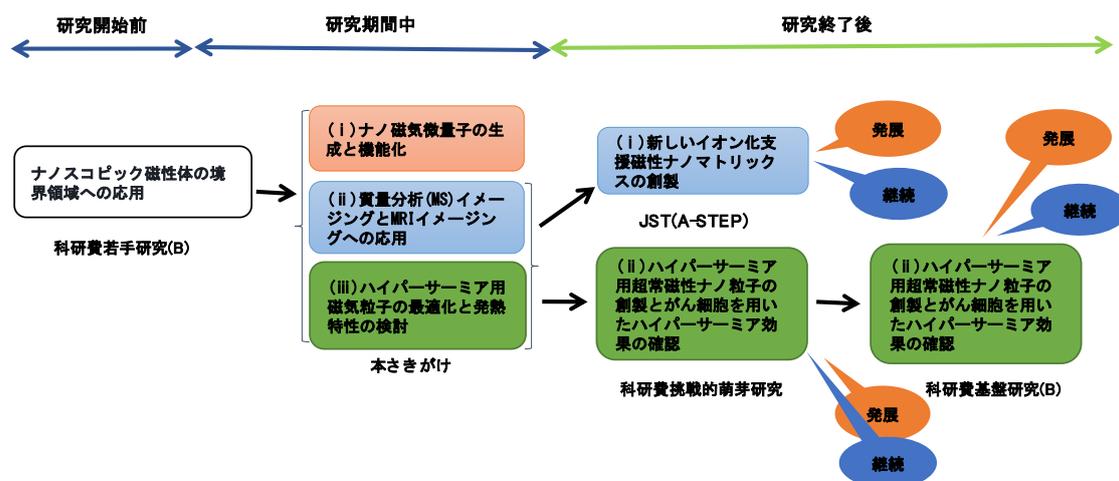


図 3-55 研究助成金と成果の展開状況

(i) 新しいイオン化支援磁性ナノマトリックスの創製<sup>76</sup>

本研究課題で作製したナノ磁気微粒子がイオン化支援機能をもっており、質量分析用のイオン化支援剤 nano-PALDI として有用であることを見出した。

nano-PALDI によるイオン化では、レーザー転写で径の小さな粒子が検体より早くエネルギーを吸収するためナノ粒子の温度が急激に上がることにより、ナノ粒子が検体の分解を起こすことなくイオン化すると考えられ、マトリックス由来のバックグラウンドノイズも低減できると考えられる。そこで、質量分析スペクトルを高分解能化する質量分析イオン化支援磁性ナノマトリックスの創製を試みた。

金属塩化物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )と  $\gamma$ -APTES[(3-Aminopropyl)triethoxysilane]を混合し、沈殿物を十分に洗浄した後、約 353K の乾燥炉で 40 時間乾燥することによりコバルトを含む平均粒子系が 13.2 nm のナノ磁気粒子を作製することができた。このナノ磁気粒子を質量分析のイオン化マトリックスとして一般には低分子量で検出の難しいコルヒチンに適用したところ、明瞭なピークが観察され、従来のマトリックスに見られるマトリックス由来のバックグラウンドを抑えることができた(図 3-56)。

<sup>76</sup> 科学技術振興機構プロジェクトデータベース：  
<https://projectdb.jst.go.jp/grant/JST-PROJECT-11103828>

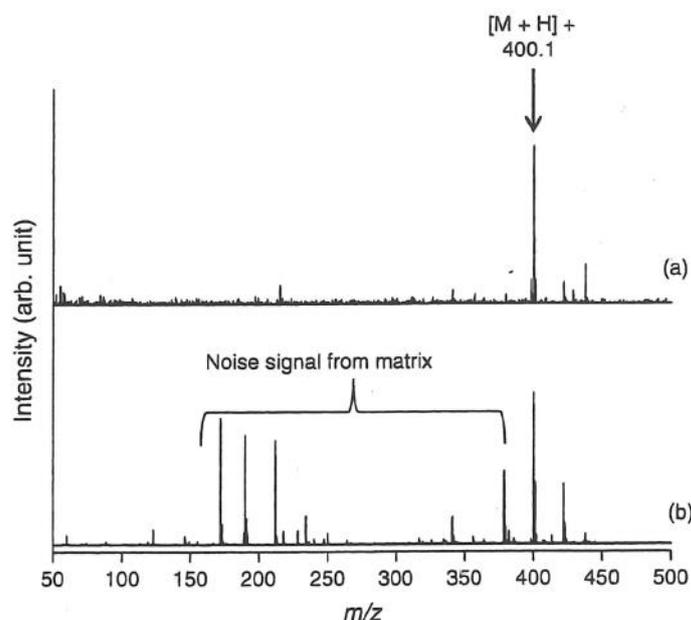


図 3-56 コルヒチンのマススペクトル<sup>[1]</sup>  
 (a)磁性ナノマトリックス (b)従来マトリックス

コバルトと共に鉄を含んだコバルトフェライト( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )、ニッケル亜鉛フェライト系( $\text{NiZnFe-O}$ )、マグネシウム亜鉛フェライト系( $\text{Mg}(1-x)\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ )、 $\text{MnCl}_2$ の様々なナノ磁気微粒子を本作製法で作製し、低バックグラウンドで分子量約 200 の殺虫剤アセタミプリドや農薬のカルベンダジムを容易に検出することが可能になった<sup>[1]</sup>。

(ii)ハイパーサーミア用超常磁性ナノ粒子の創製とがん細胞を用いたハイパーサーミア効果の確認<sup>77, 78</sup>

本研究課題で、周波数、交流磁場の条件により発熱量の制御が可能なナノ磁気微粒子を創製するとともに、ナノ磁気微粒子に葉酸を結合可能とし、がん細胞にナノ磁気微粒子を選択的に導入することに成功した。これらのことから、ハイパーサーミア用媒体として有用と思われる多種類のナノ磁気微粒子を作製し、磁氣的性質を明らかにするとともに温度上昇効果を検討した。また、作製したナノ磁気微粒子に確立した表面のアミノ基の修飾法によりアミノ基を導入し、このアミノ基に葉酸を結合することにより、がん細胞への選択性をもたせた<sup>[2]</sup>。

作製した微粒子は、鉄(Fe)酸化物に亜鉛(Zn)をドーピングした系<sup>[3]</sup>、さらにマグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)をドーピングした系、鉄とニッケル(Ni)を含むフェライト系などで、磁氣的特性を詳細に調べ、粒径制御、組成調整による機能の最適化を行った。

<sup>77</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23656013/23656013seika.pdf>

<sup>78</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25286041/25286041seika.pdf>

ナノ磁気微粒子の交流磁場における熱散逸量は、交流磁化率の虚数成分  $\chi''$  に比例することから磁化測定を行い、最大発熱量が得られるよう試料の最適化を行った。マンガン亜鉛フェライトの粒径が 12 nm から 30 nm のナノ磁気微粒子に対する交流磁化率虚数部の温度依存性を測定し、室温付近で 18 nm 粒子がピークを示すことを見出した(図 3-57)。

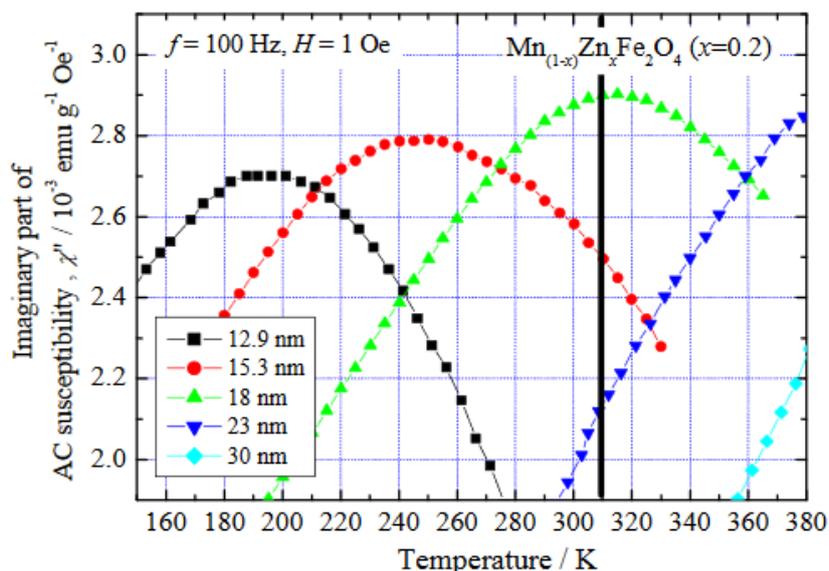


図 3-57 粒子径に対するマンガン亜鉛フェライトの交流磁化率虚数部の温度依存性<sup>78</sup>

交流磁場発生装置を用い発熱させ、その温度上昇幅を室温付近の 310K で測定したところ、18 nm のものが最も発熱効率が高く、交流磁化率の結果と一致した。5 分間で 13 度の温度上昇を示し、がん細胞を細胞死に導くために十分な発熱が可能であることを見出した(図 3-58)。

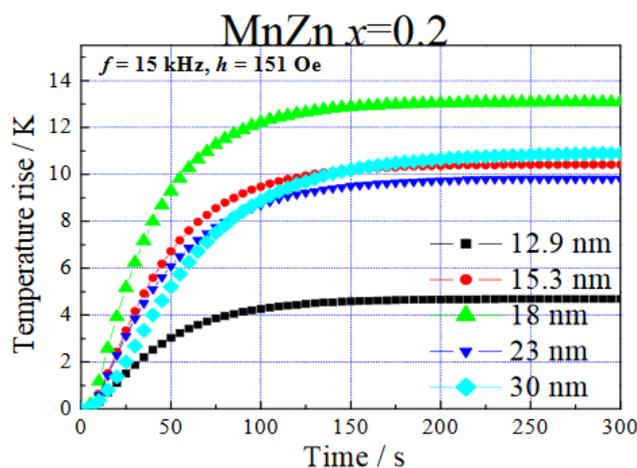


図 3-58 交流磁場中での粒子径に対する温度の時間変化<sup>78</sup>

このナノ磁気微粒子のハイパーサーミア効果を実証するために、がん細胞を用いて *in vitro* の実験を行った。がん細胞を培養したシャーレの中に本ナノ磁気微粒子を撒布し交流磁場を印加し、その後の細胞の生存率を検証した(図 3-59)。

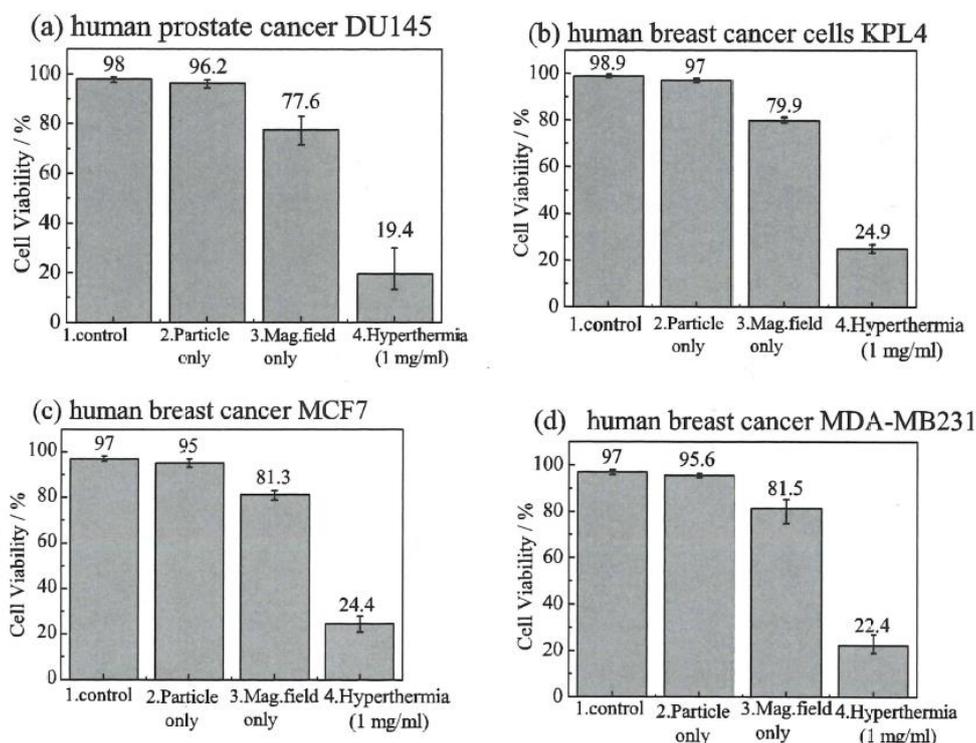


図 3-59 がん細胞の生存率<sup>[4]</sup>

(a) 前立腺がん細胞、(b), (c), (d) 乳がん細胞 1. 無添加、2. ナノ磁気微粒子添加、3. 交流磁場、4. ナノ磁気微粒子+交流磁場

ナノ磁気微粒子のみではほとんど生存率が下がらないことから、ナノ磁気微粒子そのものの毒性は低いことが確認された。一方、ナノ磁気粒子存在下で磁場をかけると細胞の生存率が 20% 程度にまで低下したことから、ハイパーサーミア効果が期待できることが分かった。

## ②科学技術の進歩への貢献

本研究課題でナノ磁気微粒子の組成、粒径を制御可能であること、ナノ磁気微粒子が質量分析の試料のイオン化支援機能をもつことを見出した。このことから、本研究終了後ではそれらをさらに発展させ、様々な組成、粒径の磁気ナノ粒子を作製し、薬物や農薬などの分子量の小さい化合物においても低バックグラウンドでイオン化することを可能にし、質量分析の精度を上げた。これにより、従来よりも同定や定量を行える化合物の種類を拡大可能にしたことで、医療、化学分野の広い範囲で科学技術への貢献が期待できる。

また、組成や粒径を制御し、ナノ磁気微粒子の発熱機能を解明するとともに、ナノ磁気微粒子表面アミノ基の修飾方法を確立し、アミノ基にがん細胞への選択性を付与する葉酸を結合することに成功した。これらにより、ハイパーサーミアの治癒効果が得られる発熱を実現し、ヒトがん細胞に選択的に取り込まれるナノ磁気微粒子が創製できたことで、ハイパーサーミアの技術基盤を確立した。

### ③社会・経済への波及効果

本研究課題と終了後の研究によりナノ磁気微粒子による DDS およびハイパーサーミアへの基盤ができた。健康な細胞に影響を与えず、がん細胞への局所的な薬物投与、およびハイパーサーミアの二段階で治療効果を上げる先端的治療として、日経産業新聞に「患部に薬届ける薬物送達、微粒子、磁場かけ発熱、横浜国大が開発、がん細胞死狙う」として報道された。

また、本研究終了後、ナノ磁気微粒子で生体分子の特定物質を捕捉させる研究や、より高感度の医療用イメージングの研究も企業との共同研究を通じ展開している。これらが実現できれば、ターゲットの生体分子をより細かく分離、定量することで検査や診断の精度向上ができ、イメージングの高感度化では、がん細胞などの分布のより高精度な可視化が可能となり、ナノ医療技術のさらなる発展につながる。これらは、我が国の大きな課題である医療費削減や健康寿命延伸など大きな貢献へとつながるものである。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Taira S., Kaneko D., Kawamura-Konishi Y., Ichianagi Y., “Application of functionalized nanoparticle for mass spectrometry”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(4), 3155-3162.
- [2] Ichianagi Y., “Development of functional magnetic nanoparticles for biomedical application”, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 2012, 8263, 826319.
- [3] Takeuchi H., Kurokawa A., Yanoh T., Yano S., Onuma K., Kondo T., Miike K., Miyasaka T., Hachisu M., Mori K. and Ichianagi Y., “Production of  $Fe_{3-x}Zn_xO_4$  nanoparticles for agents in hyperthermia treatment”, *Journal of Basic and Applied Physics*, 2013, 2(1), 201-204.
- [4] Kondo T., Mori K., Hachisu M., Yamazaki T., Okamoto D., Watanabe M., Gonda K., Tada H., Hamada Y., Takano M., Ohuchi N., Ichianagi Y., “Alternating current magnetic susceptibility and heat dissipation by  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles for hyperthermia treatment”, *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(1), 17D157.

### ⑤その他

一柳は 2009 年 1 月に横浜国立大学工学研究院講師から准教授に昇任した。2018 年より IEEE Magnetics Letters の Editorial Board member に就任した。

### 3.2.3 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(上野貢生)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### 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40nm以下の加工分解能を実現しており、最先端の大規模集積回路の製造に使用されている。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新しい技術が求められている。近年、近接場露光技術が光リソグラフィー技術として注目されている。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<sup>79</sup>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およ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。この近接場光の原理により、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 $\sim 10^5$ 倍に及ぶ高い光電場増強が誘起され、シグナルが増強されることが知られている。本研究課題では、この特徴を利用して、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期間中の研究成果

本研究課題では、(i)ナノギャップリソグラフィーの実証、(ii)10nm-nodeリソグラフィー技術の検討、(iii)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の開発を行った。以下にその概略を示す。

##### (i)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として2つの正方形の金のブロック(100nm×100nm×40nm)を角が相対する形(ギャップ6nm)で配置した構造(金2量体構造)をフォトマスクとして、ポジ型フォトレジスト(膜厚 $\sim 70$ nm)をコートしたガラス基板に密着させ、基板上にフェムト秒レーザービーム(波長800nm、パルス幅100fs、繰り返し周波数82MHz)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、基板を専用現像液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

<sup>79</sup>表面プラズモン共鳴は、入射光によって誘導される固体あるいは液体中の電子の集団振動である。共鳴条件は、光量子(光子)の周波数が、正電荷の原子核の復元力に対して周期的に振動する表面電子の自然周波数と一致するときに達成される。ナノメートルサイズの構造においては局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる。

査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡により観察し、微細パターン形成を検討した。その結果、ナノギャップ金2量体構造のギャップ部分にレジストが認められ、ナノメートルパターンが形成できることが明らかになった<sup>[1], [2], [3], 80</sup>。

#### (ii) 10 nm-node<sup>81</sup>リソグラフィー技術の検討

半導体加工技術のロードマップでは2019年には16nm-nodeが期待されている。本実験では、金細線のライン&スペースパターンによる微細パターンの転写が可能か検討を行った(図3-60)。ギャップ幅5nm、ピッチ40nm(長さは1 $\mu$ m)のフォトマスクを用いて、密着露光方法で転写露光の結果、図3-60(b)<sup>80</sup>のように、ライン幅5nm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5nm、長さ1 $\mu$ mのパターニングは、光リソグラフィーによりパターン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を実証した<sup>[2]</sup>。

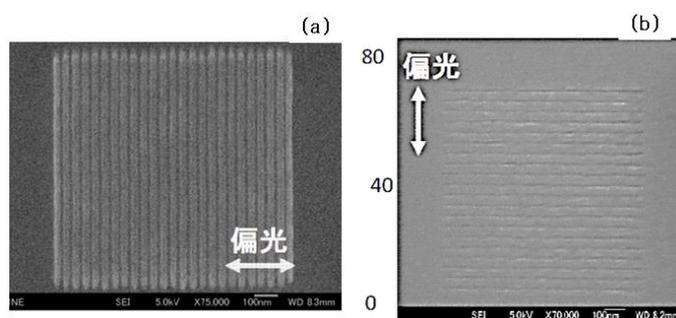


図3-60 (a)ライン幅32nm、ギャップ幅8nm、長さ1 $\mu$ mの金のナノパターン(フォトマスクの1例)の電子顕微鏡写真、(b)ギャップ幅5nm、ピッチ50nm(長さ:1 $\mu$ m)のフォトマスクを用いて、露光・現像を行い、形成されたレジストナノパターンの電子顕微鏡写真

#### (iii) 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の開発

本研究では、金パターンのフォトマスクから、ナノギャップリソグラフィーによりレジスト上にナノパターンを転写し、これを用いて、リフトオフ法により、ナノサイズの金属パターンが形成できるか検討した。

金のフォトマスクパターンを上記の方法(密着露光法)でレジスト上に形成し、現像によりフォトレジストパターンを作製した<sup>[2]</sup>。ナノギャップリソグラフィーの原理によりフォトマスク形状を反映して四角い100nm四方のナノパターンが厚さ70nm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(図3-61<sup>80</sup>)。さらに、このレジストパターンを用いて、金スパッタ膜を付けた後、リフトオフすると、四角形状の金パターン列が得られた。マスクパターンが三角形やチェーンの場合でも同じパターンが得られた<sup>[3], 80</sup>。

<sup>80</sup> 「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 ー平成22年度終了研究課題ー: <https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

<sup>81</sup> node とはある製造技術を DRAM に適用したときの隣接する金属配線の中心距離の半分、つまりメタル・ハーフピッチのこと。テクノロジー・ノードとも呼ぶ。

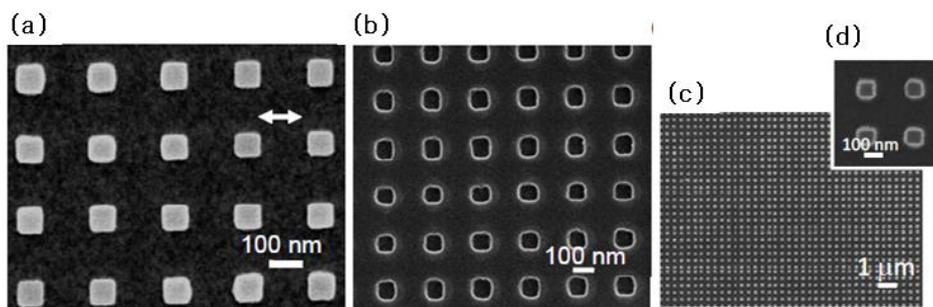


図 3-61 (a)ナノギャップリソグラフィーに用いたフォトマスクパターンの電子顕微鏡写真、(b)形成されたフォトレジストパターンの電子顕微鏡写真(現像後)、(c)ナノギャップリソグラフィー/リフトオフにより形成された金ナノパターンの電子顕微鏡写真、(d)その拡大写真

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Ueno K., Juodkazis S., Shibuya T., Yokota Y., Mizeikis V., Sasaki K., Misawa H., “Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source”, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(22), 6928–6929.
- [2] Ueno K., Takabatake S., Nishijima Y., Mizeikis V., Yokota Y., Misawa H., “Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(3), 657–662.
- [3] Ueno K., Takabatake S., Onishi K., Itoh H., Nishijima Y., Misawa H., “Homogeneous nano-patterning using plasmon assisted photolithography”, *Applied Physics Letters*, 2011, 99(1), 11107.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、さきがけ「ナノシステム」研究領域「ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム」(2010年度～2013年度)、科研費若手研究(A)「10nm-nodeに向けた非接触光リソグラフィー技術の開発」(2011年度～2013年度)、科研費基盤研究(S)「高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用」(2011年度～2015年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「制御された金属ナノ構造による励起子ポラリトン素過程の追跡と反応場への応用」(2015年度～2016年度)、科研費基盤研究(C)「金属を担持した光触媒系界面反応の高分解能in-situ計測」(2015年度～2017年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「制御されたナノ空間を利用した光圧による物質捕捉と光化学反応場の構築」(2017年度～2018年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「プラズモン強結合系における電子状態の変調と光反応場への応用」(2017年度～2018年度)などの助成金で研究を進めた。主な研究の流れを図3-62に示す。

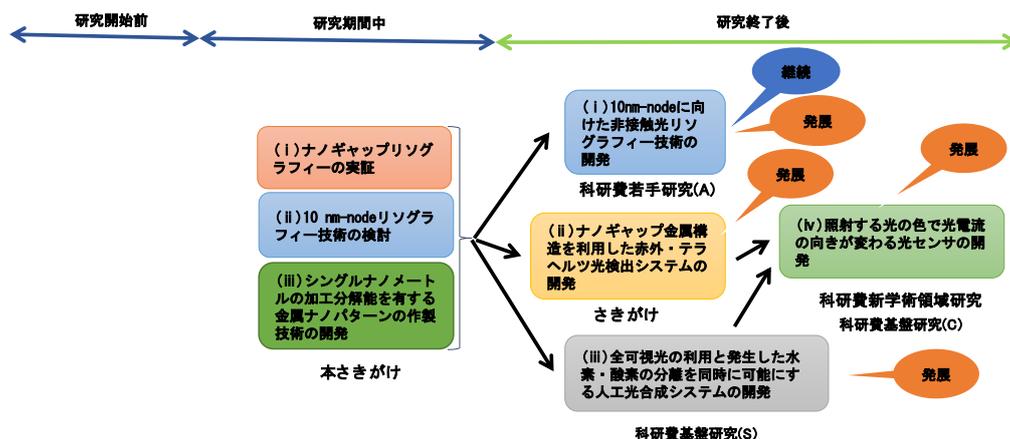


図 3-62 研究助成金と成果の展開状況

本研究終了後、リソグラフィー技術の継続研究やナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システムの開発、また応用研究として水分解システム、光の波長で電流の方向が変わるセンサなどの研究へと発展した。

(i) 10nm-nodeに向けた非接触光リソグラフィー技術の開発<sup>[2], 82</sup>

本研究課題で確立した、密着露光法によりポジ型フォトレジスト膜上にナノパターンを高精細に転写露光するナノ光リソグラフィー技術を発展させ、非接触露光法によるナノ光リソグラフィー技術の開発に取り組んだ。

その結果、未踏の10nm-nodeの非接触リソグラフィー技術の原理検証を行うとともに、高精細に転写露光する技術を確立した。

(a) 10nmのラインアンドスペースパターン(長さ1 $\mu$ m)をポジ型フォトレジスト膜上に形成可能であることを明らかにした。まず、ナノギャップを有する金属ナノ構造を配置したフォトマスクを高精細に作製する方法論を明らかにし、さらに、フォトマスクに形成した金のナノパターンの光電場強度分布についても、時間領域差分法により詳細に検討した。その結果、フォトマスクのナノギャップ領域において増強された近接場光がフォトレジストの2光子吸収を誘起して、高い分解能でリソグラフィーが実現されていることを明らかにした。

(b) フォトレジスト基板と金属ナノ構造を有するフォトマスク基板間の非接触露光を実現するために、時間領域差分法を用いた電磁場解析を行った。その結果、近接場露光技術では、限りなくフォトマスク基板とフォトレジスト基板間の距離は小さくしなければならず、10nm程度が限界の距離であることが明らかになった。従って、本技術が非接触近接場露光に有用であることが明らかになった。

<sup>82</sup>科学研究費助成事業データベース：  
<https://kaken.nii.ac.jp/file/KAKENHI-PROJECT-23686026/23686026seika.pdf#search=%2710nmnode>

(c)局在表面プラズモン共鳴を用いた近接場リソグラフィー技術だけでなく、プラズモン共鳴に基づく伝播光により高分解能で露光する技術を確認した。

(ii) ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システムの開発<sup>[1],83</sup>

シリコン基板上に電子線リソグラフィー/リフトオフにより、数nm~20nm(自在に制御)の空隙を有する金ナノチェーン構造を作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、構造設計の最適化を導出した。複数の金チェーンから成る構造の作製により双極子プラズモン共鳴バンドのみを選択的に励起する赤外・テラヘルツ帯域のアンテナを作製した。本研究では、さまざまな形状(円、三角、四角(正方形)、菱形)やサイズを有する金ナノチェーン構造、あるいは様々な空隙幅を有する構造を作製<sup>84</sup>し、それらの光学特性について検討したところ、20THz~200THz領域において任意にプラズモンの共鳴周波数[半値幅:6THz(共鳴周波数20THz時)]を制御することが可能であること、さらにナノブロック構造の形状や空隙幅制御に基づく構造設計の最適化を導出した。試作したアンテナ上にポリアクリルアミドゲルを塗布し、偏光入射光を照射するとゲルの体積相転移<sup>85</sup>を起こすことを見出した。これによって、明確なナノギャップの効果が存在することを明らかにした。

この原理を利用して、図3-63<sup>83</sup>(a)に示すようにシリコン基板上に作製したナノギャップ金チェーン構造(波長10.6μmに共鳴)上にポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル-アクリル酸ナトリウム共重合ゲルを配置し、カバーガラスを被せて封止した素子を市販のCCDカメラに設置した赤外・テラヘルツカメラを試作した。光が照射されると高分子ゲルの体積相転移が誘起され、屈折率変化に基づいてプローブ光(可視光)の反射率変化が生じる。カメラの前に4本のガラスファイバー(ガラスは波長10.6μmの光を吸収)を配置し、試作カメラを用いて観察したところ、図3-63(c)に示すように、波長10.6μmの光を用いて回折限界ぎりぎりの細さのガラスファイバーを観察可能であることを示した。

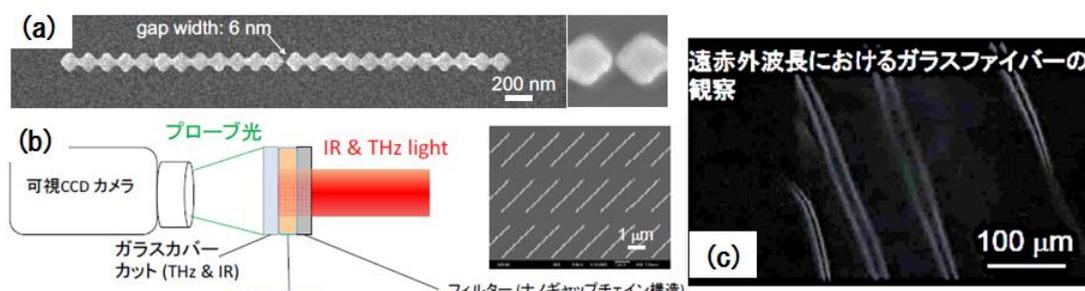


図3-63 (a)複数金チェーン(12個)の双極子構造(間隙、6nm)アンテナ、(b)試作した赤外・テラヘルツカメラ、(c)ガラスファイバーCCDカメラ像

<sup>83</sup> 「ナノシステムと機能創発」研究領域 領域活動・評価報告書—平成 25 年度終了研究課題—: [http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/h25/JST\\_1112046\\_2013.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/h25/JST_1112046_2013.pdf)

<sup>84</sup>Ueno K. et al., Appl. Phys. Lett., 2011, 99(1), 11107.

<sup>85</sup>ゲルの体積相転移: 溶液中のゲルの体積は、温度、溶液の組成、pH、イオン組成・濃度、電場、光などの外界の変化に対して、不連続な変化を示す現象。膨潤・収縮の体積変化は可逆性であり、ゲルがイオン化しているほど大きく、10 数%ほどイオン化しているゲルでは数千倍にも及ぶ。

(iii)全可視光の利用と発生した水素・酸素の分離を同時に可能にする人工光合成システムの開発<sup>86, [3]</sup>

本研究では、これまで開発してきたプラズモン光電変換系を発展させ、チタン酸ストロンチウムの基板表面と裏面にそれぞれ金ナノ粒子と白金板を配置し、金ナノ粒子に任意の波長の可視光を照射して水を分解し、酸素と水素を化学量論的に発生させるプラズモン誘起の人工光合成システムを構築した。

0.05wt%のニオブをドーパ(添加)したチタン酸ストロンチウム単結晶基板の表面に波長630nm付近にプラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を形成し、基板の裏面に水素発生用の助触媒として白金板をIn-Ga合金によるオーミック接触を介して固定した。図3-64<sup>86</sup>に構築したプラズモン水分解システムの略図を示した。反応セルの中央に作製した基板を設置して2つの反応槽に分け、水素と酸素発生をそれぞれの反応槽で分離して行うことに成功した。発生した酸素ガスの定量は、酸素の同位体を含む水を実験に使用し、発生した酸素分子の同位体をGC-MS(ガスクロマトグラフィ質量分析計)により計測した。水素ガスの定量には、ガスクロマトグラフィを用いた。

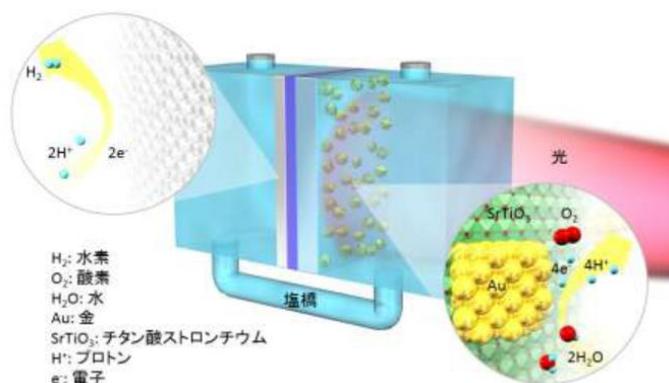


図3-64 プラズモン水分解システムの略図

図3-65(a)<sup>86</sup>に水素発生側のpHを1、酸素発生側のpHを13に設定して水の光分解を行った際の、水素・酸素発生量の光の照射時間に対する変化を示す。なお、照射波長は550nm~650nm、照射強度は0.7W/cm<sup>2</sup>である。水素および酸素の発生量は照射時間に対して線形的な応答を示し、水素および酸素の発生量の比率は2:1となったことから、化学量論的に水の光分解を誘起していることを示した。また、水素発生量のアクションスペクトルでは、プラズモン共鳴スペクトルの形状と一致し[図3-65(b)<sup>86</sup>]、プラズモン共鳴に基づく電荷分離(電子-正孔対形成)によって水素および酸素が発生していることを示唆した。

<sup>86</sup>北海道大学プレスリリース : [https://www.hokudai.ac.jp/news/140709\\_pr\\_es.pdf](https://www.hokudai.ac.jp/news/140709_pr_es.pdf)

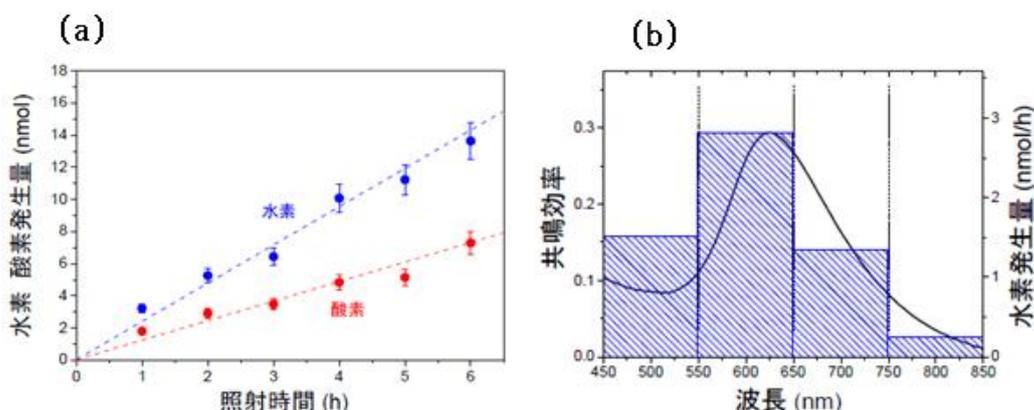


図 3-65 (a)波長 550nm~650nm の光を金ナノ粒子に照射した際に発生した水素・酸素発生量の照射時間依存性、(b)プラズモン共鳴スペクトル(実線)と水素発生量のアクションスペクトル(棒グラフ)

(iv) 照射する光の色で光電流の向きが変わる光センサの開発<sup>[4],87</sup>

本研究では、金ナノ微粒子/酸化チタン/金薄膜電極を作用極、白金を対極(参照電極として白金をそのまま、またはAg/AgCl電極を使用)として電解質水溶液に接触し(図3-66<sup>87</sup>)、可視光領域の様々な波長の光を作用極に照射して水の酸化還元反応に基づく光電流や光起電力を観測した。

図3-66 (b)の写真にあるように金ナノ微粒子を酸化チタン薄膜上方の内側に配置した作用極を用意すると、金ナノ微粒子のプラズモン共鳴波長は650nmに出現した。それより長い波長の赤い光を照射すると、金ナノ微粒子のプラズモンが励起され、金ナノ微粒子から放出された熱電子が酸化チタン薄膜を通り金薄膜へ流れた。一方、650nmよりも短い波長の緑色の光を照射すると、金薄膜自身の光吸収と金ナノ微粒子の強い光散乱によって金薄膜上に伝播型表面プラズモンが誘起され、金薄膜から酸化チタン側に電子が流れた。この電子は金ナノ微粒子を通り越して電解水溶液に到達し、赤い光を照射したときとは逆向きに電流が流れた。

従来、金ナノ微粒子のプラズモンを励起することにより、金ナノ微粒子から酸化チタンへ電子が流れることは知られていたが、本研究では、金ナノ微粒子/酸化チタン薄膜/金薄膜の構造を持つ電極を用いることで金薄膜上に伝播型表面プラズモン共鳴励起が生じ、金薄膜から酸化チタンへ電子が流れることを初めて明らかにした。また、金ナノ微粒子のサイズや電極間に加える電圧によって、光電流の向きが反転する波長(上の例では650nm)を制御できることも解明した。

<sup>87</sup>北海道大学プレスリリース : [https://www.hokudai.ac.jp/news/171004\\_pr.pdf](https://www.hokudai.ac.jp/news/171004_pr.pdf)

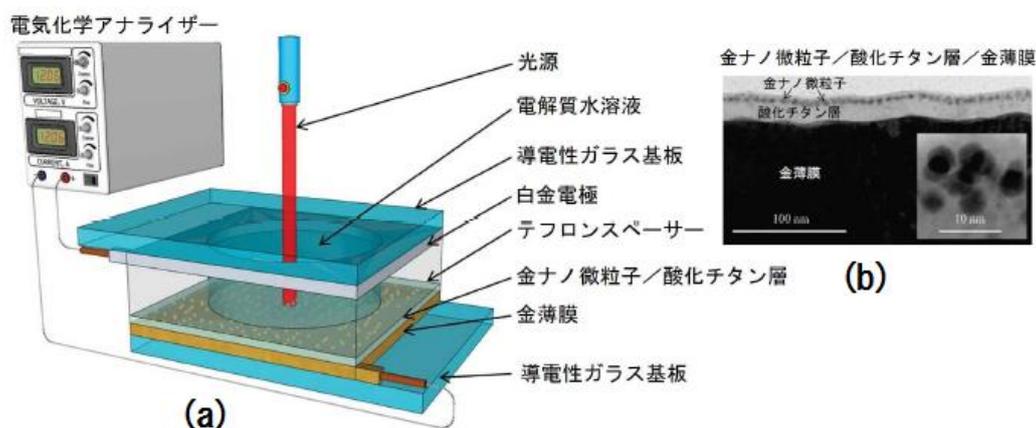


図 3-66 (a)照射光の波長により発生する光電流、並びに光起電力の向きを制御する金ナノ微粒子/酸化チタン/金薄膜電極と、それを用いた光センサの概略図、(b)金ナノ微粒子/酸化チタン/金薄膜電極の透過電子顕微鏡像

## ②科学技術の進歩への貢献

本研究課題では、「光子の有効利用」という概念を提唱し、金属ナノ微粒子が示す光アンテナ機能やプラズモン増強場を利用して、研究期間中の高精細リソグラフィ技術、研究終了後は赤外光・テラヘルツ光の検出システム<sup>88</sup>、水分解システム<sup>86</sup>などの多様な応用開発と提案を行った。特に、光の色で電流の方向が変わる素子という世界で初めてのユニークな素子を実現した<sup>87</sup>。これらの成果は光増強場の有効利用の拡大に貢献するものである。

## ③社会・経済への波及効果

赤外・テラヘルツ光のための CCD カメラの開発に見通しをつけた。これは、国防やバイオイメージング分野において重要な分光機能を有する手のひらサイズの赤外・テラヘルツカメラ開発が要望されている中、その可能性を示した。手荷物検査などへの応用が期待される。また、可視・近赤外光増強場の形成と光電変換により、水を水素・酸素に分解するシステムは、再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを有効利用できる可能性を上げた。光の波長により電流方向が変わる素子は、非常に小さな光の波長の変化が検出可能になるため、インフルエンザや妊娠の簡易検査でのより高感度で高速な医療検査キットや、高感度な光センサの小型化への応用が期待される。

## ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Ueno K., Sun Q., Mino M., Itoh T., Oshikiri T., Misawa H., “Surface plasmon optical antennae in the infrared region with high resonant efficiency and frequency selectivity”, *Optics Express.*, 2016, 24(16), 17728-17737.
- [2] Ueno K., Misawa H., “Surface plasmon-enhanced photochemical reactions”,

<sup>88</sup><http://terasense.com/products/sub-thz-imaging-cameras/>

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 15(1), 31-52.

- [3] Zhong Y., Ueno K., Mori Y., Shi X., Oshikiri T., Murakoshi K., Inoue H., Misawa H., “Plasmon - Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO<sub>3</sub> Single - Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy” , Angewandte Chemie International Edition in English, 2014, 53(39), 10350-10354.
- [4] Hoang C. V., Hayashi K., Ito Y., Gorai N., Allison G., Shi X., Sun Q., Cheng Z., Ueno K., Goda K., Misawa H., “Interplay of hot electrons from localized and propagating plasmons” , Nature Communications, 2017, 8, 771.

#### ⑤その他

上野は、2008年に北海道大学電子科学研究所助教から特任准教授に昇任し、2009年に准教授になった。また、2019年4月に北海道大学大学院理学研究院の教授に昇進する予定である。

### 3.2.4 有機ナノ結晶を用いた次世代型光機能材料の創出(笠井均)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

ナノ粒子の作製において、金属や半導体など無機系における作製法の開発は精力的に進められているが、有機ナノ粒子の作製法は、微細化が簡単でないこと、熱に弱い、汎用性がないことなどの理由でその開発の進みは遅く、それに伴って有機ナノ結晶の構造、物性に関する知見も少ない。

本研究課題では、様々な $\pi$ 共役有機化合物のナノ結晶の作製法として、高い汎用性、簡便、迅速、安価など特徴のある独自開発した「再沈法」について、明らかとなっていない結晶化過程を究明する。それらを基に、対象化合物溶液濃度、溶媒温度、結晶化速度など様々な条件を制御することにより、サイズ、晶形が制御された有機ナノ結晶を作製することを目指した。また、作製された巨大な双極子や磁気モーメントを持つ有機ナノ結晶を、分散液中で電場や磁場などによる外場配向制御を行った状態で固定化させたナノ結晶配向材料を作製することにより、偏光発光材料や光スイッチング材料などの次世代型光機能材料を創出することを目指した。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)再沈法における結晶サイズの制御法の開発、(ii)配向有機ナノ結晶による光機能材料の作製、(iii)再沈法の顔料、薬剤への展開を行った。以下にその概略を記す。

##### (i) 再沈法における結晶サイズの制御法の開発

再沈法とは、対象有機化合物の溶液を貧溶媒中に注入し、急速に溶質を再沈澱させることで有機ナノ結晶を作製する方法である。この手法の特徴の一つは、有機ナノ結晶が直接分散液の状態で作られることであるが、結晶化を制御するためには、その過程を明らかにする必要がある。

結晶化に要する時間を、ペリレンを対象化合物として用いてストップフロー分光装置で測定することにより、再沈操作後、数十msでモノマーが減衰し、ナノ結晶の形成が起こることを明らかにした<sup>[1]</sup>。

また、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。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3-67)、生成するナノ結晶のサイズが小さくなることを明らかにした。また、系に造核剤を入れると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り、結晶サイズを制御することが可能になった。

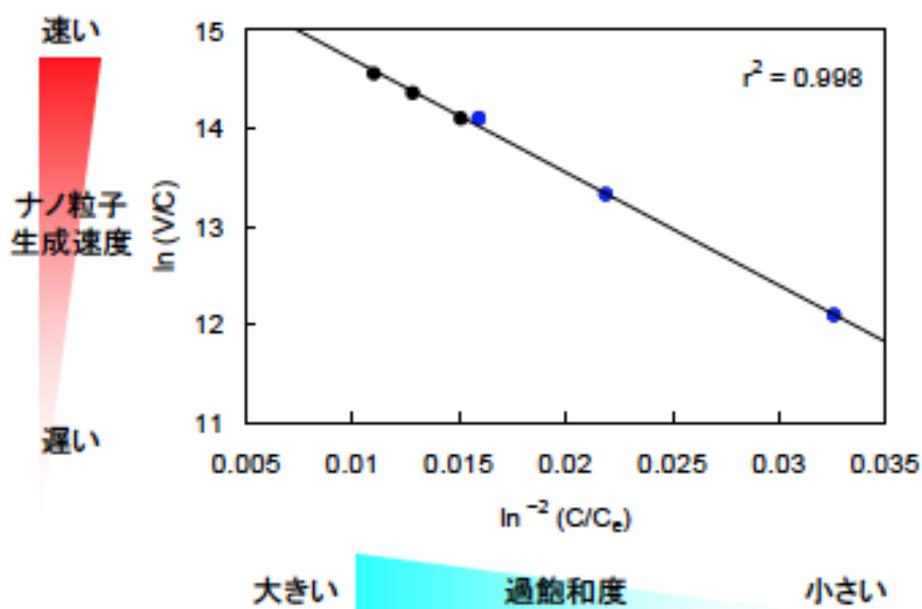


図 3-67 ナノ粒子生成速度と過飽和度の関係<sup>89</sup>

(ii) 配向有機ナノ結晶による光機能材料の作製

有機ナノ結晶の磁場配向に関しては、2T の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、ポリジアセチレン(PDA)ナノファイバー分散液において配向現象を確認することができた。PDA では、傾けたシャーレに PDA の水分散液を入れ自然乾燥させるという自己組織化法でも配向させることができ、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た。

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自己組織化法を用いて配向させ偏光発光材料系を作製した。偏光発光比は 2 倍程度に留まったが、配向有機ナノ結晶の発光材料としての可能性を示せた。

(iii) 再沈法の顔料、薬剤への展開

ディスプレイのカラーフィルターなどに応用される顔料ナノ結晶は、サイズを微小化すればするほど、粒径に起因する光散乱が抑えられ、コントラスト値が向上する。再沈法の結晶の生成速度で粒径を制御できるという、本研究課題で得られた知見を活かし、15 nm 程度の微小顔料ナノ結晶を得ることができ、コントラスト値において、現行品よりも数倍高いことを確認できた。

薬剤展開では、市販抗がん剤のイリノテカンの活性代謝物 SN-38 に着目した。イリノテカンは、SN-38 に水溶性置換基を付与し、体内代謝で加水分解され、薬理活性を有する SN-38 に転換することで抗がん作用を示す。SN-38 のさらに高い抗がん効果を得るためには、が

<sup>89</sup> 「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-: <https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

ん組織に選択的に集積される 100nm 程度の微粒子とし、細胞内への透過性が高い疎水性を実現する必要がある。これらを実現できるものとして再沈法によるナノ薬剤の作製を着想した。

再沈法の対象化合物の溶解度が貧溶媒に対してより低い場合、ナノ粒子結晶化が速くなり、微小化し易くなる知見を活かし、SN-38 を 2 量体にすることにより難水溶化を施した。難水溶化に伴った SN-38 の 2 量体化合物に対して、再沈法を施し、安定な分散性を示す約 50 nm のナノ粒子の水分散液を得ることに成功した。加えて、この水分散 SN-38 殺細胞効果を、本さきかけ研究者の京都大学の村上達也(現富山県立大学教授)との共同研究で検証し、イリノテカンに比べ、より強い殺細胞効果を示すことが分かり、キャリアフリーのナノ薬剤作製への再沈法適用の有効性を確認した<sup>[2]</sup>。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Oliveira D., Baba K., Mori J., Miyashita Y., Kasai H., Oikawa H., Nakanishi H., “Nanocrystallization mechanism of organic compounds in the reprecipitation method by stopped-flow analysis”, Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(10), 1050031-1050035.
- [2] Kasai H., Murakami T., Ikuta Y., Koseki Y., Baba K., Oikawa H., Nakanishi H., Okada M., Shoji M., Ueda M., Imahori H., Hashida M., “Creation of pure nanodrugs and their anticancer properties”, Angewandte Chemie - International Edition, 2012, 51(41), 10315-10318.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)「制癌剤としての応用を目指した新規 2 量体ナノ薬剤の作製と薬効評価」(2011年度～2012年度)で、本研究課題の SN-38 の 2 量体に関する研究成果を継続・発展させた。JST(A-STEP)「太陽電池用のサイズ・多形制御されたフタロシアニンナノ結晶作製法の開発」(2012年度～2013年度)では、再沈法により Y 型チタニルフタロシアニンナノ結晶の作製に成功した。JST 復興促進プログラム「高い眼内移行性を有するナノ粒子眼科製剤の開発と有効性評価」(2012年度～2015年度)と科研費基盤研究(A)「難水溶化という従来の逆の分子設計に基づく新規薬剤ナノ粒子の創製とその薬効評価」(2013年度～2016年度)で、(i)新規ナノ粒子点眼製剤の開発と緑内障治療への応用、(ii)抗がん剤の難水溶化によるナノ治療薬の開発を行い、本研究課題の研究を継続し発展させた(図 3-68)。また、国立研究開発法人日本医療研究開発機構(AMED)橋渡し研究「ナノ薬剤化用置換基の開発」(2015年度)、AMED 橋渡し研究「高い眼内移行性を有するナノ粒子眼科製剤の開発と有効性評価抗腫瘍活

性を有するナノ薬剤の開発」(2016年度)でも本研究課題の研究を発展させた。

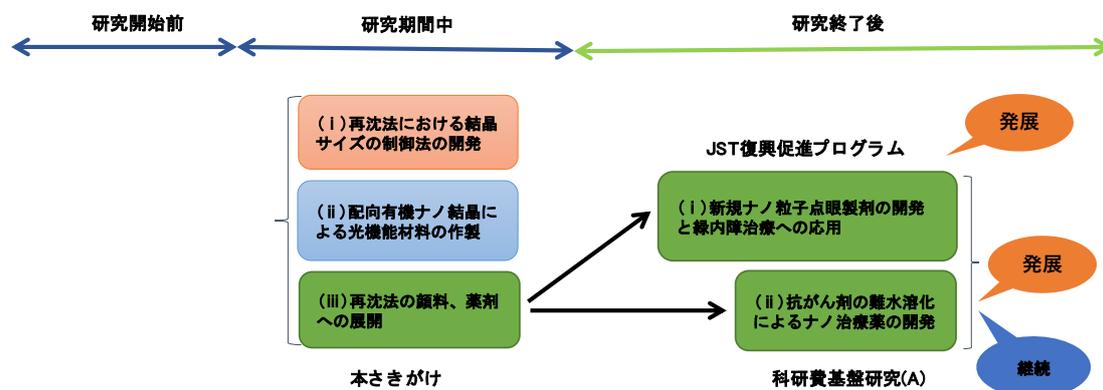


図 3-68 研究助成金と成果の展開状況

(i) 新規ナノ粒子点眼製剤の開発と緑内障治療への応用<sup>90,91</sup>

一般に市販されている点眼薬は親水性化合物のため、最表層が密に接着した細胞で疎水的である角膜のバリア機能により、点眼した薬の0.1%以下しか眼内に移行しない。治療薬の眼内移行性の向上に伴う薬理効果の向上、薬用削減、副作用リスク低減を目指し、眼疾患治療薬を化学修飾で難水溶化し、角膜最表層でも透過するよう再沈法でナノ粒子化した(図 3-69)。

難水溶化した薬物が角膜上皮の最表層を透過し薬効を発現するためには、眼内で加水分解されて親水的な分子となる必要があることから、ラットから眼内の前房水を採取し、前房水中で加水分解される置換基を探索し、トリメチルロック(TML)基が有効であることを見出した。緑内障の治療薬であるブリンゾラミドをTMLで修飾してブリンゾラミド-TMLプロドラッグを合成し再沈法によりナノ粒子化を行い平均粒径200 nmの球状ナノ粒子を生成することができた。このブリンゾラミド-TMLプロドラッグナノ粒子を点眼薬としてラットに投与したところ、投与1時間後に、眼圧が有意に低下し、市販薬の5分の1の量で、同等の眼内移行性や眼圧下降効果が確認できた<sup>[1]</sup>。

<sup>90</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25248044/25248044seika.pdf>

<sup>91</sup> 東北大学プレスリリース :

[http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20170309\\_05web.pdf](http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20170309_05web.pdf)

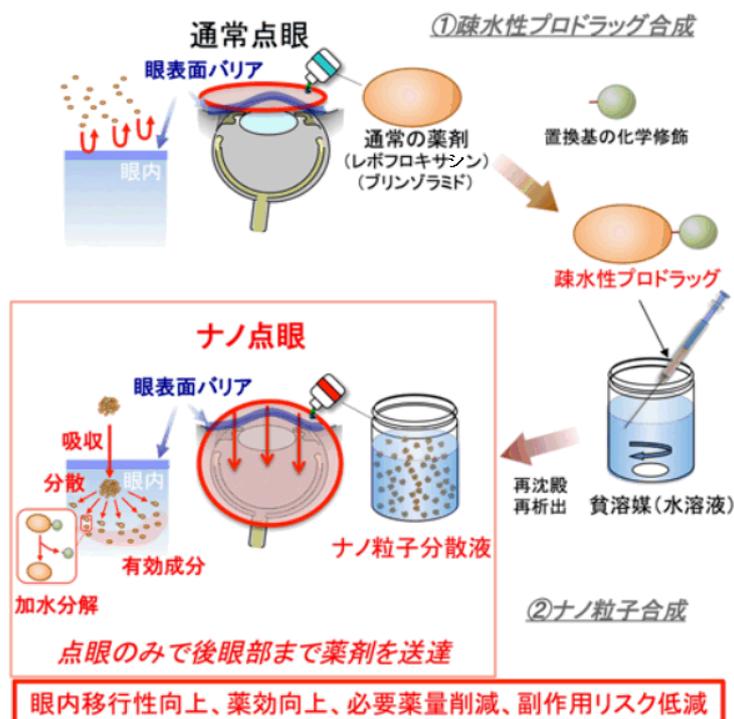


図 3-69 ナノ点眼薬開発の概要<sup>92</sup>

また、市販の点眼薬は白濁しており、点眼後に患者の視野が霞んでしまうという問題点があった。作製したプリンゾラミド-TML プロドラッグナノ粒子点眼薬と市販薬の光透過率を比較したところ、プリンゾラミド-TML プロドラッグナノ粒子点眼薬の光透過率は市販薬の約 100 倍であった。本ナノ粒子点眼薬は薬効の向上と共に使用感の向上にもつながることが分かった。

(ii) 抗がん剤の難水溶化によるナノ治療薬の開発<sup>90</sup>

本研究課題では、イリノテカンの活性代謝物である SN-38 を 2 量体化、難水溶化し、再沈法により作製した分散性の高いナノ粒子が、強い殺細胞効果を示すことを見出した。難水溶化する他の方法として、難水溶性置換基を化学的に付与する方法があり、難水溶化による製剤は親水性を付与する従来とは逆の分子設計方針である。親水性の従来薬剤は、血中移行後、腎臓でろ過され易く患部に届き難いため投薬量が増加することや、正常組織にも拡散し副作用が出易いなど問題がある。そのため、患部に選択的に薬剤を導入するドラッグデリバリーシステム (DDS) として、難水性の薬剤ナノ粒子が期待されている。本研究では、難水溶性で、体内代謝で加水分解され抗がん性を示すナノプロドラッグ粒子の創製を試みた。

SN-38 とポドフィロトキシン<sup>93</sup>の 2 種の化合物を用いて、2 量体化または、様々な置換

<sup>92</sup>JST 復興促進プログラム取り組み・成果：  
[https://www.jst.go.jp/fukkou/pdf/jst-seikajirei2016\\_2.pdf](https://www.jst.go.jp/fukkou/pdf/jst-seikajirei2016_2.pdf)

基を結合させることにより難水溶化し、再沈法により、ナノプロドラッグ粒子を作製した。

ポドフィロトキシンの2量体ナノ粒子は、SN-38の2量体ナノ粒子と同様に培養がん細胞に対して、50%阻害濃度が0.5 $\mu$ M以下と強い殺細胞効果を示した<sup>[2]</sup>。アルキル基で修飾した場合、アルキル基がより長鎖になる程、ナノ粒子の細胞毒性が弱まり、酵素による加水分解速度が遅延する傾向が分かった<sup>[3],[4]</sup>。これらのことから、ナノ薬剤は細胞内に侵入した後、表面から加水分解が進行することにより薬剤化合物の活性体が遊離され、細胞毒性が発現することが分かった。SN-38をコレステロール基で修飾した場合、細胞毒性も加水分解速度もC14のアルキル基で修飾した場合とほぼ同等であった。コレステロール基修飾SN-38のマウスでの血中滞留性を調べたところ、血中での分散安定性が高いため、イリノテカンに比べ、数倍以上長く滞留することが分かった。担癌マウスを用いた抗腫瘍活性では、イリノテカンに比べ抗腫瘍活性が約10倍向上していることが分かった(図3-70)。本研究により、抗がん化合物の難水溶化、ナノ粒子化とその薬効を確認でき、DDSとしてのナノプロドラッグ粒子の作製が再沈法で可能であることが確認できた。

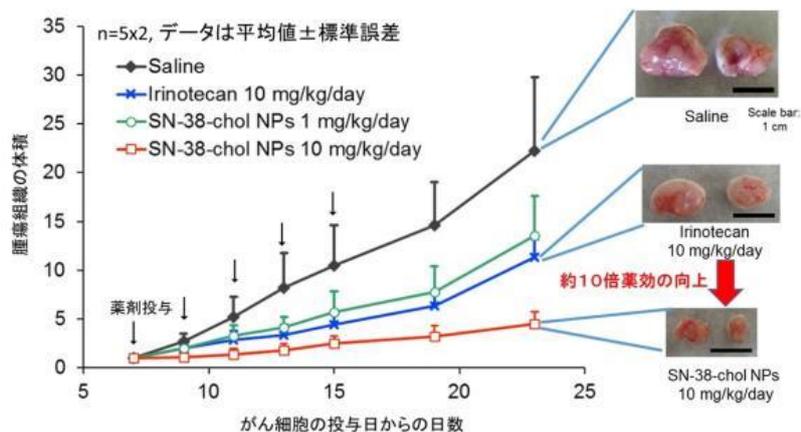


図3-70 コレステロール修飾したSN-38とイリノテカンの抗腫瘍活性<sup>90</sup>

## ②科学技術の進歩への貢献

従来では簡単ではなかった有機系のナノ結晶の作製について、再沈法という独自技術を起点として、そのサイズ制御、高分散性化に関する知見を得、有機ナノ結晶を高い汎用性で簡便、迅速、安価に作製できる可能性を見出した。

特にナノバイオ医療への展開として、難水溶化という従来とは逆の分子設計方針に基づいてナノプロドラッグを作製し、膜のバリアを通過できる点眼薬や、抗腫瘍活性の高い抗がん剤を開発できることを示したことは、ナノバイオ医療、DDSの可能性を拡大したものと考えられる。

これらの成果は、所望の有機ナノ結晶の作製可能性拡大を意味し、今後のバイオ、光学など幅広い分野の応用に対し、有機ナノ結晶の構造、物性に関する知見の蓄積を飛躍的に増やしていくものと期待できる。

<sup>90</sup>ポドフィロトキシシ：ポドフィロトキシシの誘導体が抗がん剤として用いられているエトポシド。

### ③社会・経済への波及効果

粒子のさらなる微細化による眼内移行性の向上、ナノ粒子分散液の安定化などの改良を進め、使用感が良く、副作用リスクの少ない効率的な次世代の緑内障治療の点眼薬は、東北大学大学院医学系研究科眼科学教室と大内新興化学工業との共同研究により開発されたもので、研究加速とともに早期提供が期待できる。この緑内障治療用の点眼薬が、実際に臨床で使用できるようになれば、高齢化社会の緑内障患者増加における失明予防、これに伴う医療費抑制といった効果が期待できる。

また、「難水溶化と再沈法によるナノ結晶の作製」という独自開発の技法により、薬効を示す化合物以外の添加物による副作用の無いキャリアフリーのナノ微粒子純薬を実現できることは、キャリアフリーであるため、薬以外の添加物による副作用が無い上、低コストで大量生産が可能なることから、製薬産業分野への貢献につながるものと考えられる。

JST(A-STEP)のフタロシアニンナノ結晶作製法の開発では、100nm以下のY型チタニルフタロシアニンナノ結晶の作製に成功し、太陽電池の材料になりうることを示し、長寿命の太陽電池の開発につながる成果を挙げた<sup>94</sup>。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Ikuta Y., Aoyagi S., Tanaka Y., Sato K., Inada S., Koseki Y., Onodera T., Oikawa H., Kasai H., “Creation of nano eye-drops and effective drug delivery to the interior of the eye”, *Scientific Reports*, 2017, 7, 44229.
- [2] Ikuta Y., Koseki Y., Murakami T., Ueda M., Oikawa H., Kasai H., “Fabrication of pure nanodrugs of podophyllotoxin dimer and their anticancer activity”, *Chemistry Letters*, 2013, 42(8), 900-901.
- [3] Ikuta Y., Koseki Y., Onodera T., Oikawa H., Kasai H., “The effect of molecular structure on the anticancer drug release rate from prodrug nanoparticles”, *Chemical Communications*, 2015, 51(64), 12835-12838.
- [4] Koseki Y., Ikuta Y., Kamishima T., Onodera T., Oikawa H., Kasai H., “Drug release is determined by the chain length of fatty acid-conjugated anticancer agent as one component of nano-prodrug”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2016, 89(5), 540-545.

### ⑤その他

笠井は東北大学多元物質科学研究所の准教授から教授に昇任した。

---

<sup>94</sup>科学技術振興機構プロジェクトデータベース：  
<https://projectdb.jst.go.jp/grant/JST-PROJECT-12102013/>

### 3.2.5 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(櫻井英博)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

単層カーボンナノチューブの物理特性は、直径・キラル角・螺旋方向により決まるが、それを単一組成で得る製造手法は確立されていない。本研究課題では、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合成という困難な課題を、有機化学的手法によりナノチューブ先端構造であるバッキーボウルを種として、ボトムアップ型アプローチにより解決することを目指した(図 3-71)。

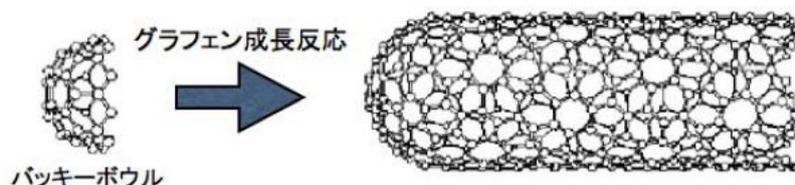


図 3-71 バッキーボウルからのボトムアップ型アプローチ<sup>95</sup>

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)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、(ii)グラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発とバッキーボウル先端へのグラフェン伸張反応のトリガー部位の導入を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) 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

本研究課題に先立って、逐次合成技術を用いて $C_3$ 対称基本バッキーボウルであるスマネンの化学合成法の開発に成功したことから、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と考えられた。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、 $C_3$ 対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネンの不斉合成を試みた。

光学活性のヨードノルボルネン(図 3-72, 1)を出発材料にして、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(1→2)を開発し、*syn*-トリス(ノルボルネン)ベンゼン(2)を合成した。さらに、タンデムオレフィンメタセシス反応(3→4)と脱水素酸化反応(4→5)の改良を行うことにより、*syn*-トリメチルスマネン(5)の合成に成功した<sup>[1]</sup>。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。

<sup>95</sup> 「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-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

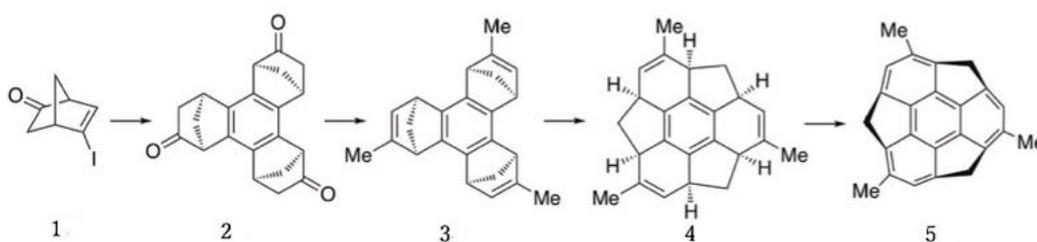


図 3-72 トリメチルスマネンの不斉合成<sup>95</sup>

またトリメチルスマネンのメチル基の代わりに、ホルミル基やヒドロキシ基を有するスマネンの合成にも成功した。これらの官能基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、半球キラルバッキーボウル合成への道を開いた。

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し<sup>[2]</sup>、「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。

(ii) グラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発とバッキーボウル先端へのグラフェン伸張反応のトリガー部位の導入

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、「脱水素酸化芳香環化」が、炭素結合の異性化を伴わない300°C以下の低温下で行う必要がある。そのために、異種金属の混合クラスター触媒の探索を行い、パラジウム/金合金系により、顕著な脱水素酸化芳香環化が130°Cで起こることを見出した<sup>[3]</sup>。

また、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。そこで、モデル分子として、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により確認した。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から、CNTの生成を確認することができ、トリガー部位設計に関する基盤情報を得ることができた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Higashibayashi S., Sakurai H., “Asymmetric synthesis of a chiral bucky bowl, trimethylsumanene”, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(27), 8592-8593.

[2] Tsuruoka R., Higashibayashi S., Ishikawa T., Toyota S., Sakurai H., “Optical resolution of chiral buckybowls by chiral HPLC”, *Chemistry Letters*, 2010, 39(6), 646-647.

- [3] Murugadoss A., Okumura K., Sakurai H., “Bimetallic AuPd nanocluster catalysts with controlled atomic gold distribution for oxidative dehydrogenation of tetralin”, Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(51), 26776-26783.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題が進行中に開始し、終了後も継続した科研費新学術領域研究「精密有機合成によるカーボン $\pi$ 空間の構築」(2008年度～2012年度)と終了後に開始した科研費基盤研究(B)「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」(2011年度～2013年度)で、(i)トリアザスマネンと(ii)フッ素化バッキーボウルの合成に初めて成功し、本研究課題の成果を発展させた。科研費基盤研究(B)「固体物性発現を指向したバッキーボウル分子の設計と合成」(2014年度～2016年度)、科研費新学術領域研究「バッキーボウルをモチーフとする湾曲 $\pi$ 造形」(2014年度～2018年度)、科研費新学術領域研究「 $\pi$ 造形科学:電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」(2014年度～2018年度)では、(iii)スマネン内部炭素への置換基導入法を見出し、(iv)スマネンのおわんの反転メカニズムの解明を行い、スマネンに関する研究をさらに発展させた。図3-73に、これら研究助成金と成果の展開状況を示す。

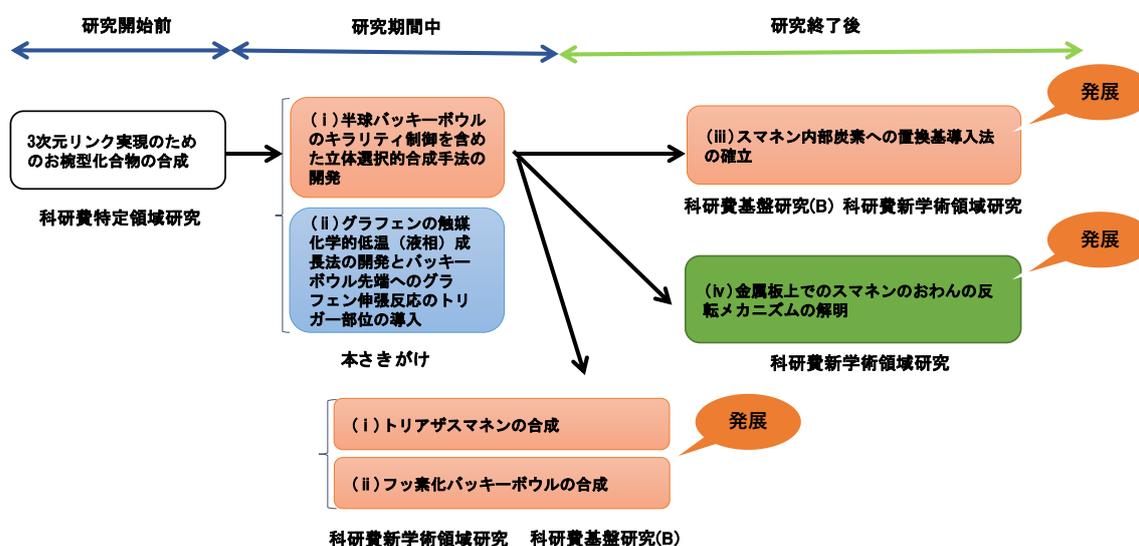


図3-73 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) トリアザスマネンの合成

バッキーボウルの骨格内に窒素原子を有するトリアザスマネンは、窒素原子の導入により電子受容性の向上や金属原子への配位能などの物性が期待されることから、その合成が試みられてきたが、炭素-炭素の結合に比べ炭素-窒素結合は短く、その結果、おわん構造はより深く、かつ大きな歪みを生じるため達成されていなかった。

そこで、本研究課題で開発したキラルバッキーボウルの合成手法を適用して、光学活性の *syn*-アザオキソノルボルネン誘導体を出発材料にして、*syn*-トリス(アザオキソノルボルネン)ベンゼンを経て、トリアザスマネンを合成し、これまで達成されていなかったトリアザスマネンの合成に成功した(図 3-74)。合成されたトリアザスマネンのおわんの深さは 1.3 Å で、スマネンと比べると 0.2 Å 深くなっていた。その結果、おわん(ボウル)反転エネルギーが約 40 kcal/mol となり、スマネンの 20 kcal/mol と比べて極めて大きくなり、室温では安定なエナンチオマーとして存在することが分かった<sup>[1]</sup>。

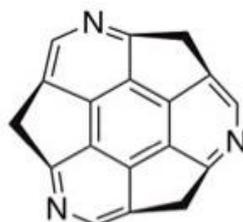


図 3-74 トリアザスマネン

#### (ii) フッ素化バッキーボウルの合成

スマネンはカラム状の結晶構造を形成し、n 型半導体特性を有するが、 $C_5$  対称バッキーボウルであるコラヌレンは、カラム状集合体を形成せず、電子輸送能を示さない。フッ素置換芳香族化合物は n 型半導体特性を有するため、バッキーボウルのフッ素化で n 型特性を付与できると予想される。しかし、従来、その合成法が確立していなかったためバッキーボウルのフッ素化がどのような特性を示すか不明であった。

そこで、トリフルオロメチル基、およびフルオロ基をバッキーボウル骨格に導入する手法の開発を行い、バッキーボウルの一つであるコラヌレンにフッ素が導入されたビス(トリフルオロメチル)コラヌレンと、スマネンのベンジル位の水素を全てフッ素に置換したヘキサフルオロスマネンの合成に成功した<sup>[2]</sup>(図 3-75)。

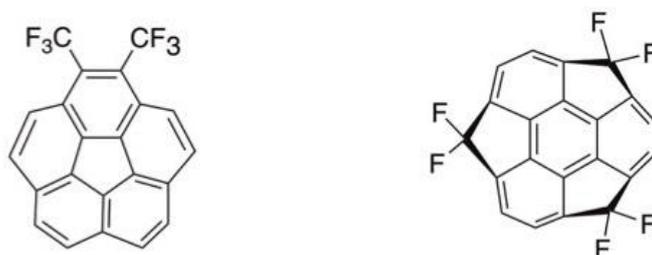


図 3-75 ビス(トリフルオロメチル)コラヌレン(左)とヘキサフルオロスマネン(右)

このフッ素化はスマネンのカラム構造形成に影響を与えず、フッ素による効率的なカラムの遮蔽効果があることから、ヘキサフルオロスマネンが n 型半導体として有望であることが明らかになった。

一方、ビス(トリフルオロメチル)コラヌレンは無置換のコラヌレンとは異なりフッ素が導入されたことにより、スマネンと同様なカラム状の結晶構造を形成するようになり(図

3-76)、その電子輸送能がコラヌレンの1万倍以上( $0.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )に向上することが明らかになった。

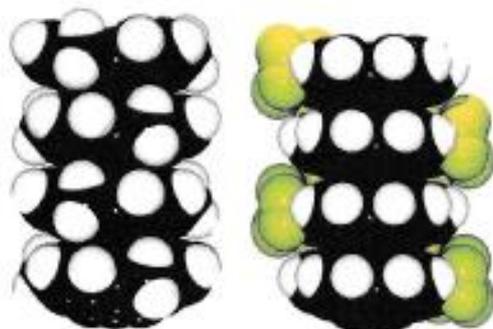


図 3-76 スマネンとビス(トリフルオロメチル)コラヌレンのカラム状積層構造<sup>96</sup>  
左：スマネン 右：ビス(トリフルオロメチル)コラヌレン 白は水素原子、黄色はフッ素原子

### (iii) スマネン内部炭素への置換基導入法の確立<sup>97</sup>

スマネンの内部に置換基が導入されるとおわんの反転が止まり、エナンチオマーを安定な状態で単離することができるようになるが、それまでのスマネンへの置換基の導入は、ベンジル位や芳香環など全てスマネンの外縁部で、スマネンの内部に置換基を導入した例はなかった。

スマネンへの置換基を導入する過程で、ヒドロキシスマネンをブロモ化し、ブロモ化したものを加溶媒分解することによりスマネンの内部に置換基を導入することが可能であることを見出した<sup>[3]</sup>(図 3-77)。

図ではヒドロキシ基と *o*-メチル基の例を示しているが、さらに、Friedel-Craft 型の置換反応により、安定な炭素-炭素結合を内部炭素に導入することも可能であった。このことは、スマネンの軸方向に官能基を導入したことを意味しており、おわんの反転が止まり、エナンチオマーを安定な状態で単離できるようになり、金属表面などに対しておわんを、アームを介して整列配向させることが可能となる。この内部炭素に炭素結合したスマネン誘導体を化学変換して硫黄官能基を導入したスマネンを作製したところ、このスマネン誘導体は金表面に結合し、おわんの凹面が表面に配列した金ナノロッドを調整することができた。この成果は、湾曲  $\pi$  面の曲面/曲面相互作用を利用したセンサの開発などへの展開が期待される。

<sup>96</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23350024/23350024seika.pdf>

<sup>97</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26288020/26288020seika.pdf>

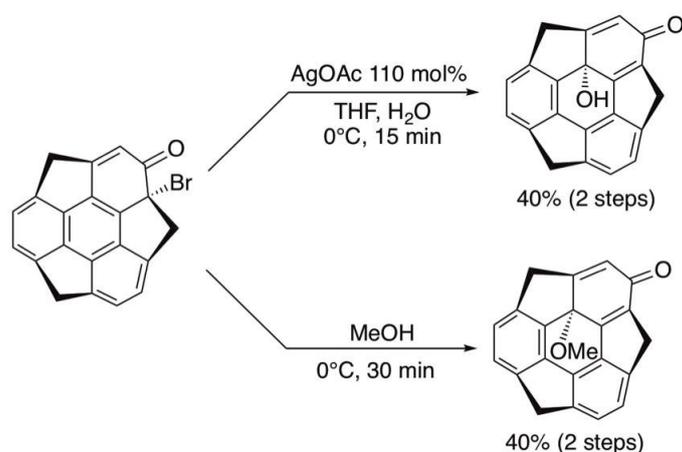


図 3-77 内部炭素に置換基が入ったスマネンの合成

(iv) 金属板上でのスマネンのおわんの反転メカニズムの解明<sup>98</sup>

金属板に吸着したスマネン分子は、おわんを上向き、あるいは下向きに配向させ、このおわんが反転することから、湾曲した $\pi$ 系の動的挙動を利用する研究を東京工業大学木口学らと展開した。

室温でスマネン分子溶液に金基盤を浸漬させることにより、金表面にスマネン分子膜を作製した。作製した分子膜を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観察すると、分子が最密充填構造をもつ秩序膜を形成しており、スマネン分子は上向き配向を取っていることが明らかになった。作製した分子膜に STM の探針を近づけると局所的に構造が変化し、上向きの配向で金に吸着していたスマネン分子が反転して下向きの配向を取ること、また、反転によりスマネン単分子の伝導度が変化することが分かった。

STM 探針によって誘起される分子の配向変化メカニズムを実験および理論計算により検討したところ、STM 探針から注入する電子量を増やしても配向変化は促進されず、電子的な効果ではないことが分かった。一方、理論計算では、スマネン分子の反転に要するエネルギーが STM 探針を近づけることにより劇的に減少することが分かり、分子の配向変化は機械的な力により誘起されることが明らかになった<sup>[4]</sup>。スマネン単分子の配向を 1 記憶素子として利用する記憶媒体は、形状保持に電気は不要であり、スマネンが高密度に充填されていて 1 平方インチあたり 600 テラビットに相当することから、低消費電力の不揮発性分子メモリへの展開が期待できる。

② 科学技術の進歩への貢献

バッキーボウルのエナンチオマー合成、トリアザスマネンの合成、フッ素化バッキーボウル、ビス(トリフルオロメチル)コラヌレンとヘキサフルオロスマネンの合成、スマネンの内部炭素への置換基の導入などを達成し、バッキーボウルの合成、化学修飾の分野で研

<sup>98</sup> 科学研究費助成事業データベース : <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PLANNED-26102002/>

究を絶えずリードしてきた。また、ホルミル基を有するスマネンの合成にも成功したが、このことは、ホルミル基は既存の手法を用いて様々な官能基への変換が可能であることから、様々な官能基を有するスマネンの合成を可能にした。

トリアザスマネンを合成することにより、トリアザスマネンのおわんの深さがスマネンと比べると深くなり、その結果、おわんの反転エネルギーがスマネンと比べて大きくなり、室温では安定なエナンチオマーとして存在することを明らかにした。また、バッキーボウルのフッ素化では、コラヌレンがフッ素化されることによりスマネンと同様なカラム状の結晶構造を形成するようになりその電子輸送能がコラヌレンの1万倍以上になることを明らかにし、バッキーボウルの誘導体の新たな物性の発見に貢献した。

さらに、スマネン内部炭素への置換基導入によりおわんの凹面が表面に配列した金ナノロッドを調整し、センサへの応用の可能性を示したことや、スマネンの反転を利用した記憶素子としての応用の可能性など、スマネンの構造的特性に基づいた応用面での可能性を示した。

### ③社会・経済への波及効果

スマネン単分子の配向を1記憶素子として利用する記憶媒体は、1平方インチあたり600テラビットに相当することから、現在のハードディスク駆動装置の数百倍の記憶容量に相当する。この低消費電力の高密度不揮発性分子メモリが実用化されれば、メモリの高密度化と低消費電力化が求められる今後のAIやIoTデバイスなどへの応用が期待される。これらの成果は数紙の新聞で紹介された。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Tan Q., Higashibayashi S., Karanjit S., Sakurai H., “Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped bucky bowl”, *Nature Communications*, 2012, 3, 891.
- [2] Schmidt B.M., Topolinski B., Yamada M., Higashibayashi S., Shionoya M., Sakurai H., Lentz D., “The synthesis of hexafluorosumanene and its congeners”, *Chemistry – A European Journal*, 2013, 19(10), 3282–3286.
- [3] Ngamsomprasert N., Dang J.-S., Higashibayashi S., Yakiyama Y., Sakurai H., “Sumanene derivatives functionalized at the internal carbon”, *Chemical Communications*, 2017, 53(4), 697–700.
- [4] Fujii S., Ziatdinov M., Higashibayashi S., Sakurai H., Kiguchi M., “Bowl Inversion and Electronic Switching of Buckybowls on Gold”, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(37), 12142–12149.

#### ⑤その他

櫻井は、分子科学研究所から大阪大学大学院工学研究科に転出し教授に昇任した。また、2013年に IUPAC Distinguished Award on Novel Materials and their Synthesis、2014年に「精密合成法を基盤とした非平面 n 共役化合物「バッキーボール」に関する研究」で日本化学会学術賞を受賞した。

### 3.2.6 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(長谷川裕之)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

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が、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。このことから、有機ナノデバイスの実用化には、低コストで制御性が良く、且つ高性能なデバイスの作製が可能なプロセスを実現することが必要である。

本研究課題ではナノワイヤを電極間に架橋成長させることが可能な「ナノ電解法」を用い、新しいナノデバイス製造法の開発をする。原料分子の電気分解の際、電気伝導に有利な配列を自ら形成するため、高性能な有機トランジスタの実現が期待できる。また、電解に用いる電極基板を印刷技術で作製し、全ての工程を大気中で行うことを可能とする。結果として、高性能なナノデバイスの省エネルギー・低環境負荷な製法としてナノ製造技術のブレークスルーの一つとなることを目指す。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、「ナノ電解法<sup>[1]</sup>」(図3-78)を基に、(i)出発原料の合成とナノ単結晶作製、(ii)ナノ電解法によるトランジスタ構造作製法の確立と電界効果特性の解明、(iii)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確立を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) 出発原料の合成とナノ単結晶作製<sup>99</sup>

ナノ単結晶の基となる材料は、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)を対象として作製した。これらの材料を用いてナノ単結晶を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)の制限視野電子線回折法を用いて単結晶の形成を確認した。

##### (a) 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を合成し、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、有機超伝導体として知られるテトラメチルテトラセレンフルバレン(TMTSF)、ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン(BEDT-TTF)<sup>100</sup>や有機導電体として知られるテトラチアフルバ

<sup>99</sup> 「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 ー平成22年度終了研究課題ー：  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

<sup>100</sup> Miyahira T. et al., Cryst. Growth Des., 2013, 13(5), 1955-1960.

レン(TTF)<sup>101</sup>、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、Ni(dmit)<sub>2</sub>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た。

(b) 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の作製

ジシアノコバルトフタロシアニン<sup>[3]</sup>のカリウム塩をメタノール中で電解することにより、ナノ単結晶を得た。このほか、リチウムフタロシアニン、ナトリウムフタロシアニン<sup>[2]</sup>の電解によってもナノ単結晶が得られた。

(c) 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(=キャリアドーブ)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、複分解によりビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウム塩とし、この材料の電解によって微小スケールの単結晶を得た。

(ii) ナノ電解法によるトランジスタ構造作製法の確立と電界効果特性の解明<sup>99</sup>

電極ギャップ間に選択的に単結晶を成長させ[図3-79(a)]、トランジスタ構造を作製するのに適した条件を検討し、図3-79(b)<sup>102</sup>に示す電界効果を得た。さらに、多種多様な有機材料において、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。その結果、いずれの材料でもギャップ部分への選択作製が可能であることを明らかにした。なかでもジシアノコバルトフタロシアニン系材料<sup>[3]</sup>、有機超伝導体としても知られているTMTSFやBEDT-TTF<sup>100</sup>、TTF<sup>101</sup>、TCNQにおいて針状ナノ単結晶形成の高い選択性があることが判明した。さらに、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、選択性が向上することが明らかになった。

また、トップゲート型構造<sup>103</sup>などの多層構造を実現するため、ナノ単結晶の固定、埋め込み化の手法を検討した結果、ポリアセチルセルロース膜の貼り付け法により固定・埋め込み化に成功した。

<sup>101</sup>Hasegawa H., J. Mater. Chem. C, 2015, 3(34), 8986-8991.

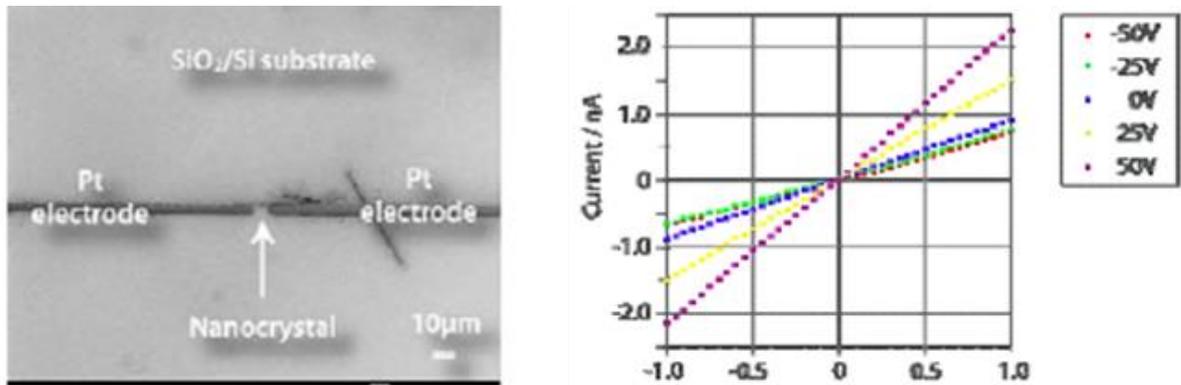
<sup>102</sup>Hasegawa H., Mat. Today Comm., 2016, 7, 11-15.

<sup>103</sup>電極ギャップ間に選択的に成長させた単結晶の上に絶縁物を介してゲート電極を設けた構造。材料科学の基礎:

[https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1366\\_mmb6.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1366_mmb6.pdf)



図3-78 ナノ電解法<sup>104</sup>



(a) ナノ単結晶によるトランジスタ構造

(b) ナノ単結晶の電界効果例

図3-79 ナノ単結晶によるトランジスタ構造および電界効果特性

上述のように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。

電子特性の評価の結果、TTF<sup>101</sup>、TMTSF、リチウムフタロシアニン<sup>105</sup>、ナトリウムフタロシアニン<sup>[2]</sup>の系など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、電界効果特性があることを明らかにした。

(iii) 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確立<sup>99</sup>

本研究課題の手法は常温、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り、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

<sup>104</sup>情報通信研究機構プレスリリース：<https://www.nict.go.jp/press/2012/02/10-1.html>

<sup>105</sup>Hasegawa H., Sci. Adv. Mater., 2014, 6(7), 1548-1552.

行うことで、全ての工程を大気中で行うことが可能となった<sup>106</sup>。そこで、マテリアルプリンタを用いた電極基板作製と電極間へのナノ電解法の適用を検討した。電極材料として金、および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できた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Hasegawa H., Noguchi Y., Ueda R., Kubota T., Mashiko S., “Organic Mott insulator-based nanowire formed by using the Nanoscale -electrocrystallization”, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 2491-2494.
- [2] Hasegawa H., “Fabrication of Sodium Phthalocyanine Nanocrystals Using Nanoscale Electrocrystallization”, *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(8), 2271-2274.
- [3] Hasegawa H., “Site-selectively Fabricated Phthalocyanine Neutral Radical Nanocrystals: Structure and Electrical Properties”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(47), 7890-7895.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題の成果であるナノ電解法を基にした高性能有機ナノ結晶トランジスタ構築を踏まえ、本研究終了後、素子開発技術の改良と応用および実用化のために各種プロジェクト研究を遂行している。本研究終了後、科研費基盤研究(C)「有機ナノ単結晶の形成制御による機能発現とデバイス化」(2012年度～2014年度)、引き続いて科研費基盤研究(C)「独自形成法が創出する有機ナノ単結晶デバイス」(2017年度～2019年度)および科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「固液界面を利用した高制御性メゾスコピック構造形成システムの構築」(2017年度～2018年度)により、本研究課題を継続、発展させている。また、2011年度からは有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの電子物性に関する研究を開始し、更に2016年度からはバイオ材料のパターニングによるセンシングデバイスの開発に関する研究を開始している。これらはさきがけで得られた成果と有機的に連携しつつ新たな研究へ展開させている。主な研究の流れは図3-80に示し、以下に、主な成果の概要を述べる。

---

<sup>106</sup>Hasegawa H., *Applied Materials Today*, 2017, 9, 487-492.

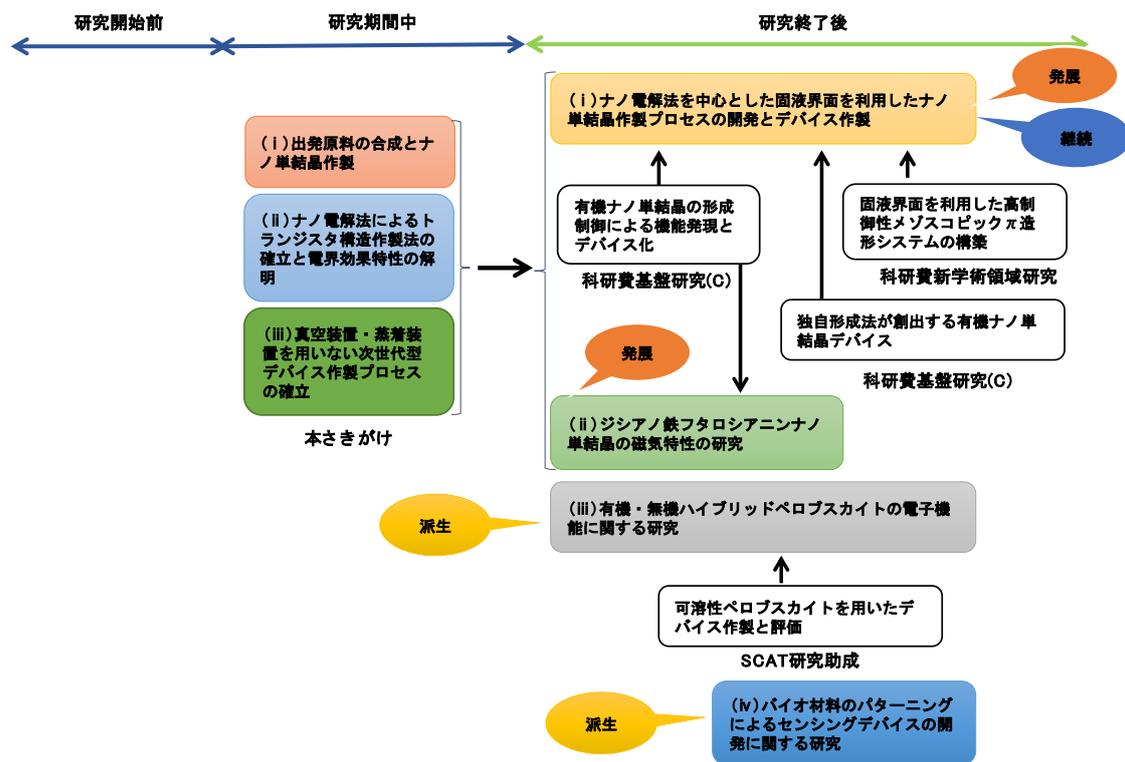


図3-80 研究助成金と成果の展開状況

研究期間中は電界効果素子に着目した研究であったが、研究終了後は「さきがけ直系の研究テーマ」として、電子機能デバイスだけでなく光機能デバイスや磁気機能デバイスへの応用にも着目し、研究を進めた[(i)、(ii)]。また、さきがけ研究で得られた知見や経験を活かした「さきがけ成果を基に新たに立ち上げた研究テーマ」として、ペロブスカイト型の結晶構造をもつ材料において、現在研究が活発な太陽電池などのデバイス利用に有利なその電氣的性質とバンドギャップを調節するための指針を見出す研究を行った[(iii)]。また、インクジェット技術を利用したバイオ材料のパターニングに取り組み、それを利用した視覚情報処理デバイスの開発を行った[(iv)]。

・さきがけ直系の研究テーマ

(i) ナノ電解法を中心とした固液界面を利用したナノ単結晶作製プロセスの開発とデバイス作製

次世代の省エネルギー・低環境負荷な手法による有機単結晶デバイス製造プロセスの確立とその有機単結晶デバイスの高性能化・高機能化を目指し、デバイス作製を指向した有機微小単結晶作製技術の開発、および高性能・高機能デバイスの創出を研究展開した。これまでの研究で開発した、ナノ単結晶を電極間にピンポイントで作り込むことのできる独自の手法「ナノ電解法」をデバイス作製に利用した。この研究においては、科研費基盤研究の中で共同研究者が新たな手法として、光照射によって電極を用いずに導電性結晶を成

長させる独自の手法「光誘起導電性結晶成長法」を開発した。ナノ電解法に加え、この手法のデバイス作製への応用について検討した。この手法は、構成成分の光吸収能力を利用し、励起した電子を異種の分子へ伝達させることで酸化還元を施し、結晶成長させるものである。結晶成長には電力は不要で、究極の低環境負荷プロセスである。

(ii) ジシアノ鉄フタロシアニンナノ単結晶の磁気特性の研究<sup>[4]</sup>

ナノ電解法によるジシアノ鉄フタロシアニンナノ結晶の磁気特性を検討した。ナノ電解法を用いてジシアノ鉄フタロシアニンナノ単結晶を初めて作製した。このナノ単結晶においてはフタロシアニン中の鉄原子が持つ局在スピントとフタロシアニンの $\pi$ 電子である伝導電子とが強い相関を示す。その結果、負の巨大磁気抵抗効果を有機ナノ結晶としては世界で初めて確認した。また、この巨大負磁気抵抗はその分子構造および結晶構造に由来する角度依存性を持っていることも確認した。このように、ナノ電解法を利用した磁性有機ナノ結晶の作製によって有機スピントロニクスデバイスを形成できることを示した。

・ さきがけ成果を基に新たに立ち上げた研究テーマ

(iii) 有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの電子機能に関する研究

さきがけ研究で得られた電子デバイス作製、評価技術に関する知識を基に、新たな材料系において電子デバイスに有用な研究を展開した。具体的には金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料において溶液プロセスによる材料調製、および電子機能の調整を行ったところ、材料設計に有用な指針がいくつか得られた。このプロジェクトは、一般財団法人テレコム先端技術研究支援センターのSCAT研究助成によって研究展開・発展させている。

- ヨウ化スズハイブリッドペロブスカイトのインジウムドーピングによる電子状態の制御

本研究では、光デバイスへの応用のために、半導体バンドギャップについて異種元素の注入を検討し、電子特性にどのような変化が現れるか検討を行った。ナノ電解法によるヨウ化スズハイブリッドペロブスカイトへのインジウム注入の電子状態を検討した結果、インジウム注入によってはヨウ化スズハイブリッドペロブスカイト結晶のバンドギャップは変わらず、抵抗率は減少することが判明した。

溶液プロセスを用いて、スズとインジウム混合のペロブスカイト結晶を作製した。ドーピングを 22ppm とほんの少し注入しただけであるが、室温で  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  から  $10^{-1} \Omega \text{ cm}$  へと抵抗率が増加した。注入量を減少させると、結晶の金属性は減少したが、キャリア密度は変化しなかった。図 3-81 に作成した試料の原子模型と抵抗率の変化を示した。以上の結果より、系列外の金属原子を注入する方法は、バンドギャップやキャリア密度を変えずに、ヨウ化スズハイブリッドペロブスカイトの抵抗率を変えられることが分かった<sup>[1]</sup>。

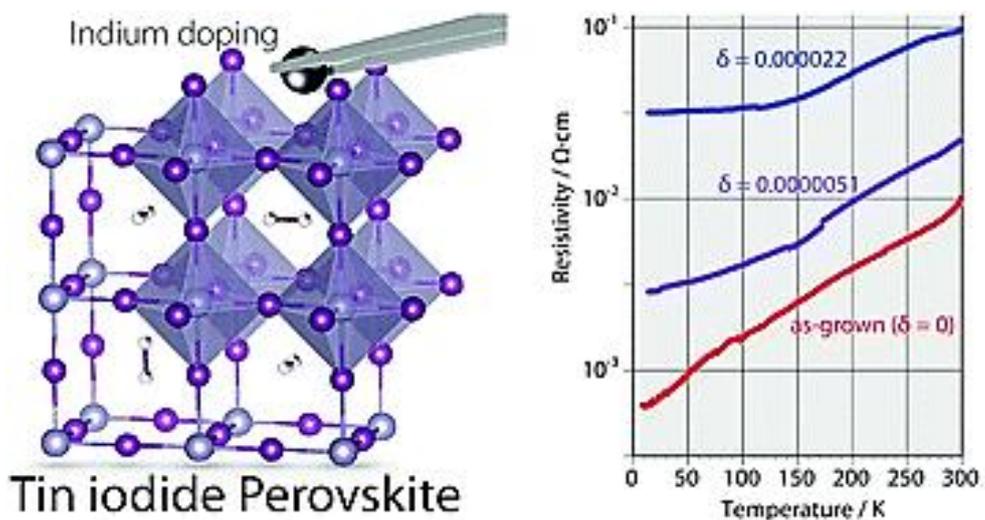


図 3-81 インジウム注入時のヨウ化スズペロブスカイト結晶の結晶構造(左図)と注入量に対する抵抗率温度特性(右図)

-臭化スズ、および臭化鉛の有機・無機ハイブリッドペロブスカイト半導体へのホール注入  
 試料として、上記化合物のヨウ素を臭素へと変えた大きなバンドギャップをもつ化合物について、電気特性とバンドギャップの関係についての研究を行った。バンドギャップが 2.5eV~2.9eV をもつ同形積層の  $A_2MBr_4$  ペロブスカイト ( $A = C_6H_5C_2H_4NH_3^+$  and  $C_6H_9C_2H_4NH_3^+$ ,  $M = Sn$  and  $Pb$ ) 半導体を用いた。成長した直後の  $A_2MBr_4$  ペロブスカイトはヨウ素の同形より低伝導であるが、ホール注入されると導電性が向上することが分かった。さらに、ホール注入は  $A_2MBr_4$  ペロブスカイトのバンドギャップを広範囲に調整することに効果的であることを示した。図 3-82 にホールドーピングした試料の結晶構造と注入効果の電子特性を示す [2]。

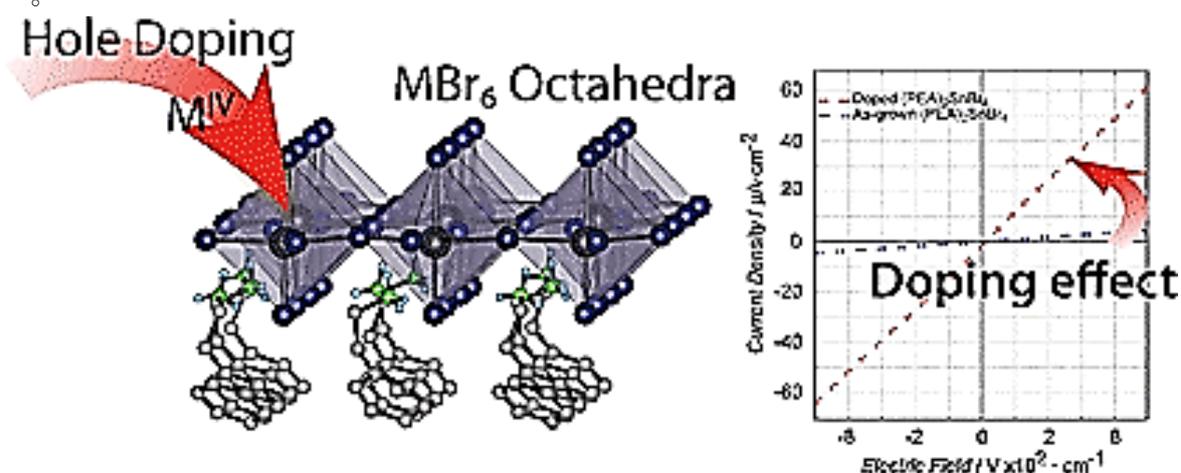


図 3-82 ホールドーピングしたペロブスカイト試料の結晶構造(左図)と注入効果の電子特性(右図)

-他元素のドーピングあるいは置換による有機ナノ半導体バンドギャップ制御

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト結晶の電子特性の研究の中で、ヨウ化スズペロブスカイト結晶の中へのスズの14族グループと異なる15族グループのビスマス原子のドーピングにより、バンドギャップを1.3eVから0.8eVへと減少させることが可能となった(図3-83)<sup>[3]</sup>。これは、ビスマスを10%以内で制御すると連続的に制御できることが分かった。

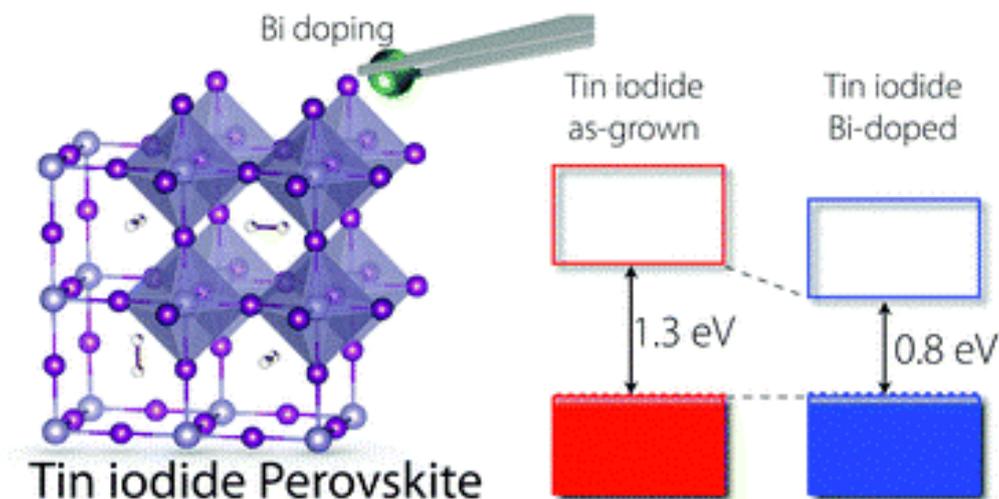


図3-83 ビスマス置換によるヨウ化スズ結晶の原子構造とバンドギャップの変化

一方、臭化スズ有機・無機ハイブリッドペロブスカイト結晶の電子特性を評価した結果、結晶成長後の抵抗率は $10^6 \Omega \text{ cm} \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ と非常に高抵抗な絶縁性を示した。この結晶から、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3(1-x)}\text{I}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )の $x$ を変えて臭化スズ系ペロブスカイト結晶でのヨウ素置換効果を検討した。その結果、ヨウ素を臭素に置換することにより価電子帯の上端をエネルギー的に下げ、バンドギャップを1.3eVから2.0eVへと連続的に変化させることができた<sup>107</sup>。以上のように、元素ドーピングあるいは元素置換により有機・無機ハイブリッドペロブスカイトのバンドギャップを制御できることを示した。

#### (iv) バイオ材料のパターニングによるセンシングデバイスの開発に関する研究

さきがけ研究で得られたインクジェット法による材料のパターニング技術に関する知識を基に、通常の半導体技術ではパターニングが困難なバイオ材料のパターニングに挑戦し、バイオメテリック視覚情報処理デバイスの開発を進めている。

視覚情報処理デバイスに用いるバイオ材料としては、高度好塩菌に含まれる光受容性タンパク質バクテリオロドプシン(bR)を用いた。これをインクジェット塗布するための条件を見出し、自在なパターン塗布を可能とした。次に、インクジェット法によって得られた印刷基板と無加工の対極用ITO基板の間にスペーサーを挟み、間に緩衝剤を添加した塩

<sup>107</sup>Hasegawa H., Inabe T., New J. Chem., 2016, 40(8), 7043-7047.

化カリウム溶液を加えることで光検出デバイスを構築した。このデバイスでは光照射によって bR に含まれるレチナールの異性化に始まる光化学反応サイクルに伴うプロトンポンプが起こり、微分応答の光電流が流れる。そこでこのデバイスに波長 568 nm のレーザー光を照射し、生じた電流を測定したところ、ディップコート法で作製したデバイスと同様の電流応答が見られたことから、インクジェット塗布によって bR が劣化することなく膜作製が可能であることがわかった。

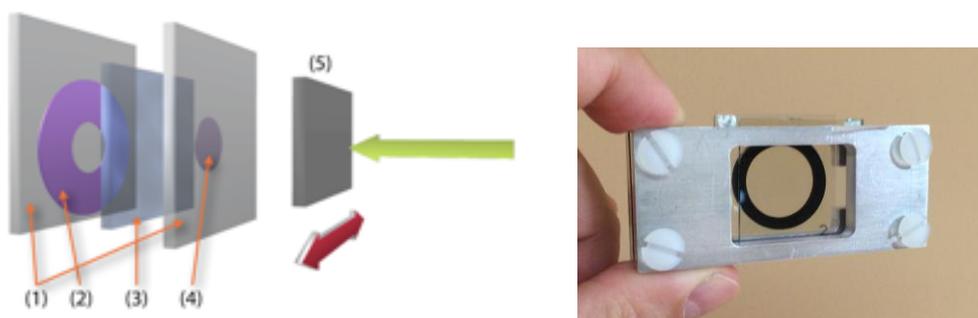


図 3-84 (左)Difference of Gaussian(DOG)フィルタ素子の模式図。(1)ITO 基板、(2)(4) bR 印刷パターン、(3)電解質溶液、(5)光照射実験用シャッター。(右)実際に作成したセル。

次に視覚情報処理デバイスの 1 つで、物体の輪郭を抽出する機能がある Difference of Gaussian (DOG) フィルタは、パターンを描画した 2 枚の印刷基板を作製し、その間にスペーサーを挟み、間に緩衝剤を添加した塩化カリウム溶液を加えることで構築できる(図 3-84)。また、視覚情報処理デバイスの構築においては、これまで膜作製の難しさから、DOG 関数や Gabor 関数で表される領域を 2 値化して薄膜作製を行っていたが、インクジェット技術で複数回印刷することで、本来の関数の形状により近い素子の構築が可能であると考えられる。実際、印刷回数の違いによる bR 薄膜の電流応答特性からは、印刷回数の増加に伴い、光電流の強度が線形に増加する傾向が見られた<sup>108</sup>。この画像処理機能のあるセンサは無電源で動作することから、今後ロボットや自動運転車のセンサとして応用の可能性が示された。

## ②科学技術の進歩への貢献

多くの材料を使用した有機ナノ単結晶による二電極素子を幅広い用途に用いるための基礎研究を行い、電界効果トランジスタ、有機光素子、有機磁性素子などへの適用の可能性を示した。

具体的には、鉄フタロシアニンの有機ナノ単結晶の作製に成功し、有機ナノ単結晶としては世界で初めて負の巨大磁気抵抗効果を見出した。磁気機能を導入した有機ナノ単結晶がスピニエレクトロニクスデバイスを形成できることを示した。

更にはその後の共同研究によって、無電解で光照射によってナノスケールの単結晶の成

<sup>108</sup>第 65 回応用物理学学会春季学術講演会(2018)、材料技術研究協会討論会(2018)口頭講演奨励賞受賞。

長が可能であることも示した。

また、さきがけ研究の知見を基に取り組んだ有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料の研究においては、トランジスタや現在研究が活発な太陽電池への応用に有効な指針として、ホール注入法や異種金属ドーピング法により、ペロブスカイト結晶のバンドギャップや電気伝導度を制御できることを示した。これは、シリコン結晶の半導体材料は溶液プロセスでは、p型、n型ドーパントの注入は困難であるが、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト結晶では溶液プロセスでバンドギャップが制御でき、低環境負荷な手法で広範囲の波長領域を制御した電子デバイスが作製できる可能性を示した。

更にさきがけで取り組んだ印刷技術を利用したバイオミメティック視覚情報処理デバイスの作製では、生体材料の自在なパターンングを実現し、画像処理機能を有する無電源の光センサが実現された。次世代のロボットや自動運転車に役立つセンサ技術としての利用の可能性が示された。

### ③社会・経済への波及効果

本研究により開発したナノ電解法によるナノ単結晶による新しいデバイス製造技術は電極を含めてすべて大気中のプロセスでデバイス製造を行うことができ、(a)高真空・高エネルギー装置が不要なため省エネルギー、(b)ピンポイントでデバイス作製できるため省資源を実現できる。この製造法で実用的なデバイスが作製できればその社会的・経済的な波及効果は大きい。具体的には、2012年に国立研究開発法人情報通信研究機構(NICT)が「ナノワイヤ作製キット」を開発し、岩田硝子工業から販売されている<sup>104</sup>。デバイスとして、有機ナノ単結晶による高効率電子デバイスやその他光機能デバイスの可能性を示した。また磁気デバイスにおいても磁性有機ナノ単結晶によるスピントロニクス素子実用化への可能性を示した。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Kobayashi K., Hasegawa H., Takahashi Y., Harada J., Inabe T., “Electronic Properties of Tin Iodide Hybrid Perovskites: Effect of Indium Doping”, *Materials Chemistry Frontier*, 2018, 2, 1291-1295.
- [2] Lorena G.S., Hasegawa H., Takahashi Y., Harada J., Inabe T., “Hole doping of tin bromide and lead bromide organic-inorganic hybrid semiconductors”, *Chemistry Letters*, 2014, 43(10), 1535-1537.
- [3] Hasegawa H., Kobayashi K., Takahashi Y., Harada J., Inabe T., “Effective band gap tuning by foreign metal doping in hybrid tin iodide perovskites”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(16), 4048-4052.
- [4] Hasegawa H., Matsuda M., Tajima H., “Giant negative magnetoresistance in an organic nanocrystal: Site-selective device fabrication by nanoscale

electrocrystallization” , Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(39),  
6416-6421.

#### ⑤その他

長谷川は情報通信研究機構特別研究員、北海道大学理学研究科特任助教、情報通信研究機構研究員、主任研究員を経て、2018年より島根大学教育学部自然環境教育専攻准教授となった。

### 3.2.7 基本論理素子に向けたナノスピバルブ構造の選択形成(原真二郎)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

半導体ナノテクノロジー研究の分野では、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。半導体スピントロニクス研究では、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ことが現状である。

本研究課題では、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(MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy法)を応用し、半導体材料(ウェハ)上でスピバルブ<sup>109</sup>を実現する強磁性体/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ことを目指す。具体的には、電子線(EB)リソグラフィー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、ナノメートルの極微細領域に「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し、ナノスピバルブ(磁気抵抗)構造の実現と基本論理素子の実現を目指した。

##### ② 期間中の研究成果

選択された微細領域へのナノ結晶[ナノクラスタ<sup>110</sup> (NC)]作製のために、GaAs(111)B<sup>111</sup>(以後GaAs基板)あるいはn型Si(111)ウェハ(以後Si基板)を用い、ウェハ全面に非晶質SiO<sub>2</sub>膜(20~100nm)を形成し、電子線リソグラフィーにより所望の位置に部分的に表面を露出させた(開口部: 円形100nm~300nm、500nm~1000nmの2種類)ウェハを準備した。このウェハを用いたNC作製技術開発および強磁性体/半導体ヘテロ接合ナノ構造のデバイス化を試み、本研究課題では、(i)磁性体MnAs基板上への選択ナノ結晶[ナノクラスタ(NC)結晶]の形成技術確立、(ii)作製した単体素子の基礎物性評価とMOVPE選択成長用マスクパターン最適化、(iii)横方向ナノスピバルブ(磁気抵抗)素子構造の試作を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) 磁性体MnAs基板上への選択ナノ結晶[ナノクラスタ(NC)結晶]の形成技術確立

<sup>109</sup>スピバルブとは、反強磁性層と強磁性層で構成されるピン層と、強磁性層のみで構成されるフリー層で非磁性層を挟んだ構造においてフリー層の磁化の向きを制御することによって、あたかもバルブを開閉するように流れる電流の量を制御すること、あるいはその機能。

<sup>110</sup>ナノクラスタとは、数個から数百個の原子・分子が集まってできる集合体。ここではナノ結晶の意味で使っている。

<sup>111</sup>GaAs(111)B: GaAs結晶の(111)面には表面にGa原子のみのA面とAs原子のみのB面がある。

(a)横方向ナノ磁気抵抗素子に向けた高均一NC列の選択形成技術の確立

ウェハ面に並行(横方向)にナノ磁気抵抗素子を作製するために、GaAs基板上に磁性体MnAsのNC(MnAs-NC)をMOVPE法で作製を試みた。しかし、MnAs-NC直下に意図しないGaAs層が形成されており、MnAs-NCの均一性低下の要因になっていることが分かった。対策として、熱的に安定なAlGaAs層をGaAs基板とMnAs-NCの間にバッファ層として堆積させることにより、極めてサイズ均一性の高い等方性MnAs-NC(MnAs-NCの底面の幅、約160 nm、上面の幅、約80 nm)を形成することができた[図3-85(a)]。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トル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[図3-85(b)および(c)]<sup>[1],[3],112</sup>。

上記のAlGaAsバッファ層に加えて、さらに、GaAs基板上のSiO<sub>2</sub>膜のエッチングについて、液体エッチングからCF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチングを採用した結果、MnAs-NC列のサイズ均一性が著しく向上した。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、ナノクラスタ間のギャップ、約10 nmの構造が比較的安定して作製可能となった[図3-85(d)(e)]<sup>[3],112</sup>。

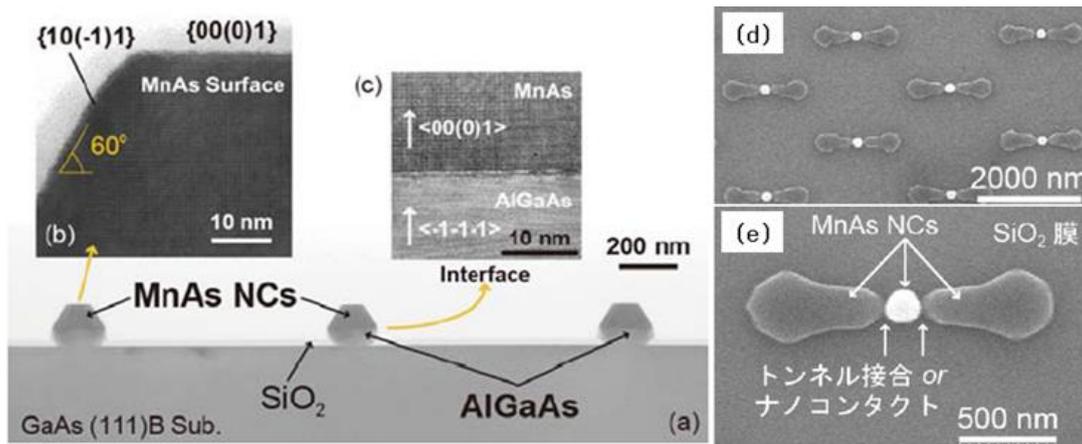


図3-85 AlGaAs バッファ層による高均一MnAs-NCの断面TEM像および横方向磁気抵抗素子に向けた高均一MnAs-NC列の選択形成; (a)マスク開口部のNC列、(b)(c)界面部の詳細、(d)3つのMnAs-NCの横方向トンネル接合素子列、(e)その拡大像

Si基板への展開も並行して検討したが、SiO<sub>2</sub>マスク開口ではNCは形成できず、SiONマスク開口によりMnAs/AlGaAs-NCsを成長することができた。しかし、サイズ均一性に課題が残った。

(b)縦方向ナノ磁気抵抗素子に向けた選択形成の試み

横方向の素子だけではなく、基板上に積層した構造(縦方向)の素子の製作についても検討した。GaAs基板上にMnAs/AlAs/MnAs/基板と積層した構造の巨大磁気抵抗素子の試作を目

<sup>112</sup> 「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 一平成 22 年度終了研究課題一：  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

指した。GaAs基板上のAlGaAsナノ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。走査型電子顕微鏡(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、透過型電子顕微鏡(TEM)の断面観察と電子線回折測定の結果、所望の積層構造ではなく、基板上的下部MnAs層のないMnAs/AlAs/AlGaAs/基板の積層構造が確認された。種々の実験の結果、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が分かった。

(ii) 作製した単体素子の基礎物性評価とMOVPE選択成長用マスクパターン最適化

MnAs-NC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3-86(a)<sup>[2]</sup>は、正六角形の等方的な形状(直径650nm)を持つMnAs-NCのMFM像、図3-86(b)は磁化容易軸の1方向に長軸を持つ形状異方性(長さ630nm、幅300nm)NC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、単磁区や多磁区および還流磁区構造を有するNCが混在していたが、外部磁場印加後、単磁区構造のNC数が増加し、等方性の(a)で43%、異方性の(b)で80%になった。

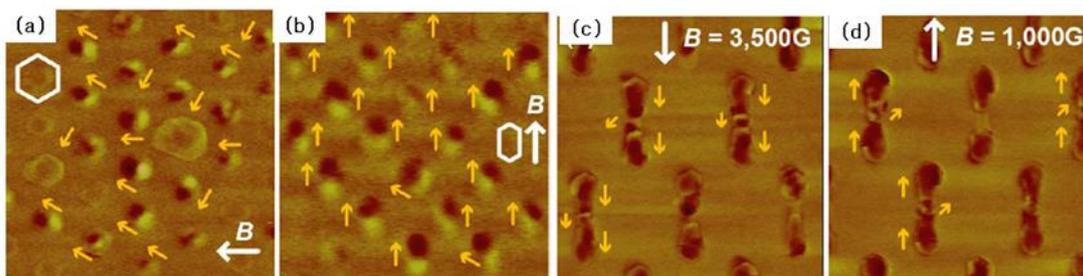


図 3-86 単独 NC 形状および図 3-85 (e) 素子の磁化方向 (MFM 像)<sup>112</sup>; (a) 等方性、(b) 形状異方性 NC の磁化方向、(c) 素子当たり 3 つの NC の磁化方向および (d) 磁化反転の様子

スピン反転素子実現のためには、各NCの磁化方向を順次反転させることが必要である。その前に、すべての磁化を制御できるかを実験した。図3-85(d) (e)に示した横方向トンネル素子の試料を用いて磁場印加実験を行った結果、図3-86(c) (d)<sup>[3]</sup>を得た。最初に印加した3,500 Gaussの外部磁場[図3-86(c)のMFM画像]と反対方向に1,000 Gauss印加した場合[図3-86(d)のMFM画像]、3つのNCを含んだすべての組で、磁化方向(図中、橙色矢印)がすべて反転することを確認できた。

(iii) 横方向ナノスピバルブ(磁気抵抗)素子構造の試作<sup>112</sup>

NC間のギャップにSiO<sub>2</sub>絶縁膜(膜厚~30nm)をプラズマCVDにより堆積した、横方向MnAs/SiO<sub>2</sub>/MnAsトンネル磁気抵抗(TMR)素子構造を作製し、所望のNC列にTi/Au電極を形成した素子を試作した(図3-87)。

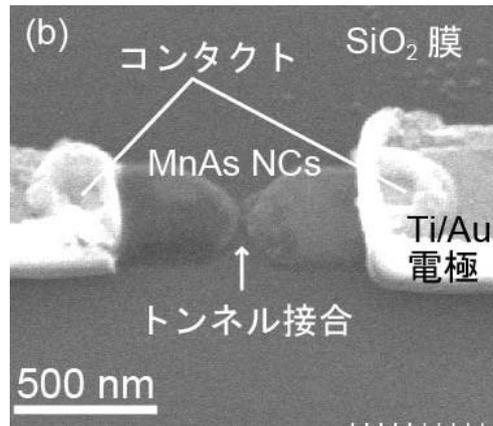


図3-87 横方向TMR素子の構造(SEM像)

いくつかの素子の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が発生し、磁気抵抗素子自体のMR効果測定には至らなかった。リーク電流は、Mn原子が半絶縁性GaAsウェハに拡散する現象(エンドタキシ)が起こり、GaAsウェハ上部にMnAs層が発生したものと考えられ、Mn原子の基板への拡散を抑制する技術開発が必要であることが分かった。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Wakatsuki T., Hara S., Ito S., Kawamura D., Fukui T., “Growth direction control of ferromagnetic MnAs grown by selective-area metal-organic vapor phase epitaxy”, Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(4), 04C137 1-5.
- [2] Ito S., Hara S., Wakatsuki T., Fukui T., “Magnetic domain characterizations of anisotropic-shaped MnAs nanoclusters position-controlled by selective-area metal-organic vapor phase epitaxy”, Applied Physics Letters, 2009, 94(24), 243117.
- [3] Komagata K., Hara S., Ito S., Fukui T., “Ferromagnetic MnAs nanocluster composites position-controlled on GaAs(111)B substrates toward lateral magnetoresistive devices”, Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(6), 06GH01.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、科研費基盤研究(B)「シリコン上の強磁性体/半導体ナノワイヤによるスピン偏極発光素子の研究」(2011年度～2013年度)、科研費挑戦的萌芽研究「強磁性体ナノワイヤのボトムアップ形成による低消費電力磁気メモリの研究」(2013年度～2015年度)、

科研費基盤研究(B)「半導体ナノワイヤによるSi基板上発光デバイスの研究」(2017年度～2019年度)および科研費基盤研究(B)「シリコン上の縦型ナノワイヤスピントランジスタのボトムアップ集積」(2017年度～2019年度)により、本研究課題を継続、発展させている。原の主な研究の流れは図3-88に示した。

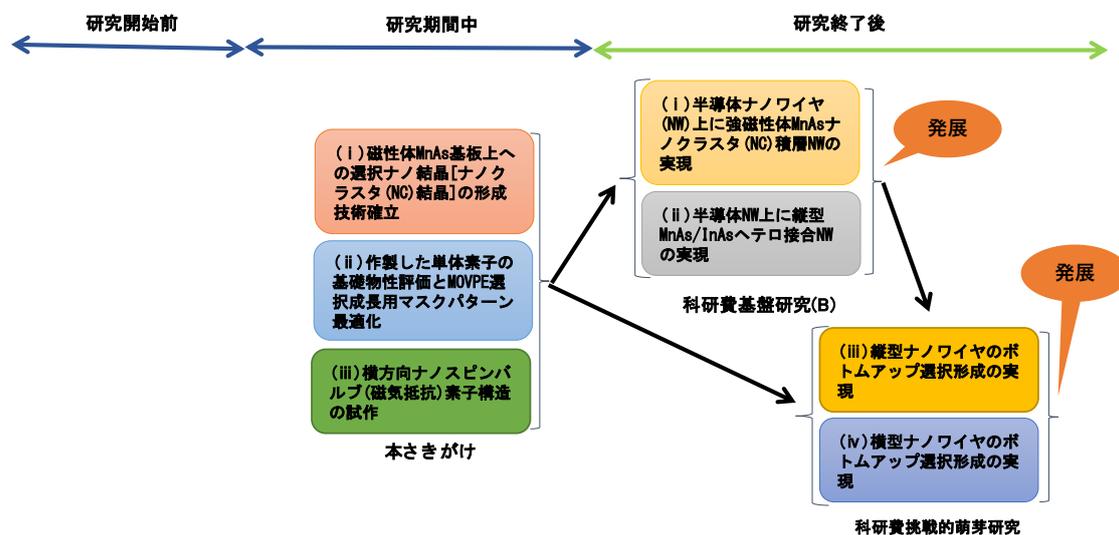


図3-88 研究助成金と成果の展開状況

原はナノメートルレベルのマスク開口とMOVPE法を用いたボトムアップ選択結晶成長技術をベースに様々な材料を対象に結晶成長技術を発展させている。本報告書では期間中の研究に関連する継続・発展研究を取り上げた。半導体ナノワイヤ(NW)上の強磁性体MnAsの縦型および横型ナノクラスタ結晶成長開発、NWと磁性金属化合物との積層技術開発、その素子としての評価などの研究を記述した。

#### (i) 半導体ナノワイヤ(NW)上に強磁性体MnAsナノクラスタ(NC)積層NWの実現

本研究期間中に開発した半導体ウェハ上でナノ構造の作製位置・サイズ制御を可能とする、独自の選択形成技術を駆使し、一次元的に電子を閉じ込める垂直自立型半導体ナノワイヤ(NW)を作製し、NW表面に電子のスピンの制御を可能にする強磁性体MnAs-NCを積層した複合NWを実現した。

作製するデバイスのプロセス概念図を図3-89に示した。研究期間中に確立した手法によりGaAs基板あるいはSi基板上にマスク開口を作製し[図3-89(a)]、開口部に半導体NWをMOVPE法で作製する[図3-89(b)]。その後、図3-89(c)で示すように、ベンゾシクロブテン(BCB)樹脂のスピコートにより絶縁膜を埋め込み、その後絶縁膜のドライエッチングによりNW上部の一部を頭出しし、電極形成を行った。

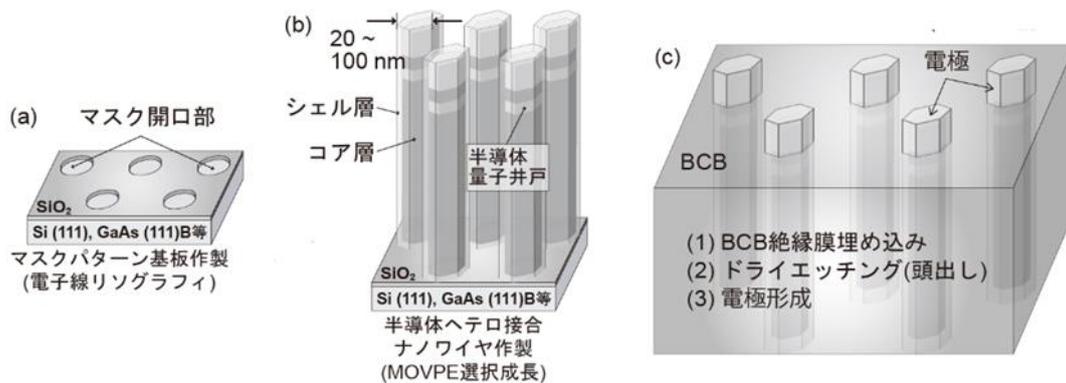


図 3-89 選択形成とデバイス作製プロセス

試料には GaAs 基板を用い、図 3-90(a)<sup>113</sup>のように GaAs-NW の六角柱の稜線に沿って、MnAs-NC が配列して形成された。次に、図 3-89 に示したプロセスで上部電極として、Cr/Au 電極をつけた[図 3-90(b)]。最後に、ウェハ裏面に電極を形成した。NW 素子の I-V 特性を測定した結果、p 型 GaAs 基板ではオーム性の I-V 特性だったが、n 型 GaAs 基板では、明瞭な整流特性が現れ、pn 接合が形成されたことが分かった[図 3-90(c)]<sup>[1]</sup>。その結果、GaAs の NW は p 型であることが分かった。しかし、磁気抵抗特性は確認できなかった。

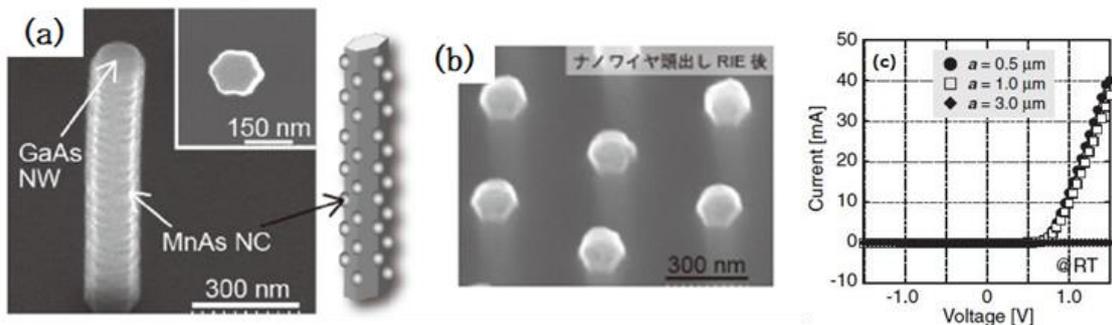


図 3-90 半導体ナノワイヤ(NW)上に強磁性体 MnAs ナノクラスタ積層と 2 端子素子の形成<sup>113</sup>；  
(a) GaAs-NW への MnAs-NC の結晶成長 TEM 像、(b) NW 頭出し後の SEM 像、(c) I-V 特性(a は NW の間隔)

#### (ii) 半導体 NW 上に縦型 MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の実現

母体の NW として種々の半導体材料を検討し、半導体 NW へのスピン偏極電子・正孔の注入を可能にする縦型 MnAs/InAs ヘテロ接合 NW を実現した。

半導体として InAs を選び、InAs-NW 上に MnAs-NC 複合構造を作製した(図 3-91)。母体の InAs-NW を 580°C の温度で MOVPE 選択成長後、490°C で MnAs-NC を形成した構造に対して、断面 TEM 観察による構造評価を行った結果、従来の GaAs-NW 上の NC 形成による構造と異なり、六角柱 NW の側面(稜線)と同時に InAs-NW 上面にも、比較的均一性も良く NC が形成さ

<sup>113</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23360129/23360129seika.pdf>

れる知見を得た[図 3-91(a)<sup>113</sup>]。詳細な構造評価の結果、InAs-NW 側面の MnAs-NC の c 軸は NW の<111>B 方向と直交、NW 上面の NC の c 軸は NW の<111>B と平行であることを確認した。

さらに、縦型ヘテロ接合 NW 素子を目指して、上面の MnAs-NC 形成を検討した。InAs-NW 選択形成後、エンドタキシにより 580°C の比較的高温で MnAs-NC を形成した結果、MnAs-NC を InAs-NW の上面と中央部に形成することができた[図 3-91(b)<sup>113</sup>, [2]]。

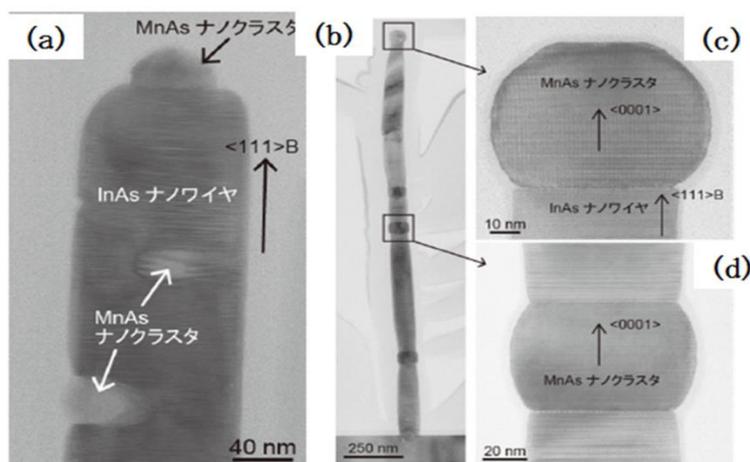


図 3-91 (a) InAs-NW 上の MnAs 結晶成長の TEM 像、(b) MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の TEM 像、(c) (d) 接合部拡大 TEM 像

### (iii) 縦型ナノワイヤのボトムアップ選択形成の実現

縦型 NW の作製では、MnAs の c 軸方向の結晶成長が遅いため、MnAs 単体での縦型 NW 作製は困難であるが、(ii)項で述べたように、半導体 InAs-NW との異種材料接合により縦型 MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の作製に成功した<sup>[2], [4]</sup>[図 3-92<sup>114</sup> (a)]。一本の MnAs/InAs-NW の評価のための電極を形成した[図 3-92(b)]。これを用いて外部磁場に対する抵抗変化を調べた結果、抵抗温度依存性は 20K 以下の低温域で負の線形磁気抵抗効果が見られた[図 3-92(c)]。

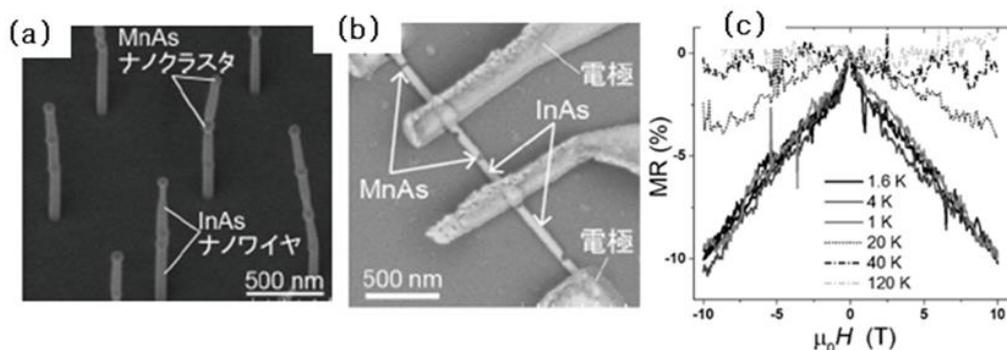


図 3-92 (a) MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の SEM 像、(b) 1 本取り出し、電極をつけた SEM 像、(c) 外部磁場印加時の磁気抵抗変化

<sup>114</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25600034/25600034seika.pdf>

(iv) 横型ナノワイヤのボトムアップ選択形成の実現<sup>[3]</sup>

横型結晶成長のみによるボトムアップ型磁性体ナノ構造集積を行うためのプロセス技術の開発を目的に研究を行った。横型 NW を形成するため、これまでに開発した、電子線リソグラフィによるマスク開口と MOVPE 選択成長法を用いた。磁気抵抗(MR) 効果を測定するため、図 3-93(a)<sup>114, [3]</sup>のような素子を試作した。図 3-93(b)に示すように、MnAs-NC の両端と MnAs-NC の間を非磁性金電極で埋めた横型NW構造素子を試作し、磁気抵抗を測定した[図 3-93(c)]。外部磁場を±10T 掃引すると、磁化方向の回転に起因する急峻な MR ジャンプが現れた。MR 値の変化は 1%~2%と実用上極めて小さかった。その主要因の推定がされた結果、今後大幅な改善が期待できるとした。この報告以外に、横型ナノワイヤの MnAs-NC について、2つの MnAs-NC が 120° で配置されるときの研究<sup>115</sup>、抵抗の時間依存性を異なる温度で調べる研究<sup>116</sup>が行われた。また、MnAs-NW について、磁気特性評価の研究<sup>117</sup>、構造的および磁気的特性の研究<sup>118</sup>が行われた。

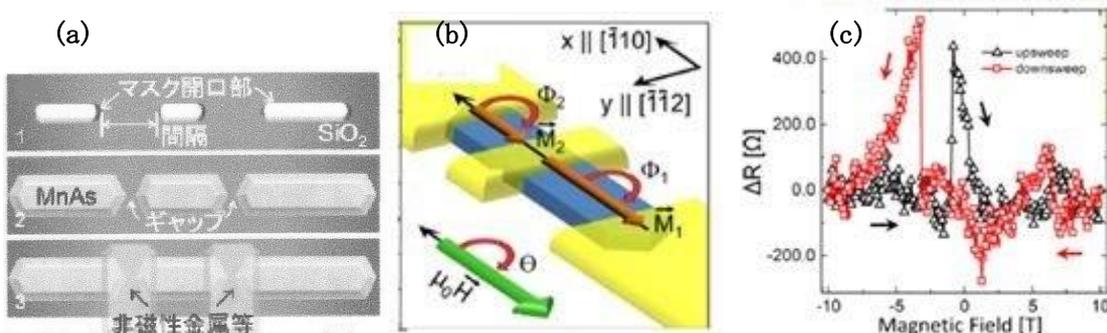


図 3-93 (a) MnAs-NC による横型素子の模式図、(b) 試料の磁場印加時の模式図、(c) 外部磁場掃引時の磁気抵抗変化

本報告書では研究期間中に扱われた磁性材料 MnAs の NC、NW について発展状況を記述したが、原は、選択された領域への結晶成長技術を基盤技術にその他の材料(GaAs、InP、GaSb、InGaAs など)についても結晶成長や光素子への応用研究を進展させている。

## ② 科学技術の進歩への貢献

半導体ナノテクノロジーの加工寸法の限界を打破するため、ボトムアップ型技術が必要不可欠になっている中、本研究課題では、基板の上にリソグラフィで作製した開口部に MOVPE 技術を用いて選択的に半導体や磁性金属化合物を結晶成長させる技術を開発し、素子への応用の可能性を示した。この技術開発によって、選択的な半導体ナノワイヤ成長、磁

<sup>115</sup> Hara S. et al., Phys. Status Solidi B, 2015, 252(9), 1925-1933.

<sup>116</sup> Fischer M. et al., Phys. Rev. B, 2015, 92(16), 165306.

<sup>117</sup> Kato H. et al., J. Cryst. Growth, 2015, 414, 151-155.

<sup>118</sup> Horiguchi R. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2017, 56(6), 06GH05.

性体ナノワイヤ成長、さらに磁性体ナノディスク成長<sup>119</sup>などの実現が近づき、ボトムアップ型のスピントロニクス素子や半導体素子開発を進展させている。

### ③社会・経済への波及効果

本研究課題の展開によるスピン物性と従来の半導体デバイスを融合する成果は、MOS 型電界効果スピントランジスタやスピン発光ダイオードなどへと発展することが期待される。また、現在の半導体集積素子産業がサイズ的に行き詰まった際、解決策として提案されている垂直型 MOS トランジスタのチャンネル部分をバーチカル型半導体とした構造<sup>120</sup>などへの適用としても期待される。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Hara S., Sakita S., Yatago M., “Selective-area growth and electrical characterization of hybrid structures between semiconducting GaAs nanowires and ferromagnetic MnAs nanoclusters”, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(11), 11PE01.
- [2] Kodaira R., Hara S., Kabamoto K., Fujimagari H., “Synthesis and structural characterization of vertical ferromagnetic MnAs/semiconducting InAs heterojunction nanowires”, Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(7), 075503.
- [3] Fischer M., Elm M.T., Sakita S., Hara S., Klar P.J., “Magnetoresistance effects and spin-valve like behavior of an arrangement of two MnAs nanoclusters”, Applied Physics Letters, 2015, 106(3), 032401.
- [4] Kodaira R., Kabamoto K., Hara S., “Shape control of ferromagnetic MnAs nanoclusters exhibiting magnetization switching in vertical MnAs/InAs heterojunction nanowires”, Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(6), 06GH03.

### ⑤その他

なし

---

<sup>119</sup> Horiguchi R. et al., J. Cryst. Growth, 2019, 507, 226-231.

<sup>120</sup> Kobayashi Y. et al., Appl. Phys. Exp. 2013, 6(4), 45001.

### 3.2.8 単層マルチカラーエレクトロクロミック材料(樋口昌芳)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

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一次元鎖状の配位高分子であり、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。本研究課題では、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、有機/金属ハイブリッドポリマーを開発することにより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ことを目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)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、(ii)単層マルチカラーエレクトロクロミック機能の実現と固体表示デバイスの作製を行った。以下にその概略を記す。

##### (i)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

有機/金属ハイブリッドポリマーを作製するために有機部分について、ビス(ターピリジン)を基本骨格とした誘導体の新規合成法を開拓することにより、様々な誘導体を合成した(図 3-94)。

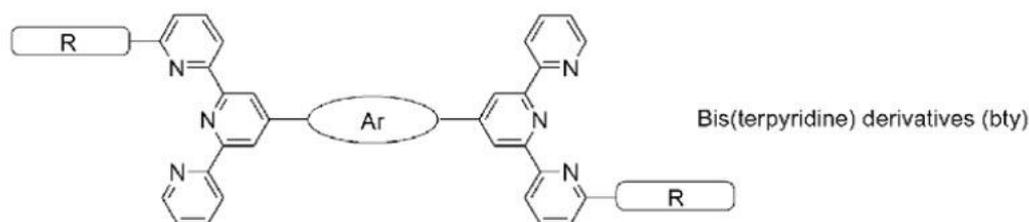


図 3-94 ビス(ターピリジン)の誘導体の構造式<sup>121</sup>

R には H、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub> などが入り、Ar には phenyl、biphenyl などが入る。

合成したビス(ターピリジン)の誘導体を有機モジュールとして用い、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作製することに成功した。得られた有機/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吸収により呈色することが分かり、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、色調を自在に制御することが可能となった。また、金属イオンを

<sup>121</sup> 「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-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

電気化学的に酸化することで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消色すること、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る（エレクトロクロミック機能）を見出した<sup>[1]</sup>（図 3-95）。

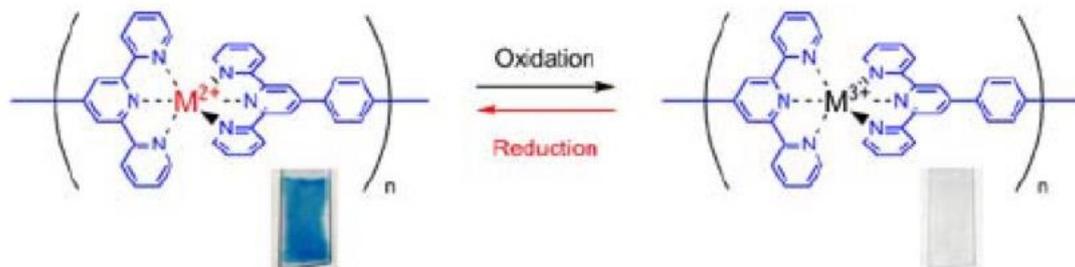


図 3-95 金属イオンから有機モジュールへの電荷移動吸収に基づく呈色と電気化学的酸化還元による色の変化<sup>[1]</sup>

(ii) 単層マルチカラーエレクトロクロミック機能の実現と固体表示デバイスの作製<sup>[2]</sup>

$\pi$  共役有機ポリマーはこれまでもエレクトロクロミック物質は多数報告されているが、有機物質の場合はその低い安定性が欠点となり、それらの実用例は数えるほどしかない。一方、無機物質の場合はカラーバリエーションに乏しいという欠点がある。そこで、有機/金属ハイブリッドポリマーの単層マルチカラーエレクトロクロミックの素材としての可能性を、色の調節と安定性から検討した。

色の調節では、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ことから、色はそれらのポテンシャルギャップによって決まるため、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、色調を自在に制御することができた。さらに、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（マルチカラーエレクトロクロミック機能）が可能であった。また、安定性では、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易かったが、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安定であることを確認した。これらの事実は、有機/金属ハイブリッドポリマーが単層マルチカラーエレクトロクロミックの素材として適していることを示している。

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使い、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<sup>[3]</sup>。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にも成功した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Fu S.H., Higuchi M., Kurth D.G., “Metallosupramolecular polyelectrolytes self-assembled from various pyridine ring-substituted bisterpyridines and metal ions: Photophysical, electrochemical, and electrochromic properties”, Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(6), 2073-2081.
- [2] Higuchi M., “Electrochromic functions of organic-metallic hybrid polymers”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(1), 51-58.
- [3] Higuchi M., Akasaka Y., Ikeda T., Hayashi A., Kurth D.G., “Electrochromic solid-state devices using organic-metallic hybrid polymers”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2009, 19(1), 74-78.

### (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

#### ①研究の継続と発展状況

本研究期間中に開始しその後も継続した CREST「ナノシステム」研究領域「エレクトロクロミック型カラー電子ペーパー」(2010年度～2015年度)で、本研究課題の成果を発展させ、(i)～(iv)の成果を挙げた(図3-96)。本研究終了後に開始した科研費基盤研究(B)「メタロ超分子ポリマーを用いた不揮発性メモリデバイス」(2012年度～2015年度)、科研費新学術領域研究「配位プログラミングによるメタロ超分子ポリマーの光機能化」(2012年度～2013年度)、科研費挑戦的萌芽研究「有機/金属ハイブリッドポリマーの抗がん作用の解明」(2013年度～2014年度)では、有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた研究をさらに発展させた。2015年度年から開始し現在も進行中のCREST「ナノエレクトロニクス」研究領域「超高速・超低電力・超大面積エレクトロクロミズム」(2015年度～2020年度)では、(v)新デバイスの開発を行い、研究をさらに発展させた(図3-96)。

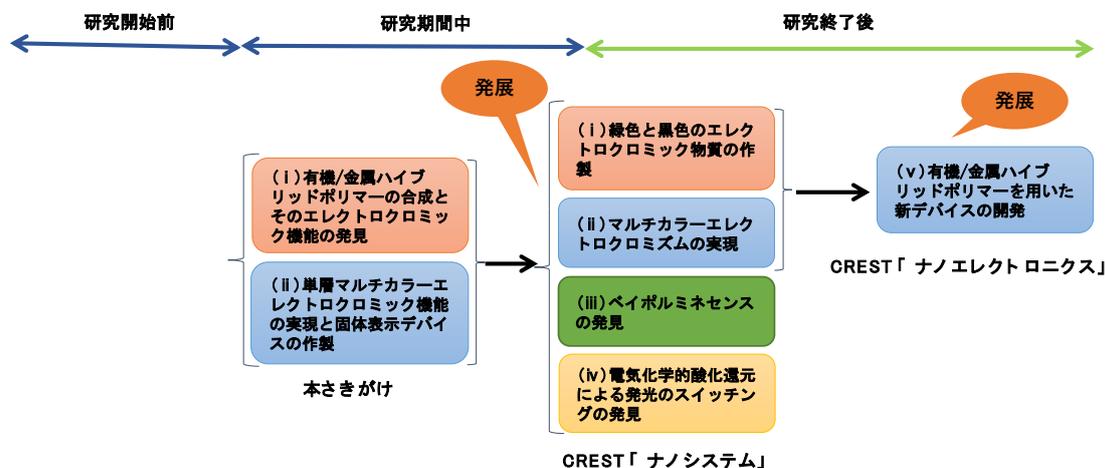


図3-96 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) 緑色と黒色のエレクトロクロミック物質の作製

本研究課題で、青、赤、黄色のエレクトロクロミック物質の合成に成功していたが、緑色のエレクトロクロミック物質がなかったことから、その開発を行った。有機/金属ハイブリッドポリマー骨格へ金属イオンを導入するために、フェナンスロリン部位を配位部位として有するビス(フェナンスロリン)を有機配位子として設計・合成した。紫外可視吸収スペクトルにより、合成したビス(フェナンスロリン)と銅(II)イオンが1:1で錯形成をすることを確認した。この有機/金属ハイブリッドポリマーは緑色を示し、電気化学的に銅(II)を銅(I)に還元することで、無色になることが分かり、緑色を示すポリマーの開発に成功した<sup>[1]</sup>。

有機/金属ハイブリッドポリマーを表示デバイスに応用するには、黒色になるものも必要であるが、黒色を呈する有機/金属ハイブリッドポリマーは作製できていなかった。

コバルトイオンとビス(ターピリジン)からなる有機/金属ハイブリッドポリマーのフィルムを作製したところ、水溶性の電解溶液中で、電気化学的還元により、安定にコバルト1価状態を取れることを見出し、pH13の電解質溶液において、電気化学的にこのポリマー中のコバルトイオンの価数を1価と2価の間で変えると、ポリマーフィルムが黒色と薄い黄色の間で色変化するエレクトロクロミズムを発見し、黒色も可能になった。

#### (ii) マルチカラーエレクトロクロミズムの実現

有機/金属ハイブリッドポリマーは主鎖が配位結合で形成されるため、複数の金属イオン種を導入することが可能である。複数の金属イオン種が導入されたポリマーでは、各金属イオンの異なる酸化還元電位に基づいて、マルチカラーエレクトロクロミック表示が原理的には可能である。鉄イオンとルテニウムイオンの比率を100:0、75:25、50:50、25:75、0:100と変えた有機/金属ハイブリッドポリマーを作製したところ、ハイブリッドポリマーは青から赤までの色を発色した(図3-97)。

鉄(II)イオンが0.77V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>で鉄(III)に酸化され、ルテニウム(II)イオンが0.94V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>でルテニウム(III)に酸化されるため、印加電圧を変えながらポリマーの吸収スペクトルを測定すると、鉄(II)イオン由来の580 nm付近の電荷移動吸収が消失し、その後ルテニウム(II)イオン由来の500 nm付近の電荷移動吸収が消失するマルチカラーエレクトロクロミック変化を確認した<sup>[2]</sup>。

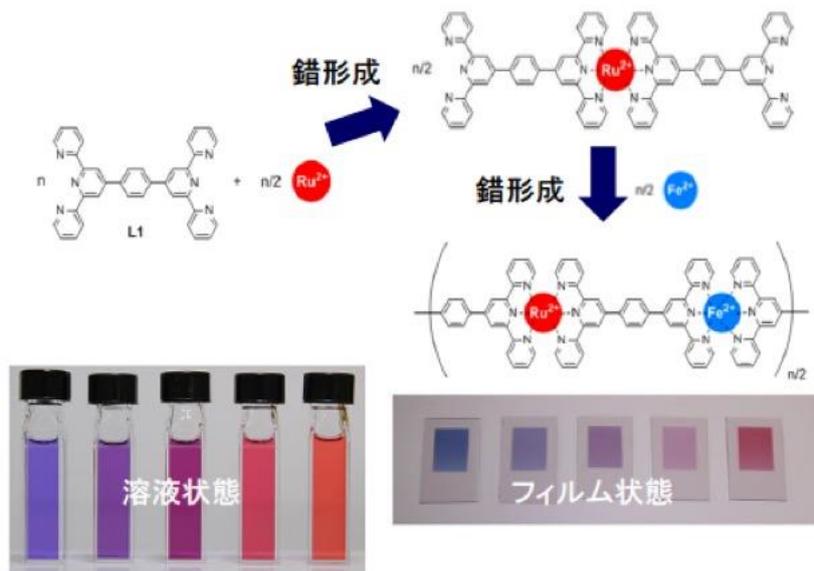


図 3-97 鉄イオンとルテニウムイオンを導入した有機/金属ハイブリッドポリマーの構造と、導入する鉄イオンとルテニウムイオンのモル比を 100:0 から 0:100 まで変えたポリマーの発色<sup>122</sup>

(iii) ベイボルミネセンスの発見

ユウロピウムイオンなどのランタノイド系金属イオンには、酸素原子を含む配位子が強く配位することが知られている。ランタノイド系金属イオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーを作製するために、カルボキシレートを導入したビス(ターピリジン)を新たに設計・合成し、この有機配位子とユウロピウムイオンが 1:1 で錯形成していることを確認した。

得られた有機/金属ハイブリッドポリマーから作製したフィルムは、ユウロピウム錯体に由来する赤色発光を示した。このポリマーフィルムの赤色発光が酸性蒸気下で消光すること(ベイボルミネセンス特性)を見出した。一旦消光したフィルムは、酸性蒸気を除いても消光したままであったが、フィルムをアルカリ性の蒸気にさらすと、赤色発光が再び現れ、この変化は繰り返し起こすことができた<sup>[3]</sup>(図 3-98)。このベイボルミネセンスは、消光と発光が数秒以内に起こり、発光の変化も極めて大きく、気体の発生を感知して、視覚的に知らせることができるセンサディスプレイへの応用が期待される。

<sup>122</sup>CREST 「ナノシステム」 研究領域研究終了報告書：  
[https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/sh\\_h27/JST\\_1111052\\_10101413\\_2015\\_PER.pdf](https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/sh_h27/JST_1111052_10101413_2015_PER.pdf)



図 3-98 ユウロピウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるベイポルミネセンス<sup>122</sup>

#### (iv) 電気化学的酸化還元による発光のスイッチングの発見

鉄イオンとユウロピウムイオンの2つの金属イオンの導入において2種類の金属イオンを交互に導入することができれば、金属イオン間の電子的相互作用を利用した新しい機能の発現が期待できることから、鉄イオンとユウロピウムイオンがそれぞれ異なる配位部位を好むことに着目し、ターピリジン部位とカルボキシレートを導入したターピリジン部位を一つずつ有する非対称型有機配位子を設計・合成し、これを用いて鉄イオンとユウロピウムイオンが交互に並んだ有機/金属ハイブリッドポリマーの合成に成功した(図 3-99)。

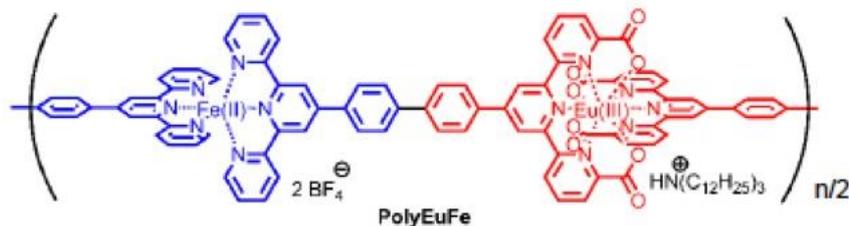


図 3-99 ユウロピウムイオンと鉄イオンが交互に導入された有機/金属ハイブリッドポリマー<sup>122</sup>

得られたポリマーは、鉄(II)イオンに基づく呈色を示したが、ユウロピウムイオンを含んでいるにもかかわらずユウロピウムイオンに由来する発光は弱いものであった。ところが、このポリマーフィルム中の鉄イオンを電気化学的に酸化すると、赤色発光が現れ、鉄イオンの酸化還元に基づく電荷移動吸収のオン/オフと、ユウロピウム由来の発光のオン/オフが関連していることを見出し、電気化学的酸化還元による発光のスイッチングという現象を発見した<sup>[4]</sup>。

#### (v) 有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた新デバイスの開発

##### (a) ハサミで好きな形に切れるエレクトロクロミックディスプレイシートの開発

湿気や酸素に対する有機/金属ハイブリッドポリマーの高い安定性を生かして、鉄を含むポリマーをメタノールに溶解させ、スプレーでコートすることによりフレキシブル基板上

に均一に製膜し、固体電解質と組み合わせることで、ハサミなどで好きな形に切ることができるディスプレイを開発した<sup>123</sup>。

#### (b) グラデーション変化するエレクトロクロミック調光デバイスの開発

有機/金属ハイブリッドポリマーのエレクトロクロミズムが微小な印加電圧変化で変わる特性を利用して、電源に近い部分から遠い部分への抵抗値が段階的に増加するように設計した透明電極基板を用いてデバイスを作製した。このデバイスでは、グラデーションで色を調節できることから、使用者の好みに合わせて自由に調光範囲を変えることができる新しい調光ガラスの開発に成功した(図 3-100)<sup>123</sup>。

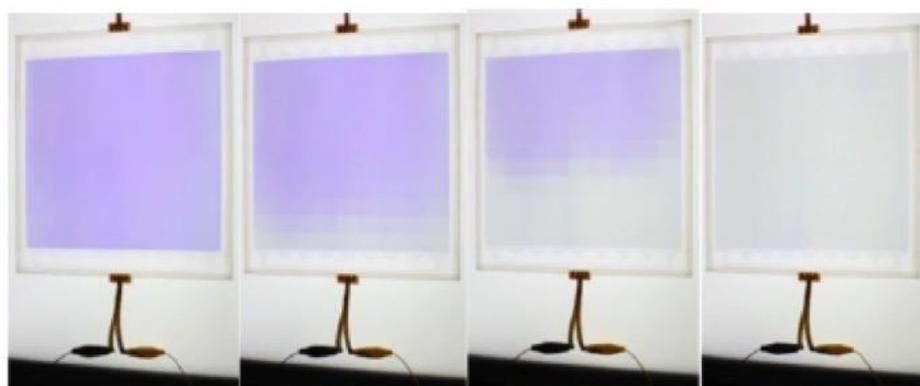


図 3-100 遮光状態(左端)から透明(右端)にグラデーション変化する調光ガラス<sup>124</sup>

## ② 科学技術の進歩への貢献

本研究課題で、有機/金属ハイブリッドポリマーを用いることによる単層マルチカラーエレクトロクロミックの基盤技術を確認した。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を実証した。さらに、本研究終了後、緑色と黒色のエレクトロクロミック物質の開発や、鉄イオンとルテニウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーが、マルチカラーエレクトロクロミック変化することを示すなど、マルチカラーエレクトロクロミックの分野で、有機/金属ハイブリッドポリマーを用いて独創的な研究を展開した。

また、ユウロピウムイオンを配位する有機配位子を設計・合成することにより、ユウロピウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムが、酸やアルカリの蒸気に触れると、消光と発光をスイッチングさせるペイボルミネセンス特性を示すことや、鉄イオンとユウロピウムイオンが交互に並んだ有機/金属ハイブリッドポリマーが電気化学的酸化還元による発光のスイッチングという現象を示すことを発見し、有機/金属ハイブリッド

<sup>123</sup>CREST「ナノエレクトロニクス」研究領域平成 28 年度実績報告書：

[https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/evaluation/nenpou/h28/JST\\_1111078\\_15656353\\_2016\\_PYR.pdf](https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/evaluation/nenpou/h28/JST_1111078_15656353_2016_PYR.pdf)

<sup>124</sup>国立研究開発法人物質・材料研究機構プレスリリース：

<https://www.nims.go.jp/news/press/2017/10/201710170.html>

ポリマーの新たなデバイスを作製するための素材としての可能性をさらに広げた。

さらに、ハサミで好きな形に切れるエレクトロクロミックディスプレイシートの作製やグラデーション変化するエレクトロクロミック調光デバイスの開発など、新デバイスの開発を行った。

### ③社会・経済への波及効果

電子ペーパーは、電源を切っても表示が続く次世代型ディスプレイであり、将来新聞やポスターの代替品として、省エネルギーと省資源に寄与すると期待されている。従来の電子ペーパーは白黒表示であったためカラー化が重要な課題であったが、有機/金属ハイブリッドポリマーを開発して用いることにより、マルチカラーのディスプレイを作製することが可能になった。有機/金属ハイブリッドポリマーを用いたディスプレイが実用化され、様々なデバイスに応用されれば、省エネルギーと省資源に寄与することが期待できる。

ハサミで切ることのできるエレクトロクロミックシートは、今後、大面積かつ低消費電力で表示できる新しいディスプレイとして、乗り物や建物における、窓、外装、内装、表示物に、あるいは身に着けるものとして、傘、サングラス、レインコートなどに応用することが考えられる。グラデーション変化するエレクトロクロミック調光デバイスは、自動車やビルに実装されれば、オートサンシェイド(自動遮光)機能を車のフロントガラスに付与して安全性を高めることや、高層ビルの窓を遮光して空調の省エネルギーに資するとともに眺望も確保できることになり、快適で安全な暮らしに貢献することが期待できる。

また、ベイポルミネセンス材料を開発できたことは、人体にとって危険な気体の発生やその存在を文字などで直接発光表示できるセンサディスプレイの開発につながり、環境の安全に寄与することが期待される。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Hossain M.D., Sato T., Higuchi M., “A green copper-based metallo-supramolecular polymer: Synthesis, structure, and electrochromic properties”, *Chemistry - An Asian Journal*, 2013, 8(1), 76-79.
- [2] Hu C.-W., Sato T., Zhang J., Moriyama S., Higuchi M., “Multi-colour electrochromic properties of Fe/Ru-based bimetallo-supramolecular polymers”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(21), 3408-3413.
- [3] Sato T., Higuchi M., “A vapoluminescent Eu-based metallo-supramolecular polymer”, *Chemical Communications*, 2012, 48(41), 4947-4949.
- [4] Sato T., Higuchi M., “An alternately introduced heterometallo-supramolecular polymer: Synthesis and solid-state emission switching by electrochemical redox”, *Chemical Communications*, 2013, 49(46), 5256-5258.

## ⑤その他

樋口は2009年に国立研究開発法人物質・材料研究機構グループリーダー(現：機能性材料研究拠点機能性分子・ポリマー分野電子機能高分子グループ)に就任した。

また、2008年に高分子学会 日立化成賞、2010年に丸文学術賞、2011年にドイツ・イノベーション・アワード、2017年にSATテクノロジー・ショーケースベスト産業実用化賞を受賞した。2019年1月現在、エレクトロクロミック材料を扱うベンチャー企業の設立を準備中で、産業技術総合研究所認定ベンチャーとして承認され、つくば市のスタートアップ推進事業に採択されている。

### 3.2.9 超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成(藤田淳一)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

カーボンナノチューブ(CNT:Carbon NanoTube)やグラフェンの様な炭素ナノ材料は、その特異な構造に由来する優れた物性からエレクトロニクスなどの分野への応用が注目されている。一方で、応用のためには、一層しかないグラフェンの合成など、困難な技術開発が求められている。本研究課題のねらいは、比較的単純な構成によって局所電界の検出が可能と考えられる超尖鋭プローブを新規に開発すること、さらに、得られた超尖鋭プローブを用いて高分解能透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)視野下においてカーボンナノチューブやグラフェンの物質操作を行うことである。また、高分解能TEM視野下における局所計測技術によって、カーボンナノチューブやグラフェンの構造変化、カーボンナノカプセルの様な人工構造体の形成メカニズムと物性を把握することも目標とした。有機機能素子への応用展開のために、炭素ナノ材料の合成法の評価や電界効果型トランジスタなどとしての評価も行った。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)超先鋭針の合成と局所電界可視化技術、(ii)人工ナノ炭素構造体の形成技術、(iii)低加速電子線によるCNT収縮、(iv)固相グラフェン合成と電界効果トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)動作実証を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) 超先鋭針の合成と局所電界可視化技術<sup>[1]</sup>

本研究の戦略的研究ツールである超尖鋭プローブは独自に開発したもので、電解研磨タングステン(W)からの電界放出、Wの溶融、電気双極子モーメントによるWの延伸により、超先鋭針が形成される。この針の最小先端曲率半径は2nm以下に制御可能(図3-101)<sup>125, 126</sup>で、電界放出の閾値電圧は多層カーボンナノチューブ(MWNT: Multi-Walled carbon NanoTube)並に低減化できた。先鋭な針先端部の非常に強い局所電界により、近傍を通過する電子顕微鏡の一次電子はRutherford散乱<sup>127</sup>されるので、これを格子状の検出グリッドで受け、発生する二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した。この技術の検証のために、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: Finite Element Method)でシミュレートしたところ、両者は良い一致を示した<sup>128</sup>。

<sup>125</sup> 「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—  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

<sup>126</sup> 筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻 藤田・伊藤研究室 研究内容:  
[http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/Research\\_index.html](http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/Research_index.html)

<sup>127</sup> クーロン相互作用による荷電粒子間の弾性散乱。

<sup>128</sup> Fujita J.-I. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2009, 48(6), 06FG021- 06FG025.

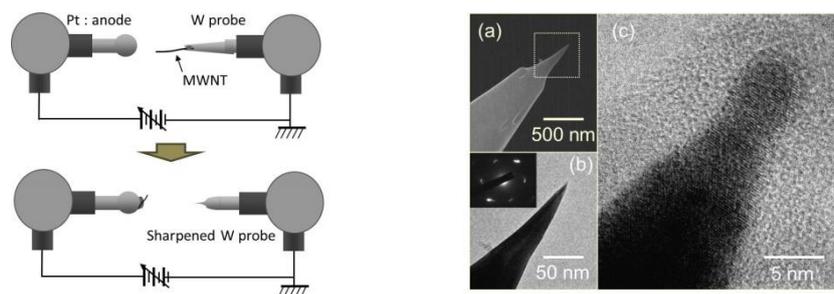


図3-101 (左) 超尖鋭針の合成原理 (右) 超尖鋭針の構造

(ii) 人工ナノ炭素構造体の形成技術<sup>125</sup>

*In-situ* TEM環境下で動作する自作開発の試料マニピュレーション機構と、上記の超尖鋭プローブとを内部に装着したTEM中の操作によってナノカーボン構造体の形成や修復ができることを見出した。例えば、屈曲した二層カーボンナノチューブ (DWNT: Double-Walled NanoTube) をプローブ先端に固定し、対抗電極に接触させて約10 $\mu$ Aでジュール加熱を行うと、欠陥が修復され直線的なCNTへと変化させることができた<sup>126</sup> (図3-102)。sp<sup>2</sup> 結合(グラファイト構造)によって構成される CNT は非常に堅牢であると想像されるが、TEM環境下では、極めてフレキシブルにその構造を変化させ、欠陥修復を誘導できた。

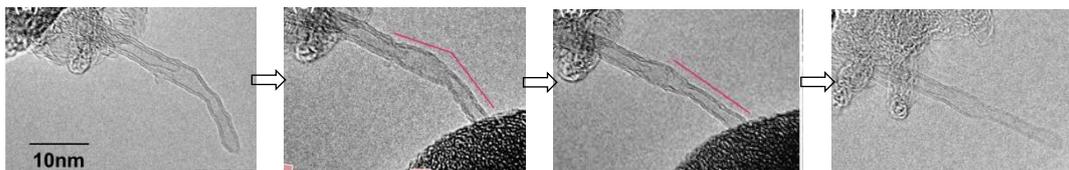


図3-102 座屈したDWNTの構造修復

(iii) 低加速電子線によるCNT収縮<sup>[2]</sup>

CNTに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ることを見出された。引っ張り応力無印加のCNTは、電子線照射に対してほとんど変化しないのに対し、わずか(数pN程度)の一軸性ストレスの印加によって、1C/cm<sup>2</sup>の電子線照射に対して単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single-Walled Carbon Nano Tube) もMWNTも元の長さの 8割程度に収縮した<sup>125</sup>。また、この収縮は電子線の加速電圧に強く依存した。収縮したMWNTの構造には特徴的な蛇腹状の構造が観察され、周期は12nm、その振幅は0.8nm程度であった。この変化の要因は、炭素結合の結合角の変化、すなわちsp<sup>2</sup>(グラファイト構造)からsp<sup>3</sup>(ダイヤモンド構造)への変化と考えられた。

(iv) 固相グラフェン合成と電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) 動作実証

グラフェン<sup>129</sup>は一般的には炭素と触媒金属から合成されるが、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おけるグラフェン形成を発見した<sup>[3]</sup>。すなわち、液体ガリウムと固体アモルファスカーボン膜とを接触させ、約1000°Cの瞬間的な真空アニールを行うと、その固液界面にグラフェンが形成(8層程度の多層グラフェン)されることを見出した。これを応用してシリコン酸化膜上に形成したレジスト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て得られた、バックゲート型FETの動作を実証することができ[図3-103(a)<sup>125</sup>]、既存加工工程に適合することが分かった。FET特性は膜厚に依存し、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)を得た。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った[図3-103(c)<sup>125,130</sup>]。

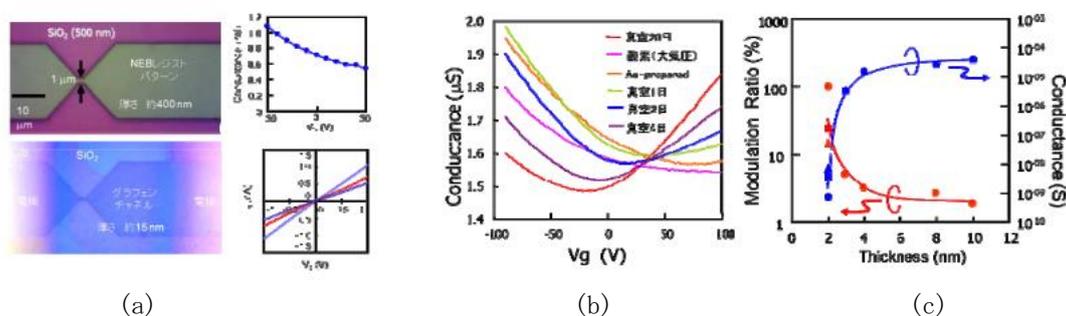


図 3-103 試作FETのレジストおよびグラフェンパターン(a)、グラフェンFETの表面吸着特性(b)、コンダクタンスとその変調率のグラフェン膜厚依存性(c)

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Fujita J., Ikeda Y., Suzuki I., “Multilevel visualization of local electric field at probe apex using scanning electron microscopy”, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2008, 26(6), 2069–2072.
- [2] Ueki R., Hikata T., Ookubo S., Utsunomiya R., Matsuba T., Fujita J.-I., “Enormous shrinkage of carbon nanotubes under low-energy electron beam irradiation with uniaxial tensile stress”, Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(6), 06GE10.
- [3] Fujita J.-I., Miyazawa Y., Ueki R., Sasaki M., Saito T., “Fabrication of large-area graphene using liquid gallium and its electrical properties”, Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(6), 06GC011-06GC015.

<sup>129</sup>グラフェン (graphene) とは、炭素原子が  $sp^2$  結合で結びついた六員環格子構造(ハニカム構造)を有する1枚の炭素原子のシートであり、高強度( $10^{12}$ Pa)、非常に高い電子移動度、スピン軌道相互作用が小さくスピン輸送素子としても理想的、などの特徴を持つ。

<sup>130</sup>Fujita J.-I. et al., J. Vac. Sci. Tech. B, 2010, 28, C6D1-C6D4.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の継続と発展状況

本研究終了後、超尖鋭プローブの研究とそれを使った新物質生成や計測の研究は集束イオンビームや電子ビームによる新物質生成や計測の研究へと進展したが、CNTの研究は行われていない。グラフェンの研究はアミロイド繊維からのグラフェン創出や、グラフェンの低温作成技術、グラフェン表面でのカルビン生成など、様々な研究へと発展している。

研究終了後の助成金として、科研費基盤研究(A)「アミロイドをテンプレートとした固相グラフェンナノリボン(GNR:Graphene Nano Ribbon)の創出とデバイス応用」(2011年度～2013年度)、JST-ALCA先端的低炭素化技術開発「グラフェンの特異性とナノ積層による300Wh/kgキャパシター」(2011年度～2012年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ナノ加圧法を用いた巨大格子歪み導入による面内電子伝導制御とデバイス応用」(2014年度～2015年度)および科研費基盤研究(A)「超高感度局在場可視化技術創出による触媒機能発現機構解明と高機能触媒の開発」(2015年度～2017年度)を行っている。また、藤田と住友電気工業株式会社共同提案の「革新的次世代軽量高強度構造材の研究開発」が2018年度NEDOエネルギー・環境新技術先導研究プログラムに採択された。

藤田の主な研究の流れを図3-104に示し、以下に、アミロイドGNRの合成とFET特性、グラフェンの低温合成、グラフェン上の白金終端カルビンの直接観察、超高感度局在場可視化技術の創出、について主な成果の概要を述べる。

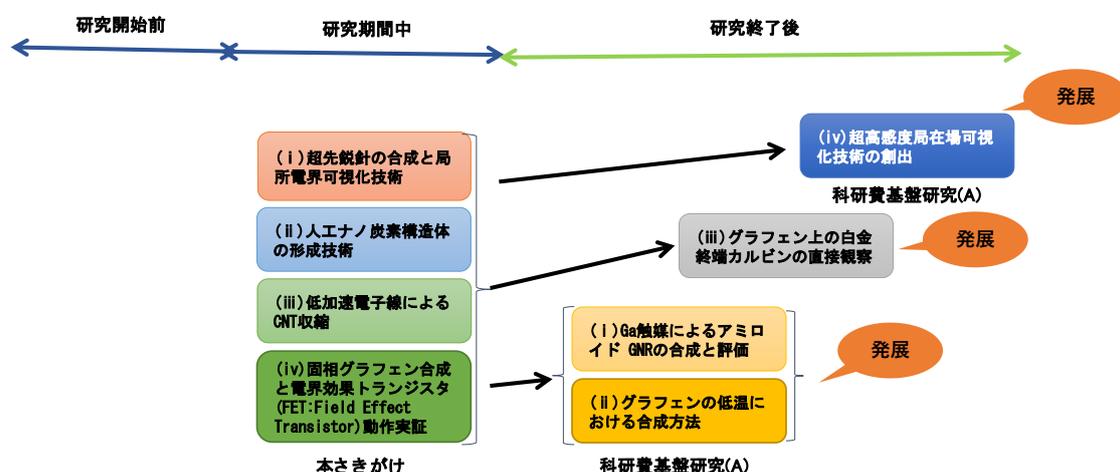


図3-104 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) Ga触媒によるアミロイド GNRの合成と評価<sup>131, [1]</sup>

グラフェンを半導体として活用するためには、数 nm 程度の極めて狭い幅とエッジ状態を精密に制御したナノリボンが必要であるが、これらの要求事項を全て満足する方法は未確

<sup>131</sup>科学研究費助成事業データベース：  
<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-23246063/23246063seika/>

立であった。そこでアミロイド線維<sup>132</sup>をサファイア結晶面に配置して基板結晶面による方位束縛下で、液体 Ga 表面でのグラファイト化触媒反応を行い GNR の合成技術を開発することを目指した。

この中でリゾチームから長尺直鎖アミロイド線維を形成するための条件として、一度形成させたアミロイド線維をリゾチームの添加によって再成長させる方法が、幅 3nm~5nm、長さ 10 $\mu$ m の合成に有効であること、また、Ga 液滴でアミロイドを被覆しグラフェン化する従来<sup>133</sup>の方法から、Ga 蒸気を満たしたサブセルの中でグラファイト化反応を起こす方法に代えると、アミロイド GNR 合成にきわめて有効であることを見出した<sup>[1]</sup>。図 3-105<sup>131</sup>に得られたアミロイド GNR の原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) 像を示す。アミロイドがグラファイト化したものが明るいラインとしてみられる。幅は約 10nm で、高さ 0.6nm であり、ラマンスペクトルから単層グラフェンとなっていることが分かった。

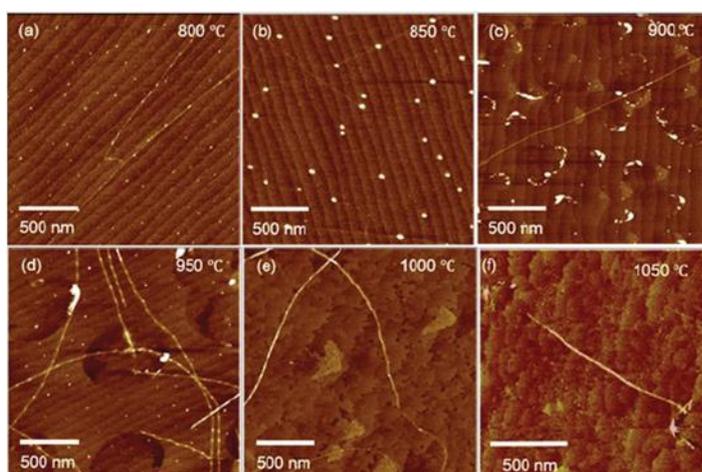


図 3-105 炭化処理後のアミロイド GNR の AFM 像

作成した GNR に楕形 Ti/Au 電極アレーを装着し、イオン液体 (BmimPF<sub>6</sub>) を用いた電気化学的ゲートバイアスによって FET 特性の評価を行ったところ、GNR-FET の移動度は 1050 $^{\circ}$ C で最大の 0.83cm<sup>2</sup>/Vs となったが、これは機械的剥離の場合に比べ低く、リボン中の欠陥やエッジによると考えられた<sup>[1], 131</sup>。

#### (ii) グラフェンの低温における合成方法<sup>[2]</sup>

電子デバイス中に直接グラフェンを成長集積することができれば、工業生産上非常に好ましいが、グラフェンの化学蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition) は 1000 $^{\circ}$ C 程度が必要とされる<sup>[2], 134</sup>。しかし、このような高温ではデバイス材料の劣化がおこるために、これを

<sup>132</sup>タンパク質は溶液中の濃度が高くなるとアミロイド線維を形成することがある。タンパク質が間違っ  
て折りたたみ、凝集することによってできた不溶性の線維。分子科学研究所分子科学の最先端、奥村久  
士「タンパク質の折りたたみ、変性、凝集、アミロイド線維：生体分子動力学シミュレーションの最先  
線」: <https://www.ims.ac.jp/public/vanguard/research-70.html>

<sup>133</sup>Ueki R. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51(6), 06FD28.

<sup>134</sup>Murakami K. et al., Appl. Phys. Lett., 2015, 106, 093112.

防ぐための低温での合成法が検討されてきている。例えば、グラフェン核が存在すればグラフェンのエッジの形成はより低温でも可能で、さらに周辺部では 300°Cでも第二段階の成長が見られることを利用した方法が報告されており、第二段階で成長するグラフェンは単層で欠陥が少なく、ホール移動度は  $600 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ であった<sup>135</sup>。

そこで本研究では、希薄メタンを炭素源とし、熔融ガリウム(Ga)を触媒とすることによって、サファイア上で 50°Cまで、またポリカーボネート上では 100°Cまで CVD 温度を低下させることができた。図 3-106 (a) (b) (c)に Ga や InGa の様な熔融液体金属を触媒とした低温グラフェンエッジ成長の二種類の反応図式を、また同図(d)には CVD 温度と電子移動度との関連を示す。100°Cで  $390 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、300°Cで  $690 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、500°Cで  $1350 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ であり、他の方法に匹敵する。

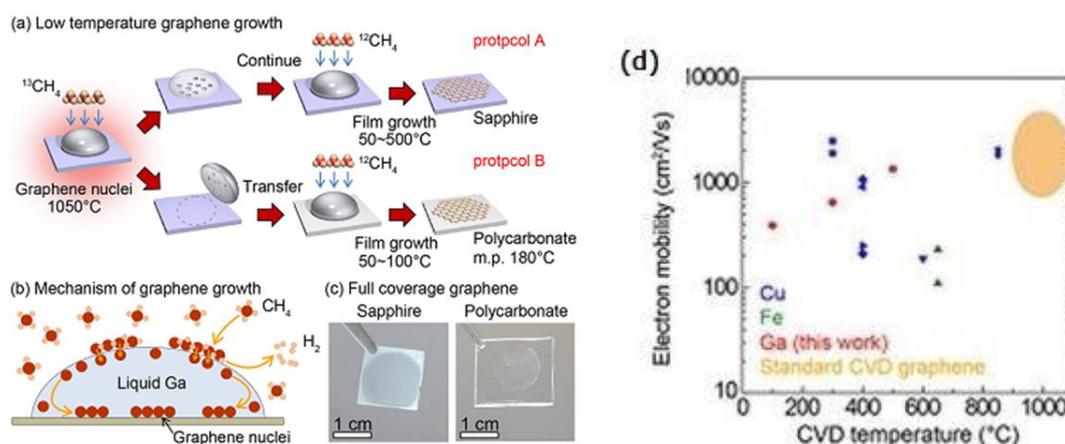


図 3-106 (a) Ga や InGa の様な熔融液体金属を触媒とした低温グラフェンエッジ成長の二種類の反応図式。第一ステップは  $^{13}\text{C}$  メタンを用いて 1050°C、300 秒のグラフェン核の生成後、 $^{12}\text{C}$  を用いて低温エッジ成長実施。(b) グラフェン核生成とフィルム成長。(c) グラフェンフィルム外観。(d) CVD 温度と電子移動度 赤 : Ga (本研究)、青 : Cu (四角、三角、ダイヤモンド)、緑 : Fe (三角)、オレンジの楕円は標準的 CVD によるデータ。

このように極めて低い温度におけるグラフェンの合成が可能となったのは、グラフェン核アイランドを予め合成しておき反応の出発点としたことと、低温における Ga 中への吸収が非常に大きいメタンを用いたことによって、300°C以下のみかけの反応障壁は、約 0.16 eV と非常に低くなったためである。この結果、低い反応障壁に基づく大きな成長反応速度と低温でのグラフェン核移動反応によって、実用的なグラフェンの合成が可能となった<sup>[2]</sup>。

### (iii) グラフェン上の白金終端カルビンの直接観察<sup>[3]</sup>

カルビン(Carbyne)は多くの炭素の同素体の一つであり、一次元構造を有し、理論計算によってグラフェンやカーボンナノチューブよりも優れた機械的強度や、他の物質では見られない非常に特異的な磁気特性、電気特性が予測されている。そこで多くのカルビンの合

<sup>135</sup>Hiyama T. et al., Appl. Phys. Exp., 2015, 8(9), 095102.

成法が検討されているが、いずれも応用検討に適用できるものはない<sup>136</sup>。

本研究におけるカルビン合成のキーポイントの一つは、通常触媒として考えられている Pt を集合体ではなく個別独立した形で使用すること、また他の一つは TEM 観察用の支持膜としてグラフェンを用いて Pt や C が原子として自由に動き回れるようにすること、である。サンプル調製時、Pt を炭素フィルムに密着したグラフェン上にプラズマスパッタリング法によって析出させた。収差補正電子顕微鏡を用い、種々の温度に調整したグラフェン表面上での Pt、C 原子の動きとカルビン分子の形成を観察した。観察は安定性の点から 400°C で行った。

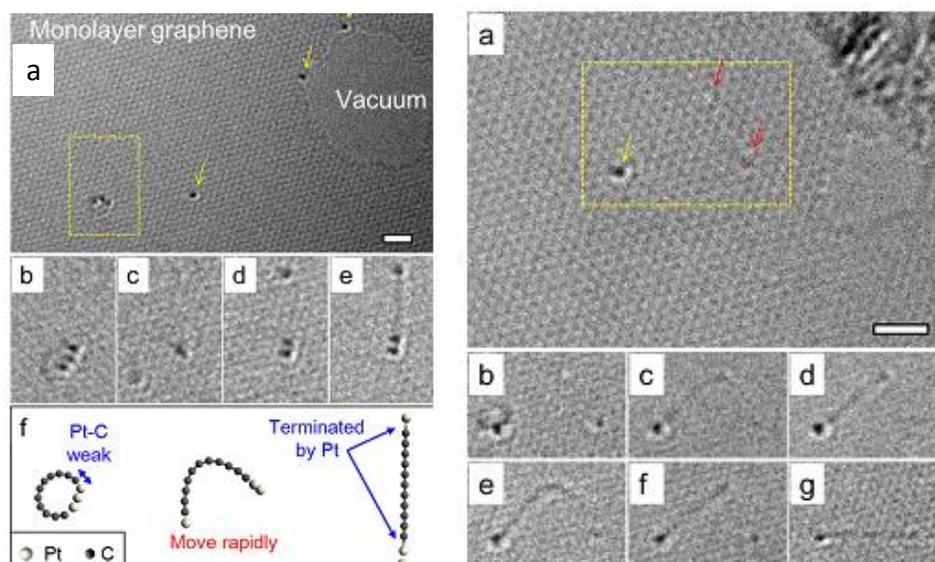


図 3-107 電子顕微鏡観察結果

左：複数の Pt を含むカルビンの生成 (a) グラフェン上 Pt3 原子の TEM 像、スケール：1nm、(b) C 型カルビン、(c)～(d) C 型から直線への変化、(e) 両端 Pt 直線カルビン、(f) (b)～(e) 対応図  
 右：一つの Pt 原子を含むカルビンの TEM 画像 (a) 赤矢印：グラフェン上 Pt 原子 黄矢印：欠陥、(b) 環状カルビン、(c)～(e) 直線カルビン、どちらかと言えばフレキシブル、(f)～(g) 欠陥があると直線の一端がジャンプする<sup>[3]</sup>。

図 3-107 に複数の Pt 原子を含むカルビン、および一つの Pt を含むカルビンの TEM 画像を示す。本研究により、独立した Pt 原子はカルビンの核形成サイトとして作用すると共に、末端終了作用も示すこと、またグラフェンによりカルビン鎖の自由な運動とその直接観察が可能となること、またカルビン鎖は大きく屈曲しその形状を維持することも可能なほど曲げ歪みは小さいこと、そして両末端が Pt である直線構造が最も安定であるために最終的には直線形状となることを明らかにした。さらに本結果はカルビンのボトムアップ形成の初めての観察であり、このアプローチはデバイスの並行的な生産が可能であることから、生産性が向上し、トップダウンアプローチよりも大きく廉価となることが期待される。

<sup>136</sup> SAT テクノロジー・ショーケース 2015:  
[http://www.science-academy.jp/showcase/14/pdf/P-020\\_showcase2015.pdf](http://www.science-academy.jp/showcase/14/pdf/P-020_showcase2015.pdf)

(iv) 超高感度局在場可視化技術の創出<sup>[4]</sup>

電子顕微鏡は、試料の表面や内部原子構造の評価とともに、一次電子線の軌道偏向を検出することで、試料中の電場や磁場の分布も可視化計測することが可能であり、多くの可視化技術が報告されている<sup>137</sup>。本研究では、グラフェン担持体や触媒微粒子体上の局在電荷の発現や移動をリアルタイムに可視化計測可能とし、担持体の結晶構造、触媒構造やサイズとの関連から触媒機能発現機構を解明可能とする技術の開発を目的として、低エネルギー電子線偏向と高感度固体走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) 検知器とを用いて、局所電場の高感度可視化技術を創出した。

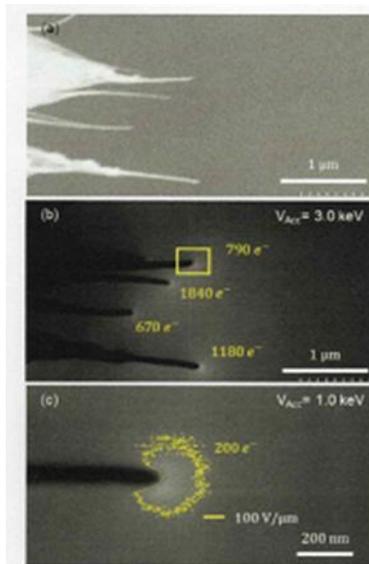


図 3-108 CNT 頂点上の多数点局所場観察結果 (a)はSEM 観察結果、(b)はCNT フォレストに -50V のバイアス印加時の STEM 観察結果、(c)は(b)中の黄色の四角形を加速電圧 1 k eV、バイアスを-30V に変更して観察した結果。

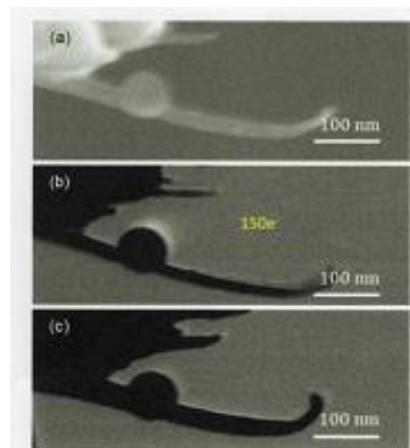


図 3-109 CNT ファイバーに支持された Au 微粒子の可視化電場 (a)はCNT ファイバーに保持された金ナノ粒子のSEM 画像、(b)は-2V のバイアスの印加で金ナノ粒子の周囲に現れた局所電場、(c)はバイアス電圧遮断で偏向シャドウの喪失を示す。

図 3-108、図 3-109 に微小局在場の検出例として、CNT フォレスト<sup>138</sup>中に分布した CNT 先端上の複数ポイント局所電場を示す。偏向シャドウ(先端を中心とした円)は 200 個の電子によって形成され CNT の先端から 55nm の部分の局所場強度は 100V/μm であった。他の複数の CNT 先端に関する情報も同時に得ることができる。また図 3-109 の約 150 個の電子が蓄積した CNT 本体に保持された金ナノ粒子に電荷が蓄積されると 20nm の距離に 550V/μm の局所場が形成された。このような特性を有する本研究の可視化法は、触媒反応中の局所電

<sup>137</sup> 藤田淳一、“低加速電子線 SEM/STEM を用いた局在場可視化技術”、日本真空学会誌、2017、60(10)、397-405.

<sup>138</sup> CNT フォレスト：多数のカーボンナノチューブがブラシ状にそろった束(カーボンナノチューブの“森”)。

荷の可視化によって触媒反応メカニズムを解明する有力な方法である<sup>[4]</sup>。

なお、局所磁場の *In-situ* の観察も行われており、1keV 電子線を用いて約 0.5G の検出感度が報告されている<sup>139</sup>。

## ②科学技術の進歩への貢献

超尖鋭プローブという独自開発ツールを用い、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) や TEM と組み合わせた手段により、カーボンナノチューブやグラフェン、さらにカルビンまで、関連するナノ材料基礎物性からデバイス応用技術まで幅広く研究を展開している。中でもグラフェンの低温合成、白金終端カルビンのボトムアップ合成、超高感度局在場可視化技術は工業化につながる生産技術の開発につながると期待される。

## ③社会・経済への波及効果

本研究課題の成果を発展させ、電子回路素子応用のみならず、タッチパネルや太陽電池の表面電極への産業的応用、持続可能な社会を作るためのデバイス、装置としての電力を効率よく水素に直接変換する手法の開発や CNT の収縮の電力蓄電の要となるスーパーキャパシタ蓄電能力への応用など多岐に渡っており、特許の民間企業との共同出願は 15 件に達している。

## ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト (4 報以内)

- [1] Murakami K., Dong T., Kajiwara Y., Hiyama T., Takahashi T., Takai E., Ohashi G., Shiraki K., Fujita J.-I., “Synthesis of graphene nanoribbons from amyloid templates by gallium vapor-assisted solid-phase graphitization”, *Applied Physics Letters*, 2014, 104(24), 4883716.
- [2] Fujita J.-I., Hiyama T., Hirukawa A., Kondo T., Nakamura J., Ito S. I., Araki R., Ito Y., Takeguchi M., Pai W. W., “Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalyst”, *Scientific Reports*, 2017, 7(1), 12371.
- [3] Kano E., Takeguchi M., Fujita J.-I., Hashimoto A., “Direct observation of Pt-terminating carbyne on graphene”, *Carbon*, 2014, 80(1), 382-386.
- [4] Jeong S., Ito Y., Edwards G., Fujita J.-I., “High-sensitivity visualization of localized electric fields using low-energy electron beam deflection”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(6), 065201.

---

<sup>139</sup> Yoshida K. et al., *J. Vac. Sci. Tech. B*, 2014, 32, 06FC02.

#### ⑤その他

藤田は、2011年に筑波大学大学院数理物質科学研究科准教授から教授に昇任した。また、2017年にScientific Reports誌より2017 Best 100 download論文賞を受賞した。

### 3.2.10 生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子の創製(村上達也)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

金属ナノ粒子は、磁場、光などの外部刺激に応答して熱や活性酸素などを発生させることから次世代の癌治療への応用が期待されている。しかし、金属ナノ粒子を生体に応用するためには、金属ナノ粒子に生体適合性を付与する必要がある。生体には、コレステロールを運搬する High-Density Lipoprotein (HDL) と呼ばれるナノ粒子が存在する。HDL の主要構成要素の血清タンパク質 apolipoproteinA-I (apoA-I) は末梢細胞からリン脂質とコレステロールを引き抜き肝臓へと運搬する。その過程で、apoA-I はディスク状構造体(ナノディスク、ND)を形成する(図 3-110)。リン脂質部分を金属ナノ粒子や薬物に置き換えた ND を作製できれば、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でき、さらに apoA-I を機能化すれば、これ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。本研究課題では、金属ナノ粒子を HDL で被覆することにより、生体ナノ粒子を模倣した医療用金属ナノ粒子を創製することを目指した。

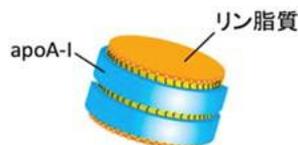


図 3-110 ND の構造

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i) apoA-I により形成されるナノディスクのサイズコントロール、(ii) 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、(iii) ND(44-243)tat による金属ナノ粒子の被覆を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) apoA-I により形成されるナノディスクのサイズコントロール

血管の透過性に ND のサイズが影響することから ND のサイズコントロールを検討した。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、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)とリン脂質を混合して ND[ND(44-243)]を作製した。作製した ND(44-243)の平均粒子径は 19nm であった。この ND(44-243)に制癌剤であるドキソルビシン(DXR)を反応温度や反応時間を変えて内包させたところ、反応条件により、平均粒子径が 200 nm 以上にまで増大することが判明した。また、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)に対するリン脂質の混合モル比が重要であり、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<sup>[1]</sup>。さらにこの内包が DXR 以外の薬物でも可能かを検討し、疎水性の高い薬物は内包され、内包量依存的にサイズコントロールすることが可能であることを明らかにした。

(ii) 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

apoA-I (44-243) の C 末端にウイルス由来の細胞膜透過ペプチドである tat を融合した変異体[apoA-I (44-243) tat]を作製し、ND の細胞内移行性を高めることを試みた。この変異体 apoA-I とリン脂質とを混合して ND[ND(44-243) tat]を作製し、この ND(44-243) tat の細胞内移行性を検討したところ、ND(44-243) tat の移行性は ND(44-243)に比べて、大きく増加していた。ND(44-243) tat は ND(44-243)と同様に DXR を内包することができることから DXR 内包 ND(44-243) tat と 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 ND(44-243)に比べ、高い抗腫瘍効果を示すことが明らかとなり(図 3-111)<sup>[2]</sup>、細胞内移行活性が付与された ND を作製することに成功した。

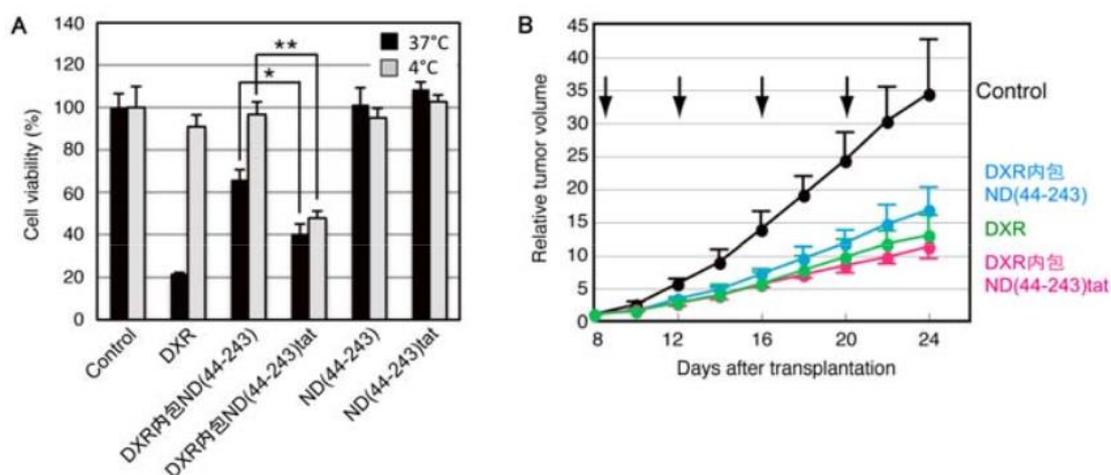


図 3-111 DXR 内包 ND(44-243)の抗腫瘍効果<sup>140</sup>  
 A 培養細胞(ヒト肺癌細胞 NCI-H460)の細胞生存率、B 癌モデルマウスの腫瘍体積の変化。

(iii) ND(44-243) tat による金属ナノ粒子の被覆

金ナノロッド(AuNR)は生理的条件下では迅速に凝集沈殿する。AuNR を ND に内包させるために、ND のサイズコントロールの解析で得られた知見を基に、AuNR の表面を脂質(オレイン酸)で予め被覆した。ND(44-243) tat を AuNR のオレイン酸被覆体を含む液に添加すると、ND(44-243) tat が AuNR の表面へ吸着し、分散性が向上し、ND(44-243) tat で被覆された AuNR(図 3-112)が細胞内へ移行することを培養細胞で確認した。

<sup>140</sup> 「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-:  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/H22report07.pdf>

本研究における apoA-I 機能化で apoA-I を介して金属ナノ粒子に生体適合性、細胞内侵入機能の付与が可能となり、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できた。

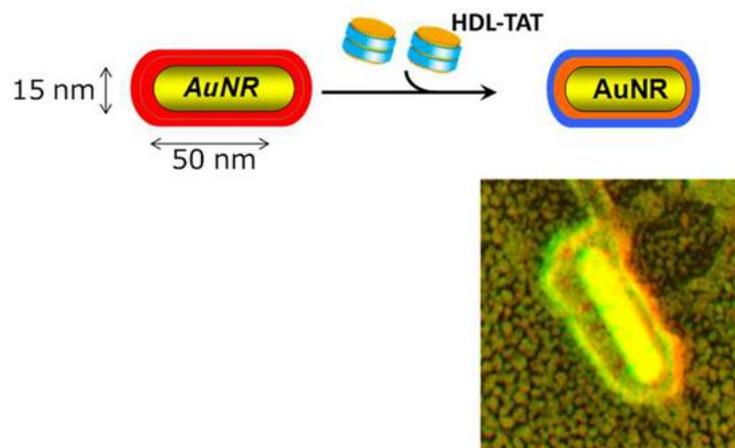


図 3-112 ND(44-243) tat(HDL-TAT)による AuNR の被覆

このような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(光など)と組み合わせれば、カーボンナノホーンで観察されたような時空間制御された応答を得ることが期待できる<sup>[3]</sup>。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Murakami T., Tsuchida K., Hashida M., Imahori H., “Size control of lipid-based drug carrier by drug loading”, *Molecular BioSystems*, 2010, 6(5), 789-791.
- [2] Murakami T., Wijagkanalan W., Hashida M., Tsuchida K., “Intracellular drug delivery by genetically engineered high-density lipoprotein nanoparticles”, *Nanomedicine*, 2010, 5(6), 867-879.
- [3] Zhang M., Murakami T., Ajima K., Tsuchida K., Sandanayaka A. S. D., Ito O., Iijima S., Yudasaka M., “Fabrication of ZnPc/protein nanohorns for double photodynamic and hyperthermic cancer phototherapy”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(39), 14773-14778.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後の展開状況を図 3-113 に示す。科研費挑戦的萌芽研究「遺伝子治療のため

の高比重リポ蛋白質の構造機能改変」(2012年度～2013年度)で apoA-I の構造機能改変を試み、科研費基盤研究(B)「ナノ細胞工学：ナノ材料の細胞内精密配置と機能発現」(2012年度～2015年度)、科研費新学術領域研究「光応答性ナノ材料による脂質二重膜構造変換とその医療応用」(2013年度～2015年度)では、カーボンナノチューブや金ナノロッド (AuNR) を用いて本研究課題の一部を継続し発展させた。

科研費新学術領域研究「膜親和性ナノ材料による脂質二重膜構造の光制御とその医療応用」(2015年度～2016年度)でも AuNR を用いた研究を継続し発展させた。これらの成果を発展させるものとして、科研費基盤研究(B)「安全な光治療・光細胞機能操作を可能にするナノバイオ界面の創製」(2017年度～2019年度)、科研費新学術領域研究「細胞局所ナノヒーターによる細胞の安全かつ迅速な構造機能制御」(2018年度～2019年度)、科研費挑戦的萌芽研究「血中に存在するタンパク質の異所利用：加齢黄斑変性の点眼治療法開発に向けて」(2018年度～2020年度)を獲得し、さらに研究を発展的に展開している。

本研究終了後、本研究の課題解決や多くの応用展開につながる以下(i)～(vi)に取り組み(図3-113)、重要な知見を得た。

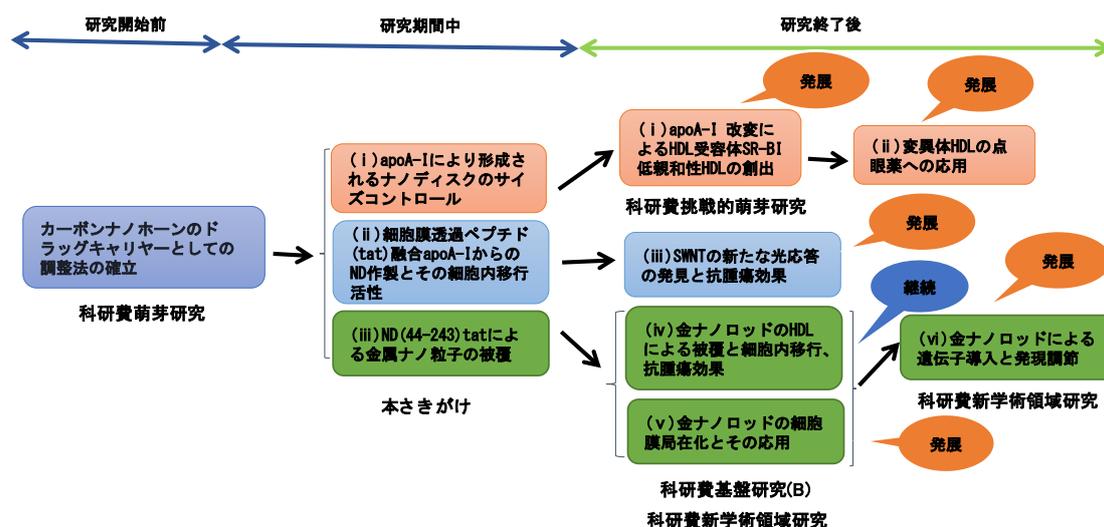


図 3-113 研究助成金と成果の展開状況

(i) apoA-I 改変による HDL 受容体 SR-BI (Scavenger Receptor class B type I) 低親和性 HDL の創出<sup>141</sup>

本研究課題では、apoA-I とリン脂質で HDL<sup>142</sup> の ND を形成し制癌剤や金属ナノ粒子を被覆して細胞内に移行させることに成功した。しかし、この HDL を血管内投与すると、肝臓細胞の正常細胞のもつ HDL 受容体に認識され肝臓に取り込まれる。このため、所望の部位(例えば癌組織など)に HDL を集積させるためには、この HDL 受容体に認識されにくくする必要

<sup>141</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/kakenhi-project-24650263/24650263seika.pdf>

<sup>142</sup> ここでは試験管内で apoA-I とリン脂質で作製した ND を HDL と呼んでいる。

がある。

HDL の末梢組織から肝臓へ余剰コレステロールを輸送する肝臓輸送には SR-BI と呼ばれる HDL 受容体が関与している。SR-BI による HDL 認識は apoA-I を介して行われることから、肝臓以外への集積性を HDL に付与するためには、SR-BI による apoA-I の認識を低減させる必要がある。そこで遺伝子組換えにより様々な apoA-I 部分断片を作製し(図 3-114)、この断片を用いて HDL を作製、HDL 受容体への親和性の評価を行った。

その結果、HDL(44-142)、HDL(44-243)、HDL(60-184)、HDL(44-184)で野生型 HDL より SR-BI 結合活性が低下しており、中でも HDL(44-184)の結合活性が最も低下していることを見出した。HDL 受容体に低親和性の apoA-I 部分断片を同定することができたことから、肝臓への集積性の少ない HDL を作製することが可能になった。

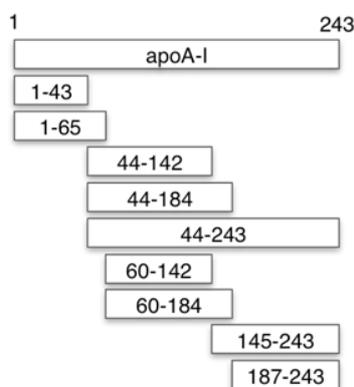


図 3-114 作製した apoA-I 変異体の一次構造

#### (ii) 変異体 HDL の点眼薬への応用

加齢黄斑変性は失明の主要な原因の一つであり、その治療では、血管内皮増殖因子(VEGF)阻害薬や抗 VEGF 抗体を水晶体の奥にある硝子体腔に定期的に注射する必要がある。しかしこの方法は眼内炎などの危険性があるため、点眼による治療の試みがなされてきたが臨床で実施されるまでに至っていない。

本研究課題で apoA-I に tat を結合した apoA-I を含む変異体 ND(44-243)tat (HDL-TAT) が効率よく細胞膜を透過して細胞内に入ることを見出したことから、後眼部の網膜への薬物のキャリアーとしての変異体 HDL-TAT での点眼による治療の可能性を着想した。

蛍光色素であるクマリン 6 を HDL-TAT に内包し網膜への到達性を評価したところ、網膜での蛍光が観察され、HDL-TAT による網膜への点眼の可能性を見出した。HDL-TAT の網膜への到達性を実用レベルに近づけるため最適化を行った。その結果、apoA-I に結合するペプチドは、tat よりもショウジョウバエ由来のペプチドである penetratin(PEN)、HDL を構成する脂質は、1,2-distearoyl-sn-glycero-3-phosphocholine、HDL の粒子サイズは 15 nm が至適であり、これらの最適化された変異体 HDL-PEN により網膜への到達性を向上できた。

この変異体 HDL-PEN に VEGF のチロシンキナーゼの阻害薬(pazopanib:Pzp)を内包させた Pzp-HDL-PEN を加齢黄斑変性モデルマウス(レーザー誘導脈絡膜血管新生マウス)に点眼し

た。その結果、脈絡膜の血管新生が阻害されることが実証され、加齢黄斑変性の点眼での治療の可能性が開けた。さらに、Pzp を含まない HDL-PEN にも脈絡膜の血管新生を抑制する作用が見出され、HDL が脈絡膜の血管新生阻害、抑制の治療効果を示すことが分かった [1]。

#### (iii) 単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube: SWNT) の新たな光応答の発見と抗腫瘍効果

SWNT は、生体に優しい近赤外領域 (650nm~900nm) の光を吸収し、光エネルギーを熱に変換する光線温熱効果があり、近年、その熱を利用した癌治療法の開発が進められている。また、SWNT は光照射によって抗癌活性を示す活性酸素種を生成する光線力学効果もあることが知られている。SWNT は単層のグラフェンシートがチューブ状に折りたたまれた構造をしており、折りたたまれ方(カイラリティ)により、金属と半導体のどちらかの性質を示す。

本研究では、SWNT を金属性 SWNT と半導体性 SWNT へ分離濃縮し、それらへの近赤外レーザー照射で、半導体性 SWNT は、金属性 SWNT に比べ低い光線温熱効果を示す一方、非常に高い光線力学効果を示すことを世界で初めて明らかにした。特に、光線力学療法で強力な殺細胞活性を示す一重項酸素が半導体性 SWNT のみで生成することが分かった。しかし、半導体性 SWNT は水に分散しないため、従来は強い細胞毒性を持つ合成界面活性剤を用い分散安定化をする必要があり課題であった。本研究では HDL の SWNT 吸着性、分散安定性に目を付け、これを活用した方法を考案することで、分散安定性を保持しつつ、合成界面活性剤由来の細胞毒性を完全に除去し、光線温熱効果による抗癌活性を活用することに成功した。

本研究で得られた HDL 処理半導体性 SWNT を癌細胞の培養液に添加し、808nm レーザーを 10 分間照射すると、45%の癌細胞が死滅した。一重項酸素の消光剤を添加してレーザー照射すると、癌細胞の死滅率は 28%に低下することを示し、半導体性 SWNT の一重項酸素による殺細胞活性が寄与することを明らかにした。また、この時、培養液の温度は 41℃にまで上昇していたことから、半導体性 SWNT は一重項酸素と熱の両効果で癌細胞を死滅させることが分かり、この有効性を実証することができた。

#### (iv) 金ナノロッドの HDL による被覆と細胞内移行、抗腫瘍効果

AuNR は、近赤外光照射すると吸収した光エネルギーの 90%以上を熱エネルギーに変換でき、非常に高い光線温熱効果を有している。本研究課題で、HDL-TAT が薬物だけでなく AuNR も内包(被覆)し、細胞内に導入することを見出したことから、HDL-TAT で被覆された AuNR を活用した研究を発展させた。

HDL で被覆された AuNR は、既存の分散剤であるポリエチレングリコールで被覆した場合に比べて 20 倍以上癌細胞に取り込まれやすくなった。さらに HDL-TAT を用いると、その取り込みは 80 倍になった。この高い細胞取り込みにも関わらず、HDL-TAT で被覆された AuNR は細胞毒性を全く示さなかった。一方、近赤外光を細胞に照射すると、細胞内で

発熱し、癌細胞を効率良く死滅させた<sup>[3]</sup>。

この結果により、AuNR を用いれば、近赤外光は細胞への傷害が少なく組織透過力が強いことから、安全にピンポイントに癌細胞のみを死滅させる可能性を示した。

#### (v) 金ナノロッドの細胞膜局在化とその応用

AuNR を細胞膜へ局在化させるためにカチオン性脂質とカチオン性ペプチドを含む HDL (cationized HDL: catHDL) で被覆した AuNR を作製することに成功した。この catHDL で被覆した AuNR (plasma membrane-targeted AuNR: pm-AuNR) の細胞膜局在の実験では、カチオン性合成高分子で被覆した AuNR はいずれも凝集塊としてまばらに細胞膜上に存在する一方、pm-AuNR は均一に細胞膜に接着していて、細胞膜へのダメージもより少なかった。

pm-AuNR の細胞膜親和性を利用し、近赤外光照射により細胞膜局所を加熱する可能性を神経細胞の細胞膜に存在する熱感受性イオンチャネル (Transient receptor potential vanilloid type1: TRPV1) を強制的に発現させた細胞を用いて評価した。TRPV1 は熱だけでなく、酸やカプサイシンなどにも反応し、痛み受容体として知られており、活性化すると細胞内へのカルシウムの流入が起きるものである。

TRPV1 を発現させた細胞の培養液に pm-AuNR を 10 分間添加した後に細胞を洗い、近赤外光を照射すると、照射依存的なカルシウムの流入が観察された。この結果は、TRPV1 が活性化されたことを示しており、細胞膜の近傍のみが加熱されていることが確認できた。

生体での実証のため、正常マウスから採取した後根神経節細胞に pm-AuNR を作用させ、光照射したところ、カルシウム流入が観測できた。さらに TRPV1 を欠損させたマウスから同神経細胞を採取した実験では、カルシウム流入は観察されず、正常マウス由来神経細胞で見られたカルシウム流入は TRPV1 を介するものであることが示され、pm-AuNR が細胞死を招くことなく初代培養神経細胞の TRPV1 も光活性化できることを確認することができた (図 3-115)<sup>[4]</sup>。

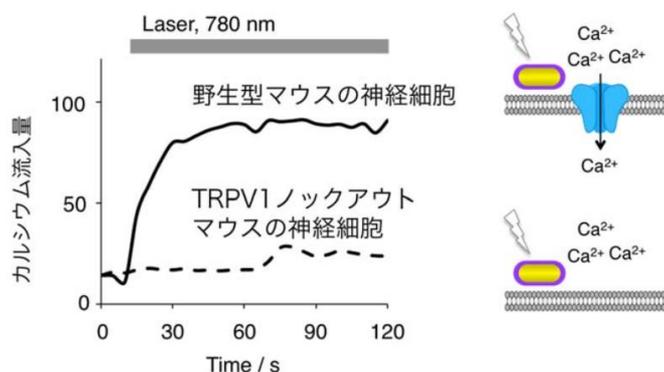


図 3-115 pm-AuNR によるマウス神経細胞への熱によるカルシウムの流入<sup>143</sup>

<sup>143</sup>京都大学プレスリリース :

[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_results/2015/documents/150806\\_2/01.pdf](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2015/documents/150806_2/01.pdf)

(vi) 金ナノロッドによる遺伝子導入と発現調節

AuNR の発熱作用を利用して遺伝子の近赤外光による発現制御に発展させた。

遺伝子発現を誘導する一つの方法として、生体が熱ストレスに反応する機構を利用し、42°C前後の高温刺激を与えて遺伝子発現を誘導する方法は以前より確立されていたが、狙った細胞でのみ温度を上げることは困難であった。

そこで、熱に反応して発現する蛍光タンパク質遺伝子を作製し、AuNR をオレイン酸とDOTAP というリポフェクションに使われる脂質でコーティングすることで遺伝子を吸着させることを着想し成功した。蛍光タンパク質遺伝子で被覆した AuNR を細胞内に導入、特定細胞への近赤外レーザー照射で、照射した細胞内の温度を上昇させることができ、熱に反応して蛍光タンパク質の発現が可能であることが実証できた(図 3-116)。またレーザーパワー密度を調整することで細胞内の温度を調整することが可能であり、遺伝子を発現させる温度に対応できることが分かった。一方で、この遺伝子を導入した細胞を培養皿ごと42°C に加熱した場合、蛍光タンパク質の発現には 30 分かかる。今回の結果は、細胞局所加熱と細胞全体加熱における熱ショック応答の違いを明示するものであり、そのメカニズム解明を新学術領域研究「温度生物学」で目指している。

この手法を用いることにより、わずか数秒のレーザー照射で、一細胞単位で任意の細胞だけに、任意のタイミングで、目的の遺伝子発現を誘導することが可能になった。さらに、癌細胞と結びつくことで癌細胞を死滅させる機能をもつタンパク質 TRAIL を熱に応答して発現するように改変した遺伝子を AuNR とともに細胞に導入、近赤外光照射による熱刺激で発現させると、周囲の癌細胞が死滅することを確認した<sup>144</sup>。

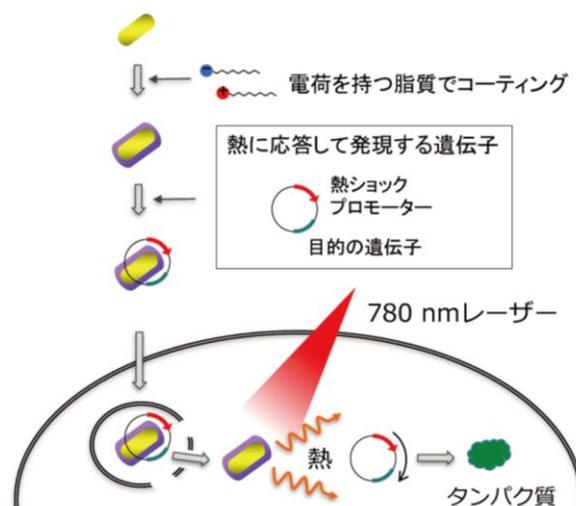


図 3-116 金ナノロッドを用いた遺伝子の導入と発現誘導<sup>145</sup>

<sup>144</sup>Nakatsuji H. et al., Sci. Rep., 2017, 7(1), 4694.

<sup>145</sup>京都大学プレスリリース:

[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_results/2017/documents/170705\\_1/01.pdf](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2017/documents/170705_1/01.pdf)

## ②科学技術の進歩への貢献

### (i) HDL による金属ナノ粒子の被覆と局在法の開発

血清タンパク質の apoA-I とリン脂質により構成される HDL で金属ナノ粒子を被覆する方法を開発することにより、高い生体適合性を金属ナノ粒子に付与することに成功した。

また、apoA-I に tat を結合させた HDL で金属ナノ粒子の細胞内への移行を可能にし、さらに、カチオン性脂質を含む HDL で金属ナノ粒子を細胞膜に局在させることにも成功し、細胞の局所に金属ナノ粒子や薬物を送達する 1 細胞レベルの DDS (ドラッグデリバリーシステム) という新たな研究分野を創出した。

### (ii) 変異体 HDL の作製と応用

HDL の構成成分である apoA-I に結合させるペプチドや、脂質を検討して変異体 HDL を作製し、後眼部への薬物のキャリアーとして機能することを示したことから、この方法が実用化されれば、これまで注射で行われていた治療法に大きな改革をもたらすことになる。さらに、変異体 HDL そのものにも治療効果があるという発見は、従来の粒子製剤技術を大きく拡大し、治療用粒子という新しい概念の創出の端緒を開くものである。

### (iii) 金ナノロッドによる遺伝子導入と発現制御法の開発

薬物のキャリアーで被覆された金ナノロッドに遺伝子を結合させて細胞に導入後、近赤外線レーザーで熱を発生させて遺伝子を発現させる方法の開発は、特定の細胞に、任意のタイミングで、目的の遺伝子発現を誘導することを可能にし、単一細胞レベルでの遺伝子発現および遺伝子が発現した際の影響を解析することを可能にした。

## ③社会・経済への波及効果

### (i) 加齢黄斑変性モデルマウスでの変異体 HDL による治療効果の証明

変異体 HDL を最適化して治療薬を内包させることにより点眼で加齢黄斑変性モデルマウスの脈絡膜の血管新生を阻害できることを明らかにしたことは、加齢黄斑変性の従来の注射による治療法に代わり、点眼での治療の可能性を開くことになった。変異体 HDL を使った点眼治療薬が開発できれば、簡便で患者の身体的負担の少ない治療法となる。また、これらの成功は治療法を一変するだけでなく、高齢化社会で加齢黄斑変性が増加する中、生活の質の高い健康寿命延伸や社会保障費削減など社会的にも大きな波及効果をもたらすことになる。

### (ii) 半導体性単層カーボンナノチューブの殺細胞効果の発見

半導体性単層カーボンナノチューブが近赤外光の照射により一重項酸素を発生し、HDL

で被覆されて細胞内に導入されると殺細胞効果を示すことを明らかにしたことは、カーボンナノチューブの新たな機能の発見であるとともに、癌治療への応用の可能性を示すものである。この成果は社会的関心が高く、「カーボンナノチューブ、がん治療応用に道」などのタイトルで、日本経済新聞をはじめ 11 紙に報道される結果となった。

#### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- [1] Suda K., Murakami T., Gotoh N., Fukuda R., Hashida Y., Hashida M., Tsujikawa A., Yoshimura N., “High-density lipoprotein mutant eye drops for the treatment of posterior eye diseases”, *Journal of Controlled Release*, 2017, 266, 301-309.
- [2] Murakami T., Nakatsuji H., Inada M., Matoba Y., Umeyama T., Tsujimoto M., Isoda S., Hashida M., Imahori H., “Photodynamic and photothermal effects of semiconducting and metallic-enriched single-walled carbon nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(43), 17862-17865.
- [3] Murakami T., Nakatsuji H., Morone N., Heuser J.E., Ishidate F., Hashida M., Imahori H., “Mesoscopic metal nanoparticles doubly functionalized with natural and engineered lipidic dispersants for therapeutics”, *ACS Nano*, 2014, 8(7), 7370-7376.
- [4] Nakatsuji H., Numata T., Morone N., Kaneko S., Mori Y., Imahori H., Murakami T., “Thermosensitive Ion Channel Activation in Single Neuronal Cells by Using Surface-Engineered Plasmonic Nanoparticles”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, 54(40), 11725-11729.

#### ⑤その他

村上は 2009 年 1 月に藤田保健衛生大学から京都大学物質-細胞統合システム拠点の特定拠点助教に転出し、2013 年 10 月に特定拠点准教授に昇任した。さらに、2016 年 4 月に富山県立大学工学部に転出し教授に昇任した。

### 3.3 2008年度採択研究課題

#### 3.3.1 相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化(池田輝之)

##### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

###### ① 研究のねらい

熱電変換は、熱エネルギーを固体素子に用いて直接、電気エネルギーに変える(あるいは電気エネルギーを用いて温度勾配を作る)技術である。温度差があればどこにでも利用でき、コジェネレーションの一つの形態として、あるいは自動車エンジンやマフラーをはじめいたる所に存在する廃熱の利用に向け、実用化を目指した研究・開発が活発化している。可動部がなくメンテナンスフリーであること、静かな動作、高い信頼性などが長所であるが、現状では効率が低く、普及は進んでいない。高い効率を得るには熱電材料の高性能化が必要であり、熱伝導率を低下させることは有力な手段の一つである。最近、薄膜材料が優れた熱電特性をもつことが報告されているが、熱電デバイスとしては、優れたバルク材料が不可欠である。

本研究課題では、相変態の原理を利用してバルク材料にナノ構造を自発的に形成させ、ナノ構造による高密度界面の導入により格子熱伝導率を低下させ、性能向上を図ることを目標とした。

###### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、熱電変換デバイスの効率は無次元性能指数 $zT(=S^2\sigma T/\kappa)$ の関数であるので、高い効率を得るために高い $zT$ を示す材料を提案することを目標とした。ここで $S$ はゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導度、 $\kappa$ は熱伝導率、 $T$ は絶対温度である。 $\kappa$ は、電子熱伝導率 $\kappa_E$ と格子熱伝導率 $\kappa_L$ の和である。 $zT$ を向上させるには、電力因子 $S^2\sigma$ を増加させるか、熱伝導率 $\kappa$ を低下させる必要がある。ヴィーデマン-フランツ則により $\kappa_E$ は電気伝導率 $\sigma$ と比例するため、 $\kappa_E$ の低下は有効ではなく、格子熱伝導率 $\kappa_L$ を低下させる必要がある。これを目標に、(i)擬二元系PbTe基化合物の体系的な基盤の構築、(ii)擬三元系PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Teでの高 $zT$ の探索とバルク・コンビナトリー法の提案、(iii)非平衡プロセス-新しいナノ構造化法の提案を行った。以下にその概略を記す。

###### (i) 擬二元系PbTe基化合物の体系的な基盤の構築<sup>[1]</sup>

本研究では、ナノ構造の熱電特性への影響について体系的な知見を得て、 $zT$ を向上させる基盤とすることを目的に、優れた熱電材料であるPbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>をモデル系とし、バルク熱電材料にナノ構造を導入・制御する方法、およびその熱電特性への効果を調べた。

まず、本研究では板状析出構造の単位体積あたりの界面積(界面密度)の評価法を確立し、

古典核生成理論に則って析出物の数密度を制御、さらに数密度と界面密度の関係を明らかにした。なお、この制御に有効なパラメータは、等温アニールにおいては温度と時間であり、等速冷却においては冷却速度と組成、異なる化合物系の比較においては、溶解熱であることが分かった。

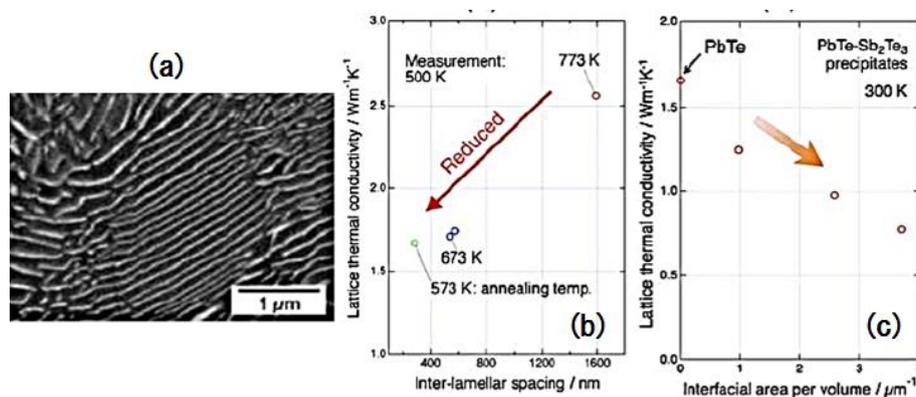


図 3-117 (a) 共析変態による PbTe と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に分離したラメラ構造、(b) 板状ラメラ構造の間隔に対する格子熱伝導率の変化、(c) 単位体積当たりの界面に対する格子熱伝導率の変化

図3-117<sup>146</sup>は中間化合物Pb<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>11</sub>を共析変態によりPbTeとSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>に分離したラメラ構造[図 3-117(a)]を示し、加えて格子熱伝導率  $\kappa_L$  がラメラ間隔の減少に伴い低下すること [図 3-117(b)]、さらに、 $\kappa_L$  が界面密度の増大に伴い低下することをバルク熱電材料で初めて定量的に明らかにした[図3-117(c)]。また、粒界の  $\kappa_L$  への影響を排除するため、組成を制御しつつ結晶を育成できるゾーン・レベリング法による試料作製法も確立した。

(ii) 擬三元系 PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Teでの高zTの探索とバルク・コンビナトリー法<sup>147</sup>の提案<sup>[2]</sup>

本材料系は高いzTを示す材料として知られている。特に、(PbTe)<sub>0.9</sub>(Ag<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Te)<sub>0.1</sub>の組成では、バルク熱電材料として最高のzTが報告されている(Hsu et al., Science, 2004)。この高いzTはナノ析出物による低い  $\kappa_L$  に起因するとされる。一方で、均質性、再現性の問題が指摘され、状態図の確立と組織制御が喫緊の課題であり、これらについて検討した。その過程で、大温度勾配、低速度におけるブリッジマン法<sup>147</sup>による一方向凝固が、試料中に状態図を反映した組成勾配を与えることに着目し、状態図や、組織と熱電特性のコンビナトリー手法を利用した。その結果、図3-117<sup>146</sup>を得ることができ、従来完全固溶体を形成するとされてきたPbTe-Ag<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Teが、組成によっては相分離することが明らかになった。また、熱電特性と組成変化との対応マッピング図(図3-118)を得た。

<sup>146</sup> 「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 23 年度終了研究課題—：  
[http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

<sup>147</sup>バルク材料のコンビナトリアル法：<http://tematui.web.fc2.com/menu3.html>

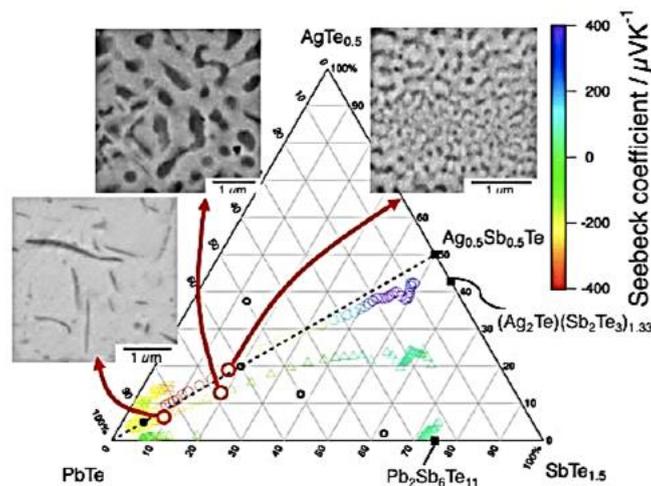


図3-118 PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te 系バルク材の相変化図と熱電係数特性

(iii) 非平衡プロセス—新しいナノ構造化法の提案<sup>[3]</sup>

Mg<sub>2</sub>Siはありふれた元素で構成され環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めている。存在組成範囲はほぼ化学量論組成に限られている。このような「ラインコンパウンド」<sup>148</sup>に、相変態を利用してナノ構造を導入する新しい方法としてメカニカルアロイング(MA)法を利用した非平衡プロセスを提案した。MA法の大きなエネルギーを利用して強制固溶体を実現し、その後熱処理により大きな析出の駆動力により細かい組織を得る方法である。Mg<sub>2</sub>Siを用いた実験により、Mg<sub>2</sub>Si中に球状のナノSi粒子を均一に分散させることに成功し、ナノ構造化の寄与がない従来のMg<sub>2</sub>Siに比べて格子熱伝導率が3割低下することを実証した。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Ikeda T., Marolf N. J., Bergum K., Toussaint M. B., Heinz N. A., Ravi V. A., Jeffrey Snyder G., “Size control of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe”, *Acta Materialia*, 2011, 59(7), 2679-2692.
- [2] Bergum K., Ikeda T., Jeffrey Snyder G., “Solubility and microstructure in the pseudo-binary PbTeAg<sub>2</sub>Te system”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(9), 2543-2552.
- [3] Ikeda T., Haviez L., Li Y., Snyder G. J., “Nanostructuring of thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si via a nonequilibrium intermediate state”, *Small*, 2012, 8(15), 2350-2355.

<sup>148</sup>化学量論組成近傍でのみ存在し、それより少し組成がずれると他の相との二相混合状態になる化合物。

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の継続と発展状況

本研究課題の相変態を利用したナノ構造化による熱電効果向上の研究成果を踏まえ、本研究終了後、さらなる熱電効果改善のためのナノ構造化やそのプロセス技術確立のための各種プロジェクト研究を遂行している。本研究終了後、科研費基盤研究(B)「高エネルギー非平衡状態を利用した熱電材料のナノ構造化と新機能」(2014年度～2017年度)、科研費挑戦的萌芽研究「低次元制御量子ナノ構造をもつバルク熱電材料の創製」(2016年度～2017年度)、科研費基盤研究(B)「電子構造・フォノン分散の精密制御に基づく環境調和型熱電材料の創製」(2017年度～2019年度)、および科研費基盤研究(B)「立体的熱界面制御と新しい高効率熱電変換システム」(2017年度～2019年度)により、研究を継続、発展させている。また茨城大学重点研究プロジェクト「グリーンデバイス開発研究」においては、その一部として高性能熱電変換材料の開発を進めている。池田の主な研究の流れを図3-119に示し、以下に、主な成果の概要を述べる。

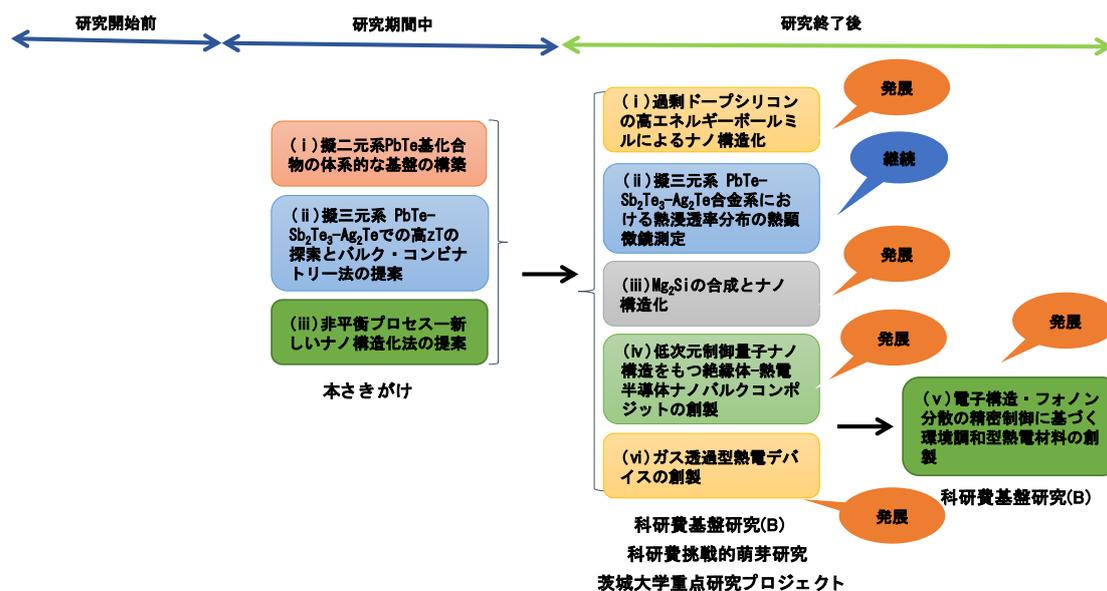


図3-119 研究助成金と成果の展開状況

#### (i) 過剰ドーピングシリコンの高エネルギーボールミルによるナノ構造化<sup>149</sup>

シリコン(Si)は埋蔵量が豊富で毒性が低いことから熱電材料への適用が期待されるが、Siは熱伝導率が高く、ドーパント固溶度が低いため、キャリア濃度が制限されることから熱電性能が低いという課題がある。第二相としてSbを添加し、ギブストムソン効果<sup>150</sup>を用いてSiのキャリア濃度を向上させ、本材料の耐用条件を明らかにすることを目的として

<sup>149</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-26289246/262892462017jisseki/>

<sup>150</sup> 「金属の相変態」、榎本正人著、内田老鶴圃社、2000年。

ボールミル法を利用した非平衡プロセスによる試料作製プロセスの検討<sup>151, 152, [1]</sup>と熱電特性の評価を行った。

Si に Sb を 3at. %<sup>153</sup>を添加した試料を高エネルギーボールミリングし、非平衡固溶体の粉末試料を作製した。図 3-120(a)・(b)にメカニカルアロイング後の粉末 X線回折図形を示す。ボールミル 15 分では、Sb のピークが確認できるが、16 時間ボールミルを行った後には、Sb のピークが確認できない。このことは、16 時間のボールミルにより Sb が Si に固溶したことを示唆している。室温での Sb の平衡固溶度は 1%以下であるため、上記の状態は、Si 中に Sb が非平衡に強制固溶した状態である。ボールミルで得られた粉末を放電プラズマ焼結 (SPS) 法により 1000°C で固化し、試料によってはさらに 1000°C で焼鈍を施し、その後室温にてホール測定を行った。キャリア濃度は、焼結時間が 10 分までは焼結時間が長いほど高い傾向を示し、その後低下に転じる。焼結時間 10 分におけるキャリア濃度は約  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  [図 3-120(c)] であり、これは焼結温度である 1000°C における Sb の平衡固溶度 (約  $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) の約 2 倍であった。このように、Sb の平衡状態における固溶度で期待されるキャリア濃度よりも高い濃度のキャリアを発生させることができるのは、一つには高エネルギーボールミル法による固溶度拡張の効果、もう一つは、放電プラズマ焼結により微細な Sb が固相析出することに起因し、ギブストムソン効果による平衡固溶度の増大効果が考えられる。この方法でキャリア濃度を上げた材料の熱伝導率は著しく低下、性能指数  $zT$  を向上させることができる。

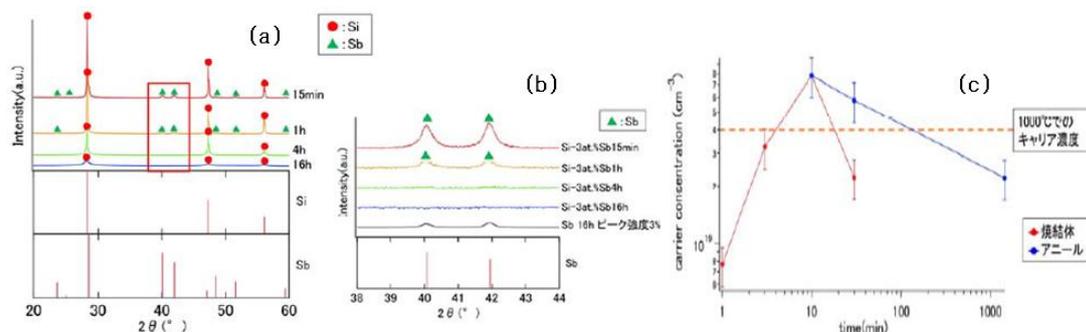


図 3-120 (a) Si-3at. %Sb のボールミル後の XRD プロファイル、(b) プロファイル中の 38-44° までの拡大スペクトル、(c) 焼結時間と焼結時間+アニール時間のキャリア濃度

(ii) 擬三元系 PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te 合金系における熱浸透率<sup>154</sup>分布の熱顕微鏡測定<sup>[2]</sup>

上記(1)-②-(ii)項で報告した擬三元系について熱浸透率を測定した。サンプルの傾斜領域の長さは数 10nm のオーダーであった。熱浸透率は熱顕微鏡で測定され、表面上に Mo 膜のスパッタリングを必要とした。膜厚校正した結果、PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>Te 合金の熱浸透率は 400-800  $\text{Ws}^{0.5} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$  の範囲であった。

<sup>151</sup>池田輝之、高性能熱電変換材料の開発、茨城大学重点研究「グリーンデバイス開発研究」2014年度報告書

<sup>152</sup>池田輝之、高性能熱電変換材料の開発、茨城大学重点研究「グリーンデバイス開発研究」2015年度報告書

<sup>153</sup> at. % : 原子組成百分率

<sup>154</sup> 熱浸透率  $b = \sqrt{k\rho C}$  ここで k:熱伝導率、 $\rho$ :密度、C:比熱容量

### (iii) Mg<sub>2</sub>Si の合成とナノ構造化

Mg<sub>2</sub>Si に Bi を過剰ドーピングしてナノ構造化することで熱伝導率をさらに低下させることを試みた。Bi を添加してボールミルを 64 時間行い、SPS 焼結した試料の熱伝導率を測定した。組成が 1at. % から 2at. % に上昇すると熱伝導率が文献値<sup>155</sup>より大きく低下した。文献は試料作製における粉碎時間が短いのにに対し、ここでは長時間の高エネルギーボールミル使用により、微細な組織が得られている。本研究で熱伝導率のより大きい低下が見られるのは微細な構造によりフォノンを散乱する異相界面の密度が高いためであると解釈した。

### (iv) 低次元制御量子ナノ構造をもつ絶縁体-熱電半導体ナノバルクコンポジットの創製

149, 156

絶縁体ナノ粒子同士の粒界にシングルナノメートルの厚さをもつ熱電半導体(伝導相)をセル壁状に析出、熱電半導体のナノセル構造を実現させ、量子効果<sup>[3]</sup>と熱伝導率の低減効果により熱電性能指数を飛躍的に増加させることを目的として、材料作製プロセスの確立と得られた試料の特性評価を行った<sup>157</sup>。ここでは、図 3-121 (a) のような熱電半導体のナノセル構造の形成にチャレンジした。

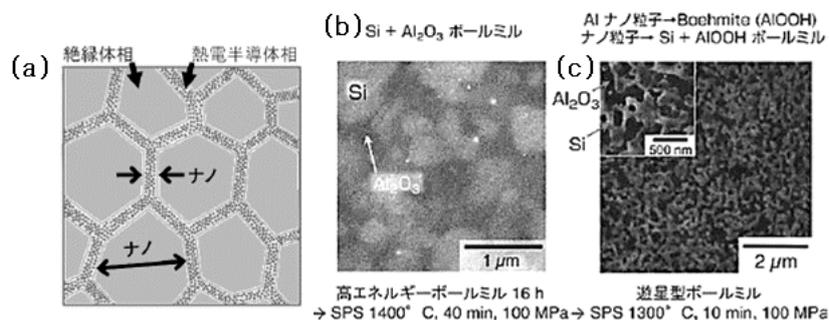


図3-121 (a)熱電半導体相のナノセル構造、(b)高エネルギーボールミルによるSiとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のミリング法によるナノセル構造作製、(c) Alナノ粒子を酸化しBoehmite (Al(OH)<sub>3</sub>) のナノファイバーとし、Siとボールミル法で混合するナノセル構造作製

図3-121 (a) のような構造を実現するために、二つの方法で実験を行った。一つは、高エネルギーボールミル装置を用いてSiとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をミリングした後焼結する方法、もう一つは、予めAlナノ粒子を酸化しBoehmite (Al(OH)<sub>3</sub>) のナノファイバーを合成し、ボールミル装置を用いてSiと混合した後、焼結する方法である。これらの実験で得られた試料の組織の観察結果を図3-121 (b)・(c)に示す。いずれの方法で得られた試料についても、Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合組織が確認され、その熱伝導率はSiやAlのバルク値に比べて大きく低下した。

<sup>155</sup>Soon-Mok Choi, "Thermoelectric properties of the Bi-doped Mg<sub>2</sub>Si system", Current Applied Physics, 2011, 11(3), 388-391.

<sup>156</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-16K14399/16K143992017jisseki/>

<sup>157</sup>池田輝之、高性能熱電材料の開発、茨城大学重点研究「グリーンデバイス開発研究」2016年度報告書

(v) 電子構造・フォノン分散の精密制御に基づく環境調和型熱電材料の創製<sup>158</sup>

本研究は主に、Al-Fe-Si三元系化合物に焦点を当て、高い電気出力因子を得る条件を満たす材料を第一原理状態密度計算<sup>159</sup>からスクリーニングした。その結果、フェルミ準位近傍に狭ギャップを形成する化合物を見出した。報告されている状態図から目的相の生成域を確認しながら、熱電物性の組成依存性を調査した。この相はFe濃度を一定としてAlとSiを20at.%程度置き換えることが可能であった。この柔軟な組成幅を利用することで、化学ドーピングを必要とせずpn制御が可能であることを明らかにした。この実験事実は、発電モジュールを設計する際に、極めて有利に働くことが分かった。

一方、最適組成の決定に向けて、組成傾斜試料の一方凝固法による作製条件を探索した。その結果、大きい温度勾配と小さい移動速度の条件下で、ブリッジマン法により一方凝固させると、組成傾斜試料が作製できた。作製試料の分析結果から、2つの単相領域が得られた。この領域を切断抽出すれば、これらの相の単相試料が得られ、精密な熱電特性の測定が可能となる。

さらに、コンビナトリアルスパッタコーティングシステムを用いて、組成の変化した薄膜サンプルの作製を試みた。組成解析の結果、スパッタレートの関係からFeの含有量が不足する傾向があることが判明した。これは、Feが強磁性体であることが要因であり、Feのスパッタレートを大幅に増大させる目的で、新型のマグネトロンスパッタカソードの作製を行った。今後、このカソードを用いてFe含有量の向上を目指すと共に、高い熱電性能が期待される組成や結晶構造、配向性を調べるために、薄膜サンプルの創製が再現性良く行える成膜技術の確立を目指す。

(vi) ガス透過型熱電デバイスの創製<sup>157</sup>

本研究は、熱電材料の多孔質化により熱伝導率を低下させる代わりに熱媒体との熱伝達を向上させ変換効率を上昇させる目的で、素子中に強制的温度勾配をあたえる一方に孔の揃った多孔質熱電材料の作製を目指した。一方に孔の揃った多孔質金属は液相と固相の間の溶解度ギャップを利用し作製される。先ず金属を水素雰囲気中で溶解した後凝固させると、高温液体に溶け込んでいる水素の内、固相に溶けきれない分が凝固時に気体として放出され、水素(気相)と金属(固相)の二相組織が得られる。凝固方向を一方に制御すれば一方に孔の伸びた多孔質金属となる。本研究では、シリコンおよび、より低温での特性がよいMg<sub>2</sub>Siおよびコンスタンタン<sup>160</sup>の多孔質化を試みた。

水素雰囲気下で溶解した後、一方凝固させることにより一方に伸びた孔をもつ多孔

<sup>158</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-17H03421/17H034212017jisseki/>

<sup>159</sup> 基本的な物理方程式のみを用いて行う電子状態計算。熱電特性は電子構造に密接に関係しているため、この計算で幅広いキャリア濃度の熱電特性を予測することが可能となる。

<sup>160</sup> コンスタンタン：銅 55%、ニッケル 45%の組成からなる合金。

質シリコンを作製できた。多孔質シリコンはボロンを添加する場合としない場合の二通りで作製した。ボロンを添加(1at.%)して作製した多孔質シリコンは、ボロンを添加していない多孔質シリコンよりキャリア濃度が2桁~3桁大きい。この方法でボロンはキャリアを生成している。多孔質シリコンは水素を含んでいると考えられるが、本研究ではその水素の熱電特性に及ぼす影響は小さかった。また、 $Mg_2Si$ ならびにコンスタンタンを水素雰囲気下で凝固させる実験の結果、両者ともに孔の形成が見られ原理的に本方法で多孔質化が可能であることが確認された。どちらの材料においても、単体金属のように孔は伸びておらず、孔の伸びが見られるのは冷却面近傍のみである。この原因としては、熱伝導率の低さや凝固時の固-液二相領域の存在が挙げられる。このような合金系においても、単純な鑄造ではなく温度勾配、固-液界面の移動速度を外的に制御した一方向凝固を行えば、孔は伸びる可能性がある。 $Mg_2Si$ やコンスタンタンといった複数の構成元素を含む熱電材料の多孔質化においては、一方向に孔を伸ばすことが今後の課題である。

## ②科学技術の進歩への貢献

高い熱電変換デバイスの効率 $zT$ を持つ材料の創出に向け、擬二元系 $PbTe$ 、擬三元系 $PbTe-Sb_2Te_3-Ag_2Te$ 系へのナノ構造応用による低 $zT$ 化、熱浸透率の測定、 $Mg_2Si$ への非平衡状態の応用によるキャリア濃度の増加による熱伝導率の低下、 $Si-Al$ ナノコンポジットの量子ナノ構造化による熱伝導率の低下、 $Al-Fe-Si$ 三元系の最適化による薄膜化への可能性の確認、熱電材の多孔質化の効果など、今後の高熱電効率デバイスへの道筋を示した。

## ③社会・経済への波及効果

資源エネルギーや環境問題は現代社会の喫緊の重要テーマであり、革新的構想が求められている。その対策の一つが熱電変換であり、その変換効率が上がれば、例えば廃熱から発電できるなど社会変革につながる。

本研究課題は、すでに知られている熱電変換材料にナノ構造化を適用することや、有害物質を含まない $Si$ 系の構造最適化などにより、変換効率を大きく増加させることを目指している。これらの成果を統合して熱電変換効率の高い材料ができれば、エネルギー資源に対する考え方を根本から変える革新となる。

## ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Liu B., Ikeda T., Sasajima Y., “Simulation of the Si precipitation process in  $Mg_2Si$  using a phase-field kinetic model”, *Materials Transactions*, 2016, 57(6), 922-926.
- [2] Nishi T., Yamamoto S., Okawa M., Hatori K., Ikeda T., Ohta H., “Thermal microscope measurement of thermal effusivity distribution in compositionally graded  $PbTe-Sb_2Te_3-Ag_2Te$  alloy system”, *Thermochimica Acta*, 2018, 659, 39-43.

- [3] Heinz N.A., Ikeda T., Pei Y., Snyder G.J., “Applying quantitative microstructure control in advanced functional composites”, *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(15), 2135-2153.

#### ⑤その他

池田は、2013年にカリフォルニア工科大学材料科学科上級研究員から茨城大学工学部マテリアル工学科教授に就任した。2018年より同大学院理工学研究科量子線科学専攻工学野物質科学工学領域教授となった。

### 3.3.2 ナノ半導体への不純物ドーピング効果の解明と低抵抗ナノフィルム半導体の創製 (内田建)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

従来、量子効果がバンド構造に与える影響などは精力的に研究されてきたが、量子効果が不純物の電気特性に与える影響や、ナノスケール半導体へ不純物ドーピングを行う方法は全くといっていいほど調べられていなかった。

本研究課題では、ナノ構造半導体において顕在化する量子効果などが、シリコン中の不純物準位や不純物イオン化率などの基本特性に及ぼす影響の解明を目指し、以下の課題に取り組んだ。

(A) ナノ構造半導体において、高濃度の不純物(浅い不純物)を添加(ドーピング)するための手段を開発し、高濃度に不純物がドーピングされた低抵抗のナノ構造シリコンを生成する。

(B) この低抵抗ナノ構造半導体を利用することで、高不純物濃度のナノ半導体における電子や正孔などのキャリア輸送機構を明確にする。

(C) ドナーやアクセプターなどの浅い準位を形成する不純物のナノ構造半導体における基本特性を調べる。

##### ②期間中の研究成果

研究課題では、(i) 極薄膜(5nm 以下)かつ高不純物濃度( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )SOI(Silicon-On-Insulator)の実現、(ii) 高不純物濃度極薄膜 SOI の移動度特性の評価と解明、(iii) ナノ構造半導体中における不純物イオンのクーロンポテンシャルが移動度へ及ぼす影響の解明を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) 極薄膜(5nm 以下)かつ高不純物濃度( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )SOI の実現<sup>[1], [2]</sup>

極薄膜(5nm 以下)かつ高不純物濃度( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の SOI 活性層を作成する場合に、直接イオン注入を行い、アニールして形成する方法を用いても単結晶に戻らないという問題があった。この問題を解決するため、比較的 SOI 活性層が厚い(60nm 程度)時点で、イオン注入と結晶回復のための高温熱処理を行い、その後に SOI の活性層を酸化し、さらにその後に酸化膜を剥離するというプロセスを開発し、そのプロセスを繰り返すことで、不純物濃度を濃縮しながら、SOI の薄膜化を図った。

その結果、結晶性の良い高不純物濃度( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )の極薄膜 SOI(膜厚 3nm 以下)を作成することに成功した。図 3-122 にリン元素の分析結果と活性層の透過型電子顕微鏡像を示す。本プロセスにおいて、活性層と  $\text{SiO}_2$  層の界面にリンが高濃縮され、高不純物濃度活性層が

形成できること、また、極薄膜活性層の結晶性が保持されていることから、本プロセスが有効であることが明確になった。

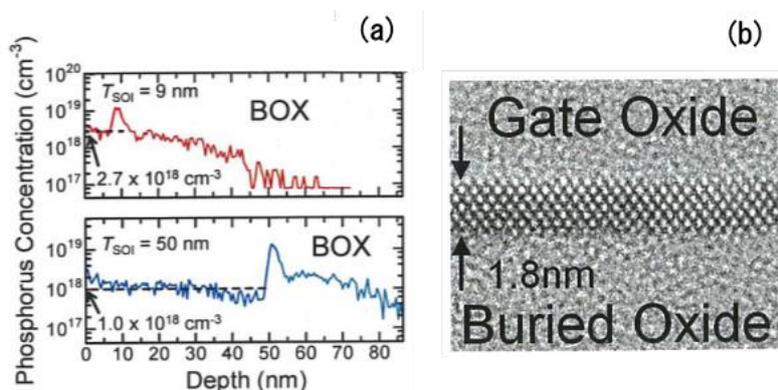


図 3-122 (a)活性層厚:9nm と 50nm のリン元素分析(質量分析)結果と、(b)活性層の TEM 像<sup>161</sup>

(ii) 高不純物濃度極薄膜 SOI の移動度特性の評価と説明<sup>[2], [3]</sup>

高不純物濃度極薄膜 SOI 活性層をチャンネルとしたホール素子評価用デバイスを作製し、ナノ薄膜シリコン拡散層における移動度と不純物濃度の関係を調べた。SOI の活性層膜厚が 50nm 程度の時は、バルクでの値とほぼ一致しているが、活性層の膜厚が 10nm 以下となると、バルクの場合より移動度が著しく向上することを明らかにした。

(iii) ナノ構造半導体中における不純物イオンのクーロンポテンシャルが移動度へ及ぼす影響の解明<sup>[3]</sup>

上記の移動度向上の原因を探るため、クーロンポテンシャルのシミュレーションを行い、図 3-123 のような結果を得た。バルクの場合、半導体中のキャリアは不純物イオンからの静電気力(クーロン力)の影響をあらゆる方向から受け大きいのに対して、SOI では近傍の酸化層には不純物イオンが存在しないので、キャリアが受けるトータルのクーロン力が減少したものと考えられる。また、不純物の平均距離  $d_{ave}$  で規格化した実効 SOI 活性層膜厚 ( $T_{SOI}/d_{ave}$ ) が減少すると移動度が上昇することが分かった。

<sup>161</sup> さきがけ「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域 3 期生研究報告書

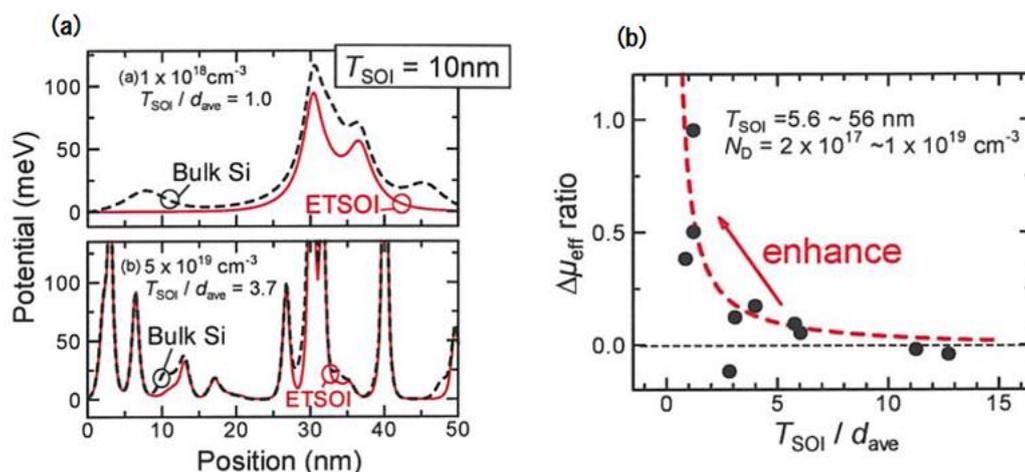


図 3-123 (a)バルクシリコン中と極薄膜シリコンでのクーロンポテンシャルのシミュレーション結果と、(b)不純物の平均距離  $d_{\text{ave}}$  で規格化した実効 SOI 活性層膜厚 ( $T_{\text{SOI}}/d_{\text{ave}}$ ) と移動度上昇率<sup>161</sup>

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内).

- [1] Kadotani N., Takahashi T., Chen K., Kodera T., Oda S., Uchida K., “Anomalous Electron Mobility in Extremely-Thin SOI (ETSOI) Diffusion Layers with SOI Thickness of Less Than 10nm and High Doping Concentration of Greater Than  $1\text{E}18\text{cm}^{-3}$ ”, Technical Digest of International Electron Device Meeting, IEDM, 2010, 5703288.
- [2] Kadotani N., Ohashi T., Takahashi T., Oda S., Uchida K., “Experimental study on electron mobility in accumulation-mode silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors”, Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(9), 094101.
- [3] Kadotani N., Takahashi T., Ohashi T., Oda S., Uchida K., “Electron mobility enhancement in nanoscale silicon-on-insulator diffusion layer with high doping concentration of greater than  $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  and silicon-on-insulator thickness of less than 10 nm”, Journal of Applied Physics, 2011, 110(3), 34502.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題が進行中である 2009 年度に最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「ナノ半導体におけるキャリア輸送・熱輸送の統合理解によるグリーン LSI チップの創製」(2010 年度～2013 年度)に採択されたため本研究課題は 2009 年度で終了した。本研究終了

後、科研費基盤研究(B)「熱輸送特性と不純物特性の制御による高性能Si ナノ細線トランジスタの設計指針の確立」(2015年度～2017年度)で(i)を行い、本研究課題を継続・発展させた(図3-124)。また、ナノ半導体の発熱の重要性に着目し、NEXTでは、ナノ半導体デバイスの発熱に関連する研究、(ii)～(iv)を行い、本研究課題の成果を発展させた。さらに、CREST「ナノエレクトロニクス」研究領域「極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製」(2013年度～2018年度)では、ナノデバイスの発熱をセンサに応用する研究(v)を行い、研究をさらに発展させた。

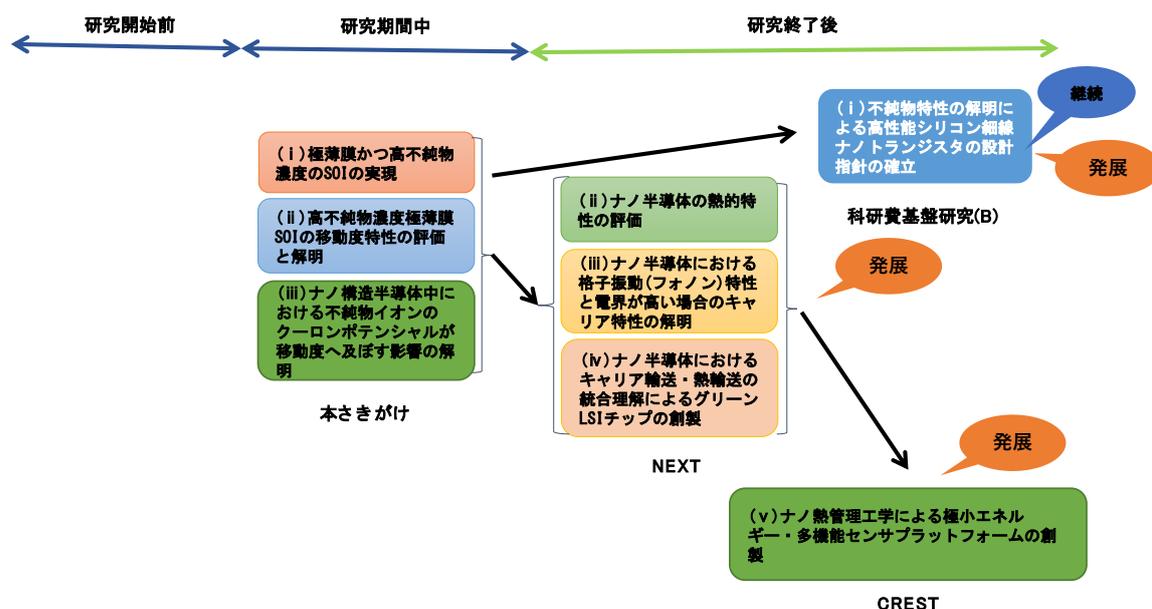


図3-124 研究助成金と成果の展開状況

(i) 不純物特性の解明による高性能シリコン細線ナノトランジスタの設計指針の確立

162. [1]

本研究課題で高濃度の不純物を含むシリコン超薄膜を作製したが、超薄膜半導体で不純物濃度が高濃度の場合のイオン化エネルギーの挙動については明らかにされていなかったことから、不純物のイオン化エネルギーについて調べた。

様々な膜厚の高濃度の不純物を含むシリコンナノシートを作製し、イオン化エネルギーを測定したところ、シリコン膜厚が13 nmの場合には、イオン化エネルギーはバルクとは変わらないが、膜厚が6 nm以下の場合には、イオン化エネルギーが大きくなることが明らかになった。また、バルクシリコンでは不純物濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上になるとイオン化エネルギーがゼロになり縮退半導体となるが、膜厚が5 nm以下のシリコン薄膜では $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で縮退半導体となることはなく、膜厚が薄くなるにつれ、臨界不純物濃度が高くなることが明らかになった。

<sup>162</sup>科学研究費助成事業データベース：<https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-15H03997/>

ナノワイヤについては、2.2 nm×2.2 nmの断面を有する10 nmのシリコンナノワイヤトランジスタの電気特性と不純物濃度・不純物位置との関係を計算によって解析し、シリコン細線ナノトランジスタを高駆動力化するためには、ワイヤの表面近傍に不純物を少数導入することが有効であることを明らかにした。

(ii) ナノ半導体の熱的特性の評価<sup>163, [2]</sup>

ナノデバイス動作時の温度を測定するために、従来提案されていたゲート電極(ポリシリコン細線)の抵抗値の温度依存性を利用する方法を発展させた。ポリシリコンに、温度変化に伴う抵抗変化の大きいニッケルとシリコンの化合物であるニッケルシリサイドゲートを電極材料として用いた4端子ゲート電極構造を採用し、高精度の評価技術と組み合わせ、4端子ゲート法により測定した。

従来は局所的な温度上昇が無視できると考えられていたバルク基板上に作製されたナノデバイスで、有意な温度上昇が生じていることを初めて明確に示した。また、薄い絶縁膜上に作製されたナノデバイスでは、薄膜化によって動作時の温度を低減できることが示唆されていたが、実際に測定すると、温度上昇は確かに生じており、無視できないことが分かった。

また、トランジスタの熱抵抗が基板全体の温度に依存することを見出し、これまで考えられていたトランジスタの熱抵抗が基板全体の温度に依存しないという局所温度上昇モデルでは、トランジスタの温度を正しく評価できないことを明らかにした。

さらに、ナノデバイスの温度特性の数値計算評価法の開発に取り組み、一般的なデバイスシミュレータに独自の工夫を取り込むことで、立体構造トランジスタの発熱特性をシミュレーションした。その結果、バルク基板上に作製した立体構造トランジスタが、極薄膜酸化膜上に作製した立体構造トランジスタよりも動作時温度が上昇するという予想外の結果を得た<sup>[3]</sup> (図3-125)。

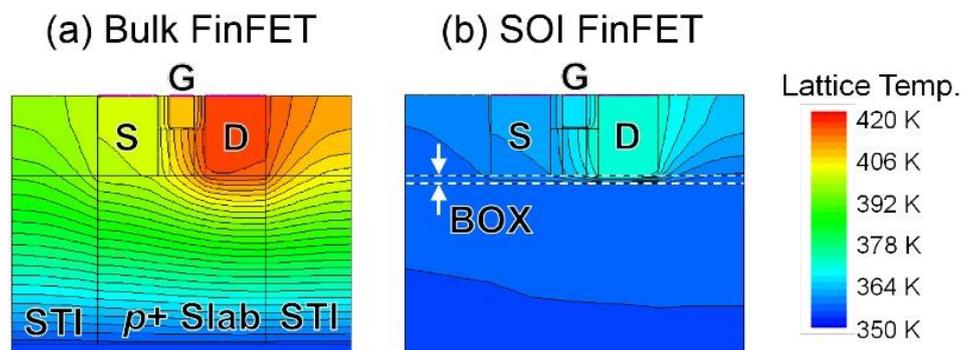


図3-125 ナノスケールトランジスタ構造の動作中の素子内温度分布のシミュレーション<sup>164</sup>  
 (a) 従来型 (b) 薄い絶縁膜上に作製されたナノデバイス

<sup>163</sup>最先端・次世代研究開発支援プログラム実績報告書：

[https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki\\_seika/GR034.pdf](https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki_seika/GR034.pdf)

<sup>164</sup>東京大学工学部マテリアル工学科ホームページ：

[http://www.material.t.u-tokyo.ac.jp/faculty/\\_ken\\_uchida.html](http://www.material.t.u-tokyo.ac.jp/faculty/_ken_uchida.html)

(iii) ナノ半導体における格子振動(フォノン)特性と電界が高い場合のキャリア特性の解明

163

電子から半導体へのエネルギーの供給は、半導体にフォノンを励起し、半導体が発熱する。そこで、ナノ半導体におけるフォノン特性を解析し、膜厚5nm以下の極薄膜シリコン中では電子と強く相互作用するフォノンのエネルギーが減少することを明らかにした。

また、電界が高い状況でのナノ半導体中の電子の非平衡輸送特性を測定・解析した。ナノ半導体では、体積に対する界面の比率が高くなるため、酸化膜-シリコン界面近傍において電子エネルギーからフォノンへのエネルギー変換が容易に行われること、電子-フォノン相互作用が強くなることを見出した。

(iv) ナノ半導体におけるキャリア輸送・熱輸送の統合理解によるグリーンLSIチップの創製<sup>163</sup>

デバイス構造としては、絶縁膜上に作製されたトランジスタが有望であることから、上記で得られた成果を活用して絶縁膜(シリコン酸化膜(Buried-Oxid: BOX層))上にナノトランジスタを作製し(図3-126)、その熱特性を評価した。

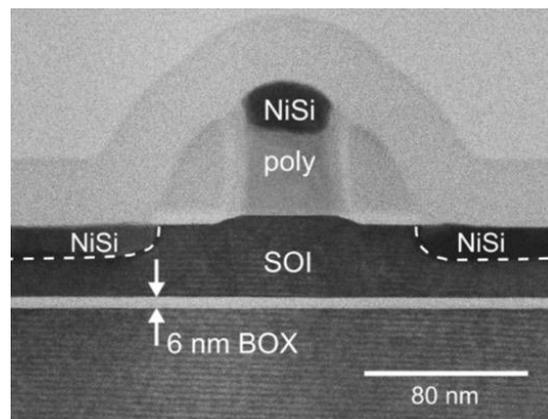


図3-126 作製したナノスケールのトランジスタ<sup>164</sup>

その結果、発熱を抑制するためには、(a)デバイス下部の絶縁膜を薄くする、(b)ソース/ドレイン領域の厚さを厚くする、(c)埋め込み絶縁膜下部の半導体へのドーピング濃度を下げる、(d)チャネルのドーピング濃度を下げるという方針が有効であることを明らかにした。また、熱に配慮したデバイス設計を行うことで、14nm世代のアナログ用トランジスタでは従来の素子構造に比べて消費電力を3分の1にまで低減できることを示し、低エネルギーLSIが実現可能であることを示した。

(v) ナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製<sup>[4], 165</sup>

これまでの研究成果を基に、検知対象ガスを高速で切り替え可能な低エネルギーナノセ

<sup>165</sup>慶應義塾大学プレスリリース : <https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/2018/7/20/28-45523/>

ンサを開発した。

グラフェンのナノスケールの薄膜を金電極間に架橋し、水素を検知するパラジウム・ナノドットをグラフェン上に載せたデバイスを作製した(図3-127)。グラフェンは熱伝導率が高いことから、グラフェンと他の物質との接触をできるだけ少なくするために、グラフェンを金電極間に架橋し、金電極表面の微細な凹凸を利用することで金とグラフェンとの接触面積を小さくすることで、グラフェンから金への熱の流出を抑制し、熱をグラフェンに局在させることに成功した。熱が局在化するグラフェンの熱容量が小さいため、極少量の電力でグラフェン温度を瞬時に昇温することができ、高温で水の分子の影響なく、水素を検出することが可能になった。図3-127(c)は、高い電圧(0.9 V)を印加し、グラフェンの温度が上昇して水素によって抵抗が高くなる場合(赤線)と電圧が低い(0.1 V)ためグラフェンの温度がほとんど上昇せず、水分によって抵抗が低くなる場合(黒線)に切り替えてセンサを利用できることを示している。この切り替えは計算機シミュレーションによって、高温の水素検知状態と低温の水分検知状態を1 $\mu$ s程度の極めて短い時間で可能であることが分かった。

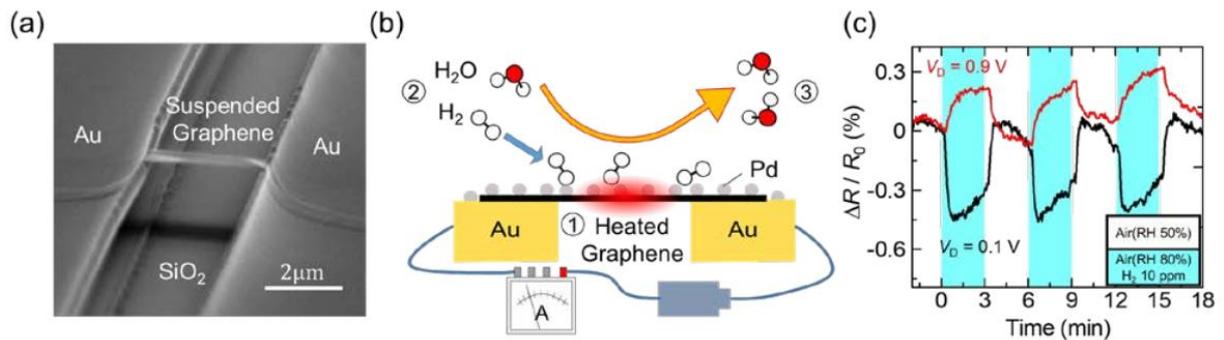


図3-127 グラフェン水素検出センサ<sup>165</sup>

(a) グラフェンセンサの走査型電子顕微鏡写真 (b) グラフェンに電力を投入して熱を発生した状態 (c) 大気(背景色: 白)と呼気(背景色: 水色)に対応する雰囲気でのセンサの反応

## ②科学技術の進歩への貢献

ナノ半導体は次世代エレクトロニクスの基盤材料として注目されている。ナノ半導体を使いこなしていくためには、ナノ半導体内部のキャリア輸送と発熱現象を理解すること、また、発生した熱の輸送現象を理解することが必要である。

本研究期間中の研究では、ナノ半導体における移動度などのキャリアの輸送特性を明らかにした。さらに、本研究終了後には、ナノ半導体デバイスの発熱に着目し、それまで考えられていたデバイスの熱特性が、ナノ半導体デバイスの熱特性には必ずしも当てはまらないことを明らかにし、ナノ半導体を用いた高性能・超低消費電力の大規模集積回路を創製するための設計指針を提示した。このように、ナノデバイスで重要なキャリア輸送と発熱の問題に取り組み、キャリア輸送特性や熱的現象の理解、解明に貢献した。さらに、大幅な省電力化の可能性を示した。

### ③社会・経済への波及効果

ナノ半導体チャネルを用いた集積回路は量産化が開始されており、本研究課題および研究終了後の成果は、今後市販されるナノ半導体集積回路の低エネルギー設計に生かされると予想され、グリーンイノベーションに貢献するものと考えられる<sup>166</sup>。

また、ナノ半導体における局所加熱を利用したセンサの開発は、病気やヒトの活動と関連する低分子を計測できる小型・低消費電力のセンサを作製することを可能にするものである。このようなセンサが実現すれば、いつでもどこでも呼気や汗に含まれる代謝物をモバイル端末などで計測し、健康状態を把握することが可能となり、今後のIoT、ビッグデータ社会を支えるキーデバイスになることが期待される<sup>165</sup>。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Tanaka T., Kurosawa Y., Kadotani N., Takahashi T., Oda S., Uchida K., “Deionization of Dopants in Silicon Nanofilms even with Donor Concentration of Greater than  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ”, *Nano Letters*, 2016, 16(2), 1143-1149.
- [2] Takahashi T., Matsuki T., Shinada T., Inoue Y., Uchida K., “Comparison of self-heating effect (SHE) in short-channel bulk and ultra-thin BOX SOI MOSFETs: Impacts of doped well, ambient temperature, and SOI/BOX thicknesses on SHE”, *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, 2013, 6724581, 7.4.1-7.4.4.
- [3] Takahashi T., Beppu N., Chen K., Oda S., Uchida K., “Self-heating effects and analog performance optimization of fin-type field-effect transistors”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(4), 04CC03.
- [4] Yokoyama T., Tanaka T., Shimokawa Y., Yamachi R., Saito Y., Uchida K., “Pd-Functionalized, Suspended Graphene Nanosheet for Fast, Low-Energy Multimolecular Sensors”, *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(8), 3886-3894.

### ⑤その他

内田は、2012年に東京工業大学工学系研究科から慶應義塾大学理工学部電子工学科に異動し、准教授から教授に昇任した。その後、2018年に東京大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻教授に就任した。

---

<sup>166</sup>最先端・次世代研究開発支援プログラム事後評価書：  
<https://www8.cao.go.jp/cstp/sentan/jisedai/jigo/gr034.pdf>

### 3.3.3 電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御(太田裕道)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

クリーンエネルギー技術の一つとして近年注目されている熱電変換技術は、用いる熱電材料の重金属の毒性や耐熱性、あるいはこれらの問題がなくても熱電材料の熱電変換効率の低さ、という問題が指摘されていた。そこでこの熱電材料の効率向上策として1993年に Dresselhausらにより「伝導電子を熱的ド・ブロイ波長よりも薄い量子井戸(二次元伝導層)に閉じ込めることによって巨大熱電能が得られる」<sup>167</sup>という提言がなされた。しかしこの手法は人工超格子の作製が困難な熱電材料には適用できないという問題があったため、太田らは一つの対策として、酸化物熱電材料であるチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )を用い、かつパルスレーザー堆積法と呼ばれる精密、超薄成形技術を用いることによって超格子構造を作製し、それによる二次元伝導層の量子サイズ効果により、バルク三次元伝導体に比べて5倍余りの巨大熱起電力(ゼーベック係数、熱電能)が生じることを実験的に初めて報告している<sup>168</sup>。

本研究課題では、より実用的で簡便な手法である電界効果トランジスタのゲート電圧印加により二次元伝導層を作製して巨大熱電能を引き出す、画期的な手法の創出を目指した。すなわち、 $\text{SrTiO}_3$ 電界効果トランジスタ(FET)の二次元電子ガス(2DEG)の厚さを、高いゲート電圧印加によって熱的ド・ブロイ波長(数nm)以下に制御することにより、三次元伝導体である $\text{SrTiO}_3$ バルクの5倍以上の巨大熱電能(Seebeck係数、S)を示し、従来の重金属熱電材料( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ など)を上回る高効率熱電変換材料を創製することが、本研究課題のねらいである。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)優れたFET動作のためのゲート絶縁体の探索、(ii)含水ナノ多孔性ガラスの発見、(iii)電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能電界変調を行った。このための作業仮説を図3-128<sup>169</sup>に示す。

<sup>167</sup>Hicks L. D., Dresselhaus M. S., Phys. Rev. B, 1993, 47, 12727.

<sup>168</sup>Ohta H. et al., Nat. Mat., 2007, 6, 129-134.

<sup>169</sup>「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23年度終了研究課題—：  
[http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

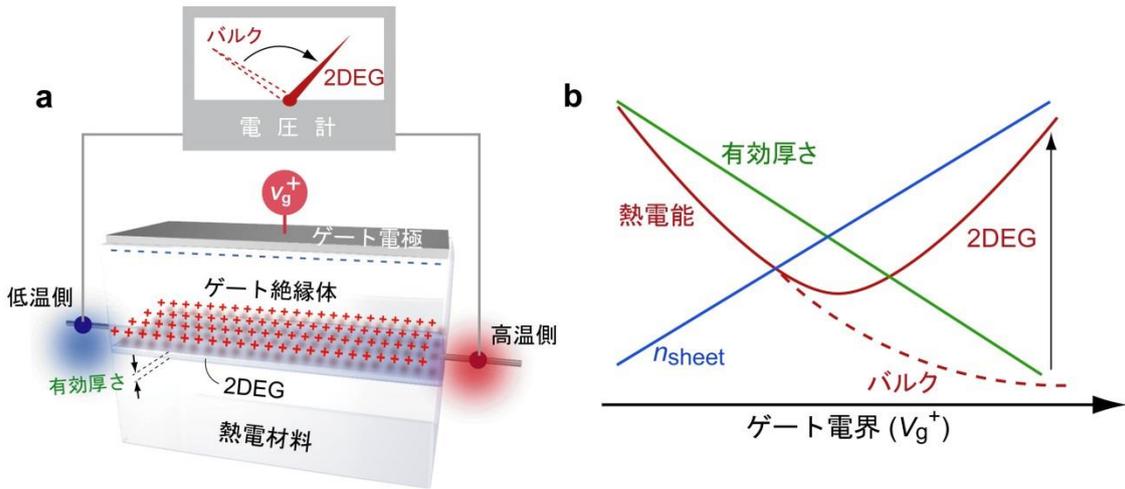


図3-128 熱電能電界変調法の作業仮説。 a. FET構造にゲート電圧 ( $V_g^+$ ) 印加で誘起される2DEGに温度差付与、熱起電力測定。 b.  $V_g^+$  増大により電子濃度増大、有効厚み減少に伴い熱電能 ( $S$ ) がV字回復と期待。

以下に成果の概略を記す。

(i) 優れたFET 動作のためのゲート絶縁体の探索

種々の絶縁体酸化物をゲート絶縁体としたSrTiO<sub>3</sub>-FETを作製し、最適なゲート絶縁体の探索を行った。その結果、アルミナセメントの主成分として知られる12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) をゲート絶縁体として用いることで[図3-129(a)]<sup>[1]</sup>、しきい値電圧~0.3 V、ON/OFF比~10<sup>6</sup>、

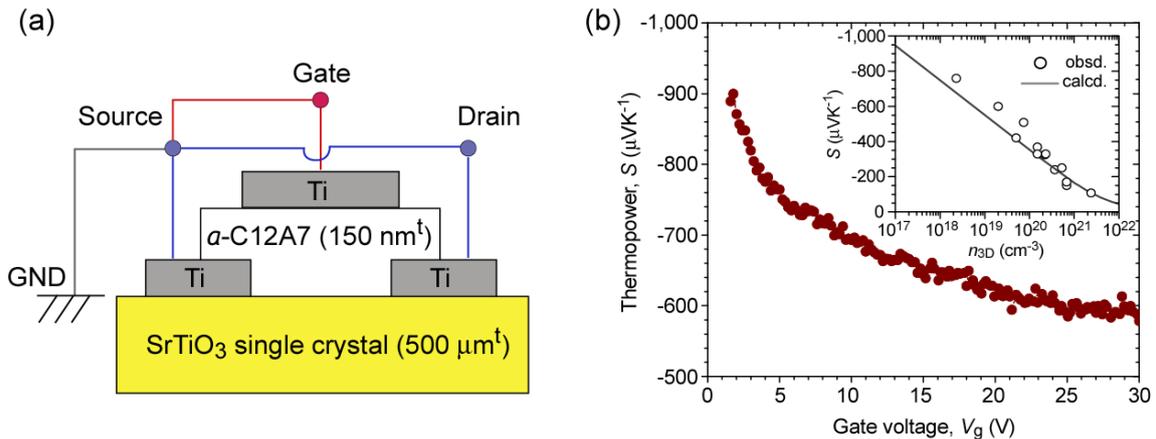


図 3-129 (a)アモルファス C12A7 ゲート SrTiO<sub>3</sub>-FET の模式図。基板;厚さ 0.5 mm の SrTiO<sub>3</sub> 単結晶、ゲート絶縁体;厚さ 150 nm の C12A7 (PLD 法で作製)、Ti 電極;20 nm 厚さ (EB 蒸着法で作製)、デバイスサイズ;チャンネル長 L/チャンネル幅 W=200/400 μm、(b) 熱電能 S のゲート電圧依存性。

実効移動度~2cm<sup>2</sup>/Vs、サブスレシヨルドスイング~0.5 V/decadeといった、過去の報告値を上回る優れた特性(室温)を示すSrTiO<sub>3</sub>-FETを得られた。熱電能 ( $S$ ) はゲート電圧印加に伴って単調減少 (1150 → 600μV/K) したのみで巨大熱電能は観測されなかった [図3-129 (b)]<sup>169]</sup>

が、これは、電界誘起可能なキャリア濃度が不十分( $\sim 10^{13} / \text{cm}^2$ )であり、2DEGの有効厚さが熱的ド・ブロイ波長に比べ厚い( $\sim 10 \text{ nm}$ )ためである。

#### (ii) 含水ナノ多孔性ガラスの発見

ゲート絶縁体C12A7 薄膜の作製条件検討の中で、直径約10 nmのナノポアを40%体積分率含有するナノ多孔性ガラスが作製できる条件があり、各種分析からこのナノポアは超純水で満たされていること、大気中の湿気を毛細管効果で吸い込んだスポンジ様材料であること、を見出した。この含水ナノ多孔性ガラス(以下CAN: Calcium Aluminate with Nanopore)をゲート絶縁体として用いてSrTiO<sub>3</sub>-FETを作製したところ、伝達特性には大きな反時計回りのヒステリシスと同時に、通常のFETと比較して数桁大きなゲート電流も観測された。またゲート容量にも反時計回りのヒステリシスが観測された。このようなFET特性は、可動イオンがゲート絶縁体に介在する場合に見られることが良く知られていることから、ゲート電圧を印加するとナノポア中の水の電気分解が起こり、SrTiO<sub>3</sub>表面に押し付けられたH<sup>+</sup>(=H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)イオンがSrTiO<sub>3</sub>中の伝導電子を引き付け、SrTiO<sub>3</sub>表面は極薄金属に変化するメカニズムが存在すると考えられた。この様にCANを用いることで液体の水を固体ゲート絶縁体として扱うことができ、かつ電気二重層トランジスタを超える高濃度シートキャリアが蓄積可能であることが分かった<sup>[2]</sup>。

#### (iii) 電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能電界変調

CANをゲート絶縁体としたSrTiO<sub>3</sub>-FETにゲート電圧を印加したときの、熱電能とシートキャリア濃度(Hall効果)の電圧依存性を、比較のために水を含まないC12A7=dry C12A7 ゲートSrTiO<sub>3</sub>-FETの結果と共に、図3-130<sup>169</sup>に示す。CANゲートSrTiO<sub>3</sub>-FETはメモリ効果を示すことから、計測はゲート電圧印加→熱電能→Hall効果のように逐次的に行った。

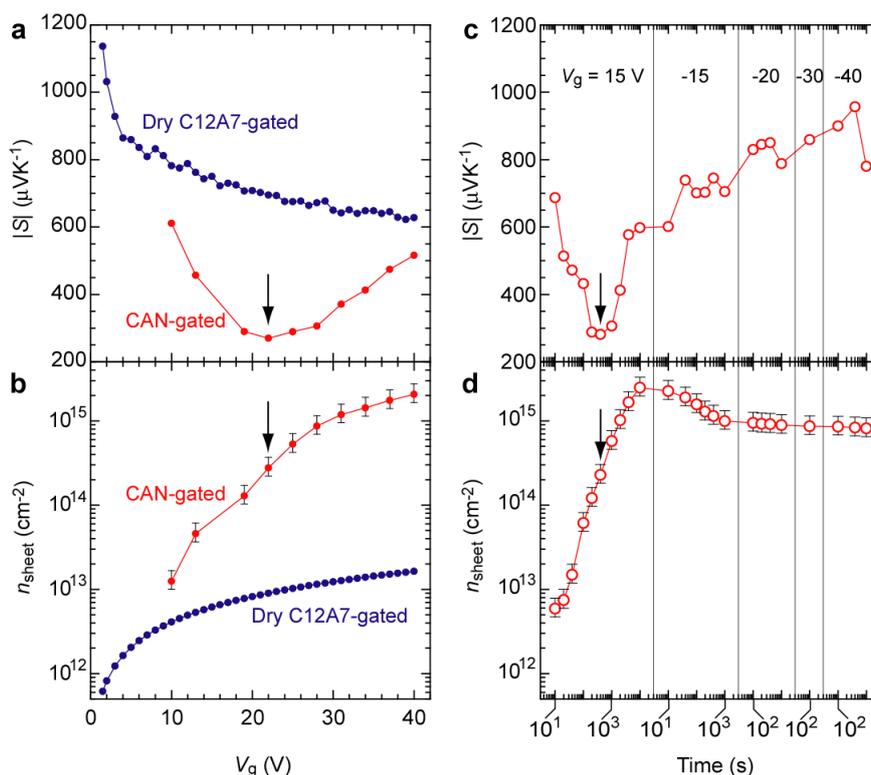


図 3-130 CAN ゲート SrTiO<sub>3</sub>-FET の室温における熱電能  $|S|$  とシートキャリア濃度  $n_{\text{sheet}}$  の印加ゲート電圧依存性 (a, b) とゲート電圧印加時間依存性 (c, d)

CANゲートSrTiO<sub>3</sub>-FETのシートキャリア濃度はゲート電圧・印加時間の増加に伴って増加し、dry C12A7で誘起可能な濃度を二桁も上回る $\sim 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の高濃度シートキャリアが誘起できることが分かった。また、熱電能 $|S|$ はシートキャリア濃度の増加に伴い一旦減少したが、シートキャリア濃度が $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ のときに $270 \mu\text{V/K}$ を極小として、それ以上のシートキャリア濃度になると増大するという、V字回復を示した。

このV字回復現象を検証するため、理論値と実験データとを比較した(図 3-131)<sup>169</sup>。シートキャリア濃度が $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下の領域においては熱電能の実測値は計算値とほぼ一致したが、それ以上のシートキャリア濃度になるとバルクの5倍の熱電能を達成し、その巨大熱電能が電界変調できること、また、そのときの2DEG層の有効厚さは $\sim 2$  nmと見積もられ、熱的ド・ブロイ波長よりも薄くなっていること、そして目標を達成できたことが分かった<sup>[3]</sup>。

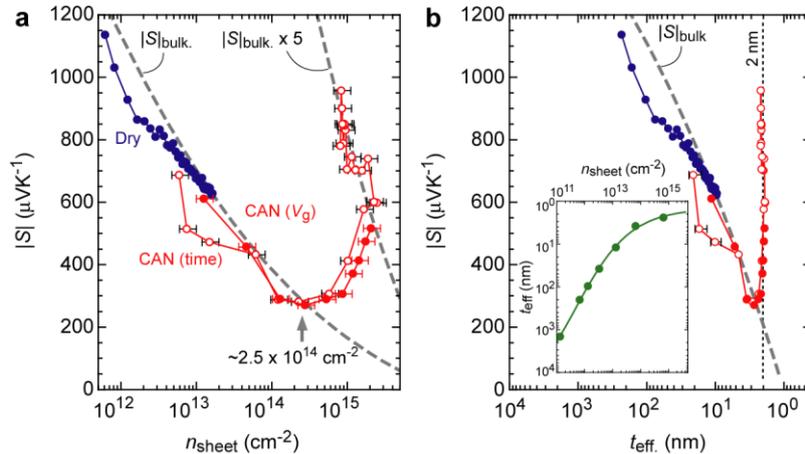


図 3-131 CAN ゲート SrTiO<sub>3</sub>-FET の(a)熱電能|S|のシートキャリア濃度  $n_{\text{sheet}}$  依存性と (b)チャンネル有効厚さ  $t_{\text{eff}}$  依存

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Ohta H., Masuoka Y., Asahi R., Kato T., Ikuhara Y., Nomura K., Hosono H.,  
“Field-modulated thermopower in SrTiO<sub>3</sub>-based field-effect transistors with  
amorphous 12Ca07 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> glass gate insulator”, Applied Physics Letters, 2009,  
95(11), 0113505.
- [2] Ohta H., Sato Y., Kato T., Kim S., Nomura K., Ikuhara Y., Hosono H.,  
“Field-induced water electrolysis switches an oxide semiconductor from an  
insulator to a metal”, Nature Communications, 2010, 1(8), 118.
- [3] Ohta H., Mizuno T., Zheng S., Kato T., Ikuhara Y., Abe K., Kumomi H., Nomura  
K., Hosono H., “Unusually large enhancement of thermopower in an electric  
field induced two-dimensional electron gas”, Advanced Materials, 2012, 24(6),  
740-744.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題の成果である電界効果トランジスタ型電界誘起二次元電子ガス(2DEG)による熱電能向上の成果を踏まえ、本研究終了後、電界効果トランジスタ型ではない超格子結晶成長による熱電変換デバイスの創出と、電界効果トランジスタ型デバイスによる電子応用のための各種プロジェクト研究を展開している。すなわち、科研費基盤研究(A)「酸化物半導体一次元電子ガスの電界誘起と超巨大熱電能変調」(2013年度～2016年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「原子層制御による新しい材料機能探索」(2013年度～2017年度)、科研費基盤研究(B)「光ドーピングされた伝導体の電子輸送特性」(2014年度～2017年度)

および科研費基盤研究(A)「熱電材料の高ZT化に向けたナノ周期平行平板構造の熱伝導率解明」(2017年度～2020年度)である。太田の主な研究の流れは図3-132に示し、以下に主な成果の概要を述べるが、いずれも高効率熱電出力材料の創製を追究したものである。

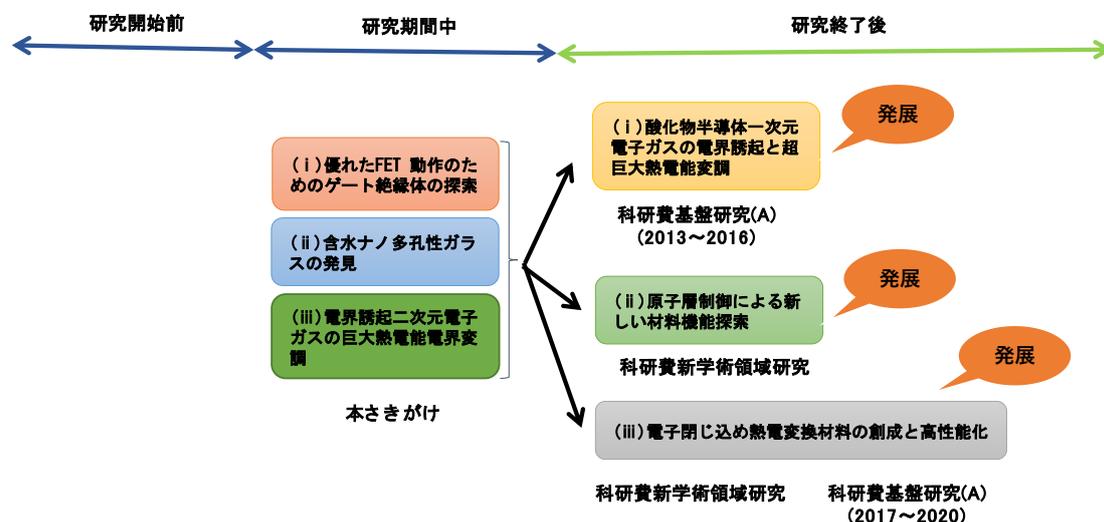


図3-132 研究助成金と成果の展開状況

(i) 酸化物半導体一次元電子ガスの電界誘起と超巨大熱電能変調<sup>170</sup>

「酸化物人工超格子の分数層制御により、熱電能の大幅増強を観測」<sup>171, [1]</sup>を具体的テーマ名として研究を行った。

15年ほど前からSrTiO<sub>3</sub>が酸化物熱電変換材料として注目されており、本来、電気を通さない絶縁体であるが、少量のランタンやニオブを添加したり、内包されている酸素を引き抜くことで金属化することが知られている。本研究では、原子オーダーで精密な薄膜合成が可能なパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて1単位格子厚の金属La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>を10単位格子厚の絶縁体SrTiO<sub>3</sub>で挟み込んだ分数δドープ人工超格子を作製した結果、その熱電出力因子がバルク比300%以上増強されることを見出した(図3-133)<sup>171</sup>。この成果は高効率な酸化物熱電材料の材料設計に向けた大きな前進である。

<sup>170</sup> 科学研究費助成事業データベース：<https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-25246023/>

<sup>171</sup> 北海道大学 電子科学研究所 研究内容/最近の研究成果「酸化物人工超格子の分数層制御により、熱電能の大幅増強を観測」：<https://www.es.hokudai.ac.jp/result/2014-10-23-ff/>

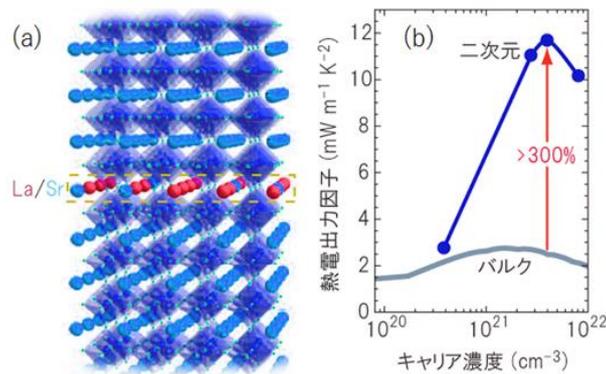


図 3-133 分数層制御チタン酸ストロンチウム人工超格子の模式図 (絶縁体 SrTiO<sub>3</sub> の 1 単位格子層の一部の Sr を La に置き換えた構造(分数層) (a)、キャリア濃度に対する熱電変換出力因子 (b)。(a) の構造により、同じキャリア濃度のバルクと比較して 300% 以上の大きな熱電変換出力因子が得られた。)

(ii) 原子層制御による新しい材料機能探索<sup>172</sup>

「青色 LED 材料を活かして熱を電気に変換」<sup>173, [2]</sup> のテーマ名で研究を行っている。本研究のアプローチのコンセプトは、青色発光ダイオードの材料として知られる窒化ガリウム (GaN) の高い電子移動度を活かした二次元電子ガスの活用である。不純物を一切含まないので、二次元電子ガスの電子は高速で動くことができ、大きな熱電出力を示すと期待できる。

本研究の半導体二次元電子ガスの GaN-電界効果トランジスタ (FET) の模式図を図 3-134 に示す。窒化アルミニウムガリウム (AlGaN)/GaN からなる半導体二次元電子ガスの上に、静電気力を変化させるための絶縁体層 (酸化アルミニウム、厚さ 30 nm) を載せ、熱電効果計測用のソース、ドレイン、ゲート電極を備える 3 端子の薄膜トランジスタ構造素子を作製した。

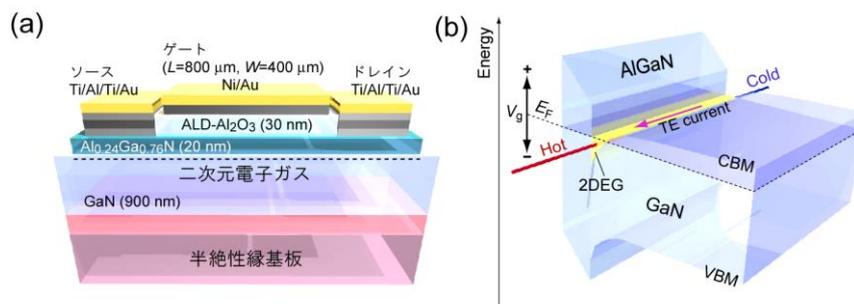


図 3-134 (a) GaN 基板を用いた電界誘起のための電界効果トランジスタ型熱電交換素子の模式図、(b) 二次元電子ガス層 (2DEG) の GaN/AlGaN 界面付近のエネルギー構造 (界面で反転層形成)。尚、AlGaN の組成は Al<sub>0.24</sub>Ga<sub>0.76</sub>N とした<sup>[2], 173</sup>。

<sup>172</sup> 科学研究費助成事業データベース : <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PLANNED-25106007/>

<sup>173</sup> 北海道大学 電子科学研究所 研究内容/最近の研究成果「青色 LED 材料を活かして、熱を電気に変換」: <https://www.es.hokudai.ac.jp/result/2017-11-27-ff/>

得られた素子の電子移動度、熱電能、シート電子濃度のゲート電圧依存性を求めた(図 3-135<sup>[2]</sup>)。予想通り、シート電子濃度を高くしても半導体二次元電子ガスの電子移動度は減少せず、 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  から  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の範囲では  $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える大きな電子移動度が維持されることが分かった。

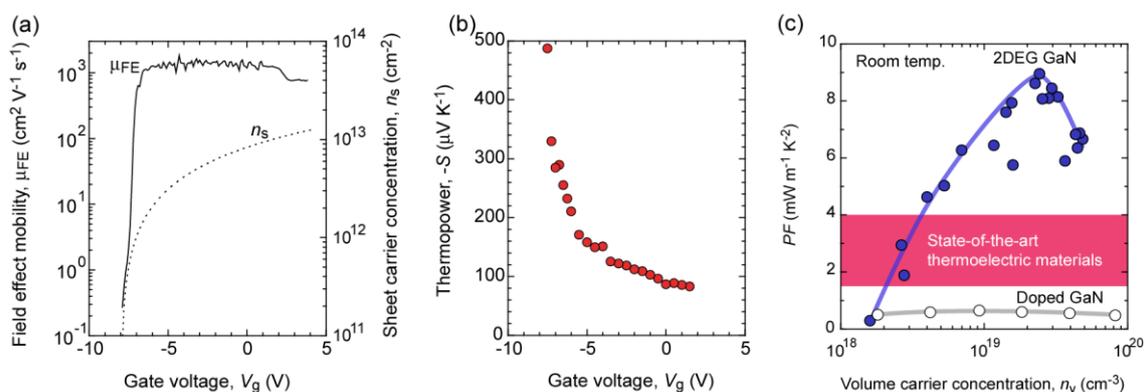


図 3-135 半導体二次元電子ガスの電子移動度、電子濃度と熱電能; (a) 半導体二次元電子ガスの電子移動度(実線)とシート電子濃度(点線)のゲート電圧依存性、(b) 半導体二次元電子ガスの熱電能のゲート電圧依存性、(c) 熱電変換出力因子の電子濃度依存性

一方、熱電能は一般的な半導体に見られる傾向と同様に、ゲート電圧の増大に応じてシート電子濃度が増加するのに伴いその絶対値が減少した[図 3-135(b)]。既に報告されている一般的な半導体窒化ガリウムの熱電能と電子濃度の関係から、二次元電子ガスの正味の電子濃度を求め、計測した移動度と掛け合わせて導電率  $\sigma$  を算出すると、図 3-135(c) のような半導体二次元電子ガスの熱電変換出力因子の電子濃度依存性を得た。半導体二次元電子ガスの出力因子は最大で約  $9 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  と、極めて大きく、これは、一般的な半導体窒化ガリウム ( $1.5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2} \sim 4 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) の 2 倍～6 倍に相当しており、研究のコンセプト通りの結果が得られた。

### (iii) 電子閉じ込め熱電変換材料の創成と高性能化<sup>174, [3]</sup>

本研究は、2016 年に東北大学の齋藤理一郎や MIT の Dresselhaus らによって新たに提案された理論「大きく広がった電子を狭い空間に閉じ込めることで、より大きな熱電能増強が起こる」<sup>175</sup> の実証を目的に取り組んだ。人工超格子の極薄導電層組成とド・ブロイ波長、超極薄導電層厚さと熱電能超増強度合、に関する結果を図 3-136 に、また、極薄導電層の厚みを 0.4nm に固定した場合の人工超格子の導電率、熱電能、熱電出力因子と電子キャリア濃度との関連を図 3-137 に示す<sup>174</sup>。

<sup>174</sup>北海道大学 電子科学研究所 研究内容/最近の研究成果「電子をギュッと閉じ込めて熱電材料の性能を倍増」: <https://www.es.hokudai.ac.jp/result/2018-06-21-ff/>

<sup>175</sup>Hung N.T. et al., Phys. Rev. Let., 2016, 117, 036602.

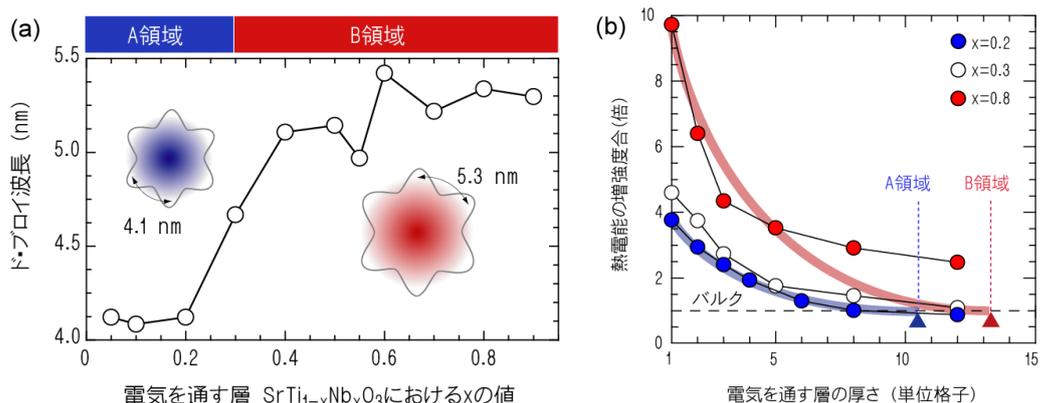


図 3-136 (a) 極薄導電層(厚さ 0.4nm~5nm)を絶縁体(厚さ約 4nm)で挟んだサンドイッチ構造(人工超格子)の導電層組成とド・ブレイ波長。SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> : x ≤ 0.3 では 4.1 nm、x ≥ 0.4 の場合には 5.3 nm。(b) 極薄導電層の厚さと人工超格子の熱電能増強度合。x ≤ 0.3 (A 領域)では、従来と同じくバルク比 4 倍~5 倍の熱電能増強度合。x ≥ 0.4 (B 領域)では 10 倍に達する。

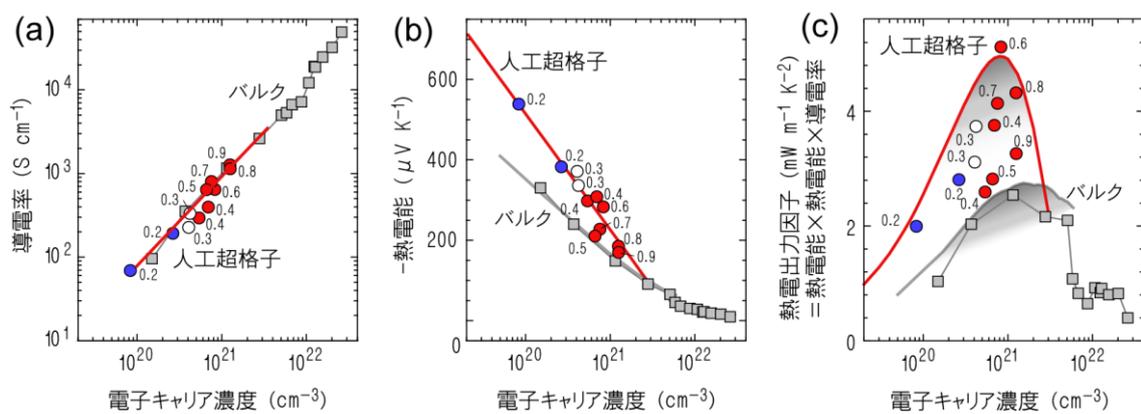


図 3-137 人工超格子とバルク SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 固溶体の (a) 導電率、(b) 熱電能、(c) 熱電出力因子の電子キャリア濃度依存性。図中の 0.2、0.3 などは SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の x を示す。(a) の導電率は電子キャリア濃度にはほぼ正比例。(b) の人工超格子の熱電能のキャリア濃度依存性の勾配はバルクのそれよりも急。(c) 熱電出力因子 (= 熱電能 × 熱電能 × 導電率) を算出すると x = 0.6 の人工超格子が、従来比約 2 倍に相当する 5.5 mW/mK<sup>2</sup> の熱電変換出力を示した。

これらから導かれた、(a) ド・ブレイ波長が大きい人工超格子の方が、極薄導伝層の厚さが減少するにつれて熱電能の増大する割合が大きく、x (Nb の割合) ≥ 0.4 では 10 倍に達する、(b) 熱電能 × 熱電能 × 導電率によって算出される熱電出力因子は、x = 0.6 の人工超格子が、従来比約 2 倍に相当する 5.5 mW/mK<sup>2</sup> の熱電変換出力を示す、という結果は、本研究課題の目的となった提言「大きく広がった電子を狭い空間に閉じ込めることで、より大きな熱電能増強が起こる」の妥当性を証明した。

## ②科学技術の進歩への貢献

「狭い空間への電子の閉じ込め」の理論を (i) 電子閉じ込めのための電界効果トランジスタ構造による電子閉じ込め制御方式<sup>176</sup>、(ii) 電気を通す極薄層を、電気を通さない層で閉じ込めた人工超格子による<sup>177</sup>、の二種の方法により検証し、熱電変換材料の効率向上を実現した。

## ③社会・経済への波及効果

本研究課題の継続、発展により、電子閉じ込め FET 構造素子や含水ナノ多孔性ガラス CAN を用いたオンデマンド赤外線&電流制御デバイス<sup>178,179</sup>、CAN 中の水と SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜による磁気特性・導電性切替デバイス、CAN 中の水とアモルファス WO<sub>3</sub> 薄膜のプロトン化/脱プロトン化を利用したエレクトロクロミックデバイス<sup>180,181,182</sup>など、今後、応用が期待できる有益デバイスの提案ができた。

## ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Choi W. S., Ohta H., Lee H. N., “Thermopower enhancement by fractional layer control in 2D oxide superlattices”, *Advanced Materials*, 2014, 26(39), 6701-6705.
- [2] Ohta H., Kim S. W., Kaneki S., Yamamoto A., Hashizume T., “High Thermoelectric Power Factor of High-Mobility 2D Electron Gas”, *Advanced Science*, 2018, 5(1), 1700696.
- [3] Zhang Y., Feng B., Hayashi H., Chang C.-P., Sheu Y.-M., Tanaka I., Ikuhara Y., Ohta H., “Double thermoelectric power factor of a 2D electron system”, *Nature Communications*, 2018, 9(1), 2224.

## ⑤その他

太田は、2012年に名古屋大学大学院工学研究科から北海道大学電子科学研究所へ転出し、准教授から教授に昇任した。また、2012年に新化学技術推進協会第1回新化学技術研究奨励賞を受賞した。

---

<sup>176</sup>本報告書(1)②(iii)項に記載。

<sup>177</sup>本報告書(2)①(iii)項に記載。

<sup>178</sup>北海道大学プレスリリース：

[https://www.hokudai.ac.jp/news/150626\\_es\\_pr.pdf](https://www.hokudai.ac.jp/news/150626_es_pr.pdf)

<sup>179</sup>Katase T. et al., *Adv. Elec. Mat.*, 2015, <https://doi.org/10.1002/aelm.201500063>.

<sup>180</sup>Katase T. et al., *J. Mat. Sci.*, 2013, 48, 2797-2803.

<sup>181</sup>Katase T., Ohta H., *J. Cer. Soc. Jpn.*, 2017, 125(8), 608-615.

<sup>182</sup>Katase T. et al., *J. Appl. Phys.*, 2017, 122, 135303.

### 3.3.4 グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンワイヤーの創製(佐藤義倫)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

カーボンナノチューブは電氣的・光学的特性とともに優れた力学的特性を持つことからナノテクノロジーにおける中核素材としてバイオをはじめ幅広い分野での応用が期待されている。カーボンナノチューブの複合体は、応力が作用したときに母材とカーボンナノチューブが滑りあい、荷重がナノチューブに伝達しないという問題を抱えており、カーボンナノチューブ本来の強度特性をバルク体にまで引き出せていない。本研究課題では、余計な母材を入れずに、カーボンナノチューブ同士を結合もしくは融合させ、1本のカーボンナノチューブが有する優れた強度特性をバルク体まで引き出すために、グラフェン面結合・融合助剤としてホウ素を用いることで、高強度軽量カーボンワイヤーを創製することを目標とした。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)多層カーボンナノチューブ(MWNT)固化体の機械強度特性とその構造に関するホウ素添加量の影響、(ii)垂直配向MWNTの合成とMWNT繊維の作製、(iii)ホウ素添加によるMWNT繊維の高強度化を行った。以下にその概略を記す。

(i)多層カーボンナノチューブ(MWNT)固化体の機械強度特性とその構造に関するホウ素添加量の影響<sup>[1],[2]</sup>

ホウ素添加がMWNT固化体の機械強度特性にどのような影響を与えるかを明らかにするために、1、5、10 wt%のホウ素を混合したMWNTについて、放電プラズマ焼結法(spark plasma sintering: SPS)により、20 MPaの一定圧力下で、温度1400、1600、1800℃で作製した固化体の機械強度を調べた。固化温度の上昇とホウ素添加量の増加に伴い、3点曲げ強度とヤング率が大きくなったが、ホウ素添加量5、10 wt%の固化体の機械特性に大きな違いが見られないことから、ホウ素添加量の閾値が存在することが示唆された。

ホウ素添加量10 wt%、1800℃で作製した固化体では、MWNTが棒状のグラファイトスティックに相転移する現象が観察され、この現象はホウ素添加された場合のみに確認されたことから、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることが明らかになった。

(ii)垂直配向MWNTの合成とMWNT繊維の作製

カーボンナノチューブ繊維を作製するために、Fe触媒の厚さやアセチレン濃度、温度、反応時間などの各パラメータを検討し、Fe蒸着膜厚3.0 nm、5%-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Heガス、反応温度660℃、反応時間15分間のCVD条件により、垂直配向MWNTを合成した。MWNT繊維の作

製をする装置を作製し(図 3-138)、合成した垂直配向 MWNT の側面からナノチューブを引き出し、5 cm/min の引き出し速度で MWNT 繊維を作製することに成功した。

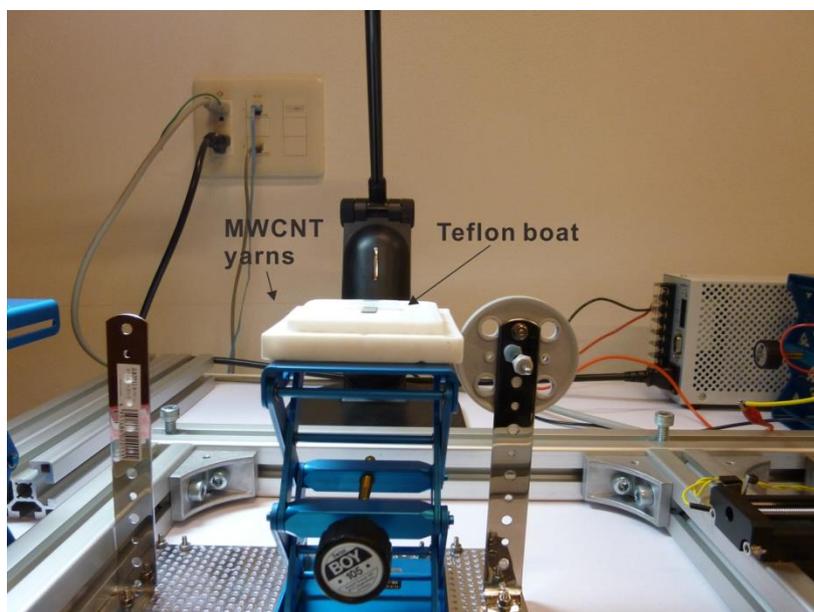


図 3-138 MWNT 繊維の作製装置<sup>183</sup>

### (iii) ホウ素添加による MWNT 繊維の高強度化<sup>[3]</sup>

MWNT 繊維を作製することができたことから、MWNT 繊維の強度に及ぼすホウ素添加の影響を調べた。MWNT 繊維を濃度 0.001 mol/L のアモルファスホウ素分散エタノール液に通過させた後、ツイストしながら繊維を引き出し、繊維に荷重をかけながら真空下 2000 °C の熱処理を行った。走査型電子顕微鏡による MWNT 繊維の観察で、ホウ素添加処理により、繊維直径の減少とナノチューブの凝集が観察され、ホウ素添加処理によって繊維表面の状態が変化していることが分かった。ホウ素添加 MWNT 繊維の機械強度特性を評価した結果、ホウ素無添加の繊維と比較して、比強度 1.5 倍、比弾性率 1.8 倍であった。また、破壊エネルギーは従来の炭素繊維と比べて 2.5 倍の強度であり、従来の炭素繊維に比べて同程度以上の強度の繊維を創製できた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- [1] Sato Y., Nishizaka H., Motomiya K., Yamamoto G., Okubo A., Kimura H., Ishikuro M., Wagatsuma K., Hashida T., Tohji K., “Boron-assisted transformation to rod-like graphitic carbons from multi-walled carbon nanotubes in boron-mixed multi-walled carbon nanotube solids”, ACS Applied Materials and Interfaces, 2011, 3(7), 2431-2439.

<sup>183</sup> 「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 23 年度終了研究課題- : [http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

- [2] Sato Y., Nishizaka H., Sawano S., Yoshinaka A., Hirano K., Hashiguchi S., Arie T., Akita S., Yamamoto G., Hashida T., Kimura H., Motomiya K., Tohji K., “Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids”, *Carbon*, 2012, 50(1), 34-39.
- [3] Sato Y., Zhang M., Tohji K., “Mechanical properties of boron-added carbon nanotube yarns”, *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites*, Springer Berlin Heidelberg, 2015, 61-74.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ① 研究の継続と発展状況

本研究課題継続中に開始し、その後も継続した、科研費若手研究(A)「単層カーボンナノチューブ薄膜を使用した高性能リチウムイオンキャパシタ正極の開発」(2011年度～2013年度)、科研費挑戦的萌芽研究「単層カーボンナノチューブのみで構成される薄膜/バルク界面構造での熱起電力の探索」(2011年度～2012年度)および、研究終了後に開始した科研費挑戦的萌芽研究「熱電能アシスト型pn接合界面を持つ炭素ナノ材料で構成された近赤外光発電セルの創製」(2013年度～2015年度)では、単層カーボンナノチューブに関する研究を行った。

本研究課題に関連する多層カーボンナノチューブに関しては、MWNTの強度に関する研究を継続・発展させ、(i) MWNTに担持された金属ナノ粒子のMWNTの引っ張り強度に及ぼす影響に関する研究を行った(図3-139)。科研費基盤研究(B)「ナノ物質を用いたハイブリッド型口腔領域用生体材料の創製と安全性の検討」(2013年度～2015年度)、科研費挑戦的萌芽研究「多層カーボンナノチューブブロックを用いた*in vitro*での骨形成再現実験」(2014年度～2015年度)では共同研究により生体への適用を試み、(ii)、(iii)を行った(図3-139)。また、科研費基盤研究(B)「脱フッ素による高結晶垂直配向カーボンナノチューブの表面制御改質とその電気化学特性」(2015年度～2017年度)では(iv)を行い、研究を発展させた。科研費基盤研究(A)「高効率酸素還元反応触媒のための脱フッ素による曲率の異なる炭素材料への窒素置換制御」(2018年度～2021年度)でさらに研究を発展させている。

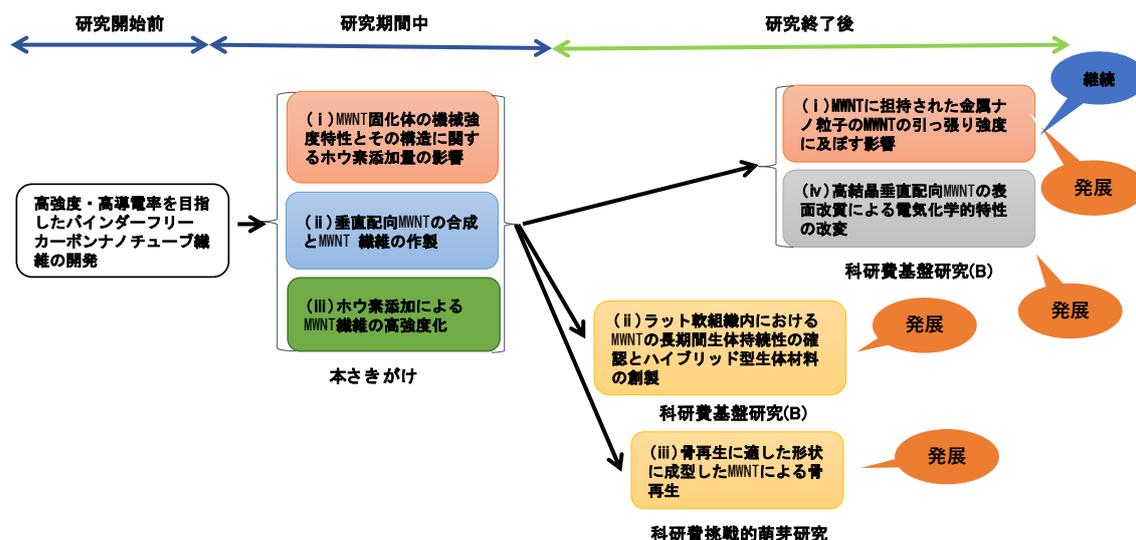


図 3-139 研究助成金と成果の展開状況

(i) MWNT に担持された金属ナノ粒子の MWNT の引っ張り強度に及ぼす影響

軽量で高強度な CNT は金属との複合材料として期待されており、耐久性のある CNT ・金属複合材料を作製するためには、CNT と金属基板の結合が十分に強い必要がある。CNT に金属や金属酸化物粒子を担持させると CNT と金属基板の結合が増強されることが知られていたが、MWNT に担持された金属粒子が、MWNT の強度にどのような影響を与えるかは不明であった。本研究課題では、MWNT のホウ素化による機械強度の強度化を検討したが、本研究課題中に開始しさらにその後の研究で、MWNT に金属ナノ粒子を担持させ、MWNT の引っ張り強度に対する影響を調べた。

化学蒸着(CVD)法で作製した MWNT を用い、金属酸化物が MWNT の引っ張り強度にどのような影響を与えるのかをアモルファス  $Al_2O_3$  ナノ粒子を用いて調べた。CVD 法により作製された MWNT には一部に欠陥があり、アモルファス  $Al_2O_3$  ナノ粒子が MWNT の欠陥部位と強い相互作用をすることにより引っ張り強度がわずかに増加することが明らかになった<sup>[1]</sup>。一方、PtPd ナノ粒子では、MWNT の炭素原子と金属が共有結合することによるナノチューブの局所的な歪みにより、引っ張り強度がわずかに減少することが明らかになった<sup>184</sup>。

(ii) ラット軟組織内における MWNT の長期間生体持続性の確認とハイブリッド型生体材料の創製<sup>[2], 185</sup>

カーボンナノチューブはドラッグデリバリーシステムのキャリア、人工関節・骨などの生体材料として注目されているが、生体への応用には、生体内での CNT の長期間の構造安定性および生体適合性があることが重要である。生体外・生体内実験において、マクロフ

<sup>184</sup>Suzuki H. et al., RSC Adv., 2017, 7(79), 49917-49922.

<sup>185</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25293389/25293389seika.pdf>

マクロファージや好中球などの貪食細胞のライソゾームで CNTs が分解されることが知られていたが、長期間の生体内での CNTs の構造安定性は不明であったことから、2 年間にわたり、ラット胸部軟組織に埋入した絡み形状ヒドロキシル基、カルボキシル基修飾多層カーボンナノチューブ (tangled oxidized multi-walled carbon nanotube: t-ox-MWNT) の安定性を調べた。

埋入 1 週間後では、軟組織内のマクロファージ内において、t-ox-MWNT の構造は埋入前と比べほとんど変化は観察されなかったが、2 年後は一部の t-ox-MWNT 表面の構造が乱れており、分解されていることが分かった。この結果は、これまでになされたマクロファージ内でナノチューブが分解されるという報告と一致するものであった。一方、細胞間隙にある t-ox-MWNT では、1 週、2 年後とも、埋入前のナノチューブの構造とほぼ変化がなく (図 3-140)、マクロファージに貪食されて、ナノチューブ構造が壊れることもなかったことから、親水性 MWNT を使用した生体材料が軟組織内で良好な生体適合性を持ち、ナノチューブが分解されないため、生体材料としての機能を保つことが明らかになった<sup>[2]</sup>。

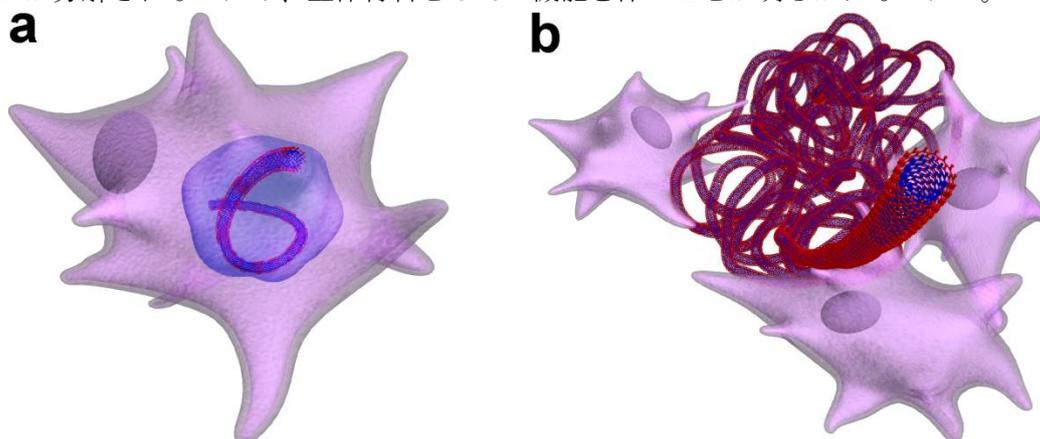


図 3-140 埋入 2 年後のラット軟組織に存在する t-ox-MWNT の概念図<sup>186</sup>

(a) マクロファージの 2 次ライソゾームに取り囲まれてナノチューブ表面が分解されている図  
(b) 細胞間隙にあるナノチューブの図

MWNT が良好な生体適合性を持つことが分かったことから、MWNT の生体への応用を目的にハイブリッド型生体材料の創製を行った。チタンを陽極酸化処理し、シランカップリングを行った後に、MWNT 分散液に浸漬することにより MWNTs をチタンに固着した。この MWNT でコーティングされたチタンをラット大腿骨に埋入すると、コーティングされていないチタンに比べ、骨形成が促進されることが明らかになった。

<sup>186</sup> 東北大学プレスリリース :

[http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press\\_20130902\\_01.pdf](http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press_20130902_01.pdf)

(iii) 骨再生に適した形状に成型した MWNT による骨再生<sup>187</sup>

骨再生用に MWNT を 2 種類の形状に成型した。一つは、カルボキシル化 MWNT を用いて佐藤が開発した手法により強度を最大限に高めた MWNT block で、その密度および強度は脊椎骨に匹敵するものであった。MWNT block に骨形成たんぱく質である recombinant human bone morphogenetic protein-2 (rhBMP-2) を添加してマウスの背筋に埋植すると、MWNT block に密着して骨形成が認められ、その骨量は骨再生の足場材として臨床に用いられているコーラゲンシートと同等であった。この MWNT block は一定の強度を有するため、スペーサーとして骨欠損部を充填するとともに、骨再生の足場として機能することが明らかになった<sup>[3]</sup>。

他の一つは、骨再生に適した多孔質状に成型した多孔質 MWNT block (CNT porous block; CNTp) で、CNTp の気孔の直径は約 100  $\mu\text{m}$  で気孔連通構造を持ち、表面は MWNT 繊維で覆われていた(図 3-141)。

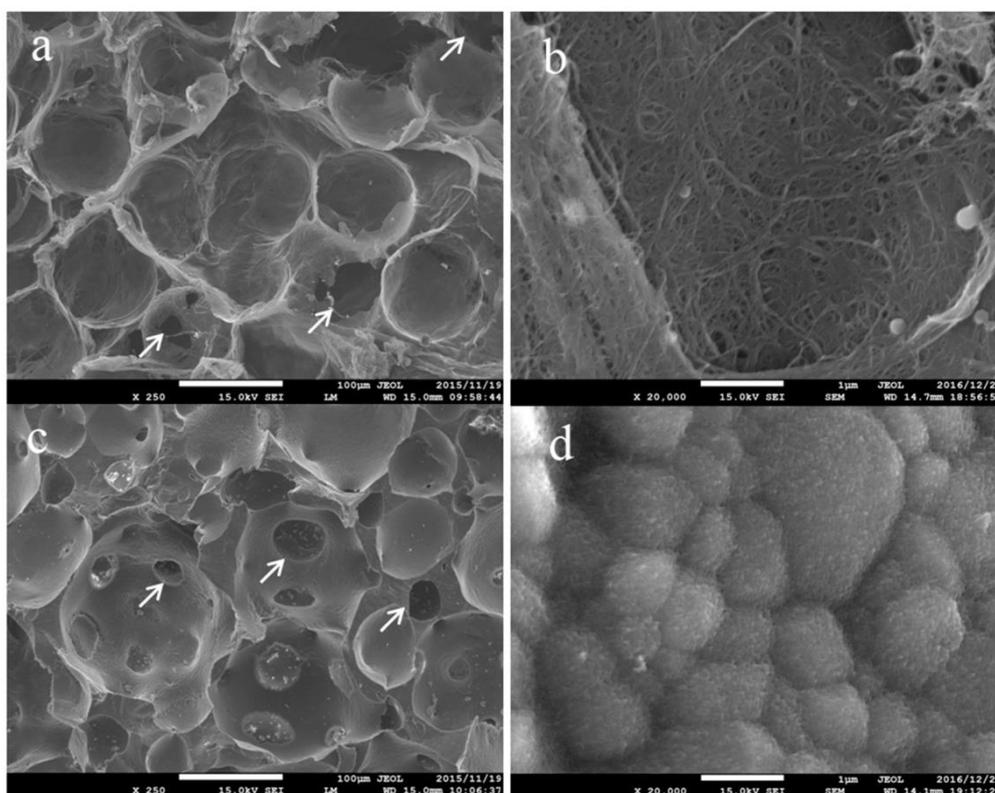


図 3-141 CNTp(a, b) と IP-CHA(c, d) の走査型電子顕微鏡像  
矢印は気孔連通構造

CNTp は、骨再生医療で用いられる気孔連通構造を持つヒドロキシアパタイト多孔体 (IP-CHA) に比べ、より多くのたんぱく質を吸着し、ゆっくり放出した。CNTp 上に播種された前骨芽細胞は、IP-CHA 上に播種した細胞に比べ、糸状仮足をよく発達させており、骨欠損修復モデルでは、マウス頭蓋骨の骨欠損部に rhBMP-2 とともに CNTp を移植すると、3 週

<sup>187</sup> 科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26670658/26670658seika.pdf>

間で、IP-CHA よりも多くの骨形成が認められた<sup>188</sup>。これらの結果から、CNTp は、良好な細胞増殖支持能力、骨伝導能<sup>189</sup>に加えて、薬剤を保持・徐放する能力に優れ、単に骨欠損を充填するだけでなく、細胞を培養して移植する足場として、また、薬剤を添加して徐放させるための担体として機能しうることが示唆された。

(iv) 高結晶垂直配向 MWNT の表面改質による電気化学的特性の改変<sup>190</sup>

カーボンナノチューブは表面積が大きく、電導性を有するため電気二重層キャパシタ (electric double-layer capacitor: EDLC) やリチウムイオン二次電池の電極として期待されているが、化学修飾がなく、欠陥のない CNT はイオン吸着をしにくい状態にあり、静電容量が低い。そこで、電気二重層キャパシタの分極性電極への応用を目指して MWNT の表面改質を試みた。

垂直配向 MWNT (vertical aligned MWNT: VAMWNT) を合成し、フッ素化してフッ素化 VAMWNT (F-VAMWNT) を合成した。この F-VAMWNT を 300°C~600°C で脱フッ素化の過程でアンモニアガスと反応させて骨格窒素置換型 VAMWNT (N-VAMWNT) を合成した。このうち 500°C で合成した N-VAMWNT は、窒素含量が高く結晶性が高いものであった。この N-VAMWNT をコレクタ電極 (A1) に導電性接着剤なしで直接固定し、有機系電解質のテトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム/炭酸プロピレンを含むセルで、サイクリックボルタモメトリーにより EDLC の特性を調べた。走査速度 100 mV/s における N-VAMWNT の比静電容量は 12.0 F/g で、未処理 VAMWNT の 6.5 F/g と比較して約 1.8 倍に増加し、窒素置換により比静電容量を増加させることができた。しかし、走査速度の上昇に伴い、N-VAMWNT の比静電容量は減少し、走査速度 10000 mV/s で 1.8 F/g まで減少した<sup>[4]</sup>。これは、化学修飾したことで骨格炭素が乱れて、抵抗が増大したことにより高速掃引時におけるオーム損が大きくなったためと考えられる。一方、フッ素化しただけの F-VAMWNT は、どの走査速度でも低い比静電容量しか示さなかった (図 3-142)。

<sup>188</sup>Tanaka M. et al., *Nanomaterials*, 2017, 7(2), 46.

<sup>189</sup>医療材料を生体内の自然骨内に埋入したとき、材料表面に沿って骨が形成され、材料と骨が結合して一体となる機能。

<sup>190</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-15H04131/15H041312016jisseki/>

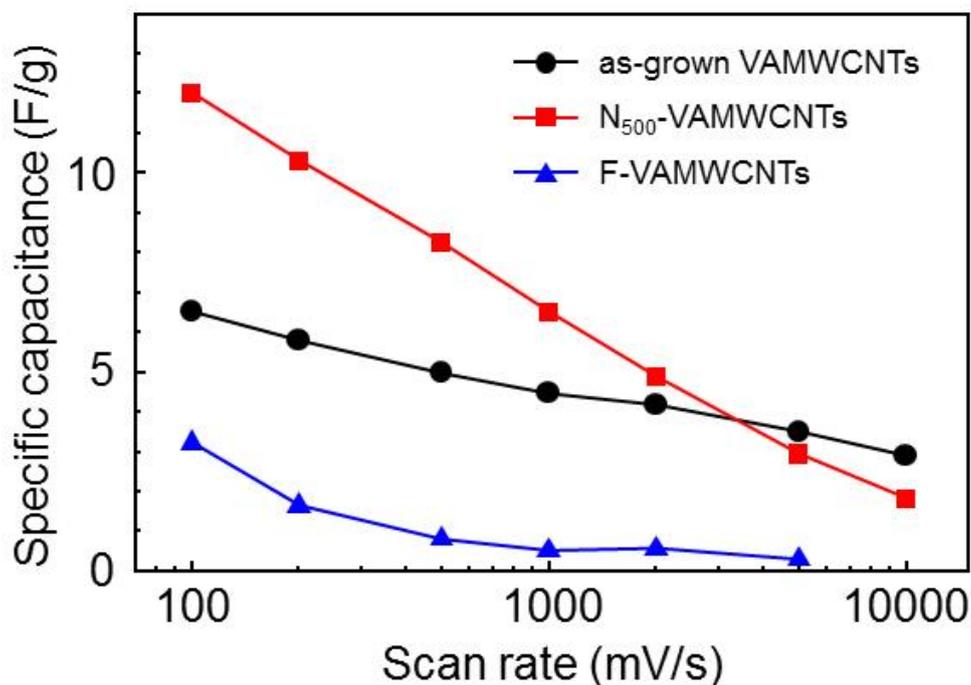


図 3-142 走査速度の変化による VAMWCNT の比静電容量の変化<sup>[4]</sup>  
 ●無修飾 VAMWCNT、■窒素置換 VAMWCNT、▲フッ素化 VAMWCNT

## ②科学技術の進歩への貢献

カーボンナノチューブの優れた力学的特性を引き出すために、本研究課題では、ホウ素添加による MWNT 繊維の高強度化を行い、従来の炭素繊維に比べて同程度以上の強度の繊維の作製に成功した。研究終了後には、優れた力学的特性を有する MWNT の生体への適用の可能性を検討し、ヒドロキシル基、カルボキシル基修飾 MWNT を軟組織に埋入して長期間追跡することにより、軟組織内で安定で、良好な生体適合性を持つことを明らかにし、MWNT が生体材料として適していることを示した。生体への適用では、脊椎骨に匹敵する強度を有する MWNT block や多孔質状に成型した MWNT、CNTp を作製し、MWNT block が骨欠損部を充填するとともに、骨再生の足場として機能することを示し、また、CNTp は良好な細胞増殖能、骨伝導能を有することを示し、骨再生医療における MWNT の有用性を明らかにした。

CNT の電気化学的特性に関しては、グラフェン骨格に窒素を導入することにより、そのプラスの電荷から静電容量が増加することが期待されたことから、従来、炭素と窒素を含むガスから化学気相成長法により CNT に窒素を導入していたが、合成された CNT はグラフェン化率が低く、電気化学的特性に問題があった。VAMWCNT をフッ素化して脱フッ素化の過程で VAMWCNT の骨格に窒素を導入するという手法を開発したことにより、窒素を導入した VAMWCNT が無処理のものに比べ高い静電容量を持つことを示すことができ、開発手法の有効性を明らかにした。

### ③社会・経済への波及効果

親水性のMWNTが良好な生体適合性を持つことを示したことにより、親水性MWNTを使用した人工関節材や骨材などの軽量で強度のあるCNT複合生体材料の開発とその利用が期待されることから、「東北大、CNTをラット体内で長期安定保持、生体材料向け展開」などのタイトルで、数紙の新聞に報道された。

実際に作製されたMWNT blockやCNTpが骨再生に有効であったことから、さらに改良されて骨再生医療に利用されるようになれば、生体に適合した軽量で強度のある生体材料が医療の場にもたらされることになり、社会の高齢化により骨折などが増加していることから、医療や健康寿命の延伸に貢献することが期待できる。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Kimura T., Suzuki H., Zhang M., Yamamoto G., Hashida T., Motomiya K., Tohji K., Sato Y., “Is the tensile strength of carbon nanotubes enhanced by supported materials?: Effect of supported amorphous alumina nanoparticles on the tensile strength of carbon nanotubes”, *Carbon*, 2017, 118, 339-342.
- [2] Sato Y., Yokoyama A., Nodasaka Y., Kohgo T., Motomiya K., Matsumoto H., Nakazawa E., Numata T., Zhang M., Yudasaka M., Hara H., Araki R., Tsukamoto O., Saito H., Kamino T., Watari F., Tohji K., “Long-term biopersistence of tangled oxidized carbon nanotubes inside and outside macrophages in rat subcutaneous tissue”, *Scientific Reports*, 2013, 3, 2516.
- [3] Tanaka M., Sato Y., Haniu H., Nomura H., Kobayashi S., Takanashi S., Okamoto M., Takizawa T., Aoki K., Usui Y., Oishi A., Kato H., Saito N., “A three-dimensional block structure consisting exclusively of carbon nanotubes serving as bone regeneration scaffold and as bone defect filler”, *PLoS ONE*, 2017, 12(2), e0172601.
- [4] Nonomura R., Itoh T., Sato Y., Yokoyama K., Yamamoto M., Nishida T., Motomiya K., Tohji K., Sato Y., “Electrochemical capacitors using nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotube electrodes prepared by defluorination”, *Carbon*, 2018, 132, 539-547.

### ⑤その他

佐藤は、2010年4月に東北大学大学院環境科学研究科の助教から准教授に昇任した。また、2014年4月から信州大学バイオメディカル研究所<sup>191</sup>の特任教授を兼任し、カーボンナノチューブのみで作られた固化体や繊維の生体材料応用のための研究を行っている。

---

<sup>191</sup><https://www.shinshu-u.ac.jp/institution/ibs/>

### 3.3.5 方向性結合手を有するナノ粒子の製造及び応用技術の開発(鈴木健二)

逝去により、本調査では対象としなかった。

### 3.3.6 被覆共役ポリマーの合成とそのナノ分子デバイスへの応用(寺尾潤)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

共役ポリマーは電氣的・光学的特性を有していることから、次世代のエレクトロニクス材料として幅広い応用が期待されている。しかし、共役ポリマーには、空気酸化されやすい、光や熱によって劣化しやすい、半導体材料においては、電子の伝導は共役鎖内の伝導ではなく、鎖間のホッピングが主となり移動度が低下する、発光材料としては、鎖間のエネルギー移動により蛍光量子収率が低下するなどの問題がある。本研究課題では、メチル化シクロデキストリンに連結した $\pi$ 共役ゲスト分子の分子内自己包接により得られるロタキサンを重合して、高い安定性、方向性および溶解性を有する被覆共役ポリマーの合成法を開発することにより、これらの問題の解決を目指した。また、ナノメートルのギャップを持つ電極間で連続的に化学反応を行い、容易で安価な溶液プロセスにより被覆共役ポリマーで電極を結ぶ新しいデバイス作製法の開発を目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究課題では、(i)高い溶解性、剛直性、電荷移動特性を有する被覆型 $\pi$ 共役ポリマーの合成、(ii)ナノメートルギャップを持つ電極間の被覆共役分子による分子配線法の開発を行った。以下にその概略を記す。

##### (i) 高い溶解性、剛直性、電荷移動特性を有する被覆型 $\pi$ 共役ポリマーの合成<sup>[1],[2]</sup>

水酸基を全てメチル化した完全メチル化シクロデキストリン誘導体(PM- $\alpha$ -CD)を用い、これに $\pi$ 共役ゲスト分子が連結した分子を合成した[図3-143の(1)]。

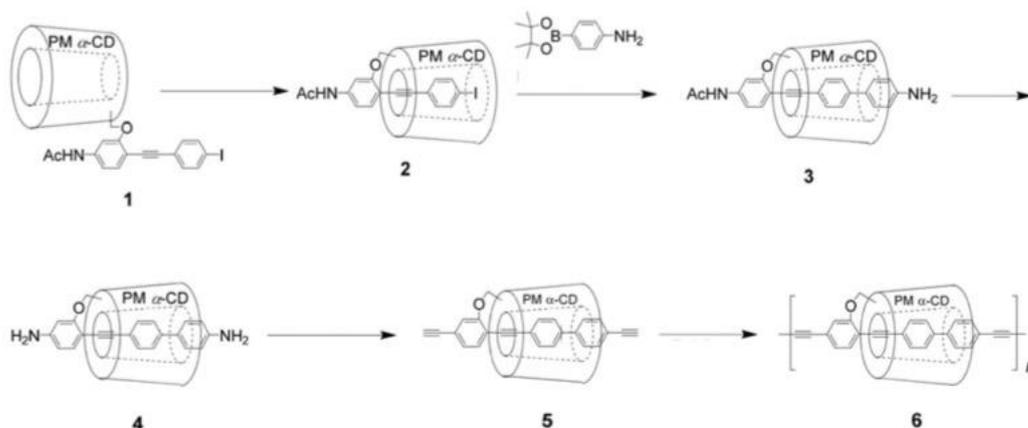


図3-143 完全メチル化シクロデキストリン誘導体被覆共役ポリマーの合成<sup>192</sup>

<sup>192</sup> 東京大学寺尾研究室ホームページ : <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/concept1.html>

続く分子内自己包接による擬ロタキサン(2)を形成し、その後キャッピングを行って固定化されたロタキサンモノマー(3)を合成し、(3)の両端をアミノ基に変換して(4)を合成する。(4)の両端のアミノ基をエチニル基に変換して(5)を合成し、(5)を重合することで、被覆共役ロタキサンポリマー(6)を得るといふ、被覆共役ポリマーの新しい合成法の開発に成功した。

得られたポリマーは、対応する被覆されていない共役ポリマーに比べ、共役鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が軽減されるため、有機溶媒に対して溶解性が高く、極めて高い発光特性を示した。また、共役モノマーを2つのPM  $\alpha$ -CDが被覆する分子の重合にも成功し、被覆により剛直性が向上したことで、液晶相が発現し、また、極めて直線性の高い分子ワイヤが原子間力顕微鏡で観察された。さらに、分子内電荷移動度測定により、アモルファスシリコンに匹敵する高い値、 $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示すことが明らかになった。

#### (ii) ナノメートルギャップを持つ電極間の被覆共役分子による分子配線法の開発

分子エレクトロニクスを実用化するためには、ナノメートルギャップを持つ電極を共役分子により結線するプロセス技術の開発が不可欠であることから、高度に被覆された共役分子を用いて、これをナノ空間で重合させることにより結線する分子配線法の開発を行った。

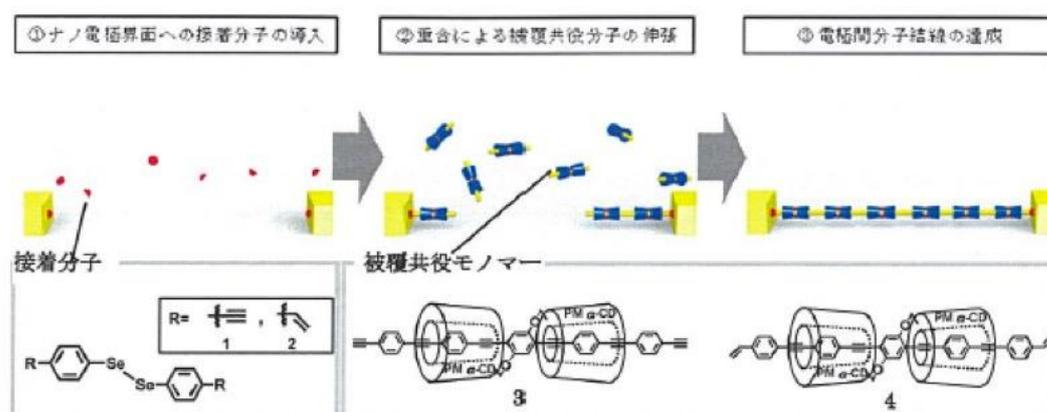


図 3-144 ナノメートルギャップを持つ電極間の被覆共役分子による分子配線法<sup>193</sup>

被覆共役分子に結合するためのアルケニル基またはアルキニル基の重合点と金電極との化学吸着点を有する接着分子(1)、(2)を合成した(図 3-144)。また、オリゴフェニレンエチニレンにメチル化シクロデキストリンが2つ連結した被覆型共役モノマー(3)を合成し、この分子の両端のアルキニル基をアルケニル基に還元することにより(4)を合成した。

電子線描画法により作製した 20 nm のギャップを有する金電極を、(1)または(2)を含む希薄溶液に浸漬して電極表面に重合点を導入後、(1)に対しては(3)、(2)に対しては(4)を用いて重合反応を行い、分子結線を行った。反応後のナノ電極の I-V 特性を測定したとこ

<sup>193</sup> さきがけ「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域 3 期生研究報告書

ろ、1 V の電圧印加に対し 4 pA~10 pA の電流値が観察され、本手法により、被覆型共役による分子配線を達成できることが確認できた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Terao J., Tsuda S., Tanaka Y., Okoshi K., Fujihara T., Tsuji Y., Kambe N., “Synthesis of organic-soluble conjugated polyrotaxanes by polymerization of linked rotaxanes”, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(44), 16004-16005.
- [2] Terao J., Tanaka Y., Tsuda S., Kambe N., Taniguchi M., Kawai T., Saeki A., Seki S., “Insulated molecular wire with highly conductive  $\pi$ -conjugated polymer core”, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(50), 18046-18047.
- [3] Terao J., “Permethyated cyclodextrin-based insulated molecular wires”, *Polymer Chemistry*, 2011, 2(11), 2444-2452.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究課題が進行中に、最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「合成化学的手法による次世代型ナノエレクトロニクス素子の作成」(2010年度~2013年度)に採択され、本研究課題は2010年度で終了した。本研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「高電荷輸送能を有する共役系高分子の新設計と合成」(2014年度~2015年度)、科研費基盤研究(B)「被覆型分子素子を鍵とするケミカルナノデバイスの作製」(2014年度~2016年度)とNEXTで、(i)~(iii)の研究を行い、本研究課題を継続・発展させた(図 3-145)。また、科研費新学術領域研究「合成化学的分子配線法を基軸とする外部刺激応答性分子デバイスの作製」(2014年度~2015年度)、科研費新学術領域研究「伝導性高分子鎖のエントロピー制御に最適な分子設計と合成」(2014年度~2015年度)、科研費新学術領域研究「ビルドアップ型分子配線を基軸とする機能性分子素子の作製」(2016年度~2017年度)、科研費新学術領域研究「高分子鎖の柔剛変換に基づく高電荷移動度分子ワイヤの設計と合成」(2016年度~2017年度)、科研費新学術領域研究「超分子構造の擾乱抑制に基づく高効率電子伝達系の実現」(2018年度~2019年度)で研究を発展させた。さらに、CREST「ナノエレクトロニクス」研究領域「極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製」(2013年度~2018年度)の共同研究者として研究を行い、本研究課題を発展させている。

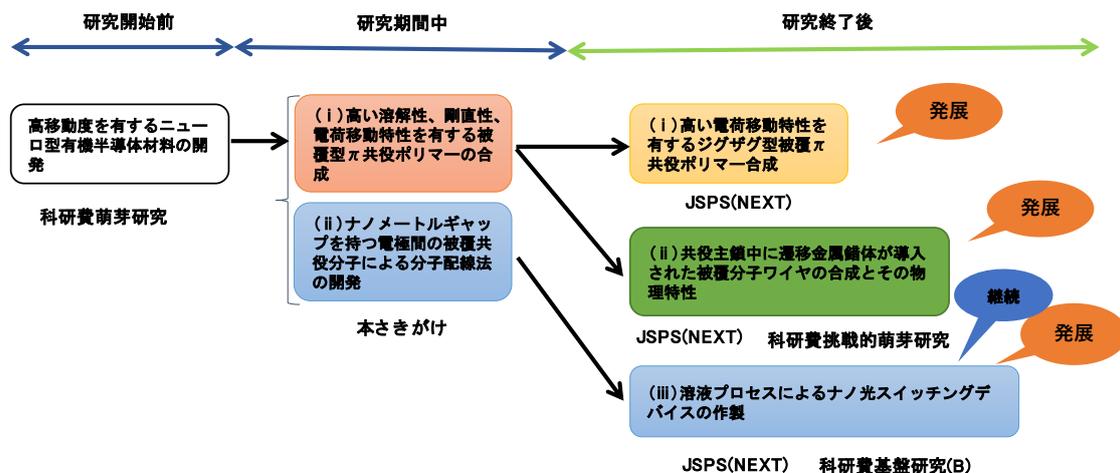


図 3-145 研究助成金と成果の展開状況

(i) 高い電荷移動特性を有するジグザグ型被覆  $\pi$  共役ポリマー合成

$\pi$  共役分子において高い電荷移動度を達成するためには、共役平面全体に渡って軌道が非局在することが必要であるが、長い共役ポリマーでは熱的揺らぎによって、軌道は不規則に局在し、ホッピングによる電荷移動が支配的となるため、高い電荷移動度は得られない。そこで、 $\pi$  共役鎖を規則正しく局在させ、局在軌道の広がりおよび軌道レベルを同程度にすることによって、 $\pi$  共役ポリマーの電荷移動における律速段階である分子内でのホッピング伝導の効率を向上させることを試みた(図3-146)。

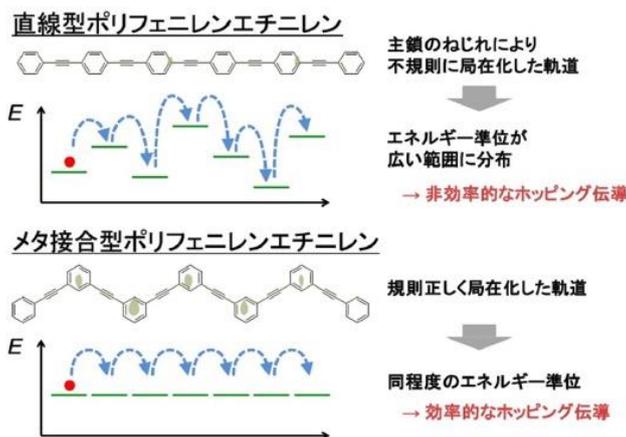


図3-146 効率的なホッピング伝導の誘起を目指した  $\pi$  共役ポリマー鎖構造設計<sup>198</sup>

被覆されたポリマー主鎖に規則正しく折れ曲がり部位を導入し、主鎖骨格を直線型からジグザグ型に変更することにより、電荷移動度を大幅に向上させることができた。折れ曲がり部位の距離を広げることにより、電荷移動度がさらに向上できた。時間分解マイクロ波伝導度測定により、ホッピング伝導の上限値に迫る  $8.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を達成できることが分かった<sup>[1]</sup>(図3-147)。

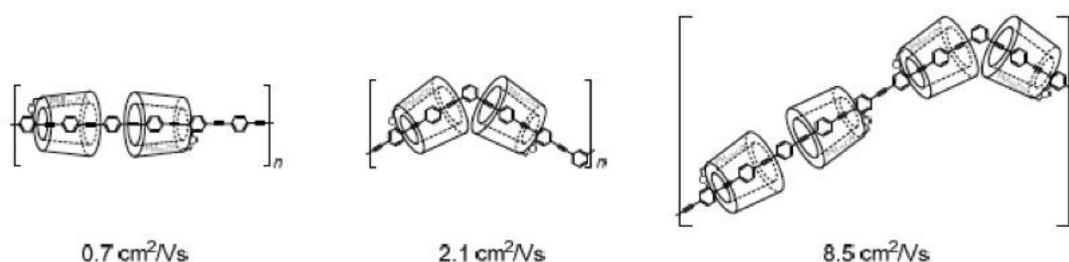


図 3-147 合成した直線およびジグザグ型被覆  $\pi$  共役ポリマー<sup>194</sup>

この結果は、量子力学計算から予測される移動度の主鎖骨格依存性と整合しており、ジグザグ型主鎖骨格に起因する規則正しい整列と局在化した分子軌道群が移動度の向上に重要であることを明らかにした。

(ii) 共役主鎖中に遷移金属錯体が導入された被覆分子ワイヤの合成とその物理特性<sup>194</sup>

次世代の電子材料としてのナノスケール有機電子素子を開発するために、被覆ポリマーの主鎖骨格に遷移金属が導入された被覆分子ワイヤを合成し、その物理特性を調べた。

両端にアルキニル基を有する被覆型  $\pi$  共役モノマーと白金ジクロロビスホスフィンとの共重合により、安定な白金-アルキニル結合を有する被覆分子ワイヤを合成した(図 3-148)。

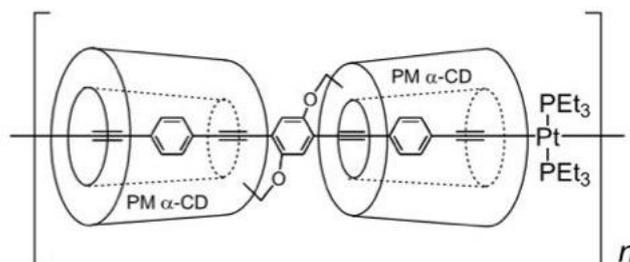


図 3-148 白金が導入された被覆分子ワイヤ<sup>195</sup>

固体状態における発光スペクトルを測定したところ、600 nm 付近に燐光に帰属される発光が観測されたが、対応する非被覆型ポリマーでは発光が確認できなかったことから、白金錯体近傍の被覆効果が発光に影響することが示唆された。各種物性測定の結果、被覆型分子ワイヤ固体中における量子収率・発光波長は希薄溶液中の値と同程度であり、被覆により、固体状態であっても独立した単分子として希薄溶液中のように挙動することが分かった<sup>[2]</sup>。

また、両端に金属への配位が可能なピリジル基を有する被覆モノマーを合成し、ルテニウムポルフィリン錯体との錯化重合により、ルテニウムを含む分子ワイヤを作製した。分

<sup>194</sup>最先端・次世代研究開発支援プログラム実績報告書：

[https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki\\_seika/GR059.pdf](https://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki_seika/GR059.pdf)

<sup>195</sup>科学研究費助成事業データベース：

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26620029/26620029seika.pdf>

子ワイヤの伝導度の時間減衰から、キャリアであるカチオンラジカルは1ミリ秒にも及ぶ長い寿命を有することが分かった。非被覆型のワイヤでは寿命はマイクロ秒オーダーであるため、長寿命化には被覆構造が必須であることを示した。本ポリマーの錯体に強い配位能を有する一酸化炭素を作用させると、ルテニウム上のピリジル基と配位子を交換することにより、脱重合反応が進行し、ポリマーからモノマーへ変換した。さらに光照射を行うことにより、ポリマーが再生することを明らかにした。この自己修復機能およびポリマー・モノマー変換特性は、分子配線効率の向上や一酸化炭素ガスセンサとしての応用が期待される。

### (iii) 溶液プロセスによるナノ光スイッチングデバイスの作製<sup>194</sup>

本研究課題でナノメートルギャップを持つ電極間の被覆共役分子による分子配線法の開発に成功したことから、この手法を用いて光スイッチングデバイスの作製を試みた。

分子配線の時と同様に、20 nm のギャップを有する金電極を、接着分子であるジセレンイド誘導体の入った溶液に浸漬することにより電極にジセレンイド誘導体を結合させ、次に、被覆型共役モノマーと閉環状態のジアリールエテンモノマーの入った溶液に浸漬し、共重合反応を行った(図 3-149)。

反応終了後に得られた電極の電流値を測定したところ、1 V の電圧に対して 80 nA 程度の電流値が観察され、共重合反応を利用した分子配線に成功した。

このデバイスに対して可視光を照射したところ、電流値の減少が観察された。これは、可視光の照射によりジアリールエテン部位が開環し、 $\pi$ 共役系が切断されたためと考えられ、この電極に 313 nm の紫外線を照射するとジアリールエテン部位の閉環により、電流値の増加が観察された。再び可視光を照射することにより、再度電流値が減少することを観察し、光応答性の分子スイッチングデバイスの可能性を示した。

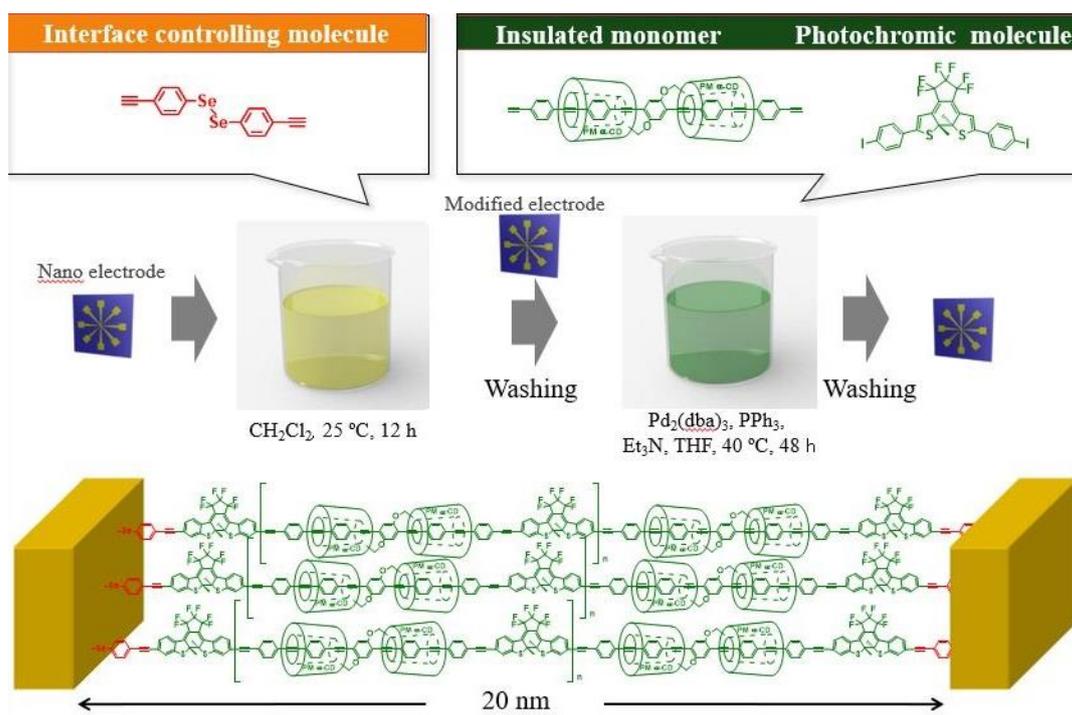


図 3-149 溶液プロセスによるナノ光スイッチングデバイスの作製<sup>196</sup>

## ②科学技術の進歩への貢献

シクロデキストリン(CD)に $\pi$ 共役モノマーを包摂させ、重合により被覆 $\pi$ 共役ポリマーを合成することは行われていたが、この被覆 $\pi$ 共役ポリマーは、CDの水酸基のため、デバイス作製にあたっては導電性に影響する水分子や塩の除去が問題となっていた。本研究課題で、水酸基を全てメチル化した完全メチル化シクロデキストリン誘導体を合成し、これを用いて親油性の被覆 $\pi$ 共役ポリマーを作製するという被覆共役ポリマーの新しい合成法を確立し、CDを用いることによる従来の問題を克服した。

また、 $\pi$ 共役ポリマーの電荷移動が分子内でのホッピング伝導であることに着目し、 $\pi$ 共役鎖を規則正しく局在させ、局在軌道の広がり、および軌道レベルを同程度にすることによってホッピング伝導の効率向上を図る分子設計を考案、このアイデアを基に、ジグザグ型主鎖骨格を持つポリマーを合成し、効率的なホッピング伝導を実現した。これらの取り組みにより、 $\pi$ 共役ポリマーの電荷移動の高効率化のための設計指針を提示することができた。

さらに、被覆共役モノマーを、ギャップを持つ電極間で重合させて分子配線を行う手法は、電極表面から被覆された共役分子ユニットを組み上げるビルドアップ方式であるため、電極間の距離によらない分子結線が可能であり、この手法の開発は、微小配線技術に革新をもたらすものと期待される。

<sup>196</sup>科学研究費助成事業データベース :

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-26288090/26288090seika.pdf>

### ③社会・経済への波及効果

化学反応により分子結線を行う手法は、従来の高価な装置を必要とするトップダウン型の微細加工技術による物理的手法と比較して、格段に安価な溶液プロセスにより高い再現性で大量の単一分子デバイスを一括して作製できるため、微小配線など、ものづくりの現場での効率化、低コスト化に寄与することが期待される。

また、被覆 $\pi$ 共役ポリマーにアリアルエテンを組み込むことで光応答分子スイッチングデバイスが作製され、燐光発光、触媒能などを有するデバイスや高感度のCOセンサの作製が可能になった。これらの分子デバイス作製技術の進展は、従来の高価、消費電力の高い製造装置を、安価、簡易、省エネルギーのウェットプロセスに置き換えていく契機となり、今後のものづくりの効率化、省エネルギーに寄与していくものと期待できる。

さらに、被覆 $\pi$ 共役ポリマーは、ゲルマニウム、インジウムといった希少元素を用いる現在の高集積化デバイスとは異なり、有機化合物の構成成分である炭素や窒素、酸素などの石油原料が中心となり、製造コストを大幅に抑制することが可能であると共に、環境にもやさしいという利点があり、グリーンイノベーションの推進への貢献が期待される。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Terao J., Wadahama A., Matono A., Tada T., Watanabe S., Seki S., Fujihara T., Tsuji Y., “Design principle for increasing charge mobility of  $\pi$ -conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals”, *Nature Communications*, 2013, 4, 1691.
- [2] Masai H., Terao J., Makuta S., Tachibana Y., Fujihara T., Tsuji Y., “Enhancement of phosphorescence and unimolecular behavior in the solid state by perfect insulation of platinum-acetylide polymers”, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(42), 14714-14717.
- [3] Masai H., Terao J., Seki S., Nakashima S., Kiguchi M., Okoshi K., Fujihara T., Tsuji Y., “Synthesis of one-dimensional metal-containing insulated molecular wire with versatile properties directed toward molecular electronics materials”, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5), 1742-1745.
- [4] Terao J., Homma K., Konoshima Y., Taniguchi M., Kiguchi M., Komoto Y., Horikawa M., Naito Y., Fujihara T., Tsuji Y., “Molecular wiring method based on polymerization or copolymerization of an insulated  $\pi$ -conjugated monomer”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2014, 87(8), 871-873.

#### ⑤その他

寺尾は、2016年10月に京都大学から東京大学に転出し、大学院総合文化研究科の教授に就任した。また、2009年にシクロデキストリン学会奨励賞、2013年にホスト-ゲスト・超分子化学研究会 HGCS Japan Award of Excellence 2013、2015年に高分子学会日立化成賞、2018年に日本化学会学術賞を受賞した。

### 3.3.7 強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製(長浜太郎)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

スピントロニクスはこれまで大きな発展を遂げてきたエレクトロニクス技術に新たな機能を付与し、新規な素子開発を可能とする技術として大きな注目を浴びている。特に、1988年の巨大磁気抵抗効果の発見以来、電気伝導とスピンの相互の関連性が注目され、スピン(磁性)と伝導を制御・活用化する電子デバイスの開発が盛んとなり、現在のスピントロニクス発展へと繋がった。

電流はアップスピン電子とダウンスピン電子の2種のスピンを持つ電子で構成されるが、両者の存在数が異なればスピニングナルを得ることができる。大きなスピニングナルを得るために片方のスピン電子のみを透過させるスピフィルターが注目されている。

本研究課題ではスピフィルターとなる磁性絶縁体の研究とその材料による数ナノメートルという薄さの超薄膜・高品質膜の実現、およびそれを用いた磁気トンネル接合(MTJ)<sup>197</sup>素子の作製を目指した。

さらに、金属と半導体の界面にスピフィルター接合を挿入し、スピン注入の高効率化を試みた。半導体への高効率なスピン注入が実現すれば、スピントランジスタなどの新機能素子開発への大きな足がかりとなる。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、材料の選定を行い良好な特性を得るための成膜技術を中心に、スピフィルターとして酸化物系を含んだ強磁性絶縁体によるトンネル障壁の性能評価や半導体へのスピン注入の基礎研究、(i)NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>超薄膜の作製、(ii)スピフィルター接合、(iii)半導体へのスピン注入を行った。以下にその概略を示す。

##### (i) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>超薄膜<sup>[1]</sup>の作製

本研究では、スピフィルターとして働く強磁性絶縁体トンネル障壁として酸化物系のNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>というスピネル型フェライトを取り上げた。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>焼結体をターゲットとした反応性分子線エピタキシャル(反応性MBE)法を用いて成膜した。超薄膜化に際して留意すべき点は2点あり、1つは、一般に磁性体の超薄膜化によりキュリー点の低下などを招くことがあるので、室温でも磁性を示す条件を探ること、2点目は、デバイス化、特にトンネル障壁として用いる際には膜厚の均一性と表面の平坦性を得ることである。表面ラフネスが大きけ

<sup>197</sup>磁気トンネル接合(MTJ)とは、2枚の強磁性体層で極めて薄い絶縁物を挟んだトンネル接合。トンネル接合に流れる電流は2枚の強磁性層の磁化が平行と反平行とで電気抵抗が大きく異なる現象(トンネル磁気抵抗効果)を示す。

ればピンホールとなり良好なデバイス特性は難しい。以上のことについて膜厚、成膜温度などの条件の最適化を行った。成膜温度200、300、400°Cで実験を行った結果について、図3-150に反射高速電子線回折(RHEED)像と磁気光学効果特性(磁気円二色性<sup>198</sup>:MCD)を示した。RHEED像から基板温度が低いほうがストリークパターンが得られ<sup>199</sup>、基板温度が高くなるとスポット状パターンに変化することから、表面の平坦性からは成長温度は低い方が良いことが分かった。また、室温での磁気光学効果測定(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>層の有無によるMCD信号の差分)によって、基板温度400°C(膜厚4nm、6nm)でのみ磁気的な信号が得られていること[図3-150:400°C下図において2nm(赤色)=0)]から、磁気特性では成長温度は高い方が望ましいということが分かった。

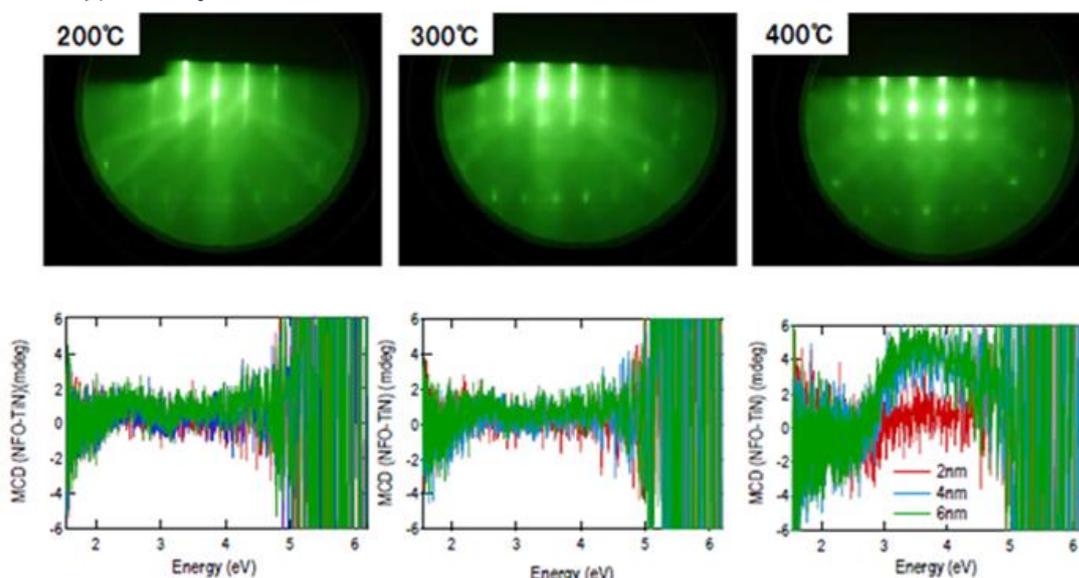


図3-150 MgO(001)基板/TiN(バッファ層)/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(2、4、6nm)膜の各成長温度でのRHEED像および各膜厚での磁気光学効果(縦軸は基板とTiNのMCD信号とNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含むときのMCD信号の差)<sup>200</sup>

## (ii) スピンフィルター接合<sup>200, [1]</sup>

上記(i)で得られたスピネルフェライト超薄膜を用いてトンネル接合を作製し、スピンフィルター素子特性の評価を行った。図3-151(a)<sup>200</sup>にMgO(001)基板/TiN(バッファ層)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50nm)/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(4nm)(スピンフィルター層)/AlO<sub>x</sub>(2nm)(バリア層)/Fe(20nm)の磁気抵抗(MR)曲線を示す。抵抗変化は非常に小さいが、明らかな負のMR効果を示している(Fe層のスピン方向を正)。下向きのピーク位置は上部電極であるFe層の保磁力である。このように保磁力が小さいのは、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>層の磁化過程の角形状が小さいため、低磁場での磁化の反応が鈍くNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁化があまり動いていないためと考えられる。実際にNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>超薄膜の磁化曲線を測定すると、ゼロ磁場下での残留磁化は小さいことが分かった<sup>[1]</sup>。

<sup>198</sup>磁気円二色性：磁性体の左円偏光と右円偏光に対する吸収係数の差として観測される。

<sup>199</sup>RHEEDパターンは、原子層オーダーで平坦であれば回折パターンはストリークになり、数原子層以上の大きな凹凸(結晶粒)がある場合には電子線は結晶を透過するため、スポット・パターンになる。

<sup>200</sup>「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 23 年度終了研究課題—：  
[http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

磁化過程の改善を図り、より大きな磁気抵抗効果を得るために結晶磁気異方性を利用することを試み、成長方位を(001)方位から(110)方位に変え、スピフィルター層を $\text{Fe}_3\text{O}_4$ にした。そのことによって、12%の負の磁気抵抗効果を観測することができた[図3-151(b)]。なお、図3-151(b)では測定温度は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が絶縁体となる低温での測定結果で、明らかに磁化過程は大きく改善し、12%の負の磁気抵抗効果を得た。

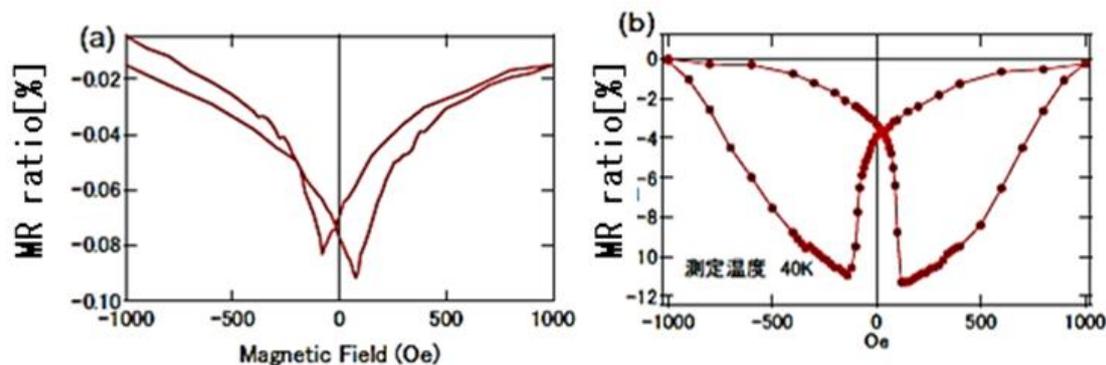


図3-151 スピフィルター接合の磁気抵抗効果<sup>200</sup>; (a) MgO(001)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50nm)/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (4nm) (スピフィルター層)/ $\text{AlO}_x$ (2nm)/Fe(20nm) スピフィルター接合。測定温度は室温、(b) MgO(001)/TiN(50nm)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (110)(4nm) (スピフィルター層)/ $\text{AlO}_x$ (2nm)/Fe(20nm) スピフィルター接合。測定温度40K

### (iii) 半導体へのスピン注入<sup>200</sup>

スピン利用の実用デバイスを開発するためには、スピンを半導体へ注入し、半導体での変化を誘起することが必須である。予備実験として、絶縁障壁層 $\text{AlO}$ を挿入したGe(基板)/ $\text{AlO}$ (2nm)アモルファス/Feという構造で、強磁性体のFe層からGe中にスピン注入できるか実験を行った。

測定には三端子構造によって、直流電流を注入して、スピン注入により生じた化学ポテンシャルのずれを電圧として測定した。磁場は、試料面に平行方向と垂直方向に磁化を掃引した。磁場を印加すると電圧値が変化(ハンレ効果<sup>201</sup>)し、その変化の方向は磁場の方向に依存する。これは半導体中にスピンが注入されていることを示している。ここから見積もられるトンネル電流のスピン分極率は、Fe電極のスピン分極率から予想される値よりもかなり小さい値が得られた。以上のように、アモルファスのアルミナ障壁層を通して半導体Ge中へスピン注入する実験を行い、ハンレ効果および逆ハンレ効果を観測することで、半導体へのスピン注入を改めて確認することができた。

これらの研究により、スピントランジスタの実現に向けて、高スピン偏極電流源である高機能スピフィルター開発への見通しが得られ、また高効率スピン注入への第一歩を示すことができた。

<sup>201</sup>半導体などの非磁性体に注入されたスピンの向きが、垂直磁界によって回転する現象。半導体中にスピンが注入されると、この効果により、素子抵抗が垂直磁界の増大に伴って減少することになる。従って、ハンレ効果の観測は、半導体中にスピンが注入されたことを示す証拠となる。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Nagahama T., Kubota H., Yuasa S., “Growth and magnetic properties of ultrathin  $\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  films for spin filter junctions”, *Thin Solid Films*, 2011, 519, 8239-8242.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、科研費若手研究(A)「磁性絶縁体による高効率スピン流生成と新規素子開発」(2011年度～2013年度)、科研費基盤研究(B)「強磁性ナノ接合を用いた巨大磁気キャパシタンス効果素子の創製」(2015年度～2017年度)および科研費基盤研究(B)「 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /絶縁体の界面精密制御によるトンネル磁気抵抗素子の高機能化」(2018年度～2020年度)により、本研究課題を継続、発展させている。長浜の主な研究の流れを図3-152に示した。

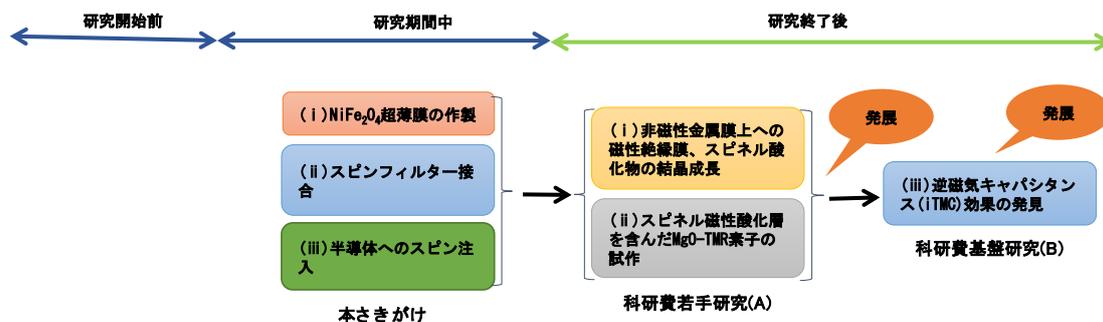


図3-152 研究助成金と成果の展開状況

本研究終了後、期間中に検討した材料とは異なる材料による、スピフィルター用フェライト層を含む磁気トンネル接合(MTJ)素子の開発を行った。さらに、発展研究として、逆トンネル磁気キャパシタンス(iTMC)現象を発見した。

#### (i) 非磁性金属膜上への磁性絶縁膜、スピネル酸化物の結晶成長<sup>202, [1]</sup>

本研究では、磁性絶縁膜として、キュリー温度が室温より十分高いこと、 $\text{MgO}$ 基板上に作製したトンネル磁気抵抗素子( $\text{MgO}$ -TMR素子)との結晶格子のマッチングがよくエピタキシャル成長可能であること、構造がある程度単純で成膜に困難が生じないことなどから、スピネル型酸化物で、キュリー点が高い(800K以上) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を選択した。

素子の試作・評価[(2)①(ii)に記述]の前に、非磁性層Cr、Fe、Pt上にMBE法を用いて $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜を作成し、RHEED法や原子間力顕微鏡(AFM)像の評価により成膜条件や構造を検討した。

<sup>202</sup>科学研究費助成事業データベース:

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-23686006/23686006seika/>

図 3-153 は、各非磁性層上に成長した  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜の RHEED と AFM 観察結果である。RHEED の結果[図 3-153(a), (c)]から Cr と Pt 上は平坦性の良い膜が得られたことが分かる。AFM 像からは、図 3-153(c)の Pt 上の結晶成長の平坦性が良いことが分かった。

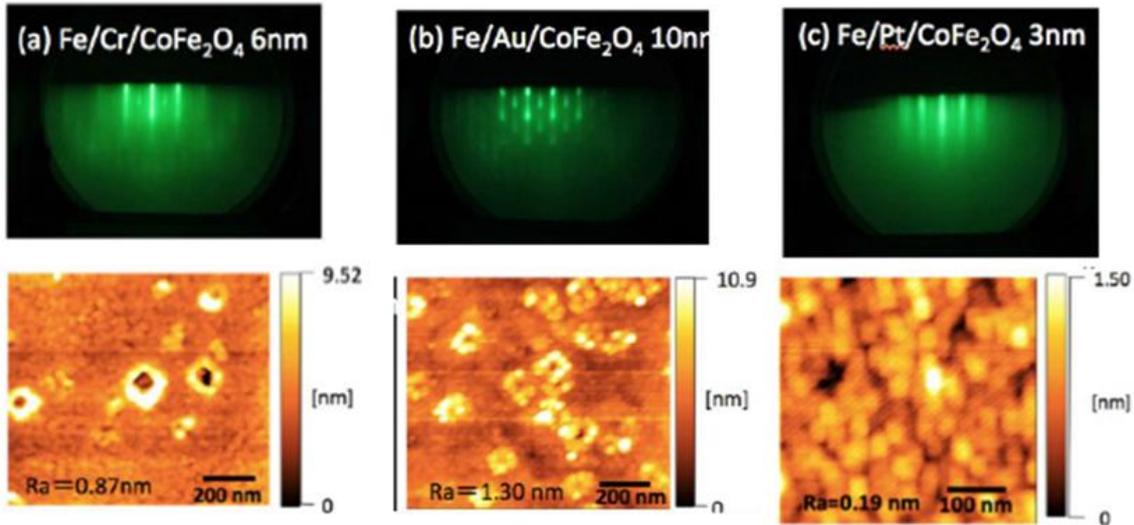


図 3-153 種々の非磁性金属層上の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜の RHEED と AFM 像<sup>202</sup>; (a)  $\text{MgO}(100)/\text{Fe}/\text{Cr}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、  
(b)  $\text{MgO}(100)/\text{Fe}/\text{Au}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、(c)  $\text{MgO}(100)/\text{Fe}/\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

(ii) スピネル磁性酸化層を含んだ  $\text{MgO}$ -TMR 素子の試作<sup>202, [1]</sup>

電子線リソグラフィ、Ar イオンミリング、スパッタを用いて、スピネル磁性層を含んだ微小素子試作を行った。最終的な膜の構造として、 $\text{MgO}$ -MTJ 層の上部にスピネル層 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) を付加した構造(膜 A)と MTJ 層の下部にスピネル層 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を付加した構造(膜 B) の二つの膜を試作、検討した。

膜A :  $\text{MgO}(100)$  (基板) /  $\text{MgO}(20\text{nm})$  /  $\text{Fe}(50\text{nm})$  /  $\text{MgO}(2\text{nm})$  /  $\text{CoFe}(5\text{nm})$  / 非磁性層 (NM) (Au, Cr, Pt) (3nm) /  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5\text{nm})$  (スピネル層) / Cr / Au

膜B :  $\text{MgO}(100)$  (基板) /  $\text{TiN}(50\text{nm})$  /  $\text{Fe}_3\text{O}_4(50\text{nm})$  (スピネル層) / Cr (5nm) (磁気結合切断層) / Fe (3nm) /  $\text{MgO}(2\text{nm})$  /  $\text{Fe}(50\text{nm})$  / Au

磁気抵抗の測定の結果、膜Aの素子は室温で70%のトンネル磁気抵抗効果を、膜Bの素子では、50%の効果を観測した<sup>[1]</sup>(図3-154)。膜Aの磁気特性は角形状を示している。膜Bの複雑な磁気特性は、下部に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が付加されたためと考えられる。

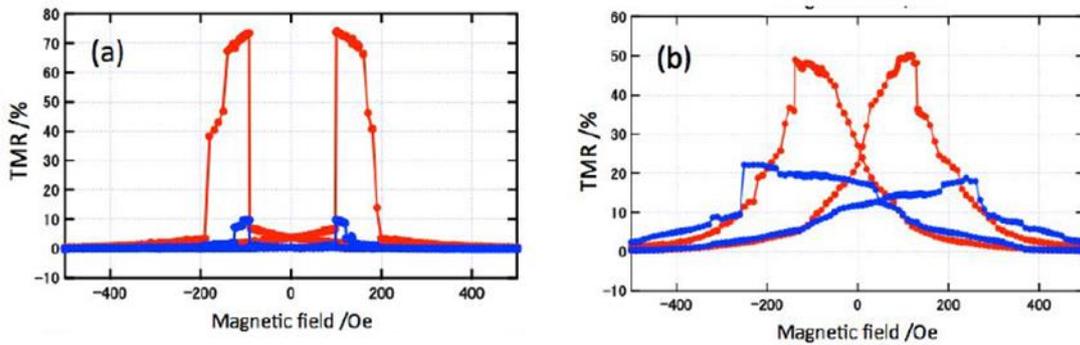


図 3-154 試作した微小素子のトンネル磁気抵抗特性<sup>202</sup>; (a)は膜 A、(b)は膜 B

更に近年ではSi(111)基板上に高品質な $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜をエピタキシャル成長することに成功した。Siテクノロジーへの機能付与へつながる技術になりうると期待される<sup>203</sup>。

(iii) 逆磁気キャパシタンス (iTMC) 効果の発見<sup>204, 205, [2], [3]</sup>

多くの研究が行われている磁気抵抗効果とは異なる、MTJ素子によるキャパシタンス効果に着目し、新現象である「逆磁気キャパシタンス (iTMC) 効果」を発見した。これまで、磁場によりキャパシタンスが順方向に変化する現象 (TMC 効果) はよく知られていたが、逆方向に変化する現象は知られていなかった。酸化鉄は鉄と同じ方向に磁化させると、電流を担う電子のスピンの向きが鉄とは逆になる。これを利用し、本研究では、鉄とその酸化物を組み合わせ、キャパシタンスが逆方向に変化する新現象「iTMC 効果」を発見した (図 3-155)。

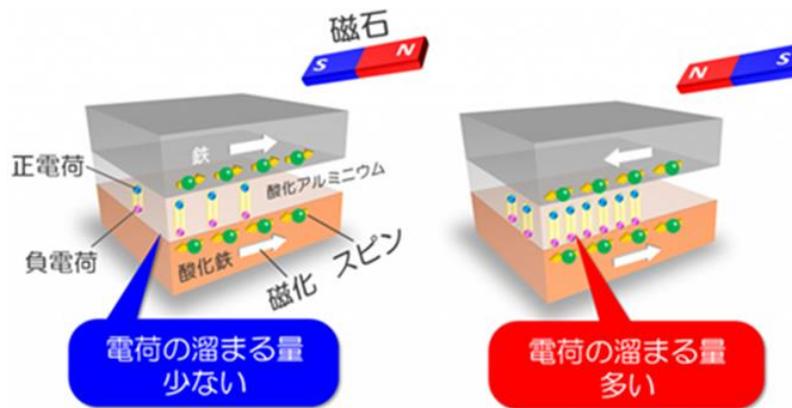


図 3-155 iTMC 効果の概念図<sup>205</sup>

左図では、磁石の S 極を近づけることで磁化を平行にしており、電荷の溜まる量が少なく、右図では、N 極を近づけることで磁化を反平行にしており、電荷の溜まる量が多くなった。

<sup>203</sup>Takahashi et al., Sci. Rep., 2017, 7(1), 7009.

<sup>204</sup>科学研究費助成事業データベース:

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-15H03981/15H039812017jisseki/>

<sup>205</sup>北海道大学プレスリリース: <https://www.es.hokudai.ac.jp/result/2017-06-02-nfm/>

分子線エピタキシャル法を用いて、鉄と酸化鉄の間に薄い酸化アルミニウムを挟んだ、超高品質な MTJ 素子を作製し、室温において負の MR(-15%)を示す TMR 効果を得るための技術を確認した<sup>206</sup>。この接合を磁場中にセットし、キャパシタンスを調べたところ、鉄と酸化鉄の磁化が平行であるとき、キャパシタンスが「小さく」、反平行のとき、「大きく」なることが分かった (iTMC 効果) (図 3-156)。

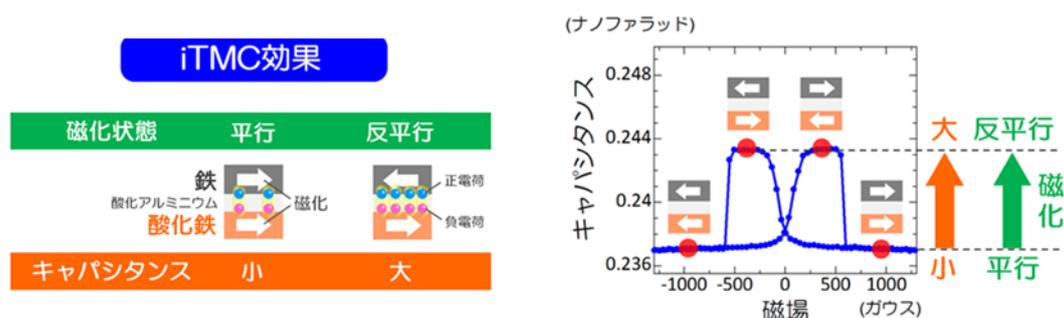


図 3-156 今回発見した iTMC 効果;鉄と酸化鉄の磁化が平行であるときキャパシタンス(電荷の蓄積量)が「小さく」、反平行であるとき「大きく」なった<sup>205</sup>。

iTMC 効果は初めての発見だったことから、周波数特性や直流電圧依存性など詳細な実験を行い、再現性を確認した。また、実験のみならず、理論的な検討も行ったところ、量子力学を取り入れた電荷蓄積理論により、実験結果をよく説明できることが分かった。理論計算によると、窒化鉄とコバルト鉄ホウ素合金の間に薄い酸化マグネシウムを挟んだ磁気トンネル接合では、キャパシタンスの変化率 (iTMC 比) が今回得られた鉄に関する値より約 10 倍も大きくなることも分かった<sup>[3]</sup>。

## ②科学技術の進歩への貢献

MTJ素子は現在注目されている不揮発性磁気メモリ (MRAM) の源になっており、実用化(一部商品化)へ向けて開発が進んでいる<sup>207</sup>。本研究課題の展開による成果は、材料・結晶成長・素子としての動作など、MRAM素子研究の一助になると考えられる。スピントロニクスとしてスピンを利用する素子の新たな開発や商品化に資する基礎研究として貢献している。

また、iTMC効果に関しては、初めて実験的に発見し、理論的な研究からさらに大きなiTMC比が得られる可能性を示した。本成果は今後の新たな技術分野を切り開いたと考えられる。

## ③社会・経済への波及効果

IoT や AI あるいは自動車の自動運転などのために、安価で大容量の素子が求められている。本研究の対象である TMR 素子の原理は不揮発性メモリの一つである磁気抵抗メモリ (MRAM) に応用されており、IoT でのネットワーク末端の膨大な量のセンサや端末の小型化、

<sup>206</sup>Nagahama et al., Appl. Phys. Lett., 2014, 105(10), 102410.

<sup>207</sup><https://www.semiconportal.com/archive/editorial/executive/180404-endomram.html>

高性能化、低コスト化として期待され、現在、活発に開発が進んでいる素子である。本研究課題の展開による成果は、TMR 素子関連の結晶成長、スピフィルターなどの実用化への一助になると期待される。

また、外部キャパシタンスの変化を見出した研究によって、より感度が高く、電力消費の小さい新タイプの磁気センサやメモリを実現する可能性を開いた。

#### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Takahashi N., Kawai T., Yanase T., Shimada T., Nagahama T., “Investigation of epitaxial growth and tunnel magnetoresistance effects in magnetic tunnel junctions including spinel ferrite layers”, Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(11), 0118003.
- [2] Kaiju H., Takei M., Misawa T., Nagahama T., Nishii J., Xiao G., “Large magnetocapacitance effect in magnetic tunnel junctions based on Debye-Fröhlich model”, Applied Physics Letters, 2015, 107(13), 0132405.
- [3] Kaiju H., Nagahama T., Sasaki S., Shimada T., Kitakami O., Misawa T., Fujioka M., Nishii J., Xiao G., “Inverse Tunnel Magnetocapacitance in Fe/Al-oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>”, Scientific Reports, 2017, 7(1), 2682.

#### ⑤その他

長浜は、2011年に産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門主任研究員から北海道大学工学研究院の准教授となった。また、2014年に日本磁気学会 学会活動貢献賞を受賞した。

### 3.3.8 ナノ構造スピン系の電界制御(野崎隆行)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

スピントロニクスデバイスの特徴の1つは強磁性を利用した不揮発性であり、待機電力の劇的な低減が期待されることである。一方で、情報の書き込みに対応するスピン状態の制御に関しては電流駆動が現在の主流であり、その高い消費電力が本質的な問題となっており、消費電力の少ない電圧駆動によるスピン状態制御の研究が行われている。

本研究課題では、数原子層オーダーに超薄膜化した強磁性金属層における電圧誘起磁気異方性<sup>208</sup>変化に着目し電圧によるスピン状態制御方式の確立を目指した。この技術が確立すれば、電圧制御による磁気抵抗素子メモリの実現が期待できる。具体的には、超薄膜強磁性層を磁性電極とする強磁性トンネル接合(MTJ)素子を作製し、静電圧印加による磁気異方性変化を電氣的に検出することを試みた<sup>209</sup>。さらに、スピンダイナミクスの基本現象である強磁性共鳴を高周波電圧印加によって励起することを試み、その基本物理解明を目指した。

##### ②期間中の研究成果

本研究期間中において、(i) MTJ素子における電圧誘起磁気異方性変化の観測、(ii) 電圧磁気異方性変化の定量評価、(iii) 電圧印加による強磁性共鳴励起を行った。以下にその概要を示す。

##### (i) MTJ素子における電圧誘起磁気異方性変化の観測<sup>[1], 210</sup>

MTJ素子の開発では、酸化物層が磁気異方性の発現とトンネル伝導の両方を担うことになり、本研究においてはトンネル磁気抵抗(TMR)に注目した。

原子レベルで平坦なTMR素子を作製するため、分子線エピタキシャル法を用いて強磁性薄膜を含む素子を作製した。素子構造はMgO基板/Cr/Au/超薄膜Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> (膜厚 $t_{\text{FeCo}}$ )/MgO(膜厚 $t_{\text{MgO}}$ )/Fe(10 nm)/Auであり[図3-157(a)]、AuとMgOでサンドイッチされた超薄膜FeCo層は界面磁気異方性による垂直磁気異方性を有する<sup>211</sup>。電圧印加による垂直磁気異方性を電氣的に検出するため、バイアス電圧印加したときのTMR曲線の電圧依存性を調べた。[図3-157(b)]に $t_{\text{FeCo}} = 0.4 \text{ nm}$ 、 $t_{\text{MgO}} = 1.9 \text{ nm}$ のMTJ素子に膜面内方向に磁界(Hex)を印加して測定したTMR曲線の例を示す。縦軸は抵抗最大値(Hex=0 Oe)、最小値(Hex=5000 Oe)を用いて規格化した。超

<sup>208</sup>磁気異方性とは、強磁性体中の磁気モーメントの向きによって、その内部エネルギーが異なる性質をいう。内部エネルギーが異なるため、磁気モーメントが向き易い方向(磁化容易方向)と、向き難い方向(磁化困難方向)が存在することになる。

<sup>209</sup>Maruyama T. et al., Nano Tech., 2009, 4(3), 158-161.

<sup>210</sup>Shiota Y. et al., Nat. Mat., 2012, 11(1), 39-43.

<sup>211</sup>[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpsgaiyo/70.2/0/70.2\\_2284/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpsgaiyo/70.2/0/70.2_2284/_pdf)

薄膜FeCo層は $t_{\text{FeCo}}=0.4 \text{ nm}$ において垂直磁化膜となるため、ゼロ磁界において膜面に対して90度となり、抵抗値は最大値を示す。面内磁界印加によってFeCo層の磁化は膜面内方向(0度)に磁化され、その磁化過程が抵抗変化として観察され、抵抗変化がなくなる時の磁界が面内方向の飽和磁界である。この面内方向への飽和に必要な磁界がFeCo層の垂直磁気異方性の大きさを反映している。また、飽和磁界は印加バイアス電圧に依存して明瞭に変化し、負バイアス印加(上部側がマイナス電圧)が飽和磁界の増大、つまり垂直磁気異方性の増大を誘起することが確認された。これは磁気抵抗素子における電界スピン制御の初めての実証である。

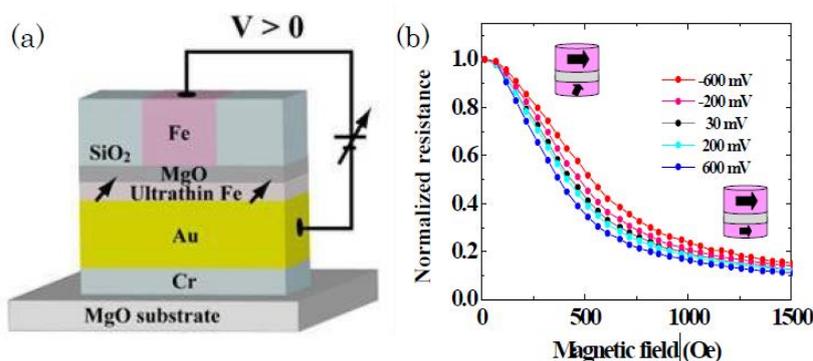


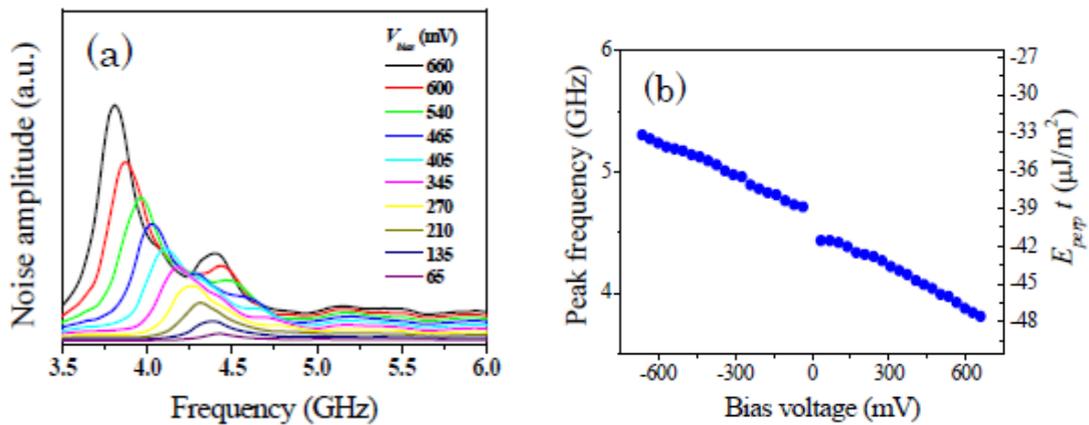
図3-157 (a) 超薄膜FeCo層を磁性電極とする強磁性トンネル接合素子模式図、(b) トンネル磁気抵抗曲線のバイアス電圧依存性<sup>212</sup>

(ii) 電圧磁気異方性変化の定量評価<sup>[2]</sup>

強磁性共鳴(FMR)は外部磁界によりスピンの歳差運動を励起し、電磁的に共鳴を起こす現象で、スピンのダイナミクスを理解する上で重要な基礎現象である。電圧印加による磁気異方性エネルギー変化量は(i)のTMR曲線からも推定できるが、共鳴周波数から異方性磁界を見積もる方法がより正確な定量評価ができると考え、マグノイズ<sup>213</sup>を用いたFMR測定を試みた。強磁性層の共鳴周波数では効率的に磁化変化が励起されるため大きなマグノイズが発生し、そのピーク値から共鳴周波数を知ることができる。実験では、 $t_{\text{FeCo}}=0.68\text{nm}$ 、 $t_{\text{MgO}}=1.5\text{nm}$ のMTJ素子におけるマグノイズスペクトルのバイアス電圧依存性を計測した[図3-158(a)]。

<sup>212</sup> 「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 23 年度終了研究課題- : [http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

<sup>213</sup> マグノイズとは TMR ヘッド素子内の磁性体の磁化方向が熱エネルギーによってランダムに変化し、それに伴い素子抵抗が変化する現象。



(a) マグノイズの測定結果例(正バイアス) (b) ピーク周波数のバイアス電圧依存性  
 図3-158 バイアス電圧に対するマグノイズスペクトルの変化

バイアス電圧印加によってノイズのピーク値、つまり共鳴周波数が明瞭にシフトしていることが分かった。ピーク周波数をバイアス電圧に対してプロットすると、線形に変化していることが確認された。理論検討の結果、本実験の場合は37fJ/Vmと見積もられた。この値は第1原理計算による理論予測値(約20fJ/Vm~33fJ/Vm)とほぼ一致した。本手法により、定量的に信頼性の高い異方性変化量の評価が可能であることが実証された。

(iii) 電圧印加による強磁性共鳴励起<sup>[3]</sup>

本研究課題では、(i)(ii)において確立した強磁性トンネル接合素子における電圧磁気異方性制御技術を用いて、高周波のバイアス電圧印加によりFMR励起が可能かを検討した。共鳴の検出方法としては、磁気抵抗効果を介したホモダイン検波法を用いた[図3-159<sup>212</sup>(a)]。実験の結果、ホモダイン検波信号の外部磁界強度依存性や明瞭な分散型のスペクトルを得ることができた[図3-159(b)]。外部磁界に対する共鳴周波数変化は強磁性共鳴の理論式と一致した。

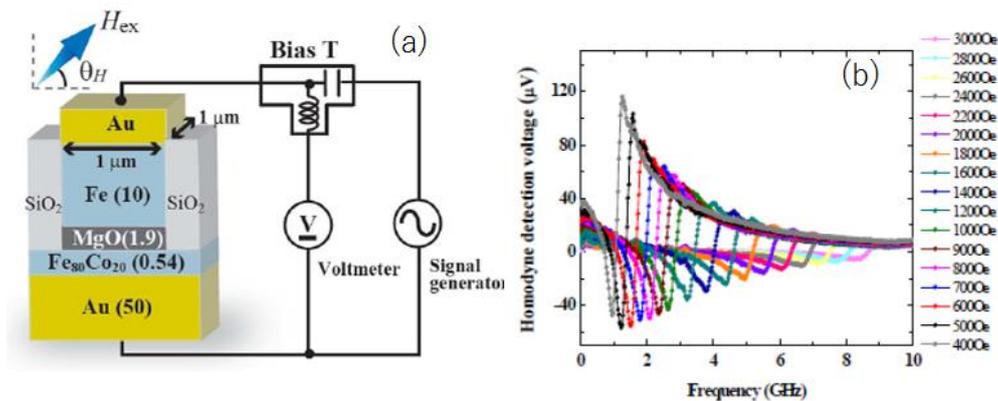


図 3-159 (a) バイアス電圧印加下におけるマグノイズスペクトル測定システム、(b) ホモダイン検波信号強度の外部磁界依存性

以上のように、高周波バイアス電界印加による強磁性共鳴励起により、電界による強磁性共鳴励起の実証に成功した。そして消費電力としては、従来の電流駆動によるスピン励起と比べて約200分の1の低電力動作であることを実証した。これらスピン制御と強磁性共鳴励起手法を新たな手段で獲得できたことは、今後のスピン関連応用展開も十分に期待される。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Nozaki T., Shiota Y., Shiraishi M., Shinjo T., Suzuki Y., “Electrical Detection of Changes in Voltage-induced Magnetic Anisotropy in Magnetic Tunnel Junctions”, Journal of the Magnetics Society of Japan, 2010, 34, 289-292.
- [2] Nozaki T., Shiota Y., Shiraishi M., Shinjo T., Suzuki Y., “Voltage-induced perpendicular magnetic anisotropy change in magnetic tunnel junctions”, Applied Physics Letters 2010, 96(2), 022506.
- [3] Nozaki T., Shiota Y., Miwa S., Murakami S., Bonell F., Ishibashi S., Kubota H., Yakushiji K., Saruya T., Fukushima A., Yuasa S., Shinjo T., Suzuki Y., “Electric-field-induced ferromagnetic resonance excitation in an ultrathin ferromagnetic metal layer”, Nature Physics, 2012, 8(6), 491-496.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

### ①研究の継続と発展状況

研究終了後、以下の助成金、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「スピンエレクトロニクス材料の探索」(2010年度～2014年度)、科研費若手研究(A)「電界による磁気光学効果制御技術の開発」(2014年度～2016年度)、内閣府革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)

「無充電で長期間使用できる究極のエコIT機器の実現」(2014年度～2018年度)により研究を継続・発展させた(図3-160)。

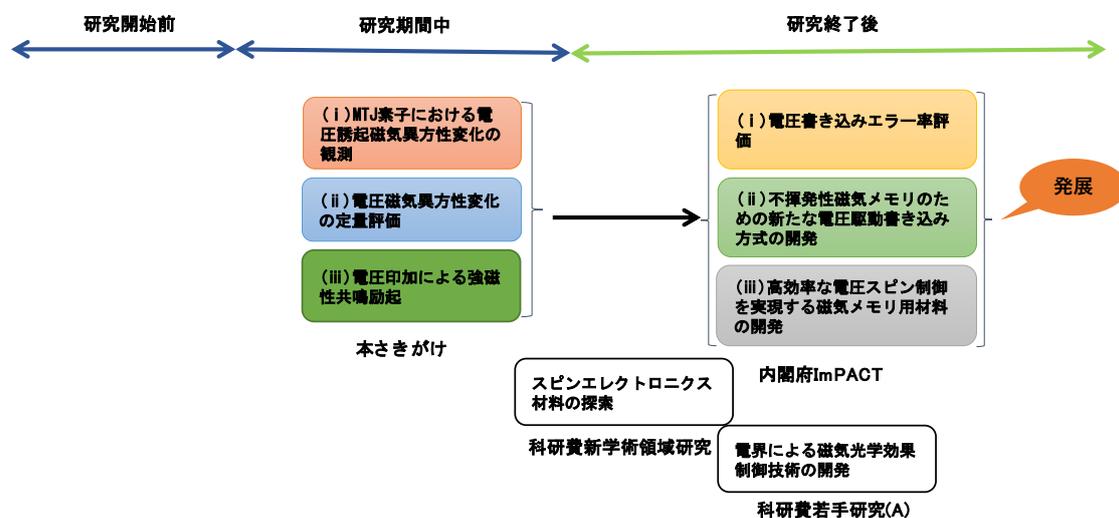


図3-160 研究助成金と成果の展開状況

期間中の成果により判明した電圧による磁化制御の研究は、上記助成金により応用としての電圧書き込みメモリの開発研究に進んだ。電圧書き込みメモリの実用化のためには、書き込みエラー率の改善と書き込み電力の低減が必要である。この2つの大きな課題を中心に実用化のための研究を行った。

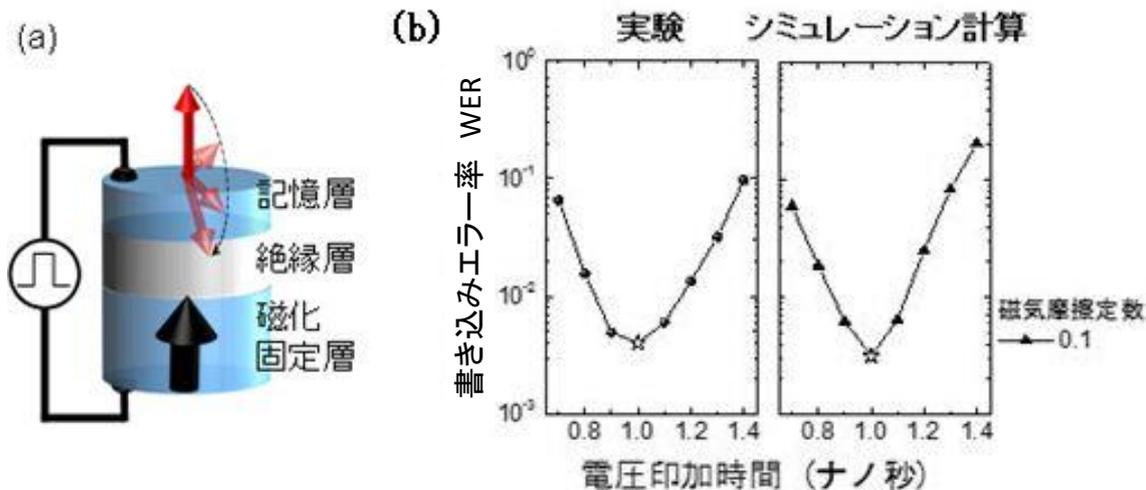
#### (i) 電圧書き込みエラー率評価<sup>[1]</sup>

電圧を用いた磁気メモリについて、書き込みエラー率を評価し、実用化に必要な書き込みエラー率を実現する設計指針を明らかにした。

直径120ナノメートルの円柱状で、記録層として1.8nm厚の鉄ボロン合金からなる磁石層を持つMTJ素子を試作し、ごく短い時間のナノ秒電圧パルスを印加すると、記録層の磁化(赤矢印)が回転し始める[図3-161(a)]。ちょうど磁化が初期状態と反対向きになった時に電圧を切ると、回転が止まり、磁化が反対向きに固定され、メモリの書き込みが行われる。電圧をかけた後の素子の電気抵抗の変化から磁化反転の成功・失敗を判定し、10万回の書き込みを行って書き込みエラー率を評価した。図3-161(b)に、書き込みエラー率と電圧印加時間(電圧パルスをかけた時間)との実測値とシミュレーション結果を示した。この結果からエラー率 $4 \times 10^{-3}$ が得られた。磁気摩擦定数<sup>214</sup> $=0.1$ のときのシミュレーション結果と実測値は良く一致した。

その後、記録層の垂直磁気異方性、および電圧磁気異方性変化効率の最適化を進め、エラー率を $10^{-6}$ 以下まで低減することに成功している。

<sup>214</sup>磁化の回転運動の中心(磁化のエネルギ安定点)へ向かって働く力であり、減衰の強さを表す。振り子運動の摩擦に相当する。



(a) 試作した磁気トンネル接合 (b) 書き込みエラー率の電圧印加時間依存性  
 図3-161 MTJ素子構成と書き込みエラーの実測値と計算値<sup>215</sup>

図3-162は、熱じょう乱耐性<sup>216</sup>と磁気摩擦定数に対する書き込みエラー率(WER)のシミュレーション結果を示している。実用化にはWERが $10^{-10}$ ~ $10^{-15}$ であることが必要で、磁気摩擦定数0.01、熱じょう乱耐性50以上の素子において電圧による磁化反転を実現すれば、書き込みエラー率 $10^{-15}$ 以下が達成できると考えられる。

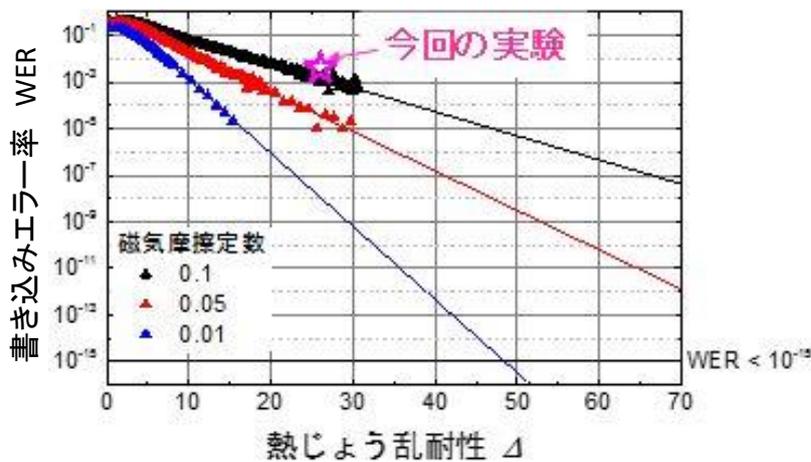


図3-162 熱じょう乱、磁気摩擦係数の変化による書き込みエラーの実測値と計算値<sup>215</sup>

このような熱じょう乱耐性をもつ素子は、垂直磁化がより安定な記録層材料、つまり大きな垂直磁気異方性を有する系を用いる必要があり、それを打ち消すために磁気異方性変化効率もさらに向上させる必要がある<sup>215</sup>。

<sup>215</sup>産総研プレスリリース :

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2015/pr20151210/pr20151210.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2015/pr20151210/pr20151210.html)

<sup>216</sup>熱じょう乱耐性は  $\Delta = E/k_B T$  ( $E$ : エネルギー障壁の高さ、 $k_B$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度) で表すことができ、熱エネルギーのじょう乱に対する磁気メモリの記録保持性能を表す指標となる。10 年以上の記憶保持時間を実現するためには、60 以上の  $\Delta$  が必要となる。

(ii) 不揮発性磁気メモリのための新たな電圧駆動書き込み方式の開発<sup>[2], 217</sup>

電圧駆動MRAMでは、前項に述べたように書き込みエラー率の低減が実用化に向けて重要課題である。一般的に、書き込んだ磁化を熱ゆらぎが小さい安定した状態に保持するためには、記録層の保磁力が大きいこと、即ち、磁気異方性が大きい方が有利である。電圧書き込み不揮発性メモリの磁気異方性を測定すると、印加電圧が正電圧で磁気異方性が小さくなり、負電圧で大きくなることが分かった[図3-163(a)]<sup>218</sup>。すなわち、印加電圧により磁気異方性を制御できる。

この特性を利用して、エラー率低減のために書き込み時のパルス電圧の印加を工夫した。従来の書き込み方式[図3-163(b)]に対して正電圧の書き込みパルスの前後に負電圧のパルスを印加するのが特長である[図3-163(c)]。書き込みパルスの前後の負電圧パルスの印加によって印加時の磁気異方性が大きくなり、熱ゆらぎが小さくなる。この効果をマクロスピモデルシミュレーションにより検証した結果、数桁に及ぶエラー率の低減が可能であることが分かった。

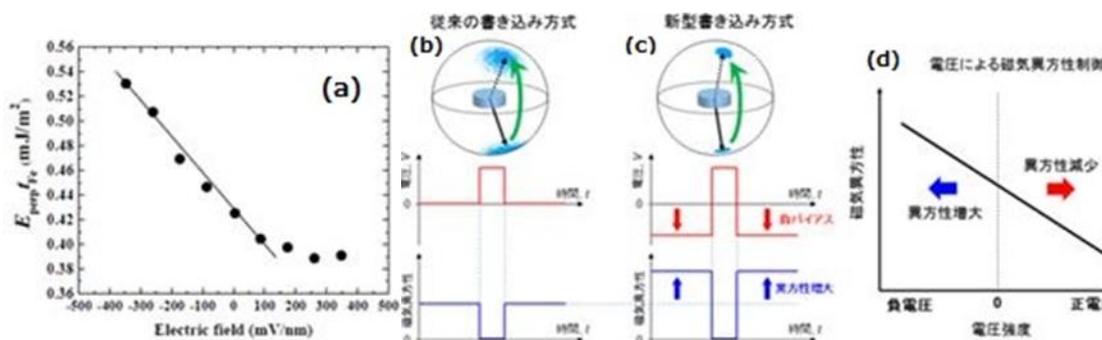


図3-163 実験での磁気異方性の電圧依存性(a)と電圧パルスによる磁化反転の模式図 従来方式(b)と新型書き込み方式(c)、電圧による磁気異方性変化の模式図(d)<sup>217</sup>

(iii) 高効率な電圧スピン制御を実現する磁気メモリ用材料の開発<sup>[3], 219</sup>

電圧スピン制御において、磁化を反転させるには電圧により磁気異方性を打ち消す必要がある。これは電圧スピンの制御効率として定義されており<sup>220</sup>、実用化のためにはこの数値  $300\text{fJ/Vm}$ 以上が求められている。

電圧スピンの制御効率改善を目的に、Feの中に5%~10%程度のイリジウム(Ir)を分散したFeIr合金の超薄膜磁石を開発し、FeIr超薄膜磁石による素子を試作した[図3-164(a)]。図3-164(b)の電子顕微鏡像から、Ir(黄色矢印)がFe内にランダムに分散していることが確認

<sup>217</sup>産総研プレスリリース:

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20161205\\_2/pr20161205\\_2.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161205_2/pr20161205_2.html)

<sup>218</sup>ImPACT プログラム名: 無充電で長期間使用できる究極のエコIT機器の実現、プロジェクト名: 電圧トルクMRAMプロジェクト 実施状況報告書(成果) (平成27年度)

<sup>219</sup>産総研ニュースリリース(2017/12/01):

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20171201/index.html>

<sup>220</sup>電圧スピン制御の効率は単位面積当たりの磁気異方性エネルギーの変化量( $\text{fJm}^{-2}$ )を電界強度( $\text{Vm}^{-1}$ )で割った値で定義される。

された。上部電極と下部電極との間に電圧をかけることにより、酸化マグネシウム(MgO)層の下の超薄膜磁石(膜厚約1nm)の磁気異方性を制御した。FeIr超薄膜磁石は、Fe内に適度に分散したIrが持つ磁気異方性により、純粋なFe/MgO接合と比較して約1.8倍の垂直磁気異方性を示した。さらに、電圧スピン制御効率が従来の鉄コバルト磁石(約100fJ/Vm)の約3倍の約300fJ/Vmまで向上することを見出した[図3-164(c)]。

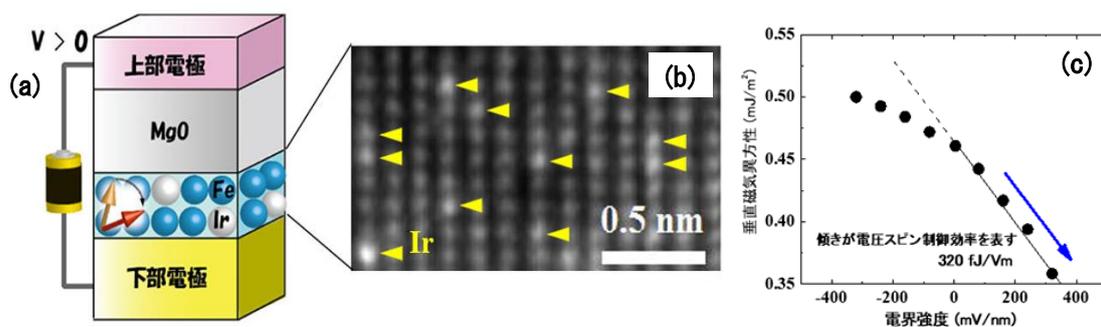


図3-164 (a) 実験に用いた素子構造の模式図、(b) FeIr超薄膜磁石の電子顕微鏡像、(c) この試料を用いた時の印加電界に対する磁気異方性エネルギー特性<sup>219</sup>

図3-165に、これまでにMTJ素子構造で報告されている高速応答性を持つ電圧スピン制御効率と垂直磁気異方性を示す。青色の領域が本メモリ用途に求められる電圧スピン制御効率である。これまでのFeCoをベースとした超薄膜磁石の電圧スピン制御効率は100程度に留まっていたが、本研究の成果で開発したFeIr合金超薄膜磁石は3倍以上の効率(赤星印)を有し、電圧駆動MRAMの実用化ターゲット領域(青色領域)に初めて到達した。

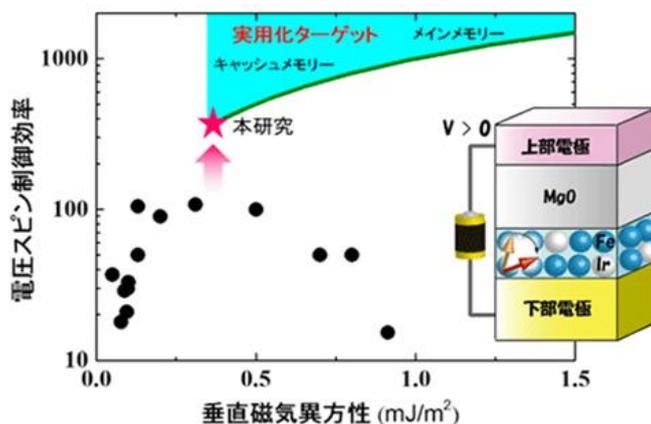


図 3-165 実用化のために開発した鉄イリジウム超薄膜磁石の特性(赤星印)の位置づけ<sup>219</sup>

## ②科学技術の進歩への貢献

磁気メモリは、現在、スピン注入による垂直磁化のSTT-MRAM(Spin Transfer Torque-Magnetic Random Access Memory)が次世代のメモリとして注目されている<sup>221</sup>。これは、低消

<sup>221</sup> 「ギガビット時代に突入する STT-MRAM」：  
<https://pc.watch.impress.co.jp/docs/column/semi/1038781.html>

費電力メモリとして期待されているが、書き込みに大きな電力が必要なことが欠点である。本研究課題およびその後のプロジェクトで得られた研究成果によって、従来の電流駆動によるスピン励起と比べて約2桁の低電力動作であることを実証した。消費電力の小さい磁化反転が起こることが示されただけでなく、実用化可能な制御効率を達成した。

これらの結果、最近の国際、国内の学会では、電圧駆動による高速応答性や電圧制御のセッションが設けられ<sup>222</sup>、新たな潮流ができた。

### ③社会・経済への波及効果

電圧駆動 MRAM は、消費電力が少ないとされるスピントルク型 MRAM と比べても書き込みに必要なエネルギーを桁違いに低減できることから、新たな不揮発性メモリ実現へとつながることが期待される(図 3-166)。

ビッグデータや IoT 時代に向け、末端にあるセンサや端末は増加するとともにその高機能化が大きく進むと考えられる。これらに伴い、今後、増々、高速・大容量・低消費電力のメモリ素子が必要となることから、本研究成果の展開は、来る ICT 世界の下支えになると期待される。

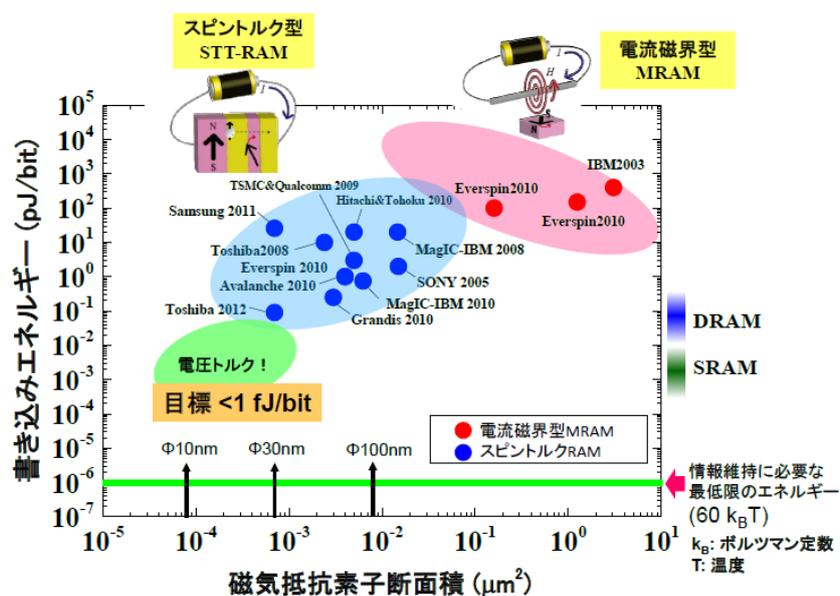


図 3-166 磁気抵抗素子断面積と書き込みエネルギーの関係に対する電圧書き込み MRAM の位置づけ<sup>223</sup>

<sup>222</sup>野崎インタビューより。

<sup>223</sup>産総研STARシンポジウム:

<https://unit.aist.go.jp/eleman/info/impulse/presentation/spinRAM.pdf>

#### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Shiota Y., Nozaki T., Tamaru S., Yakushiji K., Kubota H., Fukushima A., Yuasa S., Suzuki Y., “Evaluation of write error rate for voltage-driven dynamic magnetization switching in magnetic tunnel junction with perpendicular magnetization”, Applied Physics Express, 2016, 9(1), 013001.
- [2] Ikeura T., Nozaki T., Shiota Y., Yamamoto T., Imamura H., Kubota H., Fukushima A., Suzuki Y., Yuasa S., “Reduction in the write error rate of voltage-induced dynamic magnetization switching using the reverse bias method”, Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(4), 040311.
- [3] Nozaki T., Kozioł-Rachwał A., Tsujikawa M., Shiota Y., Xu X., Ohkubo T., Tsukahara T., Miwa S., Suzuki M., Tamaru S., Kubota H., Fukushima A., Hono K., Shirai M., Suzuki Y., Yuasa S., “Highly efficient voltage control of spin and enhanced interfacial perpendicular magnetic anisotropy in iridium-doped Fe/MgO magnetic tunnel junctions”, NPG Asia Materials, 2017, 9(12), e451.

#### ⑤その他

野崎は 2007 年に大阪大学大学院基礎工学研究科の助教に就任し、2010 年に産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター研究員となり、2014 年には、同センターの研究チーム長に昇任した。

また、2013 年に文部科学大臣表彰若手科学者賞、2015 年に船井情報科学振興財団船井学術賞、茨城県科学技術振興財団つくば奨励賞(若手研究者部門)、2018 年に丸文財団丸文研究奨励賞、市村清新技術財団市村学術賞功績賞を受賞した。

### 3.3.9 異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能(堀頭子)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

様々な有機分子や金属錯体が自己組織化により精密に集積し、集積した構造体特有の物性や機能が見いだされている。本研究課題では、弱い相互作用を的確に制御して、自己組織化により集積体を形成させる方法を開発することを目的に、芳香族炭化水素、またはフッ素置換芳香族炭化水素を持つ配位子を合成し、これらの配位子を用いて作製した二種類の金属錯体を、溶液中でただ混ぜるだけで静電的相互作用に基づき速やかに交互に配列させて異種金属ナノワイヤを創製するというナノデバイスの新しい高効率な合成法の開発を目指した。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)フッ素を導入した金属錯体の合成と共結晶の作製、(ii)フッ素化銅錯体の有機分子認識におけるフッ素置換の位置および数の影響の解析を行った。以下にその概略を記す。

##### (i) フッ素を導入した金属錯体の合成と共結晶の作製<sup>[1],[2]</sup>

芳香族炭化水素の水素をフッ素に置き換えることにより静電荷を制御し、アレーン・フルオロアレーン相互作用と呼ばれる静電的相互作用を駆動力にして、有機分子の配列を制御することにより、金属錯体自体の配列を制御して共結晶を作製するために、平面性の高いβ-ジケトン類、ビピリジン誘導体、ポルフィリンおよびフタロシアニンに、フェニル基および、水素がフッ素に置換されたフェニル基を付加した誘導体を合成した(図3-167)。

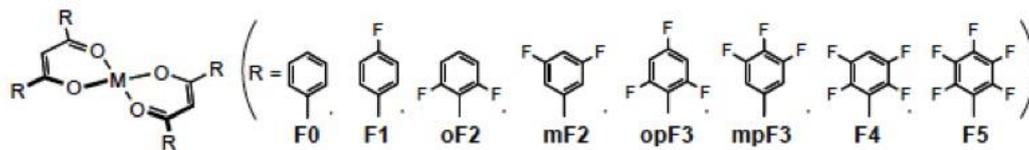


図3-167 フッ素置換したβ-ジケトナト錯体<sup>224</sup>  
M:metal

図3-167に示す二種類のβ-ジケトナト金属錯体MF0(R:F0)およびMF5(R:F5)を用いて、共結晶を生成させた。共結晶は金属イオン径が大きくなる程(Cu<Pd<Pt)混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られることが分かった。

CuF0-CuF5 および PtF0-CuF5 共結晶では、50 ナノメートルからミリメートルサイズま

<sup>224</sup> 「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23年度終了研究課題-:  
[http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab\\_H23report.pdf](http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/29nanofab_H23report.pdf)

でスタッキング方向への一軸方向性伸長が見られ、CuF0-CuF5 共結晶では銅イオン間に弱い反強磁性的相互作用が働くことにより、伝導度測定で  $10^{-7}\text{S/cm}$  程度の導電率を示すことが明らかになった。また、白金のファンデルワールス径が配位子の厚さを超える新規 PtF0-CuF5 共結晶において、発光特性が見られ、柔らかく曲がった結晶成長が観測された。

さらに、別途調製した亜鉛フタロシアニン錯体が、およそ  $10^{-4}\text{S/cm}$  の導電率で半導体特性を示すことから、共結晶化により結晶成長方向を制御することで、伝導性を示す共結晶ナノデバイスの作製ができることが示唆された。

## (ii) フッ素化銅錯体の有機分子認識におけるフッ素置換の位置および数の影響の解析

どのようにフェニル基上にフッ素を置換すると特異な静電的相互作用が発現するか理解するために、顕著な共結晶化が見られた  $\beta$ -ジケトナト銅錯体で、系統的なフッ素置換を行い(図 3-167)、得られた錯体の結晶中における様々な有機分子(ゲスト 6~10)の認識能を調べた(図 3-168)。

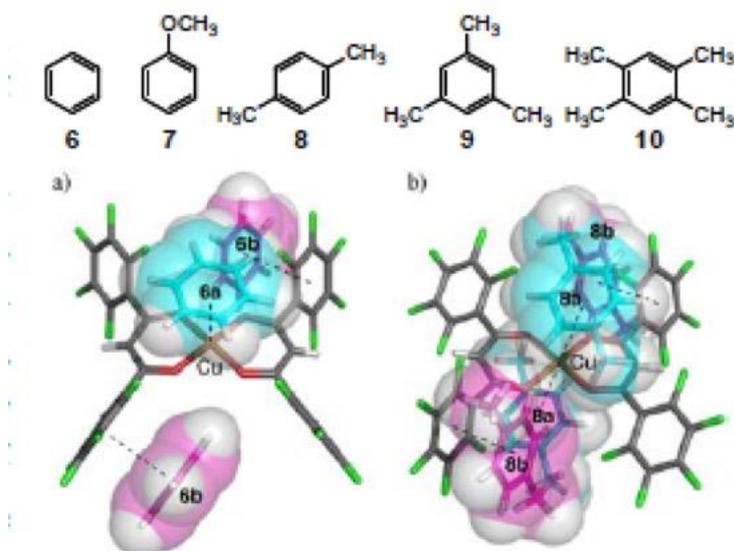


図 3-168 CuF5 のベンゼン(a)およびトルエン(b)の包接<sup>224</sup>  
赤は  $\pi$ - $\pi$  による包接、青は metal- $\pi$  による包接

銅錯体 1 分子のベンゼン(6)の包接では、CuF2 : 0 分子、CuF3 : 2 分子、CuF4 : 2 分子、CuF5 : 3 分子のベンゼンが取り込まれた結晶が得られ、フッ素置換数に応じて取り込み能が増大し、また metal- $\pi$  相互作用が強まることが分かった。アニソール(7)では、上記のそれぞれの銅錯体で、0、2、2、2 分子、キシレン(8)では、0、1、1、4 分子、メシチレン(9)では、0、2、0、2 分子、テトラメチルベンゼン(10)では、0、0、0、2 分子が包接されたことから、フッ素置換の数および位置が影響した包接であることが分かった<sup>[3]</sup>。

以上の結果から、1つのフェニル基上のフッ素置換数が 3 以上でゲストの包接が起き、置換数 2 以下では、包接が起きないことが明らかになった。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- [1] Hori A., Mizutani M., “Synthesis and Crystal Structure Differences between Fully and Partially Fluorinated  $\beta$ -diketonate Metal ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ ) Complexes”, International Journal Inorganic Chemistry, 2011, 291567, 1-8.
- [2] Hori A., “Arene-Perfluoroarene Interactions in Coordination Architectures”, The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering, John Wiley and Sons, 2012, p163-185.
- [3] Hori A., Nakajima K., Akimoto Y., Naganuma K., Yuge H., “Guest-adjusted encapsulation and thermal studies of non-porous mononuclear Cu(ii) coordination complexes through electrostatic interactions induced by fluorine substitution”, CrystEngComm, 2014, 16(37), 8805-8817.

### (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

#### ①研究の継続と発展状況

本研究終了後、(i) フェニル基の水素が全てフッ素に置換した銅錯体(CuF5)によるキシレンの包接の解析、(ii)メシチレンを取り込んだフッ素置換パラジウム錯体の動的構造変化、(iii)フッ素置換金属錯体による気体分子認識の研究を行い、本研究課題の研究を継続・発展させた(図 3-169)。この中で(iii)の研究は、科研費基盤研究(C)「フッ素化金属錯体を用いたゲスト包接に基づく外場応答性結晶の作成とガス分離」(2018年度～2020年度)が採択され、継続・発展している。

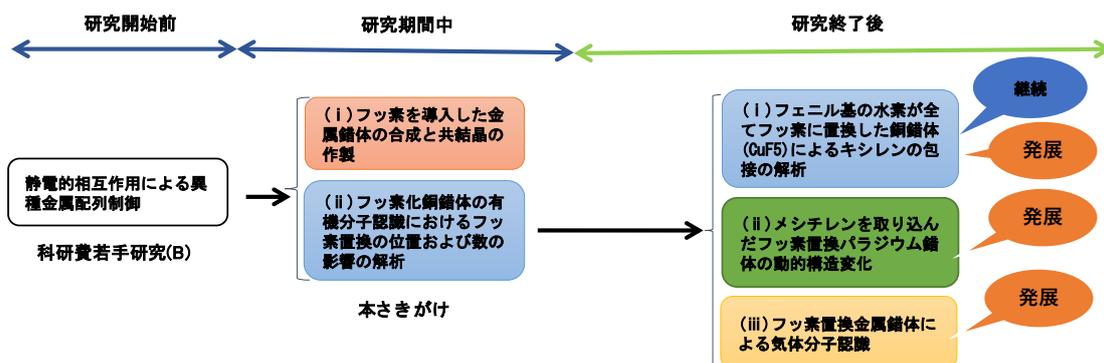


図 3-169 研究助成金と成果の展開状況

(i) フェニル基の水素が全てフッ素に置換した銅錯体(CuF5)によるキシレンの包接の解析  
[1]

本研究期間中の研究で、フェニル基の水素が全てフッ素に置換した銅錯体(CuF5)が、4つのキシレンを包接することを見出したことから、CuF5のキシレン包接機構を、CuF5が異なる数のキシレンを包接した結晶を作製して解析した。

異なる溶媒を用いることにより、キシレン分子を 1 分子包接した結晶 (I)、2 分子包接した結晶 (II)、4 分子包接した結晶 (III) を作製した (図 3-170)。

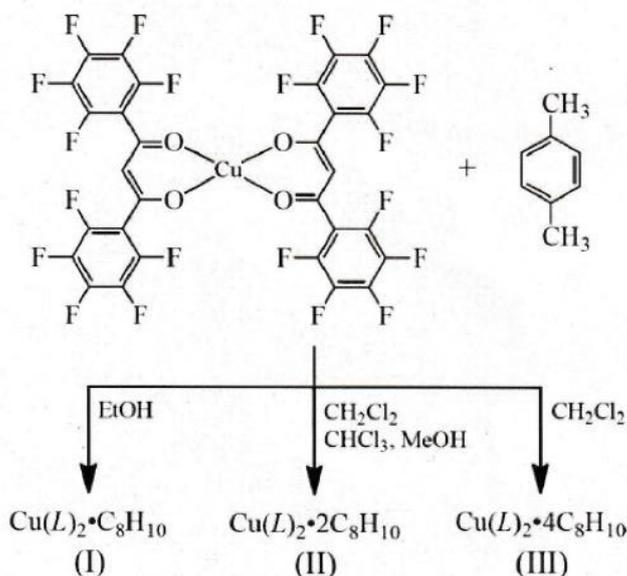


図 3-170 包接するキシレンの数が異なる銅錯体結晶の作製<sup>[1]</sup>

これらの結晶は、緑色の粒状で、視覚的には区別できなかった。X 線構造解析の結果、結晶 (I) と結晶 (II) では、キシレン分子がフッ素化したフェニル基にアレーン・フルオロアレーン相互作用することにより、CuF5 に包接されていることが分かった。結晶 (III) では、2 分子のキシレンがアレーン・フルオロアレーン相互作用をし、他の 2 分子は、銅と酸素が形成する平面で metal- $\pi$  相互作用をしていることが明らかになった。

#### (ii) メシチレンを取り込んだフッ素置換パラジウム錯体の動的構造変化<sup>[2]</sup>

結晶構造が変わるということは稀な現象であるが、メシチレンを包接したフッ素置換パラジウム錯体が、振動により結晶構造を変えることを見出したことから、この現象を解析した。

フッ素置換パラジウム錯体は、3 分子のメシチレンを取り込むと針状結晶を形成する。この結晶に 10 秒程度振動を加えると、数時間かけて徐々に粒状結晶に変化することを発見した (図 3-171)。この粒状結晶には 2 分子のメシチレンが含まれていた。これらの結晶をヘキサンで処理するとメシチレン分子は除かれるが、それぞれの結晶構造は維持され、メシチレンが除かれた結晶をメシチレンに晒すと、針状結晶は 3 分子、粒状結晶は 2 分子のメシチレンを取り込んだ。また、メシチレンが除かれた結晶をベンゼン、あるいはトルエンの蒸気に晒すと、どちらの結晶も、ベンゼンは 3 分子、トルエンは 1 分子を取り込むことから、ベンゼンとトルエンは、これらの結晶の共通の構造に取り込まれることが分かった。これらの結果から、フッ素置換パラジウム錯体の結晶が柔軟に構造を変え、同時に、元の構造を記憶するメモリ効果があることが明らかになった。

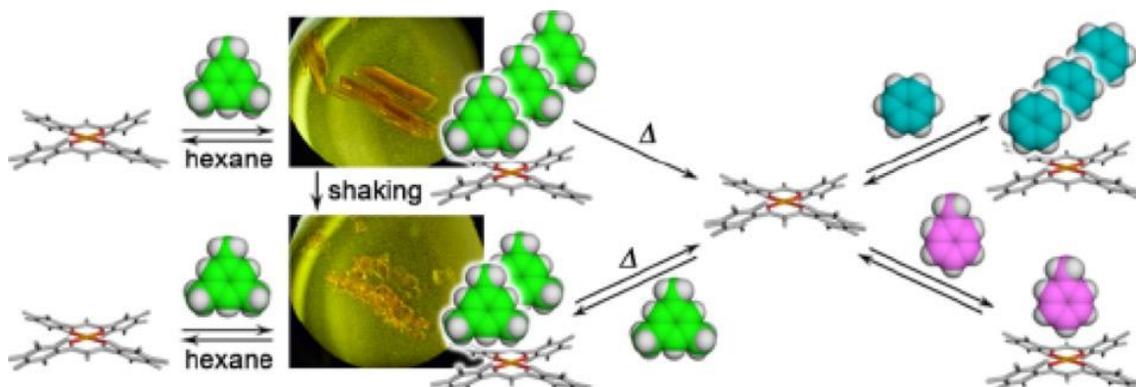


図 3-171 フッ素置換パラジウム錯体の動的構造変化とメシチレン(緑)、ベンゼン(青)、トルエン(桃色)の取り込み<sup>[2]</sup>

(iii) フッ素置換金属錯体による気体分子認識<sup>[3]</sup>

従来、金属を含む複合分子の粉末結晶がガスを吸着・保持することは想定されていなかったが、金属錯体の芳香環をフッ素化したことにより、物理、化学的性状変化で、有機分子だけでなくガス吸着性発現も予想し、その可能性を検討した。

用いた錯体は、フェニル基の水素が全てフッ素に置換した銅錯体、パラジウム錯体、白金錯体で、これらの錯体の結晶はどれも、窒素、二酸化炭素を吸着した(図 3-172)。

窒素の吸着では、白金錯体とパラジウム錯体は 0.1 atm 以下から一定の包接量を示すことから、速やかに窒素を吸着するマイクロ細孔の存在が示唆された。一方、銅錯体では、0.7 atm 以上で包接が徐々に進行し、ガス圧が高まるにつれて、結晶が相変化を起こしながらガスを吸着していることが吸着曲線から示唆された。また、二酸化炭素の吸着では、どの錯体も速やかに二酸化炭素を取り込んだ。

一方、気体によっては金属錯体に対して選択的な吸着が観察され、水素は、パラジウム錯体と白金錯体に吸着し、一酸化窒素とメタンは銅錯体に吸着した。

このような気体の包接は、フッ素置換のない錯体では観察されなかったことから、フッ素を含む金属錯体特有の現象であり、フッ素置換金属錯体を用いて外場応答性のデバイスが作製できる可能性を示唆するものである。

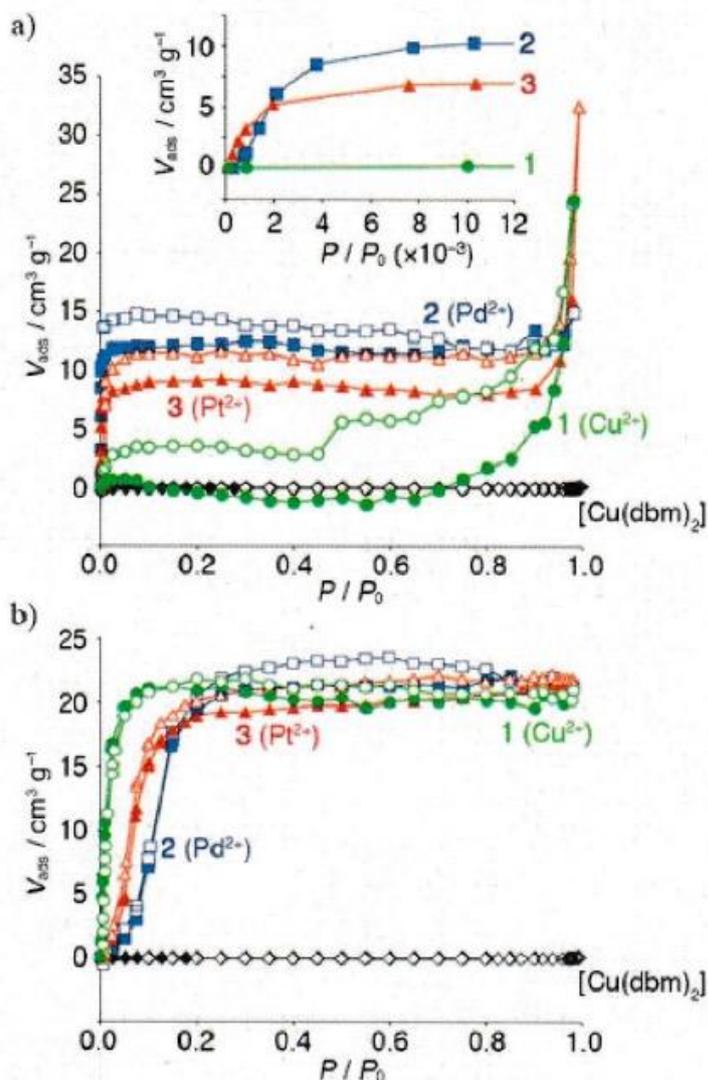


図 3-172 a)窒素 77K、b)二酸化炭素 195K での各金属錯体の吸着曲線<sup>[3]</sup>  
塗りつぶしの印は吸着、白抜き印は脱着、Cu(dbm)<sub>2</sub>はフッ素置換のない銅錯体

## ②科学技術の進歩への貢献

芳香族炭化水素の水素をフッ素に置き換えることにより静電荷を制御し、アレーン・フルオロアレーン相互作用と呼ばれる静電的相互作用を駆動力として、金属錯体自体の配列および有機分子の配列を厳密に制御するという考えの下に、異種金属ナノワイヤを瞬時に組み上げるという新手法を開発した。このような異種金属イオンが配列した異種分子接合型ナノワイヤの精密構造制御法は前例が無く、錯体化学分野の研究進展に貢献した。また、メシチレンを取り込んだフッ素置換パラジウム錯体の動的構造変化の発見や、フッ素置換金属錯体結晶による様々なガスの吸着の発見は、結晶学、錯体化学、フッ素化学に新たな視点を与えた。

### ③社会・経済への波及効果

本研究課題および研究終了後の研究により、2015年に「動的結晶場を用いた分子認識材料の開発(色と形状を変えながら有害分子を捉える結晶の開発)」で資生堂女性研究者サイエンスグラントを受賞した。本開発が進展し、社会実装されれば、環境保全や人の健康向上に寄与することが期待される。

また、本受賞は、女性研究者の一つのロールモデルや、様々なライフスタイルの研究者の存在を示唆し、研究に携わる人材のモチベーション向上にもつながったと考えられる。

### ④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Hori A., Nakajima K., Yuge H., “Three p-xylene-solvated pseudopolymorphs of bis[1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato] copper(II)”, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2014, 70, 960-964.
- [2] Nakajima K., Hori A., “Dynamic transformation and reversible guest encapsulations of pseudopolymorphs of a fully fluorinated  $\beta$ -diketonate Pd(II) complex”, *Crystal Growth and Design*, 2014, 14(7), 3169-3173.
- [3] Hori A., Gonda R., Rzeznicka I. I., “Enhanced adsorption of small gas molecules in metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ) complexes induced by ligand fluorination”, *CrystEngComm*, 2017, 19(42), 6263-6266.

### ⑤その他

堀は、2015年4月に北里大学理学部から芝浦工業大学工学部に転出し、助教から准教授に昇任した。

### 3.3.10 酸化物ヘテロナノワイヤ構造体による不揮発性メモリ素子の創製(柳田剛)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

自己組織化現象を介して形成されるナノワイヤ構造体は、次世代ナノ材料、デバイスの候補として世界中で多くの研究開発が進められている。近年の電子デバイス情報通信の増大化・高速化に伴い、不揮発性メモリ素子の大容量化が大きな技術課題となっている。

金属酸化物を用いた抵抗値が変化する Resistive RAM (ReRAM) がその優れたメモリ特性から有望な不揮発性メモリ素子として非常に注目を浴びつつある。この不揮発性メモリ効果がナノ空間において特異的に発現していることが明らかになってきた。その制限ナノ空間における不揮発性メモリ効果の原理的なメカニズムが未解明であることがその応用展開の障壁となっていた。そこで、この本質的な問題点を解決すべく、本研究では極微ナノ領域(30nm 以下)で不揮発性メモリ素子に要求される機能性が集積された金属酸化物ナノワイヤ構造体を自己組織化手法で創製し、基板上でデバイス構造化することによって、不揮発性メモリ効果の本質的なメカニズム解明と共に従来の酸化物薄膜素子性能を凌駕したデバイス特性を実証することをねらいとした。

##### ② 期間中の研究成果

本研究課題では、(i)酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の創製、(ii)酸化物ナノワイヤ構造体における不揮発性メモリ動作の検証、(iii)不揮発性メモリ効果のメカニズムの検証を行った。以下にその概要を記す。

##### (i) 酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の創製<sup>[1]</sup>

ナノワイヤ構造体の最も代表的な作製手法として気体-液体-固体(VLS)法がある。このVLS法は、使用する金属触媒のサイズ・場所をコントロールすることによってナノワイヤを望みの空間的な位置に望みのサイズで形成することが可能であり、さらに形成されるナノワイヤ構造体はほぼ例外なく単結晶であるという利点がある。しかし一方で、多種多様な金属元素をナノワイヤ材料中へ導入することは、従来技術では困難であった。そこで酸化物ナノワイヤ構造体にヘテロエピタキシーの概念を導入し、従来は作製が困難であった室温不揮発性メモリ効果を示す機能性金属酸化物群(NiO, CoO, TiO など)を酸化物ヘテロナノワイヤ構造体として一次元ナノワイヤ化することを試み、良質なヘテロ界面を得るために大気暴露を伴わない in-situ(原位置)ヘテロ界面形成法の確立に成功した。これらのヘテロナノワイヤ構造体は、ナノ構造内部に機能性を集積化することを本質的に可能とするものであり、物性的に相反する特性をナノ構造内部に設計することが可能になった。

(ii) 酸化物ナノワイヤ構造体における不揮発性メモリ動作の検証<sup>[2]</sup>

上記(i)で創製された酸化物ナノワイヤの不揮発性メモリ効果を検証した。繰り返し回数特性が安定に測定できる SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に酸化物ナノワイヤ構造体を配列させ、電極接合・架橋させる手法を構築した。

この測定手法により、作製した MgO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ヘテロナノワイヤの電流-電圧特性(不揮発性メモリ効果)を図 3-173 に示した。

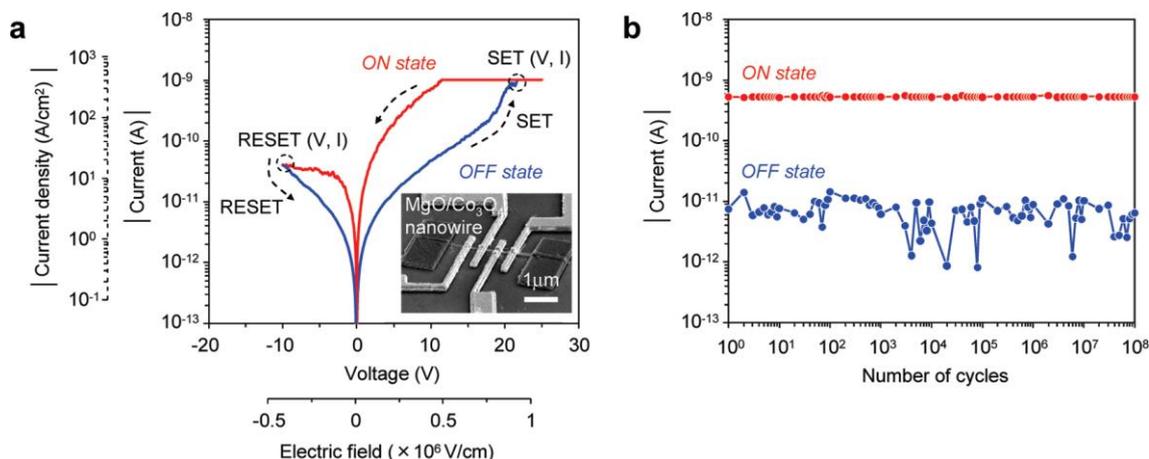


図 3-173 (a) 印加電圧に対する電流と (b) 電圧印加の繰り返し数と測定された電流<sup>[2]</sup>

図 3-173(a)にはその電流-電圧特性を示す。作製したヘテロナノワイヤに、Forming と呼ばれるメモリ効果を発現するために必要な以下の作業を行う。電流制限下で大きな正電圧を印加すると電流が増加し約 10<sup>-9</sup>A(制限電流)に達する(ONstate)。電圧を減らし、大きな負電圧を印加すると正電圧を印加した時より少ない電流値(約 10<sup>-11</sup>A)になる(OFFstate)。このような大きな電圧を加えなければ、ONstate と OFFstate は維持される。本素子を用いてメモリ素子に要求される特性であるメモリ保持時間(10<sup>4</sup>秒以上)、メモリ書き換え回数、多値化動作などを検証した。その一例として、電圧印加を繰り返した時の、ONstate と OFFstate の電流安定性を示した[図 3-173(b)]。これらのことからメモリとして 10<sup>8</sup>回(1億回)以上の安定した書き込みと消去動作が可能であることを実証した。

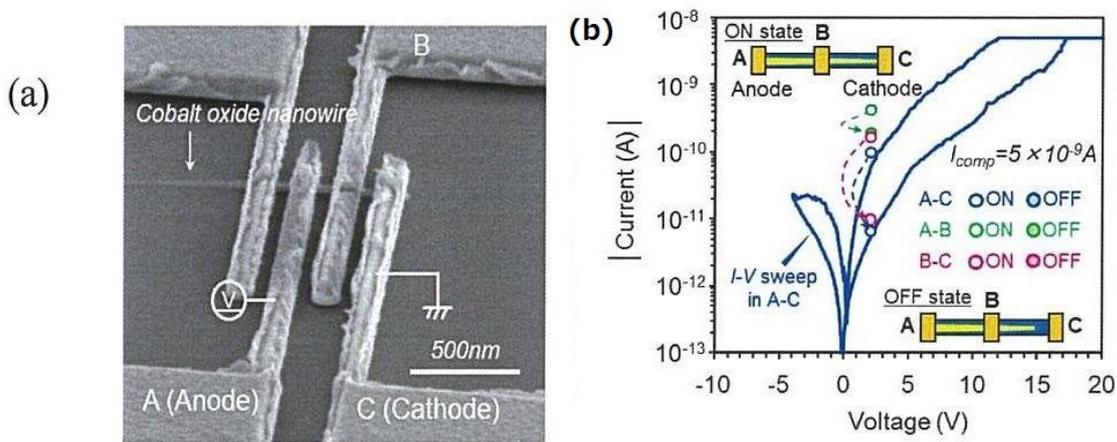
(iii) 不揮発性メモリ効果のメカニズムの検証<sup>[3]</sup>

上記(ii)において実証された単一酸化物ナノワイヤ素子を用いて不揮発性メモリ効果のメカニズムを検証した。従来素子の形態である平面上に電極とキャパシタを積層した構造と比較して、本素子は内部に潜む現象を取り出すのに最適な形状である。そこで、この特徴を活かして従来素子では抽出することが困難であった事象を検証することを試みた。

3種の測定系を製作し、雰囲気ガスの影響、電界効果トランジスタ(FET)構成による測定、複数電極による測定を行った(図 3-174)。

図 3-174(a)の構成により、カソード電極とアノード電極のどちら側で抵抗変化が起きて

いるかを明らかにした。図 3-174(b)において、電極 A-C 間の ON/OFF(青色)比≒B-C 間の ON/OFF(紫色)比なのに対して、A-B 間の ON/OFF(緑色)比≪A-C 間、B-C 間となっており、電極 C(カソード)近傍で抵抗変化が生じていることが明らかになった。



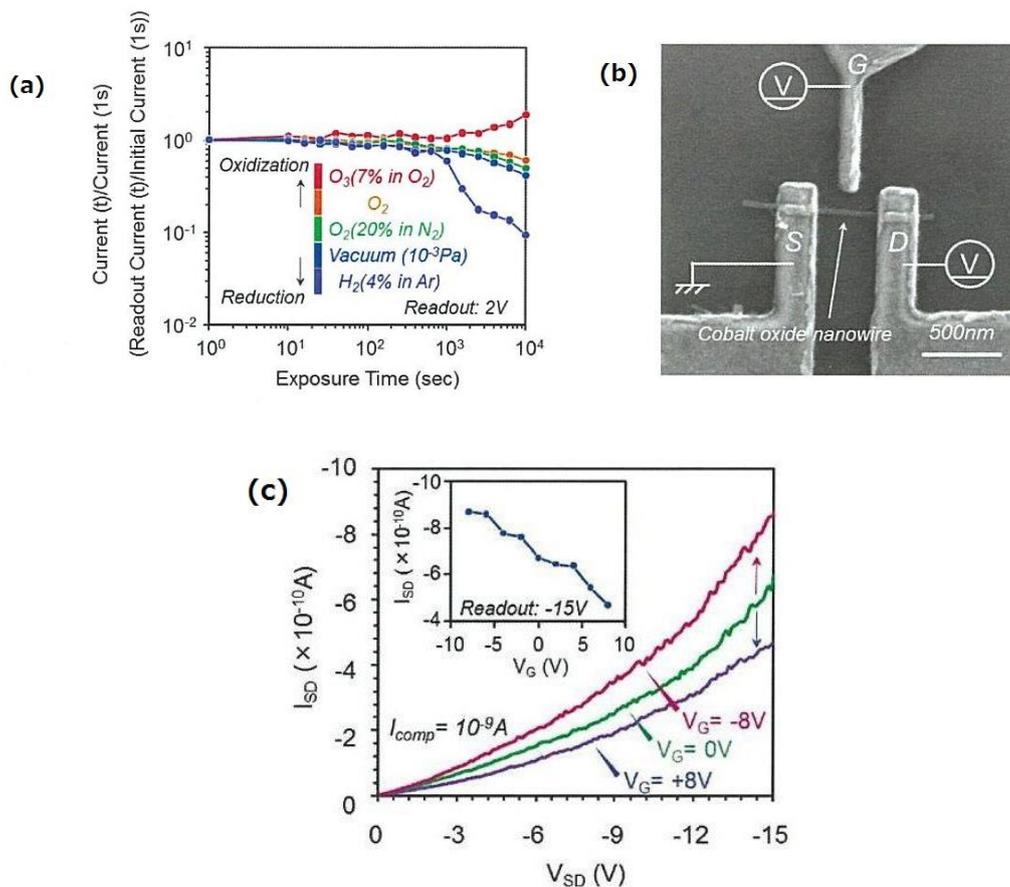
(a) 多端子による測定(写真)

(b) 測定結果

図 3-174 記憶メカニズム探求のための測定構成<sup>[3]</sup>

反応性ガスを環境雰囲気を導入し、導電性を生じるチャンネル部と反応させることで、その特性を検証した。反応性ガスとして、酸化ガスでは電流が増加し、還元ガスでは大きく電流が減少した[図 3-175(a)]。このことから、酸化コバルトでの酸化還元反応が関係していること、さらに、コバルト酸化物での p 型の電気輸送特性と合致する傾向が観察された。

図 3-175(b)FET 構造において、ONstate 状態のソース・ドレイン電流を、ゲート電圧を変えて測定した。ゲート電圧が負のとき電流が増加し、正のとき電流が減少した[図 3-175(c)]。このことから主たるキャリアは正孔であることが分かった。



(a) 雰囲気ガスによる影響、(b)FET 構造の測定、(c)測定結果  
 図 3-175 雰囲気ガスによる影響の測定<sup>[3]</sup>

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- [1] Oka K., Yanagida T., Nagashima K., Tanaka H., Kawai T., “Nonvolatile Bipolar Resistive Memory Switching in Single Crystalline NiO Heterostructured Nanowires”, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10), 3434-3435.
- [2] Nagashima K., Yanagida T., Oka K., Taniguchi M., Kawai T., Kim J.-S., Park B. H., “Resistive Switching Multistate Nonvolatile Memory Effects in a Single Cobalt Oxide Nanowire”, Nano Letters, 2010, 10(4), 1359-1363.
- [3] Nagashima K., Yanagida T., Oka K., Kanai M., Klamchuen A., Kim J.-S., Park B. H., Kawai T., “Intrinsic Mechanisms of Memristive Switching”, Nano Letters, 2011, 11(5), 2114-2118.

## (2) 研究課題終了後の継続と発展状況

研究終了後は、14 件の助成金により研究を推進した。以下に 1,000 万円以上の助成金をまとめた。内閣府最先端研究開発支援プログラム (FIRST) 「1 分子解析技術を基盤とした革新ナノバイオデバイスの開発研究—超高速単分子 DNA シークエンシング、超低濃度ウイルス検知、極限生体分子モニタリングの実現—」(代表研究者：川合知二)(2009 年度～2013 年度)、最先端・次世代研究開発支援プログラム (NEXT) 「自己組織化酸化物ナノワイヤを用いた極微デバイスによるグリーン・イノベーション」(2010 年度～2013 年度)、科研費基盤研究 (B) 「メモリスタ・抵抗変化型メモリ素子のための新しい電子回路設計基盤の構築」(代表研究者：浅井哲也)(2012 年度～2014 年度)、CREST 「ナノエレクトロニクス」研究領域「極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの創製」(代表研究者：内田建)(2013 年度～2018 年度)、科研費基盤研究 (S) 「セルロースナノペーパーを用いた不揮発性メモリの創製」(代表研究者：能木雅也)(2014 年度～2018 年度)、内閣府革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) 「進化を超える極微量物質の超迅速多項目センシングシステム」(代表研究者：宮田令子)(2014 年度～2018 年度)、科研費基盤研究 (B) 「金属酸化物単結晶ナノワイヤの界面設計による機能創出」(2015 年度～2017 年度)、科研費基盤研究 (S) 「堅牢な分子識別センサエレクトロニクスの学術基盤創成」(2018 年度～2022 年度)。本研究課題の継続・発展と助成金の状況を図 3-176 にまとめた。

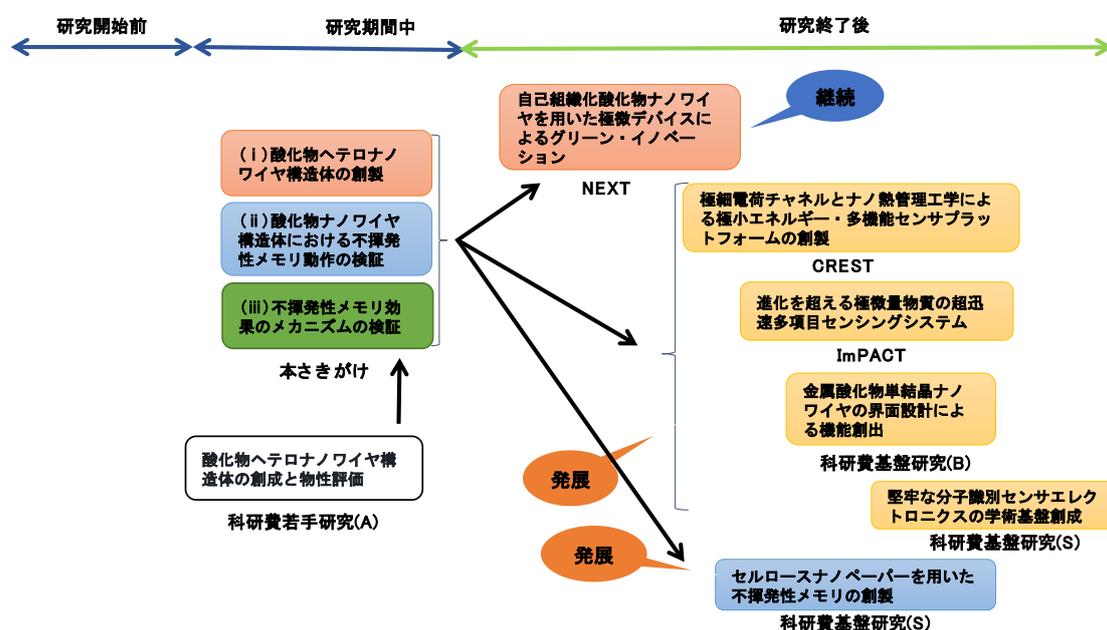


図 3-176 研究助成金と成果の展開状況

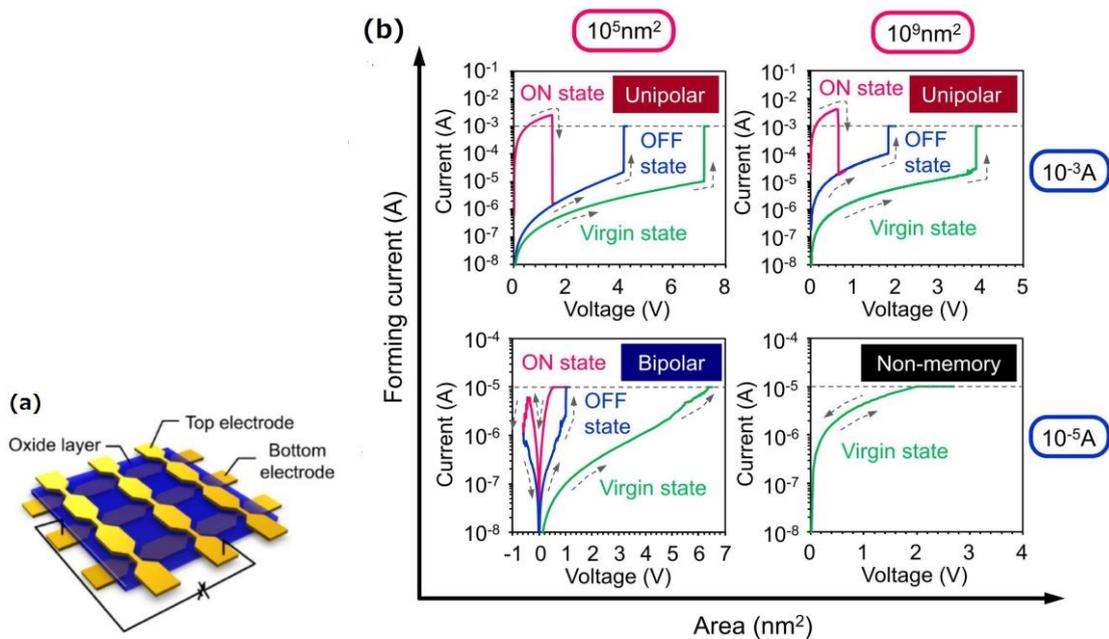
### ① 研究の継続と発展状況

研究終了後、金属酸化物ナノワイヤを使った不揮発性メモリの研究は、金属酸化物によるメモリ効果についての研究へと進展した。一方、VLS 手法による金属酸化物ナノワイヤ形成メカニズムの解明とナノワイヤを使った様々な機能素子の開発へと発展した。

(i) 金属酸化物の抵抗変化型メモリにおけるユニポーラ型、バイポーラ型の研究<sup>[1]</sup>

金属酸化物の抵抗変化型メモリにおいて、抵抗変化を起こさせるために正負両極性の電圧が必要なバイポーラ型スイッチングと正方向だけの極性しか必要としないユニポーラ型スイッチングが存在する。

本研究で白金電極の金属酸化物 (NiO, CoO<sub>x</sub>, Ti<sub>2-x</sub>) において、8 桁以上のメモリセルの面積変化によってこの極性の違いが生じることを示した。さらに、この極性の違いは面積と電界強度で分別できることを示した。図 3-177(a) は測定系のレイアウトを示す。この測定系で測定した Pt/CoO<sub>x</sub>/Pt の電流-電圧 (I-V) カーブを図 3-177(b) に示した。大きな分類として横軸はセル面積、縦軸は Forming 電流を示している。その中に 4 つのグラフが存在し、それぞれの I-V カーブからユニポーラ型、バイポーラ型、メモリ発現なしに分類された。このことによって、電流が大きいとユニポーラ型、電流が少なくて面積が小さいとバイポーラ型、電流が小さく面積が大きいとメモリ発現がないことが分かった。



(a) 測定系 (b) 測定セルと Forming 電流による I-V 特性の違い  
 図 3-177 測定セル面積と Forming 電流の組み合わせによる I-V 特性の測定<sup>[1]</sup>

詳細な実験結果図 3-178(a) からセルの面積と電界強度によって図 3-178(b) のように分類できることが分かった。この他、酸化チタン (TiO<sub>2-x</sub>) の抵抗スイッチ効果について検討し、雰囲気によって大きく影響を受けることを明らかにした<sup>225</sup>。

<sup>225</sup>Nagashima K. et al., Nano Lett., 2012, 12(11), 5684-5690.

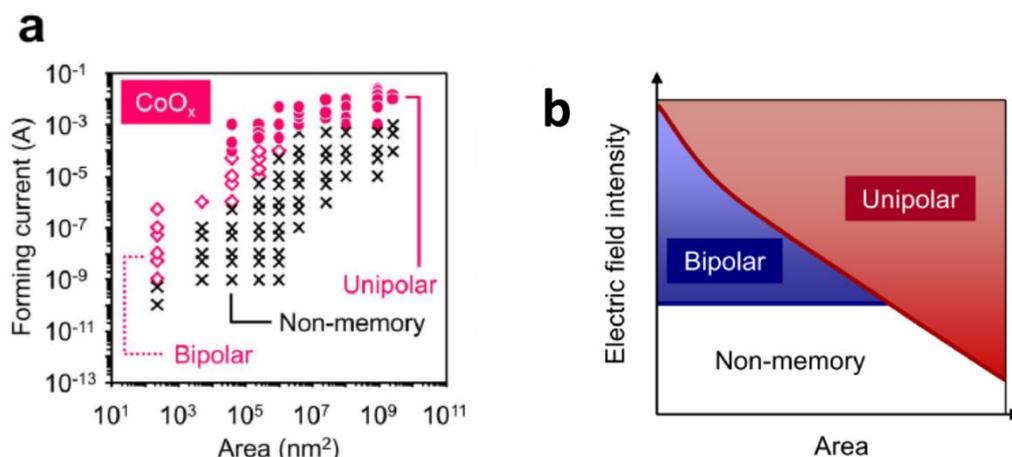


図 3-178 セル面積と Forming 電流の関係測定結果 (a) と極性の分類 (b) <sup>[1]</sup>

(ii) 単結晶金属酸化物ナノワイヤの成長メカニズムの研究<sup>[2]</sup>

単結晶酸化物ナノワイヤの作製方法として、金属触媒の位置・サイズを制御することにより基板上的狙った空間位置に所望のサイズの単結晶ナノワイヤを形成可能という VLS 法が使われてきた。酸化物ナノワイヤ作成の形状・組成・機能のさらなる制御のためには、VLS における気体-液体-固体の物質移動プロセスを理解制御する必要がある。

古典核生成理論に基づく分子動力学シミュレーションによって、背景となる物理現象の解明を行った<sup>226</sup>。図 3-179 は VLS 法によるナノワイヤ成長のイメージを示している。溶けた触媒と固体の界面 (LS 界面) でナノワイヤ成長が起こる一方、気体と基板の界面や気体とナノワイヤの壁面との界面 (VS 界面) での膜状の結晶成長も起こる。この概念図における VS 界面による結晶成長を抑制し、LS 界面のみで選択的な結晶成長を行うことがナノワイヤ成長の本質であること、両界面における結晶成長が金属材料供給フラックスの大きな影響を受けていることなどを明らかにした。

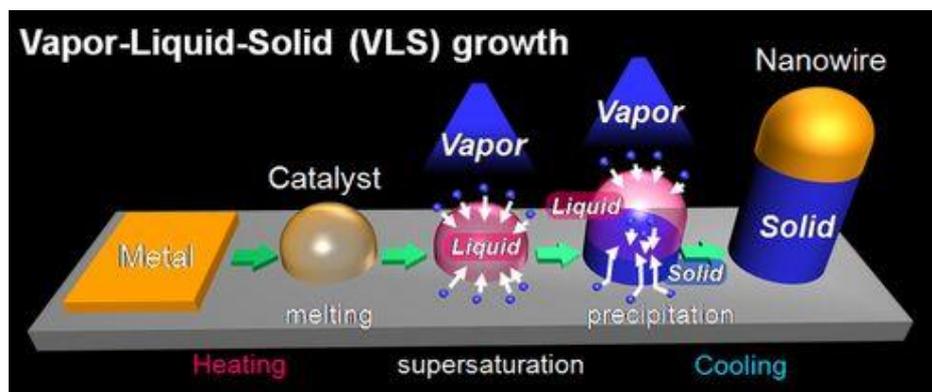


図 3-179 VLS 法によるナノワイヤ成長の模式図<sup>227</sup>

<sup>226</sup>Suzuki M. et al., Phys. Rev. E, 2010, 82(1), 011605., Suzuki M. et al., Phys. Rev. E, 2011, 83(6), 61605.

<sup>227</sup>九州大学柳田研究室ホームページ : <http://yanagida-lab.weebly.com/research.html>

材料供給フラックス制御について、実験的・理論的に最適な材料供給フラックス領域があることを明らかにした。図 3-180 (a) に  $\text{SnO}_2$  における材料供給量とナノワイヤの成長速度、基板上への薄膜成長速度の実験結果を示す。この図から材料の供給が少ないときには薄膜の成長はほとんど起こらず、ナノワイヤの成長が支配的である。材料の供給が増えると薄膜の成長が大きくなる。すなわち、酸化金属ナノワイヤの成長には最適な材料供給範囲があることを実験的に明らかにした。さらに、 $\text{SnO}_2$  以外の  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$  についても、同じ実験を行うと、酸化金属ナノワイヤ成長に最適な金属供給量は酸化物の熔融温度に比例することが実験的に示された[図 3-180 (b)]。このことは理論が導いた材料依存性が、VS 界面と LS 界面における表面張力(融点と相関)の差異に起因していることを裏付けた。

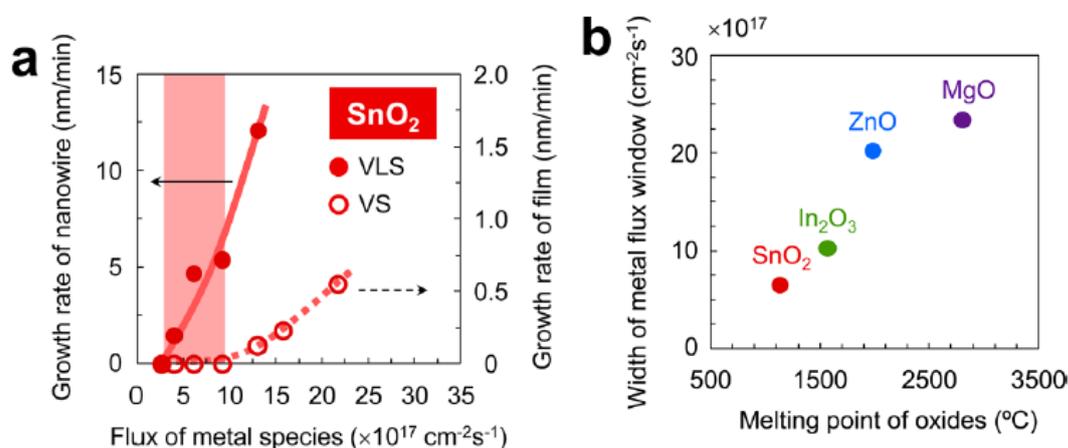


図 3-180 (a) 金属材料の供給量と成長速度の関係  
(b) ナノワイヤ作成の領域と熔融温度の関係<sup>[2]</sup>

この結果と分子動力学理論に基づく予想から、材料供給の精密制御を行った結果、金属酸化物( $\text{MgO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ )ナノワイヤの VLS 結晶成長温度を  $800^{\circ}\text{C}$  程度から  $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  程度まで低減できた<sup>228</sup>。また、 $\text{SnO}_2$  について、VS 界面に形成された結晶を含むナノワイヤでは意図しない不純物混入による不均一な電気伝導性が観測されたのに対して、LS 界面で形成された結晶(ナノワイヤ)では空間的に均一な化学組成を有する高結晶絶縁体  $\text{SnO}_2$  が得られた。これらの結果から材料供給量は酸化金属ナノワイヤの形状・組成のみならず、その機能を決定する重要な実験パラメータであることが分かった<sup>229</sup>。

### (iii) 電子情報を記憶するセルロースナノファイバー紙(CNP)の開発

木材などのセルロースを含む材料(パルプなど)から、抽出されたセルロースナノファイバー<sup>230</sup>はナノサイズのセルロース繊維として注目されており、紙を作ると軽くて透明で丈

<sup>228</sup>Zhu Z. et al., Nano Lett., 2016, 16(12), 7495-7502.

<sup>229</sup>Anzai H. et al., Nano Lett., 2017, 17(8), 4698-4705.

<sup>230</sup><https://kotobank.jp/word/セルロースナノファイバー-1691666>

夫なプラスチックのような紙になる。この CNP は電子回路のフレキシブル基板としても応用できる。図 3-181 は製作した CNP 素子を示す。

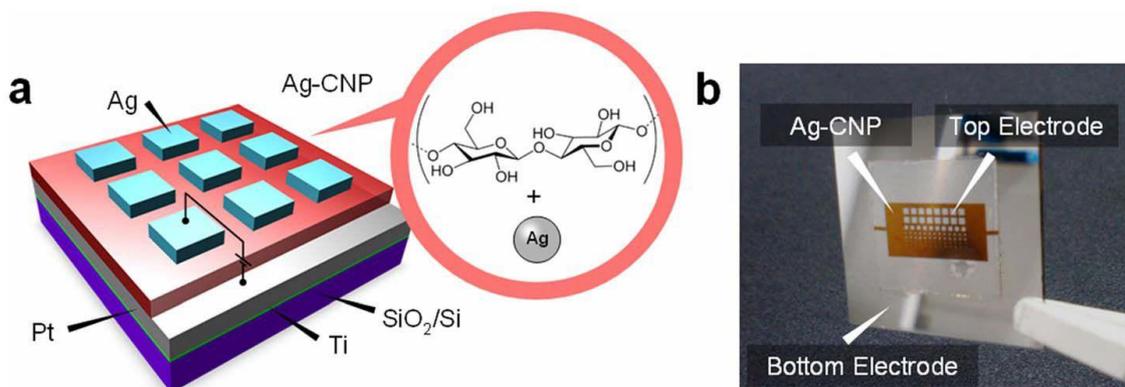


図 3-181 Ag 修飾した CNP (a) 模式図 (b) 写真<sup>[3]</sup>

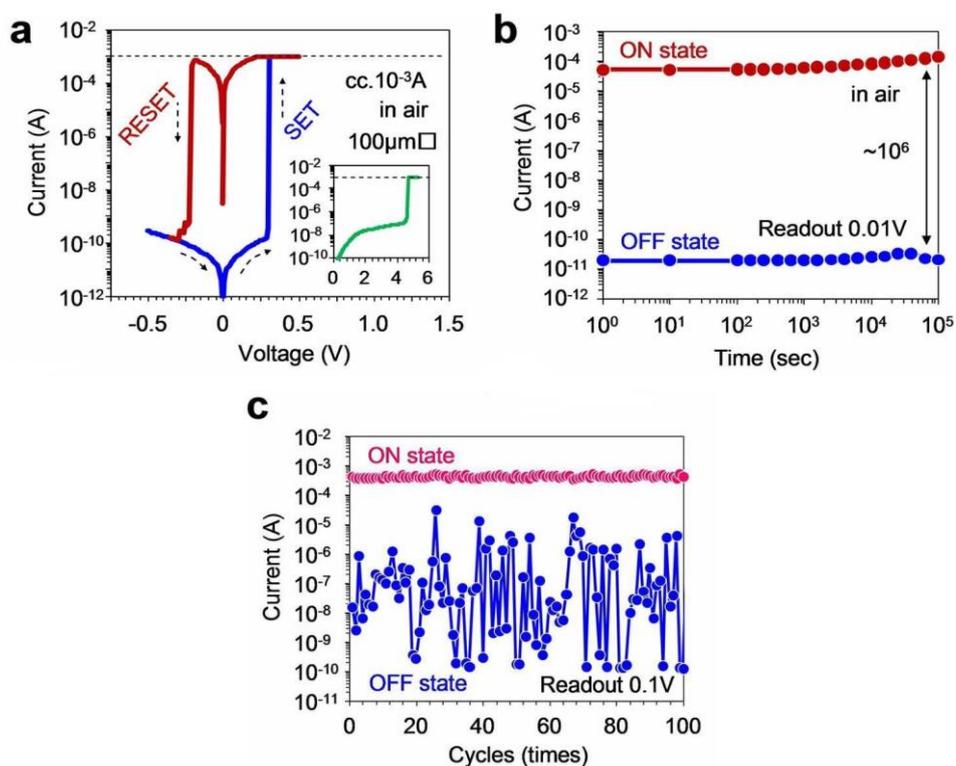


図 3-182 (a) メモリ動作 (b) メモリの保持時間 (c) 書き込み・読み出しの繰り返し回数<sup>[3]</sup>

Pt 電極をアースとして、Ag 電極に電圧を加える。最初に Ag 電極に急速に電流上昇が起こる電圧 4.7V を加える (Forming) [図 3-182(a) の内部図]。抵抗の低い SET 状態 (ONstate) と抵抗の大きな RESET 状態 (OFFstate) が明瞭に認められ、メモリ動作が実証できた。図 3-182(b) はメモリの保持時間、図 3-182(c) は書き込み・読み出しの繰り返し回数のデータを示す。

Ag で修飾した CNP の電気抵抗が 6 桁の ON/OFF 比を示し、抵抗変化は不揮発性メモリ効

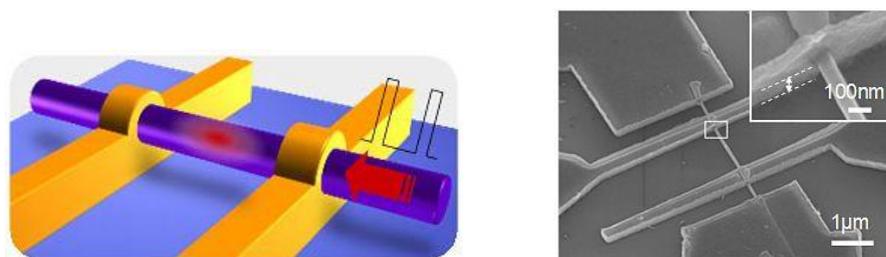
果を示すことを明らかにした。さらに、曲げ半径 0.35mm までメモリ動作が有効であることを明らかにした。

(iv) SnO<sub>2</sub> ナノワイヤを使った分子センサの開発<sup>[4]</sup>

健康に関連した多種多様な化学物質に関するデータを電子デバイスで収集する新しいセンサエレクトロニクスが重要になりつつある。しかし、従来のガスセンサなどでは極めて大きな消費エネルギー(~mJ)を必要とし、モバイル機器への展開は困難であった。そのため、センサエレクトロニクスとして適用可能な超低消費エネルギーかつ高感度な化学分子センサの開発が強く望まれていた。

ナノワイヤ分子センサの原理は、酸化物材料から構成されるナノワイヤ表面において、ターゲット分子が酸化還元反応を起こすことでナノワイヤの電気抵抗値を変化することによって由来する。ナノワイヤ表面における酸化還元反応を生じさせるためには、反応の活性化エネルギーを超える熱のアシストが必要である。

作製したナノワイヤ分子センサの概念図と実際のセンサを図 3-183 に示した。SnO<sub>2</sub> ナノワイヤを SiO<sub>2</sub>/Si 基板の Ti/Pt 金属電極に基板から浮かせるように接続した。



(a) ナノワイヤ分子センサ概念図

(b) ナノワイヤ分子センサ

図 3-183 ナノワイヤ分子センサの概念図と実際のセンサ

このセンサのナノワイヤの両端にパルス状の電圧を加えると自己加熱により、小さなエネルギーで必要最小限のナノサイズ空間だけの熱を制御することが可能になり、実際、熱緩和時間はサブマイクロ秒であることが分かった。NO<sub>2</sub> ガスを(濃度 100ppb)使って、ナノワイヤ分子センサの性能を測定した結果が図 3-184 である。

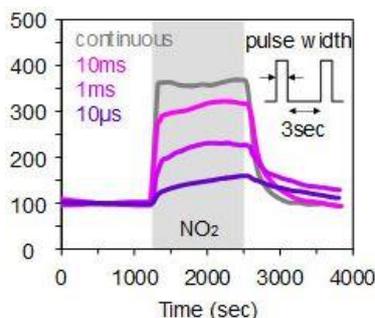


図 3-184 ナノワイヤ分子センサによる NO<sub>2</sub> ガスの検知結果

図 3-184 は、3 秒に 1 回の通電を行い、そのパルス幅を 10 $\mu$ s、1ms、10ms とした結果である。1ms のパルス幅でも連続測定約 40%の感度となり、十分な測定感度があることが分かった。パルス幅 140 $\mu$ s (13 $\mu$ W)にしたとき消費電力は 0.6 nJ/s となり、従来使われている外部加熱の消費電力 0.6J/s に比べて 1/10<sup>9</sup>の消費電力を実現した。この結果、プラスチック基板上への作製も実現した。

ナノワイヤを使った分子センサの研究は、固定ナノワイヤで構成されるマイクロ流体基板を使った尿中のマイクロ RNA を捕捉・抽出する研究<sup>231</sup>、ナノワイヤ表面のタンパク質の検出の研究へと展開している<sup>232</sup>。

これらの研究以外にもナノワイヤを使った機能素子の研究として、ナノワイヤによる熱電変換素子<sup>233</sup>や 3 次元ナノワイヤによる DNA の長さによる分別<sup>234</sup>などの研究が行われた。

## ②科学技術の進歩への貢献

不揮発性メモリ ReRAMの原理である抵抗スイッチ現象は、そのメカニズムとして Forming によりナノ領域中の金属酸化物中に導電フィラメントが生成するためと考えられていたが、その詳細は解明されていなかった。金属酸化物ナノワイヤという形状を利用して、抵抗スイッチ現象が生じている場所やメカニズムの一端を明らかにすることができた。さらに、同じ酸化金属で面積と電界強度によりバイポーラ型とユニポーラ型が生じることを明らかにしたことは、不揮発性 ReRAM の実現のために有益な情報を与えるものである。

研究終了後はナノワイヤを使った高熱電変換素子や紙メモリ、3 次元ナノワイヤによる超高速生体分子分析デバイスなど多岐に渡る応用研究が行われ、ナノワイヤの可能性を広げた。また、低消費電力のガス気体分子検知の研究や RNA の捕捉などのバイオ・医療関係の研究へと発展している。

## ③社会・経済への波及効果

本研究課題の成果の発展で ReRAM の実用化の進展に貢献する期待がある。また、CNP によるメモリはセルロースベースのため環境に優しく使い捨ての記憶素子としても期待される。これらの技術は、今後、センサや端末が増大しその高機能化、小型化が求められる IoT、ビッグデータの時代において、大容量、高速、低電力の不揮発性メモリとして期待されるものである。

<sup>231</sup>Yasui T. et al., Sci. Adv., 2017, 3(12), e1701133.

<sup>232</sup>Shimada T. et al., Lab on a Chip, 2018, 18, 3225-3329.

<sup>233</sup>Zhuge F. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(40), 14100-14106.

<sup>234</sup>Rahong S. et al., Sci. Rep., 2014, 4, 5252.

④上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- [1] Yanagida T., Nagashima K., Oka K., Kanai M., Klamchuen A., Park B. H., Kawai T., “Scaling Effect on Unipolar and Bipolar Resistive Switching of Metal Oxides”, Scientific Reports, 2013, 3, 1657.
- [2] Klamchuen A., Suzuki M., Nagashima K., Yoshida H., Kanai M., Zhuge F. W., He Y., Meng G., Kai S., Takeda S., Kawai T., Yanagida T., “Rational Concept for Designing Vapor-Liquid-Solid Growth of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires”, Nano Letters, 2015, 15(10), 6406-6412.
- [3] Nagashima K., Koga H., Celano U., Zhuge F. W., Kanai M., Rahong S., Meng G., He Y., Boeck J. D., Jurczak M., Vandervorst W., Kitaoka T., Nogi M., Yanagida T., “Cellulose Nanofiber Paper as an Ultra Flexible Nonvolatile Memory”, Scientific Reports, 2014, 4, 5532.
- [4] Meng G., Zhuge F. W., Nagashima K., Nakao A., Kanai M., He Y., Boudot M., Takahashi T., Uchida K., Yanagida T., “Nanoscale Thermal Management of Single SnO<sub>2</sub> Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor”, ACS Sensors, 2016, 1(8), 997-1002.

⑤その他

柳田は、2014年に大阪大学の准教授から九州大学の教授へと昇任した。また、2012年に「自己組織化ナノワイヤの構造制御と機能デバイスの研究」で文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。