

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー ニュース

平成24年8月1日発行 第17巻第1号

〒464-8603 名古屋市千種区不老町 TEL (052)789-5447 FAX (052)789-5448 http://www.vbl.nagoya-u.ac.jp

ISSN 1342-8640

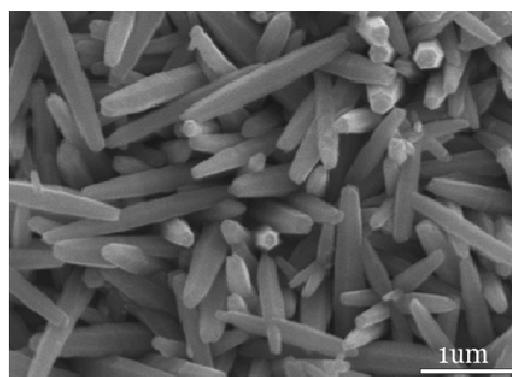
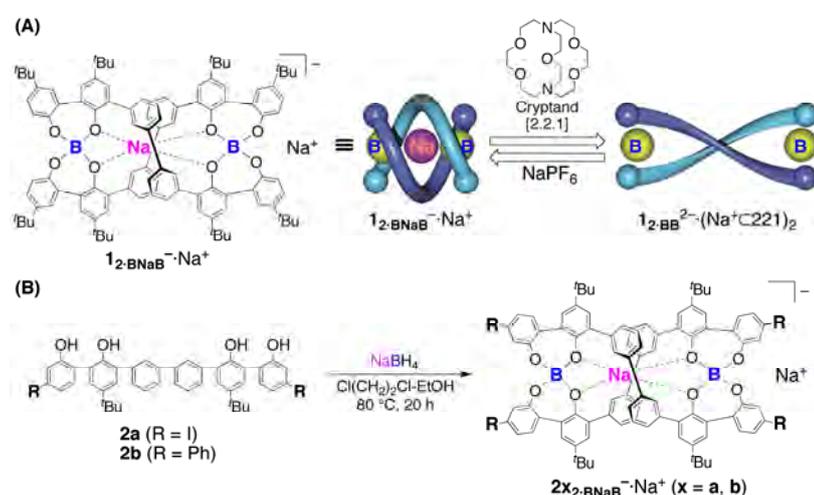


図2
Top-view SEM micrograph of ZnO nanorods prepared by cathodic electrochemical deposition method on gold electrode.
研究紹介(2)より

図1
Illustration of extension and contraction motions of the helicite (A) and synthesis of double-stranded boron helicites consisting of meta-substituted oligophenol strands (2a and 2b, B).
研究紹介(1)より

CONTENTS

研究紹介(1)	2
研究紹介(2) 化学集積回路 — 半導体と化学の融合デバイス	3
研究成果報告(1) 機能団を両末端に導入した二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成と構造	4
研究成果報告(2)	5
研究成果報告(3)	6
VBL 安全講習会報告	7
名大祭オープンラボ報告	7
SEM 講習会	7
レーザーリソ講習会	7
平成24年度 VBL 活動予定	8
新研究員紹介	8

研究紹介 (1)

プラズマナノテクノロジーによる 10 nm サイズ, 超高アスペクト比有機ナノピラーの室温近傍形成とフレキシブルディスプレイへの応用

工学研究科電子情報システム専攻¹⁾, 附属プラズマナノ工学研究センター²⁾
堀 勝¹⁾、鈴木 俊哉¹⁾、竹田 圭吾¹⁾、近藤 博基²⁾、石川 健治²⁾、関根 誠²⁾

フレキシブルな電界電子放出型ディスプレイが注目され、その電子放出源としてカーボンナノチューブが検討されている。しかしながら、カーボンナノチューブは作製に高温のプロセスが必要であり、ポリマー上での作成にはいくつかの課題がある。

我々は、粒径を 10 nm 以下に抑えたナノ微粒子白金を超高密度で生成できる「超臨界流体微粒子気相化学成長法」を独自に開発し、有機薄膜上に白金微粒子を堆積することに成功した。この白金微粒子をマスクとして有機薄膜の微細加工(エッチング)を行った。エッチングには、プラズマ中の活性種の密度をリアルタイムでモニターできるセンサーを搭載し、粒子密度や基板温度等の情報をコンピューターで自律的に制御することができる「自律型プラズマナノエッチング装置」を用いた。同装置も我々が独自に開発した次世代型のプラズマエッチング装置である。同装置において、H₂ と N₂ との混合ガスプラズマ中の H および N ラジカル密度を計測し、最適値になるように制御することで、直径 10 nm, アスペクト比 19 の有機ナノピラーの作製に成功した(図1)。脆弱で加工形状の制御が極めて困難である有機薄膜に対して、ナノサイズのパターンの上部と下部とで、寸法変換さが 1 nm という驚異的な加工精度を実現することができた。

次に電界電子放出特性を評価した結果、電界電子放出の閾電圧は、極めて低いことが判明した。プラズマ中の H ラジカル比が 0.73 のときに 13 eV/μm, 0.55 のときに 11 eV/μm, 0.40 のときに 8 eV/μm となり、H ラジカル比が低下するほど閾値が下がり、電子放出が起りやすくなった。また、Fowler-Nordheim (F-N) プロットの傾きは H ラジカル比が高いほど増加する傾向となった(図2)。傾きの増加は、仕事関数φの増加または電界増倍係数βの減少を示す。それぞれのラジカル比におけるピラーの形状は、ほとんど変わらないことから、傾きの増加は、主に仕事関数φの増加に依存すると考えられる。ピラー側壁の表面組成は、N ラジカル比の増加により sp²C-N, sp³C-N 結合が増加するため、仕事関数はナノピラー表面上の N 原子の比率を変化させることにより、制御することが可能であることが示唆された。今後は、種々の材料に対してプラズマエッチングの加工限界に挑戦していくことで、新しい物理化学現象を探求していく予定である。

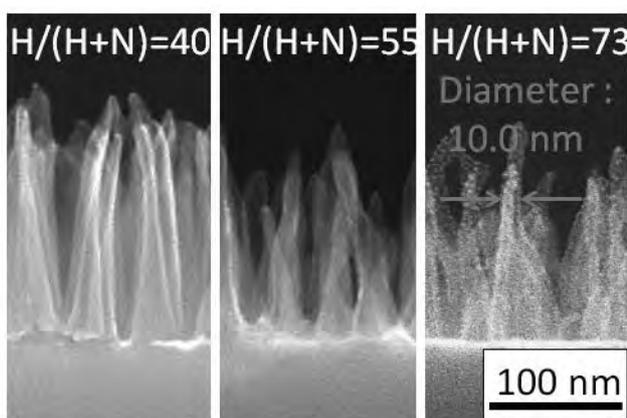


図1. H と N ラジカル制御によるパターン形状の変化。

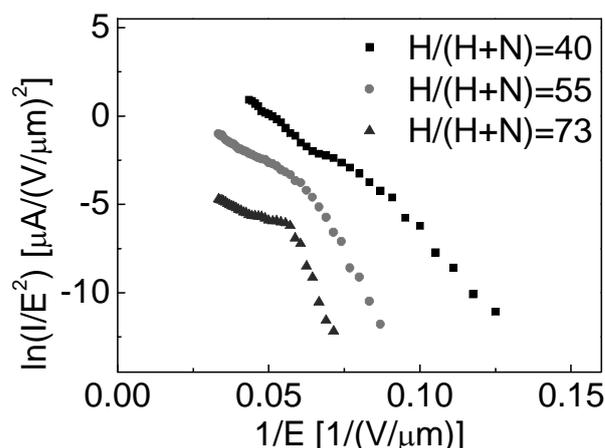


図2 Fowler-Nordheim (F-N) プロット。

研究紹介 (2)

化学集積回路 — 半導体と化学の融合デバイス

工学研究科・電子情報システム専攻 中里 和郎

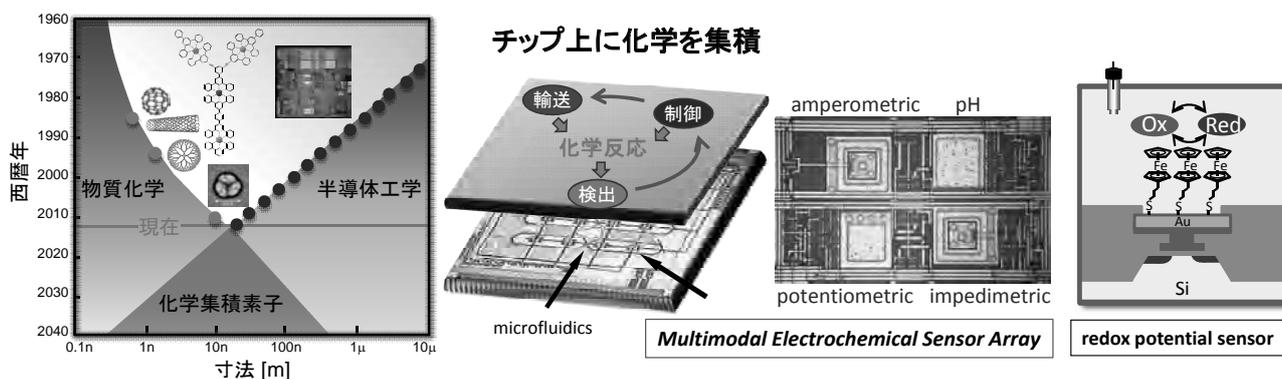
半導体の微細加工は 10 nm の領域に到達する一方、物質化学は 10 nm の分子超構造体を自由に設計できる段階に至り、これらを融合した化学集積回路が今後大きな分野に成長すると予想される。ここで化学集積回路と呼んでいるのは2つデバイスを指す。1つは、チップ上で様々な化学反応を検出・制御する、化学を集積するデバイスである。もう1つは、再構成生体分子・機能性分子を集積回路の部品として用いた新機能デバイスである。

1. チップ上に化学を集積

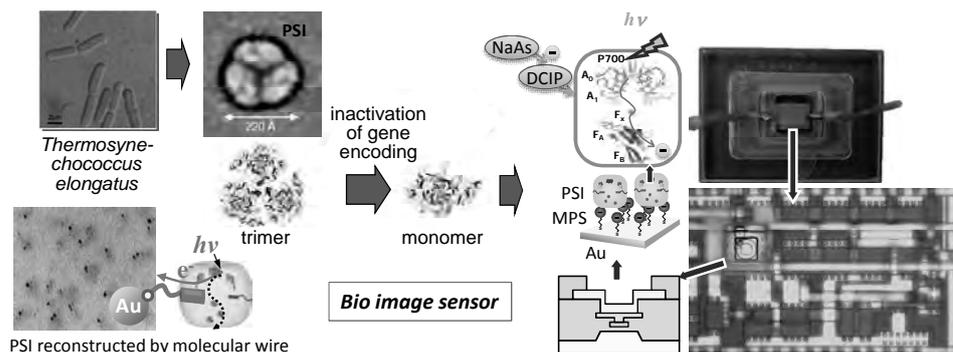
1 cm 角程度の半導体チップ上で化学反応を検出・制御することにより、種々の生体分子を検出することができる。オンチップ電気化学計測の特長として、(1) ノイズに強く微小信号を捉えることができる、(2) 高速 (1 μ s)・局所 (1 μ m) 計測、(3) 同時並列計測による化学反応分布の実時間観測・多種反応の同時計測、(4) 温度・電界・磁界・溶液の流れによる化学反応の制御、(5) 小型化等があげられる。応用として、食の安全・健康に対する不安の解消・感染症の水際防止、体質にあったケア、在宅医療や予防医療に適した小型可搬型診断検査システムが考えられる。電気化学計測は potentiometric (電位), amperometric (電流), impedimetric (インピーダンス) が基本であるが、これらを微小電極 (1 μ m) を用いて並列計測する集積センサー回路には多くの課題が残されている。

2. 化学素子を集積

再構成生体分子や機能性分子を集積回路の部品として用いることにより、半導体素子のみでは不可能な新機能デバイスを創製することができる。図は、光合成たんぱく質 PSI(photosystem I) を電位センサ回路に組み込むことによりイメージセンサを試作した例である。また、遷移金属元素と有機分子を構成要素として、複雑な構造を自由に設計・作製する配位プログラムは非常に大きなポテンシャルを有している。



再構成生体分子—半導体ハイブリッドデバイス

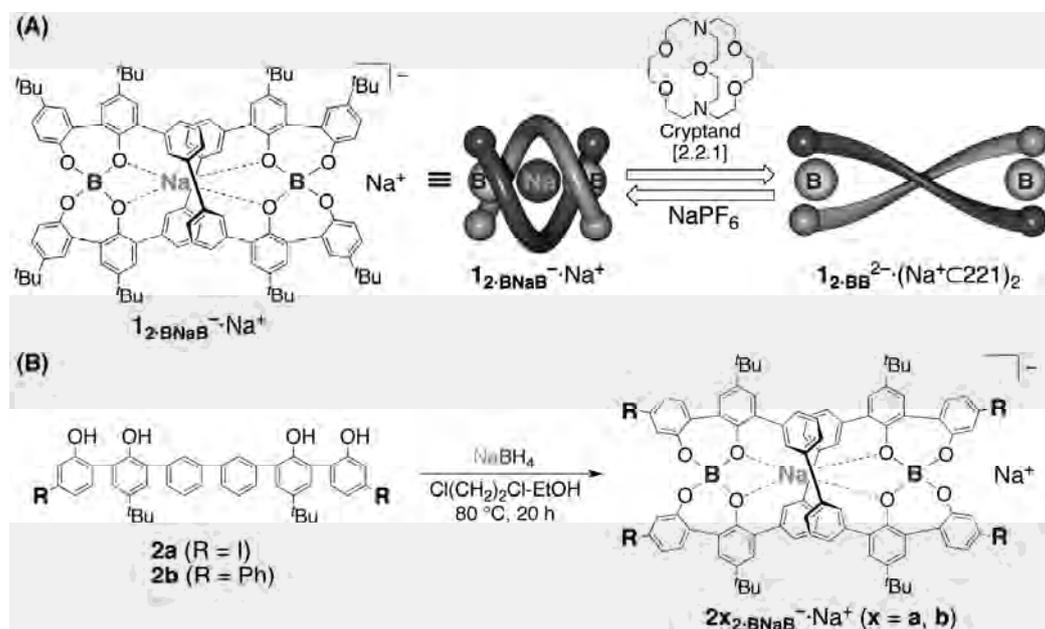


研究成果報告 (1)

機能団を両末端に導入した二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成と構造

VBL非常勤研究員 三輪 和弘

二重らせん構造はその構造自体の興味に加えて、キラル識別材料や不斉合成触媒といった応用面での展開も期待されるため、近年、多くの注目を集めている。人工的に二重らせんを構築するための構造モチーフとしては、金属イオンの配位結合を駆動力とした二重らせん型錯体、いわゆるヘリケートが最も汎用に用いられているが、遷移金属イオンと複素環配位子からなるものがほとんどである。我々はこれまでに、オリゴフェノールと水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を反応させることによりスピロボレートで架橋され、中心にナトリウムイオンを取り込んだヘリケートが得られることを見出している。このホウ素ヘリケートは安定であり、光学活性なアンモニウム塩を用いたジアステレオマー塩法により光学分割することが可能である。また、中央部分にビフェニルリンカーを持つオリゴフェノール誘導体からなるホウ素ヘリケートは、中心のナトリウムイオンの放出・捕捉過程において、一方向のねじれ運動を伴った伸縮運動を行うことも見出している (Scheme 1A)¹⁾。このようなシンプルなオリゴフェノール鎖と典型元素であるホウ素から安定かつ光学活性なヘリケートが得られることは、今後、汎用性の高いヘリケート構築のための有用なモチーフになると期待される。また、最近我々は、両末端の水酸基のメタ位に置換基を導入したオリゴフェノール誘導体からも、二重らせん型ホウ素ヘリケートが合成できることを見出した (Scheme 1B)。クリプタンド [2.2.1] を添加するとヘリケート中心部の Na^+ イオンが定量的に除去され、そこに NaPF_6 を加えると再び中心部に Na^+ イオンが取り込まれ、これらのホウ素ヘリケートも Na^+ イオンの放出・捕捉過程において伸縮運動していることが $^1\text{H NMR}$ から示唆された²⁾。



Scheme 1. Illustration of extension and contraction motions of the helicite (A) and synthesis of double-stranded boron helicites consisting of meta-substituted oligophenol strands (**2a** and **2b**, B).

References:

- 1) Miwa, K.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 444-449.
- 2) Miwa, K.; Shimizu, K.; Min, H.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Tetrahedron.* **2012**, 4470-4478.

研究成果報告 (2)

Glucose electrochemical biosensors with ZnO nanorods modified gold

VBL researcher Qiang Ma

Glucose electrochemical biosensor has attracted ever-increasing attentions due to its potential applications to clinical diagnostics and food safety. Among the numerous efforts in glucose sensors, the immobilization of enzymes on electrodes is the first step in investigation and fabrication. Zinc oxide (ZnO) nanostructure is one of the most promising materials for immobilizing enzyme because of its properties including nontoxicity, good biocompatibility, fast electron communication features, and so on. Moreover, ZnO has a high isoelectric point (IEP) of about 9.5, which should provide a positively charged substrate for immobilization of low IEP enzyme such as glucose oxidase (GOx, IEP \approx 4.2) at the physiological pH of 7.4. Thus, ZnO is expected to find applications in a new generation of miniaturized biosensing devices.

We focus on the application of ZnO nanostructure on electrochemical biosensor. ZnO nanorods arrays were grown directly on the Au electrodes by cathodic electrochemical deposition method from an aqueous solution of zinc nitrate. As shown in Fig 1, the diameter of ZnO nanorods is about 100~150 nm and their length is several micrometers. After a homogeneous ZnO nanorod layer was synthesized, GOx was immobilized onto the surface of ZnO nanorods. Fig. 2 shows a cyclic voltammetric sweep curve for the ZnO/Au electrode and GOx/ZnO/Au in PBS buffer containing 1 mM D-glucose at pH 7.4. The curve of GOx/ZnO/Au electrode shows an increase in current and a well-defined peak compared to ZnO/Au electrode, confirming the electrochemical response of the GOx/ZnO/Au electrode. Thus, ZnO nanorods can provide a favorable microenvironment for the immobilization and stabilize its biological activity to a large extent.

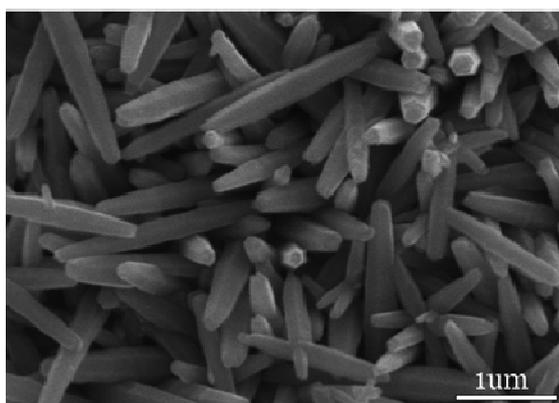


Fig.1. Top-view SEM micrograph of ZnO nanorods prepared by cathodic electrochemical deposition method on gold electrode.

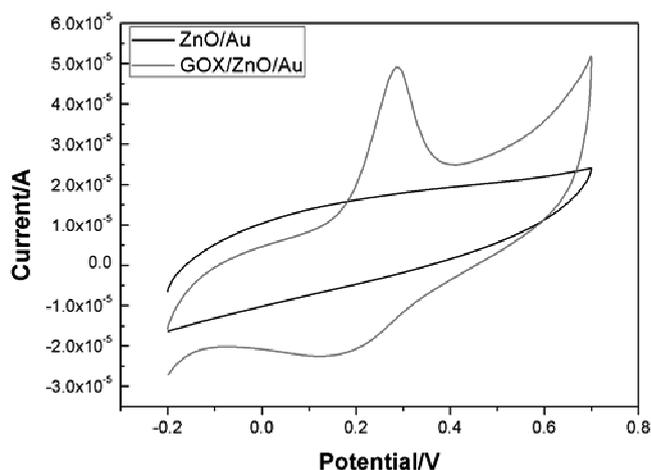


Fig.2. Cyclic voltammetric sweep curve for the ZnO/Au and GOx/ZnO/Au electrode in PBS buffer with 1 mM D-glucose (pH 7.4) in the range of -0.2 to 0.7 V.

研究成果報告 (3)

Synthesis of gold nanoshells and their optical responses

VBL researcher DaJian Wu

Metal nanoparticles (MNPs) have attracted considerable interest because of their special electronic and optical properties. The localized surface plasmon resonance (LSPR) of the MNP can induce enormous electric field near the surface of MNP. LSPR effects can lead to giant enhancement of optical responses in CNTs such as luminescence properties and third-order optical nonlinearity. However, CNTs show luminescence in the range of 800 nm to 1.5 μ m. Using gold nanoshells with different shell thicknesses, we can tune a wavelength of LSPR to match the photoluminescence (PL) wavelength of CNTs.

Gold nanoshell (GNS) consists of a dielectric core coated with a gold shell. In contrast to solid metal nanoparticle, the plasmon resonance frequency in GNS is sensitive to the relative dimensions of the core and the gold shell, and can be moved from the visible region into the near-infrared region of 800–1200 nm. Firstly, silica colloids were purified and re-dispersed in ethanol. 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES) was added to purified silica colloids under vigorous magnetic stirring at 45°C for 3 hours. Gold nanoparticles (2-5 nm) were prepared by the reduction of chloroauric acid with sodium borohydride. APTES-functionalized silica colloids were added dropwise to gold sol to form gold-attached silica colloids (SiO₂/Au). Finally, various amounts of SiO₂/Au colloids were added to the aged AuCl₄/K₂CO₃ solution, followed by formaldehyde to form the GNSs. The GNSs are electronegative.

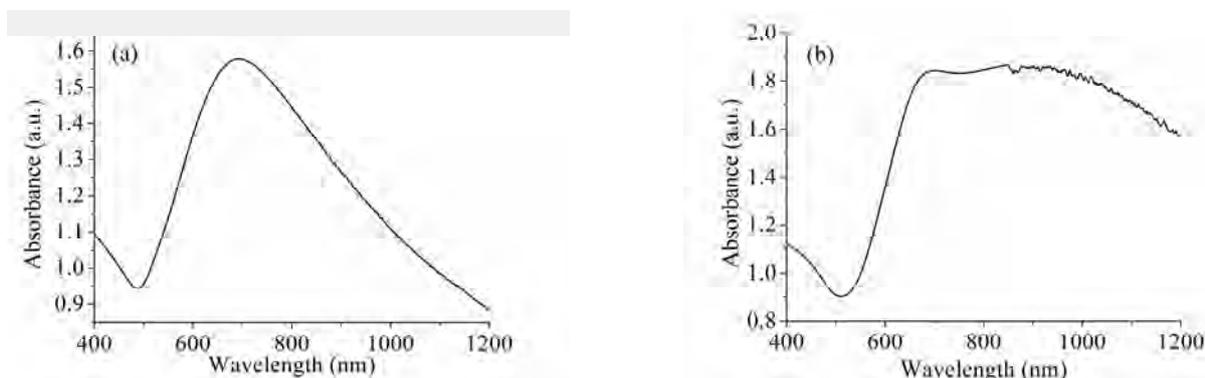


Figure 1. Absorption spectra of GNSs with core diameter of (a) 90 nm and (b) 170 nm

VBL安全講習会

6月7日(木)午後1時からベンチャー・ホールで施設の利用者を対象に開催した。参加者は工学研究科(21研究室)100名、理学研究科2名、学内研究センター職員4名の合計106名であった。内容は、石井研究員から高圧ガスの取扱いとVBLの高圧ガス管理保安システムについて、三輪研究員から薬品の取扱いと管理システム、廃液の取扱いについて説明があった。引き続きクリーンルームの使用方法についての講習会を行い、緊急時の対応や薬品の管理、クリーンドラフトの使い方など、ルールを守り利用者が気持ちよく実験ができる作業環境の維持に協力するよう説明があった。終了後、クリーンルーム前室で空気呼吸器の装着訓練を行った。参加者からは、空気ボンベが思いのほか重く、良い経験ができたとの話があった。



VBL安全講習会

名大祭オープンラボ

名大祭の研究室公開の企画に参加し、期間中の6月9日(土)、10日(日)の両日、「VBL実験室公開」と題してツアー形式にて見学者を受け入れた。両日とも30人を超える参加があり、児童から、小学生、高校生、ご夫婦、お年寄りまで、幅広い方々が参加者であった。見学は、VBL一階の電子顕微鏡および半導体関連の実験施設を中心に行った、描画装置や蒸着装置の説明を、サンプルをお見せしながら行くと、質問も多く、半導体分野への期待が感じられるものであった。クリーンルームやイエロールームは、初めて体験する方ばかりであり、入室だけでも楽しい体験をしていただいたと感じられたのは幸いであった。



名大祭オープンラボ

VBL高解像度SEM利用講習会

VBL1階にある高解像度SEM(日立:S-5200、走査型透過電子顕微鏡機能およびエネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)装置付)の利用講習会が2011年5月16,17日(対象者14名)と2日間開催された。この高解像度SEMは極めて高性能なために、利用希望者は同1階にある汎用SEM(日立:S-4300FE、EBIC機能付)の利用経験者に限り、この講習会を受講しなければ高解像度SEMを使用することが出来ない取り決めになっている。ナノプロセス・ナノデバイスの研究の増加に伴い、多くの分野でこの装置が重要視されてきている。講習会では、利用希望者が手順等の説明に熱心に耳を傾けたり、メモを取ったりしていた。なお、この講習会は不定期で毎年度1~2回程度行われているもので、年度の初めと多数の利用希望者があった場合に開催している。



SEM講習会

レーザーリソグラフィ講習会

本講習会を5月23日、13時から実施し、5研究室、1センターの8名が受講した。直描装置としての利用の他、マスク作製も簡便である。本装置の仕様を次に示す。レーザーは405nm半導体レーザー、ヘッドは最小描画サイズ1 μ m(描画スピード10 mm^2/min)と0.6 μ m(描画スピード3.0 mm^2/min)の2つ、デフォルトは1 μ m用。基板サイズ15mmx15mmから200mmx200mmまで。光学またはエアを使ったオートフォーカス機能。描画データ入力フォーマット(DXF,CIF,GDS II, Gerber,BMP,Asic,STL)は多様であるがバージョンによって変換できないものもある。利用には本講習会の受講を原則義務づけている。

平成24年度VBL活動予定

4月	4/19 ベンチャービジネス特論開講	9月	最先端理工学実験実施(各分野にて行う ~ 11/16)
5月	5/16,17 SEM 5200 利用講習会	9/28-29	全国VBLフォーラム
	5/23 レーザーリソグラフィ利用者講習会	10月	10/4 ベンチャービジネス特論II 開講
	6/8 平成23年度活動成果報告書発行		SEM 5200 利用講習会
6月	6/7 安全講習会(クリンルーム講習会)		レーザーリソグラフィ利用者講習会
	6/9,10 名大祭「研究室公開」	11月	第16回VBLシンポジウム(最先端理工学特論)
	6/25 事業委員会(第1回)		VBLセミナー(第2回)
	最先端理工学実験受講者募集		最先端理工学実験成果発表会
7月	7/11 VBLセミナー(第1回)		事業委員会(第2回)
	7/13 VBL顕微ラマン装置講習会開催	12月	ニュース発行(No.34)(第2回)
	7/17 最先端理工学実験(CAD分野)事前説明会	1月	VBLセミナー(第3回,非常勤研究員報告会)
	最先端理工学実験説明会	2月	VBLセミナー(第4回)
8月	8/1 ニュース発行(No.33)(第1回)	3月	事業委員会(第3回)

◇セミナーは招聘及び派遣研究者の来日状況で、また講演会は講演者の状況で日程変更あり。

新研究員紹介



永江 峰幸

シンクロトロン光研究センターの渡邊信久教授の下で、高圧条件下におけるタンパク質結晶構造解析法の開発と、その応用として深海微生物が所持する耐圧性酵素の高圧構造解析を行っております。得られた高圧構造をもとにし、生体高分子計算ソフト Discovery Studio を用いて分子動力学計算することで、耐圧性獲得のメカニズムの解明と、新規耐圧性酵素の設計・創成が期待できます。VBL 研究員として、自身の研究だけでなく、幅広く研究・教育に貢献したいと思っております。よろしくお願いいたします。



Siti Sarah

マレーシアから来た Siti Sarah と申します。化学・生物工学専攻(松下研究室)に所属しており、高分子物性、特に、高分子の熱力学とその相構造の制御を専門としています。高分子材料の高性能・高機能化の要求に伴い、高分子材料の物性と密接に関係する相構造の理解・制御が重要です。これまで、高分子の柔らかさやフレキシビリティが注目されてきたが、これからは高分子複合系が作る nm スケールの構造を活かしたデバイス創成が課題です。私は基礎研究を通じて高分子複合系の新たな構造制御に貢献したいと思っています。どうぞよろしくお願いいたします。



Jérôme Jolibois

Jérôme Jolibois was born in France on February 1980. He received the M.Sc. degree from the University of Poitiers, Poitiers, France in 2005. He achieved his PhD degree in electrical engineering from the University of Poitiers in 2008. He has been working on different topics such as flow electrification, airflow control by non-thermal plasma, etc.

From January 2009 to March 2011, his research focused in non-thermal plasma for pollution applications. First, he has been working on the volatile organic compounds (VOCs) removal in the IC2MP institute (University of Poitiers) from January to September 2009. Then, he has been working on the cleaning of gas exhaust (i.e. NOx removal) in the Applied Electrostatic Laboratory (Toyohashi University of Technology) from November 2009 to March 2011.

Currently, he is research fellow in the Venture Business Laboratory (Nagoya University), collaborating with the Plasma Nanotechnology Research Center and the Hori-Sekine laboratory. His topic research focuses on the plasma interaction with living tissues, especially with human tumor cells. The aim is to highlight the role induced by the radical species generated by low and atmospheric pressure plasma on cells.