



Nagoya University  
Venture Business Laboratory

高次機能ナノプロセス技術に関する研究

## 平成24年度 活動成果報告書



FRONTIER PLAZA

平成25年3月

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

名古屋大学VBL

平成24年度

活動成果報告書

平成25年3月

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー  
〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL (052) 789-5447 FAX (052) 789-5448

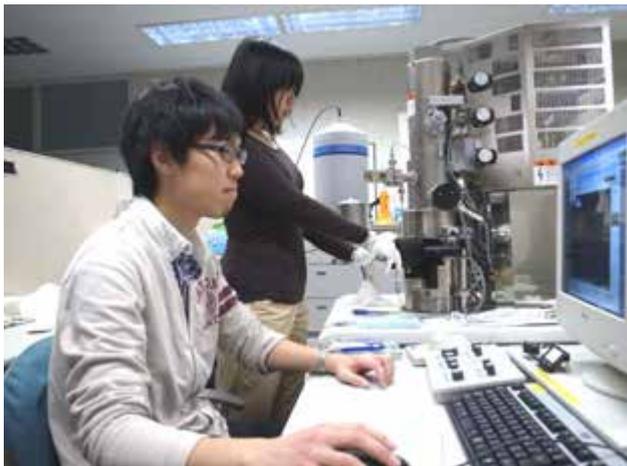
名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

## 平成24年度 活動成果報告書

高次機能ナノプロセス技術に関する研究

平成25年3月

VBLの実験設備・実験風景(左)・名大祭研究室公開のひとこま(右)



VBLシンポジウムにてご講演を行った幾原雄一先生（東京大学, 左上）、陣内浩二先生（九州大学・JST, 右上）、勝藤拓郎先生（早稲田大学, 左下）、上田寛先生（東京大学, 右下）

# 巻頭言 (Preface)

名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長

中里 和郎

名古屋大学 VBL は、「高次機能ナノプロセス技術に関する研究」を通じて、新たな産業分野の創出とそれを担う創造性豊かなたくましい若手研究者の育成の研究および教育の両面を目的として、設立当初から約 17 年間の成果を挙げて参りました。

昨今、新産業創出の必要性は高まっており、アントレプレナーシップを持つ勇氣ある人材の育成は、技術立国のわが国においてますます重要となっております。本機関の役割は、その根幹となる学術基盤の構築と教育のより一層の推進を行い、より具体的に社会へ還元することであると考えます。また、大学の社会貢献を求める最近



の社会情勢や「ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー」の言葉から、若手研究者の育成のみならず社会に還元できる研究成果を求める声はますます高まるものと思われま

す。名古屋大学 VBL では、長期的視野に立った基盤研究を推進しつつ、実用化できるものは積極的にそれを推し進め、幅の広い時間軸を持ってこの要請に応えていきたいと考えております。本年度から、本学 VBL は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」に参画し、これまでの 17 年間の成果の蓄積を活かして、本機関の最先端の研究設備とその活用のノウハウを産官学の研究者に広く利用していただく試みを始めました。本事業を通じて、産学官すべての研究者が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、その連携や融合を推進しようと考えております。また、今まで以上に企業をはじめ内外の研究機関と広く積極的な交流を行い、社会の発展に貢献し得る研究成果の創出、ならびに起業家精神に富んだ若手研究者の育成を進めていく所存であります。関係各位の一層のご理解とご支援を宜しくお願い申し上げます。



## 平成24年度活動成果報告書目次

### 巻頭言

### 目次

<b>1</b>	<b>VBLの概要</b>	
1.1	VBLの設置目的.....	1
1.2	VBLの組織及び関連する部局・教員.....	2
1.3	VBLの研究内容.....	4
	半導体ナノプロセスグループ.....	5
	ナノ構造設計グループ.....	11
	有機分子ナノプロセスグループ.....	17
	強相関電子系酸化物ナノ物性グループ.....	20
	高分子ナノ組織化プロセスグループ.....	22
1.4	VBLの主要設備.....	24
<b>2</b>	<b>VBLの教育・広報活動</b>	
2.1	VBLシンポジウム.....	27
2.2	VBLセミナー.....	28
2.3	講義.....	33
2.4	講習会.....	36
2.5	刊行物.....	38
<b>3</b>	<b>VBLの研究活動</b>	
3.1	研究成果の概要.....	55
3.2	非常勤研究員の活動.....	77
<b>4</b>	<b>VBLで過ごした日々</b>	107
<b>5</b>	<b>事業委員会及び専門委員会の活動</b>	
5.1	事業委員会.....	113
5.2	研究推進専門委員会.....	114
5.3	研究企画専門委員会.....	115
<b>6</b>	<b>ナノテクノロジープラットフォーム</b>	
6.1	ナノテクノロジープラットフォーム.....	117
6.2	名古屋大学における支援.....	117
6.3	VBLにおける支援.....	117
6.4	支援制度利用者リスト.....	117
6.5	総合支援成果報告.....	118
<b>7</b>	<b>他機関との交流</b>	149
<b>8</b>	<b>発表論文リスト</b>	
8.1	原著論文.....	159
8.2	総説.....	171
8.3	著書.....	172
<b>9</b>	<b>研究助成金リスト</b>	175
<b>10</b>	<b>特許</b>	181
<b>11</b>	<b>VBL関連講座の博士・修士論文リスト</b>	
11.1	博士論文.....	183
11.2	修士論文.....	184
<b>12</b>	<b>その他</b>	
12.1	受賞リスト.....	189
12.2	新聞等報道リスト.....	192



# 1. VBLの概要

(Outline of VBL)



## 1.1 VBLの設置目的 (Objective of VBL)

### 主旨

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー (NU-VBL) は、大学院を中心とした独創的研究と開発のため、全国の他の10大学とともに平成7年度に設置された。このラボラトリーにおける研究が新しい産業の芽となり、このラボラトリーにおいて高度の専門的職業能力を持つ将来の企業家を養成するという、従来の大学の研究機関とは全く異なる新しい役割を担っている。

名古屋大学では、「高次機能ナノプロセス技術に関する研究」を提案し、以下に述べるような内容と考え方で、これを推進している。

### 内容

1. 半導体、マイクロマシン、マルチメディア、コンピュータなどの将来の産業を支える基盤技術の研究開発を推進する。
2. 高度の専門的職業能力を持ち、ベンチャー精神に富んだ創造的人材と将来の企業家を育成する。
3. 上記1. 2. を実施するために必要な教育研究施設・設備を整備し、研究費などを措置する。

### 基本的考え方

このラボラトリーにおける研究教育が産業につながるために実践的であること、独創的であり、広い視野を持って総合的な位置付けと展開を行うこと、および、施設・設備を大学に限らず広く利用されるよう便宜を図り、国内外を問わず開放的に利用できるよう運営する。

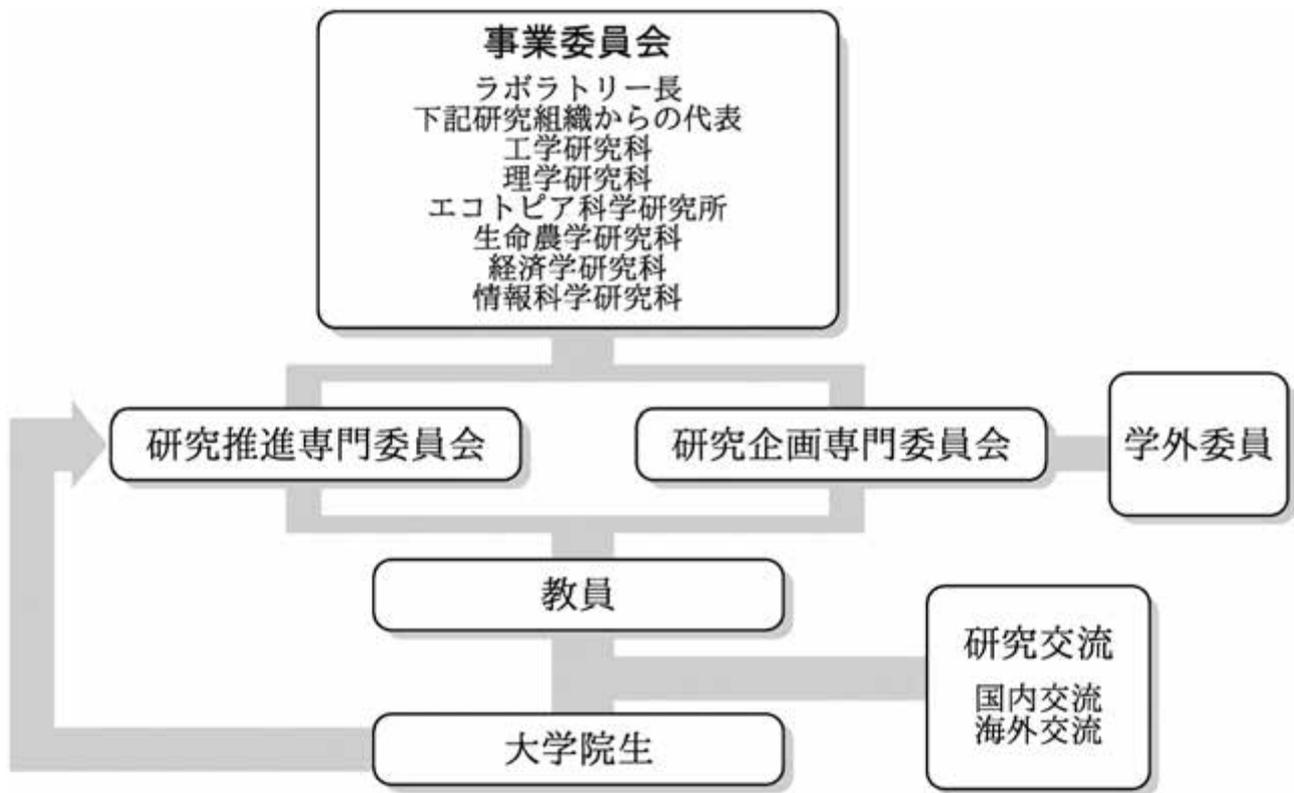
このためにも、国内外の研究者を招へいし、また、名古屋大学からは若手の研究者を海外に派遣し、研究交流と共同研究を積極的に行っている。

### 研究グループ

このラボラトリーは、名古屋大学の工学研究科、理学研究科、エコトピア科学研究所、生命農学研究科、経済学研究科及び人間情報学研究科が中心となって次ページに示す運営組織で運営する。当面以下の研究グループを編成し、研究科の枠にとらわれない幅広い協力体制のもと、研究を推進する。

- ・半導体ナノプロセスグループ
- ・ナノ構造設計グループ
- ・有機ナノプロセスグループ
- ・強相関電子系酸化物ナノ物性グループ
- ・高分子ナノ組織化プロセスグループ

## 1.2 VBLの組織及び関連する部局・教員 (Organization and Related Schools of VBL)



### 専任教員

ラボラトリー長	中里 和郎	工学研究科	教授
	永野修作	VBL専任	准教授
	岸本 茂	VBL専任	助教
	小祝 孝太郎	VBL専任	非常勤研究員
	石井 聡	VBL専任	非常勤研究員
	三輪 和弘	VBL専任	非常勤研究員
	馬 強	VBL専任	非常勤研究員
	吴 大建	VBL専任	非常勤研究員
	永江 峰幸	VBL専任	非常勤研究員
	Abdul Rahman Siti Sarah Binti	VBL専任	非常勤研究員
	Jolibois Jerome	VBL専任	非常勤研究員
	田 憲洙	VBL専任	非常勤研究員
	高柳 昌芳	VBL専任	非常勤研究員

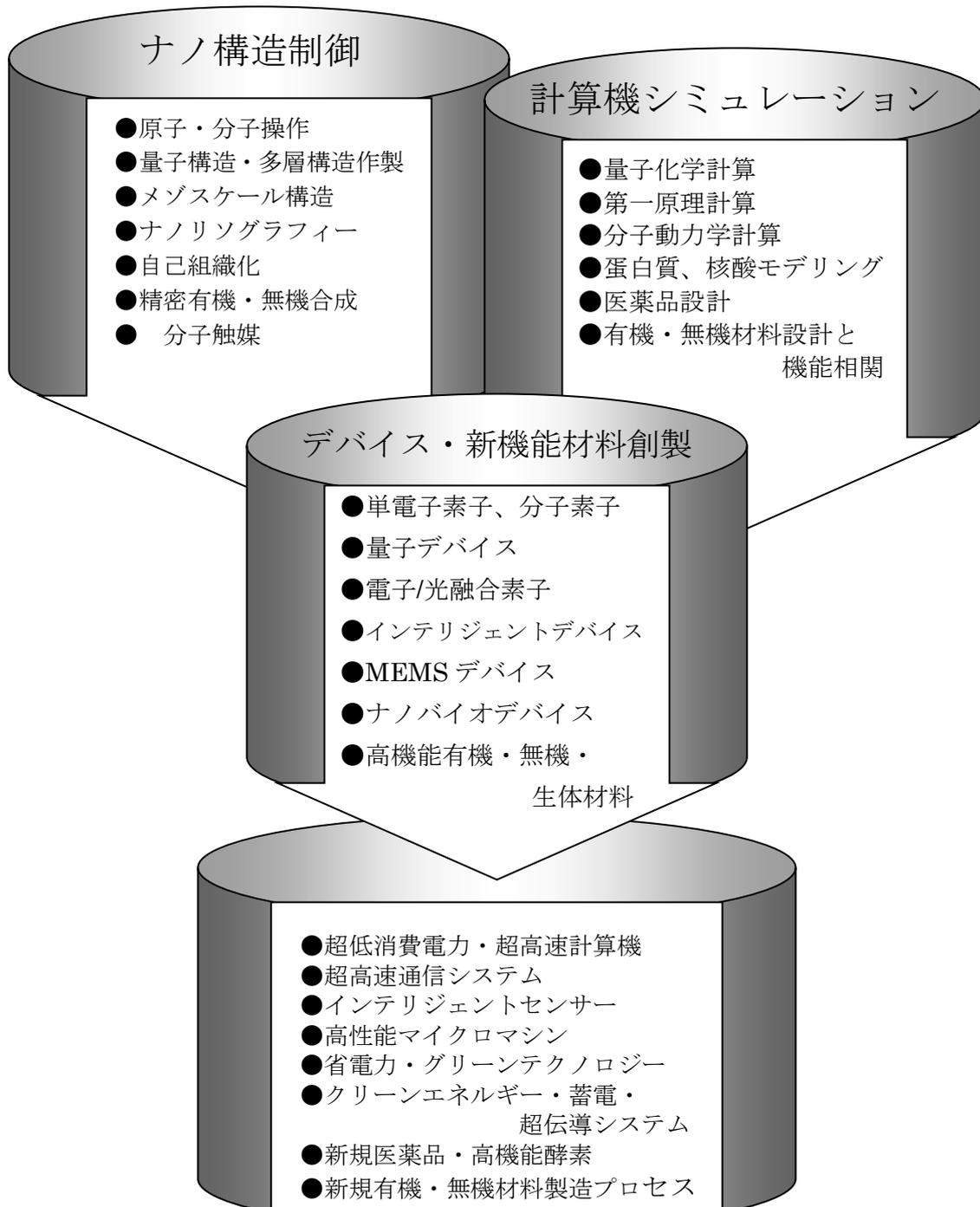
## 関連教員

上垣外正己	工学研究科	教授
八島栄次	工学研究科	教授
渡邊信久	工学研究科	教授
馬場嘉信	工学研究科	教授
美宅成樹	工学研究科	教授
堀 勝	工学研究科	教授
天野 浩	工学研究科	教授
水谷 孝	工学研究科	教授
齋藤 弥八	工学研究科	教授
宇治原徹	工学研究科	教授
山口雅史	工学研究科	准教授
大野雄高	工学研究科	准教授
丹司敬義	エコトピア科学研究所	教授
伊藤正行	理学研究科	教授
大内幸雄	理学研究科	准教授
田淵雅夫	シンクロトロン光研究センター	教授

### 1.3 VBLの研究内容 (Research Targets of VBL)

現在の情報化社会の進展を支えてきた半導体ナノエレクトロニクスの極限微細化と、次世代の機能材料創成のためのナノスケール分子構造制御の2つを中心課題として取り上げました。これらを先行的に検討し、その中から次世代の超高性能計算機、マイクロマシン、インテリジェント材料等の、次世代産業の中核となるキー技術の芽を創出します。

更に、極限微細化に伴って現れてくる量子効果をはじめとする新現象の解明を推進し、科学技術の進展に貢献するとともに、ナノプロセス技術に関するセンター・オブ・エクセレンスを目指します。



## 半導体ナノプロセスグループ

本グループでは、次世代のULSI(超大規模集積回路)、超高速光通信、高次機能光信号処理等の研究開発の共通基盤技術である半導体を中心とする高度ナノプロセス技術の開発と、本技術を用いた高次機能デバイスの創出を担当する。

### 概要

今日の高度情報化社会の進展を支えてきたSi LSI技術はそのデバイス・電極の微細化により飛躍的な発展を遂げてきた。数十nmのパターンルールを用いたULSIはすでに実用化されており、さらに微細なパターンルールによるULSIも視野に入りつつある。これらの技術を更に発展させていくことは今後も必要であるが、微細化をさらに進めていく場合、以下に示す課題をはじめとして、様々な困難が指摘されている。

- (1) 従来のフォトリソグラフィ、エッチング技術、薄膜形成技術に見られたパターン幅のゆらぎ、不純物濃度のゆらぎ、加工損傷等の影響は、デバイスの微細化に伴ってますます顕著となることが懸念される。
- (2) デバイス寸法が電子の波長程度になると、電子の波動性が現れる量子効果が顕著となり、従来の古典的な動作原理に基づくデバイスは正常動作しなくなる可能性がある。
- (3) デバイスの微細化とその高密度集積化はチップ当たりの消費電力の増大をもたらす許容消費電力の限界に近づきつつある。この問題に対処するためには、デバイス当たりの消費電力を飛躍的に低減するとともに、消費電力の少ない計算機アーキテクチャーを実現し得る新しいデバイス概念の創出が必要である。

一方、光通信や光情報処理の分野では、キーデバイスであるレーザーや光検出器の特性向上により、10Gb/sを越える超高速光通信が可能となった他、面発光レーザー等の面型光デバイスを利用した光スイッチ、光信号処理の研究が盛んになりつつある。しかし画像情報を扱う21世紀のマルチメディア時代においては、取り扱う情報量は現在の数桁以上と膨大なものになると言われ、これに対処するためには1Tb/s級超高速光通信、超並列光信号処理等の新技術の実現が必要と言われており、この実現のためには超高速動作の他に波長変換、光双安定などの新しい機能を持ったデバイスの開発が強く求められている。

以上の状況を踏まえ、これらの課題・要請に応えるため以下の基盤技術を検討する。

- (1) ゆらぎや損傷のない高度な半導体ナノプロセス技術の研究開発。具体的には原子レベルの寸法精度を有するナノ構造形成技術、損傷を導入しないでパターンを形成することが可能な、自己組織化技術等を確立するとともに、これらとエッチング加工技術を融合させたフレキシビリティの高い高度ナノプロセス技術を開発する。
- (2) この量子ナノプロセス技術を用いた高品質量子井戸、量子細線、量子箱等の量子ナノ構造の作製と評価。
- (3) 量子ナノ構造におけるキャリア輸送現象の解明とこれに基づく高次機能デバイスの創出。具

体的には電子の波動性に基づく量子効果の積極的な活用による、従来デバイスとは動作原理のまったく異なる新機能デバイスの創出。例えば共鳴トンネル効果を利用した負性抵抗機能素子、単一電子トンネル現象を利用した超低電力信号処理素子の研究開発。

- (4) 量子ナノ構造におけるフォトン-キャリア相互作用現象の解明と、これに基づく光デバイス、光・電子融合デバイスの創出。具体的には量子構造による光-キャリア閉じこめ効果、高い光非線形性を活用した波長変換デバイス、光双安定素子、超高速光変調素子、超高感度光検出素子の研究開発。

本研究グループは、これらの課題を解決するため、原子層レベルで厚み制御可能な分子線結晶成長装置と、真空中でナノメートル寸法レベルの極微細パターン形成が可能な電子線援用エッチング装置を組み合わせ、これらを真空トンネルを用いて結合した高度な装置を主要研究設備として導入し、これを共同利用方式で活用することにより、以下のテーマについて研究・開発を推進し、将来の半導体ナノプロセスの基盤となる技術の構築と新しいデバイスの創出を担当している。

なお本グループに参加している主要教員は以下のとおりである。

### グループ参加教員

竹田 美和	工学研究科	教授
中村 新男	工学研究科	教授
水谷 孝	工学研究科	教授
堀 勝	工学研究科	教授
天野 浩	工学研究科	教授
齋藤 弥八	工学研究科	教授
中里 和郎	工学研究科	教授
宇治原 徹	工学研究科	教授
山口 雅史	工学研究科	准教授
田淵 雅夫	シンクロトロン光研究センター	教授

### 研究テーマ名

- (a) 真空一貫技術を用いたナノプロセス技術の研究
- (b) 超薄膜量子井戸構造の作製とトンネル素子への応用に関する研究
- (c) 結合量子井戸構造の作製に関する研究
- (d) 結合量子井戸構造の光応用に関する研究
- (e) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の研究
- (f) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術のデバイス応用に関する研究
- (g) カーボンナノマテリアルの創製とデバイス応用
- (h) 窒化物半導体のナノ構造評価・制御とデバイス応用に関する研究

#### (a) 真空一貫技術を用いたナノプロセス技術の研究

分子線結晶成長装置と電子線援用エッチング装置と組み合わせた電子線援用加工・作製装置について、薄膜成長、加工条件を詳細に検討し、超高真空雰囲気中でナノメートルの微細パターンを実現する。

分子線結晶成長装置は原子層レベルで厚み制御が可能であり、これを用いることにより、原子層レベルで急峻な界面を有する量子井戸を実現する。また残留ガスと結晶品質との関係を詳細に検討し、 $10^6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度を有し、高い発光強度を有する高品質の結晶を実現する。

一方電子線援用エッチング装置では100keVで加速した5nm以下のビーム径を有する電子ビーム露光装置に、反応性ガスを導入することが可能となっており、これを用いてエッチング用レジスト材(半導体レジスト、無機レジスト、高分子レジスト)とエッチング選択比、解像度、電子線増速エッチング効果等との関係を解明する。また表面酸化膜がエッチング特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、エッチング室・成長室内ガスの付着と界面特性(移動度、発光効率)との関係を解明する。さらに反応性ガスの電子線源への影響解明、エッチング損傷の評価と無損傷エッチング条件の導出を行う。明らかにしたエッチング条件、成長条件を用いて高品質の量子箱構造を作製する。

#### (b) 量子井戸構造の作製と共鳴トンネルデバイスへの応用に関する研究

共鳴トンネルデバイスは電子のトンネル効果を利用しており、超高速動作が可能であるばかりか負性抵抗特性を有し、従来の古典的な動作原理に基づくデバイスとは異なるまったく新しい機能を持ったデバイスが期待できる。

このデバイスを実現するためには、大きな負性抵抗特性が必要であり、このための量子井戸構造を検討する。また消費電力を低減するためには動作電圧を小さくし谷電流を抑制することが有効であるが、これを実現するために新たな材料としてInAs系を選び、この材料系について、最適な量子井戸・障壁の組み合わせを明らかにする。また、高品質な量子井戸構造を作製するための成長温度、雰囲気ガス等の結晶成長条件を明らかにするとともに、基板との格子不整合を緩和するバッファ層について、最適な材料・層構造を検討する。またこのInAs系材料について、オーミック電極、ショットキ電極、エッチング条件等のデバイス製作条件を明らかにする。以上の技術を総合して共鳴トンネルデバイスを作製し低電力、高速動作、機能動作の可能性を明らかにする。

#### (c) 結合立体量子井戸構造の作製に関する研究

結合量子井戸構造の特徴は電子波動関数の制御と電子(電荷)移動の制御が容易であるところに特徴がある。この特徴は、従来から多重とすることによって超格子構造などの新しい概念に基づく材料・デバイスが提案されてきたが、本研究では平面構造の単なる積み重ねでなく、複数の量子井戸(量子細線・量子ドット)が三次元的に結合した立体結合量子井戸構造とすることにより、さらに高度化された多機能・高次機能デバイスの作製の可能性を研究する。

電子線援用微細加工装置は真空一貫プロセスによってナノメートルでの微細構造が作製可能

であり、微細構造を繰り返し作製することにより多層結合量子井戸構造並びに立体結合量子井戸構造の作製を試みる。さらに、この構造の、電子状態、フォノン、フォトンならびにこれらの相互作用を評価し、電子物性、光物性を明らかにする。

結合量子井戸構造における電子波動関数は外部電界、内部電界によって容易に制御できるが、この制御性は量子井戸間の結合の強さに依存している。立体構造における三次元的結合の特徴を計算機シミュレーションによって明らかにするとともに、実験的に検証する。次に、これらの結果を基に、立体結合量子井戸構造を用いる高次機能デバイス、電子波動関数の制御を利用する量子計算機等の可能性を明らかにする。

#### (d) 結合量子井戸構造の光応用に関する研究

超高速、大容量情報処理技術の要とされている光デバイスの開発では、超並列光演算素子の開発などの光デバイスの高次機能化に関する研究が必要である。結合量子井戸構造は、外部電界、外部磁界などによって容易にその光学的特性エネルギーが制御可能なことにあり、集積化することによって、超並列光演算が可能になる。本研究では、結合非対称多重量子井戸構造の光学的特性を評価することによって高機能化の可能性を明らかにするとともに、真空一貫ナノプロセス技術を用い、微細結合量子井戸構造の作製とその集積化に関する研究を行う。

まず、非対称多重量子井戸構造における電子波動関数の制御と電子・光結合、励起子等の特徴を明らかにするとともに、同構造の光非線形性を明らかにする。つぎに、電子線援用微細加工装置によりナノメートルのサイズの非対称結合量子井戸構造を作製し、微細化することによる光物性の変化を評価し、レーザ、変調器の高度化の可能性を明らかにする。さらに、微細結合量子井戸構造を平面上に集積することによって、光・光結合を明らかにし、集積形高次機能光電子融合デバイスの可能性を明らかにする。

#### (e) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の研究

物性の大きく異なる半導体材料からなる様々な量子構造を原子層レベルで精密作製するヘテロエピタキシャル技術を確立する。

ヘテロ構造や超格子構造、量子ドットを用いた将来デバイスにおいて室温で発現する高度な量子機能性を得るために、室温のエネルギー(数十 meV)より十分大きいエネルギー段差をヘテロ界面において実現しうるよう、組み合わせる材料の選択が重要である。更に、ヘテロ界面が意図した通りの急峻さやあるいは逆に傾斜を持って形成する制御性も重要である。本研究では、上記量子構造の基本例として、InP上にエピタキシャル成長したInP/GaInAs/InPを取り上げる。構造作製には多槽構造と基板回転機構を有する現有の全有機金属気相エピタキシャル成長装置や圧力バランスを精密に制御出来る機構を有する全有機金属気相エピタキシャル成長装置を用いる。また、そのヘテロ界面の評価には、X線 CTR 散乱法を用いる。

物性の大きく異なる材料からなる量子構造のエピタキシャル成長の可否は、成長初期の1~2原子層の成長如何で決まる。InP上 GaInAsを成長した後、InPキャップ層を成長する際の成長条件(ガス供給条件、成長中断条件、成長温度など)を変化させ、1原子層単位で制御された界面を得

るための最適成長条件を見いだす。その際、1原子層以下の構造分解能を有するX線CTR散乱法を用いる。また、蛍光EXAFS測定により、成長初期過程で形成されるマイクロ構造を明らかにする。これらの測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において行う。

得られた知見を基にして、InP/GaInAs/InP量子構造を作製し、そのヘテロ構造の制御性を定量的に論じる。上記量子構造の成長条件の最適化は、先に述べた原子レベルでの構造評価手法を有機的に結合させながら行う。

#### (f) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術のデバイス応用に関する研究

原子層制御ヘテロエピタキシャル技術により作製された半導体ヘテロ構造に基づき、室温で発現する高度な量子機能性を実験的に検証し、それらを有効に応用した新機能デバイスを実現する。

原子層で制御出来る成長プロセスは、超格子層に限らず、様々に応用可能である。具体的には、GaInP上のInAsP量子ドットの作製において、InAsP成長前のGaInP上に存在する原子の種類と量によって、InAsP量子ドットそのものの大きさと組成が大きく影響するが、これを制御して発光波長と半値幅(ここでは出来るだけ広げることを目的としている)を最適化出来る。GaAs/GaAsP超格子の各層の組成と厚さの制御および基板との組み合わせによる歪みの効果により、最適化されたエネルギーミニバンド構造が作り付けること出来る。

前者は、生体を対象としたOCT(Optical Coherence Tomography;光干渉断層撮影法)用光源として、中心波長1000nm、半値幅100nmという従来にない光源の作製に応用されている。また、後者は、SPLEEM(Spin Polarized Low Energy Electron Microscope)用電子源のフォトカソードとして不動の地位を確保しつつある。

いずれも、原子層レベルの制御成長技術とその構造評価法が相まって、可能となったデバイス作製である。

#### (g) カーボンナノマテリアルの創製とデバイス応用

カーボンナノチューブやフラーレンに代表されるナノカーボン材料の精密制御合成技術の確立と共に、超高集積デバイスや電子線源などの次世代電子デバイスの開発を行なう。また、新たなカーボン材料としてプラズマ化学気相成長法により合成されるカーボンナノウォールについても検討する。

ナノチューブ電子デバイスの作製技術については、ナノチューブの精密位置制御や半導体/金属の分離に加え、電極界面の制御、低ダメージ保護膜の形成が重要である。100keV電子ビーム露光装置を用いて、極微小触媒の精密配置とともに微細加工基板を用いたナノチューブの成長方向制御を行ない、ナノチューブの超高集積技術を確立する。また、プラズマ化学気相成長法による金属/半導体の分離成長技術について検討を行なう。電極界面については吸着分子が及ぼす影響を明らかにし、それを積極的に利用することで界面制御を行なう。また、界面特性は環境にも依存するため、原子層堆積技術による保護膜形成を含めて検討を行なう。

(h) 窒化物半導体のナノ構造評価・制御とデバイス応用に関する研究

窒化物半導体である GaN は近紫外領域から可視光領域を含み、近赤外領域までの光デバイスに適応する材料であり、青色発光ダイオードや Blue-lay Disk 用のレーザーダイオードに使用されていることが知られている。また、GaN は電子飽和ドリフト速度が高く、絶縁破壊電界が高いという特性をもつことから、従来から用いられている Si や GaAs などの半導体材料と比べて高周波・高出力が可能な電子デバイス材料として期待できる。そして、GaN は AlGaN 混晶とのヘテロ構造を形成することによって高性能なトランジスタ(HEMT)を作製することが可能である。

このような特徴を有する窒化物半導体の利点を最大限に生かすには高純度かつ欠陥の少ない結晶を成長するとともに、AlGaN や InGaN 膜と GaN 膜とのヘテロ界面をナノスケールで制御することが重要である。このためにはナノ構造の評価技術を構築するとともに、本技術を用いた結晶評価をとおしてナノ構造を制御した結晶成長条件を明らかにする。さらに本窒化物半導体結晶をデバイスに適用し、光デバイス・電子デバイスとしての可能性を明らかにする。

## ナノ構造設計グループ

次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御する必要がある。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。ナノ構造設計グループは、化学的シミュレーションを基にした高機能材料の分子設計と開発を担当する。

### 概要

現在の科学技術は、材料・エレクトロニクスを初めとして、多くの分野での新機能材料やレーザー技術、LSI等の開発に負うところが大きい。今後の次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御した材料の開発が不可欠である。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。そのために、材料開発のための分子設計を支援する計算システムは必須である。

本システムには、高性能計算サーバ2台とライセンスサーバー1台が含まれている。本システムは、最先端のナノスケールでの構造制御された新機能材料の創製に利用するためばかりではなく、次世代を担う大学院生の教育や研究にも利用されることを考慮している。このため、ソフトウェアは、ポリマー・有機材料；触媒・無機材料；電子・磁性材料の設計シミュレーションはもとより分子動力学や統計力学などの基礎から応用迄の計算もカバーした、Accelrys社の統合型分子設計支援システムMaterial StudioおよびDiscovery Studioをインストールしている。

本システムを用いれば

- 電子・光学・磁性材料の欠陥、電子状態、表界面の評価
- 無機結晶の構築と物性の理論的予測
- 新規光材料の設計と開発
- 高選択性固体触媒の設計と開発
- 高機能・高性能有機材料の設計
- 有機合成化合物や生体分子の構造機能相関の解明
- 有機分子の相互認識機構の解明
- ドラッグデザイン

などの研究への応用が、特殊な訓練等を受けることなく可能である。

## グループ参加教員

上垣外正己	工学研究科	教授
美宅 成樹	工学研究科	教授
渡邊 信久	工学研究科	教授
八島 栄次	工学研究科	教授
薩摩 篤	工学研究科	教授
馬場 嘉信	工学研究科	教授

## 研究テーマ名

- (a) 新機能有機材料の開発
- (b) 新機能無機材料の開発
- (c) タンパク質の構造と機能の解析、バイオインフォーマティクス
- (d) 触媒設計と開発
- (e) DNA分子解析ナノ構造構築

### (a) 新機能有機材料の開発

生命科学の進展にともなって、生体システムが有する特異的な分子認識機能・触媒機能を模倣し、それを越える機能材料の設計と開発が、分子材料科学の分野で極めて重要となっている。分子機能材料の素材としては、ポリペプチド、多糖誘導体などの生体関連高分子が最も有望である。

本テーマでは、分子レベル(マイクロレベル)から分子集合体レベル(マクロレベル)まで構造制御された高分子キラル分離剤を合目的に合成する技術と方法論を開発し、これにより得られる高分子を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用キラル固定相およびキラル分離膜として用い、キラル分子の選択的、効率的分離・分析に利用することを目的とする。また、分光学的手法と計算機化学の両方を組み合わせて用い、高分子の立体構造と不斉識別発現のメカニズムを分子レベルで解明し、より優れた不斉識別能を有する高分子材料の設計に役立てる。研究対象となる光学活性高分子は、セルロースやアミロース等からなる誘導体である。これら多糖類は、タンパク質、核酸と並んで主要な三大生体高分子であり、いずれも光学活性である。多糖類の代表であるセルロースは地球上に最も多く存在する高分子で、年間約1千億トンが光合成で生産されている。セルロースは衣食住のあらゆるところで利用されている重要な資源であるが、高付加価値の機能材料としての利用例は少ない。これら天然に豊富に存在する生分解性の天然高分子を原料に用いることにより、低コスト、低環境負荷をも実現できる材料の創製をめざす。

本テーマのもとに、以下の研究を進める。

### (1) 分子認識機能をもつ高分子の合成と応用

有機分子、例えば睡眠薬のサリドマイドには、右手と左手のようにお互いに鏡像の関係にある一対の分子(鏡像体)が存在する。生体はこれらを見分けるため、一方は薬となるが、他方は奇形を誘発する毒となる。以前は、このような鏡像体を分離する適当な方法および材料がなかったが、最近、セルロースやアミロースなどの多糖からなる光学活性高分子を充填剤として用いるクロマト法による光学分割により、サリドマイドのような医薬品を含む様々な鏡像体の分離が容易に行えることが、本グループにより示された。これを契機として、さらに優れた光学分割用充填剤の開発が、化学・薬学・医学など多方面から望まれている。そのためには、溶液および固体状態あるいは固液界面で、光学活性高分子が鏡像体と相互作用している様子を分子レベルで精密に解析する必要がある。本研究では、鏡像体と光学活性高分子間の相互作用と分子認識機能をコンピュータシミュレーションにより解析する。

21世紀に向けて新に有効な次世代の分子認識・機能材料を創製するためには、これら分子集合体をナノレベルで制御可能な技術の開発だけでなく、その正確な構造、物性と機能との相関についての基礎的研究が不可欠である。その技術は、有機超伝導体、レジスト、センサー、非線形光学材料などの電子材料を扱う多くの分野で活用される。一方で、得られる3次元構造情報をコンピュータで処理し解析することにより、類似分子の構造予測から、実用時の物性や挙動を原子レベルで解析し、ターゲットとなる材料を合目的的にデザインすることが可能になることから、さらに優れた超精密分子認識機能材料の分子設計・開発への指針となるシステムの開発を目指す。

### (2) 高選択性固体触媒の設計と開発

触媒は、温和な条件下での機能材料、生理活性物質の合成などに用いられ、その高機能・高選択化が従来にもまして求められている。しかし、その活性物質は微量で複雑な場合が多く、その機能が十分に明らかにされていない。この理由の一つには、触媒としては固体状態のものが多く、その活性点構造を解析する有効な方法がなかったことにあると思われる。本研究では、このような固体触媒の中心金属の電子状態や構造、反応系に存在する中間体、遷移状態モデル、触媒と反応物質との相互作用等について、量子化学計算、シミュレーションを駆使して詳細に検討し、触媒反応の機構の解明とさらに優れた新規触媒をデザインするための進路を見いだすことを目的としている。

### (3) 分子認識機能をもつ分子集合体のコンピュータシミュレーション

特定の分子が無秩序に集合しただけでは何ら作用を示さないが、一定の法則にしたがって高度に組織化された時に特異な機能を発現する例は、生命現象の根幹ともいえる遺伝子複製、タンパク質合成、酵素反応等によく知られている。この様な組織化分子集合体による高機能の発現は、未来技術を担う1)エネルギー変換技術(半導体、太陽電池など)、2)高性能膜(人工腎臓膜、分離膜など)、3)生体類似反応(合成酵素など)の開発などの最先端テクノロジーの分野でも中核をなす原理として働いている。一般にこれらの機能は複雑で、固体または半固体状態で発現することが多く、既存の分析機器を用いた解析は困難である。本研究では、これら複雑な分子集合体の構造と分子運動を精密にシミュレーションすることによって、機能と分子の構造ならびに集合状態と

の関連を明らかにし、人工酵素、人工抗体、人工核酸などの開発・設計に繋げることを目的とする。

#### (4) 精密構造制御されたポリマーの創製と機能化

次世代の高分子材料の開発のためには、これまで研究の主眼であった高分子の化学構造の調整のみによる物性制御から、高分子の立体構造や高分子集合体の構造制御による物性、機能発現の制御の段階へと進む必要がある。本研究は、様々な高分子について分子レベルから分子集合体レベルまでの構造制御技術を開発し、これにより得られる構造の整った高分子系の様々な物性、機能を調べることを目的とする。これにより、構造と物性、機能の関係が明らかになり、機能発現に適した構造を構築することにより、これまででない高性能な機能材料の創製が可能になる。また、計算機化学の手法を用いて、構造と機能発現のメカニズムを検討することにより、未知の高分子の物性予測を含めて理論的材料設計手法の確立の基礎を築く。研究対象となる高分子は、アクリル系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセチレン誘導体、ポリオレフィン類、ポリイソシアナートなどであり、熱物性、液晶性などから不斉分子に対する分子識別能、導電性など広範囲の物性、機能を検討する。

#### (b) 新機能無機材料の開発

##### (1) ナノポーラスSiCの発光特性のシミュレーション

表面をポーラスにしたSiCは緑～黄褐色のPLまたはEL発光することが、本グループにより示された。この発光現象がいわゆる量子閉じ込め効果に基づくものか、あるいは表面効果によるものかは、現在のところ明らかではない。そこで、本研究ではSiC粒子サイズのナノオーダーでの変化に対するバンド構造変化のシミュレーション、表面化学結合状態と表面準位のシミュレーション等を行い、ポーラスSiCの発光メカニズムの解明を目的とする。

##### (2) 無機-有機界面構造のシミュレーション

本研究では、代表的なセラミック粉体の形成工程に用いられる各種有機化合物を取り上げ、分子軌道計算を駆使して粒子-分子の界面構造を明らかにすることを目的としている。

##### (3) 機能性セラミックス薄膜調製のための前駆体の分子設計

機能性セラミックス薄膜を化学的手法であるゾルーゲル法により調整する場合に、目的とする機能を有する単結晶膜の組成、構造と前駆体分子である金属-有機化合物の構造についての関係はまだ十分に明らかにされていない。セラミックス前駆体としての適切な分子化合物は少なく、目的とする機能性セラミックスの調整のためには新たな金属-有機化合物を合成する必要がある。本研究では、機能性セラミックス薄膜の調製のための前駆体分子の設計を行うことを目的としている。

#### (c) タンパク質の構造と機能の解析、分子設計

X線結晶構造解析によるタンパク質の立体構造データの蓄積の結果、タンパク質は正しい立体構造をとってはじめてその機能を発現すること、タンパク質の示す諸性質の多くはその立体構造

から理解できることが広く認識されたため、現在では、生命で重要な役割を果たしているタンパク質の機能や性質を理解するためには、その立体構造情報は必須のものとなっている。このことは、タンパク質の立体構造情報が酵素の機能や安定性などの性質改良のための分子設計に用いられるなど、医学、薬学、工学といった広い分野にわたり必要とされていることから明らかである。

ポストゲノム時代における重要な課題は、遺伝子にコードされたタンパク質の機能を明らかにすることである。そのためには、「遺伝子の機能の解析」が必要だが、それには

- － 塩基配列から解析する
- － 生産物であるタンパク質の立体構造から機能を解析する

という二通りの方法がある。本テーマではタンパク質の構造から生命機能を解析するために以下の研究を進めている。

#### (1) セルラーゼ分解性細菌の細胞外分解装置セルロソームの構造と機能の解明

地球上で最も多い有機物は植物細胞壁成分である。バイオエタノール生産等、その有効利用は、地球温暖化や食料問題を解決する決め手の一つとして注目を集めている。我々高等生物は植物細胞壁を直接分解して利用することが出来ないが、自然界に存在する微生物には、これを分解する酵素システムが存在する。特に*Clostridium thermocellum*などのセルロース分解性細菌は、結晶性セルロースや他の植物細胞壁多糖類を非常に効率的に分解するセルロソームと呼ばれる分子量 2 MDa を超える巨大セルラーゼ複合体を細胞外に形成する。本研究では、モジュール酵素や機能ドメインの構造解析とそれらの複合体構造の解析により、その効率的な分解機構の分子メカニズムの解明に迫り、さらには、より効率的な分解マシナリーの設計を可能とすることを目指す。

#### (2) タンパク質に特異的に作用するリガンド(医薬品)の設計法の開発

医薬品の分子設計のためには、ターゲットと特異的に相互作用する分子(医薬品)を構築するシステムの開発が望まれる。本研究では、生命の保持と活動に重要な酵素と安定に結合するペプチドシステムの構築を遺伝子進化アルゴリズムと立体構造を基にした経験的ポテンシャルエネルギーとを組み合わせることにより進める。

#### (3) HIV関連タンパク質の構造解析と特異的に作用するリガンド(医薬品)の開発

HIVの宿主への感染経路では、プロテアーゼやインテグラーゼ等々、いくつかの特異的なタンパク質が働いている。また、宿主側にもレトロウイルスの増殖を抑制する生体宿主因子がある。こうしたタンパク質を標的として各種のリガンド(医薬品)が開発されている。本研究では、X線結晶構造解析によって、そうしたタンパク質の構造を明らかにするとともに、計算シミュレーションによる特異的リガンドの設計を行うことで、新たな機序による抗HIV薬剤の創薬に結びつけることを目標としている。

#### (d) 触媒設計と開発

### (1) 金属錯体および担持金属酸化物の構造と触媒活性

錯体触媒においては活性を持つ金属は配位子に囲まれている。その触媒作用は、配位子の数、種類、結合距離と結合角に大きく依存する。担持触媒においては、担持された金属種または金属酸化物種が活性種となるが、その活性は活性種の局所構造によって大きく異なり、この局所構造は担持体の表面構造、電子状態に大きく左右される。特に、担持される化学種が、極低濃度で高分散の場合はその影響が顕著であり、分散性にも大きく影響される。従って、本研究ではシリカ表面上での金属酸化物種の表面構造の解析とコンピュータシミュレーションによる検討を行う。

### (2) ディーゼル脱硝用担持金属ナノクラスター触媒の構造制御

ディーゼル脱硝を狙った担持金属触媒上での炭化水素 NO 還元反応においては、反応場に依存して金属ナノクラスターが可逆的に生成し、これらはしばしば活性促進や劣化の原因となる。本研究では新規に開発した in-situ UV-Vis およびコンピュータ支援を通して表面ナノクラスター種のダイナミクス解析を行い、ディーゼル脱硝触媒開発の触媒設計指針を得る。

### (3) 層間修飾型リン酸バナジル触媒の設計

触媒構造の精密な制御を目的として、vanadyl alkylphosphate 層状化合物を利用したブタン選択酸化用ピロリン酸バナジル触媒の新規助触媒添加法を検討する。Vanadyl alkylphosphate 層状化合物は有機層の柱で支えられたナノサイズの空間を有する。この層間の修飾を利用した、固体触媒の精密な構造制御を進める。

### (4) ニューラルネットワークによる触媒設計

触媒劣化予測法としての、ニューラルネットワークによる情報工学的な解析法の可能性を検討する。MTG反応におけるゼオライト触媒の劣化挙動を例として、ニューラルネットワークを用いた知識ベースの構築とシステムの検証を行う。

### (e) DNA分子解析ナノ構造構築

DNA分子解析のための最適ナノ構造を構築するための理論計算とシミュレーションを進める。このナノ構造について、ナノ微細加工技術や分子ナノテクノロジーなどを駆使して、新規ナノ構造体に基づくナノバイオデバイスを創製し、ナノ空間における生体分子や細胞の特異的な現象を解明するためのナノ空間科学を創成するための研究を展開する。また、ナノ空間科学とナノ空間工学を融合することで、ゲノム解析により明らかになってきた疾患関連遺伝子や疾患関連タンパク質を計測することによる簡便・迅速な疾患の診断・予防技術を開発し、オーダーメイド医療を確立する研究を進めるとともに、分子イメージング技術や1分子技術により1分子DNAシーケンス技術や疾患の新規治療技術を開発する。さらに、細胞内の全ての反応を解析・シミュレーションできるシステムバイオロジーを確立するための研究開発を進める。

## 有機分子ナノプロセスグループ

本グループでは、分子素子の可能性などに関連した電子機能性をもつ有機化合物、とくにその超薄膜およびそれらが形成する界面機能に着目し、半導体素子に代わる分子素子の開発研究に必要なナノプロセス技術およびそれらの基本原理や基礎動作の解明を担当するものである。

分子系超構造の一つの典型例が有機多層膜であり、最も基本的な2層膜、3層膜を用いた有機電界発光素子、有機太陽電池などについて盛んな研究が行われている他、より多くの膜を累積して超格子的な秩序までが試みられている。又、広い意味では配向高分子を用いた液晶表示素子や高分子／液晶ハイブリッド系材料などもこれらの仲間として良いであろう。さらに近年では自己組織化に伴う膜形成が注目されるに至っており、ナノメートルオーダーの分子を用いて単一で機能を発現させようとする試みはすでに各方面で進行しつつある。しかしながら、このような系で優れた機能や特性を得るためには様々な困難が指摘されており、解決すべき問題点は多い。一例を挙げると、

- (1) その構成要素である(a)各層(b)各有機／有機界面、さらに多層膜を成長させる基板や電極まで考えると、(c)種々の有機／無機界面まで含めた全体について構造や電子構造を制御することが必要となる、
- (2) 様々な機能を持つ有機化合物の超薄膜製法には、各々物質固有の制限がある。例えば非常に興味深い特性を示すイオン性色素、高分子、生体関連物質等の系は加熱により分解してしまう場合が多く、真空蒸着やMBEなどのドライプロセスが適用できない、
- (3) 超薄膜分子素子の質や機能の向上には、構造や分子配向の精密な制御が望ましいが、特異な形状をした有機化合物を思うがまま配向制御することは非常に困難である。一部には自己組織化膜やLB膜等の応用が報告されているが、応用範囲は非常にせまい。

以上の点を踏まえて、われわれのグループでは次のような研究課題を設定する。

- (1) 有機、無機、金属、半導体を問わず各種基板上に有機分子超薄膜を形成する場合の配向構造の決定とその支配因子の探求。
- (2) 有機分子／各種基板における界面電子構造の決定と電子物性への影響
- (3) 分解・損傷の心配が無く広い物質範囲に適用可能で、薄膜の精密制御が可能で、かつ高真空のクリーンな環境下での製膜が可能な新しいナノプロセス技術の開発。

本研究グループは、上記の課題を解決するために、表面評価分光装置を新たに導入する。本装置は、いくつかの高性能分析装置で構成されており、主要性能は本資料末に添付されているが、(1)超高真空表面解析装置においては $10^{-10}$  Torr以下の超清浄高真空環境下で機能性有

機分子の膜を作成することができ、成長の過程は(2)波長可変楕円偏光解析装置や、低速電子線回折・オージェ電子分光装置を使ってモニターする。又(3)超高真空走査トンネル顕微鏡装置を付属させ、薄膜の構造形成過程を調べる。

作製された薄膜の電子構造は、紫外光電子分光装置を使って検討する一方、サブピコ秒(0.1 psec)のレーザー光パルスが発生できる波長可変超短パルスレーザー装置を用いて、作成された薄膜の光物性、特に超高速の光応答現象や光の波長変換作用を利用した物性研究が行える。

## グループ参加教員

大内 幸雄

理学研究科

准教授

## 研究テーマ名

- (a)和周波発生振動分光法等の非線形光学プローブを用いた有機／有機及び有機／半導体基板界面における分子吸着姿勢に関する研究
- (b)有機／金属接合界面の電子構造に関する基礎的研究
- (c)溶液クラスタービーム法による超薄膜作成プロセスに関する研究

(a)和周波発生振動分光法等の非線形光学プローブを用いた有機／有機及び有機／半導体基板界面における分子吸着姿勢に関する研究

非線形光学プローブは系の対称性に関する要請から、表面もしくは界面について選択性の非常に高い非破壊プローブであることが知られている。本研究においては、様々な有機機能性分子が各種基板に対して自己組織化もしくは基板との相互作用により超薄膜を形成する場合について、波長可変超短パルスレーザー装置を用いた非線形分光法により、膜形成過程や秩序構造に関して詳細な評価を行う。又、波長可変楕円偏光解析装置は超薄膜の光学定数の導出や成長過程のモニターに威力を発揮すると考えられる為、非線形分光法と併用して解析にあたる。これらの知見を基礎にして、真空蒸着、MBE等で得られる超薄膜の構造制御への指針とする。

(b)有機／金属接合界面の電子構造に関する基礎的研究

電子機能を有する大分子や高分子について、金属や半導体との界面での電氣的、光学的研究が多く行われているが、基板が清浄性に問題がある場合や適切に規定されていない場合が多く、問題となっている。又、界面の電子構造についても、無機固体で発展してきたバンド理論をそのまま機械的に流用することが多いが、この点に関しても有機化合物の様な電子の局在性の高い系については、適用そのものの妥当性が基本的問題として残っている。本研究においては超高真空表面解析装置を導入することにより、これらの点を明らかにすべく、精密に制御された手法で無機基板上に有機超薄膜を作成し、低速電子線回折、光電子分光、ケルビン法による仕事関数測定、逆光電子分光及び超高真空走査トンネル顕微鏡装置などの諸法を組み合わせ(a)有機超薄

膜の成長時における構造、配向、(b)被占準位、空準位の構造、(c)バンドの曲がり、等の表面、界面電子構造およびこれらの諸量の相関についての総合的に検討し、ナノプロセス技術の土台になる界面現象の基礎的理解を得ることを目的とする。

(c) 溶液ジェットビーム法による超薄膜作成プロセスに関する研究

超薄膜作成プロセスの新しい手法として、溶液ジェットビーム法による製膜技術の検討を行う。この方法は、溶液を真空中に噴射し、噴射条件を適当に選ぶことで溶質分子を含む溶液の液滴を発生し、これを真空中の基板に堆積させて製膜するものである。溶液になりさえすれば試料として扱えるので対象化合物の範囲は広く、真空蒸着の様に熱分解の危険もない。又、吹き付け時間などの条件制御により、膜厚の精密制御が可能である。さらに、真空中での製膜であるので、真空系の構成を工夫すれば、超高真空のシステム中にも直接製膜できる可能性がある。これらの諸条件を検討し、広範な有機機能性物質の超薄膜作成に関するナノプロセス技術の確立を目指す。

## 強相関電子系酸化物ナノ物性グループ

固体中の電子は、イオン殻が作る周期ポテンシャル中をクーロン斥力によって互いに避けあいながら運動している。この電子が持つ遍歴性と強い電子間相互作用による局在性が拮抗した領域では、半導体物理学で成功したバンド描像が破綻し、電子相関による多体効果があらわれる。このような電子系は強相関電子系と呼ばれ、固体物理学の中で主要な研究課題の一つである。強相関電子系では、高温超伝導、金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗効果、熱電効果、異常ホール効果、マルチフェロイック物性など興味ある物性が発現し、これら異常金属相近傍の物性研究を通じて新しい物理概念が構築されて来た。また、このような特異な物性を利用すると、強相関電子系は、超高速で応答する新しい機能性電子材料となる可能性を秘めており、強相関電子系の研究は新規機能性材料の基礎研究として位置づけられる。現在、この分野では、電子が持つスピン・電荷・軌道の自由度がおりなす複合物性が興味の対象になっており、多彩な切り口から研究が展開されている。

本研究グループでは、遷移金属酸化物を主な研究対象にして、強相関電子系における特異な物性の開拓とその発現機構の解明を目指し、核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)法を主たる測定手段とする実験的研究を行って来た。原子核の核スピンは周囲の電子系の電子スピンと弱い超微細相互作用で結合しているので、NMRはクールなプローブとして電子系を乱すことなく、電子系の静的・動的情報をマイクロに得ることができる。この特徴を生かすと、NMRは固体物性を研究する上で強力な測定手段になる。本研究では、このNMRの特徴を生かして、新規超伝導体の発現機構と電子状態の解明、金属絶縁体転移近傍の量子物性の開拓と発現機構の解明、幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系の新奇物性の開拓、高圧下NMR技術の開発とそれを用いた新規な高圧物性の探究などを目的とした研究を行う。

### グループ参加教員

伊藤 正行	理学研究科	教授
小林 義明	理学研究科	准教授
清水 康弘	理学研究科	講師

### 研究テーマ名

- (a) 鉄系超伝導体の超伝導発現機構に関する研究
- (b) 金属絶縁体転移近傍の量子物性に関する研究
- (c) 幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系に関する研究
- (d) 高圧NMR技術の開発と高圧物性に関する研究

(a) 鉄系超伝導体の超伝導機構に関する研究

2008年に発見された鉄系超伝導体は、新しい超伝導体としてその超伝導発現機構に興味を持たれている。現在、超伝導対の対称性に関して、磁氣的相互作用を媒介とした  $S_{\pm}$ 対称性と軌道揺らぎを媒介とした  $S_{++}$ 対称性の間で論争が続いている。本研究では、先ず、良質の試料を合成し、電気抵抗、磁化率、比熱、熱電能などのバルク測定から輸送特性、磁性、超伝導特性を調べ、さらに、NMR測定を用いて超伝導発現機構と局所的な電子状態の解明を目指す。

(b) 金属絶縁体転移近傍の量子物性に関する研究

遷移金属酸化物では、電子間相互作用による金属絶縁体移(モット転移)が起き、このモット転移近傍の金属相や絶縁体相では、多彩で新奇な物性が発現する。バナジウム酸化物における金属絶縁体転移、クロム酸化物における電荷の不均一化、コバルト酸化物におけるスピン状態と熱電特性、マルチフェロイック物質の相関物性などについて研究を行う。

(c) 幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系に関する研究

三角格子、パイロクロア格子などの幾何学的フラストレーションを持つ強相関電子系では、電子が持つ電荷・スピン・軌道の自由度とフラストレーション効果が相まって、重い電子系的振る舞い、多量体から形成されるスピン・シングレット状態、スピン液体など新奇な物性が発現する。NMRを用いて、これらフラストレーションに起因する物性の発現機構の解明と新規物性の開拓を目指した研究を行う。また、これらの物性には、電子の軌道状態が密接にからんでおり、軌道状態を知ることが重要である。NMRを用いた軌道自由度の測定方法の確立も目指す。

(d) 高圧NMR技術の開発と高圧物性に関する研究

圧力は、強相関電子系の物性を研究する上で、重要な外部パラメーターであり、圧力によって物性は大きく変わる。約3.5GPaまでの圧力を発生可能なピストン・シリンダー型圧力セル、約10GPaの圧力を発生できるブリッジマン・アンビル型圧力セルなどを用いたNMR実験を行い、強相関電子系の高圧力下で現れる新規な物性の探索を行う。同時に、より高い圧力を発生させることが可能なNMR測定用高圧セルの開発を進める。

## 高分子ナノ組織化プロセスグループ

機能性高分子のさらなる発展のためには、精密な分子設計とそれを実現する合成手法の開発とともに、その高分子のポテンシャルを十分に発揮できるナノ組織構造を構築し、配列・配向する技術が不可欠である。本グループでは、有機デバイスに関連した光・電子機能性をもつ高分子化合物ならびに液晶性高分子、ブロックコポリマーなどを研究対象とし、とくに基板との相互作用の大きい超薄膜および単分子膜に着目した高分子ナノ組織体の配向プロセスや配向化による性能向上や高機能化を目指す。これら研究に必要な、ナノ組織配向プロセス技術や構造評価手法の開発を行う。

蒸気圧を持たない高分子はドライプロセスを用いることができず、その薄膜調製にはスピンキャストやディップコートなどの高分子溶液から塗布する手法が用いられることがほとんどである。しかし、高分子が結晶相、液晶相や相分離構造などのナノおよびメソスケールの組織構造を持つときには、単に塗布しただけでは、これら構造の配向制御は難しい。本研究グループでは、機能性高分子をはじめとする、様々な高分子系材料を、分子レベル、高分子鎖スケール、相分離ドメインスケールに、階層的な構造スケールに適した配列・配向手法を開発し、得られるナノ組織構造による材料の高機能化、新たな機能発現を目指す。また、高分子系物質の配列・配向制御は、先に挙げた階層構造を配列・再配列、配向・再配向をダイナミックに制御する必要があり、液晶化合物を好例とした“階層的に動く”材料開発も視野に入れ、新たな高分子材料の創出に挑む。

以上の点を踏まえて、われわれのグループでは次のような研究課題を設定する。

- (1) 液晶性を利用した、高分子系化合物のナノ・メソ構造の配向・配列制御手法の開発
- (2) 高分子系材料が形成する階層構造の光配向手法の開発
- (3) 単分子膜形成手法にもとづく機能性高分子の主鎖配向膜・積層制御膜の光・電子物性
- (4) 有機無機ハイブリッドから調製されるメソ多孔材料の配向制御

## グループ参加教員

永野 修作

VBL専任

准教授

## 研究テーマ名

- (a) 光応答性液晶ブロック共重合によるマイクロ相分離構造の光配向制御
- (b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発
- (c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究
- (d) グラフト化による高分子液晶相の配向制御に関する研究

(a) 光応答性液晶ブロック共重合によるマイクロ相分離構造の光配向制御

ナノオーダーの規則構造を示すブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、ナノパターン材料への応用が期待され、近年、その配列・配向制御手法の研究が盛んに行われている。本研究では、光応答性分子と液晶性を組み合わせたブロック共重合体を分子設計することにより、マイクロ相分離構造を配向制御する光プロセス技術を開発する。光配向過程や配向度を追跡する評価手法を開発し、液晶配向およびマイクロ相分離構造の階層的な光配向メカニズムの解明を試みることで、新たな動的制御可能なナノ材料の創出を目指す。

(b) メソポーラスシリカ垂直配向技術の開発

界面活性剤を鋳型としてゾル-ゲル法によって調製されるメソポーラスシリカは、2 から 50 ナノメートル径の均一な細孔を周期的に有する大きな比表面積を有し、触媒担体や吸着剤として応用されている。一般に、多孔質シリカは粉末で得られることが多く、仮に膜として得た場合においても、その細孔の向きは揃っていない。細孔が一方向に配向した配向多孔質シリカ膜は、特に、細孔の向きが基板に対して垂直な、垂直配向多孔質シリカ膜は、大きな比表面積を有効に活用できることから、より幅広い分野での応用が期待されている。本研究では、調製時の界面活性剤のリオトロピック液晶性に着目し、液晶の界面配向制御手法や構造相転移に基づき、メソポーラスシリカの垂直配向手法を開発する。

(c) 疎水性導電性高分子の単分子膜形成手法の開発と電子伝導性に関する研究

アルキル鎖の導入により溶解性を高めた共役系高分子は、有機半導体デバイスに広く応用されているが、疎水的な高分子であるため、その成膜法はスピコート法やキャスト法のみであり、分子組織化研究の分野では対象外の物質系であった。本研究グループは、そのような極性基を持たない疎水的な高分子系であっても、理想的な単分子膜を形成する手法や主鎖配向手法を提案している。本研究では、この単分子膜形成手法を高分子半導体に展開し、単分子膜や主鎖配向単分子膜および多層累積が調製できるボトムアップ型の高分子ナノ組織化手法の確立し、有機デバイス開発に極めて重要な知見となる高分子超薄膜・界面および光・電子機能性高分子の構造と物性の相関を研究することを目的とする。

(d) グラフト化による高分子液晶相の配向制御に関する研究

塗布法にて調製される高分子薄膜は、一般的に、高分子主鎖が基板と平行に配向する。固体材料の表面処理手法として高分子グラフト膜が挙げられ、近年、リビングラジカル重合の発展により、高分子主鎖が表面から垂直方向に延伸される高密度なグラフト膜「ポリマーブラシ」の調製が簡便に行われるようになった。本研究では、このポリマーブラシの主鎖配向を液晶性高分子に適用することにより、高分子液晶の新たな配向制御手法の開発および配向応答性の向上を図る研究を行う。

## 1.4 VBLの主要設備 (Research Facilities and Equipments)

### 主要装置

1. 電子線援用ナノプロセスシステム
2. ナノ構造設計システム
3. 有機気相エピタキシャル成長装置と走査プローブ顕微鏡
4. 表面評価分光装置

#### 1. 電子線援用ナノプロセスシステム

このシステムは、次世代の高機能ナノエレクトロニクスデバイスを実現するための主要技術である、高次機能ナノプロセス技術を開発するために用いられる。このシステムは、

(1) 電子線援用エッチング装置

(2) 分子線結晶成長装置

の二つの主要装置からなり、これら二つの装置は超高真空トンネルにより相互に接続される。

電子線援用エッチング装置は、直径を5nm以下までに絞った電子線と反応性ガスにより、超高真空中で10nm以下の微細なパターンを形成することが可能である。

分子線結晶成長装置は、超高真空の成長室・ベーキング室・試料導入室により構成されており、品質の高い1nm以下の極薄膜を成長することが可能である。

二つの装置が真空中で接続されているため、ナノスケールの微細パターンの形成と薄膜成長を、大気に曝すことなく超高真空中で繰り返すことが可能であり、高品質のナノ構造の実現が可能である。

#### 2. ナノ構造設計システム

次世代の機能材料の創製・開発のためには、分子をナノスケールで精密に制御することが必要である。この目的のためには、予めコンピュータで分子を構築し、分子レベルでの構造や物性のシミュレーションに加えて、これら分子の集合体をナノオーダーで制御するために分子間の相互作用もシミュレーションする必要がある。そのために役立つのが、分子設計を支援する3次元グラフィックスシステムである。

ハードウェアは高性能グラフィックスサーバ1台とグラフィックスワークステーション3台、PC端末4台からなっている。ソフトウェアは、ポリマー・有機材料;触媒・無機材料;電子・磁性材料の設計シミュレーションはもとより分子動力学や統計力学などの計算もカバーした、Materials DesignのMEDIAシステム(2009年10月からはアクセルリス社のMaterial Studio)およびCCGのMOEシステム(2009年10月からはアクセルリス社のDiscovery Studio)がインストールされている。

#### 3. 有機気相エピタキシャル成長装置と走査プローブ顕微鏡

このシステムは、半金属と半導体のヘテロ接合を用いた新しい物性・機能の発現とその光磁気デバイスへの応用を目指した研究に使われている。これは、常圧に近い気体雰囲気を用いる有機金属エピタキシャル(MOVPE)成長装置と超高真空の走査プローブ顕微鏡(SPM)が超高真空

トンネルで接続されたユニークなシステムである。基板をのせたホルダーをMOVPE装置とSPM間で移動させることによって、成長・搬送・測定を大気に晒すことなく行える。

MOVPE装置では、希土類リン化合物とInPなどのⅢ－Ⅴ族半導体のヘテロ構造を成長させることが可能である。SPMは、超高真空における走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡および磁気力顕微鏡としての機能を持つので、ナノスケールの分解能で構造と物性・電子状態を同時に評価することができる。試料ステージの温度が20Kから750Kの範囲で可変で、電子状態の変化を原子スケールで観測する研究や磁気相転移現象を50nmの空間分解能で観察する研究に用いることが可能である。半導体量子ドットの構造とギャップとの関係や、半金属であるErPの量子サイズ効果をナノスケールで調べる研究に利用されている。

#### 4. 表面評価分光装置

表面評価分光装置 高次機能ナノプロセス技術を構築するためには、ナノメートル( $10^{-9}$ m)スケールで構造制御された薄膜を、構造及び電子構造の観点から詳細に評価・分析することが必要とされている。この要請に応えるため、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーでは表面評価分光装置を導入し、機能発現に関する基礎物性の探求を目指している。

本装置は、いくつかの高性能分析装置で構成されている。(1)超高真空表面解析装置では $10^{-10}$ Torr以下の超清浄高真空環境下で機能性有機分子の膜を作成することができる。膜の成長は高精度に制御されていて、その様子は光の反射のわずかな変化を計測する。(2)波長可変楕円偏光解析装置や、電子の回折などを利用した低速電子線回折・オージェ電子分光装置を使ってモニターすることが出来る。(3)超高真空走査トンネル顕微鏡装置は、非常に鋭利な針を表面に添って走査することにより原子や分子の像を実際に観測するもので、これも薄膜の構造形成過程を調べるのに十分な分解能をもっている。

作成された薄膜の電子構造は、紫外光電子分光装置を使って調べることができる。サブピコ秒(0.1 psec)のレーザー光パルスが発生できる波長可変超短パルスレーザー装置を用いることにより、作成された薄膜の光物性、特に超高速の光応答現象や光の波長変換作用を利用した物性研究が行える。

## 研究・教育環境／オープンワークスペース

- ・ベンチャーホール (3F)

VBL における研究成果の発表や、国内外の招聘研究者らによる講演に等に利用される情報発信スペース。最新のAV機器を備え、椅子席で100名を収容可能。可動間仕切りを解放すればラウンジと一体的な使用が可能となり、大規模なイベントにも対応できる。

- ・ラウンジ (3F)

VBLで活動する研究者たちの交流・懇親スペース。常時開放され、様々な組み合わせが可能なテーブルにより少人数から大人数まで、多彩なディスカッションやパーティーなどの場を提供。

- ・セミナー室、ミーティングルーム (4F, 3F)

VBLで活動する研究者のディスカッションや小規模なセミナーのためのスペース。

- ・招へい研究者の研究スペース (4F)

VBLの招へい研究者が滞在期間中、研究やデスクワークを行なうためのスペース。

## 2. VBLの教育・広報活動

(VBL Educational Events and Publicity Works)



## 2.1 VBL シンポジウム (VBL Symposium)

平成24年12月4日(火)、5日(水)の両日、VBL ベンチャーホールにおいて、第16回VBL シンポジウムが開催されました。

本年度は「最先端計測技術と物性」というメインテーマの下、合計9名の先生方の講演がなされました。初日は、「電子顕微鏡を用いた微細構造解析の現状」をテーマとし、東京大学の幾原雄一先生と科学技術振興機構(JST)・九州大学の陣内浩司先生による招待講演、名古屋大学の武藤俊介先生、佐々木勝寛先生、丹司敬義先生による講演がなされました。最先端の解析法と観察法についての研究成果を交えた大変興味深い内容でした。2日目は「遷移金属化合物の磁性・超伝導研究の現状」をテーマとし、遷移金属酸化物や化合物で最近発見された新奇な磁性や超伝導などの物性について、早稲田大学の勝藤拓郎先生と東京大学の上田寛先生による招待講演、名古屋大学の伊藤正行先生、小林義明先生による講演がなされました。



講演会の様子：左から幾原雄一先生(東京大学)、陣内浩二先生(九州大学・JST)、勝藤拓郎先生(早稲田大学)、上田寛先生(東京大学)

上記講演の他、VBL が担当する最先端理工学特論の一環として、名古屋大学の小林義明先生と川崎忠寛先生によるNMR と電子顕微鏡に関する講演も行われ、活発な質疑応答がなされました。2日間を通し、最先端の研究の一端に触れることが出来た興味深いシンポジウムでした。

### プログラム

平成24年12月4日(火) 13:00~17:00 「電子顕微鏡による微細構造解析の現状」

「高分解能走査透過顕微鏡による原子構造解析」東大院工・幾原雄一

「高分解能電子エネルギー損出分光法」名大院工・武藤俊介

「高分子材料の三次元構造解析」JST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト・陣内浩司

「金属微粒子のガス中高温その場観察」名大院工・佐々木勝寛

「電子線ホログラフィーによる燃料電池材料の観察」名大エコトピア・丹司敬義

平成24年12月5日(水) 9:00~12:00 「遷移金属化合物の磁性・超伝導研究の現状」

「遷移金属酸化物の物質開発」東大物性研・上田寛

「軌道自由度を持つ強相関電子系の物性」早大先進理工・勝藤拓郎

「NMR で見た強相関電子系の磁性と軌道状態」名大院理・伊藤正行

「鉄系超伝導体のNMR(仮)」名大院理・小林義明

## 2.2 VBLセミナー (VBL Seminars)

VBL セミナーは、最新の研究の動向について専門外の方にもわかりやすく紹介するためのもので、非常勤研究員や招聘研究員の方々を講師に招いて開催された。本節にはその記録として、セミナー開催時の広報文を示す。なお、各セミナーの出席名簿記入者数は下記の通りであった。

第1回	第2回	第3回
10	15	20

### 平成 24 年度第 1 回 VBL セミナー

(1st VBL seminar、 2012)

日時：平成 24 年 7 月 11 日(月) 13:00~14:30

場所：名古屋大学工学部工学研究科 131 講義室

題目：Synthesis of Fine Calcium Titanate Particles by Flux Method and Their Photocatalytic Performances for Hydrogen Production

Prof. CHASKAR Manohar Ganpat (Baburaoji Gholap 大学・VBL 招聘研究員)

要旨：

Fine calcium titanate particles were synthesized by the flux method: The fine particles were obtained by heating a mixture of solutes (calcium carbonate and titanium oxide) in flux such as NaCl at high temperature such as 1100 0C, holding this temperature for a long time such as 10 h, and then cooling gradually or rapidly. Several samples were synthesized by using this method in various condition with different ratio of the solutes in the flux (5, 10, 15, 20 mol% of solutes in the NaCl flux), and characterized by DR-UV-VIS, XRD, SEM and BET measurements. As a result, some samples with fine particles were successfully obtained. These samples were loaded with Pt-cocatalyst by the photodeposition method and examined for the photocatalytic tests for hydrogen production. In this seminar, the correlation among the synthesis condition, the structure of the photocatalysts and the photocatalytic activity will be presented and discussed.

開催報告：

CHASKAR 教授はVBL 招聘外国人研究員 ( 客員教授) として4 月16 日から7 月14日までの約3ヶ月間滞在し、新規な光触媒の合成法に関する共同研究を行い、学生に対する研究上の指導と議論を行いました。本セミナーでは、「Synthesis of Fine Calcium Titanate Particles by Flux Method and Their Photocatalytic Performances for Hydrogen Production」というタイトルで、フラックス法を応用した半導体光触媒微粒子の合成とキャラクタリゼーション、及び、それらの光触媒の水分解反応にお

ける活性評価に関する講演が行われました。水の完全分解のための光触媒の高活性化を達成するには、欠陥が少なく完全結晶に近い微結晶であって、かつ高い比表面積をもつことが望ましいと考えられています。フラックス法は、古くから知られる結晶合成法の一つで、融剤（フラックス）と共に原料を高温で融解させてゆっくりと徐冷することで大きな結晶が得られる方法ですが、この方法を応用して、調製パラメータを最適化すれば、高活性な光触媒微粒子を合成することができると考え、研究が開始されました。CHASKAR 教授は、特に冷却時の冷却速度が重要であることを実験結果と共に示し、実際に得られた結晶粉末のSEM 画像や、XRD、DR-UV-vis スペクトルと、光触媒的水分解反応における活性を比べながら、フラックス法を応用する際の必要な指針を示され、加えて、今後さらに高活性な光触媒を得るためのアイデアも紹介されました。微結晶の合成に関するパラメータと結晶の発現・成長に関して、さらには光触媒にとって望ましい構造について、それぞれ学ぶことができました。教員、学生、さらには名大名誉教授・服部忠先生にも参加いただき、計10名余が参加し、活発な議論が行われました。

吉田 寿雄（工学研究科化学・生物工学専攻）

## 平成 24 年度第 2 回 VBL セミナー

(2nd VBL seminar、 2012)

日時：平成24年7月31日（火）16時～17時30分

場所：名古屋大学フロンティアプラザ（VBL）3階ミーティングルーム

題目：Ionic liquids: electrochemical basics and metal deposition study

Prof. Wei Zhou（VBL 招聘研究員・上海大学化学系）

要旨：

Ionic liquids as liquid salts have attracted much interests, especially in electrochemistry. As novel alternatives to conventional electrolyte solvent, ionic liquids give electrochemists numerous possibilities of new applications and devices. Herein, the electrode/ionic liquids interface has been studied by differential capacitance measurements, which proves that the ionic liquids present special characteristics at the electrode interface comparing with aqueous solution. Electrodeposition of magnesium, which could not be accomplished in aqueous solution, has been realized by the employment of ionic liquids.

開催報告：

VBL 外国人招聘研究者としてお招きした上海大学（中国）化学科の周尉（Wei ZHOU）准教授により、表記セミナーが平成24年7月31日16時から18時00分までVBL セミナー室にて開催されました。講演題目は「Ionic Liquids: Electrochemical Basics and Metal Deposition Study」で、最近特に注目を集めているイオン液体を題材に取り上げ、イオン液体を用いた金属電析を中心にサイクリックボルタングラムと微分容量測定、ならびに赤外分光やラマン分光などを用いたイオン液体/電境界面の構造変化を初学者にも分かり易く解説されました。イオン液体は液体であるにもかかわらず

ず内部に高い構造性を有していることが知られており、それが電極界面における酸化・還元に強い影響を及ぼしています。イオン液体の系では、特にMg電析に効果のあることが明らかにされました。

15名ほどの参加者によって、電極界面構造に関して白熱した議論が戦わされ、予定していた時間を大幅に超過する活気あるセミナーになりました。

大内 幸雄（理学研究科 物質理学専攻）

## 平成 24 年度第 3 回 VBL セミナー

(3rd VBL seminar, 2012)

日時：平成24年9月6日（木）15時～16時30分

場所：名古屋大学VBL4階セミナー室

題目：Local structure of dilute and concentrated nitride semiconductors and hydrogenation effects

**Prof. F. Boscherini（VBL招聘研究員，ポローニャ大学(イタリア)）**

要旨：

A review will be made of recent applications of X-ray absorption fine structure (XAFS) and related techniques to the study of the local atomic and electronic structure of dilute and concentrated nitride semiconductors, with special emphasis on the identification of the defects induced by low energy hydrogen irradiation. I will make a brief introduction to the XAFS technique with synchrotron radiation, illustrating the basic physical mechanism, the measurement method and how information on the local structural properties of materials is obtained. Dilute nitrides of the type  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ( $x \sim 1\%$ ) exhibit a range of interesting and useful physical properties, including an unexpected red shift of the band gap caused by N incorporation. The red shift can be reversibly eliminated by exposure to low energy hydrogen beams. By using N K-edge XAFS aided by DFT and full multiple scattering structural and spectral simulations we have been able to determine that the defect responsible for the band gap variation consists in two H atoms linked to a N one in a quasi  $C_{2v}$  symmetry geometry [13]. Complementary to our XAFS investigations (which probe the conduction band DOS), we have very recently used X-ray Emission Spectroscopy (XES) to probe the changes in the valence band DOS induced by hydrogenation by analyzing the lineshape of the valence to N 1s transitions. The XES results show that the opening of the band gap induced by H is locally due to an upward shift of the conduction band minimum while the position of the valence band maximum is unaffected. Concentrated nitrides such as  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys are attracting considerable interest since the band gap spans a wide spectral range as a function of  $x$ . Also in this case, hydrogen irradiation causes an increase in the band gap. We will present and discuss high quality N edge XANES spectra of pristine  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys and atom specific spectral simulations which illustrate the link between local structural distortions and the XAFS lineshape. Also in this case, the effects of hydrogenation have been studied by a combination of XAFS and DFT simulations of candidate defective structures.

開催報告：

平成24年9月6日(木)15時00分からVBL 4階のセミナー室にて、平成24年度にVBLの外国人招聘研究員として招聘された外国人研究者の一人、Federico Boscherini氏による、2012年度第3回VBLセミナーが開催されました。氏は、X線吸収分光の分野で顕著な業績を挙げておられる研究者で、今回は日本でも盛んに研究が行われている窒化物半導体の評価にX線吸収分光を応用された結果を中心にご講演を頂きました。当日は約20名の聴衆にお集まりいただき、講演の後、予定の時間を30分以上も超えて質疑応答が続くような会となりました。講演を頂いたBoscherini氏にはもちろん、お集まりいただいた皆様にも感謝いたしたいと思います。

田淵 雅夫 (シンクロトロン光研究センター)

## 平成 24 年度第 4 回 VBL セミナー

(4th VBL seminar, 2012)

日時：平成24年11月16日(金) 16時～17時30分

場所：工学部3号館 322講義室

題目：Electrial Properties and Electronic Devices Based on Low Dimensional Nanomaterials

Prof. Cheol Jin Lee (VBL招聘研究員, 高麗大学教授)

## 平成 24 年度第 5 回 VBL セミナー

(5th VBL seminar, 2012)

日時：平成24年12月5日(金) 16時30分～18時

場所：名古屋大学VBL4F セミナー室

題目：LASER MOLECULAR BEAM EPITAXY:GROWTH OF METALS AND OXIDES

Prof. N. Sokolov (VBL招聘研究員, ヨッフエ物理工学研究所研究グループ長/教授 (ロシア))

題目：A look inside epitaxial cobalt (nickel) nanoparticles with a 3D reciprocal space imaging carried out by GIXD, RHEED and GISAXS

S. Suturin (VBL招聘研究員, ヨッフエ物理工学研所 シニア研究員(ロシア))

題目: Dichroic Soft X-ray reflectivity as a tool to study ultrathin anisotropic organic layers

Prof. L. Pasquali (VBL招聘研究員, モデナ/ レッジオエミリア大学助教(イタリア))

## 2.3 VBL講義 (VBL Lectures and Experiments)

### ベンチャービジネス特論 I

我が国の産業の基礎を、あるいは最先端を担うべきベンチャー企業の層が薄いことは頻繁に指摘されます。このことの原因の一部は、海外との制度の違いによるものですが、欧米の研究者や大学生との意識の差に起因する所も少なくありません。この様な状況に対して、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーでは、1)「大学の研究」を事業化/起業する際に研究者として必要な知識と達成すべき目標を明確にする、2)大学の研究成果を基にした企業での技術開発・事業化、企業内起業やベンチャー起業の実例を示す、3)これによって大学の研究をベースにしたベンチャー起業を考える際の筋道を明らかにする、などのことを目的とした大学院の科目を平成16年度より開講しました。

2012年度も下記の内容で、担当の講義としてベンチャービジネス特論が開講されました。ベンチャービジネス特論 I は、例年非常に多数の学生に受講して頂いている講義で、本年度も500名以上の受講者を数え、例年同様の賑わいのある講義となりました。本年度から、新たに本学工学研究科から馬場先生を講師にお招きして、ナノバイオの分析や医療といったまさにホットな話題を提供していただいております。としての授業中の様子を見ても、少なからぬ数の学生が真剣な興味をもって講義内容に集中し、熱心に質問する姿が見られました。特に近年、講義後の質問者の数が増える傾向にあり、世間的にはベンチャービジネスが一頃ほどは派手に取り上げられなくなり、社会的には景気が良くない状況が続く中でも、受講生には一定割合でベンチャー企業に興味を持つ人が一定割合でいて、それが増加気味であることは、日本の将来のことを考えても頼もしい気がします。本講義が、この様にベンチャー起業に興味を持った学生に少しでも有益な授業となり、将来、本当に起業を目指す人を増やすことに少しでも寄与できていれば幸いです。

ベンチャービジネス特論 I では、下記の表に示す内容で1日に2~3コマの授業を行い、通常の講義よりも短期に集中した形をとりました。受講学生数は非常に多く、本年度も定常的に400名を超える受講生のいる非常に活気のある授業となりました。講義をお願いした先生方からは、非常に熱のこもったお話を頂き、教育的な効果のある授業になったものと考えています。

#### 平成24年度 ベンチャービジネス特論 I

4/19(木)	イントロダクション	名古屋大学 准教授	永野修作
4/26(木)	事業化と起業の知識と準備 大学の研究から事業化起業へ(1)	アセット・ウィッツ 代表取締役	南部修太郎
5/10(木)	大学の研究から事業化起業へ(2) 事業化の推進	アセット・ウィッツ 代表取締役	南部修太郎
5/24(木)	「青色LEDの開発・事業化と 今後の窒化ガリウム系材料の展望」	豊田合成 常務取締役	太田光一
6/7(木)	「ナノバイオデバイスが拓く未来医療 ～ナノ空間生命科学から医療デバイス実用化へ～」	名古屋大学 教授	馬場嘉信
6/14(木)	メタルジェットプリンターの開発と応用ビジネス ファイバー砥石の開発と応用ビジネス	メジエップ代表取締役	山口勝美
6/21(木)	研究成果を特許化するための知識と準備	名古屋大学 助教	瀧真悟
	まとめ	名古屋大学 准教授	永野修作

## 最先端理工学特論および実験

VBLでは、教育プログラムの一環として、工学研究科および理学研究科の大学院生を対象に、「最先端理工学特論」および「最先端理工学実験」を実施しています。その目標は、最先端の理学・工学の研究動向を学び、また、その研究を行うために必要な高度な実験に関する知識と技術を習得することです。最先端理工学実験は、VBLの最先端の実験設備を利用して実験を行う大学院生向けの講義で、ナノプロセス分野およびCAD分野の実験実習を行っています。本実験は、受講生に最先端の実験設備に触れる機会を与え、自由に利用できることを前提に、何を測定できるか？どのような実験が可能か？を学生自身で考え、研究テーマを提案することで、自主的に研究計画を組み立てる能力を養うことを狙いとしています。これらの研究成果は、平成24年11月30日にVBLベンチャーホールにて行われた成果発表会にて、報告されました。

## 最先端理工学実験 CAD 分野

VBLでは、工学における最先端研究の動向を学び、また、その研究を行うために必要な高度なCADシミュレーションに関する技術を習得することを目的として、大学院の学生を対象とした最先端理工学実験(CAD分野)を実施しています。実験にはアクセルリスのDiscoveryStudioとMaterialStudioのシステムを使用し、バイオサイエンス系とマテリアルサイエンス系それぞれのテーマで計算機シミュレーションが可能となっています。今年度は、マテリアルサイエンス系13名、バイオサイエンス系4名の受講者で、約一ヶ月の間隔で導入と応用の2度の講習を実施し、各自の研究に直結したテーマで計算機シミュレーションを行ないました。

## 最先端理工学実験ナノプロセス分野

本年度ナノプロセス分野には3名の学生から応募があり、テーマ内容や実験内容等を相談した結果、「高分子ナノ材料の配向フィルムの作製と構造観察」をテーマに選び、それぞれの学生が自分にできる技術や知識を駆使して、日頃扱ったことのないような材料や実験手法についての勉強を行いつつ、実験および研究を進めました。この実験の中で身に付けた新しい考え方や手法を自分たちが行っている修論作成の為に研究にフィードバックすることも念頭に、約2週間の期間で集中的に実験を行い、一定の成果を得ることができたと考えています。

以下、発表が行われた研究テーマと受講者です。

平成 24 年度 最先端理工学実験 成果発表会

日時：平成 24 年 11 月 30 日(金) 9:00～

場所：ベンチャービジネスラボラトリー、3F ベンチャーホール

1. 「TAA ファミリータンパク質 AtaA の構造的知見に基づく X 線結晶構造解析用コンストラクトの設計」  
M1 吉本 将悟
2. 「中間バンド型太陽電池に向けた超格子構造によるミニバンドの直接観察」 M1 志村
3. 「ポルフィリン部位を有する二重らせんホウ素錯体の合成と構造」 M1 山本 慎也
4. 「プロテアーゼ前駆体「saruA-c01」へのアミノ酸変異導入による熱安定性の評価」 M1 木股 浩貴
5. 「キラルアミンを用いたカルボキシル基を有しメタターフェニル骨格を単位構造とするオリゴマーの二重らせん誘起」 D1 牧口 航
6. 「テンプレートをを用いた相補的二重らせんの合成」 M1 田邊 純樹
7. 「Acinetobacter sp. Tol 5 の FimH のホモロジーモデリングとマンノース結合能予測」 M1 岡野 葵
8. 「インデン誘導体における主鎖近傍の置換基による影響」 M1 橋本 将大
9. 「光開始剤の置換基変化による吸光特性変化」 M1 山岡 大智
10. 「嵩高いオキサゾリン保護メタクリレートのラジカル重合」 M1 池田 直人
11. 「深海微生物由来ジヒドロ葉酸還元酵素の圧力適応機構の考察」 D1 山田 裕之
12. 「液晶-液晶ジブロック共重合体の液晶相の構造と配向制御」 M1 別府功一郎
13. 「金ナノロッドを含むブロック共重合体薄膜の内部構造解析」 M1 中村 梓友子
14. 「液晶性ブロック共重合体薄膜における光応答性と内部構造解析」 M2 土肥知樹
15. 「液晶相転移を利用した垂直配向メソポーラス膜の調整と内部構造解析」 M2 釜 由布子

## 2.4 講習会 (Training Courses)

### 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安全講習会を開催した。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 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2012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。

### レーザーリソグラフィ利用者講習会

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 $\mu$ m(描画スピード10mm<sup>2</sup>/min)と0.6 $\mu$ m(描画スピード

3.0 mm<sup>2</sup>/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。光学またはエアー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。利用には本講習会を義務づけている。

## 2.5 刊行物（VBL Publications）

VBLでは、広報活動の一環として、年に2回のVBLニュースの発行と、2年に一度のVBLパンフレットの更新を行っている。本年度は、VBL ニュース 33、34 号の発行と、VBL パンフレットの更新を行った。

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

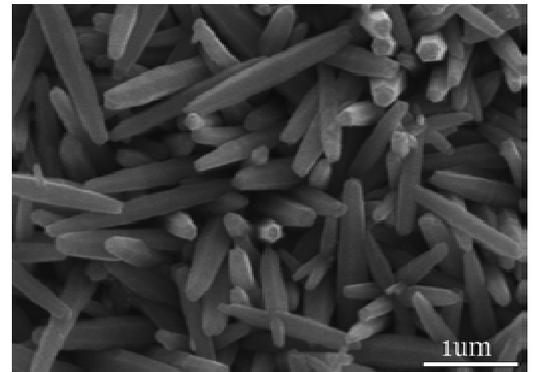
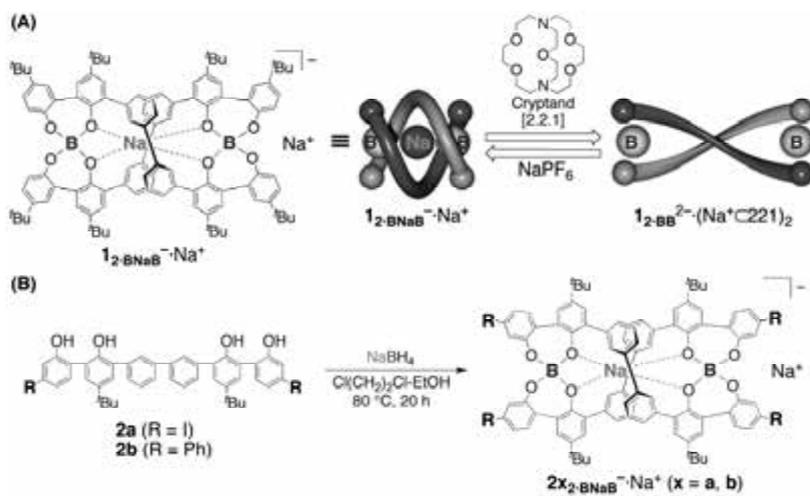


図2  
Top-view SEM micrograph of ZnO nanorods prepared by cathodic electrochemical deposition method on gold electrode.  
研究紹介(2)より

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<sup>1)</sup>, 附属プラズマナノ工学研究センター<sup>2)</sup>  
堀 勝<sup>1)</sup>、鈴木 俊哉<sup>1)</sup>、竹田 圭吾<sup>1)</sup>、近藤 博基<sup>2)</sup>、石川 健治<sup>2)</sup>、関根 誠<sup>2)</sup>

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、H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> 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、電子放出が起こりやすくなった。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 sp<sup>2</sup>C-N, sp<sup>3</sup>C-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。

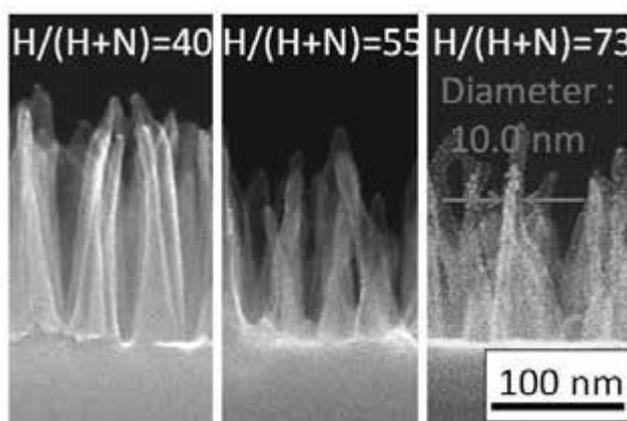


図1. H と N ラジカル制御によるパターン形状の変化。

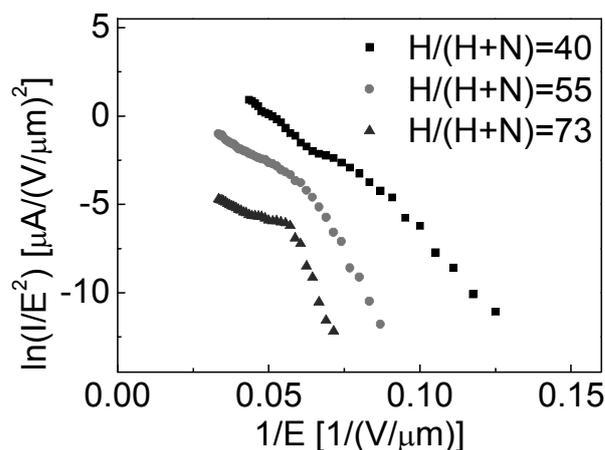


図2 Fowler-Nordheim (F-N) プロット。

# 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

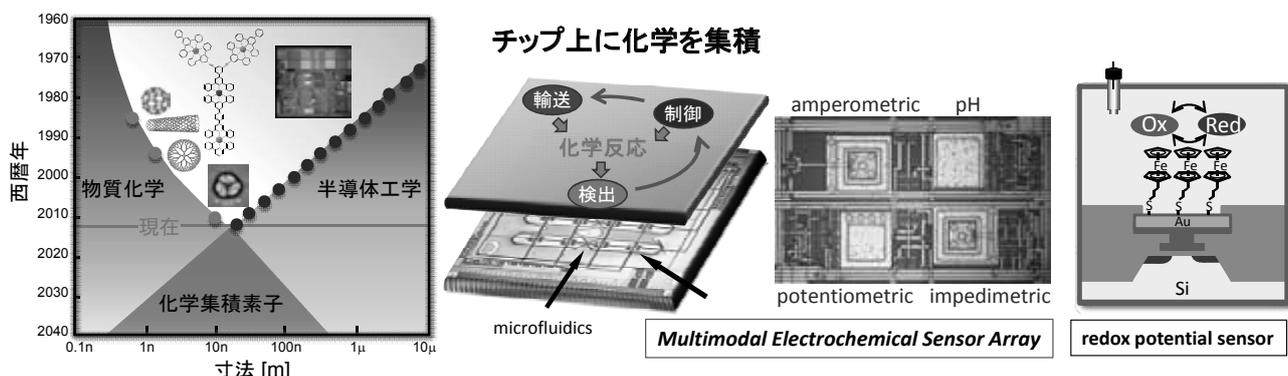
半導体の微細加工は 10 nm の領域に到達する一方、物質化学は 10 nm の分子超構造体を自由に設計できる段階に至り、これらを融合した化学集積回路が今後大きな分野に成長すると予想される。ここで化学集積回路と呼んでいるのは2つデバイスを指す。1つは、チップ上で様々な化学反応を検出・制御する、化学を集積するデバイスである。もう1つは、再構成生体分子・機能性分子を集積回路の部品として用いた新機能デバイスである。

### 1. チップ上に化学を集積

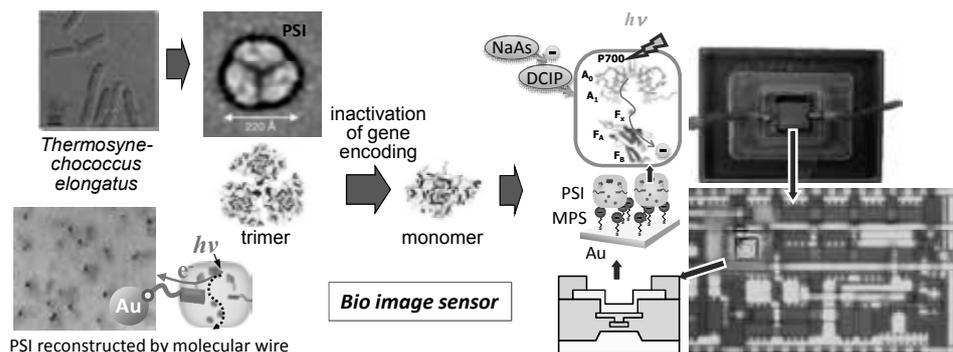
1 cm 角程度の半導体チップ上で化学反応を検出・制御することにより、種々の生体分子を検出することができる。オンチップ電気化学計測の特長として、(1) ノイズに強く微小信号を捉えることができる、(2) 高速 (1  $\mu$  s)・局所 (1  $\mu$  m) 計測、(3) 同時並列計測による化学反応分布の実時間観測・多種反応の同時計測、(4) 温度・電界・磁界・溶液の流れによる化学反応の制御、(5) 小型化等があげられる。応用として、食の安全・健康に対する不安の解消・感染症の水際防止、体質にあったケア、在宅医療や予防医療に適した小型可搬型診断検査システムが考えられる。電気化学計測は potentiometric (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  $\mu$  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

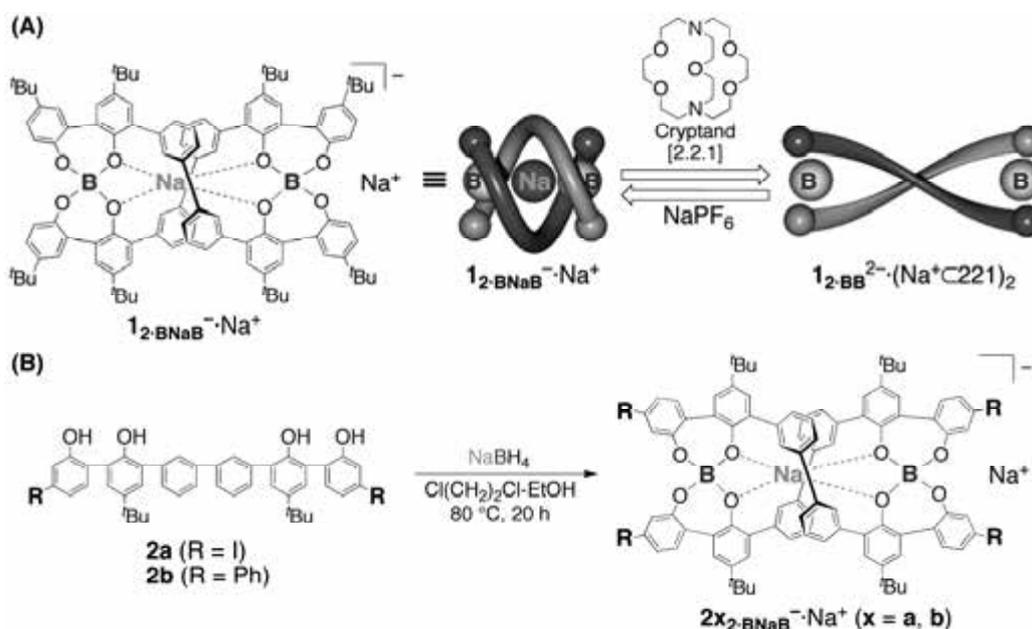


# 研究成果報告 (1)

## 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 ( $\text{NaBH}_4$ ) 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)<sup>1)</sup>。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  $\text{Na}^+$  イオンが定量的に除去され、そこに  $\text{NaPF}_6$  を加えると再び中心部に  $\text{Na}^+$  イオンが取り込まれ、これらのホウ素ヘリケートも  $\text{Na}^+$  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<sup>2)</sup>。



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.

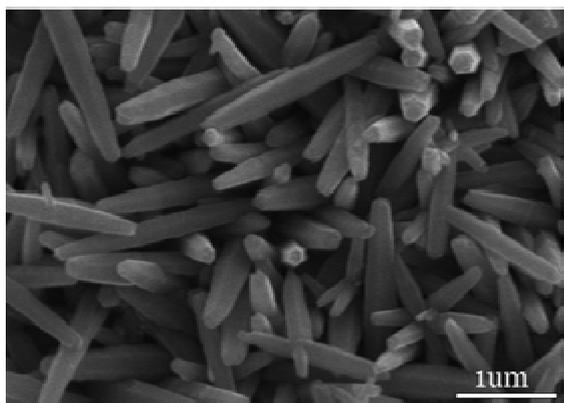


Fig.1. Top-view SEM micrograph of ZnO nanorods prepared by cathodic electrochemical deposition method on gold electrode.

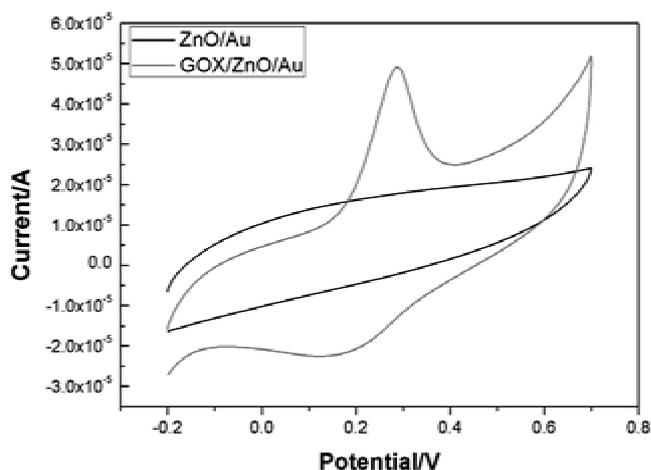


Fig.2. Cyclic voltammetric sweep curve for the ZnO/Au and GOx/ZnO/Au electrode in PBS buffer with 1 mM D-glucose (pH 7.4) in the range of -0.2 to 0.7 V.

## 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  $\mu$  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 (SiO<sub>2</sub>/Au). Finally, various amounts of SiO<sub>2</sub>/Au colloids were added to the aged AuCl<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, followed by formaldehyde to form the GNSs. The GNSs are electronegative.

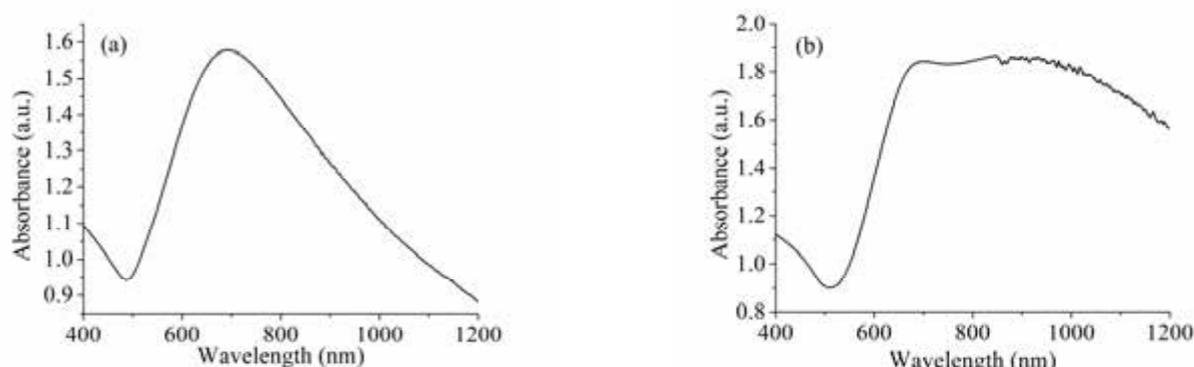


Figure 1. Absorption spectra of GNSs with core diameter of (a) 90 nm and (b) 170 nm

## 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うと、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 $\mu$ m(描画スピード10 $\text{mm}^2/\text{min}$ )と0.6 $\mu$ m(描画スピード3.0 $\text{mm}^2/\text{min}$ )の2つ、デフォルトは1 $\mu$ 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.

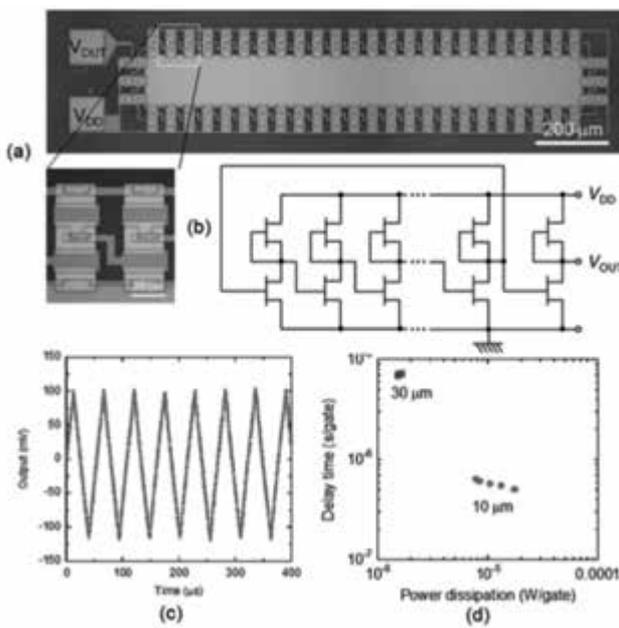


図2 作製した53段CNT-TFTリング発振器の(a)チップ写真,(b)回路図,(c)発振波形,(d)動作速度(遅延時間)と消費電力の関係(図中の数字はチャンネル長)(3ページ)。

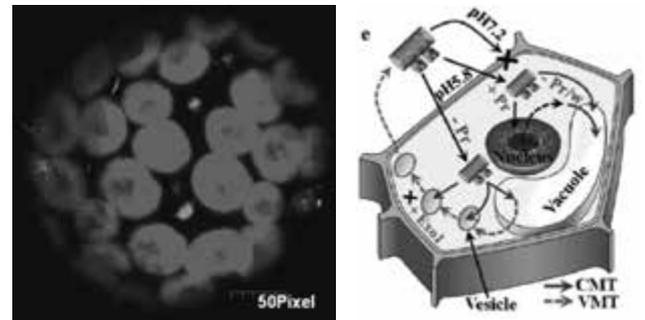


図2 植物細胞に導入したCNT(緑色)と植物細胞へのCNT導入経路(4ページ)

## CONTENTS

ベンチャービジネス特論I実施報告	2
最先端理工学実験報告	2
カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ集積回路の実現	3
カーボンナノチューブによる植物細胞への遺伝子導入	4
ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を光で並べる、動かす	5
第16回 VBL シンポジウム	6
平成24年度第1回 VBL セミナー報告	7
平成24年度第2回 VBL セミナー報告	8
平成24年度第3回 VBL セミナー報告	8

## ベンチャービジネス特論I実施報告

VBLでは、将来に起業または事業化を考える上で何が必要となるかを学ぶ、大学院学生を対象とした講義を行っております。この講義の特徴は、研究者としてはなじみの薄い、起業や事業化に際して必要となる経営や法律等に関する知識を得ることを目的としています。大学での研究をもとに起業、あるいは事業化することを想定し、その際に必要となる、最低限の知識と問題点を明確に示すことを目指しています。そのための概略の講義を行なうと共に、学内外の講師を招聘し、名古屋大学での研究成果をもとにした技術開発や事業化の例、名古屋大学の教員が起業した例などが具体的に聴講できるようになっています。

受講学生数は、年々増加しており、本年度は受講生が500名を越えました。これほど多くの受講があるのは、ベンチャービジネスや新規事業に興味を持つ学生が非常に多く、研究をビジネスに結びつける意欲の高さを感じさせるものでした。

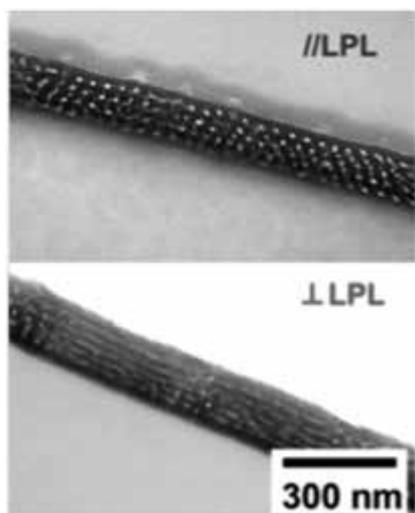


(株) アセットウィッツ南部修太郎先生の講義風景

## 最先端理工学実験報告

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 永野 修作  
シンクロトン光研究センター 渡邊 信久

最先端理工学実験は、VBLにある最先端の実験設備を利用して受講生に最先端の実験設備に触れる機会を与える実習科目で、CAD分野の計算機実験とナノプロセス分野の実験を実施しています。CAD分野では、アクセルリスのMaterials StudioとDiscovery Studioを用いてマテリアルサイエンス系、バイオサイエンス系それぞれのテーマで計算機シミュレーションが可能です(右図)。本年度は、マテリアルサイエンス系13名、バイオサイエンス系4名の受講者で、約一ヶ月の間隔で導入と応用の2度の講習を実施し、各自の研究に直結したテーマで計算機実験を行いました。また、ナノプロセス分野には3名の学生の応募があり、高分子ナノ材料の配向フィルムの作製と構造観察(左図)という課題で集中的に実験を行い、一定の成果を得ることができました。全受講者の成果発表会を11月30日に行い、異分野の学生間で活発に討論を行いました。



ブロック共重合体配向フィルムの断面観察



構造未知タンパク質のホモロジーモデル結果

# カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ集積回路の実現

工学研究科 量子工学専攻 水谷 孝, 岸本 茂\*

カーボンナノチューブ (CNT) は、高い電子 / 正孔移動度、フレキシブル性、透明性などの特長を有し、将来の高速・高機能電子デバイス用チャンネルとして期待されている。しかし CNT は、カイラル指数に依存して半導体にも金属にもなるという大きな課題があった。これに対し我々は、プラズマ化学気相成長法 (P-CVD) では、トランジスタのドレイン電流変調特性において、半導体的に振舞う CNT を優先的に成長できることを実証した。この特長を生かして、今回この P-CVD 成長技術を、CNT ネットワークをチャンネルとする薄膜トランジスタ (TFT) およびその集積回路作製に適用し、108 個のトランジスタからなる中規模集積回路 (MSI) の高速動作に成功した。

CNT-TFT は石英基板上に作製し、バックゲート構造を有する。チャンネル長が  $10\mu\text{m}$  と CNT-TFT では比較的短く、また高密度ネットワーク (パーコレーション値しきい値の約3倍) をチャンネルとして用いたにも関わらず、ドレイン電流の高いオン / オフ比が実現できた。これにより高速動作にとって重要な、高電流密度動作が可能となった。半導体 CNT の優先成長技術を適用したことが貢献している。CNT-TFT 集積回路としては、53 段インバーターより構成されるリング発振器を作製した。出力バッファも含めると CNT-TFT の総数は 108 素子である。明瞭な発振波形を観測し、発振周波数から見積もった動作速度は  $0.51\mu\text{s}/\text{gate}$  であった。ナノカーボン集積回路では、最大規模かつ最高速度であり、アクティブマトリクス型ディスプレイに適用可能な速度である。リング発振器ではすべてのトランジスタが正常動作する必要がある、今回開発した技術の、成熟度が十分に高いことを示している。

\*ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー兼務

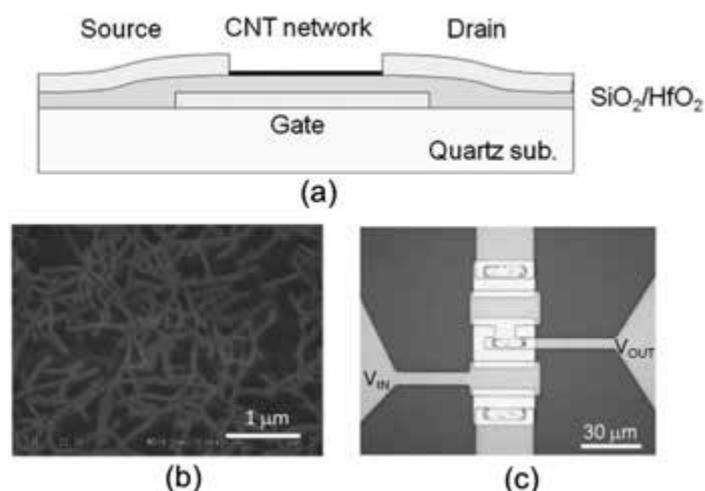


図1 作製した CNT-TFT の (a) 断面模式図, (b) CNT ネットワークの SEM 像, (c) CNT-TFT インバーターの顕微鏡写真。

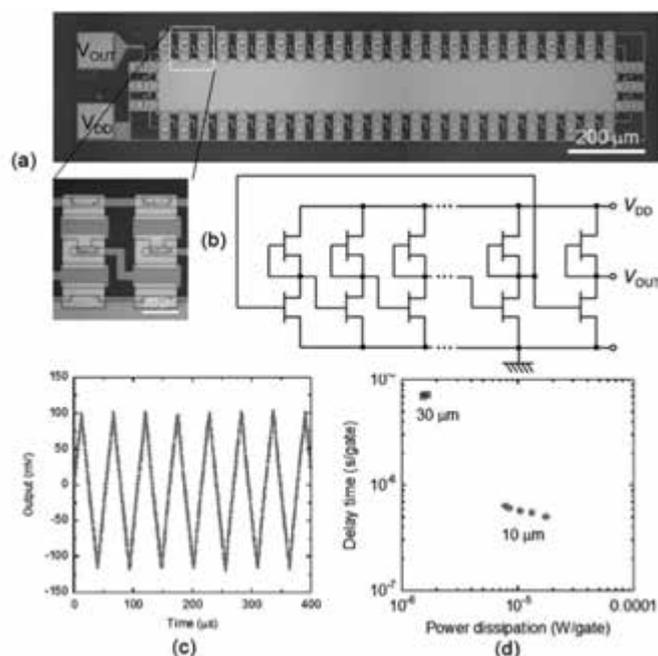


図2 (表紙カラー) 作製した 53 段 CNT-TFT リング発振器の (a) チップ写真, (b) 回路図, (c) 発振波形, (d) 動作速度 (遅延時間) と消費電力の関係 (図中の数字はチャンネル長)。

# カーボンナノチューブによる植物細胞への遺伝子導入

工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場 嘉信

カーボンナノチューブ (CNT) は、動物細胞に対して、遺伝子や様々な化合物を導入するのに優れたナノ材料である [1]。しかし、植物細胞は、動物細胞と同じ細胞膜のさらに外側にセルロースでできた細胞壁があるために、CNT のみならず他のナノ材料をもってしても遺伝子や化合物を導入するのが非常に困難であった [2]。

我々は、CNT に対して細胞壁を分解する酵素を固定化することで、細胞壁にナノサイズの細孔を形成することで、遺伝子をはじめとした様々な化合物を植物細胞に導入するという新しいアイデアのもとに、CNT による植物細胞への遺伝子導入について研究を進めた (図 1)。

まず、酵素を固定化した CNT を合成することに成功し、さらに、DNA を混合するだけで、疎水相互作用により CNT-DNA 会合体を形成することに成功した。この新規 CNT 材料により非常に効率的に植物細胞に対して遺伝子導入することに成功した (図 2) [2,3]。細胞への毒性や細胞増殖への影響を検討し、CNT 材料は、毒性が低く、細胞増殖にも影響を及ぼさないことを明らかにした。

次に、CNT による植物細胞への遺伝子導入の機構解明を行い、TEM、共焦点顕微鏡を駆使する共に、RICS (raster scan image correlation spectroscopy) 法を開発することで、CNT の細胞内の小器官である核等への精密な分布解析と遺伝子導入機構解明に成功するだけでなく、細胞内小器官へのターゲッティングに成功した [4-6]。また、導入した CNT を植物細胞自身が利用して細胞器官を形成することを明らかにした [7]。

これらの成果により、CNT による植物科学の研究領域を開拓した [2]。



図 1 CNT による植物細胞への遺伝子導入の概念図

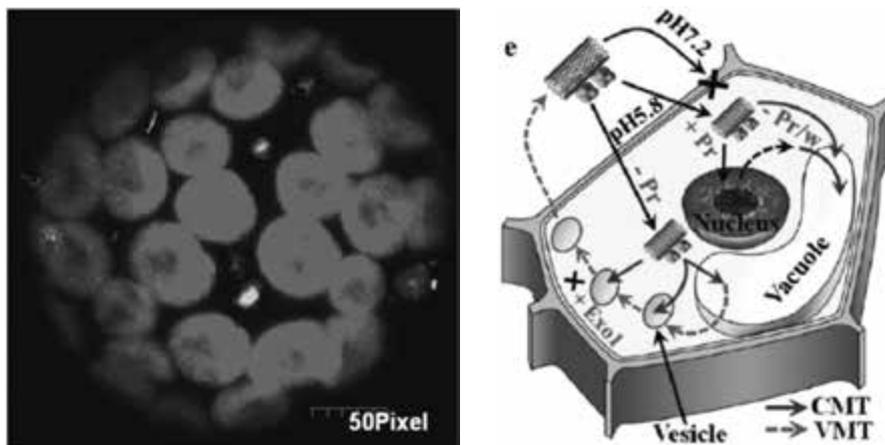


図 2 (表紙カラー) 植物細胞に導入した CNT (緑色) と植物細胞への CNT 導入経路

1. K. Kostarelos, et al., Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type, *Nature Nanotechnology* 2007, 2, 108–113.
2. M.F. Serag, et al., Nanobiotechnology Meets Plant Cell Biology: Carbon Nanotubes as Organelles Targeting Nanocarriers, *RSC Advances*, 2013, in press.
3. M.F. Serag, et al., Introducing Carbon Nanotubes into Living Walled Plant Cells through Cellulase-Induced Nanoholes, *RSC Advances*, 2012, 2, 398-400.
4. M.F. Serag, et al., Trafficking and sub-cellular localization of multi-walled carbon nanotubes in plant cells, *ACS Nano*, 2011, 5, 493-499.
5. M.F. Serag, et al., Functional Platform for Controlled Subcellular Distribution of Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 2011, 5, 9264-9270.
6. Maged F. Serag, et al., Spatiotemporal Visualization of Subcellular Dynamics of Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 2012, 12, 6145-6151.
7. M.F. Serag, et al., The plant cell uses carbon nanotubes to build tracheary elements, *Integrative Biology*, 2012, 4, 127-131. Back Cover

# ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を光で並べる、動かす

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 永野 修作

ナノオーダーの規則構造を分子レベルから造り込み、自己集合と自己組織化を融合して配列・配向する研究が活発に行われている。互いに混ざり合わない二つ以上の高分子鎖を繋げたブロック共重合体は、これら高分子鎖レベル（数十ナノメートル）の規則的な相分離構造（マイクロ相分離構造）を形成する（図1）。マイクロ相分離構造は、ブロック共重合体の鎖長と体積分率により様々スケールにて様々な構造を示し、界面活性剤に似たラメラ、シリンダー、スフィア構造をとることが知られている。近年、高額な設備が必要なナノリソグラフィー技術に替わる微細加工技術として、このマイクロ相分離構造を配列・配向する技術が盛り上がりを見せている。しかし、ボトムアップ材料のマイクロ相分離構造を用いても、その配列・配向には、基板の数十～数百 nm のリソグラフィーのトップダウンパターンをテンプレートとして使用している現状がある。我々の研究グループでは、リソグラフィー技術なしに、マイクロ相分離構造を配列・配向する技術の開発に取り組み、光応答性液晶ブロック共重合体によりマイクロ相分離構造の光配向技術を確立している。

フォトクロミック分子であるアゾベンゼンは、直線偏光の電場面から逃げるように垂直方向に分子配向変化を起こす（Weigert 効果）。この分子配向変化と液晶性の自発的な高い配向秩序を組み合わせると、高効率に光配向変化するフォトクロミック液晶システムが構築できる（図2）。液晶性アゾベンゼン高分子鎖を持つブロック共重合体を分子設計することで、偏光照射によるマイクロ相分離シリンダー構造の三次元的な光配向制御（図3）を達成した（Adv. Mater., 18, 883 (2006), Chem. Mater., 19, 1540 (2007)）。これらの成果は、ナノリソグラフィーのアシストなしに分子の自発的な自己集合と自己組織によりマイクロ相分離構造の三次元的な配向に成功したと言え、微細加工技術として発展が期待される。また、ごく最近では、光応答性液晶の液晶温度にて直線偏光の向きを変えるだけでシリンダー構造が液晶表示デバイスのようにアクティブに動く分子システムにも展開し、従来の静的なナノ構造から“アクティブ”に動くナノ構造へ、リソグラフィーの概念にとどまらない新たなデバイス材料へ発展するものと期待している（Angew. Chem. Int. Ed., 51, 5884 (2012)）。



図1 ジブロックコポリマーとマイクロ相分離構造

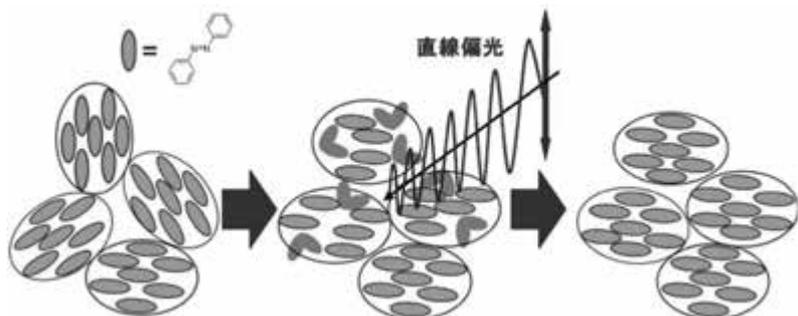


図2 液晶性アゾベンゼン分子を用いた高効率な光再配向（フォトクロミック液晶システム）

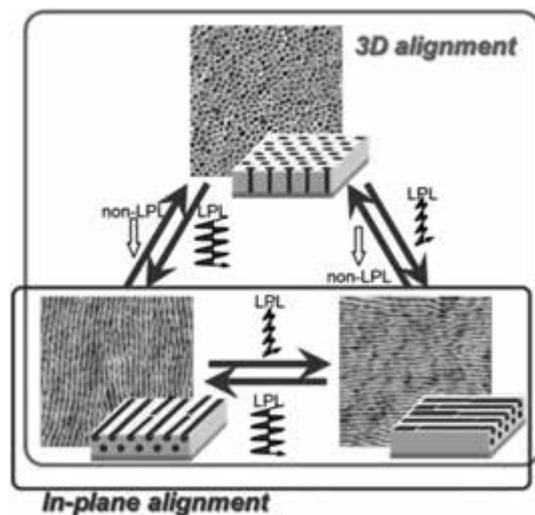


図3 ミクロ相分離構造の光配向の概念図：偏光や非偏光の組合せで三次元的な光配向を達成できる。

## 第16回VBLシンポジウム

平成24年12月4日(火)、5日(水)の両日、VBLベンチャーホールにおいて、第16回VBLシンポジウムが開催されました。本年度は「最先端計測技術と物性」というメインテーマの下、合計9名の先生方の講演がなされました。

初日は「電子顕微鏡を用いた微細構造解析の現状」をテーマとし、東京大学の幾原雄一先生と科学技術振興機構(JST)・九州大学の陣内浩二先生による招待講演、名古屋大学の武藤俊介先生、佐々木勝寛先生、丹司敬義先生による講演がなされました。最先端の解析法と観察法についての研究成果を交えた大変興味深い内容でした。

2日目は「遷移金属化合物の磁性・超伝導研究の現状」をテーマとし、遷移金属酸化物や化合物で最近発見された新奇な磁性や超伝導などの物性について、早稲田大学の勝藤拓郎先生と東京大学の上田寛先生による招待講演、名古屋大学の伊藤正行先生、小林義明先生による講演がなされました。

上記講演の他、VBLが担当する最先端理工学特論の一環として、名古屋大学の小林義明先生と川崎忠寛先生によるNMRと電子顕微鏡に関する講義も行われ、活発な質疑応答がなされました。2日間を通し、最先端の研究の一端に触れることが出来た興味深いシンポジウムでした。



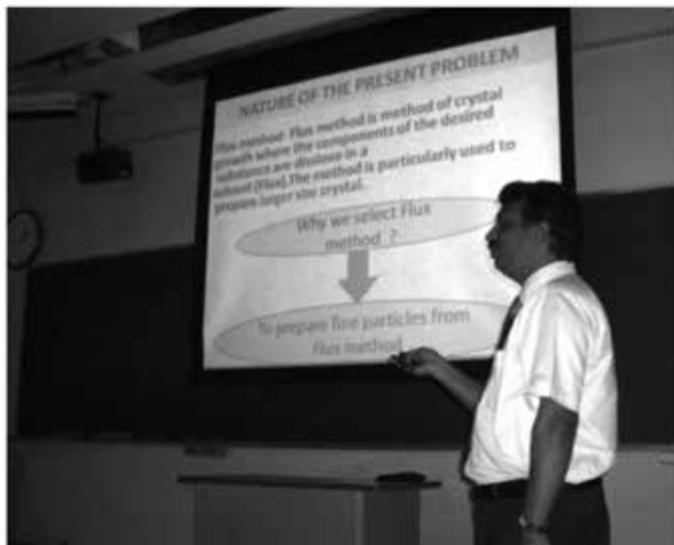
幾原雄一先生(東京大学;左上), 陣内浩二先生(九州大学・JST;右上), 勝藤拓郎先生(早稲田大学;左下), 上田寛先生(東京大学;右下)による講演の様子

## 平成24年度第1回VBLセミナー報告

報告者：工学研究科 化学・生物工学専攻 吉田 寿雄

CHASKAR Manohar Ganpat 教授 (Baburaoji Gholap 大学) のセミナーが平成 24 年 7 月 11 日 (月) 13 時 00 分から 14 時 30 分まで工学研究科 131 講義室で開催されました。CHASKAR 教授は VBL 招聘外国人研究員 (客員教授) として 4 月 16 日から 7 月 14 日までの約 3 ヶ月間滞在し、新規な光触媒の合成法に関する共同研究を行い、学生に対する研究上の指導と議論を行いました。

本セミナーでは、「Synthesis of Fine Calcium Titanate Particles by Flux Method and Their Photocatalytic Performances for Hydrogen Production」というタイトルで、フラックス法を応用した半導体光触媒微粒子の合成とキャラクターゼーション、及び、それらの光触媒の水分解反応における活性評価に関する講演が行われました。水の完全分解のための光触媒の高活性化を達成するには、欠陥が少なく完全結晶に近い微結晶であって、かつ高い比表面積をもつことが望ましいと考えられています。フラックス法は、古くから知られる結晶合成法の一つで、融剤 (フラックス) と共に原料を高温で融解させてゆっくりと徐冷することで大きな結晶が得られる方法ですが、この方法を応用して、調製パラメータを最適化すれば、高活性な光触媒微粒子を合成することができると考え、研究が開始されました。CHASKAR 教授は、特に冷却時の冷却速度が重要であることを実験結果と共に示し、実際に得られた結晶粉末の SEM 画像や、XRD、DR-UV-vis スペクトルと、光触媒の水分解反応における活性を比べながら、フラックス法を応用する際の必要な指針を示され、加えて、今後さらに高活性な光触媒を得るためのアイデアも紹介されました。微結晶の合成に関するパラメータと結晶の発現・成長に関して、さらには光触媒にとって望ましい構造について、それぞれ学ぶことができました。教員、学生、さらには名大名誉教授・服部忠先生にも参加いただき、計 10 名余が参加し、活発な議論が行われました。



## 平成24年度第2回VBLセミナー報告

報告者：理学研究科 物質理学専攻 大内 幸雄

VBL 外国人招聘研究者としてお招きした上海大学 (中国) 化学科の周尉 (Wei ZHOU) 准教授により、表記セミナーが平成 24 年 7 月 31 日 16 時から 18 時 00 分まで VBL セミナー室にて開催されました。講演題目は「Ionic Liquids: Electrochemical Basics and Metal Deposition Study」で、最近特に注目を集めているイオン液体を題材に取り上げ、イオン液体を用いた金属電析を中心にサイクリックボルタングラムと微分容量測定、ならびに赤外分光やラマン分光などを用いたイオン液体 / 電境界面の構造変化を初学者にも分かり易く解説されました。イオン液体は液体であるにもかかわらず内部に高い構造性を有していることが知られており、それが電極界面における酸化・還元に強い影響を及ぼしています。イオン液体の系では、特に Mg 電析に効果のあることが明らかにされました。15 名ほどの参加者によって、電極界面構造に関して白熱した議論が戦わされ、予定していた時間を大幅に超過する活気あるセミナーになりました。



## 平成24年度第3回VBLセミナー報告

報告者：シンクロトロン光研究センター 田淵 雅夫

平成 24 年 9 月 6 日 (木) 15 時 00 分から VBL 4 階のセミナー室にて、平成 24 年度に VBL の外国人招聘研究員として招聘された外国人研究者の一人、Federico Boscherini 氏による、2012 年度第 3 回 VBL セミナーが開催されました。氏は、X 線吸収分光の分野で顕著な業績を挙げておられる研究者で、今回は日本でも盛んに研究が行われている窒化物半導体の評価に X 線吸収分光を応用された結果を中心にご講演を頂けました。当日は約 20 名の聴衆にお集まりいただき、講演の後、予定の時間を 30 分以上も超えて質疑応答が続くような会となりました。講演を頂いた Boscherini 氏にはもちろん、お集まりいただいた皆様にも感謝いたしたいと思えます。

Federico Boscherini (VBL 招聘研究員, ポローニャ大学 / 准教授 (イタリア))

“Local structure of dilute and concentrated nitride semiconductors and hydrogenation effects”

### 3. VBLの研究活動 (VBL Research Activity)



### 3.1 研究成果の概要

(Extended Abstracts of Research Products)



# 量子ナノ構造デバイスの創製

## Study on Quantum Nano-Structure Devices

工学研究科 量子工学専攻

水谷孝(教授), 大野雄高(准教授), 岸本茂(助教), 孫東明(博士研究員), 石井聡(博士研究員), 宮崎英志(D2), 山田博之(M2), 今枝英樹(M2), 玉置聖人(M2), 野田翔司(M2), 柞山公佑(M2), 稲垣正己(M1), 樋口健太郎(M1), 深谷徳宏(M1), 安西智洋(M1), 松井遼太郎(M1)

### 1. GaN トランジスタ

昨年度に引き続き、AlGaIn/GaN MOSHFETの作製プロセスとして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゲート絶縁膜形成(原子層成膜)をオーミック合金処理前に行うgate firstプロセスを詳細に検討した。ターマン法によりMOS界面特性を評価した結果、本プロセスにより界面準位密度は一桁以上低減することが明らかとなった。一方gate firstプロセスでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成膜後に 825° C、30 秒間のオーミック合金処理を受けることから、この高温処理によりMOS界面特性が改善される可能性をチェックする必要があった。実験の結果、オーミック合金処理によって若干の界面準位密度の低減が認められたがその程度はわずかであり、gate firstプロセスの有効性を改めて確認した。

また、更なるMOS界面特性の改善を目指して、ゲート電極形成前のCF<sub>4</sub>プラズマ処理を検討した。CF<sub>4</sub>プラズマ処理によりMOS界面に導入されたF原子が欠陥準位を補償し、さらにはしきい値電圧の正側へのシフトを狙ったものである。その結果、界面準位密度の低減としきい値の正側へのシフトを確認し、本CF<sub>4</sub>プラズマ処理の有効性を確認できた。しかしながら、その効果はまだ不十分であり、CF<sub>4</sub>プラズマ処理条件の最適化が必要である。

### 2. カーボンナノチューブデバイス

カーボンナノチューブを用いると柔軟なプラスチック基板上に簡便な方法により高性能なTFTを実現できる。昨年度に引き続き、高速な印刷技術であるフレキシブル印刷技術によりプラスチック基板上にカーボンナノチューブTFTを作製する技術の開発している。特に今年度は、トップゲート構造の素子を全印刷・大気圧プロセスにより実現した。15 cm x 15 cm角の透明なプラスチックフィルム上に移動度 112 cm<sup>2</sup>/Vs、オン/オフ比 10<sup>4</sup>と高性能なナノチューブTFTを実現した。この移動度は全印刷型TFTとしては世界トップの値である。

フレキシブルエレクトロニクスの実現には無線通信を担うGHz帯で動作する高周波トランジスタをプラスチック基板上に実現する材料・デバイス技術の開発も欠かせない。本研究では、柔軟性に富み、溶液プロセスで作製可能なカーボンナノチューブを用いて高周波デバイスを作製した。まず、溶液プロセスである誘電泳動法を用いて、配向したカーボンナノチューブの薄膜を得た。これを用いて高周波トランジスタを作製した。電力増幅率低下の要因となるゲート抵抗を低減するため、マッシュルームゲート構造を導入した。ゲート長は 80 nmである。化学ドーピングによりアクセス領域の寄生抵抗を低減し、高周波性能を向上させた。作製した素子の高周波特性を評価したところ、電流増幅率遮断周波数 $f_T$ は 30 GHz、電力増幅率遮断周波数 $f_{max}$ は 27 GHzであった。これらの値は溶液プロセスで実現されたトランジスタとしてはトップクラスの性能であった。

また、カーボンナノチューブは資源問題のない柔軟な透明導電膜として、タッチパネル等への応用が検討されているものの、抵抗と透過率にトレードオフがあり、実用に十分な性能が得られていない。本研究では従来の均一薄膜に加え、グリッド構造のカーボンナノチューブ配線を重ねることにより、光の透過性を保持しながら低抵抗化を実現する手法を提案し、シミュレーションに加え実験的にも、抵抗と透過率のトレードオフを超える性能を得ることに成功した。グリッド状配線の形成においては、気相合成によりカーボンナノチューブを成長し、再利用可能なパターンを形成したメンブレンフィルタを用いて捕集、プラスチック基板に転写するプロセスを考案した。このプロセスは高速かつ簡便であり、低コストな透明導電膜の高速製造に繋がる技術である。

# NEA 表面を利用した伝導電子エネルギーの測定

## Energy Measurement of Conduction Electron Utilizing NEA Surface

工学研究科マテリアル理工学専攻

市橋 史朗(博士後期課程 1 年)、志村 大樹(博士前期過程 1 年)、原田俊太(助教)、桑原真人(助教)、  
田川 美穂(准教授)、伊藤 孝寛(准教授)、宇治原 徹(教授)

中間バンド型太陽電池は、禁制帯中に形成した中間バンドを介した励起を利用し、禁制帯幅より小さいエネルギーの光を吸収することで高効率化を目指す太陽電池である。中間バンド型太陽電池においては、動作中の中間バンドや伝導帯中の電子状態を綿密に設計し、実現していく必要がある。その中では、実際に作製した試料中の伝導電子を観察し、新たな試料構造に反映させるというプロセスが重要となる。しかし、これまで伝導電子のエネルギーの測定が困難であったため、このプロセスが中間バンド型太陽電池の研究を加速させるうえで妨げとなっていた。そこで、我々は負の電子親和性(Negative electron affinity: NEA)表面からの電子放出を利用することで、伝導帯を伝導する電子をそのまま真空中に取り出し、その運動エネルギーを角度分解光電子分光法により測定する手法を提案している。NEA 表面を形成した半導体のポテンシャルダイアグラムを Fig. 1 に示す。NEA 表面では真空準位が急激に下がり、伝導帯の底よりも低い位置にある。そのため伝導帯中の電子はそのまま真空中へ取り出される。可視光程度のエネルギーの光で励起された電子を測定する手法であることから、我々は本手法を可視光励起光電子分光(Visible light Photoemission spectroscopy: VPS)法と呼んでいる。本研究では VPS 法の確立のために、GaAs バルク結晶の伝導帯観察により手法の検証を行った。

試料には p-GaAs(001)基板を用い、[110]方向に対し角度分解 VPS 測定を行った。Fig. 2 は光電子の放出角度ごとのエネルギー分布スペクトルに対しオフセットをかけて表示したものである。縦軸は光電子強度、横軸は価電子帯頂上からのエネルギーである。図中の点線は各角度のスペクトルのピーク位置を示している。ピーク位置は  $0^\circ$  のとき最も低エネルギーとなり、角度に対して放物線状に変化している。この形状は理論的な GaAs の分散形状と同じであり、本手法が伝導帯の観察方法として有効であることが示された。また、図中黒の実線は理論的な GaAs の伝導帯底の位置を示している。観測されたスペクトルのなかで最もエネルギーの低い位置が理論的な伝導帯底より 30 meV 程度高い位置にあることがわかる。このずれの原因としては NEA 表面の劣化などが考えられるが、今後調査していく予定である。

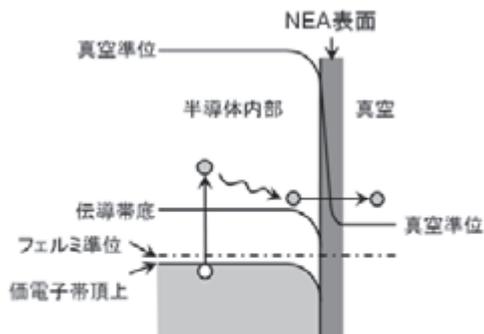


Fig. 1 NEA 表面を形成した半導体のポテンシャルダイアグラム  
表面において真空準位が急激に低下し、伝導帯底より低くなっている。そのため、伝導帯に励起された電子がそのまま真空中へ取り出される。

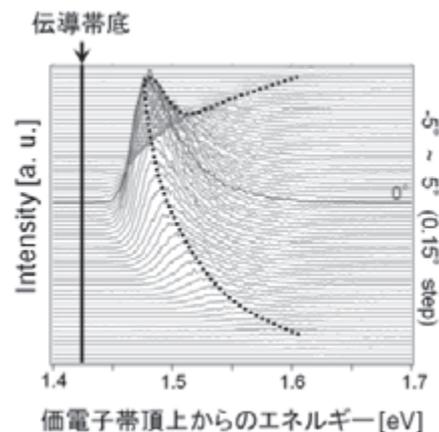


Fig. 2 光電子の放出角度ごとのエネルギー分布スペクトル  
GaAs バルク結晶中を伝導してきた電子を観察している。角度  $\pm 5^\circ$  の範囲を  $0.15^\circ$  ずつ測定し、オフセットをかけて表示している。縦軸は光電子強度、横軸は価電子帯頂上からのエネルギーである。黒の点線は各角度におけるスペクトルのピーク位置を示している。ピーク位置は  $0^\circ$  のときに最も低エネルギーとなり、角度に対して放物線状に変化している。黒の実線は理論的な伝導帯の底を示している。

# 化合物半導体ナノメートル立体構造の物性制御

## Fabrication and Properties of Nanometer-Structures Based on III-V Compound Semiconductors

工学研究科 電子情報システム専攻  
天野 浩 (教授), 山口雅史 (准教授), 本田善央 (助教)

### MBE-VLS 法による GaAs ナノワイヤ構造における双晶発生確率

近年, 化合物半導体ナノワイヤの研究が盛んに行われており, 光・電子デバイスへの応用が期待されている。そこで我々は, 触媒を用いずに MBE 法により, (111)Si 基板上への GaAs 系ナノワイヤの成長を行っている。本研究では, VLS 成長によるナノワイヤのデバイス応用において, 光学的・電気的特性に影響を及ぼす可能性がある懸念されている双晶の発生に関して検討を行った。

Si 基板上への無触媒 GaAs ナノワイヤの成長は, MBE-VLS 法により As 圧力を変化させて行った。As 圧力が低いときには, TEM 観察およびラマン散乱測定によりウルツ鉱構造が支配的であったが, As 圧力が高くなるにつれて, 閃亜鉛鉱構造が徐々に支配的になることがわかった。図 1 に, As 圧力の違いによるセグメントの大きさ(双晶間の領域)の分布を示した。図 1 から分かるように, As 圧力が低い方が, セグメントの大きさが小さくなる。つまり, ウルツ鉱構造が支配的であることを示しており, この様な傾向はナノワイヤの成長速度を速くすることで双晶密度が減少するという他の報告とも一致している。

ウルツ鉱構造の 1 層が双晶であると仮定した場合, ウルツ鉱構造の核発生確率が, 双晶の発生確率を意味することになる。従って, Ga 液滴における As 吸着原子の過飽和度と, As 吸着原子が気相・触媒・結晶界面(VLS 三相界面)まで拡散し核を形成した場合の系の自由エネルギー変化を計算し, これらを基に, 双晶の発生確率を見積もった。自由エネルギーの計算では, 図 2(a)に示すように菱形の核が VLS 三相界面で発生していると仮定した。図 2(b)は, この仮定に基づいて計算した双晶の発生確率を示している。図から, Ga 液滴に As 原子が取り込まれる量が増加するに従って, 双晶の発生確率が減少していることが見て取れる。この結果は, 実験結果と同様の傾向を示しており, As 圧力を変化させることで, 無触媒 GaAs ナノワイヤにおける双晶の発生を抑制出来ることを示唆している。

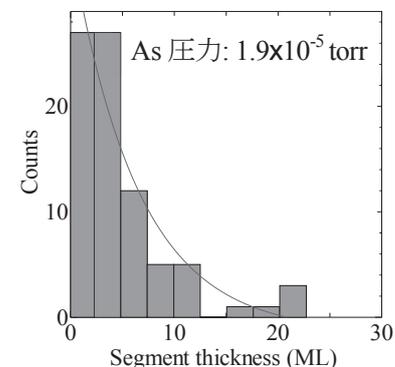
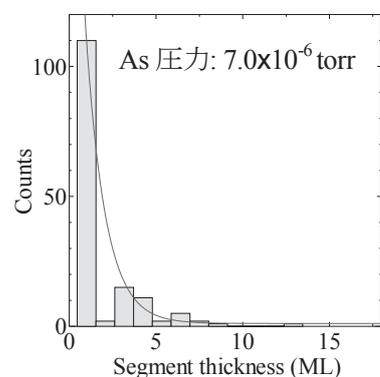


図 1 TEM 像から測定されたセグメントの大きさの分布

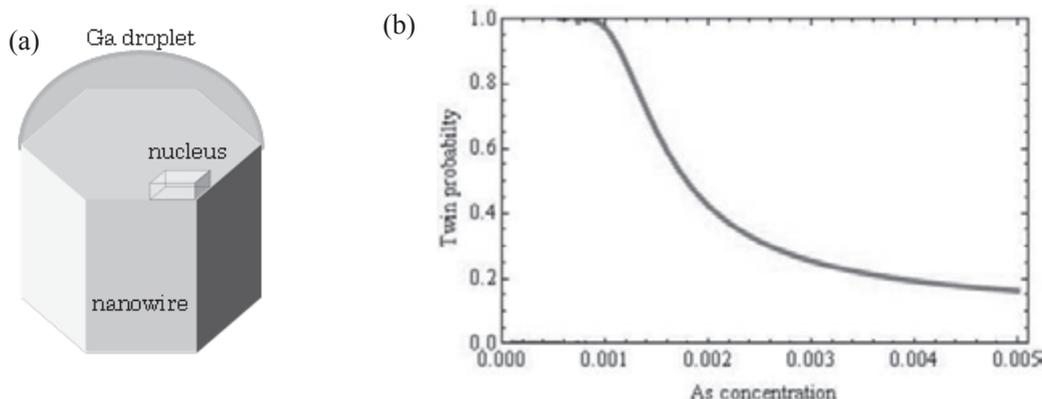


図 2 (a)ナノワイヤにおける核発生モデル, (b)双晶発生確率の As 濃度依存性

# ナノ電子源の自己組織的作製と走査電子顕微鏡(SEM)応用

## Self-organization of a nano-scaled electron source and its application to SEM

工学研究科量子工学専攻

中原 仁(助教)、市川 俊介(M2)、齋藤 弥八(教授)

### 1. 研究の背景及び目的

我々のグループでは、これまでに単一カーボンナノチューブ(CNT)を用いた電子源の研究に取り組んでおり、その輝度が通常の電界放出(FE)電子源に用いられる単結晶タングステンより1ケタ以上高いことを示した。また市販のFE-SEM(走査電子顕微鏡)の制御系に手を加えることなくCNT電子源に置換し、タングステンよりも高い安定度を保つことと、遜色ない空間分解能が実現できることを実証した。しかしながら、FE-SEM 応用の観点から見たCNT電子源には二つの問題点があることも明らかになった。一つはエミッション電流(電子源から出る電子数)に対するビーム電流(観察試料に到達する電子数)が少ないためSEM画像のコントラスト比が悪いことである。もう一つは作製したCNT電子源のうち軸調整ができてビームをまっすぐに取り出すことができたものが12本中2本と少なく、且つビームの出る方向の制御が現時点では全くめどが立っていない。そこで、電子源となるナノ構造を自己組織的に作製することで、軸調整が容易でビーム電流をより多く得ることができるナノ電子源の開発に着手した。

### 2. 実験方法

ナノ電子源を自己組織化するために用いたのは、電界放出顕微鏡(FEM)である。通常FEMは超高真空( $10^{-6}$  Pa以下)中で先鋭化した試料先端から得られる電界放出パターンを観察する手法であるが、比較的残留ガスが多い条件や、意図的に炭化水素ガスを導入した条件下で電界放出を行うと、電界放出電子によってイオン化されたガスが電界に引きつけられて試料先端部へと供給され、そこで分解・吸着することでナノ構造を作ることができる。ガスイオンは電界集中した箇所のみ供給されるため、探針先端部に自己組織的にナノ構造が作られる。ナノ電子源成長のベースとなる探針には直径0.15mmの多結晶タングステン線を電解研磨したものを用いた。

### 3. 実験結果及び考察

図1は、ナノ電子源成長中のFEMパターン変化である。この実験は $10^{-5}$  Pa台の残留ガス中で行い、印可電圧は約4kVである。図1(a)は成長開始直後で、小さな粒子状の輝点が多数現れては消え、(b)一部の輝点が明るくなり始めると選択的に成長し、(c)最終的に大きな輝点を形成する。成長に要した時間は約2分であった。このようにして成長させたエミッタを市販FE-SEM(日立S-800)に搭載して軸出しを行ったところ、作製した8本全てが軸調整可能であった。またこの電子源を用いてSEM像観察したものが図2(a)である。比較のために、同装置を用いてCNT電子源で撮影したSEM像を図2(b)に示す。観察試料はSEM分解能評価用の標準試料(グラファイト上に金蒸着)である。双方ともに $5\mu\text{A}$ のエミッション電流で動作させているが、ビーム電流はCNT電子源が約1nAであったのに対してナノ電子源は約5nAと大きく、SEM像の比較からもわかるように、ナノ電子源を用いることでより高い像コントラストを得ることができた。空間分解能はいずれも10~20nmであり、用いたSEM装置の標準的な性能を示した。

### 4. まとめ

FEMを用いて自己組織的にナノ電子源を作製し、市販SEM電子銃に搭載してCNT電子源との性能比較を行った。ナノ電子源はCNT電子源と比較して軸出しが極めて容易で、且つ高いビーム電流が得られることがわかり、より実用性が高いことが示された。今後はナノ電子源の構造を明らかにするとともに、成長条件の最適化や輝度評価を行う予定である。

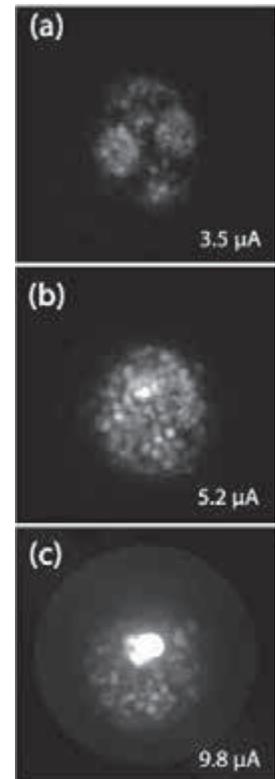


図1：電界成長中のナノ電子源からのFEM像

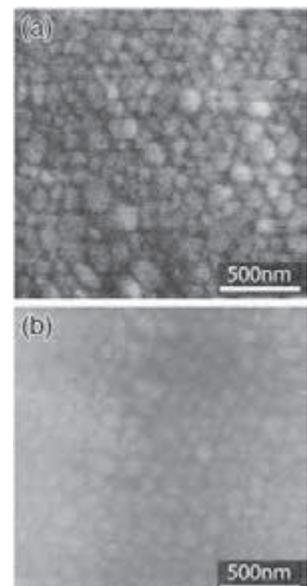


図2：(a) ナノ電子源および (b) CNT電子源を用いて得られたSEM像。

# GaAs(110)基板上への Cs/GaAs NEA 表面の形成と評価および (001)基板との比較を通じた Cs/GaAs 表面構造の研究

1 シンクロトロン光研究センター、2 マテリアル理工学専攻  
田淵雅夫(教授)<sup>1</sup>、坪田光治(M2)<sup>2</sup>、西谷智博(講師)<sup>1</sup>

## 1. はじめに

超高真空中で GaAs(半導体)基板表面に Cs を蒸着することで、Cs/GaAs NEA(Negative Electron Affinity)表面を作成することができる。Cs/GaAs NEA 表面では真空準位が半導体の伝導帯より低く、半導体に光を照射することで電子を伝導帯に励起すると、高い量子効率(出射電子数/入射光子数)で真空中に取り出すことができる。そのため、Cs/GaAs NEA 表面は光によって電子放出の制御が行える電子源、すなわちフォトカソードに利用されている。その一方で、NEA 表面で Cs が作る構造は未だに明らかにされておらず、Cs/GaAs NEA 表面の高量子効率化や長寿命化のためにはこれを明らかにすることが重要であると考えられる。

そこで本研究では、放射光施設の XAFS 測定ライン上に設置できるコンパクトな NEA 表面作製装置を開発した。これにより GaAs(110)及び(001)基板上に NEA 表面作製を行いながらの Cs 原子蛍光 X 線収量測定及び NEA 表面作製後の表面吸着した Cs 原子に対する XAFS 測定を行い、NEA 表面作製中の Cs 吸着量の定量及び Cs が構成する構造を評価した。

## 2. 実験方法

名古屋大学 VBL の MBE 装置により準備した a-As/p-GaAs(110)、(001)基板を NEA 表面作製装置に導入した。放射光を用いての実験は KEK PF の BL-9A にて行った。NEA 表面作製を行いながら、その場で蛍光 X 線収量測定を行った。この時の NEA 表面作製には、光電流をモニターしながら Cs と O<sub>2</sub> を交互に供給する Yo-Yo 法と呼ばれる手法を用いた。現在行われている NEA 表面の量子効率や寿命の向上に向けた研究では、主にこの方法を用いて NEA 表面の作製が行われている。また、濃度の異なる Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液の蛍光収量測定も行い、GaAs 表面上への Cs 吸着量を定量化する標準試料とした。また、XAFS 測定は、Yo-Yo 法を用いて作製された、あるいは途中で Cs の供給を止めた Cs/GaAs 表面に対して行った。Cs の熱振動を抑えるため測定時の試料温度は -80℃ 以下とした。

## 3. 結果および考察

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を Cs 量の標準試料として NEA 表面作製中の蛍光収量法で測定した Cs-L 強度から Cs 量を計算した。図 1 に NEA 表面作製中の量子効率、Cs 吸着量の推移を、図 2 に図 1 の最初の Cs 供給の様子を示す。この時の Cs 量は原子層単位(ML)で算出しているが、これは GaAs 表面の単位格子に Cs 原子が 2 つ吸着している場合と仮定している。Cs は O<sub>2</sub> 供給時に脱離の様子が見られず、Cs 供給回数を重ねる毎に Cs 増加量は小さくなっていくことが分かる。また、最終的に Cs は GaAs 上に約 3.5ML 吸着しているが、最初の Cs 供給による量子効率ピークでは約 0.3ML、最初の Cs 供給終了時には約 2.2ML の Cs が吸着していることが分かった。XAFSA 測定からは、GaAs(110)基板上と(001)基板上で Cs からみた Cs/As 比が変わることが明らかとなり、基板によって Cs が島状構造を作るか、膜状になるかの違いが出ることがわかった。

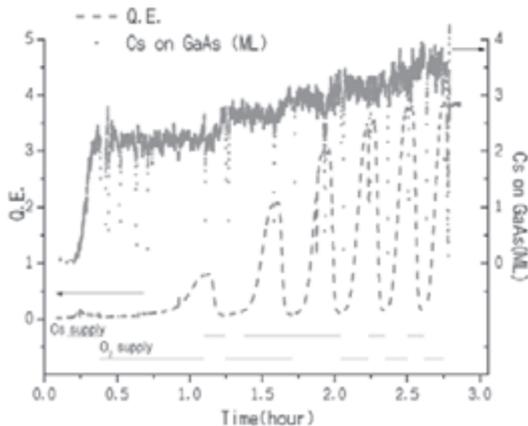


図 1 NEA 表面作製中の量子効率と Cs 吸着量

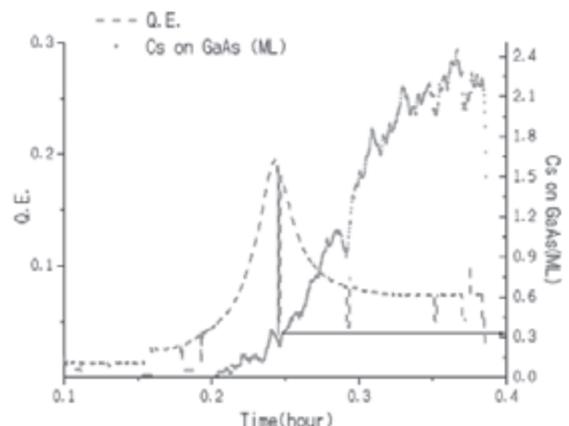


図 2 最初の Cs 供給時の量子効率と Cs 量の変化

# BioCMOSテクノロジー

工学研究科 電子情報システム専攻  
 中里和郎(教授)、新津葵一(講師)、馬 強(研究員)、金 寶濫(D3)  
 阿南裕穂(M2)、瀬戸川 雅裕(M2)、西尾 祐輝(M2)

ヒトゲノム計画の終了によりDNAの塩基配列が解読され、体質の違いや病気が特定の塩基配列の違いにより引き起こされていることが判明した。この特定の塩基配列を半導体集積回路により検出することにより、遺伝子ベースの小型・可搬型検査診断システムが構築できる。

医療・環境応用では特定の分子があるかないか、あるとすればどの程度の量かを検出することが求められる。BioCMOS センサにおいて、特定の分子の検出は分子機能が担う。分子は特定の分子とのみ反応する特異性がある。検出用の分子を設け、調べたい検体と反応させる。CMOS 集積回路は反応結果を検出回路により電気信号に変換し、情報通信に受け渡す(図 1)。従来の電氣的バイオセンサはトランジスタのゲート電極を検出用分子に置き代えたバイオトランジスタ方式がとられてきた(図 2)。しかしながらこの方法は半導体基板に直接、検出用分子を固定するため汎用性に乏しく、標準CMOS製造ラインが使えない、チップの管理が困難、等の欠点がある。

これに対し検出用分子を数 $\mu\text{m}$ のビーズに固定し、反応を標準トランジスタ上に設けた化学反応検出膜で検出する方法を開発した。この方法には次の利点がある。半導体部分を標準CMOS製造ラインで製造することができ、チップの標準化が達成できる。ビーズの表面処理により検出用分子の固定が分子個別に最適化される。様々な分子の検出がビーズを交換することにより行え、汎用性が確保できる。更に、洗浄することにより半導体の再利用が可能となる。

その1つの具体例として酸化還元電位検出法を開発した(図 3)。測定対象物質を酵素反応により酸化還元物質に変換し、化学平衡で決まる自然電位を検出する。ビーズに固定する検出用分子が酵素、化学反応検出膜がフェロセン誘導体である。フェロセン誘導体は金電極を稠密かつ安定に被膜し金電極を保護するとともに、フェロセンの電子状態を金電極に伝える。この方法はほとんどの生体分子を検出できる汎用性がある。図 4 は血糖値を検出した結果である。ヘキソキナーゼ法によりガラクトース・マルトースには応答が無く、グルコースのみ精度 0.1mg/dL で検出できた。支持塩濃度に対し 0.01mM~100mM の範囲で、pH に対し pH2~10 の範囲で、いずれも依存性がみられず、非常に安定した検出が実証された。この方法により、DNA やペプチドの配列も同定することができる。

また、電位・電流・インピーダンスのマルチモーダル・センサアレイ BioCMOS チップを開発した(図5)。

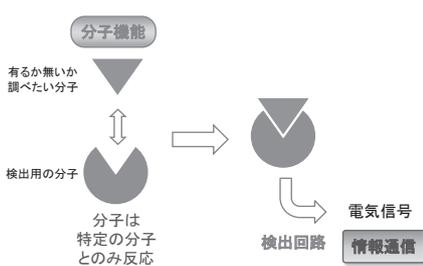


図 1. BioCMOS センサの原理

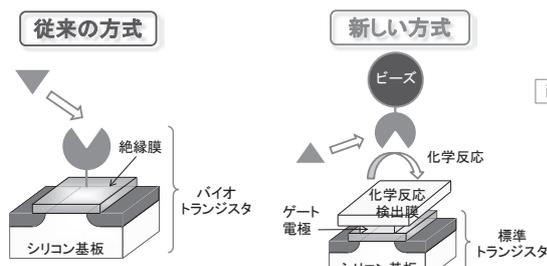


図 2. 反応検出の従来方式と新しい方式

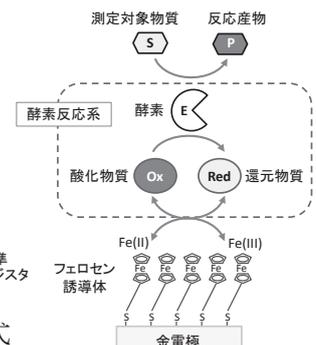


図 3. 酸化還元電位検出法の原理

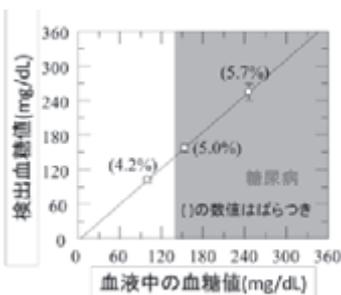
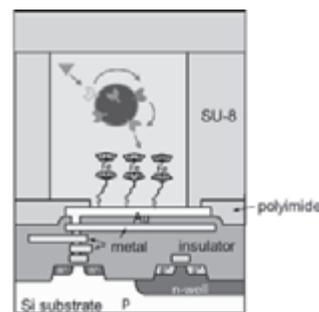


図 4. 酸化還元電位検出法を用いたバイオ CMOS チップによる血糖値の検出結果。



▼ target (to be identified)  
 ▼ probe (enzyme, antibody, primer, ...)

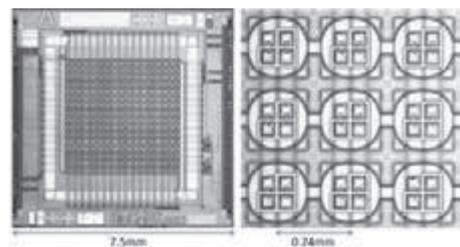


図 5. BioCMOS チップの断面構造とチップ顕微鏡写真

# 有機低次元電子系材料における新しい光・電子応答現象の探索

## Search for novel optical and electric responses in low-dimensional organic electronic materials

工学研究科 マテリアル理工学専攻 応用物理学分野

岸田英夫(教授)、小山剛史(講師)、鶴沼毅也(助教)、中村優斗(D1)、恒川拓也(M2)、吉川宗樹(M2)

### 1. 共役系高分子の導電性とモルフォロジーの関係に関する研究

共役系高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)とドーパント分子 poly(styrenesulfonate) (PSS)の混合物である PEDOT-PSS は、導電性と光透過性を併せ持つことから注目されている物質である。導電性向上のために薄膜作製の過程で特定の有機溶媒を添加する方法が知られているが、その微視的機構はよく理解されていない。我々は、エチレングリコール添加量の異なる PEDOT-PSS 水溶液から作製した薄膜の電流分布像を原子間力顕微鏡で観察し、ナノスケールのモルフォロジー(導電性を担う PEDOT と絶縁体である PSS が空間的にどのように配置しているか)を詳細に調べた。測定範囲 500 nm×500 nm の電流分布像において、電流のよく流れる領域は丸い形状でランダムに分布し、エチレングリコール添加量の増加に伴ってその領域が細かくなっていく様子が観察された。さらに、その領域の占める総面積は試料間でほとんど変化しないことから、主に PEDOT からなる導電性粒子がエチレングリコール添加によって細かく分割され、導電性粒子間の実効的距離が減少していることが明らかになった。このことが巨視的な面内伝導度の上昇に大きく寄与していると考えられる。

### 2. カーボンナノチューブ内部における物質合成とラマン散乱測定による評価

カーボンナノチューブは 1 nm 程度の直径をもつ円筒状の構造体であり、熱に対して高い安定性をもつ。この特徴を活かし、カーボンナノチューブ内部における一次元的に構造制御された新奇物質の合成が期待される。本研究では、カーボンナノチューブとペリレンを真空中 ( $3 \times 10^{-5}$  Torr)、400° C で 15 時間加熱した試料を作製した。試料のラマン散乱測定を行い、ペリレン二量体(クアテリレン)の分子振動モードと同定される複数のピークを観測した。この結果と吸収スペクトル測定の結果から、カーボンナノチューブ内部でクアテリレン分子が合成されたことがわかった。加熱処理条件を適切に設定することにより、これまでに報告のないペリレン多量体の合成が期待される。

### 3. 有機電荷移動錯体における電子ラマン散乱測定による電子状態評価

有機電荷移動錯体と呼ばれる物質群は、多彩な電子状態をとることが知られ、その理解と制御は物性物理学分野における重要なテーマとなっている。我々は、ラマン散乱分光法を用いて有機電荷移動錯体の電子状態に関する研究を行った。通常、ラマン散乱分光法を用いた場合、原子間の結合に関係した振動モードに着目し研究を行うが、本研究では電子の励起に関連したラマン散乱信号に着目し、電子状態の評価を行った。具体的には二次元電子系物質である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X において、ラマン散乱スペクトルとその励起波長依存性の測定を行った。その結果、磁氣的な励起によるラマン散乱の信号を得ることに成功した。得られたスペクトル解析から物質間の磁氣的状態の比較が可能となった。

# 有機分子ナノプロセス

## -イオン液体の液体/液体界面の局所構造-

Local structures of ionic liquid/molecular liquid interfaces

理学研究科 物質理学専攻  
大内幸雄(准教授)、酒井康成(D3)、飛田夏子(M1)

### 【はじめに】

イオン液体が分子液体と接触することで形成される液体/液体界面は、化学反応や分離・抽出の場として機能する重要な界面である。イオン液体の構成要因たる相互作用は多彩であることが最近の研究から明らかになってきているが、その安定化メカニズムと分子液体の特異性が界面でどのように反映されるか、実験の困難さなどからその構造的知見はほとんど未解明である。ここではIV-SFGを用いたイオン液体([C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>)と分子性液体との液体/液体界面の研究結果を報告する。

### 【研究成果】

Fig. 1(a)は[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/気体・CCl<sub>4</sub>・D<sub>2</sub>Oのそれぞれの界面におけるカチオンのCH伸縮振動モード領域のIV-SFGスペクトル(ssp)であり、気体やCCl<sub>4</sub>との界面のスペクトルは相対的な形状が類似していることが分かる。気体との界面においてはブチル鎖が気相に向けて極性配向することから、これらスペクトルの相似性は、カチオンのブチル鎖がCCl<sub>4</sub>相に向けて極性配向することを示している。一方、D<sub>2</sub>Oとの界面からは明確なピークが観測されなかった。IV-SFGの選択律によれば、SFG不活性である官能基はランダムに配向する、もしくは自らのバルクへ極性配向する場合であるとされ、この結果は[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O界面ではカチオンのブチル鎖はランダムに配向する、若しくはイオン液体相に向けて極性配向することを示唆する。分子動力学(MD)計算の結果によれば、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/水界面においてカチオンのブチル鎖はランダムに配向することが予想されており、我々の結果はMD計算の予測と矛盾しない。

Fig.1(b)はbutanol-d<sub>9</sub>/Airおよびbutanol-d<sub>9</sub>/ [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>界面におけるbutanol-d<sub>9</sub>のCD伸縮振動モード領域のIV-SFGスペクトル(ssp)である。各ピークの帰属は気体界面に観測される~2075cm<sup>-1</sup>のピークがCD<sub>3</sub>対称伸縮振動モード(CD<sub>3</sub>ss)、~2225cm<sup>-1</sup>のピークがCD<sub>3</sub>反対称伸縮振動モード(CD<sub>3</sub>as)であり、butanol-d<sub>9</sub>/ [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>界面では気体界面に観測されないCD<sub>3</sub>asモードが強調されている。sspのIV-SFGスペクトルにおいてこのようにCD<sub>3</sub>ssモードが減衰してCD<sub>3</sub>asモードが強調される場合、butanol-d<sub>9</sub>の末端メチル基は界面において互いに向き合って配向すると予想される(Fig. 1(c))。CD<sub>3</sub>ssモードはこのような配置で互いにキャンセルするが、CD<sub>3</sub>asモードは必ずしもキャンセルされない。これはPF<sub>6</sub>に水素結合するbutanol-d<sub>9</sub>の末端CD<sub>3</sub>基のCD<sub>3</sub>asモードの縮退が解け、CD<sub>3</sub>asモードの一方が界面に垂直な極性成分(P<sub>z</sub>)を持つことに他ならない。また、詳細は省略するがbutanol-d<sub>9</sub>/[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>界面のCH伸縮振動モード領域のIV-SFGスペクトルから[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>のブチル鎖はアルコール相へ向けて極性配向することが示された。以上の構造情報を組み合わせると、イオン液体/アルコール界面にはアルキル鎖が凝集した界面層を形成すると結論づけることが出来る(Fig. 1(c))。このような局所的なアルキル鎖層がアルコールと同程度の極性を有するイオン液体が、アルコールと安定に界面を形成できる理由の一つであると考えられる。

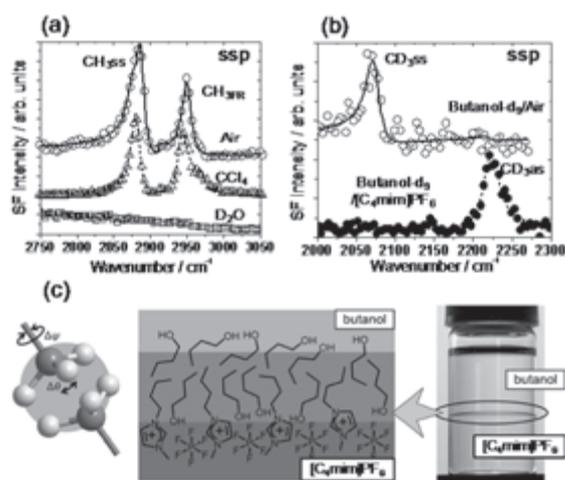


Fig. 1 : [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/大気・分子液体(CCl<sub>4</sub>, D<sub>2</sub>O, butanol-d<sub>9</sub>)界面における IV-SFG スペクトル。(a) CH 伸縮振動領域、(b)CD 伸縮振動領域、(c)[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/butanol-d<sub>9</sub>界面の構造モデル。

# 液晶性アゾベンゼンブロック共重合体薄膜の マイクロ相分離シリンダー→ラメラ形態転移の光誘起

## Photo-induced morphological transition from cylinder to lamella in a diblock copolymer thin film

<sup>1</sup>VBL, <sup>2</sup> 工学研究科物質制御工学専攻  
永野修作(専任准教授)<sup>1</sup>, 土肥知樹(M2)<sup>2</sup>, 関 隆広(教授)<sup>2</sup>

### 1. はじめに

代表的なフォトクロミック分子であるアゾベンゼン(Az)は、シストランス光異性化を示し、熱的に安定な棒状のトランス体から、紫外光照射にて屈曲したシス体へと分子形状が変化する。また、可視光を照射することで再びトランス体へと戻る。この Az をメソゲンに有する液晶分子は、光異性化により液晶性やその転移温度が大きく変化する事が知られている。一方、ブロック共重合体は、自己集散的にナノスケールの規則構造を発現する。ラメラやシリンダーと呼ばれるその規則構造は、両ブロック間の体積分率によって、形成される規則構造が変化する。そこで、本研究では、Az 誘導体を側鎖にもつ液晶性アゾベンゼンメタクリレート(P5Az10MA)と汎用性ポリマーであるポリスチレン(PS)からなるブロック共重合体(PS-*b*-P5Az10MA, Figure 1)を合成し、アゾベンゼンのシストランス光異性化にて変化する薄膜中のマイクロ相分離構造の形態転移について検討した。

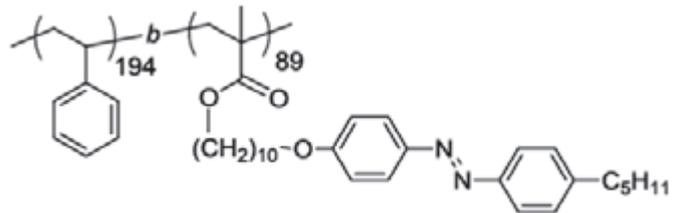


Figure 1. Chemical structure of PS-*b*-P5Az10MA

### 2. 実験

原子移動ラジカル重合法にて末端にハロゲンをもつ PS を合成し、これを重合開始剤として二段階目の重合を行い、目的とするブロック共重合体 PS-*b*-P5Az10MA を得た。合成したブロック共重合体のユニット比は、<sup>1</sup>H NMR と GPC の結果から PS<sub>189</sub>-*b*-P5Az10MA<sub>89</sub> と換算された。スピコート法にて薄膜を調製し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて加熱処理後の薄膜の表面モルフォロジー構造を観察した。その後、紫外光照射を行い、再び AFM 観察を行った。また、光または熱によるシストランス異性化に伴う、マイクロ相分離構造の形態変化の可逆性についても検討を行った。

### 3. 結果と考察

バルク試料の小角 X 線散乱測定から、マイクロ相分離構造由来の周期構造の大きさは約 41 nm と見積もられた。調製した薄膜を P5Az10MA 液晶の等方相かつ PS のガラス転移温度以上に加熱処理し、冷却後、吸収スペクトルを測定した。熱処理前の吸収スペクトルと比較して、熱処理後においては、Az の  $\pi-\pi^*$ 遷移由来の吸収が大きく減少し、Az メソゲンがホメオトロピック配向することがわかった。この膜の AFM 観察から、P5Az10MA マトリクス中の PS の垂直配向シリンダー構造が観察された。(Figure 2. (a))つづいて、紫外光照射下にて、Az のシス体を誘起しながら、同様の加熱冷却操作を行なったところ、モルフォロジーが明らかに異なる基板と垂直方向に形成されたラメラ構造が観察された(Figure 2.(b))。Az の光異性化にともない両ブロックの体積分率が変化し、マイクロ相分離構造間の相変化が起こったものと考察している。、マイクロ相分離構造の形態変化の可逆性についても検討を行った。

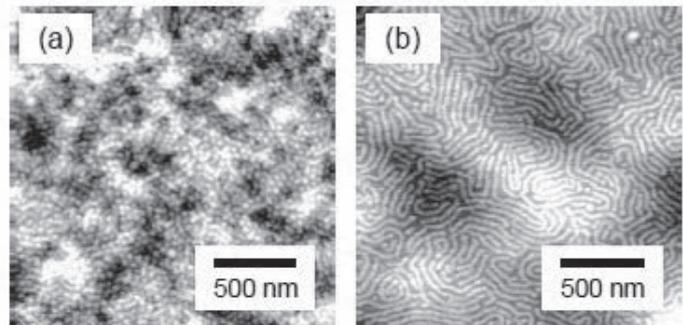


Figure 2. AFM image(phase) of PS-*b*-PAz film before(a) and after(b) UV irradiation

## 金ナノ粒子と二種類のポリマーの複合体の相分離構造

### Microphase-Separated Structures of Complex of Gold Nanoparticles and Two Kinds of Polymers

工学研究科 化学・生物工学専攻

川口大輔(講師)、中野辰大(大学院生)、松下裕秀(教授)

<緒言> 金属ナノ粒子は量子サイズ効果により特殊な物理化学的特性を示し、配列パターンの制御を行うことで、フォトニック材料や太陽電池などの新規デバイスへの応用が期待されている。金属ナノ粒子の表面を活性端として用い、互いに非相溶な二種の高分子と複合化することで、金属ナノ粒子複合体にマイクロ相分離構造と呼ばれる周期構造を発現させることができれば、結合部である金属ナノ粒子が高分子の相分離界面に、ナノメートルスケールで規則的に配列すると考えられる。本研究では、ポリスチレン(PS)とポリイソプレン(PI)を、金ナノ粒子(AuNP)に被覆した複合体を調製し、リガンド高分子組成と凝集構造の関連性を明らかにすることを目的とする。

<実験> 金ナノ粒子(平均粒径 2.8nm)表面に PI(Mw=55k)と PS(Mw=60k)を、二段階のリガンド交換反応とクリック反応を組み合わせた多段反応により結合させ、様々な高分子組成を有する金ナノ粒子複合体を調製した。金ナノ粒子複合体が溶媒キャストフィルム中で形成するモルフォロジーならびに金ナノ粒子の空間分布を、透過型電子顕微鏡(TEM)と小角 X 線散乱(SAXS)測定により評価した。

<結果・考察> 金ナノ粒子複合体は、複合体中のポリマー組成の変化に応じて、スフェア、シリンダー、ラメラ構造のマイクロ相分離構造を形成することが明らかとなった。その一例として、PS と PI の組成が 48:52 の金ナノ粒子複合体の TEM 像を Figure 1 に示す。複合体膜には OsO<sub>4</sub> 染色を施したため、Figure 1(b)では白い相が PS 相、灰色の相が PI 相、黒い粒が金ナノ粒子に対応する。TEM 像より、複合体はラメラ構造を構築し、結合部である金ナノ粒子は PS と PI の相分離界面近傍に偏析していることが確認された。さらに、Figure 2 のプロットはフィルムの断面方向から観察した同複合体の SAXS プロファイルである。実線は Figure 2 挿入図に示す電子密度プロファイルを用い、paracrystal 理論に基づき計算した SAXS プロファイルである。実測値と計算値がよく一致していることから、挿入図は試料の相分離構造を反映していると考えてよい。すなわち、金ナノ粒子複合体は、AuNP-PS-AuNP-PI を繰り返し単位とするドメイン間隔が 53 nm のラメラ構造を形成していることが明らかとなった。また、金ナノ粒子相の厚さ(=2.3 nm)は金ナノ粒子の粒径とほぼ一致しており、金ナノ粒子が PS と PI の界面に配列していることを強く示唆している。以上より、二成分の高分子を金ナノ粒子に被覆することで、金ナノ粒子をマイクロ相分離構造界面に規則的に配列させる方法を示した。

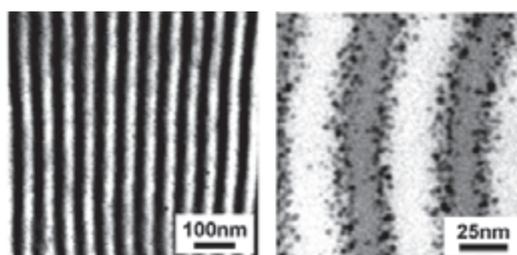


Figure 1. (a)TEM observation of AuNP complex in bulk stained with OsO<sub>4</sub> (b) its magnified image.

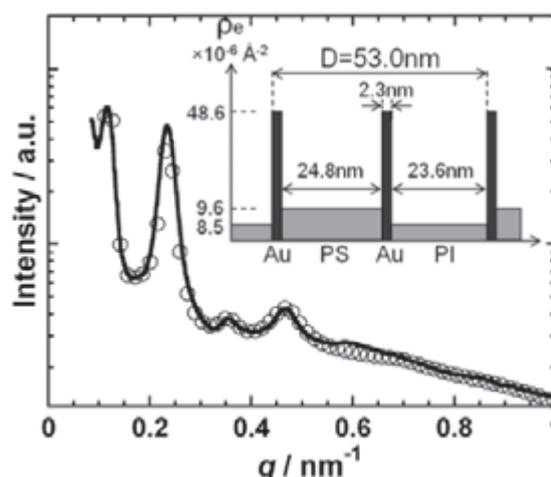


Figure 2. SAXS intensity profile of AuNP complex for edge view. The open circles are experimental values and the solid line is the calculated intensity based on the one dimensional model electron density profile shown in the inset.

# SiC 表面上ナノカーボン材料の研究

## —TiC薄膜マスクを用いたSiC(0001)面上高品質グラフェンの形成—

Formation of high-quality graphene formed on SiC(0001) through epitaxial TiC mask

エコトピア科学研究所、工学研究科応用化学専攻  
楠 美智子(教授)、庄司健太郎(M1)、乗松航(助教)

**はじめに：**炭素原子単体からなる 2 次元単原子膜・グラフェンは、極めて高い移動度を有することが示され、世界的に精力的な研究が進められている。高品質グラフェンの合成法として、SiC表面熱分解法が挙げられる。SiC(000-1)C面に形成されるグラフェンはSiC(0001)Si面のそれに比べ均質性に劣るが、一桁高い移動度が得られることが知られている。そのため、反応性の高いC面に、反応性を抑制させて高品質グラフェンを作成するため、微小空間での分解<sup>1)</sup>や高圧Ar雰囲気下での分解<sup>2)</sup>などが報告されてきたが、未だ確実な方法が見出されていない。本研究では、まず、SiC-C面上にSiCより高温で安定なTiCの超薄膜をエピタキシャル成長によりマスクさせることを検討した。その後、この基板をAr雰囲気下で表面分解させることにより、TiC-SiC由来の均質な多層グラフェンが形成された<sup>3)</sup>ので報告する。

**実験方法：**1x2mm<sup>2</sup>に切断した 6H-SiC-C面基板をTiO<sub>2</sub>とC粉末とともに真空中 1500-1550°Cで 0.5h加熱後、Arガス 6 気圧にて 1500°C、1h熱処理を行い、グラフェンを形成した。得られたSiC上グラフェンは原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、ラマン分光法によって観察・測定を行った。

**実験結果・考察：**図1はTiC薄膜で均一にマスクされたSiC-C面基板のTEM、AFM像である。0.75nm厚さのTiC超薄膜がTiC[111]//SiC[0001]の方位関係を持ってSiC上に極めて均質に形成されていることが観察された。これはTiC(111)面とSiC(0001)面の高い格子整合性に由来する。図2は図1の基板を表面分解によりグラフェン化した時のAFM像、TEM像である。従来に比較して、5-6層のグラフェンがステップの形状を維持したまま大面積で形成されていることが観察された。また、ラマン測定により、欠陥が小さく、複層数のグラフェンが形成されていることが示された。これは、SiCより高温で安定な最表面のTiCの分解により最初に形成された1層のグラフェンにより、不安定なSiC-C面の分解が抑制された効果によるものと考えられる。

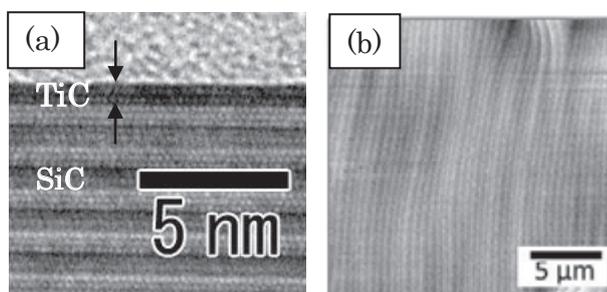


図1 SiC上TiC超薄膜(厚さ0.75 nm)形成  
(a)TEM像、(b)AFM形状像

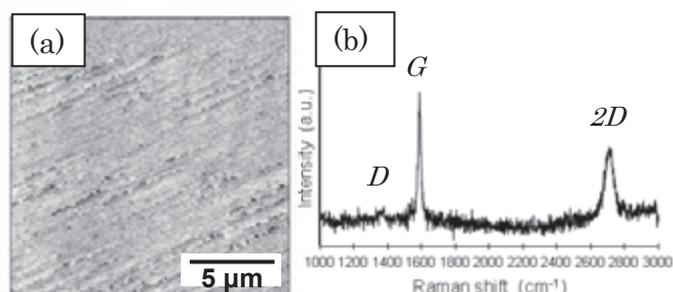


図2 TiC/SiC-C面上に形成された複層数グラフェン  
(a)AFM形状像、(b)ラマン測定結果(励起波長532 nm)

### 参考文献：

- 1) W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, et al., PNAS Early Edition 16899.
- 2) W. Norimatsu, J. Takada, and M. Kusunoki, Phys. Rev. B **84**, 035424 (2011).
- 3) K. Kimura, K. Shoji, Y. Yamamoto, W. Norimatsu, and M. Kusunoki, Phys. Rev. B **87**, 075431 (2013).

# ナノ粒子を充填した傾斜機能誘電体による高性能電気絶縁技術に関する研究 Application of Nano-FGM for Solid Insulator in Electric Power Apparatus

工学研究科電子情報システム専攻<sup>1</sup>, エコトピア科学研究所<sup>2</sup>  
 中野 龍之<sup>1</sup> (M2), 中野 裕介<sup>1</sup> (M2), 細見 聡彦<sup>1</sup> (M2), 大竹 泰智<sup>1</sup> (M1),  
 早川 直樹<sup>2</sup> (教授), 花井 正広<sup>2</sup> (教授), 大久保 仁<sup>1</sup> (教授)

電力機器はコンパクト化が強く求められており、機器内部の電界がますます高くなっている。このため、機器内部の電界を均一化することが求められ、その一つとして傾斜機能誘電体(Functionally Graded Materials: FGM)を用いることが有力な候補である。傾斜機能誘電体とは、誘電体内部の誘電率を空間的に意図的に傾斜させることによって機器内部の電界分布をコントロール可能とするものであり、ポリマー中で無機粒子の充填量を傾斜させることで実現可能である。電力機器にはエポキシ樹脂が使用されているため、熱硬化性であるエポキシ樹脂をベースとした傾斜機能誘電体の作製技術、特性評価および電界低減性能をこれまで検討してきた。その一方で、近年ナノサイズの無機粒子(ナノ粒子)をポリマーに充填することで、優れた絶縁耐力を付与できることが知られるようになってきた。そこで、本研究では、ナノ粒子を充填した傾斜機能誘電体を開発し、それによる高性能電気絶縁技術について検討を行っている。

本研究では、超音波により大きな凝集体を解砕し、残存した凝集体を遠心分離することにより、ナノ粒子の高い分散状態を作る技術を開発した。図 1 に 141,000 G(超遠心)を付加して作製した NC の内部断面 SEM 画像を示す。白色部分はアルミナ、黒色部分はエポキシ樹脂を示している。作製した NC には分散したナノ粒子が多く存在することがわかる。また、ガス絶縁開閉装置(GIS)のスペーサを模擬した同軸ディスク型 FGM を作製し、その比誘電率分布を評価した。スペーサにおける電極界面の電界を緩和するために、端部が高誘電率、中央部が低誘電率となる U 字型の比誘電率分布を持つ同軸ディスク型 U-FGM を作製した。作製方法を図 2 に、材料特性を表 1 に示す。まず、エポキシ樹脂に小粒径・高誘電率粒子、中粒径・低誘電率粒子、大粒径・中誘電率粒子の 3 種類を一樣に充填する。中心導体を模擬した軸付カップに混合液を入れ、遠心力を付加することにより、U-FGM を作製することができる。作製したサンプルの比誘電率分布を測定した結果と、粒子運動シミュレーションにより比誘電率分布を推定した結果を図 3 に示す。同図より、U 字型に分布する同軸ディスク型 FGM を作製できたことがわかる。また、比誘電率測定結果と推定値の傾向がほぼ一致していることがわかる。以上より、GIS スペーサへの適用を想定した U 字型誘電率分布をもつ同軸ディスク型 FGM の作製が可能であることを明らかにした。

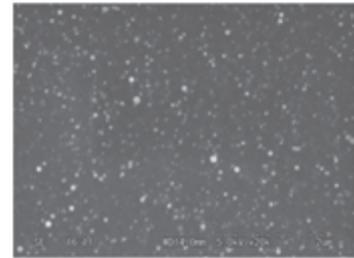


図 1 アルミナナノ粒子を充填したエポキシ試料の SEM 画像

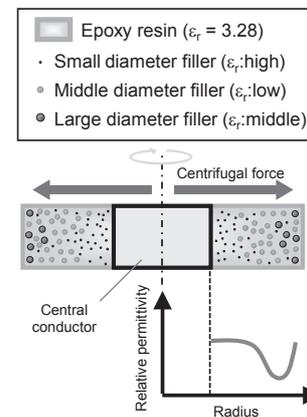


図 2 同軸ディスク型 U-FGM の作製方法

表 1 材料特性

Filler material	Filler loading (vs.total) [vol%]	Relative permittivity (1kHz,30°C)	Specific gravity [g/ml]	Mean diameter [μm]
TiO <sub>2</sub>	15	114	4.2	0.672
SiO <sub>2</sub>	35	4.5	2.65	5.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	9.3	3.95	9.49

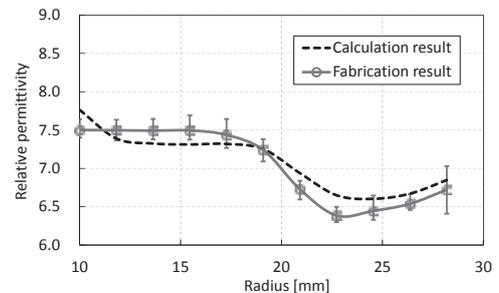


図 3 同軸ディスク型 U-FGM の比誘電率分布

# ECALDによる半導体積層薄膜電極の作製

## Photoelectrochemical Property of Layered Semiconductor Thin Film Prepared using ECALD Technique

工学研究科 結晶材料工学専攻

中野 愛(M2), 笹村 哲也(D3), 西弘泰(博士研究員), 鳥本 司(教授)

**【緒言】** 半導体ナノ結晶は、より大きなバルク結晶とは異なり、その光吸収特性はサイズによって変化する。これは量子サイズ効果による電子エネルギー構造の変化のためである。現在、半導体ナノ結晶の変調可能な光学特性を利用する高効率な光電変換デバイスの作製が試みられている。一方、金属粒子においても、そのサイズに依存して光学特性が変化する。金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示し、これを光励起することにより生じた局在電場を利用する光電変換システムの高効率化が研究されている。そこで本研究では金属ナノ粒子表面にサイズ制御された半導体ナノ構造体を構築し、光エネルギー変換システムへの応用を目指した。具体的にはアンダーポテンシャル析出(UPD)を利用した半導体薄膜作製法である電気化学的原子層積層法(ECALD法)<sup>(1)</sup>を用い、可視光領域にプラズモン吸収を持つ銀ナノキューブ上への金属硫化物薄膜の作製を試み、得られた半導体/金属ナノ構造体の光応答特性について評価した。

**【実験】** ポリオール法により作製した銀ナノキューブ分散溶液(粒径  $125 \pm 7.2$  nm、粒子数濃度  $4.8 \times 10^7$  particles  $\text{dm}^{-3}$ ) 50  $\text{mm}^3$ をITO基板上に塗布することにより銀キューブ担持電極を作製した。この電極を作用極、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電極を参照極、白金を対極に用い、2.5  $\text{mmol dm}^{-3}$  Na<sub>2</sub>S、あるいは2.5  $\text{mmol dm}^{-3}$  Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液を含む0.1  $\text{mol dm}^{-3}$  NaClO<sub>4</sub>溶液中で、-1.25 Vあるいは-0.85 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の電位を印加することによって、SおよびPbのUPDを交互に行った。この積層サイクルを20回行い、銀キューブ上に半導体薄膜を形成させた。得られた半導体薄膜/金属ナノ構造体担持ITO基板に、正孔捕捉剤として50  $\text{mmol dm}^{-3}$  トリエタノールアミン(TEOA)を含む0.1  $\text{mol dm}^{-3}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中でXeランプ光を照射( $\lambda > 350$  nm)することによってその光電気化学特性を評価した。

**【結果および考察】** SおよびPbのUPDを交互に20回積層して作製した構造体のSEM像および銀キューブ頂点部分のHRTEM像を図1に示す。SEM観察および低倍率TEM像より、得られた積層構造体は粒径が  $134 \pm 8.6$  nmであり、テンプレートである銀キューブの形状を維持していることがわかった。またTEM像より、粒界が存在するものの、銀ナノキューブ表面全体に薄膜(膜厚 4.5 nm)が生成していることがわかった。EDX分析を行ったところ、薄膜中にはAg、Sは検出されたがPbはほとんど検出されなかった。HRTEM像より求めた格子縞間隔、およびそのフーリエ変換から、銀ナノキューブ上に形成された薄膜は単斜晶Ag<sub>2</sub>Sであった。このことから、ECALD法による積層操作でAg<sub>2</sub>Sが析出したAgキューブ(Ag<sub>2</sub>S/Agキューブ)が作製できることがわかる。

銀キューブのみ、および得られたAg<sub>2</sub>S/Agキューブ積層構造体を用いて測定した光電流-電位特性を図2(a)に、積層構造体担持ITO電極に-0.4 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の電位を印加してITO基板側から光照射したときのアノード光電流の作用スペクトルを図2(b)に示す。各電極に光照射を行ったところ、積層構造体を用いた場合のみ-0.35 V付近に立ち上がりをもつアノード光電流が観測された。作用スペクトルでは500~600 nm付近に光電流の立ち上がり波長が観察され、さらに400~500 nm付近にピークがみられた。このピーク位置は銀ナノキューブのプラズモン吸収が生じる波長領域と一致している。一方、銀キューブのみを担持した電極は全く光応答を示さなかった。以上のことから、銀キューブ上に析出したAg<sub>2</sub>S薄膜は可視光に反応してn型半導体として作用し、さらにテンプレートである銀ナノキューブのプラズモン増強電場が銀表面の半導体薄膜の光電変換効率に影響を及ぼしていることが示唆される。

**参考文献** 1) B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 1991, 300, 543.

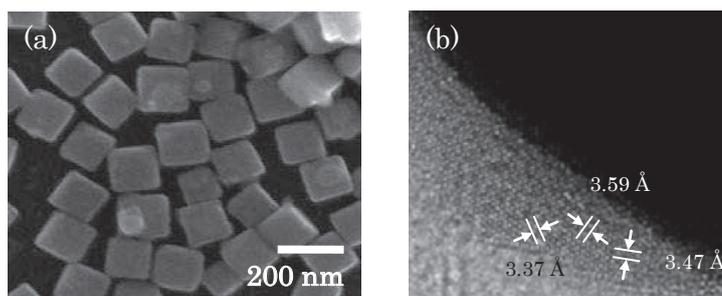


図1 積層構造体(20サイクル)のSEM像(a)およびHRTEM像(b)

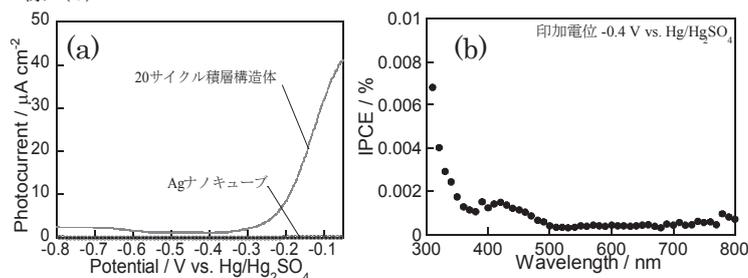


図2 (a)光電流-電位特性、(b)積層構造体の作用スペクトル

# 植物細胞への遺伝子導入用カーボンナノチューブ技術開発と 細胞内局在イメージング

## Carbon Nanotube-Based Gene Delivery for Plant Cells and Imaging of Subcellular Localization of Carbon Nanotube

工学研究科 化学・生物工学専攻

Maged F. Serag (特任助教)、加地範匡(准教授)、馬場嘉信(教授)

カーボンナノチューブ(CNT)は、動物細胞に対して、遺伝子や様々な化合物を導入するのに優れたナノ材料である。しかし、植物細胞は、動物細胞と同じ細胞膜のさらに外側にセルロースでできた細胞壁があるために、CNTのみならず他のナノ材料をもってしても遺伝子や化合物を導入するのが非常に困難であった。我々は、CNTに対して細胞壁を分解する酵素を固定化することで、細胞壁にナノサイズの細孔を形成することで、遺伝子をはじめとした様々な化合物を植物細胞に導入するという新しいアイデアのもとに、CNTによる植物細胞への遺伝子導入について研究を進めた。まず、酵素を固定化したCNTを合成することに成功し、さらに、DNAを混合するだけで、疎水相互作用によりCNT-DNA会合体を形成することに成功した。この新規CNT材料により非常に効率的に植物細胞に対して遺伝子導入することに成功した[1,2]。細胞への毒性や細胞増殖への影響を検討し、CNT材料は、毒性が低く、細胞増殖にも影響を及ぼさないことを明らかにした[2,3]。次に、CNTによる植物細胞への遺伝子導入の機構解明を行い、TEM、共焦点顕微鏡を駆使する共に、RICS (raster scan image correlation spectroscopy) 法を開発することで、CNTの細胞内の小器官である核等への精密な分布解析と遺伝子導入機構解明に成功するだけでなく、細胞内小器官へのターゲッティングに成功した(図1) [1,4]。

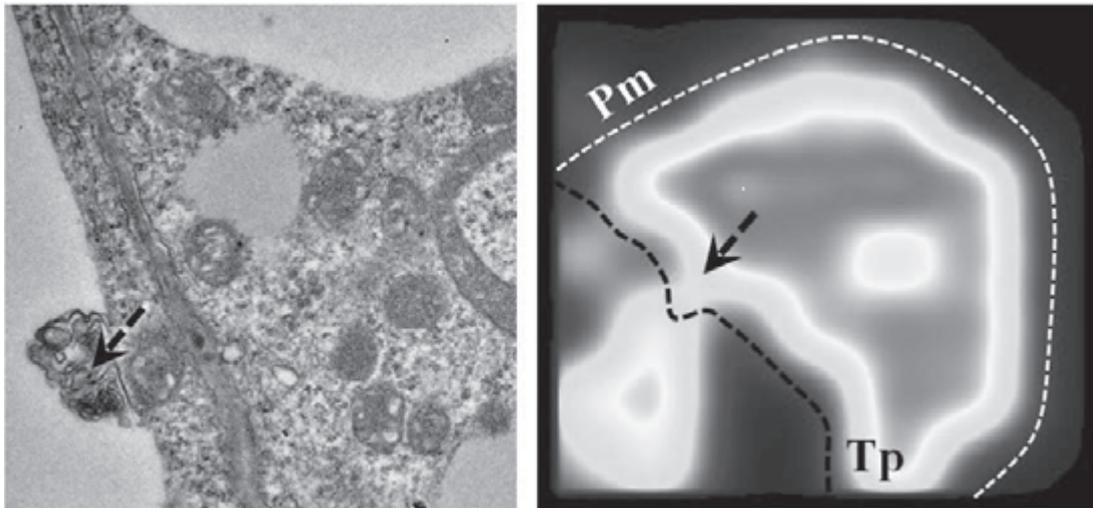


図1. 高分解能TEM(左)およびRaster Image Correlation Spectroscopy(右)による植物細胞内に導入されたCNT材料の高分解能解析

1. Maged F. Serag, et al., Spatiotemporal Visualization of Subcellular Dynamics of Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 2012, 12, 6145-6151.
2. M.F. Serag, et al., Introducing Carbon Nanotubes into Living Walled Plant Cells through Cellulase-Induced Nanoholes, *RSC Advances*, 2012, 2, 398-400.
3. M.F. Serag, et al., The plant cell uses carbon nanotubes to build tracheary elements, *Integrative Biology*, 2012, 4, 127-131. Back Cover
4. M.F. Serag, et al., Nanobiotechnology Meets Plant Cell Biology: Carbon Nanotubes as Organelles Targeting Nanocarriers, *RSC Advances*, 2013, in press.

# 高分子の構造制御と機能発現に関する研究

## Studies on structure control and functions of macromolecules

工学研究科 化学・生物工学専攻  
上垣外正己（教授）、佐藤浩太郎（准教授）、永井寛嗣（助教）

本研究では、構造が制御された高分子の合成手法の開発と、制御された高分子の構造に基づく機能の発現と応用をめざして、以下のテーマを中心に研究を進めている。

### （１）活性種変換に基づく新規重合系の開発とモノマー連鎖制御による新しい共重合体の合成

ビニル化合物の付加重合において、さまざまなリビング重合系が近年見出されており、分子量の制御のみならず、構造の制御された種々の高分子の精密合成が可能となり、これに基づき機能性高分子の構築が行われている。しかし、重合活性種であるカチオン、ラジカル、アニオンなど電気的性質により、各重合系では重合可能なモノマー種類に制約がある。もし、重合活性種の枠を越えた広いモノマー範囲での共重合が可能ならば、さらに新しい高分子の設計が可能となると期待されている。本研究室では、活性種の変換に基づく新規重合系の開発とそれに基づくこれまでになかったモノマー連鎖から成る共重合体の構築に取り組んでいる。これに関して本年度は、炭素—硫黄結合をドーマント種として、この共有結合をラジカル発生剤と金属ルイス酸を用いて可逆的に活性化し、1本のポリマー鎖からラジカル種とカチオン種を相互変換させながら発生することで、これまでになかったモノマー連鎖を有する新しい共重合体の構築を可能とした。また、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端を、定量的に炭素—ハロゲン結合へと変換し、ここからリビングラジカル重合を進行させることでも、新規共重合体の合成に成功した。

### （２）植物由来モノマーの精密重合と機能性高分子の合成

近年、再生可能資源であり天然に豊富に存在する植物由来のモノマーを有効利用することがカーボンニュートラルの観点から重要視されてきている。本研究室では、これまでに、松脂に多く含まれるβ-ピネンなどのテルペン類のカチオン重合や、植物油に含まれるフェニルプロパノイド類の中でβ-メチルスチレン骨格を有するアネトールやイソオイゲノールのカチオン共重合を行うことで、構造の制御された高分子を合成し新規高分子材料への展開を行ってきた。本年度は、リモネンやβ-ピネンなどのテルペン類や構造の類似したオレフィンと、種々のマレイミド誘導体などとのフルオロアルコール中での共重合を行うことで、1:2のラジカル交互共重合機構の解明を行った。とくに、テルペン類のシクロヘキセン環を有する嵩高い骨格と、フルオロアルコールのマレイミド単位への配位が、1:2の交互共重合に重要な役割を果たしていることを明らかとした。さらに、この特異な1:2の交互共重合を、アルコールを有するテルペン類やマレイミド誘導体に適用することで、3モノマーユニット毎に1つ或いは2つの水酸基を有する植物由来の新規配列制御共重合体の合成に成功した。

### （３）剛直主鎖型ビニル高分子の合成

ビニルモノマーは、主鎖に芳香環などを有する縮合系の高分子とは異なり、一般に柔らかい主鎖からなる高分子を生成する。しかし、剛直な主鎖からなるビニルポリマーの構築が可能となれば、新規な物性やさまざまな高分子設計が可能となると期待される。これまでに本研究室では、剛直な主鎖骨格を与えると考えられるビニルモノマーとして1,2-二置換環状ビニル骨格を選び、そのラジカル単重合および共重合とそれによる新規剛直主鎖型ビニル高分子の合成を検討してきた。本年度はとくに、さまざまな置換基を導入したノルボルネン誘導体とマレイミド誘導体のラジカル共重合を検討し、フルオロアルコール中での共重合を行うことで、ほぼ交互の共重合体が見出された。とくにノルボルネンの置換基が共重合性に及ぼす影響を明らかとし、ノルボルネンのエンド位の置換基は立体障害により共重合反応性を低下させることがわかった。また得られた交互共重合体は、非常に高いガラス転移温度 ( $T_g \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) と熱分解開始温度 ( $T_{d5} \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を有しており、透明性の高い高分子材料となることが明らかとなった。さらに、鉄錯体を用いた重合系によりリビングラジカル共重合が進行し、分子量の制御やアクリル酸エステルとのブロック共重合体の合成が可能となった。

# 抗 HIV 因子 APOBEC3 ファミリー間における Vif 結合インターフェイスの構造差異 Structural differences of Vif binding interface among APOBEC3 proteins

工学研究科 化学・生物工学専攻 中島雅晶 (M2), 北村紳悟 (D2), 渡邊信久 (教授)  
名古屋医療センター 臨床研究センター 感染・免疫研究部 杉浦互 (部長), 岩谷靖雅 (室長)

## 背景

ヒトの APOBEC3 (A3)ファミリー (A3A, B, C, DE, F, G, 及び H)は, HIV などのレトロウイルスの増殖を抑制するシチジンデアミナーゼである。しかし, HIV は感染細胞内で, ウイルス遺伝子産物 Vif を発現し, ユビキチン・プロテアソーム系を介して A3 を特異的に分解・除去し, その防御機構から逃れてしまう (Fig. 1)。そのため, A3-Vif 間の相互作用を阻害し, A3 を分解から保護する機序を持つ, 新規抗 HIV 薬の開発が期待されている。

ヒトの 7 種の A3 のうち, A3C, A3DE と A3F の C 末端ドメイン (CTD), A3G の N 末端ドメイン (NTD), A3H, の 5 種が HIV Vif に結合し分解される。またこれら 5 種は, さらに 3 タイプの Vif 結合様式に分類されることが知られている; 1) A3C/DE/F 型, 2) A3G 型, 3) A3H 型。我々はこれまでに, 1) A3C/DE/F 型に属する A3C の結晶構造解析とヒト細胞を用いた変異解析を行うことで, A3C/DE/F に共通した Vif 結合インターフェイスの構造特性を明らかにした (Kitamura S. et al., Nat Struct Mol Biol. 2012)。

本研究では, 異なる Vif 結合様式を持つと考えられている“A3G”を研究対象とした。A3C 同様の変異解析および A3G のホモロジーモデルを作製することで, A3C と A3G の Vif 結合インターフェイスの比較を行った。

## 実験

配列アラインメントを基に, A3C 上で Vif 結合に重要であったアミノ酸に相当する A3G のアミノ酸残基を同定し変異を導入した。A3G 変異体を Vif とともに 293T 細胞で共発現させ, 細胞内 A3G 量を Western Blot により解析した。また, A3G NTD のホモロジーモデルを A3C の結晶構造を鋳型に, Discovery Studio 3.1 (Accelrys 社) を用いて作製し, A3C と A3G の Vif 結合領域を比較, 解析した。

## 結果

変異体解析の結果, A3C の Vif 結合領域に相当する A3G 上の領域のアミノ酸残基は Vif との相互作用に重要ではないことが明らかとなった。一方, 既報の A3G 上の Vif との相互作用に重要な残基である D128 に変異を導入した場合は, 高い Vif 抵抗性を示すこと, D128 は変異を導入したアミノ酸残基群とは三次元構造的に離れた場所に位置することが明らかとなった (Fig.2)。

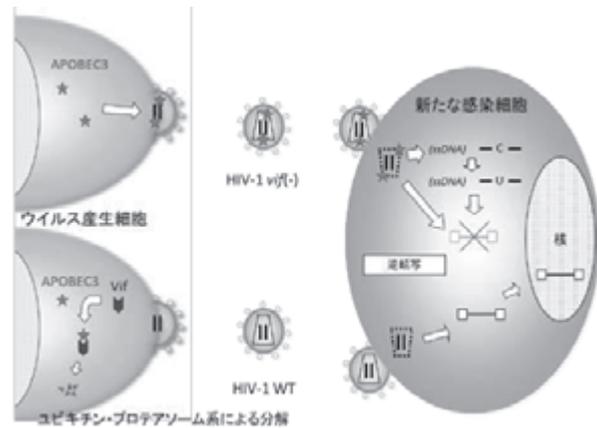
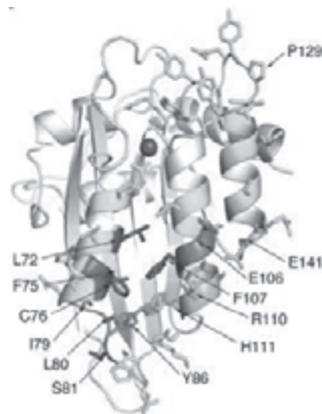


Fig. 1 APOBEC3 と Vif の分子メカニズム

### A3C (結晶構造)



### A3G NTD (モデル構造)

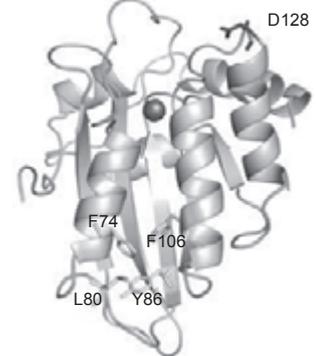


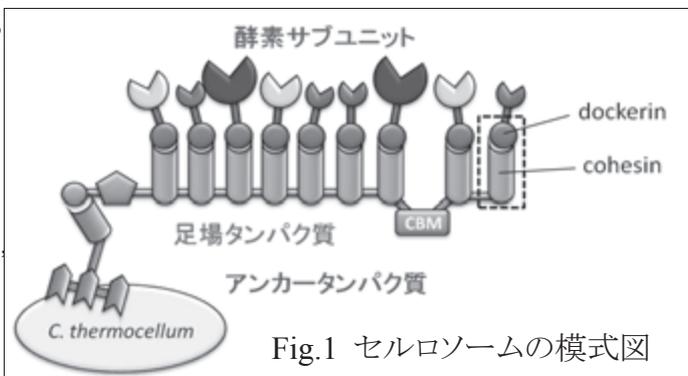
Fig.2 A3C の 結晶構造 (左) と, A3G NTD のモデル構造 (右)。変異解析結果により色分けされており, 緑が濃いほど Vif との相互作用に重要である。

# セルロース分解性細菌由来 cohesin-dockerin 複合体の構造研究 Structural Study of cohesin-dockerin complex from cellulose-degrading microorganisms

工学研究科 化学・工学専攻 小林由樹(M2), 渡邊信久(教授)  
シンクロtron光研究センター 河村高志(研究員)

## 背景

Cohesin-dockerin は、ドメイン同士の複合体であり、セルロソームと呼ばれるセルロース分解複合体の中に見られる。このドメイン間結合は、セルロソーム内の足場タンパク質と酵素サブユニットをつなぎとめる役割を果たしており、人工セルロソームの設計の際には重要なコンポーネントとなっている (Fig. 1)。セルロソームを産生する微生物間では、cohesin-dockerin 結合は種特異的であり、種をまたいで複合体が形成されることはないと言われてきた。近年その例外が発見され、種特異性を回避する相互作用の仕組みが注目された。我々は、この相互作用の仕組みの分子レベルでの解析を目指し、*Clostridium josui* 由来 cohesin と *C. thermocellum* 由来 dockerin 異種間複合体の結晶構造を決定した。本研究では、*C. josui* 由来 cohesin-dockerin による同種間複合体のホモロジーモデリングを行い、異種間結合と同種間結合の仕組みを解析した。

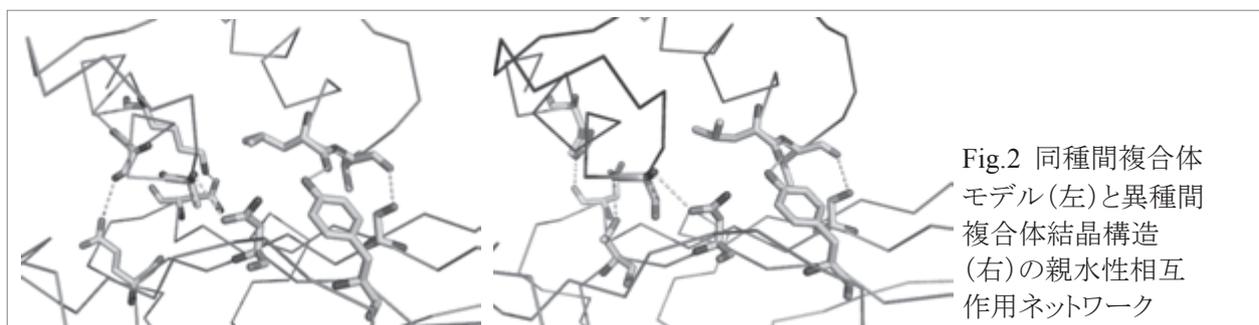


## 実験

同種間 cohesin-dockerin 複合体のホモロジーモデルは、我々が決定した異種間複合体の結晶構造に対し、dockerin 部分のみモデルを作成して置き換えた。配列の相同性は 25%であった。作成したモデルは、異種間複合体と同じ位置に配置したのち、エネルギー最小化計算を実行した。

## 結果

異種間および同種間複合体の相互作用表面を比較した。いずれも疎水性相互作用と水素結合を広く利用して結合していた。本研究では特に、生物種によって異なっている dockerin のヘリックス先端の2残基に注目した。異種である *C. thermocellum* 由来 dockerin では親水性の ST, 同種である *C. josui* 由来 dockerin では疎水性の AL と異なっている。同種間の相互作用では、疎水性の AL が疎水性残基からなる相互作用をもって cohesin に受容されていたが、異種間の相互作用では、その残基が構造変化をして遠ざかり、親水性相互作用をもって受容されていることが見て取れた (Fig. 2)。



一方、異種である *C. thermocellum* 由来 dockerin の ST の2残基を、同種のように AL に変異させたモデルを作成した。このような変異体は、実際には複合体形成をしないことが確かめられている。今回のモデリングでも、この変異体での複合体のモデルを作成すると、立体障害が発生することを確認した。このことは、ヘリックス上の2残基だけではなく、他の接触面との組み合わせが重要であることを示すのかもしれない。

## 理論計算による X 線吸収微細構造の検討

### A feasibility study of theoretical simulation of X-ray Absorption Fine Structure

シンクロトロン光研究センター 計測・分析部門  
朝倉博行(特任助教)

ある原子を含む化合物に X 線を照射しながら X 線のエネルギーを変化させて X 線吸収スペクトル (X-ray Absorption Spectrum, XAS) を測定すると、各原子の内殻電子の励起が起こるエネルギーのところで、X 線の吸収が大きくなることが知られており、これを吸収端 (Absorption Edge) と呼ぶ。また、この吸収端付近の X 線吸収スペクトルには X 線の吸収による内殻電子の非占有軌道への遷移あるいは飛び出した低エネルギーの光電子が近傍原子によって、散乱される複雑な過程により微細な X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) が現れることが知られている。1920 年頃に XANES が観測されて以来、多くの実験的および理論的な検討が行われ、XANES スペクトルは非占有軌道への遷移や多重散乱過程の原因となる近傍原子の対称性や微少な結合長の変化あるいは一般に対象原子近傍の電子構造を反映していることがわかってきている。

X 線は物質に対して一般に強い透過力を持つので、XAS は比較的測定が容易であり、様々な状態の試料に適用できるという利点を持っている。このため、対象とする物質の状態を変えずに、そのまま構造や電子状態に関する情報を得ることができる。一方で、構造が未知の化合物の XANES スペクトルの解釈は一般に困難であり、基本的には予想される構造とよく似た構造の試料あるいは、何らかの処理を施すことで注目する特性が変化した一連の試料のスペクトルを測定、比較することで情報を得ている。XANES の解釈においては、近年理論分野の発展も著しく、密度汎関数法あるいは多重散乱理論に基づくスペクトルシミュレーションにより、実験的に得られるスペクトルを解釈することが可能になってきている。

これらの背景から XANES スペクトルを更に有効に利用するためには、参照となる試料を用意することが難しい場合に、想定される構造について理論計算によるシミュレーションを行い比較することで、求めている構造や電子状態などの情報を引き出すことが必要と考えられる。

本課題では、利用者が実験的に検討した Re 化合物の XANES スペクトルに見られる特徴的な pre-edge ピーク (吸収端前に現れるピーク) と局所構造の関係について、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーで提供されている Material Studio に含まれる CASTEP で XANES スペクトルのシミュレーションが可能か、また定量的な評価が可能か検討した。Figure 1 に CASTEP を用いて計算した各種 Re 化合物の L<sub>1</sub>-edge XANES スペクトルを示す。横軸は吸収端を 0 とした相対的な X 線のエネルギーにあたる。NaReO<sub>4</sub> などの Re に結合している O が四配位構造を取っている化合物については、d 軌道へ p 軌道が混成し、L<sub>1</sub>-edge の遷移が起こるようになるために 10 eV 付近に大きな pre-edge ピークが再現され、これは実験的に得られる特徴をよく再現している。一方で、例えば Sr<sub>2</sub>NaReO<sub>6</sub> のように Re 近傍が六配位構造になっている化合物については、実験的にはわずかにピークが観測されるが、CASTEP のシミュレーションではピークが見られない。これは、主に 2p 軌道から d 軌道への四重極遷移に由来すると考えられており、調べた結果 CASTEP では四重極遷移のシミュレーションができないことがわかった。

CASTEP は四重極遷移を計算できないため、実験的に得られるスペクトルと比較するのは困難だが、通常寄与の大きい双極子遷移による pre-edge ピークを簡便かつある程度の精度で再現できるため、今後は四重極遷移を無視できるような系への適用について検討したい。

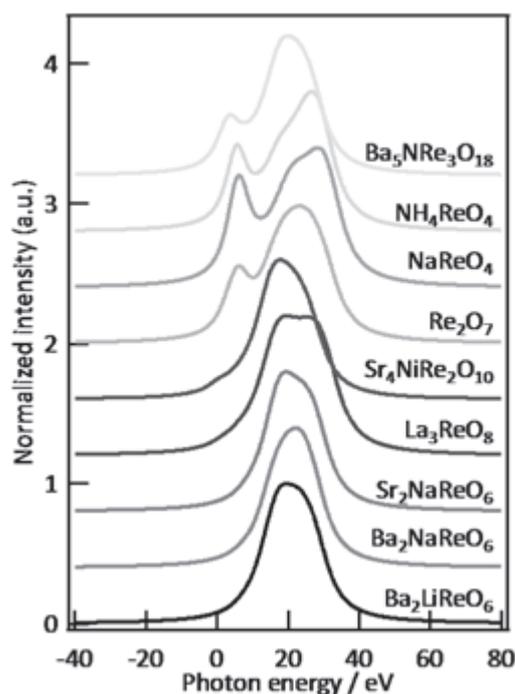


Figure 1 Re L<sub>1</sub>-edge XANES (CASTEP)

# 植物プロテアーゼ類の構造安定性

## Structural stability of the plant proteases

遺伝子実験施設

杉山康雄(准教授)

木股浩貴(理学研究科修士課程1年)

### 【はじめに】

近年、ゲノム解析から高等動植物には多機能酵素であるプロテアーゼが多種類存在することが分かってきた。それらは、活性部位を構成する重要なアミノ酸残基の違いに基づいて、セリンプロテアーゼ、システインプロテアーゼ、アスパラギン酸プロテアーゼ、金属プロテアーゼに分類される。このうち、植物システインプロテアーゼ類(パパイファミリー)は古くから薬理作用(駆虫作用や抗炎症作用など)をもつことが知られていて、有用である。また、一般に産業用に使われる酵素の中でプロテアーゼ類は多くの割合を占めるので、優れた特性をもつ改変プロテアーゼの開発の価値も大きい。1990年代にパパイんやカテプシンを異種細胞で発現させることに成功し、プロペプチドの役割、前駆体の X 線結晶構造解析が進んだ。2000年代には、異種発現プロペプチドのプロテアーゼ阻害剤としての特異性が調べられた。

これらのプロテアーゼ研究はパパイヤやパイナップル等の限られた熱帯果樹を材料に行われているが、我々は日本の森林資源であるサルナシの果実から高活性なプロテアーゼ類の分離精製とその X 線構造解析を行ってきた。そして、アイソフォームの一つ、サルナシアクチニジン 01(SaruA-01)の 1.5 オングストローム解像度での構造解析を行った(2010 年公表)。一方で、完全長 cDNA を解析したところ、果実プロテアーゼは分離が困難なアイソフォーム混合物であることが分かり(論文準備中)、アイソフォームごとに物性や薬理作用を評価する必要が生じた。そこで VBL の DiscoveryStudio を使ったモデリング機能も援用して、構造安定性に優れた変異導入プロテアーゼを作成する計画を立てた。

### 【結果と考察】

#### 1. 酵素活性の温度依存性

サルナシ果実から調製したプロテアーゼと市販のパパイんの構造安定性を比較した。精製 SaruA-01 は低い温度(30℃以下)でもアゾカゼイン分解活性を示し、60℃までその活性を保持した。一方、パパイんは低温では活性が SaruA-01 より低いが 50℃以上で急激に活性が高まり 70℃でも活性を維持した。従って、サルナシプロテアーゼは低温型、パパイんは高温型プロテアーゼとも言える。この両者の違いをもたらす構造的特徴を DiscoveryStudio のモデリングで見出そうと試みているが、まだ解析途中である。

#### 2. 異種発現系の構築

我々は、サルナシ果実プロテアーゼの完全長 cDNA を 8 種類、得ている。これらの cDNA の中から、プロテアーゼ活性の異なるサルナシプロテアーゼ 2 種類(高活性 SaruA-01 型と低活性型 SaruA-07)について、N 端プロペプチドから C 端プロペプチドまでの cDNA 領域を PCR 増幅し、大腸菌発現ベクター pET へ連結した(前駆体型)。また、成熟プロテアーゼ領域の cDNA 領域を PCR 増幅し、大腸菌発現ベクター pET へ連結した(成熟型)。さらに、N 端プロペプチド領域の cDNA 領域を PCR 増幅し、大腸菌発現ベクター pET へ連結した(プロペプチド)。これらの発現ベクターで大腸菌を形質転換し、大腸菌での発現誘導条件を検討した。大量発現したプロテアーゼ前駆体型と成熟型は封入体として単離できるが、パパイんで報告されている方法を適用して精製しようとしたが効率が悪かった。現在、精製における最適条件を見出す実験を続けている。並行して、封入体(50%以上が異種発現タンパク質)を尿素変性状態からインビトロ・リフォールディングさせる試みをしているが、リフォールディング効率が低いので効率を上げる条件検討が必要である。一方、大腸菌発現系で調製した N 端プロペプチドは大量に精製できた。そして、プロテアーゼ阻害作用も確認した。今後、プロペプチドの結晶化を試みる予定である。

### 【今後の計画】

大腸菌発現系で調製した前駆体型と成熟型プロテアーゼの構造安定性の評価と DiscoveryStudio のモデリング解析を合わせて、サルナシプロテアーゼとパパイんの構造安定性についての基礎的なデータを集積し、それらを基に優れた構造安定性を持つ改変プロテアーゼを作成する予定である。



## 3.2 非常勤研究員の活動

(Activities of VBL Postdoctoral Research Associates)



## CNT チャネル上金属被膜による CNTFET の電気特性制御

石井聡、玉置聖人、岸本茂、水谷孝

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、小さなサイズに加えて高電流密度や高移動度を合わせもつことから、CNTをチャネルに使用したCNT電界効果型トランジスタ (CNTFET) の高速集積回路<sup>[1-3]</sup>への応用が期待されている。特に、CNTは対称なエネルギー分散関係をもち、電子とホールとの移動度が同じであることから、p-型とn-型のCNTFETを利用した相補型論理回路の応用が期待されている。

そこで、p-型とn-型CNTFETを作製すべく、これまでにデバイスの伝導型を制御するための様々な方法が研究されてきた。たとえば、p-型デバイスについてはF<sub>4</sub>TCNQドーピングが報告されている<sup>[4,5]</sup>。一方、n-型デバイスについては、K<sup>[5-8]</sup>やヒドラジン<sup>[9,10]</sup>などのドーピングを始めとして、PEIによるコーティング<sup>[11,12]</sup>やSiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>界面への正の固定電荷の導入<sup>[13]</sup>などが報告されている。また、電極金属に仕事関数の異なる金属を選択することでp-型とn-型デバイスを作り分ける方法なども報告されている<sup>[14]</sup>。

以上で述べた方法の中でも特に電極金属の仕事関数を介した伝導型の制御<sup>[14]</sup>がよく用いられている。たとえば、p-型CNTFETの作製については、Au<sup>[15]</sup> ( $\phi=5.1$  eV)、Pd<sup>[16]</sup> ( $\phi=5.1$  eV)、Pt<sup>[17]</sup> ( $\phi=5.7$  eV)、Rh<sup>[18]</sup> ( $\phi=5.0$  eV) のように、仕事関数の大きな金属電極の使用が報告されている。また、n-型CNTFETの作製については、Ca<sup>[19]</sup> ( $\phi=2.8$  eV)、Y<sup>[20]</sup> ( $\phi=3.1$  eV)、Sc<sup>[21]</sup> ( $\phi=3.3$  eV) などのように、仕事関数の小さな金属電極の使用が報告されている。しかしながら、n-型CNTFETについては、電極金属が活性であることやデバイス表面への分子吸着により、大気中で電気特性が変化することが問題となっている。

こうした中、Al被膜をCNTチャネルへ蒸着したn-型CNTFETが報告され、n-型伝導についてAl被膜からCNTチャネルへの電子ドーピングで説明がされた<sup>[22]</sup>。しかしながら、チャネル電流がAl被膜を経由して流れる場合にはn-型伝導を金属被膜からの電子ドーピングで説明することは困難であり、観測されたn-型伝導の原因を明らかにするために詳細な調査が必要である。

そこで、本研究では仕事関数の異なるTiとPd被膜をCNT側面へ蒸着することによるCNTFETの伝導型制御を実証するとともに、金属被膜による伝導型の制御機構について議論した。

## 2. 金属被膜を有する CNTFET の作製とデバイス特性の評価

図1に、デバイスの伝導型を制御するためにチャンネル部に金属被膜を形成したバックゲート型CNTFETの構造を模式的に示す。我々のグループでは、グラフィティックカーボン (G-C) 電極を使用したCNTFETが両極性を示すことを既に報告している<sup>[23]</sup>。金属被膜による伝導型の制御効果を調

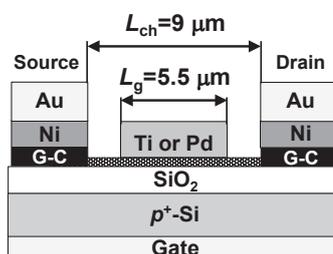


図1. G-C電極-CNTFETのデバイス構造。

べるためには両極性が望ましいため、本研究でもG-C電極を採用することにした。

ここで、デバイスの作製手順について以下に述べる。まずはじめに、フォトリソグラフィと電子ビーム蒸着を使用したリフトオフプロセスにより、 $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  (100 nm/300  $\mu\text{m}$ ) 基板の表面に触媒金属としてCo (0.3 nm) をパターンニングした。つづいて、気化したエタノールを原料ガスとして、CNTを基板表面に熱CVD成長させた。成長条件は、ガス流量 100 sccm、成長温度 800  $^\circ\text{C}$ 、成長時間 20 分とした。次に、成長させたCNTの両端にアモルファスカーボン/Ni/Au (2/5/30 nm) の3層膜をパターンニングした。そして、G-C電極となるグラフェン層を形成するため、基板を 800  $^\circ\text{C}$ で 15 分間、 $10^{-6}$  Pa台の真空中でアニールすることでアモルファスカーボンをグラファイト化した。最後に基板を2つに分割し、それぞれの基板上的CNTチャンネル側面にTiあるいはPd被膜 (30 nm) を蒸着した。作製したデバイスの金属被膜の長さは 5.5  $\mu\text{m}$ とし、チャンネル長は 9  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅は 100  $\mu\text{m}$ とした (図1)。また、参照用に金属被膜を形成しないデバイスも合わせて作製した。

デバイス特性の評価では、デバイス特性に対するデバイス表面の吸着分子の影響を排除するため、作製したデバイスを 250 $^\circ\text{C}$ で 5 時間、 $10^{-6}$  Pa台の真空中でベークした後、ベークチャンバに接続されたグローブボックス (GB) 内部へと移動させた。GBの内部は酸素濃度が 0.5 ppm以下、また水分濃度は 0.029 ppm以下に維持されており、デバイスを大気に曝すことなくGB内で電気特性を測定した。

## 3. 観測されたデバイスの伝導型

図2に、金属被膜がないCNTFETの $I_D$ - $V_{DS}$ 特性を示す。測定では、高濃度ドープ $\text{p}^+\text{-Si}$ 基板をバックゲートとして使用した。CNTFETはp-型が顕著な両極性を示し、以前に我々のグループが報告したG-C電極を使用したCNTFETの実験結果と一致する<sup>[23]</sup>。一方、Ti被膜を形成したデバイスは、図3(a)の $I_D$ - $V_{GS}$ 特性や図3(b)の $I_D$ - $V_{DS}$ 特性のようにn-型伝導を示した。これに対してPd被膜を形成

したデバイスは、図4(a)(b)のようにp-型伝導を示した。

ここで、金属被膜のないデバイスのエネルギーバンドは、CNTへのドーピングがないことを考慮すると図5(a)のように描くことができる。ただし、G-C電極のフェルミレベルがCNTのバンドギャップ中央よりも若干下側（ $\sim 50$  meV<sup>[23]</sup>）に位置することを考慮している。すると、このエネルギーバンドは図2で観測されたp-型が顕著な両極性伝導をよく説明していることが分かる。

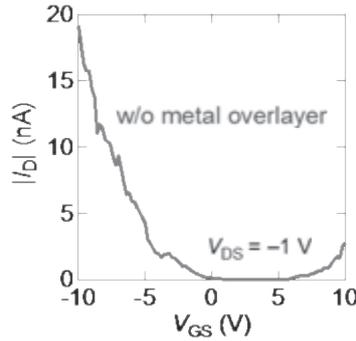


図2. 金属被膜がないデバイスの  $I_D$ - $V_{GS}$  特性.

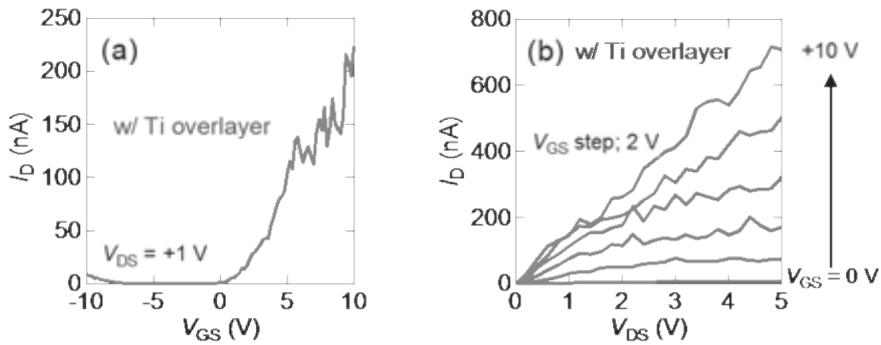


図3. Ti 被膜を有するデバイスの (a)  $I_D$ - $V_{GS}$  特性と (b)  $I_D$ - $V_{GS}$  特性.

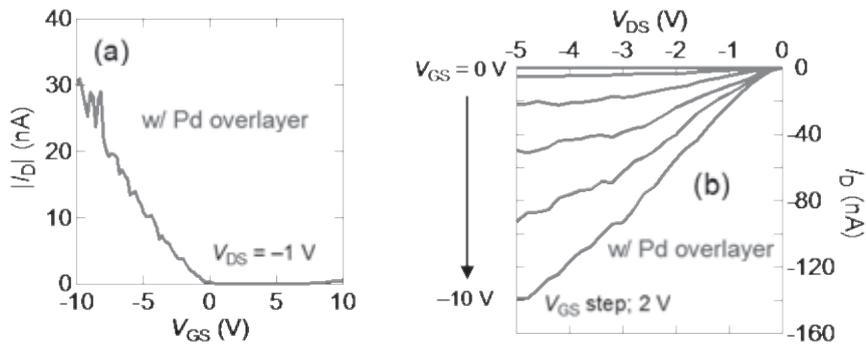


図4. Pd 被膜を有するデバイスの (a)  $I_D$ - $V_{GS}$  特性と (b)  $I_D$ - $V_{GS}$  特性.

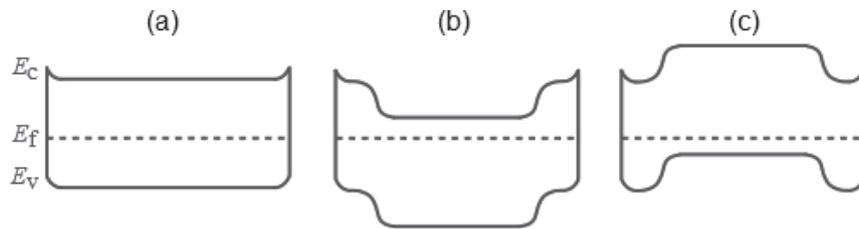


図5. CNTチャンネルにおけるエネルギーバンドの模式図. (a) 金属被膜なし. (b) Ti被膜あり. (c) Pd被膜あり. (ただし電荷移動を仮定した場合)

#### 4. 金属被膜による伝導型の制御機構

金属被膜を有するデバイスの場合には、伝導型制御について2通りの機構が考えられる。1つは、Ohらが提案する金属被膜からCNTへの電荷移動に伴うドーピングによるものであり<sup>[22]</sup>、図6(a)のようにチャンネル電流が金属被膜を介さないで流れる場合に成り立つ。もう1つは、本研究で我々が主張するCNT/金属被膜コンタクト部分のエネルギー障壁による制御機構である。後で述べるように、本研究で我々は図6(b)のようにチャンネル電流が金属被膜を介して流れることを確認したことから、実際にはこのコンタクト部分のエネルギー障壁による機構が働いていると考える。

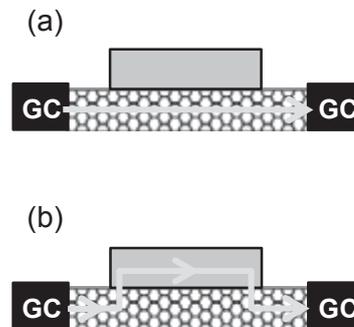


図6. チャンネルにおける電流経路の模式図. (a) 金属被膜を経由しない場合. (b) 金属被膜を経由する場合.

##### (1) 金属被膜からCNTへの電荷移動

Ohらは、金属被膜のあるデバイスの伝導型について、エネルギーバンドを用いて以下のように説明している。

Ti被膜を有するデバイスでは、Tiの仕事関数はCNT ( $\phi=4.8$  eV<sup>[24]</sup>) と比較して小さいために、TiからCNTへ電子の電荷移動が起こる。すなわちCNTへの電子ドーピングが起こるため、CNTの伝導帯下端はフェルミレベルの直上に位置し、図5(b)に示すようにCNTのエネルギーバンドは下側へと押し下げられる。このため、ホールに対するエネルギー障壁が電子に対する障壁よりも高くなるためにCNTFETはn型伝導を示すとしている。

また、Pd被膜を有するデバイスでは、Pdの仕事関数がCNTと比較して大きいため電子の電荷移動はCNTからPdへと起こる。すなわち、今度はCNTへホールがドーピングされるため、図5(c)に示すように電子に対する障壁がホールに

対する障壁よりも高くなるのでデバイスは p-型になるとしている。

しかしながら、このようなドーピングによる伝導型の制御機構は、図 6 (a) のようにチャネル電流が CNT のみを流れる場合は成り立つものの、図(b)のように金属被膜を介して流れる場合には適用できない。

## (2) CNT/金属被膜コンタクト部分のエネルギー障壁

前節のように、ドーピングによる伝導型の制御機構は、チャネル電流がCNTのみを流れる場合に成り立つ。しかし我々のグループでは、CNTチャネル抵抗の4端子測定に基づき、CNTチャネル電流は、金属被膜の端から約 100 nm以内で金属被膜へと吸い上げられるいわゆるエッジコンタクトで流れることを報告している<sup>[25]</sup>。さらに、我々以外にも他のグループがTransfer lengthが約 100 nmであるという類似の報告をしている<sup>[26]</sup>。そこで、今回のデバイスにおけるチャネル電流の経路を調べるため、図 7 (a)に示すようにTi被膜に流れる被膜電流 $I_{OL}$ の $V_{DS}$ に対する依存性 ( $I_{OL}$ - $V_{DS}$ 特性)と、 $I_D$ - $V_{DS}$ 特性を測定した。測定は、 $V_{GS}$ に+5 Vを印加した状態で、ソースとTi被膜間の電圧 $V_{OS}$ が 0.1、0.3、0.5 Vの場合についておこなった。その結果、図 7 (b)のように $I_{OL}$ と $I_D$ は各 $V_{OS}$ においてほぼ同じであったことから、チャネル電流はTi被膜を介して流れていることが確認できた。したがって、実際にチャネル電流は図 6 (b)のように金属被膜の端から吸い上げられた後、金属被膜を通過して再び端からCNTへ戻るような経路で流れていることになる。

以上のような経路でチャネル電流は金属被膜を経由して流れることから、金属被膜を有するデバイスは2つのCNTFETを直列に接続したものと考えることができる。すると、Ti被膜を有するデバイスのエネルギーバンドは、バイアスしていないときには図 8 (a)のようなる。したがって、図 3 (a)の $I_D$ - $V_{GS}$ 特性で観測されたn-型伝導は、ソース電極側にあるCNT/Ti被膜のコンタクトに形成され

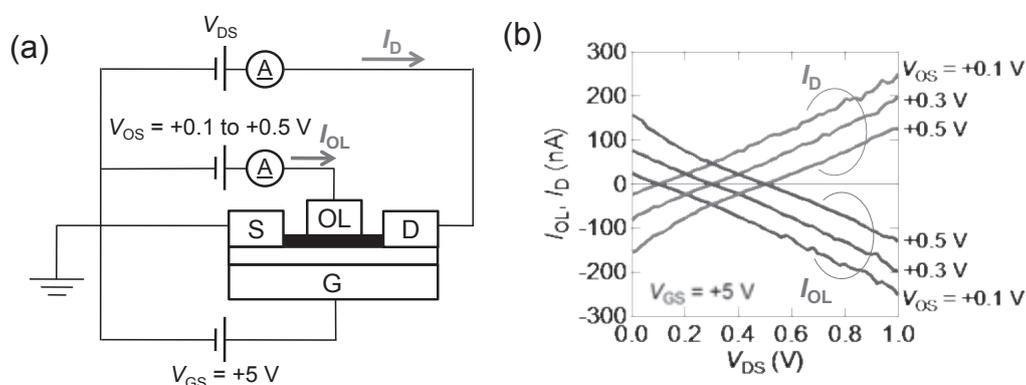


図 7. (a) 被膜電流 ( $I_{OL}$ ) の測定. (b)  $I_{OL}$ - $V_{DS}$  特性と  $I_D$ - $V_{DS}$  特性.

るエネルギー障壁が、ドレイン電極から注入されるホール電流を抑制することで説明できる。

同様に、Pd 被膜デバイスのエネルギーバンドは図 8 (b) のようになることから、図 4 (a)で観測された p-型伝導は、ソース電極側の CNT/Pd 被膜のコンタクトに形成されるエネルギー障壁が、ドレイン電極から注入される電子電流を抑制することで説明できる。

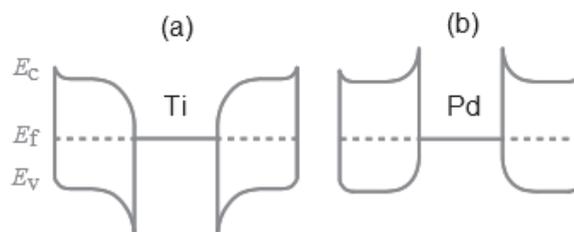


図 8. チャネル電流が (a) Ti 被膜, および (b) Pd 被膜を経由する場合のチャネルにおけるエネルギーバンドの模式図.

## 5. まとめ

本研究では、G-C 電極で作製した CNTFET において、CNT チャネル側面に蒸着する金属被膜種を選択することでデバイスの伝導型が制御できることを実証した。デバイスは、金属被膜に Ti を選択すると n-型伝導を、また Pd を選択すると p-型伝導を示した。さらに、チャネル電流が金属被膜を介して流れることを確認し、観測されたデバイスの伝導型について、ソース電極側にある CNT/金属被膜のコンタクトに形成されるエネルギー障壁が、ドレイン電極からのキャリア注入を抑制することで説明できることを示した。

## 参考文献

- [1] T. Mizutani, Y. Okigawa, Y. Ono, S. Kishimoto, and Y. Ohno: Appl. Phys. Express **3** (2010) 115101.
- [2] D. M. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno: Nat. Nanotechnol. **6** (2011) 156.
- [3] Q. Cao, H. S. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam, and J. A. Rogers: Nature **454** (2008) 495.
- [4] T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, M. Shiraishi, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi, and Y. Iwasa: Adv. Mater. **17** (2005) 2430.
- [5] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: Nanotechnology **18** (2007) 415202.
- [6] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, and H. Dai: Science **290** (2000) 1552.
- [7] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris: Nano Lett. **1** (2001) 453.
- [8] X. Liu, C. Lee, C. Zhou, and J. Han: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3329.

- [9] C. Klinke, J. Chen, A. Afzali, and P. Avouris: *Nano Lett.* **5** (2005) 555.
- [10] C. Wang, K. Ryu, A. Badmaev, N. Patil, A. Lin, S. Mitra, H.-S. P. Wong, and C. Zhou: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 033101.
- [11] M. Shim, A. Javey, N.W. S. Kam, and H. Dai: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11512.
- [12] Y. Zhou, A. Gaur, S.-H. Hur, C. Kocabas, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers: *Nano Lett.* **4** (2004) 2031.
- [13] N. Moriyama, Y. Ohno, T. Kitamura, S. Kishimoto, and T. Mizutani: *Nanotechnology* **21** (2010) 165201.
- [14] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: *Nanotechnology* **17** (2006) 3412.
- [15] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2447.
- [16] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai: *Nature* **424** (2003) 654.
- [17] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker: *Nature* **393** (1998) 49.
- [18] W. Kim, A. Javey, R. Tu, J. Cao, Q. Wang, and H. Dai: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 173101.
- [19] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 073105.
- [20] L. Ding, S. Wang, Z. Zhang, Q. Zeng, Z. Wang, T. Pei, L. Yang, X. Liang, J. Shen, Q. Chen, R. Cui, Y. Li, and L.-M. Peng: *Nano Lett.* **9** (2009) 4209.
- [21] Z. Zhang X. Liang, S. Wang, K. Yao, Y. Hu, Y. Zhu, Q. Chen, W. Zhou, Y. Li, Y. Yao, J. Zhang, and L. M. Peng: *Nano Lett.* **7** (2007) 3603.
- [22] H. Oh, J.-J. Kim, W. Song, S. Moon, N. Kim, J. Kim, and N. Park: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 103503.
- [23] M. Tamaoki S. Kishimoto, Y. Ohno, and T. Mizutani: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 033101.
- [24] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, and O. Zhou: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 4007.
- [25] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L474.
- [26] A. D. Franklin and Z. Chen: *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 858.

[背景]

Myopathy (ミオパシー, 筋疾患) とは, 筋肉の萎縮, 肥大によって筋力の低下をきたす疾患の総称であり, 筋ジストロフィーをはじめとした多くの病気が知られている。Myopathy の患者は世界中に見られるが, その原因は多岐にわたる上, その治療法もほとんどが確立されていない。また, 多くの Myopathy は, 遺伝子疾患であるため, 生活習慣などによって予防することも困難である。

Myopathy のモデル動物 callipyge sheep は, 臀部の筋肥大を遺伝的に発症することから, myopathy 発症の分子機構の解明に用いられ始めている。Callipyge sheep は, 遺伝子 *DLK1* と *PEG11* が異常に発現することで筋肥大を発症することが報告されているが, *DLK1* と *PEG11* の異常な発現がなぜ筋肥大の原因となるのかは解明されていない (Fleming-Waddell *et al. Animal Genetics*. 2009)。

2007 年, *DLK1* は, Terminal deoxynucleotidyltransferase (TdT) interacting factor 1 (TdIF1, 遺伝子名 *DNTTIP1*) の発現を制御することが報告された (Fleming-Waddell *et al. Animal Genetics*. 2007)。すなわち, callipyge sheep では, *DLK1*, *PEG11* が過剰に発現し, それによって TdIF1 が高発現することで筋肥大することが示唆された (図 1; 左の羊が正常な羊, 右の羊が callipyge sheep)。一方で, これらの遺伝子は正常な羊でも発現しており, 通常, 筋形成に働くことが考えられる。

もともと TdIF1 は, 2003 年に, 免疫多様性を司る V(D)J 組換え反応を制御する因子として発見された。すなわち, TdIF1 は, TdT の活性を抑制することで, 正常な抗体と T 細胞受容体の産生を制御する (Fujita *et al. Genes to Cells*, 2003)。最近の研究によって, TdIF1 は, 免疫組織以外の組織でも発現していることが明らかとなったが, その機能は未解明であった。TdIF1 は, N 末端ドメインと C 末端ドメインからなり, 中央に A/T 繰り返し配列と結合する AT-hook like motif (ALM), C 末端ドメインに特異的 DNA 配列と結合する Helix-Turn-Helix (HTH) を持つ (図 2)。

しかし, TdIF1 は, N 末端と中央に大きな不安定領域を持つため, 全長での結晶構造解析を困難であると予測される。

本研究では, 分子生物学的手法を用いて TdIF1 の細胞内での機能を解明することで, TdIF1 と筋形成との関係を明らかにするとともに, 結晶構造解析, X 線小角散乱法 (SAXS), NMR 構造解析を用いて TdIF1 の構造を解明することで, myopathy に対する薬剤の開発を目指している。

本年度, TdIF1 と DNA の溶液中の構造モデルを得るとともに, TdIF1 は転写因子として働くことが示唆された。これらの知見によって, TdIF1 が転写因子として筋形成に関わる遺伝子の発現を制御するという新たなモデルが示唆された。

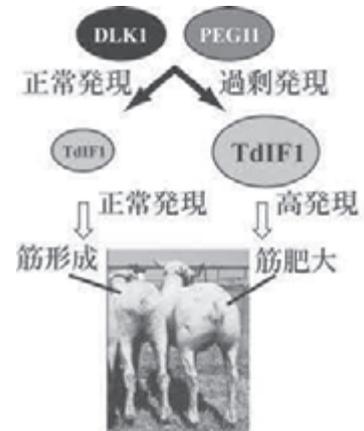


図 1 筋肥大発症機構のモデル  
TdIF1 の高発現により筋肥大を発症すると予想されている

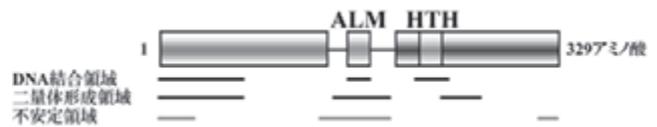


図 2 TdIF1 の機能ドメイン構造  
TdIF1 は 2 つのドメインからなる。

## [結果・考察]

### 1. TdIF1 の機能解析

これまでに、TdIF1 が特異的な DNA 配列と結合し、転写因子として働くことが示唆されていた。そこで、まず、その TdIF1 結合 DNA 配列の同定を試みた。*In vitro* で TdIF1 と結合する oligonucleotide を同定する SELEX を用いて解析した結果、TdIF1 は A/T が連続する AT-tract と GNTGCATG を認識することが示唆された (図 3 上段)。また、TdIF1 は ALM を介して AT-tract と、HTH を介して GNTGCATG と結合することを *in vitro* pull-out アッセイによって明らかにした。

さらに、この配列を組み込んだレポータープラスミドを用いたルシフェラーゼ レポーターアッセイによって TdIF1 の転写因子としての機能を解析した。結果、TdIF1 は転写を活性化することが明らかとなった (図 3 下段左)。また、TdIF1 が制御する遺伝子を ChIP-qPCR と RT-qPCR を用いて解析したところ、癌原遺伝子 RAB20 を同定した (図 3 下段中、下段右)。以上の結果より、TdIF1 は転写因子として RAB20 の発現を調節することが強く示唆された。すなわち、TdIF1 は、RAB20 の発現を介して筋形成の制御をされると考えられる。

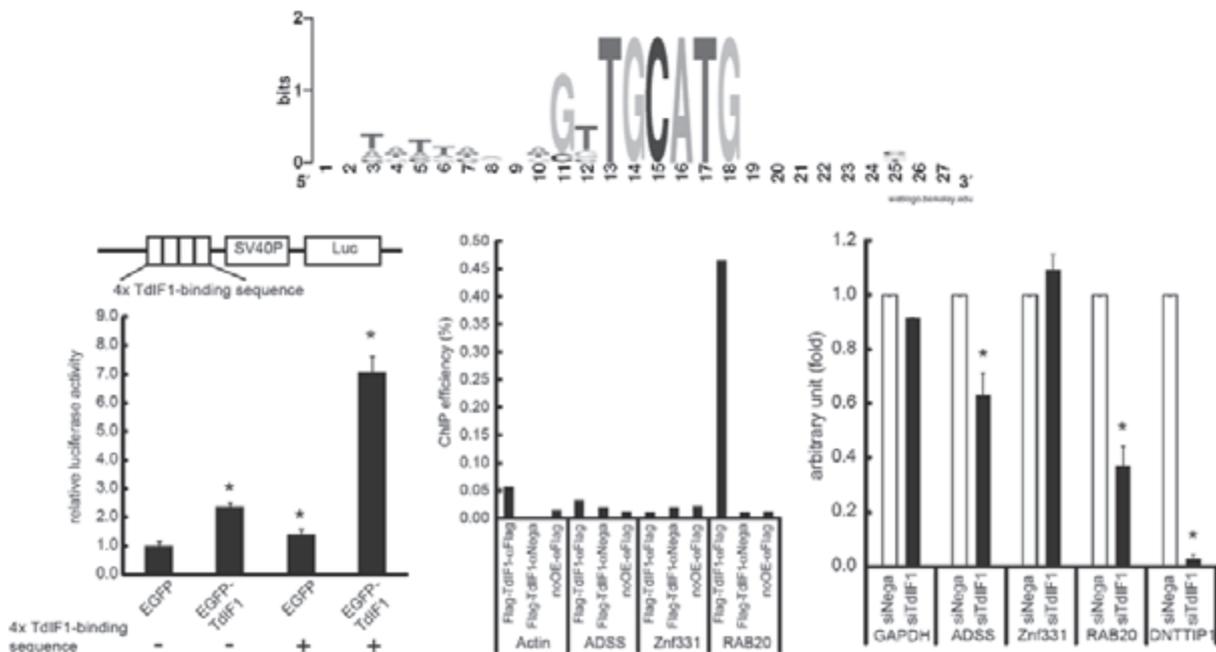


図 3 TdIF1 は、RAB20 の遺伝子発現を調節する。

(上段) SELEX によって同定した TdIF1 結合配列。(下段左) ルシフェラーゼアッセイによる転写活性化能解析実験。(下段中) ChIP-qPCR による TdIF1 が結合する遺伝子座の解析。(下段右) RT-qPCR による標的遺伝子の発現に対する TdIF1 の影響。293T 細胞の TdIF1 を siRNA によってノックダウンした細胞を用いた。

今後、TdIF1 が制御する遺伝子を、次世代シーケンサーを用いた ChIP-seq や、マイクロアレイを用いて網羅的に同定する。

### 2. TdIF1 の構造解析

TdIF1 の結晶構造解析は、現在進行中ではあるが、その決定には至っていない。そこで、TdIF1 の構造的知見を得るために、VBL で運用している生体高分子用計算科学ソフトウェアパッケージ Discovery Studio を用いて、TdIF1 の結晶構造をホモロジーモデリングした (図 4)。このモデルは、TdIF1 の DNA

結合領域である ALM と HTH を同じ側面に持ち、近い位置に配置されており、妥当なモデルであると考えられる。このモデルをもとに、TdIF1 の DNA 結合領域のアミノ酸に点変異を入れたところ、予想通り DNA 結合能を著しく低下させた。また、このモデルから、TdIF1 の N 末端 disorder 領域が、ALM と HTH が局在する領域に近接していることから、新たに DNA 結合能の有無を調べたところ、TdIF1 は N 末端 disorder 領域に DNA 結合能を有していることが明らかとなった。

大型放射光施設 SPring-8 にて TdIF1 と DNA 複合体の SAXS 構造解析を行ったところ、TdIF1 は C 末端ドメインを介して DNA と 2 : 1 の複合体を形成していることが明らかとなった。さらに、Discovery Studio で得られたモデルと SAXS 構造解析で得られた構造を組み合わせることで、溶液中で TdIF1 が DNA を挟み込むように結合することが示唆された(図 5)。

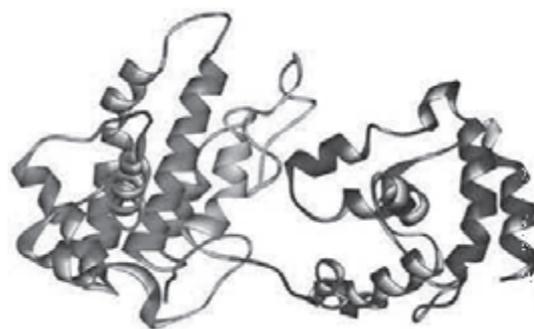


図 4 TdIF1 全長の立体構造モデル  
N 末端領域 (赤), センtral disorder 領域 (黄), C 末端領域からなると予測された。

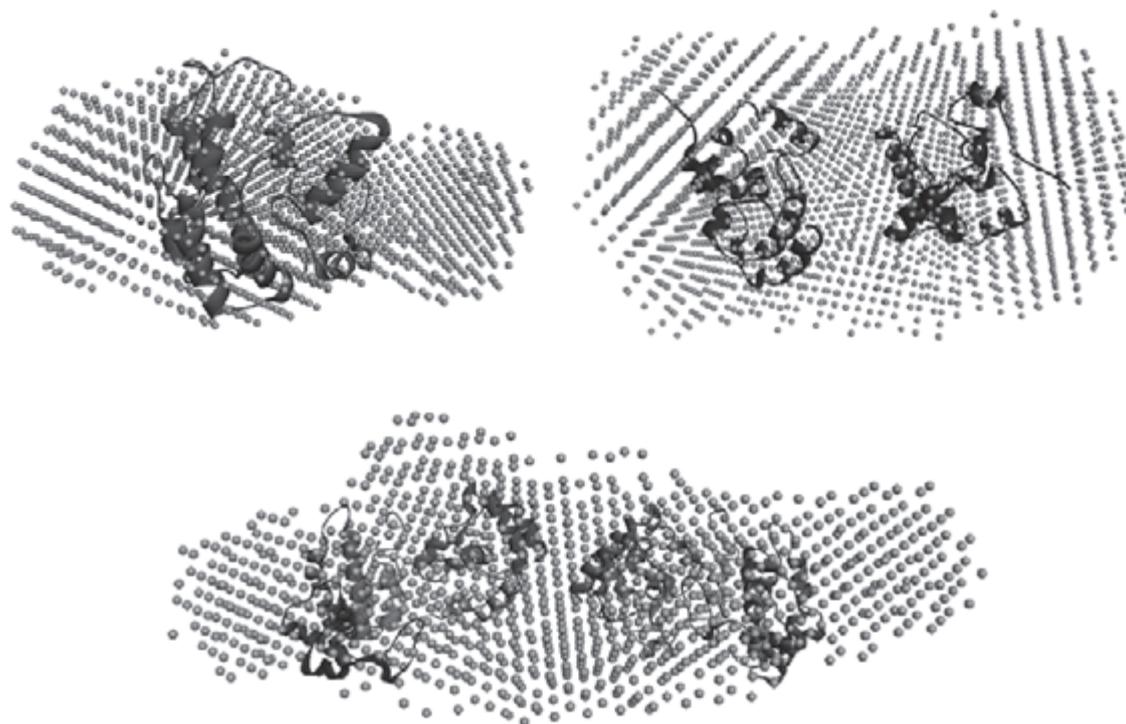


図 5 TdIF1 の溶液構造

(上段左) TdIF1 N 末端の SAXS 構造(緑)とモデルの重ね合わせ。(上段右) TdIF1 C 末端の SAXS 構造とモデルの重ね合わせ。(下段) TdIF1 全長の SAXS 構造とモデルの重ね合わせ。

#### [結語]

TdIF1 は転写因子として RAB20 の発現を制御することが示唆された。したがって、TdIF1 は、転写因子として筋形成に関わる遺伝子の発現を制御すると考えられる。また、溶液中の TdIF1 構造解析によって、TdIF1 と DNA との相互作用に対する新たな知見が得られた。今後、TdIF1 が転写因子としてどのような遺伝子の発現を調節しているのか、また、高分解能で TdIF1 の構造を解明するために、結晶構造解析と NMR 構造解析を遂行する。

# Optical properties of gold nanoshells and their nano-composite systems

DaJian Wu,<sup>1,2</sup> Takeshi Koyama,<sup>2</sup> Hideo Kishida<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Venture Business Laboratory, Nagoya University, Nagoya 464-0814, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-0814, Japan*

## I. Introduction

Metal nanoparticles (MNPs) have attracted considerable interest because of their special electronic and optical properties. The interaction of light with MNP induces the collective oscillation of conduction electrons known as localized surface plasmon resonance (LSPR), which enormously enhances electric fields near the surface of MNP<sup>1</sup>. Such an enhanced near-field serves as the basis for high third-order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$ , which has been reported in Au, Ag, and Cu nanoparticles embedded in various dielectrics<sup>2</sup>. Recently, gold nanoshell (GNS) has received much attention because the LSPR of GNS is sensitive to the relative dimensions of the core and the gold shell and can be moved from the visible region to the near-infrared region<sup>3,4</sup>. Such highly tunable near-infrared optical properties may lead to many potential applications in optics, electronics, and biomedicine.

Carbon nanotubes (CNTs) have also attracted considerable interest because of their remarkable electrical, optical, and mechanical properties due to the quasi one-dimensional electronic states. LSPR effects can lead to the enhancements of the optical responses in CNTs<sup>5,6</sup>. Using GNSs with different shell thicknesses, we can tune a wavelength of LSPR to match with the optical response wavelength of CNTs. The enhanced optical responses induced by the LSPR may be observed in the nano-composites of GNSs and CNTs.

## II. Experiments

### 1. Fabrication of gold nanoshells

A gold nanoshell consists of a dielectric core coated with a thin gold shell. First, silica colloids were purified and re-dispersed in ethanol. 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES) was added to purified silica colloids under vigorous magnetic stirring. APTES-functionalized silica colloids were purified and re-dispersed in ethanol. On the other hand, gold nanoparticles (diameter of ~2-5 nm) were prepared by the reduction of chloroauric acid with sodium borohydride. Then, APTES-functionalized silica colloids were added dropwise to gold sol to form gold-attached silica colloids (SiO<sub>2</sub>/Au). Finally, various amounts of SiO<sub>2</sub>/Au

colloids were added to the aged  $\text{AuCl}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$  solution, followed by formaldehyde to form the GNSs. The amount of the added  $\text{SiO}_2/\text{Au}$  colloids was dependent on the intended thickness of the gold shells.

## 2. Assembly of GNS monolayers on a quartz substrate<sup>7</sup>

A quartz substrate was sonicated in detergent solution, triply distilled water, acetone and ethanol for 15 min, respectively. The slip was further cleaned in a 7:3 solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , washed extensively with triply distilled water. After dried, the cleaned substrate was immersed in ethanol solution of APTES at 80 °C, rinsed in ethanol with sonication, and dried. The silanized quartz substrate was subsequently immersed in GNSs solution to form the GNSs/APTES/ $\text{SiO}_2$  sample.

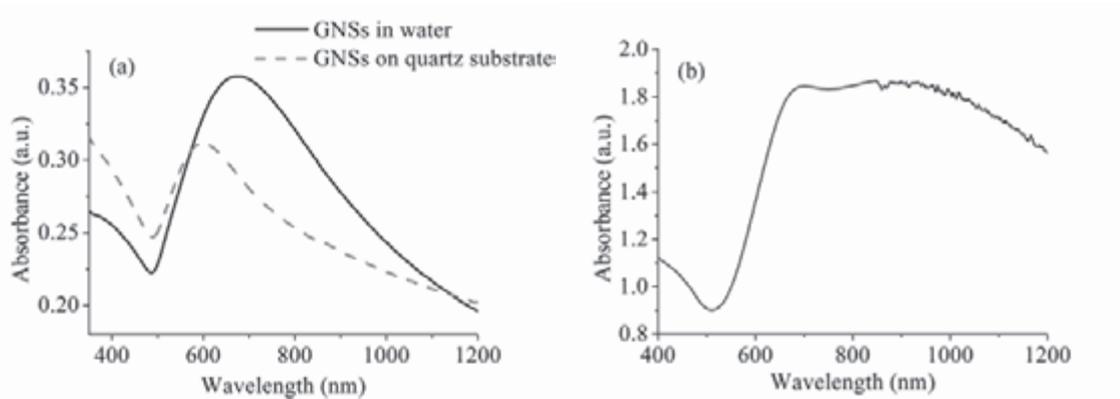
## 3. Femtosecond pump-probe experiment

The Femtosecond pump-probe experiments were carried out by using a mode-locked Ti:sapphire laser. Temporal evolutions of differential absorption spectra were observed by femtosecond transient absorption measurements. The light source was a regenerative amplifier (100 Hz, 120 fs, 800 nm), which was seeded by a mode-locked Ti:sapphire laser (82 MHz, 800 nm, 80 fs). The output of the amplifier was divided into two for preparing pump and probe pulses. The pump pulse was generated by third harmonic generation (4.66eV), and the probe pulse was a white continuum generated by self-phase modulation of the regenerative pulse in a water cell. The pump fluence was  $0.133 \text{ mJ cm}^{-2}$  per pulse. Polarizations of the pump and probe pulses were perpendicular to each other. The probe pulse was focused into a fiber-coupled spectrograph and detected by an electronically-cooled CCD detector.

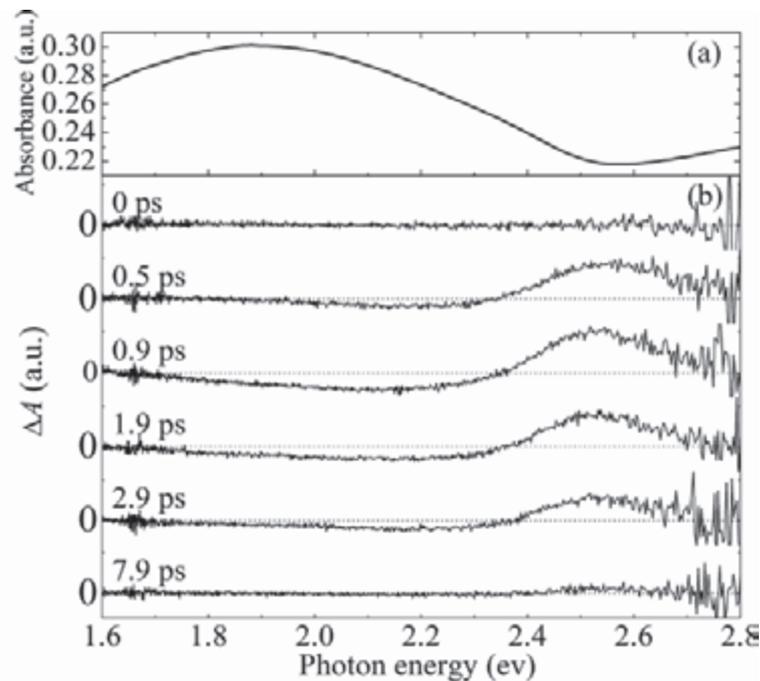
## III. Results

Figure 1 shows the absorption spectra of GNSs. The absorption spectra were measured by using UV-VIS spectrophotometer in a transmission mode. The solid line in Fig. 1(a) shows the absorption spectrum of the GNSs in water with inner core diameter of ~ 90 nm. The peak at about 675 nm arises from the dipole plasmon resonance. The dashed line shows the absorption spectrum of the GNSs monolayer on a quartz substrate. In this case, the plasmon resonance peak shifts to about 600 nm. The blue-shift of the dipole plasmon peak is due to the smaller dielectric constant of the embedding medium. Figure 1(b) shows the absorption spectrum of the GNSs in water with an inner core diameter of ~ 170 nm. The dipole

resonance peak appears at about 900 nm. At the shoulder of dipole peak, a peak appears at about 670 nm, which arises from the quadrupole plasmon resonance.



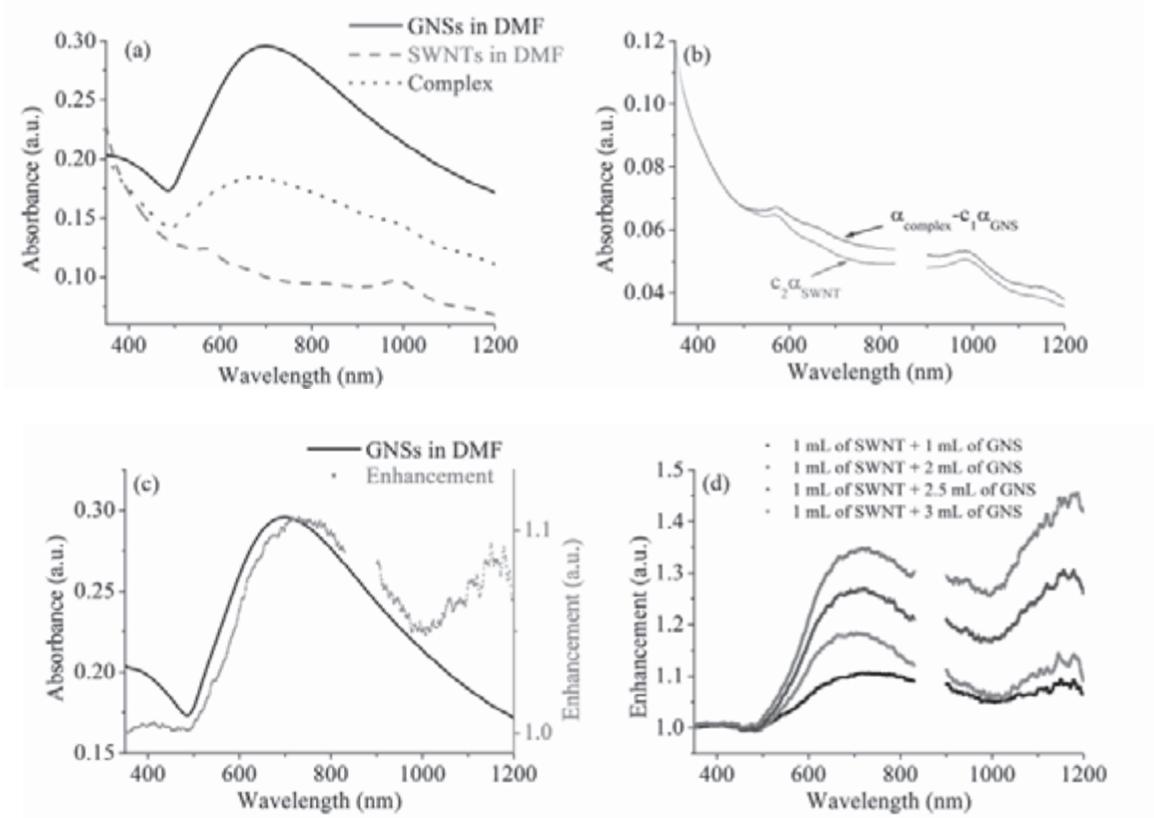
**Figure 1.** (a) Absorption spectra of the GNSs (core diameter of  $\sim 90$  nm) in water and GNSs monolayer on a quartz substrate. (b) Absorption spectrum of the GNSs in water with core diameter of  $\sim 170$  nm.



**Figure 2.** (a) Absorption spectrum of the GNSs aqueous solution with core diameter of  $\sim 90$  nm. (b) Differential absorption spectra of the GNSs in water at different delay times.

Figure 2(a) shows an absorption spectrum of the GNSs aqueous solution with a core diameter of  $\sim 90$  nm. The absorption peak at  $\sim 1.87$  eV is ascribed to the plasmon dipole mode. The absorption band on the higher energy side of the dipole peak ( $> 2.6$  eV) corresponds to the *d*-band-to-Fermi level transition of electrons in gold. Differential absorption spectra were measured at various delay times between the pump and probe pulses, and the results are shown in Fig. 2(b). After the pump pulse excitation, differential absorption  $\Delta A$  decreases around the peak energy of the SP band, while  $\Delta A$  increases on the high side of

the peak. As the delay time proceeds,  $\Delta A$  decreases, keeping the spectral feature almost constant. These spectral features are mainly ascribed to broadening and blue shift of the surface plasmon band.



**Figure 3.** (a) Absorption spectra of the GNSs, SWNTs, and their complex (in DMF). (b) Absorbance without the component of GNSs (black line) and contribution of SWNTs (red line). (c) Enhancement of the absorbance of SWNTs. (d) Enhancement of the absorbance of SWNTs for different samples. We removed artifacts from the spectra around 850 nm due to the change of the lamp in the UV-VIS spectrometer.

The solid line in Fig. 3(a) shows the absorption spectrum of GNSs in N,N-Dimethylformamide (DMF). The dipole plasmon peak appears at  $\sim 700$  nm. The dashed line shows the absorption spectrum of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in DMF. We used SWNTs produced from the Co-Mo catalytic (CoMoCAT) process (SWeNT SG65), and the SWNTs were partially decorated with thiol molecules. 1 mL of GNSs-DMF solution was mixed with 1 mL of SWNTs-DMF solution. The dotted line in Fig. 3(a) represents the absorption spectrum of the complex solution. The absorbance of the complex solution is defined by the following equation:

$$\alpha_{\text{complex}}(\lambda) = c_1 \alpha_{\text{GNS}}(\lambda) + F(\lambda) c_2 \alpha_{\text{SWNT}}(\lambda). \quad (1)$$

where  $\alpha_{\text{complex}}$ ,  $\alpha_{\text{GNS}}$ , and  $\alpha_{\text{SWNT}}$  are the absorbance of the complex solution, GNSs-DMF solution, and SWNTs-DMF solution, respectively.  $c_1$  is the ratio of the GNSs-DMF solution

to the complex solution, and  $c_2$  is the ratio of the SWNTs-DMF solution to the complex solution.  $F(\lambda)$  is the enhancement factor of the absorbance of SWNTs, and is written as  $(\alpha_{complex} - c_1\alpha_{GNS})/c_2\alpha_{CNT}$ . We assume that there is no absorption enhancement at the wavelength of 350 nm (base point). The red line in Fig. 3(c) shows the spectra of the enhancement factor of SWNTs induced by GNSs and absorbance of GNSs. The absorption enhancement is observed around the dipole plasmon peak of GNSs. With increasing content of GNSs in complex solution, the absorption enhancement of SWNTs increases, as shown in Fig. 3(d).

### III. Summary

We have fabricated gold nanoshells aqueous solution, and assembled the gold nanoshell monolayers on the quartz substrates. The ultrafast response time and relaxation dynamics of photoexcited electrons in gold nanoshells have been investigated by using femtosecond pump-probe spectroscopy. In addition, we studied the enhanced absorption in nano-composites of GNSs and SWNTs, which are induced by the LSPR of gold nanoshells.

This work was done in collaboration with Prof. A. Nakamura of Toyota Physical and Chemical Research Institute. We thank Dr. T. Umeyama of Kyoto University for preparation of thiol decorated SWNTs.

### References

1. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, (Springer, Berlin, 1995).
2. K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, A. Nakamura, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1236, (1994).
3. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldi, and M. Prato, *J. Mater. Chem.* **17**, 2679 (2007).
4. B. H. Wu, Y. J. Kuang, X. H. Zhang, and J. H. Chen, *Nano Today* **6**, 75 (2011).
5. T. Sakashita, Y. Miyauchi, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 063110 (2010).
6. G. S. Hong, S. M. Tabakman, K. Welsher, H. L. Wang, X. R. Wang, and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15920 (2010).
7. Y. Wang, W. P. Qian, Y. Tan, S. H. Ding, and H. Q. Zhang, *Talanta* **72**, 1134 (2007)

## 高圧下結晶構造解析法による

### 好圧生物由来酵素の耐压機構の解明と耐压性酵素の創成

VBL 非常勤研究員 永江峰幸

#### 【背景】

マリアナ海溝等の超深海に棲息する好圧生物の酵素は、高圧条件下においても活性を失うことなく高度に機能している。例えば、200 MPa の高圧条件下で常圧菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 由来の酵素 3-isopropylmalate dehydrogenase (SoIPMDH) は 20% 程度まで活性を失ってしまう。一方、マリアナ海溝水深 11,000 m で採取された絶対好圧菌 *S. benthica* DB21MT-2 由来 IPMDH (SbIPMDH) は 200 MPa 下でも 70% 程度活性を保持することが報告されている。しかしながら、こうした好圧生物由来酵素の耐压性と構造情報に関する研究例は少なく、こういった構造的な特徴が耐压性に効いているのかについて、未だ一般則は出されていない。これまで我々は、Photon Factory (PF) や SPring-8 の放射光の短波長 X 線とダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用する高圧下タンパク質結晶構造解析法を推進しており、高圧下において常圧菌由来 SoIPMDH の分子表面の溝に水分子が侵入し、分子の構造変化を引き起こされることを見出している (図 1)。この溝を構成するアミノ酸残基の内 Leu106、Ser266、Ala268 は絶対好圧菌由来 SbIPMDH を含む深度 5,000 m 以上の深海微生物由来 IPMDH では、それぞれ Met、Ala、Ile に変異している (図 2)。従って、これらのアミノ酸残基が高圧下における水分子の侵入を防ぎ酵素の耐压性に寄与している可能性が示唆される。

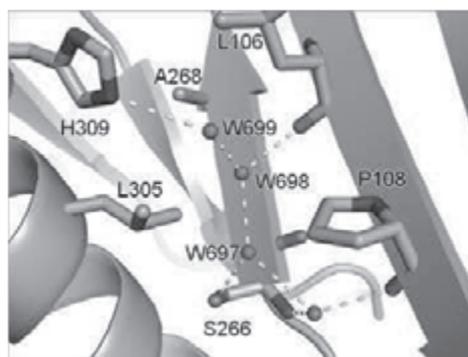


図 1. 常圧菌由来 SoIPMDH への加圧による水分子の侵入。破線は水素結合を表す。

本研究では、常圧菌由来 SoIPMDH の Leu106、Ser266、Ala268 を好圧菌を模したアミノ酸残基に置換し、高圧構造を解析し、好圧生物由来タンパク質の耐压機構を明らかにすることを試みた。

水深(m)		106	266	268
6	<i>S. oneidensis</i> MR-1	C N <b>L</b> R P	L L <b>S</b> S <b>A</b> S M	
5,110	<i>S. violacea</i> DSS12	C N M R P	L L <b>S</b> S <b>I</b> S M	
6,356	<i>S. benthica</i> DB6705	C N M R P	L L <b>S</b> S <b>I</b> S M	
10,898	<i>S. benthica</i> DB21MT-2	C N M R P	L L <b>A</b> S <b>I</b> S M	

図 2. *Shewanella* 属常圧菌と好圧菌のアミノ酸配列の比較。

### 【結果と考察】

先ず遺伝子工学的手法を用いて L106M-A268I 変異型 SoIPMDH と L106M-S266A-A268I 変異型 SoIPMDH を調製した。次に、野生型 SoIPMDH と変異型 SoIPMDH の単結晶を作成し、PF のビームライン AR- NW12A で高圧下 X 線回折実験を行った。630 MPa 下の高圧構造を解析したところ、図 3 (a) (b) に示すように野生型 SoIPMDH と L106M-A268I 変異型 SoIPMDH では、タンパク質分子表面の溝に水分子が局在していることを示す電子密度が観測された。溝の最深部に局在している水分子は、Ser266 側鎖の酸素原子と水素結合を形成し、これによって水分子の溝内部への局在が安定化されていることが示唆される。一方で図 3 (c) に示すように、L106M-S266A-A268I 変異体の溝には水分子の局在を示す電子密度はほとんど観測されなかった。これは、266 番のアミノ酸残基が Ala であることにより、水分子がその側鎖と水素結合を形成することが出来ず、溝内部へ局在し難くなっているためであると考えられる。従って、266 番目のアミノ酸残基の Ser から Ala への変異が高圧下における水分子の侵入を効果的に防ぎ、絶対好圧菌由来 SbIPMDH の耐圧機構に大きく寄与していることを明らかにした。

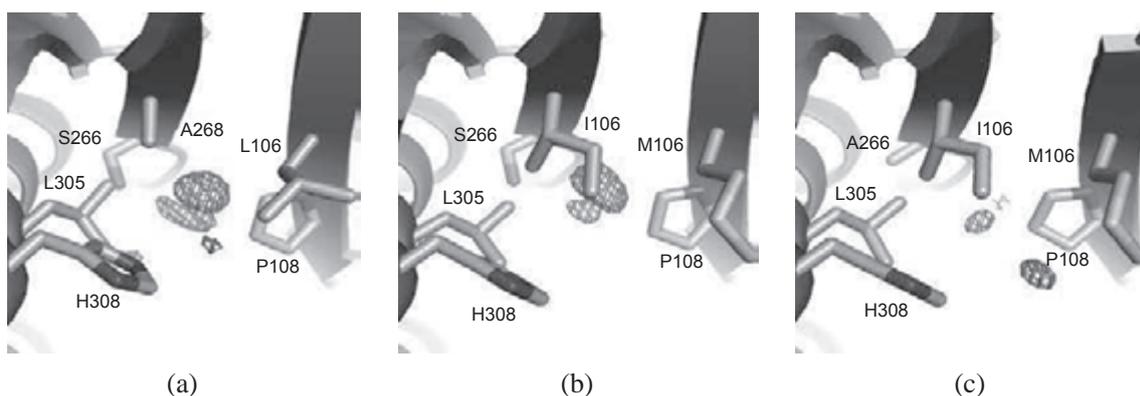


図 3. 野生型 SoIPMDH と変異型 SoIPMDH の 630MPa 構造の比較.

(a) 野生型 SoIPMDH、(b) L106M-A268I 変異型 SoIPMDH、(c) L106M-S266A-A268I 変異型 SoIPMDH の 630 MPa 条件下における分子表面の溝の拡大図。メッシュは差電子密度 ( $3\sigma$ ) .

### 【結語】

本研究では、マリアナ海溝水深 11,000 m の絶対好圧菌由来 SbIPMDH は分子表面のアミノ酸変異によって水分子の侵入を防ぐという圧力適応の仕組みを原子レベルで観測することに成功した。更に、高圧下結晶構造解析法によって得られた構造情報と、好圧生物由来酵素のアミノ酸配列の解析の組み合わせが、耐圧性酵素の設計と創成に有効であることが示された。

# 分子動力学法による MOF 中に取り込まれた PEG 分子挙動の分子的解明

VBL 非常勤研究員 高柳 昌芳

## 【背景】

多孔性配位高分子 MOF (metal-organic framework または PCP (porous coordination polymer)とも称される) は有機配位子を金属イオンによって連結することで形成される骨格を持ち (図 1)、ゲスト分子をナノメートルスケールの細孔内に取り込む。素材とする有機配位子を変更することにより、MOF の細孔サイズ、細孔表面の電子密度等をコントロールすることが可能であり、分子の貯蔵、分離、重合、触媒作用、輸送等の多彩な機能を実現することに成功している<sup>1)</sup>。

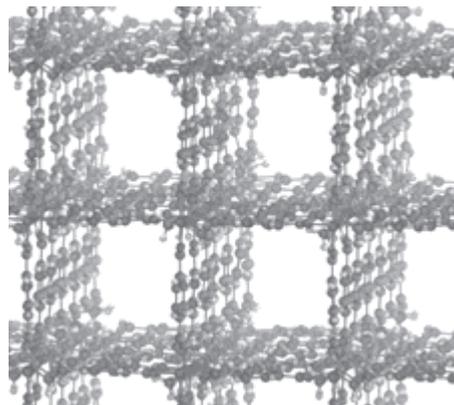


図 1. 1次元直方体型の細孔を持つ MOF の例

MOF 細孔内の分子は通常の溶液環境に存在する場合とは異なる興味深い性質を示す。例えば、MOF 細孔内のポリエチレングリコール (PEG) は低温時には四量体を形成して固体的な挙動を示し、高温時には単量体に分離し液体的な挙動となる。この固相—液相間転移温度は直観的には PEG 鎖が長いほど高温になると推定されるものの、測定結果では逆に低温になる結果が得られている<sup>2)</sup>。この原因として、長い PEG 鎖ほど固相的な四量体構造を不安定化させるような相互作用が MOF との間に生じていると推測されているものの、未だ分子レベルからの理解には至っていない。このような MOF 内ゲスト分子が示す特異的性質の解明は、実用性のある新規材料設計へと展開可能なものである。

本年度は文献 2) で測定された MOF 細孔内に取り込まれた PEG 分子の挙動を分子動力学 (MD) シミュレーションにより解析するために必要となるプログラム修正および力場パラメータの作成を行った。

## 【成果】

MD シミュレーションパッケージ AMBER 12 の MD ソルバ pmemd には周期的境界条件が実装されているものの、MOF 系の計算に必要な周期的に共有結合で連結されている系は取り扱うことができない。そこでソースコードを修正し周期的な共有結合を実装することで、MOF 系を計算可能なソルバを作成した。

計算対象 MOF の MD 計算には、銅原子を含む力場が必要となる。銅原子を含む類似 MOF 系パラメータの多くは文献 3) に報告されているものの、TED (triethylenediamine) 配位子を含むパラメータは報告されていない。特に TED は頻繁に回転することが X 線回折測定により判明しているため、Cu-TED 二面角の回転障壁パラメータは正確な値が必要である。そこでモデル系 (図 2) の分子軌道 (MO) 計算

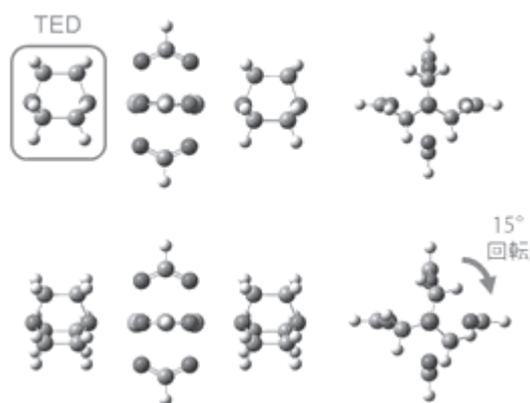


図 2. TED 二面角パラメータ決定のためのモデル系

(B3LYP/aug-cc-pVDZ-pp レベル) を実行し Cu-TED 二面角回転障壁の算出を行った。三重項基底状態の計算で得られた回転障壁の高さは 0.16 kcal/mol であり、常温でほぼ自由回転するという X 線測定結果と一貫した結果が得られたため、この二面角障壁を再現するよう古典力場パラメータの決定を行った。

図 3 に作成した MD 計算系を示す。MOF 骨格は 3 つの結晶軸方向に周期的に共有結合で連結されており、MOF 結晶の挙動をシミュレート可能となっている。MOF 細孔内には X 線回折で決定された PEG 四量体が配置されている。四量体が安定であると測定されている低温 193 K ではこの四量体構造は 5 ns の間安定であることを確認した。今後は MOF 内 PEG 四量体構造の安定性と挙動の調査を推進する。

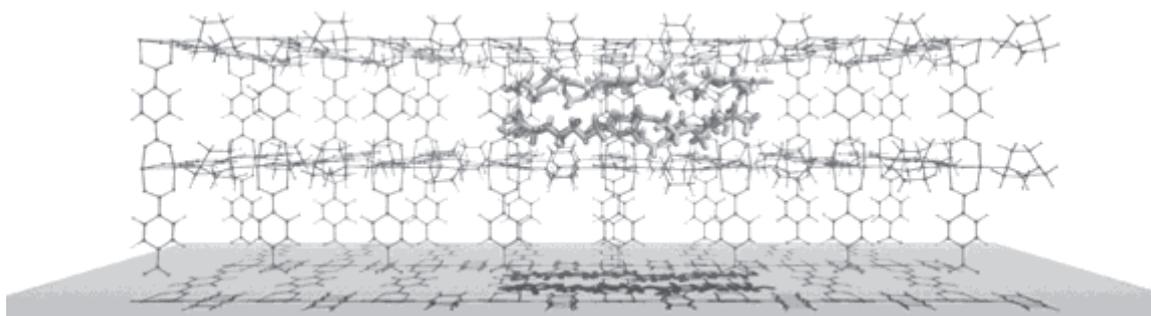


図 3. MOF 細孔内 PEG 4 量体の MD 計算系

### 【参考文献】

- 1) Uemura, T. *Bull. Chem. Soc. J.* **2011**, *84*, 1169–1177.
- 2) Uemura, T.; Yanai, N.; Watanabe, S.; Tanaka, H.; Numaguchi, R.; Miyahara, M. T.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Nature communications* **2010**, *1*, 83.
- 3) Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14402–14409.

## 光照射により解裂する結合点を有するジブロック共重合体の調製とその相分離構造

Siti Sarah、川口大輔、松下裕秀

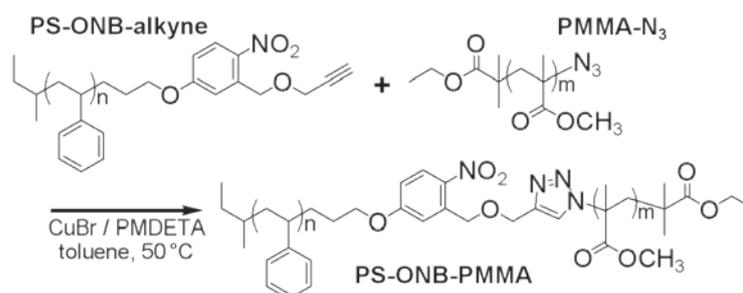
### 【背景と目的】

互い非相溶な異種成分が共有結合で結ばれたブロック共重合体は、バルク状態でマイクロ相分離構造と呼ばれるナノメートルスケールの規則的な相分離構造を呈する。このマイクロ相分離構造の界面は、異種成分間の結合点が集合することで形成されている。結合点のみを光照射により切断できれば、マイクロ相分離状態を維持したまま、分子鎖に自由度を与えることができる。結合が切断した状態で系の温度をガラス転移以上に上げると、界面構造や、マイクロ相分離からマクロ相分離への転移が起こることが予想され、異種高分子界面の安定性に関する基礎的な知見を与えると考えられる。また、選択溶媒を用いて一成分を除去することによりナノポーラス材料を作成することも可能となり、材料構築にも有用である。本研究では、光照射により分解する *o*-nitrobenzyl (ONB) 基を結合部位に持つジブロック共重合体の調製方法と薄膜における相分離構造について検討した。

### 【実験】

リビングアニオン重合法により末端にヒドロキシ基を有するポリスチレンを合成した。その後、トシル化反応及びエーテル合成を施し、末端にONB基とアルキン基を有するポリスチレン (PS-ONB-alkyne) を得た。ポリメタクリル酸メチルはリビングラジカル重合法により合成し、アジド化反応を行うことで末端をアジド基に変換した (PMMA-N<sub>3</sub>)。次に、アルキン-アジドのクリック反応を行い、PS-ONB-PMMAを調製した (Scheme 1)。PS-ONB-PMMAのトルエン溶液をPS/PMMAランダムコポリマーで修飾されたシリコン基板上にスピンドコーティングし、150 °Cで24時間アニールすることにより薄膜を得た。X線反射率測定により求めた薄膜の膜厚は20.7 nmであった。結合点にあるONB基を解裂させるため、溶液とフィルム試料に波長365 nm、強度7.0 mW/cm<sup>2</sup>

の紫外光を12時間照射した。PS-ONB-PMMAのモルフォロジーは原子間力顕微鏡 (AFM、SPA300HV (SII Nanotechnology Inc.)) 観察により評価した。カンチレバーはシリコン製、バネ定数2.9 N/mのものを使用した。



Scheme 1. Click reaction of PS-ONB-alkyne and PMMA-N<sub>3</sub>.

### 【結果と考察】

Figure 1はクリック反応直後と精製後のPS-ONB-PMMAのGPCチャートである。比較のため、PS-ONB-alkyneとPMMA-N<sub>3</sub>のチャートも合わせて示す。クリック反応直後では、PS-ONB-PMMAに対するピーク(1)のほかに、未反応のホモポリマーのピークが観察された。ホモポリマーを除去するために、PMMAの選択溶媒である1-プロパノールとPSの選択溶媒であるシクロヘキサンで繰り返し洗浄した。精製後のGPCチャートから未反応のホモポリマーが試料全体の10%になるまで除去できたことが分かった。また、UV検出器の波長をONB基の吸収波長330 nmに設定しGPC測定をすると、同じ形状のピークが観測され、PS-ONB-PMMA

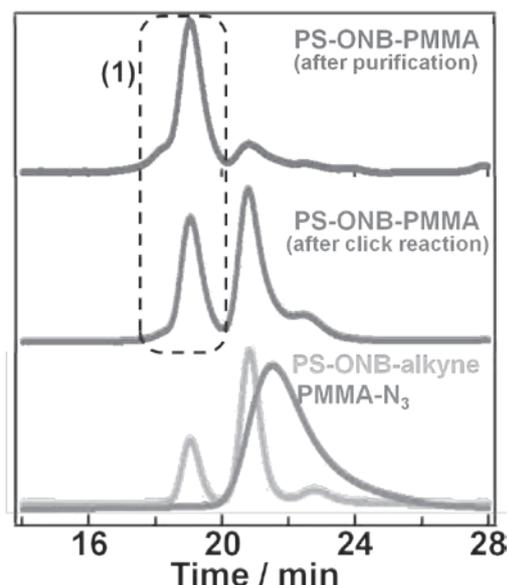
にはONB基が導入されたことも確認できた。<sup>1</sup>H NMR測定から求めたPS-ONB-PMMAの数平均分子量とPSの体積分率、 $\phi_s$ はそれぞれ70.2k及び0.45である。GPC測定により分子量分布は1.10である。PS-ONB-PMMAはドメイン間隔43 nmのラメラ構造を形成することが透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と小角X線散乱 (SAXS) 測定により明らかになった。

Figure 2はUV照射前のPS-ONB-PMMAのAFM像である。形状像(a)及び位相像(b)の明るい部分はそれぞれ高さの高い部分及び硬い部分に対応する。UV照射前の膜表面は高低差1 nm程度で、平滑であった。位相像のコントラストから基板に対して垂直に配向している構造が観察した。ラメラ構造の周期は50 nm程度でバルク試料のSAXS測定結果と一致した。

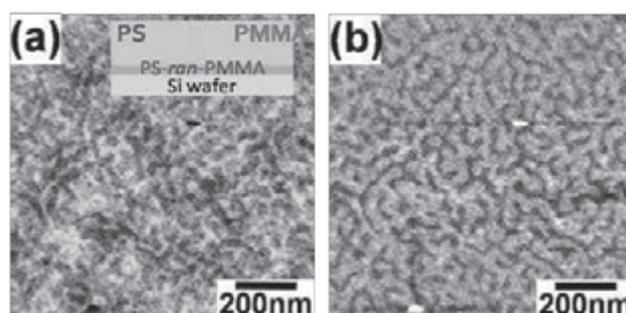
Figure 3はUV照射後に選択溶媒洗浄を施したあとの膜のAFMの形状像である。Figure 3(a)はPMMAの選択溶媒である酢酸、Figure 3(b)はPSの選択溶媒であるシクロヘキサンで洗浄したものである。選択溶媒で洗浄した膜表面は洗浄前のもの (Figure 2(a)) と比べ明暗が強く、

高低差が10 nmあった。この結果はマイクロ相分離構造が基板に対して垂直には移行したPS-ONB-PMMA薄膜から紫外照射と選択溶媒処理によりPSまたはPMMA成分が除去され、一成分のみからなるナノポーラス薄膜が形成されたことを示唆している。

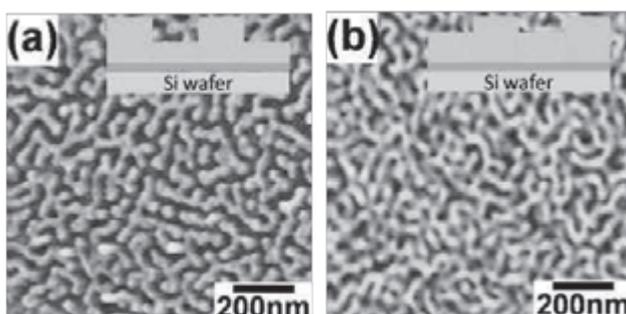
次に、結合点が解裂したPS-ONB-PMMA薄膜を用い、成分のガラス転移温度以上の温度で熱処理し、マイクロ相分離からマクロ相分離への転移を追跡する。



**Figure 1.** GPC charts of PS-ONB-PMMA after click reaction and after purification by selective solvent washing. For comparison the charts for PS-ONB-alkyne and PMMA-N<sub>3</sub> are also shown.



**Figure 2.** AFM images of PS-ONB-PMMA thin film before UV irradiation. Film thickness is 20.7 nm. (a) represents the height image and (b) shows the phase image.



**Figure 3.** AFM height images of PS-ONB-PMMA thin films after UV irradiation and selective solvent rinsing. (a) is washed by acetic acid (PMMA selective solvent) and (b) is rinsed by cyclohexane (PS selective solvent).

# Effect of Biological Solution on Generation of Radical Species Induced by Atmospheric Pressure Plasma

JEROME JOLIBOIS, KEIGO TAKEDA, HIROMASA TANAKA, KENJI ISHIKAWA AND MASARU HORI

PLASMA NANOTECHNOLOGY RESEARCH CENTER (PLANT)

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE

## 1. Introduction

Plasma treatment is one of the leading techniques in material engineering, especially for semiconductor technology, optical device and solar cell fabrication. Indeed, plasma treatment is capable of highly specific surface modifications such as etching and deposition.

Several types of plasma can be generated under atmospheric pressure and ambient temperature. These atmospheric pressure plasmas (APPs) are suitable for the treatment of heat-sensitive and/or vulnerable materials that cannot withstand to vacuum, *e.g.* living biological tissues. The researches on APPs in surface engineering have inspired a wide range of novel biomedical plasma applications. Nowadays, the term of “plasma processing” has become nearly as significant in medical sciences as in material technology.

The field of plasma medicine is rapidly advancing toward the development of the new medical therapies including wound and dental care, dermatology and cancer treatments [1-5]. For the cancer therapy, direct or indirect plasma exposure are commonly used. In the indirect process, interaction between plasma and biological solution is not clearly distinguished.

In the present paper, we focus on the interaction between biological solutions and APP, especially on generation of radical species.

## 2. Experimental Setups

Figure 1 displays the plasma source used in this study as well as the activation process of biological solution. The APP is generated from an AC high-voltage applied between two copper electrodes spaced from 35 mm and Ar used as operating gas. The AC high-voltage is fixed at 9 kV peak and its frequency is composed of a sinus (*i.e.* 18 kHz carrier frequency) modulated by a 60 Hz sinusoidal waveform with a modulation depth 100%.

Considering the balance between stable plasma generation and low evaporation of the liquid, the flow rate of Ar gas is set at 2 slm (standard liter/min). 6 ml of phosphate buffered saline (PBS) is placed into 60 mm Petri dish. The distance between the lower part of

plasma source and the solution of PBS is fixed at 17 mm.

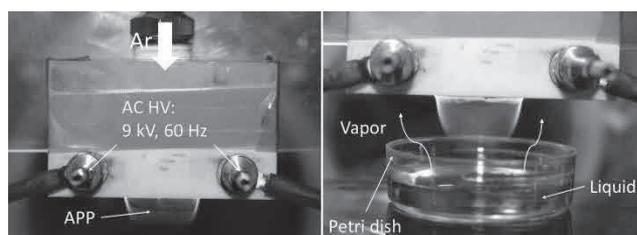


Figure 1. Photos of the APP source (left) and the activation process of liquid (right).

To investigate the interaction between biological solution and APP, especially the production of radical species, optical emission spectra are measured (see figure 2). For this, the Petri dish with and without the solution of PBS is placed in the post-discharge zone and an optical fiber with lens focuses into center of plasma in order to detect free-radicals. In addition, the plasma characterization is also carried out through the monitoring of the electrical parameters, *i.e.* discharge current and voltage. All experiments are conducted at atmospheric pressure and room temperature.

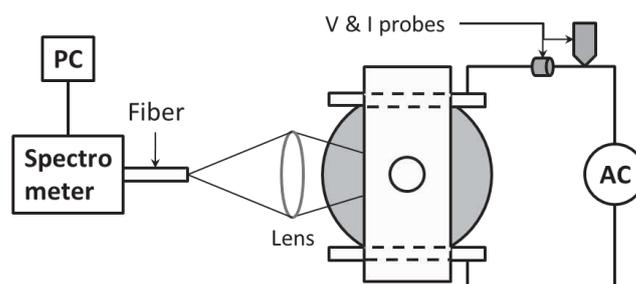


Figure 2. Schematic view of the experimental setup with the optical and electrical apparatus used for the plasma characterization.

## 3. Experimental Results

Figure 3 presents the temporal evolution of the rotational temperature of the nitrogen molecule with and without PBS solution. For the both cases, we can observe that the rotational temperature of the  $N_2$  is included in a same range. Consequently, the mean

rotational temperatures are quite similar with  $T_{\text{Ref}}$  and  $T_{\text{PBS}}$  equal to 1853.9 and 1879.8 K, respectively. We can explain this result by means of discharge current value. In standard case (*i.e.* without PBS), the average current  $I_{\text{Ref}}$  is 18.7 mA. Whereas the average current measured in presence of the PBS solution  $I_{\text{PBS}}$  is equal to 19 mA.

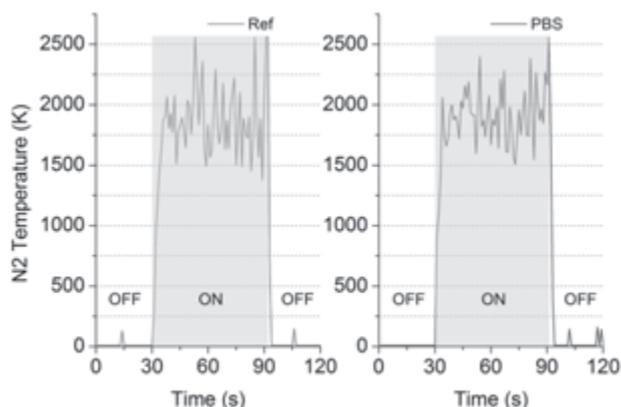


Figure 3. Temporal evolution of the rotational temperature of the  $\text{N}_2$  molecule with and without PBS solution. In red: case without liquid, and in blue: case with PBS.

Figures 4 and 5 show the spectral lines measured with and without PBS solution for the wavelengths ranging from 225-450 and 625-900 nm, respectively. In both case, reactive oxygen species (ROS), such as hydroxyl radicals (OH line: 306 and 309 nm) and singlet oxygen radicals ( $\text{O}_1$  line: 777 and 845 nm) are detected. Moreover, reactive nitrogen species (RNS) are also observed, for example the nitrogen molecule ( $\text{N}_2$  line: 380.4 nm).

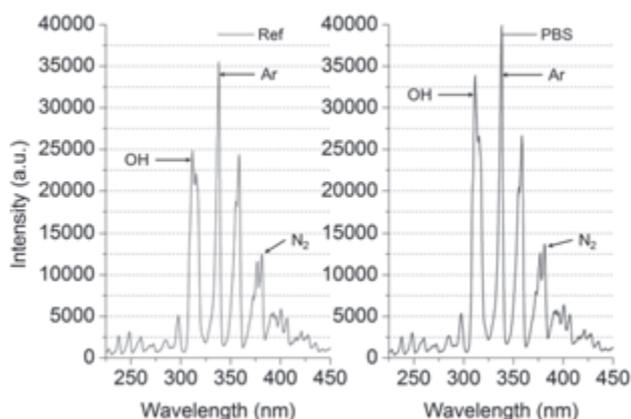


Figure 4. Spectral lines measured with and without PBS solution for the wavelength range from 225-450 nm. In red: case without liquid, and in blue: case with PBS.

It clearly appears that the both plots can be nearly superimposed. It means that the APP doesn't generate new radical species when the PBS solution is placed in the post-discharge zone. However the intensity of

peaks is increased in presence of liquid, suggesting an increase in the rate of produced species, in particular for the ROS. This increase in ROS can be explained by the evaporation of the liquid induced with the Ar flow rate as well as the plasma temperature.

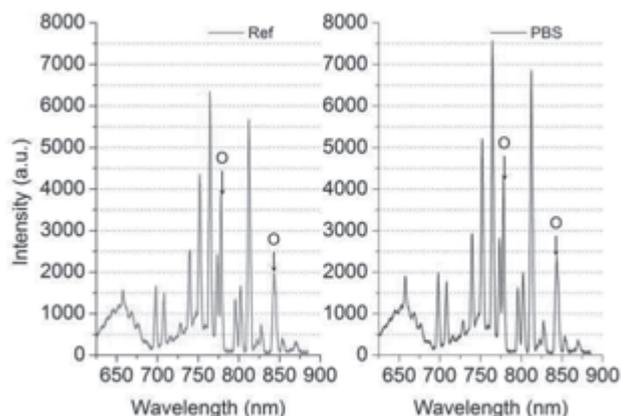


Figure 5. Spectral lines measured with and without PBS solution for the wavelength range from 625-900 nm. In red: case without liquid, and in blue: case with PBS.

#### 4. Conclusions

In this study, we highlighted that the presence of PBS solution placed in post-discharge doesn't affect the APP chemistry. We also showed an enhancement of the rate of generated species due to the evaporation of the liquid. Consequently, the effect of the plasma treatment on cell is induced by produced species such as  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and so on, in the solution.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the support of Dr. H. Kano (NU eco engineering co. ltd.) as well as Dr. J. Kularatne (Plasma Nanotechnology Research Center).

#### References

- [1] E. Stoffels, Y. Sakiyama and D. B. Graves: IEEE Trans. Plasma Sc. **36**, 1441 (2008).
- [2] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets and A. Fridman: Plasma Process. Polym. **5**, 503 (2008).
- [3] M. G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk and J L Zimmermann: New Journal of Physics **11**, 115012 (2009).
- [4] D. Dobrynin, G. Fridman, G. Friedman and A. Fridman: New Journal of Physics **11**, 115020 (2009).
- [5] S. Iseki, K. Nakamura, M. Hayashi, H. Tanaka, H. Kondo, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa and M. Hori: Appl. Phys. Lett. **100**, 3703 (2012).

## **Growth of InGaN nanorod by hydride vapor phase epitaxy**

Hunsoo Jeon (*Venture Business Laboratory, Nagoya University*)

\*e-mail address : h\_jeon@nuee.nagoya-u.ac.jp

Recently, the (In, Ga)N alloy system has attracted special interest because of its potential for the fabrication of light emitting devices (LEDs) operating in the red to ultraviolet wavelength range. The InGaN alloys are important for the development of optical devices because the bandgap energy of wurzite GaN and InN are 3.4 eV and 0.7 eV, respectively. However, as a result of thermodynamic limit and high InN vapor pressure, it is difficult to grow high quality  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  with high indium composition. Especially, InGaN structure which is in nano or micro size is expected to show great deal of application use because of its decrease in density of states, dislocation density and relaxation of strain as well as increase of carrier confinement.

The hydride vapor phase epitaxy (HVPE) is a promising method for the growth of several-hundred-micrometer-thick high-quality GaN layers that can be used as quasi-substrates for further device epitaxy. HVPE is usually preferred to grow thick GaN layers, which probably would serve as quasi-substrates for the growth of device structures. However, HVPE method makes it difficult to grow nano- or micro- structure, thin films and multilayered structures.

In this research, I report on the growth of the InGaN nanorods by HVPE system. The InGaN nanorods were measured by scanning electron microscopy (SEM) and cathodoluminescence (CL).

The InGaN nanorods were grown by a horizontal HVPE system with an atmospheric pressure. GaN-templated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was grown by metal organic chemical vapor epitaxy (MOCVD) which was used as a wafer. The wafer was cleaned by an acetone, methanol and rinsed with deionized water before use. The Ga (7N) and In (6N) precursor were synthesized via a reaction of HCl (5N) gas with Ga and In metal at 750 °C. These precursors were then transported to the substrate area where it is mixed with NH<sub>3</sub> (5N) to form InGaN nanorods at 650 °C. During 500 ~ 600 °C, HCl gas was flown in In line as 10 sccm. The growth time of an InGaN nanorod was 90 min. During the growth, the flow rate of NH<sub>3</sub> was kept at 2 slm. After the growth, the furnace was cooled to room temperature, a light yellow layer was found on the surface of the substrate.

Figure 1 shows the InGaN nanorods grown on the GaN template sapphire substrate using HVPE system. The growth temperature of these nanorods was 650 °C. The thickness of InGaN nanorods were about 3.7 μm. The average diameter and length of nanorods were 500 nm and 3.7 μm, respectively. Control of the InGaN nanorod's diameter and length were achieved by adjusting the growth temperature and growth time, respectively.

Figure 2 shows the PL spectra obtained at room temperature for the investigated the surface of InGaN nanorods. A strong emission peak was observed at 365 nm and a weak emission peak was observed at 430 nm (some weak peaks) with electron beam excitation. The 365 and 430 nm (weak some peaks) peaks were related the GaN and InGaN emission from this nanorod, respectively. The In composition the peaks are 13% (430 nm) and 21% (480 nm) from Vegard's law. The origins of the subsidiary peaks have not been identified yet, but the peaks might be due to inhomogeneous distributions

of the In composition in the InGaN nanorods.

Figure 3 shows the CL result of the cross-sectional InGaN nanorods by HVPE. The CL result shows the similar tendency with the PL result.

These results show that the HVPE system can be used to grow the InGaN nanorods. With optimization of the growth conditions, the optical characteristics could be improved.

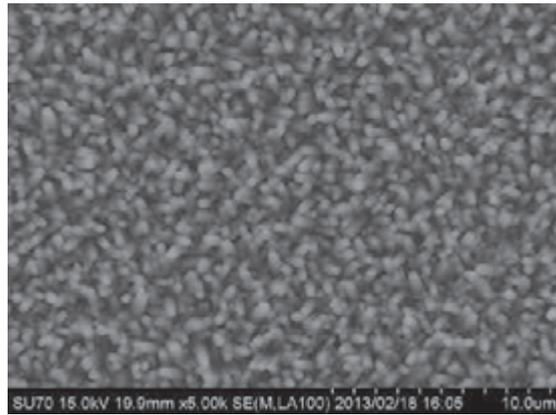


Fig. 1. The SEM image of the InGaN nanorods by HVPE

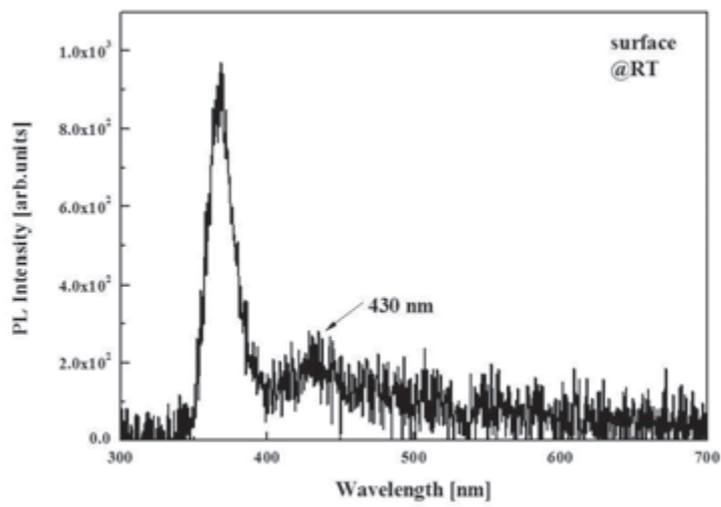


Fig. 2. The surface PL result of the InGaN nanorods.

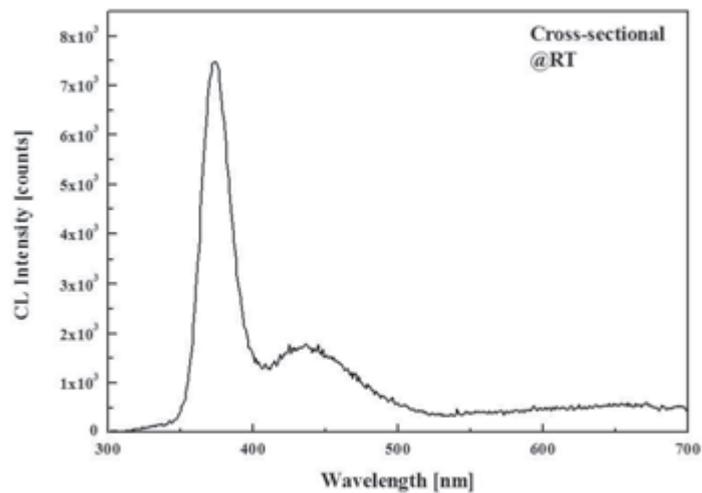


Fig. 3. The cross-section panchrometer CL result of the InGaN nanorods.



#### 4. VBLで過ごした日々 (Days Spent at VBL)



## Stay report –Under VBL Program (16 April to 13 July 2012)

### PROF. CHASKAR MANOHAR GANPAT, (INDIA)

It was my great pleasure to be invited to VBL at Nagoya University for 88 days in the period from 17 April to 13 July, 2012. During my stay, I fortunately shared scientific knowledge with several master course students and Prof. Yoshida in Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University. Especially, I have gained some knowledge from Prof. Yoshida, who is an expert in the field of photocatalysis. While staying in Japan I did work on a study of  $\text{CaTiO}_3$  nanoparticles prepared by a flux method.

I reached at Central Japan International Airport close to Nagoya on 16th April at 9:00 pm after a long travel. Prof. Yoshida correctly picked up me at the airport. At the night, he told me that when he was reading a book at the airport and found something new which was related with my experiment, i.e., soon after saying hi-hello, he started the experimental discussion with me. I became very happy to feel the exciting laboratory work.

From the first day in Nagoya University we spent our time on discussion and preparation related to synthesis of  $\text{CaTiO}_3$  fine nanocrystals by using a flux method with suitable modification. He gave some safety instructions to me as well as some ideas, because it was the first time to carry out the flux method in our laboratory. The first fifteen days, I widely collected some reference papers and then ordered the required chemicals. I prepared a flow chart for preparation of the  $\text{CaTiO}_3$  samples by the modified flux method. Next month I actually prepared the  $\text{CaTiO}_3$  samples under various conditions.

After that, I started the characterization of the samples by some techniques such as XRD, UV-vis, SEM and BET measurements. During my experiment I had good discussion with master grade students and we exchange our scientific idea to each other. Prof. Yoshida had kept scientific discussion for every week on my topic, so we all discussed what I did and what I will do in the next week. I thought this is a very good system in Yoshida laboratory.

In the last month of my stay I have tested my all samples for photocatalytic water splitting reaction and found that the fine particles of  $\text{CaTiO}_3$  showed photoactivity for hydrogen production from water. We noticed some important hints for further development. This short study was quite successful. I summarized my results and present them in a seminar at the end.

Additionally, during this stay in Nagoya, I visited some palaces in Nagoya and Kyoto, and tried to learn good Japanese traditions. It was also very valuable occasion for me.

This VBL research program was fully interesting scientific event for me. At the last, I would like to express my acknowledgement to Professor Yoshida and Professors in VBL, Nagoya University.

## Report on my stay in Nagoya University VBL in November-December 2012

Dr. Sergey M. Suturin  
Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, Russia

First of all I would like to express my gratitude for being invited to VBL for a one month stay during the period from 6 November to 6 December 2012. This visit gave me a good chance to communicate with people from Prof. Tabuchi group as well as to participate in two synchrotron experiments at Photon Factory. The experiments were dedicated to the structural and magneto-optical studies of cobalt and nickel nanoparticles grown epitaxially on  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  and  $\text{NiF}_2$  surfaces.

Our first days in Nagoya were dedicated to the preparations related to the X-ray diffraction experiment at BL3A beam line of Photon Factory synchrotron that was scheduled along the proposal 2012G772 "GIXD and GISAXS studies of ferromagnet (Co, Ni) nanoparticle arrays on fluoride surfaces". Next week me and Prof. Nikolai Sokolov (also staying at VBL) moved to Tsukuba to run the experiment at BL3A. This time the beamtime was dedicated to the nickel nanoparticles grown on  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MnF}_2$  surfaces. It was important to compare nickel particles with previously studied cobalt particles to see if they show any presence of HCP stacking and if there are any coalescence related stacking faults. Point detector and 2D detector were used together to investigate the 3D shape of Bragg reflections. Stacking fault related streaks as well as facet related streaks have been detected and thoroughly studied. GISAXS measurement have been conducted further on to get insight into particle shape and to know better their distribution across the surface. The other object studied by GISAXS during this beamtime was  $\text{CaF}_2$  (110) ridged surface prepared at different temperatures. The ridge arrangement at this surface is important for preparation of magnetically ordered nanostructures exploiting the uniaxial symmetry of this surface. Further on epitaxial relations in Co on  $\text{NiF}_2$  heterostructures have been studied.

After the end of the diffraction experiment we moved back to Nagoya to join our colleague Dr. Luca Pasquali also arriving to VBL. The next few days in Nagoya were spent in discussion and preparation related to the next scheduled synchrotron experiment at BL16A beamline of Photon Factory. During this week we also had a great opportunity to finalize and submit the paper [1] prepared in collaboration with Luca Pasquali and the Japanese colleagues covering the results of our previous XMCD experiments at PF, SPring8 and ELETTRA synchrotrons.

Soon we have departed for Tsukuba. The experiment at PF was dedicated to the measurements of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) of  $\text{Co/NiF}_2$ ,  $\text{Ni/MnF}_2$  and  $\text{Co/MnF}_2$  structures. The beam time was allocated along proposal 2011G592 "XMCD studies of exchange bias in cobalt / fluoride heterostructures". The measurements were dedicated to the study of proximity effects that are responsible for inducing non zero net magnetic moment in the interface layer of antiferromagnet being in contact with ferromagnetic layer. These effects are important for understanding the exchange bias observed in ferromagnet-on-antiferromagnet heterostructures upon field cooling.

On returning back to Nagoya I participated in the seminar held by the students of the Prof. M. Tabuchi laboratory where their ongoing scientific activity was presented and discussed. I have given a talk "A look inside epitaxial cobalt (nickel) nanoparticles with a 3D reciprocal space imaging carried out by GIXD, RHEED and GISAXS" describing our

latest synchrotron related results. In this talk I have presented the essence of the structural results obtained in collaboration with our Japanese colleagues and presented earlier at XTOP-2012 conference held in St.Petersburg. In December 2012 a paper covering the same subject was submitted to Journal of Applied Crystallography (now accepted for publication) [2].

The research program during my visit to VBL was full of exciting scientific events. This time we had an opportunity to visit the Nagoya synchrotron, to have a close look at the beamlines being constructed there. Thanks to synchrotron staff we also had a very informative excursion to the insides of the storage ring. During my stay in Nagoya it was a pleasure for me to meet the students at VBL and to communicate with them in informal environment. I am very grateful to Prof. Masao Tabuchi for inviting me and appreciate very much the stay in Japan in winter 2012.

Sergey Suturin

[1] S. M. Suturin, V. V. Fedorov, A. G. Banskchikov, D. A. Baranov, K. V. Koshmak, P. Torelli, J. Fujii, G. Panaccione, K. Amemiya, M. Sakamaki, T. Nakamura, M. Tabuchi, L. Pasquali and N. S. Sokolov, "Proximity effects and exchange bias in Co/MnF<sub>2</sub> (111) heterostructures studied by X-ray magnetic circular dichroism", J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013)

[2] Suturin S.M., Fedorov V.V., Korovin A.M., Valkovskiy G.A., Konnikov S.G., Tabuchi M., Sokolov N.S., "A look inside epitaxial cobalt-on-fluorite nanoparticles with a 3D reciprocal space mapping carried out by GIXD, RHEED and GISAXS", J. Appl. Cryst. 46 (2013)

## **Days spent at VBL**

Nikolai S. Sokolov

*Ioffe Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences*

*St. Petersburg 194021, Russia*

*nsokolov@fl.ioffe.ru*

It was my pleasure to be invited by Venture Business Laboratory of Nagoya University from October 19 till December 8, 2012 for collaborative studies with group of Prof. Masao Tabuchi. These days were full of events related to collaborative scientific activity.

After arrival to Nagoya I got a good opportunity for final preparation of two joint experiments at the Photon Factory in Tsukuba, which have been planned for November-December 2012. The first experiment at the beam line BL3A have been undertaken along the proposal 2012G772 “GIXD and GISAXS studies of ferromagnet (Co, Ni) nanoparticle arrays on fluoride surfaces”. My colleagues Dr. Sergey Suturin from our group at Ioffe Institute, who also has been staying at Nagoya owing to the VBL invitation program, as well as Dr. Yurii Chernenkov from Petersburg Nuclear Physics Institute and Master course student Mr. Alexander Korovin from our group also participated in the experiment. Using two-dimensional detector we obtained quite large amount of valuable diffraction and scattering data, which after their detailed analysis will be used for preparing joint publications on ferromagnetic nanoparticle growth and structure on fluoride surfaces. The arrays of such nanoparticles are attractive for applications in high density recording media.

The second experiment have been devoted to measurements of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) of ferromagnet (Co,Ni) – antiferromagnet ( $\text{MnF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ) heterostructures at BL-16A, carried out together with Dr. S.Suturin, PhD student Mr. Vladimir Fedorov and our Italian colleague Dr. Luca Pasquali, who was also invited by VBL. The beam time at this line was given to our experimental team along proposal 2011G592 “XMCD studies of exchange bias in cobalt / fluoride heterostructures”. During this experiment, for the first time we could use the advantage of fast switching polarization technique recently developed at the Photon Factory by Prof. Kenta Amemiya. The data obtained will be very useful for deeper understanding the nature of exchange bias effect in ferromagnet – antiferromagnet heterostructures.

Just after the measurements at the Photon Factory, I got a good opportunity to meet in Tokyo my very good collaborator Emeritus Prof. Jimpei Harada for exchange by recent news and discussion of recent trends in the field of X-ray diffraction. Coming back to Nagoya, I devoted the most time to the discussions with staff members and students of the laboratory, preliminary analysis of the data and preparation of my talk at the VBL

seminar entitled “LASER MOLECULAR BEAM EPITAXY: GROWTH OF METALS AND OXIDES”, which was given at the end of my stay at the Nagoya University. In this talk, I reviewed the most important experiments on laser molecular beam epitaxy relevant to our current and planned for near future joint activities. During that period, I actively used an excellent opportunity of electronic access to a number of scientific journals and data bases available via Nagoya University electronic library.

I have a pleasure to mention very good conditions for my work and kind assistance of the University staff as well as students of Prof. M.Tabuchi laboratory. During this stay in Nagoya, I and my colleagues S.Suturin and L.Pasquali got very good opportunity to visit headed by Prof. Yosikazu Takeda new Aichi Synchrotron Radiation Center and to see its facilities. We have been impressed very much by short time of its construction and wide opportunities, which it opened for scientists, engineers and students. In particular, I would like to thank Prof. Masao Tabuchi for the invitation to stay in his laboratory at Nagoya University Synchrotron Radiation Research Center and very good organization of my visit. Especially I would like to mention really friendly atmosphere in the laboratory, which made my stay at the Research Center both scientifically fruitful and personally pleasant.

During the days off, I have got a good opportunity to visit my favorite places in Nagoya, Tokyo and Tsukuba as well as to meet my Japanese friends living there. This helped me to refresh very important for me memories obtained during my previous visits to Japan and to learn more about recent trends in the life of this country.

## Report on visit at VBL by Federico Boscherini

In the period 22<sup>nd</sup> of August – 7<sup>th</sup> of September 2012 I had the great pleasure and honor to visit the VBL of Nagoya University upon the kind invitation of Prof. M. Tabuchi. Despite the relatively brief period it was an extremely interesting visit from the scientific and cultural point of view.

During my stay I had many interesting discussions with my host, Masao Tabuchi, his close associates (especially Hiroyuki Asakura) and students. In fact, we share an interest and expertise in the field of X-ray absorption spectroscopy (XAFS) with synchrotron radiation. M. Tabuchi and I are both members of the Commission on XAFS of the International Union of Crystallography ([www.iucr.org](http://www.iucr.org), [www.iucr.org/resources/commissions/xafs](http://www.iucr.org/resources/commissions/xafs)). My visit was the occasion to discuss activities of this international committee which were very useful to strengthen our scientific liason and useful for commission activities. During my visit, thanks to the collaboration of H. Asakura, I had the possibility to update the web pages of the IUCr server describing the Japanese synchrotron radiation facilities ([www.iucr.org/resources/commissions/xafs/beamlines-in-asia-and-oceania](http://www.iucr.org/resources/commissions/xafs/beamlines-in-asia-and-oceania)). I would like to thank H. Asakura for his efficient and detailed collaboration on this.

From the scientific point of view I had the occasion to discuss with my hosts various aspects of the application of XAFS to materials science. In particular we discussed surface science problems, especially the co-adsorption of Cs and O on GaAs surfaces, and the local structure of nanoparticles. We discussed various approaches to improve the degree of refinement in structural analysis with XAFS also using ab – initio approaches.

My trip was also the occasion to visit together with my hosts the new Aichi Synchrotron Radiation Center. This was extremely interesting for me, as Chairman of the Italian Synchrotron Radiation Society ([www.synchrotron-radiation.it](http://www.synchrotron-radiation.it)), since this is one of the few facilities in the world built especially for industrial users. I visited various beamlines, including the ones specifically designed for XAFS. I also had the honor of a meeting with the Director, Prof. Takeda, which was particularly interesting for me since I have read his pioneering papers on the application of XAFS to semiconductors. Also, I had various discussions with Prof. Watanabe on beamline design and properties.

During my stay I gave a well attended seminar on the applications of XAFS and X-ray emission spectroscopy to the study of dilute and concentrated nitride semiconductors (e.g. GaAsN and InGaN). The subsequent discussions were interesting for me and I hope useful for the students attending.

Last but not least, I had the possibility to visit the city of Nagoya and to appreciate the impressive and ancient Japanese culture. This was a particularly interesting and rewarding experience.

I would like to take this occasion to thank VBL for giving me the opportunity for a very stimulating experience in Japan.

5. 事業委員会および専門委員会の活動  
(Activities of VBL Committee)



## 5.1 事業委員会

### 委員会委員

中里和郎(委員長、工学研究科、教授、ラボラトリー長)

荒山裕行(経済学研究科、教授)

木下 専(理学研究科、教授)

新見智秀(工学研究科、教授)

齋藤弥八(工学研究科、教授)

上垣外正巳(工学研究科、教授)

内田浩二(生命農学研究科、教授)

安田孝美(情報科学研究科、教授)

丹司敬義(エコトピア科学研究所、教授)

### オブザーバー

永野修作(工学研究科、准教授、VBL専任)

#### ・第1回事業委員会 平成24年6月25日(月)

##### 審議事項:

平成24年度事業計画(案)について

平成23年度決算(案)について

平成24年度予算(案)について

非常勤研究員の追加募集について

##### 報告事項:

平成24年度非常勤研究員、招へい研究者及び海外派遣者について

平成23年度事業報告について

その他

#### ・第2回事業委員会 平成24年7月27日(金)

##### 審議事項:

平成25年度非常勤研究員(中核的研究機関研究員)の募集(秋季)について

平成25年度海外派遣者及び招へい研究員の募集について

#### ・第3回事業委員会 平成24年12月6日(金)

##### 審議事項:

平成25年度非常勤研究員(中核的研究機関研究員)の募集(春季)について

平成25年度海外派遣者及び招へい研究員の募集について

#### ・第4回事業委員会 平成25年2月1日(金)

##### 審議事項:

次期事業委員会委員について

平成25年度非常勤研究員、海外派遣者及び招へい研究者の採用について

平成25年度の活動について

##### 報告事項:

平成24年度VBL活動状況について

その他

## 5.2 研究推進専門委員会

### 委員会委員

中里和郎	(工学研究科、教授、VBL長)
上垣外正己	(工学研究科、教授、委員長)
渡邊信久	(工学研究科、教授)
八島栄次	(工学研究科、教授)
馬場嘉信	(工学研究科、教授)
天野 浩	(工学研究科、教授)
水谷 孝	(工学研究科、教授)
齋藤弥八	(工学研究科、教授)
宇治原 徹	(工学研究科、教授)
堀 勝	(工学研究科、教授)
美宅成樹	(工学研究科、教授)
山口雅史	(工学研究科、准教授)
大野雄高	(工学研究科、准教授)
伊藤正行	(理学研究科、教授)
大内幸雄	(理学研究科、准教授)
丹司敬義	(エコトピア科学研究所、教授)
田淵雅夫	(シンクロトロン光研究センター、教授)
永野修作	(工学研究科、准教授、VBL専任教員)
青嶋 紘	(工学研究科、博士課程後期課程3年)

- ・委員会開催：隔月を目安に開催

参加者は、上記委員の他、関係研究グループの構成員、施設利用者、VBL専任教官、VBL非常勤研究員など。

- ・審議事項：年間事業計画、研究計画、教育プログラム企画、施設維持管理体制、予算執行計画など。

## 5.3 研究企画専門委員会

### 委員会委員

中里和郎（工学研究科、教授、ラボラトリー長、委員長）

西山久雄（工学研究科、教授、外部委員）

内田浩二（生命農学研究科、教授、外部委員）

上垣外正巳（工学研究科、教授、内部委員）

伊藤正行（理学研究科、教授、内部委員）

丹司敬義（エコトピア科学研究所、教授、内部委員）

加地 徹（(株)豊田中央研究所 エレクトロニクス研究部、主監、学外委員）

本田史郎（東レ(株) 化成品研究所 ケミカル研究室、室長、学外委員）

### オブザーバー

永野修作（工学研究科、准教授、VBL専任）

日時： 平成 25 年 3 月 21 日(木) 13:30-15:30

場所： VBL セミナー室

### 議題:

1. VBL の事業概要（中里 VBL 長）

2. VBL の研究活動

(1) 半導体ナノプロセス、田淵雅夫 教授

題目：放射光を用いた半導体表面の評価

(2) 高分子ナノ組織化プロセス、永野修作 准教授

題目：マイクロ相分離構造の光配向制御

3. 意見（外部委員）



6. ナノテクノロジープラットフォーム  
(Nanotechnology Platform)



## 6.1 文部科学省「ナノテクプラットフォーム」

前年度までの「中部ナノテク総合支援」の後継のプロジェクトとして、本年度から新たに「ナノテクノロジープラットフォーム」が開始されました。本事業は、全国の大学と物材機構および分子研が密に連携することにより、最先端の研究設備とその活用のノウハウとともに、産官学を問わず共同利用を進める。「微細構造解析」、「微細加工」、「分子・物質合成」の3技術領域において、設備の共同利用を促進し、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、産学官連携や異分野融合を推進する。

## 6.2 名古屋大学における支援

名古屋大学は、微細構造解析領域に「エコトピア科学研究所・超高压電子顕微鏡施設」、微細加工領域にナノ関連研究センターである「先端技術研究センター、プラズマナノ工学研究センター、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(VBL)」、分子・物質合成領域には「名古屋大学工学研究科応用化学専攻および物質制御工学専攻」が参画し、三つのすべての領域の支援体制を構築している。本事業に参加する25機関のうち、東北大、阪大とならんで3領域すべてに参画する特徴的な機関であり、名古屋大学内にてこれらの領域を横断、融合した連携を基軸に、最先端のナノテクノロジー支援を産学官の利用者に提供できる。

## 6.3 VBLにおける支援

VBLでは、本事業の前身である「中部ナノテク支援」の実績を踏まえ、化合物半導体やカーボンナノチューブをはじめとする新規材料の半導体ナノデバイス構造作製評価技術を支援する。具体的には、分子線結晶成長装置や電子ビーム描画装置をはじめとする高度な装置に加えて、フォトリソグラフィ装置、絶縁体薄膜形成装置、金属蒸着装置などの基本的な半導体プロセス技術を提供し、ナノ構造・ナノデバイス作製を可能とする。さらにこれらの構造を評価するための走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、元素分析装置、原子結合状態評価装置等の高度な評価技術を提供し、高品質ナノ構造・ナノデバイスの研究開発を支援する。

## 6.4 支援実績

電子顕微鏡の利用を中心に、27件の利用があった。現状、学内の利用者が多く、ナノテクノロジープラットフォーム事業の目標として、今後、学外の利用、特に企業からの利用者を増大していく予定である。利用料金は「ナノ支援」と同様ある。

## 6.5 支援制度利用者リスト

名古屋大学VBLへのナノテクプラットフォーム申請は、支援制度を直接利用して申請される場合と、VBLの従来の課題申請の枠組みを通して併用で申請される場合がある。ここでは、ナノテクプラットフォームを利用して申請された課題のリストを掲載する。6.6節にはその成果報告をまとめた。

- 1) 機能性ナノワイヤの創製と性能評価に関する研究：細井 厚志 (名古屋大学)
- 2) 有機ラジカル薄膜の構造決定：吉川 浩史 (名古屋大学)
- 3) SiC 表面分解法によるカーボンナノチューブの構造制御：丸山 隆浩 (名城大学)
- 4) ブロック共重合体の設計とナノ構造形成に関する研究：関 隆広 (名古屋大学)
- 5) 金属ナノクラスター触媒の構造解析：薩摩 篤 (名古屋大学)
- 6) 光触媒の構造評価：吉田 寿雄 (名古屋大学)
- 7) GeH<sub>4</sub> VHF-ICP からの高結晶性 Ge:H 薄膜堆積 宮崎 誠一 (名古屋大学)
- 8) 超高速操作による細胞計測と自立誘導モニタリング：市川 明彦 (名古屋大学)
- 9) 光神経電子集積回路開発と機能解析・応用：宇理須 恒雄 (名古屋大学)
- 10) 金属酸化物ナノロッドの成長メカニズムの検討とその応用：徳永 智春 (名古屋大学)
- 11) DNA ハイドロゲルの金属化により金属フィルム創製と評価：Zinchenko Anatoly (名古屋大学)
- 12) 超臨界流体を用いた材料調整：後藤 元信 (名古屋大学)
- 13) 医用複合材料の微細形態と組成の分析：大槻 主税 (名古屋大学)
- 14) 磁気記録用ビットパターンド媒体の研究：岩田 聡 (名古屋大学)
- 15) He イオンによりナノ構造化した金属材料表面の観察：吉田 朋子 (名古屋大学)
- 16) 高分子膜への Al 薄膜の真空蒸着：高木 賢太郎 (名古屋大学)
- 17) 化合物系半導体量子井戸構造へのスピン注入に関する研究：谷山 智康 (東京工業大学)
- 18) 化合物系半導体/酸化物半導体ナノワイヤ構造の評価に関する研究：石川 史太郎 (大阪大学)
- 19) 高次機能ナノプロセスに関する研究：宇治原 徹 (名古屋大学)
- 20) 電子線援用ナノプロセス装置を用いた量子構造の作製：田淵 雅夫 (名古屋大学)
- 21) GaN 系半導体微細構造の作製と評価に関する研究：山口 雅史 (名古屋大学)
- 22) シリコンナノデバイス及び分子・バイオ CMOS 融合デバイスの研究：中里 和郎 (名古屋大学)
- 23) カーボンナノ物質の成長制御と電子源応用：斎藤 弥八 (名古屋大学)
- 24) ゲルマニウムナノエレクトロニクスに向けた薄膜多層構造の作製と評価：財満 鎮明 (名古屋大学)
- 25) 生体高分子解析のためのナノ構造体の作製：馬場 嘉信 (名古屋大学)
- 26) 高品位鉄系超電導薄膜の MBE 成長：生田 博志 (名古屋大学)
- 27) ヘリウム照射金属のナノ形状変化：梶田 信 (名古屋大学)

## 6.6 ナノテクプラットフォーム利用報告



## [様式 2] ナノテクノロジープラットフォーム 利用報告書

※課題番号 : F-12-NU-0012  
※支援課題名 (日本語) : 機能性ナノワイヤの創製と性能評価に関する研究  
※Program Title (in English) : Fabrication and evaluation of functional nanowire  
※利用者名 (日本語) : 巨 陽, 細井 厚志  
※Username (in English) : Yang Ju, Atsushi Hosoi  
※所属名 (日本語) : 工学研究科 機械理工学専攻  
※Affiliation (in English) : Department of Mechanical Science and Engineering

### 概要 (Summary) :

集積回路の実装において鉛フリーはんだが注目されているが、融点が高いため接続時の熱によって電子部品を損傷する恐れがある。そこで、導電性と接着力を有するナノワイヤ面ファスナー (NSF) を提案した。NSF は室温で接続が可能な表面実装技術である。本研究では細孔が規則的に配列した陽極酸化ポーラスアルミナ (AAO) を開発し、Cu を電着することで Cu NSF を作製し、その強度特性を評価した。

### ※実験 (Experimental) :

本実験では、厚さ 0.25 mm、純度 4N % のアルミニウム箔をシュウ酸溶液中に浸し二段階陽極酸化<sup>(1)</sup>を施すことにより、細孔が規則的に配列した AAO を作製した。まず 0.3 M シュウ酸溶液中で定電圧 40 V で陽極酸化を行い、細孔がランダムに配列した AAO をアルミニウム箔上に作製する。次に液温 60°C のリン酸クロム水溶液でウェットエッチングを行い、AAO のみを除去した。その後、第二段階の陽極酸化を同じ条件で行い、細孔が規則的に配列した AAO を作製した。次に AAO の片面に電子ビーム蒸着装置を用いて膜厚 100 nm の Au 薄膜を作製した。その後、二段階陽極酸化後のアルミニウム箔を 0.1 M 塩化銅(II) と 2.7 M 塩酸の混合液に浸し、アルミニウム箔のみを除去し AAO を採取した。最後に、0.5 M リン酸に浸して AAO のバリア層を溶解し、テンプレートとした。

Au 薄膜を電極として定電流 1 mA で 8 時間電着を行い、AAO の中に Cu 粒子を充填させた。電着は 0.4 mol/l 硫酸銅(II) 五水和物水溶液で行った。電着後、AAO を 3 M の NaOH 水溶液に浸し AAO を除去することで、Cu ナノワイヤアレイを作製した。作製した Cu ナノワイヤアレイを重ね合わせることでナノワイヤ同士を接続させ、NSF の引張強度およびせん断強度特性を評価した。

### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

Fig.1 に作成したナノワイヤの観察写真を示す。また、Fig.2 に NSF のナノワイヤの直径と引張強度及びせん断強度の関係を示す。これより、ナノワイヤの直径が小さいほど引張強度及びせん断強度が大きくな

る傾向が見られた。Cu NSF の接着力は、ナノワイヤの機械的な力に起因していると考えられる。ナノワイヤの直径が小さいほどナノワイヤ同士が絡まり易くなり、強度が向上すると考えられる。

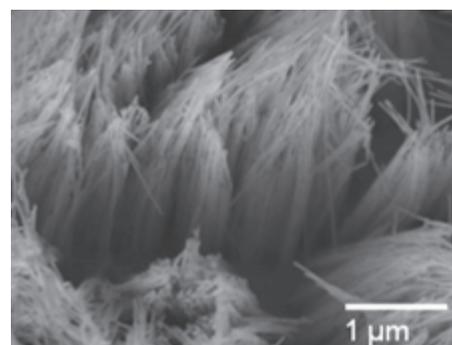


Fig. 1. SEM images of Cu nanowires of 40 nm diameter

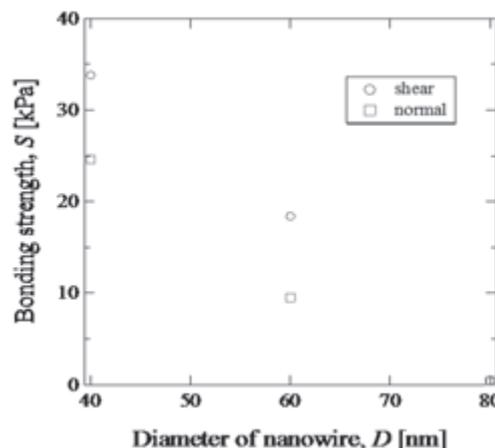


Fig. 2. Relationship between stress and pore size through strength measurement.

### ※その他・特記事項 (Others) :

今後、AAO の細孔密度を制御し、ナノワイヤ面ファスナーの強度特性及び電気特性の向上を目指す。

### 参考文献

(1) H. Masuda, et al., Japanese Journal of Applied Physics, 45, 43, 2006, 1165-1167

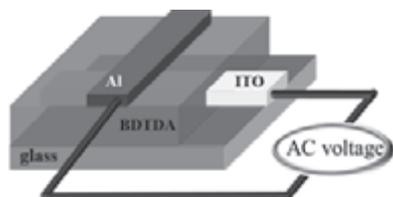
## Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0014  
\*支援課題名 (日本語) : 有機ラジカル薄膜の構造決定  
\*Program Title (in English) : Structural determination of organic radical thin films  
\*利用者名 (日本語) : 鷹氏啓吾、吉川浩史  
\*Username (in English) : Keigo Takauji, Hirofumi Yoshikawa  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院理学研究科  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Science, Nagoya Univ.

※概要 (Summary) : 環状チアジルラジカル化合物であるBDTDA (= [4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiazolyl)]) 分子は、2分子間で各々のラジカルのスピンを打ち消しあうようにダイマーを形成し、薄膜状態では基板に対して分子面を平行にした状態で緻密な結晶性の高い配向膜を形成する。そのため、このBDTDA 薄膜は光照射により巨大過渡電流を示すが、その原因については分かっていなかった。ここでは、電場変調分光法により、薄膜中のBDTDAの電子構造の解明を試みた。

※実験 (Experimental) : 真空蒸着法によりBDTA薄膜の作製を行い、段差計(Dektak150)を用いて膜厚の測定を行った。電場変調吸収測定を行うため、ITOとAl電極で挟まれたようなサンドイッチセル (図) を作製した。この電極間に交流電圧(1 kHz、6,8,10,12V)を印加し、Al電極側から光を照射後、印加電場の交流周期 $f$ と同期した光の透過率変化(2 $f$ 信号: 2kHz)を捉えることにより電場変調吸収スペクトルを得た。



図、サンドイッチセルの構造

※結果と考察 (Results and Discussion) : 膜厚測定より、BDTA薄膜の厚みを 300nmと決定し、常にこの厚みを有する薄膜を含むサンドイッチセルを用いて分光測定を行った。測定には膜厚が重要なため、本支

援での利用が大変効果的であった。

このBDTDA 薄膜の低温 (7 K) 及び室温での吸収スペクトルの結果より、低温では 2.2 および 2.3 eV の他にも 1.8-2.4 eV にかけて複数の吸収帯を持つ微細な構造が明らかになった。7K における電場変調吸収スペクトルの印加電圧依存性の結果から、1.8-2.4 eV 付近に吸収増加および吸収現象を表す透過率の複雑な増減が観測された。このことは複数の禁制や許容準位が存在している可能性を示す。離散準位モデルを使いスペクトル解析を行ったところ、現段階では定量的な一致は見られていない。

※その他・特記事項 (Others) : これらのスペクトル解析をさらに進め、BDTDAの電子構造について議論する。またバイラジカル性と電子構造の関係についても議論する予定である

共同研究者等 (Coauthor) : 阿波賀邦夫 (Kunio Awaga)  
論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

1、鷹氏啓吾、水津理恵、阿波賀邦夫、岸田英夫、中村新男、「電場変調分光法を用いた環状チアジルバイラジカルBDTDAの評価」、第6回分子科学討論会、東京大学、東京、2012年9月18日 - 21日

関連特許 (Patent) : なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0015  
 \*支援課題名 (日本語) : SiC表面分解法によるカーボンナノチューブの構造制御  
 \*Program Title (in English) : Carbon Nanotube Growth by Surface Decomposition of SiC  
 \*利用者名 (日本語) : 丸山 隆浩  
 \*Username (in English) : Takahiro Maruyama  
 \*所属名 (日本語) : 名城大学理工学部  
 \*Affiliation (in English) : Meijo University

※概要 (Summary) :

SiC 表面分解法によるカーボンナノチューブ (CNT) 作製において、加熱中の雰囲気ガスが CNT の構造 (特に直径) に与える影響について調べた。透過電子顕微鏡観察 (TEM) の結果、水素雰囲気中で加熱を行った場合、酸素雰囲気中での加熱と比較すると Si の脱離は抑制されるものの CNT 直径が細くなる傾向がみられた。

※実験 (Experimental) :

6H-SiC(000-1)基板に対し HF エッチング処理を行ったのち、高真空チャンバー内に導入した。チャンバー内を水素ガス 1 Pa で満たしたのち、1700°Cまで昇温し CNT 生成を行った。加熱処理後の SiC 基板表面の状態について、名古屋大 VBL のオージェ分光 (AES) 装置により元素分析を行った。また、生成した CNT の構造を分子科学研究所において TEM 観察により調べた。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

水素雰囲気中で加熱後の SiC 表面の AES スペクトルを測定したところ、C 1s ピークが増大している様子がみられ、SiC の表面分解が生じ Si の脱離が起きていることが確認された。1700°Cで加熱後に基板表面に生成した炭化物に対し TEM 観察を行ったところ、2-4 層程度の多層 CNT が高密度に生成している様子がみられた。TEM 像から CNT の直径を測定し、その分布を調べた結果を図 1 に示す。図には昇温条件の異なる

試料に対する結果を示すが、どちらの条件の場合も、2 ~5.5 nm の範囲内に直径が分布していた。酸素雰囲気中で加熱を行った場合は 2~10 nm の広い範囲で直径が分布していたことと比較すると、水素雰囲気は直径を細く、また分布幅も狭くする効果があることがわかった。

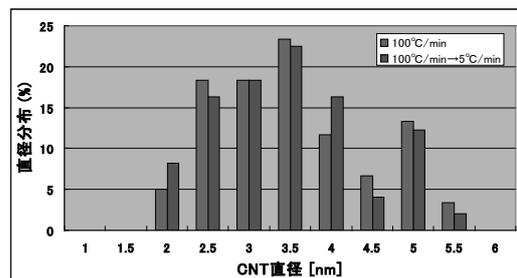


図 1 水素雰囲気中で昇温速度を変化させて成長させた CNT の直径分布. 赤: 5°C/分、青: 1000°C以下 100°C/分, 1000°C以上 5°C/分.

※その他・特記事項 (Others) :

なし

参考文献

- M. Kusunoki et al. Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 531.
- T. Maruyama et al. Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1078.

共同研究者等 (Coauthor) :

- 成塚重弥 (名城大学)

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

- T. Maruyama et al. Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 092106.
- T. Maruyama et al. Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 055102.

関連特許 (Patent) :

なし

＊課題番号 : F-12-NU-0016  
 ＊支援課題名 (日本語) : ブロック共重合体の設計とナノ構造形成に関する研究  
 ＊Program Title (in English) : Nanostructure Design for Block Copolymer Thin Films  
 ＊利用者名 (日本語) : 関 隆広  
 ＊Username (in English) : Takahiro SEKI  
 ＊所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻  
 ＊Affiliation (in English) : Department of Molecular Design and Engineering,  
 Graduate School of Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) :

ポリ(オクタデシルメタクリレート)(PODMA)とス  
 メクチック液晶性ポリアゾベンゼンメタクリレート  
 (P5Az10MA) のブロック共重合体 (PODMA-*b*-  
 P5Az10MA)を合成し、スピコート薄膜を調製した。  
 合成した PODMA-*b*-P5Az10MA は、ラメラ構造のミ  
 クロ相分離構造を示した。この薄膜に、スメリック  
 A相の温度にて 436 nm の直線偏光を照射した。照射  
 後、ラメラ構造の配向を電界放出型走査電子顕微鏡  
 (FE-SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、斜入射 X 線散乱  
 によって評価した。その結果、一軸配向したマイクロ相  
 分離ラメラ構造が得られることがわかった。

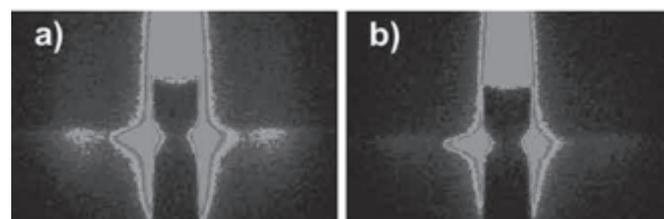
※実験 (Experimental) :

PODMA-*b*-P5Az10MA は、原子移動ラジカル重  
 合法によって合成した。バルクの小角 X 線散乱(SAXS)  
 測定によりラメラ構造のマイクロ相分離構造であるこ  
 とを確認した。薄膜を調製し、436 nm の偏光(LPL)  
 の照射前後の偏光 UV-Vis 吸収スペクトル測定、  
 FE-SEM(SEM-5200, Hitachi)、AFM および斜入射小  
 角 X 線散乱(GI-SAXS)測定によりマイクロ相分離構造  
 および液晶相の配向評価を行った。

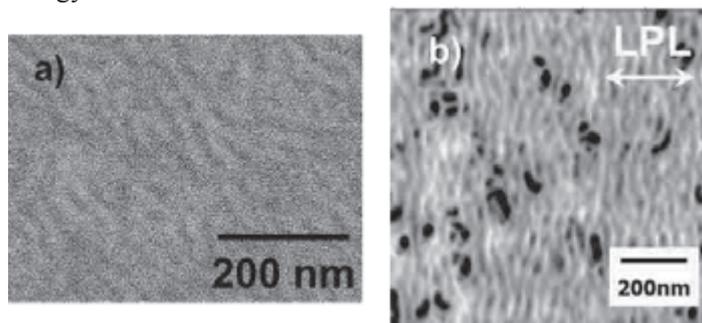
※結果と考察 (Results and Discussion) :

得られたブロック共重合体のユニット比は、<sup>1</sup>H  
 NMRとGPCの結果からPODMA<sub>58</sub>-*b*-P5Az10MA<sub>101</sub>  
 と換算された。スピコート膜を調製し、スメリック  
 A相の温度下、偏光照射を行った。波長 436 nmの  
 可視光偏光 3000 mJ cm<sup>-2</sup>の照射にて、アゾベンゼン  
 のπ-π\*吸収に由来する吸収バンドに大きな二色性が  
 見られた。極大波長の吸光度からアゾベンゼンの配向  
 度を示すオーダーパラメーターを算出すると、0.52 と  
 いう値となった。よって、アゾベンゼンの形成する液  
 晶構造が偏光照射により一軸配向していることがわ

かった。GI-SAXS測定により、ラメラ状のマイクロ相分離  
 構造由来の散乱に大きな異方性がみられた。よって、ミ  
 クロ相分離構造も光配向していることが明らかとなっ  
 た(Figure 1)。液晶温度下での照射により、オクタデシ  
 ルメタクリレートブロックも液晶構造の配向に追従し  
 たものと考えられる。さらに、FE-SEM、AFMにより実  
 像での観察を行なったところ、数十ナノメートルオー  
 ダーのラメラ構造が偏光に対して垂直に配向しているこ  
 とが確認された(Figure 2)。



**Figure 1.** 2D GI-SAXS patterns of PODMA<sub>58</sub>-*b*-  
 P5Az10MA<sub>101</sub> film taken by incident X-ray perpendicular to  
 LPL(a) and parallel to LPL(b) at 3000 mJ cm<sup>-2</sup> of irradiation  
 energy.



**Figure 2.** SEM (a) and Phase mode AFM (b) images of  
 PODMA<sub>58</sub>-*b*-P5Az10MA<sub>101</sub> film after LPL irradiation.

※その他・特記事項 (Others) :

なし

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

T. Dohi, S. Nagano, T. Seki, the 1st Asian Conference  
 on Liquid Crystals(ACLIC2012)

\*課題番号 : F-12-NU-0017  
 \*支援課題名 (日本語) : 金属ナノクラスター触媒の構造解析  
 \*Program Title (in English) : Structural analysis of supported metal nanocluster  
 \*利用者名 (日本語) : 薩摩篤  
 \*Username (in English) : Atsushi Satsuma  
 \*所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 \*Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

**※概要 (Summary)** : 金属ナノクラスター触媒の担体としてゼオライトがよく用いられる。ゼオライトの細孔は、分子ふるいとしてだけでなく、立体および位置選択的な反応のための特殊な場として注目されてきた。ゼオライトが提供する反応場は、基質を濃縮し、反応速度を向上させる可能性がある。しかし、ゼオライトの基質濃縮効果について検討された例は少ない。本研究では、異なる細孔構造および結晶サイズを有するゼオライトを用いて 1-オクタノールとペンタン酸の液相エステル化反応を行った。反応のアレニウスパラメータを解析した結果、MFI型ゼオライトを用いた場合、反応物と生成物の細孔内拡散の制限および基質濃縮効果が現れることが示唆された。

**※実験 (Experimental)** : 本研究で用いた触媒をTable 1に示す。触媒は、773 Kで2 h前焼成した。バッチ式反応器に触媒 80 mgを加え、N<sub>2</sub>流通下(100 mL/min) 773 Kで1 h前処理した後に、1-オクタノール、ペンタン酸、デカン (内部標準)それぞれ 8.5 mmolを導入し、343 - 423 Kで反応を行った。反応溶液の定量分析には、GC-FID (Shimadzu QC-2014)を用いた。反応初速度は、30%以下の1-オクタノールの転化率から算出した。各種ゼオライト結晶サイズは、走査電子顕微鏡(HITACHI S-4300)観察から評価した。

**※結果と考察 (Results and Discussion)** : 各触媒を用いた時のエステル化反応の見かけの活性化エネルギー( $E_a$ )および頻度因子( $A$ )を求めた。 $E_a$ は、MFI90S > SZとなることが判明した(Table 1)。これは、SZの方がMFI90Sよりも強い酸強度を有するためであると考えられる。 $A$ については、MFI90Sの方がSZよりも、約 1000 倍も高い値を示した。これが、反応温度 423 Kで、MFI90SがSZを上回る活性を示した原因である。このMFI90Sの高い $A$ は、ゼオライト細孔が、本反応基質が衝突しやすい場となる、つまり、基質を濃縮することを示唆している。

基質濃縮効果を示したMFI型ゼオライトについて、細孔内拡散が反応に関与しているかを検討するため、同程度のSi/Al<sub>2</sub>比で結晶サイズの異なるMFI型ゼオライトを用いて反応を行い、アレニウスパラメータを比較した (Table 1; MFI90S vs. MFI100Lおよび

MFI25S vs. MFI25L)。その結果、結晶サイズが大きい方が、 $E_a$ および $A$ の値が小さかった。これは、MFI型ゼオライト上での反応で、基質および生成物が細孔内拡散の制限を受けていることを示す。

対照として、結晶子径の異なるMOR型ゼオライトを触媒に用いて同様にエステル化反応を行い、アレニウスパラメータを得た (Table 1; MOR15S vs. MOR15L)。その結果、 $E_a$ 、 $A$ ともに結晶サイズに依らずほぼ同程度の値を示した。MFI型ゼオライトと比較すると、MOR型ゼオライトの $A$ はMFIよりも3桁以上低く、 $E_a$ は、約 30 kJ低く固体超強酸であるSZよりも小さな値を示した。これは、基質および生成物の細孔内拡散が強く制限されていることを示唆する。MOR型ゼオライトを用いた場合に細孔内拡散の影響が強く現れるのは、MORの1次元細孔構造に由来するものであろう。

以上の結果から、基質のゼオライト細孔内拡散がある程度度関与するサイズの細孔径および3次元細孔構造を有するMFIゼオライトを用いたことで、基質濃縮効果が発現したと結論した。

**Table 1.** Catalysts, their crystal size, and Arrhenius parameters for esterification between 1-octanol and pentanoic acid.

Catalyst <sup>a</sup>	Crystal size ( $\mu\text{m}$ )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
MFI90S	0.1 - 0.5	74	4.4×10 <sup>8</sup>
MFI100L	1 - 5	63	1.3 ×10 <sup>7</sup>
MFI25S	0.1-0.2	66	1.6×10 <sup>7</sup>
MFI25L	0.2 - 0.6	53	1.8×10 <sup>5</sup>
MOR15S	0.5 - 2	37	2.3×10 <sup>3</sup>
MOR15L	1 - 20	36	3.2×10 <sup>3</sup>
SZ	—	48	3.3×10 <sup>5</sup>

<sup>a</sup> For zeolites, structure type + Si/Al<sub>2</sub> ratio + crystal size (S: small, L: large).

**共同研究者等 (Coauthor)** : 大山順也・林大悟・伊藤純論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

Junya Ohyama, Daigo Hayashi, Atsushi Satsuma, ZMPC 2012, 2012/7/18-8/1, Hiroshima.

大山順也, 林大悟, 薩摩篤, 第 43 回石油・石油化学討論会, 2012/10/11-12.

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0018  
\*支援課題名 (日本語) : 光触媒の構造評価  
\*Program Title (in English) : Characterization of photocatalysts  
\*利用者名 (日本語) : 吉田寿雄  
\*Username (in English) : Hisao Yoshida  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) :

環境・エネルギー問題の解決への貢献が期待される光触媒の高活性化・新規開発には、その調製方法と得られた光触媒の構造と活性との相関を正しく理解することが重要である。本研究では、新たな方法で調製した光触媒の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM, S5200) により観察し、調製における各パラメータと光触媒の構造 (粒子サイズ, 形状など), 光触媒活性の相関を検討した。

※実験 (Experimental) :

融剤法により合成した光触媒を、走査型電子顕微鏡 (SEM, S5200) により観察した。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

調製した光触媒を SEM により比較したところ、結晶粒子が観察され、その形状は溶質濃度に依存して大きく変化した (Fig.1a, b)。低濃度 (5 mol%) で調製した試料では、ロッド状 (典型的には直径 500 nm, 長さ 10  $\mu\text{m}$ ) に成長した結晶が観察された。溶質濃度の上昇に伴い球状に近い結晶が得られ、これらの結晶がさらに凝集体を形成する傾向が見られた。これは、固相法で調製したチタン酸カリウムとよく似た形状である。また、溶質濃度の上昇に伴い比表面積は減少した。これは凝集体の形成によると考えられる。

これらの試料について水分分解反応を行ったところ、全ての試料において水分分解反応による水素の生成が確認され、Fig.1a に示した光触媒が最も高活性を示し

た。これは、特徴的なロッド状の結晶が凝集することなく得られたためだと考えられる。

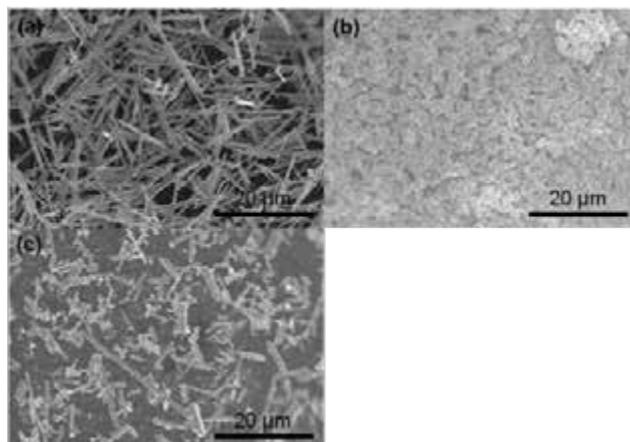


Fig.1 SEM images of  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  samples prepared by flux method ; (a) 5 mol% (-100 K/h), (b) 90 mol% (-100 K/h) and (c) 5 mol% (-120000 K/h).

※その他・特記事項 (Others) :

今後、この結果を足掛かりに高性能な光触媒の開発を続けたい。

共同研究者等 (Coauthor) :

竹内将城, Prof. M. G. Chaskar

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- 1) 竹内将城・吉田寿雄, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 9 月 24-26 日.
- 2) 竹内将城・吉田寿雄, 第 31 回固体・表面光化学討論会, 2012 年 11 月 21 日

## Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0019  
\*支援課題名 (日本語) : リモート水素プラズマ支援によるCoPt合金ナノドットの高密度形成  
\*Program Title (in English) : High Density Formation and Characterization of CoPt Alloy Nanodots  
\*利用者名 (日本語) : 福岡諒、張海、牧原克典  
\*Username (in English) : Ryo Fukuoka, Hai Zhang, Katsunori Makihara  
\*所属名 (日本語) : Graduate School of Engineering, Nagoya University  
\*Affiliation (in English) : 名古屋大学大学院 工学研究科

※概要 (Summary) : Pt/Co極薄膜スタック構造へのリモートH<sub>2</sub>プラズマ照射 (H<sub>2</sub>-RP) によって、電氣的に絶縁分離されたCoPt合金ドットを面密度 $\sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ で形成できた。さらには、形成したCoPt合金ドットの帯磁評価した結果、探針-ナノドットの磁氣的引力作用を反映した明瞭なコントラストが認められた。

※実験 (Experimental) : n-Si(100)基板を1000°C、2%O<sub>2</sub>中で酸化して形成した膜厚 $\sim 1.0\text{nm}$ のSi熱酸化膜上に、電子ビーム蒸着装置 (アルバック社製EBX-10D) を用いて、膜厚 $\sim 1\text{nm}$ のCo膜を電子線蒸着により均一形成 (RMS :  $\sim 0.22\text{nm}$ ) した後、膜厚 $\sim 1\text{nm}$ のPt膜をスパッタ形成した。その後、60MHz高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度水素プラズマを用いて、Pt/Co積層膜表面に外部非加熱でH<sub>2</sub>-RP処理を施した。試料表面の帯磁状態は、CoPtCrコートSiカンチレバー(220 Oe)を用いたMFM像測定により評価した。

※結果と考察 (Results and Discussion) : H<sub>2</sub>-RP処理前のPt/Co積層膜の表面平均粗さ(RMS $\sim 0.41\text{nm}$ )は、下地Co薄膜の表面粗さ(RMS $=0.22\text{nm}$ )に比べ、僅かに増大するものの、均一なPt膜の形成が確認された。また、H<sub>2</sub>-RP処理後には、ナノドット(平均ドット高さ3.7nm、面密度 $\sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ )の形成が認められた。これに対してCo/Pt極薄積層膜では、H<sub>2</sub>-RP処理によって表面ラフネスが1.7倍に増大するに留まっており、形成されたドットの平均高さは2.5nmと、Pt/Co積層のH<sub>2</sub>-RP処理に

よって得られたドットに比べて明らかに小さい。同条件でSiO<sub>2</sub>上のPtおよびCo単層を処理した場合、Pt薄膜では面密度 $1.3\times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ のドット形成が認められるのに対しCo単層膜ではドット形成は認められない。これらの結果から、Pt/Co極薄膜スタック構造における表面形状変化は、Pt極薄膜表面で原子状水素の表面再結合が高効率に生じるため、上層Pt原子の表面マイグレーション・凝集と共に下地Coとの合金化反応が進行し、CoPt合金ドットが形成したとして解釈できる。さらには、試料-探針距離 $\sim 10\text{nm}$ でMFM測定した結果、Pt/Co積層膜は、不均一なコントラストであるが、H<sub>2</sub>-RP処理後においては、表面形状像で認められたナノドットの位置を対応して、明瞭なコントラストが認められた。尚、試料-探針距離が $\sim 10\text{nm}$ 以上では、MFM像にコントラストは認められなかった。また、CoPtCrコートをしてない探針を用いて同様の測定した場合、H<sub>2</sub>-RP処理後のナノドットおよびPt単層膜にH<sub>2</sub>-RP処理を施して形成したPtナノドットにおいてもMFM像にコントラストの変化は認められないことも確認している。Pt/Co積層膜のH<sub>2</sub>-RP処理において、Pt原子の表面マイグレーション・凝集と同時に合金化反応が促進し、CoPt合金ドットが高密度形成されていることから、この結果は、探針とCoPtナノドット間の磁氣的相互作用により生じた探針位相変化として理解できる。

※その他・特記事項 (Others) : なし

論文・学会発表 (Publication/Presentation) : 福岡諒 他、第60回春季応用物理学会、(於 神奈川工科大学)、27p-B8-7、3月2013年、壁谷悠希 他、第60回春季応用物理学会、(於 神奈川工科大学)、27p-B8-8、3月2013年

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0020  
\*支援課題名 (日本語) : 超高速操作による細胞計測と自立誘導モニタリング  
\*Program Title (in English) : Cell analysis and autonomous locomotion monitoring by ultrafast manipulation  
\*利用者名 (日本語) : 市川 明彦  
\*Username (in English) : Ichikawa Akihiko  
\*所属名 (日本語) : 名城大学  
\*Affiliation (in English) : Meijo University

※概要 (Summary) :

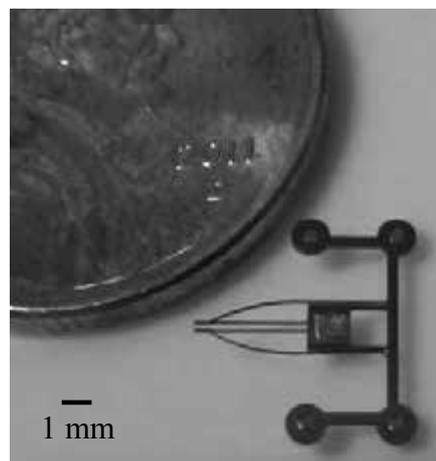
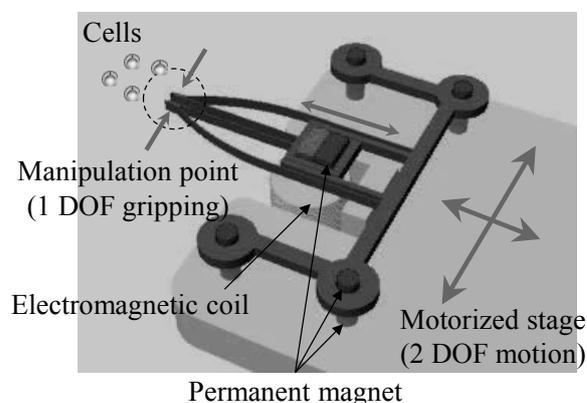
当研究室で作成しているオンチップマイクロロボット作製のために、ナノテックプラットフォーム事業に登録されているマスク作製機器を使用し、高精度なオンチップロボット作製を実現した。

※実験 (Experimental) :

当研究室で研究開発を行なっているマイクロロボットは形状が複雑でかつ、複数のレイヤー処理が必要なものもある。その中で、マイクロロボットとして把持機構を有するマイクロロボットを作製しており、その作製のためのマスク作製を DWL66FS (Heidelberg Instruments 社製)にて作製した。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

作製したマイクロロボットを図に示す。このマイクロロボットは梁構造を有しており、それを磁石で駆動することで先端部分を開閉することが可能となる。そのため、その梁構造を比較的広い範囲で高精度に作製する必要がある。図に示しているものでは30ミクロンの梁が約1cmの長さで作製されている。結果として、先端の開閉を実現し、これにより細胞操作を実現した。



論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

ロボティクスメカトロニクス講演会2013つくば IROS 2013  
にて発表を予定している。

関連特許 (Patent) :

把持機構を有するオンチップマイクロロボットとして申請を準備中である。

## Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0021  
\*支援課題名 (日本語) : RTV615 を使用した多層マイクロ流路作成  
\*Program Title (in English) : Create multi-layer microfluidic devices using RTV615  
\*利用者名 (日本語) : 宇理須 恒雄, 楠本 康司  
\*Username (in English) : Tsuneo Urisu, Koji Kusumoto  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学革新ナノバイオデバイス研究センター  
\*Affiliation (in English) : FIRST Research Center for Innovative Nanobiodevice, Nagoya Univ.

### ※概要 (Summary) :

電気生理学の分野においてパッチクランプ法は、イオンチャンネルタンパク質を調査する手法として確立された技術である。脳の神経系活動においてイオンチャンネルは電気信号による情報伝達の重要な役割を果たしており、イオンチャンネル電流の測定は神経細胞や神経回路網の機能の機構解明にとって特に有用である。しかしながら、従来のピペットパッチクランプ法や平面パッチクランプ法は、長期の細胞培養期間を必要とする神経系細胞のマルチ測定の目的には適していない。我々は既に培養型の平面パッチクランプ法を開発し、培養細胞を用いた光作動性およびリガンド依存性イオンチャンネルの活動の測定に成功している。そこで、この技術を応用したハイスループットスクリーニング装置の開発を実現するために高密度マイクロ流体回路の開発を実施した。

### ※実験 (Experimental) :

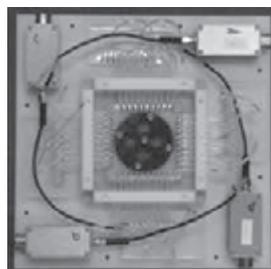
RTV615 には A 剤と B 剤があり、A 剤にはビニル基、B 剤にはシリコン水素基が過剰に含まれている。支持層側は A 剤:B 剤=3:1、固定層側は A 剤:B 剤=30:1 の割合で作成し、過熱する事で最終的には二層が完全に一体化したデバイスが完成する。

- 1) RTV615AB 剤を 3:1 の割合の混合物および RTVAB 剤を 30:1 の割合の混合物を一時間脱気する。
- 2) 3:1 の割合の混合物は、シリコン上の鋳型に流し込む。30:1 の割合の混合物は、2000rpm で 30sec スピンコーター(VBL)を用いて実施
- 3) 2)で作成された二層を再び 1 時間脱気
- 4) 二層を定温乾燥機(VBL)にて 80°C で 1.5h 処理

- 5) 硬化した支持層の流路の開口部をポンチで穴を開ける。
- 6) 支持層と固定層を張り合わせて、定温乾燥機(VBL)にて 80°C で 1.5h 処理  
二層が一体化したデバイスが完成

### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

RTV615 を使用して土台側と固定側の二つの層を作成。二層を重ね合わせ加熱させる事で二層が一体化したマイクロ流路が完成。



### ※その他・特記事項 (Others) :

なし

### 共同研究者等 (Coauthor) :

王志宏 (革新ナノバイオデバイス)

### 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- 1) K.Kusumoto, et al. 6th ISNM, "Development of a Multichannel Neural Network Device -Toward a High Integration and High Throughput-", Shimane Prefectural Convention Center
- 2) 楠本康司 他, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, "高集積マイクロ流路技術による In vitro 神経細胞ネットワークのハイスループットスクリーニング素子開発", 神奈川工科大学

### 関連特許 (Patent) :

なし

※課題番号 : F-12-NU-0022  
※支援課題名 (日本語) : タングステン酸化物ナノロッドの構造解析  
※Program Title (in English) : Structural Analysis of Tungsten Oxide Nanorods on Tungsten Substrate  
※利用者名 (日本語) : 野田 好孝, 徳永 智春  
※Username (in English) : Yoshitaka Noda, Tomoharu Tokunaga  
※所属名 (日本語) : 名古屋大学 工学研究科 量子工学専攻  
※Affiliation (in English) : Nagoya University, School of Engineering, Quantum Engineering

概要 (Summary) :

金属酸化物ナノ構造体は、バルク材料に比べて優れた光学特性や電気特性を有する半導体材料として知られており、その特性を活かした電子デバイスや新規光学材料への応用が検討されている<sup>1,2)</sup>。中でもタングステン酸化物ナノロッドは、タングステンを酸素の存在する雰囲気中で加熱するという簡便な方法により合成できるため、注目を集めている材料の一つである<sup>3)</sup>。しかし、その詳細な構造や成長制御方法、さらには物性との相関が未だ明らかにされておらず実用化には至っていない。そこで本研究ではタングステンの酸素雰囲気中加熱実験を行い、得られたナノロッドの構造解析を行った。

実験 (Experimental) :

タングステンワイヤーを酸素分圧  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa、温度  $900^\circ\text{C}$  の条件で熱処理を行い、ナノロッドを成長させた。成長させたナノロッドの形状観察をSEM(S-5200)を用いて行った。また、予めTEM(EM-002BF)観察試料状に薄片化したタングステン箔を先の条件で熱処理し、ナノロッドを薄片部分から成長させた。このナノロッドを用いて、ナノロッドの構造解析、ならびに基板となるタングステンとの結晶学的な関係について調査した。

結果と考察 (Results and Discussion) :

図 1 に成長させたナノロッドのSEM像を示す。得られたナノロッドは、成長方向数 100 nm、幅方向数 10 nm程度の大きさであった。また、ナノロッドはファセットを有することが判明した。次に、TEM観察用試料状に薄片化したタングステン箔を同様の条件で加熱したところ、薄片部からナノロッドが成長する様子が確認された。TEMにより観察した結果、得られたナノロッドは単斜晶系の $\text{WO}_3$ であり、その成長方

向は、[001]および[012]の 2 方向が存在することが明らかになった。また、ナノロッドとタングステン基板との方位関係について調べたところ、成長方向が[001]のナノロッドはタングステン<011>に沿って成長し、成長方向が[012]のナノロッドはタングステン<112>に沿って成長していることが判明した。

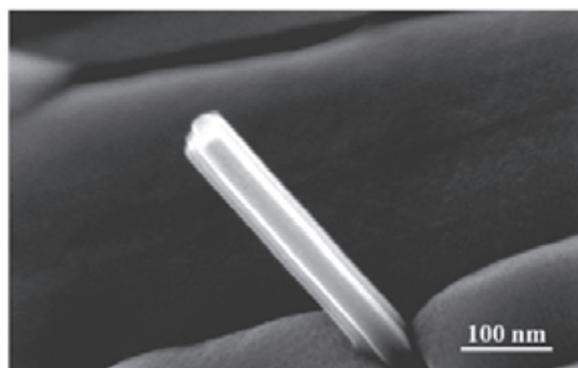


図 1 ナノロッドの高倍 SEM 像

その他・特記事項 (Others) :

今後は、これらのナノロッドに関し、電気特性に代表される物性について、TEM用SPMホルダーを用いた計測を行っていく予定である。

(参考)

- 1) P. D. Yang et al., Adv. Funct. Mater. 12, 323 (2002)
- 2) Y. W. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele, Nat. Nanotechnol. 1, 186 (2006)
- 3) 藤田真士 : 名古屋大学大学院 修士学位論文

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- [1] 東海若手セラミスト懇話会  
2012年 夏季セミナー
- [2] 日本金属学会 2012年秋季講演大会

関連特許 (Patent) : 該当無し

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0023  
\*支援課題名 (日本語) : DNAヒドロゲルの金属化により金属フィルム創製と評価  
\*Program Title (in English) : Synthesis and characterization of metalized DNA hydrogels  
\*利用者名 (日本語) : ジンチェンコ アナトリー  
\*Username (in English) : Zinchenko Anatoly  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学 大学院環境学研究科  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

※概要 (Summary) :

DNA ヒドロゲル中金属イオンを還元することで、ヒドロゲルの中で金属ナノ粒子が形成する。本研究では、金属化した DNA ヒドロゲルの表面状態を VBL の走査型電子顕微鏡を用いて評価を行うことが目的だった。

関連特許 (Patent) :

なし

※実験 (Experimental) :

走査型電子顕微鏡 S4300, S5200

※結果と考察 (Results and Discussion) :

走査型電子顕微鏡 S4300, S5200 (Hitachi)を用いて、金属化した DNA ヒドロゲルの表面状態を評価した。金属化した DNA ヒドロゲルを乾燥させて、残った金属フィルムを走査型電子顕微鏡で観察したが、表面上特定の構造が見られなかった。

※その他・特記事項 (Others) :

これから、金属化した DNA ヒドロゲルを超音波で壊して、乾燥したサンプルを同じく走査型電子顕微鏡を用いて検討する予定。

共同研究者等 (Coauthor) :

なし

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0024  
 \*支援課題名 (日本語) : 超臨界流体噴霧による天然有価物の微粒子化  
 \*Program Title (in English) : Microparticulation of valuable substances by supercritical fluid  
 \*利用者名 (日本語) : 後藤元信  
 \*Username (in English) : Motonobu Goto  
 \*所属名 (日本語) : Nagoya University  
 \*Affiliation (in English) : 名古屋大学

※概要 (Summary) :

超臨界CO<sub>2</sub>と食物由来疎水性色素を溶解した有機溶媒を、同軸二重ノズルの内管と外管から各々噴射して、均一混合することにより、溶媒溶存色素を超臨界CO<sub>2</sub>で貧溶媒化することで、従来技術では製作が困難だった、疎水性色素のサブμm粒子を作成した。また、水熱抽出した食品中機能性物質を、加圧水状態で高速噴霧することにより、連続的にμm粒子化することに成功した。

※実験 (Experimental) :

その際、超臨界CO<sub>2</sub>の物性が敏感に変化する、圧力(10~14MPa)・温度(40~50℃)の条件域において、得られるカルテノイド粒子の粒径分布との関連性を電子顕微鏡観察によって把握した。また、有機溶媒と超臨界CO<sub>2</sub>の流量比も調整し、カルテノイドのサブμm粒子化に適した条件を解明した。

また、水熱抽出においては、抽出温度を150~190℃において変化させるとともに、流量も変化させ、粒径

分布に及ぼす影響を解明した。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

水熱抽出の結果を例に示す。抽出温度が高くなるに従い、粒径分布が広がると共に、形状についても下図にみられる変化を、電子顕微鏡観察により解明した。これは、抽出水に含まれる糖濃度が高くなり、高速噴霧の際に、生成微粒子同士が相互に凝集したものと考えられる。本電子顕微鏡観察により、当初の研究計画を達成できた。

共同研究者等 (Coauthor) :

Siti Machmudah

Wahyudiono

論文・学会発表

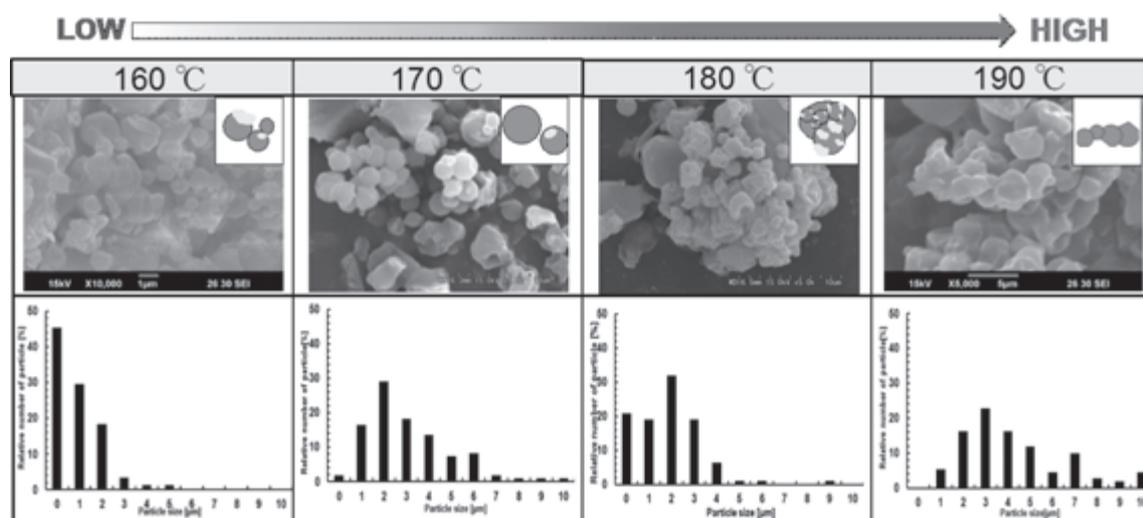
(Publication/Presentation) :

分離技術会年会 2件

(優秀発表賞を受賞)

日本食品工学会年会 2件

(優秀発表賞を受賞)



## Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0025  
\*支援課題名 (日本語) : 人工骨用無機/有機複合材料の表面構造解析  
\*Program Title (in English) : Analysis of Surface Structures on Inorganic/Organic Composites for Artificial Bone  
\*利用者名 (日本語) : 大槻主税  
\*Username (in English) : Chikara Ohtsuki  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学 大学院工学研究科  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

### ※概要 (Summary) :

生体骨を修復するための複合材料には骨との高い親和性が要求される。体液環境において表面に骨類似アパタイトを沈着する材料は、骨欠損部において高い組織親和性を示す。この骨類似アパタイトの形成は、材料表面の形態と組成により支配されている。本実験では、人工骨用複合材料の表面形態と組成を調べた。

### ※実験 (Experimental) :

人工骨用材料としてリン酸三カルシウム(TCP)/ポリメチルメタクリレート(PMMA)複合体を作製した。この複合体の表面形態を走査電子顕微鏡(SEM, SEM5200, Hitachi, Ltd.)で観察した。さらに、エネルギー分散型X線分光装置 (EDX, EX-250, Horiba, Ltd.)を用いて Ca 元素の分布をマッピング分析した。

### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

SEM 像と EDX の結果を図 1 に示す。TCP は、PMMA の粒子の間に存在することが確認された。TCP の露出面積や露出する頻度を、Ca 元素の分布から計算で推定できた。TCP/PMMA 複合体をヒトの血漿を模倣した水溶液 (擬似体液) に浸漬したところ、TCP と PMMA 粒子の界面が多くなるほど、骨類似アパタイトの形成が促進される現象が認められた。

### ※その他・特記事項 (Others) :

該当なし。

### 共同研究者等 (Coauthor) :

該当なし。

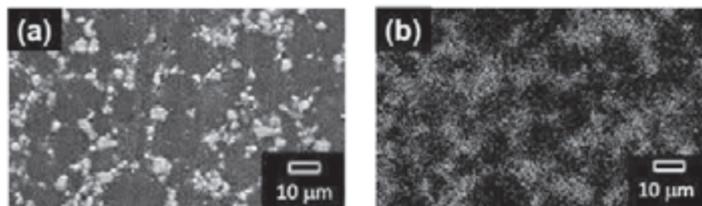


図 1. リン酸三カルシウム(TCP)/ポリメチルメタクリレート(PMMA)複合体の表面。(a)SEM 像、(b)と Ca マッピングの結果。

### 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

1. 中北行紀, 金 日龍, 菊田浩一, 大槻主税, “リン酸カルシウムを含む有機-無機複合材料表面における骨類似アパタイト形成反応”, 第 44 回日本セラミックス協会東海支部 東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー, ホテル ウェルシーズン浜名湖, 静岡, 2012 年 6 月 28~29 日. [東海若手セラミスト懇話会 最優秀発表賞 受賞.]
2. 中北行紀, 金 日龍, 菊田浩一, 大槻主税, “ $\alpha$ -リン酸三カルシウム/ポリメチルメタクリレート複合体のアパタイト形成能”, 公益社団法人日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学, 京都, 2012 年 3 月 19~21 日.

### 関連特許 (Patent) :

該当なし。

## [様式 2] ナノテクノロジープラットフォーム 利用報告書

＊課題番号 : F-12-NU-0027  
 ＊支援課題名 (日本語) : 磁気記録用ビットパターンド媒体の研究  
 ＊Program Title (in English) : Bit patterned media for ultra high density magnetic recording  
 ＊利用者名 (日本語) : 岩田聡  
 ＊Username (in English) : Satoshi Iwata  
 ＊所属名 (日本語) : 名古屋大学 工学研究科 量子工学専攻  
 ＊Affiliation (in English) : Department of Quantum Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) :

現在のハードディスクドライブ (HDD) の記録媒体は記録密度 1 Tbit/in<sup>2</sup>が限界であると言われている。一方、微細加工によりビットを定義するビットパターン媒体が次世代の記録媒体として注目されている。

ビットパターン媒体実用化には、ビット位置ばらつき、反転磁場分布が小さく、安定なヘッド浮上を可能とする表面平坦性に優れた媒体を低価格に大量に生産できる加工方法の開発が必要となる。これまでに我々は、これらを満足する手法としてイオン照射法に着目し、イオン照射型CrPt<sub>3</sub>パターン媒体の作成と、これが超高密度パターン媒体の候補となりうることを示してきた[1-3]。本研究ではCrPt<sub>3</sub>に比べて生成温度が低いMnGaについて検討した。

※実験 (Experimental) :

8 元マグネトロンスパッタを用い、Cr (2 nm) / MnGa 15 nm) / Cr (20 nm) / MgO(001)基板を作製した。イオン照射はイオン注入装置により 30 keV Kr<sup>+</sup>イオンを照射した。膜構造は薄膜X線回折により評価した。イオン照射型のMnGaパターン膜は、電子ビーム露光装置により形成したZEP520Aレジストパターンをマスクとし、30 keV Kr<sup>+</sup>イオンを照射することで作製した。残レジストは反応性イオンエッチングにより除去した。パターン媒体の表面構造は原子間力顕微鏡 (AFM) により、磁区構造は磁気力顕微鏡 (MFM) により観察した。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

図 1 は 80 nm ピッチ (ビットサイズ 50 nm, スペース 30 nm) のイオン照射型 MnGa ビットパターン膜の MFM 像である。非照射領域では磁気コントラ

スが得られ、MnGa 膜の磁化が膜法線方向を向いている。一方照射領域では中間コントラストとなっており、イオン照射により非磁性化している。膜表面形状は示していないが表面凹凸 1 nm 以下の非常にフラットなものが得られている。このように表面平坦性に優れた薄膜上に微細な磁気パターンを形成できることが分かった。

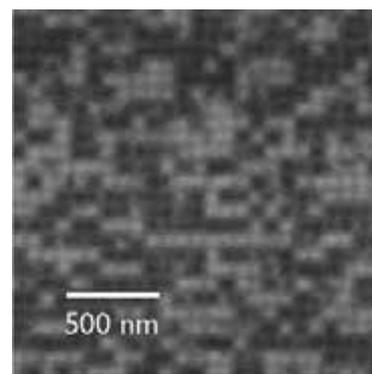


図 1 MnGa ビットパターン膜の MFM 像

※その他・特記事項 (Others) :

参考文献

- [1] T. Kato et al., J. Appl. Phys., **105**, 07C117 (2009).
- [2] T. Kato et al., J. Appl. Phys., **106**, 053908 (2009).
- [3] T. Kato et al, IEEE Trans. Magn., **46**, 1671 (2010).

共同研究者等 (Coauthor) :

加藤剛志, 大島大輝, 徐倩茜, 谷本昌大

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- [1] Q. Xu et al., J. Appl. Phys., **111**, 07B906 (2012).
- [2] Q. Xu et al., IEEE Trans. Magn., **48**, 3406 (2012).
- [3] D. Oshima et al, 12th Joint MMM/Intermag Conference, Chicago, USA, (2013).

関連特許 (Patent) :

- [1] 松本ら, 特開 2009-99182

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0028  
\*支援課題名 (日本語) : SEMによるHeイオン照射タングステン材の観察  
\*Program Title (in English) : SEM analysis of He<sup>+</sup> irradiated tungsten materials  
\*利用者名 (日本語) : 吉田 朋子  
\*Username (in English) : Tomoko Yoshida  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学  
\*Affiliation (in English) : Nagoya University

※概要 (Summary) :

核融合分野で近年、1000-2000Kの温度領域において 100eV以下の低エネルギーHeイオンを照射するとタングステン(W)表面にナノサイズレベルの樹枝状構造が発現することが報告されている。本研究ではHe<sup>+</sup>を照射したタングステン材料表面をSEMによって観察することによって、樹枝状構造の長さや幅について知見を得ると共に、タングステン材料が高表面積化されていることを確認した。

程度のHeバブルが存在し、表面には数nm程度の膜があることも確認した。この試料のW4f領域XPSスペクトルには0 価のWに由来する 30.8, 33.0eVのピークの他に、35.5, 37.6eVにW<sup>6+</sup>に帰属されるピークが現れたことから、He<sup>+</sup>照射後大気に晒すことによって試料表面にWO<sub>3</sub>膜が生成したことが分かった。

一方、He<sup>+</sup>照射W試料を 473Kで加熱処理すると、表面のWO<sub>3</sub>割合は増加したが、樹枝状構造に顕著な変化は認められなかった。

※実験 (Experimental) :

直線型ダイバータプラズマ模擬試験装置NAGDIS-IIを用いてHeプラズマ (He<sup>+</sup>) を入射エネルギー70eVで金属W板(8mm×8mm)に1×10<sup>25</sup>/m<sup>2</sup>照射した。照射時の試料表面温度は1300Kであった。照射前のW板は光沢があり銀白色であったが、照射後には光沢が無く黒色を呈していた。Heプラズマ照射前後の板状試料の一部を、電気炉を用いて大気中 473 K で加熱処理し、試料表面を酸化させた。これら各試料について、SEM (SEM4300) を用いて表面の構造観察を行った。

※その他・特記事項 (Others) :

(今後の予定)

He<sup>+</sup>照射後の試料表面を酸化して得られるタングステン酸化物を用いて光触媒的メチレンブルーの分解実験を行う。分解反応前後の試料表面に構造変化があるかどうかをSEM観察より明らかにしたい。

共同研究者等 (Coauthor) :

梶田信准教授 (名古屋大学エコトピア科学研究所)  
大野哲靖教授 (名古屋大学大学院工学研究科)

論文・学会発表

(国際学会)

Helium plasma irradiated tungsten oxide as a new visible-light response photocatalyst  
T. Yoshida, S. Kajita, R. Etoh, H. Yoshida, N. Ohno,  
15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, July 3, 2012,  
Munich, Germany

※結果と考察 (Results and Discussion) :

He<sup>+</sup>照射によって、試料表面には平均幅数十nm程度の樹枝状構造が発現していることを確認した。Krガスをを用いた吸着実験から、He<sup>+</sup>照射後は照射前に比べて表面積が10倍程度に大きくなっていることが分かった。TEM観察により、樹枝状構造内部には直径10nm

## Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0029  
\*支援課題名 (日本語) : 高分子膜へのAl薄膜の真空蒸着  
\*Program Title (in English) : Vacuum deposition of Al thin layer on polymer membrane  
\*利用者名 (日本語) : 高木賢太郎  
\*Username (in English) : Kentaro Takagi  
\*所属名 (日本語) : 工学研究科機械理工学専攻  
\*Affiliation (in English) : Dpt. Mechanical Sci. & Eng., Graduate School of Eng.

### ※概要 (Summary) :

目的は、高分子膜(Nafion)に Al などの金属薄膜を表面に形成しガスバリアとすることである。乾燥した Nafion, ならびに湿潤した Nafion を紫外線硬化樹脂でパックしたものに対して金属薄膜を表面に蒸着することを考えた。

当初の予定では、真空蒸着装置を用いる予定であったが、低真空で蒸着を行う必要があるため、齋藤様、岸本先生に相談を行った。その結果、電子顕微鏡の観察の前処理に用いる装置であるイオンコータを用いて容易に金属(Au)薄膜を形成できることがわかり、それを使用してガスバリア膜の形成が可能かどうかを検討した。

### ※実験 (Experimental) :

乾燥した Nafion 膜, 湿潤した Nafion 膜をそれぞれ紫外線硬化樹脂でコーティングする。続いてイオンコータを用いて試料表面に Au 薄膜の形成を試みた。湿潤した Nafion 膜を含む試料のガスバリア性については、質量を計測することによって膜内の水分の質量比を求め、確認した。

### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

乾燥した Nafion 膜をパックした試料については表面に Au 薄膜を形成できることを確認した。湿潤した Nafion 膜をパックした試料については、イオンコータによる処理の後で膜が変形し、質量も減少していた。そのため、膜内の水分がイオンコータの処理によって

蒸発してしまったと考えられる。

### ※その他・特記事項 (Others) :

内部に水分が含まれる場合、紫外線硬化樹脂によるプレコーティングでは十分なガスバリア性を確保することが困難である。そのため、可能であれば今後別のプレコーティング手法を検討する予定である。

### 共同研究者等 (Coauthor) :

富田直紀, 井上梨

### 論文・学会発表

#### (Publication/Presentation) :

なし

### 関連特許 (Patent) :

なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0030  
\*支援課題名 (日本語) : 化合物系半導体量子井戸構造へのスピン注入に関する研究  
\*Program Title (in English) : Spin injection into compound semiconductor quantum wells  
\*利用者名 (日本語) : 谷山智康  
\*Username (in English) : Tomoyasu Taniyama  
\*所属名 (日本語) : 東京工業大学応用セラミックス研究所  
\*Affiliation (in English) : Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

※概要 (Summary) :

半導体量子井戸へのスピン注入の物理機構の解明はスピン-光変換素子の開発において特に重要である。本研究では、GaAs 量子井戸と垂直磁気異方性を有する Cu/Ni 磁性多層膜とのヘテロ構造の作製条件の探索とそれに基づくスピン注入に関する調査を行った。

※実験 (Experimental) :

名古屋大学に設置された MBE を用いて GaAs/AlGaAs 量子井戸構造を作製した。作製した量子井戸構造からのエレクトロルミネッセンス (EL) 測定を行い、量子井戸の評価を行った。また、Cu/Ni 多層膜/GaAs 量子井戸構造を作製し、スピン注入実験を行った。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

本研究において作製した量子井戸構造上に垂直磁気異方性を有する Cu/Ni 磁性多層膜を成長するための条件を見出すために、GaAs(001)基板上に Cu/Ni 多層膜を成長し、磁気異方性と膜厚、層数の関係について調査した。その結果、Cu/Ni 多層膜は層数の増加とともに垂直磁気異方性が顕著となり、Cu 層の膜厚が 9nm、Ni 層の膜厚が 3nm の試料において明瞭な垂直磁気異方性が観測された。この条件で量子井戸構造上に Cu/Ni 多層膜を成長した試料を用い、スピン注入条件下で EL の偏光解析を行った。その結果、バルク発光に基づく数%程度の電子のスピン偏極率が得られた。しかしながら、量子井戸からの EL 発光は観測さ

れなかった。

※その他・特記事項 (Others) :

今後、量子井戸発光が顕著な量子井戸試料を再度成長することで、Cu/Ni 多層膜からのスピン注入効率の定量化を実施する予定である。

共同研究者等 (Coauthor) :

名古屋大学・工学研究科 山口雅史

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

- 1) 白幡 泰浩, 伊藤 満, 谷山 智康, スピン注入源としての Cu/Ni 多層膜の作製と磁気特性, 第 17 回半導体スピン工学の基礎と応用 PASPS-17, (福岡市・九州大) 2012 年 12 月 19 日
- 2) 白幡 泰浩, 伊藤 満, 谷山 智康, Cu/Ni/GaAs(001) 多層膜における Cu/Ni 膜厚比と積層周期及び磁気特性との相関, 日本物理学会第 68 回年次大会(2013 年) (東広島市・広島大) 2013 年 3 月 26 日
- 3) Y. Shirahata, M. Itoh, and T. Taniyama, Correlation between Cu/Ni Layer Thickness and Magnetic Properties of Cu/Ni Multilayers on GaAs(001), 8th International Symposium on Metallic Multilayers, Kyoto, Japan, 20 May 2013

関連特許 (Patent) :

なし

## [様式 2] ナノテクノロジープラットフォーム 利用報告書

\*課題番号 : F-12-NU-0031  
 \*支援課題名 (日本語) : 化合物系半導体/酸化物半導体ナノワイヤ構造の評価に関する研究  
 \*Program Title (in English) : Investigation of compound semiconductor/oxide nanowire structure  
 \*利用者名 (日本語) : 石川 史太郎  
 \*Username (in English) : Fumitaro Ishikawa  
 \*所属名 (日本語) : 大阪大学  
 \*Affiliation (in English) : Osaka University

## ※概要 (Summary) :

半導体ナノワイヤは、断面の寸法が数ナノメートルから数百ナノメートル程度となる一次元の細線構造のナノ材料であり、低次元化による量子効果の発現に伴うバンド構造やバンドギャップ、電子の移動度などの性質に変化が現れる。その中で化合物半導体ナノワイヤは直接遷移型バンド構造による優れた光学特性等から、次世代の光・量子デバイスへの応用が可能な材料として期待されている。化合物半導体において利用される水蒸気酸化は、構成層間の大きな屈折率差や電流狭窄を可能にし、特に光デバイスの高機能化に有効な技術として用いられる。本研究では水蒸気酸化による化合物半導体ナノワイヤの酸化物への変換と、それを用いた化合物半導体/酸化物融合ナノワイヤの実現を目指す。ここでは分子線エピタキシー(MBE)法を用いて GaAs/AlGaAs ヘテロ構造ナノワイヤを水蒸気酸化し、酸化前後のナノワイヤの評価を行った結果について報告する。

## ※実験 (Experimental) :

結晶成長は、Si(111) 基板上にMBE法を用いて行った。成長初期は、As<sub>4</sub> フラックス  $1.3 \times 10^{-6}$  Torr とし、Ga フラックスを GaAs(001) 基板上で GaAs が 1ML/s で成長される条件で、15 分間 GaAs ナノワイヤを成長した。その後 15 分の成長中断を行い、As フラックスを  $2.5 \times 10^{-5}$  Torr に上昇させた。その後シェル層を Al<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>As を 1ML/s で成長することで形成した。最後に作製した試料に対して、435°C、2 時間水蒸気酸化を行った。作製した試料に対して、Hitachi-S5200 装置を用いた走査型電子顕微鏡(SEM) 測定、エネルギー分散型X線分光法(EDX) 測定を行い評価した。

## ※結果と考察 (Results and Discussion) :

作製した試料に対する SEM 測定を行ったところ、およそ長さ 3  $\mu$ m、直径 300nm の、良好なコア-シェル型ナノワイヤが形成されていることが確認できた。ワイヤ直径及びコア層、シェル層の厚さは先端から根元まで均一である。ワイヤ中の EDX 測定結果を図 1 に示す。ナノワイヤがコア部分とシェル部分ともにほぼ完全に酸化され、GaOx/AlGaOx ヘテロ構造ナノワイヤへと変化していることが確認された。一部ワイヤの中心に濃度の高い As の残留が確認できたことから、水蒸気酸化の条件を調整することで、化合物半導体/酸化物コアシェルナノワイヤの作製も可能だと考えられる。



図 1. EDX 測定結果

## ※その他・特記事項 (Others) :

- ・今後の課題
- 1. 酸化条件を変化させた試料に対する同様の測定。
- ・参考文献
- 1. Y. Araki, M. Yamaguchi and F. Ishikawa, *Nanotechnology*, 24, 065601, 2013.

## 共同研究者等 (Coauthor) :

名古屋大学大学院工学研究科 山口雅史

## 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

1. 日比他, 化合物半導体水蒸気酸化による酸化物ヘテロ構造ナノワイヤの形成, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会.

関連特許 (Patent) : なし

Research Report in Nanotechnology Platform

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0068  
\*支援課題名 (日本語) : NEA表面を利用した伝導電子エネルギーの測定  
\*Program Title (in English) : Energy Measurement of Conduction Electron Utilizing NEA Surface  
\*利用者名 (日本語) : 宇治原 徹  
\*Username (in English) : Toru Ujihara  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

※研究概要 (Summary of Research) :

負の電子親和性(Negative electron affinity: NEA)表面からの電子放出を利用する、伝導帯を伝導する電子をそのまま真空中に取り出し、その運動エネルギーを角度分解光電子分光法により測定する可視光励起光電子分光 (Visible light Photoemission spectroscopy: VPS)法を提案し、GaAs バルク結晶の伝導帯観察を行った。

※実験 (Experimental) :

試料には p-GaAs(001)基板を用い、[110]方向に対し角度分解 VPS 測定を行った。FE-SEM(SEM-5200, Hitachi)を使用して、試料の観察を行った。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

中間バンド型太陽電池は、動作中の中間バンドや伝導帯中の電子状態を綿密に設計し、高効率化を実現していく必要がある。よって、実際に作製した試料中の伝導電子を観察し、新たな試料構造に反映させるというプロセスが重要となる。しかし、これまで伝導電子のエネルギーの測定が困難であったため、このプロセスが中間バンド型太陽電池の研究を加速させるうえで妨げとなっていた。そこで、我々は負の電子親和性 (Negative electron affinity: NEA)表面からの電子放出を利用することで、伝導帯を伝導する電子をそのまま真空中に取り出し、その運動エネルギーを角度分解光電子分光法により測定する手法を提案している。NEA 表面では真空準位が急激に下がり、伝導帯の底

よりも低い位置にある。そのため伝導帯中の電子はそのまま真空中へ取り出される。可視光程度のエネルギーの光で励起された電子を測定する手法であることから、我々は本手法を可視光励起光電子分光(VPS)法と呼んでいる。本研究では VPS 法の確立のために、GaAs バルク結晶の伝導帯観察により手法の検証を行った。

試料には p-GaAs(001)基板を用い、[110]方向に対し角度分解 VPS 測定を行った。角度スペクトルのピーク位置から、0° のとき最も低エネルギーとなり、角度に対して放物線状に変化することがわかった。この形状は理論的な GaAs の分散形状と同じであり、本手法が伝導帯の観察方法として有効であることが示された。

※その他・特記事項 (Others) :

・今後の課題

理論的な GaAs の伝導帯底と比較して、観測されたスペクトルのなかで最もエネルギーの低い位置が理論的な伝導帯底より 30 meV 程度高い位置にあることがわかる。このずれの原因としては NEA 表面の劣化などが考えられるが、今後調査していく予定である。

共同研究者等 (Coauthor) :

市橋 史朗、志村 大樹、原田俊太(助教)、桑原真人(助教)、田川 美穂(准教授)、伊藤 孝寛(准教授)

論文・学会発表

(Publication/Presentation) : なし

関連特許 (Patent) : なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

- \*課題番号 : F-12-NU-0069
- \*支援課題名 (日本語) : GaAs(110)基板上へのCs/GaAs NEA表面の形成と評価および(001)基板との比較を通じたCs/GaAs表面構造の研究
- \*Program Title (in English) : Formation and characterization of Cs/GaAs NEA surface on (110) and (001) substrates.
- \*利用者名 (日本語) : 田渕雅夫
- \*Username (in English) : Masao TABUCHI
- \*所属名 (日本語) : 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
- \*Affiliation (in English) : Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University

※概要 (Summary) :

半導体結晶(典型的には GaAs)表面に、適切に制御しながら Cs と酸素を吸着させることで、結晶外表面近傍の真空準位が、母体の半導体の伝導帯より低くなっている状態を作れる。このような表面を電子親和力が負になった表面という意味で、NEA(negative electron affinity)表面と呼ぶ。半導体に照射などでキャリアを励起すると、NEA 表面では伝導帯のバリアが薄いため比較的容易に電子を引き出すことができる。このため NEA 表面は高効率、低エミッタンスで照射で電子放出を制御可能なフォトカソード作製に用いられる。一方で、NEA 表面は超高真空中で作製されるもので、常圧下に取り出すことはできず、取り扱いの難しさや真空環境の悪化に対する耐久性の低さが問題となっている。

我々は、この Cs/GaAs NEA フォトカソードの耐久性を上げることが目的に、母体の半導体結晶側でのバンド構造の最適化を行う研究、放射光を用いて表面構造を解析し、その理解から耐久性の高い表面構造作製を目指す研究などを行ってきた。

このような研究の中で、母体の半導体結晶側のバンド構造をコントロール技術として、名古屋大学 VBL が所有する、化合物半導体薄膜結晶成長装置の一つ、III-V 族化合物半導体 MBE 装置を利用した。また、NEA 表面作製装置に持ち込む半導体表面の清浄さを確保する技術として、同 MBE 装置で半導体表面に

As 薄膜を形成し、これを加熱により分解剥離可能な保護膜として利用することも行なっている。

※実験 (Experimental) :

- 1) 名古屋大学 VBL に設置された MBE 装置を利用して、半導体量子構造を作製し、NEA 表面作製に適したバンド構造を持った半導体結晶とすることを目指した。
- 2) 名古屋大学 VBL に設置された MBE 装置を利用して超高真空中で半導体結晶を過熱することで清浄表面を得、同じ装置中で表面に As 薄膜を形成することで表面の保護膜とした。この結晶を、NEA 表面作製装置に導入し、NEA 表面作製プロセスの前に加熱によって As 膜を剥離すると、MBE 装置中での結晶成長直後または加熱洗浄直後と同じ清浄な表面を得ることができ、作製される NEA 表面の寿命や耐久性を上げることができると期待される。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

平成 24 年度は、主に実験 2) の目的で MBE 装置を利用した。保護膜を付けた結晶を使うことで、良好な NEA 表面を再現性良く得ることができ、放射光を用いた表面評価が可能となった。この結果、GaAs(110)表面と(001)表面では Cs 吸着の仕方が異なることが明らかになった。

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

- 1) Analysis of Cs/GaAs NEA surface by XAFS, M. Tabuchi et al., 国際会議 XAFS15, I1274, Bejin, China, 2012 年 7 月 22-28 日。

関連特許 (Patent) : なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0070  
\*支援課題名 (日本語) : GaN系半導体微細構造の作製と評価に関する研究  
\*Program Title (in English) : Study on a sub-micron structure of GaN related semiconductor  
\*利用者名 (日本語) : 山口雅史  
\*Username (in English) : Masahito YAMAGUCHI  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻  
\*Affiliation (in English) : Dept. of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya Univ.

※概要 (Summary) :

InGaN は、In 組成比を調整することで発光波長が可視光全域をカバーすることのできる材料として期待されている。しかし、高 In 組成 InGaN は、In と Ga の a 軸方向の格子不整合、およびそれに伴うピエゾ電界により、高品質・高効率化が難しい。一方、GaN 系ナノワイヤは、結晶性がよく光学的特性にも優れていることが知られている。そこで、本研究では、(111)Si 基板上に欠陥が極めて少ない高品質 InGaN ナノワイヤ結晶を成長し、その成長温度を変化させたときの InGaN ナノワイヤ中の In 組成への影響を評価して考察を行った。また、デバイス応用に向けた架橋 GaN ナノワイヤの成長についても実験を行った。

※実験 (Experimental) :

自然酸化膜を除去した(111)Si 基板、あるいはレーザー描画装置と ICP エッチング装置により加工した(110)Si 基板上に MBE 法を用いてバッファ層を介さずに成長温度を変化させて GaN および InGaN ナノワイヤの成長を行った。評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM : S-5200) およびカソードルミネッセンス (CL) 法を用いた。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

成長温度 650°C で(111)Si 基板上に成長した InGaN ナノワイヤの断面 SEM 像から、長さ 700-720 nm、直径 40-50 nm の高密度の InGaN ナノワイヤが(111)Si 基板に垂直に成長できることが確認できた。また、成長温度を上げるにつれて、ワイヤ長が短くなる傾向が見られたが、直径に変化は見られなかった。

成長温度を変化させた InGaN ナノワイヤの室温 CL スペクトルから、成長温度が高くなるにつれて In の脱離が多くなっていることがわかった。

一方、基板に垂直な(111)面を有するトレンチ加工を施した(110)Si 基板において、GaN ナノワイヤの成長を行ったが、GaN ナノワイヤは(111)面に垂直に成長することなく、原料である Ga の分子線の方向に依存したような成長を示した。また、面方位にも依存せずに(110)Si 基板上にも成長することがわかった。

※その他・特記事項 (Others) :

今後は、発光特性や結晶性評価をすることで、InGaN ナノワイヤ成長メカニズムを解明し、高品質 InGaN ナノワイヤの成長条件を確立することが課題である。

共同研究者等 (Coauthor) :

天野浩, 本田善央, 田畑拓也, 中川慎太, 水谷駿介

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

H. Murotani, *et al.*, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, Oct. 14-19, 2012, Sapporo, MoP-PR-8

T. Tabata, *et al.*, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, Oct. 14-19, 2012, Sapporo, ThP-GR-34

S. Nakagawa, *et al.*, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, Oct. 14-19, 2012, Sapporo, ThP-GR-35

他, 国内会議 6 件

関連特許 (Patent) :

該当無し

## [様式 2] ナノテクノロジープラットフォーム 利用報告書

## Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

＊課題番号 : F-12-NU-0071  
 ＊支援課題名 (日本語) : シリコンナノデバイス及び分子・バイオCMOS融合デバイスの研究  
 ＊Program Title (in English) : Research on silicon nano devices and BioCMOS devices  
 ＊利用者名 (日本語) : 中里 和郎  
 ＊Username (in English) : Kazuo Nakazato  
 ＊所属名 (日本語) : 名古屋大学 工学研究科 電子情報システム専攻  
 ＊Affiliation (in English) : Department of Electrical Engineering and Computer Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) :

金属錯体分子は、有機分子と遷移金属を組み合わせることにより、任意の構造を分子設計できる特徴がある。金属錯体の電子伝導は非常に興味深い、両端を金属に接続して電気的特性を見た例はほとんどない。

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を実現するために、シリコン基板上に電極を形成し、金属錯体超分子を形成し、その電子伝導を測定する。

※実験 (Experimental) :

シリコン基板上に酸化膜および ITO 電極を形成した後、ITO 電極をパターンニングする。その後、EB蒸着により薄い酸化膜をデポする。電子線描画装置を用いて酸化膜に 20-150nm の穴を形成し、金属錯体分子を ITO 表面のみに吸着させる。その後、Au 電極を形成し、パターンニングすることにより、面積の定まった Au-金属錯体分子-ITO 構造を形成し、プローバにより電気特性を計測する。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

金属錯体の電子伝導が 2 つの伝導、すなわち、巨視的量子トンネル(super-exchange)とホッピング伝導(trap-limited space-charge-limited current)の共存として表されることが明らかになった。これは金属錯体超分子が単電子デバイス(single-electron device)の伝導機構を示すことを示している。

※その他・特記事項 (Others) :

・今後の課題  
ナノ領域で金属錯体分子を形成することにより、室温単電子デバイスの実現を図る。

※共同研究者等 (Coauthor) :

中央大学理工学部応用化学科無機物質創成化学 芳賀正明 教授  
東京大学大学院理学系研究科化学専攻 西原 寛 教授

山形大学理学部物質生命化学科 金井塚 勝彦 テニユアトラック助教

※論文・学会発表

※(Publication/Presentation) :

中里和郎、化学集積素子ー化学と半導体の融合デバイス、未来材料 vol.12, No. 12, pp.22-28, 2012  
中里和郎、化学集積素子ー化学と半導体との融合による新しい素子の創製 (招待講演), 第 60 回応用物理学会春期学術講演会, 厚木, 2013 年 3 月 27 日-30 日

※関連特許 (Patent) :

なし

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0072  
\*支援課題名 (日本語) : グラフェンの合成とカーボンナノチューブ/金属接合特性の評価  
\*Program Title (in English) : Synthesis of Graphene and Measurement of Carbon Nanotube/Metal Contact Properties  
\*利用者名 (日本語) : 齋藤弥八  
\*Username (in English) : Yahachi Saito  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学  
\*Affiliation (in English) : Nagoya University

※概要 (Summary) :

1) グラフェンの絶縁基板上への直接成長させすことを目指して、SiO<sub>2</sub>/Si上に堆積したアモルファスカーボン (a-C) を触媒金属で覆い、熱処理する事によりグラフェンに変化させ、その構造を明らかにした。  
2) カーボンナノチューブ(CNT)と金属電極とのコンタクトについて、金(Au)を電極に用いて、CNT/Au 電極接合の形成過程を TEM 高分解能観察と電気伝導特性の同時計測により明らかにした。

※実験 (Experimental) :

1) Si基板上にSiO<sub>2</sub>膜を形成するためにECSスパッタ装置を用いた。a-Cおよび触媒金属であるFeの堆積には蒸着装置を用いた。  
2) Au 電極の形成と Au ナノ粒子の形成のために蒸着装置を用いた。CNT および Au 電極を TEM 中でマニピュレートして、接合の形成と電気測定をその場で行った。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

1) 熱処理後のFe/a-C/SiO<sub>2</sub>/Siを断面TEM観察することにより、SiO<sub>2</sub>/Siの上に5-7層から成る多層のグラフェンが形成されることが分かった。  
2) 先端の閉じたCNT先端をAu電極に押し当てた時のCNT/Au接合部のコンダクタンスは単位面積当りの0.43±0.09 μ S/nm<sup>2</sup>であった。一方、先端の開いたCNTを用いた場合は、コンダクタンスが上昇し 1.8±0.3 μ S/nm<sup>2</sup>であった。

※その他・特記事項 (Others) :

・用語説明  
グラフェン: 炭素原子がハニカム (蜂の巣) 構造に配列した一原子厚さの2次元シート  
カーボンナノチューブ: グラフェンが円筒状に丸まった中空の管

共同研究者等 (Coauthor) :

安坂幸師 (Koji Asaka)  
中原 仁 (Hitoshi Nakahara)  
荻田基志 (Motoyuki Karita)  
塚本康裕 (Yasuhiro Tukamoto)  
宮原亮 (Ryo Miyahara)  
長谷部洋平 (Yoh-Hei Hasebe)

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

M. Karita, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito: "In situ TEM study on changes in structure and electrical conductance of carbon nanotube-gold contact induced by local joule heating", J. Mater. Sci. **48**, 936-940 (2013)  
荻田基志, 安坂幸師, 中原仁, 齋藤弥八「その場高分解能電子顕微鏡法によるカーボンナノチューブ/金ナノ粒子接合の電気伝導測定」第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013年3月29日, 神奈川工科大学

関連特許 (Patent) :

なし

課題番号 : F-12-NU-0073  
 支援課題名 (日本語) : 次世代半導体デバイスのための材料およびプロセス開発研究  
 Program Title (in English) : Research and development of materials and processing for next generation semiconductor devices  
 利用者名 (日本語) : 中塚理、横井淳、田岡紀之、坂下満男、財満鎮明  
 Username (in English) : Osamu Nakatsuka, Jun Yokoi, Noriyuki Taoka, Mitsuo Sakashita, Shigeaki Zaima  
 所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

**概要 (Summary)** : CMOS高性能化に向けてより高いキャリア移動度を実現するGe(110)面を用いたMOSFETが期待されている。一方、フェルミレベルピンニング (FLP) によるショットキー障壁高さ (SBH) 制御の困難性による金属/n型Ge界面の高いコンタクト抵抗が懸念されている。本研究では、Ge(110)MOSFETの実用化に向けて、金属/Ge(110)界面の電気伝導特性の解明と制御を目指し、NiGe/Ge(110)コンタクトにおける結晶構造および電気伝導特性の評価を行った。その結果、エピタキシャルNiGe/Ge(110)コンタクトの形成により、FLPが解消され、SBHの低減を実現できることを実証した。

**実験 (Experimental)** : n型およびp型Ge(110)基板をフッ酸および超純水を用いて洗浄後、超高真空中における熱処理によってGe清浄表面を形成した。続けて超高真空中、室温において、膜厚 20 nmのNi層を電子銃蒸着した。試料を大気中に取り出し、350°C~600°Cの窒素雰囲気中熱処理によってNiジャーマナイド層を形成した。さらにAl電極を表裏両面に形成し、Schottkyダイオードを作製した。作製した試料の構造を、高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM) によって観察した。各温度で熱処理を施したNi/Ge(110)試料に対して、X線回折法 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて結晶性の評価を行った。

**結果と考察 (Results and Discussion)** : HRSEM観察によって、所望の試料構造の形成を確認した。XRDおよびTEM分析によって、Ge(110)基板上においてNiGe(100)//Ge(110)、NiGe[001]//Ge[100]の関係性を有するエピタキシャルNiGe層が一定の領域で形成されることがわかった。一方、Ge(001)系の場合においては、特定の配向性を示さない多結晶NiGe層が形成される。

次に NiGe/Ge(110)試料の電流密度-電圧 (J-V) 特性

から SBH を評価した。550°C熱処理で形成したNiGe/n-Ge(110)試料の各測定温度におけるJ-V特性をFig. 1に示す。NiGe/n-Ge(110)のJ-V特性は良好な熱放出伝導を示す。更に同試料のJ-V特性から評価されたSBHは0.45~0.48 eVとなり、多結晶NiGe/n-Ge(001)系のSBH(0.61 eV)と比較して、より低い値が得られた。この結果は、エピタキシャルNiGe/n-Ge(110)界面におけるFLP解消の結果としてのSBHの低下を示唆している。

NiGe/p-Ge(110)試料の各測定温度におけるJ-V特性をFig. 2に示す。一般に、金属/p-Ge界面におけるJ-V特性はFLPによる低いSBHに起因して、Ohmic特性を示すことが知られている。しかし、今回のNiGe/p-Ge(110)界面から得られたJ-V特性には整流性が現れており、その傾向は低温になるに従って顕著である。この試料のSBHは0.16 eVと評価された。n型およびp型のNiGe/Ge(110)から得られたSBHの和は0.61~0.64 eVと、Geのバンドギャップに近くなることから、一般的な金属/Ge界面に比べてFLP状態の変調が示唆される。同様のSBHの変化は、エピタキシャルFe<sub>3</sub>Si/Ge(111)やエピタキシャルMn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>/Ge(111)系においても報告されている[1, 2]。

以上の結果より、Ge(110)上において、エピタキシャルNiGe/Ge(110)界面が形成される結果、従来のFLPが局所的に解消され、一部の領域においてSBH変調が生じることが明らかになった。

**その他・特記事項 (Others)** : 参考文献 [1] K. Yamane *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 162104 (2010). [2] T. Nishimura *et al.*, Microelectron. Eng. **88**, 605 (2011).

**論文・学会発表 (Publication/Presentation)** :

1. “NiGe/Ge(110)コンタクトにおける電気伝導特性の評価”, 横井淳, 中塚理, 田岡紀之, 坂下満男, 財満鎮明, 第12回日本表面科学会中部支部 学術講演会, 2012年12月22日, 名城大学名駅サテライト.

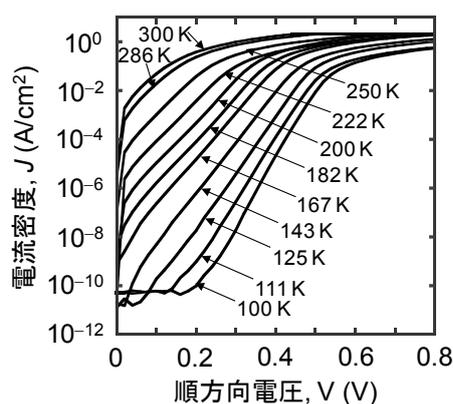


Fig. 1. J-V characteristic of the NiGe/n-Ge(110) contact after annealing at 550°C for various measurement temperatures.

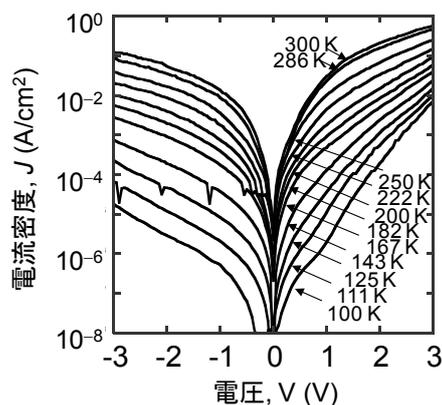


Fig. 2. J-V characteristic of the NiGe/p-Ge(110) contact after annealing at 550°C for various measurement temperatures.

Sample of Nanotechnology Platform Users' Report

\*の付いている項目は必ず入力してください。

\*課題番号 : F-12-NU-0074  
\*支援課題名 (日本語) : 1 分子DNA解析ナノデバイス開発  
\*Program Title (in English) : Nanodevices for single DNA molecular analysis  
\*利用者名 (日本語) : 馬場嘉信  
\*Username (in English) : Yoshinobu Baba  
\*所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
\*Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) :

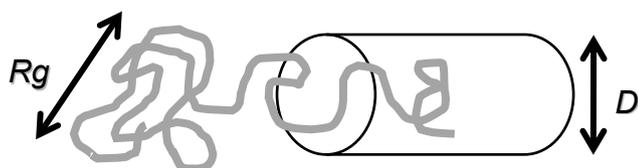
1 分子 DNA のコンフォメーション解析のために必要なナノ構造の構築とナノ構造の評価のための研究を実施した。

※実験 (Experimental) :

本研究では、段差計を利用して、実験を行った。1 分子 DNA のコンフォメーションを解析するには、DNA の Persistence length である 50 nm の 2 倍以内の深さのチャンネルを構築する必要があり、本研究では、段差計により、作成したナノチャンネルの深さを精密に計測することにより、DNA コンフォメーション解析のためのナノチャンネルの構造を評価している。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

下記図に示す DNA 分子(緑色の線)を深さ D のナノ構造中に閉じ込めた際の、DNA のコンフォメーションは、以下の式で表される。



$$L(t) = L_e + (L_0 - L_e) \exp \left[ - \frac{t}{\tau} \right]$$

$$\tau = \frac{8 \pi \eta L (pw)^{2/3}}{5 k_B T D^{1/3}}$$

本研究では、D を制御することで、DNA の長さ  $L(t)$  を最大化するためのナノ構造構築を目指し、研究を行った。その結果、D が 100 nm 以下であれば、 $L(t)$  を最大化することができることを明確化した。さらに、環状 DNA において、 $L(t)$  を最大化するためのナノ構造を開発することに成功し、1 分子の環状 DNA の精密な構造解析に成功した。

※その他・特記事項 (Others) :

本研究で、開発したナノデバイスは、DNA の 1 分子コンフォメーション解析に非常に有用であることが判明し、現在、研究を継続して進めており、今後、多くの種類の DNA のコンフォメーション解析に応用を展開する予定である。

共同研究者等 (Coauthor) :

平野研 主任研究員  
産業技術総合研究所 健康工学研究部門

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

Ken Hirano, Masatoshi Ichikawa, Tomomi Ishido, Mitsuru Ishikawa, Yoshinobu Baba, and Kenichi Yoshikawa

How environmental solution condition decide the compaction velocity of single DNA molecules  
Nucleic Acids Res., 2012, 40(1), 284-289.

関連特許 (Patent) :

無し

## [様式 2] ナノテクノロジープラットフォーム 利用報告書

- \*課題番号 : F-12-NU-0075  
\*支援課題名 (日本語) : 高品位鉄砒素超伝導薄膜のMBE成長  
\*Program Title (in English) : MBE growth of high quality thin films of iron arsenic superconductors  
\*利用者名 (日本語) : 川口昂彦、坂上彰啓、森康博、角谷直紀、生田博志  
\*Username (in English) : T. Kawaguchi, A. Sakagami, Y. Mori, N. Sumiya, H. Ikuta  
\*所属名 (日本語) : 工学研究科結晶材料工学専攻  
\*Affiliation (in English) : Department of Crystalline Materials Science

### ※概要 (Summary) :

2008年以來、多くの鉄系超伝導体が発見され、新規高温超伝導体として高い注目を集めている。本研究では、 $LnFeAs(O,F)$  ( $Ln$ =ランタノイド)と $BaFe_2(As,P)_2$ の超伝導薄膜成長、および粒界接合の作製と評価を行った。また、積層型接合の作製にも取り組んだ。

### ※実験 (Experimental) :

薄膜成長には分子線エピタキシー法を用いた。粒界接合作製には、2つのMgO単結晶を貼り合わせた双晶基板を用いた。得られた薄膜に、本プラットフォームのRIEエッチング装置およびフォトリソ装置を利用してナノブリッジ構造を作製した。さらに、積層型超伝導接合の作製では、超伝導/絶縁体/超伝導の積層構造を作製後、上記装置に加えてECRスパッタ装置も利用して、接合形態に加工した。

### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

まず、 $BaFe_2(As,P)_2$ 薄膜を用いて粒界接合を作製した。作製プロセスの最適化の結果、ジョセフソン接合で期待されるRSJモデルと、磁束フローモデルの和でよく記述できる電流( $I$ )-電圧( $V$ )特性を示す接合が得られた。超伝導転移温度( $T_c$ )が29.5 Kのほぼ最適ドーブ試料で粒界角 $24^\circ$ の接合を測定した結果、臨界電流密度( $J_c$ )は、4.2 Kで $1.0 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>に達した。また、粒内 $J_c$ との比較から、粒界角とともに $J_c$ が減衰する割合が銅酸化物高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_y$  (YBCO)に比べて小さいことがわかった。さらに、NdFeAs(O,F)の粒界接合も作製し、同様の粒界角度依存性を観測した。粒界角度依存性が銅酸化物よりも弱いことは、超伝導対称

性が異なるためだと考えられる。また、 $BaFe_2(As,P)_2$ の $J_c$ は大傾角粒界でYBCOを上回っており、この系が線材応用上大きな可能性を有していることを示している。

一方、これらの粒界接合の接合抵抗は小さく、ジョセフソン接合として応用するには十分ではないことがわかった。そこで、絶縁体を用いた積層型接合の作製を開始した。現時点では、各層の成長条件および微細加工プロセスの最適化を行っており、今後、実際の接合作製を行う予定である。

### ※その他・特記事項 (Others) :

積層型接合作製には超伝導層に加え良好な絶縁層の成長手法を確立する必要がある、その上で、得られた多層膜を接合形態に加工するための微細加工プロセスを確立する必要がある。今後も本プラットフォームを活用してこれら積層型接合の作製を進める予定である。

### 共同研究者等 (Coauthor) :

田淵雅夫、宇治原徹

### 論文・学会発表

#### (Publication/Presentation) :

- A. Sakagami *et al.*, Physica C (印刷中).  
H. Ikuta, MRS Spring Meeting 2012 (San Francisco, April 9 - 13, 2012) (invited talk).  
H. Ikuta, International Symposium on High Temperature Superconductors in High Frequency Fields (HTSHFF2012) (Matsushima, May 29-June 1, 2012) (invited talk).  
H. Ikuta, 25<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity (Tokyo, Dec. 3-5, 2012) (invited talk).

＊課題番号 : F-12-NU-0078  
 ＊支援課題名 (日本語) : ヘリウム照射金属のナノ形状変化  
 ＊Program Title (in English) : Morphology changes of metal surfaces exposed to helium plasmas  
 ＊利用者名 (日本語) : 梶田 信  
 ＊Username (in English) : Shin Kajita  
 ＊所属名 (日本語) : 名古屋大学  
 ＊Affiliation (in English) : Nagoya University

※概要 (Summary) :

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、光のエネルギーを利用して働く触媒 (光触媒) であり、近年様々な分野において利用されており、光触媒特性として強力な酸化還元反応による有機物の分解作用を持っている。

一方で、タングステンなどの金属材料にヘリウムプラズマを照射することで繊維状ナノ構造やバブルホールと呼ばれるナノスケールの微細な構造が形成されることがこれまでの研究で明らかになっている。これらの微細構造は平滑な表面に比べて大きな表面積を持つため、触媒作用を向上させる可能性が指摘されている。

本研究では、酸化物が光触媒材料として広く用いられているチタンにヘリウムプラズマを照射し、チタンの表面構造変化及び表面構造変化を調べた。

※実験 (Experimental) :

実験には直線型ダイバータプラズマ模擬実験装置 NAGDIS-I 及び NAGDIS-II を使用した。試料には、機械研磨で表面処理を行ったチタンを使用した。金属試料には電圧を印加し、それによって入射イオンエネルギーをコントロールした。試料の表面温度は装置外部から放射温度計を使用して計測した。ヘリウムプラズマ照射後の試料の観察は、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) SEM5200 を利用して、表面構造の変化を調べた。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

図1にヘリウムプラズマ照射後のチタン試料の表面状態を示す。図1の(a)、(b)、(c)-1はそれぞれ SEM 像であり、図1の(c)-2はTEM像である。また、それぞれのヘリウムプラズマ照射条件を表1に示す。ヘリウムプラズマ照射条件の違いにより、チタン表面に形成する構造の違いが確認できる。

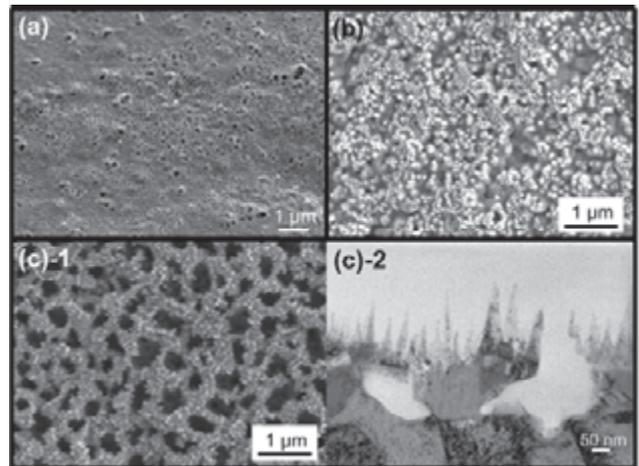


図 1: ヘリウムプラズマ照射後のチタン表面の SEM((a),(b),(c)-1),TEM((c)-2)画像。

表 1. ヘリウムプラズマ照射条件

試料	(a)	(b)	(c)
表面温度	800	800	850
入射イオンエネルギー [eV]	50	91	73
照射量 [m <sup>-2</sup> ]	3.2×10 <sup>25</sup>	3.2×10 <sup>25</sup>	2.6×10 <sup>25</sup>

※その他・特記事項 (Others) :

記入内容

今後の課題としては、チタン以外の金属での表面構造変化などを調べることが挙げられる。

共同研究者等 (Coauthor) :

北岡大輝, 矢嶋美幸, 大野哲靖

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

S. Kajita et al. J. Appl. Phys. 113, 134301 (2013).



7. 他機関との交流  
(Reports of Collaborations)



1. 「先進プラズマナノデバイスプロセスに関する研究」(共同研究)

工学研究科 電子情報システム専攻 堀 勝

豊田工業大学 大学院工学研究科 佐々木 実

- 先進プラズマナノ科学・工学を核として、省エネ・環境負荷低減に貢献するナノ先進部材の高機能化やナノ加工技術の高度化に向けた研究開発の一部である先進プラズマナノデバイスプロセスの開発に係る研究を実施した。

2. 「超高密度ラジカル装置ソース・プロセス技術の開発」(共同研究)

3. 「カーボンナノ材料の合成および応用に関する研究」(共同研究)

工学研究科 電子情報システム専攻 堀 勝

名城大学 理工学部 平松美根男

- 超高密度ラジカル装置ソース及びそれを用いた材料プロセス技術に関する研究開発を実施するとともに、カーボンナノチューブやカーボンナノウォールなどカーボンナノ材料のプラズマ CVD 技術及び合成されたカーボンナノ材料の応用に関する研究を実施した。

4. 「先進プラズマ計測・診断研究」(共同研究)

工学研究科 電子情報システム専攻 堀 勝

名城大学 理工学部 伊藤昌文, 太田貴之

- プラズマプロセス技術のモニタリング技術及び装置の構築に関する研究を実施するとともに、大気圧プラズマプロセスにおける粒子反応のメカニズム解析に関する研究を実施した。

5. 「基板上人工生体膜におけるマイクロ構造の制御」(共同研究)

工学研究科マテリアル理工学専攻 宇治原徹

フランス、フランス国立科学研究センター (CNRS) CNRS Research Engineer, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN)、Agnes Piednoir

- Piednoir 氏は約 4 ヶ月、宇治原研究室に滞在し、お互いの技術についての共有化、および共同研究を実施した。現在も共同研究は続けており、すでに共著で学会発表を実施している。また論文を作成中であり、来年度は当研究室メンバーのフランス訪問も計画中である。次世代バイオデバイス材料として期待されている基板上人工生体膜構造に関して、我々の微細構造制御技術と Piednoir 氏の高度 AFM 観察技術を融合させることで、新たな機能材料の創成を目指す。

6. 「3C-SiC 結晶成長メカニズム」(共同研究)  
工学研究科マテリアル理工学専攻 宇治原徹  
フランス、フランス国立科学研究センター (CNRS) LMI, Université Claude Bernard Lyon 1 • CNRS Researcher, Gabriel Ferro
  - 約10年前より SiC 結晶成長について、意見交換を交わしており、2010年～2011年には二国間交流事業共同研究 (SAKURA program)で共同研究を実施していた。本年度はそのフォローアップのため1週間、当該研究者を招へいた。Ferro氏は宇治原研究室を訪問し、SiCに関連する研究会にて講演を行った。また宇治原と3C-SiC結晶成長メカニズムに関する討論を行った。来年度も引き続き交流を続ける予定であり、高品質3C-SiCを目指す。
  
7. 「3C-SiC 結晶性の評価」(共同研究)  
工学研究科マテリアル理工学専攻 宇治原徹  
フランス、フランス国立科学研究センター (CNRS)、 Grenoble INP - MINATEC、 Didier Chaussende
  - 数年前から SiC 結晶成長で交流があり、2010年に宇治原が2.5ヶ月 MINATECに滞在、また、2010～2011年に二国間交流事業(SAKURA Program)を実施し、現在に至っている。SiC溶液成長については、日本とフランスが世界の最先端を走っており、SiC溶液成長技術を世界のスタンダードにすべく研究連携を行っている。本年度は Chaussende氏の共同研究者が当研究室に訪問し意見交換を行い、来年度は Chaussende氏が来日し、共同研究を実施する予定である。
  
8. 「GaN MISHET の作製」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 水谷孝, 松下電器 上田哲三
  
9. 「GaN MOCVD結晶の評価とデバイス応用」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 水谷孝, パウデック 中村文彦
  
10. 「InSb MOSFET の作製」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 水谷孝, 富山大学 前澤宏一
  
11. 「カーボンナノチューブ薄膜の形成とトランジスタ応用」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 大野雄高, Aalto 大学 (フィンランド) Esko I. Kauppinen

12. 「印刷プロセスによるカーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 大野雄高, バンドー化学 畑克彦
13. 「FWCNT を用いたフレキシブル配線・電極」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 大野雄高、東京大学 野田優
14. 「印刷プロセスにストレッチャブルカーボンナノチューブ配線の形成」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 大野雄高, 成均館大学 (韓国) Seunghyun Baik
15. 「高性能カーボンナノチューブ透明導電膜を用いた太陽電池」(共同研究)  
工学研究科量子工学専攻 大野雄高、京都大学 松田一成
16. 「スピントリカを介した GaAs 量子井戸へのスピン注入効果に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 山口雅史  
東京工業大学 谷山智康
17. 「不純物ドーピング GaAs ナノワイヤの光学特性に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 山口雅史  
宮崎大学 福山敦彦
18. 「GaNAs ナノワイヤの成長に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 山口雅史  
大阪大学 石川史太郎 (助教)
19. 「Si 基板上の InGaN ナノワイヤにおける光学的評価」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 山口雅史  
豊田工業高等専門学校 室谷英彰
20. 「Si 基板上の窒化物半導体結晶成長および評価」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 本田善央  
韓国海洋大学 (韓国) 安 亨洙
21. 「Si 基板上の窒化物半導体結晶における光学的評価」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 本田善央  
豊田工業高等専門学校 杉浦藤虎

22. 「ナノカーボンおよびナノワイヤ材料の構造制御と電子材料応用」  
工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八  
三重大学 佐藤英樹
- 磁性金属内包カーボンナノチューブや金属酸化物ナノワイヤなどのナノスケール材料の構造と形態を高分解能電子顕微鏡観察により評価する。
23. 「電界電離型イオン源エミッタの形状最適化に関する研究」  
工学研究科 量子工学専攻 齋藤弥八  
三重大学 畑 浩一
- 電界電離型希ガスイオン源(GFIS)の開発を目指して、電界誘起酸素エッチング法により作製されたタンゲステン GFIS エミッタの先端構造を透過電子顕微鏡によりナノレベルで評価する。
24. 「金属錯体超構造分子の電子伝導」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 中里 和郎  
中央大学理工学部応用化学科 芳賀 正明、金井塚 勝彦
- Si 基板上に電極を形成し金属錯体超構造体分子を吸着させて電子伝導を計測しその伝導機構を明らかにする。
25. 「配位プログラミング化学素子」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 中里 和郎  
東京大学大学院理学系研究科化学専攻 西原 寛、坂本 良太
- Si 半導体と金属錯体超構造体分子の融合による新機能デバイスを実現する。
26. 「CMOS 集積化回路による生体分子計測」(共同研究)  
工学研究科 電子情報システム専攻 中里 和郎  
日立製作所中央研究所 釜堀政男、石毛 悠
- CMOS 集積回路を用いて生体分子を計測する技術を確立する。
27. 「カーボンナノチューブによる細胞への遺伝子導入」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
フランス CNRS A. Bianco
- 植物細胞への遺伝子導入のためにカーボンナノチューブ材料開発のための研究を進めた。

28. 「DNA の超高感度検出」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
スウェーデン スtockホルム大学 M. Nilsson
- DNA の1分子検出と1分子シーケンスのための研究を進めた。
29. 「イムノピラーデバイスの開発」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
スウェーデン カロリンスカ研究所 Agneta Richter-Dahlfors
- イムノピラーデバイスの開発と臨床研究への応用を進めた。
30. 「システムバイオロジーナノデバイスに関する研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
オランダ トウェンテ大学 Albert van den Berg
- 細胞中の遺伝子のバイオロバストネスを解析するための新規デバイス開発を進め、その要素技術について論文発表した。
31. 「遺伝子治療技術開発に関する研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 馬場嘉信  
北海道大学大学院薬学研究科 原島秀吉
- 遺伝子治療の効率を向上させるためのナノデバイス開発とナノデバイス構築のためのチップ開発を行い、特許出願するとともに、論文を発表した。本成果は、ナノテクノロジーネットワークの5大成果に選ばれた。
32. 「イオン液体を用いた有機エレクトロニクス関連界面の電子構造と電子過程」(共同研究)
- 理学研究科物質理学専攻 大内幸雄  
千葉大学 上野信雄  
東京理科大学 金井要  
リンシェーピン大学 William R. Salaneck
- 近年進展の著しい有機エレクトロニクスとイオン液体を組み合わせた基礎ならびに応用研究、特に薄膜・界面の電子構造や電子過程の研究に関わる日本、スウェーデンの研究者が、共同研究、研究者交流などを通じて優れた研究成果を挙げることをめざしている。
33. 「非線形分光法を用いた有機機能性物質の表面・界面構造に関する研究」(共同研究)  
理学研究科物質理学専攻 大内幸雄

西江大学物理学科 Doseok Kim

- 赤外-可視和周波発生振動分光法を用いたソフトマターの表面構造に関する研究。とくに最近進展著しいイオン液体に注目し、イオン液体/水混合系の表面構造を明らかにした。

34. 「非線形分光を用いたイオン液体/電極界面の研究」(共同研究)

理学研究科物質理学専攻 大内幸雄

ヒューストン大学 Steven Baldelli

- 赤外-可視和周波発生振動分光法を用いたイオン液体/電極界面のナノ構造に関する共同研究。特に電極上に有機機能性物質を蒸着した場合のナノ構造生成について広範な検討を加えている。

35. 「イオン液体/電極界面での高次機能ナノプロセス技術に関する研究」(共同研究)

理学研究科物質理学専攻 大内幸雄

上海大学理学部化学系 周 尉

- イオン液体を用いた Li+電池の研究。

36. 「立体特異性リビングラジカル重合による立体規則性環状ポリマーの合成とそのステレオコンプレックス形成に関する研究」(共同研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 上垣外正己、佐藤浩太郎

工学研究科 物質制御工学専攻 八島栄次

豪州・メルボルン大学 化学生物工学科 Greg G. Qiao, Jing Ming Ren

- 立体特異性リビングラジカル重合と後反応により、末端にアルキンとアジドを有するシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルを合成し、クリック反応により環状ポリマーとし、直鎖状のイソタクチックポリメタクリル酸メチルとのステレオコンプレックス形成を検討した。

37. 「立体規則性ポリマーの動的水和物阻害剤としての研究」(共同研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 上垣外正己、佐藤浩太郎、

永井寛嗣、石竹賢次、池田直人

ノルウェー・スタバングエル大学 理工学部 Malcolm A. Kelland

- 種々のビニルポリマーの立体規則性を評価し、立体規則性が天然ガスに対する動的水和物阻害能に与える影響を明らかとした。

38. 「多分岐構造を有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の合成と物性に関する研究」(共同研究)

工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 佐藤浩太郎、上垣外正己、伊藤大介

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 宮田隆志

- 多分岐構造を有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)を合成し、多分岐構造がゲルの性質に及ぼす影響を検討した。

39. 「周期的官能基を有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の合成と物性に関する研究」(共同研究)

- る研究」(共同研究)  
工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野 佐藤浩太郎、上垣外正己、伊藤大介  
京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 秋吉一成、佐々木善浩
- 周期的に水酸基をもつポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) を合成し、疎水性基へと変換することによるナノゲル化およびその性質を検討した。
40. 「The “sugar-deficient” G-quadruplex: incorporation of aTNA in quadruplex structures」(共同研究)  
工学研究科物質制御工学専攻 浅沼 浩之  
Prof. Jean-Louis Mergny(Univ. Bordeaux, ARNA Laboratory, F-33000 Bordeaux, France.)
41. 「シンクロトロン放射光ビームラインの立ち上げ調整」(協定に基づく支援)  
工学研究科化学生物工学専攻 渡邊信久  
あいちシンクロトロン光センター
- 硬 X 線領域の 4 本のシンクロトロン放射光用ビームラインの立ち上げ調整作業を実施した。
42. 「シンクロトロン放射光を用いた好圧生物由来酵素蛋白質の耐压機構の研究」(共同研究)  
工学研究科 化学生物工学専攻 渡邊 信久  
(独) 海洋研究開発機構 海洋・極限環境生物圏領域 加藤千秋
- 深海に棲息している好圧生物由来酵素の活性が高圧力下でも保持されるメカニズムの解明と、その応用を目指した研究を進めた。
43. 「新規抗 HIV 薬の創成をめざした APOBEC3 ファミリー蛋白質の構造研究」(共同研究)  
工学研究科 化学生物工学専攻 渡邊 信久  
(独) 国立病院機構名古屋医療センター臨床研究センター感染・免疫研究部 杉浦互, 岩谷靖雅
- レトロウイルスの増殖を抑制する生体宿主因子 APOBEC3 ファミリーの酵素蛋白質の結晶構造解析を目指した研究を進めた。
44. 「ホーランドイト型クロム酸化物の金属絶縁体転移」(共同研究)  
理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行  
東京大学物性研究所 上田寛
- ホーランドイト型構造を持つクロム酸化物は、強磁性状態中で金属絶縁体転移を示す特異な物質である。その転移の発現機構には、クロムと酸素の軌道混成にもとづくパイエルス転移モデルが理論的に提案された。強磁性絶縁体相の NMR スペクトルの解析から、スーパー・トランスファーによる内部磁場があることを見出し、強い軌道混成が存在することを示した。
45. 「三角格子を持つバナジウム酸化物の軌道状態の観測」(共同研究)  
理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行  
理研 新高新司 高木英典
- 三角格子を持つバナジウム酸化物  $\text{LiVO}_2$  は、構造相転移によってフラストレーションを解消し、低温で非磁性三量体相に転移する。単結晶 NMR 実験を行い、高温常磁性相と低温非磁性相の軌道状態を決定した。特に、低温相の非

磁性三量体の形成には、軌道秩序が重要な役目を果たすことを明らかにした。

46. 「鉄系超伝導体の構造」(共同研究)  
理学研究科物質理学専攻(物理系) 伊藤正行  
総合科学研究機構 大石一城 佐藤正俊
- 鉄系超伝導体  $RbxFe_2-ySe_2$  では、超伝導相と反強磁性相のマクロな相分離が起きることが知られているが、各相の構造は解明されていない。特に、超伝導相の構造の解明が求められている。超伝導を示す試料と示さない試料を合成し、中性子散乱の実験から、各相の構造を決定する実験を進めた。
47. 「波長角度同時分散型 X 線反射率計による光応答高分子単層膜の紫外光照射効果観察」(共同研究)  
VBL 永野修作  
東京学芸大学 荒川悦雄  
KEK-PF Voegeli Wolfgang, 松下正  
近畿大学 矢野陽子  
工学研究科 物質制御工学専攻 関隆広
48. 「プロトン伝導性高分子の主鎖配向膜の作製と配向構造評価」(共同研究)  
VBL 永野修作  
北陸先端科学技術大学院大学 長尾 祐樹
- プロトン伝導性高分子材料の主鎖配向手法の研究およびその構造評価を行っている。Langmuir-Blodgett 法や界面配向手法によって配向膜を作製し、伝導度の異方性を評価している。
49. 「導電性高分子の主鎖配向膜の作製と配向構造評価」(共同研究)  
VBL 永野修作  
大阪大学大学院 赤井 恵
- 導電性高分子材料の主鎖配向手法の研究およびその構造評価を行っている。名古屋大学の研究グループで開発された疎水性高分子に適用可能な液晶混合展開法を用いた Langmuir-Blodgett 法を用いて、HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の配向膜を作製し、ナノギャップ電極を用いた導電異方性を評価している。
50. 「ブロック共重合体を用いた垂直チャンネル構築と構造評価」(共同研究)  
VBL 永野修作  
名古屋工業大学 山本勝宏
- 名古屋工業大学の研究グループで開発された垂直配向シリンダー構造の構造評価を行っている。
51. 「プラズマ重合膜の表面近傍の内部構造解析」(共同研究)

VBL 永野修作

名古屋工業大学 石井大佑

- 名古屋工業大学の研究グループで開発されたプラズマ重合膜の斜入射 X 線散乱測定による内部構造評価を行っている。



8. 発表論文リスト  
(List of Published Papers)



## 8.1 原著論文

1. 岩田義幸, 坂本一, 竹田圭吾, 堀 勝, トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル混合ガスを用いた 60Hz 非平衡大気圧プラズマによるピア底残渣のドライデスマ, *表面技術*, **63**(4), 247-251 (2012)
2. S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, The 2012 Plasma Roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 253001:1-37 (2012).
3. S. Chen, Y. Lu, R. Kometani, K. Ishikawa, H. Kondo, Y. Tokuda, M. Sekine, and M. Hori, Photoluminescence recovery by in-situ exposure of plasma-damaged n-GaN to atomic hydrogen at room temperature, *AIP Advances*, **2**, 022149:1-6 (2012)
4. S. Takahashi, R. Kawauchi, S. Takashima, S. Den, T. Katagiri, H. Kano, T. Ohta, M. Ito, T. Suzuki, K. Takeda, and M. Hori, An Autonomously Controllable Plasma Etching System Based on Radical Monitoring, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 076502:1-6 (2012)
5. 新井祐, 渡邊誠, 河野昭彦, 山岸忠明, 石川健治, 堀勝, 堀邊英夫, タングステン加熱触媒体により生成した水素ラジカルによるレジスト用ベースポリマーの分解除去, *高分子論文集*, **69**(6), 266-273 (2012).
6. K. Ishikawa, H. Mizuno, H. Tanaka, K. Tamiya, H. Hashizume, T. Ohta, M. Ito, S. Iseki, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, Real-time in situ electron spin resonance measurements on fungal spores of *Penicillium digitatum* during exposure of oxygen plasmas, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 013704:1-4 (2012).
7. S. Chen, U. Honda, T. Shibata, T. Matsumura, Y. Tokuda, K. Ishikawa, M. Hori, H. Ueda, T. Uesugi, T. Kachi, As-grown deep-level defects in n-GaN grown by metal-organic chemical vapor deposition on freestanding GaN, *J. Appl. Phys.*, **112**, 053513:1-4 (2012).
8. Y. Abe, A. Fukushima, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, Critical flux ratio of hydrogen radical to film precursor in microcrystalline silicon deposition for solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 172109:1-3 (2012).
9. S. Chen, K. Ishikawa, Y. Lu, R. Kometani, H. Kondo, Y. Tokuda, T. Egawa, H. Amano, M. Sekine, M. Hori, Individual Roles of Atoms and Ions during Hydrogen Plasma Passivation of Surface Defects on GaN Created by Plasma Etching, *J. Appl. Phys.*, **51**, 111002:1-5 (2012).
10. M. Inoue, T. Ohta, N. Takota, S. Tsuchitani, M. Ito, S. Takashima, K. Yamakawa, H. Kano, K. Takeda, M. Hori, Line-Profiles and Translational Temperatures of Pb Atoms in Multi-Micro Hollow Cathode Lamp Measured by Diode Laser Absorption Spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 086301:1-5 (2012).
11. M. Inoue, T. Ohta, N. Takota, S. Tsuchitani, M. Ito, S. Takashima, K. Yamakawa, H. Kano, K.

- Takeda, M. Hori, Properties of indium-zinc-oxide films synthesized by radio frequency magnetron sputtering based on gas phase monitoring with multi-micro hollow cathode lamp, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 116202:1-5(2012).
12. R. Shimane, S. Kumagai, M. Hori, M. Sasaki, MINIMIZING PLASMA IRRADIATION AREA BY MICRO-NOZZLE DEVICE TOWARDS SINGLE CELL TREATMENT, *Micro & Nano Letters*, **7**, 1210–1212 (2012).
  13. Y. Abe, A. Fukushima, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, Surface loss probability of H radicals on silicon thin films in SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma, *J. Appl. Phys.*, **113**, 013303:1-6 (2013).
  14. Y. Abe, S. Kawashima, A. Fukushima, Y. Lu, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, Impact of Hydrogen radical-injection plasma on fabrication of microcrystalline silicon thin film for solar cells, *J. Appl. Phys.*, **113**, 033304:1-6 (2013).
  15. T. Takeuchi, K. Ishikawa, Y. Setsuhara, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, Surface roughness development on ArF-photoresist studied by beam-irradiation of CF<sub>4</sub> plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 102001:1-5 (2013).
  16. T. Takeuchi, C. Corbella, S. Grosse-Kreul, A. von Keudell, K. Ishikawa, H. Kondo, K. Takeda, M. Sekine, M. Hori, Development of the sputtering yields of ArF photoresist after the onset of argon ion bombardment, *J. Appl. Phys.*, **113**, 014306:1-6 (2013).
  17. S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, A Room Temperature Si Etching in NO/F<sub>2</sub> Gas Chemistry and Its Reaction Mechanism, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 5118–5125 (2013).
  18. H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, K. Nakamura, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa, M. Hori, Plasma-activated medium selectively kills glioblastoma brain tumor cells by downregulating a survival signaling molecule, AKT kinase, *Plasma Medicine*, **3** (3-4), 265-277 (2013).
  19. Y. Miyawaki, E. Shibata, Y. Kondo, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, H. Okamoto, M. Sekine, M. Hori, Etching-Enhancement Followed by Nitridation on Low-k SiOCH Film in Ar/C<sub>5</sub>F<sub>10</sub> Plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2), 020204:1-4 (2013).
  20. Y. Miyawaki, Y. Kondo, M. Sekine, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori, Highly selective etching of SiO<sub>2</sub> over Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si in capacitively coupled plasma employing C<sub>5</sub>HF<sub>7</sub> gas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 016201:1-9 (2013).
  21. S. Chen, Y. Kawai, H. Kondo, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kano, M. Sekine, H. Amano, M. Hori, Development of high-density nitrogen radical source for low mosaicity and high rate growth of InGaN films in molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2), 021001:1-5 (2013).
  22. H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Substrate dependence of the superconducting properties of NdFeAs(O,F) thin films”, *Solid State Communications*, **152**(8), 735-739 (2012).
  23. Y. Yamamoto, K. Seki, S. Kozawa, Alexander, S. Harada, T. Ujihara, “Stable Growth of 4H-SiC

- Single Polytype by Controlling the Surface Morphology Using a Temperature Gradient in Solution Growth”, *Materials Science Forum*, **717-720**, 53-56 (2012).
24. T. Ujihara, S. Kozawa, K. Seki, Alexander, Y. Yamamoto, S. Harada, “Conversion Mechanism of Threading Screw Dislocation during SiC Solution Growth”, *Materials Science Forum*, **717-720**, 351-354 (2012).
  25. S. Harada, Alexander, K. Seki, Y. Yamamoto, C. Zhu, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Yamasaki, N. Tanaka, T. Ujihara, “Polytype Transformation by Replication of Stacking Faults Formed by Two-Dimensional Nucleation on Spiral Steps during SiC Solution Growth”, *Crystal Growth & Design*, **12** (6), 3209-3214 (2012).
  26. X.G. Jin, H. Nakahara, K. Saitoh, T. Saka, T. Ujihara, N. Tanaka, Y. Takeda , “Analysis of thickness modulation in GaAs/GaAsP strained superlattice by TEM observation”, *Journal of Crystal Growth*, **353**, 1, (2012), pp.84-87.
  27. M. Kuwahara, S. Kusunoki, X. G. Jin, T. Nakanishi, Y. Takeda, K. Saitoh, T. Ujihara, H. Asano, N. Tanaka, “30-kV spin-polarized transmission electron microscope with GaAs-GaAsP strained superlattice photocathode”, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 033102 (2012).
  28. K. Seki, Alexander, S. Kozawa, S. Harada, T. Ujihara, Y. Takeda, “Polytype-selective growth of SiC by supersaturation control in solution growth Original Research Article”, *Journal of Crystal Growth*, **360**, 176-180 (2012).
  29. M. Kuwahara, F. Ichihashi, S. Kusunoki, K. Saitoh, T. Ujihara, H. Asano, T. Nakanishi, N. Tanaka, “Development of Spin-Polarized and Pulsed TEM “, *J. Phys: Conf. Ser.*, **371**, 012004 (2012).
  30. Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “High-Efficiency Conversion of Threading Screw Dislocations in 4H-SiC by Solution Growth”, *Appl. Phys. Express*, **5**, 115501 (2012). (3 pages).
  31. Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara , "Effect of Surface Polarity on the Conversion of Threading Dislocations in Solution Growth", *Materials Science Forum*, **740-742**, 15-18 (2013).
  32. S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, T. Ujihara, "Reduction of Threading Screw Dislocation Utilizing Defect Conversion during Solution Growth of 4H-SiC", *Materials Science Forum*, **740-742**, 189-192 (2013).
  33. K. Seki, S. Harada, T. Ujihara, "Bulk 3C-SiC Crystal by Top Seeded Solution Growth Method", *Materials Science Forum*, **740-742**, 311-314 (2013).
  34. S. Ishii, M. Tamaoki, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Ti and Pd Overlayer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 035203-1-4 (2013).
  35. K. Suzuki, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Investigation of Interface Charges of

- High-k Gate Dielectrics and Their Effects on Carbon Nanotube Field-Effect Transistors", *Appl. Phys. Exp.*, **6**, 024002-1-4 (2013).
36. M. Tamaoki, S. Kishimoto, Y. Ohno and T. Mizutani, "Electrical properties of the graphitic carbon contacts on carbon nanotube field effect transistors", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033101-1-3 (2012).
  37. M. Y. Timmermans, D. Estrada, A. G. Nasibulin, J. D. Wood, A. Behnam, D.-M. Sun, Y. Ohno, J. W. Lyding, A. Hassanien, E. Pop, and E. I. Kauppinen, "Effect of Carbon Nanotube Network Morphology on Thin Film Transistor Performance", *Nano Res.* **5**, 307-319 (2012).
  38. N. Sawaki, K. Hagiwara, K. Yamashita, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "A local vibration mode in a carbon doped (1-101)AlGa<sub>N</sub>", *SPIE*, **8262** 82620D (2012).
  39. T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "In-situ void formation technique using an AlN shell structure grown on GaN stripes on Si(111) and c-plane sapphire substrates," *Phys. Stat. Sol. (C)*, **9**, 480–483 (2012).
  40. T. Sugiyama, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, Y. Isobe, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, M. Imade, Y. Kitaoka, and Y. Mori, "Small current collapse in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFETs on a-plane Ga<sub>N</sub> self-standing substrate," *Phys. Stat. Sol. (C)*, **9**, 875–878 (2012).
  41. T. Tabata, J.H. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Growth of InGa<sub>N</sub> nanowires on a (111)Si substrate by RF-MBE," *Phys. Stat. Sol. (C)*, **9**, 646–649 (2012).
  42. T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki, "Strain relaxation in thick (1-101)InGa<sub>N</sub> grown on Ga<sub>N</sub>/Si substrate," *Phys. Stat. Sol. (B)*, **249**, 468–471 (2012).
  43. M. Yamaguchi, J.H. Paek, and H. Amano, "Thermoelectric Power Measurement of Catalyst-free Si-doped GaAs Nanowires," *MRS Proceedings*, **1439**, mrs12-1439-aa06-36 (2012).
  44. M. Yamaguchi, J.H. Paek, and H. Amano, "Probability of twin formation on self-catalyzed GaAs nanowires on Si substrate," *Nanoscale Research Lett.*, **7**, 558 (2012).
  45. S. Suihkonen, H. Nykänen, T. Tanikawa, M. Yamaguchi, Y. Honda, and H. Amano, "Effects of low energy e-beam irradiation on cathodoluminescence from Ga<sub>N</sub>," *Phys. Stat. Sol. (A)*, **210**, 383-385(2012).
  46. Y. Araki, M. Yamaguchi, and F. Ishikawa, "Growth of dilute nitride GaAs<sub>N</sub>/GaAs heterostructure nanowires on Si substrates," *Nanotechnology*, **24**, 065601\_1-065601\_7 (2013).
  47. K. Okuno, T. Oshio, N. Shibata, Y. Honda, M. Yamaguchi, S. Tanaka, and H. Amano, "Structural evolution of AlN buffer and crystal quality of Ga<sub>N</sub> films on a- and c-sapphire grown by metalorganic vapor phase epitaxy, " *Phys. Stat. Sol. (C)*, **10**, 369-372 (2013).
  48. K. Nakakubo, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, "Evolution of Field Electron Emission Pattern from Multilayered Graphene Induced by Structural Change of Edge", *Appl. Phys. Exp.*, **5**, 055101-1-3 (2012). DOI: 10.1143/APEX.5.055101

49. M. Karita, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara and Yahachi Saito, "In situ TEM study on changes in structure and electrical conductance of carbon nanotube-gold contact induced by local joule heating", *J. Mater. Sci.*, **48**, 936–940 (2013). DOI 10.1007/s10853-012-6818-z
50. T. Numata, S. Uno, J. Hattori, G. Mil'nikov, Y. Kamakura, N. Mori, and K. Nakazato, "A Self-Consistent Compact Model of Ballistic Nanowire MOSFET with Rectangular Cross Section", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **60**, 856 – 862 (2013)
51. T. Numata, S. Uno, K. Nakazato, "Circuit simulation model for ultimately-scaled ballistic nanowire MOSFETs," *IEICE Electronics Express*, **10**, 1-8 (2013)
52. K. Niitsu, M. Sakurai, N. Harigai, D. Hirabayashi, D. Oki, T. J. Yamaguchi, H. Kobayashi, "An Analytical Study on Jitter Accumulation in Interleaved Phase Frequency Detectors for High-Accuracy On-Chip Jitter Measurements," *Key Engineering Materials*, **534**, 197-205(2013)
53. Z. Nosker, Y. Kobori, H. Kobayashi, K. Niitsu, N. Takai, Ta. Oomori, T. Odaguchi, I. Nakanishi, K. Nemoto, J. Matsuda, "A High Efficiency, Extended Load Range Boost Regulator Optimized for Energy Harvesting Applications," *Key Engineering Materials*, **534**, 206-219(2013)
54. B. Kim, S. Uno, K. Nakazato, "Wireless Charge Based Capacitance Measurement Circuits with On-Chip Spiral Inductor", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 04DE08 (2012)
55. K. Wakabayashi, K. Kato, T. Yamada, O. Kobayashi, H. Kobayashi, F. Abe, K. Niitsu, "Low-Distortion Sinewave Generation Method Using Arbitrary Waveform Generator," *Journal of Electronic Testing: Theory and Applications*, **28**(5), 641-651 (2012)
56. K. Niitsu, M. Sakurai, N. Harigai, T. J. Yamaguchi, H. Kobayashi, "CMOS Circuits to Measure Timing Jitter Using a Self-Referenced Clock and a Cascaded Time Difference Amplifier with Duty-Cycle Compensation," *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **47**(11), 2701-2710(2012)
57. Y.-S. Park, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Aqueous Phase Synthesized CdSe Magic-Sized Clusters: Solution Composition Dependence of Adsorption Layer Structure", *J. Nanosci. Nanotech.*, **12**, 539-546 (2012).
58. M. F. Serag, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Introducing Carbon Nanotubes into Living Walled Plant Cells through Cellulase-Induced Nanoholes", *RSC Advances*, **2**, 398-400 (2012).
59. K. Hirano, M. Ichikawa, T. Ishido, M. Ishikawa, Y. Baba, K. Yoshikawa, "How environmental solution condition decide the compaction velocity of single DNA molecules", *Nucleic Acids Res.*, **40**(1), 284-289 (2012).
60. T. YASUI, Y. OMOTO, K. OSATO, N. KAJI, N. SUZUKI, T. NAITO, Y. OKAMOTO, M. TOKESHI, E. SHAMOTO, Y. BABA, "Confocal Microscopic Evaluation of Mixing Performance for Three-Dimensional Microfluidic Mixer", *Anal. Sci.*, **28**, 57-59 (2012). *Cover Issue, Hot Article*
61. H. Yukawa, M. Watanabe, Y. Okamoto, M. Tokeshi, N. Kaji, Y. Miyamoto, H. Noguchi, Y. Baba, S. Hayashi, "Fluorescence imaging using quantum dots reveals increased accumulation of

- transplanted adipose tissue-derived stem cells in the liver when combined with heparin”, *Biomaterials*, **33**, 2177-2186 (2012).
62. M. Fouad, N. Kaji, M. Tokeshi, A. Bianco, Y. Baba, “The plant cell uses carbon nanotubes to build tracheary elements”, *Integrative Biology*, **4**, 127-131. (2012). *Back Cover Issue*
  63. S. Yamamura, S. Yatsushiro, Y. Yamaguchi, Y. Shinohara, E. Tamiya, T. Horii, Y. Baba, M. Kataoka, “Accurate detection of carcinoma cells by use of a cell microarray chip”, *PLOS One*, **7**(3), e32370 (2012)
  64. 尾本 悠輔, 加藤 大香士, 鈴木 教和, 安井 隆雄, 大里 恵子, 加地 範匡, 渡慶次 学, 馬場 嘉信, 酒井 康彦, 社本 英二, “パイこね変換に基づく量産対応・高速ミキサの開発”, *日本機械学会論文集 (B1 編)*, in press (2012).
  65. Y. Hanai, K. Shimono, H. Oka, Y. Baba, K. Yamazaki, G. K. Beauchamp, “Analysis of volatile organic compounds released from human lung cancer cells and from the urine of tumor-bearing mice”, *Cancer Cell International*, **12**:7 (2012). doi:10.1186/1475-2867-12-7
  66. K. Kitazoe, Y.-S. Park, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, K. Kogure, H. Harashima, Y. Baba, “Fabrication of functionalized multifunctional envelope-type nanodevices using a chaotic mixer array in a microfluidic chip”, *PLoS One*, **7**, e39057 (2012).
  67. T. Yasuia, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, Y. Horiike, Y. Baba, “Nanopillar Array Chip Integrated with On-line Stacking for Fast DNA Separation with High Sensitivity and High Resolution”, *Micro & Nanofluidicis*, in press.
  68. Y. Miyamoto, K. Oishi, H. Yukawa, H. Noguchi, M. Sasaki, H. Iwata, S. Hayashi, “Cryopreservation of Human Adipose Tissue-Derived Stem/Progenitor Cells Using the Silk Protein Sericin”, *Cell Transplantation*, **21**, 617-622(2012).
  69. H. Yukawa, S. Ishikawa, T. Kawanishi, M. Tamesada, H. Tomi, “Direct Cytotoxicity of Lentinula edodes Mycelia Extract on Human Hepatocellular Carcinoma Cell Line”, *Bull. Pharm. Bull.*, **35**, 1014-1021 (2012).
  70. T. Yasui, Y. Inoue, T. Naito, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshia, Y. Baba, “Inkjet Injection of DNA droplets for microchannel array electrophoresis”, *Anal. Chem.*, **84**, 9282-9286(2012).
  71. D. Onoshima, J. Wang, M0 Aki, K. Arinaga, N. Kaji, M. Tokeshi, S. Fujita, N. Yokoyama, Y. Baba, “Deep Microfluidic Absorbance Detection Cell Replicated from Thickly Stacked SU-8 Dry Film Resist Mold”, *Anal. Methods*, **4**, 4368-4372(2012).
  72. H. Yukawa, H. Noguchi, K. Oishi, Y. Miyamoto, M. Inoue, M. Hasegawa, S. Hayashi, Y. Baba, “Differentiation of Mouse Pancreatic Stem Cells Into Insulin-Producing Cells by Recombinant Sendai Virus-Mediated Gene Transfer Technology”, *Cell Medicine*, **3**, 51-61(2012).
  73. M. F. Serag, K. Braeckmans, S. Habuchi, N. Kaji, A. Bianco, Y. Baba, “Spatiotemporal Visualization of Subcellular Dynamics of Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, **12**, 6145-6151 (2012).

74. T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Doi, M. Tokeshi, S. Kawano, T. Kawai, Y. Baba, "Single DNA Manipulation in Sublithographic Nanowire Array Chips", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 228-230 (2012).
75. K. Ogawa, T. Yasui, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, Y. Horiike, M. Nilsson, Y. Baba, "Label-Free Detection of Real-Time DNA Amplification Using Nanowall Array Structures", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 25-27 (2012).
76. T. Yasui, K. Motoyama, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, Y. Horiike, Y. Baba, "Nanopillar Parallel-Array Structure with DNA Trapping and Torque-Assisted Escape Mode For DNA Separation", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1186-1188 (2012).
77. J. Morikawa, T. Yasui, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, K. Tsubota, Y. Baba, "Plasma Separation from Human Blood Using Spiral Microchannels for Dry Eye Treatment", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 464-466 (2012).
78. M. Sun, T. Kasama, Y. Yuzawa, S. Akiyama, S. Matsuo, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Rapid Urine-Based Clinical Diagnosis of Diabetic Nephropathy with Femto-Molar Sensitivity By Immunopillar Devices", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 812-814 (2012).
79. Q. Wu, T. Yasui, S. Rahong, T. Yanagida, M. Kanai, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, T. Kawai, Y. Baba, "Sub-Millisecond Separation of DNA and Micro-RNA by Nanopillar Array Chips", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 599-601(2012).
80. T. Naito, R. Arayanarakool, N. Kaji, S. L. Gac, M. Tokeshi, A. V. D. Berg, Y. Baba, "A Highly Efficient 3D Micromixer Fabricated by Standard Soft-Lithography Equipment", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 662-664 (2012).
81. T. Naito, N. Kaji, S. L. Gac, M. Tokeshi, A. V. D. Berg, Y. Baba, "On-Chip Electric Power Generation System from Sound of Portable Music Players and Smartphones Toward Portable  $\mu$ TAS", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1852-1854 (2012).
82. K. Ootsuka, Y. Okamoto, T. Hase, M. Tokeshi, T. Yasui, N. Kaji, Y. Hasegawa, Y. Baba, "Microfluidic Separation and Detection of Circulating Tumor Cells (CTC) Utilizing CTC Specific Properties", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1123-1125(2012)
83. Y. Miyazaki, T. Yasui, K. Inagaki, Y. Okamoto, N. Kaji, T. Umemura, M. Tokeshi, Y. Baba, "Detection of Metallic Elements in A Single Cancer Cell Using Microfluidic Devices Coupled With ICP-MS", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 767-769 (2012).
84. D. Shigenaka, M. Ukawa, N. Kaji, Y. Okamoto, M. Tokeshi, H. Akita, H. Harashima, Y. Baba, "High Throughput Purification Device for Gene Delivery Multifunctional Envelope-Type Nanodevice", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1546-1548 (2012).
85. S. Ito, T. Yasui, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Fabrication of PMMA Micropillars by Reactive Ion Etching Towards Separation of White and Red Blood Cells", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 12324-1236 (2012).

86. Y. Okamoto, T. Sano, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Identification of Single Molecular DNA Methylation Points By Microfluidic Dna Molecule Stretching and Quantum Dot Detection", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1939-1941(2012).
87. Y. Okamoto, Y. Nakakita, T. Sano, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, "Microfluidic Rare Cancer Cell Collection with Anti-EpCAM Antibody Modified Euglena by Phototaxis Inside Microchannels", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1108-1110 (2012).
88. Y. Okamoto, H. Watanabe, K. Kubo, H. Kondo, N. Kaji, M. Tokeshi, M. Hori, Y. Baba, "Graphene Forest Devices as Cell Scaffolds for Stem Cells", *Micro Total Analysis Systems 2012*, 1633-1635 (2012).
89. H. Jun, Y. Ouchi, D. Kim, "Intermolecular dynamics of room temperature ionic liquids having imidazolium cations", *J. Mol. Liq.*, **179**, 54-59 (2013).
90. H. J. Kwon, J. A. Seo, T. Iwahashi, Y. Ouchi, D. Kim, H. K. Kim, Y. H. Hwang, "Study of alkyl chain length dependent characteristics of imidazolium based ionic liquids [Cnmim]+[TFSA]- by Brillouin and dielectric loss spectroscopy", *Current Appl. Phys.*, **13**, 271-279(2013).
91. K. Kanai, M. Honda, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, "Interface Electronic Structure between Organic Semiconductor Film and Electrode Metal Probed by Photoelectron Yield Spectroscopy", *Organic Electronics*, **13**, 309-391 (2012).
92. Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenekian, V. Robert, M. P. Donzello, C. Ercolani, K. Awaga, "Crystal Structure, Spin Polarization, Solid-State Electrochemistry, and High n-Type Carrier Mobility of a Paramagnetic Semiconductor: Vanadyl Tetrakis(thiadiazole) porphyrazine", *Inorg. Chem.*, **51**, 456-462 (2012).
93. Y. Jeon, D. Vaknin, W. Bu, J. Sung, Y. Ouchi, W. Sung, D. Kim, "Surface Nanocrystallization of an Ionic Liquid", *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 055502(2012).
94. T. Iwahashi, Y. Sakai, D. Kim, T. Ishiyama, A. Morita, Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on the Water/Ionic Liquid([Cnmim]TFSA: n = 4, 8) Interfaces", *Faraday Disc.*, **154**, 289-301 (2012).
95. K. Miwa, K. Shimizu, H. Min, Y. Furusho, E. Yashima, "Synthesis and Extension/Contraction Motion of Spiroborate-Based Double-Stranded Helicates Consisting of Substituted Oligophenol Strands", *Tetrahedron*, **68**, 4470-4478 (2012).
96. H. Goto, Y. Yokochi, and E. Yashima, "Chirality Induction in Metal-Induced Supramolecular Achiral Polythiophene Aggregates Assisted by Optically Active Amines and Polythiophene", *Chem. Commun.* (Special issue on Chirality), **48**, 3291-3293 (2012).
97. W. Makiguchi, S. Kobayashi, Y. Furusho, and E. Yashima, "Chiral Amplification in Double-Stranded Helical Polymers through Chiral and Achiral Amidinium-Carboxylate Salt Bridges", *Polym. J.*, **44**, 1071-1076 (2012).
98. H. Ito, T. Kamachi, and E. Yashima, "Specific Surface Modification of the Acetylene-Linked

- Glycolipid Vesicle by Click Chemistry", *Chem. Commun.*, 48, 5650-5652 (2012)
99. H. Yamada, Y. Furusho, and E. Yashima, "Diastereoselective Imine-Bond Forming Reaction through Complementary Double Helix Formation", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7250-7253 (2012).
  100. M. Banno, T. Yamaguchi, K. Nagai, C. Kaiser, S. Hecht, and E. Yashima, "Optically Active, Amphiphilic Poly(meta-phenylene ethynylene): Synthesis, Hydrogen-Bonding Enforced Helix Stability, and Direct AFM Observation of Their Helical Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8718-8728 (2012).
  101. H. Yamada, Z.-Q. Wu, Y. Furusho, and E. Yashima, "Thermodynamic and Kinetic Stabilities of Complementary Double Helices Utilizing Amidinium-Carboxylate Salt Bridges", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9506-9520 (2012).
  102. Y. Naito, Z. Tang, H. Iida, T. Miyabe, and E. Yashima, "Enantioseparation on Helical Poly(phenylacetylene)s Bearing Cinchona Alkaloid Pendants as Chiral Stationary Phases for HPLC", *Chem. Lett.*, **41**, 809-811 (2012).
  103. H. Iida, S. Iwahana, T. Mizoguchi, and E. Yashima, "Main-Chain Optically Active Riboflavin Polymers for Asymmetric Catalysis and Their Vapochromic Behavior", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15103-15113 (2012); Correction, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18150 (2012).
  104. Z. Huang, S.-K. Kang, M. Banno, T. Yamaguchi, D. Lee, C. Seok, E. Yashima, and M. Lee, "Pulsating Tubules from Non-Covalent Macrocycles", *Science*, **337**, 1521-1526 (2012).
  105. S. Qi, H. Iida, L. Liu, S. Irle, W. Hu, and E. Yashima, "Electrical Switching Behavior of a [60]Fullerene-Based Molecular Wire Encapsulated in Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) Helical Cavity", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 1049-1053 (2013); *Angew. Chem.*, **125**, 1083-1087 (2013).
  106. Y. Nakatani, Y. Furusho, and E. Yashima, "Synthesis of Helically Twisted [1+1]Macrocycles Assisted by Amidinium-Carboxylate Salt Bridges and Control of Their Chiroptical Properties", *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 1614-1623(2013).
  107. X.G. Liang, M.G. Zhou, K. Kato, H. Asanuma, "Photoswitch nucleic acid catalytic activity by regulating topological structure with a universal supra-photoswitch", *ACS Synth. Biol.*, accepted.
  108. T. Kato, H. Kashida, H. Kishida, H. Yada, H. Okamoto, H. Asanuma, "Development of a robust model system of FRET using base-surrogates tethering fluorophores for strict control of their position and orientation within DNA duplex", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 741-750 (2013).
  109. Kato, T.; Liang, X. G.; Asanuma, H., "A model of elongation of short DNA sequence by thermophilic DNA polymerase under isothermal conditions", *Biochemistry*, **51**, 7846-7853 (2012).
  110. T. Fujii, M. Urushihara, H. Kashida, H. Ito, X.G. Liang, M. Yagi-Utsumi,; K. Kato, H. Asanuma, "Reversed assembling of dyes in RNA duplex compared with those in DNA", *Chem. Eur. J.*, **18**, 13304-13313 (2012). *Selected as a "frontispiece"*

111. H. Asanuma, M. Akahane, N. Kondo, T. Osawa, T. Kato, H. Kashida, "Quencher-free linear probe with multiple fluorophores on acyclic scaffold", *Chem. Sci.*, **3**, 3165-3169 (2012).  
*Selected as an "Inside Back Cover"*
112. T. Fujii, Y. Hara, T. Osawa, H. Kashida, X. G. Liang, Y. Yoshida, H. Asanuma, "Bulge-like asymmetric hetero dye-clustering in DNA duplex results in efficient quenching of background emission based on the maximized excitonic interaction", *Chem. Eur. J.*, **18**, 10865-10872 (2012).
113. H. Kashida, K. Yamaguchi, Y. Hara, H. Asanuma, "Quencher-free molecular beacon tethering 7-hydroxycoumarin detects targets through protonation/deprotonation", *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, 4310-4315 (2012).
114. H. Kashida, H. Asanuma, "Preparation of supramolecular chromophoric assemblies using a DNA duplex" (Perspective), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7196-7204 (2012).
115. A. Nakahara, K. Satoh, M. Kamigaito, "Random Copolymer of Styrene and Diene Derivatives via Anionic Living Polymerization Followed by Intramolecular Friedel-Crafts Cyclization for High-Performance Thermoplastics", *Polym. Chem.*, **3**, 190-197 (2012).
116. K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, "From-Syndiotactic-to-Isotactic Stereogradient Methacrylic Polymers by RAFT Copolymerization of Methacrylic Acid and Its Bulky Esters", *Polym. Chem.*, **3**, 1750-1757 (2012).
117. K. Satoh, J. E. Poelma, L. M. Campos, B. Stahl, C. J. Hawker, "A Facile Synthesis of Clickable and Acid-Cleavable PEO for Acid-Degradable Block Copolymers", *Polym. Chem.*, **3**, 1890-1898 (2012).
118. A. Nakahara, K. Satoh, M. Kamigaito, "Intramolecular Friedel-Crafts Cyclization and Subsequent Hydrogenation of Styrene-Isoprene Random Copolymers Prepared by Anionic Polymerization for Thermally-Resistant and Optical Applications", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **50**, 1298-1307 (2012).
119. K. Satoh, T. Abe, M. Kamigaito, "Metal-Catalyzed Step-Growth Radical Polymerization of AA and BB Monomers for Monomer Sequence Regulation", *ACS Symp. Ser.*, **1100**, 134-144 (2012).
120. M. Mizutani, E. Palemo, L. Thoma, K. Satoh, M. Kamigaito, K. Kuroda, "Design and Synthesis of Self-Degradable Antibacterial Polymers by Simultaneous Chain- and Step-Growth Radical Copolymerization", *Biomacromolecules*, **13**, 1554-1563 (2012).
121. P. C. Cheng, M. Kelland, K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, "Kinetic Hydrate Inhibition of Poly(N-isopropylmethacrylamide)s with Different Tacticities", *Energy Fuels*, **26**, 3577-3585 (2012).
122. D. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, H. Yokoyama, "Nanocellular Foaming of Fluorine Containing Block Copolymers in Carbon Dioxide: The Role of Glass Transition in Carbon Dioxide", *RSC Adv.*, **2**, 2821-2827 (2012).
123. J. E. Poelma, K. Ono, D. Miyajima, T. Aida, K. Satoh, C. J. Hawker, "Cyclic Block Copolymers

- for Controlling Feature Sizes in Block Copolymer Lithography", *ACS Nano*, **6**, 10845–10854 (2012).
124. H. Aoshima, K. Satoh, M. Kamigaito, "Direct Mechanistic Transformations from Isotactic or Syndiotactic Living Anionic Polymerizations of Methyl Methacrylate into Metal-Catalyzed Living Radical Polymerizations", *ACS Macro Lett.*, **2**, 72-76 (2013).
125. M. Matsuda, K. Satoh, M. Kamigaito, "1:2-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally Occurring Terpenes with Maleimide Derivatives in Fluorinated Alcohol", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **51**, 1774-1785 (2013).
126. H. Aoshima, K. Satoh, M. Kamigaito, "In-Situ Direct Mechanistic Transformation from FeCl<sub>3</sub>-Catalyzed Living Cationic to Radical Polymerizations", *Macromol. Symp.*, **323**, 64-74(2013) .
127. M. Matsuda, K. Satoh, M. Kamigaito, "Controlled Radical Copolymerization of Naturally-Occurring Terpenes with Acrylic Monomers in Fluorinated Alcohol", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, in press.
128. K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, "Asymmetric Anionic Polymerization of Tris(trimethylsilyl)silyl Methacrylate: A Highly Isotactic Helical Chiral Polymer", *Polym. J.*, in press.
129. S. Kitamura, H. Ode, M. Nakashima, M. Imahashi, Y. Naganawa, T. Kurosawa, Y. Yokomaku, T. Yamane, N. Watanabe, A. Suzuki, W. Sugiura, Y. Iwatani, "The crystal structure of APOBEC3C and the interface for HIV-1 Vif binding", *Nature Structural & Molecular Biology*, **19**, 1005-1010 (2012).
130. M. Fujihashi, M. Hiraki, G. Ueno, S. Baba, H. Murakami, M. Suzuki, N. Watanabe, I. Tanaka, A. Nakagawa, S. Wakatsuki, M. Yamamoto, K. Miki, "Crystal-sample pins and a storage cassette system compatible with the protein crystallography beamlines at both the Photon Factory and SPring-8", *J. Appl. Cryst.*, **45**(6), 1156-1161 (2012).
131. Y. Shimizu, H. Takeda, M. Tanaka, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, "An orbital-selective spin liquid in a frustrated heavy fermion spinel LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Nature Communications.*, **3**, 981/1-5 (2012).
132. H. Takeda, M. Itoh, H. Sakurai, "Local magnetic properties of the antiferromagnetic metal NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with frustrated double-chain structure investigated by NMR and magnetization measurements", *Phys. Rev. B*, **86**, 174405/1-8 (2012).
133. Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, E. Satomi, T. Kawamata, M. Itoh, M. Sato, "NMR studies on iron pnictide superconductors of LaFeAsO<sub>0.89</sub>F<sub>0.11</sub> and Ca-Fe-Pt-As", *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 022056/1-4 (2012).
134. M. Sato, Y. Kobayashi, S. Satomi, T. Kawamata, M. Itoh, "Impurity effects on the superconducting transition temperatures of Fe pnictides and superconducting symmetry of the

- order parameter”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 022104/1-4 (2012).
135. K. Igarashi, Y. Shimizu, E. Satomi, Y. Kobayashi, T. Takami, M. Itoh, “Absence of magnetic order in Ising honeycomb-lattice  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ ”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 032024/1-4 (2012).
136. T. Jin-no, S. Aoyama, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Ueda, “3d electron quadrupole moments in vanadium oxides”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 032084/1-4 (2012).
137. Y. Shimizu, K. Matsudaira, M. Itoh, T. Kajita, M. Ikeda, J. Miyazaki, T. Katsufuji, “Orbital ordering and spin-singlet clusters in triangular-based vanadates”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 032085/1-4 (2012).
138. A. Shimokata, S. Yamada, Y. Shimizu, M. Itoh, “Spin-state transition in  $\text{RCoO}_3$  (R = La, Pr, and Nd) : single-crystal  $^{59}\text{Co}$  NMR measurements”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 032086/1-4 (2012).
139. H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Isobe, Y. Ueda, “Electronic states of half-metallic chromium oxides probed by  $^{53}\text{Cr}$  NMR”, *J. Phys. : Conf. Series*, **400**, 032098/1-4 (2012).
140. T. Jin-no, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, “Orbital reformation with vanadium trimerization in  $d_2$  triangular lattice  $\text{LiVO}_2$  revealed by  $^{51}\text{V}$  NMR”, *Phys. Rev. B*, **87**, 075135/1-5 (2013).
141. Y. Hayata, S. Nagano, Y. Takeoka, T. Seki, “Photoinduced Volume Transition in Liquid Crystalline Polymer Gels Swollen by a Nematic Solvent”, *ACS Macro Letters*, **1**, 1357-1361 (2012).
142. H. A. Haque, S. Nagano, T. Seki, “Lubricant Effect of Flexible Chain in the Photoinduced Motions of Surface-Grafted Liquid Crystalline Azobenzene Polymer Brush”, *Macromolecules*, **45**, 6095–6103 (2012).
143. W. Li, T. Dohi, M. Hara, S. Nagano, O. Haba, K. Yonetake, T. Seki, “Phototriggered Mass Migration Consorted with Surface Dewetting in Thin Films of a Liquid Crystalline Azobenzene-containing Dendrimer”, *Macromolecules*, **45**, 6618–6627 (2012).
144. S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, “Synergy Effect on Morphology Switching: Real-Time Observation of Photo-Orientation of Microphase Separation in a Block Copolymer”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5884–5888 (2012).
145. A. Sasaki, H. Aoshima, S. Nagano, T. Seki, “A versatile photochemical procedure to introduce a photoreactive molecular layer onto a polyimide film for liquid crystal alignment”, *Polym. J.*, **44**, 639–645 (2012).

## 8.2 総説

1. 大野雄高, "(特別寄稿) カーボンナノチューブ薄膜のフレキシブルエレクトロニクス応用", *バンドーテクニカルレポート*, 2-10 (2013).
2. 中里和郎, "化学集積素子ー化学と半導体の融合デバイス", *未来材料*, **12**(11), 22-28 (2012)
3. 馬場嘉信, "ナノバイオデバイスによる未来医療", *電子情報通信学会誌*, **95** (4), 310-314 (2012).
4. 馬場嘉信, "ナノバイオデバイスが拓く再生医療研究の新展開", *再生医療*, **11**(2), 127-139 (2012). *Cover Issue*
5. 湯川博、小野島大介、馬場嘉信, "量子ドットのバイオ応用最前線", *現代化学*, 2012(9), 31-35.
6. 杉本直己、馬場嘉信、三原久和、浜地格、深瀬浩一, "フロントランナーに聞く
7. CSJ カレントレビュー10 ここまで進んだバイオセンシング・イメージング ～1分子から細胞、脳まで～", *化学同人*, 2-9 (2012)
8. 馬場嘉信, "絵解き バイオセンシング・バイオイメージングの基礎", CSJ カレントレビュー10 ここまで進んだバイオセンシング・イメージング ～1分子から細胞、脳まで～, *化学同人*, 10-14 (2012).
9. 馬場嘉信, "量子ドット in vivo イメージング", CSJ カレントレビュー10 ここまで進んだバイオセンシング・イメージング ～1分子から細胞、脳まで～, *化学同人*, 172-177 (2012).
10. 大内幸雄, 「イオン液体の表面・界面構造」、*真空*, **56**, 11-18 (2013).
11. 八島栄次, "ナノスケールの世界で人工の「らせん」をつくり出す", *自然と科学の情*  
*報誌 milsil*, **5** (3), 30-31 (2012).
12. 八島栄次, "キラル高分子", *高分子*, **61**(10), 764 (2012).
13. 佐藤浩太郎, 水谷将人, 上垣外正己, "植物由来ビニルモノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの構築", *材料の科学と工学*, **50** (2013) pp. 20-25.
14. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 永井寛嗣, "研究室紹介-北から南から", *Organometallic News*, 40-41(2013).
15. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "遷移金属触媒による逐次ラジカル重合を用いた精密構造制御ポリマー", *触媒*, in press.
16. H. Asanuma, T. Fujii, T. Kato, H. Kashida, "Coherent Interactions of Dyes Assembled on DNA", *J. Photochem. Photobiol. C*, **13**, 124-135(2012).
17. 関 隆広, 永野 修作, 原 光生, "界面を利用した高分子集合体の配向制御と構造形成", *表面*, **50**, 165-175 (2012).

## 8.3 著書

1. 堀勝, 石川健治, 「ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術～成膜技術と膜・界面の物性科学」 第5編 絶縁膜形成とエッチング 第5章 層間絶縁膜の成膜とエッチング, エヌティエス出版, July 20, 2012, ISBN: 978-4-86469-039-3
2. 宇治原徹, 「SiC パワーデバイスの開発と最新動向—普及に向けたデバイスプロセスと実装技術—」, 『第6章 SiC 単結晶成長技術 第2節 SiC 結晶の溶液成長技術』, 監修 岩室憲幸, S&T 出版, 236-248 (2012).
3. 山口雅史, “ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開 “, 79-90, (2013).
4. 大野雄高, "第3編第1章 プラスチック基板上へのカーボンナノチューブ集積回路形成技術", 2013 ナノカーボン技術大全 電子ジャーナル , 34-37 (2012).
5. 大野雄高, "第3篇 ポストシリコン・トランジスタとゲート絶縁膜 第1章 カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜", ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術～成膜技術と膜・界面の物性科学～ エヌ・ティー・エス , 139-151 (2012).
6. 大野雄高, "プラスチック基板上に高性能なカーボンナノチューブ集積回路を実現する技術", プリンテッドエレクトロニクスのすべて 日本工業出版 , 113-119 (2012).
7. K. Nakazato, "Potentiometric, Amperometric, and Impedimetric CMOS Biosensor Array", in State of the Art in Biosensors/Book 1, ISBN 980-953-307-669-5, ed. by T. Rincken, 163-178, InTech, 2012
8. 宇野重康, 中里和郎, "バイオ CMOS テクノロジーによる高感度検出の医療応用", マイクロナノ加工技術によるメディカルエンジニアリング, 14-19, 名古屋大学最先端メディカルエンジニアリング編集委員会, ISBN:978-4-86431-159-5, 2013年3月21日
9. 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊義正, 「イオン液体の科学 —新世代液体への挑戦」, 丸善 (2012) 11月.
10. 八島栄次, "高分子化学-基礎と応用-第三版", 井上祥平, 堀江一之 編集, 東京化学同人, 2-4章, 9-78 (2012).
11. H. Kashida, H. Asanuma, "Oligonucleotide Conjugates for Detection of Specific Nucleic Acid Sequences", "DNA Conjugates and Sensors" Eds. by K. R. Fox, T. Brown, RSC Publishing, p.242-257, (2012).
12. 浅沼浩之, 樫田啓, “プローブへの応用を目指した人工ヌクレオチドの設計”, “最先端メディカルエンジニアリング”, 名古屋大学最先端メディカルエンジニアリング編集委員会 編, 一粒書房, 183-188(2013)、(2013)
13. K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Transition Metal Complexes for Metal-Catalyzed Atom Transfer Controlled/Living Radical Polymerization", In "Comprehensive Polymer Science, 2nd Edition," K. Matyjaszewski and M. Moeller, eds, Elsevier BV, Amsterdam, Netherlands, vol.

- 3, 429-461 (2012).
14. K. Satoh, M. Kamigaito, "New Polymerization Methods for Bio-Based Polymers from Renewable Vinyl Monomers", In "Bio-Based Polymers", Y. Kimura, ed., CMC, Japan, in press.
  15. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, “高分子基礎科学 One Point 1 精密重合 I: ラジカル重合” 共立出版, in press.
  16. 佐藤浩太郎, 上垣外正己, “熱可塑性樹脂”, 化学便覧 応用化学編 第7版, 日本化学会編, 丸善, in press.
  17. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, “植物に学ぶポリマー材料”, 太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー, 河本邦仁, 金武直幸 編, コロナ社, in press
  18. 馬場嘉信, 萩中淳, “電気泳動法”, パートナー分析化学 II, 改訂第2版, 南江堂, 2012, Chap. 3.5, 216-228 (2012).
  19. 馬場嘉信, “恩師を語る 大橋茂先生”, 創立六十周年記念誌 日本の分析化学者, 日本分析化学会, 153 (2012).
  20. 日本化学会編 企画・編集: 杉本直己, 浜地格, 馬場嘉信, CSJ カレントレビュー10 ここまで進んだバイオセンシング・イメージング ~1分子から細胞、脳まで~ 化学同人, 1-209 (2012).



9. 研究助成金リスト  
(List of Research Grants)



1. 堀 勝：ハイブリッドナノカーボン太陽電池の創成  
独立行政法人科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)
2. 堀 勝：先進プラズマナノ基盤技術の開発  
文部科学省地域イノベーションクラスタプログラム・基本事業
3. 堀 勝：プラズマナノ科学を基盤とした超高速、超高精度プラズマプロセス技術  
文部科学省地域イノベーションクラスタプログラム・広域化プログラム
4. 宇治原徹：無転位 SiC 結晶の実現  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
5. 宇治原徹 (分担者)：超高輝度・高偏極度電子源の高効率化  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
6. 宇治原徹：表面機能化による先進ナノ部材の開発  
科学技術交流財団受託研究
7. 宇治原徹：立方晶 SiC 高速成長技術の確立  
研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)
8. 宇治原徹：立方晶 SiC 溶液成長における双晶界面欠陥の完全抑制  
研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)
9. 宇治原徹：新材料パワー半導体技術開発/革新的 SiC 結晶成長技術開発/結晶成長の表面形成過程の解析及び実験的検証  
技術研究組合次世代パワーエレクトロニクス研究開発機構 FUPET 共同研究
10. 宇治原徹：SiC 単結晶の研究  
民間との共同研究
11. 宇治原徹：AlN 多結晶および単結晶作製手法に関する研究  
民間との共同研究
12. 宇治原徹：シリカ (SiO<sub>2</sub>) の高機能化の調査・研究  
民間との共同研究
13. 宇治原徹：炭化珪素溶液成長における表面モフォロジーへの溶媒の影響  
民間との共同研究
14. 宇治原徹：SiC 単結晶の結晶成長手法に関する研究  
民間との共同研究
15. 宇治原徹：炭素材料及び異種基板上へのβ型 SiC 形成技術に関する研究  
民間との共同研究
16. 宇治原徹：SiC ウエハ平滑面を得るプロセスの研究開発  
民間との共同研究
17. 宇治原徹：LED の素子特性および信頼性に及ぼす結晶欠陥の影響に関する研究  
民間との共同研究
18. 宇治原徹：SiC ウエハ溶液成長の高速成長に関する基礎的研究

民間との共同研究

19. 宇治原徹：半導体の組成変動によるバンドギャップの乱れの影響の研究  
民間との共同研究
20. 大野 雄高：高性能カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの開発  
NEDO・産業技術研究助成事業助成金
21. 大野雄高：超省資源ナノチューブフレキシブルエレクトロニクス  
科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発事業
22. 大野雄高：印刷プロセスに基づくフレキシブル集積回路の低電圧動作  
情報通信研究機構・国際共同研究助成金
23. 大野雄高：独自の気相濾過・転写法に基づく高性能カーボンナノチューブ TFT のばらつき抑制  
科学技術振興機構・研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
24. 大野雄高：ナノカーボン材料に基づく熱可塑性電子デバイスの創製  
日本学術振興会 科学研究費補助金・若手(A)
25. 大野雄高：高純度半導体カーボンナノチューブを用いたフレキシブル端末用 GHz 級トランジスタの開発  
中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成
26. 天野浩：「圧力印加 MOVPE による高品質 InGaN 厚膜成長」  
日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (A)
27. 天野浩：「高効率光・パワーデバイス部材の開発」  
(財) 科学技術交流財団 受託研究
28. 天野浩：「先進プラズマナノ科学研究拠点形成プログラム (広域化プログラム)」  
(財) 科学技術交流財団 受託研究
29. 天野浩：「革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際研究拠点整備事業) ストシリコン超高効率太陽電池の研究開発 (広帯域 AlGaInN)」  
(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 受託研究
30. 天野浩：「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発 / LED 照明の高効率・高品質化に係る基盤技術開発 / 窒化物等結晶成長手法の高度化に関する基盤技術開発」  
(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 受託研究
31. 山口雅史：「Si 基板上 GaAs 系三元混晶ナノワイヤの成長機構解明と欠陥抑制に関する研究」  
日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (C)
32. 山口雅史：「無触媒 InGaAs 系ナノワイヤにおける熱電性能評価に関する研究」  
(財) 立松財団 特別研究助成
33. 本田善央：「シリコン基板上架橋窒化物半導体ナノワイヤ LED の開発」  
日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究

34. 本田善央：「半極性 GaN/Si 上への InGaN 高圧成長及び歪制御による LD の作製」  
日本学術振興会科学研究費補助金 若手研究 (A)
35. 齋藤弥八：「カーボンナノチューブの磁場中自励振動現象の解明とナノセンシングへの応用」  
挑戦的萌芽研究 (代表)
36. 中里和郎：「バイオ CMOS テクノロジーの創製による小型可搬・遺伝子ベース検査診断システム」  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究(S)
37. 中里和郎：「生体 - 半導体ハイブリッドセンサ技術の研究開発」  
総務省戦略的情報通信開発推進制度(SCOPE)・ITC イノベーション創出型研究開発
38. 中里和郎：「配位プログラミング分子超構造体の化学と化学素子の創製」  
科学研究費補助金・新学術領域研究 (研究領域提案型) (計画研究)
39. 大内幸雄：卓越した大学院拠点形成支援補助金  
文部科学省
40. 大内幸雄：「イオン液体界面の電気二重層形成機構の解明と機能化への指針」  
日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B)
41. 八島 栄次：二重ラセン構造制御を基盤とする新規物性・機能の開拓  
科学研究費補助金基盤研究(S)
42. 八島 栄次：実用的光学分割能と不斉触媒能の両方を兼ね備えたらせん高分子の創製  
三菱財団自然科学研究助成
43. 飯田 拓基：らせん構造を反応場構築の鍵とする高分子不斉触媒の開発  
科学研究費補助金若手研究(B)
44. 飯田 拓基：天然由来の光学活性体からなるらせん高分子を用いた高性能キラル材料の開発  
科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP フィー  
ーシビリティストアディ 【FS】 ステージ 探索タイプ
45. 馬場嘉信：名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム  
文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム
46. 馬場嘉信：がんエピゲノム解析のためのDNAメチル化ゲノムワイド1分子マッピング  
グデバイス  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (A)
47. 馬場嘉信：放射能汚染度モニター事業開発計画  
ふくしま医療福祉機器開発事業費補助金
48. 馬場嘉信：幹細胞分化時のがん化の早期発見  
民間との共同
49. 馬場嘉信：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

内閣府 最先端研究開発支援プログラム

50. 馬場嘉信：超早期診断技術開発プロジェクト  
愛知県知の拠点 重点研究プロジェクト
51. 渡邊信久：II型制限酵素 HindIII の時分割結晶構造解析  
文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究(B)
52. 渡邊信久：蛋白質結晶の高圧状態凍結トラップ法の開発  
文部科学省科学研究費補助金(萌芽的研究)
53. 浅沼浩之：「光応答性 DNA を活用した光駆動型分子マシンの開発」  
科学研究費補助金基盤研究 (A)
54. 神谷由紀子：科学研究費補助金若手研究 (B)
55. 浅沼浩之：科学技術振興機構先端計測 (分担)
56. 浅沼浩之：旭硝子財団
57. 浅沼浩之：キャノン財団
58. 浅沼浩之：学術研究助成基金助成金 (挑戦的萌芽研究)
59. 浅沼浩之・研究成果最適展開支援プログラム A-STEP
60. 檜田啓：新学術領域研究
61. 浅沼浩之：「民間との共同研究」
62. 上垣外正己：「植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築」  
最先端・次世代研究開発支援プログラム
63. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 内山峰人：「酢酸ビニルを一成分とする新規重合体の合成」  
民間との共同研究
64. 上垣外正己, 佐藤浩太郎：「環状 PPS, 環状 PEEK の重合触媒, 重合機構に関する研究」  
民間との共同研究
65. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 副島敬正：「多分岐ポリマーの合成研究」  
民間との共同研究
66. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 内山峰人：「シリルビニルエーテルを用いた構造制御ポリビニルアルコールの合成研究とブチラールの特性検証」  
民間との共同研究
67. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 松田将：「スチレン-イソブチレンブロック共重合体(SIBS)の高温重合における新規開始剤系ならびに官能基含有モノマー共重合系の構築」  
民間との共同研究
68. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 青嶋紘：「(メタ) アクリルポリマーの検討」  
民間との共同研究
69. 佐藤浩太郎：「活性種変換を伴う新規タンデム型精密重合系の開発」  
科学研究費補助金 若手研究(A)
70. 佐藤浩太郎：「リビングラジカル重合による金属含有特殊構造ポリマーの開発」

科学研究費補助金 新学術研究

71. 永井寛嗣：「環状二置換ビニルモノマーの精密制御ラジカル重合に基づく剛直高分子の創製」

科学研究費補助金 若手研究(B)

72. 青嶋紘：「活性種の相互変換に基づくリビング同時重合系の開発」

科学研究費補助金 特別研究員奨励費

73. 伊藤正行：複合自由度が競合・協調した多軌道強相関電子系における新規な軌道物性の研究

文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 B

74. 永野修作：「高分子ナノマテリアルの光アクティブ制御と機能探索」

科学技術振興機構 さきがけ研究



10. 特許  
(Patents)



1. 宇治原徹, 他 1 名, 「結晶の製造方法」, 特願 2012-185963
2. 宇治原徹, 原田俊太, 関和明, 「3C-SiC 単結晶およびその製造方法」, 特願 2012-185970
3. 宇治原徹, 原田俊太, 朱燦, 他 1 名, 「結晶製造装置」, 特願 2012-185971
4. 宇治原徹, 原田俊太, 朱燦, 「SiC 単結晶の製造方法」, 特願 2012-185973
5. 宇治原徹, 原田俊太, 関和明, 「SiC 単結晶の製造方法および SiC 単結晶」, 特願 2012-185974
6. 宇治原徹, 松原弘明, 水野恒平, 竹内幸久, 他 3 名, 「AlN ウィスカーの製造方法」, 特願 2012-199435
7. 宇治原徹, 原田俊太, 関和明, 「SiC 単結晶の製造方法および SiC 単結晶」, 特願 2012-185975
8. 宇治原徹, 他 1 名, 「炭化珪素単結晶の製造方法」, 特願 2009-234325, 特許番号: 特許 5120758
9. 松原弘明, 水野恒平, 宇治原徹, 他 1 名, 「AlN 単結晶の製造方法」特願 2012-252291
10. 宇治原徹, 原田俊太, 関和明, 他 2 名, 「SiC 結晶の結晶成長方法および SiC 結晶基板」, 特願 TW101147322
11. 宇治原徹, 原田俊太, 関和明, 他 2 名, 「SiC 結晶の成長方法」, 特願 TW101147316
12. 宇治原徹, 松原弘明, 水野恒平, 竹内幸久, 他 3 名, 「AlN ウィスカー, 樹脂組成物, 油脂組成物及び AlN ウィスカーの製造方法」, 特願 2012-284934
13. 宇治原徹, 市橋史朗, 志村大樹, 桑原真人, 原田俊太, 「太陽光で励起された電子のエネルギーの測定方法と測定装置」, 特願 2012-285579
14. 野田優, 金東榮, 大野雄高, 深谷徳宏, 「透明電極、導電性透明薄膜の製造方法ならびに導電性透明薄膜」, 特願 2012-185888
15. 堀勝, 馬場嘉信, 岡本行広, 近藤博基, 「細胞培養基材および細胞培養方法」, 特願 2012-67665
16. 安井隆雄, 柳田剛, 加地範匡, 川合知二, 馬場嘉信, 「核酸抽出用デバイス及び該デバイスの製造方法, 並びに核酸抽出方法及び核酸配列解析方法」, 特願 2012-236451
17. 八島 栄次, 飯田 拡基, タン チェンリン, 「光学異性体用分離剤」, 特願 2012-108689
18. 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 内山峰人, 井田大嗣, 「ビニルエステルとビニルエーテルの共重合体 およびその製造方法」特願 2012-110600



11. VBL 関連講座の博士・修士論文リスト  
(List of Doctor and Master-Degree Theses)



## 11.1 博士論文

1. Takuya Takeuchi (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on reaction kinetics of photoresist for plasma etching processes by using reactive beam irradiation
2. Takehiro Hiraoka (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on real-time and high sensitive monitoring methods for material processing using ultrashort-pulse laser techniques
3. Yusuke Abe (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on fabrication of silicon thin films using plasma enhanced chemical vapor deposition and behaviors of radicals
4. Hitoshi Watanabe (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on surface functionalization of carbon nanowalls for their bio-nano-applications
5. Yudai Miyawaki (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Study on Highly Selective Dielectric Film Etching Using New Alternative Gases and Its Etching Mechanism for a Next Generation ULSI Fabrication Process
6. Shang Chen (工学研究科 電子情報システム専攻)  
Studies on the effects of radicals on growth and passivation in gallium nitride
7. 沼田達弘 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
ナノスケール MOSFET におけるキャリアの弾道・準弾道輸送解析モデリングに関する研究
8. 金 寶濫 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
CMOS バイオセンサーの無線化のための 13.56 MHz RFID システムに関する研究
9. 関 和明 (工学研究科結晶材料工学専攻)  
3C-SiC 溶液成長における多形制御と双晶抑制
10. 宮崎英志 (工学研究科、量子工学専攻)  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  をゲート絶縁膜とする AlGaIn/GaN MOSFET の作製・評価に関する研究
11. 酒井康成 (理学研究科物質理学専攻)  
非線形振動分光法を用いたイオン液体／分子液体二成分系の表面・界面構造に関する研究
12. Tang Zhenglin (工学研究科 物質制御工学専攻)  
シンコナルカロイドを側鎖に有するらせん状ポリフェニルアセチレン誘導体の合成と不斉触媒およびキラル分離への応用に関する研究
13. 内藤豊裕 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
Microfluidic Devices for Research on Biological Robustness and Systems Biology  
バイオロバスタネスとシステムバイオロジー研究のためのマイクロ流体デバイス

14. 加藤智博（工学研究科 物質制御工学専攻）  
Study on DNA Amplification and Improvement of Detection Sensitivity by Fluorophores.
15. 青嶋紘（工学研究科、化学・生物工学専攻）  
ビニル重合における活性種変換を伴う新規重合系の設計  
Design of Novel Polymerization System via Mechanistic Transformation of Active Species during Vinyl Polymerization
16. 松田将（工学研究科、化学・生物工学専攻）  
植物由来テルペンの精密ラジカル重合による新規バイオベースポリマーの構築  
Precision Radical Polymerization of Plant-Derived Terpenes for Novel Bio-Based Polymers
17. 武田晃（理学研究科 物質理学専攻(物理系)）  
核磁気共鳴法を用いた二重鎖構造を持つ遷移金属酸化物の金属絶縁体転移近傍に現れる異常物性の研究
18. Hafiz Ashraful HAQUE（工学研究科 物質制御工学専攻）  
Photoinduced Motions of Liquid Crystalline Azobenzene Mesogens in Homopolymer and Diblock Copolymer Brushes

## 11.2 修士論文

1. 古室達也（工学研究科 電子情報システム専攻）  
DC バイアス重畳二周波容量結合型プラズマを用いた高選択エッチングプロセスに関する研究
2. 福島敦史（工学研究科 電子情報システム専攻）  
SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> プラズマ化学気相堆積法における気相ラジカルとシリコン薄膜膜質の関係性に関する研究
3. 浅野高平（工学研究科 電子情報システム専攻）  
高精度プラズマエッチングのためのフォトレジストのラフネス制御に関する研究
4. 九鬼淳（工学研究科 電子情報システム専攻）  
アモルファスカーボン薄膜のプラズマ化学気相堆積における基板バイアス効果の解明とその太陽電池応用に向けた研究
5. 于楽泳（工学研究科 電子情報システム専攻）  
プラズマ化学気相堆積法によって成長した太陽電池用アモルファスカーボン薄膜の結晶構造及び電気的特性に対する不純物添加効果
6. 米谷亮祐（工学研究科 電子情報システム専攻）  
GaN プラズマエッチング表面反応の基板温度依存性に関する研究
7. 堀部剛良（工学研究科 電子情報システム専攻）  
超臨界流体プロセスを用いたカーボンナノウォールへの超高密度ナノ微粒子担持と環

境デバイス応用に関する研究

8. 陸 雅 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
水素ラジカル注入型プラズマ源を用いた微結晶シリコン成膜に関する研究
9. 阿南裕穂 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
酸化還元電位検出型 CMOS バイオセンサチップに関する研究
10. 瀬戸川雅裕 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
微小電極による電気化学インピーダンスに基づく生体分子・反応検出に関する研究
11. 西尾祐輝 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
「半導体素子による DNA 検出の 3 次元シミュレーション」
12. 松原弘明 (工学研究科結晶材料工学専攻)  
Al系溶媒からのサファイア基板上 AlN 単結晶成長および AlN ウィスカーの高効率合成
13. 山田 博之 (工学研究科 量子工学専攻)  
p-InGaN cap を用いたノーマリオフ型 AlGaIn/GaN HEMT のゲートリーク電流の低減に関する研究
14. 今枝 英樹 (工学研究科 量子工学専攻)  
Au コンタクトカーボンナノチューブ FET の電気特性
15. 玉置 聖人 (工学研究科 量子工学専攻)  
グラフェンをコンタクト電極とするカーボンナノチューブ FET の作製と特性評価に関する研究
16. 柞山 公佑 (工学研究科 量子工学専攻)  
走査型プローブ顕微鏡を用いたカーボンナノチューブチャンネルの電気伝導特性評価に関する研究
17. 野田 翔司 (工学研究科 量子工学専攻)  
カーボンナノチューブにおける光電変換に関する研究
18. 大畑 俊也 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
MOVPE 法を用いた InGaIn 結晶成長に関する研究
19. 久志本 真希 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
[100]面  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上への MOVPE 法による GaN の結晶成長に関する研究”
20. 佐野 智崇 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
GaN 基板上 LED の発光効率向上に関する研究”
21. 孫 政 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
パワーデバイス応用のための GaN への不純物ドーピングに関する研究”
22. 田畑 拓也 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
RF-MBE 法による(111)Si 基板上 III 族窒化物ナノワイヤに関する研究”
23. 中川 慎太 (工学研究科 電子情報システム専攻)  
異種基板上における III 族窒化物ナノワイヤの成長に関する研究”

24. 鈴木 良和 (工学研究科 量子工学専攻)  
極端に非対称な X 線回折法を用いた GaN 表面近傍のひずみ評価
25. 寺田 朋広 (工学研究科 量子工学専攻)  
その場透過電子顕微鏡法によるカーボンナノチューブ上 Si ナノ粒子の構造変化に関する研究
26. 市川 俊介 (工学研究科 量子工学専攻)  
走査電子顕微鏡への応用に向けたナノカーボン電子源の作製と評価
27. 前田 大輔 (工学研究科 マテリアル理工学専攻 応用物理学分野)  
SiC 熱分解グラフェンの XRD およびラマン分光法による層数評価
28. 清水 香里 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
機能性部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成と応用
29. 堀江 美記 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
白金錯体を有する相補的二重らせん分子の合成と応用
30. 三木 麻里恵 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
フラビンを主鎖骨格に有する高分子を用いた有機化合物の蛍光センシング
31. 山口 智子 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
側鎖にアミド基を有するフェニレンエチニレンフォルダマーの合成、構造および応用
32. 小川謙亮 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
ナノ構造体を用いた遺伝子増幅の高感度リアルタイム無標識検出
33. 重中大輔 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
マイクロフリーフロー電気泳動による高純度遺伝子治療ナノデバイス構築
34. 日比野理人 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
マイクロ流体デバイスによるヒト細胞のマイクロ RNA 抽出
35. 大澤 卓矢 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
蛍光色素の複数導入による高感度 In-stem Molecular Beacon の開発
36. 高木 利樹 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
修飾アゾベンゼン導入による遺伝子発現の可視光制御
37. 土居 哲也 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
スチルベン誘導体の[2+2]環化付加反応を利用した DNA 二重鎖の光架橋
38. 東山 尚史 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
インスレーターを用いた蛍光標識核酸プローブの高感度化
39. 内山峰人 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
可逆的連鎖移動機構による新規リビングカチオン重合系の開発
40. 岡寄聡司 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
ノルボルネンおよびマレイミド誘導体のラジカル交互共重合による透明耐熱高分子の合成

41. 副島敬正 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
末端に重合性基を有する定序配列オリゴマーを用いた主鎖および側鎖配列制御高分子の合成
42. 半田将人 (工学研究科、化学・生物工学専攻)  
生長末端選択的アミド化反応と金属触媒ラジカル重合による新規特殊構造および配列制御高分子の合成
43. 小林朋希 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
II型制限酵素 Hind IIIの時分割構造解析
44. 小林由樹 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
セルロース分解性細菌由来 cohesin-dockerin 複合体の構造研究
45. 中島雅晶 (工学研究科 化学・生物工学専攻)  
新規作用機序による抗 HIV 薬開発を目指した、宿主防御因子 APOBEC3F の構造機能解析
46. 飯田健文 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
NMR/NQR を用いた鉄系超伝導体 Ca-Fe-Pt-As(10-4-8 相)の FeAs 層と PtAs 層の役割の解明
47. 鈴木一範 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
鉄系超伝導体  $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_n\text{As}_8(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}$  ( $n=3,4$ ) の単結晶育成とその超伝導特性
48. 神野貴昭 (理学研究科 物質理学専攻(物理系))  
NMR を用いたバナジウム酸化物における軌道自由度と金属絶縁体転移の研究
49. 釜 由布子 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
リオトロピック液晶の相転移を利用したメソポーラス膜の配向制御
50. Liao Wan-yu (工学研究科 物質制御工学専攻)  
液晶性高分子の光弾性率変調の解明と表面リンクルパターンの光制御への応用
51. 土肥 知樹 (工学研究科 物質制御工学専攻)  
液晶性アゾベンゼンブロック共重合体の光誘起モルフォロジー変化



## 12. その他

(Misc.)



## 12.1 受賞リスト

1. 堀 勝, フレキシブルデバイス創製に向けたプラズマソフトマテリアル相互作用の解析, 論文賞, High Temperature Society of Japan, 2012年3月31日
2. 堀 勝, The Distinguished Professor Award, 中国研究生院, 2012年6月14日
3. 堀 勝, 原子状ラジカル制御 プラズマプロセスの基礎的研究, プラズマ材料科学賞 (基礎部門賞), 日本学術振興会, 2012年8月6日
4. 堀 勝, ラジカル制御プラズマプロセスの研究開発, 応用物理学会 第6回(2012年度)フェロー表彰, 応用物理学会, 2012年9月12日
5. H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, K. Nakamura, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa, M. Hori, Plasma Science Award, 11th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 25th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials) 2012年10月5日
6. N. Sumi, (DPS2011 Young Researcher Award, 2012 International Symposium on Dry Process) Nov. 15. 2012
7. 堤隆嘉, 優秀ポスター賞 (第6回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール), 応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会, 2012年9月21日
8. 堤隆嘉, 講演奨励賞 (2012年秋季応用物理学会学術講演会), 応用物理学会, 2013年3月27日
9. 石川健治、河野昭彦、堀邊英夫、竹田圭吾先生、近藤博基先生、関根誠、堀勝、第11回プラズマエレクトロニクス賞、応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会、2013年3月28日
10. 関和明、第33回(2012年秋季)応用物理学会講演奨励賞、応用物理学会、平成25年3月27日
11. 市橋史朗、第22回学生による材料フォーラム 優秀ポスター賞、日本鉄鋼協会東海支部、日本金属学会東海支部、平成24年11月22日
12. 関和明、第42回結晶成長国内会議講演奨励賞、日本結晶成長学会、平成25年2月27日
13. 久志本真希, 電子情報通信学会電子デバイス研究会「論文発表奨励賞」
14. 新津 葵一, エヌエフ基金2012年度研究開発奨励賞「次世代半導体集積回路のための超高分解能オンチップジッタ計測技術の開発」2012年12月14日
15. 田邊 純樹, Symposium on Molecular Chirality ASIA 2012, Best Poster Award, Molecular Chirality Research Organization, 2012年5月18日
16. 飯田 拓基, 高分子研究奨励賞, 公益社団法人 高分子学会, 2012年5月30日
17. 住田 栄佑, The 24th International Symposium on Chirality (Chirality 2012), Poster Award, Chirality 2012 Organization, 2012年6月13日
18. 中谷 裕次, 第141回東海高分子研究会講演会(夏期合宿)、東海高分子研究会学生研究

- 奨励賞, 公益社団法人 高分子学会 東海支部、2012 年 9 月 1 日
19. 中谷 裕次, 日本化学会秋季事業-第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、最優秀ポスター賞, 公益社団法人 日本化学会、2012 年 11 月 6 日
  20. 岩花 宗一郎, 日本化学会秋季事業-第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、優秀ポスター賞, 公益社団法人 日本化学会、2012 年 11 月 6 日
  21. 住田 栄佑, 日本化学会秋季事業-第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、優秀ポスター賞, 公益社団法人 日本化学会、2012 年 11 月 6 日
  22. 堀江 美記, 第 7 回創造機能化学国際フォーラム (IFOC-7)、Best Poster Award, 独立行政法人 日本学術振興会 創造機能化学第 116 委員会、2012 年 11 月 19 日
  23. 堀江 美記, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、東海高分子優秀学生発表賞, 公益社団法人 高分子学会 東海支部、2012 年 12 月 10 日
  24. 中谷 裕次, IGER Annual meeting 2012、Annual Research Award, 名古屋大学 グリーン自然科学国際教育研究プログラム、2013 年 1 月 10 日
  25. 中谷 裕次, 博士課程教育リーディングプログラムフォーラム 2012、優秀賞, 東京工業大学 グローバルリーダー教育院、2013 年 3 月 16 日
  26. 佐藤 浩太郎, 平成 24 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞, 2012 年 4 月 9 日、文部科学省
  27. 佐藤 浩太郎, 高分子学会旭化成賞, 2012 年 9 月 20 日、高分子学会
  28. 鈴木 慎也, 日本化学会秋季事業-第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター賞, "植物由来 $\beta$ -メチルスチレン類のリビングカチオン重合", 2012 年 11 月 6 日、日本化学会、東京
  29. 内山峰人, 東海高分子優秀学生発表賞, "リビングカチオン RAFT 重合: 可逆的連鎖移動によるカチオン重合の制御と官能基含有モノマーの重合制御", 2012 年 12 月 10 日、社団法人高分子学会東海支部、名古屋
  30. 鈴木 慎也, Biomacromolecules Poster Prize at Kyoto International Symposium on Biodegradable and Biobased Polymer, "Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived  $\beta$ -Methylstyrene ", 2012 年 12 月 10 日、The American Chemical Society、京都
  31. 内山峰人, IPC2012 Yong Scientist Poster Award, "Living Cationic Polymerization via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mechanism ", 2012 年 12 月 14 日、The Society of Polymer Science, Japan
  32. 花井陽介, 日本農芸化学会英文誌 2012 年度論文賞を受賞, 2013 年 2 月 13 日
  33. 馬場嘉信, 文部科学省ナノテクノロジーネットワーク事業平成 23 年度ナノネット 5 大成果に選出, 研究題目: 「カーボンナノウォールの細胞培養基材としての特性評価」 2013 年 1 月 15 日
  34. 安井隆雄, 第 29 回(2012 年度)井上研究奨励賞, 受賞題目: DNA 解析やタンパク質解析

- を目指したナノバイオデバイス・マイクロ流体デバイスに関する研究, 2013年2月4日
35. 吳 瓊, Japan-US Advanced Collaborative Education Program Summer Training 2012 at University of Michigan, 受賞題目: Development of Reversible Nanochannels by Tunnel Cracking, 優秀発表賞を受賞, 2012年10月10日.
  36. 湯川博, 第39回日本臓器保存生物医学会 会長賞, 受賞発表: 肝癌細胞由来エキソソームの細胞内イメージングと血管内皮細胞に及ぼす影響, 2012年11月17日
  37. 水谷 真夕, 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター発表賞, 受賞発表: 1分子ゲノム DNA のメチル化部位検出. 2012年11月13日
  38. 小野島大介, RSC Tokyo International Conference 2012, Poster Presentation Award, 受賞発表: Real-time nuclease digestion test by single DNA molecular tagging in fluid, 2012年9月7日
  39. 岡本行広, 日本分析化学会奨励賞 題目「ナノ・マイクロ表面の機能化設計による生体関連物質の高性能分離分析法の創成」, 2012年9月1日
  40. 内藤豊裕, 平成 24 年度名古屋大学学術奨励賞, 受賞題目: システムバイオロジーのためのマイクロバイオデバイスの開発, 2012年7月10日
  41. 岡本行広, 日本化学会第92 春季年会 優秀講演賞 (産業), 受賞題目: ミドリムシによる細胞分離法の創成, 2012年5月24日
  42. 安井隆雄, 日本化学会第 92 春季年会優秀講演賞, 受賞題目: ナノ構造体による回折現象を用いた DNA の無標識検出, 2012年4月12日
  43. 内藤豊裕, 日本化学会第92 春季年会 学生講演賞, 受賞題目: 高集積マイクロ化学チップのための自律駆動型マイクロバルブの開発, 2012年4月12日
  44. 永島悠樹, 東海高分子研究会学生研究奨励賞, 2012年9月3日
  45. 別府功一郎, 東海高分子研究会学生研究奨励賞, 2012年9月3日

## 12.2 報道リスト

1. 堀 勝, 中部経済新聞「堀勝氏—モノづくりから医療まで貢献—」平成 24 年 5 月 8 日掲載
2. 堀 勝, 日刊工業新聞「名大、カーボンナノグラフェンの常温高速合成技術を開発」平成 24 年 12 月 18 日掲載
3. 堀 勝, 日刊工業新聞「名大、LSI 製造時のエッチングで凹凸が発生する機構を解明」平成 25 年 3 月 7 日掲載
4. 堀 勝, 日刊工業新聞「名大、シリコン基板エッチング—プラズマ使わず加工」平成 25 年 3 月 21 日掲載
5. 堀 勝, 日刊工業新聞「プラズマ照射の培養液、がんを選別・殺傷—名大が発見」平成 25 年 3 月 13 日掲載
6. 堀 勝, 日刊工業新聞「名大とゼオン、LSI の高精密化技術を開発—エッチングガスに水素添加」平成 25 年 2 月 26 日掲載
7. 堀 勝, 日刊工業新聞「名大が発見、水素原子密度—成膜装置の壁面高温ほど低下」平成 25 年 1 月 18 日
8. 宇治原徹, 中部経済新聞, 「SiC 高品質結晶の開発」, 2012 年 11 月 20 日
9. 大野雄高, 「名古屋大学などが CNT-TFT をフレキシ印刷で作製、移動度  $112\text{cm}^2/\text{Vs}$  を達成」, 日経 Tech-On!, 2012 年 9 月 13 日
10. 大野雄高, 「名古屋大学が半導体型 CNT でトランジスタ、 $f_{\text{max}}$  は世界最高水準に」, 日経 Tech-On!, 2012 年 9 月 13 日
11. 大野雄高, 「飛躍できるかプリンテッド・エレクトロニクス CNT 膜で  $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 」, 日経エレクトロニクス 6 月 25 日号, 2012 年 6 月 25 日
12. 上垣外正巳, 化学工業日報, 「真にサステイナブルな材料創成へ」, 2013 年 3 月 18 日
13. 馬場嘉信, NanotechJapan Web サイトニュース「熱可塑性光硬化性樹脂による自律型シーリングマイクロチャンバー開発に成功」, 2013 年 1 月 24 日
14. 馬場嘉信, 半導体産業新聞 Web「これが半導体・IT のニューウェーブだ!! 第 7 回 がん検出は半導体チップにまかせろ!! 広島大学と名古屋大学が意欲的な取り組み」2012 年 8 月 31 日
15. 馬場嘉信, NanotechJapan Web サイトニュース, 「世界で初めてカーボンナノチューブの細胞内局在の高分解能計測に成功」, 2013 年 1 月 15 日
16. 馬場嘉信, NHK サイエンス ZERO「メリークリスマス 科学のうんちくプレゼント SP」, 2012 年 12 月 23, 29 日
17. 馬場嘉信, スウェーデン Stiftelsen for Strategisk Forskning「Antikropp och ljus kravs fur detektion」, 2012 年 12 月 1 日

18. 馬場嘉信, NHK サイエンス ZERO「サイエンス ZERO 病気になる前に治す! 血中“極小物質”の謎」, 2012年7月21日
19. 馬場嘉信, 半導体産業新聞インタビュー掲載「1 分子解析の革新デバイス開発」, 2012年7月11日
20. 馬場嘉信, 毎日新聞「医工の連携で新しい産業を 名大で国際会議」2012年4月19日
21. 馬場嘉信, HighBeam Research「Some scum! Microbe in pond scum enlisted in new cancer test」(<http://www.highbeam.com/doc/1G1-286345638.html>), 2012年4月15日
22. 馬場嘉信, 花井陽介, 日本経済新聞「尿の臭いで肺がん識別 パナソニックと名大が技術開発」, 2012年5月22日

