戦略的創造研究推進事業 個人型研究(さきがけ) 追跡評価用資料

研究領域 「界面の構造と制御」 (2006 年度~2011 年度)

研究総括:川合 眞紀

2020年3月

要旨1
第 1 章 追跡調査概要
1.1 研究領域概要
1.1.1 戦略目標
1.1.2 研究領域概要
1.1.3 研究総括
1.1.4 領域アドバイザー5
1.1.5 研究課題および研究代表者6
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果 9
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況9
1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果 10
1.3 研究領域の展開状況(系譜図)16
第 2 章 追跡調査(研究領域全体傾向) 19
2.1 追跡調査について
2.1.1 調査の目的
2.1.2 調査の対象
2.1.3 調査方法
2.2 研究成果概要
2.2.1 研究助成金
2.2.2 論文
2.2.3 特許
2.2.4 研究者の主な活動状況 39
2.3 科学技術や社会・経済への波及効果
2.3.1 科学技術への波及効果 47
2.3.2 社会・経済への波及効果 54
第3章各研究課題の主な研究成果および波及効果56
3.1 2006 年度採択研究課題 56
3.1.1 半導体スピンバンドエンジニアリングとデバイス応用(大矢忍) 56
3.1.2 表面化学反応立体ダイナミクスの解明(岡田美智雄)63
3.1.3 制御された単分子-金属接合系の構築およびその物性制御(木口学) 70
3.1.4 強磁性金属/半導体界面制御によるスピントランジスタの創製(齋藤秀和) 77
3.1.5 キラル金属錯体ネットワーク膜の製造と VCD/RAS コンカレント測定法の開発
(佐藤久子)
3.1.6 機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池(末益崇)
3.1.7 強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピン計測(高田正基)97
3.1.8 興奮性固液ナノ界面での物質ベクトル輸送(中西周次) 101

目次

	3.1.9 静電エネルギーの発散を利用した人工界面相の創成と制御(Harold Y. Hwan	g)
		108
	3.1.10 光応答分子探針を利用した界面相互作用の抽出計測(福井賢一)	128
	3.1.11 細菌ナノファイバーの構造と接合界面の制御(堀克敏)	136
	3.1.12 分子応答性材料を用いたインテリジェントインターフェースの創製(宮田園	友 圭
	志)	144
	3.1.13 細胞膜の界面分子構造と機能性の解明(叶深)	153
	3.1.14 固液界面におけるダイナミックな相互作用の制御(吉田直哉)	161
3	.2 2007 年度採択研究課題	167
	3.2.1 電極ギャップに発現する単分子ダイナミックス(大島義文)	167
	3.2.2 三相界面の化学組成と電子状態の解明(小笠原寛人)	173
	3.2.3 ナノ金触媒の反応中における表面・界面構造変化の直視解析(川崎忠寛)	179
	3.2.4 放射光 STM によるナノ構造の分析と制御(齋藤彰)	186
	3.2.5 ナノコヒーレント界面の構造計測と機能設計(柴田直哉)	194
	3.2.6 有機単結晶シートのヘテロ接合による高機能ナノ界面の創製(竹谷純一)	204
	3.2.7 固液界面酸化還元反応の理論的反応設計技術の構築(館山佳尚)	215
	3.2.8 光・環境-応答型多層界面金ナノロッドの創製(新留琢郎)	224
	3.2.9 分子間トンネル効果顕微鏡による単一分子分析法の開発(西野智昭)	230
	3.2.10 超短パルス光による振動励起を用いた表面反応制御(渡邊一也)	237
3	.3 2008 年度採択研究課題	244
	3.3.1 時間分解表面増強赤外吸収分光法による光受容タンパク質単分子膜の動的	首動
	の解析(安宅憲一)	244
	3.3.2 テラヘルツ波の単一光子検出と近接場センシング(生嶋健司)	252
	3.3.3 抵抗検出型核磁気共鳴による電子スピン偏極測定法の開発(川村稔)	259
	3.3.4 半導体ヘテロ界面のスピン軌道相互作用制御による電気的スピン生成・検出	出機
	能の創製(好田誠)	265
	3.3.5 単一分子 DNA のナノポアシークエンシング(田中裕行)	273
	3.3.6 酸化物界面への電気的・磁気的機能性の付加と制御(塚﨑敦)	279
	3.3.7 高次構造制御による膜タンパク質機能発現リポソームの構築(野村慎一郎).	287
	3.3.8 ナノ構造制御薄膜を用いた細胞界面の制御による組織チップの創製(松崎典	弥)
		294
	3.3.9 細胞膜表層上のナノ糖鎖の精密集積構造の構築(森俊明)	305
	3.3.10 ナノ界面空間での電気二重層制御を利用した一分子電気インピーダンス計	測
	法の創成(山本貴富喜)	313

本資料は、戦略的創造研究推進事業のさきがけ(個人型研究)研究領域「界面の構造と制御」 (2006年度~2011年度)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて 研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) の事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたもので ある。

第1章は、本研究領域の追跡調査の概要について述べた。

第2章は、各研究課題における研究期間中及び研究終了後の研究成果等について、研究助 成金の種類と金額、発表した原著論文の数、出願あるいは登録した特許数を表にまとめた。 また、科学技術や社会・経済への波及効果として各研究者の受賞、学会・研究会等への貢献、 共同研究、報道等について記載した。

第3章は、本研究領域の各研究課題について、研究期間中の研究成果と関連論文ならび に、研究終了後の研究の継続と発展状況について、科学技術の発展や、社会・経済に及ぼす 波及効果の展望についてまとめた。

研究成果の発展状況や活用状況をみると、①接合界面の高機能化については、強相関界面 という新しい概念の発展(Hwang)にはじまり、スピントロニクス分野で著しい進展を見せて いる(塚崎、好田、齋藤(秀))。また、竹谷による有機電界効果トランジスタの創成等も大き な広がりを見せている。②界面での新規反応場・プロセスでは、木口による単分子を用いた デバイス等の開発、中西の動的秩序の分子化学的研究等に発展が見られる。③生体材料の界 面挙動では、松崎による細胞レベルの3次元組織作製、堀による表面接着の研究、宮田によ るゾルーゲル変化の利用、叶による細胞二重膜の研究、野村による細胞融合と、多彩な研究 が進展している。④界面の観測手法・理論計算では、柴田による STEM での 40.5pm の空間分 解能の達成、小笠原による新規な光電子分光法の開発、川崎のその場観察といった研究に進 展が見られる。理論計算面では、館山が界面特有の物性を考慮した手法の構築を進めている。

社会・経済への波及効果としては、①電子デバイス分野では、スピントロニクスの実用化 に向けての研究が進展しており(大矢、齋藤(秀)、川村、好田)、量子コンピューターや電界 効果型スピントランジスタなどの電子スピンを用いた演算素子の実現に大きく貢献すると 期待できる。竹谷は、有機単結晶を用いた電子デバイスの実用化のために、多数の国内有力 企業と連携しており、2社のベンチャーを立ち上げるに至っている。塚﨑は、界面制御によ って、新たな量子計算チャネルや電界効果トランジスタ、発光ダイオードに適用できる可能 性を明らかにした。②電池等エネルギー関係では、末益は太陽電池セルの可能性について検 討を進め、エネルギー変換効率約10%を達成した。Liイオン電池についても界面という切り 口で研究が進められている(福井、叶、大島、中西)。③医療・医薬分野では、宮田によるド ラッグデリバリーシステム等の研究、センサーについての研究(西野、森、田中、山本)が進 展している。野村による細胞モデルの構築手法の開発、松崎による細胞レベルの3次元組織 作製技術の開発は、薬剤スクリーニング、新規ドラッグデリバリーシステム(DDS)技術に貢 献すると期待される。実際、松崎は、細胞積層培養キットの製品化で、技術の普及を図って いる。④他にも、生嶋の金属等の物性劣化測定等への進展、佐藤、吉田の放射線対策の研究、

1

堀のスマートセルに向けた研究、柴田が開発した一連の STEM 技術の日本電子株式会社による普及等が挙げられる。

また、本研究領域の特徴として、電子材料、スピントロニクス、バイオテクノロジーといった幅広い分野の研究者が一堂に会して交流を進めたことが挙げられる。この交流は、研究 終了後において、領域内の研究者が研究代表者/研究分担者となった研究への助成金が4件、 領域内の研究者の共著論文が55報にのぼることからも、本研究領域が界面というキーワー ドによって、異なる研究者間の交流を促進し、新たな研究成果に結びつくことができている と考えられる。

第1章 追跡調査概要

1.1 研究領域概要

1.1.1 戦略目標

- 戦略目標名:「異種材料・異種物質状態間の高機能接合界面を実現する革新的ナノ界 面技術の創出とその応用」
- (1)異種材料・異種物質状態間の接合界面として、ナノバイオ医療技術、エレクトロニクス技術、発電・蓄電エネルギー技術などに関連した、生体材料と人工物との接合界面、ソフト材料とハード材料との接合界面(有機物と金属・絶縁体など)、異なる機能材料の接合界面(半導体と金属・絶縁体など)、エネルギー変換と物質移動を伴う固液界面などの高機能化を実現すること。
- (2) 界面や表面の機能を積極的に利用し、新規反応場や新規プロセスなどの新機能の創製 を行うこと。さらに、異種材料の接合の結果生じる分子反応場としての界面の機能を探 索すること。
- (3)ナノ粒子の生体材料(細胞膜など)の界面上の挙動に関する知見を蓄積すること。

1.1.2 研究領域概要

研究領域名:「界面の構造と制御」(2006年度発足)

本研究領域は、異種材料・異種物質状態が接する界面に着目し、新たなナノ界面機能や制 御技術の創出およびその応用を目指す研究を対象とした。異なる物質系の界面構造や機能 を制御し、さらに高付加価値を有する機能を創出するには、最新の分子工学、界面工学、薄 膜工学、精密材料創製化学、ナノメカニクス、精密分子操作、表面反応ダイナミクス、精密 加工などの分野における、ナノスケールレベルの界面の観測や分析手法の開発およびそれ による知識の蓄積、界面のナノ構造制御技術などが不可欠であり、これら広い観点を背景と した着想をもつ研究を対象とした。一方、細胞や生体組織などの生体関連物質をデバイスの 一部として扱う研究において、界面は重要な機能を担うが、現時点では開拓的な研究分野で あり、個人レベルの新しい独創的着想を活かした要素研究なども対象に活動を行った。

2006年10月に第1期生研究者14名の精鋭を集めて発足し、2007年度に第2期生研究者10名、2008年度に第3期生研究者10名を加え、計34名のバーチャルラボを運営した。

本研究領域の運営については、界面という電子デバイスから細胞表面までの広い領域で 重要となる事象の解明、またその利活用については、採択された、あるいは各種会合で集ま った研究者間の交流によって、新しい発見や発明が生まれることを期待した。このため、研 究者の視野を広げるための工夫として年2回の領域会議を研究期間中に行うことによって、 研究者間の交流を深め、多くの分野を超えた共同研究に繋げることができた。さらに、研究 終了後には、国内外の研究状況を把握した上で、研究の幅をさらに広げることを目指して 「界面の構造と制御」をテーマとした国際ワークショップを、MaxPlank Gesellshaft Flitz Haber Institute の協力を得、ドイツ・ベルリンにおいて 2013 年 1 月に開催した。このこ とによって、領域としての集大成を世界に発信するとともに、国際的な研究者ネットワーク 構築に繋げることができた。



German-Japanese International Workshop "Structure and Control of Interfaces"



Jan 9th ~11th , 2013 Magnus-Haus Berlin, Germany

1.1.3 研究総括

川合眞紀

(独立行政法人理化学研究所 理事、東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授)

1.1.4 領域アドバイザー

本研究領域の推進および発展のために適切な助言を受けることができる、下記の方々にお願いした。

氏名	所属	役職	任期
荒川 泰彦	東京大学生産技術研究所	教授	2006年4月~2012年3月
猪飼 篤	東京工業大学 イノベーション研究推進体	特任教授	2006年4月~2012年3月
小野 崇人	東北大学大学院工学研究科	教授	2006年4月~2012年3月
片岡 一則	東京大学大学院工学系研究科	教授	2006年4月~2012年3月
新海 征治	崇城大学工学部	教授	2006年4月~2012年3月
高柳 英明	東京理科大学理学部	教授	2006年4月~2012年3月
多田 博一	大阪大学 大学院基礎工学研究科	2006年4月~2012年3月	
塚田 捷	東北大学 原子分子材料学高等研究機構	教授	2006年4月~2012年3月
野地 博行	東京大学大学院工学系研究科	教授	2006年4月~2012年3月
福谷 克之	東京大学生産技術研究所	教授	2006年4月~2012年3月
松本 吉秦	京都大学大学院理学研究科	教授	2006年4月~2012年3月

表 1-1 領域アドバイザー一覧

2012年2月1日時点

(注)所属と役職は本研究終了時点のものを記載

1.1.5 研究課題および研究代表者

採択 年度	課題名	研究者名	採択時	本領域終了時	調査時点 (2018 年 1 月 28 日)
第1 期 (2006 年度)	半導体スピンバンドエ ンジニアリングとデバ イス応用	大矢 忍 Shinobu Ohya	東京大学大学 院工学系研究 科 助手	東京大学大学 院工学系研究 科 助教	東京大学大学院工 学系研究科 総合研 究機構(電気系工学 専攻) 准教授
	表面化学反応立体ダイ ナミクスの解明	岡田 美智雄 Michio Okada	大阪大学科学 教育機器リノ ベーションセ ンター 助手	 大阪大学科学 教育機器リノ ベーションセ ンター 教授 	大阪大学放射線科 学基盤機構 教授
	制御された単分子-金 属接合系の構築および その物性制御	木口 学 Manabu Kiguchi	北海道大学大 学院理学研究 院 講師	東京工業大学 大学院理工学 研究科 准教 授	東京工業大学理学 院化学系 教授
	強磁性金属/半導体界 面制御によるスピント ランジスタの創製	齋藤 秀和 Hidekazu Saito	産業技術総合 研究所エレク トロニクス研 究部門 主任 研究員	産業技術総合 研究所エレク トロニクス研 究部門 主任 研究員	国立研究開発法人 産業技術総合研究 所エレクトロニク ス・製造領域研究 チーム長
	キラル金属錯体ネット ワーク膜の製造と VCD/RAS コンカレント 測定法の開発	愛媛大学大学院理 工学研究科 教授			
	機能性ヘテロ界面によ る Si 系高効率薄膜太 陽電池	末益 崇 Takashi Suemasu	筑波大学大学 院数理物質科 学研究科 助 教授	筑波大学大学 院数理物質科 学研究科 准 教授	筑波大学大学院数 理物質科学研究科 教授
	強磁場走査トンネル分 光法による単一分子の スピン計測	高田 正基 Masaki Takada	大阪大学大学 院基礎工学研 究科 特任助 手	科学技術振興 機構 さきが け研究員	外資系企業の日本 の研究所
	興奮性固液ナノ界面で の物質ベクトル輸送	中西 周次 Shuji Nakanishi	大阪大学大学 院基礎工学研 究科 助手	東京大学先端 科学技術研究 センター 特 任 准教授	 大阪大学太陽エネ ルギー化学研究センター 教授/ 大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター 教授
	静電エネルギーの発散 を利用した人工界面相 の創成と制御	ファン ハロ ルド Harold Y. Hwang	東京大学大学 院新領域創成 科学研究科 助教授	東京大学大学 院新領域創成 科学研究科 教授	Stanford University National Accelerator Laboratory(SLAC) Professor

表 1-2 研究課題と研究者(第1期、第2期、第3期)

採択 年度	課題名	研究者名	採択時	本領域終了時	調査時点 (2018 年 1 月 28 日)
	光応答分子探針を利用 した界面相互作用の抽 出計測	福井 賢一 Ken-ichi Fukui	東京工業大学 大学院理工学 研究科 助教 授	大阪大学大学 院基礎工学研 究科 教授	大阪大学大学院基 礎工学研究科物質 創成専攻 教授
	細菌ナノファイバーの 構造と接合界面の制御	堀 克敏 Katsutoshi Hori	名古屋工業大 学大学院工学 研究科 助教 授	名古屋工業大 学大学院工学 研究科 准教 授	名古屋大学大学院 工学研究科生命分 子工学専攻 教授
	分子応答性材料を用い たインテリジェントイ ンターフェースの創製	宮田 隆志 Takashi Miyata	関西大学工学 部 助教授	関西大学化学 生命工学部 教授	関西大学化学生命 工学部 教授
	細胞膜の界面分子構造 と機能性の解明	叶 深 Shen Ye	北海道大学触 媒化学研究セ ンター 助教 授	 北海道大学触 媒化学研究セ ンター 准教 授 	東北大学大学院理 学研究科化学専攻 教授
	固液界面におけるダイ ナミックな相互作用の 制御	吉田 直哉 Naoya Yoshida	東京大学国際・ 産学共同研究 センター 助手	東京大学先端 科学技術研究 センター 助 教	工学院大学先進工 学部 准教授
第2 期 (2007 年度)	電極ギャップに発現す る単分子ダイナミック ス	大島 義文 Yoshifumi Oshima	東京工業大学 大学院総合理 工学研究科 助教	大阪大学超高 圧電子顕微鏡 センター 特 任准教授	北陸先端科学技術 大学院大学 教授
	三相界面の化学組成と 電子状態の解明	小笠原 寛人 Hirohito Ogasawara	スタンフォー ド大学 線形加 速器センター 放射光研究所 スタッフサイ エンティスト	スタンフォー ド大学 SLAC 研 究所放射光施 設 スタッフ サイエンティ スト	スタンフォード大 学 SLAC 研究所放射 光施設 スタッフ サイエンティスト
	ナノ金触媒の反応中に おける表面・界面構造 変化の直視解析	川﨑 忠寛 Tadahiro Kawasaki	名古屋大学大 学院工学研究 科 助教	名古屋大学大 学院工学研究 科 助教	 (一財)ファインセ ラミックスセンタ 一環境電子顕微鏡 グループ グルー プ長・主任研究員
	放射光 STM によるナノ 構造の分析と制御	齋藤 彰 Akira Saito	大阪大学大学 院工学研究科 助教	大阪大学大学 院工学研究科 准教授	大阪大学大学院工 学研究科精密科学・ 応用物理学専攻 准教授
	ナノコヒーレント界面 の構造計測と機能設計	柴田 直哉 Naoya Shibata	東京大学大学 院工学系研究 科 助教	東京大学大学 院工学系研究 科 助教	東京大学工学部マ テリアル工学科 教授
	有機単結晶シートのへテロ接合による高機能ナノ界面の創製	竹谷 純一 Junichi Takeya	大阪大学大学 院理学研究科 准教授	大阪大学産業 科学研究所 教授	東京大学大学院 新 領域創成科学研究 科 教授

採択 年度	課題名	研究者名	採択時	本領域終了時	調査時点 (2018 年 1 月 28 日)
	固液界面酸化還元反応 の理論的反応設計技術 の構築	館山 佳尚 Yoshitaka Tateyama	物質・材料研 究機構計算科 学センター 主任研究員	物質・材料研 究機構 国際ナ ノアーキテク トニクス研究 拠点 独立研 究員	国立研究開発法人 物質・材料研究機 構 国際ナノアーキ テクトニクス研究 拠点(MANA)ナノシ ステム計算科学 (NSCS)グループ グループリーダー
	光・環境-応答型多層 界面金ナノロッドの創 製	新留 琢郎 Takuro Niidome	九州大学大学 院工学系研究 院 准教授	九州大学大学 院工学系研究 院 准教授	熊本大学大学院自 然科学研究科産業 創造工学専攻 教 授
	分子間トンネル効果顕 微鏡による単一分子分 析法の開発	西野 智昭 Tomoaki Nishino	東京大学大学 院理学系研究 科 助教	大阪府立大学 21 世紀科学研 究機構 講師	東京工業大学理学 院化学系 准教授
	超短パルス光による振 動励起を用いた表面反 応制御	渡邊 一也 Kazuya Watanabe	京都大学大学院理 学研究科化学専攻 准教授		
第 3 期 (2008 年度)	時間分解表面増強赤外 吸収分光法による光受 容タンパク質単分子膜 の動的挙動の解析	安宅 憲一 Kenichi Ataka	ビーレフェル ト大学 シニ アサイエンテ ィスト	JST さきがけ 研究者	Free University of Berlin Institute of Experimental Physics Experimental Molecular Biophysics Researcher
	テラヘルツ波の単一光 子検出と近接場センシ ング	生嶋 健司 Kenji Ikushima	東京農工大学 工学部 准教 授	東京農工大学 工学部 准教 授	東京農工大学工学 部 准教授
	抵抗検出型核磁気共鳴 による電子スピン偏極 測定法の開発	川村 稔 Minoru Kawamura	東京大学生産 技術研究所 特任助教	特定国立研究 開発法人理化 学研究所基幹 研究所 専任 研究員	特定国立研究開発 法人理化学研究所 創発物性科学研究 センター 専任研 究員
	半導体ヘテロ界面のス ピン軌道相互作用制御 による電気的スピン生 成・検出機能の創製	好田 誠 Makoto Kohda	東北大学大学 院工学研究科 助教	東北大学大学 院工学研究科 准教授	東北大学大学院工 学研究科 知能デバ イス材料学専攻 准教授
	単一分子 DNA のナノポ アシークエンシング	田中 裕行 Hiroyuki Tanaka	大阪大学産業 科学研究所 助教	大阪大学産業科学 研究所 助教	

採択 年度	課題名	研究者名	採択時	本領域終了時	調査時点 (2018 年 1 月 28 日)
	酸化物界面への電気 的・磁気的機能性の付 加と制御	塚崎 敦 Atsushi Tsukazaki	東北大学金属 材料研究所 助教	東京大学大学 院工学系研究 科付属量子相 エレクトロニ クス研究セン ター 特任講 師	東北大学金属材料 研究所 教授/ 理化学研究所創発 物性科学研究セン ター強相関界面研 究グループ 客員 研究員
	高次構造制御による膜 タンパク質機能発現リ ポソームの構築	野村 慎一郎 Shin-ichiro Nomura	京都大学物質・ 細胞統合シス テム拠点 特 定研究員	東北大学大学 院工学研究科 准教授	東北大学大学院工 学研究科 准教授
	ナノ構造制御薄膜を用 いた細胞界面の制御に よる組織チップの創製	松崎 典弥 Michiya Matsusaki	大阪大学大学 院工学研究科 助教	大阪大学大学 院工学研究科 助教	大阪大学大学院工 学研究科 准教授
	細胞膜表層上のナノ糖 鎖の精密集積構造の構 築	森 俊明 Toshiaki Mori	東京工業大学 大学院生命理 工学研究科 准教授	東京工業大学 大学院生命理 工学研究科 准教授	東京工業大学大学 院生命理工学院 准教授
	ナノ界面空間での電気 二重層制御を利用した 一分子電気インピーダ ンス計測法の創成	山本 貴富喜 Takatoki Yamamoto	東京大学生産 技術研究所 助教	東京工業大学 大学院理工学 研究科 准教 授	東京工業大学 大学 院理工学研究科 機 械制御システム専 攻 准教授

1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

本研究領域で設定した戦略目標およびその基礎となる界面の測定手法等に沿って発展状 況を説明する。

(1) 接合界面の高機能化

Hwang によって提唱された原子スケールレベルで制御された界面を有する遷移金属酸化 物ヘテロ構造のアイデアは、界面二次元電子系の創成、強相関界面という新しい概念の発展 に大きく寄与し、二次元超伝導、スピントロニクス分野において著しい進展を見せている。 Hwang 本人は、スタンフォード大学に移り、二次元超伝導等の界面二次元電子系のサイエン スをさらに進めている。スピントロニクスの分野では、齋藤(秀)による室温で TMR 比 92%を 持つ TMR 素子の開発、好田による外部電界下での電子スピンの長距離輸送に関する世界初 の成功事例等、半導体スピントロニクス研究の基盤技術確立に大きく貢献した。

また、竹谷による有機電界効果トランジスタの創製等は、有機半導体材料とディスプレイの新しい時代を切り開く可能性のある技術に展開してきている。

(2) 界面での新規反応場・プロセス

木口による単分子を用いたデバイス等の開発、中西の動的秩序の分子化学的研究等に発 展が見られ、新たな科学分野の創設につながることが期待される。

(3) 生体材料の界面挙動

松崎は、[細胞積層技術]、[細胞プリント技術]からなる1細胞レベルの三次元組織作製の 基礎技術を確立し、ヒト正常および疾患組織モデルの作製に繋げる研究を進めるとともに、 作成した組織モデルの医薬品評価への応用を進めている。

また、堀による表面接着の研究、宮田によるゾルーゲル変化の利用、叶による細胞二重膜 の研究、野村による細胞融合と、生体材料に関しては多彩な研究が進められている。

(4) 界面の観測手法·理論計算

柴田の研究によって、STEM は 40.5pm の空間分解能が得られるまでになっており、世界に 先駆けて原子分解能観察に対応できる多分割型検出器を独自開発し、世界で初めて原子レ ベルの電場観察が可能であることを実証した。また、エネルギー相界面の局所電磁場計測法 の開発に成功するとともに、その真価を実際の材料の相界面研究を通じて実証し、材料開発 分野を計測から強力にバックアップする道筋を明示した。

一方、反応雰囲気下での界面の状態を測定するという研究では、小笠原が相界面に吸着し た化学種の同定が可能な新規な光電子分光法の開発を進展させるとともに、川崎が電子顕 微鏡用環境セルを開発し、反応中のその場観察という新たな方向への研究を進めている。

理論計算面では、館山が密度汎関数理論(DFT)計算手法の開発・確立に取り組み、マル チ QM/MM、ダブル QM/MM 法を完成させ、さらに界面特有の物性を考慮した手法の構築を進 めている。

1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

(1)研究成果の科学技術の進歩への貢献

①接合界面の高機能化

大矢は、Fe 量子井戸を有する Fe/Mg0/Fe/Mg0/Ge 系積層薄膜においては、200%程度の大きな TMR を得ることに成功した。

齋藤(秀)の IV 族半導体である Ge に室温でスピン注入するという成果は、今後のスピン デバイス実用化に向けて、極めて重要で基本的な成果である。また、その実現手法は、酸化 膜の品質を向上させるという独自性の高いものであり、今後の発展も期待させる。半導体へ の効率的スピン注入のための障壁層材料の指針(酸化物/半導体界面の不完全性の低減)が 得られており、今後のデバイス設計に有用と思われる。また、得られた結果を基にして、従 来理論の見直しを迫っており、実験と理論との有機的連携が期待される。

Hwang は、原子スケールレベルで制御された界面を有する遷移金属酸化物へテロ構造を作 製し、界面二次元電子系の創成、強相関界面という新しい概念を提唱することによって、界 面の新しい状態を創製するという新しい技術の潮流を構築した。具体的な科学的、技術的な 成果の代表例としては、界面超伝導、ヘテロ界面構造酸化物の磁気-電気カップリング、量 子ホール効果等が挙げられると共に、これらの特異な物性を制御する革新的なデバイスを 提案実証した。

好田は、強磁性材料や外部磁場を全く用いずに、半導体中を流れる電子のスピンを一方向 に揃える手法を確立し、外部電界による電子スピンの長距離輸送に世界で初めて成功した。 この研究成果は、半導体スピントロニクス研究の基盤技術確立に大きく貢献した。

川村は、QD、QPCというメソスコピック系の基本素子であるふたつのナノスケールの量子 デバイスにおいて、デバイスを構成する元素の核磁気共鳴信号を電気伝導度の変化として 検出できることを実証した。この抵抗検出型核磁気共鳴を用いて、これまで測定することが 困難だった QD のスピンダイナミクスや、QPC の磁化といったナノスケールデバイス中での 電子スピンの振る舞いに関する知見を得た。

塚崎は、物質科学分野における酸化物薄膜や素子の位置づけとして、半導体水準の制御性 や物質由来の特長ある二次元系デバイスの形成が可能であることを実験的に示し、その科 学技術水準向上に大きく貢献した。得られた分数量子ホール状態は、従来から研究されてき た化合物半導体に比した偶数分母状態を MgZn0/Zn0 二次元電子系で見出し、将来的な量子 計算のチャネル候補となりうる基盤技術構築に貢献した。これらの薄膜・界面形成技術の向 上は、物質科学分野の多様な物質とその界面を積極的に活用した新規素子開発を飛躍的に 進めると期待される。

生嶋は、オンチップ・テラヘルツ光学系の構築、さらに、量子ホール端状態を注入電流と する発光がスピンフリップを介したランダウ準位間遷移であることを見出す等、THz 光子の オンチップ制御の可能性を示すとともに、スピン自由度を加えた量子輸送チャネルによる 新たな光子制御の展開を示唆する成果を得ている。

竹谷の大面積の二次元有機単結晶ナノシートの調製と、それを用いた世界最高レベルの 周波数特性を有する有機電界効果トランジスタの開発は、ディスプレイの新しい時代を切 り開く可能性のある技術である。また、本研究で得られた有機単結晶膜歪センサは、その高 感度性から、様々な分野に貢献できる可能性がある。

②界面での新規反応場・プロセス

木口は分子接合の作製、構造評価、物性探索の三位一体のアプローチで研究を展開してき ており、エネルギー変換の単分子計測、単分子を用いたデバイス、単分子を検出できるバイ オセンサ、単分子分光法の開発等は単分子を利用した新たな科学分野の創設につながると 期待される。

中西の動的秩序の分子化学的研究においては、概日体内時計を、EC-EET を電場によって 変化させることでコントロールできることを実証した。このことは、電気化学によって生物 時計の調整を行った初めての例である。

岡田は、固体表面に入射する分子の配向や配列に着目して、引き続き起こる表面化学反応 への効果を調べ、表面の状態、磁界の状態等で、表面化学反応が変化することを明らかにし た。

新留は、金ナノロッドに対するフォトサーマル効果を明らかにした。また、ナノ粒子が大 規模な凝集体を形成するとイオン化が起きにくいことを解明した。孤立分散金ナノロッド が優れたマスプローブとして機能することも明らかにした。

③生体材料の界面挙動

堀は、AtaA 分子の固体表面に対する非特異的相互作用について、接着メカニズム、さら に AtaA を介する微生物細胞の固定化メカニズムを明らかにすることに貢献した。このこと は、接着/細胞固定化蛋白質を完全人工設計できるようになることに繋がるとともに、AtaA のようなマルチドメイン構造蛋白質の研究は、蛋白質化学の進展への寄与も見込まれる。

宮田は、分子インプリント法、ATRP 法等を用いて、標的分子に応答して膨潤、ゾル状態 からゲル状態への変化を起こす新規な高分子を設計・実証し、分子応答性ゲル技術の多岐に 亘る展開を行った。

叶は、SFG 振動分光法を進化させることで、脂質二重層等の有機薄膜の評価方法としての 有効性を実証してきた。このため、生体細胞膜をはじめとする幅広い分野での界面の理解の ための評価方法として、今後も大きな期待が持たれている。

松崎は、[細胞積層技術]、[細胞プリント技術]からなる1細胞レベルの三次元組織作製の 基礎技術を確立した。このことにより、複数種類の細胞とタンパク質で構成されたヒト正常 および疾患組織モデルの作製に繋げることが可能となった。また、このようなモデル組織を 用いることで、腫瘍細胞の種類による、進行状況、タンパク質分解酵素の出現状況等の解明 にも寄与している。この結果が、作製した組織モデルの医薬品評価への応用に繋がっている。

安宅は、[Fe]-ヒドロゲナーゼ(Hmd)メタン生成エネルギー代謝酵素について、赤外分光法 を用い検討した結果、補因子である FeGP の役割等を明確にした。また、SEIRAS を進化させ ることで、感度の増強、測定波長の拡大を達成した。

森は、高感度の QCM 法の開発によって、糖鎖反応を中心として 1 分子反応を解析することが可能となり、その反応速度定数を決定することができた。このことによって、反応機構の解析が進展すると考える。

野村は、GUV-細胞電気融合法を確立することで、細胞の機能改変や細胞の全機能再構成モデルの構築に貢献することができた。また、DNAナノ構造の酵素的反応は、バラエティーに 富んだ DNAナノ構造を作るのに広く使われると予想される。

④界面の観測手法・理論計算

佐藤は、VCD 法によるキラリティの解析を進め、さらには VCD 法が固体状態のキラリティの認識に有効であることを示した。さらに VCD/RAS 手法の開発を進めている。

館山は、密度汎関数理論(DFT)計算手法の開発・確立に取り組み、マルチ QM/MM、ダブル QM/MM 法を完成させ、さらに界面特有の物性を考慮した手法の構築を進めている。一方、小 さなサイズのクラスターモデルのための DFT の計算結果が、DFT-MD シミュレーションに代 わるコスト効率の良いクラスターアプローチを見出した。

STEM は収差補正技術の進展により、40.5pm の空間分解能が得られるまでになっている。 このような状況の中で柴田は、高角度環状暗視野(HAADF)及び環状明視野(ABF)STEM 法を用 いて TiO₂粒界の原子構造を直接観察し、これまで困難であった軽元素と重元素の同時観測 を可能とした。さらに、世界に先駆けて原子分解能観察に対応できる多分割型検出器を独自 開発し、世界で初めて原子レベルの電場観察が可能であることを実証し、エネルギー相界面 の局所電磁場計測法の開発に成功するとともに、その真価を実際の材料相界面研究を通じ て実証し、材料開発分野を計測技術から強力にバックアップする道筋を明確に示した。強誘 電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析等、様々な材料・デバイ ス解析にこれまでの STEM では得られなかった新規且つ重要な情報を与えることが明らか となった。

小笠原は、反応雰囲気下光電子分光法を開発することによって、今まで特定できなかった 界面の反応種を明確にすることが可能となり、さらに反応機構の解明に貢献した。

西野は、種々の分子探針を作製し、分子間の電子伝導を計測する手法を開発したことで、 分子エレクトロニクスの実現に向けた基礎的な知見を得た。

齋藤(彰)は、放射光 STM の研究の深化によって、元素情報を伴う実空間・ナノスケール分析、および制御への道筋を開いた。また、放射光の利用にはマシンタイムの制約が大きいという問題に対して、実験室で X線 STM の評価が可能となる方法を提案した。

川崎は、電子顕微鏡用環境セルを開発し、環境雰囲気と電子線透過の両立が重要である隔 膜を中心とした研究によって、その性能向上を進めている。このことによって、反応中のそ の場観察という手法に新たな技術の息吹を吹き込んだ。

大島は、TEMの高度化、適用範囲の拡大についての研究を進め、ナノ接点における TEM に よるその場観察手法を確立し、様々な分野の反応過程の解明に寄与している。

渡邊は、表面吸着原子・分子のフェムト秒、ピコ秒スケールの電子・振動ダイナミクスに 対して、新規な分光法を開発し、レーザー励起された後の短時間の反応についてのメカニズ ム解明を進めている。

(2)研究成果の応用に向けての発展状況

応用については、その用途に沿って、その発展状況を以下に説明する。

①電子デバイス

スピントロニクスの実用化に向けては、大矢は強磁性半導体 GaMnAs を中心にバンドエン ジニアリングの制御等を進めている。齋藤(秀)は、「半導体への電気的スピン注入」等によ る量子演算素子、TMR素子を用いた縦型スピン FETの開発を目標にしている。川村は、QD、 QPC といったナノスケールの電子デバイスの基礎的な知見を得ることでスピントロニクス の実現に寄与している。好田は、外部電界による電子スピンの長距離輸送に世界で初めて成 功した。これにより、半導体中の電子スピンの向きをより安定に操作することが可能となり、 量子コンピューターや電界効果型スピントランジスタなどの電子スピンを用いた演算素子 の実現に大きく貢献すると期待できる。

竹谷は、有機単結晶を用いた電子デバイスの実用化のために、多数の国内有力企業と連携 している。しかし、本研究課題の有機半導体単結晶をベースとする新規なデバイスの場合に は、既存企業の事業領域から外れる場合もある。そこで、2社のベンチャーを立ち上げ、も しくは立ち上げに関与して、竹谷自ら産業化への努力を行っている。特にパイクリスタル社 では、パターニング技術、RFID タグ、歪みセンサ等の開発を進めている。なかでもセンサ 付の RFID タグは、ロボットアームや工作機械の稼動部など、配線不可能な箇所のモニタリ ングを低コスト、省エネルギーで実現できるため、IoT の花形とも言われている。また、有 機半導体単結晶シートの作成方法等、基本的な技術に関する最重要特許を取得している。

塚崎は、Zn0 と Mg 添加 Zn0 (MgZn0) に内在する自発分極という性質と半導体的な性質を、 それぞれ個別の素子として活用できうる可能性を示した。さらに、界面制御によって、既存 の半導体以外にも、構造としての機能で活用すべく、新たな量子計算チャネルや電界効果ト ランジスタ、発光ダイオードに適用できる可能性を明らかにした。

②電池等エネルギー関係

末益は、BaSi₂のn-型、p-型、およびそれらを組み合わせた太陽電池セルの可能性について検討を進め、エネルギー変換効率約10%を達成した。

界面が重要となるLiイオン電池について、福井はイオン液体の開発を、叶は、Liイオン 電池に使われる炭素薄膜の解析に寄与している。大島は、その場観察手法によってLiイオ ンバッテリー等の現象解明、それに基づく性能向上等に寄与している。

中西は、ダイレクトメタノール型燃料電池のカソード触媒の開発に繋がる白金修飾共有 結合性トリアジン骨格(Pt-CTF/CP)の酸素還元電解触媒の研究を行った。この次世代二次電 池の研究は、民間企業との産学連携研究として発展している。

③医療·医薬分野

宮田は、分子応答性ゲルを用いたドラッグデリバリーシステム、センサー表面への薄膜形 成による環境センサーへの応用、μ TAS システムへの展開等を推進している。また民間企業 との共同研究により、吸湿して、わずかな温度変化によって液体状態の水に変化させる"ス マートゲル"の開発に成功し、従来の除湿機よりも省エネルギーな材料システムとして、 様々な応用展開が期待されている

新留は、金ナノロッドの経皮ワクチンシステムへの適用、金コーティングでの抗菌作用シ ステム等薬剤に対する応用用途が期待できる。

センサーについては、西野が、遺伝子診断、糖尿病の検知のためのグルコースの検知等に、 森が、糖鎖を含有するウイルス・毒素タンパクのセンサー等に、田中が、グラフェンナノポ アによって、遺伝子の1分子解析に、山本が、ナノ流路を用いた分子検出デバイスの構築に ついて検討している。

野村による細胞モデルの構築手法は、種々の細胞内要素を加算的に構築することで要素 間の相互作用を研究可能にし、薬剤スクリーニングに利用可能な受容体アレイや新規 DDS の 構築を通じ生物学・医工学の分野へ貢献すると期待される。

松崎は、インクジェットプリント法による細胞の積層化技術を細胞積層培養キット (CellFeuille)として住友ベークライト株式会社が製品化する等、技術の普及を図っている。

三次元系での細胞外での薬物評価が可能という利点を生かして、国立研究開発法人日本 医療研究開発機構(AMED)のプロジェクトでは、薬剤評価システム等への応用を目的とした 脳関門モデルの構築を進めている。このプロジェクトは、製薬企業45社が高い関心を持っ て積極的に参加するなど大きな注目を集めている。

④その他

生嶋は、新規に開発した物質の電気・磁気特性を非侵襲に計測する音響刺激電磁波(ASEM) 法の金属等の物性劣化測定等への応用可能性を確認すると共に、本手法の理論的定式化に よりその内容を深化させた。その結果、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)のイン フラ・維持管理プロジェクトに採択され、今後の発展が期待されている。

佐藤は、放射線汚染土壌の減容化に対する研究を進めている。吉田も福島原発に係るヨウ 素の吸着法の研究を進めている。

堀が開発を進めている機能性の毛で覆われた機能性被毛微生物は、自在に設計できる可 能性があるため、多くの応用分野が開けていくものと期待できる。実際、多くの企業と共同 研究を進め、特許出願も行っている。また 2017 年度には名古屋大学発ベンチャー株式会社 フレンドマイクローブを起業した。

岡田は、有機ケイ素化合物の合成反応としてシリコーン産業界において重要な反応であるロコー反応について、基礎的な検討を行った結果、新規ロコー反応触媒探索の指針が得られた。

柴田は、本研究課題遂行のための技術開発を、日本電子株式会社と共同で行っており、その成果が即製品として社会実装できる体制を構築している。柴田が開発した一連の STEM 技術は、瞬く間に世界中の研究者に普及していることからも、最先端の原子レベルでの解析技

術は、極めて注目度の高い技術であると同時に、日々競争の渦中にあると言えよう。なお、 柴田は、東京大学微細構造解析プラットフォーム(TEM、STEM を合わせ12台設置)を公開し、 他大学、他研究機関の支援も行っている。

1.3 研究領域の展開状況(系譜図)

本研究領域では、界面というキーワードで、バイオから固体物性まで様々な分野の研究者 が集まり、お互いに異分野の研究に刺激を受けて研究を進展させた。

ここで、本研究領域を巣立った研究者の研究課題の中核となっているプログラムの推移 を図 1-1 に示す。本研究領域の参加を境にそれぞれの研究者が代表となっているプログラ ムが爆発的に増えていることが分かる。このことは、各研究者が本研究領域をきっかけに大 きく飛躍していることを示している。各研究者の詳細な助成金の獲得状況については、第3 章で個別に記す。

また、本研究領域では、研究期間中において叶/吉田、叶/松崎、渡邊/竹谷、柴田/塚崎、 中西/堀、川村/好田といった共同研究がなされているが、研究終了後も図1-1のライトブル ーで色付けされた箇所のように、科研費挑戦的萌芽研究「イオン液体による有機結晶の溶 解・析出プロセスの分子論的解明」(2014年度~2016年度)で福井/竹谷が、科研費基板研究 (A)「有機半導体における応力下構造物性相関の解明とデバイス応用」(2014年度~2016年 度)で竹谷/大島が、科研費基板研究(B)「量子輸送チャネルを利用した THz 光源と THz 光子 検出器の結合状態の基板上制御」(2013年度~2016年度)で生嶋/好田が、科研費挑戦的萌芽 研究「粘土エレクトロニクスの創成」(2011年度~2013年度)で、佐藤/末益が研究代表者/ 研究分担者として、それぞれのプログラムを進めている。

また、研究領域(CREST、さきがけなど)の系譜図を図 1-2 に示す。各分野で、最先端・次 世代研究開発支援プログラム(NEXT)に採択されており、合わせて4件に上っている。このこ とは、本研究領域の若手研究者の活躍が大きく評価されたことが見て取れる。



図 1-1 さきがけ「界面の構造と制御」の技術軸(4 視点)から見た発展の推移



図 1-2 さきがけ「界面の構造と制御」を基点とした発展の系譜図

第 2 章 追跡調査(研究領域全体傾向)

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査の目的

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

2.1.2 調査の対象

本追跡調査は、本研究領域「界面の構造と制御」の全研究課題を対象とした。調査対象期 間は、調査項目毎に次項「2.1.3 調査方法」で示した。

2.1.3 調査方法

(1)研究助成金

本研究領域の研究者の研究助成金を調査した。その中から、研究終了後に実施したもの (期間中に開始したものを含む)で、研究助成金の総額が1千万円/件以上のものを抽出した。 研究助成金の獲得状況の調査については、主に以下の web サイトを利用した。

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

(2)論文

論文の抽出は、文献データベース Scopus (エルゼビア社)を用い、研究者が著者になって いる論文を著者名検索により抽出し、ドキュメントタイプの中から研究成果の記載がない Erratumを除き、さらに本研究課題に関係しないと思われる論文を除いた。得られた論文の 発行年で、研究終了年の 12 月までに発行された論文を[(A)本研究領域の研究成果の論文] に、終了年の翌年 1 月以降に発行された論文を[(B)本研究領域の研究成果の継続と発展に 関する論文]に、まずは分類した。次いで、(B)のうち研究終了時点で投稿中の論文や期間中 の研究成果を終了後に発表したものを(A)に再分類し、分類が判断困難なものは研究者に直 接確認した。論文数は、(A)については研究成果論文の総数(①)と研究者の責任論文(筆頭著 者、最終著者または連絡先著者)の論文数(②)を求め、(B)についても同様に求めた。さらに、 同年出版物の中で被引用数が10%以内に入る論文数を求めた(Top^{%1})。

表 2-1 研究期間と論文検索対象期	朋間
---------------------	----

坂田在	研究期間	甘象期間	
派扒牛	初元朔间	研究期間中	研究終了から調査時点まで
第1期	2006年10月~2010年3	2006年1月~2010年12	2011 年 1 日以降
(2006年)	月	月	2011 年1月以降
第2期	2007年10月~2011年3	2007年1月~2011年12	2012年1日以降
(2007年)	月	月	2012 年1月以降
第3期	2008年10月~2012年3	2008年1月~2012年12	2012年1日以降
(2008年)	月	月	2013年1月以降

(注)第3期 松崎典弥は NEXT に採択されたため、2011 年3月末で終了。好田誠は東日本大震災の影響で6か月の延長をした。

(3)特許

特許出願および登録状況は、研究者が少なくとも発明者の一人になっているもので、その 発明の名称からそれぞれの研究課題と関連していないと思われるものを上記と同様に除い た。出願日(PCT による国際出願の場合は優先日)が研究課題終了時以前のものを期間中に分 類した。

・使用データベース: PatentSQARE(株式会社パナソニック)

(4)受賞、招待講演、ベンチャー、報道

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

¹ Top%: クラリベイトアナリティクス社が提供する Essential Science Indicators[™](ESI)を用いて、同じ 年に出版され、ESIの分類で同分類に属する論文の中で被引用数が上位 10%以内に入る論文と定義。ESI はクラリベイトアナリティクス社が提供する Web of Science(WOS)での被引用数を基に算出しているた め、Top%の判別のためにそれぞれの論文の被引用数を WOS でも検索している。

2.2 研究成果概要

2.2.1 研究助成金

各研究者が獲得した助成金のリストを表 2-2 に示した。ここでは、原則として研究終了後 に実施したもの(期間中に開始したものも含む)で、助成金総額が1千万円/件以上のものを 示しているが、各研究者はこれらの他にも助成金(研究分担者として、あるいは研究代表者 であるが比較的少額)を獲得して研究を進めている。

表 2-2 研究助成金獲得状況

JST 科研費 文部科学省(MEXT) NEDO AMED 内閣府

日本学術振興会(JSPS) 総務省 環境省

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
大矢 忍	2006~ 2009	JST さきがけ	半導体スピンバンドエン ジニアリングとデバイス 応用	大矢 忍																		4. 60
	2006~ 2010	科研費 (基盤研究 (S))	リコンフィギャラブル・ ナノスピンデバイス	田中 雅明																		10. 13
	2007~ 2010	科研費 (特定領域研 究)	スピン偏極電流制御デバ イス	田中 雅明																		5.00
	2008~ 2011	科研費 (若手研究 (A))	次世代半導体量子ナノス ピンエレクトロニクスデ バイスの創製	大矢 忍																		2. 55
	2010~ 2011	JSPS 人材育成事 業	半導体中の磁性原子が生 み出す新規スピン依存伝導 現象の解明と応用	大矢 忍																		0.76 ~ 1.04
	2011	科研費 (基盤研究 (A))	磁性体/半導体ハイブリッ ドナノ構造におけるスピ ン関連現象とデバイス応 用	田中 雅明																		1. 67
	2013~ 2015	科研費 (特別推進研 究)	不揮発性および再構成可 能な機能をもつ半導体材 料とデバイスの研究開発	田中 雅明																		53.90
	2014~ 2017	科研費 (基盤研究 (A))	超高品質界面を用いた次 世代スピントランジスタ	大矢忍																		4. 15
	2015~ 2016	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	効率的スピン流生成とス ピンホール角制御のため の界面制御とバンドエン ジニアリング	大矢忍																		1. 04
	2018~ 2021	科研費 (基盤研究 (A))	超高品質ヘテロエピタキ シャル技術による革新的 高効率スピン流制御	大矢 忍																		4. 43
岡田 美智 雄	2006~ 2009	JST さきがけ	表面化学反応立体ダイナ ミクスの解明	岡田 美智 雄																		4. 40
	2008~ 2011	科研費 (基盤研究 (B))	表面分光法による配向・ 配列分子ビーム誘起の表 面反応立体ダイナミクス のプローブ	岡田 美智 雄																		18. 72

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2009~ 2010	JSPS 国際交流事 業	金属・金属酸化物ナノ構 造と分子の相互作用	福谷 克之																		5. 00
	2010~ 2011	科研費 (挑戦的萌芽 研究)	配列状態制御分子ビーム を用いた銅ならびに銀表 面の化学反応ダイナミク ス	岡田 美智 雄																		3. 38
	2013~ 2014	科研費 (挑戦的萌芽 研究)	塩素フリーのロコー反応 探索	岡田 美智 雄																		4. 03
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (A))	2 次元シリコン構造の電子 状態チューニングと反応 性制御	岡田 美智 雄																		42. 51
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	量子状態制御した分子ビ ームを用いた表面化学反 応遷移状態へのアプロー チ	岡田 美智 雄																		17. 42
木口 学	2006~ 2009	JST さきがけ	制御された単分子-金属接 合系の構築およびその物 性制御	木口 学																		4. 10
	2007~ 2010	科研費 (特定領域研 究)	金属ナノギャップにおけ る少数分子の光応答その 場追跡	村越 敬																		8. 50
	2008~ 2012	科研費 (特別推進研 究)	ナノグラフェンの端の精 密科学:エッジ状態の解 明と機能	榎 敏明																		38. 77
	2008~ 2012	MEXT 元素戦略プ ロジェクト	貴金属フリー・ナノハイ ブリッド触媒の創製	魚崎 浩平																		13. 31
	2009~ 2011	科研費 (基盤研究 (B))	電気伝導度計測に基づく 単分子接合の振動スペク トル法の開拓	木口 学																		1.44
	2012~ 2015	科研費 (基盤研究 (A))	単分子接合の原子・電子 構造決定手法の開拓	木口 学																		3. 65
	2013~ 2014	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	金属電極に架橋した単原 子・単分子の電子・熱・ スピン輸送ダイナミクス の解明	木口 学																		1. 17
	2013~ 2016	科研費 (若手研究 (A))	金属クラスターの包接合 成と単分子伝導特性	村瀬 隆史																		2. 56
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	被覆型分子素子を鍵とす るケミカルナノデバイス の作製	寺尾 潤																		1. 68
	2014~ 2018	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	単一 π 造形システムの物 性解明	木口 学																		3. 04
	2015~ 2018	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	π-HUB:π造形を支える 分子設計のための集約拠 点形成活動	福島 孝典																		5. 73
	2018~ 2021	科研費 (基盤研究 (A))	単分子接合の構造・電子 状態・物性の同時計測法 の開発および応カ下の物 性探索	木口 学																		4. 41

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
齋藤 秀和	2006~ 2009	JST さきがけ	強磁性金属/半導体界面制 御によるスピントランジ スタの創製	齋藤 秀和																		3. 40
	2010~ 2013	内閣府 NEXT	スピントロニクス技術を 用いた超省電力不揮発性 トランジスタ技術の開拓	齋藤 秀和																		16. 38
	2014~ 2018	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	電気的スピン変換	白石 誠司																		24. 73
	2014~ 2018	内閣府 ImPACT	無充電で長期間使用でき る究極のエコ IT 機器の実 現	佐橋 政司																		300~ 500
佐藤 久子	2006~ 2009	JST さきがけ	キラル金属錯体ネットワ ーク膜の製造と VCD/RAS コンカレント測定法の開 発	佐藤 久子																		4. 20
	2011~ 2014	科研費 (基盤研究 (B))	発光性イリジウム錯体L B膜を用いた多機能性セ ンシングデバイスの開発	佐藤 久子																		1. 30
	2012	JST A-STEPFS	積層ナノ薄膜を用いたリ アルタイム多重発光性極 微量酸素センサの開発	佐藤 久子																		0.8~ 1.0
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	イリジウム錯体積層膜を 用いた多重発光性センシ ングデバイスの開発	佐藤 久子																		1. 27
	2014~ 2016	環境省 環境研究総 合推進費	汚染土壌の減容化実現に 向けた粘土化学的手法の 開発	佐藤 久子																		6. 48
	2017~ 2020	科研費 (基盤研究 (B))	汚染土壌中の吸着セシウ ムイオンのミクロ構造の 解明	田村 堅志																		1. 61
	2017~ 2020	科研費 (基盤研究 (B))	発光性キラルイリジウム 錯体膜を用いたアップコ ンバージョンシステムの 構築	佐藤 久子																		1. 77
	2018~ 2020	JST 未来社会創 造事業	多次元赤外円二色性分光 法の開発「共通基盤」領 域	佐藤 久子																		4.5 (最 大)
末益 崇	2006~ 2009	JST さきがけ	機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池	末益 崇																		3. 50
	2007~ 2010	科研費 (特定領域研 究)	シリコンベース素子を用 いたスピン注入効率の最 適化	秋永 広幸																		3. 30
	2009~ 2011	科研費 (基盤研究 (B))	マイクロチャネルエピタ キシーによる赤外線受光 用大粒径鉄シリサイド膜	末益 崇																		1.65
	2010~ 2015	JST CREST	シリサイド半導体 pn 接合 による Si ベース薄膜結晶 太陽電池	末益 崇																		29. 90
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (A))	強誘電体障壁強磁性トン ネル接合素子の開発と電 界効果によるスピン輸送 制御	角田 匡清																		3. 19
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (A))	結晶 Si タンデム型太陽電 池に向けた Si 系ワイドギ ャップ新材料の探索	末益 崇																		2. 46

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2018~ 2020	科研費 (基盤研究 (A))	組成比制御によるシリサ イド半導体の伝導型制御 とガラス上の高効率ホモ 接合太陽電池	末益 崇																		3. 45
高田 正基	2006~ 2009	JST さきがけ	強磁場走査トンネル分光 法による単一分子のスピ ン計測	高田 正基																		4. 5
中西 周次	2006~ 2009	JST さきがけ	興奮性固液ナノ界面での 物質ベクトル輸送	中西 周次																		4. 50
	2012~ 2015	NED0 グリーン・ サステイナ ブルケミカ ルプロセス 基盤技術開 発	資源生産性を向上できる 革新的プロセス及び化学 品の開発/微生物触媒によ る創電型廃水処理基盤技 術開発	中西周次																		1. 40
	2013~ 2016	科研費 (特別推進研 究)	細胞外電子移動を基軸と した生体電子移動論の開 拓	橋本 和仁																		51.29
	2014~ 2018	JST Alca	気相微生物反応を用いる 革新的バイオプロセスに よるメタン/メタノール変 換	堀克 敏																		5. 60
	2016~ 2018	科研費 (基盤研究 (B))	均質化法と連鎖反応理論 による電気化学触媒反応 の数理モデル構築	小川 知之																		1.50
	2018~ 2020	科研費 (基盤研究 (B))	非水系リチウム空気電池 の高容量化へ向けた過酸 化リチウム形成過程の体 系的理解	中西 周次																		1. 73
	2018~ 2021	JST ALCA-SPRING	放電時の動作環境制御に よる充電過電圧の低減	中西 周次																		1.60
Harold Y. Hwang	2006~ 2009	JST さきがけ	静電エネルギーの発散を 利用した人工界面相の創 成と制御	Harold Y. Hwang																		4. 5
	2009~ 2011	科研費 (基盤研究 (B))	酸化物ヘテロ界面におけ るラシュバ効果の解明	Harold Y. Hwang																		1.91
福井 賢一	2006~ 2009	JST さきがけ	光応答分子探針を利用し た界面相互作用の抽出計 測	福井 賢一																		4. 50
	2008~ 2012	科研費 (特別推進研 究)	ナノグラフェンの端の精 密科学:エッジ状態の解 明と機能	榎 敏明																		38. 77
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (B))	固−液界面における電気二 重層の基礎的理解に向け た局所構造解析の新展開	福井 賢一																		1.31
	2010~ 2013	内閣府 NEXT	エネルギー変換場として の界面電気二重層の分子 論的描像の解明とその応 用展開	福井 賢一																		14. 82
	2016~ 2018	科研費 (基盤研究 (B))	イオン液体の粘性による 制限を超えた溶質金属イ オンの高効率拡散機構の 検証と解明	福井 賢一																		1. 70

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 0 2 2 2	金額 (1000 万円)
	2016~ 2018	科研費 (基盤研究 (B))	イオン液体の粘性による 制限を超えた溶質金属イ オンの高効率拡散機構の 検証と解明	福井 賢一																		1. 70
	2018~ 2022	科研費 (新学術領域 研究 計画 研究)	高速移動水素による次世 代創蓄電デバイスの設計	宮武 健治																		12. 17
堀 克敏	2006~ 2009	JST さきがけ	細菌ナノファイバーの構 造と接合界面の制御	堀 克敏																		5.40
	2010~ 2013	内閣府 NEXT	バクテリオナノファイバ 一蛋白質の機能を基盤と する界面微生物プロセス の構築	堀 克敏																		16. 77
	2011	科研費 (基盤研究 (B))	接着性パクテリオナノフ ァイバー蛋白質を利用す る微生物細胞表層の高機 能化	堀 克敏																		1.03
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	機能性バクテリオナノフ ァイバーのデザインと被 毛微生物の作出	堀 克敏																		1.61
	2014~ 2016	JST A-STEP	油脂分解微生物を利用す る低コスト・ハイパフォ ーマンス排水処理システ ム	堀 克敏																		15. 00
	2014~ 2018	JST Alca	気相微生物反応を用いる 革新的バイオプロセスに よるメタン/メタノール変 換	堀 克敏																		5.60
	2015~ 2019	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	閉鎖環境における微生物 の変遷	那須 正夫																		7. 84
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (A))	細菌固定化蛋白質の水中 接着能を利用する固体表 面のワンポット自在修飾 技術の創出	堀 克敏																		4. 46
宮田 隆志	2006~ 2009	JST さきがけ	分子応答性材料を用いた インテリジェントインタ ーフェースの創製	宮田 隆志																		4. 10
	2009~ 2011	科研費 (基盤研究 (B))	生体分子応答性ゲルの合 成とインテリジェント医 用システムの構築	宮田 隆志																		1.82
	2012~ 2014	科研費 (基盤研究 (B))	動的架橋構造を導入した スマートバイオマテリア ルの創成と医療応用	宮田 隆志																		1.82
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	動的架橋ゲルを用いた時 空間制御型スマート医用 システムの創出	宮田 隆志																		1.68
叶 深	2006~ 2009	JST さきがけ	細胞膜の界面分子構造と 機能性の解明	叶 深																		6. 30
	2011~ 2013	科研費 (基盤研究 (B))	細胞外基質と接する脂質 二分子膜の界面構造と機 能性発現との関係解明	叶 深																		1.90
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	極低濃度オゾン曝露にお ける不飽和脂質とヒトリ ポ蛋白の酸化及び抑制に 関する研究	叶深																		1. 77

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2018~ 2021	JST ALCA-SPRING	次々世代電池チーム	叶 深																		-
吉田 直哉	2006~ 2009	JST さきがけ	固液界面におけるダイナ ミックな相互作用の制御	吉田 直哉																		4. 00
大島 義文	2007~ 2010	JST さきがけ	電極ギャップに発現する 単分子ダイナミックス	大島 義文																		4. 00
	2011~ 2016	JST CREST	ナノとマクロの相界面と 物質移動ナノサイクル	高柳 邦夫																		19.90
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (A))	有機半導体における応力 下構造物性相関の解明と デバイス応用	竹谷 純一																		4. 20
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	格子欠陥挙動の正確な理 解に基づいた材料照射損 傷の新たな抑制原理の確 立	荒河 一渡																		1. 68
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	超高真空 TEM-AFM を用い た清浄な原子スケール金 属接点力学特性の解明	大島 義文																		1. 72
	2018~ 2020	科研費 (基盤研究 (B))	金属ナノ接点の力学特性 におけるエントロピー効 果	大島 義文																		1. 73
小笠原 寛 人	2007~ 2010	JST さきがけ	三相界面の化学組成と電 子状態の解明	小笠原 寛人																		3. 2
川崎 忠寛	2007~ 2010	JST さきがけ	ナノ金触媒の反応中にお ける表面・界面構造変化 の直視解析	川崎 忠寛																		3. 20
	2012~ 2014	科研費 (基盤研究 (B))	円環状対物瞳と近接補助 電極を用いる電子光学系 用球面収差補正技術の開 発	生田孝																		1.89
	2016~ 2019	JST 先端計測分 析技術・機 器開発プロ グラム	超汎用型 SEM 用球面収差 (Cs)/色収差(Cc)補正器の 開発	川崎 忠寛																		8.00
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	能動変調型・環境 TEM に よる『純』反応ダイナミ クスのオペランド観察技 術の開発	川崎 忠寛																		1. 68
齋藤 彰	2007~ 2010	JST さきがけ	放射光 STM によるナノ構 造の分析と制御	齋藤 彰																		3. 90
	2008~ 2012	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	金属電極/分子ナノシステ ム界面制御による電子・ 発光デバイスの構築	赤井 恵																		6. 75
	2008~ 2012	MEXT グローバル COE プログラ ム	高機能化原子制御製造プ ロセス教育研究拠点	山内 和人																		約 74.53
	2009~ 2012	科研費 (基盤研究 (B))	生物に学ぶ色素不要・高 輝度・広視野角な構造発 色体の開発	齋藤 彰																		1.86
	2012~ 2016	科研費 (基盤研究 (S))	キラル分子系の一分子科 学	桑原 裕司																		18.98

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2013~ 2016	JST 先端計測分 析技術・機 器開発プロ グラム	原子分解能の元素・状態 分析用 X 線 STM 開発	齋藤 彰																		8. 00
	2014~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	乱雑さを制御した複合プ ロセスによる、高機能発 色材の実現	齋藤 彰																		1. 60
柴田 直哉	2007~ 2010	JST さきがけ	ナノコヒーレント界面の 構造計測と機能設計	柴田 直哉																		4. 30
	2007~ 2011	科研費 (特定領域研 究)	機能元素超構造解析	幾原 雄一																		12. 63
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (A))	雰囲気応力環境下原子直 視法の開発とセラミック スへの応用	幾原 雄一																		4. 68
	2011~ 2013	科研費 (若手研究 (A))	多分割型検出器を用いた 新原理 STEM 法の開発とセ ラミックス界面研究への 応用	柴田 直哉																		2. 76
	2011~ 2014	JST さきがけ	原子分解能電磁場計測電 子顕微鏡法の開発と材料 相界面研究への応用	柴田 直哉																		4. 00
	2013~ 2017	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	ナノ機能元素解析のフロ ンティア開拓	柴田 直哉																		16. 29
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	原子分解能電場計測 STEM 法を用いた極性酸化物界 面の局所ポテンシャル構 造解析	柴田 直哉																		1. 61
	2014~ 2018	JST 先端計測分 析技術・機 器開発プロ グラム	原子分解能磁場フリー電 子顕微鏡の開発	柴田 直哉																		25. 00
	2015~ 2017	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	ナノ構造情報のフロンテ ィア開拓-材料科学の新 展開(国際活動支援)	田中 功																		4. 94
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (A))	原子分解能 DPC STEM に基 づく実空間電荷密度マッ ピング法の開発と材料界 面解析	柴田 直哉																		4. 34
	2017~ 2021	科研費 (特別推進研 究)	原子・イオンダイナミク スの超高分解能直接観察 に基づく新材料創成	幾原 雄一																		59. 02
竹谷 純一	2007~ 2010	JST さきがけ	有機単結晶シートのヘテ ロ接合による高機能ナノ 界面の創製	竹谷 純一																		7. 40
	2008~ 2012	MEXT グローバル COE プログラ ム	高機能化原子制御製造プ ロセス教育研究拠点	山内 和人																		約 74.53
	2009~ 2013	科研費 (基盤研究 (S))	電気化学的界面の超強電 界を用いた電子物性制御	岩佐 義宏																		21.91

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (A))	有機単結晶界面のデバイ ス機能と物性の開拓	竹谷 純一																		4. 89
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (A))	有機半導体・絶縁体界面 における分子構造とキャ リアダイナミックスの解 明	松本 吉泰																		4. 91
	2011	JST A–STEPFS	世界最高性能の塗布型有 機トランジスタを用いた 薄型ディスプレイドライ バ用論理デバイスの開発	竹谷 純一																		0.80 ~ 1.00
	2012~ 2014	JSPS 頭脳循環を 加速する若 手研究者戦 路的海外派 遣 ノログラ ム	最先端国際ナノデバイス 研究コンソーシアムへの 派遣によるグローバル若 手研究者の育成	竹谷																		6. 72
	2012~ 2015	科研費 (基盤研究 (B))	3 次元有機トランジスタを 用いた有機チャネル高周 波特性解明と高速デバイ スの開発	宇野 真由 美																		1. 74
	2013~ 2015	科研費 (基盤研究 (B))	屈曲型パイ電子コアを基 盤とする高性能かつ高熱 耐久性塗布型有機半導体 の創製	岡本 敏宏																		1. 83
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	有機トランジスタにおけ る低接触抵抗の発現メカ ニズム解明と高速デバイ ス開発	植村 隆文																		1. 60
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (A))	有機半導体における応力 下構造物性相関の解明と デバイス応用	竹谷 純一																		4. 20
	2017~ 2019	科研費 (挑戦的研究 (開拓))	有機単結晶半導体を用い たスピントランジスタの 実現	竹谷 純一																		2. 56
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (A))	単結晶有機半導体中電子 伝導の巨大応力歪効果と デバイス応用	竹谷 純一																		4. 38
	2017~ 2021	科研費 (基盤研究 (S))	単結晶有機半導体中電子 伝導の巨大応力歪効果と フレキシブルメカノエレ クトロニクス	竹谷 純一																		21. 23
館山 佳尚	2007~ 2010	JST さきがけ	固液界面酸化還元反応の 理論的反応設計技術の構 築	館山 佳尚																		2. 70
	2010~ 2014	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	第一原理分子動力学法に よる構造サンプリングと 非平衡ダイナミクス	常行 真司																		6. 77
	2011~ 2013	科研費 (基盤研究 (B))	ドナー・アクセプター型 界面電子移動過程のコン ストレイントDFT第一 原理解析	館山 佳尚																		1. 42
	2011~ 2014	JST さきがけ	第一原理統計力学による 太陽電池・光触媒界面の 動作環境下電荷移動・励 起過程の解明	館山 佳尚																		3. 70

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2012~ 2015	科研費 (基盤研究 (A))	導電性高分子鎖によって 配線した単分子デバイス の機能計測	大川 祐司																		4. 90
	2012~ 2021	MEXT 元素戦略プ ロジェクト	触媒・電池材料	田中 庸裕																		600~ 700
	2014~ 2019	MEXT ト開 FLAGShTjpect ポ」にズ・題アシ・重プョ の、「スで取き科にプョ研点リンス」業HIP202 「点組会的すケ開開題一開 のむ的課る一発発アシ発	重点課題(5) エネルギ ーの高効率な創出、変 換・貯蔵、利用の新規基 盤技術の開発	館佳尚																		約 125.5 0
	2015~ 2019	科研費 (特別推進研 究)	新材料・新界面統合設計 戦略に基づく革新的エネ ルギー貯蔵システムの構 築	山田 淳夫																		46.96
	2018~ 2021	JST ALCA-SPRING	次々世代電池チーム	叶 深																		_
新留 琢郎	2007~ 2010	JST さきがけ	光・環境-応答型多層界面 金ナノロッドの創製	新留 琢郎																		4. 00
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (B))	フォトサーマル効果によ る経皮ワクチン増強に関 する研究	新留 琢郎																		1.81
	2013~ 2015	科研費 (基盤研究 (B))	金ナノ粒子をプローブと して用いる Imaging-mass 分析システムの構築	新留 康郎																		1.87
	2016~ 2019	科研費 (基盤研究 (A))	生体吸収性ステント用 LPS0 型急冷マグネシウム 合金の創製	河村 能人																		3. 84
	2018~ 2023	JST CREST	細胞外微粒子の細胞内運 命の解析と制御	二木 史朗																		6. 00
	2018~ 2023	AMED CiCLE	至適分解性により術後遠 隔期に血管再生を促す生 体吸収性マグネシウム合 金スキャフォールドの非 臨床・臨床 POC 取得	山下 修蔵																		2. 00
西野 智昭	2007~ 2010	JST さきがけ	分子間トンネル効果顕微 鏡による単一分子分析法 の開発	西野 智昭																		4. 00
	2010~ 2012	総務省 SCOPE	超 Tbit/inch2 磁気記録媒 体評価を可能にする単分 子磁石走査型トンネル顕 微鏡法の研究開発	戸川 欣彦																		4. 00 (最 大)

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2013~ 2015	科研費 (基盤研究 (B))	分子鋳型法に基づいた食 中毒危害要因の電気化学 的検出法の開発	椎木 弘																		1.85
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	光誘起電子移動の単分子 レベル計測手法の開発と エネルギー変換デバイス への展開	西野 智昭																		1.65
	2018~ 2021	科研費 (基盤研究 (B))	刺激応答性分子探針によ る界面特性の単一分子ス ケール計測法の開発	西野 智昭																		1. 74
渡邊 一也	2007~ 2010	JST さきがけ	超短パルス光による振動 励起を用いた表面反応制 御	渡邊 一也																		3. 50
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (A))	有機半導体・絶縁体界面 における分子構造とキャ リアダイナミックスの解 明	松本 吉泰																		4. 91
	2013~ 2015	科研費 (基盤研究 (A))	高感度振動分光による界 面反応機構の解明	松本 吉泰																		4. 72
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	単一分子超高速反応ダイ ナミクス計測法の開拓	渡邊 一也																		1. 74
	2018~ 2020	科研費 (基盤研究 (B))	過渡加熱法と界面敏感振 動分光法による水/固体 界面の水素結合ダイナミ クス解明	渡邊 一也																		1. 74
安宅 憲一	2008~ 2011	JST さきがけ	時間分解表面増強赤外吸 収分光法による光受容タ ンパク質単分子膜の動的 挙動の解析	安宅 憲一																		4. 30
生嶋 健司	2008~ 2011	JST さきがけ	テラヘルツ波の単一光子 検出と近接場センシング	生嶋 健司																		5. 30
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (B))	超音波による電気・磁気 特性の画像化	生嶋 健司																		1.89
	2012~ 2014	科研費 (基盤研究 (A))	熱励起エバネセント波に よる物質の研究	小宮 山 進																		3. 00
	2013	JST A-STEPFS	骨質定量画像診断装置の 研究開発	生嶋 健司																		0.8~ 1.00
	2013~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	量子輸送チャネルを利用 した THz 光源と THz 光子 検出器の結合状態の基板 上制御	生嶋 健司																		1.86
	2014~ 2018	内閣府 SIP	コンクリート内部の鉄筋 腐食検査装置の開発	生嶋 健司																		25.00 (最 大)
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	超音波による磁気顕微計 測技術の開拓と音響励起 スピンダイナミクスの解 明	生嶋 健司																		1. 72
川村 稔	2008~ 2011	JST さきがけ	抵抗検出型核磁気共鳴に よる電子スピン偏極測定 法の開発	川村 稔																		4. 00

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2012~ 2015	科研費 (若手研究 (A))	抵抗検出型核磁気共鳴に よるメソスコピック系の スピン計測	川村 稔																		2. 18
	2015~ 2019	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	電荷・スピンハイブリッ ド量子科学の研究	石橋 幸治																		23. 84
	2018~ 2022	科研費 (基盤研究 (B))	トポロジカル絶縁体表面 における量子干渉効果	川村 稔																		1. 64
好田 誠	2008~ 2011	JST さきがけ	半導体ヘテロ界面のスピン軌道相互作用制御による電気的スピン生成・検 出機能の創製	好田 誠																		4. 60
	2010~ 2014	科研費 (基盤研究 (S))	相対論的効果を用いたス ピンデバイスの創製	新田 淳作																		21. 71
	2011~ 2014	NEDO 若手研究グ ラント	垂直磁化材料を用いたゲ ート電界磁化制御型スピ ン MOSFET の構築	好田 誠																		5. 00
	2012~ 2014	科研費 (若手研究 (A))	ダイナミック量子ドット を用いたスピン量子情報 伝送	眞田 治樹																		2. 24
	2012~ 2014	科研費 (若手研究 (A))	半導体ナノ構造における 電気的スピン流生成とそ の制御	好田 誠																		2. 86
	2013~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	量子輸送チャネルを利用 した THz 光源と THz 光子 検出器の結合状態の基板 上制御	生嶋 健司																		1.86
	2013~ 2017	科研費 (基盤研究 (S))	電界効果による磁性の制 御と誘起	千葉 大地																		22. 40
	2015~ 2019	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	トポロジカル物質ナノ構 造の輸送現象	藤澤 利正																		23. 44
	2015~ 2019	科研費 (特別推進研 究)	スピン軌道エンジニアリ ング	新田 淳作																		50. 61
	2015~ 2019	科研費 (基盤研究 (A))	半導体における永久スピ ン旋回状態を基軸とした 革新的スピン機能創出	好田 誠																		4. 33
田中 裕行	2008~ 2011	JST さきがけ	単一分子 DNA のナノポア シークエンシング	田中 裕行																		4. 00
	2008~ 2012	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	遷移金属酸化物ナノ構造 体における階層を越えた プログラム自己創発化学	川合 知二																		10.09
	2008~ 2013	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	分子ナノシステムの創発 化学	川合 知二																		7. 25
	2013~ 2015	科研費 (基盤研究 (A))	ナノチャネル電極デバイ スによる長鎖 DNA のエピ ジェネティック物性の超 高速検出	川合 知二																		4. 63

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2013~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	グラフェンを用いた1分 子シーケンシング	田中 裕行																		1. 44
塚﨑 敦	2008~ 2011	JST さきがけ	酸化物界面への電気的・ 磁気的機能性の付加と制 御	塚﨑 敦																		4. 70
	2011~ 2013	科研費 (若手研究 (A))	酸化亜鉛系強相関2次元 電子系の輸送特性評価と 新奇量子相探索に関する 研究	塚﨑 敦																		2. 83
	2012~ 2015	JST さきがけ	自発分極変調を機軸とす る物質探索と機能開発	塚﨑 敦																		4. 20
	2013~ 2017	科研費 (基盤研究 (S))	電界効果による磁性の制 御と誘起	千葉 大地																		22. 40
	2013~ 2017	科研費 (特別推進研 究)	イオントロニクス学理の 構築	岩佐 義宏																		61.41
	2015~ 2018	科研費 (基盤研究 (A))	酸化物超構造における電 子輸送界面の創製	塚﨑 敦																		4. 26
	2015~ 2019	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	対称性に基づいた新奇な トポロジカル相の探求	佐藤 宇史																		27.95
	2018~ 2023	JST CREST	トポロジカル機能界面の 創出	塚﨑 敦																		28.00
野村 慎一 郎	2008~ 2011	JST さきがけ	高次構造制御による膜タ ンパク質機能発現リポソ ームの構築	野村 慎一 郎																		4. 30
	2010~ 2012	科研費 (基盤研究 (B))	生体適合性ナノファイバ マトリクスによる細胞分 化能の時空間制御	陳 勇																		1. 92
	2010~ 2014	科研費 (基盤研究 (S))	DNA ナノエンジニアリング による分子ロボティクス の創成	村田 智																		21. 41
	2012~ 2016	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	アメーバ型分子ロボット 実現のための要素技術開 発とその統合	小長 谷 明彦																		31. 72
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (B))	人工分子デバイス援用に よる新世代人工細胞	野村 慎一 郎																		1.65
	2015~ 2020	AMED Amed-crest	細胞質から核に至る力覚 機構の解明と新技術開発 から医学展開を目指す基 盤研究	小椋 利彦																		15.00 ~ 49.80
松崎 典弥	2008~ 2010	JST さきがけ	ナノ構造制御薄膜を用い た細胞界面の制御による 組織チップの創製	松崎 典弥																		4. 10
	2010~ 2013	科研費 (基盤研究 (B))	多能性幹細胞由来スキャ フォールドフリー三次元 人工組織による骨軟骨再 生	中村 憲正																		1.82
	2010~ 2013	内閣府 NEXT	 1 細胞レベルで3次元構造 を制御した革新的ヒト正 常・疾患組織モデルの創 製 	松崎 典弥																		13.91
研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
------------	------------------	---	--	---------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-----------------------
	2011~ 2015	科研費 (基盤研究 (S))	高分子の自己集合を用い る機能材料の創製と生医 学領域への応用	明石 満																		21.31
	2013~ 2017	AMED 再生医療事 業	疾患特異的 iPS 細胞を用 いた創薬スクリーニング システムの開発	澤 芳樹																		18. 74
	2014~ 2015	科研費 (新学術領域 研究(研究領 域提案型))	インクジェット LbL 法に よる多機能性 3 次元皮膚 モデルの高速構築と複合 的機能発現	松崎 典弥																		1. 83
	2014~ 2015	JSPS 国際交流事 業	筋線維と毛細血管の配向 を制御した三次元心筋・ 骨格筋組織体の構築と薬 剤評価への応用	松崎 典弥																		2.00 (最 大)
	2014~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	生体外での増殖・浸潤・ 転移挙動評価を可能とす る革新的ヒト3次元腫瘍 モデルの創製	松崎 典弥																		1. 47
	2015~ 2017	科研費 (基盤研究 (A))	循環器疾患における iPS 細胞由来心筋細胞を用い た再生創薬に関する研究	澤 芳樹																		4. 19
	2015~ 2018	JST さきがけ	がん幹細胞の生物学的機 能を解明する1細胞解析 技術の創製	松崎 典弥																		4.00(最大)
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	褥瘡・皮膚潰瘍の個別化 を目的とした遺伝子プロ ファイルの検討	西原 広史																		1.86
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	血管網と神経網を有する 人工歯髄様組織の創製と 歯髄再生治療への応用	今里 聡																		1. 69
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	がんー免疫細胞の相互作 用を評価可能な灌流培養 型腫瘍ー間質3次元組織 の創製	松崎 典弥																		1. 77
	2017~ 2020	科研費 (基盤研究 (A))	細胞・微小気泡間相互作 用のその場観察によるソ ノポレーションの機序解 明と応用拡大	工藤 信樹																		4. 49
	2017~ 2021	AMED 再生医療の 産業化に向 けた評開開 盤技術開 事業	中枢神経系の薬物動態・ 安全性試験を可能にする 血液脳関門チューブネッ トワークデバイスの開発	松崎 典弥																		10. 00 ~ 25. 00
森 俊明	2008~ 2011	JST さきがけ	細胞膜表層上のナノ糖鎖 の精密集積構造の構築	森 俊明																		4. 70
	2011~ 2013	科研費 (基盤研究 (B))	原子間力顕微鏡を用いた1 分子計測による糖鎖構造 および機能解析	森 俊明																		1.92
山本 貴富 喜	2008~ 2011	JST さきがけ	ナノ界面空間での電気二 重層制御を利用した一分 子電気インピーダンス計 測法の創成	山本 貴富 喜																		7. 00
	2011~ 2013	科研費 (基盤研究 (B))	機械的加工と自己組織化 を併用した規則配列ナノ ドットアレイの効率的製 造法	吉野 雅彦			_							_								1.92

研究者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究 代表 者	2 0 0 6	2 0 0 7	2 0 0 8	2 0 0 9	2 0 1 0	2 0 1 1	2 0 1 2	2 0 1 3	2 0 1 4	2 0 1 5	2 0 1 6	2 0 1 7	2 0 1 8	2 0 1 9	2 0 2 0	2 0 2 1	2 0 2 2	金額 (1000 万円)
	2013~ 2016	科研費 (基盤研究 (B))	電気インピーダンス測定 によるナノ界面空間の静 的・動的構造の解明	山本 貴富 喜																		1. 73
	2014~ 2019	JST CREST	環境細菌1細胞ゲノム解 析のためのマイクロデバ イス開発	本郷 裕一																		15.00 ~ 49.80
	2016~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	微細毛構造由来の表面柔 軟性を持つ静電吸着デバ イスによる製造技術の革 新	齋藤 滋規																		1. 73
	2017~ 2019	科研費 (基盤研究 (B))	ナノ空間中の電気インピ ーダンス測定によるウイ ルスセンシング法の創成	山本 貴富 喜																		1. 79

2.2.2 論文

各研究課題につき、①本研究領域の研究成果の論文数、②そのうち研究者を責任著者に含む論文数、③本研究領域の研究成果の継続と発展に関する研究の論文数、④そのうち責任著者となった論文数を表 2-3 にまとめた。

本研究領域の研究成果としての論文総数は、共著論文が1報あるため428報(429-1)であ り、さきがけの研究成果の継続と発展に関する論文総数は、共著論文が15報あるため931 報(946-15)となる。

また、さきがけ研究開始以降〜調査時点までの研究成果に関連する論文総数は、採択時期 が異なることに起因するさきがけ成果と発展の成果の共著が 2 報あるため、1357 報 (428+931-2) となる。

共著論文の内訳は、本研究領域の研究成果として竹谷/齋藤彰が1報、成果発展論文に関係するものが、木口/西野が5報、竹谷/渡邊が2報、竹谷/福井が4報、塚崎/川村が2報、叶/吉田が1報、叶/松崎が1報の合計15報である。また、採択時期が異なることに起因するさきがけ成果と発展の成果の共著は、塚崎/Hwangが1報、叶/吉田が1報である。

その他、一方が本研究領域の成果と思われる共著論文は、木口/西野が25報、竹谷/渡邊 が2報、竹谷/福井が1報、塚崎/柴田が1報、塚崎/川村が3報、中西/堀が2報の合計34 報である。さらに本研究領域の研究者同士の共著論文ではあるが、成果論文リストには入っ ていない発展とは関係無いと思われる論文が、木口/西野の1報、竹谷/渡邊が1報、叶/松 崎が1報の合計3報あったことを付記しておく。

これら共著論文の総数は研究領域開始以降から調査時点までで55報にのぼり、この「界 面の構造と制御」研究領域をきっかけに共同研究が進んだことが見てとれる。

さきがけ研究開始以降から調査時点までの研究成果に関連する全論文を被引用数でみる と、TOP10%の論文は、その中に共著論文が2報あるため239報(このうち、さきがけ研究終 了後の継続と発展に関する論文数は158報)、TOP1%の論文が25報(前記同様の場合で19報)、 TOP0.1%の論文が6報(前記同様の場合で5報)、さらにはTOP0.01%の論文が2報(いずれも 継続と発展の論文)あり、多数の注目される研究成果が得られたことが分かる。

特に、Hwang には TOP10%の論文が 32 報、TOP1%の論文が 3 報、TOP0.1%の論文が 5 報あ り、木口には TOP10%の論文が 25 報、TOP1%の論文が 1 報あり、末益には TOP10%の論文が 29 報、TOP1%の論文が 1 報あり、塚崎には TOP10%の論文が 24 報、TOP1%の論文が 2 報ある。ま た竹谷には、TOP10%の論文が 15 報、TOP1%の論文が 3 報、TOP0.01%の論文が 1 報あり、 柴田には、TOP10%の論文が 14 報、TOP1%の論文が 2 報、TOP0.01%の論文が 1 報ある。

35

	表 2-3	研究者の論文(原著論文)	数
--	-------	--------------	---

		さきか	ぶけ研究領域	の期間中	の研究成	、果	さきがけ研究終了後の研究成果の発展・波及									
期(採択	研究者	①さきが	②左記①	To [()]	p%の論文 内:②の To 数]	数 p%論文	③さきが けの研究	④左記	E(Top%の)内:④の	論文数 Top%論文刻	数]				
年度)	WI 70-8	けの研究 成果の論 文数	の内、 任論文の 論文数	0.10%	1%	10%	成果の継 続と発展 に関する 論文数	③の内、責任論文の論文数	0.01%	0.10%	1%	10%				
	大矢 忍	9	6	0	0	4 (2)	38	15	0	0	0	3 (1)				
	岡田 美智雄	20	14	0	0	1 (0)	16	12	0	0	0	0				
	木口 学	20	16	0	1 (1)	5 (4)	102	80	0	0	0	20 (15)				
	齋藤 秀和	8	5	0	0	0	13	4	0	0	0	3 (2)				
	佐藤 久子	20	11	0	0	0	44	32	0	0	1 (1)	3 (2)				
	末益 崇	12	10	0	0	5 (5)	119	97	0	0	1 (1)	24 (22)				
第1期	高田 正基	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0				
(2006 年)	中西 周次	9	7	0	0	3 (3)	55	43	0	0	4 (3)	12 (9)				
年)	Harold Y. Hwang	39	26	1 (0)	1 (1)	22 (17)	30	14	0	4 (2)	2 (1)	10 (4)				
	福井 賢一	6	6	0	0	1 (1)	25	18	0	0	0	1 (1)				
	堀 克 敏	7	7	0	1 (1)	0	9	9	0	0	0	0				
	宮田 隆志	13	13	0	0	2 (2)	21	20	0	0	0	1 (1)				
	叶 深	16	11	0	0	2 (1)	15	12	0	0	0	2 (2)				
	吉田 直哉	3	1	0	0	0	8	6	0	0	0	0				
	大島 義文	6	4	0	0	1 (0)	5	4	0	0	0	0				
	小笠原 寛人	3	0	0	0	2 (0)	13	2	0	0	4 (0)	6 (1)				
	川崎 忠寛	4	3	0	0	0	6	5	0	0	0	1 (0)				
第2期 (2007	齋藤彰	14	5	0	0	3 (1)	7	3	0	0	0	0				
年)	柴田 直哉	34	7	0	1 (0)	6 (3)	29	14	1 (0)	0	1 (1)	8 (5)				
	竹谷純一	24	19	0	2 (2)	4 (4)	57	40	1 (1)	0	1 (1)	11 (9)				
	館山 佳尚	10	5	0	0	4 (1)	23	12	0	$\begin{array}{c} 1 \\ (0) \end{array}$	3 (2)	4 (1)				
	新留 琢郎	26	21	0	0	4 (4)	23	20	0	0	0	1 (1)				

		さきた	バけ研究領域	の期間中	の研究成	 、 果	さきがけ研究終了後の研究成果の発展・波及								
期 (採択	研究者	①さきが	②左記①	To [()]	p%の論文 内:②の To 数]	数 pp%論文	③さきが けの研究	④ 左記	[(Top%の)内:④の	論文数 Top%論文	数]			
年度)	WI / L' B	りの研究 成果の論 文数	の内、 貢 任論文の 論文数	日論文の		0. 01%	0.10%	1%	10%						
	西野 智昭	5	5	0	0	0	15	12	0	0	0	1 (1)			
	渡邊 一也	7	4	0	0	0	11	2	0	0	0	3 (0)			
	安宅 憲一	9	3	0	0	2 (1)	9	2	0	0	0	2 (1)			
	生嶋 健司	6	6	0	0	0	13	9	0	0	0	0			
	川村 稔	4	4	0	0	0	8	4	0	0	0	3 (0)			
	好田 誠	29	11	0	0	3 (1)	32	3	0	0	0	8 (1)			
第3期 (2008	田中 裕行	2	1	0	0	0	9	8	0	0	0	0			
(2008) 年)	塚﨑 敦	21	1	0	0	2 (1)	64	12	0	0	2 (0)	22 (1)			
	野村 慎一郎	7	1	0	0	1 (0)	19	6	0	0	0	2 (0)			
	松崎 典弥	22	11	0	0	5 (3)	68	9	0	0	0	8 (2)			
	森 俊 明	7	7	0	0	0	3	3	0	0	0	0			
	山本 貴富喜	6	6	0	0	0	36	29	0	0	0	1 (1)			
領域	成全体	428	258	$\begin{array}{c}1\\(0)\end{array}$	6 (5)	81 (54)	931	562	2 (1)	5 (2)	19 (10)	158 (83)			

2018年7月検索 2019年1月研究者からのご指摘を確認し反映。

(注)・①と③の領域全体の数値は、それぞれ共著を差し引いた数値である。

・さきがけ終了後のTop10%の領域全体の数値も、共著2報を差し引いた数値である。

2.2.3 特許

特許出願及び登録は、宮田、竹谷、松崎の出願が多く、特に竹谷は、研究期間中、終了後 も含めて国内で 61 件を出願し、そのうち 31 件が登録されている。また、海外出願も 39 件 (登録 16 件)とグローバルな事業戦略に沿った特許戦略を進めている。

			研究其	期間中		研究終了後						
		出願	件数	登録	件数	出願	件数	登録件数				
期 (採択年度)	研究者	国内	海外	国内	海外	国内	海外	国内	海外			
	大矢 忍	1	1	0	0	0	0	0	0			
	岡田 美智雄	0	0	0	0	0	0	0	0			
	木口 学	0	0	0	0	0	0	0	0			
	齋藤 秀和	2	0	2	0	1	0	0	0			
	佐藤 久子	0	0	0	0	2	0	1	0			
	末益 崇	3	3	3	3	7	1	4	0			
第1期	高田 正基	0	0	0	0	0	0	0	0			
(2006	中西 周次	1	0	1	0	0	0	0	0			
年)	Harold Y.Hwang	0	0	0	0	0	0	0	0			
	福井 賢一	0	0	0	0	1	0	0	0			
	堀 克敏	0	0	0	0	2	0	0	0			
	宮田 隆志	3	2	3	2	20	13	12	3			
	叶 深	0	0	0	0	0	0	0	0			
	吉田 直哉	0	0	0	0	0	0	0	0			
	大島 義文	0	0	0	0	1	0	0	0			
	小笠原 寛人	0	0	0	0	0	0	0	0			
	川崎 忠寛	2	0	1	0	2	1	1	1			
佐 o 井田	齋藤 彰	1	0	1	0	2	1	1	1			
弗 2 期 (2007	柴田 直哉	3	0	3	0	1	1	1	1			
(2007 年)	竹谷 純一	7	2	2	1	54	37	29	15			
17	館山 佳尚	0	0	0	0	1	0	0	0			
	新留 琢郎	9	0	4	0	1	0	0	0			
	西野 智昭	1	0	1	0	1	0	0	0			
	渡邊 一也	0	0	0	0	0	0	0	0			
	安宅 憲一	0	0	0	0	0	0	0	0			
	生嶋 健司	0	0	0	0	9	2	6	2			
	川村 稔	0	0	0	0	0	0	0	0			
空っ田	好田 誠	11	1	7	1	8	0	3	0			
第 3 - 列 (2008	田中 裕行	1	0	1	0	0	0	0	0			
(2000	塚﨑 敦	2	1	1	1	0	0	0	0			
	野村 慎一郎	1	0	1	0	2	1	0	0			
	松崎 典弥	9	5	7	4	19	13	9	1			
	森 俊明	0	0	0	0	0	0	0	0			
	山本 貴富喜	7	4	6	2	3	1	1	1			
領	領域全体	64	19	44	14	136	71	68	25			

表 2-4 特許の出願状況

2019年2月28日調査

(注)PCT 出願された特許は、海外出願件数1件として計上し、各国出願分は含めない。海外の登録件数

は、いずれかの国で登録されていれば1件とする。

2.2.4 研究者の主な活動状況

(1) 柴田直哉

触媒や量子デバイスの機能を決定する重要な因子は局所界面(最表面)構造であるが、この未開拓なナノヘテロ界面の原子・電子構造に関して、新たな電子顕微鏡技術を以って諸構造・諸現象を解明することを本研究課題では主目的とした。実際、研究期間中においては、原子分解能高角度環状暗視野(HAADF)-STEM法を用いてTiO₂結晶表面に担持された金微粒子の格子は、酸化物格子に引きずられエピタキシャル的なバルクとは異なる原子構造を示すことを突き止め、触媒メカニズムにおける界面観察の重要性を示した。さらに軽元素と重元素の同時観測が困難であった従来のHAADF-STEM法に対し、環状検出器を低角散乱の明視野領域に導入し像を得る環状明視野(ABF)STEM法を開発し、軽元素原子同時直接観察手法の開拓に大きな扉を開いた。

研究領域終了後、多分割型検出器を用いた微分位相コントラスト走査型透過電子顕微鏡 (DPC-STEM)法を開発し、ペロブスカイト型酸化物単結晶の観察を通じて、原子構造だけでな く原子内部の局所電場を検出可能であることを世界で初めて示した。さらに柴田は、GaAs中 に形成されたpn接合界面をDPC-STEM法により観察し、通常のHAADF-STEM法では観察不可能 なpn接合界面がDPC-STEM法では明瞭に観察できることを示した。このpn接合界面の可視化 技術は、デバイス動作中の界面の移動の可視化へ大きく発展しており、半導体産業に欠かす ことの出来ない最先端解析技術として定着すると推測される。さらに最近SrTiO₃やAuを用い て、実空間における内部原子電荷密度分布の測定をDPC-STEM法により挑戦し、原子核の正電 荷とこれを遮蔽する電子の電荷を含む原子内の電荷密度分布を可視化できることも実証し た。この成果は物質系において生じる局所電荷移動や変調の直接的な観察への重要なステ ップでもある。さらに独自開発の分割型検出器を用いて電子線が磁場によって曲げられる 効果を高精度に計測し、磁気スキルミオンの内部磁場をナノスケールでリアルタイムに可 視化することに成功した。結晶内に存在する磁気スキルミオンの大きさや形状を直接的に 観測することを可能にしたことで、固体物理の最先端の現象を的確に把握できる技術を確 立したと言える。

これらの研究経緯期間に伴う助成金のフローを図2-1(下段)に示す。また関連する論文は、 図2-1(上段)に示すように5報/年程度であり、注目度の高い論文が多く発表されている。



図 2-1 柴田直哉の論文数および助成金の推移

(2) 竹谷純一

本研究期間中に、新たなインパクトのある産業基盤を構築すべく、有機分子が極めて規則 正しく整列し、分子スケールで平坦な表面を持つ「有機単結晶シート」を母体として、他の 有機多結晶デバイスより桁違いに電子伝導性・半導体特性に優れ、かつ高品質の接合界面を 持つ有機半導体デバイスを創製した。また並行して、生産性とコストを考慮に入れた製造方 法にも一定の目処をつけた。

その後、独自の塗布結晶化法(傾斜した基板上に液滴を支持し有機単結晶が一方向に析出 成長する方法)を用い、C8-BTBT と F4-TCNQ の複合溶液から結晶化させて作製した有機薄膜 トランジスタの移動度は 6cm²V⁻¹ s⁻¹を達成した。さらにこの手法を連続プロセスに拡張し た連続キャスト法を考案、均一な有機単結晶ナノシートを得ると同時に、トランジスタを 26 個用いた D型フリップフロップ回路の収率を 88.8%と向上させた。次にこの手法を有機半導 体のインクを用いた簡便な印刷技術と融合し、分子スケールで膜厚が制御された厚さ 15nm 以下(数分子層程度の厚み)の二次元有機単結晶ナノシートを 10cm 角以上の大面積で作製す る技術を構築し、そのトランジスタ特性で 13cm²/Vs という高い移動度を達成した。また短 チャネルのデバイスにおいて世界最高レベルの 20MHz のカットオフ周波数を実現し、無線 タグへの利用を実証した。

上述した研究成果の発展経緯を支えたと推察される継続的な助成金採択の様子を、図2-2(下段)に示す。また関連する論文は、図2-2(上段)に示すように7報/年程度で安定した 実績を有していると共に、特許も図2-2(中段)に示すように国内では6件/年程度出願して おり、登録も多数にのぼり実用化に向けて取り組んでいることがわかる。実際、企業との 共同研究を積極的に進め、富士フイルム株式会社、凸版印刷株式会社、JNC株式会社、株 式会社デンソー、AGC株式会社、日本曹達株式会社など、多数の国内有力企業と連携して いる。一方、本研究課題の有機半導体単結晶をベースとする新規なデバイスについては、 パイクリスタル社を設立(2013年2月)し、自ら取締役CTOを務めている。また、ORGANO-CIRCUIT 社の設立(2015年6月)にも関与して、実用化を進めている。



図 2-2 竹谷純一の論文数、特許数および助成金の推移

(3) 松崎典弥

再生医療の基本概念である生体外での細胞の三次元組織化と生体組織に近い機能の発現 については、通常、培養細胞同士は垂直方向には接着しないため、細胞の組織化は困難であ った。このため、高分子とタンパク分子を積層したナノ薄膜により細胞の表面への接着など を制御し、生体外で三次元生体組織モデルを構築することを本研究課題の目的とした。

細胞表面に細胞に対して親和性の高い fibronectin-gelatin(FN-G)ナノ薄膜を形成して 三次元組織を形成するスキームを開発した。さらに、多層の細胞層を持つ組織が生存するた めには、細胞に対する栄養の補給が必須である。このため、細胞層間に内皮細胞層を積層す ることで毛細血管を形成する方法について検討した結果、この積層法で毛細血管を作製で きることを見出した。さらに、インクジェットプリント技術を応用して、細胞を所定の場所 に形成する手法を開発した。このような三次元組織体の構築法の研究成果が認められ、内閣 府最先端研究開発支援 最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)に「1 細胞レベルで 三次元構造を制御した革新的ヒト正常・疾患組織モデルの創製」が採択されたため、本研究 課題途中で早期終了し、NEXT に専念することとなった。

研究終了後、細胞1個レベルで精密に制御されたヒト組織・臓器モデルの作製を目的とし て、「細胞積層技術」(細胞を1層ずつ積み重ねる新しいナノテクノロジー)と「細胞プリン ト技術」(プリンターで細胞を生きたまま印刷する技術)等の進化を進めた。この結果、格子 状に作製した毛細血管構造を用いて、20日間培養後も管腔構造と格子構造を安定に維持す ることに成功した。また、単一細胞表面にFN-Gナノ薄膜をコーティングして3次元培養す ることで、1日で20層以上(~200µm)の組織体を構築できる「細胞集積法」を新たに開発 した。このような技術をベースに、ヒト正常および疾患組織モデルを作製する検討をさらに 進めた。この結果、複数種類の細胞とタンパク質で構成されたヒト正常および疾患組織モデ ルの作製に繋げることが可能となった。このようなモデル組織を用いることで、腫瘍細胞の 種類による、進行状況、タンパク質分解酵素(MMPs:Matrix metalloproteinases)の出現状 況等の解明にも寄与している。この結果が、作製した組織モデルを用いた医薬品評価への応 用に繋がっている。

これら研究経緯期間に伴う助成金のフローを図 2-3(下段)に示す。また図 2-3 の上段、中 段に示す通り、関連する論文は、8 報/年程度で安定した実績を示しているとともに、特許 も3件/年程度出願しており、実用化に向けて取り組んでいることがわかる。さらに、イン クジェットプリント法による細胞の積層化技術を細胞積層培養キット(CellFeuille)とし て住友ベークライト株式会社が製品化する等、技術の普及も図っている。



図 2-3 松崎典弥の論文数、特許数および助成金の推移

(4) 塚﨑敦

本研究課題では、多様な結晶構造と物性を有する酸化物系を対象に、原子レベルで急峻な ヘテロ界面を作製して、新奇な電気的・磁気的機能を創出し、制御することを目的とした。 特に Zn0 に代表されるウルツ鉱型結晶構造を持つ物質には結晶中に自発分極が形成され、 それらの物質で構成される界面にはバルクにない電気伝導性が発現すると予想される。 そこで塚﨑はまず、直接遷移型バンド構造を持つ Zn0 とマグネシウムを固溶した MgZn0 と の界面を形成して、その自発分極差を利用した高移動度(最高移動度 180,000cm²V⁻¹s⁻¹)電子 系の制御を実現した。同時にこの系での二次元電子ガス電界効果素子を作製し、分数量子ホ ール効果も観測した。

塚崎は研究領域終了後も酸化物界面制御による電気伝導度向上に向けた新たな物質系を 継続的に探索しており、スズ系酸化物の薄膜(BaSn0₃-on-SrTiO₃ Sub.)において、基板との 大きな格子不整合を緩和した、飛躍的な導電性向上を観測している。その後、界面での電気 伝導性の挙動を、3次元的に積層させる材料設計を導入し、分子線エピタキシー法を用いて 分極量の異なる Zn0 と Mg 添加 Zn0(MgZn0)からなる超格子積層構造を作製、自発分極量の 差が結晶内全体に影響を及ぼすような素子を構築した。その結果、非対称な超格子構造を設 計・制御することで、チャネル領域内に電場を生成させることが可能であることが判明し、 同じ自発分極を有する GaN 系パワーデバイスにも有効な技術であることがわかった。また、 このような自発分極差を有する積層超格子構造(例えば 35nm の MgZn0 層と 15nm の Zn0 層の 非対称積層構造)において、窒素添加ホールドープ効果を利用した電流注入によるバンド端 発光が観測され、Zn0 系発光素子特性の改善に、特異な界面を有する超格子構造の設計が有 効であることがわかった。

物質科学分野において、精密な酸化物積層薄膜技術を基軸に、ヘテロ界面が新たな物性を 有し、新奇デバイスの主役を演じることを実証した意義は大きく、こうした基盤技術の構築 による積層膜ヘテロ界面制御技術の向上は、物質科学における多様な物性を引き出す新規 素子開発を飛躍的に進めると期待される。

塚崎が受けたこれまでの助成金の変遷、関連する論文数の動向をそれぞれ図 2-4 の上段 と下段に示す。関連した論文は、10報/年程度で安定した実績を示しており、注目度の高い 論文が多く発表されていることが分かる。

45



	研究期間	引中				研究終了	了後				
-		_		1							<u> </u>
			- /								/
さきがけ(界	面の構造と	:制御)									
酸化物界	面への電気	的 磁気的	機能性の付け	加と制御							
			科研費(若	手研究A)							
			酸化亜鉛	系強相関23	欠元電子系(の輸送特性	評価と新奇	量子相探索(こ関する研究	5	
				さきがけ(新	防賀科学と	:元素戦略)					
				自発分極	変調を機軸	とする物質技	深索と機能 開	引発			
							科研費(基	盤研究A)			
							酸化物超	構造におけ	る電子輸送	界面の創製	

図 2-4 塚﨑敦の論文数および助成金の推移

2.3 科学技術や社会・経済への波及効果

2.3.1 科学技術への波及効果

(1)受賞

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

表 2-5 受賞リスト

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
大矢 忍	東京大学工学部 Best Teaching Award	東京大学工 学部	2017 (2017 年 11 月)	講義FD(Faculty Development)の一環とし て、卓越した指導力で教育効果の高い授業を 実践した者、教育方法の工夫又は改善に取り 組み顕著な教育効果を実践した者を対象に、 各学科からの推薦に基づき、ふさわしいと認 められる教員及び講義科目に授与
大矢 忍	平成 27 年度科学 技術分野の文部 科学大臣表彰	文部科学省	2015 (2015 年 4 月)	スピン自由度を生かした半導体バンドエンジ ニアリングの研究
岡田 美智 雄	第4回大阪大学 総長顕彰	大阪大学	2015 (2015 年 7 月)	教育、研究、社会・国際貢献又は管理運営上 の業績が特に顕著であると認められた者
岡田 美智 雄	2009 年度大阪大 学論文 100 選	大阪大学	2010 (2010 年 10 月)	Steric Effects in the Scattering of Oriented CH3Cl Molecular Beam from a Graphite Surface: Weak Interaction of Physisorption The Journal of Physical Chemistry A, 113,14749-14754 (2009)
木口 学	論文賞	日 本 表 面 真 空学会	2018 (2018 年 11 月)	単分子接合における吸着サイトを認識可能な 分光法の開発
木口 学	一般研究助成	矢崎科学技 術振興記念 財団	2017 (2018 年 3 月)	先端分光法の開発および能動的界面制御に基 づく次世代単分子素子の開発
木口 学	研究助成	光科学技術 研究振興財 団	2017 (2018年3 月)	単分子接合を利用した表面増強ラマン散乱に おける増強機構の解明
木口 学	第 14 回日本学術 振興会賞	日本学術振 興会	2017 (2018 年 1 月)	単分子接合の計測手法と新規物性・機能の開 発
木口学	第 32 回研究助成 対象者	日立金属・材 料科学財団	2017 (2017 年 10 月)	単分子接合の原子・電子構造解析法の開発お よび能動的界面制御に基づく新機能探索
木口 学	日本化学会学術 賞	日本化学会	2015 (2016年1 月)	界面制御に基づく単分子接合の新機能の開拓 およびその発現機構の解明
木口 学	手島精一記念研 究賞(藤野志郎 賞)	東京工業大 学	2014 (2015年2 月)	金属電極に架橋させた単分子における新規物 性の探索

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
木口 学	第 24 回日本表面 科学会論文賞	日本表面科 学会	2012 (2012 年 11 月)	金属電極に架橋したベンゼン, C60 単分子接合 の構造および電導特性の解明
木口 学	第 5 回分子科学 会奨励賞	分子科学会	2012 (2012 年 9 月)	金属電極に架橋した単一分子の電子伝導特性 の解明
木口 学	平成 24 年度科学 技術分野の文部 科 学 大 臣 表 彰 若手科学賞	文部科学省	2012 (2012 年 4 月)	制御された低次元ナノ構造体に発現する新規 物性の研究
木口 学	基礎科学研究助 成	住友財団	2010 (2010 年 10 月)	単一分子接合の外部摂動によるスイッチング 機能の発現
木口 学	第 12 回花王研究 奨励賞	花王芸術・科 学財団	2010 (2010 年 6 月)	制御された単分子接合における電子伝導特性 の解明
佐藤 久子	Editor's Choice	日本化学会	2018	ゲルのその場での VCD 観測
佐藤 久子	Phys. Chem. Chem. Phys. D 2017 PCCP HOT Articles	英国王立化 学会	2017 (2017 年 9 月)	粘土鉱物表面のキラル分子認識機構の解明に 振動円二色性分光法を適用した論文
佐藤 久子	CLAY SCIENCE 論 文賞	日本粘土学会	2017 (2017 年 9 月)	QCM STUDIES ON ADSORPTION OF WATER MOLECULES ON A SINGLE-LAYERED CLAY FILM, MASATAKA KOMATSU, KENJI TAMURA, KAZUKO SARUWATARI, AKIHIKO YAMAGISHI AND HISAKO SATO, Clay Science 20, 13-19 (2016)
佐藤 久子	Phys. Chem. Chem. Phys. O 2018 PCCP HOT Articles	英国王立化 学会	2017 (2017 年 8 月)	ゲル化機構の理論と実験の論文
佐藤 久子	Editor's Choice	日本化学会	2017	固体 VCD 法の開発
佐藤 久子	Hot Article	英国王立化 学会	2012 (2012 年 10 月)	New Journal of Chemistry 誌掲載の論文"Dual emitting Langmuir-Blodgett films of cationic iridium complexes and montmorillonite clay for oxygen sensing"
佐藤 久子	Editor's Choice,CSJ Journal Report Hot Article	日本化学会	2012	Cs イオンの粘土鉱物内での観測
佐藤 久子	Hot Article	英国王立化 学会	2011 (2011 年 10 月)	VCD を用いた 4 核錯体の論文
末益 崇	2015 年度 APEX/JJAP 編集 貢献賞	応用物理学 会	2015	APEX/JJAP 出版への多大な貢献

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
H.Y. Hwang (J. Mannhart, J-M. Triscone,)	2014 EPS- CMDEurophysicsP rize	European Physical Society	2014	the discovery and investigation of electron liquids at oxide interfaces
Harold Y. Hwang	2013 Ho-Am Prize	Samsung	2013 (2013年4 月)	過去 10 年間、金属 - 酸化物界面における相 関電子科学の新しい分野を創設し、開拓した こと
Harold Y. Hwang	IBM Japan Science Prize	IBM	2008	物理、化学、コンピューターサイエンス、エ レクトロニクスの基礎研究を行っている 45 歳以下の研究者に贈呈される賞
福井 賢一	BCSJ Award Account	日本化学会	2018 (2018 年 4 月)	Development of Local Analysis Technique of Electric Double Layer at Electrode Interfaces and Its Application to Ionic Liquid Interfaces
福井 賢一	日本化学会 学術 賞	日本化学会	2016 (2017 年 3 月)	電極界面に生じる電気二重層の局所解析手法 の開拓とイオン液体界面への応用
福井 賢一	日本学術振興会 ナノプローブテ クノロジー第 167 委員会 ナノ プローブテクノ ロジー賞	日本学術振 興会ナノプ ローブテク ノロジー第 167 委員会	2015 (2015 年 4 月)	電気化学 FM-AFM の開発と電気二重層界面解 析への応用
福井 賢一	日本表面科学会 フェロー	日本表面科 学会	2012 (2012 年 5 月)	触媒表面および電極界面での化学反応過程に 関する研究
堀 克敏	生物工学論文賞	日本生物工 学会	2013 (2013 年 9 月)	Evaluation of adhesiveness of Acinetobacter sp. Tol 5 to abiotic surfaces: JBB vol. 113, no.6, p.719–725, 2012
宮田 隆志	平成 26 年度科学 研究費審査委員 表彰	日本学術振 興会	2014 (2014 年 10 月)	第2段審査(合議審査)に有意義な審査意見を 付した第1段審査(書面審査)委員に授与され た
吉田 直哉	日本無機リン化 学会創立 30 周年 記念特別奨励賞	日本無機リ ン化学会	2016 (2016年9 月)	「リン酸カルシウム系新規光触媒材料に関す る研究」が、無機リン化学の進展に寄与し、 学会ならびに関係各界の発展に貢献したこと
大島 義文	北陸先端科学技 術大学院大学 平成 27 年度学長 賞(研究活動 賞)	北陸先端科 学技術大学 院大学	2015 (2015 年 9 月)	北陸先端科学技術大学院大学の研究者のう ち、研究活動において顕著な業績を挙げたと 認められた者
大島 義文	平成 25 年度大阪 大学総長顕彰 「研究部門」	大阪大学	2013 (2013 年 8 月)	大阪大学に勤務する教員のうち、教育、研 究、社会・国際貢献又は管理運営上の業績が 特に顕著であると認められた者
大島 義文	日本顕微鏡学会 第 56 回学会賞 (瀬藤賞)	日本顕微鏡 学会	2011	超高真空透過型電子顕微鏡を用いたナノ物性 計測手法の開発と応用
川崎 忠寛	応用物理学会 「講演奨励賞」	応用物理学 会	2017 (2018 年 3 月)	グラフェンサンドイッチ構造を利用した液中 タンパク質の常温・動的 TEM 観察

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
川崎 忠寛	第 23 回 2017 年 度榊賞	日本学術振 興会マイク ロビームア ナリシス第 141 委員会	2017 (2017 年 8 月)	電界型コンパクト球面収差・色収差補正器の 理論解析と実機開発
川崎 忠寛	優秀ポスター賞	日本顕微鏡 学会	2016 (2016 年 6 月)	金ナノ粒子触媒の活性反応サイトの可視化
川崎 忠寛	優秀ポスター賞	日本顕微鏡 学会	2016 (2016年6 月)	軸外電場を用いたコンパクト収差補正器の開 発
川崎 忠寛	APMC11 Best Presentation Award	Committee of Asia- Pacific Societies for Microscopy	2016 (2016 年 5 月)	Visualization of Active Reaction Sites on Gold Nanoparticulate Catalysts
川崎 忠寛	ナノテスティン グ学会第 35 回ナ ノテスティング シンポジウム 「Best Interested Paper Award]	ナノテステ イング学会	2015 (2015 年 11 月)	S/TEM 用の電界型球面収差補正器の開発
川﨑 忠寛	The 76th JSAP Autumn Meeting, 2015 Poster Award	応用物理学 会	2015 (2015 年 10 月)	金ナノ粒子触媒における反応サイトの可視化
川崎 忠寛	ナノ材料科学環 境拠点(GREEN)第 4回(2014年度) 「GREEN拠点賞 先進賞」	物質・材料 研究機構	2014 (2014 年 6 月)	触媒反応下における表面・界面の実時間TE M観察
齋藤 彰	総長表彰	大阪大学	2013 (2013年6 月)	モルフォチョウに学ぶ新たな発色材料の開発
齋藤 彰	ネイチャーイン ダストリーアワ ード 技術開発委 員会賞	大阪科学技 術センター	2012 (2012 年 11 月)	モルフォ蝶のミステリーに学ぶ新たなエコ発 色材(実用化の可能性が高いシーズ)
齋藤 彰	JAFOE Best Speakers Award	第 10 回日米 工学アカデ ミー合同・日 米先端工学 (JAFOE)シン ポジウム	2011 (2011 年 6 月)	"Material Design and Fabrication of Structural Color using a Biomimetic Approach: Mystery of Morpho Butterfly's Blue"
柴田 直哉	日本学術振興会 賞	日本学術振 興会	2018 (2018 年 12 月)	走査型透過電子顕微鏡技術の高度化による原 子レベルの材料局所解析
柴田 直哉	日本セラミック ス協会第 73 回学 術賞	日本セラミ ックス協会	2018 (2018 年 11 月)	原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発と セラミックス界面研究への応用

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
柴田 直哉	Richard M. Fulrath Award	The American Ceramics Society	2018 (2018 年 10 月)	走査型透過電子顕微鏡における新しいイメー ジング技術の開発と、それらの材料およびデ バイスにおける粒界および界面への応用
柴田 直哉	東京大学大学院 工学研究科長表 彰	東京大学	2015 (2016年3 月)	工学系研究科で顕著な業績や貢献をされた先 生へ授与
柴田 直哉	第5回フロンテイアサロン永瀬賞最優秀賞及び特別賞	フロンティ アサロン	2015 (2015 年 9 月)	最先端電子顕微鏡の世界 -原子の直接観察、 そしてその先へ-
柴田 直哉	第 60 回瀬藤賞	日本顕微鏡 学会	2015 (2015 年 5 月)	先進走査型透過電子顕微鏡法の開発と材料界 面研究への応用
柴田 直哉	サー・マーティ ン・ウッド賞	ミレニアム サイエンス フォーラム	2013 (2013 年 11 月)	先端的走査透過電子顕微鏡の開発と物質科学 研究への展開
柴田 直哉	風戸賞	風 戸 研 究 奨 励会	2013 (2013年5 月)	円環状明視野および差分位相コントラストS TEM法による材料界面の研究
柴田 直哉	第 73 回日本金属 学会功績賞	日本金属学会	2014 (2015 年 3 月)	金属学または金属工業技術の進歩発達に寄与 する有益な論文を発表したもので、将来を約 束されるような新進気鋭の研究者、技術者に 対する授賞 「先進走査型透過電子顕微鏡法の開発と材料 界面研究」
柴田 直哉	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	文部科学省	2012 (2012 年 4 月)	走査型透過電子顕微鏡を用いた材料界面に関 する研究
竹谷 純一	第 10 回共同研究 賞	半導体理工 学研究セン ター	2013	高性能 n 型有機単結晶トランジスタの開発と 動作機構の解明
 竹谷 純一 (竹谷研究室、 TRI、広島大、クリ スタージュ、日本 化薬の合同発表) 	nano tech 大賞 2012 プロジェク ト部門賞	nano tech 2012 国際ナ ノテクノロ ジー総合 展・技術会 議	2011 (2012 年 2 月)	NEDO プロジェクト「革新的な高性能有機トラ ンジスタを用いた薄型ディスプレイ用マトリ ックスの開発」
館山 佳尚	ゴットフリー ド・ワグネル賞	ドイツ・イ ノベーショ ン・アワー ド	2015 (2015 年 7 月)	スパコンの高効率利用によるリチウムイオン 電池電解質界面反応の理論的機構解明 (モビリティ・マテリアル・ライフサイエン ス・エネルギーとインダストリーの分野にお ける応用志向型の研究を対象とし、45歳以下 の若手研究者に授与される)
新留 琢郎	Outstanding Reviewer: Journal of Controlled Release	Elsevier	2014	In the top 10th percentile in terms of the number of reviews completed for Journal of Controlled Release in the past two years

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
新留 琢郎	Journal of Controlled Release Top Cited Articles 2006-2011	Elsevier	2011	PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications
西野 智昭	平成 25 年度科学 技術分野の文部 科学大臣表彰	文部科学省	2013 (2013 年 4 月)	界面の構造と制御
生嶋 健司	超音波シンポジ ウム若手奨励賞	超音波シン ポジウム	2012 年度 (2012 年 12 月)	圧電材料からの超音波誘起電磁応答の測定
好田 誠	RIEC Award 東北 大学研究者賞	東北大学電 気通信研究 所	2018 (2018 年 11 月)	半導体量子構造における電気的スピン生成と スピン緩和抑制に関する研究
好田 誠	第 17 回インテリ ジェント・コス モス奨励賞	インテリジ ェントコス モス財団	2018 (2018 年 7 月)	スピン軌道相互作用を用いたスピン生成とス ピン輸送の研究
好田 誠	平成 30 年度文部 科学省 若手科 学者賞	文部科学省	2018 (2018年4 月)	スピン軌道相互作用を用いたスピン生成とス ピン輸送の研究
好田 誠	第14回金属学会 村上奨励賞	金属学会	2017 (2017年9 月)	半導体におけるスピン生成・スピン制御に関 する研究
好田 誠	第 35 回本多記念 研究奨励賞	本多記念会	2014 (2014年5 月)	スピン軌道相互作用を用いた電気的スピン生 成・スピン制御に関する研究
塚﨑 敦	第7回凝縮系科 学賞	凝縮系科学 賞事務局	2012 (2012 年 11 月)	高品質 Zn0 薄膜の作製と酸化物エレクトロニ クスへの応用
松崎 典 弥、(塩路 雄大)	高分子学会広報 委員会パブリシ ティ賞	高分子学会	2018 (2018 年 05 月)	がん微小環境に応答した自己会合により細胞 死を誘導するモレキュラーブロックの創製 がん細胞を外から攻撃!~薬を用いない新し い治療法~
松崎 典弥	The Award for Young Investigator of Japanese Society for Biomaterials	日本バイオ マテリアル 学会	2016 (2016 年 05 月)	Construction of Three-dimensional Tissues with Capillary Networks by Controlling Cell Microenvironments
松崎 典弥	平成27年度日本 バイオマテリア ル学会科学奨励 賞	日本バイオ マテリアル 学会	2015 (2015 年 11 月)	細胞微小環境制御による毛細管を有する三次 元組織体の構築と応用
松崎 典弥	Best Paper Award in 2015 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science (MHS2015)	IEEE	2015 (2015 年 11 月)	3D-Cell Assembly by Control of Cell Surfaces

受賞者	賞名	授賞機関	受賞年度	受賞理由
松崎 典弥	大阪大学総長奨 励賞	大阪大学	2015 (2015 年 7 月)	
松崎 典弥	第一回野口遵賞	野口研究所	2014 (2015 年 3 月)	細胞とタンパク質の三次元統合制御に基づく 革新的ハイブリッド組織の創製と医薬品評価 への応用
松崎 典弥	高分子学会 Wiley 賞	Wiley	2014 (2014年8 月)	高分子による細胞機能制御と三次元生体組織 構築
松崎 典弥	大阪大学総長奨 励賞	大阪大学	2014 (2014年7 月)	
松崎 典弥	文部科学大臣表 彰若手科学者賞	文部科学省 (高分子学 会)	2014 (2014年4 月)	脈管構造を有する三次元ヒト生体組織モデル の研究
松崎 典弥	大阪大学総長奨 励賞	大阪大学	2013 (2013 年 8 月)	大阪大学の若手教員のうち、教育又は研究の 業績があると認められるなど、同分野で将来 活躍することが期待される者を顕彰し、奨励 することを目的とする賞
松崎 典弥	大阪大学功績賞 (研究部門)	大阪大学	2011 (2011 年 8 月)	大阪大学に勤務する教員のうち、教育、研 究、社会・国際貢献又は管理運営上の功績が 特に顕著であると認められた者を顕彰し、本 学における教育・研究の教育、研究、社会・ 国際貢献又は管理運営の一層の発展を期する ことを目的とする賞
松崎 典弥	日本化学会第 60 回進歩賞	公益社団法 人日本化学 会	2010 (2011 年 3 月)	ナノ構造高分子材料による細胞操作と生体組 織モデルの構築

2018年2月末日調査

(2) 学会・研究会への貢献

木口(2015 年度)、福井(2016 年度)は日本化学会学術賞を受賞しており、福井は日本表面 科学会フェローに 2012 年度に認定されている。大島は、日本顕微鏡学会賞を 2011 年度に 受賞している。また、佐藤は、英国王立化学会発行の Phys. Chem. Chem. Phys. 誌に採択 されたゲル化機構の理論と実験に関する論文が、2018 PCCP HOT Articles に選出されてい る。

(3)共同研究

本研究領域では、研究総括の「異なる学際分野の研究者間の交流を常に促し、研究協力・ 共同研究に発展し個々人では成しえない研究成果に結び付ける」という方針があり、領域会 議での工夫、また領域外については、CREST研究領域との合同領域会議等を研究期間中に実 施している。このため、研究期間中において、領域内異分野では、叶/吉田、叶/松崎、渡邊 /竹谷、柴田/塚崎、中西/堀、川村/好田といった共同研究がなされた。また、領域外とでは、 佐藤が、さきがけ「構造制御と機能」の棚谷綾(お茶の水女子大学)と、木口が、CREST「ナ ノ界面技術の基盤構築」の藤田誠(東京大学)と共同研究を進めた。さらに、松崎は、本研究 領域の成果を元に NEXT に採択されると共に、国内 26 研究機関、海外 4 研究機関と共同研 究を強力に推進していた。

この動きは研究終了後も続いており、助成金では、科研費挑戦的萌芽研究「イオン液体に よる有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解明」(2014 年度~2016 年度)で福井/竹谷 が、科研費基板研究(A)「有機半導体における応力下構造物性相関の解明とデバイス応用」 (2014 年度~2016 年度)で竹谷/大島が、科研費基板研究(B)「量子輸送チャネルを利用した THz 光源と THz 光子検出器の結合状態の基板上制御」(2013 年度~2016 年度)で生嶋/好田 が、科研費挑戦的萌芽研究「粘土エレクトロニクスの創成」(2011 年度~2013 年度)で、佐 藤/末益が研究代表者/研究分担者として、それぞれのプログラムを進めている。

共著論文については、本研究領域の研究成果として竹谷/齋藤彰が1報、成果発展論文に 関係するものが、木口/西野が5報、竹谷/渡邊が2報、竹谷/福井が4報、塚崎/川村が2報、 叶/吉田が1報、叶/松崎が1報の合計15報である。また、採択時期が異なることに起因する さきがけ成果と発展の成果の共著は、塚崎/Hwangが1報、叶/吉田が1報である。

その他、一方が本研究領域の成果と思われる共著論文は、木口/西野が25報、竹谷/渡邊が 2報、竹谷/福井が1報、塚崎/柴田が1報、塚崎/川村が3報、中西/堀が2報の合計34報 である。さらに本研究領域の研究者同士の共著論文ではあるが、成果論文リストには入って いない発展とは関係無いと思われる論文が、木口/西野の1報、竹谷/渡邊が1報、叶/松崎 が1報の合計3報あったことを付記しておく。これら共著論文の総数は55報あり、本研究 領域が界面というキーワードによって、異分野の研究者の交流を促進し、新たな成果に結び つくことができたことを窺わせる。

2.3.2 社会・経済への波及効果

(1)報道

研究成果の社会・経済への波及効果を促す媒体として新聞等の報道がある。そこで本研究 終了後の研究成果に関する報道について調査を行った。日本経済新聞、朝日新聞、読売新聞 など主要全国紙や、日刊工業新聞、日経産業新聞、化学新聞などの主要な業界紙及び雑誌で 400 件近く報道されている。特に竹谷が 75 件、柴田が 59 件と多く報道されている。

(2)企業との連携や共同研究

竹谷は、共同出願特許から窺われるように、富士フイルム株式会社、凸版印刷株式会社、 JNC株式会社、株式会社デンソー、AGC株式会社、日本曹達株式会社など、多数の国内有力 企業と連携している。

松崎は、共同出願特許から窺われるように、住友ベークライト株式会社、凸版印刷株式会社、テルモ株式会社、三菱製紙株式会社、株式会社 ADEKA、日油株式会社など、多数の国内

有力企業と連携している。

柴田は STEM の開発において、日本電子株式会社と共同研究を進め、4 件の特許が登録されている。

末益が、東ソー株式会社と、宮田がシャープ株式会社、日油株式会社と、川崎がトヨタ自動車株式会社と、館山が株式会社豊田自動織機と、新留が三菱マテリアル株式会社と、生嶋が株式会社 IHI 検査計測、株式会社極洋と、山本が大日本印刷株式会社と共同研究を進めていることが、共同出願特許から窺われる。

(3) ベンチャー

竹谷は、2社のベンチャーを立ち上げ、もしくは立ち上げに関与して、竹谷自ら産業化 への努力を行っている。

具体的には、パイクリスタル社を設立(2013 年 2 月)し、自ら取締役 CTO を務めている。 (http://pi-crystal.com/ja/management/)。同社ではパターニング技術、RFID タグ、歪み センサ等の開発を進めている。なかでもセンサ付の RFID タグは、ロボットアームや工作機 械の稼動部など、配線不可能な箇所のモニタリングを低コスト、省エネルギーで実現できる ため、IoT の花形とも言われている。

堀は、油脂分解能力を誇る微生物製剤と排水処理法をシーズとして 株式会社フレンドマ イクローブを設立し、最高科学責任者(CSO)として経営に加わっている。

(4) 実用化・製品化

松崎のインクジェットプリント法による細胞の積層化技術を、細胞積層培養キット (CellFeuille)²として住友ベークライト株式会社が製品化した。

(5)研究人材の育成

Hwang が、スタンフォード大学に教授として招かれているように 34 名中 14 名が教授に、 9 名が准教授に昇進している。参加研究者の活躍がポジション面でも認められていることが 分かる。

² http://www.sumibe.co.jp/product/s-bio/cell-culture/cellfeuille/index.html

第3章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

3.1 2006 年度採択研究課題

3.1.1 半導体スピンバンドエンジニアリングとデバイス応用(大矢忍)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

強磁性半導体や強磁性ナノ微粒子が半導体に埋め込まれた材料系から成るナノヘテロ構 造を作製し、スピン依存伝導と量子サイズ効果を応用することによって、これらの新しい材 料系における強磁性秩序、バンド構造、量子効果に関する様々な知見を得ることにより、量 子効果とスピン依存伝導を組み合わせた半導体スピンバンドエンジニアリングの基礎概念 の構築と、デバイスの基礎動作の実現を目指した。

②期間中の研究成果

スピン依存伝導の視点で有望な材料として期待されている強磁性半導体 GaMnAs の欠点は、 室温よりも低いキュリー温度である。これを改善するために、成長温度の 150℃~190℃~ の低温度化、および膜厚の 10nm までの低減により、MnAs 微粒子形成を伴わずに、12.2~ 21.3%の高い Mn 濃度を有する GaMnAs を作製することに成功した。図 3-1 に示す透過型電子 顕微鏡観測より、六方晶 MnAs 微粒子の存在しない閃亜鉛鉱型 GaMnAs が良好に作製できて いることが分かる。磁気円二色性、異常ホール効果、および磁化測定の結果、得られたキュ リー温度の最高値は 172.5K (x=15.2%)であり^[1]、当時得られていた GaMnAs のキュリー温度 としては世界記録に匹敵する値であった。



図 3-1 作製した Ga1-xMnxAs の断面透過型電子顕微鏡写真³

³「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-

さらに、強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸を有する二重障壁ヘテロ構造を作製し、スピン依存共鳴トンネル効果とそれによるトンネル磁気抵抗効果 (TMR)の増大現象を初めて観測することに成功した。観測された量子準位のエネルギー位置を説明するためには、GaMnAs 量子井戸のフェルミレベルの位置をバンドギャップ中に設定する必要があることが明らかになった。この結果は、従来の GaMnAs の強磁性発現のモデルとは大きく異なっていた。

また、常磁性 A1MnAs トンネル障壁を導入した強磁性半導体 GaMnAs 磁気トンネル接合 (MTJ)を作製することにより、当時問題となっていた下部 GaMnAs 層のキュリー温度の低減 が抑制されることを見出した。A1MnAs の障壁高さは、トンネル抵抗の障壁膜厚依存性より、 WKB 近似を用いて 110meV と見積もられ、また 2.6 K でこの温度領域で報告されている GaMnAs MTJ の TMR 比としては世界最高値である 175%の TMR が得られた^[2]。

強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸において、上部トンネル障壁として AlGaAs (RTD A) または AlMnAs (RTD B)を有し、GaMnAs 量子井戸膜厚が 2.5nm である二重障壁構造を作製した。詳細 な解析の結果、上記の結果と同様に、本結果は、フェルミレベルがバンドギャップ中の不純 物バンド内に存在することを支持していることが明らかになった^[3]。また、量子サイズ効果 による顕著な TMR の増大を観測した(図 3-2)が、金属系も含めたすべての MTJ の研究におい て、量子サイズ効果による明瞭な TMR の増大が観測されたのは、初めてである。



図 3-2 GaMnAs 量子井戸を有する二重障壁構造で得られた TMR のバイアス依存性。量子サイズ 効果による顕著な TMR の増大が観測された⁴。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Ohya S., Ohno K., Tanaka M. "Magneto-optical and magnetotransport properties of heavily Mn-doped GaMnAs", Applied Physics Letters, 2007, 90(11), 112503.
[2] Ohya S., Muneta I., Hai P.N., Tanaka M. "GaMnAs-based magnetic tunnel junctions with an AlMnAs barrier", Applied Physics Letters, 2009, 95(24), 242503.
[3] Ohya S., Muneta I., Hai P. N., and Tanaka M., "Valence-Band Structure of the Ferromagnetic-Semiconductor GaMnAs Studied by Spin-Dependent Resonant Tunneling Spectroscopy", Physical Review Letters, 2010, 104(16), 167204.

^{4 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

(2)研究課題終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

大矢は研究終了後も科研費若手研究(A)「次世代半導体量子ナノスピンエレクトロニクス デバイスの創製」(2008 年度~2011 年度)を行い、日本学術振興会海外特別研究員(米国) (2011 年度~2013 年度)を経た後、科研費挑戦的萌芽研究「エネルギー依存スピン分極率の 人工的デザイン技術の開拓」(2014 年度~2016 年度)、科研費基盤研究(A)「超高品質界面を 用いた次世代スピントランジスタ」(2014 年度~2017 年度)、科研費新学術領域研究(研究領 域提案型)「効率的スピン流生成とスピンホール角制御のための界面制御とバンドエンジニ アリング」(2015 年度~2016 年度)、科研費基盤研究(A)「超高品質へテロエピタキシャル技 術による革新的高効率スピン流制御」(2018 年度~2021 年度)と研究を継続・発展させてい る。これらの助成金の関連を図 3-3 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項 以下に示す。



図 3-3 助成金獲得状況

(i)GaMnAs 系

GaMnAs 量子井戸に電極を設けた3端子デバイスを作製して、量子準位と磁気電流比を外 部電圧によって制御できるユニークなデバイスの作製に成功した⁵。また、様々な GaMnAs 量 子井戸幅を有するスピン依存共鳴トンネルダイオードを作製し、量子効果の系統的な測定 を行うことにより、GaMnAs の価電子帯構造およびフェルミレベルの位置を初めて系統的に 明らかにした^[11]。GaMnAs のバンド構造の理解をさらに推し進めるため、東京大学の川添忠、 大津元一および東北大学の橋本佑介と共同で、ピコ秒パルスレーザを用いた超高速ポンプ プローブ測定を行った。その結果、上述の通り、フェルミレベルをバンドギャップ中に仮定 する(図 3-4)ことにより実験結果を良く説明できることが明らかになった^[2]。強磁性半導体

⁵ Ohya S., Muneta I., Tanaka M. "Quantum-level control in a III-V-based ferromagneticsemiconductor heterostructure with a GaMnAs quantum well and double barriers", Applied Physics Letters, 2010, 96(5), 52505.

GaMnAs 量子井戸を用いて、量子閉じ込め効果(共鳴トンネル効果)により、磁気異方性と密接に関係する状態密度の磁化方位依存性の対称性がバイアス電圧で大きく変化することを発見した⁶。この現象は複数のバンドが重なっている物質系で起こりうる現象で、他の材料系でも広く観測できる可能性があり、磁気異方性制御技術として期待される。

GaMnAs を用いた縦型スピントランジスタの実現に向けた研究も行っている⁷。素子のサイズを 200nm レベルまで微細化することにより、電流変調率を 0.5%から 130%にまで増大させることに成功した⁸。電界による磁気異方性の変化も観測され⁹、スピントランジスタにおいて、電界により磁化が制御できる可能性が示された。



図 3-4 GaAs (a) と GaMnAs (b) のバンド構造の概念図 (a, b) (c)、(e) は吸収スペクトルの概念図、(d)、(f) は反射率変化 VB:価電子帯、CB:伝導帯、IB:不純物バンド、 ΔR:光パルス照射による反射率の変化、R:もともとの反射率。

さらに、GaMnAs における強磁性転移と正孔のコヒーレンス(電子が波として伝わるときの 位相の揃い具合)に関する特異な現象が明らかになった。通常、半導体では不純物の濃度が 増大するにつれて、電子のコヒーレンスは弱くなる。GaMnAs における価電子帯の正孔のコ ヒーレンスを、GaMnAs 量子井戸における量子閉じ込め効果(共鳴トンネル効果)の強さを用 いて観測したところ、Mn 濃度が低く GaMnAs が常磁性を示す領域においては、通常の半導体 と同様に、コヒーレンスは Mn 濃度の増大に対して弱くなった。しかし、Mn 濃度が 0.7%を超 えて、強磁性転移を起こすと、コヒーレンスが突如として回復し、常磁性領域で見られてい

⁶ Muneta I., Kanaki T., Ohya S., Tanaka M. "Artificial control of the bias-voltage dependence of tunnelling-anisotropic magnetoresistance using quantization in a single-crystal ferromagnet", Nature Communications, 2017, 8, 15387.

⁷ Kanaki T., Asahara H., Ohya S., Tanaka M. "Spin-dependent transport properties of a GaMnAsbased vertical spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor structure", Applied Physics Letters, 2015, 107(24), 242401.

⁸ Kanaki T., Yamasaki H., Koyama T., Chiba D., Ohya S., Tanaka M. "Large current modulation and tunneling magnetoresistance change by a side-gate electric field in a GaMnAs-based vertical spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor", Scientific Reports, 2018, 8(1), 7195.

⁹ Terada H., Ohya S., Anh L.D., Iwasa Y., Tanaka M. "Magnetic anisotropy control by applying an electric field to the side surface of ferromagnetic films", Scientific Reports, 2017, 7(1), 5618.

たよりも強いコヒーレンスが現れることが明らかになった (図 3-5)^[3]。本現象の実証によ り、強磁性と量子効果を同時に利用する新たな量子デバイスへの応用が期待される。



図 3-5 GaMnAs において、強磁性転移と同時に価電子帯の正孔のコヒーレンス(波としての位相 の揃い具合)が復活することを示した概念図(a, c, e): Mn 濃度が薄いときは、価電子帯の正孔 (青の波)はMn 原子のスピン(赤)によって乱される(a)。Mn 濃度の増大に伴い、正孔の波はよ り強く乱されるようになる(e)。しかし、強磁性転移が起こると、正孔の波はあたかもMn 原子 が存在しないかのように、ほとんど乱れることなく進むことができるようになる(c)。この現象 をバンド構造で表した概念図(b, d, f): Mn 濃度が薄いときは、Mn 濃度の増大に従い、不純物バ ンドが広がり、青線で示した価電子帯の分散関係が乱れていく(b, d)。しかし、(f)に示すよう に強磁性転移が起こると、乱れのない価電子帯が復活する。

さらに、東京大学大学院新領域創成科学研究科の岡本博と共同で、GaMnAs における THz パルスを利用したコヒーレント磁化制御に初めて成功した。THz の超高速のスピンダイナミ クスにおいては、物質はダンピングの影響をほとんど受けないため、超高速磁化制御や磁化 反転が可能であることが期待されている¹⁰。

(ii)他のスピントロニクス材料系に関する研究

半導体 Ge や強磁性半導体 GeFe 上に高品質な Fe/Mg0 単結晶を成長できることを明らか にし、それらの系で初めて TMR を観測した¹¹。Fe 量子井戸を有する Fe/Mg0/Fe/Mg0/Ge にお いては、200%程度の大きな TMR を得ることに成功した。電流電圧特性に Fe 量子井戸の膜 厚の変化に対する系統的な変化が見られ、Ge 基板上で Fe 量子井戸の量子効果に起因した 信号が観測された¹²。

¹⁰ Ishii T., Yamakawa H., Kanaki T., Miyamoto T., Kida N., Okamoto H., Tanaka M., Ohya S. "Ultrafast magnetization modulation induced by the electric field component of a terahertz pulse in a ferromagnetic-semiconductor thin film", Scientific Reports, 2018, 8(1), 6901. ¹¹ Wakabayashi Y.K., Okamoto K., Ban Y., Sato S., Tanaka M., Ohya S. "Tunneling magnetoresistance in trilayer structures composed of group-IV-based ferromagnetic semiconductor Ge1-xFex, MgO, and Fe", Applied Physics Express, 2016, 9(12), 123001. Takiguchi K., Wakabayashi Y.K., Okamoto K., Tanaka M., Ohya S. " Fe concentration dependence of tunneling magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using group-IV ferromagnetic semiconductor GeFe", AIP Advances, 2017, 7(10), 105202.

¹² Suzuki R., Wakabayashi Y.K., Okamoto K., Tanaka M., Ohya S. "Quantum size effect in an Fe quantum well detected by resonant tunneling carriers injected from a p -type Ge semiconductor

縦型スピントランジスタの室温動作に向けた研究も進めており、東京大学大学院電気系 工学専攻の田中雅明のグループおよび産業技術総合研究所の齋藤秀和らのグループと、東 京大学大学院工学系研究科の岩佐義宏と共同で、酸化物半導体 GaO_xをチャネルとする縦型 スピントランジスタを作製し、40%の大きな磁気抵抗比(従来は 0.1%程度であった)と電流変 調を室温で達成した¹³。

ペロブスカイト酸化物 LaSrMnO₃(LSMO)を用いたスピントロニクスデバイスの研究も行っ ており、LSMO を電極としたトンネルダイオード構造で、バイアス電圧により磁気異方性の 対称性が変化する現象を観測した^[4]。それに伴い、トンネル磁気抵抗効果の磁場方位依存性 の対称性が、バイアス電圧により大きく変化することを、初めて明らかにした。この現象も 低電圧で磁気異方性を制御できる新たな技術の創出につながるものと期待される。

導電性ペロブスカイト酸化物 LaSrMnO₃(LSMO)電極と LaMnO₃(LMO)障壁を用いた対称構造 (図 3-6)で、TMR を初めて観測することに成功した^[4]。しかし、特異な負の TMR が得られた。 TMR 比は、素子をアニールすると正に戻ることが明らかになった。負の TMR は、LSMO/LMO 界 面に薄い反磁性金属層が形成されるために生じるものと理解される。この層は、LMO 障壁の 酸素欠損と拡散した Sr によって形成されると考えられる。層間の原子の拡散を制御するこ とが、TMR を制御する上で鍵になると考えられる。



図 3-6 LSMO/LMO/LSMO ヘテロ構造の HAADF-STEM 像

筑波大学数理物質系の黒田眞司および東京大学理学部の秋山了太と共同で、分子線エピ タキシー法により GaAs 基板上に高品質な単結晶トポロジカル結晶絶縁体 SnTe 薄膜を成長 し、スピンポンピングを用いることにより単結晶 Fe から SnTe のバルク状態へのスピン注 入に初めて成功した。起電力の温度依存性の系統的な測定から、0.01 という Pd やバルク Bi₂Se₃ と並ぶ比較的大きなスピンホール角が得られ、SnTe が応用上有望であることを明ら かにした。

東京大学物性研究所の中村壮智および勝本信吾との共同研究で、Nb 狭ギャップ構造にお

electrode", Applied Physics Letters, 2018, 112(15), 152402.

¹³ Kanaki T., Matsumoto S., Narayananellore S.K., Saito H., Iwasa Y., Tanaka M., Ohya S.

[&]quot;Room-temperature side-gate-induced current modulation in a magnetic tunnel junction with an oxide-semiconductor barrier for vertical spin-MOSFET operation", Applied Physics Express, 2019, 12, 23009.

ける強磁性半導体 InFeAs への超伝導近接効果の実現に初めて成功した^{[1],14}。臨界電流の磁 場依存性に特異な振動パターンが観測された。この結果は三重項クーパー対の形成を示唆 しているものと考えられる。

②科学技術の進歩への貢献

強磁性半導体 GaMnAs を中心に、バンドエンジニアリングの制御、量子効果に関する 様々な知見を得ることができ、スピントロニクス実用化への基盤の形成に寄与した。

③社会・経済への波及効果

高い TMR 効果を得る、また強磁性と量子効果を同時に利用できるような現象を見出すな ど、量子デバイスへの応用が期待できる知見を得ることができた。

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

[1] Ohya S., Takata K., Tanaka M. "Nearly non-magnetic valence band of the ferromagnetic semiconductor GaMnAs", Nature Physics, 2011, 7(4), 342-347.
[2] Ishii T., Kawazoe T., Hashimoto Y., Terada H., Muneta I., Ohtsu M., Tanaka M., Ohya S. "Electronic structure near the Fermi level in the ferromagnetic semiconductor GaMnAs studied by ultrafast time-resolved light-induced reflectivity measurements", Physical Review B, 2016, 93(24), 241303(R).
[3] Muneta I., Ohya S., Terada H., Tanaka M. "Sudden restoration of the band ordering associated with the ferromagnetic phase transition in a semiconductor", Nature Communications, 2016, 7, 12013.
[4] Anh L.D., Okamoto N., Seki M., Tabata H., Tanaka M., Ohya S. "Hidden peculiar magnetic anisotropy at the interface in a ferromagnetic perovskite-oxide heterostructure", Scientific Reports, 2017, 7(1), 8715.

⑤その他

大矢は、2015 年度に文部科学省から、スピン自由度を生かした半導体バンドエンジニア リングの研究に対して、平成 27 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰を、2017 年度に 東京大学工学部から東京大工学部 Best Teaching Award を受賞している。

¹⁴ Nakamura T., Anh L. D., Hashimoto Y., Ohya S., Tanaka M., Katsumoto S., "Spin triplet superconducting proximity effect in a ferromagnetic semiconductor", to be published in Physical Review Letters, 2019.

3.1.2 表面化学反応立体ダイナミクスの解明(岡田美智雄)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、配向ならびに配列制御した超音速分子ビームを用いて、表面反応の初期 過程における反応生成物を追跡することにより表面化学反応立体ダイナミクスを直接観測 することを目的とした。これらの超音速分子ビームは分子の内部量子状態がよく制御され ているため、通常の分子ビームでは統計的に平均化され見ることが難しかった、分子配向・ 配列状態に共鳴するような化学反応過程における量子状態効果を捉えることが実験的に可 能となる。このような入射分子の量子状態制御に基づく表面化学反応の理解は、界面の機能 性の理解を深めるばかりでなく、その制御法に関して表面化学反応選択性の観点からも原 型モデルを提案することを目的とした。

②期間中の研究成果

本研究課題で用いた配向分子線法は、主として分子軸に縮退した回転レベルを持つ対称 コマ型分子が六極不均一電場中で受けるシュタルク効果を利用して、回転量子状態の揃っ た分子のみを選択的に取り出すことにより分子配向制御を行うものである。2台の超高真空 対応配向分子線表面反応解析装置(図 3-7)を作製し研究を行った。



図 3-7 超高真空対応配向分子線表面反応解析装置¹⁵

¹⁵ 岡田美智雄研究室の HP より http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/okada/index.html

CH₃C1 の Si (100) 表面上での解離吸着反応において、分子配向(図 3-8(右))により分子解 離吸着の確率が異なることを見出した(図 3-8(左))^[1]。双極子モーメントを有する分子の解 離には、表面電荷分布の変化が重要な役割を果たすことから、この傾向は表面との相互作用 の異方性を反映し、相互作用の強弱には大きく依存しないことを見出した。



図 3-8 (左)付着確率のビーム照射時間依存性(右)入射分子の配向と配列¹⁶

X 線光電子分光と配向分子線を組み合わせた上記の表面反応解析装置を開発し、N0 による Si の酸窒化反応を調べた。入射分子の分子配向に依存する相互作用ポテンシャルの異方 性を反映したエネルギー散逸が分子配向効果の要因と考えている^[2]。本装置開発ならびに研 究により、配向分子線を用いて表面反応生成物を制御する最初の第一歩が築かれたことに なる。

弱い相互作用をする分子状吸着系である CH₃C1/HOPG(高配向性熱分解グラファイト)と CH₃C1/Si(111)において、散乱実験を行った^[3]。図 3-9に両系の典型的な散乱 CH₃C1 分子の 飛行時間スペクトルを示す。その結果、どちらの系でも CH₃ 端入射で散乱ピーク強度が強く、 C1 端入射で表面に捕捉される確率が高いことがわかった。これは、双極子モーメントを持 った分子が表面に近づいたときの表面電荷分布の変化に起因する鏡像力ポテンシャルの分 子配向依存性により、エネルギー散逸が分子配向に依存するためである。これらの結果は、 強い相互作用をする吸着で見られた分子配向効果が、比較的弱い相互作用のポテンシャル の異方性の寄与により出現したという結論を支持している。

^{16 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-



③研究成果に関連した主要な成果論文リスト(3報以内)

[1] Okada M., Goto S., Kasai T. "Steric effects in dissociative adsorption of low-energy CH3Cl on Si(100): Orientation and steering effects", Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(49), 19612-19615.

[2] Hashinokuchi M., Okada M., Ito H., Kasai T., Moritani K., Teraoka Y. "Stereodynamics in dissociative adsorption of NO on Si(111)", Physical Review Letters, 2008, 100(25), 256104.

[3] Okada M., Goto S., Kasai T. "Reaction Path Selection with Molecular Orientation of CH_3Cl on Si $\{100\}$ ", Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(33), 10052-10053.

(2)研究領域終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

科研費基盤研究(B)「表面分光法による配向・配列分子ビーム誘起の表面反応立体ダイナ ミクスのプローブ」(2008年度~2011年度)、科研費挑戦的萌芽研究「配列状態制御分子ビ ームを用いた銅ならびに銀表面の化学反応ダイナミクス」(2010年度~2011年度)、科研費 基盤研究(B)「量子状態制御した分子ビームを用いた表面化学反応遷移状態へのアプローチ」 (2015年度~2017年度)で研究を継続し、表面化学反応の遷移状態の解明を目指した研究を 進めている。

この研究成果を用い科研費挑戦的萌芽研究「塩素フリーのロコー反応探索」(2013年度~

^{17 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

2014年度)では、塩素を含まないロコー反応モデル系の探索を行った。さらに科研費基盤研究(A)「2次元シリコン構造の電子状態チューニングと反応性制御」(2014年度~2016年度) では、合成原材料ガス生成のためのロコー反応をチューニングすることを目指した。

これらの助成金の関連を図 3-10 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項 以下に示す。



図 3-10 助成金獲得状況

(i)表面化学反応立体ダイナミクスの解明

科研費基盤研究(B)「表面分光法による配向・配列分子ビーム誘起の表面反応立体ダイナ ミクスのプローブ」(2008 年度~2011 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「配列状態制御分子ビ ームを用いた銅ならびに銀表面の化学反応ダイナミクス」(2010 年度~2011 年度)では、入 射分子のもつ並進エネルギーや内部状態といった初期条件が、固体表面でどのように維持 伝達され、表面化学反応に至るのかという量子レベルでの分子情報伝達の解明を目指した 研究を行った。このような研究の中で、図 3-11 に示すように超熱エネルギー領域の 0²分子 ビームと、Cu 表面との反応メカニズムを調べた。Cu 表面のテラス部分に分子ビームを照射 した場合に酸化物生成反応が進行することが分かった^{[1], [2]}



図 3-11 Cu結晶面、形状の違いによる HOMB の照射による 0 の被覆度

科研費基盤研究(B)「量子状態制御した分子ビームを用いた表面化学反応遷移状態へのア プローチ」(2015年度~2017年度)では、ノズルを1400K程度まで加熱することにより並 進エネルギーが数 eV 程度までの分子ビームを発生することができる連続超熱分子ビーム 装置を用いて、酸素分子、エチレン分子および塩化メチル分子の、銅および銅合金上での 表面反応過程を高分解能放射光 X 線光電子分光により明らかにした^[3]。また、配列制御し た酸素分子線を用いて、Cu 表面の酸化反応の立体効果が合金化にどのように依存するか解 明した。

(ii) ロコー反応¹⁸への応用・展開

科研費挑戦的萌芽研究「塩素フリーのロコー反応探索」(2013 年度~2014 年度)では、有 機ケイ素化合物の合成反応として産業上重要なロコー反応(図 3-12)について、塩素を含ま ないロコー反応モデル系の探索を行った。ロコー反応触媒として有用な銅のステップ表面 と銅金合金表面について検討した。銅表面のステップエッジは、様々な分子と強く相互作用 して吸着し、場合により反応した^[4]。また、合金化により表面反応を制御できることもわか った。さらに、銅シリコン表面にエチレン分子線を入射し、炭素化反応を調べたところ、エ チレン分子がシリコンと直接反応し、反応生成物が気相へと飛び出すことを示唆する結果 を得た。このことは、無塩素ロコー反応探索の指針になると考えている。



科研費基盤研究(A)「2次元シリコン構造の電子状態チューニングと反応性制御」(2014年度~2016年度)では、シリコン原子を有効活用する道を開くための研究を進めた。具体的には、シリコン成長基板となる銅、銅合金および銀そのものの反応性を解明した²⁰。さらに、

¹⁸ ロコー反応:1940年代に E. G. Rochow が有機ケイ素化合物を直説法によって合成したことに起因して名 付けられた反応であり、シリコン(Si)と塩化メチル(CH₃Cl)の銅触媒下におけるジメチルクロロシラン生 成反応をいう。

¹⁹ 科学研究費助成金「塩素フリーのロコー反応探索」研究成果報告書

²⁰ Okada M., Tsuda Y., Oka K., Kojima K., Diño W.A., Yoshigoe A., Kasai H. "Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces: Effect of Bulk Au Concentration", Scientific Reports, 2016, 6, 31101.

シリコン合成原材料ガス生成のためのロコー反応をチューニングすることを目的として、 銅や銀単結晶表面にシリコン原子を蒸着し 2 次元シリコン構造を構築して、それと塩化メ チル分子等との反応素過程の解明を目指した。基板上にシリコン 2 次元構造の構築を行い、 成長基板に依存した反応性の違いを明らかにした。図 3-13 は、反応性の高い Si 蒸着量 0.13ML 程度のところの塩化メチル分子の昇温脱離スペクトルを示す。さらに、塩化メチル 分子線を用いた反応性解明も行った。



図 3-13 塩化メチルの昇温脱離スペクトル²¹ 図中の構造モデルは、Cu(410)表面にSi原子を電子ビームで0.25層程度蒸着して低速電子回折 により調べた結果、出現した超構造から導き出されたものである。

②科学技術の進歩への貢献

固体表面に入射する分子の配向や配列に着目して、引き続き起こる表面化学反応への効 果を調べ、表面の状態、磁界の状態等で、表面化学反応が変化することを明らかにした。

③社会・経済への波及効果

有機ケイ素化合物の合成反応としてシリコン産業界において重要な反応であるロコー反応について、基礎的な検討を行った結果、新規ロコー反応触媒探索の指針が得られた。

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

[1] Okada M., Vattuone L., Rocca M., Teraoka Y. "The effect of step geometry in copper oxidation by hyperthermal O_2 molecular beam: Cu(511) vs Cu(410)", Journal of Chemical Physics, 2012, 136(9), 94704.

[2] Okada M. "Supersonic molecular beam experiments on surface chemical reactions", Chemical Record, 2014, 14(5), 775-790.

[3] Amino S., Arguelles E., Agerico Diño W., Okada M., Kasai H. " C_2H_4 adsorption on Cu(210), revisited: Bonding nature and coverage effects", Physical Chemistry

²¹ 科学研究費助成金「2次元シリコン構造の電子状態チューニングと反応性制御」研究成果報告書
Chemical Physics, 2016, 18(34), 23621-23627.

[4] Makino T., Okada M., Kokalj A. "Adsorption of C_2H_4 on stepped Cu(410) surface: A combined TPD, FTIR, and DFT study", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(47), 27436-27448.

⑤その他

岡田は 2015 年度に第4回大阪大学総長顕彰を受賞すると共に、2007 年度から3年連続し て大阪大学論文 100 選に選出され、また 2008 年度には大阪大学教育・研究功績賞を受賞し ている。

3.1.3 制御された単分子-金属接合系の構築およびその物性制御(木口学)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され 注目を集めている。単分子接合の研究には、制御された単分子接合を作製し(作る)、分子架 橋状態を規定した上で(見る)、物性を外部摂動により制御するという系統的なアプローチ が不可欠と考えられる。本研究では、この系統的なアプローチで単分子接合の研究を展開し、 単分子接合に特徴的な物性を明らかにすることを目的とした。

②期間中の研究成果

従来の Au-S を超える新たな金属-分子接合部位の探索(作る)を行った。単分子接合は溶 液中、真空中、極低温などの様々な環境にて、STM や独自に作製した mechanically controllable break junction システムを用いて調整した。図 3-14 にはイソシアニドベン ゼン溶液中における Au ナノ接合破断時の伝導度変化を示す²²。伝導度が 0.003 G₀ (G₀ =2e²/h)の整数倍を示しながら減少していく様子が観測され、Au 電極に架橋したイソシア ニドベンゼン単分子の伝導度が 0.003 G₀ と決定された。中心分子をベンゼンに固定し、分 子末端部位、金属電極の種類を変えた実験を行い、図 3-14 に示すような Au-NH₂, Ag-S, Cu-S, Co-S, Pt-S, Pt-CN, Pt-NH₂などの新規金属-分子接合部位を有する単分子接合の作 製および伝導度の決定に成功した^{[1][2]}。



図 3-14 イソシアニドベンゼン溶液中における Au ナノ接合破断時の伝導度変化。 本研究課題で開拓した金属-分子接合部位を有する単分子接合とその伝導度

^{22 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

観測された単分子接合の伝導度の金属-分子接合部位依存性は電極金属の状態密度、金属 と分子の結合強度、分子の伝導軌道とフェルミ準位のエネルギー差、パイ共役性などを考慮 したトンネルモデルで説明することが可能であった。さらに C₆₀ やベンゼンといった π 共役 分子を直接金属電極に接続することにも成功した。

また、単分子の架橋状態を明らかにする(見る)ために、単分子の振動スペクトル計測法の 確立を目指した。超高真空、極低温で動作する単分子の振動スペクトル計測装置を作製し、 水素、ベンゼンを初めとする種々の単分子接合に振動分光を適用した^[3]。この結果、バルク では絶縁体であるベンゼンが単分子接合となると金属単原子と同程度の高い伝導度を示し た。これは単分子接合に特徴的な物性発現といえる。

さらに、単分子接合を外部摂動として電気化学電位により制御することを試み、電気化学 電位を制御することで特異的な原子-Au 微小構造が形成され、コンダクタンスの量子化値 が制御可能となることを示した。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kiguchi M. "Electrical conductance of single C60 and benzene molecules bridging between Pt electrode" Applied Physics Letters, 2009, 95, 073301.

 [2] Kiguchi M., Stadler R., Kristensen I.S., Djukic D., Van Ruitenbeek J.M.
 "Evidence for a single hydrogen molecule connected by an atomic chain", Physical Review Letters, 2007, 98(14), 146802.

[3] Kiguchi M., Tal O., Wohlthat S., Pauly F., Krieger M., Djukic D., Cuevas J.C., Van Ruitenbeek J.M. "Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes", Physical Review Letters, 2008, 101, 046801.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

本口は研究終了後、科研費基盤研究(B)「電気伝導度計測に基づく単分子接合の振動ス ペクトル法の開拓」(2009 年度~2011 年度)、科研費新学術領域(研究領域提案型)「単一 高次ナノ構造体の電子伝導特性の解明」(2011 年度~2012 年度)、科研費基盤研究(A)「単 分子接合の原子・電子構造決定手法の開拓」(2012 年度~2015 年度)、科研費挑戦的萌芽 研究「単分子接合における新規化学反応の探索」(2013 年度~2014 年度)、科研費新学術 領域研究(研究領域提案型)「金属電極に架橋した単原子・単分子の電子・熱・スピン輸送 ダイナミクスの解明」(2013 年度~2014 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型) 「単分子接合における新規物性探索」(2014 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案 型)「単一π造形システムの物性解明」(2014 年度~2018 年度)、科研費挑戦的萌芽研究 「表面増強ラマン散乱の電場効果と化学効果は実験的に分離できるのか?」(2016 年度)、 科研費挑戦的萌芽研究「分子の状態がどこまで分れば表面増強ラマンの増強機構を完全に 理解できるのか?」(2017 年度~2018 年度)、科研費基盤研究(A)「単分子接合の構造・電 子状態・物性の同時計測法の開発および応力下の物性探索」(2018 年度~2021 年度)と単 分子接合の研究を進めている。これらの助成金の関連を図 3-15 に示す。またこれらの助 成金を用いた研究の成果を次項以下に示す。



図 3-15 助成金獲得状況

(i)単分子の伝導特性および構造の解明

科研費基盤研究(B)「電気伝導度計測に基づく単分子接合の振動スペクトル法の開拓」 (2009 年度~2011 年度)では、重要な電子輸送過程であるπ積層分子間の電子輸送を単分子 レベルで解明することに成功した^[1]。具体的には、図 3-16(a)に示すπ積層分子、π積層分 子からπ共役分子を除いた分子溶液内にてAu接合を破断した際の伝導度の比較から、π積 層分子を経由して電子が輸送されていることを明らかにした。図 3-16(b)では破断過程から 求めた単分子接合におけるギャップサイズの分布の分子サイズ依存性を見ることで、π積 層分子は図 3-16 中に示すように上下のパネル面で金属電極に接続した構造を示すことがわ かった。



図 3-16 πスタック間の電子輸送特性の解明 (a) π積層分子、π積層分子からπ共役分子を 除いた分子溶液内にて Au 接合を破断した際の伝導度変化、(b) 破断過程から求めた単分子接合 におけるギャップサイズの分布の分子サイズ依存性、(c) π積層分子と代表的な単分子接合の伝 導度の分子サイズ依存性²³

(ii)単分子素子の作製

科研費基盤研究(A)「単分子接合の原子・電子構造決定手法の開拓」(2012 年度~2015 年 度)では、多段階の抵抗値を示す単分子スイッチや機能を自由に取り替えることのできる単 分子素子の作製にも成功した。単分子素子における機能発現機構を、開発した計測法を適用 することで解明した^[2]。

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「金属電極に架橋した単原子・単分子の電子・熱・ スピン輸送ダイナミクスの解明」(2013 年度~2014 年度)では、電極間距離を変えることで、 単分子接合の伝導度を高伝導度、低伝導度と2つの間を可逆的にスイッチできることを明 らかにした。

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「単分子接合における新規物性探索」(2014 年度) では、ギャップに複数の金属と分子の接合ポイントを有する分子(QT 分子)をトラップさせ ることで得られる QT 単分子接合が、伝導度が高伝導度、中伝導度、低伝導度と3つの間を 可逆的にスイッチできることを明らにした。

このような単分子を用いたデバイスは、光異性化による伝導度の変化でスイッチ機能を

²³ 科研費助成事業「電気伝導度計測に基づく単分子接合の振動スペクトル法の開拓」研究成果報告書

持たせ(図 3-17 右)、かご分子にドナー性とアクセプター性の分子を積層させることで、整 流特性が得られる(図 3-17 左)。さらに積層させる分子を変えることでデバイスのデザイン を変更できることが期待できる^[3]。



図 3-17 単分子スイッチおよび機能を自由にデザインできる単分子素子の概念図24

(iii)単分子接合における新規化学反応

科研費挑戦的萌芽研究「単分子接合における新規化学反応の探索」(2013 年度~2014 年 度)では、ナノギャップで引き起こされるエポキシ樹脂の重合反応、フォトクロミック分子 の異性化反応等に関する知見を得ることに成功した。

科研費挑戦的萌芽研究「表面増強ラマン散乱の電場効果と化学効果は実験的に分離でき るか?」(2016年度)において、表面増強ラマン散乱と電気特性の同時計測装置を開発し、金 属電極にベンゼンジチオール(BDT)単分子を架橋させた単分子接合の表面増強ラマン散乱 計測を行った。BDT 単分子が特定の Bridge サイトに吸着した時だけ表面増強ラマン散乱 (SERS)が観測されることを明らかにし、サイト選択的な分光法の開発に初めて成功した(図 3-18)^[4]。また同時計測により SERS 強度と coupling 強度の間に、良い相関があることも明 らかにした。

²⁴ 東京工業大学理工学研究科 化学専攻木口·西野研究室紹介

 $[\]tt http://www.\ chemistry.\ titech.\ ac.\ jp/~kiguti/research.\ html$



図 3-18 単分子の表面増強ラマン散乱スペクトル25

②科学技術の進歩への貢献

単分子接合は、1972年のAviramとRatnerによりその整流特性が理論的に提案され、1999年にReedらによってその作製と電圧電流特性の測定が報告されて以来、単分子接合の作製、分子架橋状態の測定、種々の手段による物性の制御等に関して、多くの研究が報告されてきている。木口は分子接合の作製、構造評価、物性探索の三位一体のアプローチで研究を展開してきており、エネルギー変換の単分子計測、単分子を用いたデバイス、単分子を検出できるバイオセンサ、単分子分光法の開発等は単分子を利用した新たな科学分野の創設につながると期待される。

③社会・経済への波及効果

単分子のサイエンスをベースにその特性を制御する道筋をつけることで、単分子で動作 する超小型コンピューター、高感度バイオセンサ、高効率エネルギー変換などの開発に将 来的にはつながっていくと考えられる。

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

[1] Isshiki Y., Fujii S., Nishino T., Kiguchi M. "Fluctuation in Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions Investigated by Current versus Bias Voltage Characteristics", Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(10), 3760-3767.

[2] Fujii S., Marqués-González S., Shin J.-Y., Shinokubo H., Masuda T., NishinoT., Arasu N.P., Vázquez H., Kiguchi M. "Highly-conducting molecular circuits based

²⁵ 東京工業大学理工学研究科 化学専攻木口·西野研究室紹介

http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kiguti/research.html

on antiaromaticity", Nature Communications, 2017, 8, 15984.

[3] Fujii S., Tada T., Komoto Y., Osuga T., Murase T., Fujita M., Kiguchi M. "Rectifying electron-transport properties through stacks of aromatic molecules inserted into a self-assembled cage", Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(18), 5939-5947.

[4] Kaneko S., Murai D., Marqués-González S., Nakamura H., Komoto Y., Fujii S., Nishino T., Ikeda K., Tsukagoshi K., Kiguchi M. "Site selection in single-molecule junction for highly reproducible molecular electronics", Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(4), 1294-1300.

⑤その他

木口は、「単分子接合における吸着サイトを認識可能な分光法の開発」と題する論文に よって、日本表面真空学会論文賞(2018 年度)を受賞し、更に「単分子接合の計測手法と新 規物性・機能の開発」によって日本学術振興会賞(2018 年度)、「界面制御に基づく単分子 接合の新機能の開拓およびその発現機構の解明」によって日本化学会学術賞(2015 年度)、

「制御された低次元ナノ構造体に発現する新規物性の研究」によって科学技術分野の文部 科学大臣表彰若手科学賞(2012 年度)、「金属表面を利用した新規ナノ構造の作製および新 たな表面・界面物性の探索」によって日本物理学会若手奨励賞(2007 年度)、「金属基板上 に作製したナノ構造に発現する表面・界面物性の解明」によって日本化学会進歩賞(2006 年度)等多数の表彰を受けている。 3.1.4 強磁性金属/半導体界面制御によるスピントランジスタの創製(齋藤秀和)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

スピントロニクス技術が世界的に注目されており、「スピントランジスタ」と呼ばれる不 揮発性トランジスタの実現を目指した基礎研究が世界規模で行われている。スピントラン ジスタの実現には、金属強磁性体と半導体間のより高度な界面制御技術と革新的なデバイ ス構造が必要である。本研究課題では、独自に提案する金属強磁性体/半導体ハイブリッド 構造を有するバイポーラ型スピントランジスタ(図 3-19)の情報記憶機能を担うエミッター /ベース部に相当する、金属/絶縁体/半導体(MIS)構造を有するトンネル磁気抵抗(TMR)素子 の開発を中心として行った。



図 3-19 (左)バイポーラ型スピントランジスタのエネルギーバンドダイアグラム (右)Fe/ZnSe/(Ga, Mn)Asの微分 MR 比のバイアス依存性。(Ga, Mn)Asの状態密度におけ るスピン分極状態がフェルミ面上 350meV まで存在することを示している。

②期間中の研究成果

(i) 強磁性半導体(Ga, Mn) As のスピン依存電子構造の解明

スピントランジスタのベース層に用いる強磁性半導体として従来の知見²⁶を取り入れ、 Fe/ZnSe/(Ga, Mn) As から構成される TMR 素子を作製し、スピン依存トンネル分光測定を行っ た。その結果、図 3-19 に示すように(Ga, Mn) As の本質的な状態密度の観測に成功し、その スピン分極状態はフェルミ面上約 350meV まで存在することを初めて明らかにした^[1]。

(ii)世界最高性能の MIS 型 TMR 素子の開発

スピンに依存したトランジスタ動作は高いトンネル磁気抵抗変化率(TMR 比)の実現が望まれる。ここで、MR 比は 2 つの強磁性層の磁化の相対角が平行および反平行に揃えられたときの素子抵抗変化率である。そこで、強磁性電極を Fe と(Ga, Mn)As とし、様々な障壁層

²⁶ Saito H., Yuasa S., Ando K., Hamada Y., Suzuki Y., "Spin-polarized tunneling in metalinsulator-semiconductor Fe/ZnSe/Ga_{1-x}Mn_xAs magnetic tunnel diodes", Applied Physics Letters, 2008, 89(23), 2325002

材料を試したところ、酸化ガリウム(GaO_x) という新材料を用いたときに MIS 型 TMR 素子と しては最も高い TMR 比 58%を得ることが出来た^{[2], [3]}。

(iii)狭ギャップ強磁性半導体(In, Mn)As 系トンネル素子における世界初の TMR 効果の観測 バイポーラ型スピントランジスタの作製について検討した結果、エミッター/ベース間に は(Ga, Mn)As のバンドギャップ(約 1.5eV)に相当する電圧程度が必要であることが分かった ため、バンドギャップが約 0.4eV である狭ギャップ強磁性半導体(In, Mn)As を用いた TMR 素 子の開発に取り組んだ。II-VI 族半導体障壁を用いた Fe/II-VI/(In, Mn)As を作製した。そ の結果、世界で初めて TMR 効果の観測に成功した²⁷。

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

GaO_xトンネル障壁層を金属/n-GaAs 接合界面に挿入することにより、ショットキーバリア を抑制して低抵抗接合が得られることが判明した。金属/GaO_x/GaAs の低い接合抵抗を利用 して発光素子を作製したところ、GaO_x層の挿入により発光強度は著しく増強しオーミック 接合のそれに匹敵した。さらに、この発光を詳細に調べたところ図 3-20 に示すように円偏 極していることがわかった²⁸。これは、Fe 電極から注入された電子がスピン分極している証 拠である。発光の偏極率(20%)から見積もった電子のスピン分極率は約 40%であり、期待通 り報告されている Fe のフェルミ準位でのスピン分極率と一致する。以上の結果が示す強磁 性体から半導体 GaAs 中への電気的な "スピン偏極電子注入"は、バイポーラ型と比較して 省電力化に有利な電界効果(FET)型スピントランジスタの基盤技術である。したがって、GaO_x は FET 型スピントランジスタ実現に極めて重要な材料であると結論される。



図 3-20 Fe/GaO_x/LED からの発光の偏極率の磁場依存性

²⁷ Saito H., Yuasa S., Ando K. "Spin-polarized tunneling in fully epitaxial magnetic tunnel diodes with a narrow-gap In1-x Mnx As electrodeodeunneling in fully epitaxial magnetic tunnel" Applied Physics Letters, 2009, 95(19), 192508.

²⁸ Saito H., Le Breton J.C., Zayets V., Mineno Y., Yuasa S., Ando K. "Efficient spin injection into semiconductor from an Fe/GaO_x tunnel injector", Applied Physics Letters, 2010, 96, 012501.

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Saito H., Yamamoto A., Yuasa S., Ando K. "Spin-dependent density of states in Ga_{1-x}Mn_xAs probed by tunneling spectroscopy", Applied Physics Letters, 2008, 92(19), 192512.

[2] Saito H., Yamamoto A., Yuasa S., Ando K. "High tunneling magnetoresistance in Fe/GaO_x/Ga_{1-x}Mn_xAs with metal/insulator/ semiconductor structure", Applied Physics Letters, 2008, 93(17), 172515.

[3] Le Breton J.C., Saito H., Yuasa S., Ando K. "Low effective barrier height of GaO_x tunnel barrier in metal/semiconductor hybrid junctions", Applied Physics Letters, 2009, 94(15), 152101.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

齋藤は本研究期間中に、科研費特定領域研究「ZnSe 障壁層を用いたスピン発光素子の開 発」(2008 年度)、「酸化ガリウム障壁層を用いた半導体へのスピン注入」(2009 年度~2010 年度)によって研究を加速し、終了後も内閣府最先端研究開発支援 最先端・次世代研究開発 支援プログラム(NEXT)「スピントロニクス技術を用いた超省電力不揮発性トランジスタ技 術の開拓」(2010 年度~2013 年度)に採択され研究を進めている。近年では、科研費新学術 領域研究(研究領域提案型)「電気的スピン変換」(研究代表者:白石誠司 2014 年度~2018 年 度)、 革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)「無充電で長期間使用できる究極のエコ IT 機器の実現」(研究代表者:佐橋政司 2014 年度~2018 年度)に参加して研究を進めている。 これらの助成金の関連を図 3-21 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項



いてにテキ



(i)MIS 構造を有する TMR 素子の性能向上

本研究課題の結果を利用することで、Fe 強磁性電極と Ga₂O₃トンネル障壁層からなる全単 結晶 TMR 素子を作製することに成功^[1]し、室温で TMR 比 92%を達成した(図 3-22)。具体的に は、成膜に分子線エピタキシー法を利用した。まず、下部電極である単結晶 Fe 上に厚さ 0.4 ~0.7nm の薄い単結晶酸化マグネシウム(MgO)層を成長させ、この上に、厚さ 1.5~3.0nm の アモルファス Ga₂O₃ 膜を室温付近で成膜する。その後、適量の酸素を膜に吹き付けながら 500℃程度までの熱処理を行うと、高品位の単結晶 Ga₂O₃ 膜が得られる。この単結晶 Ga₂O₃ 膜 上には、単結晶 Fe 上部電極を直接成長させることができる。



図 3-22(左)TMR 素子断面 (右)TMR 比の向上²⁹

(ii)スピン注入の高効率化

IT 機器の省電力化は将来の高度情報化社会と低炭素社会を両立するための緊急課題で あり、課題の解決方法の一つとしての不揮発性の超省電力トランジスタ技術が期待されて おり、これは研究期間中からのねらいであった。従って、TMR素子の開発とともに、単一素 子で機能する不揮発性トランジスタの出現が期待される。このためには、強磁性電極より半 導体伝導帯中へスピン偏極電子を注入(スピン注入)し、もう一方の強磁性電極でスピン情 報を検出(スピン検出)する技術の確立が求められている。

そこで、NEXT「スピントロニクス技術を用いた超省電力不揮発性トランジスタ技術の開拓」 (2010 年度~2013 年度)において、スピン入力用電極として鉄と酸化マグネシウム(厚さ約 2nm)からなる高品位単結晶電極を作製したことより、室温でのスピン情報の入力に成功し た(図 3-23)^[2]。また、Ge と同様に Si 上の Fe/Mg0 完全単結晶トンネル接合の作製技術を開 発し、p型 Si への室温でのスピン注入に成功した^[3]。

(iii)電流を用いないスピン注入技術の開発

一方で、さらなるデバイス駆動の省電力化を視野に入れ、電流を用いない新たなスピン 注入技術の開発も進めた。熱と同時に強磁性体/Si 間に電界を印加することにより、ゼー ベック・スピントンネリング効果により誘起されたスピン信号強度を大きく変調すること に成功した。この成果は排熱をも利用する新たなスピン注入手法として大きな反響を呼ん だ^{[4],30}。

²⁹ 産総研研究成果 https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160920/pr20160920.html

³⁰ 産総研研究成果 https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110630/pr20110630.html



図 3-23 半導体ゲルマニウムへのスピン入力³¹

左図:半導体ゲルマニウムへのスピン入力を観測するための素子の模式図。スピン入力のための 電極は鉄と酸化マグネシウムから構成される。鉄からゲルマニウムへ電流を流すことによって、 ゲルマニウムに鉄のスピン情報が入力される。

右図:素子電圧の外部磁場に対する応答。赤丸が実験データ、黒線はフィッテングカーブをそれ ぞれ示す。ゲルマニウム中に電子スピン情報が入力されたことを示すハンル効果が確認された。

②科学技術の進歩への貢献

IV 族半導体である Ge に室温でスピン注入するという成果は、今後のスピンデバイス実 用化に向けて、極めて重要で基本的な成果である。また、その実現手法は、酸化膜の品質を 向上させるという独自性の高いものであり、今後の発展も期待させる。

半導体への効率的スピン注入のための障壁層材料の指針(酸化物/半導体界面の不完全 性の低減)が得られており、今後のデバイス設計に有用と思われる。また、得られた結果を 基にして、従来理論の見直しを迫っており、実験と理論との有機的連携が期待される。

③社会・経済への波及効果

「超消費電力不揮発性トランジスタ」に向けた必須の要素技術である「半導体への電気的ス ピン注入」が成果として得られている。一方、半導体における電子スピンは量子演算素子に おいて重要な役割を担うことから、将来的に社会的・経済的な課題の解決への貢献が期待さ れる。

また TMR 素子については、今後 TMR 比の一層の向上が必要であるが、数年後には実用的 な性能の縦型スピン FET の開発に繋がると期待される。

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

[1] Matsuo N., Doko N., Takada T., Saito H., Yuasa S. "High Magnetoresistance in Fully Epitaxial Magnetic Tunnel Junctions with a Semiconducting GaO_x Tunnel Barrier", Physical Review Applied, 2016, 6(3), 34011.

³¹ 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)実績報告書

[2] Iba S., Saito H., Spiesser A., Watanabe S., Jansen R., Yuasa S., Ando K. "Spin accumulation and spin lifetime in p-type germanium at room temperature", Applied Physics Express, 2012, 5, 053004.

[3] Spiesser A., Sharma S., Saito H., Jansen R., Yuasa S., Ando K. "Electrical spin injection in p-type Si using Fe/MgO contacts", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2012, 8461, 84610K.

[4] Jeon K.-R., Min B.-C., Spiesser A., Saito H., Shin S.-C., Yuasa S., Jansen R. "Voltage tuning of thermal spin current in ferromagnetic tunnel contacts to semiconductors", Nature Materials, 2014, 13(4), 360-366.

⑤その他

齋藤は、2013年度に応用物理学会から応用物理学会論文賞を受賞した。

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

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

八面体型金属錯体のΔΛ異性³²を活用したキラル 2次元ネットワークの構築をめざした。 この目的のためにネットワークの連結ユニットとして配位性 Ru(III) 錯体を新たに合成し た。ここで着目したのは、(a) Ru(III) ユニットから出る架橋部位の数によって、ネットワー ク構造がどのように変わるか、(b) キラルな Ru(III) ユニットを用いて異種イオンと交互連 結したとき、はさまれた異種イオンの周りにキラル構造が誘起されるのか、(c) ネットワー ク全体として超分子的なキラル構造が発現するかの3点であった。またこれと並行して、こ れら2次元ネットワークの解析のための VCD(振動円偏光二色性)装置の界面測定手法の開 発を行った。水素結合や配位結合の連結によって有機分子や金属錯体の多次元構造体を構 成する分野をテクトニクスと呼んでいる。それ故、以下ではここで用いた Ru(III) 錯体を「テ クトン」と呼ぶこととした。

②期間中の研究成果

(i)キラルテクトンを用いた超分子構造体の構築^{[1],[2]}

図 3-24 にテクトンとして用いた Ru(III)の構造を示した。架橋連結部位が1個のテクトン(図 3-24(a))には分子鎖の伸びを止める役割(ターミネーション)、架橋連結部位が2個の テクトン(図 3-24(b))には分子鎖を伸ばす役割(プロパゲーション)、架橋連結部位が3個の テクトン(図 3-24(c))には分子鎖に分岐を起こす役割(ブランチング)を担わせる。



因 5 24 川 V ICA ノ V ノ ア F V V J T 悟迫

架橋配位子1個を持つキラルテクトン(図 3-24(a))を用いて、置換活性な金属イオンをコ

³² 二座配位子を2個以上持つ錯体には、キラリティが発生し、3回回転軸から見て、二座配位子が形成 する螺旋構造が左回りのものを Λ (ラムダ)体、右回りのものを Δ (デルタ)体と呼ぶ。

³³ 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成21年度終了研究課題-

アに持つ星型四核錯体を合成した。この多核錯体における分子内でのキラリティ制御について調べた。その結果、中心にA1(III)をもつ星型4核錯体において、まわりの3個のRu(III) 錯体が同じ絶対配置をもつとき A1(III)中心はそれとは反対の絶対配置をとることを見出 した。これは結晶状態における 4 核錯体のパッキングがお互いに入り組んだ形になってい るために顕著な立体規制が働くためと結論した。

架橋配位子 2 個を持つテクトンは、クロロホルム中での H1-NMR の結果から、Ru(III)-Ni(II)をユニットとする可溶性の低分子量オリゴマーが生成することがわかった。このオ リゴマーを水面上に展開したところ分子膜が形成され、時間とともに膜の表面圧が低下し、 界面でオリゴマーの重合化が進行することがわかった。そこでこの膜を LB 膜として移行し、 AFM(原子間力顕微鏡)と STM(走査型トンネル顕微鏡)による経時的な膜観察を行った。その 結果、最初一定の大きさの粒子が並んでいたのが、重合後には数ミクロンの長さに及ぶ分子 細線が形成され、さらにその細線に沿って超分子的ならせん構造が発現することがわかっ た。

(ii) VCD を用いた界面測定への応用^[3]

キラルテクトニクスの振動構造解析に適用できる RAS(高感度反射測定)-VCD 法の開発を 行った。キラルな有機配位子とその配位子をもつ Ru(III)金属錯体では、VCD シグナルが 10 倍以上も増幅することを見出した。これを利用してゲル中の分子のコンフォーメーション を詳細に調べることができた。棚谷綾(お茶の水女子大学准教授/JST さきがけ「構造制御と 機能」研究者)との共同研究によって、らせん構造をもつと思われる有機オリゴマーに VCD 法 を適用し、らせんの確認とその向きを決定することができた³⁴。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Sato H., Furuno Y., Fukuda Y., Okamoto K., Yamagishi A. "Crystallization Induced Chiral Locking of a Central Labile Core in a Star-shaped Tetra-nuclear Complex", Dalton Transactions , 2008, 1283-1285.

[2] Sato H., Kameda J., Fukuda Y., Haga M.-A., Yamagishi A. "Chiral Bead-like Trimer of Tris(2, 4-pentanedionato)ruthenium(III)", Chemistry Letters, 2008, 37, 716-717.

[3] Sato H., Hori K., Sakurai T., Yamagishi A. "Long Distance Chiral Transfer in a Gel: Experimental and ab initio Analyses of Vibrational Circular Dichroism Spectra of R-and S-12 Hydroxyoctadecanoic Acid Gels", Chemical Physics Letters,

³⁴ Kudo M., Hanashima T., Muranaka A., Sato H., Uchiyama M., Azumaya I., Hirano T., Kagechika H., Tanatani A., "Identification of absolute helical structures of aromatic multilayered oligo(m-phenylurea)s in solution", The Journal of Organic Chemistry,

^{2009, 74(21), 8154-8163.}

2008, 467, 140-143.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

研究終了後、VCD 法について、科研費挑戦的萌芽研究「パーフルオロ鎖の自発的らせんに 着目したゲルの階層的構造相変化の解明」(2014 年度~2017 年度)、科研費新学術領域研究 (研究領域提案型)「D-アミノ酸への転換反応追跡用次元拡張型振動円二色性分光法の開発」 (2016 年度~2017 年度)で研究を継続・発展している。さらに、JST 未来社会創造事業<探索 加速型 重点公募テーマ(探索研究)>「共通基盤」領域(運営統括:長我部信行)「革新的 な知や製品を創出する共通基盤システム・装置の実現」に研究課題「多次元赤外円二色性分 光法の開発」として採択された。

イリジウム錯体/LB 膜に関しては、科研費基盤研究(B)「発光性イリジウム錯体 LB 膜を用 いた多機能性センシングデバイスの開発」(2011 年度~2014 年度)、科研費基盤研究(B)「イ リジウム錯体積層膜を用いた多重発光性センシングデバイスの開発」(2014 年度~2016 年 度)、科研費基盤研究(B)「発光性キラルイリジウム錯体膜を用いたアップコンバージョンシ ステムの構築」(2017 年度~2020 年度)で研究を展開している。

また粘土の利用という観点から、科研費挑戦的萌芽研究「粘土エレクトロニクスの創成」 (2011 年度~2013 年度)、環境省環境研究総合推進費 循環型社会形成推進研究 循環型社会 形成推進研究事業「汚染土壌の減容化実現に向けた 粘土化学的手法の開発」(2014 年度~ 2016 年度)で研究を展開している。

これらの助成金の関連を図 3-25 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項 以下に示す。



(i)キラリティ評価研究の継続・発展^{[1],[2]}

科研費挑戦的萌芽研究「パーフルオロ鎖の自発的らせんに着目したゲルの階層的構造相 変化の解明」(2014 年度~2017 年度)では、分子キラリティがどのように組織化されて超分 子キラリティの発現に至るかを階層的観点(形成までの種々の時間と空間スケールに着目 する)から明らかにすることを目的に、VCD 法を用いて検討した。具体的には、図 3-26 に示 すゲル化剤によるアセトニトリルのゲル化の状況を IR および VCD を用いて検討した。



図 3-26 (左) 使用したゲル化剤(右) ゲル化剤を用いたアセトニトリルゲルの SEM 像[1]

図 3-27 に示すように、ゲル化の進行(IR 強度の増大)に伴い、超分子キラリティの発現が 認められる(VCD 強度の増大)。ゲルの進行に伴う VCD/IR 強度比の傾きの違いから、ゲル化 のプロセスがゲル化サイズにより異なることが推定された。

さらに、固体試料に見られる分子集合体の示す超分子キラリティ解析について検討を進めた^[3]。VCD 法を用いて、クレイにキラル化合物がインターカレーションした状態のキラリティ解析を行った。



図 3-27 (左) サイズによる VCD, IR 強度、VCD/IR 強度比の変化 (右) ゲル化進行時間に対する VCD/IR 強度比の変化^[2]

解析の結果、1300~1400cm⁻¹の範囲の VCD スペクトルの違いから、吸着した Ru (phen)3の

キラリティによって BINOL が異なった構造を取ることが分かった(図 3-28 参照)。この結果は、VCD 法が固体状態のキラリティの認識に有効であることを示した^[3]。



図 3-28 bi-2-naphthol(BINOL), [Ru(phen)₃]²⁺がクレイにインターカレーションされた化合 物の IR(下), VCD(上) スペクトル^[3]。

(a) (solid line) R-BINOL/ Δ -[Ru (phen) 3]²⁺, (thin line) S-BINOL/ Λ [Ru (phen) 3]²⁺,

(b) (solid line) R-BINOL/ Λ [Ru (phen) 3]²⁺, (thin line) S-BINOL/ Δ - [Ru (phen) 3]²⁺

さらに、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「D-アミノ酸への転換反応追跡用次元拡 張型振動円二色性分光法の開発」(2016 年度~2017 年度)で高感度化を目指した VCD 法と表 面反射との VCD/RAS コンカレント測定装置の開発を行った。その結果 VCD/RAS 手法が、溶 液、膜あるいは固体試料に見られる分子集合体の示す超分子キラリティ解析に対して新し い手段となり得ることを示した^[4]。

(ii)イリジウム錯体の応用

科研費基盤研究(B)「発光性イリジウム錯体 LB 膜を用いた多機能性センシングデバイス の開発」(2011年度~2014年度)では、シクロメタレート型イリジウム錯体を発光素子に用 いて酸素を検知する膜の開発を行った。膜の製造には、イリジウム錯体と層状無機物質(粘 土鉱物:合成サポナイトやモンモリロナイトなど)とのハイブリッド化による LB 膜製造方 法を適用し、膜製造の最適化を検討した(図 3-29)。ナノメートルオーダーの堅固な膜の製 造に成功し、イリジウム錯体は単一膜でも十分高い発光性や酸素に対する応答性を示すこ とがわかった。



図 3-29 (左)用いたイリジウム錯体(右)粘土 LB 法³⁵

さらに科研費基盤研究(B)「イリジウム錯体積層膜を用いた多重発光性センシングデバイ スの開発」(2014 年度~2016 年度)では、気体の種類や圧力によって発光色の変わる多色発 光性センシング膜の開発を行った。このように粘土を利用したエレクトロニクスの実用化 に向けて研究を進めている。

②科学技術の進歩への貢献

VCD 法によるキラリティの解析を進め、さらには VCD 法が固体状態のキラリティの認識 に有効であることを示した。さらに VCD/RAS 手法の開発を進めている。また JST の探索加 速型「共通基盤」領域の「革新的な知や製品を創出する共通基盤システム・装置の実現」 に佐藤の「多次元赤外円二色性分光法の開発」が探索研究(要素技術タイプ)課題として採 択されている³⁶。

③社会・経済への波及効果

環境省環境研究総合推進費 循環型社会形成推進研究 循環型社会形成推進研究事業「汚 染土壌の減容化実現に向けた 粘土化学的手法の開発」(2014 年度~2016 年度)で、放射線 汚染土壌の減容化に対する研究も進めている。

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

[1] Sato H., Yajima T., Yamagishi A. "Molecular origin for helical winding of fibrils formed by perfluorinated gelators", Chemical Communications, 2011, 47(13), 3736-3738.

[2] Torii H., Sato H. "Intermediate length-scale chirality related to the vibrational circular dichroism intensity enhancement upon fibril formation in a gelation process", Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(22), 14992-14996.
[3] Sato H., Tamura K., Takimoto K., Yamagishi A. "Solid state vibrational circular

³⁵ 科学研究費助成事業「発光性イリジウム錯体 LB 膜を用いた多機能性センシングデバイスの開発」研究 成果報告書

³⁶ https://www.jst.go.jp/mirai/jp/program/core/index.html

dichroism towards molecular recognition: Chiral metal complexes intercalated in a clay mineral", Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(5), 3141-3147.
[4] Sato H,, Kawamura I,, Yamagishi A., Sato F, "Solid-state Vibrational Circular Dichroism Spectra of Isoleucine and Its Related Compounds: Effects of Interplay between Two Chiral Centers", Chemistry Letters, 2017, 45(4), 449-452.

⑤その他

佐藤は、英国王立化学会発行の Phys. Chem. Chem. Phys. 誌に採択されたゲル化機構の 理論と実験に関する論文^[2]が、2018 PCCP HOT Articles に選出され、また 2017 年度に日本 粘度学会発行の CLAY SCIENCE 論文賞を受賞する等、多くの論文賞を受賞している³⁷。

³⁷ https://www.ehime-u.ac.jp/post-82980/

3.1.6 機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池(末益崇)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

半導体メタルシリサイドである BaSi₂は、Ba サイトの半数を Sr で置換することで、バン ドギャップ値を太陽電池に相応しい 1.4eV に制御することが可能である。また、光吸収係数 が Si の 100 倍と非常に大きく、Si (111) 面に格子整合するなど、従来の太陽電池材料には 無い特徴をもっている。このため、厚さ 1 μ m の光吸収層でも変換効率が 20%を超える薄膜 結晶太陽電池の作製が原理的に可能である。本研究課題では、この BaSi₂系シリサイド半導 体を用いた太陽電池作製に必要な要素技術を確立して、太陽電池動作を実証することを目 標とした。

②期間中の研究成果

(i)不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御

Ⅲ族元素および V 族元素として、In, A1 および Sb, As をそれぞれ選び、これらを不純物 とする不純物ドープ BaSi₂ 膜を Si (111) 基板上に MBE 成長し、Hall 測定を行った。その結 果、In, A1 ドープ BaSi₂は p 型伝導を示し、Sb, As ドープ BaSi₂は n 型伝導を示した (図 3-30)。同時にキャリア密度の制御にも成功した^[1]。



図 3-30 キャリア濃度と伝導度との関係(室温で測定) In ドープ BaSi₂フィルム、Sb ドープ BaSi₂フィルム³⁸

(ii)BaSi₂/Si トンネル接合の形成^[1]

B ドープ p+-Si 層上に、厚さ 1nm の undoped BaSi₂テンプレート層を介し、Sb ドープ n+-BaSi₂ 膜を形成する手法で、整流性の無い抵抗の小さなトンネル接合の形成に成功した^[2]。 次に、このトンネル接合の上に undoped BaSi₂ 薄膜(360nm)を形成し、BaSi₂ 膜表面上の櫛型

³⁸ 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-

電極と、p-Si 基板裏面の電極間にバイアス電圧を印加し、分光感度測定を行った。オーミ ック性の高い電極を配したトンネル接合を反映して、バイアス電圧の極性を変えると電流 の向きが反転し、ほぼ対称的な特性が得られた。分光感度は、BaSi2のバンドギャップ値に 近い1.25eV 付近から急峻に立ち上がり、4V 印加時に約 80mA/W が得られた。この値は、シ リサイド半導体で報告されている中で、最も大きな値である^[3]。このように、トンネル接合 の形成とトンネル接合上への高品質な BaSi2膜の形成に成功した。

(iii)ショットキー太陽電池の作製と評価

n+-BaSi₂/BaSi₂(0.5mm)/CoSi₂/p+-Si(111)構造を、各層エピタキシャルに成長させた。こ れは、BaSi₂/CoSi₂ショットキー接合での内蔵電位を用いた太陽電池構造である。断面 TEM 像と電子線回折パターンを図 3-31 に示す。金属シリサイド(CoSi₂)と半導体シリサイド (BaSi₂)の初めてのヘテロ接合エピタキシャル構造である。AM1.5光照射時に、典型的な値と して、開放電圧が 0.36V、短絡電流密度が 11.3mA/cm²であり、変換効率として 2.9%が得ら れた。今後 pn 接合にして膜厚を増やすことで、開放電圧および短絡電流密度の格段の向上 が期待できる。



図 3-31 Si(111)上に作製した BaSi₂/CoSi₂ショットキー接合型ダイオードの断面 TEM 像(上)と 電子線回折パターン(下)³⁹

③研究成果に関連した主要な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kobayashi M., Matsumoto Y., Ichikawa Y., Tsukada D., Suemasu T. "Control of Electron and Hole Concentrations of Semiconducting Silicide BaSi₂ with Impurities Grown by Molecular Beam Epitaxy", Applied Physics Express, 2008, 1(5), 514031-514034.

[2] Saito T., Matsumoto Y., Suzuno M., Takeishi M., Sasaki R., Suemasu T., Usami N. "Fabrication of $n+-BaSi_2/p+-Si$ Tunnel Junction on Si(111) Surface by Molecular

^{39 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

Beam Epitaxy for Photovoltaic Applications", Applied Physics Express, 2010, 3(2), 21301.

[3] Matsumoto Y., Tsukada D., Sasaki R., Takeishi M., Suemasu T. "Photoresponse Properties of Polycrystalline BaSi₂ Films Grown on SiO₂ Substrates Using (111)-Oriented Si Layers by an Aluminum-induced Crystallization Method", Applied Physics Express, 2009, 2(2), 21101.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

末益は研究終了後、科研費基盤研究(B)「マイクロチャネルエピタキシーによる赤外線受 光用大粒径鉄シリサイド膜」(2009年度~2011年度)、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST グリーンイノベーション 太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出「シ リサイド半導体 pn 接合による Si ベース薄膜結晶太陽電池」(2010年度~2015年度)、科研 費挑戦的萌芽研究「新規シリサイド半導体の熱電物性の探索」(2014年度~2015年度)、科 研費基盤研究(A)「結晶 Si タンデム型太陽電池に向けた Si 系ワイドギャップ新材料の探索」 (2015年度~2017年度)、科研費挑戦的萌芽研究「シリサイド半導体への酸素添加による Si タンデム太陽電池用トップセルの開拓」(2017年度~2018年度)、科研費基盤研究(A)「組成 比制御によるシリサイド半導体の伝導型制御とガラス上の高効率ホモ接合太陽電池」(2018 年度~2020年度)を受託し、太陽電池の研究を進めている。また、科研費挑戦的萌芽研究「粘 土エレクトロニクスの創成」(2011年度~2013年度)では、本研究領域の研究者であった愛 媛大学の佐藤と共同で研究を進めている。これらの助成金の関連を図 3-32 に示す。またこ れらの助成金を用いた研究の成果を次項以下に示す。





科研費基盤研究(B)「マイクロチャネルエピタキシーによる赤外線受光用大粒径鉄シリサ イド膜」(2009 年度~2011 年度)では、原子状水素援用分子線エピタキシー法により、Si 基 板上にエピタキシャル成長したアンドープ β -FeSi₂ 膜において、従来よりも 2 桁以上のキャリア密度低減に成功し、10¹⁶ cm⁻³ 台の電子密度を実現した(図 3-33)。また、SOI 基板上に 熱反応堆積法で形成した大きさ約 0.1 μ m の β -FeSi₂島を種結晶として、有機金属気相成長 法を用いることで、非晶質 SiO₂ 膜上ではなく種結晶の部分のみを核として横方向に選択成 長することに成功し、1 μ m 以上の粒径をもつ β -FeSi₂の形成に成功した。



図 3-33 β-FeSi₂膜形成時の原子状水素照射によるキャリア密度低減と移動度の向上⁴⁰

科研費挑戦的萌芽研究「新規シリサイド半導体の熱電物性の探索」(2014 年度~2015 年 度)では、Bドープ p-BaSi₂膜をスパッタ法で石英基板上に基板温度 470℃で堆積した。B 濃 度が 1cc 当たり 10²¹のとき、室温で抵抗率は 0.005 Ω cm まで下がった(図 3-34)。抵抗率を さらに下げ熱電応用に展開するために、基板温度の昇温を検討した。この結果、スパッタ時 の Ar 圧力を 3.0Pa と高めに設定することで、600 度で BaSi₂膜の形成に成功した^[1]。



図 3-34 (左)スパッタリングプロセス中の予想される化学反応^[3] (右)B ドープ BaSi₂ 膜の比抵抗の B 濃度依存性⁴¹

n-タイプ BaSi2層については、Cu ドープした BaSi2薄膜のキャリア濃度を比較し、効率的

⁴⁰ 科学研究費助成事業「マイクロチャネルエピタキシーによる赤外線受光用大粒径鉄シリサイド膜」研究 成果報告書

⁴¹ 科学研究費助成事業「新規シリサイド半導体の熱電物性の探索」研究成果報告書

な太陽電池セルの候補となる可能性を検証するために、Cu用クヌーセンセル42の異なる温度 域(800~1200℃)について強くドープした n-タイプの最適の成長条件を検討した。その結果、 成長層中のドーパント原子が均一に分散した n-タイプ BaSi₂層を調整することができた(図 3-35)^[2]。



図 3-35 (左) BaSi₂太陽電池構造、 (右) Cu ドープした BaSi₂の抵抗値の温度依存性(温度はクヌーセンセルの温度)

科研費基盤研究(A)「結晶 Si タンデム型太陽電池に向けた Si 系ワイドギャップ新材料の 探索」(2015 年度~2017 年度)では、p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合型太陽電池(図 3-36)におい て、エネルギー変換効率約 10%を達成した。この値は、半導体シリサイドを用いた中では世 界最高の値であり、エネルギー変換効率の経時による低下も見られなかった(図 3-37)^[3]。 また、エネルギー変換効率が高い素子では、BaSi₂膜中には、10¹⁹cm⁻³以上の酸素が深さ方向 にほぼ均一に入っていること、さらに、酸素濃度が高い方が、分光感度特性も大きいことが 分かった。



図 3-36 p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合型太陽電池 (a)バンド構造、(b)TEM 断面写真

⁴² クヌーセンセルは、比較的分圧の低い元素ソースの蒸着源として結晶成長学の分野でよく用いられる。 例として、ガリウム、アルミニウム、水銀、ヒ素などがある。この方法は蒸発温度制御が容易であるため、分子線エピタキシーでは一般的に使われている。



図 3-37 エネルギー変換効率の経時による変化

そこで、第一原理計算により、酸素原子が BaSi₂格子に入るときに、Ba 原子、Si 原子お よび格子間サイトのどこに入りやすいか、形成エネルギーを計算することで、格子間サイト (4c サイト)に最も入りやすいことが判明した。このとき、バンドギャップ内に再結合中心 として働く局在準位が形成されないこと、さらに、バンドギャップ値が拡大することが分か った。これは、p型およびn型にドーピングする際に用いる 13 族(B, Al, In)または 15 族 (P, As, Sb) 元素とは異なる結果である。これらの不純物は、Si 原子を置換する際に最も 形成エネルギーが小さくなり、このためキャリアタイプの制御に用いられるが、格子間サイ トに侵入すると局在準位を形成することが第一原理計算から分かっている。このようなこ とから、BaSi₂太陽電池の変換効率の安定性は、空気中の酸素原子の侵入が悪影響しないた めと考えられる。

また、ホール転送層としての 15nm 厚みの酸化モリブデン(MoO_x, x<3)と 600nm 厚みの n-BaSi₂層からなるヘテロ結合太陽電池セル(図 3-38)についても検討し、-1V の逆バイアス電 圧下での光電流密度が 25mA/cm²に達した^[4]。このことは、BaSi₂が太陽電池セルとして十分 な可能性を持つことを示している。



図 3-38 ヘテロ結合太陽電池セル断面 SEM 像

②科学技術の進歩への貢献

BaSi₂の n-型、p-型、およびそれらを組み合わせた太陽電池セルの可能性について検討を 進め、エネルギー変換効率約 10%を達成した。

③社会・経済への波及効果

豊富な地球資源からなる半導体 BaSi₂は、太陽電池セル用としての魅力的な性質を有しており、低価格、高効率な太陽電池として期待される。

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

[1] Khan M. A., Hara K. O., Nakamura K., Du W., Baba M., Toh K., Suzuno M., Toko K., Usami N., Suemasu T. "Molecular beam epitaxy of boron doped p-type BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates for thin-film solar cells", Journal of Crystal Growth, 2013, 378, 201-204.

[2] Ajmal Khan M., Saito T., Takeishi M., Suemasu T. "Molecular beam epitaxy of cu-doped BaSi₂ films on Si(111) substrate and evaluation & qualification of depth profiles of Cu atoms for the formation of efficient solar cell.", Advanced Materials Research, 2011, 139-143.

[3] Suemasu T., Usami N. "Exploring the potential of semiconducting BaSi₂ for thinfilm solar cell applications", Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(2), 23001.

[4] Du W., Takabe R., Baba M., Takeuchi H., Hara K.O., Toko K., Usami N., Suemasu T. "Formation of $BaSi_2$ heterojunction solar cells using transparent MoO_x hole transport layers", Applied Physics Letters, 2015, 106(12), 122104.

⑤その他

末益は、2015 年度応用物理学会から、APEX/JJAP 出版への多大な貢献に対して 2015 年度 APEX/JJAP 編集貢献賞を受賞している。

3.1.7 強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピン計測(高田正基)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題は、極低温環境下にある STM および dI/dV 分光法を用いて、分子/金属界面の スピン状態を単一分子レベルで観察することを目標としている。具体的なスピン検出手法 としては、磁性材料間に流れるスピン偏極トンネル電子を利用したスピン偏極走査トンネ ル顕微鏡を開発し、単一分子のスピンを計測することを目指した。

②期間中の研究成果

(i) 金表面上のマンガン金合金のトンネル分光測定

低温プロセスで作製可能な磁性探針の作製を目的とし、金(111)表面上へのマンガンの蒸着を行い、78Kの低温で STM 観察およびトンネル分光測定を行った。その結果が図 3-39 である。図 3-39(a)のような金表面の 22×√3 再構成構造に起因した周期 6.4nm の長周期構造が現れた。また図 3-39(b)のように原子分解能で観察することに成功し、フェルミ準位付近に少数スピンの準位が存在することから金表面上マンガン金合金はスピン偏極探針として使用できると考えられる。



図 3-39 (a) Au (111) 表面上 Mn 合金の STM 像。(b) は高分解能 STM 像。(c)、(d) -0.5V から 2.6V までの dI/dV スペクトル⁴³

(ii)磁性表面上の有機分子の観察とトンネル分光^[1]

貴金属表面上に磁性金属薄膜を成長させ、フタロシアニン分子(Pc)を蒸着し、6 ケルビン の極低温で STM 観察とトンネル分光(dI/dV 分光)を行った。図 3-40(a)は Pc 分子が吸着し た磁性金属表面の STM 像である。磁性金属薄膜上に吸着した Pc 分子は非磁性のタングステ ン探針やモリブデン探針で観察すると、中心が明るい十文字型の像として観察された。十文 字型の Pc 分子上で dI/dV スペクトルを測定した結果が図 3-40(c)である。図 3-40(b)に dI/dV スペクトルを測定した箇所を示している。-0.15V と+0.05V にピークが現れている。

^{43 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-

磁性表面のみの場合はこれらのピークは現れなかった。分子軌道計算や光電子分光測定の 結果との比較により、-0.15Vのピークは Pc 分子の中心金属に由来する準位と考えられる。 また、+0.05Vのピークは分子の共役系に起因する準位と考えられる。磁性表面上の有機分 子をトンネル分光測定し、分子由来の電子状態を測定することに成功した。



図 3-40 (a)磁性表面上 Pc 分子の STM 像, (b) は単一 Pc 分子の STM 像。(c) は(b) 上で測定した dI/dV スペクトル⁴⁴

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Takada M., Tada H. "Scanning tunneling spectroscopy of fluorinated phthalocyanine molecules on magnetic metal surfaces", Chemical Physics Letters, 2011, 514, 94-97.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

終了後、助成金は獲得しておらず、マックスプランク研究所を経たのち、2012 年以降は 外資系企業の日本の研究所にて研究開発に従事している(図 3-41)。

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
		研究期間	即中				研究終了	了後				
_												•
												/
さきがけ(界	 面の構造と	:制御)										
強磁場走査トンネル分光法による単一分子のスピン計測												

図 3-41 助成金獲得状況

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

終了後も磁気構造に関する研究を進めている。研究例としては、Rh (001)上のFe 薄膜フィルムの磁気構造を、電子線回折(LEED)、 磁気光学カー効果(MOKE)およびスピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)を用いて解析した^[1]。図 3-42 に Rh (001)上のFe 薄膜フィルムを形成した STM 像を示す。



図 3-42 STM 像 (a) 生の Rh(001) 表面、(b) ~(f) 異なった厚みの Fe 薄膜フィルムを 形成した表面

電子線回折(LEED)、磁気光学カー効果(MOKE)およびスピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)を用いて解析した結果を元に作成したスピン形状モデルを図 3-43 に示す。



図 3-43 Rh (001)上の Fe1ML フィルムのスピン形状モデル (a) 平面上のスピンコンポーネント(b) 平面内のスピンコンポーネント (c) スピン形状の 3 次元モデル(d) [150] 方向からの 3 次元モデル

②科学技術の進歩への貢献

磁性材料間に流れるスピン偏極トンネル電子を利用したスピン偏極走査トンネル顕微鏡 を用いて、磁石として有名な鉄(Fe)の磁気構造を調べ、1原子層の膜では、鉄は磁石には ならず、複雑な磁気構造を示すことを明らかにした。

③社会・経済への波及効果

なし。

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

[1] Takada M., Lana Gastelois P., Przybylski M., Kirschner J. "A complex magnetic structure of ultrathin Fe films on Rh (001) surfaces", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 329, 95-100.

⑤その他

なし。

3.1.8 興奮性固液ナノ界面での物質ベクトル輸送(中西周次)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、固液(電気化学)界面のナノ構造化による実験的アプローチと、系を記述 する微分方程式の解析という数理的アプローチを両輪とし、非平衡開放系におけるマクロ な動的秩序の分子化学的説明を試みた。この独自の手法により、固液界面上での物質の任意 ベクトル輸送を実現し、効率的な物質移動・エネルギー変換系構築に向けた分子系の協同的 挙動とその制御に関する理解を深めることが本研究の狙いであった。

②期間中の研究成果

(i)興奮性電極界面の実現^{[1],[2]}

モデル系として系内に界面活性剤が加えられたときにのみ、振動現象や化学波などのマクロな秩序が現れる CuSn 合金の電析反応系を選択した。図 3-44a はこの系で得られる電流 電位(j-U)曲線を示す。界面活性剤が系に加えられた場合には j-U 曲線上に負性微分抵抗 (NDR)が現れ(図 3-44 左 a)、その電位領域で電流振動が得られる(図 3-44 左 b)。これまで の研究において、この NDR は界面に形成した界面活性剤吸着層が電極反応を阻害すること で現れることが知られている(図 3-44 左 c)。



図 3-44 (左)(a)CuSn 合金電析反応系で得られる電流(j)-電位(U)曲線、(b)NDR 領域で得られ る電流振動、(c)NDR の発現機構の説明図 (右)(a)電気化学反応系の等価回路と(b)系を記述するモデル微分方程式⁴⁵

興奮性界面(外部刺激により一度だけ活性化するポテンシャルを秘めた界面)の設計指針 を得るために、この系の数理モデル化を行った。図 3-44(右)にモデル化の基本となる電気 化学系の等価回路と、これにより得られた連立微分方程式を示す。ここで電気二重層にかか

^{45 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成21年度終了研究課題-

る真の電極電位(E)と電気化学活性種の表面濃度(C)を変数とした。実際の実験でも興奮性 界面が得られるかどうかを確認するため、数値計算から示唆された電位領域に一定に電位 を保持し、リボン状電極の一端をレーザー光によりローカルに刺激した。電極表面の色が右 側(刺激箇所)から左側にかけて次第に変化し、しばらくすると再び元に戻るという興奮性 挙動が実際に確認された。

(ii)マクロな挙動のモードを決める数理的要因

CuSn 合金析出反応モデル系を正しく記述する微分方程式を得ることができた。これと類 似の系としてPt 電極上でのH₂O₂還元反応系がある。この系では、Pt 上に吸着した原子状水 素がH₂O₂の還元反応を阻害し、振動などのマクロな挙動が同じように現れる。しかし、両者 は同じ方程式で記述できる系でありながら、マクロな挙動に質的変化があることを見出し た。図 3-45a にはリング状にした電極上を用いて、電極電位を振動領域においた場合に得ら れる H₂O₂系における化学波の様子を示す。ここに示すように H₂O₂系ではリング上を反応活 性部が回転するモード(回転モード)とリングを2分して定在的に振動するモード(定在モー ド)が得られたのに対し、CuSn 合金系では様々な条件で測定を行ったが、定在モードは全く 得られなかった。モデル方程式の解の分岐解析などの検討の結果、極座標変換後の微分方程 式の線形項を考えるだけでは、回転モードと振動モードとの間の安定性に差はなく、3 次項 (非線形項)まで含めて考えて初めて、その安定性に相違が出てくることが分かった^[3]。



図 3-45 リング状電極で得られる定在化学波と回転化学波 (a)実験、(b)数値計算46

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Ihara D., Nagai T., Yamada R., Nakanishi S. "Interfacial energy gradient at a front of an electrochemical wave appearing in CuSn-alloy oscillatory electrodeposition", Electrochimica Acta, 2009, 55(2), 358-362.

[2] Fukushima S., Nakanishi S., Nakato Y., Ogawa T. "Selection principle for various modes of spatially nonuniform electrochemical oscillations", Journal of Chemical Physics, 2008, 128(1), 14714.

[3] Fukushima S., Ogawa T., Nakato Y., Nakanishi S. "Bifurcation analysis of bistability between spatially uniform and non-uniform electrochemical

^{46 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

oscillations", Chemical Physics Letters, 2008, 453(43103), 35-39.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

中西は研究終了後、科研費若手研究(B)「絶縁体基板の金属・半導体による電気化学コー ティング」(2009 年度~2010 年度)、科研費基盤研究(B)「非水系リチウム空気電池の高容量 化へ向けた過酸化リチウム形成過程の体系的理解」(2018 年度~2020 年度)、JST 戦略的創 造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発(ALCA)「放電時の動作環境制御による充電過電圧 の低減」(2018 年度~2021 年度)で、電気化学的な研究を継続・発展させている。また、本研 究領域の研究者であった名古屋工業大学の堀克敏と ALCA「気相微生物反応を用いる革新的 バイオプロセスによるメタン/メタノール変換」(2014 年度~2018 年度)で共同研究を進め ている。これらの助成金の関連を図 3-46 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果 を次項以下に示す。



因 5 40 功成並後付初

(i) 電気化学的研究

科研費若手研究(B)「絶縁体基板の金属・半導体による電気化学コーティング」(2009 年 度~2010 年度)では、絶縁性のガラス基板およびシリコン基板を銀や銅などの金属で電気化 学的にコーティングした(図 3-47)。電析薄膜の成長モードを電気化学的手法で解析したと ころ、成長中の電析薄膜の表面自由エネルギー、金属アドアトム電極⁴⁷の密度の大小に応じ て、絶縁性基板コーティングの成否が決定づけられることが分かった⁴⁸。

⁴⁷ 担体となる電極(B)の表面に、単原子層以下の異種原子(A)を原子状に分散析出させた電極を「アドアトム電極」と呼ぶ。

⁴⁸ 科学研究費補助金研究成果報告書「絶縁体基板の金属・半導体による電気化学コーティング」



図 3-47 ガラス基板の電気化学コーティング、(上)コーティング前、(下)コーティング後

導電性カーボンナノ粒子と結合した白金修飾共有結合性トリアジン骨格(Pt-CTF/CP)⁴⁹の酸素還元電解触媒について検討した^[1]。トリアジン骨格の重合中にカーボンナノ粒子を導入することで、Pt-CTF/CPを作成した(図 3-48)。



図 3-48 Pt-CTF/CP の電子顕微鏡写真 (a)Pt-CTF/CP、(b)Pt-CTF

作成した Pt-CTF/CP は図 3-49 に示すように通常の Pt 触媒に対してメタノール還元触媒 能を持たないという特徴を有し、ダイレクトメタノール型燃料電池のカソード触媒として 有用性が期待できることを見出した。



⁴⁹ CTF が共有結合性トリアジン骨格、CP がカーボンパーティクル
共有結合性トリアジン骨格の展開として、より効率の高い CO₂ 電解還元反応を目指して Co-CTF や Ni-CTF 触媒を用いて検討した。CO₂から CO への還元反応は、水素電極に対して -0.5V から還元が始まり、水素電極に対して -0.8V での Ni-CTF のファラデー効率⁵⁰は 90% と非常に高いものであった^[2]。従来から、Ni は CO₂ 還元を示さないとされてきたが、Ni-CTF は上記のように明瞭な CO への還元活性を示した。Ni-CTF における CO₂ 還元活性の発現は、 CTF にドープされた Ni の配位不飽和性に基づくと考えられる。この結果は、従来不活性と されてきた元素も、その配位不飽和性/不飽和性の制御による活性化が可能であることを示 しており、新しい電極触媒の設計指針となった。

(ii)動的秩序の分子化学的研究

細胞内レドックス状態に絡んだ概日体内時計⁵¹は、レドックス状態が、電気化学的にコ ントロールされた細胞外電子伝達(EC-EET)によって決められるので、外部から概日体内時 計を調整できる可能性がある(図 3-50)。このため、モデルシステムとして、シアノバクテ リア Synechococus elongated PCC7942 を使い検討した。生体内のクロロフィル蛍光観察 から、細胞透過性のバイオ相溶性の電子メディエーターである poly(2-

methacryloyloxyethyl phosphorylcholine-co-vinyl)ferrocene(PMF)によって EC-EET 経路を作ると、単なる電場の違いのみでレドックス状態をコントロールできること(図 3-51)、すなわち、内因性の Synechococus elongated PCC7942の概日体内時計は、常時照射下であっても EC-EET を電場によって変化させることでコントロールできることが分かった。このことは、電気化学によって生物時計の調整を行った初めての例である^[3]。



図 3-50 電気化学的にコントロールされた細胞外電子伝達と細胞内電子移動とシアノバクテリ ア概日体内時計の関係^[3]

⁵⁰ ファラデー効率:消費した燃料に対する理論消費量の割合

⁵¹ 概日(体内)時計は、多くの生理機能の時間的統合を担い哺乳類の測時機構の基盤をなす。概日時計は 生体機能に周期性を与える内因性の自律振動体であり、環境周期に同調する性質を持つ。



こうした動的な特異反応(リズム反応)は、次世代二次電池としてその実用化が期待され ているリチウム空気電池の放電反応においても見つかった^[4]。特筆すべきことは、この特異 な放電反応が進む系では、その放電容量が飛躍的に向上することである(図 3-52)。この放 電反応の特異性には、非水溶媒中の酸素還元反応における負性微分抵抗の存在が本質的で あることが解明された。さらに、こうした負性微分抵抗は、電解液や電極材料などに依存せ ず、リチウム空気電池系に広く見られる普遍的現象であることも確認され、放電容量を向上 させる一つの基本指針が示された。



図 3-52 リチウム空気電池の放電反応

②科学技術の進歩への貢献

動的秩序の分子化学的研究においては、概日体内時計を、EC-EET を電場によって変化 させることでコントロールできることが分かった。このことは、電気化学によって生物時 計の調整を行った初めての例である。また、分子系の動的秩序形成の基本的概念でリチウ ム空気電池の反応系を捉えなおすことで、新しい現象の発見、ひいては電池特性の向上を 実現した。さきがけ研究と、その後に展開した電極触媒・生物電気化学・次世代二次電池 研究は、それぞれ反応系こそ異なるものの、動的秩序に関して一定の数理的普遍性を有す る。

③社会・経済への波及効果

ダイレクトメタノール型燃料電池のカソード触媒の開発に繋がる、白金修飾共有結合性 トリアジン骨格(Pt-CTF/CP)の酸素還元電解触媒、次世代二次電池についての興味深い知見 を得た。これらはいずれも民間企業との産学連携研究として発展している。

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

[1] Kamiya K., Kamai R., Hashimoto K., Nakanishi S. "Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts", Nature Communications, 2014, 5, 5040.

[2] Su P., Iwase K., Harada T., Kamiya K., Nakanishi S. "Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO_2 electrochemical reduction", Chemical Science, 2018, 9(16), 3941-3947.

[3] Lu Y., Nishio K., Matsuda S., Toshima Y., Ito H., Konno T., Ishihara K., Kato S., Hashimoto K., Nakanishi S. "Regulation of the cyanobacterial circadian clock by electrochemically controlled extracellular electron transfer", Angewandte Chemie - International Edition, 2014, 53(8), 2208-2211.

[4] Hase Y., Komori Y., Kusumoto T., Harada T., Seki J., Shiga T., Kamiya K., Nakanishi S. "Negative differential resistance as a critical indicator for the discharge capacity of lithium-oxygen batteries", Nature Communications, 2019, 10, 596.

⑤その他

中西は、2008 年度電気化学会から、非線形ダイナミックスによる自己組織化と微視的秩 序構造形成に対して電気化学会進歩賞・佐野賞を受賞した。

3.1.9 静電エネルギーの発散を利用した人工界面相の創成と制御(Harold Y. Hwang)

[日本語版]

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

遷移金属酸化物は、超伝導、磁性、強磁性などのような様々な特長を有しており、次世代 の機能性半導体デバイスにとって魅力ある材料であり、これらの機能を実現・活用するため には、材料の境界の電子・原子構造、障壁の形成についての基礎的な理解が必要である。本 研究課題では、原子スケールの酸化物のヘテロ構造に焦点をあて、新規な状態、およびバル ク状態では得られない物理特性を創成することを目的とした。界面での静電的な境界条件 を原子レベルで制御することで、新しい機能性を有する境界状態を創成し、境界科学および デバイス技術の新しいフロンティアを開いていくことを目指した。

②期間中の研究成果

(i)分極不連続でのチューニングできる(超)伝導界面

不連続分極が絶縁層間の界面に生じた結果、二つの絶縁体(LaA10₃/SrTiO₃)の間に電気伝 導性界面が生じることを見出した⁵²ことが、本研究課題の提案に繋がった。LaVO₃/SrTiO₃ モ ット絶縁体/バンド絶縁体ヘテロ界面系を中心に、種々の原子組成でこの現象を検討した。 (001)- n-型 VO₂/LaO/TiO₂ 不連続分極では、LaVO₃膜厚依存性、金属/絶縁体遷移および、 低温での異常なホール効果が見られた。金属性 SrVO₃ もしくは SrO の単層を挿入することで 作られた(001)p-type VO₂/SrO/TiO₂ 界面は絶縁体となった。(110) ヘテロ界面も絶縁性を 示すことから、分極不連続と電気伝導性の関係は明確でなく、絶縁層の構成に依存している ことが分かった。

一方、LaA10₃/SrTiO₃界面は、超伝導を示すことが知られている⁵³。バックゲート構造を用 いて、ポジティブ、およびネガティブゲートバイアスで超伝導を抑制する超伝導トランジス タを作製した。特に空乏モードで絶縁状態への二次転移が見られ、蓄積モードで金属状態へ の転移が認められた。ゲート構造の磁気輸送測定で、移動度がシートキャリア濃度の5倍に なることを見出した^[1]。ゲートでは、境界障壁の乱れに電子が遮られるため、キャリア移動 度が大幅に低くなる。

このことは、二次元超伝導が、ダーティーリミットで制限されていることを示す。この課

⁵² A.Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface", Nature, 2004, 427, 423-426. Nakagawa N., Hwang H.Y., Muller D.A. "Why some interfaces cannot be sharp", Nature Materials, 2006, 5(3), 204-209.

⁵³ Reyren1 N., Thiel S., Caviglia1 A.D., Kourkoutis L.F., Hammer G., Richter C., Schneider

C.W., Kopp T., Rüetschil A.-S., Jaccardl D., Gabay M., Muller D.A., Trisconel J.-M. Mannhart J. "Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides", Science, 2007, 317, 1196-1199.

題を解決するために、二次元超伝導(図 3-53)を示す SrTiO₃ デルタドープドヘテロ構造(通 常状態で 2 次元量子振動を示す十分に高い移動度を持ち、クリーンリミットでの人工的な 二次元超伝導が初めて実験的に可能であることを示した)を開発した^[2]。これらの結果から、 デルタドープド SrTiO₃は、超伝導と通常の電子の量子輸送、相互作用を開発するモデル系 になると考えた。



図 3-53 (左) 5.5nmの超伝導チャンネルを持つ delta-doped ヘテロ構造の概念図 (中)垂直および平行方向のデバイス抵抗の磁場依存、および量子振動(矢印) (右)垂直方向の磁場における量子振動の拡大図、二次元の1電子状態を示す。

(ii)ホールドーピング

以上で述べた全ての例は界面での電子の創出についての研究である。界面でのホールキャリアを同様に作る方法について検討した。

絶縁体である LaA10³ 中に LaVO³ モット絶縁体を配置したヘテロ構造量子井戸内に、初め て分極を利用したホールドーピングを行った⁵⁴。分極した表面が、活性領域に近接された場 合に、内部の界面に分極した非連続性が無くとも、量子井戸の中での調整されたドープホー ルが生じる。この現象を、光電子分光等によって確認した^[3]。この構造において、電子的活 性な界面からドーピング源を空間的に離すことで、界面の散乱、不規則性を減らすことがで きる。さらに、この結果は、高い酸化状態のシステムでの酸化ヘテロ構造において、ホール ドーピングを調整できる一般的方法を提供できることを示唆している。

(ⅲ)ショットキー接合の調節

酸化物のショットキー接合の調節および理解についての発展は、さらに進歩したデバイ スの創成に必要な基本的ツールとなる。この方向での最初のステップとして、強磁性金属 Mn をベースとしてオールペロブスカイト形結晶構造を有するヘテロ構造の評価を、バックト ゥバック ショットキー接合を用いたホットエレクトロントランジスターに用いて、検証し た(図 3-54)。このデバイスの実現のための鍵となる特徴は、二つの活性な界面の原子レベ ルの制御であり、これによって逆バイアス連結のコントロールが可能となる。次の課題は、 トランジスター機能の磁場コントロールを行うことであり、これまでの単一な界面を有す

⁵⁴ Higuchi T., Hotta Y., Susaki T., Fujimori A., Hwang H. Y. "Modulation doping of a Mott quantum well by a proximate polar discontinuity", Physical Review B, 2009, 79, 075415.

るデバイスで示したように、磁気的活性なショットキー障壁高さを制御することで得られ ると考える。これらの結果は、ヘテロ構造の酸化物のマルチファンクショナル3端子デバイ スへの根本的な新しい方向性に道を拓くものである。



図 3-54 (左)酸化物ヘテロ構造のホットエレクトロントランジスターの概念図 (右)室温でのベース定格出力特性

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Bell C., Harashima S., Kozuka Y., Kim M., Kim B.G., Hikita Y., Hwang H.Y. "Dominant mobility modulation by the electric field effect at the $laAlO_3/SrTiO_3$ interface", Physical Review Letters, 2009, 103(22), 226802.

[2] Kozuka Y., Kim M., Bell C., Kim B.G., Hikita Y., Hwang H.Y. "Two-dimensional normal-state quantum oscillations in a superconducting heterostructure", Nature, 2009, 462(7272), 487-490.

[3] Takizawa M., Hotta Y., Susaki T., Ishida Y., Wadati H., Takata Y., Horiba K., Matsunami M., Shin S., Yabashi M., Tamasaku K., Nishino Y., Ishikawa T., Fujimori A., Hwang H.Y. "Spectroscopic evidence for competing reconstructions in polar multilayers LaAlO₃/LaVO₃/LaAlO₃", Physical Review Letters, 2009, 102, 236401.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

Hwang は、研究終了後、科研費基盤研究(B)「酸化物ヘテロ界面におけるラシュバ効果の 解明」(2009 年度~2011 年度)を受託した後(図 3-55)、米国 Stanford University National Accelerator Laboratory(SLAC) Professor に就任した。

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
		研究期間	中				研究終了	[後					
			•										~
さきがけ(界	『面の構造と	:制御)											
静電エネル	ギーの発散	を利用した。	人工界面相	の創成と制御	卸								
			基盤研究(B)									
			酸化物へ	テロ界面にな	おけるラシュ	バ効果の解	明						

図 3-55 助成金獲得状況

米国での主な研究領域⁵⁵としては、(a)大きな磁気抵抗を示す薄膜の磁性体、(b)界面のバ ンドエンジニアリング、(c)高い伝導性かつ低い濃度の超伝導材料、(d)エネルギー材料創成、 (e)全酸化物デバイス、(f)ナノスケールチャージマニピュレーション等があり、以下、最近 の研究から、その成果の一端を示す。

(i)科研費基盤研究(B)「酸化物ヘテロ界面におけるラシュバ効果の解明」⁵⁶

ヘテロ界面に二次元電子ガスを生じさせることのできる、2つの絶縁体からなる LaA10₃/SrTi0₃について、LaA10₃表面に蓄積された電荷量を印加電圧によって制御すること に成功した⁵⁷(図 3-56)。n型 SrTi0₃を絶縁性 SrTi0₃の間に挟んだデルタドープ構造では、 二次元量子振動に加え、低温にて二次元超伝導相を観測した(図 3-57)⁵⁸。



図 3-56 (a)-(d) LaA10₃/SrTiO₃ ヘテロ構造の AFM 位相像、(e) 表面電圧印加後の界面伝導層の 導電率及び(f) その測定模式図

 $^{^{55}}$ https://web.stanford.edu/group/hyhwang/Research.html

⁵⁶ 科研費基盤研究(B)「酸化物ヘテロ界面におけるラシュバ効果の解明」成果報告書(図 1-4、図 1-5)

⁵⁷ Xie Y., Bell C., Hikita Y., Hwang H.Y. "Tuning the electron gas at an oxide heterointerface via free surface charges", Advanced Materials, 2011, 23(15), 1744-1747.

⁵⁸ Kozuka Y., Hikita Y., Bell C., Hwang H.Y. "Dramatic mobility enhancements in doped SrTiO₃ thin films by defect management", Applied Physics Letters, 2010, 97(1), 12107.



図 3-57 (a) 青丸:作成した n型 SrTiO₃ 薄膜の 2K における移動度、赤、緑:バルク値。 デルタドープ構造における(b) シュブニコフ・ド・ハース振動、(c) 200mK における超伝導転移 の磁場依存性、(d) 超伝導臨界磁場の温度依存性、(e) 臨界磁場の磁場異方性。⁵⁹

(ii)酸化物ヘテロ界面が創り出す新機能の概観

ここで、被引用数が極めて高いレビュー^[1]にあるように、2012 時点の酸化物ヘテロ構造 の原子レベルの合成の進歩は、その界面の新しい状態を創生するための色々な基礎データ を提供した(図 3-58)。ナノメートルスケールでの電荷、スピン、軌道状態の再構成によっ てバルク状態では見られない現象を示す構造を設計することが可能となった。この先進的 材料分野の科学的、技術的な成果の代表例としては、界面超伝導(図 3-59)、ヘテロ構造酸 化物の磁気-電気カップリング、量子ホール効果等が挙げられる^[1]。

⁵⁹ Kozuka Y., Kim M.,Bell C, Hikita Y.,Hwang H.Y. "Two-dimensional normal-state quantum oscillations in a superconducting heterostructure", Nature, 2009, 462, 487-490.



図 3-58 酸化物界面で制御される電子が関係する基礎科学、技術分野[1]



図 3-59 二次元超伝導の生成に用いられるデバイス構造

(a) SrTiO₃の基板側にゲート電圧をつけた LaA10₃/SrTiO₃ ヘテロ構造、(b) MOSFET 型デバイス、
 (c) EDLT 構成、(d) SrTiO₃を用いたデルタドープド量子井戸(紫色の層は二次元電子ガスを示す)、(e) 各デバイスのシート抵抗の温度依存性

(iii) LaA10₃/SrTiO₃界面での強磁性、超伝導の直接観察

LaA10₃ および SrTiO₃はそれぞれ絶縁体であると同時に非磁性酸化物である。しかし、それらの界面は高い電子伝導性、2~6K では超伝導、電界誘起金属/絶縁体転移、超伝導/絶縁体相転移を有する多機能的な二次元電子システムを示す。磁化、磁化率のローカルイメージングを用いて、強磁性、常磁性、超伝導の直接イメージング観測を行った(図 3-60)。均一な常磁性の背景の中に強磁性のサブミクロンのエリアを見出し、低温では、不均一な弱い反

磁性の超伝導感受性を示す。この結果は、界面のサブバンドに基づく理論的予想によるナノ スケール相分離の存在を意味する。常磁性応答性の温度、大きさの依存性は、界面での電子 の殆どが局所化されており、転送測定に寄与していないことを示す。磁性に対する密接な関 係に付け加えて、反転対象性の極度の破れを伴う界面での二次元超伝導の存在およびバッ クグラウンドの強磁性のランドスケープは、特異な超伝導現象の可能性を示す^[2]。



図 3-60 LaA10₃/SrTiO₃およびデルタドープド SrTiO₃上の量子干渉素子像の比較 LaA1O₃/SrTiO₃の強磁性オーダーの磁力像(a)、磁化率像(c)、磁化率の温度依存性(e)、 デルタドープド SrTiO₃の磁力像(b)、磁化率像(d)、磁化率の温度依存性(f)。

(iv)酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction:OER)用触媒としての遷移金属酸化物触媒^[3]
燃料電池や電気分解といった再生可能エネルギー技術において、酸素の電気化学は重要な役割を示すが、OERの低い速度が、そのようなデバイスのパフォーマンスや商業化を制限している。SrIrO₃ 薄膜の表層から浸出した Sr によって作られる IrO_x/SrIrO₃ 触媒は、10mA/cm²(OERの電流は、触媒の表面積でノーマライズされる)の活性、酸性電解質の中での30時間の連続試験で270-290mVの過電圧しか生じないという安定性能を示す。密度関数理論計算(図 3-61)は、Sr の浸出によって IrO₃ もしくはアナターゼ型 IrO₂の高い活性を有する表面の創出を示唆する。 IrO_x/SrIrO₃ 触媒は、酸性電解質でリーズナブルな活性を持つ唯



一の触媒系である RuO_xの性能を超える^[3]ことを見出した。

図 3-61 酸素発生反応の理論的解析

(v)広い波長域の偏光感度を有する黒リンを用いたブロードバンド光ディテクター

広いスペクトル範囲での光を感知する能力は、現実の光エレクトロニクスの応用におい て重要であるが、十分な偏光感度を持つ光ディテクターは実用化されていない。そのため、 400nm から 3,750nmの波長範囲で偏光感度のある、積層された黒リンを用いたブロードバ ンド光ディテクターを開発した。黒リンは、図 3-62 に示すような結晶構造由来のバンドの 異方性を有している。偏光感度は、生来の物質の平面での光異方性から生じるリニアーな強 い偏光二色性に起因する。このトランジスターの構成では、ゲーティングによって垂直方向 に作られた電場が、チャンネル内に光生成した電子とホールを空間的に分離し、効果的に再 結合速度を落とし、リニアー偏光二色性光検知機能を強化する。黒リンの異方性のある層 (図 3-63)を偏光にセンシティブな光検知に用いることは、新しい光、光エレクトロニク スデバイス応用に新しい機能を提供する^[4]。





図 3-63 偏向感度を持つ黒リンを用いたブロードバンド光ディテクター (a)黒リンディテクターの光学像、(b)対応する光電流顕微鏡分光像、(c)偏光角の違いによる波 長による光応答性

②科学技術の進歩への貢献

原子スケールレベルで制御された界面を有する遷移金属酸化物へテロ構造を作製し、界 面二次元電子系の創成、強相関界面という新しい概念を提唱することによって、界面の新し い状態を創成するための新しい技術の潮流を提供した。具体的な科学的、技術的な成果の代 表例としては、界面超伝導、ヘテロ構造酸化物の磁気-電気カップリング、量子ホール効果 等が挙げられると共に、これらの特異な物性を制御する革新的なデバイスを提案実証した。

③社会・経済への波及効果

強相関界面という新しい概念による新しい動きは、界面に対するより深い理解を得るこ とで、再生可能エネルギー技術、新規な分光測定法、スピントロニクス分野等への発展が 大きく期待される。

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

[1] Hwang H.Y., Iwasa Y., Kawasaki M., Keimer B., Nagaosa N., Tokura Y. "Emergent phenomena at oxide interfaces", Nature Materials, 2012, 11(2), 103-113.

[2] Bert J.A., Kalisky B., Bell C., Kim M., Hikita Y., Hwang H.Y., Moler K.A. "Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface", Nature Physics, 2011, 7(10), 767-771.

[3] Seitz L.C., Dickens C.F., Nishio K., Hikita Y., Montoya J., Doyle A., Kirk C., Vojvodic A., Hwang H.Y., Norskov J.K., Jaramillo T.F. "A highly active and stable IrO_x/SrIrO₃catalyst for the Oxygen evolution reaction", Science, 2016, 353(6303), 1011-1014.

[4] Yuan H., Liu X., Afshinmanesh F., Li W., Xu G., Sun J., Lian B., Curto A.G.,
Ye G., Hikita Y., Shen Z., Zhang S.-C., Chen X., Brongersma M., Hwang H.Y., Cui
Y. "Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus

vertical p-n junction", Nature Nanotechnology, 2015, 10(8), 707-713.

⑤その他

Harold Y. Hwang は、2008 年度日本 IBM 科学賞を、サムソン電子から 2013 年度 Ho-Am Prize を受賞、また 2014 年度には、酸化物界面に生じる電子流体に関する発見と一連の研究に対し、EPS Condensed Matter Division Europhysics Prize が授与されている。

3.1.9. Creation and Control of Artificial Interface Phases Induced by Tunable ElectrostaticDivergences (Harold Y. Hwang)[English Version]

(1) The target and the result of the project

① The target of the research

Transition metal oxides are fascinating systems in the research for solid state devices having high functionality such as superconductivity, magnetism, and ferroelectricity. To progress towards such integrated devices with these materials, a fundamental understanding of electronic and atomic structure of interface, barrier formation, and the control of them must be developed. Thus research activities were centered on atomic scale oxide heterostructures to create novel states and physical properties unobtainable in bulk materials. The creation of the novel functional interface states, which open a new frontier in interface science and device technology was targeted by atomic engineering of the electrostatic boundary conditions at interfaces.

② The result from the research

(i) Tunable (super-)conducting interfaces at polar discontinuities

The unexpected finding of a conducting interface between two band insulators, LaAlO₃ and SrTiO₃, which is a result of the sign of the polar discontinuity formed between them led to this proposal⁶⁰. Based on these results, further exploration was made on the generality of this principle in other systems, in particular the LaVO₃/SrTiO₃ Mott insulator/band insulator heterointerface for various atomic configurations. In the (001)-oriented n-type VO₂/LaO/TiO₂ polar discontinuity, LaVO₃ thickness-dependence metal-insulator transition and low temperature anomalous Hall effect were exhibited. The (001) p-type VO₂/SrO/TiO₂ interface, formed by inserting a single layer of bulk metallic SrVO₃ or SrO, drives the insulating interface. The (110) heterointerface is also insulating, indicating interface conduction arising from electronic reconstructions.

On the other hand, the LaAlO₃/SrTiO₃ interface was found to be superconducting by Triscone and Mannhart collaboration group⁶¹. Using the back-gate geometry, it was found that a superconducting transistor which suppressed superconductivity at both positive and negative gate bias could be formed.

⁶¹ Reyren1 N., Thiel S., Caviglia1 A.D., Kourkoutis L.F., Hammer G., Richter C., Schneider C.W., Kopp T.,

⁶⁰ A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface", Nature, 2004, 427, 423-426.

Nakagawa N., Hwang H.Y., Muller D.A. "Why some interfaces cannot be sharp", Nature Materials, 2006, 5(3), 204-209.

Rüetschil A.-S., Jaccard I D., Gabay M., Muller D.A., Triscone I J.-M., Mannhart J. "Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides", Science, 2007, 317, 1196-1199.

Specifically, a 2D transition to an insulating state was found in depletion mode, and a transition to a metallic state in accumulation one. Using magnetotransport studies on a gated structure, the mobility variation is almost 5 times that of the sheet carrier density^[1]. Gate depletion strongly reduced the carrier mobility, as the electrons are pressed against the disorder of the interface barrier, dictating that 2D superconductivity was confined to the dirty limit.

To overcome this, SrTiO₃ δ -doped heterostructures were developed. The 2D superconductivity (Fig. 1-1)^[2] with sufficiently high mobility to show 2D quantum oscillations in the normal state, giving the first experimental access to artificial 2D superconductors in the clean limit. These results suggest that δ -doped SrTiO₃ provides a model system to explore the quantum transport of both superconducting and normal electrons, and their interplay.



Fig.1-1 Left: A sketch of the delta-doped heterostructure with a 5.5nm superconducting channel. Center: Magnetic field dependence of the resistance of the device in perpendicular and parallel orientations, showing first a transition out of the superconducting state, and at high fields (arrows), quantum oscillations. Right: Scaling of the quantum oscillations with the perpendicular magnetic field, demonstrating two-dimensional one-electron states.

(ii) Modulation of hole doping

All of the examples described above only created electrons at interfaces. The search for a method to similarly create hole gas at interfaces has been a long standing and finaly the first experimental example of polar hole doping in a quantum well using the Mott insulator LaVO₃ embedded in LaAlO₃, and a heterostructure that is initially completely insulating was realized^{62,[3]}. Although there are no internal polar discontinuities at the interfaces, when the polar surface is brought in close proximity to the active region, we are able to have "modulation dope" holes in the quantum well, analogous to offset doping in GaAs high electron mobility transistors. This effect has been demonstrated in a series of experiments using transport, thermopower, and photoemission spectroscopy. This structure spatially separates the source of doping from the electrically active interface, providing a way to greatly reduce interface scattering and disorder.

Furthermore, these results suggest a general method for tunable hole doping in oxide heterostructures in systems with accessible higher oxidation states.

⁶² Higuchi T., Hotta Y., Susaki T., Fujimori A., Hwang H. Y. "Modulation doping of a Mott quantum well by a proximate polar discontinuity", Physical Review B, 2009, 79, 075415.

(iii) Engineering of Schottky junctions

The understanding on the above stated oxide Schottky junctions gives us the basic tools needed to create more sophisticated devices. As a first step in this direction, an all-perovskite heterostructure with a ferromagnetic metallic manganite was investigated using a hot electron transistor using back-to-back Schottky junctions (Fig.1-2). A key feature to successfully realize this device was the atomic engineering of the two active interfaces, which enabled the control of reverse bias leakage.

A next goal is to incorporate magnetic field control of transistor function, which should be enabled by engineering magnetically active Schottky barrier heights, as previously shown for single interface devices. These results suggest that this geometry provides a fundamentally new approach to multifunctional 3-terminal devices in oxide heterostructures.



Fig.1-2. Left: Schematic oxide heterostructure hot electron transistor. Right: Common base output characteristics at room temperature.

③ List of articles relating the Research (within 3 articles)

- [1] Bell C., Harashima S., Kozuka Y., Kim M., Kim B.G., Hikita Y., Hwang H.Y. "Dominant mobility modulation by the electric field effect at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface", Physical Review Letters, 2009, 103(22), 226802.
- [2] Kozuka Y., Kim M., Bell C., Kim B.G., Hikita Y., Hwang H.Y. "Two-dimensional normal-state quantum oscillations in a superconducting heterostructure", Nature, 2009, 462(7272), 487-490.
- [3] Takizawa M., Hotta Y., Susaki T., Ishida Y., Wadati H., Takata Y., Horiba K., Matsunami M., Shin S., Yabashi M., Tamasaku K., Nishino Y., Ishikawa T., Fujimori A., Hwang H.Y. "Spectroscopic evidence for competing reconstructions in polar multilayers LaAlO₃/LaVO₃/LaAlO₃", Physical Review Letters, 2009, 102, 236401.

(2) The continuation of the research after PRESTO program

① The continuation and the development of the research

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
		PRESTO	program	n			After						
-				→←								\longrightarrow	
Creation and Control of Artificial Interface Phases Induced by Tunable Electrostatic Divergences													
			Basic Rese	arch(B)									
			Study of the Rashba effect at oxide heterointerfaces										

Fig.1-3 Outline of Program (Program outside of Japan is not included)

The main research activities are seen in following field⁶³

(a) Ultrathin colossal magnetoresisitive magnetites, (b) Interface band engineering

(c) High mobility, low density superconductivity, (d) Engineered energy materials

(e) All-oxide devices, (f) Nanoscale charge manipulation

Following is the part of fruits from recent studies.

(i) "Study of the Rashba effect at oxide heterointerfaces" program⁶⁴

Rashba effect is spin-orbit interaction in two-dimensional electron systems and widely noticed from the view point of the possibility to control that interaction by external electric field. The controlling of the conductivity of the metallic interface between two insulators LaAlO₃/SrTiO₃ was successfully conducted by external

voltage or adsorption of polar molecules as shown⁶⁵ in Fig.1-4.



Fig. 1-4 (a)-(d) AFM image of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructure, (e) Conductance (f) Schematic Image.

In the case of an ultrathin n-type $SrTiO_3$ confined between insulating $SrTiO_3$, two-dimensional quantum oscillations and two-dimensional superconductivity are observed shown in Fig.1-5. In Fig.1-5(a), it is shown that bulk-quality n-type $SrTiO_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition, with electron mobility as high as 6600 cm²/Vs at 2 K and carrier density as low as 2.0×10^{18} / cm³ (~0.02 at.%), far exceeding previous pulsed laser deposition films. This result stems from precise strontium and oxygen vacancy defect chemistry management, providing a general approach for defect control in

⁶³ https://web.stanford.edu/group/hyhwang/Research.html

 ⁶⁴ Grant-in-Aid for Scientific Research [KAKENHI](B) "Study of the Rashba effect at oxide heterointerface" Report
 ⁶⁵ Xie Y., Bell C., Hikita Y., Hwang H.Y. "Tuning the electron gas at an oxide heterointerface via free surface charges", Advanced Materials, 2011, 23(15), 1744-1747.

complex oxide heteroepitaxy⁶⁶.

In addition, the results in Fig.1-5(b)-(e) suggest that delta-doped $SrTiO_3$ provides a model system in which to explore the quantum transport and interplay of both superconducting and normal electrons.



Fig.1-5 (a) conductivity, blue dot:n-type SrTiO₃ thin layer at 2K, red and green dot: bulk value. δ -doped structure, (b) Shubnikov de Hass oscilation, (c) magnetic field dependence of superconductivity transition at 200mK, (d) temperature dependence of superconducting Hc, (e) magnetic anisotropy of Hc oxide heterostructures can maintain electron coherence on the macroscopic scales probed by transport.⁶⁷

(ii) Emergent phenomena at oxide interfaces

This review^[1] was cited by over 1000 scientists and reviewed technical advances in the atomic-scale synthesis of oxide heterostructures which provided a fertile new ground for creating novel states at their interfaces (Fig.1-6).



Fig.1-6 Schematic diagram showing the symmetries and degrees of freedom of correlated electrons that can be engineered at oxide interfaces^[1].

A characteristic feature which is shown as the reconstruction of the charge, spin and orbital states at

⁶⁶ Kozuka Y., Hikita Y., Bell C, Hwang H.Y. "Dramatic Mobility Enhancements in Doped SrTiO₃ thin Films by Defect Management", Applied Physics Letters, 2010, 97, 012107.

 ⁶⁷ Kozuka Y., Kim M.,Bell C, Hikita Y., Hwang H.Y. "Two-dimensional normal-state quantum oscillations in a superconducting heterostructure", Nature, 2009, 462, 487-490.



interfaces on the nanometer scale, can exhibit phenomena not found in the bulk constituents.

Fig.1-7 Various device structures used to produce 2D or interface superconductivity. a. LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures with a gate electrode attached on the substrate side of SrTiO₃. b. MOSFET type device. c. EDLT configuration. d. δ -doped quantum well using SrTiO₃. The 2DEG is indicated in purple. e. Comparison of the temperature dependence of the sheet resistance and interface superconductivity of SrTiO₃ emerging at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface (blue), EDLT at V_G=3.5V(red), and δ -doped quantum well (black). Inset: magnification of the low temperature region, δ -doped quantum well.

Examples such as interface superconductivity (Fig.1-7), magneto-electric coupling, and the quantum Hall effect in oxide heterostructures are representative of the scientific and technological opportunities in this rapidly emerging field^[1].

(iii) Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface

The interface between LaAlO₃ and SrTiO₃ exhibits a two-dimensional electron system with high electron mobility, superconductivity at low temperatures and electric-field-tuned metal-insulator and superconductor-insulator phase transitions, eventhough these materials are insulating, non-magnetic oxides.

Results from bulk magnetization and magnetoresistance measurements indicate some preparation conditions dependence and a tendency towards nanoscale electronic phase separation. Thus local imaging of the magnetization and magnetic susceptibility is shown to directly observe a landscape of ferromagnetism, paramagnetism and superconductivity (Fig.1-8). Submicrometer patches of ferromagnetism in a uniform background of paramagnetism, with a non-uniform, weak diamagnetic superconducting susceptibility at low temperature were found. These results demonstrate the existence of nanoscale phase separation as indicated by theoretical predictions based on nearly degenerate interface sub-bands associated with the Ti orbitals. The magnitude and temperature dependence of the paramagnetic response indicate that the vast majority of the electrons at the interface are localized, and do not contribute to transport measurements. In addition to the implications for magnetism, the existence of a two-dimensional superconductor at an interface with highly broken inversion symmetry

and a ferromagnetic landscape in the background indicates the potential for exotic superconducting phenomena^[2].



Fig.1-8 Comparison of superconducting quantum interference device (SQUID) images on LAO/STO and δ -doped STO samples. a. LAO/STO magnetometry image mapping the ferromagnetic order inset: Scale image of the SQUID pick-up loop used to sense magnetic flux. b. δ -doped STO magnetometry image showing no ferromagnetic order. c. LAO/STO susceptometry image mapping the superfluid density at 40mK. Inset:Scale image of the SQUID pick-up loop and field coil. d. δ -doped STO susceptometry image mapping the superfluid density at 82mK. e. The temperature dependence of the susceptibility taken at the two positions indicated in c. f. The temperature dependence of the susceptibility taken at the two positions indicated in e. The arrow on each scan shows the scan fast axis and the SQUID orientation.

(iv) Application of transition-metal oxide catalyst for the oxygen evolution reaction.^[3]

Electrochemistry related to oxygen plays a key role in renewable energy technologies such as fuel cells and electrolyzers, but because of the slow kinetics of the oxygen evolution reaction (OER), improvement of the performance is essential for commercialization of such devices. The catalyst thin films made of SrIrO₃ has demonstrated specific activity at 10 mA/cm² of oxide catalyst (OER current normalized to catalyst surface area), with only 270 to 290 mV of overpotential for 30 hours of continuous testing in acidic electrolyte. Density functional theory calculations suggest the formation of highly active surface layers during strontium leaching with IrO₃ or anatase IrO₂ motifs (Fig.1-9).

The $IrO_x/SrIrO_3$ catalyst outperforms known IrO_x and ruthenium oxide (RuO_x) systems, the only other OER catalysts that have reasonable activity in acidic electrolyte^[3].



Fig. 1-9. Oxygen evolution reaction (OER) theoretical analysis. (A) Theoretical overpotential (η)volcano plot with O^{*} and OH^{*} binding energies as descriptors, using the scaling relationship between OH and OOH shown in fig,S2B. (B to I) Visual representation of IrO_x and SrIrO₃ surfaces used for the DFT calculations, corresponding to the labeled points in (A)(strontium, green; indium, blue; oxygen, red). (J) OH^{*} and OOH^{*} binding energies (black circles) overlaid on the universal scaling relationship (gray line with shaded uncertainty) that has been found for many transition metals and transition metal oxides (IO), G, Gibbs free energy, ML, monolayers.

(V) Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction

The ability to detect light over a broad spectral range is central to practical optoelectronic applications. However, polarization sensitivity within such a photodetector remains elusive. Here, a broadband photodetector using a layered black phosphorus (Fig.1-10) transistor that is polarization-sensitive over a bandwidth from 400nm to 3,750nm is demonstrated.



Fig.1-10 Layered structure of black phosphorus (BP)^[4] (a), (b) crystal structure, (c) band structure

The polarization sensitivity is due to the strong intrinsic linear dichroism, which arises from the inplane optical anisotropy of this material. In this transistor geometry, a perpendicular built-in electric field induced by gating can spatially separate the photogenerated electrons and holes in the channel, effectively reducing their recombination rate and thus enhancing the performance for linear dichroism photodetection. The use of anisotropic layered black phosphorus in polarization-sensitive photodetection might provide new functionalities in novel optical and optoelectronic device applications (Fig.1-11)^[4].



Fig.1-11.Black phosphorus (BP) photodetector with broadband response and polarization sensitivity. a. Optical image of a BP photodetector with a ring-shaped photocurrent collector. Areas indicating by yellow lines are Ti/Au electrodes and the area enclosed by a white line is the BP flake. In contrast to a straight-edge metal electrode, the isotropic round photocurrent collector can avoid the linear polarization that might arise from a straight metal edge. b. Corresponding photocurrent microscopy image of the device shown in a, with illumination at 1,500nm and polarization along the x direction (white arrow). Further detailed investigations on the photocurrent generation focus on the BP inside the inner ring. c. Polarization dependence pf photoresponsivity with illumination from 400 to 1,700nm, where the polarization angle of 0° corresponds to the x crystal axis and 90° corresponds to the y crystal axis.

② Contribution to the Progress of science and technology

By creating the heterostructure of the transition metal oxide having the interface with controlled at an atom scale level and the two-dimensional electron systems, Hwang proposed a new concept of "strongly correlated heterostructure" and provide a new fertile base for the new stage of interface development. The masterpieces of the results from his research include interface superconducting, magnetic and electric coupling of heterostructure oxide, quantum Hall effect. Hwang proposed and proved new devices which control the unique physical properties.

③ Ripple effect to society and economy

New concept of "strongly correlated heterointerface" is expected to lead to more deep understanding of hetro-interface and resultant development in the field of renewable energy technology, new spectroscopy technolog, spintronics and so on.

(4) Article list (within 4 ariticles)

 Hwang H.Y., Iwasa Y., Kawasaki M., Keimer B., Nagaosa N., Tokura Y. "Emergent phenomena at oxide interfaces", Nature Materials, 2012, 11(2), 103-113.

- [2] Bert J.A., Kalisky B., Bell C., Kim M., Hikita Y., Hwang H.Y., Moler K.A. "Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface", Nature Physics, 2011, 7(10), 767-771.
- [3] Seitz L.C., Dickens C.F., Nishio K., Hikita Y., Montoya J., Doyle A., Kirk C., Vojvodic A., Hwang H.Y., Norskov J.K., Jaramillo T.F. " A highly active and stable IrO_x/SrIrO₃ catalyst for the Oxygen evolution reaction", Science, 2016, 353(6303), 1011-1014.
- [4] Yuan H., Liu X., Afshinmanesh F., Li W., Xu G., Sun J., Lian B., Curto A.G., Ye G., Hikita Y., Shen Z., Zhang S.-C., Chen X., Brongersma M., Hwang H.Y., Cui Y. "Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction", Nature Nanotechnology, 2015, 10(8), 707-713.

⑤ Others

H.Y. Hwang was awarded with the 22nd Japan IBM science prize (2008) in Physics and won 2013 Ho-Am Prize from Samsung and TEPCO Foundation Award (2007), and was awarded the 2014 EPS Condensed Matter Division Europhysics Prize for his role in the discovery and investigation of electron liquids at oxide interfaces.

3.1.10 光応答分子探針を利用した界面相互作用の抽出計測(福井賢一)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題は、ごく微弱な力を測定できる非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)または周波数 検出原子間力顕微鏡(FM-AFM)の技術的な発展を背景として、単一の三脚型分子を探針にし て、高い空間分解能をもち、且つ化学種識別が可能な探針の開発と検証に取り組んだ。特に、 分子に光で構造異性化を起こす骨格(アゾベンゼン)を採り入れ、外部からの光照射により

「構造観察用探針」と「化学的相互作用検知用探針」を可逆的に切り替えて同一箇所を観察 可能とすることで分子間相互作用情報を抽出計測し、高い確度での化学識別能の賦与を試 みた。

②期間中の研究成果

(i)カルボキシ基終端分子探針による表面水酸基の高分解能マッピング^{[1],[2]}

カルボキシ基を先端官能基として持ち、Linear(trans)型の時にカルボキシ基が表面化学 種と水素結合を形成する高い空間分解能をもつ光異性化分子三脚型分子探針 2 を新たに合 成した。光触媒や触媒担体として広く利用される TiO₂(110)表面を Au 被覆カンチレバー探 針の先端に固定した単一の分子探針 2 を用いて NC-AFM 観察したところ、図 3-64(左)に示す ように 0.65 nm 周期の間隔で並んだ酸素の一次元原子列と、そこに生じる表面酸素欠陥を 観察することができた。さらに、図 3-64(右)に示すように、外部からの光照射による分子 変形によって得られた同一領域の周波数シフト像から、TiO₂の表面水酸基と探針分子のカ ルボキシ基との水素結合形成による引力の増加が確認できた。また、TiO₂(110)表面に酢酸 ーシュウ酸の 2 種類のカルボン酸からなる混合単分子膜を作製することで、分子の水素結 合能の有無により単一分子の化学識別が可能となることを明らかにした。



図 3-64 (左) Au 被覆された探針先端に固定化した水素結合検知用三脚型分子探針 2 により観察 した TiO₂(110) 表面の表面酸素欠陥、表面水酸基の NC-AFM 像(周波数シフト像) (右) 水素結合検知用三脚型分子探針 2 を用いた光による分子変形に応じた同一領域の dual imaging による表面水酸基の高分解能マッピング⁶⁸

^{68 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

(ii)電気化学周波数検出型原子間力顕微鏡(EC-FM-AFM)装置の開発^[3]

固体-液体界面での相互作用の本質的問題に取り組むため、電極電位の設定によってマクロな電気二重層の制御が可能な電気化学環境中で、微弱な力を測定・画像化できる EC-FM-AFM 装置を、世界に先駆けて開発した(図 3-65)。本装置を用いて、電気化学的に酸化・還元活性(Redox 活性)なフェロセニル基を末端にもつ分子の集合体を埋め込んだ自己組織化膜で電極表面を覆い、電極電位を変化させたときのフェロセニル基の電荷状態変化に応じた可逆的局所構造変化を捉えることに成功した。



図 3-65 Redox 活性部位をもつ三脚型分子探針を用いた分子間電子移動過程の解析の概念図⁶⁹

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Takamatsu D., Yamakoshi Y., Fukui K.-I. "Photoswitching Behavior of a Novel Single Molecular Tip for Noncontact Atomic Force Microscopy Designed for Chemical Identification", Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(5), 1968-1970.

[2] Takamatsu D., Yamakoshi Y., Fukui K.-I. "Control of probe function in noncontact atomic force microscopy using photo-responsive molecular tip", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2006, 249-253.

[3] Umeda K.-I., Fukui K.-I. "Observation of redox-state dependent reversible local structural change of ferrocenyl-terminated molecular island by electrochemical frequency modulation AFM", Langmuir, 2010, 26(11), 9104-9110.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

福井は本研究終了後、科研費基盤研究(B)「固-液界面における電気二重層の基礎的理解に 向けた局所構造解析の新展開」(2010年度~2012年度)、内閣府最先端研究開発支援最先端・

⁶⁹ 「界面と構造の制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-

次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「エネルギー変換場としての界面電気二重層の分子 論的描像の解明とその応用展開」(2010年度~2013年度)で、電気二重層についての研究を 進めた。有機半導体においては、重要な役割を期待されるイオン液体に焦点を絞り、科研費 挑戦的萌芽研究「イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解明」(2014 年度~2016年度)では、本研究領域のメンバーである竹谷純一との共同研究を行い、科研費 挑戦的萌芽研究「イオン液体電気二重層界面でのエネルギーキャリア挙動の局所解析」 (2016年度~2017年度)、科研費基盤研究(B)「イオン液体の粘性による制限を超えた溶質金 属イオンの高効率拡散機構の検証と解明」(2016年度~2018年度)でイオン液体の挙動につ いての研究を進めている。これらの助成金の関連を図 3-66に示す。またこれらの助成金を 用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-66 助成金獲得状況

研究終了後の2013年度までの研究では、表面電荷をもたない炭素電極表面上でイオン 液体との界面では固相的なイオン液体分子ペアからなる層構造ができること(図3-67)、平 坦で均質な電極表面であっても層の厚みは不均一で、流動的なイオン液体と接していても ステップをもつ層構造をとることを EC-FM-AFM を用いた解析で初めて見出した^[1]。

また、電極電位を変化させると、電位履歴に応じた界面構造変化を起こすことも分かった⁷⁰。さらに、EC-FM-AFMを用いた解析によって、界面では分子欠損サイトを起点として半 導体有機分子(ルブレン)のイオン液体中への溶出が起こること、その異方的溶出によって 理想的な界面が自動的に形成されることが分かった⁷¹。

⁷⁰ Fukui K.-I., et al. "Preferential formation of layered structure of ionic liquid at ionic liquid aqueous solution/graphite electrode interfaces observed by frequency-modulation atomic force microscopy", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2014, 12, 89-96.

⁷¹ Takeya J., Fukui K.-I., et al. "Structural investigation of ionic liquid/rubrene single crystal interfaces by using frequency-modulation atomic force microscopy" Chemical Communications, 2013, 49(90), 10596-10598.



図 3-67 イオン液体/グラファイト電極界面に生じる構造⁷²

EC-FM-AFM を用いて、グラファイト/水溶液界面でのポテンシャルに依存した水素化構造 についても調べた。図 3-68 に示すように、過塩素酸溶液、硫酸溶液で陽極もしくは、陰極 において水和構造が異なることが推定された^[2]。このように、EC-FM-AFM は電極界面に生じ る構造、構造変化を研究する重要な手法であることを明らかにした。



図 3-68 電極のポテンシャルに対する一次水和ピーク(a) 0.1M 過塩素酸溶液、(b) 0.1M 硫酸 溶液、(c)ポテンシャルに依存した界面構造の推定図^[2]

3 極系電気化学セルで電気化学反応を行いながら位置選択的な光電子分光測定(空間分解 能 10µm 程度)が可能な電気化学光電子分光装置(EC-PES)を開発した(図 3-69)。この装置 を用いて銀の電析反応中のイオン液体溶液中の化学種の空間分解測定を行った。この結果、 通常の電解質溶液に比べて極めて広い拡散層が生じることを見出した。

⁷² 先端研究助成基金助成金(最先端·次世代研究開発支援プログラム)実績報告書



図 3-69 真空中でのイオン液体/電極界面の化学組成解析73

福井は、本研究領域の研究者であった東京大学の竹谷純一と共同研究を行い、科研費挑戦 的萌芽研究「イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解明」(2014年度 ~2016年度)では、イオン液体を用いた電気二重層電界効果トランジスタにおいて、ホール が注入される電位印加状態において、構造欠陥を起点としてイオン液体中へルブレンの溶 出が促進される(図 3-70)ことにより構造欠陥が除かれ、キャリア輸送に理想的な界面が自 動的に生成する現象を発見し、この過程で界面キャリア移動度が自然に上昇していくとい う新しい概念(図 3-71)となり得る機構を提唱した^{[3],74}。



図 3-70 イオン液体 (BMIM-TFSI) 下にあるルブレン結晶表面の浸漬時間による FM-AFM 像^[3]



図 3-71 厚さ数 mm のイオン液体(BMIM-TFSI)下にあるルブレン結晶表面の溶解過程を連続的に

⁷³ 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)実績報告書

⁷⁴ 科学研究費助成事業研究成果報告書「イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解 明」

観察した FM-AFM 像

また、電気二重層形成の分子動力学(MD)による解析では、固体の種類に依存した界面イオン液体(BMIM-TFSI)の構造化が異なることを明らかにした(図 3-72)⁷⁵。



図 3-72 MD 計算による固体の種類に依存した界面イオン液体(BMIM-TFSI)の構造化の違いを 表すスナップショット

科研費基盤研究(B)「イオン液体の粘性による制限を超えた溶質金属イオンの高効率拡散 機構の検証と解明」(2016 年度~2018 年度)では、グラファイト電極や有機半導体 C60 単結 晶電極についての電気二重層形成の MD による解析において、イオン液体と接する電極最表 層に電荷を振り分けることにより界面に実効的な電位を印加する方法論を確立し、電極と 接する界面イオン液体の分子配向や運動性を評価することで、印加する電位の大きさと極 性によって異なる起源により秩序構造化が進行することを見出した。また、構造化が及ぶ電 極からの距離によって、違いが生じることも見出した(図 3-73)^[4]。これらの解析結果は、 並行して実施してきた EC-FM-AFM による界面イオン液体の構造化の強さに関する電位依存 性を定性的に説明できた。



図 3-73 (左)イオン液体/グラファイト界面のシミュレーションセル BMIM:青プロット、TFSI:赤プロット、青色層はグラファイトを示す。

⁷⁵ 科学研究費助成事業研究成果報告書「イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解 明」

(右)界面 MD 計算による異なったスライスされた領域のディファレンシャル TASD 図^[4] TASD:time-averaged surface distribution

②科学技術の進歩への貢献

固液界面での液体側の局所構造情報が得られる FM-AFM 顕微手法の、電気化学界面や電気 二重層の局所構造解析への応用は世界に広がっている。本研究課題で開発された電気化学 FM-AFM や電気化学光電子分光(EC-PES)によるイオン液体/電極界面に生じる電気二重層の 局所構造に関する研究は、今後のこの分野に大きな進展をもたらすと期待される。

③社会・経済への波及効果

リチウムイオン電池の安全な溶液として期待されるイオン液体の電子授受の障害の本質 を明らかにし、開発を加速させた。また、太陽光のエネルギー変換として開発が進む色素増 感太陽電池、光触媒など、界面での電子授受を伴うあらゆる応用にも展開できると考える。

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

[1] Yokota Y., Harada T., Fukui K.-I. "Direct observation of layered structures at ionic liquid/solid interfaces by using frequency-modulation atomic force microscopy", Chemical Communications, 2010, 46(45), 8627-8629.

[2]Utsunomiya T., Yokota Y., Enoki T., Fukui K.-I. "Potential-dependent hydration structures at aqueous solution/graphite interfaces by electrochemical frequency modulation atomic force microscopy", Chemical Communications, 2014, 50(98), 1537-1540.

[3] Yokota Y., Hara H., Morino Y., Bando K.-I., Ono S., Imanishi A., Okada Y., Matsui H., Uemura T., Takeya J., Fukui K.-I. "Gradual improvements of charge carrier mobility at ionic liquid/rubrene single crystal interfaces", Applied Physics Letters, 2016, 108(8), 83113.

[4] Miyamoto H., Yokota Y., Imanishi A., Inagaki K., Morikawa Y., Fukui, K. "Potential dependent changes of structural and dynamical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide on graphite electrode revealed by molecular dynamics simulation", Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(29), 19408-19415.

⑤その他

福井は、2012年度に、日本表面科学会から日本表面科学会フェローに認定され、2015 年度に、日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会から、電気化学FM-AFM の開発と電気二重層界面解析への応用に対して、ナノプローブテクノロジー賞を、2016年 度に日本化学会から、電極界面に生じる電気二重層の局所解析手法の開拓とイオン液体界面への応用に対して日本化学会学術賞を受賞している。

3.1.11 細菌ナノファイバーの構造と接合界面の制御(堀克敏)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

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

②期間中の研究成果

高付着性のトルエン分解細菌 Acinetobacter sp. Tol 5 は、最初にターゲットとしたナ ノファイバー以外に少なくとも二種類のナノファイバーを有していた。最初にターゲット としたナノファイバーは、遺伝子解析により一次構造の最終決定に至り、三量体型オートト ランスポータアドへシン(TAA)ファミリー(図 3-74)に属する新規粘着蛋白質であることが 判明し、Acinetobacter の TAA という意味で AtaA と命名した^[1]。決定した一次構造より、 バイオインフォマティクスによって可能な限り高次構造を予測した。

既報の TAA は全て、細胞の自己凝集機能を有することが示されている。しかし、To1 5 細胞の TAA (AtaA) は、非生物表面への非特異的付着を引き起こすことが、AtaA 欠損変異株の 相補試験によって示された^[2]。このような固体表面への非特異的相互作用に加えて、AtaA は To1 5 株の細胞自己凝集性の原因にもなっていることが示された。一つの粘着蛋白質が、非 特異的相互作用と特異的相互作用の両方を担い、しかもその作用が強いという点で、AtaA は 非常にユニークな機能を有していると言える。

Tol 5株はAtaA以外の周毛性ナノファイバーとして、タイプ1ピリともう一つ別のピリ ファイバーを有している^[3]。タイプ1ピリ(Fim)では、メジャーピリン(FimA)と呼ばれる単 一種の蛋白質が積み上がって長い柄を構成し、先端にアクセサリー蛋白質、最先端に粘着蛋 白質が配置する(図 3-74)⁷⁶。

⁷⁶ 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-



図 3-74 Acinetobacter 属細菌 Tol5株有する粘着ナノファイバーの模式図⁷⁷ (A) 一般的なタイプ1ピリの構造。先端の粘着蛋白質サブユニット(adhesion)をコードする遺伝 子が、Tol5では複数コピー存在する。(B) TAA。実際には、超らせんやベータ構造が複雑に配置 する立体構造をとる。

また、非付着性・非凝集性の Acinetobacter 属細菌である ADP1 株に AtaA 遺伝子を導入 したところ、To15 株と同レベルの非特異的付着性と細胞自己凝集性を示した。よって、AtaA こそは、To15 株の付着特性をもたらすナノファイバーであること、その遺伝子を導入する ことによって、この性質を他の細菌株に付与することが可能であることが明らかとなった。

これは、AtaA 遺伝子の導入によって微生物細胞を固体表面へ直接固定化できる技術を確 立したことを意味しており、有害物質の分解や有用化学品の微生物生産、バイオマスエネル ギーの生産など、本技術の応用範囲は非常に広い。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] 樋口愛介, 堀田康明, 山本宏治, 堀 克敏 "改良ネガティブ染色法による Acinetobacter 属細菌 To15 株細胞上の3 種粘着性ナノファイバーの識別", 医学生物学電 子顕微鏡技術学会誌, 2009, 23, 9-14.

[2] Hori K., Watanabe H., Ishii S., Tanji Y., Unno H. "Monolayer adsorption of a bald mutant of the highly adhesive and hydrophobic bacterium, Acinetobacter sp. Tol 5, to a hydrocarbon surface", Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(8), 2511-2517.

[3] Hori K., Ishikawa M., Yamada M., Higuchi A., Ishikawa Y., Ebi H. "Production of peritrichate bacterionanofibers and their proteinaceous components by Acinetobacter sp. Tol 5 cells affected by growth substrates", Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011, 111(1), 31-36.

[&]quot;「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

掘は本研究終了後も内閣府最先端研究開発支援 最先端・次世代研究開発支援プログラム (NEXT)「バクテリオナノファイバー蛋白質の機能を基盤とする界面微生物プロセスの構築」 (2010 年度~2013 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「リポソームから毛を生やす」(2014 年度 ~2016 年度)、科研費基盤研究(B)「機能性バクテリオナノファイバーのデザインと被毛微 生物の作出」(2014 年度~2016 年度)、JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA 特定領域 バイオ テクノロジー 2012 年以降採択「気相微生物反応を用いる革新的バイオプロセスによるメタ ン/メタノール変換」(2014 年度~2018 年度)(本研究領域の大阪大学の中西周次)、科研費基 盤研究(A)「細菌固定化蛋白質の水中接着能を利用する固体表面のワンポット自在修飾技術 の創出」(2017 年度~2019 年度)を獲得し、本研究課題の継続・発展を進めている。さらに、 JST 未来社会創造事業<探索加速型 重点公募テーマ(探索研究)>「持続可能な社会の実現」 領域(運営統括:國枝秀世)「将来の環境変化に対応する革新的な食料生産技術の創出」に研 究課題「微生物パワーによる次世代閉鎖循環式陸上養殖システムの構築」が採択された。こ れらの助成金の関連を図 3-75 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項以下 に示す。



図 3-75 助成金獲得状況

これらの研究において、本研究課題で見出された AtaA ナノファイバー(図 3-76)について 検討した結果、次のことがわかった。



図 3-76 To15 株から生える AtaA ナノファイバーの AFM 像(左) TEM 像(右)

(i)AtaA の分子構造・機能解析

AtaA の一次構造(図 3-77)を決定した。また、 AtaA の接着には塩が必須であるという接着特性と、固体表面に対する親和性は非特異的でありながら抗原抗体相互作用以上のレベルであることを明らかにした^[1]。AtaA は表面への非特異的接着力は大きい(図 3-78)が、細胞レベルでみると、むしろ AtaA の分子間相互作用による細胞自己凝集が付着を支配していると考えられる。



図 3-77 AtaA の一次構造^[1]



図 3-78 AFM 測定による微生物細胞の付着力(A)と AtaA 接着のフォースカーブ(B)⁷⁸

(ii) 微生物固定化技術の開発

色素生産菌、エステラーゼ生産菌、水素生産菌、大腸菌に AtaA 遺伝子を導入、発現させ、 付着性を付与して固定化することに成功した(図 3-79)^[2]。固定化微生物を利用して、分離 精製の簡略化、繰り返し反応・連続反応プロセスの構築、生産性の大幅向上などを達成した。

⁷⁸ NEXT 成果集 研究課題一覧【グリーン・イノベーション】

https://www8.cao.go.jp/cstp/sentan/jisedai/seika/1gr_56.pdf



図 3-79 新規固定化ナノファイバー蛋白質 AtaA を利用する微生物細胞の固定化法⁷⁹

(iii)機能性被毛微生物の作出

種々の機能性ペプチドを遺伝子レベルで AtaA 遺伝子に融合し、これら機能分子を融合し た機能性ナノファイバーを生やした機能性被毛微生物の作出に成功した(図 3-80)⁸⁰。また、 ファイバーの長さを変えることにより、細胞表層からの提示位置を変えることにも成功し た。さらに、ソルターゼによるトランスペプチダーゼ反応を利用して、AtaA ファイバーに 蛍光蛋白質を連結させるポストアッセンブリー修飾にも成功した。



図 3-80 Ni 親和性をもつ His タグ融合 AtaA ファイバーで覆われた微生物

⁷⁹ NEXT 成果集 研究課題一覧【グリーン・イノベーション】

https://www8.cao.go.jp/cstp/sentan/jisedai/seika/1gr_56.pdf

⁸⁰ NEXT 成果集 研究課題一覧【グリーン・イノベーション】

https://www8.cao.go.jp/cstp/sentan/jisedai/seika/1gr_56.pdf
また、AtaA の基本構造を損なわずに正しくフォールディングされる縮小版 AtaA 遺伝子を 作成し、無細胞蛋白質合成系でのポリペプチド鎖の合成を確認した(図 3-81)⁸¹。さらに、表 面接着蛋白を用いた細胞触媒の固定化についても検討している^[3]。



図 3-81 細胞表面接着を用いた細胞触媒の固定化方法

具体例として、微生物細胞を用いたバイオロジカル水素の生産について検討し、 Acinetobacter sp. Tol5の接着蛋白質をエンコードする AtaA 遺伝子を発現することによ り、ポリウレタンフォームに固定化できた^[4]。

ポリウレタンフォームに固定化された細胞の水素生産をバッチ法、フロー法で繰り返し 測定し(図 3-82:バッチ法で 0.6mol/mol glucose)、水素の生成を確認した。

⁸¹ 科学研究費助成事業「リポソームから毛を生やす」研究成果報告書



(a) 野生型、改良型を用いた実験手順、 (b) 繰り返し実験における水素発生量(黒)、グルコース消費量(グレー)

②科学技術の進歩への貢献

AtaA 分子の固体表面に対する非特異的相互作用について、接着メカニズム、さらに AtaA を介する微生物細胞の固定化メカニズムを明らかにすることに貢献した。また、AtaA のようなマルチドメイン構造蛋白質は、蛋白質化学の進展への寄与も見込まれる。

③社会・経済への波及効果

細胞触媒の固定は、環境負荷の少ない条件で効率よく化学薬品等を生産でき、化学産業からの二酸化炭素排出量の大幅削減が期待できる。また、AtaA ファイバーは蛋白質であるため、その遺伝子を改変することで、有用な機能性の毛で覆われた機能性被毛微生物を、自在に設計できる可能性があるため、多くの応用分野が開けていくものと期待できる。実際、多

くの企業とで共同研究を進め、特許出願も行っている。また 2017 年度には名古屋大学発ベ ンチャー株式会社フレンドマイクローブを起業した。

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

[1] Ishikawa M., Nakatani H., Hori K. "AtaA, a New Member of the Trimeric Autotransporter Adhesins from Acinetobacter sp. Tol 5 Mediating High Adhesiveness to Various Abiotic Surfaces", PLoS ONE, 2012, 7(11), e48830.
[2] Ishikawa M., Shigemori K., Hori K. "Application of the adhesive bacterionanofiber AtaA to a novel microbial immobilization method for the production of indigo as a model chemical", Biotechnology and Bioengineering, 2014, 111(1), 16-24.

[3] Nakatani H., Hori K. "Cell surface protein engineering for high-performance whole-cell catalysts", Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2017, 11(1), 46-57.

[4] Nakatani H., Ding N., Ohara Y., Hori K. "Immobilization of Enterobacter aerogenes by a trimetric autotransporter adhesin, AtaA, and its application to biohydrogen production", Catalysts, 2018, 8(4), 159.

⑤その他

堀は、2013 年度に日本生物工学会から、Evaluation of adhesiveness of Acinetobacter sp. Tol 5 to abiotic surfaces: Journal of Bioscience and Bioengineering vol. 113, no.6, p.719-725, 2012 に対して生物工学論文賞を受賞した。

3.1.12 分子応答性材料を用いたインテリジェントインターフェースの創製(宮田隆志)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

分子応答性ゲルの表面や界面を利用することによって、従来にないインテリジェントイ ンターフェースを創製し、新しいナノ界面制御材料の基礎と応用について研究することを 目的とした。特に、本研究課題では分子応答性ゲルから微粒子や薄膜、マイクロ流路バルブ などを作製し、標的分子を認識して構造変化する微粒子表面や薄膜表面を利用したセンシ ングシステム、微細ゲルを用いたマイクロ化学分析システム(μTAS)への応用を目指した。

②期間中の研究成果

(i)分子応答性ゲル微粒子、薄膜の認識応答挙動

シクロデキストリン(CD)導入ゲル微粒子は、内分泌攪乱化学物質の疑いのあるビスフェ ノール A(BPA)を認識して粒径変化する BPA 応答性(図 3-83 左)を示すことがわかった。ま た、分子インプリント法によって、表面プラズモン共鳴(SPR)センサーチップ表面に形成し た BPA インプリントゲル膜の膨潤率変化を調べた結果、BPA インプリントゲル膜が、BPA に 応答して収縮することが明らかとなった(図 3-83 右)。このような分子応答性ゲル微粒子や 薄膜は、環境センサーや環境汚染物質除去材料として有望であることがわかった^[1]。



図 3-83 標的分子に応答した変化⁸² (左)CD 導入ゲル微粒子の粒径変化 (右)BPA インプリントゲル薄膜、ノンインプリントゲル薄膜および PAAm (ポリアクリルアミド) ゲル薄膜の SPR⁸³変化

⁸² 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 21 年度終了研究課題-

⁸³ 表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance)

また、ポリアクリルアミドゲル膜の可逆的架橋点として抗原抗体複合体を導入すること により、標的抗原の存在を感知してネットワークが変化し、モデル薬物の透過を制御できる バイオコンジュゲート膜を調製した。このバイオコンジュゲート膜は緩衝液中でモデル薬 物を透過しなかったが、外部溶液中に抗原を添加するとモデル薬物を透過するようになっ た。また、外部溶液中の抗原濃度の増加に伴って薬物透過量も増加し、抗原に応答して薬物 透過量を制御できることがわかった(図 3-84)。したがって、抗原抗体複合体導入バイオコ ンジュゲート膜は、標的抗原を認識して薬物放出の 0N-OFF 制御できる自律応答型薬物放出 システムに利用可能であることが示唆された^[2]。



図 3-84 抗原抗体結合を導入したバイオコンジュゲート膜による抗原応答性薬物放出挙動

(ii)分子応答性ゲルによるマイクロ流路制御

マイクロ流路の所定部分に微細な分子インプリントゲルを合成し、マイクロ流路内に標 的分子を流した場合の流速変化を調べた結果、T字型流路で標的分子が存在するとゲルの 体積が変化し、流速が急激に変化することがわかった。したがって、標的分子の有無によっ て流路の開閉を制御できる自律応答型マイクロ流路バルブとして有望であることが示され た(図 3-85)^{[3],84}。



図 3-85 自律応答型マイクロ流路制御バルブの可能性^[3] (a) BPA 水溶液投入後の流量の変化、(b) 流量変化の概念図

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kawamura A., Kiguchi T., Nishihata T., Uragami T., Miyata T. "Target

^{84 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 21 年度終了研究課題-

molecule-responsive hydrogels designed via molecular imprinting using bisphenol A as a template", Chemical Communications, 2014, 50(76), 11101-11103.
[2] Miyata T., Asami N., Okita Y., Uragami T. "Controlled permeation of model drugs through a bioconjugated membrane with antigen - antibody complexes as reversible crosslinks", Polymer Journal, 2010, 42(10), 834-837.
[3] Shiraki Y., Tsuruta K., Morimoto J., Ohba C., Kawamura A., Yoshida R., Kawano R., Uragami T., Miyata T. "Preparation of molecule-responsive microsized hydrogels via photopolymerization for smart microchannel microvalves", Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36, 515-519.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

宮田は、科研費基盤研究(B)「生体分子応答性ゲルの合成とインテリジェント医用システ ムの構築」(2009年度~2011年度)での分子応答性ゲルの研究、科研費新学術領域研究(研究 領域提案型)「無機・金属ナノ粒子表面への分子応答性ゲル層の形成とその応答機能発現」 (2011年度~2013年度) では、無機ナノ粒子や金属ナノ粒子の表面上に原子移動ラジカル 重合(ATRP)法を用いて分子応答性ゲル層を形成し、革新的なスマート融合ナノ粒子の創成 を検討した。科研費基盤研究(B)「動的架橋構造を導入したスマートバイオマテリアルの創 成と医療応用」(2012年度~2014年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子応 答性ゲルを用いたスマート融合ナノマテリアルの創成と新機能発現」(2013年度~2014年 度)、科研費基盤研究(B)「動的架橋ゲルを用いた時空間制御型スマート医用システムの創出」 (2015年度~2017年度)で、分子応答性ゲルを用いた革新的医療システムの構築等を目指し た。また、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「生体分子応答性ゲルを用いたマイクロ アクチュエータシステムの構築」(2015年度~2016年度)では力学的応答挙動を用いた研究 を進めた。

一方、高分子材料、新規なゲルの創出を目的として、科研費挑戦的萌芽研究「室温で液晶 性を示す両親媒性高分子の合成と水中での自己集合体形成」(2011 年度~2012 年度)、科研 費新学術領域研究(研究領域提案型)「光応答性を示す柔軟な元素ブロック高分子の設計と その表面パターニング特性」(2013 年度~2014 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案 型)「光応答性元素ブロック高分子の表面パターニング特性とデバイス応用」(2015 年度~ 2016 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「分子複合体を可逆架橋とした形状記憶ゲルの設計と分 子応答形状記憶特性」(2017 年度~2018 年度)で、研究をさらに進めている。これらの助成 金の関連を図 3-86 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を次項以下に示す。

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
		TT 가 분위 문	8									
		〒5574911月1中					1011 冗終」					
				>←								\rightarrow
さきがけ(界面の構	造と制御)									
分子応答	性材料を	・用いたイ	ンテリジ	ェントイ	ンターフ	'ェースの	創製					
	<u>応用·展</u>	開	基盤研究	(B)								
			生体分·	子応答性	ゲルの合	成とインテ	・リジェント	·医用シス·	テムの構築	える		
				/m +4% ∧	新字術領	<mark>頃</mark> てまま。	のハフウ	ᄷ	尿のマナ	しての亡く	* +4% 4K 3 % T	
				# 俄・	を属ナノ粒	十衣田へ		合性ケル	僧の形成	とその心得	合機能充力	兌
					動 的如:	本盤切力	<u>、(D)</u> 道 入 たっつ	マートバ	イオマテロ	マルの創	成と医療の	た田
					到时不	1回1円2日で:	等人したり	「「」		ノノレリアに	えこ(四)泉川	ഗന
					分子応	」 答性ゲル	を用いたこ	スマート融	合ナノマテ	リアルの	創成と新札	畿能発現
					,, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				基盤研究	(B)		
					動的架	橋ゲルを	用いた時2	空間制御費	レスマート	医用シス	テムの創出	Ľ
									新学術領	域		
					生体分	子応答性	ゲルを用し	いたマイク	ロアクチェ	ュエータシン	ステムの権	冓築
	<u></u>	1.451			Lu, where the							
	高分子和	<u>オ料、ゲ</u> ノ	レの創出		挑戰的萌]芽研究					± = # .	/1 m/ P
					至温で	液晶性を	ホテロ税知	保性局分- 54-7	Fの合成と	:水中での	目己集合	体形成
				业内体	州たテオ	 矛動たニョ	<mark>新子111] まづっぃん</mark>	1 現 古ムヱの	ホキレスの	りまあパな	<u>, ヽ , バ</u>	╟╧╟┼
				九心合	ほど小りき	未戦なルジ	&ノロック 	向力丁の	設計とてい	り衣画へり i は		1寸1土
					光広答	 仕元素ブ	ー ロック高分	Ⅰ ♪子の表面	<mark>利ナ門県</mark> iパターニ	シグ特性と	ーデバイス	応用
					<u>, очо</u> , Ц						挑戦的萌	芽研究
				分子複	合体を可え	逆架橋とし	た形状記	。 憶ゲルの	設計と分	子応答形	状記憶特	性
				図 3-	-86 助	」成金獲	得状況					

(i)分子応答性ゲル微粒子、分子応答性薄膜、分子応答性ゲル材料

科研費基盤研究(B)「生体分子応答性ゲルの合成とインテリジェント医用システムの構築」 (2009 年度~2011 年度)では、糖鎖結合タンパク質のレクチンと側鎖糖含有高分子との複合 体を可逆的架橋点として利用することによって、グルコース応答性ナノ粒子を合成した。こ の粒子は、異なる単糖のガラクトースが存在しても粒径変化しないが、グルコースが存在す るとその濃度に依存して粒径が増加した(図 3-87)。このような標的生体分子に応答して粒 径変化する生体分子応答性ナノ粒子は、疾病シグナルとなるマーカー分子に応答して薬物 放出するドラッグデリバリーシステム(DDS)への応用が期待できる^[1]。



図 3-87 グルコース応答性ナノ粒子のグルコース認識応答挙動[1]

また、原子移動ラジカル重合(ATRP)法を用いて SPR センサーチップ表面上に標的生体分

子リガンドを導入した生体コンジュゲートゲル層を形成させ、標的生体分子がゲル内に吸着されると SPR シグナルが変化し、センサーとして利用できることを明らかにした⁸⁵。さらに、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子応答性ゲルを用いたスマート融合ナノマテリアルの創成と新機能発現」(2013 年度~2014 年度)では、ATRP 法を用いて表面プラズモン共鳴(SPR)センサーの金チップ表面にレクチン応答性ゲル層を形成させ、レクチンに応答した SPR シグナル変化を確認した(図 3-88)⁸⁶。さらに、無機ナノ粒子表面にシクロデキストリン含有ゲル層を形成させ、標的分子に応答して粒径変化する分子応答性有機-無機ハイブリッドナノ粒子の設計にも成功した⁸⁷。



図 3-88 ATRP 法による SPR チップ表面上でのレクチン応答性ゲル層の形成と応答挙動⁸⁸

科研費基盤研究(B)「動的架橋構造を導入したスマートバイオマテリアルの創成と医療応用」(2012年度~2014年度)、科研費基盤研究(B)「動的架橋ゲルを用いた時空間制御型スマート医用システムの創出」(2015年度~2017年度)では、末端にビオチンを導入した4分岐ポリエチレングリコールを合成し、アビジン存在下でのゲル化を確認した。これにフリーのビオチンを添加すると再びゾル状態へと変化した(図 3-89)^[2]。したがって、標的分子に応答してゾルーゲル相転移する刺激応答性ポリマーの設計が可能となった。



図 3-89 ビオチン化 4 分枝 PEG の分子応答性ゾルーゲル相転移挙動^{[2],89}

⁸⁵ Kuriu Y., Ishikawa M., Kawamura A., Uragami T., Miyata T. "SPR signals of three-

dimensionally antibody-immobilized gel layers formed on sensor chips by atom transfer radical polymerization", Chemistry Letters, 2012, 41, 1660-1662.

⁸⁶ Kuriu Y., Kawamura A., Uragami T., Miyata T. "Formation of molecularly imprinted hydrogel thin layers with lectin recognition sites on SPR sensor chips by atom transfer radical polymerization", Chemistry Letters, 2014, 43(6), 825-827.

⁸⁷ Kawamura A., Katoh T., Uragami T., Miyata, T. "Design of molecule-responsive organicinorganic hybrid nanoparticles bearing cyclodextrin as ligands", Polymer Journal, 2015, 47, 206-211.

^{**} 科研費成果報告書「生体分子応答性ゲルの合成とインテリジェント医用システムの構築」

⁸⁹ 科研費成果報告書「動的架橋構造を導入したスマートバイオマテリアルの創成と医療応用」

また、光二量化基を導入したポリジメチルシロキサン(PDMS)誘導体フィルムを調製し、 光照射によって弾性率が異なる表面パターンを形成させた。この表面で細胞培養すると光 照射していない領域に細胞が集まり、明確な細胞パターンが形成された。パターニングさ れた細胞培養基材の開発に繋がる可能性があることが示唆された。

さらに、リガンドとしてシクロデキストリン(CD)を用い、鋳型分子としてモデル薬物を利 用した分子インプリント法によりポリペプチドゲル内に動的分子認識サイトを形成させた。 pH 変化によってポリペプチド鎖がランダムコイルからα-ヘリックスへと構造転移し、それ に伴ってモデル薬物に対する結合能も変化した(図 3-90)。このことは、pH 変化によって薬 物放出を 0N-0FF 制御できることに繋がることがわかった^[3]。



図 3-90 分子認識ポリペプチドゲルの pH 応答分子認識能とモデル薬物放出制御^[3]

(ii)力学的応答举動

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「生体分子応答性ゲルを用いたマイクロアクチ ュエータシステムの構築」(2015年度~2016年度)では、ポリアクリルアミド(PAAm)ゲル層 の片面上で、リガンドとしてシクロデキストリン(CD)、鋳型分子としてビスフェノール A(BPA)を用いた分子インプリント法により BPA 応答性ゲル層を形成させた。この2層ゲル の構造を最適に設計したところ、BPA 水溶液中で一方向に曲がる明確な屈曲挙動を示した。

また、流路内に応答膨潤型のグルコース応答性ゲルと応答収縮型のタンパク質応答性ゲルを調製したマイクロ流路に、グルコースあるいはタンパク質(レクチン)を流すと、グルコース応答性ゲルでは流量が減少し、タンパク質応答性ゲルでは流量が増加した(図 3-91)。 したがって、グルコース応答性ゲルは標的分子に応答して自律的にクローズするマイクロバルブ、タンパク質応答性ゲルはオープンするマイクロバルブとして利用できることがわかった。このことにより、自律応答型マイクロ流路制御バルブとして利用できることが明らかとなった⁹⁰。

⁹⁰ Hirayama M., Tsuruta K., Kawamura A., Ohara M., Shoji K., Kawano R., Miyata T. "Design of protein-responsive micro-sized hydrogels for self-regulating microfluidic systems", Journal of Micromechanics and Microengineering, 2018, 28, 034002(7pp).



図 3-91 タンパク質応答性ゲルによる自律応答型マイクロ流路制御バルブの可能性 (a)レクチン水溶液投入後の流量の変化、(b)流量変化の概念図

(ⅲ)高分子材料、ゲルの創出

科研費挑戦的萌芽研究「室温で液晶性を示す両親媒性高分子の合成と水中での自己集合 体形成」(2011 年度~2012 年度)では、疎水性メソゲン基⁹¹と親水性ポリエチレングリコー ル鎖とをポリメチルシロキサンの側鎖に導入することにより、 室温付近で液晶性を示す新 規な両親媒性液晶高分子(PEG-g-LCP)を合成し(図 3-92 左)、水中における高分子ミセル形 成を検討した。その結果、合成した両親媒性高分子はメソゲン基含有率に依存して室温付近 で液晶状態となることがわかった(図 3-92 右)。液晶-等方相転移温度で薬物放出が大きく 変化することから、温度変化により薬物放出制御できる DDS キャリアとしての応用が期待 できる。



図 3-92 両親媒性液晶高分子 (PEG-g-LCP)⁹² (左)合成経路、(右上)PEG-g-LCP からなる自己集合体の TEM 写真(a) と AFM 写真(b) (右下)PEG-g-LCP の自己集合による液晶高分子ミセルの形成

また、poly(N-isopropylacrylamide)をATRP法によって調整したゲルは、フリーラジカル

⁹¹ 液晶性を発現するための、芳香環を有するなど、剛直かつ配向性を有する官能基(原子団)の一般的名称 ⁹² 科学研究費助成事業「室温で液晶性を示す両親媒性高分子の合成と水中での自己集合体形成」研究成果 報告書

重合によって調整されたものに対し、弾性率、ゲルの水分率の温度依存性が大きく異なり、 この違いがゲルのネットワーク構造に由来することを見出した⁹³。

さらに、大気中に気体状態で存在する水(湿気)を吸収(吸湿)し、わずかに温度を上昇させ るだけで液体状態の水に変化させることができるスマートゲル(温度応答性ゲル)の開発に 成功した(図 3-93)。これは空気中でのスマートゲルの新しい応用であり、従来の除湿機と は全く異なる原理に基づく技術として、省エネルギーな材料システムへの様々な応用展開 が期待できる^[4]。



図 3-93 温度応答性ゲルによる吸湿・放水原理と吸湿ゲルからの水の滲み出し挙動^[4]

②科学技術の進歩への貢献

分子インプリント法、ATRP 法等を用いて、標的分子に応答して膨潤、ゾル状態からゲル 状態への変化等を起こす新規な高分子を設計・実証し、分子応答性ゲル技術の多岐に亘る 展開を行った。

③社会・経済への波及効果

分子応答性ゲルを用いたドラッグデリバリーシステム、センサー表面への薄膜形成によ る環境センサーへの応用、μTASシステムへの展開等が期待される。また民間企業との共 同研究により、吸湿して、わずかな温度変化によって液体状態の水に変化させる"スマー トゲル"の開発に成功し、従来の除湿機よりも省エネルギーな材料システムとして、様々 な応用展開が期待されている^{94,[4]}。

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

[1] Kawamura A., Hata Y., Miyata T., Uragami T. "Synthesis of glucose-responsive bioconjugated gel particles using surfactant-free emulsion polymerization", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 99, 74-81.

⁹³ Norioka C., Kawamura A., Miyata T. "Mechanical and responsive properties of temperatureresponsive gels prepared *via* atom transfer radical polymerization", Polymer Chemistry, 2017, 8(39),6050-6057.

⁹⁴ 関西大学プレスリリース、2018 年 6 月 21 日、「空気中の湿気を集め、液体状態の水に変化させる省エ ネルギー材料"スマートゲル"を開発!」http://www.kansai-

u.ac.jp/global/guide/pressrelease/2018/No24.pdf

[2] Norioka C., Okita K., Mukada M., Kawamura A., Miyata T. "Biomolecularly stimuli-responsive tetra-poly(ethylene glycol) that undergoes sol-gel transition in response to a target biomolecule", Polymer Chemistry, 2017, 8(41), 6378-6385.

[3] Matsumoto K., Kawamura A., Miyata T. "Conformationally regulated molecular binding and release of molecularly imprinted polypeptide hydrogels that undergo helix-coil transition", Macromolecules, 2017, 50(5), 2136-2144.

[4] Matsumoto K., Sakikawa N., Miyata T. "Thermo-responsive gels that absorb moisture and ooze water", Nature Communications, 2018, 9, 2315.

⑤その他

宮田は、2014年度に日本学術振興会から、平成26年度科学研究費審査委員表彰を受賞している。

3.1.13 細胞膜の界面分子構造と機能性の解明(叶深)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題のねらいは、細胞膜の構造解明とその機能性について分子レベルでの解明を 目指し、界面や表面での分子構造及びその対称性の変化に極めて敏感である二次非線形振 動分光法である和周波発生(Sum Frequency Generation, SFG)分光法(図3-94上)を用いて、 細胞膜表面の分子構造の直接観察を検討することにある。さらに、分子構造の観点から細胞 膜の機能性とその発現機構を理解するとともに、将来、界面構造制御による細胞膜の機能性 制御や新規生体材料の創製を目指した。

②期間中の研究成果

(i)二重共鳴ブロードバンド SFG 計測システム構築

高感度で細胞膜界面の分子構造をその場で計測するために、分子の振動準位励起と電子 準位励起による二重共鳴効果を利用できるブロードバンドSFG計測システムを、様々な予備 検討の結果を経て構築した(図3-94下)。



(下)二重共鳴ブロードバンド和周波発生(SFG)計測システムのブロック図95

⁹⁵ 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 --平成 21 年度終了研究課題--

(ii)脂質二分子膜の構築と評価

細胞膜の基本モデルとして LB 法により一層目にジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC)を、また二層目に重水素置換した DPPC-d75 を用いて作製した二分子膜(H/D)につい て SFG スペクトルを測定した。このスペクトルから DPPC と DPPC-d75 分子は all-trans コ ンフォメーションを取り、基板表面に秩序的に配向していることが、また、基板から観測さ れた僅かな SFG 非共鳴バックグランド信号の位相から、一層目と二層目にある DPPC 分子末 端のメチル基の配向は逆であることが分かった。干渉モデル計算と解析により、脂質二分子 膜の界面構造を分子レベルで評価可能とした^{[1], [2]}。

また、一定速度(0.5℃/min)での昇温及び降温過程における、DPPC H/D の SFG スペクトルの温度依存性を連続的に記録した。

昇温に伴う SFG 信号強度の挙動から、脂質二分子膜のフリップ・フロップ⁹⁶による一次反応は、温度上昇とともに反応速度も大きく増加することが分かった。また、SFG 信号がピークとなる温度は、DPPC の相転移温度(Tg)に近いことが分かった。このように、SFG により、脂質二分子膜の相転移温度を直接に測定できるのみならず、温度変化とともに連続的に記録された SFG スペクトルから、相転移過程における二分子膜内における脂質分子の構造変化を詳細に議論できることが分かった。

(iii)機能性生体分子との相互作用に伴う脂質二分子膜の構造変化

合成抗生物質分子および脂質分子の、加水分解酵素ホスホリパーゼ PLA2 との相互作用に 伴う脂質二分子膜の界面分子構造変化およびその反応機構について、SFG 分光法により調べ た^[3]。これらの実験結果から、PLA2 による脂質二分子膜の加水分解反応は膜の表面層から スタートし、反応した表面層にある脂質分子の生成物が表面から離れると同時に、二層目に ある脂質分子が速やかに表面層に反転し、反応に参加する機構を提案した(図 3-95)。



図 3-95 加水分解酵素のホスホリパーゼ PLA2 による脂質二分子膜の加水分解の反応機構⁹⁷

⁹⁶ フリップフロップ(flip-flop)は、二進法の基本である1ビットの情報を一時的に"0"または"1"の状態として保持する(記憶する)ことができる論理回路で、順序回路の基本要素である。

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

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Tong Y., Zhao Y., Li N., Osawa M., Davies P.B., Ye S. "Interference effects in the sum frequency generation spectra of thin organic films. I. Theoretical modeling and simulation", Journal of Chemical Physics, 2010, 133(3), 34704.

[2] Ye S., Osawa M. "Molecular structures on solid substrates probed by sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy", Chemistry Letters, 2009, 38(5), 386-391.

[3] Tong Y., Li N., Liu H., Ge A., Osawa M., Ye S. "Mechanistic studies by sumfrequency generation spectroscopy: Hydrolysis of a supported phospholipid bilayer by phospholipase A2", Angewandte Chemie - International Edition, 2010, 49(13), 2319-2323.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

叶は本研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「表面増強和周波発生分光法の開発と電極溶液 界面への応用」(2009年度~2010年度)では、固液界面に SFG 分光法を適用させた研究を行 った。

本研究の発展として科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「不斉界面の構築とキラリ ティ評価」(2010年度~2011年度)、科研費学術領域研究(研究領域提案型)「不斉材料界 面構造の評価と構築」(2012年度~2014年度)で、不斉表面・界面のキラリティの高感度検 出及び分子配向の決定を、SFG振動分光法とAFMによって実現することを目指した。

さらに科研費基盤研究(B)「細胞外基質と接する脂質二分子膜の界面構造と機能性発現との関係解明」(2011年度~2013年度)では、細胞外基質 ECM の機能性をもつとされる生体適合性材料の界面分子構造について、SFG 振動分光法や AFM などの表面科学的手法により分子レベルで解析し、その機能性発現の機構理解と制御を試みた。これらの助成金の関連を図 3-96 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-96 助成金獲得状況

科研費挑戦的萌芽研究「表面増強和周波発生分光法の開発と電極溶液界面への応用」 (2009 年度~2010 年度)では、固液界面に SFG 分光法を適用させるために、内部全反射表面 増強 SFG 計測の試みと、金属ナノ粒子構造の影響について理論と実験の両面から調べ、高感 度での電極溶液界面における分子構造のその場計測の実現を目指した。薄膜系の界面から 発生する SFG 信号を定量的に解析するために、界面電場を取り扱う多層界面モデルを構築 し、それぞれの SFG スペクトルの定量的シミュレーションを行った。このモデル計算結果に よると、SFG の信号強度とスペクトル形状は、基板と単分子膜の間にある誘電膜(酸化物、 金属ナノ粒子または高分子材料等)の膜厚及び屈折率により著しく影響されることが解明 された⁹⁸。これらの結果に基づき、金基板表面における有機薄膜の定量処理が初めて可能と なった。

科研費新学術領域提案型「不斉界面の構築とキラリティ評価」(2010年度~2011年度)で は、キラリティ測定のために最適化されたブロードバンド SFG 計測システムを用い、ビナフ トール系キラル分子のキラリティの違いの SFG スペクトルに与える影響について検討した。 R体とS体の SFG スペクトルのピークの向きが完全に逆であること、ラセミ膜ではその差分 が非常に小さいことから、SFG分光によりキラリティの検出が可能であり、リン脂質系キラ ル分子でも、SFGキラル信号が検出できることを見出した。これを利用して、種々のキラル 組成の脂質二分子膜の加水分解に伴う膜表面の構造変化について調べ、酵素反応の速度制 御や反応機構理解に貢献できた。

科研費基盤研究(B)「細胞外基質と接する脂質二分子膜の界面構造と機能性発現との関係 解明」(2011年度~2013年度)では、細胞外基質(ECM)の機能性発現を界面分子構造の観点から理解するために、シクロデキストリンを含むポリロタキサン超分子(図 3-97)など ECM の 機能性をもつとされる生体適合性材料の界面分子構造について、SFG 振動分光法や AFM など の表面科学的手法により、分子レベルで解析し、その機能性発現の機構理解と制御を検討し た。



図 3-97 ホストとゲストからなるポリロタキサン超分子⁹⁹

⁹⁸ Tong Y., Zhao Y., Li N., Osawa M., Davies P.B., Ye S. "Interference effects in the sum frequency generation spectra of thin organic films. I. Theoretical modeling and simulation", Journal of Chemical Physics, 2010, 133(3), 34704.

⁹⁹「細胞外基質と接する脂質二分子膜の界面構造と機能性発現との関係解明」科研費報告書

具体的には、ポリロタキサン超分子(図 3-97)のα-CD 環にメトキシ基を導入することで 認められる血小板の付着状態の著しい改善効果を明確にするために、図 3-98 に示す構造を 持ったポリロタキサン超分子の誘導体の界面構造を SFG 振動分光法によって詳細に調べた (図 3-99)。この結果、空気中では界面構造の大きな相違はなかったが、水溶液中では OME 分 子のみ、膜表面にあるカルボニル基の水素結合が観察された(図 3-99b)^[11]。これは、メトキ シ基が疎水側鎖と作用し、OME 超分子表面において、集合体が形成され、表面形状も大きく 変化したことが示唆された。



図 3-98 ランダム共重合体およびポリロタキサンの分子構造



図 3-99 (a) 空気中および(b) 水中における各ポリロタキサン超分子の SFG スペクトル

科研費新学術領域提案型「不斉材料界面構造の評価と構築」(2012 年度~2014 年度)では、 キラリティ測定のためにブロードバンド SFG 計測システムの最適化を行った。ビナフトー ル系(BN)キラル分子については、偏光制御でアキラル SFG 信号との干渉により、R 体と S 体 の BN 分子のキラリティを区別できた。細胞膜の骨格構造となる(L)または(D)のジパルミト イルホスファチジルコリン(DPPC)の脂質分子については、L 体と D 体の DPPC のキャスト膜 から強いキラル SFG 信号が観測できるとともに、キラリティを区別することもできた。 本研究領域のメンバーである工学院大学先進工学部の吉田直哉との共同研究で、生分解 性の 4 級アンモニウム基を持つカチオン性界面活性剤のモノレイヤー構造および形態構造 を、π-A 曲線¹⁰⁰、表面ポテンシャル、AFM、XPS、SFG 振動スペクトロスコピーで体系的に調 べた(図 3-100)^[2]。水層への添加剤の影響については、界面活性剤の静電反発力とアルキル 鎖のフレキシブル性との関係で考察した。この結果は、生分解性の4級アンモニウム基を持 つカチオン性界面活性剤の特性におよぼす構造の関係を理解する上で重要な知見を与える。



図 3-100 (a) カチオン性界面活性剤の π-A 曲線、(b)、(c) 水層への添加剤添加の模式図

細胞膜のモデルを考える上で基礎となる支持二重層(SBMs)の生成、構造について SFG 振動分光法を用いて検討した。SBMs としては、11-mercapto-undecanoic acid (MUA)で覆われた金基板に、図 3-101 に示すように、N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide (EDC)、N-hydroxysuccinimide (NHS)を順次処理することによって phospholipid dipalmitoyl phosphatidylethanolamine (DPPE)層を設け、上層は、小胞融合法 (VF)もしくは、Langmuir-Blodgett (LB) 堆積法によって設けられた。秩序だった、生物学的に意味のある脂質二重層は、上層がLB 堆積によって得られることが SFG 振動分光によって分かった^[3]。



図 3-101 DPPE 層作成スキーム

¹⁰⁰ 単分子膜の一分子あたりの面積(分子占有面積、A)と、水面と単分子膜の表面張力の差(表面圧、π)との曲線。

SFG 振動分光法によって、Li イオン電池に使われる dimethyl carbonates (DMC) および propylene carbonate (PC)溶剤の炭素薄膜への吸着構造を X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)と共に調べた(図 3-102)。PC は、DMC に比べて優先的に炭素表面に吸着し、Li イオン電池の電解液の添加剤として使われる vinylene carbonates (VC)、fluoroethylene carbonates (FEC)は、PC と同じ吸着レベルであった。固体電解相(SEI)の形成における添加剤の異なった役割を有機カーボネート溶液との比較で検討した。この研究は、界面の挙動、ひいてはLi イオン電池のアノード上の SEI 形成についての理解、コントロールに対して、基本的かつ実用的な意味を持つと考える^[4]。



図 3-102 カーボン薄膜の SFG その場測定のためのセル

②科学技術の進歩への貢献

SFG 振動分光法を進化させることで、脂質二重層等の有機薄膜の評価方法としての有効性を実証してきた。このため、生体細胞膜をはじめとする幅広い分野での界面の理解のための評価方法として今後も大きな期待が持たれている。

③社会・経済への波及効果

生体細胞膜以外にも、Li イオン電池に使われる炭素薄膜の解析にも展開しており、幅広 い分野で界面の挙動を明確にすることで、医学、エネルギー等のイノベーションに寄与す ると考える。

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

 [1] Ge A., Seo J.-H., Qiao L., Yui N., Ye S. "Structural Reorganization and Fibrinogen Adsorption Behaviors on the Polyrotaxane Surfaces Investigated by Sum Frequency Generation Spectroscopy", ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(40), 22709-22718.

[2] Ge A., Peng Q., Wu H., Liu H., Tong Y., Nishida T., Yoshida N., Suzuki K., Sakai T., Osawa M., Ye S. "Effect of functional group on the monolayer structures of biodegradable quaternary ammonium surfactants", Langmuir, 2013,

29(49), 14411-14420.

[3] Casford M.T.L., Ge A., Kett P.J.N., Ye S., Davies P.B. "The structure of lipid bilayers adsorbed on activated carboxy-terminated monolayers investigated by sum frequency generation spectroscopy", Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(12), 3335-3345.

[4] Peng Q., Liu H., Ye S. "Adsorption of organic carbonate solvents on a carbon surface probed by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy", Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 800, 134-143.

⑤その他

叶は、2005年2月に、「固液界面の原子・分子レベルでの構造解析と機能制御」で、日本 化学会北海道支部 奨励賞、2009年2月に、「SFG 分光を用いた表・界面の解析」で、日本 分析化学会北海道支部 北海道分析化学賞受賞をそれぞれ受賞している。

3.1.14 固液界面におけるダイナミックな相互作用の制御(吉田直哉)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究は、固液界面に働く相互作用の理解を深めるとともにその新しい応用分野開拓を 目指し、基盤研究としての微小あるいは微量の表面変化による固液界面でのダイナミック な相互作用制御・スイッチングと、その応用技術としての濡れ性変化による微小流体運動制 御および濡れ性変化を検出方法とした分子認識・センシング技術開発を行い、より精密に相 互作用を制御した固液界面を設計・構築する指針の獲得を目的とした。特に動的な濡れ性・ 水滴除去性については未解明な点が多く、水滴が滑り落ちる角度(転落角;図 3-103 右)や滑 り落ちる速度(転落速度・加速度;図 3-103 右)を予測し材料設計することが難しいなどの点 から注目した。

②期間中の研究成果

固液接触界面の面積に依存するかたちで、傾斜面上での水滴の移動速度は速くなった。また、ODS (octadecyltrimethoxysilane)と APS (aminopropyltriethoxysilane)からなる2成分での表面について、表面粗さの効果を含めて検討を行ってきた結果、表面粗さはその形状にも依存する一方で、成分ごとの界面の相互作用を反映して動的撥水性が変化すること、また各成分の表面分布の様子にも依存していることが示唆される結果を得た^[1]。具体的には、オクタデシル基の酸化分解の進行とともに、水滴の転落角度はほとんど変化せず、転落加速度のみが単調に減少することがわかった(図 3-103)。単分子膜系の場合には、水滴転落角には組成的な不均一性よりも表面粗さの効果が大きいことを示唆している。



^{101 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成21年度終了研究課題-



図 3-104 親水性表面(左)および撥水性表面(右)上での転落運動中の内部流動。中央の黒矢印 は転落運動方向¹⁰²

水滴の内部流動の水滴落下速度への影響を求めるために、蛍光粒子を含有させた水滴の 内部流動を、シート状のレーザー光を用いて観察した。等速度的な転落を示すやや親水的な 表面(水接触角が 90 度以下)においてはほぼ完全に転がりとなり、小さな液滴内部で複数の 渦を巻くなどして発生する内部流動が複雑になることがわかった(図 3-104)。つまり内部流 動によるエネルギー損失が水滴の転落(加)速度を決める要素の一つになっていることがわ かった^[2]。

また親水性・疎水性の2種類のシランからなる混合自己組織化単分子膜(混合 SAM)を作製 し、それぞれの SAM への取り込まれ方の違いやその表面の状態を和周波発生分光法などの 手法を用いて研究した。その結果、親水性のシランのほうが混合 SAM への取り込みの早いこ となどがわかった。また水中での測定から、作製した混合 SAM の帯電状態の pH 依存性を明 らかにした^[3]。

③研究成果に関連した主要な成果論文リスト(3報以内)

[1] 吉田直哉,渡部俊也. "撥水材料の静的撥水性と動的撥水性",表面技術,60(1),2009, 9-15.

[2] Suzuki S., Nakajima A., Sakurada Y., Sakai M., Yoshida N., Hashimoto A. Kameshima Y.,Okada K. "Mass Dependence of Slipping/Rolling Ratio in Sliding Acceleration of Water Droplets on a Smooth Fluoroalkylsilane Coating", Journal of Japan Society of Colour Materials, 2009. 82. 3-8.

[3] Tong Y., Tyrode E., Osawa M., Yoshida N., Watanabe T., Nakajima A., Ye S. "Preferential adsorption of amino-terminated silane in a binary mixed selfassembled monolayer", Langmuir, 2011, 27(9), 5420-5426.

^{102 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成21年度終了研究課題-

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

吉田は、科研費基盤研究(C)「表面ナノ構造が動的濡れ性に及ぼす影響」(2014 年度~2016 年度)では、本研究課題の継続を行っている。これらの助成金の関連を図 3-105 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-105 助成金獲得状況

科研費基盤研究(C)「表面ナノ構造が動的濡れ性に及ぼす影響」(2014 年度~2016 年度)で は、規則正しい凹凸構造を有する SiO₂薄膜を、二次元コロイド粒子膜をテンプレートとし、 そこへゾルゲル法で SiO₂薄膜をコートする方法で作製した。その薄膜の静的・動的濡れ性 を調べた結果、粗さのサイズへの依存性が明らかとなり(図 3-106)、3 相界面でのピン留め 効果が動的濡れ性に大きな影響を与えていることが分かった^[1]。



図 3-106 実測した接触角とモデルを用いて算出した接触角の、固体表面積比との関係

また、Ag-nanoparticles (Ag-NP)/TiO2 薄膜フィルムの methylene blue (MB)水溶液 で、脱色光触媒反応について検討している。この 100nm のフィルムは、molecular precursor method (MPM) 法によって空気中、 600 °C で作製された (図 3-107)。脱色反応 は、Ag の割合が 40mo1%以下であれば、可視光では進行しないが、UV 光では進行する。Ag の割合が 50 mo1%以上であれば、可視光でも反応が進む。この反応性は、Ag-NP の導電 性、局在表面プラズモン共鳴¹⁰³、表面プラズモン共鳴に影響を受けている。組成物の薄膜 フィルムの光応答レベルも Ag の含有量に応じた電子伝導性に対応していると考えられた ^[2]。



図 3-107 種々の Ag 濃度の Ag-NP/TiO2 薄膜フィルムの SEM 像

生分解性の 4 級アンモニウム基を持つカチオン性界面活性剤のモノレイヤー構造および 形態構造を、π-A 曲線¹⁰⁴、表面ポテンシャル、AFM、XPS、SFG 振動スペクトロスコピーで体 系的に調べた(図 3-108)^[3]。水層への添加剤の影響については、界面活性剤の静電反発力と アルキル鎖のフレキシブル性との関係で考察した。この結果は、生分解性の 4 級アンモニウ ム基を持つカチオン性界面活性剤の特性におよぼす構造の関係を理解する上で重要な知見 を与える。

¹⁰³ 表面プラズモン共鳴(略称:SPR)は、入射光によって誘導される固体あるいは液体中の電子の集団振動である。共鳴条件は、光量子(フォトン)の周波数が、正電荷の原子核の復元力に対して周期的に振動する 表面電子の自然周波数と一致する時に達成される。

¹⁰⁴ 単分子膜の1分子あたりの面積(分子占有面積、A)と、水面と単分子膜の表面張力の差(表面圧、π)との曲線。



図 3-108 (a) カチオン性界面活性剤の π-A 曲線、(b)、(c) 水層への添加剤添加の模式図

さらには、福島の原発事故を受けて、ヨウ素を集め、ガラス化する方法について検討した 結果、大きな表面積を持つ Mg 化合物は 1g あたり 2.23g のヨウ素を吸着した(図 3-109)。ま た、MgO-P₂O₅ガラスとともにガラス化を試みた結果、一部のヨウ素がガラス化されることが 分った^[4]。



図 3-109 時間によるヨウ素の吸着量推移

②科学技術の進歩への貢献

よく見られる現象であるが未解明な点が多い動的濡れ性、水滴除去性について研究を行い、表面粗さ、水滴の内部流動の影響につき幾つかの知見が得られた。また光反応活性を 有する Ag ナノ粒子を含有する薄膜フィルムや、生分解性カチオン性界面活性剤のモノレ イヤー構造の、組成と特性との関連についても重要な知見を得た。

③社会・経済への波及効果

界面についての知見をベースに、生分解性界面活性剤の機能と構造の関係、福島原発に

係るヨウ素の吸着法の研究、光触媒反応の研究を継続して進めている。

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

[1] Yoshida N., Yokonishi R., Imai T., Nakamura Y., Kadokura R., Tong Y., Ye S., Watanabe T., Okura T. "Hydrophobic Surface Modification of Stainless Steels", Journal of Society of Inorganic Materials Japan, 2015, 22, 19-23.
[2] Daniel L.S., Nagai H., Yoshida N., Sato M. "Photocatalytic activity of visresponsive Ag-nanoparticles/TiO2 composite thin films fabricated by molecular precursor method (MPM)", Catalysts, 2012, 3(3), 625-645.
[3] Ge A., Peng Q., Wu H., Liu H., Tong Y., Nishida T., Yoshida N., Suzuki K., Sakai T., Osawa M., Ye S. "Effect of functional group on the monolayer structures of biodegradable quaternary ammonium surfactants", Langmuir, 2013, 29(47), 14411-14420.

[4] Yoshida N., Kadokura R., Watanabe K., Awata K., Ishida A., Okura T.

"Evaluation of iodine-adsorption on magnesium compounds toward fixing of radioactive iodine", Key Engineering Materials, 2014, 617, 201-204.

⑤その他

吉田は、2016 年度に日本無機リン化学会から、リン酸カルシウム系新規光触媒材料に関する研究について日本無機リン化学会創立 30 周年記念特別奨励賞を受賞している。

3.2 2007年度採択研究課題

3.2.1 電極ギャップに発現する単分子ダイナミックス(大島義文)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、分子のコンダクタンスを測定しながら、分子が挟まれた電極ギャップの 構造や形状、さらには、電極との界面構造を原子レベルで明らかにすることにより、接点構 造とコンダクタンスの関係を明らかにすることを目的とした。

分子伝導を解明するため、超高真空を維持できる透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)を用いる。 また室温では伝導測定等に困難が生じると想定されるので、透過型電子顕微鏡用の液体窒 素冷却 STM ホルダーを新たに開発することを計画した。

②期間中の研究成果

開発した液体窒素冷却ホルダーを備えたUHV-TEM装置を用いた実験を行い、150Kにおい ても金(001)薄膜の2Åの格子縞を観察できることを確認した。この像は、室温で得られる 像と比べてもほとんど遜色なかった。金電極間に電圧を印加しながら、可動電極を固定電 極に近付けると(ギャップ距離1nm程度)、金表面に付着したコンタミネーションがギャッ プ内に集まり、印加電圧0.5Vにおいて、グラファイト化することによりナノチューブが生 成する^[1]。さらに、印加電圧をあげると、先端部分が電極と接合したナノチューブがら、 閉殻であるフラーレンに構造変化したことがわかった。このフラーレンは、サイズが 1.2nmであり、 C₁₈₀フラーレン分子の理論値と一致することから、 C₁₈₀と見積もった。図3-110は、それぞれ異なる電極形状でフラーレンを挟んだ場合のコンダクタンスである。上 図は、フラーレンをエッジに挟んだ場合である。コンダクタンスの値は、金(111)表面 > エッジ > 微斜面 の順になっており、表面形状による違いはあるが、これまでに理論計 算から指摘されているような表面形状によるコンダクタンスの大きな違いがないことがわ かった^[2]。



図 3-110 (左)エッジに挟まれたフラーレン分子のコンダクタンスヒストグラム

(右) 微斜面に挟まれたフラーレン分子のコンダクタンスヒストグラム¹⁰⁵

図 3-111 左は、印加電圧 0.6V において、金電極間をホッピングするフラーレンの動画像 から得られたスナップショットである。図 3-111 右は、フラーレンが 2 つの電極間を移る 過程におけるコンダクタンス変化を示す。コンダクタンスは、フラーレンが電極に吸着して いる場合、10⁻⁴G₀であり、ホッピングする瞬間にスパイク状に 0.5 G₀程度の値をとる^[3]。こ の高い値は、これまでに提案されたメカニズム (分子振動を介した電荷輸送)では説明でき ない。

フラーレン分子ホッピングは電圧に依存していた。そこで、電極に付着しているフラーレンに、もう一つの電極をアプローチする過程におけるコンダクタンス変化を調べた。このことから、ギャップの強電場によってフラーレンのホッピングが起きていることがわかった。



図 3-111 (左)金電極間をホッピングするフラーレンの TEM 像 (右)フラーレンのホッピング過程におけるコンダクタンス変化¹⁰⁶

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kurui Y., Oshima Y., Takayanagi K. "One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires", Journal of the Physical Society of Japan, 2007, 76(12), 123601.

[2] Oshima Y., Yoshida M., Kurui Y. "Conductance Measurement of a Single Carbon Fullerene suspended between two gold (111) facets", Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(3), 35003.

[3] Oshima Y., Kurui Y. "Direct Observation of a Single Carbon Fullerene Transfer", Applied Physics Express, 2009, 2(1), 150021-150023.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

^{105 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

^{106 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

大島は研究終了後、科研費基盤研究(C)「磁性金属ナノワイヤ伝導の構造依存性に関する 解明」(2010年度~2012年度)、科研費挑戦的萌芽研究「界面ポテンシャル逐次測定法の開 発によるイオン拡散の可視化」(2015年度~2016年度)、科研費基盤研究(B)「超高真空 TEM-AFM を用いた清浄な原子スケール金属接点力学特性の解明」(2015年度~2017年度)、科研 費基盤研究(B)「金属ナノ接点の力学特性におけるエントロピー効果」(2018年度~2020年 度)と TEM の高度化、適用範囲の拡大についての研究を継続的に進めている。一方、本研究 領域のメンバーである竹谷の科研費基盤研究(A)「有機半導体における応力下構造物性相関 の解明とデバイス応用」(2014年度~2016年度)にも参加している。

これらの助成金の関連を図 3-112 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以 下に示す。



科研費基盤研究(C)「磁性金属ナノワイヤ伝導の構造依存性に関する解明」(2010 年度~2012 年度)では、本研究課題で開発した UHV-TEM に組み込める液体窒素冷却が可能な走査型 トンネル顕微鏡(STM)ホルダーを用いて、収束イオンビーム照射によるミリングで作製さ れたナノメートルレベルのギャップ近傍に、高純度の磁性金属をマイクロ蒸着源により蒸 着し、UHV-TEM を用いながら液体窒素冷却下において、その構造を直接観察しながら伝導特 性のその場計測を行った。図 3-113 左側に、典型的な金接点の TEM 像を示す。これらの金ナ ノワイヤについて、最もくびれた断面の断面積と、計測したコンダクタンスとの関係を調べ た結果を図 3-113 右側に示す。線形であることから、1-2nm サイズの金接点がバリスティッ クな電気伝導を示すことが明らかとなった^[1]。



¹⁰⁷ 科学研究費助成事業「磁性金属ナノワイヤ伝導の構造依存性に関する解明」研究成果報告書

科研費挑戦的萌芽研究「界面ポテンシャル逐次測定法の開発によるイオン拡散の可視化」 (2015 年度~2016 年度)では、TEM 像に強度輸送方程式(TIE)¹⁰⁸を適用することで、異相界面 の静電ポテンシャル分布の可視化、および、それに基づいたイオン拡散の様子を明らかにす る目的で研究を推進した。静電ポテンシャル分布を得るため、フォーカスの異なった3枚の TEM 像から、a-Ge 膜/真空界面における静電ポテンシャル分布を得ることに成功した(図 3-114)^[2]。



図 3-114 左は、a-Ge 膜/真空界面の TEM 像、中央は、TEM 像を合成して得た TIE 位相像、 右は、バックグランドを差し引いた後の TIE 位相像¹⁰⁹ 界面の位相差から a-Ge 膜結晶の内部ポテンシャルとして 18.3V を得た。

科研費基盤研究(B)「超高真空 TEM-AFM を用いた清浄な原子スケール金属接点力学特性の 解明」(2015 年度~2017 年度)では、長辺振動子の力センサーを取り付けた TEM 用試料ホル ダーを実際に稼働させることで、金ナノ接点の構造を TEM 観察しながら、その電気伝導、お よび、振動子の周波数シフトやエネルギー散逸を測定する実験を行った(図 3-115)¹¹⁰。



この力測定において、力の微分であるバネ定数に相当する値を、振動子の周波数シフト量か

¹⁰⁸ 強度輸送方程式:Transport of Intensity Equation(TIE)

電子波は強度と位相の情報を持っている。しかし位相には様々な情報が含まれているものの、通常の検 出器では強度情報しか得られないことから、多くの場合、位相情報は活用されることが少ない。しか し、このTIEの手法を導入することで、位相情報を定量的に抽出することが可能となり、情報の可視化 にも貢献できる重要なツール。

¹⁰⁹ 科学研究費助成事業「界面ポテンシャル逐次測定法の開発によるイオン拡散の可視化」研究成果報告 書

¹¹⁰ 科学研究費助成事業「超高真空 TEM-AFM を用いた清浄な原子スケール金属接点力学特性の解明」研究 成果報告書

ら求めた。また、この新たなくびれ領域の太さと長さを TEM 像から得られることから、この 領域のヤング率を得ることが出来た。このヤング率について接点の太さに対する依存性を 調べたところ、細くなるにつれてヤング率が低くなる傾向があることを見出すことが出来 た。

また、LiMn₂O₄ナノワイヤーバッテリーの充電/放電過程について TEM によるその場観察を 行った。TEM によって、Li が多い領域と少ない領域がフリンジ領域で分離されており、充電 /放電過程によって、その位置が変化することが分かった(図 3-116)^{[3],[4]}。



図 3-116 (左)LiMn₂O₄ナノワイヤーバッテリーの充電/放電過程による領域変化の模式図 (右)チャージ過程でのフリンジ領域の TEM 像^[4]

②科学技術の進歩への貢献

TEMの高度化、適用範囲の拡大についての研究を進め、ナノ接点における TEM によるその場観察手法を確立し、様々な分野の反応過程の解明に寄与している。

③社会・経済への波及効果

その場観察手法は、Li イオンバッテリー等の現象解明、それに基づく性能向上等に寄与 している。

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

[1] Oshima Y. "Study of ballistic gold conductor using ultra-high-vacuum transmission electron microscopy", Journal of Electron Microscopy, 2012, 61(3), 133-144.

[2] Zhang X., Oshima Y. "Practical procedure for retrieval of quantitative phase map for two-phase interface using the transport of intensity equation", Ultramicroscopy, 2015, 158, 49-55.

[3] Lee S., Oshima Y., Hosono E., Zhou H., Kim K., Chang H.M., Kanno R., Takayanagi

K. "In situ TEM observation of local phase transformation in a rechargeable LiMn204 nanowire battery", Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(46), 24236-24241.
[4] Lee S., Oshima Y., Hosono E., Zhou H., Kim K., Chang H.M., Kanno R., Takayanagi K. "Phase transitions in a LiMn₂O₄ nanowire battery observed by operando electron microscopy", ACS Nano, 2015, 9(1), 626-632.

⑤その他

大島は、2006 年度に手島記念研究賞(研究論文賞)、2011 年度に日本顕微鏡学会第 56 回 学会賞(瀬藤賞)を、そして、2013 年度には大阪大学総長顕彰「研究部門」、2015 年度には北 陸先端科学技術大学院大学学長賞(研究活動賞)をそれぞれ受賞している。

3.2.2 三相界面の化学組成と電子状態の解明(小笠原寛人)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

電気分解による水素燃料の製造、燃料電池による水素燃料の利用などの電気化学反応で 興味深いのは、生成物が三つの異なる相に脱離する、または、反応物が三つの異なる相から 供給されることである。この触媒相、電解質相、気相からなる反応場は三相界面と呼ばれ、 この研究はまさに固液界面と固気界面の化学との境界領域と言える(図 3-117)。 X 線光電 子分光は物質の電子状態や、ある元素の結合状態を解明するための強力な手段である。 三 相界面での化学反応を調べる目的で吸着化学種、及びその電子状態の知見を得るために、空 気中の酸素分圧 0.2 気圧に近い条件で化学種の同定が行える新規な光電子分光装置、分光 電気化学セルの開発を中心として行った。



図3-117 三相界面(燃料電池膜・ 電極接合体、酸素極)の模式図¹¹¹

図3-118 光電子分光装置と酸素雰囲気下 酸素圧力5torrと10torr)で得られた酸化さ れた白金(111)表面の酸素1s光電子スペクトル

②期間中の研究成果

通常の真空中の測定ではなく、試料の周辺に気体が存在する条件下で光電子スペクトル を測定することができる装置を設計した(図 3-118 上図)。図 3-118(下図)に酸素圧力 5torr および 10torr、励起光のエネルギー950eV での白金(111)表面からの酸素1s 光電子スペク

^{111 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

トルを示す。気相の酸素 1s 内殻励起状態に由来する 538eV 付近のピークと、吸着酸素原子 に由来する 530eV の二つのピークが認められる。超高真空中での実験では一種類の吸着酸 素原子のみが観測されるので、数 torr から数十 torr 域では異なる吸着酸素原子が反応に かかわっていることを示している^[1]。この新しい光電子分光装置では、電子の運動エネルギ ーを高くし、オリフィス径を小さくすることで、より高い圧力での測定が可能となる。 50 µ径のオリフィスを用いた測定では光電子運動エネルギー: 500eV、酸素圧力: 50torr で測 定をすることができる。

固体高分子プロトン伝導膜(ナフィオン)を電解質とし、高分子膜の表裏に白金微粒子触 媒を貼付けて電極(作用極と対極)とした燃料電池のMEA(膜・電極接合体)を模した電気化 学セルを製作、分光測定を行った。水素が飽和吸着した白金(111)表面を調べたところ、 吸着水素と酸素分子の反応から吸着過酸化水素の生成することが分かった。X線吸収の偏光 依存から吸着過酸化水素は分子軸を表面に平行にして吸着していることも確認された^[2]。

また、反応中の酸素極の白金触媒表面に吸着した化学種を雰囲気化光電子分光で観測し、 表面に生成する化学種と起電力の相関から、起電力の低下の原因について検討した。電子移 動律速となる高起電力側では 0H とプロトンの反応が律速となっており、拡散律速となる低 起電力側では水分子の脱離が律速となっていることが推定された^[3]。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Miller D. J., Øberg H., Kaya S., Sanchez Casalongue H., Friebel D., Anniyev
T., Ogasawara H., Bluhm H., Pettersson L.G.M., Nilsson A. "Oxidation of Pt(111) under near-ambient conditions", Physical Review Letters, 2011, 107(19), 195502.
[2] MacNaughton J.B., Näslund L.-Å., Anniyev T., Ogasawara H., Nilsson A.

"Peroxide-like intermediate observed at hydrogen rich condition on Pt(111) after interaction with oxygen", Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(21), 5712-5716.

[3] Casalongue H.S., Kaya S., Ogasawara H., Miller S. Cho, D., Friebel D.,
 Nilsson A. "In-operando study of PEM Fuel Cells using Ambient Pressure
 Photoemission" the 221st Electrochemical Society Meeting (2012).

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

小笠原の研究拠点が米国であることから、図 3-119 のように日本での助成事業は獲得し ていないが、次に述べるように試料の周辺に気体が存在する条件下での光電子スペクトル の研究を継続・発展している。



図 3-119 助成金獲得状況

反応中の酸素極の白金触媒表面に吸着した化学種を雰囲気下光電子分光法で観測した研究を継続して進め、図 3-120 に示すように 4 種の酸素還元反応中間体を確認した。



図 3-120 動作環境中での XPS スペクトル(a)、XPS スペクトルの化学種の帰属(b)

この化学種と起電力の関係、および密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算法、およびモンテカルロシミュレーションを用いて、図 3-121 に示すように、本研究期間中に推定されたとおり水和相では、吸着 OH の脱離が、非水和相では、酸素から吸着した OOH への活性化が律速となっていることを明確にした^[1]。



図 3-121 DFT およびモンテカルロシミュレーション (a) ポテンシャルに対する計算された吸着酸素の被覆度、(b) モンテカルロシミュレーショ ンによるスナップショット、(c) 酸素還元反応におけるエネルギーダイアグラム

雰囲気下光電子分光法を用いた研究は、酸素発生環境での IrO₂ ナノ粒子電解触媒に おいても展開された。図 3-122 に示すように触媒の表面で Ir が4 価から5 価に酸化さ れ、これと同時に表面の 0H の減少が伴うことが分かった。このことは IrO₂ 上の酸素発 生は、00H 中間体のプロトン脱離機構を強く示唆している^[2]。



図 3-122 水の 10torr 雰囲気下での IrO₂ナノ粒子の XPS スペクトル OCV:オープンサーキット電位

さらに、酸素発生反応の Ni-Fe 電解触媒でも研究を行い、反応中の Ni、Fe の酸化種が、 Fe では 2 価、Ni では 2 価もしくは 3 価であることを明らかにした (図 3-123)^[3]。この結果 は、電流密度が低い状態でも Ni-Fe 電解触媒の化学種がポテンシャルファンクションのモ ニターとして使えることを示している。



図 3-123 サンプル構成および薄膜電解セルの模式図(a)、 サイクリックボルタモノグラム(b)

また、水分解触媒として有望な MoS₃ ナノ粒子について、H₂ 発生反応過程での活性表面サ イトについて、雰囲気下光電子分光法を用いて検討した。H₂ 発生反応中 MoS₃ から MoS₂ に変 化する(図 3-124)ことから、DFT に基づく電子状態計算法による結果と併せて、活性サイト が MoS₂ のエッジ状のサイトであると推定した^[4]。


図 3-124 (左)雰囲気下光電子分光法に用いた電気分解セルの模式図 (右)触媒の XPS スペクトル(a:オープンサーキット条件、b: H₂発生条件)

一方、XPS とともに、窒素コアレベル X 線吸収(XAS)等を共に用いることで、N ドープした 単層グラフェンシートの N 結合タイプを明確にし、その結合タイプによってキャリア濃度 に影響が出ることを明らかにした¹¹²。

②科学技術の進歩への貢献

反応雰囲気下光電子分光法を開発することによって、今まで明確でなかった界面の反応 種を明確にすることが可能となり、さらに反応機構の解明に貢献した。

③社会・経済への波及効果

燃料電池での反応等に反応雰囲気下光電子分光法を活用することで、電極反応の課題等 の解決に結びつくことが期待できる。

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

[1] Casalongue H.S., Kaya S., Viswanathan V., Miller D.J., Friebel D., Hansen H.A., Nørskov J.K., Nilsson A., Ogasawara H. "Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode", Nature Communications, 2013, 4, 2817.

[2] Sanchezcasalongue H.G., Ng M.L., Kaya S., Friebel D., Ogasawara H., Nilsson A. "InSitu observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction", Angewandte Chemie - International Edition, 2014, 53(28), 7169-7172.

¹¹² Schiros T., Ogasawara H., Pasupathy A.N., et al. "Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene", Nano Letters, 2012, 12(9), 4025-4331.

[3] Ali-Löytty H., Louie M. W., Singh M. R., Li L., Sanchez Casalongue H. G.,
Ogasawara H., Crumlin E. J., Liu Z., Bell A. T., Nilsson A., Friebel D. "Ambient-Pressure XPS Study of a Ni-Fe Electrocatalyst for the Oxygen Evolution
Reaction", Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(4), 2247-2253.
[4] Casalongue, H. S., Benck J. D., Tsai C., Karlsson R. K. B., Kaya S., Ng M. L.,
Pettersson L. G. M., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K., Ogasawara H., F Jaramillo
T. F., Nilsson A. "Operando characterization of an amorphous molybdenum sulfide
nanoparticle catalyst during the hydrogen evolution reaction", Journal of
Physical Chemistry C, 2014, 118(50), 29252-29259.

⑤その他

なし。

3.2.3 ナノ金触媒の反応中における表面・界面構造変化の直視解析(川崎忠寛)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

金はバルク状態では不活性な材料であるが、ナノサイズの超微粒子にして酸化チタンな どの金属酸化物上に固定すると、白金など従来の貴金属触媒を上回る極めて高い触媒作用 を示すことが発見されている。この様な触媒においては、金粒子の表面のみならず母体材料 との接合界面の構造の研究が非常に重要であるが、透過型電子顕微鏡(TEM)による結晶構造 解析においては、試料は真空中におかれるため、得られた構造情報は実際の反応中のそれと は異なっていると考えられる。そこで本研究課題では、TEM 試料室に反応ガスが導入可能な 「環境セル電子顕微鏡」を開発し、ナノ分解能で金微粒子表面・界面での触媒反応を直視観 察することを目的とした。



図 3-125 環境セル電子顕微鏡の模式図¹¹³

②期間中の研究成果

(i)環境セル電子顕微鏡システムの開発^[1]

独自に開発した「環境セル電子顕微鏡」の模式図を図3-125に示す。ベース装置である透 過型電子顕微鏡(H-8000;加速電圧200kV)に、新規開発した「環境セル試料ホルダー」およ び「ガス導入出ユニット」を組み合わせることで、導入したガスが触媒試料上で化学反応し たのち、もう一方のパイプから排気される機構とした。このとき、ガスのシールのために、 セルの上下に隔膜と呼ばれる極薄のカーボン膜をセットした。この隔膜が本装置のキーで あり、大気圧ガスを導入しても破れない耐圧性能と、観察用の電子線が散乱しにくい極薄性

^{113 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

という相反する2つの性能を具備していることが求められる。完成した装置で、0.1Pa~大気 圧までの反応ガスを導入し、触媒試料の実使用環境を電子顕微鏡内に実現することに成功 した。

(ii)ナノ金触媒のガス中その場観察^[2]

図 3-126 に「環境セル電子顕微鏡」を用いたナノ金触媒の C0 酸化反応中における挙動観 察結果の一例を示す。



図 3-126 CO酸化反応その場観察結果¹¹⁴

反応ガスは、擬似乾燥空気に CO を 1%混合したもので、圧力は約 1200Pa である。図中央 の黒い粒子が金であり、下方半分が酸化チタン担体である。(a)~(g)へと時間の経過ととも に金粒子の形状が変化している様子が捉えられている。この変化は、反応ガス圧力が高いほ ど、また金粒子のサイズが小さいほど顕著であった。これらの結果は、ナノ粒子化に伴う金 の融点降下(~950K)の影響で、CO 酸化で生じる反応熱でも容易に構造揺らぎが発生するた めであると考えられる。一方、金と酸化チタン担体との接合部分に、ほとんど変化は観察さ れていないことから、両者の間に強い結合があることが示唆される。これらの構造情報は、 従来の TEM 観察では得られないものであり、反応中その場観察による大きな成果である。

また、CO酸化反応中に起こる金ナノ触媒の形状変化を捉えた動画像から、画像処理により 変化領域のピクセル数を計算し、その径時変化をプロットした。さらに、それをフーリエ変 換処理することで、変化の周期性を検証した。その結果、その周期は周囲のガス圧力によっ て異なることを見出した^[3]。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

^{114 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

[1] Kawasaki T., Ueda K., Ichihashi M., Tanji T. "Improvement of windowed type environmental-cell transmission electron microscope for in situ observation of gas-solid interactions", Review of Scientific Instruments, 2009, 80(11), 113701.
[2] Ueda K., Kawasaki T., Hasegawa H., Tanji T., Ichihashi M. "First observation of dynamic shape changes of a gold nanoparticle catalyst under reaction gas environment by transmission electron microscopy", Surface and Interface Analysis, 2008, 40(13), 1725-1727.

[3] Kawasaki T., Miura T., Tanji T. "Fourier Analysis of Deformations of Catalytic Gold Nanoparticles during CO Oxidation", AMTC Letters, 2010, 2, 82.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

川崎は研究終了後、科研費基盤研究(C)「ストロボ環境電子顕微鏡による触媒ナノ反応場 の直視解析」(2013 年度~2015 年度)、JST 研究成果展開事業(企業化開発・ベンチャー支 援・出資) 先端計測分析技術・機器開発プログラム 要素技術タイプ「超汎用型SEM用球 面収差(Cs)/色収差(Cc)補正器の開発」(2016 年度~2019 年度)、科研費基盤研究(B)「能動 変調型・環境 TEM による『純』反応ダイナミクスのオペランド観察技術の開発」(2017 年度 ~2019 年度)と、環境セル電子顕微鏡の改良・進化した手法を用いた反応中のその場解析の 研究を進めている。これらの助成金の関連を図 3-127 に示す。またこれらの助成金を用いた 研究の成果を以下に示す。



環境セル電子顕微鏡を、電圧印加可能な固体/液体界面に適用することを試みた。装置は、 図 3-128 に示すように非常に薄い Si 膜によって溶液と真空部分を分離し、シンクロトロン からの硬 X 線が Si 膜を透過して溶液に照射するようにした。そして界面から出てくる電子 を真空中におかれた装置で解析する。水中で成長する電場印加 Si オキサイドで観察した結 果、Si, Si オキサイド層の厚みの電圧および時間依存性が、サブ nm レベルの精度で定量的 に観察することができた(図 3-129)^[1]。



図 3-128 (A)環境セル電子顕微鏡の概要図^[1] (B)Si,SiO₂,Si₃N₄の光学データから計算された非弾性平均自由行程(IMFPs) (C)Si 膜、(D)環境セル電子顕微鏡のセル部分



図 3-129 Si 膜の酸化前(A)、酸化後(B)のモデル図、(C)Si オキサイドの電圧に対する 膜圧変化^[1]

また、科研費基盤研究(C)「ストロボ環境電子顕微鏡による触媒ナノ反応場の直視解析」 (2013 年度~2015 年度)では、ガス導入出用の同軸管型試料ホルダーを新開発し、ガスの混 合供給システムを完成させた。また、それを用いた金ナノ触媒の観察では、プロピレンの選 択酸化に注目し、触媒反応で生じるプロピレンオキサイドを電子顕微鏡像として直接捉え ることで反応場を可視化し、反応サイトが界面周囲であることを明らかにすることができ た(図 3-130)¹¹⁵。

¹¹⁵ 科学研究費助成事業「ストロボ環境電子顕微鏡による触媒ナノ反応場の直視解析」成果報告書



図 3-130 ガス中 in-situ 観察した Au-TiO₂ 接触界面の電顕像

さらに、環境電子顕微鏡用セルの性能向上にとって、最も重要である真空部分と反応部分 を隔てる隔膜の研究を進めている。

まず、アモルファスシリコンカーボンナイトライド(a-SiCN)の隔膜をヘキサメチレンジ アミンを用いた低エネルギーイオンビーム励起ケミカルデポジションプラズマ CVD によっ て作成した(図 3-131)。この隔膜は、電子ビーム、反応ガスに対する耐性が優れている^[2]。 また、磁場下でのマイクロ波プラズマ増強化学蒸着(MPECVD)で形成した隔膜は、アモルファ スで、200kVの電子線に対して透明であり、環境電子顕微鏡によるチャージアップは認めら れなかった。さらに、パルス電圧を高くすることで、電子ビーム、反応ガスに対する耐性が 向上した^[3]。



図 3-131 Cu グリッドのホールに形成した a-SiCN の隔膜 (a) 光学顕微鏡像、TEM 像、(b) TEM 像、(c) (b) の散乱パターン

隔膜として、Triacetylcellulose (TAC)を低エネルギー窒素で照射したものについても 検討している。この場合 TAC フィルムをディップ法で環境電子顕微鏡の Cu グリッドに形成 し、次の工程において、低エネルギーN₂⁺イオンビームを照射する。そして最後に TAC フィル ムを除去する(図 3-132)。除去後膜厚 12~29nm の隔膜が残り、その隔膜は、アモルファス カーボンが主成分であり窒素成分が全体の 1%程度含まれていることが分かった。300kV ま での電子線に対して透明であり、0.1MPa の圧力にも耐えられることが分かった^[4]。



図 3-132 TAC 表面修飾層による隔膜の形成手順

②科学技術の進歩への貢献

環境セル電子顕微鏡を開発し、環境雰囲気と電子線透過の両立が重要である隔膜を中心 とした研究によって、その性能向上を進めている。このことによって、反応中その場観察 という手法に新たな技術の息吹を吹き込んだ。

③社会・経済への波及効果

表面・界面での触媒反応を直接観察できることによって、触媒反応機構がより確かなものとなる。このことは、新しい触媒の開発に繋がると考えられる。また研究成果に関連した特許の出願も、民間企業との共願も含め4件¹¹⁶行っている。

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

[1] Masuda T., Yoshikawa H., Noguchi H., Kawasaki T., Kobata M., Kobayashi K., Uosaki K. "In situ x-ray photoelectron spectroscopy for electrochemical reactions in ordinary solvents", Applied Physics Letters, 2013, 103(11), 111605.
[2] Matsutani T., Yamasaki K., Imaeda N., Kawasaki T. "Amorphous silicon

¹¹⁶ 特開 2009-215609、特開 2010-61990、W02016/174891、特開 2017-216081

carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope fabricated by low-energy ion beam induced chemical vapor deposition", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015, 365, 150-154.

[3] Yamasaki K., Matsutani T., Imaeda N., Kawasaki T. "Development of magneticfield and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition method to fabricate amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope", Vacuum, 2015, 122, 332-336.

[4] Matsutani T., Murano M., Kawasaki T. "Surface modification of triacetylcellulose by low-energy nitrogen ions for diaphragm of environmental cell transmission electron microscope", Surface and Coatings Technology, 2018, 344, 58-61.

⑤その他

川崎は、2015 年度に応用物理学会から、金ナノ粒子触媒における反応サイトの可視化に 対して The 76th JSAP Autumn Meeting, 2015 Poster Award を、2016 年度に Committee of Asia-Pacific Societies for Microscopy から、Visualization of Active Reaction Sites on Gold Nanoparticulate Catalysts に対して APMC11 Best Presentation Award を、2017 年度に日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会から、電界型コンパクト球 面収差・色収差補正器の理論解析と実機開発に対して第 23 回 2017 年度榊賞等多くの賞を 受賞している。

3.2.4 放射光 STM によるナノ構造の分析と制御(齋藤彰)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

STM は原子スケールの空間分解能をもつが、原理的に元素識別が難しいという欠点がある。 本研究課題の放射光 STM では、高輝度・単色・硬X線マイクロビームを直接 STM 観察点に入 射し、特定元素の内殻励起を用いた STM による元素識別を目的とする。ここでの課題は、励 起による微小な局所電子状態変化を抽出する点である。これにより元素情報を伴う実空間・ ナノスケール分析、および制御までを実現することが可能となる。

②期間中の研究成果

放射光 STM 法では通常の形状像と同時に、内殻励起に起因するトンネル電流変化を記録 する (ビーム誘起電流像)。ビームエネルギーの違いによって Ge(111)清浄面上の単原子層 Cu で形状像は全く変化しないが、ビーム誘起電流像(図 3-133(b)、(d))ではコントラストに 差異が見られる^{[1],[2]}。空間分解能は図 3-133 上に示す通り、断面プロファイルから 2.5nm と算出された。



入射エネルギー 8.970 KeV < Cu K-端 図 3-133 入射エネルギーの違い(上下)によるコントラストの違いと、空間分解能¹¹⁷

^{117 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

上記の結果、元素コントラストの起源として「局所的電位変化」は否定され、当初の目的 「局所電子状態密度」変化の可能性が示唆され、従来は定性的考察の域を出なかった元素識 別原理について理解が深まりつつある。さらに、工夫を加えることで分解能 1nm を得た。分 解能向上により「従来の形状像で見えない構造が、元素コントラストで初めて観察されるよ うになってきた(図 3-134)^[3]。



図 3-134 形状像(左)で不明だった元素コントラストが得られる例。上下は試料が異なる。 (右)ビーム誘起電流像^[3]

また、高輝度X線照射による原子移動の直接観察を行った。この結果は光刺激、特に選 択励起に基づく局所制御、という観点では萌芽となる現象をとらえたものである。さら に、原子拡散の「軌跡」が直接イメージングできること、その拡散は通常の昇温による熱 拡散とは異なる挙動をとることを示した¹¹⁸。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Saito A., Takahashi K., Takagi Y., Nakamatsu K., Hanai K., Tanaka Y., Miwa D., Akai-kasaya M., Shin S., Matsui S., Ishikawa T., Kuwahara Y., Aono "M. Study for noise reduction in synchrotron radiation based scanning tunneling microscopy by developing insulator-coat tip", Surface Science, 2007, 601(22), 5294-5299.
[2] Saito A., Takagi Y., Takahashi K., Hosokawa H., Hanai K., Tanaka T., Akai-

¹¹⁸ Saito A., et al. "Direct observation of X-ray induced atomic motion using scanning tunneling microscope combined with synchrotron radiation", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(4), 2873-2881.

kasaya M., Tanaka Y., Shin S., Ishikawa T., Kuwahara Y., Aono M. "Nanoscale elemental identification by synchrotron-radiation-based scanning tunneling microscopy", Surface and Interface Analysis, 2008, 42(43258), 1033-1036. [3] 齋藤彰、桑原裕司、青野正和, "Nano-Imaging (ナノイメージング)", NTS 社, 2008, 第2章 § 2 放射光走査型トンネル顕微鏡によるナノスケールでの表面元素分析, 278-286.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

齋藤は研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「放射光 STM による金属内包有機分子の識別と 元素選択的制御」(2011 年度~2012 年度)、JST 研究成果展開事業(企業化開発・ベンチャ ー支援・出資) 先端計測分析技術・機器開発プログラム 要素技術タイプ「原子分解能の元 素・状態分析用 X 線 STM 開発」(2013 年度~2016 年度)という本研究課題の継続・推進を行 っている。

一方、科研費基盤研究(B)「生物に学ぶ色素不要・高輝度・広視野角な構造発色体の開発」 (2009 年度~2012 年度)、科研費基盤研究(B)「乱雑さを制御した複合プロセスによる、高機 能発色材の実現」(2014 年度~2017 年度)といった構造発色体の研究も進めている。

これらの助成金の関連を図 3-135 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下 に示す。

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
	研究期間	 引中		_		研究終了	 了後				
	\leftarrow		\rightarrow	←							\rightarrow
さきがけ(身	るの構造と	:制御)									
放射光S1	Mによるナノ	/構造の分析 	「と制御								
	継続·発	展		<mark>挑戦的萌芽</mark>	研究						
				放射光S	TMによる金	属内包有機					
					先端計測分析技術・機器開発プログラム						
	構造発色	ら体の研究	究			原子分解	能の元素・	Ě			
		基盤研究(I	B)								
		生物に学	ぶ色素不要	・高輝度・広	視野角な構	造発色体 の)開発				
							基盤研究(B)			
						乱雑さを制	制御した複合	プロセスに	よる、高機能	発色材の実	現

図 3-135 助成金獲得状況

(i)放射光 STM 法の継続と発展

科研費挑戦的萌芽研究「放射光 STM による金属内包有機分子の識別と元素選択的制御」 (2011 年度~2012 年度)では、原子分解能をもつ元素分析法「放射光 STM」の拡張を試みた。 従来、半導体基板に限定されていたが、金属系さらに金属内包有機分子に適用した。測定の 不安定性や照射下の走査損傷など多くの困難があったが、光源の安定性を改善し、金属コン トラスト自体は初めて観測された(図 3-136)。その後、有機分子系(金属フタロシアニン) を試みたところ、特異な照射効果の萌芽が見えたことから、元素選択的な分析・反応制御の 足がかりが得られた。



また、放射光 STM における温度効果について検討した^[1]。図 3-137 左に示すような装置を 用いて、温度効果を電子放出や表面光電位 (SPV)¹²⁰から分離した。



図 3-137 (左) 放射光 STM の実験系、(右) シルエット像

X線のオンオフによる筋状のイメージ(図 3-138)が、定量的に温度効果であることを 明らかにし、ビームサイズを $200 \mu m$ 径から $10 \mu m$ 径にすることで、温度による影響を減 少させることができることを見出した。

¹¹⁹ 科学研究費助成事業研究成果報告書「放射光 STM による金属内包有機分子の識別と元素選択的制御」 ¹²⁰ バンドギャップ以上のエネルギーを持った光が半導体に吸収されると、生成された電子正孔対は表面 バンドベンディング領域におけるポテンシャルの影響で空間的に分離される。その結果生じる起電力が SPV である。



また、Au(111)上の2,13-ビス(ヒドロキシメチル)[7]-チアヘテロヘリセン分子のM-タ イプエナンチオマーの吸着について、STM/CITS¹²¹による検討を行い、隣接するヒドロキシ ル基分子間の水素結合もしくは π-π スタッキングが無い吸着モデルを提唱している^[2]。

JST 研究成果展開事業(企業化開発・ベンチャー支援・出資) 先端計測分析技術・機器開 発プログラム 要素技術タイプ「原子分解能の元素・状態分析用 X 線 STM 開発」(2013 年度 ~2016 年度)では、元素分析 STM 法において、実験室で管球 X 線を試料に照射し、構成原子 が識別できる空間分解能のもとで、元素に対する特性 X 線の吸収端を挟んだエネルギー照 射における、探針電流の差分に基づく元素コントラスト像の取得に成功した。また、微小 X 線照射(軸合わせ)システムを確立し、面光源からの X 線を平行光に変換し、ゾーンプレー トで絞って試料に照射する光学系を構築した。試料および探針に照射した微小 X 線の微動 による蛍光スペクトルの変化を観測した。さらに、信号電流の周波数成分を解析した結果、 元素コントラストにはバリアハイトイメージの効果が含まれると示唆されることがわかっ た¹²²。

(ii)構造発色体の開発

放射光 STM 法の研究と平行して、構造発色体の開発研究を進めている。科研費基盤研究 (B)「生物に学ぶ色素不要・高輝度・広視野角な構造発色体の開発」(2009 年度~2012 年度) では、モルフォ蝶のもつ巧妙なナノ構造に基づく「干渉色だが広視野角で単色(虹色でない)」

122 先端計測分析技術・機器開発プログラム評価結果

¹²¹ STM/CITS (STM/Current Imaging Tunneling Spectroscopy) とは、STM で形状観察をしながら I/V カー ブを各ポイントで測定しマッピングする、SPM (走査型プローブ顕微鏡)測定モードの一種。STM の拡張 機能である。任意のバイアス電圧レベルでの電流像の表示が可能。

https://www.jst.go.jp/sentan/hyouka/h28jigo/4_03saito.html

という一見矛盾する物理特性の実現に向けた研究を行った。レーザーアブレーションによる自己組織的な加工の導入により、モルフォ発色の条件を満たす特異なナノパターンが高 効率で作製可能なことを明らかにした^[3]。さらに新たな数値計算法(解析解でなく数値解に よる FDTD 解析)を導入し、乱雑さの光学的役割を解明し、「乱雑さの設計」を可能にした。

科研費基盤研究(B)「乱雑さを制御した複合プロセスによる、高機能発色材の実現」(2014 年度~2017年度)では、「乱雑ナノパターニング」と「多層膜蒸着」について検討した結果、 ナノインプリント等のプロセスを用いることでモルフォ色の形成が可能であることを明ら かにした(図 3-139)。



図 3-139 モルフォ色の設計指針、モルフォ蝶からの構造確定指針(a-d)、通常の実現化プロ セス(f-h)、モルフォ色(e)^[4]

しかし、通常のナノインプリント、多層形成技術を用いることでは、量産化が難しい。こ のため、フレキシブルなポリジメチルシロキサンをモールドとして用い、紫外線硬化型の樹 脂を積層することで、モルフォ色を形成し、さらに基板からの脱離は、樹脂を選ぶことで温 水で簡単に脱離できる技術を開発した。このような量産化が可能な技術によって得られた フィルムの発色性は、図 3-140 に示すようにモルフォ蝶の発色を再現していることを確認 した^[4]。



図 3-140 様々な波長における反射率の角度依存性(a)大面積モルフォ色フレキシブルフィル ム、(b)通常のガラス平板上に形成されたモルフォ色、(c)モルフォ蝶、(d)多層フィルム

②科学技術の進歩への貢献

放射光 STM の研究の深化によって、元素情報を伴う実空間・ナノスケール分析、および 制御への道筋を開いた。また、放射光の利用にはマシンタイムの制約が大きいという問題に 対して、実験室で X 線 STM の評価が可能となる方法を提案した。

③社会・経済への波及効果

モルフォ発色は、顔料なしに安定に高い反射率で広い角度の輝度の高い単色を実現でき るため、様々な用途が期待されている。この量産化が可能な技術の目処をたてた。さらにグ ローバルな観点からバイオミメティクスという枠組みがここ数年で顕在化し始め(国際標 準化の策定が始まるなど)、国際動向と連結した新たな価値(特に産業上の価値)が見出され つつある。国際標準化でも ISO 委員(エキスパート)として策定に関わり、将来の国益を考慮 した折衝を、諸外国(特に欧州)と継続して行った。

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

[1] Saito A., Tanaka Y., Kohmura Y., Akai-Kasaya M., Ishikawa T., Kuwahara Y., Aono M. "Verification of thermal effect produced by irradiation for scanning tunneling microscope combined with brilliant hard X-rays from synchrotron radiation", Current Applied Physics, 2012, 12, 552-556.

[2] Chaunchaiyakul S., Krukowski P., Tsuzuki T., Minagawa Y., Akai-Kasaya M., Saito A., Osuga H., Kuwahara Y. "Self-Assembly Formation of M-Type Enantiomer of 2,13-Bis(hydroxymethyl)[7]-thiaheterohelicene Molecules on Au(111) Surface Investigated by STM/CITS", Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(37), 21434-21442.

[3] Saito A., Murase J., Yonezawa M., Watanabe H., Shibuya T., Sasaki M., Ninomiya T., Noguchi S., Akai-Kasaya M., Kuwahara Y. "High-throughput reproduction of the Morpho butterfly's specific high contrast blue", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2012, 8339, 83390C.

[4] Saito A., Ishibashi K., Ohga J., Hirai Y., Kuwahara Y. "Fabrication Process of Large-area Morpho-color Flexible Film via Flexible Nano-imprint Mold", Journal of Photopolymer Science and Technology J., 2018, 31(2018), 113-120.

⑤その他

齋藤は、2011 年度に第 10 回日米工学アカデミー合同・日米先端工学(JAFOE) シンポジウム で、"Material Design and Fabrication of Structural Color using a Biomimetic Approach: Mystery of Morpho Butterfly's Blue"に対して JAFOE Best Speakers Award を、 2012 年度に大阪科学技術センターから、ネイチャーインダストリーアワード 技術開発委員 会賞を、2013 年度に、モルフォ蝶に学ぶ新たな発色材料の開発で大阪大学総長表彰を受賞 している。

3.2.5 ナノコヒーレント界面の構造計測と機能設計(柴田直哉)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

ナノサイズの金属クラスターと結晶との界面は、触媒活性や量子デバイス機能を決定す る重要な局所界面構造であるが、この界面の原子・電子構造に関しては未だ不明な点が数 多く残されていた。本研究課題では、サブÅ分解能を有する走査型透過電子顕微鏡法 (STEM法)をベースとした手法を用いて、ナノクラスターと結晶表面とが強く相互作用する ナノコヒーレント界面の直接観察手法を確立し、その構造を解明することによって、機能 発現メカニズムの解明と設計指針の構築を目指した。このために、ナノヘテロ界面の原子 構造直接観察及び電子状態解析に挑戦する。また、STEM法を用いた新たな界面構造観察の 可能性を拓く新手法の開発も行った。

②期間中の研究成果

原子分解能高角度環状暗視野(HAADF)STEM 法を用いて酸化物結晶表面に担持された金微 粒子を直接観測した。この結果、ナノレベルの金微粒子は、TiO₂表面の構造に引きずられ エピタキシャル的なバルクとは異なる原子構造を示すことが分った(図 3-141)^[1]。このよ うなナノ界面の構造変化は金の触媒機能を理解する上で重要な構造的知見であると考えら れる。



図 3-141 (左) Ti 02 表面上に形成した金エピタキシャル構造の HAADF-STEM 像。 (右) 理論計算より予測された Ti 02 表面上の安定金構造(金 2 原子レイヤーの場合)¹²³。

次に STEM 法を高度に応用することにより、アルミナ(Al₂O₃)粒界に添加されたドーパン ト原子(Y)1 個 1 個を直接観察する手法の開発を行った。その結果、電子線チャンネリング の弱い結晶方位から観察することによって、アルミナ界面直上の Y 原子 1 個 1 個の直接観 察に成功した^[2]。本結果は、STEM を用いることにより材料内部の構造を原子レベルで 3 次

^{123 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

元観察する道を開くとともに、材料界面研究に新たな展開をもたらす可能性を示した。

一方、従来のHAADF-STEM 法では、像コントラストは被観察物質の原子番号に強く依存 するため、軽元素と重元素の同時観測が困難であった。そこで環状検出器を低角散乱の明 視野領域に導入し像を得る環状明視野(ABF)STEM 法を開発し、軽元素原子の構造を STEM で 高感度に観察できることを見出し(図 3-142)、軽元素原子直接観察手法の開拓に大きく扉 を開いた^[3]。



図 3-142 ABF-STEM 法による TiO₂結晶中の酸素原子の可視化¹²⁴

③ 研究成果に関連した主要な成果論文リスト(3報以内)

[1] Shibata N., Goto A., Matsunaga K., Mizoguchi T., Yamamoto T., Ikuhara Y.
 "Interface structures of gold nanoparticles on TiO₂ (110)", Physical Review

Letters, 2009, 102, 136015.

[2] Shibata N., Findlay S.D., Azuma S., Mizoguchi T., Yamamoto T., Ikuhara Y. "Atomic-scale imaging of individual dopant atoms in a buried interface", Nature Materials, 2009, 8, 657.

[3] Findlay S.D., Shibata N., Sawada H., Okunishi E., Kondo Y., Ikuhara Y. "Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy", Applied Physics Letters, 2009, 95, 191913.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

柴田は本研究終了後も、電子顕微鏡の機能を大きく向上させると共に、新規な解析分野の創出等を行なう研究に関する助成金を獲得し、研究を推進している。科研費若手研究 (A)「多分割型検出器を用いた新原理 STEM 法の開発とセラミックス界面研究への応用」

^{124 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

(2011 年度~2013 年度)で、本研究課題で得られた軽元素原子直接観察手法をさらに向上 させ、複雑なセラミックス界面における軽元素カラムの直接的観察に成功している。さら に JST 研究成果展開事業「原子分解能磁場フリー電子顕微鏡の開発」(2014 年度~2018 年 度)において、磁性体の超高分解能観察を可能にする新規電子顕微鏡開発を行い、電子顕 微鏡の応用分野を拡げている。

一方、科研費若手研究(A)「多分割型検出器を用いた新原理 STEM 法の開発とセラミック ス界面研究への応用」(2011 年度~2013 年度)で、多分割型検出器を用いることにより原 子レベルでの電場観察の可能性を示した^[1]。この研究を元に、JST 戦略的創造研究推進事 業さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の研究課題「原子分解能電磁場計測電子顕 微鏡法の開発と材料相界面研究への応用」(2011 年度~2014 年度)、科研費基盤研究(B)

「原子分解能電場計測 STEM 法を用いた極性酸化物界面の局所ポテンシャル構造解析」 (2014 年度~2016 年度)、科研費基盤研究(A)「原子分解能 DPC STEM に基づく実空間電荷 密度マッピング法の開発と材料界面解析」(2017 年度~2019 年度)等によって、物質内部 の電場の観察、さらにはその応用である界面の観察等の新たな展開を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-143 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



(i)多分割型検出器を有する STEM のセラミックス界面研究への応用 本研究課題で開発した軽元素原子直接観察手法を元に、科研費若手研究(A)「多分割型検 出器を用いた新原理 STEM 法の開発とセラミックス界面研究への応用」(2011 年度~2013 年度)で開発した STEM 法電子顕微鏡の模式図を図 3-144¹²⁵に示した。この顕微鏡による HAADF-STEM 法及び ABF-STEM 法を用いて TiO₂粒界の原子構造を直接観察した。HAADF-STEM 法、ABF-STEM 法同時取得により、複雑に構造が乱れたセラミックス粒界の全原子構造が同定可能であることを明らかにした(図 3-145)。



図 3-144 STEM 法電子顕微鏡の模式図 高角度散乱暗視野(HAADF)、低角散乱 (ABF)



図 3-145 TiO₂∑5 粒界の(a) HAADF-STEM 及び (b) ABF-STEM 像¹²⁶ HAADF 法ではTi サイトが明瞭に観察できるが、0 サイ トの観察は難しい。ABF では両者を観察することが可 能。この差からTi,0を識別可能

(ii) 微分位相コントラスト走査型透過電子顕微鏡法 (DPC-STEM 法) の開発と、それを用いた 新規な可視化知見

科研費若手研究(A)「多分割型検出器を用いた新原理STEM法の開発とセラミックス界面 研究への応用」(2011年度~2013年度)において、プロトタイプ分割型検出器を用いて対角 方向の検出セグメントを引算する(DPC法)ことにより酸化物単結晶(SrTiO₃)を観察した結果 を、比較として同時取得したHAADF-STEM法の結果と共に図3-146に示す。DPC法の像強度が HAADF-STEM法のピーク位置(原子位置)に対して反対称のプロファイルを示すが、これは理 論計算などによる解析の結果、原子周囲の電場が反転することに起因していることが分か った。このことから分割検出の手法を導入することにより原子構造だけでなく、原子内部 の局所電場を検出できる可能性が世界で初めて示された。

¹²⁵ 柴田直哉,フィンドレイ スコット,幾原雄一. "低角散乱電子を用いた軽元素の実空間観察",日本 結晶学会誌, 2013, 55, 362-368.

¹²⁶「多分割型検出器を用いた新原理 STEM 法の開発とセラミックス界面研究への応用」成果報告書



図 3-146 SrTiO₃[001]の DPC-STEM 像(上)及び同時取得した HAADF-STEM 像(下)とその強度プロファイル 青紫:Ti、赤:0、赤紫:Sr

この研究をさらに発展させ、JSTさきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の研究課題 「原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発と材料相界面研究への応用」(2011年度~ 2014年度)では、多分割STEM 検出器を用いたDPC-STEM法の開発を行った。電子の透過散乱 を4つの検出面で別個に検出、解析する手法を開発することで、試料内部の電場との相互 作用によって透過散乱した照射電子の方向と位置を同時観測することが初めて可能となっ た。



¹²⁷ 科学技術振興機構、東京大学、プレスリリース、「電子顕微鏡で原子レベルの電場観察に世界で初め

図3-147にBaTi0₃における電子線シフト(電場)の計測結果を示す。aは検出面とBaTi0₃結 晶の位置関係。4等分した検出面の例えばW面とY面とを比較すれば001方向の電場強度を得 られる。bはBaTi0₃の単位格子の立体構造。Ti原子の中心からのずれのために強誘電体とな る。cの左上は001方向の電場強度観察結果。左下はBaTi0₃の構造のSTEM観察結果。右上は STEM像の黒矢印方向の電場強度のグラフ。右側赤線部分のTi-0原子カラムに非対称な強度 があり、電気双極子の形成による局所的な電場が存在することを示している。右下STEM観 察結果の黒矢印方向の像強度(電子線の透過散乱強度)をグラフで表したものである。dは 010方向の測定結果。右側赤線部分のTi-0原子カラムにおける電場強度は対称なプロファ イルを示しており、この方向には電気双極子は形成されていない。

(iii)半導体pn接合界面の可視化

一方、柴田が開発した DPC-STEM は、半導体デバイスに革新的な解析技術を明示すること にも繋がっている。GaAs 中に形成された pn 接合界面を DPC-STEM 法により観察した結果を 図 3-148 に示す^{[2],128,129}。通常の HAADF-STEM 法では観察できない pn 接合界面が DPC-STEM 法 では明瞭に観察できていることがわかる。この技術は将来の半導体解析において必須アイ テムになると考えられる。さらにその後の技術展開として、この pn 接合界面の可視化技術 は、デバイス動作中の界面の移動の可視化へ大きく発展している¹³⁰。この事実からも、半導 体産業に欠かすことの出来ない最先端解析技術として定着すると思われる。



図 3-148 GaAs 中に形成された pn 接合界面の観察。 DPC-STEM および HAADF-STEM 像を同時に観察している。 カラーマップは電場ベクトルを示す。

て成功」2012.6.25. http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120625-2/index.html

¹²⁸ 東京大学、科学技術振興機構、プレスリリース、「電子顕微鏡の新機軸、半導体 pn 接合の界面電場観察 に成功」2015. 6. 12. http://www.jst.go.jp/pr/announce/20150612/

¹²⁹ 科研費基盤研究(B)「原子分解能電場計測 STEM 法を用いた極性酸化物界面の局所ポテンシャル構造解析」 研究成果報告書

¹³⁰ Anada S., Yamamoto K., Sasaki H., Shibata N., Hori Y., Kinugawa K., Imamura A., Hirayama T. "Precise measurement of electric potential, field and charge density profiles across a biased GaAs p-n tunnel junction by *in situ* phase-shifting electron holography", Journal of Applied Physics, 2017, 122, 225702.

(iv)結晶中の電場、金単原子内部の電場直接観察

図 3-149 に SrTiO₃結晶中の原子電場直接観察例を示す^{[3],131}。凡例との比較により原子中 央部の原子核から電場が放射状に発生していることが実験的に可視化されている。



●O ●Sr ●Ti-O ● 0.5nm
 図 3-149 チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)結晶中の原子電場観察例
 左は通常の STEM による原子観察例。原子は輝点として観察される。
 右側は本研究の手法により原子内部の電場を可視化した像。
 像中のカラーは電場の向きと強さを示す。

また、図 3-150 に、実験によるアモルファスカーボン上に分散した金単原子内部の電場 観察像を示す。金単原子中央部から放射状に電場が発生する特徴的なコントラストが観察 されている。



図 3-150 実験による金単原子内部の電場観察像¹³² 右下図はシミュレーションによる金単原子内部の電場観察像。

¹³¹ 東京大学、科学技術振興機構、プレスリリース、「原子1個の内部電場の直接観察に成功」 2017.5.30. https://www.jst.go.jp/pr/announce/20170530/index.html

¹³² 科研費基盤研究(B)「原子分解能電場計測STEM法を用いた極性酸化物界面の局所ポテンシャル構造解析」 成果報告書

最近、極めて困難な課題である実空間における内部原子電荷密度分布の測定に、DPC-STEM 法により挑戦した^[4]。原子分解能 DPC-STEM 法により、サブÅ レベルに制御された電 子線プローブが物質中を通過する際に、原子電場、すなわち原子核-電子間の場によって 受ける影響を定量的に測定できるかどうかの検証を行った。結果的に、実空間において、 原子核の正電荷とこれを遮蔽する電子の電荷を含む原子内の電荷密度分布を可視化するこ とが可能であることが判明した(図 3-151)。



図 3-151 実空間における内部原子電荷密度分布の測定[4]

サブA分解能を有する DPC-STEM 法と、像シミュレーション手法との融合により、個々の 原子カラム¹³³中の電子雲の空間分布を得ることができた。この成果は物質系において生じる 局所電荷移動や変調の直接的な観察への重要なステップである。

(v)磁気スキルミオンの観察

最近、柴田は独自開発の分割型検出器を用いて電子線が磁場によって曲げられる効果を 高精度に計測し、磁気スキルミオン¹³⁴の内部磁場をナノスケールでリアルタイムに可視化す ることに成功した¹³⁵。この研究成果により、結晶内に存在する磁気スキルミオンの大きさや 形状の直接的な観測が可能になり、固体物理の新しい現象を的確に解析できる基礎を確立 した。

¹³³ 電子線入射方向に結晶中の原子が複数並んで存在している状態。

¹³⁴ 磁気スキルミオンはナノメーターサイズの特異な渦状の磁気構造体(磁気ドメイン)に相当し、それを 用いたデバイスは、将来の省エネ記録デバイスへの応用が期待されている。

 $^{^{135}}$ Matsumoto T., So Y.-G., Kohno Y., Sawada H., Ikuhara Y., Shibata N. "Direct observation of $\Sigma\,7$ domain boundary core structure in magnetic skyrmion lattice", Science Advances, 2016, 2(2), e1501280.

②科学技術の進歩への貢献

収差補正技術の進展により、STEM は 40.5pm の空間分解能が得られるまでになっている ¹³⁶。

このような状況の中で柴田は、高角度環状暗視野(HAADF)及び環状明視野(ABF) STEM 法を 用いて TiO₂ 粒界の原子構造を直接観察し、これまで困難であった軽元素と重元素の同時観 測を可能とした。

さらに、世界に先駆けて原子分解能観察に対応できる多分割型検出器を独自開発し、世界 で初めて原子レベルの電場観察が可能であることを実証し、エネルギー相界面の局所電磁 場計測法の開発に成功するとともに、その真価を実際の材料相界面研究を通じて実証し、材 料開発分野を計測から強力にバックアップする道筋を明確に示した。

強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面解 析、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン観察等、様々な材料・デバイス解析にこれま での STEM では得られなかった新規且つ重要な情報を与えることが明らかとなった。柴田の このような原子レベル、しかも界面近傍の解析技術は、将来の水分解用の人工光合成材料 (例えば、SrTiO₃:La、Rh や BiVO₄: Mo 系微粒子)の開発にも大きく貢献している¹³⁷。

③社会・経済への波及効果

本研究課題により開発された技術が産業界と共同で実用化されることにより、材料・デバ イス研究分野に極めて有益な情報を与え、産業分野における新規な研究の推進にも結び付 くことが期待される。実際、柴田の開発には、日本電子株式会社との共同で行われているも のもあり、研究開発成果が即製品として社会実装できる体制を構築している。柴田が開発し た一連の STEM 技術は、瞬く間に世界中の研究者に普及していることからも、最先端の原子 レベルでの解析技術は、日々競争の渦中にあると言えよう。なお、柴田は、東京大学微細構 造解析プラットフォーム(TEM、STEM を合わせ 12 台設置)を公開し、他大学、他研究機関の 支援も行っている。

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

[1] Shibata N., Findlay S.D., Kohno Y., Sawada H., Kondo Y., Ikuhara Y.

"Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution", Nature Physics, 2012, 8, 611-615.

[2] Shibata N., Findlay S.D., Sasaki H., Matsumoto T., Sawada H., Kohno Y., Otomo S., Minato R., Ikuhara Y., "Imaging of built-in electric field at a p-n junction

¹³⁶ 柴田直哉. "原子分解能電子顕微鏡の新たな挑戦", ATI News, 2018, 24, 2-7.

¹³⁷ Wang Q., Hisatomi T., Jia Q., Tokudome H., Zhong M., Wang C., Pan Z., Takata T., Nakabayashi M., Shibata N., Li Y., Sharp I.D., Kudo A., Yamada T., Domen K. "Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%", Nature Materials, 2016,1 5(6), 611.

by scanning transmission electron microscopy", Scientific Reports, 2015, 5, 10040.

[3] Shibata N., Seki T., Sanchez-Santollino G., Findlay S.D., Kohno Y., Matsumoto T., Ishikawa R., Ikuhara Y. "Electric field imaging of single atoms", Nature Communication, 2017, 8, 10.1038/ncomms15631.

[4] Sanchez-Santollino G., Lugg N.R., Seki T., Ishikawa R., Findlay S.D., Kohno Y.,

Kanitani Y., Tanaka S., Tomiya S., Ikunari Y., Shibata N. "Probing the internal atomic charge density distributions in real space", ACS Nano, 2018, 12, 8875.

⑤その他

柴田は、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年度)の受賞 以降、第15回Sir Martin Wood Award(2013年度)、第73回日本金属学会功績賞(2014年 度)、第5回永瀬賞最優秀賞(2015年度)をはじめとする多くの賞を受賞すると共に、本年 2018年には、新しいSTEM イメージング技術構築と材料の粒界と界面に対する応用に対し て、米国セラミック協会の Richard M. Fulrath Award を受賞した。

最後に、柴田は2018年11月号の「応用物理」誌¹³⁸に、材料内部の電磁場を直接観察する 手法と、原子分解能観察に応用した原子内部電場の直接観察研究、さらには原子サイズ以下 に絞った電子線を用いた将来の技術展望を記しており、最先端解析技術を広く紹介するこ とにも努めている。

¹³⁸ 柴田直哉, "原子内部電場の直接観察", 応用物理, 2018, 87(11), 828-832

3.2.6 有機単結晶シートのヘテロ接合による高機能ナノ界面の創製(竹谷純一)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

有機半導体材料と絶縁膜材料や電解質層などとの接合による新しいハイブリッド材料系 の開発は、トランジスタなどのエレクトロニクス素子機能に直結するため、有機材料が主 体の新たな産業基盤となるインパクトを有する。有機分子が極めて規則正しく整列し、分 子スケールで平坦な表面をもつ「有機単結晶シート」を母体として、現状の有機多結晶デ バイスより桁違いに電子伝導性が優れ、かつ高品質の接合界面を形成することが可能で、 高速演算などの機能に結びつけること、及びそこでの本質的なキャリア伝導の機構を明ら かにすることが本研究のねらいであった。

②期間中の研究成果

2007 年からの本研究課題開始と前後して、有機単結晶を用いることによって、有機半導体本来のキャリア伝導性能が一般的な有機多結晶薄膜トランジスタよりはるかに高くなり、 その伝導は低温でも本質的には失われないことを明らかにした。さらに、その半導体の作製 方法について、有機半導体の単結晶フィルムを基板に「貼り合わせる」独自の方法を見出した。これらの結果をベースに本研究課題では、次の結果が得られた。

(i) 有機単結晶トランジスタ

有機半導体としてルブレンを用いた有機単結晶トランジスタ(図 3-152)では、20-40 cm²/Vs に及ぶこれまでで最高のキャリア移動度が実現した^[3]。



図 3-152 イオン液体/有機単結晶シート界面の低電圧駆動トランジスタ¹³⁹

また、ルブレン単結晶トランジスタにおいて、そのホール係数の測定から、金属などと同様の自由電子的な描像と思われ、分子間に広がった電子状態に基づくバンド伝導が実現していることを明らかにした^[2]。

^{139 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

(ii)印刷法による高移動度有機単結晶トランジスタ

2,7-diocty1[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene(C8-BTBT)をベースにし、図 3-153 のように傾けた基板と液滴保持構造を組み合わせることにより、溶液から結晶を成長する 方向を規定することに成功し、実際に単結晶薄膜を基板上に生成した。その移動度は、5-10cm²/Vs に及び、印刷法が適用できるデバイスとしては桁違いに高い性能を示した。



図 3-153 高移動度の塗布型単結晶有機トランジスタの作製方法と一度に作製したトランジス タアレイ及びその電界効果特性^[1]。

上記のように、独自の手法で有機単結晶を作成し、それをトランジスタに適応させること で優れた特性を得ているが、その背景には自己組織的に育成される有機結晶最表面とゲー ト絶縁膜、あるいはソース・ドレイン電極との界面構造が、重要な役割を担っていたと思わ れる。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

Nakayama K., Hirose, Y. Soeda J., Yoshizumi M., Uemura T., Uno M., Li W., Kang M., Yamagishi M., Okada Y., Miyazaki E., Nakazawa Y., Nakao A., Takimiya K., Takeya J. "Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility", Advanced Materials, 2011, 23(14), 1626-1629.

- [2] Yamagishi M., Soeda J., Uemura T., Okada Y., Takatsuki Y., Nishikawa T., Nakazawa
- Y., Doi I., Takimiya K., Takeya J. "Free-electron-like Hall effect in highmobility

organic thin-film transistors", Physical Review B - Condensed Matter and Materials

Physics, 2010, 81(16), 161306.

[3] Takeya J., Kato J., Hara K., Yamagishi M., Hirahara R., Yamada K., Nakazawa Y.,

Ikehata S., Tsukagoshi K., Aoyagi Y., Takenobu T., Iwasa Y., "In-crystal and surface

charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors", Physical Review Letters, 2007, 98, 196804.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

本研究課題の中で、有機単結晶トランジスタの高伝導度化、より生産性、コストに優れる 方法の開発等に注力した後、科研費新学術領域研究「有機半導体π電子系の3次元電界効果 トランジスタ」(2009年度~2010年度)、科研費挑戦的研究(開拓)「有機単結晶半導体を用 いたスピントランジスタの実現」(2017年度~2019年度)等で、有機単結晶を用いたデバイ スの研究をさらに進めている。また、科研費基盤研究(A)「有機半導体における応力下構造 物性相関の解明とデバイス応用」(2014年度~2016年度)で、歪みセンサへの展開を開始し、 科研費基盤研究(A)「単結晶有機半導体中電子伝導の巨大応力歪効果とデバイス応用」(2017 年度~2019年度)、科研費基盤研究(S)「単結晶有機半導体中電子伝導の巨大応力歪効果と フレキシブルメカノエレクトロニクス」(2017年度~2021年度)で一層の研究を進めている。

一方、科研費基盤研究(A)「有機単結晶界面のデバイス機能と物性の開拓」(2010 年度~2012 年度)で、移動度と密接にかかわる電荷のコヒーレンスが、分子揺らぎと相関する効果を見出し、分光法の結果ともコンシステントな統一的理解を得た。

また、本研究領域のメンバーである福井賢一が研究代表者である科研費挑戦的萌芽研究 「イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解明」(2014 年度~2016 年 度)に連携研究者として加わり、キャリア輸送に理想的な界面が自動的に生成する現象を発 見した。これらの助成金の関連を図 3-154 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果 を次項以下に示す。

206

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間] 日 日				研究終了	了後					
	1			-								\rightarrow
			-	•								-
						*						
有機単結晶トランジスタの高伝道度の達成				JSI(研究) 世界最高	k 果 展 開 手 ジ 布	ミンース顕行	±1ビダイノ) ノジスタを用	した薄型ディ	 ィスプレイドラ	 ライバ用論理	デバイスの	捐発
印刷法によ	る製造方法	の発見				- 1120 ジョ	ま用いたご	バイマの問				
		4.4.4>				有悈里柏 甬 発	きを用いたア	ハイスの用		1		
さきがけ(界	R面の構造と	:制御)	トフラ機会		発展			十 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	北道仕ナ田	<mark>挑戦的研究</mark>		の中田
有饿甲粒		アロ接合に	よる向饿肥	テノ齐面の				有悈甲和面	自干得体を用	いたくしつ	~7.2.2.2.30	り夫呪
発展		MEMS技術	を用いたシリ	リコン基板								
	7	やプラスティ	ィック材料の	立体構造を	展開	Z	歪みセンサ	ーへの応用				
		作製する手	法の開発	[the data was the s					
		<mark>新字術領</mark> 塚 右機半道	ῖ研究 体 π 雷子系	の3次元雷!	 思効里トラン	ジスタ	<mark>基盛研究A</mark> 右機半道	体における	 広力下構造!	物性相関の	解明とデバィ	イス応用
		1 201						111-0017 07			,,,)C,,,	17 (10/11)
		並行								基盤研究A		
			移動度と密	接にかかわ	る電荷のコ	ヒーレンス	単結晶有	機半導体中	電子伝導の	巨大応力歪 	効果とデバ	イス応用
			法の結果と	もコンシステ	シトな統一	的理解を得						
			た。		1	1						
										基盤研究S		
			基盤研究A 単結晶有機半導体中電子伝導の巨大応力歪効果とフレ							キシブルメカ	ノエレクトロニ	ニクス
	有機単結晶界面のデバイス機能と物性の開											
							動的に生成する現象を発見					
					। জি ৫_1 দ	Ⅰ ⁄ 助武	- ☆猫狸	下行	I	I		

(i) 有機半導体単結晶を用いたデバイスの進展

塗布結晶化法は、傾斜した基板上に液滴を支持するための構造物を配置して、有機結晶が 構造物から同一方向に成長する方法である。有機分子が析出する際に"線上の結晶核"を起 点としてこれと垂直の一方向に結晶が成長するので、方向性を制御した高品質な単結晶膜 が得られるため、格段に高移動度のトランジスタが得られるものである。検討されている高 移動度の有機半導体化合物の例を図 3-155 に示す¹⁴⁰。



 C_n -DNTT : $R_1 = C_n H_{2n+1}$, $R_2 = H$



図 3-155 高移動度の有機半導体化合物の例

この方法による研究例を以下に挙げる。

 ¹⁴⁰ 竹谷純一, "低温塗布による高性能有機半導体単結晶対トランジスタと AM-TFT", 日本写真学会誌, 2013, 7(4), 296-304.

まず、2,7-diocty1[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene(C8-BTBT)と2,3,5,6tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(F4-TCNQ)の複合溶液から結晶化させ た大気中安定な有機半導体の複合体を用いた有機トランジスタの移動度は6 cm²V⁻¹ s⁻¹で あり、また *N*, *N*'-1H, 1H-perfluorobutyldicyanoperylene carboxydi-imide (PDIF-CN₂)を 用いた場合の電子移動度は、1.3 cm²V⁻¹ s⁻¹であった。前者の結果は、ほとんど完全な結晶 のパッキングとアクセプタからの効率的な電荷供給により^[1]、後者の結果はほとんど完全 な結晶のパッキングによると考えられた¹⁴¹。

塗布結晶化法を連続プロセスに拡張した連続キャスト法により、均一な有機単結晶ナノ シートが得られた。これを用いたトランジスタの収率は 99.5%、このトランジスタを 26 個用いた D型フリップフロップ回路の収率は 88.8%と非常に高いものであった¹⁴²。

さきがけ研究領域「分子技術と新機能創出」の研究課題「革新的有機半導体分子システムの創出」(岡本敏弘研究者)の一環として開発された有機半導体のインクを用いた簡便な印刷技術によって、わずか数分子層の厚みからなる大面積 2 次元有機単結晶ナノシートを製膜するプロセスを開発し、同ナノシートを用いた有機電界効果トランジスタにおいて、世界最高レベルの応答周波数を達成した。図 3-156 に大面積薄膜の調製方法、図 3-157 にトランジスタの移動度等の特性評価、そして図 3-158 にカットオフ周波数等の評価を示す。

まず有機半導体インクを用いた簡便な印刷手法によって、分子スケールで膜厚が制御された厚さ15nm以下の2次元有機単結晶ナノシートを10cm角以上の大面積にわたって得た。 数分子層の厚みからなる 2 次元有機単結晶ナノシートは、電極から電荷輸送層へのスムー ズな電荷注入が可能になったため、13cm²/Vs の高い電荷移動度を示すことがわかった。ま た、短チャネルのデバイスにおいて世界最高レベルの 20MHz のカットオフ周波数を実現し、 さらには無線タグの商用周波数の 13.56MHz を大きく上回る 29MHz で応答可能な整流素子を 作製することに成功した^[2]。



図 3-156 (左)有機半導体インクから大面積結晶薄膜を塗布製膜する手法の概要図

¹⁴¹ Soeda J., Uemura T., Mizuno U., Nakao A., Nakazawa Y., Facchetti A., Takeya J. "High electron mobility in air for N, N' -1H, 1H-Perfluorobutyldicyanoperylene carboxydiimide solution- crystallized thin-film transistors on hydrophobic surfaces", Advanced Materials, 2011, 23(32), 3681-3685.

¹⁴² Uno M., Isahaya N., Cha B.-S., Omori M., Yamamura A., Matsui H., Kudo M., Tanaka Y., Kanaoka Y., Ito M., Takeya J. "High-Yield, highly uniform solution-processed organic transistors integrated into flexible organic circuits", Advanced Electronic Materials, 2017, 3, 1600410.

(右)高移動度有機半導体材料の構造式と2次元単結晶領域の偏光顕微鏡写真¹⁴³



図 3-157 (左)2 分子層有機単結晶トランジスタの特性評価。青線の傾きから移動度を算出 (右)接触抵抗の評価結果。2 分子層単結晶において 50 Ω・cm 以下の接触抵抗を実現^[2]



図 3-158 (左)2 分子層単結晶トランジスタのカットオフ周波数測定。縦軸はトランジスタの増 幅率(利得)を表しており、利得がゼロとなる周波数がカットオフ周波数に相当する。 (右)25MHz の交流電圧を入力したときの整流特性^[2]

(ii) 歪みセンサへの展開

ヘテロ置換有機半導体分子の dinaphtho[2, 3-b:2, 3-f]thieno[3, 2-b]thiophene (DNTT) 単結晶膜(図 3-159)の外部応力と構造物性の相関を検討した^[3]。

図 3-160 には、(a) 各軸の格子定数の圧力依存性、(b) a、b 軸の交叉角の圧力依存性、(c) a、b 軸の圧縮率比の圧力依存性、(d) 圧縮時の再配列モデル、a 軸まわり(上) と b 軸まわり(下)、(e) は ac 面に垂直にみた際の結晶構造である。圧力により、結晶中の分子配列が大きく変化することが判明した。

¹⁴³ 東京大学、産業技術総合研究所、物質・材料研究機構、科学技術振興機構、プレスリリース「厚さわずか数分子、2次元有機単結晶ナノシートの大面積成膜に成功」2018.02.03

https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180203-2/index.html



図 3-161 に環境条件下での各軸方向の電導率を示す。キャリア移動度は a 軸方向が 2.1cm²/Vs、b 軸方向が 1.3cm²/Vs であった。 電導率は結晶軸により大きく異なることを示 した(図 3-162 参照)。これらから、ヘテロ置換有機半導体単結晶における移動度の結晶軸方 向の依存性と、非単調で巨大な移動度の変化は、分子の配向や移動によると考えられた。



更にチオフェン系有機半導体分子(図 3-163)においては図 3-164 記載の方法で圧力を加

えることで、図 3-165 のような電子伝導度および移動度変化を示した^[4]。



図 3-163 用いたチオフェン系有機半導体分子 3,11-didecyldinaphto[2,3-d:2,3-d]benzo[1,2-b:4,5-b]dithiophene (C₁₀-DNBDT-NW)



得られた物性により、新規に開発したチオフェン系有機半導体分子の単結晶膜を利用した薄型プラスチック基板上の有機トランジスタを、歪センサへ適用できることを示した。歪 感度は、従来デバイスの10倍を超え、新型デバイスの有用性が極めて高いことを明らかに した。同時に、メカニズムに関しても、分子間の距離が縮む効果の影響よりも分子振動が小 さくなる効果の影響が主であることが分かった。

②科学技術の進歩への貢献

大面積の 2 次元有機単結晶ナノシートの調製と、それを用いた世界最高レベルの応答周 波数を有する有機電界効果トランジスタ、更にはフレキシブル有機回路の開発は、厚みの極 めて薄い、またフレキシブルな大型のディスプレイ等に極めて有効な技術であり、ディスプ レイの新しい時代を切り開く可能性のある技術である。

一方、自然災害や人為的作用など社会の安全・安心を脅かす危険や脅威への早期かつ的確

な対応を可能とするため、センサデバイス、情報処理・ネットワーク技術の各技術分野およ びそれらを統合した技術開発により、危険物・有害物質や、ビル・橋など構造物の異常を高 感度・高精度に検知し、その情報を迅速に伝達する統合センシング技術の創出が大きく注目 されている。本研究で得られた有機単結晶膜歪センサは、その高感度性から、これらの技術 に大きく貢献できる可能性がある。

③社会・経済への波及効果

(i)イノベーションに向けた体制:企業との共同研究、ベンチャー

実際の事業を進めるには、大学単独では限界があるため、企業との共同研究が進めら れ、企業での実用化を目指すことが一般的である。本研究課題でも共同出願特許から伺わ れるように、富士フイルム株式会社、凸版印刷株式会社、JNC株式会社、株式会社デンソ ー、AGC株式会社、日本曹達株式会社など、多数の国内有力企業と連携している。しか し、本研究課題の有機半導体単結晶をベースとする新規なデバイスの場合には、既存企業 の事業領域から外れる場合もある。そこで、次の2社のベンチャーを立ち上げ、もしくは 立ち上げに関与して、竹谷自ら産業化への努力を行っている。

具体的には、パイクリスタル社を設立(2013年2月)し、自ら取締役 CTO を務めている (http://pi-crystal.com/ja/management/)。同社ではパターニング技術、RFID タグ、歪み センサ等の開発をすすめている。なかでもセンサ付の RFID タグは、ロボットアームや工 作機械の稼動部など、配線不可能な箇所のモニタリングを低コスト、省エネルギーで実現 できるため、IoT の花形とも言われている。



さらに竹谷が設立に関与した ORGANO-CIRCUIT 社(2015 年 6 月設立)は、有機単結晶シートの大きくて、薄いといった特徴からディスプレイへの活用を目指している。

(ii)知的財産活動

有機半導体単結晶シートの作成にあたっては、均一で結晶粒界等の問題が小さい大面積

¹⁴⁴ https://www.dreamgate.gr.jp/comtents/case/interview
化が重要であり、最新の情報では 10cm 角のものが得られている。これと有機半導体結晶 デバイスの高性能化とが両輪となって進展すれば大きな産業を創生することに繋がる。こ のための技術を包含した、登録特許:5397921 号、6128665 号、6346339 号等は、有機単結 晶を溶液の中から析出させ、それを半導体チャネル相として用いたトランジスタやセンサ 用途に用いる製造方法に関する基本的な技術に関する最重要特許と言える。

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

[1] Soeda J., Hirose Y., Yamagishi M., Nakao A., Uemura T., Nakayama K., Uno M., Nakazawa Y., Takimiya K., Takeya J. "Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: High-mobility and low-threshold-voltage operation in air", Advanced Materials, 2011, 23(29), 3309-3314.

[2] Yamamura A., Watanabe S., Uno M., Mitani M., Mitsui C., Tsurumi T., Isahaya N.,

Kanaoka Y., Okamoto T., Takeyal J. "Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation", Science Advances, 2018, 4, eaao5758.

[3] Sakai K-I., Takeya J. "Anomalous pressure effect in heteroacene organic

field-effect transistors", Physical Review Letters, 2013, 110, 096603.

[4] Kubo T., Hauserman R., Tsurumi J., Soeda J., Okada Y., Yamashita Y., Akamatsu

N., Shishido A., Mitsui C., Okamoto T., Yanagisawa S., Matsui H., Takeya J.

"Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain",

Nature Communications, 2016, 7, 11156.

⑤その他

竹谷は、有機単結晶を用いたデバイスの実現といった研究を中心に据え、本研究領域の 福井賢一との共同研究等を行うことによって、現象の科学的追究にも研究を進めている。

竹谷は、「競争力があるイノベーションには、根本を変える発見が必要であり、その発 見を実用化に結びつけることが重要」と考えている。根本に戻った研究を行うことが、応 用研究においての競争力の源泉となるという姿勢で研究を推進させている。

また、大学発の研究が企業で実用化された場合に、歩留まり等で問題になることがある が、基礎に戻り、サイエンスとして捉えないと解決できないことが間々ある。このことか ら、基礎研究が実用化に役にたつことを実例で示すことが重要になると考えている。

竹谷は、2012 年 2 月に開催された nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術 会議に於いて、「革新的な高性能有機トランジスタを用いた薄型ディスプレイ用マトリッ クスの開発」に対し「nano tech 大賞 2012 プロジェクト部門賞」を、また 2013 年度に 「高性能n型有機単結晶トランジスタの開発と動作機構の解明」に対しても半導体理工学 研究センターから「第10回共同研究賞」を受賞している。

3.2.7 固液界面酸化還元反応の理論的反応設計技術の構築(館山佳尚)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では(a)密度汎関数理論(DFT)とMarcus 電子移動理論¹⁴⁵を組み合わせた酸化還 元反応に対する一般的な第一原理分子動力学(MD)計算手法の開発・確立とその固液界面系 への拡張、(b)光触媒・色素増感太陽電池で用いられている半導体・遷移金属酸化物電極-電 解質溶液界面系に焦点を絞った、固液界面の酸化還元反応の電子・原子スケールでのメカニ ズム解析、(c)界面ナノ構造変化、電解質変化、電極電圧変化などによる反応性変化調査に 基づく、固液界面酸化還元反応の理論的設計の実践、に取り組んだ。これらの研究成果は、 界面電気化学理論の基礎的進展と固液界面酸化還元反応の定量的計算手法の確立に大きく 寄与すると同時に、触媒・電池の効率改善・耐久性向上に向けた理論反応設計の実証例とし て、エネルギー・環境問題の解決に向けた大きな前進に貢献することが期待される。

②期間中の研究成果



(i) 固液界面における電極の酸化還元反応性の第一原理計算解析技術の開発

図 3-166 (a) 両面スラブモデルの概念図。赤線はポテンシャル変化。(b) フラットバンドポテ ンシャル(FBP) 状態における電極および水のバンドの模式図。オフセットは表面分極のみによっ て決まる。(c) FBP を基準にしたバイアス印加時の電子状態模式図¹⁴⁶。

Marcus電子移動理論とDFTの組み合わせにより、溶液中の物質の酸化還元電位を求める一

¹⁴⁵ 電子ドナーから電子アクセプターに電子がどのような速度で飛び移るか、すなわち電子移動反応速度 を記述するための理論。

^{146 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

般的な定式 E=-ΔA; ΔA=(<ΔE>R+<ΔE>P)/2¹⁴⁷を導出した。この一般的定式を固液界面系 に当てはめるため、電極を一つの溶質とみなしてその酸化還元反応性を見積もることを考 え、DFTのJanak定理などを用いて、最終的にこの電極の電子化学ポテンシャル的な物理量を 水(参照系)と電極の価電子帯バンドオフセットから見積もる近似式を導出した。この電極 の電子化学ポテンシャルとして、電極固有の量である開放回路系におけるフラットバンド ポテンシャル(FBP, VFRP)(金属の場合はゼロ電荷ポテンシャル)を用いて精度を検証した。 FBP状態は両面スラブモデルで電極層と溶液層を十分厚く取った場合に対応する(図3-166(a))。ここでは界面でのポテンシャル変化は界面分極(図3-166(b)の-+ pair)によって 決まり、外部流入電荷(図3-166(c)の+と-)の影響を一切受けないという意味で開放回路系 に相当する。この条件でのバンドオフセットから、Vmpを原理的に求めることができる(図3-166(b))。一旦VFBPが分かれば、バイアス印加時のポテンシャル変化及び電極の酸化還元電位 変化が図3-166(c)のように定性的に見積もり可能となり、従って固液界面における酸化還 元反応性の解析と予測が可能になる。この計算手法の検証のために、実験データが存在する ダイヤモンドC(111)/水界面について調べた。C(111)/水界面を水素H完全終端(完全還元状 態)から徐々に0H終端に置き換え、最後は0H完全終端(完全酸化状態)まで変化させた所、 H完全終端から0H10%終端まで変化させるだけでFBPが1.1Vも変化するという結果が得られ (図3-167)、これは実験と一致する内容であった。



図 3-167 ダイヤモンド C(111) /水界面における FBP の界面状態依存性¹⁴⁸

(ii)第一原理計算解析技術の適用

¹⁴⁷ 電子移動反応の反応系(R)と生成系(P)におけるエネルギーギャップΔE、酸化還元自由エネルギー:Δ A、酸化還元電位:E

^{148 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

ダイヤモンド/水界面の酸化還元反応性の界面依存性およびH終端界面の表面伝導性メカ ニズムを第一原理計算解析し、表面伝導性の主要メカニズムは水溶液中の酸素分子による ダイヤモンドへのホールドープであるという結論を得た^[1]。

また、光触媒(TiO₂/水溶液)の界面構造・電子状態および酸化還元反応メカニズムの解析 によって、光触媒稼働条件下での固液界面状態を精度よく議論できるようになった^[2]。

さらに、第一原理Car-Parrinello MDを中心に用いて、色素増感太陽電池系の固液界面・ 色素吸着の探索に取り組んだ。TiO2電極と電解質であるアセトニトリル溶液界面に加えて大 気条件下の製造過程等において不可避な水の混入についても調べた。その結果、三つの準安 定状態が得られ、状態間の水分子の挙動等を明らかにした^[3]。この研究はアセトニトリル溶 液界面およびその水の混入(有機溶媒2成分系)の第一原理計算としては世界初であり、色素 増感太陽電池の微視的メカニズムの理解にも貢献するものとなっている。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Watanabe T., Shimizu T.K., Tateyama Y., Kim Y., Kawai M., Einaga Y. "Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode", Diamond & Related Materials, 2010, 19(43290), 772-777.

[2] Sumita M., Hu C., Tateyama Y. "Interface Water on TiO_2 Anatase (101) and (001) Surfaces:First-Principles Study with TiO_2 Slabs Dipped in Bulk Water", Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(43), 18529-18537.

[3] Sumita M., Sodeyama K., Han L., Tateyama Y. "Water contamination effect on liquid acetonitrile/TiO₂ anatase (101) interface for durable dye-sensitized solar cell", Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(40), 19848-19855.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

館山は研究終了後、科研費基盤研究(C)「凝縮系の光励起電子-原子核ダイナミクスに対す る時間依存密度汎関数計算手法の確立」(2008 年度~2010 年度)、科研費基盤研究(B)「ドナ ー・アクセプター型界面電子移動過程のコンストレイント DFT 第一原理解析」(2011 年度~ 2013 年度)、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけグリーンイノベーション エネルギー高 効率利用と相界面「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・ 励起過程の解明」(2011 年度~2014 年度)、 文部科学省分野別の研究開発 情報通信分野 ポ スト「京」開発事業 FLAGSHIP2020 Project (ポスト「京」) ポスト「京」で重点的に取 り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発 重点課題アプリ ケーション開発「重点課題(5) エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤 技術の開発」(2014 年度~2019 年度)、科研費基盤研究(C)「半導体溶液界面反応向けの空間 電荷層・電気二重層・電位をくりこんだ第一原理手法構築」(2015 年度~2017 年度)等で、 第一原理手法構築、適用を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-168 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-168 助成金獲得状況

科研費基盤研究(B)「ドナー・アクセプター型界面電子移動過程のコンストレイントD FT第一原理解析」(2011年度~2013年度)では、触媒・電池系の重要基本過程であるド ナーーアクセプター間電子移動過程(図 3-169)の電子・原子スケールでの定量的解析を実 現するために、始状態と終状態を区別可能な「拘束スキーム」を導入した密度汎関数理論 (DFT)計算手法の開発・確立に取り組み、マルチQM(量子的取り扱い)/MM(古典的取り扱い) 法、ダブルQM/MM 法を完成させた。溶媒緩和の部分については、分極連続媒体(PCM)近似 が、適用可能な場合もあるため、熱力学サイクル法と組み合わせた誘起溶媒中の酸化還元 反応自由エネルギーの計算法を検討した(図 3-170)¹⁴⁹。さらに触媒・電池系内の固液界 面の電解質-吸着子-基板系への適用を実行した。本研究で開発された計算手法により界面 電子移動過程に関する微視的理論が大きく進歩し、また触媒・電池系内の化学反応の微視 的描像が確立したことによって、高効率化に向けた指針がより明確になることが期待され る。

¹⁴⁹ Jono R., Sumita M., Tateyama Y., Yamashita K. "Redox reaction mechanisms with non-triiodide mediators in dye-sensitized solar cells by redox potential calculations", Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(23), 3581-3583.



図 3-170 熱力学サイクル法と PCM 近似を用いた DFT 計算による色素増感太陽電池で典型的に 用いられるアセトニトリル電解液中のヨウ素分子の酸化還元電位

色素増感太陽電池については、アセトニトリル溶液に浸漬された TiO₂ アナターゼ (101) 界面に吸着した Ru N749 dye (black dye (BD))の安定構造、光励起特性を検討し た。溶液分子を取り入れた分子動力学に基づいた密度関数理論 (DFT-MD)によって、溶解セ ルの変動および吸着分子を考慮した。BD の TiO₂への吸着状態としては、carboxylate two anchors (d2)、one protonated carboxyl anchor (p1)等がある。d2 の脱プロトンによる BD 吸収は、界面で最も安定であるのに対し、p1 は d2 よりも少し高い平均エネルギーを持 つ(図 3-171)。不均一な電荷分布とアセトニトリル溶液に促進された anchor 変動が d2 の 安定性を起こしたと考える。計算された射影状態密度と光吸収スペクトルから、d2 状態 は、TiO₂への電子注入が容易と考えられる。一方 800nm より高い波長での、BD 増感剤によ る光吸収は、p1 状態の寄与と考えられる。結論として、BD 色素増感太陽電池の高い性能 は、d2 と p1 の共増感といった枠組みで理解できる^[1]。



図 3-171 界面での d2 と p1 状態

科研費基盤研究(C)「半導体溶液界面反応向けの空間電荷層・電気二重層・電位をくり こんだ第一原理手法構築」(2015年度~2017年度)では、連続体モデル等の組み合わせに よる電圧印加時の空間電荷層と電気二重層を精度よく記述可能な第一原理計算手法を構築 し、導電性「半導体電極」一溶液界面におけるキャリア・イオン移動反応を題材にその実 証を行うことを検討した。

一方で、応用・実証計算テーマでは電極触媒界面におけるプロトン吸着・脱着の効果に加 えて、Li イオン電池の電極一電解質間のイオン移動についても解析した。その結果、酸化 物触媒界面におけるプロトン移動のメカニズム、電極・固体電解質界面におけるイオン欠乏 層成長メカニズム、さらに界面イオンポテンシャルの実証といった新たな成果を得た。

例えば、Li イオン蓄電池の高い電圧、および早い充電特性のために、安定で機能的な電 解質の開発が望まれている中で、アセトニトリル溶液は、その高い化学的安定性、酸化耐 性、高いイオン伝導度から最も期待されている。しかし、還元に対する低い安定性が大き な課題となり、応用を妨げている。一方、スーパー高濃度アセトニトリル溶液(>4 mol dm⁻³)では、図 3-172 のように、還元安定性が改良される。分光解析を伴う第一原理計算に よって、この高濃度での還元安定性は、溶液とアニオンがLi+カチオンと共にポリマーネ ットワーク流体を作るという、修正フロンティア軌道特性によるものであることを明らか にした^[2]。



図 3-172 スーパー高濃度アセトニトリル溶液とLi金属の反応性

また、Li 空気電池は、雰囲気から酸素を利用し、金属Li の可逆的 2Li + 02 * Li₂02 反応(図 3-173)で動作する。理論的にはエネルギースループットは高く材料の利用効率も高いが、現実的には多くの材料候補があり、本命が見えない状況にある。その中で、特別な反応機構を促進、抑制する電解質のスーパーオキサイド(02*)のコントロールが注目を集めている。DFT-MD と DFT シミュレーションによって Li*もしくはもっと大きなカチオンである tetrabutylammonium (TBA*)存在下での3種の非プロトン溶媒での02*結合距離、電気的特性を調べた。溶媒としては、dimethoxyethane (DME)、dimethyl sulfoxide (DMSO)、propylene carbonate (PC)の3種について、溶媒の誘電率の影響等を検討し、TBA*に対する 02*の影響の溶媒による違いを明らかにした。将来の重要なゴールは、TBA*を超えた異なった添加剤の影響を比較し、ランク付けすることである。小さなサイズのクラスターモデルのための DFT の計算結果は、定性的に DFT-MD シミュレーションと一致する。このことは、DFT-MD シミュレーションに代わるコスト効率の良いクラスターアプローチが、将来のより多くの添加剤の影響の評価に繋がると考える^[3]。



図 3-173 非プロトン性溶媒中の Li₂02 と 02 の反応経路

また、アナターゼ型 TiO₂(001)と正方晶系 CH₃NH₃PbI₃(110)(MAPbI₃(110))間の界面での 電子の注入速度および空乏欠陥の特性を第一原理計算によって検討した(図 3-174)。 MAPbI₃の最も低い非占有分子軌道と TiO₂の低い伝導帯の間のカップリングマトリックス エレメントが無視できるほど小さいことが分かった。このことは、低エネルギー励起状態 への電子注入時間が極めて長いことを意味する。一方、TiO₂の高い伝導帯は強くカップリ ングしている。このことから電子注入はフェムト秒の時間スケールで起こると予想され る。さらに、MAPbI₃層の空乏欠陥は MAPbI₃のギャップに新たな状態を作らない一方、界 面の Pb の空乏欠陥 (VPb)は、MAPbI₃伝導帯の下にエネルギーレベルを作る。バルク中の VPb 欠陥よりも低いエネルギー準位であることが分かった。このことは、TiO₂表面との相 互作用によると推定された^[4]。



図 3-174 TiO₂/MAPbI₃界面のエネルギーダイアグラム

②科学技術の進歩への貢献

DFT 計算手法の開発・確立に取り組み、マルチ QM/MM、ダブル QM/MM 法を完成させ、さらに界面特有の物性を考慮した手法の構築を進めている。一方、小さなサイズのクラスターモデルのための DFT の計算結果が、DFT-MD シミュレーションに代わるコスト効率の良い クラスターアプローチを見出した。

③社会・経済への波及効果

構築した計算手法を、色素増感太陽電池、蓄電池¹⁵⁰系等に適用し、界面の反応挙動について有用な知見を得ている。このことは、持続可能な再生エネルギー技術の開発に寄与するものと期待される。

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

[1] Tateyama Y., Sumita M., Ootani Y., Aikawa K., Jono R., Han L., Sodeyama K. "Acetonitrile solution effect on Ru N749 dye adsorption and excitation at TiO_2 anatase interface", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30), 16863-16871.

[2] Yamada Y., Furukawa K., Sodeyama K., Kikuchi K., Yaegashi M., Tateyama Y., Yamada A. "Unusual stability of acetonitrile-based superconcentrated electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries", Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(13), 5039-5046.

[3] Scheers J., Lidberg D., Sodeyama K., Futera Z., Tateyama Y. "Life of

¹⁵⁰ 東大、京大、NIMS 三者共同プレスリリース, "火を消す"高性能電解液を開発- 絶対に発火しない長寿 命電池の実現へ -https://www.nims.go.jp/news/press/2017/11/201711280.html、

Wang J., Yamada Y., Sodeyama K., Watanabe E., Takada K., Tateyama Y., Yamada A. "Fireextinguishing organic electrolytes for safe batteries", Nature Energy, 2018, 3(1), 22-29.

superoxide in aprotic Li-O2 battery electrolytes: Simulated solvent and counterion effects", Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(15), 9961-9968. [4] Haruyama J., Sodeyama K., Hamada I., Han L., Tateyama Y. "First-Principles Study of Electron Injection and Defects at the TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Interface of Perovskite Solar Cells", Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(23), 5840-5847.

⑤その他

館山は、2015年度にドイツ・イノベーション・アワードから、「スパコンの高効率利用に よりリチウムイオン電池電解質界面反応の理論的機構解明」に対して、ゴットフリード・ワ グネル賞(モビリティ・マテリアル・ライフサイエンス・エネルギーとインダストリーの分 野における応用志向型の研究を対象とし、45歳以下の若手研究者に授与される)を受賞して いる。

3.2.8 光・環境-応答型多層界面金ナノロッドの創製(新留琢郎)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究では、金ナノロッドを機能性基で修飾する際、光あるいは組織内環境に応答する結 合(界面)を利用することで、生体適合化、標的化、薬物のコントロールリリースなどといっ た複雑な機能を、必要な場所で的確なタイミングで発揮し、さらに、複数の機能を必要に応 じて独立に発現させるシステムの構築を目的とした。

②期間中の研究成果

(i)近赤外光照射に応答する界面の構築

金ナノロッドのフォトサーマル効果(光を吸収し発熱する効果)により二本鎖 DNA を解離 させ、一本鎖 DNA を光照射により放出させることができるのではないかと着想した。そこ で、蛍光修飾した DNA 鎖を金ナノロッドに修飾し(図 3-175A)、金ナノロッドの最大吸収波 長と一致する近赤外光をこれに照射した。その結果、金ナノロッド表面で消光していた蛍光 が、近赤外光を照射することにより回復する様子が観察できた。さらに、これは融点の高い 二本鎖 DNA を修飾した場合、解離されにくくなったことから、金ナノロッドのフォトサーマ ル効果が蛍光基の放出のきっかけとなっていることが示された。この現象はマウス体内で も起こすことができることを確認した^[1]。



マレイミド基とフラン誘導体の環化付加物(逆 Diels-Alder 反応基)は熱によりマレイミ ド基とフラン基に解離する。そこで、PEG 鎖を連結した逆 Diels-Alder 反応基を金ナノロッ ドに修飾し(図 3-175B)、近赤外光を照射した。その結果、金ナノロッドの近赤外吸収スペ クトルが大きく変化し、金ナノロッドが凝集することがわかった^[2]。これは、フォトサーマ

^{151 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

ル効果により逆 Diels-Alder 反応が起こり、PEG 鎖が金表面から離れ、水溶液中に金ナノロ ッドが安定に分散できなくなったためである。

(ii) 組織内環境に応答する界面の構築

がん組織内に高発現しているプロテアーゼの基質ペプチドをリンカーとして PEG 修飾あ るいは薬剤修飾すれば、がん組織選択的に金ナノロッドを集積できると期待される。ウロキ ナーゼ様プラスミノーゲンアクチベーター(uPA)に注目し、この基質ペプチドを介して PEG 鎖を修飾した(図 3-176A)。この金ナノロッドに uPA を作用させると、金ナノロッドは凝集 したが、それは修飾する PEG 鎖の密度に大きく依存し、プロテアーゼの基質ペプチドへのア クセスと金ナノロッドの分散安定性は相反することがわかった。また、担癌マウスに投与し た結果、ある程度の修飾密度をもつ金ナノロッドにおいて、優位な癌部位への集積が認めら れた^[3]。



図 3-176 プロテアーゼ活性により切断されるリンカー(A)と、光照射およびプロテアーゼ活性 に応答する多機能性表面修飾¹⁵²

逆 Diels-Alder 反応基を介した PEG 鎖と、薬物を結合させた基質ペプチドを金ナノロッドに修飾すれば(図 3-176B)、光照射とがん組織内プロテアーゼという両者が揃った条件でのみ薬剤が放出するシステムが期待される。そこで、蛍光基を修飾した多機能性表面修飾金ナノロッドを作製し、加熱処理前後のペプチド鎖のプロテアーゼによる切断効率を評価し

^{152 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

た。その結果、加熱処理により PEG 鎖が除かれると、むしろペプチド鎖が切断されにくくな るという結果が得られた。これは加熱処理による表面修飾構造の何らかの変化、あるいは、 PEG 鎖が除去されたことによりペプチドが金表面と強く相互作用し、プロテアーゼがアクセ スできなくなったことなどが考えられる。

以上のように個々の光あるいは環境に応答する界面については、具体的な成果を得るこ とができた。今後、複数の界面を組み合わせた、多機能化を進める上での基盤になったと考 える。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kawano T., Niidome Y., Mori T., Katayama Y., Niidome T. "PNIPAM gel-coated gold nanorods for targeted delivery responding to a near-infrared laser", Bioconjugate Chemistry, 2009, 20(2), 209-212.

[2] Akiyama Y., Mori T., Katayama Y., Niidome T. "The effects of PEG grafting level and injection dose on gold nanorod biodistribution in the tumor-bearing mice", Journal of Controlled Release, 2009, 139(1), 81-84.

[3] Niidome T., Ohga A., Akiyama Y., Watanabe K., Niidome Y., Mori T., Katayama Y.
"Controlled release of PEG chain from gold nanorods: targeted delivery to tumor",
Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2010, 18(12), 4453-4458.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

新留は研究終了後、科研費基盤研究(B)「フォトサーマル効果による経皮ワクチン増強に 関する研究」(2010年度~2012年度)、科研費基盤研究(B)「金ナノ粒子をプローブとして用 いる Imaging-mass 分析システムの構築」(2013年度~2015年度)等によって、金ナノロッド を用いた薬物への応用、分析システムの応用を継続的に進めている。

これらの助成金の関連を図 3-177 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
	研究期間	10月11日				研究終了	 了後				
	/			_							
	•		/								
さきがけ(界	「面の構造と	:制御)									
光・環境-	応答型多層	界面金ナノ	ロッドの創製								
			基盤研究(B	3)							
			フォトサー	マル効果に	よる経皮ワイ	ウチン増強に	関する研究				
						基盤研究(B)				
						金ナノ粒	子をプローブ	として用いる	Imaging-ma	ass分析シス	テムの構築
図 3-177 助成金獲得状況											

(i)金ナノロッドの応用

科研費基盤研究(B)「フォトサーマル効果による経皮ワクチン増強に関する研究」(2010 年 度~2012 年度)では、タンパク質の経皮投与において、金ナノロッドの発熱効果で最大のバ リアとなる角質層の透過性を向上させることを試みた。金ナノロッドと卵白を構成する主 要タンパクであるオブアルブミンの混合物を皮膚にのせ、近赤外光を照射すると、オブアル ブミンの皮内移行や抗体産生が認められた^{[1],153}。さらに、パルスレーザーを利用すること で、皮膚深部を加熱することなしにタンパク質が皮膚内に移行した。これは経皮ワクチンシ ステムを構築する上で重要な知見となった。連続的に発振する CW レーザーとパルスレーザ ーでの加熱モードの違いを図 3-178 に示す。



図 3-178 CW レーザーとパルスレーザーでの加熱モードの違い¹⁵⁴

また、科研費基盤研究(B)「金ナノ粒子をプローブとして用いる Imaging-mass 分析システ ムの構築」(2013 年度~2015 年度)では、金ナノ粒子を投与したマウスの肝臓の組織切片を 作成し、imaging-mass 分析を行った。この結果、20µmの厚さの切片であっても金イオンの 脱離が可能であること、担癌マウスの腫瘍部位に集積する金ナノ粒子の存在が明らかにで きること、腫瘍組織中の血流が存在する部分に金ナノ粒子が局在することを確認出来た。こ のことから、金ナノ粒子が生体内で質量分析プローブとして機能することを実証した^{[2],[3]}。 一方、メンブレンから脱離する金イオンを極めて高感度に検出できるものの、ナノ粒子が凝 集体を形成するとイオン化が起きにくいことから、孤立分散金ナノロッドが優れたマスプ ローブとして機能することが分かった。

さらに、金のフォトサーマル効果を利用して、金で被覆した銀のナノ薄板の抗菌性の研究 も行った^[4]。金で被覆した銀のナノ薄板にパルスレーザーを照射することで、図 3-179 に示 すようにナノ薄板の形状の変化が見られる。

¹⁵³ Pissuwan D., Nose K., Kurihara R., Kaneko K., Tahara Y., Kamiya N., Goto M., Katayama Y., Niidome

T. "A solid-in-oil dispersion of gold nanorods can enhance transdermal protein delivery and skin

vaccination", Small, 2011, 7(2), 215-220.

¹⁵⁴ 科学研究費助成事業「フォトサーマル効果による経皮ワクチン増強に関する研究」研究成果報告書



図 3-179 金で被覆した銀のナノプレイトの TEM 像のパルスレーザー照射による変化^[4] (a) 照射前、(b) 照射後

この形状の変化に伴い、ナノ粒子の銀の金に対する割合が22/1から4.5/1と変化し、銀 が放出されることが分かった。この結果、パルスレーザー照射によって、金で被覆した銀の ナノ薄板の抗菌性が向上したことが確かめられた。

②科学技術の進歩への貢献

金ナノロッドに対するフォトサーマル効果を明らかにした。また、ナノ粒子が大規模な 凝集体を形成するとイオン化が起きにくいことがわかった。孤立分散金ナノロッドが優れ たマスプローブとして機能することを明らかにした。

③社会・経済への波及効果

金ナノロッドの経皮ワクチンシステムへの適用、金コーティングでの抗菌作用システム 等薬剤に対する応用用途が期待できる。

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

[1] Sakamura Y., Yoshiura M., Tang H., Mori T., Katayama Y., Niidome T. "Thermal enhancement of gene transfection in tumor cells mediated by the photothermal effect of gold nanorods" Chemistry Letters, 2013, 42(7), 767-768.

[2] Niidome T., Fujii M., Nakashima N., Katayama Y., Niidome Y. "Imaging mass spectrometry of gold nanorods distributed in tumor tissues", Chemistry Letters, 2015, 44(7), 931-933.

[3] Niidome Y., Haine A.T., Niidome T. "Anisotropic gold-based nanoparticles: Preparation, properties, and applications", Chemistry Letters, 2016, 45(5), 488-489.

[4] Kyaw K., Ichimaru H., Kawagoe T., Terakawa M., Miyazawa Y., Mizoguchi D., Tsushida M., Niidome T. "Effects of pulsed laser irradiation on gold-coated silver nanoplates and their antibacterial activity", Nanoscale, 2017, 9(41), 16101-16105.

⑤その他

新留は米国 Journal of Controlled Release 誌において、2011 年度には投稿論文が Top Cited Articles 2006-2011 となり、また 2014 年度には Outstanding Reviewer に選出され ている。

3.2.9 分子間トンネル効果顕微鏡による単一分子分析法の開発(西野智昭)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、界面における化学的性質や状態を単一原子/分子レベルで可視化計測す る手法を開発する。カーボンナノチューブなど、様々な電子機能を有する機能性分子のフロ ンティア軌道を可視化し、界面の影響下における単一分子の物性評価を可能とする。また、 キラル化合物単分子の立体化学を可視化することにより、機能性キラル界面の創製を目指 す。さらに、単一分子-単一分子間の電子伝導を計測する手法を開発することも目的に据え て研究を進めた。

②期間中の研究成果

(i)界面における光学異性体の識別法^[1]

界面における分子のキラリティー識別を可能とする界面の光学識別法を開発するために、 キラルな単一分子を探針に付着させた走査型トンネル顕微鏡(STM)の設計と、そのキラル 分子の合成を行った(図 3-180)。キラル分子探針を用いて、Au(111)表面上に化学吸着した システインの自己組織化単分子膜(SAM)の観察を行った。観察されたシステインの吸着構 造は、従来の金属探針による結果と一致しており、キラル分子探針が従来と同様の空間分解 能を有する一方で、試料と分子探針とのトンネル電流強度(STM 像における「高さ」)が、シ ステイン分子の異性体によって大きく異なることが分かった(図 3-180)。これは、キラル 分子探針がシステインの一方の光学異性体に対して形成する光学選択的な相互作用に起因 するものと考えられた。また、システインのラセミ混合 SAM を観察し、システインの吸着構 造においては、同種のキラリティを有する分子間の相互作用が重要な役割を果たしている ことを見出した。本手法により、不斉合成触媒など、機能性キラル界面の理解に大きく貢献 できると期待される。



図 3-180 (左)キラル分子探針の模式図、 (右)L,D-システインに対するトンネル電流強度。(metal)金属探針、(S)(S)-キラル分子探針、 (R)(R)-キラル分子探針¹⁵⁵

^{155 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 22 年度終了研究課題-

(ii)カーボンナノチューブ原子欠陥の可視化検出法^[2]

カーボンナノチューブ(CNT)の原子欠陥に対し、Au 表面上に単層CNT(SWNT)を固定化 し、STM により観察した。従来の金属探針を用いた際には、SWNTの欠陥は観察されなかった (図 3-181(a))のに対し、電子供与性である 4-aminothiophenol(4AT)探針を用いた際に は、原子分解能が達成できたのみならず、原子欠陥が選択的に明るい輝点として観察された (図 3-181(b))。また、酸化処理により精製したSWNTの欠陥可視化分析を行い、酸化処理 時間が長くなるに従いSWNTにより多くの欠陥が生じること、またその欠陥はSWNT表面に 不均一に存在することを明らかにした。このようにして、電子供与性分子探針により、CNT 原子欠陥に対する初めての可視化検出法を開発することに成功した。本手法により、欠陥が 関与するCNTの物性の基礎的理解、およびこれを利用した新規CNT電子デバイスの創製が 可能になると期待される。



図 3-181 SWCNT の STM 像¹⁵⁶。(a) 金属探針、(b) 4AT 分子探針。バイアス電圧 0.75V。トンネル 電流(a) 0.25nA、(b) 0.45nA

(iii)単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法^[3]

単一分子の伝導特性の計測だけでなく、ある機能性分子とそれに近接した他の機能性分 子との分子間に生起する電子伝導の計測法を開発した。チオール基を末端に有する分子探 針を、Au 基板表面に吸着した、同じくチオール基を末端にもつ分子に近接させ、静止させ ると、ジスルフィド結合の生成に伴う一時的なコンダクタンス変化が観察された。探針、ま たは基板上の分子のアルキル鎖長を変化させ、同様の測定を行うと、伝導経路の変化に伴い、 増加するコンダクタンス量が変化した。さらに、ジスルフィド結合の生成を阻害する還元剤 の存在下では、一時的なコンダクタンス増加は見られなかった。このことは、分子探針を用 いることにより、単一分子の結合生成に伴うコンダクタンスが計測できることを実証した といえる。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Nishino T., Umezawa Y. "Single-molecule chiral recognition on a surface by

^{156 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

chiral molecular tips", Analytical Chemistry, 2008, 80(18), 6968-6973.

[2] Nishino T., Kanata S., Umezawa Y. "Selective visualization of point defects in carbon nanotubes at the atomic scale by an electron-donating molecular tip", Chemical Communications, 2011, 47(26), 7467-7469.

[3] Nishino T. "Charge Transport Induced by Formation of a Single Covalent Bond", ChemPhysChem, 2010, 11(16), 3405-3407.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

西野は研究終了後、科研費若手研究(B)「分子間トンネル効果顕微鏡によるカーボンナノ チューブ幾何構造の可視化分析法」(2009年度~2010年度)、科研費基盤研究(C)「単一分子 間における電子伝導の計測法の開発と展開」(2011年度~2013年度)、科研費挑戦的萌芽研 究「熱応答性分子探針STMに基づく単一分子スケールにおける温度計測法の開発」(2014年 度~2015年度)、科研費基盤研究(B)「光誘起電子移動の単分子レベル計測手法の開発とエ ネルギー変換デバイスへの展開」(2014年度~2016年度)、科研費挑戦的萌芽研究「分子探 針を用いた電気伝導度計測によるグルコース単分子検出法の開発」(2016年度~2017年度)、 科研費基盤研究(B)「刺激応答性分子探針による界面特性の単一分子スケール計測法の開発」 (2018年度~2021年度)等で、本研究課題の継続・発展を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-182 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以 下に示す。

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	引中		_		研究終了	7後					
		that (6 m)										•
さきがけ(界	「面の構造と	11制御) 「御金」ート2	 	したけの問題	 &							
カナ间ト		朝御朝による 若手研究(D単一カナカ B)	がかるの用き	E .							
		分子間ト:	ンネル効果	頃微鏡による	」 カーボンナノ	」 ノチューブ幾・	- 何構造の可	視化分析法				
				基盤研究(C)							
				単一分子	間における	電子伝導の	計測法の開	発と展開				
						AL -1 - 1- 1-1	挑戰的萌芽	F研究				
						熱応答性	分子探針S	TMに基づく	単一分子スク	アールにおけ	る温度計測	法の開発
					い = チ + つ 両	フなものど	基盤研究(B) ミミチ	眼炎しても	した、 		
						十移動の単	.分子レヘル	計測于法の	開発とエイル	レキー変換 ⁻	アハイスへの) 厳 開
					ハマ切合	ナロいた声の	「一道再社」	周リートアドリ	が戦り明め	「研究」	88.2%	
					万士採虾	を用いた電話	刘伍得及訂;	測によるクカ	レコーへ単分	于快山法の	開先	
						制造内容	ᆘᄊᅶᄱᄵᅿ	にトス更高の	は性の単一	ムスフケー	本金切九()	D/ 明 <i>森</i>
						小小 バルい ロ	1工/1 1 1本平	「しからうて目」				7075

図 3-182 助成金獲得状況

STM 用分子探針の利点をまとめると、(a)分子探針とサンプルの間の化学的相互作用による化学的な選択イメージを得ることが可能、(b)分子探針のデザインの工夫によりキラル認識、カーボンナノチューブの原子欠陥のビジュアル化のように化学的認識の高度化が可能

(図 3-183)、(c)単分子間の電子伝導は、図 3-184(d)に示すようにプラトーとなる電流として捉えられる、ということである^[1]。このような視点から、分子探針を用いた研究に焦点を 当て進めた。





図 3-184 (a)-(c) STM ブレークジャンクション法による単分子伝導測定図 (d) 電流と探針の位置の関係、プラトー部分を矢印で示す。

科研費基盤研究(C)「単一分子間における電子伝導の計測法の開発と展開」(2011 年度~2013 年度)では、単一の水素結合(C₂COOH 二量体)を介した電子移動のコンダクタンスが 1.5nS であり、HS(CH₂)₈SH のコンダクタンス 0.99nS よりも高いコンダクタンスを示すこと を見出した¹⁵⁷。

また、光電変換過程の分子レベルにおける理解を深めるために、電子ドナー単分子から電

¹⁵⁷ 科学研究費助成事業「単一分子間における電子伝導の計測法の開発と展開」研究成果報告書

子アクセプター単分子への光誘起電子移動を検出できるような手法を、科研費基盤研究(B) 「光誘起電子移動の単分子レベル計測手法の開発とエネルギー変換デバイスへの展開」 (2014 年度~2016 年度)で開発した。具体的には、STM の探針にフラーレン分子(C₆₀)を固定 し、ポルフィリン(Por)の近傍まで接近させた後に、両者の距離を徐々に離しながら光照射 下で C₆₀-Por 間の電流を計測し、光励起された Por から C₆₀探針への光誘起電子移動の単分 子検出を行った結果(図 3-185)、フラーレンと Por の単一錯体が示す電子移動を測定するこ とができた。本計測手法を用いることで、光合成の電荷分離過程の測定が可能になると考え られる¹⁵⁸。



図 3-185 光誘起電子移動を単分子レベルで計測するための概念図

1分子遺伝子診断を目標として、DNA を分子探針として用い、トンネル電流を測定した(図 3-186)^[2]。その結果、電流と時間の関係から1分子 DNA のミスマッチ塩基、メチル化塩基等 を検知することができた。このことは、DNA サンプルの変異解析が可能となることを示唆し た。



⁽a)距離を変数、(b)時間を変数

¹⁵⁸ 科学研究費助成事業「光誘起電子移動の単分子レベル計測手法の開発とエネルギー変換デバイスへの 展開」研究成果報告書

さらに、図3-187に示すようにDNAに結合したethidium bromide(EB)、Hoechst33258(HOE) が1分子DNAの電子移動に影響を及ぼすかについて検討した。スタッキングされたDNA塩基に 挿入されるEBは、トンネル電流が増加するのに対し、螺旋構造の溝に結合するHOEでは、ト ンネル電流に殆ど影響が無かった。このことは、DNA単分子を修飾する分子のスタッキング されたDNA塩基への影響を、トンネル電流の違いによって推測できる可能性を示している^[3]。



図 3-187 DNA-リガンド複合体からなるジャンクションの模式図

また、糖尿病防止に対する寄与を目的として、グルコースの単分子検出法の開発を行った。 科研費挑戦的萌芽研究「分子探針を用いた電気伝導度計測によるグルコース単分子検出法 の開発」(2016 年度~2017 年度)で、チオール誘導体(4-メルカプトフェニルボロン酸, MPBA) をグルコースなどの糖と可逆的に結合できる分子探針として用い、試料としてグルコース にリンカーを介してチオール基を導入した誘導体をモデル分子として用い、これを Au 基板 に吸着させてトンネル電流測定を行った(図 3-188)。電流-移動距離曲線を測定したところ、 MPBA 分子探針がグルコース部位と錯形成を生じ、これによって単分子検出を観測できるこ とを見出した^[4]。



図 3-188 サッカロイドと 4MPBA による単分子連結の作製

(a)連結模式図、構成物の化学構造、(b)距離/電流曲線、(c)伝導度ヒストグラム

②科学技術の進歩への貢献

種々の分子探針を作成し、分子間の電子伝導を計測する手法を開発したことで、分子エ レクトロニクスの実現に向けた基礎的な知見を得ることができた。

③社会・経済への波及効果

分子探針の分子を変えることで、遺伝子診断、糖尿病の検知のためのグルコースの検知 等の基礎的知見が得られた。このことは、メディカル分野に適応可能な単分子検出法に繋 がっていくことが期待できる。

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

[1] Nishino T. "Molecular tips for scanning tunneling microscopy: Intermolecular electron tunneling for single-molecule recognition and electronics", Analytical Sciences, 2014, 30(1), 81-88.

[2] Bui P.T., Nishino T., Shiigi H., Nagaoka T. "One-by-one single-molecule detection of mutated nucleobases by monitoring tunneling current using a DNA tip", Chemical Communications, 2015, 51(9),1666-1669.

[3] Harashima T., Kojima C., Fujii S., Kiguchi M., Nishino T. "Single-molecule conductance of DNA gated and ungated by DNA-binding molecules", Chemical Communications, 2017, 53, 10378-10381.

[4] Nishino T., Shiigi H., Kiguchi M., Nagaoka T. "Specific single-molecule detection of glucose in a supramolecularly designed tunnel junction", Chemical Communications, 2017, 53(37), 5212-5215.

⑤その他

西野は、2013年度に文部科学省から界面の構造と制御に関する研究に対して、平成25年 度科学技術分野の文部科学大臣表彰を受賞した。

3.2.10 超短パルス光による振動励起を用いた表面反応制御(渡邊一也)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、化学反応場として大きな可能性を有する固体表面において、光で励起す ることで、表面吸着種の特性をコントロールする手段を開拓することを目標としている。化 学反応は原子核の運動に伴って進行し、表面吸着種のフェムト秒~ピコ秒スケールの振動 ダイナミクスが反応を支配すると考えられる。特にレーザー光を用いた場合、振動の位相・ コヒーレンスという自由度をパラメータにできる可能性があり、この観点に立った新しい 反応制御手段の確立を目指している。そのために、表面吸着系の振動励起過程を詳細に観測 する実験手段の確立、およびその原理の理解を深めることが重要である。

②期間中の研究成果

(i)金属基板上アルカリ単原子層のコヒーレント振動誘起機構の解明

アルカリ吸着原子のフェムト秒時間分解第2高調波測定(図 3-189)により、表面1原子層 の振動コヒーレンスを観測し、励起エネルギー依存性を調べた。Cu(111)基板上のアルカリ 原子(Na, K)に対しては、銅基板のバルクの遷移が顕著に起きる 2.0eV 以上の励起光子エネ ルギーにおいて、基板励起による振動誘起が起きることを見出した。これに対し、Cs を吸 着した Cu(111)では、1.55eV の光子エネルギーでもコヒーレント振動が誘起されることを 見出し、これが、Cs 吸着により生成する表面局在準位間の遷移を介した振動励起であるこ とを明らかにした^[1]。



図 3-189 (左)時間分解第2高調波測定の概念図。(中)Cs/Cu(111)におけるCs-Cuコヒーレント振動の観測結果。表面励起(赤)とバルク励起(青)の機構の違いにより初期位相にずれが生じる。(右)表面振動励起過程の概念図。表面局在準位間の遷移により励起状態(赤)に遷移し、短い寿命の間に運動量を得たのち、基底状態と平行な励起状態(水色)に遷移し振動する¹⁵⁹。

^{159 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 22 年度終了研究課題-

(ii) 一酸化炭素の脱離過程における振動ダイナミクス

コヒーレントな振動の検出手法として、ヘテロダイン検出赤外-可視和周波発生(SFG)振動分光を超高真空下の清浄な表面に対して適用するシステムを構築した。これと時間分解 分光を組み合わせ、サブピコ秒の振動ダイナミクスを観測する新たな手法を開拓した。この システムを Pt (111)上に吸着した CO 分子の光刺激脱離過程に適用し、高強度フェムト秒パ ルス照射下での吸着種振動ダイナミクスを明らかにした。C-O 伸縮振動領域の非線形感受率 の振幅および位相情報をポンプ光からの遅延時間の関数として得ることに成功した。その 結果、金属基板の強励起により生じる高温基板電子との相互作用により、C-O 伸縮振動と基 板電子系の非断熱結合が過渡的に増大することを見出した。また、高温基板電子の非弾性散 乱により CO 分子の脱離が引き起こされるが、その脱離過程におけるサブピコ秒スケールの C-O 伸縮振動数の変調を直接捉えることに成功した。これは、表面垂直方向にはトラップさ れているが表面平行方向には基板の束縛を逃れた、二次元ガス状の脱離前駆状態をはじめ て捉えたものと考えられる(図 3-190)^{[2],[3]}。



図 3-190 C-0 伸縮振動瞬時振動数の励起光による変化。高強度励起下での挙動は分子の脱離前 駆体生成を反映している¹⁶⁰。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Watanabe K., Inoue K.-I., Nakai I.F., Fuyuki M., Matsumoto Y. "Ultrafast electron and lattice dynamics at potassium-covered Cu(111) surfaces", Physical Review B, 2009, 80(7), 75404.

[2] Nagao M., Watanabe K., Matsumoto Y. "Ultrafast vibrational energy transfer in the layers of D2O and CO on Pt(111) studied with time-resolvedsum-frequency -generation spectroscopy", Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(27), 11712.

[3] Watanabe K., Inoue K.-I., Nakai I.F., Matsumoto Y. "Nonadiabatic coupling

^{160 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成22年度終了研究課題-

between C-O stretching and Pt substrate electrons enhanced by frustrated mode excitations", Physical Review B, 2010, 81(24), 241408.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

渡邊は研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「分子間振動モード励起による有機固体中電荷 移動機構の解明」(2012 年度~2013 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「光熱変換過程を利用し た高分解能時空間計測法の開拓」(2014 年度~2015 年度)、科研費基盤研究(B)「単一分子超 高速反応ダイナミクス計測法の開拓」(2015 年度~2017 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「時 空間分解スピンノイズ分光法の開拓」(2016 年度~2017 年度)、科研費基盤研究(B)「過渡加 熱法と界面敏感振動分光法による水/固体界面の水素結合ダイナミクス解明」(2018 年度~ 2020 年度)を獲得し、研究の継続、進展を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-191 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
	777 oʻra 440 B					777 cho 440 -	r ede						
	研究期間	0 4				(研究終)	彼						
			\rightarrow	\leftarrow									
	•			-								-	
超短パルス	光による振	動励起を用い	いた表面反応	も制御									
					挑戦的萌芽	研究							
					分子間振	動モード励き	こによる有機	國体中電荷	う移動機構の)解明			
							挑戦的萌芽	研究					
							光熱変換	過程を利用	した高分解能	能時空間計測	則法の開拓		
								基盤研究(I	3) ****	13 (I = L =		-	
								里一分子	<u>超</u> 局速反応	タイナミクス	計測法の開	珆	
									挑戦的明牙 時の問公	研究	ブム坐注の	月月十二 二	
									时도间刀	所へしノノイ	スカル法の 其般研空(1	()#1711 2)	
						過渡加熱	法と界面敏	□ 感振動分光	法による水ノ	/固体界面(の水素結合	。 ダイナミクス角	解明

図 3-191 助成金獲得状況

(i)様々な励起反応過程への適用

科研費挑戦的萌芽研究「分子間振動モード励起による有機固体中電荷移動機構の解明」 (2012 年度~2013 年度)で、フェムト秒パルス列によるモード選択的振動励起のための光学 システムを構築し、ルブレン単結晶の励起子分裂挙動へのフォノン励起の影響を調べた。さ らに、ルブレン単結晶中の励起子分裂過程におけるコヒーレントフォノンの挙動も明らか にした。

さらに科研費挑戦的萌芽研究「時空間分解スピンノイズ分光法の開拓」(2016 年度~2017 年度)では、スピンノイズ分光法測定光学系を構築することによって、試料透過光の偏光面 の揺らぎを、偏光ビームスプリッターとバランス光検出器の組み合わせで検出し、ノイズス ペクトルをスペクトルアナライザで検出することができるようにした。また、ルブレンの励 起一重項分裂過程における、超高速ダイナミクスを測定した。ルブレン非晶質膜に近紫外・ 可視のフェムト秒レーザーパルスを照射し、電子励起状態ダイナミクスを過渡吸収により 追跡した。数 ps 程度の時間で励起三重項状態が生成するのが確認され、励起一重項分裂が 起きていると考えられる。さらに、その転換速度が時間とともに減少し 10ps 程度で転換が 停止する現象が観測された(図 3-192)^[1]。



図 3-192 定常状態および励起過程の吸収スペクトル^[1] (a) 基底状態スペクトル(GSA)、ポンプパルス(b) 励起過程吸収スペクトル(TA)、(c) エネル ギーダイアグラム、(d) TA (510nm) の温度依存性、(e) TA の時間プロファイル (f) 一重項分裂(SF) のアレニウスプロット

このような測定に基づく解析からルブレンの励起一重項分裂過程についての重要な知見 が得られ、有機半導体結晶、フィルムの最適化等に寄与することが分かった。なお、この研 究は、本研究領域で有機半導体材料とそのデバイスを研究している竹谷純一との共著論文 となっている^[1]。

(ii) 脱離過程の解析

また、位相敏感検出時間分解和周波発生(SFG)分光によって Cu(100)面からのホットキャ リアが引き起こす CO 脱離過程について検討した(図 3-193)。この結果、脱離 CO 分子が非平 衡的分布を示す過程において、ホットエレクトロンの励起後数百フェムト秒以内で、ホット エレクトロンからのエネルギーの流れと、非調和インターモードカップリングが決定的な 役割を果たすという知見が得られた^[2]。



図 3-193 (a) Cu (100) 面上の CO 分子、(b) パルスシークウェンス、(c) フェーズ検知型時間分解 SFG 分光装置、(d) 時間分解振動スペクトル^[2]

(iii)175K まで保持される結晶氷中の水分子の配向秩序の発見

さらに、白金基板上のヘテロエピタキシャル氷膜での束縛されたプロトンの強誘電体相 について SFG 分光を用いて検討した^[3]。その結果、プロトンの強磁性相が熱力学的に安定で あり、異常に高い転移温度を持つことが判明した。紫外-可視 SFG 分光法の模式図を図 3-194 に示す。



図 3-194 ヘテロエピタキシャル氷膜の紫外-可視 SFG 分光法の模式図^[3]

この現象は、白金表面直上の水分子が水素原子を白金原子に向けた状態で配列し、その上 の水分子の配向も同様に秩序化していることによるものであり、この結晶氷中の水分子の 配向秩序は 72K よりも倍以上も高温の 175K まで保持されるというものである。これは、 175K 以下の温度環境下にある地球の極域上空や宇宙の広大な領域において、塵などの異種 物質を核として凝集した氷は水分子の配向が揃った状態にある可能性を示したものであり、 また、「異種物質を基板として用いる事で従来とは異なる配向構造を持った固体物質が形成 される」というコンセプトは、新しい材料開発の指針となることが期待された161。

(iv)新規計測システムの開発とそれによる解析

科研費基盤研究(B)「単一分子超高速反応ダイナミクス計測法の開拓」(2015 年度~2017 年度)では、極低温走査トンネル顕微鏡システムへフェムト秒ファイバーレーザーを導入し た新規光照射システムを開発した。液体ヘリウム温度に冷却した Cu(110)表面で、吸着水分 子クラスター、および解離水酸基のダイマーに対して、トンネル顕微鏡探針存在下でのパル スレーザー光照射を行い、特に水酸基ダイマーのフリップ運動の頻度が、レーザー光照射に よって変化することを見出した^[4]。

科研費挑戦的萌芽研究「光熱変換過程を利用した高分解能時空間計測法の開拓」(2014年度~2015年度)では、金属上のグラフェン単層膜にアルカリ原子を層間挿入した系において、 可視領域に巨大吸収帯が出現することを見出し(図 3-195)、その起源がモアレ構造に起因す るプラズモン励起によることを明らかにした¹⁶²。



さらに、超高真空下でイリジウム単結晶表面に化学気相成長法により作成した単層グラ フェンにアルカリ原子を蒸着すると、1eV以上の電子供与がおこり、それに伴い可視域に

強い吸収帯が現れることを見出した。この吸収帯の起源を探るため、吸収帯に共鳴したフェムト秒レーザーパルスによるポンプ-プローブ分光測定を行った。時定数約 20fs の超高 速応答が観測され、これはグラフェンプラズモンが励起された効果によるものと推定した¹⁶³。

http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2016/documents/160726_2/01.pdf

¹⁶¹ 京都大学プレスリリース「水分子の向きが揃った結晶氷―特殊な結晶氷の構造と生成メカニズムの解 明―」2016.7.22

¹⁶² 科学研究費助成事業「光熱変換過程を利用した高分解能時空間計測法の開拓」研究成果報告書

¹⁶³ 田中俊介,渡邉一也、他. "Cs 原子が層間挿入された Ir (111)表面上のグラフェンの電子励起状態ダイ ナミックス",分子科学討論会,2015,東京工業大学

②科学技術の進歩への貢献

表面吸着原子・分子のフェムト秒、ピコ秒スケールの電子・振動ダイナミクスに対し て、新規な分光法を開発し、レーザー励起された後の短時間の反応についての解明を進め ている。

③社会・経済への波及効果

新規な分光法を用いて、結晶性有機半導体ルブレンやグラフェン等の反応過程の解明に 寄与することで、新規材料の創製に貢献している。また175Kまで保持される結晶氷中の水 分子の配向秩序の発見から、異種物質を基板として用いる事で従来とは異なる配向構造を 持った固体物質が形成されるというコンセプトを実証した。このことは、新しい材料開発の 指針になると期待される。

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

[1] Miyata K., Kurashige Y., Watanabe K., Sugimoto T., Takahashi S., Tanaka S., Takeya J., Yanai T., Matsumoto Y. "Coherent singlet fission activated by symmetry breaking", Nature Chemistry, 2017, 9(10), 983.

[2] Inoue K.-I., Watanabe K., Sugimoto T., Matsumoto Y., Yasuike T. "Disentangling Multidimensional Nonequilibrium Dynamics of Adsorbates: CO Desorption from Cu(100)", Physical Review Letters, 2016, 117(18), 186101.

[3] Sugimoto T., Aiga N., Otsuki Y., Watanabe K., Matsumoto Y. "Emergent high-T c ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film", Nature Physics, 2016, 12(11), 1063.

[4] Otsuki Y., Sugimoto T., Ishiyama T., Morita A., Watanabe K., Matsumoto Y. "Unveiling subsurface hydrogen-bond structure of hexagonal water ice", Physical Review B, 2017, 96(11), 115405.

⑤その他

なし。

3.3 2008 年度採択研究課題

3.3.1 時間分解表面増強赤外吸収分光法による光受容タンパク質単分子膜の動的挙動の 解析(安宅憲一)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

細胞膜上に存在する様々な膜受容タンパク質は、光、電位等の外部信号を受けてその構造 を変化させながら細胞内へ情報を伝達すると同時に、この信号を複合的に判断し環境に応 じてその反応を自ら制御できる。この様なタンパク反応機構の解明は、生物の多様な機能の 本質的理解に迫ると同時に、この機能を模したインテリジェント分子のデザインにも寄与 すると期待される。本研究課題は電極表面上にタンパク質を固定化した「バイオ修飾電極」 を構築し、その反応を電位によって制御し、タンパク質の持つ複雑で多様な機能を分子レベ ルで解明することを目標とする。

②期間中の研究成果

(i)センサリーロドプシン単分子膜の光サイクル反応における膜間電位差の影響^[1]

古細菌ロドプシン類の光反応時の弱いシグナルを捕らえるには、電極に吸着した分子の 赤外吸収スペクトルを数十〜数百倍に増強させる効果を有する表面増強赤外分光法 (SEIRAS)は不可欠である。図 3-196(左)に様々な電位におけるセンサリーロドプシンII(SR II)単分子膜の光反応時における構造変化の SEIRAS スペクトルを示す。ここで-0.4V以上 で見られるスペクトルは 0-中間体、-0.4V以下の領域のそれは M-中間体に対応する。この 変化は-0.4V を境に光反応律速が 0-から M-中間体に移行したことを示している。また電位 の変化によって生じる電極表面の局所的な pH 変化を特定のアミノ酸残基(Asp193)が感知 しプロトン化されることが明らかとなった。これがシグナル伝達経路の水素結合ネットワ ークの再配列を誘引し、光センサー分子のレチナール周りの構造を変化させて反応中間体 の律速状態をコントロールしていることが示唆された。

244



図 3-196 (左)様々な電位における SR II 単分子膜の光反応時の SEIRAS スペクトル¹⁶⁴、(右)(a) 様々な位相における MBBP の電位変調 IR スペクトル、(b) MBBP のサイクリックボルタンメトリ ー、(c)様々な中心電位における MBBP バンドの強度と(d) バンドピーク位置

(ii)電位変調赤外分光法によるビオロゲンチオール単分子膜の電気化学的酸化還元反応^[2] タンパク質単分子膜の反応時の微弱なシグナルから反応のダイナミクスを捕らえる方法 として、SEIRAS のシグナル増強を活用した「変調時間分解赤外分光法」を、ビオロゲン チオール(メルカプトベンンジルビピリジン:MBBP)単分子膜の酸化還元反応のダイナミク ス計測に応用した。変調の中心電位を変化させて様々な電位でスペクトルを測定すること により(図 3-196 右)、1639cm⁻¹、1596 及び 1510cm⁻¹のバンドの極大となる電位が異なるこ とを見出し、モノマーとダイマーで酸化還元電位が異なっていることが示唆された。この 様に、電位変調赤外分光法を用いることにより、電極表面上に混在するそれぞれの反応種 の酸化還元電位を個別に求めることが可能となることが示された。

また、水素生成活性を有する酵素電極として、低過電圧で触媒活性を示すタンパク質 [Fe Fe]ヒドロゲナーゼ(CrHydA1)を修飾した電極を構築し、その水素生成の活性を検討し た。通常 CrHydA1 は電極と直接電子移動を起こさないため電子移動メディエーター分子を 必要とする。メディエーターとなるビピリジン部位をもちかつ金属表面に自己集合単分子 膜を形成する N-Benzy1-4, 4'-bipyridinium bromide (MBBP)を独自に合成した MBBP 単分子 膜を形成することにより、これを介して CrHydA1 が電極上に自発的に吸着し、低過電圧で 水素活性を示す酵素電極を構築することに成功した^[3]。

^{164 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 Jiang X., Engelhard M., Ataka K., Heberle J. "Molecular Impact of the Membrane Potential on the Regulatory Mechanism of Proton Transfer in Sensory Rhodopsin II.", Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(31), 10808-10815.

[2] Ataka K., Kottke T., Heberle J. "Thinner, Smaller, Faster IR Techniques to Probe the Functionality of Biological and Biomimetic Systems.", Angewandte Chemie - International Edition, 2010, 49(32), 5416-5424.

[3] Krassen H., Stripp S.T., Böhm N., Berkessel A., Happe T., Ataka K., Heberle J. "Tailor-made modification of a gold surface for the chemical binding of a highactivity [FeFe] hydrogenase", European Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 7, 1138-1146.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

安宅は、海外での研究が中心であるため、助成金の情報は確認できていない。以下、研究 論文に見られる代表的な研究について示す。

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018		
		研究期間	引中				研究終了	了後				
さきがけ(界	面の構造と	:制御)										
時間分解表	時間分解表面増強赤外吸収分光法による光受容タンパク質単分子膜の動的挙動の解析											

図 3-197 助成金獲得状況

[Fe]-ヒドロゲナーゼ¹⁶⁵ (Hmd)メタン生成エネルギー代謝酵素は、水素の解裂に使われる Fe-guanylylpyridinol (FeGP)補因子¹⁶⁶を有する(図 3-198)。この機能を確認するために、 アポ酵素¹⁶⁷および FeGP 補因子(IR、X 線構造解析で確認)を有する Hmd II を構築した。しか しながら、速度論的解析によって、Hmd II ホロ酵素は Hmd 反応の触媒として働かなかった。 この不活性な結果は、Hmd II の折りたたまれた C、N 末端の間の接触面積が Hmd に比べて増 えている(触媒的に必要なオープン-クローズ転換を弱め、重要なヒスチジンからチロシン への交換を阻害する)ことで説明できた。赤外分光法、X 線解析から Hmd II は、FeGP 補因子、

¹⁶⁵ ヒドロゲナーゼ (hydrogenase) は、分子型水素 (H2) の可逆的な酸化還元反応を触媒する酵素であ る。

¹⁶⁶ 補因子は、酵素の触媒活性に必要なタンパク質以外の化学物質である。 補因子は「補助分子、または イオン」であると考えられ、生化学的な変化を助けている。

¹⁶⁷ 酵素が複合蛋白質(単純蛋白質+補欠分子族) である場合、この単純蛋白質部分をアポ酵素という。複 合蛋白質である完成酵素をホロ酵素 holoenzyme という。

および methylene-tetrahydromethanopterin (Hmd の基質) と結合していることが分かった。 しかし Hmd II ホロ酵素は、Hmd 反応を触媒しないことを考えると、Hmd II は細胞内の methylene-tetrahydromethanopterin 濃度に感じる調節タンパクであるとみなせる^[1]。



図 3-198 Hmd による触媒反応(a)および FeGP 補因子(b)のモデル複合体による Hmd の再構成 (c)タンパク表面に接着したモデル、(d) Hmd の再構成スキーム

さらに、Hmd による水素の活性化メカニズムの解明のため、二つの模倣 FeGP 補因子を使 うアポ酵素からなる Hmd を再構成して検討した。2-hydroxypyridine グループを含む模倣物 を用いて再構成された酵素(図 3-198)は活性を保持するが、2-methoxypyridine 複合体を持 つ同様な酵素は不活性であることを、赤外分光法を用いて確認した。このことは、密度汎関 数理論の計算の結果と整合性があり、不均一水素結合開裂の内部塩基として働くまえに 2-ヒドロキシ基は脱水素化されるというメカニズムを示唆する¹⁶⁸。

一方、Hmdの可逆的水素化触媒反応についても、赤外分光法、電子スピン共鳴法を用いて、 イソシアナイドによる競争的阻害効(図 3-199)等について検討を行っている^[2]。

¹⁶⁸ Shima S., Chen D., Xu T., Wodrich M.D., Fujishiro T., Schultz K.M., Kahnt J., Ataka K., Hu X. "Reconstitution of [Fe]-hydrogenase using model complexes", Nature Chemistry, 2015, 7(12), 995-1002.



図 3-199 Hmdniyoru 触媒反応(A)、FeGP 補因子(B)、 補因子は、イソシアナイドにより阻害される(C)

分子生物のセンシング用途の有力な手段である SEIRAS の増強効果の検討のために SEIRAS に使われる金属のアンテナ配列を持つマイクロディスクを作成した。ディスク型のアンテ ナは、高い増強効果があり、フェムトモルレベルまで検出可能であった。さらに生体膜タン パク質である SRII をディスクアンテナ配列に付着させると、光誘起 SEIRAS 微分スペクトル を測定でき(図 3-200)、加えて、スペクトルを検知できる振動範囲は従来に比べ広がり、指 紋領域¹⁶⁹まで含むことを見出した^[3]。

¹⁶⁹ 指紋領域とは、赤外吸収スペクトルの 1500~1000cm⁻¹の領域で、多数の吸収がいくつも現れる領域で ある。これらは主に炭素-炭素結合の伸縮、変角などにより、いずれも特定の結合の振動に帰属できない が、化合物に特有のパターンを示すので、この領域のスペクトルの形状が完全に一致すれば、同一化合物 といえるので化合物の指紋のようなものといえる。


図 3-200 ディスクアンテナアレイの顕微鏡写真

蛋白質のフォールディングは一次元的なアミノ酸配列が機能性を持った三次元構造に変換される過程であり、プリオン病などの原因とも関連しているため、医療、生化学の重要な研究分野の一つである。この中で膜蛋白質のフォールディング過程は細胞膜構造の複雑さ等の諸問題により直接計測された例が非常に少ない。SEIRAS と無細胞蛋白質合成系を組み合わせることにより、膜蛋白質が生合成され細胞膜(モデル)へ挿入、フォールディングされてゆく過程を捉えることに成功した(図 3-201)^{170,[4]}。この研究により膜蛋白質のフォールディング過程における様々な中間体の構造が明らかとなった。

¹⁷⁰ Harris N.J., Reading E., Ataka K., Grzegorzewski L., Charalambous K., Liu X., Schlesinger R., Heberle J., Booth P.J. "Structure formation during translocon-unassisted co-translational membrane protein folding", Scientific Reports, 2017, 7(1), 8021.



図 3-201 NpSRIIの光誘起微分 SEIRAS スペクトル(a)、(b)NpSRIIの表面への付着スキーム^[4] MACH:methionine alanine cysteine histidine NpSRII: Natronomonus Pharanonis(膜蛋白 sensory rhodopsinIIを採取)

②科学技術の進歩への貢献

[Fe]-ヒドロゲナーゼ(Hmd)メタン生成エネルギー代謝酵素について、赤外分光法を用い 検討した結果、補因子である FeGP の役割等を明確にすることができた。また、SEIRAS を進 化させることで、感度の増強、測定波長の拡大を達成した。

③社会・経済への波及効果

代謝酵素の反応機構の解明は、バイオマスの展開、将来のセルインダストリーに繋がって いくと考える。また、生体膜蛋白質の機能を明らかにすることは、バイオミメティックのよ うな新機能の創出に繋がることが期待される。

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

[1] Fujishiro T., Ataka K., Ermler U., Shima S. "Towards a functional identification of catalytically inactive [Fe]-hydrogenase paralogs", FEBS Journal, 2015, 282(17), 3412-3423.

[2] Hidese R., Ataka K., Bill E., Shima S. "CuI and $H_2O_2Inactivate$ and Fe^{II} Inhibits

[Fe]-Hydrogenase at Very Low Concentrations", ChemBioChem, 2015, 16(13), 1861-1865.

[3] Pfitzner E., Seki H., Schlesinger R., Ataka K., Heberle J. "Disc Antenna Enhanced Infrared Spectroscopy: From Self-Assembled Monolayers to Membrane Proteins", ACS Sensors, 2018, 3(5), 984-991.

[4] Baumann A., Kerruth S., Fitter J., Büldt G., Heberle J., Schlesinger R., Ataka K. "In-situ observation of membrane protein folding during cell-free expression", PLOS One, 2016, 11(3), e0151051.

⑤その他

なし。

3.3.2 テラヘルツ波の単一光子検出と近接場センシング(生嶋健司)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、半導体量子構造によるテラヘルツ(THz)波の単一光子検出機構を応用し て、局所的な THz 電磁場を検出・イメージングする近接場センシングを開発する。特に、(a) 対象物の自発的放射を検出するパッシブ・THz 顕微鏡の開発、(b)固体デバイス上を伝搬す る THz 波を検出するオンチップ・THz 光子制御、の実現を目指す。これら THz 検出技術は、 半導体ナノ構造の発光過程探索や少数分子系における化学反応分析、生きている細胞・生体 高分子の活性状態の可視化など広範囲な応用へ発展することが期待される。

②期間中の研究成果

パッシブ顕微鏡の課題として、「高い検出感度」、「回折限界を超える空間分解能」、「背景 輻射に埋もれた微小信号の検出」が挙げられる。半導体量子ドットを単電子トランジスタと して動作させた単一 THz 光子検出器からなる顕微鏡を用いて、極低温の半導体素子(量子ホ ール効果素子)からの新しい THz 発生現像を見出した(図 3-202)^[1]。この結果は、低温環 境下において 0.1 アトワット(aW=10⁻¹⁸ W)の放射レベルの顕微観察が可能であることを示 す。



凶 3−202 (左) 量子ホール効果素子からの THz 放射のフォトンカウンティング像 (右) フォトンカウンティング THz マイクロスコープ¹⁷¹

^{171 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

次に、空間分解能の改善のため、散乱型のパッシブ近接場顕微鏡システムとサーモマイク ロスコープ(空間分解能2µm程度)を作製した(図3-203)。マイクロメートルスケールの 空間分解能は、細胞サーモグラフィに十分活用できると考えられる。これらの開発を通して 背景輻射の抑制方法や信号変調技術に対して多くの知見が得られ、量子ドット検出器を用 いたフォトンカウンティングシステムとの融合への道筋がついた。また、熱励起による金属 や誘電体における固体表面の電子・格子ダイナミクスを調べることができると考えられる。



図 3-203 SIL-サーモマイクロスコープ(左)、シグナル強度と SIL-像距離(右)¹⁷²

また、エッジ電流注入による点光源と量子ドット検出器を伝送路で結合させたデバイス を作製した。これを用いたフォトンカウンティング実験により、固体上の配線を伝わる高周 波の電気信号を光子として捕えられることを示した。さらに、詳細なエミッター特性の研究 から、量子ホール電子系の閉じ込めポテンシャル近傍で従来考えられているスピン分裂よ りも 20 倍以上増強していることを見出した。これは、ランダウ準位間における交換相互作 用によるものと考えられ^[2]、量子ホール電子系の分野において新しい知見を与えると共に、 発光過程においてスピン自由度が強く関与していると推定する。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 Ikushima K., Komiyama S. "Photon generation by injection of electrons via quantum Hall edge channels", Physical Review B, 2011, 84(15), 155313.
 Ikushima K., Asaoka D., Komiyama S., Ueda T., Hirakawa K. "Manipulating terahertz photons on a quantum Hall effect device", Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2010, 42(4), 1034-1036.

[3] Ikushima K., Komiyama S. "Imaging by terahertz photon counting [Comptage de photons pour l'imagerie térahertz]", Comptes Rendus Physique, 2010, 11(43289), 444-456.

^{172 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 23 年度終了研究課題-

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

生嶋は研究終了後、科研費基盤研究(B)「超音波による電気・磁気特性の画像化」(2010年 度~2012年度)、科研費挑戦的萌芽研究「オンチップ・テラヘルツ検出による量子ホール系 の単一光子検出と光子数揺らぎの研究」(2012年度~2013年度)、科研費基盤研究(B)「量子 輸送チャネルを利用した THz 光源と THz 光子検出器の結合状態の基板上制御」(2013年度~ 2016年度)、CA0科学技術政策 SIPインフラ維持管理・更新・マネジメント技術 点検・モ ニタリング・診断技術の研究開発 インフラ分野にとってこれまでにない新しい計測技術を 活用した点検・モニタリング・診断技術の開発「コンクリート内部の鉄筋腐食検査装置の開 発」(2014年度~2018年度)、科研費挑戦的萌芽研究「グラフェンにおける電流注入型ラン ダウ準位発光の直接観測」(2015年度~2016年度)、科研費基盤研究(B)「超音波による磁気 顕微計測技術の開拓と音響励起スピンダイナミクスの解明」(2017年度~2019年度)と本研 究課題の継続・発展を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-204 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-204 助成金獲得状況

科研費基盤研究(B)「超音波による電気・磁気特性の画像化」(2010年度~2012年度)で は、超音波パルス法(時間領域測定法)による音波遅延時間を利用して、電磁ノイズと目的 信号を時間的に分離した。この手法を用いて、超音波照射により発生する電磁波を検出す ることにより、物体の電気・磁気特性を非侵襲に計測する手法(音響刺激電磁波(ASEM)法) の可能性を確認、提案し、精力的に研究を進めている(図 3-205)¹⁷³。例えば図 3-206 に示 すように ASEM と骨密度との間の関係性を示唆する結果が得られている^[11]。また、ステンレ

¹⁷³ 生嶋健司,山田尚人. "超音波で電気・磁気物性を可視化する",日本物理学会誌,2017,72(8), 576-581.

ス鋼材については、図 3-207 に示すようにストレス部で誘起された磁化が、超音波測定に より可視化できることがわかる。このことは磁気分布を通して強磁性金属における残留応 力を超音波検査できることを示唆している^{[2], [3]}。



図 3-205 測定概念図(a)水侵タイプ、(b) 非浸水プローブタイプ、(c)超音波のスペクトル



図 3-206 (a)-(c) ラット大腿骨の µ CT 像、(d) ASEM 信号強度と骨梁体積のプロファイル



図 3-207 ステンレス合金の圧力誘起磁力の観測

科研費挑戦的萌芽研究「オンチップ・テラヘルツ検出による量子ホール系の単一光子検出 と光子数揺らぎの研究」(2012 年度~2013 年度)、科研費基盤研究(B)「量子輸送チャネルを 利用した THz 光源と THz 光子検出器の結合状態の基板上制御」(2013 年度~2016 年度)では、 図 3-208 のような量子ホール端状態¹⁷⁴を注入電流とした点光源と量子ドット単一光子検出 器を利用したオンチップ・テラヘルツ光学系を構築し、端状態を注入電流としたサイクロト ロン発光を調べた。



図 3-208 (a) オンチップ・テラヘルツ光子伝送のための集積回路概念図、(b) デバイスの光学顕 微鏡写真、(c)、(d) 発光部と検出部の電子顕微鏡写真

この結果、端状態における発光の閾値電圧が IV 特性における閾値電圧と一致する、スピン偏極した端状態においてスピン分裂はバルク GaAs よりも 20 倍以上に増大する、ことが見出された^[4]。さらに、量子ホール端状態を注入電流とする発光がスピンフリップ¹⁷⁵を介したランダウ準位間遷移であることが見出された。これらの成果は、THz 光子のオンチップ制御の可能性を示すとともに、スピン自由度を加えた量子輸送チャネルによる新たな光子制御の展開を示唆するものである。

科研費挑戦的萌芽研究「グラフェンにおける電流注入型ランダウ準位発光の直接観測」 (2015 年度~2016 年度)では、電流注入型のグラフェン・ランダウ準位発光を検出すること を目的に、金属アンテナ付の単層グラフェン素子を、輻射シールドされたテラヘルツ集光系 で測定した。検出器の感度波長帯から、単層グラフェンの N=0 と N=+1 のランダウ準位間隔 に相当する波長のテラヘルツ光が観測された(図 3-209)。また、フェルミ準位が N=0 と N=+1 ランダウ準位の間に位置するときに発光効率が増大する傾向が観測された。これらの結果 は、N=+1 → N=0 のランダウ準位光学遷移による発光であることを強く示唆する¹⁷⁶。

¹⁷⁴ 量子ホール系の試料端に生じるエッジ状態(量子ホール端状態)は、代表的な1 次元電子系として知られる。整数量子ホール系では、試料中央部はフェルミ準位がランダウ準位間にあるため絶縁体であるが、 試料端ではランダウ準位がフェルミ準位と交差し金属的なエッジ状態が生じる。

¹⁷⁵ スピンフリップ:個々のイオン(原子)に付随した磁気モーメントの向きが変わる現象。

¹⁷⁶ 科学研究費助成事業研究成果報告書「グラフェンにおける電流注入型ランダウ準位発光の直接観測」



図 3-209 (左)隣接した単層グラフェン素子、(右)グラフェンからのランダウ準位発光

さらに、科研費基盤研究(B)「超音波による磁気顕微計測技術の開拓と音響励起スピンダ イナミクスの解明」(2017 年度~2019 年度)では、まず ASEM 法の深化に努め、ASEM 波を同 相分と直交成分に分離して検出することにより、これらの成分の物理的意味を明確化し、印 加静的磁場と関連した磁化の逆転を明確に検出することに成功した^{177,178}。

②科学技術の進歩への貢献

オンチップ・テラヘルツ光学系の構築、さらに、量子ホール端状態を注入電流とする発 光がスピンフリップを介したランダウ準位間遷移であることを見出す等、THz 光子のオン チップ制御の可能性を示すとともに、スピン自由度を加えた量子輸送チャネルによる新た な光子制御の展開を示唆する成果を得ている。

③社会・経済への波及効果

生嶋が新規に開発した物質の電気・磁気特性を非侵襲に計測する ASEM 法の、医療、あるいは金属の物性劣化の測定等の分野への応用可能性を確認すると共に、本手法の理論的 定式化によりその内容を深化させた。その結果、本技術は、SIP のインフラ維持管理プロ ジェクトに採択されたことに見られるように、今後の発展が期待されているものである。

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

¹⁷⁷ Yamada H., Yotsuji J., Ikushima K. "Phase sensitive detection of acoustically stimulated electromagnetic response in steel", Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57, 07LB09
¹⁷⁸ 科学研究費助成事業 2017 年度実績報告書「超音波による磁気顕微計測技術の開拓と音響励起スピンダ イナミクスの解明」

[1] Ohno N., Yamada H., Ikushima K., Niimi N., Kojima Y. "Imaging of electromagnetic properties via acoustic excitation", IEEE International Ultrasonics Symposium, IUS, 2012, 6562334, 487-490.

[2] Yamada H., Takashima K., Ikushima K., Toida H., Sato M., Ishizawa Y.

"Magnetic sensing via ultrasonic excitation", Review of Scientific Instruments, 2013, 84(4), 44903.

[3] Yamada H., Watanabe K., Ikushima K. "Magnetic hysteresis and magnetic flux patterns measured by acoustically stimulated electromagnetic response in a steel plate", Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(8), 86601.

[4] Ikushima K., Ito A., Okano S. "Generation, transmission, and detection of terahertz photons on an electrically driven single chip", Applied Physics Letters, 2014, 104(5), 52112.

⑤その他

生嶋は、2012 年度に超音波シンポジウムで、超音波シンポジウム若手奨励賞を受賞して いる。

3.3.3 抵抗検出型核磁気共鳴による電子スピン偏極測定法の開発(川村稔)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

半導体界面の伝導チャネルにおける電子スピンダイナミクス・電子スピン空間分布を理 解することは重要であるが、半導体界面では電子スピン数が少ないため、バルク物質のスピ ン物性測定に用いられる実験手法をそのまま適用することができず、半導体界面のスピン 物性にはまだ解明されていない部分が多く残されている。本研究課題のねらいは、半導体界 面の電子スピン偏極状態を調べる新しい測定手法を確立することである。抵抗検出型核磁 気共鳴を利用して、界面の電子スピン状態を選択的に検出し、電子スピンのダイナミクス・ 空間分布を調べる測定手法を確立する。

②期間中の研究成果

電流を流すことによって量子ホール効果を崩壊させることで、GaAs/AlGaAs 半導体界面 に存在する核スピンを動的に偏極させることができれば、核スピン偏極も電子流に沿った 空間分布を有することが予想される。これを実証するためにホール電圧測定を行い、核スピ ン偏極に伴うホール電圧変化の検出を試みた。



(下)ホール電圧測定によって得られた核磁気共鳴スペクトル

図 3-210 のような多端子ホールバー素子を用いて、A, B, C の3 交差点からの核磁気共 鳴信号を比較した結果、核磁気共鳴スペクトル強度がホール電圧プローブの位置に依存す ることを見出した。得られたスペクトル強度の空間分布は、測定する電流極性反転によって 反転し、空間分布の特徴的長さは電流および磁場の大きさによっても変化する。これらの実 験結果は、核スピン偏極が電子流に沿った空間分布を有することを示しており、核スピン偏

^{179 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

極がランダウ準位間衝突励起によって雪崩式に引き起こされることが強く示唆された^[1]。またこの実験結果からホール電圧測定がホールバー素子内部での核磁気共鳴信号の空間分布 を調べる有効な手段であることが確認された。

電子系に流す電流量を変化させ、核磁気共鳴スペクトルの変化を調べた(図 3-211)。量 子ホール効果崩壊が生じる臨界電流値の2倍以上の電流にすると、核磁気共鳴スペクトル のピーク周波数が高周波数側へシフトし始めることが分かった。また、大電流領域でのスペ クトル形状が空間的に一様な電子スピン偏極を仮定したモデルと合致しないことが明らか になった(図 3-211, I = 3.0 µA)。ホール電圧測定によって得られた核磁気共鳴スペクト ルでもホール電圧プローブの位置によってスペクトル形状が変化するという結果を考える と、大電流領域において電子スピン偏極が空間分布していることを示唆しており^[2]、スピン 反転を伴った電子励起が空間的に不均一に起きていると解釈できる。



図 3-211 電流印加による核磁気共鳴スペクトル

また、量子ホール効果ブレークダウン領域で見られる抵抗検出型核磁気共鳴を用いて、 GaAs 中の電気四重極分裂した核スピンのエネルギー状態を、電気的にかつコヒーレントに 操作する研究を行った。試料に歪みを加えることで、意図的に電気四重極分裂を拡大すると、 電気四重極分裂によって3つに分裂したスペクトルが得られ、それぞれのエネルギーに対 応するラビ振動を観測した。さらに、スピンエコー信号の減衰時間(位相緩和時間)が電気 四重極分裂によって長くなることを見出した^[3]。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kawamura M., Kono K., Hashimoto Y., Katsumoto S., MacHida T. "Spatial gradient of dynamic nuclear spin polarization induced by breakdown of the quantum Hall effect", Physical Review B, 2011, 83, 41305.

[2] Kawamura M., Ono M., Hashimoto Y., Katsumoto S., Hamaya K., MacHida T. "Dynamic nuclear polarization induced by breakdown of fractional quantum Hall effect" Physical Review B, 2009, 79, 193304. [3] Kawamura M., Yamashita T., Takahashi H., Masubuchi S., Hashimoto Y., Katsumoto S., MacHida T. "Strain-induced enhancement of electric quadrupole splitting in resistively detected nuclear magnetic resonance spectrum in quantum Hall systems", Applied Physics Letters, 2010, 96(3), 32102.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

川村は研究終了後、科研費若手研究(A)「抵抗検出型核磁気共鳴によるメソスコピック系のスピン計測」(2012 年度~2015 年度)、科研費基盤研究(B)「トポロジカル絶縁体表面における量子干渉効果」(2018 年度~2022 年度)と本研究課題の継続・発展を進めている。 これらの助成金の関連を図 3-212 に示す。また、これらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	司中				研究終了	後				
			<u> </u>								
				\leftarrow							\rightarrow
さきがけ(界	るの構造と	:制御)									
抵抗検出型核磁気共鳴による電子スピン偏極測定法					 昇発						
				若手研究()	۹)						
				抵抗検出	型核磁気共	鳴によるメン	ノスコピック系	のスピン計	測		
										基盤研究(E	3)
							トポロジカル	·絶縁体表面	面における量	子干涉効果	

図 3-212 助成金獲得状況

科研費若手研究(A)「抵抗検出型核磁気共鳴によるメソスコピック系のスピン計測」(2012 年度~2015 年度)では、半導体量子ドット(QD)、量子ポイントコンタクト(QPC)というメソ スコピック系の基本素子であるナノスケールの量子デバイスにおいて、デバイスを構成す る元素の核磁気共鳴信号を電気伝導度の変化として検出できることを以下の様に実証した。

近藤効果¹⁸⁰下にある QD での核スピンの QD 動的分極および電気抵抗での検知についての 検討から、磁場中の近藤効果の下では、QD の微分コンダクタンススペクトル(図 3-213)はヒ ステリシスを示すことを見出した。微分コンダクタンスのモニタリングによる NMR シグナ ルの検知によってヒステリシスと核スピンの関連性が確認された。ヒステリシスの起源を QD で誘起された動的核スピン分極(DNP)に帰属した。DNP を用いて、近藤効果の下での QD の 中での核スピンの緩和速度の測定を行った^[1]。

¹⁸⁰ 近藤効果とは、磁性を持った極微量な不純物(普通磁性のある鉄原子など)がある金属では、温度を下げていくとある温度以下で電気抵抗が上昇に転じる現象である。これは通常の金属の、温度を下げていくとその電気抵抗も減少していくという一般的な性質とは異なっている。



図 3-213 QD 中の電子スピンは、核スピンによって生じる磁場(B_N)によって影響を受ける(a)。 近藤効果下にある QD 中の微分コンダクタンススペクトル B_Nによってスペクトルが分裂する (b)。

NMR に基づいた QPC の電磁気的測定を行った結果(図 3-214)、磁場をかけた場合の QPC 伝 導度変化において、NMR シグナルの共鳴周波数の変化から、QPC 内部で生じているスピン磁 化を決定し、QPC 内部に電子スピン数個分のスピン磁化が生じていることを明らかにした。 QPC ポテンシャル障壁での磁化はスムーズに変化し、0.5×2e²/h.の伝導プラトーに達する。 この結果は、スムーズポテンシャル障壁を想定した計算結果と良い一致を見る^{[2],181}。また、 QPC での DNP を理論的に検討した^[3]。



図 3-214 磁場のコンダクタンス(G0)、微分コンダクタンス(G)に対する影響 (a)x方向に印加された電場に対するコンダクタンス(G0)変化 (b)ソースドレインバイアス電場(Vsd)に対する微分コンダクタンスG変化

¹⁸¹ 理化学研究所、茨城大学プレスリリース「電子回路の「くびれ」に生じる微小な磁化を測定 ーナノスケール素子の磁気特性を測定する新手法を開発-」2015.7.6.

http://www.riken.jp/pr/press/2015/20150706_2/

また、磁気注入もしくは外部磁場による時間可逆対象性の壊れによって生じるエキゾチ ックな量子状態を探るためには、トポロジカル表面状態のスピンの操作は重要である。

外部磁場による時間可逆対象性の壊れは、ゼーマン効果に依存するため、トポロジカル 表面状態のg-因子¹⁸²を正確に知る必要がある。STMによるBi₂Se₃およびSb₂Te₂Se 表面のゼ ーマン効果の直接的観察を行い、ゼロモードランダウレベルからのゼーマンシフトの変動 要因を排除することで、曖昧さなく測定することが出来た(図 3-215)。驚くことにBi₂Se₃ およびSb₂Te₂Se 表面のg-因子は、バルクのg-因子値と大きく異なっていた。このような 物質による大きな変化はトポロジカル表面状態のスピンのコントロールへの道を拓く可能 性がある^[4]。



図 3-215 Bi₂Se₃の表面 g-因子^[4]

さらに、本研究領域のメンバーである東北大学の塚﨑敦等との共同研究グループで、磁性 層と非磁性層を交互に積み重ねたトポロジカル絶縁体¹⁸³積層薄膜を開発し、磁気抵抗比1千 万%を超える、巨大な磁気抵抗効果を発見した¹⁸⁴。

 ⁽a) E₀による Bi₂Se₃のポテンシャル地図、(b) 最小ポテンシャルでのトンネリングスペクトル、(c) 異なる磁場(B) での E₀、(d)-(f) は最大ポテンシャルでの結果

¹⁸² g-因子は粒子や原子核の磁気モーメントと磁気回転比を特徴づける無次元量の比例定数である。g-因子は本質的には粒子の観測される磁気モーメントμと、それに対応する角運動量量子数と対応する磁気モ ーメントの量子単位(ボーア磁子や核磁子など)を結びつける比の定数である。

¹⁸³ 物質中の電子状態のトポロジーを反映して、中身は電気を通さない絶縁体であるが、表面では電気を 通す金属となる特殊な物質のこと。

¹⁸⁴ http://www.riken.jp/pr/press/2017/20171007_1/トポロジーの変化に伴う巨大磁気抵抗効果を発見 ー非散逸電流のスイッチング原理を確立一、Mogi M., Kawamura M., Tsukazaki A., Yoshimi R.,

Takahashi K.S., Kawasaki M., Tokura Y. "Tailoring tricolor structure of magnetic topological insulator for robust axion insulator", Science Advances, 2017, 3(10), aao1669.

②科学技術の進歩への貢献

QD、QPCというメソスコピック系の基本素子である2つのナノスケールの量子デバイスに おいて、デバイスを構成する元素の核磁気共鳴信号を電気伝導度の変化として検出できる ことを実証した。この抵抗検出型核磁気共鳴を用いて、これまで測定することが困難だった QD のスピンダイナミクスや、QPC の磁化といったナノスケールデバイス中での電子スピン の振る舞いに関する知見を得た。

③社会・経済への波及効果

QD、QPCといったナノスケールの電子デバイスの基礎的な知見を得ることで、将来の省 エネルギーデバイスとして期待されているスピントロニクスの実現に寄与すると考える。 また、巨大な磁気抵抗効果の発見は、エネルギー消費の少ないエレクトロニクス素子や量 子コンピューティングへの応用に繋がると期待できる。

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

 [1] Kawamura M., Gottwald D., Ono K., Machida T., Kono K. "Resistive detection of nuclear spins in a single quantum dot under Kondo effect regime", Physical Review B, 2013, 87(8), 81303.

[2] Kawamura M., Ono K., Stano P., Kono K., Aono T. "Electronic Magnetization of a Quantum Point Contact Measured by Nuclear Magnetic Resonance", Physical Review Letters, 2015, 115(3), 36601.

[3] Stano P., Aono T., Kawamura M. "Dipolelike dynamical nuclear spin polarization around a quantum point contact", Physical Review B, 2018, 97(7), 075440.

[4] Fu Y.-S., Hanaguri T., Igarashi K., Kawamura M., Bahramy M.S., Sasagawa T. "Observation of Zeeman effect in topological surface state with distinct material dependence", Nature Communications, 2016, 7, 10829.

⑤その他

なし。

3.3.4 半導体ヘテロ界面のスピン軌道相互作用制御による電気的スピン生成・検出機能の 創製(好田誠)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、半導体ヘテロ界面のバンド不連続に起因したスピン軌道相互作用を積 極的に活用し、磁場や強磁性体、偏光を必要としない半導体のみによる電気的スピン生成・ 検出機能を創製することを目指す。これまで未開拓であったスピン軌道相互作用の空間・時 間変調を用いることによりスピンに依存した力やスピン流を誘起することが可能となれば、 半導体のみを用いるため、既存の半導体プロセスとの整合性が良く、将来性の高いスピン機 能創製技術への展開も期待できる。

②期間中の研究成果

本研究課題では、有効磁場の空間勾配を利用してスピン偏極が生まれる可能性のある量 子ポイントコンタクト(QPC)(図 3-216)を用い、さらに大きなスピン軌道相互作用を示す化 合物半導体である InGaAs を用いて^{[1], [2]}、有効磁場の空間勾配を生み出し、強磁性体や外部 磁場を全く用いることなく、2 つのスピンを空間的に分離することを検討した。





図 3-216 QPC におけるウェーブパケットの動的挙動の計算結果¹⁸⁵

図 3-217 のようなナノメートルサイズのトランジスタ構造を作製し、両端の電極間に生 じる伝導度のゲート電圧依存性からスピン状態の測定を行った。図 3-218 はスピン偏極率 のサイドゲート電圧依存性を示す。トップゲート電圧を変えて有効磁場の空間勾配を大き い状態にすると、0.5×(2e²/h)に量子化された伝導度があらわれ、新しい伝導チャネルが形 成されることが判明した。この伝導チャネルでは、下向きのスピンのみが生成され、スピン の向きが揃った電流が流れていることが分かった。スピン偏極の生まれる原因は、シュテル

¹⁸⁵ JST さきがけ[界面の構造と制御]課題事後評価会資料

ン-ゲルラッハのスピン分離実験¹⁸⁶と同様に、有効磁場の空間勾配に基づくスピン依存力で あることが明らかにされた^[3]。



InGaAs/InGaAsP heterostructure Side gated quantum point contact

図 3-217 InGaAs/InGaAsP ヘテロ構造、測定を行ったトランジスタ構造¹⁸⁷



図 3-218 スピン偏極率のサイドゲート電圧依存性

このことは、QPC を用いてスピン偏極を生成し、それをシュテルン-ゲルラッハタイプの スピンフィルタ(SG スピンフィルタ)と組み合わせることで、スピン検出が可能であること を示している。これはスピン軌道相互作用が、既存の電気的なスピン制御のみならず、様々 なスピン機能を生み出す手法としてユニバーサルに利用できる可能性を示しており、スピ ンフィルタ素子など電子スピン半導体の実現に繋がる可能性が期待できる。

¹⁸⁶ 1922 年に独科学者オットー・シュテルンとヴァルター・ゲルラッハにより行われた、上向きスピンと 下向きスピンの空間的な分離実験

¹⁸⁷ JST さきがけ[界面の構造と制御]課題事後評価会資料(図 1-2、図 1-3)

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kunihashi Y., Kohda M., Nitta J. "Enhancement of Spin Lifetime in Gate-Fitted InGaAs Narrow Wires", Physical Review Letters, 2009, 102(22), 226601.

[2] Kohda M., Nitta J. "Enhancement of spin orbit interaction and the effect of interface diffusion in InGaAsP/InGaAsheterostructures", Physical Review B, 2010, 81(11), 115118.

[3] Kohda M., Ohe J., Sanada H., Yamamoto M., Ohtsuki T., Nitta J. "Proposal for electrical detection of spin separation with in-plane magnetic field in mesoscopic Stern-Gerlach spin filter", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2010, 7600, 76001B.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

好田は研究終了後、NEDO 分野横断的公募事業 若手研究グラント 4 年型「垂直磁化材料 を用いたゲート電界磁化制御型スピン MOSFET の構築」(2011 年度~2014 年度)、科研費若手 研究(A)「半導体ナノ構造における電気的スピン流生成とその制御」(2012 年度~2014 年度)、 科研費挑戦的萌芽研究「垂直磁化強磁性体/半導体界面制御による新規磁化反転機構の創出」 (2013 年度~2014 年度)、科研費基盤研究(A)「半導体における永久スピン旋回状態を基軸と した革新的スピン機能創出」(2015 年度~2019 年度)とスピン形成、検出機能の研究を推進 している。一方、科研費基盤研究(B)「量子輸送チャネルを利用した THz 光源と THz 光子検 出器の結合状態の基板上制御」(2013 年度~2016 年度)では、本研究領域の研究者であった 東京農工大学の生嶋健司との共同研究を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-219 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の主たる成 果を以下に示す。

2008	2009	20	10 201	1 2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	同中				研究終了	7後				
											•
				┝╱┽							\rightarrow
さきがけ(界	面の構造と	:制御)									
半導体へ	テロ界面の	スピン軌ì	首相互作用制	創御による電気	いスピン生	成·検出機	能の創製				
			NEDO若言	F研究グラント							
			垂直磁	化材料を用い	たゲート電界	ໄ磁化制御 型	リスピンMOS	FETの構築			
				若手研究()	A)						
				半導体ナ	ノ構造におけ	する電気的ス	、 ピン流生成	とその制御			
					挑戦的萌芽	師究					
					垂直磁化	強磁性体/-	半導体界面	制御による親	ſ規磁化反轉	云機構の創出	1
							基盤研究(A)			
					半導体に	おける永久	スピン旋回れ	犬態を基軸と	した革新的	スピン機能倉	山出
					基盤研究()	B):生嶋 健言]				
				量子輸送	チャネルを利	引用したTHz	光源とTHzナ	七子検出器0	D結合状態の	D基板上制御	β.
図 3-219 助成金獲得状況											

(i)スピン軌道相互作用の研究

科研費若手研究(A)「半導体ナノ構造における電気的スピン流生成とその制御」(2012 年 度~2014 年度)では、スピン軌道相互作用の強い InGaAs 半導体量子井戸を用いて、QPC を 作製し、電子スピンに対しスピン依存力が加わり上向きスピンと下向きスピンを空間的に 分離することが可能となることを実験及び理論により示した。具体的には、QPC における 波動関数の時間発展を計算した結果、QPC でスピン軌道相互作用に起因する有効磁場の空 間勾配が形成されることでスピン偏極が生じることが分った(図 3-220)。



図 3-220 InGaAs QPC におけるスピン偏極メカニズム¹⁸⁸

また、スピン軌道相互作用の Rashba と Dresselhaus 項の係数の決定、さらには永久スピン旋回状態(PSH 状態)¹⁸⁹を観測することができた^{[1], [2]}。

科研費挑戦的萌芽研究「垂直磁化強磁性体/半導体界面制御による新規磁化反転機構の創 出」(2013年度~2014年度)では、磁化反転に対して、スピン軌道相互作用およびスピンホ ール効果が与える影響について検討した。極薄 Co/Pt 垂直磁化膜では、Co と Pt の膜厚を系 統的に変化させることでスピン軌道トルクの大きさを制御できることを利用し、スピンホ ール効果によるスピン流と界面スピン軌道相互作用について実験結果を説明することがで きた。

科研費基盤研究(A)「半導体における永久スピン旋回状態を基軸とした革新的スピン機能 創出」(2015 年度~2019 年度)では、PSH 状態を用いたスピン緩和抑制、ナノ構造制御・結 晶方位制御による長距離スピン輸送と電気的スピン制御の両立、そして電子の拡散および ドリフトによる輸送下での長距離スピン輸送およびスピン緩和の起源について調べた。

¹⁸⁸ 科学研究費助成事業「半導体ナノ構造における電気的スピン流生成とその制御」研究成果報告書

¹⁸⁹ PSH 状態:スピンの向きがばらばらになることなく、量子井戸中を伝搬することができる状態。

半導体において輸送されるキャリアとして電子スピンに注目した場合、半導体細線構造 を用いることで Rashba 及び Dresselhaus スピン軌道相互作用係数の精密測定を可能にした (図 3-221)^[1]。この手法は単一量子井戸のサンプルを用いて2種類のスピン軌道相互作用係 数を高精度評価することができるため、今後のスピン軌道相互作用の基盤技術になり得る。 またスピンが拡散する場合とドリフト輸送される場合で異なる有効磁場が働いていること を明らかにし、この原因が Dresselhaus スピン軌道相互作用に起因することを見出した^{[2],[3]}。



図 3-221 Rashba 及び Dresselhaus スピン軌道相互作用係数の精密測定デバイス図



図 3-222 PSH 状態におけるドリフトスピンの空間分布¹⁹⁰

¹⁹⁰ NTT 持ち株会社ニュースリリース「スピン演算素子の実現につながる電子スピンの長距離輸送に成功」 東北大学、NTT 2016 年 3 月 8 日 http://www.ntt.co.jp/news2016/1603/160308c.html



図 3-223 ゲート電圧による電子スピンの回転操作と輸送距離の最長化

さらに PSH 状態に近い量子井戸と遠い量子井戸の中をドリフト運動する電子スピンの空間分布を、図 3-222(左図)に示す試料を用いて磁気光学 Kerr 効果により測定した。PSH 状態に近い量子井戸では、図 3-222(右図)の電子スピンの空間分布に示すように、電子スピンが直線的に、100µm以上離れたところまで輸送されている様子が観測された。また、この量子井戸では、x 方向にはスピンが回転しながら伝搬し、y 方向には回転することなく伝搬することが分かり、PSH 状態における有効磁界の特徴を示す。ゲート電圧を変化させ、スピン軌道相互作用の強さを PSH 状態の近傍で変化させると、電子スピンの到達距離が PSH 状態になったところで最大になることも確認できた(図 3-223)。この実験結果^[4]は、PSH 状態の実現によって電子全体のスピンの向きが長時間保持され、電子スピンが遠くまで輸送できたことを示している。

(ii)デバイスへの適用検討¹⁹¹

若手研究グラント4年型「垂直磁化材料を用いたゲート電界磁化制御型スピン MOSFET の 構築」(2011年度~2014年度)では、垂直磁化材料から半導体へスピン偏極した電子を注入 し、電気的に検出する技術、強磁性電極の磁化方向を反転させるためのゲート電界磁化制御 法、High-k 材料をゲート絶縁膜に用いたスピン MOSFET トランジスタ動作の実証(図 3-224) を試みた。このように、スピン MOSFET に必要な要素技術およびその統合デバイスを実現し た。

¹⁹¹ 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)

先導的産業技術創出事業「垂直磁化材料を用いたゲート電界磁化制御型スピン MOSFET の構築」平成27 年度研究成果報告書



②科学技術の進歩への貢献

強磁性材料や外部磁場を全く用いずに、半導体中を流れる電子のスピンを一方向に揃え る手法を確立し、外部電界による電子スピンの長距離輸送に世界で初めて成功したこと は、半導体スピントロニクス研究の基盤技術確立に大きく貢献した。

③社会・経済への波及効果

MOSFET の動作実証等によって、デバイスへの適用の可能性を確認し、さらに外部電界に よる電子スピンの長距離輸送に世界で初めて成功したことは、半導体中の電子スピンの向 きをより安定に操作することが可能となり、量子コンピューターや電界効果型スピントラ ンジスタなどの電子スピンを用いた演算素子の実現に大きく貢献することが期待できる。

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

[1] Sasaki A., Nonaka S., Kunihashi Y., Kohda M., Bauernfeind T., Dollinger T., Richter K., Nitta J. "Direct determination of spin-orbit interaction coefficients and realization of the persistent spin helix symmetry", Nature anotechnology, 2014, 9(9), 703-709.

[2] Altmann P., Kohda M., Reichl C., Wegscheider W., Salis G. "Transition of a twodimensional spin mode to a helical state by lateral confinement", Physical Review B, 2015, 92, 235304. [3] Kohda M., Altmann P., Schuh D., Ganichev S.D., Wegscheider W., Salis G. "Alloptical evaluation of spin-orbit interaction based on diffusive spin motion in a two-dimensional electron gas", Applied Physics Letters, 2015, 107, 172402.

[4] Kunihashi Y., Sanada H., Gotoh H., Onomitsu K., Kohda M., Nitta J., Sogawa T."Drift transport of helical spin coherence with tailored spin-orbit interactions", Nature Communications, 2016, 7, 10722.

⑤その他

好田は、「スピン軌道相互作用を用いた電気的スピン生成・スピン制御に関する研究」に 対して、2014 年度に本多記念会の第 35 回本多記念研究奨励賞、「半導体におけるスピン生 成・スピン制御に関する研究」に対して、2017 年度に金属学会から第 14 回金属学会村上奨 励賞、「スピン軌道相互作用を用いたスピン生成とスピン輸送の研究」に対して、2018 年度 に、文部科学省から文部科学省 若手科学者賞、「スピン軌道相互作用を用いたスピン生成 とスピン輸送の研究」に対して、2018 年度にインテリジェント・コスモス財団から第 17 回 インテリジェント・コスモス奨励賞、「半導体量子構造における電気的スピン生成とスピン 緩和抑制に関する研究」に対して、2018 年度に東北大学電気通信研究所から RIEC Award 東 北大学研究者賞を受賞している。

3.3.5 単一分子 DNA のナノポアシークエンシング(田中裕行)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は単一分子解析・操作手法として有用であるが、化学種帰 属や元素識別を行うには特別な工夫が必要であり、さらに、電子顕微鏡の場合と同様に観察 対象とする系によっては、特別な試料調整法の開発が必須となることも多い。従って実験技 術的なノウハウを要求するパッチクランプのような電気生理学的手法¹⁹²が必要となる系に SPM は殆ど適用されていない。そこで本研究課題では、生体ナノポアのイオン電流をパッチ クランプで計測しつつ、同時に分子修飾された SPM プローブの操作と電流の相関をダイナ ミックに取得できる実験技術・分析手法を開発し、イオンチャネルタンパク分子の機構解析 や DNA のシークエンシングに発展させることを目的とした。

②期間中の研究成果

(i)脂質二分子膜基板の開発:電流計測

図 3-225 に示すような直径数マイクロメーター程度のテフロンの微細穴にエアバブル法 によって脂質二分子膜を作製し^{[1],[2]}、グラミシジンチャネルにつき、単一チャネル電流測 定(パッチクランプ測定)を行った。全般にノイジーだが、量子化された飛び飛びの値をと る電流を測定することができた(図 3-225 右)。チャネル導入前の電流値(リーク電流)は、 0.5pA 以下で、絶縁抵抗は TΩ近い。さらに、印加する電位差を装置の最大電圧である 1V にまで上げてもすぐには壊れることがなく、安定な膜を得ることに成功した。



図 3-225 (左)テフロン基板作成装置の模式図及び微細孔の写真(両側)¹⁹³ (右)単一チャネル電流測定(パッチクランプ測定)の一例と安定性の確認

(ii) パッチクランプと AFM との融合:モデル基板でのイオン電流と AFM の同時測定
 セルの下側のコンパートメントをアガロースゲルによりゲル化したセルを用いて、フォ

¹⁹² パッチクランプ法は、イオンチャネルやトランプポーターを介したイオンの挙動を記録することで、 細胞膜上の単一または複数のイオンチャネルならびにトランスポーターの活動を直接的に測定する方法で ある。

^{193 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

ースカーブと膜電流測定の同時計測を行った(図3-226)。プローブの負荷の増加に対して、 当初は膜電流は特に変化がないものの、突然膜電流が飽和し、プローブの負荷が小さくなっ た。これは、非可逆的に脂質二分子膜が破壊され下地の軟らかいアガロースゲルにプローブ が突き刺さったと理解でき、このようにパッチクランプ可能な水和ゲル支持型の脂質二分 子膜のシステムをAFM と融合させることに成功した。



図 3-226 水和ゲルサポートされた人工脂質二分子膜 電流-力同時計測例

チャネルのゲートを AFM によって操作し、その応答をパッチクランプで検出することを 試みた。電位、リガンドや機械などの刺激によってチャネルはゲーティングされる。AFM プ ローブによる機械刺激として直接入力することによりゲーティングさせることを実験のポ イントとした。AFM プローブが押し込まれるときの機械刺激によって、ゲーティングがバイ アスされたことを見出した^[3]。このように、分子修飾された SPM プローブの操作と電流の 相関をダイナミックに取得できる実験技術・分析手法を開発し、その有効性を実証した。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 Kitta M., Tanaka H., Kawai T. "Rapid fabrication of Teflon micropores for artificial lipid bilayer formation", Biosensors and Bioelectronics, 2009, 25, 931-934.

[2] 田中裕行. "簡便な安定化脂質二分子膜プラットフォームの開発とその応用",表面科 学,2011,32(7),445-450.

[3] Kitta M., Ide T., Hirano M., Tanaka H., Yanagida T., Kawai T. "Direct Manipulation of a Single Potassium Channel Gate with an Atomic Force Microscope Probe", Small, 2011, 7(16), 2379-2283.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

田中は研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「SPM を用いたグラフェンのナノポア加工」 (2012 年度~2014 年度)、科研費基盤研究(B)「グラフェンを用いた1分子シーケンシング」 (2013 年度~2017 年度)というように、グラフェンを用いたナノポアでの SPM による分子識 別の研究を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-227 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-227 助成金獲得状況

グラフェンナノポア作製のためには、原子レベルで平坦な基板の作成が重要である。この ため、yttria-stabilized zirconia (YSZ)を750-850℃でアニールした後に、プラズマを併 用したスパッタリング手法を用いて、良好な平面性を持ったPtの単結晶エピタキシャル薄 膜を形成することができた^[1](図 3-228)。



図 3-228 YSZ(111) 基板上に幾つかの条件で形成した Pt フィルムの AFM 像

また、SPM 測定用の基板およびグラフェン作製に用いるために、fluorophlogopite マイカ(KMg₃(AlSi₃O₁₀)F₂)上にヘテロエピタキシャルにNiを成長させ、原子レベルで平滑なフィルムを作製すると共に^[2]、それらの表面上にグラフェン膜をそれぞれ成膜することに成功し

た(図 3-229、3-230)¹⁹⁴。KMg₃(A1Si₃0₁₀)F₂上には、原子レベルで平坦なPt(111)エピタキシ ャル単結晶フィルムも形成した^[3]。



図 3-229 新規基板に形成された Ni (111)のトポ像(上)およびその上にグラフェン成長後の高さ 微分 STM 像(下)



図 3-230 グラフェン/Pt(111)/新規基板の STM 像: (左)高さ微分像、(中)と(右)トポ像

¹⁹⁴ 科学研究費助成事業「SPM を用いたグラフェンのナノポア加工」研究成果報告書

科研費基盤研究(B)「グラフェンを用いた1分子シーケンシング」(2013 年度~2017 年度) では、田中が独自に開発した技術である DNA の伸長固定方法(特許第5544186 号)及び走査 型トンネル顕微鏡(STM)による塩基識別手法と、最新の理論計算予測やグラフェン基板を採 用することによって、グアニン塩基のシークエンシングに成功した。さらに、密度汎関数法 による検証結果と合わせて、アデニンの識別に関して、伸長固定された吸着構造(図 3-231)^[4]、および dI/dV の挙動で、塩基(アデニン)が識別できることを明らかにした。



図 3-231 Cu(111)表面上に伸長固定された1分子鎖 DNAのSTM像 (a)トポグラフィック像、(b)dI/dVマップ像

②科学技術の進歩への貢献

1分子シークエンシングを行うために必要な原子レベルで平坦な基板を、プラズマと併 用したスパッタリング手法を用いて作製することができた。

③社会・経済への波及効果

グラフェンナノポアによって、遺伝子の1分子解析が可能となれば、極微量、迅速な遺 伝子解析が可能となり、遺伝子解析をベースとした個別化医療等の発展に寄与すると考え られる。

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

[1]Tanaka H., Taniguchi M. "Single-crystalline epitaxial platinum film on yttriumstabilized zirconia (111) prepared by sputtering deposition", Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(12), 120304.

[2] Tanaka H., Taniguchi M. "Atomically flat nickel film grown on synthetic mica", Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(7), 78003.

[3] Tanaka H., Taniguchi M. "Atomically flat platinum films grown on synthetic mica", Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(4), 48001.

[4] Tanaka H., Taniguchi M. "Sequencing of adenine in DNA by scanning tunneling microscopy", Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(8), 08LB02.

⑤その他

なし。

3.3.6 酸化物界面への電気的・磁気的機能性の付加と制御(塚﨑敦)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

本研究課題では、酸化物を対象に原子レベルで急峻な界面を作製して、電気的・磁気的機 能性を制御することを目的としている。酸化物は多様な構造と物性を有する物質群であり、 近年では界面での高移動度二次元電子ガスや界面磁性などの研究が注目されている。特に、 ウルツ鉱構造を持つ物質には結晶中に自発分極が形成され、それらの物質で構成される界 面にはバルクにない電気伝導性が発現する。本研究課題では、薄膜技術を活用したウルツ鉱 型結晶界面の形成と電気的・磁気的機能性の探索を行った。

②期間中の研究成果

(i)電気伝導性制御 -MgZn0/Zn0 界面における分数量子ホール効果の観測-

本研究課題では、ウルツ鉱型の結晶構造で直接遷移型のバンド構造を持つ酸化亜鉛(Zn0) とマグネシウムを添加した MgZn0 との界面を形成して、自発分極差を利用した高移動度電 子系の制御を実現した。具体的には、表面処理された Zn0 単結晶基板上^[1]に分子線エピタキ シー法を駆使して急峻な界面を形成する技術確立を行った。界面品質の向上を目指して最 適化を進めた結果、成長速度を 600nm/h に速めることで結晶中の不純物濃度を低減できる ことを見出し、最高移動度 180,000 cm²V⁻¹s⁻¹を得た^[2]。さらにゲート絶縁体を組み合わせた 電界効果素子(図 3-232 右図)を作製して、赤線で示す 2DEG の伝導を外部電界で制御する手 法を確立した。電子移動度は、2013 年当時までに 100,000 cm²V⁻¹s⁻¹を超える値に到達し、こ の値は、Si0₂/Si 界面を凌駕して酸化物で構成される人工的な界面で最高の値である。本試 料を用いて電界印加で調整した電子濃度の磁場中伝導特性において図 3-232 左 に示す分数 量子ホール効果が観測された^[3]。



⁹⁵ 「界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 23 年度終了研究課題-

(ii)磁気的性質の付加

ヘテロ構造に磁気的性質を付加することを目的に、3d 遷移金属を含む薄膜へと研究対象 を広げた。Co, Mg と酸素のみの供給で薄膜作製を試みたところ、上部界面においては、欠 陥のない急峻なウルツ鉱型結晶界面が形成されることを見出した。

Co 添加層の作製において、臨界膜厚(約 50nm)を過ぎると、反射高速電子線回折 (RHEED:Reflection High Energy Electron Diffraction)パターンが三次元的表面構造とな ることを確認した。この臨界膜厚を超えた界面では、多数の転位が観測されるとともに、グ レイン形状が見られた。図 3-233 に示す原子間力顕微鏡(AFM)像においても、試料表面が島 状の形状となっている。界面の伝導特性評価では、コヒーレント界面の試料において形成さ れた電子系が高移動度を保持している上、さらに異常ホール効果を示した。この結果は、高 移動度電子系に 3d 遷移金属との交換相互作用による磁気的性質が付加されたことを示唆し ている。



図 3-233 Co 添加薄膜の AFM 像 臨界膜厚以下(左)と臨界膜厚以上(右)¹⁹⁶

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 [1] Akasaka S., Nakahara K., Yuji H., Tsukazaki A., Ohtomo A., Kawasaki M.
 "Preparation of an epitaxy-ready surface of a ZnO(0001) substrate", Applied Physics Express, 2011, 4(3), 35701.

[2] Akasaka S., Tsukazaki A., Nakahara K., Ohtomo A., Kawasaki M. "Improvement of electron mobility above 100,000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ in $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterostructures", Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50, 080215.

[3] Tsukazaki A., Akasaka S., Nakahara K., Ohno Y., Ohno H., Maryenko D., Ohtomo A., Kawasaki M. "Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide", Nature Materials, 2010, 9(11), 889-893.

^{196 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 23 年度終了研究課題-

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

塚崎は研究終了後、科研費若手研究(A)「酸化亜鉛系強相関2次元電子系の輸送特性評価 と新規量子相探索に関する研究」(2011年度~2013年度)において本研究の基礎的側面を深 掘りし、科研費基盤研究(A)「酸化物超構造における電子輸送界面の創製」(2015年度~2018 年度)では、薄膜物質科学の観点から研究を進め、研究分野の裾野を拡げている。一方、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「新物質科学と元素戦略」(細野秀雄研究総括)の研究課 題「自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」(2012年度~2015年度)では、これま で2次元界面に限定されてきた分極効果を、3次元的に拡張して活用する機能性の発現(電 界効果トランジスタ、発光ダイオード等)について検討を進めた。

これらの助成金の関連を図 3-234 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	司中				研究終了	了後				
			、 、								<u> </u>
\leftarrow			\rightarrow	\leftarrow							\rightarrow
+キャジレナ(田	あの構造し	生化的									
ささかり(芥園の構造と前御)				コレ生に知							
HQ 16 100 9 P		1.1.1122 ×(1.1.1)	科研費(若	ーこの回 手研究A)							
			酸化亜鉛	系強相関23	欠元電子系(の輸送特性	評価と新奇	量子相探索(こ関する研究	2	
				さきがけ(新	「物質科学と	:元素戦略)					
				自発分極	変調を機軸	とする物質措	深索と機能開	発			
							科研費(基)	整研究A)	7 = 7 +4		
							酸化物超構造における電子輸送界面の創				

図 3-234 助成金獲得状況

(i)薄膜物質科学の追究

科研費若手研究(A)「酸化亜鉛系強相関2次元電子系の輸送特性評価と新奇量子相探索に 関する研究」(2011年度~2013年度)では、酸化亜鉛系ヘテロ構造を用いて、界面電気伝導 の基礎となる電子散乱機構理解に向けた輸送特性評価¹⁹⁷に加えて、サイクロトロン共鳴を評 価し、電子相関の寄与を明らかにした。電子濃度の異なる3種の試料について、低温輸送特 性評価とサイクロトロン共鳴(CR)を評価したところ、同じ試料でのサイクロトロン共鳴は、 電子有効質量が一定であった(図 3-235)¹⁹⁸。この結果は、輸送特性評価において観測された 電子有効質量の増大が、電子-電子相互作用に起因していることを明確に示している。

¹⁹⁷ Falson J., Kozuka Y., Smet J.H., Arima T., Tsukazaki A., Kawasaki M. "Electron scattering times in ZnO based polar heterostructures", Applied Physics Letters, 2015, 107, 082102.
¹⁹⁸ Kasahara Y., Oshima Y., Falson J., Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M., Iwasa Y.

[&]quot;Correlation-enhanced effective mass of two-dimensional electrons in $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterostructure", Physical Review Letters, 2012, 109(24), 246401.



図 3-235 電子有効質量の電子濃度依存性

また、科研費基盤研究(A)「酸化物超構造における電子輸送界面の創製」(2015 年度~2018 年度)では、酸化物界面制御による伝導度向上に向けた新たな物質系を探索して、スズ酸化 物の薄膜合成に取り組んでいる。まず、SrTiO₃ 基板上のペロブスカイト構造 BaSnO₃ 薄膜合 成^[1]と界面制御手法の確立¹⁹⁹によって、基板との大きな格子不整合を緩和した、飛躍的な導 電性向上を観測した。BaSnO₃ 薄膜の透明導電膜応用とペロブスカイト型スズ酸化物の伝導 機構解明に貢献する内容となっている。また、自発分極を有する LiNbO₃ 構造のスズ酸化物 薄膜の界面形成によって、新たな電子輸送界面の創製を目指している。その点では、本研究 課題でのウルツ鉱型分極界面を発展させる研究とも位置付けられ、実際に、これまで薄膜化 の報告例の無い LiNbO₃型構造 ZnSnO₃ 薄膜の作製に成功して、界面導電性の制御を観測して いる²⁰⁰。

本研究課題で観測された分数量子ホール効果について研究を進めた結果、トポロジカル 量子計算に繋がる可能性のある偶数分母分数量子ホール状態を MgZn0/Zn0 二次元電子系で 観測した(図 3-236)^[2]。

 $^{^{199}}$ Fujiwara K., Nishihara K., Shiogai J., Tsukazaki A. "High field-effect mobility at the (Sr,Ba)SnO_3/BaSnO_3 interface" , AIP Advances, 2016, 6, 085014.

 $^{^{200}}$ Minato H., Fujiwara K., Tsukazaki A. "High-mobility field-effect transistor based on crystalline $\rm ZnSnO_3$ thin films" , AIP Advances, 2018, 8, 055327.



図 3-236 MgZn0/Zn0 ヘテロ構造での分数量子ホール効果

(ii)酸化物界面による機能性発現の検討

JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「新物質科学と元素戦略」(細野秀雄研究総括)の 研究課題「自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」(2012 年度~2015 年度)で、次 の研究課題について取り組んだ。

従来、分極効果による電子生成は界面での伝導特性で研究されてきたが、本課題では、その分極効果を三次元的に拡張して利用する技術の開発を行った。具体的には、分子線エピタキシー法を用いて分極量の異なる Zn0 と Mg 添加 Zn0 (MgZn0)^[3]からなる超格子構造で、新奇な機能の獲得を目指した内容である。二次元界面の制御^[4]では、自発分極量の差と界面の二次元電子ガス濃度が良く一致するが、超格子構造とすることで、結晶内全体の電界に由来する機能として活用すべく、(a)電界効果トランジスタと(b)発光ダイオードに適用した。(a)電界効果トランジスタ

MgZn0 とZn0 の膜厚を制御し、Mg添加量を調整した²⁰¹超格子構造を持つ積層試料(図3-237)を用いてショットキー型の電界効果素子を作製し、低温でトランジスタ特性を評価した。

²⁰¹ Imasaka K., Falson J., Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M. "Spontaneous polarization driven

Mg concentration profile reconstruction in MgZnO/ZnO heterostructures", Applied Physics Letters, 2014, 104(24), 4884383.



図 3-237 (a) 従来の2 層積層構造、(b)、(c) 非対称な超格子構造、(d) 10K におけるトランジス タ動作特性²⁰²。赤い領域が MgZn0 層であり、Mg 添加量で自発分極量が制御されている。Zn0 に比べて MgZn0 の自発分極が大きいため、[0001]方位での積層界面に白点線で示す二次元電子 ガスが生成される。

図 3-237(d)に、ドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。2 層積層膜(Bilayer)では、立 ち上がり電圧がほぼゼロボルトであることがわかる。この構造を基本特性として比較する と、図 3-237(b)に示す MgZn0 層の厚い超格子構造では立ち上がり電圧がマイナス側にシフ トしていることがわかる。また、MgZn0 層 の薄い図 3-237(c)の構造では、プラス側にシフ トしていることもわかる。対称な超格子構造(25/25)は2層積層構造よりプラスとなってい る。この結果から、非対称な超格子構造を設計・制御することで、チャネル領域内に電場を 生成させることが可能であることが、電界効果型トランジスタとしての立ち上がり電圧の シフトとして検出された。この技術は、GaN 系パワーデバイスの立ち上がり電圧制御にも有 効な技術と考えられる。

(b)発光ダイオード

窒素添加層に正孔の活性化が期待される超格子構造を採用し、電子と正孔を効率的に再 結合させるための電子ブロッキング層を導入した発光素子(図 3-238)を作製した結果、 390nm を発光中心とするバンド端での電流注入発光が観測された^[3]。この結果から、ZnO 系 発光素子特性の改善に超格子構造が有効であると期待される。

²⁰² JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「新物質科学と元素戦略」(細野秀雄研究総括)の研究課題「自 発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」研究報告書


図 3-238 (a) pn 接合発光素子の断面構造、(b) 電流-電圧特性。(15/35) は 15nm の MgZn0 と 35nm の Zn0、(35/15) は 35nm の MgZn0 と 15nm の Zn0 の非対称構造、(c) 室温での電流印加発光 ダイオード特性²⁰³。

②科学技術の進歩への貢献

物質科学分野における酸化物薄膜や素子の位置づけとして、半導体水準の制御性や物質 由来の特長ある二次元系形成が可能であることを実験的に示し、その科学技術水準向上に 大きく貢献した。得られた分数量子ホール状態は、従来から研究されてきた化合物半導体に 比した偶数分母状態を MgZn0/Zn0 二次元電子系で見出しただけでなく、新たな量子準位の 形成起源を提示して将来的な量子計算のチャネル候補となりうる基盤技術構築に貢献した。 これらの薄膜・界面形成技術の向上は、物質科学分野の多様な物質を積極的に活用した新規 素子開発を飛躍的に進めると期待される。

③社会・経済への波及効果

Zn0 と Mg 添加 Zn0 (MgZn0) に内在する自発分極という性質と半導体的な性質を、それぞ れ個別の素子として活用できうる可能性を示した。さらに、界面制御によって、既存の半導 体以外にも、構造としての機能で活用すべく、新たな量子計算チャネルや電界効果トランジ スタ、発光ダイオードに適用できる可能性を明らかにした。

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

[1] Shiogai J., Nishihara K., Sato K., Tsukazaki A. "Improvement of electron mobility in $La:BaSnO_3$ thin films by insertion of an atomically flat insulating

²⁰³ JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「新物質科学と元素戦略」(細野秀雄研究総括)の研究課題「自 発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」研究報告書

 $(Sr, Ba)SnO_3$ buffer layer", AIP Advances, 2016, 6(6), 65305.

[2] Falson J., Maryenko D., Friess B., Zhang D., Kozuka Y., Tsukazaki A., Smet J.H., Kawasaki M., "Even-denominator fractional quantum Hall physics in ZnO", Nature Physics, 2015, 11(4), 347-351.

[3] Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M., "Challenges and opportunities of ZnOrelated single crystalline heterostructures", Applied Physics Reviews, 2014, 1(1), 11303.

[4] Tsukazaki A., Ohtomo A., Kawasaki M., "Surface and interface engineering of ZnO based heterostructures fabricated by pulsed-laser deposition", Journal of Physics D, 2014, 47(3), 34003.

⑤その他

塚崎は、2008 年度に、「Zn0/MgZn0 界面制御による量子ホール効果の観測」の成果により 財団法人本多記念会 第48 回原田研究奨励賞を受賞し、2009 年度には「Zn0 ヘテロ接合の表 面・界面制御と量子伝導」と題する論文により、日本表面科学会表面科学会会誌賞を他2名 と共同受賞、また2012 年度には凝縮系科学に従事する優れた若手研究者を奨励するために 創設された 凝縮系科学賞(第7回)を受賞している。

3.3.7 高次構造制御による膜タンパク質機能発現リポソームの構築(野村慎一郎)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

膜タンパク質は、脂質膜に組み込まれた状態で機能を発現する分子であり、膜によって自 他を分けるすべての生物に本質的に重要である。創薬のターゲットとして、また高機能性バ イオ界面のデバイス材料として有用性が期待できる。本研究課題では、遺伝情報に基づき合 成された膜タンパク質が機能を発現するための「場」としての人工細胞膜モデルの構築を目 的とし、脂質膜の高次構造の制御に基づく膜タンパク質の局在・機能化についての知見を得、 機能化細胞モデルの構築手法を確立することを目指した。

②期間中の研究成果

(i)新規な膜タンパク質合成リポソームの調製と機能評価

コネキシン(Cx)は、細胞同士が細胞質間の小分子を交換するチャネルを形成する膜タン パク質である。細胞サイズリポソーム環境でのCx 無細胞合成により、リポソームと培養細 胞との間に上記チャネルを形成し、小分子の薬剤(遺伝子発現抑制)を直接、細胞内に届ける ことが可能となった^[1] (図 3-239)。さらに,直径 100-300nm の小型リポソームに対して外 部からCx を無細胞合成した場合に、膜に挿入されたタンパク質の配向が均一に配向するこ とを消化法を用いて証明した^[2]。



図 3-239 膜タンパク質コネキシンの無細胞合成&直接挿入によるリポソーム膜上への導入と それを用いた細胞との直接物質送達系の概念図²⁰⁴

特定の膜タンパク質内の局所部位をターゲットとした改変による機能化の手法として、 光応答性プロトンポンプである膜タンパク質・バクテリオロドプシン(bR)を無細胞合成し、

^{204 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 23 年度終了研究課題-

その場でリポソーム膜に組み込むことに成功した²⁰⁵。また無細胞合成の更なる活用の一つとして、生育温度の高い高度好熱菌(Thermococcus kodakaraensis)の無細胞抽出液より調製したタンパク質合成溶液を用い、リポソーム環境での無細胞タンパク質合成と機能化の試験を行い、25℃では進行しないタンパク質合成反応が45℃で進行するという新規な人工細胞モデルの構築に成功した²⁰⁶。

(ii)細胞サイズリポソーム構築手法と評価系の検討

リポソーム分離・精製用のマイクロ流体デバイスの開発を行った。分離・精製効率の評価 から、直径 3μm 以上の巨大リポソームを流路内に捕捉し、非破壊的な還流による染色操作 が可能であることを示した^[3](図 3-240)。



図 3-240 細胞サイズリポソーム分離精製用マイクロ流体デバイス

高濃度の塩・高分子電解質溶液を高効率にリポソーム内に導入することを可能とする手法(スポンジ法)として、従来平面上で行われてきたリポソーム調製を3次元の連結性多孔 質表面で行い、GFP 発現リポソームを従来法の7 倍の効率で得ることに成功した。前出の 膜タンパク質 Cx の発現・提示においても1.3 倍の効率上昇が得られた。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Kaneda M., Nomura S.-i.M., Ichinose S., Kondo S., Nakahama K.-i., Akiyoshi

²⁰⁵ Ohtsuka T., Neki S., Kanai T., Akiyoshi K., Nomura S.-I.M., Ohtsuki T. "Synthesis and in situ insertion of a site-specific fluorescently labeled membrane protein into cell-sized liposomes", Analytical Biochemistry, 2011, 418, 97.

²⁰⁶ Yamaji K., Kanai T., Nomura S.-I.M., Akiyoshi K., Negishi M., Chen Y., Atomi H., Yoshikawa K., Imanaka T. "Protein synthesis in giant liposomes using the in vitro translation system of thermococcus kodakaraensis", IEEE Transactions on Nanobioscience, 2009, 8(4), 325.

K., Morita I. "Direct formation of proteo-liposomes by in vitro synthesis and cellular cytosolic delivery with connexin-expressing liposomes", Biomaterials, 2009, 30, 3, 971-3977.

[2] Moritani Y., Nomura S.-I.M., Morita I., Akiyoshi K. "Direct integration of cell-free-synthesized connexin-43 into liposomes and hemichannel formation", FEBS Journal, 2010, 277, 3343-3352.

[3] Nomura S.-I.M., Liu L., Chen Y., Maruyama H., Arai F. "Giant liposome sorting/collection device: For individual analysis of artificial cell-models", 20th Anniversary MHS 2009 and Micro-Nano Global COE - 2009 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science, 2009, 620-622.

(2)研究領域終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

野村は研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「細胞小器官の組み込みによる人工細胞模型の 構築」(2013年度~2014年度)、科研費基盤研究(B)「人工分子デバイス援用による新世代 人工細胞」(2015年度~2017年度)と人工細胞の研究を継続している。

これらの助成金の関連を図 3-241 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。



図 3-241 助成金獲得状況

科研費挑戦的萌芽研究「細胞小器官の組み込みによる人工細胞模型の構築」(2013 年度 ~2014 年度)では、細胞サイズリポソーム(GUV)内に細胞内小器官を導入する手法とし て、さまざまなマイクロサイズの物質を細胞内部に導入できる GUV-細胞電気融合法を確立 した。具体的には、GUV と分散された HeLa 細胞を直線状に並ぶように交流場にさらし、さ らに直流パルスを印加することで、電気融合を行った(図 3-242)^[1]。電気的融合後、細胞 は通常と変わらず増殖し、導入された蛍光ビーズは、細胞分裂によって継承されたこと を、共焦点顕微鏡、フローサイトメトリー²⁰⁷によって確認した。このことは、GUV 内の物

²⁰⁷ フローサイトメトリー (flow cytometry) とは微細な粒子を流体中に分散させ、その流体を細く流して、個々の粒子を光学的に分析する測定手法のことである

質(直径 1um までの蛍光ビーズ、磁気ビーズ、プラスミド、DNA オリガミや混合物)がま とめて高効率に細胞内に導入される方法が確立されたと考える(図 3-243)。



図 3-242 電気融合法の概念図



図 3-243 ミトコンドリア導入リポソームの例²⁰⁸

科研費基盤研究(B)「人工分子デバイス援用による新世代人工細胞」(2015 年度~2017 年 度)では、膜リンカーとして、リポソームを用いた脂質膜内外からの合体デバイスを構築し て、リポソーム内部に導入し、タンパク質製分子モーターを強固にリポソーム膜内側にリン クすることを試みた結果、運動性を示す構造を得ることができた。さらに、膜リンカーの結 合を ON/OFF する分子システムを DNA によって組み上げ、実際に働くことを示した。これら 開発中の分子デバイスを一括して細胞内部に導入可能とする GUV-細胞融合法の開発を進め た。

また、ポリマーの小球体を使う物質の輸送についての検討も行った。poly(ethylene glycol)-block-poly(3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propane sulfonate)

(PEG-b-PDMAPS)の自己凝集によって調整された小球体は、PEG-b-PDMAPSの上限臨界溶液 温度(UCST)以下では、他の小球体と部分的、過度的融合を示す。小球体間の相互作用を 起こすために、3'-TAMRA-labeled single-stranded DNA oligomer (ssDNA)を PEG-b-PDMAPS に熱的操作でカプセル化した。小球体間の ssDNA の交換は、PEG-b-PDMAPS 小球体

²⁰⁸ 科学研究費助成事業「細胞小器官の組み込みによる人工細胞模型の構築」研究成果報告書

にカプセル化された補足的な5'-BHQ-2-labeled ssDNA との2重鎖形成によるクウェンチングの蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)で確認された(図3-244)^[2]。ssDNA の交換速度は、ポリマー組成の調整によってコントロール可能である。分子の接触による移動は、マイクロリアクター、センサーデバイス等に使われる可能性がある。



図 3-244 カプセル化、コンタクト依存輸送、PEG-b-PDMAPS 小球体にカプセル化された ssDNA の2 重鎖形成の概念図

一方、DNA ナノ構造についての研究も進めている。その一つとして、回転 DNA オリガミ デバイスを作成し、4 つの異なった DNA 鎖シグナルのセットによって、マイカ上の付着の 方向が変化することを確認した(図 3-245)^[3]。このことは、複数のシグナルに対応して動 的な回転 DNA を作る方法に糸口を与えたものである。



図 3-245 DNA オリガミの角度をコントロールするためのアンカーリング方法

さらに、DNA ナノ構造を酵素的反応で作ることについても検討を進めている。T-モチーフと呼ばれる単純なモチーフからなる梯子型 DNA ナノ構造を酵素的方法によって合成した(図 3-246)^[4]。このような手法は、酵素的反応を用いてバラエティーに富んだ DNA ナノ構造を作るのに広く使われると考える。



図 3-246 DNA ナノ構造作成プロセス^[4](A)-(C) リガーゼをもちいた RCA テンプレート合成、 (D) RCA による T-モチーフプレカーサーの合成、(E) 制限酵素による T-モチーフの分離、(F) ア ニーリングによるナノ構造の自己集積、(F) T ジャンクション

これらの研究に加えて、分子機械を組み合わせた「アメーバ型分子ロボット」の開発も行われている。これは DNA 分子の認識によりタンパク質分子モータの力伝達の ON/OFF 制御を行うもので、アメーバのように変形する活動状態と静止状態とが切り替えられるものである^{209,210}。

②科学技術の進歩への貢献

GUV-細胞電気融合法を確立することで、細胞の機能改変や細胞の全機能再構成モデルの 構築に貢献することができた。また、DNAナノ構造の酵素的反応は、バラエティーに富ん だDNAナノ構造を作るのに広く使われると考える。

③社会・経済への波及効果

細胞モデルの構築手法は、種々の細胞内要素を加算的に構築し、要素間の相互作用を研 究可能にし、薬剤スクリーニングに利用可能な受容体アレイや新規 DDS の構築を通じ生物 学・医工学の分野へ貢献すると期待される。

²⁰⁹ 東北大学プレスリリース「分子機械を組み合わせ「アメーバ型分子ロボット」を開発 ~信号分子を認 識し変形機構を制御する世界初の人工分子システム~」2017.3.2.

https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/03/press20170228-02.html

²¹⁰ Sato Y., Hiratsuka Y., Kawamata I. Murata S., Nomura S-i M. "Micrometer-sized molecular robot changes its shape in response to signal molecules", Science Robotics, 2017, 2(4), eaal3735.

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

[1] Saito A.C., Ogura T., Fujiwara K., Murata S., Nomura S.I.M. "Introducing micrometer-sized artificial objects into live cells: A method for cell-giant unilamellar vesicle electrofusion", PLoS ONE, 2014, 9(9), e106853.

[2] Morimoto N., Muramatsu K., Nomura S.I.M., Suzuki M. "Trading polymeric microspheres: Exchanging DNA molecules via microsphere interaction", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 128, 94-99.

[3] Tomaru T., Suzuki Y., Kawamata I., Nomura S.-I.M., Murata S. "Stepping operation of a rotary DNA origami device", Chemical Communications, 2017, 53(55), 7716-7719.

[4] Kageyama R., Kawamata I., Tanabe K., Suzuki Y., Nomura S.-I.M., Murata S.
"Construction of T-Motif-Based DNA Nanostructures through Enzymatic Reactions", ChemBioChem, 2018, 19(8), 873-876.

⑤その他

なし。

3.3.8 ナノ構造制御薄膜を用いた細胞界面の制御による組織チップの創製(松崎典弥)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

近年の iPS 細胞の樹立により再生医療の躍進が期待されているが、再生医療の基本概念 である生体外での細胞の三次元組織化と生体組織に近い機能の発現については、必要な技 術が確立されていない。生体組織は、様々な種類の細胞と細胞外マトリックスが複合化した 三次元構造を有することで組織としての機能を発現しているので、細胞と細胞外マトリッ クスを三次元的に組織化して培養することができれば、生体組織に近い構造と機能の発現 が実現できると期待される。しかし、通常、培養細胞同士は垂直方向には接着しないため、 細胞の組織化は困難であった。本研究課題では、高分子と蛋白分子を積層したナノ薄膜によ り細胞の表面への接着などを制御し、生体外で三次元生体組織モデルを構築することを目 的とした。

②期間中の研究成果

2008 年度からの「さきがけ」研究と前後して、NEDO 分野横断的公募事業 若手研究グラン ト「テーラーメード型三次元複合組織の生体外構築を可能とする細胞積層化技術の開発」 (2006 年度~2009 年度)、科研費基盤研究(B)「スキャフォールドを用いない間葉系幹細胞由 来三次元人工組織による骨軟骨再生」(2007 年度~2009 年度)で、三次元組織体の構築を進 めており、その成果として医療・創薬研究に供する様々な生体組織モデルとして期待される 3 次元細胞積層組織(細胞積層培養キット CellFeuille 3T3(セルフィーユ 3T3))およびオリ ジナル細胞積層ツール(細胞積層培養キット CellFeuille Self(セルフィーユ セルフ))の 実用化に繋げた²¹¹。これらをベースに本研究課題では、次の成果が得られた。

(i)細胞積層法による毛細血管が形成された三次元組織の構築^[1]

図 3-247 に細胞表面に細胞に対して親和性の高い fibronectin-gelatin (FN-G) ナノ薄膜を 形成して三次元組織を形成するスキームを示す。あらかじめ FN-G で細胞表面に対する接着 性を付与しているために、三次元的な細胞集積が生じ、その結果多層組織が得られた。



²¹¹ NEDO 技術開発機構 平成 18 年度産業技術研究助成事業 プレスリリース HP http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_0134A.html

また、FN-G ナノ薄膜は、他の親和性の低い薄膜に比べて細胞の生存率が高いことも分かった。一方、組織の染色後の断面写真を見ると、FN-G 薄膜を持たない場合には、空僻が生じたり、細胞がちぎれているように見えるのに対し、FN-G 薄膜を持つ場合には、正常な細胞の積層が行われていることが分かる。しかし、FN-G ナノ薄膜を形成して三次元組織を形成する方法でも栄養分の供給の問題から、細胞層としては 8 層程度が限度であることも分かった。

多層の細胞層を持つ組織が生存するためには、細胞に対する栄養の補給が必須である。 このため細胞層間に内皮細胞層を積層することで毛細血管を作製できるかを検討した(図 3-248)。図中(a)は、異なった細胞を積層する概念図を示している。(b)は、毛細血管が生じ ていることを示す。(c)は全体像である。毛細血管によって栄養補給が可能となり、三次元 組織体の形成に繋がる。この結果は、三次元組織を構築する上で革新的なインパクトとなっ た。



図 3-248 異なった細胞を積層することによる毛細血管の生成

(ii)インクジェットプリント技術による三次元組織構築法の開発^[2]

従来の細胞積層方法は、一様に細胞を形成するため、現実の構造を持った組織を形成す ることが難しかった。このため、インクジェットプリント技術を応用して、細胞を所定の 場所に形成する手法を開発した(図 3-249)。このように細胞の配置を精密に制御して望み の三次元組織を構築する革新的手法を確立した。この技術は再生医療や創薬分野に大きな インパクトを与え実用化が期待されており、実用化に備えて国内9件、外国4件の出願を

行い、国内出願のうち7件が登録されている²¹²。



図 3-249 インクジェットプリント技術による三次元組織構築法^[2] (a)は、形成スキームである。(b)は、1 層から5 層を積層した蛍光像である。(c)は、蛍光および燐光 像である(Rhodamine(Rh-FN), fluorescein isothiocyanate(FITC-G))。(d)は蛍光強度と積層数との関 係、(e)は文字像、(f)は、スポット像の高さを示す。

(iii) 一酸化窒素(NO) を高感度に検出するセンサー^[3]

ヒト血管内皮細胞とヒト血管平滑筋細胞からなる 5 層の血管モデルの各層に、血管の血 圧低下に重要な役割を果たしている一酸化窒素(NO)を高感度に検出するセンサー粒子を組 み入れることで、NO 分子の三次元拡散の定量評価に成功した。本研究の結果は、人工的に 作製された血管モデルが動物実験と同等の結果を示した世界で初めての成果である。

(iv)その他

上記の三次元組織体の構築法の研究成果が認められ、内閣府最先端研究開発支援 最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「1 細胞レベルで3次元構造を制御した革新的ヒト正常・疾患組織モデルの創製」(2010年度~2013年度)に採択されたため、本研究領域プロジェクト途中であったが、NEXTの規則により本研究領域から離れ、NEXTに専念することとなった。

²¹²明石満, 松崎典弥「三次元細胞培養体チップ及びその使用方法」特許第 5670020 号。 明石満, 松崎典弥, 他「積層コラーゲンゲルの作製方法及び積層コラーゲンゲル」特許第 5525823 号。 明石満, 松崎典弥, 他「生体吸収性材料およびそれを用いた生体内留置物」特許第 5467997 号。 明石満, 西田幸二, 松崎典弥, 久保田享, 和久友則「非共有結合型コラーゲン架橋剤」特許第 5311508 号。 松崎典弥, 明石満, 他「三次元細胞培養体の生体シグナルの検出方法及び検出キット」特許第 5130376 号。

明石満,松崎典弥,他「腫瘍組織モデルの製造方法」特許第5884218号。

明石満,松崎典弥,他「細胞の三次元構造体、及び、これを製造する方法」特許第5850419号。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

[1] Nishiguchi A., Yoshida H., Matsuzaki M., Akashi M. "Rapid Construction of Three-Dimensional Multilayered Tissues with Endothelial Tube Networks by the Cell-Accumulation Technique", Advanced Materials, 2011, 23(31), 3506-3510.

[2] Matsusaki M., Sakaue K., Kadowaki K., Akashi M., "Three-Dimensional Human Tissue Chips Fabricated by Rapid and Automatic Inkjet Cell Printing", Advanced Healthcare Materials, 2013, 2(4), 534-539.

[3] Matsusaki M., Amemori S., Kadowaki K., Akashi M. "Quantitative 3D analysis of nitric oxide diffusion in a 3D artery model using sensor particles", Angewandte Chemie - International Edition, 2011, 50(33), 7557-7561.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

本研究課題の中で、三次元組織体の構築法の一層の発展、インクジェットプリント技術を 用いる細胞のパターニング技術の確立を得る一方、本研究課題途中で、NEXT「1 細胞レベル で3次元構造を制御した革新的ヒト正常・疾患組織モデルの創製」に採択され、引き続き三 次元組織体による細胞組織モデルの研究を推進した。その後も科研費基盤研究(B)「生体外 での増殖・浸潤・転移挙動評価を可能とする革新的ヒト3次元腫瘍モデルの創製」(2014 年 度~2016 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「インクジェットLbL 法による多 機能性3次元皮膚モデルの高速構築と複合的機能発現」(2014 年度~2015 年度)、JST 戦略 的創造研究推進事業「さきがけ」ライフイノベーション 統合1 細胞解析のための革新的技 術基盤「がん幹細胞の生物学的機能を解明する1 細胞解析技術の創製」(2015 年度~2018 年 度)、科研費基盤研究(B) 「がんー免疫細胞の相互作用を評価可能な灌流培養型腫瘍ー間質 3次元組織の創製」(2017 年度~2019 年度)と研究を継続・発展している。さらに AMED 戦略 推進部(再生医療研究課) 再生医療の産業化に向けた評価基盤技術開発事業 再生医療技術 を応用した創薬支援基盤技術の開発 培養モデルと培養デバイスの設計に関する研究開発 「中枢神経系の薬物動態・安全性試験を可能にする血液脳関門チューブネットワークデバ

イスの開発」(2017 年度〜2021 年度)においては、薬物評価システムの応用に向けた研究を 進めている。

また、JST 未来社会創造事業<探索加速型 重点公募テーマ(探索研究)>「持続可能な社会の実現」領域(運営統括: 國枝秀世)「将来の環境変化に対応する革新的な食料生産技術の創 出」の「組織工学技術を応用した世界一安全な食肉の自動生産技術の研究開発」(2018 年度 ~2020 年度)にも採択された。

これらの助成金の関連を図 3-250 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の主たる成

297

果を以下に示す。

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
	研究期間	ф			研究終了	 了後						
		<u> </u>			41204							
	•	/										\rightarrow
ナキャジノナ	(田西の博	いた したけない										
さざかけ	「介山の神	這と利仰	/ 、	の生いない。	- トス 公 公本	1プの合!!	制					
「ナノ情ズ	亘 刑 御淠朏		神胞齐国	の前面に	よる祖越	ナツノ の 剧:	茙					
会球 会主		NEAI 1 細hui	ベルでご	クテ 構造	た生 谷口 た	- 苦虴的ト	▶ 正 凿 . 咗	 	デルの創	制		
#P2 #96		Тишлес		久九悔迫。	を 町11年し7、	2年初的に 料研費(4	F 正市 沃 新学術領t	お研究)	ノノレリ月」	衣		
			インクド	ן גדייארן אן	 法による:	名機能性:	3次元皮店	& m 元/ ■エデルの		したなくの	継能登刊	
					лдт <u>с</u> 6-0 :	利研费(は 般研究F	a ∟ / ///// 2)	问还语不		IN HE JE YE	
	鎌緯·発	展	牛体料	∟ での増殖・	·湿潤·転和	8举動評(あた可能と	, する革新	的トト3次	」 「元腫瘍于	デルの創	刬
	412.496 90		N			2-2-20111	さきがけ(· · 統合1細	的解析の	ための革	新的技術	基盤
			がん幹	細胞の生	物学的機	能を解明す	する1細胞	解析技術	の創製			
									科研費(表	基盤研究B)	
			がんー	免疫細胞	の相互作	用を評価	可能な灌泥		重瘍一間質	質3次元組	織の創製	Į
									展開·応	用		
								V				
							再生医療	の産業化	に向けた	評価基盤	技術開発	事業
		中枢神	経系の薬	物動態・安	R全性試驗	検を可能に	する血液	脳関門チ	ューブネッ	パワークラ	デバイスの	開発
										JST未来	社会創造	事業
					組織工学	技術を応	用した世	界一安全フ	な食肉の	自動生産打	支術の研究	究開発
図 3-250 助成金獲得状況												

(i)細胞積層技術とインクジェットプリント技術の融合による1細胞レベルの三次元組織 構築法の開発

本研究課題で輪郭を与えられた1細胞レベルの三次元組織構築法は、「細胞積層技術」(細胞を1層ずつ積み重ねる新しいナノテクノロジー)(図 3-247、3-249)と「細胞プリント技術」 (プリンターで細胞を生きたまま印刷する技術)(図 3-251)からなる。細胞1個レベルで精密 に制御されたヒト組織・臓器モデルの作製を目的として、各技術の進化を進めた。

前記 NEXT「1 細胞レベルで3 次元構造を制御した革新的ヒト正常・疾患組織モデルの創 製」では、インクジェットプリントによる1 細胞レベルでの吐出制御を可能とするため、溶 液中の細胞を生きた状態で単分散に保つ手法を見出した。これにより、およそ B5 サイズ程 度でも、吐出終了後に培養プロセスへ入るまでの間の乾燥を防ぎ、90~100%の生存率を維 持できるようになった。また、ノズルの形状の工夫で、1.6±0.7 個の精度での細胞プリン トが可能となり、1 細胞レベルの吐出制御を達成することができた(図 3-251)。さらに、人 工細胞外マトリックス(ECM)成分との複合を検討した結果、細胞の配置を制御して組織化さ せることが可能となり、図 3-251 に示すように、格子状に作製した毛細血管構造は、20 日 間培養後も管腔構造と格子構造を安定に維持できた。また、単一細胞表面に FN-G ナノ薄膜 をコーティングして三次元培養することで、1 日で 20 層以上(~200 µ m)の組織体を構築で きる「細胞集積法」を新たに開発した²¹³。

²¹³ Matsusaki M., Sakaue K., Kadowaki K., Akashi M., "Three-dimensional human tissue chips fabricated by rapid and automatic inkjet cell printing", Advanced Healthcare Materials, 2013, 2(4), 534-539.



図 3-251 (左) ヒト皮膚由来線維芽細胞(NHDF)を 50 列×50 行=2500 個プリントした位相差顕微 鏡写真。(右) 20 日間培養後の格子型毛細血管網の写真²¹⁴。

さらに、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「インクジェットLbL法による多機能性 3次元皮膚モデルの高速構築と複合的機能発現」(2014年度~2015年度)では、従来1時間 程度の処理が必要であったナノ薄膜形成を、5分以内の処理で可能とした。

(ii) 複数種類の細胞と蛋白質で構成されたヒト正常および疾患組織モデルの作製

ヒト正常および疾患組織モデルを作製するために、図 3-252 のように細胞積層技術とイ ンクジェットプリント技術を用いて検討した。



図 3-252 細胞モデル作製の概念図²¹⁵

具体的には、NEXT「1 細胞レベルで3 次元構造を制御した革新的ヒト正常・疾患組織モデルの創製」では、ヒト臍帯静脈血管内皮細胞やリンパ管内皮細胞の1 層を、3 層以上のヒト皮膚由来繊維芽細胞層でサンドイッチ培養することで、2~3 日後に緻密な毛細血管・リンパ

²¹⁴ 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)実績報告書

²¹⁵ 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)実績報告書

管類似のネットワーク構造が形成されることを見出した^[1]。リンパ管との共存ネットワーク 形成は世界で初めての報告である。さらに、最上層および最下層に血管内皮細胞やリンパ管 内皮細胞の1層を追加して培養することで、ネットワークの開口構造が形成されることを 見出した。このことは、上部から薬剤や溶液等を流すことで血管周辺の細胞へ拡散し、残り は下部から排出される、還流可能な脈管構造の構築にも成功したことを示す(図 3-253)^[2]。



図 3-253 皮膚モデル構築のイメージ(上)と、構築した皮膚モデルの蛍光免疫染色による共焦 点レーザー顕微鏡観察結果(a)。ヒト臍帯静脈内皮細胞(HUVEC) は CD31 抗体で(*印)、ヒト皮 膚由来線維芽細胞(NHDF) はセルトラッカーグリーン、ケラチノサイト(KC) はセルトラッカー ブルーにて蛍光染色した。

(iii)作製した組織モデルの腫瘍細胞による評価

細胞表面に形成した人工細胞外マトリックス(ECM)ナノ薄膜で細胞間接着を制御し、三次 元組織体を構築する「細胞集積法」を用い、腫瘍細胞に特徴的な「過増殖性」、「浸潤性」、 「転移性」を再現できる三次元ヒト腫瘍モデルの構築について検討した^{[3],[4]}。

具体的には、癌の進行状況を確認するための in vitroでの三次元血管/リンパ間質組織 について検討した。図 3-254 に三次元組織および腫瘍細胞の進行スキームを示す。実際に膵 臓癌の細胞である MiaPaCa-2²¹⁶を用いた実験で、腫瘍細胞(赤色部分)が血管組織内に入り込 んでいる様子が見られる(図 3-255)。

²¹⁶ 国立研究開発法人医薬基盤・健康・栄養研究所 JCRB 細胞バンク

https://cellbank.nibiohn.go.jp/~cellbank/cgi-bin/search_res_det.cgi?ID=245



図 3-254 癌の進行状況を確認するための *in vitro* での 三次元血管/リンパ間質組織の構築スキーム^[4]



図 3-255 腫瘍細胞(MiaPaCa-2:赤色部分)が血管組織内に入り込んでいる様子^[4]

また、腫瘍細胞の種類(MiaPaCa-2, BxPC3²¹⁷, HT29²¹⁸)によって、この進行状況は異なり、それに対応して関連した蛋白質分解酵素(MMPs: Matrix metalloproteinases)の出現状況も異なることが分かる(図 3-256)。



図 3-256 腫瘍細胞による、進行状況、MMPsの出現状況の違い^[4]

このような結果を元に、in vivoの実験との比較を行った結果、癌細胞の種類による違い

²¹⁷ ヒト膵臓腺癌細胞 ケー・エーシー株式会社

²¹⁸ ヒト結腸腺癌細胞 ケー・エーシー株式会社

が *in vitro*で再現できていることが分かった(図 3-257)。一方、二次元の積層モデルでは このような腫瘍細胞の進行状況を再現できなかった。腫瘍細胞の毛細血管・リンパ管への浸 潤を生体外で評価可能な三次元腫瘍組織モデルはこれまで報告例が無く、世界で初めての 成果である。



②科学技術の進歩への貢献

[細胞積層技術]、[細胞プリント技術]からなる 1 細胞レベルの三次元組織作製の基礎技術を確立したことにより、複数種類の細胞と蛋白質で構成されたヒト正常および疾患組織 モデルの作製に繋げることが可能となった。

また、このようなモデル組織を用いることで、腫瘍細胞による、進行状況、MMPs の出現 状況等の解明にも寄与している。この結果が、作成した組織モデルの医薬品評価への応用に 繋がっている。

③社会・経済への波及効果

インクジェットプリント法による細胞の積層化技術を細胞積層培養キット (CellFeuille)²¹⁹として住友ベークライト株式会社が製品化する等、技術の普及を図ってい

²¹⁹ http://www.sumibe.co.jp/product/s-bio/cell-culture/cellfeuille/index.html

る。

細胞外での薬物評価を目的とした場合、二次元系では元々培養で細胞が死ぬので、毒性の 効果が確認できない。一方、三次元系では死なないので、効果を見られるという利点がある。

この利点を生かして、AMED戦略推進部(再生医療研究課)再生医療の産業化に向けた評価 基盤技術開発事業 再生医療技術を応用した創薬支援基盤技術の開発 培養モデルと培養デ バイスの設計に関する研究開発「中枢神経系の薬物動態・安全性試験を可能にする血液脳 関門チューブネットワークデバイスの開発」(2017年度~2021年度)では、薬剤評価システ ム等への応用を目的として、脳関門モデルの構築を進めている。中枢神経系疾患薬は、血 液脳関門(BBB)のトランスポーターに輸送され脳へ移行するが、ヒトBBBの機能を再現した 評価モデルが無いため、中枢神経系薬の脳内移行性を高精度に予測することは困難であ り、そのため中枢神経系疾患薬の成功率は、他の疾患領域と比べてとても低いことが今日 問題となっている。このプロジェクトでは、開発目標に関して製薬企業45社が「どういう モデルがあったらよいのか」という点を提案し、それに合わせて開発ステップを決めて進 めていくシステムであり、結果的に多くの企業が高い関心を持って積極的に参加する注目 を集めているプロジェクトとなっている。

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

[1] Nishiguchi A., Matsusaki M., Asano Y., Shimoda H., Akashi M. "Effects of angiogenic factors and 3D-microenvironments on vascularization within sandwich cultures", Biomaterials, 2014, 35(17), 4739-4748.

[2] Matsusaki M., Fujimoto K., Shirakata Y., Hirakawa S., Hashimoto K., Akashi M. "Development of full-thickness human skin equivalents with blood and lymph-like capillary networks by cell coating technology", Skin Permeation and Disposition of Therapeutic and Cosmeceutical Compounds, 2017, 345-362.

[3]Matsusaki M., Komeda M., Mura S., Tanaka H.Y., Kano M.R., Couvreur P., Akashi M., "Desmoplastic Reaction in 3D-Pancreatic Cancer Tissues Suppresses Molecular Permeability", Advanced Healthcare Materials, 2017, 6(15), 1700057.

[4] Nishiguchi A., Matsusaki M., Mitsunobu R. Kano, Nishihara H., Okano D., Asano Y., Shimoda H., Kishimoto S., Iwai S., Akashi M., "In vitro 3D blood/lymphvascularized human stromal tissues for preclinical assays of cancer metastasis" Biomaterials, 2018, 179, 144.

⑤その他

松崎は、2010年度に、公益社団法人日本化学会から「ナノ構造高分子材料による細胞操 作と生体組織モデルの構築」に対して日本化学会第60回進歩賞、大阪大学から、2011年度 に大阪大学功績賞、2013年度、2014年度、2015年度と大阪大学総長奨励賞、2014年度に、 文部科学省から「脈管構造を有する三次元ヒト生体組織モデルの研究」に対して、文部科学 大臣表彰若手科学者賞、2016 年度に日本バイオマテリアル学会から、The Award for Young Investigator of Japanese Society for Biomaterials 等多くの賞を授与されている。

3.3.9 細胞膜表層上のナノ糖鎖の精密集積構造の構築(森俊明)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

生体内での分子認識や情報伝達には糖鎖の関わる分子間相互作用が大きく関連している ことが最近の糖鎖生物学の進歩から明らかにされている。本研究課題では、糖鎖ナノ集積構 造を精密に構築し、その界面での分子間相互作用メカニズムを解明することを目指し、細胞 膜における糖鎖の受容体との相互作用および細胞膜において発現している糖鎖の生成反応 について検討した。

②期間中の研究成果

(i)ベロ毒素とGb3 糖鎖間相互作用の1 分子解析^[1]

腸管出血性大腸菌が産出するベロ毒素とGb3糖鎖との結合について、従来コントロールが 難しかった糖鎖密度を精密にコントロールし、ベロ毒素との相互作用を水晶発振子マイク ロバランス法(QCM)にて解析し、ベロ毒素の認識性に及ぼす糖鎖密度の効果、糖鎖クラスタ ー化度の効果を明らかにした。図3-258 に示したように探針に固定した試料と、基板に固定 した試料を接触させた後に引き離したときに生じる破断力を、原子間力顕微鏡を用いて測 定し、分子間相互作用について詳細に解析したところ、多点でGb3糖鎖に結合する特徴を持 つベロ毒素のより詳細な相互作用メカニズムについての知見を得ることができた^[2]。



図 3-258 分岐型 Gb₃糖鎖修飾チップを用いたベロ毒素固定化基板のフォースカーブ測定

(ii) 糖鎖関連酵素の1分子計測による反応解析²²⁰

プライマー糖鎖依存型糖鎖伸長酵素のモデル化としてデキストランスクラーゼによる伸 長反応(図 3-259)を1 分子レベルで追跡することを検討した。モノマーであるショ糖非存 在下でのフォースカーブは、図 3-259a のようにデキストランプライマーの非還元末端糖と デキストラン伸長酵素(DSase)との結合に基づく破断力が観察され、その大きさは1 分子レ ベルの結合に匹敵することが確認された。所定速度でカンチレバーの上げ下げをしながら ショ糖を添加して糖鎖と酵素が接触した時点を反応開始点として連続してフォースカーブ 測定を続けたところ、図 3-259b のように反応時間とともに破断力は長距離方向へシフトす る挙動が観察された。結合の破断される距離を反応時間に対してプロットして伸長速度を 求めると (図 3-259c) 、1 秒あたり 2.7 糖伸長を示しており、この値はこの酵素の kcat (3.1 s⁻¹) にきわめて近いことから、フォースカーブの破断力のシフトは1 分子レベルの 糖鎖伸長反応の進行を追跡できたことになる。この手法を細胞膜上の酵素に用いるとおの おのの酵素特性を評価できると考えられる^[3]。

^{220 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-



図 3-259 デキストランプライマー修飾カンチレバーによる DSase 固定化基板の フォースカーブ²²¹

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 [1] Mori T., Ohtsuka T., Okahata Y. "Kinetic Analyses of Bindings of Shiga-like Toxin to Clustered and Dispersed Gb3 Glyco-Arrays on a Quartz-Crystal Microbalance", Langmuir, 2010, 26(17), 14118-1425.

[2] Mori T., Asakura M., Okahata Y. "Single-Molecule Force Spectroscopy for Studying Kinetics of Enzymatic Dextran Elongations", Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(15), 5701-5703.

[3] Nihira T., Mori T., Asakura M., Okahata Y. "Kinetic Studies of Dextransucrase Enzyme Reactions on a Substrate or Enzyme-Immobilized 27 MHz QuartzCrystal Microbalance", Langmuir, 2011, 27(6), 2107-2111.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

森は研究終了後、科研費基盤研究(B)「原子間力顕微鏡を用いた1分子計測による糖鎖構 造および機能解析」(2011年度~2013年度)、科研費挑戦的萌芽研究「糖転移酵素1分子マ ニピュレーション法による細胞外マトリックス多糖の二次元精密構築」(2012年度~2013年 度)、科研費挑戦的萌芽研究「糖鎖含有相分離性脂質膜によるウイルス・毒素タンパク質の 高感度検出」(2014年度)を受託し、研究の継続・展開を進めている。これらの助成金の関連

^{221「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

		•							. , .		
2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	引中				研究終了	了後				
			<u> </u>								
			~	\leftarrow							\rightarrow
さきがけ(界	るの構造と	:制御)									
細胞膜表層	上のナノ糖	鎖の精密集	積構造の構	築							
			基盤研究(I	B)							
			原子間力	顕微鏡を用	いた1分子言	†測による糖	i鎖構造およ	び機能解析			
				挑戦的萌芽	研究						
				糖転移酵	素1分子マ	ニピュレーシ	ョン法による	細胞外マト	」ックス多糖	の二次元精	密構築
						挑戦的萌芽	研究				
				糖鎖含有	相分離性脂	資膜による	ウイルス・毒	素タンパク質	の高感度相応) 出	
				図 3-26	0 助成	金獲得狀					

を図 3-260 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

科研費基盤研究(B)「原子間力顕微鏡を用いた1分子計測による糖鎖構造および機能解析」 (2011 年度~2013 年度)では、1mm 四方のマイカ基板に固定化された糖鎖を、タンパクで修 飾されたチップを用いて両者を接触解離させることで相互作用を力学的に測定し(図 3-261)、糖鎖の結合のみならず糖鎖関連酵素について解析を行った²²²。



図 3-261 糖鎖とタンパク質の相互作用の測定

また、緩衝液中でアミロースを固定化した 27-MHz 水晶発振子マイクロバランス法(QCM) を、大豆 β-amylase (SBA)の部位特異的突然変異誘発に適用した(図 3-262)。QCM 板上の振 動変化(重量変化)によって酵素-基質(ES)複合体の生成、分解を定量的に観察することがで きた。SBA 野生種 (WT)の場合、QCM 板上の基質の加水分解によって重量は減少する。 内側ループに水素を持たない側鎖を持つ T342S、T342A 変異種の場合、重量変化は、シグモ イダルカープ²²³を示すことから、ES 複合体の生成、基質の加水分解が推定される。また、 E186A and E380A 変異種の場合、QCM 板上の ES 複合体の生成によって重量は増大すること が観察された。これらの重量変化から、酵素反応の速度パラメーターを得ることができ、変

²²² 科学研究費助成事業「原子間力顕微鏡を用いた1分子計測による糖鎖構造および機能解析」研究成果報告書

²²³ S 字状曲線のこと。正確には、S 字の両端を左右に引き延ばしたような形状。酵素反応で、シグモイダ ルカーブを取る場合がある。これは、活性部位への基質結合が協調的であることを示す場合が多い。ま た、このようなグラフは個体群増加や、ある閾値以上で起きる反応(例えば急性毒性試験での死亡率)な どに見られる。

異種による酵素反応への影響を明らかにした[1]。



図 3-262 (A) アミロースを固定化した 27-MHz QCM 上の酵素による加水分解反応の実験概要
 (B) QCM 板上に固定した(97±5)-mer amylose の化学構造、(C) 酵素反応スキーム

科研費挑戦的萌芽研究「糖転移酵素1分子マニピュレーション法による細胞外マトリックス多糖の二次元精密構築」(2012年度~2013年度)では、酵素修飾カンチレバーと糖鎖固定化基板との AFM フォースカーブ測定により特異的結合力をモニターした上で、反応基質を所定時間添加し、再度フォースカーブ測定を行い、結合力の変化をモニターすることを、二次元面内方向にナノメートルスケールで各所で行うという手法を、酵素反応の1 分子力学モニタリングに適用した。オリゴ糖伸長反応が進むことを、酵素基質間の相互作用力により検出できることが分かった。また、グリコサミノグリカン糖鎖伸長反応、糖脂質糖鎖転移反応について検討を行った。その結果、開発した力学計測法によって反応の進行を検出できることが明らかとなった。

高速スキャンニング AFM を用いて Pasteurella multocida hyaluronic acid synthase (pmHAS)を固定化したマイカ上および脂質二重層上で、10 秒間隔でヒアルロナンポリマー 鎖の酵素的伸長を観測した(図 3-263)。反応は、UDP-glucuronic acid and UDP-Nacetylglucosamine モノマーの添加で始まった。触媒の反応速度定数(k_{cat})は、マイカ表面 に物理吸着した活性な酵素から、1.8mer s⁻¹と算出された。疎水性部分を脂質二重層に挿入して固定化した pmHAS では、殆どの酵素は活性を保持しており、 k_{cat} は 29 の酵素で 1~ 10 mer s⁻¹値であった^[2]。



図 3-263 pmHAS 触媒を用いたヒアルロナンポリマー鎖の酵素的伸長反応

また、高感度フロータイプの 27MHzQCM を用いて、chondroitin polymerase from Escherichia coli strain K4 (K4CP)によって触媒された glucuronic acid (GlcA)と N-acetylgalactosamine (GalNAc) のコンドロイチンアクセプター上への伸長反応の重量変化 を検知し、K4CP の伸長機構を解析した。K4CP の GlcA と GalNAc へのモ結合親和性と触媒速 度定数は異なるが、触媒効率は似たような結果となった(図 3-264)。この結果から、伸長反 応は、GlcA と GalNAc の交互伸長反応と推定された。この報告は^[3]、糖の酵素的交互伸長反 応の速度パラメーターを決定する最初の研究である。



図 3-264 GlcA と GalNAc の交互伸長反応に対応した QCM システムの時間に対する振動変化 (重量変化)

②科学技術の進歩への貢献

高感度の QCM 法の開発によって、糖鎖反応を中心として1分子反応を解析することが可能となり、その反応速度定数を決定することができた。このことによって、反応機構の解析が進展すると考える。

③社会・経済への波及効果

糖鎖伸長反応機構の解析の進展によって、糖鎖を含有するウイルス・毒素タンパクのセン サー等への展開が期待できる。

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

[1] Mori T., Shibata M., Nihira T., Mikami B., Okahata Y. "Kinetic monitoring of site-directed mutational β -amylase catalysis on a 27-MHz QCM", Journal of Molecular Catalysis B, 2012, 82, 121-126.

[2] Mori T., Hirose A., Hagiwara T., Ohtsuka M., Kakuta Y., Kimata K., Okahata Y. "Single-molecular enzymatic elongation of hyaluronan polymers visualized by highspeed atomic force microscopy", Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(50), 20254-20257.

[3] Mori T., Kodera T., Yoshimine H., Kakuta Y., Sugiura N., Kimata K., Okahata Y. "Kinetics of iterative carbohydrate transfer to polysaccharide catalyzed by chondroitin polymerase on a highly sensitive flow-type 27 MHz quartz-crystal microbalance", Chemistry - A European Journal, 2012, 18(24), 7388-7393.

⑤その他

なし。

3.3.10 ナノ界面空間での電気二重層制御を利用した一分子電気インピーダンス計測法の 創成(山本貴富喜)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

①研究のねらい

断面のサイズがナノメートルのオーダーとなる流路構造(ナノ流路)では、流路幅の狭小 化に伴い界面の電気二重層がオーバーラップするため、実質的に電気二重層が消失するよ うな場が形成されると考えられる。そこで本研究課題では、電気二重層の消失効果を電気イ ンピーダンス分光により明らかにすると共に、その効果を合目的的に利用して超高感度の 液中電気測定系を構築し、生体高分子を1分子レベルで検出するような電気的1分子測定 法の実現を目的とした。1分子測定のキラーアプリケーションとして、1分子レベルで分子 の分離・分画を実現する1分子ソーターを提案し、その実証も目指した。

②期間中の研究成果

第一段階として、ナノ流路とナノ電極から構成されるナノ流体デバイスの作製方法に取り組み、図 3-265 に示すような埋め込み型ナノ電極によるナノ流体デバイスを形成した。



図 3-265 ナノ流体デバイス²²⁴

このナノ流体デバイスにより、1 分子の電気的検出を試みた。まず、流路断面が生体1分子サイズとなるナノ流路には、分子は1 度に1 分子ずつしか流れ入ることが出来ないことを実証し、さらにナノ流路を挟み込むように配置したナノギャップ電極間を流れる電流測 定から図 3-266 に示すように1 分子の電気的な検出にも成功した^[1]。

次に、誘電泳動や電気泳動を組み合わせた電気的1分子操作と1分子測定を組み合わせて、単一の分子を1分子ずつ個別に分離・回収するような1分子ソーターの実現を目指し

^{224 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成 23 年度終了研究課題-

た。本デバイスは、センシング電極からのフィードバックで操作電極を制御することにより、 1 本の流路から3つの出口を選択できる構成となっている。分子量が異なる3 種類のDNA の混合溶液をサンプル溶液として用い、分子量毎に3つの出口に回収するソーティング操 作を行ったところ、98%以上の確度で1分子ずつソーティングすることに成功し^[2]世界初の 1分子ソーターの実証に成功した²²⁵。



図 3-266 ナノ流路を流れる1分子の電気測定226

また、分子量がほぼ同程度のサンプルを見分けるために、通常の電気測定では殆ど用いら れない高電界印加に伴う誘電泳動力で分子を変形させながら測定する、非線形電気インピ ーダンス分光による高感度化の実証に成功した^[3]。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

 Yamamoto T. "Single molecular level analysis and processing in nanochannels", Frontiers in Bioscience - Scholar, 2012, 4S(4), 1461-1474.

[2] Yamamoto T., Fujii T. "Nanofluidic Single-molecule Sorting of DNA: A New Concept in Separation and Analysis of Biomolecule", Nanotechnology, 2010, 21(39), 395502.

[3] Yamamoto T., Lee Sang-Wook, Fujii T. "Nonlinear Electrical Impedance Measurement Controlling Conformation of DNA", Journal of Robotics and Mechatronics, 2010, 22(5), 601-607.

(2)研究終了後の継続と発展状況

①研究の継続と発展状況

山本は研究終了後、科研費挑戦的萌芽研究「ナノギャップ電極を利用した熱ゆらぎ温度計

²²⁵ 山本貴富喜「流路デバイス、サンプル処理装置、及びサンプル処理方法」特許第 5260763 号

^{226 「}界面の構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書 -平成 23 年度終了研究課題-

の実証」(2012 年度~2013 年度)、科研費基盤研究(B)「電気インピーダンス測定によるナノ 界面空間の静的・動的構造の解明」(2013 年度~2016 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「構造 色によるマルチフィジックスセンサーの実証」(2015 年度~2016 度)、科研費基盤研究(B) 「ナノ空間中の電気インピーダンス測定によるウイルスセンシング法の創成」(2017 年度~ 2019 年度)と本研究課題の継続・発展を進めている。

これらの助成金の関連を図 3-267 に示す。またこれらの助成金を用いた研究の成果を以下に示す。

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	研究期間	司中				研究終了	7後				
			<u> </u>	1							
			/								\rightarrow
さきがけ(身	『雨の構造と	:制御)									
ナノ界面空	間での電気	二重層制御	を利用した-	- 一分子電気-	インピーダン	ス計測法の	創成				
				挑戦的萌芽	研究						
				ナノギャッ	プ電極を利	用した熱ゆら	ぎ温度計の)実証			
					基盤研究(B)					
					電気インと	ニーダンス測	定によるナ.	ノ界面空間の	D静的·動的	構造の解明	
							挑戦的萌芽	研究			
							構造色に	よるマルチフ	ィジックスセ	ンサーの実	証
									基盤研究(I	3)	
					ナノ空間・	中の電気イン	ピーダンス	測定による	フイルスセン	シング法の	削成
				図 3-26	7 助成	金獲得出	、況				

科研費挑戦的萌芽研究「ナノギャップ電極を利用した熱ゆらぎ温度計の実証」(2012 年度 ~2013 年度)では、電気インピーダンス測定を利用して電気二重層の厚みを測定した。その 結果、流れる溶液のイオン濃度の減少によって、電気二重層が拡大し、最終的には流路内の 空間全てが電気二重層で満たされることで、見かけ上の電気二重層が消失することを実験 的に実証した(図 3-268)^[1]。また、電気二重層の厚さの実測値が理論値と良く一致すること も見出した。



図 3-268 (左)溶液濃度と電気二重層の厚さの関係 (右)電気二重層のオーバーラップ過程²²⁷

²²⁷ 科学研究費助成事業「ナノギャップ電極を利用した熱ゆらぎ温度計の実証」研究成果報告書

科研費基盤研究(B)「電気インピーダンス測定によるナノ界面空間の静的・動的構造の解 明」(2013 年度~2016 年度)では、電気インピーダンス計測によりナノ流路内に流れがある 場合には、流れが無い場合に対して電気二重層の厚さが薄くなるという結果を得た。さらに、 電気二重層がオーバーラップする程に細いナノ流路内では、表面電荷を打ち消すカウンタ ーイオンでナノ流路内が占められていると考えられ、Grahameの式で見積もった表面電荷量 を Debye-Huckel-Onsager 式にフィードバックして抵抗値に換算したところ、ナノ流路表面 の表面電荷に制限された抵抗値が得られ、低濃度側における電気二重層のオーバーラップ 状態の抵抗値と非常に良く一致することを明らかにした。

また、ナノ流路の作製についても研究を進めており、3次元構造の効果的な成形技術として、3Dプリンタ技術に注目した。しかし、3Dプリンタ表面の粗さから生じるリークは、幾つかの部品から構成されるマイクロ流路では致命的な欠陥となる。液体に対する漏れがないマイクロチャンネルを作るために、粗い表面基板上の光硬化シリコーンゴムのマイクロチャンネルのためのモールドとしてパラフィンポリマーを用いるという新しい組み立て技術を開発した(図 3-269)。マイクロチャンネルのシール性能の良好性は、非常に粗い基板上に作られたマイクロチャンネルでの電気泳動実験によって確認された^[2]。



図 3-269 シール性能の良いマイクロチャンネルの作成手順

ガラス基板上の光硬化型 polydimetylsiloxane (PDMS)にナノスケールパターンを直接転 写する方法についても検討した。PDMS をスピンコーティングで型に注入した後、光硬化す る。そして、PDMS とガラス基板が接触する前に真空紫外線によって、両者表面を活性化す る。結合ができたら、型は剥がされ、パターン化された PDMS がガラス基板上に形成される (図 3-270)^[3]というプロセスである。ガラスと PDMS との接着は、真空紫外線照射によって PDMS 表面が酸化され、OH 基が生成し、PDMS とガラス基板が接触したときに脱水反応が生じ、 間にシロキサンが生成することで生じる。この方法は単純であり、非常にファインなパター ンでも再現できることから、ナノスケールの制作への広い適用が可能と考えられる。



図 3-270 真空紫外線を用いた直接転写プロセス

また、科研費基盤研究(B)「ナノ空間中の電気インピーダンス測定によるウイルスセンシ ング法の創成」(2017年度~2019年度)では、ナノ空間の高電界中で得られる非線形な電気 インピーダンス計測を利用して、ウイルスやバクテリアなどのバイオナノ粒子を単一粒子 レベルでセンシングする新手法の創成を目的として研究を進めている^[4]。

まず、断面サイズが数百 nm から数μm のナノポアを有する測定デバイスを開発した。こ のデバイスは、薄膜に由来する高い測定精度・感度と、透明性に由来する光学顕微鏡下での 動作観察を両立したものとなっている。このデバイスで実際にナノ粒子を通過させて電流 計測を行ったところ、ウイルスやバクテリアのサイズとなる数百 nm から数μm の範囲のナ ノ粒子を計測できることが実証され、インフルエンザウイルス、バキュロウイルス、Qβウ イルスなどの様々なウイルスの単一粒子計測に成功した。また、粒径分布とゼータ電位を元 にウイルス種のカテゴライズが可能となることも明らかにした。この手法により、ウイルス 粒子の物性値計測からウイルス種の同定を可能にする手法への大きな足がかりを得た。

②科学技術の進歩への貢献

ナノ流路における電気二重層の挙動を実験的、理論的に解析し、ナノ流路作成の基礎的 な考え方を提供した。また、ナノスケールの電極間隔においては、電極反応に伴う副作用 を抑制しつつ、MV/m以上もの高電界を利用したナノ空間特有の電気測定系の実現が可能と なることに着目し、ナノ空間の高電界中で得られる非線形な電気インピーダンス計測を利 用した、ウイルスやバクテリアなどのバイオナノ粒子を単一粒子レベルでセンシングする 新手法の創成を提案した。

③社会・経済への波及効果

ナノ流路を用いた分子検出デバイスの構築によって、ウイルス検知デバイスの実用化に 繋がると期待される。なお研究で得られた成果につき、民間企業との共願分を含め特許を 15 件出願している。

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

[1] Hatsuki R., Yujiro F., Yamamoto T. "Direct measurement of electric double layer in a nanochannel by electrical impedance spectroscopy", Microfluidics and Nanofluidics, 2013, 14(6), 983-988.

[2] Mogi K., Sakata K., Hashimoto Y., Yamamoto T. "A novel fabrication technique for liquid-tight microchannels by combination of a paraffin polymer and a photocurable silicone elastomer", Materials, 2016, 9(8), 1-8.

[3] Hashimoto Y., Mogi K., Yamamoto T. "Vacuum ultraviolet light assisted bonding and nanoscale pattern transfer method for polydimethylsiloxane", Microelectronic Engineering, 2017, 176, 116-120.

[4] Yang L., Yamamoto T. "Quantification of virus particles using nanopore-based resistive-pulse sensing techniques", Frontiers in Microbiology, 2016, 7, 1500.

⑤その他

なし。