

「ナノシステムと機能創発」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成25年度終了研究課題－

研究総括 長田 義仁

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノテクノロジーにおけるトップダウン手法の技術の高度化、精密なボトムアップ手法の駆使、あるいはそれらの手法の融合によって、要素の単なる総和や重ね合わせではない自律的、非線形的に新たな機能を生み出す（“創発する”）研究を推進し、次世代ナノシステムの構築を目指す。

具体的には、生命科学、物質科学、精密工学、電子工学、医用工学、知能情報工学などの様々な分野における、自律的機能創発のしくみの解析・解明、あるいは機能を創発するシステムのナノレベルでの設計・創製等、独創的・挑戦的な研究を対象とする。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 14件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「ナノシステムと機能創発」領域に設けた選考委員15名および外部評価委員8名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info666/shiryou4.html>)の他、以下の点を重視した。即ち、自律的機能創発のしくみの解析・解明ならびに機能創発の実現を目指したシステムのナノレベルでの設計・創製等を研究し、既存の学問領域や手法を統合・融合し独自の発想にもとづいた挑戦的な提案を求める。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会（書類選考会議）へ3課題を推薦した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			15件	内 訳	3年型	13件
対象数	254件	38件			5年型	2件(1件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1) 平成22年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・池内 真志研究者、山田 智明研究者

研究期間が5年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果：<http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/index.html>.)

・長尾 祐樹研究者

最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択され、研究を中断したため。

2) 加えて、以下を今年度の事後評価対象とする。

・山内 悠輔研究者、横川 隆司研究者 (平成20年度採択)

研究期間が5年で、今年度終了するため。

5. 研究実施期間

平成22年10月～平成26年3月(3年型)

平成20年10月～平成26年3月(5年型)

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議: 7回

平成23年3月の第5回領域会議から、平成25年9月の第10回領域会議まで、合計7回の領域会議を開催した。口頭とポスターによる研究者の発表が中心であるが、各回とも各研究者と総括・アドバイザーとの熱心な討論と率直で有益な数々の助言が行われ、深い研究交流が実現された。同時に、領域アドバイザーによる特別講演も毎回実施した。

なお、領域会議の直前(直後)に、さがけ研究者の研究室・施設を見学して討論と研究交流を行うという本領域独自の「研究室見学会」を6回実施し、多くの研究者とアドバイザーが参加した。

会 議 名	開 催 日	開 催 場 所
第5回領域会議	平成23年3月	愛知県名古屋市
第6回領域会議	平成23年9月	茨城県つくば市
第7回領域会議	平成24年3月	京都府京都市
第8回領域会議	平成24年10月	東京都千代田区(JSTサイエンスプラザ)
CREST2領域を含めた3研究領域合同会議 プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製(曾根純一 総括) プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出(入江正浩 総括)		
第9回領域会議	平成25年3月	福岡県福岡市
第10回領域会議	平成25年9月	兵庫県姫路市
第3期生研究成果報告会	平成25年12月	JSTサイエンスプラザ(東京都)
第11回領域会議	平成26年2月	神奈川県箱根町

(2) 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 17回

研究総括と技術参事が、さがけ研究者3期生14名の全研究室を訪問した。(長尾研究者は最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択されたので訪問せず)。各々の上司の先生にさがけ研究へのご理解をお願いするとともに、研究施設等を見学し、さがけ研究者から研究内容や抱負・希望等を聞き話合った。研究者と研究総括との直接的ディスカッションは相互のコミュニケーションを良くしたが、その後の研究展開にも極めて有益であった。

(3) 東日本大震災への対応

2011年3月11日に起きた東日本大震災の被害状況を確認するために総括と技術参事とで物質材料研究機構(4月)と東北大学(6月)の研究者を訪問し、研究進捗に必要な支援の希望を聞いて本部に連絡し、復旧の迅速化に努めた。

(4) 研究者訪問(技術参事)

技術参事が単独で4名の3期生を訪問した。さがけに対する要望、研究推進上の様々な問題点などを聞いてその後のさがけ研究支援に活かした。

(5) CREST2研究領域との合同会議

平成24年度「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」という戦略目標のもとに設置されたCREST2領域とさがけ当領域のメンバーが参加する会議を実施した。各領域の研究者の交流促進に有効であった。

(6) 第3期生研究成果報告会(公開)

・平成25年12月19日～20日、JSTサイエンスプラザ(東京都)で開催

・本年度終了3期生(3年型)12名のさがけ研究終了報告と、5年型研究者2名の間接報告が実施された。

外部の方々も35名ほど参加され研究交流としても有効であった。

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成25年12月	評価会開催
平成25年12月	研究総括による事後評価
平成25年12月	被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献
- (3) 研究展開の独創性、適切性と妥当性
- (4) さきがけ研究としての意義と今後の発展性
- (5) 大挑戦型についてはさらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

9. 評価結果

総論

本研究領域では、ナノテクノロジーにおけるトップダウン手法とボトムアップ手法の駆使、あるいはそれらの融合によって新しい機能を創発する研究を対象とし、次世代ナノシステム構築を目指す幅広い研究課題が採択されている。この間の領域会議を始め様々な機会を通じて、多様な専門分野の研究者同士、ならびに、総括・アドバイザーとの活発な議論がなされ協同した研究も進み各課題で多くの斬新な成果が得られている。

以下に、第1期生(5年型)研究者2名と、第3期生(3年型)研究者12名が行った研究の狙い、結果及び評価を個別に記述する。第3期生のうち長尾祐樹研究者は最先端次世代プログラムに採択されたため、研究を中断したので報告には含めない。

1. 上野 貢生 研究者「ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム」

本研究は、**A** 遠赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集し、ナノメートルの空間領域に閉じ込めることが可能なナノギャップを有する金ナノチェーンを作製し、**B** このナノギャップ金属構造がもたらす入射光電場強度の $\sim 10^5$ 倍に及ぶ光電場増強によって生じる急峻な電場勾配を利用して、プラズモン放射圧によって局所的な高分子ゲルの体積相転移を誘起し、**C** 赤外・テラヘルツ光を検出する新しい原理で動作する光ナノシステムを構築することを目的としている。**A** では、シリコン基板上に電子線リソグラフィ/リフトオフにより、数 nm $\sim$ 20 nm のボトルネック幅を有する金ナノチェーンを作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、赤外波長域に局在表面プラズモン共鳴を有する金ナノチェーンの分光特性を明らかにした。**B**では、プラズモンが励起されない条件では、ポリアクリルアミドの体積相転移は誘起されないのに対して、遠赤外光照射でプラズモンが励起される条件では、高分子ゲルの体積相転移が観測されることを見出した。

遠赤外・テラヘルツ光によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移誘起原理に基づいて**C**で遠赤外・テラヘルツ光をイメージングする技術により光ナノシステムの開発を試みた。これらの成果は、他の追従を許さない極めて高い研究水準であり、特許出願の成果とともに高く評価される。プラズモンでゲルの体積収縮が起こることそれ自身特異で興味深い現象であるが、その原因については光圧力によるというものの、機構はまだ十分解明されたとは言えず今後の成果を待ちたい。今後、室温で高速に動作する赤外バイオイメージングカメラおよびセキュリティカメラ等開発をも目指すということであり、その応用成果も期待される。

2. 小寺 哲夫 研究者「ナノ半導体配列構造を用いた情報処理機能創製」

ナノシリコン配列構造中のスピン間相互作用により情報処理機能を創発することを目指し、(A)ナノシリコン中に電子スピンを制御して閉じ込める技術の開発、(B)電流が流れなくなるスピン閉塞現象の実現さらに、スピン緩和要因の解明、(C)ナノ半導体に電子を閉じ込め、その状態を量子ドット電荷検出計による読み出し、(D)電子スピンを回転させる機構を作り、電圧パルスや高周波により制御して、量子情報処理に必要な操作を実現する。という4つの課題を設けた。

それぞれの課題について、**A** では電子数ただ1つの変化を高感度に読み出すための電荷検出技術の開発の成功、**B** では、制御性に優れたシリコン量子ドットを作製し、低磁場下でのスピンに依存する電気伝導特性を得、電子スピン量子ビットに向けた重要な進展を達成した。また、スピン閉塞時の漏れ電流の磁場依存性を調べることで、スピン軌道相互作用によるスピン緩和が起きていることも明らかにした。**C** では、多重シリコン量子ドット構造を実現し、各量子ドット内の電子数変化を検出した。**D** では、シリコン量子ドット中の電

子スピンを回転させる機構としてマイクロマグネットを作りこんだ構造を実現し、電圧パルスやマイクロ波領域の高周波に対する応答を得た。これらの成果は、スピンを利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術を開発したもので、単にこれらの新規現象を他に先んじて見出しただけでなく、背景にある物性・物理の基本原則を解明することに成功し、それらをトップクラスの学術雑誌に数多く発表したことは科学の基本原則の解明を尊ぶ研究者の優れた資質を示すものであり、その学究姿勢とともに高く評価すべきであって、今後の同氏の発展を大いに期待したい。同氏が学会などで正しく高い評価を受け、数々の賞を受賞していることを、総括として喜びたい。

3. 角南 寛 研究者「三次元パターンを利用した新規細胞走性の開発」

細胞の遊走は代謝や分化、増殖などと並んで、細胞の基本的かつ重要な機能であるが、これまで、三次元形状変化による細胞遊走制御はほとんど調べられて来なかった。そこで、研究者は、さまざまな三次元パターンを作製し、これらの上で細胞遊走を広く調べた。その結果、方向性を持った細胞遊走が起こるパターンをいくつか見だし、特に三次元パターンの鋭いエッジの向きと間隔によって細胞がターンする角度が依存することを明らかにした。

この知見のもとに、三次元的に鋭いエッジが一方向にのみ向いたパターンを作製し、これらの表面では細胞が鋭いエッジの向いた方向にのみ遊走していくことを発見し、弾性率を変えた基材上の細胞挙動と比較することで、三次元パターン上のメカニカルストレスの増減によって遊走性を評価できるものと推測した。得られた現象は興味深く、それ自身オリジナリティに富むものであるが、それらが細胞の知覚や代謝系とどのように関連づけられるかといった、生物運動の基本問題にまで議論を発展できれば細胞運動に関するより深い情報が得られたものと思われ、今後の進展に期待したい。このような三次元パターンや、弾性率変化を利用した材料表面による細胞遊走制御に関する知見は今後、細胞分離や、人工臓器開発などへの応用が期待される。

4. 千葉 大地 研究者「電界による磁化スイッチングの実現とナノスケールの磁気メモリの書き込み手法への応用」

磁石の磁極方向を磁界ではなく電界でスイッチさせ、それをナノスケールの磁気メモリの新しい書き込み手法へ応用しようというのが研究のねらいであり、こういった試みはこれまでにない。この手法が実現すれば、素子に電流を故意に流さずに済むので動作時の飛躍的な消費電力の削減が期待できる。本さがけにおける精力的な研究推進の結果、強磁性半導体を用いることによって、磁界を使わずに電界のみで磁化スイッチングを引き起こすことに見事成功した。外部磁界を全く用いない電界による磁化反転は、キャパシタ構造による電荷の充放電を利用する方法で、これは世界初の試みであると考えられる。次いでコバルトの超薄膜が強磁性・常磁性相転移を室温付近で電界により誘起されることを見いだした。この相転移は、室温で温度を変えることなく磁力を電気的にオン・オフできることを示している。この知見を基礎に、100 K もの広い温度範囲で相転移を電界により誘起できること、即ちキュリー温度を 100 K 変えることに成功した。これらに加え、磁壁の伝搬スピードを電界により数桁制御可能であることも明らかにした。

電界によるスイッチングは超小型のモーター、磁力スイッチなどの実現につながる次世代の基本技術として注目されていて、その学問的意義と技術的波及効果は計り知れない。これらの結果を含む成果は、Nature Materials, Applied Physics Letters, Applied Physics Express 等、極めてインパクトの高い雑誌に比較的短期間のうちに順次掲載されていて、世界をリードする極めて高いレベルの研究であると評価される。将来的には、磁石だけでなく、一度作った様々な材料の物性を電気的に自在に制御し、材料の使い方・作り方を根本から変える技術革新を引き起こすという意欲的な構想を持っていて、その成果を注目したい。

5. 松永(津田) 行子 研究者「ボトムアップ組織形成術による生体組織システムの構築」

均一に構造制御されたマイクロゲルと細胞を構成要素とする三次元マイクロ組織ユニットを作製し、それに生命活動維持にひつような物質を能動的に供給しうる生体組織システムの構築を目標とする。具体的には、A: 同軸フロー型マイクロ流路デバイスを用いた血管様中空構造ユニットの作製 B: 三次元微小血管システムの構築 C: 束状構造ゲルの作製という3課題で研究を推進した。Aではマイクロゲルファイバーを微細加工技術により作製し、細胞がゲル表面を覆うまで増殖できることを示し、中空状の細胞被覆マイクロ組織ユニットを得た。Bで高密度にゲル流路内に細胞集積化し、培養 6 時間後には細胞同士が接着、24 時間後には管腔形成および周囲のコラーゲンゲル内へのスプラウティング(血管新生)を確認することができた。また、管腔形成した細胞は細胞間で VE-カドヘリンを発現すること、コラーゲン TypeIV を分泌することを確認し、本来の

微小血管に近い性質を持ち合わせていることを見出した。Cで配向状態のままゲルを形成し繊維束を得る新規なゲル形成法についても検討した。

本デバイスは溶滴灌流が可能であるため、成長因子や薬剤の灌流、血管内部のせん断応力(メカニカルストレス)が再現できるという特徴をもっている。さらに本デバイスで作製した微小血管様組織は、コラーゲンゲル内、あるいは上面に他の細胞を配置することが可能なため、特定の臓器における微小血管環境を再構築できる可能性がある。このデバイスが実際に血管モデルとして、どのような性能を発揮するのか、また、生体と比較してどのような問題点があるのかといった生物物理や血液流体・運動学的視点での解析データを得るところまでは達していないが、それは今後に期待したい。こういった分野で評価できる成果が得られれば、今後再生医療のための血管付きマイクロ組織ユニットとしてだけでなく、血管新生研究への応用も期待できる重要な研究となろう。

6. 藤内 謙光 研究者「有機ナノクリスタルの発光プロセス変換による新規バイオイメーシングシステムの開発」

脂質メディエーターやホルモン、情報伝達物質のような生体低分子群を取り込み、取り込んだ分子を凝集変換することによって、選択的かつ特異的に発光変調する物質を創成することをねらいとする。それによって生体有機低分子をセンシング・イメージングできるシステムの構築を目指している。

この課題にしたがって、様々な機能性多孔質結晶を巧みな合成技術を駆使して設計し、特性評価した。とりわけスルホン酸とトリフェニルメチルアミンを等量組み合わせることによって、一連の超分子クラスターを階層的に集積させ、有機物質のみからなる多孔性結晶の構築法を確立した。この多孔質構造の置換基を様々な変えることによって多彩な孔径や発光特性を有する有機多孔性物質群を構築した。これらの多孔性物質は様々な有機物質や特定のステロイドホルモンを選択的に取り込み、しかも特異的に発光変調した。これらの成果をふまえ、多孔性結晶内凝集変換という新しい作用機序にもとづくバイオセンシング・イメージング材料へ展開する基礎的知見を蓄積した。

これまで無機多孔質材料、有機-無機複合系の多孔性物質は数多く報告されているが、有機多孔性物質を本研究のように系統的かつ安定的に構築する例はなく、本研究で確立した有機塩を用いた「多孔質有機塩」は構造明確で合成や孔径制御が簡便であること、発光変調可能なことなど画期的な成果であるといえ、今後、センシング、イメージング、吸蔵、分子ふるいなど多様な機能物質としての応用に期待が持てる。研究者は、このほかにも、きわめて多様多彩な物質系について、合成的、構造的、解析的そして機能的な研究を系統的に展開しており、その成果そのものが見事な美しい構築形をなしていて、並々ならぬ“化学力”といった能力を発揮しており、研究者の今後の大きな飛躍が期待される。

7. 堂野 主税 研究者「疎水領域を有する核酸を用いた機能創出」

脂質膜と自在に相互作用することのできる両親媒性 DNA を合成し、その精密配置(膜表在型、膜貫通型)による DNA 機能性膜ドメインの構築、脂質膜の物理特性(形状、固さ)の制御、シグナル伝達・認識、イオン・小分子輸送などを実現する核酸を基盤とした分子技術の構築を目指している。具体的には、(1)疎水領域をもつ新規人工核酸の創製、(2)疎水領域を有する核酸と脂質二重膜との結合評価、(3)脂質二重膜表面上での DNA ナノ構造の構築、(4)膜貫通型機能性チャネルを指向した脂質膜内在性四本鎖 DNA の創製の4課題を設けて研究した。その結果、疎水領域をもつ新規核酸の合成法を確立し、導入する疎水性領域の大きさや配向により、脂質膜との結合様式(脂質膜表面、脂質膜内在)や親和性の制御できる両親媒性 DNA の創製に成功した。また、脂質膜表面での DNA ナノ構造体も構築することに成功し、概ね当初の研究計画どおりの成果を得たと考えられる。一方、脂質膜貫通型 DNA の創製に関しては、疎水性 DNA 四本鎖構造の脂質膜内への導入に成功したものの、研究のねらいのひとつである、脂質膜に結合する DNA 構造に依存した機能創出までには至らなかった。本研究において確立した脂質膜と相互作用を可能にする DNA 分子技術は、「DNA 配列設計に基づく脂質膜の機能設計」の実現に向けての基盤になる基本成果になるものと評価され今後の発展に期待したい。

8. 生津 資大 研究者「発熱ナノカプセル粒子の鋳込成型体を用いた瞬間接着技術の創成」

Si ウェハ上に形成したハンダパターンを局所的かつ瞬時に熔融させ、低エネルギー低コストでウェハを接着する“エコ接着技術”の確立をめざしている。具体的には、1 秒未満で 600~700℃程度まで局所的に昇温可能な瞬間発熱素材を創製し、この素材をマイクロサイズに成型するための三次元加工技術の確立である。そのため、「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発(テーマ A)」と「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発(テーマ B)」の2つを並行して推進した。テーマ A では、Al/Ni 発熱多層膜を成膜し、

その発熱で 0.1 秒未満に瞬時に熔融させて Si チップの瞬間接合に成功した。Si チップに反応後の NiAl の破片はなく、機械信頼性に優れる接合部材であること、サブミクロンでもクラック発生が回避できることを見出した。さらに Ti/Si 多層膜では機械刺激のみで反応誘起できることを発見した。一方、研究テーマ B では、「メッシュスパッタ法」でナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜を量産することに成功し、また「粉末射出成形法」ではサブミリサイズの複雑な三次元形状を持つ Al/Ni 発熱微粒子の製作に成功している。評者はこの分野の内容をよく理解するものではないが、Al/Ni 多層膜を用いて完全クラックフリー接合部を持つ MEMS 用封止パッケージを量産できることを世界に先駆けて示したことは、画期的な成果であると判断する。今後、ナノ粒子内における詳細な発熱化学過程と熱伝播機構特性を原子・分子レベルで解明できるようになれば、ナノ～ミリサイズの発熱微粒子を制御できるようになるので、新たな学問領域の確立と共に、新たな技術ニーズを生み出すものと考えられる。この特徴ある分野の先駆者として今後の飛躍的發展を期待したい。

9. 早水 裕平 研究者「機能性ペプチドを用いたナノシステムの創製」

トップダウン手法によって作製したナノ材料プラットフォーム上で、ペプチドなどバイオ材料を自己組織化し、エレクトロニクスとバイオ材料が融合した新規自律機能ナノシステムの創製を目指して、1) 2次元ナノ材料上で自己組織化し超分子構造を形成しうるペプチドの探索、2) 自己組織化ペプチドによるナノ材料の電子特性変調、3) 自己組織化ペプチドを用いた階層的バイオ・ナノ界面の構築 という3つのテーマで研究を行った。1) ではグラフェンや MoS₂ といった2次元ナノ材料の表面で超分子構造を形成する一連のペプチドを見出した。2) では、グラフェンの電界効果型トランジスタをプラットフォームに用い、ペプチドの超分子構造によって、グラフェン電子状態を空間的に変調することに成功した。3) では蛍光分子を自己組織能を損なうことなくペプチド超分子構造の上に配列することに成功した。ペプチドをグラフェンや MoS₂ といった無機ナノ材料表面上で高次構造形成させることを見出し、プラットフォーム材料との電子状態を空間的にカップリング・変調することに成功したことは、将来のエレクトロニクスとバイオを融合した機能ナノシステムの方向と構築に向けて有用な基盤技術を開発したものと考えられ、高く評価できる。しかしながら、研究者が正しく指摘しているように、ペプチド-ナノ基板の間で、どのような電子的やり取りを期待し、それがどのような電子的機能に結び付けられているかといった基礎的な理解が進んで初めて、動的バイオナノデバイスの基本的デザインが構築できるのである。研究者は他に先んじてあらたな物理学を確立できる認識を持ち、それを実現できる資質を持つ研究者であると判断されるので、この視点から是非独自の基礎的学問領域を先導的に開拓してほしい。既存の電子デバイスとは異なる機構を有する新規デバイス動的バイオセンサーなど様々な応用展開はそれによって可能となろう。

10. 古海 誓一 研究者「3次元メゾスコピック・エンジニアリングによる有機アクティブレーザー光源の創出」

コロイド微粒子をボトムアップ的に3次元的に規則配列し集積した階層構造をつくることによってゲルフォトリック結晶を形成し、次世代フォトリックシステムに繋がるアクティブなレーザー発振の実現を目指した。研究者はエマルジョン重合によって、200 nm 前後の真球状ポリスチレンコロイドゲル微粒子の精密合成に成功し、このコロイド結晶ゲル膜を光励起すると、0.06 nm という非常に狭いスペクトル線幅のレーザー発振することも見出し、しかもその Q 値は 1.1×10^4 という世界トップレベルの高い値を持つ優れた性能を示した。また、コロイド結晶ゲル膜を蛍光性色素含有のイオン液体溶液で安定化したものは、応力によって波長が変わるといったアクティブなレーザー発振することも実証した。さらに、フォトリック化合物導入によって、マイクロパターンレーザー発振の可逆的な光スイッチングにも成功し 90%以上ガウシアンであるというこれまでにないアクティブなレーザー発振を見出した。精密に合成した高分子ゲルによるレーザー発振はこれまでに例がなく、特に、サイズ可変という高分子ゲルの基本特性を生かした波長可変レーザー発振に関する研究成果は高分子科学の可能性に新たな機軸を切り開いたばかりでなく、その産業応用も大きな可能性を秘めていると考えられ、その成果は極めて高く評価されるものである。現在活発な産学連携研究も推進しており、今後の発展が大いに注目される。

11. 宮内 雄平 研究者「量子ナノ構造近接相互作用により創発する先端光機能」

低次元電子系、ここでは 0 次元(点)と1次元(線)が接合され相互作用することによるハイブリッドナノシステムを構築し、よって新奇な光物理現象の発見や光機能の発現をめざしたものである。化学的に1次元(線)カーボンナノチューブ壁へ酸素原子埋込により、カーボンナノチューブ固有の1次元部分を傷つけずに1本あたり1個程度の発光性の局所0次元状態を作製することに成功した。この0次元状態の励起子の発光量子効率、細線上(1次元状態)の励起子(約1%)の少なくとも約18倍以上に増強されることなど、元の1次元状態固有の物性を超える著しい発光増強や非線形発光特性などの新奇光物性が創発することを見だし

た。この発光量子効率増大の原因は、1) 励起子が量子ドット状態に閉じこもり欠陥と衝突せずに済むことで消光確率が約 6 分の 1 減少したこと、2) 量子ドット状態の中で、励起子が光に変換される確率が約 3 倍増えたこと、に由来することを明らかにした。この効果は、励起子が量子ドット状態に閉じ込められることで、「次元性(運動の自由度)」と「空間的広がり」が変化し、カーボンナノチューブの限界を超えて発光効率が高められることを示しており、励起子の次元性の変換に伴う創発現象を示す重要な発見と位置付けられよう。0 次元状態の直接光励起による 1 次元状態からの特異なアンチストークス発光や、強い非線形発光飽和、さらに 2 次元単原子膜半導体の発光特性の変調など、普遍性に富む重要な、そして興味深い新光物性や物理現象がハイブリッドナノシステムで観測されており、これらの成果は将来的に新しい量子光機能素子の実現に繋がることもと期待される。本研究はその研究成果のみならず、課題設定の仕方とアプローチの手法は研究者が持つ包括的・系統的に対象をとらえ理解しようとする優れた資質を示すもので、高く評価すべきであろう。今後さらにメカニズムの詳細な解明をして新規物理学の確立と発展に尽くすことを期待したい。

12. 吉田 浩之 研究者「液晶自己組織化にドライブされたスイッチャブル・メタマテリアルの創製」

液晶—微粒子からなる複合液晶性ナノシステムを構築し、電気光学特性に関する研究を行ない、究極的に特性可変なメタマテリアル材料の創製を目指すとする研究である。

液晶は強い凝集力のため、一般に液晶中にナノ粒子を安定保持するのは難しい。本研究では、(1) ナノ粒子表面に液晶様分子を吸着させて相溶性の高い粒子を作製する。(2) ナノ粒子が液晶の低秩序領域に好んで存在することに着目し、コレステリックブルー相(以下ブルー相)を用いて、液晶—微粒子複合ナノシステムを作製する。の 2 つの方法を試み、スパッタリングによってブルー相液晶(以下ブルー相)中に金ナノ粒子を安定に分散することに成功した。

ナノ粒子を添加したこのブルー相液晶は①複屈折は生じず、電界印加時の相挙動が変化すること、この効果を利用すると純粋試料と比較して 1.8 倍(0.011)の屈折率変調を得ることができると、②ナノ粒子濃度により液晶として存在する温度範囲を拡大できること、特に高濃度領域では、ブルー相の一方が準安定となること、③光重合性液晶からなる微粒子から作製した配向性薄膜は既存の液晶材料より 100 倍程度高速に屈折率を変調できることなど、数々の実験工夫によって興味深い現象を見出した。特に、数ナノメートルの金属粒子の存在が数 100 nm にもわたって液晶秩序の振る舞いを変えてしまうという事実は、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であり、興味ある知見を得たものと考えられよう。

研究者も言うように、可視光波長域において変調量の大きいメタマテリアル創製のためには数 10-100 nm 程度の金属構造体を用いる必要があるが、合成の困難さのために本研究では 10 nm 以下の金ナノ粒子添加で研究期間が終了してしまったのは残念であり、重要な分野であるだけに今後の研究発展に期待したい。

13. 山内 悠輔 研究者「次世代磁気記録媒体に向けたナノ構造制御システムの構築」(5年型)

トップダウン方式の微細加工によって、鋳型となる集合体を自己組織化させ、Guide Growth や外場を制御することによって集合体の向きを自在に操り、新しい機能を発現するシステムを構築することを目的としている。同時にナノ粒子にも着目して、それらの集積化も試みている。従来トップダウン方式による微細加工では、50nm 以下のサイズの精密加工は難しく、特に広範囲にナノレベルサイズを変化させた微細加工は困難であった。本方法のような分子の自己組織化によって形成された集合体を利用した構造体は、原子・分子サイズより一回り大きいサイズを自発的に規則的に配列制御して微細加工できるという特徴がある。本研究では A: メソ細孔の配列・配向制御、B: 異方性メソ細孔を用いた機能創発という二つの課題を中心に研究を推進した。

研究は全体として、きわめて順調にそして戦略的に推進され、高いレベルの成果が数多く達成されていて極めて高く評価できる。特に、基板の改質を効果的に行い、細孔壁の結晶転移などを有効に活用することによって配向度の高い垂直配向膜の合成に成功したことは特筆に値する。これは、従来の手法ではなし得なかった高配向性の薄膜であり、この薄膜のメソ細孔中に有機分子、共役高分子、磁性金属などを導入することによって、オリジナリティの極めて高い応用展開も示すことができた。これらの成果はトップクラスの学術雑誌に数多く論文や学会に発表したのみならず、その成果をメディアなどを通じて広く社会に訴えるなど、研究姿勢もまた高く評価され、研究者の今後の飛躍的発展が強く期待されるので、一層の継続的研究支援を続けることが望ましい。

14. 横川 隆司 研究者「分子による分子の操作を可能にする Molecular Total Analysis Systems (MTAS)」(5年型)



トップダウン手法でマイクロ・ナノ構造を有する運動場を提供し、そこにボトムアップ的に設計改質したモータータンパク質を配置して、タンパク駆動の輸送システムを提案し、これにより、「1分子によるその場観察による計測」の可能性を拓くことを目標に研究を推進してきている。具体的には選択的にタンパク質を吸着するナノトラック内にキネシン-微小管系を再構築して、2.5 次元的に制約された空間内で分子の輸送、結合現象をリアルタイムで実現し、それをチャンネル内に封じ込めることで in vitro 細胞内物質輸送モデルの提案をおこなった。また、表面電荷を操作した微小管を設計することにより電界中での微小管の運動方向を制御し複数モーターによる生体内物質輸送を模倣した微小管の Tug-of-war 分子系を提案した。

機械工学を専攻する研究者が運動タンパクを用いて輸送システムを作るという意欲はさきがけ研究の趣旨に沿っており、研究のねらいもまた挑戦的である。様々な技術的工夫によって、ある程度制御された運動システムが得られたものの、その成果は、残念ながら個別的な性格をもつ現象が多く、研究者が目指すところの「MicroTAS における従来の統計的な分子の取扱いから分子レベルでの分子操作、分離、結合などの各機能をオンチップで実現」というレベルまで達成されたとは言い難い。しかしながら、擬似的に In vivo 空間を実現することで、細胞内物質輸送を分子レベルで制御するモデルは具体的に提案できたものと考えられ、この技術は、将来にわたって生命科学・医学・創薬分野においてユニークな技術として展開される可能性もある。

10. 評価者

研究総括 長田 義仁 (独)理化学研究所 客員主管研究員

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

(※1 平成 22 年 3 月～参画)

新井 史人 名古屋大学 大学院工学研究科・教授
 生田 幸士 東京大学 大学院情報理工学系研究科・教授
 居城 邦治※1 北海道大学 電子科学研究所・教授
 今堀 博 京都大学 物質-細胞統合システム拠点・教授
 宇佐美 光雄 株式会社R&V・代表取締役
 江刺 正喜 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR)・教授
 須賀 唯知 東京大学 大学院工学系研究科・教授
 染谷 隆夫 東京大学 大学院工学系研究科・教授
 田口 善弘 中央大学 理工学部・教授
 中西 八郎 東北大学 本部事務機構 監事(名誉教授)
 原 正彦 東京工業大学 大学院総合理工学研究科・教授
 原田 慶恵 京都大学 物質-細胞統合システム拠点・教授
 三谷 忠興※1 北陸先端科学技術大学院大学 グリーンデバイス研究センター
 ・アドバイザー(名誉教授)
 山下 一郎 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科・客員教授
 渡辺 順次※1 東京工業大学 大学院理工学研究科・教授

(参考)

件数はいずれも、平成26年1月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	4	285	289
口 頭	339	206	545
その他	36	9	45
合 計	379	500	879

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
31	1	32

(3)受賞等

・山内悠輔

- ①日本化学会関東支部大会 優秀講演賞 (2009/9/25)
「Oriented Growth による薄膜中のメソチャネルの垂直配向制御」
- ②(財)井上科学振興財団 井上研究奨励賞 (2010/2/4)
「リオトロピック液晶相を用いたメソポーラス金属及び関連するナノ材料の合成と構造」
- ③(社)日本セラミックス協会 進歩賞 (2010/6/4)
「磁場・制限空間を利用したメソ細孔の配列・配向制御」
- ③(財)茨城県科学技術振興財団 つくば奨励賞 (2012/10/17)
「希少元素の有効活用に向けた新しいナノポーラス金属の開発」
- ④科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2013/4/8)
「機能性無機ナノ多孔体の合成と応用の研究」
- ⑤イギリス王立化学会 PCCP Prize (2013/2/7)
「Rational Synthesis of Nanoporous Platinum Particles with Multiple Architectures toward Highly Active Electrocatalysts」
- ⑥ASAM-4: Young Scientist Oral Presentation Award (2013/10/25)
「Designed Assembly' toward Functional Nanoporous Materials: Synthesis and Applications」
- ⑦日本化学会賞 第 63 回進歩賞 (2014/1/7)
「分子鋳型を用いたナノポーラス金属のテーラードデザイン」

・横川 隆司

- ①第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 奨励賞 (2011/9/27)
「Bidirectional Microtubule Transport Implicated by Selective Coating of Kinesin and Dynein in a Closed Chamber」
- ②Best Student Paper Finalist, The 6th IEEE International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering (IEEE-NANOMED 2012). (2012/11/7)
「Manipulation and Observation of Binding of Molecules Driven by Motor Proteins」
- ③Outstanding Poster Presentation Award Finalist, The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (2013/6/21)
「The Influence of Molecular Charges on Microtubule Curvatures in an Electrical Field」

・上野 貢生

- ①光化学協会奨励賞 (2010/9/9)
「制御された金属ナノ構造体による多光子反応増強場の創製」
- ②第 60 回日本化学会進歩賞 (2011/3/27)
「制御された金属ナノ構造による光増強場の創製と化学反応への応用」

・小寺 哲夫

- ①東工大工系若手奨励賞 (2010/10/13)
「シリコン量子ドットを利用した量子スピンコヒーレンス素子の開発」
- ②応用物理学会講演奨励賞 (2011/3/24)
「シリコン結合量子ドットにおけるスピン効果の観測」
- ③Best Poster Award, International Symposium and IEEE EDS Minicolloquium on Advanced Hybrid Nano Devices (IS-AHND) (2011/10/5)
「Development of silicon quantum dot devices toward spin quantum bits」
- ④手島精一記念研究賞(中村健二郎賞) (2012/2/27)
「半導体量子ドットのスピン間相互作用を利用した新原理情報素子の開発及び特性の評価」
- ⑤Best Poster Award, 8th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC8) (2012/5/8)
「Silicon quantum dot devices toward electron spin quantum bits」
- ⑥東工大挑戦的研究賞 (2012/8/8)
「シリコン系量子ナノ構造を用いた新原理情報素子の開発」

- ⑦日本物理学会若手奨励賞 (2013/10/25)
「二重量子ドットを用いた交換エネルギー測定」

・千葉大地

- ①第 24 回安藤博記念学術奨励賞 (2011/6/18)
「電界による磁性の制御」
②第 33 回本多記念研究奨励賞 (2012/5/30)
「強磁性半導体・強磁性金属における磁気相転移の電界制御」
③サー・マーティンウッド賞 (2012/11/14)
「半導体と金属における磁性の電界制御」
④京大化研奨励賞 (2012/12/7)
「Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature」

・松永行子

- ① ストポスターアワード, SFB2013, USA Society For Biomaterials

・生津 資大

- ① Transducers 2013 Outstanding Poster Presentation Award (2013/6/20)
「The Size Limit of Al/Ni Multilayer Rectangular Cuboids for Generating Self-propagating Exothermic Reaction on a Si Wafer」
② 本実験力学会論文賞 (2013/8/21)
「Novel Size Effect Phenomena in Single Crystal Silicon Nanowires」

・古海 誓一

- ①高分子学会 日立化成賞 (2011/9/29)
「自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶レーザーの創製」
②船井情報科学振興財団 船井学術賞 (2013/4/13)
「有機フォトニック結晶の自己組織化と次世代情報通信に向けた高密度レーザーへの展開」
③ソカワ粉体工学振興財団 ホソカワ粉体工学研究奨励賞 (2013/9/3)
「微粒子の 3 次元規則配列体を用いた新規レーザーの構築」

・宮内 雄平

- ①フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会「飯島奨励賞」 (2012/3/7)
「単層カーボンナノチューブにおける光学遷移のゲート変調」
②応用物理学会「講演奨励賞」 (2012/3/15)
「電界ドーピングによる単層カーボンナノチューブのレイリー散乱変調」
③日本物理学会「若手奨励賞」 (2013/3/29)
「単層カーボンナノチューブの電子状態と光物性に関する研究」
④ 科学技術研究振興財団「研究表彰」 (2013/11/25)
「カーボンナノチューブの光物性と光機能に関する研究」

・吉田 浩之

- ① IUMRS-ICEM 2012 (International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials) Young Scientist Silver Award (2012/9/28)
「Uniform homeotropic alignment of liquid crystals on metallic nanohole arrays by vapor-phase deposition of a fluorosilane monolayer」
② 2 回(平成 25 年度)大阪大学総長奨励賞 研究部門 (2013/8/2)

(4)招待講演

国際 47件
国内 68件

(5) プレス発表

・山内 悠輔

- ① 「白金ナノ金平糖:微細構造を持つ白金ナノ粒子の開発に成功」
平成21年6月23日 物質・材料研究機構、科学技術振興機構
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20090623/index.html>
- ② 「新たな高機能性材料メソポーラス・プルシアンブルーの合成に成功」
平成23年12月19日 物質・材料研究機構、科学技術振興機構
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111219/index.html>

・上野 貢生

- ① 「数ナノメートルの加工分解能を有する光リソグラフィ技術の開発に成功」
平成23年8月16日 北海道大学
http://www.hokudai.ac.jp/bureau/topics/press_release/110816_pr_es.pdf

・千葉 大地

- ① 「室温で電圧による磁力のスイッチに成功」
平成23年11月3日 京都大学、科学技術振興機構
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/2011103-2/>
- ② 「電圧で局所的な磁極反転スピードが 20 倍に向上」
平成24年6月7日 京都大学、科学技術振興機構
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120607/>

・宮内 雄平

- ① 「カーボンナノチューブを効率良く光らせる新たなメカニズムを発見ー希少元素を使わず常温で動作するナノサイズの量子光素子の実現に期待ー」
平成25年7月8日 京都大学
http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013/130708_1.htm
- ② 「カーボンナノチューブの電子準位を決定できる「経験式」を確立」
平成25年10月16日 九州大学
http://www.kyushu-u.ac.jp/pressrelease/2013/2013_10_16.pdf

「ナノシステムと機能創発」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成〇年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
上野 貢生 (兼任)	ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム (北海道大学)	北海道大学 電子科学研究所 准教授 (同上)	40
小寺 哲夫 (兼任)	ナノ半導体配列構造を用いた情報処理機能創製 (東京工業大学)	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス研究センター 助教 (同上)	42
角南 寛 (専任)	三次元パターンを利用した新規細胞走性の開発 (北海道大学)	北海道大学 大学院先端生命科学研究院 研究員 (同上)	40
千葉 大地 (兼任)	電界による磁化スイッチングの実現とナノスケールの磁気メモリの書き込み手法への応用 (東京大学)	東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 准教授 (京都大学 化学研究所 助教)	54
松永 行子 (専任)	ボトムアップ組織形成術による生体組織システムの構築 (東京大学)	東京大学 生産技術研究所 特任講師 (東京大学 生産技術研究所 特任助教)	43
藤内 謙光 (兼任)	有機ナノクリスタルの発光プロセス変換による新規バイオイメージングシステムの開発 (東京大学)	大阪大学 大学院工学研究科 准教授 (同上)	43
堂野 主税 (兼任)	疎水領域を有する核酸を用いた機能創出 (大阪大学)	大阪大学 産業科学研究所 准教授 (同上)	39
生津 資大 (兼任)	発熱ナノカプセル粒子の鋳込成型体を用いた瞬間接着技術の創成 (兵庫県立大学)	兵庫県立大学 大学院工学研究科 准教授 (同上)	47
早水 裕平 (兼任)	機能性ペプチドを用いたナノシステムの創製 (東京工業大学)	東京工業大学 大学院理工学研究科 准教授 University of Washington Materials Science and Engineering (Research Associate)	47
古海 誓一 (兼任)	3次元メゾスコピック・エンジニアリングによる有機アクティブレーザー光源の創出 (物質・材料研究機構)	物質・材料研究機構 先端フォトニクス材料ユニット (主幹研究員) 物質・材料研究機構 光材料センター (主任研究員)	46
宮内 雄平 (専任)	量子ナノ構造近接相互作用により創発する先端光機能 (京都大学)	京都大学 エネルギー理工学研究 所 (特任准教授) 京都大学 化学研究 所 (特別研究員)	47

吉田 浩之 (兼任)	液晶自己組織化にドライブされたス イッチャブル・メタマテリアルの創 製 (大阪大学)	大阪大学 大学院工学研究科 (助教) 大阪大学 工学(系)研究科 (助教)	40
---------------	---	--	----

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成〇年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
山内 悠輔 (兼任)	次世代磁気記録媒体に向けたナノ 構造制御システムの構築 (物質・材料研究機構)	物質・材料研究機構 国際ナノア ーキテクニクス研究拠点 独立研究者 (同上)	101
横川 隆司 (兼任)	分子による分子の操作を可能にする Molecular Total Analysis Systems (MTAS) (京都大学)	京都大学 大学院工学研究科 准教授 (立命館大学 理工学部 専任講師)	100

研 究 報 告 書

「次世代磁気記録媒体に向けたナノ構造制御システムの構築」

研究タイプ: 5年型

研究期間: 平成20年10月～平成26年3月

研 究 者: 山内悠輔

1. 研究のねらい

ゼオライト・シリカゲルに代表されるような、ナノ空間を有するポーラス物質は、環境・エネルギー、光学、医療、エレクトロニクス、バイオなど、様々な分野での応用が期待されており、ナノテクノロジーのキーマテリアルの一つとして位置づけられている。メソポーラス物質は、2 nm 以上の細孔径を有するため、ゼオライトのようなマイクロポーラス物質(細孔径 1～2 nm 程度)と比較して、より嵩高い分子に対応することが可能である。さらに、メソポーラス物質は、規則的な細孔配列・高い表面積・大きな細孔容積などの特徴を有しており、今までにない新たな化学反応場を持つ材料として、触媒材料や吸着材料等への応用が活発に行われている。また、それらの組成も、シリカ系のみならず、金属、炭素、配位高分子と多様化している。

工業的な実用性の観点からメソポーラス物質を薄膜化することは極めて有用である。分子集合体の向きを自由に操り、メソ細孔を配向制御する技術の開発は、今後重要になってくる。特に、メソ細孔が基板に対し垂直に配向した薄膜(垂直配向性メソポーラスシリカ薄膜、図1)は、膜表面からの物質移動が可能であるため分離膜への応用が期待でき、またゲスト種がアクセスしやすくなるため触媒・吸着能の増大が見込める。垂直に細孔が配向した材料として陽極酸化ポーラスアルミナ(細孔系: 10～500 nm)があるが、メソポーラス物質の場合、より小さな細孔径(細孔系: 10 nm 以下)や高い細孔密度が期待でき、超高密度磁気記録媒体の基板材料としての応用展開が大いに期待できる。

本さがけ研究では、トップダウン方式の微細加工によって、鑄型となる分子集合体を適材適所で自己組織化させ、且つ、外場や Guide Growth の新しいコンセプトを利用し、分子集合体の向きを自在に操り、垂直配向のナノ空間を構築していき、それをを用いた斬新な応用を展開することを目的とする。同時に、薄膜のみならず、粒子の集積化なども試み、異方的な物性の発現を実現させる。

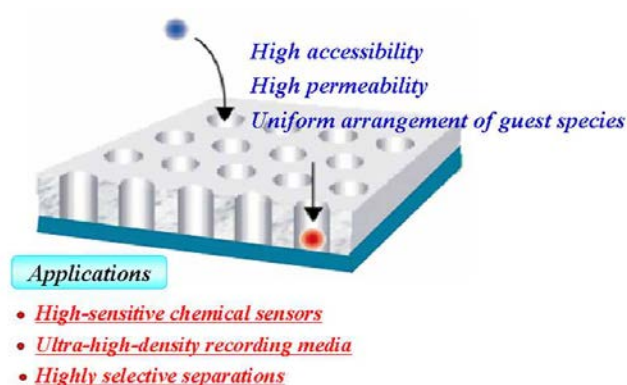


図1. 垂直配向性メソポーラス薄膜のイメージ図(利点と目指す応用)

2. 研究成果

(1) 概要

従来トップダウン方式により、基板の所望の場所に自由に微細加工されてきたが、50nm 以下のサイズの精密加工は難しく、時間的・コスト的な観点からも、広範囲でのナノレベル微細加工は困難であった。一方、分子の自己組織化からなる集合体は、原子・分子サイズより一回り大きいサイズを有し、自発的に規則的に配列するという特徴がある。しかも、構成する分子の大きさを変えることで、集合体のサイズを 2～50nm 程度の範囲で精密に制御することができ、この集合体を鑄型として利用することで、メソスケール細孔を形成することができる。しかし、この手法の適用だけでは、所望の場所に作製することは不可能であり、デバイス作製の対象となるような巨視的なスケールでの集合体の配向制御は困難である。

本さがけ研究課題では、トップダウン方式の微細加工によって、鑄型となる集合体を適材適所で自己組織化させ、Guide Growth や外場の新しいコンセプトを提案し、集合体の向きを

自在に操り、新しい機能を創発するシステムを構築することが目的である。同時にナノ粒子にも着目し、それらの集積化も試みる。

(2) 詳細

研究テーマ A: メソ細孔の配列・配向制御

本さがけ研究で提案してきた細孔の配列・配向制御技術は、基本的には従来知られている液晶の配向技術を利用したものである(図2)。メソポーラス物質が形成する前段階である界面活性剤の自己組織化現象に着目した。メソ細孔を作る鋳型、すなわちロッド状ミセルは異方的な形を有しており、そこに様々な外部因子を加えるとそれをきっかけに配向が誘起される。例えば、ポリカーボネートを用いて、表面に前駆溶液(シリカ種、界面活性剤含)を

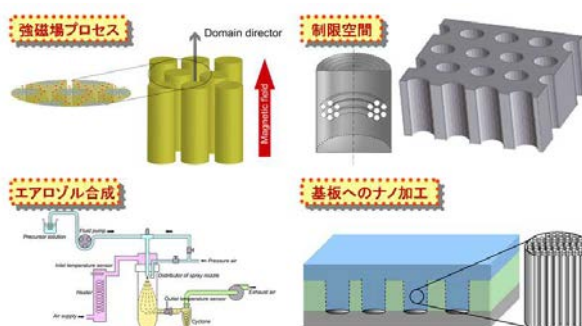


図2. これまで提案してきた細孔の配列・配向制御技術のまとめ

塗布し、逆側からアスピレーターで吸引した場合は、一方向の流れ場が生じる。この流れ場の方向と同じ方向にロッド状ミセルが配列していく。手法は異なるが、ラビングロータを用いた場合でも、流れ場が生じる向きに平行にメソ細孔が配列していく。界面活性剤からなる前駆溶液をシリコン基板上に塗布し、その後ラビングロータで溶液を引き伸ばす成膜法(ラビング法)を提案してきた。この場合、一次元メソ細孔は、ラビングの回転方向に配向する。

シリコン基板上に、電子線リソグラフィーを用いて、500 nm ピッチのパターンを作製し、その後、界面活性剤を含む前駆溶液を基板上にスピニングした場合には、パターンの長軸の方向に流れ場が生じることで、メソ細孔を基板全面で配列させることが可能となる。その後、レジストを除去し、図3に示す実験方法のように二段階のスピニングを経ることで、連続膜も得ることができる。XRD 測定や電子顕微鏡の結果から、パターンの方向にすべてメソ細孔が平行に配列していることがわかった。比較的大きな分子を用いた方が配向度は向上した。

また、上記とは異なり相転移の利用した方法も提案してきた。まず、三次元構造(1~3μm)有するメソポーラスアルミナ薄膜を合成し、アモルファス状態であった骨格を 1000℃の焼成で γ-アルミナ相へと結晶化させる。同時に、基板と垂直方向に薄膜が 60%以上収縮する。このような大きな異方的な収縮により、一列に並んでいる隣同士のメソ細孔が連結していく。最終的には、基板と垂直方向にメソ細孔が形成する。異なる界面活性剤なども用いて、配高度に与える影響を調査した結果、F127 を用いた場合が最も高い配向度が実現した。その他、二種類の金属アルコキシドを混ぜることで、アルミナとチタニアの複合酸化物も作成し、同様の構造転移を経由して、垂直配向性のメソポーラス薄膜を合成した。

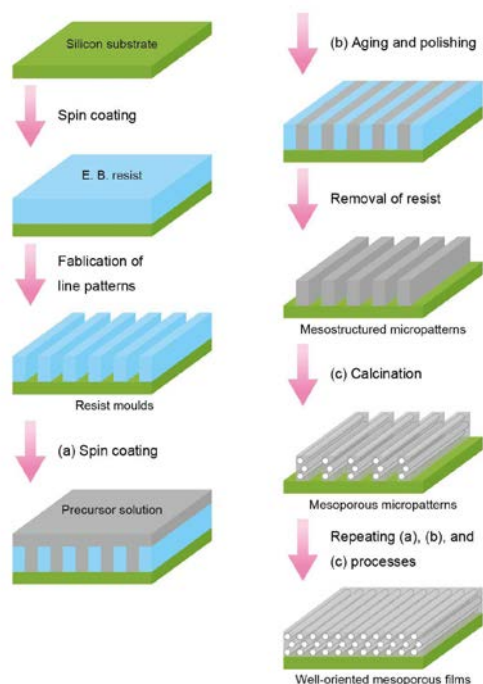


図3. 電子線リソグラフィーを用いたナノ細孔の配向制御

研究テーマB:異方性メソ細孔を用いた機能創発

まずは、メソポーラス薄膜を用いた電子ペーパーの作製を行った。導電性基板上に、基板から垂直に配向しているメソ細孔有する薄膜を作製し、電解質にロイコ染料を含有させ、Passive 型の電子ペーパーの作製を行った(図4)。溶液中に溶存するロイコ分子を電極基板上で、電気化学的に酸化還元を繰り返すことで、色を変化させ様々な絵や文字の表示した。比較のため、メソ構造のない通常の電極を用い、書き込み速度を変えて、表示された文字の明瞭さを比較した。その結果、メソポーラス電極は、高速で書き込みしても、鮮明な像が得られ、高解像な表示を実現させることができた。このように、垂直配向したナノ空間は、ロイコ分子を溶液中から取り込みやすい構造になっており、一旦細孔中に導入されたロイコ分子は細孔中に安定化し、基板面内方向へのドリフトを防ぐことが可能になっている。用いたメソ細孔の大きさは、10nm 程度であり、ゲストであるロイコ分子よりもサイズが十分に大きいため、外部からスムーズにアクセス可能である。そのため、高速で書き込みしても、鮮明な像が得られ、高解像な表示を実現させることができた。このような垂直配向性メソポーラス薄膜は、ゲスト種の外部からの高いアクセスビリティを実現できる細孔構造を有しており、高感度化学センサー・高活性電極材料などの幅広い応用展開が期待できる。

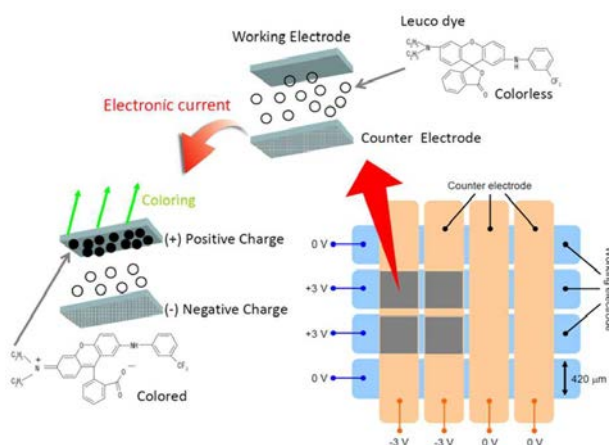


図4. 垂直配向性メソポーラス薄膜の電子ペーパーへの応用

次に、共役高分子を用いて、フォトルミネッセンスデバイスの作製を行った(図5)。偏光版を用いてレーザー光を入れた際、基板と垂直方向に偏光子を設定させたときに、最も強い発光強度が得られた。このような PL スペクトルの結果から、高分子鎖はメソ細孔の長軸に沿って配向していることがわかり、異方的なPL発光スペクトルが得られた。また、高分子鎖は細孔内へ毛細管現象で簡単に導入でき、それらはメソ細孔に沿うように、基板に対して垂直に配列することができる。このように配向性メソポーラス薄膜を基板として用いることで、高分子鎖を基板全面で異方的に配向させることが可能となった。

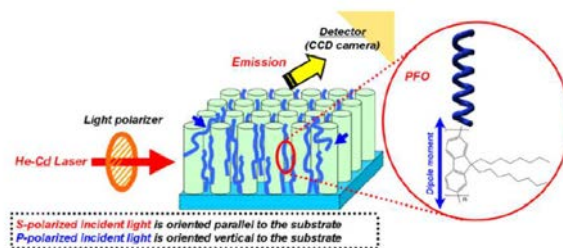


図5. 異方性ナノ空間を用いたフォトルミネッセンスデバイスの作製

また、電析法により、金属をメソ細孔内に導入することが可能となってきた。従来の溶液組成を参考にして、金属塩水溶液(電解液)を用意し、数時間基板をさせた後、電析法により金属をメソ細孔中に析出させた。第一段階として、磁性金属であるコバルトやニッケルをメソ細孔中に導入することを試みた。充填率は非常に低いものであったが、断面 TEM 結果より、金属は正確にメソ細孔中に埋め込まれていることが分かった。析出速度の影響を調査した結果、金属の析出速度が遅い場合には、金属の結晶が大きくなり、メソ細孔を壊しバルク金属が薄膜表面に露出した。一方、早い析出速度の場合は、充填率は高くなるものの、メソ細孔中に導入された金属は微結晶の集合のような形態をとっていた。メソ細孔中に導入された金属は、異方的な一次元ナノロッド状の形態を有しており、形状磁気異方性を発現する。基板前面でそれが実現させることにより、磁気的な異方性を巨視的なレベルで観察できる。このようなナノ空間を鋳型(mold)として用いるコンセプトは、極めて新しく、今後様々な機能性高分子や金属、合金に展開可能である。最終的なさきがけの研究ターゲットである磁性材料への展

開の指針を示すことができた。

3. 今後の展開

分子鋳型を用いて合成される垂直配向メソポーラス薄膜は、ゲスト種の外部からの高いアクセスビリティを実現できる細孔構造を有しており、高感度化学センサー・高活性電極材料などの幅広い応用展開が大いに期待できる。今までの一般的なナノ細孔材料とは異なり、本材料は垂直配向した細孔に起因する多くの利点を持っていると考えている。特に、最近の展開である磁気的な異方性の発現は興味深く、ニッケルをはじめ、コバルト・鉄、さらにはその合金と広範囲の金属を埋め込むことができ、今後組成をさらに変えることで磁化特性を精密に制御することができる。垂直磁気物性への応用のみならず、高選択性分離膜、高感度センサーなど様々な用途も考えられる。分離膜の応用を考えた際、細孔のサイズの制御が重要になってくるが、鋳型となる分子の大きさを変えることで、数 nm から 50 nm 程度の範囲で細孔のサイズを制御できる。比較的サイズの大きな生体高分子などターゲットにした分離も可能となるといえる。

4. 評価

(1) 自己評価

個人的には、研究計画に沿って、順調に研究課題が達成されたと判断している。垂直配向した細孔を基板上に作製することにやや時間をとられてしまった結果、応用面の研究に十分に時間を費やせなかったのを少々後悔している。しかし、合成面においては、これまで基板の改質、細孔壁の結晶転移などを効果的に行うことで、配高度の高い垂直配向膜の合成に成功してきた。これらは、今までの手法ではなし得なかった配高度の高い薄膜であり、自信をもっている。応用面では、これらの薄膜のメソ細孔中に有機分子、共役高分子、磁性金属などを導入することで、非常にユニークな応用例を示すことができた。さきがけ終了後も、本テーマを続けていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

トップダウン方式の微細加工によって、鋳型となる集合体を自己組織化させ、Guide Growth や外場を制御することによって集合体の向きを自在に操り、新しい機能を発現するシステムを構築することを目的としている。同時にナノ粒子にも着目して、それらの集積化も試みている。従来トップダウン方式による微細加工では、50 nm 以下のサイズの精密加工は難しく、特に広範囲にナノレベルサイズを変化させた微細加工は困難であった。本方法のような分子の自己組織化によって形成された集合体を利用した構造体は、原子・分子サイズより一回り大きいサイズを自発的に規則的に配列制御して微細加工できるという特徴がある。本研究では A: メソ細孔の配列・配向制御、B: 異方性メソ細孔を用いた機能創発という二つの課題を中心に研究を推進した。

研究は全体として、きわめて順調にそして戦略的に推進され、高いレベルの成果が数多く達成されていて極めて高く評価できる。特に、基板の改質を効果的に行い、細孔壁の結晶転移などを有効に活用することによって配向度の高い垂直配向膜の合成に成功したことは特筆に値する。これは、従来の手法ではなし得なかった高配向性の薄膜であり、この薄膜のメソ細孔中に有機分子、共役高分子、磁性金属などを導入することによって、オリジナリティの極めて高い応用展開も示すことができた。これらの成果はトップクラスの学術雑誌に数多く論文や学会に発表したのみならず、その成果をメディアなどを通じて広く社会に訴えるなど、研究姿勢もまた高く評価され、研究者の今後の飛躍的發展が強く期待されるので、一層の継続的研究支援を続けることが望ましい。

5. 主な研究成果リスト(論文(原著論文)発表)

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ming Hu, Alexei A. Belik, Masataka Imura, and Yusuke Yamauchi*, Tailored Design of Multiple Nanoarchitectures in Metal-Cyanide Hybrid Coordination Polymers, J. Am. Chem.

Soc., 2013, 135, 384–391

2. Cuiling Li, Takaaki Sato, and Yusuke Yamauchi*, Electrochemical Synthesis of One-Dimensional Mesoporous Pt Nanorods Using the Assembly of Surfactant Micelles in Confined Space, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 8050–8053.

3. Hamid Oveisi, Xiangfen Jiang, Masataka Imura, Yoshihiro Nemoto, Yasuhiro Sakamoto, and Yusuke Yamauchi*, A Mesoporous γ -Alumina Film with Vertical Mesoporosity: The Unusual Conversion from a *Im-3m* Mesosstructure to Vertically Oriented γ -Alumina Nanowires, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 7410–7413.

4. Wu Weng, Tetsuya Higuchi, Masao Suzuki, Toshimi Fukuoka, Takeshi Shimomura, Masatoshi Ono, Logudurai Radhakrishnan, Hongjing Wang, Norihiro Suzuki, Hamid Oveisi, and Yusuke Yamauchi*, A High-Speed Passive-Matrix Electrochromic Display Using a Mesoporous TiO₂ Electrode with Vertical Porosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3956–3959.

5. Yusuke Yamauchi*, Masaki Komatsu, Minekazu Fuziwara, Yoshihiro Nemoto, Keisuke Sato, Tokihiko Yokoshima, Hiroaki Sukegawa, Kouichiro Inomata and Kazuyuki Kuroda, Ferromagnetic Mesosstructured Alloys: Design of Ordered Mesosstructured Alloys with Multicomponent Metals from Lyotropic Liquid Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7792–7797.

(2) 特許出願

特許出願10件

① シート状発光体

・特願 2009-097564, 特開 2010-248325, 出願日: 2009-04-14

発明者: 佐藤慶介, 山内悠輔, 深田直樹

出願人: 物質・材料研究機構 (100%)

② 蛍光発光性シリコンナノ粒子とその製造方法

特願 2010-073977, 特開 2010-254972, 出願日: 2010-03-29

発明者: 佐藤慶介, 山内悠輔, 深田直樹

出願人: 物質・材料研究機構 (100%)

③ エレクトロクロミック表示デバイス

特願 2009-123863, 特開 2010-271561, 出願日: 2009-05-22

発明者: 山内悠輔, 翁武, 樋口徹也, 鈴木雅雄, 福岡敏美

出願人: 物質・材料研究機構 (50%), 船井電機新応用技術研究所 (50%)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(1) 招待講演

① Invited lecture: The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-4)

“Shape- and Size-Controlled Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers and Their Thermal Conversion to Nanoporous Metal Oxides” Jeju, Korea (4–7 November, 2013)

② Invited lecture: The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)

“Functional Nanoporous Materials: Synthesis and Practical Applications”

Taipei, Taiwan (13–17 October, 2013)

③ Keynote lecture: 8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013)

“All-Metal Mesoporous Materials toward Electrochemical Applications”

Awaji Island, Kyogo (20–24 May, 2013)

④ Invited lecture: IUMRS-ICA 2011, 12th International Conference in Asia

“Rational Design of Nanoporous Platinum”

Taipei, Taiwan (19–22 September, 2011)

⑤ Keynote lecture: International Conference on Climate Change

“Design of Novel Mesoporous Materials”

Osmania University, India (9–11 Dec., 2010)

(2) 受賞

① 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2013/4/8)

「機能性無機ナノ多孔体の合成と応用の研究」

② イギリス王立化学会 PCCP Prize (2013/2/7)

「Rational Synthesis of Nanoporous Platinum Particles with Multiple Architectures toward Highly Active Electrocatalysts」

③ 日本化学会賞 (第 63 回進歩賞) (2014/1/7)

「分子鋳型を用いたナノポーラス金属のテーラードデザイン」

(3) プレスリリース

① 平成21年6月23日

物質・材料研究機構、科学技術振興機構

「白金ナノ金平糖: 微細構造を持つ白金ナノ粒子の開発に成功」

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20090623/index.html>

② 平成23年12月19日

物質・材料研究機構、科学技術振興機構

「新たな高機能性材料メソポーラス・プルシアンブルーの合成に成功」

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111219/index.html>

研究報告書

「分子による分子の操作を可能にする Molecular Total Analysis Systems」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 20 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 横川 隆司

1. 研究のねらい

本研究では Molecular Total Analysis Systems (MTAS) の基本原理を提案しそれを用いた分子計測事例を示すことを目標に研究を推進してきた。これにより、従来の医学・生命科学分野での既定概念である「分子認識は濃度とその反応をよりどころにしておこなう」に対して、新たに「1分子によるその場観察による計測」の世界を拓くことが目的である。

本研究では、確定的で信頼性の高いトップダウンのデバイス製作技術のナノスケール化および生体適合性向上と、ボトムアップによるタンパク質の分子設計技術が相補的に機能した複数のナノシステムを提案した。これらの成果によって、MicroTAS における従来の統計的な分子の取扱いから分子レベルでの分子操作、分離、結合などの各機能をオンチップで実現することができた。同時に、擬似的に *In vivo* 空間を実現することで、細胞内物質輸送を分子レベルで制御して行うことができるようになった。この技術は、今後生命科学・医学・創薬分野において新たな技術として展開することが期待される。このように本研究で得られた成果を通して、生命科学や MEMS・MicroTAS 分野における新たな方法論を開拓することが本研究のねらいである。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、トップダウンのマイクロ・ナノマシニング技術とボトムアップのモータタンパク質の分子設計技術の相補的な補完によってナノシステムを提案するとともにそれに必要な力学的な解析もおこなった。選択的にタンパク質を吸着するナノトラック内にキネシン-微小管系を再構築する手法を用いて、2.5 次元的に制約された空間内で分子の輸送、結合現象をリアルタイムで可視化することに成功した(成果1)。さらに、2.5 次元から3次元へと制約するデバイス開発をおこない、キネシン-微小管関係を完全にチャンネル内に封じ込めることで *in vitro* 細胞内物質輸送モデルの提案をおこなった(成果2)。一方で、よりボトムアップ的な分子設計を利用した運動制御手法も提案した。表面電荷を操作した微小管を複数設計することにより電界中での微小管の運動方向を自律的に制御することに成功した(成果3)。また、従来指摘されているマイクロチャンネル内でのモータタンパク質アッセイの難しさを、圧力送液におけるビーズへのせん断力の影響という観点から評価をおこなった(成果4)。これらの成果をベースに複数モータによる生体内物質輸送を模倣した、微小管の Tug-of-war 分子系を提案した(成果5)。以下に各項目についての詳細を述べる。

(2) 詳細

成果1: 微小管アレイ上における分子輸送、結合観察システム

1-1) ナノトラックの製作と微小管の極性配向・配置固定

ナノスケールで微小管を配置するためのナノ・マイクロ構造(ナノトラック)製作(図A)、および Pluronic を用いた化学的な表面処理により選択的に微小管を配置できるようになった。また、アルミ薄膜とEBレジストからなるナノトラックの製作では、オーバハング構造の最適化により物理的にも微小管運動を 2.5 次元的に制約することを可能にした。この構造を利用して微小管の運動アッセイをおこないナノトラックに一方方向的に微小管を導入することで、極性の揃った微小管が多数並列に配置された「微小管アレイ」が実現した(図 B,C)。また、ナノトラックアレイ内の微小管密度は入り口部分と出口部分の微小管密度の時間変化によってあらわされることを利用して、極性配向効率の数値解析をおこない実験結果と合わせて検討した。

1-2) ラジカル発生による極性配向の高効率化

我々のグループでは、ラジカルの発生によりキネシンが失活することを以前報告しているが、本研究ではこれを蛍光微小管のみに応用して意図的かつ局所的に微小管速度の分解(除去)に利用する技術を確立した。従来、ラジカルの影響はアッセイエリア全体に広がってしまい照射部分のみを局所的に処理することが難しかった。そこで、バッファ条件や照射波長を最適化することで照射エリアの微小管のみを分解する技術を確立した。この技術を用いることにより微小管の極性配向効率が最大 90%まで上昇した。

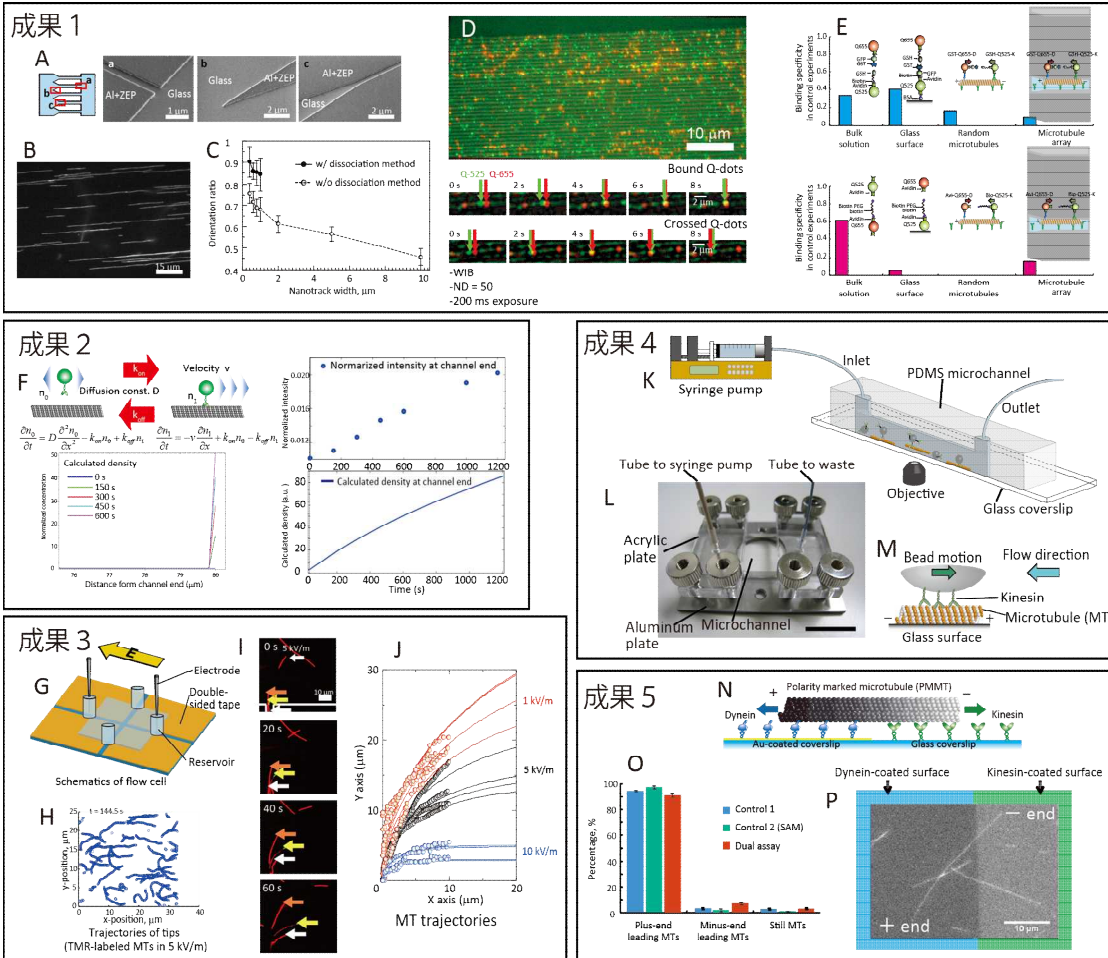
1-3) 分子輸送および結合観察システムの構築

モータタンパク質-Q-dot-結合分子という複合分子系を設計し、その輸送と結合を観察することで MTAS の実証をおこなった。まず、構築した分子系が微小管アレイ上でナノ構造等の影響を受けずにモータが運動することを確認し、極性に従って所望の方向にキネシンとダイニンがそれぞれ運動することを確認した。連続運動距離(Run Length)と運動速度を測定し、二種類のモータが同時にかつその特性を失わずに運動しその方向が前節で極性配向した設計通りであることを確認した。設計した結合分子である GST-GSH あるいは Streptavidin-biotin に特異的に Q-dot の局在が見られることを確認した(図 D)。バルク溶液中での同等の分子系の結合に比べ、微小管アレイ上での結合が 3-4 倍の効率で観察された(図 E)。これによりバルク溶液中で対象分子を「濃度」として認識するよりも、「個別」の分子として操作、検出することが検出効率の点からも良いことが示された。この成果は、キネシンとダイニンという極性の異なるモータタンパク質の動きを同時に利用して分子結合をリアルタイムで可視化した世界で初めての成果である。

成果2: 2.5 次元から 3 次元封入デバイスによる *in vitro* 細胞内物質輸送モデル

マイクロチャネル内でのバイオアッセイには圧力送液を利用できるが、サブマイクロスケールにスケールダウンした際、圧力損失を補って無理な圧力送液をおこなうとモータタンパク質のアッセイ系が構築できないことが知られている。このため、成果1のように構造の上部が解放したナノ「トラック」を利用して2.5次元的な制約を与えて分子系の制御をおこなってきた。これは、複数回の溶液交換を必要とするタンパク質アッセイの要求に応えながらも、ナノスケールの分子配置を可能にする効果的な構造であった。しかし *in vivo* においては細胞膜によって閉鎖された

ナノ～マイクロ空間内で細胞内物質輸送をおこなっており、*in vitro* でもその輸送モデルを再構築することが求められている。本成果では、これまでに用いてきた「ナノトラック」を利用して「ナノチャネル」化するデバイスを開発した。これにより、チャネル内の Q-dot の分布がキネシンの運動により変化することを可視化できた。また、微小管－キネシンの結合乖離モデルをベースに Q-dot 分布をモデリングすることも可能になった(図 F)。



成果3: 表面電荷密度の操作による微小管運動方向の制御

微小管が負の表面電荷を有しているため、電界中では電気泳動力が支配的に働きキネシンコート表面上の微小管がアノード方向に運動することが知られている。本研究では、微小管の表面電荷を分子設計により操作することによって、電気泳動力に差を与えることで運動方向を制御することが可能になった(図 G)。具体的には、まず微小管のマイナス端のシード部分を1.3 μm 程度に調整した上でビオチン化し、さらにプラス端方向に重合してマイナス端のみがビオチン化された微小管を得た。Streptavidin-biotin 結合を利用して、荷電分子としての DNA をマイナス端のみにラベルし、電界強度 5 kV/m のときの微小管の動きを評価した結果が図 I である。微小管のトラッキングルーチンを Matlab でプログラムし(図 H)、運動曲率を導出したところ(図 J)、設計通り DNA の長さつまり電荷量に応じて曲率が異なることが示された。並行して、マイナス端を DNA ラベルしたシード部分の電気泳動移動度を測定することで理論的に運動軌跡を導

出したところ、上記の実験結果とよく一致することがわかった。以上の成果により、ボトムアップ的に分子設計をおこなうことで微小管自体に機能を付与することができた。従来は場に存在するすべての微小管が同じ方向に動くことが常識であったが、本研究では初めて同一場において異なる運動方向を持つ微小管を創出することができた。

成果4: マイクロチャネル内におけるビーズ輸送の力学的挙動解析

マイクロチャネル内での分子輸送にモータタンパク質を利用する場合、分子系構築のための送液は圧力送液によるところが大きい。しかし、分子輸送の担体であるマイクロビーズが送液時のせん断力によってチャネル表面から剥離してしまうことが多い。そこで、分子系設計の際の指針を得るため、マイクロチャネル内におけるビーズの付着力を導出するための実験系(図 K,L)およびモデルを構築した(図 M)。得られた結果は、複数のモータタンパク質による *in vivo* での発生力とよく一致しており、*in vitro* においてもモータタンパク質の特性がよく保たれていることがわかった。

成果5: 異種モータタンパク質のパターニングによる微小管の Tug-of-war

本さがけ研究の視点の一つに「キネシンとダイニンの併用」という点がある。これらの運動性を持つタンパク質を同時に *in vitro* で利用することは凝集や失活の原因となるが、*in vivo* においてそれらは共存して細胞内物質輸送を双方向に実現するという重要な役割を担っている。そこで、本研究ではキネシンとダイニンをマイクロファブリケーション技術により特定の領域にパターニングして、その境界における微小管の振る舞いを調べた。その結果、二種類のモータをパターニングする技術を世界で始めて開発し(図 N,O)、境界にまたがって配置された微小管がキネシンとダイニンによってそれぞれ逆方向に引っ張られる tug-of-war が起こることを確認した(図 P)。これは、*in vivo* の tug-of-war 現象を *in vitro* で再現したことになり、現象に関わる分子数の計測、微小管運動速度とモータ発生力の関係などの評価に利用でき、細胞内物質輸送の理解につながることを期待される。

3. 今後の展開

研究成果をふまえて、今後の研究の展開等について記載してください。公開項目です。

今後も、トップダウンとボトムアップの相補的な分子集積システムを新たに提案していきたいと考えている。特に、課題2, 3については発展途上の課題であり今後も引き続きシステム創成に取り組む。また、課題2のような *in vivo* システムの評価のための *in vitro* モデルの製作では、今後、細胞内物質輸送の分子生物学的評価に利用することを検討する。さらに、課題5では従来の生物物理学的アプローチでは取られてこなかった新たな分子系を提案することができている。このため、マイクロ・ナノファブリケーションを用いた新たな分子系による生物物理学研究への貢献も視野に入れる。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、トップダウンのマイクロ・ナノ構造によりモータタンパク質の運動場を提供し、ボ

トムアップの分子設計によりモータタンパク質駆動の分子輸送と結合をおこなう、トップダウンとボトムアップの相補的な分子集積システムを提案してきた。当初の目標である極性配向した微小管アレイの製作、結合分子系の設計、分子輸送と結合のリアルタイム可視化を実現できた(成果1)。この成果を元に、よりトップダウン側の技術改良で細胞内物質輸送モデルを提唱したり(成果2)、逆にボトムアップ側の分子設計を取り入れることで微小管に自律的な機能を付加することに成功した(成果3)。さらに、より生物物理学的なアプローチとして微小管の Tug-of-war 解析においても、一定の成果を得られた(成果5)。以上の点から、ナノシステム MTAS の創製という提案においては、分子特異的な結合反応という一つの機能を提示することができたと考える。また、工学的なナノシステムの枠を超えて、現有の技術をより理学的なアプローチにも展開することができた点は、このさきがけ研究の枠組みの柔軟さによるものと感謝している。ただし後者についてはまだ成果がまとまっていない課題もあり、今後も引き続き検討を進めたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

トップダウン手法でマイクロ・ナノ構造を有する運動場を提供し、そこにボトムアップ的に設計改質したモータタンパク質を配置して、タンパク駆動の輸送システムを提案し、これにより、「1分子によるその場観察による計測」の可能性を拓くことを目標に研究を推進してきている。具体的には選択的にタンパク質を吸着するナノトラック内にキネシン微小管系を再構築して、2.5 次元的に制約された空間内で分子の輸送、結合現象をリアルタイムで実現し、それをチャネル内に封じ込めることで in vitro 細胞内物質輸送モデルの提案をおこなった。また、表面電荷を操作した微小管を設計することにより電界中での微小管の運動方向を制御し複数モータによる生体内物質輸送を模倣した微小管の Tug-of-war 分子系を提案した。

機械工学を専攻する研究者が運動タンパクを用いて輸送システムを作るという意欲はさきがけ研究の趣旨に沿っており、研究のねらいもまた挑戦的である。様々な技術的工夫によって、ある程度制御された運動システムが得られたものの、その成果は、残念ながら個別的な性格をもつ現象が多く、研究者が目指すところの「MicroTAS における従来の統計的な分子の取扱いから分子レベルでの分子操作、分離、結合などの各機能をオンチップで実現」というレベルまで達成されたとは言い難い。しかしながら、擬似的に In vivo 空間を実現することで、細胞内物質輸送を分子レベルで制御するモデルは具体的に提案できたものと考えられ、この技術は、将来にわたって生命科学・医学・創薬分野においてユニークな技術として展開される可能性もある。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Nakahara, N. Isozaki, S. Ando, N. K. Kamisetty, H. Shintaku, H. Kotera, R. Yokokawa*, "Fabrication of a perfusable glass microfluidic channel for microtubule manipulation using an electric field," 電気学会E部門誌, Accepted, 2013.
2. N. K. Kamisetty, J. Ikuta, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Microtubule Motility Powered by

Dual Motor Protein System and Their Electrical Docking," <i>Asian J. Chem.</i> , 25, pp. S308–S310, 2013.
3. K. Fujimoto, M. Kitamura, M. Yokokawa, I. Kanno, H. Kotera, R. Yokokawa*, "Colocalization of Quantum Dots by Reactive Molecules Carried by Motor Proteins on Polarized Microtubule Arrays," <i>ACS Nano</i> , 7, 447–455, 2013.
4. M. C. Tarhan, Y. Orazov, R. Yokokawa, S. L. Karsten, H. Fujita*, "Biosensing MAPs as "roadblocks": kinesin-based functional analysis of tau protein isoforms and mutants using suspended microtubules (sMT)," <i>Lab Chip</i> , 13, 3217–3224, 2013.
5. R. Yokokawa, Y. Sakai, A. Okonogi, I. Kanno, and H. Kotera, "Measuring the Force of Adhesion between Multiple Kinesins and a Microtubule Using the Fluid Force Produced by Microfluidic Flow," <i>Microfluidics and Nanofluidics</i> , vol. 11, pp. 519–527, 2011.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

発 明 者: 横川 隆司、藤田博之、Tarhan Mehmet Cagatay、Stanislav L. Karsten

発明の名称: Method of Detecting Protein and Detection Device

出 願 人: 生産技術研究奨励会

出 願 日: 2013/6/3(非公開希望)

出 願 番 号: 61/492,832(米国出願)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[1] K. Fujimoto, H. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Transition of Q-dot Distribution on Microtubule Array Enclosed by PDMS Sealing for Axonal Transport Model," *The 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2014)*, San Francisco, USA, Jan. 25–30, 2014. (Poster)

[2] S. P. Subramanian, M. C. Tarhan, S. L. Karsten, H. Fujita, H. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Detection of Mutations in The Binding Domain of Tau Protein by Kinesin-Microtubule Gliding Assay," *The 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2014)*, San Francisco, USA, Jan. 25–30, 2014. (Poster)

[3] M. C. Tarhan, Y. Orazov, R. Yokokawa, S. L. Karsten, and H. Fujita, "A Comprehensive Study on Detecting Tau Isoforms and Mutations Using Kinesin Motility Assay and Suspended Microtubules," *The 43rd annual meeting of the Society for Neuroscience*, pp. 394.09/NNN36, San Diego, USA, 2013/11/9–13, 2013. (Poster)

[4] J. Ikuta, N. K. Kamisetty, H. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Microtubule Gliding at the Boundary of Kinesin and Dynein Patterned Surface," *17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2013)*, pp. 1454–1456, Freiburg, Germany, Oct. 27–31, 2013. (Poster)

[5] T. Nakahara, N. Isozaki, S. Ando, N. K. Kamisetty, H. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Microtubule Manipulation by an Electric Field in a Fused Silica Channel," *17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2013)*, pp. 161–163, Freiburg, Germany, Oct. 27–31, 2013. (Poster)

- [6] N. K. Kamisetty, J. Ikuta, S. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Manipulation of Microtubules Motility Using Electrical Field on Kinesin/Dynein Coated Surfaces," *17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2013)*, pp. 811–813, Freiburg, Germany, Oct. 27–31, 2013. (Poster)
- [7] N. Isozaki, T. Nakahara, S. Ando, N. K. Kamisetty, H. Shintaku, H. Kotera, E. Meyhöfer, and R. Yokokawa, "The Influence of Molecular Charges on Microtubule Curvatures in an Electrical Field," *The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS2013)*, pp. 2126–2129, Barcelona, Spain, Jun. 16–20, 2013. (Poster)
- [8] K. Fujimoto, M. Kitamura, M. Yokokawa, H. Shintaku, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Manipulation and Observation of Binding of Molecules Driven by Motor Proteins," *The 6th IEEE International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering (NANOMED2012)*, pp. 66–69, Bangkok, Thailand, Nov. 04–07, 2012. (Oral)
- [9] K. Fujimoto, M. Kitamura, M. Yokokawa, H. Kotera, and R. Yokokawa, "Colocalization of Q-Dots Carried by Motor Proteins on Microtubule Array in Nanotracks," *16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2012)*, pp. 22–25, Okinawa, Japan, Oct. 28–Nov. 1, 2012. (Oral)
- [10] R. Yokokawa, M. Kitamura, M. Yokokawa, I. Kanno, and H. Kotera, "Parallel Microtubule Array with Defined Polarity by Nanotracks and Selective Microtubule Immobilization," *2011 MRS Spring Meeting and Exhibit*, pp. AA5.1, San Francisco, USA, Apr. 25–29, 2011. (Poster)
- [11] R. Yokokawa, M. Kitamura, M. Yokokawa, I. Kanno, and H. Kotera, "Experimental and Numerical Analysis of Polar Oriented Microtubule Array in Nanotracks," *8th Annual Conference on Foundations of Nanoscience (FNANO2011)*, pp. 44–45, Snowbird, USA, Apr. 11–15, 2011. (Poster)
- [12] R. Yokokawa, Y. Sakai, A. Okonogi, I. Kanno, and H. Kotera, "Number of Kinesin Molecules Involved in a Bead Transport Measured by Microfluidics and Mechanical Modeling," *The 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2011)*, pp. 1365–1368, Cancun, Mexico, Jan. 23–27, 2011. (Poster)
- [13] M. Yokokawa, K. Fujimoto, M. Kitamura, R. Yokokawa, and H. Kotera, "Dual Q-Dot Transport on Microtubule Array with Polarity Defined by Nanotracks and Microtubule Motility Control," *The 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2011)*, pp. 1349–1352, Cancun, Mexico, Jan. 23–27, 2011. (Poster)
- [14] H. Kotake, R. Yokokawa, I. Kanno, and H. Kotera, "Selective Kinesin and Dynein Immobilization and Electrical Microtubule Manipulation for Bidirectional Microtubule Motility," *The 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2011)*, pp. 1373–1376, Cancun, Mexico, Jan. 23–27, 2011. (Poster)
- [15] R. Yokokawa, Y. Sakai, A. Okonogi, I. Kanno, and H. Kotera, "Force Measurement and Modeling for Motor Proteins between Microsphere and Microfluidic Channel Surface," *14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2010)*, pp. 372–374, Groningen, The Netherlands, Oct. 3–7, 2010. (Poster)

[16] Y. Sakai, R. Yokokawa, A. Okonogi, and H. Kotera, "Adhesion Force Measurement of Protein-Coated Microspheres Using Shear Stress in a Microfluidic Channel," *The 5th Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT2010)*, pp. 101, Perth, Australia, Jul. 6-9, 2010. (Poster)

[17] M. Kitamura, R. Yokokawa, and H. Kotera, "Parallel Microtubule Array with Defined Polarity and Selective Microtubule Immobilization in Nanochannels," *20th Annual ASME Conference on Information Storage and Processing Systems (ISPS2010)*, pp. MI-B5, Santa Clara, USA, Jun. 14-15, 2010. (Oral)

[18] K. Wada, M. C. Tarhan, C. Bottier, D. Collard, H. Fujita, and R. Yokokawa, "Fabrication and Characterization of Multiple Nanowires Using Microtubule Structures," *The 15th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS2009)*, pp. 1337-1340, Denver, USA, Jun. 21-25, 2009. (Poster)

<受賞>

2011 年 9 月 27 日

電気学会センサ・マイクロマシン部門主催 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 奨励賞

2012(平成24)年 11 月 7 日

Best Student Paper Finalist, The 6th IEEE International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering (IEEE-NANOMED 2012).

2013 年 6 月 21 日

Outstanding Poster Presentation Award Finalist, The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS2013).

研究報告書

「ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 上野 貢生

1. 研究のねらい

近年、光と電波の境界領域にある遠赤外光やテラヘルツ波が、計測技術や超高速通信などの産業技術として注目されている。テラヘルツ波技術の開発においては、テラヘルツ波の発生と検出技術の開発が重要な課題だが、特に検出技術に関しては確固たるデバイスの確立には至っていない。したがって、分光機能を有する小型で高感度な遠赤外波長域あるいはテラヘルツ帯域のカメラの開発(カラーCCD に対応)は、分子の指紋領域である赤外波長域のイメージング技術や空港などでの X 線に代わる低侵襲なセキュリティ検査としての応用もあることから開発が強く求められている。本研究者は、高度微細加工技術により作製したプラズモン共鳴を示す金属ナノチェーン構造が、赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集する光アンテナとして優れていることを明らかにした(特開 2008-006575、2009-056574 など関連特許 14 件)。しかし、アンテナで捕集したエネルギーの低い遠赤外光やテラヘルツ光を電気シグナルに変換して検出する(光電変換)方法がまだ見出されておらず、小型で高感度な赤外・テラヘルツ検出器の創出には至っていない。そこで、本研究では、遠赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集し、ナノメートルの空間領域に閉じ込めることが可能なナノギャップを有する金ナノチェーン構造を作製し、ナノギャップ金属構造が示す入射光電場強度の $\sim 10^5$ 倍に及ぶ光電場増強によって生じる急峻な電場勾配を利用して、プラズモン放射圧による局所的な高分子ゲルの体積相転移を誘起し、赤外・テラヘルツ光を検出する従来には無い全く新しい原理で動作する光ナノシステムを構築することを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

国防やバイオイメージング分野において分光機能を有する手のひらサイズの赤外・テラヘルツカメラの開発が求められている。しかし、エネルギーの小さいこれらの光を検出するためには半導体のバンドギャップを利用することもできず、従来には無い全く新しい原理で動作する光センサーの開発が必要である。本研究では、波長の長い赤外・テラヘルツ光をナノメートルの領域に局在させることが可能な光アンテナを開発し、急峻な光の電場勾配に基づいて光の放射圧を発生させ、高分子ゲルの体積相転移を誘起することに成功した。これにより、光エネルギーを機械的なエネルギーに変換して検出する新規光ナノシステムが創発された。

(2) 詳細

研究テーマ A「遠赤外・テラヘルツ帯域に共鳴を有する光アンテナ構造の作製と分光特性」

赤外波長域に局在表面プラズモン共鳴を有する金ナノチェーン構造の分光特性を明らかにした。シリコン基板上に電子線リソグラフィ／リフトオフにより、数 nm～20 nm(自在に制御)のボトルネック幅を有する金ナノチェーン構造を作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、構造設計の最適化を導出した。チェーン状に構造を作製することにより双極子プラズモン共鳴バンドのみを選択的に励起することが可能であり、波長選択性の高い赤外・テラヘルツ帯域のアンテナとなる。本研究では、さまざまな形状(円、三角、四角(正方形)、菱型)やサイズを有する金ナノチェーン構造、あるいは様々なボトルネック幅を有する構造を作製し、それらの光学特性に

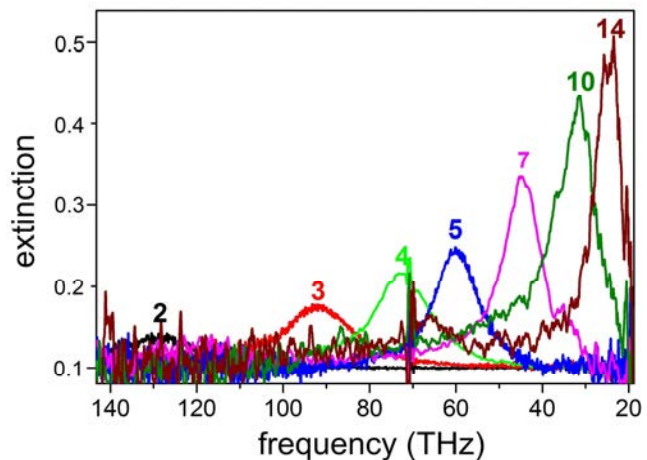


図 1 シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトル

ついて検討したところ、20 THz から 200 THz 領域において任意にプラズモンの共鳴周波数(半値幅:6 THz(共鳴周波数 20 THz 時))を制御することが可能であること、さらにナノブロック構造の形状やボトルネック幅制御に基づく構造設計の最適化を導出することに成功した。図 1 に、シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造(正方形型、100 nm × 100 nm × 30 nm, ボトルネック幅 10 nm)のプラズモン共鳴スペクトルを示す。本実験では、透過スペクトルで実験結果を議論するため、遠赤外領域で光学窓の広いシリコン基板を用いた。測定されたプラズモン共鳴バンドは、金ナノチェーン構造のブロック数の増加に伴い、ピーク強度の増大(ピーク幅の減少)とピーク波長の低周波数シフトが観測された。

図 1 の測定結果は、フーリエ変換赤外分光測定装置により測定された結果だが、2013 年度にカナダのケベック大学との共同研究により、テラヘルツ時間領域分光法を用いることによって図 2 に示すように 1.1 THz ～ 1.2 THz に共鳴を有する光アンテナ構造(長さ 44 μm)の分光特性を明らかにすることにも成功している。

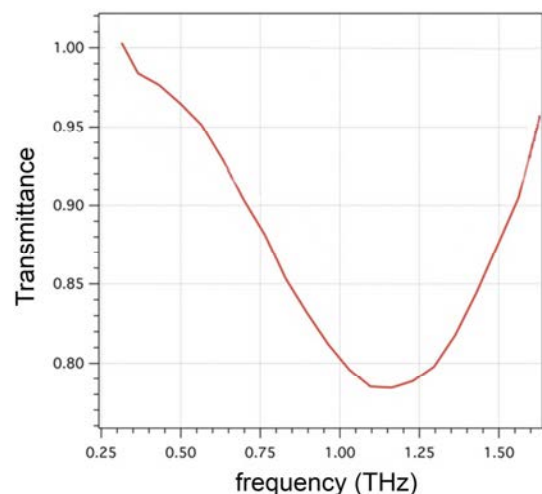


図 2 テラヘルツ帯域における光アンテナ構造の透過スペクトル

研究テーマ B「遠赤外光放射圧によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移」

シリコン基板(ノドープ)上に、電子ビームリソグラフィ／リフトオフにより、波長 10.6 μm (124 meV)に局在表面プラズモン共鳴を示すナノギャップ金チェーン構造(ギャップ幅: 6 nm)を作製した。温度では体積相転移が誘起されないポリアクリルアミドゲルを基板上に配置し、波長 10.6 μm の炭酸ガスレーザーを任意の強度照射し、プラズモン放射圧によるポリアクリルア

ミドゲルの体積相転移を誘起した。なお、体積相転移の検出は、屈折率変化に基づくプローブ光(波長 550 nm、強度 $\sim$ nW)の反射率変化により行った。

図 3(a)に、作製したナノギャップ金チェーン構造の電子顕微鏡写真を示す。ナノギャップ金チェーン構造は、一辺 100 nm の金ナノブロック構造(厚さ 30 nm)をそれぞれ 10 nm オーバーラップさせて 12 個連結した 2 つの金ナノチェーン構造を 6 nm の構造間距離を有して配置した構造となっている。特筆すべき点は、6 nm のナノギャップ領域において 40,000 倍におよぶ光電場増強が誘起されていることが Maxwell 方程式を用いた時間領域差分法によるシミュレーション結果から見積もられた点である。光の放射圧は、勾配力と散乱力に依存し、勾配力は電場強度とその勾配に大きく依存するため、光電場強度が高く、ナノメートルの空間であるナノギャップ金チェーン構造に光を閉じ込めることにより、波長の長い遠赤外光照射においても、強い放射圧が働くことが予想される。実際に、図 3(b)のプローブ光反射率のレーザー光強度依存性に示すように、入射光偏光がチェーン構造に垂直で波長 $10.6\ \mu\text{m}$ の遠赤外光照射ではプラズモンが励起されない条件では、ポリアクリルアミドの体積相転移は誘起されないのに対して、入射光偏光が水平な条件では、顕著に高分子ゲルの体積相転移が観測された。また、同じ波長域にプラズモン共鳴を示すナノギャップを有さない金ナノチェーン構造を作製し、同様の実験を行った結果、明確なナノギャップの効果が存在することを明らかにした。

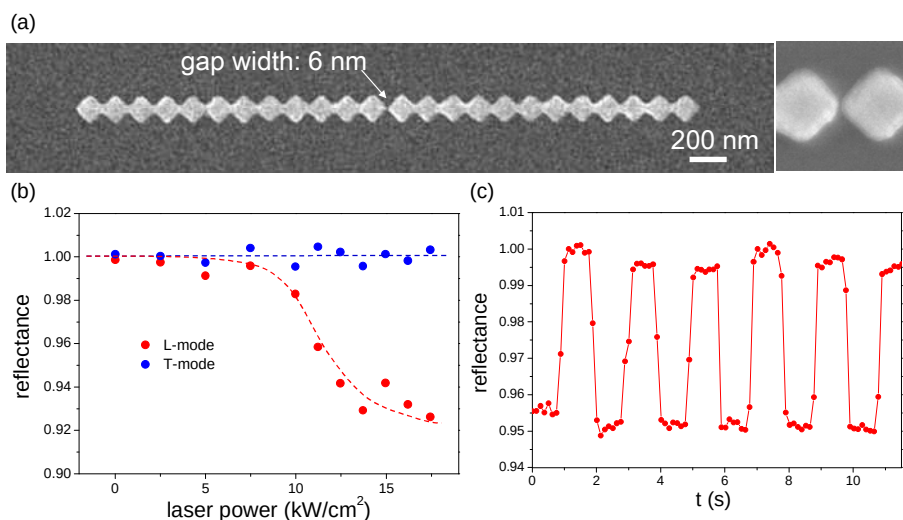


図 3(a) 一辺 100 nm の金ナノブロック構造(厚さ 30 nm)をそれぞれ 10 nm オーバーラップさせて 12 個連結した 2 つの金ナノチェーン構造を 6 nm の構造間距離を有して配置した構造の走査型電子顕微鏡写真、(b) プローブ光反射率のレーザーパワー依存性(入射光偏光がチェーン構造に対して平行(L-mode)、入射光偏光がチェーン構造に対して垂直(T-mode)、レーザーの On-Off に応答するプローブ光反射率の時間変化

これらの結果は、遠赤外光によるポリアクリルアミドの体積相転移と遠赤外光によるオプティカルトラップを世界で初めて実証することに成功したと言え、当該研究分野に与えるインパクトは計り知れない。なお、光照射による高分子ゲルの相転移は田中豊一博士の Nature 1990(可視光照射による温度上昇)、三澤弘明博士の Nature 2000(近赤外レーザーの集光照射による放射圧)、堀江一之博士の Colloids Surf. B 2007(アゾベンゼンの光異性化を利用などがある

が、温度に応答しないポリアクリルアミドゲル(光の放射圧を使用しなければ誘起されない)、且つ遠赤外光照射によるゲルの体積相転移(しかも、遠赤外光による放射圧誘起は初)は世界にさがけて得られた結果であると言える。

また、本研究では、ノドープのシリコン基板上に波長 $10.6 \mu\text{m}$ (28.3 THz)に共鳴を有するナノギャップ金チェーン構造を配置することによって初めてポリアクリルアミドゲルの体積相転移を光、しかもエネルギーの低い遠赤外・テラヘルツ光で誘起することに成功した。これは、局在表面プラズモンによって誘起される光の放射圧が原因であると考えられる。つまり、光の放射圧が、ゲルの浸透圧と同等の力になった場合に、ゲル中の親水・疎水のバランスが崩れて高分子の網目構造から水が脱水和したものと考察される。本研究では同様の実験を重水中で波長 785 nm のレーザーでも行い(プラズモン共鳴も 785 nm に共鳴する構造を使用)、溶媒の光吸収によって温度が発生しない条件でもほぼ同様の実験結果が得られること、そしてポリアクリルアミドゲルを 95°C まで加熱しても体積相転移は誘起されないことを確認しており、光の放射圧によって本現象が誘起されていることは疑う余地はない。また、ドープしたシリコン基板を用いた場合はポリアクリルアミドゲルの体積相転移は観測されなかった。このことは、ナノギャップに局在した光電場が導電性基板を用いると伝播して局在性を失い、強い放射圧が得られなくなったと考察できる。

研究テーマ C「遠赤外・テラヘルツイメージングカメラの創発」

既存の CCD カメラに開発した赤外・テラヘルツ光を集めて強める素子を組み込むことにより、三波長(周波数帯)に対応した赤外・テラヘルツ帯域のイメージングカメラの開発をデモンストレーションした。通常、赤外・テラヘルツ光などの波長の長い電磁波はエネルギーが小さく、これまで光-エネルギー変換は困難であったが、ナノメートルの間隙にテラヘルツ光を集めて

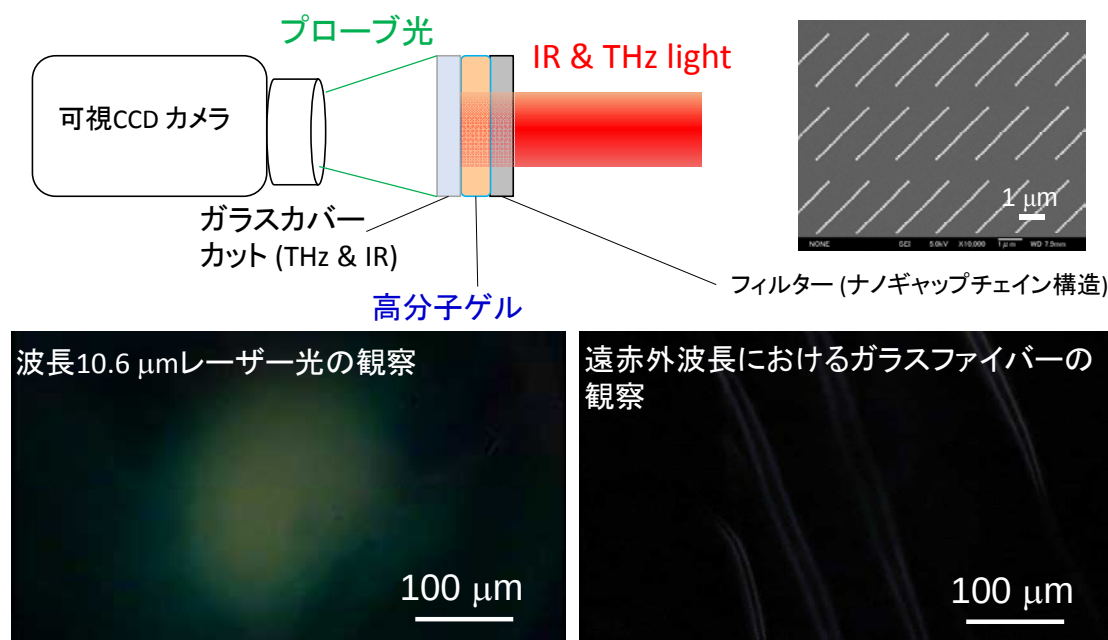


図 4 (a)赤外・テラヘルツ CCD カメラの概念図とナノギャップ金チェーン構造の電子顕微鏡写真、(b) 波長 $10.6 \mu\text{m}$ レーザー光のビームプロファイルの観察、(c) ガラスファイバーの観察
強めることにより、赤外・テラヘルツ光を機械的なエネルギーに変換することが可能になる。こ

の原理を利用して、図 4(a)に示すようにシリコン基板上に作製したナノギャップ金チェーン構造（波長 $10.6 \mu\text{m}$ に共鳴）上にポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル-アクリル酸ナトリウム共重合ゲルを配置し、カバーガラスを被せて封止した素子を市販の CCD カメラに設置した赤外・テラヘルツカメラのプロトタイプを構築した。光が照射されると高分子ゲルの体積相転移が誘起され、屈折率変化に基づいてプローブ光（可視光）の反射率変化が生じる。したがって、図 4(b)に示すように波長 $10.6 \mu\text{m}$ のレーザー光のビームプロファイルを観察することが可能である。そこで、カメラの前に4本のガラスファイバー（ガラスは波長 $10.6 \mu\text{m}$ の光を吸収）を配置し、構築したカメラを用いて観察を行ったところ、図 4(c)に示すように、波長 $10.6 \mu\text{m}$ の光を用いて回折限界ぎりぎりの細さのガラスファイバーを観察することに成功した。本結果から、ナノギャップ金チェーン構造のナノギャップで誘起される急峻な電場勾配に基づいて生じる光の放射圧により、高分子ゲルがエネルギーの低い赤外・テラヘルツ光で誘起されるという新しい光機能を見出すことに成功し、その機能を用いて赤外・テラヘルツ帯域の CCD カメラを創出することが可能であることを明らかにした。

一方、遠赤外・テラヘルツ帯域におけるセンサーやカメラを構築するためには、ある程度高速に応答しなければならない。ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合ゲルは温度上昇によっても影響を受けるだけでなく、体積相転移が誘起された場合はドミノ倒しのように相転移が周囲に伝搬するため、応答性が低い。一方、ポリアクリルアミドゲルは光の放射圧にのみ応答することから、金ナノチェーン構造の近傍、ナノメートルの領域にのみ相転移が誘起される。したがって、高速に応答することが期待される。実際に、図 3(c)のレーザー On-Off に応答するプローブ光反射率の時間依存性に示すように、ポリアクリルアミドゲルではレーザーの On-Off に対してビデオレート程度で応答することが明らかになった。

また、遠赤外・テラヘルツ帯域において波長選択制が高いセンサーの構築を実証するために、さまざまなチェーン数の金ナノチェーン構造を作製し、センサーの波長選択制を検討した。チェーン数を多くした場合、チェーンの長さが長くなるために、図 5(a)に示すようにプラズモンの共鳴波長が長波長シフトする。実際に極大波長を図 5(b)上段にプロットしたところ、共鳴波長はチェーン数に対してほぼ直線的に長波長シフトすることが明らかになった。重要な点は、図 5(b)下段に示したプローブ光反射率のブロック数依存性で、プラズモン共鳴波長がレーザー波

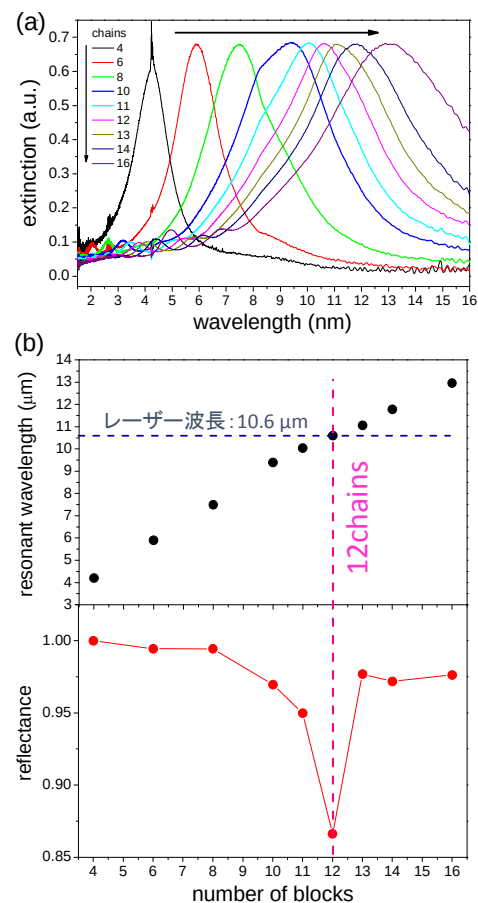


図 5 (a) さまざまなチェーン数の金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトル、(b) 共鳴極大波長のブロック数依存性、およびプローブ光反射率のブロック数依存性

長とよく一致した 12 個連結したナノギャップチェーン構造において反射率が顕著に減少しており、波長選択制が高いことが明らかになった。

3. 今後の展開

本研究において明らかにした遠赤外・テラヘルツ光によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移誘起という新しい光機能と、本原理に基づいて市販の可視 CCD カメラにより遠赤外・テラヘルツ光をイメージングする技術の創発を組み合わせることにより構築する光ナノシステムを最適化し、室温で高速に動作する赤外バイオイメージングカメラ、およびセキュリティーカメラの開発を目指す。特に、企業と共同で赤外・テラヘルツ帯域の手のひらサイズの分光機能付き多波長カメラを開発することを目標とする。

4. 評価

(1) 自己評価

研究開始当初は、高分子ゲルを用いて赤外・テラヘルツ帯域の光センサーを構築することだけに着目した単なる応用研究の様相が強かったが、センサーとして時間応答性や波長選択制などを追及していく過程で、当初予定していなかった光によりポリアクリルアミドゲルの体積相転移が誘起されることを初めて明らかにすることに成功した。また、研究提案書に提案したとおり、ナノギャップ中に遠赤外・テラヘルツ光を局在化させると急峻な光の電場勾配が生じ、オプティカルトラッピングが誘起されることを世界にさがけて明らかにすることに成功したこと、そして、カナダの研究グループと共同でテラヘルツ帯域の光アンテナ構造の分光特性についても明らかにしたことにより、提案書の研究項目をすべて達成することに成功した。さらに、本原理を利用して赤外・テラヘルツ帯域のカメラを市販の可視 CCD カメラを用いて構築できることを明らかにし、基礎・応用の両面において当初の研究計画を凌駕した研究成果を上げること成功したことも含めて、高い自己評価とする。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究は、**A** 遠赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集し、ナノメートルの空間領域に閉じ込めることが可能なナノギャップを有する金ナノチェーンを作製し、**B** このナノギャップ金属構造がもたらす入射光電場強度の $\sim 10^6$ 倍に及ぶ光電場増強によって生じる急峻な電場勾配を利用して、プラズモン放射圧によって局所的な高分子ゲルの体積相転移を誘起し、**C** 赤外・テラヘルツ光を検出する新しい原理で動作する光ナノシステムを構築することを目的としている。**A** では、シリコン基板上に電子線リソグラフィ/リフトオフにより、数 nm $\sim$ 20 nm のボトルネック幅を有する金ナノチェーンを作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、赤外波長域に局在表面プラズモン共鳴を有する金ナノチェーンの分光特性を明らかにした。**B** では、プラズモンが励起されない条件では、ポリアクリルアミドの体積相転移は誘起されないのに対して、遠赤外光照射でプラズモンが励起される条件では、高分子ゲルの体積相転移が観測されることを見出した。

遠赤外・テラヘルツ光によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移誘起原理に基づいてCで遠赤外・テラヘルツ光をイメージングする技術により光ナノシステムの開発を試みた。これらの成果は、他の追従を許さない極めて高い研究水準であり、特許出願の成果とともに高く評価される。プラズモンでゲルの体積収縮が起こることそれ自身特異で興味深い現象であるが、その原因については光圧力によるというものの、機構はまだ十分解明されたとは言えず今後の成果を待ちたい。今後、室温で高速に動作する赤外バイオイメージングカメラおよびセキュリティーカメラ等開発をも目指すということであり、その応用成果も期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy, *Light: Science & Applications*, 2013, 2, e118.
 2. Y. Teng, K. Ueno, X. Shi, D. Aoyo, J. Qiu, H. Misawa, Surface plasmon-enhanced molecular fluorescence induced by gold nanostructures, *Ann. der Physik*, 2012, 524, 11, 733-740.
 3. B. Wu, K. Ueno, Y. Yokota, K. Sun, H. Zeng, H. Misawa, Enhancement of a two-photon-induced reaction in solution using light-harvesting gold nanodimer structures, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1443-1447.
 4. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, Near-infrared plasmon-assisted water oxidation, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1248-1252.
 5. K. Ueno, S. Takabatake, K. Onishi, H. Itoh, Y. Nishijima, H. Misawa, Homogeneous nano-patterning using plasmon assisted photolithography, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 1, 011107-1-3.
- その他 26 報

(2)特許出願

研究期間累積件数:4 件

1.

発 明 者: 上野貢生、三澤弘明

発明の名称: フォトレジストパターンの作成方法

出 願 人: 北海道大学

出 願 日: 2012/8/6

出 願 番 号: 2012-503013

2.

発 明 者: 三澤弘明、上野貢生、小竹勇己

発明の名称: 光電変換装置及び光電変換装置の製造方法

出 願 人: 北海道大学

出 願 日: 2012/9/6 (非公開希望)

出 願 番 号 : 2012-196315

3.

発明者: 三澤弘明、上野貢生、小竹勇己
発明の名称: 光電変換装置及び光電変換装置の製造方法
出願人: 北海道大学
出願日: 2013/3/5 (非公開希望)
出願番号: 2013-042858

4.

発明者: 三澤弘明、上野貢生、Yuqing Zhong
発明の名称: 水素発生装置及び水素発生方法
出願人: 北海道大学
出願日: 2013/3/5 (非公開希望)
出願番号: 2013-042860

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- | |
|--|
| 1. K. Ueno, Surface plasmon-assisted nanolithography with nanometric accuracy, SPIE Photonic West 2012, 8243-15, The Moscone Center San Francisco, USA, January (2012).
この他招待講演(国際): 14 件(国内): 19 件 |
| 2. 上野貢生、伊藤弘子、中野和佳子、野澤翔、三澤弘明、ナノギャップ金チェーン構造を用いた遠赤外光照射によるプラズモン放射圧の誘起、2013 年光化学討論会、3B05、愛媛大学、9 月(2013). |
| 3. 上野 貢生, 制御された金属ナノ構造による光増強場の創製と化学反応への応用、第 60 回日本化学会進歩賞、受賞日 2011 年 3 月 27 日. その他受賞: 1 件 |
| 4. K. Ueno, H. Misawa, Strong photon-molecule coupling fields for chemical reactions, Photochemistry, 39, 228-255 (2011). その他出版物(国際): 4 件 |
| 5. 上野 貢生, 三澤 弘明、プラズモニクスと光化学反応、応用物理, 80, 766-771 (2011). その他出版物(国内): 12 件 |
| 6. 上野 貢生、数ナノメートルの加工分解能を有する光リソグラフィ技術の開発に成功、日刊工業新聞、マイナビニュース他多数、2011 年 8 月 29 日 その他の発表: 4 件 |
| 7. プレスリリース 北海道大学 (2011 年 8 月)
「数ナノメートルの加工分解能を有する光リソグラフィ技術の開発に成功」 |

研 究 報 告 書

「ナノ半導体配列構造を用いた情報処理機能創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 小寺 哲夫

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、スピン間相互作用によるコヒーレンスを利用して、情報処理機能を創発する新原理デバイスの実現を行うことにある。自然界にありふれた非磁性のシリコンという素材を利用し、高度な微細加工技術を駆使することで、人工原子やスピン量子ビットの実現を目指す。量子ドット構造を用いた電子スピン量子ビットは長いコヒーレンス時間を有するため注目を集めているが、GaAs 等の化合物半導体中では、核スピンとの超微細相互作用による電子スピンのデコヒーレンスが避けられないという問題がある。シリコン系で電子スピン量子ビットが実現されれば、95%のシリコン同位体が核スピンを持たないため、超微細相互作用の影響が小さくなり、長い電子スピンコヒーレンス時間が期待される。また、シリコン量子ドット作製には、既存のシリコンテクノロジーを適用することができ、スピン量子ビットの集積化に有利な系である。

本研究では、ナノシリコン配列構造中のスピン間相互作用により情報処理機能を創発することを目指す。具体的には、次の4つの(A)から(D)をねらいとする。まず(A)ナノシリコン中に電子スピンを1つ1つ制御して閉じ込める技術を開発する。この研究においては、電子数ただ1つの変化を高感度に読み出すための電荷検出技術の開発も行う。(B)2つ配列させたナノシリコンにおいて、電子スピンの性質により電流が流れなくなるスピン閉塞現象を実現する。さらに、スピン緩和要因についての物理の解明も行う。(C)複数配列させたナノ半導体に電子を閉じ込め、その状態を量子ドット電荷検出計により読み出す。この研究においては、2つ配列させたナノシリコン構造だけではなく、正三角形状に配列させたナノシリコン構造の作製も行う。その構造中での電子配置を制御し、フラストレート状態を実現することも目指す。(D)外部からナノシリコン中の電子スピンを回転させる機構を作りこみ、電圧パルスや高周波により制御する。これにより、量子情報処理に必要な操作を実現する。(A)から(D)を実現することで、スピンを利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術を開発し、その物理を解明する。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、ナノシリコン配列構造中のスピン間相互作用を利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術の開発、関連物理の解明を達成した。具体的には、上述の研究のねらいに対応した研究テーマにおいて成果を得ることができた。研究テーマ A では、シリコン量子ドット構造中の単一電子状態の実現と電荷検出技術の開発を行った。電子数ただ1つの変化を高感度に読み出すための電荷検出技術の開発に成功し、量子情報素子以外にも高感度センサーとして応用可能な技術を得ることができた。研究テーマ B では、制御性に優

れたシリコン量子ドットを作製し、低磁場下での電子輸送特性評価を行うことで、スピンの依存する電気伝導特性を得た。本研究により、非磁性のシリコンを用いたナノ半導体配列構造において、スピン現象を発現させたことを意味しており、電子スピン量子ビットに向けた重要な進展を達成した。また、スピン閉塞時の漏れ電流の磁場依存性を調べることで、スピン軌道相互作用によるスピン緩和が起きていることを明らかにした。研究テーマ C では、多重シリコン量子ドット構造を実現し、電荷検出技術を応用することで、各量子ドット内の電子数変化の検出を達成した。また、正三角形に配列させたシリコン3重量子ドット構造の作製に成功し、その構造中での電子配置を制御し、フラストレート状態に近い状態を実現することができた。実験・シミュレーションの両面から研究を進めることができた。研究テーマ D では、シリコン量子ドット中の電子スピンを回転させる機構としてマイクロマグネットを作りこんだ構造を実現した。また、電圧パルスやマイクロ波領域の高周波に対する応答を得ることができた。研究テーマ A から D により、スピンを利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術を開発し、その物理を解明することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「シリコン量子ドット中の単一電子状態の実現と電荷検出技術の開発」

本研究では、並列に静電結合したシリコン量子ドットの作製を行い、スピン状態の読み出しに必要となる電荷検出技術の開発と少数電子状態の実現に成功した。

用いた素子は、エッチングと酸化により作製した並列静電結合シリコン量子ドットである(図1(a))。図の上側の量子ドットを QD、下側の量子ドットを SET とする。シリコン量子ドット構造の上部には絶縁膜を介してトップゲート(TG)が形成されており、MOS(Metal-Oxide-Semiconductor)構造となっている。TG は非ドープのシリコン層にキャリアを誘起するために用いられる。

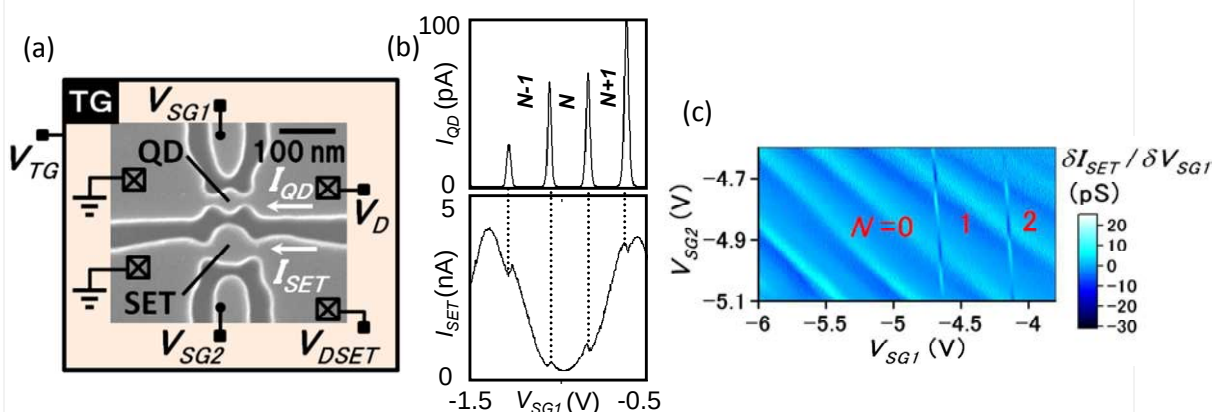


図1. (a) 並列静電結合シリコン量子ドットの電子顕微鏡写真。(b) 同時に測定した各量子ドットの伝導特性。(c) 2つのゲート電圧(V_{SG1} と V_{SG2})を変化させながら、 I_{SET} を測定した伝導特性。少数電子状態を実現した。

4.2 Kにおいて、サイドゲート電圧 V_{SG1} を掃引して、各量子ドットに流れる電流 I_{QD} , I_{SET} を同時に測定した結果を図1(b)に示す。 I_{SET} には、幅の広いクーロンピークと、それに重畳した複数のキंकが観測された。点線で示すように、キंकは I_{QD} のクーロンピークの位置に対応している。クーロンピークを1つまたぐと、その量子ドット内の電子数は1つ変化する。従って、 I_{SET} に見ら

れるキंकは、QD 内の電子数が1つ変化することで、QD と SET の間に働く静電相互作用が変化したことを反映している。これにより、QD 内の電子数変化を SET の電流により検出する、電荷検出技術の開発に成功した。

さらに、 V_{SG1} と V_{SG2} を変化させながら、 I_{SET} を測定した結果を図 1(c) に示す。ここでも幅の広いクーロンピークと、それに重畳した複数のキंकが観測されており、 V_{SG2} の変化に応じて系統的にキंकの位置が変化している。 V_{SG1} の値がある負電圧 ($V_{SG1} \sim -4.7\text{V}$) 以下ではキंकが見られず、この領域では、QD 内の電子数が一定、すなわち 0 になっていることがわかる。図 1(c) に示すように、QD 内の電子数 N を 0 から 1 つ 1 つ制御することに成功した。

本研究により、シリコン量子ドットにおいて少数電子領域を実現し、近傍に配置したシリコン量子ドット電荷検出計により少数電子状態の読み出しに成功した。[参考文献 1-3]

研究テーマ B「シリコン 2 重量子ドットにおけるスピン依存トンネルの実現」

本研究では、制御性に優れたシリコン量子ドットを作製し、低磁場下での電子輸送特性評価を行うことで、スピンに依存する電気伝導特性を得た。本研究により、非磁性のシリコンを用いたナノ半導体配列構造において、スピン現象を発現させたことを意味しており、電子スピン量子ビットに向けた重要な進展を達成した。

本研究で用いた素子の模式図を図 2(a) に、電子線顕微鏡写真を図 2(b) に示す。エッチングにより量子ドット構造と複数のサイドゲート (C, L, R 等) を作製し、その上部にポリシリコンのトップゲート (TG) を形成した構造となっている。ソース (S) -ドレイン (D) 間のワイヤ領域に 3 箇所の狭窄領域をパターニングすることで 2 重量子ドットを形成した。図 2(b) の電子線顕微鏡写真に量子ドットの位置を模式的に点線の楕円で示している。電子線リソグラフィ条件、酸化条件、エッチング条件、酸化膜堆積条件等の最適化を行い、制御性に優れた素子を作製した。

素子の電気伝導特性を測定すると、直列結合 2 重量子ドットに特有の電荷安定状態図が得られた。すなわち、三角形の電荷三重重点 (電流が流れる領域) が、ハニカム状に現れた。図 3 はある電荷三重重点を詳細に調べた結果である。(a) はソースドレ

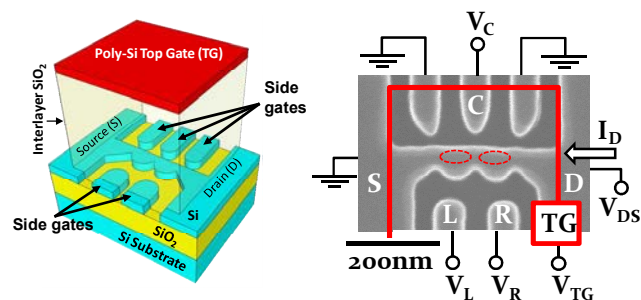


図2 (a) 素子の模式図。ポリシリコンのトップゲート (TG) を有する。(b) 素子の電子線顕微鏡写真。

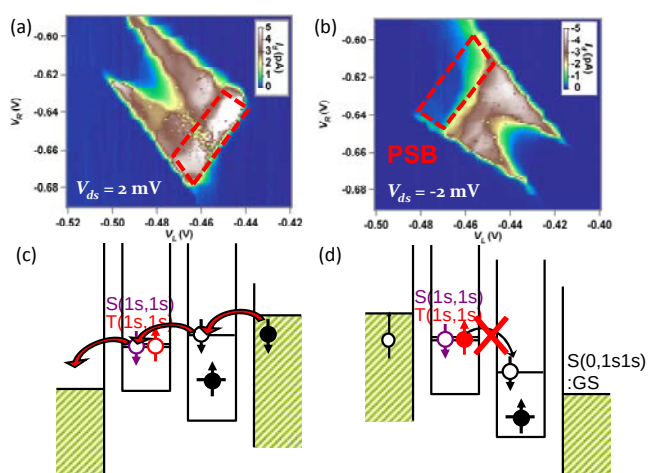


図3 2つのゲート電圧に対する電流値の依存性。(a) は $V_{ds}=2\text{mV}$ 、(b) は $V_{ds}=-2\text{mV}$ 。(b) ではパウリの排他律に起因するスピン依存トンネルが起きている。

イン間電圧 V_{ds} が 2mV, (b)は-2mV である。(a)では三角形の対が観測されているが、(b)では三角形の底辺近傍(赤い点線で囲んだ領域)に、台形状に電流値が抑制された構造が現れている。これは、(d)の模式図で示すような、パウリの排他律に起因するスピン依存トンネル現象により説明できる。さらに、スピン閉塞時の漏れ電流の磁場依存性を調べることで、スピン緩和要因について詳細に調べた。その結果、スピン軌道相互作用によりスピン緩和が起きていることを明らかにした。[参考文献 4-9]。

研究テーマ C「多重量子ドット構造の実現と電荷検出技術の応用」

本研究では、研究テーマ A で開発した電荷検出技術を用いて 2 重量子ドット(DQD: 図4(a))や3重量子ドット(TQD:図4(b))の電子数変化を検出することに成功した(図5(a))。その際、量子ドット電荷検出計のソース電極・ドレイン電極の両方に負電圧を印加することにより、2 重量子ドットのポテンシャルを制御するゲート電極として量子ドットを機能させる動作実証も行った(図5(b))。これは、量子ドットに対して電荷検出機能とゲーティング機能の 2 つの役割を持たせることを意味しており、シリコン量子ビットの集積化に向けて有用な知見が得られた。

また、正三角形状に配列させたシリコン 3 重量子ドット構造の作製に成功し(図4(b))、その構造中での電子配置を制御し、フラストレート状態に近い状態を実現することができた。[参考文献 10, 11]。

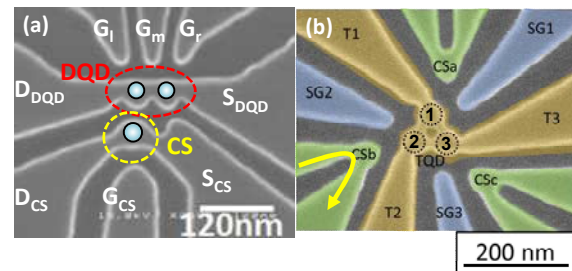


図4 多重量子ドットの電子顕微鏡写真。
(a) 2 重量子ドット(DQD)と電荷検出計(CS)。
(b) 3 重量子ドット(TQD)と電荷検出計(CS)。

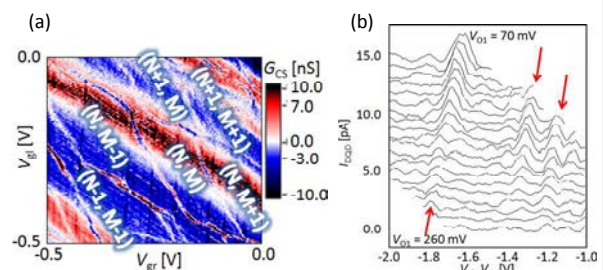


図5 (a)単電子トランジスタの微分コンダクタンスに表れる 2 重量子ドット内電子数の変化。
(b)単電子トランジスタに印加する電圧によるクーロンピークのシフト。

研究テーマ D「スピン回転機構を有するシリコン量子ドット構造の実現と高周波操作」

本研究では、シリコン量子ドット中の電子スピンを回転させる機構としてマイクロマグネットを作りこんだ構造を実現した(図6)。マイクロマグネットが作り出す傾斜磁場下で電子の位置を振動させることで、電子スピン共鳴を起こすことができる。本構造や、上述のシリコン量子ドット素子を用いて、電圧パルスや高周波に対する応答を得ることができた。

2 重量子ドットを用いた実験では、各量子ドット内の電子数が(3,3)と(2,4)の間でトンネリングが起きている領域に注目し、ゲートにパルス電圧を印加した。外部磁場の有無により、トンネリングを表す線が変化しており、スピンやバレーが関与すると示唆されるトンネル現象を捉えることができた。

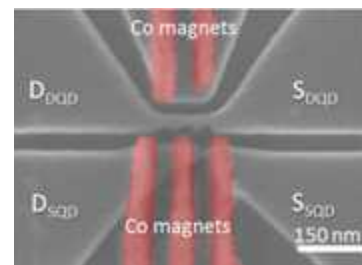


図6 マイクロマグネットを作りこんだシリコン量子ドット素子の電子顕微鏡写真。マイクロマグネットはコバルトを用いて形成している。

3. 今後の展開

上述の成果を踏まえて、電子デバイスの高性能化と低消費電力化を両立させるスピンデバイスや、量子効果を利用した革新的電子デバイスへと発展させることができる。究極的な目標としてナノ半導体中の単一スピンを利用した量子コンピュータの実現がある。このためには、1つのスピンを精度よく制御し、読み出す技術が必要となる。また、スピンのコヒーレンスの物理を理解し、制御する必要がある。これらの技術や知見は、量子コンピュータ実現に必要なだけでなく、磁性金属を利用したスピントロニクス分野の発展にも役立つと考える。さらに、電子1個やスピン1個の性質を利用した新原理デバイスは、周囲の電荷やスピンの変化に敏感であり、高感度センシングデバイスへの応用も可能である。情報分野のみならず、環境・医療・バイオ分野においても有用なデバイスに繋がると考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

さががけ研究期間において、研究のねらいを達成できただけでなく、他の応用にも繋がる技術を得ることができ、今後の研究展開の幅を広げることができたと考えている。

本研究では、ナノシリコン配列構造中のスピン間相互作用を利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術の開発、関連物理の解明を行い、さががけ研究のねらいを達成することができた。特に、シリコン量子ドット構造中の単一電子状態の実現やスピンの発現、電荷検出技術の開発といった重要な進展を得ることができた。単一スピンの電氣的操作やフラストレート系の研究についても基盤技術を確立し、現在研究を推進中である。電子数ただ1つの変化を読み出すことのできる電荷検出技術は、量子情報素子以外にも高感度センサーとして応用可能な技術につながる。情報分野のみならず、環境・医療・バイオ分野においても有用なデバイスなど、今後の発展研究の基盤を築くことができた。

さががけ研究を推進する過程で、領域内や、国内外での共同研究の提案を頂いており、今後の研究発展や加速的な研究進展が大いに期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

ナノシリコン配列構造中のスピン間相互作用により情報処理機能を創発することを目指し、(A)ナノシリコン中に電子スピンを制御して閉じ込める技術の開発、(B)電流が流れなくなるスピン閉塞現象の実現さらに、スピン緩和要因の解明、(C)ナノ半導体に電子を閉じ込め、その状態を量子ドット電荷検出計による読み出し、(D)電子スピンを回転させる機構を作り、電圧パルスや高周波により制御して、量子情報処理に必要な操作を実現する。という4つの課題を設けた。

それぞれの課題について、A では電子数ただ1つの変化を高感度に読み出すための電荷検出技術の開発の成功、B では、制御性に優れたシリコン量子ドットを作製し、低磁場下でのスピンの依存する電気伝導特性を得、電子スピン量子ビットに向けた重要な進展を達成した。また、スピン閉塞時の漏れ電流の磁場依存性を調べることで、スピン軌道相互作用によるスピン緩和が起きていることも明らかにした。C では、多重シリコン量子ドット構造を実現し、各

量子ドット内の電子数変化を検出した。D では、シリコン量子ドット中の電子スピンを回転させる機構としてマイクロマグネットを作りこんだ構造を実現し、電圧パルスやマイクロ波領域の高周波に対する応答を得た。これらの成果は、スピンを利用した量子情報素子やフラストレート系の実現に向けた基盤技術を開発したもので、単にこれらの新規現象を他に先んじて見出しただけでなく、背景にある物性・物理の基本原則を解明することに成功し、それらをトップクラスの学術雑誌に数多く発表したことは科学の基本原則の解明を尊ぶ研究者の優れた資質を示すものであり、その学究姿勢とともに高く評価すべきであって、今後の同氏の発展を大いに期待したい。同氏が学会などで正しく高い評価を受け、数々の賞を受賞していることを、総括として喜びたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Horibe, **T. Koderu**, T. Kambara, K. Uchida, and S. Oda, “Key capacitive parameters for designing single-electron transistor charge sensors”, J. Appl. Phys. **111**, 093715-1-5 (2012)
2. T. Ferrus, A. Rossi, W. Lin, D. A. Williams, **T. Koderu**, and S. Oda, “Localization effects in the tunnel barriers of phosphorus-doped silicon quantum dots” AIP Advances **2**, 022114-1-9 (2012)
3. A. Rossi, T. Ferrus, W. Lin, **T. Koderu**, D. A. Williams, and S. Oda, “Detection of variable tunneling rates in silicon quantum dots”, Appl. Phys. Lett. **98**, 133506-1-3 (2011).
4. M. A. Sulthoni, **T. Koderu**, Y. Kawano, S. Oda, “A Multi-purpose Electrostatically Defined Silicon Quantum Dots”, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 2, 02BJ10-1-4 (2012)
5. M. A. Sulthoni, **T. Koderu**, K. Uchida, and S. Oda “Numerical simulation study of electrostatically defined silicon double quantum dot device”, J. Appl. Phys., **110**, 054511-1-4 (2011)
6. T. Kambara, **T. Koderu**, T. Takahashi, G. Yamahata, K. Uchida, S. Oda, “Simulation study of charge modulation in coupled quantum dots in silicon”, Jpn J. Appl. Phys., **50** 04DJ05-1-4 (2011)
7. M. A. Sulthoni, **T. Koderu**, Y. Kawano, S. Oda, “Optimization and tunnel junction parameters extraction of electro-statically defined silicon double quantum dots structure” Jpn. J. Appl. Phys. **52** 081301-1-5 (2013)
8. G. Yamahata, **T. Koderu**, H. O. H. Churchill, K. Uchida, C. M. Marcus, and S. Oda, “Magnetic field dependence of Pauli spin blockade: A window into the sources of spin relaxation in silicon quantum dots”, Phys. Rev. B **86**, 115322-1-5 (2012)
9. **T. Koderu**, G. Yamahata, T. Kambara, K. Horibe, T. Ferrus, D. Williams, Y. Arakawa, and S. Oda, “Realization of lithographically-defined silicon quantum dots without unintentional localized potentials”, AIP Conf. Proc. **1399**, 331-332 (2011)
10. T. Kambara, **T. Koderu**, Y. Arakawa, and S. Oda, “Dual function of single electron transistor coupled with double quantum dot: Gating and charge sensing” Jpn. J. Appl. Phys.

52 04CJ01-1-4 (2013)

11. K. Takeda, T. Obata, Y. Fukuoka, W. M. Akhtar, J. Kamioka, **T. Koderu**, S. Oda, and S. Tarucha, "Characterization and suppression of low-frequency noise in Si/SiGe quantum point contacts and quantum dots" Appl. Phys. Lett. **102**, 123113-1-3 (2013)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. **T. Koderu**, "Development of quantum dot devices toward quantum computers" 2013 IEEE International Conference on Electronics Technology and Industrial Development (ICE-ID 2013), October (2013), Bali Indonesia, invited
2. **T. Koderu**, "Silicon quantum dot devices toward spin-based quantum information processing" Collaborative Conference on 3D & materials Research 2013, June (2013) Jeju, Korea, invited
3. **T. Koderu**, "Silicon spin-based quantum information devices", 3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek2013), December (2013), Las Vegas, USA, invited
4. **小寺哲夫**「二重量子ドットにおける単電子トンネルとスピン効果の観測」第 69 回日本物理学会年次大会, March (2014) 招待講演
5. **小寺哲夫**, 堀部浩介, 蒲原知宏, 山端元音, 内田 建, 荒川泰彦, 小田俊理、「電子スピン量子ビットに向けた少数電子シリコン量子ドットの実現」第 58 回応用物理学関係連合講演会, March (2011) 招待講演

受賞

1. **日本物理学会若手奨励賞**「二重量子ドットを用いた交換エネルギー測定」(2013)
2. **東工大挑戦的研究賞**「シリコン系量子ナノ構造を用いた新原理情報素子の開発」(2012)
3. **Best Poster Award**, 8th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC8), "Silicon quantum dot devices toward electron spin quantum bits", (2012)
4. **手島精一記念研究賞(中村健二郎賞)**「半導体量子ドットのスピン間相互作用を利用した新原理情報素子の開発及び特性の評価」(2012)
5. **Best Poster Award**, International Symposium and IEEE EDS Minicolloquium on Advanced Hybrid Nano Devices (IS-AHND), "Development of silicon quantum dot devices toward spin quantum bits", (2011)
6. **応用物理学会講演奨励賞**、応用物理学会、「シリコン結合量子ドットにおけるスピン効果の観測」、(2011)
7. **工系若手奨励賞** 東京工業大学工学系共通経費による研究助成、「シリコン量子ドットを利用した量子スピンコヒーレンス素子の開発」、(2010)

著作物

1. 小寺哲夫 小田俊理 量子ドットエレクトロニクスの最前線 株式会社エヌ・ティー・エス
「トップゲートとサイドゲートによるシリコン結合量子ドットの静電結合制御」(2011)

研 究 報 告 書

「三次元パターンを利用した新規細胞走性の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 角南 寛

1. 研究のねらい

ほとんどの動物細胞は何かに接着していなければ生きていけない。そして、生物の体の中で細胞は三次元的に接着している。こういった三次元的な細胞の接着状態を生体外で再現すべく、三次元的な細胞足場が開発されてきた。三次元的な細胞足場の研究が本格的に始まったのは1990年代前半のことである。これまでに細胞の足場の形状が、細胞の形態や、増殖、代謝、分化などを左右することが多くの研究者によって報告されてきた。私は、これらに加えて、三次元形状が細胞の遊走を大きく変化させることを明らかにした。

細胞の遊走は代謝や分化、増殖などと並んで、細胞の最も基本的かつ重要な機能である。細胞の遊走に関する研究の歴史は古く、19世紀に最初の論文が報告されて以降、現在までに多くの研究者の関心を集め続けている。今日でも、さまざまな方法で細胞の遊走を制御し、その遊走のメカニズムを解明する研究が行われている。特に、何らかの刺激によって生ずる、方向性を持った遊走は走性と呼ばれ、化学物質の刺激による走化性を筆頭に現在でも盛んに研究されている。ただし、既存の走性は、遊走方向の精緻な制御が困難であり、適用範囲が狭いものが多い。そこで、本研究は、既存の走性よりも、精緻な遊走方向の制御が可能で、適応範囲が広い新規な走性を、三次元形状を用いて開発した。

三次元形状は細胞機能を調節する主役ともいうべき存在であるにも関わらず、この上での細胞遊走はほとんど調べられて来なかった。そこで、私は三次元形状の上で新規な走性を発現させると同時に、細胞遊走を広く調べた。得られた知見は、細胞分離や、人工臓器開発などへの応用が期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

私は、ランダムな三次元形状の上で細胞を培養したとき、細胞が集まり易い場所があることに気づいた。それと同時に、こういった三次元形状をうまく配置してやることで、細胞の遊走方向を調節する新しい技術を創り出せるのではないかと考えた(Fig. 1)。そこで、さまざまな三次元パターンを作製し、これらの上で細胞の遊走を観察した。その結果、方向性を持った細胞遊走が起こるパターンをいくつか見だし、三次元パターンの鋭いエッジの向きと間隔が方向性を持った細胞遊走を起こすのに必要であることを明らかにした。私は、こういったパターン形状から細胞がどのようなシグナルを受け取っているのかを調べることで、未だ解明されていない

細胞接着と細胞遊走の関係を明らかにできると考えている。本研究によって得られた知見は、細胞を分離する技術や、動きによって細胞を診断する技術、あるいは必要な細胞が自発的に目的の場所に集まり組織を再生するような再生医療用材料への応用が期待される。

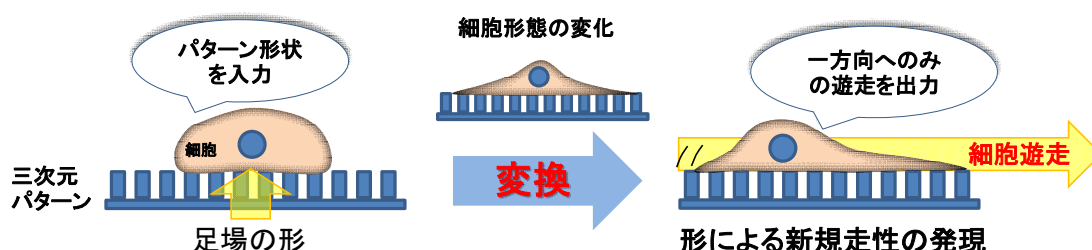


Fig. 1 三次元パターンを利用した細胞の遊走方向制御

(2) 詳細

私は、三次元形状をうまく配置してやることで、細胞を一方方向にのみ遊走させる新しい技術を創り出せるのではないかと考えた。そこで、さまざまな三次元形状をシリコン基板上に作製し、これらの上で細胞遊走を観察した。その結果、以下の発見をした。

研究テーマ「さまざまな三次元パターン上での細胞遊走の評価」

まず、細胞がターンする角度が、三次元形状の基本単位の形に依存することを明らかにした。細胞サイズ以下の鱗状、市松状、ストライプ状のパターンの上で細胞培養を行った結果、細胞は三次元パターンのユニット形状を反映してターンすることが分かった。このことは、細胞が三次元形状の連続する方向に伸び、なおかつエッジに沿って突起を伸長する性質があるためと考えられる。

研究テーマ「さまざまな三次元パターン上での細胞遊走の評価」

まず、細胞がターンする角度が、三次元形状の基本単位の形に依存することを明らかにした。細胞サイズ以下の鱗状、市松状、ストライプ状のパターンの上で細胞培養を行った結果、細胞は三次元パターンのユニット形状を反映してターンすることが分かった。このことは、細胞が三次元形状の連続する方向に伸び、なおかつエッジに沿って突起を伸長する性質があるためと考えられる。

研究テーマ「新規な走性を発現する三次元パターンの開発」

次に、細胞が一方方向にのみ遊走する三次元形状を見いだした。私は、三次元的に鋭いエッジが一方方向にのみ向いたパターンをいくつか作製し、これらの表面で培養された線維芽細胞 (NIH3T3、MEF) が、鋭いエッジの向いた方向にのみ遊走していくことを発見した (Fig. 2)。私はこの現象を形状刺激による新規な走性 (走形性) の発現と

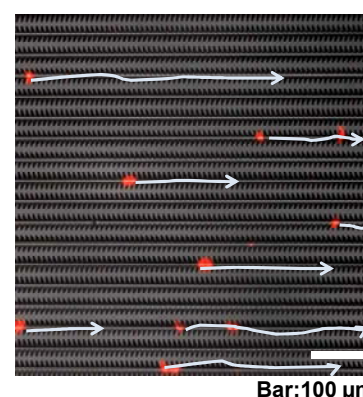


Fig. 2 三次元形状の上を一方方向にのみ動く NIH3T3 細胞 (72 h 連続定点観察)

とらえ、その技術を確立することを目指した。走形性が発現する形状要素を入念に絞り込み、効率の良い走形性を発現する形状を決定した(Fig. 3)。最終的に完成した形状の上では、ほとんどの細胞が一方方向にのみ遊走し、逆走する細胞はほとんど見られなかった。

更に、細胞が一方方向にのみ遊走するメカニズムの一端を明らかにした。一方方向にのみ遊走する細胞を観察した結果、三次元的に鋭いエッジの向きと間隔が、突起の伸張を一方方向に誘導していることが分かった(Fig. 3)。私は、こういった突起の伸長方向が規制されたことが、細胞を一方方向にのみ遊走させる原動力だと考えている。また、方向性を持った細胞遊走が起こるとき、細胞が三次元パターンのエッジ部分に沿って伸びやすいこと、溝(孔)の上を水平に移動すること、溝の部分に核を置くこと、パターンの深さが浅くなると遊走速度が低下することなどが明らかになった。更に、三次元的なエッジの連続性が遊走速度を向上させることも明らかにされ、遊走細胞の接着斑がエッジに沿って動くこと及びエッジ密度の高い部分に留まりやすいことが突きとめられた。以上の結果から、私は三次元的に鋭いエッジの向きと間隔が、細胞遊走の方向性を決定していると結論づけた。現在、細胞を一方方向にのみ遊走させるこの新しい技術を応用して、細胞の分離に成功している。複数種の細胞を、細胞が一方方向にのみ遊走する基板上に同時に播種し、細胞分離を試みたところ、NIH3T3 細胞と HeLa 細胞、あるいは HaCaT 細胞、PC12 細胞、Hek293A、Cos-1 細胞などを分離できることが分かった。

細胞を一方方向にのみ遊走させる新技術の創出

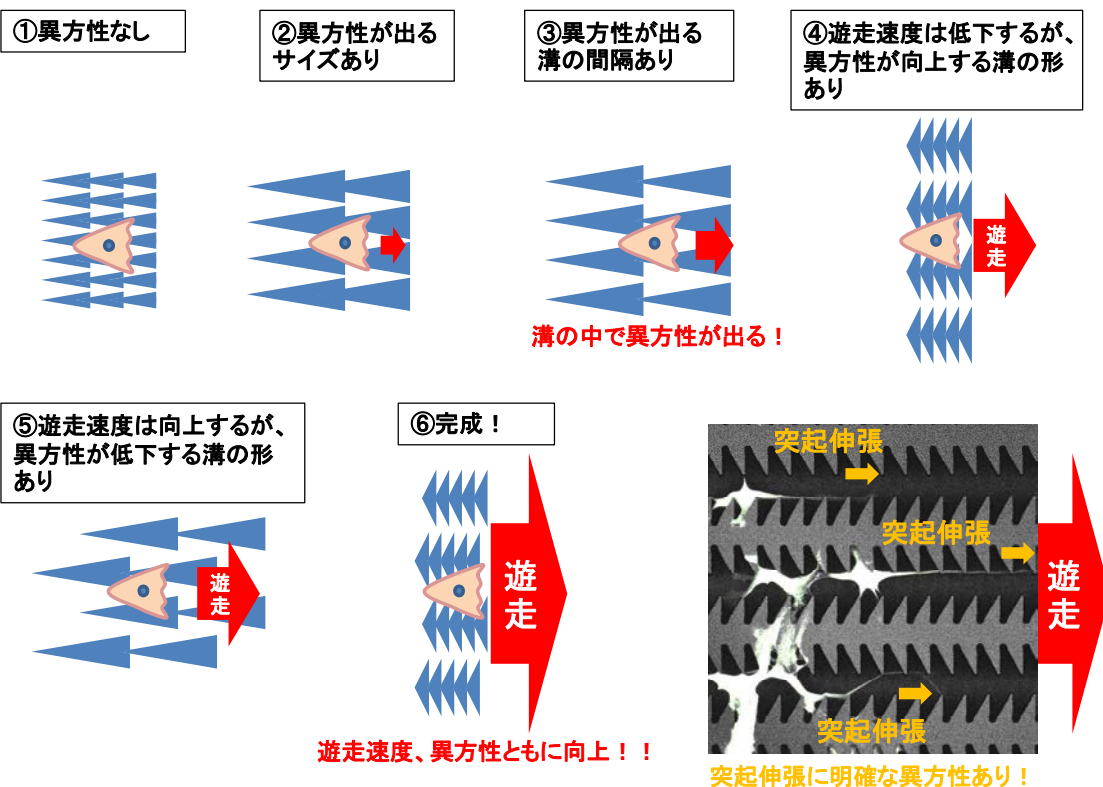


Fig. 3 細胞を一方方向にのみ動かす形状要素の決定

本研究において、さまざまな三次元パターン上での細胞遊走が観察された。その結果、異方的な細胞遊走を効率良く起こす形状は、三次元的に鋭いエッジに方向性があり、そのエッジの間隔は細胞サイズから細胞サイズ以下であることが分かった。また、三次元パターン上での接着斑の動きや突起の伸長が鋭いエッジに沿っていることも明らかになった。以上の結果から、細胞が三次元的なエッジから強いメカニカルストレスを受けていることが示唆された。私は、このメカニカルストレスの異方性が細胞の遊走方向を制御しているのではないかと予想している。

研究テーマ「三次元パターン上で培養された細胞が感じるメカニカルストレスの検討」

現在、細胞が受けるメカニカルストレスを直接評価する方法は確立されていない。そこで、三次元パターン上で培養された細胞の挙動（形態形成、増殖、遊走、F-アクチン発現など）を、弾性率を変えた基材上の細胞挙動と比較することで、三次元パターン上のメカニカルストレスの増減を評価した。その結果、私は、細胞足場の三次元パターンのサイズを変えることで、細胞の受けるメカニカルストレスを調節できることを明らかにした。三次元パターンのサイズを小さくすると、細胞は軟らかい基材の上で培養したときのような形態形成、増殖、遊走、F-アクチン発現を示した。逆にこのパターンのサイズを大きくすると、細胞は硬い基材の上で培養したときのような形態形成、増殖、遊走、F-アクチン発現を示した。すなわち、細胞の足場の三次元パターンのサイズを小さくすると、細胞の受けるメカニカルストレスが減少し、大きくすると増大することが分かった。

3. 今後の展開

私は、細胞を一方向にのみ遊走させる三次元培養基材を用いて、新規な細胞分離技術を提案する。表面の形状だけで細胞を自発的に分離できれば、簡便で低コストかつ細胞の代謝や増殖、分化などを阻害しない分離技術になる(Fig. 4)。同時に、この技術は、細胞集団から病気の細胞を見つけ出すような細胞診断技術へも応用できる。本研究で得られた知見を用いれば、生体内に埋め込まれた医用材料の表面において、効率良く必要な細胞だけを集めたり、あるいは必要の無い細胞をよそへ逃がしたりできると考えている。医療用ステントや人工心臓などは長期間、管が詰まらなことが非常に重要である。現在は表面に細胞増殖を抑制する薬剤を塗ったものが使用されているが、薬剤が保持できる期間が限られている。表面の三次元的な形によって細胞が集まらないようにできれば、長期間にわたって管の狭窄が起こらない人工組織ができるのではないかと考えられる。本研究成果は、人工的な臓器を生体外・生体内で自発的に構築するような用途にも応用可能である。

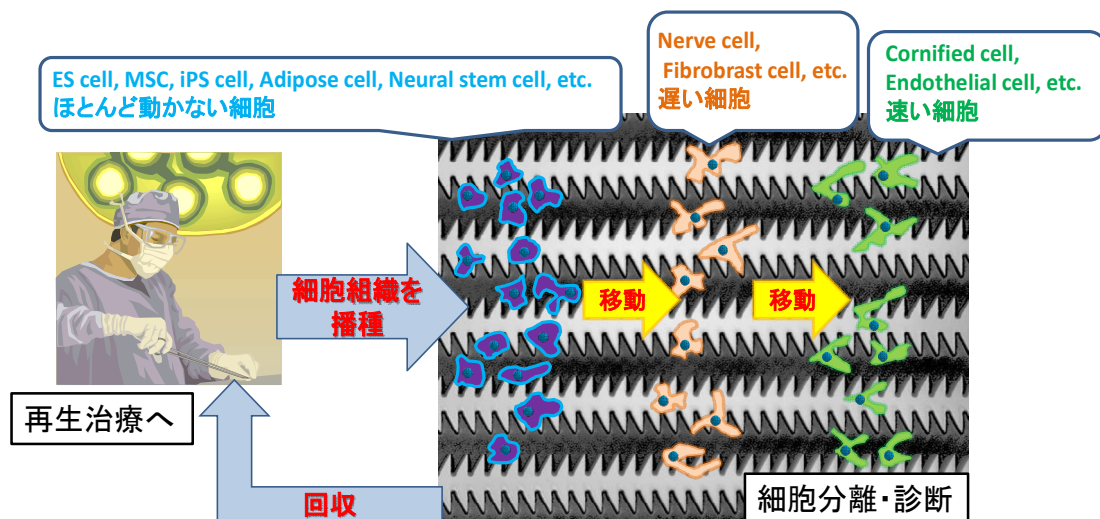


Fig. 4 三次元的な形状を利用した自発的な細胞分離技術

4. 評価

(1) 自己評価

研究開始段階では、細胞を一方向にのみ遊走させる形状要素は曖昧であった。研究期間中に、細胞を一方向にのみ遊走させる形状を段階的に絞り込んだ結果、当初の目的であった一方向にのみ細胞を動かす三次元形状を明らかにすることができた。

また、本研究を遂行した結果、細胞培養用シリコン基材の表面改質技術や、不透明な基材上の細胞の長時間タイムラプス観察技術といった、今後の医用基材の開発に大きく貢献できる基礎技術を開発した。更に、細胞分離や、細胞の受けるメカニカルストレスの調節、医用高分子材料の弾性の調節といった応用技術も開発した。これらの新技術は再生医療分野の発展に大きく貢献できると確信している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

細胞の遊走は代謝や分化、増殖などと並んで、細胞の基本的かつ重要な機能であるが、これまで、三次元形状変化による細胞遊走制御はほとんど調べられて来なかった。そこで、研究者は、さまざまな三次元パターンを作製し、これらの上で細胞遊走を広く調べた。その結果、方向性を持った細胞遊走が起こるパターンをいくつか見だし、特に三次元パターンの鋭いエッジの向きと間隔によって細胞がターンする角度が依存することを明らかにした。

この知見のもとに、三次元的に鋭いエッジが一方向にのみ向いたパターンを作製し、これらの表面では細胞が鋭いエッジの向いた方向にのみ遊走していくことを発見し、弾性率を変えた基材上の細胞挙動と比較することで、三次元パターン上のメカニカルストレスの増減によって遊走性を評価できるものと推測した。

得られた現象は興味深く、それ自身オリジナリティに富むものであるが、それらが細胞の知覚や代謝系とどのように関連づけられるかといった、生物運動の基本問題にまで議論を発展できれば細胞運動に関するより深い情報が得られたものと思われ、今後の進展に期待したい。このような三次元パターンや、弾性率変化を利用した材料表面による細胞遊走制御に関する知見は今後、細胞分離や、人工臓器開発などへの応用が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Sunami, I. Yokota, Y. Igarashi, Influence of the pattern size of micropatterned scaffolds on cell morphology, proliferation, migration and F-actin expression, *Biomaterials Science*, 2013, Nov. 28 published on web.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発 明 者: 角南寛、横田育子

発明の名称: 動物細胞の運動方向の制御基材、当該基材を用いた細胞の識別方法及び細胞の分離方法

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構

出願日: 2013/11/6(非公開希望)

出願番号: 特願 2013-229898

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 角南寛, 光武進, 五十嵐靖之, 三次元パターンを利用した細胞遊走の制御, 第33回日本分子生物学会年会・第83回日本生化学会大会合同大会(2010年12月9日)
2. 角南寛, 光武進, 五十嵐靖之, 三次元パターンを利用した細胞分離, 第10回日本再生医療学会総会(2011年3月2日)
3. H. Sunami, S. Mitsutake, Y. Igarashi, Effect of three-dimensional patterns on cell adhesion and cell migration, The 17th IUPAB International Biophysics Congress (2011年11月1日)
4. H. Sunami, I. Yokota, Y. Igarashi, Influence of the pattern size of three-dimensional micropatterned scaffolds on cell functions, 7th International Symposium on Nanomedicine (2013年11月8日)

研 究 報 告 書

「電界による磁化スイッチングの実現とナノスケールの磁気メモリへの応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研 究 者: 千葉 大地

1. 研究のねらい

研究のねらいは、磁石の磁極方向を磁界ではなく電界でスイッチさせ、それをナノスケールの磁気メモリの新しい書き込み手法へ応用しようというものである。磁極方向のスイッチ(磁化スイッチ)を、磁界ではなく電界で行おうという試み自体が、人類にとって新たな試みである。一方、この手法が実現すれば、素子に電流を故意に流さずに済むので、動作時の飛躍的な消費電力の削減が期待できる。故意に電流を流さずに電界を加えるとは？と疑問に思われると思うが、磁石に絶縁膜を介して電圧を加える構造を用いることで、これが可能となる。これはいわゆるキャパシタ構造であり、コンデンサーと同じで、電圧を加えると磁石の表面の電荷が増えたり減ったりすることになる。従って、電荷の充放電による電流以外の電流を要さない。

磁石の性質は、その磁性材料の原子一個あたりの電子の個数にも左右されるので、電圧を加える事によって磁石の電荷が増減することを利用して、磁極が向きやすい方向が制御できるはずである。詳細は「2. 研究成果」で述べるが、本研究を通し、このゴールへはあと一步のところに来ていると考えている。一方、研究途上で予期せぬ発見があった。電圧を加えると磁石の性質そのものが制御できる、つまり、磁力を消したり、元に戻したりできることを見出した。一度作った磁石を、後から電氣的に“非磁石状態”にできることが分かったわけである。これは磁石が磁石であるための条件を探る基礎研究への貢献はもちろんのこと、磁力のオンオフを利用した磁界発生器などへの応用も期待できるのではないかと考えている。そこで、本研究では、研究期間中盤から、電界による①「磁化スイッチング」及び②「磁力スイッチング」の実現と原理の解明の2本柱で研究を進めてきた。ナノスケールの磁石の応用はスピントロニクス分野として発展を遂げてきた。この分野の目指すところは、磁気記録技術の高度化であると考えている。①の実現はスピントロニクス分野の王道とも言える部分に大きな貢献ができると考えている。一方で、②の研究を進めることで、スピントロニクス研究のこれまでの枠を超えたものへと私の研究を発展させたいと考えている。将来的には、磁石だけでなく、一度作った様々な材料の物性を電氣的に自在に制御し、材料の使い方・作り方を根本から変える技術革新を引き起こしたい。

2. 研究成果

(1) 概要

まず、本研究の当初からの目指すべきゴールである、電界による①「磁化スイッチング」の実現について、(A)強磁性半導体を用いて、磁界を使わずに電界のみで磁化スイッチングを引き起こすことに成功した。外部磁界を全く用いない電界による磁化反転は、キャパシタ構造による電荷の充放電を利用する方法ではこれが世界で初めてであると考えている。また、この手法を用いて、メモリ動作を確認した。磁気異方性が電界によるキャリア濃度制御により変

化することが明らかとなり、磁気異方性に由来する2つの磁化安定方向間のエネルギー障壁の高さが電界により変化していることを突き止めた。また、その大きさの電界依存性を定量的に評価することができた。

強磁性半導体はキュリー温度が依然として室温より低く、原理実証を行うことは出来たが、室温動作が現状では課題となっている。そのため、より身近で安価に作製できる強磁性金属において、室温での①の観測を同時に進めた。その結果、当初のもくろみの範疇を超える結果を得た。それは、「1. 研究のねらい」でも紹介した通り、電界による②「磁力のスイッチング」である。身近な遷移金属強磁性体であるコバルトの超薄膜において、(B)強磁性・常磁性相転移が室温付近で電界により誘起できることを見つけた。この相転移は一般に温度を上げることで引き起こされる現象であるが、室温で温度を変えることなく磁力を電氣的にオン・オフできることが分かったわけである(図 2(a))。構造の工夫を重ね、室温を挟んで 100 K もの温度範囲で相転移を電界により誘起できるようになった。つまり、キュリー温度を 100 K 変えることが出来るようになった。一度作った物質の性質を後から電氣的に自在に操るという大きな目的において、本結果は一つの大きな答えとなることができると考えている。

これらに加え、(C)磁壁の伝搬スピードを電界により桁違いに制御可能であることも明らかになり、ここではこれら3つの成果について紹介する。

(2) 詳細

● 研究テーマ(A) 電界誘起磁化スイッチング

代表的な III-V 族化合物半導体である GaAs に Mn をパーセントオーダーでドーピングした強磁性半導体(Ga,Mn)As をボトム電極としたキャパシタ構造を作成した。面内の磁化方向を電氣的に検出する手法(プレーナホール効果)を用い、磁化方向のゲート電圧依存性をモニタした。図 1(a) は、プレーナホール抵抗 R_{yx} の時間依存性である。太い矢印のタイミングで電圧パルスを加加すると、磁界を加えていないにも関わらず、抵抗値が不連続に変化し、磁化スイッチングが起こっていることが確認できる。細い矢印のタイミングでは電圧パルス+磁界パルスにより磁化を初期方向に戻しており、これらを連続的に繰り返すことでメモリ動作が確認できる。2つの磁化の安定方向間にはエネルギー障壁が存在する。その高さは通常は磁界で制御できるものであるが、本実験では電界により小さくなったことで、磁化反転が引き起こされたものと考えられる。実際、磁界や電界を調整することで、磁化方向が熱活性的に揺らぐ領域を見つけ、その確率的挙動から、磁気異方性に由来するエネルギー障壁高さを求めることにも成功した(図 1(b))。同成果は Applied Physics Letters に掲載された。

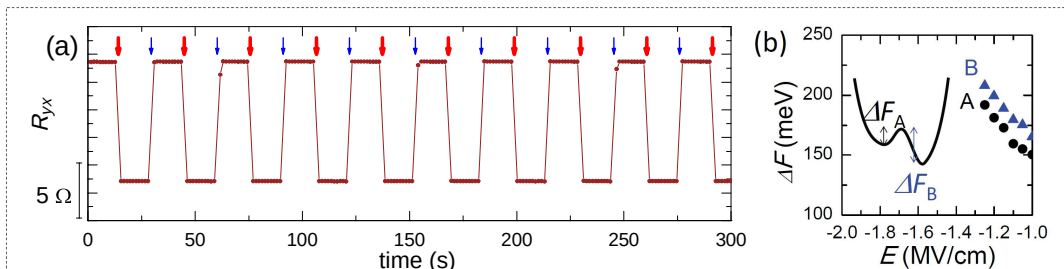


図 1 (a)電界による磁化スイッチングを用いたメモリ動作の確認。(b)2つの磁化の安定状態(AとB)間のエネルギー障壁高さの電界依存性。挿入図は2つの磁化安定状態とその間のエネルギー障壁を模式的に表したものである。

●研究テーマ(B) 強磁性金属における強磁性相転移の電界制御

室温で電界効果を観察するために、強磁性金属を用いた研究を本さがけ研究ではメインテーマとして推し進めてきた。金属は半導体に比べ桁違いに大きなキャリア濃度を有することから、キャパシタ構造で増減できる電子濃度を全体量に対して目に見える割合にすることが極めて難しい。また、金属においては、トーマス・フェルミの遮蔽のため、キャパシタ構造の電極表面 1-2 原子層の電子濃度が変化するにすぎない。そこで、2 原子層程度のコバルトの超薄膜を用い、かつ誘電率の高い絶縁層を用いるなどしてキャパシタンスを高めた構造を作製して実験を行った。磁化状態を異常ホール効果(ホール抵抗が磁化の面に垂直な成分に比例)で検出するために、金属層をホールバー形状に加工した。その上に、高い誘電率を持つ高品質な絶縁膜(50 nm の HfO_2)を、原子層堆積装置を用いて成膜した。最後に Cr/Au ゲート電極を取り付け、キャパシタ構造とした。図 2(b)は各ゲート電圧(V_G)下でホール抵抗に観測された磁化曲線である。 $V_G = +10$ V (Co 表面の電子濃度が増大する向き)では明瞭な矩形のヒステリシス曲線が得られているのに対し、 $V_G = -10$ V では直線的な振る舞いを見せている。この状況は再現性良く得られ、強磁性⇔常磁性の相転移が温度を変えずに実現できていることを示している(図 2(a))。同試料では、同じく $V_G = \pm 10$ V の印加で、室温付近で 12 K 程度 T_C が変化することが確認された。用いた試料の T_C が、バルクの Co より低い室温付近にあるのは、Co が超薄膜であるためである。

より高いキャパシタンスを素子に持たせたとき、電界効果が実際に大きくなるのかを確認するため、Co 超薄膜をボトム電極として用いた電気二重層(EDL)キャパシタを作製し、評価した。EDL を形成するために、本実験ではイオン液体を用いた。イオン液体は陽イオンと陰イオンで形成された液体である。例えばキャリア濃度を制御したい金属層とイオン液体に接したゲート電極の間に電圧を印加し、金属層を陰極とすると、イオンが移動し、金属層の表面に陽イオンが密集する。これにより、金属層表面に電子が引きつけられ、イオンが密集した層と電子の層によって EDL が形成される。EDL ではゲート絶縁層に相当する膜厚が 1 nm 程度になると言われており、高いキャパシタンスと強力な

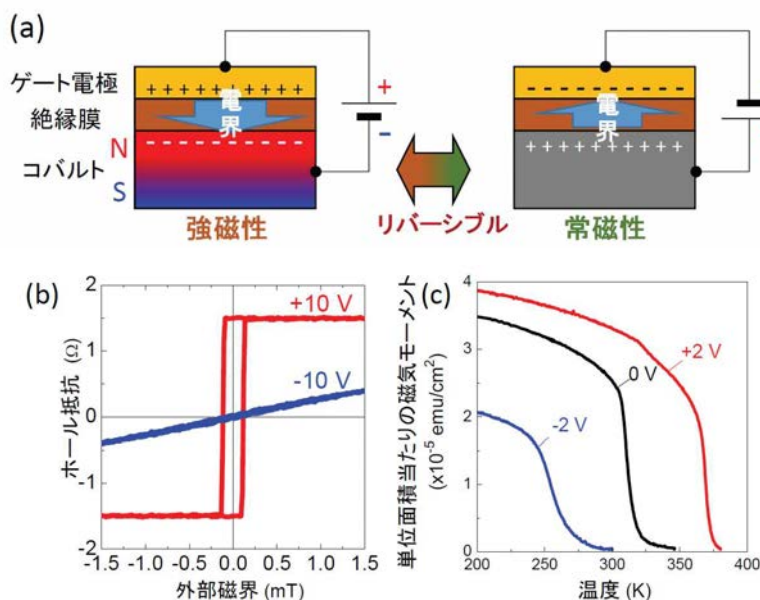


図 2 (a)電界による強磁性常磁性相転移の概念図。(b) ゲート電圧 V_G を+10 V、-10 V 印加した時の、Co 超薄膜のホール抵抗に観測された磁化曲線(321 K)。縦軸のホール抵抗は試料の垂直な磁化成分に比例する。(c)各ゲート電圧印加下での、残留磁化の温度依存性。

ゲート電極の間に電圧を印加し、金属層を陰極とすると、イオンが移動し、金属層の表面に陽イオンが密集する。これにより、金属層表面に電子が引きつけられ、イオンが密集した層と電子の層によって EDL が形成される。EDL ではゲート絶縁層に相当する膜厚が 1 nm 程度になると言われており、高いキャパシタンスと強力な

電界印加の両立が可能である。同実験では EDL 形成下で直接磁化測定を行った。磁化測定を簡便に行えるように、イオン液体を染み込ませたポリマーフィルムを、Co 超薄膜を成膜した基板(4×4 mm²)と Pt 箔で挟んだ構造を作製した。同構造のキャパシタンスは、HfO₂ 固体絶縁膜のそれと比べ、約 20 倍もの大きさであることを確認した。図 2(c)は残留磁化の温度依存性であるが、 $V_G = \pm 2$ V の印加により、 T_C が室温を挟んで 100 K もの変化を示していることが分かる。電子数を大きく変化させることでこのような巨大な T_C 変化が得られることを実際に確認することができただけでなく、一度作った材料の物性を後から電氣的に操ることができる具体例として、インパクトの高い結果を示すことができたと考えている。研究テーマ(B)で紹介した結果は、Nature Materials, Applied Physics Letters, Applied Physics Express 等に掲載された。

●研究テーマ(C) ③磁壁速度の電界制御

電氣的な磁気記録手法としては、磁区と磁区の境界にできる磁化のねじれ構造＝“磁壁”を電流で駆動し、局所的な磁化方向をスイッチする手法も盛んに研究されている。磁区は磁界を加えることでも広がったり小さくなったりするが、それに伴い磁区の境界領域に存在する磁壁は移動する。Co 超薄膜の電界効果は T_C や保磁力に限らず、磁界を加えた時の磁壁の伝搬速度にも現れた。図 3 は各一定磁界下での磁壁の伝搬速度の V_G 依存性である。 ± 10 V の V_G 範囲において、最大で 20 倍も磁壁の伝搬速度

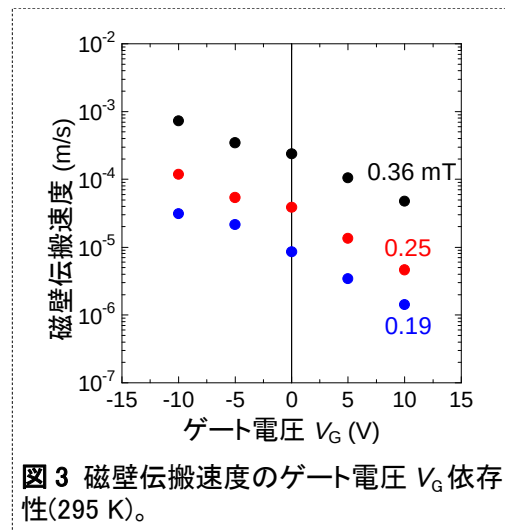


図 3 磁壁伝搬速度のゲート電圧 V_G 依存性(295 K)。

が変化していることが確認された。観測された磁壁移動は、所謂クリープ領域に属する。つまり、細線状に加工された Co 内にランダムに存在するピンサイト間のエネルギー障壁を、磁壁は熱活性的に飛び越えながらゆっくりと移動している。このエネルギー障壁は磁気異方性や磁化の大きさなどの磁気特性に依存しており、磁壁伝搬速度の変化は、これらの特性が電界により変化していることの間接的な証拠であると言えるだろう。同成果は Nature Communications に掲載された。

3. 今後の展開

「2. 研究成果」で述べたとおり、強磁性体の様々な磁氣的性質が電界で変化することが分かってきた。これは、電界による電子濃度変調が要因である。つまり、磁性は、原子一個あたりの電子数によって決まっていると考えられる。その一例は、スレーター・ポーリング曲線(3d 遷移金属バルク合金における原子一個あたりの磁気モーメントと、電子数の関係)のように古くから知られている。では、銅(非磁性体)から電子を一個抜くと、ニッケル(強磁性体)になるのかという素朴な疑問が生じる。現時点では、電界効果により、コバルトから 0.1 個程度電子を抜いたり増やしたりすることができる。素子構造に工夫を重ねることで、銅から電子一個を抜くことが本当にできるようになるかもしれない。また、電子数を電界制御するということは、フェルミレベルの電界制御に相当する。金属強磁性体のキュリー温度は一般的にはフェルミレベルでの状態密度と、交換相互作用の大きさの積で決まる(ストナーモデル)。フェルミレベルを電

界で上下させることで、フェルミレベルでの状態密度を変えることができ、 T_c が変化している可能性があるというのが、これまで述べてきた実験に対する一つの説明になりうる。一方、材料に歪を加える事で、バンド構造そのものを制御し、フェルミレベルでの状態密度を変化させることも可能であると考えている。本研究の将来的な展開としては、上記のような手段の拡張が挙げられるが、材料範囲・制御対象の物性範囲の拡張も大きな試みである。半導体のドレイン電流を電界でオンオフする所謂電界効果トランジスタが舞台であった“電界効果”を、材料を問わない一つの分野として盛り上げていければと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

磁界や電流に頼らない電界による磁化スイッチングを実現し、その技術をナノスケールの磁気メモリへ応用しようというのが当初の目的であった。これは、強磁性半導体を用いて実現する事ができた。一方、強磁性金属を用いて研究を重点的に進めた結果、室温付近で磁力が電界によりスイッチするという新たな現象を見出すことができた。当初の予定からは多少方向転換の必要が生じたものの、それを許容していただいて研究を進めることができたため、この新たな研究が大いに進み、非常に興味深い展開や新たなアイデアへと繋げることができたと思っている。その点において、このさきがけ研究が、今後の自身の研究の方向性を左右する上で極めて有益なものであったと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

磁石の磁極方向を磁界ではなく電界でスイッチさせ、それをナノスケールの磁気メモリの新しい書き込み手法へ応用しようというのが研究のねらいであり、こういった試みはこれまでにない。この手法が実現すれば、素子に電流を故意に流さずに済むので動作時の飛躍的な消費電力の削減が期待できる。本さきがけにおける精力的な研究推進の結果、強磁性半導体を用いることによって、磁界を使わずに電界のみで磁化スイッチングを引き起こすことに見事成功した。外部磁界を全く用いない電界による磁化反転は、キャパシタ構造による電荷の充放電を利用する方法で、これは世界初の試みであると考えられる。次いでコバルトの超薄膜が強磁性・常磁性相転移を室温付近で電界により誘起されることを見いだした。この相転移は、室温で温度を変えることなく磁力を電氣的にオン・オフできることを示している。この知見を基礎に、100 K もの広い温度範囲で相転移を電界により誘起できること、即ちキュリー温度を 100 K 変えることに成功した。これらに加え、磁壁の伝搬スピードを電界により数桁制御可能であることも明らかにした。

電界によるスイッチングは超小型のモーター、磁力スイッチなどの実現につながる次世代の基本技術として注目されていて、その学問的意義と技術的波及効果は計り知れない。これらの結果を含む成果は、Nature Materials, Applied Physics Letters, Applied Physics Express 等、極めてインパクトの高い雑誌に比較的短期間のうちに順次掲載されていて、世界をリードする極めて高いレベルの研究であると評価される。将来的には、磁石だけでなく、一度作った様々な材料の物性を電氣的に自在に制御し、材料の使い方・作り方を根本から変える技術革新を引き起こすという意欲的な構想を持っていて、その成果を注目したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature”, *Nature Materials* **10**, 853–856 (2011).
2. K. Shimamura, D. Chiba, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, M. Kawaguchi, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electrical control of Curie temperature in cobalt using an ionic liquid film”, *Applied Physics Letters* **100**, 122402 (2012).
3. D. Chiba, M. Kawaguchi, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Shimamura, K. Kobayashi, and T. Ono, “Electric-field control of magnetic domain-wall velocity in ultrathin cobalt with perpendicular magnetization”, *Nature Communications* **3**, 888 (2012).
4. D. Chiba, T. Ono, F. Matsukura, and H. Ohno, “Electric field control of thermal stability and magnetization switching in (Ga,Mn)As”, *Applied Physics Letters* **103**, 142418 (2013).
5. T. Koyama, A. Obinata, Y. Hibino, and D. Chiba, “Sign Reversal of Electric Field Effect on Coercivity in MgO/Co/Pt System”, *Applied Physics Express* **6**, 123001 (2013).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

1.

発 明 者: 千葉大地、小野輝男

発明の名称: 電圧駆動型電磁石

出 願 人: 京都大学

出 願 日: 2011/9/9

出 願 番 号: 2011-196860

2.

発 明 者: 深見俊輔、千葉大地

発明の名称: 不揮発磁性素子及び不揮発磁気装置

出 願 人: 日本電気株式会社、京都大学

出 願 日: 2012/6/13

出 願 番 号: PCT/JP2012/065674

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. D. Chiba, K. Kobayashi, T. Ono, F. Matsukura, H. Ohno, “Electric field control of ferromagnetism in III-V ferromagnetic semiconductor structures”, Moscow International Symposium on Magnetism, 2011 年 8 月, モスクワ (招待講演)
2. D. Chiba, K. Shimamura, M. Kawaguchi, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Kobayashi, T. Ono, “Electric field control of ferromagnetic phase transition in cobalt ultra-thin film”, Novel Phenomena in Narrow Gap Semiconductors, 2012 年 5 月, 北京 (招待講演)
3. D. Chiba, K. Shimamura, M. Kawaguchi, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Kobayashi, T. Ono, “Electric field control of the ferromagnetic phase transition in cobalt”, Intermag 2012, 2012

年 5 月, バンクーバー (招待講演)

4. D. Chiba, “Electric field control of ferromagnetic properties in 3d-transition metal ultra-thin films”, 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS), 2012 年 9 月, 上海 (招待講演)
5. 第 14 回 (2012 年度) サー・マーティン・ウッド賞, 2012 年 11 月, 英国大使館

<プレスリリース>

1. 「室温で電圧による磁力のスイッチに成功」(2011 年 11 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111003-2/>
2. 「電圧で局所的な磁極反転スピードが 20 倍に向上」(2012 年 6 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120607/>

研 究 報 告 書

「ボトムアップ組織形成術による生体組織モデルの構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 松永 行子

1. 研究のねらい

組織工学において、従来のトップダウン方式により比較的薄い組織や血管網を必要としない軟骨組織等の構築が実現されているが、ミリメートル厚の組織や、腎臓・肝臓・心臓などの機能性組織の構築は実現されていない。これらの組織の実現には、(i) 高い細胞密度、(ii) マイクロスケールの高次な階層構造、(iii) 組織中への酸素・栄養分の供給を担う 50～200 μm の毛細血管網の構築が重要である。

一方で、マイクロサイズの組織ブロックから生体組織構造を精密に再現するボトムアップ手法が着目されており、これまでのところ、ブロックを積み上げる単純な繰り返し配列制御を可能とする程度にとどまっている。構造だけでなく、機能を持たせた組織の構築には、細胞周辺環境(化学環境、物理環境)の再構築により、三次元組織空間における細胞の極性配置が最重要課題であると考えられる。そこで、本研究課題では、高次な組織構造の構築と細胞周辺環境を制御した三次元組織構築法を確立する。具体的には、マイクロ加工技術により、均一に制御されたマイクロゲルを利用した細胞マイクロユニットを構成要素として、積み木細工様式で大きなマクロサイズの三次元組織を再構成する。そして、三次元組織中に物質を供給しうる微小血管付生体組織システムの構築を達成する。

本研究では、マイクロ加工技術を用いて均一に制御されたマイクロゲルと細胞を構成要素としたマイクロ組織ユニットを作製し、高次構造を有する三次元組織の構築を目指す。さらに、三次元組織中に物質を能動的に供給しうる生体組織システムを構築し、細胞のリモデリングを促し再構成組織の機能創発を目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究期間において、マイクロ流体システムを用いることで、血管様の中空構造や、生体の束状構造のマイクロ組織ユニットの形成を試みた。さらに、灌流、モニタリングが可能な三次元微小血管デバイスを作製し、微小血管を中心とした *in vitro* 生体組織システムを確立した。

具体的には、下記の3項目に関して研究を展開した。

A: マイクロ流体デバイスによる血管様中空構造ユニットの作製

B: 三次元微小血管システムの構築

C: 筋肉様束状構造ゲルの作製

(2) 詳細

研究テーマ A「マイクロ流体デバイスによる血管様中空構造ユニットの作製」

二重管で構成される同軸フロー型マイクロ流路デバイスを用いてマイクロゲルファイバーを作製し、ゲルファイバー上に細胞を接着させる。細胞がゲル表面を覆うまで増殖後、内部のゲルを解離し除去することで、中空状のマイクロ組織ユニットを得る。ここで用いるアルギン酸ナトリウム水溶液は、カルシウムなどの二価のイオンと瞬時に反応してイオン架橋によりアルギン酸カルシウムゲルを形成することから、流れ場でのゲル形成に適している。しかし、アルギン酸カルシウムゲルは操作性、生体適合性に優れているものの、細胞接着性を有しておらず、細胞接着能を獲得するためには、コラーゲンとの複合化や、アルギン酸分子に細胞接着活性を有する RGD ペプチド等をあらかじめ修飾する必要がある。アルギン酸を鉄(III)イオンで架橋することで、アルギン酸ゲルに高い細胞接着・増殖性付与できることが示されており、本研究では鉄アルギン酸ゲルファイバーの形成を着想した。

市販のガラス管を用いて同軸フロー型マイクロ流路デバイス(内管:内径 200 μm 、外管:内径 1000 μm)を作製した。内管にアルギン酸ナトリウム水溶液、外管に FeCl_3 水溶液をそれぞれ送液することで、均一直径のマイクロゲルファイバーを作製した。作製したマイクロゲルファイバーにヒト臍帯静脈由来内皮細胞(HUVECs)を播種したところ、鉄アルギン酸ゲル表面へは市販のポリスチレン培養皿と同等の良好な接着・増殖性を示した。なお、鉄アルギン酸ゲル内部への細胞の侵入は観察されず、鉄イオンのキレート剤として知られるデフェロキサミン(DFO)を添加すると、鉄アルギン酸ゲルが解離し、細胞成分のみで構成される中空構造を有するマイクロ組織ユニットを得ることに成功した(図 1D)。また、これらのユニットをゲルの解離前にコラーゲンゲルなどに埋め込み、その後、ゲルを解離することで、三次元組織構造体内に中空の血管様構造が得られることも示している。

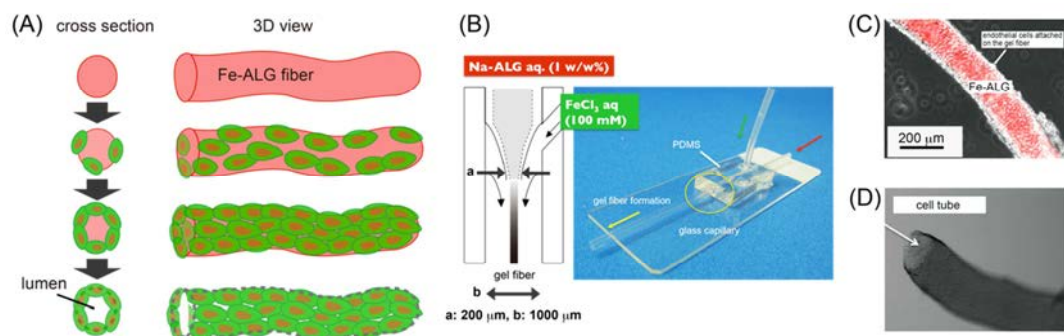


図 1. マイクロ流体システムを用いた細胞チューブの作製

(A) 細胞チューブ作製のコンセプト。細胞接着性の鉄架橋アルギン酸ゲルファイバー(Fe-ALG)上に血管内皮細胞を培養・増殖させる。細胞がゲル表面を被覆し細胞間結合形成後ゲルを解離し除去する。(B) マイクロゲルファイバー作製のための同軸フロー型マイクロ流路デバイス。(C) 細胞が接着した Fe-ALG ゲルファイバー(赤色)の顕微鏡明視野像。(D) キレート剤でゲルを解離後の細胞チューブの顕微鏡明視野像。

研究テーマ B「三次元微小血管システムの構築」

組織工学的に構築した微小血管は、再生医療のための移植片作製だけでなく、発生、薬物動態試験あるいは疾患解明などの生命科学研究への利用が期待されている。物質を能動的に供給し、かつ挙動をモニタリングできる微小血管付生体組織システムの構築について検討した。

マイクロ加工技術を利用してコラーゲンゲル内に非貫通型流路を有するマイクロ組織ユニットとデバイスが一体化したものを作製した。本デバイスでは、マイクロピペットの簡易な操作のみで細胞を高密度にゲル流路内へ集積化することができ、集積化した細胞は培養6時間後には細胞同士が細胞間-細胞間相互作用により接着し、24 時間後には管腔形成および周囲のコラーゲンゲル内へのスプラウティング(血管新生)を確認した。また、管腔形成した細胞は細胞間で VE-カドヘリンを発現しており、さらにコラーゲン TypeIV を分泌し本来の微小血管に近い性質を持ち合わせていることを確認した。本デバイスは溶滴の灌流が可能であるため、成長因子や薬剤の灌流、血管内部のせん断応力(メカニカルストレス)が再現でき、より生体に近い環境を模倣することができる。さらに本デバイスで作製した微小血管組織は、コラーゲンゲル内、あるいは上面に他の細胞を配置することが可能なため、特定の臓器における微小血管環境を再構築できる。また、再生医療のための血管付きマイクロ組織ユニットとしてだけでなく、血管新生研究への応用が期待できる。(論文 1, 特許出願 1)

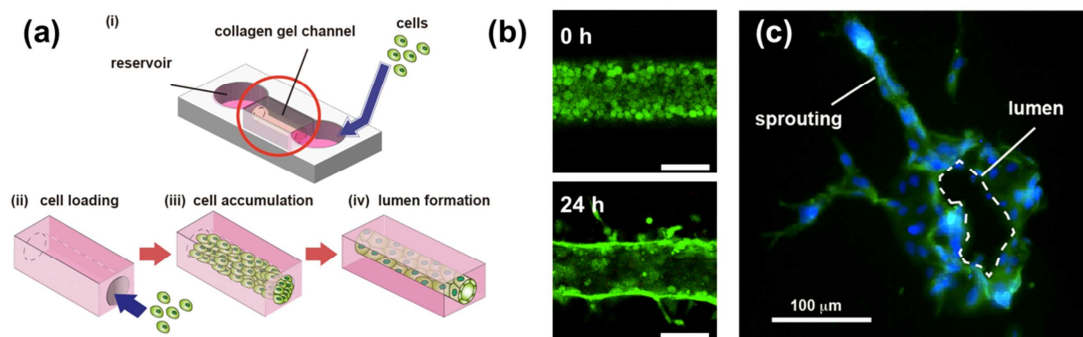


図 2. 細胞集積化コラーゲンゲル流路デバイスによる微小血管組織構築
(a) PDMS 製細胞集積化デバイス. (b) 集積化した細胞の経時変化. Scale bars: 100 μm,
(c) 培養 24 時間後の組織切片像.

研究テーマ C「筋肉様束状構造ゲルの作製」

ゲルの形状を用途に応じて自在に加工する技術は重要であり、構造制御し階層構造を有するゲルの合成手法の確立が望まれている。たとえば、人工筋肉などのように機械的強度に優れた三次元構造物をハイドロゲルのみで構築する新規手法の開発を目指し、本研究では複数のゲル繊維が集合した束状ゲルの合成法を着想した。束状構造を人為的に作製するには一本一本の繊維を複数本撚り合わせる手法が一般的である。しかし、その構成単位となる一本のゲルファイバーの強度は十分ではなく、空気中における乾燥も速いため個々のゲル繊維からの束化は困難な場合も多い。本研究では作製したゲルファイバーを後加工なしに束を得る新たな手法として、流れ場で高分子凝集体を配向させ、配向状態のままゲルを形成し繊維束を得る新規なゲル形成法について検討した。

プレゲル溶液にセルロースエーテル(CE)とアルギン酸ナトリウム (Na-Alg)の混合水溶液を用いた。CE は下限臨界溶液温度 (LCST)を約 42℃に有する生体適合性高分子である。動的な反応場としてマイクロ流路デバイスを使用した。このデバイスでは、プレゲル溶液とゲル化剤を組み合わせ、瞬時にゲルを形成することで連続したゲルファイバーを得ることが可能である。本研究では、デバイス内の流れによるシアストレスにより、CE 凝集体を直線状に複数本配向させ、Alg をゲル化することで CE 凝集体が整列した束構造を保持した。

CE と Na-Alg からなる相分離状態の高分子ブレンド水溶液をデバイスに送液し、Alg を塩化カルシウム水溶液と接触させることでゲル化した。Ca-Alg ゲル内部に保持された HPC 凝集体は

ジビニルスルホン(DVS)水溶液に浸漬することで架橋した。その後、クエン酸ナトリウム水溶液に浸漬し外殻の Ca-Alg ゲル領域を除去した(図 3)。HPC と Na-Alg の混合比率を調整し、直径約 2 μm の繊維が積層した束状ゲルファイバー(直径約 300 μm)の調製に成功した。得られた束状ゲルは、高強度で、かつ、しなやかに伸長可能で、動物細胞の接着性を有することも明らかとなっており、束構造の形成条件の試験結果から、プレゲル溶液の静置状態における高分子凝集体の存在が重要である。マイクロ流路デバイスの流れ場が、束を構成する個々のファイバーの形成に有効に寄与している。本法は条件設定によりハイドロゲルの三次元微細構造をより精密に制御可能な手法として期待されるだけでなく、生体内の束状構造の構築のメカニズムを探る新しい知見として期待される。(特許出願 2)

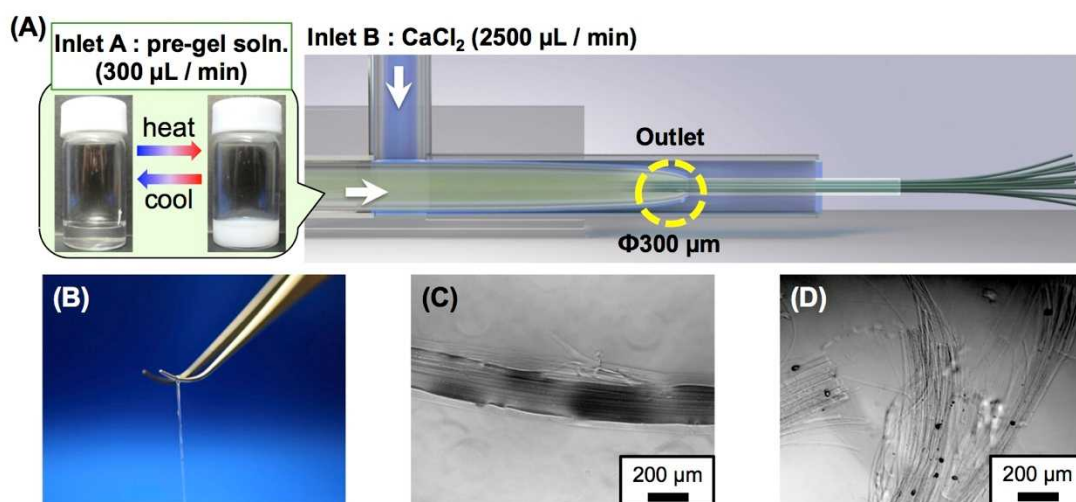


図 3. 相分離現象を利用した筋肉構造を模倣した束状ゲルファイバーの作製
(A) ポリマーの相転移挙動. (B) 作製したゲルファイバー. (C) アルギン酸ゲル除去前のファイバーの顕微鏡像. (D) アルギン酸除去後に得られた束状構造ゲル.

3. 今後の展開

マイクロ流路デバイスを用いた細胞ビーズ、細胞チューブの作製手法と微小血管デバイスの研究成果を説明した。近年では Organ on a chip や Tissue on a chip とよばれるデバイス上に、生体外の組織および臓器の一部の機能を再現し集積する研究が注目を集めており、本研究成果で確立された技術により、移植医療だけでなく、創薬研究における薬物動態試験、生命科学研究への応用を目指したい。

4. 自己評価

(1) 自己評価

「ボトムアップ組織構築」と題し、マイクロ流体技術を用いたマイクロ組織ユニット、高分子の配列制御による階層構造構築について、バイオマテリアルの組み立てによる組織構造構築に関する研究を展開した。さらに、ボトムアップ組織構築により創出可能な精密組織設計を利用し、微小血管を伴う「疾患」に着目し、生体の微小血管構造を模擬したモデル構築に関する研究を展開した。ボトムアップ組織構築法のこれらの成果から当初の目的を達成するだけでなく、さらに今後

につながる発展させた新しい研究を展開できたと評価した。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

均一に構造制御されたマイクロゲルと細胞を構成要素とする三次元マイクロ組織ユニットを作製し、それに生命活動維持にひつような物質を能動的に供給しうる生体組織システムの構築を目標とする。具体的には、A: 同軸フロー型マイクロ流路デバイスを用いた血管様中空構造ユニットの作製 B: 三次元微小血管システムの構築 C: 束状構造ゲルの作製という3課題で研究を推進した。Aではマイクロゲルファイバーを微細加工技術により作製し、細胞がゲル表面を覆うまで増殖できることを示し、中空状の細胞被覆マイクロ組織ユニットを得た。Bで高密度にゲル流路内に細胞集積化し、培養6時間後には細胞同士が接着、24時間後には管腔形成および周囲のコラーゲンゲル内へのスプラウティング(血管新生)を確認することができた。また、管腔形成した細胞は細胞間でVE-カドヘリンを発現すること、コラーゲンTypeIVを分泌することを確認し、本来の微小血管に近い性質を持ち合わせていることを見出した。Cで配向状態のままゲルを形成し繊維束を得る新規なゲル形成法についても検討した。

本デバイスは溶滴灌流が可能であるため、成長因子や薬剤の灌流、血管内部のせん断応力(メカニカルストレス)が再現できるという特徴をもっている。さらに本デバイスで作製した微小血管様組織は、コラーゲンゲル内、あるいは上面に他の細胞を配置することが可能なため、特定の臓器における微小血管環境を再構築できる可能性がある。このデバイスが実際に血管モデルとして、どのような性能を発揮するのか、また、生体と比較してどのような問題点があるのかといった生物物理や血液流体・運動学的視点での解析データを得るところまでは達していないが、それは今後に期待したい。こういった分野で評価できる成果が得られれば、今後再生医療のための血管付きマイクロ組織ユニットとしてだけでなく、血管新生研究への応用も期待できる重要な研究となろう。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Yukiko T. Matsunaga et al., "Engineering stable micro-capillary structures by controlled 3D-collagen microchannels", Proc. of MicroTAS 2012., 1648-1650.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

1.

出願番号: 2013-261089 出願日: 2012/12/18

発明者: 松永 行子

出願人: 東京大学

発明の名称: 血管-組織間相互作用観察のための三次元ゲルチップ

2.

出願番号: 2013-038720 出願日: 2013/2/28

発明者: 松永行子、高橋悠太、加藤紀弘

出 願 人：東京大学、宇都宮大学
発明の名称：束状構造を有するゲルファイバー集合体の製造方法

3.
出 願 番 号：2010-273705 出 願 日：2010/12/08
発 明 者：松永行子、尾上弘晃、竹内昌治)
出 願 人：東京大学
発明の名称：血管様構造物を含む三次元細胞培養物

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1. Yukiko T. Matsunaga, “Vascularized Tissue Formation Using Microfluidic System”, 35th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (Osaka) 2013.7.5. (招待講演)
2. Yukiko T. Matsunaga, Nathalie Brandenburg, Isamu Matsuda, Mitsuo Umezu, Yuuki Okubo, “Rapid Formation of Engineered Microvasculatures Using Microfluidic Techniques”, Society for Biomaterials Annual Meeting, 2013.
3. Yuta Takahashi, Norihiro Kato, Yukiko T. Matsunaga, “Formation of Bundle-like Structured Gels Using the Co-flow Microfluidic Device” Society for Biomaterials Annual Meeting, 2013.
4. Yukiko T. Matsunaga, Nathalie Brandenburg, Yuuki Okubo, “Engineering stable micro-capillary structures by controlled 3D-collagen microchannels”, MicroTAS 2012.

【受賞】

1. Best poster presentation award, 米国バイオマテリアル学会, ボストン, マサチューセッツ, 米国, 2013.

【著作物】

1. 松永行子, “ボトムアップ形成術による高次元組織構築の作製”, 日本機械学会誌, 2014 年, Vol.117, No.1142, page 37-40.
2. 松永行子, “マイクロ細胞ビーズによる三次元階層組織の高速形成”, バイオマテリアル-生体材料 -, (2012), Vol. 30, No.3.

研究報告書

「有機ナノクリスタルの発光プロセス変換による新規バイオイメージングシステムの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 藤内 謙光

1. 研究のねらい

ゲノム解析が完了し、その後タンパク 3000 プロジェクトなどによって多くの蛋白質の構造が明らかとなりつつあり、現在は蛋白質のリン酸化や糖鎖による修飾などプロテオーム解析が強力に進められている。しかし、生体内の情報伝達では蛋白質だけではなく、プロスタグランジンやロイコトリエンなどの脂質メディエーターやステロイド系のホルモン物質など多くの生体有機低分子が関与している。これらの物質は直接遺伝情報で決まるものではないために、ポストゲノム時代の主要な標的分子と考えられ注目が集まっている。しかし、これまではこのような物質の合成酵素を GFP や免疫的手法によって間接的に可視化する手法が用いられており、生細胞内で直接イメージングする有効なシステムはなかった。もしそのような物質が「いつ」「どこで」「どれだけ」合成され、「どこ」に運ばれていくのかを明らかにすることができれば、様々な疾患の診断や治療、創薬に非常に期待が持てる。本研究ではそのような生体有機低分子をセンシング・イメージングすることができるシステムの構築を究極の狙いとする。

物質科学において、分子運動が極めて制限されている有機の固体・結晶では分子の集合を制御し、調整することによって物理物性が大きく変調することがよく知られている。機構の理解が比較的容易である電気物性については、分子集合は偶然性に頼るところは大きいですが、電荷移動錯体などこのような考えから分子構造の設計が行われてきた。最近、これまで一般に凝集状態では消光してしまうと考えられてきた光物性においてもこのような考えに基づいて研究が進められ、凝集状態に応じて様々な発光強度や発光色調を持つ有機結晶が報告されている。本研究では、ある有機分子群を選択的に取り込む発光性多孔性物質を開発し、取り込んだ物質特異的に凝集変換することによって、発光プロセスを変調させることを目的とする。最終的には脂質メディエーターやホルモン、情報伝達物質のような生体低分子群を取り込み、選択的かつ特異的に発光変調する物質を創成する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は化学刺激応答的に凝集変換し、発光色を変化させる物質をセンシング、イメージングに応用することを目的としている。この課題にしたがって、機能性多孔質結晶を設計し、評価を行った。以前より我々は、様々なスルホン酸とトリフェニルメチルアミン (TPMA) とを等量組み合わせることによって、溶液中および結晶中でそれぞれ4分子ずつが集合した大きな超分子クラスターが形成されることを報告していた。本研究課題では、この超分子クラスターを階層的に集積させることによって有機物質のみからなる多孔性結晶の系統的な構築手法を確立することができた。この多孔質構造を構成するスルホン酸の置換基に、大きな π 共役

を持つ多環式芳香族を用いることによって、光電特性を付与することができる。また、母骨格に対するスルホン酸基の導入数を変えることによって、安定性や刺激応答性を制御することができた。さらに母骨格の分子構造を、大きな立体障害が生じるように設計することで、径が2ナノメートルの巨大な空孔を有する有機多孔性物質を構築することができた。この多孔性物質は様々な有機物質を取り込み、取り込んだ物質に応じて青から赤まで大きく発光色を変化させた。さらに、この物質は特定のステロイドホルモンを選択的に取り込み、特異的に発光変調した。以上のことより、有機塩を用いた多孔性物質は新しい作用機序にもとづくバイオセンシング・イメージング材料へと展開させることが可能である。

(2) 詳細

研究課題 1「光電特性を有した多孔性物質構築の確立」

多環式芳香族モノスルホン酸とトリフェニルメチルアミン (TPMA) とを組み合わせで作成される有機塩を、種々の芳香族系炭化水素を鋳型としてエタノールから再結晶すると、スルホン酸分子および鋳型分子に応じて多種多様な多孔質構造が得られた。いずれの多孔質有機塩の構造においても、スルホン酸とアミンのキューブ状電荷補助型水素結合ネットワークを核とした四面体形状の超分子クラスターが、芳香族部位の π - π 相互作用によって連結されることでダイヤモンド状のネットワークを形成している(図 1 下)。このダイヤモンドネットワークがスルホン酸の置換基に応じて適度に相互貫入することで構造が安定化し、多孔質構造を階層的に形成している。構造内の空間はそれぞれナノサイズに近い細孔径を有しており、空間形状は鋳型分子に依存していた。この多孔質構造は外部からの物理刺激、化学刺激によって凝集構造を変換し、発光および内包物の脱離挙動を変調させる。スルホン酸トリフェニルメチルアミン塩からなる超分子クラスターを基本単位とした階層的な設計は普遍性が高く、目的の構造、機能を有した多孔質構造を系統的に設計、構築する手法として非常に有用であることを実証した。

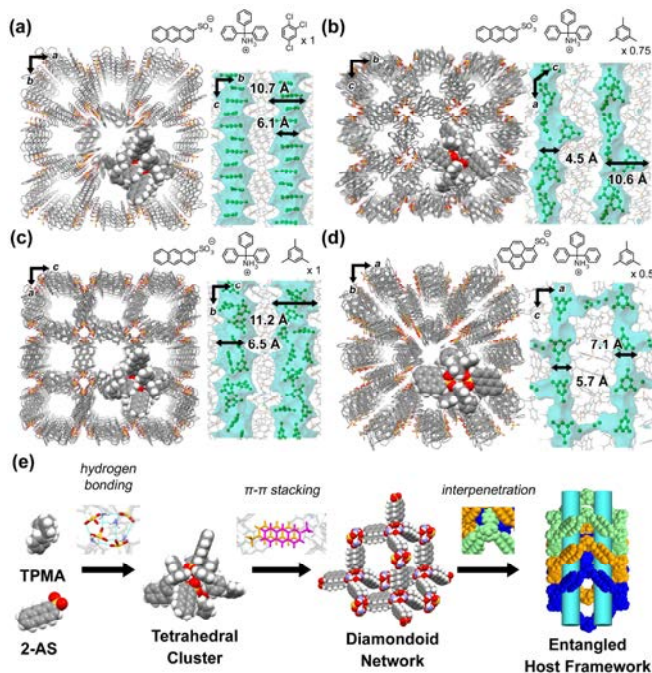


図 1 多孔性有機塩の階層的構

研究課題2「安定な多孔性物質の構築」

安定な細孔構造を有する多孔質構造は、構造の剛直性に起因して極めて可逆性の高い吸着挙動やサイズ・形状選択特性を示すことから、僅かな生体分子の違いを高精度に認識できる。機能性有機分子からなる剛直な多孔質構造は、この認識性に光電子特性などの機能を融合させることが可能であるため、本研究の目的であるセンシング・イメージング材料などさらに幅広い応用が期待できる。剛直な多孔質構造を構築するため、ジスルホン酸と TPMA を

組み合わせた設計を行った。モノスルホン酸と TPMA と同様に超分子クラスターを形成したが、ジスルホン酸を用いることで、分子骨格をリンカーとしたネットワーク形成が可能な超分子クラスターを形成することができ、剛直な多孔質構造を構築することができた。この多孔質構造は取り込んだ有機物の僅かな構造的違いを認識し、大きく発光色や発光強度を変化させることができた(図 2b)。また、剛直な構造により、二酸化炭素を高選択的に吸着させることができた(図 2a)。以上のように機能性

ジスルホン酸と TPMA を用いて超分子クラスターを基本単位とした階層的な構造設計を行うことで、高い選択性と蛍光特性を兼ね備えた多機能性多孔質構造を設計通りに構築することができることを示した。

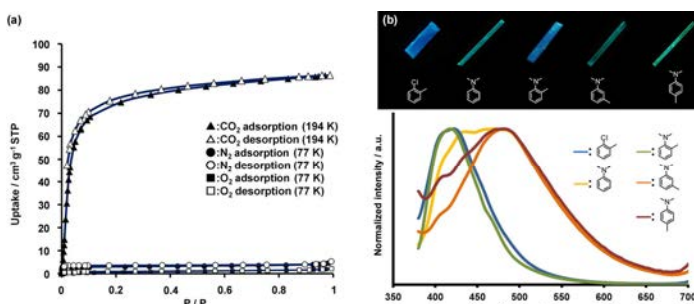


図2 ガス吸蔵挙動とゲスト依存的発光挙動

研究課題3「嵩高いびつな超分子クラスターによる高性能多孔質構造」

1, 8-アントラセンジスルホン酸(1,8-ADS)と TPMA から得られる有機塩においても電荷補助型の水素結合により超分子クラスターが形成される。しかし、1,8-ADS ではスルホン酸間の距離が短く、極めて歪な構造を与える。一般的なスルホン酸誘導体では対称性の高い立方体型の水素結合ネットワークを形成するのに対し、1,8-ADS では椅子型の水素結合ネットワークを形成する。この特殊な超分子クラスター同士がアントラセン間の π/π 相互作用により連結され、ビーズ状集合体を強固に構築した。さらに、ビーズ構造が束ねられることによって、極性部位と非極性部位の両性を有した多孔質空間が形成された。これにより極性分子から非極性分子まで多種多様な有機分子を取り込むことができた(図 3)。また取り込んだ分子に応じてアントラセン間の π/π 相互作用が変化し、青色から赤橙色まで幅広く発光色調を変化させた。「いびつ」な構造はそのパッキング性が悪く、必ず空隙を発生させる。これにより 1,8-ADS は非常に高い物質取り込み能を発現させることがわかった。

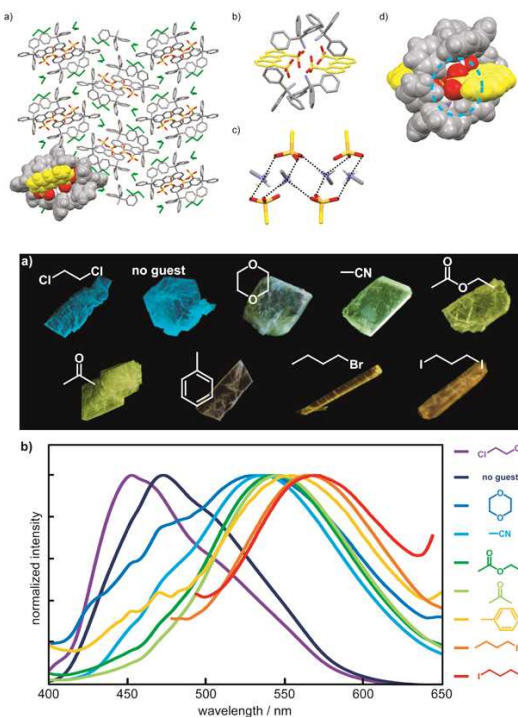


図3 1, 8-ADSとTPMAからなる階層的多孔質構造の形成とその発光挙動

研究課題4「巨大多孔性構造の構築」

アントラセンジビニルスルホン酸(ADV S)と TPMA を混合すると、立方体型の超分子クラスターが形成され、それが連結、相互貫入することで巨大空隙をもつ発光性多孔質物質を構築することができた(図 4)。得られた多孔質物質の空隙率は37%、空隙の形状は一辺が約20 Åの三

角形をしており、空孔を維持できる有機多孔性物質ではこれまでに例を見ない巨大なものである。これはジスルホン酸の母骨格に立体障害が大きくなる方向にアントラセンが導入されており、過度の相互貫入を阻害することによって巨大な空孔を形成したと考えられる。またその大きな空孔から枝分かれして、直径が約 7 Å のサブポケットも有している。この巨大な空孔には様々な化学物質を取り込むことができ、取り込んだものに応じて発光色を変化させる。取り込んだ化学物質はメインの空孔および枝分かれしたサブポケットに収容される。このサブポケットの壁は発光物質であるアントラセンで形成されており、どのような配向で物質が取り込まれるかによって、発光部位の立体配座および発光部位と化学物質の相互作用が変化する。その結果、化学物質の電子構造に加え、形や大きさ、置換位置を認識して青から赤まで発光挙動が劇的に変化した。このような認識機構は酵素の活性中心における基質認識を模倣しており、極めて鋭敏なものである。この手法を用いれば、わずかな違いしかない生体分子に対しても識別可能である。

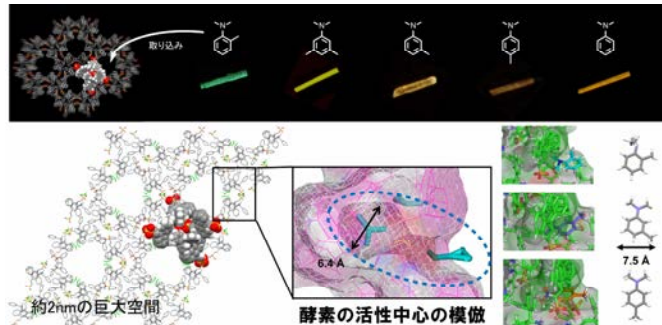


図4 ADVSによる巨大多孔質構造と分子認識空間

研究課題5「ステロイドホルモンの選択的吸着と特異的発光変換」

ADVS/TPMA で得られた巨大多孔性物質に生体分子であるアセチルコレステロールを取り込ませると、その発光挙動は青緑から青色に変化することがわかった(図5)。しかし粉末X線回折よりアセチルコレステロールを取り込んでも、大きく多孔質構造は変化しておらず、色調変化はサブポケット内の相互作用変化によるものであると推察される。これはアントラセン部位とジビニル部位の二面角が大きくなり、有効 π 共役長が小さくなったためであると考えられる。さらに、この多孔性物質に様々なステロイドホルモン(性ホルモン、コルチコイド)を吸着させたところ、選択的に性ホルモンを取り込んだ。さらに、取り込んだ性ホルモンに応じて、その発光色を変化させた。すなわち、狙いとしていた「選択的に取り込み、特異的に機能する」をこの多孔質物質を用いることで達成することができた。以上のように今回開発された ADVS/TPMA 多孔性物質はコレステロール群をターゲットとしたセンシング・イメージング物質として極めて有望であると結論付けられる。

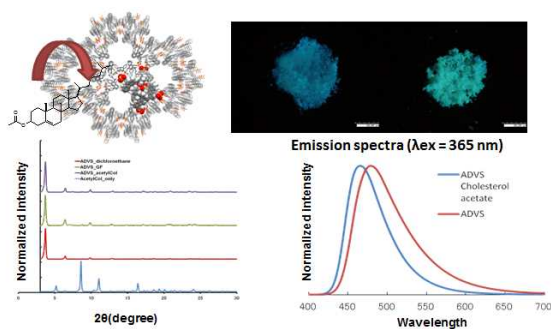


図5 ADVSによるステロイド物質取り込み挙動と発光変化

3. 今後の展開

多環式芳香族スルホン酸とトリフェニルメチルアミン(TPMA)を混合するだけで、様々な形状や大きさの空孔を持つ機能性多孔質材料を構築することができた。用いるスルホン酸の置換基にはほとんど制限がないことから、発光性や導電性、磁性など様々な機能性部位を導入することができる。また、スルホン酸の導入数を変えることで、柔軟性や構造の刺激応答性を制御することができた。多孔質構造が持つ分子認識能に、機能性と刺激応答性を加えることで、新しい作用機序によるセンシング・イメージング材料の開発が可能となる。今回、目的としていた「生体分子を選択的に取り込み、特異的に応答すること」を達成できたことで、バイオイメージングのみならず、センシングデバイスの応用にも期待ができる。さらに基礎的なバイオツールとしてだけでなく、診断や治療などの臨床利用にも可能性を広げることができる。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、発光性多孔質有機結晶に化学物質を取り込ませることによって凝集変換を引き起こさせ、それに応じて発光プロセスを変換することによって取り込んだ化学物質を標識化し、センシング・イメージングにシステムへ展開することを狙いとした。これまで無機多孔質材料、有機・無機複合多孔性物質は数多く報告され応用展開されているが、有機多孔性物質を系統的かつ安定的に構築する指針はなく、本研究で確立した有機塩を用いた「多孔質有機塩」は画期的なアイデアであるといえる。この手法は簡便に空孔の大きさや形、構造の硬軟、光電特性などの機能を付与することができることから、センシング、イメージング、吸蔵、分子ふるいなど多様な応用に期待が持てる。さらに、本研究課題の究極の目的とした、生体関連有機物質の認識とセンシングに成功した。種々のステロイドホルモンの間のわずかな分子構造および電子構造を読み取り、ある一群のステロイドホルモンをのみを吸着し、それに応じた発光色を示した。すなわち、高効率かつ正確なセンシングのために設定した「選択的に取り込み、特異的に発光する」という目標を達成できた。今後は分子認識と発光変換の作用機序を詳細に明らかにし、様々な物質へのセンシング、イメージングへと展開したいと考えている。また、化学物質への高い吸蔵能力や選択性を示す系も見つかっていることから、有機物質であることを活かした、新しい貯蔵・分離・精製システムの構築を行っていきたい。

(2) 研究総括評価

脂質メディエーターやホルモン、情報伝達物質のような生体低分子群を取り込み、取り込んだ分子を凝集変換することによって、選択的かつ特異的に発光変調する物質を創成することをねらいとする。それによって生体有機低分子をセンシング・イメージングできるシステムの構築を目指している。

この課題にしたがって、様々な機能性多孔質結晶を巧みな合成技術を駆使して設計し、特性評価した。とりわけスルホン酸とトリフェニルメチルアミンを等量組み合わせることによって、一連の超分子クラスターを階層的に集積させ、有機物質のみからなる多孔性結晶の構築法を確立した。この多孔質構造の置換基を様々に変えることによって多彩な孔径や発光特性を有する有機多孔性物質群を構築した。これらの多孔性物質は様々な有機物質や特定のステロイドホルモンを選択的に取り込み、しかも特異的に発光変調した。これらの成果をふまえ、多

孔性結晶内凝集変換という新しい作用機序にもとづくバイオセンシング・イメージング材料へ展開する基礎的知見を蓄積した。

これまで無機の多孔質材料、有機-無機複合系の多孔性物質は数多く報告されているが、有機多孔性物質を本研究のように系統的かつ安定的に構築する例はなく、本研究で確立した有機塩を用いた「多孔質有機塩」は構造明確で合成や孔径制御が簡便であること、発光変調可能なことなど画期的な成果であるといえ、今後、センシング、イメージング、吸蔵、分子ふるいなど多様な機能物質としての応用に期待が持てる。研究者は、このほかにも、きわめて多様多彩な物質系について、合成的、構造的、解析的そして機能的な研究を系統的に展開しており、その成果そのものが見事な美しい構築形をなして、並々ならぬ“化学力”といった能力を発揮しており、研究者の今後の大きな飛躍が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Yamamoto, A.; Hamada, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tohnai, N.*, Dynamically Deformable Cube-like Hydrogen-Bonding Networks in Water-Responsive Diamondoid Porous Organic Salts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1709–1712.
2. Yamamoto, A.; Uehara, S.; Hamada, T.; Miyata, M.; Hisaki, I.; Tohnai, N. *, Diamondoid Porous Organic Salts toward Applicable Strategy for Construction of Versatile Porous Structures. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4600–4606.
3. Yamamoto, A.; Hirukawa, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tohnai, N. *, Multifunctionalized porosity in zeolitic diamondoid porous organic salt: selective adsorption and guest-responsive fluorescent properties. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1268–1273.
4. Hinoue, T.; Miyata, M.; Hisaki, I.; Tohnai, N. *, Guest-responsive Fluorescence of Inclusion Crystals with π -Stacked Supramolecular Beads. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 155–158.
5. Hinoue, T.; Shigenoi, Y.; Sugino, M.; Mizobe, Y.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tohnai, N. *, Regulation of π -Stacked Anthracene Arrangement for Fluorescence Modulation of Organic Solid from Monomer to Excited Oligomer Emission. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4634–4643.

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. N. Tohnai, I. Hisaki, M. MIYATA, “Systematic Investigation of Luminescence Properties in Solid-State by using Organic Salts” 第 91 回日本化学会年会アジア国際シンポジウム (2011 年 3 月、神奈川) (招待講演)
2. N. Tohnai, “Fluorescence Tuning System by using Inclusion Crystals” 14th Asian Chemical Congress 2011, Sep. 2011, Bangkok Thailand (invited)
3. N. Tohnai, A. Yamamoto, I. Hisaki and M. Miyata, “Luminescence Modulations in Inclusion Crystals depending on Guest Molecules” Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011, Nov. 2011, Tainan Taiwan (invited)

4. 藤内謙光「放射光 X 線回折を利用した発光性有機塩結晶の構造解析」 第 92 回日本化学会年会(2012 年 3 月、東京)(招待講演)
5. 藤内謙光「有機結晶のフォトルミネッセンスとその制御」第 93 回日本化学会年会(2013 年 3 月、滋賀)(招待講演)
6. 藤内謙光「有機塩を用いた超分子的アプローチによる結晶構造制御と機能化」第 17 回液晶化学シンポジウム (2013 年 6 月、筑波)(招待講演)

研究報告書

「疎水領域を有する核酸を用いた機能創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 堂野 主税

1. 研究のねらい

生体内において細胞膜は、外部と内部を分け隔てる障壁としてのみではなく、その間の情報伝達や物質輸送など重要な仕事が行われる場として機能する。生体内で精密に制御された脂質膜上での機能性分子集積、膜間分子輸送や膜変形は、細胞機能に必須であり、その作用機序の解明と制御は、分子レベルでの細胞システム、病理の理解から、ドラッグデリバリーへの応用につながり非常に有用である。これまでに脂質膜で機能する分子として、天然由来あるいは分子設計されたタンパク質やペプチド、合成小分子が用いられてきたが、今なお意図する機能を組み込むことは容易ではない。本研究では、高精度な自己組織化能や分子認識能を有し、ナノスケールでの構造設計が容易な DNA を、脂質二重膜の表面から内部まで膜の3次元空間全てで機能する基盤分子として着目した。

DNA は、相補配列間の二本鎖会合による制御された自己組織化により、ボトムアップ型のナノ構造構築が可能な機能性分子である。近年の DNA ナノテクノロジーの発展は、望みの形状をもつ二次・三次元のナノ構造体構築を実現しつつある。また、標準的な B 型二重らせん構造のほか、様々な特殊らせん構造、部分構造の形成が可能であり、特定の配列や構造に固有の機能(分子認識、触媒活性、金属配位、電荷移動)を持たせることもできる。これらは全て DNA の塩基配列の設計により実現でき、様々な望みの構造を精緻に設計できることは、他の機能性分子にはない DNA のユニークな特性である。一方で、DNA はポリアニオン性の親水性分子であるため、その利用は親水的な環境下に限定される。

本研究は、これらの優れた特性を疎水領域でも発揮することのできる新規両親媒性 DNA を創製することにより、脂質膜を舞台とする多様な機能発現を DNA 配列設計から実現することを目指している。具体的には、脂質膜と自在に相互作用(膜表在型、膜貫通型)することのできる

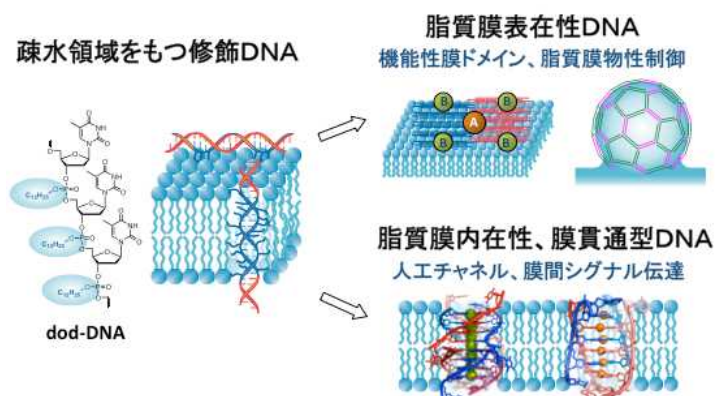


図1. 両親媒性 DNA を用いた脂質膜機能のデザイン。

る両親媒性 DNA を用いて、機能性分子の精密配置による機能性膜ドメインの構築、脂質膜の物理特性(形状、固さ)の制御、シグナル伝達・認識、イオン・小分子輸送などを実現する核酸を基盤とした分子技術の構築を目指す(図1)。

2. 研究成果

(1) 概要

DNA は、配列情報に基づく精密な自己会合能力により、二次構造から高次ナノ構造まで自在に設計することのできる機能性分子である。本研究では、脂質膜の物性や機能を制御する新たな機能性分子として、化学修飾により疎水領域を導入した新奇両親媒性 DNA (dod-DNA) の開発を行なった。ドデシルトリエステル骨格を疎水領域としてもつ dod-DNA は、導入した疎水領域の配列や大きさ、化学構造により、脂質膜との結合親和性や結合様式を調節することが可能である。DNA の単一面側に疎水領域を導入することにより脂質膜表面に強く結合する dod-DNA を設計し、膜表面上での DNA ナノ構造の構築に成功した。また、連続した疎水性修飾を導入した dod-DNA を用いることで、脂質膜内部に埋め込まれ、疎水性環境下で四本鎖構造を形成する疎水性 DNA の創製を実現した。本研究で実施した4つの課題、脂質膜と自在に相互作用可能な(1)疎水領域をもつ新規人工核酸の創製、(2)疎水領域を有する核酸と脂質二重膜との結合評価、それを用いた(3)脂質二重膜表面上での DNA ナノ構造の構築、膜貫通型機能性チャネルを指向した(4)脂質膜内在性四本鎖 DNA の創製、について、以下それぞれ詳細を述べる。

(2) 詳細

2-1) 疎水領域をもつ新規人工核酸(dod-DNA)の創製

DNA は、ポリアニオニックなリン酸ジエステル骨格からなる親水的な生体高分子である。本研究では、疎水性を有する人工修飾核酸として、電荷を持たないリン酸トリエステル型構造を選択した(図2)。リン酸トリエステル部に導入する置換基の化学構造により疎水性を調節でき、また、らせん形成時に最外縁に位置することで効果的な脂質膜との相互作用が期待

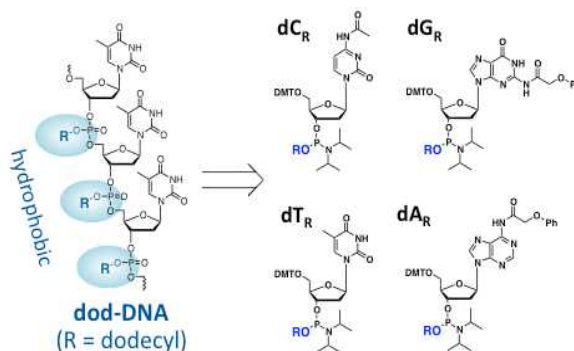


図2. dod-DNA の合成.

できる。疎水性官能基としてまず長鎖アルキルであるドデシル基を選び、CGTA4種類のヌクレオシドアミダイト体を合成した(図 2)。一般的な自動固相合成法により、4種の修飾アミダイト体いずれもが定量的に DNA に組み込まれ、任意の位置、配列に疎水領域をもつ DNA (dod-DNA)を良好な収率で得た。⁽¹⁾逆相 HPLC やゲル電気泳動解析から、予測されるようにドデシル基導入数に応じて、疎水性が向上することが示唆された。二本鎖形成時に対面になるよう疎水性修飾を行うと、塩基対形成の選択性は減少するものの、“疎水性ジッパー”の形成により水溶液中での二本鎖安定性が大きく向上することが確認された。本合成法は様々な置換基 R に対して適用可能であり、疎水性の異なる DNA を合成することができる。非常に大きな疎水性をもつと考えられるドデシル基(dod, C12)の他、より疎水性の小さなオクチル基(C8)、ブチル基(C4)、親水性ジエチレングリコールリンカーを含む DEG-dod 基を有する DNA も同様な手法により合成し、様々な疎水性、両親媒性核酸の合成方法を確立した。

2-2) 疎水領域を有する核酸と脂質二重膜との結合評価

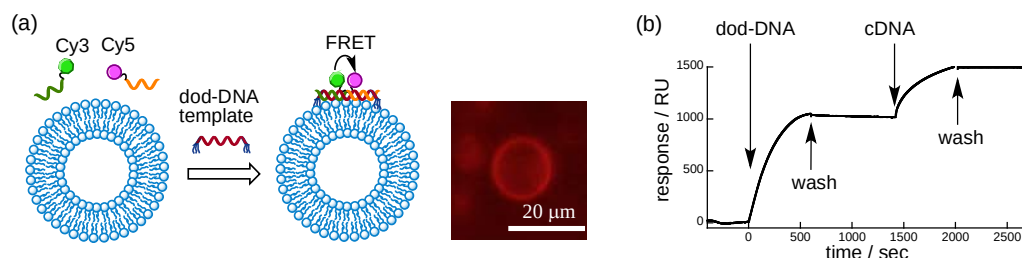


図3. dod-DNA の脂質二重膜表面への結合. (a) リポソーム表面での蛍光分子配置. (b) SPR による結合評価.

種々の疎水領域を有する dod-DNA と脂質二重膜との様々な結合様式の評価を行なった(図3)。鎖末端に疎水領域をもつ dod-DNA を用いると、予測されるようにその導入数に応じて脂質二重膜との結合能が向上する。SPR を用いた解析により、一箇所では結合がほぼ観測されないが、連続 2 ヶ所導入すると速い結合と解離、3 ヶ所導入すると解離が観測できないほどの強く結合することが明らかになった。脂質膜の極性構造や厚みを考慮にいて再設計した DEG-dod 基(親水性のジエチレングリコール挿入ドデシル基)を、ドデシル基と置換して用いると、より良好な脂質膜表面への結合と相補鎖 DNA の結合が確認された(図 3b)。両親媒性の α ヘリックスの結合様式を模倣し、DNA 二重らせんの一方の表面にのみ疎水領域(10 塩基間隔)を導入すると、脂質膜表面に DNA らせんが倒れた配向で強固に結合させることができる(図 3a)。両親媒性 dod-DNA を一次元テンプレートとして用いた脂質膜表面での精密分子配置が可能であることを、リポソーム表面で起こる蛍光共鳴エネルギー移動を観測することにより確認した。

2-3) 脂質二重膜表面上での DNA ナノ構造の構築:

脂質膜表面に強く結合する両親媒性 dod-DNA 配列をもとに、脂質膜表面上での DNA ナノ構造構築を行なった。まず、簡易な平面繰り返し構造を形成する DNA タイルの検討を行なった。⁽²⁾ DNA タイルの片側の面にのみ疎水性修飾を施した両親媒性領域をもつ DNA タイルを調製、マイカ表面に展開した POPC 平面二重膜に添加し、液中 AFM により観測した(図4)。両親媒性 DNA タイルを用いることにより、未修飾 DNA タイルが結合しえない低い金属イオン濃度条件下においても、膜表面上に構造体を観測することができ、

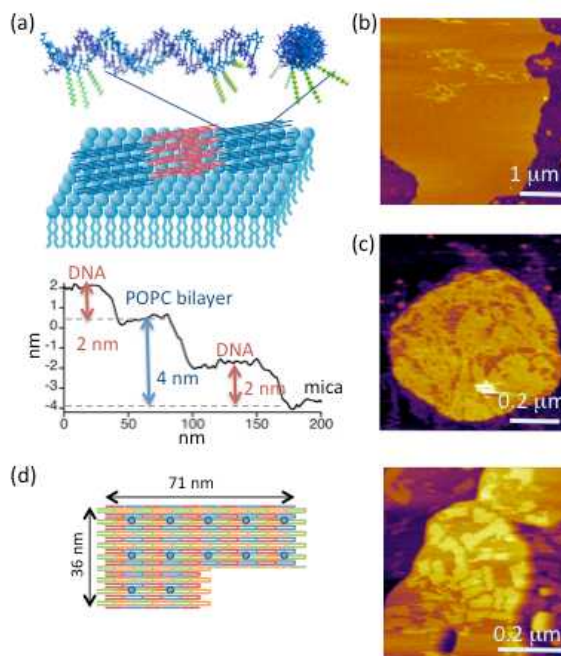


図4. 脂質膜表面への疎水修飾 DNA ナノ構造の結合. (a) 疎水修飾 DNA タイル. (b, c) AFM 像. 疎水修飾なし、および有り. (d) L 字型二次元 DNA ナノ構造.

その形状、高さ、フォースカーブ測定より、DNA タイルが脂質膜表面に結合していることが確認できた(図4b,c)。100 塩基対あたり 1 ヶ所の疎水性修飾で、脂質膜との結合に優位性がみられ、疎水領域の導入量により、親和性の制御が可能である。構造を厳密に規定した、より小さな DNA ナノ構造体(図4d、71x36 nm)を用いると、同条件では膜の流動性のためナノ構造を可視化できないが、脂質として DPPC を用い二重膜の流動性を低下させると L 型のナノ構造を確認することができる(図4d)。適切に疎水性修飾を加えることにより、様々な DNA ナノ構造体を高い親和性で脂質膜表面上に設置できることを明らかにした。

2-4) 脂質膜内在性四本鎖 DNA の創製:

脂質二重膜厚さに相当する程度まで疎水領域を拡大し(9塩基)、大きな疎水性表面をもつ dod-DNA は、脂質二重膜に対して膜貫通型の結合様式が期待できる。このような dod-DNA は、環境応答性の蛍光分子プローブを用いた解析から、脂質二重膜と強く結合し、非常に疎水的な環境下に埋め込まれていることが示唆された。これら膜内在性の dod-DNA の結合データをもとに、G-rich な配列をもつ dod-DNA(dod-TG₄T)を設計し、G 四本鎖構造の脂質二重膜内への導入を検討した(図5a)。(3) G 四本鎖構造は、らせん軸に金属イオンが結合する細孔をもち、類似の構造を有するイオンチャネルタンパク質様の機能が期待される。dod-TG₄T は、水に不溶であるが、クロロホルムのような有機溶媒に可溶である。金属イオンを含む水層と混和すると、水層から金属イオンを選択的($K^+ > Na^+, Rb^+ > Li^+, Cs^+$)に取り込み、四本鎖構造を形成することが明らかになった(図5b,c)。質量分析(ESI-MS)により、有機溶媒中において四本の dod-TG₄T 鎖と3つの K^+ イオンからなる四本鎖複合体構造が同定された。dod-TG₄T からなる四本鎖は、リポソーム溶液に添加することで脂質二重膜の疎水性コア部分に埋め込むことが可能である(図5d)。同様にしてプロトン依存的な四本鎖構造である i-motif の脂質膜内への導入にも成功した。本研究は、脂質膜疎水環境下に DNA 二次構造を導入した初めての実施例である。脂質膜に埋め込んだ疎水性四本鎖構造は、膜間イオン移動の促進効果を示し、チャネル活性が期待される。

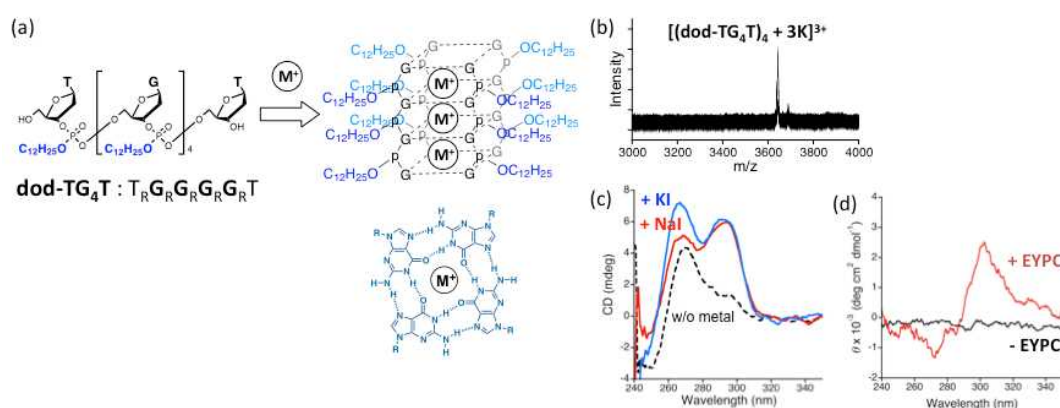


図5. 疎水性 G 四本鎖 DNA の創製. (b) 質量分析. (c, d) クロロホルム中、および EYPC リポソーム存在下における CD スペクトル.

3. 今後の展開

DNA は、配列情報に基づいて様々な二次三次構造や機能構造の設計が容易であり、さらに DNA ナノテクノロジー研究の進展により、任意の DNA ナノ構造の構築が可能になりつつある。本さがけ研究では、これら DNA ナノテクノロジーと脂質膜を繋ぐ分子技術構築を指向して、脂質膜とさまざまな結合様式、親和性で結合できる新規人工 DNA の創製を行なった。dod-DNA の疎水性領域のデザインによって、様々な DNA 高次構造と脂質膜の結合特性を調節・設計できる基盤技術を提示できたと考えている。今後は、DNA ナノ構造のほか、RNA 機能構造を加えた合理配列設計から、細胞膜・脂質膜を舞台とするより直接的な機能発現を目指して研究をすすめる。

脂質膜表面への結合親和性と結合配向を制御することのできる dod-DNA の特性を活かして、脂質膜やリポソームの諸物理特性(形状、固さ、大きさ)を DNA のつくる構造によって制御することを目指す。脂質膜の特性やダイナミクスは、細胞の物質輸送やシグナル伝達などに決定的な役割を果たしており、その現象理解に寄与する技術へと繋げる。また、脂質膜に深く結合する疎水性四本鎖 DNA については、イオンチャネル特性と作用機序を精査するとともに、核酸の分子認識能(相補配列、アプタマー、金属イオン配位)を付与することで、特定の条件下に応答して開閉する人工チャネルへの展開を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究では、疎水性環境下、特に脂質膜で用いることのできる DNA を新規に設計・合成し、それを用いた脂質膜に関わる機能創発を指向した。まず本研究の基盤となる疎水領域をもつ新規核酸の合成方法を確立し、導入する疎水性領域の大きさや配向により、脂質膜との結合様式(脂質膜表面、脂質膜内在)や親和性の制御できる両親媒性 DNA の創製に成功した。脂質膜表面での DNA ナノ構造構築に関しては、概ね当初の研究計画において期待した成果を得たと考える。脂質膜貫通型 DNA の創製では、両親媒性 DNA の水系における特性の理解(溶解性、凝集)と構造最適化に労力を要し、研究計画に遅れを生じたが、疎水性 DNA 四本鎖構造の脂質膜内への導入に成功した。さがけ研究以前には使用する機会のなかった脂質膜や両親媒性分子の取り扱い・解析手法に関して、本さがけ研究下での研究者交流を通じ、習熟する機会を与えられたのは非常に有益であった。一方で、この研究計画の遅れのため、研究期間内に研究のねらいに記載する脂質膜に結合する DNA 構造に依存した機能創出の十分な実証には至らなかった。本研究において確立した脂質膜と多様な相互作用を可能にする DNA 分子技術は、「DNA 配列設計に基づく脂質膜の機能設計」の実現に向けての基盤となる成果であり、今後の発展に繋がるものとする。

(2) 研究総括評価

脂質膜と自在に相互作用することのできる両親媒性 DNA を合成し、その精密配置(膜表在型、膜貫通型)による DNA 機能性膜ドメインの構築、脂質膜の物理特性(形状、固さ)の制御、シグナル伝達・認識、イオン・小分子輸送などを実現する核酸を基盤とした分子技術の構築を目指している。具体的には、(1)疎水領域をもつ新規人工核酸の創製、(2)疎水領域を有する核酸と脂質二重膜との結合評価、(3)脂質二重膜表面上での DNA ナノ構造の構築、(4)膜

貫通型機能性チャネルを指向した脂質膜内在性四本鎖 DNA の創製 の4課題を設けて研究した。その結果、疎水領域をもつ新規核酸の合成法を確立し、導入する疎水性領域の大きさや配向により、脂質膜との結合様式(脂質膜表面、脂質膜内在)や親和性の制御できる両親媒性 DNA の創製に成功した。また、脂質膜表面での DNA ナノ構造体も構築することに成功し、概ね当初の研究計画どおりの成果を得たと考えられる。一方、脂質膜貫通型 DNA の創製に関しては、疎水性 DNA 四本鎖構造の脂質膜内への導入に成功したものの、研究のねらいのひとつである、脂質膜に結合する DNA 構造に依存した機能創出までには至らなかった。本研究において確立した脂質膜と相互作用を可能にする DNA 分子技術は、「DNA 配列設計に基づく脂質膜の機能設計」の実現に向けての基盤になる基本成果になるものと評価され今後の発展に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Dohno, C.; Shibata, T.; Okazaki, M.; Makishi, M.; Nakatani, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5317–5323.
2. Atsumi, H.; Nakazawa, S.; Dohno, C.; Sato, K.; Takui, T.; Nakatani, K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6355–6458.
3. Shibata, T.; Dohno, C.; Nakatani, K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5501–5503.
4. Dohno, C.; Kohyama, I.; Kimura, M.; Hagihara, M.; Nakatani, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9976–9979.

(2)特許出願

該当なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Shibata, T.; Makishi, S.; Dohno, C.; Nakatani, K. “Fluorescence-based binding assay of hydrophobic DNA to the lipid bilayer membrane”, 243rd American Chemical Society National Meeting.
2. Shibata, T.; Dohno, C.; Nakatani, K. “Synthesis and evaluation of hydrophobic G-quadruplex”, International Symposium on Nucleic Acid Chemistry (ISNAC) 2012.
3. Makishi, S.; Shibata, T.; Matsuzaki, K.; Contera, A. S.; Dohno, C.; Nakatani, K. “Physical properties of 2D-DNA nanostructures on lipid bilayer membrane”, International Symposium on Nucleic Acid Chemistry (ISNAC) 2013.
4. Dohno, C.; Kohyama, I.; Kimura, M.; Hagihara, M.; Nakatani, K. “An artificial riboswitch driven by a synthetic RNA-binding ligand”, International Symposium on Nucleic Acid Chemistry (ISNAC) 2013.
5. 大阪大学総長奨励賞(2013研究部門)

研究報告書

「発熱ナノカプセル粒子の鋳込成型体を用いた瞬間接着技術の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 生津 資大

1. 研究のねらい

近年、集積回路や MEMS に代表されるマイクロデバイスは高精度化・高機能化が進み、様々な用途で製品化されている。マイクロデバイスの実用には接合・接着や封止等の実装技術が不可欠であり、三次元フィードスルー電極や異種材料の接合等、高度な技術が開発されている。しかし、例えばデバイスチップと基板のハンダ接合に用いるリフロープロセスではハンダ溶融のために電気炉で比較的長時間加熱を要することから電力量は極めて大きくなり、昨今の省エネルギー化・CO₂低排出化に反する。加えて、長時間の加熱工程はマイクロデバイス内部に熱応力に起因する変形をもたらす可能性があり、デバイスの性能劣化や初期不良の原因となる。したがって MEMS の実用化や実装工程の低エミッション化に向け、マイクロデバイスへの熱影響を極力低減させ、かつ、瞬時に局所加熱・局所接合可能な新規実装技術の提案・確立が、環境・省エネ・低コストの観点からも急務の課題である。

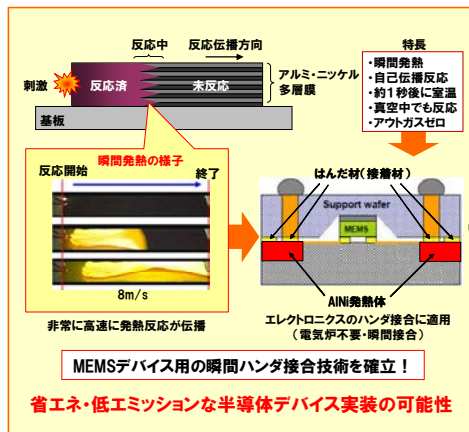
本研究では、600～700℃程度まで 1 秒未満で局所的に昇温可能な瞬間発熱素材を創製し、この素材をマイクロサイズの任意形状に成型するための三次元加工技術の確立に挑戦する。具体的には、多孔質基板上に厚膜フォトリソでリソ加工したマイクロ鋳型に対し、無電解鍍金により 10～50nm の厚みで Ni コートした粒径 100nm 程度の Al ナノパウダーと揮発性液体から成るスラリーを流し込む“ μ 泥しよう鋳込技術”を新開発し、三次元の Al/Ni マイクロ構造体を製作する技術確立する。ナノサイズの Al と Ni の組み合わせについて、外部から例えばスパークなどの極微弱なエネルギーを Al/Ni 多層膜に与えると発熱反応を示し、さらに最初の発熱が次の反応を誘発させるエネルギー源として使われるため、発熱が材料内を自己伝播するという特異な“自己伝播発熱”反応を示すことを実証してきた。本研究では、 μ 泥しよう鋳込技術で作製したマイクロ瞬間発熱成型体を用いて Si ウェハ上に形成したハンダパターンのみを局所的かつ瞬時に溶融させ、低エネルギーかつ低コストでウェハを接着する“エコ接着技術”の確立に挑戦する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の当初の目的は、上述のように Ni 被覆した Al ナノ粒子を μ 泥しよう鋳込み技術で任意三次元形状に成形し、それを熱源にして Si ウェハの瞬間ハンダ接合技術確立することであった。Al/Ni 粒子の微小成型体を試作した結果、発熱反応を起こすことはできたが反応後の NiAl 化合物は極めて脆く、機械構造部材として不適合と判断した。この実験事実に基づき、本研究では研究テーマを「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発(テーマ A)」と「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発(テーマ B)」の 2 つに分け、これらを並行して進めることにした(図 1)。

Al/Ni発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発



一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発

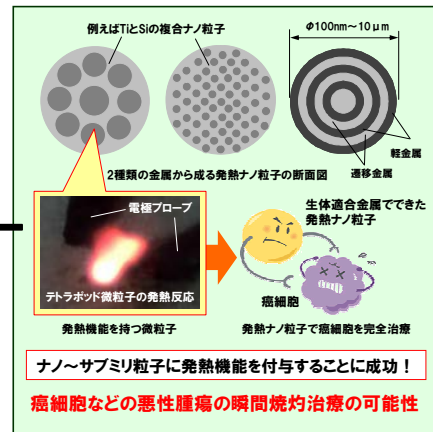


図1 本研究の取り組み概要(2つのテーマを同時進行)

研究テーマ A では、スパッタリング自作装置で Al/Ni 発熱多層膜を成膜し、その発熱で鉛フリーハンダを 0.1 秒未満に瞬時に熔融させて Si チップの瞬間接合に成功した。接合した Si チップを棒状の微小構造体に加工し、自作の四点曲げ試験装置で接着強度を定量計測した。その結果、反応後の NiAl 化合物から破壊した試験片は一つもなく、機械信頼性に優れる接合部材であることを確認した。また発熱反応後の体積収縮に起因するクラックの位置と向きを制御する技術を開発し、その有効性を実証した。さらに発熱体サイズをサブミクロンまで小さくして発熱反応が生じる限界サイズを特定(国際会議 Transducers2013: Outstanding Poster Presentation Award 受賞)し、接合部微小化によりクラックの発生自体を回避可能なことを見出した。これらに加えて、Al/Ni 以外の新たな発熱多層膜の開発も行い、例えば Ti/Si 多層膜ではある特定の成膜条件で機械刺激のみで反応誘起できることを発見した。

研究テーマ B では、幾つかの異なる方法で 2 種の金属の複合構造を持つナノ～サブミリ粒子の製作を試みた。「メッシュスパッタ法」ではナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜をスパッタ成膜し、成膜後にメッシュをよじることで Al/Ni 多層フレークの量産に成功した。また「粉末射出成形法」では Al マイクロ粒子とバインダーを用いてサブミリサイズの Al 多孔体を作製した後に無電解 Ni 鍍金することで、複雑な三次元形状を持つ Al/Ni 発熱微粒子の製作に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発」

(1) Al/Ni 多層膜の発熱基本特性評価

自作の三源 DC スパッタ装置で様々なバイレイヤー厚と総膜厚を持つ Al/Ni 多層膜を作製した。熱分析結果より、バイレイヤーが厚いほど単位質量あたりの熱量は大きかった。これはバイレイヤーに占めるミキシング層の割合が関係している。反応温度はバイレイヤーと総膜厚の増加とともに上昇し、Ag-Sn ハンダの共晶温度以上の条件の存在を確認した。バイレイヤー厚と総膜厚を制御することで、様々な発熱量を持つ多層膜を製作可能なことを見出した。

(2) Al/Ni 瞬間発熱を用いた Si チップのハンダ接合実験

Ag-Sn ハンダを成膜した 2 枚の Si チップの片方に Al/Ni 多層膜を成膜し、重ねた状態で自作の接合試験機で上部から加圧して真空中で電気刺激を Al/Ni 多層膜に与えた。その結果、0.1 秒未満に Si チップを瞬時にハンダ接合することに成功した(図 2)



図2 Al/Ni 瞬間ハンダ接合の様子と接合した Si チップ

(3)クラック位置・向き制御の試み

Al/Ni 瞬間発熱の欠点はクラッキングである。これは結晶構造が FCC から BCC に変化することと格子面間隔が反応後は約半分になることに起因している（反応後の体積は反応前から約 12% 減少）。瞬間接着後のチップを X 線透過観察した結果、放射状にクラックが進展していた（図 3）。膜厚の微妙な変化や膜内の欠陥、組成ムラ等により、場所によって反応伝播速度が若干異なると考えられる。つまり、伝播速度が速いところは体積収縮を伴いながら反応が優先的に進むため、結果として遅いところにクラックができたものと推測できる。これに基づくと、複数点から同時に反応を誘起した場合、反応同士が衝突するところに大きなクラックができる

と予想できる。自作のマルチプローブ反応誘起システムで複数点同時反応させた結果、ほぼ予想通りの箇所にクラックを導入することができた（図 4(a)）。また、マイクロデバイス用封止パッケージを視野に入れ、キャビティーを持つ Si チップに対して複数点同時反応を起こした結果、キャビティーを持つチップでも同様に反応が衝突するところに大きなクラックができた（図 4(b)）。これは反応開始位置と数を変えることでクラックの位置と向きを制御できる可能性があることを示唆している。仮にダイシングライン上にクラックを導入できれば、クラックフリーのハンダ接合チップが実現する。

(4) クラックフリー接合の試み

クラックフリー化を目指し、Al/Ni 多層膜の線幅、厚み、ハンダ膜厚を変化させて接合実験を行った。結果、Al/Ni 多層膜の膜厚はクラック形成と無関係であったが、接合部線幅が細く、かつ、ハンダが厚いほど導入されたクラックの数は少ない傾向にあった。理由は、線幅が細いほど約 12% の体積収縮で生じる変形量が小さくなり、ハンダが厚いほどその変形量をハンダ層が吸収しやすくなるため、反



図3 NiAl 内のクラックの例

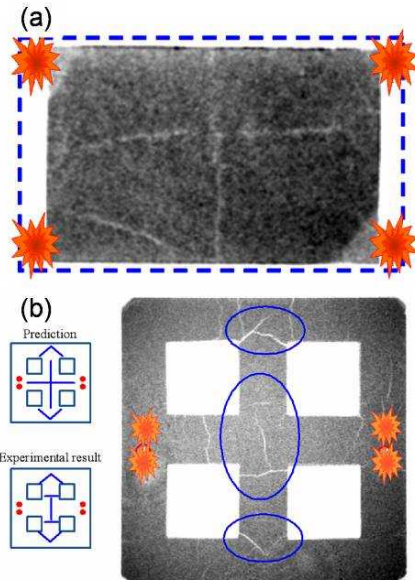


図4 NiAl 接合部のクラックの例

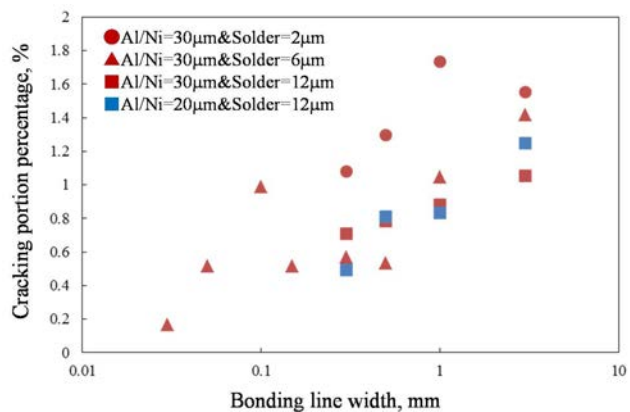


図5 接合部の線幅とクラック割合の関係

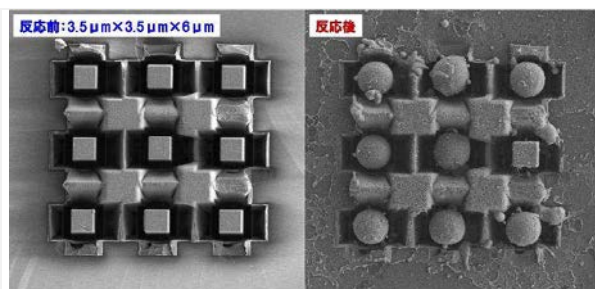


図6 Al/Ni ブロックの反応前後の形状変化

応時の Al/Ni の変形が容易になったことが考えられる。線幅 0.05mm 程度で完全クラックフリー化を実現できる可能性があり(図 5)、これは微小化が進む実装のトレンドとマッチしていることから近い将来の実用化が期待できる。

(5) Al/Ni ブロックの発熱反応の限界サイズ調査

微小部位接合のトレンド対応を確認するため、Al/Ni 多層膜を FIB で様々なサイズのブロック状

に加工して反応限界サイズを調べた。ブロックの頭上からスパークを与えた結果、反応したブロックの多くは球形へと変化した(図 6)。反応済ブロックの断面は結晶粒の集合体であったが、未反応ブロックは断面が層状のままであることを確認した。ここでは形状変化の有無のみから反応の有無を判断しており、ブロック一辺の長さが短く、アスペクト比が大きいほど反応しやすい傾向にあった。しかし、反応の有無は実際には反応“伝播”の有無であり、基板への放熱が反応伝播の難易度を決定していることを発見した。加えて、スパーク印加により明らかに形状が変化したブロック(球体)の断面の結晶粒サイズを計測した結果、球の外側の結晶粒が大きく、内側(基板側)は小さかった(図 7)。一般的に結晶粒の大きさは粒成長できる高温での時間が長いほど大きい。これは、基板に近い部分は熱が基板側に拡散するために温度が早急に下がった一方、外周部は比較的長時間保温されたことを示唆している。この事実は、ブロックの形状・サイズにより反応伝播の難易度が異なったことと関係している。

(6) Al/Ni 発熱溶融ハンダ接合部の強度評価

ハンダ接合を封止構造に使う場合、機械的強度と封止性を調べなければならない。瞬間ハンダ接合した Si チップの接合部をダイシングカットして中央に接合箇所を含む棒状の試験片を準備し、様々な条件で四点曲げ試験(独自開発試験機)を行って破壊起点の特定と最適接合条件を調べた。結果、Al/Ni 多層膜が分厚く、ハンダと Si の間に Au/Ni/Cr の下地膜を挟むと強度が上昇する傾向にあった。このサンプルはハンダ内部の溶融部と未溶融部の界面が破壊起点であった一方、下地膜が Au/Ni のサンプルはハンダと Si との境界で破壊した。いずれのサンプルも NiAl 化合物で壊れたものではなく、反応後の NiAl 化合物は機械強度に優れることを確認した。

(7) 機械刺激反応誘起 Ti/Si 発熱多層膜

原子比 5:4 付近、パイレイヤー 25~50nm の Ti/Si 多層膜は、鋭利な物で機械的に突くのみで発熱反応を誘起できた。これは Al/Ni 多層膜には見られない現象であり、Ti と Si の酸化性の良さに基づく新生面の局所酸化による微小発熱が関係していると考えられる。

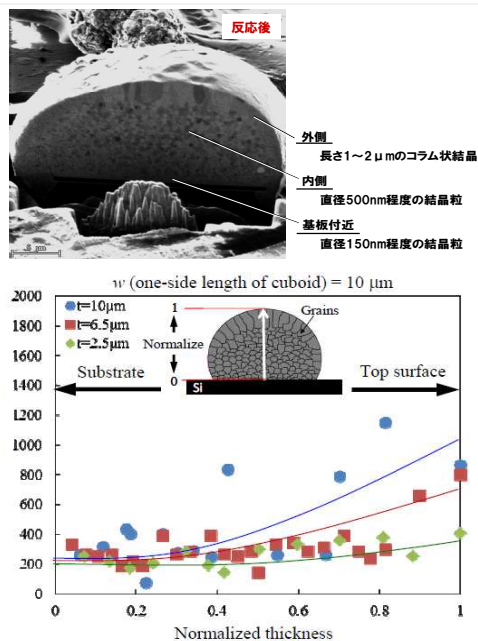


図7 反応後の粒子内の結晶粒径分布

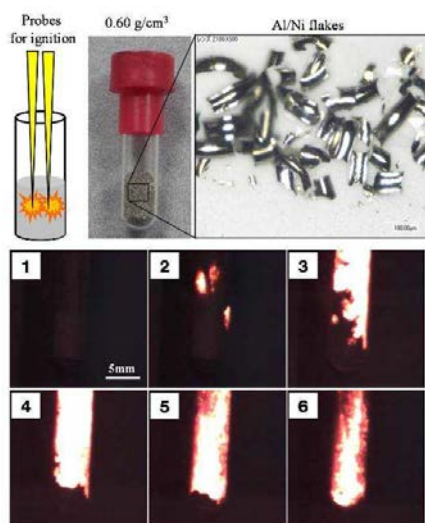


図 8 Al/Ni フレークの反応実験例

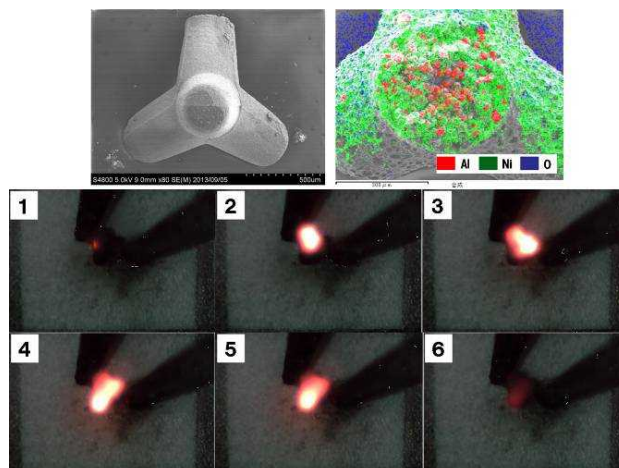


図 9 粉末射出成形 Al/Ni 微粒子の反応実験例

研究テーマ B「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発」

(1) メッシュスパッタ法

ナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜をスパッタ成膜し、成膜後にメッシュを水中でよじることで Al/Ni 多層フレークを量産する技術を確立した。水中でフレーク化する理由は、よじる際の摩擦熱等によりフレークが反応することを防ぐためである。Al/Ni フレークの単位質量当たりの発熱量は同多層膜のそれとほぼ等しいことを確認した。またフレークを微小空隙に詰めて反応誘起した結果、発熱反応の伝播速度は多層膜の約 1/100 であった(図 8)。

(2) 粉末射出成型法

Al マイクロ粒子とバインダーを用いてサブミリサイズの Al 多孔体を作製し、無電解 Ni 鍍金により空隙に Ni を充填することで Al/Ni 複合微粒子の製作に成功した。これを通電加熱して反応することを確認した(図 9)。反応の伝播速度は Al/Ni 多層膜より格段に遅く、保温効果の高い発熱微粒子と言える。

3. 今後の展開

研究テーマ A「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発」

Al/Ni 多層膜を用いて完全クラックフリー接合部を持つ MEMS 用封止パッケージの量産を目指す。幅 0.3mm、ハンダ厚 12 μm の接合部ではほぼクラックフリー化できており、これより更に細い接合部を作ることができれば完全クラックフリーの封止パッケージができる。接合部のクラックフリー化は機械的強度の信頼性向上だけでなく封止性の観点からも必須である。仮に部分的に細かなクラックが形成された場合でも、接合部の面内パターンを網目状にデザインすることで封止性を確保する。強度や封止性に係る信頼性を確保した後、実用化に向けて実装関連企業との共同開発を推進する。

Al/Ni 多層ブロックの反応限界調査では発熱エネルギーと基板への熱拡散とのバランスが反応伝播の有無を決定する可能性が高いことを見出した。多層ブロックを基板からリリースさせた状態で反応誘起する実験技術を開発し、様々な軽金属－遷移金属の組み合わせから成

る多層ブロックの発熱反応限界サイズを特定し、燃焼合成理論を応用してその理論的考察を行うことでナノ特有の発熱現象解明に挑む。

Ti/Si 多層膜はその酸化性の良さからある条件では機械刺激での反応誘起に成功した。ある特定の条件で成膜した多層膜において全体反応のためのエネルギーバリアが下がるメカニズムを明らかにする。機械刺激で反応誘起できれば発熱素材のアプリケーション展開を広げることができるため、メカニズム解明とともに他の金属の組み合わせを探索する。

研究テーマ B「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発」

メッシュスパッタ法による発熱フレーク開発では、多層膜と同等の単位質量あたりの発熱特性を持つフレーク製作に成功した。課題はフレークのサイズと形状の不均一性にあり、これを改善していく。具体的にはメッシュの最適形状の設計やよじり方のパターン化等を行う。発熱フレークは単独での使用だけでなく液体や粘性物に混入して使用することもでき、素材の機能を十分発揮可能なアプリケーションを検討する。

粉末射出成形法による発熱微粒子開発では、マイクロサイズのテトラポッド型 Al/Ni 発熱粒子の製造に成功した。2 種の金属の原子比および厚み比と粒子サイズ等により粒子一粒の発熱特性が決定されるため、Al 粒子とバインダーの混合比を変化させ、サイズの異なる金型を用いることで、発熱性能を自由にデザインして微粒子を製造する技術確立する。そして射出成形法で作製できる発熱微粒子の下限サイズを実験的に見出す。

発熱機能を持つナノ粒子の実現のため、より化学的な手法の開発に挑戦する。粒子一粒の発熱特性を自由に制御しながらナノ～ミリサイズの発熱微粒子を任意形状で作製するためのシーズ技術確立を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

さががけ研究開始当初に実施した Ni 被覆 Al ナノ粒子の μ 泥しょう鑄込による発熱パーツ作製実験において、パーツ化には成功して反応誘起も実現できたが、反応後の NiAl 化合物が極めて脆弱であった。この実験事実に基づき、さががけ研究の実施予定項目の全てを Al/Ni スパッタ多層膜で実施(研究テーマ A)することとし、別途、一粒で発熱機能を持つ発熱微粒子の開発(研究テーマ B)を行うことに方針転換した。

研究テーマ A の Al/Ni 発熱多層膜による瞬間ハンダ接合研究では予定していた内容をほぼ実行し、目標を概ね達成した。課題は完全クラックフリーの接合部を持つウェハレベルの封止パッケージ作製技術の確立である。現在、この技術開発に取り組んでおり、さががけ研究終了 1 年以内には目標達成する。加えて Al/Ni 多層ブロックをサブミクロン～サブミリサイズで作製し、反応伝播限界サイズを実験的に明らかにしたことは当初の計画にはなかった。この研究に着手した理由は、サブミクロン～ナノサイズの物体を Al/Ni 発熱で瞬間ハンダ接合してみたいという好奇心と、近い将来実現する発熱ナノ粒子が持つ発熱性能の比較対象として最適構造に近い Al/Ni 多層ナノブロックの発熱性能を把握しておきたかったことにある。Al/Ni 多層ブロックが反応後に球形に変化した事実から反応時に極瞬間的に液相状態を経て化合物が生成される可能性があることや、形状変化の有無が反応・未反応ではなく反応伝播の有無によること等を明らかにしたことは大きな収穫であった。また、Al/Ni 以外の金属の組み合わせを試し、

例えば Ti/Si 多層膜が極めて優れた反応誘起性を有していることを発見したことは自己伝播発熱素材の適用先が広がることを意味しており、大変有意義であった。

研究テーマ B の発熱微粒子開発は当初未計画の取り組み項目である。これに着手した理由は発熱素材のアプリケーションの可能性を広げるためであり、メッシュスパッタ法や粉末射出成形法等の様々な手法にチャレンジした。結果として幾つかの手法で粒子一粒に発熱機能を付与することに成功した。今後様々な発熱性能を持つ微粒子を自由にデザインできる実験技術を確認することで、未知のアプリケーションに出会える可能性が高くなると考えている。

最後に、さがけ研究者として「ナノシステムと機能創発」領域に参画させていただき感じたことは、研究総括の長田先生をはじめアドバイザーの先生方と出会えたことはもちろんのこと、異分野で研究を強力に推進する同世代の研究者との出会いの重要性である。とくに、発熱ナノ粒子実現に向けた取り組みに対してさがけ研究者から多くの助言があり、その恩恵を受け、異分野の専門的仕事にも係らず新たに組み込むきっかけと勇気をいただいた。これこそさがけ研究の醍醐味と感じ、今後も異分野交流を積極的に推進していく。

(2) 研究総括評価

Si ウェハ上に形成したハンダパターンを局所的かつ瞬時に熔融させ、低エネルギー低コストでウェハを接着する“エコ接着技術”の確立をめざしている。具体的には、1 秒未満で 600～700℃程度まで局所的に昇温可能な瞬間発熱素材を創製し、この素材をマイクロサイズに成型するための三次元加工技術の確立である。そのため、「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発(テーマ A)」と「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発(テーマ B)」の 2 つを並行して推進した。テーマ A では、Al/Ni 発熱多層膜を成膜し、その発熱で 0.1 秒未満に瞬時に熔融させて Si チップの瞬間接合に成功した。Si チップに反応後の NiAl の破片はなく、機械信頼性に優れる接合部材であること、サブミクロンでもクラック発生が回避できることを見出した。さらに Ti/Si 多層膜では機械刺激のみで反応誘起できることを発見した。一方、研究テーマ B では、「メッシュスパッタ法」でナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜を量産することに成功し、また「粉末射出成形法」ではサブミリサイズの複雑な三次元形状を持つ Al/Ni 発熱微粒子の製作に成功している。評者はこの分野の内容をよく理解するものではないが、Al/Ni 多層膜を用いて完全クラックフリー接合部を持つ MEMS 用封止パッケージを量産できることを世界に先駆けて示したことは、画期的な成果であると判断する。今後、ナノ粒子内における詳細な発熱化学過程と熱伝播機構特性を原子・分子レベルで解明できるようになれば、ナノ～ミリサイズの発熱微粒子を制御できるようになるので、新たな学問領域の確立と共に、新たな技術ニーズを生み出すものと考えられる。この特徴ある分野の先駆者として今後の飛躍的發展を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Namazu and S. Inoue, “Al/Ni Self-Propagating Exothermic Film for MEMS Application”, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pp. 2142-2147, 2010.
2. T. Namazu, K. Ohtani, K. Yoshiki, and S. Inoue, “Crack-Less Wafer-Level Packaging Using

Flash Heating Technique for Micro Devices”, Materials Science Forum, Vols. 706–709, pp. 1979–1983, 2011.

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.

発 明 者: 生津 資大

発明の名称: デバイス用接合方法およびパッケージデバイス

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構

出 願 日: 2013/10/30

出 願 番 号: 特願 2013-225666

2.

発 明 者: 生津 資大, 南端 章也, 井上 尚三

発明の名称: 反応性多層膜およびそれを用いたデバイス用接合方法

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構

出 願 日: 2013/12/16

出 願 番 号: 特願 2013-259375

3.※出願手続き中(K035P61)

発 明 者: 生津 資大

発明の名称: 自己伝播発熱フレーク(仮題)

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構(予定)

出 願 日: (未定、2~3月)

出 願 番 号: (未定)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. T. Namazu, “Application of Nano-Layered Reactive Film to Silicon Soldering”, 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2010, Hanoi, p. 112, 2010. (Invited)
2. “1 秒以内に 1000℃相当の熱量を発生可能な瞬間発熱機能性素材”, ひょうご神戸産学学官アライアンス, <http://www.innov.kobe-u.ac.jp/hyogo-alliance/ssheet/Namazu.pdf>, 2011 年 9 月.
3. “IC 実装用ハンダ接合—アルミ・ニッケル多層膜自己発熱反応を活用—”, 日刊工業新聞 25 面, 2011/11/30.
4. T. Namazu, J. Nakamura, K. Higuchi, and K. Maenaka, “Novel Size Effect Phenomena in Single Crystal Silicon Nanowires”, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol. 12, No. 1, pp. 8–12, 2012. (平成 25 年度日本実験力学学会論文賞)
5. S. Ito, S. Inoue, and T. Namazu, “The Size Limit of Al/Ni Multilayer Rectangular Cuboids for Generating Self-propagating Exothermic Reaction on a Si Wafer”, Proc. of the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers 2013, Barcelona, pp. 1927–1930, 2013. (Outstanding Poster Presentation Award)

研究報告書

「機能性ペプチドを用いたナノシステムの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 早水 裕平

1. 研究のねらい

本研究では、固体表面で特異的に自己組織化する機能性固体吸着ペプチドを用い、ナノ材料とバイオ材料の複合ナノシステムを構築を目指す。ペプチドの精緻な設計に加え、トップダウン手法によって作製されるナノ材料プラットフォーム上で、ペプチドおよびバイオ材料の自己組織化を制御し、エレクトロニクスとバイオ材料が融合した自律的に機能する新規ナノシステムの創製を目指す。

生物模倣学(biomimetics)により見出された固体吸着ペプチドは、21世紀に入って盛んに研究されはじめた比較的新しい分野である。自然にはアワビの貝殻や、ねずみの歯のように、生体内で合成される無機物の固体が多数存在する。これらの無機物はタンパク質によって合成されていることが知られており、このタンパク質の機能を模倣した、よりアミノ酸数の少ないペプチドの研究が盛んに研究されてきた。それらの研究の成果から、これまで、半導体、金属、セラミックスなど特定の無機物質に選択的に吸着する機能性ペプチドの開発(固体吸着ペプチド)、また機能性ペプチドによる無機固体の生成(バイオミネラリゼーション)が実現されてきた。近年では、機能性ペプチドの無機固体表面におけるナノ構造の自己組織化に興味を持たれている。本来、ナノテクノロジーにおける自己組織化の概念は、生体を模倣することから始まったものであり、ペプチドはその多様なアミノ酸配列により複雑な自己組織化を発現し、ナノシステム開発にブレークスルーを起こす可能性が十分に考えられる。

本研究のねらいは、そのサイズスケールが同等なペプチドと2次元ナノ材料を用いた複合システムを形成することにより、ナノ材料の電子状態を自己組織化したペプチドによって制御すると同時に、ナノ材料によってもペプチドの自己組織化を制御可能とする新しいナノシステムの構築である。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究におけるバイオ・ナノ複合システムの開発において、重要な以下の3つのテーマについて研究を行った。1) 2次元ナノ材料上で自己組織化し超分子構造を形成するペプチドの探索、2) 自己組織化ペプチドによるナノ材料の電子特性変調、3) 自己組織化ペプチドを用いた階層的バイオ・ナノ界面の構築である。1)においては、多様なアミノ酸配列の中から、所望のナノ材料上に超分子構造を有するペプチドを発見および設計することにより、グラフェンやMoS₂といった体表的な2次元ナノ材料の表面で超分子構造を形成するペプチドの開発に成功した。2)においては、ナノ材料として広く興味を集めているグラフェンの電界効果型トランジスタをプラットフォームに用い、ペプチドがグラフェンの電子状態にどのような影響を及ぼすのかを観測し、単一グラフェンからなる電界効果型トランジスタにおいて、グラフェン表面に自己

組織化されたペプチドの超分子構造によって、グラフェン電子状態を空間的に変調することに成功した。3)においては、ペプチドにビオチンや蛍光分子を修飾することにより、ペプチドの自己組織化能を損なうことなく、修飾分子をペプチド超分子構造の上に配列することに成功した。以上から、ペプチドというナノ材料とは一見なじみのない生体材料を用いて、バイオ材料とナノ材料の界面を制御することに成功し、エレクトロニクスとバイオを融合した将来の自律的に機能するナノシステムの構築に向けて、有用な基盤技術を開発することができた。

(2) 詳細

研究テーマ1 「ナノ材料表面で自己組織化するペプチドの探索」

米国ワシントン大学サリカヤ研究室との共同研究により、グラファイト上に規則正しく自己組織化するペプチドの開発に成功した。このペプチドは、12 個のアミノ酸からなり(図1上)、グラファイトの結晶と同じ、六方対称をもった単分子膜の超分子構造をグラファイトの表面上に形成する。すなわち、ペプチドがグラファイトの結晶格子を何らかの形で認識して自己組織化を行っていることが考えられる。ペプチドの配列内には親水性の部分と疎水性の部分をもった両親媒性を有している。この疎水性の部分をもった他の親水性のアミノ酸に置き換えたペプチドを用いた場合は、ペプチドはグラファイト基板上に吸着はするが、ランダムに吸着するのみで、超分子構造を形成しない。また、芳香族を有するチロシンを芳香族を有しないアラニンに置き換えた場合、ペプチド自体がグラファイトに吸着しないことがわかった。さらに、チロシンを他の芳香族アミノ酸のフェニルアラニンやトリプトファンに置き換えることにより、グラフェン表面との相互作用の程度を調整することに成功した。上記の結果から、ペプチドのアミノ酸配列内の両親媒性と芳香族を持ったアミノ酸がペプチドの自己組織化に重要な役割を有していることが示唆される。本研究では、このペプチドを、様々な2次元ナノ材料に応用していくことで研究を進めた。図1下の原子間力顕微鏡画像に示すように、このペプチドは、単層のグラフェン上では、幅、厚さ共に数ナノメートルのナノワイヤーを数ミクロンの長さにわたって形成することがわかった。また、グラファイトの場合と同様に、このナノワイヤー構造は六方対称を有していることがわかった。

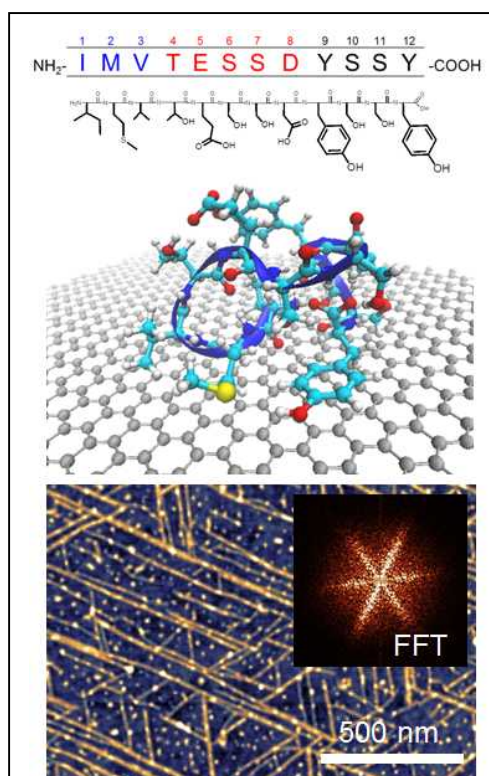


図1: グラフェン上の自己組織化ペプチド

上記の結果から、ペプチドのアミノ酸配列内の両親媒性と芳香族を持ったアミノ酸がペプチドの自己組織化に重要な役割を有していることが示唆される。本研究では、このペプチドを、様々な2次元ナノ材料に応用していくことで研究を進めた。図1下の原子間力顕微鏡画像に示すように、このペプチドは、単層のグラフェン上では、幅、厚さ共に数ナノメートルのナノワイヤーを数ミクロンの長さにわたって形成することがわかった。また、グラファイトの場合と同様に、このナノワイヤー構造は六方対称を有していることがわかった。

研究テーマ2 「自己組織化ペプチドによるナノ材料の電子特性変調」

上記のペプチドを用いてグラフェンの電気特性の変調制御に成功した。ペプチドが吸着するに従い、グラフェン内の正孔の濃度が上昇することがわかった。また、図2に示すように、グラフェンの電界効果型トランジスタを用いて、自己組織化ペプチド・ナノワイヤーをグラフェン上

に形成することによりグラフェン内に電氣的なジャンクションを形成することに成功した。一方で、グラフェン上にランダムに吸着するペプチドを用いた場合は、グラフェン中の正孔の濃度を上昇させることは観測されたが、グラフェン内に電氣的なジャンクションを形成しないことがわかった。

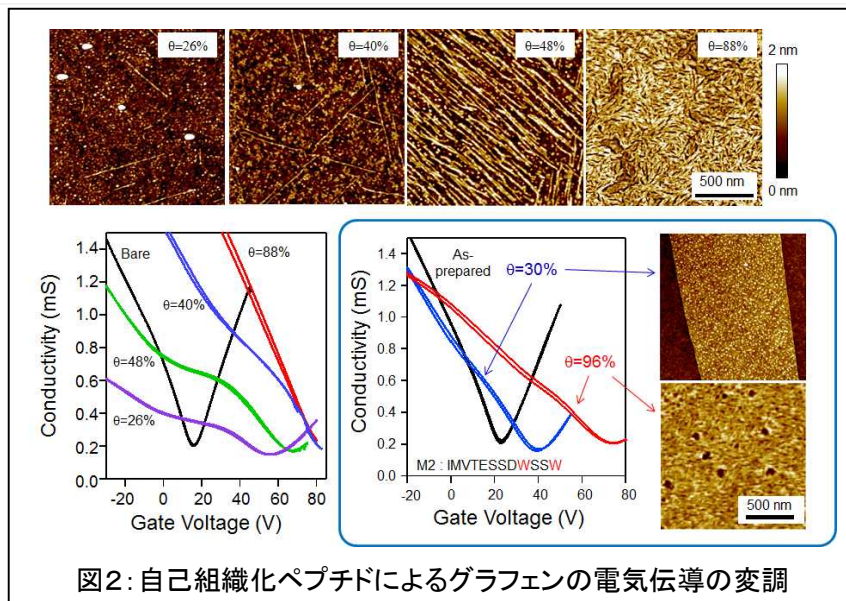


図2: 自己組織化ペプチドによるグラフェンの電気伝導の変調

この結果から、自己組織化ペプチドの超分子構造がグラフェン内の電子状態を空間的に制御するために非常に重要な役割を担っていることがわかった。

また、半導体の2次元ナノ材料として近年盛んに研究されている単一層 MoS₂ においても同様の実験を行い、MoS₂ の電界効果型トランジスタの閾値電圧をペプチドにより変調することに成功し、さらには、MoS₂ からの発光イメージから、ペプチドが MoS₂ 内の電子状態を空間的に変調していることを実験的に観測することに成功した。

3. 今後の展開

グラフェンなどの2次元ナノ材料の電子特性を、自己組織化したペプチドによって空間的に制御することに成功したことは、2次元ナノ材料に自己組織化ペプチドが空間的に電荷を注入し、ペプチド配列に沿って、電気チャンネルを作製できることを示唆する。これは、今後の新規バイオナノエレクトロニクス・デバイス開発への大きな一歩であると同時に、さらに高次の階層的な自己組織化制御への展開が期待される。一方で、ペプチド自己組織化のメカニズムや、ペプチドとナノ材料の相互作用の科学的理解はいまだ道半ばであり、より深い理解のために、第一原理計算や新規実験手法の開発が必要である。

4. 評価

(1) 自己評価

当初の研究のねらいであるペプチド自己組織化の制御は、ペプチドのアミノ酸配列を設計することにより、ペプチドのナノワイヤー構造の形状や方向を制御することにより達成された。さらに、このアミノ酸配列の設計によって、グラフェンだけではなく、MoS₂ のような他の2次元ナノ材料上にも規則正しく整列するペプチドを開発することが可能であることを示すことができたことは大きな成果であるといえる。次のテーマであるペプチドによるナノ材料の電気特性変調については、グラフェンや MoS₂ の電子伝導および発光特性を測定することにより、特定のペプチドを用いることによって空間的にナノ材料内の電子状態を変調することが可能であるこ

とを示した。一方で、電子状態変調のメカニズムについては、第一原理計算などの手法を用いることにより、徐々に知見が得られてきているが、全容は明らかになっていない。計算や新規測定方法を組み合わせることにより、これらの謎を解き明かすような、今後の研究展開が期待される。最後のテーマである階層的なバイオ・ナノ界面の構築については、ペプチドのナノ構造に蛍光分子を自己組織化的に配列させるデモンストレーションには成功したが、実際に機能を有する界面を創出するまでには至っていない。今後は、蛍光分子だけではなく酵素タンパク質など生体機能を有するものを自己組織化ペプチドのナノ構造上に配列させ、自律駆動するナノシステムの構築を目指していきたい。

最後に、このさがけ研究を通して、様々な疑問点を見つけられたことは大きな成果であったと考える。特に、バイオ・ナノ界面においてはペプチドとナノ材料表面の相互作用のみを考慮するのではなく、水の影響を今後どのように理解するのかを考えていく必要があることに気づかされた。このような問題はペプチド・ナノ材料に限らず、もっと大きな学問領域へとつながる普遍的なものであると信じてともに、このような大きなテーマに出会えたことは、さがけ研究らしい成果であると考え。

(2) 研究総括評価

トップダウン手法によって作製したナノ材料プラットフォーム上で、ペプチドなどバイオ材料を自己組織化し、エレクトロニクスとバイオ材料が融合した新規自律機能ナノシステムの創製を目指して、1) 2次元ナノ材料上で自己組織化し超分子構造を形成するペプチドの探索、2) 自己組織化ペプチドによるナノ材料の電子特性変調、3) 自己組織化ペプチドを用いた階層的バイオ・ナノ界面の構築 という3つのテーマで研究を行った。1) ではグラフェンや MoS₂ といった2次元ナノ材料の表面で超分子構造を形成する一連のペプチドを見出した。2) では、グラフェンの電界効果型トランジスタをプラットフォームに用い、ペプチドの超分子構造によって、グラフェン電子状態を空間的に変調することに成功した。3) では蛍光分子を自己組織能を損なうことなくペプチド超分子構造の上に配列することに成功した。ペプチドをグラフェンや MoS₂ といった無機ナノ材料表面上で高次構造形成させることを見出し、プラットフォーム材料との電子状態を空間的にカップリング・変調することに成功したことは、将来のエレクトロニクスとバイオを融合した機能ナノシステムの方向と構築に向けて有用な基盤技術を開発したものと考えられ、高く評価できる。しかしながら、研究者が正しく指摘しているように、ペプチド・ナノ基板の間で、どのような電子的やり取りを期待し、それがどのような電子的機能に結び付けられているかといった基礎的な理解が進んで初めて、動的バイオナノデバイスの基本的デザインが構築できるのである。研究者は他に先んじてあらたな物理学を確立できる認識を持ち、それを実現できる資質を持つ研究者であると判断されるので、この視点からは是非独自の基礎的学問領域を先導的に開拓してほしい。既存の電子デバイスとは異なる機構を有する新規デバイス動的バイオセンサーなど様々な応用展開はそれによって可能となろう。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. C. R. So, Y. Hayamizu, H. Yazici, C. Gresswell, D. Khatayevich, C. Tamerler, and M. Sarikaya, "Controlling Self Assembly of Engineered Peptides on Graphite by Rational Mutation," ACS Nano, 2012, 6 (2) 1648–1656 |
| 2. T. R. Page, Y. Hayamizu, C. R. So, and M. Sarikaya, "Electrical Detection of Biomolecular Adsorption on Sprayed Graphene Sheets," Biosens. Bioelectron., 2012, 33 (1) 304–308 |
| 3. D. Khatayevich, C. R. So, Y. Hayamizu, Carolyn Gresswell, and Mehmet Sarikaya, "Controlling the Surface Chemistry of Graphite by Engineered Self-Assembled Peptides" Langmuir, 2012, 28 (23), 8589 – 8593 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Y. Hayamizu, et.al., "Spatially Modulated Doping of Single-layer Graphene and MoS2 by Self-assembled Peptide Nanowires" 2012, MRS Spring Meeting & Exhibit (口頭発表)
2. C. R. So, Y. Hayamizu and M. Sarikaya, "Self-assembled peptide nanowires on single-layer graphene and MoS2 with biomolecular doping effect" 2012 APS March Meeting (口頭発表)
3. Y. Hayamizu, C. R. So and M. Sarikaya, "Self-assembled peptide nanowires on single-layer graphene and MoS2 with biomolecular doping effect" 2012 APS March Meeting (口頭発表)
4. 早水 裕平 機能性ペプチドとナノマテリアルを用いたバイオ・ナノ界面の制御 分子ナノテクノロジー研究会 2013年 (招待講演)
5. 早水 裕平 自己組織化ペプチドによる2次元ナノ材料の顕微分光 表面科学研究会 2013 (依頼講演)

研 究 報 告 書

「3次元メゾスコピック・エンジニアリングによる有機アクティブレーザー光源の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

研 究 者: 古海 誓一

1. 研究のねらい

周期構造を持つ媒質中に、その繰返し周期と同程度の波長を持つ光が入射すると、媒質と光の相互作用が極めて大きくなる。これは、「フォトニック結晶」における「フォトニックバンドギャップ」が起因している。近年、新しい光デバイスとして「フォトニック結晶」に対する期待が高まっている。従来、フォトニック結晶は、半導体デバイス作製で培われた微細加工技術を駆使して集積されている。しかしながら、その煩雑な作製プロセスのために、簡便に得ることは容易でない。

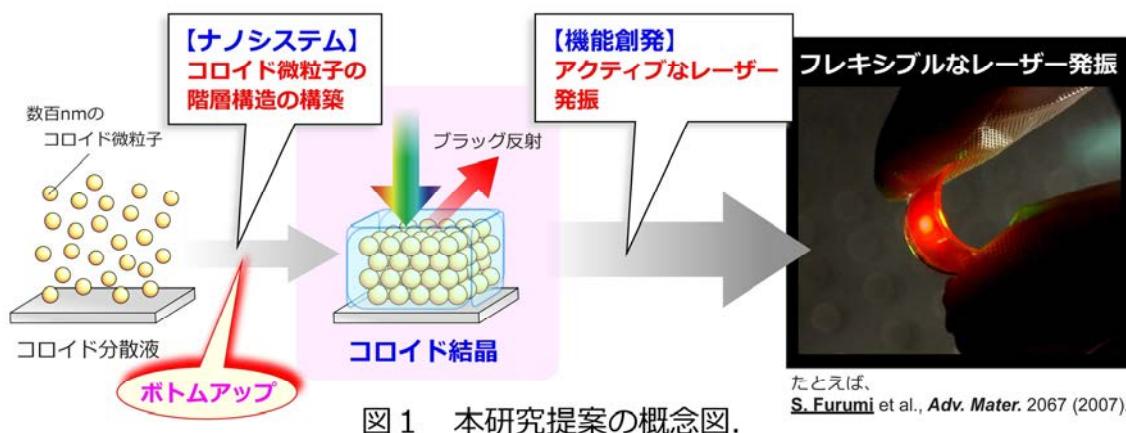
一方、フォトニック結晶の一種である「コロイド結晶」は、秀逸な材料である。コロイド結晶とは、サブマイクロからマイクロメートルの大きさの微粒子が階層的に 3 次元規則配列した集積体である。興味深いことに、この規則配列構造を集積するために特別な作製装置を必要としない。分散液中で働くコロイド微粒子の静電相互作用を巧みに利用することで、微粒子はコロイド結晶構造をボトムアップ的、すなわち自己組織的に形成することができる(図 1)。コロイド結晶はブラッグ条件を満たす波長の光を反射するが、粒径が数百ナノメートルのコロイド結晶では、可視波長域に発現した反射光を目視できる。このブラッグ反射光は、まさにコロイド結晶のフォトニックバンドギャップそのものである。

最近の研究動向を調べてみると、コロイド結晶中の微粒子の隙間に、高分子ハイドロゲルや液晶に代表される外部刺激に応答するソフトな有機・高分子材料を挿入し、温度、pH、電場、光によってブラッグ反射波長が応答する光センサーが数多く報告されている。その中でも、コロイド結晶の膜厚方向の応力によって反射波長が変化する指紋認識光センサーが報告され、実用の可能性が示された。しかしながら、多くのコロイド結晶の光デバイスは、ブラッグ反射の波長変化を受動的に目で観察する反射型の光センサーに限られているのが現状である。

それに対して、本研究者は、ブラッグ反射、すなわちフォトニックバンドギャップの積極的な利用として、コロイド結晶による高効率なレーザー発振に取り組んでいる。たとえば、粒径 200 nm 程度のコロイド微粒子の高品質なコロイド結晶膜に発光性高分子を組み合わせ、532 nm の波長の光で励起すると、コロイド結晶のフォトニックバンドギャップの波長バンド、すなわち反射バンド内の 610 nm でレーザー発振が発現し、0.17 nm と線幅が非常に狭い発光であることを見出した。さらに、全てが高分子材料で構成されたフレキシブルなレーザーデバイスの作製にも成功している(図 1・右)。

本研究では、数百ナノメートルのコロイド微粒子が 3 次元規則配列した階層構造、すなわちコロイド結晶をボトムアップ的に集積し、有機・高分子材料の特長を最大限に引き出すことによって、次世代フォトニックシステムに繋がる新しいアクティブなレーザー発振の創発を目的とした。研究を進めた結果、コロイド結晶の高分子ゲル膜を蛍光性有機色素のイオン液体溶液で永続的に安定化すると、機械的応力による波長可変レーザー発振を実証することができた。さ

らに、コロイド結晶の光共振器にフォトクロミック化合物を導入すれば、マイクロパターンレーザー発振の可逆的な光スイッチングにも成功することができた。



2. 研究成果

【コロイド微粒子の精密合成技術の確立】

コロイド結晶をフォトニック結晶の研究分野へ展開するには、意図しない欠陥構造を抑制することが必要不可欠である。当初、微粒子の単分散性などが問題視されていたが、コロイド合成化学の発展に伴って、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルに代表される高分子やシリカからなる単分散性の高いコロイド微粒子を精密に合成できるようになってきた。

本研究者は、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (Sodium dodecyl sulfate; SDS) を用いて、スチレンモノマーをエマルジョン重合すると、微粒子の大きさが 200 nm 前後で真球状のポリスチレン (PS) コロイド微粒子 (PS-1～PS-6) を精密に合成することに成功した〔図2(A)〕。合成条件を精密に制御すると、PS コロイド微粒子の大きさをコントロールできる。たとえば、エマルジョン重合における SDS の濃度を変えることで、PS 微粒子の粒子径を約 15 nm 刻みで精密にコントロールできる合成技術を確認した。しかも、エマルジョン重合における SDS の濃度が高くなると PS 微粒子の粒径は小さくなり、SDS の濃度と PS 微粒子の粒径の関係はほぼ比

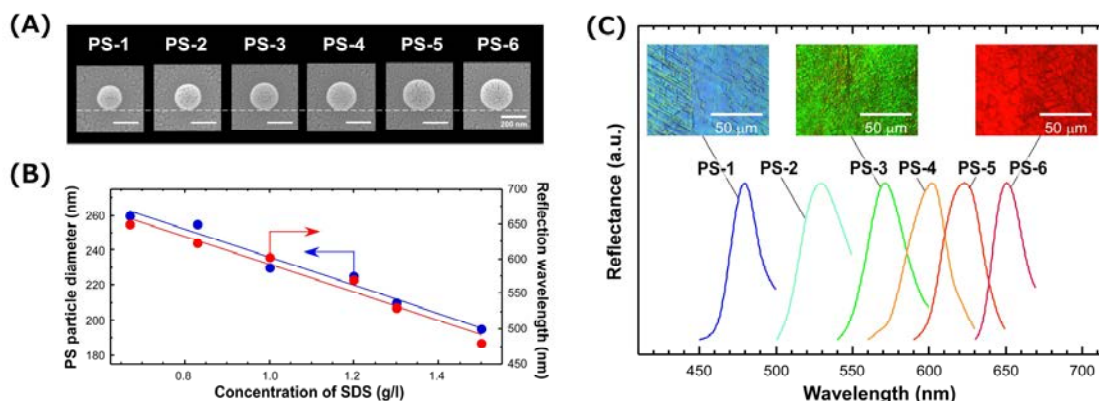


図2 (A)エマルジョン重合によって合成したポリスチレンコロイド微粒子の電子顕微鏡写真、エマルジョン重合における界面活性剤の濃度は0.67～1.5 g/lである。(B)エマルジョン重合によって合成したポリスチレン微粒子の粒径 (●) とそのコロイド結晶薄膜のブラッグ反射波長 (●) の界面活性剤濃度依存性。(C)合成したポリスチレン微粒子で作製したコロイド結晶薄膜の反射スペクトル。挿入図：顕微反射像。

例関係になることを見出した〔図2(B)・青丸〕。

さらに、この合成した PS 微粒子 (PS-1~PS-6) を用いて、ポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) で固定化したコロイド結晶薄膜を作製した。反射スペクトルを測定すると、PS 微粒子のサイズに応じて 475 nm から 650 nm の可視波長範囲にフォトニックバンドギャップ由来のブラッグ反射バンドを観察することができた〔図2(C)〕。実際に顕微反射像を観察すると、PS 微粒子の粒径に依存して、反射色が青、緑、赤に変化することが分かった。しかも、PS コロイド微粒子のエマルジョン重合で添加した SDS の濃度に対して、PS-1~PS-6 のコロイド結晶薄膜から実測されるブラッグ反射波長をプロットすると、SDS の濃度と PS 微粒子の粒径の関係と同様に、SDS の濃度とブラッグ反射波長は、ほぼ比例関係を示した〔図2(B)・赤丸〕。

以上のように、粒径が 200 nm のポリスチレン微粒子の精密合成技術を確認した。スチレンモノマーに溶解する化合物、たとえば、発光性有機色素や発光性ナノ粒子、磁性ナノ粒子を事前に溶解しておき、エマルジョン重合を行えば、機能性ポリスチレン微粒子を合成することができる。さらに、コロイド結晶を作製すれば、フォトニックバンドギャップを利用することで、光電子特性の増強などが期待できる。

【イオン液体で安定化したコロイド結晶ゲルによる波長可変レーザー】

不揮発性液体であるイオン液体に着目して、永続的に安定化したコロイド結晶の高分子ゲル膜を作製し、機械的応力による波長可変レーザー発振に成功した〔図 3(A)〕。

粒径が約 120 nm のポリスチレンコロイド微粒子、高分子ハイドロゲル前駆体の *N*-methylolacrylamide と *N,N*-methylenebisacrylamide、さらには、光重合開始剤として 2,2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamide] を含む水分散液を 100 μm の隙間を持つキャピラリーセル中に流動させた。そうすると、良配向のコロイド結晶構造を得ることができ、その後、紫外光を照射すると光重合反応が進行し、高分子ハイドロゲル [poly(*N*-methylolacrylamide-*co*-*N,N*-methylenebisacrylamide)] で固定化した良配向のコロイド結晶ハイドロゲル膜を調整することができた。ここで重要となるポイントとして、非最密充填型のコロイド結晶ゲル膜を作製することである。

その後、このコロイド結晶ハイドロゲル膜を蛍光性有機色素であるローダミン 640 のイオン液体溶液に浸漬した。ここで用いたイオン液体は、HIMS で比較的人体に有害でなく、低環境負荷な化合物と認められている 1-allyl-3-butylimidazolium bromide (ABImBr) である。ローダミン 640 の ABImBr 溶液に浸漬したコロイド結晶ハイドロゲル膜を数日間、放置すると、ハイドロゲルの溶媒である水が自然に蒸発するとともに ABImBr とローダミン 640 がコロイド結晶膜中に浸透し、乾燥した大気中においても永続的に安定なコロイド結晶ゲル膜を得ることができた。

このコロイド結晶ゲル膜を 532 nm の光で励起すると、レーザー発振を示し、その発光のスペクトル線幅は 0.06 nm であり、非常に狭かった。光共振器の品質の指標である Q 値は 1.1×10^4 と算出でき、これまでのコロイド結晶のレーザー発振に関する報告と比較すると世界トップレベルの高い値であった。レーザー発振時のビームプロファイルを測定したところ、対称的な形状を示し、1 次元ビームプロファイルについては、理論的フィッティングによって 90% 以上でガウシアン形状であることが分かった。

さらに、高分子ゲルは柔軟性に富んでいることが特筆すべき点であるが、コロイド結晶ゲル膜に圧縮応力を加えれば、レーザー発振の波長をチューニングできると考えた。レーザー発振が起こる条件は、発光色素の蛍光バンド、すなわちゲインスペクトルとコロイド結晶のブラッグ反射波長が同じ波長範囲で重なり合っていることが必要である。ここでは、レーザー波長チューニング範囲をより広くするために、ローダミン 640 とスルフォローダミン B を適切な割合で混合し、エネルギー移動によるブロードな蛍光バンドを調整した〔図 3(B)・上・破線〕。

ローダミン 640 とスルフォローダミン B を混合した ABImBr 溶液を含むコロイド結晶ゲル膜に、機械的圧縮応力を加えた時のレーザースペクトルを測定した。コロイド結晶ゲル膜に 9%から 25%まで圧縮応力を加えると、レーザー波長は 655 nm から 588 nm に連続的に短波長側にシフトした。もちろん、圧縮応力を弱めれば、レーザー波長も長波長側に戻すことができた。すなわち、レーザー波長は 588 nm から 655 nm までの波長範囲で連続的、かつ可逆的にチューニングすることに成功した。過去、弾性高分子で作製した光共振器を用い、機械的応力による波長可変レーザー発振を報告した研究例があるが、ここで達成した 67 nm というレーザーチューニング範囲は世界トップレベル値である。しかも、独自の顕微鏡システムでレーザー発振の顕微鏡発光像を観察してみると、655 nm では赤色、610 nm ではオレンジ色、588 nm では黄色というように、レーザーの変色も確認することができた〔図 3(B)・下〕。

以上のように、コロイド結晶ゲル膜の膜厚方向に機械的応力を加えると、圧縮率に応じてレーザー波長は連続的に短波長シフトし、可逆的な波長可変レーザー発振を実証できた。イオン液体で安定化した高分子ゲルによるレーザーへの展開はこれまで皆無であり、高分子ゲルを用いたフォトニクスへの新展開を提示することができた。

【フォトクロミック化合物を利用したマイクロパターンレーザーの光スイッチング】

コロイド結晶の中にフォトクロミック反応を示す発光層を設けることで、マイクロパターンレーザーの光スイッチングに成功した。

コロイド結晶のビルディングブロックであるポリスチレン微粒子は、ドデシル硫酸ナトリウムを含むエマルジョン重合によって精密合成した。ドデシル硫酸ナトリウムの濃度を約 3.5 mM に

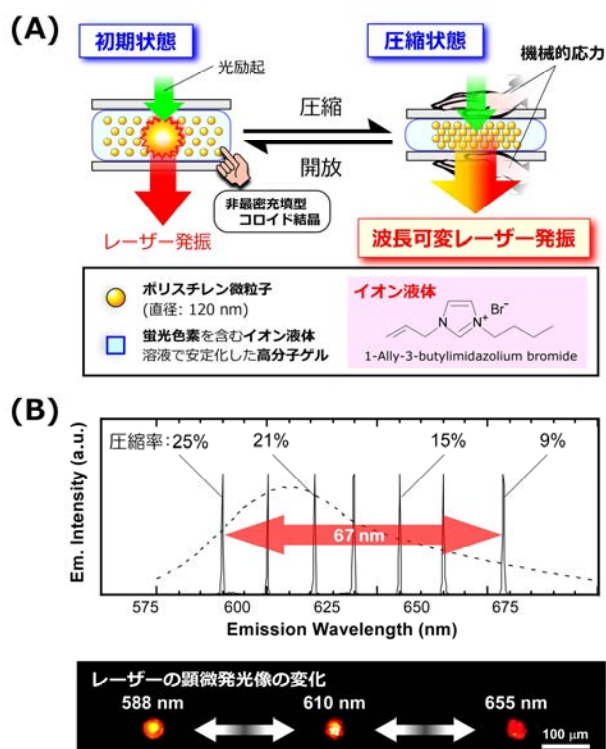


図3 (A)イオン液体で安定化したコロイド結晶ゲル膜による波長可変レーザー発振の模式図。(B)機械的応力によるレーザーのスペクトルと顕微鏡発光像の変化。

調整すると、ポリスチレン(PS)微粒子はほぼ真球状を示し、その粒子径は約 210 nm になることを見出した。

上述した手法で合成した粒径が約 210 nm の PS 粒子を使い、ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)で固定化したコロイド結晶膜を作製した。作製方法は非常に簡便である。まず初めに、親水性ガラス基板上に、PS 微粒子の分散水溶液を展開した。ついで、PS 微粒子の分散液膜表面をシリコンオイルで覆い、数日間放置すると、分散溶媒の水がシリコンオイルを通して徐々に蒸発することで、コロイド結晶構造が自己組織的に形成した。その後、熱重合性シリコンモノマーの溶液を添加し、室温で 12 時間、60℃で 3 時間の熱処理を行うことで、モノマーの重合反応を促進した。その結果、PDMS で固定化された PS 微粒子のコロイド結晶薄膜を得ることができた。

反射スペクトルを測定すると、フォトニックバンドギャップ、すなわち反射バンドの波長は、560 nm 付近に現れた。また、反射バンド付近にはファブリーペローフリンジが現れ、これは PS 微粒子のコロイド結晶が高配列していることを意味している。実際に、電子顕微鏡観察を行うと、PS 微粒子の最密充填構造、すなわち面心立方(fcc)構造を形成していることを確認できた。PS 微粒子の粒径、隣接粒子の間隔と PDMS・PS の屈折率の実測値を用いて、スカラー波展開法(Scalar Wave Approximation; SWA)によって、コロイド結晶の反射スペクトルを計算したところ、実測した反射スペクトルは理論結果と良く一致していた。

フォトクロミック反応を示す発光層は、ピロメテン錯体[図 4(A)・挿入図]とジアリルエテン誘導体[図 4(B)]を用いて調製した。ジアリルエテン誘導体の開環体と閉環体は電子構造が異なっている。開環体では 400 nm 以上の可視波長域には吸収帯が現れないが、紫外光を照射すると、光環化反応が進行し閉環体に変化する。閉環体は π 電子共役系が長くなったために、580 nm 付近の可視波長域に新しい吸収帯が現れる特性がある。

コロイド結晶・光共振器は、2 枚のコロイド結晶膜の間に 2.7 μm 程度の厚みのフォトクロミック・発光層を設けた単純な構造である。このコロイド結晶・光共振器を 470 nm で光励起をして、発光スペクトルを測定した。38 nJ/pulse 以上の光励起エネルギーになると、発光強度が数千倍になるとともに、フォトニックバンドギャップの波長バンド内の 560 nm でレーザー発振を観察することができた[図 4(A)・赤線]。高分解能発光スペクトル測定を行うと、1 つのレーザーピー

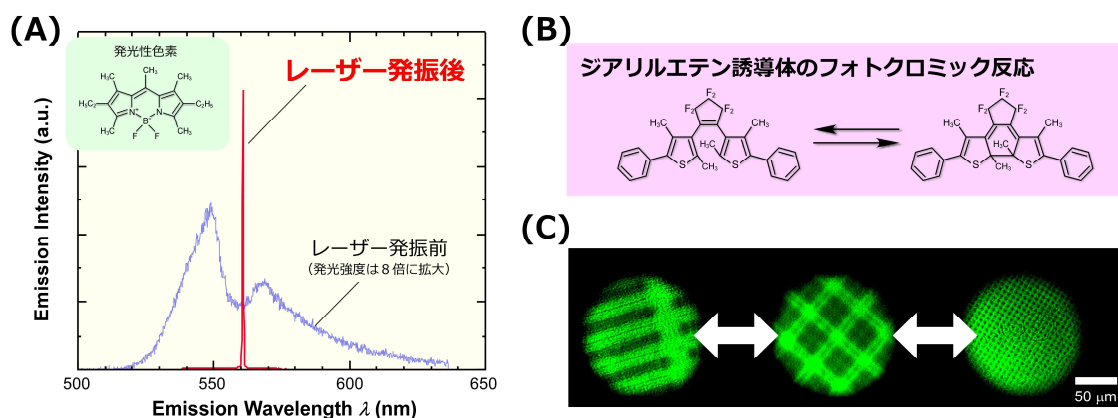


図4 (A)フォトクロミック反応を示す発光層を設けたコロイド結晶・光共振器のレーザー発振前後の発光スペクトル変化. (B)ジアリルエテン誘導体のフォトクロミック反応. (C)フォトクロミック反応によるマイクロパターンレーザー発振の可逆的な光スイッチング.

クであることがわかり、そのスペクトル線幅は 0.16 nm であった。スカラー波展開法による理論計算を行うと、コロイド結晶中の欠陥モードによってレーザーが発振したと解釈することができた。

さらに、コロイド結晶・光共振器に紫外光照射すると、ジアリルエテン誘導体の光閉環反応が進行した〔図 4(B)〕。紫外光を照射したフォトクロミック・発光層は、ピロメテン誘導体からジアリルエテン誘導体の光閉環体のエネルギー移動が起こり、ピロメテン誘導体の発光量子収率が紫外光照射前後で 25%から 1%に減少した。したがって、紫外光照射を行うことで、ピロメテン誘導体の発光量子収率の減少し、コロイド結晶・光共振器からレーザー発振も消失することが分かった。すなわち、レーザー発振の光スイッチングである。しかも、フォトマスクを用いて紫外光照射すると、マイクロパターンされたレーザー発振を観察でき、レーザービームの中に数 μm のパターンを書き込むことに成功した。さらに、レーザー発振のマイクロパターンは、紫外光・可視光照射によって可逆的に書き換え可能であることも見出した〔図 4(C)〕。

以上のように、マイクロパターンレーザーの可逆的な光スイッチングは、コロイド結晶に限らず、1 次元、2 次元、3 次元フォトニック結晶にも導入することができ、超小型で高密度な光スイッチングデバイスへの応用が期待できる。

3. 今後の展開

本研究では、数百ナノメートルのコロイド微粒子がボトムアップ的に集積した階層構造、すなわちコロイド結晶構造を用い、有機・高分子材料の特長である柔軟性や制御性を最大限に活用することでアクティブなレーザー発振の創発に成功した。現在、広く普及している半導体レーザーは波長をオンデマンドにコントロールすることは難しいが、本研究で見出した高分子ゲルで安定化したコロイド結晶レーザーは機械的応力の外部刺激でレーザー波長を任意に制御することができる。また、フォトクロミック化合物を用いれば、マイクロパターンレーザーの光スイッチングを可能にすることができ、将来、光集積回路システムを構築する際、コロイド結晶デバイスを微小領域に導入することが容易である。

今後、ボトムアップ技術とトップダウン技術を高度に融合することで、コロイド結晶の中に数百ナノメートルのメソスコピック空間を創り出し、その微小空間における「光と物質の相互作用」に着目して新しい有機・無機ナノハイブリッド材料の学理的探究に発展させていく。たとえば、フェムト秒レーザーによる 3 次元微細加工技術を導入すれば、コロイド結晶の内部にデザインされた 3 次元微小空間を創り出すことができ、特異なフォトニックバンド効果、光特性の飛躍的な増強、高効率なレーザー発振などが期待できる。さらに、外部変調性や電界発光特性を備えている有機・高分子材料や機能性無機ナノ材料を用いることで、革新的なアクティブレーザーへの研究展開を行う。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究では、数百ナノメートルのコロイド微粒子がボトムアップ的に形成した 3 次元規則配列構造、すなわちコロイド結晶を用い、そのフォトニックバンドギャップ(ブラッグ反射)を利用して、次世代オプトエレクトロニクスに繋がる新しいアクティブなレーザー発振の創発を目

指し、研究を進めてきた。

粒径が数百ナノメートルの単分散・高分子コロイド微粒子を設計・合成することから始まり、高配向コロイド結晶膜の作製と安定化、さらにはレーザー発振特性の評価と外部変調の一連の研究を行った。本研究者はこれまで市販のコロイド微粒子を用いてきたが、ソープフリー重合やエマルジョン重合による数百ナノメートルの単分散性の高いポリスチレン微粒子の合成技術確立することができた。今後、より合成技術の精度を上げて、粒径が 100 nm～1 μm、かつ変動係数が 10%以下になる条件を見出す。さらに、微粒子内部にフォトクロミック化合物、発光ナノ材料、磁性ナノ材料を含有した新しい機能性コロイド微粒子への発展性も期待できるので、今後、機能性コロイド微粒子の合成研究を進めるきっかけを得ることができた。

また、コロイド結晶を使った新しいレーザーへの研究展開を提示することができた。コロイド結晶の反射特性を測定し、理論解析と併せて考察することで、これまでにないアクティブなレーザー発振を見出すことができた。特に、イオン液体で永続的に安定化したコロイド結晶高分子ゲル膜を用いた波長可変レーザー発振に関する研究成果は、学術的だけでなく、実用的にも展開できる可能性を秘めていると考えており、今後、この研究をさらに発展させる予定である。さらに、非公開の研究成果で記述したように、無機ナノ材料と有機・高分子材料とのハイブリッドによる新しい研究成果を得ることができ、今後の研究における新しい展開の手がかりをつかむことができたと思っている。

当初の研究計画では、微粒子のコロイド結晶形成技術(ボトムアップ)とフェムト秒レーザーによる3次元微細加工技術(トップダウン)を高度に融合して、コロイド結晶内部に数百ナノメートルのメゾスコピック空間を導入して、光子を時空間的に閉じ込めることで、高効率なレーザー発振を実証することを目指していた。しかしながら、研究開始直後に東日本大震災、それに付随して、フェムト秒レーザーの設置の遅延などの予期せぬ多くのトラブルに見舞われ、本さがけ研究の期間内に、フェムト秒レーザーによる3次元微細加工システムを設置するのみに留まってしまった。しかしながら、今後の研究を進める上で、フェムト秒レーザーによる3次元微細加工システムという強力な基盤技術を得ることができたので、本さがけ研究に採択して頂いたことに対して、改めて感謝している。

以上のように、本さがけ研究の3年半という期間で、本研究提案の基礎・基盤となる知見を取得することができ、研究開始前に本研究自身自身が持っていなかった技術を新たに身に付けることができた。これは今後、研究を展開する上で重要な技術であり、さらに発展した研究成果が期待できる。今後は、無機化学、有機・高分子化学、光学の専門家と協力しつつ、引き続き当初からの目標に向かって研究を邁進していく予定である。

また、本研究領域の領域会議では、毎回、趣向を凝らしたテーマで、自分なりにプレゼンテーションの内容を熟慮し、参加した。しかしながら、必ずしも、毎回の領域会議で要望する内容を発表することができず、反省するとともに、大変に勉強になった。半年に1回の領域会議を通じて、自分の今後の研究ビジョンを見つめ直す良い機会を頂くことができた。このことを忘れずに、今後の研究に取り組みたいと思っている。

最後に、本さがけ研究を推進する上で、長田 義仁 研究総括および領域アドバイザーの先生方、佐々木 隆 技術参事をはじめJSTの皆様にご指導とご支援を頂きました。心よりお礼申し上げます。

(2) 研究総括評価

コロイド微粒子をボトムアップ的に3次元的に規則配列し集積した階層構造をつくることによってゲルフォトリッククリスタルを形成し、次世代フォトリックシステムに繋がるアクティブなレーザー発振の実現を目指した。研究者はエマルジョン重合によって、200 nm 前後の真球状ポリスチレンコロイドゲル微粒子の精密合成に成功し、このコロイド結晶ゲル膜を光励起すると、0.06 nm という非常に狭いスペクトル線幅のレーザー発振することも見出し、しかもその Q 値は 1.1×10^4 という世界トップレベルの高い値を持つ優れた性能を示した。また、コロイド結晶ゲル膜を蛍光性色素含有のイオン液体溶液で安定化したものは、応力によって波長が変わるというアクティブなレーザー発振することも実証した。さらに、フォトクロミック化合物導入によって、マイクロパターンレーザー発振の可逆的な光スイッチングにも成功し 90%以上ガウシアンであるというこれまでにないアクティブなレーザー発振を見出した。精密に合成した高分子ゲルによるレーザー発振はこれまでに例がなく、特に、サイズ可変という高分子ゲルの基本特性を生かした波長可変レーザー発振に関する研究成果は高分子科学の可能性に新たな機軸を切り開いたばかりでなく、その産業応用も大きな可能性を秘めていると考えられ、その成果は極めて高く評価されるものである。現在活発な産学連携研究も推進しており、今後の発展が大いに注目される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- [1] S. Furumi, "Active lasing from organic colloidal photonic crystals", *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6003–6012 (2013).
- [2] S. Furumi, "Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications", *Polymer J.*, **45**, 579–593 (2013).
- [3] S. Furumi, H. Fudouzi and T. Sawada, "Dynamic photoswitching of micropatterned lasing in colloidal crystals by the photochromic reaction", *J. Mater. Chem.*, **22**, 21519–21528 (2012).
- [4] S. Furumi, "Recent advances in polymer colloidal crystal lasers", *Nanoscale*, **4**, 5564–5571 (2012).
- [5] S. Furumi, T. Kanai and T. Sawada, "Widely tunable lasing in a colloidal crystal gel film permanently stabilized by an ionic liquid", *Adv. Mater.*, **23**, 3815–3820 (2011).
- [6] S. Furumi, "Recent progress in chiral photonic band-gap liquid crystals for laser applications", *Chem. Rec.*, **10**, 394–408 (2010).
- [7] S. Furumi and N. Tamaoki, "Glass-forming cholesteric liquid crystal oligomers for new tunable solid-state laser", *Adv. Mater.*, **22**, 886–891 (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発 明 者: 古海 誓一・澤田 勉

発明の名称: スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ及びそのスイッチング方法

出 願 人: 独立行政法人 物質・材料研究機構

出 願 日: 2012/6/15

出 願 番 号: 特願 2012-135273

2.

発 明 者: 古海 誓一・澤田 勉

発明の名称: コロイド結晶ゲルからなるレーザー発振素子、レーザー発振装置およびその製造方法

出 願 人: 独立行政法人 物質・材料研究機構

出 願 日: 2011/9/15

出 願 番 号: 特願 2011-201261

他 1 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【依頼講演・受賞講演】

- [1] Seiichi Furumi, “Self-organized organic photonic crystals for laser applications”, *3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek-2013)* (Las Vegas, U.S.A.), 2013 年 12 月.
- [2] Seiichi Furumi, “Soft and tunable photonic crystal lasers by self-assembled organic materials”, *International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2012)* (Brisbane, Australia), 2012 年 10 月.
- [3] 古海 誓一, 「高分子によるソフト・チューナブルレーザー」、内閣府 産学官連携推進会議 (東京)、2012 年 9 月.
- [4] 古海 誓一, 「自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶レーザーの創製」、高分子学会 第 60 回高分子討論会 (岡山)、2011 年 9 月.(受賞講演)
- [5] Seiichi Furumi, “Self-assembled organic materials leading to organic solid-state lasers”, *Collaborative Conference on 3D & Materials Research (3DMR)* (Jeju, South Korea), 2011 年 6 月.
- [6] Seiichi Furumi, “Self-assembled photonic crystals for organic solid-state lasers”, *9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2010)* (Kobe), 2010 年 12 月.

【受賞】

平成 25 年 9 月 ホソカワ粉体工学振興財団 ホソカワ粉体工学研究奨励賞.

平成 25 年 4 月 船井情報科学振興財団 船井学術賞.

平成 23 年 9 月 高分子学会 日立化成賞.

【著作物】

- [1] 古海 誓一, “高分子によるソフトチューナブルレーザー”, プラスチックス, **64**, 68-72 (2013).
- [2] 古海 誓一, “コロイド結晶のフォトニックバンドギャップによるレーザー発振”, バンドギャップエンジニアリング 一次世代高効率デバイスへの挑戦, 大橋 直樹 監修(シーエムシー出版), 178-187 (2012).
- [3] 古海 誓一, “自己組織化による有機フォトニック結晶レーザー”, 化学工業, **62**, 528-535 (2011).
- [4] 古海 誓一, “コレステリック液晶を用いた波長変換材料”, 機能材料, **31**, 26-35 (2011).
- [5] 古海 誓一, “高分子材料によるコロイドフォトニック結晶レーザー”, 高分子, **59**, 338-339 (2010).

【プレスリリース等】

- [1] *Polymer Journal* 誌、2013 年 7 月 1 日、*Polymer Journal* 誌 (2013 年、p.579-593) で発表した論文が、2013 年 6 月 1 日～6 月 30 日でダウンロード第 1 位だった。
- [2] *Polymer Journal* 誌、2013 年 6 月 1 日、*Polymer Journal* 誌 (2013 年、p.579-593) で発表した研究成果の図面が表紙に採用された。
- [3] *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌、2012 年 10 月 15 日、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌 (2012 年、p.10505-10509) で発表した研究成果の図面が内表紙に採用された。
- [4] *日経産業新聞*、2012 年 9 月 13 日、イオン液体で安定化したコロイド結晶ゲルによる波長可変レーザー発振に関する研究成果が、日経産業新聞・11 面に紹介された。
- [5] *SYNFACTS* 誌、2012 年 5 月 16 日、*J. Am. Chem. Soc.* 誌 (2012 年、p.4080-4083) で発表した研究成果が *SYNFACTS* 誌に紹介され、“SYNAFACT of the month” に選ばれた。
- [6] *NPG Asia Materials* (Nature Publishing Group) 誌、2011 年 11 月 14 日、*Advanced Materials* 誌 (2011 年、p.3815-3820) に発表した研究成果が、*NPG Asia Materials* 誌の “Featured Highlight” に紹介された。

研 究 報 告 書

「量子ナノ構造近接相互作用により創発する先端光機能」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 3 月～平成 26 年 3 月

研 究 者: 宮内 雄平

1. 研究のねらい

物質の新しい物性や機能を発現させるための1つの方法論として「低次元化」が知られている。例えば、物質を極限まで薄くすれば、物質中の電子が2方向だけに運動できる「2次元電子系」となり、さらに、極限まで細くすると1方向だけに運動できる「1次元電子系」になる。さらに、電子を閉じ込めて1次元の軸方向にも運動の自由度がなくなると、いわゆる0次元系と呼ばれる、電子が実効的に3次元すべての方向に閉じ込められた状態となる。これらの各種低次元電子系では、それぞれの「次元性」に特有の電子物性が発現する。このような低次元電子系の物理を解明し、特有の利点や機能を電子デバイスや光デバイスに応用しよう、というのが、これまでの物質科学の大きな流れのひとつといえる。このような低次元系は、半導体量子井戸(2次元)、量子細線(1次元)、量子ドット(0次元)という形で実現され、さらに近年、グラフェンやカーボンナノチューブのような、極限まで薄く、極限まで細い単原子層材料の登場にも後押しされ、今日に至るまで世界中で盛んに研究が行われてきた。

上記の背景のもと、本さがけ研究では、個別の低次元系の理解、という従来の枠組みから一歩踏み出し、「異なる低次元電子系が接合され相互作用するハイブリッドナノシステム」における新奇な光物理現象や光機能の創発を明らかにすることをねらった。そのようなハイブリッドナノシステムとして、最も基本的なものとして想像されるのは0次元(点)と1次元(線)のハイブリッド構造である。もし「線」(1次元電子系)のなかに、1つだけ「点」(0次元電子系)が埋め込まれた理想的なハイブリッドナノシステムがあったら、どのような創発現象が生じるだろうか？また、そもそも、そのようなナノシステムをどうやって作ればよいのか？本さがけ研究では、上記のような問いの答えの探求をメインテーマとして研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本さがけプロジェクトは、量子ナノ構造を基礎としたハイブリッドナノシステムにおけるナノ構造内やナノ構造間の近接相互作用による新奇光機能の創発を狙ったものである。特に、擬1次元物質であるカーボンナノチューブの基礎物性を明らかにしつつ、カーボンナノチューブ上に局所的な0次元状態を極めて希薄に埋め込んだ1次元-0次元ハイブリッドナノシステムにおいて、異なる次元性を持つ電子状態間の近接相互作用により生じる創発現象の探索を中心に研究を行った。その結果、希薄な0次元状態を埋め込んだカーボンナノチューブにおいて、元の1次元状態固有の物性を超える著しい発光増強や非線形発光特性などの新奇光物性が創発することを見いだした。上記の成果は将来的に、エネルギー消費の大きな冷却装置を必要せずに常温で動作させることができる、量子暗号

通信用の通信帯域単一光子発生素子のような新しい量子光機能素子の実現に繋がると期待される。また、上記以外にも、様々なナノ構造と分子や、ナノ構造同士、ナノ構造内の量子相互作用に根ざした物性変調と創発現象の探索を行った。その中で、ドーパント有機分子との近接相互作用により、2次元単原子膜半導体の発光特性を大きく変調できることを見いだした。

(2) 詳細

研究テーマ A 「1次元-0次元ハイブリッドナノシステムにおける光機能創発」

本研究では、最善の「線」となりうる擬 1 次元物質としてカーボンナノチューブに着目した。カーボンナノチューブは、グラフェンを直径 1 ナノメートル程度の円筒状に丸めた構造を持つ極限的な量子細線であり、円筒の直径とグラフェンシートの巻き方に依存して金属にも半導体にもなりうる特異な性質を持つ。特に、半導体型カーボンナノチューブの光学特性は、その1次元の形状に起因する強いクーロン相互作用により、室温においても数百 meV 程度の極めて大きな結合エネルギーを持つ励起子に支配されていることが知られている。半導体型ナノチューブは近赤外領域で発光するため、将来のナノサイズの光ファイバー通信用省エネルギー光源や高感度な光検出器等への応用が期待されているが、通常、励起子(励起された電子と正孔の水素原子様束縛状態)の発光量子効率が非常に低いこと(約1%程度)から、その発光応用に向けて、高い発光効率の達成が強く求められていた。この低い発光効率は、前後しか動けない1次元の世界でパターゴルフをすることを想像すると直感的に理解できる。そのような世界でパットを外すことはないと思われが、それと同じように、ナノチューブ中の1次元励起子はまれに存在する欠陥などにほぼ確実に衝突して大半(～99%)が発光せずにそのエネルギーを失ってしまう。この特性は、1次元の世界を相対運動する点同士はすれ違えない(衝突を避けられない)、という1次元系の特異性を如実に反映したものである。

では、もしも励起子発光にとってより良い局所状態、すなわち、励起子が非輻射緩和でエネルギーを失うことなくそこに留まれるような、量子ドット様の発光性 0 次元状態をナノチューブ量子細線上に用意することができたら、どうなるだろうか？図1に、そのような局所0次元状態が埋め込まれたカーボンナノチューブ量子細線概念図を示す。移動する右側のスポットがカーボンナノチューブ上を1次元的に動く固有の励起子を、左側のスポットはカーボンナノチューブの固有部分とは性質の異なる 0 次元状態を表している。図1に示すように、固有の1次元励起子は、ナノチューブの軸上を拡散的に移動して0次元状態に到達すると考えられるが、0次元状態における励起子エネルギーが1次元状態よりも十分に安定ならば、励起子はその部分に捉えられると期待される。本研究では、基本の1次元系となるカーボンナノチューブ固有の性質の詳細な解明を進めつつ[1-3]、メインテーマとして 0 次元状態を極めてまばらに有するカーボンナノチューブを作製する方法を検討し、そ

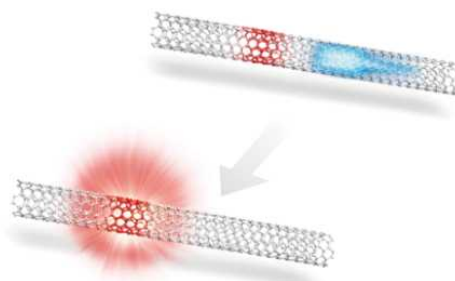


図1.(上)局所擬0次元状態を導入したカーボンナノチューブと、ナノチューブ固有の1次元部分の上を移動する励起子の概念図。(下)擬0次元状態に励起子が捉えられて明るく発光する様子の模式図。

こでの光物性・光機能の創発を探索した[4]。

本研究ではまず、カーボンナノチューブ量子細線上に、発光性の0次元状態を制御して作製する方法を検討した。研究提案時のアイデアでは、ナノチューブにおける励起子エネルギーが周辺物質による遮蔽効果の影響を強く受けることを応用し、局所的に分子や他のナノチューブと接触させることで0次元的状态を作製する計画であった。一方、カーボンナノチューブの壁面に化学反応により異種の原子が埋め込まれることによって、局所的により大きな励起子エネルギー変調が生じる場合があることが知られていたが、もしそのような局所サイトの数を極限まで減らし、ナノチューブ1本につき1つ程度に制御できれば、局所的に0次元電子系が埋め込まれ、シームレスに1次元電子系に繋がれた理想的な1次元-0次元ハイブリッドナノシステムをより簡単に作り出せるのではないかという新たな着想を研究開始後に得た。

そこで、本研究ではまばらな局所0次元状態の作製に、化学反応を用いたナノチューブ壁への酸素原子埋込によりバンドギャップが変調される現象を用いた。このような現象がオゾンとの反応や紫外線照射により生じることは以前から知られていたが、通常大量の局所状態が作られてしまう点、及び、固有の1次元状態が少なからず破壊されてしまうという問題があった。そこで本研究ではまず、ナノチューブの分散方法、試薬、反応条件等の最適化を試み、カーボンナノチューブ固有の1次元部分を傷つけずに保ったまま、カーボンナノチューブ1本あたり(炭素原子数万個あたり)1個程度の非常に希薄な割合に制御して発光性の局所0次元状態を作製できる条件を見いだした[4]。

図2は、わずかな局所0次元状態を導入する前後での、カーボンナノチューブの光吸収スペクトルの変化を表している。図2から分かるように、吸収スペクトルの変化は極めて小さく、カーボンナノチューブ固有の1次元状態は殆ど変化していないことが分かる。図3(a)は、局所0次元状態を導入する前後での、カーボンナノチューブからの発光スペクトルの変化を示している。青い矢印で示した部分がカーボンナノチューブ固有の細線上の励起子による発光ピーク、オレンジ

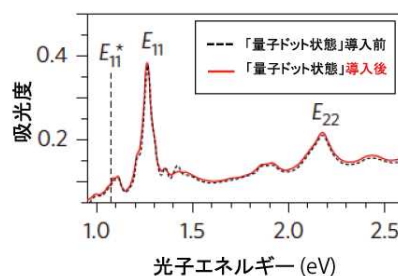
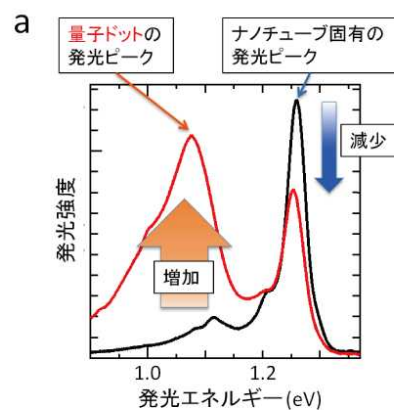


図2. 局所0次元(量子ドット)状態導入前後での光吸収スペクトルの変化[4]。



黒: ナノチューブ固有の発光スペクトル
赤: 量子ドット導入後の発光スペクトル

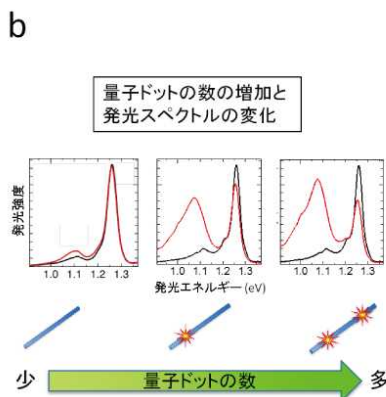


図3. (a) ナノチューブ固有の近赤外発光スペクトル(黒線)と、0次元(量子ドット)状態導入後の発光スペクトル(赤線)の比較。擬0次元状態の導入により、固有の発光ピークが減少するとともに、低エネルギー側に大きな発光ピークが現れている。(b) 量子ドット状態の数を増やしていったときの、発光スペクトルの変化。量子ドット状態の数が多い(右側)ほど、固有の発光ピーク強度が大きく減少し、量子ドット状態からの発光ピーク強度が大きくなっている[4]。

色の矢印で示した部分が局所 0 次元状態に閉じ込められた励起子の発光ピークを表している。図 2 の吸収スペクトルとは対照的に、発光スペクトルは劇的な変化を示すことが分かる。図 3(b)は、0 次元状態の数を増やしていった場合の発光スペクトルの変化を示している。0 次元状態の数が増加すると、1次元励起子固有ピークの強度が減少し、0 次元状態からの発光ピーク強度が増加することが分かる。

図 4 に、カーボンナノチューブ上の 0 次元(量子ドット)状態の数の増加に伴う、0 次元状態からの発光の強度の増加する量(縦軸)と、細線部分からの発光強度の減少量(横軸)の関係を示す。図 4 に示すように、2 つの量には明確な相関関係があることがわかる。詳しい解析により、図 4 の比例関係における直線の傾きは、細線上の固有の励起子と 0 次元状態に閉じ込められた励起子の発光の効率の比に比例することを示すことができる[4]。この相関関係から、0 次元状態の励起子の発光量子効率、は、細線上(1次元状態)の励起子(約 1%)の少なくとも約 18 倍(約 18%)以上に増強されていることが明らかとなった。

本研究ではさらに、この桁違いの発光量子効率増大の原因を詳しく探るため、時間分解発光測定と温度依存発光測定を行った[4]。その結果、量子ドット状態における約 18 倍もの発光増強は、1) 励起子が量子ドット状態に閉じこもり欠陥と衝突せずに済むことで発光せずに消えてしまう確率が約 6 分の 1 に減少したこと(発光寿命の約 6 倍の増加)、および、2) 量子ドット状態の中で、励起子が光に変換される単位時間あたりの確率が約 3 倍に増えたこと(輻射緩和確率の約 3 倍の増強)、の相乗効果に由来することが明らかとなった。特に後者の効果は、励起子が量子ドット状態に閉じ込められることで、その「次元性(運動の自由度)」と「空間的広がり」そのものが変化し、1次元量子細線としてのカーボンナノチューブ固有の限界を超えて発光の効率が高められることを示しており、励起子の次元性の変換に伴う創発現象の存在を示すものである。上記ハイブリッドナノシステムではさらに、0 次元状態の直接光励起による 1 次元状態からの特異なアンチストークス発光(論文投稿準備中)や、1次元量子細線部分に作られた励起子が数少ない 0 次元状態に集中的に流れ込むことに起因する強い非線形発光飽和(論文投稿準備中)など、興味深い新奇光物性が次々と観測されており、現在そのメカニズムの詳細な解明に向けて研究を進めているところである。

研究テーマ B「様々な量子ナノ構造における物性変調と創発現象の探索」

本さがけ研究では、異次元電子系の相互作用に根ざした光機能創発をメインテーマとして追求したが、その他にも新たな物性創発を引き起こす可能性がある量子ナノ構造相互作用は多岐にわたる。そこで、サブテーマとして、各種ナノ構造複合体における近接相互作用に根ざした創発物性の探索的研究を行った。その結果、これまでに 2 次元の単原子膜半導体 MoS_2 上に仕事関数の異なるドーパント有機分子膜を作製すると、界面における近接相互作用により単原子膜半導体の電子密度が変化し、発光特性を大きく変調制御できることを見いだした[5]。上記のような、ナノ構造と分子や、ナノ構造同士の量子相互作用についても、メインテ

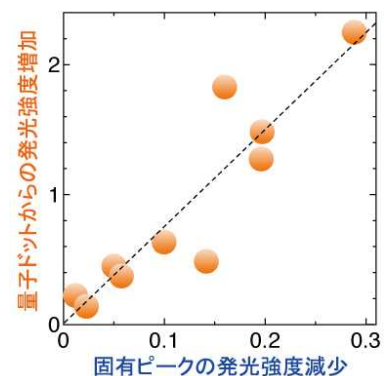


図 4. カーボンナノチューブ固有の細線部分からの発光強度減少量(横軸)と、0 次元(量子ドット)部分からの発光強度増加量(縦軸)の相関関係のプロット[4]。

マの研究で用いた異種原子の埋込と並んでナノ物質における新たな機能創発の鍵になると考えられる。

3. 今後の展開

本さがけ研究における主な成果には、(1)「異なる次元性を持つ電子状態間の相互作用に基づく創発現象研究のための理想的なプラットフォーム(1次元-0次元ハイブリッドナノ構造)の作製」と、(2)「カーボンナノチューブの光応用に向けた大きな課題であった、低い発光効率の壁を打ち破るブレイクスルーにつながる新たなメカニズムの発見」、という2つの重要な意義がある。(1)の観点からは、今後0次元-1次元ハイブリッドナノ構造を舞台に、異なる次元性を持つ電子状態の間の相互作用が生み出す、様々な未知の創発現象を探っていくことができると考えられる。また、(2)の応用面については、レアメタルのような希少元素を一切用いることなく、環境負荷が小さくどこにでもある元素である炭素を使って、ナノサイズの省エネルギーかつ高効率な近赤外光源などの新しい光機能素子を作る技術の実現に繋がると期待している。さらに、常温で安定なカーボンナノチューブ上の0次元状態は、1次元のカーボンナノチューブ量子細線に、その固有の性質とは異なる量子ドット的な新たな光機能をもたらすと考えられる。そこで将来的にはこれらの機能を利用し、エネルギー消費の大きな冷却装置を必要せずに常温で動作させることができる、量子暗号通信用の通信帯域での単一光子発生素子などの新しい量子光機能素子の実現につなげていきたいと考えており、現在そのための実験系構築を進めている。

大きな文脈から俯瞰すれば、本研究は量子ナノ構造近接相互作用に基づく創発現象研究の、最初の一步をようやく踏み出した段階にある。本さがけ研究では、ナノ構造物性の変調に主として異種原子の埋め込みを利用したが、研究テーマBで明らかにしたドーパント有機分子との近接相互作用による2次元原子膜半導体の発光特性変調に見られるように、ナノ構造と分子や、ナノ構造同士の相互作用等、物性創発をもたらす可能性のあるナノ構造の組み合わせと相互作用は多岐にわたる。そのような物性創発を数多く明らかにし、どのようなハイブリッドナノ構造を作れば思い通りの物性が得られるかを系統的に理解することで、今後、所望の機能に応じてハイブリッドナノ構造を設計し、製作する、といったことが当たり前のように行われる時代が来ると期待している。今後は、このさがけ研究による成果を基礎としつつ、さらに研究の枠組みを広げ、ナノ物質における創発物性科学の新たな潮流を作り出していきたい。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究の提案書に記述した研究のねらいは、「量子ナノ構造固有の光機能を超えた新たな先端光機能を創発させる」ことであった。そのための方針として、「励起子のダイナミクスをナノ領域で制御」することを提案した。本研究においては、実際に作製した1次元-0次元ハイブリッドナノ構造中で固有の励起子の次元性やダイナミクスが大きく変調を受け新奇光物性が創発することを実験的に実証することで、提案した光機能創発メカニズムが実際に有効であることを示せたと考えている。一方、諸事情により本さがけ研究のスタートが通常より5ヶ月遅れであったこと、また、研究場所を海外から日本に移し、実験装置が殆どない状態からの研究立ち上げに予想以上に時間がかかってしまい、未だ手つかずの研究項目が多々あるのが反省点である。

(2) 研究総括評価

低次元電子系、ここでは0次元(点)と1次元(線)が接合され相互作用することによるハイブリッドナノシステムを構築し、よって新奇な光物理現象の発見や光機能の発現をめざしたものである。化学的に1次元(線)カーボンナノチューブ壁へ酸素原子埋込により、カーボンナノチューブ固有の1次元部分を傷つけずに1本あたり1個程度の発光性の局所0次元状態を作製できることに成功した。この0次元状態の励起子の発光量子効率、細線上(1次元状態)の励起子(約1%)の少なくとも約18倍以上に増強されることなど、元の1次元状態固有の物性を超える著しい発光増強や非線形発光特性などの新奇光物性が創発することを見いだした。この発光量子効率増大の原因は、1)励起子が量子ドット状態に閉じこもり欠陥と衝突せずに済むことで消光確率が約6分の1減少したこと、2)量子ドット状態の中で、励起子が光に変換される確率が約3倍増えたこと、に由来することを明らかにした。この効果は、励起子が量子ドット状態に閉じ込められることで、「次元性(運動の自由度)」と「空間的広がり」が変化し、カーボンナノチューブの限界を超えて発光効率が高められることを示しており、励起子の次元性の変換に伴う創発現象を示す重要な発見と位置付けられよう。0次元状態の直接光励起による1次元状態からの特異なアンチストークス発光や、強い非線形発光飽和、さらに2次元単原子膜半導体の発光特性の変調など、普遍性に富む重要な、そして興味深い新光物性や物理現象がハイブリッドナノシステムで観測されており、これらの成果は将来的に新しい量子光機能素子の実現に繋がることもと期待される。本研究はその研究成果のみならず、課題設定の仕方とアプローチの手法は研究者が持つ包括的・系統的に対象をとらえ理解しようとする優れた資質を示すもので、高く評価すべきであろう。今後さらにメカニズムの詳細な解明をして新規物理学の確立と発展に尽くすことを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, and K. Matsuda, "Observation of Negative and Positive Trions in the Electrochemically Carrier-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), 134, 14461-14466.
2. S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, and K. Matsuda, "Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra in Hole-doped Single-walled Carbon Nanotubes: Implications of Trion Localization", *Phys. Rev. B*, (2013), 87, 045408.
3. Y. Hirana, G. Juhasz, Y. Miyauchi, S. Mouri, K. Matsuda, and N. Nakashima, "Empirical Prediction of Electronic Potentials of Single-Walled Carbon Nanotubes With a Specific Chirality (n,m)", *Sci. Rep.*, (2013), 3, 2959.
4. Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, and K. Matsuda, "Brightening of Excitons in Carbon Nanotubes on Dimensionality Modification", *Nature Photon.*, (2013), 7, 715-719.
5. S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, "Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping", *Nano Letters*, 13, 5944 (2013)

(2)特許出願

研究期間累積件数:3 件

1.

発 明 者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡和志

発明の名称: 太陽電池およびその製造方法並びに太陽電池装置

出 願 人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,

出 願 日: 2012/3/14

出 願 番 号: 特願 2012-56561

2.

発 明 者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡 和志,

発明の名称: 3 次元ヘテロ接合型 CNT 太陽電池,

出 願 人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,

出願日: 2012/3/30

出願番号: 特願 2012-78900

3.

発 明 者: 松田一成, 宮内雄平, 毛利真一郎, 平岡 和志,

発明の名称: 3 次元ホモ接合型 CNT 太陽電池,

出願人: 国立大学法人京都大学, 日立造船株式会社,

出願日: 2012/3/30

出願番号: 特願 2012-78901

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

(1) Y. Miyauchi, "Tuning the Optical Response of Carbon Nanotubes," International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, July 2, 2012, Singapore.

(2) 宮内雄平, "単層カーボンナノチューブの電子状態と光物性に関する研究", 日本物理学会 第 68 回年次大会, 広島大学, 2013 年 3 月 29 日.

【受賞】

(1) 2013 年 11 月 平成 25 年度 研究表彰, 光科学技術財団 (表彰式: 2014 年 2 月)

(2) 2013 年 3 月 若手奨励賞 (領域 7), 日本物理学会

(3) 2012 年 3 月 講演奨励賞, 応用物理学会

(4) 2012 年 3 月 飯島奨励賞, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会

【レビュー論文】

(1) Y. Miyauchi, "Photoluminescence Studies on Exciton Photophysics in Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, (2013), 1, 6499-6521.

【プレスリリース】

(1)「カーボンナノチューブを効率良く光らせる新たなメカニズムを発見ー希少元素を使わず常温で動作するナノサイズの量子光素子の実現に期待ー」,
http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013/130708_1.htm, 2013 年 7 月 8 日, 京都大学.

研究報告書

「液晶自己組織化にドライブされたスイッチャブル・メタマテリアルの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 吉田 浩之

1. 研究のねらい

近年、超薄型の光デバイスを実現する概念としてメタマテリアルが注目を集めている。メタマテリアルは光の波長よりも微小な構造体からなり、構造体の持つ光学的性質により、負屈折や巨大な位相変調などの効果を生じさせることが可能である。メタマテリアルを実用的なデバイスとするためにはその特性を任意に変調できることが望ましいが、現状のメタマテリアル研究では基板上に金属ナノ構造を作りこんだ静的なものがほとんどであり、液晶などの外場応答性の媒質を基板と組み合わせることで特性を制御している。一方、液晶は流動性、異方性、自発的秩序形成能を有する機能材料であり、外場に対し柔軟に応答する。ナノ構造基板に液晶を充填するのではなく、液晶中にナノ粒子を埋め込むことにより、液晶と粒子を協同的に外場応答させ、粒子配列の周期や方位の変化により特性が変調可能なメタマテリアル材料を創製することができる可能性がある。このような材料は既存の液晶材料の屈折率変調量を拡大することが期待されるため、既存の液晶デバイスの長波長化、高速応答化や低電圧化が可能となる可能性がある。他方、液晶をソフトマターとして見た場合には、ナノ粒子が液晶本来の分子配向能に影響を与えることが予想され、熱力学的な相挙動が変化する可能性や新たな秩序が生じる可能性がある。

本研究では上記のことに着目し、特性可変なメタマテリアル材料の創製を目指した、液晶—微粒子複合ナノシステムの液晶性と電気光学特性に関する研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

液晶にナノ粒子を添加する上で重要なのは、いかに液晶中にナノ粒子を保持するかであった。液晶は配向秩序に起因する強い凝集力を有するため、一様配向場に液晶を導入した場合には粒子同士が凝集してしまい、光学的な機能は発現しない。そこで本研究では、(1)ナノ粒子表面に液晶様分子を吸着させた相溶性の高い粒子を用いる、(2)ナノ粒子が液晶の低秩序領域に好んで存在することに着目し、コレステリックブルー相(以下ブルー相)と呼ばれる、三次元構造を有する液晶相を用いて、液晶—微粒子複合ナノシステムを作製した。ブルー相では図1に示すように、棒状液晶分子が自発的に二軸方向に捻じれ、単純立方あるいは体心立方対称性を有する三次元周期秩序を形成する。それらはそれぞれブルー相Ⅰおよびブルー相Ⅱと呼ばれており、等方液体相より降温するとブルー相Ⅱ、ブルー相Ⅰの順に発現する。二軸に捻じれた分子秩序は三次元空間を一様に埋めることができないため、必然的に周期的な低秩序領域(ディスクリネーション)を形成する。すなわち、局所的に配列の乱れた領域を有しながらも、グローバルには安定に存在するフラストレート相の一種である。本研究ではブルー相内部の低秩序領域にナノ粒子を保持することを目指した。

ナノ粒子を添加したブルー相液晶では複数の興味深い挙動が観測された。すなわち、本来2°C程度の温度範囲がナノ粒子濃度に伴い拡大することが観測され、特に高濃度領域では、二種類存在するブルー相のうち、一方が準安定となることを明らかにした。また、純粋な材料と比較して、電界印加時の相挙動が変化することを示し、この効果を利用することで屈折率変調量を1.8倍程度増大させることに成功した。

より屈折率の大きい実用的なメタマテリアル材料を作製するには、ナノ構造体の検討と更なる工夫が必要である。一方、その場合にも液晶分子の配向挙動は影響を受けるものと考えられる。これらのことから、本研究により、今後の液晶メタマテリアル研究につながる有用な知見が得られた。

研究を進める中で、光重合性液晶からなる微粒子の作製や、メタマテリアルと広義で類似の有効媒質効果を利用した液晶材料の提案も行った。光重合性液晶からなる微粒子の作製により粒子配列の制御性を向上することに成功し、ナノサイズ液晶滴を有する分子配向性薄膜であ既存の液晶材料より 100 倍程度高速に屈折率を変調することに成功した。

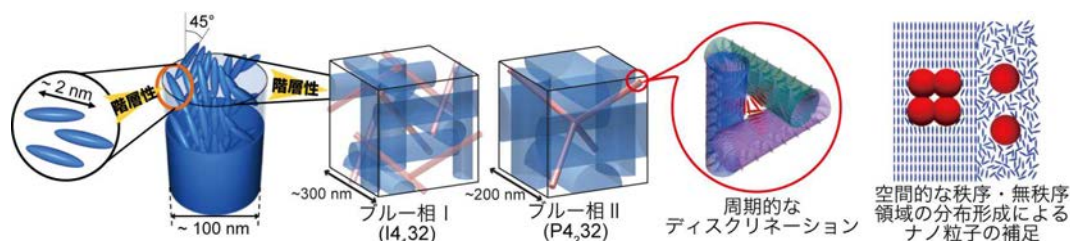


図 1 ブルー相における分子配列の模式図と液晶中のナノ粒子補足の概念図

(2) 詳細

1. 金ナノ粒子添加ブルー相液晶の作製と物性評価[1-3]

1a. 金ナノ粒子添加ブルー液晶の液晶性

本研究ではスパッタリングによってブルー相液晶中(以下ブルー相)でナノ粒子を合成、分散させた。スパッタ法は液晶が比較的低い蒸気圧を有することを利用してターゲット元素を液晶に直接添加する手法であり、スパッタリング時間により添加するナノ粒子の濃度を調整可能であるほか、ホスト分子が粒子表面に吸着することから高い相溶性を得ることができる。ネマティック液晶とカイラルドーパントからなるブルー相に金ターゲットのスパッタリングを行い、平均粒径約 3.1 nm の金ナノ粒子が分散したナノ粒子添加ブルー相を作製した。

作製した金ナノ粒子添加ブルー相を液晶素子の一般的な素子構造である、9 μm の空隙を設けたガラスサンドイッチセルに封入し、偏光顕微鏡観察により液晶性を評価した。図 2(a)に示すように、等方相とコレステリック相の間にブルー相特有の着色した板状組織が観察され、ナノ粒子を添加した液晶においてもブルー相が発現することが確認された。ブルー相の発現温度範囲の金ナノ粒子濃度依存性を図 2(b)に示す。ナノ粒子の添加により液晶自体の透明点は低下したが、ブルー相の発現温度範囲は拡大した。これはナノ粒子の存在によって分子集団自体の液晶性(自発的に配列する力)が低下するものの、低温側のコレステリック相と比較してブル

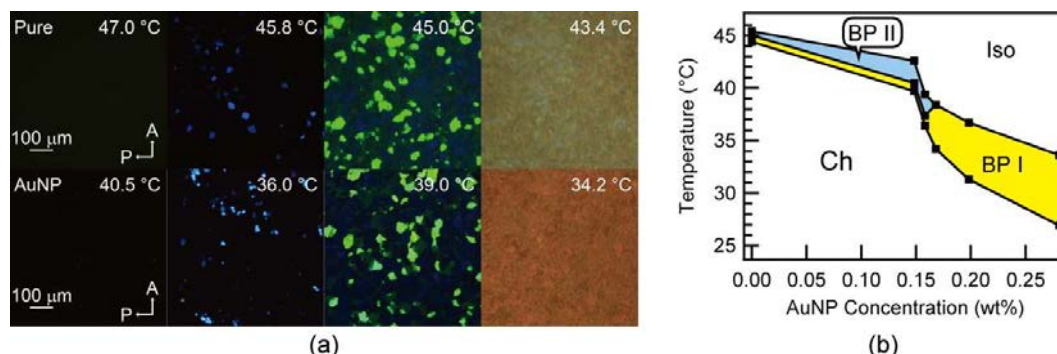


図 2(a) 純粋及び金ナノ粒子添加ブルー相の偏光顕微鏡像、(b) 温度範囲のナノ粒子濃度依存性

一相の安定性が向上していることを表している。ブルー相では配向秩序度の低いディスクリネーションが周期的に存在するが、ナノ粒子がディスクリネーションの体積を置き換えることで安定性が増すことが理論計算により示唆されている (J. Fukuda, Phys. Rev. E, 2012. 86, 041704.)。本研究においても、ナノ粒子によるディスクリネーションの置換が起こり、ブルー相の温度範囲が拡大したのではないかと考えている。もう一点、興味深い現象として、ナノ粒子の濃度が一定(0.17 wt%)以上になると、二種類存在していたブルー相のうち、一種類しか存在しなくなることが明らかとなった。すなわち、体心立方対称性を有するブルー相 I と単純立方対称性を有するブルー相 II のうち、ブルー相 I のみ発現することが確認された。このことに関してより詳細な検討を行った結果、試料の昇温速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の場合には、ブルー相 II が過渡的に発現することが確認された。すなわち、いったんブルー相 II に対応する青色の板状組織が観測された後、徐々に緑色の板状組織に変化する挙動が見られた(図 3)。このことにより、ブルー相 II は実際には消失してしまうのではなく、ブルー相 II がブルー相 I に対し準安定になっていることが明らかとなった。これは、ブルー相 I と II では低秩序領域の分布が異なることから、ナノ粒子が相の自由エネルギーに与える影響が異なることに起因していると考えられる。

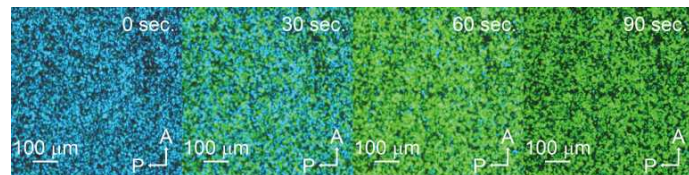


図 3 ナノ粒子添加ブルー相において過渡的に観測されるブルー相 II. 昇温時に特定の温度(上図では 36.5°C)に試料を保つと、ブルー相 II (青色) が数十秒の時間を経てブルー相 I に変化する。

1b. 金ナノ粒子添加ブルー液晶の電気光学特性

ブルー相は立方対称性を

有する三次元構造を持つことから、異方的な分子からなるにもかかわらず光学的に等方的であり、電界印加によってその(等方的な)屈折率を変調できるという特徴がある。本研究で作製したナノ粒子添加ブルー相をファブリー・ペローエタロンに導入することにより、電界印加によって得られる屈折率変調量を調べた。ここではナノ粒子を 0.15 wt% 添加した試料について評価を行った。 SiO_2 (屈折率 1.46, 厚さ 103 nm) と TiO_2 (屈折率 2.35, 厚さ 64 nm) を 5 周期形成した誘電体多層膜基板 2 枚からなるファブリー・ペローエタロンに液晶を充填した後、基板垂直方向に周波数 1 kHz の矩形は電界を印加し、透過ピーク波長のシフト量を測定することで屈折率変調量を評価した。図 4 に示すように、ナノ粒子を添加したブルー相 II において、得られる屈折率変調量が増大すること明らかとなった。ナノ粒子を添加していない純粋なブルー相、およびナノ粒子添加したブルー相 I では 0.006 程度の屈折率変調が生じたところで複屈折と散乱が生じてしまい、それ以上の屈折率変調は得られなかった。一方、ナノ粒子を添加したブルー相 II では複屈折は生じず、純粋な試料と比較して 1.8 倍(0.011)の屈折率変調量を得ることができた。

上記の結果はナノ粒子の存在によってブルー相

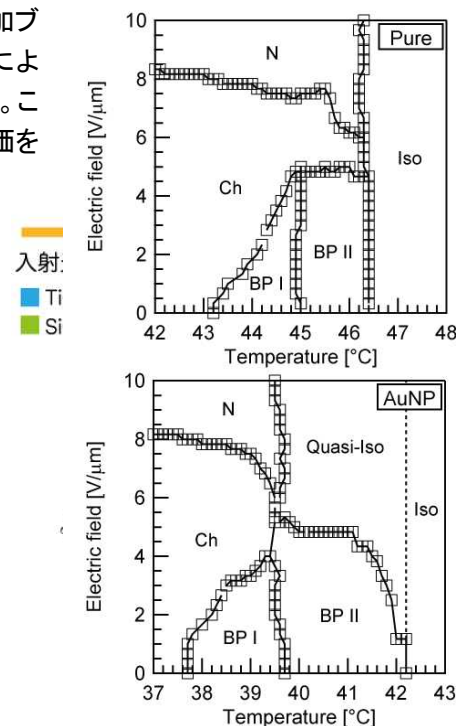


図 4 図 5 純粋および金ナノ粒子添加ブルー相の温度-電界相図

の電界応答挙動が変化することを意味している。この現象を詳細に調べるため、ナノ粒子を添加したブルー相の電界－温度相挙動を評価した。液晶材料の温度を制御しながら種々の強度の電界を印加し、偏光顕微鏡観察、コッセル像観察、およびコノスコープ観察により液晶相を判断した。図5に純粋なブルー相、およびナノ粒子添加ブルー相について得られた温度－電界相図を示す。純粋な試料では、等方相から温度を降温すると、ブルー相Ⅱ、ブルー相Ⅰ、コレステリック液晶の順で相転移が観察され、ブルー相Ⅱ、ブルー相Ⅰでは共に一定値以上の電界強度でコレステリック相への転移が確認された。また、更に電界強度を強くすると、螺旋秩序が完全に解け、一軸配向したネマティック相へ転移することが確認された。

一方、ナノ粒子添加ブルー相においては、純粋な試料とは異なる挙動が観察された。ブルー相Ⅰについては電界印加によりコレステリック相への転移、そして螺旋秩序の消失によるネマティック相への転移が確認されたが、ブルー相Ⅱでは光学組織の変化は観測されたものの、コレステリック相やネマティック相を支持する特徴は観測されなかった。また、コノスコープ観察を行った結果、電界方向への分子配列も確認されず、この液晶相は光学的には等方的に振る舞うことが示された(図6)。光学的に等方的であるとはすなわち、液晶があたかも無秩序液体のように振る舞っていることを意味する。本来、電界は分子配列の対称性を低下させる方向に働くものであるため、液晶を秩序状態から無秩序状態に変化させた例はこれまで存在しない。メカニズムの解明は今後の検討課題であるが、金ナノ粒子の存在により、ブルー相Ⅱから光学的等方相への直接転移するため、屈折率変調が増大することが明らかとなった。

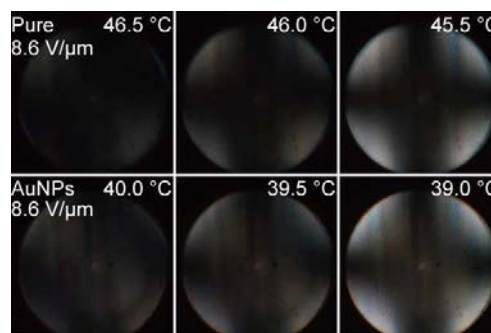


図6 純粋およびナノ粒子添加ブルー相について、異なる温度における電界印加時のコノスコープ像。暗視野は光学的等方相、十字の模様は素子内部での液晶の垂直配向を示す。純粋な試料で等方相からBPⅡへの転移で見られる組織が、ナノ粒子添加ブルー相ではBPⅡからBPⅠへの転移で見られる。

1c. 金ナノ粒子添加ブルー相における粒子の成長と局在表面プラズモンの観測

上記試料に添加していた金ナノ粒子は平均粒径が3.1 nmと小さく、局在表面プラズモンなどの粒子に起因する光学

特性を強く観察するには至らなかった。そこでナノ粒子添加液晶を等方相にて保持することで粒子径の成長を試みたところ、8 nm 程度まで粒径を成長させることに成功した。より大きな粒子への成長を試みたが、残念ながら長時間加熱してもそれ以上の成長は見られず、同程度の大きさの粒子が得られた。しかしながら、成長したナノ粒子を添加したブルー相において、金ナノ粒子の光学特性である局在表面プラズモンを明確に観測した。また、ブルー相Ⅱではナノ粒子の凝集が生じずに分散していることが確認されたが、同じ粒子を低秩序領域を持たないコレステリック液晶に添加した場合には速やかに凝集が生じることが確認された。このことから、ナノ粒子を液晶に保持する媒体としてブルー相を用いることの有効性が示された。

1d. 階層性を考慮したブルー相のダイナミクスの観測

上記の研究結果より、わずかな大きさ数ナノメートルの金属粒子が、数100ナノメートルというブルー相の高次構造の振舞いに影響を与えていることが明らかとなった。研究を進めるにつれ、ブルー相に対する金ナノ粒子添加効果の本質を解明するためには、ブルー相の階層性を考える必要があると考えるに至った。すなわち、ブルー相では棒状分子が三次元的な周期構

造を形成しているが、電界を印加すると、(i)局所的な分子集団の再配向と、(ii)分子からすれば巨大な三次元構造の弾力的な変歪が、異なる時空間スケールで生じる。ブルー相の屈折率応答にはこれらの二つの応答が異なる割合で寄与すると考えられるため、ナノ粒子がブルー相に与える影響を明らかにするためには各々の階層における応答を独立して調べる必要がある。そこで、偏光顕微鏡とマッハ・ツェンダー干渉計を複合することでブルー相格子内の局所的な分子再配向に起因する屈折率変化と、格子の電歪に起因するブラッグ反射波長のシフトを同時に測定可能とする二光束干渉顕微鏡を構築し、ブルー相の電気光学効果のダイナミクスを評価した。本研究期間では純粋なブルー相について測定を終え、ブルー相の高次構造の対称性と屈折率に関する新たな知見を得た。今後、ナノ粒子添加ブルー相について測定を行うことで、上記に得られた現象に関する新たな知見が得られると期待される。

2. 分子配向性マイクロ構造体の作製と液晶中の方位制御[4]

光重合性液晶からなるマイクロ構造体を作製し、液晶中における挙動を評価することで、液晶に高い相溶性を示し、かつ周囲の配向場と協同的に配列することを見出した。今後、粒子を金属粒子と複合化する、あるいは粒子を金属によりコーティングすることなどができれば、液晶中での高い制御性をメタマテリアルの特性変調に活用することができると考える。

3. ナノサイズ液晶滴を埋め込んだ分子配向薄膜における実効的屈折率変調[5]

液晶モノマーと液晶を混合した材料を光重合することにより、10-50nm 程度の液晶滴を含む高分子薄膜を作製した。この材料に電界を印加すると、ナノサイズ液晶滴に存在する液晶分子のみが電界に応答し、光に対しては均質な媒質として振る舞いながら、実効的な屈折率のみを変化させる。また、微小な液晶滴のみが応答することに起因し、既存の液晶よりも 100 倍程度高速な電気光学スイッチングを実現した。メタマテリアルの概念と広義で共通の平均媒質効果に基づく新しい光学材料を提案することができた。(特許出願 2 件)

3. 今後の展開

上記の研究成果1より、コレステリック液晶では凝集してしまう金ナノ粒子がブルー相を宿主液晶とした場合には分散することを明らかとし、また、得られる屈折率変調量が拡大することを示した。このことは、ナノ粒子を保持する媒体としてブルー相のようなフラストレート液晶相を利用することの有効性を示している。本研究ではブルー相に金ナノ粒子を添加するところまでしか実現できなかったが、近年、ナノインプリント技術などにより、数十 nm の微細な金属構造体を作製する報告が増えてきている(T. Tomioka et al., Appl. Phys. Lett., 2013, 103, 071104 など)。今後、それらの金属構造体を液晶に添加することで、より大きな光学応答性を示すスイッチャブル・メタマテリアルが実現できる可能性があると考えている。一方、本研究で作製したナノ粒子は液晶中で作製したため、液晶に高い親和性を有していたが、金属ナノ構造体は独自に作製したものを液晶に添加することとなるため、液晶への親和性、すなわち表面処理が重要となると考えている。これらのプロセスの検討も行いつつ、今後も研究を進めていきたいと考えている。

特性可変なメタマテリアルという、応用面で重要な材料の開発も興味深い。本研究の最も大きな成果は、ナノ粒子を添加したブルー相において、液晶性および電界応答特性が大きく変化することを見出した点にあると考えている。数ナノメートルの金属粒子が液晶分子の自己組織化能に影響を及ぼし、数 100 nm の特徴的大きさを持つ高次の液晶秩序の振る舞いを変えてしまう

ということは、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であると考えている。本研究では静的な性質を主に明らかにしたが、今後は秩序形成のダイナミクスなどにも着目して研究を進めていき、系の理解を深めたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、特性可変なメタマテリアルの実現をめざし、コレステリックブルー相液晶—金ナノ粒子複合システムについて研究を行った。可視光波長域において変調量の大きいメタマテリアルの創製のためには数 10–100 nm 程度の金属構造体を用いる必要があるが、このサイズのナノ構造体を作製することは容易ではなく、10 nm 以下の小さい金ナノ粒子を添加した材料を調べたところで研究期間が終了してしまった。そのため、最先端のメタマテリアル研究で報告されているような負の屈折率などを実現することができず、屈折率変調量の増大も既存の材料と比べて 1.8 倍程度にとどまってしまったのは残念であった。光の磁場と強く相互作用する構造体を作製する技術は本報告書を執筆する段階で活発に研究が進められており、目覚ましい発展を遂げている。そこで報告されている作製手法を今後、研究者自身を取り入れることは必ずしも容易ではないかもしれないが、共同研究を働きかけることなどを通して、液晶におけるメタマテリアルの実現可能性を継続して追求していきたいと考えている。

一方で、この研究テーマを本さがけ領域で実施できたことは、大変恵まれていたと感じている。研究者はこれまで、液晶を「材料」としてのみとらえ、「創発」という概念で考えたことが無かった。しかしながら、研究を採択していただき、領域会議等でディスカッションを行う中で、創発における階層性の重要性を知り、より大きな視点で研究をとらえられるようになった。「今後の展開」でも述べた通り、数ナノメートルの金属粒子が液晶分子の自己組織化能に影響を及ぼし、数 100 nm の特徴的な大きさを持つ高次の液晶秩序の振る舞いを変えてしまうということは、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であると考えている。本研究では、特定の相が準安定になることや消失してしまうことを見出したが、今後研究を進めていく中では、これまで観測されたことのない、新たな秩序(相)が誘発されるといったこともあるかもしれない。また、その相は、これまでの液晶相には存在しない、魅力的な機能を持っているかもしれない。さがけ研究を通して、このような期待をもって研究に取り組めるようになったことは、大きな収穫であった。

(2) 研究総括評価

液晶—微粒子からなる複合液晶性ナノシステムを構築し、電気光学特性に関する研究を行ない、究極的に特性可変なメタマテリアル材料の創製を目指そうとする研究である。

液晶は強い凝集力のため、一般に液晶中にナノ粒子を安定保持するのは難しい。本研究では、(1)ナノ粒子表面に液晶様分子を吸着させて相溶性の高い粒子を作製する。(2)ナノ粒子が液晶の低秩序領域に好んで存在することに着目し、コレステリックブルー相(以下ブルー相)を用いて、液晶—微粒子複合ナノシステム作製する。の2つの方法を試み、スパッタリングによってブルー相液晶(以下ブルー相)中に金ナノ粒子を安定に分散することに成功した。

ナノ粒子を添加したこのブルー相液晶は①複屈折は生じず、電界印加時の相挙動が変化すること、この効果を利用すると純粋試料と比較して 1.8 倍(0.011)の屈折率変調を得ること

ができること、②ナノ粒子濃度により液晶として存在する温度範囲を拡大できること、特に高濃度領域では、ブルー相の一方が準安定となること、③光重合性液晶からなる微粒子から作製した配向性薄膜は既存の液晶材料より 100 倍程度高速に屈折率を変調できることなど、数々の実験工夫によって興味深い現象を見出した。特に、数ナノメートルの金属粒子の存在が数 100 nm にもわたって液晶秩序の振る舞いを変えてしまうという事実は、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であり、興味ある知見を得たものと考えられよう。

研究者も言うように、可視光波長域において変調量の大きいメタマテリアル創製のためには数 10–100 nm 程度の金属構造体を用いる必要があるが、合成の困難さのために本研究では 10 nm 以下の金ナノ粒子添加で研究期間が終了してしまったのは残念であり、重要な分野であるだけに今後の研究発展に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Shuhei Yabu, Yuma Tanaka, Kenji Tagashira, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Hirotugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, “Polarization-independent refractive index tuning using gold nanoparticle-stabilized blue phase liquid crystals”, Optics Letters, 2011, 36, 3578–3580
2. Hiroyuki Yoshida, Kenta Inoue, Hitoshi Kubo, and Masanori Ozaki. “Phase dependence of gold nanoparticle dispersibility in blue phase and chiral nematic liquid crystals”. Optical Materials Express. 2013, 3, 842.
3. Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Hiroki Tone, Hirotugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, “Electro-Optics of Cubic and Tetragonal Blue Phase Liquid Crystals Investigated by Two-Beam Interference Microscopy”. Applied Physics Express, 2013. 6, 062603
4. Hiroyuki Yoshida, Genki Nakazawa, Kenji Tagashira, and Masanori Ozaki, “Self-alignment behaviour of photopolymerized liquid crystal microparticles in a nematic liquid crystal”. Soft Matter, 2012. 8, 11323
5. Yo Inoue, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Kubo, and Masanori Ozaki, “Deformation-free, microsecond electro-optic tuning of liquid crystals”. Advanced Optical Materials, 2013. 1 256–263 (INSIDE FRONT COVER)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発 明 者: 吉田 浩之

発明の名称: 屈折率変動材料、および、屈折率変動材料の製造方法

出 願 人: 国立大学法人大阪大学

出 願 日: 2011/8/12

出 願 番 号: 2011-176531

2.

発 明 者: 吉田 浩之

発明の名称: 光学素子の製造方法、光学素子、偏光無依存型位相変調素子

出 願 人: 国立大学法人大阪大学

出 願 日: 2013/8/27(非公開希望)

出 願 番 号: 2013-175328

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演(登壇):

1. Masanori Ozaki, Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Yuma Tanaka, Yasuhiro Ogawa, Akihiro Fujii, Noboru Uehara and Hirotugu Kikuchi (**INVITED** Oral Presentation 8114-13, August 21, 2011)
“Nanoparticle-dispersed cholesteric blue phase and its electro-optic and photonic applications”
SPIE Optics+Photonics, Liquid Crystals XV, San Diego Convention Center, California, USA, August 21-25, 2011.
2. Masanori Ozaki, Yo Inoue, Hoekyung Kim, and Hiroyuki Yoshida (**INVITED** Oral Presentation 20-1, August 28, 2013)
“Micro-second electro-optic switching in liquid crystal film with nano-pore filled with liquid crystal”
The 13th International Meeting on Information Display (IMID 2013), EXCO, Daegu, Korea, August 26-29, 2013