

「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26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します。

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します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 3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12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/info825/besshi4.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
対象数	254件	38件			

()内は大挑戦型としての採択数。

5. 研究実施期間

平成21年10月～平成27年3月

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議

平成26年7月19日(土)に第12回領域会議(非公開)を開催した。研究者の口頭発表が中心であるが、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、活発で意義深い研究交流が実現された。第12回は、土曜日の午前中に実施したため、研究者からの報告とそれに対するアドバイザーによる質疑に十分な時間をかけることを重視し、領域アドバイザーによる特別講演は不実施とした。

(2) さきがけ物質材料研究機構(NIMS)合同ミニ国際シンポジウム(公開)



第12回領域会議の前日7月18日(金)に、さがけ終了研究者による成果発表と懇話会を兼ねて、さがけ-NIMS 合同ミニ国際シンポジウムを実施した。講演総数18件、さがけからは9名が講演した。さがけからは6名がポスター発表を行った。さがけとNIMS 所属の国内外研究者の他に、大学、企業、研究機関等から、総計197名の参加を頂いた。

(3) さがけ・CREST2研究領域合同シンポジウム(公開)

平成26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合同シンポジウムを、平成26年10月1日(水)に実施した。さがけ- CREST 領域横断的に研究者間の交流が促進できた。

(4) 2015国際ナノテクノロジー総合展・技術会議に「蛍光色を連続的に精密制御できるシリコンナノ粒子」(白幡研究者)と題して出展した。

(5) 第2期生5年型3名の終了報告会、中間報告会、および評価会(非公開)

平成27年2月28日、JST別館(東京都)において、本年度終了2期生(5年型)3名によるさがけ研究終了報告と、3期生5年型研究者2名による中間報告が実施された。研究総括と出席いただいた9名の領域アドバイザーが出席する評価会を開催した。評価会では、本年度終了研究者3名の研究成果に対して、厳正に審議を行い、領域アドバイザーの意見を聴取した。

(6) 研究総括の研究実施場所訪問

研究総括と領域担当は、さがけ研究者2期生1名の研究室を訪問した。研究施設等を見学し、さがけ研究者から研究内容や隘路事項をお聞きし助言を行うとともに、抱負・希望等を聞き話し合った。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。

(7) 研究者訪問(領域担当)

領域担当が3名の2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。

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、終了成果報告会等)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 27年 2月	評価会開催
平成 27年 3月	研究総括による事後評価
平成 27年 3月	被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1)研究課題等の研究目的の達成状況
- (2)研究実施体制及び研究費執行状況
- (3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4)研究展開の独創性、適切性と妥当性(本領域独自)
- (5)さがけ研究としての意義と今後の発展性(本領域独自)
- (6)大挑戦型については、さらに、大挑戦型として取り組んだ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。

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味。(NEW)

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2期生(大挑戦)(3年型)1名と同第2期生(5年型)研究者2名が行った研究の目標、結果及

び評価を個別に記述する。



1. 白幡 直人 研究者「制御された単分子／環境半導体ナノ構造を素材とした発光素子創製」(大挑戦) (3年型)

本研究は、「近紫外－可視－近赤外」の広範な波長領域にわたり、連続的に波長可変する光源デバイス素子を、単一元素物質の構造制御のみで達成しようとするのが目標である。

現在、レーザー発光における波長可変は、①発光色毎に光源デバイス素子を各種揃える、②素子の射出口へ波長変換ユニットを接続する、などによって行われている。換言すると、特定波長域における発光を「単一元素」で連続的に発光できる光源は世界に前例がない。したがって、このような素子の実現できればスマートデバイスとしてあらゆる光産業のイノベーションにつながる挑戦的課題である。また、このような物質が創製できたれば、その物質が示す発光特性を明らかにすることによって、他物質へも応用可能な普遍的学理の創成につながる。

白幡研究者は当初、ランタノイド及び非ランタノイド系で試みたが、いずれも波長可変範囲は狭く研究目標とするレベルを達成することはできなかった。しかし Si や Ge の系においてナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に原子レベルで制御することによって発光波長を「近紫外－可視－近赤外」域で連続的に制御することに成功した。特筆すべきは、得られた発光スペクトルの半価幅は従来に比べて非常に狭く、単色性に優れていることである。例えば、全波長域で絶対 PL 量子収率 20%を達成しているのは世界に例を見ない。

研究の結果、量子収率が最大で 20%を超える近紫外発光を示すナノ粒子は、次に示す3条件を厳密に満たさなければならないことを明らかにした。すなわち、1) ナノ粒子はダイヤモンド構造とは異なるクラスター構造であり、2) そのクラスターサイズは 2.5 nm 以下のサイズ範囲で、かつ 5 Å 毎に精密にサイズ制御された単分散粒子であり、3) ナノ粒子の表面にはシリコン酸化膜がない(非酸化 Si ナノ粒子)、という3条件である。この3条件を満たせば、発光色が 300nm の紫外波長域から 430 nm の短波長可視波長域で連続的に制御できることも明らかにした。

Si ナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に精密制御することによって優れた発光特性を有し、レーザー光励起による連続発振レーザー素子動作を確認できたのは、世界に例のない極めて優れた研究であるという評価を頂いたことを受けて、さらにこの発光メカニズムの解明と応用、特に電流注入型発光素子構築への展開を目指すべく、本研究は大挑戦プログラムとしてさらに2年延長された。延長期間(2年)においてはさらに優れた波長可変素子の開発と発光機構の解明と平行して、新たに、ナノ粒子シリコンを発光層に具備する電圧注入型発光素子の開発を目指した。その結果、さらに3倍の効率で強く発光するシリコン単元素ナノ粒子の開発に成功すると共に、この発光機構が、従来考えられてきたメカニズムとは異なり、2.5nm のサイズに制御されたナノ粒子シリコンクラスター構造における界面相互作用に基づく新しい学理に基づくことが明らかにされつつある。また本素子が 3V 前後の微小な電圧を印加することで、電流注入型発光素子として機能することも明らかにした。

東日本大震災の影響で、強磁場を用いた研究に遅れが出て構造解明の研究に若干遅れが出たものの、上記のように、Si 単独系で前例を見ない発光素子を合成化学的に単にレーザー工学の分野における画期的貢献だけでなく、広く化学、物質科学において強いインパクトを与えるものであり、極めて高く評価されなければならない。とくに、高効率発光ナノ粒子の構造解析と発光原理に関する知見が大挑戦延長によって達成できたことは、新しい学問領域の開拓と学理の解明につながり極めて高く評価される。白幡研究者が創出したこれらの成果は世界をリードするものであり、本さきがけ研究での活動と成果が、当人をして世界最先端研究を推進する研究者として飛躍した機会を作ったことは疑いもない事実である。本研究で得られた研究は、技術立国としての我が国の光技術にイノベーションをもたらす可能性のある重要な研究成果であり、我が国としては今後も継続的に本研究を支援する方策を考えるべきと強く要請したい。

2. 豊田 太郎 研究者「分子デザインによるリピッド・ワールドの創発」(5年型)

本研究は、油分子や両親媒性分子を用いて、水中遊走するマイクロメートルサイズの油滴が、時には増殖し集団化しつつ駆動するという、油滴駆動現象の解析、並びにそのメカニズムの解明を目標としている。

1年目～3年目では主として、種々のカチオン界面活性剤を合成し、それらについて水中遊走する油滴の遊走時間を制御しつつ、油滴が分裂をくり返したり、集団化する現象の解析をした。また、遊走する油滴およびその近傍について界面張力を時間的に計測する装置を作製し、油滴近傍の界面張力の動的変化の解明を行った。中間評価後の2年間では、界面張力計測装置の改良やマイクロ流体デバイスの利用による油滴の運動解析(トップダウン的アプローチ)、界面張力変化を誘導する反応性の二親水基二本鎖型カチオン界

面活性剤を用いた油滴の運動制御(ボトムアップ的アプローチ)に取り組んだ。これらの研究は研究テーマ A

「自律遊走する油滴の探索」、同 B「界面張力の時間分解測定による油滴周囲の物質濃度勾配の計測」以下、研究テーマ H「遊走しながら集団化する油滴」まで8課題に分かれている。

研究例をあげる。すでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (HTAB) およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴を水溶液に分散させ、10 ~ 150 μm の油滴が $5 \mu\text{m s}^{-1}$ 以上の速度で移動する現象(自律遊走と定義する)を顕微鏡下で観測した。その機構を解明するために、レーザーおよび参照光を油滴の上面から入射し、反射方向での散乱光の周波数変調を計測できるように光学系を構築した。具体的には HTAB 水溶液を満たした水路に、粒径 12~13 mm のヘプチルオキシベンズアルデヒド (HBA) 油滴を分散させ、水路中を遊走する油滴の界面で生じる散乱光の周波数変調の時間変化を測定した。その結果、遊走する油滴の前方界面は、中位や後方の界面よりも、変調度合いが大きいことがわかり、遊走する油滴界面の非対称性が示唆された。それらの結果をふまえ、油滴の遊走状態は油滴界面でのマランゴニ流の連続的な生起に基づくモーメント誘起であることを導いた。

研究者独特の興味に依った新奇な現象がいくつも見出されていて、それ自身興味深いものの、研究成果全体を包括するような基本的考え方、方法論がまだまだ見えていないので、従来から知られているマランゴニ流との差別化が難しい。結果として、自律遊走一分裂、自律遊走一集団化、という要素的な運動モードを2つまで連動できることを見出しているが、それらがどのような原理に基づいておこるものなのか依然として解析が困難である。散乱光の周波数変調の時間変化という解析手法を採用し、その前駆的データを得心したことは評価されるものの、この手法だけでは、より包括的な原理の探究には困難が伴うものと考えられるので、今後は、これまでの計測実験結果を説明できるよう、反応拡散と流れ場を結合した実験設定と理論モデルの構築を目指すことがのぞまれる。追記ながら専門語・語彙のより注意深い使用の訓練も助言したい。

3. 廣畑 貴文 研究者「ナノ・スピンモーターの開発」(5年型)

半導体中に注入されたスピンの生成するスピン伝達トルクを利用し、強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させることによりナノ・モーターを作製することを目標としている。回転・変調を実現した上でスピントルクによる磁気モーメントの反転をナノ・モーターとして利用することは世界的にこれまで行われていない。これは全く新しいモーター駆動機能の創発であり、GHz 領域まで連続的な回転が見込まれる世界最高速のモーターとなり得る極めて挑戦的課題である。本研究遂行にあたり、年度ごとに以下の 5 つの研究テーマが設定されている。(A) 面内スピンバルブ素子の作製 (B) 電圧制御型ゲートの組み込み (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認 (D) ゲート電極組み込み (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認。

3 年目を終了した段階でテーマ A-C が達成されている。特に、テーマ A では Fe と As 原子が完全に分離した理想的な界面を世界で初めて実現した。原子間距離の乱れなどを綿密に評価することで、界面での結合状態を正確に把握し清浄な界面を形成する試料作成法を世界に先駆けて確立したことは今後のナノテクノロジーをリードする有力な手法になろう。テーマ B と C では、理想的な界面での共鳴準位を用いたスピン偏極の変調を目指し、計算上も実験的にも動作しないことを明らかにした。その後の 2 年間でゲート電極の組み込みに置き換えてのスピン流の増幅と全金属ナノ・スピンモーターを作製しモーター動作の確認を行った。馬蹄形を分割した強磁性体ナノ細線では、左右の半馬蹄形電極から交互に電流を注入することで、反対向きのスピン偏極電子を中央非磁性体ナノ細線に注入できる。このような素子に外部磁場を印加した結果、印加磁場に応じて明瞭な磁区構造の変化が観察された。これらの磁区構造を用いてナノ・スピンモーター動作を現在実証中である。

当初計画した 5 つの研究テーマはどれも独創的な構想力と高いナノ技術と原子構造レベルでの解析力が要求される極めて挑戦的課題であるにもかかわらず、研究終了時までには目標をほぼ達成したものと高く評価できる。本研究を通じ、世界トップレベルの論文多数のほか、特許を 5 件出願したことも本研究のレベルの高さを証明している。

本研究課題で取り組んだ高周波ナノ・スピンモーターは高い独創性と構想力、世界レベルの高真空製膜技術と原子レベルの構造解析力なくしては実現できないものである。現時点で高周波ナノ・スピンモーターが世界に先駆けて実現される直前にあり、これが実現すると、高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組み込みなども可能になるだけでなく、将来は、ナノ医学、ターゲティング分子薬剤、分子分割など基幹ナノ技術として我が国のイノベーションをおこす可能性を秘めている。「さきがけ」で生まれた研究で、我が国の重要な基幹的基礎研究の成果として今後も継続的に支援することを強く要請したい。

尚、廣畑研究者は本さきがけ研究推進中に所属のヨーク大学の教授に昇進しただけでなく、地域の大学

連合プロジェクトのリーダー、さらに磁気に関する国際組織の理事を務めるなど、すでに世界レベルで活動し

ている我が国の重要な研究人財であり、本さきがけ研究での活動と成果がその飛躍の契機になっていることを付記しておく。

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 27 年 1 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27年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	4	94	98
口頭	226	62	288
その他	24	17	41
合計	254	173	427

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
13	9	22

(3) 受賞等

・白幡直人

1.平成 23 年度コニカミノルタ画像科学奨励賞

「環境半導体をベースとした高輝度光源の創生」

2.2010 JCSJ 優秀論文賞

“Controlled Organic/Inorganic Interface Leading to the Size-tunable Luminescence from Si Nanoparticles”, J. Ceram. Soc. Jpn 118 (2010) 932-939

3.平成 21 年度(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 科学奨励賞

「有機分子と半導体間の制御された新規接合界面の構築とその物性発現」

・廣畑貴文



1. A. Hirohata、Royal Society Industry Fellowship (2013/2/5).

(4)招待講演

国際 7件

国内 2件

別紙

「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

(大挑戦(3年)型) <延長有>

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
白幡 直人 (兼任)	制御された単分子／環境半導体ナノ構造を素材とした発光素子創製 (物質材料研究機構国際ナノアーキテクト研究拠点)	独立研究者(平成27年3月末現在) (物質材料研究機構ナノセラミックセンター)	80

(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 (応募時所属)	研究費 (百万円)
豊田 太郎 (兼任)	分子デザインによるリピッド・ワールドの創発 (東京大学大学院総合文化研究科)	准教授(平成26年10月1日現在) (千葉大学大学院工学研究科)	82
廣畑 貴文 (兼任)	ナノ・スピンモーターの開発 (英国ヨーク大学電気学科)	教授(平成26年10月1日現在) (英国ヨーク大学電気学科)	112

研究報告書

「制御された単分子／環境半導体ナノ構造を素材とした発光素子創製」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長有／増額有)

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 白幡 直人

1. 研究のねらい

レーザーやLEDに代表される光源デバイスの利用がますます広がるなか、最大の関心は、単一素子で発光・発振波長を「近紫外－可視－近赤外」域において連続的に変調できる光源デバイスの開発にある。そのような光源デバイスは存在しないが、仮に創製することができれば、単一デバイス光源から所望する周波数帯の光をオンデマンド送光することが可能になる、伝送情報量の飛躍的増大が達成される、など、当該技術革新がデバイス産業へ与える恩恵は計り知れない。

このような研究構想を実現するためには、光デバイスの心臓部とも言える活性層を工夫する必要がある。最もシンプルには、波長可変特性を有する単一物質で活性層を構成するのが良いと考えられる。なぜなら、同一物質であれば発光を導く電子構造が同一であるので、デバイス駆動機構を一元化できるからである。ところが、この考えを具現化するための「蛍光物質」は存在しなかった。

上記研究構想を実現するために、本研究では物質探索を含む5課題に取り組んだ。具体的には次に示す通りである。

- ・発光波長を「近紫外－可視－近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。
- ・高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する。
- ・蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する。
- ・単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。
- ・電流注入デバイス素子のプロトタイプを作製する。

本研究の狙いは、従来にないコンセプトに基づいた光源デバイス素子の設計および創製にある。それゆえ、当該素子に組み込まれる活性層を構成する物質の探求から研究を開始する必要があり、研究期間の前半は主に蛍光物質の探索に時間を充たした。このような探索研究により生み出された物質はそれ自身が新しいだけではない。さらに、その物質がもつ電子構造および発光起源を明らかにし、類似の電子構造を有する他物質へも適用できれば、普遍性の発見につながるかと期待される。本研究を通じて「良質な発光を導く普遍性」を解明することで、物質分野における新しい学術領域の開拓にもつなげたい。

2. 研究成果

(1) 概要

- ・発光波長を「近紫外－可視－近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。

研究構想を実現するための基幹となる「物質探索」をスタートさせるに際し、キーワード「環境に優しい」を加味して、次の3物質を候補にし、研究を進めた。

* 元素半導体

*ランタノイド系ドーブ粒子

*非ランタノイド系ドーブ粒子

それぞれの物質で新奇な光放射現象を観察するなど、さまざまな発見に出会ったが、当該研究構想を実現する上で、元素半導体のナノ粒子が好適であるとの結果を見いだした。

・高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する。

元素半導体の中で、シリコン(Silicon, Si)を巧みにナノ構造化することで、高効率発光を実現したので、発光の学理解明に向け研究を深化させた。その結果得た「高効率発光を導く学理」についての持論を強化するために、Siと同族元素であるゲルマニウム(Germanium, Ge)でも実験を行い良好な成果を得た。

・蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する。

光励起型素子の作製は、LEDおよびレーザー応用を想定した実験を行った。LED応用に向けては、Siナノ粒子をUV-LED上へ成膜することで素子を作製し、発光特性を調べ良好な成果を得た。レーザー応用に向けては、光共振器中へ高効率発光Siナノ粒子を孤立分散させることで活性層(レーザー媒質)とした。レーザーによる光ポンピングを行い、レージングを確認した。

・単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。

LED研究においては、波長可変Siナノ粒子を各々UV-LED表面へ成膜することで、発光色チューニングを達成した。とくに、異なる発光色を成膜した本実験において見いだされた知見「Siにのみ特異な電子構造に基づくと、スペクトルの加成性が成り立つ」は、その後、電流注入型素子創製へ研究を発展させる際の足がかりとなった。

・電流注入デバイス素子を作製する。

効率良い発光特性を示すSiを活性層とした電流注入型LEDデバイスのプロトタイプを作製し、商業応用に好適とされる低電圧(4.5V以下)でEL発光させることに成功した。さらに、Siに特有の電子構造から具現化されるスペクトル特性を活用すると、従来の蛍光体では創製することが不可能と考えられる“シンプルなデバイス”が創製可能となった。この成果を通じて、Si活性層無しでは実現できない電流注入デバイスへ道を拓いた。

(2) 詳細

1. 発光波長を「近紫外-可視-近赤外」において連続的に制御できる蛍光体を創製する。

1-1. ランタノイド・非ランタノイド系のイオンドープ粒子

ランタノイド系イオンをドーピングした粒子およびコア・シェル粒子で発光波長可変を試みた。高効率緑発光粒子や近赤外-近赤外アップコンバージョン粒子の創製に成功するなど、新しい発光現象を見いだしたが、波長可変は実現できなかった。(学術論文発表6件)。

1-2. 非ランタノイド系イオンをドーピングした粒子

アルミノシリケートクラスターを始めとするマトリックスにビスマスイオンをドーピングし、光通信波長帯での波長可変を実現してきた。従来知られていない近赤外発光を見いだすなど当分野の学術の裾野を拡大したが、波長可変は近赤外域にとどまった(学術論文発表8件)。

1-3. 元素半導体

・Si: 300-1030nm で連続的な波長可変に成功した(代表的成果を下記する)。

・Ge: 350-1260nm で連続的な波長可変に成功した(学術論文発表 4 件)。
元素半導体をナノ粒子化した物質において、波長可変に成功し、目標達成した。

1-3-1. 「紫外発光Siナノ粒子の発見」

本成果によれば、紫外発光発現に必要なとされる要件は非常に厳しく、①粒子はダイヤモンド構造でないクラスター構造であり、②クラスターサイズは 2.5 nm 以下のサイズ範囲かつ 5 Å レベルで緻密にサイズ制御された単分散粒子であること、③ナノ粒子の表面にはシリコン酸化膜のない(非酸化Siナノ粒子)こと、であった。このような条件を満たすナノ粒子は、量子収率が最大で 20%を超える近紫外発光を示す。さらに粒子のサイズに依存して、発光色を 300-430 nm の波長域で連続的に制御できることも明らかとなった。本成果は物質特許化された(特許第 5598809 号、平成 26 年 8 月 22 日)

1-3-2 「発光色分離法の開発」

本研究では、従来フォーカスされてきた合成中での粒子径制御とは全く異なる発想「精製過程でのナノ粒子分離」に基づき研究を進め、クロマトグラフィーを用いることでナノ粒子を発光色ごとに分離できることを発見した。例えば、青白色のPLスペクトルは、紫外、紫、青、緑の発光ナノ粒子が混在することで描画されていることを実験的に実証した。本成果は「発光色分離法」と名付けて特許出願した(特願 2011-239933, 権利化審査中)また、可視長波長-近赤外波長域においても同様のコンセプトを用いて発光色ごとにナノ粒子を分離することで、単色性が高く対称性の高いスペクトル創生を実現した。

2. 高効率発光を実現し、その優れた発光の学理を解明する(研究期間延長時)。

全ての波長帯で発光の絶対量子収率20%を初めて達成した。さらに特筆すべきは、本研究で達成した発光スペクトルの半価幅は従来に比べて格段に狭く、単色性に優れている点である。これらの優れた発光特性を導く学理は、大挑戦における研究延長期間に議論された。議論の資料は、放射光施設を利用した構造分析や各種の低温PL特性評価より得た。半導体理論物理の共同研究者と議論を積み重ねたところ、従来最も一般性の高いとされたメカニズムでは説明できないことが分かった。一方、独自の理論に基づくと、当該高効率発光を導く電子の遷移プロセスに対し妥当な科学的説明を行えることが明らかとなった(学術論文執筆中)。この独自理論に基づき、発光効率が高いナノ構造体は、物質特許として出願した(2014-250651, 平成 26 年 12 月 11 日)。さらにGe研究で本持論は強靱化された。

3. 蛍光体を活性層に具備する光励起型素子を創製する

UV-LEDの表面へ各蛍光色をもつSiナノ粒子を疑似スピンコーターで成膜することで、各発光色を反映したPLスペクトルを得た。Siナノ粒子表面を単分子で有機物コートすることで、水素終端に比べ耐温度環境特性が優れた。レーザー応用へ向けた研究については、有機終端することで高効率発光するSiナノ粒子を合成し、孤立分散させた後に光共振器中へ封入した。レーザーを励起光に使ったセットアップにおいて、光共振器中に分散したナノ粒子を光ポンピングすると、入射電磁強度が 8mW を超えたところを閾値として、指数関数的に Intensity が増大した。スペクトルの線幅に加え、指向性も確認した。

4. 単一物質の構造変換に基づき、素子活性層から放射される光の波長可変を実現する。

UV-LED 表面へ蛍光色の異なるナノ粒子を成膜することで波長可変を達成した。異なる平

均粒子径をもつナノ粒子の混合物を成膜したところ、フェルスター遷移などが起こることなく、発光色が足し合わされた点が興味深く、演色を調整したところ理想白色(0.33, 0.33)も実現できた。エネルギーロスなくスペクトル加成性が成り立つ理由は、前項2の研究課題において議論された通りであり、本項目で得られた成果は、演色を制御できる電流注入デバイス研究への起点となった。また、レーザー応用に向けた研究についても、高効率発光Siナノ粒子を使うことで波長可変レーザー素子の作製に挑戦した。

5. 電流注入デバイス素子を作製する(研究期間延長時)

Siナノ粒子で構成される活性層を正孔および電子輸送層で挟み込むことでキャリア輸送・再結合層を形成した。この両端に電極を形成することで電流注入型の素子を作製した。電圧を印加し、C-V 特性を評価したところ、低電圧側でオーミック伝導、高電圧側では空間電荷制限伝導していたことから、活性層であるナノ粒子にキャリアが注入されていることが実証された。分光器を通じて描画されたELスペクトルはPLスペクトルとスペクトル形状が同じであったことから活性層のみの発光が反映された理想通りのデバイスを作製できていることが分かった。デバイスの駆動電圧は3.5Vであり、産業応用に向けて要求される条件(4.5V以下)を満足した。

従来の白色LEDの活性層は3次的にパターン化されている。これは異なる発光色が隣り合う(=粒径の異なるナノ粒子が隣り合う)と自己吸収やフェルスター遷移により、発光色の加成性が成り立たなくなってしまうからである。このパターンニング加工の煩雑さが演色の微調を妨げる原因であった。しかしSi活性層を使うとこのような問題は一掃できることを発見した。ダイヤモンド構造Siの発光波長は粒子径依存するが、吸収は常に紫外域にあり粒子径にほとんど依存しない。つまり、ダイヤモンド構造Siのナノ粒子にとって、可視光は、自己吸収やフェルスター遷移が起こる光ではない。この特異な電子構造を利用すると、パターンニング無しでも発光色間にスペクトルの加成性が成り立つと考えられた。この仮定に基づいてデバイスのプロトタイプを作製したところ、予想通りフォトンエネルギーのロスなく発光スペクトルの加成性が成り立つことを実験的に証明できた。エネルギーロスがないので、低駆動電圧を維持した。過去にスペクトルの加成性を利用した演色対応電流注入型LED素子を作製した例がないことから、当該デバイスを物質特許申請した(特許出願 2014-076813、平成 26 年 4 月 3 日)。

3. 今後の展開

本研究構想を達成するための今後の展開は次の通りである。

- (1) Siナノ粒子活性層へ効率良くキャリア注入できる電流注入型デバイス構造を明らかにする。
- (2) 高効率発光を得るために明らかにした学理に基づいて、これまでに実現された例のない可視中波長域で効率良く発光するSiナノ粒子を創製する。
- (3) 波長可変および発光の高効率化の背景にある学理を明らかにした。このコンセプトを他の間接遷移型半導体にも適用することで普遍性の適用範囲を明らかにする。これにより従来は低発光効率で利用できなかった物質に秘められた発光体としての特性を引き出すことができると考えている。間接遷移型半導体の多くは狭バンドギャップであり、高クラーク数で構成される物質が多い。それゆえに、当該研究が成功すれば、発光体における新しい学術領域の創生につながると期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、一つの物質の構造変換のみで、発光波長を「近紫外－可視－近赤外」で連続的に制御可能な発光デバイス素子を創製することを目的とした。そして、これを達成するために研究提案時の内容は次の2点であった。

- ・「近紫外－可視」の波長域において、量子効果に基づき発光波長を連続的に制御できる環境半導体ナノ粒子を合成する。
- ・これらナノ粒子を活性層にもつ光励起型発光素子を作製することで波長可変を実現する。

前半3年半までに掲げた上記研究目標はほぼ達成したと思う。延長2年分については、次に示す目標があった。

- ・電流注入型発光素子創製
- ・発光の学理解明

電流注入型デバイス素子創製については、LED素子で達成した。レーザー素子については努力実らず現状では未達成である。一方で、発光の学理については大きく進展しほぼ解明したと考えている。さらに本議論で得られた普遍的事実を他物質へ適用する段階に入ったと期待している。

達成状況について具体的には次の通りである。

まず、「近紫外－可視－近赤外」の各波長帯において量子サイズ効果に基づく発光を実現しただけでなく、波長可変を単一物質で実現した。当該実現には従来知られていない波長域で発光する新しいナノ粒子の発見が貢献した。研究期間延長時にSiをモデルに波長可変の学理を明らかにした。当該学理に基づきナノ粒子合成したところ、「紫外－可視－近赤外」の全ての波長帯で絶対 PL 量子収率が 20%を超える高効率シリコンを創製することに成功した。各波長帯で比較しても従来よりもスペクトル対称性が高く、スペクトル半幅も狭い進化したスペクトル特性を提供できるステージに到達した。この成功には「発光色分離法」に基づく考え方が功を奏した。

光励起型発光素子創製と波長可変の実現については、LEDおよびレーザー素子両面でほぼ実現した。レーザー素子については、未だ連続的なチューニングとは言えないが、達成は近いと考えている。

延長時においては、電流注入型LEDデバイス光源の作製に成功した。電流注入による赤発光および橙色発光、そしてシリコン系では初めての白色発光を実現した。特筆すべきは、当該デバイスから放射された白色発光はスペクトルの加成性を利用している点にある。ここで提案する加成性は他の物質では発現しない『ダイヤモンド構造をもつシリコンナノ粒子に特異的に現れる電子構造』を利用している。白色発光を創るデバイスコンセプトは研究期間延長時に得られた基盤的成果であり、物質特許として申請した。

今後の波及効果については、デバイス応用に向けた研究はまだアカデミック機関における研究開発途上である。一方で、単色性と高効率を両輪にもつシリコン蛍光体は各種ラベル剤に必要とされる条件を十分に満足するので商業的利用価値は充分にある。既に複数社が来て共同研究や技術移転の話もある。その際に重要視されるのは現状ではコストのみである。

電流注入型光源素子創製については、研究期間延長時に明らかにしたデバイスコンセプトを

広く波及させるために、発光効率と演色性にフォーカスして研究を進めたい。研究期間延長時に提唱した『優れた発光特性を導く学理』は他物質でも実証されることで普遍化され、新しい学術領域の創成につながると考えており、プライオリティー確保のため研究を迅速に進めたい。

研究実施体制は不十分だった。ほぼ 1~2 人でSiの研究を進めた。ルーチン化した実験ステップも研究者本人が行う必要があり、人員の補給は急務であった。しかしながら、一方で全て業務を最少人数で進めたことで枝葉の研究を進めることがなく、本来の研究目的遂行に集中できた。

(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(H26 年度以降は年1回)の領域会議、及び H26 年度終了成果報告会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)。

(研究総括)

本研究は、「近紫外-可視-近赤外」の広範な波長領域にわたり、連続的に波長可変する光源デバイス素子を、単一元素物質の構造制御のみで達成しようとするのが目標である。

現在、レーザー発光における波長可変は、①発光色毎に光源デバイス素子を各種揃える、②素子の射出口へ波長変換ユニットを接続する、などによって行われている。換言すると、特定波長域における発光を「単一元素」で連続的に発光できる光源は世界に前例がない。したがって、このような素子が実現できればスマートデバイスとしてあらゆる光産業のイノベーションにつながる挑戦的課題である。また、このような物質が創製できれば、その物質が示す発光特性を明らかにすることによって、他物質へも応用可能な普遍的学理の創成につながる。

白幡研究者は当初、ランタノイド及び非ランタノイド系で試みたが、いずれも波長可変範囲は狭く研究目標とするレベルを達成することはできなかった。しかし Si や Ge の系においてナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に原子レベルで制御することによって発光波長を「近紫外-可視-近赤外」域で連続的に制御することに成功した。特筆すべきは、得られた発光スペクトルの半価幅は従来に比べて非常に狭く、単色性に優れていることである。例えば、全波長域で絶対 PL 量子収率 20%を達成しているのは世界に例を見ない。

研究の結果、量子収率が最大で20%を超える近紫外発光を示すナノ粒子は、次に示す3条件を厳密に満たさなければならないことを明らかにした。すなわち、1) ナノ粒子はダイヤモンド構造とは異なるクラスター構造であり、2) そのクラスターサイズは 2.5 nm 以下のサイズ範囲で、かつ 5 Å 毎に精密にサイズ制御された単分散粒子であり、3) ナノ粒子の表面にはシリコン酸化膜がない(非酸化 Si ナノ粒子)、という3条件である。この3条件を満たせば、発光色が 300nm の紫外波長域から 430 nm の短波長可視波長域で連続的に制御できることも明らかにした。

Si ナノ粒子のサイズと表面構造を合成化学的に精密制御することによって優れた発光特性を有し、レーザー光励起による連続発振レーザー素子動作を確認できたのは、世界に例のない極めて優れた研究であるという評価を頂いて、さらにこの発光メカニズムの解明と応用、特に電流注入型発光素子構築への展開を目指すべく、本研究は大挑戦プログラムとしてさらに2年延長された。延長期間(2年)においてはさらに優れた波長可変素子の開発と発光機構の解明と平行して、新たに、ナノ粒子シリコンを発光層に具備する電圧注入型発光素子の開発を目指した。その結果、さらに3倍の効率で強く発光するシリコン単元素ナノ粒子の開発に成功すると共に、この発光機構が、従来考えられてきたメカニズムとは異なり、2.5nm のサイズに制御されたナノ粒子シリコンクラスター構造における界面相互作用に基づく新しい学理に基づくことが明らかにされ

つつある。また本素子が3V前後の微小な電圧を印加することで、電流注入型発光素子として機能することも明らかにした。

東日本大震災の影響で、強磁場を用いた研究に遅れが出て構造解明の研究に若干遅れが出たものの、上記のように、Si 単独系で前例を見ない発光素子を合成化学的に単にレーザー工学の分野における画期的貢献だけでなく、広く化学、物質科学において強いインパクトを与えるものであり、極めて高く評価されなければならない。とくに、高効率発光ナノ粒子の構造解析と発光原理に関する知見が大挑戦延長によって達成できたことは、新しい学問領域の開拓と学理の解明につながり極めて高く評価される。白幡研究者が創出したこれらの成果は世界をリードするものであり、本さきがけ研究での活動と成果が、当人をして世界最先端研究を推進する研究者として飛躍した機会を作ったことは疑いもない事実である。本研究で得られた研究は、技術立国としての我が国の光技術にイノベーションをもたらす可能性のある重要な研究成果であり、我が国としては今後も継続的に本研究を支援する方策を考えるべきと強く要請したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. B. Ghosh, Y. Masuda, Y. Wakayama, Y. Imanaka, J. Inoue, K. Hashi, K. Deguchi, H. Yamada, Y. Sakka, S. Ohki, T. Shimizu, N. Shirahata, "Hybrid White Light Emitting Diode Based on Silicon Nanocrystal", Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 7151-7160 |
| 2. N. Shirahata, D. Hirakawa, Y. Masuda, Y. Sakka, "Size-Dependent Color-Tuning of Efficiently Luminescent Germanium Nanoparticles", Langmuir 2013, 29, 7401-7410 |
| 3. B. Ghosh, Y. Sakka, N. Shirahata, "Efficiently Green-Luminescent Germanium Nanocrystals", J. Mater. Chem. A 2013, 1, 3747-3751. |
| 4. N. Shirahata, Colloidal Si nanocrystals: A controlled organic-inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures", Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 72 |
| 5. N. Shirahata, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, Y. Sakka, "Size-Tunable UV-Luminescent Silicon Nanocrystals", Small 2010, 6, 915-921 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:4 件

1.

発 明 者: 白幡直人、バトウゴツシュ

発明の名称: 発光性シリコンナノ粒子及び電界駆動型発光素子

出 願 人: 独立行政法人 物質・材料研究機構

出 願 日: 2014/4/3

出 願 番 号: 2014-076813

2.

発 明 者: 白幡直人、鶴岡 徹

発明の名称: 高効率発光ナノ粒子およびこれをレーザ媒体に用いた光増幅器

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2013/3/22

出願番号：2013-060077

3.

発明者：白幡直人

発明の名称：緑色発光ゲルマニウムナノ粒子及びその製造方法

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2013/2/1

出願番号：2013-018245

4.

発明者：白幡直人, 平川大悟, 目 義雄

発明の名称：ゲルマニウムナノ粒子蛍光体及びその製造方法

出願人：独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日：2011/11/1

出願番号：2011-239933

(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. 平成23年度コニカミノルタ画像科学奨励賞

「環境半導体をベースとした高輝度光源の創生」

2. 2010 JCerSJ 優秀論文賞

“Controlled Organic/Inorganic Interface Leading to the Size-tunable Luminescence from Si N
anoparticles”, J. Ceram. Soc. Jpn 118 (2010) 932-939

3. 平成21年度(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 科学奨励賞

「有機分子と半導体間の制御された新規接合界面の構築とその物性発現」

研究報告書

「分子デザインによるリピッド・ワールドの創発」

研究タイプ：通常(5年)型

研究期間：平成21年10月～平成27年3月

研究者：豊田 太郎

1. 研究のねらい

20世紀半ば、水面に浮かべられた油の粒が変形したり駆動する現象が報告され、等温過程で化学エネルギーが運動エネルギーに変換される運動機関として注目を集めた。この現象は油の粒の界面張力変化によるマランゴニ流に起因すると理解されている。近年、水中のマイクロメートルサイズの油滴も、両親媒性分子(水にも油にも溶解する分子)の存在下で数十 $\mu\text{m s}^{-1}$ の速度で遊走する現象が見出された。しかし、両親媒性分子の水油界面への吸着脱離がどのように油滴の遊走現象を誘起するのかは解明されていない。そこで本研究では、分子設計・合成のボトムアップ的アプローチと非破壊的な分光計測のトップダウン的アプローチの双方を方法論として、水中の油滴の遊走現象の機構解明を目指すこととした。さらに、遊走現象の新規運動モードの探索をボトムアップ的アプローチから進め、細胞のもつ高次の動き—例えば自己複製、細胞運動や集団形成—を模倣した油滴の分子システム(油滴の自律遊走—自己増殖—集団化;ここではリピッド・ワールドと定義する)を創発することを本研究の目標とした。

本研究の意義は2つある。細胞機能を実装する機能性物質を創出することは、21世紀の物質科学の到達点の一つとして期待されている。このとき、細胞を構成する分子そのものを揃え(場合によっては改造して)組み上げる研究手法とは相補的に、細胞はソフト界面の自己組織化に基づいて機能を創発する分子システムであるという観点に立脚し、素性のよく

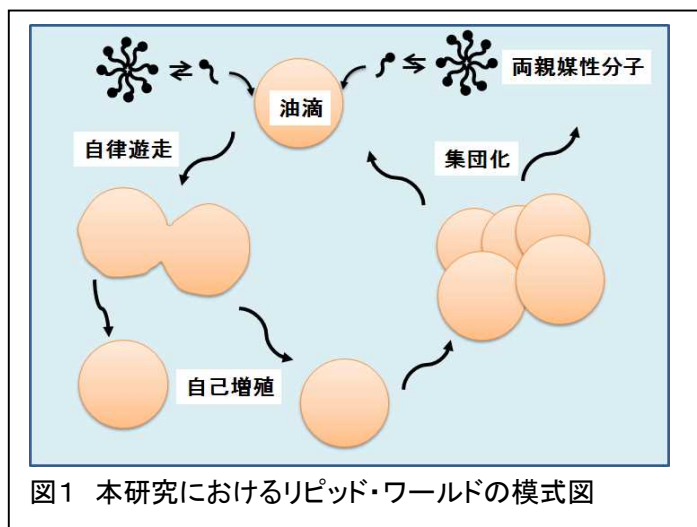


図1 本研究におけるリピッド・ワールドの模式図

わかっている有機分子のみを用いることで、構成要素をブラックボックスとすることなく、高次機能を複合的に発揮する機能性物質創出の指導原理の探求が重要とされている。本研究成果から、最小限の要素(構成分子や反応環境)を設定するだけで、粒子状の機能性物質が自ら動いて高次機能を繰り返し選抜してゆくという枠組み作りが将来可能となり、生物生産できないような機能性有機分子に対する分子進化工学の新たな反応場へと応用・展開されることが望まれる。

もう一つは、細胞機能の起源に対する新しい分子進化仮説の提唱である。素性のよくわかった単純な有機分子の分子システムが如何に細胞様のダイナミクスを示すのか、特に自ら動きまわるといふ機能は、淘汰を主体とするダーウィン進化を拡張したボードウインの進化仮説につながるため、本研究成果は生命誕生期における細胞機能の起源に光を投じることと期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、素性のよくわかっている油分子や両親媒性分子を用いて、水の中で遊走するマイクロメートルサイズの油滴が増殖し集団化するという、複合的な駆動モードを示す分子集合体の分散系を創発することを目標とした。

中間評価までは(1年目～3年目)、ボトムアップ的アプローチとして、カチオン界面活性剤を用いて、水中を遊走する油滴の遊走時間を制御し、さらに油滴が分裂を繰り返したり、集団化するという分散系を創発した。また、トップダウン的アプローチとして、遊走する油滴およびその近傍について界面張力を計測する装置を作製し、油滴の動的構造の解明を行った。

中間評価後の2年間では、油滴の動的構造に関する知見を深化するため、界面張力計測装置の改良やマイクロ流体デバイスの利用による油滴の運動解析(トップダウン的アプローチ)、界面張力変化を誘導する反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた油滴の運動制御(ボトムアップ的アプローチ)、の各研究テーマに取り組んだ。それらの結果をふまえ、油滴の遊走状態は油滴界面でのマランゴニ流の連続的な生起に基づくモーメント誘起であることを導いた。

(2) 詳細

研究テーマ A「自律遊走する油滴の探索」

油滴は両親媒性分子の存在下で乳化されナノメートルサイズのマイクロエマルジョンへ変化する。この時、水油界面での界面張力が数 mN m^{-1} と低い場合には、分子の相溶性が増大し平衡に達すると多様な分子集合体や液晶性が現れることが知られている。そこで、両親媒性分子としてすでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB)の水溶液に種々の油を重層して室温(23-25°C)で静置したところ、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド(HBA)を用いた場合に目視で界面流動が10分間観測された。

そこで、HBA およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴をHTAB水溶液に分散させたところ、10 ~ 150 μm の油滴が5 $\mu\text{m s}^{-1}$ 以上の速度で移動する現象(自律遊走と定義する)を顕微鏡下で観測した。このとき、分子長はメチレン鎖で炭素数 10~14、末端にベンゼン環の剛直部位と分極した官能基を有する油分子を用いた場合に、遊走する油滴が50%以上の高頻度で観測された。この特徴を有する油分子の双極子モーメントを Gaussian を用いて計算したところ、2.8 ~ 4.5 D であった。自律遊走する油滴が現れるエマルジョンにおける油分子と両親媒性分子の組み合わせを探索した結果、アルキル鎖どうしの分散力と、両親媒性分子の極性基と油分子の分極した官能基との間のイオン—双極子間相互作用がはたらくことで、水油界面で配向性の高い分子会合体が形成することが自律遊走に重要であることが示唆された。両親媒性分子が吸着した界面領域と、分子会合体の存在する界面領域との間に界面張力差が生じ、それを緩和するようにマランゴニ流が誘起され、界面と内部に流れ場が形成されることで油滴が遊走するという機構を推定した(原著論文5)。

研究テーマ B「界面張力の時間分解測定による油滴周囲の物質濃度の計測」

自律遊走する油滴は、水油界面での両親媒性分子の吸着による界面張力の不均一性とマランゴニ流の誘起が大きな要因になっていると考えられる。このような界面張力の不均一性や勾配を実験的に測定するために本研究では、準弾性レーザー散乱型界面張力測定法 (QELS 法) に着目した。レーザーを界面に入射した際、界面に存在する進行波 (界面張力波) によって周波数変調した散乱光が生じる。この散乱光を参照光と重ね合わせてヘテロダイン測定した後、フーリエ変換によって周波数変化を求め、界面張力と界面張力波の周波数との関係式から界面張力を算出する方法である。超音響素子を用いたノイズ低減を行うことで、レーザー照射領域 1 mm、時間分解能 200 ms の非接触型界面張力測定法を確立した (原著論文 4、6)。

水溶液面上を駆動することが知られているアルコール油滴についてこの手法を適用し、表面張力変化量から物質濃度を測定した。この時、粒径 10 μm の液滴の速度が約 20 mm s^{-1} であったことから、レーザー照射箇所を一定速度で駆動している液滴に通過させ、表面張力の経時変化から油滴前後の空間分布を計測する手法を確立した。その結果、液滴の前方の表面張力の勾配は後方のそれより約 10 倍急峻で、また前方でも液滴の 10 ~ 20 μm 先から表面張力が低下し始めることがわかった。さらに、流れ可視化蛍光ビーズを用いて、油滴周囲の流れ場を画像解析したところ、流れ場形成領域が油滴自身の粒子径と同程度の範囲であることがわかった。これより、油滴周囲では流れ場のモーメント誘起が重要であることを示すことができた (原著論文 2)。

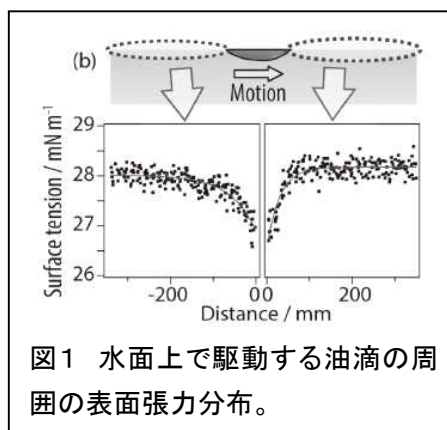


図1 水面上で駆動する油滴の周囲の表面張力分布。

研究テーマ C「遊走する油滴界面の QELS 測定」

QELS 法により HBA の油滴の界面張力を直接計測することを試みたが、油滴内部を透過するレーザー光が屈折するために、界面で生じる散乱光の界面法線方向の角度が一定でなくなるという問題が生じた。そこで、レーザーおよび参照光を油滴の上面から入射し、反射方向での散乱光の周波数変調を計測できるように光学系を新たに構築した。幅 15 mm 深さ 10 mm で HTAB 水溶液を満たした水路に、粒径 12~13 μm の HBA 油滴を分散させ、水路中を遊走する油滴の界面で生じる散乱光の周波数変調の時間変化を測定した。遊走する油滴の前方界面は、中位や後方の界面よりも、変調度合いが大きいことがわかり、遊走する油滴界面の非対称性が示唆された (論文準備中)。

研究テーマ D「マイクロ流路デバイスによる均一粒子径の遊走油滴の作製」

分散系において、油滴の大きさと両親媒性分子濃度、遊走速度との相関を調査するためには、従来の機械的攪拌による油滴作製法では粒子径が不均一であることが問題である。そこで、同心円型マイクロ流体デバイスを用いて、一定速度の水流のせん断応力で HBA 油滴を作製する手法を開発した。マイクロ流体デバイス中での水流の速度を安定化させつつ、油を一定の時間間隔でせん断するための HTAB 濃度を最適化した。その結果、マイクロ流路デバ

イスの吹き出し口の直径が 250 μm のものでは、平均粒子径 210 μm 、CV 約 5%の単分散の油滴を作製することができた。これを異なる HTAB 濃度の水溶液に添加し、遊走速度を計測したところ、速度も CV10%以下で計測することができ、濃度と速度との間には正の相関がみられた。したがって、両親媒性分子の濃度に応じて油滴の流れ場のモーメントが誘起されることから、マランゴニ流の関与が重要であることが示された(論文準備中)。

研究テーマ E「反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤による油滴の運動制御」

HBA 油滴が界面張力の不均一性により遊走するならば、界面活性能の異なる両親媒性分子が分散液内で生成する分子システムで油滴の遊走を制御できると期待される。そこで、分子変換によって界面活性能(界面吸着による界面自由エネルギー変化量、および、界面吸着速度)が変化する両親媒性分子として、カーボネート結合を有する二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を新たに設計・合成した。この分子は、塩基の存在下で、加水分解、脱炭酸することで一親水基一本鎖型カチオン界面活性剤を生成する。生成物単体による界面自由エネルギー変化量は小さいが、これの界面吸着速度は前駆体の両親媒性分子よりも高いことをウィルヘルミープレート法および最大泡圧法で明らかにした。この分子の水溶液を用いると、非反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた場合よりも、HBA 油滴は遊走時間が最大で 3 倍に長くなり、また、駆動方向も水酸化ナトリウムの濃度勾配で制御されることを見出した。(原著論文1)

研究テーマ F「遊走しながら分裂する油滴」

自律遊走する油滴が増殖するには、遊走—分裂—遊走というダイナミクスのために油滴の内部および界面状態が自発的に変化しなければならない。そこで、遊走する油滴において、化学反応によって双極子モーメントの異なる油分子が生成される分子システムを着想した。HBA に対し 1-デカノール(DA)を混合した複合エマルション中で、双極子モーメントの小さなアセタールを生成できるかを $^1\text{H-NMR}$ で評価したところ、塩酸と HTAB の存在下で、全油分子に対し 9 mol%となるまでアセタールが生成する条件を見出した。この条件で調製したエマルションを顕微鏡観測したところ、分散して 30 分後に遊走している油滴が減速し、止まった後に分裂して、それぞれの小油滴が遊走を再開するという新奇運動モードを見出した。この条件以外では、アセタールはほぼ生成せず(高々 2 mol%程

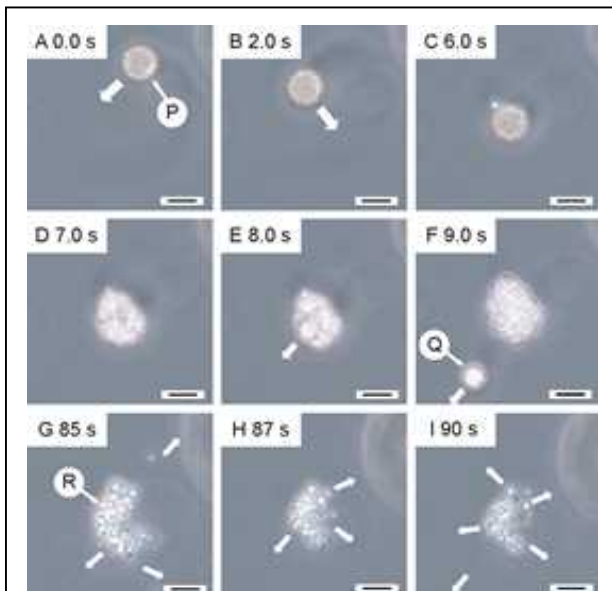


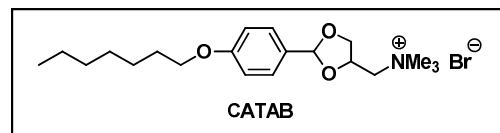
図2 減速して停止した後分裂して遊走を再開する油滴の連続顕微鏡写真(観測時刻はAを0sとしている。スケールバーは20 μm 。Pは親油滴、QとRは娘油滴)。

度)、油滴のダイナミクスについては、分裂後のすべての油滴が遊走を再開できないという結果を得た。また、アセタールを別途合成し、同水溶液に分散させたところ、分散して数分後にはアセタールは完全に分解し、油滴も数分間の誘導期の後に遊走を開始することがわかった。

このように、油滴の遊走—分裂—遊走という新奇ダイナミクスは、HBAとDAから生成するアセタール生成と消失によって誘起されることがわかった。このダイナミクスの特徴は以下の2つである。(i) 塩酸という触媒のもと大量の水があれば、アセタールはそもそも生成されないにも関わらず、アセタールの生成がエマルジョンで認められたのは、自律遊走する油滴の内部に双極子モーメントの小さなアセタールが蓄積されたためである。(ii) 自律遊走しながら自身の組成が変化すれば油滴は自律遊走を止めるが、止まるだけでなく分裂して自律遊走を再開できたのは、一度内部に溜まったアセタールが分裂後に加水分解されて、双極子モーメントが自律遊走に適した HBA と DA を生成するという逆反応が起きたためである。この現象は、化学反応と流れ場形成という階層間がカップリングした分子システムとして大変興味深い。(論文投稿中)

研究テーマ G「遊走しながら分裂を繰り返す油滴」

上記の油滴の新奇ダイナミクスにおいて、分裂後の小油滴のうち、直径の大きな 1 個のみが分裂を繰り返すことができ、直径の小さい小油滴は数分のうちに溶解してしまい、遊走しながら増殖する油滴の創発に達することができない。そこで、油滴が遊走し



ながら構成分子である HBA を補給できる分子システムとして、加水分解されると HBA を生成する新規の両親媒性分子 CATAB を設計・合成した。この CATAB に HTAB と塩酸を 1/10 のモル比で混合した水溶液に対して、HBA と DA を 1/1 のモル比で混合した油滴を添加したところ、10~15 分後に自律遊走していた油滴が減速しつつ、外殻とその内部で 2 つの小油滴を形成した。この殻が破れた後に、2 つの油滴は自律遊走をそれぞれ再開し、その後も分裂を繰り返すことがわかった。この分裂様式は、藻類の一種であるクラミドモナスの増殖様式と類似しており、人工的な分子集合体の分裂様式としては世界で初めて見出されたものである。以上より、本研究で設定した目標である、遊走しながら分裂を繰り返して増殖する油滴の創発に到達することができた。(論文投稿中)

研究テーマ H「遊走しながら集団化する油滴」

遊走する油滴は、電荷を有する両親媒性分子が界面吸着していることから静電反発により 3 個以上で集団運動を示すことはない。そこで本研究では、カチオン界面活性剤である HTAB による自律遊走する HBA 油滴に、酸解離することでアニオン界面活性剤となる脂肪酸を添加した。すると、3 個以上の油滴が $5 \mu\text{m s}^{-1}$ で併走運動しては数十秒後に離散するという集団化現象が現れる条件を見出した。この時の脂肪酸はノナン酸であり、HTAB に対して 1/2~1/10 のモル比で添加する実験条件で最も頻度高く集団化現象が観測された。これは、ノナン酸がカチオン界面活性剤の吸着した油滴界面にさらに吸着することで、油滴界面の正電荷が緩

和されるためであることが、表面張力測定やゼータ電位測定の結果から示唆された。

しかし、3 個以上の油滴が数 μm 程度の距離を保つような引力は、粒子間ファンデルワールスカよりも大きいと見積もられる。そこで、遊走している状態のみにはたらくような集団化の要因として、粘性抵抗変化もしくは流れ場のエネルギー保存則であるベルヌーイの定理を作業仮説に挙げ、油滴周囲の流れ場を粒子画像流速測定法で計測した。すると、併走する油滴の周囲領域の流れ加速度より、油滴間領域のそれが約2~3倍大きいことがわかった。これにより、油滴一つ一つの周囲にも流れ場が誘起されており、油滴間領域では流れが加算されることで、周囲領域の流れより大きくなり、その結果油滴間にかかる圧力が周囲からの圧力よりも小さくなり、併走する油滴どうしが引き合うという機構が推定される。この結果は、本研究で設定した目標である、遊走しながら集団化する油滴の創発に前進できたものとして大きな意義がある。(論文執筆中)

3. 今後の展開

これまでの研究結果では、リピッド・ワールド創発のための自律遊走一分裂、自律遊走一集団化、という要素的な運動モードを2つまで連動できることを見出した。細胞様の高次ダイナミクスとして、遊走一分裂一集団化という3つが連動するリピッド・ワールド創発を完成させることが今後の展開となろう。また、マランゴニ流の生起によるモーメント誘起に関するこれまでの計測実験結果を説明できるよう、反応拡散と流れ場を結合した理論モデルを構築し、これら3つのダイナミクスの包括的な作動原理の理解を目指す。2013 年発足の新学術領域研究「ゆらぎと構造の協奏」に計画班として参画しており、ソフトマター物理学、流体力学、非線形物理学の研究者と連携して理論モデル構築を今後進めてゆく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

① 研究目的の達成状況

本研究課題の申請時に提案した研究計画では、1 年目~3 年目ではリピッド・ワールド創発のためのボトムアップ的アプローチに注力し、用いる有機分子の構造の基本的な検討を終了する時期を中間評価時としていた。その結果、中間評価までに、反応性カチオン界面活性剤を用いることで自律遊走しながら分裂を繰り返す油滴、脂肪酸を用いることで集団運動を示す油滴の分散系を見出すことができた。中間評価を受け、遊走する油滴の機構解明を目指し、トップダウン的アプローチとして油滴の観測方法や界面分光法の開発と、油滴の遊走状態を分子設計で制御するボトムアップ的アプローチを駆使して、この油滴の遊走現象にはマランゴニ流による流れのモーメント誘起が重要であることを導くに至ったところである。これら計測実験データを説明する理論モデルを構築する研究を今後も継続してゆく。また、研究目標で掲げた遊走一分裂一集団化の3つが連動するリピッド・ワールド創発も未達成ではあるが、機構解明を目指す計測実験に集中する中で、自律遊走一分裂、自律遊走一集団化の油滴の複合的な動きがマイクロ流体デバイス研究に貢献する道筋が見えてきたことは光明と言える。

② 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本さがけ研究の第1年次に研究機関を異動することになり、第2年次には研究室の立ち上げに集中した。第2年次の終わりに東日本大震災が起こり、幸い研究室に大きな損失はなかったものの、第3年次には研究補助者との連携に苦心した。第4年次以降、中間評価を受けて、研究実施体制も見直し、マイクロ流路デバイスなど共同研究の展開など工夫した。研究費執行状況は、年次始めの研究計画と大きく乖離することはなかった。

③研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

従来、水面に浮かべた油の粒子の駆動現象のみが知られていたが、本さがけ研究では、水の中で特定の油滴が遊走することを見出し、その機構解明と、新たな運動モードの探求を行った。その一つ一つの現象は、非平衡物理学で近年成長している「アクティブマター」という分野で注目されるようになり、2010年以降多くの依頼講演(12件)を行った。この分野において、分子デザインから研究に取り組んでいる研究者は他に類を見ないことから、本さがけ研究のオリジナリティが高く評価されたものと実感している。また、新学術領域研究「ゆらぎと構造の協奏」(2013年発足)に計画班として参画することで、物理学の視点で現象理解を深める機会に恵まれていることは研究者としての励みである。

また、2014年12月に英グラスゴー大の Cronin 教授らによって、計算機支援ロボットを用いて水面上を動く油滴の運動モードを進化させることができたという研究報告がなされたように、“1. 本研究のねらい”として述べた「最小限の要素(構成分子や反応環境)を設定するだけで、粒子状の機能性物質が自ら動いて高次機能を繰り返し選抜してゆくという枠組み作りが将来可能」というコンセプトを今後実現してゆく。本研究成果は、油滴の遊走現象に分裂、集団化といった運動モードが自発的にあらわれる点で、既報の研究例とは一線を画しており、本コンセプト実現の出発点といえる。DNA やタンパク質といった配列情報をもつ分子ではなく、粒子状の機能性物質が配合組成と分子変換を通じて高次機能を自発的に獲得する自己組織化現象を創発し機構解明することで、その現象が化学のものづくりの新規コンセプトとして社会や経済にインパクトを与えるものと期待される。

(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(H26年度以降は年1回)の領域会議、及びH26年度終了成果報告会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)。

(研究総括)

本研究は、油分子や両親媒性分子を用いて、水中遊走するマイクロメートルサイズの油滴が、時には増殖し集団化しつつ駆動するという、油滴駆動現象の解析、並びにそのメカニズムの解明を目標としている。

1年目～3年目では主として、種々のカチオン界面活性剤を合成し、それらについて水中遊走する油滴の遊走時間を制御しつつ、油滴が分裂をくり返したり、集団化する現象の解析をした。また、遊走する油滴およびその近傍について界面張力を時間的に計測する装置を作製し、油滴近傍の界面張力の動的変化の解明を行った。中間評価後の2年間では、界面張力計測装置の改良やマイクロ流体デバイスの利用による油滴の運動解析(トップダウン的アプローチ)、界面張力変化を誘導する反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた油滴の運動制御(ボトムアップ的アプローチ)に取り組んだ。これらの研究は研究テーマ A「自律

遊走する油滴の探索」、同 B「界面張力の時間分解測定による油滴周囲の物質濃度勾配の計測」以下、研究テーマ H「遊走しながら集団化する油滴」まで8課題に分かれている。

研究例をあげる。すでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB) およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴を水溶液に分散させ、10 ~ 150 μm の油滴が $5 \mu\text{m s}^{-1}$ 以上の速度で移動する現象(自律遊走と定義する)を顕微鏡下で観測した。その機構を解明するために、レーザーおよび参照光を油滴の上面から入射し、反射方向での散乱光の周波数変調を計測できるように光学系を構築した。具体的には HTAB 水溶液を満たした水路に、粒径 12~13 mm のヘプチルオキシベンズアルデヒド(HBA)油滴を分散させ、水路中を遊走する油滴の界面で生じる散乱光の周波数変調の時間変化を測定した。その結果、遊走する油滴の前方界面は、中位や後方の界面よりも、変調度合いが大きいことがわかり、遊走する油滴界面の非対称性が示唆された。それらの結果をふまえ、油滴の遊走状態は油滴界面でのマランゴニ流の連続的な生起に基づくモーメント誘起であることを導いた。

研究者独特の興味に依った新奇な現象がいくつも見出されていて、それ自身興味深いものの、研究成果全体を包括するような基本的考え方、方法論がまだ見えていないので、従来から知られているマランゴニ流との差別化が難しい。結果として、自律遊走一分裂、自律遊走一分裂、という要素的な運動モードを2つまで連動できることを見出しているが、それらがどのような原理に基づいておこるものなのか依然として解析が困難である。散乱光の周波数変調の時間変化という解析手法を採用し、その前駆的データを得たことは評価されるものの、この手法だけでは、より包括的な原理の探究には困難が伴うものと考えられるので、今後は、これまでの計測実験結果を説明できるよう、反応拡散と流れ場を結合した実験設定と理論モデルの構築を目指すことがのぞまれる。追記ながら専門語・語彙のより注意深い使用の訓練も助言したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. S. Miura, T. Banno, T. Tonooka, T. Osaki, S. Takeuchi, T. Toyota,* “pH-Induced Motion Control of Self-Propelled Oil Droplets Using a Hydrolyzable Gemini Cationic Surfactant”, *Langmuir* 2014, *30*, 7977-7985.
2. K. Oshima, T. Nomoto, T. Toyota, M. Fujinami,* “Surface Tension Gradient around an Alcohol Droplet Moving Spontaneously on Water Surface”, *Analytical Sciences* 2014, *30*, 441-444.
3. T. Banno, S. Miura, R. Kuroha, T. Toyota,* “Mode Changes Associated with Oil Droplet Movement in Solutions of Gemini Cationic Surfactants”, *Langmuir* 2013, *29*, 7689-7696.
4. T. Toyota, K. Uchiyama, T. Kimura, T. Nomoto, M. Fujinami,* “Effect of Surfactant and Electrolyte on Chemical Oscillation at the Water/Nitrobenzene Interface during Introduction of Surfactant”, *Analytical Sciences* 2013, *29*, 911.
5. T. Banno, R. Kuroha, T. Toyota,* “pH-Sensitive Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Cationic Surfactants Containing Hydrolysable Ester Linkages”, *Langmuir*

2012, 28, 1190–1195.

6. T. Toyota, T. Kimura, K. Miyoshi, M. Fujinami,* “Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Study Demonstrating Heterogeneity of Interfacial Tension at the Water/Nitrobenzene Interface After Introduction of Sodium Alkylsulfate”, *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 349, 632–636.

(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学会発表

1. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“マイクロ空間内で駆動する液滴とその応用”、日本分析化学会第63年会、広島大学、2014.9.17–19.
2. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“界面活性剤水溶液中における細胞サイズの分子凝集体の駆動現象”、第63回高分子討論会、長崎大学、2014.9.24–26.
3. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“ジャイアントベシクルやエマルション油滴のマイクロリアクターへの展開”、次世代マイクロ化学チップ研究会、東京大学、2014.9.29.
4. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“水中を駆動する油滴のダイナミクス創発”、「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」3研究領域合同公開シンポジウム、東京、2014.10.1.
5. [国内(招待講演)] Taro Toyota, Taisuke Banno, “Locomotion, cleavage, and hatching of micrometer-sized oil droplets underwater”, 「細胞を創る」研究会 7.0, 東京大学, 2014.11.13–14.
6. [国際(招待講演)] Taro Toyota, “Chemistry of Origins of Life”, Japanese-French Frontiers of Science Symposium, Metz(France), 2014.1.24–26.
7. [国際(招待講演)] Taro Toyota, “Locomotion of tubular giant vesicles”, Bridging the gap between matter and life, The Univ. of Tokyo (Hongo), 2014.6.3.

②受賞

該当なし

③著作物

1. [総説] T. Nomoto, T. Toyota, M. Fujinami, Quasi-Elastic Laser Scattering for Measuring Inhomogeneous Interfacial Tension in Non-equilibrium Phenomena with Convective Flows, *Analytical Sciences*, 30, 707–716 (2014).
2. [総説] T. Toyota, T. Banno, A. Nitta, M. Takinoue, T. Nomoto, Y. Natsume, S. Matsumura, M. Fujinami, Molecular Building Blocks and Their Architecture in Biologically/Environmentally Compatible Soft Matter Chemical Machinery, *Journal of Oleo Science*, 63, 1085–1098

(2014).

3. [解説] 豊田太郎, 微小液滴を用いたマイクロ流路分析システムの新機軸, *ぶんせき*, 5, 246-247 (2014).
4. [書籍] T. Toyota, Y. Wakamoto, K. Hayashi, K. Ohnuma (E. C. Agbo ed.), Controlling Cell Migration with Micropattern, *Innovations in Biotechnology*, Intech (Rijeka, Croatia), Chapter 9, pp.187-207 (2012).
5. [書籍] 伴野太祐、豊田太郎、*エマルションの特性評価と新製品開発・品質管理への応用*、第3章第12節界面活性剤水溶液中での油滴の遊走現象計測、技術情報協会、pp.195-201 (2014).

④プレスリリース等

該当なし

研究報告書

「ナノ・スピンモーターの開発」

研究タイプ: 通常型(5年型)

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 廣畑 貴文

1. 研究のねらい

本研究では電子スピンと磁気モーメントの相互作用を利用して、高効率のナノスケールのモーターを開発することを目指す。具体的には、半導体中に注入されたスピンが生成するスピン伝達トルクを利用して強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させることにより、ナノモーターを作製する。蓄積されたスピントルクによる磁気モーメントの反転は、電気伝導として検出・利用され始めているが、その回転・変調を実現した上でのナノモーターとしての利用は全く行われていない。これは全く新しいモーター駆動機能の創発であり、GHz 領域まで連続的な回転が見込まれる世界最高速のモーターとなり得る。

ナノ・スピンモーター機能創発のためにヨーク大学と東北大学各々における金属・半導体スピントロニクス知見を活用し、強磁性金属ナノ細線とナノドットを両端に接触させた半導体ナノ細線からなる面内配置型スピンモーターを作製する。このスピンモーターでは、強磁性スピン注入子からトンネル障壁層を透過する電荷流を伴わずに、バリステックにスピン流のみが流れ込む。このスピン流は、高橋と前川が理論的に提案しているように[1]、トンネル障壁の有無にかかわらず強磁性層からなるスピン検出子によりスピン電圧(電位差)あるいはスピン流(電流)として検出できると期待される。これらに注入子界面ポテンシャル制御もしくは半導体上ゲート電圧印加を行うことで、注入スピン回転制御と強磁性体ナノドットによる検出技術を確立することを目指す。ここで、最先端の超高真空成膜(ボトムアップ)と電子線描画及びイオンミリング(トップダウン)技術の組み合わせによる素子作製と、原子レベル断面観察技術によるフィードバックを併せた、新たなナノスケール・スピントロニクス素子作製手法を確立する。このようなナノ・スピンモーターは従来のスピントロニクスでは注目されてこなかったが、将来のナノシステム作製における非常に重要な基幹技術となると期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

現在のナノロボティクスにおいて、微細化された高効率な駆動系の組み込みが重要な課題である。その解決策として本研究では、電子スピンを利用したスピンモーターの作製を提案した[特許出願 1]。3端子トランジスタ構造において、注入された電子スピンの方向をゲート電圧印加により回転・変調し、検出子の強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させモーター駆動する。この回転は数 10 nm 離れて設置する強磁性体に漏洩磁場を通じて伝達することで伝達ロスを低減することが期待される。

本研究遂行にあたり、年度ごとに以下の5つの研究テーマを設定した。

(A) 面内スピンバルブ素子の作製

(B) 電圧制御型ゲートの組み込み

- (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認
- (D) ゲート電極組み込み
- (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認。

3年目を終了した段階でテーマ A~C を達成し、中間報告を行った。特に、テーマ A では Fe と As 原子が完全に分離した理想的な界面を世界で初めて実現した。テーマ B と C では、理想的な界面での共鳴準位を用いたスピン偏極の変調を目指したが、計算上も実験的にも動作しないことが判明した。その後 2 年間でゲート電極の組み込みに置き換えてのスピン流の増幅[特許出願 2]とモーター動作の確認を行った。

このようなナノスケール永久磁石の電氣的制御は新たな試みであり、期待される高周波応答性から安定した高回転モーターという要求に応じられるものと思われる。同時に本研究提案の素子は電氣的検出に置き換えることで、容易に 3 端子スピントランジスタに应用可能である。スピントランジスタは、20 年近く前に提案されてきたにもかかわらず、いまだに実現されていない。これらの技術を利用して高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組み込みなどが期待される。

(2) 詳細

研究テーマ A 「面内スピンバルブ素子の作製」

1) 面内スピンバルブ素子の作製手法の確立

東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設の大野研究室に既存の超高真空成膜装置を利用して、単結晶 GaAs(001) 基板の上に 2 次元電子ガス(2DEG)層をエピタキシャル成長させた。その後、ヨーク大学電気学科でさがけ本研究にて設置された超高真空成膜装置を用いて、GaAs 基板の上にエピタキシャル Fe 層を 5 nm 成長させ、3 nm 厚の Au 層でキャップした。この試料にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー装置を使って線幅 100 μm の GaAs 電極をパターンニングし、硝酸もしくはアンモニア水溶液を用いて化学的に削り出した。引き続き、再びフォトリソグラフィー装置を用いて線幅 10 μm の Fe 電極をパターンニングし、Ar イオンミリング装置で描画された電極周囲の領域を 100 nm 程度の深さまでミリングした。電流の短絡を防ぐために、削り出した箇所に熱硬化樹脂膜を基板表面と高さがほぼ等しくなるように塗布し硬化させた。再度この基板の上にレジストを塗布し、電子線描画装置を用いて Fe 電極上に線幅 5~8 μm の電極をパターンニングし、Ti/Au を成膜して伝導特性測定用電極とした。この際、強磁性電極間距離は、GaAs 2DEG 中でのスピン拡散長[2]を考慮して、500 nm から 10 μm の範囲で系統的に変化させた。以上により、3 端子及び 4 端子面内スピンバルブ素子を作製した。

上記の通り作製した面内スピンバルブ素子をヨーク大学ナノセンターにおいて断面透過型電子顕微鏡(TEM)観察することで、その界面を評価し成膜過程を最適化した。JEOL JEM-2200FS を用いて、原子レベルの分光解析を行い、また原子間距離の乱れなどを綿密に評価することで、界面での結合状態を正確に把握した(図 1 参照)。この結果、清浄な界面を形成する試料作成方法を確立することに成功した[論文発表 3]。

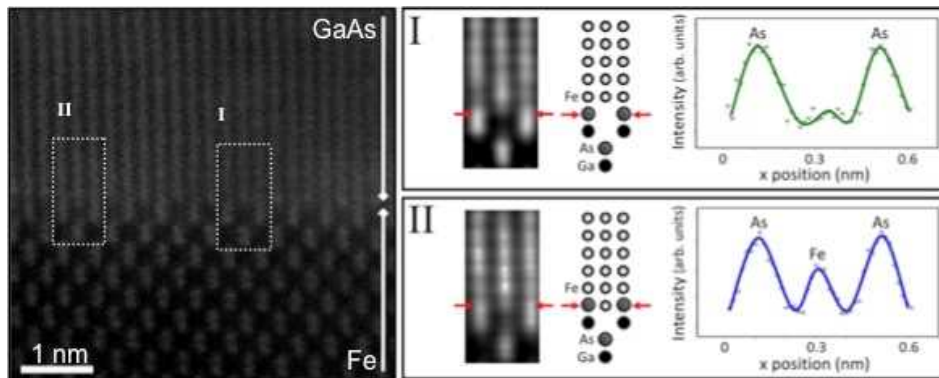


図 1 GaAs 基板[110]方向の断面 TEM 像:I) Fe/As 完全分離界面と、II) Fe-As 混合界面。

2) スピン偏極電流注入・変調・検出技法の確立

上述の最適化された3端子面内スピンバルブ素子を用いて、GaAs 基板中へのスピン注入・検出を実現した[図 2a)参照]。こうした素子においては、強磁性ナノ細線からスピン偏極電子を非磁性ナノ細線に注入し、蓄積された電子スピンをもう一方の強磁性ナノ細線を用いて検出する。その際に、非局所測定を行うことにより、電子の流れを伴わないスピン流を非磁性体中に生成できるという大きな利点を有する。3端子素子の中央 Fe 電極からスピン偏極電流を GaAs 電極に注入し、電気伝導特性も測定した。その際に、GaAs メサ面直方向に磁場を印加し注入された電子スピンをラーマー回転させることで、Hanle 効果を測定した。図 2b)及び c)に示す通り、検出子側の電位差が垂直磁場に応じて Lorentz 型に変調することが分かった。

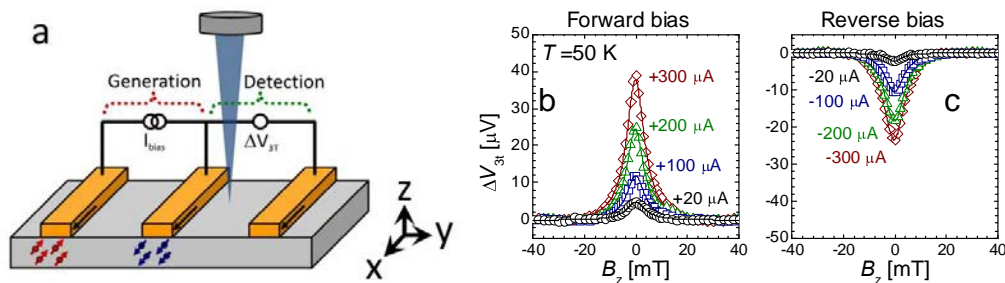


図 2 GaAs に注入されたスピン偏極電子の Hanle 効果の a) 測定模式図と結果[b) 順・c) 逆バイアス]。

そこで、注入されたスピン偏極電子の緩和時間を Hanle 効果の式(1)から見積もった[論文発表 3]。

$$\Delta V = \frac{\Delta V(0)}{1 + \left(\frac{g\mu_B B_z}{\hbar} \tau_s \right)^2} \quad (1)$$

ここで、 V : 電圧、 g : g 因子 ($g = -0.44$)、 μ_B : Bohr 磁子、 B_z : 印加磁場、 τ_s : スピン緩和時間である。図 3 から分かるように、スピン緩和時間は 15 ns 程度と見積もられ、先行研究[3]とほぼ同様の値が得られた。以上から我々の素子において、スピン偏極電流の電氣的な注入・検出と、垂直磁場印加による変調が可能であることが分かった[論文発表 3]。

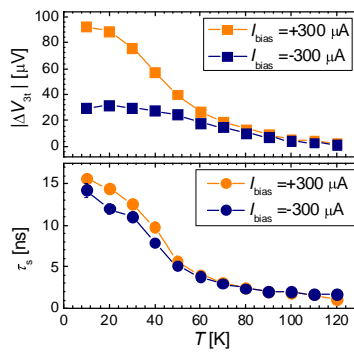


図 3 Hanle 効果とスピン緩和時間の見積もり。

また電流・電圧特性から、Brinkman-Dynes-Rowell モデルを用いて見積もった Fe/GaAs 界面のショットキー障壁高さは、60K 以下で 0.2 eV であり理論的に予測される値 \sim 0.6 eV よりもはるかに小さい。これは Fe-As 混合界面が混在(\sim 15%)しているためと考えられ、Fe/GaAs 完全分離界面の形成が重要である。

研究テーマ B 「電圧制御型ゲート電極の組み込み」

図 1 の断面 TEM 像から得られた原子間距離を用いて、Fe/GaAs 界面における上・下向きスピンの伝導特性を計算した[論文発表 3]。図 4 に示す通り、理想的な界面においてはフェルミ面近傍に界面共鳴準位(Interface resonance state, IRS)が現れず、IRS を介した電子伝導が存在しない。このため GaAs 中に注入される電子のスピン偏極率の反転は生じないということが明らかとなった。これに対して混成界面の場合には、IRS がフェルミ面を横切っており、スピン分極率の反転が見込まれる。これは過去の報告例[3]とも一致する。しかしながら、混成界面を介した電子伝導ではスピン分極の反転特性に再現性がなく、素子として利用することは極めて困難である。従って、安定したスピン注入を実現するためには Fe/GaAs 完全分離界面が必要となることが確認された。なお、本計算は名古屋大学物理工学科の井上先生、筑波大学物理工学系の本多先生との共同研究である。

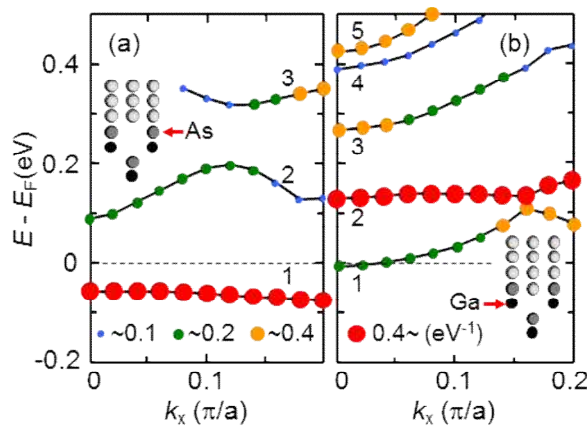


図 4 a) 完全分離した Fe/GaAs 理想界面[図 1-I])と、b) Fe-As 混合界面[図 1-II])のエネルギー一分散の計算結果。

研究テーマ C 「電圧制御型スピンモーター動作確認」

3 端子素子の中央 Fe 電極からスピン偏極電流を GaAs 電極に注入し、磁気光学カー効果を用いた偏光回転角で注入されたスピン偏極電流の GaAs 電極内分布を観測した(図 2 参照)。この結果、図 5 に示すとおりスピン偏極電流は注入時の電圧に依存せず、単調に拡散することが分かった。これらの結果は、完全に Fe 層と GaAs 最表面 As 層が分離した理想的な界面構造について、スピン状態密度にはピークが表れないという我々の計算結果と一致する。従って、理想的な Fe/GaAs 界面では電圧制御型のスピンモーター駆動は実現しないことが実験的にも確認された。

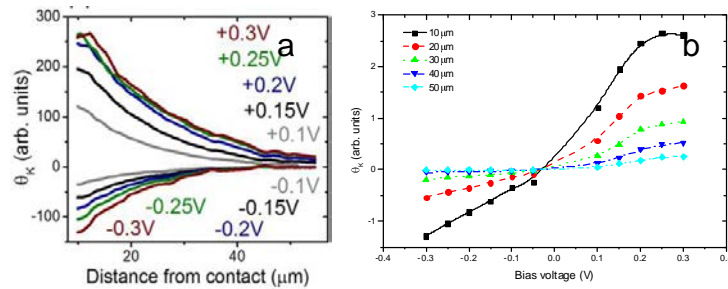


図 5 a) カー回転角変化の注入子からの距離依存性、及び b) カー回転角変化のバイアス電圧依存性。

研究テーマ D 「ゲート電極組み込み」

当初、上述の理想的な Fe/GaAs(001)界面を用いたナノ・スピンモーターを作製する計画であったが、東日本大震災とそれに続く人事異動のために共同研究先である東北大学電気通信研究所での GaAs 基板作成が困難となった。そこで $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ を強磁性体に、Cu を非磁性体に用いた、図 6a) のような面内スピバルブ構造を作製した。このような全金属ナノ・スピバルブ素子ではゲート電極の組み込みがサイズの的に困難であるため、内部を流れるスピン偏極電流の増幅を目指した[論文発表 1]。図 6a) に示すように非磁性体ナノ細線の形状を直角三角形に加工することで、一方向のスピン流(図 6a においては左から右の流れ)のみを散乱させることに成功した。直角三角形の底辺が 100 nm で高さが 60 nm の場合には、直線の場合に比べ 7 倍以上の増幅を世界で初めて実現した。

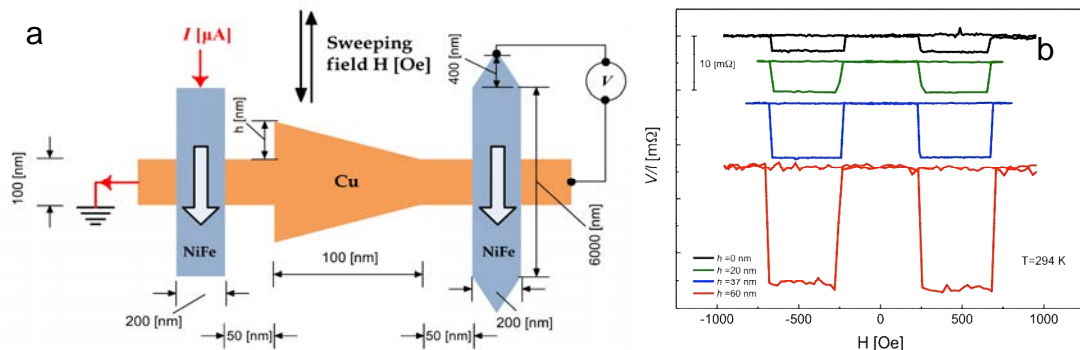


図 6 a) 面内スピバルブ増幅素子の模式図、及び b) 非局所スピン流信号の増幅。

研究テーマ E 「ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認」

以上の結果を踏まえて、図 7a)に示すような全金属ナノ・スピนมーターを作製した。馬蹄形を分割した強磁性体ナノ細線では、内部の磁気モーメントが円弧に沿って存在するため、左右の半馬蹄形電極から交互に電流を注入することで、反対向きのスピンプラズマ電子を中央非磁性体ナノ細線に注入できる。このような素子に外部磁場を印加した結果を図 7b)に示す。印加磁場に応じて明瞭な磁区構造の変化が観測された。これらの磁区構造を用いてナノ・スピนมーター動作を実証中である。

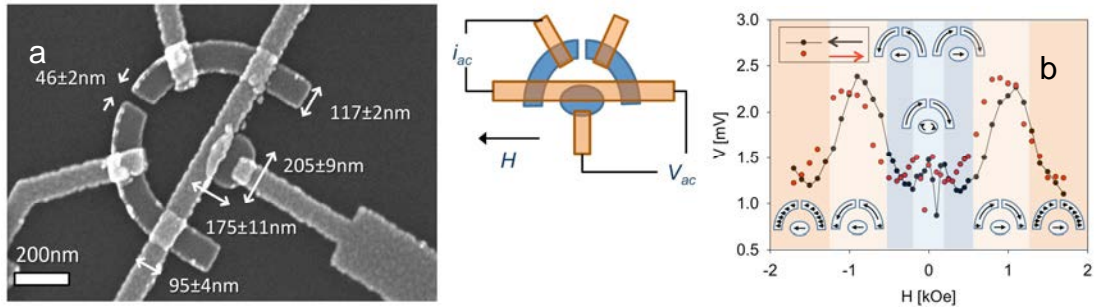


図 7 a) 全金属ナノ・スピนมーターと(b) 非局所スピンプラズマ信号の磁場依存性。

参考文献

- [1] S. Takahashi and S. Maekawa, *Physical Review B* **67**, 052409 (2003).
- [2] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Nature* **397**, 139 (1999).
- [3] S. A. Crooker *et al.*, *Science* **309**, 2191 (2005).

3. 今後の展開

以上の通り、再現性よくスピンプラズマ電子を GaAs 基板中に注入する技術を世界で初めて確立した。さらに、本研究では基本概念を全金属ナノ・スピนมーターにて実現したが、この技術を応用して 4 端子面内スピンプラズマ素子を作製中である。この際に、図 8 の模式図のように、検出子側の強磁性体をナノ細線からナノ円板に形状変更する。面内スピンプラズマに生成されるスピンプラズマ電子がナノ円板に与えるスピンプラズマ伝送トルクにより、強磁性ナノ円板検出子の磁気モーメントを回転させることを目指している。ここに、電磁場を印加するゲート電極[特許出願 2]を追加する予定であり(図 8 参照)、ゲート電極を用いて GaAs 基板中を流れるスピンプラズマ電子を回転させる計画である。本研究をさらに発展させることにより強磁性共鳴より十分に低い数 MHz 程度が実現可能と考えられ、期待される高周波応答性から安定した高回転モーターという要求に応じられるものと期待される。また強磁性絶縁体を用いた高効率化[特許出願 4]並びに磁気モーメントの反転過程を利用した高回転化[特許出願 5]についても検討する予定である。

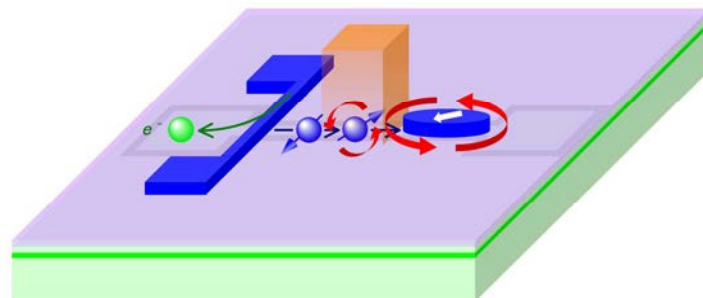


図 8 ナノ・スピนมーターの模式図。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初計画した5つの研究テーマのうちの3つを中間報告の時点で達成し、残る2つのテーマも本研究終了までにほぼ達成することができた。また、本研究に関連して特許を5件出願することができた。従って概ね計画通りに研究を進めることができていると考えている。獲得した知見及び真空成膜装置など購入した装置は今後の研究で引き続き活用して行く計画である。本研究課題で取り組んだ高周波ナノ・スピンモーターは幅広い応用可能性を秘めており、分野としての今後さらなる発展が期待される。

(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(H26年度以降は年1回)の領域会議、及びH26年度終了成果報告会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)。

(研究総括)

半導体中に注入されたスピンの生成するスピン伝達トルクを利用し、強磁性体ナノドットの磁気モーメントを回転させることによりナノ・スピンモーターを作製することを目標としている。回転・変調を実現した上でスピントルクによる磁気モーメントの反転をナノ・スピンモーターとして利用することは世界的にこれまで行われていない。これは全く新しいモーター駆動機能の創発であり、GHz 領域まで連続的な回転が見込まれる世界最高速のモーターとなり得る極めて挑戦的課題である。本研究遂行にあたり、年度ごとに以下の5つの研究テーマが設定されている。(A) 面内スピンバルブ素子の作製 (B) 電圧制御型ゲートの組み込み (C) 電圧制御型スピンモーターの動作確認 (D) ゲート電極組み込み (E) ゲート電極制御型スピンモーターの動作確認。

3年目を終了した段階でテーマA~Cが達成されている。特に、テーマAではFeとAs原子が完全に分離した理想的な界面を世界で初めて実現した。原子間距離の乱れなどを綿密に評価することで、界面での結合状態を正確に把握し清浄な界面を形成する試料作成法を世界に先駆けて確立したことは今後のナノテクノロジーをリードする有力な手法になろう。テーマBとCでは、理想的な界面での共鳴準位を用いたスピン偏極の変調を目指し、計算上も実験的にも動作しないことを明らかにした。その後の2年間でゲート電極の組み込みに置き換えてのスピン流の増幅と全金属ナノ・スピンモーターを作製しモーター動作の確認を行った。馬蹄形を分割した強磁性体ナノ細線では、左右の半馬蹄形電極から交互に電流を注入することで、反対向きのスピン偏極電子を中央非磁性体ナノ細線に注入できる。このような素子に外部磁場を印加した結果、印加磁場に応じて明瞭な磁区構造の変化が観察された。これらの磁区構造を用いてナノ・スピンモーター動作を現在実証中である。

当初計画した5つの研究テーマはいずれも独創的な構想力と高いナノ技術と原子構造レベルでの解析力が要求される極めて挑戦的課題であるにもかかわらず、研究終了時までに目標をほぼ達成したものと高く評価できる。本研究を通じ、世界トップレベルの論文多数のほか、特許を5件出願したことも本研究のレベルの高さを証明している。

本研究課題で取り組んだ高周波ナノ・スピンモーターは高い独創性と構想力、世界レベル

の高真空製膜技術と原子レベルの構造解析力なくしては実現できないものである。現時点で高周波ナノ・スピンモーターが世界に先駆けて実現される直前にあり、これが実現すると、高周波応用、ロジック回路作製、スピンメモリへの組み込みなども可能になるだけでなく、将来は、ナノ医学、ターゲッティング分子薬剤、分子分割など基幹ナノ技術として我が国のイノベーションをおこす可能性を秘めている。「さきがけ」で生まれた研究で、我が国の重要な基幹的基礎研究の成果として今後も継続的に支援することを強く要請したい。

尚、廣畑研究者は本さきがけ研究推進中に所属のヨーク大学の教授に昇進しただけでなく、地域の大学連合プロジェクトのリーダー、さらに磁気に関する国際組織の理事を務めるなど、すでに世界レベルで活動している我が国の重要な研究人財であり、本さきがけ研究での活動と成果がその飛躍の契機になっていることを付記しておく。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. R. M. Abdullah, A. J. Vick, B. A. Murphy and A. Hirohata. Spin-current amplification by a geometrical ratchet (Fast Track Communications). *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014, **47** (48), 482001(1)–482001(5).
2. A. Hirohata and K. Takanashi. Future perspectives for spintronic devices (Invited Review). *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014, **47** (19), 193001(1)–193001(40).
3. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata. Correlating the interface structure to spin injection in abrupt Fe/GaAs(001) films. *Physical Review B*. 2013, **87** (2), 024401(1)–024401(5).
4. L. R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno and A. Hirohata. Atomic interfacial structures in Fe/GaAs films. *IEEE Transactions on Magnetism*. 2011, **47** (10), 2756–2759.
5. L. R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno, J.-Y. Kim, C. H. W. Barnes and A. Hirohata. Interfacial structure and transport properties of Fe/GaAs(001). *Journal of Applied Physics*. 2011, **109** (7), 07C504(1)–07C504(3).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 5件

1.

発 明 者: 廣畑 貴文

発明の名称: スピンモーター及びスピン回転部材

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出 願 日: 2012/8/9

出 願 番 号: 特願 2012-177339

2.

発 明 者: 廣畑 貴文

発明の名称: スピン偏極トランジスタ素子

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出 願 日: 2012/8/14

出 願 番 号: 特願 2012-179763



3.

発明者：廣畑 貴文

発明の名称：スピナルブ素子

出願人：独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出願日：2012/11/8

出願番号：特願 2012-246581

4.

発明者：廣畑 貴文

発明の名称：スピン制御機構及びスピデバイス

出願人：独立行政法人科学技術振興機構・ユニヴァーシティー オブ ヨーク

出願日：2013/10/31

出願番号：特願 2013-227153

(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. A. Hirohata, Wohlfarth Memorial Lecture on “Nano-spintronic devices,” Magnetism 2014 (2014/4/8, Manchester, UK). |
| 2. A. Hirohata, Royal Society Industry Fellowship (2013/2/5). |
| 3. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Transport and structural properties of the abrupt Fe/GaAs(001) interface (Invited), Energy Materials Nanotechnology Fall Meeting (2013/12/8, Orlando, FL, USA). |
| 4. A. Hirohata, Nano-spintronics (Invited), Quantum Science Symposium Asia (2013/11/25, Tokyo, Japan). |
| 5. L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata, Transport and structural properties of the abrupt Fe/GaAs(001) interface, 12 th Joint MMM-Intermag Conference (2013/1/18, Chicago, IL, USA) – Best Poster Award. |