



工学研究科電気電子情報工学専攻教授 森田 清三 (Seizo Morita)

ナノ工学に基づいた原子分子操作組立技術の開発

半導体デバイスや磁気デバイスなどの高密度化が進み、次世代の機能性材料の作成には、ボトムアップ型のナノテクノロジー、原子や分子のような小さなものを積木のように組み立てて、個々の原子の特性を活かしたデバイスの利用が将来的に行われると近年言われ続けている。例えば、設計は分子動力学や第一原理計算によるシミュレーションによって行われ、試作・評価を経た後に製品化されるが、それは大量生産ではなく高付加価値のオーダーメイド的な少量生産といえる開発体制ができあがると予想される。そこで原子1つ1つから物作りを行うボトムアップ型ナノテクノロジーの手法として、化学合成や自己組織化、気相反応蒸着法を応用した手法の利用が期待されている。一方、機能性材料の機能を見つけて出す、つまり「機能探索」を行う手法に関しては、例えば、自己組織化で作成した材料のある一部の原子・分子を取り替えながらその特性を原子レベルで確認することができれば、機能性材料の探索が可能となる。このような試みはコンピュータシミュレーションによって可能である。実験的には、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた原子操作によって可能であると思われてきたが、温度環境を始め、解決すべき技術的課題や問題点があり利用されていない。そこで、絶縁体も扱える非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いたナノ工学に基づいた原子分子操作組立技術の開発を行って

きた。その結果、ねらった原子1つ1つを引き抜いたり、欠陥位置に原子を埋め込むことが可能になった (図1)。さらに、試料表面に埋め込まれた原子を隣接する原子と位置が交換する「交換型原子操作」の手法を発見した。例えば、右図に示すようにSn原子がGe表面に埋め込まれたSn/Ge(111)-c(2×8)表面が、室温環境下で安定であることを実証した上で、この表面でSnアトムとGeアトムが交換型原子操作により意図的に交換できることを示した。さらに、室温環境下で初めて原子レベルのナノ構造である「原子埋め込み文字」をこの表面に創製することに成功した (図2)。その他の原子 (InやSb, Pbなど) をSiやGe基板に埋め込み、交換型原子操作によって動かすことにも成功している。交換型原子操作では、下地と強く結合しているSnとGeという共有結合性の元素でも動かすことができるという観点からも意義が大きい。原子埋め込み文字は半導体である下地と共有結合力で強く結ばれており、だからこそ室温環境下で安定に存在できる。結合が強い原子を巧みに操る方法が可能になったことで、単原子レベルからのナノ構造の創製が可能になると期待できる。本研究は、室温でのAFMを用いた原子操作・組立の最初の実験であり、今後ボトムアップテクノロジーの基盤技術になる可能性がある。また、STMでは原理的に不可能である絶縁体表面上でのナノデバイス作成へとつながる。

大阪大学教授1名、助教授1名、助手1名、特任教授1名、特任助教授1名、特任講師1名、特任助手1名

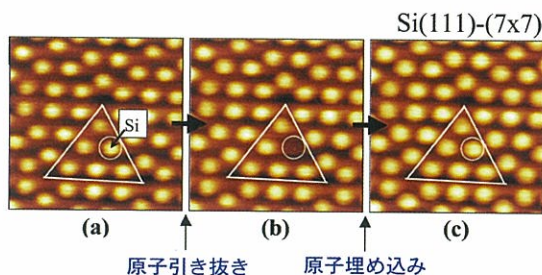


図1 原子引き抜きと埋め込み

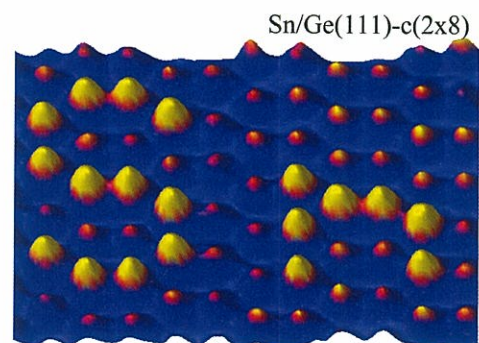


図2 原子埋め込み文字

高性能振動制御システムの開発と高精度力計測の実現

ナノ物性計測における究極の目標の一つは、個々の原子の特性を超高空間分解能で調べることであり、表面原子を画像化できる走査型トンネル顕微鏡 (STM) を応用することがこれまでの唯一の方法であった。具体的には、STMによる走査型トンネル分光測定 (STS) や非弾性電子トンネル分光 (IETS) という手法によって、原子レベルでの電子状態密度や原子・分子の振動が測定されてきた。一方、原子分解能を有する周波数変調方式を用いた原子間力顕微鏡 (FM-AFM) においても、測定量である周波数シフト (Δf) から力 (F) やポテンシャル (U) といった力学的な情報を原子レベルで定量的に得られることが可能となり、原子レベルでの物性計測手法への応用に期待が集まっている。具体的には、力やポテンシャルの距離依存性を求め (局所的フォーススペクトル測定 (図1))、元素識別、表面活性度、結合半径、結合力、結合ポテンシャル、電荷移動、原子間の絶対距離といった、力学測定固有の局所的な情報を抽出することが可能とされている。この測定手法は、「原子レベル」という観点からSTSやIETSに匹敵し、しかも異なる物理量 (力学的情報) を測定し、さらには絶縁体へも利用できる。しかしながら、以下のような理由からこれまで実現は困難であった。原子レベル

での物性計測を行うには、AFM 探針と試料の相対位置の3次元精密制御をどのように行うかが非常に重要なポイントとなる。室温でAFM画像を測定した場合、熱ドリフトやクリープによって観測視野がずれていくのが現状であった。そこで、「高性能振動制御システム」および「探針位置トラッキング技術を用いた超精密位置決め技術」を開発し、熱ドリフトの影響をpmのオーダーで完全に補正できる3次元の超精密位置決めに成功した。また、上記高精度位置決め技術を応用し、熱ドリフトが存在する環境においても局所的フォーススペクトル測定を行う手法を開発した。高精度に探針の位置決めをしながら測定を行っているため、再現性の良い (100本のレベルで) データの取得が可能になった (図2)。測定したデータを加算平均することで、周波数シフトのノイズを1/5~1/10に低減することができた。上記で開発した技術を利用して、Sn/Si(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面のSnおよびSi原子上で局所的フォーススペクトル測定を室温で行った。得られた Δf -Z 曲線から力曲線およびポテンシャル曲線を求め、原子種の違いを定量的・定量的に示した (図3)。

大阪大学教授1名、助教授1名、助手1名、特任教授1名、特任助教授1名、特任講師1名、特任助手1名

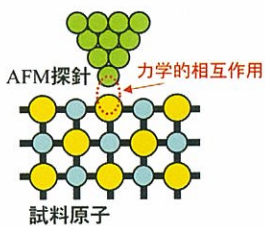


図1 局所的フォーススペクトル測定

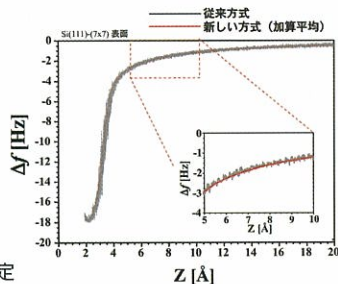
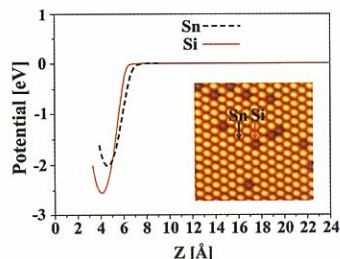


図2 周波数シフトの距離依存性 (新方式と従来方式の比較)

図3 周波数シフトの距離依存性から求めたポテンシャル曲線 (実験)



ヘルツ株式会社

近年、走査型プローブ顕微鏡によって、ナノテクノロジーの技術領域が一気に広がり、様々な分野への応用が開けている。この度のマッチングファンドによる共同研究で、高磁場超高真空AFMの開発に適した、低周波から高周波までの振動を効果的に減衰するアクティブ振動制御システムを開発することができた。測定環境の高度化により、再現性の良い画像が得られるようになった。新たな防振技術の創造により、今後のIT、バイオ・医療、材料・素材、環境・エネルギーなどの広い分野において、本防振システムが利用され、更には新学問領域の創出に貢献できることは当社の誇りである。



工学研究科電気電子情報工学専攻教授 佐々木 孝友 (Takatomo Sasaki)

全固体真空紫外レーザー光源の開発と生体ナノ加工への応用

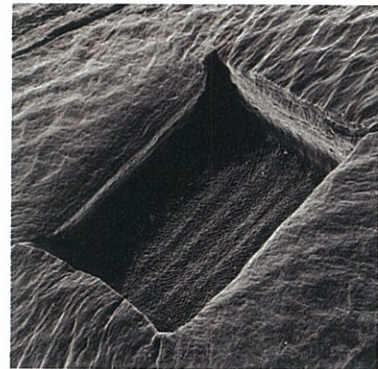
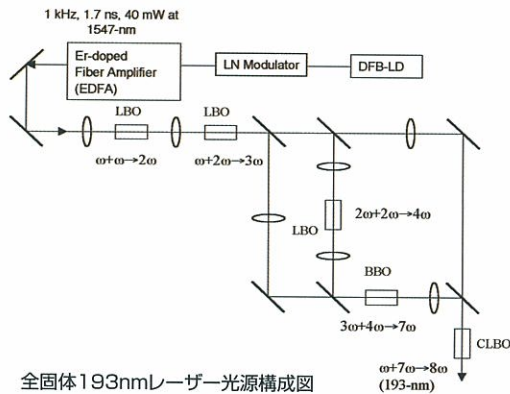
本研究は、バイオメディカル分野で用いられている真空紫外レーザーの新しい光源として、エキシマガスレーザーに代わる全固体真空紫外光源を構築し、生体材料のレーザー加工を検討することを目的としている。全固体光源はレーザー装置の小型化が可能で、さらに回折限界に近い高品質ビームによる優れた集光性能、短パルス化による熱発生の抑制が期待できるため、特に生体や細胞などの微細加工に適していると考えられる。研究代表者らが開発した非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀ (CLBO) は、紫外光を発生させる性能が優れており、この結晶をErドープファイバー増幅器出力(波長: 1547nm)を基本波光源とした波長変換系の最終段、8倍高調波発生に利用することで、非常に簡便で高効率な全固体193nm真空紫外レーザーが実現した。本研究発足時は、最大平均出力3mW(基本波からの変換効率7%、繰り返し1kHz)であったが、生体加工应用到に必要な高出力光源の開発に取り組み、次の成果を得た。

基本波高出力化のために、高ピークパワーと高平均パワーを同時に満たす増幅器の開発を行った。ラマンレーザー技術を適用した新しい励起システムを開発することにより、真空紫外光出力100mWを達成可能な1.8Wの平均パワーを得ることに成功した。また、真空紫外光によるCLBO結晶の劣化を防ぐために、結晶の高品質化技術の開発を行った。化学的な反応を利用することにより、高品質なCLBO単相原料を合成することに成功し、高いレーザー損傷耐性と優れた均一性を有する素子を得ることに成功した。

これらを加えて様々な新しい光源設計を検討し、真空紫外光における平均出力90mW(波長193nm、基本波からの変換効率5%、繰り返し周波数100kHz)という画期的なレーザーを実現した。さらに、マイクロオプティクスを採用した光源の開発を行い、10cm×10cmの波長変換光学系により193nm出力を得ることに成功した。

屈折矯正手術への応用を目指し、193nm出力光を用いて摘出豚眼の角膜アブレーションを行い、加工特性を評価した。照射条件を最適化することによって、発熱による損傷の無いシャープなアブレーションが可能であることを明らかにした。従来生体加工用光源として用いられているArFエキシマレーザーと同等以上の加工効率を有していることが、加工後の角膜状態の測定により確かめられた。また、193nmレーザーにより、角膜移植のための培養細胞シートのレーザー加工を世界で始めて実施し、高精度な非熱加工が可能であることを実証した。また、創薬などに不可欠なタンパク質構造解析を行う際に、X線構造解析の試料となるタンパク質結晶の多結晶部分や損傷部分を、綺麗に除去する方法を開発し、構造解析分解の向上に成功した。植物細胞の微細加工に関しては、開発したレーザーは出力面では十分な加工性能を満たしている事が確認できた。

大阪大学教授4名、助教授2名、助手2名、(株)ニコン1名、学生1名



豚眼角膜のレーザー加工試験結果



工学研究科電気電子情報工学専攻助教授 森 勇介 (Yusuke Mori)

バルクGaN完全結晶育成技術の開発— ナノ領域の完全性をマクロへ広げる —

現在、世界的なレベルでGaN単結晶の育成技術の開発が行われている。2インチを超えるサイズで、転位や不純物の含まれていないGaN単結晶が生産できるようになれば、発光デバイス及び電子デバイスの世界が大きく変わることが予想されている。例えば、この単結晶上に発光デバイスを作製することで、蛍光灯に代わる高効率の発光ダイオードや次世代DVDの普及が期待できる。さらに、燃料電池自動車の実用化に向けてパワーデバイスへの応用にも道が開かれる可能性が高い。

我々は、FRCでの産学協同研究において「Na系フラックス法」を用いた高品質・大口径のGaN単結晶の育成を目指して研究を行った。その結果、「Na系フラックス法」としては、世界で初めて2インチ径GaN単結晶基板の育成に成功した。また、この結晶内に含まれる転位密度は $10^4(\text{cm}^{-2})$ オーダーであり、次世代DVD用レーザーとして求められる水準を大きくクリアしていることが明らかとなった。

【装置開発】

高品質・大型単結晶の育成に必要な不可欠となるのは、高精度な育成装置である。Na系フラックス法は、高温の金属Na融液中に高圧で気体窒素を溶かし込む手法であるため、酸素や水分の除去

を徹底しなければならない。さらに、高圧装置であるため、通常の電気炉のような加熱方法では、数十℃/cmという激しい温度分布が発生してしまう。研究開発当初は、温度分布・炉内不純物を極力減らした大型育成炉開発に注力した。

【2インチ結晶の育成】

上述のように開発した装置を用いて2インチGaN単結晶のLPE(Liquid Phase Epitaxy)成長実験を行った。気相成長によって育成した高い転位密度のGaN単結晶基板を下地結晶に使用し、Na系フラックス法によってエピタキシャル成長させた(図1)。その結果、下地基板と同サイズで低転位GaN単結晶が成長することが分かった。さらに、転位の減少メカニズムを調査した結果、LPE成長初期に転位が曲がり、一部に集中することで大幅な転位密度の減少が達成されていることが分かった(図2)。この低転位化のメカニズムによって、LPE下地として用いる基板の転位密度は大きくても問題にならないことが分かった。

現在、これらの成果に基づき、産学連携で実用化に向けた発光ダイオード、レーザーダイオードの試作を行っている段階である。

大阪大学教授1名、助教授1名、助手1名、研究員2名、企業6名

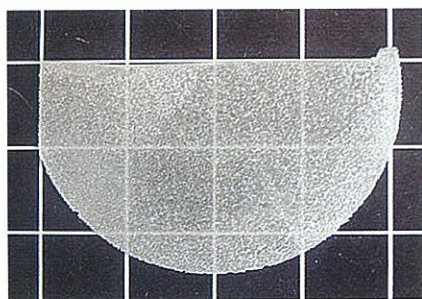


図1 FRC開発炉によって育成した2インチ(半割)GaN単結晶基板

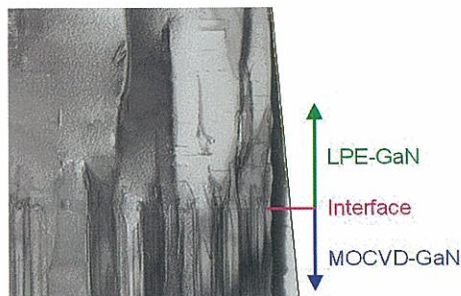


図2 Na系フラックス法によってLPE成長したGaN単結晶中の転位の減少



工学研究科精密科学・応用物理学専攻教授 菅原 康弘 (Yasuhiro Sugawara)

固液界面の高感度観察技術の開発

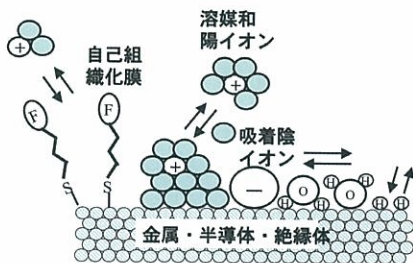
固体と液体が接する固液界面が関与する科学技術分野は極めて広く多岐にわたっている。例えば、バイオテクノロジー分野においては、生体膜やDNAの構造と機能の解明に関連する分野などがある。環境分野においては、高機能な環境触媒や新規環境センサーの開発に関与する分野などが挙げられる。固液界面で起こる反応の本質を理解し、それを制御しようとする、原子・分子レベルでの固液界面構造に関する知識が必要不可欠であるが、絶縁体を含む固体と液体の界面を原子・分子レベルで直接観察する技術は開発されていない。固液界面を原子・分子レベルで直接観察できると期待されている革新的な技術が、原子間力顕微鏡 (AFM) である。そこで、本研究では、液体中で高分解能に表面を観察できる原子間力顕微鏡を実現することをめざした。

振幅変調 (AM) 方式の原子間力顕微鏡においては、力の検出感度を高めたるために、カンチレバーのQ値をアクティブに制御するQ値制御回路が用いられている。この回路では、カンチレバーの変位信号の振幅と位相を変化させ、信号発生器からの信号に加算することにより、カンチレバーの励振信号を作り出す。しかしながら、溶液中におかれたカンチレバーをピエゾ素子で励振すると、液体や液体セル、励振体の音響的な共振現象に起因する不要な信号が観察される。このため、従来のQ値制御回路では、Q値を向上させようとする、カンチレバーの振動が不安定になったり、変位信号の振動周波数がカンチレバーの共振周波数から液体セルの共振

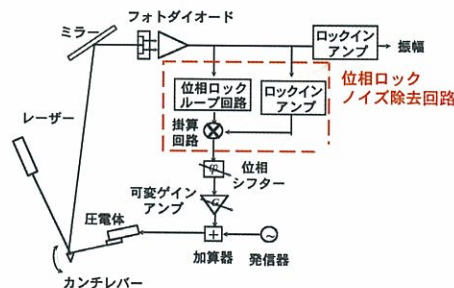
周波数へジャンプしたりする。結果として、Q値を向上させることが困難になり、力の検出感度や顕微鏡像の空間分解能を向上させることが困難になっている。

このような問題点を解決するために、変位検出回路とQ値制御回路の間に位相ロックループ (PLL: Phase Locked Loop) 回路、ロックインアンプ (あるいは実効値回路)、掛け算回路からなる回路を挿入する新しい方法を提案した。位相ロックループ回路により、変位信号に位相ロックされ、不要信号の除去された振動信号 (出力一定) が得られる。ロックインアンプにより、不要信号の影響のない変位信号の振幅が得られる。掛け算回路により、不要信号の除去された変位信号が得られる。この新しい方法を用いることにより、液体や液体セル、励振体の音響的な共振現象に起因する不要信号を除去した励振信号を作り出すことが可能となり、変位信号の振動周波数がカンチレバーの共振周波数から液体セルの共振周波数へジャンプしたりする現象を防ぐことができだけでなく、カンチレバーの振動を不安定にすることなくQ値を1000程度まで向上させることができる。イオン結晶であるバライトBaSO₄の(210)表面を水中で測定した結果、原子分解能でこの表面を観察することができ、液体中で原子分解能で表面を観察できる原子間力顕微鏡を実現することに成功した。

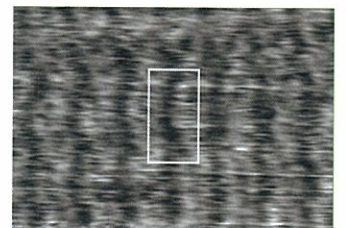
大阪大学教授1名、助手1名、学生2名



広範囲の科学技術分野に関連する固液界面



従来の溶液中AFM測定の問題点を解決するために提案したPLL技術を用いたQ値制御法。



イオン結晶BaSO₄(210)表面の水中でのAFM像。原子分解能観察に成功。走査範囲: 8nm×5.6nm



工学研究科電気電子情報工学専攻教授 尾崎 雅則(Masanori Ozaki)

超液晶ナノ材料の創成

ディスプレイの代名詞ともなりつつある液晶は、その材料が持つ本来のポテンシャルの高さを十分に発揮しているわけではなく、光学異方性や誘電異方性といったマクロな一部の性質が活用されているに過ぎない。一方、生体内では、分子が自発的に集合・配列し、数十から数千nmの二次元、三次元構造を形成することにより高度な機能が発現するが、液晶状態においてもこのような複雑な高次秩序構造が形成される。さらに、液晶は、それ自身の自己組織的秩序とそれを阻害する外的環境とのバランスによって、多様な秩序構造や誘電的光学的性質を発現する場合もある。したがって、液晶の自己組織形成能を積極的に利用する、あるいは、液晶分子をナノスケールで構造制御することにより、液晶が潜在的にもつ高い機能性を利用した次世代の材料・デバイスが期待できる。本プロジェクトでは、①液晶の自発的ナノ秩序形成能の利用、②液晶とナノ構造との複合化の二つのアプローチにより、特に光との相互作用に着目して液晶本来の高い機能性を発現させるナノフォトニックシステムの構築を目指してきた。

1) 液晶自発的ナノ秩序形成能の利用

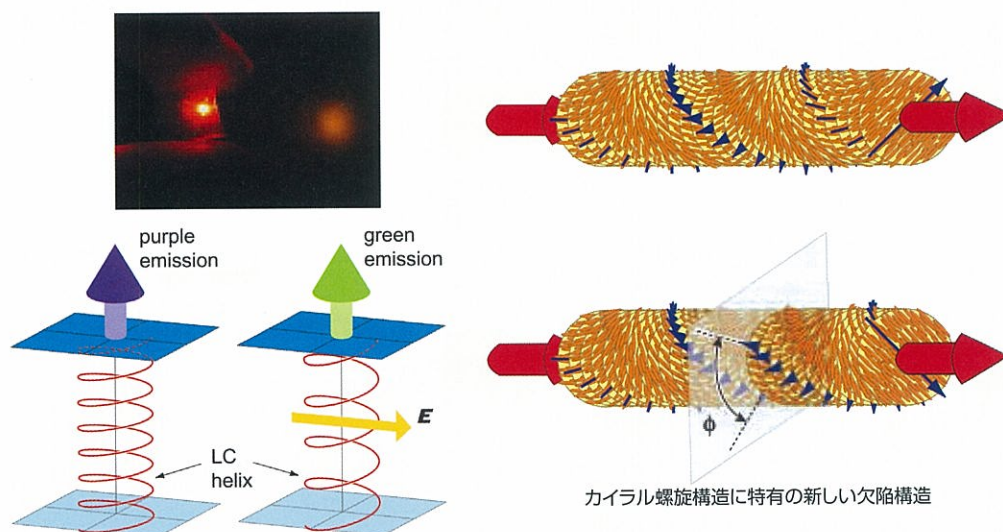
カイラル液晶は、100nm~数百 μ mにわたる広範囲なスケールの周期構造を形成する。その光の波長程度の周期構造をフォト

ニック結晶構造と捉え、レーザー発振や光スイッチングなどの光の制御を試みた。例えば、一次元螺旋周期構造による選択反射バンド端からのレーザー発振や、液晶の外場応答性によるその発振波長制御、カイラル螺旋周期構造に特有の新しい欠陥構造の導入とそれに基づく光の局在化、さらには、無機ナノ構造とのハイブリッド化による高Q値共振器構造の実現などを行ってきた。また、液晶自身の形成する螺旋構造をナノ加工することによる三次元構造の作製や、強いカイラリティから発現する三次元螺旋ナノ周期構造の活用なども検討した。

2) 液晶/ナノ構造複合の構築

人工オパールあるいは反転オパールなどの三次元ナノ周期構造、誘電体多層膜などの一次元ナノ周期構造と、液晶とを複合させ、液晶の大きな光学異方性、外場応答性を利用することにより、ナノ周期構造に基づくフォトニックバンド特性の動的制御を実現した。また、ナノ構造と液晶との複合化により、液晶秩序構造内にナノオーダーの構造変調を導入し、液晶秩序能とそれを乱すナノ周期マルチ界面構造とのバランスを制御することにより、新しい液晶秩序構造の発現の可能性がある。

大阪大学教授1名、助教授1名



高分子液晶フレキシブルフィルムからのレーザー発振と電界による波長可変レーザー



工学研究科精密科学・応用物理学専攻 河田 聡 (Satoshi Kawata)

ナノスケール近接場振動分光顕微鏡の開発

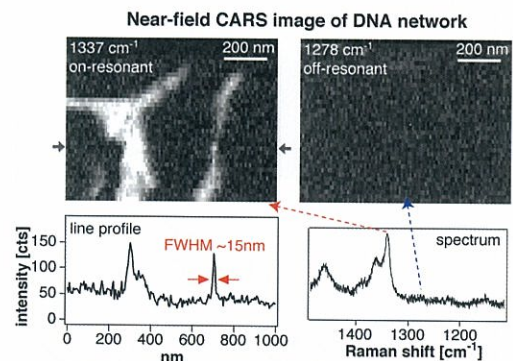
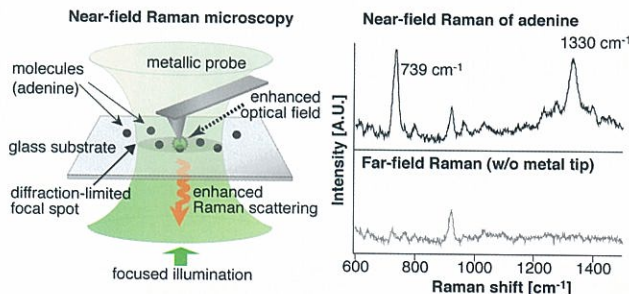
フォトンを用いてナノ構造、ナノ材料を観察できれば、他のナノプローブ・テクノロジーでは得られない効果が期待できる。様々な分光計測技術を駆使することで、分子種や分子・結晶構造に関する情報を取得できるうえ、生体や有機材料などのソフトマテリアルを非侵襲で計測可能である。しかし、光学顕微鏡では、光の波長程度、すなわち数百ナノメートルより小さいものを空間的に分離して観察することができない。光学顕微鏡をナノ領域の観察に利用するためには、この空間分解能の制限を超える必要がある。

近接場光学顕微鏡は、この制限を超えてナノの空間分解能で光学イメージングを実現する。我々のグループでは、ナノスケールに先鋭化された金属探針により、光をナノ空間に閉じ込める方法を提案、実現してきた。金属探針に光を照射すると、先端(チップ)で局在プラズモンが誘起され、チップ近傍の局所領域で光電場が強く増強される。このナノ光スポットで試料を照明すれば、ナノ領域の光学情報を得ることができる。さらに我々は、このナノ光スポットにおいてラマン散乱を局所的に誘起することで、ナノスケールの分子振動分光を実現した。DNA塩基分子や単層カーボンナノチューブ(SWNT)などの最先端ナノ材料のラマン散乱の増強に成功し、30nm以下の空間分解能と 10^4 以上の増強ラマン散乱を達成した。

この近接場ラマン顕微鏡を、非線形ラマン散乱の1つであるCARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光法と組み合わせることにより、高分解能、高感度なナノラマン分光イメージングを実現した。CARS分光法では、2色の励起パルス光(ω_1, ω_2)により試料分子の非線形光学効果を誘起し、 $2\omega_1 - \omega_2$ の振動数を持つCARS光を生成する。励起光の振動数差 $\omega_1 - \omega_2$ が分子振動に一致するときに強いラマン信号を与える。この近接場CARS顕微鏡により、単層カーボンナノチューブやDNAのネットワークナノ構造のCARSイメージングを実現した。とくに、DNAネットワークのイメージングでは、DNAに含まれるアデニン分子に特有のCARS信号により、ネットワーク構造を可視化できた。空間分解能は15nmを達成した。この高分解能は、金属チップによる電場局在化の効果(近接場効果)に、CARSの非線形性に基づく電場閉じ込め効果が合わさった結果得られるものである。

以上のように、金属チップを用いた近接場ラマン分光法により、回折限界を遥かに超えたナノの空間分解能でのラマンイメージングを実現した。本手法は、生物試料だけでなく、半導体ナノ粒子やナノカーボン材料などのナノ分析にも適用可能であり、ナノテクノロジーの発展においてたいへん有用なツールとなりうる。

大阪大学教授1名、助教授2名



3次元微細光造形法の基盤技術の開発

近赤外フェムト秒パルスレーザーを光硬化性樹脂に集光すると、光強度の2乗に比例して起こる2光子吸収が生じ、露光時の焦点位置近傍の小さな領域のみで反応が誘起される。本研究では、2光子吸収の非線形性により3次的に局所化された化学反応を応用し、3次元のナノ構造を作製する微細光造形技術を開発した。

光硬化性樹脂はさまざまな種類のものを選ぶことができるが、本研究では紫外線重合開始剤を含むラジカル重合樹脂を材料として用いた。光硬化性樹脂の内部に波長780nmのチタンサファイアレーザー(パルス幅:150fs、繰り返し:80MHz)を、照射強度、照射時間を変化させて集光照射し、voxel(光を1点に照射した時に得られる硬化スポット)を作製した。図1は得られたvoxelの電子顕微鏡写真である。重合反応を妨げるラジカル停止剤を樹脂にドーブし重合反応が開始する光強度のしきい値を高くすると、より小さなvoxelが得られた。本研究で得た最小サイズは直径100nmであった。このサイズは、用いたレーザーの波長のおおよそ1/8であり、回折限界を遥かに超えている。

樹脂内でレーザー光の焦点を3次元走査すると、その軌跡に従って樹脂が硬化し、任意の3次元構造を自由自在に形成できる。図2は、開発したシステムで作製した3次元フォトニック結晶である。ダイヤモンド型の格子構造を有している。多くの理論的予測からダイヤモンド格子はフォトニック結晶の最も理想的な構造として知られていたが、その立体的な複雑構造から従来の微細加工法では実現が不可能で、これまで作製例がなかった。本研究で開発

した加工法では、格子定数 $2.5\mu\text{m}$ のダイヤモンド型フォトニック結晶を約5時間で加工し、FTIR(フーリエ赤外分光法)スペクトル測定から 4000cm^{-1} の赤外光領域にフォトニックバンドギャップ効果を確認することができた。

図3は、直径 $2\mu\text{m}$ 、長さ $8\mu\text{m}$ のバネである。バネの先端に付けた微小球を近赤外光でレーザートラッピングの手法を用いて捕捉・走査し、一度バネを延伸した。その後、トラッピングのレーザー光を遮断して微小球をリリースすると、バネは自身のもつ弾性によって収縮運動を示した。収縮する速度の時間変化を測定し力学解析からバネ定数を見積ると、約 8nN/m と非常に小さな値であることが分かった。

光硬化性樹脂にフォトクロミック分子をドーブすると、分子の光異性化により、構造物の屈折率や機械的特性を光でコントロールし、光駆動マイクロ/ナノマシンの作製が期待できる。機能性分子として、光異性化を起こすジアリルエテン系フォトクロミックモノマーを20wt.%の濃度で光硬化性樹脂にドーブし、2光子吸収による光重合反応により試料を硬化させた。その後、紫外線照射した後可視光を照射すると波長580nm付近で光吸収が低下した。このことから、高強度のフェムト秒レーザーの照射でフォトクロミック色素を破壊することなく樹脂を硬化させることができることが分かった。

大阪大学教授1名、助手1名

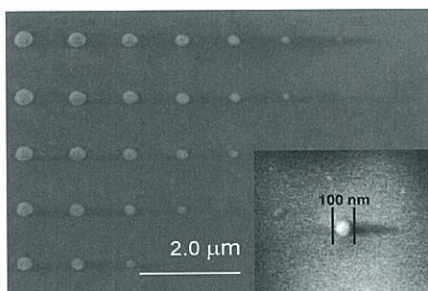


図1:2光子吸収光重合反応によるVoxelの大きさ

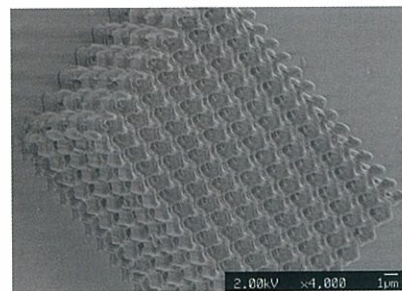


図2:ダイヤモンド型フォトニック結晶構造

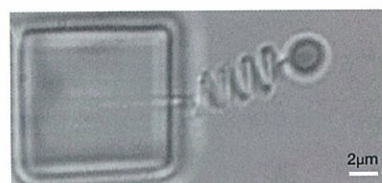


図3:外形が $2\mu\text{m}$ のバネ

工学研究科精密科学・応用物理学専攻教授 河田 聡 (Satoshi Kawata)

金属ナノ微粒子を並べて特異な光学特性を発見へ

金属はナノメートルオーダーの微粒子になると、バルクの金属とは全く異なる光学特性を示す。金属ナノ粒子に光電場を照射すると、自由電子が粒子の限られた空間のなかで光電場によって揺らされ、局在プラズモンと呼ばれる電子の集団振動モードが粒子内に誘起される。粒子のサイズや形状のわずかな変化によって局在プラズモンの共鳴モードは敏感に変化するため、ナノ粒子の粒径・形状をコントロールすると紫外から可視光、近赤外まであらゆる色を呈する金属粒子を作ることができる。複数の金属ナノ粒子を凝集させると、お互いが作り出す局在プラズモンどうしが干渉し、さらに複雑なプラズモンモードが誘起される。金属ナノ粒子の距離や配列をナノメートルオーダーで制御し局在プラズモンを自在に操ることができれば、望みの光学特性を持つフォトニックナノ材料を自由自在に得ることができる。本研究では、光技術を用いてポリマーマトリクスの中で金属ナノ微粒子を規則正しく配列する技術を開発し、特異な光学特性を持つ金属ナノ粒子・ポリマーコンポジット材料の開発とその工業的応用を目指した。

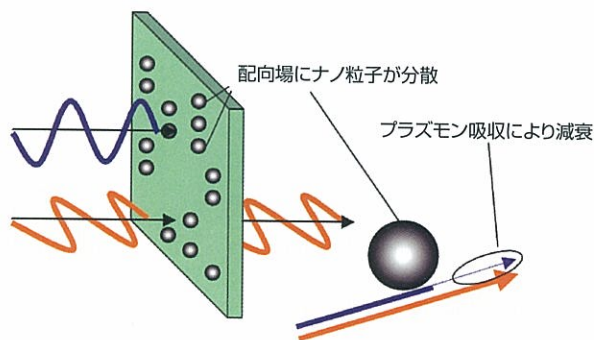
本研究で開発した金属ナノ粒子の作製および配列法は、光還元反応の原理に基づく。銀イオンを分散させたポリマーフィルム(ポリビニルアルコール:PVA)に紫外レーザー(Nd:YVO4レーザー:波長355nm)を照射し、銀ナノ粒子をポリマーフィルム内に析出させる。2光束のレーザー光を同時に入射させ干渉させることによって、ストライプ状の干渉縞に応じて析出した金属ナノ粒子の配列

パターンを得る。粒子配列の間隔は、2本のレーザー光の入射角によって制御することができる。下図は、本手法によってポリマーフィルム内に形成した銀ナノ粒子配列構造の断面を透過型電子顕微鏡によって観察した写真である。銀ナノ粒子の平均粒径は15nm、配列の間隔は200nmである。このフィルムの偏光吸収スペクトルを測定した結果、粒子の配列方向に平行な向きと垂直な向きとに偏光方向を持つ成分で異なる吸収スペクトルを示した。

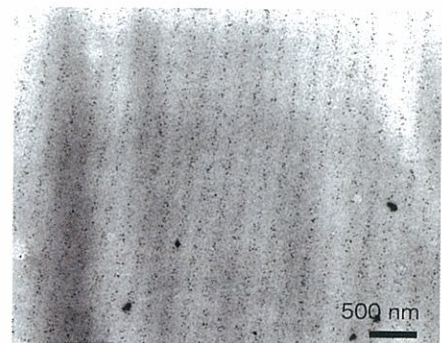
レーザー光の強度を増加すると、ナノ粒子の粒径をほぼ一定に保ったまま空間密度が光強度に比例して増加することが分かった。また、照射時間を変化させると、時間と共にナノ粒子の粒径が増加することが分かった。この結果は、レーザー光の強度および照射時間によって、生成する銀ナノ粒子の粒径と配列の空間密度をそれぞれ独立して制御することが可能であることを示している。

本研究で開発したレーザー光干渉露光を用いた金属ナノ粒子配列析出法では、レーザー照射範囲の全域にわたって同時に粒子配列を形成し、原理的にフィルムの面積に制限を受けず金属ナノ粒子配列フィルムが一括加工できる。また、レーザー光の干渉角、強度、照射時間のコントロールによって任意のサイズの金属粒子を任意の配列パターンで均一に作製することができる。現在主流のヨウ素化合物を用いた偏光板に替わる高い耐久性と耐熱性を持つ偏光板など、様々な光学素子への応用が期待できる。

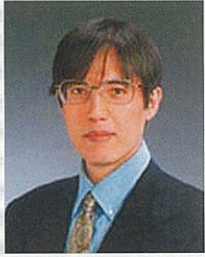
大阪大学教授1名、助手1名、企業2名



金属ナノ微粒子の配列による偏光特性



PVAフィルム内に形成した銀ナノ粒子配列 (TEM像)



生命機能研究科生体ダイナミクス講座教授 中村 収 (Osamu Nakamura)

生体内ナノスケール刺激手法の開発

生きた細胞中の化学反応、イオン波の発生、分子配向、膜電位信号の伝達等の細胞内のダイナミックな機能を制御することを目的とし、近赤外超短パルスレーザーと非線形光学を駆使した生きた細胞のナノスケール刺激手法を開発した。実際に、我々は近赤外超短パルスレーザー（波長780nm、繰り返し周波数82MHz、パルス幅80fs）を用いて、生きた細胞（癌細胞、神経細胞、心筋細胞等）内を刺激すると、レーザーの焦点を始点としたカルシウムイオン(Ca²⁺)濃度の上昇が、細胞内を波のように伝播（Ca²⁺波、図1）することを発見した。近赤外超短パルスレーザーを用いると、細胞膜に刺激を与えることなく、細胞内の任意の部位を選択的に直接刺激することができる。その空間分解能は、非線形な光吸収により回折限界を超えた極微小なナノメートルオーダーとなる。

Ca²⁺波の発生の原因として、1)細胞膜の破壊によるCa²⁺の細胞外からの流入、2)破壊で生じる衝撃波による機械的な刺激（メカノレセプターの関与）、3)細胞内Ca²⁺ストア（Endoplasmic reticulum、ゴルジ体、ミトコンドリア等）からCa²⁺の細胞内への流出の3つを考えた。これらの関与を探るために、次のような状態で実験を行った。a)細胞外からのCa²⁺の流入の無い状態（細胞外溶液にEGTAを混入）、b)U-73122の投与によるフォスホリパーゼCの活性を阻害（メカノレセプターからのシグナル伝達系の

阻害)下での細胞内Ca²⁺波の発生確率を求めた。これらの実験において、各薬物を投与しない条件と比べても、その発生確率はほぼ同じであるという結果が得られた。この結果から、レーザーという光学的刺激を用いた細胞刺激の際は、上記3)の細胞内Ca²⁺ストアからのCa²⁺の流出が主なイオン波の発生原因であり、細胞外からのCa²⁺の流入やフォスホリパーゼCの信号伝達機構には依存していないことがわかった。また、Ca²⁺ストアからのCa²⁺の放出機構を実験的に検証した結果、レーザー照射による活性酸素種の生成がCa²⁺の放出に関与している事がわかった。細胞内に活性酸素種阻害剤(Vitamin E)を負荷し、レーザー照射によるCa²⁺波の発生確率を測定した結果、活性酸素阻害剤を負荷しない場合と比べ、約20%程度Ca²⁺波の発生確率が減少した。この発見により、細胞内のCa²⁺ストアからCa²⁺の放出機構として、1)レーザー照射によるCa²⁺ストアの破壊、2)レーザー照射によるCa²⁺ストア上のCa²⁺チャンネルの開閉、の2通りの放出機構が示唆された。

これらの結果を踏まえ、細胞内のCa²⁺の振る舞いのレーザー刺激による制御を試みた結果、神経細胞、心筋細胞では、Ca²⁺トランジェント、癌細胞ではCa²⁺オシレーション(図2)というCa²⁺波とは異なった細胞内のCa²⁺濃度の変化を誘起することに成功した。

大阪大学教授3名、助手2名、京都府立医科大学2名

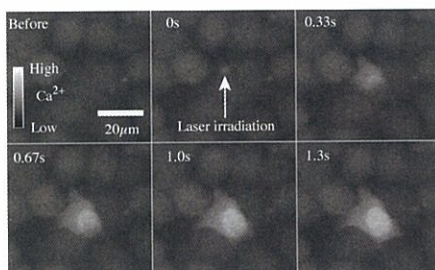
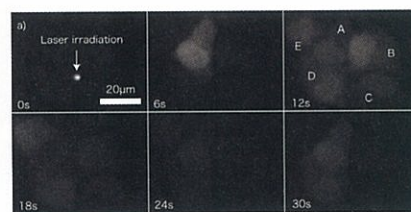
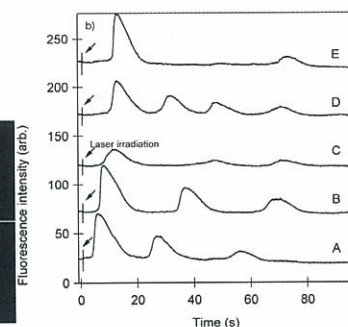


図1 光刺激により誘起された癌細胞内カルシウムイオン濃度の上昇



(a) 蛍光観察像



(b) 各細胞における蛍光強度の経時変化

図2 光刺激により誘起されたCa²⁺オシレーション

故・中村収教授は、長い間、病魔と戦いながらご研究を推進されてこられました。昨年1月に永眠されました。ここに謹んで哀悼の意を表すとともに、ご冥福をお祈り申し上げます。



工学研究科精密科学・応用物理学専攻教授 増原 宏 (Hiroshi Masuhara)

ナノ構造の光ファブリケーションと分光評価

有機分子、金属ナノ粒子などのソフトマテリアルは、電子遷移や表面プラズモン共鳴に起因する大きな光応答性を持ち、これからのナノフォトニクス分野の進展に欠かせない材料である。したがって、これらのサイズ、形状、内部構造、配列を原子・分子レベルからナノレベルで制御する手法や、ナノ構造に特有の光学特性、分光特性を測定する手法の開発が熱望されている。本プロジェクトではレーザーと各種顕微鏡技術を駆使し、光機能性ソフトマテリアルを対象としたナノ構造の光ファブリケーションと分光評価に関する研究に取り組んだ。

1、ナノ構造の光ファブリケーション

微粒子の分散した液中に近赤外レーザーを集光すると、光電場の勾配により微粒子が力を受け、集光位置に引き寄せられて捕捉される。この現象は光捕捉やレーザーマニピュレーションと呼ばれ、液中でブラウン運動する微粒子を捕まえ、操作する技術として利用されている。本プロジェクトではレーザーマニピュレーションによりナノ粒子を一粒ずつ捕まえ、第二の紫外パルスレーザーで光化学反応や光溶解現象を誘起し、捕まえたナノ粒子をガラス基板上に固定化して配列構造を作製する技術を開発した。粒子濃度やレーザー強度を制御することにより、粒径200nmのポリスチレンナノ粒子や粒径80nmの金ナノ粒子を一粒ずつのみならず複数個まとめて固定化したり、フラグメント状にして固定化することにも成功した。この研究成果は、表面プラズモン特性を持つ金属ナノ粒子や、可視域に大きな光学応答を示す有機ナノ粒子を基板上に並べて光機能性

デバイスを構築するための礎となる。また、蛋白質や生細胞を室温液中で3次元捕捉しナノ固定化することを可能にするものである。

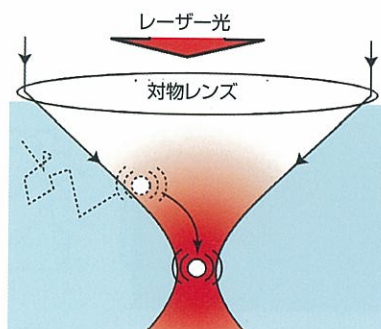
さらにナノ粒子作製に関しても、液中に分散させた微粒子にパルスレーザーを照射し、レーザーアブレーションによりナノ粒子化する液中レーザーアブレーション法を開発した。ペリレンなどの代表的な芳香族系有機分子、構造の異なる種々の顔料、フラレンなどをナノ粒子化し、粒径50nm以下の安定なコロイド分散液を作製する手法を確立した。

2、ナノ構造の分光評価

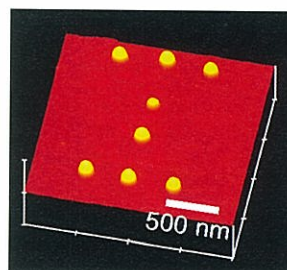
ナノ粒子の光学・分光特性を一粒ずつ測定する手法として、ナノ粒子が分散した基板の上に白色光を暗視野照明し、ナノ粒子からのレイリー散乱光を対物レンズで集光して分光測定する光散乱分光システムを開発した。従来の蛍光分光測定と異なり、散乱スペクトルは物質の電子状態を直接反映するため、ナノ粒子の光励起状態ダイナミクス、光機能を電子論的・分子論的に解析することが可能となった。また、レーザーマニピュレーションで捕まえたナノ粒子の蛍光、吸収分光に取り組み、捕まえた粒子の組成、内部構造、表面プラズモン特性などを分光学的に評価することに成功した。

以上のように本プロジェクトの研究成果として、光でナノ構造を作り、捕まえ、並べ、評価することが1台の顕微鏡で一貫して高精度に行えるようになり、エレクトロニクス、ファインケミカル、バイオなど様々な産業の発展につながる世界初の基盤技術を確立できた。

大阪大学教授2名、助教授1名、助手1名



光圧により焦点に捕捉される微粒子



金ナノ粒子の配列固定化

有機顔料超微粒子の創製と記録材料への展開

一般的に用いられるカラー記録材料には、分子で機能する染料(色素)と結晶性粒子として機能する顔料がある。前者は、高い発色性と彩度を示すが、耐水性・耐光性等の保存性に難がある。後者は、堅牢な材料特性を有するので、記録画像の保存性の面では、問題はないが、発色性・彩度の点で前者の材料には劣る。両者の好ましい特性を兼ね備えた記録材料の開発が本プロジェクトの目的である。具体的には、ボトムアップ型ナノ粒子作製法であるアシッドペースト法や、トップダウン型ナノ粒子作製法である機械粉碎法および液中パルスレーザーアブレーション法などにより数十nm~数百nmオーダーの顔料微粒子を作製し、集団としての分光学的性質、形状、内部構造、環境の関数として吸収・散乱特性からその物性と機能を調べる。そのナノメートルオーダーの顔料超微粒子の分光学的研究結果から、次世代カラー記録材料の設計指針を明らかにする。

1. アシッドペースト法(ボトムアップ型)

溶解温度、時間をパラメーターとして、各種粒子サイズのカラー有機顔料超微粒子を作製した。1次プロセス色として必要なイエロー、マゼンタ、シアン3原色の得られる各種有機顔料を対象とした。作製した有機顔料ナノ粒子のキャラクタリゼーションを紫外・可視分光測定、SEM、AFM観察により行い、通常方法に得られる有機顔料との差異、新規性を確認した。その結果、疎水性を示すカラー顔料に親水性を付与することで、水性染料並の水溶性を持たせることに成功した。また、一次粒径としてシアンでは15~25nm、

イエローでは35~50nm、マゼンタでは20~30nmであることを確認した。

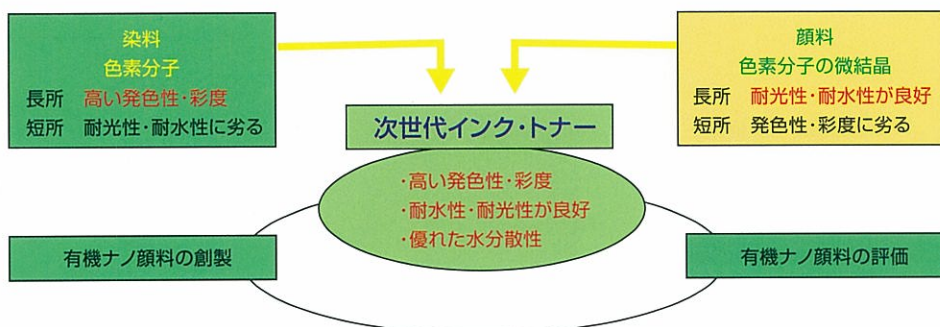
2. 液中パルスレーザーアブレーション法(トップダウン型)

本手法は、貧溶媒中に浮遊させたバルク結晶に高強度のパルスレーザー光を照射し、ナノ粒子をコロイド分散液として得るものである。特に、マゼンタ、シアン2つ顔料について、作製するナノ粒子の粒径や形状に対するレーザー光強度・波長・パルス幅依存性を詳細に調べた。その結果、パルス幅の異なるレーザーを用いることにより、ナノ粒子の平均粒径が変化することがわかった。特に、光源にフェムト秒レーザーを使用した場合には、粒径10nm程度の顔料ナノ粒子を得ることに成功している。さらに、生成したコロイド分散液は分散剤添加しなくても数週間以上安定に存在することもわかった。

3. 紙面上での光学特性評価

上述した種々作製法を駆使することにより、10nm~数百nmオーダーの有機顔料超微粒子を作製した。それら粒子サイズの関数として化学的・物理的特性、分散液、紙面上での分光学的特性を系統的に調べることにより、サイズと発色性・彩度の関係を実験的に明らかにした。その結果、将来ビジネスドキュメント市場を革新するカラー記録材料への設計指針を示すことができた。

大阪大学教授1名、助教授1名、特任助手1名、企業3名





生命機能研究科生体ダイナミクス講座教授 井上 康志 (Yasushi Inoue)

10nmパターン形成光リソグラフィー技術の開発研究

LSIなどの電子デバイスはマスクパターンを加工面に対して縮小投影することで、所望の配線パターンが基板上に転写され作製されている。レンズ光学系を基本とすることから、その加工空間分解能は用いる光の波長に制限されている。本研究では、光の波長より微細な金属構造により光をナノ空間に閉じ込める近接場光学技術を用いて光の波長の制限を超えた光リソグラフィー技術の開発研究を推進した。

金属ナノ構造に光を照射するとナノ構造に表面プラズモンポラリトンが励起される。例えば、図1に示すようにナノスケールの先端径を有する探針では先端にプラズモンが局在し、そのプラズモンに結合する光が探針先端近傍に閉じ込められる。閉じ込められる領域は先端径程度となることから、この光によりフォトレジストを感光させることでナノスケールの光リソグラフィーが実現される。さらに、プラズモンは共鳴現象であることから、光強度は入射光強度の100倍以上に増強されている。

具体的には、光源に半導体ブルーレーザー（波長403nm）を用い、レーザーからの光を顕微鏡光学系により基板に塗布したフォトレジスト上に集光する。このときの入射光強度はフォトレジストが感光されない程度のパワーとする。つぎに、この集光スポット上に、金属ナノ探針を挿入する。探針先端での増強効果により、探針先端直下の光強度だけがフォトレジストを感光できる閾値を越え、局所的にレジストを感光させる。この状態で、金属ナノ探針と基板との相対的な位置関係を制御することで、任意のパターンをフォトレジスト上に

転写する。

実際に近接場光学技術を用いて加工したフォトレジストフィルムを原子間力顕微鏡で観察した結果を図2に示す。また、図3に照射エネルギーパワーに対する加工された構造の大きさの関係を示す。近接場加工によるエネルギーパワーの依存性を青いラインで、通常のレンズによる加工による依存性を赤いラインで示す。近接場による光リソグラフィーを用いることで、加工分解能が向上すること、および少ない光強度で加工が実現されることが示される。とくに、近接場加工ではポジ型フォトレジストが感光される閾値 $28.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ よりも低い露光エネルギーを用いたが、金属プローブ先端での電場の増強により、局所的に露光エネルギーが閾値を超えることで、レジストフィルムを感光することができた。言い換えれば、この結果は、金属プローブ先端では局所的に電場が増強されていることを実験的に示している。さらに、金属ナノ構造で作製したマスクによりその構造を転写する方法についても検討を行い、光ナノ加工の可能性を探究した。

この近接場光リソグラフィー技術を実用化できれば、現状の光源、フォトレジストがそのまま使用できる。とくに、国産の半導体ブルーレーザーを利用することができ、光学素子の制限が大幅に緩和され、紫外・深紫外光源より高い精度を得ることが期待される。

大阪大学教授1名、研究員1名

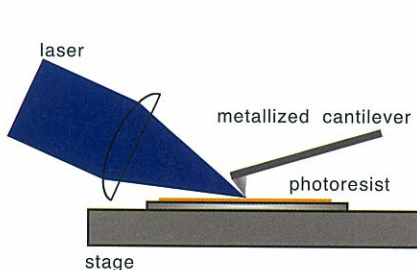


図1 近接場光リソグラフィーの一例

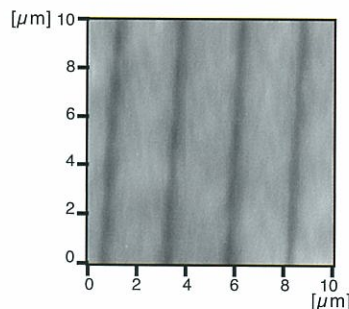


図2 フォトレジストフィルムの光ナノ加工

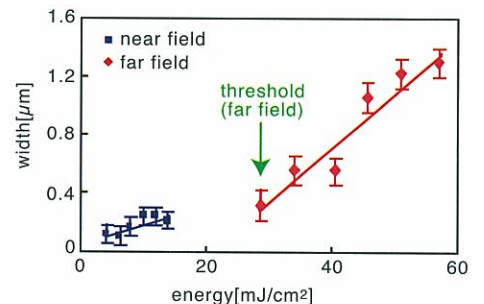


図3 加工分解能の光強度依存性



独立行政法人理化学研究所 田中 拓男 (Takuo Tanaka)
(元工学研究科フロンティア研究機構特任助教授)

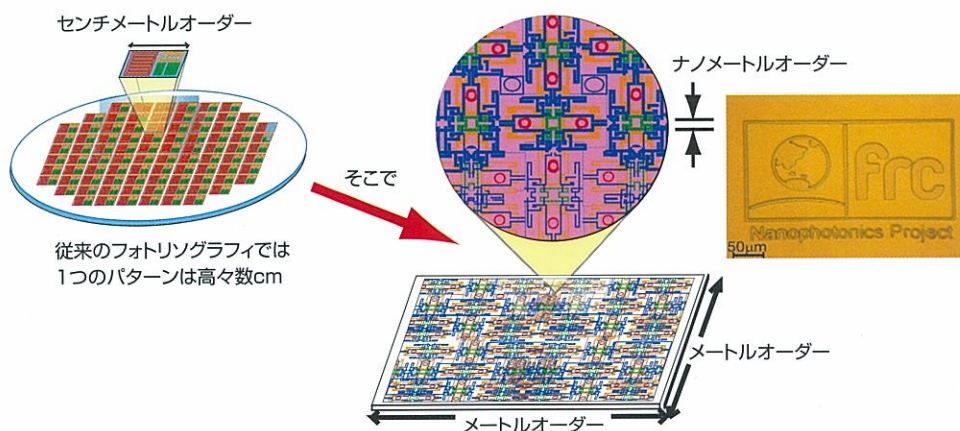
ナノフォトニクスデバイス創製のための大面積高速光微細加工システムの開発

現在、電子デバイスなどの製造工程で用いられているフォトリソグラフィは、本質的には写真感光技術による大量複製技術である。これは同じものを大量に製造するには有効な手法であるが、多様なパターンを少量ずつ生産するといった要求に対応することは難しい。一方、近年ではユーザーの価値観の多様化によりニーズにマッチしたデバイスをスピーディーに製造することが求められており、従来の手法ではコスト的にも時間的にも問題がある。また、パターニングをおこなう基板のサイズについては、一貫して大面積化の傾向にあり、既に1m角を越えるような基板に対しても、従来と変わらぬタクトタイムで露光処理を完了することが強く求められている。そこで、本研究では大型基板に対応可能でフォトマスクが不要な、大面積フォトマスクレス高速露光装置を構築し、ナノ構造体デバイスの光加工というナノフォトニクス分野の1つの基盤技術の確立をめざしてプロジェクトを遂行した。

プロジェクトでは、大面積露光と高速露光を同時に行うために、露光ユニットを並列化したマルチヘッド型露光装置の開発を中心に、その基礎技術を理論・実験の両面から検討した。具体的には、微小ミラーデバイスを空間光変調器に用いた小型のマスクレス露光ユニットを開発し、さらに複数の露光ユニットを並列化させるための配置方法やそれぞれの露光ユニットが生成するパターンのパターン接続法の提案を行った。実験の結果、開口数0.4の投影レンズを用いた露光ユニットにおいて、露光線幅1.4 μm の任意の露光パターンをマスクレスに露光できるユニットを開発した。さらに、

この露光ユニットの並列化については、露光ユニットの露光パターンにオーバーラップ部を設け、その領域の露光強度を相補的に傾斜させることにより、露光位置ズレに伴うパターンの断線を低減させる手法を開発した。また通常、デバイスの製造時には、一度のパターン露光でデバイスが完成することはなく、一度形成したパターンの上に、さらに別のパターンを積み重ねて行くことが必要である。従来の手法では、露光パターン中に位置あわせ用のマーカーを設け、これを基準に露光処理を行っていた。しかし、露光基板が大型になると、現像やベークなどの処理による基板の伸び縮みの影響も大きくなるので、マーカーのみで精度良く位置あわせを行うことは困難となる。そこで、パターン露光用の紫外線光学系とは別に、レジストに影響を与えずかつシリコン膜の下層にあるパターンを観察可能な近赤外観察光学系を露光ユニットそれぞれに設け、測定した下層のパターンを基準として各ユニットが露光時の位置あわせとパターンの生成を行う手法を開発した。さらに数千台の露光ユニットの並列化させる配列方法も検討し、1m角の露光基板の全面にサブミクロンスケールのパターンを約1分で露光できる手法を提案した。

大阪大学特任助教授1名、シャープ(株)1名、学生1名



ナノ～サブミクロンの構造をメートル規模でパターニング
フォトマスクが不要で、サブミクロンの微細パターンを大面積に高速露光できる装置の開発



工学研究科電気電子情報工学専攻教授 栖原 敏明 (Toshiaki Suhara)

量子フォトニックデバイスの研究

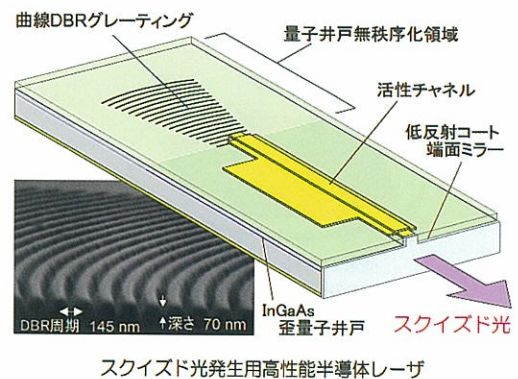
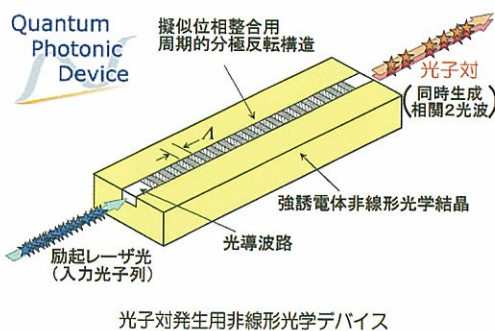
情報処理・通信の技術革新のため、レーザー光のフォトン(光子)としての特質を活用する量子暗号や量子計算などの未来技術への期待が高まっている。本テーマでは、導波型非線形光学デバイスと半導体モノリシック光集積回路の理論と技術を基礎として、新たな未来技術を切り開くべく量子光学機能をもつ各種のフォトニックデバイスの実現と応用の可能性を探求してきた。非線形光学効果を利用すればスクイズド光(光子間隔が規則的で雑音標準量子限界以下の光)の発生や相関光子対(生成時刻が同時で相関をもった2光波)の発生などの量子光学機能を実現できる。導波路構造で光強度密度を高めれば顕著な高効率化が可能のため、半導体レーザー励起で動作するデバイスの実現が期待できる。集積半導体レーザーは単独でスクイズド光発生、光子対発生などの機能を実現できる可能性があり、非線形光学デバイス励起光源としても利用できる。また両者の集積化により将来の実用的デバイスに発展させることが可能である。本テーマでは具体的デバイス実現の観点から理論解析、設計・作製技術の確立、デバイス試作と実験的検討を行うことで、各デバイスの実現と応用に向けての多くの可能性を見出した。

強誘電体LiNbO₃結晶に位相整合用周期分極反転構造と導波路構造を形成して各種量子機能非線形光学デバイスを試作した。周期分極反転構造作製技術や新規光導波路構造の適用により、試作デバイスにおいて世界トップレベルの規格化効率1400%/Wを達成した。量子雑音およびスクイズド比測定のための平衡検出測定系を構築した。これらの技術を基礎に導波型光子対発生デバ

イスの実現を検討した。量子論的特性解析により設計法を確立した。また、平行偏光型、直交偏光型の光子対発生デバイスを作製し、光子一致検出測定により相関光子対発生を実証した。平行偏光型においてはトップデータ効率を達成、これまで実現例がなく発展性の高い直交偏光型においてもその動作を達成できた。

半導体モノリシック光集積回路分野では、主に分布ブラッグ反射型(DBR)半導体レーザーの超高性能化と量子光学機能付与について研究を行った。InGaAs歪量子井リッジ構造活性チャネルと曲線DBRグレーティングで構成した高効率高コヒーレンス半導体レーザーを設計・試作し、改善を続け、量子効率74%、最高出力250mW、側モード抑圧比52dBなどの高性能を達成した。さらに量子光学機能実現の観点から最適設計を行うとともに、高性能化に有効な量子井選択的無秩序化による低損失受動導波路形成技術や極微精密周期構造作製技術を確立・導入して量子フォトニックレーザーを作製した。試作レーザーを直列インダクタ挿入により広帯域定電流駆動し、平衡検出測定系で量子雑音を評価することにより、標準量子限界以下の超低雑音特性を実証した。これはモノリシック半導体レーザーによる室温スクイズド光発生の初めての成功である。また、光子相関ピーム発生用ツイン半導体レーザーの試作と基礎的知見、テーパ型パワー増幅器を集積した波長可変高出力半導体レーザーなど非線形光学デバイス励起用半導体レーザーの設計・作製などの成果も得られた。

大阪大学教授1名、学内講師1名、特任助手3名





工学研究科精密科学・応用物理学専攻研究員 細川 陽一郎 (Yoichiro Hosokawa)

フェムト秒レーザーによる細胞非破壊加工

バイオテクノロジーの急速な進歩にともない、微小領域で単一細胞を操作する方法として、顕微鏡により集光したレーザーを利用する方法が注目されつつある。本プロジェクトでは、フェムト秒レーザーを顕微鏡に集光することにより発生する衝撃波を、単一細胞を操作する新しい方法として注目し、その基本技術開発と商品化に向けた装置の開発を行った。

フェムト秒レーザーを顕微鏡に入射し、ポリスチレンのマイクロビーズの挙動を観測し、顕微鏡下ではたらくショックウエーブの力について調べた結果、細胞に対してnN以上の力を細胞に作用させられることが示された。一般にレーザートラッピングによる力はpN程度であるが、本手法によりレーザートラッピングの千倍以上の力を細胞に作用させられることがわかった。我々はこの力を利用し、その細胞操作への優位性を示した。

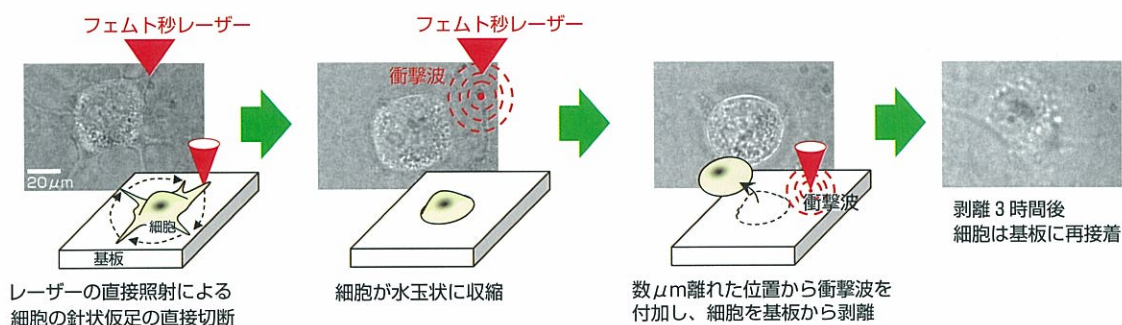
図に単一動物細胞を非破壊に操作した例を示す。単層培養した動物細胞(マウスNIH3T3細胞)の近傍の培養液にフェムト秒レーザーを集光し、そこで誘起される衝撃波により、任意の細胞を培養基板から単離することに成功した。単離した細胞はその活性を維持しており、3時間後には再び基板に接着した。この大きさの細胞を機械的なマニピュレーターを用いて操作することは熟練を要する極めて困難な作業である。また、同様の細胞操作をレーザー

トラッピングにより試みたが、その力は弱く基板から細胞を単離することはできなかった。このフェムト秒レーザーにより実現した細胞操作は、

- ・ランダムに分化した細胞集団から特定細胞の選別技術
- ・単一レベルでの細胞パターンニング技術

としての応用が期待されており、現在も研究開発を進めている。さらに、この研究を基盤とし、フェムト秒レーザーを顕微鏡に集光したときに誘起される現象が、結晶化を誘導することを見いだした。さらに光造形を用いて、フェムト秒レーザーと対物レンズをカップリングするための専用装置を作製した。これは顕微鏡を極限まで単純化し、最低限の電動制御部品を組み込んだものであり、高出力フェムト秒レーザーを簡単にカップリングするだけで細胞を加工できる装置の開発に成功した。この装置により、動物系の胞および植物細胞を従来の顕微鏡を用いた場合と同様に操作できることを示し、特許化に至った。

参考図書:増原宏・細川陽一郎「レーザーが拓くナノバイオ」(化学同人)





超高压電子顕微鏡センター特任教授 尾浦 憲治郎 (Kenjiro Oura)
(元工学研究科電子工学専攻教授)

ナノカーボン材料のエレクトロニクス・エネルギー応用

ナノカーボン材料、特にカーボンナノチューブ (CNT)は、特異な物性を有していることから、様々な分野への応用が期待されている。本プロジェクトでは、エレクトロニクスやエネルギー分野において、ナノカーボン材料を用いた高性能デバイスの実用化に着目し、基礎および応用研究を進めてきた。下記に得られた主な成果を紹介する。

高効率電子エミッターならびに超高感度ガスセンサーの開発

フィールドエミッションディスプレイを実用化するには、低電界で大電流が得られる電子エミッターの開発が不可欠である。そこで、CNT束のピラーを配列させることにより、 $1\text{V}/\mu\text{m}$ の超低閾値電界(電流密度: $10\text{mA}/\text{cm}^2$)で駆動する電子エミッターを作製した(図1)。CNT束のピラーを高さ(H)とピラー間隔(R)を最適化($R/H=2$)して配列することにより、高効率電子放出が可能となった。得られた閾値電界は、これまで報告された値の $1/2\sim 1/3$ であった。この超低閾値電界電子エミッターは、低消費電力フラットパネルディスプレイ、高輝度光源などの実用化に大きく貢献するものと期待される。

一方、大気環境の保全が重要な課題になるに伴い、ガス検知の高感度化が要求されている。そこで、単層カーボンナノチューブ(SWNT)薄膜を従来型センサー基板上に直接成長させたガスセンサーを開発した(図2)。室温で動作し、 NO_2 や Cl_2 ガスをppbレベルで高速に検知することが可能である。電気的ブレイクダウン

法により金属的SWNTを除去した結果、センサーの感度は一桁向上した。さらに、ガス濃度とセンサー応答の相関をラングミュアの吸着等温式による解析から見出し、これから NO_2 の検知限界は ~ 8 ppbと見積られた。このSWNT薄膜ガスセンサーは作製方法が簡単で実用可能性が高いことから、従来型センサーを凌駕するものと期待される。

単層カーボンナノチューブの成長制御と光学的特性評価

カーボンナノチューブ(CNT)のエレクトロニクス分野への応用において、半導体的特性をもった単層ナノチューブ(SWNT)がFETのチャンネルとして利用できることが知られており、注目を集めている。実用化のためには、SWNTの成長制御技術を確認することやSWNTの基礎物性を理解することが必要となる。そこで、アルコールを炭素源とした触媒CVD法において、Co-Fe混合触媒を用いることにより、SWNTの高収率成長技術を確認した。さらに、基板上的SWNTと孤立SWNTの光学特性を調べた結果、SiC基板上にSWNTを成長させると、Si面とC面成長でラマンスペクトルに差異が見られることからSWNTの光学特性が基板面極性に依存することを見出した。また、界面活性剤を用いてSWNTの孤立化と蛍光観測に成功し、界面活性剤の種類に応じた蛍光ピークのエネルギーシフトを確認した。これらの結果は、SWNTを用いたナノデバイスを作製する上で重要な知見になると考えている。

大阪大学教授3名、助手1名、京都工芸繊維大学教授1名

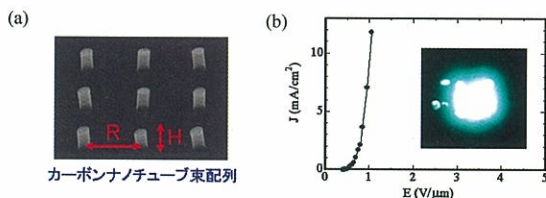


図1 高効率電子エミッター:(a)カーボンナノチューブ束配列のSEM写真、(b)カーボンナノチューブ束配列の電界電子放出特性(電界と電流密度の関係、挿入図:発光写真)

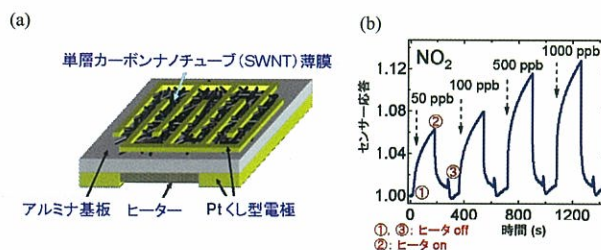


図2 超高感度ガスセンサー:(a)SWNT薄膜ガスセンサーの模式図、(b)SWNT薄膜ガスセンサーの NO_2 に対するセンサー応答

超高压電子顕微鏡センター特任教授 尾浦 憲治郎 (Kenjiro Oura)
(元工学研究科電子工学専攻教授)

ナノ構造炭素電極を用いた高性能電気化学デバイスの産学連携開発

本プロジェクトでは、炭素系材料のナノ構造制御に関する本学の独自技術を発展させるのと同時に、電気化学デバイスの実用化研究で実績のある三洋電機株式会社が連携することにより、新学問分野ならびに新産業分野の創出を目指して研究開発を進めてきた。電気化学デバイスの一つである電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor; EDLC) に着目し、従来EDLCの電極に使用されてきた活性炭に代わる新材料として、実効表面積が大きいカーボンナノチューブ (CNT) を採用した。ここでは、主な研究成果の中で、EDLC用電極に適したCNTの形態制御技術の一つとして、長尺かつ高密度のCNTを金属基板上に直接成長させる技術とその技術を用いて試作したEDLCについてご紹介する。

C₂H₂ガスを用いた熱CVD法によりTa基板上にCNTを直接成長させた。図1(a),(b)はFe (5nm)/Al (10nm)/Ta基板上に成長させたCNTの断面SEM写真である。長さ約80 μ mのCNTが基板に垂直方向に配向しており、その密度は約10¹⁰cm⁻²で

あった。基板とFe触媒の間にAlバッファ層を挟むと、Fe触媒のみの試料に比べ、触媒微粒子の径が小さく均一であり、Alバッファ層はFe微粒子の直径・密度制御に効果的であり、長尺・高密度CNTの成長を促進している重要な因子であることがわかった。次に、Ta基板上に作製した長尺・高密度CNTを電極として2枚対向させてEDLC (図1(c)) を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、活性炭電極を用いたEDLCと比較しても非常に安定なサイクル特性を示し、数千サイクル後も性能が低下しないことがわかった (図1(d))。また、このように、CNTの長尺・高密度化により、形態制御されていないCNT (例えば、短く、ランダムに成長したCNT) と比べて、格段に静電容量が増加することがわかった。しかしながら、試作したEDLCの静電容量は8 F/gであり、実用のためにはまだまだ低いものである。今後、CNT電極の表面処理や電解液の選択による浸透性の改善などにより性能が向上するものと考えている。

大阪大学教授1名、助教授1名、助手2名、三洋電機 (株) 1名

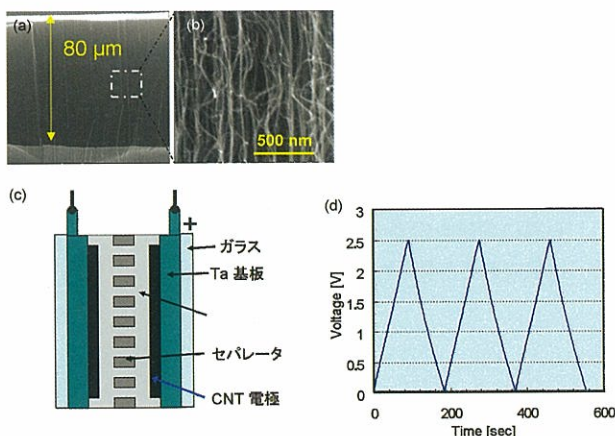


図1 CNT電極を用いたEDLC; (a) 長尺・高密度CNT電極のSEM写真、(b)(a)の拡大写真、(c)EDLCの模式図、(d)充放電特性

三洋電機株式会社

本共同研究テーマはナノテクノロジーを応用した最先端分野でした。大阪大学のカーボンナノチューブ作製技術および評価手法と当社の電気化学デバイス作製・評価技術の融合により、垂直配向した長尺カーボンナノチューブの金属基板上への作製と、それを応用した電気二重層キャパシタの基本特性確認という所期の目標が達成できました。また本プロジェクトへの参画により、研究やディスカッション、学会発表を通じて広く産学交流を行うことができました。今回得られた成果はさらに今後の研究開発に役立てたいと思います。尾浦憲治郎教授をはじめ、関係の皆様には厚く御礼申し上げます。



工学研究科電気電子情報工学専攻助手 本多 信一 (Shin-ichi Honda)

カーボンナノチューブを用いたFED向け電子放出材の開発

日本市場で開発した大型フラットパネルディスプレイ (FPD) が世界市場に躍進し、液晶、プラズマディスプレイ (PDP) はその中核デバイスとしてリードしてきた。しかし、その発光原理ゆえにブラウン管 (CRT) に比べると画質面に改善の余地があった。そこで、発光原理がCRTと同じであるフィールドエミッションディスプレイ (FED) が、動画を低消費電力で自然に再現できる唯一のFPDとして注目されている。FED実現の鍵を握る電子放出源としてはカーボンナノチューブ (CNT) (1991年に日本で発見) がその特徴的な構造 (直径がナノサイズ、直径に対する長さの比が大きい) ゆえに期待されているが、CNTの安定供給、大画面への安定成膜などの課題があり、未だ実用化には至っていない。しかし、成膜の課題についてはCNTの分散、配向技術を開発できれば、スクリーン印刷法及び塗布法などによる大画面への応用が期待でき、FEDテレビの実現の可能性が高まる。本プロジェクトはCNTを用いた電子放出源の開発を目的として結成され、安定成膜の課題に対してFRCの研究資源を活用することでFED電子放出材に適したCNTの開発を行った。

CNTをディスプレイ用の電子放出材として市場展開する為には、CNTを生産性良く (安く、早く、均一に) 2次元に成膜する技術の確立が必要である。そこで、本プロジェクトでは、CNTをペースト化してスクリーン印刷法で成膜化するプロセスを検討し、CNT膜の電界電子放出特性を評価した。ペースト化に当たってはCNTの分散が必要だが、化学的に安定なCNTは有機溶媒に溶解せず

分散は容易ではなかった。しかし、界面活性剤の選択、調合剤の選択、CNT混合プロセスの最適化により高分散を実現し、スクリーン印刷性に優れた長寿命ペーストの作製に成功した。具体的には、印刷性としてライン/スペース=200/200 μm を実現し、高精細画素ディスプレイの設計に耐え得るレベルを、また、寿命については3ヶ月以上を確保した。更に電界電子放出特性を損なわずに「カソード電極に対するCNTペーストの密着性」を確保する為の接着剤を探索した結果、CNT膜の耐久性が向上して製造上の歩留まりが向上すると共に電界電子放出中の異常放電の抑制に成功した。スクリーン印刷後、電界電子放出特性を向上させる為にCNT膜の表面に施す活性化処理の検討も行った。活性化により電界電子放出効率は顕著に改善され、発光均一性、消費電力何れも目標値を大きくクリアすると共に、電界電子放出特性の寿命も大幅に改善された。図1にスクリーン印刷法で作製されたCNT膜の電界電子放出特性 ((a) 電界と電流密度の関係、(b) 発光写真) を示す。図1(a)より、閾値電界 (1mA/cm²の電流密度を得る為に必要な電界) として1.1V (一般的には2~3V以下であれば優秀) という良好な値を達成した。図1(b)より、CNTペーストの印刷パターン通りに均一に発光する事が確認された。本研究結果における電界電子放出特性の閾値電界の低さと発光の均一性からCNT・FEDのポテンシャルの高さが証明された。

大阪大学教授2名、講師1名、助手1名、
三菱商事 (株) 3名、本荘ケミカル (株) 2名

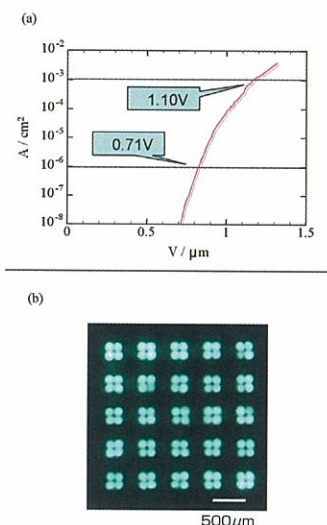


図1 スクリーン印刷法で作製されたCNT膜の電界電子放出特性; (a)電界と電流密度の関係、(b)発光特性

三菱商事株式会社

先生方からのサポートの元、町田講師を中心とした日々の研究開発の結果、CNTペーストの電子放出材としてのポテンシャルの高さを証明する事が出来、又、デバイスメーカーからも高い評価を得る事が出来た事は、弊社にとっても大きな成果であると考えております。



工学研究科応用化学専攻教授 小松 満男 (Mitsuo Komatsu)

ナノカーボンの新規合成法の開発と高度機能化

フラーレン(C₆₀)やカーボンナノチューブ(CNT)などのナノカーボン類は優れた化学的・物理的性質が期待され、電子ナノデバイスや太陽電池などから新薬に至るまで幅広い分野にわたって応用できる高機能性材料として注目を集めている。その材料に向けての機能化の研究はもとより、最も重要な基盤技術の一つとして大量生産法の確立も急務である。そこで、申請者らがこれまでに培った化学力を連携して、CNTの化石燃料を用いたCVD法による合成法の開発、および光電変換素子などへの応用を考慮に入れたC₆₀の高次配列制御とヘテロナノカーボン類の創製とその応用に関する基盤的研究を進めた。

CVD法によるナノチューブ合成についてはたて型の電気炉を用いる装置を設計し、天然に採掘されるアスファルトから溶媒分別によって得られるアスファルテン(ベンゼン可溶分)とマルテン(ペンタン可溶分)、ならびに石炭粉末を原料とした場合についてCNT合成に関する検討を進めた。原料によって適切な条件は異なるが、フェロセン触媒存在下、1100-1200℃においてナノチューブの生成が見られた。生成の確認は炭素生成物の燃焼実験とSEM観察により行った。鉄を含む炭素生成物からナノチューブのみを得るための精製についても検討を行い、硝酸および塩酸を用いた処理や溶剤中での超音波処理と遠心分離処理によりある程度達成することができた(図1)。

一方、C₆₀を規則的に一次元的配列させれば不規則な集合体と比べ、より一層の機能性の向上が期待できる。そこで、均一な八面体構造をもつ無機多孔体であるMCM-41へのC₆₀の取り込み

を検討した。C₆₀をまずトルエンに溶解させ、MCM-41を加えた後に濃縮し、ついでC₆₀が溶解しにくい溶媒に順次変えて同様の操作を行った。熱分析、色相測定、UVスペクトル、粉末X線解析および電子顕微鏡観察の結果、C₆₀が細孔内に内包されていることが明らかになった。また、アザフラーレンを合成するために、フラーレンのアジリジン化を検討し、クロラミン-Tを窒素源とし、相間移動触媒を添加することにより、簡便なアジリジン化法を見出した。この窒素ユニットを導入したフラーレンは、アザフラーレンへ誘導することができた(図2)。

さらに、C₆₀を規則的に集積させるために、自己組織化を促すフラーレン化合物の分子設計を行った。C₆₀にカルボン酸基を導入し、アミンと塩形成させることにより簡便に40種以上の超分子構造を作成することに成功した。これらフラーレン物質を用いて光物性を測定し、スクリーニングを行った。これによりC₆₀の電子状態が大きく反映される可視光領域に大きな変化が現れた(図3)。すなわちこの手法により、容易にC₆₀の電荷相分離状態を大きくすることが可能であると示唆された。したがってこの手法を用いることにより、効率的な人工光合成システムなどへの応用が期待できる。

以上のように、ナノカーボンの新しい合成法およびフラーレンの高度配列化を目標にかかげ、計画していた研究内容をおおむね達成できた。しかし、現時点ではそれぞれの研究分野の基礎的な知見を明らかにした段階であり、今後これらの実用化、応用に向けてさらに検討を深める必要がある。

教授1名、助教授1名、講師1名、助手1名

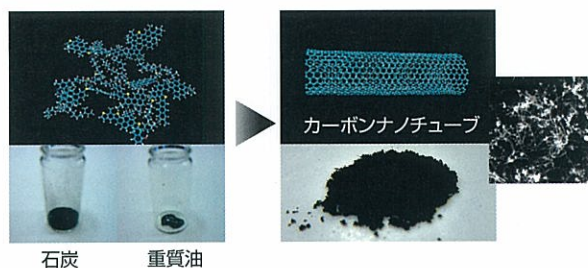


図1 重質炭化水素からのCNT製造

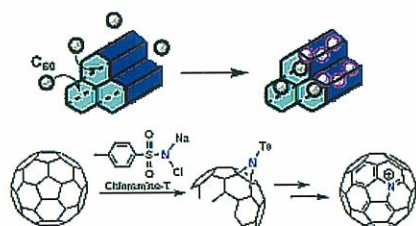


図2 C₆₀MCM-41への内包とアザフラーレンの新合成法

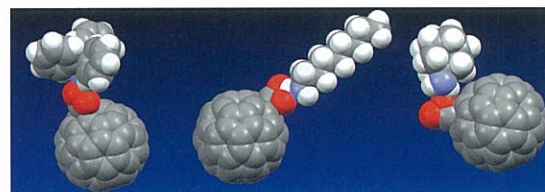


図3 フラーレン超分子

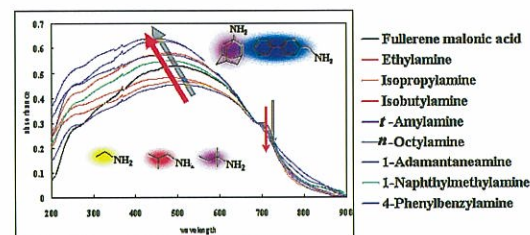


図4 フラーレン超分子の紫外可視スペクトル

e-mail:komatsu@chem.eng.osaka-u.ac.jp [contact us](#)



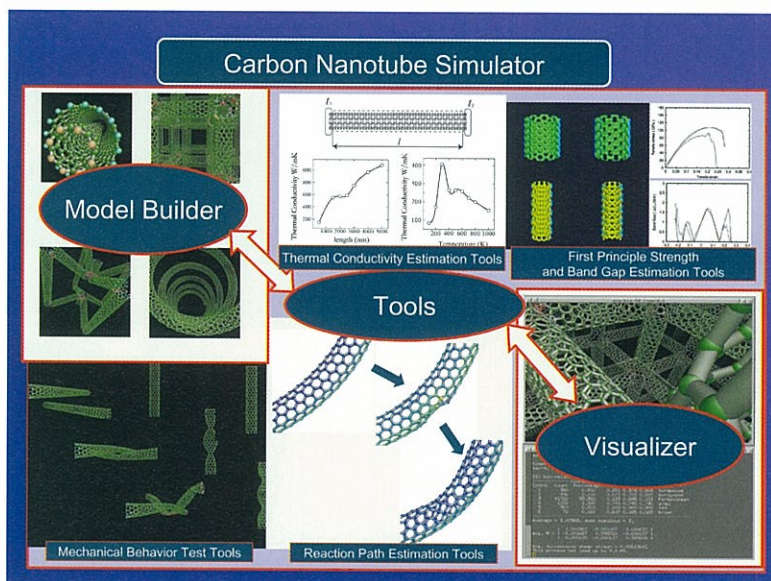
原子分子イオン制御理工学センター助教授 尾方 成信 (Shigenobu Ogata)

カーボンナノチューブによる高度に特性を制御されたナノ構造体の創出

カーボンナノチューブはその発見以来、生成やマニピュレートする技術の革新が目覚ましい。加えて、理論的にも機械的特性、熱的特性、電気的特性など基本物性に関する多くの研究がなされている。しかしながら、カーボンナノチューブを組み合わせることによる高機能ナノ構造物の創製に関しては、興味もたれているにもかかわらず、研究はまだまだ実現に向けての初期的な段階であり、今後の発展・展開が期待されるフィールドである。今後の研究において特に必要とされているのが、カーボンナノチューブ単体の物性の予測的評価に加えて、構造物を構築した場合の機能を予測するモデリング手法の構築と、任意の構造物を構築するために必要なカーボンナノチューブの加工に関する理論的裏づけである。そこで、本研究ではこれらナノ構造物創製のための実験的研究を強くサポートするために、カーボンナノチューブの各基本物性の予測的評価はもとより、塑性加工特性の評価、カーボンナノチューブ組み合わせ構造物としたときの機能を予測評価することのできるシミュレーターを開発することを第一の目的とした。さらには、それを用いて目的の機能を実現するための構造を提案することを目指した。

図に示すように、本研究で開発したシミュレーターはカーボンナノチューブ構造物のモデルを組み立てるためのモデルビルダー、各種物性評価のための評価エンジン群、そして結果を表示するためのビジュアライザーにより構成されている。評価エンジン群には①第一原理分子動力学計算による理想強度評価エンジン、②古典分子動力学計算による構造体の動力学特性評価エンジン、③電子状態計算による電気伝導特性評価エンジン、④古典分子動力学計算による熱伝導特性評価エンジン、⑤反応経路評価手法を用いた化学反応特性・塑性加工特性評価エンジンがある。本研究ではこのシミュレーターを用いて、まずカーボンナノチューブの理想強度、ひずみ負荷時の電気伝導特性、熱伝導特性の環境温度・長さ・欠陥密度依存性を評価し、カーボンナノチューブの基本物性を明らかにした。次に、カーボンナノチューブの塑性曲げ加工のプロセスと必要条件を、反応経路探索手法を用いてエネルギー論的に明らかにした。そして、負のボアソン比を発現するような構造物を提案し、その機能を確認した。

大阪大学助教授1名





工学研究科フロンティア研究機構特任教授
大阪府立大学大学院工学研究科教授 中山 喜萬 (Yoshikazu Nakayama)

カーボンナノチューブのナノ工学に関する研究

カーボンナノチューブ(CNT)はそのサイズと構造の特異さにより、電気的にも機械的にも従来に無い優れた性質をもち、ナノサイズの電子デバイスや電子機械デバイス用素材として注目されている。我々は、ナノチューブのナノエンジニアリングに関する研究を進め、走査型プローブ顕微鏡で使われる探針やナノピンセットを創出し、プローブ顕微鏡の高解像度化と高機能化に寄与してきた。本プロジェクトではさらに高度なナノエンジニアリングを構築し、ナノチューブをビルディングブロックとしたナノデバイス創出への道を拓くことを目的としている。

2003年度(初年度)から2004年度中盤において、透過型電子顕微鏡によるリアルタイムの観察が可能なナノマニピュレータユニット(スーパーナノファクトリ)の構築および、スーパーナノファクトリにて使用するためのCNTカートリッジの開発に成功した(図1)。これらを用いて、2004年度中盤よりCNTの通電昇華、塑性変形の実験を始めた。

下図に示すように真っ直ぐなCNTをナノマニピュレータによって湾曲させ、通電により6員環で構成されたCNTに人工的に5、7員環を導入し、CNTの曲げ塑性変形に成功した(図2)。この塑性変形を引き起こす電流密度が、CNTが昇華するのに必要な値の数十分の1程度と非常に小さいこと、CNTの直径に依存していることを明らかにした。この現象の詳細な機構については計算機シミュレーションにより検討した。

さらに、曲げ塑性変形したCNTに対してCNTが昇華する電流

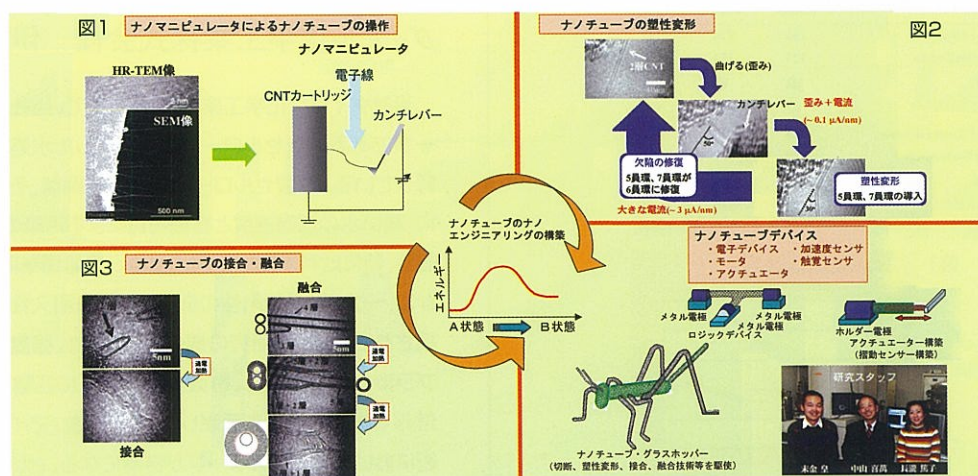
密度に近い電流を流すことにより、元の直線に戻ることを発見した。これは、塑性変形時に導入された5、7員環が6員環へと変化したことを示す。つまり、CNTが昇華する温度に近い熱エネルギーを与えることでCNT内の炭素原子が動き出し、最も安定な6員環構造に再配列しトポロジカルな欠陥が修復されることを意味している。この現象の普遍性については、5、7員環を構成要素とするコイル状CNTが直線に戻ることを確認し実証した。

通電加熱により炭素原子が動き出すことを利用して、CNTの結晶学的な接合および融合にも成功した(図3)。CNTの接合では、2本のCNTの先端を付き合わせ、CNTの昇華が始まる程度の電流を流したとき、CNT先端部分の部分的な結合が始まり、最終的に接合が完了した。このとき、接合の完了時に形成されている湾曲部分は、やがて修復されて直線状へと変化した。

CNTの融合では、4層と3層CNTを沿わせて通電した。電流の増加に伴い4層と3層のCNTは、2本の2層CNTを5層CNTで包み込む構造になり、最終的には、1本の1層CNTが9層CNTに内包される構造へと変化した。また、通電による昇温過程を制御することにより、CNT表面に付着している非晶質カーボンを原料としてCNT層を形成しうることを見出した。

これらの成果は、ナノテクノロジーを支えるためのキーテクノロジーとして下図に示すようなナノデバイスの実現へと繋がっていくものと期待している。

大阪大学特任教授1名、特任助手2名、大阪府立大学教授1名、助教授1名





柳田祥三

先端科学イノベーションセンターアドバイザー部門教授 柳田 祥三 (Shozo Yanagida)
 ダイセル化学工業株式会社研開発企画部コーポレート開発センター 伊藤 久義 (Hisayoshi Ito)

複合微細多孔質材料の開発

【マイクロ波合成技術】

マイクロ波合成は、特に近年、地球環境に優しいグリーンケミストリーのの一つとして注目され始めている。周波数0.3~30GHzの電磁波を指すが、主に家庭用電子レンジなどで使われる2.45GHzが用いられる。家庭用電子レンジにおいては、加熱の対象が水に置かれているが、誘電体であれば例外なくマイクロ波による加熱は可能であり、一般的には誘電率が高いほど加熱の速度は大きくなる。表1に代表的な溶媒のマイクロ波加熱による昇温挙動を示す。DMSO (ジメチルスルホキシド)、nMP (1-メチル-2-ピロリドン) などの極性有機溶媒はいずれも、水よりもマイクロ波による加熱効率が良い。

【本研究の目的及び課題】

昨今、膜分離法を利用した水の浄化技術が様々な局面で用いられるようになってきた。水処理に用いられる膜の中でも、中空状の膜(中空糸)を用いた膜分離法はその処理能力の大きさと取り扱いの簡便さから近年に急速に需要が高まっている。さらに、柔軟性、強度の面から、中空糸を構成する素材としては、ポリマーが用いられることが多い。中空糸を含め、水処理に用いられる膜に対する要求性能の一つとして、高い親水性と耐薬品性の兼備が上げられるが、有機系(ポリマー)をベースにした膜の場合、これら性能を同時に満たすことは極めて困難である。そこで、本研究においては、耐溶剤性に優れたポリマー素材であるPES(ポリエーテルスルホン)に親水性に優れた無機材料を複合化させることにより、双方の性状を兼備した複合膜を得ることを目的とした。ポリマー素材の中空糸の一般的な製造法である湿式相転換法による多孔膜化が容易に行える系を得ること

も目的の一つであり、その点から、特に無機化合物とポリマーの間に化学的なインターアクションを持たせるような細工をすることなく、ポリマードープ中で無機粒子を直接合成し、分散性を確保した上で、さらにドープの高粘性などを利用して粒子の懸濁安定性を確保することを目標とした。一般的に金属酸化物の微粒子は、前駆体となる金属塩の加水分解による水酸化物の生成と、その水酸化物の脱水、縮合による酸化物の生成が利用される。一般的にメンブレン膜用の原料に用いられる樹脂は、水の共存下では溶媒への溶解度が下がるため、極少量の水分で効率的に酸化亜鉛粒子を得る必要がある。

【本研究の成果】

・DMSOを始めとする極性有機溶媒中で、PESの溶解を阻害しない水分濃度において金属酸化物(特に酸化亜鉛、酸化チタン)の微粒子を合成する条件を見出し、メンブレン中空糸用ドープと金属酸化物粒子の複合体の形成に成功した。

・マイクロ波を用いることにより、迅速に反応が行える、また条件によってはより微細な粒子が得られるなどの利点があることを確認した。加えて、極性溶媒+ポリマー存在化+マイクロ波使用、の組合せにおいて、特異的に超微粒子(10nm以下)酸化チタンを合成できる可能性を見出した。

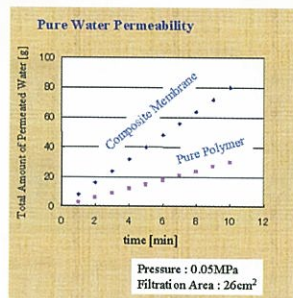
図1に酸化亜鉛を複合したPES多孔膜及びPES単独からなる多孔膜の、PWP(純水透過速度)を示す。酸化亜鉛との複合化により、親水性が高まってPWPが上昇していることが分かる。

大阪大学教授1名、助教授1名、ポスドク2名、ダイセル化学工業(株)1名

表1

	Temperature [°C]		B.P. [°C]
	30sec	60sec	
Ethylene Glycol	134	176	197
Dimethylsulfoxide	127	163	189
Ethanol	81	85	78
Water	62	104	100
1-Methyl-2-pyrrolidone	143	196	202
Dimethylformamide	139	151	153
Toluene	32	34	111
Hexane	20	23	68

図1



ダイセル化学工業株式会社 伊藤 久義

当社ダイセル化学工業では、主として、当社の主力製品の一つである酢酸セルロースを素材にした水処理膜の開発を行っている。酢酸セルロース系の分離膜は、その親水性ゆえに、高い水の透過速度と有機物質による汚染のされにくさを有し、特に飲料水向けの河川水などの処理を得意とする。しかし、一方で、耐溶剤性の低さなどから耐久性に劣る面も指摘されてきた。本研究の成果は、耐久性、強度に優れたエンブラ素材をベースに、酢酸セルロースに匹敵する親水性を付与できる可能性を示唆しており、今後、マイクロ波照射技術においてスケールアップが容易になる、という条件はあるものの、実用化に向けての期待は大きい。



工学研究科応用化学専攻講師 安倍 学 (Manabu Abe)

新しい結合様式の創製と新規分子構造の構築

DNAに代表される分子・物質の機能発現には、その三次元的な構造官能基の空間的配置が極めて重要である。分子の構造は構成原子の空間的配置で決定されるので、化学結合の方向性(結合様式)が分子・物質の機能発現の源と言っても過言ではない。現代社会では、高性能を有する物質・材料が多く開発され、我々人類の営みを豊かにしている。しかしながら、人類は現在エネルギー枯渇の問題に直面しており、画期的な省エネルギー材料の開発が急務である。新しい材料の開発には、break-through 的な発見が必要であるので、本研究では、物質の機能発現と密接に関わる原子・官能基の空間的配置を制御する新規結合様式・ π 結合のみでつながれた炭素-炭素結合の開発を行い、それに基づく新しい分子構造の構築とその機能に関する基礎研究を精力的に実施した。本研究は、人類が現在直面しているエネルギー問題の解決・改善に貢献する可能性が大きい。

化学者が共有結合と呼ぶのは、各原子間の結合軸方向に軌道の広がりを持つ σ 結合と垂直方向にその広がりを持つ π 結合であり、 σ 結合の方が π 結合よりも安定で強い。炭素-炭素結合がひとつの結合で結ばれる場合、 σ 結合のみで結合している分子は

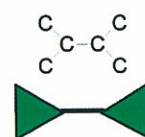
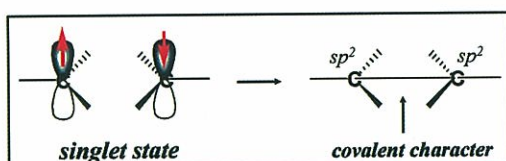
無限大に存在するが、 π 結合のみで炭素と炭素が結ばれ安定な物質として得られている報告例はない。不飽和化合物(たとえばエチレン、アセチレン)は π 結合を有しているが、それは強固な σ 結合により各炭素間が結びつけられて初めて成立している。すなわち、 π 結合はすでに σ 結合が成り立っている場合にのみ存在する。以上は、現在の化学者の常識である。これまでに知られていない結合様式を創出することができれば、分子・物質の三次元的構造のみならず電子状態を変化させることができ、材料化学における新しい分野の構築と人類の豊かな営みに対し大きく貢献できる。 π 結合のみで構築される分子は、HOMO-LUMO のバンドギャップが小さいと予想され、これまでにない高い電気伝導度を示す(省エネルギー化をもたらす)材料の創出が期待される。そのような分子・物質を創成するためには一重項を基底状態に有するジラジカル種が必要となるが、代表者らは単離可能な開核系一重項分子の設計・合成を行い、その化学的性質(材料物性の調査のみならず、環境への影響も視野に入れる)を精査した。

大阪大学講師1名、企業5名

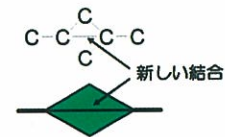
新規結合様式の開発



新しい分子構造を構築+機能性新物質の創製



従来の分子の形



本研究で見出した分子の形



工学研究科応用化学専攻講師 国安 均 (Hitoshi Kuniyasu)

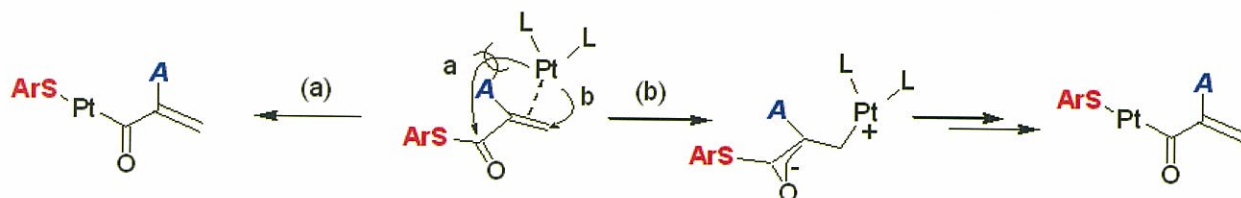
ナノキラル分子触媒を用いる新規不斉合成反応の開発

炭素元素と酸素元素との間に二重結合を有する官能基は、カルボニル基と呼ばれ、自然界の多数の物質中に含まれる非常にポピュラーな官能基である。このカルボニル基を化学反応の手がかりとして、或いはカルボニル基自身を反応場として、数多くの物質変換反応が引き起こされている。本研究では、このカルボニル基と遷移金属錯体との協同作用を活用した、新反応・新反応原理について種々検討した結果、以下に示すような非常に興味深い結果を得ることができた。

カルボニル基に隣接する部位に炭素-炭素二重結合を有する化合物は α 、 β -不飽和カルボニル化合物と総称される。 α 、 β -不飽和カルボニル化合物は、すぐれた電子受容体として働くことが古くより知られ、カルボニル炭素と β -炭素の2箇所が反応点となる。例えば、 α 、 β -不飽和ケトンと Nu^- (求核試薬)との反応では、1,2-付加(カルボニル基への攻撃)と1,4-付加(β -炭素への攻撃:マイケル付加とも呼ばれる)の2通りの反応ルートがある。一方、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物として酸ハライド、求核試薬として低原子価遷移金属を用いる場合、炭素-ハロゲン結合が金属により開裂し金属に付加することが良く知られている。しかし、そのメカニズムについては反応がほとんどの場合、劇的に進行することもあり十分には理解されていない。

本研究では、ハロゲン元素の代わりに硫黄元素を有する反応基質であるチオエステルを用いて研究することにより α 、 β -酸ハライド誘導体と低原子価遷移金属錯体との反応に於ける非常に基礎的な情報が得られることを見出した。すなわち、図示したチオエステルの SAr として、 $\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me}-p$ と $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p$ とを使い分けることで、チオエステルの α -炭素上の置換基の存在により、 π -配位錯体からの酸化的付加が速度論的に大きく抑制される場合と、逆に促進される場合の2つの反応系が存在することが明らかとなった。このことは、 α 、 β -不飽和チオエステルと $\text{Pt}(0)$ 価錯体との反応に於いて、 π -錯体の生成の後、カルボニル炭素への攻撃と β -炭素への攻撃の2通りの反応経路が存在すると考えることで実験事実を明快に説明することができる。これは、アリルハライド系の低原子価遷移金属による酸化的付加には、 π -配位錯体の生成の後、金属と切断される炭素-ハロゲン結合とが直接相互作用する場合(シン型酸化的付加)と末端炭素に $\text{S}_{\text{N}}2'$ 型で反応する場合(アンチ型酸化的付加)の2つの反応経路が存在することに対応している。つまり、C-S結合のマイルドな反応性を活用することにより、極めて基本的な反応である、 α 、 β -不飽和酸ハライド誘導体と低原子価遷移金属との反応性が理解可能となった。

大阪大学講師1名





先端科学イノベーションセンター教授 町田 憲一 (Kenichi Machida)

ナノ形態制御材料の表面機能研究と応用

通常、不均一系触媒には、触媒活性点となる酸化物または金属微粒子を比表面積の高い担体に担持した材料が用いられ、特に、金属微粒子の場合では、担持した金属のナノスケール化により、金属表面に多数の欠陥構造が導入されることで、優れた触媒活性と反応選択性が発現することが知られている。また、担持された金属と金属酸化物担体との相互作用（金属-担体相互作用）から、進行する触媒反応は更に多様なものとなり、担持する金属微粒子のサイズをナノスケール化するとともに、担体として用いる金属酸化物等の形態も併せてナノレベルで設計・制御することで、高次に機能化された高性能固体触媒を創製することが可能となる。一方、水素吸蔵合金は、温和な条件下で多量の水素を可逆的に吸蔵放出可能であり、水素吸蔵合金中に吸蔵された水素は格子中に原子状で存在することから、水素吸蔵合金を触媒とするオレフィン、ジエン等の有機分子や一酸化炭素への水素添加反応が研究されている。本研究では、これらの知見をもとに、活性な原子状の水素を定常的に供給可能な水素透過膜に、上記で設計・開発した触媒を担持した反応器を試作し、水素貯蔵媒体としても注目されるアンモニアの合成をモデルとし、この反応に対してナノ形態制御触媒表面及び担体-担持金属間界面の物理的・化学的物性を理解すること、さらには、水素透過膜を原子状水素供給源とした膜反応器におけるアンモニア生成に関する機構解明について研究を行った。

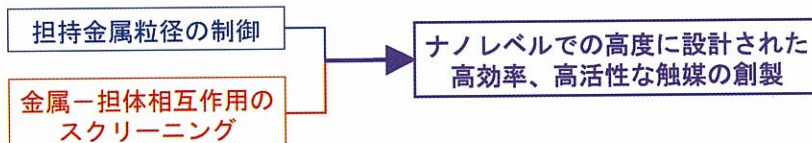
ゾルゲル法により作製したRu/MgO系触媒を塗布した水素透過膜アンモニア合成反応器において、300℃での反応で1000

mmol/g・hを超える高い活性が見出され、同触媒を用いて通常の流通式での反応を各温度で行ったところ、いずれの温度でも膜反応器の活性が優れていることを確認した。また、上記の膜反応器におけるアンモニア生成速度に対する活性化エネルギーは、通常の流通式触媒反応のそれと比較して低くなり、本膜反応器が低温でのアンモニア合成に有効であることがわかった。さらに、本膜反応器では、アンモニアの生成に対する窒素、水素、アンモニア分圧の反応次数は、通常の触媒とは異なり各種ガスで正となり、高圧でのアンモニア合成の可能であることを確認した。

ゾルゲル法または共沈法により作製したRu/MgO系触媒において、担持ルテニウム金属の粒子サイズおよび担持形態のアンモニア生成活性に対する効果を水素パルス吸着およびTEMによる直接観察から評価した。その結果、特に後者の触媒（共沈法）において担体の高比表面積化、かつ、電子供与性等の機能の付与により、当初の目的どおり金属-担体相互作用を発現させることで、高活性なアンモニア合成触媒が得られていることを確認できた。また、この触媒を水素透過膜に塗布した反応器においては、触媒特性の向上および触媒塗布法の改良により、良好なアンモニア生成活性が得られ、本膜反応器において供給される原子状水素により、従来のRu系触媒において問題であった水素被毒を効果的に抑制することができた。

大阪大学教授2名、助手1名、学生2名、(株)本田技術研究所4名

・ 担持金属粒子の形態





工学研究科応用化学専攻助手 森 直 (Tadashi Mori)

アシンメトリーの創り出す新科学

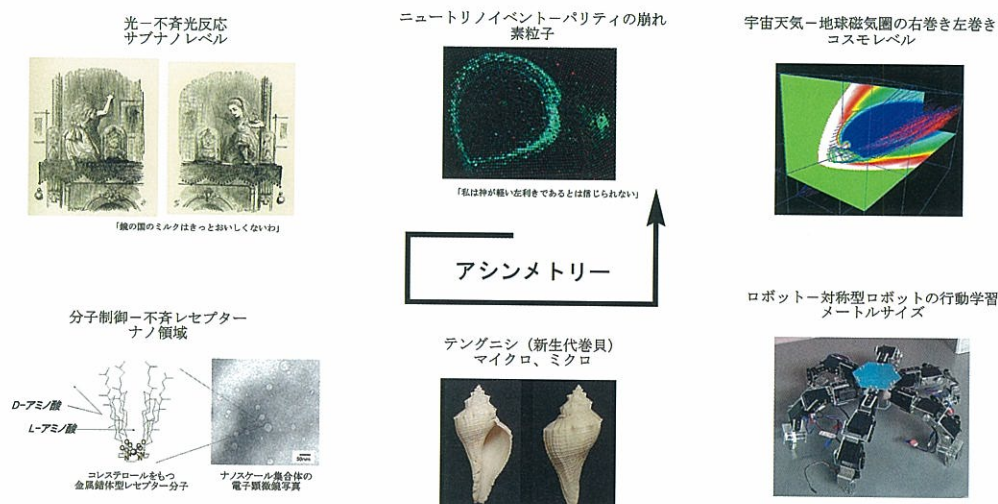
若者たちの理科離れが叫ばれる一方、世の中が研究者に求める研究の成果、期待は多岐にわたり増大している。申請者グループの抱く共通の問題点は、科学があまりにも細分化しすぎており、一般の人々だけではなく、専門の異なる研究者にとっても多分野の研究がわかり辛くなりすぎているところにある。求められるのは細分化された科学の再融合であり、それにとまなう新分野の創成である。異なる分野の研究者による相互の連携、理解によって、新しい視点が生まれ、これまでのどの分野にも属さない新分野が創生されることが期待できる。したがって、ここでもう一度、細切れになってしまった各分野をマクロな視点から再融合すべきではないだろうか。

本プロジェクトでは、不斉合成を一步進めて科学における非対称性(アシンメトリー)を旗印に様々な分野の若手研究者が連携しながら研究を進め、身近にあるアシンメトリーをその現象論から応用まで、サブナノレベルからコスモスケールまでに展開し、われわれの生活に及ぼす非対称性の重要性を再認識したいと考えた。本プロジェクトでは大きく分けて4つのテーマでそれぞれ「科学におけるアシンメトリー」について考え、「自然界における弱い力と非対称性」の原理を解明し応用することが共通の目的となっており、現在いずれの分野でも興味をもたれ科学的にも重要な意味を持つと考えられる。一般に異なる分野間での連携は最近多くなってきているが、本プロジェクトにおける大きな特色は、個々の連携を行うため多分野合同の電子メール会議等を通して相互内容の理解と融合を目指し、大きな分野をまたがる世界でも初めての試みで

あった。他の多くの従来型のテーマとは異なるのはそのようなテーマ間の個別の連携ではなく融合であり、本当の意味での「フロンティア」に位置すると考えられる。このようなプロジェクトでは、短期的な成果ではなく、多分野かつ長期的にわたった連携を通じ、相互認識、科学の人間社会における役割等を巨視的に見直し、ひいては科学全般の基礎的な力を増強することが目的となる。特に注目していただきたいのは、宇宙工学から化学、ロボット工学までの分野の幅広さと、プロジェクト参加者の若さ(全員30歳強)である。この若いパワーにより今までの慣例にとられない魅力のあるサイエンスを作り上げたいと研究を開始した。

われわれの志すプロジェクトは萌芽的で今までにないコンセプトを含み、既存の制度上、研究上のしがらみや不自由さをできる限りなくして新しい科学を生み出そうと試みるためのものであった。結果的にはこのような試みは最近の日本での研究環境全体の抱える問題に直面し(すなわち即物的成果、一般受けできるアウトプット重視の研究)中途サポートの停止となったが、今後このような革新的なプロジェクトが提案された場合、長期的な視野にたつてサポートする体制を少しずつ整えていくことがフロンティア研究機構としての役割を明確にすることのみならず、長期的な視野に立つ諮問機関とたる本研究機関の役割であると考えている。

大阪大学助手1名、千葉大学助手1名、福井大学助教授1名、
大阪市立大学講師1名、富山医科薬科大学助手1名、島根大学助手1名





工学研究科電気電子情報工学専攻助手 森藤 正人 (Masato Morifuji)

波束描像に基づいた電子物性の理論的研究

微細加工技術の進歩に伴い、半導体素子のサイズは急速に減少しつつある。微小な素子の動作を理解しエレクトロニクスをさらに発展させるためには、量子力学的効果を正しく取り入れて電子の挙動を記述することが必要となる。

本課題では、この問題に対して、電子は単純な波や粒子ではなく波束として記述されるべきであるとの立場に基づいて、波束を用いて様々な物理現象を記述するための理論的枠組みを構成することを目指した。実際に、電場のもとでの半導体の電子状態が波束で表わされること、それに伴い離散準位が形成されることは、近年の研究ですでに知られている。しかしそれが半導体素子の特性にどのような影響を及ぼすかについての詳細な研究はなされてはいなかった。

まず、ポテンシャル中で電子の波束状態が形成されるメカニズムを解明することを行った。磁場中での電子を例に取り、電子波の運動をファインマンの経路積分法に基づいて記述し、さらに、運動する状態を時間にそって重ねあわせることで、静磁場中の固有状態(ランダウ状態と呼ばれる一種の波束状態)が形成される過程を記述する表式を導出することに成功した。この結果から、自己干渉性(コヒーレンス)が波束状態の形成の起源であるという知見を得た。電子の運動に対するコヒーレンスの効果は従来見過ごされていたもので、ナノ構造中の電子の挙動やごく短い時間での現象を理解する上で重要になる。

次に、この効果を半導体素子の動作と関係の深い、電場中の電子状態の問題へ適用した。静電場中ではブロッホ電子の波数ベクトルが時間とともに変化するので、重ね合わせの効果により様々な波数のブロッホ状態が干渉し合う。この場合においても、電子の自己干渉効果を取り入れることで、電磁場中の電子を表わす波動関数が、広がった波の状態から徐々に波束へと変化する過程を、時間を追って記述することができた。

さらには、コヒーレンスの効果を考慮して輸送現象を記述するための理論の構築を行った。まず、波束状態をもとにして光学フォノン散乱の散乱確率を求め、それを用いてモンテカルロシミュレーションを行い実空間での電子の運動を追いかけることで、電子の平均速度を求めた。その結果、(ブロッホ状態に基づいた)従来の理論に比べて、高電場中では電子の速度が小さくなることが解った。これは、従来の理論では、フォノンのエネルギーに相当するところにフォノン放出のしきい値が生じるのに対して、波束の運動に基づいた理論では、しきい値より低いエネルギーを持つ電子でもフォノンの放出が可能になり、電子の散乱確率が異なったものとなるためである。このように、電子の自己干渉効果に伴う波束の形成ということを考慮に入れると、電子の挙動に変化が現れるのである。

本研究により、これまで見過ごされて来た電子波のコヒーレンスの効果が、微細な素子の特性に影響をおよぼすことが示された。

大阪大学助手1名

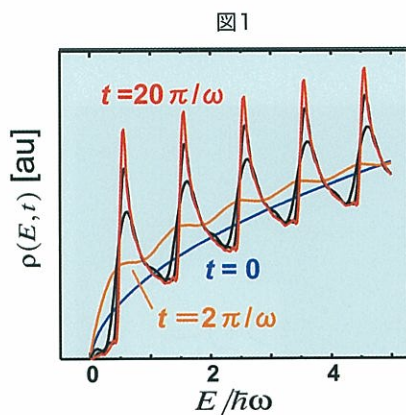


図1 静磁場中での波束状態の形成過程(状態密度)を示す。

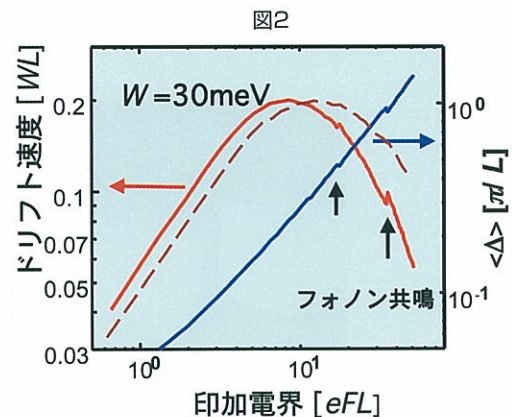


図2 波束を用いて計算した電子の平均速度(実線)と従来の理論の結果(破線)。右目盛りには、平均自由長を示す。