

AIST

Today

2001.5 -1

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Vo .1 No.3



新世紀 輝く君の 好奇心!

— 科学技術週間 —

- 独立行政法人初の認定TLO (技術移転機関)
- 研究最新情報から
- 文部科学大臣賞等受賞
- 科学技術週間 特別公開



独立行政法人産業技術総合研究所

C O N T E N T S

●独立行政法人初の認定TLO(技術移転機関)

—「産総研イノベーションズ」について—

産総研イノベーションズ代表 石丸 公生 3

●研究最新情報

液体ヘリウムを必要としないジョセフソン電圧標準素子の開発 5

エレクトロニクス研究部門

人間機能モデルを備えた日常生活空間型コンピュータ 8

デジタルヒューマン研究ラボ

フォトンモードでのフルカラー書き換え記録を可能にする液晶材料 12

物質プロセス研究部門

天然型を越えた高機能化分子素材:その名はマキシザイム 16

ジーンディスカバリー研究センター

高温廃熱用熱電変換酸化物 21

生活環境系特別研究体

GaAs/AlAs超格子認証標準物質(NIMC CRM 5201-a) 25

計測標準研究部門

セラミックス多孔体の構造用材料としての新しい展開 28

シナジーマテリアル研究センター

強相関オプトエレクトロニクス 32

強相関電子技術研究センター、東京大学

●受賞

文部科学大臣賞・日本産業技術大賞 36

●科学技術週間 特別公開 2001.4.16～20 39

表紙写真

科学技術週間に招待された三宅高校生 -2001.4.17-



独立行政法人初の認定TLO（技術移転機関） 「産総研イノベーションズ」について



産総研イノベーションズ 代表
石丸 公生

1. はじめに

独立行政法人産業技術総合研究所(以下、産総研と略す。)における研究開発等の成果を、特許等の知的財産権として戦略的に取得し、広く積極的に技術移転するため、本年4月に、(財)日本産業技術振興協会内に「産総研イノベーションズ」が設立され、国研の技術移転機関として、初めて、TLOの認定を取得した。

以下、新しく誕生した「産総研イノベーションズ」の概要を紹介したい。

2. 産総研イノベーションズの組織

産総研イノベーションズの要員は、産業界への技術移転を促進するため、民間企業出身者を主体とし、産総研からも若干名参画している。

初年度、13名で発足しているが、内訳は、産総研から3名、ライセンスとマーケティングに6名、業務部門に4名となっており、ライセンス部門は民間企業の知財部門の専門家を、マーケティング部門は民間企業の研究開発部門の企画経験者、新規事業部門の経験者を採用している。尚、法律の専門家は外部と契約している。

産総研の外部に産総研イノベーションズを設置したのは、このように、民間からの人材を広く登用するためである。

ドイツのMax Planck研究所の技術移転部門も15名程度であり、研究所出身と民間企業出身者の混成部隊となっている。Fraunhofer研究所の技術移転部門は、60名であるが(法律専門家も含んでいる)やはり、ビジネス出身者が主体となっている。

3. 産総研イノベーションズの役割

産総研イノベーションズは、産総研とエクスクルーシブの委託契約を締結し、特許権等の工業所有権の譲渡を受け、又は、専用実施権等の設定を受けて、マーケティングを行い、ライセンス、成果管理、ベンチャー支援(産総研の研究者が、その開発した技術をもとに、ベンチャー企業を設立する場合)等の業務を行う。

特許等の工業所有権の出願業務は、産総研の知財部門が行うが、産総研イノベーションズは、マーケティング調査に基づいて、産総研の戦略的特許取得に協力するとともに、産総研内の産学官連携部門や研究ユニットとの情報交換を緊密に行って、特許等の工業所有権の評価、選別業務を行う。(特に、企業連携室、研究コーディネーター、特許管理官、各研究ユニットの技術移転・知財管理担当者との交流は重要である。)

ライセンスの流れは、秘密保持契約(SA: Secrecy Agreement)、秘密情報開示契約(CDA: Confidential Disclosure Agreement)、オプション契約(OA: Option Agreement)を経て、ライセンス契約(LA: License Agreement)となる場合が多いが、最大の特徴は、追加研究の予算を確保した事である。

国の研究機関が開発した技術が、そのまま企業に売れることは稀であり、通常、企業のニーズにあった追加研究を行って、追加データやサンプルの取得が必要である。従って、産総研の追加研究予算を呼び水として、CDA, OA締結後企業との共同研究により、更なる応用研究を行うことが、ライセンスを成功に導く鍵である。

4 . 産総研の保有特許

産総研は、現在、約 1 万2000件の特許を所有しており、毎年800～1,000件出願しているが、分野としては、情報技術、バイオ、ナノテクノロジー、材料、エネルギー、環境等あらゆる分野を網羅している。これらの研究開発の成果を広く産業界に利用して戴くことが、産総研の主要なミッションである。

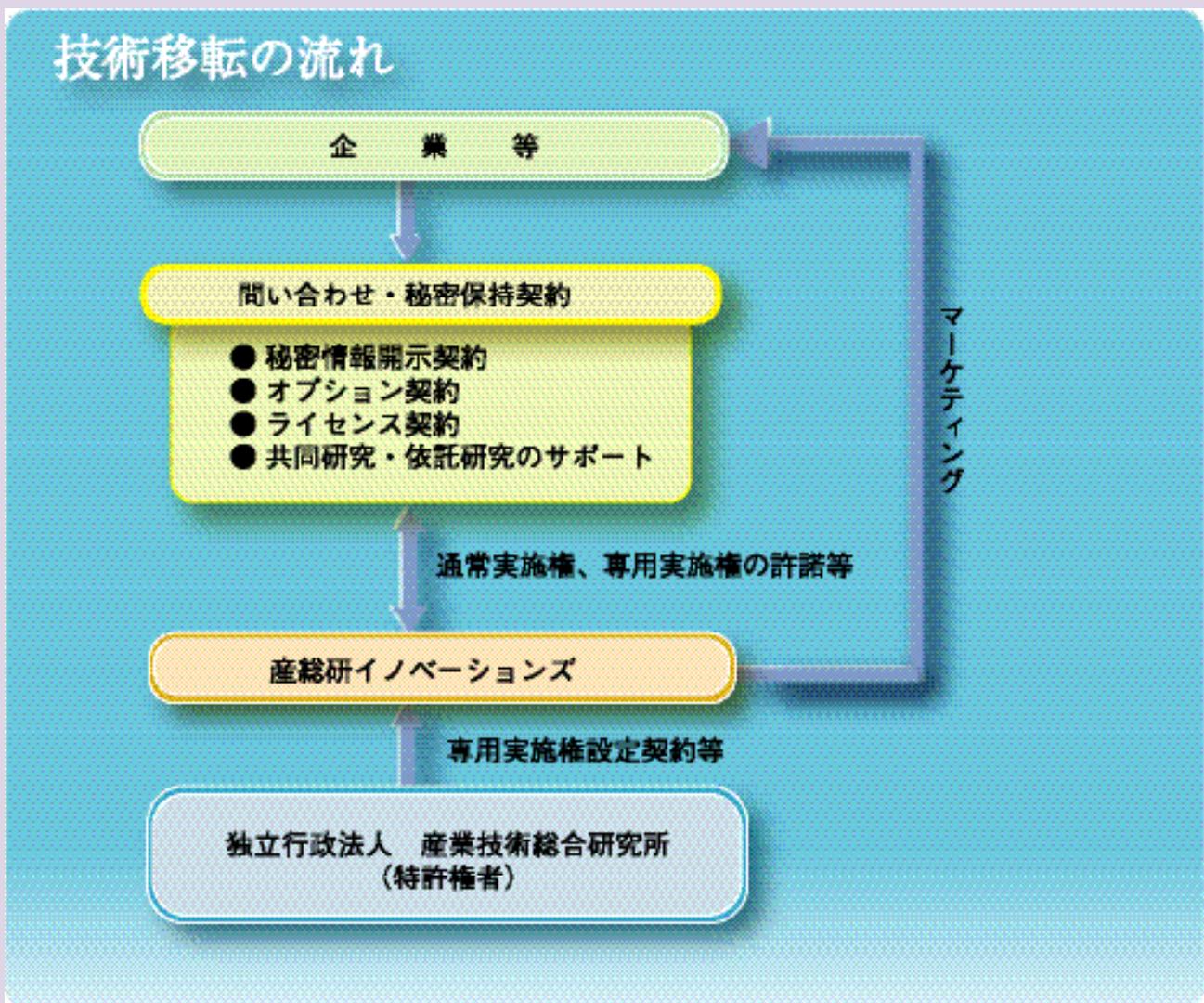
実施料収入は、工業技術院時代の20年前、年間で最高5億円に達したこともあったが、その後減少し、現在は約4,000万円となっている。ドイツのMax Planck研

究所は実施料収入が年間10数億円である。産総研も、研究開発の質を上げるとともに、実施料収入の増加を図らねばならない。

5 . おわりに

産総研では「成果の普及」を強く意識して産総研イノベーションズを設立した。

研究開発が益々重要視され、その効率化が叫ばれるなか、産総研の研究開発成果を是非とも産業界に広く有効活用して戴きたいと祈念する次第である。



産総研イノベーションズ つくば事務所

産業技術総合研究所 産学官連携部門知的財産部内

電話 0298-61-5210 / 9232

担当 山上喜吉

液体ヘリウムを必要としないジョセフソン電圧標準素子の開発

Development of Josephson junctions for liquid-helium free voltage standard system

エレクトロニクス研究部門
Nanoelectronics Research Institute

概 要

産業技術の発展に伴って、簡便なジョセフソン電圧標準システムへの要望が高まっている。しかし、現在のシステムではジョセフソン素子を液体ヘリウムによって冷却する必要があり、そのコストが普及の拡大を妨げている。この問題を克服するために、窒化ニオブ(NbN)を素材とする電圧標準用ジョセフソン素子の開発を行っている。NbNは15Kを越える臨界温度(T_c)を有しており、反応性スパッタリングによって特に基板加熱を加えなくとも高品質な薄膜を作製することができる。最近、10Kで動作させることのできるNbNジョセフソン素子(NbN/TiN/NbN素子)を開発することに成功した。この素子を用いることにより、液体ヘリウムフリー・ジョセフソン電圧標準システムを数年以内に実現させる予定である。

Abstract

With the progress of industrial technologies, need for portable Josephson voltage standard system is increasing. However, widespread use of Josephson voltage standard system is prevented by the necessity of liquid helium in the operation of the system. To overcome the problem, we have been developing niobium nitride(NbN)-based Josephson junctions for voltage standard system. NbN is known as a superconductor having a critical temperature over 15K and its high-quality thin films can be prepared by reactive sputtering without using substrate heating. We recently succeeded to develop NbN-based Josephson junctions (NbN/TiN/NbN junction) which can be operated at 10K. Using this junction, we will construct a liquid-helium-free Josephson voltage standard system within a few years.

1. はじめに

図1に模式的に示すように、ジョセフソン素子(二端子素子)にマイクロ波を照射すると電圧 V_n が発生する。そのとき、 V_n は(1)式で記述される¹⁾。

$$V_n = nf/K_{J-90} \text{ ----- (1)}$$

ここで、 n は整数、 f はマイクロ波の周波数、 K_{J-90} は1990年から世界中で統一的使用されているジョセフソン定数の協定値($=2e/h=483,597.9\text{GHz/V}$)である。 h はプランク定数、 e は単位電荷である。

(1)式から分かるように、 V_n はマイクロ波の周波数 f によって決まり、ジョセフソン素子の材料、構造、寸法、温度などに依存しない。マイクロ波の周波数は非常に高い精度($\sim 1 \times 10^{-10}$)で決定することができるため、 V_n も高い精度で決定することができる。これが、ジョセフソン電圧標準の原理である。

現在世界で30カ国以上の国々で、電圧の一次標準

(国家標準)を決めるために、ジョセフソン電圧標準が用いられている。しかし、それらの国々のほとんどは先進国であり、開発途上国では、ジョセフソン電圧

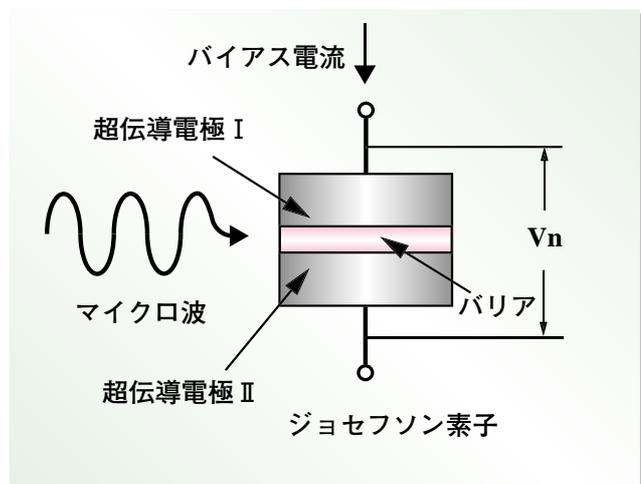


図1 ジョセフソン電圧標準の原理

標準はあまり普及していない。その最大の理由は、ジョセフソン素子を冷却するために高価な液体ヘリウムが必要なことにある。液体ヘリウムの価格は場所や年によって異なるが、1リッターあたり千円から数千円する。このため、システムの維持費用は年間百万円から数百万円に達する。

ジョセフソン電圧標準の普及を拡大するためには、液体ヘリウムを使用しないシステムの開発が必要である。もし、液体ヘリウムフリー・ジョセフソン電圧標準システムが開発されれば、標準研究機関のみならず、民間企業の工場などにおいてジョセフソン電圧標準システムが高精度電圧発生器として使用されることが予想される。

2. NbN/TiN/NbN素子の作製

図2に、今回開発した液体ヘリウムフリー電圧標準用ジョセフソン素子(NbN/TiN/NbN素子)の断面構造を模式的に示す。この素子は、下部NbN膜(300nm)、TiNバリア(30-50nm)および上部NbN膜(300nm)から成る。これらの窒化物膜は全て専用の真空装置内において反応性スパッタリングによって作製される。

NbNは15Kを越える臨界温度(T_c)を有する超伝導体であり、反応性スパッタリングによって特に基板加熱を加えなくとも高品質な薄膜を作製することができる。TiNをバリアの材料として採用した理由は、(i)金属的な性質を有していること、および(ii)NbNに極めて近い格子定数を有していることにある。前者の性質のために、NbN/TiN/NbN素子はヒステリシスのない電流-電圧($I-V$)特性を示す(3.参照)。後者の性質は、NbN膜とTiN膜の界面を結晶学的に良い状態に保って素子を作製することを可能にする。その結果として、素子の良好な電気的特性が得られる。



図2 今回開発したジョセフソン素子の構造(模式図)

3. NbN/TiN/NbN素子のI-V特性

図3に、100個直列に接続されたNbN/TiN/NbN素子の10KにおけるI-V特性を示す。この例のようにNbN/TiN/NbN素子のI-V特性にはヒステリシスは見られない。これに対し、現在ほとんど全てのジョセフソン電圧標準システムに用いられているNb/AIO_x/Nb素子のI-V特性には大きなヒステリシスが存在する。その原因は、Nb/AIO_x/Nb素子が大きな静電容量をもつことにある。それに対し、NbN/TiN/NbN素子ではTiN膜が金属的な性質をもつために電荷が電極に蓄積されにくく、その結果としてヒステリシスは現れない。

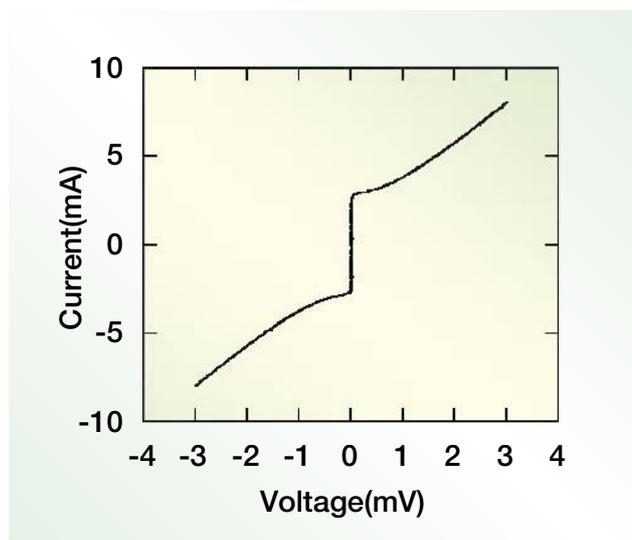


図3 100個直列に接続されたNbN/TiN/NbN素子のI-V特性(@10K)

4. 定電圧ステップの観測

図4に、128個、256個、512個、1024個および2048個のNbN/TiN/NbN素子を直列に接続したアレイに、10GHzのマイクロ波を照射し測定されたI-V特性を示す。図4の枠外に示した数字は、バイアス電流を供給した素子の数を表す。測定温度は10Kである。6mAから8mAの間に明瞭な定電圧ステップが見られる。この実験結果は、NbN/TiN/NbN素子を、10Kにおいて電圧標準に使用することが可能であることを示している。

5. プログラマブル電圧標準への適用

NbN/TiN/NbN素子は、図5に示す「プログラマブル電圧標準」と呼ばれる電圧標準方式に適用することができる。プログラマブル電圧標準は、従来のジョ

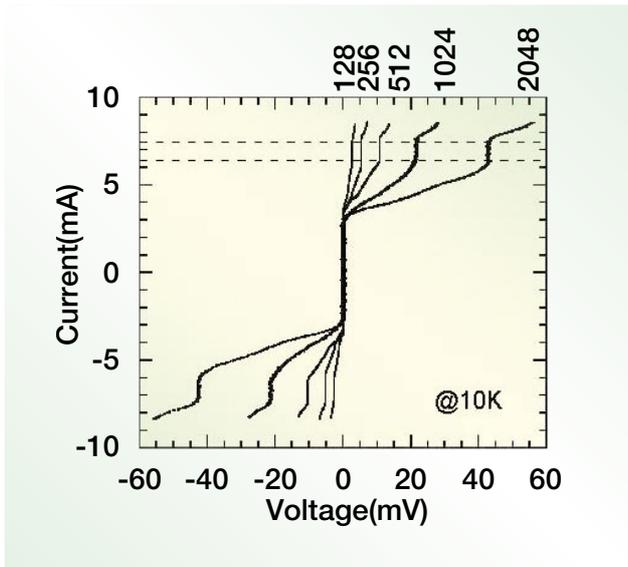


図4 マイクロ波を照射されたNbN/TiN/NbN素子アレイのI-V特性

セフソン電圧標準の欠点を克服するために、NIST (National Institute of Standards and Technology) のHamiltonらが1995年に考案した電圧標準方式である²⁾。

プログラマブル方式では、I-V特性にヒステリシスのない素子が用いられる。したがって、素子に流すバイアス電流の値を決めると素子の両端に現れる電圧の値は一意に決定される。このため、図5の各セグメントのスイッチを切り換えることによって素子の両端に発生する電圧の値を短時間で(<1ms)有限値からゼロに(あるいはその逆に)切り換えることができる。それに対し、従来のシステムでは、電圧の値を変化させるのに数十秒ないし数分の時間を要する。

プログラマブル方式のもう一つの実用上大きな利点は、雑音に対して高い耐性が得られることである。従来の方式では、カオス(無秩序な状態)の発生を避けるために、素子の臨界電流密度(単位面積あたりに流すことのできる超伝導電流)を $10\text{kA}/\text{cm}^2$ 以上に設定することはできなかった。この制約のために、定電圧ステップ(=一定の電圧を得るために許されるバイアス電流の変動幅)は、通常 $100\mu\text{A}$ 以下に制限されていた。その結果として、システムは外来ノイズの影響を受け易く、それを避けるために高価なシールド設備を必要としている。

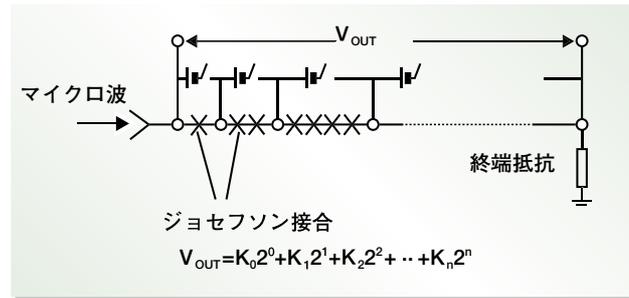


図5 プログラマブル電圧標準

それに対し、ヒステリシスのないI-V特性をもつ素子を使用するプログラマブル電圧標準ではカオスが発生しにくく、素子の臨界電流密度を高い値(数 $10\text{kA}/\text{cm}^2$)に設定することが可能である。その結果として 1mA を越える定電圧ステップが得られる(図4参照)。つまり、ノイズに対する高い安定性が得られる。

結論として、今回開発したNbN/TiN/NbN素子を用いることにより、液体ヘリウムを必要としないだけでなく、高速応答性と耐雑音性を兼ね備えた電圧標準システムを確立することができる。

6. まとめ

今後10年以内に現在のジョセフソン電圧標準システムは全てプログラマブル電圧標準システムに置き換わる事が予想される。それと同時に、液体ヘリウムを必要としないシステムを実現することができれば、開発途上国や産業界へのジョセフソン電圧標準システムの普及を一段と加速することができる。この観点から、NbN/TiN/NbN素子を用いた1Vプログラマブル電圧標準システムの開発を今後数年以内に実現することを計画している。さらに、より適用範囲の広い10V電圧標準システムの開発を近い将来行うことを計画している。

<参考文献>

- 1) M.T. Levinsen et al., Appl. Phys. Lett., 31, 776 (1977).
- 2) C.A. Hamilton et al., IEEE Trans. Instrum. Meas., 44, 223 (1995).

人間機能モデルを備えた日常生活空間型コンピュータ

Daily-Living-Space computer with a model of human functions

デジタルヒューマン研究ラボ

Digital Human Laboratory

概要

デジタルヒューマン研究ラボでは、センサを生活空間に埋め込み、生活環境そのものをセンサ化(センサライゼーション)することで、日常行動を入力することができ、人間機能モデル(デジタルヒューマンモデル)を使って人の状態を理解し、適切に支援できる生活空間の構築を進めている。このような人間機能モデルを備えた日常生活空間型の計算機は、従来の計算機とは異なり、作業空間・操作という概念がないため、生活をしながら支援を受けることが可能であり、人間機能モデルを備えているため、人間の機能に根差した新しい支援が可能となる。たとえば、健康管理を習慣化するといった課題に対して有効であると考えている。

Abstract

In Digital Human Laboratory, we are developing a daily-living-space computer with a model of human functions. In our system, the daily living space is sensorized so that the living space can digitize daily activities of inhabitants without any explicit human operation. Moreover, using a digital human model, the system can monitor physiological conditions of him or her without any contact-type sensors. This system is useful for supporting healthcare at home.

1. はじめに

日常生活空間は、個人情報を獲得する場所としても、個人情報を活用する場所としても有効な場所である。「生活しながら、情報処理による支援を享受」できる可能性を持っているからである。日常生活空間を工学的に取り扱うことで、私たちが気づかない形で日常生活空間が果たしている機能や要求機能を分析し、これを情報機械要素を用いて実現し、再び、日常生活空間に統合することで、私たちが賢くし、私たちの生活を向上させるような新しい機能を持った生活空間を作り出すことが可能となる。学術的にも、産業的にも、日常生活空間を「機能」の観点からとらえていくことが重要な視点となる。

デジタルヒューマン研究ラボでは、日常生活空間が備えるべき新しい機能として、情報機械としての人間の生理的な機能に着目している。現在、構築中のシステム(SELF; Sensorized Environment for LiFe)は、1) 生活環境そのものをセンサ化(センサライゼーション)することで、私たちが普段行っている日常行動を入力できるヒューマンインターフェース部分と、2) 入力されたデータから人の状態を理解するための人間機能モデル(デジタルヒューマンモデル)と

から構成されている。本システムの開発は、旧電子技術総合研究所の知能システム部において始められ、現在、本ラボと産業技術総合研究所 知能システム研究部門との連携により研究が進められている。本稿では、構築中のシステムを用いた健康管理支援機能について報告する。

健康管理とは、自分と自分とのコミュニケーションにより自分を科学する問題である。人相互の場合のようなジェスチャや言葉を用いた誰しもが理解可能なコミュニケーションとは異なる。専用の測定機器や得られたデータを解釈できる専門家なくしては、計測→解釈→分かり易く教えてくれる、という一連のコミュニケーションのループが成り立たない。何らかの自覚症状がある場合には、それが契機となって、自宅で測定機器を使って計測したり、必要な場合には病院に行くというやり方でこのループがかるうじて実現されているが、痛み、熱でもない限りほとんど自分の健康には気を使わず、普段はループが切れた状態にある。このように、この種のコミュニケーション・ループは、努力なしに自然には生まれなないので、人工的に作る必要が生じるが、人間機能モデルを備えた日常生活空間型の計算機がこのよ

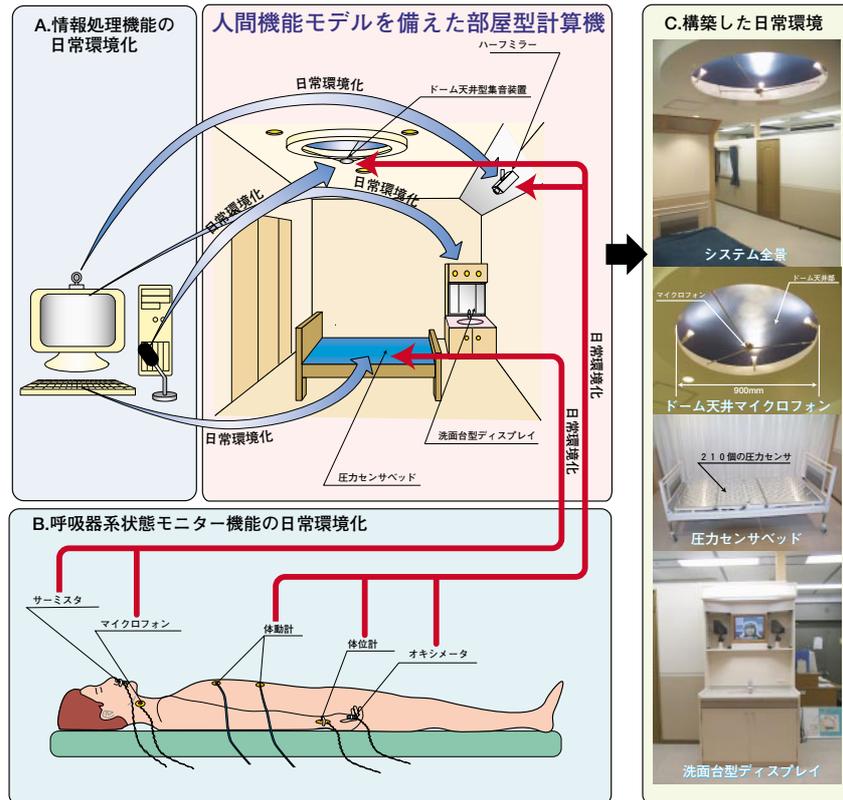


図1 人間機能モデルを備えた日常生活空間

うなコミュニケーション・ループを作る上で有効な手段であると考えられる。

2. 人間機能モデルを備えた日常生活空間

2.1 環境のセンサ化による情報処理機能の日常環境化

構築中のシステム (**SELF**) では、従来の計算機 (図1 (A)) の構成要素を日常環境化することで、日常行動を情報処理の対象として扱うことのできる新しい計算機となっている (図1 (C))。日常環境それ自体を一つの有意義な計算機にするという発想である。キーボード (接触センサの一種) はベッド型の接触センサ (圧力センサベッド) に、マイクは照明装置 (ドーム天井マイク) に、計算機モニターは洗面台 (洗面台型ディスプレイ) へと機能統合されている。

2.2 人間機能モデルに基づく生体計測機能の日常環境化

SELF では、生体計測機能 (人間の呼吸器の状態をモニターする機能) を日常環境化している。従来の人間の呼吸器状態モニター装置 (図1 (B)) では、1) 換気の有無を測定するサーミスタ、2) いびきを測定する接触式マイク、3) 呼吸筋 (呼吸をするために使われる

筋肉) の活動を測定する体動計、4) 血中酸素飽和度を測定するオキシメータ、5) 体位を識別するセンサなどを人間に直接取りつける必要があった。日常生活空間型のセンサにより、全くセンサを取りつけることなく、従来型の計測装置の基本機能が実現できている。

圧力センサベッド 寝台としての機能と、就寝中の体動計測機能とを兼ね備えたベッドである。ベッドに圧力分布測定センサシートが取り付けられており、呼吸曲線、血中酸素濃度の降下、体位、体動等を無拘束に計測することが可能である。

ドーム天井マイク 間接照明としての機能と、收音装置としての機能を兼ね備えた天井である。ドーム天井の曲面部分は、音と光の反射板として用いられる。マイクを音響学的焦点位置に取り付けることで、この装置は部屋の外観を損ねることなくいびきのみならず正常呼吸音を無拘束計測することが可能である。

洗面台型ディスプレイ 鏡としての機能と、呼吸状態解析結果を表示する機能を兼ね備えた洗面台である。洗面台の鏡の部分に計算機モニターを設置し、モニター上に3次元視覚装置を用いて再構成された顔画像を表示するとともに、健康情報等を表示することが

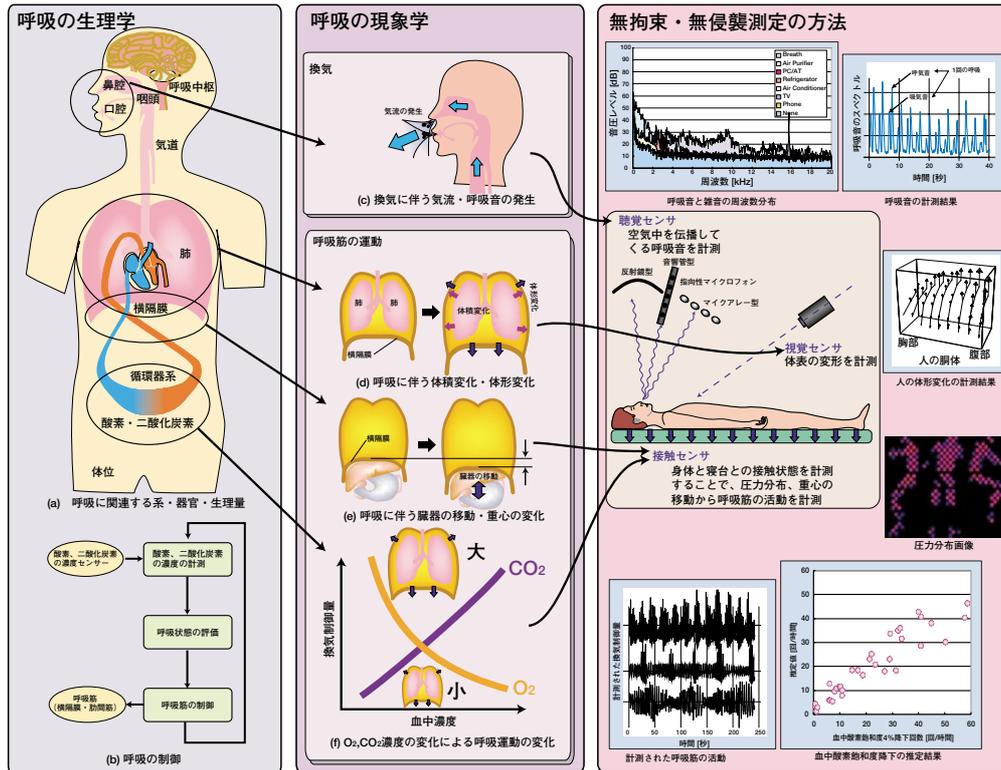


図2 人間の呼吸器系のモデル

できる。仮想的な三面鏡、拡大鏡機能を持っており、鏡としての機能を高度化すると同時に、健康関心維持支援という新しい機能を統合した。

2.3 日常行動を利用したサービス

健康管理の重要性にも関わらず、これを実践することは難しい。これは、健康管理を日常行動へと転化することが困難であるからである。寝るためにベッドに横たわると生体計測が自動的に行われ、起床後、洗面台に向かうと、最近の健康状態を鏡に表示してくれることで、普段、我々が行っている日常行動へと健康管理を変換することができる。このように、日常行動駆動型の部屋型計算機を用いれば、作業空間・操作という概念がないため、健康管理を日常行動へと変換すること、すなわち、習慣化することが容易となる。

3. 人間機能モデル:人間の呼吸器系のモデル

3.1 人間の呼吸器系の生理学

呼吸は、体液中の酸素、二酸化炭素などを一定範囲内に保つために行う換気活動である(図2(b))。換気量の制御は、総経動脈にある経動脈体と呼ばれる抹消性化学受容体や、延髄にある中枢性化学受容体などの体内センサを使って、体液中の酸素、二酸化炭素の量をモニターし、横隔膜、肋間筋などの呼吸筋を制

御することで行われている。このように我々がごく当たり前に行っている呼吸は、脳、循環器、呼吸筋、体内センサを総動員した極めて複雑なシステムにより運営されている(図2(a))。

例えば、最近、注目されている睡眠時無呼吸症候群(睡眠中に呼吸が頻繁に停止してしまう疾患)では、横隔膜などの呼吸筋の運動が生じているのに関わらず、上気道の閉塞により換気がうまくできないという症状が見られる。そのため、この病気にかかった患者の呼吸器系の状態を計測するためには、換気が起きているのか(換気の有無の測定)、閉塞が生じているのか(いびきの計測)、どの程度酸素を取り込めているのか(血中酸素飽和度の計測)、どのような体位の時に無呼吸が生じるのか(体位の計測)といった多方面での解析が必要となる。このように、呼吸器系の状態を把握するためには、図1(B)で示したようなたくさんのセンサが必要となる。

従来、医療の分野で使われているセンサは、人体に差し込んだり(侵襲型)、直接取りつける(拘束型)タイプのものが多い。これらの利点は、適切に取りつけられ、固定されている間は、精度良く計測が可能な点にあるが、一方、脱着が煩わしい、寝ている間に無意識的に取り外してしまう、その際、センサが壊れることがあるなど多くの実用上の問題を抱えている。

我々のグループが実施した臨床実験でも43例中21例(約48%)でセンサが外れてしまう事故が生じている。長期的な計測にはさらに困難が伴うことが多く、無拘束／無侵襲な計測技術が求められている。

3.2 人間機能モデルが可能とする無侵襲・無拘束な生体計測

呼吸に伴って生じる現象の代表的なものに、1) 換気による鼻／口における気流や呼吸音の発生(図2(c))、2) 呼吸筋の運動による胸部／腹部の体積変化(図2(d))や、臓器の移動による重心の変化(図2(e))、3) 血中の酸素濃度や二酸化炭素濃度の変化による換気量の変化(図2(f))などがある。これらの現象や、要因となる人間機能をモデル化することで、一切のセンサを取りつけない無侵襲・無拘束な生体計測が可能となる。

我々のグループでは、鼻／口から空気中を伝搬してくる呼吸音をドーム天井マイクロフォンを用いて計測すること、呼吸筋の運動による胸部／腹部の体積変化をカメラで計測すること、臓器の移動による重心の変化を圧力センサベッドで計測すること、また、呼吸筋の運動から血中酸素飽和度の降下回数を推定することなどに成功している。

4. デジタルヒューマン研究ラボ

産業技術総合研究所では、人間を情報機械としてとらえ、人間のもつ機能のモデルを工学的な視点から計算機上に作成し、この機能モデル(デジタルヒューマン)に基づいて、人間を中心とした新しいアプリケーションを創生することを目的に、デジタルヒューマン研究ラボ(ラボ長:金出武雄)が新しく発足した。

デジタルヒューマンモデルとは、情報機械としての人間の機能を生理・解剖学的側面、運動・機械的側面、心理・認知的側面からモデル化したもので、これらの機能の相互の連携を計算機上に表現し、操作するためのコンピュータモデルを意味している。本稿で述べた呼吸器系のモデルは、生理的な側面を扱ったデジタルヒューマンの一例であるが、現在、ラボでは、図3に示すように、生理・解剖モデル、運動・機械モデル、心理・認知モデルからなるデジタルヒューマンモデルをはじめ、計測技術や呈示技術の開発を進

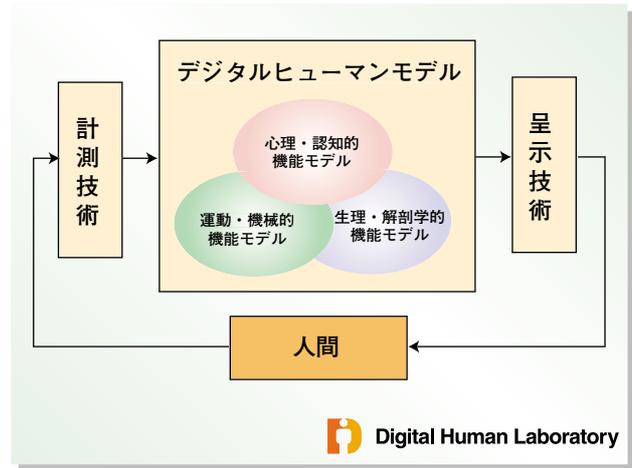


図3 デジタルヒューマンの概念

めている。

デジタルヒューマンの応用分野は、個人の生体情報に基づく医療・看護、個人の人体形状に基づく製品、個人能力を開発するための教育、個々の家におけるセキュリティ、高齢社会を支える福祉機器、人間機械協調装置など広範に渡るものと考えられる。

デジタルヒューマン研究ラボでは、情報機械としての人間の機能モデリング技術の現状とその将来像について討論を行うことを目的に、今年2月14日、東京ドームホテルにおいて、情報処理振興事業協会(IPA)主催によるDigital Human Modeling Workshop 2001を開催した。国内外からデジタルヒューマンの関連分野において第一線で活躍中の研究者、この分野に関心のある企業からの講演者を集め研究討論会を行った。参加数は500人を上回り、この分野に対する学术界、産業界からの関心の高さを裏付けるものとなった。本ワークショップの成果は、デジタルヒューマンという新しい研究領域とその産業応用の重要性を内外に示すことができた点にあると考えている。デジタルヒューマン研究ラボは、ワークショップの開催、企業・大学との共同研究の実施などの活動を通じて、1) デジタルヒューマン技術創生の場、2) デジタルヒューマン技術に関する成果の情報交換の場、3) 開発されたデジタルヒューマン技術の産業界への普及の場としての役割を果たしていきたいと考えている。

西田 佳史(Yoshifumi Nishida)

e-mail: y.nishida@aist.go.jp

堀 俊夫(Toshio Hori)

デジタルヒューマン研究ラボ(Digital Human Laboratory)

デジタルヒューマン研究ラボ(Digital Human Laboratory)

フォトンモードでのフルカラー書き換え記録を 可能にする液晶材料

A liquid crystalline material applicable to full-color rewritable recording in a photon mode

物質プロセス研究部門
Institute for Materials & Chemical Process

概 要

光によって分子構造を変えるフォトクロミック化合物と分子配列によって干渉色を変える液晶分子とを組み合わせた新しい分子システムを設計した。このシステムではフォトクロミック化合物の光反応で誘起される液晶分子の再配列を液晶のガラス化という現象を利用して制御している。すなわち、室温におけるガラス状態では液晶の分子配列は安定に保たれ、高温での液晶状態では液晶分子は迅速に再配列して干渉色を変化させる。この光と温度に応答する新しい分子組織体はフォトンモードで働くフルカラー書き換え記録を可能とし、リライタブルペーパーやリライタブルカードなどへの応用が期待される。

Abstract

We designed a new molecular system by combining photochromic compounds that change molecular structure by the action of light and liquid crystals that show different iridescent colors depending on the molecular alignment. In this system, information transfer from photochromic compounds to liquid crystals is regulated utilizing the glass-forming property of the liquid crystals. Medium molecular-weight liquid crystals made it possible to attain both stable molecular order in the glassy state and fast molecular re-alignment in the liquid crystalline state. This new molecular assembly responding light and temperature enables us to record color information repeatedly in a photon mode and is expected to be applied to the rewritable paper and card.

1. 背景

コンピュータ用のプリンターやコピー機の発達のためにオフィスや家庭で大量の紙が消費され、大きな環境問題になっている。もし、書き換え可能な画像記録材料が開発され、それを書き換え可能な紙すなわちリライタブルペーパーへ応用できれば、紙はそのままリサイクルされ、大量の紙の消費が原因になっている森林破壊やゴミ問題が解決に向かうと考えられる。また、現在のように、ICカードや磁気カード等“情報の内容が目に見えない記録媒体”の情報密度が高まると、目で見える情報として内容を可逆的に記録・表示する簡単な媒体が必要となってくる。これらの用途を満たすリライタブル材料としては、白黒の情報のみならずフルカラーのイメージを再現できることが理想的だが、記録の保持に電源などのエ

ネルギーが必要なく自由に書き換えられるフルカラー記録材料はこれまで存在しなかった。

2. コレステリック液晶の干渉色

本研究で材料として用いているコレステリック液晶は液晶状態で干渉色を示す。この色は、ラセン状の周期構造を有する分子配列による光の反射に基づくものである(図1)。ラセン周期 $=P$ の分子配列を有している場合、ラセン軸に平行に入射された光のうち波長 $\lambda=nP$ (ここで n は液晶の平均屈折率)を中心とした波長幅 $\Delta\lambda=P\Delta n$ (Δn =屈折率の異方性)の光のみが選択的に反射され、その他の波長域の光は透過する。つまり、コレステリック液晶のラセン周期に応じて反射光の波長は変化する。従って、分子の描くラセン周期を何らかの方法で制御し、かつ可逆的に固定で

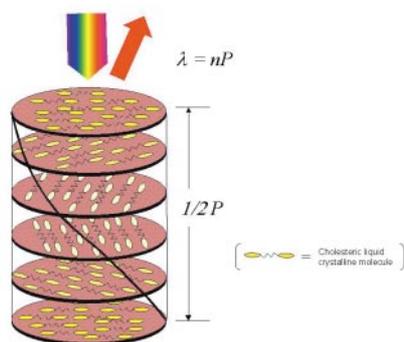


図1 コレステリック相中の分子配列。液晶分子が描くらせん軸に平行に入射された光の内、ブラッグの条件 $\lambda = nP$ を満足する波長の光が選択的に反射される。

きれば、単一分子もしくは単一組成物であらゆる色を呈するフルカラー書き換え記録に応用することが可能である。

3. 中分子コレステリック液晶

我々はすでに高温下での温度制御で干渉色を素早く変化させ、かつ急冷操作で任意の干渉色に固定できる中分子量程度(分子量が1000程度)のコレステリック液晶を見出し、熱モードの書き換え可能フルカラー記録材料への応用を提案している。二つのコレステリル基とジアセチレン部を有する比較的分子量の大きな化合物(ただし、高分子ではない)の分子構造と液晶性の相関を調べている際に、一部の化合物が薄膜固体状態で可視域内の任意の色に可逆的に固定されることを見出したことがきっかけとなった¹⁻⁴⁾。合成した化合物1は再結晶後白色粉末として得られ、87から115°Cの温度範囲でコレステリック相を示す。この温度範囲から0°Cまで急冷すると、ガラス状に固化してコレステリック干渉色を示す状態が固定された。冷却を開始する温度を変化させることで固定される干渉色は連続的に青から赤まで変化し、その色は室温で安定であった。また、等方液体状態に加熱することで干渉色は消え、さらに別のコレステリック液晶温度から急冷することで別の干渉色を固定することもできた。

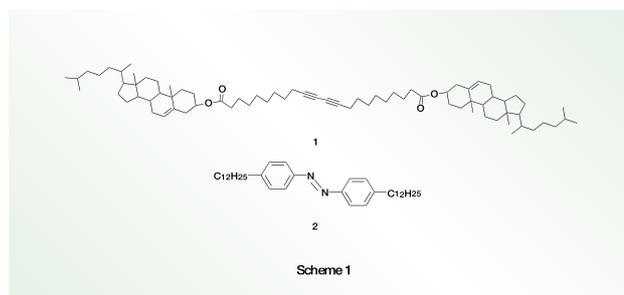
4. コレステリック液晶の干渉色の光制御

1970年代にSackmannは、溶解したアゾベンゼン等の光異性化反応により通常の低分子コレステリック液晶の干渉色が可逆的に制御されることを報告して

いる⁵⁾。アゾベンゼンは紫外線照射でtrans体からcis体へ、440nm付近の可視光でcis体からtrans体への異性化反応を起こす。trans-アゾベンゼンとcis-アゾベンゼンでは化学的性質が異なるため、コレステリックピッチに対する不純物としての効果に差異が生じる。この効果を利用すれば、紫外線照射量を変化させることでコレステリック干渉色を連続的に制御することが可能となった。

5. 中分子コレステリック液晶の干渉色の光制御と固定

我々は、中分子液晶を用いることで液晶の干渉色の光制御と一時的な固定が可能になるのではないかと考え、アゾベンゼン等のフォトクロミック化合物と上記の中分子量程度のコレステリック液晶との組み合わせについて検討した。その結果、フォトンモードの書き換え可能フルカラー記録材料が可能であること、一旦急冷操作で色固定した後は室温付近の温度変化や光照射によって色変化がないことを見出した^{6,7)}。以下に結果の概略を示す。1にアゾベンゼン誘導体2(下図参照)を1または2wt%添加した混合物を2枚のガラス板間で熔融後、液晶温度に保ち、厚さ



化合物1と2

約10 μm の薄膜を作成した。90°C付近の液晶温度に保たれた試料に紫外線を照射したところ2が部分的にtrans体からcis体へと変化した、それに伴って赤から緑を経て青へと変化した(図2a)。その状態から0°Cへ急冷したところコレステリック色を保ったまま固化した。液晶温度での紫外線照射量の増加に伴い、急冷後の固体膜では紫外域のピークが減少し可視域のピークは短波長シフトした(図3)。一方、一旦液晶が固化した状態では光反応で生成したcis-2が熱的にtrans-2に異性化するだけで、コレステリック反射バンドは全く影響を受けないことが判明した(図4)。同様に固定化後は2の光反応に対してもコレステリック液晶のラセンピッチは全く影響を受けなかつ

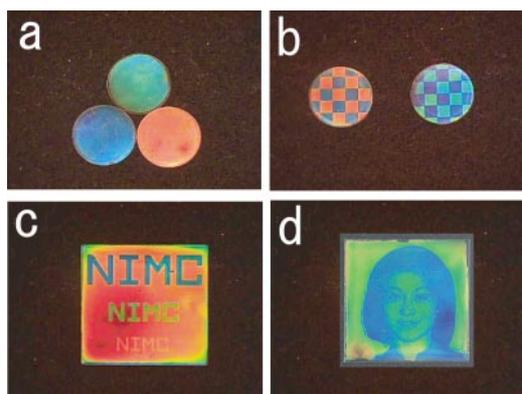


図2 フォトンモードで記録され色固定された試料。a: 紫外線の照射量を変えることで固定される色が赤、緑、青と連続的に変化する。b: 網状のマスクを介してパターンを記録した試料。左右の試料の背景色の違いは紫外線照射時の温度が異なるため。c: 透過率が部分的に異なるマスクを介して紫外線照射することで一度の照射で様々な色の文字を記録できる。d: ドットのサイズにより濃淡も再現可能。

た。すなわち、コレステリック液晶温度である90°C程度ではフォトクロミック化合物とコレステリック液晶間のコミュニケーションのゲートがオープンになり、急冷後の室温下ではそのゲートが閉じていることになる。さらに、熔融温度である120°Cまで昇温することで2の構造と液晶の分子配列が初期化された。

6. 中分子コレステリック液晶の記録特性

1と2の組み合わせからなる薄膜では照射する時の温度と紫外線量を制御することで、赤、緑、青等、可視域のあらゆる色を固定することが可能であった(図2 b)。また、様々なマスクを介して紫外線を照射し、その後急冷することで様々な色からなる文字や絵を記録することができた。その際、20ミクロン以下の細かい部分を解像することができた(図2 c,d)。一旦記録した情報は120°C以上に昇温することで消去でき、繰り返し情報を書き込むことが可能であった。

7. おわりに

本稿では、光による可逆的な構造変化を起こすアゾベンゼン誘導体と安定なガラス状態を形成する中分子コレステリック液晶を組み合わせた新しい分子システムを紹介した。本系では、中分子コレステリック液晶の液晶状態とガラス状態の特性をうまく利用することで、アゾベンゼン誘導体と液晶分子間の情報伝達を温度で制御する一種のゲート機能を生み

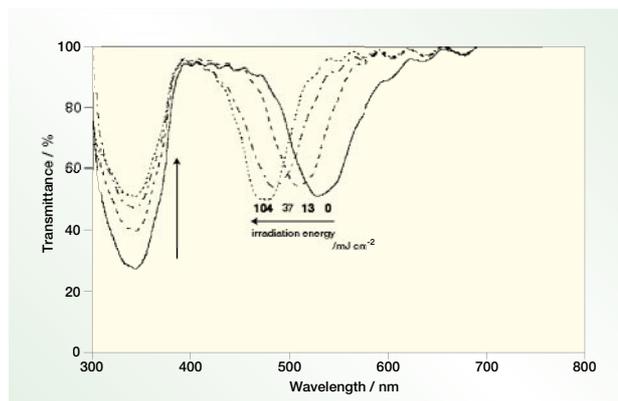


図3 紫外線照射量を変化させて作成した化合物1と2の混合物からなる固体薄膜の透過スペクトル。紫外部と可視部のバンドはそれぞれアゾベンゼン誘導体(trans)の吸収バンドとコレステリック構造の反射バンドに帰属できる。アゾベンゼン誘導体がtrans体からcis体に変化すると同時に反射バンドが短波長シフトしている。

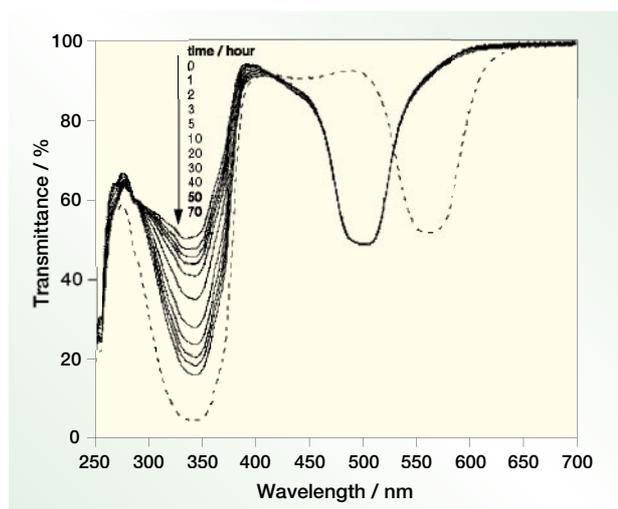


図4 化合物1と2の混合物からなる固体薄膜の透過スペクトルの室温下での経時変化。固体膜中でアゾベンゼン誘導体はcis体からtrans体へ熱的に変化して紫外域の吸収バンドが回復するが、可視域の反射バンドは全く変化しない。点線は、紫外線照射をせずに作成した固体膜の透過スペクトルを比較のために示した。

出している。このゲート機能により、アゾベンゼン誘導体が光反応を起こすような明るい室内で記録を安定に読み出すことが可能となり、フォトンモードでのフルカラー可逆記録が実現に近づいた。

興味深い光機能を示す有機分子は数多く知られているが、実際に役に立つ材料へと応用される例は少

ない。機能を役に立つ材料へと発展させるためには、生体内で行われているように分子と分子の間に働く作用をうまく利用して、機能を高度に制御することが必要になる。今後は、生体すら驚くような連携によって機能する人工分子システムの構築を目指したい。

<参考文献>

- 1) N. Tamaoki, A. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.* 1997, 9, 1102.
- 2) P. Palfy-Muhoray, *Nature*, 1998, 391, 745.
- 3) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2381.
- 4) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 509.
- 5) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 7088.
- 6) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 94.
- 7) M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1003.

天然型を越えた高機能化分子素材:その名はマキシザイム

Gene discovery by novel Hybrid-Ribozymes

ジーンディスカバリー研究センター
Gene Discovery Research Center

Abstract

Appropriate folding of catalytic RNA is the prerequisite for the effective catalysis. We succeeded in controlling the structure of a ribozyme at will and created an allosterically controllable ribozyme, the maxizyme. The maxizymes work not only in vitro, but also in vivo including mice indicating the potential utility of this novel class of ribozyme as a gene-inactivating agent with a biosensor function. Moreover, we have also created novel hybrid enzymes that couple the site specific cleavage activity of the hammerhead ribozyme with the unwinding activity of endogenous RNA helicases. This ribozyme technology represents a powerful tool for the development of gene-inactivating reagents of both therapeutic and general importance and for the rapid identification of functional genes in the post-genome era.

1. リボザイムと遺伝子治療について

リボザイムとは触媒機能を持つRNA一般をさし、狭義にはRNA鎖を部位特異的に切断するRNA分子のことである。天然のハンマーヘッド型リボザイムは同一分子内で(シスに)働いているが、適当に分割することで分子間で(トランスに)働くようにも設計できる。以下、ハンマーヘッド型リボザイムを単にリボザイムと呼ぶことにする。標的遺伝子のmRNAがこのトランス化リボザイムの基質になるためにはNUX配列(N:任意の塩基、X:G以外の塩基)が必要であるが、その両脇に関しては配列を問わず、塩基対を組んでいればよい。したがってウイルス遺伝子や癌原遺伝子中のNUX配列の前後の配列と塩基対を組むような配列のリボザイムを設計することによりその遺伝子の発現を抑制することが可能となり(遺伝子治療)、機能を調べたい遺伝子を標的にすればその機能解析も可能となる(図1上)。実際このような試みが幾つかなされてきたが、実際に実を結んだのは比較的最近のことで、試験管内のリボザイム活性と細胞内でのリボザイム活性が一致しないことに研究者は悩まされ続けてきた。

最近の当研究室の研究から細胞中でリボザイムが不活性であった理由の一つが明らかになり、当初予想されていた通りリボザイムが遺伝子治療薬として応用可能であることが示された。さらに核酸の二次構造予測にもとづき標的遺伝子やリボザイム自身の

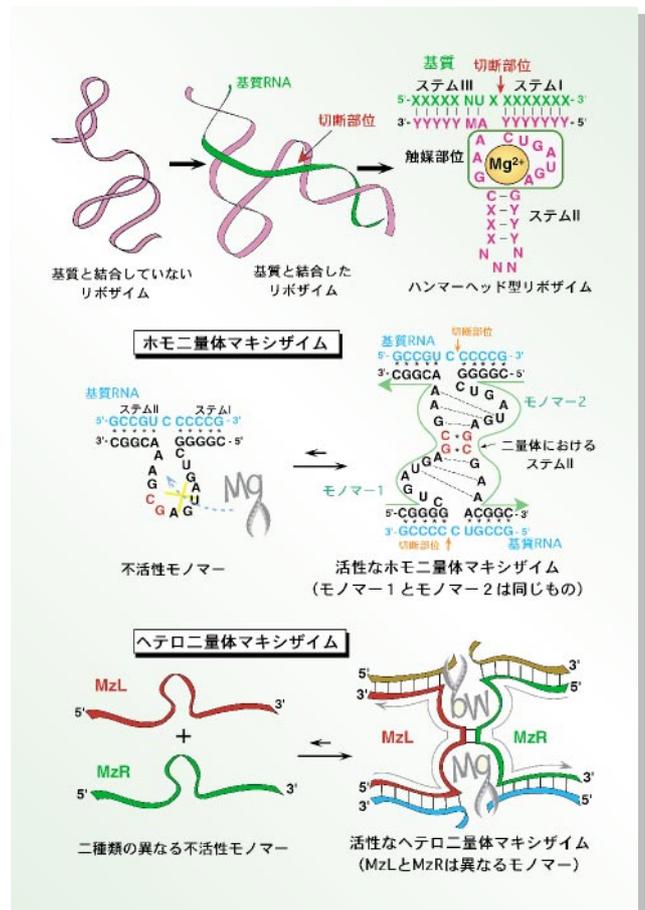


図1 RNA酵素リボザイム(上)から二量体で作用するマキシザイム(中、下)の創製

二次構造を予測し、より効率的に標的部位の選択やリボザイムの配列設計ができることが示された。すなわち、遺伝子治療という複雑な系に対して核酸の物性からのデザインが非常に有効であることが示されたわけである。本稿では、リボザイムの細胞内での活性発現に必須の条件とそのための工夫について簡単に述べた後、最近当研究室でデザインされた、細胞内でのアロステリック制御を世界で初めて可能にしたマキシザイムとタンパク質とのハイブリッド型リボザイムについて紹介する。

2. リボザイム発現系と配列設計

ここでは、これまで細胞内では活性をほとんど示さなかったリボザイムに、細胞内でいかにして活性をもたせたか、そのからくりについて簡単に述べる。リボザイムが個体(少なくとも培養細胞中)で機能するためには、細胞内に導入することが必要である。当研究室ではリボザイムをコードする遺伝子をプラスミドの形で導入する方法を採用した。つぎに遺伝子として導入したリボザイムを細胞内で発現させるため、低分子RNAの転写に適し、かつ転写(合成)量が高いRNAポリメラーゼIII系(pol III系)のtRNA転写系を用いた。このようにして設計されたリボザイムの細胞内活性を種々の遺伝子を標的として測定し、当初の目論見通りリボザイムに細胞内活性があることを確認した。これらのデータから一見、リボザイムの転写(合成)量をあげることが細胞内で活性を持つための最も重要な因子であるように思われた。しかしさらに詳細な解析により、細胞質に輸送されるリボザイムは有効な活性を持ち得るが、核内にとどまるリボザイムは大量に転写されても細胞内で活性を示しにくいことがわかった。このように細胞内局在がリボザイムの細胞内活性を決定する最も重要な因子の1つであり、pol III系のtRNA発現系を用いることにより局在を制御できることを示した。

次に物理化学的側面からの配列設計について述べる。リボザイムの配列設計を行う際にはリンカー配列等の自由度をもった配列に関して考慮する必要がある。そこで核酸の二次構造予測プログラムを用いて、リボザイム配列が標的遺伝子のmRNAと結合しやすい領域を標的部位として選んでいる。実際、標的遺伝子側の切断部位が強固な二重らせん構造をとっていると予想された部位に関してはリボザイムによる切断が見られないという結果がいくつも得られており、予想される二次構造とその構造から期待され

る活性の間にはかなりの相関がある。このように核酸の二次構造予測からリボザイムの配列設計がある程度可能になってきたが、完全な予測は不可能である。現時点ではある程度の試行錯誤は不可欠であるが、一定のガイドラインに沿ってリボザイム配列の最適化が可能となったことは格段の進歩である。

3. アロステリックリボザイム「マキシザイム」の誕生

ここで遺伝子治療の標的としたフィラデルフィア染色体転座が原因で起こる慢性骨髄性白血病(CML)について述べる。白血病はいわゆる血液の癌であり、死亡数は年間約14,000人に登る。この数は、交通事故による死亡数に匹敵する。これまでの白血病の治療は、抗癌剤を投与する化学療法が主体だった。しかし抗癌剤は、白血病細胞だけでなく正常細胞にも作用する。これによって起こる強い副作用が大きな問題となり、現行の治療法の限界となっている。また骨髄移植は近年めざましい成果を上げ治療率の向上に貢献しているものの、慢性的なドナー不足、移植可能な年齢や回数の制限などにより、特に難治性のタイプに対しては依然効果が低いのが現況である。このため白血病細胞に対する特異性および汎用性の高い、新規の治療法の開発が緊急の課題となっている。

従来科学者達は何が原因で白血病が引き起こされるのか、その研究にも努めてきた。白血病の中で非常に頻度の高い慢性骨髄性白血病(CML)の場合、遺伝子の異常であるフィラデルフィア染色体相互転座が起こり、本来は正常な遺伝子であるBCRとABLという2つの遺伝子が途中で融合したBCR-ABLキメラmRNAができる。この癌遺伝子からの遺伝情報は、メッセンジャーRNAに伝達され、そこから最終的に細胞の増殖を促進する、異常なチロシンキナーゼというタンパク質が産生され、細胞の癌化が生じる。白血病の原因となるBCR-ABL mRNAを標的とした従来のリボザイムは、これまでに諸外国で幾例も設計されてきたが、特異性が低く白血病細胞だけに作用させる事が出来なかった。これは従来型リボザイムのBCR-ABL mRNAに対する認識能力に限界があるためで、BCR-ABL mRNAを切断しようとする、正常な細胞内に存在する、傷つけてはならない正常なBCR mRNAやABL mRNAをも切断してしまうからであった。

我々はリボザイムを小型化する研究の過程から、二量体で機能する新規のRNAモチーフを発見した。一般に小型化リボザイム(ミニザイム)は活性が著し

く低いという消極的な印象があったため、我々が構築した二量体を形成して機能するこの新規な高活性小型化リボザイムを他のものと区別して、マキシザイム[maxizyme; minimized; 小型化の、active; 非常に高活性な、x-shaped; (X型の) 二量体を形成して機能する、intelligent ribozyme; 賢い(アロステリック制御可能な)リボザイム]と名付けた(図1)。我々が創製した二量体で機能するマキシザイムを用いると、二つの基質結合領域を活かして、片方の基質結合領域で悪性の癌遺伝子(BCR-ABL mRNA)を認識し(センサー機能)、もう片方で効率の良い切断配列を切断(分子はさみ)するように構築することが可能である(図2)。つまり、マキシザイムを用いて、白血病細胞にのみ存在する悪性のメッセンジャーRNA(BCR-ABL mRNA)を破壊して、白血病細胞のみに細胞死を誘導する治療法が考案された。

4. マキシザイムによる遺伝子治療の可能性

上述したように、世界で初めて開発された日本独

自の新しい機能分子であるマキシザイムは、リボザイムと同様に遺伝子を切断する機能を持っているが、それに加えて独自のセンサー機能(アロステリック制御機能)を併せ持つ。マキシザイムは白血病細胞内では、悪性の指標であるBCR-ABL mRNAを認識して、活性型の構造をとる。一方、マキシザイムは正常な遺伝子を認識すると、不活性型の構造に自らを変化させる(図2)。リボザイムはそれ自体では遺伝子を切断する機能はなく、活性に必須となる金属イオンをうまく捕らえることができれば、切断機能を獲得する。マキシザイムはこの性質を巧みに利用して設計されており、悪性遺伝子が存在する時のみ、金属イオンを捕らえることのできる活性型の構造を形成する。それ以外の如何なる条件下においても、マキシザイムは金属イオンを捕らえるポケットができないため不活性型の構造をとる。つまり、マキシザイムは正常の細胞内に導入されても何の悪さもしないため、従来のリボザイムと比較しても副作用の心配が全くない。

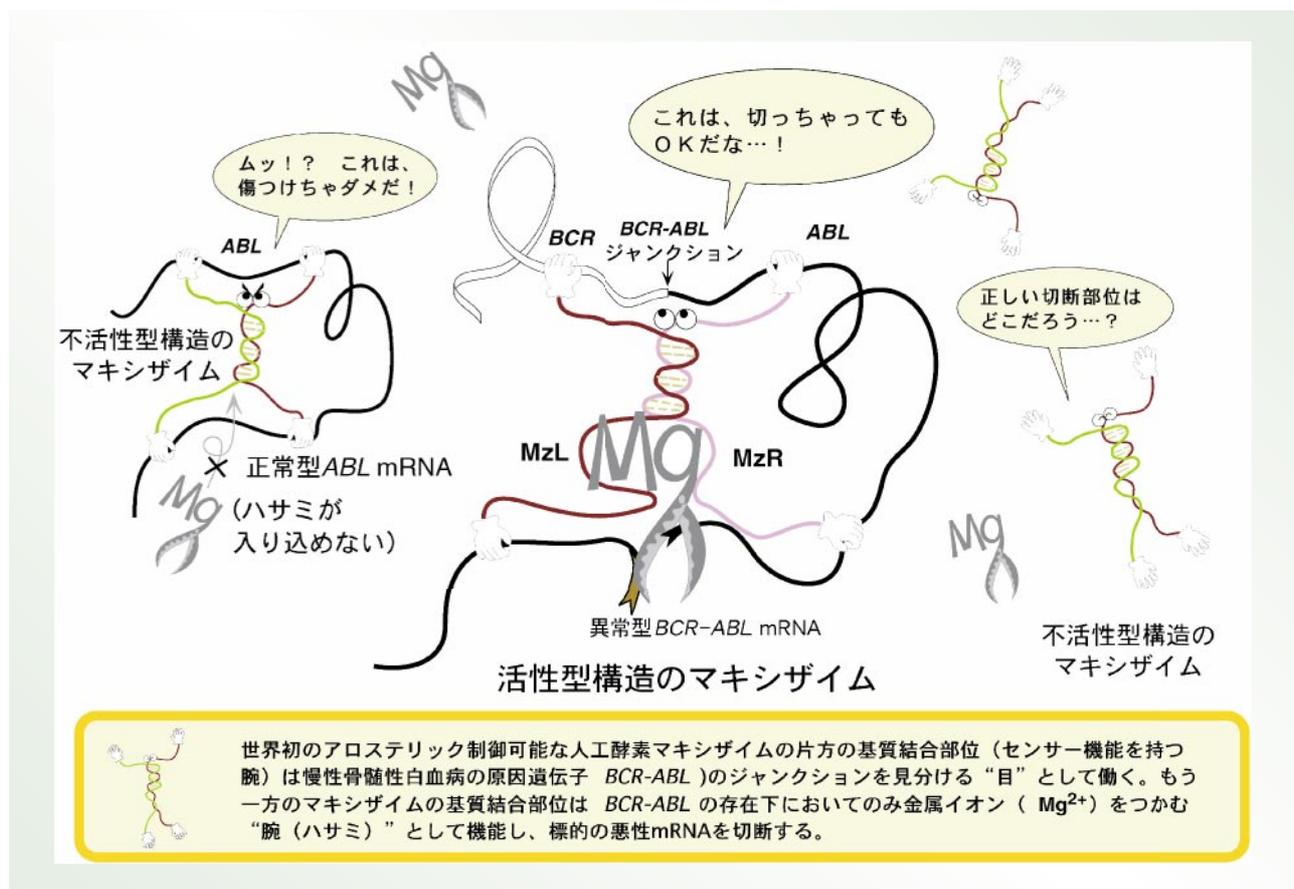


図2 悪性遺伝子を特異的に切断するマキシザイム

この新しいマキシザイムを細胞内に導入したところ、予測通りに白血病細胞だけを非常に有効に死滅させ、正常細胞には影響を与えなかった。さらに白血病モデルマウスを使った動物実験でも、病気の進行をほぼ完全に抑制できている(図3)。また、従来の抗癌剤に耐性を示す白血病細胞の増殖を抑制することにも成功している。繰り返すが、この新しい治療法の特徴的な点は、白血病細胞の中の悪性の癌遺伝子に対してだけ作用するので、根本的な遺伝子治療ができ、またその副作用が無い事である。これまでの治療法では、治癒に至った場合でも、強い副作用により患者のクオリティオブライフが妨げられる例も多かった。発癌の分子機構に着目して、特異性を高めた今回の新規治療法は、単に治癒だけでなく、クオリティオブライフの向上も目指した革新的なものである。現在の段階では、実際の臨床応用までには、細胞内に高率に導入する方法の開発など、いくつかの解決すべき点はあるものの、将来的には白血病治療法の中心となる可能性を秘めた画期的なものといえる。

5. おわりに

以上述べてきたように、我々は細胞内で核酸の物性にもとづきリボザイムをデザインし、ほぼねらい通りに標的RNAを切断することができるまでにまで来ている。"Rational drug design"という言葉がささやかれるようになって久しいが、リボザイムをもちいた遺伝子治療の系ほど物理化学的性質にもとづいた薬物設計が可能な系はめずらしい。

現在、ベンチャー企業から公的機関までの多くの組織が、ポストゲノム時代を念頭に置いた遺伝子探索プロジェクトを進行させている。しかしそのほとんどはシーケンスプロジェクトによって得られたDNAの塩基配列からコンピューター上で機能予測をするか、DNAマイクロアレイやプロテインチップなどによる遺伝子発現パターンの解析やタンパク質間相互作用の試験管内での体系的な評価に基づくものである。我々は、標的RNAの高次構造に左右されずに機能できるタンパク質との人工ハイブリッド型リボザイムを最近開発した¹⁵⁾。現在、このハイブリッド型

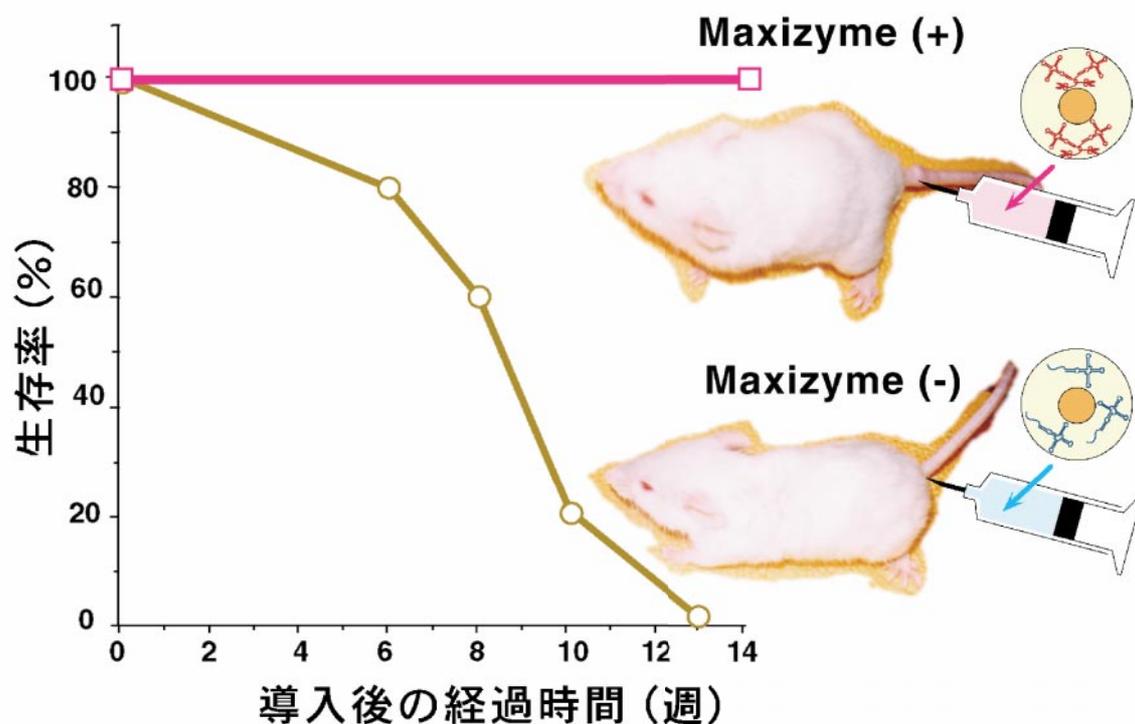


図3 マキシザイムによる異常白血病細胞の破壊

リボザイムを用いて、実際の細胞内での機能に基づいて遺伝子を探査するシステム(ジーンディスカバリーシステム)を構築しようとしている。他機関で行われているような方法では実際に細胞内で予想通りの機能を示していない可能性が高く、それを確認するためのノックアウト生物の作成も大変な時間と経費がかかる。我々のシステムの場合、少なくとも着目する表現型変化に何らかの影響を与えているのは確実な遺伝子の中から探査を行うことになるので、経費や時間の大幅な短縮が見込まれる。しかも遺伝子ノックアウトによる生体内での確認においても、再びリボザイムを活用することができるのが利点である。この勢いでリボザイムの基礎ならびに応用研究が進展し続ければ、リボザイムが医薬品、さらには生命科学における研究のツールとして日常的に使われる日もそう遠くはないと断言できる。

<参考文献>

- 1) Kuwabara, T., Warashina, M., Orita, M., Koseki, S., Ohkawa, J., and Taira, K. Formation of a catalytically active dimer by tRNAVal-driven short ribozymes. *Nature Biotechnology*, 16, 961-965 (1998).
- 2) Zhou, D.-M. and Taira, K. The hydrolysis of RNA: from theoretical calculations to ribozyme-mediated cleavage of RNA. *Chem. Rev.*, 98, 991-1026 (1998).
- 3) Kawasaki, H., Eckner, R., Yao, T.-P., Taira, K., Chiu, R., Livingston, D. M., and Yokoyama, K. K., Distinct roles of the co-activators p300 and CBP in retinoic-acid-induced F9-cell differentiation. *Nature*, 393, 284-289 (1998).
- 4) Kuwabara, T., Warashina, M., Tanabe, T., Tani, K., Asano, S., and Taira, K. A novel allosterically trans-activated ribozyme, the maxizyme, with exceptional specificity in vitro and in vivo. *Mol. Cell* 2, 617-627 (1998).
- 5) Koseki, S., Tanabe, T., Tani, K., Asano, S., Shiota, T., Nagai, Y., Shimada, T., Ohkawa, J., and Taira, K. Factors governing the activity in vivo of ribozymes transcribed by RNA polymerase III. *J. Virol.* 73, 1868-1877 (1999).
- 6) Kuwabara, T., Warashina, M., Nakayama, A., Ohkawa, J., and Taira, K. tRNAVal-heterodimeric maxizymes with high potential as gene-inactivating agent: simultaneous cleavage at two sites in HIV-1 tat mRNA in cultured cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 1886-1891 (1999).
- 7) Warashina, M., Kuwabara, T., Nakamatsu, Y., and Taira, K. Extremely high and specific activity of DNA enzymes in cells with a Philadelphia chromosome. *Chem. Biol.*, 6, 237-250 (1999).
- 8) Tanabe, T., Kuwabara, T., Warashina, M., Tani, K., Taira, K., and Asano, S. Oncogene inactivation in a mouse model: Tissue invasion by leukaemic cells is stalled by loading them with a designer ribozyme. *Nature*, 406, 473-474 (2000).
- 9) Ohkawa, J. and Taira, K. Control of the functional activity of an antisense RNA by a tetracycline-responsive derivative of the human U6 snRNA promoter. *Hum. Gene Ther.*, 11, 577-585 (2000).
- 10) Kuwabara, T., Warashina, M., and Taira, K., Allosterically controllable maxizyme cleave mRNA with high efficiency and specificity. *Trends Biotechnol.*, 18, 462-468 (2000).
- 11) Kuwabara, T., Warashina, M., and Taira, K. Allosterically controllable ribozymes with biosensor functions. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 4, 669-677 (2000).
- 12) Warashina, M., Takagi, Y., Stec, W. J., and Taira, K. Differences among mechanisms of ribozyme-catalyzed reactions. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 11, 354-362 (2000).
- 13) Warashina, M., Kuwabara, T., and Taira, K. Working at the cutting edge: the creation of allosteric ribozymes. *Structure*, 8, R207-R212 (2000).
- 14) Kato, Y., Kuwabara, T., Warashina, M., Toda, H. and Taira, K. Relationships between the activities in vitro and in vivo of various kinds of ribozyme and their intracellular localization in mammalian cells. *J. Biol. Chem.*, in press (2001).
- 15) Warashina, M., Kuwabara, T., Kato, Y., Sano, M., and Taira, K. RNA-protein hybrid ribozymes that efficiently cleave any mRNA independently of the structure of the target RNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, in press (2001).

高温廃熱用熱電変換酸化物

A thermoelectric oxide for high temperature application

生活環境系特別研究体
Special Division of Green Life Technology

概 要

高温・空気中でこれまでにない高い変換効率を有する熱電材料を発見した。この物質は(Ca, Sr, Bi)₂Co₂O₅(Co-225)の組成を有する酸化物ひげ状単結晶(ウィスカー)である。600 以上の高温・空気中におけるCo-225ウィスカーのゼーベック係数 S と電気抵抗率 ρ はそれぞれ200-210 $\mu\text{V}/\text{K}$ と1.4-1.5 m^{-1}cm であった。Co-225多結晶体の熱伝導度 κ を用い見積もった性能指数 $ZT (= S^2T/\rho\kappa, T; \text{絶対温度})$ は600 以上の温度で最低でも1.2を超えていることが分かった。この酸化物の発見は高温廃熱エネルギーを利用した熱電発電の実現に期待を持たせる。

Abstract

An oxide single crystalline whisker with high thermoelectric properties at high temperature in air has been discovered. The composition of the whisker is (Ca, Sr, Bi)₂Co₂O₅ (abbreviated to Co-225 whisker). Seebeck coefficient S and electrical resistivity ρ of the whisker are 200-210 $\mu\text{V}/\text{K}$ and 1.4-1.5 m^{-1}cm at temperatures higher than 600 , respectively. Using thermal conductivity κ of a Co-225 polycrystalline sample, figure of merit $ZT (= S^2T/\rho\kappa, T; \text{absolute temperature})$ of the Co-225 whisker is estimated over 1.2 at temperatures higher than 600 . The discovery of the oxide with high thermoelectric performance at high temperature in air leads to the expectation that electric power generation using waste heat from automobiles, factories, and similar sources will be realized in the near future.

1 はじめに

我が国、日本は一次エネルギーのほとんどを外国から輸入している。その一年あたりの消費量は石油換算量で数億klにも達する。輸入した石油を用い発電をし、自動車を走らせ、石油化学製品を製造している。しかし、実際に有効利用されているエネルギー量は全体の30%程度で、約70%ものエネルギーを熱エネルギーとして空气中に廃棄している(図1)。エネルギー資源を生産できない日本において21世紀を豊かに暮らすためには、エネルギーの安定供給が不可欠である。石油の枯渇が間近に迫った現在、石油消費量の節約と新たなエネルギーシステムの構築が急務となっている。そこでまず注目すべきは莫大な量の廃熱エネルギーである。即ち、石油エネルギーからの有効エネルギー得率を高めることで石油消費量を削減できる。しかし廃熱エネルギーは多くの場所でそれぞれ少量しか発生しない。即ち、希薄なエネルギーである。そのため一つの熱機関から廃棄される熱量では火力発電のようにタービンを回し発電することは困難である。そこで熱量に関わらず、廃熱エネルギー

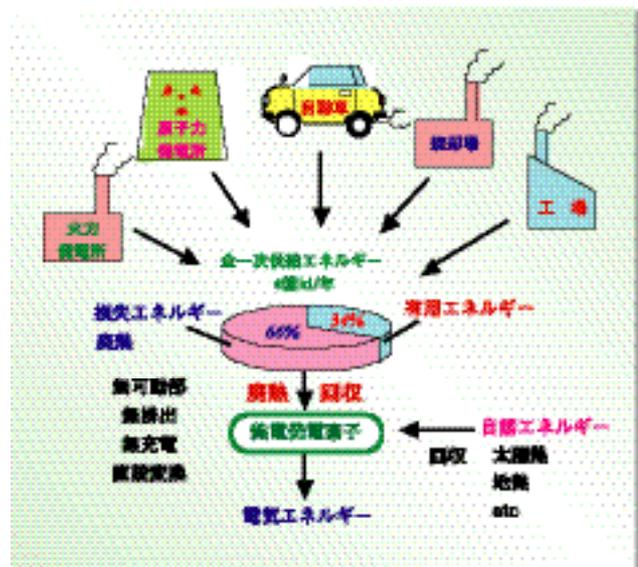


図1 無駄に捨てられるエネルギー

を有効利用するためにはスケール効果のないエネルギー変換システムを考えなければならない。ここで紹介する熱電発電は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる、スケール効果のないエネルギーシステムである。さらには二酸化炭素や放射性物質等の廃棄物を出さないため環境に優しいクリーンな発電システムであり、太陽熱や地熱等の自然熱も利用可能である。

熱電発電には温度差によって電位差を生じる熱電材料が必要である。この電位差はゼーベック効果により生じる。ゼーベック効果は物質の両端に温度差を与えることで、高温側の方がエネルギーの高い電子(あるいは正孔)数が多くなり、拡散によって低温側へ電子(あるいは正孔)が移動し、その結果物質の両端に電位差(電圧)が生じる現象である(図2)。熱電材料の特性はゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導度 κ と作動温度(絶対温度) T を用い算出される性能指数 $ZT (= S^2T/\rho\kappa)$ により評価されている。良い熱電材料には高い S を有し、電気を良く流しながらも熱は流しにくいことが要求される。しかしこれらの三つの物性値はそれぞれ相反する、つまり「彼方を立てれば、此方が立たず」の関係にある。そのため優れた熱電材料を見出すことは非常に困難であることが想像できる。

廃熱からの熱電発電のためには高温・空気中での応用が可能で有るだけでなく、毒性・希少元素を含まない熱電材料が必要である。我々はそのような熱電

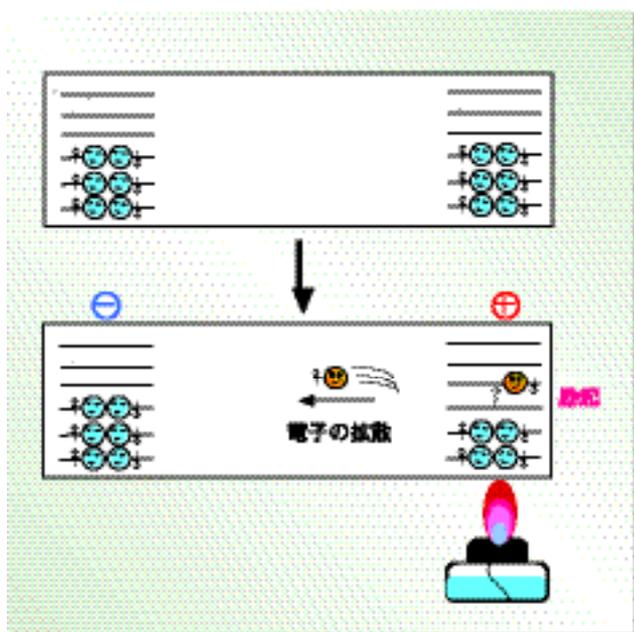


図2 熱電発電(ゼーベック効果)のメカニズム

材料として酸化物に注目し、研究を行っている。その結果、高温・空気中で従来の材料にはない優れた熱電特性を有する酸化物を見出したので報告する。

この酸化物は $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Co-225)の組成を有し、図3に示すような二つのユニットが交互に積み重なった積層構造から構成されている。その一方はCoの周りを六個の酸素が配位した八面体が稜共有した CoO_2 層であり、もう一方が岩塩(NaCl)構造を有する Ca_2CoO_3 層である。本研究ではCo-225相のひげ状単結晶(ウイスキー)を合成し、その熱電特性を評価した。

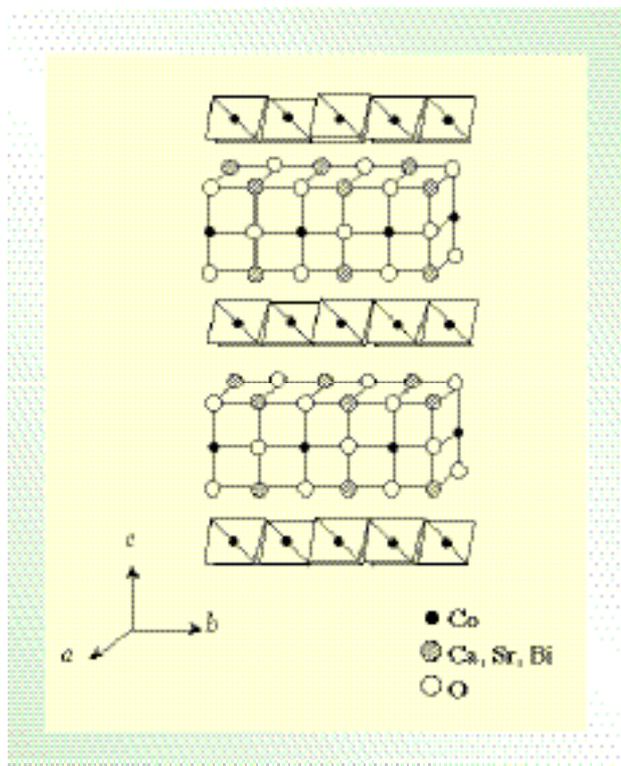


図3 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Co-225)の結晶構造

2. 合成

Co-225ウイスキーはガラス・アニール法により合成した。原料粉末として Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 及び Co_3O_4 を元素比が $\text{Bi}:\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Co}=1:1:1:2$ となるように混合し、1300℃、空気中で30分間溶融した。原料融液を室温の銅板上に流し出し、もう一枚の銅板で挟み込み急冷することでガラス前駆体を作製した。このガラス前駆体を酸素気流中、920~930℃で60~1000時間アニールすることでCo-225ウイスキーを得た。図4にCo-225ウイスキーの走査型電子顕微鏡(SEM)

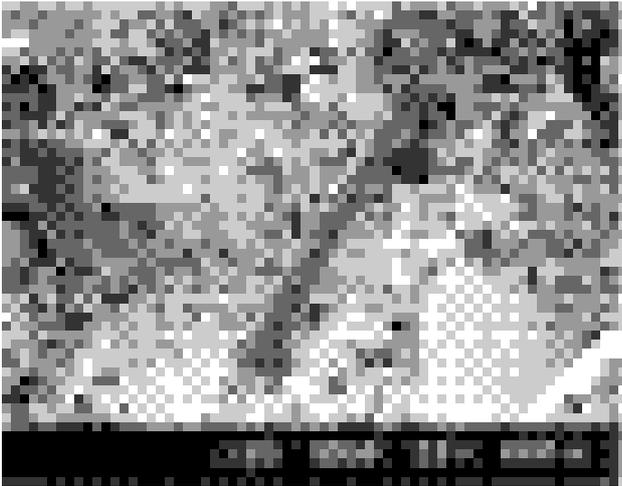


図4 Co-225 whiskerの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

写真を示す。Co-225 whiskerはリボン形状を有し、その大きさは幅50~200 μm、厚さ1.0~5.0 μm、長さ0.1~1.2 mmであった。幅広い、良く成長した面がab面と一致し、厚さ方向がc軸に相当する。Whiskerの平均組成はCa_{1.3}Sr_{0.3}Bi_{0.3}Co₂O₅であり、Caの一部がSr及びBiで置換されている。

3. 結果

図5にCo-225 whiskerのゼーベック係数Sと電気抵抗率ρの温度依存性を示す。温度の上昇に従いSは増加し、ρは減少した。600 (873 K)以上の温度においてSは200 μV/K以上の値となった。一方、ρは1.4~1.5 m⁻¹cmと低い値であった。Co-225 whiskerの熱伝導度κは試料サイズの問題で測定できていないものの、Whiskerと同組成を有する多結晶焼結体のκは200~700 (473~973 K)で1.0 W/mK程度の低い値であった。これはCo-225の層状構造に起因する。Co-225にはCoO₂層と岩塩層の界面に格子のズレ (misfit)が存在し、これによりフォノンが散乱され、格子による熱伝導が妨げられている。また、Caの一部がBiとSrでランダムに置換されていることもκが低くなった原因として考えられる。多結晶焼結体のκを用い計算したCo-225 whiskerのZTは600 以上の温度において2.0を超えた(図6)。しかし一般に、単結晶のκは多結晶焼結体よりも高くなる。そこで理論式(ヴィデマン-フランツの式)から計算した電気伝導による熱伝導度 κ_{elec}と多結晶焼結体のκから見積もった結晶格子による熱伝導度 κ_{latt}によりCo-225 whiskerのκ (= κ_{elec} + κ_{latt})を計算し、ZTを算出した(図6)。実際のWhiskerのZTは図中の斜線内

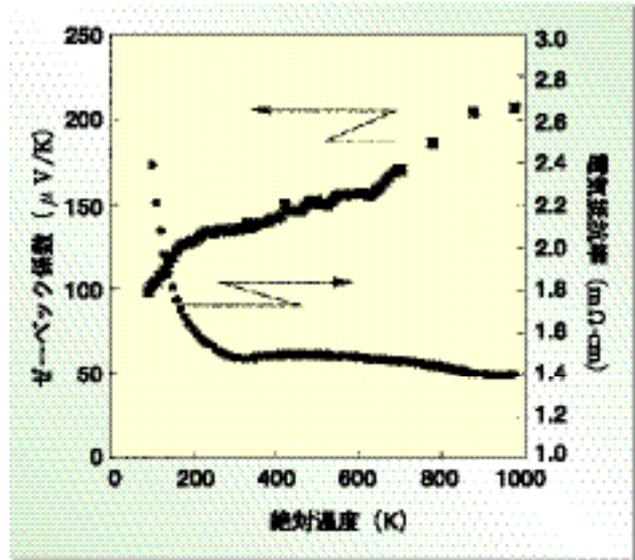


図5 Co-225 whiskerのゼーベック係数 (S) と電気抵抗率(ρ)の温度依存性

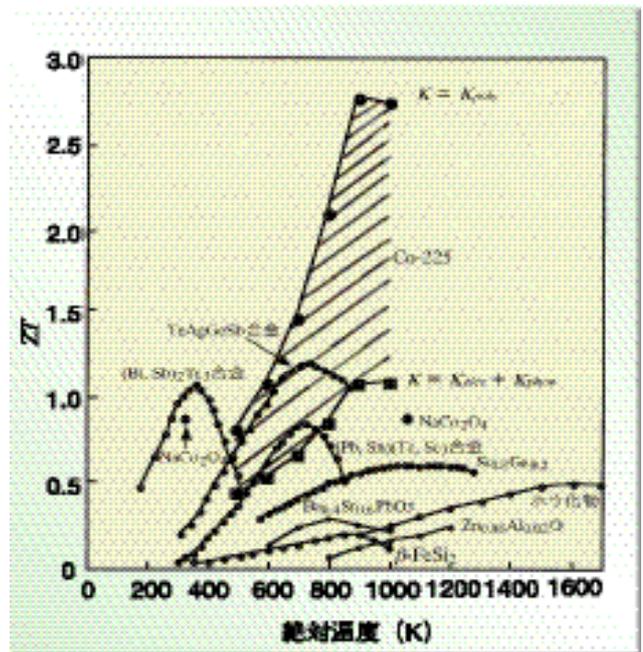


図6 Co-225 whiskerと代表的な熱電材料のZTの温度依存性

にあもものと考えられる。この結果、Co-225 whiskerのZTは600 以上の温度で1.2を超えており、この酸化物が高温・空气中で非常に高い熱電特性を有していることが分かった。TeAgGeSb合金も高温で高いZTを示すが(図6)、この物質は高温・空气中で安定ではない。では、Co-225がなぜ高い熱電特性を有するのか? この問題は今後の宿題であるが、これまでに分かっていることは、CoO₂層が電気伝導及びゼーベッ

ク効果を担い、層界面Ca₂CoO₃層が熱伝導を阻害し、さらにはCa₂CoO₃層がゼーベック係数増大に何らかの形で寄与していることである。つまり、Co-225はそれぞれの部位(二つのユニット層及びその積層界面)が異なる機能(電気伝導、ゼーベック効果発現とその増大及び熱伝導阻害)を有し、それらがナノレベルで複合化することで機能が見事に調和し(ハーモニーを奏で)、その結果高い熱電特性が発現している非常に面白い物質であることが分かった。

4.まとめ

今回開発されたCo-225は稀少元素あるいは毒性元素を含まず、高温・空気中でも化学的に安定である。即ち、高温廃熱を用いた熱電発電には非常に適した物質である。今後、Co-225を発電素子化するためには、大型単結晶もしくは単結晶と同等の熱電特性を有する多結晶焼結体を開発する必要がある。一般的な固相焼結法により作製したCo-225多結晶焼結体のZTはウイスキーよりも一桁低い。これはρの二次元性に起因する。Co-225ウイスキーのab面内のρ(ρ_{ab})は図5に示したように低いが、c軸方向のρ(ρ_c)はρ_{ab}の500~1000倍高い値である。この二次元性の結果、多結晶焼結体ではρがウイスキーのρ_{ab}の約10倍高くなり、ZTが一桁低くなる。多結晶焼結体でウイスキーと同程度のρを得るためには、結晶粒のab面を配向化させる必要がある。そのためには、ホットプレスなどの加圧焼結法や溶融・凝固法などが有効な作製法であると考えられる。

Co-225の発見によりこれまで「夢」のエネルギーとして思われていた高温廃熱を利用した熱電発電の実用化が現実的なものとなった。今後はCo-225と同程度、あるいはそれ以上の特性を有するn型熱電酸化物材料を開発し、電極等素子化への要素技術課題を解決することで、熱電発電機が工場に一台、自動車に一台という時代の実現を目指す。

【謝辞】

本研究はNEDO産業技術研究助成事業(ID 00B60032c)からの支援を受けて行われている。

【参考文献】

R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka, Jpn. J. (Appl. Phys. 39 (2000) L1127.)
大工研ニュース, Vol. 44, No. 12 (2000)

GaAs/AlAs超格子認証標準物質(NIMC CRM 5201-a)

A GaAs/AlAs superlattice certified reference material (NIMC CRM 5201-a)

計測標準研究部門
Metrology Institute of Japan

概 要

表面分析に用いられるGaAs/AlAs超格子認証標準物質を開発した。薄膜や多層膜構造は半導体を始めとする種々の先端材料に利用される。表面分析法は、このような材料の評価・解析に欠かれない方法であるが、分析領域が極表面に限られるために、深さ方向の状態を知るには表面をイオンエッチングという方法で少しずつ削り取りながら測定を行う方法が用いられる。このとき、深さ方向は時間で表されるため、実際の深さ(厚さ)と対応させるためには、厚さが分かっている層状の試料と比較する必要がある。また、微細な深さ方向の情報を調べるとき、利用している装置がどの程度の深さ情報の分解能を持っているか知るためにも界面が十分に急峻な層状の試料が必要になる。ここで開発された標準物質は、このような目的に適用するために開発されたもので、4層(一層が約23nm)の構造を持ち、厚さが認証値として、界面の粗さが参考値として付与されたものである。厚さの不確かさも約0.3nmと極めて小さく原子レベルの精確さを保証している。厚さが長さスケールで記述され、界面の情報が付与された標準物質は世界で初めてである。

Abstract

A certified reference material of GaAs/AlAs superlattice has been developed for surface chemical analysis. Thin films as well as multilayered films are artificial materials fabricated that achieve or modify some specific physical properties and can be applied to various advanced materials such as semiconductor devices, magnetic multilayers, optical mirrors, X-ray mirrors, etc. Depth profiling by ion sputtering in surface chemical analysis is one of the most popular techniques to reveal layered materials. Excellent depth resolution on the nm level requires the use of a high quality reference material such as a superlattice which is suitable for the optimization of sputter depth profiling. The certified reference material consists of 4 layers whose thicknesses (~ 23nm) are certified with an accuracy of about 0.3nm and, in addition, whose interface roughness and surface oxide thickness are given as reference data.

1 はじめに

薄膜や多層膜材料は現在の社会にとってなくてはならないものである。例えば、パーソナルコンピュータに利用される半導体メモリーやハードディスク、コンパクトディスクなどの高密度記録媒体、カメラレンズの広帯域反射防止膜など、日常的に用いられる製品の中に利用されている。研究用の道具としても多層膜材料はX線ミラーや干渉フィルターなどでなじみ深い。素子などが高密度化するに従って、薄膜の厚さは益々薄くなる。例えば、次世代のメモリー素子では集積度がギガレベルを越え、これに伴って絶縁用のゲート酸化膜の厚さが数nmまで薄くなると予測される。このような超薄膜の機能素子では、薄膜

の構造が性能に著しい影響を与えるために、原子レベルの精密さで薄膜構造を制御したり、評価する技術が必要になっている。

表面分析手法は、このような薄膜材料の評価・解析や半導体プロセス等の診断などにおいては重要な役割を果たしており、材料の微細化・薄膜化に伴って、評価技術には信頼性や精度の点でより高い精度が求められている。このような状況において、現在、ISO/TC201(表面化学分析)を中心に、表面分析に関わる標準化が進められている。同技術委員会の一小委員会(SC4:深さ方向分析)において我が国から「表面化学分析/層状標準物質を利用した深さ方向分析の最適化」のための規格が提案され、2001年には発効する

(ISO14606)。ここでは、急峻な界面を有する多層膜標準物質が必要とされ、国際的貢献として我が国の技術ポテンシャルを踏まえて当該標準物質を認証し、配布する必要があった。

X線反射率法は、薄膜や多層膜の膜厚さに対して絶対評価法と同等の精度を持つとされることに加え、密度や表面・界面粗さの情報を与える手法として期待されている。我々は、このような考えから、多層薄膜標準物質の膜厚や密度の解析のための一手法としてX線反射率を選び、X線反射率測定から得られる評価結果の精密さや正確さについて興味を持って研究を進めており、今回これまでに蓄積された成果^{1,2)}に基づいてGaAs/AlAs超格子多層膜の測定を行い、認証標準物質を作成した。

2 .X線反射率法による解析

表面が平坦な物質の表面スレスレにX線を入射すると、ある入射角度（臨界角と呼ぶ）以下では全反射を起こす。臨界角は物質の電子密度（屈折率）に依存して変化する。X線の入射角が臨界角より大きくなるに従って、入射されたX線はしだいに深く物質内に侵入し、反射されるX線の強度が弱まる（すなわち反射率が低減する）。このような物質の基板の上に電子密度の異なる別の物質を均一に積層すると、基板と積層された薄膜との界面及び薄膜の表面からの反射X線が干渉し反射率プロファイルに振動パターンが

現れる。振動パターンの周期は膜厚の情報を持っており、振幅の角度依存性は表面及び界面のラフネスの情報を含んでいる。X線反射率測定法ではこの振動パターンを解析することにより薄膜や多層膜の構造パラメーター（膜厚・密度・表面及び界面ラフネス）が決定される。

GaAs/AlAs超格子多層膜のX線反射率測定を行ったところ、同一試料に対する膜厚の繰り返し測定誤差は0.1nm以下と小さい。試料の成膜には減圧MOVPE（有機金属気相成長）法を採用し、1バッチにおいて2インチ基板3枚が一度に成膜された。これを7バッチ繰り返している。標準物質としては、1枚の基板から約10x10mm²角の試料片を9個を切り出した。このため、異なるバッチ間や同一基板でも位置による膜厚の違いが予測される。従って、考えられる要因を考慮した複数の試料を測定し、バッチ間、基板上の位置間、基板間の関係について多元配置法による統計処理を行った。この結果、バッチ間および位置間に有意の違いが見いだされた。例えば、各層について基板上的位置について膜厚を表示すると図1のようになり、わずかであるが基板の中央、辺、角の位置により厚さが異なることが分かる。全体の平均を用いて0.5nm程度の不確かさを与えても、通常の深さ方向分析では十分に有用と考えられるが、不確かさを0.3nmとすることにより、より精度の高い分析への応用を可能とした。このために標準物質毎に個々に認

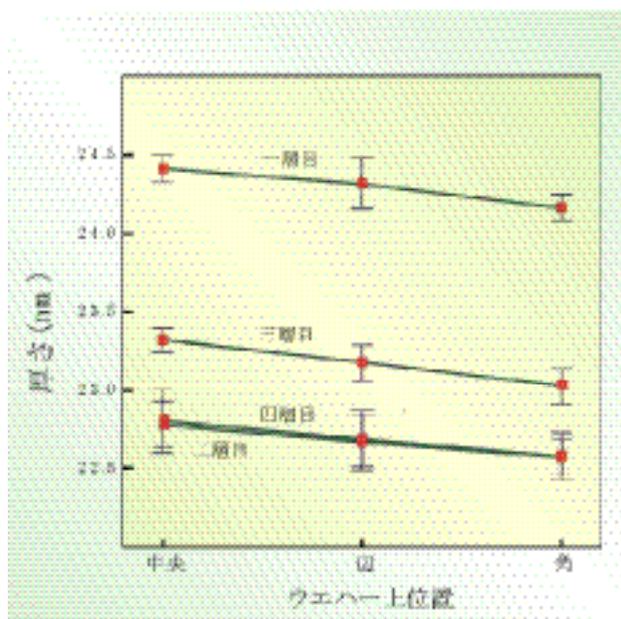


図1 膜厚のウェハー上位置依存性

証値を付けた。

図2に本標準物質のオージェ電子分光法による深さ方向分析への適用例を示した。界面におけるプロファイルの微妙な変化が観察され、深さ方向分析の

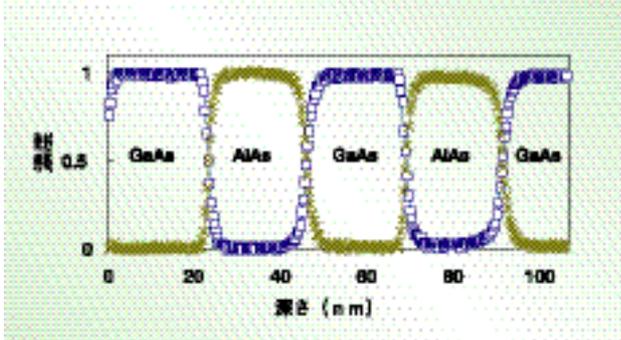


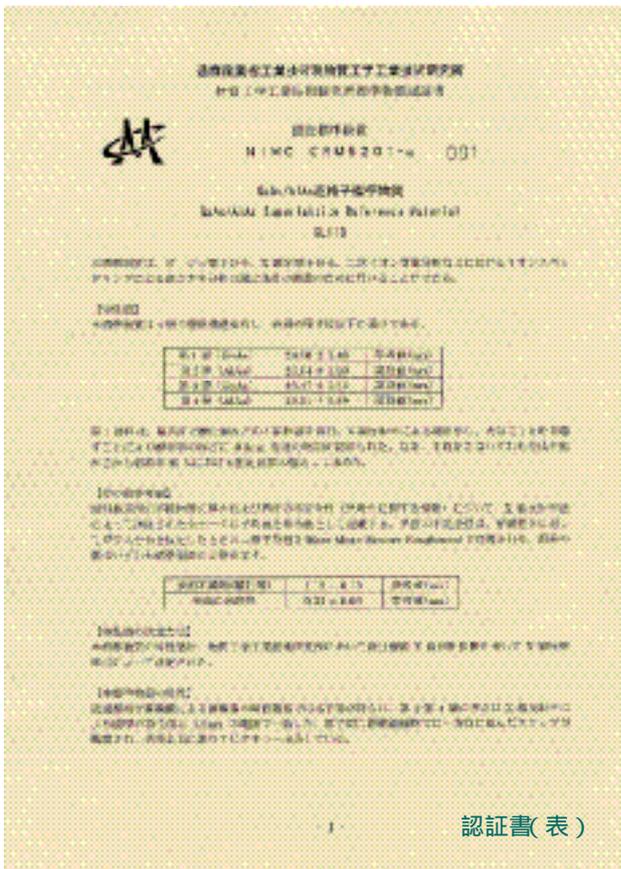
図2 オージェ電子分光による深さ方向分析

高精度化に役立つと考えられる。

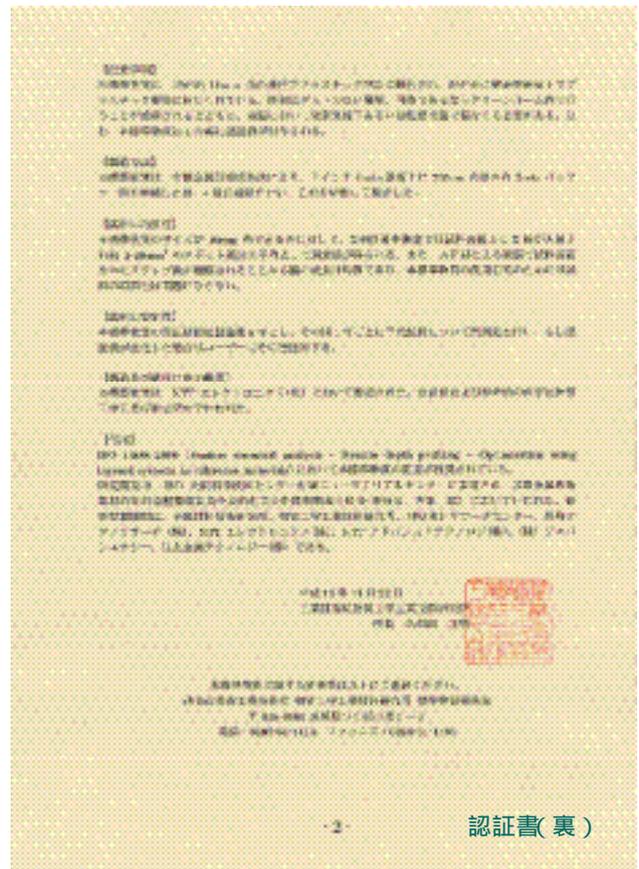
今後、国際比較などを通して、SIへのトレーサビリティの確保に向けた研究に繋がたいと考えている。なお、本標準物質の開発は、(財)大坂科学技術センター附属ニューマテリアルセンターに委託して行われた。(下記は本標準物質に添付される認証書である。近々、産総研・計量標準総合センター(NMIJ)から供給される予定である。)

<参考文献>

- 1) 小島勇夫、李伯泉、藤本俊幸、X線反射率による多層膜の精密構造解析、物質研報告、7, 335 (1999)
- 2) I. Kojima and B. Li, Structural Characterization of Thin Films by X-ray Reflectivity, The Rigaku Journal, 16, 31 (1999)



認証書(表)



認証書(裏)

小島 勇夫 (Isao Kojima)
e-mail: i.kojima@aist.go.jp

計量標準研究部門 (Metrology Institute of Japan)

標準物質に関する問い合わせ先: 計量標準管理部・標準供給保証室
TEL 0298-61-4050

セラミックス多孔体の構造用材料としての新しい展開

New performance of porous ceramics as structural components

シナジーマテリアル研究センター

Synergy Materials Research Center

概 要

セラミックスにおける気孔の存在は、その機械的特性を損なうものと認識されてきたが、気孔の寸法、形状や配向性などを、マトリックス粒子の形態とともに的確に制御すれば、緻密体にはない優れた特性の発現が可能である。このような例として、まず、粗大な柱状粒子が扁平状の気孔とともに配向した気孔率14%の窒化ケイ素多孔体についてのべる。気孔により粒子の引き抜きなどが促進されるため、従来の緻密質窒化ケイ素に比べ、破壊エネルギーが7倍大きく、極めて壊れにくい。さらに、配向した微細な柱状粒子の間に小さな気孔が均一に分散した気孔率24%の窒化ケイ素多孔体を紹介する。強度は通常窒化ケイ素と変わらず、弾性率が約半分に低下するため、大きなひずみを加えても破壊しにくいという特質を有する。

Abstract

In structural ceramics, pores are generally believed to deteriorate mechanical properties. However, the presence of pores does not always lead to degradation, but on the contrary, can give rise to improved or unique performance whenever carefully controlling the microstructural factors such as sizes, shapes, and alignments of pores and matrix grains. As an example, 14% porous silicon nitride where large fibrous grains are aligned together with flat-shaped pores is demonstrated. This material shows 7 times larger fracture energy than that of conventional dense silicon nitride, due to grain-pullout *etc.* enhanced by the pores. Another is 24% porous silicon nitride with aligned fine fibrous grains and uniformly dispersed minute pore. This material maintains strength equivalent to that of dense one while the elasticity is lowered almost half, making the strain tolerance about double.

1. はじめに

セラミックスは強度、耐摩擦・摩耗性、耐熱・腐食性、軽量性に優れているため、金属やプラスチック材料では耐えることのできない過酷な環境下での構造用材料として期待されており、一部は実用化されつつある。しかし、セラミックスが、金属やプラスチック材料などにならぶ工業材料として認識を確立し、市場において広く普及していくには、価格などを含めいくつかの障害がある。その中の重要なもののひとつとして、いわゆる「セラミックスの壊れやすさ」といったようなものがあげられる。

従来、セラミックスの信頼性は破壊靱性の大小で議論されてきているが、繊維複合材料に代表されるようにセラミックスの破壊靱性はき裂の進展に従って増加するケースが多いため、破壊靱性でその材料の壊れにくさを表現するのは困難である。むしろ、破壊

が完了するまでに要する単位面積あたりのエネルギー、すなわち破壊エネルギーで表した方が合理的な場合が多い。すなわち、き裂が発生してもその進展を抑制することのできる機能の評価が必要である。

また、現実にセラミックスを使う段階においては、破壊靱性が低いために応力をかけた時に壊れやすい「セラミックスの壊れやすさ」以外に、何らかの原因でひずみが生じた時に壊れやすい「セラミックスの壊れやすさ」を認識することが多い。セラミックスでは、本来、弾性率が金属材料などと比べ極端に高く、また金属のような塑性変形を伴わないために、小さなひずみが加わった場合でも、高い応力を発生し、破局的な破壊が容易に起こる。セラミックスの部材は、金属材料のシステムに組み込まれて使用されるケースが多いが、セラミックスの弾性率の方がはるかに高いため、金属との接合部において同じひずみが加

わった時などは、まずセラミックスから破壊する。このような破壊を回避するためには、セラミックス自体の破断ひずみを増加させることにより、ひずみが加わっても破壊しない機能を持たせることが重要である。

従来、セラミックスにおける気孔の存在は、その機械的特性を損なうものと認識されてきた。これは、気孔が他の気孔や潜在している欠陥と連結し、大きな欠陥となるとともに、応力を担う緻密相の部分が減少するために、同じ荷重でも負荷応力が増大することなどによるものである。しかし、近年、マトリックス粒子とともに気孔の寸法、形状、配向性あるいは分布を制御することにより、気孔の存在により、き裂の進展を抑制することのできる機能や、大きなひずみに耐える機能など、緻密体にはない優れた特性を発現することが可能となってきている¹⁻³⁾。ここでは、そのような例として粗大な柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体と微細な柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体がどのような特性を発現するかについて述べる。

2. 壊れにくいセラミックス多孔体

まず、粗大な柱状粒子が一方向に配向したような組織を持つ窒化ケイ素多孔体について述べる^{1,2)}。この多孔体は、 β 型窒化ケイ素のウィスカーをテープ成形により配向させたグリーンシートを積層し、焼成することにより得られた。得られた焼結体は約14%の気孔率を有していた。側面から観察したこの多孔体の微細組織を図1に示す。窒化ケイ素の柱状粒子

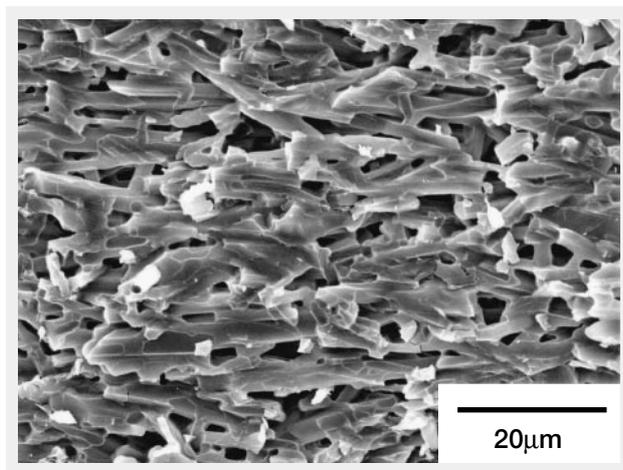


図1 粗大柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体の微細構造

が横方向に配向しており気孔が粒子間に存在することが分かる。さらに、これらの気孔は粒子の配向により、扁平状になるとともに粒子配向の方向に配向している。この多孔体の弾性率は、緻密体に比べ30%低下し、245 GPaであった。また、強度をJIS R1601に準じた三点曲げ試験により調べたところ、配向方向に応力を負荷した場合約1 GPaの強度が、配向方向に直角に応力を負荷した場合、約600 MPaの強度が得られた。

破壊エネルギーの評価のためにここでは、図2に示すようなシェブロン型のノッチを導入した試験片を用い曲げ試験を行った。試験片のノッチの形状によりき裂進展が巨視的にみればモードIのき裂に拘束されるため、き裂が途中で柱状粒子の配向方向に偏向することがなく、従って再現性のある正確な評価ができる。配向方向に平行に引張り応力がかかるように破壊力学試験を行った。得られた荷重-変位曲線を図2に示す。比較のために、微細な β 型柱状粒子からなる緻密質で無配向の窒化ケイ素について、同様な手法によって測定した荷重-変位曲線も示している。破壊エネルギーは、荷重-変位曲線とX軸で囲まれる面積で表される破壊仕事を、破面の面積の2倍で除した値で与えられる。図2の多孔体と緻密体の破壊エネルギーを計算すると、それぞれ約490 J/m²、70 J/m²の値が得られた。すなわちこの窒化ケイ素多孔体の破壊エネルギーは微細な β 型粒子からなる通常の窒化ケイ素緻密体よりも7倍も大きいことがわかる。

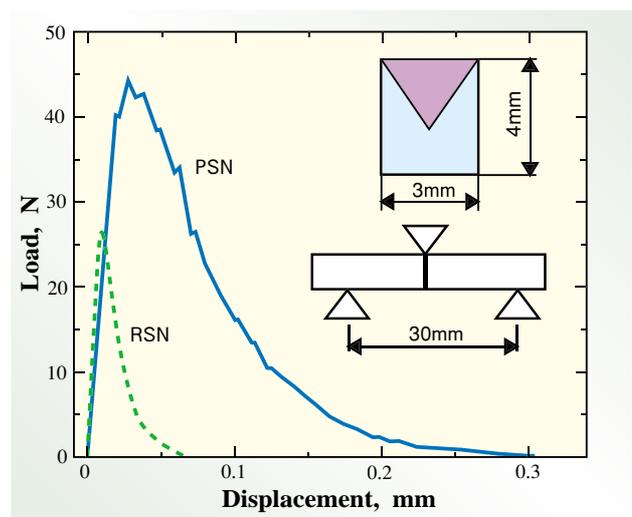


図2 シェブロンノッチ試験法、及び多孔体 (PSN) と緻密体 (RSN) のシェブロンノッチ試験における荷重-変位曲線

窒化ケイ素の棒状粒子の間に存在する気孔は、き裂の進行方向を曲げる働きがある。また、これらの気孔により、配向した窒化ケイ素の棒状粒子は、破壊する際に引き抜かれ易くなる。ここで得られた大きな破壊エネルギーは、き裂の偏向と棒状の結晶粒子が引き抜かれる時の摩擦抵抗によるものであると考えられる。すなわち、この多孔体は、き裂が発生してもその進展を抑制することのできる機能を有しており、き裂などの損傷などを受けやすい高速作動部材などへの適用が期待される。

3. 強くて軽いセラミックス多孔体

次に、微細な柱状粒子が一方方向に配向した窒化ケイ素多孔体について述べる³⁾。この多孔体は、粉末成型体を高温で熱処理し、 α 型窒化ケイ素を β 型窒化ケイ素に転移させ、十分に β 型の柱状粒子を発達させた後、それらを配向させるために圧縮荷重を負荷する鍛造焼結により作製した。得られた焼結体の気孔率は24%であった。側面(圧縮荷重方向に平行な面)から観察した微細構造を、[図3](#)に示す。 β 型柱状粒子が荷重方向に垂直な方向に配向していることが分かる。さらに、詳細に観察すると、長さが3~5 μm 程度の小さな柱状粒子と、長さが10 μm 以上の大きな柱状粒子とで構成されており、小さな柱状粒子の周りに小さな気孔が、比較的均一に分散している。配向方向の弾性率を超音波パルス法により調べると、気孔が24%存在することにより180 GPaまで低下していた。

得られた多孔体の曲げ強度を、JIS R1601に準じた三点曲げ試験により調べたところ、配向方向に応力を負荷した場合、約0.8 GPaの強度が得られた。この強度は、通常の市販されている窒化ケイ素の強度とほぼ同等であり、気孔率24%の多孔体にしては極めて高い値である。このような高い強度を示した原因としては、まず鍛造焼結により破壊の起点となる欠陥の寸法が制限されることや、小さな気孔が均一に分散していること以外に、柱状粒子の配向により短いき裂進展で破壊抵抗が急激に上昇し、強度の向上につながるなどが考えられる⁴⁾。

弾性率が低く、かつ高強度であるということは、その材料の破断ひずみが大い、換言すれば大きなひずみに耐えることができることを意味している。材料の破断ひずみは、破壊強度を弾性率で除した値で与えられる。緻密質の窒化ケイ素の破断ひずみは $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ であるが、この窒化ケイ素多孔体のそれは、約 4.4×10^{-3} となり、緻密質窒化ケイ素と比べ、2倍程度のひずみに耐えられることになる。さらに、24%の気孔率を有することは、軽量化につながり、セラミックスの特徴の一つである軽量性がさらに向上することになる。この窒化ケイ素多孔体は、大きなひずみが生じても破壊せず、なおかつ軽量であることから、金属などとのマッチングが要求される金属-セラミックスハイブリッド部品や、軽量性が要求される航空宇宙機器の部材などへの適用が期待される。

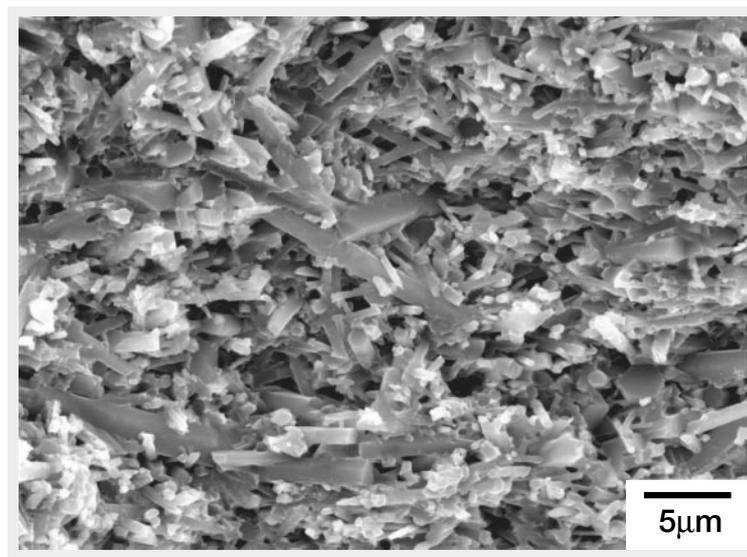


図3 微細柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体の微細構造

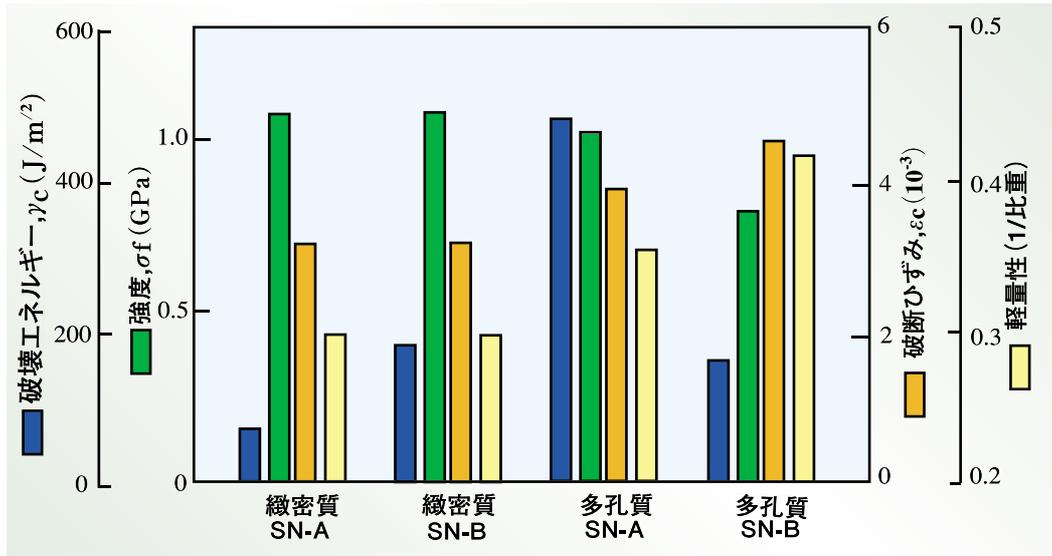


図4 緻密体と多孔体の破壊エネルギー、強度、破断ひずみ、軽量性(1/比重)の比較

4. まとめ

図4に、ここで述べた、粗大柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体(多孔質SN-A)と微細柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体(多孔質SN-B)の破壊エネルギー、強度、破断ひずみ、軽量性を2種類の窒化ケイ素緻密体(緻密質SN-A及び緻密質SN-B)のそれらとの比較している。緻密質SN-Aは、図2において比較のために用いた材料であり、無配向の微細な柱状粒子からなる高強度の窒化ケイ素である。また、緻密質SN-Bは、 β 型の窒化ケイ素種結晶をテープ成形により配向させたもので、配向方向に高い靱性、高い破壊エネルギーと高い強度が両立するのが特徴である⁵⁾。さて、これら4つの材料の特性を比較すれば、強度については緻密質材料でも十分に高い値が得られているが、破壊エネルギーについては、多孔質材料の方がはるかに有利であることが分かる。すなわち、多孔質材料はき裂が発生しても、その進展を抑制することのできる機能を有している。また、強度の低下を最小限にとどめつつ多孔質化できれば、破断ひずみを大きくすることができ、大きなひずみにも耐えることができる。さらに、多孔質化はその分の重量の減

少につながり、軽量性という大きな特質が生まれてくる。今後、セラミックス多孔体におけるこのような構造制御技術をより精緻化し、より優れた特性、あるいは従来にない新しい特性の発現を図る。

<参考文献>

- 1) Y. Shigegaki, M. E. Brito, K. Hirao, M. Toriyama, and S. Kanzaki, "Strain Tolerant Porous Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [2] 495-98 (1997).
- 2) Y. Inagaki, T. Ohji, S. Kanzaki, and Y. Shigegaki, "Fracture Energy of an Aligned Porous Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [7] 1807-09 (2000).
- 3) N. Kondo, Y. Suzuki, and T. Ohji, "High-Strength Porous Silicon Nitride Fabricated By The Sinter-Forging Technique," *J. Mater. Res.*, 16 [1] 32-34 (2001).
- 4) T. Ohji, K. Hirao, and S. Kanzaki, "Fracture Resistance Behavior of Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [11] 3125-28 (1995).
- 5) Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito, and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [6] 1687-90 (1995).

研究課題名:シナジーセラミックスの研究開発

強相関オプトエレクトロニクス

Correlated electron optoelectronics

強相関電子技術研究センター

Correlated Electron Research Center (CERC)

東京大学

University of Tokyo

Abstract

Strongly correlated electron materials, which show interesting transport and magnetic properties such as high- T_c superconductivity or colossal magnetoresistance, are also promising for optoelectronics materials. Large third order optical nonlinearity ($\chi^{(3)} \sim 10^{-5}$ - 10^{-8} esu) and ultrafast ground state recovery (~ 2 ps) are observed in one-dimensional copper oxides and halogen-bridged nickel compounds. In these materials, existence of nearly degenerate and spatially overlapped excited states enhances optical nonlinearity. In a layered manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, on the other hand, optical anisotropy, which is induced by orbital ordering, is drastically changed upon photo-irradiation. Photo-irradiation melts the orbital ordering within 200 fs. The phenomenon may also be applied to ultrafast optical memory and switching.

1. はじめに

強相関系とは、電子間に強いクーロン反発が働いている物質の総称であり、多くの遷移金属化合物がこれに属する。この強相関系は、興味深い伝導性や磁性を示すことから、近年精力的な研究がなされてきた。その代表例が、銅酸化物の高温超伝導やマンガニ酸化物の巨大磁気抵抗であろう。最近、強相関系が、光物性や光機能性という関点からも非常におもしろい現象を発現することが明らかとなってきた。本稿では、強相関系のオプトエレクトロニクス材料としての新しい側面を、我々の最新の研究結果をもとに紹介したい。

これまでオプトエレクトロニクス材料の主役であったのは、GaAsなどの半導体と有機物質である。これらはバンド絶縁体と呼ばれる電子構造をとっており、電子で満たされた価電子帯と電子のいない伝導帯の間にエネルギーギャップが存在する。これらの物質では、基底状態は「何もない」状態(真空)と考えることができる。興味深い性質のほとんどは、電流注入や光励起などによってそこに作られた比較的少数のキャリアーによって担われている。

一方、銅酸化物やマンガニ酸化物など多くの遷移金属化合物では、電子は各遷移金属サイト上で非常に強いクーロン相互作用を受けるため、互いに避けあって異なる原子サイトに局在するようになる。電

子がとなりのサイトに動こうとするとそのクーロン相互作用と同程度のエネルギーが必要となるため、系は絶縁体化する。このような系は、そのエネルギーギャップの要因が上述したバンド絶縁体とは本質的に異なっており、モット絶縁体と呼ばれている。電子が局在化すると、スピンや軌道などバンド絶縁体ではみられない多くの自由度が現れてくる。スピンの自由度とは、「電子がスピンをどちらに向けるか」ということであり、軌道の自由度とは、「電子がどの軌道を占有するか」ということに対応する。個々の電子の自由度は独立ではなく、スピンや軌道の自由度はしばしば秩序化する。スピンの秩序化するのは良く知られた強磁性転移や反強磁性転移であるし、軌道が秩序化するのは軌道整列相転移と呼ばれている。強相関系におけるこれらの自由度を利用すると、バンド絶縁体では得られない多彩な光機能性を引き出すことができる。

2. 一次元モット絶縁体の巨大非線形光学応答

最初に、一次元モット絶縁体の非線形光学応答について紹介しよう。物質に光をあてると、物質中には光の電場に比例した分極が生じる。光の強度が強くなると、電場の二乗や三乗に比例した分極が生じる場合があり、これは非線形光学応答とよばれる。中心対称性のある構造では、最低次の非線形光学応答は

三次となる。この三次の非線形光学応答は光双安定性や光スイッチング、第三高調波発生など多彩な非線形光学現象を支配するものであり、幅広い応用が期待されている。この非線形光学応答の性能指数は三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ で表される。実用化の観点からは、まず大きな $\chi^{(3)}$ をもつ物質を見出すことが不可欠である。一般に、一次元系では、電子が一方に閉じ込められているために大きな $\chi^{(3)}$ が観測されると期待される。実際に、バンド絶縁体であるポリシランや π 共役ポリマーなどの一次元系において、三次の非線形光学応答の研究が活発に行われてきた。最近になって、モット絶縁体である一次元遷移金属化合物において光学非線形性の研究が行われるようになり、従来の一次元系に比べて著しく大きな $\chi^{(3)}$ が観測されることが明らかとなってきた。

対象となるのは、銅酸化物 (Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3) およびハロゲン架橋ニッケル錯体とよばれる物質である。これらの結晶構造を図 1 (a,b) に示す。 Sr_2CuO_3 および Ca_2CuO_3 は、 CuO_4 クラスタが頂点酸素を共有して b 軸方向につながった一次元鎖を有している。ハロゲン架橋ニッケル錯体は、Ni とハロゲンが交互に並んだ一次元鎖を有しており、その物性はもっぱらこの一次元鎖に支配される。これらの銅酸化物や Ni

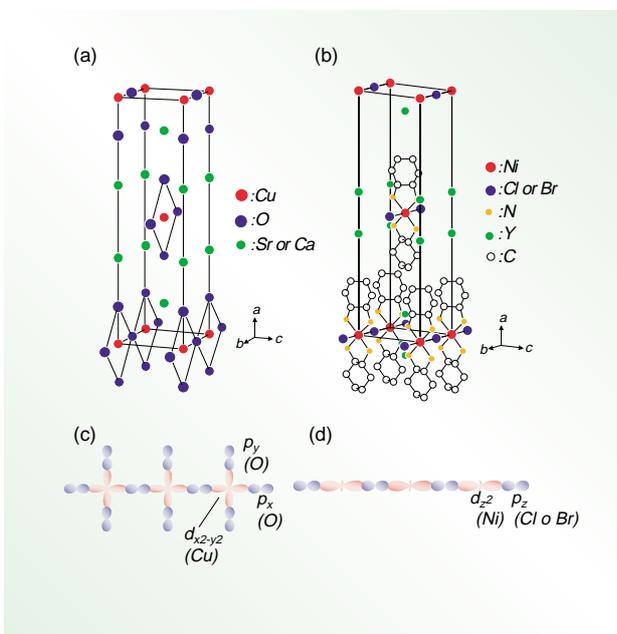


図 1 一次元銅酸化物 (Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3) (a)、および一次元ニッケルハロゲン化物 ($[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$: $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) (b) の結晶構造。(c,d) は、一次元電子系を形成する軌道の模式図である。

錯体では、図 1 (c,d) に示すように遷移金属の d 軌道と酸素あるいはハロゲンの p 軌道から一次元電子系が作られている。これらの系は、一次元電子系を構成する遷移金属の d 軌道に不対電子 (スピン $S=1/2$) を有しているが、 d 電子間の大きなクーロン反発のために上述したモット絶縁体となっている。

いろいろな物質に対して $\chi^{(3)}$ を比較するには、電場変調分光 (外部電場の印加による吸収係数や反射率の変化を測定する手法) を用いるのが最も簡便で有効な方法である。図 2 は、電場変調分光により求められた $\chi^{(3)}$ の最大値 ($\max |\text{Im} \chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)|$) を光学ギャップの関数としていろいろな一次元系について比較したものである¹⁾。図中の \circ は、バンド絶縁体であるポリシラン (シリコンのポリマー)、ポリアセチレンやポリジアセチレンなどの π 共役ポリマーおよびハロゲン架橋白金錯体の結果を示している。一方、図中黒丸は、モット絶縁体であるニッケル錯体および一次元銅酸化物の結果である。図からわかるように、一次元モット絶縁体の $\chi^{(3)}$ は、他の一次元系のそれに比べてけた違いに大きい。一次元モット絶縁体においてこのように $\chi^{(3)}$ が増大する主たる要因は、対称性の異なる奇と偶の二つの光励起状態のエネルギーが近接することによって、それらの状態間の遷移双極子モーメントが増大することにあることが明らかとなっている。

三次の非線形光学応答を使った最も重要な応用は、光だけを使ったスイッチング素子や論理演算デバイスを実現することにある。その際、非線形光学材

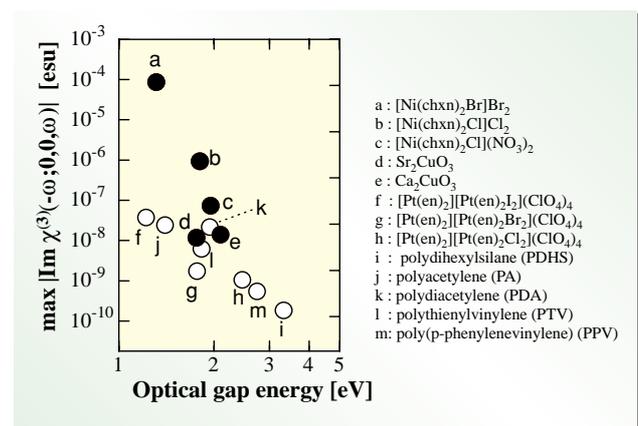


図 2 様々な一次元物質における三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の最大値。横軸は、光学ギャップである。黒丸は、モット絶縁体の結果であり、白丸は、バンド絶縁体であるポリシラン、 π 共役ポリマーおよび白金錯体の結果である。

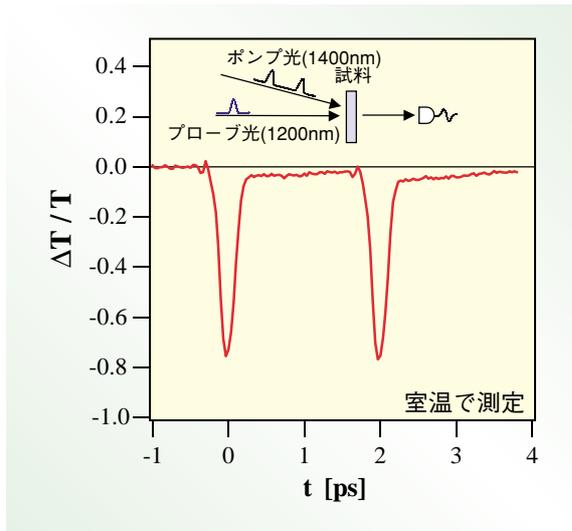


図3 Sr₂CuO₃ における光照射による透過率の変化。二光子吸収効果によって 80% 近い変化が 200 fs 以下の超高速で起こる。

料に求められる条件が何かと言えば、高速で応答することにつきます。これは、言い換えると、光学応答が早く起こりかつ元の状態にも早く戻ることである。後者は励起状態の寿命が短い必要があることを意味するが、これは半導体をはじめとして非線形光学材料の応用上の最大の問題点と考えられてきた。一次元モット絶縁体についてこのような応用への条件を吟味するために、Sr₂CuO₃単結晶において超短パルスレーザーを用いたポンプ-プローブ測定系による二光子吸収と過渡光学応答の実験が行われた²⁾。図3は、挿入図にあるように時間差(2ps)をつけたポンプ光(1400nm、パルス幅~200fs)を試料に入射し、プローブ光(1200nm)の透過率変化を測定した結果である。これらの波長はいずれも光ファイバーの通信波長帯にある。t=0psと2psにみられる80%近くもの透過率の急激な減少は、二光子吸収によるものである。この二光子吸収も、三次の非線形光学応答の一つの現れである。ポンプ光により、プローブ光がピコ秒のオーダーで制御(on-off)されていることがわかる。この急激な透過率の減少の後に続くわずかな透過率変化は実励起が生じていることによるものである。これは時定数1.2psで緩和しているが、この時定数が光励起状態の寿命と考えてよい。このような光励起状態の速い緩和には、スピン励起が関与しているのではないかと考えられている。前述したようにSr₂CuO₃では、Cuのd軌道にスピンが存在し、一次元量子スピン系が作られている。この物質では1.5 eV

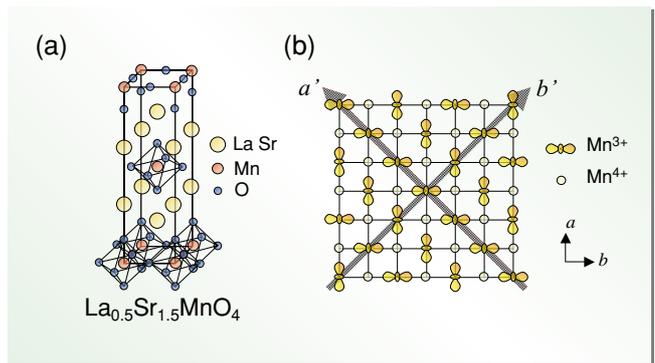


図4 (a) La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ の結晶構造。(b) La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ の Mn-O 平面における e_g 電子の軌道整列。矢印の a' 方向と b' 方向で軌道の並び方が異なるため光学異方性が生ずる。

付近から始まる電荷励起よりも低エネルギー側に、一次元量子スピン系に特有な、非常に広いスピン励起バンドが存在する。光励起状態は、高いエネルギーのスピン励起を放出して非常に高速に基底状態へ緩和しているのではないかと推測される。このような電荷ギャップ内のスピン励起状態は通常の半導体には存在せず、強相関効果が非常に有利に作用したものとと言えるだろう。図3の結果から、最大の繰り返し周波数は10¹³s⁻¹と見積もられており、この物質が数テラビット/秒の通信を実現する可能性のある材料であることが示唆されている。

3. マンガン酸化物における軌道整列の光制御

次に、軌道の自由度が主役となる例を紹介する。遷移金属化合物では、遷移金属サイトの d 軌道や f 軌道を電子が占有していくが、この時に電子がどの軌道を選ぶかというのが軌道の自由度である。La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ は、図4(a)に示すように MnO₂ 面を持った層状物質である。この物質では、マンガンの平均価数は +3.5 となっており、Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が同数だけ生成されている。Mn³⁺ は d 電子を 4 個持っているが、この内の一個が e_g 軌道とよばれる二重縮退した軌道に入るため軌道の自由度が現れる。この Mn³⁺ の電子の軌道は、温度を 220 K 以下に下げると Mn-O 面で図4(b)に示すように規則的に整列するようになる。これは、軌道整列相転移とよばれている。図4(b)を良く見ると、矢印の a' の方向と b' の方向とは軌道の並び方が異なっていることがわかる。この結果、a' 方向に偏光した光と b' 方向に偏光した光とは光学的性質が異なるという光学異方性を生じ

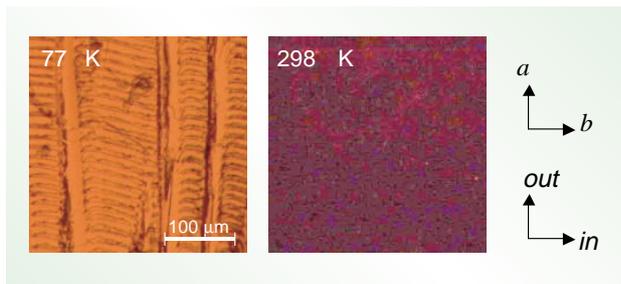


図5 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の偏光顕微鏡写真。低温(77K)では、軌道整列による光学異方性によって明るい像が見られる。

る。このため、この物質から反射された光は入射時とは偏光状態が変化することになる。この効果は、偏光顕微鏡を使うと容易に肉眼で観察できる。図5に、軌道整列相転移前後での偏光顕微鏡写真を示した³⁾。低温(77 K)では軌道整列によって光学異方性が生じ、偏光が変化するため明るい像が見えている。一方、高温(295 K)では軌道がランダムな方向を向いてしまうため、等方的になり、像は暗くなっている。この様子は、ちょうど液晶で異方性のある分子が分子間相互作用によって向きをそろえて光学異方性を生ずるのに似ている。

この軌道整列状態に対して光励起を行うとどうなるだろうか。光励起は整列している電子を直接動かすこと ($\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$) ができる。その結果、光励起の直後から光学異方性の急激な減少が見られる。この様子を示したのが図6である³⁾。これは時間分解分光法によって撮影した光励起後の偏光顕微鏡写真である。写真は光励起をしていないときの画像との差分画像となっており、暗くなっている部分が光照射によって軌道整列が融解し異方性の減少した部分である。光励起の直後から励起光の照射されている中央の円形の部分の異方性が減少して像が暗くなり、時間がたつにつれて徐々に元に戻っていくのがわかる。この軌道整列の融解は、200 fs 程度のパルス幅を持つレーザー照射によれば、ほぼレーザーパルス幅の時間内で超高速に起こすことができる。軌道整列の融解を光で高速に制御することが可

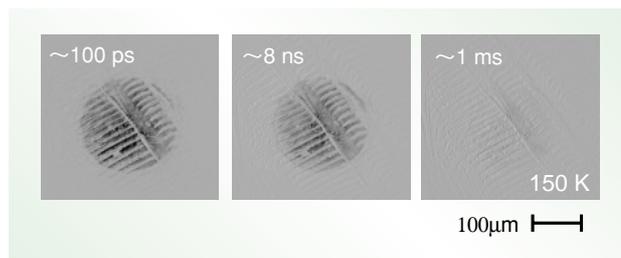


図6 時間分解分光法によって観測した光照射による軌道整列の融解。光照射の直後約 200 fs 程度で軌道整列の融解が起こり異方性の減少がみられる。

能になれば、「軌道整列記録媒体」のようなものが実現できるのではないかと期待される。軌道整列による異方性は磁気光学効果よりもずっと強い効果なので、実現すれば現在の光磁気記録よりもメリットが大きいだろう。

以上述べてきたように、強相関系に特有の電子励起状態、また、スピンや軌道の自由度を利用することによって、従来の系では見られない巨大かつ高速の光学応答を引き出せることがわかってきた。オプトエレクトロニクス材料としての強相関系の研究はまだその端緒についたばかりである。本強相関電子技術研究センター(CERC)では、各チームが密接に連携し、新しい強相関オプトエレクトロニクス材料の開発から、新機能の探索、さらにはデバイスモデルの作製まで一貫した研究を行っていきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nature* 405, 929 (2000).
- 2) T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2204 (2000).
- 3) T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 63, 113105 (2001).

小笠原 剛 (Takeshi Ogasawara)

e-mail: t-ogasawara@aist.go.jp

岡本 博 (Hiroshi Okamoto)

e-mail: h.okamoto@aist.go.jp

強相関電子技術研究センター

(Correlated Electron Research Center (CERC))

強相関電子技術研究センター、東京大学

(Correlated Electron Research Center (CERC), University of Tokyo)

文部科学大臣賞・日本産業技術大賞 受賞

文部科学大臣賞(旧科学技術庁長官賞) - 平成13年度 -

岩崎 孝志(技術情報部門 技術政策調査室)



研究の名称

スメクタイトの層空間制御による材料開発の研究

研究の内容

層状構造の鉱物の一種であるスメクタイトは、水などの分子を層間に吸着する性質があり、ボーリング泥水、鋳物砂粘結剤等として使用されている。しかし、微細で低結晶度、多様な化学組成の物質であり、結晶構造と機能の関係が不明なために工業材料としては用いられていなかった。本研究では層間の陽イオンと吸着水分子を利用して、X線回折法により結晶層の内部情報を調べる解析手法を開発、特性の発現機構を明確にし、産業ニーズに対応した機能性材料を得るための基礎を確立した。この結果、例えば、高極性有機溶媒用として合成スメクタイトに新たな機能を付与した増粘剤を開発した。これは現在商品化され、放湿防水繊維、塗料、化粧品等に広く用いられている。また、スメクタイトを応用した高レベル放射性廃棄物処理用の緩衝材や、廃棄物最終処分場用の遮水性金属イオン捕捉材料の開発へと研究が展開しており、将来の環境問題の解決にも大きく貢献できるものと期待される。(東北工業技術研究所、現産総研東北センターで研究を実施)

文部科学大臣賞(旧科学技術庁長官賞) - 平成13年度 -

大串 秀世(新炭素系材料開発センター ダイヤモンド半導体チーム)



研究の名称

半導体の欠陥や不純物原子による電子状態の測定・解析に関する研究

研究の内容

半導体中の微細な欠陥や不純物の作る深い準位の電子状態を測定・解析技術は、高品質な半導体材料・デバイスの製造プロセスにおいて重要であるが、従来、短時間で高精度に測定・評価する技術はなかった。本研究では、従来法の欠点を克服するため、半導体接合の容量の過渡特性を等温下で測定・解析して、この半導体中の深い準位の情報をスペクトロスコピックに取り出す方法について時間間隔とその時の容量変化を要素として波形解析する基礎理論を構築(ICTS法)し、それに基づき数個ないしは連続に分布する深い準位を一定温度下で測定・解析する計測システムを開発した。特に、最近注目されているワイドギャップ半導体の測定では、光のエネルギーによって深い準位からの電子放出が生じる特性を活用した光ICTS法を開発し、従来不可能であったエネルギーの深いバンドギャップの中央付近の深い準位の測定を可能とした。

本ICTS法は、学術的情報を得る手段として、また製造プロセス用評価技術として、迅速性、感度、精度、厳密性の点で極めて優れた技術として、世界中で多種多様な半導体材料の評価・研究に用いられており、特に光ICTS法は、次世代半導体の開発研究の評価手法として注目されている。

文部科学大臣賞(旧科学技術庁長官賞) -平成13年度-

新保 外志夫(物質プロセス研究部門 生体模倣材料グループ)

研究の名称

有機ホスト化合物を利用した異性体分離材料の開発に関する研究

研究の内容

有機化合物には種々の異性体が存在するが、その中には光学異性体のように構造が似ているだけでなく沸点や溶解度等が殆ど同じであるため、従来の物理化学的性質の違いを利用した方法では分離することが困難な化合物が沢山ある。それらを分離するためには新しい分離原理に基づく分離技術の開発が必要であるが、その一つがホスト化合物を利用する方法である。クラウンエーテルやシクロファンに代表される有機ホスト化合物は、定まったサイズや特性を有する空孔を有しているために微妙に構造の違う(ゲスト)化合物を厳密に見分けることができるのである。

本研究では種々の有機ホスト分子に対して適切な分離場を構築することにより、アミノ酸、糖、多環芳香族の異性体を分離しうる分離膜や液体クロマトグラフィー用固定相を開発した。特に、光学活性なクラウンエーテルを利用したクロマトグラフィー用固定相は、全てのアミノ酸の光学異性体が分離可能であるばかりでなく、多数の生理活性アミンやペプチドの光学分割も可能であるため、光学異性体分離カラムとして市販され広く使用されている。(付記:本研究の主要部分はナノテクノロジー研究部門の山口智彦ナノダイナミクス研究グループリーダーとの共同研究として行ったものである。)



文部科学大臣賞(旧科学技術庁長官賞) -平成13年度-

辰巳 憲司(環境管理研究部門 浄化機能促進研究グループ)

研究の名称

重金属リサイクル型産業排水処理剤の開発および実用化

研究の内容

廃棄物処分場が不足し処分費用も高騰していることから、重金属排水の処理で、発生する汚泥を低減することは緊急の課題であった。さらに、汚泥から重金属を回収し再利用することは、資源のリサイクルと環境問題解決を同時に可能にすることである。現在使われている水酸化カルシウムの代わりに水酸化ナトリウムを使うと、汚泥の量は削減できるが、沈降が悪く、実際の処理には使用できなかった。

本研究では、高い重金属捕捉能力を持つカニやエビ殻から得られるキトサンと昆布から得られるアルギン酸を主要成分とする処理剤を開発し、重金属を少量の汚泥に濃縮して回収、リサイクルする技術を確認した。この処理剤をさらに改良して、フッ素、ホウ素、砒素、セレンの除去も可能にした。また、この処理剤を使うことによって、従来処理に比べ、汚泥量を格段に削減でき、採算ベースでリサイクル可能な汚泥を得ることが可能になった。

本研究成果は、スラッジの処分費用を削減する経済効果があり、産業廃棄物の処分場問題の解決にも寄与し、さらに、重金属の回収・リサイクルが可能になり、循環型社会の創造に大きく貢献するものと期待される。



文部科学大臣賞(旧科学技術庁長官賞) -平成13年度-

藤井 賢一(計測標準研究部門 物性統計科 流体標準研究室)



研究の名称

固体密度標準の開発とアボガドロ定数の決定に関する研究

研究の内容

密度標準はアルコール産業や各種の物性研究などに用いられる基盤技術である。とりわけシリコン結晶の密度からは、次世代の質量標準開発の鍵を握る重要な基礎物理定数であるアボガドロ定数を決定できるので、その高精度化はSI単位の再定義における重要な研究課題となっていた。筆者らは、極めて真球度の高い単結晶シリコン球体の形状測定技術を改良すれば、その密度の不確かさを極限まで小さくできる点に着目し、直径約10 cmの単結晶シリコン球体の直径を1 nm(ナノメートル)の不確かさで絶対測定することができる走査型干渉計を開発した。この成果は、単結晶シリコン球体に基づく新たな国家計量標準の供給にも利用されている。平成12年には、わが国初のシリコン結晶に基づく固体密度標準を計量法として告示し、水の密度に代わる新たな固体密度標準とそれに基づく密度校正技術を確立した。これらの成果は、酒税に関連したアルコール濃度計測の高精度化や密度標準の国際相互承認協定(グローバルMRA)の締結などにも用いられている。

第30回日本産業技術大賞 審査委員会特別賞

超音速輸送機用推進システムの研究開発プロジェクト(HYPR)

研究の名称

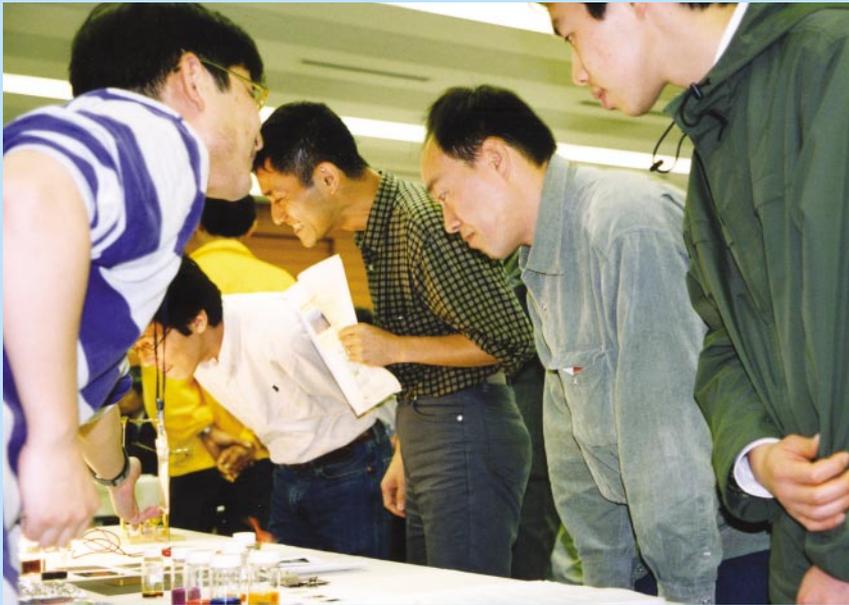
超音速航空機用コンバインド・サイクル・エンジンの研究開発

研究の内容

「超音速航空機用コンバインド・サイクル・エンジンの研究開発」の成果が、今年度日本産業技術大賞・審査委員会特別賞を受賞した。この研究開発は、89年度から99年度まで通産省工業技術院(当時)が進めていた「超音速輸送機用推進システムの研究開発プロジェクト(HYPR)」として、旧機械技術研究所、旧大阪工業技術研究所、および旧計量研究所、旧航空宇宙技術研究所、超音速輸送機用推進システム技術研究組合(民間3社)に海外エンジンメーカー4社が加わった国際共同開発である。この研究開発には、日本主導の国際プロジェクトとして初めて、航空分野のノーベル賞ともいわれる「Von Karman賞」を贈られている。ここで得られた技術は、日本がイコールパートナーとして開発に参画した小型民間機用ジェットエンジン「CF34-8C」の実機エンジン設計に適用されている。

4月18日に行われた受賞式には、諏訪理事、今井理事が産総研を代表して参列した。





科学技術週間 特別公開

4月19日

4月16日(月)～22日(日)に全国で開催された科学技術週間の一環として、発足間もないながら産総研も特別公開を行いました。会場のつくば中央第二事業所では、最新の研究情報から12分野の研究紹介を、つくば北センターでは、高度道路交通システムのデモ走行を、地質標本館では常設展に加え、昨年来火山活動を続けている三宅島等に関する特別展を開催しました。

当日は、幼稚園児をはじめ大勢の来場者で賑わいました。

① ② 写真(上段) ③

- ① 植物の光合成をヒントにした新しい色素太陽電池
- ② 計測標準 各種単位の原器の展示
- ③ 「運転者は運転中どこを見てるの？」ドライビングシミュレーター



↑フルカラーリライタブル液晶材料
地質標本館・三宅島特別展→
(三宅高校招待4/17)



↑ポータブルマイクロファクトリ



↑高度道路交通システムのデモ走行



↑生体材料(医療材料)の標準化

未来の科学者たち



あなたの足にぴったり合った靴を作ります
人体形状分析技術（足形計測装置）



燃える氷—メタンハイドレート—



人の心を動かす—ソナルコミットロボット—



未来を支える磁気之力—超電導浮上—



地質標本館・常設展示

来て・見て・さわって

AIST Today 2001.5-1 Vol.1 No.3

編集・発行 独立行政法人産業技術総合研究所 成果普及部門広報出版部出版室

〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第3

電話番号 0298(61)9102 FAX番号 0298(61)4129

※本誌掲載記事の無断転載を禁じます。

※所外からの寄稿や発言内容は、必ずしも当所の見解を表明しているわけではありません。

産総研ホームページ <http://www.aist.go.jp>