

## 反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄（教授）

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応

A-2) 研究課題：

- a) 放射光エッチングによるSi表面の微細加工とその表面への生体情報伝達システムの構築と生命機能の発現
- b) 放射光励起反応によるナノ構造形成とSTMによる評価
- c) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開拓と応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングによりSi基板表面に微細加工をほどこし、そこに生体情報伝達システムの基本構造としての脂質二重膜/膜タンパク質の集積構造を、分子構造のわかった化合物から自己組織化反応を利用してかつ、タンパク質の生命機能を保持して形成し、抗原-抗体反応やリガンド-リセプター反応など生体情報伝達の基本素過程を発現する。さらにこれらの反応を分子レベルで解析する。平成16年度は集積構造形成に必要な要素技術として、電極埋め込み超平坦Si基板の開発、SiO<sub>2</sub>表面の-COOH化技術とアビジン固定化技術の開拓、ベシクルフュージョン法による安定な脂質二重膜の形成とこれに関係したベシクルと固体表面との相互作用の解明、新細胞膜表面反応場としてのテザードサポータードメンブレン構造の形成、および、この反応場を利用し、グラミシジンやポーリンなどの膜タンパク質についてタンパクと脂質との相互作用の解明、などを進めた。
- b) 放射光エッチング反応の励起エネルギー依存性を調べるためアンジュレータビームラインの建設と放射光をSTM探針下に照射できる超高真空STM装置を製作した。エネルギー可変の放射光ビームにより誘起したエッチング反応をSTMによりその場観察を行う。原子状水素をSi(111)面に吸着させて形成したH-Si(111)-7×7表面での放射光照射による水素脱離の励起機構を調べた。照射光による価電子励起、即ちMGR機構が水素脱離の主な機構であるとの結論を得た。
- c) 半導体表面反応のその場観察手法として、埋め込み金属層(BML)基板による赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開発と応用の研究を進めている。最近Siバックボンドにそれぞれ0個、1個、2個の酸素が入った単独SiH<sub>2</sub>と隣接SiH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>二つが隣接)からなる、これまで全く観測されていなかった三対の二重項ピークを発見した。これらは遷移モーメントが表面に垂直なため従来の検出方法では検出できず、BML-IRRASによって初めて検出されたもので、BML-IRRASでなくては測定できない領域の存在することを明確に実証した。また、これらのピークの発見によりSiの酸化機構にこれまで知られていないメカニズム、水素のトンネルによる酸化の存在することがわかった。平成16年度はさらにこのBML-IRRASをタンパク質の分子認識反応の解析に応用する研究に着手し、表面の凹凸が1 nm以下のSiO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si(100)基板の開発と水中BML-IRRAS測定可能な試料槽の設計を装置開発室の協力により進めた。

## B-1) 学術論文

- H. WATANABE, S. NANBU, Z. -H. WANG, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI**, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Oxidation Reactions of  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}/\text{Si}(100)$  and  $2\text{H}+\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ : a Molecular Orbital Calculation and an Analysis of Tunneling Reaction,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).
- G. RANGA RAO, Z. -H. WANG, H. WATANABE and T. URISU**, “A Comparative Infrared Study of  $\text{H}_2\text{O}$  Reactivity on  $\text{Si}(100)$ -( $2\times 1$ ), ( $2\times 1$ )-H, ( $1\times 1$ )-H and ( $3\times 1$ )-H Surfaces,” *Surf. Sci.* **570**, 178–188 (2004).
- Y. -H. KIM, M. TAKIZAWA and T. URISU**, “Characterization of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC)/C Holesterol Langmuir-Blodgett Monolayers by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3860–3864 (2004).
- Md. MASHIUR RAHMAN, R. TERO and T. URISU**, “Shrinking of Spin-on-Glass Films Induced by Synchrotron Radiation and Its Application to Three-Dimensional Microfabrications,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3941–3944 (2004).
- R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Deposition of Phospholipid Layers on  $\text{SiO}_2$  Surface Modified by Hydrophobic SAM Islands,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 218–222 (2004).
- Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA and T. URISU**, “Deposition of 10-Undecenoic acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied with AFM and FT-IR,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 238–241 (2004).
- M. TAKIZAWA, Y.-H. KIM, and T. URISU**, “Deposition of DPPC Monolayers by Langmuir-Blodgett Method on  $\text{SiO}_2$  Surfaces Covered by Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayer Islands,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 220–224 (2004).
- T. KANBARA, K. SHIBATA, S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URISU, M. SAKAI, A. FUJIWARA, R. KUMASHIRO and K. TANIGAKI**, “N-Channel Field Effect Transistors with Fullerene Thin Films and Their Application to a Logic Gate Circuit,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).
- R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Lipid Membrane Formation by Vesicle Fusion on Silicon Dioxide Surfaces Modified with Alkyl Self-Assembled-Monolayer-Islands,” *Langmuir* **20**, 7526–7531 (2004).
- Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA, Y. HARUYAMA and T. URISU**, “Structure and Deposition Mechanism of 10-Undecenoic Acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4591–4594 (2004).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, T. HOSOKAWA, T. KANBARA, A. FUJIWARA, Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Scanning Tunneling Microscopy of  $\text{Dy}@C_{82}$  and  $\text{Dy}@C_{60}$  Adsorbed on  $\text{Si}(111)$ -( $7\times 7$ ) Surfaces,” *Phys Rev. B* **69**, 045415 (5 pages) (2004).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. URISU**, “Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process,” The 8<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 18-19, Proceedings, pp. 107–120 (2004).
- Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Construction of Undulator Beamline for STM Observations of Surface Reaction Stimulated by Synchrotron Irradiation,” The 14<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, July 19-23 (2004).

#### B-4) 招待講演

T. URISU, "Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process," The 8<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 2004.

T. URISU, "Surface Microfabrication and Chemical Modifications of Si for Fabrication of Membrane Protein Biosensors," International Workshop on Surface-Biotronics, Tokyo, October 2004.

T. URISU, "Integration of Bio-Functional Materials on Si and Application to Supported Membrane Biosensors," Fourth International Symposium on Advanced Fluid Information/First International Symposium on Transdisciplinary Fluid Integration, Sendai, November 2004.

T. URISU, "Integration of Membrane Protein on Si and Application to the Biosensor," オープンワークショップ「バイオとナノテクノロジーの融合研究」, 京都, 2004年10月.

宇理須恒雄, 「シリコン基板上への膜タンパク質の集積とバイオセンサー応用」, 化学技術戦略推進機構(JCII)交流連携推進委員会講演会, 2004年9月.

#### B-5) 総説、著書

T. URISU, "Nanostructure Fabrication by Synchrotron Radiation Etching and Applications," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, January (2004).

宇理須恒雄, 「7-2放射光応用プロセス」, 新訂版・表面科学の基礎と応用, 岩沢康裕他編, (株)エネ・テイ・エス, 5月(2004).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994, 1997-1998, 2001-2002).

電気学会, 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会, 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

(財)高輝度光科学研究センター大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究外部評価委員 (1995-).

日本工業技術振興協会, 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-2000).

新機能素子研究開発協会, 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会 / ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニューズバル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニューズバル新素材開発利用専門委員会委員 (1999-2000).

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員 (1997-1998).

電気学会, 放射光・自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員 (1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員 (1997.11.18-20).

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998.4-2002.3).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」調査推進委員会委員 (1998-1998).

科学技術庁,「顕微光電子分光法による材料,デバイスの高度分析評価技術に関する調査」研究推進委員会委員 (1999-2000).

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998-1999).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設整備推進委員会委員 (2000-2001).

科学技術振興調整費「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」研究推進委員 (1999-2002).

科学技術振興調整費「カーボンナノチューブエレクトロニクス研究」外部運営委員 (2001-2003).

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員 (2001).

科学技術交流財団「ナノ反応場とバイオエレクトロニクスインターフェイス制御研究会」座長 (2001.4-2003.3).

日本原子力研究所研究評価委員会, 光科学研究専門部会専門委員 (2002.11.1-2003.3.31).

電気学会「量子放射ビームを用いたナノ・バイオプロセッシング技術調査専門委員会」アドバイザー (2004.5-).

日本表面科学会評議員 (2003.4-).

日本放射光学会評議員 (2003.4-).

#### 学会の組織委員

マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会, プログラム委員会委員 (1993-1995).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography, 顧問委員 (1995-2000).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

SPIE's 23<sup>rd</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997).

SPIE's 24<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1998).

SPIE's 25<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1999).

レーザー学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).

レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).

UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長 (1999, 2000).

Pacificchem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員 (2000).

#### 学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).

電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

JJAP特集論文特別編集委員 (1998).

*Appl. Surf. Sci.*, 編集委員 (2001-2003).

*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Advisory Board (2003).

日本真空協会「真空」誌編集部会委員 (2004-).

#### C) 研究活動の課題と展望

パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが、その測定系は高度な除震設備とファラデーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して、我々を含む生き物においてはそのようなもの

がいっさい装備されていないにもかかわらず、振動や電気誘導雑音の影響を全く受けずに、生命機能維持に必要な信号伝達が常時行われている。この違いはなぜか？ この素朴な疑問について私は、生物においては、信号伝達を電気信号と化学物質信号とを交互に組み合わせて伝達しつつ、それぞれがナノレベルの微小素子あるいは回路となっており、全体がそれらの高度な集積体として機能を発現していることにより、外部擾乱に強いシステムとなっているものとする。私はこのような集積構造自体、およびこのようなものを人工的に作るのに、自分の専門である放射光エッチングとシリコンの素材としての長所が役立つことに興味を持ち、細胞膜構造を、分子構造の明確な化学物質を素材として、微細加工をほどこしたシリコン表面に自己組織反応により形成し、この集積体の構造と物性を解明するとともに、生命機能を発現させることをめざす。構造や物性の解明においてはAFM、STM、我々が開発した新赤外反射吸収分光BML-IRRAS、ナノ加工、分子動力学計算など分子科学の最先端的手法を適用し、表面化学の新分野開拓と位置づけて研究を進める。