

## 自己組織化ものづくり法の開発

折原 勝男

山形大学工学部助教授

### Development of Self-assembly Manufacturing Method

Katsuo ORIHARA

*Faculty of Engineering*

(平成18年9月15日受理)

#### Abstract

A self-assembly manufacturing method of functional structure in polymer blend, polymer composite, organic-inorganic-complex, polymer solution was investigated. As a result, polymer graded functional materials of various shape, organic-inorganic nano-layered film as a model material of excitonic high Tc super conductor that had been theoretically proposed, and 3-dimensional nano-electric circuit with nano-electrode group, polymer nano-hydrophobic domain in a solution were fabricated by self-assembly. Each materials were examined on the possibility for the application.

#### 1. 緒言

材料工学において、自己組織化と称する現象は、原料の液体や気体から、具体的には溶液や融液、もしくは蒸気などの状態から凝集する過程で、ある一定の条件下に置くだけで、特別な構造が形成されることをいう。機械や人の手で分子・原子を並べるのではなく、自らの力で特別な構造形成を成し遂げる、という意味で“自己組織化”といっている。したがって“自己組織化ものづくり”はいわば原料の分子や原子が持つ「自然エネルギー」を利用したもの造りということができる。2000年1月にクリントン前米国大統領が提唱したナノテクノロジーの主要分野である‘ボトムアップものづくり法’に分類できる。このボトムアップものづくりはまた、プローブ顕微鏡などの分子や原子のピンセットなどを利用する人為的構築と、原料物質自身による構築とに分けられるが、本研究は後者である。これは生体系におけるものづくりに似ているが、工業製品では通常DNAの活用を考

えないのでハンデがある。そこで、原料の分子、原子を選ぶ際には、めざす凝集構造や機能発現に対して、活用できる分子や原子の間の相互作用を考慮することになる。なお、この原理は人文科学や社会科学などを含む広い分野で、その応用が検討されつつある。原料物質を人間や社会の組織に置き換えている。なお、古くから人類が経験している物質の結晶化などは自己集合の現象として、自己組織化と区別されている。

本研究では、ポリマーブレンド系、同コンポジット系、ならびに有機-無機ナノ複合系における特殊構造の自己組織化成形とその応用を試みた。

#### 2. 自己組織化もの造り法の一般的な利点

自己組織化もの造り法には一般的に次の利点が期待できる。

- (1) 原料物質のもつ「ナノ自然エネルギー」を利用するので、工程短縮と製造装置の単純化をはかれる。

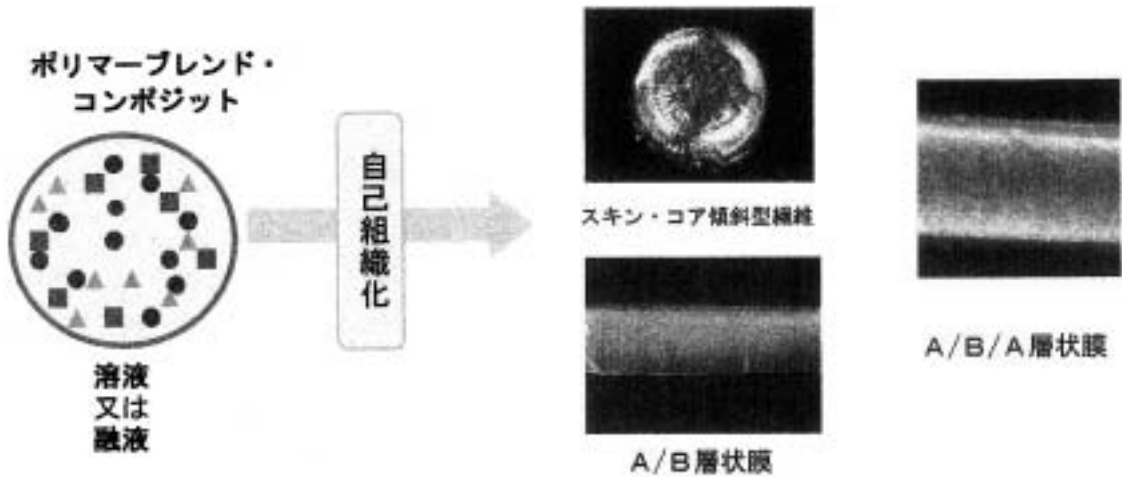


Fig. 1 A self-assembly manufacturing process of the stratified functional materials.

(2) 生産時の消費エネルギーの節減とコスト低減, 有害薬品の減量化などによる環境負荷の軽減が可能である.

(3) 従来の人為的方法では作れなかったか, または作れてもきわめて困難なためにコスト高となつて製品化できなかった材料やデバイスの誕生が可能になる.

これらの特徴から, 自己組織化ものづくり法は21世紀のキイテクノロジーの一つとして, その実用化が期待されている<sup>1)</sup>. しかし実用化の例は現在まだ聞かない. 本論文では, われわれが発見したいくつかの自己組織化例について, その機能材料のあたらしい製造法への応用とそれぞれの実用化までの見通しを述べる.

### 3. ポリマーブレンドにおける層状相分離現象, 傾斜構造と海島構造

通常, ポリマーブレンドの固体製品における相分離構造はいわゆる“海島”構造が製品全体にほぼ一様な密度で分布している. 否, 努力を払ってそのように導いている. たとえば射出成形の金型内で部分的に温度勾配ができると, その部分のみ組成が傾斜化する. これはのちに歪の原因となるとして, 業界ではその防止に多大の努力を払ってきた. 本研究では, 結果的に, この組成傾斜化を, 膜製品の厚さ方向とか繊維製品の半径方向などに, 望みの領域において起こるように, 積極的に導き活用したのである. この研究の動機は, 1981年にポリビニルアルコールとポリビニルピロリド

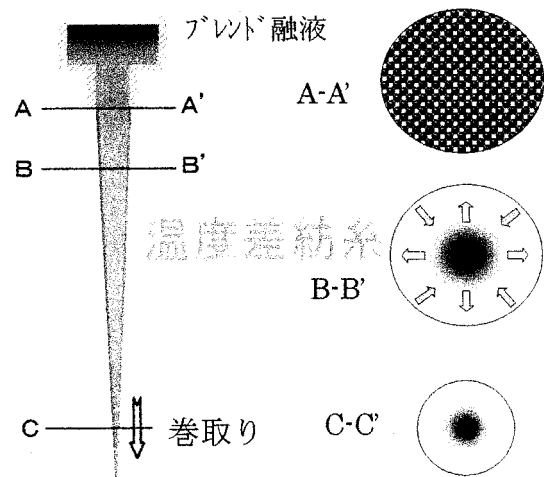


Fig. 2 The schematic illustration of the self-assembly spinning.

ンのブレンド水溶液からキャストした膜が膜面全域に渡って層状に相分離することを見出したことにある<sup>2-7)</sup>. その後同様の相分離はほかのポリマーブレンド系について, 融液からの固化過程においても起こることを見出した<sup>8-9)</sup>. これらの現象を利用して, 図1に示す工程で, ポリマー傾斜機能部材を自己組織化法で製造することを考えた.

ポリマーブレンドに現れる層状相分離はその界面がステップ状に近いものから傾斜状まで調節できる. ただし, 厳密にはこの傾斜構造の中に海島構造が分布している. すなわち海島の島サイズとその密度が傾斜分布している. 竹の断面において, ミクロなパイプ状の穴と緻密な柱状の“維管束”

との分布密度が、表皮側では後者が、内面層側では前者が高密度な傾斜構造をとるのに似ている。ブレンドの相溶性がよいと個々の島のサイズは微細になり、層状化・傾斜化の構造は滑らかとなる。

図1や図2に示した層状の相分離現象が、ポリマーブレンドの融液からの成形でも溶液からの成形でも発現することはこの原理の応用にあたり好都合である。すなわち、熱硬化性のポリマーは概して溶剤に溶けやすいから溶液からの成形が容易であり、逆にポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーは環境汚染性の強い溶媒でないと溶けないのだが、これらは熱可塑性であるから融液からの成形が容易である。両者を合わせると、本研究の自己組織化もの造り法はほとんど全てのポリマー種のブレンド系に適用できる。汎用ポリマーはもちろん、導電性ポリマーや各種耐熱性ポリマー、水溶性ポリマーなどでも可能である。この層状構造の自己組織化はポリマーをベースとしてカーボン微粒子などの混合でも可能であり、そのフィーラーの組成を傾斜化できる。多様な原料に適用できることと、さらに製品の形状も多様に展開できるので、用途は限りなく広いことが見込まれる。サイズについては薄いほど、また細いほど組成の傾斜化が高速の生産速度に追従しやすい。この点で薄膜が基本条件となっているポリマーベース光電子デバイス、太陽電池やEL素子の省工程製造への応用にも期待がもたれる。

#### 4. 層状化ポリマーブレンド構造体の応用研究実施例

図1に示した異種ポリマーのブレンドのほか、ポリマーをベースとしてカーボン微粒子などのコンポジットも含めて、これまでに試みた層状構造化の例は次のとおりである。

- (1) 芯鞘形繊維
  - ・溶液からの乾式紡糸<sup>4-7)</sup>
  - ・融液からの溶融紡糸(図2)<sup>8)</sup>
- (2) 溶液からのキャスト膜、キャスト繊維
  - ・導電性ポリマーと汎用絶縁性ポリマーのブレンド板<sup>9)</sup>
  - ・導電性ポリマーと汎用エラストマーのブレンド膜、繊維<sup>10)</sup>

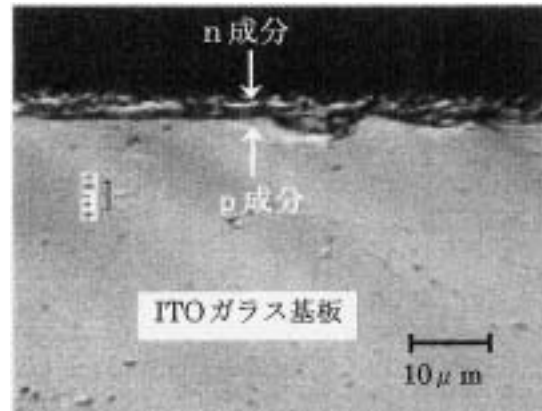


Fig. 3 Digital microscopic image of the cross section of pn junction film of PAT-6 and PQ fabricated by self-assembly casting.

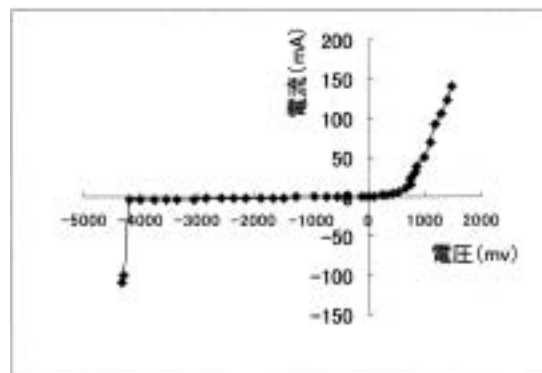


Fig. 4 I-V character of self-assembly fabricated pn junction film observed in the Fig. 3.

- ・導電性ポリマー同士のpn接合膜(図3, 図4)<sup>11)</sup>
- ・導電性ポリマーと有機EL素子用低分子化合物の薄膜<sup>12)</sup>
- (3) 溶液からの噴霧法による中空微粒子<sup>13)</sup>
- (4) 融液から；押し出し成形機による2層、3層構造の平板～膜<sup>14)</sup>
- (5) 融液から；モデル金型内での2層構造平板<sup>15-16)</sup>
- (6) 融液から；3成分ポリマーブレンドの層状化<sup>17)</sup>
- (7) 融液から；ポリマーコンポジットの層状化<sup>18)</sup>

図3に示した自己組織化pn接合膜のI-V特性を測定した。その結果は図4に示すとおりであり、

この自己組織化pn接合膜はダイオード特性を示した<sup>11)</sup>、<sup>19-20)</sup>。この成果は将来、ポリマーシート状の太陽電池を省工程で作れる可能性を示した。また、図2に示した芯鞘型のブレンド繊維はそのままの利用のほか、外側を溶解して心材の不溶成分の表面にナノサイズの凹凸を容易につくれた。フィルム状の素材については図1に示したように、A成分/B成分の傾斜のほか、同じくA/B/Aのサンドイッチ構造のものが自己組織化で容易につくれた。これらの成果はそのまま、ないし表面を溶解しての利用を検討中である。また直ちにコーティングの省工程化への応用にも展開しつつある。

## 5. ポリマーブレンド層状構造化のドライビングフォース<sup>21)</sup>

傾斜やステップ状の層状構造化をもたらす原動力は、まだ完全には解明されていないが、溶液からでは表面部と内部の濃度差<sup>22)</sup>、比重差、および表面張力差など、融液からでは表面張力差、比重差のほか“熱拡散”<sup>16)</sup>という流体系で古くから知られている現象などからほぼ理解できるようになった。上方が開放されている金型内では対流もその原動力の一つになりえる<sup>8)</sup>。繊維の紡糸機や押し出し成形機の吐出し口付近におけるせん断力の影響も学会発表時にとどき指摘されるが、せん断力が全く働かない系においても明確な層状構造化がおこる<sup>15-18)</sup>。これに関して、ごく最近二層円筒内での回転せん断力下で、組成の傾斜化が起こったとの情報がある<sup>23)</sup>。これらを総合すると、溶液からの成型時と同様、複数のドライビングフォースが関与していると考えられる。

## 6. 有機・無機ナノ複合膜の作成

1980年代に分子素子を用いたコンピュータ演算・記憶回路のモデルが、米国のF.L.CarterやJ.H.McAlearにより提案された。これをきっかけに、LB法や真空蒸着法などでの有機分子膜の自己組織化的な形成の研究が盛んになった。われわれはこの時期に、有機色素と金属超薄膜の分子、原子レベルでの複合膜の作成を検討した。その目的は

- (1) 有機色素分子膜と金属蒸着膜の積層体を

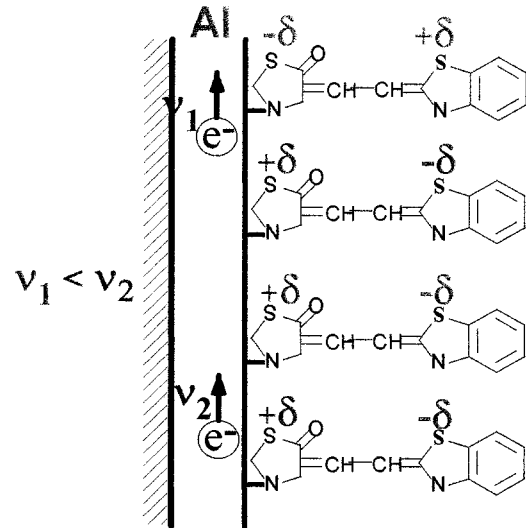


Fig. 5 Structural model of exciton type high  $T_c$  superconductor designed by combining the both model proposed by W. A. Little and V. L. Ginzburg.

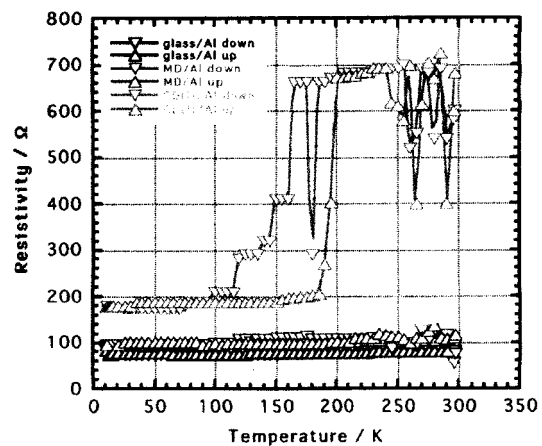


Fig. 6. The relationship between the resistance of the layered sample of Al coated long alkyl derivative (C18H37) organic Dye-LB film and the temperature.

作って1960年代にW.A.Little<sup>24)</sup>やV.L.Ginzburgら<sup>25)</sup>が理論的に提唱したエキシトン機構の高温超伝導モデルの実験的検証する。

- (2) 演算集積回路の自己組織化の可能性を検討する。

である。

1については両提案を融合した図5のようなモ

デルを提唱した<sup>26)</sup>。エキシトン発生源としてシアニン系色素の長鎖アルキル誘導体の分子膜を、伝導層である金属超薄膜と積層した構造である。但し図では長鎖アルキルを省略している。このモデルを自己組織化を導入したいいくつかの方法で作成することを試み、超伝導転移温度の有無を観測した。

2については、有機成分としてフタロシアニンなどの大環状色素分子を使い、これを金属と同時蒸着したさいにできる有機・無機ナノ複合構造を詳細に観察し<sup>27)</sup>、この結果と膜面方向の電気伝導性との関連から導電性ナノ構造の自己組織化の有無を推定した<sup>28)</sup>。

### 7. LB膜を利用した有機・無機積層膜

エキシトン作用を期待する有機色素の分子膜層として、疎水化処理したマイカ基板の上にシアニン系色素の長鎖アルキル誘導体をLB法で一層だけ累積した。この上にアルミニウム (Al) を真空蒸着した。このモデル試料について、試料膜の面方向電気抵抗の温度依存性をクライオスタット中で測定した。この結果、シアニン色素のアルキル誘導体とAlの積層膜について図6に示されるように150ないし200Kの温度域で、急激な抵抗の低下が起こった。この現象は降温時と昇温時に共に観測された。同図から明らかなように、他の色素との積層膜やAlだけからなる膜ではこの現象がみられなかった<sup>30)</sup>。また、この積層膜内でAL-N結合がXPSによって観測され<sup>26)</sup>、色素分子の一端がAl金属表面に化学結合していることがわかった。この結果は色素分子とAL中の伝導電子間のエキシトン相互作用の可能性を示しており、図6高温における抵抗の急低下が超伝導の発現による可能性を示唆している。その完全な証明には、超伝導体のもう一つの性質であるマイスナー効果を観測する必要があるが、試料が薄いために現在これが困難である。これに変わりえるかもしれない実験として、同構造の試料について、極低温下でのホール電圧を磁場の強さに対して観測した。この結果、超伝導臨界磁場付近で、図7のようなホール電圧の異常な振動が観測された。図7)<sup>31)</sup>、この振動は単なる磁性抵抗との見方もあるが、超伝導臨界磁場付近でのみ起こり、よ

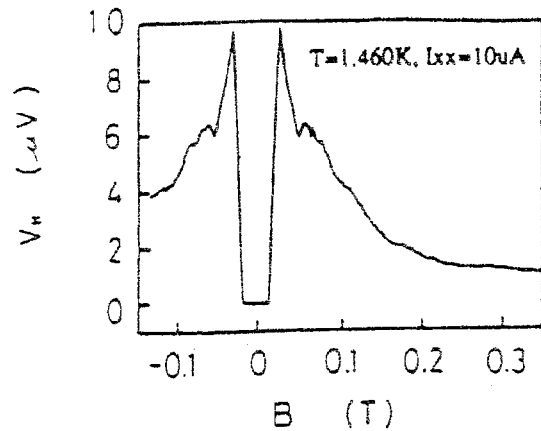


Fig. 7 The oscillation phenomenon in the Hall voltage of the same sample as shown in the Fig. 6 near the critical magnetic field. Dot line is the normal data for pure metallic thin films.

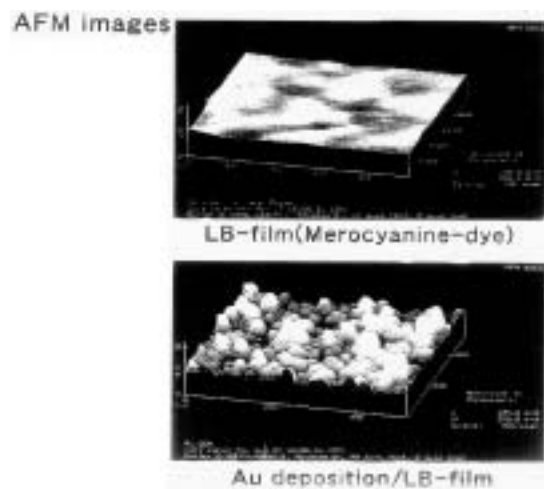
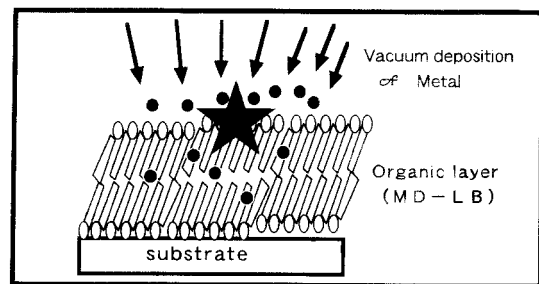


Fig. 8 AFM images of the LB films of long alkyl derivative of merocyanine dye. (a) virgin surface (b) after Au vacuum deposition on it.

り強い磁場域では消滅することから，部分的な超伝導の関連した現象の可能性も考えられる<sup>31)</sup>。

前節の有機・無機積層膜において，色素LB膜上に金属を蒸着した際，色素膜の破壊が厳しいことが，図8のa, bの原子間力顕微鏡観察からわかった。色素分子とAl膜間のエキシトン相互作用の更なる検証のためには，構造的欠陥のない有機・無機積層膜を作ることが望まれた。

8. 真空プロセス自己組織化による積層膜形成

前節の課題にたいし，次の2種の真空プロセス自己組織化を有機分子として安価なステアリン酸(SA)を使って試みた。

- (1) 有機分子ステアリン酸(SA)と金属を一

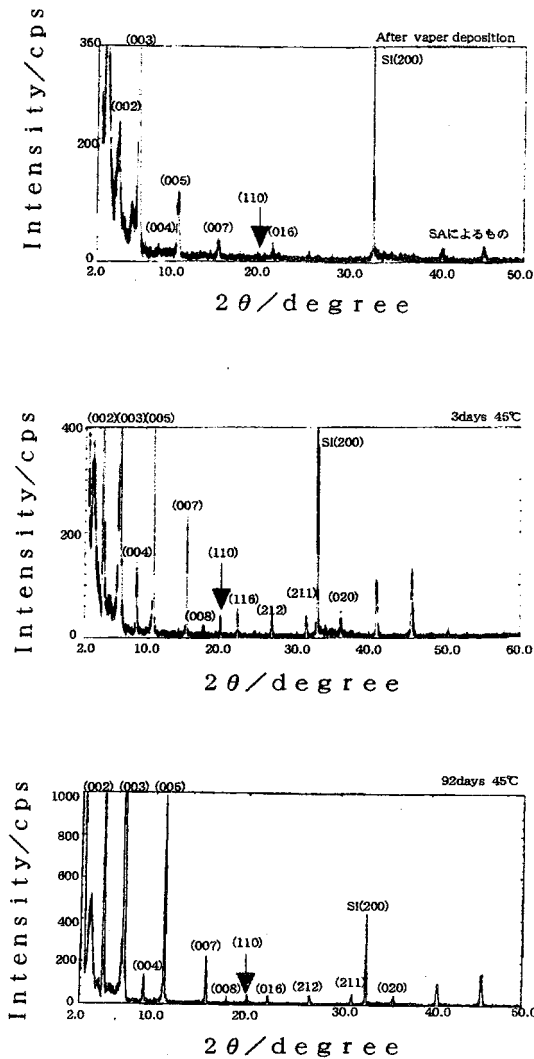


Fig. 9 XRD pattern in organic-inorganic mixed film fabricated by simultaneous vacuum deposition method.

つの基板に向けて同時蒸着した<sup>32-33)</sup>。

- (2) 金属薄膜を真空蒸着し，その上に同じくSAをその場蒸着した<sup>34-37)</sup>。

1については，図9に示すX線回折パターンの周期的なピークの観測と，またXPSピークが有機分子層内でも観測されたことから，同時蒸着によってSAと金属の規則的積層構造が自己組織化することがわかった。

2については，真空蒸着から数日ないし数十日の長い経過時間後のX線回折ピークの変化と，金属原子の有機分子膜内への拡散を示すXPSピークの変化から，金属表面から金属原子が有機分子膜へ拡散し，図10に示すように，高規則性の積層膜が自己組織化した。金属蒸着膜を高分子固体電解質膜(SPE)に変えた実験においては，SPE中のLi+イオンがSA蒸着膜中に拡散して，規則性の高い有機/金属積層膜が自己組織化した。

現在これらの積層膜形成法を，有機分子として用いたSAを，図5で用いた色素分子の長鎖アルキル誘導体に置き換えて試み，得られた積層膜に関してエキシトン機構の超伝導性発現の観測を検討開始している<sup>38-39)</sup>。ただし上述のSPEをベースとした積層膜は，この検討に利用していない。

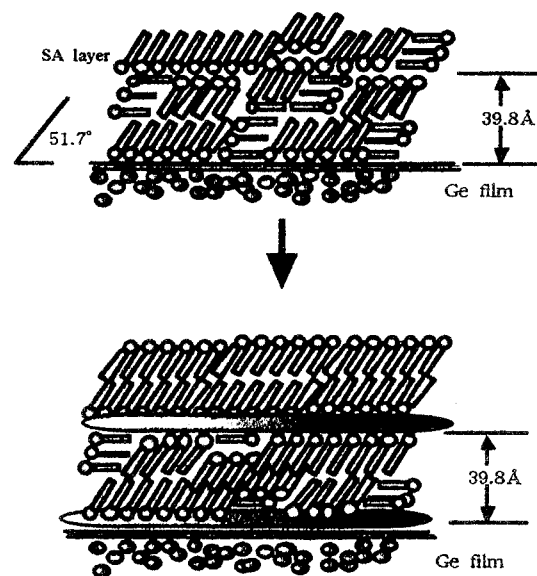


Fig. 10 Self-organization with lapsed time in SA-Germanium super-lattice.



Fig. 11 TEM image of the mixed film of Pc and Cu by simultaneous vacuum deposition method. Nano-clusters and nano-rod around the cluster were observed.

#### 9. 真空プロセスによるナノ回路網・ナノ端子群 (40-41)

フタロシアニン (Pc) のような大環状分子を金属と同時蒸着した結果, Pcの各種金属錯体を真空中合成することに成功した<sup>27-28)</sup>。図11に示すTEM像から, 数百nmサイズの複合ランドの形成を観察した<sup>27), 40)</sup>。その周辺部には金属を

主成分とする棒状クラスターがランド海岸線に直角に自己組織的に規則的に配列した<sup>29)</sup>。この棒状のクラスターは直径が数nmで長さは数十nm程度である。ランドの内部には金属主成分がドット状に分散している。これらの様子はあたかも半導体集積回路チップとその周辺に並ぶ端子群の組合せに類似している<sup>29)</sup>。この構造は, 本研究の基礎的手段によって, 分子素子集積回路とその端子群の自己組織化製造法を, 今後検討してゆく重要な糸口となると思われる。そこで, その概略的基礎研究として, この同時蒸着膜全体の膜面方向の電気伝導率を蒸着膜厚に対してin situで測定したところ, 図12に示すように, ほぼ一定の膜厚増ごとに階段状に増すことがわかった<sup>28-29)</sup>。各段は一桁程度の伝導率増である。初め二次元的な導電網が形成され, 次にこの網をベースとして, 同時蒸着の膜厚増につれて, 二階建て, 三階建ての立体ナノ回路網が形成されたことが推定された。この立体ナノ回路網の特性は今後, たとえば原子間力顕微鏡の探針を電極として使うなどによって検討することが可能になると思われる。

#### 10. 水溶液系における高分子ナノ疎水場<sup>42-43)</sup>

酵素は高分子が作るナノ高機能場である。合成

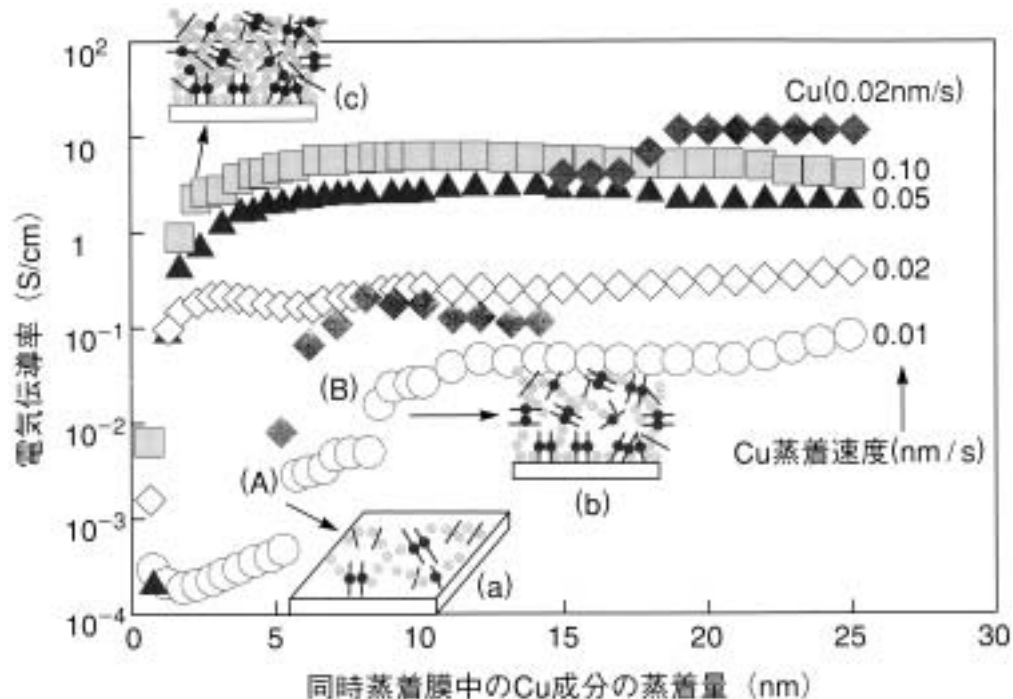


Fig. 12 In situ measured conductivity changes during simultaneous vacuum deposition of Pc and Cu.

高分子で酵素類似の触媒能発現の研究が1970年代に盛んに行われた。われわれは汎用の水溶性ポリマーについてこの機能を調査し、ポリビニルピロリドン(PVP)が百倍強も水溶液内の化学反応を加速したり、また気質の種類によっては減速することを見出した。そしてその機構はPVP鎖が溶液内でつくる立体的な数ナノサイズの籠状ドメインが基質取り込みに働いていることが推定された<sup>42)-43)</sup>。このナノ籠状疎水場は水溶液内で自己組織化的につくられるが、最近この研究成果を有効利用できそうな新しい応用例が、企業からの技術相談の席で浮かびあがった。

## 11. まとめ

ポリマーブレンド、同コンポジット、有機・無機ナノ複合膜そしてポリマー溶液における、特殊構造体の自己組織化製造法を開発した。自己組織化現象を活用するものづくりが、従来の人為的成形法の壁を越えうる技術であることを実証した。一例として、従来の方法では不明であった室温超伝導体の可能性の検証にもあと一步と迫ることができた。また、ポリマーブレンドならびに同コンポジットにおいては、企業の生産レベルにかなり近づいた応用研究の成果を示すに至った。またポリマー水溶液系においては数十年も前に見出されたナノ構造自己組織化の研究成果が、最近になって、技術革新への応用を見いだされた例も出てきた。本研究のすべての成果は、今後のナノテクノロジーの計測評価技術の進展に支えられながら、さらに実用的なものへと発展するであろうと考えられる。

## 参考文献

- 1) G. M. Whitesides, Scientific Americanの日本語版(日経サイエンス), 134(1995)
- 2) 折原勝男, 中里照彦, 松本昌一, 昭和56年度化学系7学協会連合東北地方大会講演予稿集, 67(1981)
- 3) K. Orihara, T. Nakazato and M. Matsumoto, Proc. Int. Symp. Fiber Sci. Tech., 309(1985-8), Hakone-Japan
- 4) K. Orihara, MACROLUX' 88, Ap-7(1988)
- 5) K. Orihara, Int. Symp. Multiphase Macromol. Systems at the 14th Biennial Meeting of the Division of Poly. Chem., A. C. S., Poster Session 17(1988), San Diego-USA
- 6) 折原勝男, 機能材料, 18(9), 52-56(1998)
- 7) 故松本昌一, 折原勝男, 中里照彦, 山形大学紀要, 投稿中
- 8) 菊池健, 斉藤航, 佐々木孝, 青木勝博, 折原勝男, 高分子学会予稿集, 5(11), 2717(2002)
- 9) 戴亜輝, 折原勝男, 倉本憲幸, 野村隆, 成形加工, 15(6), 429(2003)
- 10) N. Asano, N. Tan, R. Sato, K. Orihara: The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, 161(2003).
- 11) 譚迺迪, 浅野紀子, 折原勝男, 佐藤力哉, 広瀬精二, 都田昌之: 繊維学会誌, Vol. 62, No. 2, 29(2006).
- 12) N. Tan, E. Mase, T. Sugiyama, K. Orihara, and S. Hirose, 2004 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2004), 136(2004).
- 13) 安藤亜希, 高野哲, 折原勝男, 中野正博, 高分子学会予稿集, 51(11), 2713(2002)
- 14) K. Orihara and Y. Dai, Material Technology, 23(4), 264-267(2005)
- 15) 高野哲, 折原勝男, 岡本正雄, 都田昌之, 野村隆, 高分子論文集, 59(3), 120(2002)
- 16) 及川晶愛, 細矢将, 折原勝男, 高分子学会予稿集, 51(11), 2715-2716(2002)
- 17) 広岡慶彦, 折原勝男, 中野哲, 高分子学会予稿集, 51(11), 2721-2722(2002)
- 18) 近藤高範, 青木勝博, 折原勝男, 斉藤美奈子, 高分子学会予稿集, 51(11), 2719-2720(2002)
- 19) N. Tan, 折原勝男, 佐藤力哉, 広瀬精二, 都田昌之, 成形加工シンポジウム'05, P 355-358(2005) 仙台
- 20) Katsuo Orihara, Naidi Tan, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering 投稿中
- 21) 折原勝男, 成形加工, 16(12), 768(2004)
- 22) 伊多波健, 折原勝男: 成形加工シンポジウム



- '05, 359 (2005)
- 23) 大成化工(株)公開特許広報(A) 2006-168290 (2006. 6. 29)
- 24) W. A. Little, "The exciton mechanism in superconductivity" J. Polymer Sci., Part C, No. 29, pp. 17-26 (1970), *ibid.*, Phys. Rev., 134, A1416 (1964)
- 25) V. L. Ginzburg, "High temperature superconductivity", J. Polymer Sci., part C no. 29, pp. 3-16 (1970), V. L. Ginzburg, P. N. Levedev, *Contemp. Phys.*, 9, 355 (1968)
- 26) K. ORIHARA; "Particular effects of Langmuir-Blodgett monolayers on the electrical conductivities of aluminium deposits" *Thin Solid Films*, 209, pp.274-276 (1992)
- 27) Kazuhiro TSUCHIYA, Satrou TAKANO and Katsuo ORIHARA, "Complex Formation and Its High Dispersion in the Simultaneous Vacuum Deposition of Copper and phthalocyanine" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 332, pp. 149-154 (1998)
- 28) Yoshihiro YAMAGATA, Kenichi EBE, Kazuhiro KUSAKA and Katsuo ORIHARA, "Study of Fabrication of Organic - Inorganic Composite Circuit by Simultaneous Vacuum Deposition" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 322, pp. 155-160 (1998)
- 29) 折原勝男, 「自己集積化でナノ回路網をつくる」, *化学*, 57(1), pp. 28-30 (2002-1)
- 30) Lydiana, "The structure and physical properties of organic - inorganic multi layered ultra thin films", 山形大学大学院修士論文 (1997-3)
- 31) Katsuo ORIHARA, Katsuhiko AOKI and C. J. P. M. HARMANS "Hall Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/LB Monolayer" *Proc. China - Japan Bilateral Symp. LB Films*, p. 119-120 (1992) Saitama University
- 32) Katsuo ORIHARA, Hideki HOSHI and Kazuhiko MASUDA "Electric Conductance increases in the deposition of Simultaneously Evaporated Aluminium with Organic Compounds" *Superlatt and Microstructures*, vol. 9 (4), p. 493-497 (1991)
- 33) 折原勝男, 細野幸太, 山形貴裕, 河又正和, 佐藤義倫, 「有機・無機超格子の自己組織化と電気伝導特性」 *Technical Report of IEICE. (信学技報) OME 98-105*, pp. 13-19 (1998)
- 34) 折原勝男, 長田 乾, 笹田弘行, 竹林裕之, 村山勉, 成沢郁夫, 「高分子固体電解質上に蒸着したステアリン酸アルミニウム薄膜へのリチウムイオンの拡散」 *高分子論文集*, 51, 778-782 (1994)
- 35) 佐藤義典, 折原勝男, 「拡散法による有機・無機超格子作成の研究」 *応用物理学会東北支部第50回学術講演会予稿集*, pp. 75-76 (1995-12, 仙台)
- 36) 細野幸太, 折原勝男, 勝山哲雄, 菅野幹男, 阿部重喜, 「有機・無機超格子の真空プロセス自己組織化の研究」 *応用物理学会東北支部第54回学術講演会予稿集*, pp. 163-164 (1999-12, 仙台)
- 37) 折原勝男, 細野幸太, 「ステアリン酸蒸着膜の自己秩序化における基板材質の影響」, *Material Technology(材料技術)* 20, 115-121 (2002)
- 38) 土本吉宏, マスル口, 折原勝男, 小池邦博, 森田博昭 「金属と有機色素の積層蒸着膜における電気伝導性の経時変化異常」 *応用物理学会東北支部第60回学術講演会予稿集*, pp. 10-11 (2005-12, 秋田)
- 39) Masrurroh, Y. Tsuchimoto, M. Makino, K. Koike, H. Morita, M. Toda "Electrical and Chemical Properties of the Evaporated Metal Film Coated by Dye Molecule" *Proceedings of Asian Physics Symposium 2005*, pp. 27-33, (2005-12, Indonesia)
- 40) 折原勝男, 「有機・無機ハイブリッド分子素子の三次元的自己組織化」 *第54回応用物理学会学術講演会予稿集(3)* 1114 (1993-9, 札幌)
- 41) 折原勝男, 「人工神経網の有機・無機多源蒸着法による自己組織化」 *高分子学会予稿集*, 46(12), 3287-3288 (1997-10, 名古屋)

- 42) 折原勝男, 「水溶液内化学反応における高分子疎水場の効果」博士論文(東北大学, 1982)
- 43) 松本昌一, 折原勝男, 「トリフェニルメタン系色素のアルカリ退色反応におけるポリビニルピロリドン加速効果に与える諸要因の影響」, 高分子論文集 Vol38, No. 7, pp. 457-463 (1981-7)