

NATIONAL
INSTITUTE FOR
MATERIALS
SCIENCE

NIMS NOW

No. **2**
2012 March

ナノマテリアル

未知なるマテリアルとの遭遇



ナノマテリアル

未知なる マテリアルとの 遭遇

MANA ナノマテリアル分野は、ナノアーキテクチクスのベースとなる
ナノスケールの物質全般を扱う分野です。

ナノサイズで発現する新機能を持つ物質を連携させ、相互作用を利用するのが
ナノシステムであり、ナノアーキテクチクスの概念です。

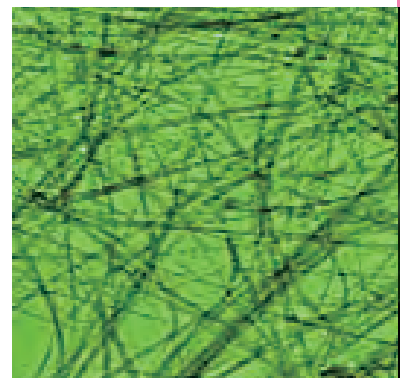
そこでは、アーキテクトする、つまり構造を形作るナノ物質が
重要になるのはいうまでもありません。

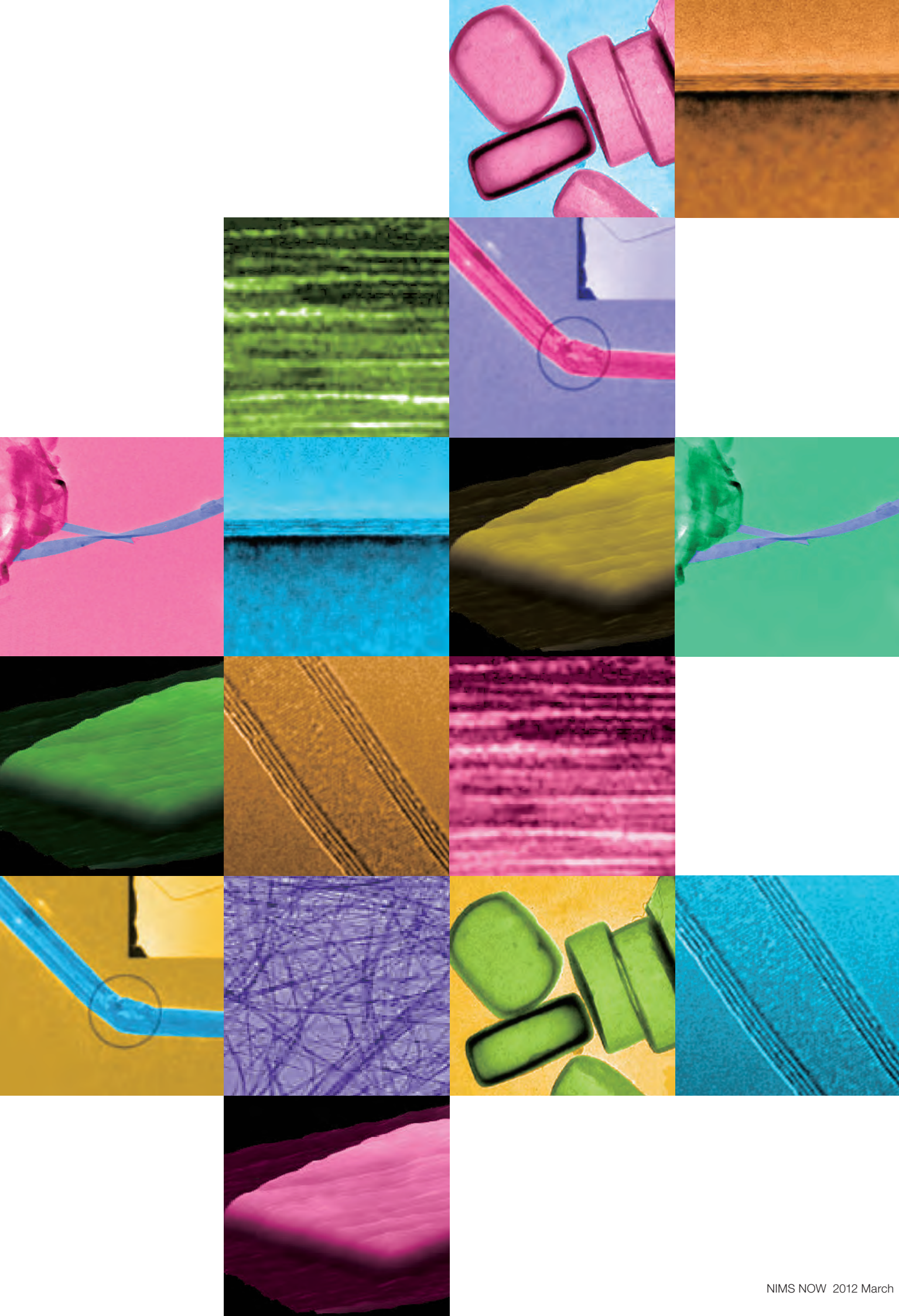
そうしたナノ物質を探求しているのが、このナノマテリアル分野です。

人類は、物質がナノスケールになったときの新しい機能・特性について、
まだまだごく一部しかわかっていません。

さまざまなナノチューブ、ナノシート、
そして超分子など、無限のナノマテリアルの中から、
ナノオーダーの物質を創生・特性評価し、
デバイスなどへの応用までを視野に入れて研究を続けています。

まだ誰も見たことがないような、未知のマテリアルを見つけ出し、
これからの社会へ、有用な材料として確立させていく。
それがMANA ナノマテリアル分野のミッションです。





無機ナノシートの合成と応用

NIMSフェロー
 MANA ナノマテリアル分野 MANA コーディネーター
 MANA ナノマテリアル分野 ソフト化学ユニット ユニット長
 MANA ナノマテリアル分野 ソフト化学ユニット ソフト化学グループ グループリーダー
 佐々木 高義

ナノシートとは

グラファイトや雲母に代表される層状化合物では、原子が2次元方向に強い結合でつながって形成される層が、残り一つの方向に、比較的弱い力で積み重なった結晶構造をしています。これらの層状化合物を、層1枚にまでバラバラに剥離すると、厚さがナノメートルレンジであるのに対して、横方向にはマイクロメートルオーダーにまで広がったユニークな2次元物質が得られます。

これがナノシートです。2010年にノーベル賞の受賞対象となったグラフェンは、グラファイトを構成するカーボンシート1枚を取り出したものであり、まさにナノシートの仲間といえます。

私たちはこのような層状化合物である層状酸化物や、水酸化物を剥離して得られるナノシートに着目し、様々な観点から研究をすすめています。

ナノシートの合成

層状化合物には、グラファイト、雲母以外にも多種多様な物質が知られています。私たちは主に、遷移金属や希土類元素をベ-

スとする層状酸化物や水酸化物を対象としています。溶液中での反応により、それらの物質の層と層の間に楔の働きをするサイズの大きなイオンや分子を挿入することにより単層剥離し、様々なナノシートの合成を達成しています(図1)。

これらは、厚さは分子レベルで究極の2次元性を持ったナノ物質であり、グラフェンのセラミックス版といえます。無機ナノシートの大きな魅力は、多様な組成、構造を持った形で合成できることであり、それによって多彩な機能性を実現できることです。

例えば、チタンやニオブ系酸化物ナノシートは優れた光触媒性や誘電性を示しますし、タングステン酸化物ナノシートは光などの刺激により色が変わるクロミック性を示します。

最近では、私たちは出発物質の層状化合物の組成、構造を精密に制御して合成し、これを剥離ナノシート化することで、高度に制御された磁性や光機能を実現することにも成功しています。

図1左下の写真は磁性元素のコバルト、鉄を様々なドーブして合成した酸化チタンナ

ノシートであり、ドーブ量により磁気機能を制御できることを突き止めました。

ナノシートの集積化による機能開拓

私たちはナノシートが液媒体中に単分散したコロイドとして得られることを利用して、溶液プロセスによりナノシートを様々な集積化する技術の開発を重要な課題としてすすめています。

図2はそのような手法を用いてニオブ酸化物ナノシートを層状に積み重ねて形成した多層膜であり、人工格子技術に匹敵するともいえるレベルでのナノ構造構築、制御が可能であることを示しています。

私たちは、この独自のアプローチにより、ナノシートを構築単位に用いて多彩なナノ構造をデザインし(ソフトケミカル・ナノアーキテククス)、様々な機能開発をすすめています。その中でナノレベルの厚みでも300を超える誘電体や極めて高いセルフクリーニング効果を発揮する光触媒膜など、他の技術では達成が困難な機能や性能を持った材料、技術を実現できることが明らかになってきています。

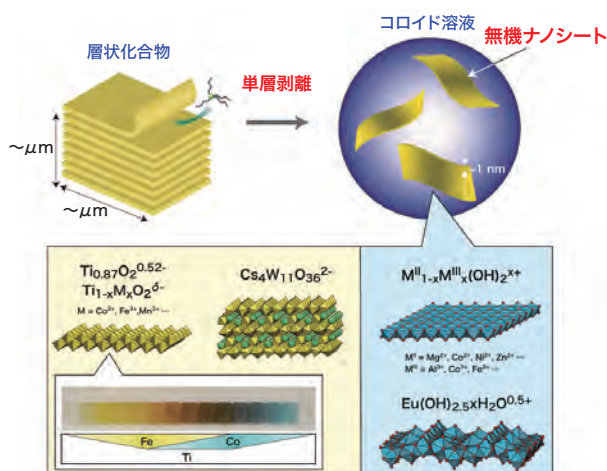


図1 無機ナノシートの生成プロセスと典型例。左下図中の写真はTiをFe、Coで様々な置換した酸化チタンナノシートのコロイド溶液

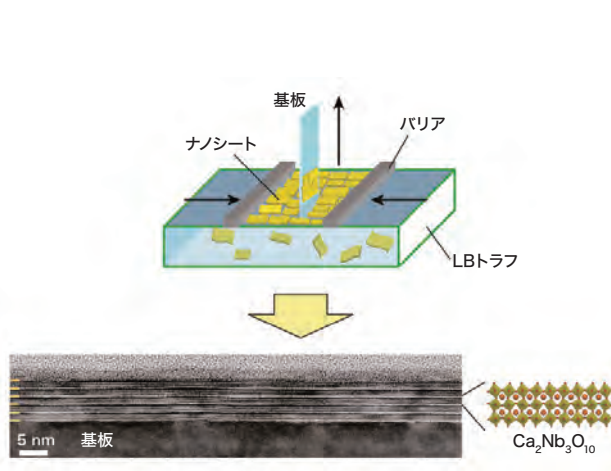


図2 ラングミュア・プロジェクト法による基板表面へのナノシート膜転写(上)とその反復により得られた酸化物ナノシート膜の断面TEM像(下)

窒化ホウ素ナノチューブ・ナノシートの高純度創製と応用

NIMSフェロー

MANA ナノマテリアル分野 無機ナノ構造ユニット ユニット長

MANA ナノマテリアル分野 無機ナノ構造ユニット 無機ナノ構造物質グループ グループリーダー

板東義雄

窒化ホウ素ナノ物質の優れた特性

窒化ホウ素(BN)ナノチューブはカーボンナノチューブとよく似た筒状構造をとりまします。しかし、カーボンに比べてBNは化学的により安定で、耐熱性や耐酸化性に優れています。また、電気を通さない絶縁体で高い熱伝導率を有しています。

このため、BNナノチューブは高熱伝導性の充填剤(フィラー)としての用途が目まされています。

特に、パワーモジュール等の電子デバイス利用においては消費電力削減のために効率的に放熱することが不可欠です。高い絶縁性を有し、かつ高い熱伝導性を有する新規な絶縁放熱材料の開発は省エネルギー化社会の実現に大きく貢献します。

私たちは、これまで困難とされてきたBNナノチューブの高純度・大量合成法の開発に成功しています。また、最近になり従来用いていた酸化マグネシウム(MgO)の代わりに低融点の酸化リチウム(Li₂O)をプリカーサーとして用いるカーボンフリーな新規な合成法を開発し、ナノチューブの口径が10ナノメートル以下の小口径のBNナノチューブの高純度合成法を開発することにも成功しました(図1)。

窒化ホウ素ナノシートの新規な合成法の開発

BNはグラファイトのように剥離してナノシートを創製することは大変に困難です。そこで、私たちはChemical Blowingと命名した新しいBNナノシートの合成法を開発しました。

アンモニア・ボラン(AB)を出発原料とし、110°Cから400°Cに加熱するとB-N-H組成から成るポリマーが中間生成物として生成します。その際に発生する水素ガスにより、ポリマーの中間生成物は風船(バブル)のように膨らんで形成されます。このバブルを高温で再加熱すると、約1~2nm厚さのBN組成のナノシート(多結晶体)が高い収率で合成できるのです(図2)。

また、BNナノチューブをプラズマエッチングすると、ナノチューブのチューブ壁が徐々に剥離されてゆきます。最適の照射条件では単層のBNナノシート(BNグラフェン)を合成することも可能です(図3)。TEMで電流-電圧特性を測定すると、BNグラフェンは絶縁体でなく、半導体の性質を示すことが明らかになりました。

新規絶縁放熱材料

私たちは、BNナノチューブとポリマーなどとのナノコンポジット化により、新規な絶縁性放熱材料の開発をすすめています。一例として、BNナノチューブをポリスチレンなどのポリマーに大量・均一分散させる新しいプロセス法を開発しました。その結果、約20~40wt%のBNナノチューブを含んだコンポジット膜が創製出来ました。コンポジット膜の熱伝導率を計測すると、元のポリマーシートの約20倍以上も増大することが明らかになりました。

今後はBNナノチューブやナノシートの高純度大量合成技術やコンポジットの高次構造制御技術を確立させ、絶縁性放熱材料、超軽量高強度材料、潤滑剤材料などBNナノ物質の持つ優れた特性を活かした新素材の開発をすすめてゆきます。

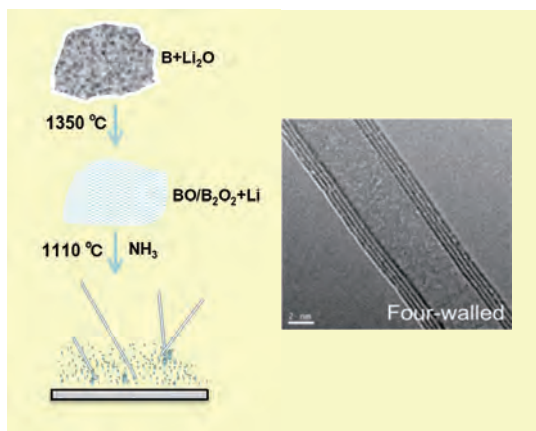


図1 小口径BNナノチューブの
新規な合成法とTEM像

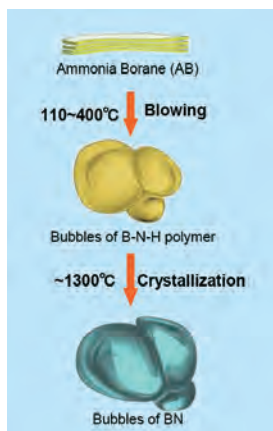


図2 Chemical Blowing による
BNナノシートの合成法

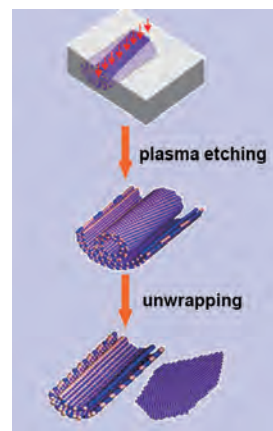


図3 プラズマエッチングによる
BNナノシートの創製

超分子ユニットにおけるナノマテリアル合成

MANA ナノマテリアル分野 超分子ユニット ユニット長
MANA ナノマテリアル分野 超分子ユニット 超分子グループ グループリーダー
有賀克彦

超分子材料とは？

ナノ構造を持つ材料をつくる方法は、大きいものを削って非常に小さい形をつくる方法と、小さなものを集めて所望の大きさの物をつくっていくという、ふたつの方法があります。

例えば、シリコンテクノロジーに代表されるような「マイクロアプリケーション技術」は前者で、今まで大成功をおさめてきました。しかし、近年、その方法では、いろいろな面で限界にきているのではないかとわれています。

後者の小さいものを集めていく方法は、実は生物が成し遂げています。生物の複雑な機能構造は多種多様な機能分子が自然に集まってできたもので、これを自然ではなく人工的にやれば「技術」になります。

分子と分子が集まって機能集合体を作る学問は、超分子化学といわれノーベル賞を与えられています。今、これを技術として精緻な機能材料にいかすことがナノテクノロジーの新機軸として期待されています。

私たちは、超分子材料の研究にポリシーを持って取り組んでいます。そのポリシーとは、誰もが考えつかない「世界唯一の変ったことをする」です。

自動的にON/OFFする ドラッグデリバリーシステム

超分子は有機分子のものと考えられがちですが、私たちは無機物のナノ物質も超分子のように組み立てられるのではないかと考えています。

図1に示したものは、無機物質であるメソポーラスシリカのカプセルを一層ずつ組みあげていったものです。この構造の内部カプセルには薬物を封入することが可能です。この構造の特徴は、内部薬物が素直に出てこない点にあります。薬物の放出と孔の中の液体の通過の微妙なバランスで、何の刺激も加えずとも、薬物が定期的に放出されたり止まったり (ON/OFF) するのです。

このようなドラッグデリバリーシステムは世界に前例がありません。このシステムを使うことで、朝・昼・晩と自動的に投薬できることになるでしょう。

手で分子を掴む超分子システム

ナノテクというと非常に精緻な機械だけがなうることができる、という印象ですが、私たちは、世界的にも例を見ない「手で操るナノテク (ハンドオペレイティング・ナノテクノロジー)」という新しい分野の開拓に

取り組んでいます。図2は、その一つで、手の動きで分子を掴む技術を示しています。

開いたり閉じたりする分子マシンを手で駆動するようにするため、まず、分子マシンを水面上に分子一つ分の厚さにし、超分子膜として並べます。膜を横から手で押して圧縮すると、開いていた分子マシンは、なるべく小さな構造になろうとして閉じた構造をとろうとします。この分子の開閉挙動を利用して、水中の分子を掴みます。つまり膜を手で横方向に自由に動かして、超分子膜の中の分子マシンの動きにあわせて開閉により、ターゲットとなる別の分子を分子マシン中に捕捉、または放出することが可能なのです。

ほかにも、私たちは、ひねりを起こすような分子を用いて、生物の体内反応をしのぐ精度でアミノ酸やDNAの識別に成功しています。

このように、私たちの研究ポリシーは、世界で唯一の、とんでもなく変っていることを成し遂げるということです。

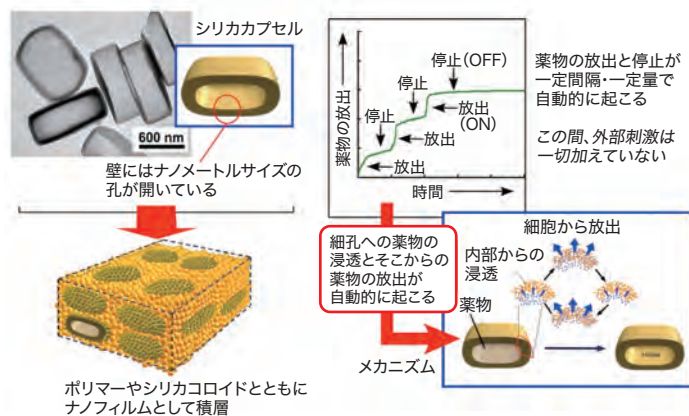


図1 メソポーラスシリカカプセルの超分子薄膜の自動的にON/OFFするドラッグデリバリー機能

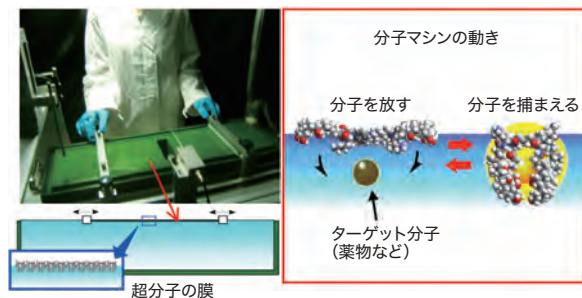


図2 分子マシンの超分子薄膜(左)を手で動かすとターゲット分子を捕まえたり放したりできる(右)

ナノチューブ、グラフェンの電子顕微鏡内‘その場’物性測定

MANA ナノマテリアル分野 ナノチューブユニット ユニット長
 MANA ナノマテリアル分野 ナノチューブユニット
 ナノチューブグループ グループリーダー
 ドミトリ・ゴルバーク

MANA ナノマテリアル分野
 ナノチューブユニット
 ナノチューブグループ
 三留正則、川本直幸

MANA ポスドク研究員
 タン・ダイミン

ICYS-MANA 研究員
 ウエイ・シャンロン

ナノ材料物性評価の重要性

近年急速に注目を集めているナノ材料を応用し、最先端の電子デバイスに組み込もうとするとき、その本来の物理、化学的特性を、個々の構造レベルまで精密に把握しておかなければならないことはいうまでもありません。

現在の電子デバイスは、シリコンがベースとなっており、その信頼性は長い歴史の中で確立されています。もしシリコンを他のナノ材料で置き換えるのであれば、ナノ材料の物性をより厳密に把握し、その有効性を立証する必要があります。しかし、これまでナノ材料の物性評価・測定に用いられてきた手法は、走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) など、ナノ材料の内部構造が直接観察できない手法が多く、得られた結果は、必ずしも信頼性の高いものではありませんでした。

なぜなら、測定前、測定中、測定後に、ナノ物質の構造がどのように変化しているのかについて全く情報がなく、得られた特性が、ナノ材料の結晶性、組成分布、欠陥の有無などどう結びついているか、十分解明できていなかったためです。

このことは、各研究グループから報告される機械的、電気的特性が千差万別であることから理解できます。こうした報告は、ナノ材料の実体を十分把握せずに得られたデータで、結果的に、ナノ材料工学が本来持っている可能性を不確かなものにしていました。

ナノ材料解析の強力な最先端ツール、 「透過電子顕微鏡内‘その場’測定技術」

これに対して、近年開発された、「透過電子顕微鏡内‘その場’測定技術」は、特定のナノ物質・材料をナノメートルレンジで正確に動かすことができるだけでなく、その物理的、化学的状态に対して、より確かな知見を得ることができます。この測定技術では、従来の高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) と、AFM もしくは STM の機能、いずれをも兼ね備えた専用の試料ホルダーを使うことで、ナノ材料解析の強力な最先端ツールとなっています。

私たちナノチューブユニットでは、様々なナノ

チューブ、ナノワイヤー、ナノベルト、グラフェンといったナノ構造の物性解析を実施するため、最新技術を日々開発し、活用しています。

私たちが着目している材料は多岐にわたり、例えば、C、BN およびその他の無機1次元、2次元ナノスケール材料です。私たちの実験のキーポイントは、電子顕微鏡が持つ非常に高い空間分解能、時間分解能、エネルギー分解能を使って、一個のナノ構造体から、機械的、電気的、熱伝導データを取得できる点にあります。

BN ナノチューブ、グラフェンの物性を測定、新たな知見を得る

いくつかの実験結果について紹介しましょう。まず、BN ナノチューブです。このナノ物質に見られる典型的な節のある構造(いわゆる竹状チューブ)は、きれいに整ったBN ナノチューブに比べて容易に合成できることが知られていますが、その機械強度は、これまで解明できていませんでした。私たちは、図1のような‘その場’AFM-TEM測定を実施し、重なり合った竹状接合部が、約8GPaもの引っ張り強度を持つことをとらえました。この強度は、通常の鋼鉄に比べ約20倍の強度に相当します。

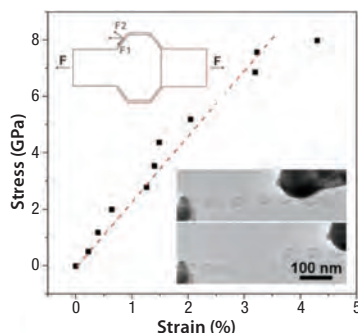


図1 AFM-TEMホルダーを用いてTEM内で行った、竹状BNナノチューブの引っ張り試験から得られた応力-歪み曲線。左上の挿入図は、予想される力の加わり方を示し、右下の挿入図は、引っ張り試験前後のTEM像を示している。およそ8GPaという極めて強い引っ張り強度が示されている

次に紹介するのは、現在、物理学者、化学者、材料科学者から1番の注目を集めている材料の一つ、グラフェンです。これまで、グラフェンを基板上に載せ、電気回路を構成する方法によって、その持つ特異な物性が数多く報告されています。

しかし、単独で自由空間に支えられたグラフェンの性質は、通常の実験設備ではとらえにくいと、十分にわかっていませんでした。私たちが導入した‘その場’STM-TEMホルダーは、こうした実験を行う唯一の手法といえるでしょう。私たちは、専用の二探針STM-TEMホルダー(図2)を用いて、グラフェン・ナノリボンからの異常な電子放出をとらえることにはじめて成功しました。この電子放出現象は、常温で観察されるだけでなく、通常によく知られた電界放出現象に比べ、ごく低いバイアス電圧で観察されるといった特異性を持っています。

こうした代表的な実験例からわかるように、‘その場’TEM測定は他の実験手法に比べ、ナノ材料の物性解析をするための極めて有効な手法であり、今後、ナノ材料を最新ナノテクノロジーの中で活用していくための効果的な手法となり得るでしょう。

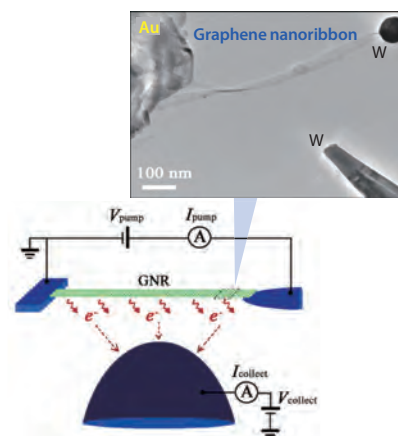


図2 最新の二探針STM-TEMホルダーを用いてTEM内で観察した、1枚のグラフェン・ナノリボンからの電子放出現象。実験装置の概略図(左)と、測定中のTEM像(右)を示す。右図で、左端の金電極(Au)は固定されているが、右上と右下に見えるタングステン探針(W)は、それぞれ独立に動かすことができるようになっている

どみとり ざるばーく 博士(理学)。1995年無機材料研究所・COEフェロー。2006年ナノスケール物質センターグループリーダーを経て、2007年MANA PI。2010年筑波大連携大学院教授。2011年ナノチューブユニット ユニット長。／ みとめ まさり 博士(理学)。1990年キヤノン入社。1997年東京工業大学にて博士号取得、同年無機材料研究所入所。2007年MANA 研究者。／ かわもと なおゆき 博士(工学)。2009年東北大学COEフェロー。2009年NIMS入所。MANA 研究者。／ たん だいみん 博士(工学)。2010年中国科学院博士課程修了、同年NIMS ポスドク研究員。／ うえい しゃんろん 博士(工学)。2009年北京大學にて博士号取得、同年NIMS入所。NIMS ポスドク研究員。

ナノマテリアルのデバイス化を目指して

MANA ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニクス材料ユニット
 半導体デバイス材料グループ
 長田貴弘

MANA ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニクス材料ユニット ユニット長
 MANA ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニクス材料ユニット
 半導体デバイス材料グループ グループリーダー
 知京豊裕

ナノマテリアルを利用した ReRAMの開発

近年、スマートフォン、タブレットPCなどが普及するにつれてナノ構造を使った低消費電力かつ高速に動作するメモリが求められています。これまでのメモリは、高速だが揮発性のDRAMと、大容量で不揮発性メモリのフラッシュメモリなど、用途に応じて使い分けられていました。しかし、近年、DRAM並に高速に動作し、かつ不揮発性をもつメモリ「ユニバーサルメモリ」の開発が急がれていることは周知のとおりです(図1)。

その候補として、ナノマテリアルを使った抵抗変化型メモリ(ReRAM、原子スイッチ)、相変化メモリ(PRAM)、磁性メモリ(MRAM)などがあります。

その中でも、ナノスケールの金属/酸化物/金属と構造を使うReRAMは、構造も簡単に微細化にも適していることからより注目を浴びてきました。2012年には64Mビットのメモリが試作されています¹⁾。ただ、ReRAMの信頼性や特性ばらつきの制御に関しては、その界面の厚さが数nm程度であるため、未解決の問題も山積しているのが現状です。そのため、電極材料、酸化物材料の選択は重要になってきています。

SPring-8で、high-k材料にHfO₂を使ったReRAMの解析をおこなう

そうした状況の中、現行の高誘電体(high-k)材料であるHfO₂(酸化ハフニウム)を使ったReRAMに注目が集まっています。

金属/酸化物界面では、界面反応や電界にともなう原子、空孔の移動が起こりますが、特に、電圧を印加した状態での原子、空孔の移動は検出が難しく、これまでその詳細はわかっていませんでした。

今回、NIMSでは、大型放射光施設SPring-8内NIMSビームライン(BL15XU)のもつ、基板に電圧を印加できる「硬X線光電子分光装置」を使い、素子動作状態でのPt/HfO₂、Cu/HfO₂界面の解析をおこないました。それにより、電極の違いによる界面の原子、空孔、電荷の動きを明らかにしました。^{2,3)}

酸化物層の酸化還元能力によってスイッチング特性の制御が可能

Pt/HfO₂界面の反応は酸化反応が中心的役割をし、図2(a)の様にまとめられます。実験では、電圧印加によってPt-O結合に由来する信号強度が増加し、Pt層の酸化が顕著に確認されました。これと同時にHfO₂層中では、酸素の移動に伴う酸素欠損が形成さ

れていることが示唆され、抵抗変化現象に酸素欠損の形成が寄与していることが示されました。

これに対してCu/HfO₂界面では、図2(b)に示すように、正電圧印加によって界面に形成される自然酸化Cu₂O層が還元されていることが確認されました。また、電圧の増加とともにCu₂Oの還元が進行し、イオンがHfO₂中に拡散することが示されました。

この界面で起こる抵抗変化現象は界面での還元と金属イオンの拡散による電荷の導電経路が形成されることを示しており、Pt電極の場合と異なる結果でした。

これらの結果は上部電極のイオン化傾向の選択で、抵抗変化現象の発現機構を選択することが可能であることを示しています。また、そのスイッチング特性は、母体となる酸化物層の酸化還元能力によって制御が可能であることも実験的に解ってきました。

現在では、今回の成果を基にReRAMの信頼性の確保とばらつきの抑制に向けた材料設計をおこない、デバイス化を目指し研究をすすめています。

参考文献
 1. <http://www.elpida.com/ja/news/2012/01-24r.html>
 2. T. Nagata et al. Applied Physics Letters, Vol. 97, 082902 (2010)
 3. T. Nagata et al. Applied Physics Letters, Vol. 99, 223517 (2011)

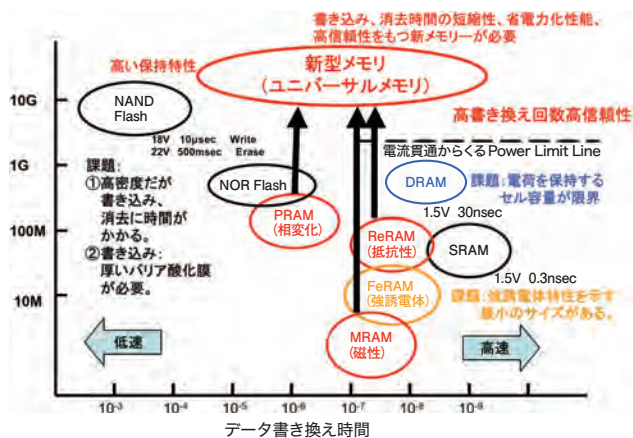


図1 メモリデバイスのトレンド
 高速動作可能で不揮発性メモリが求められている

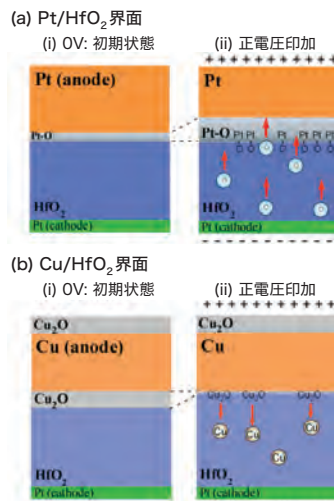


図2 (a) Pt/HfO₂界面反応。数nmの範囲でPt層の酸化が起こり、同時にHfO₂層中では酸素の移動に伴う酸素欠損が形成される。(b) Cu/HfO₂界面反応。数nmのCu₂Oの還元が進行し、CuイオンがHfO₂中に拡散する

ながた たかひろ 博士(工学)。大阪府立大学院博士後期課程修了。2003年~特別研究員。2006年~研究員を経て現職。2008~2009年カリフォルニア大学サンタバーバラ校客員研究員。/ ちぎょう とよひろ 工学博士。早稲田大学大学院博士課程後期修了。1989年金属材料技術研究所入所。2007年より、現職。1993年~1994年、ノースカロライナ州立大学客員研究員、2009年~早稲田大学連携大学院教授(兼任)

新しいもの、新しい材料を生み出していく能力がNIMSの基盤にある。

MANA ナノマテリアル分野 MANAコーディネーター
佐々木 高義

MANAのナノアーキテクトニクスという概念における、重要分野のひとつ、ナノマテリアル分野。ナノの世界で新しい物質を探求するすばらしさ、難しさ、社会への結びつきなどを、MANAコーディネーター佐々木高義氏にお聞きました。

—— ナノマテリアル分野のミッションをお教えてください。

佐々木:物質をナノメートルまで小さくしたり、ナノメートルオーダーで特殊な形状をつくると、バルク材料では見られないような新しい特性があらわれたり、知られている機能であってもそれが増強されたりすることが、フラレンやナノチューブを発端とする研究により明らかにされました。これは様々な技術革新につながる可能性を秘めているというので、2000年初頭からいろいろなナノ物質系の研究がおこなわれるようになりました。私たちはその先頭を走っているグループの一つです。

私の持論では、NIMSは材料研究所、つまりものづくりの拠点なので、新しい物質、材料を生み出していく能力がすべての基盤にあり、それこそがもっとも大切な使命だと考えています。もちろんそれらはNIMSオリジナルで、日本オリジナルのマテリアルということになります。

—— そのための技術を長いあいだかかって培ってこられたんですね。

佐々木:ナノ物質を制御するというのは、ありとあらゆる合成技術を総合的に駆使することが要求されます。代表的なものでいうと、層状物質をバラバラにしてナノシートをつくり出す技術、ナノ物質の観察や解析でなくてはならない電子顕微鏡の解析技術。また、有機化学を基盤においた超分子を扱う技術。合成技術と解析技術は車の両輪みたいなもので、ここではその両方が高いレベルであります。こうした技術を確立してきているので、ナノ物質をつくる力としては世界のトップレベル、一線級にあるといえるでしょう。

—— 佐々木さんの場合、面白い物質をつくっていくというのが先ですか、それとも、何かこういう材料が欲しいという目的があるのが先なのでしょうか。

佐々木:それは永遠のテーマというかジレンマで、研究者の個性によるんでしょうね(笑)。私自身では、あえていえば新しいものをつくるという気が先にたちます。

私の考えでは、ものづくりというのは、by chanceの部分が多めです。ねらってつくったものというのは、それができたとしても想定範囲でしかないわけです。それに対して目的にこだわりすぎず、より広い視野で研究をつづけていくと、セレンディピティにも恵まれて大きな成果につながることもあるのです。

たとえば、酸化コバルト超伝導体を発見した時もそうでした。私を含め、研究に携わっていた研究者は、はじめから超伝導体をめざしていたわけではありませんでした。層状チタン酸化物の単層剥離によるナノシートの合成の成功に触発された形で、コバルト酸化物も層状に剥離できたら面白いだろう、と思って水和イオンを注入したのですが、剥離という点ではうまくはがれなかったものの、その前駆の状態というか、層と層の間隔が大きく広がった状態になりました。その物性測定をしたところ、低温で反磁性を示し、結果、それは「水の入った超伝導体」ともいえる物質になりました。これは、まったく不思議な、誰も予測し得なかったものなのです。だからというわけでもないですが、私は若い研究者に、宝探しの精神を持って、といっています。

—— そうした新しいナノオーダーでの材料研究は、今の社会とどのように結びつくのでしょうか。

佐々木:いろいろな可能性があり、一言でいうことができないむずかしい質問ですね(笑)。一例として電子デバイスに使われている電子回路を考えてみますと、電子を流すものと流さないもの、材料としては両方なくてはいけないんです。今注目のグラフェンは、流すほうで高い能力を発揮するんですが、私たち

の酸化物ナノシートは流さないほうですばらしい性能をもっています。さまざまな電子回路の小型化は限界に近づいてきています。さらなる小型化をするとき、例えば今までの材料では誘電率がサイズにより低下し、使えなくなってしまうなどの問題がありましたが、私たちの開発した材料はそれを解決し、そうした回路の新材料として置き換わっていく可能性が大いにあると思います。

—— MANAはこれからどうなっていくのでしょうか。

佐々木:もちろん、どんどん発展していったほうがいいと思います。材料研究所であるNIMSのなかの、ものを生み出す、ものづくりを担当する最重要部門という位置づけではないでしょうか。■



ささき たかよし 理学博士。東京大学大学院理学系研究科修士課程修了。1980年無機材質研究所入所。2008年国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)ナノマテリアル分野コーディネーター。2009年NIMSフェロー。2003年より筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・工学専攻教授(併任)。

高性能なグラフェンキャパシターの開発

先端材料プロセスユニット 一次元ナノ材料グループ
グループリーダー
唐 捷

先端材料プロセスユニット 一次元ナノ材料グループ
NIMSジュニア研究員
程 騫

キャパシターの電極材料に最適なグラフェン

グラフェンは炭素原子1個の厚さのシートですが、この1個の厚さにより、他にはない機能や特性を生じます。現在、エネルギー効率の向上や省エネルギー化のため、電気エネルギーを蓄えることができる高性能キャパシターの開発がすすめられています。グラフェンはキャパシター性能を飛躍的に向上させる特性をもっています。

電気エネルギーを貯め込む容量であるエネルギー密度は電極の比表面積に比例します。図2にエネルギー源である電解液イオンがグラフェン表面に吸着する様子を示します。

エネルギーを貯め込んだり、放出したりする速度を示す出力密度は導電性に依存します。原子サイズの厚さを有するグラフェンは比表面積が高く、導電性が高い炭素系材料なのでエネルギー密度・出力密度ともに高くキャパシターの電極材料に最適です。

図1にはキャパシター電極として現在使用されている活性炭粉末及びカーボンナノチューブと比較してグラフェンの比表面積及び導電性を示します。グラフェンは比表面積及び導電性とも格段に優れています。

電極素材	比表面積 (m ² /g)	導電性 (S/cm)
グラフェン	2630	10 ⁶
活性炭粉末	300-2200	300
カーボンナノチューブ	120-500	10 ⁴ -10 ⁵

図1 グラフェンの電極特性

カーボンナノチューブを使い、積層グラフェンにスペースをつくる

グラフェンをキャパシター電極とするには、グラフェンを積層化し、電極表面積を大きくして電解液イオンを多量に吸着させる必要があります。電解液イオンを吸着させるには、電解液を積層させたグラフェン表面に流入させなければなりません。そのためには、グラフェン積層を電解液イオンが自由に流入させる層間隔を調整する必要があります。そこで、カーボンナノチューブを積層グラフェンのグラフェンスペーサーとしました。

グラフェンとカーボンナノチューブは親和性が高いので、グラフェン及びカーボンナノチューブの分散液を混ぜると、カーボンナノチューブがグラフェン表面に接着し、図3に示すようにスペーサーとなります。また、カーボンナノチューブはグラフェン間で導電性を保ちながら適度な間隔を持って連結させ、大面積のグラフェン/カーボンナノチューブ複合フィルムを容易に形成させます。

このようにして作製した複合フィルムは電極のエネルギー密度を著しく高い値を示します。カーボンナノチューブは導電性が高いので、出力密度も増大させます。

カーボンナノチューブをスペーサーとするグラフェン積層の電極を用いて、キャパシターを試作し、その特性を計測しました。有機電解液を用いて計測したエネルギー密度は62.8Wh/kg、出力密度は58.5kW/kgに達しました。この値は、現在、主流のニッケル水素電池のエネルギー密度はほぼ同等で、出力密度は数十倍となります。出力密度が高いということは、例えば、電気自動車に応用した場合、数分の急速充電が可能となります。現在、エネルギー密度を一層大きくするため、グラフェン積層間を高速で多量に電解液が流入できる構造を開発しています。

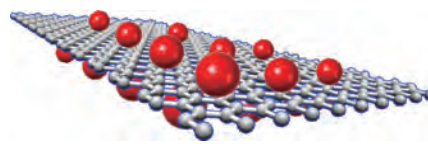


図2 グラフェン表面に吸着する電解液イオン

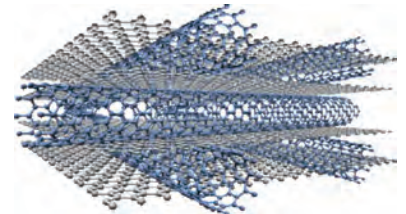
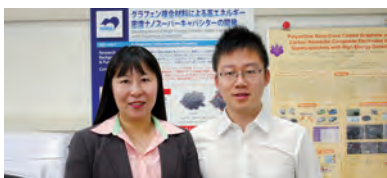


図3 グラフェン積層間のカーボンナノチューブ



とうしょう(左) 博士(理学)。1993年4月金属材料技術研究所入所、NIMS主席研究員を経て、2006年より一次元ナノ材料グループリーダー。筑波大学物質材料工学専攻連携大学院准教授を併任。2005年より米国、ノースカロライナ大学兼任教授。専門はナノ材料の合成・物性と応用。/ ちえん ちえん(右) 2009年8月、筑波大学数理物質科学研究科入学。現在、博士後期課程3年。NIMSジュニア研究員。専門はナノ材料の合成・電気化学。

高均一量子ドットからの赤色レーザー発振 情報通信・医療応用に期待

先端的共通技術部門
先端フォトニクス材料ユニット
量子ナノ構造グループ
間野高明

先端的共通技術部門
先端フォトニクス材料ユニット
量子ナノ構造グループ
定昌史

先端的共通技術部門
先端フォトニクス材料ユニット
量子ナノ構造グループ
佐久間 芳樹

先端的共通技術部門
先端フォトニクス材料ユニット
ユニット長
迫田和彰

量子ドットにより 半導体レーザーを高性能に

半導体レーザーはコンパクトで高出力化も可能なことから、光学ドライブ、プリンター、光通信機器、医療機器など身近な場所でも使われています。最近、その特性を一段と向上させる新技術「量子ドットレーザー」^{注1)}が注目されています。

高性能な量子ドットレーザーの実現には、高い結晶品質に加えて量子ドットの高密度化と高均一化の達成が必須です。代表的な手法として、従来はSK成長^{注2)}と呼ばれる自己形成技術が研究されてきました。しかし、このSK法では、量子ドットの自己形成に格子歪みが必要なため、量子ドットの結晶材料に基板材料より格子定数が大きく、バンドギャップの小さなInAsを用いる必要があります。そのため、波長が1000nmより長波長の近赤外域に限られる問題がありました。量子ドットの優れた特徴を最大限にいかすには、結晶成長技術を発展させてレーザーの波長領域を広げることが重要です。

赤色領域の量子ドットレーザーを実現

NIMSでは、独自に「液滴エピタキシー法」^{注3)}という自己形成手法を1990年に開発し、研究をすすめてきました。同手法によるGaAs量子ドットの開発当初は、結晶品質が

低くレーザー応用は困難でしたが、その後、結晶品質は大幅に改善されました。しかし、依然として量子ドットのサイズや形状の均一性に関しては課題が残っていました。

今回、私たちは新たに量子ドットの均一性を劇的に向上させる手法を開発し、レーザー応用の道を開くことに成功しました。

今回の成果には以下の4つのブレイクスルーが関係しています。

まず、不均一化の要因となっていたガリウム液滴の結晶化過程を見直し、低速度で結晶化する手法を導入しました。従来は、量子ドット形成には高速度の結晶化が必要とされており、これにより不均一化が促進されていました。しかし今回、低速度で結晶化し、形状を一度崩しても、その後熱処理すれば、量子ドット形成が可能である事を見だし、高均一な量子ドットを高密度に自己形成することが可能になりました(図1(a))。

次に、量子ドットの下に2次元のGaAs薄膜層を形成し、実効的な高さ揺らぎを低減させる手法、および、量子ドット上部を消失させ、高さを一定に揃える結晶成長技術を新たに開発しました(図1(b))。これらの均一化技術により、量子ドットの発光の広がり(量子ドットの不均一性に相当)は、従来の154meVから20meVと大幅に減少しています(図2)。

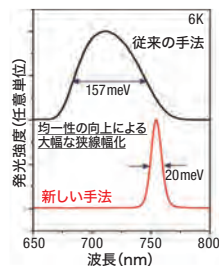
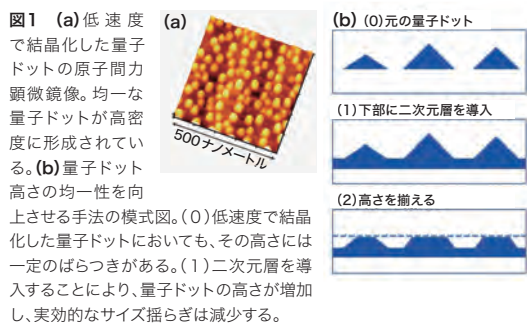


図2 量子ドットの発光特性。新しい手法により、発光線幅が大幅に狭くなっている。

また、発振に寄与する量子ドットの数を中心に増やすために、この高均一量子ドットを図3(a)のように縦方向に5層積層できたことも今回の成果を得た要因のひとつです。

以上に述べた高均一化と縦方向への積層化により、レーザー発振に寄与する量子ドット数は大幅に増加し、760nmの赤色領域で電流注入による量子ドットレーザー発振に成功しました(図3(b))。

今回開発した赤色領域のレーザーは、オンチップ光配線^{注4)}や、自由空間通信などの情報通信用への応用が期待されます。また、酸素濃度モニターなどの医療用デバイスの高性能化にも貢献できると考えています。

注1) 量子ドットレーザー：発光材料に量子ドットと呼ばれる数10nmの大きさの箱状の半導体ナノ構造を利用することが特徴。電子や正孔がx, y, zの3方向に閉じ込められ、孤立した原子のように離散化されたエネルギー状態が実現される。そのため、熱による発光エネルギーの広がりが抑えられ、消費電力や温度特性、通信容量の決定に重要となるレーザー光のオン・オフの繰り返し周波数(変調速度)が著しい改善があると理論予測されている。

注2) ストランスキー・クラスノフ(SK)成長：基板材料と格子定数の異なる材料を結晶成長した際に、初めに二次元成長した後、蓄積する歪みエネルギーを緩和するため、三次元島状構造が形成される結晶成長様式。

注3) 液滴エピタキシー法：基板表面にIII族元素のみを供給した際に形成される液滴を、続いて供給するV族元素により化合物半導体へ結晶化して、量子ドットを自己形成する手法。これより、SK法では作製不可能な、格子歪みが無く赤色領域で発光するGaAs量子ドットに適用することができる。

注4) オンチップ光配線：LSI基板に於いて光を用いて情報伝達を行う技術。従来の電気配線で問題となっている伝達遅延や消費電力の問題が解決出来る。

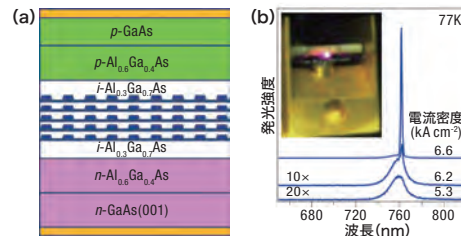


図3 (a)5層積層した量子ドットを用いた量子ドットレーザー構造の模式図。(b)量子ドットレーザーの発振特性と発光の様子。閾値(6.2KAc^{m2})以上の電流を流すと基底状態から発振している。



まの たかあき(中右) 博士(工学)。2001年東京大学大学院博士課程修了。1999年日本学術振興会特別研究員、2001年アイントホーフェン工大 ポスドクなどを経て、2004年NIMS入所。2007年1月より現職。／じょう まさふみ(中左) 博士(学術)。2005年東京大学大学院博士課程修了。2005年北海道大学学術研究員、2006年日本学術振興会特別研究員を経て、2009年よりNIMSポスドク研究員として勤務。／さくま よしき(左) 工学博士。1987年東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了。(株)富士通研究所主任研究員を経て、2002年NIMS入所。2011年より現職。／さこだ かずあき(右) 工学博士。1982年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。東レ(株)研究員、北海道大学助教授を経て、2002年NIMS入所。2007年より現職。

1 つくば医工連携フォーラム 2012 を開催

1月18日、つくば医工連携フォーラム2012がNIMS並木地区で開催されました。このフォーラムは、つくばバイオマテリアル・医工学研究会およびつくば医療産業懇談会の協力を得て、2010年よりつくばに集積する大学、研究機関、企業、行政の協力の下に開催されているもので、医工学系研究機関のニーズとシーズを結び、地元企業との連携により治療・診断にいかすことを目的としています。今回のテーマは、「医工連携研究

から社会還元・産業化へ」。NIMS室町英治理事の挨拶の後、医工連携に関する最先端研究から連携の実際など5件の講演が行われました。また、内閣官房医療イノベーション推進室・廣瀬大也補佐による、日本の最先端医療を支える行政からの取り組みも紹介されました。総参加者が約180名、県内外からの企業展示が17社、50件を超えるポスター発表もあり、活発な議論が行われました。



講演の様子
(講師は内閣官房医療イノベーション推進室 廣瀬大也 補佐)

2 アドバンスト・マテリアルズ誌がMANAを特集

アドバンスト・マテリアルズ誌はMANAの特集号を組み、1月4日付けのオンライン版で14編の論文を発表しました。アドバンスト・マテリアルズ誌は、トムソン・ロイター社が運営する学術雑誌のデータベースにおいて材料科学に分類され、同分野では最も影響度の高い雑誌のひとつ

であり、そのインパクトファクターは10.88です。日本の研究機関が同誌に特集を組むのはMANAがはじめてになります。MANAは拠点発足から4年経ち、主要な研究成果をアドバンスト・マテリアルズ誌の特集号としてまとめられました。本特集号には14編の論文が掲載されるほ

か、ノーベル賞受賞者のハインリッヒ・ローラー博士とハロルド・クロトー博士からエッセイが寄稿されています。



Cover Picture: Adv. Mater. 2012, 24(2), 141

3 TXテクノロジー・ショーケース in つくば 2012、川添直輝研究員が「総合得点賞」を受賞

1月13日(金)、NIMSはつくば国際会議場(エポカル)にて開催された「TXテクノロジー・ショーケース in つくば 2012」に出展しました。この展示会は、つくばをはじめ首都圏で活躍する様々な分野の研究者・技術者が、最新の研究成果やアイデアを持ち寄り交流する場で、そのメインの催しとなる100件を超えるポスター展示発表では、つくば市内外の大学院生、高校生も積極的に参加しています。更に今回は、昨年3月の大震災や原発事故を取り上げたミニシンポジ

ウム、小惑星探査機はやぶさの成果紹介、宇宙飛行士・野口聡一氏の講演などの多彩な企画もおこなわれました。NIMSでは物質・材料分野3件、ナノテクノロジー分野2件の研究発表(インデクシングとポスター展示)を行い、世界最高レベルの材料開発や評価技術についてアピールを行いました。出展者のうち、MANAナノバイオ分野生体組織再生材料ユニット生体組織再生材料グループ川添直輝研究員が発表した「氷を活用した再生医療用多孔質材料の開発」が最高

得票者に与えられる「総合得点賞」を受賞、授賞式で江崎玲於奈会長より表彰を受けました。



表彰式で江崎玲於奈博士と握手する川添直輝 MANA 研究者

NIMS 一般公開 / 青少年特別企画今年も開催!

最先端の研究施設を遊ぼう! 入場無料、どなたでもご参加いただけます。

NIMS 一般公開 4月18日(水) 9:30~16:00

つくばエリアのNIMSの研究施設を一斉公開! たえば……

- クリーンルームを見学! ●磁石で水が浮く? 超伝導と磁石の不思議な世界を体験! ●ガラスの手作りマグカップ など

NIMS 青少年特別行事 4月22日(日) 10:00~16:00

創って楽しく、体験して面白い! NIMSだけの特別行事。

- 大人気のミネラルファンデーションを作ってみよう! ●真ちゅう刻印で自分だけのオリジナルキーホルダー作り ●溶けるスズで、メダル作り!

ほかにも楽しい企画が満載です。あなたの参加を待っています! 詳しくは下記URLから!

>> <http://www.nims.go.jp/publicity/events/open-house/h24.html>



※上記企画は予定になります

