

■ ビーム技術を利用した機能性材料のデザインに関する研究 －自己組織化機構の解明と機能性付与－



ビーム誘起新物質状態研究グループ

■ 楢 本 洋 ■

1. はじめに

材料へ新規な機能性を付与する研究では、従来型の研究手法を越えて、新機能を有する物質構成単位（いわば“人工原子”）の創製とその空間的配置に関するデザインの研究が、新たなブレークスルーをもたらすものと期待されている。“人工の原子”の創製に関しては、目的とする機能に応じて様々なアプローチが考えられる。物理的手法による例では、量子効果を最大限利用する電子機能や誘電率の空間分布制御による光学機能が考えられ、一方化学的手法では、結合状態の異なるクラスターの作製、分子設計による分子素子、化合物輸送担体、分子機械などへの展開などが想定される。ここで対象とする空間は、連続体近似が適用できない極微小の世界であり、従来のマクロな物質系での物性を対象としていた分野では特に、新たな展開が期待される。

この“人工の原子”的作製とその空間配置に関わる作業を全部逐一実行するのは不可能に近く、自然の持つ自発的な高次構造への発展の過程を利用するが最も自然な成り行きである。我々の周囲を眺めてみると、既に多くの素晴らしい見本がある。ミクロからマクロなスケールまで、自然がもたらした美しい構造あるいは現象に容易に出会う。これらはいずれも非平衡な条件下で自らその構造変化を模索した結果であると考えられるが（自己組織化過程）、関与する相互作用は様々で、統一的理解からは程遠い状態である。

そこで我々は比較的単純な系として、その化学的な親和性の低い二種類の混合物系に着目し、機能単位の創製と自己組織過程に関与するパラメータを明らかに

して、新規機能材料、特に炭素関連材料の創製を目指す。

2. どんな手法でアプローチするか

自己組織化研究の対象とする物質系にも単純なものから複雑なものまで、数多くの場合が想定される。しかし我々は、将来の機能材料としての有用性を考慮して、炭素と炭素と親和性の低い物質（遷移金属、半導体物質）の混合物を研究の対象として選んだ。炭素源としては、同素体変換を通して、多分野での波及効果が期待できるフラーレンを選択した。図1は、遷移金

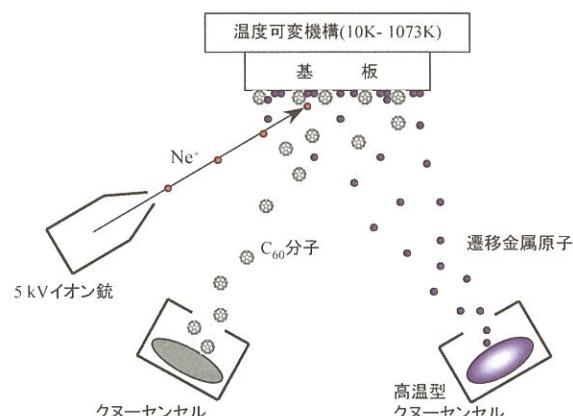


図1. 同時蒸着・イオン照射装置。遷移金属とC₆₀を同時に蒸着可能。基板温度を10Kから1073Kまで変化させ、混合物薄膜の析出の程度を制御できる。またイオン銃が設置されており、イオン照射場下での自己組織化研究も行っている。

属とフラーレンの混合物を作製するための、同時蒸着装置の概略である。蒸発温度の差が大きい両者を、干渉なく動作させるための工夫に構造上の特徴がある。また、同時蒸着した薄膜中の元素の析出挙動を広い温度範囲で調べるために、冷凍機を接続して10K-1073Kまでの広い温度範囲の実験が可能な構造になっている。特に取り上げる組み合わせは互いに析出し易いため、基本的な情報は、低温で蒸着した試料からのみ得られる。更にこの装置では、C₆₀を蒸着しながら、基板温度とイオンエネルギーをパラメータにしたイオン誘起蒸着実験が可能な構造になっており、イオンスパッターと炭素原子の蒸着が競合する過程での自発的な構造形成の過程に関する研究も可能になっている。

3. 歪み誘起析出とその伝播による自発的な組織化

材料科学の分野ではデバイス構造構築のためのナノ領域での自己組織化研究が主で、機能単位の創製とその高次構造構築にまで意図した研究はほとんど見当たらない。そこで、最近我々が見出した自己組織化構造の例を紹介しよう。取上げた物質系は、NiとC₆₀の混合物であり、基本的には化学的な親和性が低い組合せである。この二つの物質を真空中で蒸発させてMgO(100)単結晶基板上に同時蒸着した薄膜は、親和性の低いNiとC₆₀が析出するため、非常に高い歪みを持った状態になる。蒸着温度が450度付近に達すると、Niと基盤のMgOとの反応、Ni微粒子の析出とC₆₀の高分子化などの原因による自発的な構造の形成が見られる。図2の(a)は、走査型電子顕微鏡写真であり、均一な混合系からの星雲状の核生成を示している。“星雲”的構成単位は数ミクロンのNi粒子であり、表面は高分子化したC₆₀で被覆されている。蒸着時はキューリー温度より高く、磁気的な影響はないが、歪みの存在下で小さい領域で核生成が起こると、液面上の波のように、それが次々と周囲に伝播して“星雲”を形づくるものと考えられる。更に試料の冷却過程で磁化したC₆₀被覆Ni微粒子間の相互作用が円周方向の規則化構造に寄与するものと考えられる。図2(b)も(a)と同様な写真であるが、“星雲”が更に発展した段階に相当する。写真では、直線状の縞模様に見えるが、実は大きな半径をもった同心円の一部に相当する。C₆₀で被覆されたNi粒子の量は多くなり、鎖状に連結されている。縞模

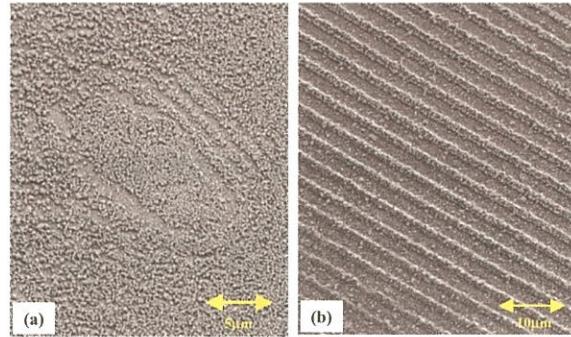


図2. 同時蒸着した C₆₀/Ni 混合物質薄膜の自己組織化過程 (走査型電子顕微鏡写真、MgO(100)基板、450°C)。(a)星雲状に核生成が起こる過程、(b)“星雲”が同心円状に発達した場合の外円周付近の周期構造。

様の間隔は縞の数とともに円が大きくなるに従って線型に減少し、一方縞の幅は指数関数的に減少する。この事実は、同心円の中心で発生した歪みエネルギーが、波の伝播のように、同心円の外側に行くに従って緩和され、縞状構造を形成したことを示唆している。この縞は、半導体であるC₆₀で被覆された強磁性体のNi微粒子よりなっており、新しい単位物質を実現し、それが鎖状に連結した新しい構造を形成していることになる。

4. メソポーラス媒質中の液体の伝播がもたらす組織化構造

本研究で取上げている化学的な親和性の低い物質の混合物は、室温での蒸着でも互いに析出して数10nmから数100nmの範囲の孔径を持つメソポーラスな物質状態になる。我々はこの様な媒質(C₆₀薄膜及びNi/C₆₀混合膜)の高温下での反応に興味を持ち、走査型電子顕微鏡でのその場観察を試みた。その際、電極材料として利用したInが思わぬ興味ある結果をもたらした。Inは加熱により容易に融液化して(融点158°C)、薄膜面上を横方向に伝播するようになる。しかし低温領域では、孔径に比べ表面張力が大きいためIn液体は伝播できないが、450°C付近になると、Niと反応して孔径を大きくしつつ周囲に伝播するようになる(C₆₀だけの場合には、C原子に分解する)。その時、In液体の伝播挙動は、反応の待ち時間のために脈動的になり、同時に溶解したNiやC₆₀から分解したCが析出して、自発的に形成された縞状構造をもたらす。図3の(a)は、室温まで冷却した後、走査型顕微鏡で観察した例である。In液体が、半径方向及び円周方向に伝播して形成された同心円の縞状構造が観察される。

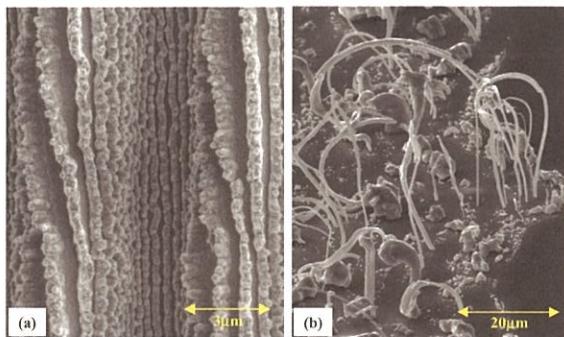


図3. C₆₀/Ni多孔質薄膜を伝播するIn液体により誘起される微細構造(走査型電子顕微鏡写真)。(a)円周上を移動しながら外径方向に脈動的に伝播したIn液体が残した自己組織化構造。(b)伝播したIn液体が障害物(イオン照射により多孔質でなくなった領域)に衝突・相転移し、ワイヤー状の固体を形成する過程。

驚くべきことに、この様な融液に起因する現象でも、数100nm サイズの層状構造の形成が見られる。(a)で観察した波は漣のように混合膜を伝播するが、濡れ性の異なる妨害物(高エネルギー照射などにより、ポーラス状態でなくなった場合)に衝突すると結晶化が促進され、図3の(b)のように、取り込んだNiやCを析出させてワイヤー状の物質を形成する。

5. 自己組織化過程とその援用?

我々の住環境ものとで観察される殆どの物・現象は、程度の差こそあれ、非平衡な条件の下で、自己組織化過程により形成されている。このように非常に身近な対象でありながら、今までの精密科学化した研究では、非線型な効果などを含む厄介で複雑なものとして、観察・研究の対象から外されてきた。

主な理由は、出来上がった構造の完全性に問題があるからである。機能材料の創製を利用するためには、少なくとも光の波長と同程度のスケールの構造である必要があるし、更に高度に微視的な構造を自発的に構築したとしても、乱れは許されない。乱れが存在するとしても、意図して、或いは知ったものとして、導入する必要がある。つまりこの研究では、自己組織化のメカニズムの理解とともに、自己矛盾的にはなるが、完全性の高い構造を誘導する技術の開発も欠かせないものとなる。つまり、テンプレート、磁場、応力場、放射線場などの外部反応場の援用により、完全性の高

い自己組織化構造を誘導する構築法の開発が必要となる。テンプレートそのままのコピーを作り上げるのはもちろん、自己組織化をは言わない。テンプレートとは全く異なった対称性、或いは周期性を持つ構造を創りあげる必要がある。また微細化の究極であるナノサイズ領域での真の自己組織過程はあり得るのであろうか?殆どのエネルギー散逸過程が、対流、摩擦、拡散などのマクロの量と関係している。現状ではそれに対する明確な回答は出せそうにない。我々は、結晶表面のステップ構造を原子拡散やイオンスパッタリング等の方法で作製後、1次元系での原子拡散過程を関与させて、ナノレベルでの自己組織化構造を実現させたと考えている。

6. 今後の展開

ここでは、環境調和型で、生体系とも親和性に優れた炭素をベースとする機能材料の創製を意識した基礎的研究の進め方について述べた。炭素には、カルビン、黒鉛、ナノチューブ、フラーレン、ダイアモンド、各種の非晶質物質など、それぞれに機能特性を利用できる同素体がある。これらの同素体の選択的創出と空間デザインの研究は、基礎研究と応用研究との密接な連携が必須の分野であり、夫々の分野の専門家との研究協力をを行う必要がある。

また別の観点からすれば、“人工原子”なる物質構成単位をC₆₀だけに限定すると発展性に乏しい研究分野になってしまう。物質構成単位となる多面体クラスターを形成するものは、炭素以外にも、sp³結合系のSi、Geなどの軌道方向性が余り強くない物質系でも、多数想定される。この様なクラスターが構成単位として凝縮して結晶化する場合、C系ではファンデルワールス結晶、Si、Geなどでは共有結合結晶などと、分類できよう。これらのクラスター凝縮系には、一定の比率で原子を取り込める空間が十分あり、例えば電子供与体である金属系元素を導入することにより、クラスターサイズの電子系結晶を実現可能になり、従来にない、新規な物性の発見が期待されよう。