

## 高輝度放射光が解き明かす ナノテク物質の素顔

### ノーベル賞もナノテクノロジーから

2002年ノーベル化学賞の田中耕一さんは、液体化合物であるグリセリンに誤ってコバルトの金属微粉末を混ぜてしまい、これにレーザー光を照射し高分子がこわれることなくイオン化されることを見つけたといわれています。この発見が、タンパク質のような大きい分子の質量を解析できる新しい手法の開発につながり、世界中の医療機関で採用される技術へと発展しました。ナノテクノロジー（ナノテク）の素材である微粉末が、ノーベル賞と深く関わっていたのです。

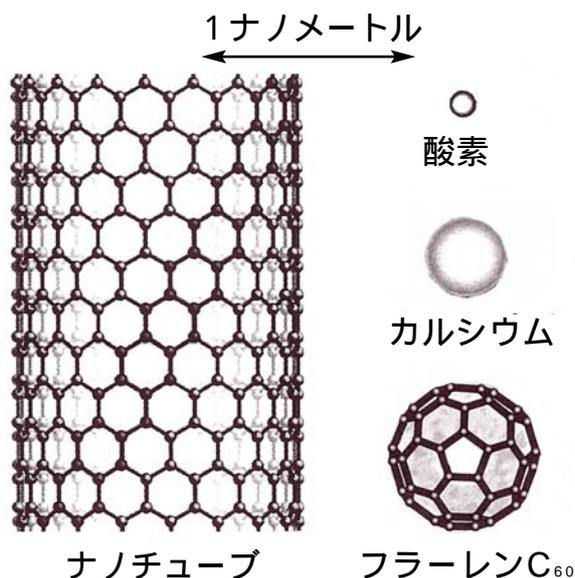


図1：ナノチューブ（左）と原子や分子との比較。ナノチューブは長さが数マイクロメートル、太さは数ナノメートル（毛髪の約5万分の1）でありながら引っぱり強度が大きく、曲げても折れにくいしなやかさをそなえている。

「ナノ」は10のマイナス9乗を意味し、サイズをあらわす場合、1ナノメートルは1メートルの10億分の1で、原子の直径の数倍程度です。ナノテクは、このような微小な世界の中で物質を原子・分子レベルで操作し、画期的な性質や機能をそなえた材料、装置などを作り出すための技術です。情報通信、バイオ、環境などととも、ナノテクは21世紀の社会を支える基幹技術になると考えられています。

ナノテクの対象物質には、超微粒子、超薄膜、触媒、生体高分子などがあります。なかでも、超微粒子は限りない応用の可能性を秘め、今熱い注目を集めています。SPring-8では、高強度の放射光ビームとX線回折法、XAFS、X線顕微鏡観察などの手法とを組み合わせることで、これらの物質の構造や機能の解明に挑戦しています。

### カーボンナノチューブに詰め込まれた フラーレンの形を決定

1991年に発見されたカーボンナノチューブ（ナノチューブ、図1）は、そのすぐれた電界放射特性から超薄型テレビのディスプレイに応用できると考えられ、世界中で実用化の研究が競われています。ナノチューブにはいろいろな原子や分子を詰め込むこともできます。ごく最近の研究では、思い通りの原子を思い通りに並べて閉じこめ、ナノスケールの素子やトランジスタにする試みがなされています。

東京都立大学の真庭豊助教授らのグループは、単層ナノチューブに炭素70個からなるフラーレン

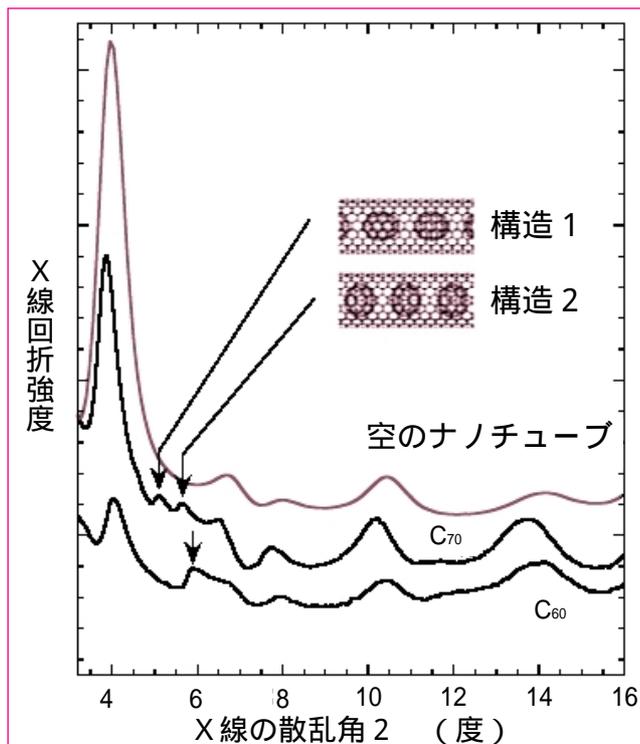


図2：ナノチューブの粉末X線回折スペクトル。球状のC<sub>60</sub>が詰まったピーポッド（一番下）では、矢印で示す回折ピークが現れる。一方、C<sub>70</sub>を詰め込んだピーポッドでは、横たわる形（構造1）と立って並ぶ形（構造2）に対応して2本の回折ピークが生じる（都立大 真庭豊 助教授提供）

ン分子（C<sub>70</sub>）を詰め込み（ピーポッドと呼ぶ）楕円形のC<sub>70</sub>がナノチューブ中でどのようにおさまるかを調べました。図2の矢印部分はC<sub>70</sub>からのピークで、2本のピークが認められます。シミュレーション計算から、これらのピークは、チューブの長手方向に横たわる形（構造1）と立って並ぶ形（構造2）に対応することがわかりました。室温以上のいろいろな温度でも調べられ、構造1に比べ構造2のピーポッドでは、C<sub>70</sub>同士の間隔が温度とともにどんどん広がることをつきとめられました。

ナノチューブの間には単層ナノチューブのほか、幾重にも重なった多層ナノチューブ、片方の端が円錐状に閉じたナノホーン、両端が閉じたツェッペリンなどいろいろな形のものが知られています（P8プラスワン講座参照）。これらは単層ナノチューブとは異なる多様な電気的性質や化学的

性質を持つと予想されています。SPring-8によって、これらの物理的性質が解き明かされるのも近いと期待されます。

### 半導体表面の膜形成反応を 原子層レベルで制御

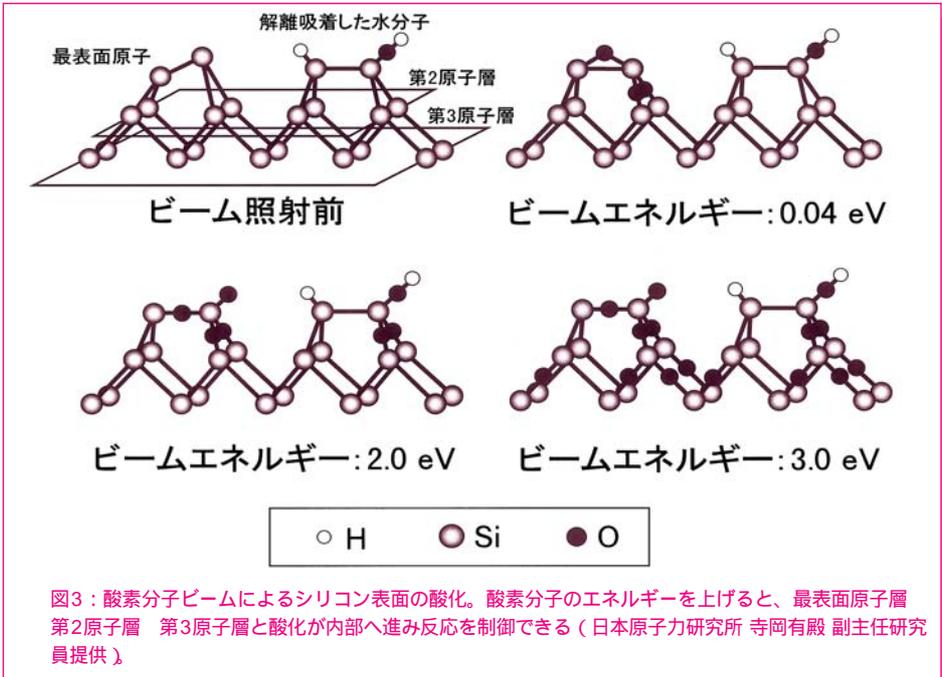
超LSIのゲート絶縁膜として用いるシリコンの酸化膜は、近い将来1ナノメートル程度の厚さになると考えられています。このため、シリコンを酸化させるプロセスにおいて、反応の制御はとても重要になります。

日本原子力研究所の寺岡有殿副主任研究員らのグループは、酸素分子ビームを用いてシリコンを表面から1原子層ずつ酸化させることに成功し、高分解能放射光を用いた「その場光電子分光法」により確認しました。シリコン結晶表面は水分子との反応性が高く、水分子は解離して表面原子と強く結合します。このため、これを酸化することはとても困難です。しかし、大気中を飛びまわる分子の約100倍の運動エネルギー（約2.5eV）を持つ酸素分子をシリコン結晶に衝突させると、室温であっても最大0.5ナノメートルほどの酸化膜を形成できることがわかりました。また、酸素分子のエネルギーを上げると、最表面原子層 第2原子層 第3原子層と内部へ酸化が進み、シリコン原子が最終的に4価まで酸化されることもわかりました（図3）。

超LSIは複雑な内部構造を持つため、酸化膜をつくるプロセスはできるだけ低い温度で行うことが望ましいとされています。高速分子ビームを用いるこの方法は、シリコンに限らず様々な物質の表面に極薄酸化膜をつくるための新しい手法として注目されています。

### 円偏光軟X線でニッケル中の 微小な磁石のすがたをとらえる

ハードディスクやCDなどの記録媒体では、さまざまな情報を小さな磁石にして記録します。現在使われている高性能ハードディスクの場合、1ビット当たりのサイズは約2万平方ナノメートル

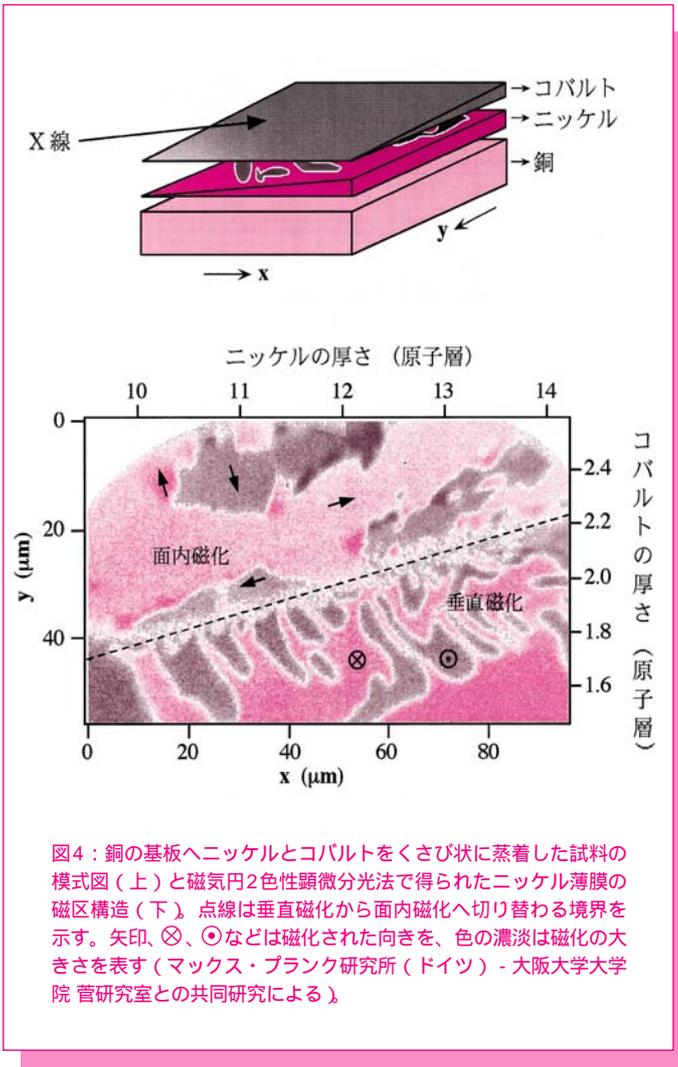


紹介したトピックスは、ナノテク関連で得られた成果のほんの一例です。SPring-8では、生体分子の構造解析、電極表面の原子配列解析、超LSI中のひずみ解析、ガン組織のX線顕微鏡観察など、実用につながるヒントが数多く得られています。

（毛髪の断面の約20万分の1）ですが、この値はメモリー容量の拡大から年々小さくなると予想されています。さらなる高集積化のためには、磁区（磁石の向きが同じ領域）の構造や大きさを、サブミクロン（数100ナノメートル）スケールで理解することが必要です。このような磁性体の研究には、円偏光X線の利用がとても有効です。

ニッケルやコバルトは、鉄とともに強い磁石になる性質を持っています。図4下は、図4上の磁性超薄膜試料に、ニッケルの内殻軌道だけを励起できる左回り、右回りの円偏光軟X線を照射し、表面から飛び出す電子により2枚の光電子顕微鏡像を得てこれらの差をとったものです。磁気円2色性顕微分光法と呼ばれるこの方法によって、薄膜に形成された微小な磁石の向きや磁区の大きさを知ることができます。図4下の場合、点線より上側では面内（数10ミクロンサイズで2次元的）に、下側では紙面に垂直（10数原子層厚さで3次元的）に磁化されたことを示しています。面内磁化になるか垂直磁化になるかは、膜厚によって決まることがわかります。また、面内磁化から垂直磁化へ切りかわる点線付近では、サブミクロン以下の磁区が多数発生している様子がみとめられます。

磁気円2色性顕微分光法によるデータは、ほかの手法では得られないとても貴重な磁性情報を含んでいます。



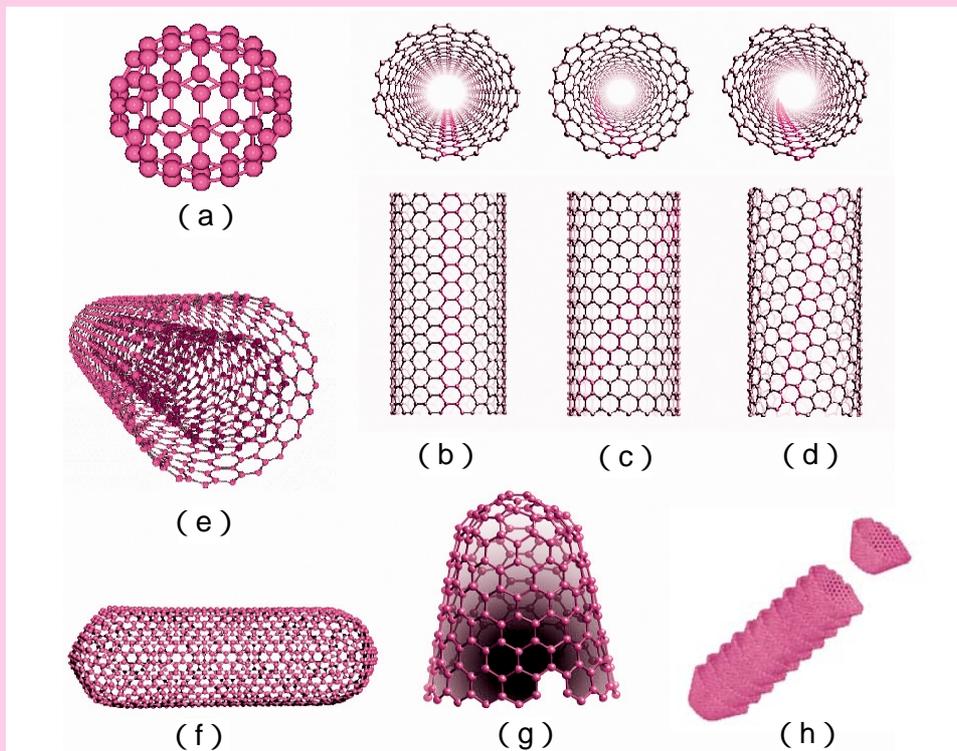
プラスワン講座

ナノカーボンの仲間たち

フラーレン ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ など)、ナノチューブ、カーボンナノファイバーなどのように、炭素原子だけからなるナノカーボンは、これまでのどんな物質・材料にも見られない不思議な性質を持つことが次々と明らかにされています。なかでも、NEC研究所の飯島澄男博士により発見されたナノチューブは、種類が多く物理的・化学的性質が多様であることから、応用の可能性が最も高いと考えられています。

ナノチューブは、引っぱりや曲げに対する強度がどんな材料よりも飛びぬけてすぐれているほか、真空中では2800 まで、空気中でも750 まで安定であるという特徴を持っています。また、チューブの径によって電気的性質が異なるほか、多層ナノチューブでは、各層が少しずつ異なる半導体特性を持つと考えられています。単層ナノチューブの場合、(b) は金属的、(c) と (d) は半導体的であることも知られています。応用のためには構造の制御と量産化が不可欠で、そのための研究が進められています。ごく最近、炭化ケイ素の単結晶から (c) のみを、規則正しく柱状に合成できる手法が開発されました。

ナノカーボンは、医療技術、電子産業、情報産業、エネルギー・環境技術など応用分野が広く、発見された当初の予想をはるかに超えて私たちの生活にかかわろうとしています。



ナノカーボンの仲間  
 (a) フラーレン $C_{70}$  (b) 単層ナノチューブ(アームチェア型) (c) 単層ナノチューブ(ジグザグ型)  
 (d) 単層ナノチューブ(らせん型) (e) 多層ナノチューブ(2層タイプ) (f) ツェッペリン  
 (g) ナノホーン (h) カルペールR(カーボンナノファイバー)

提供：(a) 名古屋大学篠原久典研究室, (b)(c)(d)(g) NEC, (f) 信州大学遠藤守信研究室,  
 (e) 三重大学斎藤弥八研究室, (h) 株式会社 GSIクレオス

出典：「日経サイエンス」2002年8月号