

令和3年12月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻847号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

DECEMBER
2021
Vol.76

12

特別解説 • Special reviews

ノーベル賞を読み解く

2021年 化学賞, 物理学賞, 生理学・医学賞

解説 • Research article

ナノ材料を狙った位置へ正確に配置!



ナノ材料を狙った位置へ正確に配置！ —原子レベルで構造が定まった物質の操作へ大きく前進

大塚慶吾¹・加藤雄一郎²

¹東京大学大学院工学系研究科・²国立研究開発法人理化学研究所

PHOTO : ktsdesign/Shutterstock.com

カーボンナノチューブなどの原子層からなる物質は、原子レベルで構造を定めることができるナノ材料であり、究極のナノデバイスの構成要素として電子や光子を操るポテンシャルを秘めている。これまで、その小ささと多彩な幾何構造がゆえに取扱いが難しく、ナノ材料を「適材適所」に配置することが応用に向けての課題であった。こうしたナノ材料を「見る」技術とやさしく「運ぶ」技術を組み込んだ新たな手法により、原子レベルで構造の定まったナノ材料を高精度に配置してナノデバイスを構築することが可能となった。

究極のナノ物質とは

デバイスの微細化は、とくに半導体分野で大きな技術革新の原動力である¹⁾。トランジスタは年々縮小を続け、その幅あたりの原子は一つずつ数えられる領域まで到達しつつある。今後もしばらくシリコンが中心的な役割を担うことは明白だが、その先には原子レベルの精度で構造や界面が制御された要素からデバイスが構築されると予想される。たとえば、単一の原子や分子は繰り返し同一の構造を得ることが可能で、有機分子であればデバイスに合わせた特性のものを無数の候

補から選択したり新たに設計したりすることもできる。しかし、そのような極小の物質を1個ずつ取り扱うためには超高真空や極低温環境を必要とし、身近なデバイスに用いるのに最適とはいいがたい。少し大きなサイズで考えると、量子ドットのようにバルク結晶を小さくしたナノ構造は一つずつ扱えるものの、今度は原子精度で同一の構造を得ることが難しい。

そのような視点に立つと、グラフェンやカーボンナノチューブをはじめとする原子層材料という材料群はユニークな存在となる。原子1個または数個分の厚さで二次元に広がった薄膜を最小単位とするため、数層まで薄くすると強い量子効果でバルクとまったく異なる物性を示し、重ねる層数や角度によっても変調の自由度をもちながら²⁾、繰り返し同一の構造が得られる。それでいて面内方向のサイズは大きくできるため、特殊な装置を必要とせず、室温・大気中でも扱える。また、層間は化学結合をもたず van der Waals 力で結合するため、格子整合などの制約がなく異種原子層材料を自由に組み合わせられる³⁾。さらに原子層を筒状に閉じた構造をもつナノチューブでは、一次元という特異な幾何構造に加えて、直径に応じたひずみや円周方向の量子化による物性変調の幅が付加される。

単層カーボンナノチューブとフォトニクス

さて、ここでは単層カーボンナノチューブに着目する。文字どおり炭素1層からなる筒状物質である(図1a)。炭素原子がハチの巣格子になった原子膜(グラフェン)を継ぎ目なく筒状に丸めるには、六角形と六角形がぴったり重なるように巻かなければならないが、その二つの六角形の中心を結んだベクトルによってナノチューブの構造は完全に決定される

おおつか・けいご ● 東京大学大学院工学系研究科助教, 2018年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 博士(工学), <研究テーマ>電子デバイスのためのカーボンナノチューブ合成制御, <趣味>ウエイトトレーニング

かとう・ゆういちろう ● 国立研究開発法人理化学研究所開拓研究本部加藤ナノ量子フォトニクス研究室主任研究員, 2005年カリフォルニア大学サンタバーバラ校物理学博士課程修了, Ph.D. (Physics), <研究テーマ>ナノ物質の光物性, ナノ光デバイス物理, 光量子デバイス, <趣味>スキー, 吟醸酒, クラフトビール

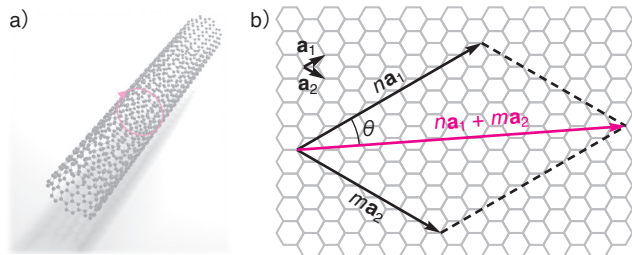


図1 単層カーボンナノチューブとカイラリティ

a) 単層カーボンナノチューブの構造. b) 筒にした際の円周に相当するベクトルは基底ベクトル \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 を用いてカイラル指数 (n,m) で指定できる.

(図1b). このベクトルはグラフェン格子の基底ベクトルを用いて (n,m) という整数の組(カイラリティ)で一意に定まる. その合成において, 典型的には高温下で金属微粒子に炭化水素ガスを供給することでカーボンナノチューブが析出し, 成長初期にひとたびカイラリティが決まると, 100 μm 以上は同じカイラリティを保って伸長する. その意味で1千万個以上の原子から構成されながら構造が完全に一意に定まる稀有なナノ物質で, 巨大な単一分子と捉えることもできる.

この物質の興味深い特徴の一つに, 巻き方によって電子構造が大きく異なる点がある⁴⁾. $n-m$ が3で割り切れる場合はゼロギャップの金属であり, それ以外は直径に反比例したバンドギャップをもつ半導体となる. 後者であれば, 直径1~1.5 nm のナノチューブのバンドギャップエネルギーは1000~1700 nm 程度と通信波長帯の波長域に対応する. 直接遷移型半導体であるため明るい発光を得ることができるし, ナノメートルの直径ながら長さは容易にミクロン以上のものが得られるため, 電極を取りつけて電流駆動で発光させることもできる. ナノチューブは電気をよく通す半導体でもあるのだ.

そんなナノチューブの発光が具体的に何に役立つかというところ, 筆者らは単一光子源としての応用に注目している. 一般に光が波であることは意識されやすいが, 粒子としての光, つまり光子として扱うことにも工学的な意味がある. つまり光子一つひとつの量子状態を用いる量子情報通信, たとえば物理法則によって盗聴できないことが保証されている量子暗号や, 量子状態を転送する量子テレポーテーションなど, 古典通信とは一線を画する技術に不可欠な要素である. 単一の分子や半導体量子ドット, またダイヤモンド中の単一欠陥などが単一光子源になることが知られているが, 伝送損失の少ない通信波長帯(1000~1675 nm)の単一光子を室温で発生

できる材料として報告されているのはカーボンナノチューブくらいである⁵⁾.

さて, カーボンナノチューブのように小さな発光体を用いる場合, 同様に微小な光共振器を使うことでその発光特性を効果的に制御することができる. 光共振器とは, 光を閉じ込め定在波をつくりだすための器であり, 単純なものは鏡を向かい合わせたものである. とくに体積がきわめて小さいフォトリソニック結晶共振器という微細構造中では光子の状態密度が高まり, 光子の発生レートが上がるため, 発光効率を高めることも可能である. また, 共振器中の光をチップ内に導波させ, 取りだして利用するためには共振器からわずかに漏れさせる必要があり, 共振器の構造をうまく設計することで取りだす光の方向を制御できる.

実際にナノチューブを扱うのは難しい

ここまでカーボンナノチューブの潜在能力を説明してきたが, その風変わりな物質を活用する際の困難も多い(図2a). 単層のナノチューブでは構成原子のすべてが表面にあるため, 発光現象は表面に非常に敏感であり, ほかの物質と接していると光りにくくなる(あとで例外について触れる). そのため, 高い発光効率を得るために, 数 μm 幅の溝をあらかじめ加工しておき, そこにナノチューブを架橋させて宙に浮かす方法がよく採用される. 加えて, カイラリティ (n,m) の数だけ発光特性が多様化することも, 現状では障害としての側面が勝る. 光デバイスとして狙った機能をもたせるには, 明るく発光してくれる表面状態を保ちながら特定の (n,m) を選び, それを宙に浮かせるという何重もの要求が課されるからだ.

筆者らの研究室では, この気難しい物質の光物性やデバイス物理について研究をしてきた. その観点では, 合成直後の

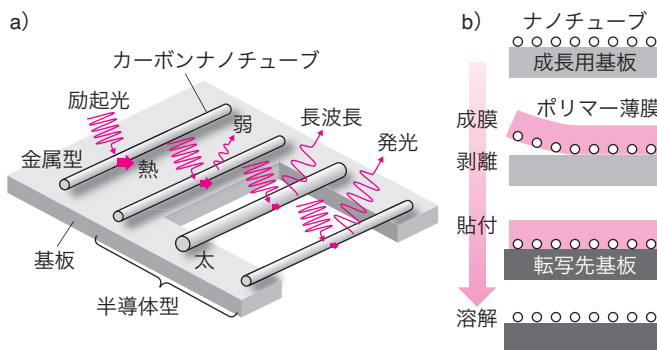


図2 カーボンナノチューブの発光と転写

a) カーボンナノチューブの発光のしやすさ. 宙に浮いた部分が強く発光する. b) ポリマー薄膜でナノチューブを包み込み, 形態を保ち転写する.

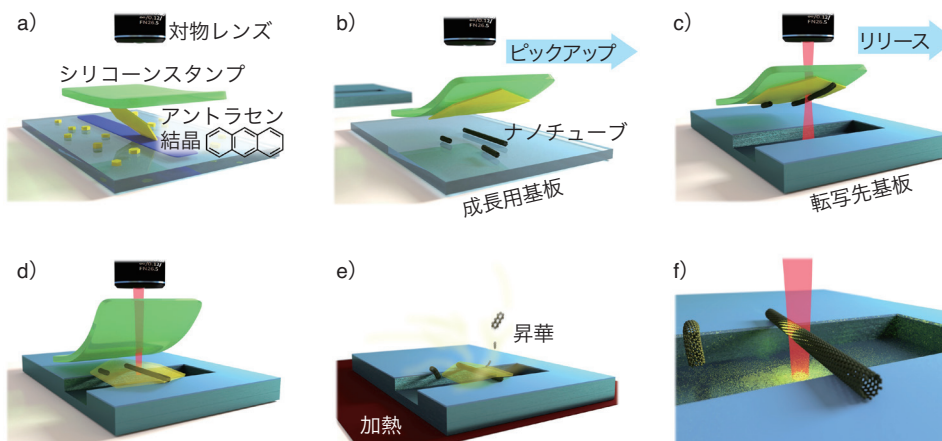


図3 ナノチューブの転写手順

アントラセン結晶を拾い (a), それをスタンプとしてナノチューブを拾う (b). 特定の構造のナノチューブを探し, 転写したい基板と位置合わせをして (c), アントラセン結晶ごと基板へとリリースする (d). 加熱によりアントラセンは昇華され (e), ナノチューブのみが残る (f).

とにかく清浄なナノチューブを探しだして測定することが基本的な戦略であった。特定のカイラリティをもつナノチューブの選択合成技術は発展途上のため、これまではランダムに成長した無数のナノチューブから調べたいカイラリティをもつものを自動で探索し、効率的に計測するシステムの構築に注力してきた⁶⁾。一次元構造に由来する吸収ピークが存在するため、励起光の波長を掃引した際の発光スペクトルとその強度比(吸収ピーク)から (n,m) が同定できるのだ。おおよその直径分布は制御可能で、そのなかのカイラリティの種類は100に満たないため、同じ (n,m) のものを多数探しだし、その物性を統計的に調べることができる。しかし、ナノチューブの発光を利用する場合、カイラリティに応じた波長をもつナノチューブの発光を、やはり構造に依存して特定の波長でのみ機能する微小光共振器⁷⁾によって制御しなくてはならない。これら二つの構成要素の場所と波長が合致する必要があるため、偶然に頼るならば探索の手間は2乗に膨れ上がり、さらに構成要素が増えるにつれて同じ戦略では立ちいかなくなる。筆者らはこのような背景から、たくさん合成されたなかから原子レベルで構造がわかった1本のナノチューブを探し、必要とされる場所に運ぶというアプローチへと舵を切ったのである。

構造の似た分子を介してナノチューブを運ぶ

多数のナノチューブの形状を維持したまま、ある基板から別の(デバイスを構築する)基板へ移動させる工程は「転写」と呼ばれるが、この転写工程には自立可能なポリマー薄膜

を媒介することが多い(図2b)。しかし、用済みのポリマーを溶媒に溶かす際の毛細管力により中空構造で柔らかいナノチューブは容易に破壊され、さらに表面に絡まったポリマー鎖を完全に除去することは難しい。単層でも数%の光吸収のある二次元材料とは異なり、直径1nmの物質は普通の光学顕微鏡では見ることができず、そもそもほしいナノチューブがどこにあるのかわからないことには、狙った場所へ運ぶことはできない。

そんな状況を打開すべく、筆者らはまず媒介材料を置き換えることにした。保存食の乾燥に用いられるフリーズドライ技術からおおいに着想を得て、液体を一切介さない「ドライ」転写手法を考案した。フリーズドライされた食品は多孔質で非常に軽量だが、これは水分を含んだまま凍結され減圧下で水を昇華させるため、毛細管力が働かないためである。当然、簡便な転写工程には低温での凍結や減圧は好ましくないため、常温で固体、また常圧でも昇華性もち、かつナノチューブとの親和性の高い物質がよい。そこで同様にナノカーボンと呼ばれるフラーレンに着目した。分子量が大きく除去が難しいことにすぐ気づいたが、ここからナノチューブもフラーレンも芳香環をもち π - π 相互作用が働くというヒントが得られる。合成後、基板に貼りついているナノチューブを媒介材で引き剥がす必要があるからだ。芳香環を2~5個もつ分子をいくつか購入し、媒介材としての結晶成長を試みたところ、偶然にも、記録のためガラス基板に油性マーカーで書いた文字上にだけ大面積で薄膜状のアントラセン(芳香環が三つ)単結晶が得られた。単結晶ということで高い強度をもち

自立可能なため、溝や凹凸のある基板にも移すことができる。また 100 °C 程度に加熱すれば 10 分ほど、室温でも数日経つと完全に昇華するため、転写先の基板の材質も問わない。つまり、アントラセン結晶の表面に一度貼りついたナノチューブはいかなる場所へも運ぶことができる。門外漢ながら、絶妙な分子にたどり着いたと思う。

1 本のナノチューブは見えないという問題については、筆者らが得意とする顕微フォトルミネセンス分光で対応できる。ナノチューブを感度よく検出するには、発光波長よりも短い波長の光で励起し、それに伴う発光（フォトルミネセンス）を検出することが効果的であるため、自作の分光装置を改造してスタンプによる転写機構を組み込んだ。アントラセンは極性をもたずナノチューブとのあいだに電荷移動もほとんどない。そのため、転写工程でもナノチューブが明るく発光し、その位置を正確に知ることができるという予期せぬ発見もあった。

具体的な転写手順は以下のとおりである。まず、顕微鏡下でガラス基板上に成長したアントラセン単結晶を透明なシリコンスタンプの表面に拾い上げる（図 3 a）。アントラセン単結晶の平坦な面をカーボンナノチューブ成長用基板へ押しつけ、すばやく引き離すと、その表面に多数のナノチューブが拾い上げられる（図 3 b）。ここで顕微フォトルミネセンス分光によって、数百 μm 四方のアントラセン単結晶上のカーボンナノチューブのなかからほしいカイラリティをもつものを探索する。対象と目的地が定まったら、対象のカーボンナノチューブの居場所を追跡しながらアントラセン単結晶を転写先の基板上へ貼りつけ、ナノチューブの位置を精密に制御する（図 3 c, d）。その後、100 °C 程度に加熱するとアントラセンが昇華され、結果としてカーボンナノチューブのみが残

る（図 3 e, f）。

1 本のナノチューブの構造も場所も制御

まず、基板表面に沿って長さ 100 μm 程度に成長したカーボンナノチューブを、この手法によって 5 μm 幅の溝をもつシリコン基板上に転写したところ、孤立した 1 本のカーボンナノチューブを溝上に架橋させることができた（図 4 a）。このカーボンナノチューブのフォトルミネセンスをさまざまな位置で測定したところ、溝上の宙に浮いた部分では、シリコン基板表面に接している部分の約 250 倍の効率で発光することがわかった（図 4 b）。合成基板上での発光強度と比較すると、なんと約 5000 倍である。

さらにこの手法によるカイラリティ選択と位置制御の有用性を示すべく、単一のカーボンナノチューブの発光をフォトリソニック結晶微小光共振器と結合させた。この共振器は極微小体積に特定の波長の光を閉じ込める器であり、共振器の中心から約 1 μm の範囲に特定の (n, m) のナノチューブが直交して置かれる必要がある。なお、共振器はシリコンでできているが、先述のとおりカーボンナノチューブには宙に浮いていないと明るく光らないという弱点がある。実は、この研究を進めるかたわら、筆者らのグループでは六方晶窒化ホウ素という二次元絶縁体上に置かれたカーボンナノチューブは明るく発光するという例外も見いだした⁸⁾。厚さ約 30 nm の六方晶窒化ホウ素をナノチューブと共振器のあいだに挿入することで、発光強度の維持と共振器との高効率結合の両立を試みた。両者の波長や位置、角度を合わせたうえで、選んだカーボンナノチューブを共振器上に配置した結果、カーボンナノチューブの発光が共振器と結合したことに由来する鋭いピー

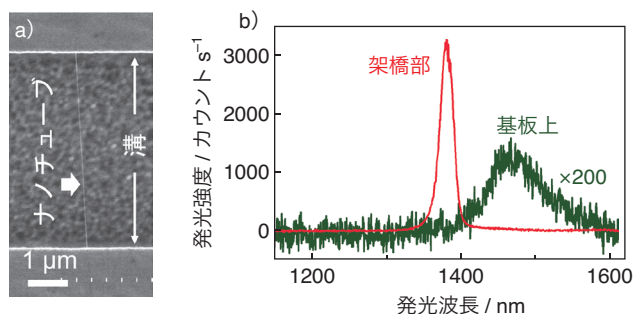


図 4 溝を架橋したナノチューブの発光

a) 転写後、溝を架橋したナノチューブの電子顕微鏡像。b) 架橋部から得られる発光スペクトル (赤) と、同じナノチューブの基板表面に支持された部分からの発光スペクトル (緑)。

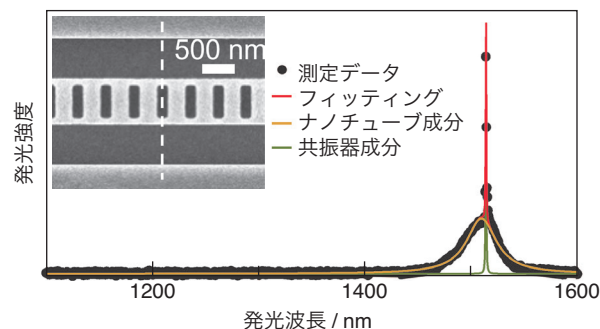


図 5 微小光共振器上に狙って転写された (13,5) のカイラリティをもつカーボンナノチューブの発光スペクトル

1514 nm の鋭いピークが共振器と結合した発光成分。挿入図は共振器の電子顕微鏡像で、破線はナノチューブが配置されるべき位置を示す。

クが得られた (図 5)。これまで数千個の共振器を地道に走査することでナノチューブと結合した発光を探していたものが、この手法により約 75%の確率で結合できるようになった⁹⁾。



以上のように、単結晶アントラセンという媒介材料を用いて、単一のナノチューブからの発光をモニタリングしながら転写することで、原子精度で構造が定まったナノチューブを高い位置精度で配置することができる。実は、アントラセンの結晶はナノチューブだけでなく、窒化ホウ素などの二次元材料とも相性がよく、それらを簡単に溝に架橋させることができる点も強調したい。ナノチューブを光共振器などのナノ構造上に配置するに留まらず、たとえば、 (n,m) が異なる複

数のナノチューブ、さらにはグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドなど、次元を問わず原子レベルで構造が定まった材料を構成要素として自在に組み合わせることで、今回の研究がまだ見ぬ機能を発現させるテクノロジーを開拓することに役立つことを期待している。

参考文献

- 1) R. H. Dennard et al., *IEEE J. Solid-State Circuits*, **9**, 256 (1974).
- 2) Y. Cao et al., *Nature*, **556**, 43 (2018).
- 3) K. S. Novoselov et al., *Science*, **353**, aac9439 (2016).
- 4) R. Saito et al., "Physical Properties of Carbon Nanotubes," Imperial College Press, London (1998).
- 5) I. Aharonovich et al., *Nat. Photon.*, **10**, 631 (2016).
- 6) A. Ishii et al., *Phys. Rev. B*, **91**, 125427 (2015).
- 7) R. Miura et al., *Nat. Commun.*, **5**, 5580 (2014).
- 8) N. Fang et al., *ACS Photon.*, **7**, 1773 (2020).
- 9) K. Otsuka et al., *Nat. Commun.*, **12**, 3138 (2021).