

分子がつくる、もう一つの ナノチューブ

界面ナノアーキテクニクス研究センター 清水 敏美

白いナノチューブ

産総研では科学技術振興事業団との共同研究により、何百万個という分子が集まってできる有機ナノチューブ（正確には“脂質ナノチューブ”と呼ぶ）の組織化および利用技術に関する研究開発も推進しています。水中で白い繊維状の固まりとして確認できますので“白いナノチューブ”と名付けることができるかも知れません（図1）。このナノチューブ、本格的な研究は今始まったばかりですが、カーボンナノチューブにはない特徴を生かして将来、環境・エネルギー、バイオ分野において期待できるナノ素材なのです。

カシューナッツ殻油からつくる

この白いナノチューブ、我々が食用にしているカシューナッツを原料にしています。カシューナッツを包む固い殻部分は、殻油としてカルダノール、アナカルド酸、カルドールなどの多くの天然長鎖フェノール成分を含んでいます。驚いたことに、カシューナッツ殻油は精製され、重合、硬化、粉砕処理の後、自動車、電車や産業機械のブレーキディスクパッド（摩擦材）として使用されています。カシューナッツは再生可能な植物資源であり、食用から工業用に至るまで大きなカシュー産業の源になっているのです。我々は、このカ

シューナッツ殻油から採取できるカルダノール成分を疎水部に、単糖成分であるグルコースを親水部にもつ合成糖脂質分子をわずか2工程で合成しました。この分子構造は石鹸分子と同様で、親水部分を“頭”に、疎水部を“尾”に例えたオタマジャクシ型をしています。例えば白色粉末であるこの糖脂質分子5mgを、水を100ml含むフラスコ中に分散させ、100℃で還流し、そのあと、ゆっくりと室温まで冷却し放置すると、フラスコ一杯に、藻状の白いふわふわした繊維状物が現れます（図1）。この白い藻が実は小さな小さなナノチューブ構造の集まりなのです。

円筒層状構造

得られた藻状の物体を走査型または透過型電子顕微鏡で詳しく観察してみると、末端が空いた、内径が約10～15nm、外径が約40～50nm、長さが数十μm～数百μmの中空シリンダー状ナノチューブであることがわかりました（図2）。多層カーボンナノチューブやチューブリントタンパク質の集合体である微小管と内径、外径、または長さなどのサイズ次元が非常に類似しています。物理的素材といえるカーボンナノチューブや生物的素材である微小管を対象とした研究が非常に活発であるのに対し、化学的素材といえる脂質ナノチューブの研究プロジェクトは国内外

で唯一我々のみです。

それでは、分子はどのように組織化してナノチューブを形成しているのでしょうか？ 実は、分子は親水部を外側に向け、疎水部である長鎖炭化水素部位をお互い内側に挿入しあって二分子膜構造を形成し、それが3～4層円筒構造をとってナノチューブの膜壁を形成しています（図3）。長さが100μmのナノチューブで概算してみますと、数百万から数千万個の分子が分子間力のみで集合しているのです。さらに、このナノチューブの内外表面は水酸基が露出した親水性表面を提供し、カーボンナノチューブとは大きく異なり水溶媒との相性がよいことが想像できます。しかも、カーボンナノチューブのように、大型装置、真空、高温といった過酷な調製条件は必要ではなく、ビーカーと水さえあればどこでも非常に穏和な条件下で大量に製造できる利点を有しています。

金ナノ微粒子をナノ空孔中に並べる

10nmサイズの親水性シリンダー状空孔は金ナノ微粒子の一次元組織化にとって好都合なナノ反応容器を提供することがわかりました。我々は、テトラクロロ金(III)酸水溶液を空になった脂質ナノチューブ中空シリンダー中へ充填し、そのナノ反応場中での紫外線照射反応により金ナノ微粒子を形成させ、

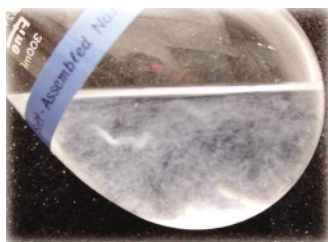


図1 フラスコ中で作成した脂質ナノチューブ

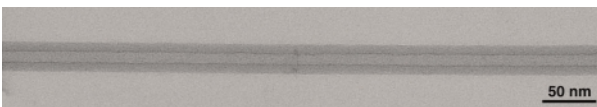


図2 脂質ナノチューブの透過型電子顕微鏡写真（現代化学（2003.5月号24頁）より許可を得て転載）

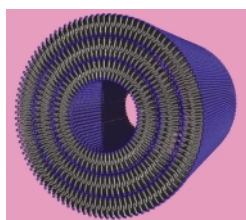


図3 脂質ナノチューブ中での分子充填模式図

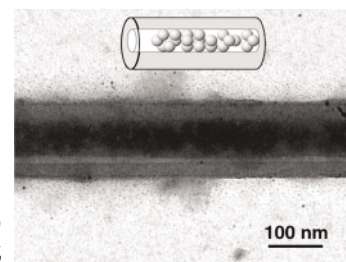


図4 ナノ空孔中での金ナノ微粒子の組織化

一次元的に組織化させることに成功しました(図4)。金ナノワイヤー構造の全周辺部が絶縁体の有機物に被覆されており、このままでナノ導線となり得ます。ナノリソグラフィー限界(約50nm)を越えて穏和な条件で配線化が可能な新しい一次元ナノ構造材料として大きな期待を与えています。

脂質ナノチューブでパターンを描く

独立した1本の脂質ナノチューブの力学的特性は全く知られていません。我々は、東京大学大学院新領域創成科学研究科伊藤耕三教授との共同研究により、水中でナノチューブ1本の曲げ弾性率を評価することに成功しました。その結果、脂質ナノチューブ1本のヤング率は700MPaであり、カーボンナノチューブよりずっと柔らかく、生体中の微小管1本の値、1000MPaと同程度であることを初めて明らかにしました。この適度な柔軟性をもつ脂質ナノチューブの特性を生かして、内径が約500nmの最極細ガラスキャピラリーの先端からナノチューブ1本ずつを基板上に押し出し、自在に配向・配置が可能なマイクロインジェクション法(図5)を開発しました。このように、脂質ナノチューブを用いると自由自在に基板上に線状パターンを描画することが可能になります(図6)。

シリカナノチューブをつくる

数nm以下のサイズをもつ分子単位が液体中で自発的に組織化して10~100nmの三次元ナノ構造をつくる仕組みは、ナノテクノロジーにおけるボトムアップ型手法として知られています。種々の分子構築単位を検討している中で、ある糖脂質成分が太さが約20nmの二重らせんひも状構造を形成する現象を見出しました。この複雑な形態をナノ鋳型に利用して、シリカの前駆体モノマーであるテトラエトキシシランを作用させゾルゲル反応を行い、続いてナノ鋳型部分を焼成、除去することにより、特徴ある二重ヘリカルシリカナノチューブを得ることに成功しました。現在、産総研では、棒状、らせん状、二重円筒状、多重円筒状、などの種々の有機系ナノ鋳型を利用することにより、特徴ある一次元無機ナノスペース材料を合成し、触媒担持やガス吸蔵などの性能評価を行っています。

径10~100nmのナノ流路として

脂質ナノチューブの径サイズは、カーボンナノチューブ(1nm~数十nm)よりは大きく、最極細ガラスキャピラリー(約500nm)よりは小さいという他の材料では真似のできないチューブ径分布をもっています。内面が親水性である脂質ナノチューブをナノ流路に例えてみましょう。DNAチップや電気泳動チップ

と呼ばれる数cm四方の基板上に作られた微小流路(内径が100 μ m前後)に比較して、内径では10⁴倍、容積で10⁸倍(長さは一定と仮定)さらに小さくなります。したがって、我々だけが創製できる有機または無機材料から形成可能な10~1000nm径の中空シリンドラーをナノ流路やナノ反応容器に利用することでタンパク質やDNAなどの生体有用ナノ構造体の包接を利用した高速・高効率分離や高速反応に応用可能です。東京大学大学院新領域創成科学研究科澤田嗣郎教授との共同研究により、10~100nm程度の空間に閉じこめられた液相ナノ空間の特徴とその利用化研究を鋭意推進しています。

期待を込めて

ボトムアップ型手法はテラメイドの有機・無機ナノチューブを合成可能なキーテクノロジーです。これら新規なナノチューブが従来未知であった、ナノ構造体の包接能、ガス吸蔵能、弾性などを示すことが明らかになってきました。カーボンナノチューブ研究開発との大きな連携により広範なナノチューブテクノロジーが産総研で花開くことを期待しています。

参考文献

- 清水敏美(分担執筆)、平尾一之編、基礎から学ぶナノテクノロジー、東京化学同人、pp.124-139(2003)。
- 清水敏美、現代化学(5月号)、東京化学同人、No.386、pp.23-29(2003)
- 清水敏美、固体物理、38、377(2003)。

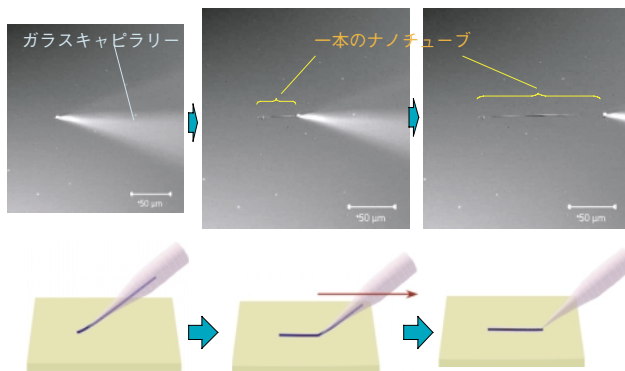


図5 脂質ナノチューブのマイクロインジェクション
(現代化学(2003.5月号28頁)より許可を得て転載)

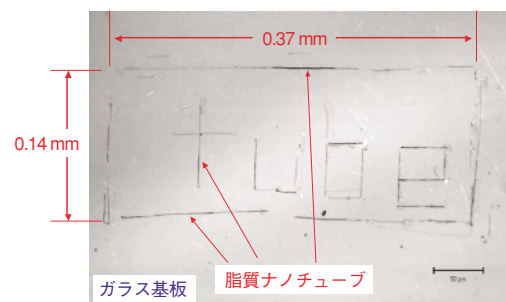


図6 脂質ナノチューブで描いた文字とフレーム
(現代化学(2003.5月号28頁)より許可を得て転載)

電子デバイスから見た ナノテクインパクト

エレクトロニクス研究部門 伊藤 順司

電子デバイスの寸法をナノメートルのオーダーにまで小さくしたらどうなるかについて述べたいと思います。デバイスを小さく作れば、単位面積あたりにたくさんのデバイスを詰め込むことができます、つまり集積度を上げることができます。また、デバイスの中で電子が走る距離が短くなるので動作スピードが速く（高速化）なります。これらは、寸法だけで決定される特性ですから、寸法を小さくした時の量的な効果としてとてもわかりやすく、現在のLSI技術の発展ルールとなっています。

さて、上で述べた「量」の効果とは違う、「質」の効果は発生しないのでしょうか。実は、「質」の違いを調べるのはとても難しく、単純に寸法を小さくしただけでは違いが見えてこないことが多いのです。並んだ原子の数を数えられるほどの微小な寸法領域では、原子1個分の凹凸があるだけで電子の運動が阻害され、本来見えてくるはずの物理現象が見えなくなるのです。従って、質的な違いを引き出すためには、原子1個以下のレベルの高い精度でデバイスの構造を作ることが必要です。

本稿では、エレクトロニクス研究部

門で行われているデバイス研究の中から、ナノメートルまで寸法を小さくしたデバイスではじめて見えてくる質的な違い（効果）を三つ紹介します。これらはいずれも、デバイスを構成する面や辺を、原子レベルの幾何学的精度で丁寧に作ったことで初めて見えてきた現象です。集積度などの量的効果は他の手段で代替することも可能ですが、質的效果は代替できません。すなわち、現在のデバイスでは実現できない特性の質的变化が起こってくる、というのが電子デバイスにおけるナノテクインパクトなのです。

トランジスタ性能の 極限がみえる

私たちは、ナノメートルの寸法を持つ極微小トランジスタ（MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor）の研究をしています。そこで提案しているのが、図1(a)に示す構造のMOSFETです。これは、電子が流れる半導体層（チャンネル）を両側からゲートで挟んだ構造をしており、構造の類似性からXMOS（ダブルゲート型MOSFET）と呼んでいるものです。

現在使われている平面型MOSFETで

は、例えば電子が流れるチャンネルの長さをどんどん小さくしていくと様々な問題が顕れてきます。最も大きな問題はリーク電流の増大です。ソースとドレインの距離が縮まるために、電子が勝手にソースからドレインに流れてしまうのです。XMOSでは、チャンネルが二つのゲートで囲まれているので、このような問題は発生しません。むしろ、小さくつくれば作るほど性能が上がるのです。ここでは、いかに小さなゲート電圧でいかに大きなドレイン電流を流せるかが重要です。具体的には、ドレイン電流を一桁変化させるのに必要なゲート電圧をサブスレッショルド係数（s係数）といいます、これが小さいほど性能が良いといえます。

私たちは最近、図1(b)に示すように、厚さが13nm、幅が82nmで理想的な矩形断面をもち、その側面（電子が流れる半導体表面）が原子レベルで平滑な極微小XMOSの試作に成功しました。その特性を調べた結果、図2に示すように、チャンネル厚さが薄くなればなるほど性能が向上し、13nmの時にはついに理論的に予測される性能極限に到達することを世界で初めて実証しました。これは、原子レベルで寸法、構造、

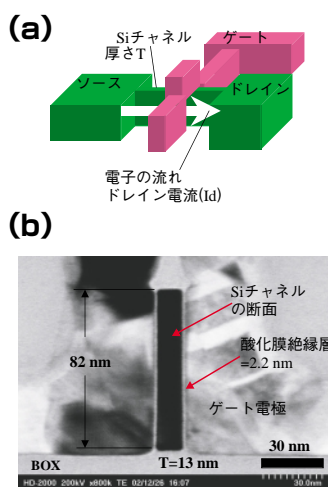


図1 極微小Fin型XMOSトランジスタの構造

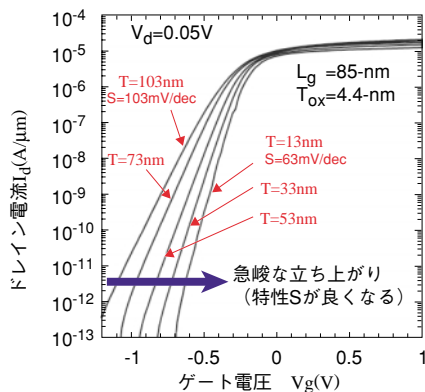


図2 図1に示したXMOSのデバイス特性

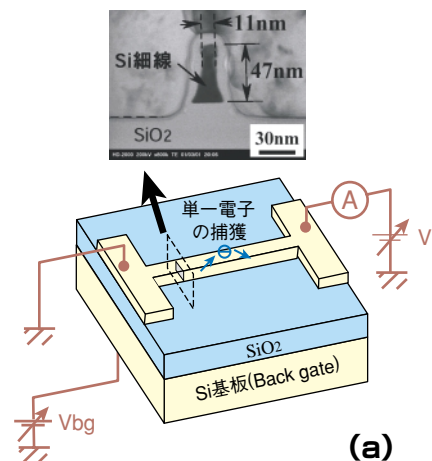


図3 極微小シリコン棒デバイスの構造と

形状を「正確かつ丁寧」に制御することで初めて達成されたもので、現状のデバイスでは実現できない質的変革といえます。

電子1個が見える

電子が電荷をもった粒子であるとする、1個ずつの振る舞いが見えるはず。日常の世界では困難ですが、デバイスをナノメートルまで小さくするとそれが見えてきます。ここでは、シリコンの細い棒でできた簡単なデバイスでそれが見えるという例を紹介します。

用いた棒は、図3(a)に示すように断面の幅が約10nm、高さが約50nmの矩形をした長いシリコン棒です。この両端に電圧を、例えば0.1Vかけると電流が流れます。この状態で、図3(a)に示すシリコン基板の電圧を徐々にマイナス側に変化させていくと、図3(b)に示すように、電流が一定の範囲で大きくなったり小さくなったりします。この奇妙な電流の変化は、実は、基板側の電圧の影響でシリコン棒の表面に電子が1個付着したり、離れたりしていると考えると説明できます。つまり、棒の表面のどこかに1個の電子が付着すると、棒の中を流れる電子に対して反発力が

はたらき、電子の流れを阻害するために電流が減るといえるのです。これは、棒が極端に細いからこそ起こる現象であり、ナノテクがもたらす質的な効果といえます。

電子の波がみえる

最後に電子の波としての性質を活用するデバイスの例を紹介します。電子を二つの壁で囲み、その壁の間隔をどんどん小さくしていくと、二つの壁に反射された電子が波として重なったり打ち消し合ったりします。壁の距離を電子の波の大きさの整数倍にすると、反射する波が重なって互いに強め合い大きな波が発生します。一方、半整数倍にすると、互いに打ち消し合って波が存在しない、つまり、電子が存在できない状態になります。

この現象は、電子がもつもう一つの性質、極小の磁石（スピン）、を利用すると簡単に（室温で）見ることが出来ます。図4は、私たちが試作したデバイスの断面図を示していますが、ポイントは、非磁性層と称する領域に入った電子が上下の層（絶縁層と強磁性層）で反射され、上で述べた波の重なりや打ち消しが発生することです。この場合、電

圧を一定にして電子の波を一定の大きさに保つと、壁の間隔（非磁性層の膜厚）を少しずつ変えることで流れる電流が変化するはず。つまり、波が重なり合う膜厚では電流が大きくなり、打ち消し合う膜厚では減るはず。

実験の結果は図5に示したとおり、非磁性層の厚さを0から3nmまで丁寧に変化させると見事に流れる電流が波打つように変化しています。この現象は、デバイスを構成する一枚一枚の金属や絶縁層が原子1個レベルで平坦かつ平滑であることで初めてみえてきたもので、これもまた質的変革をもたらすナノテクのインパクトといえることができます。

参考文献

- (1) Y. X. Liu, K. Ishii, T. Tsutsumi, M. Masahara, H. Takashima and E. Suzuki, Proc. Device Res. Conf. (June 23-25, 2003, Salt Lake City, Utah) p.31.
- (2) T. Matsukawa, S. Kanemaru, M. Masahara, M. Nagao, H. Tanoue and J. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 42(2003)2422.
- (3) S. Yuasa, T. Nagahama and Y. Suzuki, Science 297(2002)234.

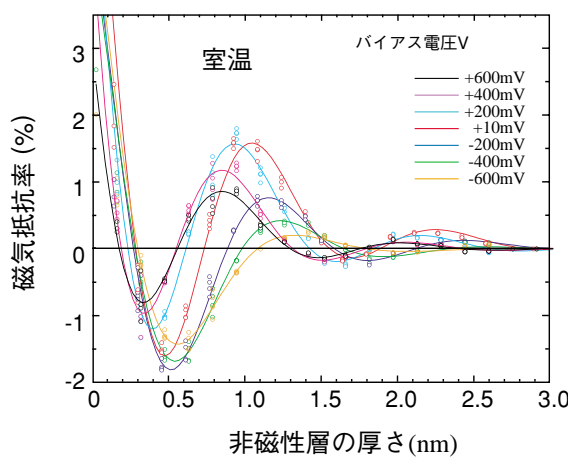
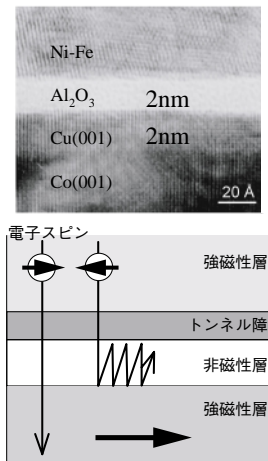
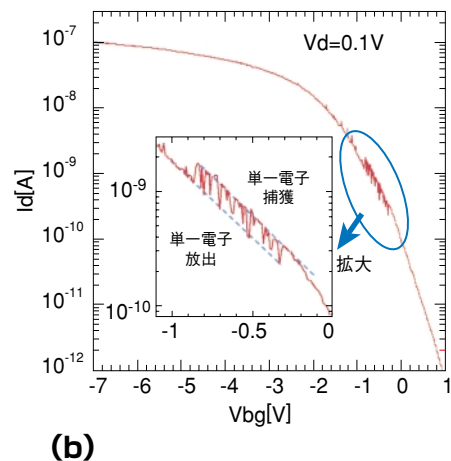


図4 電子のスピンを利用した電子波共鳴デバイスの構造

図5 図4に示したデバイスの特性

特性