

ナノテクノロジーへの化学的アプローチ



研究ノート

中戸 義 禮*

A Chemical Approach to Nanotechnology

Key Words : Nanostructures, Self-organization, nanowire, electrodeposition, photoetching

1. はじめに

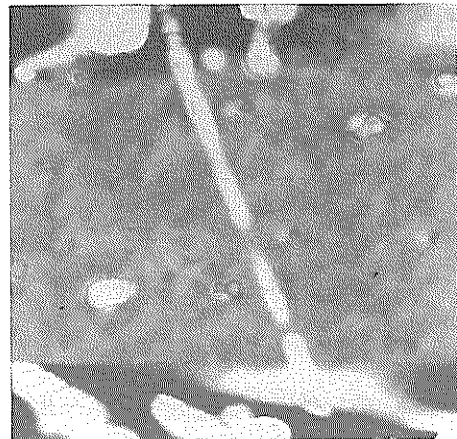
ナノテクノロジーは21世紀の技術としていま大きな脚光を浴びている。これには2000年1月の米国クリントン大統領の計画発表が火付け役になったことは間違いないであろうが、学問的に見ても、化学、物性物理などの物質研究者にとってナノサイエンス・ナノテクノロジーは大変魅力ある課題である。生体は蛋白質、核酸など複雑な構造の分子を合成し、しかもこれを有機的に組織化してミトコンドリア、クロロプラストなどの組織体を構築し、高い機能を発現している。今や科学技術もこの生体のレベルに到達しようとしているのである。物質研究者にとってナノテクノロジーは21世紀の大きなフロンティアである。

現在ではナノテクノロジーは基礎から応用までを含む広い意味に使われている。しかし本稿では「固体表面における数ナノメートルのスケールでの物質の構造と性質を制御する技術」と考えて話を進めていく。この開発には、大きく見て、三つのアプローチがある。第一は、よく知られる、光リソグラフィである。第二は、STM, AFMなどを応用する表面プローブ加工法である。第三は、原子・分子系の自己組織化能を基礎にしたナノ加工・ナノ組立の方法である。

第一の方法はこれまでのデバイス産業を支えてきた有力な方法であるが、加工サイズが50nm程度までに限られるという限界を持つ。第二の方法は、近年、原子レベルの加工を可能にするものとして大きな注目を集めている。しかしこの方法にも実用化に必須の大量加工に不向きという限界がある。一方、第三の方法は分子系の自発的な性質を基礎にするので、大量加工に適合できる、化学的安定性や自己修復能を付与できるという大きな特長を持つ。ただし現在のところこの方法には確固とした原理・手法が確立されておらず、このため研究は試行錯誤の手探り状態にある。いろいろな例を開拓しながら基本原理を明らかにしていくことが課題になっている。以下では第三の方法に関する筆者らの最近の研究の例をいくつか紹介することにしてしよう。

2. 半導体表面上へのナノワイアの自発的形成

近年Si半導体上におけるナノワイア、ナノホールなどのナノ構造体の形成が注目されている。我々は、原子レベルで平坦化した水素終端n-Si(111)上にNiを電析したとき、一定方向に配列したNiナノワイア

図1 H-Si(111)上のNiナノワイア (AFM像, 1 μ m \times 1 μ m)

* Yoshihiro NAKATO
1942年11月2日生
昭和40年大阪大学基礎工学部合成化学科卒業
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・化学系専攻、教授、工学博士、物理化学・界面科学
TEL 06-6850-6235
FAX 06-6850-6236
E-Mail nakato@chem.es.osaka-u.ac.jp

が形成されることを見いだした¹⁾(図1). ワイアの大きさは、幅が30-40nm, 高さが5-9nm程度である. これまでゼオライト, カーボンナノチューブのようなナノサイズの形状を持つ物質をテンプレートにしてナノ構造体の形成が多く試みられてきた. 上の例ではこのようなテンプレートなしに自発的にナノ構造が形成されていることが特徴である.

このNiナノワイアの形成機構についてはまだ十分解明されていないが, Siの表面構造と深い関係があることが明らかになってきた. 最近の研究でNiナノワイアはSi(111)のdihydrideステップエッジを起点として, これらを繋ぐように成長していくことが明らかになりつつある. dihydrideステップエッジにおけるSi(111)表面のゆがみが一因であるかも知れない.

上例に似たものとして, ヨウ素のナノワイアの形成がある²⁾(図2). このナノワイアは水素化n-Si(111)を濃厚HI水溶液に浸すだけで形成される. 一定方向に配列し, 数 μm に及ぶ長いワイアになることが特徴である. ただし, このナノワイアの形成では, Niの場合とは異なり, はじめ微小のドット状の析出物がランダムに生成し, これが時間とともにワイア状となる, つまり析出物の表面拡散が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた. ヨウ素のナノワイアの場合にはTuringパターン形成のような非線形の効果が働いているのかも知れない.

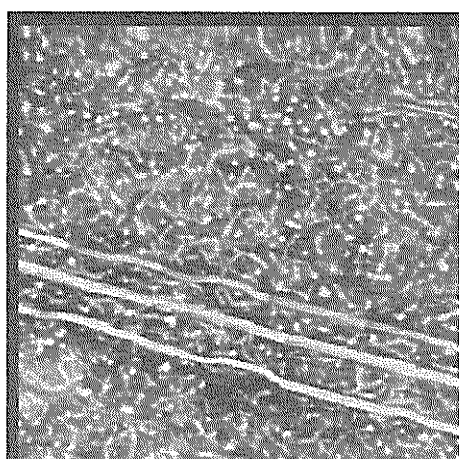


図2 H-Si(111)上のヨウ素ナノワイア (AFM像, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

3. 光エッチングによる配列ナノホールの形成

n型二酸化チタン(n-TiO₂, ルチル)電極にアノー

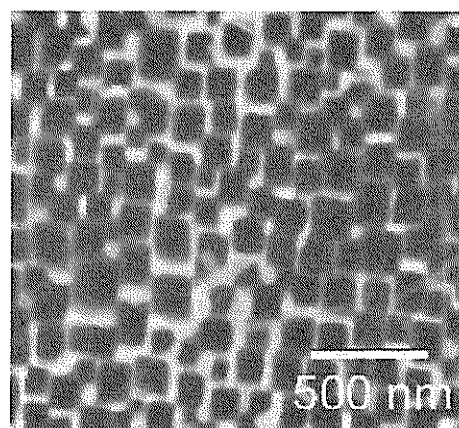


図3 (001)面カットn-TiO₂表面に形成したナノホール (SEM像)

ド分極下で光照射すると, 水が分解され酸素が発生する(本多・藤嶋効果). この反応を硫酸水溶液中で行うと, 水分解に並行して電極の光エッチングがわずかながら進行する. 我々はこの光エッチングによって<001>方向に伸びた四角のナノホールがn-TiO₂表面に多数形成されることを見出した³⁾(図3). しかも, 面白いことに, このナノホールの側面には(100)面が選択的に露出する.

ナノホールが<001>方向に延びることはルチル格子がこの方向にチャンネルを持つことから一応理解される. しかし(100)面の選択的露出は理解が難しい. 一般に(光)エッチングでは熱力学的に最安定の面が露出する. しかしルチルの最安定面は(100)面ではなく(110)面である. 詳しい検討の結果, (100)面ではこの面の特異な表面構造のために水の酸化反応が優先的に起こり, これによって(100)面が選択的に露出してくることが明らかになった.

4. 金属ナノ粒子の配列

溶液中に分散した金属ナノ粒子(金属コロイド)は, 表面修飾分子を変化させることにより種々の異方性をもった凝集状態をとることが知られている. 我々は金属ナノ粒子間の相互作用を光で制御することにより, きれいに配列した金属ナノ粒子膜を固体表面上に形成できることを見出した⁴⁾(図4).

Auナノ粒子(平均粒径5nm)の溶液は520nm付近に表面プラズモン吸収を示すが, この溶液にチオニコチンアミド(TNA, 表面修飾剤)を加えると異方性凝集が起こり, 長軸方向の表面プラズモン吸収に起因する新しい吸収帯を800nm付近に示すようにな

5. おわりに

以上、原子・分子系の自発的なナノ構造形成について二、三の例を述べた。研究が進むにつれて、はじめの思いとは逆に、この種の現象はかなり一般的に存在することが明らかになってきた。ただし、はじめにも述べたように、形成機構や原理についてはまだ不明のものが多い。これらを明らかにしナノテクノロジーへの化学的アプローチの方法を確立することがこれからの課題である。いろいろご教示やご意見を賜ればこの上ない幸いである。

参考文献

- 1) A. Imanishi, K. Morisawa, and Y. Nakato, *Electrochem. Solid-State Lett.*, in press.
- 2) A. Imanishi, M. Ishida, X. Zhou, and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 39, 4355-4358 (2000).
- 3) A. Tsujiko, T. Kisumi, Y. Magari, K. Murakoshi, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4873-4879 (2000).
- 4) K. Murakoshi and Y. Nakato, *Adv. Mater.*, 12, 791-795 (2000).



図4 Au(111)上のAuナノ粒子の規則配列構造 (AFM像, 110nm×110nm)

る。この溶液に単結晶Au(111)を浸漬すると、この表面にランダム配列のAu粒子の単粒子膜が形成される。しかし、このとき830nmの光照射を行うと、図4のような配列粒子膜が得られる。この機構はまだ明らかでないが、金属ナノ粒子配列の光制御の例として興味深い。

