プロジェクト報告「21世紀 COE：学域統合による新材料科学」

ナノスケールモデリングによるモノづくり

平 尾 一 之* 田 中 功**

* 京都大学教授；大学院工学研究科材料化学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学助教授；大学院工学研究科材料工学専攻

Materials Tailoring Through Nano-scale Modeling; Kazuyuki Hirao*, Isao Tanaka** (*Department of Materials Chemistry, Kyoto University, Kyoto. **Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: nanotechnology, nanoglass, nanomaterials, nano ceramics, first principles calculations, materials design

2003年2月24日受理

1. はじめに

近年、材料工学・材料化学に限らず、情報技術(IT)や環境、エネルギー、バイオ工学など様々な工学分野で「ナノテクノロジー」がキーワードとなり、幅広い分野に波及する技術として様々な研究が行われている。さらに、最近では産学官の連携による大規模プロジェクトの始動が世界的に進行しており、大きな期待が寄せられている。

ナノテクノロジーとは原子1個から数百個程度を扱う技術であり、原子や分子を一個ずつ積み上げて超高速の電子デバイスを作ったり、超小型のロボットを作るなど応用へも展開される技術である。「ナノ」という言葉が一気に注目されるようになったのは、クリントン米国大統領が2000年1月にカリフォルニア工科大学において21世紀科学研究費として過去50年間で最大の約5億ドル(前年比84%増)を発表したことに端を発している⁽¹⁾⁽²⁾。米国は研究目的として、「鉄の10倍の強度をもつ新素材」、「国会図書館の情報がすべて角砂糖大の大きさに入る記録素子」などのナノテクノロジー開発を挙げている。一方、わが国においては、総合科学技術会議で次期科学技術基本計画において、ライフサイエンス、地球環境および情報の3分野に加え、ナノ融合物質・材料を含む物質・材料分野についても重点化を図り、戦略的に推進すべきことが示された⁽¹⁾⁽³⁾。

このような提言を受けて日本では、2001年の夏頃から5ヶ年計画で経済産業省(旧通商産業省)のNEDO公募「材料ナノテクノロジープログラム」がスタートするのを始め、各種ナノテクノロジー関連の文科省を初めとする国家プロジェクトや民間プロジェクトが次々と始まる。こうした大型プロ

ジェクトの推進は日本や欧米のみならず、中国や韓国など世界各地でも進んでいる。

以上のようにナノテクノロジーは、学術的に重要であるばかりでなく、経済活性や環境問題解決など広い分野から期待されており、この意味において、研究者、技術者は社会的要請に応えるべく努力を傾注する必要があると考えられる。

ナノテクノロジーの中でもナノ材料研究は1990年にはすでに我が国で注目されており、応用物理の領域では様々な作製手法でナノ構造を創製し、さらに機能評価が行われていた。現在ではその領域も物理工学、材料工学、半導体工学にとどまらず、機械工学・有機化学やバイオ化学など広範囲に及ぶと共に、工学的な応用研究も盛んに行われるようになっている⁽⁴⁾。このような背景のもとに筆者らの関連する21世紀 COE「学域統合による新材料科学」では「ナノマテリアル」を一つのキーワードとして旧来の学域を超越した新しい概念での共同研究とその教育プログラムが開始している。

2. ナノマテリアルとモノづくり

上で述べたように、ナノテクノロジーは、「ナノメートルの尺度の原子や分子等を操作・制御することにより、物質の構造や配列を制御し、新しい機能や、より優れた特性を発現させる技術の総称」と定義できる。したがって、多くの分野にまたがる技術であるが、この定義からも分かるように、ナノテクノロジーは物質を対象とする技術であり、モノづくり材料技術とは関係が深く、特にナノマテリアルとしての研究が今後は盛んになると思われる。

材料中にナノメートルの領域の構造を実現するには、2種類のアプローチがあるように見える。1つは構造の微細化を

加工技術によってナノメートルの極限にまで推し進めて行くといったトップダウン(Top-Down)型であり、もう1つは原子や分子等を1個1個積み上げて、物質の組織や原子・分子等の配列が精密に制御されたナノ構造を実現し、新たな機能を発揮させるといったいわゆるボトムアップ(Bottom-Up)型である⁽⁵⁾。現在では走査トンネル型顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)、走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)などが開発されたことにより、電子ビームやイオンビーム、レーザーなどのナノ構造体の製法を実際に観察しながら操作を行えるところまでできている。本稿ではナノスケールでのモノづくりの事例としてナノセラミックスについて紹介する。

3. ナノセラミックス材料

ナノマテリアルの中でもナノセラミックスは、ガラス中あるいは多結晶粒子中にナノ結晶粒子(1 nm から~数 10 nm)が分散した構造体で、ナノ制御により多くの特性変化が期待されるが、中でも①機械的強度が上がる、②超塑性を示す、③磁気特性が変わる、④誘電特性が変わる、等の特性の向上が知られている。この分野は、“焼き物”といった伝統的な意味の材料科学にも属している。しかし、この伝統的な材料科学の究極の目的が物質の微細構造を制御して、特性を向上させることであり、それををはるか昔から行ってきたことから考えると、ナノセラミックスは材料分野のナノテクノロジーの原点であると言っても良いのではないと思われる。京都には、村田製作所や京セラなど世界的に有名なセラミックスの電子部品企業があるが、それらの製品は巧みに粒界のナノ構造を制御したものばかりであり、ナノテクノロジーのフロンティアの一つともいえる。

ナノ結晶粒子の特徴は、①体積が小さいため表面にある原子数が内部の原子数と同程度となる、②表面の活性度が高く、酸化性、触媒活性、低温焼結性などの好ましい化学的特性を示す、③粒子径が光の波長の数 100 nm より小さく光の

波長の1/4以下になると光が散乱しないようになる、④電場や磁場の影響を受けやすく、いわゆる量子効果が顕著になる、⑤高周波に対する誘電特性が変わるなどがあげられる。したがって、技術的には、原子数や粒径・粒形の揃ったナノ粒子の製造法の開発と表面性状のコントロール方法の確立が急務である⁽⁶⁾。図1には特殊な熱処理スケジュールを施すことにより多結晶のサイズを10 nm オーダーに制御し、低膨張化させると共に白色結晶化ガラスを透明化した透明結晶化ガラスを示す。このナノテクノロジーにより、耐熱性にすぐれた透明な低膨張結晶化ガラスの情報応用製品がすでに数多く実用化されている。

このようなナノスケールの材料創製にあたっては、これまでの試行錯誤的なプロセスと平行して電子論に基づいたシミュレーションやモデリングが今後重要な位置を占めることは間違いない。特に最近では、計算機能力の向上と計算技術の進歩が相俟って、経験的な物性値やパラメータに頼らない第一原理計算を、ナノマテリアルでの物性発現の因子となるナノスケールサイズで行うことが実際に可能になってきた。網羅的な合成の結果を理論で整理する時代から、理論計算で材料設計を行った後に合成実験を行う、あるいは理論と実験とが材料開発において併用される時代に移行しつつある。

その一例として、セラミックス材料への計算科学手法の具体的な適用例を示す⁽⁷⁾。窒化ケイ素 Si_3N_4 へ Al と O を同時に置換固溶させた固溶体は一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ で示されるが、この元素記号の順番にちなんでサイアロンと通称され、構造用セラミックスとして広く利用されている。サイアロンには3つの多形が知られているが、そのうち β 相での実験が多くなされており、1973 K 付近の高温での合成条件下では、 z 値で4程度までの広範囲に固溶体を形成することが知られている。この β 型サイアロンについてはマクロ的な物性データとしては、 z 値とともにヤング率が大幅に低下すること、 z 値によらず可視光に透明であることなどが知られている。また原子レベルでは、固体 NMR 実験を基に、固

図1 ナノテクノロジーによる低膨張結晶化ガラスの透明化。

溶体中に Al-O 結合が顕著に存在すること⁽⁸⁾、また、XAFS 実験からは、Si-X と Al-X (X=O, N) の結合距離が、X の原子種によらずにそれぞれ一定値をとること⁽⁹⁾など興味ある結果が報告されている。これらの β 型サイアロン構造の実験結果は、はたして第一原理計算により精確に再現できるのだろうか？

まず計算モデルとして14原子から成る単位格子を取り、Al と O による置換固溶を施した。固溶体の構造は、単位格子内での Al-O 結合の本数 $N_{\text{Al-O}}$ で代表させることができる。このモデルを用いて、6 個の z 値 (6 組成の固溶体) に関して、 $N_{\text{Al-O}}$ のすべての可能性を網羅して、平面波基底擬ポテンシャル法による電子状態計算を行った。その際に、格子定数を含めて、原子配列を $N_{\text{Al-O}}$ が変化しない範囲で最適化させた。計算の結果、すべての組成において、 $N_{\text{Al-O}}$ の増加とともに固溶体の形成エネルギーが顕著に減少し、安定性が増大した。つまり、Al-O 結合が優先的に形成するものと推測できる。この結果は、実際の固溶体中での固体 NMR 実験結果⁽⁸⁾と良く符合する。また、Si-X と Al-X (X=O, N) の結合距離についても、Al-O 結合の優先的な形成を考慮してはじめて、原子種によらないという XAFS 実験の結果⁽⁹⁾と良く対応するようになる。さらに、 β 型サイアロンが可視光に透明な絶縁体である事実は、上記のような優先的な Al-O 結合形成構造に基づくエネルギーバンドギャップの大きさとよく対応している。

上記の議論は、14 原子から成る単位格子モデルをもとに行ったが、同様の議論は単位格子を拡張しても成り立ち、エネルギー的にさらに安定な構造を作ることが可能となる。図 2 に示す構造がその例である。この構造では、単位格子モデルでの $z=2$ の場合の安定構造に比べて Al+O 原子ペアあたり 0.1 eV 程度エネルギー的に安定な構造となっている。こ

れまで高温で合成した試料についての回折実験では、このような規則化した構造の存在は認められていない。これは様々なタイプの Al-O 結合が主体のドメインが不規則に共存した構造になっているためかもしれない。薄膜法などのエピタキシャル的なプロセス条件で低温合成すると、このような新しいナノ構造が実現できるかもしれない。

このように工業的にも広く使われている材料であっても、理論計算を行うことで、新しい観点が現れる。たとえば、上述のようなナノドメインに、電気伝導性や磁性などの特別の物性を付与しておく、ナノ機能材料として利用できる可能性がある。計算に基づくこのような機能材料の設計例を次に示そう。窒化ケイ素の新しい多形として、立方晶スピネル構造を持つものが新たに1999年に高温高压合成法により発見された⁽¹⁰⁾。この立方晶窒化ケイ素は既知の α 型や β 型とは異なり、直接遷移型のバンドギャップを有することが理論計算で予測されている⁽¹¹⁾。したがって適当なドーパントが見つければ、新しいワイドギャップ半導体として期待できる (活性なドーパント種と、そのプロセス条件については、理論予測を行ってあるので、原著論文をご参照いただきたい⁽¹²⁾⁽¹³⁾)。この立方晶窒化ケイ素の6配位サイトを Ti で置換した $\text{Si}[\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x]_2\text{N}_4$ では、理論計算によると Ti 量が $x=0.44$ で絶縁体から金属に転移する⁽¹⁴⁾。これは、隣接する Ti の 3d や 4sp 軌道が Ti 量の増加とともに強く相互作用するようになり、バンドギャップを埋めるためである。したがって、低濃度の Ti 量であっても、先述のサイアロンの場合のように Ti 原子のクラスタリングが生じれば、高濃度の Ti の場合と同様に金属に転移することが予測できる。したがって、立方晶窒化ケイ素にこのような構造を上手に作り込めば、化合物半導体として利用することができ、絶縁体に導電性を持たせたユニークなナノ配線の作り込みが可能となるか

図2 理論計算から示唆された β 型サイアロンのエネルギー的に安定な構造の一例 (黄: Si, 赤: Al, 青: N, 緑: O を示す)。

図3 ガラス内部にフェムト秒レーザーを照射し、析出させた Au クラスターによる描画。

もしれない。

一方、トップダウン方式でナノ配線を作ることもできる。ガラスなどの非晶質材料は、内部構造の自由度が大きいいため、非平衡状態の電場・磁場・光などの外部場によって新たな構造が誘起される。たとえばフェムト秒・超短パルスレーザー光の集光照射により、ガラス内部の空間の任意の位置に屈折率変化、イオン還元反応、結晶化、分極配向などの永続的な構造変化が誘起される。一例として、Au⁺イオン含有ガラスの内部にフェムト秒レーザー光を照射することにより、電子分極が誘起され、顕著な融解過程を経ずに還元反応をおこし、Auのクラスターが析出する例を図3に示した。これらの外部場誘起の構造変化を利用すれば、上述のような計算のレシピに従ったナノ複合材料を作製することも可能である。

4. お わ り に

本来、ナノテクノロジーとは原子や分子をピンセットでつまみ、好きな所に置くことができるような技術を指している。しかし、20世紀のナノマテリアルは、その製造方法が自然の物理や化学現象に基づくモノづくりに限られていた。すなわち分子、原子レベルまで意図して作ることは不可能なので、偶然にできたナノマテリアルを利用してきたとも言える。最近の技術の進歩は目覚しく、すでに半導体分野では、人工格子のようにナノメートルサイズの微細な加工が自由にでき、半導体レーザーなどが作られている。21世紀にはナノマテリアルは必要な特性を得るために、どのような元素の組合せでどのような構造にするかを設計し、その設計図に基づいて電子線やレーザー光、磁力線などを用いて組み立てる時代が遅かれ早かれくるであろう⁽¹⁵⁾。本稿で記したナノテクノロジーは、有機高分子や金属でも可能であり多くの学域

にまたがっている。また、ナノメートルサイズになるとそれらの物質の違いも失われ、旧来の学問体系でカバーできない新領域を開拓することになるだろう。21世紀 COE「学域統合による新材料科学」における新たな取り組みで、是非このようなナノマテリアルの新しい潮流を作り出し、またその担い手となる人材育成を推進したいものである。

文 献

- (1) 「ナノテク、日本がリード」、日経新聞17面(3月9日, 2001)。
- (2) 「Fact sheet on the National Nanotechnology Initiative」, Office of the Press Secretary, The White House, USA (1月21日, 2000)。
- (3) 平成13年度「科学技術振興に関する重点指針」, 科学納会議政策委員会・科学技術庁(6月29日, 2000)。
- (4) 田中勝久: 現代化学, **42**(2003年2月号)。
- (5) 「ナノテクノロジーの全貌」, TRIGGER(日刊工業新聞社), 6-36(2001年3月号)。
- (6) 一ノ瀬 昇, ナノマテリアルの展望, 日本電子材料琳協会セミナー要旨集(早稲田), 1-8(2000)。
- (7) K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Adachi and M. Yoshiya: Phys. Rev. B, **66**(2002), 165210。
- (8) R. Dupree, M. H. Lewis and M. E. Smith: J. Appl. Cryst., **21**(1988), 109。
- (9) J. Sjöberg, T. Ericsson and O. Lindqvist: J. Mater. Sci., **27**(1992), 5911。
- (10) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, R. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll and R. Boehler: Nature **400**(1999), 340。
- (11) S. D. Mo, L. Ouyang, W. Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama and R. Riedel: Phys. Rev. Lett., **83**(1999), 5046。
- (12) F. Oba, K. Tatsumi, H. Adachi and I. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **78**(2001), 1577。
- (13) F. Oba, K. Tatsumi, H. Adachi and I. Tanaka: J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002), 97。
- (14) W. Y. Ching, I. Tanaka, S.-D. Mo, L. Ouyang and M. Yoshiya: Phys. Rev. B, **61**(2000), 10609。
- (15) 平尾一之編: ナノマテリアル最前線, 化学同人, (2002)。