規則性ナノ空間材料の集積場としての応用に向けて

Orderd Nanospace Materials as Stages of Integration

大久保 達也

Tatsuya Okubo

Keywords : Nanotechnology, Nanospace, Integration, Zeolite, Mesoporous silica

1. はじめに

今日の高度情報化社会は、シリコンテクノロジーをベースに成立している。このはじまりは William Shockley によるトランジスタの発明である。しかし、この発明を具現化し、今日の社会を築く根幹となったものは Jack Kilby による「集積」回路 (IC) の発明である。Kilby により、Shockley の発見を材料化、デバイス化するためのプラットフォームが提供されたのである。

2000 年 1 月の米国クリントン大統領 (当時) の一般教書演説により、「ナノテクノロジー」が世界中で注目されるようになり、全世界的な開発競争が始まった。ナノテクノロジーにおいては、原子、分子～高分子、クラスター、ナノ粒子レベルの構造体が対象とされているが、現在の研究の指向は、ナノレベルにおける興味深い現象を見いだすことを目指した Shockley 型のものが主流である。物質系における「ものづくり-かたち-はたらき」の階層性を私なりに整理したものを図 1 に示す。ナノテクノロジーの進展と共に、ナノ領域に特有の興味深い物性・機能が見いだされてき

図 1 物質-材料-デバイス・システムの階層性

ている。これらのナノの発見を我々の社会に還元していくためには、Kilby 型のアプローチ、すなわち、ナノの発見をマクロの製品に集積化するための方法論の開発が必要となってきた。要素となるナノの構造体を、大きさと形を整え、秩序よく並べるための汎用性の高い手法の開発である。

サイズの観点から生体系と人工物を対比したものを図 2 に示す。LSI の世界では、シリコンにフォトリソグラフィーでパターンを描き込み、これをもとに回路を集積化するという「トップダウン」のアプローチが専ら用いられてきた。一方で生体系では、それぞれの階層において巧妙に「自己組織化」が進行し、集積化が進行してきた。「ボトムアップ」のアプローチである。生体系においては、長い時間をかけた進化の過程を経て、我々の現状の科学・技術の粋を集めても到底再構築することができない精緻な機能の発現が可能となってきた。

シリコンテクノロジーは、シリコンウェーファーという舞台の上で集積度を高めてきた。ナノテクノロ

2004 年 7 月 30 日受付

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1) TEL 03-5841-7348

<著者紹介>

1983 年東大工卒、88 年同大学院修了 (工博)、九大助手、東大助手、Caltech 研究員、東大講師を経て東大助教授。この間、97~00 と 02~現在、JST (科学技術振興機構) 研究者を併任。

専門：一貫してナノ空間材料に関する研究に従事。現在は生成機構の解明と新規構造体・作製手法の創出ならびに集積場としての利用に焦点を絞り、研究を進めている。

図2 生体系と人工系の対比

ジーにかかわる発見を材料化、デバイス化するためには、同様の汎用性の高いプラットフォームの開発が避けて通れない課題であると考えた。進化の過程を経て生体系で獲得されてきた「自己組織化」の知恵を、物質系で再利用するためには、生体系とは異なったアプローチが必要となる。

私は、ナノ空間材料やそのネットワークをナノ構造体の集積場として利用できるのではないかと考え検討を進めている。図3に、代表的なナノ空間材料とそのサイズ領域を示す。高度に集積化を進めるためには、ランダムなナノ空間ではなく、秩序性の高い構造体が不可欠であると考え、ナノ空間材料の中でも、ゼオライトとメソポーラスシリカに着目して検討を進めている。

ゼオライトは、結晶構造中に均一な形と大きさをもつ空間（～1nm）とイオン交換サイトを有するという、非常にユニークな特徴をもつ。この構造的な特徴をいかして、これまでの触媒や吸着材、イオン交換材として、民生・産業両面で広範に利用されてきた。一方、この構造をホストとして、様々なゲストを組織・集積化しようという試みは、80年代より検討されてきたが、最近になって興味深い結果が報告されはじめ

図3 代表的なナノ空間材料とサイズ領域

図4 代表的なゼオライト構造

ている。

メソポーラスシリカは90年代初頭に発見された材料である。両親媒性有機分子の集合体を「鑄型」として合成される自己組織化材料である。細孔壁であるシリカは非晶質であるが、ナノ空間（2～数十nm）が周期的に配列している点に大きな特徴がある。

本稿においては、ゼオライトを中心に、これらの材料の構造上の特徴と最近のトピックスを紹介する。

2. ゼオライトの構造上の特徴

代表的なゼオライトの構造を図4に示す。T原子（Si, Al など）は4本の結合手を持ち、これらがO原子を介して相互に結合し、ゼオライト骨格が形成される。T-O-Tの結合角の自由度が大きいため、多様な骨格構造をつくることことができる。関連物質を含め、今日までに150を超える骨格構造が見いだされてきている。T原子がすべてSi（IV）であれば、骨格は中性となるが、一部Al（III）に置き換えると骨格は負電荷を帯びる。この負電荷に起因して、イオン交換サイトが発現し、そこにH⁺やNa⁺などのカチオン種が静電力により安定化-保持される。また、T原子のサイトには、SiやAl以外にも様々な金属の導入が可能であ

図5 集積場としてのゼオライト

る。

このような構造を有するため、ゼオライトには以下のように多様な階層のゲストを収納する場が備えられている(図5)。

1) ナノ空間	原子, 分子, クラスター, ナノ粒子
2) イオン交換サイト	イオン(カチオン)
3) 骨格のTサイト	金属原子

以下, これらの構造上の特徴ごとに, 特異的な機能の発現に利用した例を紹介する。

3. ナノ空間の利用

半導体は, その大きさがナノレベルになると電子状態がサイズそのものの影響を受けるようになる(量子サイズ効果)。このような半導体クラスターのサイズを均質に制御できる点で, ゼオライトはホスト材料として極めてユニークである¹⁾。半導体以外にも, 野末ら²⁾は, A型ゼオライト(図4のLTA)とカリウム蒸気を接触させ, α ケージ中にKを析出させたところ, α ケージの構造を反映し, サイズのそろったKクラスターの形成を確認した。磁性を測定したところ, 磁性元素を含まない系で, 初めて強磁性を観測した。

ホスト構造中にゲストを組み込むということは, ゲスト物質の状態を決定する際の境界条件を制御することに相当する。 AlPO_4-5 と呼ばれるゼオライト類縁物質(リン酸アルミニウム)中に, パラニトロアニリンを閉じ込めた系では, 単独の場合とは異なり一方にそろって分子が並ぶため, 分子結晶では見られない非線形光学効果が観測された³⁾。ゼオライトは可視から紫外領域にかけて, 「透明」であるので, このような光学的な利用が可能である。アゾベンゼンを閉じ込めた系では, 分子配座や配置の安定性が変化するため, 光励起状態が安定化され, 光スイッチとしての応用が示唆されている⁴⁾。 AlPO_4-5 に色素分子(ピリジン2)を高密度に閉じ込めた系では, 単結晶からのレーザー発振が観測された^{5, 6)}。また, ゼオライト類縁のメソポーラスシリカの配向膜中の色素を閉じ込めた系でも, レーザー発振が報告されている⁷⁾。

一方で, 空間をホストとしてではなく, 空間そのものとして利用することが可能である。LSIの集積化の進行と銅配線の導入により, 層間絶縁膜の低誘電率化が強く求められている⁸⁾。これまでは層間絶縁膜として, 緻密なシリコン酸化膜が用いられてきた。低誘電率化を実現する基本的な戦略は, 分極率を小さくする

か, 密度を低下させるか, のいずれかである。前者の戦略で有機材料(C-F結合をもつ重合体など)の利用が検討されてきたが, 最近, 後者の観点から多孔質シリカへの注目が集まっている。シリカで比誘電率2.0以下を実現するためには, 空隙率0.6以上が必要であり, これを満足する材料として, メソポーラスシリカに注目が集まっている。スピニングで薄膜形成後, 焼成による有機物を除去し, 引き続き残留シラノール基を有機修飾し, 更に還元処理を施すことにより, 比誘電率2.0以下を達成した例が報告されている⁹⁾。

4. イオン交換サイトの利用

希土類イオンは発光中心として幅広く用いられているが, 励起種の失活を抑制しないと効率的な発光は困難である。すなわち, 希土類イオン周辺場の設計が必要である。例えば, 高振動場にイオンを配置すると励起エネルギーは周囲に散逸してしまう(振動失活)。また, イオン間の距離が短すぎるとエネルギー移動が生じて, 失活が進行する(交差失活)。すなわち, 希土類イオンは低振動マトリックス中に, ある距離において配置する必要がある。ゼオライトの骨格はT原子とO原子から形成されるため低振動場であり, また, 細孔の存在により結晶格子が大きいので, イオン交換サイト間の距離を保つことができる。加えて, ゼオライトは, 可視から紫外領域で「透明」であり, 発光に影響を及ぼし難い。

このような観点から, 希土類でイオン交換したゼオライトは, 発光材料, 蛍光材料として利用することが可能である。 Ce^{3+} でイオン交換してFAUで高い量子収率が報告されている¹⁰⁾。FAUを Eu^{3+} でイオン交換したものを $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ と固相反応させ, EuとMoを含むソーダライト(図4のSOD)を合成することで, 55%を越える量子収率が実現されている¹¹⁾。

以上の空間の内包やイオン交換の利用例では, 主に単一の階層の物質のサイズや配列の制御により, 機能が発現している。我々はゼオライト中に希土類イオンを配置し, これに有機配位子を用いて制御する。すなわち, イオンと分子を「集積」することにより, 希土類イオンを強発光させることに成功した¹²⁻¹⁴⁾。概念図を図6に示す。まず, ナノサイズのフォージャサイト(図4のFAU)を合成し, Nd^{3+} でイオン交換した。イオン交換しただけでは, 発光強度は極めて弱かったが, 配位子(PMS)を Nd^{3+} に配位させたところ, 発光特性が大幅に改善された。これを溶媒(DMSO)中

図6 ゼオライト中におけるイオンと配位子の集積

に分散させたところ、透明な系を調製することができた。発光特性を評価したところ、液体中で最大の発光量子収率が観測された。ゼオライト骨格により Nd^{3+} 同士の交差緩和を抑制され、更に、配位子の導入により、周囲へのエネルギー移動に起因する振動失活が抑制されたため、 Nd^{3+} の強発光が実現できたと考えている。現在、詳細な構造の解析と光学特性との関係の検討を進めている。

5. 骨格のTサイトの利用

ゼオライト構造をもつシリカのTサイトのSiを、金属で置き換えたものはメタロシリケートと呼ばれる。ZSM-5型ゼオライトと同じ構造(MFI)を持つシリカのTサイトSiをTiで置き換えたチタノシリケートは、特異的な触媒特性を持つことで知られている¹⁵⁾。一方、 SiO_4 の四面体構造と TiO_6 の八面体構造からなる骨格から構成され、細孔空間やイオン交換サイトも有する一群のチタノシリケートが注目を集めている¹⁶⁾。ある種の構造中で TiO_6 が一次元のワイヤを形成しており、光学的な利用の可能性が期待されている。

6. ゼオライトの形態制御

ゼオライトを触媒や吸着剤、イオン交換剤として利用するためには、「微粒子」という形態が適している。このためゼオライトの合成は、もっぱら微粒子を対象に検討されてきた。しかし、前述のような新しい応用を目指した場合には、これまで検討されて来なかった大きな単結晶や構造の制御された薄膜、更に、ナノ粒子やその分散系などが必要になってくる。その際に、従来は好ましかった表面状態やメソ孔などが、欠陥として取りのぞく対象になる場合も少なくない。

図7 ゼオライトの異次元空間の接合

単結晶育成に関して、以前総説¹⁷⁾にまとめたが、最近核発生をうまく抑制することによる非常に大きな結晶の育成例が報告されている¹⁸⁾。

薄膜合成に関しては、当初分離膜への応用が先行したが、最近は形成メカニズムの検討も進み、構造の制御された薄膜の合成が報告されはじめている¹⁹⁾。我々はミリメートルレベルの単結晶育成²⁰⁾の成果を背景に、成長時の積層序列を制御することにより、次元の異なるゼオライトのナノ空間をheteroepitaxialに接合することに成功した^{21, 22)}。ゼオライトの細孔空間の形は、0次元の「籠(cage)」、1次元の「管(pipe)」から、2・3次元の「分岐(intersection)」と多岐にわたっている。今回の接合の概念図を図7に示す。ソーダライト／カンクリナイトは0次元の籠に1次元の管を接合した例、ソーダライト／チャバサイトは0次元の籠に3次元の分岐を接合した例である。これらの結果は、細孔空間を自在につなぎ合わせ、ナノ空間のネットワーク構造を構築するための第一歩である。

7. おわりに

ゼオライトは我々の生活を支える基幹材料であるが、そのユニークな構造は「自己組織化」のためのホストとしても魅力的である。ホスト-ゲストの組み合わせにより、様々な興味深い現象が報告されているが、更にホストをネットワーク化することにより、これまでに実現することができなかった高度な機能の発現が期待される。

〔謝辞〕希土類発光の研究は、大阪大学 柳田教授、和田助教授のグループとの共同研究の成果である。ゼオライト接合の研究は、科学技術振興事業団さきがけ研究21及び科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業の中で遂行された。記して感謝の意を表す。

引用文献

- 1) Stucky, G. D. and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990)
- 2) Nozue, Y. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992)
- 3) Cox, S. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2986 (1988)
- 4) Marlow, F. and K. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1731 (1997)
- 5) Vietze, U. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998)
- 6) Ihlein, G. et al., *Adv. Mater.*, **10**, 1117 (1998)
- 7) Yang, P. et al., *Science*, **287**, 465 (2000)
- 8) 青井信雄, 応用物理, **68**, 1263 (1999)
- 9) Baskaran, S. et al., *Adv. Mater.*, **12**, 291 (2000)
- 10) Kynast, U. and V. Weiler, *Adv. Mater.*, **6**, 937 (1994)
- 11) Borgmann, C. et al., *Adv. Mater.*, **11**, 45 (1999)
- 12) Wada, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000)
- 13) Ryo, M. et al., *J. Mater. Chem.*, **12**, 1748 (2002)
- 14) Ryo, M. et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11302 (2003)
- 15) Tatsumi, T. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 476 (1990)
- 16) Rocha, J. and M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **801** (2000)
- 17) 大久保達也, ゼオライト, **13**, 49 (1996)
- 18) Shimizu, S. and H. Hamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2725 (1999)
- 19) Lai, Z. et al., *Science*, **300**, 456-460 (2003)
- 20) Shiraki, T. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **42**, 229 (2001)
- 21) Okubo, T. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1069 (2001)
- 22) Wakihara, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12388 (2003)