

「物質・材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究」 (H11年～H12年、第11期)

研究代表者: 一村信吾(電子技術総合研究所、現:産業技術総合研究所) 他16機関

研究の概要・目標

1 何を目標している

物質の自己組織化の概念を半導体、金属、有機、無機化合物に応用して新たな材料の微細構造制御プロセスを確立する。

(第Ⅱ期の目標)

半導体、金属、有機、無機化合物等材料全般におけるメソスコピック領域の極微形態を自己組織化により制御する手法の確立。

2 何を研究している

これまで主に生体等の有機化合物の分野で注目されてきた自己組織化の概念を、応用化のための様々な周辺技術が確立している無機化合物等に適用して、自己組織化機構の解析、制御手法を開発し、新規機能発現の探索を行う。

3 何が新しいのか

従来の集積化技術や原子操作の手法ではメソスコピック領域の加工や制御が困難である。これに対して物質の自己組織化を利用して新たな材料の微細構造制御のためのプロセスを確立して新規機能材料の創製を目指している点

メソスコピック領域: 数ナノ～数十ナノメートル

自己組織化: 「物質・材料が原子～マクロ領域にかけて、与えられた環境の中で自らその物質に固有な構造、形態をとうろうとする」性質

諸外国の現状等

1 現状

自己組織化現象を用いた材料開発研究はアメリカを中心として近年増加傾向にあるが、その主流は生体等の有機化合物を対象としている。

無機化合物を対象に取り上げて新材料・デバイス機能創製への応用を目指す研究は、化合物半導体関連の研究分野において単発的に散見されるが、本課題のように体系立てられた集中的研究は見当たらない。

2 我が国の水準

自己組織化の概念を無機化合物等に適用して体系化することにいち早く着手した点で、諸外国の現状と比較して進んでいる。

本課題の第Ⅰ期の成果により、金属・無機・有機(複合)材料系においても自己組織化プロセスによる構造制御が可能であることを示す様々な新現象の発見が世界に先駆けてなされている。

研究進展・成果がもたらす利点

1 世界との水準の関係

無機化合物(特に半導体)の材料科学の分野においては、日本は既に世界のトップ水準に位置しているが、本課題における成果の発展により、日本独自の技術あるいは世界で初めての技術を開発できる可能性が高い。

2 波及効果

メソスコピック領域の構造制御が可能になれば、量子効果等による新機能を発現する材料の創製が可能となる。この領域の構造制御は世界が競ってBreakthroughを目指した研究を進めているが、自己組織化の概念によりこれを突破できれば、世界の研究を大きくリードすると共に、新規機能材料創製の革新的な新展開を図ることが可能となる。

期待される新規機能材料

(金属、セラミックス、半導体、有機材料)

高機能レーザー(高配列量子ドット)

超高速電子デバイス

新規高機能触媒(低環境負荷、高選択性)

高機能電子エミッター(高輝度化、単色化、)

等

物質・材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究

(1) 局所構造制御技術に関する研究

1.1 平面素構造制御による機能発現

理研/分子配列による電子機能

早稲田大/光放射機能

日立/メモリー機能

1.2 立体素構造制御による機能発現

電総研/酸化物クラスター発振機能

物工研/超微粒子触媒機能

日本電子/半導体表面の量子化機能

東大/マイクロ構造物の新機能予測

(2) 全体配列制御を用いた先進プロセスに関する研究

2.1 金属・半導体材料の全体配列制御

金材研/金属・無機低摩擦材

筑波大/半導体量子ドットの配列制御

阪大/半導体ヘテロ界面の配列制御

広島大/マクロ配列の理論解析

2.2 複合系材料の全体配列制御

無機材研/有機・無機複合ナノコンポジット

阪大/有機・無機複合系機能性量子デバイス

日本電気/ナノチューブの配列制御

局所構造制御
→
概念の統合化

←
全体配列制御

全体配列制御による機能発現

自己組織化による局所構造の制御による機能発現

形態制御—機能発現により自己組織化概念の有用性を立証する

計測・評価の支援

(3) 自己組織化計測・制御技術の応用に関する研究

未踏科学技術協会

阪府大、東工大、高知工大、日立

研究の目標(II期終了時): 物質の自己組織化の概念を半導体、金属、有機、無機化合物に應用してメゾスコピック領域の極微形態制御技術を確立し、新機能材料の創製を目指す。

科学技術振興調整費「物質・材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究」 実施体制及び所要経費

研究項目	担当機関(研究担当者)	平成11年度 (千円)	平成12年度 (千円)
物質・材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究		220,145	162,004
1. 自己組織化を用いた局所構造制御技術に関する研究			
(1) 平面素構造制御による機能発現に関する研究			
①分子配列制御を用いた電子電導機能に関する研究	理化学研究所(中山知信)	22,131	14,994
②表面テラス構造制御を用いたコヒーレント放射機能に関する研究	早稲田大学理工学部(大島忠平)	12,031	5,799
③線状構造制御を用いたメモリー機能に関する研究	(株)日立製作所(細木茂行)	14,036	12,009
(2) 立体素構造制御による機能発現に関する研究			
①酸化物クラスター構造制御を用いた発振調整機能に関する研究	電子技術総合研究所(一村信吾)	22,741	16,309
②超微粒子構造制御を用いた分子認識触媒に関する研究	物質工学工業技術研究所(小島勇夫)	13,015	8,995
③半導体表面のピラミッド構造制御を用いた量子化機能に関する研究	日本電子(株)(岩槻正志)	7,015	6,301
④マイクロ構造物の理論解析を用いた新機能予測に関する研究	東京大学理学部(塚田捷)	6,213	4,805
2. 全体配列制御を用いた先進プロセスに関する研究			
(1) 金属・半導体材料の自己組織化を利用したプロセスに関する研究			
①過飽和歪みエネルギーをトリガーとした低摩擦真空材料の創製に関する研究	金属材料技術研究所(土佐正弘)	22,724	16,005
②格子歪みエネルギーをトリガーとしたナノ構造全体配列に関する研究	筑波大学物質工学系(川辺光央)	11,044	9,003
③水素原子をトリガーとしたヘテロ界面初期構造の全体配列に関する研究	大阪大学工学部(尾浦憲治郎)	11,042	8,992
④自己組織化のマクロ配列の理論解析に関する研究	広島大学理学部(太田隆夫)	6,044	5,402
(2) 複合材料の自己組織化プロセスを利用した新材料創製に関する研究			
①ヘテロ界面相互作用をトリガーとした複合ナノコンポジットの創製に関する研究	無機材質研究所(田中順三)	22,735	17,104
②単分子層の人工的組織化プロセスを利用した新材料創製に関する研究	大阪大学大学院精密科学専攻(桑原裕司)	12,545	10,202
③金属クラスターをトリガーとしたナノチューブ配列に関する研究	日本電気(株)(飯島澄男)	11,520	8,001
3. 自己組織化計測・制御技術の応用に関する研究			
(1) 自己組織化現象の応用基礎技術に関する研究	(社)未踏科学技術協会(金子秀夫)	16,805	10,990
(2) 応力決定自己組織化機構の解明に関する研究	高知工科大学(河東田隆)	3,566	2,955
(3) 表面トラップサイトによる水素の自己組織化挙動の計測と制御に関する研究	(株)日立製作所(石川琢一)	4,597	3,643
4. 研究推進	文部科学省研究振興局	341	512

研究課題実施期間中の名称	現在（平成14年1月）の名称
通産省工業技術院 電子技術総合研究所	独立行政法人 産業技術総合研究所
通産省工業技術院 物質工学工業技術研究所	独立行政法人 産業技術総合研究所
科学技術庁 金属材料技術研究所	独立行政法人 物質・材料研究機構
科学技術庁 無機材質研究所	独立行政法人 物質・材料研究機構
科学技術庁	文部科学省

研究成果の概要

本研究では、物質と材料におけるさまざまな自己組織化現象の機構をより系統的に解析・制御するために、自己組織化により発現するナノ構造の制御を対象としたサブテーマ「自己組織化を用いた局所構造制御技術に関する研究」とさらにナノ構造の自己組織的配列の制御を対象としたサブテーマ「全体配列制御を用いた先進プロセスに関する研究」を設けた。それぞれのサブテーマはさらにナノ構造の次元で分類した（前者）「平面素構造制御による機能発現に関する研究」と「立体素構造制御による機能発現に関する研究」あるいは、全体配列が実現する材料の種類で分類した（後者）「金属・半導体材料の自己組織化を利用したプロセスに関する研究」と「複合系材料の自己組織化プロセスを利用した新材料創製に関する研究」に分かれて、全体としてはnm領域から μm 領域にわたって切れ目無く高度な研究成果が得られた。また第I期で開発された自己組織化現象の計測・制御技術の応用を目指したサブテーマ「自己組織化計測・制御技術の応用に関する研究」においても、その具体的な応用に関する成果が数多く得られた。

サブテーマ毎に成果をみていくと、「自己組織化を用いた局所構造制御技術に関する研究」の「平面素構造制御による機能発現に関する研究」では、特別に用意した表面を基板として得られた単分子膜において、種々の自己組織化現象が発現し、その特性評価・制御法の確立と各種デバイスへの応用の基盤データが得られた。即ち、1) Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag基板に作製した C_{60} 単分子層膜では、膜内の歪み場によって生じた点欠陥による長距離秩序が自己組織的に発現することを見出し、特に、電子照射によって重合した C_{60} 薄膜は金属的特性を持つことを初めて示した。また、幅2~3nmの C_{60} 分子からなるナノワイヤーの自己組織的作製法を確立した。2) TiC(557)表面のテラス上においてグラファイト単分子膜の新形態であるカーボンナノリボンの自己組織化による作製に初めて成功し、その先端の微小突起から放出される電子はヤング干渉縞を作り、コヒーレントな電子放出であることを明らかにした。3) イオン水上に自己組織的に生成したJ会合単層膜において吸収・蛍光バンドが可逆的に変化するイオン置換え相転移現象を発見し、その転移温度はイオンの混合比によって自在に変化し得るため、新しい光記憶素子・発光素子の基本原理となり得ることを示した。4) Si(111)7 \times 7上のAuの自己組織化構造の電子伝導性を多探針式電気伝導率測定により評価し、微小領域に印加した局所電場によるAu原子密度の変化に伴う局所電子伝導性が新機能デバイスへ応用可能であることを検証した。

一方「立体素構造制御による機能発現に関する研究」では、原子・分子団を自己組織的に形成あるいは自己組織的に配列・制御方法の確立と新機能発現のための実験的及び理論的基盤データが得られた。即ち、1) 多孔質シリコンからパルスレーザー照射により、自己組織的に直接形成されたシリコン酸化物クラスターユニットを得た。さらにそのユニット堆積のためのSi基板高濃度オゾン酸化処理により、界面Si原子の変位が通常の熱酸化より小さい自己組織的オーダリングを起こしていることを見出した。2) アルミの陽極酸化により従来にはない直径約10nmの均一な細孔が分散した多孔質アルミナ表面の調整技術及びこのアルミナ薄膜上に超音波法により自己組織的に調整した金属超微粒子を固定化する技術を開発し、固定化による活性損失がなく長時間安定に活性であることを確認した。3) 温度可変なUHV-STMを用いて、Si(111)7 \times 7表面における余剰Si原子の導入による自己組織化テトラマー構造の創製と安定化および温度変化によるリセット技術を開発し、ナノメーカーオーダーの超高密度情報記録が可能となることを見出した。また、デバイス化に向けたSiマルチ量子ピラミッドの作製に成功した。4) 第一原理的な電子状態理論を用いて、ナノチューブ接合などのナノ構造の物性を完全に解明した。また半導体/金属ナノチューブの接合によるトランジスター内部のイオン移動によるスイッチング効果などの量子輸送による新機能デバイス構造を予言した。

また、「全体配列制御を用いた先進プロセスに関する研究」の「金属・半導体材料の自己組織化を利用したプロセスに関する研究」では、歪みエネルギー場や分子供給を利用して自己組織化微構造がマクロ的に全体配列発現することに成功し、その特性構造解析法と材料プロセス技術の基盤を確立し、各種デバイスや新機能材料への応用の基盤データが得られとともに、マクロ化のための基礎理論を構築することができた。即ち、1) 過飽和歪みエネルギーをトリガーとしてコスバック蒸着法により最適低摩擦特性が作成できる制御パラメータを確定し、薄片上に作製した偏析六方晶窒化ホウ素(h-BN)混合薄膜の超高真空中低荷重下における摩擦特性をin-situで観察し、低摩擦化表面改質技術としての性能を実証することができた。2) GaAs(311)B基板上的高密度InGaAs自己組織化量子ドット成長において、AlGaAs層とInGaAs量子ドット層との間に40nm程度のGaAsスペーサ層を挿入することに

より、全体配列構造を保ったドットの埋め込みが可能であることを示し、良好なPL特性の室温観測に成功した。また全体配列化による20層積層ドット超格子材料の創製に成功した。3) 水素原子付与による「金属原子の2次-3次元可逆的自己組織化」手法によりAl/Si(001)系表面での秩序性の高い規則配向金属ナノクラスターの全体配列形成やSi原子が $c(8 \times 2)$ 周期で規則配列した特異な極微構造の創製などに成功し、Siダンダリングボンドの配列制御の可能性を示した。また、銅表面上蒸着されたDNA塩基分子が自己組織化超構造を形成することを明らかにし、さらにマイカ表面上に直鎖DNA分子を自己組織化させ、1cmオーダーの巨大なDNAネットワークを作ることに成功し、DNAデバイスへの応用の可能性を示した。4) メゾ構造の一種であるストライプ構造から三角構造への転移について、平衡相図や三角領域の拡大速度などを解析的に計算する手法を開発し、計算機シミュレーションと非常によく一致を得ることができた。さらに、3次元BCC構造からこれらの構造への転移のキネテックスについても、メゾ構造としては共連結ドメイン構造、rhombohedral相を初めて理論的に見出し、相分離と化学反応が競合する系のモデル方程式によりドメインのコヒーレントな伝播が自発的に生じることを示した。

一方、「複合系材料の自己組織化プロセスを利用した新材料創製に関する研究」では、複数の物質・材料間における相互作用を利用して発現する自己組織化プロセス手法を確立し、バイオ材料やデバイスにおける新機能発現、特性制御および新材料創製のための基盤データが得られた。即ち、1) 有機/無機物質間に働く自己組織化を利用して特性制御した新複合体材料の開発に成功した。バイオミメティック法による無機結晶(アパタイト)と各種高分子からなるナノコンポジットを作製し、結晶配向性・自己組織化の距離範囲を実験と各種官能基と無機イオンの化学結合の解析により明らかにした。さらに、分子軌道計算により水酸アパタイトとカルボキシル基の自己組織化機構が関係する電子状態を解析し、自己組織化複合材料の組織構造と機械的強度・生体親和性を明らかにした。2) 連鎖重合反応の制御により一次元分子鎖を固体表面の任意の位置に構築するための基盤技術を確立するとともに、 π 共役系分子鎖を構築するために必要な不飽和直鎖カルボン酸の表面二次元パターンを制御する基礎手法を考案した。また、HOPG基板上に作成されたポリジアセチレン鎖において、基板表面との相互作用によりホールドープ型の導電性の可能性があることを走査トンネル分光により示した。3) ナノチューブ粗生成物からナノチューブの高度精製に成功し、最高の電界電子放出特性(低しきい値電界、高電流密度)を得た。また、ナノチューブに対する良好なオーミック接合を開発し、走査電子顕微鏡観察下でナノチューブに光ファイバを近接させ、電界放出時のルミネッセンスを評価するシステムを構築した。

最後に「自己組織化計測・制御技術の応用に関する研究」では、自己組織化計測手法・装置を用いて種々の自己組織化現象・構造が観測・解析され、新機能デバイス等への応用に資する基盤データ得られた。具体的には、1) SENのその場観察により化合物半導体表面の局所位置の任意の表面構造の仕事関数の測定が可能であることを示した。また、InGaAs/GaAsSbタイプII歪量子井戸構造で波長2.9 μm の赤外発光を得ることに成功し、2 μm 帯で発光するタイプII量子ドットの作製が可能であることを示した。2) ガラス基板上への多結晶Si自己組織化成長において、プラズマ中の水素原子とフッ化物種の比率の制御により(400)配向成長が300 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温で可能であることを初めて実証し、その成長機構がフッ化物種による選択エッチングと堆積種の選択による選択成長に起因することを明らかにした。3) TEMを用いた半導体ヘテロ接合における応力緩和により生じた欠陥の観測が可能となり、同手法を集束イオンビームにより加工した半導体表面の評価に適用した結果、加工により発生する欠陥がヘテロ接合における自己組織化に対して影響を及ぼす可能性があることを明らかにした。4) ナノメーターオーダーの濃度揺らぎが存在するステンレス鋼において、超高真空三次元アトムプローブにより酸素原子に強くトラップされた水素原子が自己組織化によりクラスターを形成することを明らかにし、構造材料の経年劣化の原因である偏析・相変態などの自己組織化現象を解析した。これらの他に、自己組織化現象を利用して創製された新しい高機能材料3種のマイクロ分析を行い、材料創製技術へフィードバックした。また、海外の研究動向に関して8件のヒアリング調査を実施した結果を年2回開催の合同作業分科会において報告した。さらに、本研究の成果に基づき、国際会議(1st International Symposium on Nanoarchitectonics Using Suprainteractions)を開催し、自己組織化現象の理解と応用に関する指導原理の確立に関して内外の研究者から賛同を得たなどの成果が得られた。

以上に列挙した成果を総合すると、本課題である「物質と材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究」に関して、広範な分野における系統的かつ高度な成果が得られたことが明らかである。

研究成果公表等の状況（第11期のみ）

【研究成果発表等】

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	42件(1)	41件	396件	479件(1)
国外	199件(13)	2件	186件	387件(13)
合計	241件(14)	43件	582件	866件(14)

（注：既発表論文について記載、投稿中の論文については括弧書きで記載）

【特許出願等】 24件（国内24件、国外0件）

【受賞等】 8件（国内6件、国外2件）

- ・第17回日本化学会学術賞（平成12年3月）川合知二
- ・大阪大学プロフェッサーオブザイヤー（平成12年）川合知二
- ・インテリジェント材料シンポジウム・高木賞（平成12年3月）菊池正紀・田中順三
他5名
- ・市村学術賞・貢献賞（平成12年4月）田中順三・菊池正紀
- ・国際マイクロアナリシス学会(USA)講演賞（平成12年7月）石川 他
- ・同上 田中 他
- ・日本MRS賞（平成12年12月）中村淳 他
- ・花王研究奨励賞（平成13年5月）中山知信

【主要雑誌への研究成果発表】

Journal	Impact Factor	局所 編集	全体 制御	計測・ 技術	合計
Science	23.872		1		1
Surf. Sci. Rep.	14.952		1		1
Phys. Rev. Lett.	6.462	2(1)			2(1)
Appl. Phys. Lett.	3.906	5	6(2)	1	12(2)
Progr. Surf. Sci.	3.826	1			1
Chem. Mater.	3.580	1			1
J. Chem. Phys.	3.301	2	1		3
Phys. Rev. B	3.065	9	3		12
Phys. Lett. A	2.831		1		1

Chem. Phys. Lett.	2.364	3			3
J. Electrochem. Soc.	2.293	(1)			(1)
Surf. Sci.	2.198	10(1)	6(1)		16(2)
J. Appl. Phys.	2.180		5	3(1)	8(1)
Phys. Rev. E	2.142	1	1		2
J. Am. Ceram. Soc.	2.017		2		2
J. Phys. Soc. Jpn.	1.943	5	4		9
Appl. Phys. B	1.913	1			1
J. Biomed. Mater. Res.	1.900		1		1
Biomaterials	1.796		3		3
Ultramicroscopy	1.695	2			2
Chem. Lett.	1.633		1		1
Appl. Phys. A	1.610			1	1
J. Vac. Sci. Technol. B	1.605	1	1	(1)	2(1)
J. Vac. Sci. Technol. A	1.569	2	2		4
J. Solid State Chem.	1.527		1		1
J. Colloid Interf. Sci.	1.494		1		1
Progr. Theor. Phys. Suppl.	1.482	1			1
Eur. Phys. J. D	1.421	1			1
J. Cryst. Growth	1.375		4	8	12
Nanotechnology	1.300		1		1
Solid State Commun.	1.271	1	1		2
J. Non-cryst. Solids	1.269			2	2
Rev. Sci. Instrum.	1.239	2			2
Appl. Surf. Sci.	1.222	8	5(1)	1	14(1)
Surf. Interface Anal.	1.215	2			2
J. Phys. D	1.170	1			1
Thin Solid Films	1.160	4		2	6
Jpn. J. Appl. Phys.	1.157	11(1)	16(1)	8	35(2)
Solar Energy Mater. Solar Cells	1.097			2	2
主要雑誌小計		76(4)	68(5)	28(2)	172(11)
発表論文合計		98(4)	99(8)	44(2)	241(14)

参考資料：重要雑誌（IP>2）への第I期研究成果発表状況

Journal	Impact Factor	合計
Nature	25.814	1
Science	23.872	1
Phys. Rev. Lett.	6.462	3
Appl. Phys. Lett.	3.906	4
Phys. Rev. B	3.065	18
Chem. Phys. Lett.	2.364	1
Surf. Sci.	2.198	25
J. Appl. Phys.	2.180	4
J. Am. Ceram. Soc.	2.017	3
重要雑誌合計		60