

ナノカーボンを追って My Quest for Nano-Carbons

篠原 久典^{a,b}

Hisanori Shinohara

With the advent of the Kraetschmer-Huffman historical breakthrough on the macroscopic synthesis of C₆₀ in the late summer of 1990, I decided to stop all my research so far doing in the area of spectroscopy of gas-phase molecular clusters. Since then, my Odyssey in and quest for the so-called nano-carbons started. Thanks to the brand-new and wonderful world of fullerenes, metallofullerenes, carbon nanotubes and nano-peapods, I have been able to entertain (and still entertaining!) “*the pleasure of finding things out*” as Richard Feynman once put it in an interview by a BBC television program in 1981. I believe that as long as one has big dreams and lay groundwork for the dreams one will achieve them. My quest for nano-carbons is still on the way.

Keywords: fullerenes, endohedral metallofullerenes, carbon nanotubes, double-wall carbon nanotubes, nano-peapods

1. 大きな転換

「ノリ (私のニックネーム), この講演スライドの右下についている, 黒い粉末が何だかわかるか?」1990年9月12日水曜日, ドイツ・ボーデン湖畔にある小さなホテルの朝食のテーブルで, リック・スモーリー (当時, ライス大学教授) は私に一枚の講演用のスライドを見せてくれた。しかもそのスライドの右下には C₆₀ の粉末が付いていた! スモーリーが手渡してくれたスライドを見ながら, 私はしばらく呆然としていた。なにが起こっているのか, すぐには理解できなかった。

私とスモーリーはコンスタンツ大学で開かれていた「第5回超微粒子と無機クラスターに関する国際シンポジウム (The 5th International Symposium on Small Particle and Inorganic Clusters: ISSPIC 5)」に出席のために, 偶然, 同じホテルに滞在していた。シンポジウムは9月10~14日の期間で開催されていた。主催者は二人のクラスター物理学者, エッケハルト・レックナーゲル (当時コンスタンツ大学教授) とオロフ・エヒト (ニューハンプシャー大学教授) だった。

C₆₀ がグラファイト (黒鉛) の蒸発で簡単に作れるとの最初の発表は, クラスターや超微粒子の分野で有名なこの国際会議で行われた。しかも, ウォルフガング・クレッチマーらによるフラーレンの多量合成法についての世紀の発表は10分足らずの飛び入り講演だった。私も自分の研究発表のためにこの会議に出席していた。

シンポジウム会場のコンスタンツ大学があるコンスタンツ (ドイツ) で宿泊していた小さな洒落たホテル Villa Hotel Barleben am See (Fig.1) には, 偶然にも, 後年フラ

ーレンの発見でノーベル賞を受賞するスモーリー (と当時の奥さんのリン・チャピースキー夫人) も滞在していた。ちょうどシンポジウムの中日, 9月12日のことだった。C₆₀ の粉末が付いたスモーリーのスライドには「Solid C₆₀ Isolated (固体の C₆₀ が単離された)」と書いてあった。

フラーレンはグラファイトとダイヤモンドに次ぐ炭素の第3の同素体のことで, C₆₀ はその中の最も代表的な分子である。C₆₀ はスモーリーとハリー・クロトーらが1985年に「レーザー蒸発クラスター分子線質量分析法」を駆使して (偶然にも) 発見していたが, 多量合成には当時は誰も成功していなかった。

この国際シンポジウムでスモーリーは「クラスター表面化学の ICR による観測」と題して, 当時彼が精力をつぎ込んで研究していた金属や半導体のクラスターの話をして



Figure 1. “Villa Hotel Barleben am See” in Konstanz, Germany. A small but marvelous hotel.

^a名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻

^b名古屋大学 高等研究院

連絡先 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

電子メール noris@cc.nagoya-u.ac.jp

する予定だった。しかし、スモーリーは壇上に上がると突然、 C_{60} の話をする、と宣言した。

スモーリーは「5年前の1985年、 C_{60} の最初の発見がライス大学とサセックス大学との共同研究で行われたが、つい最近マックスプランク研究所ハイデルベルグのクレッチマー博士らが非常に簡単な方法で C_{60} を多量に作る方法を発見した」と話し始めた。この大発見の話しをしてもらうためにスモーリーは自身の50分の招待講演をけずって急遽、クレッチマーに飛び入り講演をしてもらうことにしたのだ。

クレッチマーらの発見¹によれば、グラファイトのアーケ放電（この時点では、正確には抵抗加熱）で C_{60} がいとも簡単に多量に作れる。これには会場の研究者が皆ビックリしてしまった。そして、この世紀の飛び入り講演が、その後のナノカーボン（フラレン、カーボンナノチューブ、ナノピーポッドなどの）研究、さらには本格的なナノテクノロジー研究のすべてのはじまりだった。

クレッチマーの講演後、シンポジウム出席者の多くが追試実験のために母国に帰った。この日から世界中の何百ヶ所もの研究グループが爆発的な勢いで C_{60} の研究に突入した。10分間の飛び入り講演が、世界のフラレン研究、カーボンナノチューブ研究、そして、その後のナノカーボン研究のはじまりを告げた。これは50年、いや100年に一度あるかないかの大発見だ！物質科学にまったく新しい潮流が押し寄せてきている。

そう36才の夏、私自身の研究の大きな転換でもあった。

2. そうだ、金属原子を入れよう！

2.1 金属内包フラレンの創製

フラレンの研究に火がついた途端に、関連論文が1日に30報以上も出るという異常な事態になった。こうなると研究者は恐怖観念にかられる。寝ている暇もない。今自分がやっている仕事は、明日には先を越されてしまうという恐怖観念である。半分本当で半分冗談だが、当時国際会議では、寝不足で目の下にクマを作っていればフラレン研究者であると言われていた。私も当時は大学で学生と一緒に寝泊まりをするという、むちゃくちゃな時代だった。

この狂乱的なフィーバーの中で、私はいくら実験して論文を書いたとしても、この状況では多分4~5年で忘れ去られてしまうだろう、と思うようになった。そこで、フラレン研究のターゲットを絞り込んで、齋藤弥八（現、名古屋大学教授）と共同でフラレンのゲージの中に金属を入れた「金属内包フラレン」の研究を開始した。

金属内包フラレンを選択したのは、私がフラレンの研究に入る前に水のクラスターの研究をしていたのが大きなヒントになっていた。水の分子はフラレンのようにかご状のケージクラスターを作るので、真ん中の空間に分子や原子を入れることができる。同じように、カーボンケ

ージへも金属原子を『内包』させることができるのではないかと思った。フラレンの中の空間は完全な真空なので、この空間に金属原子を入れたら、今までにない全く新しい電子・磁気物性をもつフラレンが作れるのではないか。

論文第一報はスモーリー・グループに先を越されたが、この研究はとてもうまく行って、この分野で齋藤との共同研究は世界のトップを走っていきえるようになった。1995年には、坂田誠（名古屋大学教授）と高田昌樹（現、理化学研究所播磨研究所主任研究員）の協力を得て、シンクロトロン X 線回折実験により金属原子の内包性をはじめて実験的に証明することができた (Fig.2)²。

興味深いことに、金属原子はフラレンの中に入った瞬間に、金属原子の最外殻電子の内2~3個がフラレンに電子移動を起す。これはフラレン内電子移動とも呼ばれる現象で、通常のフラレンでは得られない興味深い電子物性・電子輸送特性をもつフラレンが創製できることが分った。

金属内包フラレン研究の初期は、3族(Sc,Y,La)や希土類原子(Ce~Lu)を内包したフラレンを作っていたが、今では2属(Ca,Ba,Sr)や4属(Ti,Zr,Hf)の原子もフラレンに内包させることが可能となっている。

大切なことは、金属内包フラレンの生成の初期過程で、金属原子がフラレンに入ってフラレンの口が閉じるまで内部に存在するかどうかである。金属からフラレンへ電子移動が起こって強いクーロン引力が働く金属原子は良いが、鉄、コバルトやニッケルに代表される遷移金属はフラレンとの間で効率の良い電子移動が起こらない。

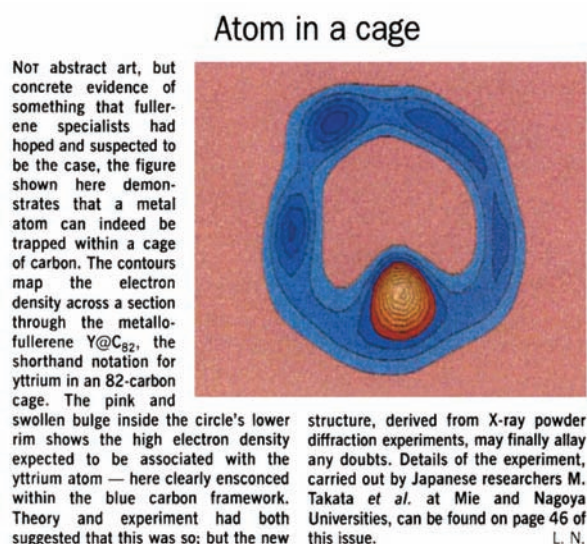


Figure 2. “Atom in a cage”. The editor of Nature magazine highlights the first X-ray structural analysis of a metallofullerene ($Y@C_{82}$) in a Views and News section. The corresponding study was published in the same issue of Nature (1995). Across-sectional view of the total electron charge density of an $Y@C_{82}$ metallofullerene molecule. The Y atom is not in the center but very close to the carbon cage of C_{82} fullerene.

このため、金属原子が生成途中でフラーレンから脱離してしまう。この場合は、金属内包フラーレンは生成しない。

面白いことに、鉄、コバルト、ニッケルなどの電子移動を起こさない金属原子は、カーボンナノチューブ合成の重要な触媒金属となることが、その後明らかになった。しかしフラーレンの中に入る金属はナノチューブの効率の良い触媒とはならない。このように金属内包フラーレンとカーボンナノチューブはお互いに非常に近い物質で、生成の初期段階では金属内包フラーレンとなるか、ナノチューブとなるかは紙一重と考えられる。

2.2 MRI (核磁気共鳴診断) 造影剤への展開

金属内包フラーレンの基礎サイエンスはまだまだ発展途上だが、私は同時に、この新規ナノカーボン物質の応用・実用展開も強力に進めたいと思っていた。金属内包フラーレンは、これほどまでに興味深い分子構造と電子状態をもっている。それなら、物質としてナノ材料としてきつと面白い応用があるに違いない。これは私の信念に近いものであった。さまざまな応用展開を考える中、異分野とのある大きな出会いが、思わぬ応用展開をもたらした。

1993年6月、東京であるセミナーの講師として金属内包フラーレンについての話をした直後に、セミナーの聴講者の一人で大塚製薬(株)に勤務していたある研究者が質問にこられた。「先生、ガドリニウム金属を内包したフラーレンは作れますか?」「ガドリニウム金属内包フラーレンは、全く新しいMRI造影剤になるのではないかと思います。」と。当時の私は、MRIやその造影剤に関してはまったく無知であったので、後日、名古屋大学の私の研究室に来てもらってMRIとその造影剤の詳しい話を聞いた。

核磁気共鳴診断法(MRI: Magnetic Resonance Imaging)は、現在の医療診断を支える非常に重要な手法である。非破壊的に体内を調べられることができ、人体の各部位に対して非常に効果的な診断が可能である。またX線CTのよ

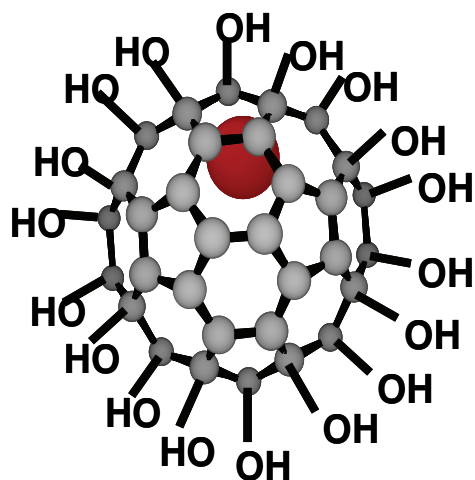


Figure 3. Schematic water-soluble gadolinium metallofullerenes, $Gd@C_{82}(OH)_n$ ($n=35-45$), have shown highest MRI relaxivity.

うにX線被爆などの危険性もない。しかし、体内の水プロトンの緩和時間により画像化する方法では、特定の部位や状態によってはコントラストが悪く、不鮮明な像しか得られない場合も多い。このような場合に、コントラスト比を強くする目的で、MRI造影剤が使用される。

現在市販されているMRI造影剤は、水溶性の Gd^{3+} キレート化合物が使用される。 Gd^{3+} イオンは、7つの不対電子をもつ。これが生体内の水プロトンを緩和させ、コントラストが向上することから、MRIにおいて欠かせないイオン種である。一方で、 Gd^{3+} を内包したフラーレン $Gd@C_{82}$ を合成することが可能である。これは、造影剤に使用される Gd^{3+} とほぼ同じ電子状態にある。また、金属内包フラーレンの利点として、ケージ構造で Gd^{3+} がくるまれた状態のため人体への害もほとんど無い。また、Gd錯体では、多くの不対電子が錯形成に使用されてしまうが、Gd内包フラーレンにおいては、フラーレンのケージ内で不対電子は全て残っているため、より高い水プロトンとの緩和が期待される。

Gd金属内包フラーレンは、水にほとんど溶けないため、親水基としてアルコールを化学修飾させることで水溶性化した(フラレノールとよばれる)。合成方法は、Gd内包フラーレン飽和トルエン溶液、50 wt%のNaOH水溶液とTBAH(tetrabutyl ammonium Hydroxide)数滴を加え、室温で攪拌する。これだけの操作で、目的の水溶性フラーレン $Gd@C_{82}(OH)_n$ (Gdフラレノール)が収率ほぼ100%で合成される(Fig.3)。このように非常に簡便且つ短時間で合成される点も応用研究における重要な要素である。構造については、赤外吸収、元素分析、水分定量測定が行われ、おおよそ $Gd@C_{82}(OH)_{40}$ と推定されている。

その後、大塚製薬は社内の都合で造影剤の開発を中止せざるを得なくなったため、われわれは、日本シーリング(株)(ベルリンに本社がある造影剤メーカーの老舗)と水溶性金属内包フラーレンの造影剤の研究開発を続ける

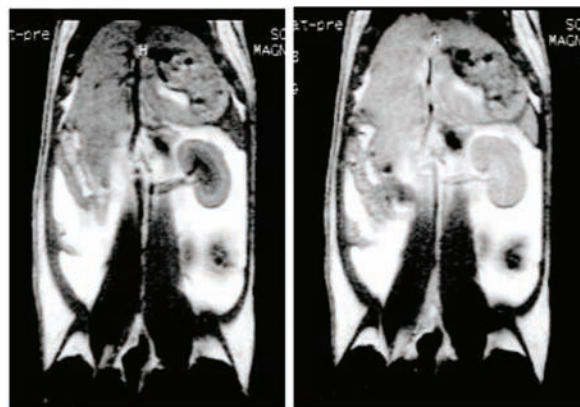


Figure 4. Spin-echo MRI images of a wistar rat (male, 10 micro-mol Gd/kg) with water-soluble $Gd@C_{82}(OH)_{40}$ prior to (left) and 30 min after (right) the administration.

ことになった。

Gd フラレノールと市販造影剤を比較してみると同じ濃度において、Gd フラレノールが非常に強いコントラストを示すことがわかった。造影剤の造影効果を比較する場合、緩和度が用いられる。緩和度と水プロトンの緩和時間は、 $1/T_1(\text{試料}) = 1/T_1(\text{水}) + r_1 \times [\text{Gd イオン濃度}]$ の関係式として表すことができる。 T_1 は、水プロトンの緩和時間、 r_1 は、緩和度を意味する。 T_1 , Gd イオンの濃度を、それぞれ NMR, ICP 発光分析により求め、市販造影剤 (Gd-DTPA) と Gd@C₈₂(OH)₄₀ を比較した。その結果、Gd-DTPA は、3.8 mM⁻¹s⁻¹ なのに対して、Gd@C₈₂(OH)₄₀ は、67 mM⁻¹s⁻¹ であり、なんと、市販品の 20 倍近い造影効果を有することが明らかとなった¹³

緩和機構については、Gd イオンと水の直接的な相互作用でなく、ケージ上の OH 基を介した間接的な相互作用が考えられている。また、われわれの研究グループでは Gd 内包フラレノールの各種水溶性誘導体を合成し、造影能を比較しているが、フラレノールが特に優れた造影能を有していることがわかった。金属内包フラレノールは、C₆₀ で用いられる種々の有機修飾が可能であるため、今後、フラレノールを越える造影能をもつ誘導体が合成される可能性は十分にある。Fig.4 に、Gd フラレノールをマウスへ使用した時の実際の MRI 像を示す。各臓器にわたって高いコントラストで造影されている。また、Gd フラレノールは 24 時間後には、ほとんどのフラレノールが体外に排出される。

MRI 造影剤だけでなく CT 造影剤としても金属内包フラレノールの応用研究が行われ始めている。CT 造影剤として重要なことは、いかに X 線を遮蔽できるかということである。市販 X 線造影剤は、ヨウ素を含むトリヨードベンゼン誘導体を使用され、かなりの高濃度の水溶液が体内に投与される。金属内包フラレノールは、最大では重ランタノイド元素を 3 個内包させることが可能であり、高い X 線遮蔽効果が期待されている。

水溶性金属内包フラレノールの造影剤への応用研究は、現在、日本、アメリカ、ドイツ、中国の研究グループを中心に凌ぎを削っている。

3. 飯島によるカーボンナノチューブの発見

クレッチマーらのアーク放電法による C₆₀・フラレノールの多量合成は、思わぬ重要な副産物をもたらした。カーボンナノチューブである。1991 年 6 月 23 日、飯島澄男 (当時、NEC 基礎研究所、現、名城大学教授) は安藤義則 (名城大学教授) の研究室のアーク放電装置でフラレノールを生成した後に見出される陰極堆積物の中心部分から、多層カーボンナノチューブ (multi-wall carbon nanotubes: MWNT) を高分解能透過型電子顕微鏡 (high-resolution transmission electron microscope: HRTEM) で発見した⁴。

ナノカーボン研究において、カーボンナノチューブの発

見はフラレノールの発見とその多量合成法の発見に次ぐ、第 3 の大きなセレンディピティー (偶然の発見) であった。

フラレノールをアーク放電法で生成すると、陰極の先端部に硬い炭素の堆積物ができることはそれまでも知られていたが、これを実際に電子顕微鏡で丁寧に調べたのは飯島が最初だった。飯島は高分解能電子顕微鏡のスペシャリストであるとともに、長年、電子顕微鏡で金属ナノ粒子・クラスターや炭素系微粒子を観察してきた。この豊富な経験と鋭い直感が、飯島を世紀の大発見へと導いた。「……みんなが騒いでいるところへ行かない。別なところへ行けばいい。」と話す飯島の研究哲学がカーボンナノチューブの発見へと導いた。

実は、飯島による多層カーボンナノチューブの発見直後は、私自身はすぐにカーボンナノチューブの研究に参入することに躊躇していた。一つには、フラレノールや金属内包フラレノールの研究に集中していたこともあるが、フラレノールと比べ多層カーボンナノチューブは構造的に複雑であること、また当時扱った経験がまったく無かった TEM を駆使する必要があること、も大きな理由だった。しかし 1993 年に飯島グループとドン・ベチューンらの IBM Almaden 研究所グループが独立に、単層カーボンナノチューブを発見するにいたって、カーボンナノチューブがそれまでフラレノールを研究していた研究者に身近になった。

そう、極めて細長い巨大フラレノールが単層カーボンナノチューブである。構造も多層ナノチューブと比べると単純である。理論的には斎藤理一郎 (現、東北大学教授) とミリ・ドレッセルハウス (MIT 教授) らと、浜田典昭 (現、東京理科大学教授) と押山淳 (現、筑波大学教授) ら、また田中一義 (京都大学) らのグループは独立にしかもほぼ同時期の 1992 年に、カイラリティーによって単層カーボンナノチューブは金属になったり半導体になることを理論的に予言していた。さらに、半導体のカーボンナノチューブはカイラリティーが異なると、バンドギャップの大きさも敏感に変化する。

これら単層カーボンナノチューブの実験と理論の両面のブレイクスルーが契機になりカーボンナノチューブの研究が急激に活発になった。しばらくして、私もカーボンナノチューブの高効率合成法の研究を開始した。

4. 2層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、フラレノールの合成方法として知られるアーク放電法やレーザー蒸発法で合成される。これの合成法にはそれぞれ、純度が低いこと、絶対収量が低い、という大きな問題があった。1995 年頃から、第 3 の合成法として炭化水素の熱分解を利用した気相化学蒸着 (CVD) 法が目ざされてきた。CVD 法は一般に、コストパフォーマンス良く純度の高いカーボンナノチューブを合成することができる。このため、現在、CVD 法はカーボ

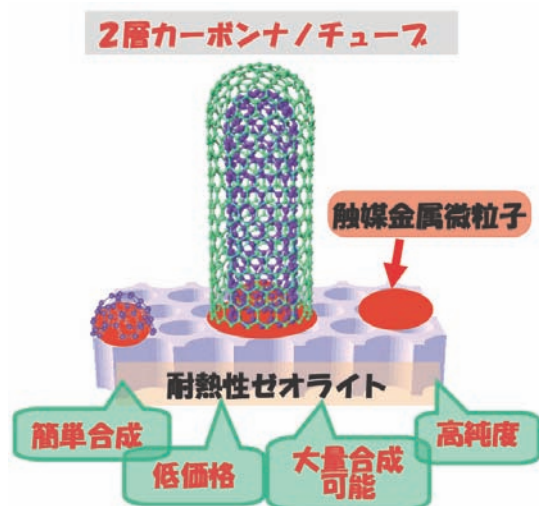


Figure 5. Schematic diagram for zeolite-CCVD (catalyst-supported chemical vapor deposition) growth of double-wall carbon nanotubes. Heat-resistant zeolites are mandatory for the efficient synthesis of double-wall carbon nanotubes.

ンナノチューブ合成で最も一般的に使われている。

1997年、インド人の Kingsuk Mukhopadhyay (現、DMSRDE 主任研究員) が私の研究チームにポスドクとして加わった。Kingsuk と始めたのは、ゼオライトのナノ細孔 (約直径 1 nm) をテンプレートして直径の揃ったカーボンナノチューブを CVD 合成することであった。このもくろみはもの見事に、ハズレた！だが副産物として、ゼオライト表面にあるメソポアに触媒金属ナノ粒子がうまくトラップされ、そこから非常に効率よくカーボンナノチューブ (最初は多層ナノチューブ) を合成できることがわかった。平均直径 10 nm の多層カーボンナノチューブを高効率で合成することができた。

2000年、われわれのこの研究を知った小林弘明 (現、東レ (株) 副社長) と吉川正人 (現、東レ (株) 化成品研究所室長) が私の研究室を訪れた。このとき私は、ゼオライト CCVD (catalyst-supported CVD) によるカーボンナノチューブの多量合成に関して共同研究のオファーを受けた。東レは新規なゼオライトの開発とその応用研究開発で実績があった。東レとの共同研究から、チタノシリケートやボロシリケートなどの耐熱性のゼオライトを用いると 2 層カーボンナノチューブを効率よく合成できることを見出した。現在、東レ化成品研究所では、高純度 2 層カーボンナノチューブの市販に向けて、ゼオライト CCVD の大型ベンチプラントが稼働中である。

ゼオライト CCVD はその後、2002年に丸山茂夫 (東京大学教授) のグループによって高純度単層カーボンナノチューブ合成へと応用された。

5. ナノピーポッド：フラレンとカーボンナノチューブのハイブリッド物質

5.1 金属内包フラレン・ピーポッドの創製

1998年、デビット・ルッチー (ペンシルバニア大学教授) の研究グループは、単層カーボンナノチューブを高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) で観察していた。電子顕微鏡に写ったほとんどのカーボンナノチューブは通常のナノチューブであったが、丹念に探すと丸いボール状物質を内包したカーボンナノチューブが観測された。丸いボールの直径を計ると、ちょうど 1 ナノメートルであった。これは C₆₀ の直径に等しい。C₆₀ 分子がどのようにしてカーボンナノチューブの中に入ったのか分からないが、フラレンとカーボンナノチューブが融合した最初のハイブリッド物質だ！ナノカーボン物質としてはまさに驚くべき物質である。

ルッチーらはすぐに論文を Nature 誌に投稿した。「カーボンナノチューブに内包された C₆₀」と題された一ページにも満たない短い論文は、1998年11月26日号の Nature 誌に掲載された⁵。ルッチーの共同研究者でペンシルバニア大学の同僚教授、ジャック・フィッシャーはこのフラレンを内包したカーボンナノチューブにピーポッド (peapod, さやえんどう) という素敵なニックネームを与えた。もちろん、えんどう豆がフラレンで、さやがカーボンナノチューブだ。

この年の11月、ボストンで物質科学 (MRS とよばれている) のフォーラム・ミーティングで「カーボンナノチューブ、フラレンと関連の炭素物質」と題されたシンポジウムが開催された。このシンポジウムに私も出席した。ポスターセッションで私は、ルッチーが出版したばかりの Nature 誌の別刷りをポスターの前に置きながらピーポッドについて発表しているのが目に入った。早速ルッチーのポスターへいくと飯島澄男がすでについて、ルッチーに矢継ぎ早に質問をしていた。飯島もこのシンポジウムに招待講演者として参加していた。

ルッチーのポスターから引き上げても、飯島と私の興味はピーポッドにあった。電子顕微鏡像だけからは、ピーポッドが合成されているかどうかは十分に証明されているわけではなかったが、ピーポッドが本当に合成できるとし

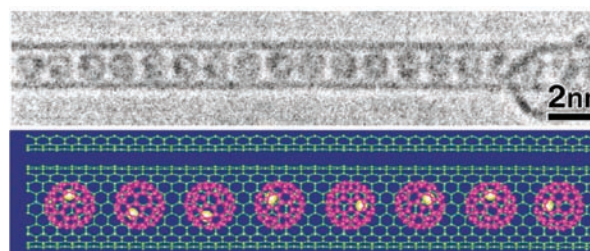


Figure 6. High-resolution TEM image and the corresponding schematic picture of Gd@C₈₂ metallofullerene encapsulated in single-wall carbon nanotube, (Gd@C₈₂)_n@SWNT

たら非常に興味深い物質になる。では、なぜ、そして、どのようにピーポッドが生成したのか？それがわかれば、ピーポッドを人工的に、高効率で思いのまま合成することができるかもしれない。

ところが 2000 年になって、日本の二つのグループが、非常に簡単な方法で C60 ピーポッドが合成できることを発見した。片浦弘道（現、産業技術総合研究所主任研究員）らの研究グループと名城大学の坂東俊治（現、名城大学教授）と飯島澄男のグループは独立に、ピーポッドの高収率合成法を見つけた。それは、大変に単純な方法で、ナノテクノロジーからは程遠い、いわば、ローテクノロジーの方法であった。両端を開口したナノチューブとフラーレン粉末を混ぜてガラス管に封入して、1~2 日間、500°C 程度に保った電気炉中に放置する。こんな簡単な方法で、C60 のピーポッドなら 80% 程度、金属内包フラーレンのピーポッドなら 90% 以上の高収率でピーポッドを人工的に合成できることが分かった。

ピーポッド物質としてさらに興味深いのは、金属内包フラーレンを内包したピーポッド（金属内包フラーレンピーポッド）である。なぜなら、金属内包フラーレン特有の分子内電子移動による電子状態が、カーボンナノチューブの電子・磁気物性に強く反映すると予想されるからである。

2000 年、名城大学のグループと名古屋大学の私の研究室は共同で、ガドリニウム (Gd) 金属内包フラーレンのピーポッドを世界に先駆けて高収率で合成することに成功した⁶。末永和知（現、産業技術総合研究所主任研究員）らの注意深い HRTEM 観察によると、驚くべきことに、金属内包フラーレン・ピーポッド中の単一の内包金属原子がはっきりと、しかも室温で観測された。バルク結晶の X 線構造解析の結果 (Fig.2 参照) と同様に、金属原子はピーポッド中でもフラーレンケージの近傍に存在していることが分かった。ピーポッド構造が単一金属原子の TEM 観察を信じられないほど簡単にした (Fig.6 参照)。

5.2 STM/STS によるバンド・ギャップ変調の発見

金属内包フラーレン・ピーポッドでは、金属内包フラーレンから（さらに）カーボンナノチューブへ電子移動が起こり、新規な電子物性が発現するかもしれない。1 本のピーポッドの電子物性を見るのに最も強力な実験手段は、UHV（超高真空）中の、しかも極低温での STS（走査トンネル分光）である。STM（走査トンネル顕微鏡）とは異なり、STS では探針はピーポッド上の 1 点に固定してトンネル電圧を掃引する。これによってピーポッドのフェルミ準位近傍の局所状態密度の詳細な情報を得ることができる。

それまで私の研究室では、UHV-STM を用いた金属内包フラーレン分子やその薄膜の研究を推進していたが、残念ながら、極低温での STS は経験がなかった。そこで私は友人の Young Kuk（ソウル国立大学教授）に連絡をとって、

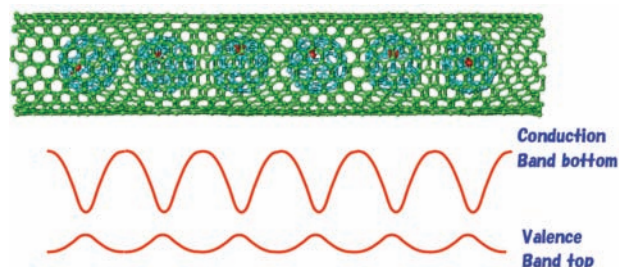


Figure 7. Schematic diagram of the band-gap modulation of a metallofullerene-peapod, (Gd@C82)_n@SWNT. The conduction band bottom reduces dramatically at the sites of metallofullerene inserted. (Gd@C82)_n@SWNT.

金属内包フラーレン・ピーポッドの極低温 STS の可能性を打診した。彼のグループの極低温 UHV-STM/STS は、空間分解能、安定性では実際、世界の 3 本の指に入るといわれていた。Young と私は、お互いにソウルと名古屋を往来して共同研究を進めた。その結果、Young との共同研究は重要な結果をもたらした。

2001 年の夏、5 K での UHV-STs の観察から 1 本の金属内包フラーレン・ピーポッドは、軸方向の場所によってバンド・ギャップが変調されることを発見した（バンドギャップ変調）⁷。カーボンナノチューブが半導体の場合は、金属内包フラーレンが存在する場所で伝導帯が急激に減少することを見出した (Fig.7)。この現象は通常のカーボンナノチューブでは考えられない、金属内包フラーレン・ピーポッド特有の電子物性であることがわかった。

5.3 金属内包フラーレン・ピーポッドの FET

Young Kuk との共同研究で得られたこの重要な結果（金属内包フラーレンの存在する場所でピーポッドのバンドギャップが変調される）から、私はこの新規ナノカーボン物質の電子輸送特性が知りたくなった。これほどまでに特異な電子物性をもつのなら、その輸送特性は間違いなく面白いに違いない。私は迷わず共同研究者の水谷孝（名古屋大学教授）に相談した。水谷は化合物半導体のエレクトロニクスで民間企業と大学で大きな業績をあげていた。

2002 年の初め、金属内包フラーレン・ピーポッドをチャンネルにもつ FET（電界効果型トランジスタ）の作成と評価の共同研究を始めた (Fig.8)。カーボンナノチューブの FET はケース・デッカー（デルフト工科大学教授）やフェイドン・アボリス（IBM 研究所 上席研究員）らの研究グループにより盛んに研究されてきた。通常の単層カーボンナノチューブ FET では p タイプだけが観測されていた。

一方、金属内包フラーレンのピーポッドは、通常の単層カーボンナノチューブの FET ではみられない (p, n 両タイプの) 両極性 (ambipolar) であることを見出した。しかも、内包させる金属内包フラーレンの種類によってゼロ伝導領域（スケールリングをほどこせば、バンドギャップに対応する）を自由に変化させることができることが分かった。

FET では両極性は実用面で特に重要な特性である。現在,

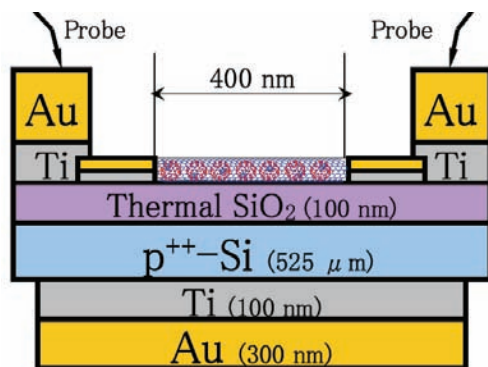


Figure 8. Schematic diagram for the first metallofullerene FET. The typical distance of the two electrodes is 400 nm.

金属内包フラーレン・ピーポッドの FET は、大手半導体企業の研究所で研究開発が進んでいる。

6. 終わりに

1990 年の晩夏、コンスタンツでの国際会議におけるクレッチマーらの、C₆₀ 多量合成に関する飛び入り講演に大きな衝撃を受け、私はナノカーボン研究に身を投じた。それ以後、20 年近くにわたってフラーレン、金属内包フラーレン、カーボンナノチューブ、そしてピーポッドへとナノカーボン研究で遍歴 (Odyssey) を続けている。

さあ、次に現れる新奇ナノカーボン物質は、なんだろう。

謝辞

研究の推進を支えてくれた研究室のスタッフ、菅井俊樹博士、岡崎俊也博士 (現、産業技術総合研究所) および北浦良博士、さらに多くの素晴らしい共同研究者の皆さんに感謝します。また、研究室の大学院生の日々の努力によって、これらの研究が進みました。ここに感謝します。

引用文献

- (1) Kraetschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- (2) Takata, M.; Umeda, B.; Nishibori, E.; Sakata, M.; Saito, Y.; Ohno, M.; Shinohara, H. *Nature* **1995**, *377*, 46-48.
- (3) Mikawa, M.; Kata, H.; Okumura, M.; Narazaki, M.; Kanazawa, Y.; Miwa, N.; Shinohara, H. *Bioconjugate. Chem.* **2001**, *12*, 510-514.
- (4) Iijima, S. *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.
- (5) Smith, B.W.; Monthieux, M.; Luzzi, D.E. *Nature* **1998**, *396*, 323-324.
- (6) Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. *Phys.Rev.Lett.* **2000**, *85*, 5384-5387.
- (7) Lee, J.; Kim, H.; Kahng, S.J.; Son, J.; Kato, H.; Wang, W.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Kuk, Y. *Nature* **2002**, *415*, 1005-1008.
- (8) Shimada, T.; Okazaki, T.; Taniguchi, R.; Sugai, T.; Shinohara, H.; Suenaga, K.; Ohno, Y.; Mizuno, S.; Kishimoto, S.; Mizutani, T. *Appl.Phys.Lett.* **2002**, *81*, 4067-4069.

(受理日 2007 年 5 月 14 日)



篠原久典 (しのはらひさのり)

所属：名古屋大学大学院理学研究科物質物理学専攻 教授，名古屋大学高等研究院 教授 (併任)

1979 年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程中退，理学博士。79-88 年 分子科学研究所助手，88-93 年 三重大学工学部分子素材工学科助教授，93-95 年 名古屋大学理学部化学科教授，95 年 4 月より現職。

専門分野：物質科学，ナノカーボンの科学，連絡先：〒464-8602 名古屋市千種区不老町

電子メール：noris@cc.nagoya-u.ac.jp, URL：http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/, 趣味：阪神タイガース，テニス，ジョギング，水泳