

研究課題別事後評価結果

1.研究課題名：カーボンナノチューブ形成過程その場観察と特性制御への展開

2.研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名 職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

本間 芳和 (東京理科大学理学部 教授)

主たる共同研究者

竹田 精治 (大阪大学大学院理学研究科 教授)

小林 慶裕 (日本電信電話(株)NTT物性基礎研究所 グループリーダー)

荻野 俊郎 (横浜国立大学工学研究院 教授)

Paul Finnie (National Research Council ? Institute for Microstructural Science Research Officer)

3.研究内容及び成果

カーボンナノチューブ(CNT)の成長過程を原子スケールでその場観察し、その結果に基づいて、CNTの形成位置・成長方向および得られるCNTの物性を制御して成長できる技術の可能性を追求することを主な目的としている。研究グループは、(1)SEMによるCNT成長過程解析と成長機構(本間)グループ、(2)TEM、STMを用いた成長初期過程解析(竹田)グループ、(3)CNT成長制御の開発及び振動分光・電子分光・電気的計測によるその場観察(小林)グループ、(4)CNT高機能化(荻野)グループ、および、(5)光学測定を用いたカイラリティ評価およびその場計測(Finnie)グループ、で構成された。なお、本課題は平成15年度に採択された。

(1) SEMによるCNT成長過程解析

走査電子顕微鏡(SEM)によるCNT成長のCVDその場観察を実現するため、数十Paの圧力下、および、1kV以下での低速SEM観察、アルコールを用いた600~800℃でのCVD成長を可能とする環境制御型SEM装置を開発した。エタノール蒸気を原料とすることによりCNT成長圧力を10~30Paの領域まで低減することができた。しかし、この圧力領域では通常の二次電子信号を得ることができないので、SEM観察時には試料温度を維持したままエタノール蒸気を排気し、高真空下でのSEM観察と低真空下での成長を繰り返し行う方法を用いた。これにより、単層CNT成長の連続観察に成功し、以下のことを明らかにした。

微細構造間を電線のように結ぶ架橋CNTの形成過程を解析し、CNTの伸長中に方向が揺らぐため、自己組織的に最近接の構造間を架橋することを明らかにした。また、一度架橋構造が形成されると、次に成長したCNTが振れながら絡みつき、束(バンドル)が形成される。

基板上での成長初期過程の観察から、殆どのCNTの先端が基板に接触せずに成長を始めるが、約100nm以上の長さになると、大部分が基板表面に倒れ込むことが明らかになった。これもCNTが振れながら成長するとすれば、説明できる現象である。

板上でのCNT伸長過程の観察から、触媒がCNTの先端にあり、先端で伸長が起こっていることが示唆された。また、SiO₂とサファイア上で伸長長さ・速度に大きな差がみられ、基板の影響が大きいことがわかった。

(2) TEMによるCNT成長過程解析

透過電子顕微鏡(TEM)によるCNT成長のCVDその場観察に関しては、最大加速電圧200kVの電界放射型透過電子顕微鏡をベースにして、電子銃などの鏡筒内を高真空に保ちつつ、試料の周囲には高い圧力のガス(2kPa以上)を充たすことができる装置を開発した。透過電子顕微鏡の空間分解能の指標である情報伝達

限界は、2kPa の窒素ガス雰囲気中において、0.16nm 程度にまで到達した。この環境電顕を利用して CNT の生成と成長過程のリアルタイム観察に成功し、以下のことを明らかにした。

ガスが電顕像に与える影響をシミュレートする方法を考案し、環境電顕内で単層 CNT の成長をその場観察できるだけでなく、その構造を同時に決定できる可能性があることを示した。

シリコンナノワイヤーが CNT の生成をその場観察する上で極めて有用な触媒の担体になることを示した。触媒微粒子と CNT の直径の関係を統計的に調べることにより、触媒の直径は CNT の直径と等しいか大きいことを明らかにした。

その場環境電顕観察から、スイングや回転など、CNT が成長方向を激しく変化させながら成長している様子も観察された。このような CNT の成長方向の変化の原因としては、()CNT 同士の相互作用、()触媒からのカーボン析出速度の触媒位置不均一性、()触媒微粒子の動き、などが考えられる。これらリアルタイム観察は、上記の SEM 観察結果を裏付けるものである。

(3)分光によるCNT成長過程解析

架橋 CNT の光学応答が基板上のものよりも遥かに強いことを利用して、フォトルミネッセンス(PL)による単層 CNT のカイラリテ計測や CVD 成長過程のその場ラマン分光計測法を開発した。また、X 線光電子分光法を CVD 中の触媒の化学状態解析に適用した。

ラマン分光と CL の同時測定を実現し、様々な構造を持つ架橋単層 CNT のカイラリテを厳密に帰属することが可能となった。さらに、基板との接触、界面活性剤処理やバンドル形成など CNT の周辺環境によるラマン振動数の系統的な変化を明らかにした。これらは、カイラリテ制御研究に必要となる基盤評価技術となる成果である。

成長しつつある CNT をその場でラマン分光測定するための小型 CVD 装置を開発した。カイラリテに敏感な RBM 振動領域のシグナルを成長中に観察することに成功し、成長条件とカイラリテ分布の関連性を解析した。

ラマンシグナルの検出に CCD カメラによるイメージングを用いることにより、CNT の成長過程を実空間像として観察することに成功し、一本の架橋 CNT が形成される過程を捉えた。

PL シグナルの検出に InGaAs カメラによるイメージングを用いることにより、長い架橋 CNT の中でカイラリテ分布の評価を可能にした。これにより、成長途中でカイラリテ変化が生じることを示した。

触媒となる金属微粒子の化学状態を解析するため、触媒蒸着から CVD 成長までを一貫して光電子分光装置のチャンバで行うことを可能にし、触媒のその場化学状態分析を進めた。

(4) CNT 形成機構の解明

上記の電子顕微鏡および分光によるその場観察からの知見、さらには、CNT 生成触媒種の検討から、CNT 生成におけるナノ触媒の役割を解明した。これにより、今後のカイラリテ制御の研究に対する重要な指針を得た。

これまで CNT 生成の触媒作用を持たないと考えられていた金、銀、銅のナノ粒子を活性化する方法を見だし、単層 CNT の合成に成功した。

この結果から、CNT 生成の触媒作用とは、五員環を含む曲率を持ったキャップを生成するためのテンプレートを提供することにあるとの仮説を得た。これを実証するため、非金属である、SiC、Si、Ge のナノ粒子を用いても CNT が合成できることを示した。

SiC、Si は CVD 雰囲気中で固相を維持していると考えられることから、結晶性触媒粒子からのエピタキシャル成長により CNT のカイラリテ制御を行える見通しを得た。

(5) CNT 形成 特性制御

上記の電子顕微鏡および分光によるその場観察からの知見を、架橋CNTなどのCNT構造物の形成に応用し、構造物形成の制御性を高めた。また、CNTの特性に対する電子線照射効果の解析から、電子線照射をCNTデバイス特性の変調に利用できることを示した。

架橋過程、バンドル形成過程の解析に基づき、単一CNTだけからなる架橋構造の形成効率を向上した。これら単一架橋CNTは、単一CNT分光や発光に対する環境効果の計測に有用であった。

基板上での成長初期過程の解析から、短い(100~300 nm)単一CNTを基板に直立させて形成することを可能にした。

低エネルギーの電子線照射による欠陥生成を利用して、金属的な特性のCNTからp型の半導体としてのデバイス特性を得た。これはカイラリティや直径を変化させたことと電気的には同等の効果である。

(6)CNTネットワークの機能化

将来の機能化ナノ配線の一つのモデルとして、その基盤技術を開拓することを中心軸にCNT機能化を検討した。本研究開始当初は、機能化配線の適用分野として電子デバイス、特にLSIへの応用を主体に考えたが、完成度の高いSi集積回路に適用されるのはかなり先のこととなるので、機能化配線の適用としてナノバイオテクノロジーへ課題の中心軸をシフトさせた。機能化では分子マニピュレーションが必須であるため、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた分子操作・CNT操作を検討した。

CNTネットワークの高機能化 :CNT三次元ネットワーク形成と機能性ナノチューブ成長へ向け、化学気相成長(CVD)においてCNTの接木、ナノウォール/CNT複合構造形成、などを行った。また、固体表面へのCNT分散において、基板/CNT及びCNT/CNT相互作用の制御を行い、分散に適した基板表面と分散剤の条件を明らかにした。

CNT表面の高機能化 :CNT表面化学状態制御、及び単分子パターンニングへ向けた基本技術を開拓し、CNTの医療応用を開始した。

走査プローブによる高機能化 :トップダウンのCNTネットワーク形成に向けたCNT水平方向マニピュレーションとともに、架橋CNTの機械的振動の検出に向けた垂直操作技術を確立した。また関連技術として生体分子の固体基板上への固定・吸着力評価等を実施した。

高機能化CNT集積へ向けた基盤技術 :生体機能移植に不可欠な脂質二重膜の形成技術を確立し、固体表面の構造制御による膜構造の制御を開拓した。また、ナノ空間材料としてのポーラスアルミナ形成を行った。

4.事後評価結果

4-1.外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

原著論文		招待講演		通常講演		ホスタ-発表		その他		特許出願	
国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内
67	3	17	10	30	162	73	27	0	0	0	24

CNTのCVD成長過程のSEMによる観測、TEMによるその場観察の手法を確立し、非遷移金属(金、銀、銅)および半導体結晶(Si,Ge,SiC)からのCNT成長という衝撃的な結果を出し、CNTの成長モデルを提案したことは特筆に値する。これらの成果によって、今後CNT成長の方向制御、カイラリティ制御への道を開いたことは極めて大きな成果である。開発した環境SEM、環境TEM、ラマン、PLによるCNT成長過程のその場観察は見事であり、それぞれ測定技術開発としても優れている。

他のチームより1年少ない4年間にもかかわらず、高水準で影響力のある国際誌、国際学会に数多く発表されていることは評価に値する。領域内では群を抜いた国内特許出願がなされている。

4- 2. 成果の戦略目標 科学技術への貢献

CNT成長機構に関してモデルの提示および実証を行い、このモデルに基づき、触媒となる材料について、さまざまな提案と確認を行った点は科学的にも技術的にもインパクトは大きい。これを元に、CNT成長の位置・方向制御、カイラリテ制御に展開すれば、将来のCNTのデバイス応用展開への展望が大きく開けると思われる。環境SEM、環境TEMによるCNT成長過程のその場観察を実現し、CNTが成長方向を激しく振動させながら成長する過程やバンドル形成過程を明らかにするなど、構築したSEMやTEMの有効性を十分に示したことの技術的インパクトは高く評価できる。また、分光によるCNT成長過程の解析に成功し、成長条件とカイラリテ分布の関連や成長途中でのカイラリテ変化を調べ、カイラリテ制御の指針を得たことは、今後のCNT研究に大きな影響を与えるものと思われる。

4- 3. その他の特記事項 (受賞歴など)

JST先端計測分析技術・機器開発事業 平成17～20年度 (研究分担者 本間芳和)、JSTシーズ発掘試験 平成19年度 (研究代表者 荻野俊郎)、科学研究費補助金 特定研究領域(計画研究) 平成19～24年 (研究代表者 本間芳和)、NEDOナノテク 先端部材実用化研究開発 平成17～19年度 (研究分担者 本間芳和)、科学研究費補助金 特別推進研究 平成19～23年度 (代表研究者 竹田精治)などの研究事業へ展開した。同じ領域内の彌田チームとCNT触媒前駆物質の直径 配列制御に関して、市川チームの超微細ナノドットのCNT触媒への応用に関して、それぞれと共同研究を進めている。

金銀銅触媒によるCNT合成などに関し、一般紙を含めて9紙に掲載。

受賞

高木大輔 Student Award 2005/12/10 ALC'05 (5th international Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices)

応用物理学会講演奨励賞 2件