

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」

平成 15 年度採択研究代表者

本間 芳和

(東京理科大学理学部 教授)

「カーボンナノチューブ形成過程その場観察と物性制御への展開」

## 1. 研究実施の概要

【研究のねらい】電子顕微鏡および分光学的手法を用いて、化学気相成長法(CVD)によるカーボンナノチューブ(CNT)の成長過程をその場観察する計測技術を開発する。これらによる成長初期過程や CNT 構造物形成過程の解明を通じて、ナノチューブの成長制御・特性制御を実現する。

【これまでの研究の概要】前半は電子顕微鏡および分光学的手法を用いて、CVD による CNT の成長過程をその場観察する計測技術の開発を目標として研究を進めた。環境制御型走査電子顕微鏡(SEM)を開発し、CNT 構造物の形成過程解析に適用するとともに、金属触媒の生成から CNT 成長までの一連のプロセスをその場観察できる環境制御型透過型電子顕微鏡(ETEM)を開発した。また、ラマン分光法、フォトルミネッセンス(CL)を用いたカイラリティ評価法を検討した。CNT 成長制御技術については、微細構造間への架橋成長の精密制御に加え、孤立単層 CNT の垂直成長を実現し、計測に適した CNT 試料の作製を可能にした。

【平成 18 年度の進捗と成果】これまでに開発したその場観察・計測装置を用い、CNT 成長過程の解析を進めた。環境 SEM では、基板上での CNT の伸張過程の連続観察に成功し、触媒作用に関する知見を得た。環境 TEM では、CNT 成長過程のその場観察を実現し、触媒粒子の回りで CNT が回転運動をしながら伸びる過程を捉えた。ラマン分光では、カイラリティに依存した伸張過程を追跡することを可能にした。環境適応型走査プローブ顕微法(SPM)を用いた CNT ネットワークのマニピュレーションでは、バンドルの分離、切断、移動、融合、などの基本操作技術を確立した。また、触媒制御の研究において大きな進展が得られ、金、銀、銅をはじめとする新触媒種から CNT を生成することに世界で初めて成功し、生成機構の解明に大きく前進した。

【今後の見通し】現在、本チームは、環境制御型 TEM やその場ラマン分光など優れたプロセス観測装置を有し、さらに、CNT 触媒制御において世界をリードしている。両者の強みを最大限活用し、CNT 成長機構の解明とカイラリティ制御に向けた研究を推進する。CNT の機能化の研究では、生体分子との複合化も視野において、様々な機能化 CNT 構造の形成と特性評価を進める。

## 2. 研究実施内容

### (1) CNT 成長機構の解析と触媒制御技術(本間グループ)

環境 SEM によるその場観察技術を用いて、基板上における CNT の成長過程を解析した。フェリチンタンパクを利用して触媒粒子を疎らに分散した試料を用いることにより、個々の CNT の成長過程を SEM 中で追跡することを可能にした。この結果、①原料ガスを供給してから CNT が成長を開始するまでに待機時間が存在し、待機時間には個々の触媒粒子によって大きな分布がある、②待機時間後に CNT は急速に伸張するが、成長持続時間は長いものでも 20 分以内である、③CNT の伸張は、主に触媒が基板上を移動する先端成長機構によって生じる、ことを明らかにした。また、触媒寿命は、20 分程度と長いものよりも 5 分以内の短いものが支配的であった。以上の結果は、基板上での個々の CNT の伸張機構を初めて明らかにしたもので、今後、触媒寿命を改善する上での重要な知見となる。

CNT 成長機構の解明には、触媒作用の理解が不可欠である。これまで CNT を生成する触媒金属として鉄、コバルト、ニッケルが知られており、CNT の成長機構もこれら鉄族金属の持つ性質をもとに考察されていた。当チームでは、触媒金属の活性化手法を開発することにより、従来、CNT の生成作用を持たないことが報告されていた金属の多くが、CNT 生成の触媒として作用することを見出した。開発した活性化手法は、触媒微粒子を大気中で 800°C 以上の温度に加熱し、その後、高温のまま大気を排気して成長雰囲気に移行するという簡単な工程であるが、金、銀、銅を含む多くの金属で CNT 生成の触媒作用を発現させることに成功した。この結果は、触媒種の多様化を実現するとともに、触媒微粒子の作用に関する解釈を根本的に変えるものである。

### (2) 環境制御型透過電子顕微鏡(ETEM)による CNT 成長観察(竹田グループ)

差動排気方式による ETEM(FEI 社製)が 2005 年 12 月に大阪大学に納入され稼働を開始した。この ETEM 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開発され、電子銃など TEM 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(20mbar 以上)を充たすことができる。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、20mbar の窒素ガス雰囲気中において、0.16nm 程度にまで到達している。この ETEM を利用して CNT の生成と成長プロセスのその場観察を本年度開始した。

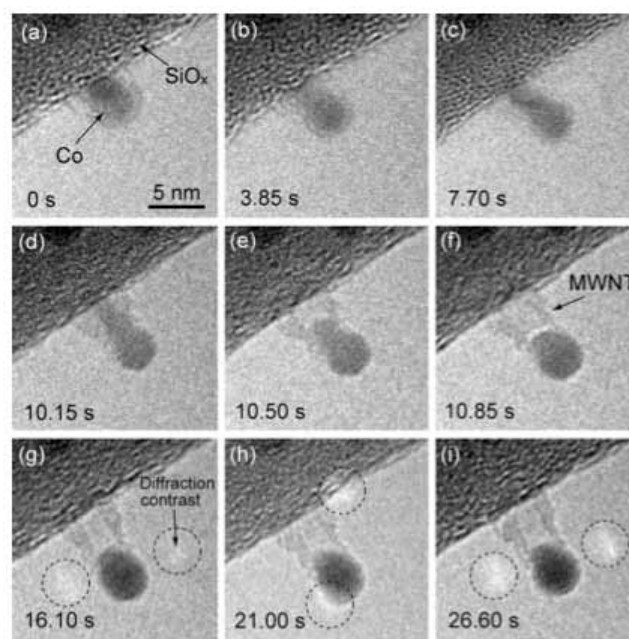


図1 MWNTの成長過程のその場 ETEM 観察

図1は、多層 CNT がコバルト触媒から成長するプロセスの、その場観察結果で、基板温度は 650°C、原料ガスのエタノールの分圧は 0.1mbar である。電子照射損傷を低減させるために、加速電圧は 120kV としている。分解して酸素ガスを発生するエタノールを原料ガスとした CNT の成長に関して、その場 ETEM 観察は本研究で初めて行われたものである。図1は、コバルト触媒の形状が変化した後 ((b),(c),(d)) に基板から浮き上がり ((e))、その瞬間に多層 CNT(MWNT) が成長した様子を捉えている ((e),(f))。その後、成長は停止するが、同時に、コバルト触媒の周囲には、特徴的な白いコントラスト(点線内)が観察された。これは、コバルト触媒が固化して結晶となったことを示している。CNT 成長中におけるコバルト触媒の状態(固体、液体、あるいは部分的に熔融した固体)については、今後、さらに研究を進める。

この他に、単層 CNT が、成長中にコバルト触媒を起点として回転運動する様子もその場 ETEM 観察された。このことは、単層 CNT の架橋のメカニズムについて従来、本間らが SEM 観察をもとに提案していたモデルを裏付ける結果と考えられる。

### (3) CVD 成長過程その場分光観察と低エネルギー照射欠陥生成・回復の研究(小林グループ)

昨年度着手したカーボンナノチューブ CVD 成長過程のその場ラマン分光測定を進め、成長中の単層 CNT からカイラリティに敏感な RBM 信号の検出に成功した(図 2)。成長条件とカイラリティ分布の関連性を追及し、成長の進行と共にカイラリティ分布は広がる傾向にあること初めて見出した。さらに、カイラリティを決定する要因抽出を目的として、カイラリティを識別した成長待機時間や成長速度変化の時定数の解析が進行中である。昨年度に引き続き、ガスソース MBE 装置を用いた低圧力条件下でのナノチューブ成長実験を推し進め、CNT 成長表面でのその場X線光電子分光測定に成功した。成長後のナノ微粒子金属触媒の化学状態や CNT へのガス吸着による電子構造変化を明瞭に捉えることができた。低エネルギーの電子線だけではなく光の照射によっても損傷が引き起こされ、しかもその損傷(欠陥)はアニールにより回復する現象をその場電気特性計測およびラマン・PL 分光測定から明らかにした。昨年度見出した欠陥生成による金属-半導体転移や単電子トランジスタ動作などの輸送特性と結びつけることにより、ナノチューブの機能制御につながる成果である。

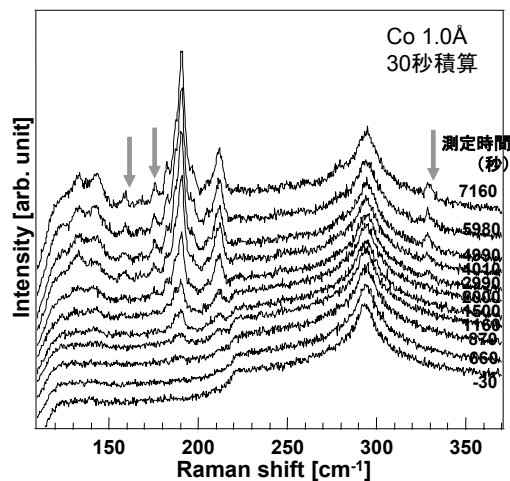


図 2 CVD 成長過程でその場観測された RBM 領域の Raman スペクトル。↓ は遅れて出現するピークを示す

### (4) CNT ネットワークの機能化(荻野グループ)

本グループの研究目標は、(1) CNT/生体分子ナノ集積デバイスの要素技術検証、(2) CNT のバイオ・医療応用、の2点である。この目標に向けて、CNT ネットワーク構成技術と生体分子・固体基

板とCNTとの構造制御を行った。

CNT ネットワーク技術については、化学気相成長(CVD)によるネットワーク形成と、溶液分散特性制御によるシート形成の両面から検討を行った。化学気相成長においては、CNT 表面からのCNT 接木、ダイヤモンド/CNT 複合材料、などの技術を開拓した。一方、CNT 分散制御では、種々の分子・生体物質による分散特性を調べ、単分散に適した分子構造を明らかにした。環境適応型走査プローブ顕微手法(SPM)を用いて、CNT ネットワークのマニピュレーションを行い、バンドルの分離、切断、移動、融合、などの基本操作技術を確立した。また、架橋 CNT バンドルの空間操作技術の開拓を行った。生体分子固定については、まず固体基板上での振る舞いを明らかにするため、たんぱく質分子の吸着力を環境適応型 SPM によって評価する技術を立ち上げた。ついで、医療応用を目的のひとつとして、CNT 表面への生体関連物質の吸着を分光学的に調べる手段を開拓した。18 年度は、血液中のビリルビンを吸着除去することを目的に、アルブミン/ビリルビン混合溶液の CNT への吸着量を評価した。分散系 CNT シートを用いた生体適合表面の細胞工学への応用として、高効率遺伝子導入を試みた。

#### (5)光学イメージングによる CNT 評価 (Finnie グループ)

光学顕微鏡と分光を組み合わせた分光イメージング手法を開発し、CNT の評価に適用した。フォトルミネッセンス(PL)イメージング法により、架橋 CNT のカイラリティ分布の計測を可能にし、途中でカイラリティが変化した CNT を見出した。これは、成長中に触媒に何らかの変化が生じたことにより、CNT の直径が変化する現象と考えられる。また、ラマン分光のイメージングを CNT 成長のその場観察に適用し、架橋 CNT が構造間に形成される過程を捉えることに成功した。これらの計測法により、成長途上における CNT の構造変化のデータを取得することが可能になった。

### 3. 研究実施体制

#### (1)本間グループ

##### ①研究者名

本間 芳和 (東京理科大学 教授)

##### ②研究項目

・走査電子顕微鏡によるナノチューブ成長過程解析及びナノチューブの成長制御

#### (2)竹田グループ

##### ①研究者名

竹田 精治 (大阪大学 教授)

##### ②研究項目

・透過電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡を用いた成長初期過程の解析

(3) 小林グループ

① 研究者名

小林 慶裕 (NTT 物性科学基礎研究所 主幹研究員・グループリーダー)

② 研究項目

・その場観察に向けたナノチューブ成長制御及び振動分光・電氣的計測技術の開発

(4) 荻野グループ

① 研究者名

荻野 俊郎 (横浜国立大学工学研究院 教授)

② 研究項目

・カーボンナノチューブ高機能化とバイオ・医療応用

(5) Finnie グループ

① 研究者名

Paul Finnie (NRC-IMS Research Officer)

② 研究項目

・光学測定を用いたカイラリティ評価およびその場計測

## 4. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

- D. Takagi, Y. Homma, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, "In situ scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotube growth", Surf. Interface Anal. 38, 1743-1746 (2006)
- D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles", Nano Lett. 6, 2642-2645 (2006)
- H. Kohno, S. Takeda, and T. Akita, "Tunneling electron transport of silicon nanochains studied by in situ scanning electron microscopy", Appl. Phys. Lett. 89, 233124/1-3 (2006)
- K. Yamamoto, H. Kohno, S. Takeda, and S. Ichikawa, "Fabrication of iron silicide nanowires from nanowire templates", Appl. Phys. Lett. 89, 083107 (2006)
- G-H. Jeong, A. Yamazaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi, and Y. Homma, "Behavior of catalytic nanoparticles during chemical vapor deposition for carbon nanotube growth", Chem. Phys. Lett. 422, 83-88 (2006)
- A. Vijayaraghavan, S. Kar, S. Rumyantsev, A. Khanna, C. Soldano, N. Pala, R. Vajtai, K. Kanzaki, Y. Kobayashi, O. Nalamasu, M. S. Shur, and P. M. Ajayan, "Effect of ambient pressure on resistance and resistance fluctuations in single-wall carbon nanotube devices", J. Appl. Phys. 100, 024315 (2006)
- S. Suzuki and Y. Kobayashi, "Diameter dependence of low-energy electron and photon

- irradiation damage in single-walled carbon nanotubes”, Chem. Phys. Lett., 430, 370 (2006)
- K. Kaminska, J. Lefebvre, D. Guy Austing, P. Finnie, “Real-time global Raman imaging and optical manipulation of suspended carbon nanotubes” Phys. Rev. B, 73, 235410 (2006)
  - J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, P. Finnie, “Photoluminescence imaging of suspended single walled carbon nanotubes”, Nano Letters, 6, 1603 (2006)
  - H. Yoshida, T. Uchiyama, J. Kikkawa, and S. Takeda, “Growth of single-walled carbon nanotubes on silicon nanowires”, Solid State Commun. 141, 632–634 (2007)
  - K. Kanzaki, S. Suzuki, H. Inokawa, Y. Ono, A. Vijayaraghavan, Y. Kobayashi, “Mechanism of Metal-Semiconductor Transition in Electric Properties of Single-walled Carbon Nanotubes induced by Low-energy Electron Irradiation”, J. Appl. Phys. 101, 034317 (2007)
  - G-H. Jeong, S. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura and Y. Homma, “Size control of catalytic nanoparticles by thermal treatment and its application to diameter control of single-walled carbon nanotubes”, Appl. Phys. Lett. 90, 043108 (2007)
  - F. Maeda, S. Suzuki, Y. Kobayashi, D. Takagi, Y. Homma, “Reaction products of Co catalysts in ethanol-CVD ambient at low-pressure studied by in situ x-ray photoelectron spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 46, L148–L150 (2007)
  - G.-H. Jeong, A. Yamazaki, S. Suzuki, H. Yoshimura, Y. Kobayashi, Y. Homma, “Production of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution using iron nanoparticles derived from DNA-binding proteins from starved cells”, Carbon 45, 978–983 (2007)
  - S. Suzuki and Y. Kobayashi, “Healing of low-energy irradiation-induced defects in single-walled carbon nanotubes at room temperature”, J. Phys. Chem. C 111, 4524–4528 (2007)
  - K. Kaminska, J. Lefebvre, D. G. Austing, P. Finnie, “Real-time in situ Raman imaging of carbon nanotube growth” Nanotechnology 18, 165707 (2007)

## (2) 特許出願

平成 18年度特許出願: 3件 (CREST 研究期間累積件数: 24 件)