

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成 14 年度採択研究代表者

篠原 久典

(名古屋大学大学院理学研究科 教授)

「新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用」

1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトでは、新規カーボンナノチューブの創製、評価、電子物性の実験的理論的研究および電子デバイス応用に向けた、今までに例のない創製から応用まで一貫した研究を推進するため、名大、東レ(株)・(株)東レリサーチセンター、青山学院大、東北大および富士通(株)で研究チームを構成している。

この結果、平成18年度では、(1)直鎖状ポリイン・ピーポットの初めての創製とその詳細な共鳴ラマン分光による構造安定性の解明、(2)極細2層カーボンナノチューブおよび3層カーボンナノチューブ・ピーポットの高分解能TEM観測によるピーポット構造の観察に成功、(3)ナノチューブの励起子の状態の計算を開発し、ラマン分光における励起子効果を解明、(4)平成17年度に発見した多層 CNT の超伝導転移の再現性向上、発現機構の解明、マイスナー効果の同定、(5)DWNT の構造を生かした新構造 FET 実現に向けて、VUV 処理を用いたDWNTの外層除去プロセスを開発し、VUV処理前後での FET 特性評価とその効果確認に成功した。

最終年度は、各グループと今まで以上に密に連携を取り、日本発の新世代カーボンナノチューブ物質の基礎と応用を世界に向けて、更にアピールしたい。

2. 研究実施内容

(1) 名古屋大学グループ:

極細の2層カーボンナノチューブ(DWNT)の高純度かつ高純度の合成を、名古屋大学グループが独自に開発したゼオライト基盤を用いた化学気相蒸着(CCVD)法を用いて実現した。そしてこの極細の DWNT からのフォトルミネッセンス(PL)の観測に世界に先駆けて成功した。PL 観測から DWNT のカイラリティーを決定することが可能となった。また、DWNT で観測された PL は内層のカーボンナノチューブからの発光であることがわかった。

さらに平成18年度では、直鎖状ポリイン分子(C₈H₂, C₁₀H₂, C₁₂H₂, C₁₄H₂)を内包した単層カーボンナノチューブ・ピーポットの合成に成果に先駆けて、成功した。各直鎖状ポリイン分子は溶液レーザ蒸発法で合成して、高速液体クロマトグラフィーで生成・単離した。詳細なラマン分光から、通常は室温でも極めて不安定であるこれらのポリインが、カーボンナノチューブの中では350℃まで安定

に存在知ることが解明された。これはカーボンナノチューブの内部空間が極めて特殊な空間で、不安定分子や反応性が高い分子を安定に内包することができることを示している。

(2) 青山学院大学グループ

多層 CNTs超伝導について以下の研究を主に実施した。

① 強磁性触媒の劇的な低減と磁化特性の観察

② 試料中でのホウ素存在の検証と、触媒中のホウ素含有量と超伝導発現の相関の調査

①においてはアルミナ膜ナノ細孔への触媒電気化学的成長のエネルギーを下げることで、劇的な低減に成功し、さらにその条件下で触媒の還元を行うことで、多層 CNTsが効率よく合成できることを発見した。この結果、 $T_c = 19\text{K}$ のマイルスナー効果の発見に成功し、本多層 CNTsが第二種の超伝導体であること、超伝導コヒーレンス長が $4\sim 7\text{nm}$ であること、アルミナ膜中で蜂の巣状のアレイ構造を形成している多層 CNTsのチューブ間結合がこのマイルスナー効果に寄与している、ことなどを解明した。②では TEMと EELS 解析で超伝導試料中のホウ素の存在を調査したが確証は得られていない。また触媒に含有させるホウ素量を変化させると触媒量や CNTsの質が大きく変化してしまい、相関の解明には至っていない。

二層 CNTsの FET については、1本の二層 CNT、またバンドルの二層 CNTsをチャンネルとして使用した FET 形成に成功し、良好な電気特性を得ることが出来た。しかし固有の特性を発見するまでには至っていない。

(3) 東北大学グループ

東北大グループ(齋藤、Jiang、佐々木、佐藤、Park、鈴木、泉田、中島)は、カーボンナノチューブの共鳴ラマン分光(RRS)と発光分光(PL)の実験を説明するために、螺旋度の異なるナノチューブの RRS, PL の強度(特に高次ラマンプロセスのスペクトル)を計算した。この計算を行うために、Jiang らは、励起子—光子、励起子—格子の相互作用行列を計算するプログラムを開発した。前年度までに電子正孔のペアによるラマン強度と比較することによって、励起子効果を理解することができた。佐々木らを中心に、名古屋大田仲研究室グループと共同研究で、超伝導の研究を進めた。通常のグラフェンでは超伝導の転移温度は状態密度が低いために、 0.1K ぐらいしか上がらない。佐々木らは、グラフェンやナノチューブの端に局在するエッジ状態が、状態密度を高め超伝導転移温度を $10\sim 100\text{K}$ にも高めうることを示した。さらに篠原グループと共同でナノチューブ中のポリインのラマン分光について、齋藤らはブラジルのグループと共同研究を行った。

(4) 富士通(株)グループ

CNT-FET はナノスケールの微細チャンネルを形成できる次世代の超高速デバイスとして期待されている。反面、微細チャンネルであるためにその特性は表面の影響を受けやすい。CNT-FET が本来持つ特性を生かすためには、チャンネルのパッシベーションが非常に重要である。外層が金属、内層が半導体となるDWNTを用い、外層の一部を除去し、その部分に絶縁ゲートが形成されるデバイス構造を

実現できれば、ゲート直下以外のチャネルは金属 CNT(外層)で理想的にパッシベーションされることになる。そこで我々は、DWNTの外層選択除去を目的に VUV+O₂ 処理による実験を行った。まず直径1~3nmのDWNTを熱酸化膜付のSi基板上に分散し、バックゲート構造のCNT-FETを作製した。FET特性を評価した後、VUV($\lambda=172\text{nm}$)+ O₂を用いたチャネル表面エッチングによる外層除去を試みた。VUV+O₂処理前後のFET特性から半導体成分が増加していることを確認した。これは処理によって外層である金属ナノチューブが選択的に除去されることで、内層である半導体ナノチューブの特性が現れたことを示唆している。一方、DWNTの合成法に関しては、DWNTの収率向上、直径制御にむけて、Fe触媒微粒子を用いたDWNT合成を実現した。

(5) 東レ(株)化成研究所グループ

当社が名大グループと共同で開発してきた触媒気相化学蒸着 (CCVD、Catalytic-CVD) 法において、担体として特殊耐熱ゼオライトまたはメソポーラス材料 (MCM-41) を用いることで、直径、結晶化度、形態等の物性が異なる2層CNTの合成が可能となり、量産化へ向けた検討を継続している。またCCVD法によるCNT利用には担体の除去が必要であるが、既存の酸、アルカリを用いた担体溶解法とは全く異なる、有機溶媒と水の分離性質を利用した新規精製法を開発した。

このようにして得られた2層CNTの用途展開として導電コーティング剤を視野に入れ、2次加工技術として溶媒へのCNT分散化検討を行った。耐熱ゼオライトを用いて合成した2層CNTは、1) 直径が3~6nmと比較的太い、2) 屈曲構造を有していることから溶媒への分散性が良好であることがわかり、安定な分散液を得ることができた。

(6) 東レ・リサーチグループ

目的: 基板上から垂直配向成長させたCNTについて、CNTと触媒の界面、および触媒粒子そのものに注目し、CNTが成長する触媒粒子と成長しない粒子の間における、触媒粒子の形態・化学状態の差異などを明らかにする

実験方法:

- (1) 界面(触媒粒子)の評価に適したTEM試料前処理方法の検討
- (2) 上記サンプルを用いた組成分析・化学状態の評価(EDX、EELS)

結論:

- (1) 界面に存在する触媒粒子においては、CNTが成長しているものとCNTが成長していないものと混在していることが確認された。また、これらの粒子間では形態の特徴が異なっていることが確認された。
- (2) 組成分析・化学状態分析については、CNTの形態を保持するために注入した樹脂が妨害となり、適切な評価が実施できないことが分かった。
- (3) 触媒粒子やCNTに対して、観察に用いるサンプルの厚みが大きく(10倍以上)2次元的な評価では詳細な評価が難しいことが分かった。

(4) 上記を克服するために、前処理技術および測定技術について、技術検討を開始した。

3. 研究実施体制

(1)「名古屋大学」グループ

①研究者名

篠原 久典（名古屋大学大学院理学研究科 教授）

②研究項目

・ 新世代カーボンナノチューブの創製と評価、応用

(2)「青山学院大学」グループ

①研究者名

春山 純志（青山学院大学理工学部 助教授）

②研究項目

・ CNT 物性の実験的解明と超伝導発現の探索

(3)「東北大学」グループ

①研究者名

齋藤 理一郎（東北大学大学院理学研究科 教授）

②研究項目

・ チームの理論的サポートと実験結果の解析

(4)「富士通デバイス基礎研究」グループ

①研究者名

栗野 祐二（富士通㈱LSI 事業本部デバイス開発統括部 統括部長付）

②研究項目

・ カーボンナノチューブおよびピーポッドのデバイス応用

(5)「東レ㈱化成成品研究所」グループ

①研究者名

吉川 正人（東レ㈱化成成品研究所 ケミカル研究室長）

②研究項目

・ 物性を制御した CNT 合成基礎検討と量産化検討

(6)「㈱東レリサーチセンター」グループ

①研究者名

杉山 直之（東レリサーチセンター形態科学研究部 主任研究員）

②研究項目

- ・TEMおよびラマン分光を用いた「ピーポット」の評価方法の確立

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Tatsuki Hiraoka, Shunji Bandow, Hisanori Shinohara, and Sumio Iijima
“Control on the Diameter of Single-Walled Carbon Nanotubes”
Carbon, Vol.44, P.1845-1859 (2006)
- Yuta Sato, Takashi Yumura, Kazu Suenaga, Hiroe Moribe, Daisuke Nishide, Masashi Ishida, Hisanori Shinohara, and Sumio Iijima
“Direct Imaging of Intracage Structure in Titanium-Carbide Endohedral Metallofullerene”
Physical Review B, Vol.73, 193401-1-4 (2006)
- C. Ton-That, A.G. Shard, V.R. Dhanak, H. Shinohara, J.S. Bendall, and M.E. Welland
“Electronic Structure of Pristine and Potassium-Doped Y@C82 Metallofullerene”
Phys.Rev.B, Vol73, P.205406-1-6 (2006)
- E. Xenogiannopoulou, E. Koudoumas, N. Tagmatarchis, H. Shinohara, and S. Couris
“Ultrafast Third-Order Nonlinear Optical Response of C84, C84-D2(IV) and C84-D2d(II)”
Chem. Phys.Lett., Vol.425, P.110-113 (2006)
- Akihiko Miyamoto, Haruya Okimoto, Hisanori Shinohara, and Yuta Shibamoto
“Development of Water-Soluble Metallofullerenes as X-ray Contrast Media”
European Radiology, Vol.16, No.5, P.1050-1053 (2006)
- Nikos Tagmatarchis, Thomas Pichler, Matthias Krause, Hans Kuzmany, and Hisanori Shinohara
“Infra-red and Raman Spectroscopic Study on the Thermal Stability and High Temperature transformation of hydroazafullerene C59HN”
Carbon, Vol.44, No.8, P.1420-1424 (2006)
- Hiroyuki Kurachi, Sashiro Uemura, Junko Yotani, Takeshi Nagasako, Hiromu Yamada, Tomotaka Ezaki, Tsuyoshi Maesoba, Takehiro Nakao, Masaaki Ito, Akira Sakurai, Hideo Shimoda, Yahachi Saito, and Hisanori Shinohara
“Formation of Secondary Thin Carbon Nanotubes on Thick Ones and Improvement in Field-Emission Uniformity”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, P.5307-5310 (2006)
- H. Doi, S. Kikuchi, S. Kuwahara, T. Sugai, and H. Shinohara
“Synthesis and Spectroscopic Characterization of Single-Wall”
Chemical Physics Letters, Vol. 428, P.98-101 (2006)
- Yuta Sato, Takashi Yumura, Kazu Suenaga, Koki Urita, Hiromichi Kataura, Takeshi Kodama, Hisanori Shinohara, and Sumio Iijima

“Correlation between Atomic Rearrangement in Defective”

Physical Review B, Vol.73, 233409-1-4 (2006)

- Daisuke Nishide, Hirofumi Dohi, Tomonari Wakabayashi, Eiji Nishibori, Shinobu Aoyagi, Masashi Ishida, Satoshi Kikuchi, Ryo Kitaura, Toshiki Sugai, Makoto Sakata, and Hisanori Shinohara
“Single-Wall Carbon Nanotubes Encaging Linear Chain C₁₀H₂ Polyene Molecules Inside”
Chem.Phys.Lett., Vol428, P.356-360 (2006)
- Shota Kuwahara, Seiji Akita, Masashi Shirakihara, Toshiki Sugai, Yoshikazu Nakayama, and Hisanori Shinohara
“Fabrication and Characterization of High-Resolution AFM Tips with High-Quality Double-Wall Carbon Nanotubes”
Chem.Phys.Lett., Vol.429, P.581-585 (2006)
- Y. Zhao, H. Nakano, H. Murakami, T. Sugai, H. Shinohara, and Y. Saito
“Controllable Growth and Characterization of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes Catalyzed by Co Particles”
Appl. Phys. A, 85, 103-107 (2006)
- Palanisamy Ramesh, Kenichi Sato, Yuji Ozeki, Masahito Yoshikawa, Naoki Kishi, Toshiki Sugai and Hisanori Shinohara
“Microscopic Characterization of Thin-Multiwall Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic CVD Method with Mesoporous Silica”
Nano, Vol.1, P.207-212 (2006)
- Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, N. Murata, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara
“High-T_c Superconductivity in Entirely End-Bonded Multi-Wall Carbon Nanotubes”
Phys.Stat.Sol. B, Vol.243, P.3423-3429 (2006)
- R. Kitaura, and H. Shinohara
“Carbon-Nanotube-Based Hybrid Materials: Nanopeapods”
Chem.Asian J., Vol.1, P.646-655 (2006)
- Eiji Nishibori, Masayuki Ishihara, Masaki Takata, Makoto Sakata, Yasuhiro Ito, Takashi Inoue, and Hisanori Shinohara
“Bent (metal)₂C₂ Clusters Encapsulated in (Sc₂C₂)@C₈₂ (III) and (Y₂C₂)@C₈₂ (III) Metallofullerenes”
Chemical Physics Letters, Vol.433, P.120-124 (2006)
- Naoki Kishi, Satoshi Kikuchi, Palanisamy Ramesh, Toshiki Sugai, Yasuyuki Watanabe, and Hisanori Shinohara
“Enhanced Photoluminescence from Very Thin Double-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by the Zeolite-CCVD Method”

- J.Phys.Chem.B, Vol. 110, 24816-24821 (2006)
- J.Mizubayashi, J.Haruyama, I.Takesue, T.Okazaki, H.Shinohara, Y.Harada, and Y.Awano
“Gate-Controlled Tomonaga-Luttinger Liquid and Atomic-Like Behaviors in Peapod Quantum Dots”
 Solid State Phenom., Vol.121-123, P.545-548 (2007)
 - N.Kobayashi, J.Haruyama, I.Takesue, S.Chiasi, S.Maruyama, T.Sugai, and H.Shinohara;
“Superconductivity in Entirely End-Bonded Multi-Walled Carbon Nanotubes”
 Solid State Phenom. , Vol.121-123, P.13-16 (2007)
 - E.Nishibori, S.Narioka, M.Takata, M.Sakata, T.Inoue and H.Shinohara
“A C₂ Molecule Entrapped in the Pentagonal-Dodecahedral Y₂ Cage in Y₂C₂@C₈₂ (III)”
 Chem.Phys.Chem. 7, 345-348 (2006).
 - P.Ramesh, T.Okazaki, T.Sugai, J.Kimura, N.Kishi, K.Sato, Y.Ozeki and H.Shinohara
“Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica ”
 Chem.Phys.Lett. 418, 408-412 (2006).
 - P.Ramesh, N.Kishi, T.Sugai and H.Shinohara
“High-Yield Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes on MCM41 Using Catalytic Chemical Vapor Deposition of Acetylene”
 J.Phys.Chem.B. 110, 130-135 (2006).
 - Yanli Zhao, Toshiki Sugai, Hisanori Shinohara, Yahachi Saito
“Controlling Growth and Raman Spectra of Individual Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes”
 J.Phys.Chem.Solids, 68, 284-289 (2007)
 - R.Kitaura and H.Shinohara
“Endohedral Metallofullerenes and Nano-Peapods”
 Jpn.J.Appl.Phys. Vol.46, 881-891 (2007).
 - D.Nishide, T.Wakabayashi, T. Sugai, R.Kitaura, H.Kataura, Y.Achiba and H. Shinohara
“Raman Spectroscopy of Size-Selected Linear Polyynes C₂nH₂ (n=4-6) Encapsulated in Single-Wall Carbon Nanotubes”
 J.Phys.Chem.C, 111, 5178-5183 (2007)
 - Shojun Hino, Masayuki Kato, Daisuke Yoshimura, Hiroe Moribe, Hisashi Umemoto, Yasuhiro Ito, Toshiki Sugai, Hisanori Shinohara, Minoru Otani, Yoshihide Yoshimoto and Susumu Okada
“Effect of Encapsulated Atoms on the Electronic Structure of the Fullerene Cage: A Case Study on La₂@C₇₈ and Ti₂C₂@C₇₈ via Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”
 Phys.Rev.B, 75, 125418-1-5 (2007)
 - J.Mizubayashi, **J.Haruyama**, T.Okazaki, H.Shinohara, Y.Harada, Y.Awano,

- “Gate-controlled Tomonaga-Luttinger liquid in peapod quantum dots”
Journal of Solid State Phenomena Vols.121-123, pp.545-548 (2006)
- N.Kobayashi, **J.Haruyama**, I.Takesue, S.Chiashi, S.Maruyama, T.Sugai, H.Shinohara,
“Superconductivity in entirely end-bonded multi-walled carbon nanotubes”
Journal of Solid State Phenomena Vols.121-123, pp.13-16 (2006)
- I.Takesue, **J.Haruyama**, N.Kobayashi, S.Chiashi, S.Maruyama, T.Sugai, H.Shinohara,
“High- T_c superconductivity in entirely end-bonded multi-walled carbon nanotubes” , Physica
Status Solidi (b) pp.3423-3429, 243 (2006)
- **J.Haruyama**,
“Possibility of quantum computation in carbon nanotubes, -Cooper pairs, Tomonaga-Luttinger
liquids, and spin entanglement-”, in “**Quantum Information Processing: From Theory to
Experiment**” edited by D.Angelakis, M. Christandl, A. Ekert, A.Kay, and S.Kulik, pp.312-320
Chapter 4, NATO Science Series: Computer and Systems Sciences 199 (Plenum, New York,
June 2006)
- R. Saito
カーボンナノチューブの量子現象
表面科学 (日本表面科学会) , Vol. 27, No. 4, pp. 239-244 (2006)
- C. Fantini, E. Cruz, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J-C Charlier, M.S. Dresselhaus, R. Saito,
H. Muramatsu, M. Endo, and M.A. Pimenta
“Resonance Raman Study of Linear Carbon Chains Formed by the Heat Treatment of Double-Wall
Carbon Nanotubes”
Physical Review B, Vol.73. P.193408(1-4) (2006)
- Kentaro Sato, Riichiro Saito, Yuji Oyama, Jie Jiang, Luiz G Cancado, Marcos A Pimenta, Ado Jorio,
Georgy G Samsonidze, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus
“D-band Raman intensity of grahitic materials as a function of laser energy and crystallite size”
Chemical Physics Letters, Vol.427, P.117-121 (2006)
- B.P. Zhang, K. Shimazaki, T. Shiokawa, M. Suzuki, K. Ishibashi, and R. Saito
“Stimulated Raman scattering from individual single-wall carbon nanotubes”
Applied Physics Letters, Vol.88 P.241101(1-3) (2006)
- A.G. Souza Filho, M. Endo, M. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, E.B. Barros, N. Akuzawa , G.E.G.
Samsonidze, R. Saito, and M.S. Dresselhaus
“Resonance Raman scattering in Br₂-Adsorbed double wall carbon nanotubes”
Physical Review B, Vol.73. P.235413(1-12) (2006)
- M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Muramatsu, T. Hayashi, M. Terrones, R. Saito, F.
Vallapndo-Paez, S.G. Chou, and M.S. Dresselhaus
“Interstitial precursor mode in Nanotube systems”

- Small , Vol.2 No.8-9, P.1031-1036 (2006)
- Ken-ichi Sasaki, S. Murakami and Riichiro Saito
“Gauge field for edge state in grapheme”
 Journal of the Physical Society of Japan(JPSJ) , Vol.75 No.7 074713 (2006)
 - Yohei Sato, Masami Terauchi, Yahachi Saito and Riichiro Saito
“High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the electric structure of double-walled carbon nanotubes”
 Journal of Electron Microscopy, Vol.55, No.3, pp.137-142 (2006)
 - Hyungbin Son, Alfonso Reina, Ge.G.Samsonidze, Riichiro Saito, Ado Jorio, Mildred S Dresselhaus, and Jin Hong
“ Raman characterization of electronic transition energies of metallic single-wall carbon nanotubes;”
 Physical Review B, Vol.74, 073406 (2006)
 - Riichiro Saito, Jie Jiang, A. Jorio, K.Sato, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus
“Trigonal Anisotropy in Graphite and Carbon Nanotube”
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.455, pp.287-294 (2006)
 - J. S. Park, Y. Oyama, R. Saito, W. Izumida, J. Jiang, K. Sato, C. Fantini, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus
“Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes”
 Physical Rev. B, Vol.74.P.165414(1-6) (2006)
 - J. Jiang, R. Saito, K. Sato, J. S. Park, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus
“Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant Raman intensity of single-wall carbon nanotubes”
 Physical Review B, Vol.75.P.035405(1-10) (2007)
 - J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, S.G.Chou, G.Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus
“Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes”
 Tight-binding model; Physical Review B, Vol.75.P.035407(1-13) (2007)
 - M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito
“Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”
 Physical Chemistry Chemical Physics, vol.9 P.1276-1291 (2007)
 - Ken-ichi Sasaki, Jie Jiang, Riichiro Saito, Seiichiro Onari and Yukio Tanaka
“Theory of superconductivity of carbon nanotubes and grapheme”
 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.76, No.3(1-4) (2007)

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:1 件(CREST 研究期間累積件数:10 件)