

研究課題名 カーボンナノチューブの超微粒子触媒による成長制御と電子デバイスへの応用
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 吾郷 浩樹

・研究成果の概要

研究の趣旨・目的

カーボンナノチューブは、グラファイト平面を筒状に巻いた極端に細いストロー様の構造を有する新しい炭素材料であり、多くの有望な応用例が提案されている。近年、金属の超微粒子を触媒として用いる化学蒸着法とよばれる合成方法がコスト・大量生産性という点から大きな注目を集めるようになってきているが、ナノチューブの配列などにも有効であり、未来型電子回路などへの展開も可能にするものである。しかし、これまでは超微粒子の形状や性質が制御出来ていなかったため、ナノチューブの制御が非常に困難であった。本研究計画は、金属触媒の化学的な制御を通じて、上記の課題を克服し、電子的・機械的性質のクリアなナノチューブを合成するとともに、新たな応用への展開を指向するものである。本研究で期待される成果は、基礎的な炭素材料合成プロセスに新たな知見を与えるだけでなく、電子・エネルギー・機械分野に有用な炭素材料を供給することを可能にする。これはまさに新たな炭素素材産業への創出へと繋がるものである。

具体的には、カーボンナノチューブの電子的・機械的性質を決定づけている構造(直径・螺旋度)の制御をめざし、化学的に制御された金属微粒子を利用した化学蒸着法に基づく合成技術を開発するとともに、その成長メカニズムの解明を行う。そこで得られる知見並びに生成物を利用することによって、電界放出材料だけでなく、将来の半導体チップを指向したナノチューブの集積回路実現をめざす。特に、パターンニングした金属粒子からのナノチューブの配向成長の可能性の検討を通じて、2次元的な集積回路を実現することを試みる。さらに合成されるナノチューブの1本の電子輸送特性についてもナノデバイスを作製して、評価を行うことを目的とする。

研究計画の概要

(1) ナノチューブの合成制御技術の開発

ナノチューブの成長に大きな役割を果たしている金属超微粒子を逆ミセル法という化学的手法で制御してやることにより、直径や螺旋度といったナノチューブの電子的・機械的性質を決定する構造因子を制御する手法の開発を試みる。反応方法としては、大量生産が可能でかつ低温で反応の進行する化学蒸着法を用いる。金属微粒子の組成・サイズや、反応器の形状、反応ガスの影響からナノチューブの成長メカニズムを検討し、分子軌道計算などの理論的アプローチも相補的に行う。派生的に成長すると期待される他の微小な特異構造を有する炭素材料の合成も、金属微粒子を制御できる利点を生かして行う。

(2) ナノチューブの集積回路化に関する研究

上記(1)と同じ化学蒸着法を用いるが、基板を用いることによって、個々の金属触媒から望んだ方向へと成長させる合成技術を開発する。これを発展させて、ナノチューブ同士が接続し、電氣的なやりとりができ、かつ現在の半導体よりも数桁小さく高速な集積回路を得る。国内の他研究所との共同研究により期待されるナノチューブ集積回路の電子輸送特性も明らかにする。それと平行して、化学的に複数のナノチューブをリンクさせ、基板上に転写する手法も検討する。

(3) 炭素材料による高機能光デバイスの研究

ナノチューブやアモルファス炭素などの炭素材料と、有機半導体(導電性高分子や色素分子)とを利用して、有機p-n接合を実現し、太陽電池への応用を試みる。ナノチューブは配向性を制御すれば、非常に高い表面積を有する膜に出来、光のより高い効率で電流への転換へつながるものと期待できる。従来から応用に最も近いとみなされている電界放出型ディスプレイへも、配向性ナノチューブ膜に関して国内の企業との共同研究を推進する。

・所要経費一覧

研究実施計画及び所要経費

(単位：百万円)

研究項目	所要経費			
	1 2 年度	1 3 年度	1 4 年度	合計
1．ナノチューブの合成技術の開発	10	7	7	24
(1)触媒超微粒子の化学合成	← 10 →	3	1	14
(2)ナノチューブの基板成長		← 4 →	1	5
(3)ナノチューブの気相成長			← 5 →	5
2．ナノチューブの集積回路化に関する研究	4	5	4	13
(1)触媒パターン作製に関する予備実験	← 4 →			4
(2)超微粒子触媒パターンの作製リソグラフィ法		← 5 →		5
(3)超微粒子触媒パターンの作製インクジェット法			← 4 →	4
3．炭素材料による高機能光デバイスの研究		4	3	7
(1)配向性ナノチューブの合成		← 3 →	1	4
(2)電界放出の検討		← 1 →	2	3
(3)パターン化されたナノチューブからの電界放出の検討				
所要経費（合計） （管理費を含む）	14	16	14	44

研究成果の概要

研究成果の概要

本研究を通じて、ナノチューブの合成技術に関して大きな成果をいくつか得ることが出来た。上記の(1)-(3)に対応させて概要を説明する。

(1) ナノチューブの合成制御技術の開発

初年度には、化学的に逆ミセル法で化学的に調製したコバルト系触媒超微粒子を用いることによって、シリコン基板上に垂直に配向した多層ナノチューブ・アレーの合成に成功した。ナノ粒子を合成して、それを触媒として利用することでナノチューブの構造制御に役立てようという発想は、当時は世界で初めてであった。なお、近年は、アメリカの複数の有力グループも同様のアプローチで単層ナノチューブの直径制御に成功している。この手法で合成されるナノチューブ・アレーは密度が低いことが特徴的で、現在ではバイオセンサーなどへの応用も検討し始めている。

上記の基板を用いる方法では、基板との相互作用や粒子間の凝集(シンタリング)が起こる、大量合成は出来ないなどといった不都合な点もあった。そこで、基板を用いず触媒超微粒子を含有するコロイド溶液をスプレーとして反応炉に導入し、瞬時に反応を行うことを試みた。そして、多層ナノチューブに加えて、単層ナノチューブも作り分けられることを見いだした。この結果は斬新で、アメリカ化学会の雑誌の表紙として掲載もされた。この利点は、触媒超微粒子をあらかじめ合成するため、組成を変える、金属状態を変えるなどの複合効果を発現させるのに特に有効であって、大量合成にも適用可能と考え、企業2社と共同で単層ナノチューブの大量合成も期間中にスタートした。

(2) ナノチューブの集積回路化に関する研究

理化学研究所のグループと共同で、触媒の位置制御を、半導体のフォトリソグラフィ技術を適用することで試みた。そして超微粒子触媒のナノスケールでのパターンニングに成功し、そこからの単層ナノチューブの成長も確認できた。また、それとは全く異なったアプローチとしてインクジェット法にも共同研究で取り組んだ。逆ミセル法で合成する触媒超微粒子は界面活性剤で安定化されているため、溶媒に可溶であり、インクジェットの触媒インクとして適用するのに最適であると考えたからである。ミクロンスケールのパターンニングが簡便に行えることが示せ、そこからの電子放出現象も確認された。この事実は、ナノチューブ・アレーの合成法と微細配列化の組み合わせは様々な可能性を与えることを示唆している。

さらに、1本のナノチューブの電気伝導を調べることに成功し、欠陥の存在割合と電気伝導とその寿命の関係が明らかにされた。これらの成果は、ナノチューブの集積化とデバイス化にとって重要な点である。

(3) 炭素材料による高機能光デバイスの研究

光デバイスへの応用に関しては、ナノチューブの電界放出現象を活用したフラットパネルディスプレイを、企業と共同で研究を行った。特に(1)で示したナノチューブ・アレーはナノチューブの密度が低いことから、電界集中が起こりやすく、80mA/cm²以上もの高い電流密度を得ることも可能であると分かった。また、(2)で開発したパターンニング技術を利用することで、ある特定の領域だけにナノチューブを成長させて、かつそこからの電子放出も確認でき、この方法の有用さが確認できた。

波及効果、発展方向、改善点等

研究期間中の3年間で9件もの依頼・招待講演と10件もの解説記事の依頼の数から分かるように、ナノチューブに対する関心の高まりと相まって、本研究は高い評価を受けた。特に単層ナノチューブの大量合成は、NEDOのナノカーボンプロジェクトに引き継がれ、今後一層積極的に展開していく予定である。実際に、NEDOの補助の下、企業では触媒超微粒子を利用した単層ナノチューブの気相成長のための試作プラントが立ち上がり、本研究の基礎研究と企業での産業化が密接に結びついていくものと期待している。もしもキログラム単位での単層ナノチューブの大量合成が実現されれば国内初の成果であり、国内企業や研究機関へのサンプル配布を通じて、単層カーボンナノチューブの産業化に大きく貢献できるものと考えている。また、基板上での微細配列やパターンニングは、バイオテクノロジーや将来の分子エレクトロニクスとの融合で重要なものであり、実際、本研究で得た多層ナノチューブの配向膜はいくつかの共同研究により非常に興味深い結果を与えることも確認している。このような結果を踏まえ、今後もこの研究を推進していきたいと考えている。また、デバイス応用も興味深く、今後はセンサーのようなナノチューブの化学と電気を結びつける方向の応用に展開していきたい。

改善点としては、最先端の分野ということで競争が激しく、所望の構造のナノチューブ合成を進める必要があった。そのため、今後は基礎的な成長機構についても深く掘り下げていく必要がある点が挙げられる。

研究成果の公表等の状況

研究成果の発表状況

(1) 研究発表件数

	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	0件	10件	26件	36件
国際	9件	2件	11件	22件
合計	9件	12件	37件	58件

(2) 特許等出願件数

合計 5件 (うち国内4件、国外1件)

(3) 受賞等

1件 (うち国内1件、国外0件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

- 1 H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, and M. Yumura
"Dispersion of metal nanoparticles for aligned multiwall carbon nanotube arrays"
Applied Physics Letters, 77(1), 79-81 (2000).
- 2 H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, and M. Yumura
"Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles"
The Journal of Physical Chemistry B, 105(43), 10453-10456 (2001).
- 3 H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, T. Komatsu, and M. Yumura
"Carbon nanotube synthesis using colloidal solution of metal nanoparticles"
Physica B, 323(1-4), 306-307 (2002).
- 4 T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, and M. Yumura
"Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field"
Advanced Materials, 14(19), 1380-1383 (2002).
- 5 Y. Zhang, H. Ago, M. Yumura, T. Komatsu, S. Ohshima, K. Uchida, and S. Iijima
"Synthesis of crystalline boron nanowires by laser ablation"
Chemical Communications, 2806 (2002).
- 6 H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, and S. Uemura
"Ink-Jet Printing of Nanoparticle Catalyst for Site-Selective Carbon Nanotube Growth"
Applied Physics Letters, 82(5), 811-813 (2003).
- 7 H. Ago, J. Qi, K. Tsukagoshi, K. Murata, S. Ohshima, Y. Aoyagi, and M. Yumura
"Catalytic Growth of Carbon Nanotubes and Their Patterning based on Ink-Jet and Lithographic Techniques"
Journal of Electroanalytical Chemistry, in press.

国内誌(国内英文誌を含む)

1. 吾郷浩樹, 湯村守雄
「カーボンナノチューブ」
アロマティックス(日本芳香族工業会誌), 53(5,6), (2001).
2. 吾郷浩樹
「カーボンナノチューブの集積化ナノデバイスに向けて」
化学と工業(日本化学会誌), 54(6), (2001).
3. 吾郷浩樹, 湯村守雄

「カーボンナノチューブ/フラーレン」
日経ナノテク要覧(日経産業消費研究所), (2001).

4. 吾郷浩樹, 湯村守雄
「カーボンナノチューブと触媒化学」
触媒(触媒学会誌), 44(1), 7 (2002).
5. 吾郷浩樹, 湯村守雄
「熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの成長制御と大量合成」
真空(日本真空学会誌), 45(2), 65-69 (2002).
6. 吾郷浩樹
「カーボンナノチューブの大量合成」
金属(アグネ技術センター), 72(9), 5-9 (859-863) (2002).

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
<i>Applied Physics Letters</i> , 77(1), 79-81 (2000).	約 3
<i>The Journal of Physical Chemistry B</i> , 105(43), 10453-10456 (2001).	約 3
<i>Advanced Materials</i> , 14(19), 1380-1383 (2002).	約 6
<i>Chemical Communications</i> , 2806 (2002).	約 5
<i>Applied Physics Letters</i> , 82(5), 811-813 (2003).	約 3

カーボンナノチューブの超微粒子触媒による合成制御と電子デバイスへの応用

〔カーボンナノチューブの超微粒子触媒による
成長制御と電子デバイスへの応用〕

