

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用

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

篠原 久典 (名古屋大学大学院理学研究科 教授)

主たる共同研究者

春山 純志 (青山学院大学理工学部 准教授(平成14年11月～20年3月))

齋藤 理一郎 (東北大学大学院理学研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

栗野 祐二 (富士通(株)LSI事業本部 統括部長付(平成14年11月～20年3月))

吉川 正人 (東レ(株)化成品研究所 ケミカル研究室長(平成14年11月～20年3月))

杉山 直之 (株東レリサーチセンター形態科学研究部 研究員(平成14年11月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

### 3-1. 研究実施および成果の概要

本研究では、研究代表者が過去十数年間推進してきたフラーレンとカーボンナノチューブ(CNT)の研究を継続し、新規のフラーレン・カーボンナノチューブ物質を創製することに成功した。名大グループでは、金属内包フラーレンをカーボンナノチューブ内部に内包したフラーレン/カーボンナノチューブ・ハイブリッド物質(通称、ピーポット)および金属内包フラーレン・ピーポットから金属ナノワイヤー内包ナノチューブを作製することを、また、名大・東レの共同研究チームで高純度2層カーボンナノチューブの創製に世界に先駆けて成功して、これら新規カーボンナノチューブ物質のナノエレクトロニクスや電子デバイスへの広い応用の可能性を示した。また、理論研究においては、齋藤らによるカーボンナノチューブの金属・半導体特性についての提案や電子物性に関する研究は、現在、カーボンナノチューブ研究の最も重要な研究指針となっている。

本研究の成果の中で特に重要な主要な成果7件を以下にあげる。

Gd や Er 金属内包フラーレンピーポットから金属ナノワイヤー内包ナノチューブを作製することに成功した。

新規ナノチューブ物質、特に高純度かつ高品質の2層カーボンナノチューブ(DWNT)の合成を、ゼオライト基盤を用いた化学気相蒸着(CVD)法を用いて実現した。さらに、各種の金属原子を内包したフラーレン(金属内包フラーレン)を、単層カーボンナノチューブ(SWNT)あるいは多層カーボンナノチューブ(MWNTs)に内包させ、新規のナノチューブ・金属内包フラーレンのハイブリッド物質(通称、ピーポット)を創製することにも成功した。また、金属外接型フラーレン・ピーポットの初めての創製とその高分解能 TEM 観察に成功した。

多層 CNT を金属電極で完全終端することで、「近接場超伝導」と「世界最高  $T_c=12K$  での超伝導」の実現に成功した。また、カーボンナノピーポット量子ドットに単一電子を注入することに成功し、二重縮退した量子化準位の存在や強いスピン相互作用の観測に成功した。

ナノチューブの共鳴ラマンスペクトルの計算を直径、螺旋度の関数として求めた。具体的には電子格子相互作用、励起子と光の相互作用を数値的に計算するプログラムを開発した。

サイズ制御触媒微粒子による CNT 直径制御法の提案、分散塗布による DWNT マルチチャンネル FET 試作、DWNT の 590 低温成長、新構造 FET の提案と特許化など世界初の成果を得た。

無機多孔質担体を用いた合成法を検討し、特殊耐熱ゼオライト、メソポーラス材料 MCM-41 などの触媒担体や金属や条件を変えることにより、直径等の形態の異なる DWNT を合成できることを見出した。試作機を導

入し、スケールアップにも成功した。

CNT / 触媒微粒子系での3次元画像を取得することに成功。CNT 成長密度を計測するための前処理技術および評価する技術を確認。Si 基板上から成長させた CNT について、断面方向から、CNT / 基板界面の画像を取得する事に成功した。

### 3 - 2 . グループの実施項目と成果

#### 3 - 2 - 1 . 新規カーボンナノチューブの創製と評価(名古屋大学グループ)

- a) 高純度かつ高品質の2層カーボンナノチューブ(DWNT)の合成をメゾポーラスシリカ基盤および酸化マグネシウム基盤を用いた化学気相蒸着(CVD)法を用いて実現した。さらに、テルビウムやガドリニウムなど各種の金属原子を内包したフラーレン(金属内包フラーレン)を2層、3層および多層カーボンナノチューブ(MWNTs)に内包させ、新規のナノチューブ・金属内包フラーレンのハイブリッド物質(通称、ピーポット)を創製することにも成功した。また、Gd や Er 金属内包フラーレン・ピーポットから金属ナノワイヤーを内包した単層および2層カーボンナノチューブの創製に成功した。
- b) テルビウムやガドリニウム金属内包フラーレン・ピーポットでは、内包された金属原子のリアルタイムでのダイナミクスを高分解能 TEM で追跡することに、世界に先駆けて成功した。また、セシウム原子が  $C_{60}$  に外接したピーポット、 $(CsC_{60})_n@SWNT$ 、を世界に先駆けて創製してその高分解能電子顕微鏡像を得ることに成功した。

#### 3 - 2 - 2 . カーボンナノチューブ物性の実験的解明と超伝導発現の探索(青山学院大学グループ)

- a) 多層 CNT における世界最高温度 12K での「超伝導転移」を実現した。
- b) 超伝導電極から多層 CNT へのクーパー対注入と「朝永・ラッティンジャー液体(TLL)」によるクーパー対の個々のスピンへの分離に成功した。
- c) CNT 内部空間に  $C_{60}$  分子を内包した「カーボン・ナノピーポット(CNP)」をチャンネルとした FET を形成、「量子ドット」を創製することに成功し、単一電子注入実験と電子経路のゲート電圧による制御に初めて成功した。

#### 3 - 2 - 3 . カーボンナノチューブ物性の理論的研究(東北大学グループ)

- a) 分光スペクトルの解析と立体構造の同定: 共鳴ラマン分光、発光分光スペクトルを再現するために、電子と光の相互作用、電子格子相互作用、フォトン、フォノン、電子状態計算などを系統的に計算するプログラムライブラリー群を開発した。ナノチューブの共鳴ラマンスペクトルの計算を直径、螺旋度の関数として求めることに成功した。これらのプログラム群は、他の追従を許さない、計算精度と拡張可能機能を有している。
- b) 励起子スペクトルの解析: 光の励起スペクトルを理解するために、ベーテサルピート方程式を解き、励起子の束縛エネルギー、励起子の波動関数を求め、励起子と格子および光子との相互作用を計算するプログラムに発展した。
- c) その計算結果として、非常に多くのナノチューブの微細スペクトルを同定し、共鳴ラマン分光の励起エネルギー依存性、発光分光強度のカイラリティ(立体構造)依存性など、実験で未知の事実をつぎつぎと明らかにした。これらの結果は、世界中で実験結果の解析に使われた。さらに、ナノチューブを取り巻く誘電体の影響などを、定量的に説明するモデルを提案した。

#### 3 - 2 - 4 . カーボンナノチューブおよびピーポットの電子デバイス応用(富士通(株)グループ)

- a) 古典的分子動力学法により、触媒微粒子からの CNT 形成シミュレーションを実施した結果、CVD 成長温度では触媒微粒子の直径と CNT 直径に相関があることを理論的に示した。経験的分子動力学法を用いて、円柱に閉じ込められた2つの  $C_{70}$  が融合して DWNT に熱形成する過程のシミュレーションを行い、外層の直径制御で DWNT 内層のカイラリティ制御の可能性を見出した。さらに成長シミュレーションで第一原理計算により酸素や水分子が 1ps の短時間でダングリングボンドを持つ炭素除去に効果的であることを見出し、この効果を取り入れた成長シミュレーションでカイラルベクトルが得られる程明確な CNT 形成を得た。

- b) 基板上に堆積させた Fe/Al の 2 層構造触媒薄膜を用い、アセチレン原料とする 600 以下の低温熱フィラメント CVD によって、基板から方向制御(垂直)した直径 4nm 程度の DWNT 合成に成功(DWNT 収率は 75%)した。サイズ制御した Fe 触媒微粒子を作製し、制御された小直径 DWNT 合成に成功した。(DWNT 成長制御技術として世界初の技術)
  - c) 塗布法によって数 100  $\mu$ A クラスの電流駆動能力を持つマルチチャンネル FET の作製に成功した。また CNT へのダメージ軽減を図り、SrTiO<sub>3</sub> ゲート絶縁膜を先付けした段差のない埋め込みゲート構造を提案、さらに DWNT の構造を活かしたデバイス新構造として、DWNT の内層をチャンネル、外層をパッシベーション膜とする FET 新構造を提案した。DWNT の外層選択除去のために、VUV 照射 O<sub>2</sub> 処理によるデジタルエッチング技術を開発した。
- 3 - 2 - 5 . 物性を制御したカーボンナノチューブ合成基礎研究と量産化検討(東レ(株)グループ)
- a) 無機多孔質担体を用いた合成法を検討し、特殊耐熱ゼオライト、メソポーラス材料 MCM-41 などの触媒担体や金属や条件を変えることにより、直径等の形態の異なる DWNT を合成できることを見出した。試作機を導入し、ベンチプラント建設などのスケールアップにも成功した。量産化検討と並行して、DWNT の用途展開を検討し、安定な分散液を得ている。
- 3 - 2 - 6 . TEM およびラマン分光を用いたカーボンナノチューブおよびピーポットの評価方法の確立(東レリサーチセンターグループ)
- a) CNT / 触媒微粒子系での透過型電子顕微鏡 3 次元画像の取得に成功した。CNT 成長密度を計測するための前処理技術および評価する技術をほぼ確立することができた。また、Si 基板上から成長させた CNT について、断面方向から、CNT / 基板界面の画像を取得することに成功した。

#### 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 193 件、総説等 67 件、学会発表等 483 件(内招待講演 90 件)、国内特許出願 13 件、外国特許出願 1 件と注目度の高いテーマに相応しい論文数および発表の数となっている。また、特許出願も製造法を中心に十分な数となっている。ピーポットのような特徴的な構造を持った物質が権利化できるともよかった。

2 層カーボンナノチューブの高純度・大量合成法の開発は、ほぼ予定通りにできており、カーボンナノチューブの電子物性・光物性評価や電子デバイス応用に大きな貢献をもたらした。また、超伝導転移を見出したことは、今後の追試の結果を待たねばならない面もあるが、学問的に大きな反響があった。

##### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

金属内包フラーレン・ピーポットを 20 種も合成するなど、カーボンナノチューブ系の材料の電子物性や光物性を評価し、電子デバイスへの適用を考える上でのベースを確立した貢献は大きい。また、カーボンナノチューブ / 触媒粒子界面の直接観察に成功し、その成長機構の解明に大きな寄与があった。

全体に、カーボンナノチューブの合成、製造技術、その理論から物性に至る検討内容および電子デバイス化のレベルにおいて世界をリードするものであった。

今後、金属内包フラーレン・ピーポットからのナノワイヤ内包カーボンナノチューブやカーボンナノチューブの超伝導転移の追認などが進めば、引き続き世界をリードしていけるものと思われる。

##### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

ナノテクの国際標準化において日本はフラーレンと多層カーボンナノチューブのコンベナー(convener)となっており、カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡観察や物性評価などの成果を国際標準化へつなげることを望む。