

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686074

研究課題名（和文） 単層カーボンナノチューブ構造体の自己組織化成長

研究課題名（英文） Self-organized growth of structured single-wall carbon nanotubes

研究代表者

野田 優 (NODA SUGURU)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：50312997

研究成果の概要（和文）：単層カーボンナノチューブ(単層 CNT)は、その特異な 1 次元ナノ構造と優れた各種物性から多様な応用が期待されるが、反面、合成／実装技術が未確立で実用例は僅かである。単層 CNT は基板上に成長する過程で、互いに相互作用し多様な集合形態をとることが分かってきた。この自己組織化を基礎的に理解するとともに、応用で求められる単層 CNT 集合体をデバイス基板上に直接成長・実装させる技術基盤化を進めた。

研究成果の概要（英文）：Many applications are expected for single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) owing to their unique 1-dimensional nanostructure and superior properties. However, few of such applications have been realized because their production and implementation technologies are still under development. People come to notice that the interaction between SWCNTs can yield various ensemble morphologies during their growth on substrates. In this research, we enriched both the understanding of the self-organization process fundamentally and the technology base for the direct growth and implementation of structured SWCNTs on device substrates for practical applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2011年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
年度			
年度			
総計	20,900,000	6,270,000	27,170,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：単層カーボンナノチューブ、自己組織化、高次構造体、コンビナトリアル手法、プロセス技術基盤

## 1. 研究開始当初の背景

単層 CNT は、基礎科学・物理分野を中心とした膨大な研究により、優れた各種物性が見出され多様な応用が期待されてきた。しかし、その合成・実装技術は未確立で実用例は僅かであった。我々は工学・化学の立場から

単層 CNT 成長機構を系統的に研究し、触媒のコンビナトリアル探索法や、基板上での単層 CNT ミリメートルスケール高速成長技術などを開発してきた。その過程で、単層 CNT は成長中に、基板上で多様な集合形態をとることを見出した(図 1)。単層 CNT というビルディングブロックの形成と自己組織化の同

時進行は、学術的に興味深いだけでなく、デバイス基板への単層 CNT 構造体の瞬間実装という実用技術にも繋がると我々は考えた。

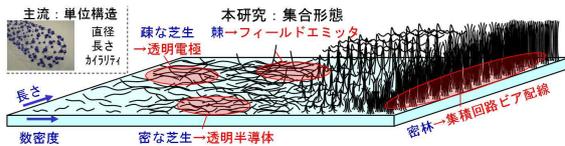


図 1. 単層 CNT の多様な自己組織化形態と、期待される応用

## 2. 研究の目的

単層 CNT は、炭素というありふれた元素ながら、構造・形態制御により多様な機能を創製できる、持続可能社会に多大な貢献をし得るナノ材料である。その応用実現には、素材としての単層 CNT の合成とともに、部材としての単層 CNT の成型・実装も重要である。本研究では、単層 CNT の基板上触媒成長と自己組織的構造形成を基礎的に研究し、用途に応じた単層 CNT 構造体を基板上に直接形成する技術を開発した。

## 3. 研究の方法

Si などの基板に、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の下地層、更に Fe, Co, Ni 等の触媒層を形成し、化学気相成長(CVD)法にて単層 CNT を合成した。多様な CVD 条件を検討すべく、申請者らが独自に開発したコンビナトリアル触媒探索法 [17]、cold-gas CVD 法 [1]、高速成長その場観察法 [13] などを活用し、効率的に研究開発を進めた。作製したサンプルは、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン散乱分光などで構造を評価し、また導電特性や電界電子放出特性などの物性・性能評価を行った。更に微細加工技術を用いて微細電極等を作製し、その上や内部に単層 CNT を成長させ、デバイス特性評価等を行った。

## 4. 研究成果

### ① 単層 CNT 基板上合成技術の拡充

世界で数グループが単層 CNT のミリメートルスケール成長を実現している。それぞれに独自のレシピがあり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  などが原料に用いられる。我々はこれら全ての原料にてミリメートルスケール成長を実現しているが、独自の "cold-gas CVD" 法を用いて気相反応と表面反応を分けて詳細に検討し、気相反応で生成する低分圧の  $\text{C}_2\text{H}_2$  が主要な前駆体と明らかにした (図 2 [1])。

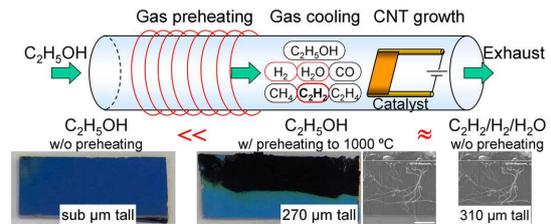


図 2. 独自の cold-gas CVD 法による  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  原料からの CNT 高速成長の前駆体の解明 [1]

そこで  $\text{C}_2\text{H}_2$  を Ar で希釈し他の添加剤を一切用いずに、シンプルな原料ガスで常圧にて CVD を行ったところ、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  にて  $\text{C}_2\text{H}_2$  を  $0.1\text{-}0.3\text{ kPa}$  と低分圧にすることで、良質な単層 CNT がミリメートルスケール成長することが分かった (図 3 [11])。添加剤として低分圧の水蒸気が有効なことが知られるが、単層 CNT のミリメートルスケール成長の本質は、触媒粒子が炭化失活しない程度に適度に  $\text{C}_2\text{H}_2$  を供給し成長を持続させることにあり、 $\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{C}_2\text{H}_2$  の供給過剰による触媒の炭素失活を、炭素のエッチング除去により抑制するものの、同時に単層 CNT に欠陥も導入することが分かった (図 4 [11])。

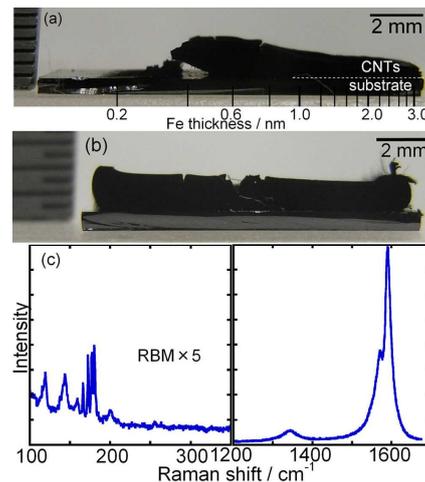


図 3.  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  というシンプルな原料ガスから合成した単層 CNT 垂直配向膜 [11]

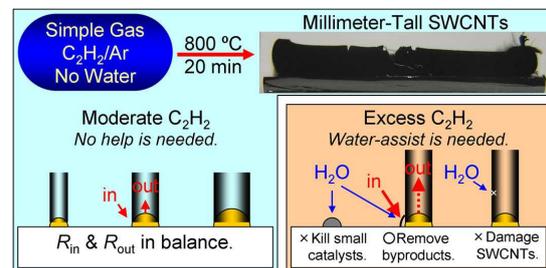


図 4. 単層 CNT ミリメートルスケール高速成長の本質と添加剤の役割 [11]

実用上は基板の耐熱性などにあわせて広い温度範囲で合成可能なことが望まれる。そこで、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  系で広範な条件での単層 CNT 成長を調査した。図 5 に示すように、一定温度では  $\text{C}_2\text{H}_2$  分圧が高いと触媒が炭化失

活し、 $C_2H_2$ 分圧が低いと単層CNT成長が遅くミリメートルスケールに成長する前に触媒粒子が粗大化・失活してしまう。低温ほど、触媒からの炭素析出と触媒の粗大化ともに遅くなるため、 $C_2H_2$ 分圧ウィンドウは低压側にシフトする。低温ほど成長速度が低下するが、触媒寿命がそれ以上に伸びるため、長尺な単層CNTをゆっくりと合成できることが分かった[8]。

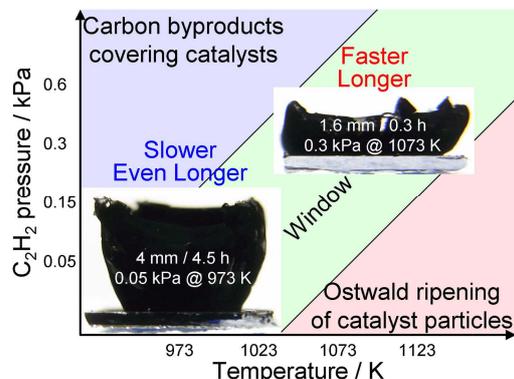


図5.  $C_2H_2/H_2O/Ar$ 系での単層CNTミリメートルスケール成長の条件範囲と失活機構 [8]

### ②単層CNT構造体のボトムアップ形成と特性評価

単層CNTの有望な応用先に各種の平面型電子デバイスがある。単層CNTの集合形態により、網状では透明電極・半導体膜、棘状では電子エミッタ、束状では配線と、多様な機能および用途が期待されるが、換言すれば所望の機能を実現するには形態制御して実装することが不可欠となる。図6は酸化膜付きシリコン基板上にFe/ $Al_2O_3$ コンビナトリアル触媒ライブラリを形成し、多様なCNT構造体を形成、その電界電子放出(FE)-カソードルミネッセンス(CL)特性を横並びで評価した例である。CNTが毛羽立った集合形成を持つとき、高いFE-CL特性を示すことがわかる[14]。発光の経時変化を調べることで、性能と耐久性の横並びの評価が可能であり、デバイス開発の有効な手法となる。

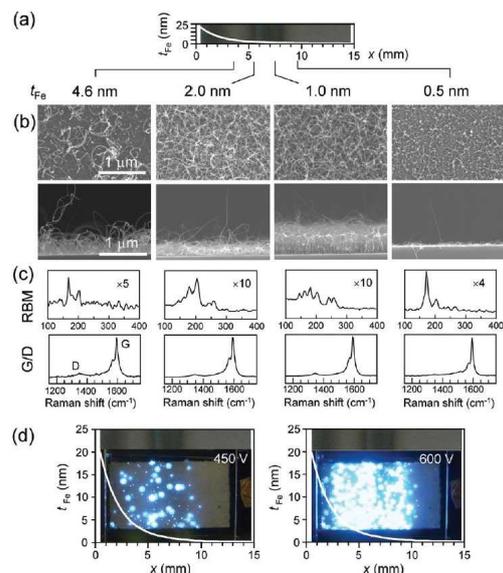


図6. コンビナトリアル触媒ライブラリ上に形成した多様なCNT構造体と、そのFE-CL特性 [14]

図7は、この手法をリソグラフィと組み合わせ、触媒をライン状にパターンニングし、CNT構造体をライン状に形成した例である。FEでは電界集中を効果的に起こすためには、CNT構造体を間隔をおいて配置することが重要となる。レジストパターン上への触媒担持と、レジストのリフトオフという簡便な手法によりパターン形成が可能であり、各パターン内ではCNTがより微細な自己組織化構造を持つ、階層構造が可能である[14]。

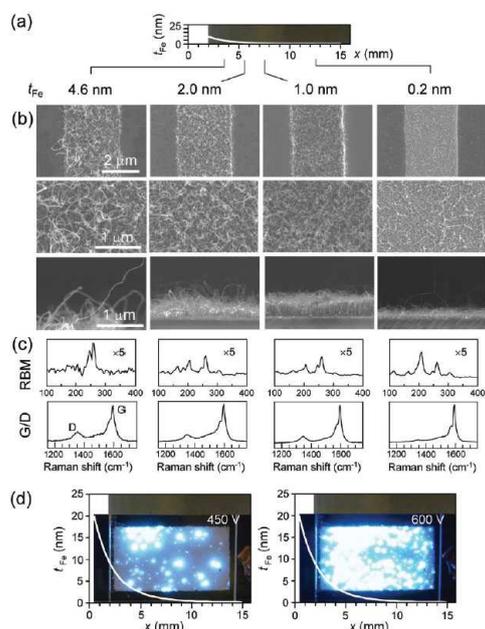


図7. コンビナトリアル触媒ライブラリのライン上に形成した多様な単層CNT構造体と、そのFE-CL特性 [14]

### ③トップダウンとボトムアップの融合による構造体の多様化

触媒パターンニングというトップダウン法と CNT の自己組織化というボトムアップの単純な足し合わせだけでなく、両者の相乗効果による CNT 構造体のより高度な制御も試みた。ディスプレイなど FE デバイスの多くでは、電流量調整のためのゲート電極を持つ、三極型エミッタが望まれる。微細電極を作製して、外側から触媒をスパッタ法にて担持すると、微細電極内に触媒の微細な空間分布を形成でき、樹列状、山脈状、二重の山脈状と多様な形態を実現できた(図 8 [7])。

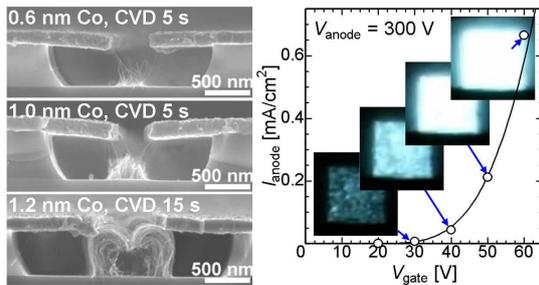


図 8. 微細電極内に形成した多様な単層 CNT 構造体と、その FE-CL 特性 [7]

微細電極内に単層 CNT を疎らに形成した三極型エミッタを図 9 に示す。このデバイスでは、ゲート電圧 16 V でアノード電流密度が  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と turn on し、ゲート電圧 25 V でアノード電流密度が  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  という実用上十分な値に達した。9 V という従来の 1/10 程度という微小なゲート電圧の操作で 1:10,000 のコントラスト比が実現可能であり、階層的に構造制御された単層 CNT 構造体は非常に高い性能を示すことが分かった[18]。

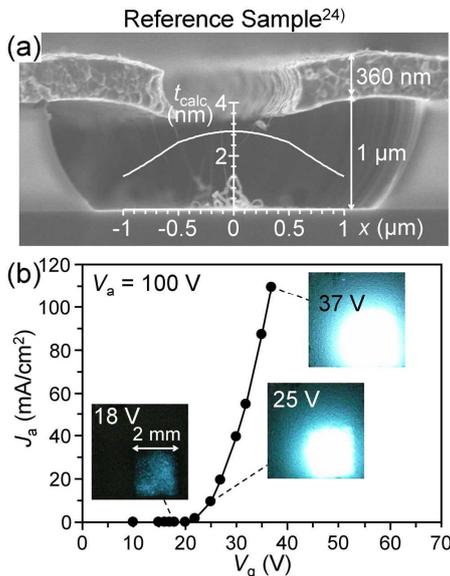


図 9. 微細電極内に単層 CNT を形成した三極型ライン状エミッタと、その FE-CL 特性 [18]

実用上はガラス等の安価なデバイス基板上に単層 CNT 構造体を実装することが望まれる。それらの基板は耐熱性が低く、CVD の低温化が膨大に検討された。しかし上述の通

り低温化は単層 CNT 成長の低速化・長時間化を意味する。一方、 $800^\circ\text{C}$  では単層 CNT は数  $\mu\text{m}/\text{s}$  と高速に成長し、多くのデバイスでは単層 CNT は数  $\mu\text{m}$  長で十分である。そこで、基板上的触媒を 1 秒と瞬時に加熱し、基板を損傷させない高温・短時間プロセスという逆転の発想を行った。図 10 に示すように、ガラス基板上にライン状電極を形成し、その上に触媒を担持、ガラス管内に設置し、CVD ガス雰囲気中で 1 秒間パルス通電加熱を行った。するとガラス基板が壊れずに CNT が電極上に成長することが確かめられた[2]。

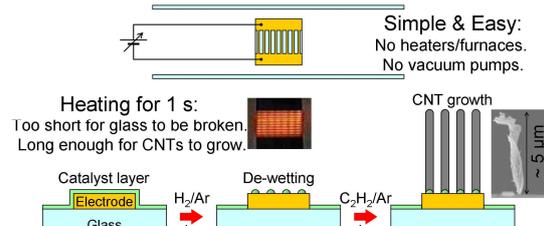
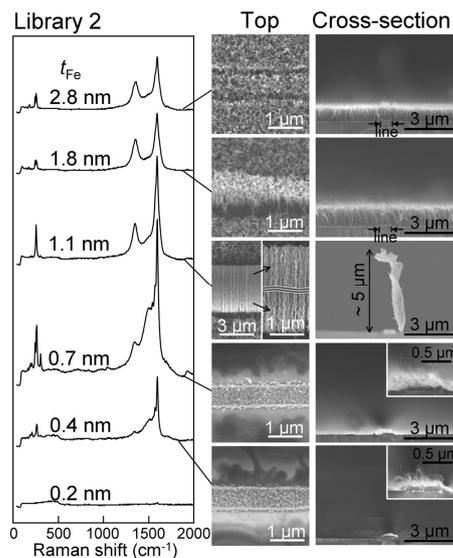


図 10. パルス通電加熱によるガラス基板上の微細電極上への CNT アレイの 1 秒実装 [2]

ライン電極上にコンビナトリアル触媒ライブラリを形成して、パルス通電加熱 CVD により CNT を成長させた例を図 11 に示す。触媒担持量が多いと多層 CNT が絨毯状に成長するが、触媒担持量が減少すると単層 CNT が壁状や棘状に成長することが分かった。この" CNT 構造体ライブラリ" の FE-CL 特性を横並びで評価したところ、壁状の単層 CNT 構造体が高い FE-CL 特性を示すことがわかった。本技術は、非耐熱基板上的電極上に、CNT 構造体を 1 秒と瞬時に実装可能であり、しかも真空ポンプや基板加熱ヒーターが不要である。エミッタに限らず、CNT の多様な応用デバイスへの適用が期待される。



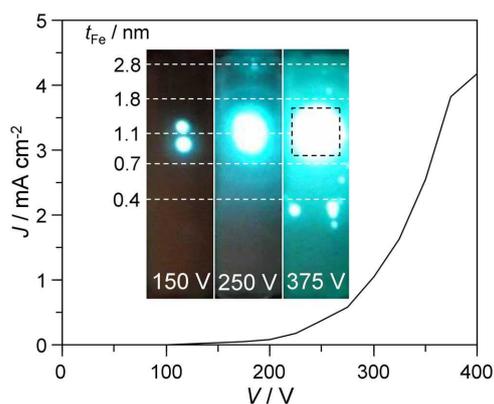


図 11. 1 秒実装した多層~単層 CNT の多様な構造体と、その FE-CL 特性 [2]

#### ④形成プロセス・集合形態・全体特性の体系化

以上を通じ、CNT の素材としての合成技術を高度に確立するとともに、その集合形態制御、更にはトップダウンとボトムアップの融合による階層構造制御と、瞬間実装を実現した。上記例に留まらず、多様な応用へと展開したい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

- H. Sugime and S. Noda\*, "Cold-gas chemical vapor deposition to identify the key precursor for rapidly growing vertically-aligned single-wall and few-wall carbon nanotubes from pyrolyzed ethanol," *Carbon* **50** (8), 2953-2960 (2012). (査読有)
- K. Sekiguchi, K. Furuichi, Y. Shiratori, and S. Noda\*, "One second growth of carbon nanotube arrays on a glass substrate by pulsed-current heating," *Carbon* **50** (6), 2110-2118 (2012). (査読有)
- S.W. Lee, B. M. Gallant, Y. Lee, N. Yoshida, D.Y. Kim, Y. Yamada, S. Noda, A. Yamada, and Y. Shao-Horn\*, "Self-standing positive electrodes of oxidized few-walled carbon nanotubes for light-weight and high-power lithium batteries," *Energy Environ. Sci.* **5** (1), 5437-5444 (2012). (査読有)
- S. Isogai, R. Ohnishi, M. Katayama, J. Kubota, D.Y. Kim, S. Noda, D. Cha, K. Takanabe, and K. Domen\*, "Composite of TiN nanoparticles and few-walled carbon nanotubes and its application for electrocatalytic oxygen reduction reaction," *Chem. Asian J.* **7** (2), 286-289 (2012). (査読有)
- D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Fluidized-bed synthesis of sub-millimeter-long single walled carbon nanotube arrays," *Carbon* **50** (4), 1538-1545 (2012). (査読有)
- T. Moteki, Y. Murakami, S. Noda, S. Maruyama, and T. Okubo\*, "Zeolite surface as a catalyst support material for synthesis of single-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C* **115** (49), 24231-24237 (2011). (査読有)
- Y. Shiratori, K. Furuichi, Y. Tsuji, H. Sugime, and S. Noda\*, "Tailoring the morphology of carbon nanotube assemblies using microgradients in the catalyst thickness," *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (9), 095101-17 (2011). (査読有)
- K. Hasegawa and S. Noda\*, "Moderating carbon supply and suppressing Ostwald ripening of catalyst particles to produce 4.5-mm-tall single-walled carbon nanotube forests," *Carbon* **49** (13), 4497-4504 (2011). (査読有)
- T. Yamamoto, S. Noda, and M. Kato\*, "A simple and fast method to disperse long single-walled carbon nanotubes introducing few defects," *Carbon* **49** (10), 3179-3183. (査読有)
- D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Sub-millimeter-long carbon nanotubes repeatedly grown on and separated from ceramic beads in a single fluidized bed reactor," *Carbon* **49** (6), 1972-1979 (2011). (査読有)
- K. Hasegawa and S. Noda\*, "Millimeter-tall single-walled carbon nanotubes rapidly grown with and without water," *ACS Nano* **5** (2), 975-984 (2011). (査読有)
- 野田優「カーボンナノチューブのカスタム合成と応用」*化学工学*, **74** (11), 629-631 (2010). (査読無)
- K. Hasegawa and S. Noda\*, "Real-time monitoring of millimeter-tall vertically aligned single-walled carbon nanotube growth on combinatorial catalyst library," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (8), 085104-1-6 (2010). (査読有)
- Y. Shiratori\* and S. Noda, "Combinatorial evaluation for field emission properties of carbon nanotubes part II – high growth rate system," *J. Phys. Chem. C* **114** (30), 12938-12947 (2010). (査読有)
- K. Hasegawa and S. Noda\*, "Diameter increase in millimeter-tall vertically aligned single-walled carbon nanotubes during growth," *Appl. Phys. Express* **3** (4), 045103-1-3 (2010). (査読有)
- H. Sugime and S. Noda\*, "Millimeter-tall single-walled carbon nanotube forests grown from ethanol," *Carbon* **48** (8), 2203-2211

- (2010). (査読有)
17. S. Noda\*, H. Sugime, K. Hasegawa, K. Kakehi, and Y. Shiratori, "A simple combinatorial method aiding research on single-walled carbon nanotube growth on substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2), 02BA02-1-7 (2010). (査読有)
  18. Y. Shiratori\*, K. Furuichi, Y. Tsuji, H. Sugime, and S. Noda\*, "Efficient field emission from triode-type 1D arrays of carbon nanotubes," *Nanotechnology* **20** (47), 475707-1-7 (2009). (査読有)
  19. H. Sugime, S. Noda\*, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests," *Carbon* **47** (1), 234-241 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 81 件)

1. ○野田優「カーボンナノチューブの基板上高速成長と用途に合わせたカスタム合成」応用物理学会 応用電子物性分科会研究例会・デバイス応用に向けたナノカーボン成長技術の新展開, 東京都文京区, 2011 年 12 月 22 日 (invited).
2. ○野田優「カーボンナノチューブ触媒成長の理解と、用途に応じたカスタム合成」2011 高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM)若手フォーラム, 宮城県仙台市, 2011 年 12 月 21 日 (invited).
3. ○野田優「カーボンナノチューブの基板上高速成長と用途に合わせたカスタム合成」第 2 回ナノカーボン研究会, 東京都千代田区, 2011 年 12 月 9 日 (invited).
4. °S. Noda, "Understanding and customizing rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays." The 2011 Nanotechnology Materials and Devices Workshop, Talk 3, Cincinnati, Ohio, USA, Oct. 3, 2011 (invited).
5. °Y. Shiratori, K. Sekiguchi, K. Furuichi, and S. Noda, "Tailoring carbon nanotube assemblies for electronics applications," The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011), BB2-01I, Sendai, Miyagi, Japan, Aug. 4, 2011 (invited).
6. ○野田優「単層カーボンナノチューブの基板上高速成長とカスタム合成」化学工学会 反応工学部会 CVD 反応分科会主催 ミニシンポジウム・ナノカーボン製造プロセスとエレクトロニクス応用, 東京都文京区, 2011 年 5 月 20 日 (invited).
7. °S. Noda and K. Hasegawa, "Effects of water on rapid growth of single-walled carbon nanotubes," Guadalupe Workshop 2011, San Antonio, Texas, USA, Apr. 11 (invited).
8. ○野田優「単層カーボンナノチューブの基

板上高速成長と用途に合わせたカスタム合成」電子情報通信学会 電子デバイス研究会 特別ワークショップ・ナノチューブ/グラフェンエレクトロニクス:成長からデバイス応用まで, 東京都千代田区, 2011 年 3 月 7 日(invited).

9. °S. Noda, "Understanding and customizing vertically aligned growth of carbon nanotubes," PACIFICHEM 2010, Session 135, No. 730, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 17, 2010 (invited).
10. ○野田優「カーボンナノチューブのカスタム合成」大阪科学技術センター・技術開発委員会・平成 22 年度第 2 回カーボンナノ材料研究会, 大阪府大阪市, 2010 年 9 月 9 日 (invited).
11. °S. Noda, "Customizing carbon nanotube mat growth: from direct implementation on device substrates to mass production by fluidized bed," 2010 MRS Spring Meeting, R6.1, San Francisco, CA, USA, Apr. 7, 2010 (invited).
12. ○野田優「カーボンナノチューブの触媒成長の基礎、カスタム合成と、デバイス応用」材料化学システム工学討論会 2009, 東京都文京区, 2009 年 12 月 6 日(invited).
13. °S. Noda, "SWCNT growth on substrates studied by a combinatorial method," The Fourth NASA – Rice University Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, San Antonio, Texas, USA, April 19, 2009 (invited).

[図書] (計 4 件)

1. 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編「炭素学」化学同人 (2011), 野田優「16-3 透明柔軟性電極」pp. 505-511.
2. フラーレン・ナノチューブ学会編「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」コロナ社 (2011), 野田優「11-4-3 透明電極」pp. 248-250.
3. フラーレン・ナノチューブ学会編「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」コロナ社 (2011), 野田優「1-1-1 熱 CVD - 単層 CNT の垂直配向成長」pp. 10-14.
4. 内藤牧男 編著「究極のかたちをつくる」日刊工業新聞社 (2009), 野田優「カーボンナノチューブのカスタム合成」pp. 56-67.

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

○取得状況 (計 2 件)

名称: フィールドエミッション装置、ならびに、その製造方法  
発明者: 野田優, 古市考次, 白鳥洋介, 辻佳

子, 杉目恒志  
権利者: 国立大学法人東京大学, 大日本スク  
リーン製造株式会社  
種類: 特許  
番号: 韓国特許第 10-1060382 号  
取得年月日: 2011 年 8 月 23 日  
国内外の別: 国外

[その他]  
ホームページ等  
<http://ymfs.t.u-tokyo.ac.jp/noda/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野田 優 (NODA SUGURU)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 50312997

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし