

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760603

研究課題名（和文） ナノ粒子吸着制御による完全単層ナノ粒子薄膜形成とその機能化

研究課題名（英文） Fabrication and Functionalization of Monolayer-controlled Nanocrystalline films by Controlling adsorption of Nanocrystals

研究代表者

北條 大介 (Daisuke Hojo)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30511919

研究成果の概要（和文）：

基板に単層吸着させた Fe304 ナノ粒子を触媒ナノ粒子として用いたカーボンナノチューブの成長に成功した。狭粒径分布のナノ粒子を触媒として用いることで、カーボンナノチューブのカイラリティー制御が可能になると考えられる。今後の課題としては、触媒能の向上が挙げられる。Fe304 ナノ粒子表面の有機分子が触媒能の劣化につながっていることが分かった。今後、UV オゾン処理も組み合わせることで、不純物のさらなる低減化を行う。

研究成果の概要（英文）：

Carbon nanotube was successfully grown on the substrate by using pre-synthesized Fe304 nanoparticles that were adsorbed in the monolayer fashion as for catalysts. Chirality of carbon nanotubes which are grown from the catalytic nanoparticles with narrow size distribution can be controlled. As for the next challenge to overcome the problems, improvement of catalytic ability should be referred. UV ozone treatment may help to reduce the impurity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：薄膜・微粒子形成操作

1. 研究開始当初の背景

(1) 「ナノ粒子の基板上への吸着・配列」

一般に高品質、結晶性の高い金属酸化物は、高温プロセス（7～800℃）が必要である。一方、ナノ粒子を基板上に吸着・配列させる方

法では、高結晶性のナノ粒子を予め合成しておき、そのナノ粒子を基板上で配列化させることによって、高品質な薄膜を低温にて形成させることが可能になるという利点がある。

現在、東北大学阿尻研究室にて、超臨界水

熱場中で、約 6 nm とサイズがそろった高結晶性の CeO₂ ナノ粒子の合成を行っている。近年、金属酸化物ナノ粒子の表面を超臨界水熱場において、合成とともに有機分子で終端化させる（ハイブリットナノ粒子化）ことにより、ナノ粒子の凝集を制御し、有機溶媒中で単分散なナノ粒子を得ることができるようになった。^[1] これにより、基板表面へナノ粒子を配列させる準備が整ったといえる。

(2) 「ALD を用いた複雑な表面を持つ 3 次元テンプレートへのコンフォーマルコーティング」

現在、金属酸化物薄膜の基板上への堆積は様々な方法で行われているが、その中で、筆者は気相化学堆積法の一つである原子層堆積法 (ALD) に着目している。ALD 法の著しい特徴として、原料の基板表面上での Self-limit reaction^[4]を利用することによる原子レベルの膜厚制御性とマクロレベルでの膜厚均一性が挙げられる。この特性は、2 次元基板表面上のみならず、より複雑な 3 次元構造物の表面上へコンフォーマルかつ均一にコーティングすることを可能とする。

近年、筆者は、ALD を用いた木綿繊維へのアルミ酸化物のコーティングを行っている。原料には、Trimethylaluminum を用い、反応には水を用いた。テンプレートを取り除いた後も、オリジナルの繊維構造は完全に複製されていることが分かる。これは、ALD の持つ高いコンフォーマル性の実証例の一つである。

^[5] 本研究では、この ALD の優れたコンフォーマル特性をナノ粒子のコーティングに応用する。

2. 研究の目的

本研究では、Si 基板とナノ粒子の間に化学結合を持つように Si 基板の表面処理を行う。化学結合を基板との間に持たせることで、実

用上不可欠な洗浄や比較的高温のプロセス (4~500°C) を行うことができる。^[1] また、基板上のナノ粒子の吸着・配列方法を最適化することで吸着量を制御し緻密な単層ナノ粒子薄膜の形成を目指す。

基板への粒子の吸着は、現状では、貧溶媒化法で行っているが、今回、新しいナノ粒子の吸着法を開発する。また、その方法を用いて、基板上へのナノ粒子の吸着量を制御する。

洗浄前は、約 2 層弱ナノ粒子が吸着していることが分かる。屈折率は低い、エリプソメトリーの評価でも膜厚がナノ粒子の大きさの 2 倍程度になっている。洗浄後、1 層目のナノ粒子だけが残っているのが分かる。また屈折率の低さから、1 層目のナノ粒子の密度が低いことが分かる。1 層目の密度を増やすことが本研究の主要な課題の一つとなる。

エリプソメトリーを用いて、ナノ粒子薄膜の屈折率及び膜厚の定量評価を行い、ナノ粒子吸着量の定量評価法を確立する。層内の粒子密度の評価は有効媒質近似を用いる。また、基板との吸着平衡や溶媒親和性も評価する。

本研究の手法は、有機溶媒に分散する有機分子で終端されたハイブリットナノ粒子であれば、コアの種類を問わず適用できるため汎用性がある。本研究期間内では、現在、研究を進めているセリアナノ粒子だけでなく、鉄系のナノ粒子 (マグネタイト、ヘマタイト) も超臨界水中及び亜臨界水中で合成し^[6]、同様に基板に吸着させ評価する。

ALD の優れたコンフォーマル特性を活かし、機能発現のため、ナノ粒子へのコーティングを行う。特に、鉄ナノ粒子・アルミナコーティングは、カーボンナノチューブ成長の触媒能をもつことが期待される。

鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属はカーボンナノチューブ成長触媒能があることが知られている。従来の方法では、鉄など

の遷移金属を 1 nm 程度蒸着し、水素雰囲気下でアニールすることで金属ナノ粒子を基板上で合成する。また、近年では、遷移金属錯体を吸着後、酸化させて、その後、水素雰囲気下で還元させる方法も提案されている。しかしながら、これらの方法では、金属ナノ粒子の粒径に大きなばらつきができてしまう。また、カーボンナノチューブの直径は、触媒粒子の粒径で決まってしまうため、結果、カーボンナノチューブの直径もばらつきが生じていた。直径のばらつきはカーボンナノチューブの電気的特性を大きく左右するカイラリティーのコントロールを難しくしており、直径のコントロールは、カーボンナノチューブを電子デバイスとして用いるのに不可欠となっている。

本研究では、粒径がそろった酸化鉄ナノ粒子を直接基板上に単層吸着させてカーボンナノチューブ成長触媒能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 「単層ナノ粒子薄膜形成のための基板処理技術の確立」

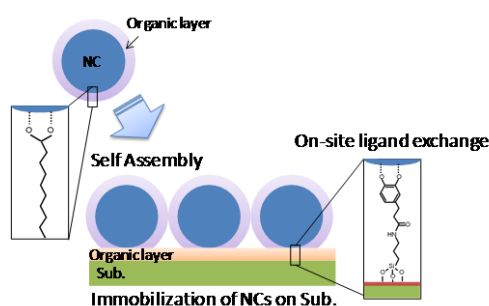


図1 On-site ligand exchange 法を用いたナノ粒子の基板への固着。

OH 終端処理を行った Si 基板上にストーパー法を用いて、3-Aminopropyltriethoxysilane を単層吸着させ、表面に NH₂ 終端を形成させた。その後、3, 4-Dihydroxyhydrocinamic acid (DHCA) のカルボン酸と表面の NH₂ を脱水縮合

させることで、DHCA を単層吸着させた。

本研究では、基板とナノ粒子間の間に化学結合を持たせるために、この Ligand 交換反応を局所的に用いる。(図 1)

(2) 「ナノ粒子の吸着量の制御」

ナノ粒子を、貧溶媒法を用いて、基板に多層吸着させたあと、溶媒アニール法を利用したナノ粒子の再配列化を行い、ナノ粒子高秩序吸着構造を形成させることで、吸着量を制御した。

(3) 「ALD による吸着ナノ粒子へのコンフォーマルコーティング」

疎水表面であるナノ粒子表面へのコンフォーマルコーティングはそのままでは難しい。ナノ粒子表面に均一な薄膜を堆積させるには、ナノ粒子表面の親水化が鍵となる。

本研究では、基板に化学吸着したナノ粒子の表面を親水化するために酸素プラズマ処理を行った。

(4) 「アルミナ/酸化鉄ナノ粒子のカーボンナノチューブ成長触媒能の評価」

酸化鉄ナノ粒子を基板に吸着させ、コンフォーマルコーティングを行い、カーボンナノチューブ成長触媒能を評価した。

4. 研究成果

(1) 「ナノ粒子単層薄膜作製～基板からのアプローチ」

大面積で均一な膜厚のナノ粒子薄膜を作製するには、均一にナノ粒子を基板上に吸着させる必要があるが、分散溶媒を蒸発させるだけでは大面積化は難しい。^[7] そこで、ナノ粒子単層薄膜を作製することが考えられる。 ナノ粒子の単層薄膜を作製するには、ナノ粒子を多層吸着させた後、第 1 層目のナノ粒子を基板に固着させ、第 2 層目以降の物理吸着ナノ粒子を洗浄する方法がある。

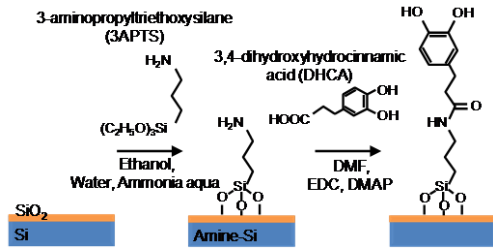


図2 ナノ粒子単層薄膜形成のための基板処理

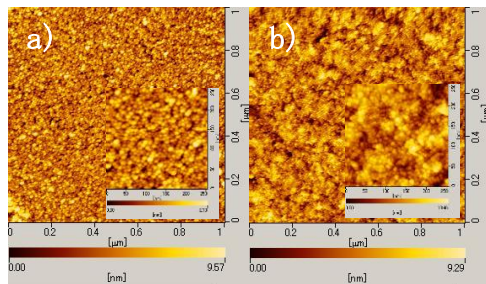


図3 a)、b) ナノ粒子単層膜及び多層膜 AFM 像

ナノ粒子を基板に固着させる研究は、これまで多数報告されているが、ナノ粒子を化学処理する方法が一般的であった。^[8, 9] しかしながら、この方法では、ナノ粒子の分散性を損なうという問題があった。筆者は、合成した有機修飾 CeO_2 ナノ粒子ではなく基板上に図2に示すような化学処理を行うことで、分散性を損なうことなくナノ粒子を基板に固着させることに成功した。^[10] 洗浄後の単層膜及び洗浄前の多層膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図3a), b)に示した。エリプソメトリーによる膜厚測定から単層であることを確認した。

(2) 「溶媒アニール法を用いた再配列化によるナノ粒子高秩序吸着構造の形成」

ナノ粒子薄膜の第2層以降に比べて第1層の配列化されていないという問題がある。ナノ粒子薄膜第2層では、ナノ粒子同士の相互作用により配列化が起こっているが、第1層では基板と固着しているためナノ粒子同士が

配列できないからである。図4に示したナノ粒子単層膜及び多層膜の斜入射角小角 X 線散乱 (GISAXS) 像からも、ナノ粒子単層薄膜に比べ、多層薄膜では平均ナノ粒子間隔に相当する距離の散乱ピークが見られている。このことから、ナノ粒子薄膜の第1層は“アモルファス”構造であり、第2層以降は“多結晶”構造であることが示唆される。そこで、より配列性・配向性の高い高秩序な構造のナノ粒子薄膜を形成するために溶媒アニール法を用いた。

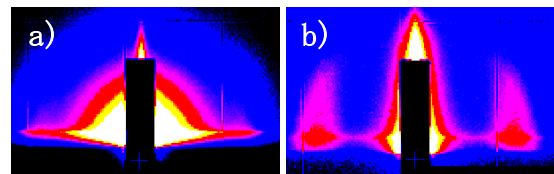


図4 a)、b) ナノ粒子単層膜及び多層膜 GISAXS 像

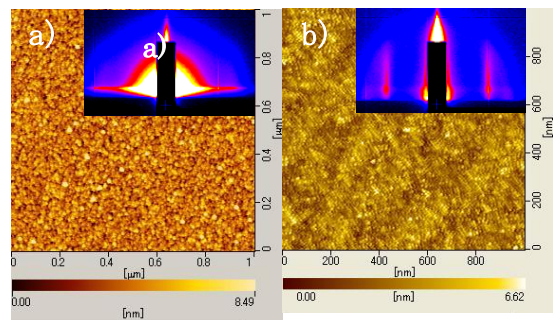


図5 アニール後のナノ粒子薄膜 (a) 単層 b) 多層

図5にTetrahydrofuran (THF) アニール後の CeO_2 ナノ粒子単層薄膜及び多層薄膜の AFM 像を示す。ナノ粒子多層薄膜では粒子の配列化・配向化が見られた。溶媒中高温加圧アニール中、ナノ粒子が基板表面で吸着溶媒に分散し、ナノ粒子が互いに移動すると考えられる。GISAXS 像からも多層薄膜ではより鋭い散乱ピークが得られた。しかしながら、単層薄膜では変化が見られなかった。単層薄膜の再配列化のためには、基板への固着を解消させる溶媒を用いた最適なアニール方法を探索する必要がある。

(3) 「酸化鉄ナノ粒子を触媒として用いたカーボンナノチューブ成長」

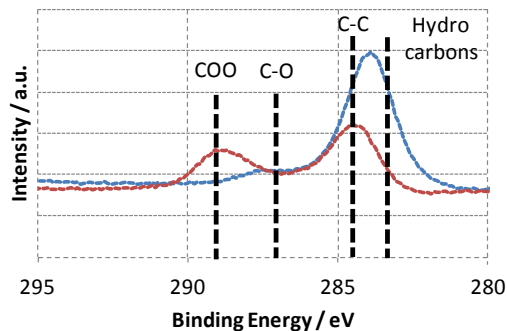


図6 吸着Fe₃O₄ナノ粒子のC1sスペクトラム
青 非プラズマ処理 赤 プラズマ処理 30 min.

使用したFe₃O₄ナノ粒子は、シクロヘキサンに分散させるために、オレイン酸で終端している(ハイブリットナノ粒子化)。そのため、そのままでは、カーボンナノチューブ成長触媒能が低下していることが分かった。プラズマ処理を行うことで、触媒能が回復することが確認できた。図6にプラズマ処理前後のXPS C1s スペクトラムを示す。プラズマ処理30分を行うことで、C-C及び、炭化水素に起因するピークが減少したことが確認できる。

Fe₃O₄ナノ粒子を単層吸着させた後、エチレンガスを導入して、800°C、30分間カーボンナノチューブを成長させた。図7に成長後の走査型電子顕微鏡像を示す。カーボンナノチューブの直径は20nm程度であり、多層カーボンナノチューブである。約15μm成長していたことが分かる。しかしながら、カーボンナノチューブが成長していないFe₃O₄ナノ粒子もみられ、カーボンナノチューブの束も密度が疎である。今後、Al₂O₃コーティングを行う。また、酸化物ナノ粒子の還元条件や種類(Cu₂Oナノ粒子など)、成長条件を最適化していくことで、単層カーボンナノチューブの成長を目指す。また、プラズマ処理だけでなくUVオゾン処理も組み合わせることで、

ナノ粒子表面の不純物炭素のさらなる低減化が必要であると考え。また、カーボンナノチューブのカイラリティーを測定し、ナノ粒子の直径との相関を評価する。

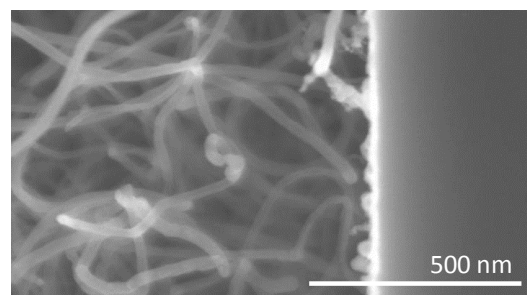
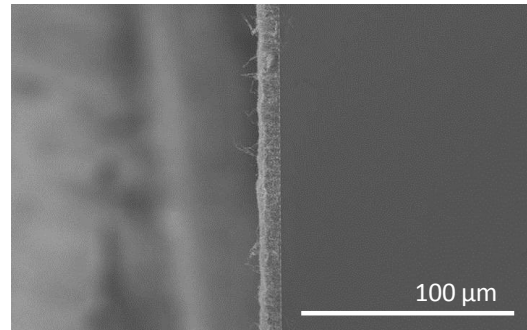


図7 成長したカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡像

○ 参考文献

- [1] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, and T. Adschiri • Adv. Mater. • 19 • pp203 • 2007.
- [2] D. Enders, T. Nagao, T. Nakayama, and Masakazu • Langmuir • 23 • pp6119 • 2007.
- [3] G. Leem, A. C. Kaospm. S. Zhang, D. Litvinov and T. R. Lee • ChemComm • pp4989 • 2007.
- [4] R. L. Puurunen • J. Appl. Phys. • 95 • pp4777 • 2004.
- [5] **D. Hojo**, G. K. Hyde, J. Spagnola, and G. N. Parsons • MRS2007Fall.
- [6] S. Takami, T. Sato, T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, and T. Adschiri • Mater. Lett. • 61 • pp4769 • 2007.
- [7] B. Hatton et. al • PNAS • 107 • pp10354 • 2010.
- [8] F. Cattaruzza et. al • Chem. Mater. • 17 • pp3311 • 2005.
- [9] G. Leem et. al • Chem. Comm. • pp4989 • 2008.
- [10] **D. Hojo** et. al • Chem. Mater. • 22 • pp1862 • 2010.

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2件)

査読有

- (1) D. Hojo, T. Togashi, D. Iwasa, T. Arita, K. Minami, S. Takami, T. Adschiri.
Fabrication of Two-dimensional Structures of Metal oxide Nanocrystals using Si substrate Modified with 3,4-Dihydroxyhydrocinnamic Acid
Chemistry of Materials **22**, 1862 (2010)
- (2) D. Hojo and T. Adschiri.
Mass Analysis of Growth of Al₂O₃ Thin Films from Low-Temperature Atomic Layer Deposition on Woven Cotton
Chem. Vap. Deposition **16**, 248 (2010)

〔学会発表〕(計3件)

- (1) 北條 大介、溶媒アニール法を用いた再配列化によるナノ粒子高秩序吸着構造の作製、化学工学会第42回秋季大会、2010年9月7日。
- (2) 北條 大介、Fabrication of the Cerium Oxide Nanocrystal Film with Heterogeneous Ligand Structures、2009 MRS Fall Meeting、2009年12月2日。
- (3) 北條 大介、Mass analysis of Growth at initiation and linear regime during Atomic layer deposition on three-dimensional tortuous structures、Nanosmat2009、2009年10月22日。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://research.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jpn/research/583>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北條 大介 (HOJO Daisuke)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30511919