

# むきざい、NOW

**NIRIM**  
National Institute for Research in Inorganic Materials

科学技術庁  
無機材質研究所

JANUARY 2000 No.179

[特集]

## ナノチューブと関連物質の最先端

### CONTENTS

#### 特集 ナノチューブと関連物質の最先端

- 1 年頭のごあいさつ
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 B-C-N系の多元素ナノチューブの合成と構造解析
- 4 B-C-N系の多元素フラーレンの創製
- 5 窒化ホウ素ナノコーン
- 6 カーボンナノチューブの応用
- 7 ニュース
- 7 編集後記

# 年頭のごあいさつ



所長 木村茂行

謹んで新年のご挨拶を申し上げます。皆様には本年の益々のご発展を祈念致します

本年は20世紀最後の年となりました。2001年1月には科学技術庁は文部省と統合し、文部科学省が誕生することになります。その直後の4月からは、行政改革の一環として、無機材質研究所と金属材料技術研究所とが統合し、物質・材料研究機構と言う名の独立行政法人となり、行政のニーズに基づく研究活動を展開することになります。私共は本年1年間慎重に準備作業を進め、この改革を研究体制の効率化の好機と捉えるだけでなく、研究者から見ても、より大きく夢を広げる契機にしたいと考えております。

当所の研究対象はセラミックスの基礎科学です。基礎科学の研究を通して新材料の創製を目指しています。新材料は新技術を開く源になります。我々は基礎科学の研究推進により物質・材料の「本質を理解する」ことができ、これが新物質・新材料の創製につながると考えています。このような当所の伝統はさらに磨きをかけ活用して行く所存です。

本年4月からは新しい流れのプロジェクト研究が2課題発足します。一つは「有害化学物質除去触媒の探索・創製に関する研究」で、21世紀の国民的課題に対応すべく企画されたミレニアムプロジェクトの一翼を担う形で、ダイオキシン問題解決に寄与すべく研究を強力に推進します。もう一つは高度情報化社会を支えるキーマテリアルとしての光機能単結晶材料の光機能デバイス化を図る「欠陥制御ダイナミックスによる光機能化に関する研究」で、本研究所オリジナルの二重るつぼ法での高特性誘電体単結晶に関する成果をさらに発展させ、実用化を目指して多数の民間企業の連携・協力を得ながら展開を図ってまいります。一方、播磨の放射光施設SPring-8の当研究所専用ビームラインはいよいよ自前の挿入光源から光を出す段階に入り、4月より材料の超精密解析技術に関する研究が本格的にスタートします。さらに昨年度開始した独立行政法人化先導プログラム「コンビナトリアルマテリアル科学技術の創製と先端産業への展開」は、研究統括責任者を外部の卓越した方をお願いする、従来型とは異なるプロジェクトですが、東工大鯉沼秀臣教授のリーダーシップの下で、産業界からの熱い期待を背に産学官の人材を結集して高速かつ組織的な材料開発法の確立とこれを活用した新しい機能性材料の創製に向けた研究が順調に進展しております。すでに推進中のプロジェクトと共に、本年はさまざまな研究成果が目白押しとなることを夢見ている次第です。

無機材質研究所は今年4月で35年目を迎えます。ユニークなグループ研究制度と外部との交流促進、そして諸賢のご鞭撻により、国立研究所としてはかなり活性度の高い研究所の一つとして活動中と自負しております。116名の研究職員にはほぼ匹敵する人数の外部研究者が当所で研究を共にしている現状は、活気に溢れています。今後、この現状を活用して、産学官連携研究や国際的研究協力の温床の役割を果たして行きたいと考えております。今年も皆様の温かいご支援をお願い致します。

# カーボンナノチューブ

発見から約10年近くを経て



名城大学理工学部教授  
NEC研究開発グループ  
飯島澄男

1991年、ナノメートルサイズの円筒状グラファイトが筆者により発見され、カーボンナノチューブと命名されました。その特性が理論的また実験的に次々と明かされ、世界の研究者に注目されています。その興味はアカデミックな領域にとどまらず、工業的応用にも及んでいます。

最近われわれの研究室で発見され最小のカーボンナノチューブは直径が0.4nmです。そのようなナノメートルサイズの円筒状原子面上を運動する電子は、通常の物質内とは異なる振る舞いをするのが直感的に理解できます。原子配列が円筒構造でらせん構造をもつことも通常の量子細線にみられない大きな特徴で、新しい物性発現の要因になります。したがって、電子構造、電子輸送、光学的物性、機械的特性、成長機構、などの分野に興味ある研究課題を提供しています。カーボンナノチューブを電子源として薄型ディスプレイに応用するなど、工業的応用研究も急ピッチで進められているようです。

カーボンナノチューブはアーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法などで生成されます。気相炭素の凝縮—固化条件、生成領域の温度、冷却用ガスの種類、ガスの圧力、ガスの流量、触媒金属の種類と量、ガス化に要するエネルギー強度（レーザー強度、アーク電流量など）、生成領域の形状、など多くのパラメータの最適化がポイントです。制御内容には、収量、チューブ直径、らせんピッチ、チューブの長さ、束状チューブの太さ、特定箇所での選択成長、が揚げられます。現在は高収量の努力がなされている段階で、直径やらせんの制御は今後の課題です。肝心のカーボンナノチューブ成長機構がまだ解明されていません。生成物の評価には、TEM、SEM、走査透過電子顕微鏡、

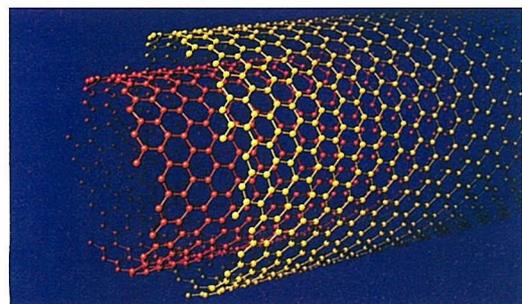
電子線エネルギー損失分光、STM、AFM、STS、X線回折法、ラマン分光、熱重量分析計、ガス吸着、などが活躍しています。TEM、STMでは原子構造や電子構造、ラマン分光ではチューブの収量やサイズ分布の知見が得られます。チューブ以外の炭素や触媒金属微粒子の副産物の除去も重要な研究課題です。

単層カーボンナノチューブの電気的特性（バンドギャップ値）は直径とらせんピッチの違いで変わり、半導体的になったり金属的になることが理論的に予測され、また実験的にも実証されています。カーボンナノチューブの形状や形態の制御が重要になる所以です。

最近、われわれは生成過程のその場観察法を開発し、レーザー照射直後にターゲット付近に発生する炭素クラスターの空間的また時間的分布が調べられるようになりました。こうしたレーザーブルームの動的観察は、カーボンナノチューブの生成機構の解明に大いに役立ちそうです。

ナノチューブ状構造をもつ物質は炭素以外にも見つかっており、h-BN、B-C-N、CN、WS<sub>2</sub>、などについても研究が進められています。欠陥や不純物を含むチューブ、加圧状態のチューブ、局所的に歪んだチューブなどの物性も注目されてきました。

カーボンナノチューブは多くの研究者に夢と興奮もたらしています。この賑わいはしばらく続きそうです。



2層カーボンナノチューブの入れ子状模型

# B-C-N系の多元素ナノチューブの 合成と構造解析

## 置換反応法の開発



超微細構造解析ステーション  
総合研究官 板東義雄

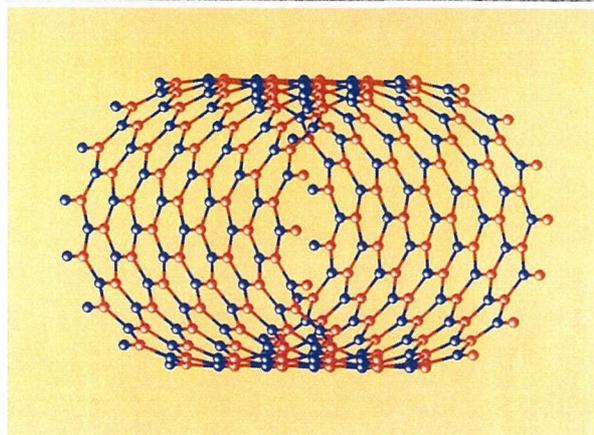
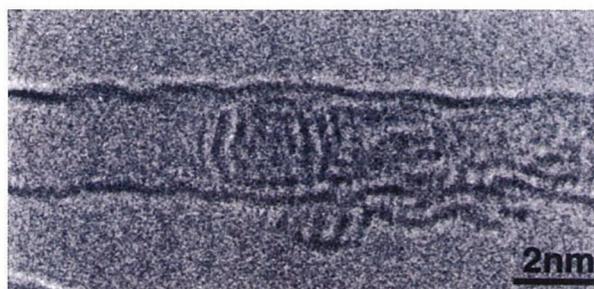
カーボン以外の組成を持つ新規なナノチューブを探索しています。今回、B-C-N系において、BN、 $B_xC_{1-x}$ 、 $(BN)_xC_y$ などの多元素ナノチューブを見出し、それを合成する新しい合成方法（置換反応法）を開発することに成功しました。また、ナノチューブの構造や組成を分析電子顕微鏡により詳細に明らかにすることができました。

飯島によるカーボンナノチューブの発見以来、ナノスケール状新物質の探索とその実用化の研究が現在盛んに行われています。当所では1996年に高圧下でのレーザービーム加熱による方法でBN(窒化ホウ素)ナノチューブを見出して以来、カーボン以外の組成を有するB-C-N系の多元素ナノチューブの探索と電子顕微鏡を用いた構造解析の研究を精力的に進めています。

我々はBNナノチューブを安価で簡単に、しかも大量に合成する新しい合成方法を開発することに成功しました。我々はこの新規な合成方法を置換反応法と命名しました。カーボンナノチューブを出発原料とし、窒素雰囲気下で酸化ホウ素( $B_2O_3$ )と約1500°Cの温度で約30分反応させると、多層のBNナノチューブが生成します。置換反応法の特徴は元のカーボンナノチューブの形態をほぼ残したまま、組成を自在に変換できる点です。窒素の代わりにアルゴンガス雰囲気と同様の反応を起こさせると、Bが約10%程度含まれたカーボンナノチューブ( $B_xC_{1-x}$ で $x=0.1$ )、さらには低温下で反応させると、BNとCがサンドイッチのように接合した $(BN)_xC_y$ の複合ナノチューブも合成できます。

同様の方法は単層の多元素ナノチューブの合成にも適用できることがわかりました。一方、生成したナノチューブの構造を電子顕微鏡により観察

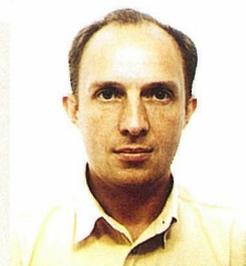
すると、BNナノチューブは先端は直角に閉じていました。これは、BNの6員環が120度の回位により4員環の欠陥が生成したためです。また、BNナノチューブの原子配列はジグザク型(B-Nの結合方向がチューブの方向と平行に並ぶ)と呼ばれる構造を優先的にとっていることも明らかになりました。BNは絶縁体で化学的に安定で、炭素にはない優れた特性を有しています。Blaseらの理論計算によると、BNナノチューブは約5eVのエネルギー幅を持つワイドギャップ半導体と予想されています。しかし、まだ実験的には確認されていません。今回、大量のBNナノチューブを合成できたので、今後はその電氣的・機械的な特性を解明することが出来ると思います。その結果、BNナノチューブの実用化の展望が開けてくるものと確信しています。



置換反応により合成した単層のBNナノチューブとジグザク構造も持つ構造モデル。

# B-C-N系の多元素フラーレンの創製

電子線照射法による合成



JST特別流動研究員  
デミトリー ゴルバーグ  
Demitri Golberg

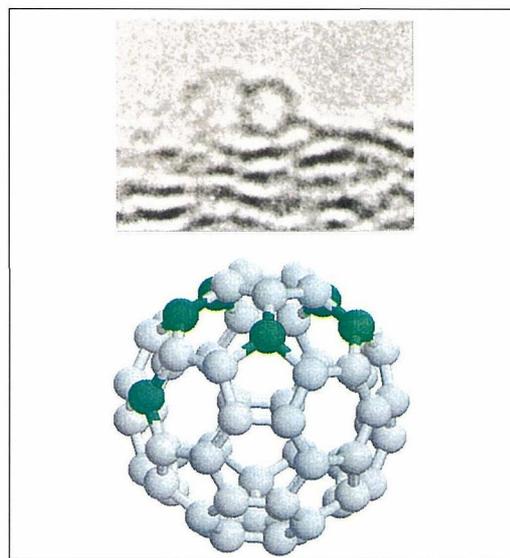
カーボン以外の組成を有するフラーレン状新物質の探索を進めています。電子線照射による方法で、今回BN、 $BC_2N$ 、 $B_xC_{1-x}$ などの多元素成分を有するバッキーオニオン状の新種フラーレンを創製し、電子顕微鏡を用いてその構造を明らかにすることが出来ました。

1985年にクロトーらによりフラーレンが発見され、世界的な反響を呼びました（1996年度ノーベル賞）。フラーレンは $C_{60}$ 分子に代表されるように、炭素原子が球状に配列して、丁度サッカーボールのような構造をとります。これまでのところ、カーボン以外の組成を持つフラーレンは見出されていません。当所では、B-C-N系の多元素成分を有するナノチューブやフラーレンなどのナノスケール状新物質の探索研究を行っています。今回、B-C-N系において電子線照射による固相反応を利用して、バッキーオニオンと呼ばれる玉葱状の構造をした超微粒子（約1ナノメートル径）を作成することが出来ました。我々はこの超微粒子を多元素フラーレンと呼ぶことにしました。

グラファイトと同じ六方晶の層状構造を持つ3種類の薄膜（BN、 $BC_2N$ 、 $B_xC_{1-x}$ ）を照射用試料としました。電子線照射による局所構造変化を起し易くするため、3つの実験の工夫をしました。1つは乱層構造と呼ばれる欠陥を有した試料を優先的に用いた事、2つは高密度の電子ビームの照射が可能な300 k Vの電界放射型電子顕微鏡を利用した事、3つ目は試料を500度C前後に加熱しながら照射した事でした。観察された3種類のフラーレンの形状は互いに異なり、構造が同じでないことが示唆されました。 $BC_2N$ や $B_xC_{1-x}$ のオニオン粒子の外形は球状または六角形をし、グラファイト状の原子面が4層から10層程度の範囲で玉葱のように入れ子状になって出来ていました。一方、

BNオニオンは球形でなく4角いサイコロ状の外形をしていた。B-C-N系ではB-BやN-Nと言った同種元素どうしの結合はエネルギー的に不安定で生成しにくいと考えられます。この為、BNでは5員環欠陥はできず、4員環欠陥のみができます。その結果、BNフラーレンは8面体の籠型の構造をとります。一方、 $BC_2N$ や $B_xC_{1-x}$ では上記の結合を形成することなく5員環欠陥が出来き、 $C_{60}$ と同じ構造をとります。写真（上）は $B_xC_{1-x}$ フラーレン粒子1個の電子顕微鏡像で、大きさは約0.7nmで $C_{60}$ とほぼ同じです。外形は六角形をしています。写真（下）は対応した $B_xC_{1-x}$ フラーレンの構造モデルです。組成分析から $x=0.1$ が求まり、分子数は $B_6C_{54}$ でした。分子動力学を用いた理論計算から、図のモデルが最もエネルギー的に安定であることがわかりました。

今後は、B-C-N系の多元素フラーレンを大量に合成する新しい合成方法を開発し、その特性を明らかにして行きたいと思います。



電子線照射により合成した $B_6C_{54}$ フラーレン（写真上、約0.7nm径の微粒子）と対応したフラーレンの構造モデル。灰色が炭素、青がホウ素原子。

# 窒化ホウ素ナノコーン

## 層状BNの微細構造の合成と解析



第3研究グループ  
主任研究官 佐藤忠夫

つくし状、ナノチューブ状など、BNも炭素と同じように、六角網目からなる様々な形態を示しますが、炭素と異なり電気を通さないため、絶縁体、半導体、光素子などへの応用の可能性を秘めています。そのBNに二種のコーンが発見され、構造が解明されました。

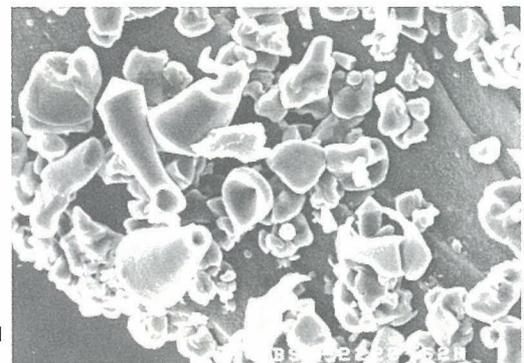
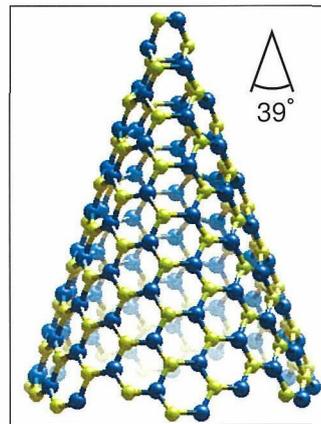
窒化ホウ素 (BN) はダイヤモンドや黒鉛で知られる炭素 (C) と良く似た物質です。黒鉛に相当するhBNは、B原子とN原子の強固な結合による六角網面の層が単に積み重なっただけの滑りやすい物質ですが、この網面は一原子厚の薄さで柔軟なため、湾曲して様々な形態を示します。炭素ナノチューブは電子材料への応用も検討されていますが、BNは炭素と異なり優れた絶縁体で、化学的に安定なため、絶縁層、半導体、光材料などへの応用が期待されます。これまでに、じゅず状、つくし状、くらげ状、背骨状、ナノチューブなど、様々のBNを合成し電子顕微鏡で調べてきましたが、新たに2種のコーン状BNを見出しました。

一つは、下の写真のように先端がコーン状で他端もコーン状にへこんだ外観をもつ、直径数十～数百ナノメートルの円柱状の物質で、格子像ではBN網面がコーン状に積み重なっています。このコーンは炭窒化ホウ素 (BC<sub>4</sub>N) を1800℃以上の高温に急速加熱したとき、炭素のコーンと同時に生成しますが、炭素コーンを燃やして除けば、純粋なBNコーンが得られます。収率はこの種の物質としては極めて高く80%以上です。

ところで、コーンを作るにはBN網面の円盤の一部を扇型に切り取り、切り口を寄せ合えばよいのですが、合わせ目の原子同士が図のモデルのようにうまく整合するのは、コーンの頂角が19°、39°、84° または113° のときだけです。写真のコーンはこのような特定の頂角を持たないことな

どから、閉じたコーンではなく、一枚のBN網面が螺旋状に巻いて積み重なったものと分かりました。また、頂角の分布から、このコーンはBNの4員環が核になって出来たことや、炭素のコーンも螺旋状で、5員環が起源であるらしいことも分かりました。

一方、頂角が39° および19° に近い閉じたコーンが積み重なってできた、太さ数10nmの中空のものも見つかりました。これは窒素中で炭素ナノチューブに酸化ホウ素の蒸気を反応させて、BNナノチューブを合成したとき、同時に得られたものですが、前記のクラゲ状、つくし状などと形態上の共通点があり、一連の形態発生の解明にも役立つものと期待されます。



螺旋状BNコーンのSEM写真(下図)とナノコーンのモデル(上図)

# カーボンナノチューブの応用

## 電界放出型電子源



三重大学 工学部教授  
齋藤 弥八

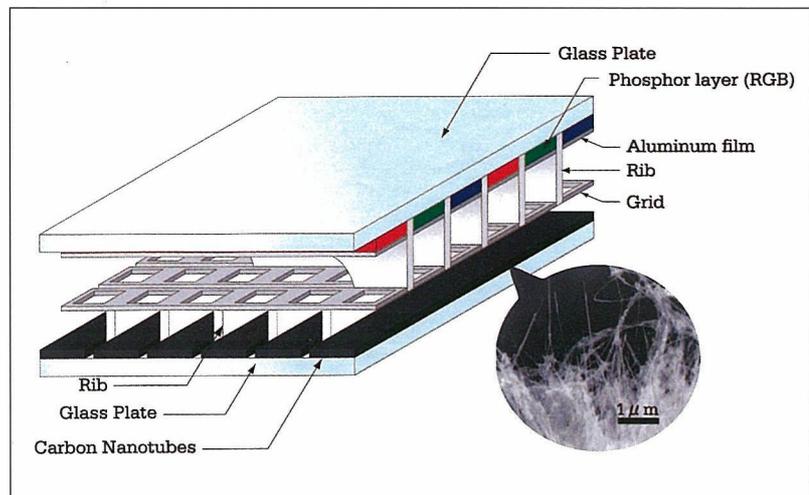
カーボンナノチューブは、その独特の形態、優れた機械的強度および特異な電子的性質を有する新物質として注目され、ナノ電子デバイス、走査プローブ顕微鏡の探針、エネルギー貯蔵材料、強化複合材料などへの応用が提案されています。ここでは、実用化への期待の高い電界放出型電子源への応用に絞って、その開発の現状を紹介します。

固体表面に強い電界が掛かると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により、真空中に放出されます。この現象は電界放出と呼ばれ、これを観測するには、 $10^7$  V/cm くらいの強い電界を表面にかけなければなりません。このような強電界を実現するために、通常は先端を鋭く尖らせた金属針が用いられています。その針に電圧をかけると、針の先端に電界が集中し、必要とされる電界が得られるわけです。カーボンナノチューブは先端が尖鋭（先端の曲率半径は 1 nm オーダー）であり、しかも機械的に強靱で化学的にも安定であるなど、電界放出のエミッター材料としてたいへん有利な物理化学的性質を備えています。

ナノチューブを電界放出型電子源として利用する研究が、電子表示装置の一つである高電圧型蛍光表示管を用いて実施され、その有望性が示されました。この表示素子は陰極、グリッドおよび蛍光スクリーン（陽極）からなる三極真空管の一種です。陰極に熱電子放出源を使った表示管は屋外大型ディスプレイの発光素子として実用されて

いますが、今回、この熱陰極をカーボンナノチューブ冷陰極に置換えることにより、その性能が試験され、従来の熱陰極型表示管の性能と同等以上の電流と輝度が得られることが示されました。寿命も実用に耐える 1 万時間以上の直流駆動が確認されています。この研究をさらに押し進め、図に示すようなカーボンナノチューブを冷陰極とする平面ディスプレイの試作も行われています。

電界放出電子源は、熱陰極とは異なり陰極を加熱する必要がないので、消費電力が少なく、かつ高い電子電流密度を得ることができます。さらに、電子源に使用される炭素は資源としては無尽蔵であり、環境にも悪影響はありません。このようにカーボンナノチューブ電界放出型電子源は省資源、省エネルギー、環境適合性など、今日の社会的要請に応えるものであり、その実用化が待たれます。



カーボンナノチューブ電界放出型パネルディスプレイの構造模式図

■ 平成11年度無機材質研究所講演会を開催

平成11年12月7日(火)、平成11年度無機材質研究所講演会が開催され、内外から研究者約140名の来場があり、盛大に行われた。

今回の講演会は、「新しい環境材料：チタニアとその関連材料」をメインテーマに、所内研究者による講演の他、招待講演として、藤嶋昭教授(東京大学大学院工学系研究科)及び柳田祥三教授(大阪大学大学院工学研究科)を迎え、活発な講演となった。



■ 話題

科学技術論説委員が視察

平成11年12月8日(水)、科学技術論説委員が当研究所を訪問し、単結晶育成装置(共同棟)等を視察した。



■ 行事

第7回先端材料国際シンポジウム (ISAM2000)

テーマ：電子顕微鏡研究の現状と将来  
 期間：平成12年2月29日(火)～3月3日(金)  
 場所：湘南国際村センター(神奈川県葉山町)  
 ホームページ：<http://www.nirim.go.jp/isam2000/>

編集後記

現在、材料研究の分野で最もホットな話題であるナノチューブとその関連物質を特集号として取り上げました。当所ではカーボン以外の組成をもつB-C-N系の多元素ナノチューブやフラーレンなどのナノスケール物質の研究を精力的に行っています。今回の特集号では、カーボンナノチューブの発見者である飯島澄男先生、カーボンナノチューブの応用として最も期待されている電子放射特性について齋藤弥八先生に最新の研究成果を紹介していただきました。本特集号を通してこの分野の最先端の研究の一端をご理解頂ければ幸いです。  
 (ナノチューブ特集号担当：板東義雄)

むきざいNOW 発行日 平成12年1月1日 第179号  
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



〒305-0044  
 茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363  
 FAX.0298-55-2142  
 ホームページ <http://www.nirim.go.jp>