



Title	透過型電子顕微鏡による カーボンナノチューブ内包 ナノ結晶の 構造解析
Author(s)	佐川, 隆亮
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/51398
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	佐川隆亮
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第26145号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	透過型電子顕微鏡によるカーボンナノチューブ内包ナノ結晶の構造解析 Structure Analysis of Nanocrystals Encapsulated in Carbon Nanotubes by Transmission Electron Microscopy
論文審査委員	(主査) 教授 高井 義造 (副査) 教授 金谷 茂則 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二 教授 菊地 和也 教授 伊東 忍 教授 伊東 一良 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

論文内容の要旨

本論文は、カーボンナノチューブ (CNT) に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の構造解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) により行い、試料局所領域から取得した電子線回折パターンの解析やチューブ軸方向からの断面TEM観察を行った結果、内包結晶がチューブ軸に関して軸対称性を持った、円筒状の原子配列を有しているのを明らかにしたものである。

以下に、各章ごとの要旨を総括する。

第1章では、本研究の背景について述べた。これまでに行われてきたCNT内包ナノ結晶の構造解析法について概説しながらそれぞれの特徴について説明し、本研究の位置づけを明らかにした。

第2章では、TEMの対物レンズに残存している球面収差を画像処理によって補正する三次元フーリエフィルタリング法について理論的側面から説明した。そして、本手法がCNT内包結晶のような球面収差の影響を大きく受ける試料の場合に有用であると結論した。

第3章では、大気中での加熱処理により酸化モリブデン結晶がCNTに内包された現象について述べた。まず初めに試料作製法について述べ、高分解能TEM像から内包結晶が有する面間隔を測定した。X線を利用した組成分析および電子状態分析の結果、内包結晶は六価のモリブデンの周りに酸素が六配位八面体構造をとっている酸化モリブデン結晶であると推定された。文献値との照会により内包結晶は既存の物質ではなく、未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶であると結論した。

第4章では、CNTに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の三次元結晶構造を知るために、バンドル状の内包CNTならびに一本の内包CNTからの電子線回折パターンを取得・解析した結果、モリブデン原子がチューブ軸に関して軸対称的に、リング状に配列していると推測し、構造モデルを提案した。チューブ軸方向からの断面TEM観察の結果、CNT内部に構造モデルと良く一致するリング状に配列した原子カラム像を観察することができた。そして、内包酸化モリブデン結晶は酸素八面体が頂点同士を共有したものがチューブ軸に沿った円筒状の構造を取っていると結論した。

第5章では、CNTに内包された炭化モリブデンナノ結晶の断面TEM観察を行った。断面観察の結果、結晶はサ

ブナノメートルオーダーのサイズにも関わらずCNT内で並進対称性を持ち平行四辺形状の格子を組んでおり、安定な{111}ファセットを有しているのを観察することが出来た。これにより、CNTに内包されたナノ結晶物質の観察においてチューブ軸方向からの断面観察が持つ有用性を示した。

第6章では、CNTに内包された円筒状構造を持つ酸化モリブデン結晶をTEM内で加熱することにより、高密度の流体状になった酸化モリブデンを供給源として二酸化モリブデン結晶が生成される様子を原子分解能をもって動的に捉えた。これにより、流体と固体間の化学反応を直視するためのCNTのナノ試験管としての有用性を示した。

最後に総括として、本論文のまとめと今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、カーボンナノチューブ (CNT) に内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の構造解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) により行い、試料局所領域から取得した電子線回折パターンの解析やチューブ軸方向からの断面TEM観察を行った結果、内包結晶がチューブ軸に関して軸対称性を持った、中空円筒状の原子配列を有しているのを明らかにしたものである。

第1章では、これまでに行われてきたCNT内包ナノ結晶の構造解析法について概説しながらそれぞれの特徴について説明し、本研究の位置づけを明らかにしている。

第2章では、TEMの対物レンズに残存している球面収差を補正する三次元フーリエフィルタリング法について説明し、本手法がCNT内包結晶のような球面収差の影響を大きく受ける試料の場合に有用であると結論している。

第3章では、大気中での加熱処理により酸化モリブデン結晶がCNTに内包された現象について述べている。まず試料作製法について述べ、高分解能TEM像から内包結晶の格子面間隔を測定した。組成分析および電子状態分析の結果、内包結晶は六価のモリブデンの周りに酸素が六配位八面体構造をとった酸化モリブデン結晶であると推定している。文献値との照会により、内包結晶は既存の物質ではなく未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶であると結論している。

第4章では、CNTに内包された未知の構造を持つ酸化モリブデン結晶の結晶構造を知るために東状の内包CNTならびに一本の内包CNTからの電子線回折パターンを取得し解析した結果、モリブデン原子がチューブ軸に関して軸対称的に、リング状に配列していると推測し構造モデルを提案している。チューブ軸方向からの断面TEM観察の結果、CNT内部に構造モデルと良く一致するリング状に配列した原子カラム像を観察している。そして、酸化モリブデン結晶は酸素八面体が頂点同士を共有したものがチューブ軸に沿って円筒状に配列した構造を有している、と結論している。

第5章では、CNTに内包された炭化モリブデンナノ結晶の断面TEM観察を行っている。断面観察の結果、結晶はサブナノメートルオーダーのサイズにも関わらずCNT内で並進対称性を持ち平行四辺形状の格子を組んでおり、安定な{111}ファセットを有していることを明らかにしている。これにより、CNTに内包されたナノ結晶物質の結晶構造解析においてチューブ軸方向からの断面観察が持つ有用性を示している。

第6章では、CNTに内包された円筒状構造を持つ酸化モリブデン結晶をTEM内で加熱することにより、高密度の流体状になった酸化モリブデンが発生し、これを供給源として二酸化モリブデン結晶が生成される様子を原子分解能で動的に捉えている。これにより、流体と固体間の化学反応を直視するためのCNTのナノ試験管としての有用性を示している。

以上のように、本論文はCNT内部という極小空間に閉じ込められた物質の結晶構造解析法について記述したものであり、その成果は電子顕微鏡学、材料科学の今後の発展に寄与するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。

氏名	橋元達也		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 26146 号		
学位授与年月日	平成25年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻		
学位論文名	生体超分子援用プロセスの高機能化と新規光電子デバイスへの応用に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 渡部 平司 (副査) 教授 金谷 茂則 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二 教授 菊地 和也 教授 伊東 忍 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 兼松 泰男		

論文内容の要旨

現在、半導体デバイスでは、金属ナノ粒子に発現する量子効果や局在表面プラズモン共鳴(LSPR)等の現象を利用し、新たな機能を付加した新機能デバイスの実現に期待が寄せられている。そのような状況の中、金属ナノ粒子を基板上に選択配置する技術として、フェリチンタンパク質を利用したボトムアップ型バイオナノプロセスが注目されつつある。本研究では、従来のトップダウン型半導体プロセスにバイオナノプロセスを組み合わせることで、新規光電子デバイスを実現することを目的としている。第1章では、本研究の背景について述べ、フェリチンタンパク質を利用したバイオナノプロセスによるデバイス作製の現状とその課題を明確にした。第2章においては、金属ナノ粒子選択配置技術の基礎となっているTiアプタマー修飾フェリチンタンパク質(TBF)のTi選択吸着機構の解明に取り組み、非イオン性界面活性剤であるTWEEN20の役割、及びTBFの選択吸着に求められる表面電荷分布の条件を明らかにした。さらに、得られた知見を基に、TBFによる金属ナノ粒子選択配置技術において、金属パターンを用いず、SiO₂膜の電気的欠陥の生成・回復を利用する新たな手法を提案した。また、第3章では、フェリチンタンパク質に内包可能な金属ナノ粒子のサイズと種類の制限を突破し、プラズモニック機能デバイスへ応用するため、遺伝子改変フェリチンタンパク質(TFG)を用いたFerritin-based encapsulation systemによる金ナノ粒子選択配置技術を検討した。その結果、TFGは、粒子のサイズや形状によらず、金ナノ粒子周囲に配位可能であること、また、TFGで覆われた金ナノ粒子(TFG-GNP)は、大面積からナノスケールの範囲で選択配置できることを示した。さらに、基板上に配置したTFG-GNP層のプラズモニック特性は、粒子間の凝集を抑制することで、溶液中の独立した金ナノ粒子と同様の特性を示すことを実証した。さらに第4章では、TFG-GNP層をプラズモニック機能デバイスに利用するために、金ナノ粒子周囲のタンパク質除去処理法として、大気圧Heプラズマ処理を検討し、その優位性を示した。そして、第5章において、半導体プロセスとバイオナノプロセスの融合の成果として、新規光電子デバイスを提案・作製した。可視域で透明なNb-doped TiO₂膜とショットキー接合を形成するAu電極、及び、Ferritin-based encapsulation systemにより集積した金ナノ粒子から構成される新規光電子デバイスを作製し、金ナノ粒子のLSPRに起因する信号を電気的に検出することに成功した。以上のように、本研究では、TBFの選択吸着機構を解明し、フェリチンタンパク質による金属ナノ粒子配置技術のデバイス応用範囲を拡大すると共に、ボトムアップ型バイオナノプロセスとトップダウン型半導体プロセスの融合により、新規光電子デバイスを作製

することに成功した。特に、提案した新規光電子デバイスは、金ナノ粒子をプラズモンアンテナ兼バイオセンシング部として利用するものであり、将来、電子回路やバイオセンサーを半導体チップ上に集積した超小型バイオセンサーチップを実現に導く基盤技術となることが期待できる。

論文審査の結果の要旨

現在、半導体デバイスでは、金属ナノ粒子に発現する量子効果や局在表面プラズモン共鳴(LSPR)等の現象を利用し、新たな機能を付加した新機能デバイスの実現に期待が寄せられている。そのような状況の中、金属ナノ粒子を基板上に選択配置する技術として、フェリチンタンパク質を利用したボトムアップ型バイオナノプロセスが注目されつつある。本研究では、従来のトップダウン型半導体プロセスにバイオナノプロセスを組み合わせることで、新規光電子デバイスを実現することを目的としており、学術的にも優れた成果をあげている。

第1章では、本研究の背景について述べ、フェリチンタンパク質を利用したバイオナノプロセスによるデバイス作製の現状とその課題を明確にしている。第2章においては、金属ナノ粒子選択配置技術の基礎となっているTiアプタマー修飾フェリチンタンパク質(TBF)のTi選択吸着機構の解明に取り組み、非イオン性界面活性剤であるTWEEN20の役割、及びTBFの選択吸着に求められる表面電荷分布の条件を明らかにしている。さらに、得られた知見を基に、TBFによる金属ナノ粒子選択配置技術において、金属パターンを用いず、SiO₂膜の電気的欠陥の生成・回復を利用する新たな手法を提案している。また、第3章では、フェリチンタンパク質に内包可能な金属ナノ粒子のサイズと種類の制限を突破し、プラズモニック機能デバイスへ応用するため、遺伝子改変フェリチンタンパク質(TFG)を用いたFerritin-based encapsulation systemによる金ナノ粒子選択配置技術を検討している。その結果、TFGは、粒子のサイズや形状によらず、金ナノ粒子周囲に配位可能であること、また、TFGで覆われた金ナノ粒子(TFG-GNP)は、大面積からナノスケールの範囲で選択配置できることを示している。さらに、基板上に配置したTFG-GNP層のプラズモニック特性は、粒子間の凝集を抑制することで、溶液中の独立した金ナノ粒子と同様の特性を示すことを実証している。さらに第4章では、TFG-GNP層をプラズモニック機能デバイスに利用するために、金ナノ粒子周囲のタンパク質除去処理法として、大気圧Heプラズマ処理を検討し、その優位性を示している。そして、第5章において、半導体プロセスとバイオナノプロセスの融合の成果として、新規光電子デバイスを提案・作製している。可視域で透明なNb-doped TiO₂膜とショットキー接合を形成するAu電極、及び、Ferritin-based encapsulation systemにより集積した金ナノ粒子から構成される新規光電子デバイスを作製し、金ナノ粒子のLSPRに起因する信号を電気的に検出することに成功している。第6章では、これらの研究成果をまとめて総括している。

以上のように、本論文では、TBFの選択吸着機構を解明し、フェリチンタンパク質による金属ナノ粒子配置技術のデバイス応用範囲を拡大すると共に、ボトムアップ型バイオナノプロセスとトップダウン型半導体プロセスの融合により、新規光電子デバイスを作製することに成功している。特に、提案した新規光電子デバイスは、金ナノ粒子をプラズモンアンテナ兼バイオセンシング部として利用するものであり、将来、電子回路やバイオセンサーを半導体チップ上に集積した超小型バイオセンサーチップを実現に導く基盤技術となることが期待できる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。