

平成 22 年 5 月 6 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ~ 2011

課題番号：19054003

研究課題名（和文）単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御 CVD 合成と分離技術開発

研究課題名（英文）Chirality Controlled Growth and Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes

研究代表者 丸山 茂夫 ( MARUYAMA SHIGEO ) 東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：90209700

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：カーボンナノチューブ，CVD 合成，カイラリティ制御，触媒制御，分光測定

### 1. 研究計画の概要

カイラリティを制御した単層カーボンナノチューブの合成技術の開発と密度勾配超遠心法や高分子などを用いたカイラリティ分離技術の開発を目指す。合成・分離技術の開発に先立って、単層カーボンナノチューブのカイラリティ分布計測手法としての近赤外フォトルミネッセンス分光法と励起光波長可変ラマン散乱分光法を確立する。その後、触媒 CVD 合成において、デップコート法によってシリコンや石英基板に比較的サイズのそろった金属触媒微粒子を生成する方法、ゼオライトやメゾポーラスシリカなどの単結晶膜をテンプレートとする方法、ナノ粒子の自発的核形成過程を制御したスパッタ法などと組み合わせることによって、触媒金属と CVD 反応とを総合的に制御することでカイラリティ分布制御に結びつける。これらの結果得られるサンプルとカイラリティ同定技術を用いて、領域内の様々なデバイス開発に繋げる。

### 2. 研究の進捗状況

合成時における単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御のためには、成長の核となるナノサイズの触媒微粒子の構造制御、および合成条件の詳細な制御が必要になる。触媒の種類や、触媒への酸化・還元処理などの単層カーボンナノチューブ構造への影響を詳細に分析、検討を行い、非常に直径の細いもの合成や直径分布の制御に成功した。

エタノールを用いた単層カーボンナノチューブ合成途中に微量のアセチレンを添加

することで、SWNT の成長速度が著しく増加することが明らかとなった。アセチレンはエタノールを熱分解した際に得られる分解生成物の 1 つであり、単層カーボンナノチューブの成長と CVD 合成中に得られるエタノールの分解物との関係を明らかにすることができた。

さらに基板上に濡れ性の異なる領域をパターンニングしたシリコン基板に対し、触媒をデップコート法にて担持することで、濡れ性の高い領域にだけ単層カーボンナノチューブを合成することに成功した。濡れ性の制御は自己組織化膜 (SAM) などを用いた。SAM 膜に対し UV 照射や電子線照射によるパターンニングを施すことで、単層カーボンナノチューブのパターンニング合成を実現した。電子線照射の場合、50 nm 以下での平面分解能での単層カーボンナノチューブパターンニングを実現することができた。

単結晶水晶基板の表面構造を利用した単層カーボンナノチューブの基板上水平配向成長について分析・検討を行った。特定の結晶面を用いることや、基板に対する事前の化学処理・アニーリング処理が、単層カーボンナノチューブの水平配向成長に大きく影響を与えることが明らかとなった。さらに水晶基板における R-cut 基板が、非常に高い配向性を与えることを見出し、単層カーボンナノチューブの基板上での水平配向成長のメカニズムを検討した。

また、予め直径分布やカイラリティ分布をできるだけ狭くし合成したサンプルを、更に分離・精製する技術の開発を進めた。密度勾配遠心分離法において、異なる特性の界面活

性剤を組み合わせることで、単層カーボンナノチューブ直径の詳細な分離や、半導体性と金属性の2つの異なる電気伝導特性に基づく分離を実現した。

一方、コンビナトリアル触媒探索技術を用いた触媒条件と反応条件の同時最適化により、アルコールを原料に単層カーボンナノチューブのミリメートル長尺成長を実現した。但し、直径も同時に増大してしまうため、カイラリティ制御には課題が残る。更に、微細ゲート電極をコンビナトリアル手法でのマスクと見立て、触媒のミクロな勾配を作製、ゲート直下に選択的に単層カーボンナノチューブを起毛させることで、駆動電圧 25 V で 10 mA/cm<sup>2</sup> という低電圧・高電流なフィールドエミッタを実現した。

### 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

単層 CNT 合成効率を作用する微量のアセチレンの効果などを明らかにするとともに、基板上 SAM 膜の制御によって、パターン合成などの技術を実現した。また、水晶の R 面での水平配向のメカニズムを明らかとした。さらに、DGU 法によってカイラリティと金属半導体分離を行うと共にカイラリティ分布決定に必要な分光学的知見を得た。

### 4. 今後の研究の推進方策

様々な実験条件でのアルコール触媒 CVD 法やバッキーフェロセンなどの前駆体分子を用いた CVD 法などによる単層カーボンナノチューブ合成を進め、触媒金属微粒子の制御によってカイラリティ分布の揃ったナノチューブ合成を目指す。一方、チタンサファイヤレーザーを励起光源とした、蛍光とラマンの同時測定によるカイラリティ分布測定技術を確立する。触媒金属を一定の条件で準備することと CVD の反応温度をできるだけ低く抑えることがキーとなると考えられ、メゾポラスシリカやゼオライトの単結晶膜の表面に金属触媒を担持するのみでなく、これらの薄膜と基板との間に金属触媒を保持するなどの方法も試みる。また、金属触媒のスパッタ量を基板上で傾斜的に制御するコンビナトリアル手法を改良して、触媒金属の制御を目指す。同時に、デバイス応用を目指してシリコン基板上の特定の位置にのみ金属触媒を配置したパターン合成技術をさらに発展させ、レーザー加熱の CVD など試みて、任意の位置でのナノチューブ合成技術を確立する。この場合には、基板上に合成したナノチューブのカイラリティを直接測定することが必要となり、顕微鏡を用いてチタンサフ

アイヤレーザーを励起光源とした顕微フォトルミネッセンス分光と顕微ラマン分光をさらに発展させて、単一のナノチューブからの測定とカイラリティの同定を試みる。さらに、触媒金属が一定条件で制御できた段階で、高真空の CVD 装置による理想的な CVD 反応も試みる。一方、密度勾配超遠心法や高分子による分離のメカニズム解明と単一カイラリティ分離を様々なカイラリティについて実現する。

### 5. 代表的な研究成果

(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 60 件)

Y. Miyauchi, H. Ajiki and S. Maruyama, Electron Hole Asymmetry in Single Walled Carbon Nanotubes Probed by Direct Observation of Transverse Quasi-Dark Excitons, Phys. Rev. B (Rapid Comm.), 査読有, 81 (2010), 121415.

P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami and S. Maruyama, Controllable Full-Color Expansion of Dispersed Single-walled Carbon Nanotubes Using Density Gradient Ultracentrifugation, J. Phys. Chem. C, 査読有, 114, (2010), 4831-4834.

R. Xiang, T. Wu, E. Einarsson, Y. Suzuki, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Maruyama, High Precision Selective Deposition of Catalyst for Facile Localized Growth of Single Walled Carbon Nanotubes, J. Am. Chem. Soc, 査読有, 131, (2009), 10344-10345.

Y. Murakami\*, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo, S. Maruyama, Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels, Phys. Rev. B, 査読有, 79, (2009), 195407-1-195407-5.

R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, Y. Miyauchi and S. Maruyama, Acetylene Accelerated Alcohol Catalytic CVD Growth of Vertically Aligned Single Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. C, 査読有, 113 (2009) 7511.

E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, S. Maruyama, Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements, Carbon, 査読有, 46, (2008) 923-930.

[学会発表](計 114 件)