

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19206024
 研究課題名（和文）単層カーボンナノチューブ垂直配向膜の制御CVD合成と熱・光デバイスの試作
 研究課題名（英文） Controlled CVD synthesis of vertically aligned single-walled carbon nanotube films and trial fabrication of thermal/optical devices
 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

研究成果の概要（和文）：

熱・光デバイス応用に期待される垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の高度な構造制御技術を開発した。ナノチューブ膜厚さやナノチューブ直径の制御、また基板上へのパターニング法などデバイス応用には必要不可欠な合成法やその成長メカニズムに関する多くの知見を得ることができた。さらに、単層カーボンナノチューブ膜の熱伝導率の計測を様々な手法で行うことにも成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a technique for controlled CVD synthesis of vertically-aligned single-walled carbon nanotube (SWNT) films, which is requisite for many SWNT-based thermal and optical applications. In addition to patterning the growth and controlling the film thickness and SWNT diameter, we have also obtained much information about the growth mechanism of vertically aligned SWNTs. Moreover, we succeeded in measuring the thermal conductivity of SWNT films using various measurement techniques.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,200,000	4,860,000	21,060,000
2008年度	13,000,000	3,900,000	16,900,000
2009年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
年度			
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

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，垂直配向膜，熱・光デバイス，直径制御

1. 研究開始当初の背景

ナノテク新素材として知られる単層カーボンナノチューブ[1]は、炭素原子が筒状に配列した直径約0.7～3 nmの炭素材料であり、電気的特性、極めて強靱な機械的特性、高い

熱伝導特性などが期待されている。それら興味深い物性について研究報告が盛んになされており、数々の新規性の高いナノチューブデバイスの可能性が報告されるようになった。また、合成技術も向上していくなか、我々

も従来の熱CVD法では困難であった、単層カーボンナノチューブの高純度合成と低温合成を可能とする独自のアルコール触媒CVD法を開発し、多量合成の可能性を示してきた。

単層カーボンナノチューブ膜の多岐に渡るバルク材料としての応用への期待が高まっている中、単層カーボンナノチューブの直径を制御する技術の開発が課題として挙げられる。その物性が直径に強く依存するため、ナノチューブの選択的生成技術のデバイス開発には必要不可欠である。その重要性から、日本を含めた諸外国で幅広い研究が盛んに行われているが、未だに工学的応用のレベルには至っていないのが現状である。

また、多岐に渡る単層カーボンナノチューブの応用の中で、早期実現への期待が高いものに熱デバイスがある。特に、垂直配向単層ナノチューブ膜ではチューブ軸方向への高い熱伝導率と垂直方向に関しては分子間力の結合による極めて低い熱伝導率が期待され、容易に指向性のある様々な熱デバイスの設計が可能となると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、高純度、多量合成に加え、直径制御を念頭においた、アルコール触媒CVD法による垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成技術を開発し、熱デバイスをはじめ、光、電子デバイスへの可能性を探ることを目指す。直径制御技術の確立のためには、生成過程での触媒の役割を含めた生成機構を理解することが鍵となる。触媒の調整手法を検討し、各種分光法を用いて物性を評価しながら、生成手法の開発に取り組む。これらの研究は、半導体、金属的ナノチューブの選択的合成へ繋がる研究であり、同時に単層カーボンナノチューブ長さの制御方法の解明にも挑戦する。さらに、これらのデバイスの評価と単独の単層カーボンナノチューブの物理特性の評価のために、単層カーボンナノチューブの位置制御合成技術も確立し、その伝熱導率、電気特性、機械的特性、などの直接測定も試みる。

3. 研究の方法

単層カーボンナノチューブの直径を制御した選択的合成に向けて申請者の開発したアルコール触媒CVD法を改良する。基板表面へ担持されたナノ触媒粒子を触媒とし、高密度な垂直配向膜のCVD生成を行う。触媒微粒子の大きさは直径の制御、反応時間及び温度の制御をすることで、単層カーボンナノチューブの成長過程における触媒の機能の解明及びその制御を目指す。同時に、生成機構の解明又は再現性の向上のためには、実験条件を的確にコントロールすることが必要

不可欠である。これまでも、温度、圧力、流量等を制御してきたが、最近のより詳細な実験によってナノチューブの成長がチャンパー内の微量な不純物ガスの存在に左右されることが分かっている。このため、高真空CVD装置を開発するとともに反応後のガス分析などを進めて反応機構を明らかとする。

更に、通常のCVD条件におけるナノチューブの合成は、局所的な流量及び圧力等に非常に敏感に依存する可能性が示されている。これは、ナノチューブの生成プロセスへの局所的な熱流動の強い影響を示唆し、装置内の流れ及び温度場の詳細な検証の必要性を示している。そこで、アルコール触媒CVD中装置内での流動ダイナミクスを計測し、その合成機構に与える影響の詳細を調べる。

更に、単層カーボンナノチューブ膜の熱伝導率を実験的に検証する。熱伝導率の測定には、高精度の熱伝導率測定方法である薄膜3 ω 法かレーザーフラッシュ法を用いる。いずれの方法においても、被測定材料に金属等を堆積させ線熱源を形成することが必要であるが、ナノチューブへの金属の吸着特性に関しては未知な部分が多く、まずはその知見を得るため、多様な金属をカーボンナノチューブ膜上に蒸着し、カーボンナノチューブの相性を検討する。

以上の単層カーボンナノチューブ合成技術を元に、実際に単層カーボンナノチューブ膜を用いて、熱デバイスを製作し、その性能を評価する。重要となるのが、合成された単層カーボンナノチューブを基板上からデバイスへ移す技術である。申請者は単層カーボンナノチューブ膜の超撥水特性を利用して、温水を用いて簡便に基板から単層カーボンナノチューブ膜を剥離する方法を見出した。これによって、任意の面への単層カーボンナノチューブ膜の転写が可能になり、デバイス製作をする上で非常に有用である。

4. 研究成果

本研究の目的である、アルコール触媒CVD法による垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を用いた熱、光、電子デバイスへの応用に向けて欠かせないナノチューブ直径を制御した選択的合成に向けて、生成メカニズムの理解及び制御研究と進めた。ディップコート法を用いて、環境条件を変化させながら触媒を調整し、合成された単層カーボンナノチューブの特性への影響を観察し、そのメカニズムを考察した。さらに、触媒金属の微粒子径のサイズや膜厚を分布させたスパッター膜を用いたコンビの手法で制御した基板を用いたアルコール触媒CVD法を行い、分子動力学シミュレーションの結果と併せて生成機構を検討した。また、反応炉に直接ガセルを連結して、フーリエ変換赤外吸収分光

(FTIR)により反応後のガス分析を行い、さらに低次元化学反応シミュレーションと比較検討することで、アルコールの熱分解反応を含めた反応機構を同定した。

更に、CVD中にリアルタイムでの膜厚測定を行う技術を用いて反応の現象論的なモデル化を進めた。触媒におけるナノチューブ合成初期反応速度はガス圧力が低圧の場合には、圧力に比例し、一次反応であることが分かった。また、CVDの進行と共に触媒の活性が失われ、反応速度が指数関数的に減少する。ところが、ガス流量が小さい場合にはCVDの進行にともなって反応速度が増大するような特異な現象が現れる。エタノールの分解反応モデルを用いたCFDなどの予測も加えて、エタノールの気相での熱分解の影響が大きいことが明らかとなった。特に、エチレンやアセチレンなどの熱分解生成物の反応速度が大きく、エタノールガス中にこれらを微量に添加することで合成速度の急激な上昇なども確認された。一方で、これらの反応速度の速い炭素源を用いると合成される単層カーボンナノチューブの質の低下がみられる。

単層カーボンナノチューブを用いた熱デバイス開発に向け、垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の熱伝導率について、薄膜3の法によって測定を行った。金属薄膜を垂直配向単層カーボンナノチューブ膜に直接蒸着をすることによって電極として、様々な膜圧のサンプルについての測定を行った。基板とカーボンナノチューブ膜との間の界面熱抵抗が大きく、測定精度のさらなる向上が必要ではあるが、予想に反してカーボンナノチューブ1本あたりの熱伝導率は100 W/mK程度以下の小さなものとなった。ナノチューブ複合材料のモデル計算なども進めてこの原因を検討した。単層カーボンナノチューブのデバイス応用には、その構造制御（直径、長さなど）だけでなく、任意の位置・方向に合成する技術が必要である。自己組織化単分子膜(SAM)を用い、基板表面の濡れ性を制御することで、シリコン基板表面上において単層カーボンナノチューブのパターニング合成に成功している。さらに、位置制御の精度や分解能を高めることができ、今後の応用に向けた重要な結果を得ることができた。

また、垂直配向SWNTの熱伝導率を、ラマン散乱分光法を用いて計測した。垂直配向単層カーボンナノチューブ膜に対してレーザーを照射すると、レーザースポット内の単層カーボンナノチューブが加熱される同時に、その表面からラマン散乱が生じる。そのラマン散乱スペクトルは顕著な温度依存性がある為、この温度依存性から単層カーボンナノチューブの温度を計測することができる。垂直配向膜の厚さや、レーザーパワーな

どを変化させることで、レーザースポット内の温度分布を分析し、垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の軸方向の熱伝導率を解析した。

さらに、単層カーボンナノチューブの熱伝導デバイス応用に向け、ポリマーを用いて垂直単層カーボンナノチューブ複合材料の作成を試みた。シリコン基板上に合成した垂直配向単層カーボンナノチューブに、加熱し融解させたポリビニルアルコール(PVA)を流し込み、室温にて凝固させた。得られた単層カーボンナノチューブ・PVA複合材料をSEM観察やラマン散乱分光法を用いて分析を行った。

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 25 件)

(1) 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, 4831 (2010).

(2) R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, T. Thurakitserree, Y. Murakami, J. Shiomi, Y. Ohno, S. Maruyama, Parametric study of ACCVD for controlled synthesis of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, 10, 3901 (2010)

(3) 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, 10344 (2009).

(4) 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, 195407 (2009).

(5) H. M. Duong, N. Yamamoto, D. V. Papavassiliou, S. Maruyama, B. L. Wardle, Inter-Carbon Nanotube Contact in Thermal Transport of Controlled-Morphology Polymer Nanocomposites, *Nanotechnology*, 査読有, 20, 155702 (2009).

(6) J. Shiomi, S. Maruyama,

Diffusive-Ballistic Heat Conduction Carbon Nanotubes and Nanographene Ribbons, *Int. J. Thermophys.*, 査読有, online publication (2009).

(7) R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, T. Thurakitseree, Y. Murakami, J. Shiomi, Y. Ohno, S. Maruyama, Parametric study of ACCVD for controlled synthesis of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, 1 (2009).

(8) 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, 7511 (2009).

(9) H. M. Duong, N. Yamamoto, D. V. Papavassiliou, S. Maruyama and B. L. Wardle, Inter-Carbon Nanotube Contact in Thermal Transport of Controlled-Morphology Polymer Nanocomposites, *Nanotechnology*, 査読有, 20, 155702 (2009).

(10) 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*, 査読有, 47, 234 (2009).

(11) H. M. Duong, D. V. Papavassiliou, K. J. Mullen and S. Maruyama, Prediction of thermal properties of single walled carbon nanotube suspensions, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 112, 1986 (2008).

(12) C. F. Carlborg, J. Shiomi and S. Maruyama, Thermal boundary resistance between single-walled carbon nanotubes and surrounding matrices, *Phys. Rev. B*, 査読有, 78, 205406 (2008).

(13) E. Einarsson, M. Kadowaki, K. Ogura, J. Okawa, R. Xiang, Z. Zhang, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, S. Maruyama, Growth mechanism and internal structure of vertically aligned, single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, 8, 6093 (2008).

(14) S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support, *Jpn. J.*

Appl. Phys. (Exp. Lett.), 査読有, 46, L399 (2007).

(15) S. Chiashi, M. Kohno, Y. Takata, S. Maruyama, Localized synthesis of single-walled carbon nanotubes on silicon substrates by a laser heating catalytic CVD, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 56, 155 (2007).

(16) Y. Shibuta and S. Maruyama, A molecular dynamics study of the effect of a substrate on catalytic metal clusters in nucleation process of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 437, 218 (2007).

(17) Y. Shibuta and S. Maruyama, Bond-order potential for transition metal carbide cluster for the growth simulation of a single-walled carbon nanotube, *Comp. Mater. Sci.*, 査読有, 39, 842 (2007).

(18) Y. Hashimoto, Y. Murakami, S. Maruyama and J. Kono, Anisotropic Decay Dynamics of Photoexcited Aligned Carbon Nanotube Bundles, *Phys. Rev. B*, 査読有, 75, 245408 (2007).

(19) Shaver, J. Kono, O. Portugall, V. Krsti, G. L.J.A. Rikken, Y. Miyauchi, S. Maruyama, V. Perebeinos, Magnetic Brightening of Dark Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 査読有, 7, 1851 (2007).

(20) Y. Maeda, M. Hashimoto, T. Hasegawa, M. Kanda, T. Tsuchiya, T. Wakahara, T. Akasaka, Y. Miyauchi, S. Maruyama, J. Lu, S. Nagase, Extraction of metallic nanotubes of zeolite-supported single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Nano*, 査読有, 2, 211 (2007).

(21) Y. Lin, J. Shiomi, S. Maruyama and G. Amberg, Electrothermal flow in Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, 査読有, 76, 45419 (2007).

(22) Y. Miyauchi, R. Saito, K. Saito, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama, Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 442, 394 (2007).

(23) E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger, M. H. Ruemmel, A. Gruneis, T. Pichler, S. Maruyama, Revealing the

Small-Bundle Internal Structure of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 111, 17861 (2007).

(24) Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani, Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant, *phys. stat. sol. (b)*, 査読有, 244, 4002 (2007).

(25) C. Kramberger, H. Shiozawa, H. Rauf, A. Gruneis, M. H. Rummeli, T. Pichler, B. Buchner, D. Batchelor, E. Einarsson, S. Maruyama, Anisotropy in the X-ray absorption of vertically aligned single wall carbon nanotubes, *phys. stat. sol. (b)*, 査読有, 244, 3978 (2007).

[学会発表] (計 10 件)

(1) S. Maruyama and R. Xiang, (Keynote) CVD Growth, Optical and Thermal Characterization of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer Int. Conf. (MNHT2009), 2009年12月19日, Shanghai.

(2) J. Shiomi, Y. Lin, C. F. Carlborg, G. Amberg and S. Maruyama, (Invited) Low dimensional heat and mass transport in carbon nanotubes, Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer Int. Conf. (MNHT2009), 2009年12月19日, Shanghai.

(3) S. Chiashi, T. Inoue, H. Okabe, J. Shiomi and S. Maruyama, SWNT Synthesis by Low Temperature and Low Pressure CVD, 6th Korea-Japan Symp. Carbon Nanotube, 2009年10月27日, Ginowan.

(4) S. Maruyama, R. Xiang, E. Einarsson and J. Shiomi, Patterned CVD Growth of SWNTs for Device Application, 6th Korea-Japan Symp. Carbon Nanotube, 2009年10月27日 Ginowan.

(5) J. Shiomi and S. Maruyama, Low dimensional heat and mass transport in carbon nanotubes, 10th Int. Conf. Science Application Nanotubes (NT09), 2009年6月23日, Beijing.

(6) S. Maruyama, Y. Miyauchi and Y. Murakami, Spectral features due to dark

exciton in photoluminescence map of single-walled carbon nanotubes, WONTON09, 2009年6月10日, Matsushima.

(7) K. Ishikawa, S. Tanaka, K. Miyazaki, J. Shiomi and S. Maruyama, Thermal conductivity of vertically-aligned single-walled carbon nanotube film measured by 3omega method, APS March Meeting, Pittsburgh, 2009年3月16日

(8) S. Maruyama, CVD Growth of SWNTs and MD Modeling, Growth Mechanisms Workshop of SWNTs, 2007年4月17日, Lake Buchanan, Texas, USA

(9) S. Maruyama, Topics of Heat Transfer Related to Single-Walled Carbon Nanotubes, ASME-JSME Thermal Eng. 2007年7月10日, Vancouver, Canada.

(10) S. Maruyama, Optical characterization of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, The 4th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2007年10月30日, 京都.

[図書] (計 4 件)

(1) 丸山茂夫, NTS Inc, ナノカーボンハンドブック, 1編2章3節 単層CNTの合成法の新展開, 2007年, 総ページ数 996.

(2) 丸山茂夫, NTS Inc, ナノカーボンハンドブック, 1編3章2節21項 単層CNTカイラリティとその制御, 2007年, 総ページ数 996.

(3) 丸山茂夫, NTS Inc, ナノカーボンハンドブック, 1編3章2節14項 単層CNTの基板上垂直合成法の開発とその効用, 2007年, 総ページ数 996.

(4) 丸山茂夫, 朝倉書店, 計算力学ハンドブック, 熱工学における分子シミュレーション, 2007年, 総ページ数 680.

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

塩見 淳一郎 (SHIOMI JUNICHIRO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40451786

(3) 研究分担者

千足 昇平 (CHIASHI SHOHEI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：50434022