

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630063

研究課題名(和文) 新奇ポリマー修飾単層カーボンナノチューブ作成とそのデバイス応用

研究課題名(英文) Synthesis of novel polymer-functionalized single-walled carbon nanotubes and their applications

研究代表者

丸山 茂夫 (Maruyama, Shigeo)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90209700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：基板に対し垂直または水平方向に高い配向性を持つ単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube, SWNT)の合成技術を開発し、これら配向SWNTと様々なポリマー等との複合材料を作製した。水平配向SWNTに対しては、その密度や長さの制御合成を行うと同時に、SWNTの成長メカニズムの分析、知見を得た。ポリマーとSWNTとの相互作用とSWNTのジュール加熱技術や電氣的ブレイクダウンを応用し、半導体または金属SWNTの選択的除去技術を開発した。これらの技術を用いて高性能な電界効果型SWNTトランジスタを実現した。

研究成果の概要(英文)：We have developed the growth techniques of vertically-aligned and horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes (SWNTs), and synthesized aligned SWNTs and various polymer composites. We succeeded in controlling the density and length of horizontally-aligned SWNTs and investigated the growth mechanism of SWNTs. Utilizing the interaction between polymers and SWNTs, Joule-heating and electrical breakdown of SWNTs, the selectively-removal of metallic or semi-conducting SWNTs was performed. By using these techniques, field-effect SWNT-transistors were also fabricated.

研究分野：分子熱工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ ポリマー修飾

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は1枚のグラフェンを円筒状に丸めた構造を持つナノサイズのカーボン材料である。直径が数 nm であるのに対し、長さが数 mm にも達し、高いアスペクト比を持つ。その特異な構造に由来し、特殊な電気伝導特性や、高い熱伝導特性・機械的強度など優れた物性を示すことが知られている。高い光透過性かつ高い電気伝導性を示す透明電導膜としての応用等も実現し SWNT への期待が高まっている一方で、デバイス応用において個々の SWNT の優れた特性を発揮することが非常に難しいという問題がある。一般に、合成された SWNT は不均一な構造・物性 (例えば、半導体性および金属性 SWNT の混在) を示し、さらに SWNT 同士や他の物質との相互作用によって複雑な構造を形成し、その物性が変化してしまうことで、期待していた SWNT の物性が発揮されず結果としてデバイス全体の性能低下を招いてしまうことになる。個々の SWNT の優れた物性をマクロスケールで発揮させる技術開発が応用に向けての重要な課題となっている。

2. 研究の目的

様々な SWNT 応用が提案・実現されつつあるが、多くの場合本来 SWNT が持つ優れた物性が十分発揮できていないのが実状である。そこで高い配向性を持つ SWNT を合成し、それらを高分子ポリマー等で包み込んだポリマー修飾 SWNT の作製技術を開発する。そして、この修飾 SWNT を用いてデバイス応用への展開を図ることを目的とする。高い配向性を持たせることによって個々の SWNT の物性を集積しつつ、さらに SWNT をポリマーで修飾することで SWNT 本来の物性に新たな機能を付加することで、SWNT デバイスにおいて個々の SWNT の優れた物性をマクロスケールで発揮させることを目指す。同時に、ナノスケールでの SWNT とポリマーとの界面における相互作用や界面構造の分析・評価技術、デバイス応用技術としてのポリマー修飾 SWNT の構造化技術の開発を進めることを目的とする。

3. 研究の方法

垂直配向および水平配向 SWNT における配向性の向上および、SWNT 直径や長さ、密度などの制御を目指して合成条件や方法を吟味し、合成技術を高めていく。合成した配向 SWNT に対し、その親和性に注意しながら SWNT 修飾用のポリマーの選定を行う。様々なポリマーで修飾した SWNT の物性分析を行うことで、ポリマーと SWNT とのナノスケールでの相互作用を解明し、ポリマー修飾による本来 SWNT が持つ優れた物性の保持や SWNT への新たな機能の付与の実現を目指していく。高い配向性を保ちつつ様々な特性

を持つポリマー修飾 SWNT を作製していくと同時に、マクロスケールでの電気伝導特性や熱伝導特性、機械特性を計測し、実際のデバイスへの応用展開を進めていく。

4. 研究成果

水晶基板上で合成される水平配向 SWNT は、孤立した SWNT が基板上で高密度に配向した形態を実現しうるため、SWNT を用いた半導体デバイスへの応用が期待されている。水平配向 SWNT の配向性の向上および高密度化を目指し、合成条件の検討を行った。水晶基板上に金属微粒子触媒をパターンニングし、アルコールを炭素源として用いた化学気相成長法により水平配向 SWNT を合成した。合成時間を変化して得られた SWNT を分析し、SWNT 成長の時間変化を調べた。炭素源供給量を調整することで水平配向 SWNT の密度制御が可能であることを示した。水平配向 SWNT の密度は SWNT を用いた半導体デバイスの駆動電流を決定することから、将来的にポリマー基板上に SWNT を集積しフレキシブル半導体デバイスを作製する際に重要な知見だといえる。

また、水平配向 SWNT は SWNT の1本ごとの構造を分析するのに適している。従来のランダム配向 SWNT の分析では多数の SWNT の平均的な情報を得ることは可能だが、個々の SWNT の構造を調べることは困難であった。SWNT の構造制御は大きな課題であるが、その実現のためには合成された SWNT を詳細に分析し合成機構を理解する必要がある。今回、水平配向 SWNT に対してラマンマッピング測定を行うことで個々の SWNT の構造を分析し、SWNT 本数と SWNT 平均長さに対する SWNT 構造の影響を調べた。SWNT の構造をラマンスペクトルにより決定し、SWNT の長さをラマンマッピング像または走査型電子顕微鏡像により測定した。図1に(a)水平配向成長した SWNT の SEM 像および(b)ラマンマッピング測定像を示す。これらの測定は同一範囲に対して行い、SEM 画

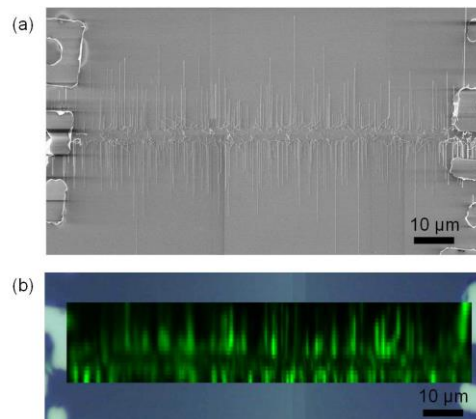


図1 (a)水平配向 SWNT の走査型電子顕微鏡像、および(b)同一ヶ所のラマンマッピング像。

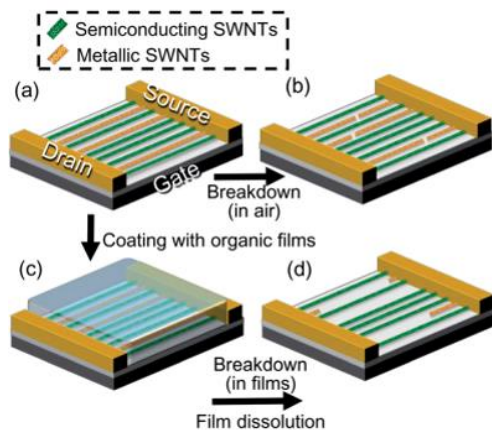


図2 ポリマーコーティングを応用した電気的ブレイクダウン法による金属 SWNT の除去技術 (雑誌論文(3)より引用) .

像において白い直線として現れている SWNT とラマン散乱強度の強い部分がよい一致を示していることが分かる. さらに, 今回の SWNT サンプルに対しては, 本数および長さは SWNT 構造によらず同程度であることが示された. この結果は, 先行研究で報告された SWNT 成長のカイラル角依存性が常に成り立つものではない可能性を示している.

高配向性 SWNT およびポリマーとの相互作用を明らかにすることを旨とし, 水平配向 SWNT のポリマーフィルムとの相互作用の理解および垂直配向 SWNT のポリマーによる複合材料化技術の開発, その物性評価を行った. 水平配向 SWNT に対して, 分子ガラスフィルム (α, α, α' -tris(4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene) によるコーティングと SWNT との相互作用を明らかにした. 分子ガラスでコーティングした水平配向 SWNT を通電加熱すると, 金属 SWNT のみが加熱される. 高温になった金属 SWNT の周辺の分子ガラスが流動的になり, 結果として金属 SWNT が分子ガラスフィルムから露出した. 露出した金属 SWNT をプラズマ処理等で除去することで, 半導体 SWNT のみを残すことが可能になる. また, 分子ガラス以外にも, 温度上昇により硬化する PDMS (ポリジメチルシロキサン) を用いても, 同様な半導体・金属 SWNT の選別が可能であった. 半導体および金属が混在した水平配向 SWNT を PDMS でコーティングし SWNT に電圧をかけ電流を流す. この時, 金属 SWNT のみに電流が流れジュール発熱により, 金属 SWNT 周辺の PDMS が硬化する. 硬化しなかった PDMS を除去した後, プラズマ処理によって PDMS で保護されていない半導体 SWNT を除去することで, この場合は PDMS にコーティングされた金属 SWNT のみを基板上に残すことが可能である. 逆に温度上昇で粘性が上がり, 柔らかくなる PMMA (ポリメチルメタクリレ

ート樹脂) を用いることで, 同様なプラズマ処理により, 半導体性 SWNT のみを残すことも実現した. これらの半導体または金属 SWNT の選択的な選別技術は, SWNT の電子デバイス応用に重要である. 特に, 半導体 SWNT のみを残すことで, ここでは半導体 SWNT のみをチャンネルとする高 On/Off 比を示す高性能な電界効果型トランジスタを作製することに成功した.

また, SWNT に電流を流しジュール発熱により焼き切る電気的ブレイクダウンという技術について検討を行い, ポリマーでコーティングした SWNT に対し行った. SWNT に電極を取り付け, 直流電流を流すことによりジュール加熱を行う. 電流が流れやすい金属 SWNT が高温に加熱されることで, 金属 SWNT のみが酸化し, 酸化温度に達することで焼失する. この電気的ブレイクダウン処理において, SWNT がポリマーによって囲まれている方が, より長範囲に渡る焼失が起きることが分かった. 図2にポリマーコーティング電気的ブレイクダウン法の模式図を示す. ポリマーコーティングしていない場合は, 金属 SWNT が数 100 nm 程度の長さが酸化し焼失する. 電流によって高温になった SWNT の一部が酸化・断線することで電流が流れなくなり急激に温度が低下する. その結果, 一部が酸化するのみでこれ以上燃焼が進展しなくなり, 反応が停止するため数 100 nm 程度しか除去できないと考えられる. 一方, ポリマーコーティングした SWNT では, 数 μm のオーダーで焼失することが分かった. この実験結果に対し, SWNT とポリマー, 基板 (シリコン) との界面における接触熱抵抗や, 燃焼速度などを考慮したモデルを構築し, 焼失による除去長さが増加するメカニズムについての考察を行った. 結果, SWNT の酸化で発生した熱によって, SWNT だけでなく周囲のポリマーも加熱されていることが重要であることが分かった. 加熱されたポリマーは燃焼によって燃焼熱を発生するだけでなく, ポリマーでの熱伝導が SWNT の燃焼長さの増加を促進していることも示唆された.

さらに, ジュール加熱条件を吟味することにより, ポリマーコーティングだけではなく, その周囲環境条件も除去長さに影響を与えることが明らかになった. 電気的ブレイクダウンを用い, 大気雰囲気中および湿り酸素ガス中で, 金属 SWNT 除去実験を行ったところ, 湿り酸素ガス中の方において除去長さが著しく長くなることが分かった. このことは, 金属 SWNT のジュール加熱による酸化除去現象に, 酸素および水分子が関与していることを示唆している. 今後, より詳細に実験条件を検討することにより, SWNT とポリマーだけでなく, 酸素や水分子とのナノスケールでの相互作用についての知見が得られることが期待される.

逆に, 除去長さを短く制御することで, カーボンナノチューブの一部のみを除去する

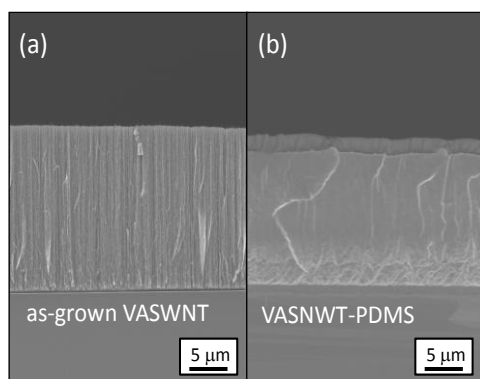


図3 (a)垂直配向 SWNT 膜および(b)作製した垂直配向 SWNT-PDMS ポリマー複合材料の断面 SEM 像.

ことも可能になる. これを利用してナノギャップを作製し, このギャップ間での電子の電界放出の計測を行った. ナノスケールでの離を制御された対向するナノチューブ間の電界放出現象であり, 学術的にも非常に興味深い結果を得ることができた.

また垂直配向 SWNT に対しては, PDMS ポリマーによる複合材料化技術を検討し, 硬化前のポリマーの表面張力を応用することで垂直 SWNT 間への均一なポリマーの充填に成功した. この時, SWNT は PDMS 複合材料化前後においてほぼ同程度の高い配向性を維持していることがラマン散乱分光法計測から明らかになった. 図3に(a)ポリマー充填前の垂直配向 SWNT および(b)ポリマー充填後(複合材料化後)の垂直配向 SWNT の断面 SEM 像を示す. ポリマー充填前後の両方において, 縦方向に繊維状の SWNT が配向していることが分かり, さらに SWNT 長さ(膜厚さ)はほとんど変化していないことが示されている. この技術は, SWNT 長さ(垂直配向 SWNT 膜厚)が非常に短い場合でも適応可能であり, 幅広い応用が期待される. また, この複合材料の熱物性を測定した. ポリマーあり・なしでの熱伝導率の違いや, SWNT 密度依存性について詳細に分析することで, SWNT-SWNT 間および, SWNT-ポリマー間の接触熱抵抗などの見積もりを行った.

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 11 件)

- (1) K. Cui, T. Chiba, X. Chen, S. Chiashi, S. Maruyama†, "Structured Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene for Solar Cells," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **15**, 3107-3110 (2015). DOI: 10.1166/jnn.2015.9682, 査読有.
- (2) P. Zhao†, S. Kim, X. Chen, E. Einarsson, M. Wang, Y. Song†, H. Wang†, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama†, "Equilibrium Chemical Vapor Deposition Growth of Bernal-Stacked

Bilayer Graphene," *ACS Nano*, **8**, 11631-11638 (2014). DOI: 10.1021/nn5049188, 査読有.

- (3) K. Otsuka, T. Inoue, S. Chiashi†, S. Maruyama†, "Full-length selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes by organic film-assisted electrical breakdown," *Nanoscale*, **6**, 8831-8835 (2014). DOI: 10.1039/C4NR01690D, 査読有.
- (4) K. Cui, A. S. Anisimov, T. Chiba, S. Fujii, H. Kataura, A. Nasibulin, S. Chiashi, E. Kauppinen, S. Maruyama†, "Air-Stable High-Efficiency Solar Cells with Dry-Transferred Single-Walled Carbon Nanotube Films," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11311-11318 (2014). DOI: 10.1039/C4TA01353K, 査読有.
- (5) T. Moteki, D. Nukaga, S. Maruyama and T. Okubo†, "Influence of Zeolites Catalyst Support on the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Framework Structures and Si/Al Ratios," *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 23664-23669 (2014). DOI: 10.1021/jp501322s, 査読有.
- (6) M. Liu, R. Xiang*, W. Cao, H. Zeng, Y. Su, X. Gui, T. Wu, S. Maruyama, Z.-K. Tang, "Is it possible to enhance Raman scattering of single-walled carbon nanotubes by metal particles during chemical vapor deposition?" *Carbon*, **80**, 311-317 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.069, 査読有.
- (7) S. Kazaoui, S. Cook, N. IZARD, Y. Murakami, S. Maruyama, N. Minami, "Photocurrent quantum yield of semiconducting carbon nanotubes: Dependence on excitation energy and exciton binding energy," *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 18059-18063 (2014). DOI: 10.1021/jp500105f, 査読有.
- (8) T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Aikawa, S. Chiashi, S. Maruyama†, "Effect of Gas Pressure on the Density of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Quartz Substrates," *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 11804-11810. DOI:11804-11810 査読有.
- (9) S. Harish, K. Ishikawa, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama†, "Anomalous Thermal Conduction Characteristics of Phase Change Composites with Single Walled Carbon Nanotube Inclusions," *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 15409-15413. DOI: 10.1021/jp4046512 査読有.
- (10) K. Cui, T. Chiba, S. Omiya, T.

Thurakitserree, P. Zhao, S. Fujii, H. Kataura, E. Einarsson, S. Chiashi, S. Maruyama†, "Self-Assembled Microhoneycomb Network of Single-Walled Carbon Nanotubes for Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (2013) 2571-2576. DOI: 10.1021/jz401242a 査読有.

(11) Y. Won, Y. Gao, M. A. Panzer, R. Xiang, S. Maruyama, T. W. Kenny, W. Cai, K. E. Goodson, "Zipping, entanglement, and the elastic modulus of aligned single-walled carbon nanotube films," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110** (2013) 204626-20430. DOI: 10.1073/pnas.1312253110 査読有.

[学会発表] (計 13 件) 招待講演 6 件含

(1) *S. Maruyama, K. Cui, T. Chiba, H. An, R. Xiang, S. Chiashi, Y. Matsuo, A. Nasibulin, E. Kauppinen, "Controlled CVD Growth and Solar Cell Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes," 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014 年 11 月 30 日~2014 年 12 月 05 日, Boston, Massachusetts, USA.

(2) T. Inoue, K. Otsuka, S. Chiashi, *S. Maruyama, "Manipulation of horizontally aligned single-wall carbon nanotubes," The 5th A3 Symposium on Emerging Materials: sp2 Nanocarbon for Energy 2014, 2014 年 10 月 19 日~2014 年 10 月 22 日, Nankai University, Tianjin, China.

(3) *S. Chiashi, T. Inoue, K. Otsuka, D. Hasegawa, S. Maruyama, "Growth and Applications of Horizontally Aligned Single-walled Carbon Nanotubes," The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15), 2014 年 08 月 10 日~2014 年 08 月 15 日, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan

(4) K. Cui, T. Chiba, S. Chiashi, E. Kauppinen, S. Maruyama, "Single-Walled Carbon Nanotubes for Heterojunction Solar Cells," The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15), 2014 年 08 月 10 日~2014 年 08 月 15 日, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.

(5) *S. Chiashi, T. Inoue, K. Otsuka and S. Maruyama, "Fabrication of Semi-conducting Single-wall Carbon Nanotube Arrays," The 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, 2014 年 07 月 13 日~2014 年 07 月 16 日, Santa Cruz, CA, USA,

(6) *S. Maruyama, K. Cui, T. Chiba, S. Chiashi, "Carbon Nanotube-Si Heterojunction Solar Cells," The 8th US-Japan Joint Seminar on

Nanoscale Transport Phenomena (招待講演), 2014 年 07 月 13 日~2014 年 07 月 16 日, Santa Cruz, CA, USA.

(7) *S. Maruyama, T. Thurakitserree, S. Kim, C. Kramberger, S. Chiashi, E. Einarsson, "Nitrogen-Incorporated Single-Walled Carbon Nanotubes for Devices, 8th International Workshop on Metrology," Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14) (招待講演), 2014 年 06 月 01 日~2014 年 06 月 01 日, Los Angeles, California, USA.

(8) *S. Maruyama, T. Thurakitserree, S. Kim, C. Kramberger, S. Chiashi, E. Einarsson, "Nitrogen-Incorporated Single-Walled Carbon Nanotubes for Devices," 225th ECS Meeting (Electrochemical Society) (招待講演), 2014 年 05 月 11 日~2014 年 05 月 16 日, Orlando, Florida, USA.

(9) S. Maruyama, K. Cui, T. Chiba, X. Chen, R. Xiang, S. Chiashi, "Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene as Highly Efficient Hole Extraction and Transport Layer for Solar Cells," International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 2015 (招待講演), 2015 年 03 月 07 日~2015 年 03 月 14 日, Kirchberg in Tirol, Austria.

(10) S. Maruyama, T. kawasuzuki, K. Hisama, T. Noguchi, T. Thurakitserree, E. Einarsson, S. Chiashi, "A molecular dynamics simulation of SWNT growth by CVD method -Octopus and VLS modes -" 6th Guadalupe Workshop, 2013 年 04 月 12 日~2013 年 04 月 16 日, San Antonio, Texas, USA.

(11) K. Cui, T. Chiba, T. Thurakitserree, X. Chen, H. Kinoshita, P. Zhao, T. Inoue, E. Einarsson, S. Chiashi, *S. Maruyama, "Structured SWNTs and Graphene for Photovoltaic devices," the 5th International Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (招待講演) 2013 年 06 月 16 日~2013 年 06 月 20 日, Santa Fe, New Mexico, USA.

(12) T. Thurakitserree, C. Kramberger, S. Chiashi, E. Einarsson, *S. Maruyama, "CVD Growth Control of Single-walled Carbon Nanotubes by Nitrogen," The 4th Symposium of Emerging Electronics: Nanomaterials for Energy and Electronics (招待講演) 2013 年 11 月 10 日~2013 年 11 月 14 日 Jeju Island, Korea.

(13) S. Maruyama, T. Thurakitserree, C. Kramberger, K. Ogasawara, S. Chiashi, E. Einarsson, "Diameter controlled CVD growth of nitrogen-incorporated single-walled carbon nanotubes," 28th International Winterschool on

the Electronic Properties of Novel Materials
Molecular Nanostructure, 2014年03月08日
～2014年03月15日, Kirchberg in Tirol,
Austria.

〔図書〕(計 1件)

- (1) 丸山 茂夫, 丸善出版株式会社, True
Nano なカーボンナノチューブ (パリティ
ィ), 総ページ数: 6 ページ (2014).

〔その他〕

東京大学大学院工学系研究科 丸山・千足研
究室

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/top-j.html>

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

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