

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

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

研究成果の概要（和文）：

単層カーボンナノチューブの応用展開には不可欠である高度な構造制御（カイラリティ）制御を目指し、カイラリティ制御合成法および合成後の分離技術開発を行った。分光法や電気伝導特性計測によってカイラリティ分析を行った。合成においては、コンビナトリアル法やSAM膜による触媒制御、およびCVDガス制御の効果を明らかにし、水晶基板上での配向成長の機構を解明した。また、合成後の分離精製としてDGU法を用い、電気伝導性や特定のカイラリティの単離技術の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

It is important to obtain chirality-controlled single-walled carbon nanotubes (SWNTs) for SWNT applications. We have developed the growth and separation techniques of the chirality-controlled SWNTs. The SWNT chirality was analyzed by optical and electronic conductivity properties. In order to control the chirality, the catalyst control by using combinatorial method and SAM layer method was performed and the CVD gas effect was investigated. The growth mechanism of horizontally-aligned SWNTs on crystal quartz was elucidated. DGU technique was performed for chirality separation after the growth, and the separation of electronic conductivity (metallic or semiconducting) and chirality was succeeded.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2007年度 | 27,600,000 | 0 | 27,600,000 |
| 2008年度 | 17,700,000 | 0 | 17,700,000 |
| 2009年度 | 16,300,000 | 0 | 16,300,000 |
| 2010年度 | 16,300,000 | 0 | 16,300,000 |
| 2011年度 | 11,800,000 | 0 | 11,800,000 |
| 総計 | 89,700,000 | 0 | 89,700,000 |

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、カイラリティ制御、触媒制御、分光測定

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブの電子・光物性や輸送特性は、その直径とカイラリティ（巻

き方）によって決定されることから、カイラリティを制御してはじめてナノチューブの特異な電子・光物性に基づく新機能デバイス

を創成することが可能となる。このために、カイラリティを制御したナノチューブの合成技術の開発と高分子などを用いたカイラリティ分離技術の開発の重要性が高まってきている。

合成・分離技術の開発に先立って、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蛍光分光法と励起光波長可変ラマン散乱分光法を確立する必要がある(図1)。カイラリティ分布測定のためには、ラマン分光や可視・赤外吸収分光に加えて、励起光をスキャンした近赤外蛍光の3次元測定によるカイラリティ分布測定手法が極めて有効であることが示されている。また、カイラリティに依存した量子収率の決定やフォノンサイドバンドなどの影響についても解明が必要である。さらに、ナノチューブ1本からのラマン分光、近赤外蛍光分光の可能性も示されており、ナノデバイスに組み込まれた状態での個々のナノチューブのカイラリティ測定も現実のデバイス応用に向けて必要不可欠な技術である。

単層カーボンナノチューブの合成に関しては、初期のレーザーオープン法やアーク放電法にかわり、より自由度の高い触媒 CVD 法による合成が主流となっている。とくに、申請者らが開発したアルコール分子を炭素源に用いる CVD 法で高純度の単層カーボンナノチューブが生成でき、低温の CVD とすることで、カイラリティ分布が比較的狭くできることが分かっている。また、フラレンやアルコール以外の有酸素分子などを含めた炭素源分子を用いることも有効であることが分かりつつある。一方、触媒 CVD においては、金属触媒のサイズの制御が極めて重要であり、デップコート法によってシリ

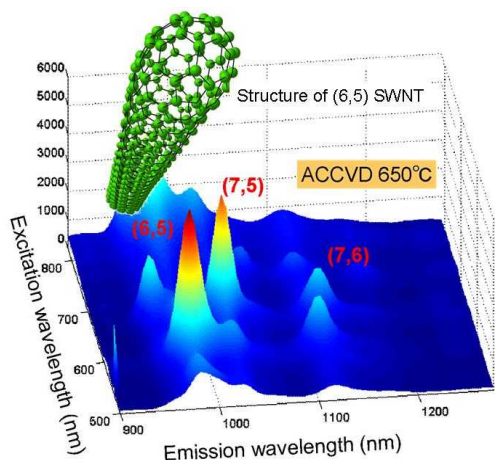


図1 アルコール CVD による(6,5)ナノチューブの選択的合成(近赤外蛍光分光)。

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、ゼオライトやメソ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く可能性がある。また、これらの結果得られるサンプルと測定技術は、領域内の様々なデバイス開発の重要な基礎となりうるものである。

2. 研究の目的

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、ゼオライトやメソ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。

3. 研究の方法

様々な CVD 条件によって合成した単層カーボンナノチューブのカイラリティ分布を近赤外蛍光分光と波長可変共鳴ラマン分光によって明らかとし、合成条件と合成されるナノチューブのカイラリティ分布の関連を明らかとする。NaDDBS などの界面活性剤を用いて重水中でナノチューブを孤立分散させ、超遠心分離によって孤立分散ナノチューブを分取する。この状態で近赤外蛍光分光と励起波長を変化させた共鳴ラマン分光とを用いてカイラリティ分布の見積もりができるが、現状では分散プロセス、同定、カイラリティごとの量子効率などの問題があり、これらを明らかとすることでカイラリティ分布測定技術として確立する。この測定技術によって、アルコールを用いた CVD 法とゼオライト担持金属触媒やシリコン表面へのデップコート法による金属触媒とを組み合

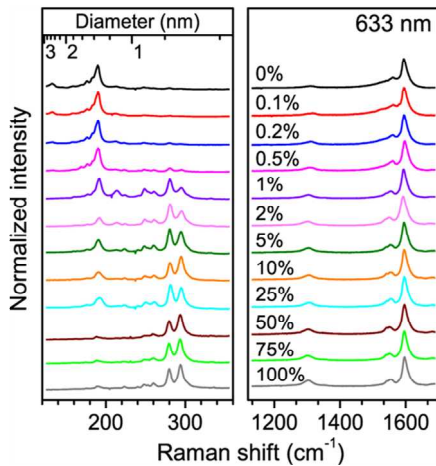


図2 窒素原子ドーピングによる垂直配向カーボンナノチューブの直径制御。

わせて、様々な CVD 条件で合成される単層カーボンナノチューブのカイラリティ分布を測定する。さらに、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やメゾおよびマイクロポラス薄膜による金属触媒の担持やフラーレンを炭素源とした CVD などを用いることで、狭いカイラリティ分布のナノチューブ合成を目指す。一方、DNA などの高分子でナノチューブを分散させることで、カイラリティごとの完全な分離を実現する。これらの知見とナノチューブ成長プロセスの分子動力学法シミュレーションとから金属触媒と炭素源によって一定カイラリティのナノチューブ合成条件を明らかとする。最終的には、超高真空対応の CVD 装置においてレーザー加熱 CVD 法を開発して、決められた位置に一定カイラリティのナノチューブを合成することを目指す。

ナノチューブの方向制御合成の1つとして

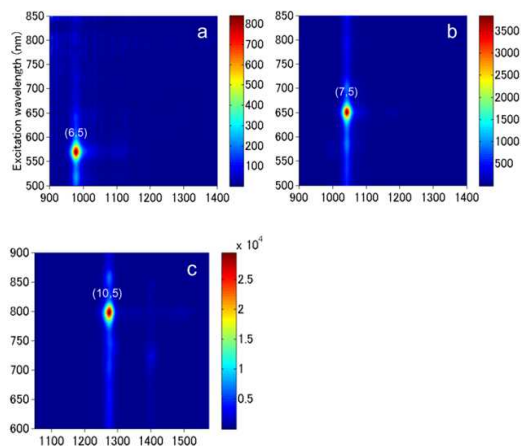


図3 カイラリティ分離した単層カーボンナノチューブの PL.

単結晶水晶を基板として用いた CVD 合成を行う。配向性の向上とともにその配向機構について検討を行う。

4. 研究成果

単層カーボンナノチューブの構造制御として、合成時および合成後の分離の2つの側面からの研究を行った。合成段階での構造制御では、ゼオライト多孔物質を金属触媒のテンプレートとして用いることによる触媒金属の構造制御、また CVD 合成時においては炭素源ガスとしてエタノールやジメチルエーテル、アセチレンの添加や、アセトニトリルを用いることでその熱分解過程の差異、窒素原子が成長に与える影響(図2)を明らかにした。また、単層カーボンナノチューブ成長に対する触媒への炭素原子供給の速度やその際の温度の影響を明らかにし、またその際の直径への効果についての知見を得た。さらに、デバイスへの応用に向け、単結晶水晶基板上での水平配向単層カーボンナノチューブ合成実験を行った。水晶基板として新たに R 面を採用し、その配向方向、配向特性について検討することで、成長メカニズムおよびその配向機構についての知見を得た。

合成後の分離技術については、密度勾配遠心法による分離技術の開発を進め、密度勾配の調節によって様々なカイラリティ(図3)や電気伝導性の違いに基づく分離精製が可能になった。

これら合成技術や分離技術の向上を踏まえ、単層カーボンナノチューブの電子デバイス応用の1つとして電界効果型トランジスタの作製およびその性能評価を行った。1本または複数の単層カーボンナノチューブをチャンネルとして用い、さらに透明な薄いポリマーフィルム上にトランジスタ構造を構築することで、透明でかつフレキシブルな電界効果型トランジスタを得ることに成功した(図4)。

また、カイラリティ分析に必要な単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光法による定量的評価法の開発を行った。単層カーボンナノチューブの光学特性、構造分析において重要なラマン散乱スペクトルにおける同位体炭素(13C)の効果を解析し、単層カーボンナノチューブにおけるフォノン散乱特性や光学特性についての新たな知見を得ることができた。

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)

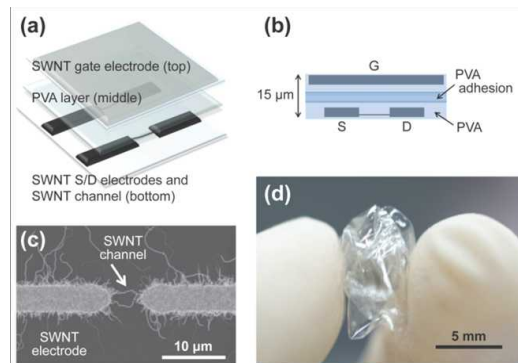


図4 単層カーボンナノチューブをチャンネルに用いたフレキシブル透明電界効果型トランジスタ.

〔雑誌論文〕 (計 101 件)

- (1) S. Chiashi, H. Okabe, T. Inoue, J. Shiomi, T. Sato, S. Kono, M. Terasawa, *S. Maruyama, "Growth of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on the Singular R-Plane (10-11) of Quartz," *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6805, 査読有, DOI: 10.1021/jp210121n.
- (2) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitserree, S. Chiashi, E. Nishikawa, *S. Maruyama, "Deformable Transparent All-Carbon-Nanotube Transistors," *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 063502, 査読有, DOI: 10.1063/1.3683517.
- (3) P. Zhao, E. Einarsson, G. Lagoudas, J. Shiomi, S. Chiashi, *S. Maruyama*, "Tunable Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Dual-Surfactant Density Gradient Ultracentrifugation," *Nano Res.* 4 (2011) 623, 査読有, DOI: 10.1007/s12274-011-0118-9.
- (4) 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.)* 81 (2010) 121415, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.121415.
- (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* 113 (2009) 7511, 査読有, DOI: 10.1021/jp810454f.
- (6) Y. Izu, *J. Shiomi, Y. Takagi, S. Okada and *S. Maruyama, "Growth mechanism of single-walled carbon nanotube from catalytic reaction inside carbon nanotube template," *ACS Nano*, 4 (2010), 4769, 査読有, DOI: 10.1021/nn100461r.
- (7) Z. Zhang, E. Einarsson, Y. Murakami, Y. Miyauchi and *S. Maruyama, "Polarization dependence of radial breathing mode peaks in resonant Raman spectra of vertically aligned single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 165442, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165442.
- (8) P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami and *S. Maruyama, "Controllable Expansion of Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions Using Density Gradient Ultracentrifugation," *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 4831, 査読有, DOI: 10.1021/jp910959s.
- (9) 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*, 79 (2009) 195407, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195407.
- (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* 47 (2009) 234, 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.001.
- (11) E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki and *S. Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements," *Carbon*, 46 (2008) 923, 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.021.
- (12) K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu: "Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube" *Phys. Rev. B* 77 (2008) 033406, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.033406.
- (13) T. Hayashi, D. Shimamoto, Y. A. Kim, H. Muramatsu, F. Okino, H. Touhara, T. Shimada, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Teronnes, M. Dresselhaus, and M. Endo: "Selective Optical Property Modification of Double Walled Carbon Nanotubes by Fluorination" *ACS Nano* 2 (2008) 485, 査読有, DOI: 10.1021/nn700391w.

- (14) K. Kakehi, S. Noda, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi: "Growth valley dividing single- and multi-walled carbon nanotubes: combinatorial study of nominal thickness of Co catalyst" Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 1961, 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.47.1961.
- (15) W. Chaikittisilp, M. E. Davis, and T. Okubo: "TPA+ -Mediated Conversion of Silicon Wafer into Preferentially-Oriented MFI Zeolite Film under Steaming" Chemistry of Materials 19 (2007) 4120, 査読有, DOI: 10.1021/cm071475t.
- (16) E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, and S. Maruyama: "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements" Carbon 46 (2008) 923, 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.021.
- [学会発表] (計 36 件)
- (1) S. Maruyama, Cross-polarized optical excitation of single-walled carbon nanotubes, IWEPNM2008, 2008年3月4日, Kirchberg, Austria
- (2) S. Maruyama, Polarized Raman and Photoluminescence Characterization of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, MRS Fall Meeting, 2007年11月25日, Boston
- (3) S. Maruyama, Optical characterization of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, The 4th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2007年10月, 京都
- (4) 村上陽一, Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes from Defined Surface of Silicalite-1 Crystals and their Micro-Photoluminescence Characterizations, The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 2008年11月9日, 釜山, 韓国
- (5) Y. Shiratori, Field emission properties of morphologically-controlled single-walled carbon nanotubes and their combinatorial evaluation, Nanotube 2008, 2008年6月30日, Montpellier, France
- (6) S. Maruyama, CVD Growth, Optical and Thermal Characterization of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes (keynote), Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer Int. Conf., 2009年12月19日, Shanghai
- (7) S. Chiashi, SWNT Synthesis by Low Temperature and Low Pressure CVD, 6th Korea-Japan Symp. Carbon Nanotube, 2009年10月27日, Ginowan
- (8) S. Maruyama, Patterned CVD Growth of SWNTs for Device Application, 6th Korea-Japan Symp. Carbon Nanotube, 2009年10月26日, Ginowan
- (9) J. Shiomi, Low dimensional heat and mass transport in carbon nanotubes, 10th Int. Conf. Science Application Nanotubes (NT09), 2009年6月23日, Beijing
- (10) S. Maruyama, Spectral features due to dark exciton in photoluminescence map of single-walled carbon nanotubes, WONTON09, 2009年6月10日, Matsushima
- (11) S. Chiashi, Single-walled Carbon Nanotubes Growth in a Wide Temperature Range, 2010 MRS Spring Meeting, 2010年4月7日, San Francisco, USA
- (12) S. Maruyama, Patterned CVD Growth of Single-walled Carbon Nanotubes for a Thin-film Transistor, 2010 MRS Spring Meeting, 2010年4月9日, San Francisco, USA
- (13) S. Chiashi, Horizontally Aligned SWNT Growth on R-cut Crystal Quartz Substrates, 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes 2010 (NT10), 2010年7月1日, Montreal, Canada,
- (14) E. Einarsson, Precisely localized synthesis of single-walled carbon nanotubes for applications, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010年12月17日, Honolulu, Hawaii,
- (15) P. Zhao, Tunable Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Density Gradient Ultracentrifugation, International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT11), 2011年7月12日, Univ. of Cambridge, Cambridge, UK,
- (16) T. Inoue, Density Controlled Growth of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on R-cut Crystal Quartz Substrates, International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT11), 2011年7月12日, Univ. of Cambridge,

- Cambridge, UK
- (17) T. Inoue, , CVD gas pressure dependence of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes grown on R-cut crystal quartz substrates, 4th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2011), 2011年10月26日, Kyoto, Japan,
- (18) S. Aikawa , Extremely Flexible All-Carbon Nanotube Field-Effect Transistors Without Device Degradation , 4th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2011), 2011年10月26日, Kyoto, Japan,

[図書] (計4件)

- (1) J. Lefebvre, S. Maruyama and P. Finnie, Photoluminescence: science and applications, Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Topics in Applied Physics) (Springer-Verlag) 2008年, 33ページ
- (2) 丸山茂夫, 単層CNTの合成法の新展開, ナノカーボンハンドブック (NTS Inc.) 2008年, 8ページ
- (3) 丸山茂夫, 単層CNTカイラリティとその制御, ナノカーボンハンドブック (NTS Inc.) 2008年, 9ページ
- (4) 丸山茂夫, 千足昇平 (多数共著), カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック (コロナ社) 2011年, 8ページ

[その他]

ホームページ等

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

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

佐野 正人 (SANO MASATO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40344816

大久保 達也 (OKUKBO TATSUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：40203731

野田 優 (NODA SUGURU)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：50312997

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

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