

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 9 月 5 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18039

研究課題名(和文) 低欠陥高純度の単一構造カーボンナノチューブ配向デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of low-defect high-purity and single-chirality carbon nanotube device

研究代表者

清水 麻希 (Maki, Shimizu)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・助教

研究者番号：80748690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：CNTの再成長技術は、同じカイラリティのCNTを大量生産できる可能性がある技術である。本研究では分離した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を種として気相化学成長法(CVD)で成長する。CVDの条件を最適化し、種CNTからの成長を確認した。過剰大気酸化による種CNTの焼却による効果や原子間力顕微鏡を用いたCVD前後の測定により再成長が起こっているか検討した

研究成果の概要(英文)：The regrowth technique of Single walled carbon nanotubes (SWCNTs) provide a approach for growing SWCNTs with controlled chirality without catalyst. In this study we separated SWCNTs using gel chromatography and grown by chemical vapor deposition (CVD). We optimized the CVD condition and long SWCNTs were obtained. We investigated the effect of oxydation and observed the substrate before and after CVD process to clarify whether this nanotubes were obtained by regrowth or not.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：カイラリティ カーボンナノチューブ 再成長

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はその優れた電気的特性より、発見以降電子デバイス応用が期待され、多くの研究がなされている。様々なカイラリティが混在して純粋物質が得られていないこと、特に半導体的金属的 SWCNT が混在して存在していることが大きな障害となり、長年の研究にも関わらず SWCNT の優れた特性を最大限に生かすデバイス作製には至っておらず、産業材料として大きな課題となってきた。

SWCNTの優れた電気伝導特性を生かした応用の一つとして薄膜トランジスタ応用が考えられており、集積化やフレキシブルデバイスの研究が進んでいるが根本的なデバイスの均質化にカイラリティ制御は不可欠である。また発光デバイス応用する際にもバンドギャップ(カイラリティ)の同じ SWCNT が必要となる。このように単一カイラリティの低欠陥デバイスはた SWCNT の産業応用の道を切り開くために必須である。

単一カイラリティ化に向けた研究は主に SWCNT 混合物から溶液中で分離する方法と直接 CVD 合成する方法に分かれる。近年、溶液中での分離技術の発展は目覚ましく、高純度の金属、半導体の分離やさらにカイラリティの分離が実現した。(H.Liu et al. Nat. Commun 2 309 (2011))しかし溶液分離では超音波分散が必要なため欠陥の増加が懸念される。直接 CVD 合成の研究は純度が低いという根本的な問題がある。そのような中で、近年、溶液中分離技術と CVD 合成を組み合わせた方法、すなわち分離した SWCNT を核として再成長し、核を複製する技術 (cloning) ことが可能になった。(J. Liu et al. Nat Commun.3 1199 (2012)) J.Liu らは DNA を使って分離した単一 SWCNT の複製を行っているが、この方法を大量合成や電子デバイス応用、光デバイス応用に適用する研究は全く実現されていない。それは、再成

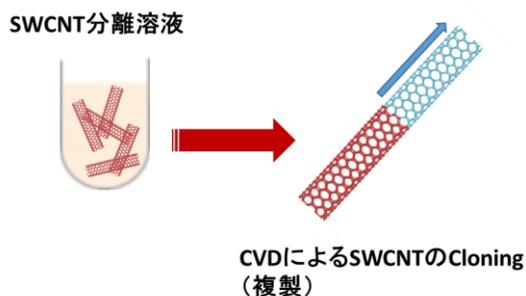


図1 カーボンナノチューブのクローニング

長の条件が難しいことや、種 CNT の量が少ない可能性がある。

2. 研究の目的

CNT の再成長技術は、同じカイラリティの CNT を無限に長く伸ばせる可能性があり、産業応用に必要とされる技術である。溶液中でカイラリティ分離した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を種として気相化学成長法 (CVD 法) で成長することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ゲルクロマトグラフィー法を用い(1)CNT 溶液の半金分離を行い(2)CVD 法により再成長を行う。さらにラマン PL、AFM 等を用い、(3)再成長した CNT が再成長によるものか確認する。

4. 研究成果

(1)ゲルクロマトグラフィーによる半導体金属分離とカイラリティ分離

まず、本申請による科研費により、CNT(HiPco)と分離に使うゲル等を購入し、ゲルクロマトグラフィー法によって cloning の種となる半導体と金属の SWCNT の半導体金属分離と、カイラリティ分離の条件だしを行った。

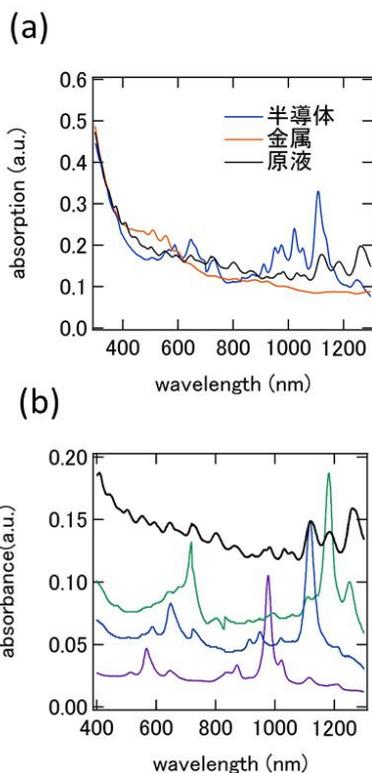


図1 分離したカーボンナノチューブの吸収スペクトル(a)半導体、金属、原液の吸収スペクトル(b)原液、(8,6)、(7,6)、(6,5)エンリッチの溶液の吸収スペクトル

図1に半導体金属分離の吸収スペクトルと単一カイラリティエンリッチ溶液の吸収スペクトルを示す。M11(400-600 nm)の吸収は金属によるものであるが半導体溶液ではピークが小さくなっており半導体と金属が分離されていることが分かる。カイラリティ分離に関して、他のカイラリティも少々混ざっているものの、分離できていることが分かる。

### (2)CNTの再成長の実験

分離したCNTをCVD成長により、再成長が起こるかどうか検討した。

500度で大気酸化をしたのち圧力 $2.7 \times 10^3$  Paでアルゴン水素と水蒸気を流した。圧力 $5.0 \times 10^3$  Paでアルゴン水素(340sccm)を流しながら850度で成長を行った。水蒸気処理の流量、炭素源ガスの流量、水蒸気処理のCVD条件の最適化を行った。

その結果水蒸気処理は3 sccmで60 min炭素源ガスの量は20sccmのとき、成長量が多いことが分かった。(1)で分離したものは長さ1  $\mu$ mで会ったのに対し10  $\mu$ m程度のCNTが多数観察された。(図3)

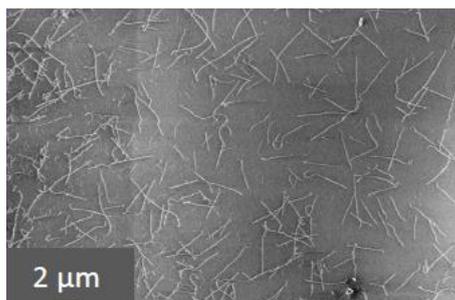


図3 CVD成長後のSWCNTのSEM像。種CNTは1  $\mu$ m程度であるため、CVDにより成長したことがわかる。

### (3)成長したCNTが再成長によるものであるかの検討

次に、成長したCNTが再成長によるものかの検証を行った。CVDにより成長を行い、長いCNTを確認したがそれが再成長によるものであるかの照明が難しい。本研究ではいくつかの方法を用い、再成長の確認を行った。

#### (a)過剰大気酸化による確認

種CNTはHiPCO法により合成したものであるため、種CNTを基板上に分散する際に不純物として含まれている触媒からの成長で可能性が否定できない。そこで、種CNTを大気酸化により、燃やすことにより残りの触媒不純物のみになった基板において成長を行った。不純物からの成長が主であれば、酸

化の有無とは関係なくCNTが成長するはずである。結果を図4に示す。

(a)に過剰大気酸化のCVD条件を示す。通常500度で行っている大気酸化を900度にするにより、CNTの種を燃やし、触媒のみが残っているような状況を作り上げた。そのうち、CVDによりCNTを成長した。図4(b)に成長密度を示す。

過剰大気酸化を行ったものに関しては密度が非常に少ないものの、成長がみられたため、触媒金属の影響が示唆された。しかし、この量は通常の条件(500度)で酸化したものにくらべ非常に量が少ないことが分かる。

以上より不純物による成長はあるものの、CNTからの成長が多かったことが示唆される。

ただ、過剰な大気酸化による触媒の変化の影響については取り除けない。

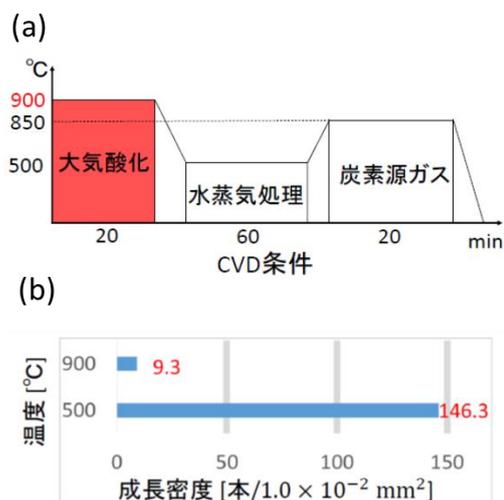


図4 過剰大気酸化による実験(a)過剰大気酸化のCVD条件(b)大気酸化900度と500度(通常の条件)の場合の成長密度

#### (b)AFM(原子間力顕微鏡)による、再成長前後観察による検討

成長前に種となる半導体CNTの位置を確認したのちCVD成長を行うことにより、種CNTからの成長の確認を期待して実験を行った。

シリコン基板上にTi30 nmを蒸着しアドレスパターンを形成し、位置を特定できるようにした。その後CNT溶液をスピコートにより基板上に分散し、純水で洗浄後AFMで測定を行った。

CVD前の基板の測定結果を図5(a)に示す。赤い丸で囲った場所のようにSWCNTの種以外にもたくさんの不純物が確認された。この基板をCVD成長後に観察すると、(a)の赤丸の不純物から長いCNTが成長していること

が分かる. このように種 CNT に含まれる不純物が大きな問題になっていることが判明した. 不純物から成長した CNT の太さは 0.7-5 nm と種 CNT より太いものが多くみられた.

一方同一基板の別の場所の CNT(c)は高さ 3 nm 程度あり、バンドル CNT であると考えられるが、CVD 成長後に(d)のように種 CNT から長い CNT が成長している. ことがわかる. 種 CNT の太さは 3 nm 程度に対し 1 nm 程度程度であった. これは再成長である可能性もあるが、種 CNT の先に HiPCO 合成の際の触媒が残っていた可能性も否定できない. これらについてラマンによる計測を試みたが分解能とラマンの強度が足りず、測定できなかった.

結局、種 CNT で基板上に確認された 160 本に対し、図 5(a)(b)のものが 32 本、(c)(d)のようなものが 5 本観察された. また、成長前にはなかった不純物が成長後に存在し、そこからの成長も 2 本程観察された. 以上より、観測されている CVD 後の長い CNT は、CNT からの成長よりも不純物によるものが多いことが分かった. 一方再成長と思われるものも存在したが、不純物によるものである可能性が取り除けなかった.

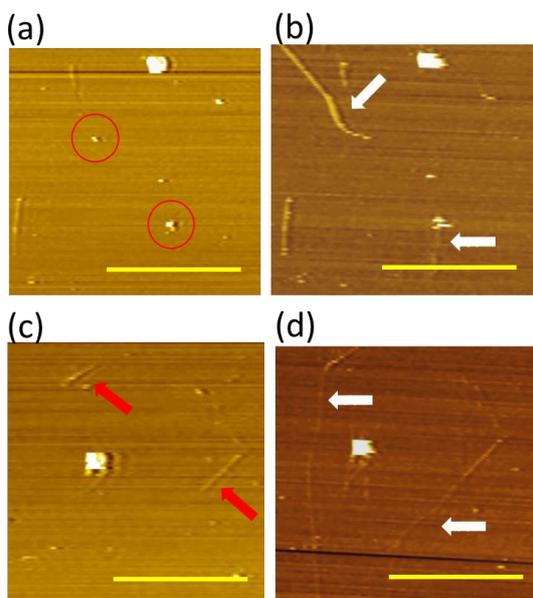


図 4 成長前後の基板上的同じ AFM 像  
スケールバー 2  $\mu$  m

(a)(c): CVD 成長前、種となる CNT を基板上に分散したあとの基板の測定結果

(b)(d): CVD 成長後に(a)(c)と同一の場所を観察した測定結果

#### (4)まとめ

過剰大気酸化による方法と AFM の評価による方法では割合に差が見られるが(a)では過

剰大気酸化により触媒の状態が変わってしまっている可能性が否定できない.

再成長の立証のためには、同じカイラリティの CNT を種として成長した後カイラリティの保存を立証するか、AFM によるバンドルしていない CNT からの成長の観察とラマン等による直径保存の証明が必要になるが、いずれにしても触媒金属の影響が全く取り除けない状態であると難しい

以上のことから、CNT の再成長の可能性はあるがこの条件化においては不純物からの成長も多いため立証の難しさが明らかになった. そのほか、PL による、カイラリティ保存に関する実験も同時進行で行っていたが、これに関しても不純物による成長が多かったため、種 CNT と同じカイラリティの CNT は少ないという結論が得られた.

再成長に関しては非常に難しかったが、本研究によって科研費の助成によって達成された(1)のカーボンナノチューブの分離により、様々な共同研究の芽がうまれ、申請書の提案等を行っている. これらの研究に関してこの科研費助成事業によるバックアップが大きかったと考えている.

#### 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 1 件)

- ① K. Kihara, A. Ishitani, T. Koyama, M. Fukasawa, T. Inaba, M. Shimizu, and Y. Homma, Raman imaging of millimeter-long carbon nanotubes grown by a gas flow method, Appl. Phys. Express 10 (2), 025103-1-4 (2017)  
DOI: 10.7567/APEX.10.025103  
査読あり

[学会発表] (計 3 件)

- ① 矢島 史彬, 長野 和真, 星 雄大, 加藤 大樹, 清水麻希, 本間 芳和, 化学気相成長法におけるカーボンナノチューブの再成長技術の検討, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋国際会議場 (愛知), 2016 年 11 月 29 日
- ② 小山智央, 稲葉工, 小松克伊, 森山悟士, 清水麻希, 本間芳和 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンの環境制御ラマン測定, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋国際会議場 (愛知), 2016 年 12 月 1 日

- ③ Tomohiro Koyama, Takumi  
Inaba, Katsuyoshi Komatsu, Satoshi  
Moriyama, Maki Shimizu, Yoshikazu  
Homma, Characterization of interfacial  
water layer between single-layer graphene  
and substrate by Raman spectroscopy, 13th  
International Conference on Atomically  
Controlled Surfaces, Interfaces and  
Nanostructures, Roma, Italy, October, 12,  
2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 麻希 (Maki Shimizu)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・嘱託  
助教

研究者番号：80748690