

平成21年 5月21日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18681020
 研究課題名 (和文) 結晶表面における単層カーボンナノチューブのエピタキシャル配向成長
 研究課題名 (英文) Epitaxial growth of aligned single-walled carbon nanotubes on single crystalline surfaces
 研究代表者
 吾郷 浩樹 (HIROKI AGO)
 九州大学・先導物質化学研究所・准教授
 研究者番号：10356355

研究成果の概要：

単層カーボンナノチューブは、その優れた電子物性と規則的な一次元ナノ構造から将来のナノエレクトロニクスへの応用が期待されている。本研究では、我々が見出したサファイア単結晶基板上での水平配向成長を発展させることを目的として、配向メカニズム、ナノチューブの構造への影響、そしてデバイスの作製と評価を中心に検討を行った。その結果、サファイアの結晶面に依存した直径・カイラリティ分布の変化、一方向への配向成長といった基礎的に重要な知見を得るとともに、デバイス応用への有用性を実験的に示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	22,900,000	6,870,000	29,770,000

研究分野：複合新領域 (ナノテクノロジー、物理化学)

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ、サファイア、単結晶、エピタキシャル成長、カイラリティ、触媒化学

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は直径が約 1-2 nm と現在の半導体製造技術よりもはるかに小さな規則構造を有し、優れた電子輸送特性や安定性を示すことからトランジスタやセンサーなど様々なナノデバイスへの応用が期待されている。このよ

うな微細領域での応用では基板上で SWNT を集積するとともに、その電子構造・立体構造を制御しながら均一に作り分ける技術が必要であるが、未だ実現されておらずナノチューブ応用の大きな障害となっている。我々は、これまでの研究から、図 1 に示すようにサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 単

結晶表面において SWNT がある特定の結晶方位に配向して成長することを見出している¹⁾。

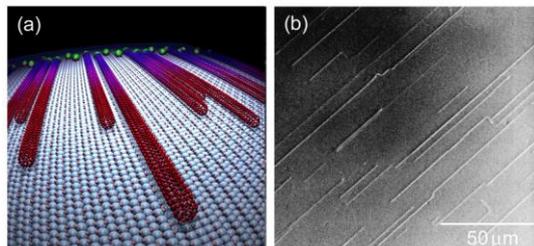


図1 サファイア上で配向した SWNT のイメージ(a)と SEM 像(b)

SWNT の配向方向は、サファイア表面の Al と O 原子の擬一次元配列に関連付けることができ、基板との van der Waals 相互作用によって配向したものと解釈している。このサファイア上での成長について、SWNT の配向メカニズム、ならびに結晶面が SWNT の構造に与える影響について大きな興味を持たれるが、これまでほとんど分かっていなかった。

¹⁾ H. Ago et al., *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433 (2005).

2. 研究の目的

本研究では、上述の SWNT の詳細な配向メカニズムを明らかにするとともに、これまでの知見を発展させて「SWNT のエピタキシャル成長」という概念を提案・実現することを最終的な目的として研究を進めた。具体的には以下の点を目的として検討を行った。

- 1) 配向成長のメカニズムやサファイア-SWNT 間の相互作用を明らかにする
- 2) SWNT のカイラリティ分布や電子構造(金属-半導体の割合)を測定する
- 3) エピタキシャル成長に基づく単結晶上での SWNT の精密合成の可能性を検討する

3. 研究の方法

単結晶基板としてサファイア基板 (a, r, c 面) を用い、触媒としてスパッタリングによって作製した Fe 薄膜、及び Fe-Mo 塩の水溶液を用いた。触媒は電子線描画、もしくはフォトリソグラフィによってパターンニングも行った。SWNT の合成は、基板上での成長に適した熱化学蒸着(熱 CVD)法を用い、主にメタンを原料とした。

評価は電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、ラマン分光、フォトルミネッセンス測定、半導体パラメーターアナライザー等により行った。

4. 研究成果

(1) 配向メカニズム

SWNT の配向成長において、その配向メカニズムを理解することは、科学的に興味深いだけでなく、デバイス応用のための高密度・高配向成長を実現するために重要である。特に、触媒が留まったまま SWNT が成長する根元成長か、触媒が動きながら成長する先端成長かを明らかにすることは貴重な情報を与えるものである。根元成長であれば、SWNT とサファイア間の相互作用が配向成長に寄与しており、先端成長であれば SWNT-サファイア、および金属触媒-サファイアという 2 種の相互作用が配向に作用している可能性がある。このような知見は、カイラリティなど SWNT のさらなる構造制御を進めていくためにも有用である。

そこで本研究では、メタンを炭素同位体でラベリングすることにより、SWNT の成長を可視化することを試みた。触媒は電子ビームリソグラフィでパターンニングし、所定の位置から配向成長させた。炭素同位体の分布はラマンの G バンドのマッピングによって調べた (図 2)。

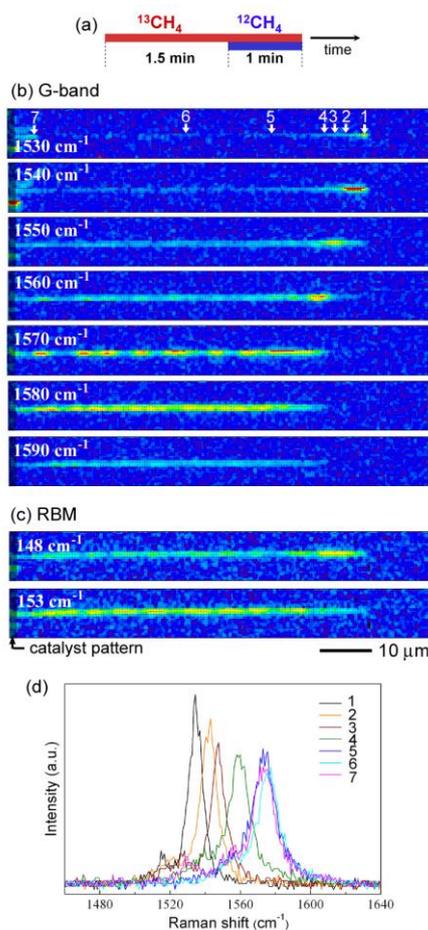


図2 炭素同位体でラベリングした SWNT のラマンマッピングの結果

図2aに示すタイミングで炭素同位体を変えたところ、1本の長いSWNTにおいて同位体の空間的な分布の差が観測された。これが1本の孤立したナノチューブであることはスペクトルの連続的な変化から確認できた。先に導入した ^{13}C が先端に位置していたことから、根本成長が起こっていることが分かった。複数のSWNTを評価したところ、多くが根本成長であることが分かった。

さらに、サファイアr面上において、SWNTを一方向だけに優先的に成長させることに成功した(図3)。最大で96%のSWNTを一方向([1-10-1]方向)に成長させることができた。この一方向成長はr面上だけで観測される特異的な現象であり、表面原子の異方性で説明できることがわかった。つまり、SWNTはサファイア表面を敏感に感じ取り、その向きすら左右されるということを示している。成長初期に形成されるキャップ構造が基板から強い影響を受けている可能性が考えられ、この場合はカイラリティの制御へとつながることが期待される。

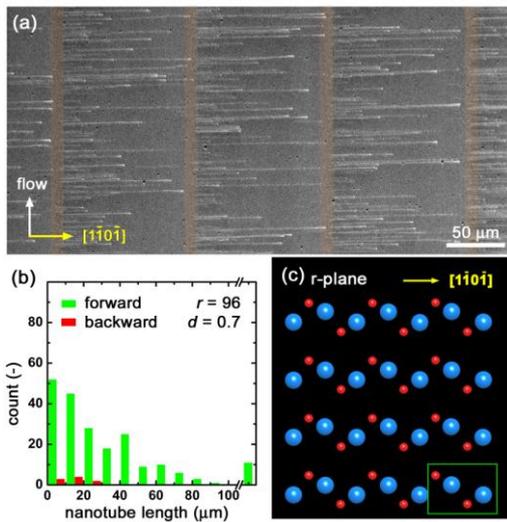


図3 一方向成長したSWNTのSEM像(a)、成長方向の分布(b)、およびサファイアr面の表面原子配列(c)

(2) SWNTのキャラクタリゼーション

一方向への選択的な成長が観察されるなど、配向成長したSWNTは基板であるサファイアの影響を強く受けていると考えられる。そこで、配向SWNTの直径、及びカイラリティ分布について、結晶面の依存性を中心として詳細に検討を行った。

ラマン分光からは、図4に示すように結晶面によってSWNTの直径分布が大きく変化することが明らかとなった。特に、a面とr面上に配向成長したSWNTは、直径が比較的小さく、分布も狭いことが分かった。これは

表面エネルギーの違いを反映して、高温下での触媒粒子の大きさが異なったためと解釈している。この結果は、SWNTの構造が表面によって変わることを示しており、本研究で提案したエピタキシャルな構造制御のためには重要な知見である。

次に、基板上で配向したSWNTからのフォトルミネッセンス(PL)を測定し、そのカイラリティ分布を調べた(図5)。a面とr面上で配向したSWNTの直径分布は近かったが、カイラリティ分布に大きな違いが見られた。今回の測定系では1.4 nmよりも直径の大きなSWNTからのPLは観測できないものの、a面では通常のSWNTとは異なったジグザグ寄りのカイラリティからのPLが強く得られ、結晶面に依存した成長を示唆するものと言える。

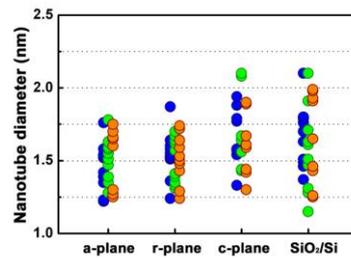


図4 ラマン分光により求めたサファイアとシリコン基板上で成長したSWNTの直径分布(488, 514.5, 633 nmの三波長を用いた)

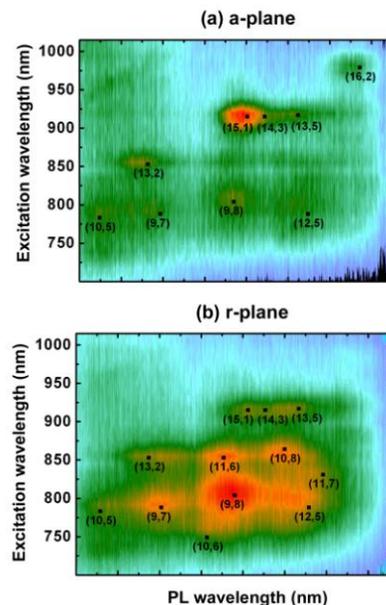


図5 サファイアa面とr面上で配向成長したSWNTからのPLの結果(CVD温度は800°C)

最後に、配向した SWNT の金属と半導体の分布について検討を行った。通常、SWNT はその分散溶液の吸収スペクトルからこの割合を求めることができるが、基板上で水平配向した SWNT は密度が低いため吸収スペクトルが得られない。そこで電界効果型トランジスタ (FET) を作製し、そのデバイス特性に基づいて評価を行った。図 6 は半導体的 SWNT の結果を示す。良好なトランジスタ特性を示し、デバイスとしての有用性が確認できた。しかしながら、作製したデバイスの 30%程度は金属的 SWNT に由来するゲート電圧に依存しない電流を与え、半導体と金属が混在して成長していることが分かった。

今後、エピタキシャル成長の概念をさらに高度に実現し、カイラリティあるいは金属-半導体の選択合成ができるようになれば、ナノエレクトロニクスに大きなインパクトを与えて産業化に貢献していくものと考えられる。

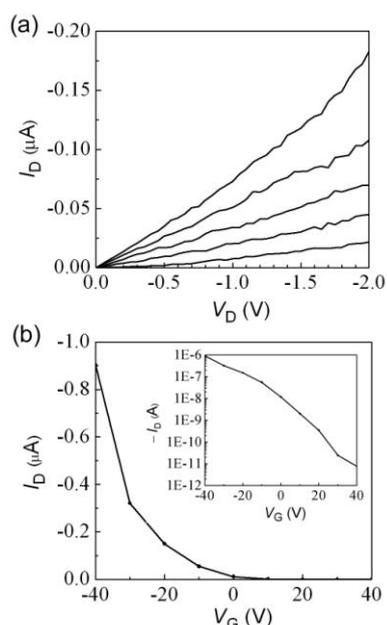


図 6 半導体的 SWNT の I_D - V_D 特性(a)とゲート電圧依存性(b)

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 24 件)

[1] H. Ago, R. Ohdo, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi

"Effective patterning of metal nanoparticles on sapphire surface for aligned growth of single-walled carbon nanotubes "

J. Nanosci. Nanotech., in press (2009). 査読有り

[2] N. Yoshihara, H. Ago, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi

"Horizontally aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surface modified silicon wafer"

J. Phys. Chem. C, 119(13), 8030-8034 (2009). 査読有り

[3] C. M. Orofeo, H. Ago, N. Yoshihara, and M. Tsuji

"Top-down approach to align single-walled carbon nanotubes on silicon substrate"

Appl. Phys. Lett., 94(5), 053113-1-3 (2009). 査読有り

[4] N. Ishigami, H. Ago, T. Nishi, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi

"Unidirectional growth of single-walled carbon nanotubes"

J. Am. Chem. Soc. (Communication), 130(51), 17264-17265 (2008). 査読有り

[5] H. Ago, I. Tanaka, M. Tsuji, K. Ikeda, and S. Mizuno

"Hole-doping to aligned single-walled carbon nanotubes from sapphire induced by heat treatment"

J. Phys. Chem. C, 112(47), 18350-18354 (2008). 査読有り

[6] H. Ago, N. Ishigami, K. Imamoto, T. Suzuki, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi

"Horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire"

J. Nanosci. Nanotech., 8(11), 6165-6169 (2008). 査読有り

[7] N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Yakubovskii, and N. Minami

"Crystal plane dependent growth of aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire"

J. Am. Chem. Soc., 130(30), 9918-9924 (2008). 査読有り

[8] H. Ago, N. Ishigami, N. Yoshihara, K. Imamoto, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi

"Visualization of horizontally-aligned single-walled carbon nanotube growth with $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopes"

J. Phys. Chem. C (Letter), 112(6), 1735-1738 (2008). 査読有り

[9] 吾郷浩樹

「カーボンナノチューブの水平配向成長集積化への新しい可能性 シリコン LSI との

融合も期待」

Semiconductor FPD World, 12, 98-100 (2008)
査読無し

[10] 石神直樹, 吾郷浩樹, 今本健太, 辻正治, K. ヤクボウスキー, 南信次
「サファイア上で水平配向した単層カーボンナノチューブの結晶面に依存した成長」
ナノ学会会報, 7(1), 45-51 (2008). 査読無し

[11] 吉原直記, 吾郷浩樹, 辻正治
「ナノチューブの成長メカニズム –水の添加効果とその化学–」
ナノ学会会報, 7(1), 39-44 (2008). 査読無し

[12] N. Yoshihara, H. Ago, and M. Tsuji
"Chemistry of water-assisted carbon nanotube growth over Fe-Mo/MgO catalyst"
J. Phys. Chem. C, 111(31), 11577-11582 (2007).
査読有り

[13] N. Ishigami, H. Ago, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, T. Ikuta, and M. Tsuji
"Microreactor utilizing a vertically-aligned carbon nanotube array grown inside the channels"
Chem. Commun., 16, 1626-1628 (2007). 査読有り

[14] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. Ikeda, and M. Tsuji
"Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire"
Appl. Phys. Lett., 90(12), 123112-1-3 (2007).
査読有り

[15] 吾郷浩樹 (翻訳・監修)
「新たな汎用電子材料カーボンナノネット」, G. Gruner 著「ナノチューブ研究をリードする日本 (解説記事)」
日経サイエンス, 8, 52-60 (2007). 査読無し

[16] H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, N. Tomonaga, and T. Setoguchi
"Gas analysis of CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts"
Carbon, 44(14), 2912-2918 (2006). 査読有り

[17] H. Ago, N. Uehara, K. Ikeda, R. Ohdo, K. Nakamura, and M. Tsuji
"Synthesis of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with controllable density and polarized Raman spectroscopy"
Chem. Phys. Lett., 421(4-6), 399-403 (2006).

査読有り

[18] 吾郷浩樹
「カーボンナノチューブの合成と応用」
機械の研究, 58(8), 841-848 (2006). 査読無し

[学会発表] (計 6 4 件)

[1] H. Ago, "Synthesis and characterization of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes", IUMRS-ICA 2008 (The IUMRS International Conference in Asia 2008) (招待講演), 2008/12/11, Nagoya

[2] H. Ago 他 11 名, "Growth mechanism, characterization, and structure control of aligned carbon nanotubes on sapphire", MRS 2008 Fall Meeting, 2008/12/1, Boston

[3] 吾郷浩樹, "水平配向カーボンナノチューブの新展開", 2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会シンポジウム (依頼講演), 2008/9/2, 愛知

[4] 吾郷浩樹, "成長および配向制御 –単結晶表面上での水平配向成長–", 日本物理学会第 63 回年次大会シンポジウム (依頼講演), 2008/3/24, 大阪

[5] 吾郷浩樹, "サファイア上での単層ナノチューブの水平配向成長 –成長メカニズムとキャラクターゼーション–", JST 領域横断シンポジウム (依頼講演), 2008/1/28, 神奈川

[6] 吾郷浩樹, "単結晶表面によってプログラムされた単層カーボンナノチューブの配向成長", 日本セラミックス協会 第 19 回秋季シンポジウム (依頼講演), 2007/9/19, 山梨

[7] 吾郷浩樹, "ナノカーボンなどの π 電子系物質の電子構造と物性、ならびにデバイス応用", 炭素材料学会 第 2 回スキルアップセミナー (依頼講演), 2007/9/1, 東京

[8] 吾郷浩樹, "単結晶表面によってプログラムされたカーボンナノチューブの配向成長", 日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 A 部会研究会 (依頼講演), 2007/6/8, 東京

[9] 吾郷浩樹, "単結晶表面での単層ナノチューブの配向成長とそのキャラクターゼーション", 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会 (依頼講演), 2006/8/29, 滋賀

〔図書〕（計 0 件）
なし

〔産業財産権〕
出願状況（計 0 件）
取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
<http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/>

アウトリーチ活動

- [1] nano tech 2009（国際ナノテクノロジー総合展）にて依頼講演、「カーボンが作り出すナノエレクトロニクスの世界」、富士通ブース（2009年2月18日）
- [2] ひらめき☆ときめき・サイエンス（フラットパネルディスプレイの科学）に参加（2008年9月1日）
- [3] 出前講義、「新しい炭素の科学」、佐賀県立唐津東高校（2006年9月21日）

受賞

- [1] ナノ学会第 6 回大会 産業タイムズ社賞（2008年5月9日）
- [2] 平成 20 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞（2008年4月15日）
- [3] 九州大学 研究・産学連携活動表彰（2007年5月11日）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吾郷 浩樹（HIROKI AGO）
九州大学・先導物質化学研究所・准教授
研究者番号：10356355

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし