

平成 22 年 5 月 7 日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20840003

研究課題名(和文) 時間制御型プラズマ CVD による単層カーボンナノチューブの電気特性制御

研究課題名(英文) Electrical transport property control of single-walled carbon nanotubes by time-programmed plasma CVD

研究代表者

加藤 俊顕 (KATO TOSHIAKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20502082

研究成果の概要(和文)：

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の成長時間をプラズマ CVD 法により精密に制御することで、成長した試料内に含まれる SWNTs の直径、カイラリティ等の構造ばらつきを極端に抑制することに成功した。さらに長さ分布測定を行った結果、成長時間を制御することで、SWNTs の長さ分布も狭めることができることが実証され、その上成長した SWNTs のほとんどが 100 nm 以下の短いものであることが判明した。

研究成果の概要(英文)：

Narrow-diameter and -chirality distributed single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are successfully grown by time-programmed diffusion plasma chemical vapor deposition (CVD). By precisely adjusting a growth time of SWNTs on the order of a few second, it is found that chirality distributions of SWNTs become fairly narrow. Furthermore, the SWNTs grown at such an initial stage are also revealed to have unique length distributions, and almost all of such narrow length distributed SWNTs are very short (~ 100 nm).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：プラズマ，単層カーボンナノチューブ，構造制御

## 1. 研究開始当初の背景

直径約 1 ナノメートルという微細構造に加え、優れた電気、機械、光学的特性をあわせもつカーボンナノチューブ(CNTs)は、1991 年飯島氏により発見されて以来基礎学術、

及び産業応用両側面から幅広い多くの分野における研究対象となってきた。しかしながらその一方で、発見から 17 年以上経過しても画期的な産業応用実現までには至っていない。このような状況に陥っている最大

の要因は、構造制御の困難さである。CNTs の中でも特に優れた特性を持つのが、一枚のグラファイト層のみで構成される単層カーボンナノチューブ(SWNTs)であり、それらの直径、長さ、螺旋度(カイラリティ)、成長方向等様々な構造因子の違いは、諸特性に如実に反映される。このため均質なSWNTsを形成する技術の確立が産業応用には必要不可欠である。このような背景のもと、構造制御に関する研究が世界中で盛んに行われてきた。成長容器壁に堆積した粉末状の炭素を収集、精製してSWNTsを集めるアーク放電やレーザー蒸発法がCNT成長第一世代とすると、第二世代では、基板上に直接CNTsを形成できる化学気相体積(CVD)法が開発された。このCNT成長におけるCVD法の確立は、SWNTsの産業応用実現に大きく近付いた最初のステップと言える。第三世代としては、基板上に成長したCNTs、特に応用上有用なSWNTsの成長方向を制御する技術がいくつか提案された。成長場に静電場を印加する手法、ガス流束を利用する方法、基板上の原子配列を活用した手法等である。これらが基板表面平行方向の成長制御であるのに対し、研究代表者らはプラズマが固体と接した場合に表面に形成されるシース強電場を利用したSWNTsの基板表面垂直方向の成長制御に世界で初めて成功している。このように、基板上にある程度の成長方向制御が可能となった現在、最も注目されているのが第四世代に対応するSWNTsのカイラリティ、あるいは電気特性制御である。SWNTsはカイラリティにより金属的あるいは半導体的性質を示すため、実際の電子素子として利用する際には、成長方向制御のみならず、任意の電気特性を有するSWNTsの選択形成が必要不可欠である。このようなカイラリティ制御やSWNTsの電気特性制御に関しては現在、有用な成長制御技術は確立されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では上記の背景を踏まえ、これまで研究代表者らが確立してきた拡散プラズマCVD法を基盤とし、詳細なプラズマパラメータ制御のもと、SWNTsのカイラリティ、電気的特性制御の実現、およびそれら構造選択成長に関する物理機構をプラズマ科学の視点から解明することを最優先課題として取り組む。

## 3. 研究の方法

研究代表者らのこれまでの研究により、SWNTs成長が開始するまでの時間とプラズマ密度には強い、かつ線形的な相関があることが明らかとなっている。このため、プラズマ密度を増加していくことで、極短時間でのSWNTs成長が実現できると考えられる。

プラズマ生成は、簡便かつ高密度プラズマ生成が可能な容量結合型高周波放電により行う。高周波電極への電力供給を電子回路によりパルス的に制御することにより、SWNTs成長とプラズマ照射時間との関係を明らかにする。この際、SWNTsの直径を決定する要因の一つである触媒金属に関して、様々な直径分布をもつ触媒を利用することで、触媒粒径、SWNTs直径、カイラリティ分布、成長時間の複合的相関関係を明らかにする。SWNTsの構造評価は主に以下の方法で行う。広範囲の直径、カイラリティ分布測定に関しては、複数の励起レーザーを用いたラマン分光分析を利用する。SWNTsの場合、直径方向の振動に起因したラジアルブリージングモードが低波数領域に現れるため、これにより、ある程度のSWNTsの直径、カイラリティを特定することができる。これらの測定結果を、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡等を用いて相互的検証を行い、SWNTs中の直径分布評価を行う。またより詳細なカイラリティに関する均質性の評価は、蛍光分光分析により行う。半導体SWNTsの場合、SWNTsのカイラリティに関する情報が励起光と蛍光エネルギーの対応関係から導き出せることが知られているため、この手法により特定のカイラリティのみを含むSWNTs成長を実現する。

## 4. 研究成果

SWNTsのカイラリティ制御に向けてまず始めに、成長したSWNTs試料内の正確なカイラリティ分布を測定する手法の確立を目指した。その結果、プラズマCVD特有のシース電場効果を利用して、基板から垂直方向に1本1本を孤立配向成長させることにより、成長したままの基板上のSWNTsから蛍光特性を直接観測することに成功した。SWNTsの蛍光特性はカイラリティの同定に対して最も有用な情報の一つであるが通常、この蛍光特性を観測するには、化学的処理によりSWNTsを溶液中に孤立分散することが必要である。この際、SWNTsの溶液に対する分散効率に直径、カイラリティ等構造依存性が存在することが報告されているため、溶液中に分散した試料から得られたカイラリティ分布の情報が、実際の試料内のカイラリティ分布を完全に反映しているかどうかの判断は困難であった。本手法により成長したSWNTsは、あらかじめ孤立垂直配向形状を有しているため、分散行程を必要とせず、成長した試料本来のカイラリティ分布を蛍光特性から見積もることができる。この成果は極めて重要と言える。

次に、本手法を用いて試料内のカイラリティ分布とプラズマ照射時間の相関を検討した結果、プラズマ照射時間を短くしていく

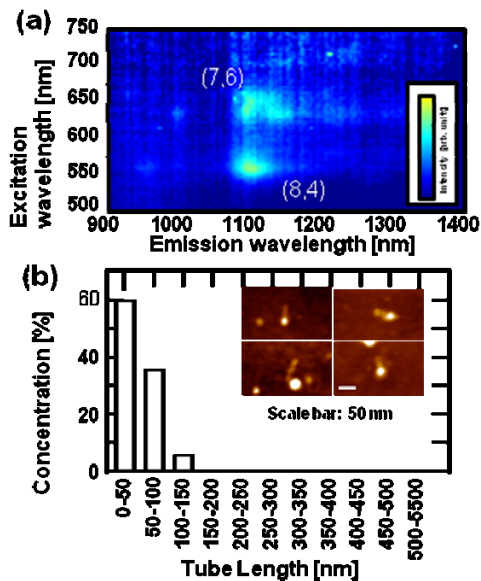


図 1: (a)時間制御型プラズマ CVD により形成した直径・カイラリティ分布の極めて狭い SWNTs の蛍光分光マップ. (b) SWNTs の長さ分布. 挿入図は典型的な SWNTs の原子間力顕微鏡像.

につれ、つまり SWNTs の成長時間が短くなるにつれて、試料内の SWNTs のカイラリティ分布が狭まることが明らかとなった。形成時間を 2 秒まで短縮することにより、試料内に (7,6) と (8,4) という二種類のカイラリティのみが支配的に存在する SWNTs の合成に成功した(図 1(a))。この結果は、成長初期では直径の小さな SWNTs が、その後直径の大きな SWNTs が成長する機構に基付いていると考えられる。直径の小さな SWNTs に関しては、SWNTs 先端のキャップ構造の安定性から安定に存在できるカイラリティ数が限られている。つまり成長時間制御により直径の小さな SWNTs のみを優先的に成長させたことで、結果的に試料内のカイラリティばらつきが抑制できたと考えられる。カイラリティにより金属にも半導体にもなる SWNTs の特徴を考慮すると、この様な極端にカイラリティばらつきの少ない試料は、SWNTs のデバイス応用に向けて極めて有用である。

また直径、カイラリティに次いで重要な構造パラメータである SWNTs の長さ制御を試みた。その結果、成長時間を極めて短くしていくことで、長さばらつきも極端に抑制可能であることが判明した。最もカイラリティ分布が狭まる条件で長さ分布を測定した結果、ほとんどの SWNTs が 100 nm 以下の短いナノチューブであることが明らかとなった(図1(b))。短いナノチューブは特異な光学特性や高い生態適合性等から近年大きな注目を集めているが、基板上に直接成長することが困難とされてきた。従って、基板上に直接、直径、カイ

ラリティ、長さばらつきの極めて狭くかつ非常に短い SWNTs 形成が可能な本手法は SWNTs の応用に向けて大きな成果であると言える。

また、成長時間に伴い直径、カイラリティ分布が変化する物理機構の解明を系統的な実験により行った。その結果、“炭素源供給開始から SWNTs の成長が開始するまでの時間”として定義することができるインキュベーション時間と直径、カイラリティ分布のばらつきに興味深い相関が存在することを見出した。インキュベーション時間の中でも、特に SWNTs 先端のフラーレン半球型キャップ構造形成に要する時間の直径、カイラリティ依存性が、本実験において構造ばらつきが抑制された支配的な要因であるという成長モデルを提唱することができた。

## 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)

[雑誌論文] (計 19 件)

1. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Catalysts by Plasma Chemical Vapor Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 49, No. 2, 2010, pp. 02BA01-1-4.
2. T. Shimizu, T. Kato, W. Oohara, and R. Hatakeyama “Electrical Transport Properties of Calcium Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Realized Using Calcium Plasma”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 49, No. 2, 2010, pp. 02BD05-1-3,
3. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Effects of Plasma Conditions on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Catalysts”, Proceedings of the 27th Symposium on Plasma Processing, 査読有, 2010, pp. 13-14.
4. T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji “P-N Junction with Donor and Acceptor Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 95, No. 8, 2009, pp. 083109-1-3.
5. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Effect of Gold Catalytic Layer Thickness on Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes Using

- Thermal and Plasma CVD”, Journal of Plasma and Fusion Research SERIES, 査読有, Vol. 8, 2009, pp. 0595-0598.
6. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, R. Hatakeyama “Growth Kinetics of Single-Walled Carbon Nanotubes in Plasma and Thermal CVD with Nonmagnetic Catalysts”, Proceedings of Plasma Science Symposium 2009 / The 26th Symposium on Plasma Processing, 査読有, 2009, pp. 20-21.
  7. T. Shimizu, T. Kato, W. Oohara, and R. Hatakeyama “Transistor Fabrication and Electronic Transport Property of Calcium Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Created by Plasma Ion Irradiation”, Proceedings of Plasma Science Symposium 2009 / The 26th Symposium on Plasma Processing, 査読有, 2009, pp. 34-35.
  8. 金子 俊郎, 加藤 俊顕, 畠山 力三 “新規ナノカーボン形成におけるプラズマの効果”, 日本真空協会 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 第113回定例研究会資料, 査読有, Vol. 24, No. 2, 2009, pp. 11-20.
  9. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Au Catalyst by Plasma CVD”, Proceedings of International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, 査読有, 2009, pp. 87-88.
  10. T. Shimizu, T. Kato, W. Oohara, and R. Hatakeyama “Formation and Property Evaluation of Calcium Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes via Plasma Ion Irradiation”, Proceedings of International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, 査読有, 2009, pp. 109-110.
  11. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li “Synthesis and Functionalization of Carbon Nanotubes Using Plasma-Based Processes”, Proceedings of 2nd International Conference on Advanced Plasma Technologies: 1st International Plasma Nanoscience Symposium, 査読有, 2009, pp. 60-64.
  12. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Investigation of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Plasma Composition in Nonmagnetic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma Chemical Vapor Deposition”, Proceedings of the 2nd Student Organizing International Mini-Conference on Information Electronics Systems, 査読無, 2009, pp. 93-94.
  13. T. Kato and R. Hatakeyama “Exciton Energy Transfer-Assisted Photoluminescence Brightening from Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube Bundles”, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 2008, Vol. 130, No. 25, pp. 8101-8107.
  14. J. Shishido, T. Kato, W. Oohara, R. Hatakeyama, and K. Tohji “Modification of Electrical Transport Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Realized by Negative-Ion Irradiation with Electron-Free Pure Alkali-Halogen Plasma”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2008, Vol. 47, No. 4, pp. 2044-2047.
  15. R. Hatakeyama, T. Kaneko, W. Oohara, Y. F. Li, T. Kato, K. Baba, and J. Shishido “Novel-Structured Carbon Nanotubes Creation by Nanoscopic Plasma Control”, Plasma Sources Science and Technology, 査読有, 2008, Vol. 17, No. 2, pp. 024009-1-11.
  16. T. Shimizu, T. Kato, W. Oohara, and R. Hatakeyama “Formation of Calcium Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes via Calcium Plasma Ion Irradiation”, Proceedings of International Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 査読有, 2008, pp. 143-146.
  17. S. Kuroda, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Gas Pressure Effects on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotube Grown with Diffusion Plasma CVD”, Proceedings of International Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 査読有, 2008, pp. 171-174.

18. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Growth of Carbon Nanotubes Using Plasma CVD over Gold Catalyst”, Proceedings of International Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 査読有, 2008, pp. 175-178.
  19. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Gold Catalyzing Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Chemical Vapor Deposition Method”, Proceedings of the 1st Student Organizing International Mini-Conference on Information Electronics Systems, 査読無, 2008, pp. 17-18.
- [学会発表] (計 39 件)
1. S. Kuroda, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Fabrication of High Performance Thin Film Transistor with Plasma CVD Grown Single-Walled Carbon Nanotubes and Elucidation of its Working Mechanism”, The 38th Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2010. 3. 2, Nagoya.
  2. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Diameter Tuning of Single-Walled Carbon Nanotubes through H<sub>2</sub> Reaction in Au-Catalyzed Plasma CVD”, The 38th Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2010. 3. 2, Nagoya.
  3. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Effects of Plasma Conditions on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Catalysts”, The 27th Symposium on Plasma Processing, 2010. 2. 1, Nagoya.
  4. S. Kuroda, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Effect of Carbon Precursor Supply on Diameter Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown with Diffusion Plasma CVD”, 19th Academic Symposium on MRS-Japan, 2009. 12. 7, Tokyo.
  5. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li “Effects of Plasma-Ion Irradiation on Structures and Properties of Carbon Nanotubes”, 62nd Annual Gaseous Electronics Conference, 2009. 10. 20, USA.
  6. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li “Synthesis and Functionalization of Carbon Nanotubes Using Plasma-Based Processes”, 2nd International Conference on Advanced Plasma Technologies with 1st International Plasma Nanoscience Symposium, 2009. 10. 1, Slovenia.
  7. 黒田 峻介, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, 畠山 力三 “拡散プラズマCVD法により合成したSWNTsの直径分布と圧力・高周波電力の相関調査”, The Japan Society of Applied Physics第70回応用物理学学会学術講演会, 2009. 9. 8, 東京.
  8. ゴラネビス ゴーレ, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, 畠山 力三 “非磁性触媒を利用した拡散プラズマCVDによる孤立単層カーボンナノチューブ成長”, The Japan Society of Applied Physics第70回応用物理学学会学術講演会, 2009. 9. 8, 東京.
  9. 畠山 力三, 金子 俊郎, 加藤 俊顕, Y. F. Li, 馬場 和彦, 岡田 健 “プラズマ・ナノカーボン融合科学の創成”, The Japan Society of Applied Physics第70回応用物理学学会学術講演会, 2009. 9. 8, 東京.
  10. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Optical Emission Spectroscopy Study of Plasmas during the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Au Catalyst”, The 37th Fullerene-Nanotubes General Symposium 第37回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009. 9. 1, Nagoya.
  11. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li “Nanoelectronically Functional Carbon Nanotubes Created by Plasma Processing”, The 5th International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2009. 6. 29, Singapore.
  12. T. Kato, J. Shishido, W. Oohara, R. Hatakeyama, and K. Tohji “Single-Walled Carbon Nanotubes P-N Junction Based on Donor and Acceptor Encapsulation”, 10th International Conference on the Science & Applications of Nanotube, 2009. 6. 22, China.
  13. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and

- R. Hatakeyama “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma Chemical Vapor Deposition from Nonmagnetic Catalyst”, 10th International Conference on the Science & Applications of Nanotube, 2009. 6. 21, China.
14. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Au Catalyst by Plasma CVD”, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, 2009. 6. 9, Nagoya.
  15. 金子 俊郎, 加藤 俊顕, 畠山 力三 “新規ナノカーボン形成におけるプラズマの効果”, 日本真空協会 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 第 113 回定例研究会, 2009. 5. 28, 名古屋.
  16. S. Kuroda, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Diffusion Plasma CVD”, The 36th Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2009. 03. 04, Nagoya.
  17. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, R. Hatakeyama “Comparison of Thermal and Plasma CVD for the Growth of Single Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Nanoparticles”, The 36th Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2009. 03. 02, Nagoya.
  18. 畠山 力三, 金子 俊郎, 加藤 俊顕, 李 永峰 “プラズマ科学基盤のナノエレクトロニクスの新機性能CNT創製”, 第 1 回静岡大学 True Nano シンポジウム, 2009. 2. 28, 焼津.
  19. 畠山 力三, 金子 俊郎, 加藤 俊顕, 李 永峰, 馬場 和彦 “ナノスコピックプラズマプロセスによる新規構造カーボンナノチューブの創製と応用”, 第 23 回武蔵工業大学総合研究所セミナー, 2009. 1. 16, 東京.
  20. R. Hatakeyama, T. Kaneko, Y. F. Li, and T. Kato, “Creation and Properties of Inner-Nanospace Controlled Carbon Nanotubes” France-Tohoku Workshop, 2008. 12. 12, Sendai.
  21. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li “Nanoelectronic Functionalization of Nanocarbons by Controlling Their Inner Nanospaces”, CNSI-RIEC Workshop on Nanoelectronics, Spintronics and Phototronics, 2008. 10. 9, Santa Barbara, USA.
  22. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Catalysts by Plasma Chemical Vapor Deposition”, 14 th International Congress on Plasma Physics (ICPP 2008), 2008. 9. 8, Fukuoka.
  23. T. Kato and R. Hatakeyama, “Growth Kinetics and Unique-Optical Features of Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes Fabricated by Diffusion Plasma CVD”, 14 th International Congress on Plasma Physics (ICPP 2008), 2008. 9. 8, Fukuoka.
  24. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Growth of Carbon Nanotubes Using Plasma CVD over Gold Catalyst”, International Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 2008. 9. 5, Sendai.
  25. S. Kuroda, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama “Gas Pressure Effects on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotube Grown with Diffusion Plasma CVD”, International Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 2008. 9. 5, Sendai.
6. 研究組織  
 (1) 研究代表者  
 加藤 俊顕 (KATO TOSHIAKI)  
 東北大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号 : 20502082
- (2) 研究分担者  
 なし
- (3) 連携研究者  
 なし