

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760179

研究課題名(和文)高密度・高配向性単層カーボンナノチューブの複合材料化と特性評価

研究課題名(英文) Composite fabrication and characterization of high-density and highly-aligned single-walled carbon nanotubes

研究代表者

千足 昇平 (Chiashi, Shohei)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50434022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：ナノテクノロジーの重要な材料の1つである単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)の工学的応用に向け基板に対し垂直または水平に配向した構造を作製する技術を開発・検討した。直径、長さ、結晶性の高さなど個々のSWNT構造の制御だけでなく、配向性の向上や密度の制御、また配向メカニズムなどについて明らかにし、その物性の計測・分析を行った。さらにポリマーとの複合材料化やSWNTのだけでチャンネルや電極を作製した電界効果型トランジスタ応用など工学的応用への展開を行った。

研究成果の概要(英文)：Single-walled carbon nanotube (SWNT) is one of the most important materials in nano-science and nano-technology. Forward SWNT applications, the fabrication techniques of SWNT alignment structure, especially vertically aligned and horizontally aligned on growth substrates, was investigated. Not only SWNT structure (diameter, length, quality and so on), but also their alignment, number density and so on were controlled. The physical and mechanical properties of alignment SWNTs was investigated and the alignment growth mechanism was discussed. Additionally, the composite of SWNT-polymer was performed and some SWNT applications, such as all-SWNT field effect transistor, was achieved.

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：単層カーボンナノチューブ ポリマー 複合材料

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) は直径数 nm, 長さは数 μm から数 mm と非常に高いアスペクト比を持つ構造を有し, 優れた物理的, 化学的および機械的物性を示すナノテクノロジーにおける重要なナノ材料の1つである。それらの物性を生かした工学応用へ展開するには, SWNT 自身の構造 (直径, 長さ, 巻き方など) だけでなく, 複数の SWNT からなる SWNT サンプル全体のモフォロジー (密度, 方向性など集合体としての構造) の制御が必要不可欠である。これまで, SWNT の合成方法として化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition 法, CVD 法) が盛んに研究され, 様々な形態の SWNT の合成が可能になってきた。これを踏まえ, 多くの SWNT 応用が提案され, それぞれの応用に対し最適な構造・モフォロジーを実現していくことの重要性が高くなっている。また, 他の材料と組み合わせることによる複合材料化によって, SWNT だけでは実現しないような特性を示す材料の開発することで, より幅広い応用展開を進めていくことが求められている。

2. 研究の目的

本研究課題では, SWNT のモフォロジーとして配向構造, 特にその配向性・密度に着目しその制御技術の開発およびその向上を目指す。また, 様々な SWNT 応用を念頭に, SWNT とポリマー材料との複合材料化の技術を開発, その性能・特性評価を行う。

3. 研究の方法

SWNT はエタノールを炭素源として用いる CVD 法によって合成する。垂直配向 SWNT 合成においては, 酸化膜付シリコン (Si) 基板にディップコーティング法によってコバルト・モリブデン (Co/Mo) 金属微粒子を担持し, これを SWNT の成長の核となる触媒微粒子として用いる。一方, 水平配向 SWNT 合成においては, 結晶性の高い単結晶水晶基板を用いる。様々な結晶面を表面を持つ水晶基板を検討し, その配向性を検討する。触媒はスパッタ法によって鉄 (Fe) を部分的に堆積させ, 触媒金属として用いた。これら, 触媒を担持した基板を, 電気炉を用いて Ar/H₂ 水素ガス中で加熱する。CVD 温度 (800 ~ 900 度) に達したのち, ガスをエタノールに切り替え SWNT 合成を行う。CVD 時間は 30 分程度行った。SWNT 構造制御として, CVD の温度, 圧力, ガス流速の制御の他に, エタノールガスへのアセトニトリル (CH₃CN) 分子添加を試みた。アセトニトリルが熱分解または触媒表面での分解によって窒素 (N) 原子を放出し, この N 原子が SWNT 成長へ影響を与えることが期待される。

合成した SWNT の評価は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM), 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM), ラマン散乱分光法などを用いた。

SWNT 応用の1つとして SWNT をチャネルとした電界効果型トランジスタ (SWNT Field Effect Transistor, SWNT-FET) を作製した。Co 微粒子を Si 基板表面にパターンニングして作製することで, 局所的に SWNT を合成した。Co 触媒微粒子を高密度に配置することで高密度の SWNT がマット状に成長し, これを電極として用いる。一方, Co 触媒密度が少ない範囲では SWNT が疎らに成長しこれが FET のチャネルとなる。さらに, この SWNT-FET をポリマー薄膜に転写することで, SWNT 自体をポリマー被覆すると同時に, フレキシブルなポリマー薄膜上に SWNT-FET を形成した。

4. 研究成果

ディップコート法を用いて高密度に Co/Mo 微粒子を Si 表面に担持することで, 高密度な SWNT を得ることができる。SWNT 密度がある値以上になると, SWNT 同士が絡まり合い, お互いを支えあうようになることで基板表面に対し垂直な方向に成長する。この時, 高密度な SWNT を得るために, Co および Mo 金属も比較的多く担持する必要があり, そのため得られる金属微粒子の直径が大きくなってしまふ。成長する SWNT は触媒金属微粒子とほぼ同程度の大きさになるため, 通常垂直配向 SWNT の直径分布は細いもので 1 nm 程度のものもあるが, 平均としては 3 nm 程度になることが多い。SWNT 直径制御法としては, CVD の温度や CVD ガスの圧力・流速を変化させることが一般的に用いられるが直径分布変化には限界がある。ここでは, CVD ガスのエタノールに少量のアセトニトリルを添加することで, 著しい

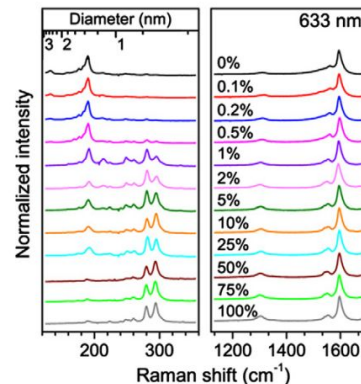


図1 アセトニトリル添加による SWNT の直径変化 (発表論文-雑誌論文(2, 3)).

SWNT 直径を減少させることに成功した . 図 1 にアセトニトリルの添加量とその時得られた SWNT の直径分布変化を示すラマン散乱スペクトルを示す . このスペクトルは SWNT の RBM (Radial Breathing Mode) ピークと呼ばれるもので , ラマンシフトが大きいほど , 細い SWNT が存在することを示している . 図 1 から分かるように , 少量のアセトニトリル添加 (数%程度) することでピークが急激にアップシフトし直径が減少したことが明らかになった . さらに , 添加後にアセトニトリルの供給をやめると再び成長する SWNT 直径が元の太めの直径分布に戻り , アセトニトリル添加効果は可逆的であることが明らかになった . この結果は , 触媒金属自身の大きさは変化せずに , そこから成長する SWNT 直径が制御できたことを示唆する . アセトニトリルから供給される N 原子の Co 金属触媒での振る舞いが重要なポイントになると考えられ , SWNT 成長メカニズム解明に向けても重要な知見を得られたと言える .

次に垂直配向 SWNT の密度制御を行った . 高密度の垂直配向 SWNT を合成するには高密度に Co/Mo 金属を基板表面に担持すればいいが , 多過ぎると金属が微粒子化せず薄膜となってしまう , 触媒としての活性を失う . したがって , 合成する垂直配向 SWNT の密度には限界があるため , ここでは合成した垂直配向 SWNT を機械的に圧縮し密度を向上させることを行った . 合成した垂直配向 SWNT をテフロンで作製した枠に収め , テフロン枠の間隔を変化させた . 合成した垂直配向 SWNT の体積密度は約 3% であるが , 最大約 30% 程度まで体積密度を増加させることに成功した . またこれと同時に垂直配向 SWNT 膜の軸方向の熱伝導率を測定した結果が図 2 に示す . 成長後の SWNT 同士は絡まり合っているが , その接触面積は大きくない . しかし , 密度を向上させることで接点や接触面積が増え , 熱伝導率が増加することが分かった . 1 本の SWNT の軸方向の熱伝導率は非常に高いことが知られているが , それに対し SWNT の集合体としての熱伝導率は

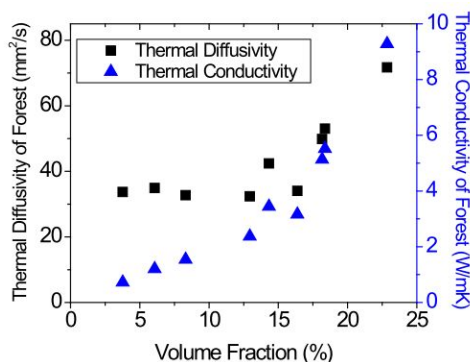


図 2 異なる数密度の垂直配向 SWNT の軸方向における熱物性 (J. H. Cha, et al., to be submitted (2014)).

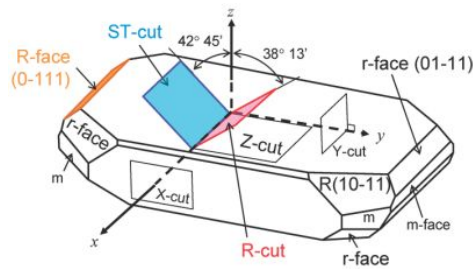


図 3 単結晶水晶の結晶面 (発表論文-雑誌論文(4)).

低い値となる . 1 本 1 本の SWNT の優れた機械特性を応用するためには , SWNT 全体の構造制御が非常に重要であることが明らかとなった .

もう 1 つの配向成長として水平配向 SWNT の合成を行った . 水平配向 SWNT を得るには結晶性の高い基板上で SWNT を合成することで , SWNT と基板表面の相互作用を用いることが知られている . ここでは , CVD 合成条件において非常に安定な単結晶水晶基板を採用し , 様々な結晶面における配向性の検討を行った . X 面 , Y 面 , R 面など単結晶水晶は多くの安定な結晶面を持つ (図 3) が , その中で x 軸に平行にカットした R 面が最も SWNT の配向が高いことが分かった . 水晶の結晶構造から考えると , R 面は化学的に安定であり , 表面に現れる並進対称性の高い軸が x 軸のみである . そのことから SWNT と表面との相互作用が x 軸方向に対し強い異方性が現れ , 配向性が高いことが示唆される . このことは , 人工的にカットした R 面基板ではなく , 単結晶水晶の表面に結晶成長面として現れた R 面基板を用いた実験によっても支持された .

水平配向 SWNT の高密度配向を目指し , CVD 合成条件の吟味を行った . CVD 条件として CVD ガス条件に着目し , エタノールの分圧を変化させた結果を図 4 に示す . 通常 , SWNT が成長する範囲においてエタノール分圧は高い方が SWNT 合成量は増加する . この場合も , 局所的に作製した Fe 触媒領域においては , 圧力増加に伴い SWNT 成長量は増えたが , 図 4 が示すように水平配向 SWNT の密度は逆に圧力が低い方が高くな

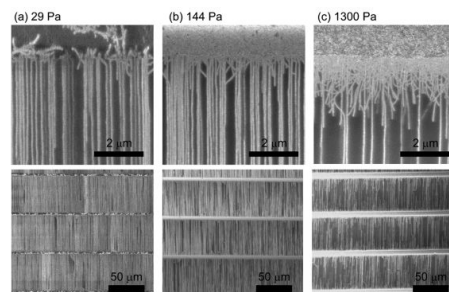


図 4 水平配向 SWNT 成長における圧力依存性 (発表論文-雑誌論文(1)).

ることが分かった。SWNT 成長はエタノール供給と同時に始まらず、成長開始までの大気時間が存在することが知られている。圧力が高い条件では待機時間が短いため、多くの SWNT が一斉に成長を開始する。隣接する SWNT が同時に成長する場合お互いが絡み合い成長するため、基板と相互作用が低減する。その為、基板表面で水平配向成長する SWNT が減少したと考えられる。さらに、触媒の直径分布が広い場合により水平配向 SWNT の密度が増加したことからも、不均一な成長が SWNT の水平配向成長を促進することが分かる。水平配向 SWNT は SWNT-FET による集積回路作製には必要不可欠であり、より高い配向性および高密度が求められる。ここで得られた密度制御法は水平配向 SWNT の応用に向け、非常に重要な知見と言える。

SWNT-FET は SWNT の実用化が期待される電子デバイス応用の中の 1 つである。ここでは SWNT の成長密度を変化させることで、SWNT のみで FET を作製した。SWNT はその構造によって電気伝導性が金属的なものを半導体的なもの 2 つがある。高密度に密集させ合成した場合、金属性 SWNT 同士の接合により SWNT 全体として金属的電気伝導性を示すようになる。一方、半導体性 SWNT が単独で存在した場合は、優れた FET のチャンネルとして機能する。ここでは、触媒密度を変化させ、図 5 の SEM 像が示すような構造を作り、SWNT のみから構成される FET を作製することに成功した。さらに、SWNT の高い柔軟性および高い光透過率を生かし、この SWNT-FET を薄いポリマーへ転写することで、透明フレキシブル SWNT-FET を実現した。透明フレキシブル SWNT-FET は小さな曲率で曲げてその FET 特性がほとんど変化しなかった。これは個々の SWNT の柔軟性および SWNT-SWNT 間の接触の安定性を意味する。さらに、ポリマーに転写した SWNT-FET を同じポリマーでコーティングすることでの FET の特性変化を調べた。通常、SWNT-FET は非常に大きなヒステリシスを示す p-型のトランジスタ特性を現すことが知られている。これは、大気中の酸素分子や水分子がチャンネル SWNT に吸着することで電荷が移動し、これ

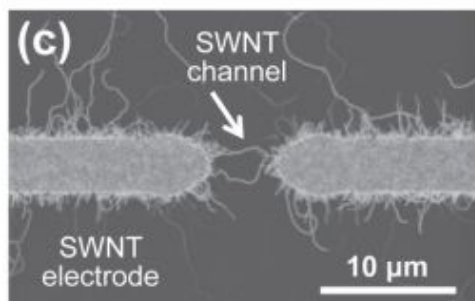


図 5 SWNT のみで作製した FET の SEM 像 (発表論文-雑誌論文(5)).

が条件によって変化するためヒステリシスが生じると理解される。ポリマーでコーティングした SWNT-FET はポリマーで SWNT 表面が覆われており、大気中の酸素分子や水分子の影響を排除されているため、本来 SWNT がもつとされるバイポーラ型の FET 特性を示した。この時、FET 特性のヒステリシスは非常に小さく、チャンネルとなっている SWNT の表面が安定な環境にあることを示唆している。このように、SWNT 本来の優れた物理特性をデバイス応用にて発揮するには、個々の SWNT が高品質であることは当然のことだが、SWNT が置かれた周辺環境を制御し、適切な構造を構築することが重要であることが明らかとなった。

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 5 件)

(1) 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," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11804-11810 (2013). DOI: 10.1021/jp401681e.

(2) R. Xiang[†], E. Einarsson, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Chiashi, Z. Tang, S. Maruyama[†], "Diameter Modulation of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, **6**, 7472-7479 (2012). DOI: 10.1021/nn302750x

(3) T. Thurakitsee, C. Kramberger, P. Zhao, S. Aikawa, S. Harish, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama[†], "Diameter-Controlled and Nitrogen-Doped Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes," *Carbon*, **50**, 2635-2640 (2012). DOI: 10.1016/j.carbon.2012.02.023.

(4) 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 (1011) of Quartz," *J. Phys. Chem. C*, **116**, 6805-6808 (2012). DOI: 10.1021/jp210121n.

(5) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitsee, S. Chiashi, E. Nishikawa, S. Maruyama[†], "Deformable Transparent All-Carbon-Nanotube Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 063502-1-063502-4 (2012). DOI: 10.1063/1.3683517.

〔学会発表〕(計 9 件)

(1) *井ノ上 泰輝,大塚 慶吾,長谷川 大祐,千足 昇平,丸山 茂夫, (27a-G12-3) "分子ガラスを用いた金属性水平配向単層カーボンナノチューブの選択的除去." 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学, 神奈川), 口頭発表 (2013 年 03 月 27 日)

(2) *S. Chiashi, T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Maruyama, (31D-3-1) "Growth Mechanism of Horizontally Aligned Single-walled Carbon Nanotubes on R-cut Crystal Quartz Substrates," 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2012) (Kobe Meriken Park Oriental Hotel, Kobe, Japan), 口頭発表 (2012 年 10 月 31 日)

(3) *長谷川 大祐,井ノ上 泰輝,Saifullah Badar,千足 昇平,丸山 茂夫, (0-13) "水晶表面における水平配向単層カーボンナノチューブの高密度合成." ナノ学会第 10 会大会 (大阪大学, 大阪), 口頭発表(2012 年 06 月 15 日)

(4) *S. Chiashi, T. Inoue, D. Hasegawa, S. Maruyama, (EE10.3) "Density-controlled Growth of Horizontally Aligned Single-walled Carbon Nanotubes on Crystal Quartz Substrates," 2012 MRS Spring Meeting (Moscone West Convention Center & Marriott Marquis, San Francisco, USA), 口頭発表, (2012 年 04 月 13 日)

(5) *T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama, (26A-4-2) "CVD gas pressure dependence of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes grown on R-cut crystal quartz substrates," 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2011) (Kyoto, Japan), 口頭発表(2011 年 10 月 26 日)

(6) *千足 昇平,井ノ上 泰輝,長谷川 大祐,丸山 茂夫, (30a-ZT-1) "水晶基板上での水平配向単層カーボンナノチューブの密度制御合成." 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学, 山形), 口頭発表 (2011 年 08 月 30 日)

(7) *石川 桂,千足 昇平,バダル サイフラー,トゥラキットセーリー ティラポン,堀 琢磨,項 榮,渡辺 誠,塩見 淳一郎,丸山 茂夫, (D331) "ラマン分光による励起光レーザー加熱を用いた垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の伝熱特性の測

定." 第 48 回日本伝熱シンポジウム (岡山コンベンションセンター, 岡山), 口頭発表 (2011 年 06 月 03 日)

(8) *井ノ上 泰輝,長谷川 大祐,千足 昇平,塩見 淳一郎,丸山 茂夫, (D224) "アルコール CVD 法による水平配向単層カーボンナノチューブの高密度合成." 第 48 回日本伝熱シンポジウム (岡山コンベンションセンター, 岡山), 口頭発表(2011 年 06 月 02 日)

(9) *井ノ上 泰輝,長谷川 大祐,千足 昇平,丸山 茂夫, (3-9) "水晶基板上での水平配向単層カーボンナノチューブ高密度合成." 第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名城大学, 名古屋), 口頭発表 (2011 年 03 月 11 日)

〔図書〕(計 3 件)

(1) 丸山 茂夫,千足 昇平, "カーボンナノチューブとグラフェンの合成とその応用 (解説)," 精密工学会誌, 79(4), 297-300 (2013).

(2) 石川 桂,千足 昇平,バダル サイフラー,トゥラキットセーリー ティラポン,堀 琢磨,項 榮,渡辺 誠,塩見 淳一郎,丸山 茂夫, "ラマン分光を用いた垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の伝熱特性計測 (論文)," 機械学会論文集(B), 79(798), 185-198 (2013).

(3) 丸山 茂夫,千足 昇平, "1.1.1 (1) 熱 CVD 法による SWCNT 合成, 8.5 ラマン散乱スペクトル (著書)," カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, (2011).

〔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://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~chiaishi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

以上