

博士論文

水平配向単層カーボンナノチューブの合成制御

井ノ上 泰輝

博士論文

Doctoral Dissertation

水平配向単層カーボンナノチューブの合成制御

Growth Control of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes

平成 26 年 8 月

August 2014

東京大学 工学系研究科 機械工学専攻

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering,
The University of Tokyo

井ノ上 泰輝

Taiki INOUE

目次

目次	i
第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.1.1 ナノカーボン材料.....	1
1.1.2 SWCNT の原子構造.....	2
1.1.3 SWCNT の電子構造.....	5
1.1.4 SWCNT の分析方法.....	8
1.1.5 SWCNT の合成方法.....	12
1.2 本論文の目的	17
1.3 本論文の構成	17
第2章 水平配向 SWCNT の合成.....	19
2.1 序論	19
2.2 実験方法	22
2.2.1 水平配向 SWCNT の合成.....	22
2.2.2 分析	24
2.3 実験結果と考察	24
2.3.1 炭素源供給量の影響.....	24
2.3.2 SWCNT 成長の時間変化.....	27
2.3.3 SWCNT 直径分布.....	28
2.3.4 成長待機時間と水平配向 SWCNT 密度.....	30
2.3.5 高密度水平配向 SWCNT の分析.....	33
2.3.6 基板表面構造と触媒担持方法の影響.....	34
2.4 結論	39
第3章 配向形態を利用した SWCNT 成長カイラリティ依存性の分析	41
3.1 序論	41
3.2 実験方法	44
3.3 実験結果と考察	46

目次

3.3.1 SWCNT 成長における直径依存性.....	46
3.3.2 SWCNT 成長におけるカイラリティ依存性.....	49
3.3.3 小直径 SWCNT の合成.....	55
3.3.4 配向を維持した SWCNT の TEM 観察.....	56
3.4 結論.....	58
第4章 金属 SWCNT の広範囲除去.....	60
4.1 序論.....	60
4.2 実験方法.....	63
4.2.1 SWCNT-FET の作製と評価.....	63
4.2.2 有機薄膜中ブレイクダウン.....	63
4.3 実験結果と考察.....	64
4.3.1 SWCNT-FET の作製と評価.....	64
4.3.2 有機薄膜中ブレイクダウンによる金属 SWCNT の広範囲除去.....	67
4.3.3 広範囲除去のメカニズムに関する考察.....	72
4.4 結論.....	75
第5章 水平配向 SWCNT の構造操作.....	76
5.1 序論.....	76
5.2 実験方法.....	77
5.3 実験結果と考察.....	79
5.3.1 SWCNT 架橋構造の作製.....	79
5.3.2 SWCNT 部分バンドル構造の作製.....	80
5.3.3 水平配向 SWCNT の高密度化操作.....	82
5.4 結論.....	83
第6章 結論.....	84
謝辞.....	86
参考文献.....	87
略語一覧.....	100

第1章 序論

本章では、本論文における研究の背景となる単層カーボンナノチューブの基礎事項について説明した後、本論文の目的および構成を述べる。

1.1 背景

カーボンナノチューブ(carbon nanotube, CNT)は炭素原子の6員環構造から成る円筒状の物質[1]であり、一層のみで構成されるCNT [2]を単層CNT (single-walled carbon nanotube, SWCNT)、複層のものを多層CNT (multi-walled carbon nanotube, MWCNT)と呼ぶ。

1.1.1 ナノカーボン材料

炭素原子から構成される物質としては sp^2 結合によるグラファイトと sp^3 結合によるダイヤモンドが古くから知られている。近年では、炭素から成る新物質として、フラーレン、CNT、グラフェンが注目を浴びており、ナノカーボンと総称される。これらの原子構造を Figure 1.1 に示す。フラーレンは炭素原子が籠状の構造を持つ分子であり、1985年に発見された[3]。CNTは炭素の6員環構造から成る円筒状の物質であり、1991年にMWCNTが[1]、続いて1993年にSWCNTが発見された[2]。グラフェンは炭素原子から成る1層のシート構造であり、2004年に単離された[4]。フラーレン、CNT、グラフェンはそれぞれ0次元、1次元、2次元的な構造とみなされることがある。これらのナノカーボン物質はその特異な構

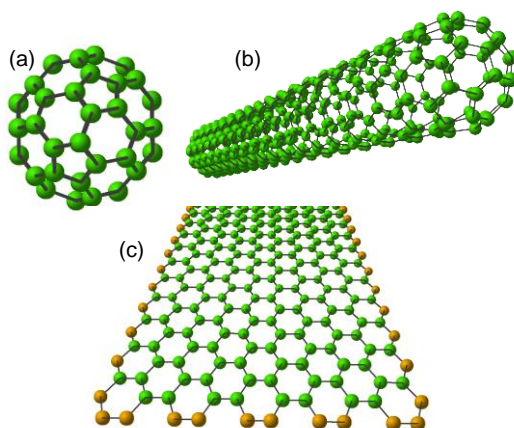


Figure 1.1: Schematic images of nanocarbon materials. (a) fullerene, (b) carbon nanotube, and (c) graphene. (Images from Prof. Maruyama.)

造に起因して興味深い性質を持ち[5,6], ナノテクノロジーの進歩が望まれる昨今において盛んに研究が進められている.

1.1.2 SWCNT の原子構造

SWCNT の原子構造について説明する. SWCNT は炭素原子の 2 次元 6 員環構造(グラフェンシート)を巻いた形状をしているが, その巻き方は無数にとりうる. ここで, 巻き方により決定される SWCNT の原子構造はカイラリティ(chirality, またはヘリシティ helicity)と呼ばれ, カイラル指数(chiral index)という (n,m) の 2 つの整数の組により表される. 例として, $(6,5)$ のカイラリティを持つ SWCNT の展開された構造を Figure 1.2 に示す. ここで, 炭素 6 員環構造の基本並進ベクトルは, $\mathbf{a} = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = 0.246 \text{ \AA}$ (グラファイトの炭素間結合距離 $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$) として,

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right)$$

である. ただし, SWCNT における炭素間結合距離はチューブの曲率の影響を受けて変化する. ここで, カイラルベクトル \mathbf{C}_h を

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

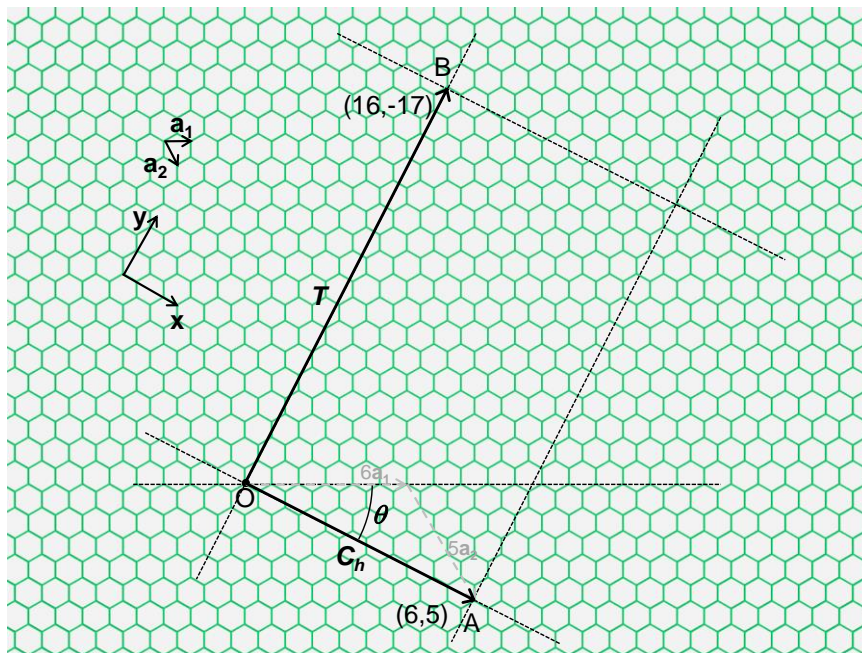


Figure 1.2: Schematic image of an unrolled $(6,5)$ SWCNT on a graphene sheet.

とする。原点 O からベクトル \mathbf{C}_h で示される点を A として、点 O と点 A が重なるようにグラフェンシートを巻いた構造を、カイラル指数 (n,m) のカイラリティを持つ SWCNT と呼ぶ。このとき SWCNT の直径 d_t およびカイラル角 θ は、

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}\right)$$

と表される。ここで、カイラル角 θ は \mathbf{a}_1 と \mathbf{C}_h のなす角度であり、 $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ である。

SWCNT の軸方向の長さは無数の値をとりうるが、ここで最小の大きさである単位胞を考える。 \mathbf{C}_h と垂直な直線が次にグラフェンシートの格子点と交わる点を点 B とし、原点 O から点 B を示すベクトルを \mathbf{T} とする。このとき、ベクトル \mathbf{T} は SWCNT 軸方向の基本並進ベクトルである。 \mathbf{T} の表式は、 n と m の最大公約数を D として、 $(n - m)$ が 3 の倍数でないとき $D_R = D$ 、 $(n - m)$ が 3 の倍数のとき $D_R = 3D$ とすると、

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 = \frac{2m + n}{D_R} \mathbf{a}_1 + \frac{-(2n + m)}{D_R} \mathbf{a}_2$$

となる。 \mathbf{T} の長さ T は、

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{a\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{D_R}$$

である。このとき、 \mathbf{C}_h と \mathbf{T} で張られる長方形が基本単位胞であるが、ここに含まれる 6 員環構造数 N は、

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{D_R}$$

である。1 つの六角形には 2 個の炭素原子が含まれるため、基本単位胞中の炭素原子数は $2N$ 個である。

Figure 1.2 に示される $(6,5)$ のカイラリティの場合は、 $d_t = 0.75$ nm, $\theta = 27.0^\circ$, $\mathbf{T} = 16\mathbf{a}_1 - 17\mathbf{a}_2$, $T = 4.12$ nm, $2N = 182$ 個である。

SWCNT の構造は対称性により 3 種に分類できる。ユニットセル端部の構造に由来し、 $m = 0$ で $(n,0)$ の構造をジグザグ型 (zigzag type), $n = m$ で (n,n) の構造をアームチェア型 (armchair type) と呼ぶ。それ以外の (n,m) の場合が通常のらせん度を持つ構造で、カイラル型 (chiral type) である。例として $(n,m) = (10,0)$, $(6,6)$, $(6,5)$ の 3 種類の SWCNT の構造を Figure 1.3 に示す。

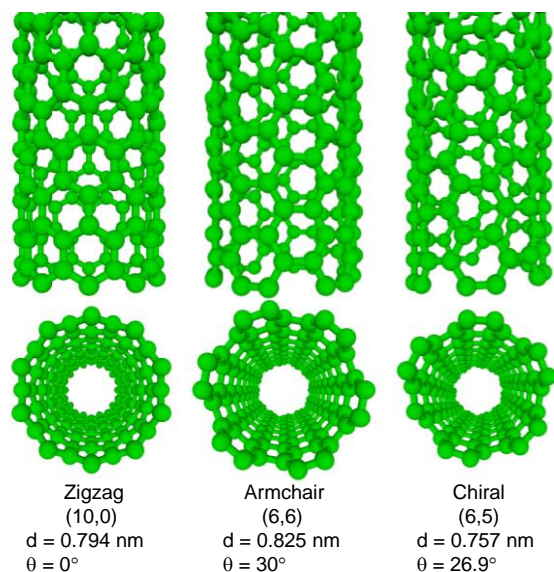


Figure 1.3: Atomic structure images of SWCNTs with three different chiralities. (Drawn based on atomic configurations calculated from a program [237].)

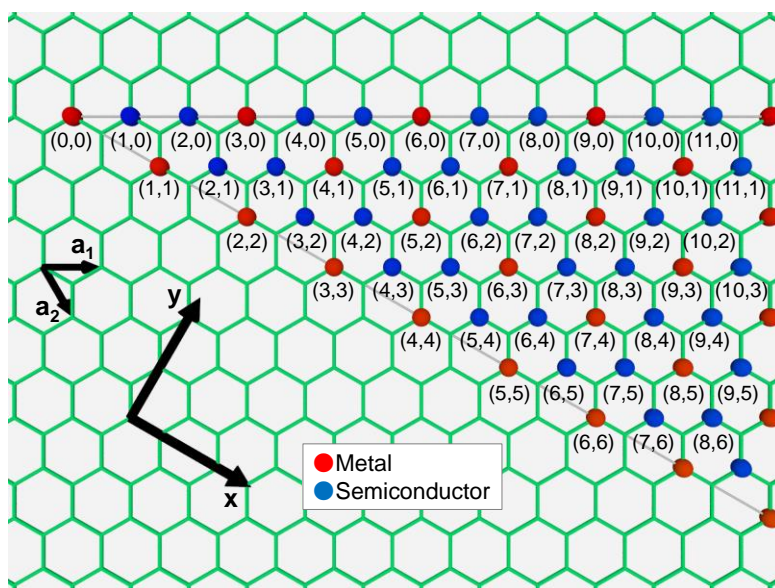


Figure 1.4: Chiral map of SWCNTs. Red and blue points indicate chiral indexes of metallic and semiconducting SWCNTs, respectively.

1.1.3 項で説明するように、SWCNT の電気伝導特性はカイラリティ (n,m) に依存して決定され、 $(n-m)$ が 3 の倍数でないときは半導体的であり、 $(n-m)$ が 3 の倍数のときは金属的となる。Figure 1.4 にグラフェンシートとその格子点を示す。ここで、原点と赤い点が重なる

ように巻かれた場合は金属 SWCNT であり，原点と青い点が重なるように巻かれた場合は半導体 SWCNT である．

また，カイラル指数が (p,q) と (q,p) の 2 つの SWCNT は鏡像異性体(enantiomer)の関係である．鏡像異性体を区別する場合は $n > m$ の右巻きと $n < m$ の左巻きを別に考える必要があるが，通常の場合は鏡像異性体を区別せずに扱い， $n \geq m$ となるように表記する．

1.1.3 SWCNT の電子構造

SWCNT の電子構造の理解は，分光分析のため，および電子デバイス応用のために重要である[6,7]．SWCNT の電子構造はグラフェンの電子構造に SWCNT の円周方向の周期境界条件を考えることで近似されるため，まずグラフェンの電子構造を考える．

炭素原子は 4 個の価電子を持ち，2 個が 2s 軌道，2 個が 2p 軌道に存在する． sp^2 混成軌道を見ると，2s 軌道の電子 1 つが 2p 軌道に移動して混成することで， sp^2 混成軌道に 3 つの電子， $2p_z$ 軌道に 1 つの電子が存在することになる．グラフェンにおいては sp^2 軌道により σ バンドが， $2p_z$ 軌道により π バンドが形成され，その電子特性の多くはフェルミ準位近傍の π バンドに起因する．

グラフェンの π バンドの計算のために逆格子空間を考える．まずグラフェンの実空間での格子構造を Figure 1.5 (a)に示す．基本格子ベクトルは 1.1.2 項での \mathbf{a}_1 および \mathbf{a}_2 である．ここで，単位胞としては図中の A と B の 2 個の炭素原子を含む点線によるひし形を取ることができる．次に逆格子を Figure 1.5 (b)に示す．ここで，基本逆格子ベクトルは，

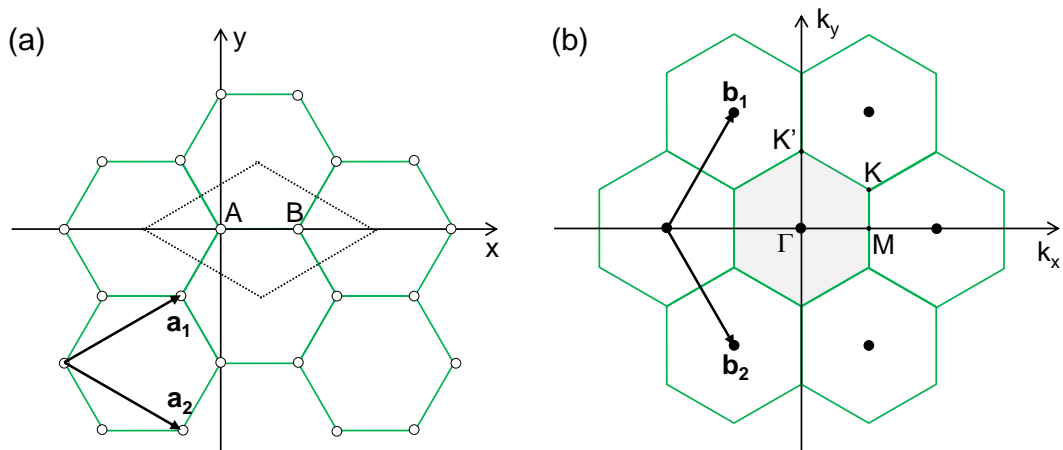


Figure 1.5: (a) Honeycom lattice of graphene in real space. (b) Reciprocal lattice of graphene. Hexagon with grey color shows the first Brillouin zone.

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$$

と表される. 第1ブリルアンゾーン(Brillouin zone)は図中の灰色の正六角形である. 対称性の高い点については Γ 点 $(0,0)$, K 点 $(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3})\frac{2\pi}{a}$, M 点 $(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)\frac{2\pi}{a}$, K' 点 $(0, \frac{2}{3})\frac{2\pi}{a}$ と名前がつけられている.

A点, B点の2つの炭素原子の $2p_z$ 軌道から強結合(tight-binding)近似により π バンドのエネルギー E_{graphene} を求めると,

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{\sqrt{3}a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)}$$

として,

$$E_{\text{graphene}}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(\mathbf{k})}{1 \pm sw(\mathbf{k})}$$

と表される. ここで, ε_{2p} は $2p_z$ 軌道エネルギー, t と s はそれぞれ最近接原子間の共鳴積分と重なり積分である. 符号 \pm についてプラスが結合性 π バンド, マイナスが反結合性 π^* バンドである. $\varepsilon_{2p} = 0$, $t = -0.3033$ eV, $s = 0.129$ として計算した, 第1ブリルアンゾーンでの π バンドのエネルギーを Figure 1.6 (a)に示す. 下部分が π バンド, 上部分が π^* バンドである. また, 線分 $K\Gamma$, ΓM , MK 上でのエネルギーのプロットを Figure 1.6 (b)に示す. π バンドの底と π^* バンドの頂点は Γ 点にあり, π バンドと π^* バンドは K 点および K' 点においてフェルミエネルギー $E = 0$ で接することがわかる. このことからグラフェンはゼロギャップの半導体

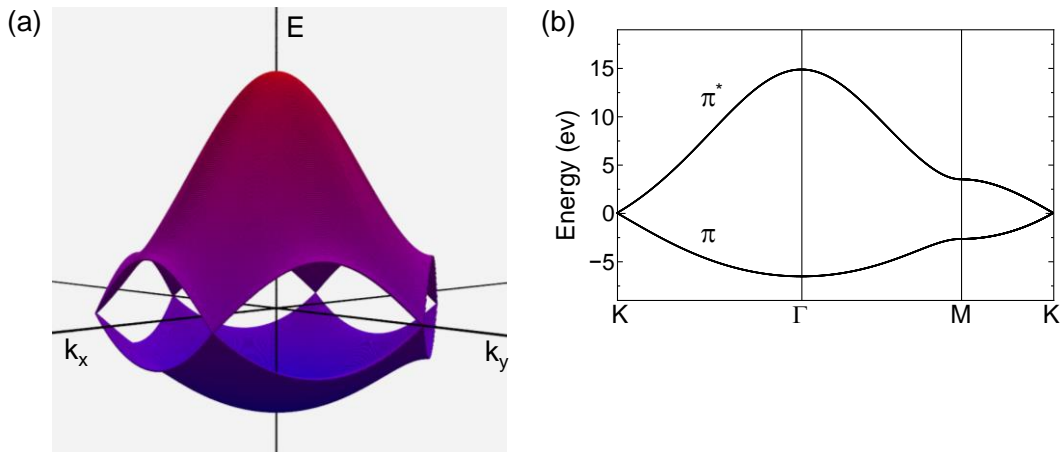


Figure 1.6: (a) 3D image and (b) cross section of graphene π band structure in the first Brillouin zone calculated by tight-binding approximation.

となる。

ここでグラフェンの電子構造を元に SWCNT の電子構造を考える。SWCNT の基本単位胞は $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ と $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$ から成るが、対応する逆格子ベクトルを円周方向と軸方向について \mathbf{K}_c , \mathbf{K}_a と置くと、

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_c = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_c = 0$$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_a = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_a = 2\pi$$

より、

$$\mathbf{K}_c = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_a = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)$$

となる。また、 $|\mathbf{K}_c| = 2/d_t$, $|\mathbf{K}_a| = 2\pi/T$ である。ここで、ブロッホ波動関数と SWCNT 円周方向の周期境界条件から、

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h)\Psi(\mathbf{r})$$

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h) = 1$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi \times \text{整数}$$

となり、長さ方向の条件と合わせて、取りうる波数ベクトルが決定し、

$$\mathbf{k} = k \frac{\mathbf{K}_a}{2\pi/T} + \mu \mathbf{K}_c, \quad (\mu = 0, 1, \dots, N-1, \text{ and } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T})$$

となる。これが SWCNT の 1 次元ブリルアンゾーンであり、 \mathbf{K}_a と平行で間隔 $|\mathbf{K}_c|$ である N 本の直線群となり、カッティングラインと呼ばれる。Figure 1.7 に $(n,m) = (4,1)$ のときの SWCNT

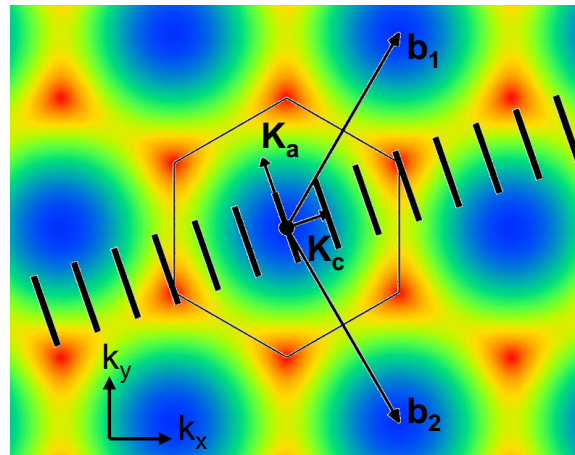


Figure 1.7: Brillouin zone of (4,1) SWCNTs on the contour plot of the π band of graphene.

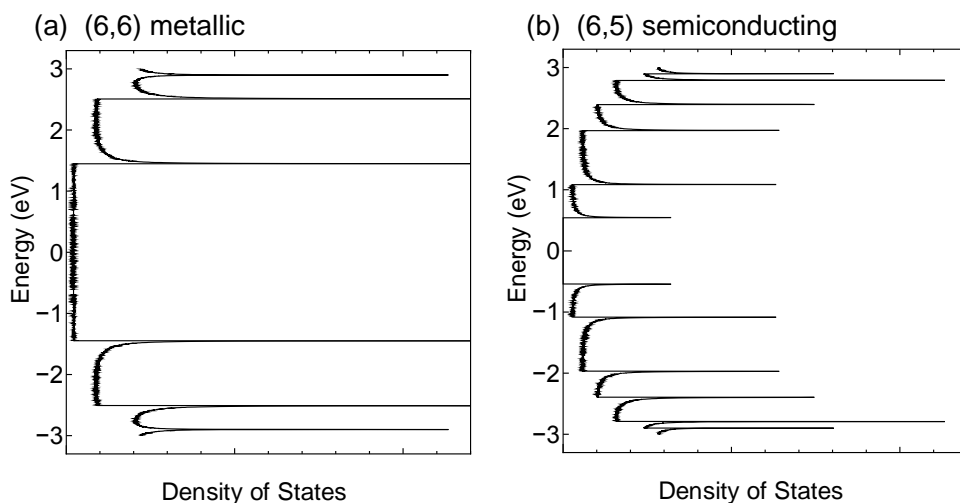


Figure 1.8: Electronic density of states of (a) (6,6) and (b) (6,5) SWCNTs. Numerical data is from [238].

のブリルアンゾーンを，グラフェンの結合性 π バンドのプロット上に示す．このとき， $\mathbf{T} = 2\mathbf{a}_1 - 3\mathbf{a}_2$ ， $N = 14$ ， $\mathbf{K}_c = (3\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2)/14$ ， $\mathbf{K}_a = (\mathbf{b}_1 - 4\mathbf{b}_2)/14$ ，である．グラフェンの電子構造は \mathbf{K} 点において上下のバンドが接することから，カッティングラインが \mathbf{K} 点を通るときに SWCNT はバンドギャップを持たず， \mathbf{K} 点を通らない時にはバンドギャップを持つ．つまり，SWCNT は $(n-m)$ が 3 の倍数のときは金属的， $(n-m)$ が 3 の倍数でないときは半導体的となるといえる．ただし，SWCNT の直径が小さい場合は，曲率による効果を別に考える必要がある．

SWCNT の状態密度はファンホーブ特異点(van-Hove singularity)と呼ばれるピークを持つ．強結合近似により計算された(6,6)および(6,5)の SWCNT の電子状態密度を Figure 1.8 に示す．フェルミエネルギーから見て， i 番目の価電子帯のエネルギーバンドを v_i ，伝導帯のエネルギーバンドを c_i と呼ぶ．ここで v_i と c_i の間のエネルギー差を E_{ii} と呼ぶが，金属 SWCNT では E_{ii}^M ，半導体 SWCNT で E_{ii}^S となる．入射する光のエネルギーがこれらの値に等しいとき，強い光の吸収が起こる．

1.1.4 SWCNT の分析方法

本項では SWCNT の分析方法として代表的な手法を，光を用いる分光分析方法とその他の分析方法の 2 つに分けて説明する．

分光分析方法

SWCNT はその電子構造に由来して光に対する反応を示すことから、分光分析により SWCNT の原子構造を評価することができる。SWCNT の分析に用いられる分光分析方法としては、吸光分光法、発光分光法、ラマン分光法、レイリー分光法が知られている。SWCNT の電子状態密度と各分光法との関係を Figure 1.9 に示す。

・吸光分光法

吸光分光法(absorption spectroscopy または紫外可視近赤外分光法 UV-vis-NIR spectroscopy) は、物質に白色光を照射してその透過光のスペクトルを測定し、入射光のスペクトルとの差により吸収スペクトルを得る方法である。SWCNT の光吸収は電子準位構造に対応することから、 E_{11} 等に対応する波長のピークを得ることができる。半導体 SWCNT、金属 SWCNT の両者について情報を得られる点で有効である。SWCNT 分散液または SWCNT の薄膜に対しての測定になることから、一定量のサンプルが必要になる。

・発光分光法

発光分光法 (photoluminescence (PL) spectroscopy または蛍光分光法 fluorescence spectroscopy) は、物質の発光スペクトルを測定する方法である[8]。SWCNT に光を照射して電子を励起し、そこから別の準位に緩和が起こった後、基底状態に戻るときに発光することがあり、それを検出する。特に励起光の波長を連続的に変化して測定し、励起光波長と発光波長を2次的にプロットする場合を photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy と

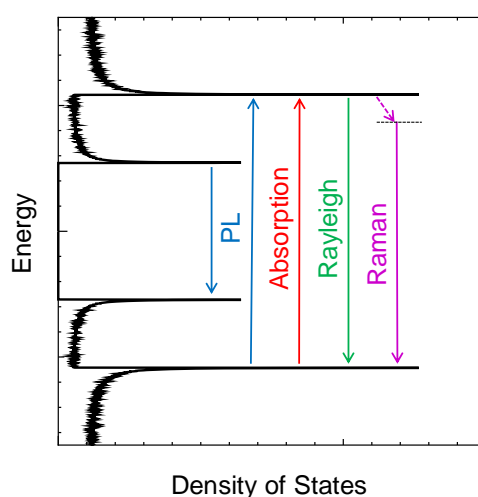


Figure 1.9: Optical transition in various spectroscopy methods for SWCNTs, including PL, absorption, Rayleigh, and Raman spectroscopy. The image is drawn with referring to [239].

呼ぶことがある。励起光エネルギーと発光エネルギーの組から SWCNT のカイラリティのアサインが可能である。基本的には E_{22}^S で励起を生じさせ、 E_{11}^S 間での発光を検出する。PL 分光法は半導体 SWCNT のみについて測定が可能である。また、測定のための SWCNT の状態に制限があり、通常は孤立した SWCNT であることが必用である。金属 SWCNT との接触は消光を引き起こすことから、SWCNT のバンドルを避けなければならない。界面活性剤により液中に分散した SWCNT において最初の PL 測定が行われた[9]。また、基板との接触も発光の消光を引き起こす。そこで、基板上のピラー構造、トレンチ構造などの間に架橋した構造の単一 SWCNT の測定が行われている。その他に、基板上に孤立垂直配向した短尺 SWCNT や SWCNT 膜でも PL 測定が行われている。励起光としてランプを用いる場合とレーザーを用いる場合がある。

・ラマン分光法

ラマン分光法(Raman spectroscopy)は、物質に光を照射し、物質の振動とのエネルギーのやり取りにより励起光と異なる波長を持った散乱光(ラマン散乱光)を測定する方法である。特に SWCNT の場合は共鳴効果の影響が大きく表れる[10]。測定のためのサンプル構造に自由度が高く、SWCNT のバルクサンプル、液体中に分散した SWCNT、基板上の孤立した SWCNT などを分析することができる。測定範囲はレーザースポット径により決まるが、高倍率の対物レンズにより絞った場合は直径 $1\ \mu\text{m}$ 程度である。基板またはレーザー焦点を移動して多数の点で測定を行うことにより、空間的な走査マップ像を得ることができ、ラマンマッピング像と呼ばれる。PL 分光法とは異なり、半導体・金属の両方の SWCNT について分析が可能である。ただし、得られる SWCNT の情報は励起光との共鳴効果に影響されることに注意が必要であり、カイラリティ分布の測定には複数の励起光が必要である。また、励起光として可変波長レーザーを用いることで、励起波長とラマンシフトに対するピーク強度を示す2次元プロットの測定の報告もある[11]。

SWCNT に特徴的なピークとしては、グラファイト構造に由来する G バンド、欠陥構造に由来する D バンド、直径方向の振動に由来する Radial breathing mode (RBM) が知られている。RBM ピーク波数は SWCNT の直径と関係している。励起光のエネルギーと共鳴効果からカイラリティの見積が可能である。

・レイリー分光法

レイリー分光法(Rayleigh spectroscopy)は、物質に光を照射して散乱される光のうち、照射光と同じ波長を持つレイリー散乱光を測定する方法である。SWCNT に連続的な波長を持つ

レーザーを照射し、照射光のエネルギーに対するレイリー散乱強度を分析することでレイリースペクトルを得る[12,13]. ここで、レイリー散乱の強度は、SWCNTの光学遷移エネルギーに対応し、 E_{11} 、 E_{22} 等を測定することができ、カイラリティを求めることができる。通常、レイリー散乱光はSWCNT以外の周囲の物質からも同時に発生し区別できないため、基板上のSWCNTからは明確なスペクトルを得ることができず、貫通した穴構造上へのSWCNTの架橋が測定のために必要であった。近年、暗視野でレイリー散乱光を観察する方法[14]や、入射光と散乱光の偏光方向を制御して配向SWCNTを観察する方法[15]により、基板上のSWCNTのレイリースペクトルも測定されている。

その他の分析方法

・透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy, TEM)は高加速電圧(60~200 kV程度)の電子線をサンプルに照射し、得られた透過像により構造を観察する電子顕微鏡である。極めて高い分解能を持つことから、CNT1本の原子層を可視化することができ、CNTの直径や層数を直接観察することができる。特別に高分解能の走査型透過電子顕微鏡(STEM)等の場合は、SWCNT中の炭素原子の配置の直接観察が可能であり、カイラリティの同定も行われている。またTEM中では下記の電子線回折や電子エネルギー損失分光法(EELS)、エネルギー分散型X線分光(EDXまたはEDS)などの分析方法を行うことができる。ただし、TEMは透過電子を見ることから観察できるサンプルの構造に制限がある。基本的には多孔状の炭素支持膜の担持された金属メッシュのグリッド(直径3 mm程度)上にSWCNTを架橋させる。SWCNT分散液をカーボン支持膜付のTEMグリッドに分散する方法やTEMグリッド上で直接SWCNTを合成する方法がある。TEM測定では電子線によりSWCNTにダメージが生じることに注意が必要であり、加速電圧の低下がダメージの低減につながることを示されている[16].

・電子線回折

電子線回折(electron diffraction)はTEMを用いた測定時に、電子線の透過光でなく回折光を観察することで、周期的な原子構造を分析する方法である。数十nm以下に絞った電子線を孤立SWCNTに照射し、得られる輝点の構造から1本のSWCNTのカイラリティを同定することができる[2].

・走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)では、電子ビームをサンプルに照射して得られる 2 次電子強度を測定し、ビームを走査して一定範囲の情報を得る方法である。サンプル中での SWCNT の形態を分析することができる。分解能的に SWCNT の直径などは分析できないが、孤立した SWCNT や SWCNT ネットワーク構造や垂直配向構造などを観察することができる。測定サンプルへの制限が少なく、短時間で広範囲の観察が可能である。

・原子間顕微鏡

原子間力顕微鏡(atomic force microscopy, AFM)は、走査プローブ顕微鏡の 1 種であり、原子間力によるプローブとサンプルの距離が一定となる状態を保って走査し、サンプルの 3 次元構造を測定する方法である。x, y 方向分解能はプローブ先端の形状により 10 nm 程度であるが、z 方向の分解能は 0.1 nm 程度である。基板上的孤立 SWCNT の直径や長さを評価することができる。圧電素子の可動範囲により、走査可能な面積や高さが決定する。SEM と比較すると測定には長い時間がかかる。

・走査トンネル顕微鏡

走査トンネル顕微鏡(scanning tunnel microscopy, STM)は、AFM と同様に走査プローブ顕微鏡の 1 種であり、プローブとサンプル間のトンネル電流の値が一定値になるようにサンプル上を走査する方法である。分解能が高く、SWCNT 中の炭素原子の配置の直接観察が可能で、カイラリティの分析も可能である。ただし導電性の基板の上に SWCNT を用意することが必要である他、測定に時間を要する。

1.1.5 SWCNT の合成方法

SWCNT の合成方法としては、アーク放電法、レーザーオープン法、化学気相成長法(chemical vapour deposition 法, CVD 法)の 3 つが知られており、現在では大規模化可能性、構造制御性の点から CVD 法が中心的に研究されている。以下にこれらの方法を説明する。

アーク放電法およびレーザー蒸発法

アーク放電法(arc discharge)は炭素棒間に高電圧を印加することで CNT を合成する方法である。元々フラーレンの合成に用いられた方法であるが、その陰極側堆積物から初めて MWCNT が発見された[1]。炭素棒中に金属を混ぜることで SWCNT を合成することができる[17]。局所的に極めて高温となった環境で SWCNT が合成されることから、結晶性が高い

SWCNT が得られる。生産性は CVD 法と比較すると高くないといわれるが、アーク放電法による SWCNT の市販も行われている。

レーザー蒸発法(laser vaporization, laser oven)は、電気炉による高温環境において金属を混入した炭素棒に高強度のレーザーを照射し、SWCNT を合成する方法である[18,19]。この方法もスケールアップが難しく、CVD 法と比較して生産性は低いとされている。

化学気相成長(CVD)法

CVD 法は 800 ~1000°C 程度の環境で触媒微粒子に対して炭素源となる有炭素分子ガスを供給することで SWCNT を合成する方法である[20]。CVD 法は量産性や制御性の点で優れており、近年では中心的に研究が進められている。CVD 法の一つである HiPco 法[21]や CoMoCAT 法[22]による SWCNT は市販されており、デバイス試作や分光法の研究におけるサンプルとして用いられている。

CVD 合成における SWCNT の成長モデルとしては、Vapor-liquid-solid モデル(VLS モデル)が知られている。基板上の触媒微粒子に対して炭素源分子を供給した際の SWCNT 成長の模式図を Figure 1.10 に示す。触媒金属微粒子は、ナノサイズ効果により融点が低下しており、通常は合成温度において液滴状態にあると考えられる。供給された気体状態の炭素源分子は、金属表面に吸着して分解され、炭素原子として金属中に溶解する。炭素源分子の分解は金属表面および気相中에서도生じると考えられる。触媒金属上で液体となった炭素原

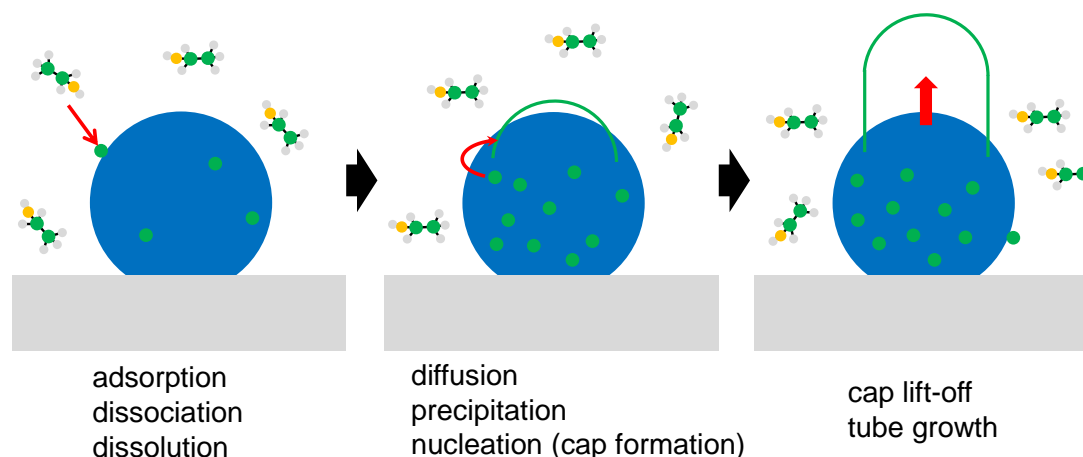


Figure 1.10: Schematic images of SWCNT growth process from catalstynano particles and carbon source gas molecules. Blue and green circles indicate catalys nanoparticles and carbon atoms, respectively.

子は触媒中または触媒表面を拡散し、過飽和となった炭素が析出することで6員環、5員環構造が形成され、固体である炭素キャップ構造となる。更に、キャップ構造が触媒微粒子から離れて(リフトオフして), SWCNT として成長するというモデルである。後述するが、近年では炭素溶解度の低い微粒子からも SWCNT の成長が報告されており、液相状態は本質的でないとされている。

ここで、反応炉中での触媒微粒子の保持方法は3通りが考えられる。平坦な基板に担持する方法、多孔質等の担持材に担持する方法、および浮遊触媒による方法である。Figure 1.11 にそれぞれの触媒導入方法による CVD の模式図を示す。

SWCNT 合成のための基板としては、酸化膜付シリコン基板、石英ガラス基板、水晶基板、サファイア基板などが用いられる。CVD 温度において安定であることが要求され、シリコン基板の場合は触媒金属と基板との反応を防ぐために一定以上の厚さの酸化膜が必要である。基板上での合成は、SWCNT の観察や取扱いが容易という利点により多くの合成の研究で用いられている。また、直接的にデバイスを作製する場合に優れている。合成時に垂直配向合成や水平配向合成を行うことができるという利点もある。また、基板/補助層/触媒のような補助層(アルミナなど)を設けて SWCNT 合成制御性を高めることがある。ただし、基板を用いた SWCNT 合成は、合成量が基板のサイズにより制限されること、耐熱性基板が高コストであることから、直接的に基板上に高付加価値のデバイスを作製する場合のみに適した方法だと考えられる。

担持材を使用する方法では、ゼオライト[23]などの多孔質物質が用いられる。触媒を担持

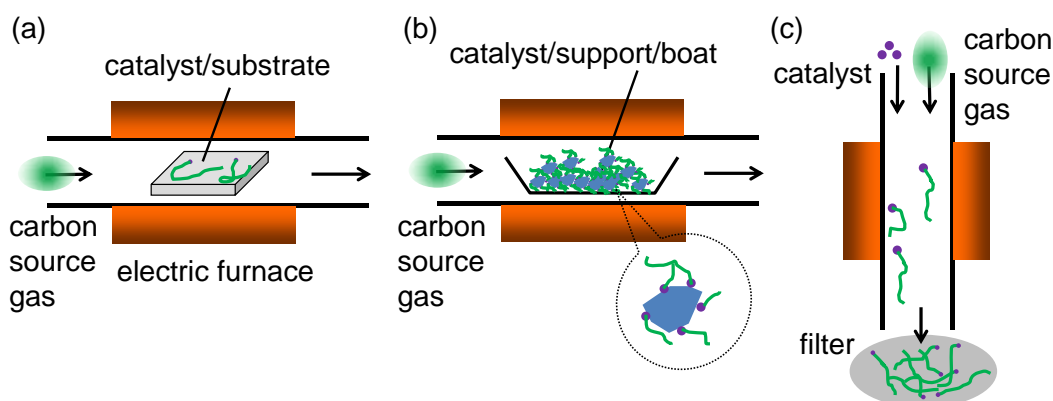


Figure 1.11: Schematic images of SWCNT growth by (a) CVD using catalyst on a substrate, (b) CVD using catalyst on mesoporous supports, and (c) floating catalyst CVD.

した多孔質物質を石英ボートや基板に設置して合成炉中に導入する。触媒担持量は担持材の表面積により平坦な基板の場合より格段に多くできることから、SWCNTの合成量が多い方法である。また、担持材により触媒径が制御され、小直径のSWCNT合成に適している。合成直後は担持材とSWCNTが混在していることから、応用のためには合成後にSWCNTと担持材を分離する工程が必要である。酸処理などにより担持材を溶解する方法が用いられる。多孔質物質を合成炉に流動させ、連続的に合成する方法もあり、CoMoCAT法[22]はその1種である。

浮遊触媒CVD (floating catalyst CVD)は、鉄含有分子のフェロセンなどの有機金属化合物を蒸発して合成炉中に送り込み、気相中でSWCNTを合成して、合成されたSWCNTをガスの流れにより合成装置下流で容器やフィルター上に堆積させる方法である[24,25]。高耐熱性の基板が不要であること、連続的にSWCNTを合成できることから、低コストでのSWCNTの大量生産に適している。HiPco法[21]は浮遊触媒CVD法の1種である。

SWCNT合成のためには熱などの形でのエネルギーの供給が必要となるが、その形式によってCVD法を分類できる。加熱のみを用いる方法を熱CVDという。熱CVDとしては、ホットウォールCVD [20]とコールドウォールCVD [26]に分けられる。ホットウォールCVDは、チャンバーとなる石英管等の壁面全体を電気炉等で加熱する方法である。炭素源の気相中での分解によりSWCNTの合成量は多くなりやすいが、チャンバー壁面での炭素の堆積などにより、合成環境が影響されやすいという問題点がある。一方、コールドウォールCVDは通電加熱などにより、基板のみを直接加熱する方法である。その場ラマン分析[26]やその場SEM分析[27]に適しており、SWCNT成長メカニズムの研究などに用いられる。また、熱に加えてプラズマを援用する方法をプラズマCVD [28]、高温に加熱したフィラメントを基板近辺に設置する方法をホットフィラメントCVD [29]とよぶ。これらの方法は炭素源ガスの分解を促進することから、基板温度は比較的低温で保持したままSWCNT合成が可能である。

触媒微粒子として用いられる金属としては、炭素溶解度の高いFe, Co, Niの遷移金属が最も一般的である。炭素溶解度の低いPt, Au, Ag, Pd等の貴金属[30]やCu [31]を用いたSWCNT合成も報告されている。更に、一般的に炭素を溶解しないとされているSi, Ge, SiC [32], Al₂O₃ [33], SiO₂ [34,35], ZrO₂ [36], ナノダイヤモンド[37]など、金属以外を含めた様々な物質を触媒微粒子としてSWCNTが合成されている[38,39]。

また、近年では触媒微粒子を用いずに炭素構造体をテンプレートとしてSWCNTを合成

する革新的な方法が報告されている。テンプレートとしては、フラーレン[40,41]、カーボンナノリング(シクロパラフェニレン) [42]、 $C_{96}H_{54}$ 分子[43]、および SWCNT [44–46]が報告されている。SWCNT をテンプレートに SWCNT を合成する方法はクローニング合成とも呼ばれている。これらの物質は、構造が一意に定まっているため、SWCNT の構造制御合成につながる可能性がある。

CVD 法における炭素源ガスとして使用される有炭素分子としては、一酸化炭素[20]、メタン[47]、エチレン[48]、アセチレンなどが知られていた。その後、アルコールを炭素源に用いて高純度の SWCNT を比較的低温で合成する方法が報告された[23]。エタノールなどのアルコールは OH 基を持ち、これが触媒上のアモルファスカーボンなどを選択的に除去することで、高効率に SWCNT を合成できると考えられている[23]。この方法はアルコール CVD 法またはアルコール触媒 CVD 法(ACCVD 法)として知られており、爆発性・有毒性が低いことから簡易な装置で SWCNT を合成できること、合成可能な条件範囲が広いことから、アルコールは炭素源として広く用いられている。ディップコート法により基板上に高密度な触媒を担持し、アルコール CVD 法により垂直配向 SWCNT の合成が実現している[49]。また、炭素源をエチレンやアセチレンとし、添加剤として水[50]などの有酸素分子[51]を用いることで SWCNT 成長の活性が大幅に上昇することも報告されている。この方法はスーパーグロース(super-growth)法や水添加 CVD(water-assisted CVD)法と呼ばれ、ミリメートルスケールの垂直配向 SWCNT が合成されている。また、水等の添加剤なしでも炭素源分圧の調整によりミリメートルスケールの SWCNT の垂直配向合成が確認された[52]。エタノールを炭素源とした場合でも、触媒の補助層にアルミナを用いるとともに気相中でのエタノールの熱分解を促進することで、ミリメートルスケールの垂直配向 SWCNT の合成されている[53,54]。長尺の垂直配向膜を合成した場合は、3 nm 程度以上の比較的直径が大きい SWCNT が得られることが知られている。エタノールは熱分解によって主にエチレンと水が生成する[55]が、SWCNT の成長には熱分解物のみでなく、エタノール自体も直接関わっていること[56]が示されている。また、炭素源と触媒の組み合わせによって SWCNT 成長が変化するという報告もランダム配向 SWCNT の場合[57]と垂直配向 SWCNT の場合[58]についてなされている。

1.2 本論文の目的

SWCNT を用いたデバイスは盛んに研究されているが、未だその多くは実用化されていない。SWCNT の特性の理解は深まりつつあり、デバイス応用への期待はより高まっている。しかし、SWCNT のナノサイズの構造やカイラリティにより伝導性が変わるという特徴のため、優れた性質を発揮できるような形で実際のデバイスを作製するというところに課題が多い。実験室レベルでは多数の SWCNT 中から時間をかけて所望の特性を示す SWCNT を選び出し、極小数のデバイスを作製することができるが、大規模で効率的なデバイス作製には結びつかない。SWCNT の実用化に向けては、必要とされる原子構造・形態を持つ SWCNT を一括で用意するという点で、SWCNT 合成制御技術および処理・操作技術の更なる向上が求められている。

本研究の目的は、デバイス作製に適した構造である水平配向 SWCNT の合成制御技術、および SWCNT の処理技術を開発することである。

1.3 本論文の構成

本論文では、SWCNT デバイスの実用化に向けて、SWCNT の合成制御技術および SWCNT の処理・操作技術に関する知見を得るために、水平配向 SWCNT の合成・分析および処理を行う。

第1章では、全体の背景となる SWCNT の構造、物性、分析方法、合成方法について述べる。

第2章では、水晶基板上で水平配向 SWCNT の合成を行い、高密度合成に向けて、水平配向 SWCNT の成長における合成条件の影響について分析し、水平配向 SWCNT 成長の機構について知見を得る。

第3章では、将来的な SWCNT の構造選択的合成の実現に向けて、SWCNT 成長における構造の依存性を詳細に調べる。水平配向 SWCNT の形態の利用により、従来のランダム SWCNT の分析からは得られない情報を取得する新たな方法を開発し、直径やカイラリティが SWCNT 成長に与える影響について知見を得る。

第4章では、水平配向 SWCNT を用いて電界効果トランジスタ(FET)を作製し、将来的な大規模 FET 作製に向けて、金属 SWCNT を広範囲にわたり除去する新手法を開発する。また、除去メカニズムについて検討する。

第 1 章 序論

第 5 章では、水平配向 SWCNT を元にして SWCNT のネットワーク構造を操作する手法を開発する。ポリマー上での SWCNT の架橋構造を形成した後、部分選択的な SWCNT バンドル構造を形成し、それらの手法の有用性を示す。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括し、SWCNT の合成技術とデバイス応用に関する今後の展望を述べる。

第2章 水平配向 SWCNT の合成

2.1 序論

現在実用化されている単結晶シリコンによる電界効果トランジスタ(FET)は、微細化の物理的・経済的な要因による性能向上の限界が近づいており、シリコンに代わる新たなチャネル材料が求められている[59]. SWCNT は非常に高いキャリア移動度 ($>10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [60]と許容電流密度(10^9 A/cm^2) [61]を持つことから、次世代の FET におけるチャネル材料の有力な候補として期待されている。近年、グラフェンをチャネルに使用した FET の研究も盛んに行われているが、グラフェンにはバンドギャップが存在しないという大きな問題点がある[62]. 二層グラフェン[63]やグラフェンナノリボン[64]の作製によりバンドギャップを生じさせる試みがなされているが、十分なドレイン電流のオン/オフ比を安定的に得ることは現在のところ困難である。SWCNT はカイラリティに依存して金属的または半導体的な電気伝導特性を示す。半導体 SWCNT は適切な大きさのバンドギャップを有し、 $10^4\sim 10^6$ 程度の高いオン/オフ比を持つ FET が作製されている[65,66].

単一 SWCNT を用いた FET では高いキャリア移動度が報告されているが[60], 論理回路としての実用化に向けては電流密度(チャネル幅あたりのオン電流)の向上が必要である。つまり、単位幅あたりに存在する SWCNT の本数で定義される SWCNT 本数密度が重要であり、高密度に水平配向した SWCNT 膜が求められる。先行研究におけるシミュレーションにおいては、リソグラフィ最少幅が 16 nm で SWCNT 密度が 50 本/ μm のとき、SWCNT-FET は単結晶 Si-FET と比較して~3.5 倍動作速度が速く、~2.5 倍エネルギー消費が小さいといわれている[67]. また、SWCNT 密度の目標値の一つとして 125 本/ μm が示されている[68].

水平配向 SWCNT を得る方法は、合成後の配向担持と合成中の配向成長の 2 つに分けられる。以下で両者について説明する。

合成後の配向担持方法としては、分散液の滴下とガス流による方法[69], 誘電泳動[70], 基板の表面修飾による自己組織化[71], 分散液表面での Langmuir-Schaefer 法[72]などが挙げられる。分散 CNT による方法は、密度勾配遠心分離法[73]やゲルクロマトグラフィー法[74]などの SWCNT の構造分離処理と組み合わせが可能であることから、金属 SWCNT の混在を減少し、高い割合の半導体 SWCNT を使用した FET を作製することができる。しかし、溶液に分散した SWCNT は界面活性剤の吸着による導電性の低下や、超音波攪拌(ソニケー

ション)による SWCNT の短尺化やダメージが発生し、伝導特性が低下するという問題点がある。また、配向性・密度はさらなる向上が必要である。

一方で、基板上で水平配向 SWCNT を合成する方法としては、電場による配向合成、ガス流による配向合成、結晶基板による配向合成が知られている。電場による配向合成においては、基板上に微細な電極を形成し、電圧を印加した状態で CVD 合成を行う。電場により、電極間で成長する SWCNT 中には誘電分極が起こり、生じた電気双極子モーメントと電場が相互作用することで、電場と平行な方向に SWCNT が配向成長する[75,76]。ガス流による配向成長では、基板上の端部に触媒を担持し、炭素源とキャリアガスの流量・圧力を制御することで、一端が基板に接した SWCNT を基板から浮上しながら成長させる[77-79]。この手法は極めて長い CNT の合成に適しており、SWCNT について 185 mm [80]、MWCNT について 550 mm [81]の長さが報告されている。これは現在まで合成された CNT の中で最大の長さである。垂直配向 SWCNT の長さの限界が現在のところ数 mm 程度[50]であることと対照的である。

結晶基板による SWCNT の配向合成については、シリコン基板の(100)面で2方向に、(111)面で3方向に配向成長が観察されたことが最初の報告である[82]。通常の酸化膜付シリコン基板の表面はアモルファスなシリコン酸化物であるが、酸化膜を持たないシリコンを基板とした場合、SWCNT がシリコン結晶構造と相互作用して配向成長するということである。ただし、酸化膜を持たないシリコン基板では触媒金属とシリコンが CVD 温度において反応することから、SWCNT の収量は少なかった[82]。続いて、サファイア基板による SWCNT

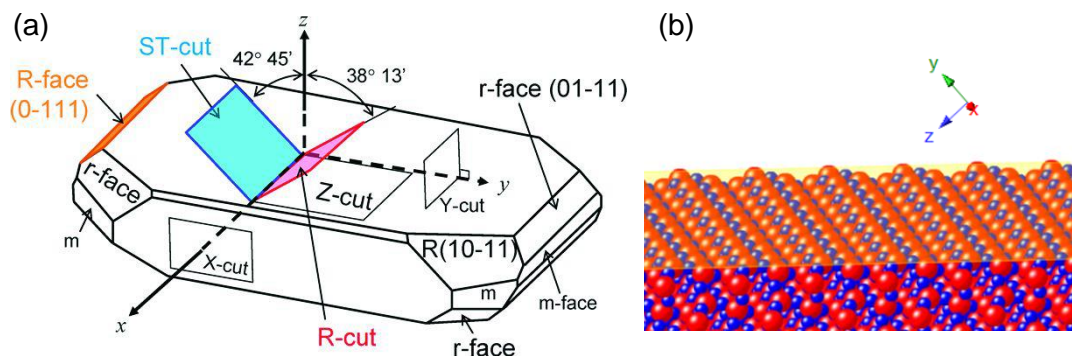


Figure 2.1: (a) Schematic image of crystal quartz block with various cutting angles and crystal faces. (b) Atomic configuration of R-face of crystal quartz which shows aligned atoms along the x-axis direction.

の配向が発見された[83–85]. サファイア基板の場合は表面のステップ構造による配向[83]と結晶構造による配向[84,85]の2種類が報告されており,両者を組み合わせた2方向への配向も実現している[86]. 水晶基板による水平配向SWCNTの合成は2005年に報告された[87]. 水晶は SiO_2 からなる単結晶であり,高い安定性を有している. 水晶基板による配向とガス流による成長を組み合わせると,SWCNTのへび状構造(*serpentine*)の合成も行われている[88]. また,酸化膜付シリコン基板の表面を加工し,SWCNTを配向合成する方法も知られている[89–91]. 酸化膜付シリコン基板上での合成は,バックゲート型のFETをSWCNTの転写なしに作製できることが利点であるが,SWCNTの合成密度は現在のところ高くない. その他にも MgO [92]など様々な結晶構造の基板を用いてSWCNTの配向成長が生じることが知られている. その中で,水晶基板上でのSWCNTの配向合成は現在のところ最も配向性が良く高密度のSWCNTを合成できることから,デバイス応用に向けて期待されている.

水平配向SWCNT合成に関する先行研究について述べる. 水晶単結晶のブロックと結晶面の模式図をFigure 2.1 (a)に示す. 水平配向合成ではATカットやSTカットと呼ばれる水晶基板が主に使用されてきた[87]. SWCNTの配向成長は,結晶面の原子構造とSWCNTとの間のファンデルワールス相互作用に異方性があることに起因すると考えられる[93]. STカット水晶基板は水晶振動子として応用されており容易に入手可能なことから,水平配向SWCNTの合成で頻繁に用いられている. しかしSTカット面は水晶の自然面に対応しないことから,成長メカニズムの理解には不適切であった. 筆者らのグループはこれまでに,水晶の自然面の一つであるR面に平行にカットされたRカット基板(Figure 2.1(b))を用いてSWCNTを合成し,水平配向が起こることを示し,結晶面の原子構造によりSWCNTが配向することを明確に示してきた[94].

結晶基板上での水平配向SWCNTによるFETの作製も多く研究されており[87,95], FETの高性能化のために更なる高密度合成が求められている. 水平配向SWCNTの密度上昇に向けては様々な観点から研究がされている[96–108]. 具体的には,触媒担持方法[96,98,99,103,104], 触媒処理方法[97,103], 触媒種類[99,108], 炭素源種類[97,100,101,107], 水晶基板表面処理[102,103,105,106]等に注目して研究が進められてきた. 更に密度を上昇するために,複数回のCVDを繰り返す方法[109–111]や複数回転写を繰り返す方法[112–114]も報告されている. 高密度合成のために水平配向合成のメカニズムを理解することが必要である.

そこで本章では,水平配向SWCNTの高密度合成の実現に向けて,合成条件が水平配向

SWCNT の合成量，構造に与える影響について知見を得ることを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 水平配向 SWCNT の合成

水平配向 SWCNT 合成に用いる基板として，主に r カット水晶基板(Hoffman Materials)を使用した。また一部の実験では，R カット水晶基板(京セラクリスタルデバイス)，ST カット水晶基板(日本電波工業)，および ST カット水晶基板(Hoffman Materials)を使用した。水晶基板の事前アニーリング処理として，大気雰囲気下で 900°C において 12 時間加熱を行った。この処理によって基板表面の結晶性が向上し，SWCNT の配向性が向上するとされている [105]。

触媒は，フォトリソグラフィによりレジストを幅 3 μm ，間隔 50 μm のストライプ状にパターンニングした後，抵抗加熱蒸着により Fe(鉄)を膜厚 0.2 nm として担持した。フォトリソグラフィの工程としては，OAP (HMDS)のスピンコートにより基板表面を撥水性にしてレジストとの粘着性を向上させたのち，ポジ型フォトレジスト(JSR, 7790g)をスピンコートして 110°C で 90 秒間加熱した。露光装置(ユニオン光学, PEM-800 または SUSS, MA6)を用いてフォトマスクとレジストを接触させて露光を行った。アルカリ現像液 TMAH (トクソーSD1) を使用して現像を行った後，120°C で 2 分間加熱した。真空蒸着は真空蒸着装置(ULVAC, VPC-260F)を用い，抵抗加熱によりタンダステンボート上に設置した鉄ワイヤを蒸着源とし，水晶振動子成膜センサーにより成膜速度 0.02 nm/s で 10 秒間成膜し，名目膜厚 0.2 nm の Fe を蒸着した。その後，リフトオフ処理として基板をアセトンに 1 分間浸漬・超音波攪拌し，イソプロパノールと純水ですすいだ。更に空気中において 500°C で 10 分間加熱することで，有機物の除去および触媒の酸化を行った。

SWCNT の合成はアルコール CVD 法[23]により行った。CVD 装置の模式図を Figure 2.2 に示す。合成装置は内径 26 mm の石英管をチャンバーとし，スクロールポンプにより排気を行い，高圧領域は半導体圧力センサーを用いた圧力計，低圧領域はピラニゲージにより圧力を測定した。到達圧力は 25 Pa 程度であった。導入ガスはアルゴンガス，アルゴン水素 (3%)混合ガス，エタノールであり，それぞれマスフローコントローラにより制御した。エタノールのタンクはウォーターバスにより 70°C 程度に加熱し，十分に蒸気圧を上昇した。石英管を覆う電気炉について熱電対により温度を測定し，温度コントローラにより制御し

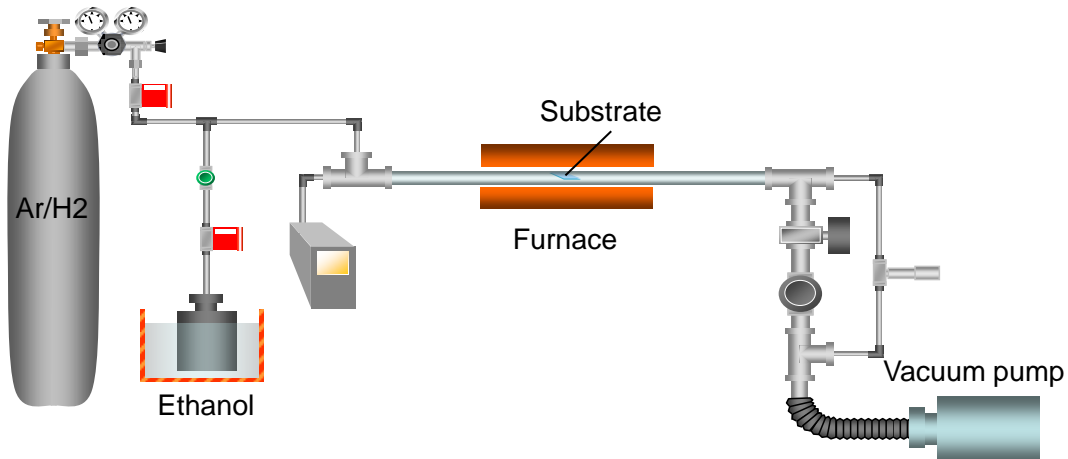


Figure 2.2: Schematic image of CVD apparatus (Image modified from [240]).

てチャンバーを加熱した。電気炉の加熱部分の長さは 60 cm であり、基板は上流から 30 cm 程度の位置に設置した。

典型的な合成条件・手順を述べる。触媒を担持した水晶基板をチャンバー内に設置し、真空排気した後にアルゴン水素ガスを 300 sccm で 40 kPa として流入させながら、15 分間程度で室温から合成温度の 800°C まで昇温し、10 分間保持して還元処理とした。その後、アルゴン水素ガスを排気し、炭素源であるエタノール 10 ~ 450 sccm, キャリアガスとしてアルゴン水素ガスを導入し、全圧は 1.3 kPa として 15 分間反応させ、SWCNT の合成を行った。水平配向 SWCNT の成長の模式図を Figure 2.3 に示す。

ここで、本研究で使用した装置は減圧 CVD 装置に分類される。他のグループで頻繁に使用されている大気圧 CVD 装置の場合は、真空ポンプを用いずに、排気口部分およびチャンバー内を大気圧としながら、上流から高圧ガスを導入することで気体を流入させている。そのため、エタノール等の液体原料を導入する場合、液体のタンク中に高圧ガスを導入して蒸気とキャリアガスを同時にチャンバーに流入させるバブリングと呼ばれる手法が必要

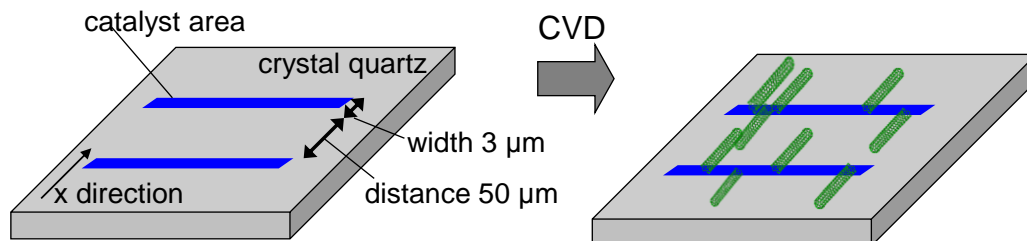


Figure 2.3: Schematic images of horizontally aligned SWCNT growth.

となる。つまり、液体原料のタンクの温度を制御することで、蒸気圧を変えて流入量を制御する。ここでは液体の温度のわずかな変化により、流入する気体の組成が変化するために精密な温度制御が要求される。一方で本研究では、真空ポンプを用いてチャンバー内の圧力を減少可能な減圧 CVD 装置を用いており、液体タンクを十分に加熱して蒸気圧を高めた状態で、マスフローコントローラのみにより流量を独立に制御することができる。

2.2.2 分析

SWCNT の分析は SEM (Hitachi, S-4800, 加速電圧 1 kV), AFM (SII, SPI3800N), TEM (JEOL, JEM-2000EX, 加速電圧 120 kV または 200 kV), ラマン分光法(Seki Technotron, STR-250 を用いた自家製装置, または Renishaw, inVia)により行った。また、水晶基板の表面構造および触媒微粒子の構造を AFM により分析した。

AFM による SWCNT の直径の分析の際は、ポリマー膜を用いた転写法[115]により、水晶基板上の SWCNT を酸化膜付シリコン基板上に移して測定を行った。水平配向 SWCNT を合成した水晶基板にポリメタクリル酸メチル樹脂(Poly(methyl methacrylate), PMMA)のアニソール溶液をスピコート(1500 rpm, 30 秒)し、ホットプレートで 170°C, 15 分間加熱して PMMA 膜を成膜した。基板を水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液に浸漬して室温で 1 時間程度静置し、PMMA 膜を剥離して純水中ですすいだ後に、酸化膜付シリコン基板に担持した。基板を 170°C, 15 分間加熱した後にアセトンに浸漬して PMMA 膜を溶解し、酸化膜付シリコン基板上に水平配向 SWCNT を転写した。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 炭素源供給量の影響

合成条件が得られる水平配向 SWCNT に与える影響について調べるため、合成温度を変化させて水平配向 SWCNT を合成した。合成温度(a) 750, (b) 800, および(c) 850°C において合成された水平配向 SWCNT の SEM 像を Figure 2.4 に示す。合成温度によって水平配向 SWCNT および触媒部分の SWCNT の量に変化があることがわかる。ここで、水平配向 SWCNT の密度は合成温度 800°C において最大であった。800°C で合成された触媒部分の SWCNT をラマン分光法により分析した。488 nm の励起レーザーにより得られたラマンスペクトルを Figure 2.4 (d)に示す。SWCNT に特徴的なピークである G バンド, D バンド, RBM

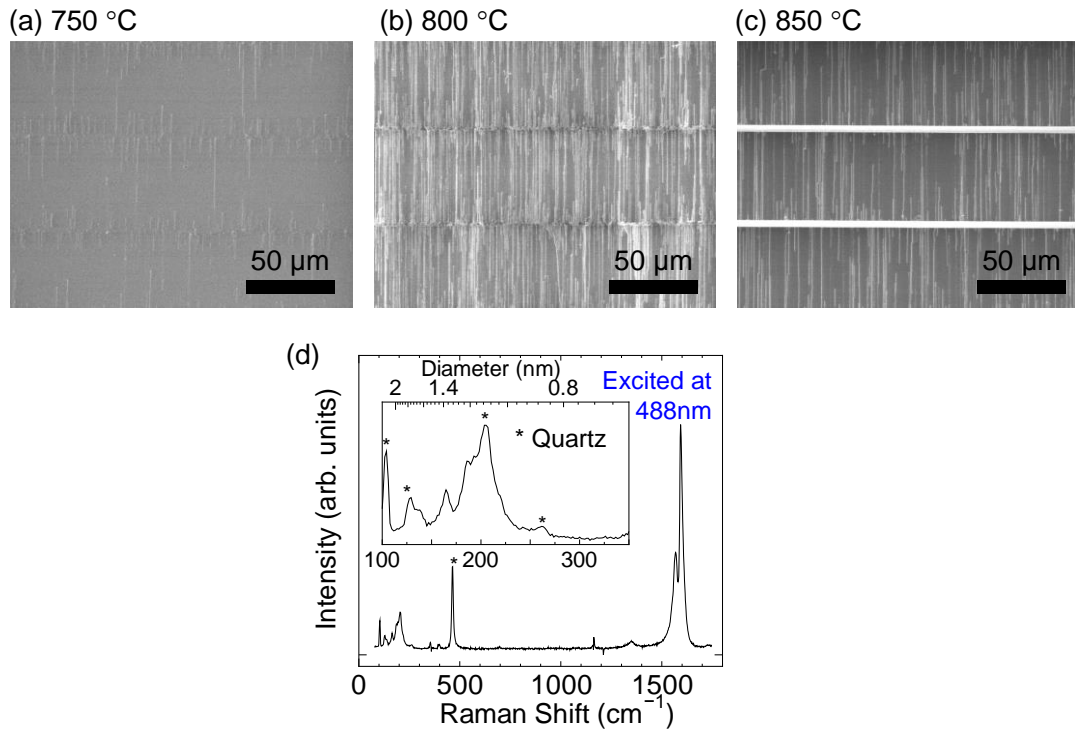


Figure 2.4: SEM images of horizontally aligned SWCNTs grown at (a) 750, (b) 800, and (c) 850°C. (d) Raman spectra of SWCNTs grown in catalyst area obtained with 488 nm excitation. Inset shows RBM region.

が観察された。G/D 比は 16 程度であり、アモルファスカーボンの堆積や欠陥が少なく、高品質な SWCNT が合成されていることが示された。

続いて合成時のエタノール分圧を 29 ~ 1300 Pa に変化してで SWCNT を合成した。ここで、キャリアガスとしてアルゴン水素混合ガスを用い、エタノールとキャリアガスの合計流量が 450 sccm と一定になるようにして、両者の流量の割合を変えることでエタノール分圧を制御した。エタノール分圧(a) 29, (b) 144, および(c) 1300 Pa において合成された水平配向 SWCNT の SEM 像を Figure 2.5 に示す。ここで、エタノール分圧は、単位時間あたりに触媒に衝突するエタノール分子数と比例するので、炭素源供給量であると考えられる。SEM による観察から、炭素源供給量の変化により合成される水平配向 SWCNT の量が変化することがわかった。それぞれの合成条件における水平配向 SWCNT の単位長さあたりの本数密度を Figure 2.5 (d)に示す。ここでの水平配向 SWCNT 密度は触媒部分から 5 μm 離れた位置で測定した。今回の合成条件においては 144 Pa のときに水平配向 SWCNT の密度が最大と

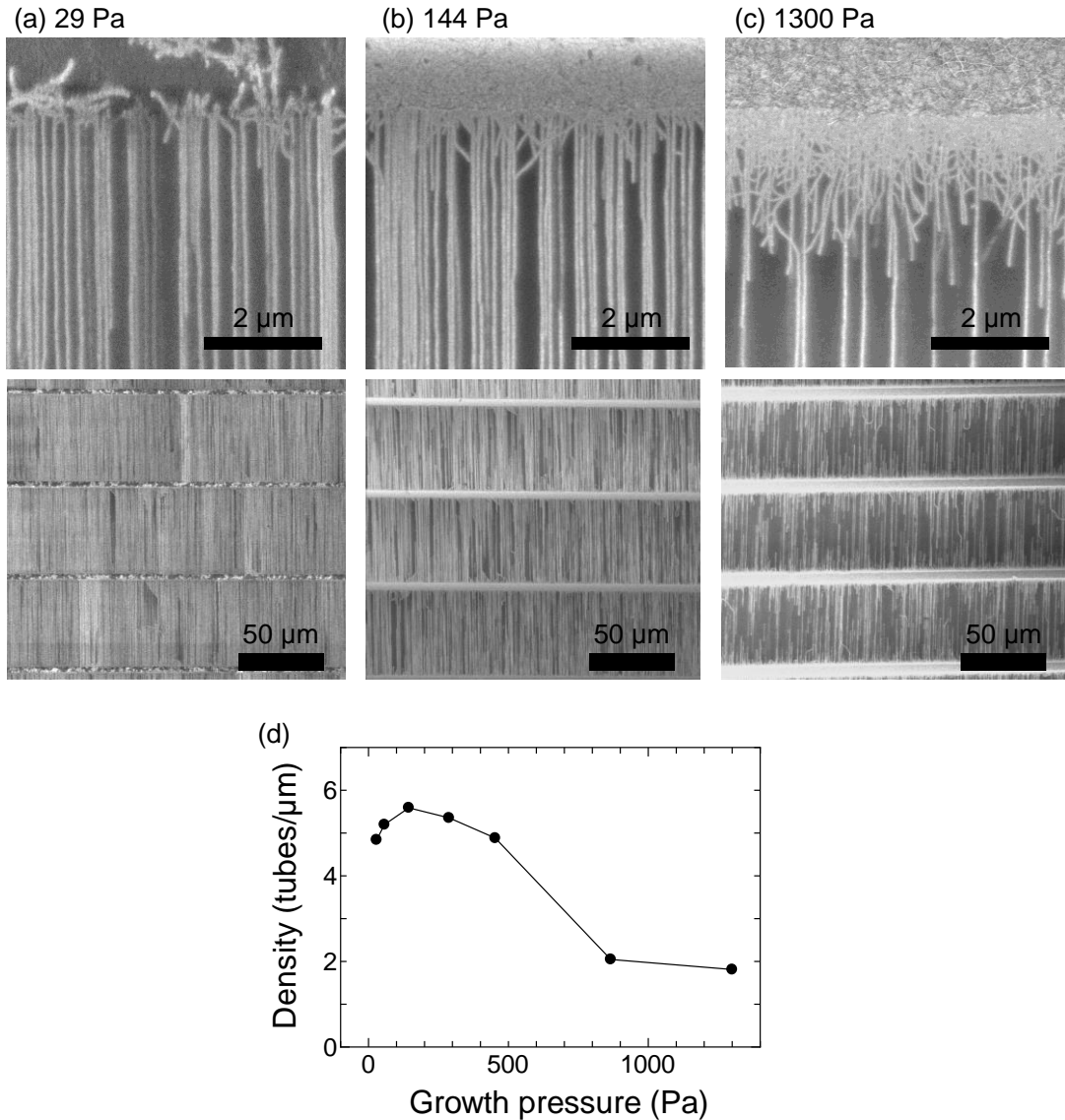


Figure 2.5: SEM images of horizontally aligned SWCNTs grown on r-cut quartz substrates with ethanol partial pressure of (a) 29, (b) 144, and (c) 1300 Pa. (d) Number density of horizontally aligned SWCNTs grown on r-cut quartz substrates as a function of ethanol gas pressure.

なることがわかった。

先行研究における垂直配向 SWCNT の合成において、合成圧力に対する SWCNT 合成量(膜厚)の変化が分析されているが、最大の合成量を与える条件は 2000 Pa 程度であった[116]。本研究での水平配向 SWCNT の密度を最大にする合成圧力は、先行研究での垂直配向 SWCNT の合成量を最大とする合成圧力と比較して 1 桁以上小さいといえる。この結果は、合成パラメータの SWCNT 合成への影響は種々の SWCNT の成長形態によって異なるとい

う可能性を示唆する。

2.3.2 SWCNT 成長の時間変化

水平配向 SWCNT の成長に関してより詳細な分析を行うため、エタノール分圧 60 Pa および 1300 Pa の 2 種類の圧力条件において、合成時間を変化させて複数のサンプルを合成し、SWCNT 成長の時間変化を調べた。得られたサンプルの SEM 像および水平配向 SWCNT 長さ分布を Figure 2.6 に示す。高圧の条件では短時間で比較的多量の水平配向 SWCNT が成長し、その後水平配向 SWCNT 量の大きな増加は見られなかった。一方で、低圧条件では、短時間では水平配向 SWCNT 量が少ないが、合成時間とともに水平配向 SWCNT の長さ、量が増加し、最終的に比較的高密度の水平配向 SWCNT が成長することがわかった。

ここで、高圧条件において短時間で水平配向 SWCNT の量の増加が見られなくなったことから、高圧では SWCNT の成長が短時間で停止している可能性が考えられる。そこで、触媒部分の SWCNT 成長の時間変化を調べた。高圧条件については、触媒部分で測定され

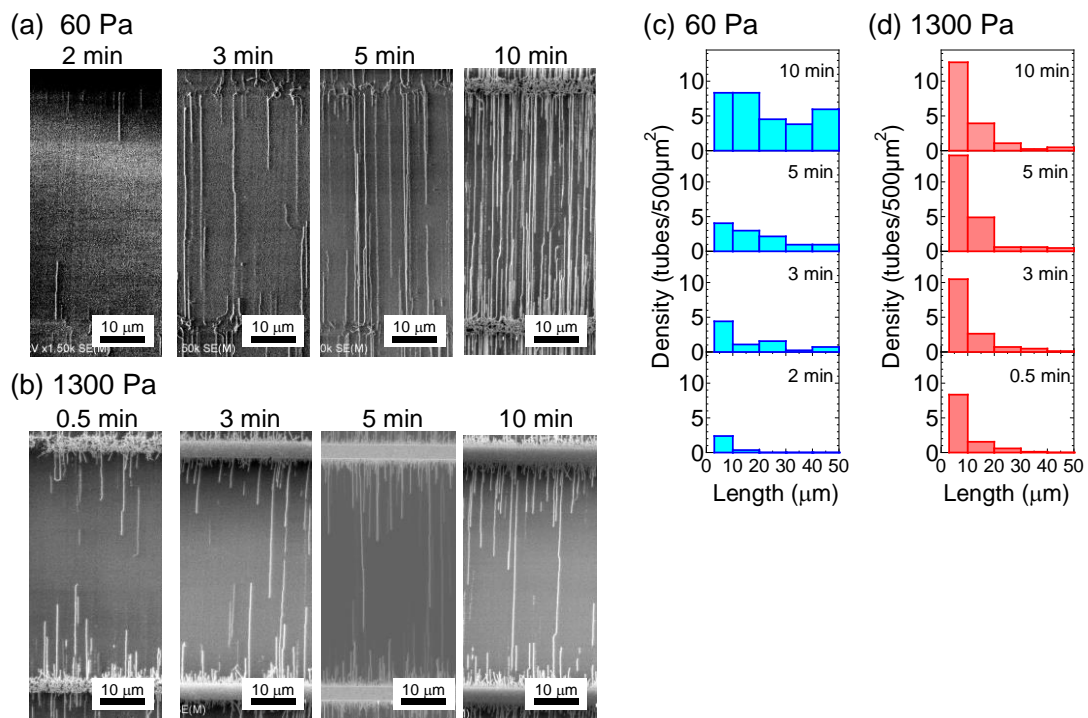


Figure 2.6: Time evolution of horizontally aligned SWCNT growth under different gas pressure conditions. (a,b) SEM images and (c,d) length distribution of horizontally aligned SWCNTs grown at (a,c) 60 and (b,d) 1300 Pa for different CVD time.

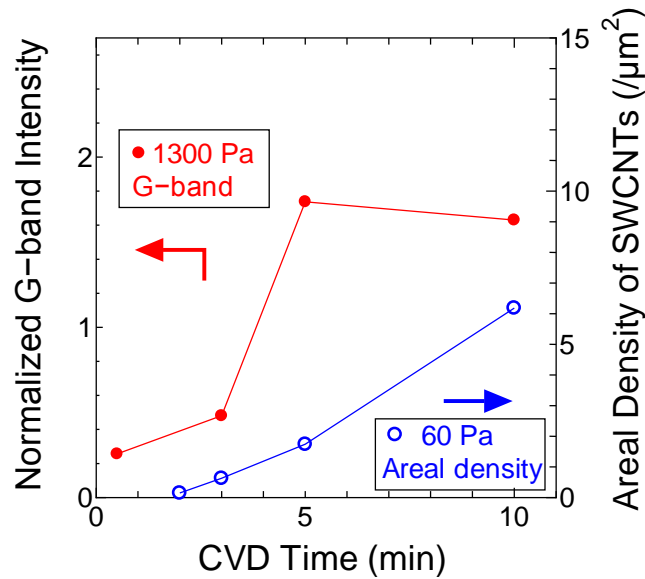


Figure 2.7: Changes in the amount of SWCNTs in the catalyst area depending on CVD time.

The data of SWCNTs grown at 1300 and 60 Pa were from normalized G-band intensity of Raman spectra and areal density counted from SEM images, respectively.

た G バンド強度により SWCNT 量を見積もった。SWCNT 量が比較的少ない領域において、G バンド強度は励起レーザーが照射された部分に存在する SWCNT 量に比例すると考えられる。低圧条件については、触媒部分の SWCNT 量が更に少なく、ラマン測定では G バンド強度の比較が困難であったことから、高倍率での SEM 測定により SWCNT 本数密度を直接計測した。得られた触媒部分の SWCNT 量の時間変化を Figure 2.7 に示す。低圧においては 10 分間にわたり SWCNT の合成量の増加が確認され、高圧の条件においても 5 分間の SWCNT 量の増加が確認された。この結果から、高圧の合成条件においても触媒部分の SWCNT の成長は短時間で停止していないことが示された。

水平配向部分および触媒部分の SWCNT 成長の時間変化を合わせて考えると、高圧の条件において SWCNT 自体の成長は停止していないが、水平配向 SWCNT の量の増加が起きていないといえる。SWCNT 自体の成長とは別に、水平配向 SWCNT としての成長を考えることが必要である。

2.3.3 SWCNT 直径分布

先行研究において、SWCNT の直径が大きくなると水平配向 SWCNT における配向性が低下するとの報告[117]がある。2.3.1 項の実験においても、炭素源供給量の変化により SWCNT

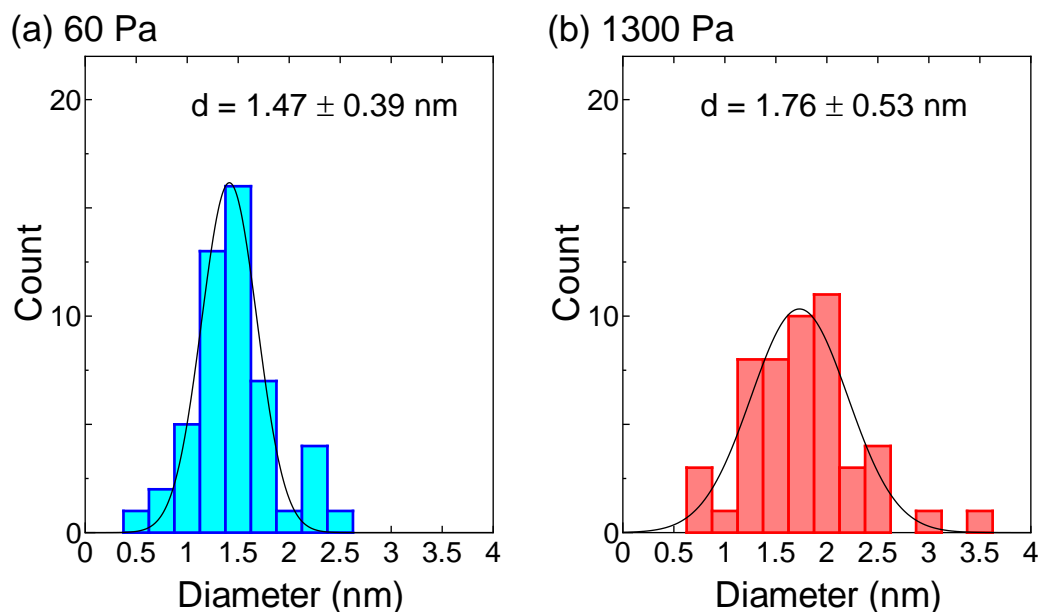


Figure 2.8: Diameter distribution of SWCNTs grown at (a) 60 and (b) 1300 Pa measured by AFM. The solid lines are Gaussian fitting curves.

直径に変化がおり、水平配向 SWCNT の配向性の低下・密度の低下が生じた可能性が考えられる。そこで、エタノール分圧 60 Pa および 1300 Pa で合成された水平配向 SWCNT の直径分布を AFM により測定した。Figure 2.8 に得られた直径分布を示す。平均直径は 60 Pa と 1300 Pa のそれぞれで 1.47 ± 0.39 nm および 1.76 ± 0.53 nm であった。

わずかな直径の差が観察されたが、ここでは炭素源の供給頻度が SWCNT 直径に影響を与えた可能性がある。先行研究においては炭素源供給量によって活性化される触媒直径が変化し、得られる SWCNT の直径が変化すると報告されている[118]。また、AFM の測定において観察物が単一 SWCNT であるかバンドルであるかを判断することは困難であるため、合成条件の変化によりバンドル発生頻度が変わったことが高さプロファイルに影響している可能性も考えられる。いずれにせよ、今回の 2 つの合成条件での SWCNT 直径は先行研究で配向性の悪化が観察された直径[118]よりも小さかった。また、複数回 CVD 合成により平均直径が 2.2 nm と大きい水平配向 SWCNT の合成が報告されている[110]。以上より、今回の合成条件において、直径の増加による SWCNT の配向性の悪化、それによる SWCNT 密度の低下が生じた可能性は低いといえる。

2.3.4 成長待機時間と水平配向 SWCNT 密度

ここで、SWCNT の成長待機時間(incubation time)について考える。SWCNT の成長においては、合成を開始してから実際に SWCNT が成長を始めるまでに一定時間を要することが、種々のその場分析法により観察されてきた[119–122]。このような成長待機時間は、炭素源の供給により触媒金属の融点が低下し、触媒微粒子が適切な形状に変形するのに必要な時間や、炭素源が触媒金属に融解して炭素原子が触媒上または触媒中を拡散してキャップ構造を形成するのに必要な時間だと考えられている[123,124]。

2.3.2 項の結果から、1300 Pa の合成条件においては 0.5 分以内に多数の水平配向 SWCNT が成長している一方で、60 Pa の合成条件においては 2 分後の時点で水平配向 SWCNT の量が少なく、5 分後以降に増加していた。ここで、観察された水平配向 SWCNT 成長の時間変化から、各合成時間における SWCNT の本数の差分を算出することで、その間に成長した SWCNT の本数を分析した。これにより、ある成長遅延時間を持つ SWCNT 本数の割合を評価し、Figure 2.9 に示した。ここで得られた成長遅延時間は、閾値の長さを超えた水平配向 SWCNT に対するものであり、SWCN 自体の成長待機時間と完全に一致するものではないが、成長待機時間に近い傾向を持つ値であると考えられる。Figure 2.9 から、高压条件においては成長待機時間の短い SWCNT の割合が高い一方で、低压条件では成長待機時間の長い

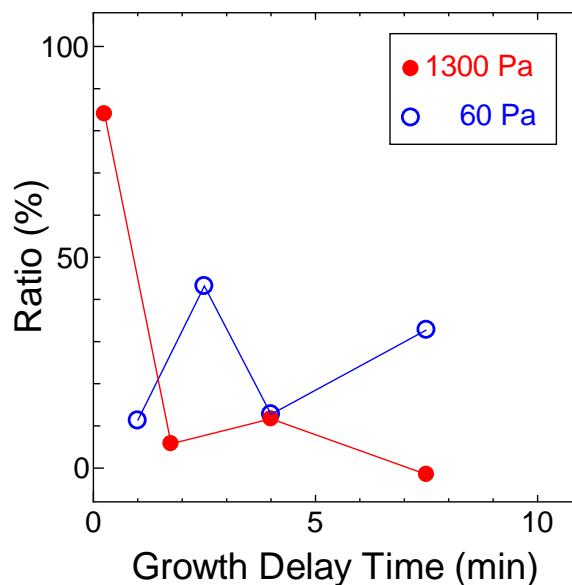


Figure 2.9: Distribution of growth delay time of horizontally aligned SWCNTs grown at 1300 and 60 Pa.

SWCNT の割合が多く、成長待機時間の分布が広がることがわかった。これは、炭素源供給量の低下により成長待機時間が増加したと考えられる。先行研究においても、合成圧力と成長待機時間に反比例の関係があることが観察[122,125]されており、本実験の結果と一致する。

2.3.1 項の実験結果から、炭素源供給量を低下した条件において水平配向 SWCNT の密度が向上することが示された。水平配向 SWCNT の密度は、触媒部分で成長する SWCNT の線密度と各 SWCNT が水平配向する確率の積であると考えられる。Figure 2.5 から、炭素源供給量を低下した条件では触媒部分の SWCNT 量が低下していることがわかる。このことから、炭素源供給量の低下により SWCNT が水平配向する確率が向上したことが予想される。

ここで、水平配向 SWCNT の合成密度に対する炭素源供給量の影響に関して、成長待機時間との関係から考察する。成長待機時間の分布が(a)狭い場合および(b)広い場合について、複数の隣接する触媒微粒子から成長を開始する SWCNT の時間変化の模式図および触媒領

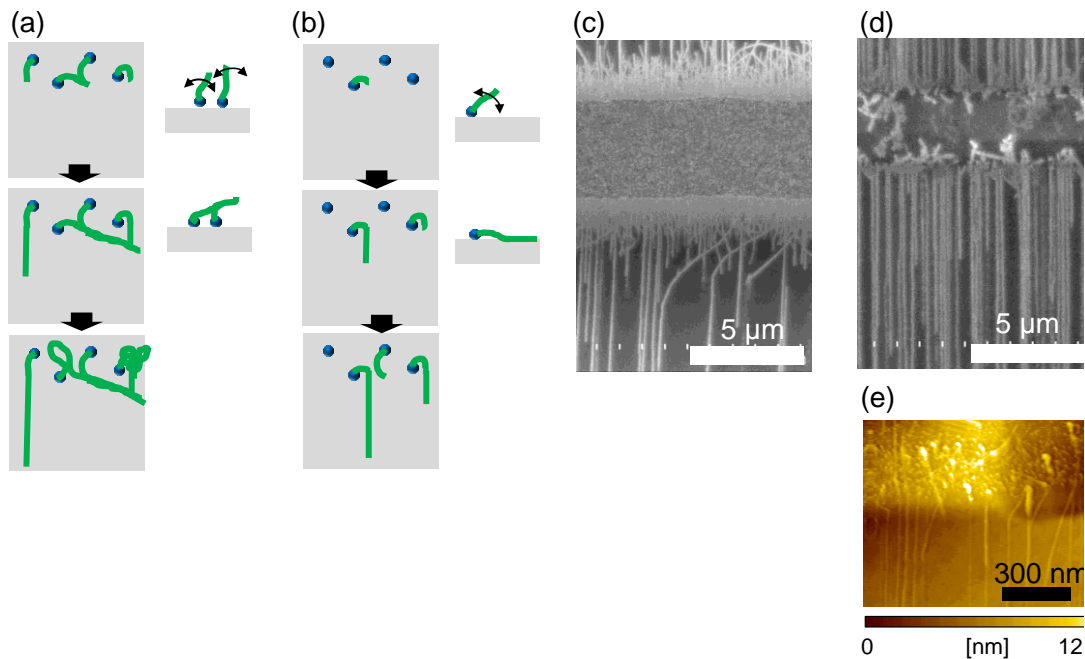


Figure 2.10: Schematic images of horizontally aligned SWCNT growth processes with (a) narrow and (b) broad distribution of the incubation time. SEM images of horizontally aligned SWCNTs near the catalyst area grown at (c) 1300 and (d) 30 Pa for 15 min. (e) AFM images of SWCNTs grown at 30 Pa for 3 min.

域付近の SWCNT の SEM 像と AFM 像を Figure 2.10 に示す。合成を開始してから、SWCNT は成長待機時間後に成長を開始するが、このとき SWCNT は基板から離れる方向に成長することがその場 SEM 測定により観察されている[27]。その後、SWCNT は熱振動により基板の上空を動き、SWCNT が基板に接触した時点からファンデルワールス力により基板に沿って基板の面上を成長する。結晶性基板上での合成の場合はここで配向成長が開始する。成長待機時間の分布が狭い場合は隣接する触媒微粒子からほぼ同時に SWCNT の成長が開始すると考えられるが、基板の上空で隣接する SWCNT 同士が接触した場合、SWCNT 間のファンデルワールス相互作用によりバンドル化が生じる。バンドル化した SWCNT はその後基板に接触しても配向成長が抑制されることが考えられる。これは 2.3.3 項で述べた点と関連し、見かけの SWCNT 直径が大きくなり、基板との相互作用の方向依存性が減少すること[59]が一つの原因である。また、異なる成長速度を持つ SWCNT 同士が相互作用することで配向成長が妨げられることが考えられる。一方で、炭素源供給量を低下することで、SWCNT の成長待機時間が延長し、成長開始に時間差が生じるといえる。個々の SWCNT が基板上空で互いに接触することなく基板と接触して配向成長し、水平配向 SWCNT としての密度が向上すると考えられる。

以上の考察から、今後更に水平配向 SWCNT の密度を向上する指針を示す。2.2.3 項より、本触媒を用いて合成温度 800°C、合成時間 15 min の条件では、合成圧力が 144 Pa のときに水平配向 SWCNT 密度が最大となった。この値よりも圧力を低下すると、成長した SWCNT が水平配向する確率は十分に高いが、そもそも触媒領域中で成長を始める SWCNT の密度が低下すると考えられる(Figure 2.4)。これは圧力の低下により成長待機時間の分布が広がるため、15 min の合成時間中に SWCNT 成長を起こさない触媒が存在することが一因と考えられる。そこで、炭素源供給量の低下とともに、合成時間を延長することが高密度化への一つの指針といえる。また、触媒の調整によっても成長待機時間の分布を広げられる可能性がある。触媒構造と成長待機時間には関係があることが予測されるので、触媒径の分布を広げることや複数の金属から成る合金系触媒の使用が有効だと考えられる。また、同一の合成条件で複数回合成を行い水平配向 SWCNT の密度を向上する方法[109–111]は報告されているが、適切な合成条件が異なる複数の種類の触媒を同時に基板上に用意し、それぞれの触媒に適した異なる合成条件で合成を繰り返し、SWCNT を合成する方法も有望だと考えられる。

2.3.5 高密度水平配向 SWCNT の分析

部分的に高密度に合成された SWCNT を詳細に観察した。高倍率で測定した SEM 像および AFM 像、高さプロファイルを Figure 2.11(a)-(c)に示す。ここで、合成条件はエタノール分圧 60 Pa, 合成温度 800°C, 合成時間 15 min である。SEM 像において、SWCNT 密度が ~ 10 本/ μm に達していることが観察された。また、AFM 像で近接する 2 本の SWCNT の距離が 16 nm の部分が観察された。本研究の合成条件において高密度な水平配向 SWCNT が合成されたといえる。

先行研究における水平配向 SWCNT 密度としては、平均 5 ~ 10 本/ μm かつ最大 50 本/ μm [97], 平均 8 本/ μm [98], 最大 50 本/ μm [99], 平均 5 ~ 10 本/ μm かつ最大 30 本/ μm [126], 触媒付近で 5 ~ 25 本/ μm かつ触媒から $\sim 500 \mu\text{m}$ 離れた部分で 2.2 本/ μm [100], 8-10 本/ μm [108] が報告されている。また一回の合成で 4 ~ 7 本/ μm および 2 回の合成で平均 20 ~ 30 本/ μm かつ最大 45 本/ μm [109], 1 回の合成で平均 15 ~ 20 本/ μm かつ最大 30 本/ μm および 4 回転写で最大 55 本/ μm [113]が報告されている。

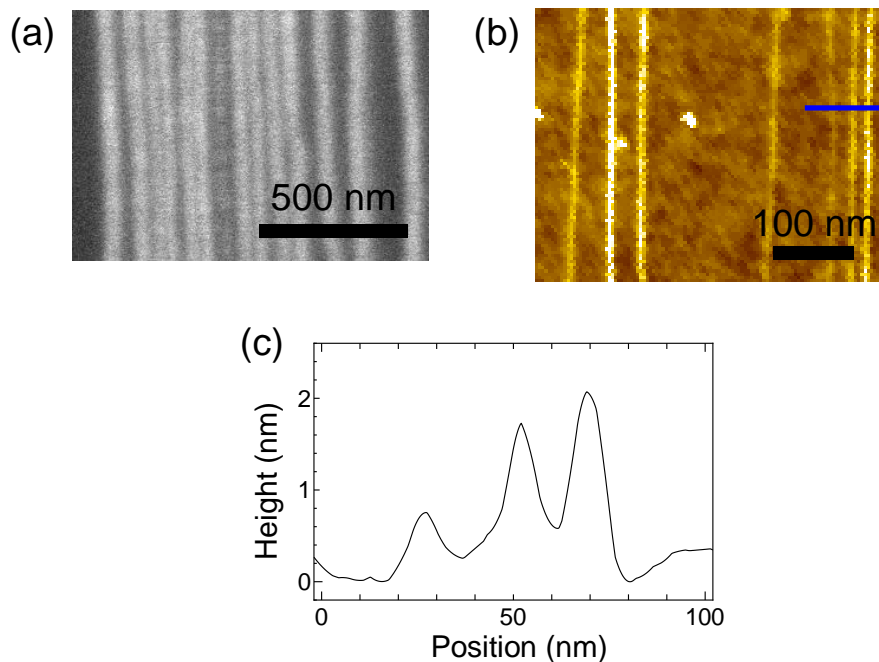


Figure 2.11: (a) SEM and (b) AFM images of high-density horizontally aligned SWCNTs. (c) Cross-section profile along the blue line in the AFM image which shows close-lying SWCNTs.

2.3.6 基板表面構造と触媒担持方法の影響

水平配向成長に用いる水晶基板の表面構造による影響を調べた。水晶基板として、R カット水晶基板(京セラキンセキ), 化学エッチング処理した R カット水晶基板(京セラキンセキ), ST カット水晶基板(日本電波), ST カット水晶基板(Hoffman Materials)の4種類の基板を使用して SWCNT を合成した。触媒の担持方法はこれまでの実験で使用していた Fe 蒸着による方法と同時に、フェリチン分散液に基板を浸漬する方法も併用した。得られた水平配向 SWCNT の SEM 像を Figure 2.12 に示す。それぞれの基板に関して、合成される水平配向 SWCNT の配向性が異なることがわかった。また、入手した状態の各水晶基板の表面構造を AFM により分析した(Figure 2.13)。AFM 像からは、それぞれの基板において表面に構造が観察された。特に、(a)および(c)の水晶基板からは直線状の溝構造が多く観察された。この溝構造は水晶基板作製時の研磨工程に形成される研磨痕であると考えられる。また、化学エッチング後の基板である(c)ではエッチングに由来する窪み構造が多く観察された。表面の平坦性は(d)の基板が最も高かった。それぞれの基板について、AFM により観察された研磨痕の密度に対する水平配向 SWCNT の配向度の関係を Figure 2.14 に示す。配向度は、全

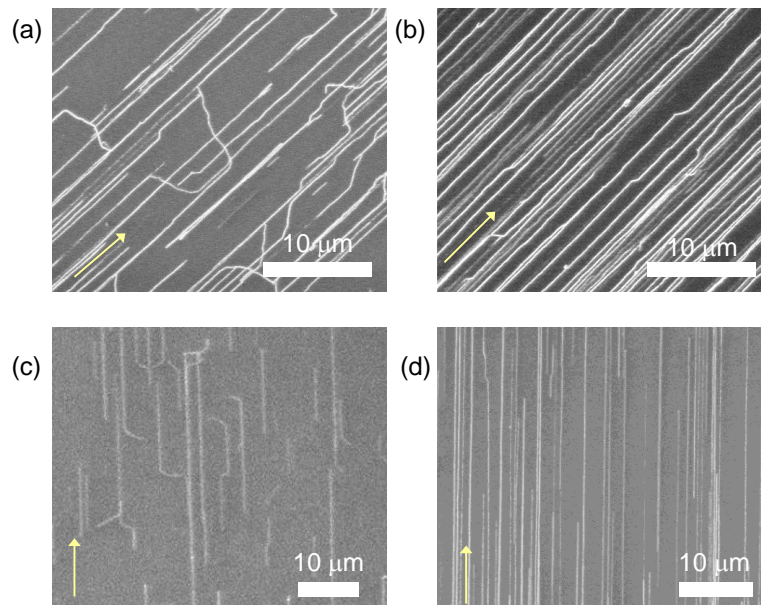


Figure 2.12: SEM images of horizontally aligned SWCNTs grown on (a) R-cut quartz (Kyocera), (b) chemically etched R-cut quartz (Kyocera), (c) ST-cut quartz (Nihon Dempa), and (d) ST-cut quartz (Hoffman Materials). The arrow lines indicate x-axis direction of the crystal quartz substrates.

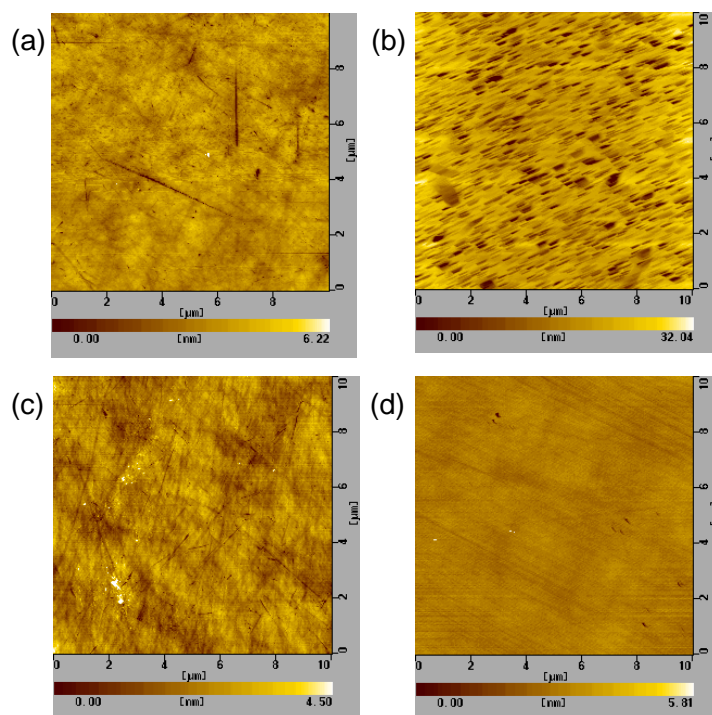


Figure 2.13: AFM images of as-received crystal quartz substrates. (a) R-cut quartz (Kyocera), (b) chemically etched R-cut quartz (Kyocera), (c) ST-cut quartz (Nihon Dempa), and (d) ST-cut quartz (Hoffman Materials).

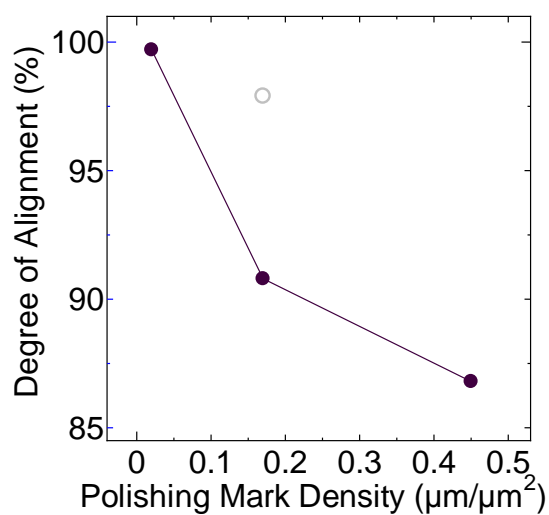


Figure 2.14: Degree of alignment of SWCNTs grown on various quartz substrates plotted against polishing mark density of quartz substrate surfaces. Data of chemically etched quartz substrate are plotted with grey open circle.

体の SWCNT 長さに対する配向方向から外れた SWCNT 長さの比として定義した。この結果から、水晶基板表面の研磨痕が少ないほど水平配向 SWCNT の配向性が高いことが示された。これは、研磨痕が SWCNT の配向を阻害することを示唆する。水晶基板における急激な原子配置の乱れが SWCNT の水平配向に影響を与えらる。配向度は水平配向 SWCNT の密度に影響すると考えられ、より配向度を向上するために研磨痕の少ない水晶基板を使用することが有効だといえる。また、化学エッチング後の水晶基板では研磨痕が観察できなかったため、元の基板の研磨痕密度の値に対する SWCNT の配向度を異なる色で Figure 2.14 にプロットした。化学エッチング後の水晶基板は表面に多数の窪み構造が存在するものの、SWCNT の配向度は高いことがわかった。窪み構造は化学エッチングの結晶構造に対する異方性に由来して形成されることから、原子面は微小な R 面構造により構成されていると考えられ、その場合は深さが数十 nm であっても SWCNT の配向を妨げないといえる。

続いて、触媒微粒子の構造を詳細に分析した。真空蒸着による膜厚 0.2 nm の Fe 微粒子に関して、蒸着直後および、アルゴン水素中で 800°C、10 分間の還元処理後の状態について、AFM 像を Figure 2.15 (a)および(b)に示す。蒸着直後の状態では、わずかに微粒子化した不連続な膜が形成されていることがわかった。還元処理後においては、直径数 nm 程度の微粒子が形成されていることが観察された。ここで、微粒子の面積密度は 2900 個/ μm^2 であった。先行研究における水平配向 SWCNT 合成用の触媒微粒子の還元後の密度としては、アークプラズマ蒸着による Co 微粒子について 600 個/ μm^2 [98], 蒸着による Fe 微粒子について 1900 個/ μm^2 [126] (文献中 Figure 2e より概算), 水平配向 SWCNT と垂直配向 CNT の同時合成のための塩化鉄溶液由来の Fe 微粒子について 400 個/ μm^2 [127]が報告されている。触媒密度が上昇すると成長しうる SWCNT 自体の密度は向上するが、隣接する SWCNT とのバンドル化による成長の阻害が生じる可能性も上昇するため、合成条件との対応から最適な値を決定することが必要だと考えられる。参考として、ミリメートルスケールの垂直配向 SWCNT 合成におけるスパッタリングによる Al_2O_3 補助層上の Fe 微粒子について 6200 個/ μm^2 [128]が報告されており、垂直配向 SWCNT 合成には高密度の触媒が適していると考えられる。

また、本実験の触媒微粒子について AFM の高さプロファイルから高さ分布を測定した (Figure 2.15 (c)). 高さ 0.5 ~ 6 nm 程度の微粒子が観察され、平均の微粒子高さは 2.8 nm であった。ここで、観察された微粒子の構造のモデルとして、球状の場合 (Figure 2.15 (d))と半球状の場合 (Figure 2.15 (e))が考えられる。それぞれの場合について、高さ分布から微粒子の体

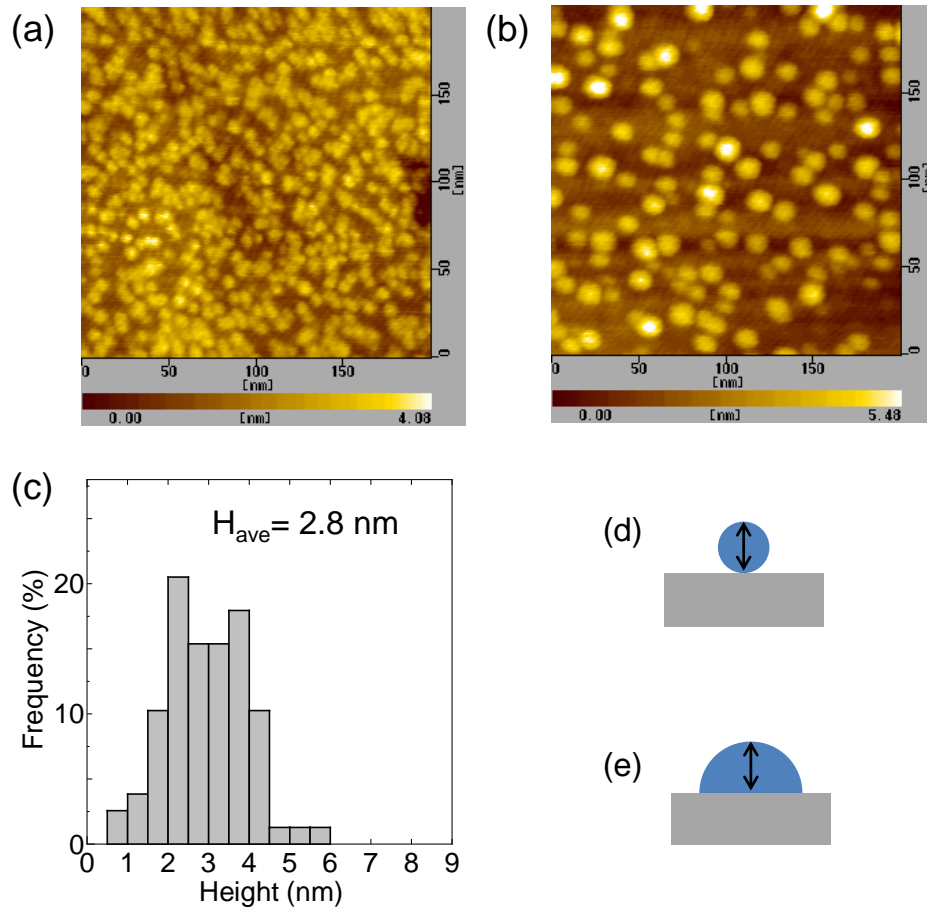


Figure 2.15: AFM images of catalyst nanoparticles (a) just after vacuum deposition and (b) after reduction in Ar/H₂ atmosphere at 800°C for 10 min. (c) Height distribution of catalyst nanoparticles after reduction. Schematic images of catalyst nanoparticles with (d) spherical and (e) hemispherical shapes.

積の分布を計算し単位面積あたりのFe体積を求めると、0.05および0.21 nm³/nm²となった。ここで、蒸着した名目膜厚が~0.2 nmであることから、触媒微粒子は半球状に近い状態にあると考えられる。触媒微粒子の直径とSWCNTの直径が対応すると考える場合、測定された触媒高さの2倍の値とSWCNT直径が関係すると考えられる。SWCNTの直径分布との関係からは、存在する触媒微粒子のうち一部のみがSWCNT成長に寄与していると考えられる。ただし、触媒微粒子とSWCNT直径は完全に同一ではなく、触媒径の方がやや大きい[25,129–133]、または同一である場合と触媒径の方がやや大きい場合がある[134]と報告されている。また、本研究における触媒微粒子の直径は、還元処理後に室温の大気雰囲気下で測定していることから、CVD中の状態と完全に同一ではなく、酸化などによる影響が生じ

ていると考えられる。

ここまでの実験で使用した触媒はフォトリソグラフィと真空蒸着による Fe 微粒子のパターンであったが、別の手法としてスコッチテープをマスクにして剃刀で線上のパターンを作製し金属塩溶液を滴下する方法[99]を使用した。ここで、金属塩溶液として酢酸コバルト ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) のエタノール溶液を用いた。濃度は 0.01 mol/L として ~10 μL をテープでマスクされた 15 mm 角程度の基板に滴下した。この手法により担持した触媒を用いて、エタノール分圧 60 Pa, 合成温度 800°C, 合成時間 15 min の合成条件で SWCNT を合成した。得られた水平配向 SWCNT の SEM 像および AFM 像を Figure 2.16 (a)-(c) に示す。ここで、Figure 2.16 (b) から SWCNT の密度は部分的に 20 本/ μm に達していることを確認した。

溶液滴下による触媒によって高い密度の SWCNT が得られた要因としては、触媒の密度および直径分布が考えられる。ここで、溶液滴下による触媒の還元後の状態の AFM 像と断面プロファイルを図 2.17 (a) および (b) に示す。この像から、溶液滴下による触媒は密度が比較的低いこと、直径分布が広いことがわかった。2.3.4 項での考察と関連し、SWCNT 同士のバンドル化が配向成長を阻害するとすれば、触媒密度をある程度低下し、隣接する SWCNT の接触を避けることが高密度化につながると考えられる。

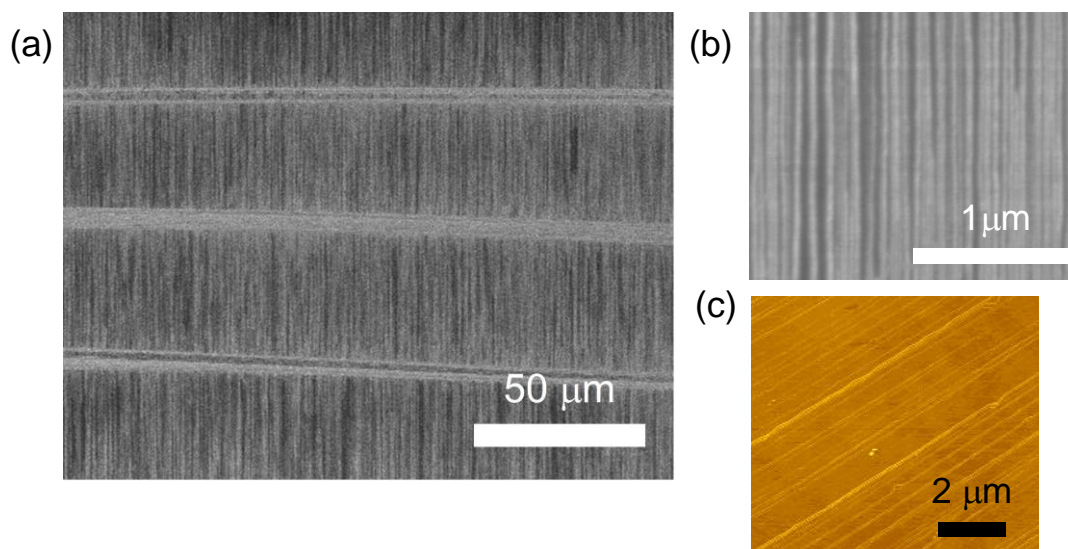


Figure 2.16: (a,b) SEM and (c) AFM images of horizontally aligned SWCNTs grown from catalysts prepared by solution deposition.

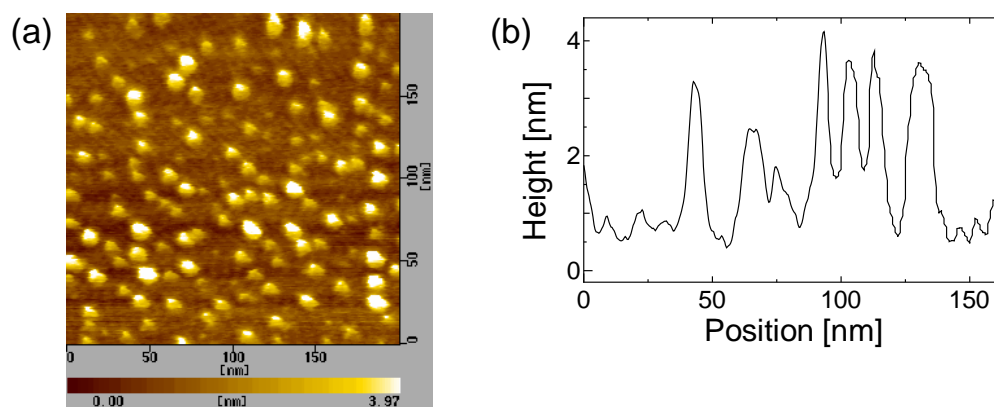


Figure 2.17: AFM image of catalyst nanoparticles prepared by solution deposition after reduction in Ar/H₂ atmosphere at 800°C for 10 min. (b) Typical cross section profile of the particles.

2.4 結論

水晶基板上に触媒粒子をパターン担持し、アルコールを炭素源として水平配向 SWCNT を合成した。合成条件が得られる水平配向 SWCNT の形態に与える影響を調べ、以下の知見を得た。

合成時のエタノール分圧の低下により水平配向 SWCNT の密度が上昇することがわかった。時間変化を観察することにより、高圧の条件で SWCNT 密度の上昇が短時間で飽和するのに対して、低圧の条件では SWCNT 密度が比較的長い時間にわたって増加した。SWCNT の直径分布は 1.4 ~ 1.7 nm 程度であり、エタノール分圧による影響は小さかった。SWCNT 本数の時間変化から、エタノール分圧の低下により SWCNT 成長が開始する時間に変化が生じることが示された。水平配向 SWCNT の成長に関して、成長待機時間が与える影響を考察した。

また、複数の水晶基板で SWCNT を合成し、水晶基板の表面の平坦性と SWCNT の配向度と関係することを示した。平坦性の高い基板および溶液滴下による触媒を用いて、部分的に 20 本/ μm 程度の水平配向 SWCNT の合成に成功した。

これらの結果は、水平配向 SWCNT の合成において、合成条件が個々の SWCNT 成長に与える影響とともに、水平配向形態としての成長に与える影響を考慮することの重要性を

第2章 水平配向 SWCNT の合成

示している. SWCNT デバイスの実用化に向けて安定的に高密度水平配向 SWCNT を合成するために必要な知見であるといえる.

第3章 配向形態を利用した SWCNT 成長カイラリティ依存性の分析

3.1 序論

SWCNT はカイラリティに依存して伝導特性などが異なることから、応用分野に対応したカイラリティの SWCNT を得ることが必要となる。配線材料などには金属 SWCNT が要求される一方で、FET 等の半導体デバイスには半導体 SWCNT が要求される。一般的に合成される SWCNT は金属 SWCNT と半導体 SWCNT の混合物であることから、SWCNT の構造制御合成の実現が求められている。金属・半導体 SWCNT を作り分けることが SWCNT を用いた半導体デバイスの実用化に向けた大きな前進となる。更に、半導体 SWCNT のバンドギャップの大きさがカイラリティに依存することから、単一カイラリティの選択合成が最終的な目標となる。

半導体 SWCNT の選択合成方法の一つとして、合成反応と同時に生じるエッチング反応を制御する方法がある。金属 SWCNT は半導体 SWCNT と比較して反応性が高く、エッチングされやすいことが知られている[135,136]。そのため、合成雰囲気中への酸素[137]、水素[138,139]、水[140]の導入や、アルコール炭素源における OH 基の割合制御[141–145]により半導体 SWCNT の割合増加が報告されている。また、合成時の紫外線照射[146]やプラズマ CVD[40,147]によっても半導体 SWCNT の割合が増加する。

続いて、先行研究におけるカイラリティ制御合成について述べる。SWCNT のカイラリティは (n,m) により規定されるが、これは SWCNT の直径およびカイラル角の組 (d,θ) と等価である。SWCNT の直径については触媒微粒子の直径制御によりある程度の制御が可能である[129,148]。直径の小さい SWCNT は取りうるカイラリティの種類が減少することから、小直径の SWCNT の合成が進められてきた。また、一部の合成条件における SWCNT に関して、カイラル角の分布に偏りが生じ、カイラル角の大きいカイラル型(ニアアームチェア)の SWCNT の割合が増加することが報告されている[8,149–151]。この傾向は、一般的に販売されている HiPco 法[8]、CoMoCAT 法[149]による SWCNT、またアルコール CVD 法[151]による SWCNT のみならず、アーク放電法[152]やレーザー蒸発法[150]による SWCNT でも報告されている。分析手法で分類すると、PL 分光法[8,149–151,153–163]、ラマン分光法[164–168]、

電子線回折[136,152,169–177], TEM[178], 基板上レイリー散乱[15]といった複数の方法で同様なニアアームチェア選択性が確認されていることから, 測定方法による偏りが原因であるとは考えづらい。

その他の SWCNT 構造選択合成の先行研究としては, 触媒微粒子の事前処理による金属 SWCNT の割合増加[179]や, MWCNT 合成において窒素雰囲気導入によるアームチェア型とジグザグ型 CNT の割合増加[180–182], Ni-Fe 合金触媒の組成変化による半導体 SWCNT の割合増加[183], 分子クラスターを用いた W-Co 合金触媒による単一構造 SWCNT の割合増加[184]がある。これらの方法では, 触媒の原子構造と SWCNT の原子構造とがエピタキシャル的な関係[185]を持ち, 触媒の構造を制御することで CNT のカイラリティを制御していると考えられる。また, 触媒微粒子を使用せずに一定構造の炭素構造体をテンプレートとして用いた合成[42,43,46]による SWCNT の構造制御合成も有望である。

一方で先述の SWCNT 成長におけるカイラル角選択性については, 触媒と SWCNT 間の関係ではなく, SWCNT 自身の成長しやすさに原因があると考えられる。ここで, あるカイラリティの SWCNT 量はサンプル中に存在する特定の SWCNT の長さの和であり, SWCNT の本数と平均長さの積であると考えられる。CVD 法による SWCNT 合成においては, 個々の触媒微粒子に対してキャップ構造が形成され, そこから SWCNT が成長する。カイラリティに依存して SWCNT の本数と長さのそれぞれに分布が生じる可能性があると考えられる。そのため, カイラル角選択性が生じる原因としては, ニアアームチェアの SWCNT の本数が増加している可能性, およびニアアームチェアの SWCNT の平均長さが増加している可能性の2通りが考えられている。

シミュレーションによる SWCNT キャップ構造のエネルギー計算においては, カイラリティに依存してエネルギーが変化することが示されている[186]。この結果はキャップの生成に選択性があり, SWCNT の本数におけるカイラリティ分布に偏りが生じる可能性を示唆する。特にニアアームチェアの SWCNT のキャップが安定であるという計算結果が示されている[187]。また, グラフェンに対するチューブ構造のエネルギー計算においても, ニアアームチェアの SWCNT が比較的安定であることが示されている[188]。ただし, キャップの生成エネルギーのカイラリティによる差は, 触媒とキャップ間の相互作用による影響と比較して小さいという計算結果もある[189]。また, SWCNT の成長速度についてカイラリティ依存性があることが理論的に予測されている[190]。この研究では, カイラル角の大きい SWCNT のエッジ部分ほど新たに炭素原子が付加されるサイトが多く, カイラル型の

SWCNT においてカイラル角と SWCNT の成長速度が比例し、ニアアームチェアの SWCNT の成長速度が速いとされている[190,191]. また, 実験的にもカイラル角と成長速度が比例するという結果が単一 SWCNT のその場ラマン測定[192]により報告されている他, 分離 SWCNT をテンプレートに用いたクローニング合成からも, カイラル角が大きい SWCNT ほど成長速度が大きく成長失活時間が短いという報告がある[45]. このようにカイラリティに依存して SWCNT の平均長さに差が生じる可能性がある.

これらの知見から, 報告されている SWCNT 量のカイラリティ分布の偏りは, SWCNT の本数がカイラリティに依存していること, および SWCNT の長さがカイラリティに依存していることの方または両方が原因と考えられる. 従来の分析手法では SWCNT の量を分析できるが, 本数と長さを独立に分析することは困難である. バルクサンプルに対するラマン分光法, 吸光分光法, PL 分光法による分析からは, SWCNT の本数と長さの情報を分離することができない. 一方で, 基板上的低密度の SWCNT サンプルにおいて SWCNT を一本ごとに分析することで, カイラリティごとの SWCNT を分析できる可能性がある. 一本ごとの SWCNT のカイラリティ分析方法としては, 測定範囲の小さいラマン分光法, PL 分光法, 電子線回折, STM などが考えられる. 実際に電子線回折によるランダム SWCNT の分析により, カイラリティごとの SWCNT 本数が計測[136,152,169–177]されている. しかし, このような測定では平均長さの違いにより測定スポット上に現れる SWCNT の頻度が影響され, 得られる情報は SWCNT 本数と長さが混在したものとなる. つまり, 高い頻度で測定されるカイラリティについて, 本数が多いのか平均長さが長いのかを判断することができない. ここで, ランダム SWCNT でなく水平配向 SWCNT を測定することで同一の SWCNT を複数回計測することなく, カイラリティごとの SWCNT の本数を分析できると考

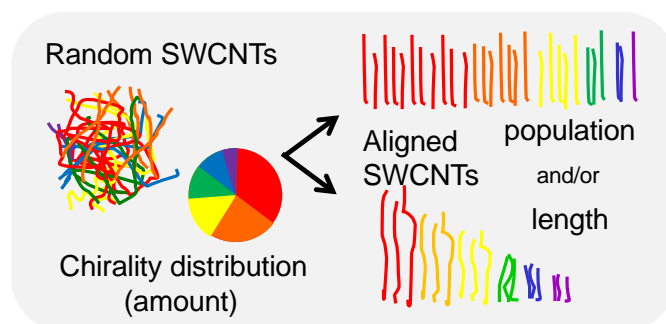


Figure 3.1: Schematic image of chirality analysis for randomly oriented SWCNTs and horizontally aligned SWCNTs.

えられる。同時に、SWCNT長さの分析についても水平配向 SWCNTは適しているといえる。Figure 3.1 にランダム SWCNT と配向 SWCNT に対するカイラリティ分析の模式図を示す。

本章の目的は、カイラリティ選択合成の実現に向けて、水平配向形態を利用して個々の SWCNT の構造を分析する手法を開発すること、および、SWCNT 成長における直径依存性・カイラリティ依存性について知見を得ることである。

3.2 実験方法

SWCNT 成長における直径依存性の分析

2.2 節と同様に水平配向 SWCNT の合成を行った。合成された水平配向 SWCNT を AFM および SEM により分析した。SEM は AFM と比較して広い範囲を短時間で測定できることから、SEM により SWCNT の長さを分析した。また、その際に基板にダイヤモンドペンによりマークを行い、基板上の同じ部分を AFM により観察できるようにした。AFM により触媒部分から成長する水平配向 SWCNT を観察し、高さプロファイルから SWCNT 直径を計測した。合成時間を変えて合成した複数のサンプルを分析することで、水平配向 SWCNT の成長における時間変化と直径の関係を調べた。

SWCNT 成長におけるカイラリティ依存性の分析

水平配向 SWCNT の合成は 2.2 節と同様に行い、ラマンマッピング測定により SWCNT のカイラリティを分析した。ラマンマッピングの空間分解能が 1 μm 程度であることから、1 本/ μm 以下になるように比較的低密度の水平配向 SWCNT を合成した。SWCNT のカイラリティを示す RBM ピークの領域と同じ範囲に、水晶基板によるラマンピークが複数存在することから、水平配向 SWCNT を水晶基板上からシリコン基板に転写し、シリコン基板上でラマン測定を行った。基板上の同一部分を繰り返し測定するため、マーカー構造を作製した。マーカー構造はフォトリソグラフィ、スパッタリング装置(ULVAC, C-400-2C-APD-1S)を用いた金属成膜(Ti 30 nm)、およびリフトオフにより行った。ラマン分光装置(Renishaw, inVia)を用いて、合成された水平配向 SWCNT に対して、触媒ラインの付近において SWCNT 配向と垂直方向にラマンマッピング測定を行った。水平配向 SWCNT を用いることで特定領域の全ての測定可能な SWCNT について、数え逃すことおよび二重数えすることなく測定することができる。励起レーザー波長として 488, 532, 633, 785 nm の 4 種類を用いた。測定された RBM ピークの波数と励起レーザーエネルギーを用い、Kataura プロットと比較

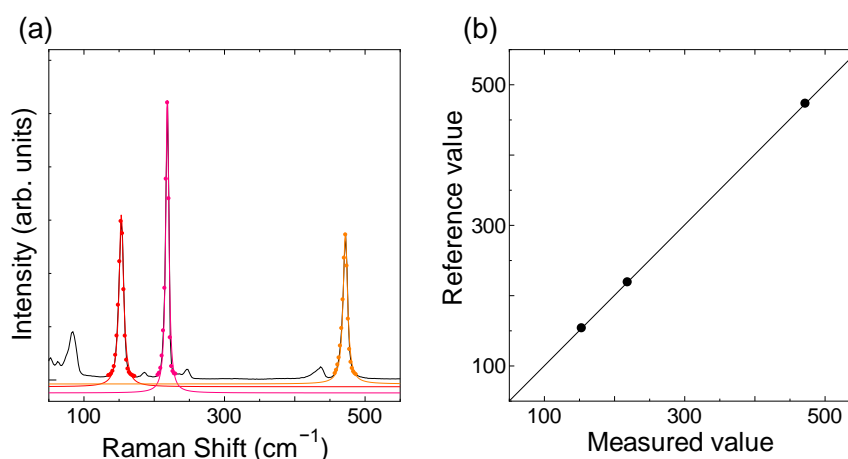


Figure 3.2: (a) Raman spectrum of sulfur with Gaussian fitting curves. (c) Linear fitting of measured wavenumbers of sulfur peaks with reference values.

することで個々の SWCNT のカイラリティをアサインした[193]. RBM の測定時は, 参照用サンプルとして硫黄の測定を行い, 硫黄に特徴的なピーク 3 つ(153.8, 219.1, および 473.2 cm⁻¹)を用いてラマンシフトの校正を行った(Figure 3.2). 一部の RBM ピークについては, シリコン基板によるバックグラウンドのピークを除去した後, ローレンツ関数でフィッティングを行うことで, ピークの中心値を決定した.

小直径 SWCNT の合成

小直径の SWCNT 合成のため, 合成温度を低下し 600°C とした条件および, 触媒として Pt (スパッタリング, 0.2 nm)を用いた条件で CVD を行った. Pt 触媒は先行研究においてもランダム SWCNT 合成で使用されており, 直径の小さい SWCNT が合成できることが知られている[30,194]. その他の合成条件は 2.2 節と同一である. 合成された SWCNT の触媒部分をラマン分光法により分析した.

配向を維持した SWCNT の TEM 観察

TEMによる観察のためには水平配向SWCNTをTEMグリッド上に転写することが必要である. 通常のポリマー膜による転写方法では SWCNT の配向配置に乱れが生じやすく, 配向形態を利用した SWCNT 分析に適さない. そこで, SWCNT 上に開口部分を持つ Au 膜を形成した後に転写を行った. 本実験で用いた転写方法の模式図を Figure 3.3 に示す. まず, フォトリソグラフィ, Au ~30 nm の蒸着, リフトオフにより, 直径 1 μm 程度の円孔を持つ Au 膜を成膜した. 更に PMMA 膜をスピンコートした. 続いて, KOH 水溶液中で PMMA/Au/SWCNT の構造を剥離した. これを TEM グリッドに担持し, Ar 中で 350°C にお

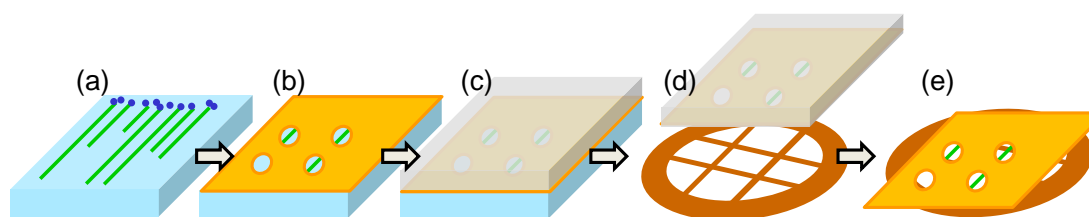


Figure 3.3: Schematic images of transfer processes of horizontally aligned SWCNTs from quartz substrates to TEM grid.

いて 30 分間加熱することで PMMA 膜を除去した。この方法により、多少の配向の乱れはあるが、基板上で配向合成された SWCNT の配置を保持したまま TEM 観察することが可能となる。同様の方法はグラフェンの TEM 観察においても使用されている[195]。また、SWCNT の TEM 観察においても金属膜のパターニングと基板のエッチングによる類似の方法が行われている[169]。作製されたサンプルについて、TEM (JEOL, JEM-2000EX または JEOL, JEM-2010F)により観察を行った。加速電圧は 120 kV とした。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 SWCNT 成長における直径依存性

SWCNT 成長における直径依存性を調べるために、水平配向 SWCNT を SEM と AFM により分析した。Figure 3.4 に得られた SEM 像と AFM 像の一例を示す。これらの測定から、個々

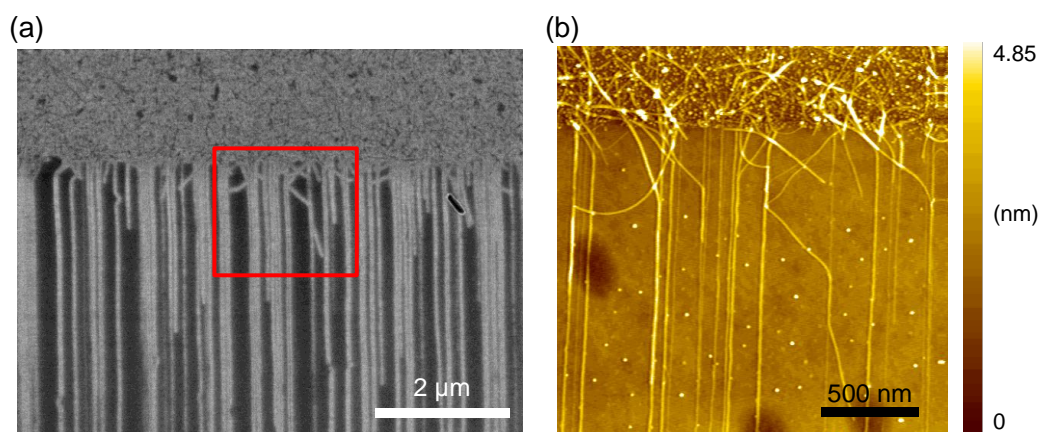


Figure 3.4: (a) SEM image of horizontally aligned SWCNTs. (b) AFM image of horizontally aligned SWCNTs marked in the SEM image.

の SWCNT の直径および長さを分析し、その時間変化を調べる。なお、AFM 中で水平配向 SWCNT の周囲に観察される粒子は、合成後のサンプルについて水晶基板にマークを行った際に発生したものであり、SWCNT の成長に影響を与えるものではないと考えられる。

Figure 3.5 (a)-(c)に合成時間を変化して得られた水平配向 SWCNT の SEM 像を示す。合成温度は 800°C、エタノール分圧 28 Pa とした。これらのサンプルで SWCNT 直径と長さを測定し、その対応を Figure 3.5 (d)にプロットした。また、SWCNT の直径と長さそれぞれの分布を Figure 3.6 (a)-(c)および(d)-(f)に示す。SWCNT 直径については、合成時間が 1 min の場合では 1 nm 以下の直径の小さい SWCNT の割合が高いが、合成時間が 6 min になると直径 1 nm 以下の SWCNT の割合が減少し、直径の比較的大きい SWCNT の割合が増大していることがわかった。長さについては、時間とともに長い SWCNT の割合が増加することがわかった。

ここで、直径による SWCNT 成長の影響を分析するため、SWCNT 直径について 1 nm 以

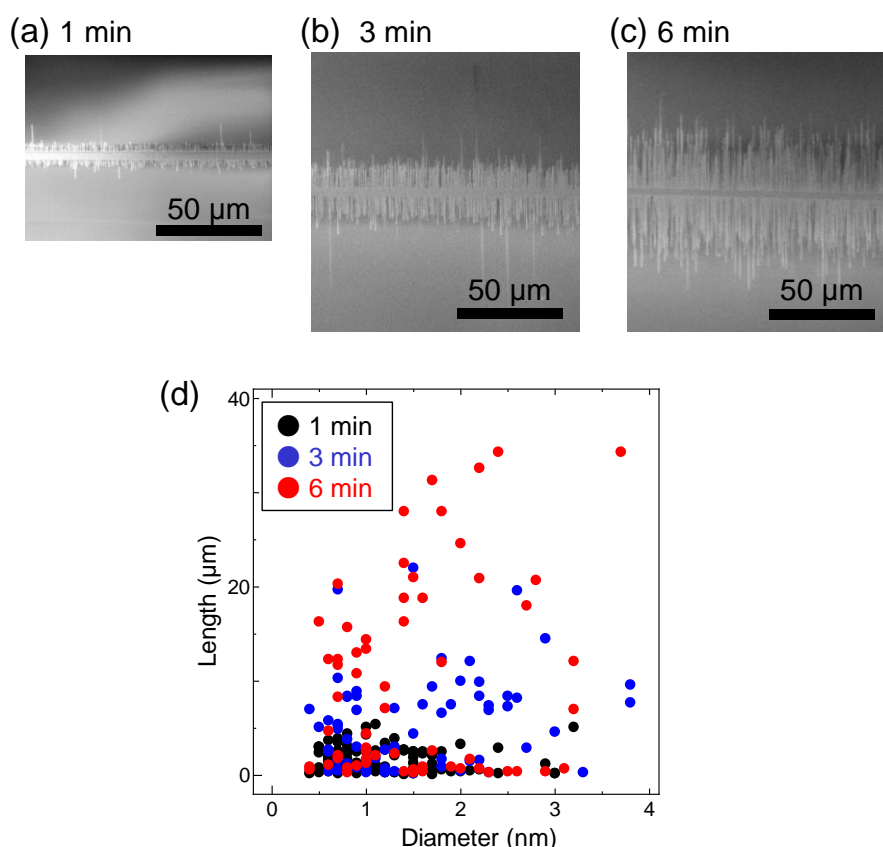


Figure 3.5: SEM images of horizontally aligned SWCNTs with growth time of (a) 1, (b) 3, and (c) 6 min. (d) Length of SWCNTs plotted against diameter.

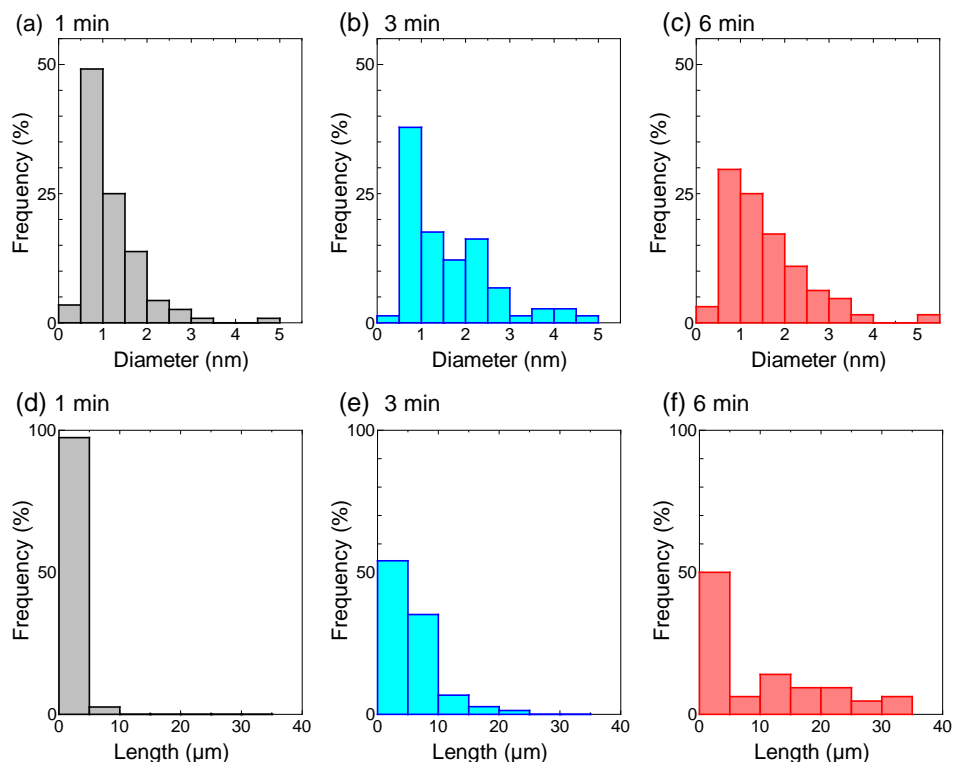


Figure 3.6: Diameter distribution of SWCNTs grown for (a) 1, (b) 3, and (c) 6 min. Length distribution of SWCNTs grown for (d) 1, (e) 3, and (f) 6 min.

下, 1 から 2 nm, 2 nm 以上の 3 種に分類し, 直径ごとの SWCNT 平均長さの変化および SWCNT 全体に対する本数の割合の変化を Figure 3.7 (a)および(b)に示す. SWCNT 平均長さの合成時間に対するプロットは SWCNT の成長曲線であると考えられる. グラフからは直径が小さい SWCNT と比較して直径が大きい SWCNT が長く成長していることがわかった. また, 直径ごとの SWCNT 本数の割合の変化からは, 合成初期では直径の小さい SWCNT の割合が大きい, 合成時間が延びるにしたがって直径の大きい SWCNT の割合が増加することがわかった. これらの結果は, 直径に依存して SWCNT の成長待機時間が異なる値を持つことを示している. つまり, 直径の小さい SWCNT は成長待機時間が短い, 直径の大きい SWCNT は成長待機時間が長いということである. これは, 成長待機時間の要因の一つが, 炭素が触媒に溶解してキャップ構造を形成するまでにかかる時間であるという点と関連していると考えられる. 直径の小さい SWCNT の場合はキャップ構造に必要な炭素原子数が少ない一方で, 直径の大きい SWCNT は必要な炭素原子数が多く, 成長開始までに時間がかかるということである. また, 直径の大きい SWCNT が長く成長するという

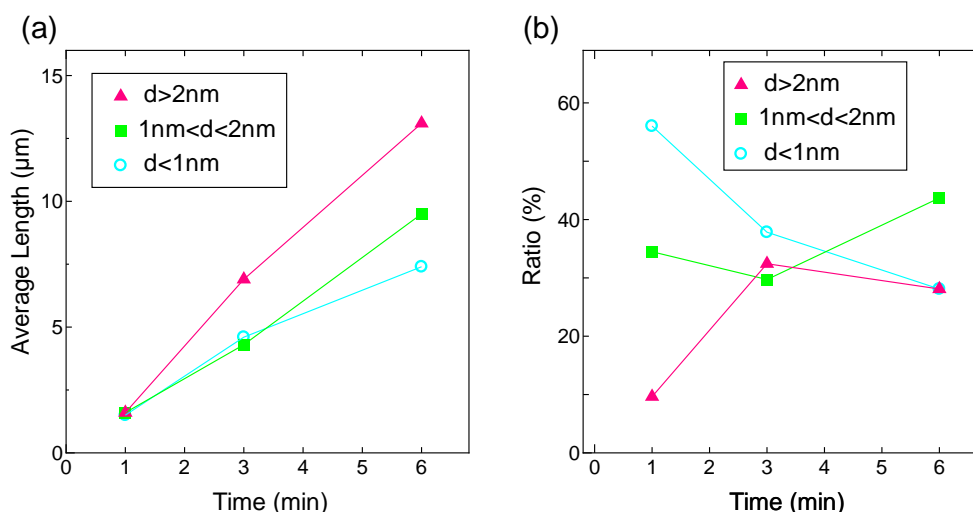


Figure 3.7: Time evolution of (a) average length and (b) ratio of SWCNTs with different diameter ranges.

点からは、直径の大きい SWCNT の成長速度が速い可能性と SWCNT 成長の触媒活性時間(触媒寿命)が長い可能性が考えられる。

ただし、ここで得られた情報は複数の SWCNT の平均値であることに注意が必要である。特に、SWCNT の成長開始は同時に起こるわけではなく、時間的に後から成長を開始した SWCNT の存在が SWCNT 平均長さに影響を与えることが考えられる。また、AFM による高さの分析ではバンドルした SWCNT を直径の大きい SWCNT と評価してしまうことにも注意が必要である。合成時間の延長とともに SWCNT 量が増大し、バンドル化した SWCNT の割合が増加したことが、SWCNT 直径に影響を与えている可能性がある。

3.3.2 SWCNT 成長におけるカイラリティ依存性

SWCNT 本数の分析

SWCNT 成長におけるカイラリティ依存性を調べるため、水平配向 SWCNT のラマンマッピング測定を行った。合成条件として、温度 750°C、エタノール分圧 28 Pa、合成時間 15 min として合成されたサンプルの SEM 像を Figure 3.8 (a)に示す。密度 ~1 本/μm 程度の比較的低密度の水平配向 SWCNT の合成が確認された。SEM 像の左右に現れている構造は基板上的位置確認のための金属マーカー構造である。

このサンプルの触媒領域付近について、ラマンマッピング測定を行った。励起レーザー波長 532 nm における G バンド強度のマッピング像と光学顕微鏡像を Figure 3.8 (b)に示す。

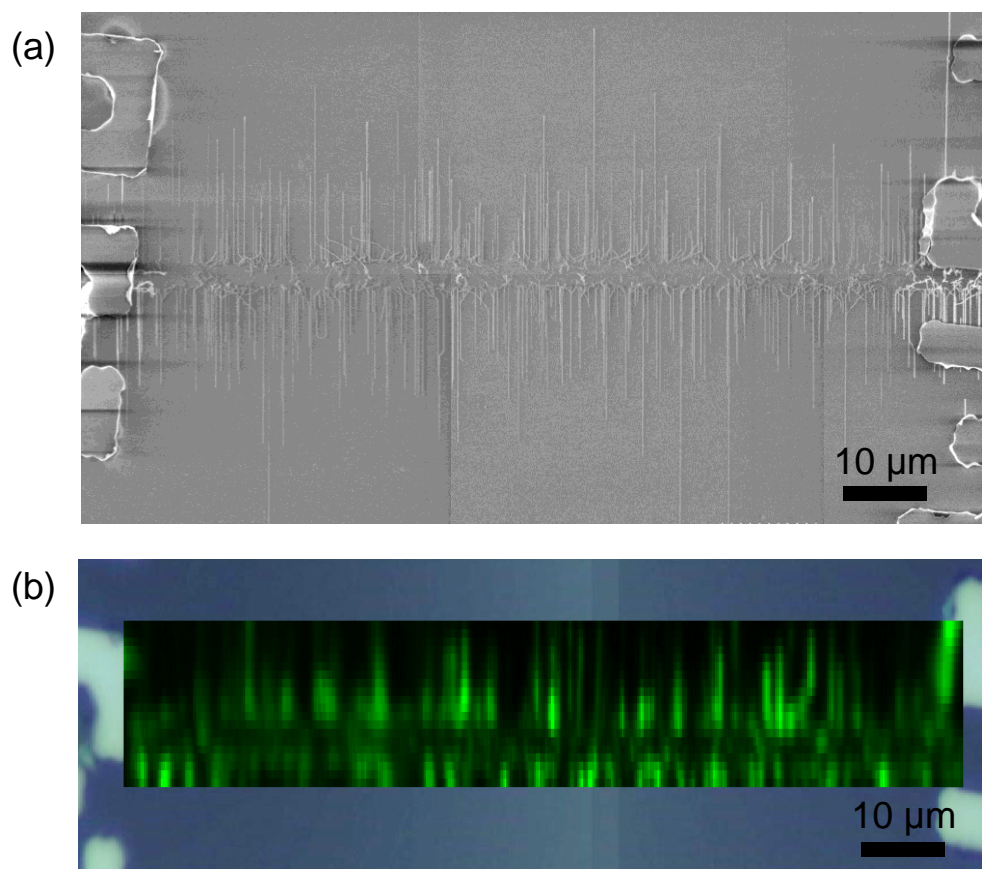


Figure 3.8: (a) SEM image and (b) G-band mapping with optical microscope image of horizontally aligned SWCNTs with metal marker structures on a silicon substrate.

488, 532, 633, および 785 nm の 4 種の励起レーザー波長から得られた RBM ピークを Figure 3.9 (a)に、また、RBM ピーク波数分布を Figure 3.9 (b)に示す。ここでは合計 223 個の RBM ピークを取得した。ピーク波数 150 cm^{-1} 前後の RBM が多く観察されたことから、直径 1.7 nm 程度の SWCNT の本数が多いことがわかった。

これらの RBM に関してカイラリティのアサインを行った。計算による Kataura プロット [196]上に測定された RBM ピーク波数をプロットしたグラフを Figure 3.10 に示す。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ励起レーザー波長 488, 532, 633, 785 nm で測定した結果である。ここで、光学遷移エネルギーおよびピーク波数の近いカイラリティに SWCNT を対応付けることでアサインを行った[41]。RBM ピーク波数が小さい、つまり直径が大きい SWCNT に関しては候補となる SWCNT の種類が多くアサインが困難であることから、波数が $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ より大きい SWCNT の 49 本についてアサインを行った。

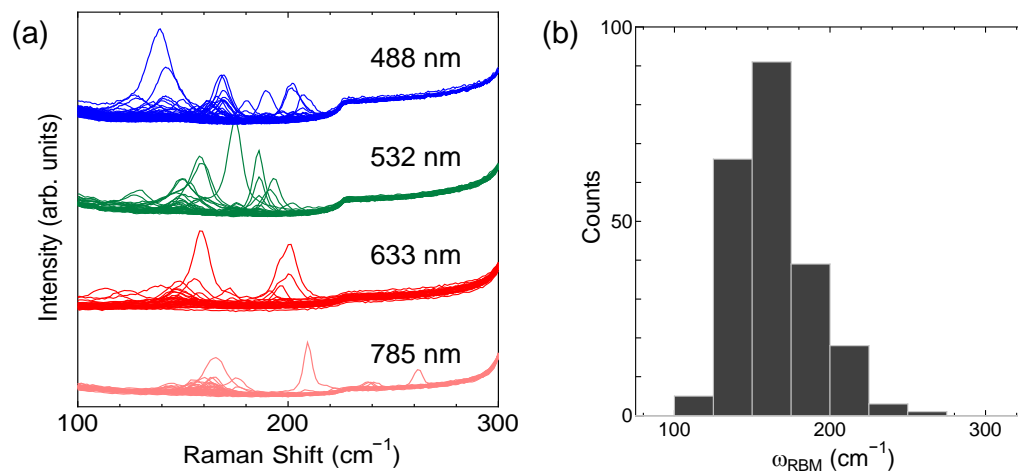


Figure 3.9: (a) RBM peaks measured from horizontally aligned SWCNTs. (b) Distribution of RBM peak wavenumbers.

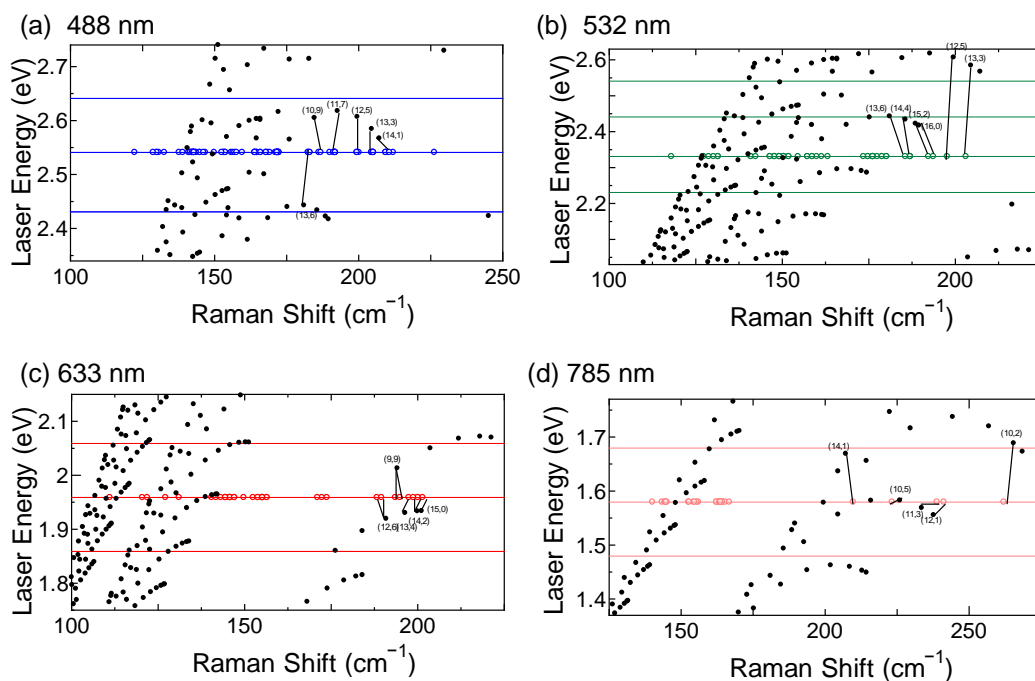


Figure 3.10: Kataura plot with obtained RBM peaks using excitation wavelength of (a) 488, (b) 532, (c) 633, and (d) 785 nm. Calculated Kataura plot from [196].

得られたカイラリティ分布を Figure 3.11 (a)の表に示す. また, カイラルマップを Figure 3.11 (b)に, カイラル角の分布を Figure 3.11 (c)に示す. ここで, 得られたカイラリティとしては(13,3)が7本と最も多く, (14,1)と(11,7)が6本, (14,6)が5本と続いた. また, カイラル角分布からは, 明確なカイラル角の偏りは観察されなかった. これは, 今回のサンプルにおいて SWCNT 本数のカイラル角に選択性がない可能性を示す.

ただし, ラマン分光法による分析においては, ラマン散乱断面積にカイラリティ依存性があり, RBM ピーク強度がカイラリティに依存すること[197]が知られている. 今回は単一 SWCNT からの RBM ピークの取得個数を調べており, 強度による影響はないとも考えられるが, 一定以下の強度の RBM ピークを検出できていない可能性がある. つまり, RBM ピークが検出可能な閾値を超える強度を持つことにカイラリティ依存性が関わっているということである. カイラリティ依存のラマン散乱断面積の違いにより測定できた SWCNT の

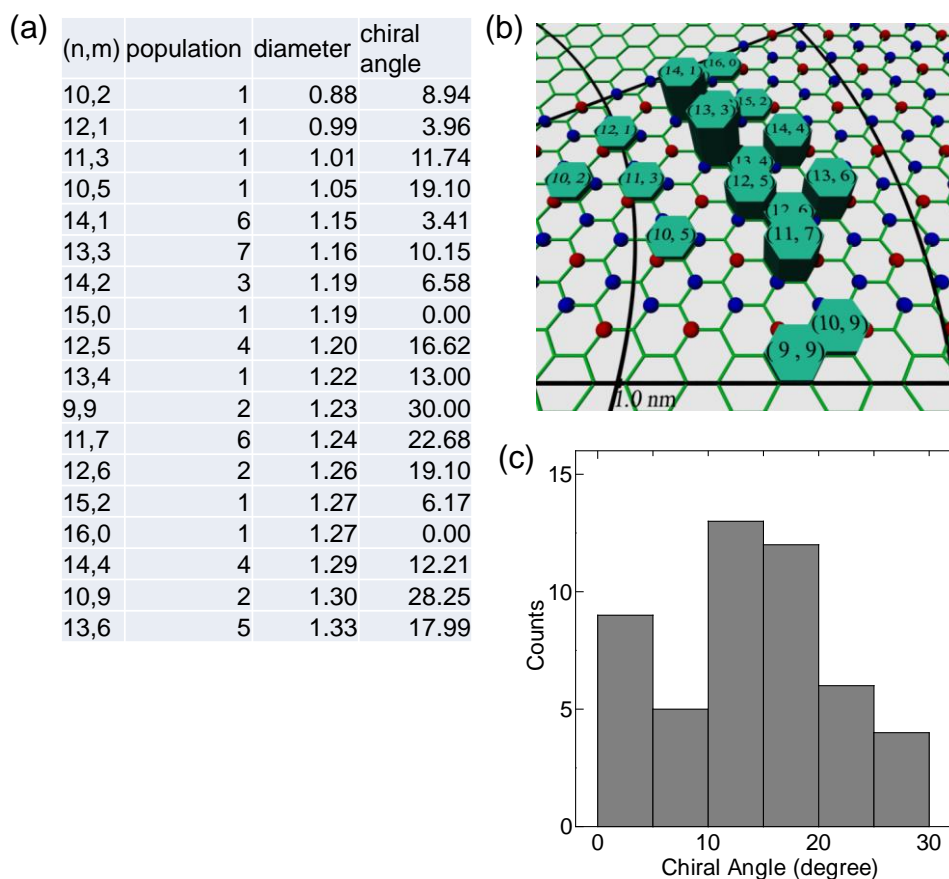


Figure 3.11: (a) Population of obtained SWCNT chiralities. (b) Chiral map and (c) chiral angle distribution of SWCNT population.

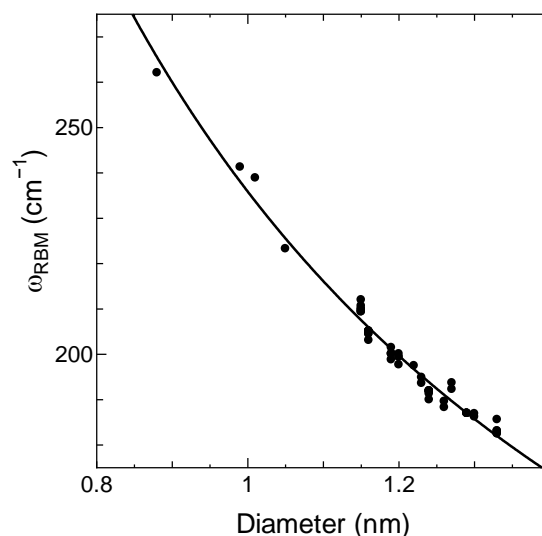


Figure 3.12: Wavenumbers of chirality-assigned RBM peaks plotted against SWCNT diameters with a fitting curve.

本数が影響を受けていることが否定できないことに注意が必要である。

また, 今回アサインされた RBM ピーク波数に対する SWCNT の直径を Figure 3.13 にプロットした. フィッティング式としてはサンプルの状態により複数の報告があるが, ピーク波数 ω (cm⁻¹), SWCNT 直径 d (nm)として,

$$\omega = \frac{217.2}{d} + 18.6$$

により本結果がフィッティングされた.

SWCNT 本数と長さの分析

SWCNT の本数と長さの両者のカイラリティ依存性を調べた. ここでは励起レーザー光として 488 nm のみを使用し, 同様のサンプルについて水平配向 SWCNT のラマンマッピング測定を行った. 触媒部分から一定距離の領域の SWCNT を分析し, 本数と同時に SWCNT 長さの分析を試みた. 触媒領域と平行な方向に 400 μm 程度, 垂直な方向に 5 μm 程度の領域についてラマンマッピング測定を行った. 波数 180 cm⁻¹以上の RBM ピークを持つ SWCNT 61 本を得た. 得られたピーク波数を Kataura プロット上に示した(Figure 3.13 (a)). ここでの Kataura プロットは水晶基板上的水平配向 SWCNT に対して補正されたもの[198]を使用した. また, RBM ピーク波数の本数分布を Figure 3.13 (b)に示す. 励起波長 488 nm においてこの領域に現れる RBM ピークは, カイラリティ(10,9), (11,7), (12,5), (13,3), (14,1)のファミリー

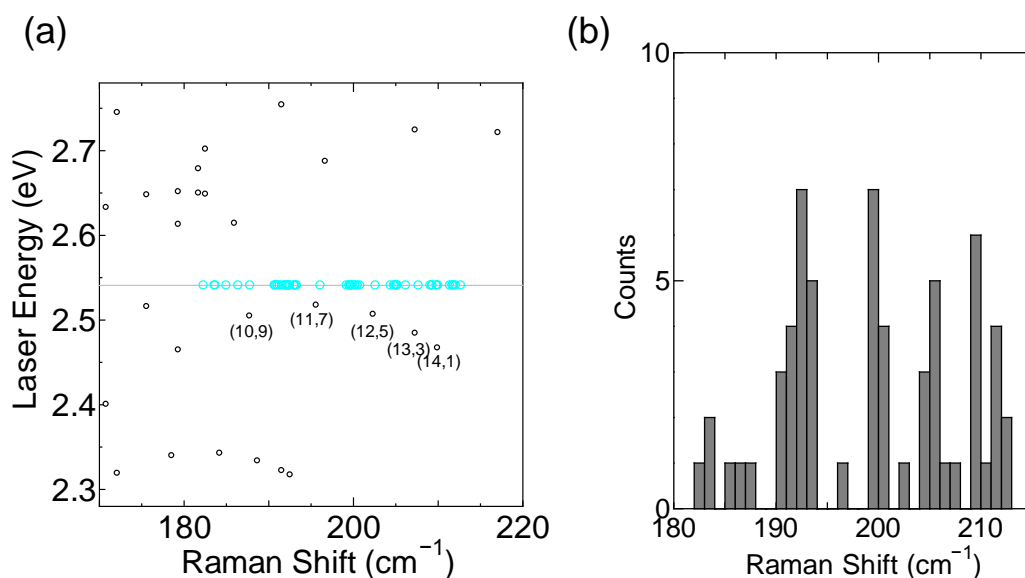


Figure 3.13: (a) RBM peak positions plotted with Kataura plot. (b) Wavenumber distribution of RBM peaks. Kataura plot is from [198].

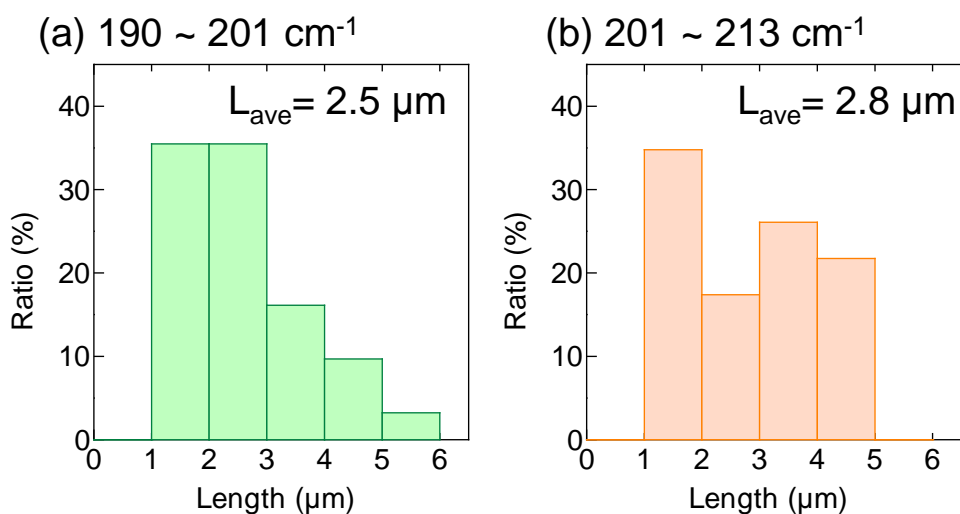


Figure 3.14: Length distribution of SWCNTs with RBM peaks of (a) 190 ~ 201 cm⁻¹ and (b) 201 ~ 213 cm⁻¹.

パターンに対応すると考えられる。この領域において、ピーク波数が小さいほど大きいカイラル角を持つ SWCNT である。これらの SWCNT について、ラマンマッピング像から連続して同じ波数のピークが得られたピクセル数から各 SWCNT の長さを見積もった。

SWCNT 長さ方向の測定間隔は 1.2 μm である。RBM ピーク波数の領域を 190 ~ 201 cm⁻¹ と

201 ~ 213 cm^{-1} の 2 つに分割し、それぞれの SWCNT の長さ分布を Figure 3.14 に示す。ここで、低い波数の SWCNT はカイラル角の大きい SWCNT である。ただし、同時に SWCNT 直径も変化しており、波数の小さい SWCNT は直径が大きく、波数の大きい SWCNT は直径が小さくなっているが、ここでの直径の差は最大 0.15 nm 程度と小さいため、カイラル角の影響に着目できると考えられる。カイラル角の大きいおよび小さい SWCNT の平均長さはそれぞれ 2.5 μm と 2.8 μm であり、大きな差は確認されなかった。先行研究においては、カイラル角と SWCNT 成長速度が比例[190,192]し、カイラル角の大きい SWCNT の長さが長いと報告されている。本実験の結果から、このような SWCNT 長さのカイラル角依存性は常に存在するものではないといえる。選択性を持つ SWCNT には特定の合成条件が必要である可能性が考えられる。

3.3.3 小直径 SWCNT の合成

先述したように SWCNT のカイラリティ分布におけるカイラル角の偏りは、直径 2 nm 程度の SWCNT についても報告されているが、一部の先行研究では直径 1 nm 以上の比較的大きい SWCNT ではカイラル角の分布に偏りはなく、直径 1 nm 以下の比較的小さい SWCNT に対してのみカイラル角分布に偏りが生じるといわれている[151,165,170,199]。また、ラマン分光法の RBM ピークから SWCNT のカイラリティをアサインするためにも、一つの RBM ピーク波数に対して候補となるカイラリティの数を少なくするため、直径が小さい SWCNT が適していると考えられる。そこで、小直径 SWCNT の合成を目指し、合成温度の低下および、Pt 触媒の使用を試みた。合成されたサンプルについて、触媒部分のランダム SWCNT をラマン分光法により分析した。得られた RBM スペクトルおよびサンプルの SEM 像を Figure 3.15 に示す。Fe 触媒かつ 800°C での SWCNT 直径分布は 1.1 ~ 1.8 nm 程度であったのに対して、Fe 触媒かつ 600°C の SWCNT での直径分布は 0.9 nm ~ 1.8 nm 程度とやや小さくなった。また、Pt 触媒かつ 800°C の条件では、直径分布は 0.85 nm ~ 1.3 nm 程度と更に小さくなった。

低温合成および Pt 触媒による SWCNT の SEM による観察からは、SWCNT の合成量は大幅に減少し、触媒部分のみに大部分の SWCNT が存在し、水平配向 SWCNT の量が少ないことがわかった。原因としては直径の小さい SWCNT は触媒寿命が短く、長く成長しないことが考えられる。触媒微粒子は合成環境において基板上の原子の拡散により粒子径が変化し続けると考えられるが、特に小さい触媒の場合は変化が大きく、失活が早く生じる可

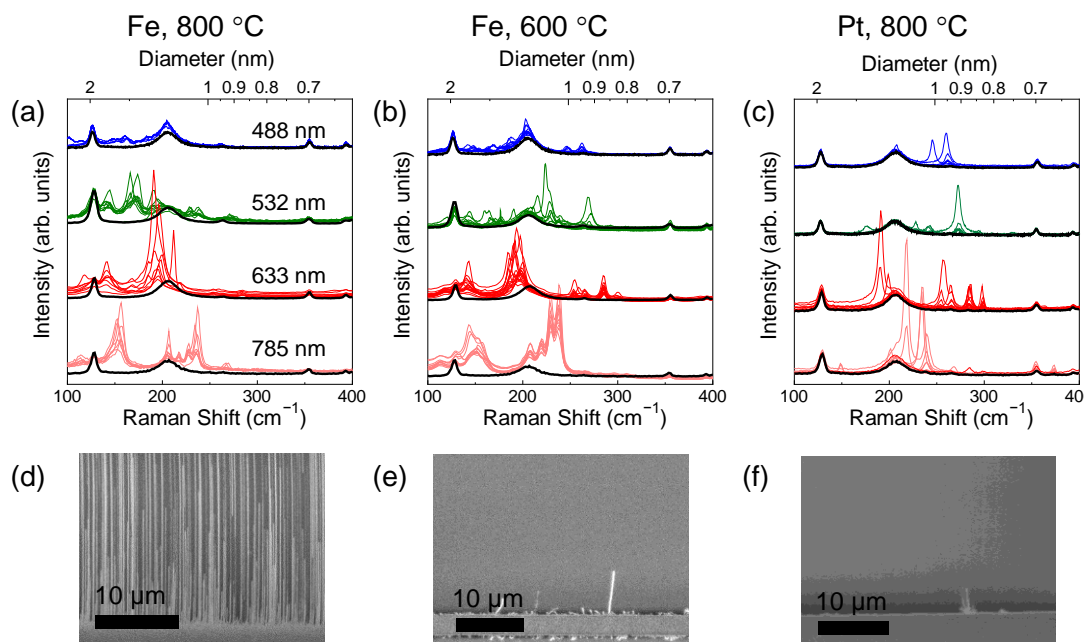


Figure 3.15: (a-c) RBM spectra and (d-f) SEM images of SWCNTs in catalyst area grown (a,d) at 800°C with iron catalyst, (b,e) at 600°C with iron catalyst, and (c,f) at 800°C with platinum catalyst.

性能がある。また、直径の細い SWCNT は剛性が低いことから、成長中の変形が生じやすく、触媒領域から外に出る確率が低く水平配向に適さないという可能性がある。ラマン分光法等により個々の SWCNT のカイラリティを分析するにあたっては、さらなる合成量の増大が必要となる。

3.3.4 配向を維持した SWCNT の TEM 観察

水平配向 SWCNT の配向を維持したまま TEM による分析を行うことを試みた。まず、通常の PMMA 膜による転写を行い、TEM グリッド上に SWCNT を担持した。ここでは孔径が比較的小さく 7.5 μm である TEM グリッドを使用した。測定した SWCNT の TEM 像を Figure 3.16 (a)-(e)に示す。直径 1~2 nm 程度の SWCNT が観察された。TEM 像からは SWCNT の密度が高い部分と低い部分が存在することが確認された。これは、SWCNT 密度が高い部分は触媒領域のランダム配向部分、密度が低い部分は水平配向部分であると考えられる。転写後の PMMA 膜をアセトンにより溶解する工程において SWCNT の凝集が生じ、元々水平配向していた部分の配向性が失われた可能性がある。この転写方法においては、配向を維持

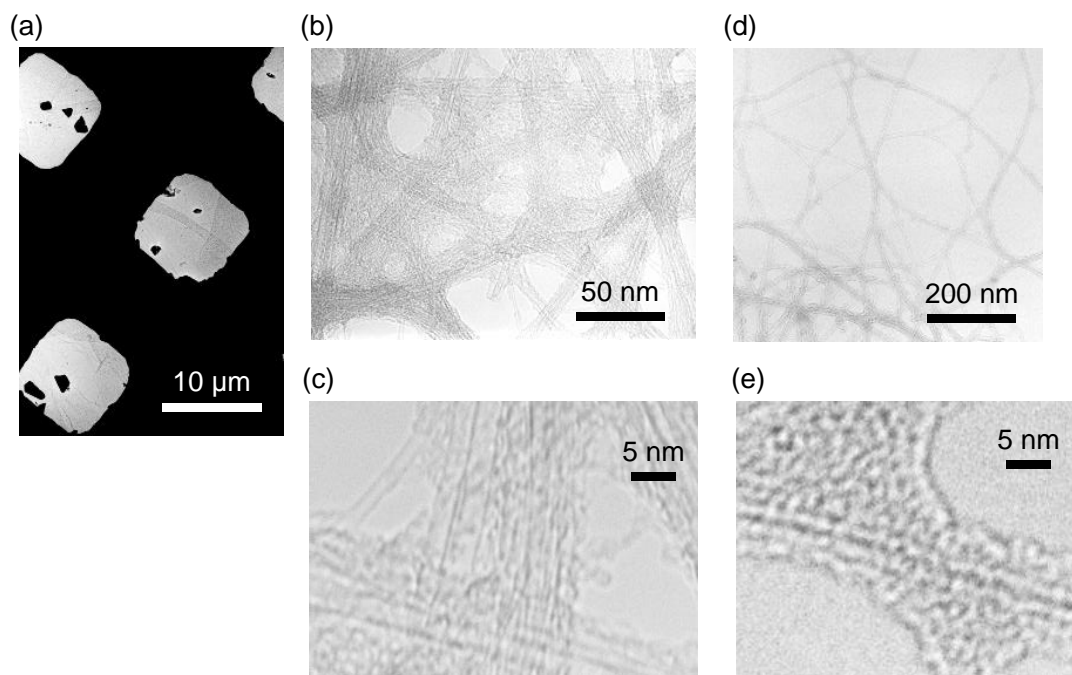


Figure 3.16: TEM images of SWCNTs transferred onto a TEM grid using a PMMA film. (a) Low magnification image, (b,c) dense parts, and (d,e) sparse parts.

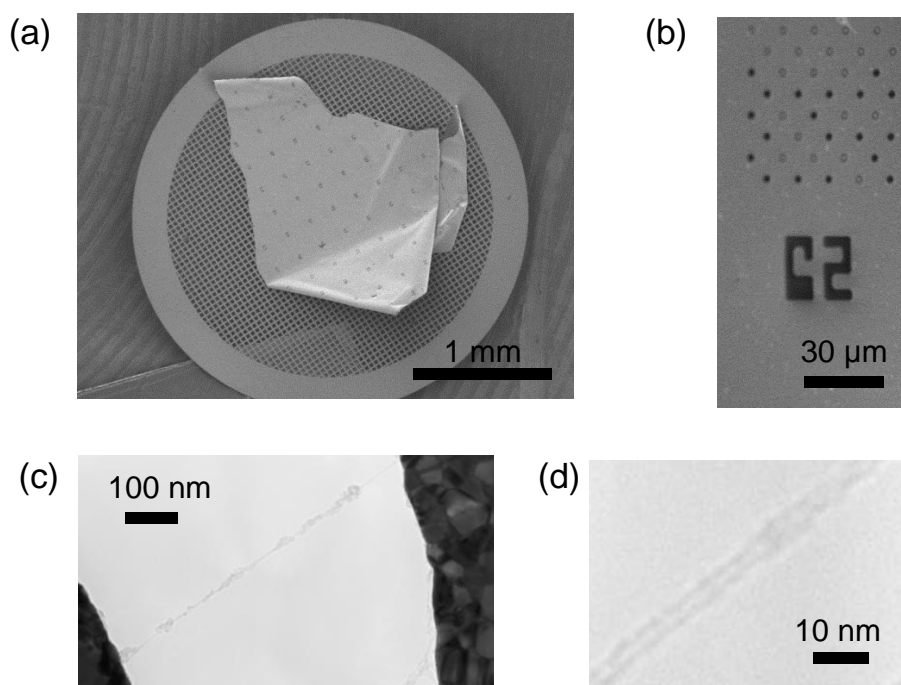


Figure 3.17: (a,b) SEM images of Au film with SWCNTs on TEM grid. (c,d) TEM images of SWCNTs suspended on holes of Au film.

した水平配向 SWCNT の転写は困難であると考えられる。また、転写後の SWCNT の周囲には PMMA の層が残存していることが確認された。

続いて、Au 膜を用いた転写方法により、基板上での配置を保持したまま水平配向 SWCNT を TEM グリッドに転写した。TEM グリッド上の Au 膜の SEM 像を Figure 3.17 (a), (b) に示す。ここで、Au 膜にはマーカー構造があり、観察部分の位置を確認することができる。このサンプルを TEM により観察した。得られた TEM 像を Figure 3.17 (c), (d) に示す。パターンニングした Au 膜中の開口部分に SWCNT が架橋しており、孤立した SWCNT を TEM により観察することに成功した。また、SWCNT の配向が保持されていることが確認された。これは、リソグラフィにより小さい孔の Au 膜を作製した点と、PMMA の除去について溶液を用いずに行った点が原因だと考えられる。SWCNT の周囲には、転写に用いた PMMA の残渣と思われる物質が観察されたことから、アニール時間の延長などの洗浄処理が必要だと考えられる。今後、個々の SWCNT のカイラリティを詳細に分析するためには、測定できるカイラリティの範囲が広く、測定におけるカイラリティ選択性の生じない電子線回折が有効だと考えられる。

3.4 結論

SWCNT の水平配向形態を用いて多数の単一 SWCNT の構造を分析し、SWCNT 構造による成長への影響を調べ、以下の知見を得た。

水平配向 SWCNT を AFM により分析することで、SWCNT 成長における直径依存性を分析した。直径の大きい SWCNT は合成時間が進んでから成長開始する一方で、比較的長く成長することがわかった。また、水平配向 SWCNT をラマンマッピングにより分析することで、個々の SWCNT から RBM ピークを取得した。励起光エネルギーと RBM ピーク波長からカイラリティをアサインし、カイラリティと SWCNT 本数の関係、カイラリティと SWCNT 長さの関係をそれぞれ分析した。カイラル角の明確な偏りは見られなかったことから、今回用いた SWCNT にはカイラル角の選択性が生じていない可能性がある。このような方法により、従来のランダム SWCNT の分析では不可能であった、SWCNT の長さとは本数に関する独立したカイラリティ分布を分析できることを示した。

また、合成温度の低下または貴金属触媒の使用により 1 nm 以下の小直径の SWCNT を合成した。ただし、SWCNT の直径が小さい場合は SWCNT の合成量が大幅に低下することが

第3章 配向形態を利用した SWCNT 成長カイラリティ依存性の分析

わかった。カイラリティの詳細な分析の実現に向けて、水平配向 SWCNT 上への Au 薄膜のパターニングにより配向を維持しながら水平配向 SWCNT を TEM グリッドに転写し、TEM 観察を行うことに成功した。

第4章 金属 SWCNT の広範囲除去

4.1 序論

2.1 節で述べたように、高性能の FET の作製のためには高密度に水平配向した半導体 SWCNT が必要である。ここで、半導体 SWCNT の割合としては 99.99 % [103]または 99.9999 % (金属 SWCNT < 0.0001 %)が目標値とされている[68]。合成時にカイラリティの偏りがないとすると、通常は全体の~66 %が半導体 SWCNT、~33 %が金属 SWCNT である。高性能 FET 作製のためには SWCNT の高密度配向および半導体 SWCNT 選択性が必要であり、これらの要求を両立するために三通りの手順が考えられる。合成物中から溶液プロセス等で半導体 SWCNT を分離した後に配向担持する方法、直接的に水平配向合成と半導体選択合成を同時に行う方法、および水平配向合成後に基板上で金属 SWCNT を選択除去する方法である。

SWCNT の伝導性による分離手法としては、密度勾配超遠心分離法(DGU 法) [73]が知られている。ここでは、界面活性剤分子の SWCNT への吸着の仕方が、金属 SWCNT と半導体 SWCNT で異なることから、界面活性剤と SWCNT の複合体の密度について半導体性と金属性との差が生じることを利用している[73]。近年ではゲルクロマトグラフィーによる手法[74]が注目されている。界面活性剤に分散した SWCNT を特定のゲルを詰めたカラムに流入するすことで、ゲルに対する界面活性剤と金属・半導体 SWCNT の吸着の度合いに差が出ることから SWCNT の分離が可能である[74]。ゲルクロマトグラフィーは DGU 法と比較して大規模化に適しており、低コストでの SWCNT 分離が実現する可能性がある。

また、分離した SWCNT を使用する場合はそれを配向担持することが必要となる。代表的な方法としては誘電泳動法[70]がある。SWCNT 濃度や電圧印加時間を変えることで担持される SWCNT 密度をある程度制御することが可能である。その他に、コーヒーカップ効果による方法[200]や滴下した SWCNT 分散液にガス流で配向性を与える方法[69]などが知られている。しかし、SWCNT の配向性は高くなく、高密度に SWCNT を担持する場合に SWCNT 同士が接触してしまうことが多い。いずれの方法も配向性、密度という点では結晶性基板上の水平配向 SWCNT 合成に劣っている。

直接的な半導体 SWCNT の選択合成は古くから研究されている。配向合成と同時に半導体選択合成を行う先行研究として、合成時に同時に生じる SWCNT のエッチングの度合い

を制御し、比較的エッチングされやすい金属 SWCNT の成長を抑える方法がある。UV 照射による方法[146]、エタノールとメタノールの割合を制御する方法[142]、エタノールに水を添加する方法[140]、イソプロパノールを用いる方法[143,144]が知られている。最も高い選択性としては 97 % という値が報告されている[140]が、この値は FET のオン/オフ比が 32 であることから算出されており、実用性のある FET の直接作製には不十分である。また、同様のサンプルについてその後のレイリー分光法による分析からは、半導体 SWCNT の割合は 60 % 程度であることが報告[111]されており、十分な選択性は達成できていない。選択的に高密度に半導体 SWCNT を合成することが最も直接的な方法であることから、これらの研究の更なる発展が期待される。

基板上での金属 SWCNT の選択的除去は前述のような半導体 SWCNT 選択合成を補完する方法と考えられる。通常の混合 SWCNT 中から金属 SWCNT を除去すると全体の 1/3 の本数の SWCNT が減少してしまうが、高い割合の半導体 SWCNT 中から金属 SWCNT を除去することで、最終的に高密度の半導体 SWCNT が得られるからである。金属 SWCNT と半導体 SWCNT の間の反応性の差を利用した除去方法としてはプラズマ照射[201]、UV 照射[202]などが知られている。しかし、これらの反応性の差は十分大きいとはいえないため、すべての金属 SWCNT を除去しようとする、金属 SWCNT 除去と同時に半導体 SWCNT にダメージが生じる可能性がある。電氣的ブレイクダウン法(Electrical breakdown, 以下ブレイクダウン)は電気伝導性の差を利用した金属 SWCNT 選択的除去の代表的な方法である[203]。ゲート電圧の制御により半導体 SWCNT をオフ状態にして高いドレイン電圧を印加し、金属 SWCNT のみに高電流を流して発熱させ、酸化燃焼により金属 SWCNT の一部を破断する方法である。この方法は金属 SWCNT と半導体 SWCNT の電気伝導性の差を直接利用するということもあり、簡易に $10^4 \sim 10^6$ 程度の高いオン/オフ比を得ることができる。そのため、SWCNT-FET の研究において広く用いられている。しかし、この方法は金属 SWCNT の一部(~100 nm)を除去するのみであり、基本的には一つ一つの FET に対して個別に処理を行うことが必要である。楕型の電極を用いて同時に多数の SWCNT をブレイクダウンすること[204]により、178 個の CNT-FET から成る初めての CNT コンピューターが作製された[205]。しかし、より多数の CNT-FET を一括で作製するのは困難だと考えられる。その他に、チャンネル長の短い FET では電極への放熱が上昇し、金属 SWCNT を破断することが難しいという問題もある。

ここで、基板上での金属 SWCNT の選択的除去を考えると、金属 SWCNT と半導体 SWCNT

の電気伝導の差を直接利用する方法は高い選択性を持ち有利だといえる。実用化に向けては広範囲について一括で金属 SWCNT を除去可能な方法が必要である。近年、有機レジスト膜を用いて金属 SWCNT を破断しない程度に選択的に加熱し、熱毛細管流によりレジスト膜を変形させて金属 SWCNT のみを露出させ、プラズマ処理により金属 SWCNT を除去する方法が報告されている[206]。この方法は金属 SWCNT の長い部分を除去することができる。このように金属 SWCNT を長尺に除去することで、除去用電極間の広範囲の金属 SWCNT を一括で除去し、半導体 SWCNT のみによる配向膜を得ることができる。一括処理により広範囲に半導体水平配向 SWCNT が作製された場合は、その後に通常のリソグラフィおよび金属成膜による多数の電極の作製と、リソグラフィおよびプラズマ処理による不要部分の SWCNT 除去により、多数の FET を作製することが可能となる。Figure 4.1(a,b,c) および(a,d,e)に通常のブレイクダウンおよび、長尺除去により多数の FET を作製する場合の模式図を示す。このような方針は高性能 SWCNT-FET の大規模作製に向けた一つの解となりうる。金属 SWCNT の選択除去において、除去長さに着目した研究の報告は多くない[206]。ただし、熱毛細管流による方法[206]では、有機膜の変形により適用可能な SWCNT 密度に上限が想定されること、除去操作の複雑さという問題点が考えられる。より簡易で、高密度な水平配向 SWCNT に対応可能な方法の開発が望まれている。

本研究の目的は、SWCNT による FET の実用化に向けて、大規模化に適する金属 SWCNT

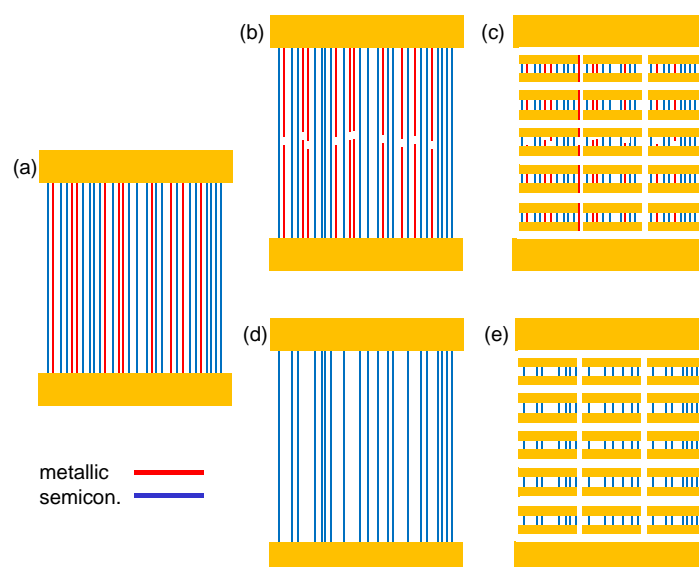


Figure 4.1: Schematic images of purification processes of SWCNTs bridging electrodes by conventional breakdown (a,b,c) and by full-length removal process (a,d,e).

の除去手法を新たに開発することである。通電加熱による金属 SWCNT の選択的除去において有機薄膜を援用することで、長尺に SWCNT が燃焼することを示す。

4.2 実験方法

4.2.1 SWCNT-FET の作製と評価

水平配向 SWCNT は 2.2.1 項に示す方法により合成した。水晶基板上の SWCNT を PMMA 膜により転写し、ハイドープされたシリコン基板(酸化膜厚 100 nm)上に置いた。転写は先行研究[115]を参考に以下の手順で行った。基板に対して 8 %の PMMA のアニソール溶液を 1500 rpm で 30 秒間スピコートし、ホットプレートを用いて 170°C で 15 分間加熱した。PMMA コートされた基板を 1 mol/L の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1 時間程度置くことで水晶基板表面を溶解し、SWCNT を含んだ PMMA 膜を剥離した。PMMA 膜を蒸留水に移して洗浄した後、シリコン基板ですくい上げた。100°C 程度で基板を乾燥した後、170°C で 15 分間加熱することで基板と PMMA 膜を密着させた。この基板をアセトンに 10 時間ほど浸漬することで PMMA を溶解した。更に空気中において 250°C で 1 時間およびアルゴン水素中において 400°C で 1 時間の加熱を行い、残存した PMMA を除去した。フォトリソグラフィとスパッタリング成膜により SWCNT 上にソース・ドレイン電極を形成した。電極の金属としてはスパッタリング装置(ULVAC, C-400-2C-APD-1S)により主に Ti 5 nm と Pd 50 nm を担持した。更にフォトリソグラフィ、酸素プラズマ処理、レジスト溶解により、チャンネル外部の SWCNT を除去した。以上のように水平配向 SWCNT を用いた FET を作製した。電流電圧(I - V)特性の測定はマニュアルプローバー(オムニフィジックス, SE-1100)および半導体パラメーターアナライザー(Agilent, 4156C)を使用して大気雰囲気下で行った。

4.2.2 有機薄膜中ブレイクダウン

作製した FET のうち、オン/オフ比が 10 以下程度と低く、金属 SWCNT を含むと考えられる FET について、Figure 4.2 の模式図に示す工程により有機薄膜中ブレイクダウンを行った。まず、SWCNT-FET に有機物質を成膜した。ここでは有機物質として α, α, α' -tris(4-hydroxyphenyl) -1-ethyl-4-isopropylbenzene (以下、分子ガラス)、PMMA、およびポリスチレンを用いた。成膜方法は基本的にスピコートを用い、一部では真空蒸着を使用した。ここで、分子ガラスは熱毛細管流による方法[206]や熱プローブリソグラフィ[207]

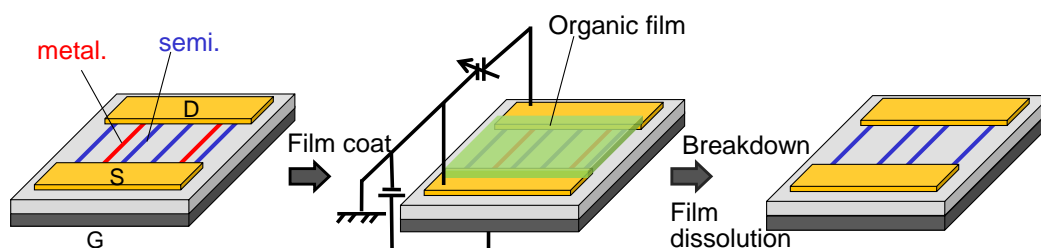


Figure 4.2: Schematic images of full-length selective removal of metallic SWCNTs by organic film-assisted electrical breakdown method.

で使用されている物質である。低分子の有機物質であり、水素結合により薄膜を形成する。有機薄膜で覆われた SWCNT-FET を正のゲート電圧を印加して半導体 SWCNT をオフ状態にし、ドレイン電流を徐々に増加することで金属 SWCNT を加熱した。ドレイン電流の推移から、金属 SWCNT の破断による電流の低下を観察し、十分にドレイン電流が低下したところで電圧の印加を停止した。その後、アセトン中に基板を浸漬し有機薄膜を除去した。

除去前後の SWCNT について、SEM, ラマンマッピング測定, AFM により分析を行った。また、処理前後に I - V 特性を測定した。ブレイクダウン処理および I - V 特性の測定は基本的に大気雰囲気下で行った。一部の実験においては小型真空プローバー(理工貿易, E-4)を用いて減圧下でのブレイクダウンを行った。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 SWCNT-FET の作製と評価

得られた水平配向 SWCNT を用いてバックゲート型 FET を作製した。作製した FET の SEM 像を Figure 4.3 (a) に示す。チャンネル長は $4\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は $20\ \mu\text{m}$ である。この FET について、ドレイン電圧を $-1\ \text{V}$ としてゲート電圧を -10 から $+10\ \text{V}$ に順方向および逆方向に掃引して測定した I - V 特性を Figure 4.3 (b) に示す。 I - V 特性からは SWCNT-FET に特徴的な p 型の特性が観察された。これは大気中に存在する水や酸素の影響であると考えられている [208]。ドレイン電流のオン/オフ比は 2.6 程度であった。

先行研究における概算方法 [142, 143] を用いてオン/オフ比から半導体 SWCNT の割合を推定する。オン/オフ比は、

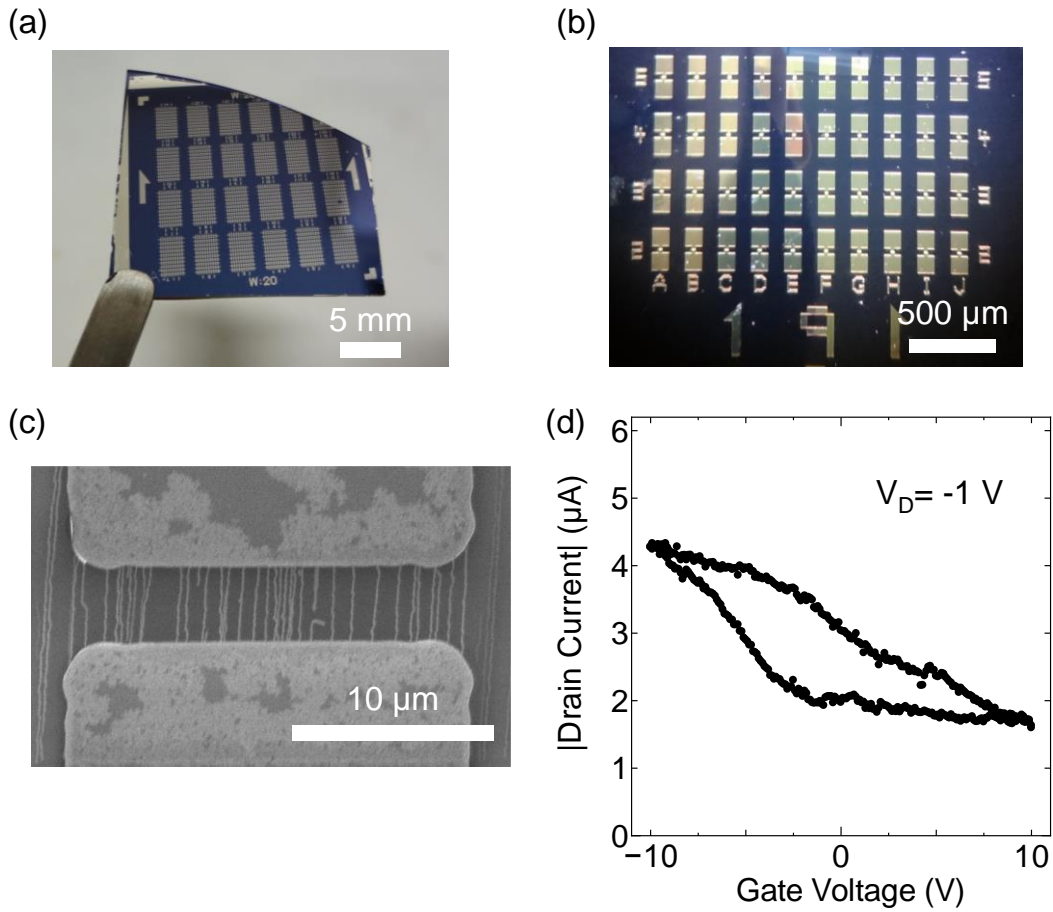


Figure 4.3: (a) Photograph and (b) optical microscope image of SWCNT-FETs. (c) SEM image of a channel area of an FET using horizontally aligned SWCNTs. (d) Transfer characteristics of the FET measured with drain voltage of -1 V.

$$I_{ON}/I_{OFF} = \frac{i_{S-ON} \cdot R_S + i_{M-ON} \cdot (1 - R_S)}{i_{S-OFF} \cdot R_S + i_{M-OFF} \cdot (1 - R_S)}$$

と表される．ここで， i_{S-ON} ， i_{S-OFF} ， i_{M-ON} ， i_{M-OFF} はそれぞれ，1本あたりの半導体 SWCNT のオン電流，オフ電流および1本あたりの金属 SWCNT のオン電流，オフ電流であり， R_S は SWCNT 中の半導体 SWCNT の割合である．ここで，半導体 SWCNT と金属 SWCNT のオン電流が同一，金属 SWCNT のオン電流とオフ電流が同一，半導体 SWCNT のオン電流に対してオフ電流が十分に小さく無視できると仮定する，つまり $i_{S-ON} = i_{M-OFF} = i_{M-ON}$ かつ $i_{S-OFF} = 0$ とすると，

$$R_S = 1 - \frac{1}{I_{ON}/I_{OFF}}$$

となり、半導体 SWCNT の割合がオン/オフ比により表される．ここで、Figure 4.3 (b)のオン/オフ比が 2.6 であることから、半導体 SWCNT の割合は 62 %となる．選択性がない場合の理想的な半導体 SWCNT 割合の 66 %に近いことから、本実験で合成された SWCNT では金属および半導体 SWCNT の選択性がないと考えられる．ここで、いくつかの仮定を置いたが、実際には金属 SWCNT のオン伝導度は半導体 SWCNT のオン伝導度よりも高いことが知られており[209,210]、その比を考慮するとより正確な見積もりが可能である．また、金属 SWCNT のオン電流とオフ電流の比も完全に 1 であるわけではなく、合成条件によっては欠陥の存在などによりバンドギャップが開き、1 より大きい値を取りうる．この方法で半導体 SWCNT の割合を評価する際には注意が必要である．

また、同様な構造のチャンネル幅 20 μm 、チャンネル長 4 ~ 30 μm の FET 52 個についてドレイン電圧を-1 V としてゲート電圧を-10 から+10 V に順方向に掃引して測定した I - V 特性、およそオン/オフ比に対するオン電流のプロットを Figure 4.4 (a), (b)に示す．オン電流が比較的高く、複数の SWCNT が電極間を架橋していると考えられるデバイスについては、大部分のオン/オフ比が 100 以下であり、少なくとも 1 本の金属 SWCNT が含まれていると考えられる．チャンネル長が長い一部のデバイスにおいては電極間をつなぐ SWCNT の本数が少なく、半導体 SWCNT のみが架橋するデバイスも存在し、比較的高いオン/オフ比を持つと考えられる．

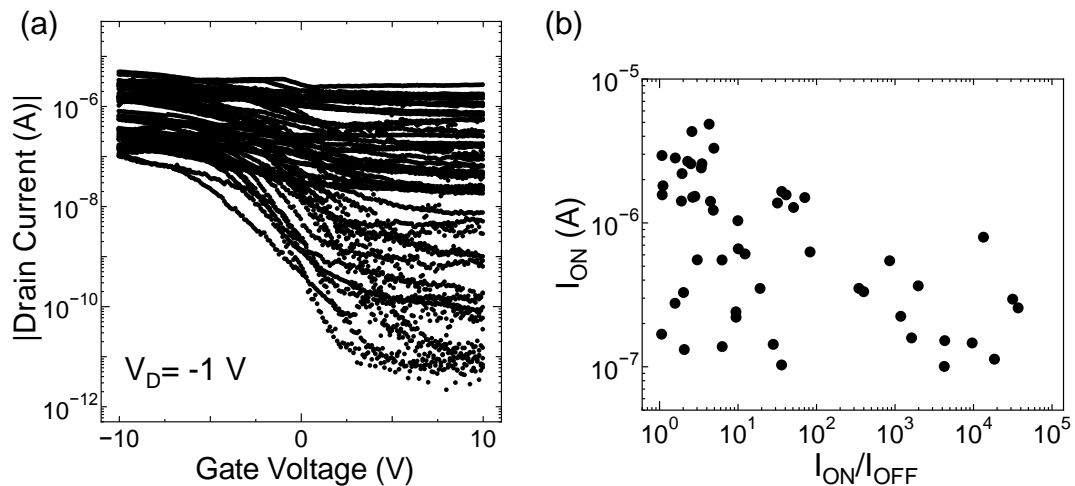


Figure 4.4: (a) Transfer characteristics of an ensemble of FETs (b) On current distribution plotted against on/off ratio for the ensemble of FETs.

4.3.2 有機薄膜中ブレイクダウンによる金属 SWCNT の広範囲除去

金属 SWCNT に分子ガラスを成膜し、ブレイクダウンを行った。ブレイクダウン中のドレイン電流の変化を Figure 4.5 (a)に、ブレイクダウン前後の I - V 特性および SEM 像を Figure 4.5 (b-d)に示す。SEM から観察される SWCNT の除去長さは $1 \sim 16 \mu\text{m}$ であり、従来のブレイクダウンによる除去長さである $\sim 100 \text{ nm}$ と比較して 100 倍以上大きいことがわかった。 I - V 特性からは、処理前のオン/オフ比が 2 程度であったのに対し、処理後のオン/オフ比は 10,000 に上昇したことが示された。この値は、チャンネル中の金属 SWCNT が全て破断し半導体 SWCNT のみが電極間を接続していることを示す。ここでのオン/オフ比の上昇は従来のブレイクダウンと同程度であり、本手法での処理後の SWCNT が高い半導体 SWCNT の選択性を持つことを示している。また、Figure 4.5 (a)のドレイン電流の断続的な低下の回数は、

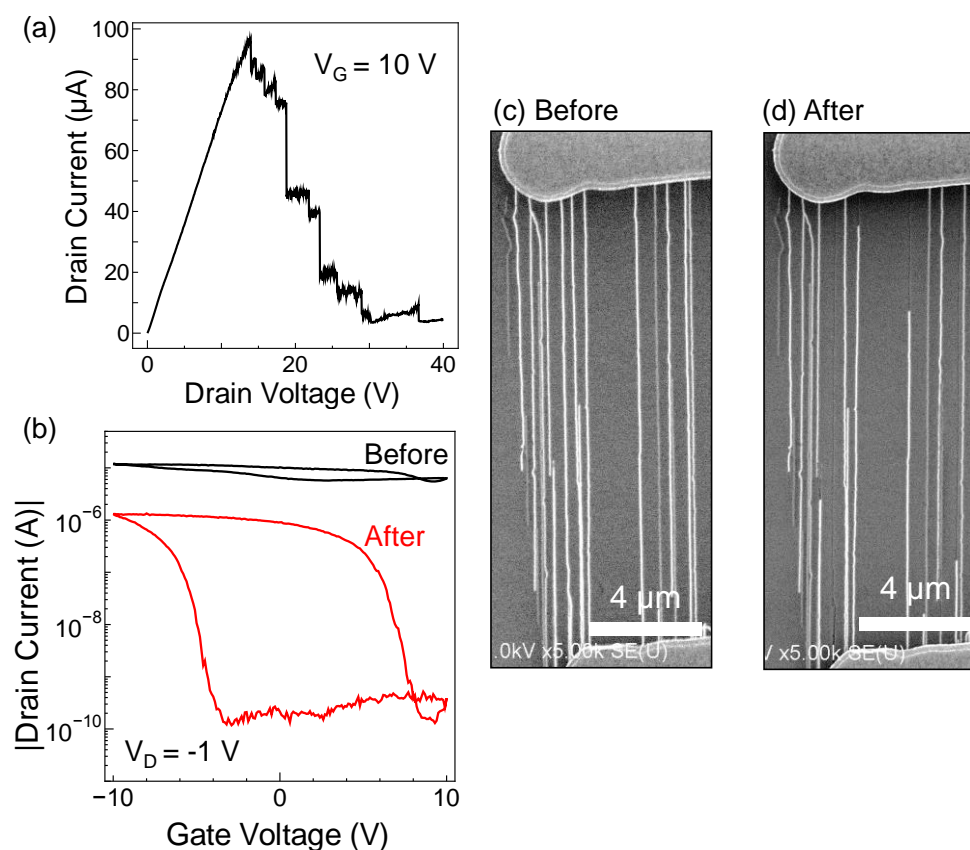


Figure 4.5: (a) Drain current transition of breakdown process for SWCNTs embedded in molecular glass film. (b) Transfer characteristics of FETs before and after the breakdown process. SEM images of SWCNT arrays (c) before and (d) after the breakdown process.

SEM により観察された破断した SWCNT の本数と同程度であった。

SWCNT の除去を確認するためにラマンマッピングによる測定を行った。分子ガラス膜中のブレイクダウン前後のサンプルの SEM 像および G バンド強度によるラマンマッピング像を Figure 4.6 (a-d) に示す。また、ラマンマッピング像中の円に示される部分のラマンスペクトルを Figure 4.6 (e) に示す。ここで、RBM ピーク波数と励起レーザー波長から[193]、図中のナノチューブに半導体 SWCNT が含まれることを確認している。処理前後で図中の丸

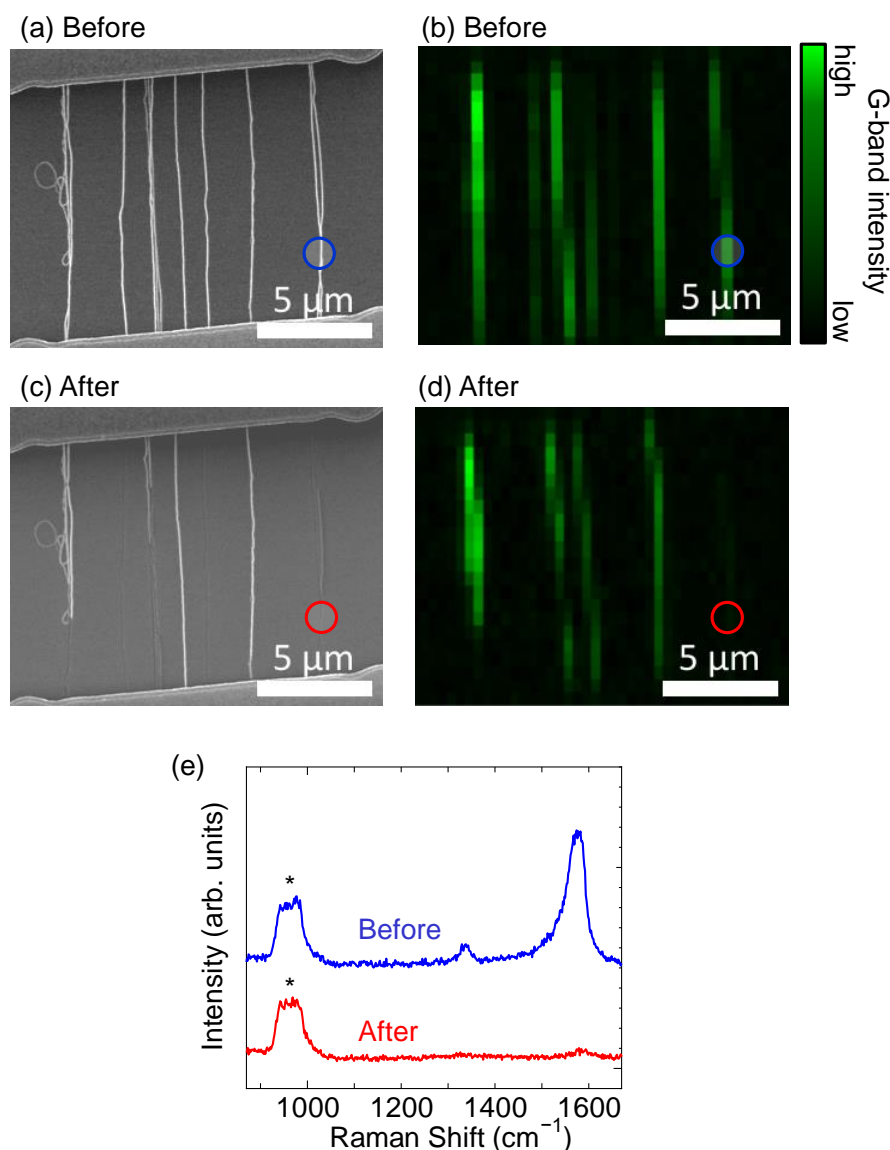


Figure 4.6: (a,c) SEM images and (b,d) G-band Raman mapping images of SWCNT arrays (a,b) before and (c,d) after the breakdown process in molecular glass film. (e) G-band Raman spectra of a SWCNT marked in the images. Excitation laser wavelength is 532 nm.

印で囲まれる部分の SWCNT の G バンドが消失していることから、SWCNT が除去されていることが確認された。また、ラマンマッピング像からも、SEM 像中で消失した部分の SWCNT が確かに長尺除去されていることを確認した。SEM による観察においては SWCNT 周囲からの 2 次電子の放出量が SWCNT の僅かな変化に影響されうするため、SWCNT の除去を確認するには不十分であったが、ラマン分光法によって SWCNT の除去が示された。

この実験においては、SEM から観察される SWCNT の除去本数の全体に対する割合が、通常の金属 SWCNT の割合より高かったが、これは転写時に SWCNT がバンドル化していることが原因と考えられる。バンドル中に 1 本以上の金属 SWCNT が含まれる場合には、そのバンドルに電流が流れ、燃焼除去されると考えられる。

続いて、処理前後のサンプルを AFM により分析した。分子ガラス膜中でブレイクダウンした SWCNT の処理前後の SEM 像および AFM 像を Figure 4.7 (a-c) に示す。SEM 像から SWCNT の除去が確認された部分を確認し、AFM 像で SWCNT の残存する部分と、除去さ

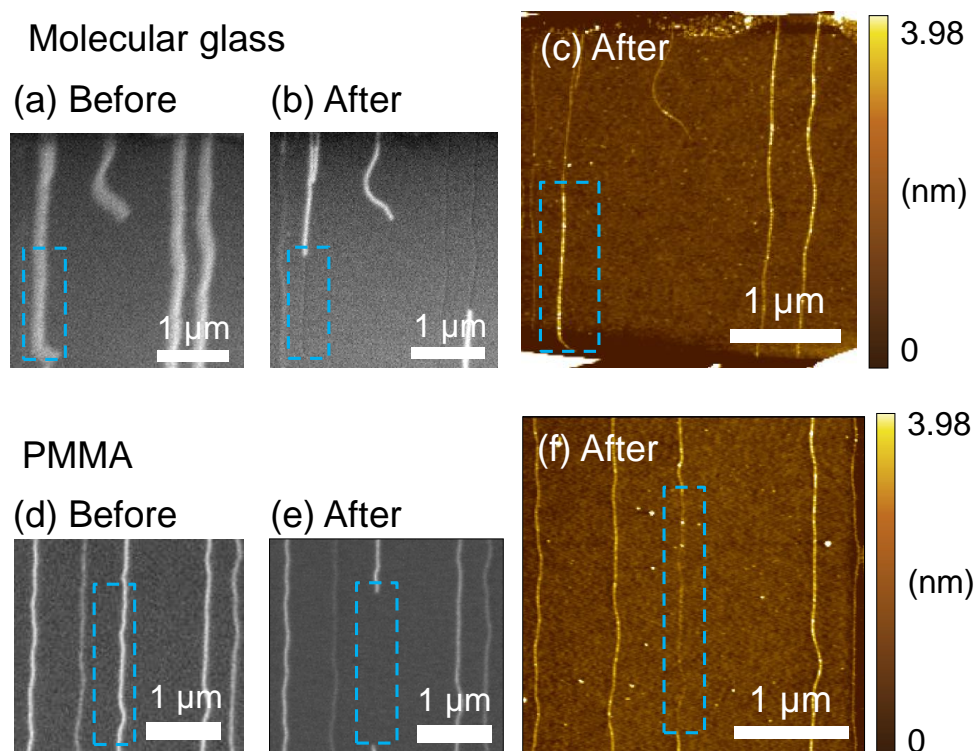


Figure 4.7: SEM images of SWCNTs (a) before and (b) after the breakdown process in a molecular glass film. (c) AFM image of corresponding SWCNTs after the process. (d,e,f) Equivalent images for breakdown in a PMMA film.

れた部分の高さを測定した。SWCNT 残存部分の高さは 0.7 nm, SWCNT 除去部分の高さは 2.2 nm であった。これは, SWCNT 除去部分に何らかの残留物が存在することを示している。分子ガラスはアセトンにより溶解することから, SWCNT または周囲の分子ガラスが変質し, アセトンに不溶な物質が生成されたと考えられる。

同様に PMMA 膜中でのブレイクダウンの結果を Figure 4.8 (d-f)に示す。分子ガラスと同様に PMMA を用いても金属 SWCNT が長尺除去されることが確認された。断面プロファイルから高さを測定すると, SWCNT 残存部分が 1.5 nm, SWCNT 除去部分が 0.7 nm であった。高さが元の SWCNT から減少していることから, SWCNT が除去されたことが示された。また, PMMA を用いた場合もアセトンに不溶な残留物が存在することがわかった。

また, その他の有機物質としてポリスチレンを使用して有機膜中ブレイクダウンを行った。有機膜によるコーティングを行っていない場合, PMMA を成膜した場合, ポリスチレンを成膜した場合について, ブレイクダウンを行い, SEM により測定された除去長さを Figure 4.8 (a)-(c)に示す。コーティングなしの場合は大部分の除去長さが 1 μm 以下であるのに対し, PMMA またはポリスチレンを製膜した場合は平均除去長さが 4 μm 程度であり, 10 μm 以上の除去も確認された。本結果から, ポリスチレンを使用した場合も金属 SWCNT の長尺除去が生じることがわかった。本実験で使用した3種類の有機膜の分子構造を Figure 4.9 に示す。

金属 SWCNT の選択的除去に当たっては, 最終的に得られる半導体 SWCNT の本数密度が重要であり, 除去処理の空間分解能を高めることが求められる。先行研究の熱毛細管流による方法[206]は, 金属 SWCNT の全長除去を可能にするものの, 有機膜の変形に起因し

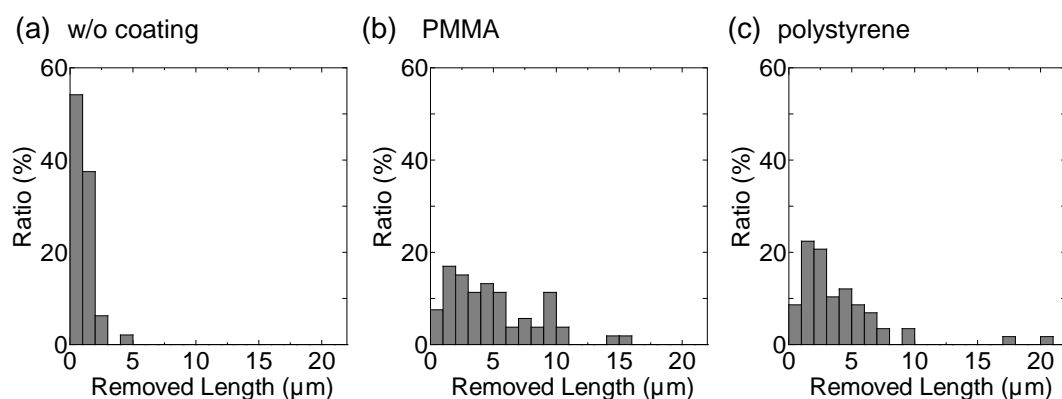


Figure 4.8: Distribution of removed length of SWCNTs obtained from breakdown without coating, coating with PMMA, and coating with polystyrene.

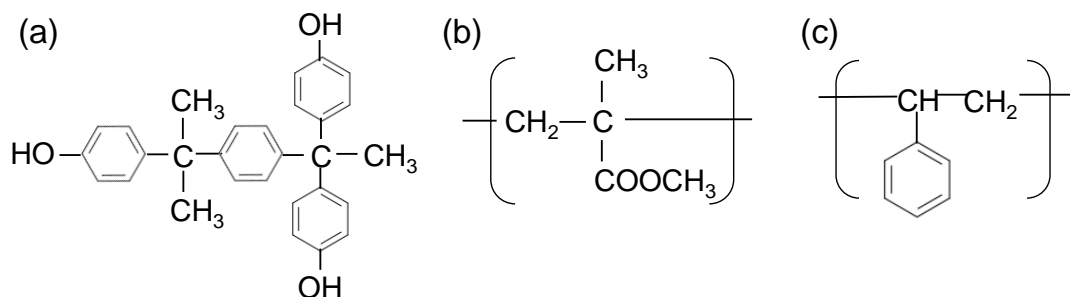


Figure 4.9: Molecular structure of organic materials used in the breakdown process. (a) Molecular glass, (b) PMMA, and (c) polystyrene.

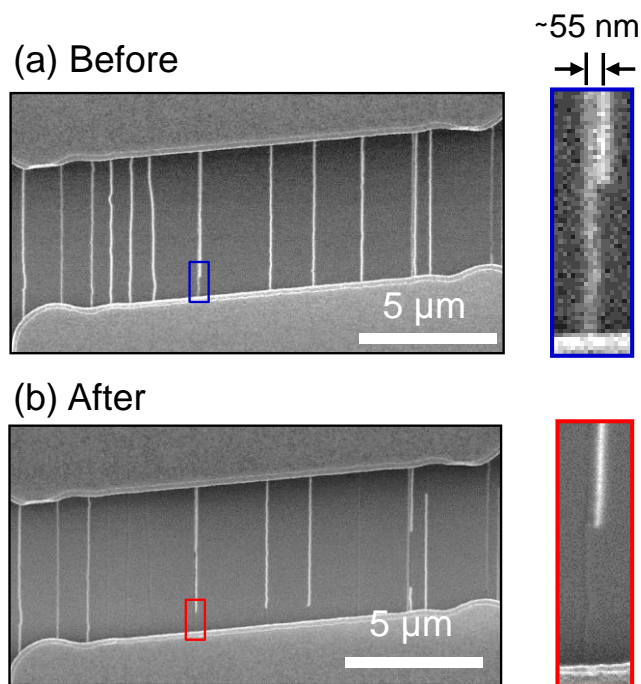


Figure 4.10: SEM images of an SWCNT array with closely lying SWCNTs before and after the breakdown process in molecular glass film, which shows the process does not affect neighboring SWCNTs with 55 nm distance.

て適応可能な SWCNT 密度に限界があることが予想される。本研究における有機薄膜中ブレイクダウンの適用可能な密度を調べるため、近接する 2 本の SWCNT が存在する FET に分子ガラスを製膜し、ブレイクダウン処理を行った。処理前後の SEM 像を Figure 4.10 に示す。ここで、拡大部分の SEM 像に示される間隔 55 nm の 2 本の SWCNT に関して、1 本を除去した後に、隣の 1 本には影響がないことを確認した。このことから、本手法は間隔 55 nm

つまり密度 18 本/ μm の水平配向 SWCNT に適応可能であると考えられる。ここでの SWCNT 間隔の値は本手法の限界値ではなく、現在までに確認された最小値であり、実験に用いたデバイス中の水平配向 SWCNT の密度により制限されている。今後更に間隔の小さい SWCNT を用意して処理を行い、分解能の限界を調べることが必要である。

ここで、先行研究の熱毛細管流による方法においては、隣接する 2 本の SWCNT に対して有機レジストのトレンチ構造が独立して存在できることが必要であるが、報告されている最少の間隔は 250 nm 程度であった[206]。より間隔の小さく金属 SWCNT が存在する場合は、隣り合うトレンチ同士がつながってしまい、その間に半導体 SWCNT が存在する場合は半導体 SWCNT も同時に除去されてしまう可能性が考えられる。本手法が先行研究よりも高密度な水平配向 SWCNT に適用可能であるといえる。

4.3.3 広範囲除去のメカニズムに関する考察

ここまでの実験は大気雰囲気下で行ったことから、除去処理時の SWCNT の周囲には、有機膜および有機膜を透過する空気中の気体分子が存在している。通電加熱による SWCNT の除去は、SWCNT と酸素原子との反応であると予測できるが、空気中の酸素分子による影響、また有機薄膜を構成する有機分子中の酸素原子の影響の両方が考えうる。そこで、真空チャンバーを用いた真空下で、分子ガラス膜によりコートされたデバイスのブレイクダウンを行った。チャンネル幅は 20 μm 、チャンネル長は 5 μm の電極を使用し、分子ガラス膜厚は 50 nm 程度とした。真空ポンプにより 0.25 Pa に減圧した状態で、ゲート電圧を 10 V とし、ドレイン電圧を 0 V から -40 V まで変化したときのドレイン電流の推移を Figure 4.11 の黒線に示す。この過程においてドレイン電流の低下は観察されず、金属 SWCNT のブレイクダウンは生じなかったといえる。同一のデバイスを大気雰囲気下に戻した状態で、同様にドレイン電圧を変化した際のドレイン電流の推移を Figure 4.11 の赤線に示す。大気中では電流の低下が観察され、その後の SEM 測定からも SWCNT の長尺除去が確認された。先行研究で有機膜を用いない通常のブレイクダウンを真空下で行った場合において、大気中より高いドレイン電圧で金属 SWCNT の破断が起こることが確認されており、通常の大気中の場合の SWCNT 燃焼と異なり、シリコン酸化膜の破壊等が原因と報告されている[211]。本実験においても更にドレイン電圧を増加した場合は、真空雰囲気下でもブレイクダウンが生じることが予想される。しかし、これまで大気雰囲気下で有機膜中ブレイクダウンが

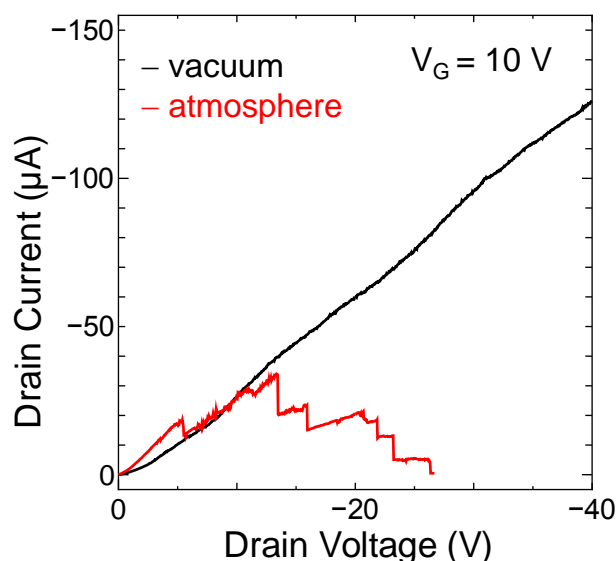


Figure 4.11: Drain current transition of an SWCNT-FET covered with molecular glass film depending on drain voltage performed in vacuum condition then in ambient atmospheric condition.

生じた投入電力付近においては、真空雰囲気下でブレイクダウンが生じないことが確認された。この結果から、有機薄膜中ブレイクダウンによる金属 SWCNT の長尺除去について、大気雰囲気下で行う影響が存在するといえる。これは、空気中の分子が必要であることを示しており、空気中の酸素分子が反応に関与していることが示唆される。

以上の知見を元に有機薄膜中ブレイクダウンの機構について考察する。まず、従来のブレイクダウンについて考える。ジュール発熱により金属 SWCNT の温度が上昇するが、このとき SWCNT 中の熱は基板と空気中に移動すると同時に軸方向から金属電極へ放熱する [211,212]。そのため、SWCNT 中のキンク等による局所的な発熱がない限りは、金属 SWCNT の中央部が最も高温となる。中央部の温度が燃焼温度に達した時点で、その SWCNT 部分が空気中の酸素分子との反応により除去され、導通が途切れて電流が流れなくなりジュール発熱が停止する。金属 SWCNT の破断以降では、発熱として SWCNT の燃焼による反応熱のみが生じる。ここで、SWCNT の燃焼による発熱と周囲への放熱との収支により SWCNT の温度が時間変化し、燃焼温度以上に達した部分に燃焼が伝播した後温度が低下する。つまり、SWCNT の除去長さは発熱と放熱により決定すると考えられる。

ここで、有機薄膜中でブレイクダウンを行った場合は、SWCNT の燃焼と同時に周囲の有機物質も燃焼する。そのため、発熱としては SWCNT 自体の燃焼熱に加えて、有機物質の

燃焼熱も生じる。したがって、最初の燃焼点から周囲の SWCNT 部分の温度が上昇し続け、SWCNT の燃焼が伝播していく範囲が広がると考えられる。

本研究とは逆に、金属 SWCNT を破断してナノギャップ電極を作製するためにブレイクダウン長を短尺化する試みが報告されている[213,214]。一つはチャンネル長(電極間隔)を短くすることで、電極への放熱を増大し、SWCNT の除去長さを 10 nm 以下にしている[213]。もう一つは、大気中ではなくアルゴンガスを流して酸素の割合を減らした雰囲気中でブレイクダウンを行っている[214]。これにより燃焼温度に達した SWCNT に対する酸素分子の衝突頻度が低下し、単位時間当たりの発熱量が減少することで、同様に金属 SWCNT の除去長さが減少する。

本実験において、水平配向 SWCNT にキンクがある場合は除去長さが短い傾向があった。これはキンクの周囲での発熱が大きい[215]ことから、SWCNT 周囲の温度分布が一様でなくなるのが原因だと考えられる。また、負のゲート電圧を印加し、意図的に半導体 SWCNT の除去を試みた際は、比較的除去長さが低下した。これについても、金属 SWCNT 中での一様な発熱の分布とは異なり、半導体 SWCNT 中では発熱分布に偏りがあること[211]が原因だと考えられる。

より長尺の SWCNT を除去するためには、SWCNT 全体の温度の一様性が重要であると考えられ、そのためにはキンクや欠陥のない水平配向 SWCNT の用意が必要となる。SWCNT のキンクは合成中および転写工程中に生じると考えられる。転写前後の SWCNT の SEM 観察より、転写工程が現状でのキンク発生の支配的な要因と考えられる。PMMA 膜を用いた転写においては膜の柔軟性により SWCNT の配向に乱れが生じることが不可避である。他の転写手法としてより安定した金蒸着膜の使用[103]が報告されており、この手法の適用がキンクの減少に寄与しうると考えられる。また、合成中のキンクの発生は水晶基板上の欠陥による配向の乱れが一因と考えられ、平坦性の高い基板の使用や合成条件の調整により改善されるといえる。また、温度の一様性に加えて有機膜の物性の調整も重要となる。除去長さに影響を与えるパラメータとしては反応熱、熱拡散率、酸素透過度等が予想される。最適化した条件において金属 SWCNT の長尺除去を行うことにより、広範囲に SWCNT を除去し多数の FET の一括作製が可能となると期待される。

4.4 結論

有機薄膜中ブレイクダウンにより，金属 SWCNT を長尺にわたり選択的除去する手法を開発した．オン/オフ比の 10,000 への向上を確認し，従来方法と同様に高い除去選択性を示すことがわかった．最大の SWCNT 除去長さは 10 μm 以上であり，チャンネル部分の全長におよぶことを確認した．SWCNT の除去は SEM，ラマンマッピング，AFM を用いて複数の分析により確認した．間隔 55 nm の隣接する SWCNT への適用可能性を示し，これは 18 本/ μm 程度の比較的高密度の水平配向 SWCNT に対応するといえる．長尺除去が生じる要因として，有機膜の酸化反応による発熱について考察した．

広範囲に金属 SWCNT を一括除去することは，FET の大規模作製に向けた有効な手段であり，今後この手法を発展することが SWCNT-FET の実用化に向けた道筋の一つとなるといえる．

第5章 水平配向 SWCNT の構造操作

5.1 序論

SWCNT デバイスの実用化のためには SWCNT の構造(形態)制御が必要となる。一例として、SWCNT の架橋構造は SWCNT のレゾネーターへの応用に必要である。SWCNT レゾネーターはその質量の小ささに由来して、単一の分子の吸着などの極めて微小な質量の変化をその振動特性から検出することができる[216,217]。レゾネーターの作製はトレンチ基板上での SWCNT の直接合成により行われてきた。この方法は後処理を必要としないことから清浄な SWCNT を得ることができるが、合成制御の点では課題が残る。トレンチ間を架橋する SWCNT はランダムに成長するため、トレンチ上での SWCNT の方向や、本数の制御が困難だと考えられる。一方で、水晶基板上で合成される SWCNT は高い配向性を持ち、密度についても高い制御性を持つ。このような水平配向 SWCNT を基に SWCNT の架橋構造を形成する方法の開発が望まれる。また、SWCNT の架橋構造は孤立 SWCNT の PL の測定[218]のためにも必要であり、簡易な SWCNT 加工方法が求められる。

また、SWCNT の基板上でのネットワーク構造もデバイス応用に重要である。特に、SWCNT のネットワーク構造をチャンネルに用いた FET では、個々の SWCNT の特性と同時に SWCNT ネットワーク構造が FET 性能に影響する。これは、SWCNT ネットワークによる FET では電気の伝導がパーコレーション的になるからである[219,220]。通常の SWCNT は 2 : 1 の割合で半導体性と金属性の SWCNT が混在するが、ネットワーク構造を制御して金属 SWCNT のみによる伝導パスを抑制することで、 10^5 以上の高いオン/オフ比を実現することが報告されている[219–223]。現在までに、基板上で合成した SWCNT ネットワーク[219]、溶液プロセスから滴下[221]したネットワーク、気相中 CVD により合成された SWCNT をフィルターで受け止めたネットワーク[222,223]などの SWCNT 構造が FET に用いられてきた。いずれにおいても SWCNT ネットワークの構造はランダムである。SWCNT ネットワークの電気抵抗は、SWCNT 自体の抵抗よりも SWCNT 同士の接触抵抗の影響が大きい[224–226]。高いオン/オフ比を得るためには一定の数の接触部分が必要であるが、接触部分が過剰であればネットワークの伝導性の悪化を引き起こす。そこで、ネットワークの構造を精密に制御し SWCNT 同士の接触構造(バンドル構造)を作製することが必要となる。ここでも、水平配向 SWCNT をもとにネットワーク構造の操作をすることは制御性の点で有利だと考えら

れる。

SWCNT の構造を操作する手法としては、AFM のプローブを用いる方法[227]や、ピンセットの先端を用いる方法[228]が知られている。ただしこれらの方法は SWCNT を 1 本毎に個別に操作する必要があり、大規模化に適さないという問題がある。基板上的 SWCNT をポリマー膜中で折り曲げたりするなどにより一括で処理する方法[115,229]もあるが、操作の自由度は大きいといえない。従来方法においては、操作の大規模化適用性と自由度を両立することが難しいといえる。

本研究では、SWCNT デバイスの作製に向けて、水平配向 SWCNT を初期構造として、一括で SWCNT の構造操作を行う新手法を構築することを目的とする。ポリマー膜による SWCNT の転写過程において、パターンした犠牲層を除去することで選択した部分の SWCNT をポリマー上で架橋して自由に可動できるようにし、SWCNT の微細な操作を実現する。

5.2 実験方法

水平配向 SWCNT を基に SWCNT の架橋構造を作製する方法を説明する。Figure 5.1 の模式図に示される手順により SWCNT の架橋構造を作製した。水平配向 SWCNT は 2.2.1 項に示す方法により合成し、SWCNT 上にフォトリソグラフィにより部分的にフォトレジスト構造を形成した。フォトレジスト(AZ, P4400)を 2000 rpm で 60 秒間スピコートし、110°C で 90 秒間加熱した。ここでフォトレジストの厚さがトレンチ構造の深さに対応することから比較的厚膜のフォトレジストを使用した。フォトマスクアライナー(ユニオン光機, PEM-800)により紫外光を照射し、アルカリ現像液により現像し、120°C で 2 分間ベークした。ここでフォトレジストの厚さは 1~3 μm 程度である。このように形成されたフォトレジ

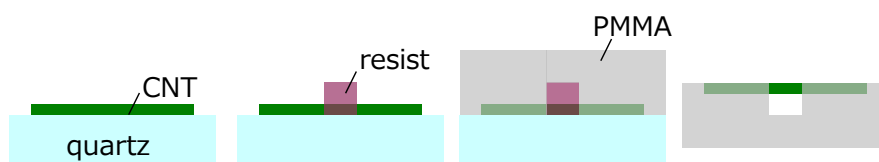


Figure 5.1: Schematic images of the process for fabricating suspended SWCNTs on trenched PMMA films.

ストの上に PMMA を 1500 rpm, 60 秒間でスピコートし, 65°C, 15 分間ベークした. このサンプルを水酸化カリウム水溶液に浸漬し, 室温で 1 時間程度放置した. この過程で水晶表面が溶解して PMMA 膜が剥離するとともに, フォトリソグが溶解し, PMMA 膜上にトレンチ構造が形成される. ここで, 剥離した PMMA 膜を反転して Si 基板に担持し, AFM (SII, SPM-3800) および SEM (Hitachi, S-4800) により分析を行った.

続いて, 水平配向 SWCNT を基に部分選択的に SWCNT のバンドル構造を作製する方法を述べる. 方法の模式図は Figure 5.2 に示す. ここで, 上記のトレンチ上に SWCNT を架橋させる過程において, トレンチ上に隣接する複数の SWCNT が存在するときにバンドルが形成される. この PMMA 膜を Si 基板上に担持し, 170°C で 15 分間加熱して基板と接触させた. アセトンに 1~12 時間程度浸漬して PMMA 膜を除去し, Si 基板上に部分的にバンドル形成された SWCNT 構造を作製した.

また, 同様の手法により部分的に水平配向 SWCNT 密度を増加させることを試みた. ここまではフォトリソを犠牲層として PMMA 膜上にトレンチ構造を形成してきたが, ここでは真空蒸着による Au 薄膜のパターニングを行った. 合成された水平配向 SWCNT の上に, 10 μm 角の格子状にフォトリソグラフィにより Au 膜を作製した. 更に PMMA 膜をスピコートし, 水酸化カリウム水溶液中で PMMA 膜を剥離した. Au の溶解にはヨウ化カリウムおよびヨウ素水溶液を用いた. Au を溶解後に PMMA 膜を乾燥させ, Si 基板に転写を行った後にアセトンにより PMMA 膜を除去した.

以上の実験による SWCNT の操作の後に, SEM および AFM により SWCNT の形態の分析を行った.

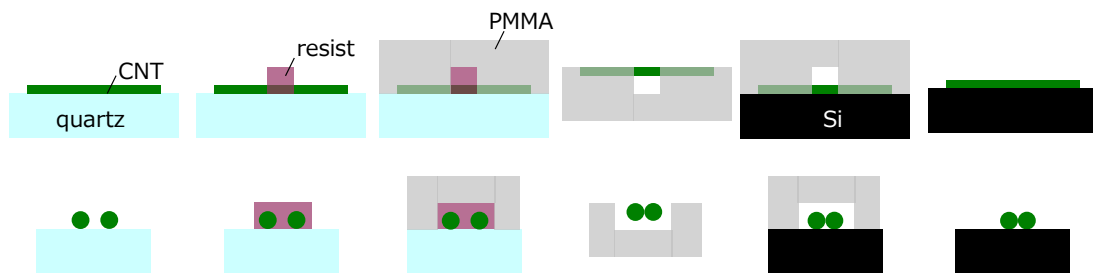


Figure 5.2: Schematic images of the process for fabricating partially bundled SWCNTs.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 SWCNT 架橋構造の作製

上記の方法により，PMMA 上に SWCNT の架橋構造を形成した．AFM により観察した PMMA 膜上の構造を Figure 5.3 (a)に示す．ここで，AFM 像中の右上部分の像が乱れているが，この部分に架橋 CNT があることが SEM により観察されており，今回の AFM 観察条件では架橋する SWCNT 構造の測定にプローブが追従していないと考えられる．いずれにせよ，PMMA 膜上にトレンチ構造が形成されることが AFM により観察された．ここで，AFM 像中の直線部分の断面プロファイルを示す Figure 5.3 (b)に示す．トレンチ深さが 300 nm 程度であることが観察された．元のレジスト厚さが 2 μm であることから，PMMA 膜の成膜時に一部のレジストが PMMA 溶液中に溶解・拡散し，レジスト厚さが小さくなったと考えられる．また，このようなトレンチ構造上に架橋した SWCNT の SEM 像を Figure 5.3 (c)に示す．図中の矢印で示される部分が SWCNT であり，PMMA 上の SWCNT が黒く，架橋部分の CNT が白いコントラストで SEM 上に観察された．このような SWCNT の架橋構造作製方法はフォトリソグラフィにより部分選択的であると同時に基板上の一括処理であり，デバイス応

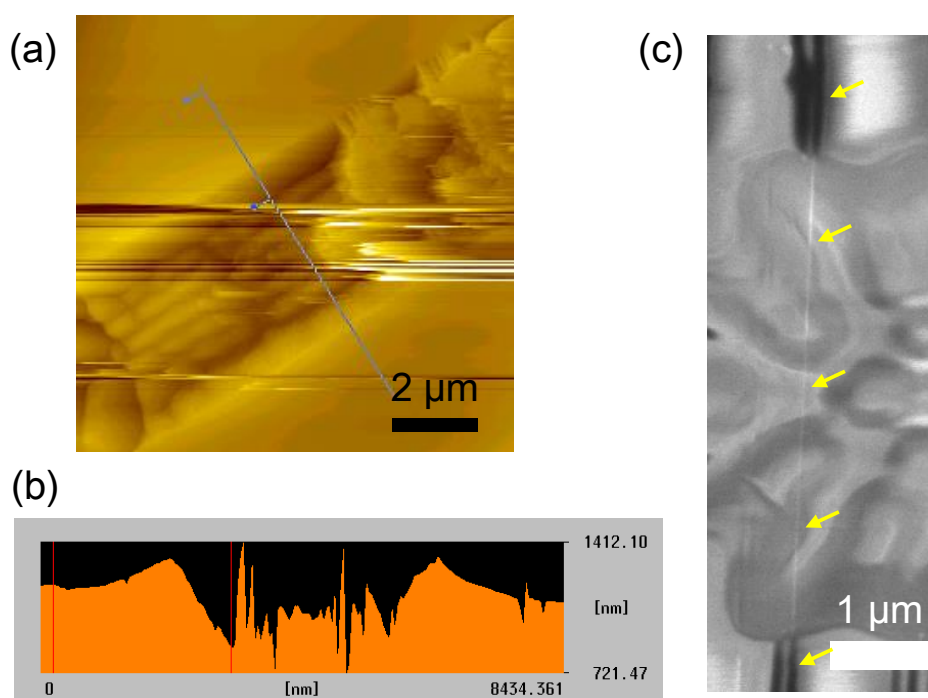


Figure 5.3: (a) AFM image and (b) cross section profile of a trenched structure of a PMMA film. (c) SEM image of a suspended SWCNT on the trenched PMMA film. The arrow marks indicate a SWCNT.

用につながると考えられる。

5.3.2 SWCNT 部分バンドル構造の作製

先述の方法により SWCNT の部分バンドル構造を作製した。PMMA 上で架橋した状態のバンドル SWCNT を Figure 5.4(a)および(b)に示す。図中の矢印で示した部分が SWCNT であり、複数の SWCNT が部分的にバンドルしていることがわかった。この構造の変化は、トレンチ部部分のフォトレジスト溶解後に液滴が蒸発する過程で、液滴の毛細管力により隣接する SWCNT 同士が凝集したことによると考えられる。垂直配向構造の CNT を液滴の蒸発により凝集させて高密度構造を作る方法は報告されている[230]が、孤立 SWCNT に対してこのような構造変化を行った報告はない。

また、このような構造が形成された PMMA 膜を Si 基板上に置き、PMMA を除去した。Si 基板上に置いた SWCNT の SEM 像を Figure 5.4(c), (d)に示す。ここで、矢印で示す部分が SWCNT であり、一時的に架橋構造であった SWCNT を Si 基板上に担持できたことが確認された。

このような SWCNT 同士が部分的にバンドルしたジャンクション構造は Y ジャンクションと呼ばれ、SWCNT 同士が交差した形式である X ジャンクションよりも SWCNT 間の接触抵抗が低いことが報告されている[225,226]。本手法により、水平配向 SWCNT を出発点とし

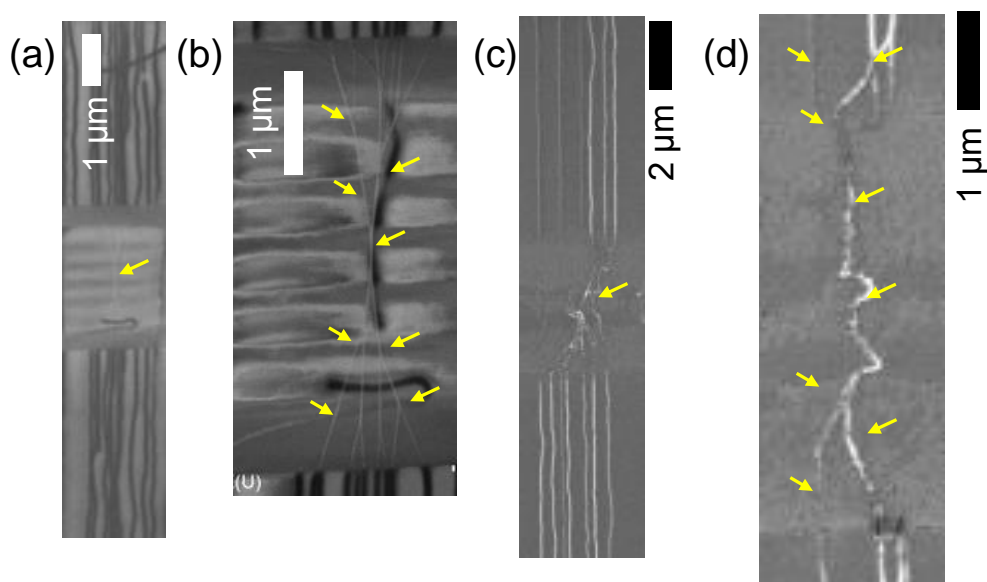


Figure 5.4: SEM images of (a,b) partially bundled SWCNTs suspended on a PMMA film and (c,d) partially bundled SWCNTs on a silicon substrate.

て、SWCNT 間を部分的に Y ジャンクションでつなげ、また、SWCNT を部分的にリソグラフィとプラズマ処理により除去することで、パーコレーションネットワークを精緻に制御した SWCNT 構造を作製できる可能性がある。また、この手法はトップダウン的なリソグラフィ技術と個々の部分での液滴の蒸発による SWCNT の凝集という自己組織化的な現象を組み合わせしており、一括で微細な SWCNT の操作ができるという点で有用な方法であるといえる。

考えられる SWCNT ネットワークの構造と操作方法の模式図を Figure 5.5 (a)に示す。通常の水平配向 SWCNT は、電極間を直接つないでおり、SWCNT は金属と半導体の混合物である。ここで、部分的に SWCNT を除去して直接の電極間の接続を切った後に、部分的に SWCNT を接続することで金属 SWCNT のみによる経路の割合を低下させることができる。元の金属 SWCNT 割合を R_m 、操作後の金属経路の割合 R_m' とすると、図のように 2 本の SWCNT からなる SWCNT 経路を作製した場合、 $R_m' = R_m^2$ となる。通常の $R_m = 33\%$ の場合、 $R_m' = 11\%$ となり、金属経路は減少することがわかる。さらに操作を繰り返し多数の SWCNT からなる経路を作製することで、金属経路の割合を半導体経路と比較して十分に低下する

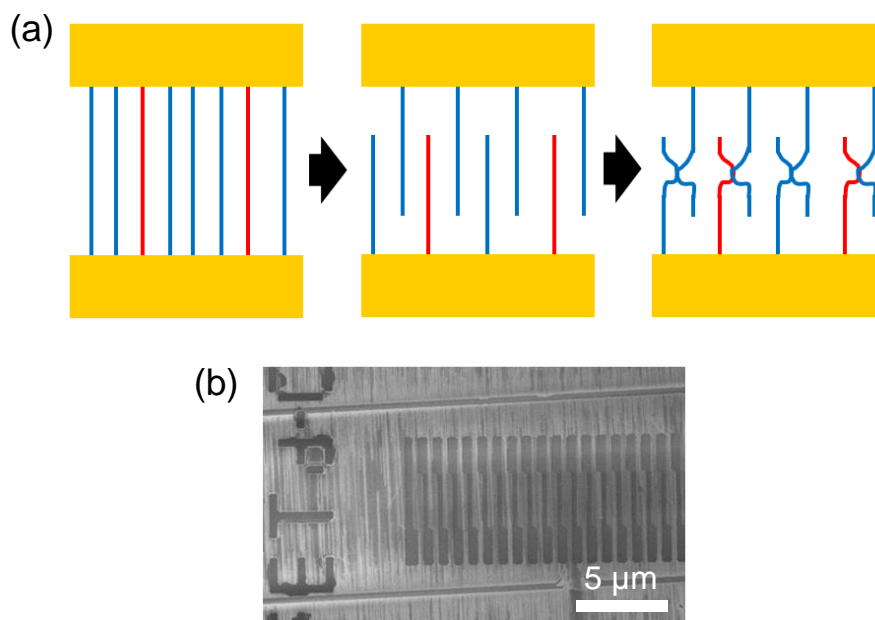


Figure 5.5: (a) Schematic images of manipulation process of horizontally aligned SWCNTs into partially removed and bundled structures with decreased ratio of direct pathways only from metallic SWCNTs. (b) SEM image of partially removed SWCNTs.

ことができ、このような SWCNT ネットワークを用いてオン/オフ比の高い FET の作製が可能だといえる。実際に 1 つの経路をフォトリソグラフィと酸素プラズマ処理により部分的に除去した SWCNT 膜の SEM 像を Figure 5.5 (b)に示す。このような方針により、一括処理で高性能の FET を作製できる可能性がある。

また、異種の SWCNT が接合した分子内接合(Intramolecular junction) [231,232]という構造が知られている。このような構造は SWCNT 成長時に低頻度で発生[233–235]することが報告されており、電子特性の評価も行われている[234]。分子内接合構造を意図的に作製することは現在のところ困難である。ここで、接触した SWCNT 同士をジュール加熱により接合する技術は TEM 中のマニピュレーターにより行われている[236]が、このような接合構造を一括で形成できれば、SWCNT 分子間接合を用いたデバイスが簡易に形成可能となる。これまで、SWCNT を接合する前段階の SWCNT 同士を接触させる操作技術に困難があった。本研究での手法は基板上に多数の SWCNT 同士の接触構造を作製できることから、その後の不活性雰囲気中での加熱や紫外光照射などにより、一括で多数の分子間結合構造を形成できる可能性があり、新奇な電子デバイスの作製につながると考えられる。

5.3.3 水平配向 SWCNT の高密度化操作

同様な方法により水平配向 SWCNT を部分的に高密度化する操作を述べる。水平配向 SWCNT に厚さ 80 nm 程度の Au 膜をパターンし、その上に PMMA 膜を製膜して剥離し、Au を溶解した後に PMMA 膜を Si 基板に転写し、PMMA 膜を除去した。得られたサンプルの SEM 像を Figure 5.6 (a), (b)に示す。部分的に SWCNT の配列が変化していることがわかる。使用したパターンは 10 μm 角の格子状であり、格子の角部分において水平配向 SWCNT が一部分に凝集した様子が観察された。AFM による高倍率測定(Figure 5.6 (c))からも、SWCNT の高密度化を確認した。ここで、元の水平配向 SWCNT の密度が 1~5 本/ μm 程度であったが、処理後は部分的に 10 本/ μm を超えるような構造となった。このような高密度化は、Au 膜の溶解時に一点に Au 溶液が蒸発した後に溶液が蒸発し、その際に複数の SWCNT が一点に凝集したことに起因すると考えられる。高密度配向 SWCNT は高性能 FET の作製に求められていることから、本操作をより高精度で行うことで、適切な構造の SWCNT 膜を作製することが可能となると考えられる。

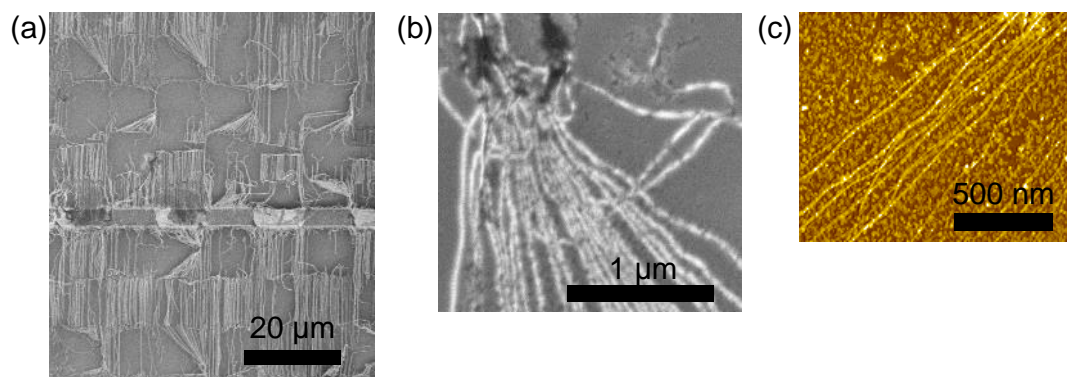


Figure 5.6: (a,b)SEM and (c) AFM images of radially-densified SWCNTs manipulated by transfer process using an Au film as a sacrificial layer.

5.4 結論

水晶基板上の水平配向 SWCNT を用いて、フォトリソグラフィによるレジストのパターニングとポリマー膜による転写によって、部分選択的な SWCNT の架橋構造をポリマー膜上に形成する手法を開発した。架橋部分の隣接する SWCNT 同士が液滴の蒸発時に凝集することを利用して、部分選択的に SWCNT のバンドル構造を形成する手法を開発した。従来の SWCNT 部分的除去方法と組み合わせることで、SWCNT ネットワーク構造を制御して、デバイス作製に適した構造を作製できる可能性がある。また、水平配向 SWCNT 膜を放射状に凝集させることで部分的に高密度化することに成功した。

これらの手法は基板上の多数の SWCNT を同時に操作することができることから、SWCNT を用いたデバイス作製において有効な方法であると考えられる。

第6章 結論

本研究では、SWCNT デバイスの実用化に向けて、水平配向 SWCNT 合成技術の向上および新たな操作処理技術の開発を行った。

第2章では、水晶基板上での SWCNT の高密度合成に向けて、合成条件が得られる水平配向 SWCNT 構造に与える影響を調べた。特に、炭素源供給量に着目し、水平配向部分と触媒部分の SWCNT 成長を調べることで、水平配向部分の SWCNT 成長の機構を分析した。炭素源供給量の低減により高密度合成が達成され、部分的に 20 本/ μm の水平配向 SWCNT の合成を確認した。また、水晶基板表面構造および触媒担持方法の影響を明らかにした。

第3章では、SWCNT のカイラリティ制御合成の実現に向けて、個々の SWCNT の構造を分析した。水平配向 SWCNT を AFM と SEM により分析し、SWCNT 成長における直径依存性を調べた。直径の大きい SWCNT の割合は成長初期段階では小さく、成長時間とともに増大すること、および直径の大きい SWCNT は直径の小さい SWCNT と比較して長く成長することが示された。また、水平配向構造と密度制御合成により、ラマンマッピング測定で1本の SWCNT からの RBM を測定した。励起光波長と RBM ピーク波数から SWCNT のカイラリティをアサインし、SWCNT 本数におけるカイラリティ分布を測定した。従来の分析では SWCNT の量に対する情報しか得られないが、ここでは長さによる影響を除外して SWCNT の本数を詳細に分析した。今回合成された SWCNT サンプルにおいては成長する SWCNT の本数に対するカイラル角の依存性は大きくないことがわかった。また、更なる SWCNT 構造の分析に向けて、水平配向 SWCNT の配置を保ったまま SWCNT を TEM グリッド上に転写し、TEM による観察を行った。

第4章では、SWCNT-FET の大規模作製に向けて、半導体 SWCNT と金属 SWCNT が混在する水平配向 SWCNT 中から、金属 SWCNT を長尺に除去する新手法を開発した。有機薄膜を水平配向 SWCNT 上に成膜して電氣的ブレイクダウンを行うことで、長尺に SWCNT が除去されることを示した。オン/オフ比は 10,000 に上昇し、最大除去長さ 10 μm 以上、最大分解能 55 nm を達成した。長尺除去のメカニズムとしては、SWCNT と同時に周囲の有機物が燃焼することにより、通常のブレイクダウンの場合より大きな燃焼熱が発生することが要因として考えられた。

第5章では、水晶基板上の水平配向 SWCNT を用いて、ポリマー膜上に SWCNT の架橋

構造を作製する手法, SWCNT を部分的にバンドル化する手法, および配向 SWCNT の密度を部分的に上昇する手法を開発した. ここでは, ポリマー膜による転写技術に加え, フォトリソグラフィにより形成されるレジストパターンを犠牲層として用い, ポリマー上で SWCNT を架橋させることを利用した. 更に隣接する SWCNT 同士が液滴の蒸発により凝集することを利用して SWCNT のバンドル化を確認した. SWCNT ネットワークの操作によりデバイスに適した構造を作製できる可能性を示した. 本手法は基板一面に対する一括処理であることから, 大規模な SWCNT のネットワーク構造操作が可能になるといえる.

謝辞

本研究の遂行にあたり，指導教員の丸山茂夫教授は素晴らしい研究環境をご用意して下さるとともに，熱心にご指導して下さいました。ここに深く感謝する。また，数多くの面でご指導，ご助力して下さいました千足昇平講師に感謝する。

博士論文審査を通じて貴重なご助言を下さった大久保達也教授，塩見淳一郎准教授，加藤雄一郎准教授に感謝する。

研究室での活動を支援して下さいました渡辺誠技術専門職員，寺尾妹子秘書に感謝する。実験手法についてご指導して下さいました相川慎也博士，Theerapol Thurakitseree 博士，および共同で研究を行った長谷川大祐氏，大塚慶吾氏に感謝する。また，研究室での生活を共に過ごした丸山・千足研究室の皆様にも感謝する。

TEM の操作方法についてご指導して下さいました超高压電子顕微鏡室の井部克彦氏，伊藤俊男氏，綱川秀男氏に感謝する。

本研究の一部は，東京大学大規模集積システム設計教育研究センター(VDEC)，東京大学総合研究機構レーザーアライアンス，東京大学先端ナノ計測ハブ拠点，および東京大学超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点の実験装置を利用した。

筆者は平成 23 年度から平成 25 年度において日本学術振興会の支援を受けた。

最後に，研究生生活への理解と協力をしてくれた両親に感謝する。

参考文献

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature* **363**, 603 (1993).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, " C_{60} : Buckminsterfullerene," *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編, "カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック" (2011).
- [6] 尾上順 編, "ナノカーボン 炭素材料の基礎と応用" (2012).
- [7] 齋藤理一郎, 篠原久典 共編, "カーボンナノチューブの基礎と応用" (2004).
- [8] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes," *Science* **298**, 2361 (2002).
- [9] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science* **297**, 593 (2002).
- [10] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, and I. Umez, "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synth. Met.* **103**, 2555 (1999).
- [11] A. Jorio, A. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. Lieber, F. Matinaga, M. Dantas, and M. Pimenta, "Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant Raman scattering," *Phys. Rev. B* **63**, 245416 (2001).
- [12] M. Y. Sfeir, F. Wang, L. Huang, C.-C. Chuang, J. Hone, S. P. O'Brien, T. F. Heinz, and L. E. Brus, "Probing electronic transitions in individual carbon nanotubes by Rayleigh scattering," *Science* **306**, 1540 (2004).
- [13] M. Y. Sfeir, T. Beetz, F. Wang, L. Huang, X. M. H. Huang, M. Huang, J. Hone, S. O'Brien, J. A. Misewich, T. F. Heinz, L. Wu, Y. Zhu, and L. E. Brus, "Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure," *Science* **312**, 554 (2006).
- [14] D. Y. Joh, J. Kinder, L. H. Herman, S.-Y. Ju, M. A. Segal, J. N. Johnson, G. K.-L. Chan, and J. Park, "Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires," *Nat. Nanotechnol.* **6**, 51 (2011).
- [15] K. Liu, X. Hong, Q. Zhou, C. Jin, J. Li, W. Zhou, J. Liu, E. Wang, A. Zettl, and F. Wang, "High-throughput optical imaging and spectroscopy of individual carbon nanotubes in devices," *Nat. Nanotechnol.* **8**, 917 (2013).
- [16] B. W. Smith and D. E. Luzzi, "Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes," *J. Appl. Phys.* **90**, 3509 (2001).
- [17] D. Bethune, C. Klang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature* **363**, 605 (1993).
- [18] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [19] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science* **273**, 483 (1996).
- [20] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471 (1996).
- [21] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).

- [22] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts," *Chem. Phys. Lett.* **317**, 497 (2000).
- [23] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [24] A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivistö, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov, and E. I. Kauppinen, "Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films.," *ACS Nano* **5**, 3214 (2011).
- [25] A. G. Nasibulin, P. Pikhitsa, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, "Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters," *Carbon* **43**, 2251 (2005).
- [26] S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, and S. Maruyama, "Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage," *Chem. Phys. Lett.* **386**, 89 (2004).
- [27] D. Takagi, Y. Homma, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, "In situ scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotube growth," *Surf. interface Anal.* **38**, 1743 (2006).
- [28] G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, and H. Kawarada, "Very High Yield Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma CVD," *Chem. Vap. Depos.* **11**, 127 (2005).
- [29] Y.-Q. Xu, E. Flor, M. J. Kim, B. Hamadani, H. Schmidt, R. E. Smalley, and R. H. Hauge, "Vertical array growth of small diameter single-walled carbon nanotubes.," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6560 (2006).
- [30] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles.," *Nano Lett.* **6**, 2642 (2006).
- [31] W. Zhou, Z. Han, J. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. Zhang, C. Yan, and Y. Li, "Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates.," *Nano Lett.* **6**, 2987 (2006).
- [32] D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, and Y. Homma, "Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles.," *Nano Lett.* **7**, 2272 (2007).
- [33] H. Liu, D. Takagi, H. Ohno, S. Chiashi, T. Chokan, and Y. Homma, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Ceramic Particles by Alcohol Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Express* **1**, 014001 (2008).
- [34] S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, and L. Zhang, "Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates.," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2094 (2009).
- [35] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, and H.-M. Cheng, "Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes.," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2082 (2009).
- [36] S. A. Steiner, T. F. Baumann, B. C. Bayer, R. Blume, M. A. Worsley, W. J. MoberlyChan, E. L. Shaw, R. Schlögl, A. J. Hart, S. Hofmann, and B. L. Wardle, "Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single- and multiwall carbon nanotubes.," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12144 (2009).
- [37] D. Takagi, Y. Kobayashi, and Y. Homma, "Carbon nanotube growth from diamond.," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6922 (2009).
- [38] D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T. P. McNicholas, and J. Liu, "Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts.," *Nano Lett.* **8**, 2576 (2008).
- [39] D.-M. Tang, L.-L. Zhang, C. Liu, L.-C. Yin, P.-X. Hou, H. Jiang, Z. Zhu, F. Li, B. Liu, E. I. Kauppinen, and H.-M. Cheng, "Heteroepitaxial growth of single-walled carbon nanotubes from boron nitride.," *Sci. Rep.* **2**, 971 (2012).
- [40] Y. Li, S. Peng, D. Mann, J. Cao, R. Tu, K. J. Cho, and H. Dai, "On the origin of preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes.," *J. Phys. Chem. B* **109**, 6968 (2005).

- [41] Y. Sun, R. Kitaura, J. Zhang, Y. Miyata, and H. Shinohara, "Metal catalyst-free mist flow chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes using C₆₀ colloidal solutions," *Carbon* **68**, 80 (2014).
- [42] H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, and K. Itami, "Initiation of carbon nanotube growth by well-defined carbon nanorings," *Nat. Chem.* **5**, 572 (2013).
- [43] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, and R. Fasel, "Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes," *Nature* **512**, 61 (2014).
- [44] Y. Yao, C. Feng, J. Zhang, and Z. Liu, "'Cloning' of single-walled carbon nanotubes via open-end growth mechanism.," *Nano Lett.* **9**, 1673 (2009).
- [45] B. Liu, J. Liu, X. Tu, J. Zhang, M. Zheng, and C. Zhou, "Chirality-dependent vapor-phase epitaxial growth and termination of single-wall carbon nanotubes.," *Nano Lett.* **13**, 4416 (2013).
- [46] J. Liu, C. Wang, X. Tu, B. Liu, L. Chen, M. Zheng, and C. Zhou, "Chirality-controlled synthesis of single-wall carbon nanotubes using vapour-phase epitaxy," *Nat. Commun.* **3**, 1199 (2012).
- [47] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [48] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles," *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195 (1998).
- [49] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, and S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy," *Chem. Phys. Lett.* **385**, 298 (2004).
- [50] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes.," *Science* **306**, 1362 (2004).
- [51] D. N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, and K. Hata, "General Rules Governing the Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.* **21**, 4811 (2009).
- [52] K. Hasegawa and S. Noda, "Millimeter-Tall Single-Walled Carbon Nanotubes Rapidly Grown with and without Water.," *ACS Nano* **5**, 975 (2011).
- [53] H. Oshima, Y. Suzuki, T. Shimazu, and S. Maruyama, "Novel and Simple Synthesis Method for Submillimeter Long Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by No-Flow Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1982 (2008).
- [54] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support," *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L399 (2007).
- [55] R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, T. Thurakitserree, Y. Murakami, J. Shiomi, Y. Ohno, and S. Maruyama, "Parametric Study of Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition for Controlled Synthesis of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3901 (2010).
- [56] R. Xiang, B. Hou, E. Einarsson, P. Zhao, S. Harish, K. Morimoto, Y. Miyauchi, S. Chiashi, Z. Tang, and S. Maruyama, "Carbon atoms in ethanol do not contribute equally to formation of single-walled carbon nanotubes.," *ACS Nano* **7**, 3095 (2013).
- [57] K. Mizuno, K. Hata, T. Saito, S. Oshima, M. Yumura, and S. Iijima, "Selective matching of catalyst element and carbon source in single-walled carbon nanotube synthesis on silicon substrates.," *J. Phys. Chem. B* **109**, 2632 (2005).
- [58] A. Kaneko, K. Yamada, R. Kumahara, H. Kato, and Y. Homma, "Comparative Study of Catalytic Activity of Iron and Cobalt for Growing Carbon Nanotubes on Alumina and Silicon Oxide," *J. Phys. Chem. C* **116**, 26060 (2012).
- [59] "International Technology Roadmap for Semiconductors 2013 Edition: Emerging Research Materials" (2013).

- [60] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [61] Z. Yao, C. Kane, and C. Dekker, "High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941 (2000).
- [62] T. Palacios, "Graphene electronics: Thinking outside the silicon box," *Nat. Nanotechnol.* **6**, 464 (2011).
- [63] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, "Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene.," *Nature* **459**, 820 (2009).
- [64] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, "Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 100 (2008).
- [65] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature* **393**, 49 (1998).
- [66] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [67] N. Patil, J. Deng, S. Mitra, and H.-S. P. Wong, "Circuit-Level Performance Benchmarking and Scalability Analysis of Carbon Nanotube Transistor Circuits," *IEEE Trans. Nanotechnol.* **8**, 37 (2009).
- [68] A. D. Franklin, "Electronics: The road to carbon nanotube transistors," *Nature* **498**, 443 (2013).
- [69] M. D. Lay, J. P. Novak, and E. S. Snow, "Simple Route to Large-Scale Ordered Arrays of Liquid-Deposited Carbon Nanotubes," *Nano Lett.* **4**, 603 (2004).
- [70] B. K. Sarker, S. Shekhar, and S. I. Khondaker, "Semiconducting enriched carbon nanotube aligned arrays of tunable density and their electrical transport properties.," *ACS Nano* **5**, 6297 (2011).
- [71] H. Park, A. Afzali, S.-J. Han, G. S. Tulevski, A. D. Franklin, J. Tersoff, J. B. Hannon, and W. Haensch, "High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly.," *Nat. Nanotechnol.* **7**, 787 (2012).
- [72] Q. Cao, S.-J. Han, G. S. Tulevski, Y. Zhu, D. D. Lu, and W. Haensch, "Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics.," *Nat. Nanotechnol.* **8**, 180 (2013).
- [73] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation.," *Nat. Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- [74] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, "Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography," *Nat. Commun.* **2**, 309 (2011).
- [75] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. Dai, "Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3155 (2001).
- [76] E. Joselevich and C. M. Lieber, "Vectorial Growth of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes," *Nano Lett.* **2**, 1137 (2002).
- [77] S. Huang, X. Cai, and J. Liu, "Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates.," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5636 (2003).
- [78] L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. Huang, J. Liu, and Y. T. Zhu, "Ultralong single-wall carbon nanotubes.," *Nat. Mater.* **3**, 673 (2004).
- [79] B. Peng, Y. Yao, and J. Zhang, "Effect of the Reynolds and Richardson Numbers on the Growth of Well-Aligned Ultralong Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. C* **114**, 12960 (2010).
- [80] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, and S. Fan, "Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates.," *Nano Lett.* **9**, 3137 (2009).
- [81] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, and F. Wei, "Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution.," *ACS Nano* **7**, 6156 (2013).
- [82] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu, and J. Liu, "Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **104**, 6505 (2000).

- [83] A. Ismach, L. Segev, E. Wachtel, and E. Joselevich, "Atomic-step-templated formation of single wall carbon nanotube patterns.," *Angew. Chemie, Int. Ed.* **43**, 6140 (2004).
- [84] H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, and M. Tsuji, "Aligned growth of isolated single-walled carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface," *Chem. Phys. Lett.* **408**, 433 (2005).
- [85] S. Han, X. Liu, and C. Zhou, "Template-free directional growth of single-walled carbon nanotubes on a- and r-plane sapphire.," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5294 (2005).
- [86] 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**, 123112 (2007).
- [87] C. Kocabas, S.-H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers, "Guided growth of large-scale, horizontally aligned arrays of single-walled carbon nanotubes and their use in thin-film transistors.," *Small* **1**, 1110 (2005).
- [88] N. Geblinger, A. Ismach, and E. Joselevich, "Self-organized nanotube serpentines.," *Nat. Nanotechnol.* **3**, 195 (2008).
- [89] T. Kamimura and K. Matsumoto, "Controlling Direction of Growth of Carbon Nanotubes on Patterned SiO₂ Substrate," *Appl. Phys. Express* **2**, 015005 (2009).
- [90] N. Yoshihara, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi, "Horizontally Aligned Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a Surface-Modified Silicon Wafer," *J. Phys. Chem. C* **113**, 8030 (2009).
- [91] F. Rao, Y. Zhou, T. Li, and Y. Wang, "Synthesis of radially aligned single-walled carbon nanotubes on a SiO₂/Si substrate by introducing sodium chloride," *Carbon* **47**, 2548 (2009).
- [92] Y. Chen, Y. Hu, Y. Fang, P. Li, C. Feng, and J. Zhang, "Lattice-directed growth of single-walled carbon nanotubes with controlled geometries on surface," *Carbon* **50**, 3295 (2012).
- [93] J. Xiao, S. Dunham, P. Liu, Y. Zhang, C. Kocabas, L. Moh, Y. Huang, K.-C. Hwang, C. Lu, W. Huang, and J. A. Rogers, "Alignment controlled growth of single-walled carbon nanotubes on quartz substrates.," *Nano Lett.* **9**, 4311 (2009).
- [94] S. Chiashi, H. Okabe, T. Inoue, J. Shiomi, T. Sato, S. Kono, M. Terasawa, and S. Maruyama, "Growth of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on the Singular R-Plane (10–11) of Quartz," *J. Phys. Chem. C* **116**, 6805 (2012).
- [95] S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, S. V Rotkin, and J. A. Rogers, "High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes.," *Nat. Nanotechnol.* **2**, 230 (2007).
- [96] C. Kocabas, M. Shim, and J. A. Rogers, "Spatially selective guided growth of high-coverage arrays and random networks of single-walled carbon nanotubes and their integration into electronic devices.," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4540 (2006).
- [97] C. Kocabas, S. J. Kang, T. Ozel, M. Shim, and J. A. Rogers, "Improved Synthesis of Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Implementation in Thin Film Type Transistors," *J. Phys. Chem. C* **111**, 17879 (2007).
- [98] D. Phokharatkul, Y. Ohno, H. Nakano, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "High-density horizontally aligned growth of carbon nanotubes with Co nanoparticles deposited by arc-discharge plasma method," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 053112 (2008).
- [99] L. Ding, D. Yuan, and J. Liu, "Growth of high-density parallel arrays of long single-walled carbon nanotubes on quartz substrates.," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5428 (2008).
- [100] L. Ding, W. Zhou, T. P. McNicholas, J. Wang, H. Chu, Y. Li, and J. Liu, "Direct observation of the strong interaction between carbon nanotubes and quartz substrate," *Nano Res.* **2**, 903 (2009).

- [101] T. P. McNicholas, L. Ding, D. Yuan, and J. Liu, "Density enhancement of aligned single-walled carbon nanotube thin films on quartz substrates by sulfur-assisted synthesis.," *Nano Lett.* **9**, 3646 (2009).
- [102] A. Rutkowska, D. Walker, S. Gorfman, P. A. Thomas, and J. V. Macpherson, "Horizontal Alignment of Chemical Vapor-Deposited SWNTs on Single-Crystal Quartz Surfaces: Further Evidence for Epitaxial Alignment," *J. Phys. Chem. C* **113**, 17087 (2009).
- [103] N. Patil, A. Lin, E. R. Myers, K. Ryu, A. Badmaev, C. Zhou, H.-S. Philip Wong, and S. Mitra, "Wafer-Scale Growth and Transfer of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes," *IEEE Trans. Nanotechnol.* **8**, 498 (2009).
- [104] Y. Liu, C. Lor, Q. Fu, D. Pan, D. Lei, J. Liu, and J. Lu, "Synthesis of Copper Nanocatalysts with Tunable Size Using Diblock Copolymer Solution Micelles," *J. Phys. Chem. C* **114**, 5767 (2010).
- [105] I. Ibrahim, A. Bachmatiuk, F. Börmert, J. Blüher, U. Wolff, J. H. Warner, B. Büchner, G. Cuniberti, and M. H. Rummeli, "Optimizing substrate surface and catalyst conditions for high yield chemical vapor deposition grown epitaxially aligned single-walled carbon nanotubes," *Carbon* **49**, 5029 (2011).
- [106] K. Hata, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Improvement in alignment of single-walled carbon nanotubes grown on quartz substrate," *Phys. Status Solidi C* **8**, 561 (2011).
- [107] D. Shi, W. D. Tennyson, J. C. Keay, E. S. Sanchez, M. B. Johnson, and D. E. Resasco, "Role of water on the surface-guided growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on quartz," *Chem. Phys. Lett.* **525-526**, 82 (2012).
- [108] H. Ago, Y. Nakamura, Y. Ogawa, and M. Tsuji, "Combinatorial catalyst approach for high-density growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire," *Carbon* **49**, 176 (2011).
- [109] S. W. Hong, T. Banks, and J. A. Rogers, "Improved density in aligned arrays of single-walled carbon nanotubes by sequential chemical vapor deposition on quartz.," *Adv. Mater.* **22**, 1826 (2010).
- [110] W. Zhou, L. Ding, S. Yang, and J. Liu, "Synthesis of high-density, large-diameter, and aligned single-walled carbon nanotubes by multiple-cycle growth methods.," *ACS Nano* **5**, 3849 (2011).
- [111] J. Li, K. Liu, S. Liang, W. Zhou, M. Pierce, F. Wang, L. Peng, and J. Liu, "Growth of High-Density-Aligned and Semiconducting-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes: Decoupling the Conflict between Density and Selectivity.," *ACS Nano* **8**, 554 (2014).
- [112] K. Ryu, A. Badmaev, C. Wang, A. Lin, N. Patil, L. Gomez, A. Kumar, S. Mitra, H.-S. P. Wong, and C. Zhou, "CMOS-analogous wafer-scale nanotube-on-insulator approach for submicrometer devices and integrated circuits using aligned nanotubes.," *Nano Lett.* **9**, 189 (2009).
- [113] C. Wang, K. Ryu, L. G. Arco, A. Badmaev, J. Zhang, X. Lin, Y. Che, and C. Zhou, "Synthesis and device applications of high-density aligned carbon nanotubes using low-pressure chemical vapor deposition and stacked multiple transfer," *Nano Res.* **3**, 831 (2010).
- [114] M. M. Shulaker, H. Wei, N. Patil, J. Provine, H. Chen, H.-S. P. Wong, and S. Mitra, "Linear Increases in Carbon Nanotube Density Through Multiple Transfer Technique.," *Nano Lett.* **11**, 1881 (2011).
- [115] L. Jiao, X. Xian, and Z. Liu, "Manipulation of Ultralong Single-Walled Carbon Nanotubes at Macroscale," *J. Phys. Chem. C* **112**, 9963 (2008).
- [116] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, and S. Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements," *Carbon* **46**, 923 (2008).
- [117] X. Liu, K. Ryu, A. Badmaev, S. Han, and C. Zhou, "Diameter Dependence of Aligned Growth of Carbon Nanotubes on a-Plane Sapphire Substrates," *J. Phys. Chem. C* **112**, 15929 (2008).
- [118] C. Lu and J. Liu, "Controlling the diameter of carbon nanotubes in chemical vapor deposition method by carbon feeding.," *J. Phys. Chem. B* **110**, 20254 (2006).
- [119] M. Lin, J. P. Ying Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, and Y.-L. Foo, "Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomistic scale.," *Nano Lett.* **6**, 449 (2006).

- [120] I. Wako, T. Chokan, D. Takagi, S. Chiashi, and Y. Homma, "Direct observation of single-walled carbon nanotube growth processes on SiO₂ substrate by in situ scanning electron microscopy," *Chem. Phys. Lett.* **449**, 309 (2007).
- [121] A. Li-Pook-Than, J. Lefebvre, and P. Finnie, "Phases of Carbon Nanotube Growth and Population Evolution from in Situ Raman Spectroscopy during Chemical Vapor Deposition," *J. Phys. Chem. C* **114**, 11018 (2010).
- [122] G. Eres, C. M. Rouleau, M. Yoon, A. A. Puzos, J. J. Jackson, and D. B. Geohegan, "Model for Self-Assembly of Carbon Nanotubes from Acetylene Based on Real-Time Studies of Vertically Aligned Growth Kinetics," *J. Phys. Chem. C* **113**, 15484 (2009).
- [123] Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method," *Chem. Phys. Lett.* **382**, 381 (2003).
- [124] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieto, C. Royo, J. I. Villacampa, and A. Monzón, "Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model," *J. Phys. Chem. C* **114**, 4773 (2010).
- [125] D. B. Geohegan, A. A. Puzos, J. J. Jackson, C. M. Rouleau, G. Eres, and K. L. More, "Flux-dependent growth kinetics and diameter selectivity in single-wall carbon nanotube arrays," *ACS Nano* **5**, 8311 (2011).
- [126] D. Akinwande, N. Patil, A. Lin, Y. Nishi, and H.-S. P. Wong, "Surface Science of Catalyst Dynamics for Aligned Carbon Nanotube Synthesis on a Full-Scale Quartz Wafer," *J. Phys. Chem. C* **113**, 8002 (2009).
- [127] W. Zhou, L. Ding, S. Yang, and J. Liu, "Orthogonal orientation control of carbon nanotube growth," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 336 (2010).
- [128] D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, and S. Iijima, "84% catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach," *J. Phys. Chem. B* **110**, 8035 (2006).
- [129] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes," *J. Phys. Chem. B* **105**, 11424 (2001).
- [130] M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J. Sauvajol, A. Zahab, J. C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, and B. Chaudret, "Versatile Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Nickel Nanoparticles for the Study of Their Physical Properties," *J. Phys. Chem. B* **108**, 17112 (2004).
- [131] Y. Kobayashi, H. Nakashima, D. Takagi, and Y. Homma, "CVD growth of single-walled carbon nanotubes using size-controlled nanoparticle catalyst," *Thin Solid Films* **464-465**, 286 (2004).
- [132] T. Hiraoka, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima, "Control on the diameter of single-walled carbon nanotubes by changing the pressure in floating catalyst CVD," *Carbon* **44**, 1853 (2006).
- [133] K. Yamada, H. Kato, and Y. Homma, "Narrow Diameter Distribution of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using Size-Controlled Gold Nanoparticles," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 035105 (2013).
- [134] M.-F. Fiawoo, A.-M. Bonnot, H. Amara, C. Bichara, J. Thibault-Pénisson, and A. Loiseau, "Evidence of Correlation between Catalyst Particles and the Single-Wall Carbon Nanotube Diameter: A First Step towards Chirality Control," *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1 (2012).
- [135] A. Li-Pook-Than, J. Lefebvre, and P. Finnie, "Type- and species-selective air etching of single-walled carbon nanotubes tracked with in situ Raman spectroscopy," *ACS Nano* **7**, 6507 (2013).
- [136] B. Liu, H. Jiang, A. V. Krasheninnikov, A. G. Nasibulin, W. Ren, C. Liu, E. I. Kauppinen, and H.-M. Cheng, "Chirality-dependent reactivity of individual single-walled carbon nanotubes," *Small* **9**, 1379 (2013).
- [137] B. Yu, C. Liu, P.-X. Hou, Y. Tian, S. Li, B. Liu, F. Li, E. I. Kauppinen, and H.-M. Cheng, "Bulk synthesis of large diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes by oxygen-assisted floating catalyst chemical vapor deposition," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5232 (2011).

参考文献

- [138] A. R. Biris, Z. Li, E. Dervishi, D. Lupu, and Y. Xu, "Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a Fe – Mo / MgO catalytic system," *Phys. Lett. A* **372**, 3051 (2008).
- [139] W.-S. Li, P.-X. Hou, C. Liu, D.-M. Sun, J. Yuan, S.-Y. Zhao, L.-C. Yin, H. Cong, and H.-M. Cheng, "High-quality, highly concentrated semiconducting single-wall carbon nanotubes for use in field effect transistors and biosensors.," *ACS Nano* **7**, 6831 (2013).
- [140] W. Zhou, S. Zhan, L. Ding, and J. Liu, "General rules for selective growth of enriched semiconducting single walled carbon nanotubes with water vapor as in situ etchant.," *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14019 (2012).
- [141] Y. Wang, Y. Liu, X. Li, L. Cao, D. Wei, H. Zhang, D. Shi, G. Yu, H. Kajiura, and Y. Li, "Direct enrichment of metallic single-walled carbon nanotubes induced by the different molecular composition of monohydroxy alcohol homologues.," *Small* **3**, 1486 (2007).
- [142] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, and J. Liu, "Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes.," *Nano Lett.* **9**, 800 (2009).
- [143] Y. Che, C. Wang, J. Liu, B. Liu, X. Lin, J. Parker, C. Beasley, H.-S. P. Wong, and C. Zhou, "Selective synthesis and device applications of semiconducting single-walled carbon nanotubes using isopropyl alcohol as feedstock.," *ACS Nano* **6**, 7454 (2012).
- [144] J. Parker, C. Beasley, A. Lin, H.-Y. Chen, and H.-S. Philip Wong, "Increasing the semiconducting fraction in ensembles of single-walled carbon nanotubes," *Carbon* **50**, 5093 (2012).
- [145] H.-Y. Chen, A. Lin, L. S. Liyanage, C. Beasley, N. Patil, H. Wei, S. Mitra, and H.-S. P. Wong, "Single-Tube Characterization Methodology for Experimental and Analytical Evaluation of Carbon Nanotube Synthesis," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 04DB02 (2012).
- [146] G. Hong, B. Zhang, B. Peng, J. Zhang, W. Choi, J. Choi, J. M. Kim, and Z. Liu, "Direct growth of semiconducting single-walled carbon nanotube array.," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14642 (2009).
- [147] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, and H. Dai, "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method," *Nano Lett.* **4**, 317 (2004).
- [148] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber, "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **106**, 2429 (2002).
- [149] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman, "Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst.," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11186 (2003).
- [150] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, and M. M. Kappes, "Near-Infrared Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by the Laser Vaporization Method," *J. Phys. Chem. B* **107**, 1949 (2003).
- [151] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama, "Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol," *Chem. Phys. Lett.* **387**, 198 (2004).
- [152] Z. Liu, Q. Zhang, and L.-C. Qin, "Determination and mapping of diameter and helicity for single-walled carbon nanotubes using nanobeam electron diffraction," *Phys. Rev. B* **71**, 245413 (2005).
- [153] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaichoen, Y. Tan, and D. E. Resasco, "Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalysts.," *J. Phys. Chem. B* **110**, 2108 (2006).
- [154] B. Wang, L. Wei, L. Yao, L.-J. Li, Y. Yang, and Y. Chen, "Pressure-Induced Single-Walled Carbon Nanotube (n,m) Selectivity on Co-Mo Catalysts," *J. Phys. Chem. C* **111**, 14612 (2007).
- [155] B. Wang, C. H. P. Poa, L. Wei, L.-J. Li, Y. Yang, and Y. Chen, "(n,m) Selectivity of single-walled carbon nanotubes by different carbon precursors on Co-Mo catalysts.," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9014 (2007).

- [156] N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, and N. Minami, "Crystal plane dependent growth of aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire.," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9918 (2008).
- [157] B. Wang, Y. Yang, L.-J. Li, and Y. Chen, "Effect of different catalyst supports on the (n,m) selective growth of single-walled carbon nanotube from Co–Mo catalyst," *J. Mater. Sci.* **44**, 3285 (2009).
- [158] H. Wang, B. Wang, X.-Y. Quek, L. Wei, J. Zhao, L.-J. Li, M. B. Chan-Park, Y. Yang, and Y. Chen, "Selective synthesis of (9,8) single walled carbon nanotubes on cobalt incorporated TUD-1 catalysts.," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16747 (2010).
- [159] Y. Xu, E. Dervishi, A. R. Biris, and A. S. Biris, "Chirality-enriched semiconducting carbon nanotubes synthesized on high surface area MgO-supported catalyst," *Mater. Lett.* **65**, 1878 (2011).
- [160] B. Liu, W. Ren, S. Li, C. Liu, and H.-M. Cheng, "High temperature selective growth of single-walled carbon nanotubes with a narrow chirality distribution from a CoPt bimetallic catalyst.," *Chem. Commun.* **48**, 2409 (2012).
- [161] H. Wang, K. Goh, R. Xue, D. Yu, W. Jiang, R. Lau, and Y. Chen, "Sulfur doped Co/SiO₂ catalysts for chirally selective synthesis of single walled carbon nanotubes.," *Chem. Commun.* **49**, 2031 (2013).
- [162] H. E. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, Y. Nishimoto, S. Irie, J. H. Warner, H. Kataura, and H. Shinohara, "Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons.," *Nat. Commun.* **4**, 2548 (2013).
- [163] H. Wang, L. Wei, F. Ren, Q. Wang, L. D. Pfeifferle, G. L. Haller, and Y. Chen, "Chiral-selective CoSO₄/SiO₂ catalyst for (9,8) single-walled carbon nanotube growth.," *ACS Nano* **7**, 614 (2013).
- [164] S. Bandow and S. Asaka, "Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779 (1998).
- [165] A. Jorio, C. Fantini, M. Pimenta, R. Capaz, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito, "Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B* **71**, 075401 (2005).
- [166] A. Jorio, A. Santos, H. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. Vieira, C. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, and M. Pimenta, "Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering," *Phys. Rev. B* **72**, 075207 (2005).
- [167] M. Fouquet, B. C. Bayer, S. Esconjauregui, R. Blume, J. Warner, S. Hofmann, R. Schlögl, C. Thomsen, and J. Robertson, "Highly chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes with a simple monometallic Co catalyst," *Phys. Rev. B* **85**, 1 (2012).
- [168] M. Fouquet, B. C. Bayer, S. Esconjauregui, C. Thomsen, S. Hofmann, and J. Robertson, "Effect of Catalyst Pretreatment on Chirality-Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. C* **118**, 5773 (2014).
- [169] J. C. Meyer, M. Paillet, G. S. Duesberg, and S. Roth, "Electron diffraction analysis of individual single-walled carbon nanotubes.," *Ultramicroscopy* **106**, 176 (2006).
- [170] K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito, and S. Iijima, "Chirality correlation in double-wall carbon nanotubes as studied by electron diffraction," *Phys. Rev. B* **73**, 1 (2006).
- [171] H. Jiang, D. P. Brown, P. Nikolaev, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, "Determination of helicities in unidirectional assemblies of graphitic or graphiticlike tubular structures," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 141903 (2008).
- [172] Q. Wen, W. Qian, J. Nie, A. Cao, G. Ning, Y. Wang, L. Hu, Q. Zhang, J. Huang, and F. Wei, "100 mm Long, Semiconducting Triple-Walled Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.* **22**, 1867 (2010).
- [173] Z. Zhu, H. Jiang, T. Susi, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, "The use of NH₃ to promote the production of large-diameter single-walled carbon nanotubes with a narrow (n,m) distribution.," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1224 (2011).
- [174] M. He, H. Jiang, E. I. Kauppinen, and J. Lehtonen, "Diameter and chiral angle distribution dependencies on the carbon precursors in surface-grown single-walled carbon nanotubes.," *Nanoscale* **4**, 7394 (2012).

参考文献

- [175] R. Arenal, P. Löthman, M. Picher, T. Than, M. Paillet, and V. Jourdain, “Direct Evidence of Atomic Structure Conservation Along Ultra-Long Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 14103 (2012).
- [176] M. He, B. Liu, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, I. Kauppi, H. Jiang, I. V Anoshkin, F. Cavalca, T. W. Hansen, J. B. Wagner, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, J. Linnekoski, M. Niemelä, and J. Lehtonen, “Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes on Iron–Copper Catalyst and Chirality Studies by Electron Diffraction,” *Chem. Mater.* **24**, 1796 (2012).
- [177] M. He, H. Jiang, B. Liu, P. V Fedotov, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, F. Cavalca, J. B. Wagner, T. W. Hansen, I. V Anoshkin, E. a Obraztsova, A. V Belkin, E. Sairanen, A. G. Nasibulin, J. Lehtonen, and E. I. Kauppinen, “Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on lattice-mismatched epitaxial cobalt nanoparticles.,” *Sci. Rep.* **3**, 1460 (2013).
- [178] Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura, and S. Iijima, “Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes.,” *Nano Lett.* **8**, 3151 (2008).
- [179] A. R. Harutyunyan, G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, O. A. Kuznetsov, K. Hewaparakrama, S. M. Kim, D. Zakharov, E. A. Stach, and G. U. Sumanasekera, “Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity.,” *Science* **326**, 116 (2009).
- [180] K. Koziol, M. Shaffer, and A. H. Windle, “Three-Dimensional Internal Order in Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition,” *Adv. Mater.* **17**, 760 (2005).
- [181] K. K. K. Koziol, C. Ducati, and A. H. Windle, “Carbon Nanotubes with Catalyst Controlled Chiral Angle,” *Chem. Mater.* **22**, 4904 (2010).
- [182] S. W. Pattinson, V. Ranganathan, H. K. Murakami, K. K. K. Koziol, and A. H. Windle, “Nitrogen-induced catalyst restructuring for epitaxial growth of multiwalled carbon nanotubes.,” *ACS Nano* **6**, 7723 (2012).
- [183] W.-H. Chiang and R. M. Sankaran, “Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning Ni_xFe_{1-x} nanoparticles.,” *Nat. Mater.* **8**, 882 (2009).
- [184] F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, Z. Xu, J. Wei, J.-Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding, and Y. Li, “Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts,” *Nature* **510**, 522 (2014).
- [185] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, “A strategy to control the chirality of single-walled carbon nanotubes,” *J. Cryst. Growth* **310**, 5473 (2008).
- [186] S. Reich, L. Li, and J. Robertson, “Control the chirality of carbon nanotubes by epitaxial growth,” *Chem. Phys. Lett.* **421**, 469 (2006).
- [187] Q. Wang, M. Ng, S.-W. Yang, Y. Yang, and Y. Chen, “The mechanism of single-walled carbon nanotube growth and chirality selection induced by carbon atom and dimer addition.,” *ACS Nano* **4**, 939 (2010).
- [188] K. Kato and S. Saito, “Geometries, electronic structures and energetics of small-diameter single-walled carbon nanotubes,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **43**, 669 (2011).
- [189] E. S. Penev, V. I. Artyukhov, and B. I. Yakobson, “Extensive energy landscape sampling of nanotube end-caps reveals no chiral-angle bias for their nucleation.,” *ACS Nano* **8**, 1899 (2014).
- [190] F. Ding, A. R. Harutyunyan, and B. I. Yakobson, “Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**, 2506 (2009).
- [191] H. Dumlich and S. Reich, “Chirality-dependent growth rate of carbon nanotubes: A theoretical study,” *Phys. Rev. B* **82**, 1 (2010).
- [192] R. Rao, D. Liptak, T. Cherukuri, B. I. Yakobson, and B. Maruyama, “In situ evidence for chirality-dependent growth rates of individual carbon nanotubes,” *Nat. Mater.* **11**, 213 (2012).
- [193] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118 (2001).

- [194] N. Fukuoka, Y. Mizutani, S. Naritsuka, T. Maruyama, and S. Iijima, "Low-Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in a High Vacuum Using Pt Catalyst in Alcohol Gas Source Method," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FD23 (2012).
- [195] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P.-W. Chiu, "Graphene annealing: how clean can it be?," *Nano Lett.* **12**, 414 (2012).
- [196] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. Pimenta, and A. Jorio, "Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067401 (2007).
- [197] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman intensity of single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- [198] J. S. Soares, L. G. Cançado, E. B. Barros, and A. Jorio, "The Kataura plot for single wall carbon nanotubes on top of crystalline quartz," *Phys. Status Solidi B* **247**, 2835 (2010).
- [199] H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji, "CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy.," *J. Phys. Chem. B* **109**, 10035 (2005).
- [200] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, and P. Avouris, "Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays.," *ACS Nano* **2**, 2445 (2008).
- [201] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, and H. Dai, "Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction.," *Science* **314**, 974 (2006).
- [202] H. Huang, R. Maruyama, K. Noda, H. Kajiura, and K. Kadono, "Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation.," *J. Phys. Chem. B* **110**, 7316 (2006).
- [203] P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown.," *Science* **292**, 706 (2001).
- [204] N. Patil, A. Lin, J. Zhang, H. Wei, K. Anderson, H.-S. Philip Wong, and S. Mitra, "Scalable Carbon Nanotube Computational and Storage Circuits Immune to Metallic and Mispositioned Carbon Nanotubes," *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10**, 744 (2011).
- [205] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, and S. Mitra, "Carbon nanotube computer," *Nature* **501**, 526 (2013).
- [206] S. H. Jin, S. N. Dunham, J. Song, X. Xie, J.-H. Kim, C. Lu, A. Islam, F. Du, J. Kim, et al., "Using nanoscale thermocapillary flows to create arrays of purely semiconducting single-walled carbon nanotubes.," *Nat. Nanotechnol.* **8**, 347 (2013).
- [207] D. Pires, J. L. Hedrick, A. De Silva, J. Frommer, B. Gotsmann, H. Wolf, M. Despont, U. Duerig, and A. W. Knoll, "Nanoscale three-dimensional patterning of molecular resists by scanning probes.," *Science* **328**, 732 (2010).
- [208] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, "Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Nano Lett.* **3**, 193 (2003).
- [209] R. V. Seidel, A. P. Graham, B. Rajasekharan, E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, F. Kreupl, and W. Hoenlein, "Bias dependence and electrical breakdown of small diameter single-walled carbon nanotubes," *J. Appl. Phys.* **96**, 6694 (2004).
- [210] A. E. Islam, F. Du, X. Ho, S. Hun Jin, S. Dunham, and J. A. Rogers, "Effect of variations in diameter and density on the statistics of aligned array carbon-nanotube field effect transistors," *J. Appl. Phys.* **111**, 054511 (2012).
- [211] A. Liao, R. Alizadegan, Z.-Y. Ong, S. Dutta, F. Xiong, K. Hsia, and E. Pop, "Thermal dissipation and variability in electrical breakdown of carbon nanotube devices," *Phys. Rev. B* **82**, 1 (2010).

参考文献

- [212] E. Pop, "The role of electrical and thermal contact resistance for Joule breakdown of single-wall carbon nanotubes.," *Nanotechnol.* **19**, 295202 (2008).
- [213] P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, and H. Dai, "Miniature organic transistors with carbon nanotubes as quasi-one-dimensional electrodes.," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11774 (2004).
- [214] F. Xiong, A. D. Liao, D. Estrada, and E. Pop, "Low-power switching of phase-change materials with carbon nanotube electrodes.," *Science* **332**, 568 (2011).
- [215] X. Xie, K. L. Grosse, J. Song, C. Lu, S. Dunham, F. Du, A. E. Islam, Y. Li, Y. Zhang, E. Pop, Y. Huang, W. P. King, and J. A. Rogers, "Quantitative Thermal Imaging of Single-Walled Carbon Nanotube Devices by Scanning Joule Expansion Microscopy.," *ACS Nano* **6**, 10267 (2012).
- [216] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and A. Bachtold, "A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution," *Nat. Nanotechnol.* **7**, 301 (2012).
- [217] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3803 (1999).
- [218] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie, "Bright Band Gap Photoluminescence from Unprocessed Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 1 (2003).
- [219] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, and D. Park, "Random networks of carbon nanotubes as an electronic material," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2145 (2003).
- [220] S. Kumar, N. Pimparkar, J. Y. Murthy, and M. A. Alam, "Theory of transfer characteristics of nanotube network transistors," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123505 (2006).
- [221] Q. Cao, H. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam, and J. A. Rogers, "Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates.," *Nature* **454**, 495 (2008).
- [222] D. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno, "Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits.," *Nat. Nanotechnol.* **6**, 156 (2011).
- [223] D.-M. Sun, M. Y. Timmermans, A. Kaskela, A. G. Nasibulin, S. Kishimoto, T. Mizutani, E. I. Kauppinen, and Y. Ohno, "Mouldable all-carbon integrated circuits.," *Nat. Commun.* **4**, 2302 (2013).
- [224] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y. Yoon, M. Mazzone, H. Choi, J. Ihm, S. Louie, A. Zettl, and P. L. McEuen, "Crossed nanotube junctions," *Science* **288**, 494 (2000).
- [225] P. N. Nirmalraj, P. E. Lyons, S. De, J. N. Coleman, and J. J. Boland, "Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks.," *Nano Lett.* **9**, 3890 (2009).
- [226] A. Znidarsic, A. Kaskela, P. Laiho, M. Gaberscek, Y. Ohno, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and A. Hassanien, "Spatially Resolved Transport Properties of Pristine and Doped Single-Walled Carbon Nanotube Networks," *J. Phys. Chem. C* **117**, 13324 (2013).
- [227] T. Hertel, R. Martel, and P. Avouris, "Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces," *J. Phys. Chem. B* **102**, 910 (1998).
- [228] H. Liu, S. Chiashi, M. Ishiguro, and Y. Homma, "Manipulation of single-walled carbon nanotubes with a tweezers tip," *Nanotechnol.* **19**, 445716 (2008).
- [229] S. Li, P.-X. Hou, C. Liu, T. Liu, W.-S. Li, J.-C. Li, and H.-M. Cheng, "Honeycomb-like single-wall carbon nanotube networks," *J. Mater. Chem. A* **2**, 3308 (2014).
- [230] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, and S. Iijima, "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes.," *Nat. Mater.* **5**, 987 (2006).
- [231] J. Han, M. P. Anantram, R. L. Jaffe, J. Kong, and H. Dai, "Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions," *Phys. Rev. B* **57**, 983 (1998).

参考文献

- [232] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, "Carbon nanotube intramolecular junctions," *Nature* **402**, 273 (1999).
- [233] Y. Yao, Q. Li, J. Zhang, R. Liu, L. Jiao, Y. T. Zhu, and Z. Liu, "Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions.," *Nat. Mater.* **6**, 283 (2007).
- [234] B. Chandra, J. Bhattacharjee, M. Purewal, Y.-W. Son, Y. Wu, M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, P. Kim, J. B. Neaton, and J. Hone, "Molecular-scale quantum dots from carbon nanotube heterojunctions.," *Nano Lett.* **9**, 1544 (2009).
- [235] T. Thurakitseree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson, and S. Maruyama, "Reversible diameter modulation of single-walled carbon nanotubes by acetonitrile-containing feedstock.," *ACS Nano* **7**, 2205 (2013).
- [236] C. Jin, K. Suenaga, and S. Iijima, "Plumbing carbon nanotubes.," *Nat. Nanotechnol.* **3**, 17 (2008).
- [237] M. Oba, S. Okada, and S. Maruyama, "Structural change of single-walled carbon nanotubes caused by curvature," *29th Fullerene Nanotube General Symposium* (2005).
- [238] http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/1D_DOS.html.
- [239] D. Zhang, J. Yang, and Y. Li, "Spectroscopic characterization of the chiral structure of individual single-walled carbon nanotubes and the edge structure of isolated graphene nanoribbons.," *Small* **9**, 1284 (2013).
- [240] K. Ogura, M. Kadowaki, J. Okawa, E. Einarsson, and S. Maruyama, "Growth mechanism of vertically aligned SWNTs by in-situ absorption measurements," *33rd Fullerene Nanotube General Symposium* (2007).

略語一覽

AFM: atomic force microscopy

CNT: carbon nanotube

CVD: chemical vapor deposition

FET: field effect transistor

MWCNT: multi-walled carbon nanotube

PL: photoluminescence

PMMA: poly(methyl methacrylate)

RBM: radial breathing mode

sccm: standard cubic centimeters per minute

SEM: scanning electron microscopy

STM: scanning tunnel microscopy

SWCNT: single-walled carbon nanotube

TEM: transmission electron microscopy

