

カーボンナノチューブとグラフェンの合成とその応用

## Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes and Graphene

キーワード : carbon nanotube, graphene, CVD growth, application

丸山 茂夫, 千足 昇平

### 1. はじめに

グラフェン (graphene) に関する研究[1]が 2010 年のノーベル物理学賞に選ばれたことを契機に, ナノカーボン材料への期待が一層膨らんでいる. グラフェンは炭素原子が  $sp^2$  結合による六角格子を形成した原子 1 層分の厚さの物質である. 多数のグラフェンが積層構造をなしたグラファイト (graphite) はありふれた物質であるが, その 1 枚が単離されたことでグラファイトとは異なる特異な物性を示すことが明らかになってきている. さらにその物性は新しい物理学を発展させることだけでなく, 新しい 2 次元材料としての工学応用の期待も高まっている.

図 1 に主なナノカーボンの幾何学形状を示す. グラフェンを円筒状に丸めたものをカーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT), またサッカーボールのように籠状に炭素が結合したものをフラーレン (fullerene) と呼ぶ. 特に 1 枚のグラフェンを丸めたものを単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) [2], 2 層を二層カーボンナノチューブ, さらに多層の場合を多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube, MWNT) とその層数で区別される. また, 炭素原子 60 個からなる  $C_{60}$  フラーレン[3]がよく知られているが, 他に  $C_{70}$  や  $C_{76}$  など様々なサイズのフラーレンも存在する.

これらは炭素原子の  $sp^2$  結合のみから構成されているにも関わらず, 多様な幾何構造とそれに伴う特異な物性を有する. 例えば  $C_{60}$  フラーレンは直径約 0.7 nm, SWNT は長さが数 100 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  であるのに対しその直径は数 nm と非常に小さい. 当然, 原子 1 層分の厚みしかないグラフェン (グラファイトの層間距離は約 0.34 nm) も含め, これらナノオーダーの構造を持つナノカーボン材料は, ナノオーダーの構造および特異な物性のために, 多くの分野から注目を集めている.

著者らは, SWNT とグラフェンの合成技術開発およびその工学的応用の研究を進めてきた. SWNT 合成においては, CVD (chemical vapor deposition) 法においてエタノールを炭素源として用いるアルコール触媒 CVD (alcohol catalytic CVD, ACCVD) 法[4]を開発して, 高純度の SWNT 合成手法を提供している. さらに最近の研究によってこの ACCVD 法はグラフェンの CVD 合成にも適応できることが分かってきている. ここでは, 特に SWNT とグラフェンの工学的応用において重要と考えられる CVD による合成技術, それらの分析技術, 最後に SWNT の応用例について述べる.

## 2. 合成法

### 2. 1 SWNT の CVD 合成

SWNT の合成法はこれまでいくつか提案・開発されてきたが、現在 CVD 法が主に用いられている。一般に SWNT は直径が数 nm 程度の金属微粒子（触媒金属微粒子）を核として成長する。SWNT の CVD 合成においては、この触媒金属微粒子の種類やその作製方法と、CVD ガスとして用いる炭素源ガスが重要なポイントとなる。触媒金属微粒子としては Co や Fe などが用いられ、炭素源ガスとしてはメタン、アセチレン、エチレン、一酸化炭素やエタノールなどが使用されることが多い。これら炭素源ガスと触媒金属微粒子を高温（900～1100 °C 前後）で加熱・反応させることで SWNT を合成する。このとき、副生成物として MWNT が成長してしまうことがあり、副生成物の抑制の為に水素や水などを添加し、SWNT 合成純度を向上させることが多い。一方、一酸化炭素の不均質化反応を用いた合成は、副生成物が合成されにくいことが特徴である。その為、今日市販されている多くの SWNT サンプル（HiPco 法[5]や CoMoCAT 法[6]）の合成には、危険性を伴うが一酸化炭素が使用されている。

また、ACCVD 法ではメタノールやブタノールなどのアルコール類に加え、エーテル類なども使用されるが、主にエタノールガスを炭素源として用いる。ACCVD 法は、合成可能温度領域が広く（500～900 °C）、低圧でも合成が可能なおうえ、高品質の SWNT が得られる、また副生成物が少ない、そして安全性が高いことから国内外で広く用いられるようになっている。

### 2. 2 グラフェンの CVD 合成

グラフェン研究の急速な発展の契機となった研究[1]においてグラフェンサンプルは、グラファイトを粘着テープで繰り返し剥離し続け、最終的に 1 層のグラファイトを得るという方法により作製された。この方法は、高品質なグラファイトから剥離することで高品質なグラフェンを単離することが可能ではあるが、手間がかかるとともに、大面積化は非常に難しい。これに対し、溶液中でのグラファイトの酸化による化学的剥離法（酸化グラフェン）や炭化シリコン（SiC）結晶基板の熱分解、また金属表面での CVD 法による合成など、様々なグラフェン合成方法が試みられている。いずれの場合にも、1 層のグラフェンのみではなく、多層のグラフェンが合成される場合も多く、いかに層数を制御するかが重要なポイントとなる。

グラフェンの CVD 合成法では、Ni や Cu などの金属箔や金属フィルムを炭素源ガス中で 1000 °C 程度まで加熱し反応させる。炭素原子の析出・結晶化が金属表面で起きることによってその表面がグラフェンで覆われる。以前より、単結晶金属（Ni(111)など）表面にグラファイト薄膜（つまりグラフェン）が形成されることが知られていた[7]が、現在では多結晶の Ni

や Cu の金属表面でもその CVD 条件を制御することでグラフェンを得ることが可能になってきている。特に、最近では 1 層のグラフェンのみの合成がしやすい Cu 基板を用いた CVD 法が主流となっている[8]。

### 3. SWNT およびグラフェンの分析手法

SWNT やグラフェンの合成研究においてその分析技術は非常に重要である。その位置や形状、構造はナノからマイクロオーダーに渡るため様々な分析を多角的に行うことで、正確な分析が可能になる。形状観察には走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) および透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) が用いられる。SEM では SWNT の成長方向や長さ、グラフェンでは形状などが比較的容易に観察することができる。また特に高性能な TEM では、1 つ 1 つの炭素原子の構造や欠陥構造などを観察することが可能となる。これら電子顕微鏡観察は、電子線照射の影響を無視することができず、また TEM においては観察用の試料作製が容易でないが、常に多くの情報を得ることができる。

ナノカーボン材料の評価においては電子顕微鏡に加えて、光学的分析手法が必須になる。特にラマン散乱分光法は、SWNT やグラフェンの存在の有無に加え、その品質を比較的簡単に分析することができる。また SWNT においてはその直径分布、グラフェンにおいては層数の分析も可能である。他に SWNT においては光吸収分光法や近赤外蛍光分光法などによって、直径や巻き方 (カイラリティ) 構造の分析が可能である。さらに、原子間力顕微鏡やトンネル電流顕微鏡を始めとする走査型プローブ顕微鏡による計測も用いられる。

### 4. SWNT の応用例

#### 4. 1 SWNT をチャンネルとした電界効果型トランジスタ

SWNT はその構造 (巻き方, カイラリティ) によってその電気伝導特性が金属または半導体になる。SWNT の電子デバイス応用において、金属 SWNT はナノスケールの細線や配線応用、半導体 SWNT はトランジスタのチャンネルとして使用されることが多い。ここでは半導体 SWNT をチャンネルとした電界効果型トランジスタ (field effect transistor, FET) 応用の 1 例を紹介する。

SWNT の電子デバイスを作製する際、基板表面において SWNT の位置の制御 (パターニング) することが重要になる。SWNT をパターニング合成するには、一般に触媒金属微粒子のパターニングをする。基板表面への触媒金属微粒子の作製は、金属原子を真空蒸着やスパッタリングなどで堆積させ微粒子化する方法や、金属塩を含む溶液を dip-coat 法などで塗布する方法が用いられることが多く、レジストやシャドーマスクによって触媒金属微粒子のパターニングが可能である。

図 2(A) にシリコン基板表面にパターニング合成し作製した SWNT-FET の SEM 像を示す[9]。SWNT が密集して成長している 2 つの領域がドレインおよびソース電極となり、そ

の間に接続された数本の SWNT がチャンネルとなる。一般に合成した SWNT は半導体 SWNT (約 2/3) と金属 SWNT (約 1/3) の両方が混在している。この電極部の SWNT は、高密度でお互いが絡み合っているため全体としては金属的電気伝導を示す。一方、電極部の間隔や幅を変えチャンネルとなる SWNT の数を制御することで、半導体 SWNT がチャンネルとなった場合、SWNT-FET が得られる。さらに、この SWNT-FET 構造を PVA (polyvinyl alcohol) フィルムに転写し、バックゲートとしても SWNT 膜を貼り付けることで、透明で高い柔軟性を持つ SWNT-FET を作製した。図 2(B)に示すように指でくしゃくしゃにしても特例劣化が見られない[9]。

SWNT-FET は高いモビリティや On/Off 比を示し、許容電流密度も高いが、1 本当たりの電流量が多くないためその集積化が必要になる。その際、重要になるのが SWNT の配向成長技術である。これまで、サファイア結晶[10]や単結晶水晶[11]などの単結晶性基板表面において、SWNT は水平方向に配向成長することが知られている。図 2(C)に単結晶水晶の R 面上での水平配向 SWNT[12]の SEM 像を示す。全ての SWNT が水晶の x 軸方向に配向成長していることが分かる。この水平配向 SWNT の長さや本数密度の制御技術は、SWNT-FET の高集積化、高性能化に重要になる。

SWNT は金属性および半導体性の電気伝導特性を持ち、機械的強度が高く柔軟な材料である。またその成長を制御することで、電極の作製や方向制御も可能である。一方、先に述べたように現状の合成技術では、常に金属性および半導体性の SWNT が混在し合成されてしまうことが課題となっている。合成後の電気伝導性に応じた分離技術も進んでおり、合成時における電気伝導性の制御技術の開発と共に、今後 SWNT は電子デバイス作製において重要な役割を果たしていくと期待される。

#### 4. 2 CNT 対極による色素増感太陽電池

全ての炭素原子が  $sp^2$  結合をなしていることから、SWNT は高い化学的安定性を示す。この高い化学的安定性は、逆に SWNT 表面への化学修飾が容易ではないという短所にもなるが、SWNT の重要な特徴の 1 つである。ここでは、その電気伝導特性および高い化学的安定性を利用した、色素増感太陽電池の対極としての SWNT 応用を紹介する。色素増感太陽電池の対極の表面は、電解液との電荷の授受およびその化学的安定性が求められる。一般に Pt が使用されるが、Pt はコストや耐久性の問題がある。その代替材として対極に SWNT 膜を用いた色素増感太陽電池を作製しその特性を Pt 電極のものと比較した。図 3 に (A) 色素増感太陽電池の模式図、(B) SWNT および Pt 対極の色素増感太陽電池の J-V 特性を示す。この SWNT 膜は、シリコンや石英基板上で垂直に配向合成した SWNT (図 3(C)) を用いている。SWNT 電極の場合、内部抵抗の増加による若干の発電効率の低下が見られるが、Pt 電極に匹敵する性能が得られている。また、SWNT は電解液に対し安定であり、Pt 電極の代替材としての可能性が十分あると言える。

#### 4. おわりに

CVD 法による合成技術の発展によって, SWNT の実用的なデバイス応用に向けての研究が加速している. グラフェンも同様に合成技術が急速に開発されており, フラーレン, SWNT, グラフェンを含めたナノカーボン材料によって画期的な新奇デバイスの開発が期待される.

- [1] K. S. Novoselov, et al.: Nature **438** (2005)197.
- [2] S. Iijima & T. Ichihashi: Nature **363** (1993) 603.
- [3] H. W. Kroto, et al.: Nature **318** (1985) 162.
- [4] S. Maruyama, et al.: Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- [5] P. Nikolaev, et al.: Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 91.
- [6] B. Kitiyanan, et al.: Chem. Phys. Lett. **317** (2000) 497.
- [7] Y. Gamo, et al.: Surf. Sci. **374** (1997) 61.
- [8] X. Li, et al.: Science **324** (2009) 1312.
- [9] S. Aikawa, et al.: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 063502.
- [10] H. Ago, et al.: Chem. Phys. Lett. **408** (2005) 433.
- [11] C. Kocabas ; et al.: J. Phys. Chem. C **111** (2007) 17879.
- [12] S. Chiashi, et al.: J. Phys. Chem. C **116** (2012) 6805.

#### 図のキャプション:

図1. ナノカーボンの幾何構造. (a) フラーレン, (b) 金属内包フラーレン, (c) 単層カーボンナノチューブ, (d) 多層カーボンナノチューブ, (e) グラフェン

図2. SWNT を用いた電界効果トランジスタ(FET)

(A) チャネルと電極の SEM 像, (B) 透明フレキシブル FET, (C) 水晶上の水平配向 SWNT の SEM 像

図3. SWNT を対極に用いた色素増感太陽電池

(A) 色素増感太陽電池の模式図, (B) SWNT および Pt 対極の J-V 特性, (C) 垂直配向 SWNT の SEM 像



著者略歴（丸山）

1988年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了（工学博士），東京大学助手，講師，助教授を経て2004年より教授。この間，1989-1991年にライス大学客員フェロー。相界面・相変化やナノ物質伝熱の分子シミュレーション，CNTの生成メカニズム，CVD合成，ラマン分光やフォトルミネッセンス分光などの研究に従事。2011年よりフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会会長。



著者略歴（千足）

2001年東京大学工学部機械工学科卒。2006年同大学大学院工学系研究科博士課程修了。博士（工学）。同年東京理科大学理学部物理学科助教，東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻助教を経て，2013年より講師。単層カーボンナノチューブの合成法や成長メカニズム及びその光学特性に関する研究に従事。