



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノカーボンネットワークの物理とその応用に関する研究
Author(s)	田中, 朋
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11295号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11295
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55744
Type	doctoral thesis
File Information	Tomo_Tanaka.pdf



博士論文

ナノカーボンネットワークの物理と
その応用に関する研究
(Physics and Applications of
nano carbon networks)

北海道大学大学院情報科学研究科

田中 朋

目次

第 1 章 序論

- 1-1 ナノカーボン材料
- 1-2 本論文の構成

第 2 章 ナノカーボンの基礎

- 2-1 グラフェン
 - 2-1-1 グラフェンの結晶構造
 - 2-1-2 グラフェンの電気的特性
 - 2-1-3 グラフェンの作製法
- 2-2 カーボンナノチューブ
 - 2-2-1 カーボンナノチューブの結晶構造
 - 2-2-2 カーボンナノチューブの電気的特性
 - 2-2-3 カーボンナノチューブの作製法
 - 2-2-4 カーボンナノチューブの精製法
- 2-3 その他のナノカーボン材料
 - 2-3-1 フラーレン
 - 2-3-2 ピーポッド
 - 2-3-3 カーボンナノホーン

第 3 章 ナノカーボンネットワークの導電機構

- 3-1 ナノカーボンネットワークの構築
- 3-2 ナノカーボンネットワークの電気伝導特性
 - 3-2-1 Variable Range Hopping
 - 3-2-2 Fluctuation induced tunneling
- 3-3 単層カーボンナノチューブネットワーク
 - 3-3-1 単層カーボンナノチューブネットワークの電気伝導特性
 - 3-3-2 単層カーボンナノチューブネットワークの AFM 観察
 - 3-3-3 単層カーボンナノチューブネットワークへの電圧印加の影響
- 3-4 多層カーボンナノチューブ分散紙

- 3-4-1 多層カーボンナノチューブ分散紙の電気伝導特性
 - 3-4-2 多層カーボンナノチューブ分散紙の低周波雑音特性
- 3-5 Buckypaper の電気伝導特性
- 3-6 グラフェンネットワークの構築
 - 3-6-1 rGO ネットワークの電気伝導特性
 - 3-6-2 GO ネットワークの電気伝導特性
- 3-7 rGO 染色繊維

第 4 章 ナノカーボンネットワークの応用

- 4-1 カーボンナノチューブネットワークの透明薄膜電極への応用
 - 4-1-1 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極作製法
 - 4-1-2 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極の導電率温度依存性
 - 4-1-3 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極の性能
- 4-2 カーボンナノチューブネットワークの TFT への応用
 - 4-2-1 カーボンナノチューブネットワーク TFT 作製法
 - 4-2-2 カーボンナノチューブネットワーク TFT の動作特性
 - 4-2-3 カーボンナノチューブネットワーク TFT の導電率温度依存性
 - 4-2-4 カーボンナノチューブネットワーク TFT の低周波雑音特性
- 4-3 カーボンナノチューブ添加炭素繊維
 - 4-3-1 カーボンナノチューブ添加炭素繊維作製法
 - 4-3-2 カーボンナノチューブ添加炭素繊維の導電率温度依存性
 - 4-3-3 カーボンナノチューブ添加炭素繊維の性能
- 4-4 rGO 染色繊維の応用

第 5 章 結論

第 1 章

序論

1-1 ナノカーボン材料

ナノカーボン材料は、ナノテクノロジーとナノサイエンスのフロントランナーと言われている。1985 年にフラーレン[1]、1991 年にカーボンナノチューブ (CNT)[2]、さらには 2004 年にはグラフェン[3]が発見されて以降、急速に基礎科学・応用化研究が進んでいる。

炭素は三次元の立体構造を取ればダイヤモンド、二次元の平面上に並んだものが積層するとグラファイト、それを剥離するとグラフェン、またグラフェンが筒状になると一次元の CNT、サッカーボール状の球となるとフラーレンと、様々な形態を持つ。近年までは炭素同素体はダイヤモンド、グラファイトしか知られていなかった。しかしながら C_{60} フラーレンの発見を機に、古くて新しい材料として再び注目されはじめた。また材料としての新規性だけではなく、カーボンの普遍性と環境へのやさしさも注目される要因である。そのため、ナノカーボンは医療、半導体、生物学など既存の枠にとらわれない広範囲な分野にわたって研究が展開されているのが特徴である。特に CNT はリチウムイオン 2 次電池、透明導電性薄膜、薄膜トランジスタ (TFT : Thin Film Transistor)、放熱、配線、高導電性繊維などへ、グラフェンにおいても透明導電性薄膜、トランジスタ、スピントロニクスなどへの応用が期待されている。

しかしながら、CNT においては位置制御性、カイラリティ(グラフェンシートの巻き方)の作り分けにおける問題など、応用実現が難しい。そこで、ナノカーボン材料を単体で用いるのではなく、ランダムネットワークとして用いる方法が考えられる。これによりナノカーボン材料独自の性能を活かしつつ、生産性を高めることができる。また、他材料と混ぜ高機能複合材料として用いることも可能になる。そのためナノカーボンネットワークは透明電極[4,5]、トランジスタのチャネル[6]、発熱体[7]、高強度材料[8]、高導電性材料[9]などへの応用が期待される。しかしながら、ナノカーボンネットワークの様々な特性は未だ完

第 1 章 序論

全には解明されていない[10, 11]。そのため効率よくネットワークを利用するための指針がない、といった問題点がある。

本研究の目的は CNT 及びグラフェンから構成されたナノカーボンネットワークの電導機構を解明するとともに、ナノカーボンネットワーク材料応用に向けた高性能化のための指針を明確化することである。

1-2 本論文の構成

本論文は全 5 章から構成されている。各章の要旨は以下の通りである。

第 1 章では本研究の背景と目的、さらに本研究におけるアプローチを述べるとともに、各章の概要を述べている。

第 2 章では本研究で用いたナノ材料であるグラフェン及び CNT の基本物性と作製法について述べている。

第 3 章では単層 CNT ネットワーク、多層 CNT 分散紙、グラフェンネットワークの電導機構について議論している。

第 4 章では、ナノカーボンネットワークの電導機構に関する得られた知見をもとに、CNT 透明薄膜電極及び炭素繊維の高性能化と CNT TFT や rGO 染色導電性繊維への応用可能性に関して述べている。

第 5 章で以上をまとめている。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, L. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **306**, 666 (2004)
- [4] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature Nanotech.*, **5**, 574 (2010)
- [5] H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee, "Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7758, (2007)
- [6] 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)
- [7] B. Fugetsu, E. Akiba, M. Hachiya, and M. Endo, "The production of soft, durable, and electrically conductive polyester multifilament yarns by dye-printing them with carbon nanotubes", *Carbon*, **47**, 527 (2009)
- [8] Y. Iwahori, S. Ishiwata, T. Sumizawa, and T. Ishikawa, "Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin", *Composites Part A*, **36**, 1430 (2005)
- [9] S. Arai, M. Endo, and N. Kaneko, "Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition", *Carbon*, **42**, 641 (2004)
- [10] A. B. Kaiser, *Adv. Mater.*, "Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder", **13**, 927 (2001)
- [11] A. N. Aleshin, *Adv. Mater.*, "Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications", **18**, 17 (2006)

第2章

ナノカーボンの基礎

2-1 グラフェン

グラフェンは、2004年に Novoselov と Geim らにより、グラファイトからスコッチテープで引き剥がす作業を繰り返すことで、世界で初めて作製された[1]。グラフェンは原子一層分の厚さしか持たないため理想的な 2 次元物質であり、そこでは電子が質量ゼロの相対論的フェルミ粒子としてふるまい、半整数量子ホール効果、両極性電気伝導、高い電子移動度などの多くの特異な物性を示すことから注目されている物質である。

2-1-1 グラフェンの結晶構造

グラフェンの結晶構造は原子一層のグラファイトである。図 2-1 にグラフェンとグラファイトの結晶構造を示す。グラファイトは炭素からなる層状物質であり、六角形の網の目状に並んだ炭素原子が積層した結晶構造をもつ。グラフェンおよびグラファイトの層内の炭素原子同士は強固な sp^2 結合で結びついており、その結合距離は 0.142 nm である。一方、グラファイトの層同士は弱いファンデルワールス力で結びついており、層間距離は 0.335 nm である。ゆえにグラファイトは層内の結晶構造を破壊することなく層状に剥がすことができる。この時、一層のグラファイトシートのことをグラフェンと呼ぶ。グラフェンは原子一個分の厚さしかなく、完全な 2 次元物質であるといえる。炭素原子による sp^2 結合は、あらゆる結合の中で最も強いため、グラフェンは機械的強度が非常に高く、また化学的にも安定である。 sp^2 結合に寄与しない π 電子は層の上下で非局在化しており、グラフェンの電気伝導を主に担う。

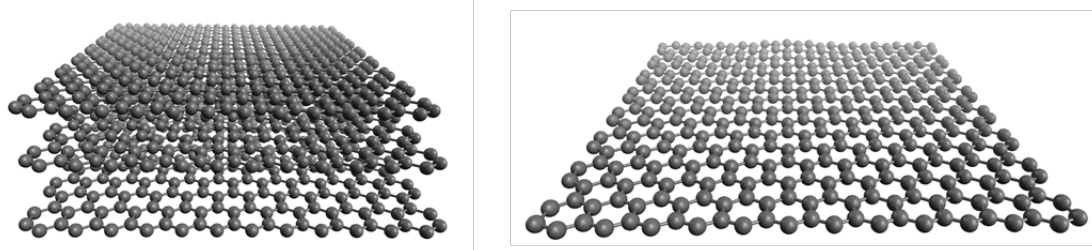


図 2-1 グラファイト、グラフェンの原子構造

2-1-2 グラフェンの電気的特性

グラフェンの格子構造とブリルアン領域を図 2-2 に示す。グラフェンの単位格子は図 2-2 内のようなひし形をとり、2つの炭素原子を含む。このような格子構造のため、ブリルアン領域の正六角形の頂点においてのみ価電子帯と伝導帯は接する。グラファイトのエネルギーバンドをタイトバインディング近似で求める。グラファイトの基本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ とする。逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ となる。ブリルアン領域となる六角形の中心、頂点、辺の中心を Γ 、 K 、 M 点と呼ぶ。対称性の高い各点を結ぶ直線上の電子状態を計算することで分散関係を求める。価電子として炭素原子の sp^2 軌道間の π 結合によってできる π バンドより求める。

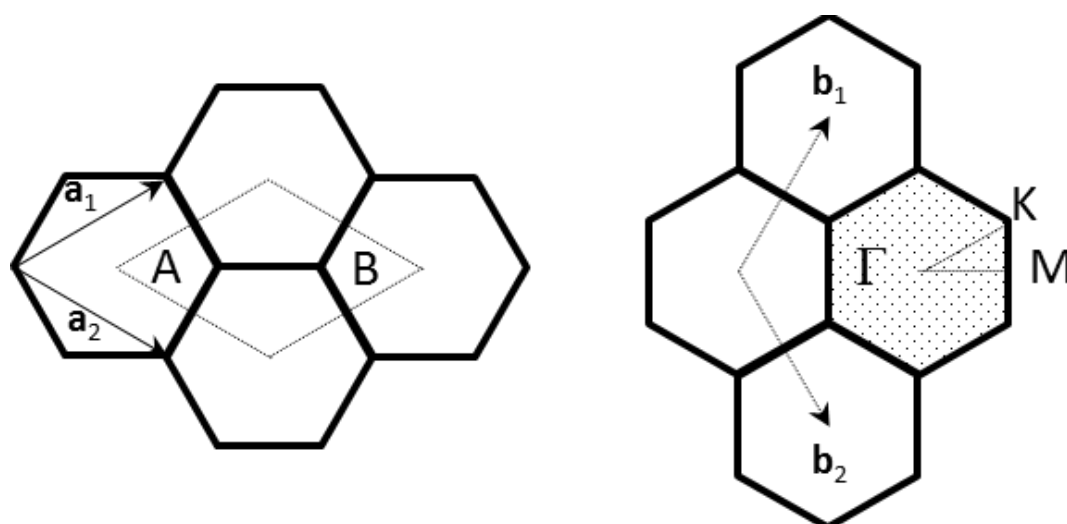


図 2-2 グラフェン格子構造とブリルアン領域

単位格子中の A, B 2 つの炭素原子からなるブロッホ軌道は、

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\mathbf{R}_C} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_C} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C) \quad (2.1)$$

で与えられる。この時 $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C)$ は、 $\mathbf{R}_C$ にある A (もしくは B) 原子の 2_{pz} 軌道である。また和は物質中全ての N_s 個の A (もしくは B) 原子に関してとる。以下の 2 行 2 列のハミルトニアン・重なり積分行列、

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle \quad (2.2)$$

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad (2.3)$$

で 3 つの最接近原子までの相互作用から以下の式を得る。

$$H = \begin{pmatrix} E_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & E_{2p} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

この時 E_{2p} は 2_{pz} 軌道エネルギー、 t は最接近原子間のトランスファー積分、また s は重なり積分である。 $f(k)$ は位相因子の和で

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x 1/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (2.6)$$

と表される。これらより永年方程式 $\det(H - ES) = 0$ を解くことでグラフェンのエネルギーバンド E が k_x 、 k_y の関数として得られる。

$$E(k_x, k_y) = \frac{E_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)} \quad (2.7)$$

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2}$$

符号の $\pm$ は結合性 π バンド、反結合性 π^* バンドである。

一般的な半導体のバンド構造とグラフェンのバンド構造の模式図を図 2-3 に示す。一般的な半導体におけるバンド構造は放物線型の伝導帯と価電子帯からなるが、グラフェンの場合は K 点近傍で分散が直線となる。この円錐をディラックコーン、接点をディラックポイントという。ディラックポイント近傍では、電子の有効質量が 0 近くになり、高い移動度を示す。実験的には室温で $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高い値を示している(一般的な半導体である Si の移動度は $1,400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。高移動度やその 2 次元構造より、トランジスタのチャネル材料として応用することが注目されているが、いくつかの技術的な問題が残っている。グ

第2章 ナノカーボンの基礎

ラフェンはバンドギャップを持たない。そのため電流オンオフ比が極めて小さいといった問題がある。これを解決するために、グラフェンをリボン状に幅を小さくしたグラフェンナノリボンや、2層のグラフェンを用いることで層間の相互作用を利用する、グラフェンに対して垂直な電界を印加して用いる、といったバンドギャップを発現させる方法が提案されている。

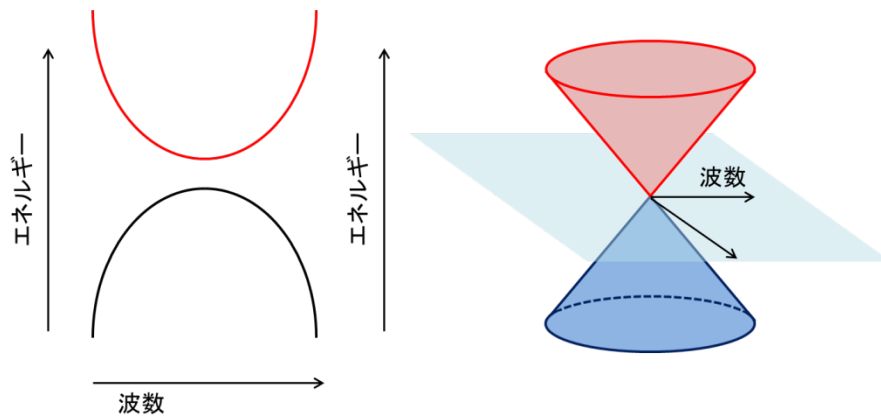


図 2-3 一般的な半導体及びグラフェンのバンド構造模式図

2-1-3 グラフェンの作製法

グラフェンの作製法は現在幾つかあるが、効率的に高品質のグラフェンを大量生産する方法は確立されていない。ここでは代表的な 4 つの作製法を紹介する。

① 機械的剥離法

機械的剥離法の模式図を図 2-4 に示す。高配向性熱分解グラファイト(HOPG, High Orientated Pyrolytic Graphite)は、炭化水素ガスを気相から熱分解により炭素として析出させた層状の高純度黒鉛結晶である。グラファイトの層間は比較的弱いファンデルワールス力で結合しているため、適当な方法で層間を剥離することで少ない層数のグラファイトを作製できる。通常は粘着テープの粘性を利用して HOPG 単結晶から数層のグラファイトを剥離し、それを基板上にこすり付けることで転写する。その後顕微鏡等による観察で基板上にうまく転写されたグラフェンを探し出す。シリコン基板上に 300 nm 程度の SiO_2 を形成することにより、光干渉効果を利用して光学顕微鏡でも一層のグラフェンを確認することが知られている[2]。機械的剥離法により得られるグラフェンは 100 μm 以上のサイズで、平坦、欠陥密度が低い、といった特徴がある。一方でグラフ

エンの位置制御は非常に困難である。また、得られるグラフェンの品質は剥離技術に依存するため、デバイス作製との適合性には問題があり、大量生産には不向きである。

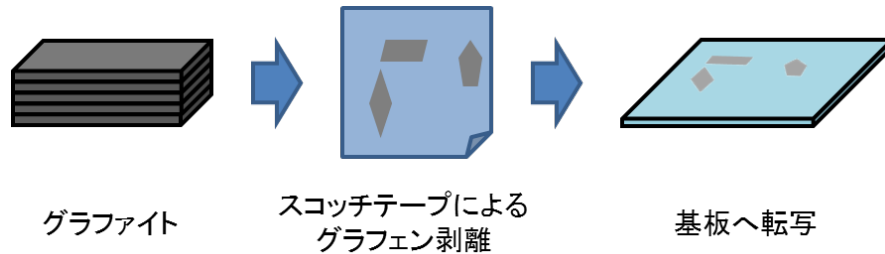


図 2-4 機械的剥離法

② エピタキシャル法

エピタキシャル法の模式図を図 2-5 に示す。炭化ケイ素(SiC)を高温で熱処理すると表面からケイ素が優先的に熱脱離し、残った炭素が自己組織的にグラファイト格子を組みグラフェンが形成される。この現象は古くから知られていたが[3, 4]、電子材料として見なされてはいなかった。2004 年にジョージア工科大学のグループにより初めて電界効果が示された[5]。高品質な単結晶である 6H-SiC(0001)や 4H-SiC(001)といった基板においてエピタキシャル成長が可能である。これらの面方位の基板には Si 面と C 面が存在するが、高品質なグラフェンを成長させることができるのは Si 面であり、良く制御された超高真空下では概ね 2 層までで成長速度が大きく低下する。一方で C 面には層数の多い多層グラフェンが形成されるが、この場合は下地の基板とエピタキシャルな関係にはならない。SiC 上のグラフェンは成長条件の制御により、1 層から 10 層程度まで比較的容易に得ることができる。

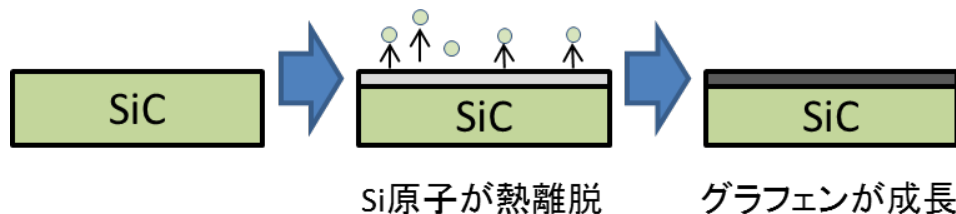


図 2-5 SiC 上のグラフェン成長

これまでに明らかになっているグラフェン成長モデル[6-8]を以下で述べる。グラファイト層を 1 層形成するにはおおよそ SiC3 層分の炭素が必要である。こ

第2章 ナノカーボンの基礎

これは原子レベルで見ると非常に大きな物質移動である。また、他の一般的な膜成長と違い、外部からの材料供給ではなく、基板からの供給で成長が進む。このため成長は SiC 表面、あるいは SiC/グラファイトの界面で優先的に起こる。グラファイト層は下地の SiC とエピタキシャルな関係にあるため、成長がある程度進んだあともエピタキシャル成長が可能である。一般的に多層のグラファイトを形成した場合、その層間の相互作用が小さいが故に完全なエピタキシャル関係は保証されない。下地との相互作用は、2 層以上のエピタキシャルグラフェン成長を行ううえで非常に重要である。

その成長メカニズムの詳細は完全には解明されていないが、基板上に均一形成されたカーボン層の一部の下に新たなカーボン構造が形成されることにより、上部のカーボン層がグラフェン化すると考えられている。グラフェン層の形成速度は層数の増加とともに大きく低下する。また、真空中では概ね 2 層のグラフェン、不活性ガス雰囲気中では 1 層のグラフェンが成長することが確認されている。このことは、SiC 熱分解で生成した Si の脱離がグラフェン形成を律速していることを示しており、Si 脱離の制御により、成長の制御をすることができる。

SiC 上のグラフェンは、剥離グラフェンに比較して移動度が低くなる。移動度の低下が基板との相互作用の結果であるか、表面構造に起因するのか、詳細はまだわかっていない。一方で基板との相互作用によりバンドギャップが開くことも示唆されており、デバイス応用にとっては重要なため、メカニズム解明も含め更なる研究が必要である。

エピタキシャル法は実験的に再現性が良く、生産性も高いため、グラフェンの工業利用に向けた有望な成長法だと考えられている。一方で、SiC 基板の大口径基板の入手が困難、また高価であるといった課題もある。Si 基板上に SiC をエピタキシャル成長し表面を炭化する技術により、この課題を解決する可能性もある[9]。

③ 化学気相成長法

化学気相成長(CVD, Chemical Vapor Deposition)法によるグラフェン成長の模式図を図 2-6 に示す。CVD 法では、炭素源となる炭素化合物を、500~1000 °C でニッケル、銅などの触媒金属微粒子と接触させることによりグラフェンを作製する手法である。大量生産に向いているため、工業的な利用が期待されている。

ここでは銅を用いた成膜方法について説明する[10, 11]。成膜は 1000°C 前後の高温で行われるため、酸化を防ぐために水素を流しながら加熱する。所望の温度に到達したら、メタンを供給しグラフェンを成長させる。成長は低圧でも大気圧でも可能だが、低圧のほうが欠陥の少ないグラフェンが得られている。成

長時間は温度やメタン分圧などに依存する。工業応用には装置の簡略化から成長温度が小さいほうが望ましいが、温度と成膜速度はトレードオフの関係にある。そのためより低温かつ高速に成膜するために、分解されやすい炭化水素を原料とする[12]、プラズマによる原料の分解支援などの試みが行われている[13, 14]。

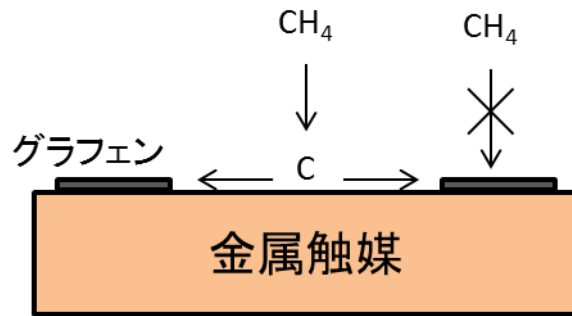


図 2-6 CVD 法によるグラフェン

CVD 法で作製されたグラフェンは転写工程が必要である。転写工程ではグラフェンの品質劣化が生じる可能性があり、また工程数が多く高コストとなる。現状では転写工程時に触媒金属を融解しなければいけない。成膜コストを落とすためには、触媒金属を融解することなくグラフェンを転写する技術の確立も必要となる。

③ 酸化グラフェン

酸化グラフェンは化学的な手法によって液中で合成可能で、一層のグラフェンを作製することができ、他の材料との複合化が容易である。[15, 16]このため工業的にグラフェンを活用するうえで有望な材料である。酸化グラフェンは、グラファイトに酸素含有機を導入し、グラファイトの層間距離を拡大することで層間を剥離して合成される。酸化グラフェン合成の模式図を図 2-7 に示す。まず HOPG 粉末に対して強酸(濃硫酸、過マンガン酸カリウム、硝酸ナトリウム等)処理に、引き続き過酸化水素水などを組み合わせて層毎に酸化・親水化することで酸化グラファイトを得る。ここで得られた酸化グラファイトを純水中で超音波洗浄するか、遠心分離洗浄を繰り返すことにより、水分子を層間に浸透させて各層を分離させる。以上のプロセスにより 1 層毎に分かれた酸化グラフェン分散液を得る。この分散液を基板上に滴下・乾燥させることにより、酸化グラフェン薄膜を形成できる。強酸処理の代わりに N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒液中で超音波照射することでも、グラフェン分散液を作製することができる[17, 18]。超音波による層間分離法は、層間剥離速度が上昇する代わ

りに、層内の結合が破壊されグラフェンのサイズが小さくなる傾向がある。一方、遠心分離の繰り返しのみに剥離すると、時間はかかるものの大きなサイズのグラフェンを得ることができる。

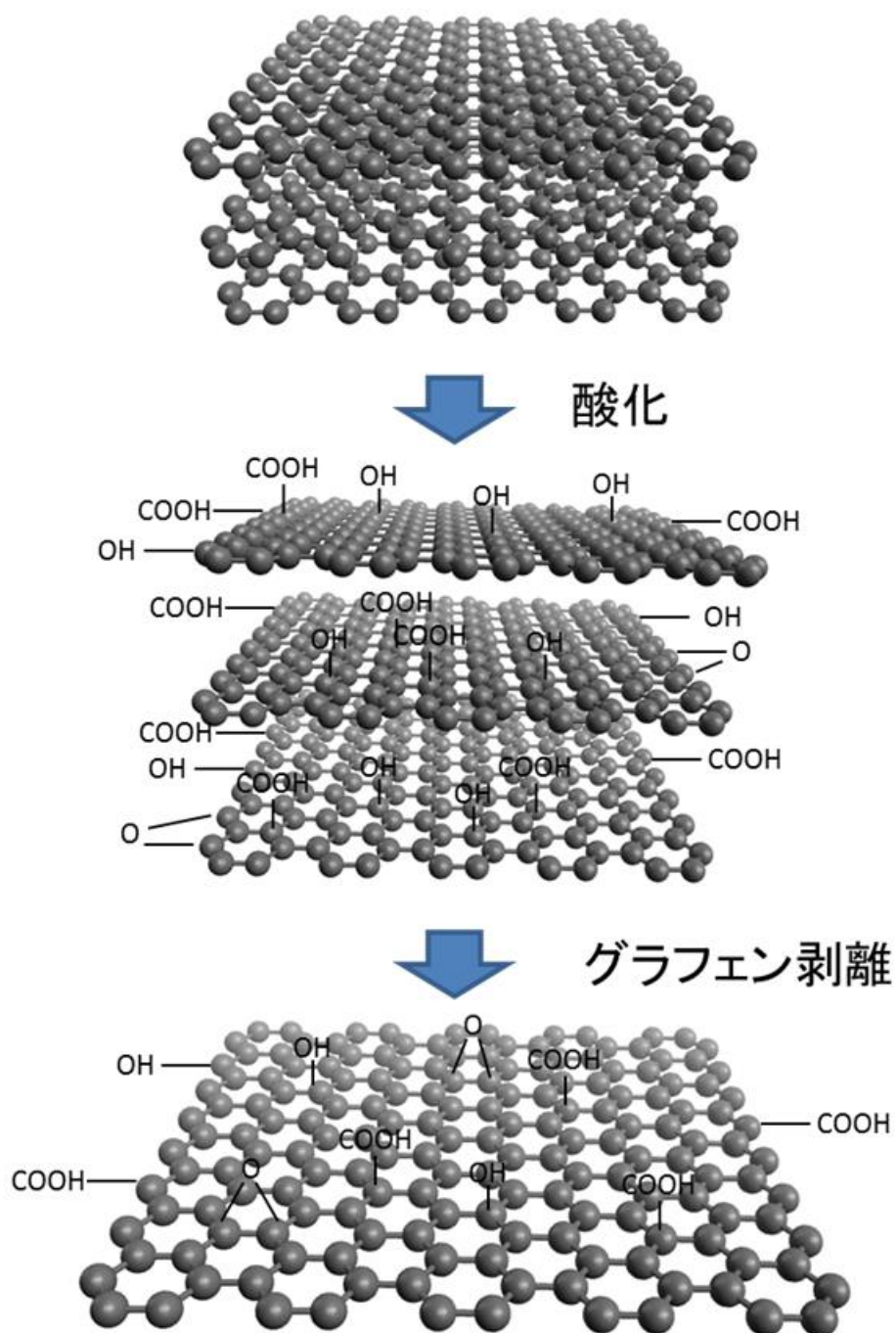


図 2-7 酸化グラフェン模式図

このような化学的な剥離によって得られる酸化グラフェンは、水によく分散し水溶液中での沈殿の析出は見られない。またポリスチレンなどの他の材料と組み合わせて複合材料とすることも容易である[19]。酸化グラフェンは非常に簡易、安価なグラフェン作製方法といえる。一方で層数の均一性がないといった問題も存在する。

酸化グラフェン薄膜形成には以下のような手法がある。

- ① キャスト法：ピペットなどを用いて基板上に溶液を滴下する。
- ② ディップコート法：溶液中に塗布対象物を垂直に浸漬、その後引き上げる。
- ③ スピンコート法：溶液を滴下した基板を溶液が乾燥するまでスピンコートにかける。
- ④ スプレー塗布法：溶液を対象にスプレーで霧状に噴射。
- ⑤ 吸引ろ過法：有機溶媒で溶解できるフィルター上に溶液を吸引ろ過し、最後にフィルターを溶解除去する。

溶媒の蒸発が遅いと酸化グラフェンが凝集してしまい、平坦配向しにくくなる。そこで溶液や基板の加熱や、塗布量の調整により溶媒の蒸発速度を制御することが重要である。

酸化グラフェンの構造は酸化黒鉛と同様であり、グラフェン由来の六員環炭素構造を維持しながら水酸基、エーテル基、エポキシ基、カルボキシル基を有する。これらの官能基は酸化グラフェンの内部にも付加しているため、多層の酸化グラファイトの場合層間距離が 0.75 nm 程度とグラファイトの層間距離 0.335 nm より大きい。このように多数の官能基を有していることより、化学修飾を行い、新しい機能を付与することも検討されている。

また、酸化グラフェンの合成の際には、炭素のハニカム格子の二重結合が部分的に切断されて官能基が導入されるため、 π 電子の共役系が破壊される。そのため形成した酸化グラフェン薄膜にはほとんど導電性が無い。酸化グラフェン薄膜に導電性を持たせるには、付加された官能基を還元・除去し、もとの π 電子共役系に戻す必要がある。代表的な酸化グラフェンの還元手法としては、(1)真空中あるいは不活性雰囲気中での加熱による離脱還元[20]、(2)還元試薬を用いた化学的還元[21]、が挙げられる。

(1) 加熱還元

加熱還元では、酸化グラフェンを高温に加熱するほど還元が進み、導電性が高くなる。ただし現実的な応用では、他の材料の制約から高温加熱が困難な場

合も多く、低温プロセスが望まれる。グラフェン自体は高温加熱に耐える材料である。

(2) 化学的還元

化学的還元では、多くの報告でヒドラジンによる還元が行われており、試薬の安全性からその一水和物が還元剤として用いられることが多い。しかし還元剤の蒸気や水溶液中での還元では、ほとんどの反応が試料表面付近で起きるため、酸化グラフェンが積層している場合、その内部まで還元が行われなかった問題もある。

また、それ以外にも電子や紫外線照射により還元する方法もあるが、上記の方法ほどの導電率は得られない。実際には加熱及び化学的還元両方を組み合わせることで効率良く還元されることが知られている。

2-2 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは1991年、フラーレン研究の際に発見された[22]。グラフェンシートを巻いた円筒状の物質で、直径が1 nm、長さが数 μm 程度の微小で細長い形状の一次元系材料である。

2-2-1 カーボンナノチューブの結晶構造

CNTの基本的構造について述べる。CNTその構造から単層(single-walled)CNTと多層(multi-walled)CNTの二種類に分類することができる。以下でそれぞれの構造について詳しく述べる。

単層CNTは一枚のグラフェンシートを円筒状に巻いた形をしており、直径がナノメートルオーダーの中空チューブといえる。欠陥のないCNTの先端は丸く閉じており、その部分は五員環になっている。これらの原子配置の規則性は非常に高いものとなっている。グラフェンシートを巻いたものなので、チューブの厚さは原子一個分であるため、中の空洞はほぼチューブの直径と同じ値をとる。単層CNTの直径は0.5 nm～5 nm程度、長さは数十 μm である。

多層CNTとは単層CNTが同心円状に複数重なっている構造をとっている。単層CNTと同じように先端は丸く閉じている。入れ子構造を取っているため直径は単層CNTより大きく、10 nm～100 nm程度となっている。

CNTの構造は、チューブ軸に垂直な面内ではカイラルベクトル C_h

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (2.8)$$

で表すことができる(ただし n と m は整数)。この2つの整数の組 (n, m) はカイラル指数とよばれ、CNT の構造を表すのに使われる。CNT の直径 d_t およびカイラル角 θ は n と m を用いて

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.9)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6} \right) \quad (2.10)$$

と表せる。ここで $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0.249 \text{ nm}$ である。CNT の軸方向の繰り返し周期を表す並進ベクトル T は CNT の電子構造を決定するものではないが、CNT を一次元系としてとらえ、その物性を評価する際に重要なベクトルであり、

$$T = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.11)$$

で表される。この時 t_1, t_2 は互いに素の整数である。CNT の単位胞は C_h と T からなる長方形である。この単位胞中の6角形の数 N は、

$$N = \frac{|T \times C_h|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (2.12)$$

で計算される。ここで d_R は $(2m+n)$ 、 $(2n+m)$ の最大公約数である。図2-8にCNTの構造を示す。

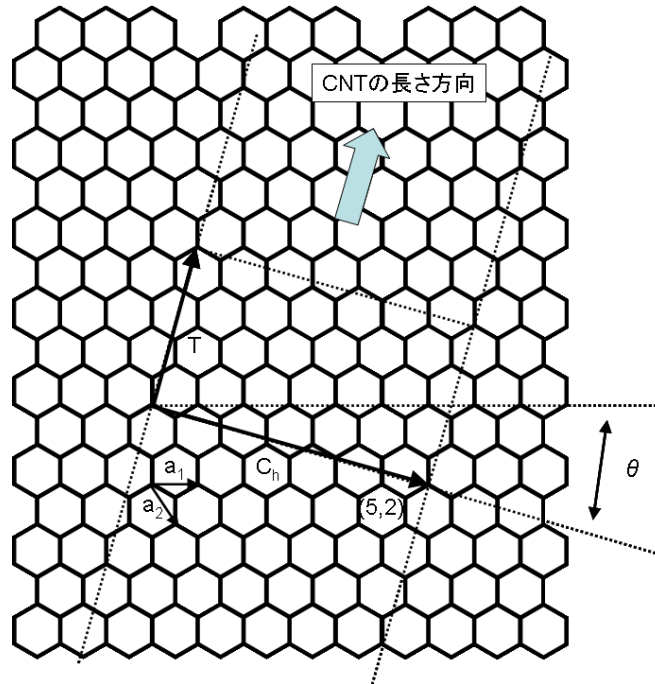


図2-8 CNT の構造 カイラルベクトル C_h と並進ベクトル T

2-2-2 カーボンナノチューブの電気的特性

単層 CNT の電子状態は、式(2.7)で求めたグラフェンのエネルギーバンドをカイラルベクトル C_h 方向に量子化することで求められる。 C_h 、 T の単位胞に対応する逆格子ベクトル $\mathbf{K}_1$ 、 $\mathbf{K}_2$ は、以下の条件で与えられる。

$$\begin{aligned}\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi \\ T \cdot \mathbf{K}_1 &= 0 \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0 \\ T \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi\end{aligned}\tag{2.13}$$

そのため、 (n, m) に対する式(2.8)、(2.9)より、

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_1 &= \frac{1}{N}(-t_2 b_1 + t_1 b_2) \\ \mathbf{K}_2 &= \frac{1}{N}(m b_1 - n b_2)\end{aligned}\tag{2.14}$$

である。逆格子ベクトルの大きさは、

$$\begin{aligned}|\mathbf{K}_1| &= \frac{2}{d_t} \\ |\mathbf{K}_2| &= \frac{2\pi}{T}\end{aligned}\tag{2.15}$$

となる。

図 2-9 に単位胞に対応する逆格子ベクトル $\mathbf{K}_1$ 、 $\mathbf{K}_2$ を示す。図中の線 WW' を $\mu\mathbf{K}_1$ (μ は最大値 $N-1$ の整数) だけ移動した線分状の分散関係を、 Γ 点を含む 1 次元ブリリアン領域に織り込むことで、1 次元エネルギー分散関係を求めることができる。

$$E_u(k) = E_{2g}\left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1\right) \quad \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}\right)\tag{2.16}$$

C_h 方向の周期境界条件から、 $\mathbf{K}_1$ 方向の波数を量子化し、量子化された波数ごとに T 方向の波数 k を持つ 1 次元エネルギーバンドを得る。単位胞中には N 個の 6 角形があり、1 個の 6 角形中に 2 個の原子がある。そのため、 N 個の結合性 1 次元 π バンドと N 個の非結合性の 1 次元 π^* バンドができる。 $\mu\mathbf{K}_1$ だけ移動した WW' を等価であるグラフェンの第一ブリリアン領域に移動すると、グラフェンの分散関係を WW' 方向に等間隔に切る線になる。このとき、切り口が K 点を通る場合にはカーボンナノチューブが金属になり、通らない場合には半導体になる。つまり、カーボンナノチューブが金属になる条件は $n-m$ が 3 の倍数となることである。それ以外の場合は半導体となる。

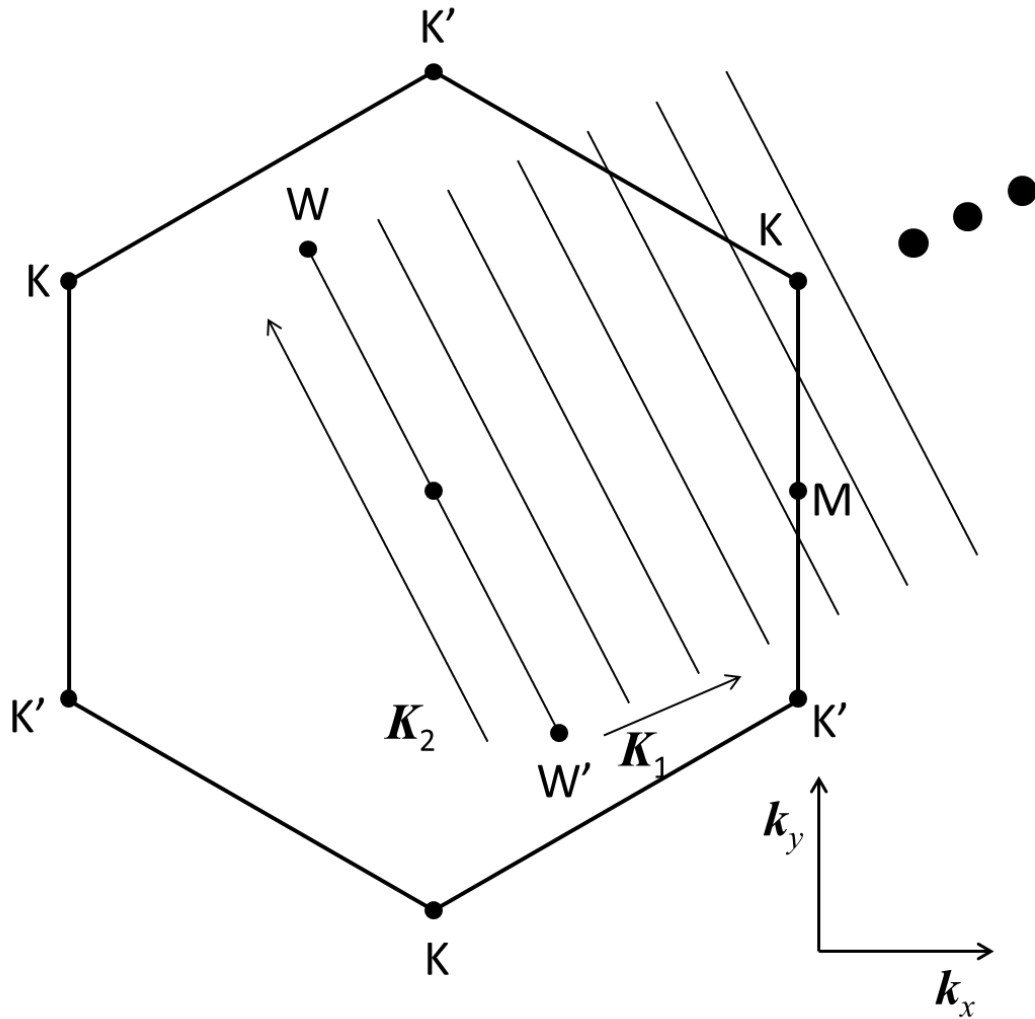


図 2-9 CNT の逆格子ベクトル

また、CNT のカイラルベクトルによる巻き方での区別もある。 $n = m$ ($\theta = \pi/6$) および $m = 0$ ($\theta = 0$) のときには螺旋構造はあらわれず、それぞれアームチェア型、ジグザグ型とよばれるチューブになる。それ以外の $n \neq m \neq 0$ のとき、ヘリカル型とよばれる螺旋構造を持つ一般的なチューブとなる。それぞれの巻き方の例を図 2-10 に示す。

以上が単層 CNT の電氣的性質である。多層 CNT の場合は層間の相互作用を考える必要がある。多層 CNT の層間はファンデルワールス力による弱い相互作用により結合している。同軸チューブの組み合わせが金属、半導体のどの組み合わせになっていてもその個々の電氣的性質はそれぞれのチューブが単独であるのと変わらない。

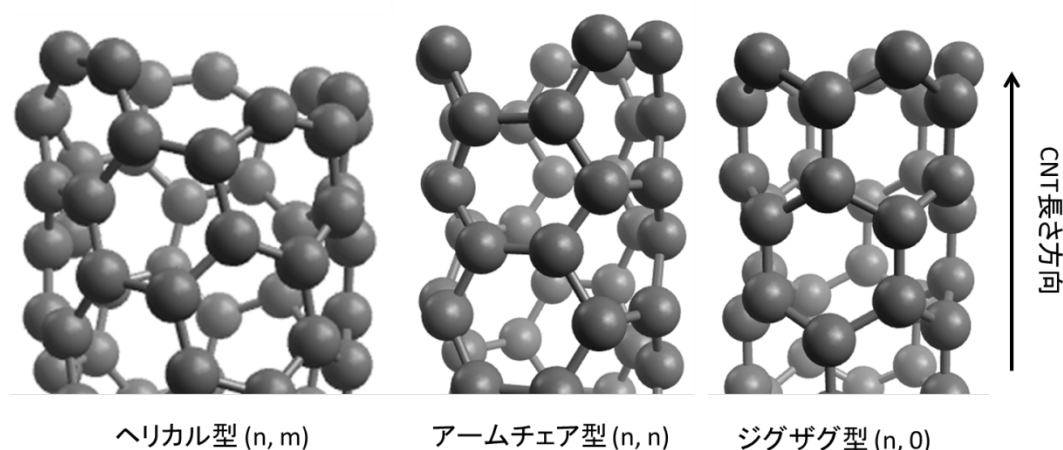


図 2-10 巻き方による CNT の型の違い

2-2-3 カーボンナノチューブの作製法

単層、多層の作り分けや、直径や長さは作製時の条件によってある程度制御することができる。現在、CNT の作製方法には大きく分けて三種類ある。それぞれアーク放電法、レーザー蒸発法、化学的气相成長法とよばれるものである。歴史的に見ると、最初に CNT が発見されたのがアーク放電法である。その後レーザー蒸発法、気相化学蒸着法が開発された。それぞれに長所、短所がある。次にそれぞれの製造方法、また単層、多層の作り分けについて詳しく述べる。

① アーク放電法

炭素の蒸発にアーク放電を利用する方法である。図 2-11 その図を示す。チャンバー内で2本の炭素電極を軽く接触させる、あるいは1～2mm程度離れた状態でアークを飛ばす。触媒金属を含んだ炭素棒を電極に使用する（直流アークの場合、陽極）ことで単層 CNT の成長を促せる。多層 CNT の場合炭素電極2本でよい。この炭素棒及びコンポジット棒を不活性ガス（おもにヘリウム）中で蒸発させると、金属/炭素混合蒸気のおよそ半分は気相中で凝集して煤を生成する。残りの半分は反対側の陰極先端に堆積する。

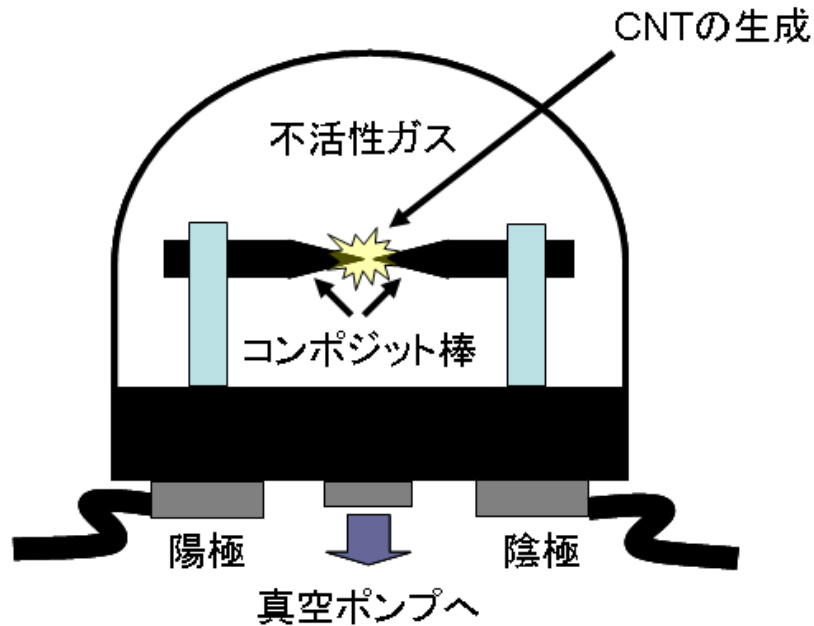


図 2-11 アーク放電法

コンポジット棒の作製方法は主に 2 種類ある。一つは高純度のグラファイト棒に穴をあけ、金属粉末とグラファイト粉末の混合物をその穴に詰め込む方法。粉末ではなく金属の丸棒をそのままグラファイト棒に挿入することもある。もう一つはグラファイトセメントに金属粉末とグラファイト粉末を練りこみ、それをグラファイトの棒の穴に詰め込む方法である。こちらは真空中で焼く必要があるため、最近ではあまり使われない。

単層 CNT は気相で生成した煤の中に含まれている。また、堆積する場所によって出来上がった CNT の密度が異なる。よって単層 CNT の場合、チャンバー内壁に付着する煤、陰極表面に堆積する煤の二つに分けて回収するのがよい。対して、多層 CNT の場合は陰極表面に堆積した煤中のみ成長し、チャンバー内の他の場所には存在しない。

また単層 CNT の場合直径や長さを炭素棒に混ぜる触媒金属により制御できる。触媒金属には主に鉄族金属[23-25]、白金族金属[26]、希土類金属[27]が使用される。それぞれの触媒金属で作製された CNT の特徴としては、鉄族金属を触媒に使用した場合は直径 0.7 nm～1.5 nm となり、長さは非常に長いものができる。先端は多面的もしくは半球状になり、雰囲気ガスとして、Fe の場合はアルゴンとメタンの混合、Co、Ni の場合ヘリウムが用いられる。回収は Fe と Co の場合はチャンバーの内壁につく煤の中、Ni の場合は陰極表面に堆積する煤の中からとなる。白金金属の場合は単体では主に Pd、Rh、Pt が使われる。その収量は鉄族金属を触媒に用いた場合のほうが多い。直径は Pd、Rh の場合だ

と 1.3 nm~1.7 nm、Pt だと 1.5 nm~2 nm となる。長さは Pd の場合 30 nm~50 nm、Rh の場合 20 nm~30 nm、Pt の場合数十 nm となり、中には 100 nm のものもある。回収は主に陰極表面に堆積する煤の中から行われる。希土類金属の場合は、軽希土元素のうち蒸気圧の低い La と Cw では重希土元素より多くの単層 CNT を生成する。直径は 1.8 nm~2.1 nm となり、長さは軽希土元素の場合 80 nm~100 nm、重希土元素の場合 20 nm~30 nm となる。回収はチャンバー内壁の煤と陰極表面の煤両方から行われる。

触媒金属には混合効果があり、触媒金属に硫黄 (S) を添加したり、二種類の触媒金属を混合したりすると CNT の収集が飛躍的に増加することがある。Co に S を添加すると、Co のみの場合に比べ、単層 CNT の収量が増すとともに、直径がおおよそ 5 nm と太くなる[28]。2 種類の金属を混合すると Fe-Ni 系[29]、及び Ni-Y 系[30]において収量が増大する。その収率は Co (S) で得られるものよりはるかに高いものとなる。チューブ直径の分布は Co (S) の場合は広い (1 nm~5 nm) が、Fe-Ni 合金では単体金属を用いた場合と同様に狭い(おおよそ 1 nm)。

多層 CNT 作製の場合の収量を左右する要因として不活性ガスの圧力、放電電流、アーク放電を安定させ電極を冷却することが挙げられる。不活性ガスの圧力はヘリウムを 500 Torr にすることで収量が最大になるという報告がある[31]。放電電流は、電流密度が高すぎると固い外殻が多くなり、収量が落ちる。また、不活性ガスにヘリウムの代わりに水素ガスを用いることで、副生成物である炭素ナノ粒子やグラファイト片の生成を抑えることができる[32, 33]。ただし、このようにチューブが高密度で優先的に成長する領域は陰極堆積物の限られた場所(陽極と向き合った表面)だけである。また、水素と炭素が反応してしまうため、チューブの先端は部分的に破れていることが多い。

② レーザー蒸発法

高温ガス中でのレーザー蒸発法でも、混合触媒を用いて CNT を合成できる[34]。電気炉のなかに挿入した石英管の中央にコンポジット棒のターゲットを置き、石英管にアルゴンガスを流す。ガスの流れの上流側からコンポジット棒にパルスレーザーを照射してコンポジット棒を蒸発させると、電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁や銅のトラップに煤が付着する。図 2-12 に模式図を示す。コンポジット棒の作製はアーク放電法にならう。また、アーク放電法の場合と同様に多層 CNT を作製する場合には蒸発させるのはただの炭素棒でよい。

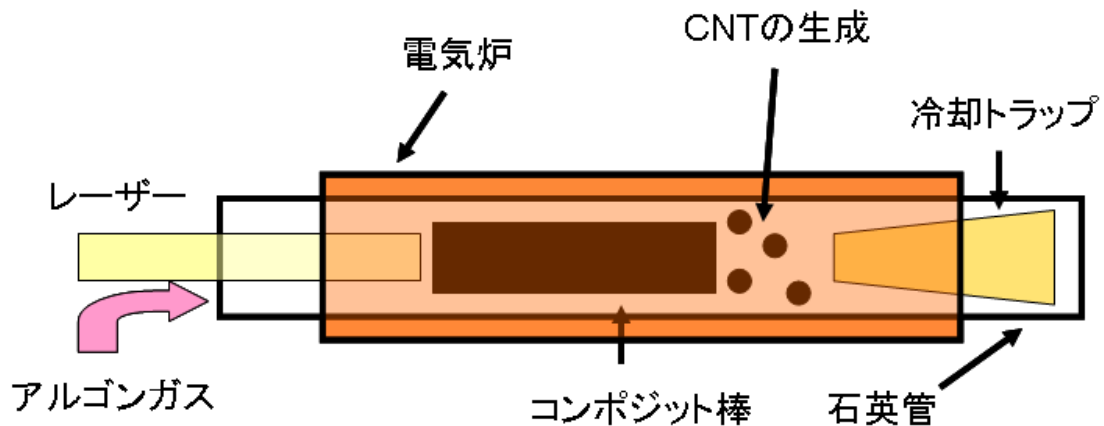


図 2-13 レーザー蒸発法

単層 CNT をレーザー蒸発法で高い収集率でナノチューブを得る条件として、成長空間の温度が 1200 °C 程度と高いこと、炭素を均一に蒸発させることがあげられる。アーク放電法でも炭素電極近傍は 3000 °C～4000 °C かそれ以上にはなるが、蒸発した炭素原子は速やかにこのような高温領域から脱出してしまい、成長空間の温度は実効的にはかなり低いと考えられる。これに対してレーザー蒸発法は成長空間の温度を高く保つことができる。また、より均一に炭素と触媒金属の蒸気を発生させることにより、レーザーの照射により瞬間的に蒸発した炭素は、同時に蒸発した触媒金属の作用により単層 CNT へと成長し、アルゴンガスの緩やかな流れにより成長空間から運び出され、水冷トラップに付着する。

レーザー蒸発法はアーク法に比べて生産性は低い。レーザー蒸発法で作製された単層 CNT は、直径は 1.3 nm を中心にその分布が狭く、アームチェア型が多い。個々の CNT はランダムに存在しているのではなく、規則正しく三角格子を組んで配列し、結晶化したロープを形成している。これらの CNT はファンデルワールス力で結合しており、3 本のチューブで囲まれた隙間に直径およそ 0.6 nm の長い一次元空間が存在する。チューブの内側にもこのような空間は存在するが、周りがチューブ壁で覆われているため、多原子のインターカレーションを考えるうえにおいては、チューブ間空間のほうが便利である。また、この素材はグラファイトの 0.6 倍と非常に軽い。レーザー蒸発法でも触媒金属を変えることにより個々のチューブの直径を変化させることができる。また、触媒は同じでも CNT の合成温度を下げるによりナノチューブの収率は落ちるが、チューブ直径は温度の低下とともに細くなる傾向がある。

③ 気相化学蒸着法(CVD 法)

炭素を含むガス(アセチレンやメタンなど)と金属触媒を高温状態で化学反応をさせ、カーボンナノチューブを作ることができる[35]。生産性や配向性が高いといった特徴がある。図 2-13 にその模式図を示す。気相化学蒸着法を用いると、多層、2 層、単層の CNT を作りわけることができる。

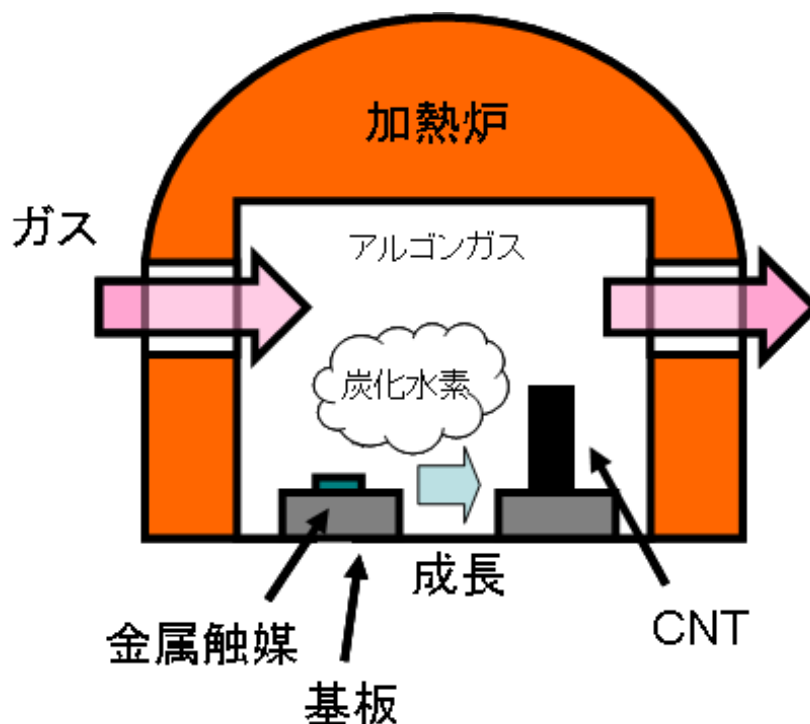


図 2-13 気相化学蒸着法(CCVD 法)

典型的な作製条件として、反応ガスとしてベンゼン、アセチレンやアルコール、金属触媒として Fe、Co、Ni、Mo の単体かこれらの 2 元系触媒、反応温度は 600 °C～900 °Cで行われている。一般に、金属触媒をサポート材で担持した CCVD 法が、サポート材を用いない流動法(CVD 法)の場合と比較して、合成された CNT のグラファイト化度は高い。また、この方法で得られた多層 CNT は、他の作製方法に比べ欠陥が多く、折れ曲がり部分が数多く存在する。しかし、アニール温度を上げることで、炭素原子を再配列させて欠陥や折れ曲がりなどがある程度まで改善できる。

反応ガスに一酸化炭素、メタン、アセチレン、アルコールなどを用いることによって純度の高い単層 CNT を得ることができる。しかし、除去しにくい触媒粒子の残存、生成した CNT に欠陥が多い、などの問題点がある。いっぽう、CCVD 法では、酸化マグネシウムの基板にコバルト触媒を担持することによって炭素

源のメタンの熱分解を促進し、効率の良い単層 CNT の合成が行える。一般に、単層 CNT を CVD 法で合成するためには、炭素源としての反応ガスの炭素量が少ない、反応温度が高い(800 °C~1200 °C)、および金属触媒微粒子の平均直径が小さい、などの条件が必要である。CCVD 法で CNT を合成する場合は、炭素源(反応ガス)、金属触媒、ガス流量などの実験パラメータが、生成する CNT の層の数や直径分布を決定している。これらのパラメータを最適化することで、CNT の層の数や直径分布を制御することができる。

2-2-4 カーボンナノチューブの精製法

アーク放電法やレーザー蒸発法で生成された煤のなかには副生成物の非晶質カーボンナノ粒子、フラーレン類、および単層 CNT を生成した場合はさらに金属ナノ粒子などが混入する。フラーレン類は有機溶媒に可溶なためソックスレー抽出が可能である。金属ナノ粒子は酸処理により簡単に取り除けるが、実際にはナノ粒子表面がカーボン膜で覆われているため、このままの状態では処理できない。非晶質カーボンナノ粒子は、各種溶媒には不溶、化学的に安定なため取り除くのがさらに困難である。以下にそれらから混ざっている煤のなかから CNT だけを取り出す方法を単層 CNT の場合、多層 CNT の場合にわけて紹介する。

① 水熱法-単層 CNT

単層 CNT 含有煤を超音波振動により蒸留水中に分散させ、煮沸する方法である[36]。この処理で CNT の乱れたところに水酸基 (-OH) などが形成され、非晶質カーボンナノ粒子、カーボンナノ多面体粒子のネットワークが破壊されていくものと考えられる。水熱処理された煤は、乾燥させ、トルエンを用いたソックスレー抽出によりフラーレン類を取り除く。その後、残った煤を空气中で熱処理することにより非晶質カーボンナノ粒子、カーボンナノ多面体粒子のみを燃焼させられる。金属ナノ粒子を覆っていたカーボン膜も取り除かれるので、最後に塩酸で処理して触媒金属を洗い流す。

② 遠心分離法-単層 CNT

単層 CNT はグラファイトよりも密度が小さく、非晶質カーボンナノ粒子やカーボンナノ多面体粒子の密度は基本的にグラファイトと同程度だと考えられる。この差を利用した沈降速度の違いにより単層 CNT を精製できる。実際にアーク放電により作製した単層 CNT 含有煤を 0.1 %の陽イオン界面活性剤水溶液に超音波を用いて均一に分散させ、遠心分離により精製した報告がある[37]。この

方法は熱処理ではなく、物理的な分離手法なので、カーボンネットワークが破壊されないという利点がある。

③ 限外ろ過法-単層 CNT

開いている穴の直径が、数百 nm から数 nm にまで小さいようなろ過膜を用いる方法である[38]。ろ過膜に残った分離された試料では触媒として用いた金属は完全に取り除くことができないので、最後に乾燥空气中で加熱し、塩酸処理を施す。

④ 酸化法-多層 CNT

多層 CNT 含有煤を燃焼させることにより多層 CNT を精製する方法[39]。ナノチューブ、及びナノ多面体粒子と非晶質カーボン粒子両方とも 5 員環もしくは欠陥が存在する。酸素との反応、つまり燃焼はこのような 5 員環、欠陥などのひずみが多い場所から始まる。酸素との反応は CNT でも起こるが、チューブの端から始まり中心へと進んでいくため、燃え尽きてしまう時間がナノ粒子よりも長い。適当な時間で燃焼を止めることで CNT のみを残すことができる。そのため、この方法で得られる CNT は端が開いている開管ナノチューブである。

⑤ 遠心分離法-MWCNT

多層 CNT も遠心分離法を用いて精製できる[40]。アーク放電法で作製した陰極堆積物の中心部からナノチューブを含む繊維組織を取り出し、水とエタノールが 1 : 1 の混合溶液中に入れ超音波を用いて分散させる。ここで、直径 40 μm ~ 60 μm 、長さおよそ 5 mm 程度の針状物質が沈殿する。これは CNT が焼結して棒状に成長したグラファイトであり、CNT は分散液中に存在する。分散液を回収して溶媒を蒸発させ、得られた試料を単層 CNT と同じように、陽イオン界面活性剤である塩化ベンゼルコニウムの 0.1 % 水溶液中に超音波分散させ、グラファイト片、カーボンナノ粒子を沈殿させる。この精製法では酸化法のように化学的な処理をおこなわないため、CNT の先端は閉じている。

2-3 その他のナノカーボン材料

その他のナノカーボン材料として、フラーレン、ピーポッド、カーボンナノホーンなどがあげられる。これらは本研究には直接関係しないが、それぞれについて簡単に説明する。

2-3-1 フラーレン

C_{60} を代表とする特定数の炭素原子からなる完全な球状の分子である[41]。図 2-14 に C_{60} の原子構造を示す。 C_{70} や C_{84} などの炭素数の多いもの(高次フラーレン)も存在し、それらの混合物が基本的なフラーレン製品となる。その他にもフラーレン化学種を付加したフラーレン誘導体、球内に他の原子を内包した原子内包フラーレンなども存在する。1985 年に発見されて以来、急激に研究が進み、2002 年には工業生産規模な製造が行われるようになった。

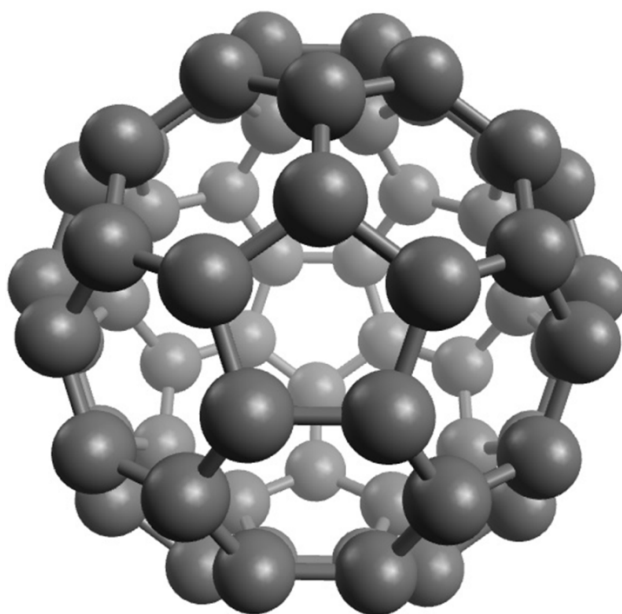


図 2-14 フラーレン(C_{60})原子構造

フラーレンには以下に示すような特性・特徴がある。

- ・ 直径ナノメートルオーダーの炭素分子
- ・ 無機材料と有機材料の間隔的な存在
- ・ 非極性有機溶媒などに溶解
- ・ 昇華
- ・ 様々な官能基の付与による誘導体合成が可能
- ・ 高いラジカル補足能
- ・ 特定物質とのゲスト-ホスト複合化が可能
- ・ 炭素原子のみからなる
- ・ 高い電子受容性
- ・ 有機材料と比べると熱的に安定

第2章 ナノカーボンの基礎

- ・他の炭素材料と比べると熱的に不安定
- ・高い電気抵抗率・熱抵抗率
- ・精製・高純度化が可能な炭素材料
- ・光活性
- ・強い還元性

以上のような特性・特徴から、現在ではスポーツ分野を中心に、軽量で高強度、高耐久性な材料として様々な製品が市場に出ている。今後、電子デバイスや生体機能材料として応用が期待されている。

2-3-2 ピーポッド

1998年に Luzzi らのグループにより発見された CNT の内部にフラーレンを内包した材料である[42]。しかしながら、高効率にフラーレンをドーピングする合成法がなかなか見つからず、それ以上の研究はなかなか進まなかった。その数年後大量合成法が開発され[43, 44]、飛躍的に研究が進められている。今後さらに電子物性の利用のみならず、ドラッグデリバリーシステムや CNT 内部での特異な化学反応などへの応用に期待がもたれている。

2-3-3 カーボンナノホーン

カーボンナノホーンはグラファイトからなる筒状物質である[45]。CNT と違い、不規則な原子構造を持ち、直径が 2 nm~5 nm とやや太く、長さは 40 nm~50 nm と短い。およそ 2000 個ものカーボンナノホーンが集まり、部分的に融合するようにして球状の集合体を形成する。その集合体の外見からダリア状、つぼみ状、種状と分類される。この中でダリア状集合体が大量に高純度で得ることができ、もっともよく研究されている。通常、カーボンナノホーンというと、このダリア状集合体のことを指す。

カーボンナノホーンは室温、Ar ガス 760 Torr 雰囲気中で、グラファイトに CO₂ レーザーを照射することで得られる。不純物としてグラファイトの小片やフラーレンも含まれるが、金属触媒を用いていないため、金属不純物は含まれない。

カーボンナノホーンの応用先としては、抗炎症剤や抗がん剤のドラッグデリバリーや、水素吸着剤として燃料電池材料などが注目されている。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, L. V. Grigorieba, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, **306**, 666 (2004)
- [2] P. Blakea, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, “Making graphene visible”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063124 (2007)
- [3] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen and A. Van Tooren, “LEED AND AUGER ELECTRON OBSERVATIONS OF THE SiC (0001) SURFACE”, *Surf. Sci.*, **48**, 463 (1975)
- [4] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, and J.-M. Themlin, “Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films”, *J. Appl. Phys.*, **92** 2479 (2002)
- [5] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer, “Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004)
- [6] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, “Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons”, *Phys. Rev. B*, **77**, 075413 (2008)
- [7] H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, and H. Yamaguchi, “Theoretical Study of Epitaxial Graphene Growth on SiC(0001) Surfaces”, *Appl. Phys Express*, **2**, 065502 (2002)
- [8] H. Hibino, H. Kageshima, and M. Nagase, “Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth”, *J. Phys. D*, **43**, 374005 (2010)
- [9] H. Fukidome, Y. Miyamoto, H. Handa, E. Saito, and M. Suemitsu, “Epitaxial Growth Processes of Graphene on Silicon Substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 01AH03 (2010)
- [10] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature Nanotech.*, **5**, 574 (2010)

- [11] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, *Science*, **324**, 1312 (2009)
- [12] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, C. Zeng, Z. Li, J. Yang, and J. Hou, “Low-Temperature Growth of Graphene by Chemical Vapor Deposition Using Solid and Liquid Carbon Sources”, *ACS Nano*, **5**, 3385 (2011)
- [13] J. Lee, H.-J. Chung, J. Lee, H. Shin, J. Heo, H. Yang, S.-H. Lee, S. Seo, J. Shin, U. Chung, I. Yoo, and K. Kim, “RF Performance of Pre-patterned Locally-embedded-Back-Gate Graphene Device”, *IEDM 2010*, **23.5.1** (2010)
- [14] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, and S. Iijima, “Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 091502 (2011)
- [15] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, and M. Chhowalla, “Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide”, *Adv. Mater.*, **22**, 505 (2010)
- [16] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010)
- [17] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K Geim, and K. S. Novoselov, “Graphene-Based Liquid Crystal Device”, *Nano Lett.*, **8**, 1704 (2008)
- [18] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, “Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents”, *Langmuir*, **24**, 10560 (2008)
- [19] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Graphene-based composite materials”, *Nature*, **442**, 282 (2006)
- [20] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud’homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, “Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006)

- [21] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets”, *Carbon*, **44**, 3342 (2006)
- [22] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [23] S. Iijima, and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, **363**, 603 (1993)
- [24] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Bries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature*, **363**, 605 (2010)
- [25] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina, “CARBON NANOCAPSULES ENCAGING METALS AND CARBIDES”, *J. Phys. Chem. Solid.*, **54**, 1849 (1993)
- [26] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, “Carbon nanocapsules and singlelayered nanotubes produced with platinumgroup metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge”, *J. Appl. Phys.*, **80**, 3062 (1996)
- [27] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, and T. Hayashi, “Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source”, *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 419 (1995)
- [28] C.-H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyem, J. R. Salem, and D. S. Bethune, “Catalytic Synthesis of Single-Layer Carbon Nanotubes with a Wide Range of Diameters”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6612 (1994)
- [29] S. Seraphin, and D. Zhou, “Singlewalled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts”, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2087 (1994)
- [30] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, and J. E. Fischerk, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, **388**, 756 (1997)
- [31] T. W. Ebbesen, and P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes”, *Nature*, **358**, 220 (1992)
- [32] X. K. Wang, X. W. Lin, V. P. Dravid, J. B. Ketterson, and R. P. H. Chang, “Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge”, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2430 (1995)

- [33] X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang, S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, "PREPARATION OF HIGH-GRADE CARBON NANOTUBES BY HYDROGEN ARC DISCHARGE", *Carbon*, **35**, 775 (1997)
- [34] 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. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, **273**, 483 (1996)
- [35] 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)
- [36] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuma, K. Hiraga, and Y. Nishina, "Purifying single-walled nanotubes", *Nature*, **383**, 679 (1996)
- [37] S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, and Y. Ando, "Purification and magnetic properties of carbon nanotubes", *Appl. Phys. A*, **67**, 23 (1998)
- [38] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839 (1997)
- [39] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, "Purification of nanotubes", *Nature*, **367**, 519 (1994)
- [40] S. Bandow, "Magnetic properties of nested carbon nanostructures studied by electron spin resonance and magnetic susceptibility measurements", *J. Appl. Phys.*, **80**, 1020 (1996)
- [41] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [42] B. Bureaux, A. Claye, B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, and J. E. Fischer, "Abundance of encapsulated C₆₀ in single-wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 21 (1999)
- [43] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, "One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
- [44] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, and W. Kratschmer, "High-yield fullerene

- encapsulation in single-wall carbon nanotubes”, *Synthetic Metals*, **121**, 1195 (2001)
- [45] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi, “Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns”, *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999)

第3章

ナノカーボンネットワークの導電機構

前章では様々なナノカーボンの特性について述べた。その多くの特徴的な特性から、ナノカーボン材料は電子デバイスをはじめとする様々な分野への応用が期待されている。また、環境にも優しく、枯渇する心配もない。しかしながら、生産性の低さや位置制御の困難さから、未だにデバイス応用には至っていない。そこで、ナノカーボンを単体で使うのではなく、ネットワークとして用いる方法がある。これにより、ナノカーボン材料の特性を維持しつつ、位置制御が容易になり、大面積化も可能になる。現在 CNT ネットワークを用いたデバイス[1-3]をはじめとして、活発に研究開発が行われている。

3-1 ナノカーボンネットワークの構築

ナノカーボンネットワークの構築方法には大きくわけて2つある。1つは基板等の上にナノカーボン材料を二次元的に分散させネットワークを構築するもの。2つ目はその他の材料にナノカーボンを混ぜナノカーボン複合材料とすることで、材質中に三次元的にネットワークを構築する方法である。いずれの場合も分散水溶液を用いることが多い。

基板等上にネットワークを構築する場合は分散溶液を滴下後、乾燥させることで溶液滴下部にネットワークが構築される。そのままでは界面活性剤が残留するため、除去の工程が必要になる。また、他の材質に混ぜる場合は均一に分散させるための工夫も必要である。比較的簡易にナノカーボンネットワークを構築することが可能だが、これらを活用するにはその物理的特性を明らかにし、制御する必要がある。

3-2 ナノカーボンネットワークの電気伝導特性

CNT ネットワークは CNT 単体とは異なる性質を示すことが知られている。電気伝導特性に注目すると、その導電率は単体の CNT に比べると劣るが、他の導電性材料と比べると非常に大きな導電率を持つことが知られている。その導電機構は大きく分けると二つの機構が提唱されている。一つは Variable Range Hopping (VRH)[4]で、もう一方は Fluctuation Induced Tunneling (FIT)[5]とである。VRH は単層 CNT マット[6]、単層 CNT ネットワーク[7, 8]での報告例がある。一方 FIT は単層 CNT マット[9, 10]、束状の単層 CNT[11]、単層 CNT/ポリマー複合材料[6]での報告例がある。一方で多層 CNT 複合材料では FIT の報告例が多い。[12-18]それぞれの機構について以下で簡単に説明する。

3-2-1 Variable Range Hopping

VRH は電子の局在領域と非局在領域からなる媒質中の電子伝導モデルである[4]。VRH モデルは以下の式で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-B / T^{1/(1+D)}] \quad (3.1)$$

ここで T は温度、 T_0 、 σ_0 は温度に関する定数であり、 D は媒質の次元に関する定数であり、2 次元で 2、3 次元 3 となる。また B は

$$B = \left[\frac{3}{k_B N(E_F) d L_I^2} \right]^{1/1+3} \quad (3.2)$$

で表される定数である。 k_B はボルツマン定数、 $N(E_F)$ はフェルミエネルギー付近の状態密度、 d は媒質の厚さ(二次元の場合 1 とする)、 L_I は電子が非局在化している島と島の距離である。

3-2-2 Fluctuation induced tunneling

FIT は長く大きな導電材料が短く小さな絶縁材料で分離された媒質中の電子伝導モデルである[5]。FIT では導電率は以下の式で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (3.3)$$

ここで T は温度、 T_0 と T_1 は温度に関する定数である。また、 T_0 と T_1 とは以下の式で定義される。

$$T_1 = a\varepsilon_0^2 / k_B \quad (3.4)$$

$$T_0 = T_1 / 2xw\xi(0)$$

ここで $a \equiv wA/8\pi$ であり、CNT-CNT 接合の接合体積、 ε_0 は自由空間中の誘電率 w は接合幅、 A は CNT 表面の接合に寄与している面積、 k はボルツマン定数、 x は

$$x = (2mV_0 / \hbar^2)^{1/2} \quad (3.5)$$

で表されるトンネル定数。 V_0 は障壁高さ、 m は電子の有効質量である。さらにこの時、 $\xi(0)$ は以下の式で定義される。

$$\xi(0) = \int_{u_3}^{u_4} \left(1 - \frac{\lambda}{u(1-u)}\right)^{1/2} du \quad (3.6)$$

$u_3, u_4 (>u_3)$ はポテンシャル $V(u, \varepsilon)=0$ の 2 つの解、 λ は

$$\lambda = 0.975e^2 / 4wKV_0 \quad (3.7)$$

であり、 K はバリア領域の比誘電率である。

3-3 単層カーボンナノチューブネットワーク

単層 CNT ネットワークの伝導機構を明らかにする。サンプルとして FR4 基板上の距離 0.5 mm 離れた銅電極間に単層 CNT を分散させたものを用意した。単層 CNT はコール酸ナトリウムを用いて孤立分散させている。CNT はそのままではファンデルワールス力によって束状にまとまってしまう傾向にある。このままでは導電率が一本に孤立分散させた場合に比べてはるかに落ちてしまう。そこで陰イオン界面活性剤であるコール酸ナトリウムを用いて孤立分散させている。孤立分散の模式図を図 3-1 に示す。まず、陰イオン界面活性剤の入った水溶液に CNT を浸す。すると陰イオン界面活性剤は束状になった CNT の表面に自己組織化による薄膜を形成する。薄膜状になった陰イオン界面活性剤はそれぞれが反発しあい、徐々に CNT の束は解体されていく。最終的には CNT 一本ずつの表面に界面活性剤の薄膜が形成され、CNT は孤立分散する。ここではこの CNT が孤立分散された水溶液を用いた。

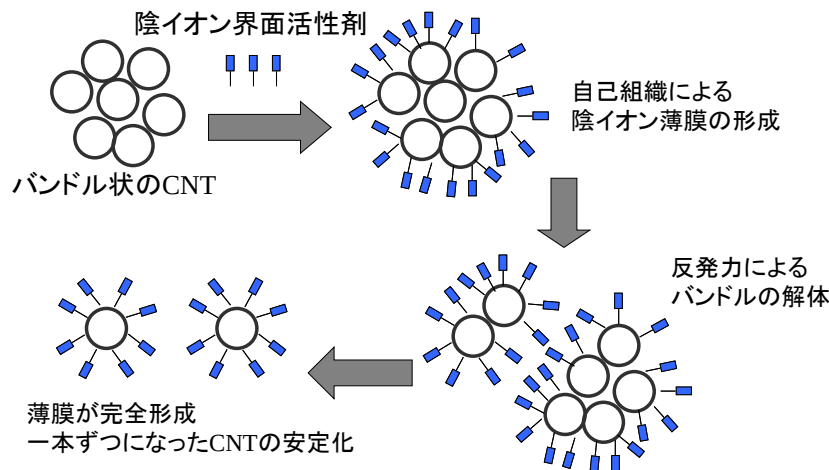


図 3-1 界面活性剤による CNT バンドルの解体模式図

3-3-1 単層カーボンナノチューブネットワークの電気伝導特性

単層 CNT ネットワークの伝導機構の解明のため、導電率の温度依存性を測定した。サンプルの模式図を図 3-2 に示す。前節で述べたとおり、CNT ネットワークの伝導機構は現在 FIT と VRH の二つが大きく提唱されている。どちらも導電率が温度に関する関数で説明されるために、導電率温度特性を測定することにより導電機構を推察することができる[19, 20]。測定は2端子測定法で行い、温度は 10 K から 300 K まで変化させた。測定結果を図 3-3 に白抜きシンボルで

示す。測定ではコール酸ナトリウムの影響と考えられる、既存のモデルでは説明できない特性がみられた。そのため純水に浸すことによりコール酸ナトリウムを除去させた。除去後の導電率温度依存性の測定結果を図 3-3 に色塗りシンボルで示す。両サンプルともに導電率が下がっているが、これは水に浸すことにより基板上から CNT の一部が剥離したものとする。除去後の結果は FIT と単層 CNT と金属の間に発生する障壁を考慮した以下の式でフィッティングすることができた。

$$G = g_1 \exp[-T_1 / (T + T_0)] + g_2 \exp(-E_a / k_B T) \quad (3.8)$$

ここで T は温度、 T_0 と T_1 は温度に関する定数 E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数。図 3-3 中の実線は測定結果を上式(3.8)でフィッティングしたものである。それぞれフィッティング結果は、サンプル a は $T_0 = 266$ K、 $T_1 = 234$ K、 $E_a = 93$ meV、サンプル b は $T_0 = 202$ K、 $T_1 = 245$ K、 $E_a = 148$ meV となった。これらの結果は温度により導電率を定める際に優位になるファクターが違うことを示唆している。

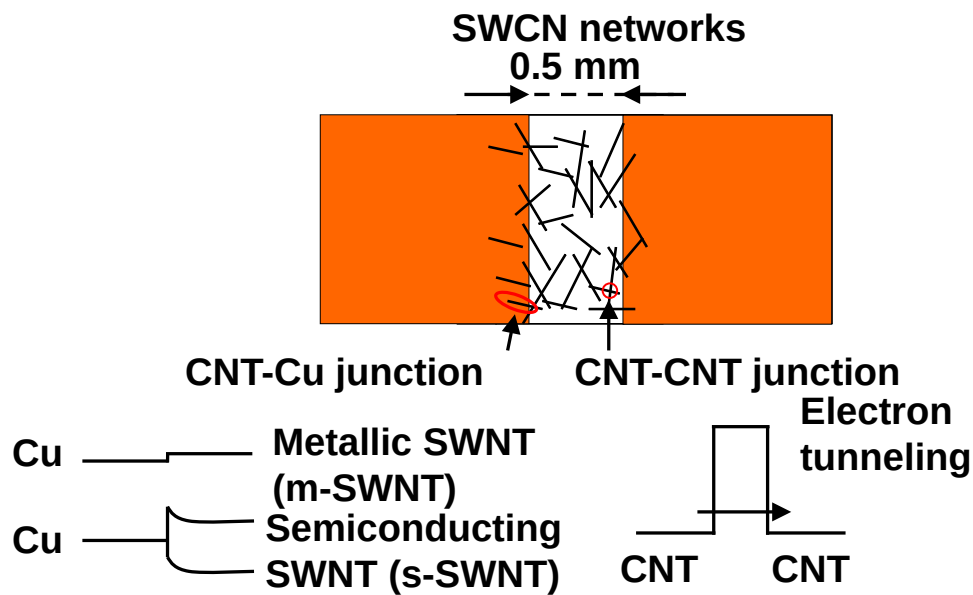


図 3-2 単層 CNT ネットワークのサンプル模式図

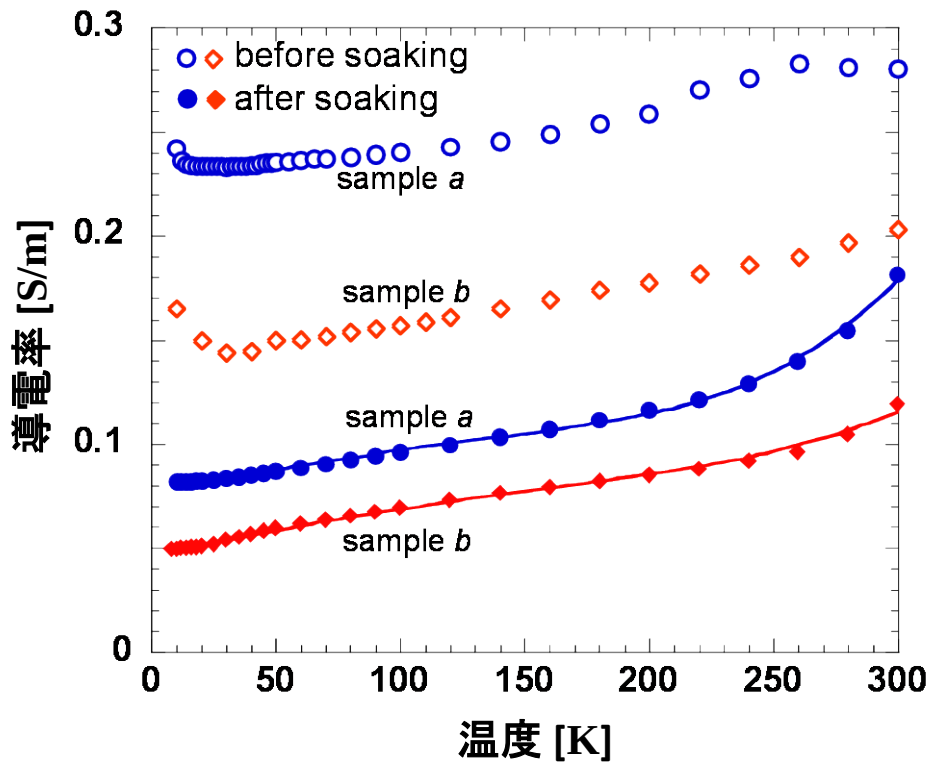


図 3-3 単層 CNT ネットワークの導電率温度依存性

高温部では指数関数的な導電率の上昇がみられる。この単層 CNT ネットワークは銅電極からもう片方の銅電極まで、Cu-単層 CNT 接合で終わる複数のパスが存在していると考えられる。単層 CNT はそのカイラルにより様々な仕事関数を持つため、様々な電位障壁を持つ Cu-単層 CNT 接合が存在する。銅の仕事関数は 4.65 eV であり、単層 CNT の仕事関数は 4.6 eV から 4.8 eV 程度であることを考えると、電位障壁は 0 から 0.2 eV 程度となる。温度が低いうちは低い電位障壁を持つパスしか伝導に寄与しないが、温度が上昇するにつれ、比較的高い電位障壁を持つパスも伝導に寄与するようになる。これが高温部での指数関数的な導電率の上昇として見えてくる。

低温部では FIT により定まる。これは CNT-CNT 接合のパラメータにより導電率が決まることを示している。そこで、測定より得られた T_0 、 T_1 より CNT-CNT 接合のパラメータを見積もる。しかし、FIT による接合パラメータの算出はこれまでの報告例では妥当な値を算出することができていなかった。これは FIT が 2 つの方程式に対して、 T_0 、 T_1 を表す 2 つの式(3.4)に対して未知パラメータが 3 つ(電位障壁 V_0 、接合面積 A 、接合範囲 w)あり、一意に定めることができないことに原因がある。そこで V_0 の値を変化させた時の接合面積 A と接合距離 w の値を簡易なモデルながら厳密に計算を行うことにした。その接合

モデルを図 3-4 に示す。CNT と CNT 間の電子伝導に寄与している範囲を接合領域とする。接合領域は接合面積と接合距離により決まる。

電位障壁を 4.6 eV としたときの計算結果例を図 3-5 に示す。青線が T_0 の計算結果であり、赤線が T_1 の計算結果である。それぞれの曲線が交わる値が求める w と A の値を示す。同様の計算による V_0 を変化させたときの A と w の関係図を図 3-6 に示す。ここで V_0 が 4.6 eV であると仮定すれば、その接合面積 $A = 0.083 \text{ nm}^2$ は炭素の六員環 1 から 1.5 個程度であり、接合距離 $w = 0.298 \text{ nm}$ はグラファイトの層間厚より若干小さい程度である。この接合距離は、接合している CNT が変形して潰れていることを示唆している[21, 22]。

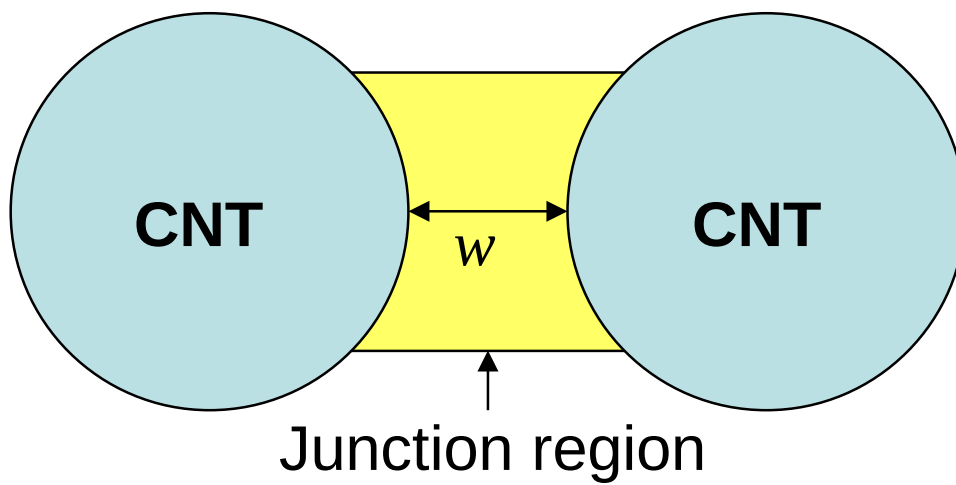


図 3-4 CNT-CNT 接合モデル

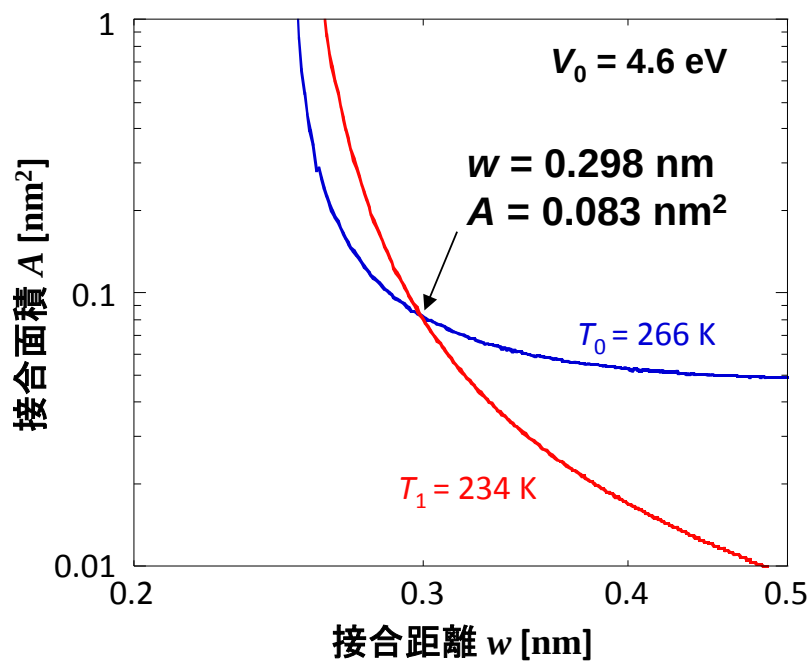


図 3-5 単層 CNT ネットワーク接合パラメータ計算例

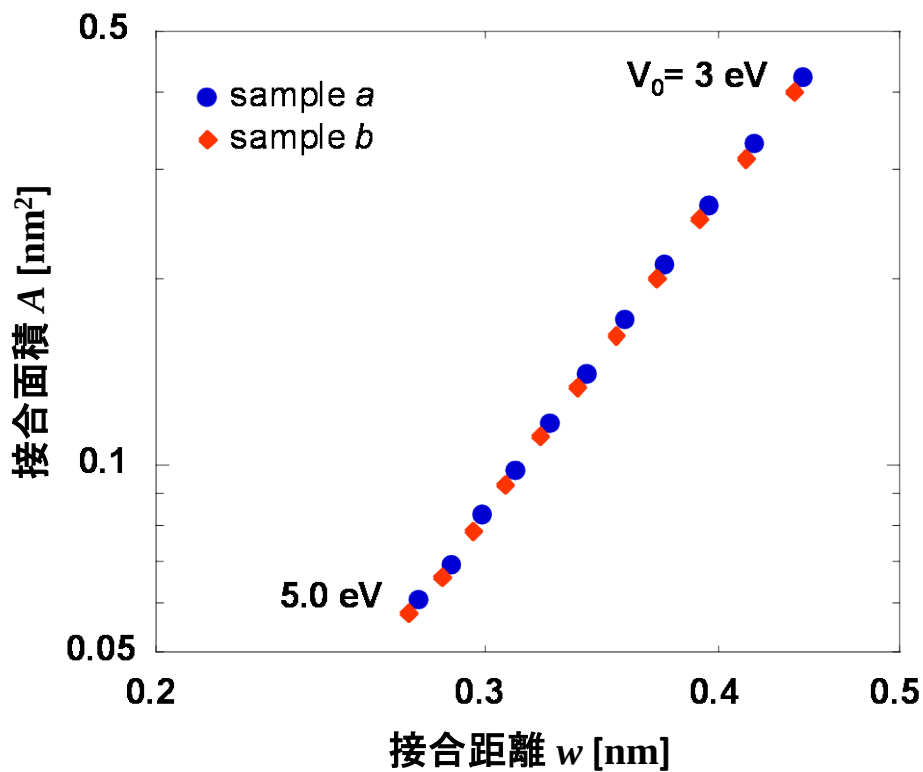


図 3-6 V_0 を変化させたときの A と w の関係

3-3-2 単層カーボンナノチューブネットワークの AFM 観察

計算により求めた CNT-CNT 接合の妥当性を検討するために、マイカ基板上に分散させた単層 CNT を AFM により観察した。AFM 像を図 3-7 に示す。ここでは *a* から *d* までの四か所の CNT-CNT 接合を観察できた。接合した CNT の高さより CNT の潰れ度を先ほど得られた *w* を用いて算出した。計算方法の模式図を図 3-8 に示す。CNT の潰れ度を以下の式(3.9)で定義した。

$$\text{Radial compression} = 1 - \frac{\text{height} - w}{D_1 + D_2} \quad (3.9)$$

これは CNT 接合部の高さを *height*、それぞれの CNT の高さを D_1 、 D_2 とし、FIT モデルより得られた *w* を接合距離とおいた場合の CNT の潰れ度を示したものである。それぞれの CNT の高さは接合部から十分に距離をとって測定した。接合 *a* から *d* までの計算結果を表 3-1 に示す。計算結果より接合 4 か所の平均つぶれ割合は 21 % となった。これは Hertel らの示した第一原理計算による基板上の単層 CNT の接合部位での CNT の潰れ度として提示している 20 % という値[21]とよく合致している。以上のことより、FIT より得られた CNT 接合パラメータが非常に妥当な値であることがわかる。これは解析より得られた CNT-CNT 接合パラメータと実際の観測により得られたパラメータの初めての一致である。

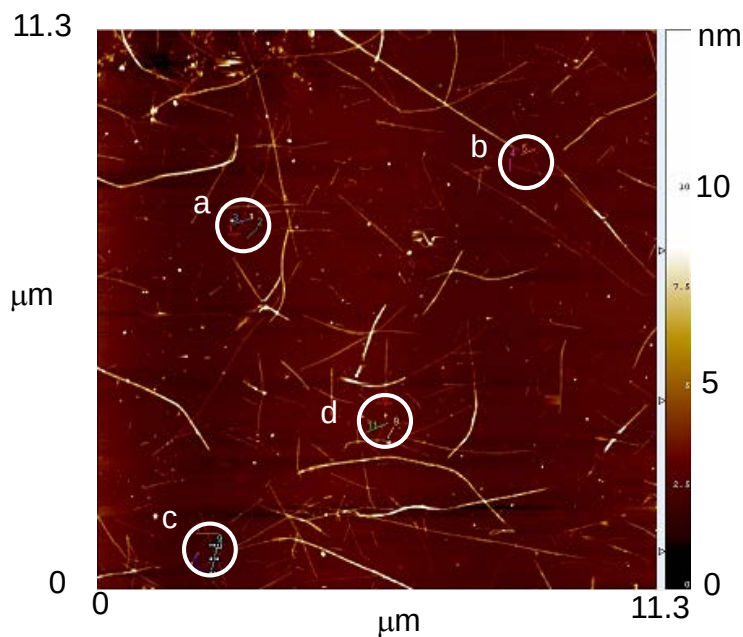


図 3-7 マイカ基板上の単層 CNT ネットワーク AFM 像

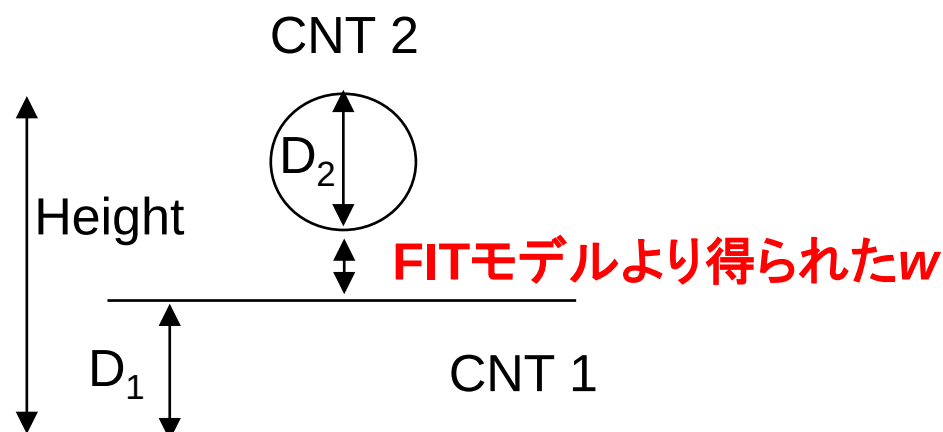


図 3-8 CNT 接合模式図

表 3-1 Radial compression 計算結果

ポジション	D_1 [nm]	D_2 [nm]	Height [nm]	Radial compression [%]
<i>a</i>	1.449	0.8023	2.406	6.5
<i>b</i>	1.399	1.179	2.221	25.5
<i>c</i>	1.403	1.241	2.206	27.9
<i>d</i>	1.053	1.363	2.130	24.3

3-3-3 単層カーボンナノチューブネットワークへの電圧印加の影響

響

単層 CNT ネットワークを電子デバイスに応用する際に重要になるのが、金属型 CNT と半導体型 CNT の分別を行うことである。現在の技術では完全な分別法は確立されていない。分別方法としては様々なものが考えられているが、その中でも一番簡易に行える高電圧印加による金属型 CNT の切断[23]を行い、その前後での CNT ネットワークの電気的特性の変化について比較を行った。

初めに、サンプル a に対して 80 V を 20 時間印加した。図 3-9 に電圧印加時間と抵抗値の関係を示す。電圧印加 17 時間後、急速な抵抗上昇がみられた。これを伝導に寄与する金属型 CNT ではなく、半導体型 CNT を切断しはじめたと推

定して電圧印加を止めた。その後、高電圧印加前と同様の方法で導電率温度依存性の測定を行った。測定結果を図 3-10 に示す。測定結果は電圧印加前とは全くことなる特性を示し、FIT 及び VRH とは異なる特性であった。導電率と温度の間には指数関数的な関係があり、100 K 以下ではその傾きは 1 であり、100 K 以上では 3 をとることがわかる。この指数関数的振る舞いは朝永・ラッティンジャー液体(Tomonaga Luttinger-Liquid : LL)でみられる特性に非常によく似た特性である。LL とは一次元材料の伝導を表し、他の 3 次元材料であるフェルミ液体(Fermi-Liquid : FL)とは区別して考えられる。指数関数的振る舞いは LL と FL の接合間で発生すると考えられており、そのトンネル接合により発生する微分コンダクタンスは以下の式で表される[24]。

$$\frac{dI}{dV} = T^{\alpha} \cosh\left(\gamma \frac{eV}{2k_B T}\right) \left| \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} \gamma \frac{ieV}{2\pi k_B T}\right) \right|^2 \quad (3.10)$$

ここで α は指数、 e は素電荷、 k_B はボルツマン係数、 V は両電極間に印加した電圧、 Γ はガンマ関数、 γ は電圧分割に関する定数。図 3-11 に 100 K 以下の微分コンダクタンスを T^{α} で割ったものを示す。実線は式 4-2 であらわされる曲線である。20 K の結果は曲線にのっているが、その他の結果は温度の上昇とともに左へ移動している。しかしながら、上式は温度にかかわらず一つの曲線上にのるので、これでは LL の振る舞いが確認できたとは言えない。一方で図 3-12 は 100 K 以上の微分コンダクタンスをまとめたものである。測定は 20 V で測定系の限界に達しているため、十分な電圧値まで観測できなかった。これ以上の電圧印加は測定中に CNT 切断を促す可能性があったためである。しかしながら、ほぼ同一の曲線上にのっていることがわかる。

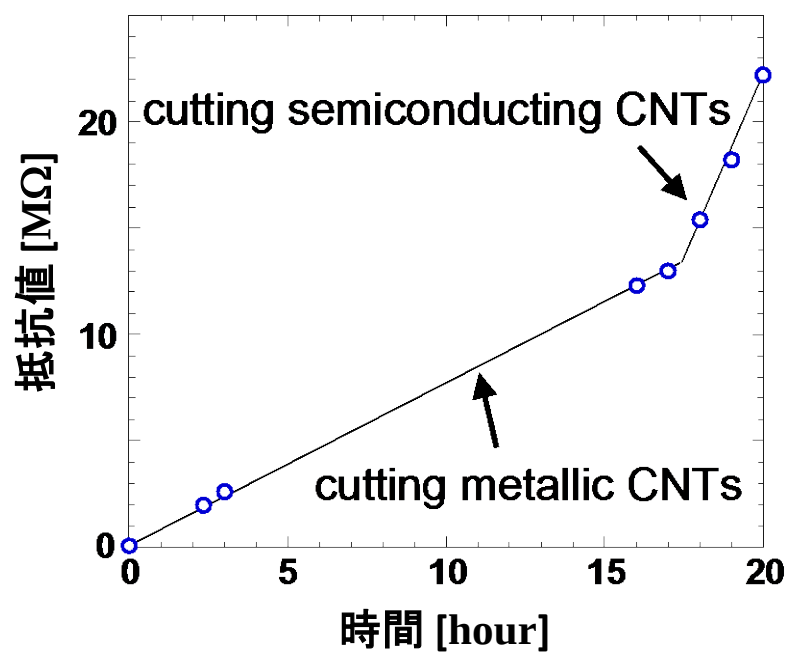


図 3-9 電圧印加時間と抵抗値の関係

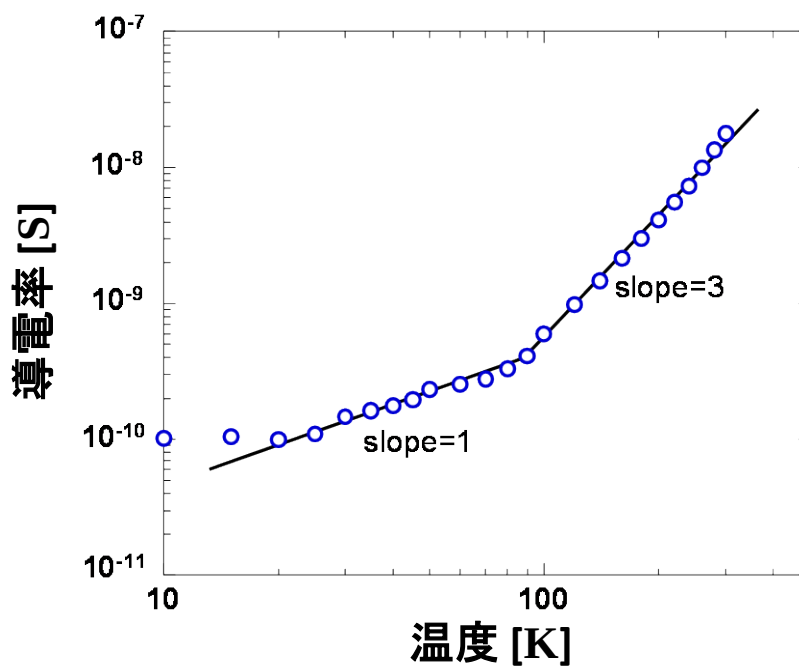


図 3-10 半導体的単層 CNT ネットワーク導電率温度依存性

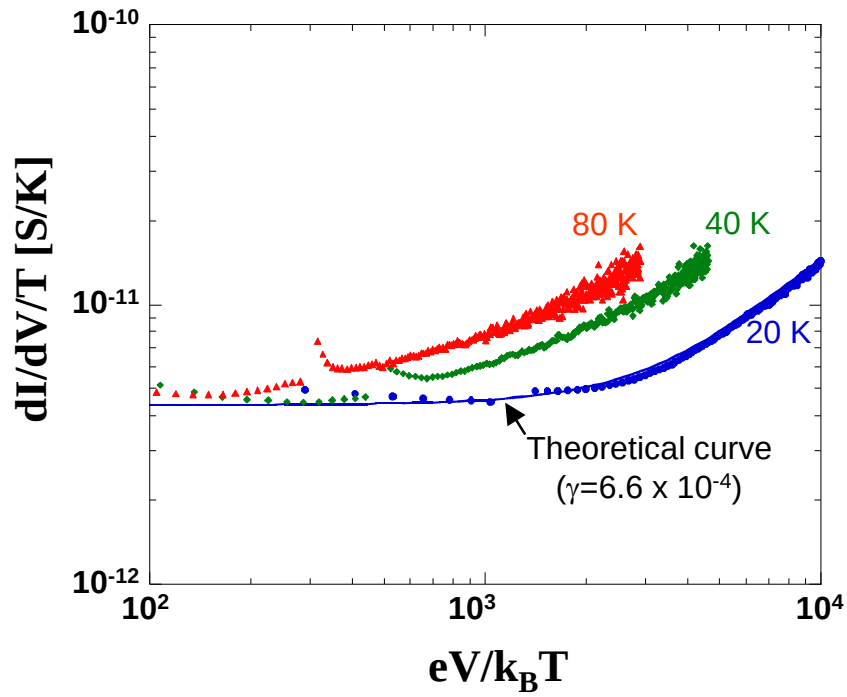


図 3-11 微分コンダクタンス(100 K 以下)

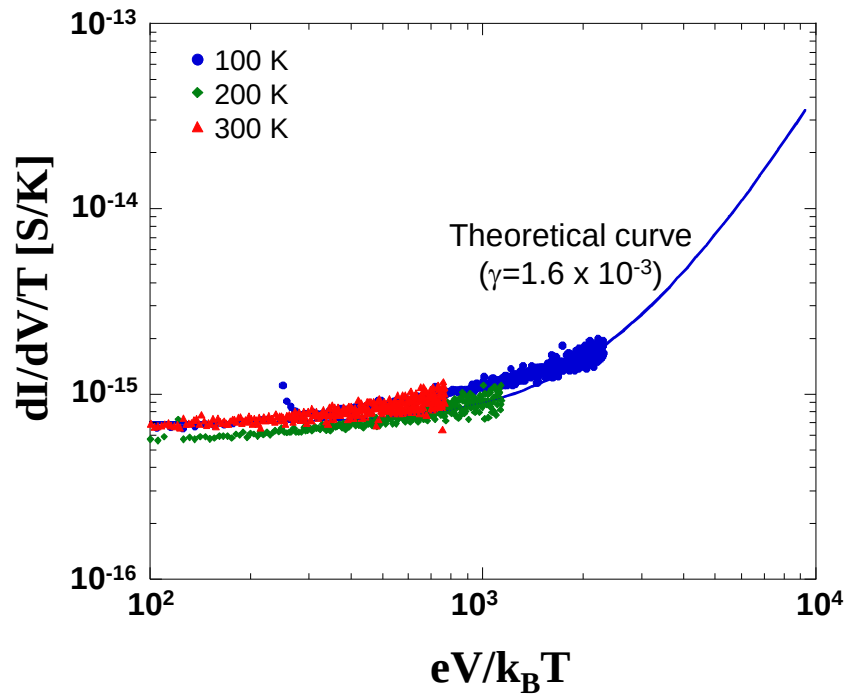


図 3-12 微分コンダクタンス(100 K 以上)

第3章 ナノカーボンネットワークの導電機構

これらの結果を受けてサンプル b は、印加電圧を低めにするすることで切断する金属型 CNT の数を減らすことにした。電圧印加は 30 V で 2.5 時間、その後 40 V で 26.5 時間行った。図 3-13 に導電率温度依存性の測定結果を示す。サンプル a と同様に温度の上昇と共に指数関数的上昇を示し、100 K 以上での指数は 0.206 だった。図 3-14 に 100 K 以上での微分コンダクタンスを $T^{0.206}$ で割ったものを示す。式より与えられる曲線を実線で示す($\gamma = 3.2 \times 10^{-3}$)。測定値と式より得られる曲線は非常によく合致した。その後、45 V で 2 時間電圧をサンプル b に印加し、二回目の電圧印加を行った。二回目の電圧印加後の測定結果を図 3-15、3-16 に示す。ゆらぎが大きくなってはいるが LL のような特性を観察することができた。

Hunger らは LL のふるまいの特性として指数が束状単層 CNT の場合 0.1 から 0.9 までの範囲に入り、指数と障壁高さには相関があることを報告している[25]。今回測定したサンプル a とサンプル b の電圧印加後の電圧障壁の高さは活性化エネルギーからみつもった(図 3-17 に示す)。電圧印加により障壁は下がった。図 3-18 に指数と障壁の高さの関係を示す。測定結果は 100 K 以上において Hunger の示した値とよく合致している[25]。

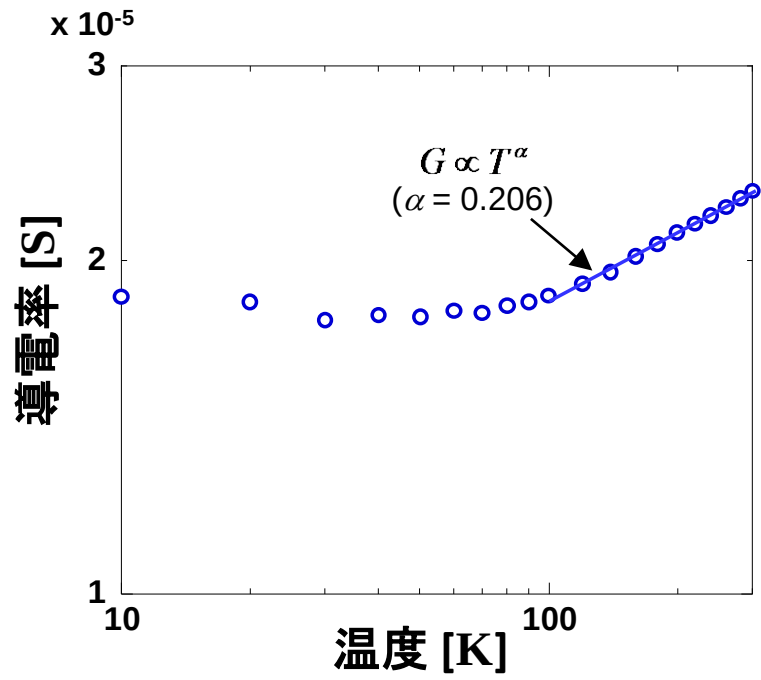


図 3-13 サンプル b 導電率温度依存性(一回目の電圧印加後)

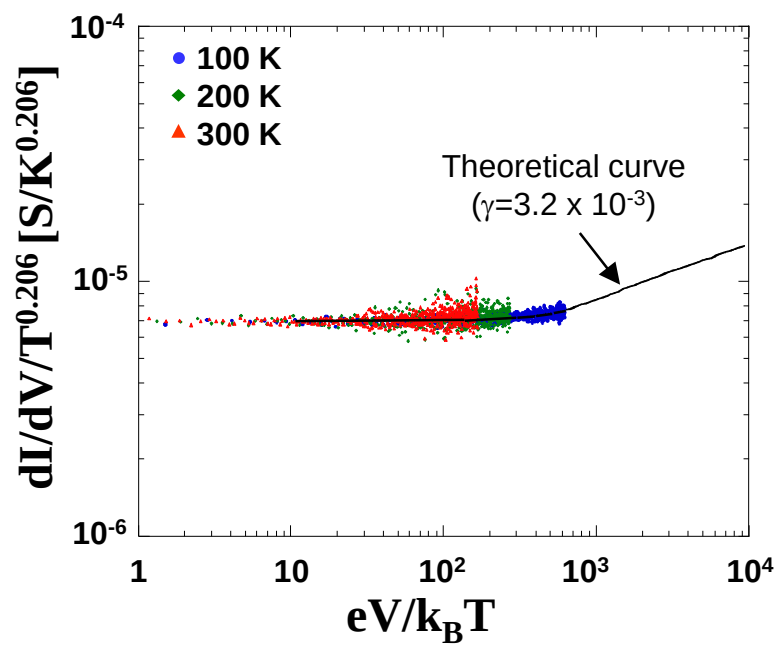


図 3-14 サンプル b 微分コンダクタンス(一回目の電圧印加後)

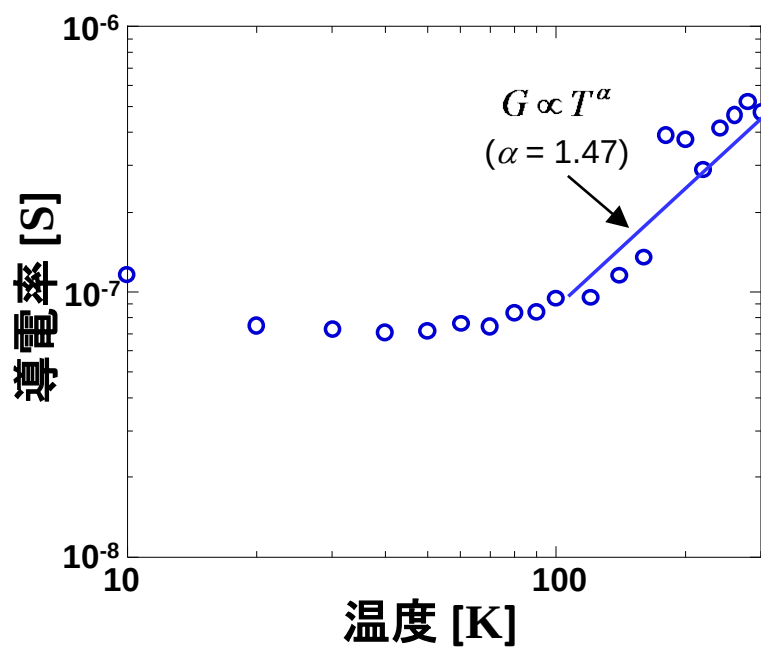


図 3-15 サンプル b 導電率温度依存性(二回目の電圧印加後)

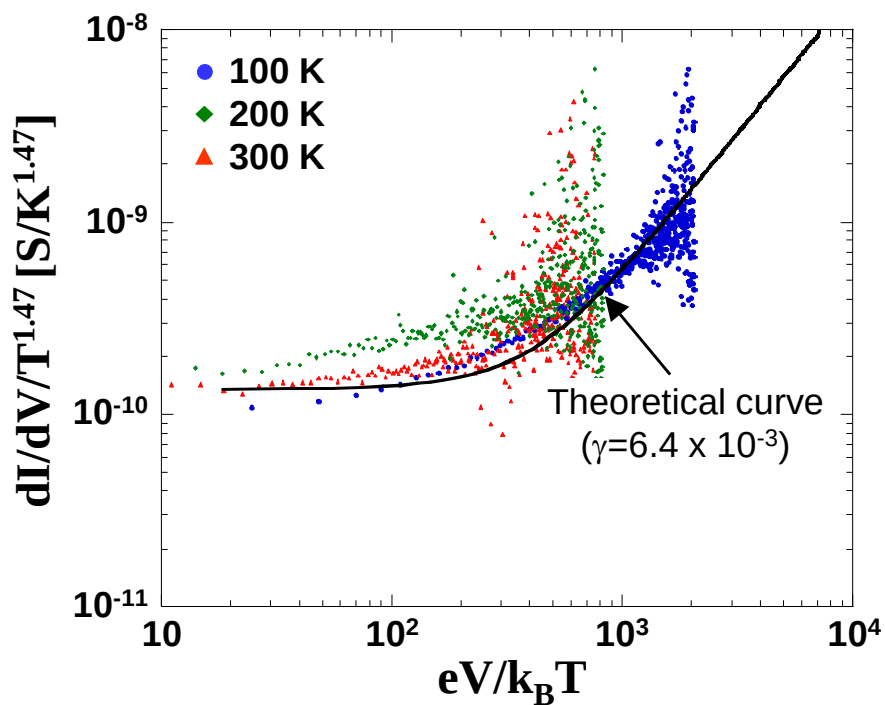


図 3-16 サンプル b 微分コンダクタンス(二回目の電圧印加後)

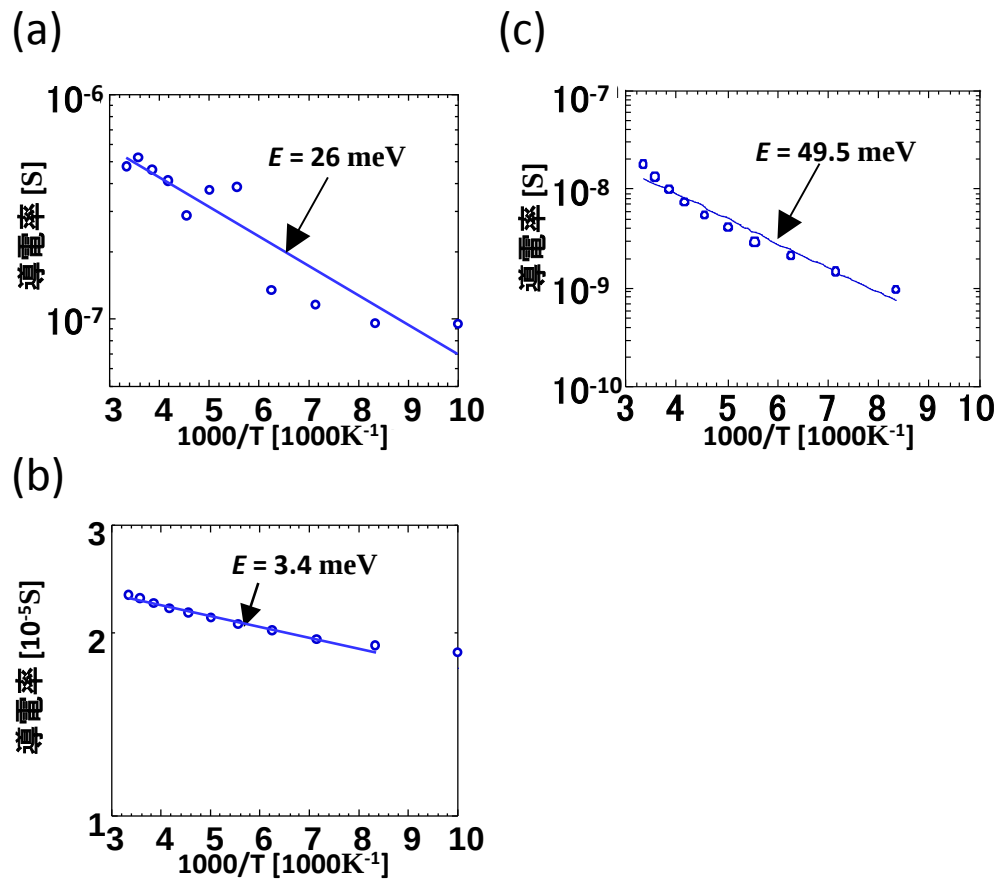


図 3-17 活性化エネルギー算出図 (a)サンプル a (b)サンプル b 一回目の電圧印加後 (c)サンプル b 二回目の電圧印加後

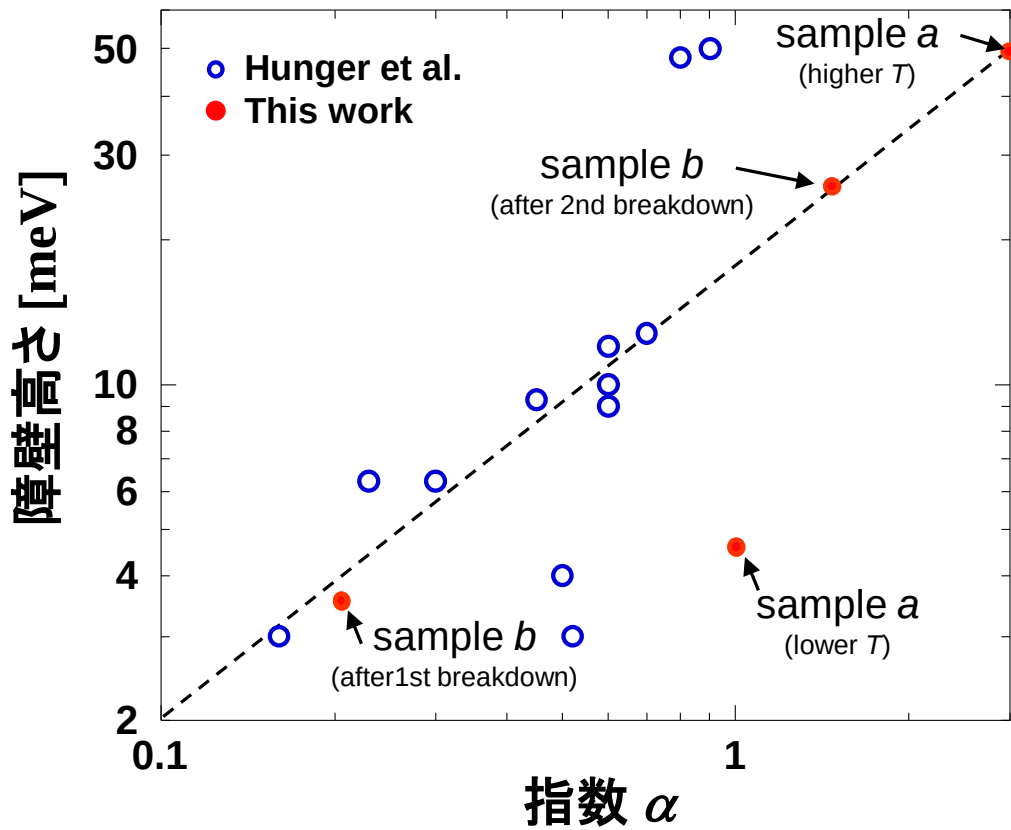


図 3-18 指数 α と障壁の高さの関係

単層 CNT ネットワークへの高電圧印加では、高い導電率をもつパスから除去される。サンプル b の一回目の電圧印加により、電圧障壁がほぼないパスは切断されており、残ったパスが伝導に寄与する。これにより LL 状のふるまいが観測されるようになったと考えられる。指数 α が 0.206 であるとき、ラッティンジャーパラメータ g は 0.298 を示す。これは予想されうる範囲(0.2 – 0.3)の値の中でも大きなものである[25]。サンプル a と二回目の電圧印加後のサンプル b の α は非常に大きなものとなっている。これは電圧を印加させた時間が長かったことによるものと思われる。よってこの現象を Cu-単層 CNT 接合で発生するものだと推察する。

このように簡易に LL の特性を測定できるようになるのは LL の特性を研究していくうえで非常に大きな意味を持つことだと考える。

3-4 多層カーボンナノチューブ分散紙

多層 CNT ネットワークの電気伝導特性を明らかにするために、多層 CNT 分散紙を用いた。これは、パルプと多層 CNT の混合物から抄紙したものである[26]。今回使用した CNT は多層 CNT(Nanocyl 7000)で、平均直径は 10 nm、平均長は 1.5 μm である。大同塗料(株)により供給された 1 %CNT 分散液を使用した。束状になっている多層 CNT を一本ずつに孤立分散するために、陰イオン界面活性剤を用いた。紙の製造工程において、紙の繊維の表面は陰イオンに帯電しているので、このままでは多層 CNT に付着した陰イオン界面活性剤と反発し、多層 CNT を紙の繊維に有効に定着させることができない。したがって、定着のために陽イオン固定剤を用いた。サンプルの走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 3-19 に示す。CNT ネットワークが紙の繊維上に構成されている。このネットワークにより導電率と誘電率が非常に高い素材となっている。

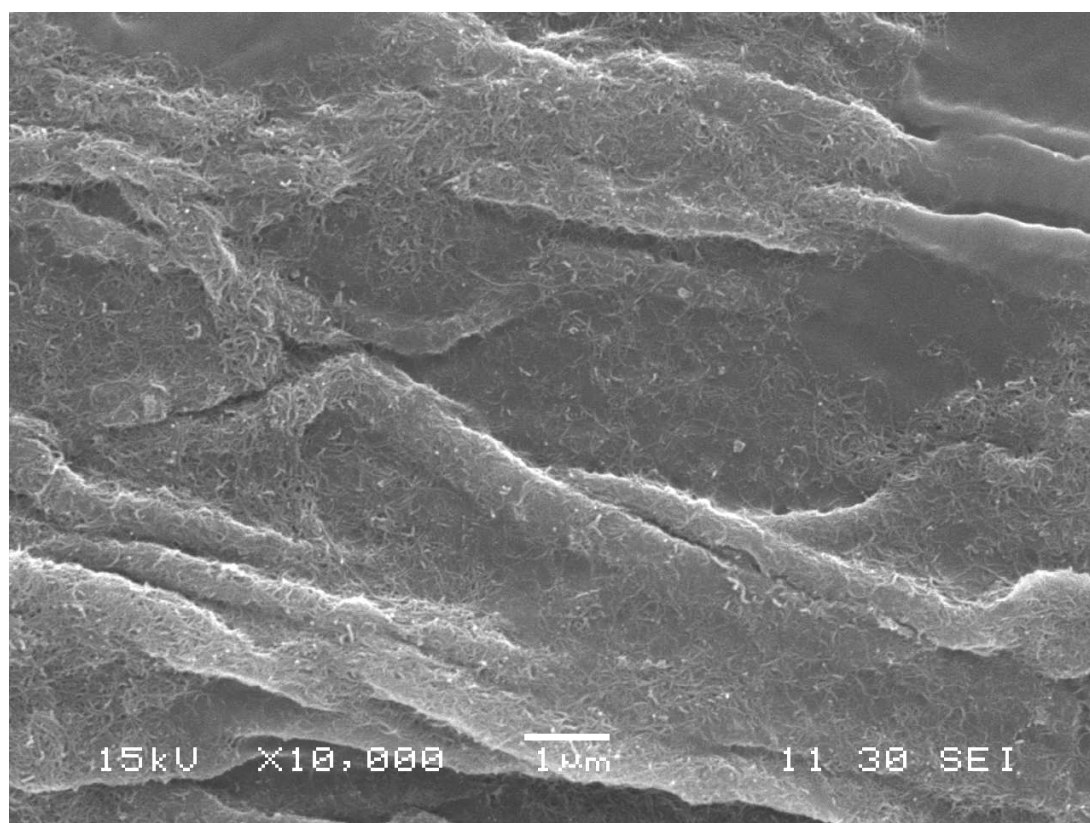


図 3-19 多層 CNT 分散紙 SEM 像

3-4-1 多層カーボンナノチューブ分散紙の電気伝導特性

この材料の電気伝導機構を明らかにするために、コンダクタンス温度依存性を測定した。今回 CNT 含有率が 1、4、5 wt% の三種類のサンプルを用意した。CNT 含有率は TGA (thermogravimetric analysis) により測定できなかったため、紙パルプの重さと使用された CNT の重さから算出した値である。作製された紙の厚さは 0.15 mm だった。コンダクタンスはソースメーター (Keithley 2636A) を用いて四端子測定で行った。また、プローブ針とサンプルのコンタクトを確実にするためにインジウム電極を定着させた。測定条件として、電流は 0 mA ~ 0.1 mA の範囲で変化させ、温度範囲は 10 K ~ 300 K とした。

分散率 1 % のサンプルのコンダクタンス温度依存性測定結果を図 3-20 に示す。それぞれの測定結果は FIT で説明することができた。含有率 1 % $T_0 = 401$ K、 $T_1 = 443$ K とすることによりフィッティングできる (図 3-20 内点線)。同様に含有率 4% のサンプルでは $T_0 = 602$ K、 $T_1 = 543$ K、含有率 5% では $T_0 = 105$ K、 $T_1 = 192$ K でフィッティングすることができた。

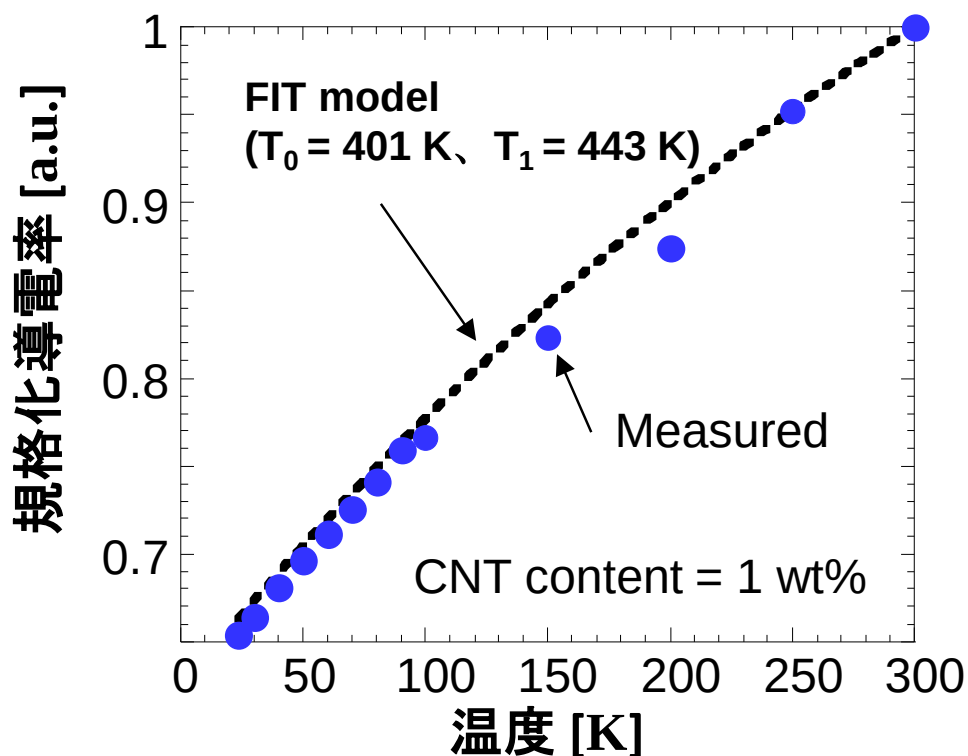


図 3-20 多層 CNT 分散紙導電率温度依存性

今回の測定結果から得られた T_0 及び T_1 を図 3-21 に示す。また図 3-21 には参考文献[6, 9-15]の CNT ネットワークでの T_0 、 T_1 の報告例も示している。CNT 間の電子のトンネル確率は $\exp(-T_1/T_0)$ に比例する。図 3-21 内の点線はトンネル確率が一定となる点を結んでいる。単層 CNT 複合材料でのトンネル確率や多層 CNT 複合材料でのトンネル確率の報告値が今回の測定結果から求めたトンネル確率と近い値であることがわかる。 T_0 と T_1 の値から単層 CNT ネットワークのときと同様に接合距離 w と接合面積 A を導出する。計算結果を図 3-22 に示す。電位障壁を 4.5 eV とした。このときの接合面積 A は炭素の六員環が 0.5 から 4 個程度であり、接合距離 w は 0.3 nm から 0.36 nm 程度とグラフェンの層間厚程度を示した。これらの値はこれまでの単層 CNT ネットワークの接合パラメータの算出からも妥当な値であるといえる。また、 V_0 が多層 CNT の仕事関数に近い値をとるのは妥当なことと考えられる。紙の製作過程でほぼ全ての表面活性剤が取り除かれており、セルロース繊維のサイズも w に比べてはるかに大きいので、CNT-CNT 接合に介在物は存在しないと考えられる。

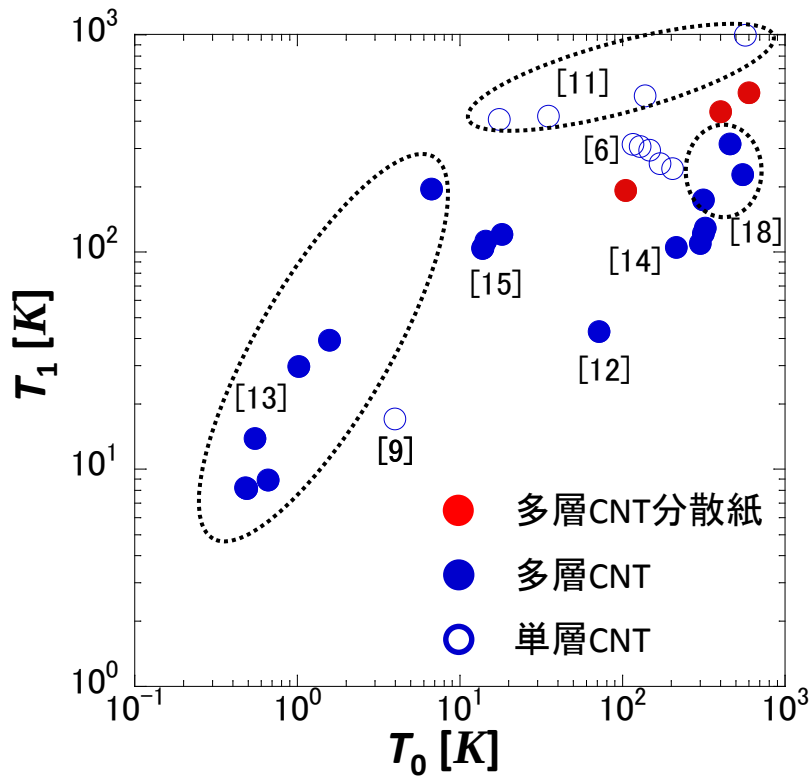


図 3-21 T_0 と T_1 の関係

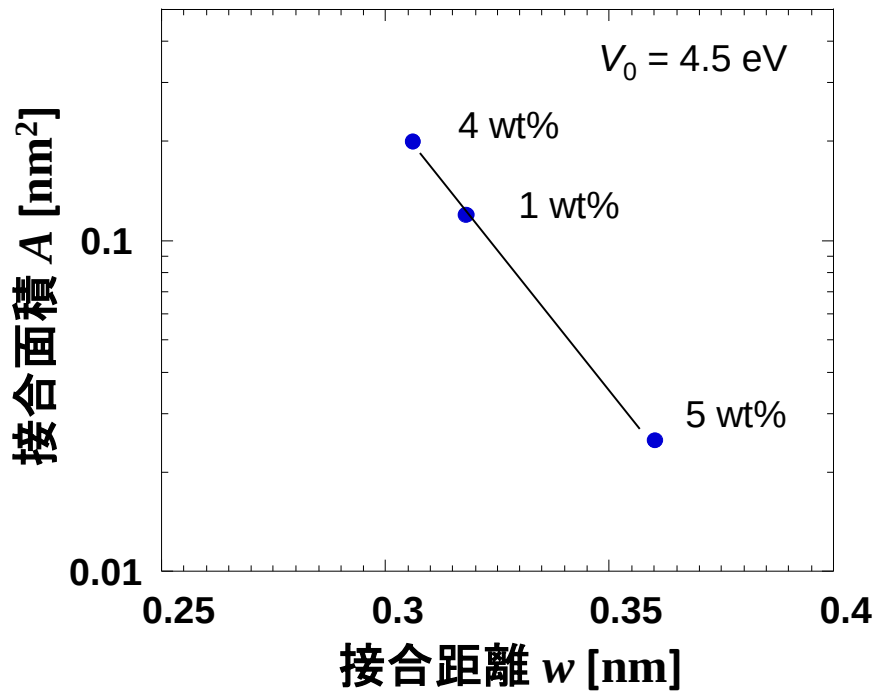


図 3-22 接合面積、接合幅計算結果

このことより、CNT-CNT 接合パラメータの算出方法が多層 CNT ネットワークにおいても有効であることがわかった。

3-4-2 多層カーボンナノチューブ分散紙の低周波雑音特性

次に、多層カーボンナノチューブ分散紙の低周波雑音を測定した。導体中の低周波(~ 1 kHz 程度)にみられる電流値のゆらぎの一つが $1/f$ 雑音と呼ばれる雑音である。半導体や回路素子においても発生するもので、発生原理はまだ完全には解明されていない。しかしながらその特性を調べることで CNT ネットワークの導電機構の研究に役立つと考える。孤立した単層 CNT と多層 CNT の低周波雑音の測定では周波数 f に対して $1/f^\beta$ ($\beta \sim 1.0$) の特性を示している[27-32]。一方で二本の多層 CNT が十字に交差している場合、 $1/f^{1.56}$ という特性が得られ[30]、それぞれの多層 CNT の雑音は 4.2 K でローレンツ曲線を示している[31]。

ダイオードやトランジスタの低周波雑音の発生源は主に自由電子数や移動度のゆらぎと考えられている。デバイス中の自由電子の捕獲中心は電子数のゆらぎに影響する。しかしながら、捕獲中心が原因の雑音は一つの時定数が一つのローレンツ曲線に対応し、複数のローレンツ曲線の重ね合わせで $1/f$ 雑音を示すことがわかっている[33, 34]。Hooge は実験的なデータより雑音定数と電子数との間に反比例関係があり、定数 α_H が平均で 2×10^{-3} であるを発見した[35]。高品質

なサンプルでは α_H は $10^{-6} \sim 10^{-4}$ のオーダーである[34]。Hooge と Vandamme は格子散乱が $1/f$ 雑音を引き起こすと示唆した[36]。Hendel は真空中電磁場と電子の相互作用により散乱が発生し、 $1/f$ ゆらぎを引き起こすとしている[37]。Van Vliet は、Handel の量子 $1/f$ 雑音の結果が移動度のゆらぎを引き起こすことを確認した[33]。Melkonyan らは、フォノン散乱が移動度のゆらぎを引き起こし、 $1/f$ 雑音となることを示唆した[38]。このように $1/f$ 雑音の発生原因については未だ論争が行われている。

測定には含有率 1 %wt の CNT 分散紙を用いた。分散紙の幅 1 cm とし、長さを変えた複数のサンプルを用意した。測定系を図 3-23 に示す。電源電圧とサンプルと直列の電流を可変させるための可変抵抗からなる。サンプルに流れる電流のゆらぎを観測する。電源には雑音の少ない乾電池を用いた。コンタクト抵抗を無視できるようにサンプルの両端には銀ペーストを定着させた。これらは金属のシールドされたボックス内に入れられた。シールドボックスから取り出した信号を、低雑音アンプ(nF SA-421F5)を用いて増幅後、スペクトラムアナライザを用いて雑音スペクトラムを観測した。測定は室温下で行った。

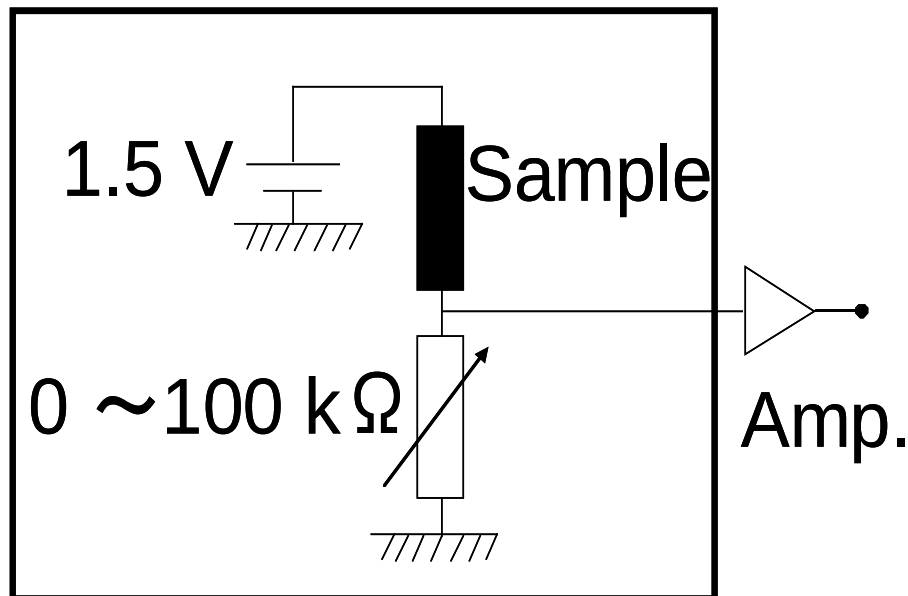


図 3-23 雑音測定系模式図

第3章 ナノカーボンネットワークの導電機構

図 3-24 に長さ 1cm の電流パワー密度 S_I にを示す。明瞭な $1/f$ 特性が各電流で 100 から 1000 Hz の間で観測できた。100 Hz 以上では雑音 S_I は測定系の雑音よりも小さいものとなり、観測できなかった。また、150 Hz 未満にわずかな雑音増加がみられるが、これは測定システムによるものであった。各長さのサンプルの 300 Hz における S_I と電流の関係を図 3-25 に示す。 S_I は I にほぼ比例している。Hooge の実験則によると電流パワー密度 S_I に関して以下の式が成り立つ[35]。

$$S_I = A \frac{I^2}{f} = \frac{\alpha^2}{f} \quad (3.11)$$

ここで A は雑音定数、 N は自由電子の数、 α_H は Hooge の定数($\sim 2 \times 10^{-3}$)である。サンプルがバルクの場合、

$$A = \frac{\alpha_H}{N} \propto \frac{1}{LWt} \quad (3.12)$$

が成り立つ。 L 、 W 、 t はサンプルの長さ、幅、厚さである。さらに、サンプルの抵抗は

$$R \propto \frac{L}{Wt} \quad (3.13)$$

であるので

$$\frac{A}{R} \propto \frac{1}{L^2} \quad (3.14)$$

となる。これより A/R が L^{-2} に比例することがわかる。

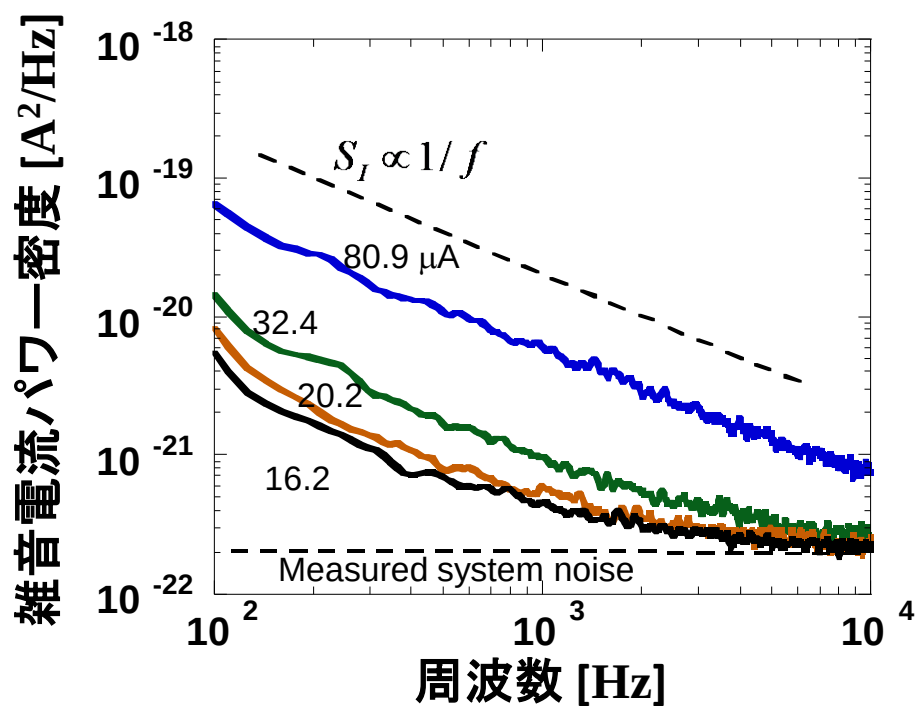


図 3-24 低周波雑音特性 1cm

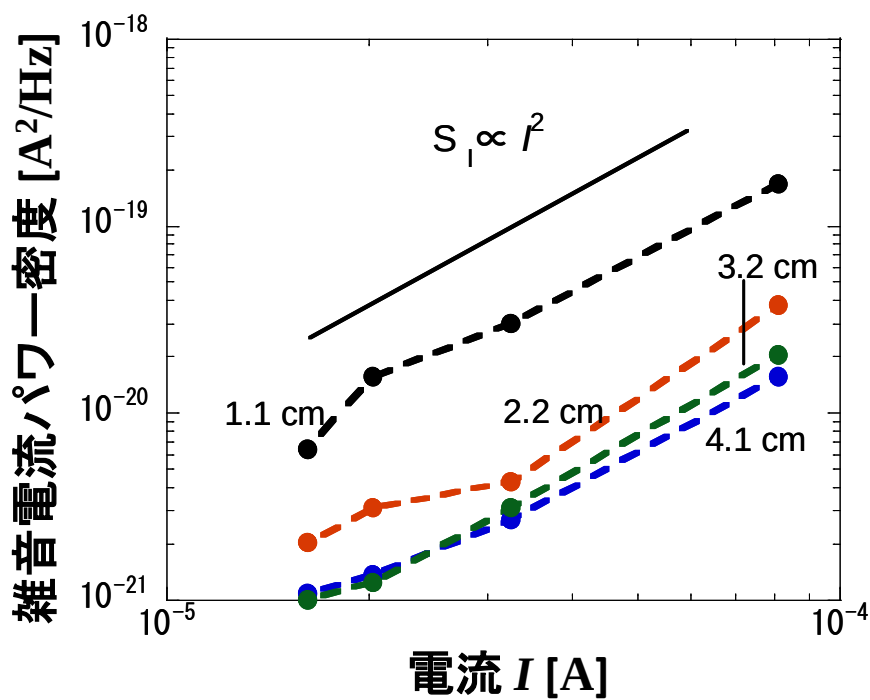


図 3-25 雑音電流パワー密度 電流特性

ここで、図 3-25 の I^2 と S_L の関係より、雑音定数 A を算出する。算出された A/R と L の関係を図 3-26 に示す。同時に単一の単層 CNT[28, 29]、単一の多層 CNT[30, 31]、単層 CNT ネットワーク[32]の雑音定数の報告例をのせる。Snow らは、彼らが測定した単層 CNT ネットワークの雑音は $A/R=9 \times 10^{-11} L^{-1.3}$ (L の単位は μm) で近似できるとしている。図 3-26 中の点線がその関係にあたる。測定した CNT 分散紙の雑音定数は単層 CNT ネットワークや単独の単層 CNT、多層 CNT らの雑音よりも大きいことがわかる。

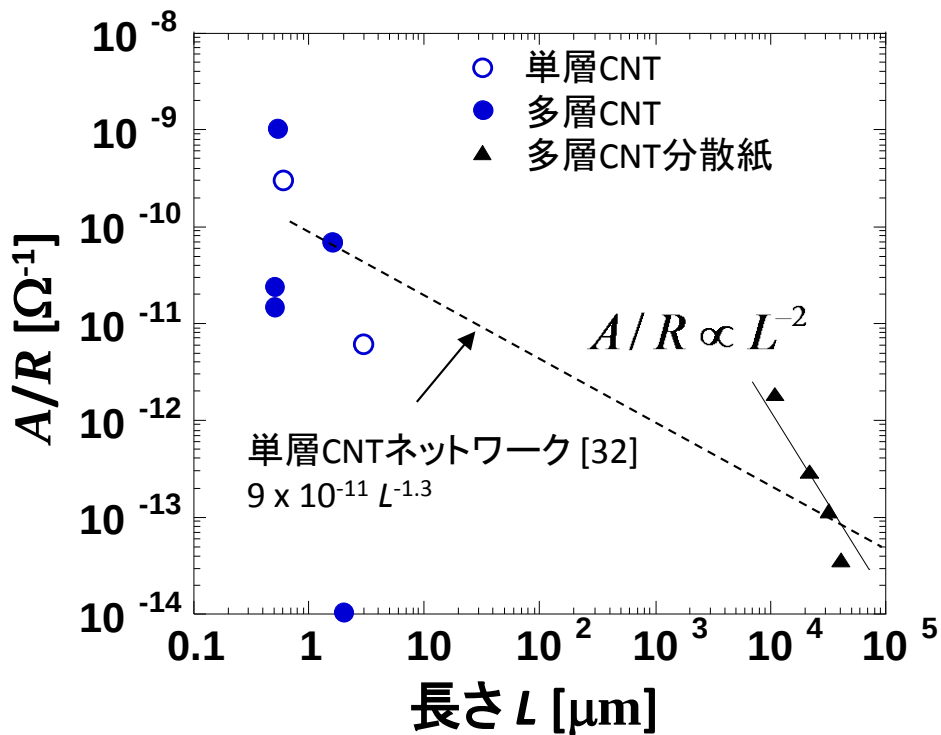


図 3-26 雑音定数長さ特性

Vandamme と Hooge は“金属では、移動度のゆらぎが $1/f$ 雑音を引き起こす。”と述べている[34]。 $1/f$ 雑音の発生源としては、多層 CNT 自体、紙の繊維表面、多層 CNT-多層 CNT 間の接合の 3 つが考えられる。図 3-26 より、 A/R が他の報告例に比べ大きいことがわかるが、これは雑音に寄与する電子の数が少ないことが原因と考える。Hooge の定数 α_H が 2×10^{-3} だとすると、2.2 cm のサンプルでは雑音に寄与する電子の数は 7.6×10^5 と計算できる。今後厳密な CNT ネットワーク伝導モデルを考える際に、このようなキャリア数の値が参考になるであろう。

3-5 Buckypaper の電気伝導特性

Buckypaper とは CNT のみからなる薄膜状の結合体である[39]。Buckypaper の作製方法にはろ過法[39, 40]、エアロジェルを用いる方法[41]、化学的なフィルム作製法である Langmuir-Blodgett 法を応用する[42]、発煙硫酸（濃硫酸に過剰の三酸化硫黄を吸収させたもの）を用いてキャストする方法[43]、スピニングを用いる方法[44]などが挙げられる。このような方法では通常 CNT がランダムに折り重なっているが、特殊な方法を用いて配向性を持たせたものも存在する[45, 46]。

本研究ではろ過法により作製された多層 CNT の Buckypaper を用いた。図 3-27 にサンプル写真を示す。CNT 分散溶液をろ過膜に通すことで膜上に CNT のみ残り、CNT 薄膜を得ることができる。そのため本研究で用いた Buckypaper はランダム配向な CNT が重なっている。これまでも Buckypaper の導電率が温度の上昇とともに増加することが Zhang[45]、Wang[46]らによって報告されているが、伝導機構は言及されていない。導電率温度依存性を測定するために、サンプルには電子ビーム蒸着により Ti/Au 電極を蒸着した。測定は真空チャンバー内で、電流を ± 1 mA、測定温度を 10 K - 300 K として、四端子法により行われた。



図 3-27 Buckypaper

第3章 ナノカーボンネットワークの導電機構

測定結果を図 3-28 に示す。150 K 付近で極大値を持つ特性で、FIT や VRH とは異なる特性を示した。よって、CNT 由来や CNT-CNT 接合に起因するものではなかった。そこで、FIT モデル[5]と Bright の 2 バンドモデル[47]を組み合わせたモデルで説明する。このモデルはグラファイトにおける負性磁気抵抗を説明するために提唱されたものである。導電率は以下の式で与えられる。

$$\sigma = \mu(n + p) \quad (3.15)$$

n 、 p はそれぞれ電子、正孔濃度であり、以下の式で表される。

$$n = \int_0^{\infty} \frac{g(E)dE}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]} \quad (3.16)$$

$$p = \int_{-\infty}^0 \frac{g(E)dE}{1 + \exp[(E_F - E)/k_B T]} \quad (3.17)$$

ここで E_F はフェルミエネルギーである。次の電荷中性条件を満たす必要がある。

$$p - n = \frac{N_a}{1 + \exp[(E_a - E_F)k_B T]} = 0 \quad (3.18)$$

ここで、 E_a はアクセプタエネルギー、 N_a はアクセプタ濃度である。状態密度 $g(E)$ は

$$g(E) = \frac{|E|}{2\pi(\hbar v_F)^2 d} + \frac{\lambda N_0}{\pi} \exp(-\lambda^2 E^2) \quad (3.19)$$

であり、 $\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったものである。 λ は、伝導体と価電子帯の重なりによって起因する状態密度のエネルギー広がりを表したものである。 λ は電子緩和時間を移動度から近似することにより、次式と仮定する。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \left[\left(\frac{\hbar e}{\mu m^*} \right)^2 + (k_B T)^2 \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

μ は以下の式で与えられるキャリア移動度である。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{imp}}} + \frac{T^\alpha}{\mu_{\text{pho}}} \quad (3.21)$$

ここで、 μ_{imp} はクーロン散乱、 μ_{pho} はフォノン散乱により定まる移動度である。

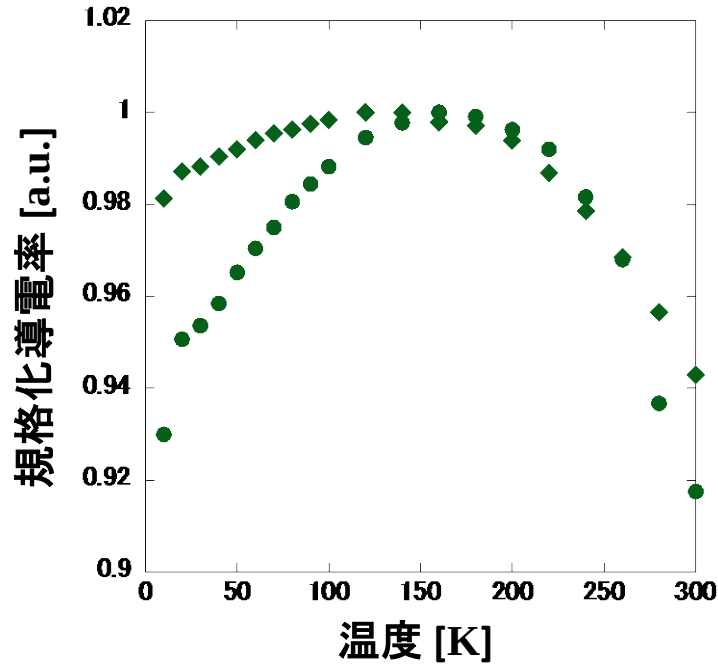


図 3-28 Buckypaper コンダクタンス温度依存性

この Bright の 2 バンドモデルと、FIT モデルを組み合わせた以下の式でコンダクタンス温度依存性のフィッティングを行った。

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_{FIT}} + \frac{1}{\sigma_{CNT}} \quad (3.22)$$

σ_{CNT} は CNT の導電率を表す Bright のモデル、 σ_{FIT} は CNT-CNT 接合により定まる FIT を表す。この式によるフィッティング結果の一例を図 3-29 に示す。ここで、Bright のモデルのパラメータのうち、 $N_0 = 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $N_a = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{imp} = 3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $\mu_{pho} = 8 \times 10^6 \text{ K}^\alpha \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を一定の値とし、 Ea 、 m^*/m_0 、 v_F を可変パラメータとした。その際のフィッティングパラメータを表 3-2 に示す。測定結果とよく一致したフィッティングを行うことが可能であった。しかしながらこのフィッティングには未知のパラメータが多いため一意に定めることができない。今回は Bright のモデルを最適化した後、それを補正する形で FIT モデルを導入した。図 3-30 に Bright のモデルのみでのフィッティング結果を示す。 N_0 、 N_a に敏感に反応することがわかった。赤線が $N_0 = 10^{19}$ 、 $N_a = 0$ とした場合、青線が $N_0 = 0$ 、 $N_a = 10^{19}$ とした場合のフィッティングラインである。 N_0 、 N_a の値により特に低温部に大きな変化が見られる。その両者を最適化した結果が緑の実線のフィッティングラインである。計算値は N_0 、 N_a に敏感であり、推定値と桁違いということはないと考える。しかしながら、50 K 以下では完全には一致しない。そこでこのフィッティング結果に FIT による補正を行うと、

図 3-29 のように低温部でも一致する FIT パラメータが存在する。この FIT フィッティングパラメータから CNT-CNT 接合パラメータを算出すると接合幅が 0.288 nm、接合面積が 0.155 nm²と求まった。これまでの CNT ネットワークでの算出例とも一致する。

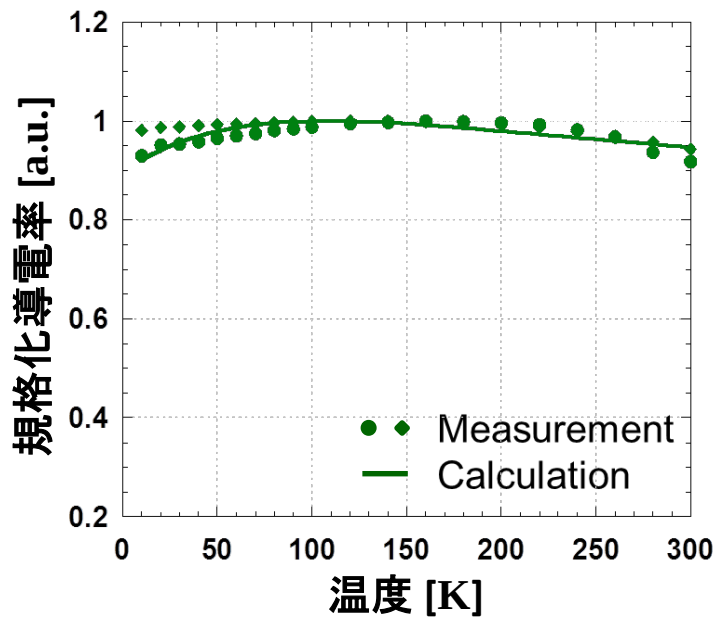


図 3-29 Buckypaper フィッティング結果

表 3-2 フィッティングパラメータ

N_0 [cm ⁻³]	N_a [cm ⁻³]	E_a [meV]	μ_{imp} [cm ² /Vs]	μ_{pho} [K ^{α} cm ² /Vs]
2.5x10 ¹⁸	10 ¹⁹	-20	5000	8x10 ⁶
m^*/m_0	v_F [cm/s]	σ_0 [S/m]	T_0 [K]	T_1 [K]
0.025	10 ⁸	10 ⁵	350	200

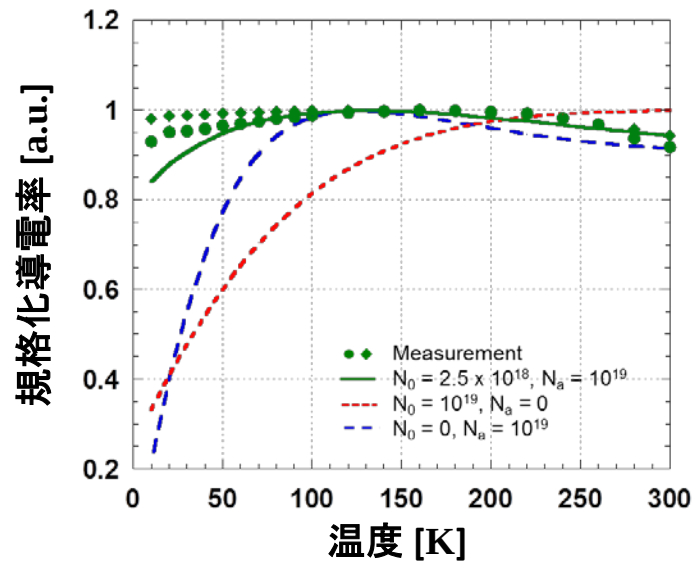


図 3-30 Buckypaper 導電率温度依存性 Bright モデルでのフィッティング

これらの結果より、Buckypaper は CNT の導電率が支配的で、CNT-CNT 接合も影響すると考えられる。CNT の密度が低い CNT ネットワークでは CNT の抵抗に対して接合の抵抗のほうが非常に大きいため接合の抵抗が支配的である。そのため FIT のみでコンダクタンスの温度依存性が説明される。しかしながらその密度が大きくなるにつれ、CNT-CNT 接合数が密度に対して非線形に増加し、CNT 自体の抵抗が無視できなくなったと考えることができる。この実験ではフィッティングパラメータを一意に定めることができなかった。

3-6 グラフェンネットワークの構築

グラフェンの応用方法の一つとして、酸化グラフェン(GO)を用いて大面積にグラフェン応用する方法が考えられている[48, 49]。GO は透明導電性薄膜や太陽電池、高強度複合体などへの応用が考えられる。

本研究で用いた GO 分散溶液の作製法を以下に述べる。

- ① グラファイトをコール酸ナトリウム溶液に入れ、ビートミルで粉砕処理
- ② Hummers & Offeman 法[50]で酸化グラファイトを得る
- ③ 遠心分離を繰り返し、酸化グラファイトの層間を剥離し酸化グラフェンを得る

この酸化グラフェン分散液を所望の場所に滴下・乾燥させることにより GO ネットワークを形成する。濃度 0.5 wt% の GO 溶液の写真を図 3-31 に示す。また、実際に 0.005 wt% の GO 溶液を基板上に滴下して得られた GO の AFM 像を図 3-32 に示す。GO 薄片の大きさは数 μm 程度であり、厚さは 1 nm~2 nm である。また、本研究では GO を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用いて還元したものを rGO、還元していないものを GO と定義する。



図 3-31 GO 分散溶液

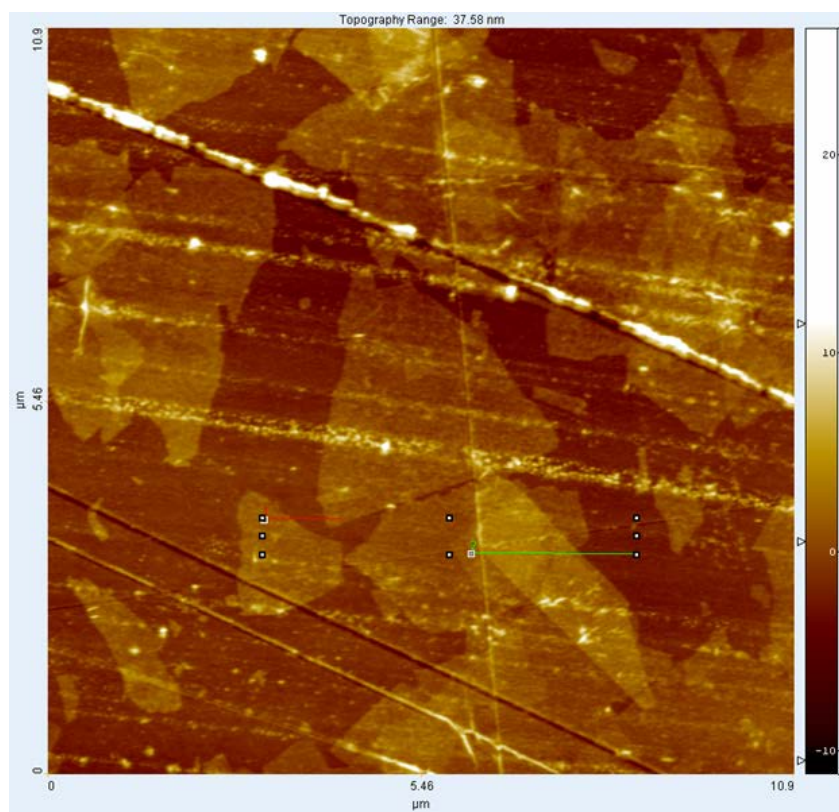


図 3-32 基板上的 GO の AFM 像

サンプルの作製方法を以下に述べる。

- ① 図 3-33 に示す Si 基板に、電極として Ti を 20 nm、Au を 50 nm、電子ビーム蒸着で蒸着した。SiN の幅は 30 μm とし、電極間距離は 100 μm とした。
- ② マイクロマニピュレータとマイクロピペットを用い、0.005 wt% の GO 溶液を数 pl~数十 pl、SiN 上に滴下した。SiN は親水性が高く、また SiO_2 は親水性が低いため、ほぼ SiN 上のみに、GO のネットワークが形成された。
- ③ サンプルを $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液に約 30 分浸し、還元した。
- ④ サンプルを脱イオン水（超純水）に約 2 時間浸し、分散材料であるコール酸ナトリウムを除去した後、乾燥させた。

作製されたサンプルの光学顕微鏡像を図 3-34 に示す。電極の上に GO ネットワークが乗っている、ボトムコンタクト型である。GO はリフトオフプロセスで基板上から剥がれてしまうため、GO ネットワーク形成後に電極を蒸着するトップコンタクト型のサンプルを作製することは困難である。

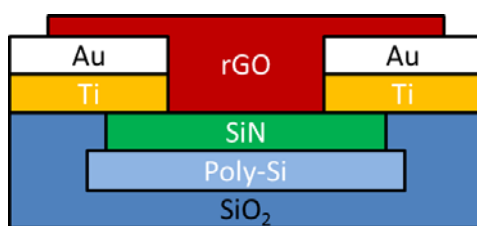


図 3-33 rGO ネットワークサンプル断面図

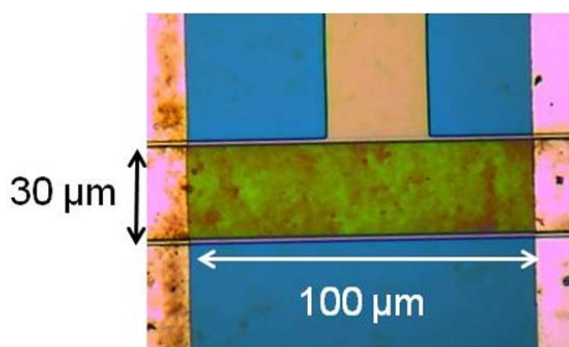


図 3-34 rGO ネットワーク光学顕微鏡像

作製したサンプルに定電圧を印加すると、導電率が増加する現象が見られた。通電時間と導電率の関係を図 3-35 に示す。導電率が一度安定した後通電を止め、24 時間後にもう一度電圧を印加する、という方法で 3 回通電した。3 回目の通電後は導電率が安定した。3 回の通電で、導電率がおおよそ 10 倍に増加した。これは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液では、積層している GO の表面しか還元されておらず、通電により薄膜内部も還元されたためと考えられる。

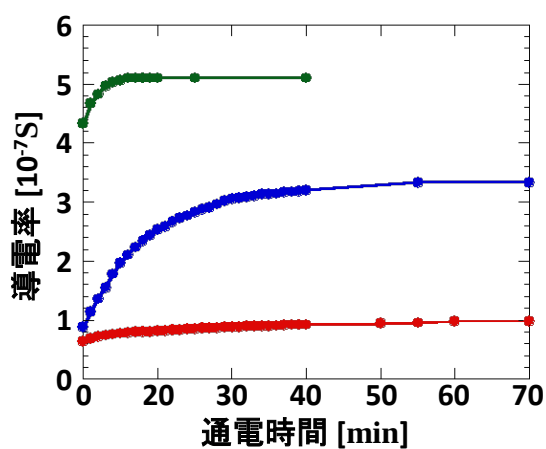


図 3-35 rGO ネットワークの通電による導電率変化

rGO ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ による還元を行なった GO) ネットワークが通電によって導電率が増加したように、GO ネットワークでも同様の現象が起こるか調べた。まず、rGO と同様に電極間 $100\ \mu\text{m}$ のパターンに GO ネットワークを形成して電圧を印加したが、電流は流れなかった。そこで、新たに電極間 $8\ \mu\text{m}$ のパターンを作製した。ここに $0.005\ \text{wt}\%$ の GO 溶液を数 μl ~数十 μl 滴下乾燥させた後、超純水に約2時間浸してコール酸ナトリウムを除去した。作製したサンプルを図3-36に示す。

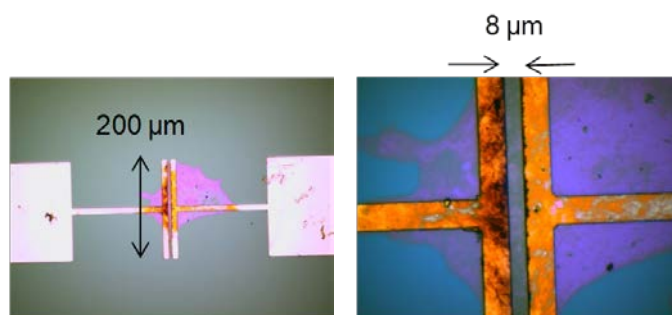


図 3-36 GO ネットワークサンプル写真

このサンプルに電圧 $5\ \text{V}$ を印加し続けた。通電時間による導電率変化を図3-37に示す。rGO ネットワーク同様、通電により導電率が増加した。また、1 度目の通電後には導電率が安定した。通電の前後では導電率が 5 桁程増加した。rGO ネットワークが 1 桁程度の増加だったのに対し、GO ネットワークが 5 桁程も増加したのは、通電の前に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ による還元処理の有無のため通電開始時の導電率が異なるためである。また、電極間 $100\ \mu\text{m}$ のパターンでは導通しなかったことから、還元にはある程度強い電界が必要といえる。

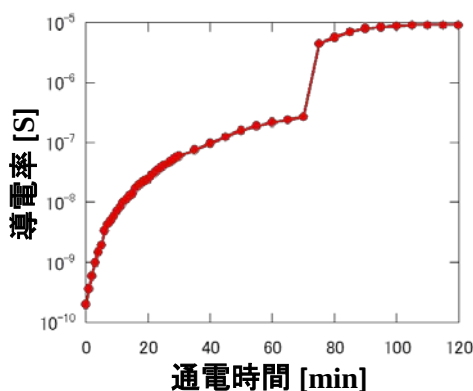


図 3-37 GO ネットワークの通電による導電率変化

GO 薄膜の通電による導電率の変化はこれまでも報告がある[52, 53]。これは GO 薄膜を金属電極で垂直にはさみこんだ構造において、印加電圧を大きくしていくと、ある電圧値で急激に導電率が増加する。その後逆方向に電圧印加すると導電率が低下し元の値に戻るというものである。この現象は電界によって GO に付加していたカルボキシル基などの官能基が着脱することによると推定されている。ただし詳しいメカニズムは明らかにされていない。また、通電によって発生する熱が還元を引き起こしていることも考えられる。この報告と本研究が異なる点は、逆方向に電圧を印加しても導電率が下がらないことである。報告例のような GO を電極で挟み込んだ構造では、導電率増加後も GO に付加していた官能基が電極間に残っており、逆方向に電圧を印加した際にその官能基が再び GO に吸着される。一方で、本実験の構造では一度 GO から離れた官能基が空気中に拡散するためであるとも考えられる。

また、機械的剥離によって得られたグラフェンの通電による電気的特性の変化も報告されている[54]。これはグラフェンをチャネルに用いた FET において、長時間通電することにより不純物が除去され、極性が p 型から両極性に変化するというものである。ただし、この場合は通電により導電率は減少している。

以上から、GO 薄膜は通電によって電子状態が変化する場合があることがわかった。ただし詳細なメカニズムについては、更なる研究が必要である。

3-6-1 rGO ネットワークの電気伝導特性

作製した rGO ネットワークの電気伝導特性を調べるため、導電率温度依存性を測定した。真空チャンバー内にて、温度を 10 K から 300 K まで変化させながら、二端子法でコンダクタンスを測定した。コンダクタンスは、システムソースメータ(KEITHLEY 2636A)を用いて -5 V ~ +5 V まで電圧をスイープさせて電流電圧特性を測定し、 $G = I/V$ と定義して求めた。

$V = 0.1$ V および $V = 5$ V のときの導電率温度依存性を図 3-38 に示す。また 2 次元の VRH によって近似可能であるか確認するため、横軸を $T^{1/3}$ 、縦軸を $\ln G$ としてプロットしたものを図 3-39 に示す。図 3-39 からわかるように、 $V = 0.1$ V は 50 K ~ 300 K において $B = 62$ K $^{-1/3}$ で、 $V = 5$ V は 20 K ~ 300 K において $B = 35$ K $^{-1/3}$ で、VRH を示す。

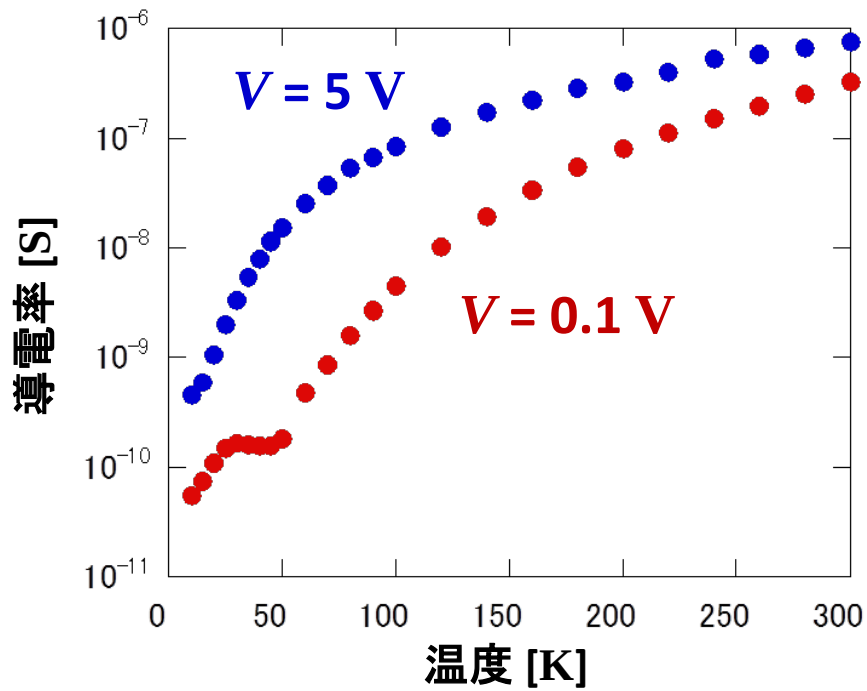


図 3-38 rGO ネットワークの導電率温度依存性

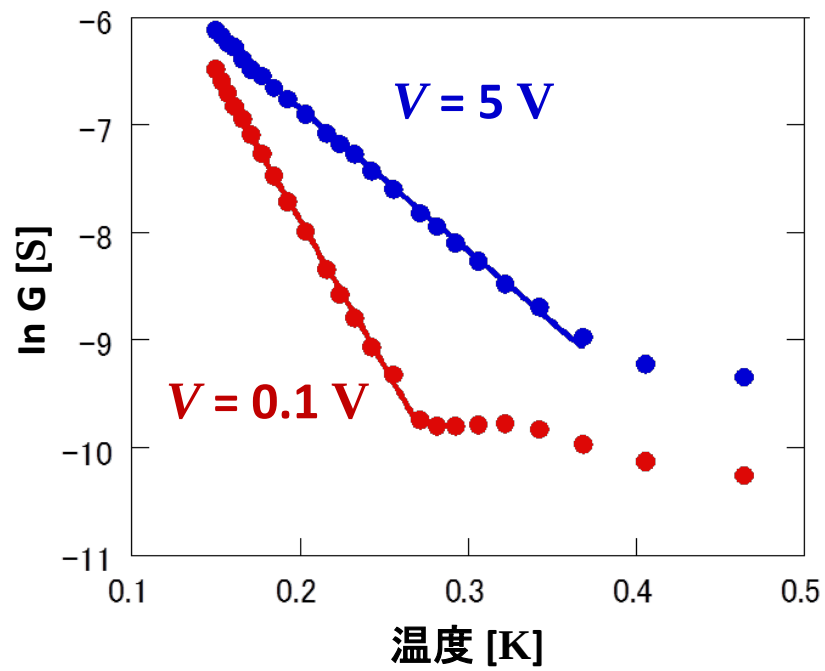


図 3-39 2D VRH による近似

VRH において定数 B は

$$B = \left(\frac{3}{k_B N(E_F) L_I^2} \right)^{1/3} \quad (3.23)$$

と表される。ここで k_B はボルツマン定数、 $N(E_F)$ はフェルミエネルギー付近の状態密度、 L_I は電子が非局在化している島と島の間の距離である。rGO において $N(E_F) = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ という報告例[56]がある。この $N(E_F) = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と測定結果のフィッティング結果の $B = 35, 62 \text{ K}^{-1/3}$ から、 $L_I = 0.90 \sim 2.8 \text{ nm}$ と求められる。rGO における VRH モデルの模式図を図 3-40 に示す。

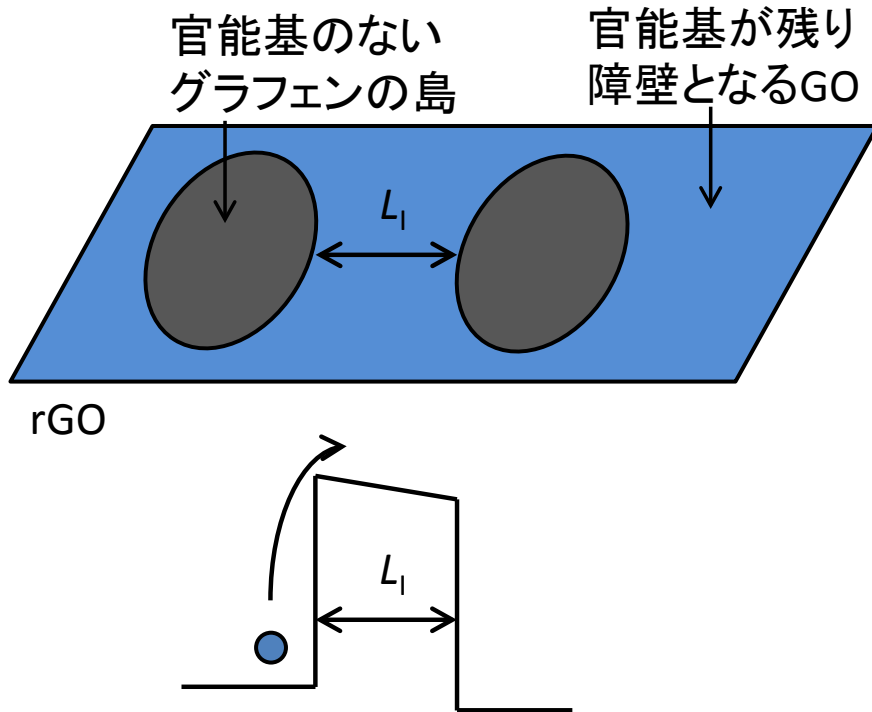


図 3-40 rGO の伝導機構模式図

他の研究報告によると、rGO 単体の伝導機構は $B = 20 \sim 50 \text{ K}^{-1/3}$ の VRH を示しており[55, 56]、本研究の値と近い。また $L_I = 0.90 \sim 2.8 \text{ nm}$ は、FIT モデルで報告される接合距離の値よりも大きいため、VRH のホッピング距離が FIT の障壁高さより大きいという通説[57]とも合致している。以上から測定結果に VRH モデルを近似して導出される B と L_I の値は妥当であるといえ、rGO ネットワークの伝導は VRH である。すなわち、rGO ネットワークの抵抗は、グラフェンの島間のホッピングにより決まると考えられる。

3-6-2 GO ネットワークの電気伝導特性

通電処理のみを施したネットワークについても導電率温度依存性を測定した。測定結果を図 3-41 に示す。20 K~50 K に極値が存在する。10 K~300 K で下に凸である特性は、rGO とポリスチレンの複合材料[58]と同様である。また 20 K~50 K に極値をもつ特性は、薄く剥離したグラファイト[59]など、多くのカーボン系材料で観測されているが、メカニズムは明らかにされていない。

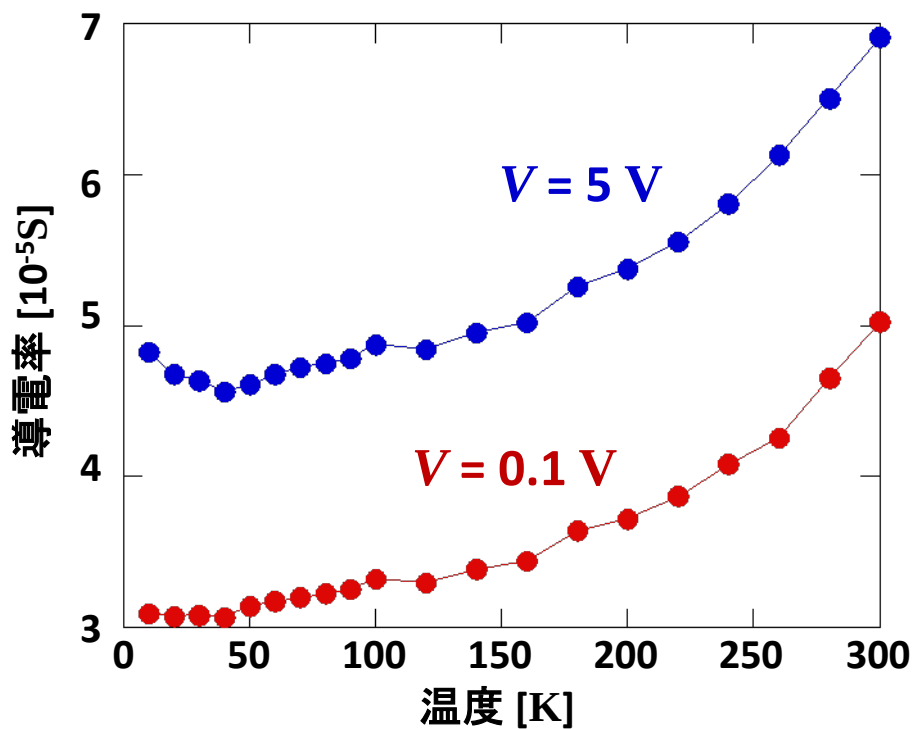


図 3-41 GO ネットワークの導電率温度依存性

また特性は 10 K~300 K で常に下に凸の形であるため、FIT 及び VRH ではない。すなわち、rGO ネットワークとは異なる伝導機構である。以上から、還元手法の違い、もしくは還元の進行具合により伝導機構が異なるということがわかった。種々の rGO ネットワークや rGO 複合材料がそれぞれ異なる伝導特性を示す要因を解明するためには、より多様な条件でサンプルを作製し、調査することが必要である。

3-7 rGO 染色繊維

高導電率繊維実現のために、rGO 溶液で染色された繊維を作製した。その導電率温度依存性を測定し、導電機構を明らかにした。

作製方法は以下の通りである。

- ① 絶縁性のアクリル繊維を 0.3 wt% の GO 溶液に 15 分浸して染色
- ② 繊維を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液に 30 分浸して還元
- ③ 繊維を脱イオン水に浸してコール酸ナトリウムを除去

以上のプロセスにより繊維の表面に rGO ネットワークが形成され、導電性をもつようになる。この繊維をプリント基板に銀ペーストで固着し、導電率測定用のサンプルを作製した。サンプルの模式図を図 3-42 に示す。このサンプルへの通電では、基板上に構築した rGO ネットワークや GO ネットワークのような導電率の増加現象は見られなかった。これは基板上では GO が積層するのに対し、繊維表面では積層しにくく、水溶液中の還元で積層された GO 内部まで還元が進行するためと考えられる。

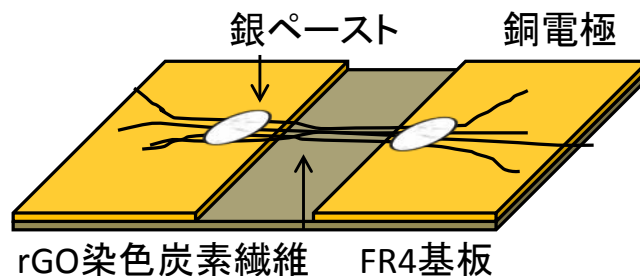


図 3-42 rGO 染色繊維 サンプル模式図

導電率温度依存性は真空チャンバー内で温度を 10 K から 300 K まで変化させながら、2 端子法でシステムソースメータ (KEITHLEY 2636A) を用い -5 V ~ +5 V まで電圧をスイープさせて測定した。

電流電圧特性は線形であったため、導電率は -5 V ~ +5 V における $G = dI/dV$ と定義した。測定結果を図 3-43 に示す。2 つのサンプルは同じ条件で作製したものである。サンプル a は、30 K ~ 260 K において、サンプル b においては 50 K ~ 280 K において FIT モデルで近似することができた。このときの FIT のパラメータ T_0 、 T_1 の値を表に示す。

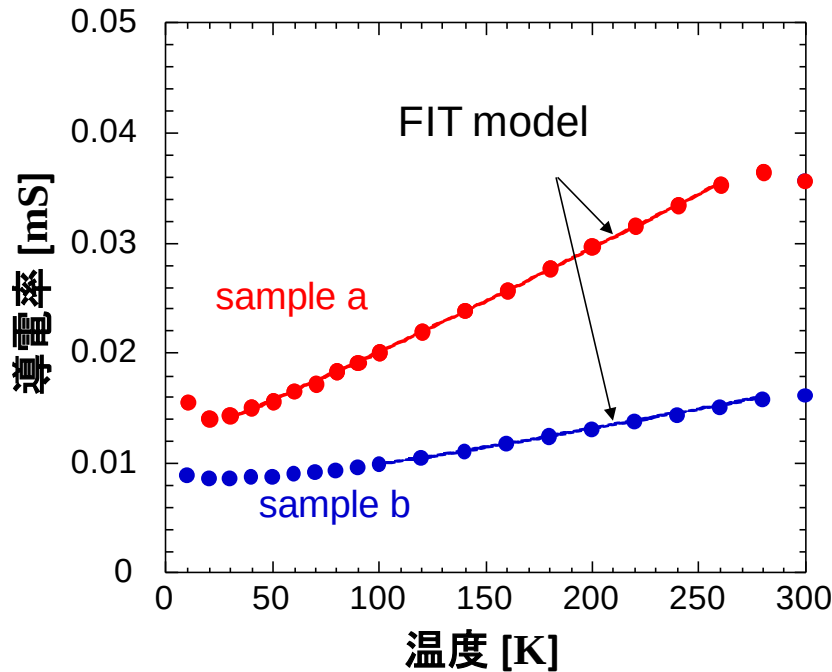


図 3-43 rGO 染色ファイバ 導電率温度依存性

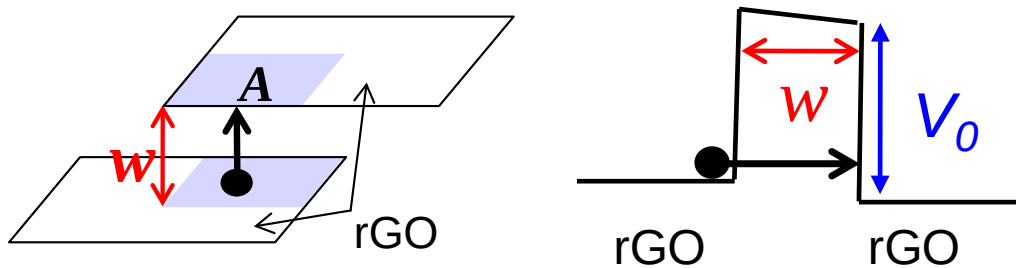


図 3-44 rGO 染色繊維 伝導機構模式図

rGO ネットワークにおける FIT モデルの模式図を図 3-44 に示す。これまでの研究と同様に rGO の接合間が真空である、すなわち V_0 が rGO の仕事関数程度であると推定する。そこで $V_0 = 4.40$ (eV) と仮定した場合に w と A がとりうる値を表わしたものを図 3-45 に示す。これより導出される w, A の値を表 3-3 に示す。 w はグラファイトの層間厚 (0.335 nm) より少し大きい値である。これは、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ による還元処理後も rGO に官能基が残っているためと考えられる。この w の値の妥当性は、X 線回析により確かめられている [60]。また A は、炭素原子の六員環 2~4 個程度の大きさであり、現実的な値といえる。以上から w, A は妥当な値であると考えられ、rGO ネットワーク染色繊維の伝導機構は FIT であると断定できる。

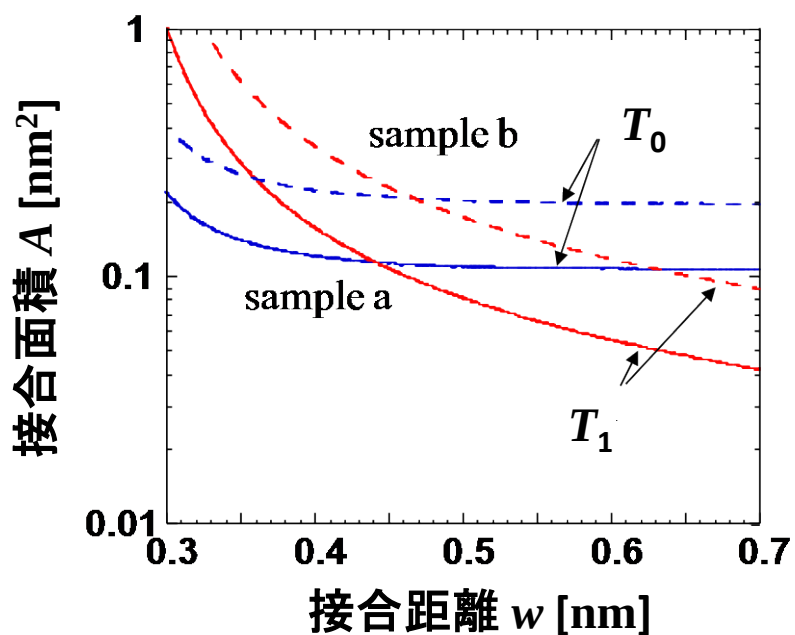


図 3-45 FIT による接合パラメータの計算

表 3-3 FIT パラメータ

	T_0 [K]	T_1 [K]	w [nm]	A [nm ²]
Sample a	503	1631	0.442	0.114
Sample b	940	3489	0.467	0.208

rGO 染色繊維の伝導機構が基板上的 rGO ネットワークの伝導機構(VRH)と異なり FIT である理由は官能基が残っているためと考えられる。このように、様々な材料と組み合わせることでグラフェンの特徴を活かした新しい機能材料を作製することができる。

参考文献

- [1] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, “Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets”, *Science*, **309**, 1215 (2005)
- [2] G. Gruner, “Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics”, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3533 (2006)
- [3] Q. Cao, and J. A. Rogers, “Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects”, *Adv. Mater.*, **21**, 29 (2009)
- [4] N. F. Mott, and G. A. Davis, *Electronic Properties in Noncrystalline Materials*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979)
- [5] P. Sheng, “Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials”, *Phys. Rev. B*, **21**, 2180 (1980)
- [6] E. Kymakis, and G. A. J. Amaratunga, “Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films”, *J. Appl. Phys.*, **99**, 084302 (2006)
- [7] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, and S. Roth, “Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks”, *Phys. Rev. B*, **74**, 085403 (2006)
- [8] M. Jaiswal, W. Wang, K. A. S. Fernando, Y.-P. Sun, and Reghu Menon, “Charge transport in transparent single-wall carbon nanotube networks”, *J. Phys. : Condens Matter*, **19**, 446006 (2007)
- [9] G.T. Kim, S.H. Jhang, J.G. Park, Y.W. Park, and S. Roth, “Non-ohmic current-voltage characteristics in single-wall carbon nanotube network”, *Synth. Met.*, **117**, 123 (2001)
- [10] M. Shiraishi, and M. Ata, “Conduction mechanisms in single-walled carbon nanotubes”, *Synth. Met.*, **128**, 235, (2002)
- [11] M. Salvato, M. Cirillo, M. Lucci, S. Orlanducci, I. Ottaviani, M. L. Terranova, and F. Toschi, “Charge Transport and Tunneling in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles”, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 246804 (2008)
- [12] H. M. Kim, K. Kim, C. Y. Lee, J. Joo, S. J. Cho, H. S. Yoon, D. A. Pejakovi, J. W. Yoo, and A. J. Epstein, “Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst”, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 589, (2004)

- [13] H. M. Kim, M.-S. Choi, J. Joo, S. J. Cho, and H. S. Yoon, “Complexity in charge transport for multiwalled carbon nanotube and poly(methyl methacrylate) composites”, *Phys. Rev. B*, **74**, 054202 (2006)
- [14] S.-L. Shi, and J. Liang, “Electronic transport properties of multiwall carbon nanotubes/yttria-stabilized zirconia composites”, *J. Appl. Phys.*, **101**, 023708 (2007)
- [15] R. Zhang, M. Baxendale, and T. Peijs, “Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites”, *Phys. Rev. B*, **76**, 195433 (2007)
- [16] Y. Simsek, L. Ozyuzer, A. T. Seyhan, M. Tanoglu, and K. Schulte, “Temperature dependence of electrical conductivity in double-wall and multi-wall carbon nanotube/polyester nanocomposites”, *J. Mater. Sci.*, **42**, 9689 (2007)
- [17] A. Mdarhri, F. Carmona, C. Brosseau, and P. Delhaes, “Direct current electrical and microwave properties of polymer-multiwalled carbon nanotubes composites”, *J. Appl. Phys.*, **103**, 054303 (2008)
- [18] K. Ahmad, and W. Pan, “Dramatic effect of multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of alumina based ceramic nanocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1016 (2009)
- [19] A. B. Kaiser, “Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder”, *Adv. Mater.*, **13**, 927 (2001)
- [20] A. N. Aleshin, “Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications”, *Adv. Mater.*, **18**, 17 (2006)
- [21] T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, “Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces”, *Phys. Rev. B*, **58**, 13870 (1998)
- [22] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, and P. L. McEuen, “Crossed Nanotube Junctions”, *Science*, **288**, 494 (2002)
- [23] P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, “Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown”, *Science*, **292**, 706 (2001)
- [24] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen, “Luttinger-liquid behavior in carbon nanotubes”, *Nature*, **397**, 598 (1999)

- [25] Th. Hunger, B. Lengeler, and J. Appenzeller, “Transport in ropes of carbon nanotubes: Contact barriers and Luttinger liquid theory”, *Phys. Rev. B*, **69**, 195406 (2004)
- [26] M. Imai, K. Akiyama, T. Tanaka, and E. Sano, “Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper”, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1564 (2010)
- [27] P. G. Collins, M. S. Fuhrer, and A. Zettl, “ $1/f$ noise in carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 894 (2000)
- [28] Y.-M. Lin, J. Appenzeller, Z. Chen, and P. Avouris, “Electrical transport and $1/f$ noise in semiconducting carbon nanotubes”, *Physica E*, **37**, 72 (2007)
- [29] D. Tobias, M. Ishigami, A. Tselev, P. Barbara, E. D. Williams, C. J. Lobb, and M. S. Fuhrer, “Origins of $1/f$ noise in individual semiconducting carbon nanotube field-effect transistors”, *Phys. Rev. B*, **77**, 033407 (2008)
- [30] H. Ouacha, M. Willander, H. Y. Yu, Y. W. Park, M. S. Kabir, S. H. M. Persson, L. B. Kish, and A. Ouacha, “Noise properties of an individual and two crossing multiwalled carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1055 (2002)
- [31] R. Tarkiainen, L. Roschier, M. Ahlskog, M. Paalanen, and P. Hakonen, “Low-frequency current noise and resistance fluctuations in multiwalled carbon nanotubes”, *Physica E*, **28**, 57 (2005)
- [32] E. S. Snow, J. P. Novak, M. D. Lay, and F. K. Perkins, “ $1/f$ noise in single-walled carbon nanotube devices”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4172 (2004)
- [33] C. M. V. Vliet, “A SURVEY OF RESULTS AND FUTURE PROSPECTS ON QUANTUM $1/f$ NOISE AND $1/f$ NOISE IN GENERAL”, *Splid-State Electron*, **34**, 1 (1991)
- [34] L. K. J. Vandamme, and F. N. Hooge, “What Do We Certainly Know About $1/f$ Noise in MOSTs?”, *IEEE Trans. Elelectron Devices*, **55**, 3070 (2008)
- [35] F. N. Hooge, “ $1/f$ NOISE IS NO SURFACE EFFECT”, *Phys. Lett. A*, **29**, 139 (1969)
- [36] F. N. Hooge, and L. K. J. Vandamme, “LATTICE SCATTERING CAUSES $1/f$ NOISE”, *Phys. Lett. A*, **66**, 315 (1978)
- [37] P. H. Handel, “ $1/f$ Noise-An "Infrared" Phenomenon”, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1492 (1975)

- [38] S. V. Melkonyan, V. M. Aroutiounian, F. V. Gasparyan, and H. V. Asriyan, “Phonon mechanism of mobility equilibrium fluctuation and properties of $1/f$ noise”, *Physica B*, **382**, 65 (2006)
- [39] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. E. Smalley, “Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization”, *Appl. Phys. A*, **67**, 29 (1998)
- [40] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, “‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes”, *Nature*, **433**, 476 (2005)
- [41] Y.-L. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, “Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis”, *Science*, **304**, 276, (2004)
- [42] Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, and M. Matsumoto, “Langmuir–Blodgett Films of Single-Wall Carbon Nanotubes: Layer-by-layer Deposition and In-plane Orientation of Tubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7629 (2003)
- [43] T. V. Sreekumar, T. Liu, and S. Kumar, “Single-Wall Carbon Nanotube Films”, *Chem. Mater.*, **15**, 175 (2003)
- [44] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, “Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices”, *Adv. Mater.*, **11**, 1281 (1999)
- [45] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, “Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets”, *Science*, **309**, 1215 (2005)
- [46] D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, and S. Fan, “Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes”, *Nanotechnol.*, **19**, 075609 (2008).
- [47] A. A. Bright, “Negative magnetoresistance of pregraphitic carbons”, *Phys. Rev. B*, **20**, 5142 (1979)
- [48] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, and M. Chhowalla, “Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide”, *Adv. Mater.*, **22**, 505 (2010)

- [49] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010)
- [50] W. S. Hummers Jr, and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958)
- [51] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, “Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films”, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2577 (2009)
- [52] C. L. He, F. Zhuge, X. F. Zhou, M. Li, G. C. Zhou, Y. W. Liu, J. Z. Wang, B. Chen, W. J. Su, Z. P. Liu, Y. H. Wu, P. Cui, and R.-W. Li, “Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 212010 (2009)
- [53] D. I. Son, T. W. Kim, J. H. Shim, J. H. Jung, D. U. Lee, J. M. Lee, W. I. Park, and W. K. Choi, “Flexible Organic Bistable Devices Based on Graphene Embedded in an Insulating Poly(methyl methacrylate) Polymer Layer”, *Nano Lett.*, **10**, 2441 (2010)
- [54] J. Moser, A. Barreiro, and A. Bachtold, “Current-induced cleaning of graphene”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163513 (2007)
- [55] A. B. Kaiser, C. Gómez-Navarro, R. S. Sundaram, M. Burghard, and K. Kern, “Electrical Conduction Mechanism in Chemically Derived Graphene Monolayers”, *Nano Lett.*, **9**, 1787 (2009)
- [56] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, and M. Chhowalla, “Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15768 (2009)
- [57] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, “A Chemical Route to Graphene for Device Applications”, *Nano Lett.*, **7**, 3394, (2007)
- [58] G. Eda, and M. Chhowalla, “Graphene-based Composite Thin Films for Electronics”, *Nano Lett.*, **9**, 814 (2009)
- [59] C. Uher, and L. M. Sander, “Unusual temperature dependence of the resistivity of exfoliated graphites”, *Phys. Rev. B*, **27**, 1326 (1983)
- [60] B. Fugetsu, E. Sano, H. Yu, K. Mori, T. Tanaka, “Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics”, *Carbon*, **48**, 3340 (2010)

第4章

ナノカーボンネットワークの応用

前章までで、ナノカーボンネットワークの伝導機構を明らかにした。これまでの知見をもとに CNT 透明薄膜電極及び炭素繊維の高性能化と CNT TFT や rGO 染色導電性繊維への応用可能性に関して述べる。

4-1 カーボンナノチューブネットワークの透明薄膜電極への応用

現在タッチパネルや太陽電池、フラットディスプレイには透明薄膜電極として酸化インジウムスズ(ITO)が用いられている。一般的に透明薄膜電極材料は、高い可視光透過率、低い曇り度、可視域における安定した透過スペクトル、ばらつきが少なく低いシート抵抗、耐摩耗性、耐屈曲性などが重要視される。さらに大量生産を考えると、安価な材料、早い成膜速度、優れた加工性を持つことが望ましい。しかしながら ITO には、成膜コストが高く、インジウムの枯渇問題もある。また、耐屈曲性が悪くフレキシブルエレクトロニクスに適用できない。そこで、これに代わる透明薄膜電極材料として、グラフェン[1]や CNT[2, 3]が注目されている。ITO との一番の違いはウエットコートによる roll-to-roll 塗工が可能な点である。また、高い柔軟性を持ちフレキシブルなデバイスも作製可能になる。本節では CNT ネットワークの透明薄膜電極への応用について考える。

一般的に透明薄膜電極の性能において、一番の問題点は光透過率とシート抵抗のトレードオフ関係である。CNT ネットワークを用いる場合も基本的に同様であるが、CNT 分散率を上げることによる抵抗値の低下には限界があり、また

そのような分散率では光透過率が非常に悪くなってしまう。静電容量型タッチパネルへの応用にはシート抵抗が $100 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ 程度、光透過率は 85～90 % 程度の性能が必要となる。しかしながら、現状通常の方法で CNT を分散させた透明薄膜電極では、光透過率を 90 % 程度に維持しようとする、シート抵抗が $2000 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ と大きくなってしまふ。これまでの研究により CNT ネットワークの導電率は CNT-CNT 接合により定まることを明らかにした。そこで、CNT-CNT 接合の幅を小さくすることでシート抵抗の低下を図った。

4-1-1 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極作製法

本研究に用いた CNT 透明薄膜の作製法は以下の通りである。

- ① コール酸ナトリウムを用いて単層 CNT 分散液を作製
- ② 分散液を PET フィルム上に滴下
- ③ バークオータを用いてフィルム上に溶液を均一に展開
- ④ 乾燥後、アニール処理
- ⑤ メタノール及び超純水による洗浄
- ⑥ UV-硬化バインダーによる別の PET フィルムへの転写

①～⑤までの手順で通常の CNT 薄膜が作製される。その後 UV-硬化バインダーにより、CNT ネットワークがプレスされる。作製されたサンプル像を図 4-1 に示す。非常に光透過率の高いフィルムであることが確認できる。また、膜厚は 30 nm 程度であった。⑤までの手順を踏んだサンプルを従来製法、⑥の手順を追加したものを新製法と呼ぶ。プレス加工により、シート抵抗が $2000 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ から $200 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ と下がることを確認された。また、光透過率は波長 550 nm において 92 % 程度とほぼ変化しなかった。



図 4-1 プレス加工 CNT 透明電極

4-1-2 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極の導電率

温度依存性

プレス加工がネットワークに及ぼす影響を確認するために、導電率温度依存性を測定し、その伝導機構を推察した。サンプルにはコンタクト電極として Ti/Au(20/50 nm)を EB 蒸着した。真空チャンバー内で温度 10–300 K とし、電流を $\pm 10^{-4}$ A とした時の電圧値を四端子法でソースメータ(Keithley 2636A)を用いて測定した。新手法による同様のサンプルを 2 つ作製し、測定を行った。測定結果を図 4-2 に示す。300 K での導電率を 1 として規格化を行った。どちらのサンプルもおよそ 60 K 以上では FIT モデル[4]で説明可能であった。この測定結果より得られたフィッティングパラメータ及び、そこから得られた CNT-CNT 接合パラメータを表 4-1 に示す。

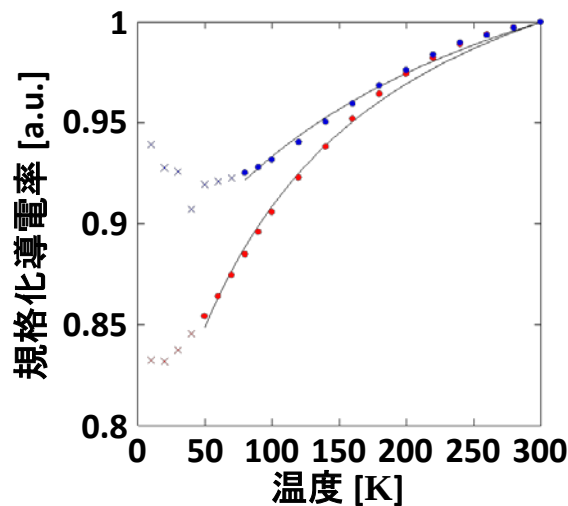


図 4-2 プレス加工 CNT ネットワーク 導電率温度依存性

表 4-1 プレス加工 CNT ネットワーク フィッティングパラメータ及び CNT-CNT 接合パラメータ

	T_0 [K]	T_1 [K]	w [nm]	A [nm ²]
Sample 1	84.3	33.9	0.272	0.045
Sample 2	187.2	48.2	0.265	0.128

第4章 ナノカーボンネットワークの応用

得られた接合パラメータをこれまでに評価してきた CNT ネットワークと比較する。多層 CNT 分散紙、単層 CNT ネットワーク、新手法による CNT 透明電極の3種類における接合パラメータの比較を図4-3にまとめる。層間距離は多層 CNT、単層 CNT、プレス加工単層 CNT の順に小さくなっていることがわかる。この結果は UV-硬化バインダーによるプレス加工が CNT-CNT 接合をわずかながら狭め、それにより導電率が上昇したことを示唆している。

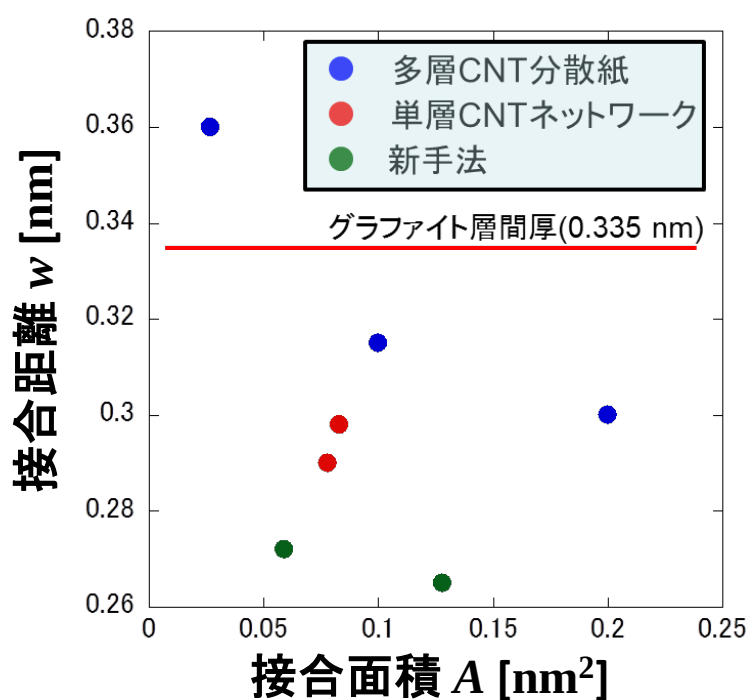


図 4-3 CNT-CNT 接合パラメータ相関

4-1-3 カーボンナノチューブネットワーク透明薄膜電極の性能

今回作製されたプレス加工 CNT 透明電極の性能を他の報告例[2, 3]や、ITO、グラフェン[1]と比較する。図 4-4 にこれらの報告例をまとめる。

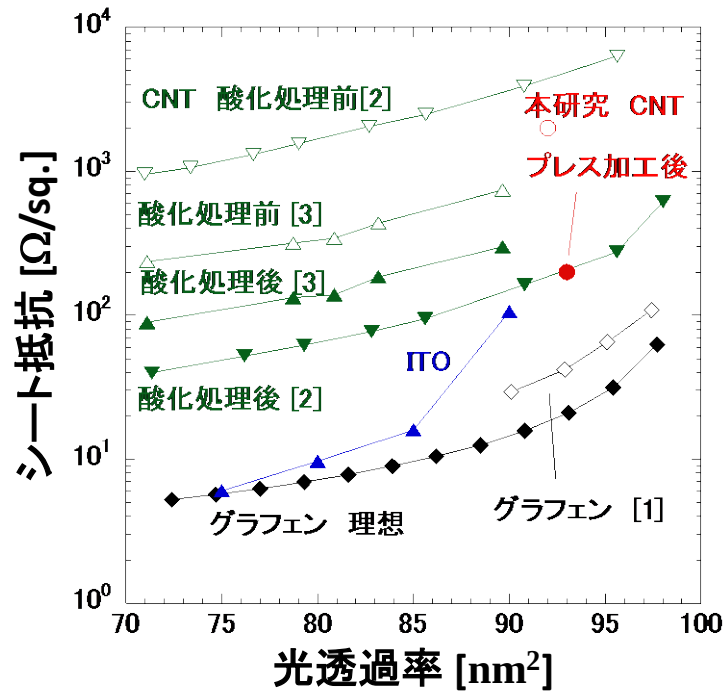


図 4-4 透明電極 性能比較

CNT を用いた透明電極の報告例では、Geng らによるスプレー塗布で作製されたものがある[2]。Geng らは CNT 分散に用いられたドデシル硫酸ナトリウムを酸処理で除去することでシート抵抗の改善を図っている。また、これには CNT へのドーピングの意味も持つ[2, 3]。それらと比較し、本研究による新手法を導入することにより、同程度の低抵抗化の効果があることがわかる。また、同様の光透過率を持つ ITO 薄膜と比べてシート抵抗も遜色ないこともわかる。一方でグラフェンを用いた透明電極は非常に小さな抵抗値を持つ。勿論透明薄膜電極の性能は用いた CNT の質による所も大きい。今後 CNT 分散率とシート抵抗、光透過率の相関を知ることで、用途に応じた適切な CNT 分散率を得ることもできるであろう。実際のデバイス応用に必要な性能を図 4-5 にまとめる。

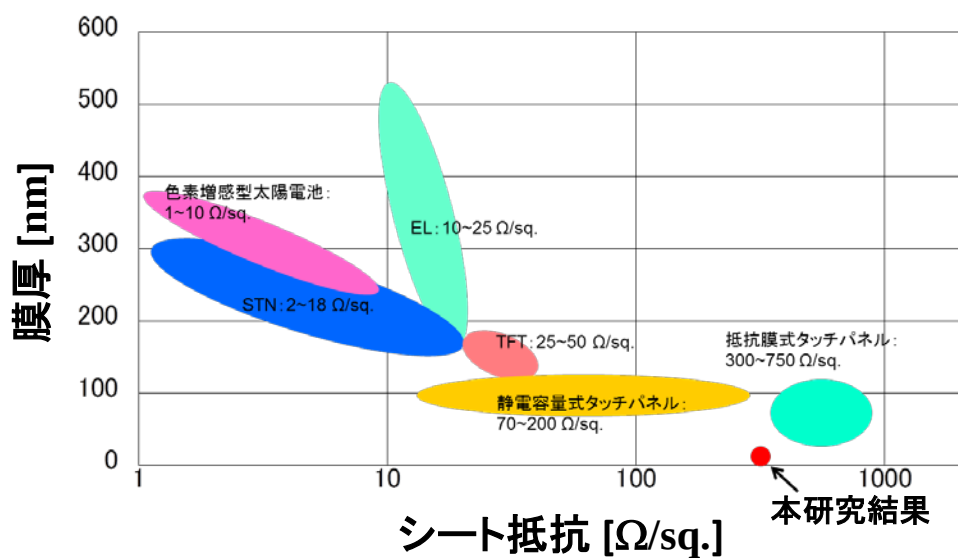


図 4-5 透明薄膜電極の必要性能

今回作製された透明薄膜電極は、既に抵抗膜式タッチパネルへの応用が可能な性能を持っていることがわかる。現在スマートフォン、タブレット向けに主に用いられている静電容量式タッチパネルへ応用するためには、あと1桁ほどシート抵抗値を下げる必要がある。今後さらにCNTの展開方法などを最適化することにより、達成できる可能性もある。

4-2 カーボンナノチューブネットワークの TFT への応用

CNT の応用分野の一つとして TFT が挙げられる。カーボンは枯渇の心配がない、簡易なプロセスで作製可能である、といった特徴がある。そのため、beyond CMOS 技術として注目されている[5, 6]。しかしながら単体の CNT をチャンネルに用いるためにはカイラリティや位置制御技術が必須であるが、完全には確立されていない。そこで CNT を単体ではなく、ランダムなネットワークとしてチャンネルに用いる方法がある[7-16]。単体で用いるより性能は劣るが、インクジェットプリントによるチャンネルの形成ができる[14, 16]ため製造が簡易、低温プロセスであること、製造コストが低いという利点がある。しかしながら、その伝導機構が必ずしも全て明らかになっておらず、特性向上が難しいといった問題がある。そこでバックゲート型 CNTTFT を作製し、その動作特性を評価した。

4-2-1 カーボンナノチューブネットワーク TFT 作製法

基板として、裏面にゲート電極として Au が蒸着された 1 cm 角の Si/SiO₂(200 nm)を用意した。サンプルの作製手順を以下に示す。

- ① 基板上に CNT 溶液を滴下
- ② スピンコートにかけ溶液を均一化
- ③ メタノールによる界面活性剤除去
- ④ ②-③を規定回数繰り返す
- ⑤ ソースドレイン電極として Pt/Pd をスパッタ蒸着
- ⑥ RIE を用いてチャンネル以外の CNT の除去

CNT は半導体率 99 %(NanoIntegris Inc.)の分散溶液を用いた。ソース、ドレイン電極間の幅をチャンネル長 L 、CNT を残した幅をチャンネル幅 W と定義する。分散回数を 10、20、30 回と変えたものを用意した。

4-2-2 カーボンナノチューブ TFT の動作特性

作製したデバイスの大気圧下、室温における動作例を図 4-6 に示す。デバイスサイズは $L = 10 \mu\text{m}$ 、 $W = 50 \mu\text{m}$ である。p 型 TFT の特性を示した。CNT FET

は p 型、n 型をソースドレイン電極により作り分けることができる[17]。CNT の仕事関数(4.8 eV 程度)より電極の仕事関数が大きい場合は p 型の特性、小さい場合は n 型の特性を示すことが知られている。密着性のよい Pd をソースドレイン電極に用いている[19, 20]。Pd の仕事関数は 5.1 eV であり、CNT の仕事関数より大きいため、p 型 TFT となる。

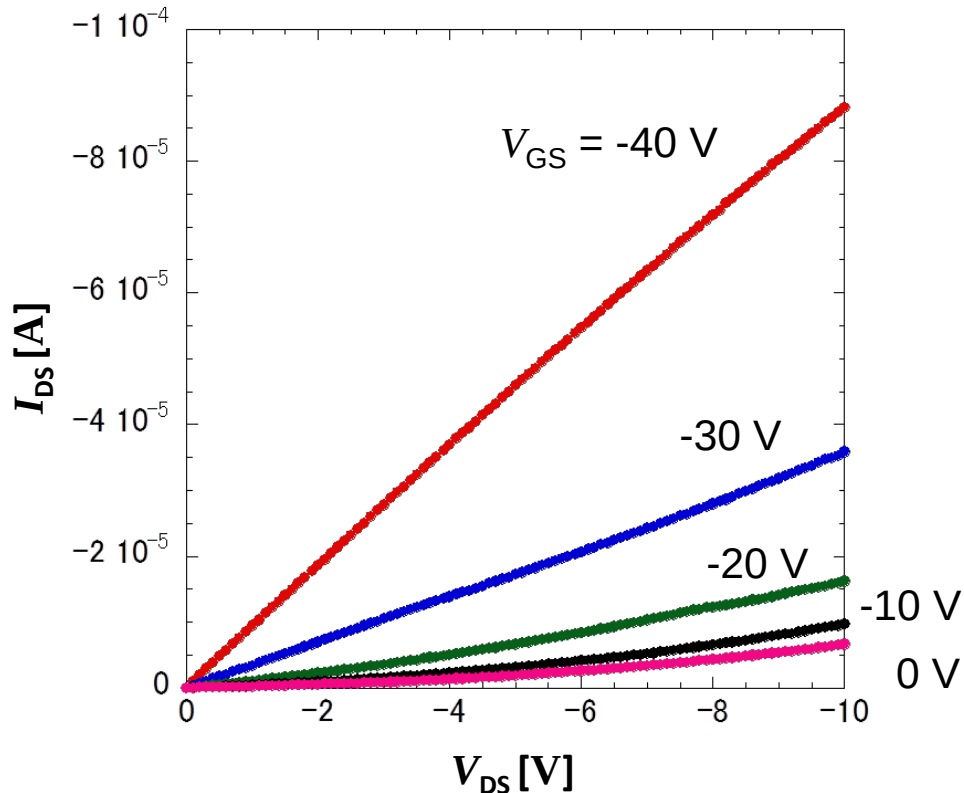


図 4-6 CNT TFT 動作例

作製したデバイスの実効移動度、オンオフ比の相間を図 4-7 に示す。実効移動度は

$$\mu = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \cdot \frac{L}{WC_{OX}} \cdot \frac{1}{V_d} \quad (4.1)$$

から算出した。ここで I_{DS} はドレイン電流、 V_{GS} はゲート電圧、 C_{OX} は単位面積当たりのゲート酸化膜容量、 V_{DS} はドレイン電圧である。また、オンオフ比は $V_{GS} = -40 \text{ V}$ の時の I_{DS} をオン電流、 $V_{GS} = 0 \text{ V}$ の時の I_{DS} をオフ電流として定義した。図にはデバイスサイズ $W = 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $L = 10, 20, 50 \text{ }\mu\text{m}$ について、分散回数 10、20 回それぞれ各サイズ 10 個ずつまとめた。塗りつぶしシンボルが分散回数 10 回、白抜きシンボルが分散回数 20 回、丸シンボルが $L = 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、四

角シンボルが $L = 20\ \mu\text{m}$ 、三角シンボルが $L = 50\ \mu\text{m}$ となっている。全体的にオンオフ比がよくなるにつれ移動度が落ちていることがわかる。また、 W を固定したまま L を大きくすると、オンオフ比がよくなっている。分散回数に注目すると、分散回数が増えるにつれオンオフ比が悪くなっているのがわかる。

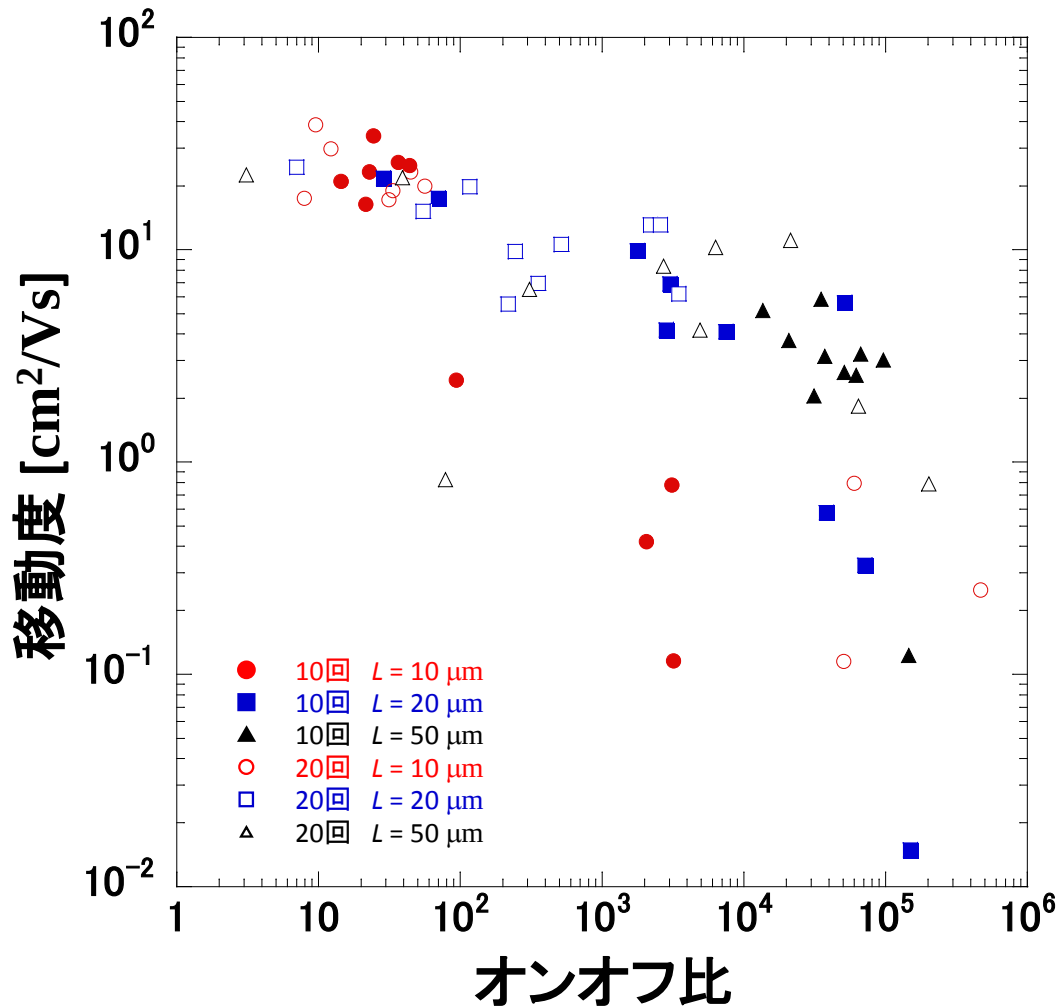


図 4-7 CNT TFT 移動度/オンオフ比相関

これらの特性はこれまでに報告されている TFT の特性と定性的に一致している[14, 21]。

作製した CNT TFT の動作例として $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ 特性を図 4-8 に示す。オンオフ比が良いデバイスと、悪いデバイスの例である。それぞれを金属型 CNT が少ないデバイス、多いデバイスとする。測定条件は $V_{\text{DS}} = -2\ \text{V}$ 、 $W/L = 50/10\ \mu\text{m}$ である。

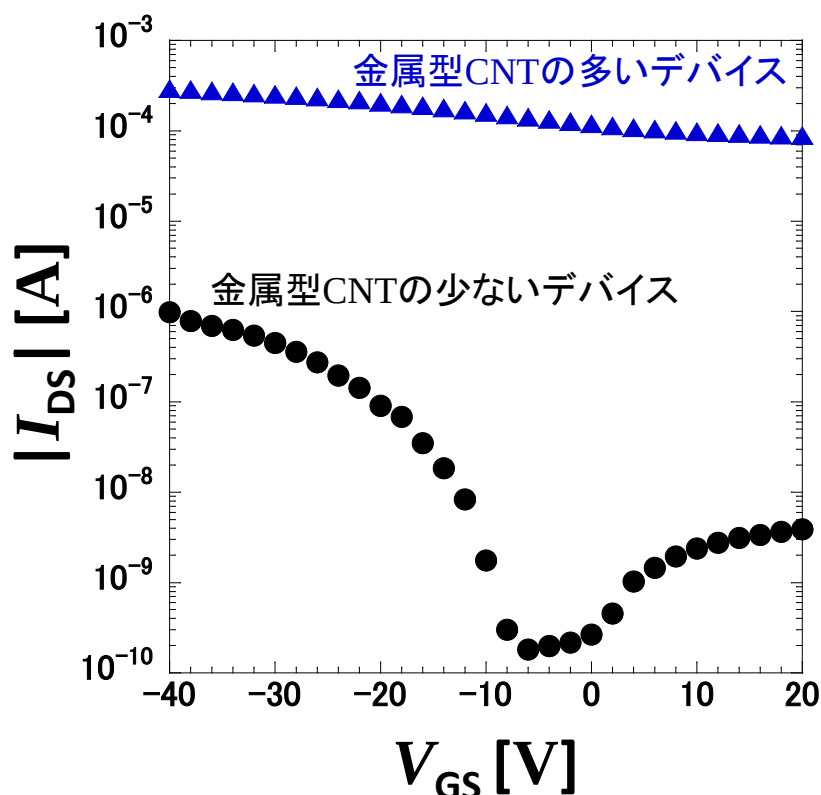


図 4-8 CNT TFT I_{DS} - V_{GS} 特性

4-2-3 カーボンナノチューブネットワーク TFT の導電率温度依

存性

次にこれらの金属型 CNT の多いデバイス、金属型 CNT の少ないデバイスについてそれぞれ導電率温度依存性を測定した。

図 4-9 に金属型 CNT の多いデバイスの動作例を示す。 $V_{GS} = 0$ V においても I_{DS} が大きいことがわかる。このような動作を示すデバイス 2 つについて測定した導電率温度依存性の結果を図 4-10 に示す。測定は真空チャンバー内で 10 K – 300 K で行い、各 V_{GS} における I_{DS} - V_{DS} 特性から $V_{DS} = -2$ V での微分抵抗より導電率を算出した。塗りつぶしシンボルをサンプル 1、白抜きシンボルをサンプル 2 として、 $V_{GS} = -40, 0, 40$ V での導電率をプロットした。これまでに測定してきた金属型 CNT ネットワークと異なり、温度依存性が非常に小さい。

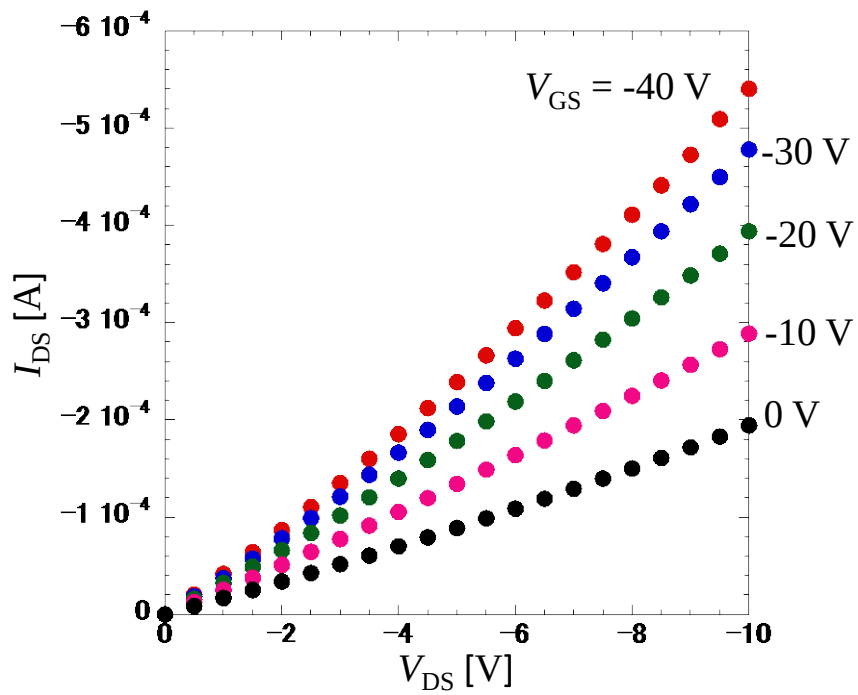


図 4-9 金属型 CNT の多いデバイス I_{DS} - V_{DS} 特性

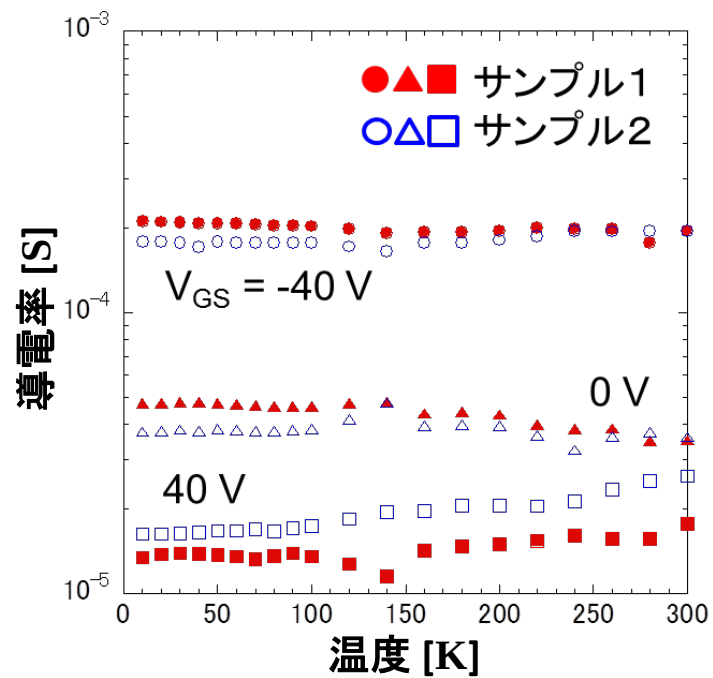


図 4-10 金属型 CNT の多いデバイス 導電率温度依存性

第4章 ナノカーボンネットワークの応用

次に金属型 CNT が少ないデバイスについて同様の測定を行った。測定に用いたデバイスの I_{DS} - V_{DS} 特性を図 5(a)に示す。 V_{GS} が 0 V 程度で I_{DS} が流れなくなっている。このような動作をするデバイス 2 つについてコンダクタンス温度依存性を測定した。測定結果を図 4-12 に示す。 $V_{GS} = -40$ V における $V_{DS} = -2$ V での微分抵抗よりコンダクタンスを算出し、プロットした。金属型 CNT の多いデバイスと同様に温度依存性が非常に小さい

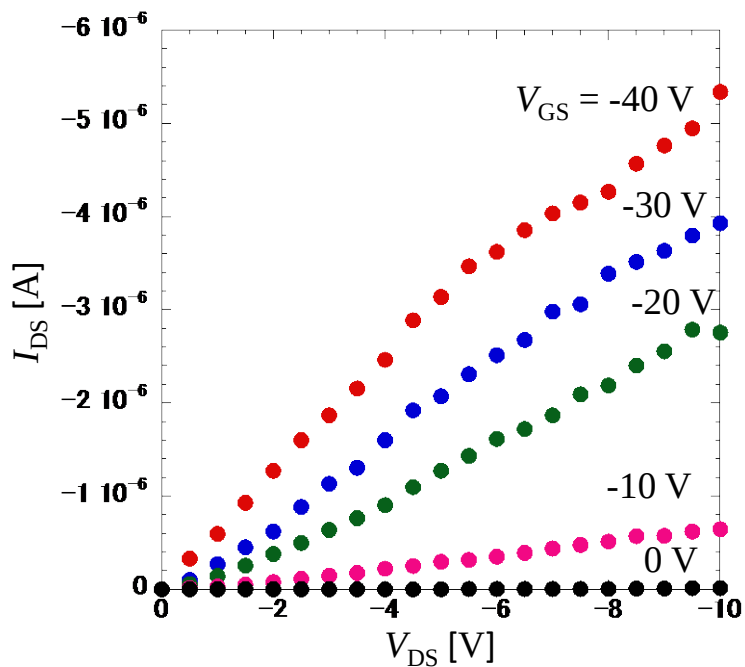


図 4-11 金属型 CNT の少ないデバイス I_{DS} - V_{DS} 特性

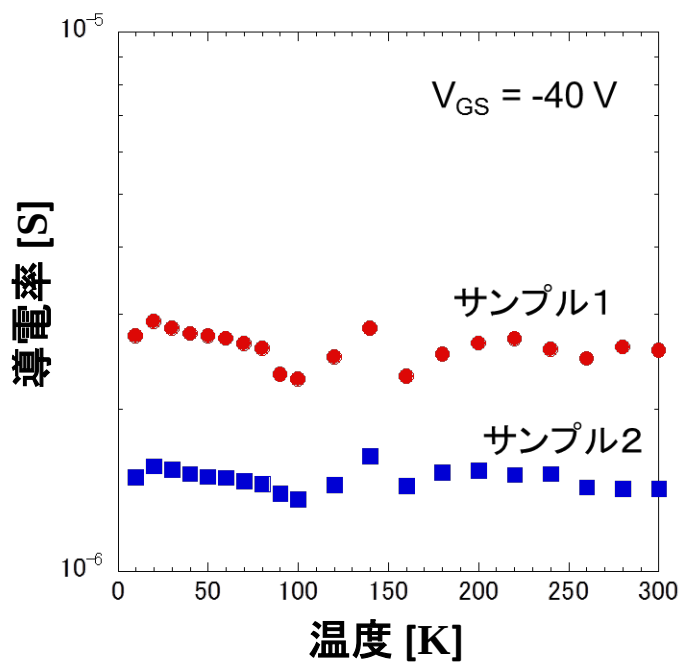


図 4-12 金属型 CNT の多いデバイス 導電率温度依存性

第4章 ナノカーボンネットワークの応用

これらの結果を考察する。CNT TFT の伝導機構は未だ完全には解明されていない。それは CNT 自体の電界効果、CNT の接合、CNT 内の欠陥、CNT バンドルの影響、電極-CNT 接合など多くの要因が同時に寄与する可能性があるからである。まず、温度依存性が非常に小さいことから、CNT ネットワークの電導機構として知られる FIT[4]や VRH[22]だけでは説明することができない。また、金属型 CNT のデバイスへの影響に関して、金属型-半導体型接合の抵抗値は金属型-金属型、半導体型-半導体型の接合に比べ、はるかに大きいという報告がある[23]。これはクロスする 2 本の CNT の抵抗測定により明らかにされている。そのため、金属型-半導体型の接合を持つパスは伝導には寄与しない。つまり、金属型 CNT が多いデバイスは、半導体型 CNT のみからなるネットワークと金属型のみからなるネットワークが並列に存在していると考えられる。また、電極-CNT のショットキー接合で見られるような活性化エネルギーで定義されるコンダクタンス温度依存性[24]とも異なる傾向を示している。そのため、これらのデバイスでは CNT-CNT 接合及び CNT 自体の電界効果の両者が伝導を決めていると推察できる。

そこで以下の FIT 及び一般的な半導体における移動度の温度依存性を組み合わせたモデルでフィッティングを行った。

$$1/\sigma = 1/\sigma_{FIT} + 1/\sigma_{mobility} \quad (4.2)$$

この時、

$$\sigma_{FIT} = g_1 \exp[-T_1/(T_2 + T)] \quad (4.3)$$

$$\sigma_{mobility} = g_2 \frac{\mu_{imp} \mu_{pho}}{T \mu_{imp} + \mu_{pho}} \quad (4.4)$$

である。金属型 CNT が少ないデバイスでのフィッティング結果例を図 4-13 に示し、フィッティングパラメータを表 4-2 に示す。定性的に特性を説明することができた。FIT のフィッティングパラメータには単層 CNT ネットワークより得られた値を用いた。その際、移動度のパラメータは、BuclyPaper での値と同じような値をとった。ここで移動度の係数 g_2 より CNT 一本あたりのキャリア密度 n を以下の式より概算した。

$$n = g_2 \frac{L}{q \times \alpha} \quad (4.5)$$

ここで L (単位は cm)はサンプル長、 q は素電荷、 α はソースドレイン間に存在するパスの数とする。キャリア密度は $n = 1.54 \times 10^7 / \alpha$ /cm となる。 I_{DS} の値からもパスは数十本程度と考えられ、CNT のキャリア密度としておかしい値ではない。このようにおおざっぱなフィッティングではあるが、妥当な値を算出すること

ができた。

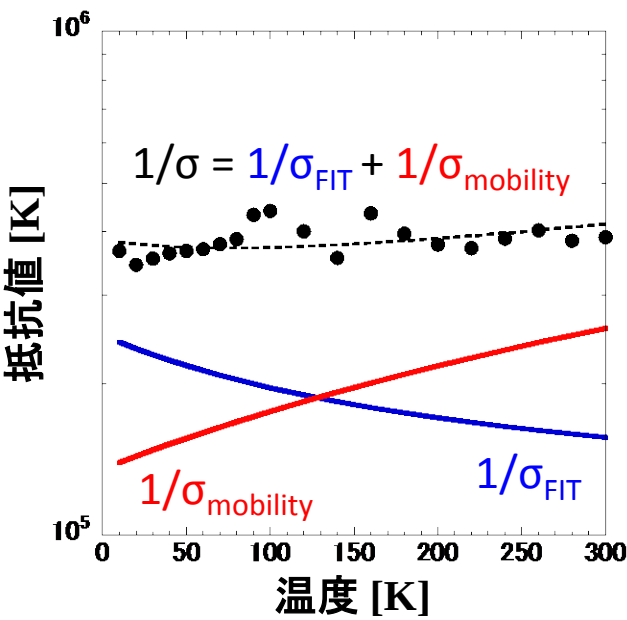


図 4-13 温度依存性フィッティング結果例

表 4-2 フィッティングパラメータ

$g1$	T_0	T_1	g_2	μ_{imp}	μ_{pho}
9.66×10^{-6}	266	234	2.46×10^{-19}	3000	10^6

4-2-4 カーボンナノチューブネットワークの低周波雑音特性

次に低周波雑音測定を行った。測定系を図 4-14 に示す。電源雑音が無視できるように、電圧源には乾電池を用いた。またサンプルと直列に可変抵抗を挿入し、 I_{DS} を変化させられる系になっている。これらの測定系(図 4-14 内点線)はシールドボックス内に組み立てた。また TFT はシールドされているチャンバー内に置いた。可変抵抗と TFT の間の電圧を低雑音アンプ(NF SA-421F5)で増幅し、スペクトラムアナライザ(Agilent E4448A)で電力スペクトラムを観測した。金属型 CNT の多いデバイス、金属型 CNT の少ないデバイス、それぞれ $L = 10, 20, 50 \mu\text{m}$ を用意した。各サイズのデバイスについて 2 つずつ測定した。測定は真空中、室温にて行った。測定条件として、 V_{GS} は金属型 CNT の多いデバイスについては -9 V 、金属型 CNT の少ないデバイスについては -40 V 、可変抵抗はサンプルの抵抗に合わせて選んだ。測定周波数を $10 - 10 \text{ kHz}$ 、BW を 1 Hz とした。

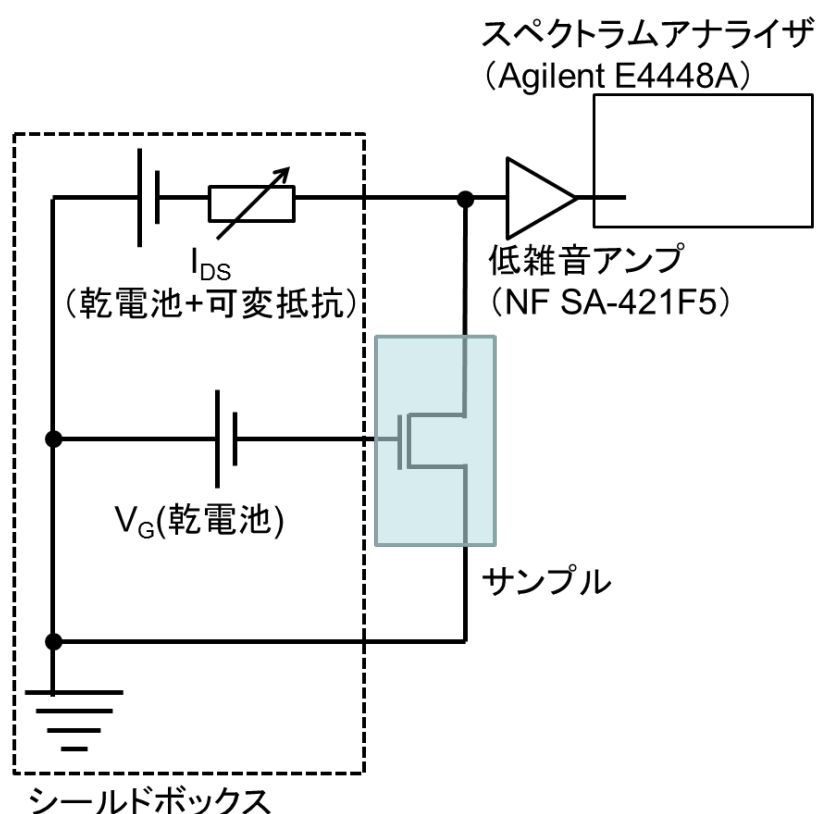


図 4-14 CNT TFT 低周波雑音測定

得られた電力スペクトル(dB)からアンプの利得(dBm)を引いたものを、スペクトラムアナライザの入力抵抗値を用いて電圧パワー密度に変換。電圧スペクトルをサンプル抵抗と可変抵抗の並列抵抗値から電流パワー密度に変換し、これを雑音電流パワー密度とした。また、その際の電圧と可変抵抗及びサンプル抵抗より電流値を算出した。電流パワー密度の電流依存性、及びサンプル長依存性、金属型 CNT の雑音への影響を観察した。

測定結果例を図 4-15 に示す。これは金属型 CNT の多いデバイスの $L = 10 \mu\text{m}$ における雑音電流パワー密度である。各電流において明瞭な $1/f$ 雑音が見られた。また、電流値が大きくなるにつれ電流スペクトル密度が増えることもわかる。

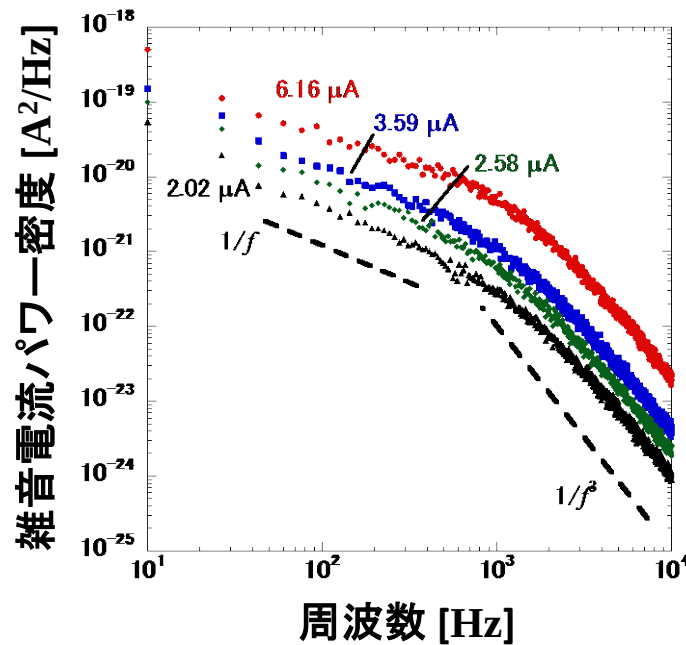


図 4-15 雑音電流パワー密度 金属型 CNT の多いデバイス ($L = 10 \mu\text{m}$)

金属型 CNT の少ないデバイスにおける測定結果例を図 4-16 に示す。金属型 CNT の少ないデバイスでは、低周波では周波数に反比例するスペクトルがみられるが、1 kHz 付近からその傾きが $1/f$ になっている。これは TFT と抵抗で構成されるソース接地回路の 3 dB 遮断周波数より高周波領域におけるロールオフ特性によるものである。このため、 $1/f$ 雑音に関するこれからの考察は各デバイスにおいて明瞭な $1/f$ 雑音が見られる周波数範囲で行う。

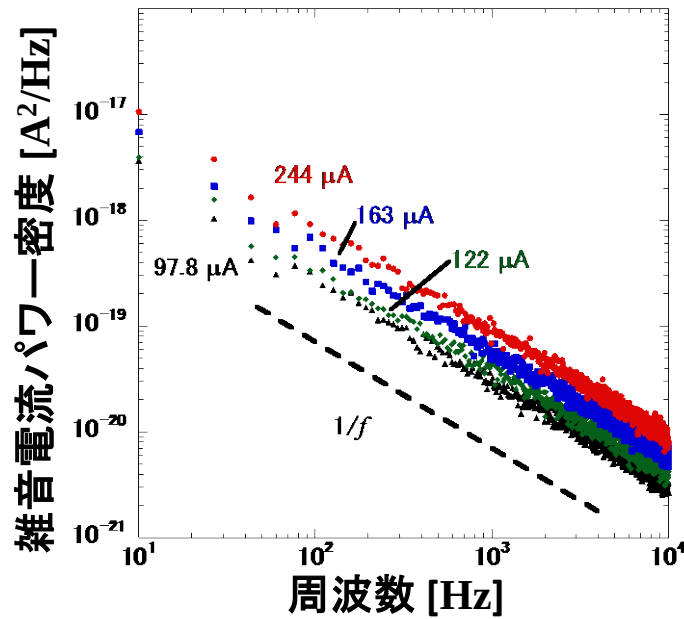


図 4-16 雑音電流パワー密度 金属型 CNT の少ないデバイス ($L = 10 \text{ } \mu\text{m}$)

CNT TFT においても電流パワー密度が Hooge の実験式[25]にのっとるのであれば、

$$S_I = A \frac{I^2}{f} = \frac{\alpha_H}{N} \cdot \frac{I^2}{f} \quad (4.6)$$

が成り立つ。ここで A は雑音の相対ゆらぎ、 α_H は Hooge の定数、 N はキャリア数である。つまり、雑音電流パワー密度は I^2 に比例する。電流パワー密度は周波数に反比例するため、測定された電流パワー密度に周波数をかけたものは周波数によらず一定値をとる。金属型 CNT の多いデバイスにおける測定周波数範囲内におけるその平均値と電流値の相関を図 4-17 に示す。各デバイス長の測定結果において、電流パワー密度が電流の二乗に比例しているのがわかる。同様に図 4-18 に金属型 CNT の少ないデバイスについての相関を示す。これらのことより今回の測定結果は Hooge の実験式に従っていることがわかる。

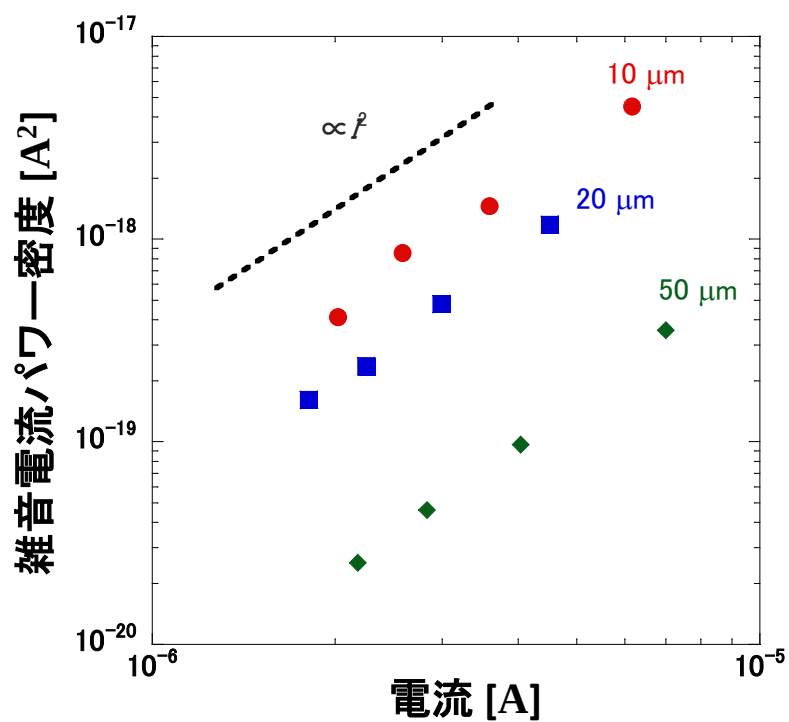


図 4-17 雑音電流特性 金属型 CNT の多いデバイス

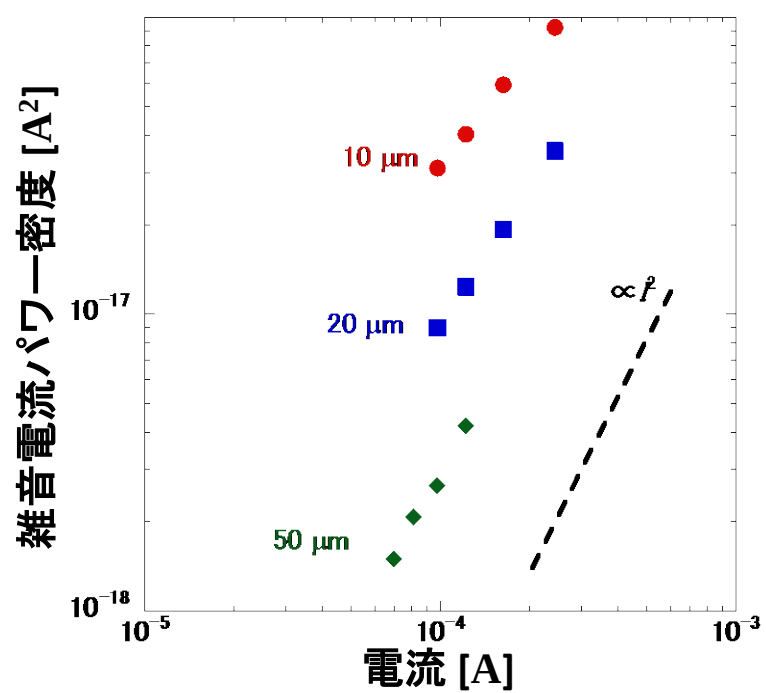


図 4-18 雑音電流特性 金属型 CNT の少ないデバイス

これらの結果が Hooge の実験式に従うのであれば多層 CNT 分散紙と同様に以下の関係も成り立つ。

$$A = \frac{\alpha_H}{N} \propto \frac{1}{LWt} \quad (4.7)$$

$$R \propto \frac{L}{Wt} \quad (4.8)$$

$$\frac{A}{R} \propto \frac{1}{L^2} \quad (4.9)$$

ここで、 t はサンプル厚、 R はサンプル抵抗である。つまり、 A/R が L^2 に反比例する。 A の値は各周波数における $S_x f$ の平均値から算出した。金属型 CNT の多いデバイス、金属型 CNT の少ないデバイス、それぞれについて A/R と L の相関を示したのが図 4-19 である。 A/R の値は金属型 CNT の少ないデバイスのほうが若干大きくなっているが、それぞれ L^2 に反比例する結果となった。このことも Hooge の実験式に則っていることを示している。距離依存性を持つことより、雑音の発生源は電極・CNT のショットキーなどが発生源ではないことがわかる。ソースドレインのコンタクト抵抗が非常に大きい場合は A/R が小さくなるため正しい評価を行えない[26]。本測定結果の場合距離依存性を持つ CNT 自体等が雑音発生源だといえる。この雑音定数を Si MOS[27-31]、一本の CNT[32-34]、グラフェン[35]などの報告例と比較したものを図 4-20 に示す。

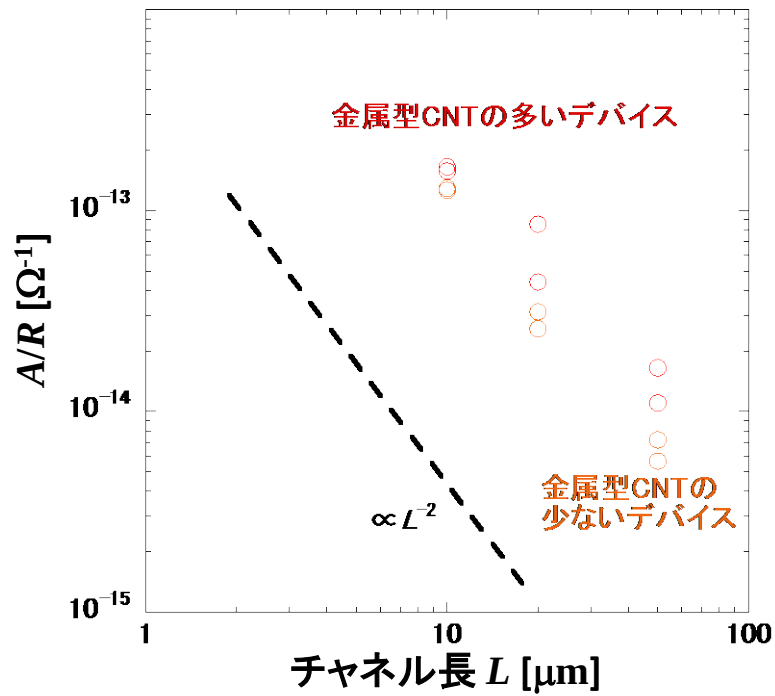


図 4-19 CNT TFT A/R と L の相関

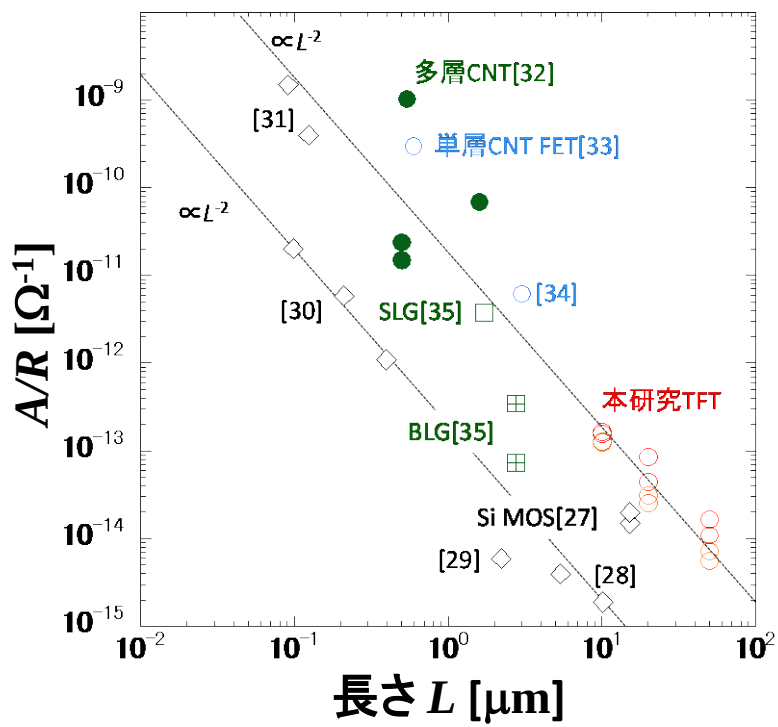


図 4-20 A/R の長さ依存性

第4章 ナノカーボンネットワークの応用

測定結果はゲート長 100 nm の Si MOS 等と同等の雑音の大きさである。また、単体 CNT 一本での報告例や単層、2 層グラフェンともほぼ同程度である。また、Snow らは単層 CNT ネットワークの雑音定数と距離依存性について $A/R = 9 \times 10^{-11} L^{1.3}$ という近似式を報告している[36]。Snow らはその原因としてネットワークの不均一性を指摘している。しかしながらランダム性が高ければ均一性は向上する。本研究で作製した TFT は均一性が高いと考える。

次に計算より求めた A から Hooge の定数 α_H [25]を算出した。 α_H は A とキャリア数より求められる。反転分布チャネルに誘起される電荷を、

$$\begin{aligned} Q &= C_{OX} (V_{GS} - V_{th} - \frac{1}{2} V_{DS}) \\ &= \frac{L}{W} \times \frac{I_{DS}}{\mu V_{DS}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

で近似した。キャリア数 N は L 、 W 、素電荷 q を用いて

$$N = \frac{Q}{q} LW \quad (4.11)$$

となる。しかしながら、CNT ネットワーク TFT では CNT がチャネルとして定義した範囲に全てに存在しない。そのため、実際のキャリア数はこれより非常に小さい値を取る。そこで、CNT 単体での移動度と上記の式より求められた移動度の比よりキャリア数を概算することにする。Rosenblatt らによると半導体型 CNT の移動度は $1000 - 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値を取る[37]。この方法で算出された α_H を図 4-21 に示す。菱形シンボルは補正をかけない場合の値、上三角シンボルは移動度を $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、下三角シンボルは $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とした場合の値である。比較対象とする CNT の移動度を大きく見積もると、補正されたキャリア数が減るため、 α_H も小さくなる。補正された α_H は、CNT-CNT 接合の影響を考慮していないため α_H の値も下限値である。金属型 CNT の少ないデバイスでは 10^{-2} から 10^{-3} 程度のオーダーであった。これらの結果は Hooge の経験則[25]にほぼのっとる形となった。

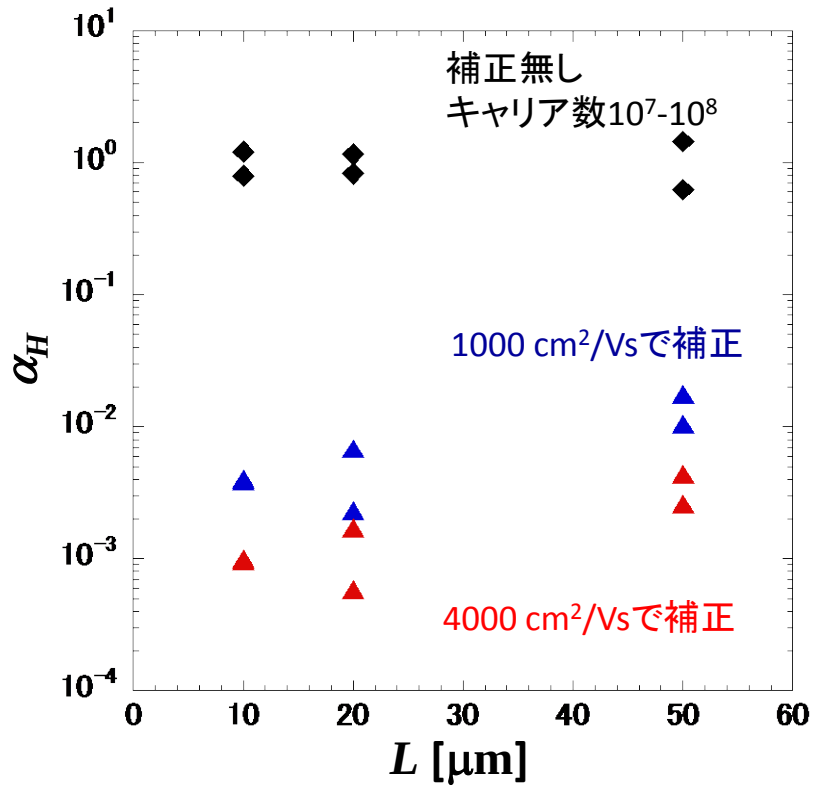


図 4-21 Hooge の定数 α_H

以上のことより、CNT TFT の伝導モデルは CNT 単体や CNT-電極ショットキー接合のみで決まるものではなく、CNT 自体の電界効果と CNT-CNT 接合により定まると推察することができる。また、界面活性剤を用いても完全には CNT を孤立分散させるのは難しく [38-40]、バンドル状態になっていることも考慮に入れなくてはならない。今後ネットワークの状態をより詳細に観察する必要がある。

4-3 カーボンナノチューブ添加炭素繊維

炭素繊維は化学的に安定、高機械的強度、耐熱性、高熱・電気伝導性などの特徴を持つ材料である。現在工業生産されているカーボンファイバには大きく分けてアクリロニトリルを重合して得られるポリアクリロニトリル(PAN)を原料とする PAN 系と呼ばれる作製法と、石油を原料とするピッチ系の作製法に分けられる。主に単体で使用されることは少なく、樹脂などとの複合材料として用いられてきた。今日では機械的強度に注目され、主に構造補強材として利用が進んでいる。一方でその電気的特性にも注目が集まっており、電磁波吸収体や伝送線路への応用が期待されている。本研究ではカーボンファイバのコンダクタンス増加を目的として、CNT が添加されたカーボンファイバを作製、そのコンダクタンス温度依存性を測定した。

4-3-1 カーボンナノチューブ添加炭素繊維作製法

サンプルは PAN 系のカーボンファイバ作製法に準拠する。PAN 中に有機溶媒を用いて孤立分散された CNT を混ぜる。この混合溶液を水中で紡糸し、PAN/CNT 混合繊維にする。この過程で孤立分散及び添加に用いた界面活性剤、有機溶媒は水中に溶解し繊維中には残らない。その後、耐炎処理、1800℃での炭化を行い、CNT 添加カーボンファイバを作製した。CNT 添加率を 0.1、0.5 wt% としたファイバと、CNT を添加しないファイバの 3 種類用意した。

4-3-2 カーボンナノチューブ添加炭素繊維の導電率温度依存性

サンプルは間隔 4 mm の銅電極が付いたアルミナ基板上にファイバ1本を銀ペーストで固着した。図 4-22 にサンプルの模式図を示す。測定は低温プローバを用いて真空中にて四端子法で行った。ソースメータ(KEITHLEY 2636A)を用い、電流を-1.0 μA から+1.0 μA まで変化させ、コンダクタンスを算出した。温度は 10 K から 300 K まで変化させた。

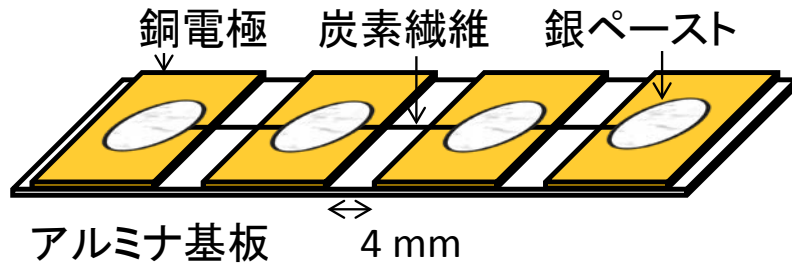


図 4-22 CNT 添加炭素繊維

図 4-23 に各ファイバの導電率温度依存性を示す。導電率は温度上昇に伴い若干増加したものの、顕著な温度依存性はみられなかった。また、CNT 添加によって導電率の増加が確認できた。しかしながら、いずれのファイバの測定結果とも CNT ネットワークの伝導機構である VRH[22]や FIT[4]できなかった。そこで、Buckypaper の伝導モデルについて説明する際に用いた Bright の 2 バンドモデル[41]で説明する。図 4-23 の実線は Bright のモデルにより測定結果をフィッティングしたものである。いずれの条件、サンプルにおいても良好な合致をした。表 4-3 にフィッティングによって得られた各パラメータを示す。

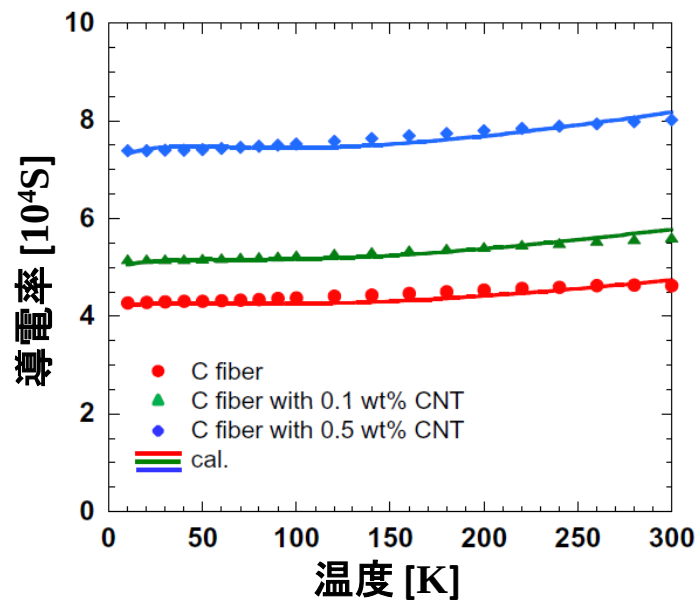


図 4-23 CNT 添加炭素繊維 導電率温度依存性

表 4-3 Bright モデル フィットティングパラメータ

	Fiber	0.1 wt%	0.5 wt%
N_0 [cm ⁻³]	10^{19}	10^{19}	10^{19}
N_a [cm ⁻³]	2×10^{19}	2×10^{19}	2×10^{19}
E_a [meV]	-20	-20	-20
μ_{imp} [cm ² /Vs]	1550	1750	2300
μ_{pho} [Kcm ² /Vs]	3.9×10^5	4.8×10^5	7.85×10^5
α	1.0	1.0	1.0
m^*/m_0	0.025	0.025	0.025
v_F [cm/s]	10^8	10^8	10^8
ρ [m ⁻³]	4.3×10^{24}	4.4×10^{24}	4.5×10^{24}

フィッティングは N_a 、 α 、 m^* 、 v_F を固定し、その他のパラメータを調整したが、調整したパラメータは温度依存性を示す曲線形状に非常に敏感であった。これは Buckypaper と同じ挙動であり、表 4-3 に示したパラメータでしかフィッティングは行えなかった。図 4-24 に各ファイバにおけるフィッティングから得られた移動度温度依存性を示す。CNT 添加率が増えると移動度が増加しているのがわかる。

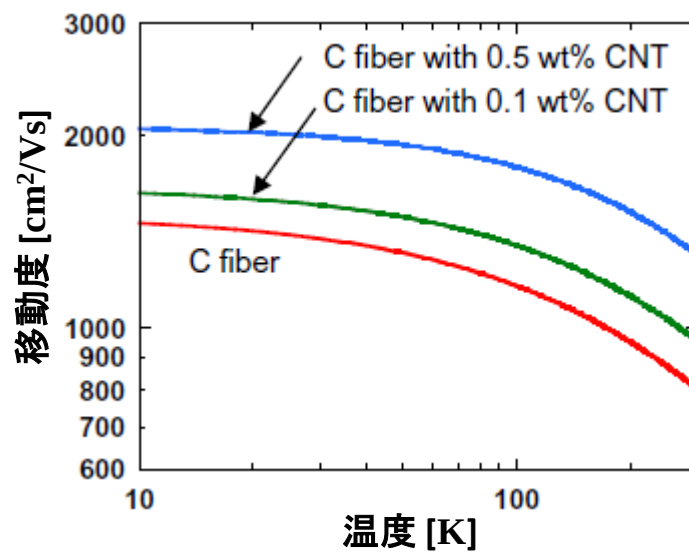


図 4-24 フィッティングより得られた移動度温度依存性

PAN 系カーボンファイバにおける CNT 添加によるコンダクタンスの向上は Maitra らにより報告されている[42]。Marita らはサンプル断面の TEM 観測から CNT がテンプレートとして作用し、カーボンファイバのグラファイト化を促進させるとしている。本研究の測定結果においても CNT 添加による変化は移動度の上昇に表れている。したがって、本研究で用いた CNT 添加ファイバにおいても同様の作用を果たしていると考えられる。

4-3-3 カーボンナノチューブ添加炭素繊維の性能

本研究で作製した CNT 添加ファイバの室温におけるコンダクタンスと、これまでに報告されているもの[42-46]と比較する。図 4-25 にコンダクタンスの炭化温度依存性を示す。一般にカーボンファイバ作製における炭化温度が高いほど、コンダクタンスは向上する。これは炭化温度の上昇に伴い、カーボンのグラファイト化が促進される。本サンプルにおいて、0.5wt%の CNT を添加することにより、触媒化学気相成長(CCVd)法で作製したカーボンファイバ[44, 45]と同程度のコンダクタンスを実現できた。また、同じ PAN 系の作製法[46]と比較しても、より低い炭化温度で同程度のコンダクタンスを実現している。一方、電界を利用して紡糸を行うエレクトロスピンニングを用いることで、さらに低い温度で高いコンダクタンスを実現する方法も報告されている[42, 43]。この作製法においては CNT 添加によるコンダクタンスの向上の効果が大きい。これはエレクトロスピンニングにより CNT に配向性が見られることによると考えられている。

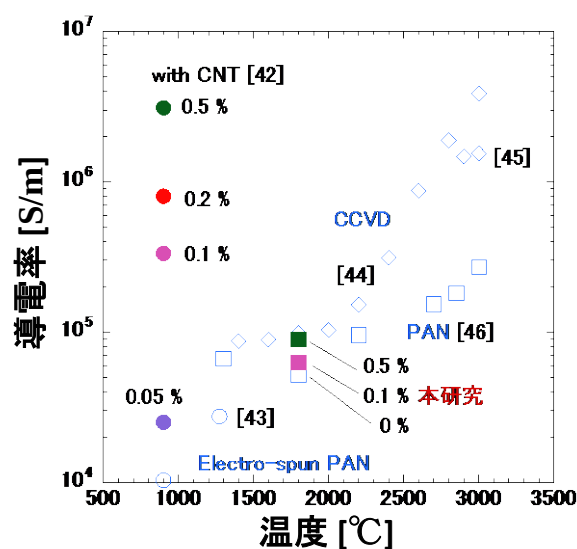


図 4-25 導電率と炭化温度の関係

4-4 rGO 染色繊維の応用

3章7節で伝導機構を明らかにした rGO 染色繊維の応用を考える[47]。この rGO で染色された繊維の抵抗値は 10^2 から $10^9 \Omega/\text{cm}$ と 7 桁にも亘る範囲をとった。これは還元される前の繊維上の GO の数を変えることで調節できる。この繊維は、 $10^2 \Omega/\text{cm}$ 程度の抵抗値では柔軟性の高い平面ヒーターとしての応用が考えられる。また、 $10^5 \Omega/\text{cm}$ 程度の抵抗値では耐静電気性生地、 $10^9 \Omega/\text{cm}$ 程度の抵抗値では複写機の中で用いられるブラシとして使用することが可能である。

参考文献

- [1] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature Nanotech.*, **5**, 574 (2010)
- [2] H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee, “Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7758, (2007)
- [3] B. Dan, G. C. Irvin, and M. Pasquali, “Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films”, *ACS nano*, **3**, 835 (2009)
- [4] P. Sheng, “Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials”, *Phys. Rev. B*, **21**, 2180 (1980)
- [5] J. Guo, M. Lundstrom, and S. Datta, “Performance projections for ballistic carbon nanotube field-effect transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3192 (2002)
- [6] J. Appenzeller, “Carbon Nanotubes for High-Performance Electronics - Progress and Prospect”, *Proc. IEEE*, **96**, 201 (2008)
- [7] 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)
- [8] S.-H. Hur, C. Kocabas, A. Gaur, O. O. Park, M. Shim, and J. A. Rogers, “Printed thin-film transistors and complementary logic gates that use polymer-coated single-walled carbon nanotube networks”, *J. Appl. Phys.*, **98**, 114302 (2005)
- [9] S. Kumar, J. Y. Murthy, and M. A. Alam, “Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks”, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 066802 (2005)
- [10] P. Beecher, P. Servati, A. Rozhin, A. Colli, V. Scardaci, S. Pisana, T. Hasan, A. J. Flewitt, J. Robertson, G. W. Hsieh, F. M. Li, A. Nathan, A. C. Ferrari, and W. I. Milne, “Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors”, *J. Appl. Phys.*, **102**, 043710 (2007)
- [11] C. Kocabas, N. Pimparkar, O. Yesilyurt, S. J. Kang, M. A. Alam, and J. A. Rogers, “Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors”, *Nano Lett.*, **7**, 1195 (2007)

- [12] M. A. Topinka, M. W. Rowell, D. Goldhaber-Gordon, M. D. McGehee, D. S. Hecht, and G. Gruner, “Charge Transport in Interpenetrating Networks of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, **9**, 1866 (2009)
- [13] C. Wang, J. Zhang, K. Ryu, A. Badmaev, L. G. De Arco, and C. Zhou, “Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display Applications”, *Nano Lett.*, **9**, 4285 (2009)
- [14] D.-M. 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”, *Nature Nanotech.*, **6**, 156 (2011)
- [15] C. Wang, A. Badmaev, A. Jooyaie, M. Bao, K. L. Wang, K. Galatsis, and C. Zhou, “Radio Frequency and Linearity Performance of Transistors Using High-Purity Semiconducting Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, **5**, 4169 (2011)
- [16] N. Tonouchi, H. Endoh, T. Manako, F. Nihey, H. Numata, T. Yokota, T. Sekitani, and T. Someya, “Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network Transistors”, *SSDM*, **N-1-4** (2013)
- [17] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, “Relation between conduction property and work function of contact metal in carbon nanotube field-effect transistors”, *Nanotechnol.*, **17**, 3412 (2006)
- [18] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, and O. Zhou, “Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles”, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 4007 (2000)
- [19] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai, “Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts”, *Nano Lett.*, **3**, 1541 (2003)
- [20] X. Wei, N. Aoki, T. Yahagi, K. Maeda, J. P. Bird, K. Ishibashi, and Y. Ochiai, “Analysis of Operation Mechanism of Field Effect Transistor Composed of Network of High-Quality Single Wall Carbon Nanotubes by Scanning Gate Microscopy”, *Jpn.J. Appl. Phys.*, **51**, 04DN05 (2012)
- [21] N. Pimparkar, Q. Cao, J. A. Rogers, and M. A. Alam, “Theory and Practice of “Striping” for Improved ON/OFF Ratio in Carbon Nanonet Thin Film Transistors”, *Nano Res.*, **2**, 167 (2009)
- [22] N. F. Mott, and G. A. Davis, *Electronic Properties in Noncrystalline Materials*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979)

- [23] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, and P. L. McEuen, “Crossed Nanotube Junctions”, *Science*, **288**, 494 (2002)
- [24] A. Di Bartolomeo, M. Rinzan, A. K. Boyd, Y. Yang, L. Guadagno, F. Giubileo, and P. Barbara, “Electrical properties and memory effects of field-effect transistors from networks of single- and double-walled carbon nanotubes”, *Nanotechnol.*, **21**, 115204 (2010)
- [25] F. N. Hooge, “ $1/f$ NOISE IS NO SURFACE EFFECT”, *Phys. Lett. A*, **29**, 139 (1969)
- [26] J. Appenzeller, Y.-M. Lin, J. Knoch, Z. Chen, and P. Avouris, “ $1/f$ Noise in Carbon Nanotube Devices—On the Impact of Contacts and Device Geometry”, *IEEE Trans. Nanotechnology*, **6**, 368 (2007)
- [27] L. K. J. Vandamme, and H. M. M. De Werd, “ $1/f$ NOISE MODEL FOR MOSTs BIASED IN NONOHMIC REGION”, *Solid-State Electron.*, **23**, 325 (1980)
- [28] L. K. J. Vandamme, and R. G. M. P. De Vries, “CORRELATION BETWEEN MOST $1/f$ NOISE AND CCD TRANSFER INEFFICIENCY”, *Solid-State Electron.*, **28**, 1049 (1985)
- [29] E. Sano, T. Tsukahara, and T. Kimura, “A Low-Frequency Noise Analysis Using the Two-Dimensional Numerical Analysis Method”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-30**, 1699 (1983)
- [30] W. Feng, R. Hettiarachchi, Y. Lee, S. Sato, K. Kakushima, M. Sato, K. Fukuda, M. Niwa, K. Yamabe, K. Shiraishi, H. Iwai, and K. Ohmori, “Fundamental origin of excellent low-noise property in 3D Si-MOSFETs ~ Impact of charge-centroid in the channel due to quantum effect on $1/f$ noise ~”, *IEDM*, **27.7.1** (2011)
- [31] J. Zhuge, R. Wang, R. Huang, Y. Tian, L. Zhang, D.-W. Kim, D. Park, and Y. Wang, “Investigation of Low-Frequency Noise in Silicon Nanowire MOSFETs”, *IEEE Electron Device Lett.*, **30**, 57 (2009)
- [32] R. Tarkiainen, L. Roschier, M. Ahlskog, M. Paalanen, and P. Hakonen, “Low-frequency current noise and resistance fluctuations in multiwalled carbon nanotubes”, *Physica E*, **28**, 57 (2005)
- [33] Y.-M. Lin, J. Appenzeller, Z. Chen, and P. Avouris, “Electrical transport and $1/f$ noise in semiconducting carbon nanotubes”, *Physica E*, **37**, 72 (2007)

- [34] D. Tobias, M. Ishigami, A. Tselev, P. Barbara, E. D. Williams, C. J. Lobb, and M. S. Fuhrer, “Origins of $1/f$ noise in individual semiconducting carbon nanotube field-effect transistors”, *Phys. Rev. B*, **77**, 033407 (2008)
- [35] Y.-M. Lin, and P. Avouris, “Strong Suppression of Electrical Noise in Bilayer Graphene Nanodevices”, *Nano Lett.*, **8**, 2119 (2006)
- [36] E. S. Snow, J. P. Novak, M. D. Lay, and F. K. Perkins, “ $1/f$ noise in single-walled carbon nanotube devices”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4172 (2004)
- [37] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, and P. L. McEuen, “High Performance Electrolyte Gated Carbon Nanotube Transistors”, *Nano lett.*, **2**, 869 (2002)
- [38] M. Jaiswal, W. Wang, K. A. S. Fernando, Y.-P. Sun, and Reghu Menon, “Charge transport in transparent single-wall carbon nanotube networks”, *J. Phys. : Condens Matter*, **19**, 446006 (2007)
- [39] E. M. Doherty, S. De, P. E. Lyons, A. Shmeliov, P. N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel,, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman, “The spatial uniformity and electromechanical stability of transparent, conductive films of single walled nanotubes”, *Carbon*, **47**, 2466 (2009)
- [40] V. Scardaci, R. Coull, and J. N. Coleman, “Very thin transparent, conductive carbon nanotube films on flexible substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 023114 (2010)
- [41] A. A. Bright, “Negative magnetoresistance of pregraphitic carbons”, *Phys. Rev. B*, **20**, 5142 (1979)
- [42] T. Maitra, S. Sharma, A. Srivastava, Y.-K. Cho, M. Madou, A. Sharma, “Improved graphitization and electrical conductivity of suspended carbon nanofibers derived from carbon nanotube/polyacrylonitrile composites by directed electrospinning”, *Carbon*, **50**, 1753 (2012)
- [43] Y. Wang, I. Ramos, R. Furlan, and J. J. Santiago-Avilés, “Electronic Transport Properties of Incipient Graphitic Domains Formation in PAN Derived Carbon Nanofibers”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **55**, 3070 (2008)
- [44] J. Heremans, “ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF VAPOR-GROWN CARBON FIBERS”, *Carbon*, **23**, 431 (1985)
- [45] L. D. Woolf, J. Chin, Y. R. Lin-Liu, and H. Ikezi, “Electrical transport properties of benzene-derived graphite fibers”, *Phys. Rev. B*, **30**, 861 (1984)

- [46] I. L. Spain, K. J. Volin, H. A. Goldberg, and I. Kalnin, “ELECTRONIC PROPERTIES OF PAN-BASED CARBON FIBERS-I, EXPERIMENT AND COMPARISON WITH PROPERTIES OF BULK CARBONS”, *J. Phys. Chem. Solids.*, **44**, 839 (1983)
- [47] B. Fugetsu, E. Sano, H. Yu, K. Mori, T. Tanaka, “Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics”, *Carbon*, **48**, 3340 (2010)

第5章

結論

本研究はナノカーボンネットワークの基本的性質を明らかにし、その応用検討を行った。

第3章では単層 CNT ネットワーク、多層 CNT 分散紙、グラフェンネットワークの電導機構について議論している。

界面活性剤により孤立分散させた CNT 水溶液を用いて単層 CNT ネットワークを作製し、導電率の温度依存性を測定した。温度依存性は揺らぎ誘起トンネル(FIT: Fluctuation-induced tunneling)モデルで説明できた。実験で得られた特性温度に関する厳密な数値解析手法を初めて導入し、CNT-CNT 間には界面活性剤が介在せず接合距離が 0.3 nm 程度、接合面積は炭素六員環数個分であると推定された。この計算結果は、AFM 観測結果と既に報告されている第一原理計算結果と整合した。この単層 CNT ネットワークに高電圧印加を行うことにより一次元系特有の朝永-ラッティンジャー液体的な挙動を観測できた。電極金属と CNT 障壁高さとラッティンジャー指数との相関関係を見出した。また、CNT 密度を高めペーパー状にしたサンプルはグラファイトと同様な導電特性を示した。

多層 CNT 水溶液とパルプから抄かれた分散紙の導電率の温度依存性も FIT モデルで説明でき、CNT-CNT 接合距離と同程度であった。また、多層 CNT 分散紙は低周波領域において $1/f$ 雑音を示し、フォノンに起因する移動度揺らぎモデル(Hooge)で説明できることを明らかにした。

Hummers & Offeman 法によりグラファイトから剥離した酸化グラフェン水溶液を化学的に還元することによりグラフェン(rGO: reduced graphene oxide)ネットワークを作製した。導電率の温度依存性は FIT モデルで説明でき、グラフェン-グラフェン間距離は 0.45 nm と推定された。この値は X 線回折結果と良く一致した。グラファイトの層間距離より大きいのは、エッジ部に還元されずに残ったカルボキシル基のためであった。一方、還元が不十分な場合には、グラフェンの島間をホッピングする伝導を示し、島間の距離は 0.9 - 2.8 nm であった。

第 5 章 結論

第 4 章では、ナノカーボンネットワークの電導機構に関する得られた知見をもとに、CNT 透明薄膜電極及び炭素繊維の高性能化と CNT TFT や rGO 染色導電性繊維への応用可能性に関して述べている。

CNT-CNT 接合距離を短縮することにより CNT ネットワークの導電率は向上することに着目し、紫外線硬化樹脂を用いたプレス加工による CNT ネットワーク透明薄膜電極のシート抵抗の改善を図った。その結果光透過率 90 % 以上を維持したまま、シート抵抗が $2000 \Omega/\text{sq.}$ から $200 \Omega/\text{sq.}$ へと向上した。シート抵抗の低下が、CNT-CNT 接合距離が 0.3 nm から 0.27 nm まで減少したことによることを明らかにした。この性能は抵抗膜式タッチパネルへの応用が可能な値であり、将来的には静電容量式タッチパネルへの応用も期待されるものである。以上より、紫外線硬化樹脂を用いたプレス加工が CNT ネットワークの透明薄膜電極応用に有用であることを実証した。

炭素繊維を紡糸する際に CNT を添加し、炭化することにより導電率が高くなる。試作の結果、 $0.5 \text{ wt\%}$ CNT 添加によりコンダクタンスが $2 \times 10^4 \text{ S/m}$ から $8 \times 10^4 \text{ S/m}$ まで向上した。グラファイトモデルから求めた移動度が増大していることを示した。

半導体率 99% の CNT 分散水溶液をスピコートすることにより CNT TFT を試作し、電導機構の評価を行った。その結果、TFT の電界効果はネットワークを構成する各 CNT のポテンシャル変調によることを明らかにした。また、作製した CNT TFT の $1/f$ 雑音に関する Hooge の定数はバルク材料についての普遍定数にほぼ一致することを示した。

GO 水溶液で繊維を染色し、これを化学的に還元することにより作製された導電性繊維の特性を測定した。その結果、7 桁に亘る極めて広範囲な導電率を実現できることがわかった。

以上を要約すると、本論文は CNT あるいはグラフェンを用いたナノカーボンネットワークについて、導電率の温度依存性と低周波 $1/f$ 雑音特性を測定し、それらの特性を説明するために新たなモデル評価法を提案したものである。これにより、ナノカーボンネットワークの電導機構を明らかにし、ここで得られた基礎的知見はナノカーボンネットワーク材料の高性能化に貢献する。

謝辞

本研究は、北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻において佐野 栄一教授の御指導の下に行われたものであり、本研究を遂行するにあたり、終始懇切な御指導を賜りましたことに心より厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、様々な御助言、御指導を頂いた北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻赤澤 正道准教授に心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、様々な御協力、有意義な御助言と御指導を頂いた北海道大学大学院地球環境科学院の古月 文志教授に心より感謝いたします。

本論文の作成にあたり、有益な御討論をして頂いた北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻橋詰 保教授、本久 順一教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂き、常に切磋琢磨する仲であった高萩 和宏氏(現 防衛省技術研究本部)に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂いた和田 敏輝氏(現 修士課程 2 年)、中野 拓真氏(現 修士課程 2 年)、王 東氏(現 修士課程 1 年)、平石 一貴氏(現 修士課程 1 年)、千葉 勝仁氏(現 修士課程 1 年)、板津 太郎氏(現 学部 4 年)、川内 偉博氏(現 学部 4 年)、吉川 知秀氏(現 学部 4 年)、小棚木 陽一郎氏(現 学部 4 年)、松岡 渉氏(現 (株)東芝)、窪田 健太郎氏(現 シャープ(株))、高塚 裕也氏(現 三菱電機特機システム(株))、森 健一郎氏(現 川崎重工(株))、田中 遥氏(現 大日本印刷(株))、綿貫 雄仁氏(現 (株)豊田自動織機)、大津 雄太郎氏(現 (株)デンソー)、久保 圭史氏(現 (株)デンソー)をはじめとする研究室の皆様方に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂き、共に頑張ってきた量子集積エレクトロニクス研究センター同期の吉村 正利氏、堀 祐仁氏、小橋 義典氏に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂いた量子集積エレクトロニクス研究センターの諸先生方、学生の皆様方に感謝いたします。

最後に、本研究は、終始精神的、経済的に支援して頂いた父正実、母和子、また常日頃から心身共に気遣ってくれた妻ちひろの下で為し得たものであり、このような環境を与えて頂いたことに深く感謝し、本論文の謝辞といたします。

業績リスト

[1] 論文(学位論文関係) 査読付学会誌等

- (1) Tomo Tanaka, Eiichi Sano, Masanori Imai and Kousuke Akiyama : 「Electrical conductivity of carbon-nanotube/cellulose composite paper」, J. Appl. Phys., Vol. 107, pp.054307-1-4, (2010).
- (2) Tomo Tanaka, Eiichi Sano, Masanori Imai and Kousuke Akiyama : 「Low-Frequency Noise in Carbon-Nanotube/Cellulose Composite Paper」, Japan J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 5, pp. 055101-1-3, (2010).
- (3) Tomo Tanaka, Ken-ichiro Mori, Eiichi Sano, Bunshi Fugetsu and Hongwen Yu : 「The Luttinger-liquid behavior in single-walled carbon nanotube networks」, Physica E, Vol. 44, No. 6, pp. 997-1001, (2012).

[2] その他の論文

- (1) 田中 朋, 佐野 栄一, 秋山 宏介, 今井 将徳:「CNT 分散紙の電気的特性」, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.109, No.422, pp.81-85, (2010).
- (2) Masanori Imai, Kousuke Akiyama, Tomo Tanaka and Eiichi Sano : 「Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper」, Composite Science and Technology, Vol. 70, No. 10, pp. 1564-1570, (2010).
- (3) Bunshi Fugetsu, Eiichi Sano, Hongwen Yu, Ken-ichiro Mori and Tomo Tanaka, : 「Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics」, Carbon, Vol. 48, No. 12, pp. 3340-3345, (2010).
- (4) Tomo Tanaka, Ken-ichiro Mori, Eiichi Sano, Bunshi Fugetsu and Hongwen Yu : 「Luttingerliquid behavior in single-walled carbon nanotube networks」, GCOE-NGIT 2012, N-16, pp. 307-208, (2012).
- (5) 田中 朋, 森 健一郎, 佐野 栄一, 古月 文志, Hongwen Yu:「単層カーボンナノチューブネットワークにおける一次元伝導」, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.111, No.425, pp.77-82, (2012).

[3] 講演(学位論文関係)

- (1) 田中 朋, 佐野 栄一, 秋山 宏介, 今井 将徳:「カーボンナノチューブ分散紙の電磁波シールド特性」, 電子情報通信学会総合大会, C-10-6, 2009 年 3 月
- (2) 田中 朋, 佐野 栄一, 秋山 宏介, 今井 将徳:「CNT 分散紙の電気的特性」, 電子デバイス研究会, ED-2009-210, 2010 年 2 月
- (3) 田中 朋, 佐野 栄一, 秋山 宏介, 今井 将徳:「カーボンナノチューブ分散紙の伝導機構」, 電子情報通信学会総合大会, C-10-11, 2010 年 3 月

研究業績

- (4) 森 健一郎, 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志:「単層カーボンナノチューブの電気伝導特性の評価」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-10, 東北大学,2010 年 3 月
- (5) Tomo Tanaka,Ken-ichiro Mori,Eiichi Sano,Bunshi Fugetsu and Hongwen Yu:「Luttinger-liquid behavior in single-walled carbon nanotube networks」, E-MRS Spring Meeting,8-82,June,2010
- (6) 田中 朋, 佐野 栄一, 秋山 宏介, 今井 将徳:「カーボンナノチューブ分散紙の低周波雑音」, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会,C-10-5,2010 年 9 月
- (7) 森 健一郎, 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志, 于洪文:「グラフェンネットワークの電気伝導特性」, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会,C-10-6,2010 年 9 月
- (8) 田中 朋, 森 健一郎, 佐野 栄一, 古月 文志,Hongwen Yu:「カーボンナノチューブにおける一次元伝導の観測」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-1,2011 年 3 月
- (9) 田中 朋, 森 健一郎, 佐野 栄一, 古月 文志:「カーボンナノチューブにおける一次元伝導の評価」, 電子情報通信学会ソサイエティ大会,C-10-3,2011 年 9 月
- (10) 田中 朋, 森 健一郎, 佐野 栄一, 古月 文志,Hongwen Yu:「単層カーボンナノチューブネットワークにおける一次元伝導特性」, 電子デバイス研究会,ED2011-155,2012 年 3 月
- (11) 綿貫 雄仁, 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志:「CNT 添加カーボンファイバの電気的特性」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-12,2012 年 3 月
- (12) 田中 朋, 森 健一郎, 佐野 栄一, 古月 文志,Hongwen Yu:「カーボンナノチューブネットワークの低抵抗化」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-13,2012 年 3 月
- (13) 森 健一郎, 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志, 于洪文:「rGO ネットワークの電気的特性」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-14,2012 年 3 月
- (14) 綿貫 雄仁, 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志:「カーボンファイバおよび CNT 添加カーボンファイバの低周波雑音」, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会,C-10-6,2012 年 9 月
- (15) 田中 朋, 佐野 栄一, 古月 文志:「プレス加工 CNT 添加カーボンファイバの低周波雑音」, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会,C-10-7,2012 年 9 月
- (16) Tomo Tanaka,Sano Eiichi,Bunshi Fugetsu:「Carbon nanotube network with reduced sheet resistance」, E-MRS Fall Meeting,G-1,September, 2012
- (17) 田中 朋, 佐野 栄一, 古月文志:「CNT Buckypaper の伝導機構」, 電子情報通信学会総合大会,C-10-2,2013 年 3 月
- (18) 田中 朋, 佐野 栄一:「カーボンナノチューブネットワーク TFT の特性」, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会,C-10-3,2013 年 9 月

[4] 受賞

(1) 論文「カーボンナノチューブ複合材料の電子物性と電子応用」により、電子情報通信学会から「平成22 年度電子情報通信学会北海道支部学生員奨励賞」を受賞

(2) 論文「単層カーボンナノチューブネットワークにおける一次元伝導特性」により、電子情報通信学会から「平成23 年電子デバイス研究会論文発表奨励賞」を受賞