

【146】

氏 名 (本籍)	わた なべ とおる 渡 邊 徹 (福 岡 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 6422 号		
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	単一カーボンナノチューブの物性及び配向制御に関する研究		
主 査	筑波大学教授	工学博士	熊 倉 浩 明
副 査	筑波大学教授	工学博士	喜 多 英 治
副 査	筑波大学准教授	博士 (理学)	小 林 伸 彦
副 査	筑波大学准教授	博士 (理学)	高 野 義 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

カーボンナノチューブ (CNT) は、直径数 nm 程度の非常に微細な物質であり、1991 年、飯島澄男博士がその構造を、透過電子顕微鏡を用いて解析・報告して以来、多くの注目を集めてきた。その CNT は、炭素原子のハニカムネットワーク状のグラフェンシートを筒状に丸めた構造を有している。1 枚のグラフェンを蒔いてできるチューブの構造は直径、カイラル角 (螺旋の角度)、螺旋方向 (右巻きか左巻きか) の 3 つのパラメータにより完全に指定される。そして電子状態などの重要な物理的性質の多くは直径とカイラル角の 2 つのパラメータにより決まる。CNT はそのカイラリティにより、金属的性質、あるいは半導体的性質を示す。これが CNT の特徴的な性質のひとつとなっている。半導体的 CNT はシリコンに代わる半導体材料、金属的 CNT は銅に代わる配線材料、あるいは透明電極など、様々な応用が期待されている。

しかし、CNT をこれらの応用に用いるためには解決すべき課題がまだ数多くある。例えばカイラリティ制御による半導体的・金属的 CNT の作りわけがその代表的な例である。金属的 CNT と半導体的 CNT の分離ができなければ、金属・半導体が混在してしまい、CNT デバイスのパフォーマンスは落ちてしまう。また、他にも CNT のその小ささを活かして、CNT1 本を使ったデバイスを作成する際には、その小さな 1 本の CNT をいかにして使いたい場所に設置するか、ということが問題になる。本研究では、これらの CNT の電気輸送特性の制御及び評価、そして CNT のポジションの制御を、1 本の CNT に対して行った。

電気輸送特性の制御に関して、本研究では低抵抗 CNT のみを合成するために、CNT へのボロンドープを行った。一般的に他元素ドーピングは物質の電気特性を制御する有効な手段として知られている。また、これまでに CNT と同じく炭素原子のみから構成されているダイヤモンドが、高濃度にボロンをドープすることで絶縁体から金属へと転移することが報告されている。これらのことから、今回 CNT へのボロンドープを行った。ボロンドープ CNT は、ホウ酸・メタノール溶液を原料に用いた熱 CVD 法や 3 つのフラスコをガラス管でつないだ非常に簡便な装置を用いた合成方法、またマイクロ波プラズマ CVD 法の 3 つの手法を用いて合成を行った。それぞれの方法で CNT 合成条件を探索し、ボロンドープ CNT の合成に成功した。合成した CNT を基板上に単一分散し、1 本の CNT 上に電子線リソグラフィを用いて電極の設置を行った。今回、基板上的任意の CNT を選択して、その CNT の上にリソグラフィを用いて電極を設置する技術の開発に成功

した。本研究で合成を行ったボロンドープ CNT はいずれの合成法の場合でも、市販のボロンがドープされていない CNT と比較してその電気抵抗率がおよそ 1/100 ほど小さいことがわかった。つまり、ボロンをドープすることで CNT の電気抵抗率を減少させることに成功、またそのようなボロンドープ CNT のみを大量に合成することに成功した。

さらに低抵抗な CNT の実現のため、ボロンドープ CNT への圧力印加を行った。圧力印加も物質の電気特性を変化させる有効な手段の一つである。本研究では、4 端子を設けた 1 本の CNT に圧力を印加し、1 本の CNT の電気抵抗の温度依存性を圧力下で測定することに世界で初めて成功した。圧力印加はピストンシリンダーセルを用いて行った。圧力印加により、ボロンドープ CNT の電気抵抗を減少させることに成功した。また、常圧下では低温での電気成功の上昇を示していた CNT に圧力を印加することで、その低温での電気抵抗の上昇を小さく抑えることができた。これは、今回測定に用いた CNT が多層 CNT であり、常圧下では最厚層のみが電気伝導に寄与していたが、圧力印加により層間の距離が縮まり、内側の層も伝導に寄与するようになったことが原因ではないかと考えている。

また、本研究では CNT のポジションを合成後に任意の場所に設置するのではなく、任意の場所に合成するというアプローチでその制御を行った。CNT の合成開始位置、成長方向の制御を行った。まず合成位置について、CNT の成長の種となる触媒金属の位置を制御することで、CNT の合成位置を決め、また成長方向は ST-cut という特殊な面をもった石英を用いて行った。この ST-cut 石英を用いると、石英の x 軸方向にのみ CNT が成長する。さらに、これらの技術とシャドウマスク法を用いてダメージのない CNT 上へ電極設置する新手法の開発を行った。シャドウマスク法とは、パターンをエッチングした金属薄膜を基板上に置き、蒸着を行うことで任意の金属パターンを任意の場所に得る手法である。本研究では、このシャドウマスクを用いて触媒金属及び電極金属の設置を行った。まずシャドウマスク法を用いて触媒パターンを形成し、CVD を行って CNT を成長させる。この時、ST-cut 石英を基板に用いることで CNT の成長方向を 1 方向に限定することができる。次に CNT の直上に電極パターンが重なるようにマスクを基板に重ね、電極金属を蒸着する。この間リソグラフィや SEM 観察などを行わないので、CNT が化学品に汚染されたり電子線によりダメージを受けて、その電気特性が変わってしまうことを避けることができる。この方法を用いて設置した電極を使って、1 本の CNT の電気輸送特性を測定すると、CNT の朝永ラッティンジャー液体的な振る舞いが観察された。

本研究では、CNT にボロンをドープすることで低抵抗な CNT のみを大量に合成することに成功した。さらに、圧力印加により、電気抵抗を低減できることを確認した。また ST-cut 石英を基板に用い、その上に設置する触媒位置をコントロールすることで、CNT のポジションを合成時に制御することに成功した。この技術とシャドウマスク法を組み合わせ、CNT に汚染やダメージを与えない、新しい電極設置方法の開発に成功をした。これらの知見は低抵抗 CNT の配線応用へ大きく貢献すると期待される。

審 査 の 結 果 の 要 旨

カーボンナノチューブ (CNT) はその形状と物性から様々な応用が期待されている。中でも、CNT の電子デバイスへの実用化を目指す上で、半導体的・金属的 CNT の作りわけ、CNT の位置制御、という 2 つの大きな問題がある。本研究ではこれらの問題に対し、ボロンドープ及び圧力印加による低抵抗化、触媒制御による CNT 成長位置制御、ST-cut 石英基板を用いた成長方向制御、というアプローチにより、CNT の伝導性と位置と成長方位の制御の解決を試みた。マイクロ波やホットフィラメント CVD 法によるボロンドープ CNT 合成方法の開発に成功し、ボロンドープすることにより CNT の電気抵抗率を市販の CNT の約 1/100 に低減することに成功した。さらに 1 本のボロンドープ CNT の電気抵抗の圧力依存性を極低温まで測定することに世界で初めて成功した。圧力印加を行うことでボロンドープ CNT の電気抵抗を低減させることに成

功し、伝導の次元性が1次元から3次元へと変化していくことを見出した。ST-cut 石英基板を用いて CNT の成長方向を制御し、また基板上での触媒位置のコントロールをすることで、CNT の合成位置制御にも成功した。さらに、この CNT 合成位置制御の技術を活用し、従来の電子線リソグラフィ法に代わる、シャドウマスクを用いた新たな電極設置法の開発に成功した。この手法を用いて設置した4端子を用いて1本の CNT の電気伝導特性を測定し、低温における CNT の伝導が朝永・ラッティンジャー液体的であることを見出した。本研究で見出された知見は、CNT の基礎から応用に関わる大変興味深い研究成果であり、CNT の研究および応用に大きく貢献するものと期待される。

平成 25 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。