

● カーボンナノチューブの作製制御とデバイス応用

本グループでは、電気伝導特性、形状、強度・柔軟性・耐腐食性等の面で優位性をもつカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、その特性を活かした新機能デバイスを開発する研究を進めている。同時に、ナノレベルでのものづくりに適した計測技術および表面科学的研究にもとづいたアプローチとして、CNT探針を用いた走査トンネル顕微鏡 (STM) 等の極限計測技術の開発、および物質表面での原子の挙動に関する研究を進めている。ここでは、CNTのデバイス応用と物性評価の試みとして、ガスセンサ、およびCNTの状態密度の高精度計測法の研究開発について報告する。

1. 超高感度ガスセンサの高信頼化^[1]

環境汚染ガスを超高感度センシングする技術の開発が望まれている。我々は、単層カーボンナノチューブ(SWNT)ガスセンサの開発に成功し、ppbオーダーの極微量検知、室温動作等の優れたセンシング特性を実証し、センサの高機能化に向けた研究を進めてきた。しかしながら、SWNTが外気に曝されると、大気成分ガスによる干渉やガス吸着・脱離に伴うSWNTの劣化により、一定濃度のガスに対するセンサ応答が変動するという課題を残しており、実用化のためには、高い信頼度で濃度定量できるディペンダブルなガスセンサの開発が望まれている。そこで、本研究では、SWNTガスセンサに保護膜として金属酸化膜を修飾することを提案し、高信頼性センサとしての有用性を実証した。図1に、SiO_x、AlO_x膜でSWNTを修飾した金属酸化膜修飾SWNTセンサ(SiO_x-SWNT, AlO_x-SWNT)におけるNO₂(500ppb)に対するセンサ応答を示す。金属酸化膜修飾SWNTセンサは、as-grownのものよりも高い感度を示し、SiO_x-SWNTは3.5倍、AlO_x-SWNTは2倍の応答を示した。次に、同じ条件で実験を間欠的に繰り返しおこない、センサの安定性を調べた。図2に、各測定で得られたセンサ応答の変動率と初期抵抗の変化を示す。as-grown SWNTでは40%以上の変動率でセンサ応答にばらつきがあるのに対して、金属酸化膜修飾SWNTでは、応答の変動率が7-8%に低減され、高い安定性を示した。一方、初期抵抗については全てのSWNTで安定であった。これらの結果は、as-grown SWNTでは、ガス吸着・脱離の過程で欠陥の生成/修復が起こり、選択吸着サイトの数密度が変動するのに対して、SWNTに金属酸化膜を修飾すると、それが

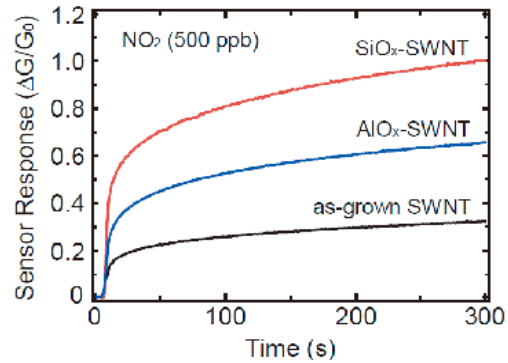


図1. NO₂に対するセンサ応答

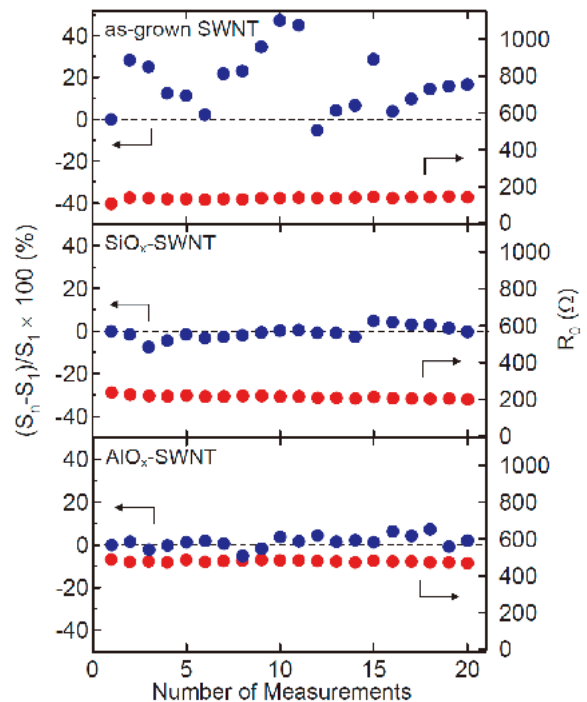


図2. NO₂に対するセンサ応答の変動率 (●) と初期抵抗 (●)

保護膜として働き、外気分子からSWNTへの非浸襲性が付与され、SWNTへの欠陥導入が抑制されることを示唆している。このように、金属酸化膜修飾により、SWNTセンサの安定性が著しく向上し、同時に、センサの感度が向上することを見出した。一般に、センサに保護膜を被膜すると感度が低下するとされているが、本研究では、SWNTの金属酸化膜修飾によって感度が逆に向上しており、興味深い現象と言える。この感度向上は、被膜表面の酸素欠損サイトでNO分子の選択吸着が起こり、その際の電荷移動量が大きいこと、化学ゲート効果が促進されることによるものと考えられるが、その微視的メカニズムについては明らかではなく、今後の解明が待たれる。

2. 単層カーボンナノチューブの状態密度の高精度計測法の開発^[2]

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の物性評価では、SWNTが環境による影響を受けやすく、SWNT本来の物性を得ることが難しいという問題がある。代表的な状態密度計測法である走査トンネル分光(STS)の場合、SWNTから基板への電荷移動など、基板との相互作用が環境効果として現れ、SWNT本来の状態密度を計測する妨げとなっている。そこで、本研究では、環境効果を排除してSWNT本来の状態密度を計測する手法として、金属探針先端にSWNTを成長させ、金属基板を試料として探針側のSWNTのSTSスペクトルを計測する手法を提案し、van Hove特異性に由来する明瞭な状態密度ピークを捉えることに成功した。Pt/Ir 探針先端にSWNTを熱CVD成長させ、複数のSWNT探針を作製し、STS測定をおこなった。その一例を図3(a)に示す。鋭い状態密度ピークがフェルミレベルに対して対称に現れており、SWNTのvan Hove特異性を如実に示している。Tight Binding (TB)計算による解析の結果(図3(b))、(18,6)のカイラリティをもつ金属SWNTが実験結果と最もよく合うことがわかった。1 eVおよび1.5 eV付近に、計算では予測されないピークが観察されているが、これは、SWNTの曲率に起因した π/σ 軌道の混成および π^*/σ^* 軌道の混成を考慮していないことによるものである。そこで、軌道混成の効果を考慮した第一原理計算(LDA)の結果と比較した(図3(c))。LDA計算の結果では、ピークの位置をより良く再現していることがわかる。以上の結果は、SWNTを

基板ではなく、探針側に置くことで、基板からの電荷移動などの環境による影響を排除して測定したことにより実現されたものである。

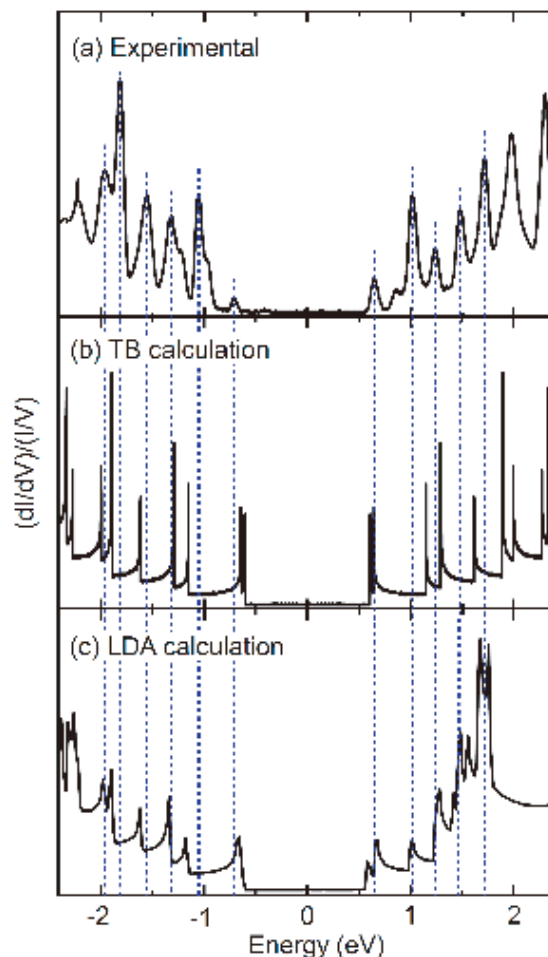


図3 (a) STS スペクトル、(b) Tight Binding 計算の結果、(c) 第一原理計算の結果

参考文献

- [1] Wonwiriyan et al.: “Highly Stable and Sensitive Gas Sensor Based on Single-Walled Carbon Nanotubes Protected by Metal-Oxide Coating Layer”, Appl. Phys. Express 2, 095008 (2009).
- [2] Inoue et al.: “Density of States of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Metal Tip Apex”, Appl. Phys. Express 2, 035005 (2009).