

少数層多層カーボンナノチューブにおける表面修飾の
軟 X 線光電子分光による研究
**Surface modification of several layers of multi-walled carbon
nanotubes studied by soft X-ray photoelectron spectroscopy**

前田文彦^a、登倉明雄^a、渡辺義夫^b、寺岡有殿^c、吉越章隆^c

Fumihiko Maeda^a, Akio Tokura^a, Yoshio Watanabe^b, Yuden Teraoka^c, and Akitaka Yoshigoe^c

^a NTT物性科学基礎研究所、^b(財)高輝度光科学研究センター、^c(独)日本原子力研究開発機構

^aNTT Basic Research Laboratories, ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI),

^cJapan Atomic Energy Agency (JAEA)

表面修飾によるカーボンナノチューブ (CNT) の物性制御を目的として、原子状水素を単層及び数層以下の多層 CNT 厚膜に照射してその照射効果を軟 X 線を用いた光電子分光により解析した。その結果、照射量に依存して両者の C1s スペクトルは飽和傾向の変化を示したが、特に単層 CNT 厚膜の方が変化量が大きかった。また、実験後の Raman 散乱分光では、細い径の CNT に対応するピークの消失が観測された。以上の結果は、水素化に対する CNT の反応がその径に依存することを示唆している。

To control the properties of carbon nanotubes (CNTs) by a surface modification, thick films composed of single-walled (SW) and multi-walled (MW) CNTs were exposed to hydrogen gas containing an atomic hydrogen. The chemical reactions were analyzed by soft-x-ray photoelectron spectroscopy. With increasing the hydrogen exposure, the peak width of C1s spectrum changed to be broader. While these changes indicated saturation trend, the change in the thick film of SWCNTs was larger than that of MWCNTs. In addition, the peaks of Raman spectra corresponding to CNTs with narrower diameter disappeared after the hydrogen exposures. These results suggest that the chemical reaction depends on the diameter of CNTs.

研究の背景と目的

カーボンナノチューブ (CNT) は、優れた特性から様々な分野での応用が期待されている。例えば、CNT を用いて既に室温できれいな単電子輸送現象が観測されており、次世代のデバイス材料としてポテンシャルが認められている。この CNT を用いてナノ構造間

に自己形成的に配線することができれば、既存の材料を置き換える高い電流密度の配線材料として応用できるだけでなく、CNT を用いた高機能デバイス (例えば、単電子トランジスタ、各種センサ、発光素子) が実現できる。しかし、グラフェンシートの巻き方 (カイラリティ) で個々の CNT の物性が異なる

という特徴があるため、成長後に得られる CNT はバンドギャップが異なる半導体と金属が混在しており、物性のそろった CNT を制御して作製することは配線応用へ向けた重要な課題である。しかしながら、成長機構は未解明であり、制御法の開発の目処が立たないのが現状である。

そこで異原子・分子を吸着させた表面修飾による CNT 物性の変調に、物性制御への一つのアプローチとして注目している。例えば単層 (SW) CNT をチャンネルとした電界効果トランジスタ (FET) では、アミンなどの表面修飾によって、作製困難な n 型 FET を作製できるという報告¹⁾がされている。しかし、これまでの研究は経験則に頼り、CNT 表面における反応などの現象と物性の変化が良く定義されて理解されたものではない。そこで、表面科学的観点でよく定義した表面修飾による CNT 物性の変化について研究し、制御した表面修飾による CNT 物性の制御を実現することを本研究では目的としている。

今回このような表面修飾の材料として、水素に注目した。水素は被覆率 0.5 でジグザグタイプの半導体 CNT を金属化すると理論的に予測²⁾されており、また水素化と加熱を組み合わせて、選択的に細い CNT のみを切断できること³⁾も報告されている。これらは、表面修飾によって単に物性の変調効果が期待されるだけでなく、カイラリティの制御無しに CNT の物性を制御できる可能性を示したものである。そこで、化学的に活性な原子状水素を CNT へ照射し、軟 X 線を用いた光電子分光法を用いた CNT 表面状態の解析により、CNT の水素化について検討した。

実験

実験には、気相成長法によって Si 基板上に垂直配向させて成長させた 2 種類の異なる CNT 厚膜を用いた。1 つは、ほぼ全体が SWCNT で構成されるもので、もう一つは 1 層～4 層が混在する多層 (MW)CNT で構成する。この試料を超高真空中に導入後 700℃ に加熱して表面を清浄化した。原子状水素の供給は、W フィラメントを試料表面付近で 2000℃ を越える温度まで加熱して 10^3 Pa 程度の水素ガス雰囲気中に曝すことにより行った。原子状水素曝露は水素ガス換算で 6×10^4 L まで段階的に行い、その場光電子分光により反応過程を観察した。用いた装置は、ビームライン BL23SU の表面化学実験ステーションである。C1s に対して検出する運動エネルギーを変えて深さ方向の情報を得るため、340eV ～ 1.5keV の励起光を用いた。

実験結果と考察

MWCNT について、加熱して清浄化した直後と原子状水素を 10^4 L, 3×10^4 L, 6×10^4 L と段階的に照射した後の C1s 内殻光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。原子状水素照射によりピーク位置が高結合エネルギー側にシフトする

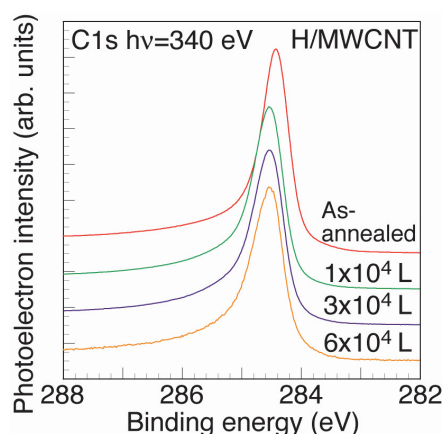


Fig. 1 Main peaks of C 1s of MWCNTs at various stages of atomic H exposures.

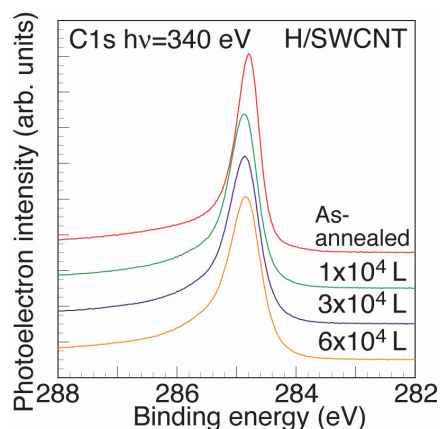


Fig. 2 Main peaks of C 1s of SWCNTs at various stages of atomic H exposures.

とともに、ピークの半値幅 (FWHM) が大きくなっているのが判る。Fig. 2 に示したのは、SWCNT に対する結果で、MWCNT の場合と同様な傾向が見られた。

ここで、Fig. 1 と 2 からそれぞれ半値幅を読み取り、その変化について Fig. 3 にまとめた。6x10⁴L の照射で両者はほぼ飽和する傾向を示すこと、及び SWCNT の半値幅は未照射では MWCNT の場合に比べて小さいので、変化量は大きくなっていることが判る。また、実験終了後 MWCNT と SWCNT の両者の膜について *ex situ* で Raman 散乱スペクトルを測定したところ、照射前と比べると、太い CNT に対応する 200cm⁻¹ 以下の RBM ピークの強度変化はほとんど無いが、細い CNT に対応する 200cm⁻¹ 以上の RBM ピークについて著しく強度が減少していることが判った。

以上の 2 つの結果は、いずれも細い CNT の変化量が大きく、原子状水素の照射による影響が細い CNT で顕著で CNT の径依存性があることを示している。このように原子状水素の照射による影響に径依存性があることを見出したのは、初めてのことである。FWHM の増加が CNT 表面に水素が吸着した状態に

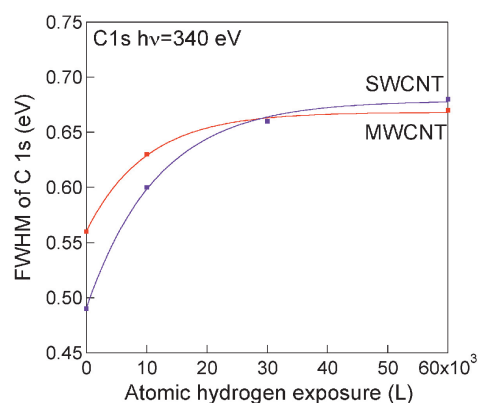


Fig. 3 Plot of FWHM of C 1s vs. the total amount of atomic hydrogen exposure.

対応している確証は今のところないが、水素と結合した状態の出現や欠陥の増加による Fermi 準位位置の分布増大などが考えられ、いずれにしても水素原子が CNT 中の炭素原子と化学的な反応を起こした結果であると推測される。即ち、細い (曲率が大きい) CNT では、結合が sp^2 から歪んで sp^3 的な特性を示すようになり、水素に対する CNT 表面の反応性が高くなることを示唆している。

参考文献

- 1) J. Kong and H. Dai, J. Phys. Chem. B **105**, 2890 (2001).
- 2) O. Gülseren, et al., Phys. Rev. B **66**, 121401R (2002).
- 3) G. Zhang, et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 6026 (2006).

論文発表状況・特許状況

- [1] 登倉, 前田, 高木, 本間, 吉越, 寺岡, 渡辺, 小林, 2007 年春第 54 回応用物理学関係連合講演会 (口頭発表)

キーワード

・ 軟 X 線光電子分光

運動エネルギーが 40-60eV では電子の平均自由行程は約 0.5nm となり、最も表面敏感な測定が可能になる。この条件を外せばより深い部分の情報が得られる。軟 X 線のエネルギーを変えて光電子分光に用いれば、この特長を使って表面付近の深さ方向の情報を nm 以下の精度で得ることができる。