

電気力顕微鏡を用いた 単層カーボンナノチューブの 金属型/半導体型純度の定量的評価

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、グラフェンシート of 巻き方 (カイラリティ) の違いにより電気的特性が異なる金属型および半導体型のものが混在するため、サンプルにおける金属型/半導体型の割合あるいは純度を求めることは、分離精製プロセス開発のみならず、それらの応用開発においても非常に重要である。従来は光吸収分光法やラマン分光法などの光学的分析を用いた定性的純度評価が主であり、定量的かつ精密な純度評価法は確立していない。本発表では、プローブ顕微鏡の一種である電気力顕微鏡 (EFM) により金属型/半導体型を直接判別する方法を用いて、SWCNT の金属型/半導体型 SWCNT の定量的純度評価法を報告する [1]。

■ 活動内容

EFM による純度評価を行うために、EFM 観察に適した SWCNT 密度で塗布された基板サンプルを準備した。まず、CVD 法の一つである eDIPS 法 [2] で合成した平均直径 1.3 nm の SWCNT を非イオン性界面活性剤である BrijS100 の 1wt% 水溶液に混合し、超音波分散したのち、超遠心分離を行い、上澄み液を取得することで孤立分散した SWCNT 分散液を調製した。これを水で希釈し、シランカップリング剤である APTES で表面修飾した熱酸化膜付きシリコン基板上に塗布し、水で洗浄したのちに窒素ガスで乾燥し EFM 評価用サンプルとした。

EFM は、導電性プローブに電圧を印加しプローブと基板間のサンプル間に働く静電相互作用の大きさを可視化することにより、形状では差異がないサンプルであっても誘電率の違いを区別できる物性観察の手法である。本研究では、1 回目にタッピング法により形状をスキャンしたのち (AFM 像となる)、2 回目のインターリーブスキャンにおい

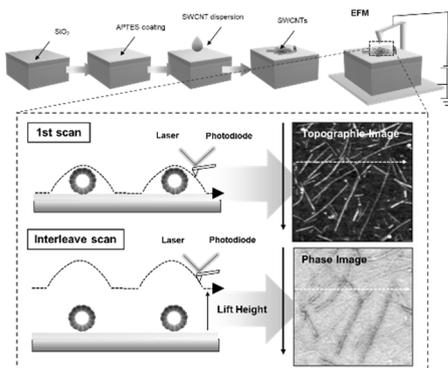


図1. SWCNT サンプルの EFM 観察

てサンプル表面から一定距離 ($d = 20 \text{ nm}$) プローブを離れた状態でプローブに電圧 ($V = +5 \text{ V}$) を印加しながら走査する際の位相のずれを画像化したものを EFM 像として取得した (図1)。ここで、EFM 像における位相シフト量は、

$$\Phi \propto \frac{\partial F}{\partial d} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial d^2} V_t^2 \cong \epsilon S d^{-3} V^2 = \Phi_0 + \Delta \Phi \quad (1)$$

を用いて近似的に表わすことができる。(1) 式から、位相シフト量はプローブ印加電圧 (V) とサンプル-プローブ間距離 (d) により大きく依存することがわかる。本研究では、AFM 像において SWCNT の長さを評価するとともに、一定条件において EFM 像を平坦化処理することで得られる基板上のサンプル由来の位相差 ($\Delta \Phi$) の解析を行った。

1826 本の SWCNT を本数ベースで分析することにより、半導体型の純度は約 77.8% と推定された。一方、長さベースによる分析では、半導体型の純度は 67.3% となり、ランダムなカイラル分布を持つ SWCNT の半導体純度とほぼ等しいことが示された (図2)。これはおそらく、長さベースの分析が適切な重み付け統計を提供しているため、結果として精度の点で妥当性が裏付けられていると考えられる。ポスター発表では、ELF 法 [3] により分離精製した高純度半導体型 SWCNT サンプルの評価結果についても発表する。

■ 関連情報等

- 1) I. M. Khoris *et al.*, Carbon, 229 (2024) 119540.
- 2) T. Saito *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 6153.
- 3) K. Ihara *et al.*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 22827.

■ 謝辞

本研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

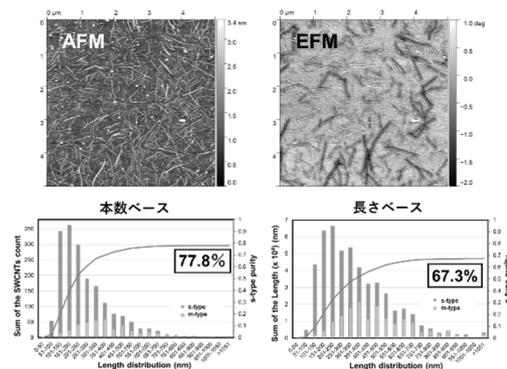


図2. SWCNT の純度評価の結果

代表発表者 兼原 有紀 (くわはら ゆき)
 所属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
 ナノ材料研究部門
 問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1
 TEL: 050-3521-2691
 yuki.asada@aist.go.jp

■ キーワード: (1) カーボンナノチューブ
 (2) プローブ顕微鏡
 (3) 評価技術
 ■ 共同研究者: 斎藤 毅 (産業技術総合研究所)