



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Study on Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube and its Application to Gas Sensing Device                                       |
| Author(s)    | ウィナッダー, ウォンウィリヤパン                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 2008, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/48664">https://hdl.handle.net/11094/48664</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                                                   |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | ウィンナッダー ウォンウィリヤパン<br>Winadda Wongwiriyanpan                                                                                                                                       |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                                         |
| 学 位 記 番 号     | 第 22061 号                                                                                                                                                                         |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 20 年 3 月 25 日                                                                                                                                                                  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科電気電子情報工学専攻                                                                                                                                               |
| 学 位 論 文 名     | Study on Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube and its Application to Gas Sensing Device<br>(単層カーボンナノチューブの電子物性評価とガスセンシングデバイスへの応用に関する研究)                          |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 片 山 光 浩<br><br>(副査)<br>教 授 尾 崎 雅 則    教 授 森 田 清 三    教 授 谷 口 研 二<br>教 授 杉 野 隆    教 授 栖 原 敏 明    教 授 伊 藤 利 道<br>教 授 八 木 哲 也    教 授 近 藤 正 彦    教 授 森 勇 介<br>准教授 本 多 信 一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、単層カーボンナノチューブの電子物性評価とガスセンシングデバイスへの応用に関する研究をまとめたものであり、5部より構成されている。

以下に、それぞれの研究対象で得られた結論を総括する。

### 1. 単層カーボンナノチューブ高収率成長技術の開発

熱化学気相蒸着法 (CVD) を用いて、金属触媒として Fe、担持材料として Al を選定し、触媒の微粒子形成過程、および単層カーボンナノチューブ (SWNT) の高収率成長技術の開発をおこなった。Fe/Al 触媒を用いることにより、高収率で SWNT が得られた。これは、Al 担持膜により、直径の揃った触媒微粒子の高密度形成が促進されたことに起因している。

### 2. 走査トンネル電子分光法による単層カーボンナノチューブの物性評価

金属探針先端に直接成長させた単層カーボンナノチューブ (SWNT) について、極低温走査トンネル顕微鏡/走査トンネル分光法 (STM/STS) を用いて電子物性を評価した。SWNT 探針を用いて Au(111) 表面の STS 測定をおこなった結果、van Hove の特異性に由来する状態密度を明瞭に観察することに成功した。

### 3. 単層カーボンナノチューブ薄膜ガスセンシングデバイスの作製と評価

単層カーボンナノチューブ (SWNT) 薄膜ガスセンシングデバイスの作製とそのセンシング特性評価をおこなった。熱化学気相蒸着法 (CVD) を用いて、従来型センサープラットフォーム上に SWNT を直接成長させた。ガスセンシング特性を測定した結果、SWNT 薄膜は、NO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> および O<sub>3</sub> に応答し、ppb オーダーの極微量検知が可能であることがわかった。次に、本研究で開発したセンシングデバイスの高感度化には、(1)電気的ブレイクダウン法による電気伝導特性制御と(2)SWNT の低密度化が有効であることを見出した。

#### 4. 単層カーボンナノチューブ上のガス吸着特性の解析

大気中での外乱を避けるために、高真空中で単層カーボンナノチューブ (SWNT) 上の  $\text{NO}_2$  ガス分子の吸着特性の解析をおこなった。Langmuir の吸着等温式を用いて解析した結果、ガス濃度と応答強度 (コンダクタンス変化) の相関が得られた。大気中での結果と比べて、感度が約 1.4 倍向上し、0.1 ppb オーダーの濃度まで検知することができた。この要因として、真空中では検知対象ガス以外のガス分子の影響を受けにくく、SWNT の表面が清浄であるため、SWNT 薄膜本来のガスセンシング性能が得られたと考えられる。

#### 5. 単層カーボンナノチューブガスセンシングの機能化

特定のガスと反応するナノマテリアルで単層カーボンナノチューブ (SWNT) を修飾し、SWNT 薄膜ガスセンシングデバイスに分子認識の機能付与を試みた。SWNT に Pt を蒸着し、Pt 修飾 SWNT (Pt-SWNT) 薄膜センシングデバイスを作製し、センシング特性を評価した結果、CO の超高感度検知に成功し、室温の動作温度下で 1 ppm まで検知可能であることがわかった。一方、 $\text{H}_2$  に対しては、Pt-SWNT のコンダクタンスがわずかに増加するのみであった。すなわち、Pt 修飾による CO の選択検知の可能性を示した。

以上の研究を通して、SWNT 本来の電子状態を見い出すとともに、開発したガスセンシングデバイスにおいては、優れた性能を提示することができた。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、単層カーボンナノチューブ (SWNT) の電子物性評価とガスセンシングデバイスへの応用に関する研究をまとめたものであり、9 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および本研究で得られた結果の概要、新しい知見を述べ、各章間の関連を述べている。

第 2 章では、本研究に関連する基礎事項を述べている。

第 3 章では、本研究で用いた実験装置と実験手法について述べている。

第 4 章では、熱化学気相蒸着法 (CVD) を用いて、金属触媒として Fe、担持材料として Al を選定し、触媒微粒子の形成、および SWNT の高収率成長技術の研究開発について述べている。Fe/Al 触媒を用いることにより、高収率で SWNT を得ている。

第 5 章では、金属探針先端に直接成長させた SWNT について、極低温走査トンネル顕微鏡/走査トンネル分光法 (STM/STS) を用いて電子物性を評価した結果について述べている。SWNT 探針を用いて Au(111) 表面の STS 測定をおこない、van Hove の特異性に由来する SWNT の状態密度を明瞭に観察することに成功している。

第 6 章では、SWNT 薄膜ガスセンシングデバイスの作製とそのセンシング特性評価について述べている。まず、SWNT 薄膜が  $\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  および  $\text{O}_3$  に応答し、ppb オーダーの極微量検知が可能であることを示している。次に、本研究で開発したセンシングデバイスの高感度化には、電気的ブレイクダウン法による電気伝導特性制御と SWNT の低密度化が有効であることを見い出している。

第 7 章では、SWNT 上の  $\text{NO}_2$  ガス分子の吸着特性を解析した結果について述べている。大気中での外乱を避けるために高真空中でセンシング特性評価をおこない、Langmuir の吸着等温式を用いた解析から、ガス濃度と応答強度の定量的な相関が得られている。

第 8 章では、特定のガスと反応するナノマテリアルで SWNT を修飾し、SWNT 薄膜ガスセンシングデバイスに分子認識の機能を付与する試みについて述べている。Pt 修飾 SWNT 薄膜センシングデバイスを評価し、Pt 修飾によって CO を高感度 (1 ppm レベル) で選択的に検知できることを示している。

第 9 章では、本研究において得られた知見を総括している。

以上のように、本論文では SWNT 本来の電子状態を見い出すとともに、開発したガスセンシングデバイスにおいては、優れた性能を提示している。さらに、本論文はさらなる発展の可能性を秘めており、今後の研究が期待される。また、論文公聴会においては適切な説明がなされ、討議・質問に対しては適確な回答がなされた。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。