

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成19年度採択研究代表者

片浦 弘道

(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門・研究グループ長

第二世代カーボンナノチューブ創製による不代替デバイス開発

§ 1. 研究実施の概要

カーボンナノチューブ(CNT)の持つ優れた電気特性により、CNT の電子デバイス応用が期待されている。当初は純度に問題があったが、近年の合成技術の革新により、高純度の CNT が得られるようになった。しかし、CNT には金属型と半導体型の 2 種類が存在し、どちらか一方を選択的に合成する手法は未だに実現していない。そのため、相反する性質を持つ 2 種類の CNT が混ざった材料しか得ることができず、電子デバイス応用への大きな障害となっている。本研究では、独自技術により CNT の金属・半導体分離を高度に実現し、さらに CNT の内側の空間に異種分子を挿入することにより、精密なキャリア制御の実現を目指す。金属と半導体が混ざったままであった、これまでの CNT を第一世代とすれば、分離され、高度に電子状態を制御された CNT は第二世代 CNT と呼ぶべきものである。この第二世代 CNT を用いて、CNT でしか実現できない優れた特性を持つデバイスを開発する事が、本研究のメインテーマである。

本年度は、ゲルを用いた分離技術の改良により、金属と半導体に分離するだけでなく、同時に半導体型 CNT の直径の分離も実現する新たな分離技術開発に成功した。半導体型 CNT のエネルギーギャップは直径に反比例する事から、直径制御はエネルギーギャップ制御と相等しく、重要なパラメータ制御技術である。また、これまでデバイス特性を悪化させていた原因が、超音波を用いた分散過程で CNT に多数の欠陥が導入されるためである事が明らかとなった。そこで、超音波照射による欠陥導入過程を詳細に調べ、欠陥導入を抑えた分散技術の開発を行った。また、SAM 膜を用いた CNT 薄膜のパターニングを実現した。今後、これらの技術を組み合わせることにより、CNT の特徴である高移動度を活かしたデバイス開発につなげる。

一方、分子内包 CNT の研究では、CNT に内包された酸素分子および水分子の詳細な解析を行った。分子動力学による解析で、CNT 直径の変化とともに CNT 内の酸素分子の配列構造が大きく変化する事がわかった。酸素分子は大きな磁気モーメントを持つ事から、通常の系では実現で

きない新たな磁気秩序の形成が示唆された。また、水を内包した系では CNT 内に Ice-nanotube が形成されるが、外部電場を変化させると、ステップ状の分極過程を示すことが明らかになり、極微小の多値誘電体メモリー材料として利用可能であることが示唆された。

§ 2. 研究実施体制

(1)「産総研」グループ

- ① 研究分担グループ長:片浦 弘道((独)産業技術総合研究所 研究グループ長)
- ② 研究項目
第二世代カーボンナノチューブ創製とデバイス開発

(2)「首都大」グループ

- ① 研究分担グループ長:真庭 豊(首都大学東京 教授)
- ② 研究項目
 - ・ CNT-分子間相互作用解明
 - ・ 分子センサー開発
 - ・ CNT の精密構造解析

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

3.1 ゲルを用いた CNT 分離

アガロースゲルのビーズを充填したカラムに CNT 分散液を通すことにより、簡単に金属・半導体分離ができることがわかった。¹⁶⁾ゲルを用いた分離を超遠心分離の前段の分離として導入することにより、分離純度の大幅な向上が期待される。さらに分離プロセスを工夫し、ゲル濾過分離の高度化を目指した研究を行った。その結果、半導体型 CNT を溶出する際の界面活性剤の濃度を調節することにより、半導体型 CNT の直径を選択的に取り出すことに成功した。(論文投稿中)半導体 CNT のエネルギーギャップは直径に反比例して変化するため、デバイス作製上重要な制御技術となり得る。ゲルを用いた分離で使用する界面活性剤は密度勾配超遠心分離法で使用する物と同じなので、これらの分離法を組み合わせる事が可能である。

今後、今年度導入したクロマトグラフィー装置を活用し、大量ゲル分離の自動化、高純度化を行い、そこに密度勾配超遠心分離法を組み合わせることにより、これまで実現不可能だった、単一構造 CNT の高純度・大量抽出を目指す。これが実現すれば、CNT 単結晶の実現に目処が立ち、CNT 物性研究のブレイクスルーとなりうる。

3.2 低欠陥分散技術開発

分離した高純度半導体型 CNT でデバイスを作製し、特性を測定すると必ずしも期待される高い性能を示さない事が明らかになった。原因を調べたところ、分離の前段階として行う孤立分散の際の超音波処理において、CNT に導入される多数の欠陥が極めて大きく影響している事が原因のひとつである事がわかった。これは、デバイス応用上深刻な問題となるだけでなく、CNT 物性研究においても重要な問題である。これを回避するには、欠陥導入を極力抑えた CNT 分散技術が必要となる。そこでまず、欠陥導入をラマン散乱により簡便に検出する実験系を構築し、様々な超音波照射条件でどのように欠陥が導入されるか詳細な検討を行った。その結果、機械式のホモジナイザーで十分攪拌した後、超低出力超音波により分散することにより、欠陥導入を抑えて CNT を孤立分散することができる事を見出した。低欠陥分散技術は、CNT の分離だけでなく、CNT 薄膜形成の際の基盤技術であり、透明導電膜や薄膜型 FET 作製の際の基盤技術となる。

3.3 CNT のパターンニング

分離した半導体 CNT を用いることにより、これまで必要であった Breakdown プロセス無しに薄膜型 FET の作製が可能になった³⁾。しかし、印刷プロセスで薄膜型 FET を集積化するためには、必要な部分のみに CNT 薄膜のパターンニングを行う必要がある。パターンニングには、インクジェットにより CNT インクを直接基板上に噴射する方法⁸⁾と、自己組織化 (SAM) 膜を使う方法がある。本年度は、SAM 膜によるパターンニングについて検討した。その結果、octadecyltrichlorosilane (OTS) を UV 露光でパターンニングし、そこに 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) の SAM 膜を形成することにより、FET を作製する部分にだけ選択的に CNT 薄膜を作製する事に成功した。さらにそこに電極を蒸着し、FET 動作することを確認した。OTS は、ヒステリシス除去にも効果があることが知られており、幾つかのデバイスでヒステリシスの減少を示唆する結果も得られた。今後、SAM 膜によるパターンニングと、インクジェット法を組み合わせ、トップゲート構造を構築し、印刷手法による CNT-FET 集積化を目指した研究を進める。

3.4 純度評価法の開発

分離手法が高度化し、高純度試料が得られるようになるに従い、その高い純度を評価するための高精度の評価手法も必要となる。通常、光吸収スペクトルを解析して純度評価を行っているが、SWCNT の光吸収スペクトルには、紫外域に存在する sp^2 カーボン系共通の吸収の裾が乗っており、その吸収量を見積もることが困難であるため、精度の高い純度評価を行う事ができない。そこでまず、Raman 散乱を用いた新たな SWCNT の定量純度評価法¹³⁾を確立し、その後、金属・半導体比の導出方法について検討を行った。Raman 散乱では、SWCNT 由来の正味の光吸収のみが散乱強度を増強するため、背景の吸収構造に依存せずに、正確な純度評価を行う事ができる。しかし、その一方で、レーザー光の波長のみでの測定となる事から、SWCNT の構造分布が変化し、光吸収スペクトルが変化してしまうと、評価値の正確性が低下する。この問題を解決するには、レーザーの波長を変えて、複数回測定する必要がある。今後、精度の高い評価法の確立を目指す。

3.5 CNT-分子間相互作用の研究

酸素分子は大きな磁気モーメントを有する重要な磁性分子である。酸素同士の分子間相互作用は、その配向に依存して、反強磁性から強磁性まで変化できる。しかしまだバルクの酸素では、反強磁性的状態は見出されているものの強磁性は実現していない。本研究では、CNT の円筒空洞内に酸素分子を閉じ込めて新規構造の酸素を作り、バルクに無い酸素磁性体を作製することを試みている。本年度は、その最初の試みとして、分子動力学計算により、直径が 0.626nm から 2.034nm までの 13 種類の単層 CNT について、その内部に閉じ込められた酸素の構造を、低温極限で予測した。全てこれらの CNT において、酸素分子が内包されることが示唆されるとともに、細い CNT では、反強磁性相互作用でつながった 1 次元酸素分子のチェーンが形成されること、CNT が太くなると、X 構造、H 構造、多重螺旋構造のチューブへと順次変化することが明らかになった。これらの構造から、バルクでは実現しない新規磁性が CNT 内部で発現する可能性が明らかになった。また、水-CNT 系については、X 線回折実験、電気抵抗測定、NMR 実験などを系統的に行い、CNT 直径と水の状態に関する、グローバルな相図をほぼ完成した。

3.6 分子センサー開発

ガス雰囲気中の水を内包した CNT は、低温で雰囲気ガスと水が交換する交換転移を生じ、CNT フィルムの電気抵抗が著しく変化する。この交換転移は、雰囲気ガスの種類と圧力に顕著に依存するため、水を内包した CNT はガスセンサーとして利用できる可能性がある。本プロジェクトでは、このようなデバイスの作製とそのため CNT 内包系の基礎物性の研究を行っている。本年度は、水を内包した CNT の誘電特性の研究において顕著な進展があった。CNT 内の水は、低温でアイスナノチューブと呼ばれる新しい氷を形成する。このアイスナノチューブでは、バルク氷と異なり、水素(プロトン)が規則的に配列しており、したがって、強あるいは反強誘電体となることが期待される。本研究では、信頼できる分子動力学計算を行い、水を内包した CNT の電気分極の外部電場依存性を計算した。その結果、奇数員環アイスナノチューブはフェリ強誘電体、偶数員環アイスナノチューブは反強誘電体となることが分かった。また外部電場を変化させると、ステップ状の分極過程を示すことが明らかになった。これらの結果から、アイスナノチューブは、原理的に極微小の多値誘電体メモリー材料として利用可能であることが示唆された²⁾。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. "Raman spectral features of longer polyynes HC_{2n}H ($n = 4-8$) in SWNTs"

T. Wakabayashi, T. Murakami, H. Nagayama, D. Nishide, H. Kataura, Y. Achiba, H. Tabata,

- S. Hayashi, and H. Shinohara, *Eur. Phys. J. D* **52** (2009) pp.79–82.
DOI: 10.1140/epjd/e2009-00008-x
2. "Dielectric Properties of Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes"
Fuminori MIKAMI, Kazuyuki MATSUDA, Hiromichi KATAURA, and Yutaka MANIWA, *ACS Nano*, **3** (2009) pp. 1279 – 1287.
DOI: 10.1021/nn900221t
3. "Performance enhancement of thin-film transistors by using high-purity semiconducting single-wall carbon nanotubes"
Shunjiro Fujii, Takeshi Tanaka, Yasumitsu Miyata, Hiroshi Suga, Yasuhisa Naitoh, Takeo Minari, Tetsuhiko Miyadera, Kazuhito Tsukagoshi, and Hiromichi Kataura, *Appl. Phys. Express.* **2** (2009) pp. 071601-1 –3
DOI: 10.1143/APEX.2.071601
4. "Potassium-intercalated single-wall carbon nanotube bundles: Archetypes for semiconductor/metal hybrid systems"
C. Kramberger, H. Rauf, M. Knupfer, H. Shiozawa, D. Batchelor, A. Rubio, H. Kataura, and T. Pichler, *Phys. Rev. B* **79** (2009) pp. 195442-1 – 5.
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195442
5. "Mode-locking nanoporous alumina membrane embedded with carbon nanotube saturable absorber"
Yuichi Kurashima, Yoshihiko Yokota, Iwao Miyamoto, Hiromichi Kataura, and Youichi Sakakibara, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) pp. 223102-1 – 3.
DOI: 10.1063/1.3147857
6. "Visualizing and identifying single atoms using electron energy-loss spectroscopy with low accelerating voltage"
Kazu Suenaga, Yuta Sato, Zheng Liu, Hiromichi Kataura, Toshiya Okazaki, Koji Kimoto, Hidetaka Sawada, Takeo Sasaki, Kazuya Omoto, Takeshi Tomita, Toshikatsu Kaneyama & Yukihito Kondo, *Nat. Chem.*, **1** (2009) pp. 415–418.
DOI: 10.1038/nchem.282
7. "Two-color sum-frequency generation study of singlewalled carbon nanotubes on silver"
Takayuki Miyamae, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009)pp. 15314–15319.
DOI: 10.1021/jp9046598
8. "Ink-Jet Printing of a Single-Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistor"
Haruya Okimoto, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, Takeshi Asano, and Yoshihiro Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) pp. 06FF03-1 – 4.
DOI: 10.1143/JJAP.48.06FF03

9. "Mass separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes using agarose gel"
Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata, Shunjiro Fujii, Daisuke Nishide and Hiromichi Kataura, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) pp. 2490 – 2493.
DOI: 10.1002/pssb.200982313
10. "Raman response of FeCl₃ intercalated single-wall carbon nanotubes at high doping"
Katrien De Blauwe, Christian Kramberger, Wolfgang Plank, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) pp. 2732 – 2736.
DOI: 10.1002/pssb.200982337
11. "Electronic and optical properties of alkali metal doped carbon nanotubes"
Christian Kramberger, Hendrik Rauf, Martin Knupfer, Hidetsugu Shiozawa, David Batchelor, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) pp. 2693 – 2698.
DOI: 10.1002/pssb.200982327
12. "Thin-film transistors fabricated from semiconductor-enriched single-wall carbon nanotubes"
S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and H. Kataura, *Phys. Status Solidi B*, **246**(2009) pp.2849–2852.
DOI: 10.1002/pssb.200982340
13. "PERIPUTOS: Purity evaluated by Raman intensity of pristine and ultracentrifuged topping of single-wall carbon nanotubes"
Daisuke Nishide, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura, *Phys. Status Solidi B*, **246**(2009) pp. 2728–2731.
DOI: 10.1002/pssb.200982336
14. "Electronic properties of single-walled carbon nanotubes encapsulating a cerium organometallic compound"
Hidetsugu Shiozawa, Christian Kramberger, Mark Rummeli, David Batchelor, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, S. Ravi P. Silva, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) pp. 2626–2630.
DOI: 10.1002/pssb.200982344
15. "Nonlinear optical properties and phase-relaxation processes in single-walled carbon nanotubes"
Masao Ichida, Yumie Kiyohara, Shingo Saito, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, Hiroaki Ando, *J. Luminescence* **129** (2009) pp. 1794–1797.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.04.066
16. "Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel"
Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 125002–1–3.

DOI: 10.1143/APEX.2.125002

17. "Disentanglement of the electronic properties of metallicity-selected single-walled carbon nanotubes"
P. Ayala, Y. Miyata, K. De Blauwe, H. Shiozawa, Y. Feng, K. Yanagi, C. Kramberger, S. R. P. Silva, R. Follath, H. Kataura, and T. Pichler, *Phys Rev. B* **80** (2009) pp. 205427- 1-5.
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.205427
18. "Subpicosecond coherent nonlinear optical response of isolated single-walled carbon nanotubes"
S. Tao, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **80** (2009) pp. 201405(R)- 1-4.
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.201405
19. "Transformation of C₇₀ peapods into double walled carbon nanotubes"
P. Launois, M. Chorro, B. Verberck, P.-A. Albouy, S. Rouzière, D. Colson, A. Forget, L. Noé, H. Kataura, M. Monthieux and J. Cambedouzou, *Carbon* **48** (2010) pp.89 - 98.
DOI:10.1016/j.carbon.2009.08.035
20. "One-Dimensional Oxygen and Helical Oxygen Nanotubes inside Carbon Nanotubes"
Kei-ichi HANAMI, Tomoyuki UMESAKI, Kazuyuki MATSUDA, Yasumitsu MIYATA, Hiromichi KATAURA, Yutaka OKABE, Yutaka MANIWA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) pp. 023601 -1 - 4.
DOI: 10.1143/JPSJ.79.023601
21. "Analysis of the reactivity and selectivity of fullerene dimerization reactions at the atomic level"
Masanori Koshino, Yoshiko Niimi, Eiichi Nakamura, Hiromichi Kataura, Toshiya Okazaki, Kazutomo Suenaga & Sumio Iijima, *Nat. Chem.* **2** (2010) pp.117 - 124.
DOI:10.1038/nchem.482
22. "Influence of Aromatic Environments on the Physical Properties of b-Carotene"
Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Susumu Okada, and Hiromichi Kataura, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) pp. 2524-2530.
DOI: 10.1021/jp910568k
23. "Intrinsic Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Probed by a Noncontact Method"
Yugo Oshima, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, Kenji Hata, Yoshihiro Iwasa, Hiroyuki Nojiri, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) pp.016803-1 - 4.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.016803

(4-2) 知財出願

① 平成 21 年度特許出願件数(国内 2件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)