

片浦 弘道

(独)産業技術総合研究所ナノシステム研究部門・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。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が、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おらず、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。我々は、分離され高度に電子状態を制御されたこの CNT を第二世代 CNT と呼ぶ。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、半導体型 CNT をさらに構造で分離する技術を開発し、13種類の単一構造 CNT の分離に成功した。また、欠陥導入を抑えた分散技術とゲル分離技術を組み合わせる事で、高品質半導体 CNT を得ることに成功し、それを配向させた薄膜により、on/off 比 10^5 と移動度 $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を同時に満たす薄膜型トランジスタの試作に成功した。さらに分離原理解明に向けた取り組みとして、界面活性剤と CNT との相互作用に着目し、CNT 壁面の界面活性剤の種類を高感度で検出する技術を開発した。一方、CNT に内包された水の挙動は物理的にも応用面でも極めて興味深いことから、重点的に研究を進めている。今年度は、CNT 内部に形成される水のナノチューブ (Ice-NT) の秩序形成に関して、幅広い直径領域での相図を完成させ、擬1次元ナノ空間内の水の挙動について新たな知見を得た。

§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・ナノシステム研究部門、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 大学院理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・CNT-分子間相互作用解明および CNT 内包系の物性
 - ・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 マルチゲルカラムを用いた CNT の精密構造分離

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液に分散した CNT をアガロースやセファクリル(商品名)といったゲルビーズのカラムに作用させることにより、金属型と半導体型を分離する研究を昨年度開始した。今年度は、特にセファクリルゲルに注目し、高度な構造分離に取り組んだ。セファクリルゲルに過剰量のCNT分散液を作用させる事により、特定の構造のCNTがゲルに吸着する新たな現象を見いだした。この原理を応用し、少量のゲルを封入した多段のカラムを用いて、2回過剰投入分離を繰り返す事により、純粋な構造を持つ CNT を簡単に単離できる事を見いだし、この手法で13種類の単一構造 CNT を分離精製する事に成功した。(論文投稿中)この技術は、既存の構造分離技術と全く異なり、安価で高速でスケールアップが容易であるため、産業応用に繋がる技術である。CNTから半導体型を分離抽出しても、それだけでは多種の構造体の混合物である。構造が異なれば、エネルギーギャップも異なる。薄膜型デバイスでは、電子は電子状態の異なるCNT間をホッピングで伝導するため、CNT本来の優れた伝導特性を完全に引き出す事ができない。単一構造 CNT は、電子状態がそろった素材であり、薄膜型デバイスはこれまでの分離CNTよりも高い性能を発揮する事が期待される。



図1. 分離された金属型 CNT と13種類の単一構造半導体型 CNT の分散液

3.2 界面活性剤と CNT の相互作用解析と金属型・半導体型分離

CNT の金属型・半導体型分離や構造分離では、特定の界面活性剤を用いて水中に分散した CNT のミセルの密度の違いや、ゲルとの相互作用の違いが分離の原動力となっている。したがって、基礎となる界面活性剤と CNT との相互作用が分離メカニズムの解明には極めて重要である。今年度は、界面活性剤と CNT との相互作用の解明を目指して研究を行った。まず、CNT と界面活性剤との親和性を調べるため、数種類の界面活性剤を用いて、それぞれの水溶液中に分散した CNT のラマンスペクトルを注意深く測定したところ、界面活性剤の種類によって、ラマンスペクトルに系統的な違いが生じる事を見

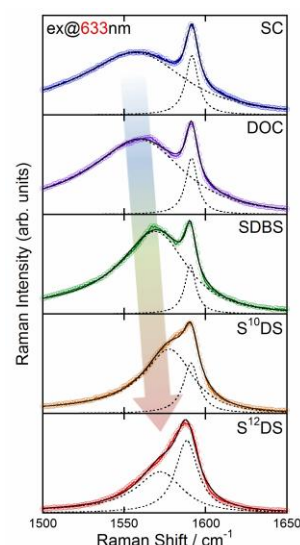


図2. 各種界面活性剤に分散した CNT のラマンスペクトル

いだした。(図2参照、SC:コール酸ナトリウム、DOC:デオキシコール酸、SDBS:ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、S¹⁰DS:デシル硫酸ナトリウム、S¹²DS:ドデシル硫酸ナトリウム)これは、界面活性剤分子とCNTとの間の電荷移動が生じていることに起因する現象と考えられるが、ここではその原因には深く立ち入らず、このスペクトルの違いを利用して、CNT表面の界面活性剤の種類を同定する事を試みた。まず、このスペクトルの違いが、溶液中の界面活性剤の種類と関係無く、CNT表面の分子の種類によって決定されることを確認した。その後、数種類の界面活性剤を手順を変えて混合させ、CNT表面の界面活性剤がどのように変化するかを調べたところ、CNT表面の界面活性剤分子の分布は単純な平衡状態ではなく、親和性の高い界面活性剤が選択的に吸着している様子をはじめとらえることに成功した。親和性は、金属型CNTと半導体型CNTで異なっており、この違いが金属型・半導体型分離の起源になっていると考えられる。実際、同一の界面活性剤組成で、分散と混合の順序のみが異なる分散液で、分離の結果に違いが観測された。これは、CNT表面に吸着している界面活性剤の組成は、溶液の組成によってのみ決まるのではなく、分散・混合順序により変化し、その違いが分離に影響を与える事を示している。(論文投稿準備中)

3.3 半導体CNTを用いたデバイス開発

昨年度開発した、低欠陥分散技術を用いて、欠陥をほとんど導入せずに孤立分散したCNTをゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、半導体純度90%の低欠陥CNTを準備した。それを、表面にCNTを吸着する分子の自己組織単分子(SAM)膜を形成した酸化膜付きSi基板上に滴下し、その後窒素ガスブローで乾燥する事により、半導体型CNT薄膜を作製した。この手法では、ガスブローとSAM膜の効果により、基板上的CNTをある程度配向する事ができる。(図3参照)この薄膜を用いてバックゲート型の薄膜電界効果トランジスタ(TFT)を作製した。伝達特性は、薄い薄膜でon/off比 10^5 、移動度 $18\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、厚い薄膜でon/off比 10^2 、移動度 $70\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの値は、これまで密度勾配超遠心分離法で分離された

99%純度の半導体型CNTを用いたTFTの最高性能と同等以上である。ここで用いた半導体型CNTの純度は90%である事から、配向の効果と低欠陥分散半導体型CNTの相乗効果により、高い特性が得られたものと考えられる。ゲルカラム分離では、密度勾配剤を用いないため、分離後のCNTは界面活性剤以外の薬剤を含まないという利点がある。残留薬剤の除去過程が不要であるため、CNTへの欠陥導入を抑える事が可能である。今後、半導体純度を向上させることにより、さらなる性能向上を目指す。

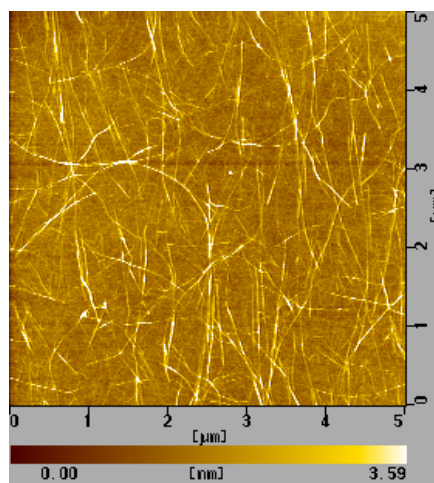


図3 SAM膜とガスブローで配向させたCNT薄膜の原子間力顕微鏡像。上下方向が窒素ガスのブロー方向。

3. 4 CNT の色制御とマクロな電気伝導 (首都大)

これまでに、直径を制御した金属型 CNT を分取する事により、インクの3原色と同様な色合いを持つ3種類の CNT 分散液を得ることができ、フルカラーの導電性インクとして使用できる事を示した。今年度は、これを一歩進めて、電気化学的手法により CNT の色を制御する事に挑戦した。カラーインクと同様な色を持つ金属型 CNT を薄膜化し、それを電界液に入れて、ポテンシャルを印加する事により、電気化学的にキャリアドーピングを行った。伝導体や価電子帯の占有状態が変化すると、それに伴った光学遷移が抑制されて、CNT の色が大きく変化する事が確認された。(図4参照:投稿中)この結果の応用として、

3原色 CNT をパターン化して塗布し、個々に電気化学ドーピングを行うことにより、カラー画像素子を作製する事が原理的に可能である。電気化学ドーピングは反応が高速ではないが、うまく用いれば、安価な電子ペーパー等への応用が期待される。また、これまで明らかでなかった、CNT 薄膜の電気伝導特性と金属・半導体混合比率の関係について、様々な混合比率の CNT を実際に作製し、それぞれの伝導特性を詳細に調べる事により、伝導パスの形成とその伝導機構にダイナミックな相関があることを見いだした⁵⁾。

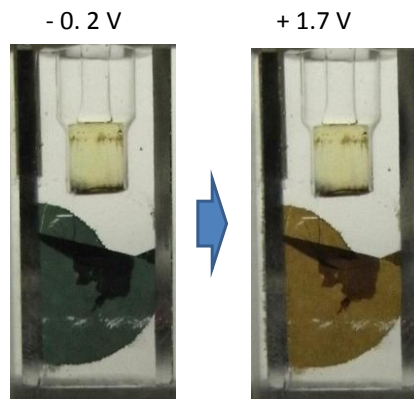


図4 金属型 CNT 薄膜への電気化学ドーピングによる色変化

3. 5 CNT-分子間相互作用および CNT 内包系の物性研究 (首都大)

CNT に内包された水は、バルク水とは異なる相挙動や構造を形成する。これまでの報告は、CNT の直径が1.45nm 程度以下に限られていたが、本年度は産総研で合成された E-DIPS 法によって合成された CNT を使用することにより CNT 直径を 2.4nm まで拡張し、CNT 直径が 1.1~2.4nm の領域のグローバル相図、すなわち、CNT 直径に対して、水の相挙動がどのように変化するかを確立した。⁴⁾ 研究手法としては、X 線回折実験、電気抵抗測定、NMR、計算機シミュレーションなどを用い、CNT 直径と温度をパラメータとした系統的实验を行った。直径が1.45nm 以下では、アイスナノチューブ (Ice-NT) と呼ばれる氷を形成し、その融点は CNT 直径が小さくなると上昇し、1.17nm の CNT では室温で5員環のアイスナノチューブができることを報告しているが、今回、直径が1.6nm 程度以上の CNT において、水は全く異なる挙動を示すことが明らかになった。すなわち、太い CNT 内の水は低温で CNT 内部から排出され、一種の wet-dry 転移を生じる。さらに、この wet-dry 転移温度は、CNT 直径が大きくなると上昇する事がわかった。この直径依存性は、バルクのキャピラリー内の水の融点のそれと類似し、水の凍結が wet-dry 転移の起源と関連することが示唆された。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Huaping Liu, Ye Feng, Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, and Hiromichi Kataura, "Diameter-Selective Metal/Semiconductor Separation of Single-wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) pp.9270-9276. (DOI: 10.1021/jp1017136)
2. Haruya Okimoto, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Hizekazu Shimotani, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, and Yoshihiro Iwasa, "Low-Voltage Operation of Ink-Jet-Printed Single-Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) pp. 02BD09-1 -3. (DOI: 10.1143/JJAP.49.02BD09)
3. Dongliang Fu, Haruya Okimoto, Chun Wei Lee, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Hiromichi Kataura and Lain-Jong Li, "Ultrasensitive Detection of DNA Molecules with High On/Off Single-Walled Carbon Nanotube Network", *Adv. Mater.* 22 (2010) pp. 4867-4871. (DOI: 10.1002/adma.201002305)
4. Haruka KYAKUNO, Kazuyuki MATSUDA, Hitomi YAHIRO, Tomoko FUKUOKA, Yasumitsu MIYATA, Kazuhiro YANAGI, Yutaka MANIWA, Hiromichi KATAURA, Takeshi SAITO, Motoo YUMURA, Sumio IJIMA, "Global phase diagram of water confined on a nanometer scale", *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) pp. 083802-1 -4. (DOI: 10.1143/JPSJ.79.083802)
5. Kazuhiro Yanagi, Hiroki Udoguchi, Satoshi Sagitani, Yugo Oshima, Taishi Takenobu, Hiromichi Kataura, Takao Ishida, Kazuyuki Matsuda, Yutaka Maniwa, "Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks", *ACS Nano* 4 (2010) pp. 4027-4032. (DOI: 10.1021/nn101177n)
6. Paola Ayala, Hidetsugu Shiozawa, Katrien De Blauwe, Yasumitsu Miyata, Rolf Follath, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, "An X-ray absorption approach to mixed and metallicity-sorted single-walled carbon nanotubes", *J. Mater. Sci.* 45 (2010) pp. 5318 - 5322. (DOI: 10.1007/s10853-010-4577-2)
7. Hidetsugu Shiozawa, Christian Kramberger, Rudolf Pfeiffer, Hans Kuzmany, Thomas Pichler, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, and S. Ravi P. Silva, "Catalyst and Chirality Dependent Growth of Carbon Nanotubes Determined Through Nano-test tube Chemistry", *Adv. Mater.* 22 (2010) pp. 3685-3689. (DOI: 10.1002/adma.201001211)
8. Daisuke Nishide, Huaping Liu, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura, "Sorting single-wall carbon nanotubes combining gel chromatography and densitygradient

- ultracentrifugation", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2746–2749. (DOI: 10.1002/pssb.201000423)
9. Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, Huaping Liu, Satoshi Asano, Satoko Nishiyama, Hiromichi Kataura, "Metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes by selective adsorption and desorption for agarose gel", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2867 - 2870. (DOI: 10.1002/pssb.201000368)
 10. Katrien De Blauwe, Yasumitsu Miyata, Paola Ayala, Hidetsugu Shiozawa, Duncan J. Mowbray, Angel Rubio, P. Hoffmann, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, "A combined photoemission and ab initio study of the electronic structure of (6,4)/(6,5) enriched single wall carbon nanotubes", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2875 - 2879. (DOI: 10.1002/pssb.201000373)
 11. F. Simon, C. Kramberger, H. Peterlik, R. Pfeiffer, K. De Blauwe, T. Pichler, H. Kuzmany, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, "Raman response from double-wall carbon nanotubes based on metallicity selected host SWCNTs", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2880 - 2883. (DOI: 10.1002/pssb.201000410)
 12. Shunjiro Fujii, Takeshi Tanaka, Hiroshi Suga, Yasuhisa Naitoh, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Hiromichi Kataura, "Site-selective deposition of single-wall carbon nanotubes by patterning self-assembled monolayer for application to thin-film transistors", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2750–2753. (DOI: 10.1002/pssb.201000427)
 13. Huaping Liu, Takeshi Tanaka, Ye Feng, Hiromichi Kataura, "Diameter-selective desorption of semiconducting single-wall carbon nanotubes from agarose gel", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2649–2652. (DOI: 10.1002/pssb.201000691)
 14. K. De Blauwe, D. J. Mowbray, Y. Miyata, P. Ayala, H. Shiozawa, A. Rubio, P. Hoffmann, H. Kataura, and T. Pichler, "Combined experimental and ab initio study of the electronic structure of narrow-diameter single-wall carbon nanotubes with predominant (6,4),(6,5) chirality", *Phys. Rev. B* 82 (2010) pp. 125444-1-6. (DOI:10.1103/PhysRevB.82.125444)
 15. Takeshi Koyama, Yasumitsu Miyata, Yuki Asada, Hisanori Shinohara, Hiromichi Kataura, and Arao Nakamura, "Bright Luminescence and Exciton Energy Transfer in Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Bundles", *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) pp. 3243-3248. (DOI: 10.1021/jz101338c)
 16. Haruya Okimoto, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hidekazu Shimotani, Hiromichi Kataura, and Yoshihiro Iwasa, "Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing", *Adv. Mater.* 22 (2010) pp. 3981- 3986. (DOI: 10.1002/adma.201000889)

17. M. Havlicek, W. Jantsch, M. Rümmeli, R. Schönfelder, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, F. Simon, H. Peterlik and H. Kuzmany, "Electron spin resonance from semiconductor–metal separated SWCNTs", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2851–2854. (DOI: 10.1002/pssb.201000317)
18. P. Ayala, K. De Blauwe, Y. Miyata, H. Shiozawa, P. Hoffmann, H. Kataura and T. Pichler, "Insight to the valence band electronic structure of metallicity selected single wall carbon nanotubes from a photoemission viewpoint", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2779–2783. (DOI: 10.1002/pssb.201000724)
19. Hidetsugu Shiozawa, S. Ravi P. Silva, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, Christian Kramberger, Rudolf Pfeiffer, Hans Kuzmany and Thomas Pichler, "Low-temperature growth of single-wall carbon nanotubes inside nano test tubes", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp.2730–2733. (DOI: 10.1002/pssb.201000314)
20. Norman Tschirner, Katharina Brose, Janina Maultzsch, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura and Christian Thomsen, "The influence of incorporated b-carotene on the vibrational properties of single wall carbon nanotubes", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp.2734-2737. (DOI: 10.1002/pssb.201000341)
21. Katharina Brose, Norman Tschirner, Athina Zouni, Frank Müh, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Christian Thomsen and Janina Maultzsch, "Polarised Raman measurements of b-carotene encapsulated in SWNTs", *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) pp. 2871-2874. (DOI: 10.1002/pssb.201000370)
22. Ye Feng, Yasumitsu Miyata, Kiyoto Matsuishi, and Hiromichi Kataura, "High-Efficiency Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Self-Generated Density Gradient Ultracentrifugation", *J. Phys. Chem. C*, published on line. (DOI: 10.1021/jp1100329)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 2件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6件)