

「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

近年の合成技術の革新により、高純度のカーボンナノチューブ (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、どちらか一方だけを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。高純度であっても金属・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、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、中心課題である CNT の金属・半導体分離を、大量かつ高純度に行うための分離システムの構築、CNT と分子間の相互作用の解明、CNT の精密構造解析等、基礎固めを行った。今後、実際に大量分離した高純度金属 CNT および半導体 CNT を用いたデバイス作製、基礎物性測定を進めていく予定である。

## 2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

### 2. 1. CNT の金属・半導体分離システムの構築

CNT をデバイス応用する際に、金属型と半導体型の CNT が混ざった状態である事が、応用の大きな障害となっている。CNT はその両端にソースおよびドレイン電極を配し、その間に絶縁膜をはさんでゲート電極を配置する事により、容易に電界効果トランジスタ (FET) を構築できることが

1998年にすでに示されていた。CNTは伝導特性が優れており、そのFET特性のポテンシャルは既存のSiデバイスを凌駕すると期待されている。しかしながら、現時点でCNTデバイスは実用化されていない。その最大の原因の一つに、金属型CNTの混入の問題がある。

CNTは炭素原子配列の僅かな違いにより、金属になったり半導体になったりする特性を持つ。構造の違いは僅かであり、どちらか一方だけを選択して合成することは、現時点で成功していない。したがって、例えばCNTを半導体材料として利用する場合には、材料に含まれる金属型CNTを完全に除去する必要がある。本研究では、まず高純度金属・半導体分離を実現する事を目指している。

本研究で用いる分離手法は、2006年に米国のグループによって提案された密度勾配遠心分離法を改良した、独自の分離法である。遠心分離中に界面活性剤の交換を行う事により、分離能を飛躍的に改善したところが特長である。今年度は、界面活性剤の濃度比率の違いにより分離能がどのように変化するかを詳細に調べ、最適分離条件の導出を行った。図1に界面活性剤の混合比によって、分離能が変化する様子を示す。図中、青く見える部分が、高純度金属型CNTである。(1)が従来の分離法、(2)から(6)に向かってCNT分散液中のデオキシコール酸(DOC)の濃度が高くなっている。スペクトル解析から、(4)の濃度で最も効率良く金属CNTが分離されていることがわかった。この最適化により、従来法の約4倍の収率を達成した。また、これまで分離が困難であった、合成法や直径分布の異なる数種類のCNTを全く同様に高純度分離出来ることを示した[1]。特に、金属型CNTでは、可視域に平均直径に依存した固有の吸収帯が観測され、カラーインクと同等の分光特性があることを見いだした。図2(a)に、シアン(右)、マゼンタ(中央)、イエロー(左)の三原色を呈するCNT分散液を示す。これらは直径が異なる金属型CNTで、平均直径はそれぞれ1.4, 1.0, 0.8 nmである。図2(b)に示す、このインクで作製したCNT薄膜は、インクと同様な色を示し、かつ極めて高い導電性を有することを確認した。金属型CNT分散液が、導電性カラーインクとして機能することを示す結果である。

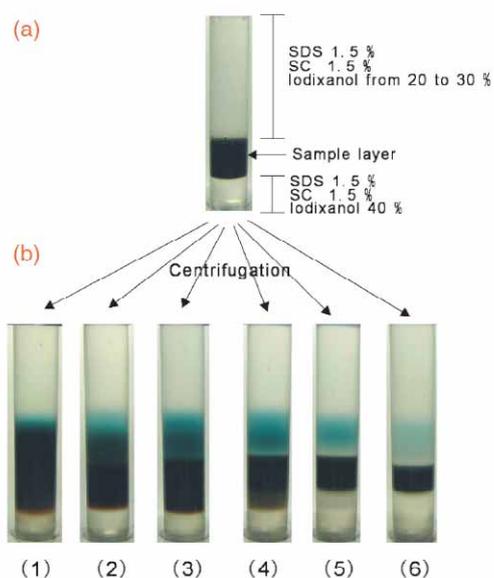


図1 分離能のDOC濃度依存性



図2 直径の異なる金属CNT分散液

ここで採用した分離法は高純度試料が得られるが、煩雑なプロセスが多いため、十分な処理量を確保する事が困難である。これを改善するため、本年度は処理量の大幅アップとCNT分散液の評価測定省力化を行った。具体的には、一回の処理で320ccの溶液を処理できる大型の垂直ローター2機を導入し、8時間の遠心時間で80mgのCNTを分離処理する事を可能にした。また、分離処理後、遠心チューブからCNT分散液を分取し、分光スペクトルを測定して、各フラクションの金属・半導体比を評価する必要がある。従来は数時間かかっていたが、ここにプレートリーダーを導入することにより、評価を20分程度で行えるようにした。来年度、分取の自動化を行う予定であり、これにより、処理量の大幅アップと、分離コストの低減が実現する。

## 2. 2. 分離されたCNTの光物性測定

これまで金属・半導体混合試料しか得られなかったため、CNTの物性研究は遅れているのが現状である。本年度は、分離精製されたCNT試料の光物性測定を行った。分離試料の光吸収スペクトルを解析することにより、混合試料の光吸収スペクトルから、金属対半導体の混合比率を簡単に計算する標準式を導出した。また、ラマン散乱からは、金属CNTと半導体CNTのフォノン振動数が異なること(コーン異常)を示す結果を得た。

## 2. 3. CNTへの水の吸着機構(首都大グループ)

SWCNTと分子との相互作用は極めて興味深く、それを応用した新奇デバイスは極めて有望であると考えられる。特に、水を内包したSWCNTに見られる分子種選択的な電気伝導度の変化は、金属・半導体混合試料でさえも非常に大きく、実用レベルに近い挙動を示す。本グループは、この分子センサーを主題とした開発を目的に、CNTへの水の吸着特性の詳細な研究を行っている。本年度は、X線回折実験の方法により、平均直径が1.17nmから2.0nmの4種類の単層カーボンナノチューブ内部への水の吸着等温線の決定に始めて成功した。また、次年度以降のデバイス研究へ向けて極低温プローブシステムの導入を行った。

## 2. 4. CNTの精密構造解析(首都大グループ)

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の炭素間結合長等の構造の詳細は未だ十分に明らかにされていない。不純物や欠陥の少ない高純度試料や単結晶試料が得られていないことが理由のひとつであるが、一方において、SWCNT試料の粉末X線回折(XRD)実験の解析法が十分に確立していないことによる。本年度は、SWCNTの炭素間結合長に注目した詳細なX線回折パターンシミュレーションを行い、XRDパターンが炭素間結合長とSWCNT直径によってどのように変化するかを系統的に調べた。

### 3. 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(独立行政法人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

・カーボンナノチューブ・分子間相互作用解明と分子センサー開発

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

1. “Optical and electronic characteristics of metallic single-wall carbon nanotubes with three basic colors; cyan, magenta, and yellow”  
K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, Appl. Phys. Express **1** (2008) pp. 034003 1-3.
2. “Highly rotational C<sub>60</sub> dynamics inside single-walled carbon nanotubes: NMR observations”  
K. Matsuda, Y. Maniwa, and H. Kataura, Phys. Rev. B **77** (2008) pp. 075421 - 1 - 6.
3. “Light-harvesting function of  $\beta$ -carotene inside carbon nanotubes explored by femtosecond absorption spectroscopy”  
Kenta Abe, Daisuke Kosumi, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, and Masayuki Yoshizawa, Phys. Rev. B (2008) accepted.