

「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、超遠心分離による金属・半導体分離の大量分離システムの構築、分離用薬剤変更によるコストダウン、分離純度の向上、純度評価法の開発、ゲルやポリマーを用いた分離法の検討、分離された半導体 SWCNT を用いた電界効果トランジスタの試作と動作試験を行い、良好な結果を得た。今後、さらなる高純度化、キャリア制御を目指した取り組みを行う。

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・半導体分離の進展

上述の通り、CNT には、構造により金属型と半導体型の 2 種類が存在し、それらの混合物として生成される。半導体型 CNT は、その両端にソースとドレインを配し、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、電界効果トランジスタ (FET) を構築できる。CNT は伝導特性が優れており、その FET 特性は既存の Si デバイスを凌駕すると期待されている。しかしながら、金属型 CNT の場合には、当然全く機能しない。従って、CNT を半導体電子デバイスに應用するには、何らかの方法で混入している金属型 CNT を除去し、高純度の半導体型 CNT を準備する必要がある。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基盤とするが、我々は、既存の分離法を根本から見直し、使用する界面活性剤や密度勾配剤等を最適化し、大量のCNTを低コストで高純度で分離する手法を開発した。昨年度は、分離中に界面活性剤の交換を行う手法を最適化し、極めて効率よく金属型CNTを抽出する条件を導き、カラーインクの3原色を備える金属型CNTの分離精製に成功した。今年度は、遠心分離中の温度制御に着目し、使用する密度勾配剤により最適温度が異なることを見いだした。その結果、特殊な条件下では、安価な蔗糖を密度勾配剤として用いても金属・半導体分離が可能であることを世界で初めて示した[9]。一方、既存のイオデキサノールを密度勾配剤に用いた場合、分離条件の最適化により、高純度の金属および半導体の双方を1度の分離で取得する条件を見いだすとともに、CNT分取後に再度遠心分離を行うことにより、99%を超える高純度化が容易に達成可能であることを見いだした。しかし、光吸収スペクトルに基づく現在の評価法では純度評価の精度が十分でなく、高純度試料の評価には、新たな純度評価法の開発が必要である事がわかった。

2. 2. CNTの純度評価

CNTの定量的な純度評価はCNT発見当初から大きな問題で、未だに解決されていない。金属・半導体分離においても、それぞれの成分がどの程度であるかを正確に定量的に評価する技術が必須である。そこで我々は、まず光吸収スペクトルを測定することにより、金属・半導体の純度評価を行う手法を開発した[2]。しかし、光吸収測定では、99%以上の純度を持つ試料の純度評価は困難であった。そこで、ラマン散乱を用いた手法の開発を行った。超遠心分離による精製を行う事により、簡単にCNTと不純物を分離できることを見いだした[11]。この手法を応用することにより、CNTの純度を定量評価できるだけでなく、金属型と半導体型の比率もさらに高純度まで評価することができる。

2. 3. 分離されたCNTの構造解析

分離された半導体型および金属型のCNTがどのような螺旋構造を持っているかは、CNTの生成過程や分離過程を考える上で、非常に興味深い。我々は、産総研ナノチューブ応用研究センターの末永等と共同で、分離されたCNTの原子配列を高分解能透過型電子顕微鏡観察により、それぞれどのような構造のCNTが含まれているか詳細に調べた。その結果、金属型のCNTでは、アームチェア型と呼ばれる螺旋角30度付近のCNTの割合が非常に高いのに対し、半導体型では、特に選択性が無い事がわかった[6]。これまで、蛍光分析から、半導体型CNTの構造分布は調べられていたが、金属型のCNTの構造分布はほとんど調べられていなかった。金属型CNTに見られる選択性が、合成時のものなのか、分離の際のものなのかは不明だが、アームチェア型CNTは、真に金属的な性質を持つCNTで、極めて良好な導電性が期待できることから、このような構造体を選択的に取り出せる本手法は、応用上極めて重要である。

2. 4. デバイス特性

分離された半導体型CNTを用いれば、特段の処理無しに金属型CNTの悪影響を最小限にし、優れた特性を持った薄膜型CNT-FETが容易に作製できると期待される。そこで、Si表面の酸化膜上に遠心分離法やゲル分離法[10]で分離された半導体型CNTの薄膜を作製し、そこに電極を

つけることによって、FETを作製し、その特性を調べた。その結果、分離せずに作製したFETでは、いくらプロセスを工夫しても、on/off比が1～10程度の素子が避けられないのに対し、分離したCNTでは作製したすべてのFETで 10^4 以上 on/offを実現した。[16]これはCNT集積回路につながる成果である。

2. 5. CNT・分子間相互作用の研究

CNTと水や溶媒分子等との相互作用を明らかにするために、第1原理電子状態計算の手法を導入した。最初、CNTのみについて計算し、報告されている既存の信頼できる計算結果を再現し、本グループによる計算の妥当性を確認した。ついで、磁性分子である酸素を内包した単層カーボンナノチューブの電子状態計算を数種類のジグザグおよびアームチェア型のCNTについて行い、酸素の磁性と吸着エネルギーがCNTの指数によりどのように変化するかを検討した。現状では、金属型CNTと半導体型CNTとで、酸素分子との相互作用の顕著な違いを確認できなかったが、今後、他の比較的単純な分子に注目した計算を行い、金属・半導体分離の原理となりうるような指針を得たい。

2. 6. 分子センサー開発

プローブシステムの立ち上げを行った。また、プローブシステムを用いた電気抵抗測定系を立ち上げた。今後、本装置を用いて、CNTフィルムによるガスセンサーを試作する。また、計算機実験により、CNT内部の氷、アイスナノチューブの電場(電界)中での振る舞いを調べ、奇数員環アイスナノチューブは強誘電体、偶数員環アイスナノチューブは反強誘電体であることを確認した。この結果は、アイスナノチューブは1ナノメートルサイズまで強誘電性が保持可能であることを示し、強誘電体のサイズ効果の点から極めて重要な結果であると考えられる。今後、SPM等によるアイスナノチューブの誘電特性の観察を行い、新しいデバイス原理の可能性を検討したい。

2. 7. CNTの精密構造解析

X線回折実験により、CNTの炭素間結合距離などについての情報が得られるが、従来の研究では、CNT試料内に不純物として含まれるグラファイト状物質の混在のため、十分な精度のデータが得られていない。本年度は、精製をより高めた試料(片浦グループ提供)について実験を行い、より良いデータを得ることができた。(詳細は解析中である。)また、X線回折法が、カイラリティを決める有用な方法である可能性が示された。

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)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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. "Light-harvesting function of β -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 **77** (2008) pp. 165436-1 - 165436-6.
2. "Optical evaluation of the metal-to-semiconductor ratio of single-wall carbon nanotubes"
Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, and Hiromichi Kataura, J. Phys. Chem. C **112**(2008)pp. 13187 - 13191.
3. "Optical properties of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes"
Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, and Hiromichi Kataura, Phys. Stat. Sol. (b) **245** (2008) pp.2233-2238.
4. "How Confinement Affects the Dynamics of C_{60} in Carbon Nanopeapods"
S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, H. Schober, V. Agafonov, P. Launois, V. Davydov, A. V. Rakhmanina, H. Kataura, and J.-L. Sauvajol, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) pp. 065507-1 - 4.
5. "Diameter analysis of rebundled single-wall carbon nanotubes using X-ray diffraction: verification of chirality assignment based on optical spectra"
Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, J. Phys. Chem. C **112**(2008) pp. 15997 - 16001.
6. "Chiral-Angle Distribution for Separated Single-Walled Carbon Nanotubes"
Yuta Sato, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, and Sumio Iijima, Nano Lett. **8** (2008) pp. 3151 - 3154.
7. "Photoemission study of electronic structures of fullerene and metallofullerene peapods"
Yuji Nakayama, Shinichiro Fujiki, Yasuharu Hirado, Hidetsugu Shiozawa, Hiroyoshi Ishii, Tsuneaki Miyahara, Yutaka Maniwa, Takeshi Kodama, Yoji Achiba, Hiromichi Kataura, Yoshihiro Kubozono, Masashi Nakatake, Tomohiko Saitoh, Phys. Stat. Sol. (b) **245** (2008) pp. 2025 - 2028.

8. "Capillary filling of single-walled carbon nanotubes with ferrocene in an organic solvent"
Hidetsugu Shiozawa, Cristina E. Giusca, S. Ravi P. Silva, Hiromichi Kataura, Thomas Pichler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245** (2008) pp. 1983 - 1985.
9. "Separations of metallic and semiconducting carbon nanotubes by using sucrose as a gradient medium"
Kazuhiro Yanagi, Toshie Iitsuka, Shunjiro Fujii, Hiromichi Kataura, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) pp.18889 - 18894.
10. "High Yield Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis"
Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata and Hiromichi Kataura, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) pp. 114001-1 - 3.
11. "Effective Separation of Carbon Nanotubes and Metal Particles from Pristine Raw Soot by Ultracentrifugation"
D. Nishide, Y. Miyata, K. Yanagi, T. Tanaka, H. Kataura, *Jpn. J. App. Phys.* **48** (2009) pp. 015004-1 - 4.
12. "Screening of the missing electron: Nanochemistry in action"
Hidetsugu Shiozawa, Thomas Pichler, Christian Kramberger, Mark Rummeli, David Batchelor, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, and S. Ravi P. Silva, *Phys. Rev. Lett.* **102**(2009) pp. 046804-1 - 4.
13. "Non-volatile Resistance Switching using Single-Wall Carbon Nanotube Encapsulating Fullerene Molecules"
Yasuhisa Naitoh, Kazuhiro Yanagi, Hiroshi Suga, Masayo Horikawa, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, and Tetsuo Shimizu, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 035008-1-3
14. "High pressure Raman study of carotene-encapsulating single-wall carbon nanotubes"
J. Arvanitidis, D. Christofilos, S. M. Souliou, K. Yanagi, H. Kataura, G. A. Kourouklis, and S. Ves, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) pp. 496 - 499.
15. "Colors of carbon nanotubes"
Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Takeshi Tanaka, Shunjiro Fujii, Daisuke Nishide, Hiromichi Kataura, *Diamond and Related Materials*, accepted.
16. "Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes"
Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata, Shunjiro Fujii, Hiroshi Suga, Yasuhisa Naitoh, Takeo Minari, Tetsuhiko Miyadera, Kazuhito Tsukagoshi and Hiromichi Kataura, *Nano Let.* in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：2 件）