

片浦 弘道

(独)産業技術総合研究所ナノシステム研究部門・上席研究員

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. 研究実施体制

(1)「産総研」グループ

① 研究代表者:片浦 弘道 ((独)産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門、
上席研究員)

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 主たる共同研究者: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

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

2-1. 研究のねらい

カーボンナノチューブ (CNT) の持つ優れた導電特性から、CNT の電子デバイスへの応用が期待されている。近年、高品質の CNT が合成できるようになったが、CNT には物性の全く異なる金属型と半導体型の2種類が存在し、通常それらが混在して合成される。どちらか一方だけを選択的に合成することは実現しておらず、電子デバイス応用には、金属型と半導体型を分離する事が必須となっている。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。

2-2. これまでの研究の概要

本研究課題では、当初、改良型密度勾配超遠心分離法により、CNT の金属型・半導体型の高純度分離を実現したが、その後ゲルを用いた独自の分離技術開発に移行した。既製のカラム分離の概念を越えた、新たな分離法を開発することに成功し、世界に先駆けた高度な分離を実現した。特に昨年度は、ゲルカラムに過剰の CNT を注入することで特定の構造の半導体型 CNT のみを吸着させることに成功し、単一構造 CNT 分離を実現した。今年度は、さらに簡便な手法で高純度の構造分離を実現するとともに、分離された CNT のデバイス応用を目指し、CNT 薄膜のモフォロジー制御、CNT への分子内包によるキャリア制御を実現した。また、CNT に内包された水の構造について詳しく調べ、相図を完成させた。

2-3. 研究進捗状況

2-3-1. 単一構造半導体型 CNT の精密分離技術開発

半導体型 CNT は、構造によりバンドギャップが変化するため、通常の半導体材料と同様にバンドギャップの均一な材料を得るには、単一構造分離が必要となる。昨年度、少量のゲルを入れたカラムを多数直列につないで分離を行う「マルチカラム法」により、13種類の単一構造 CNT の分離を成功させた。(図1)今年度はこの成果を Nature Communications に発表するとともに[3]、プレスリリースを行った。しかし、当該分離法は、2回分離を繰り返す事で高純度化する必要があり、改良の余地が残されていた。そこで、さらに研究を進めたところ、選

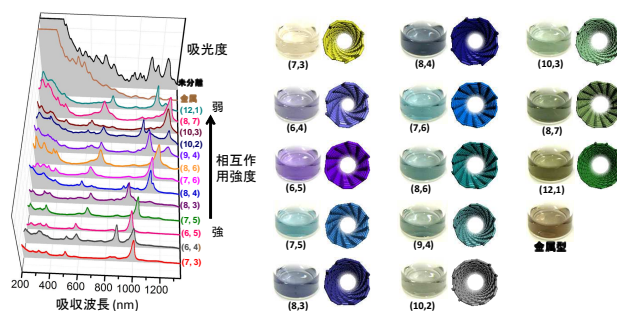


図1. 分離された13種類の単一構造CNT

択性が温度に極めて敏感である事を見いだした。分離装置の温度を精密に制御する事により、これまでよりも高い選択性が得られ、1回の分離作業で7種類の高純度単一構造 CNT を分離することに成功した。(論文投稿準備中)

2-3-2. 分子内包による半導体型 CNT のキャリア制御

大気中の CNT は酸素ガスの吸着により p 型の挙動をとることが知られているが、回路素子として活用するには、n 型の素材を開発し、CMOS 型動作を実現する必要がある。特に安定した材料として使用するには、CNT 内部にドナーやアクセプターを内包させ、キャリア制御を行う事が望ましい。今年度は、n 型トランジスタ実現を目指し、高純度に分離した半導体型 CNT にフェロセン分子を内包する事を試みた。界面活性剤を除去して、固体状に成形した半導体型 CNT に気相法によりフェロセンをドーピングしたが、内包の収率が低く、そのままでは n 型動作を示さなかった。そこで、ゲルカラム分離によりフェロセンが内包された CNT のみを分離する新たな分離手法を開発し、高度に内包された半導体型 CNT のみを取り出す

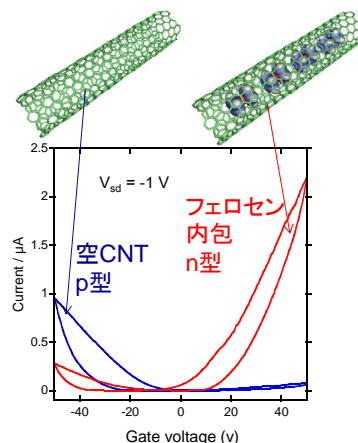


図2. フェロセン内包 CNT を用いた薄膜トランジスタの特性

ことに成功した。この CNT を用いて薄膜型トランジスタを作製したところ、真空中で顕著な n 型の伝達特性を示した。(図2)これは、分子内包で半導体型 CNT のキャリア制御ができる事をデバイスレベルで検証した初めての結果である。(論文投稿準備中)一方、CNT 薄膜作製時に問題となる、界面活性剤の効果及びコーヒーリング問題について重点的に研究を行い、安定した CNT 薄膜デバイス作製法を確立した。(論文投稿準備中)

2-3-3. 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。これまでに、直径が 1.1nm から 2.4nm 程度の直径の CNT 内部の水を調べた結果、直径が 1.5nm 程度を境として質的に異なる相挙動を示すことを見いだしている(図3)。今年度は、このクロスオーバー領域近傍の直径 1.4nm 程度の CNT 内部の水の構造を詳細に調べ、内包される水の量により CNT 内部の水が異なる低温構造をもつことを明らかにした。すなわち、水の内包量を次第に増すと、CNT 内部の水は中空チューブ

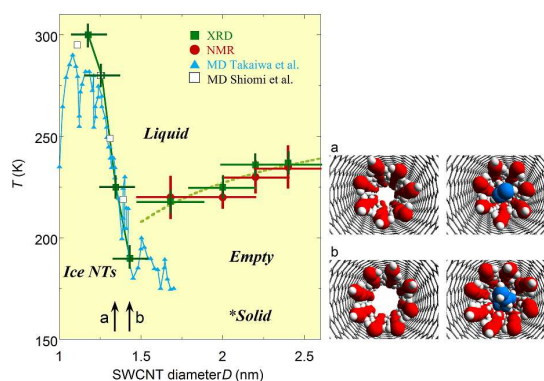


図3. CNT 内部の水のグローバル相図。右図は、CNT 直径が左図の a および b の時、水の内包量による構造変化を示す。

構造から、中心に 1 次元的な水のチェーンを有するチューブ状氷となることが分かった。この変化は、計算機シミュレーションなどから、水分子が CNT 端まで詰まったことによるチューブ端効果であることが示された[3]。さらに、図のように CNT 内部の水がバルク水と全く異なる相転移挙動を示し、かつその温度が CNT 直径や雰囲気ガスによって大きく変化するため、CNT-水複合系の熱物性を明らかにすることはその応用を考える上で重要である。そこで今年度は水と雰囲気ガスとの交換(交換転移)の熱物性を調べ、これに伴う潜熱がバルク水の固-液転移のそれに匹敵する大きさとなりうることを明らかにした(論文投稿準備中)。

2-4. 今後の見通し

今年度、CNT 薄膜の成膜技術がほぼ確立され、分子内包によるキャリア制御もデバイスレベルで実証した。今後、半導体型 CNT の高純度化を進める事により、デバイス特性の飛躍的な向上が期待される。また、内包分子の最適化により高度なキャリア制御を実現し、新規デバイス開発を進める予定である。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Toshiya Okazaki, Yoko Iizumi, Shingo Okubo, Hiromichi Kataura, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Yoshio Tahara, Masako Yudasaka, Susumu Okada, and Sumio Iijima, "Coaxially Stacked Coronene Columns inside Single-Walled Carbon Nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp. 4853–4857, 2011. (DOI: 10.1002/anie.201007832)
2. Kazuhiro Yanagi, Rieko Moriya, Yohei Yomogida, Taishi Takenobu, Yasuhisa Naitoh, Takao Ishida, Hiromichi Kataura, Kazuyuki Matsuda, Yutaka Maniwa, "Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes", *Adv. Mater.*, vol. 23, pp.2811 - 2814, 2011. (DOI: 10.1002/adma.201100549)
3. Huaping Liu, Daisuke Nishide, Takeshi Tanaka and Hiromichi Kataura, "Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography", *Nature Communications*, vol. 2, pp. 309 - 1 - 8, 2011. (DOI:10.1038/ncomms1313)
4. C. Kramberger, P. Ayala, H. Shiozawa, F. Simon, A. Friedrich, X. Liu, M. Rümmele, Y. Miyata, H. Kataura, P. Hoffmann, and T. Pichler, "Disentanglement of the unoccupied electronic structure in metallic and semiconducting C₆₀ peapods", *Phys. Rev. B*, vol. 83 pp. 195438-1 -5, 2011. (DOI:10.1103/PhysRevB.83.195438)
5. Yuichi Kurashima, Koji Mimura, Shinsaku Hagiwara, Emiko Itoga, Hiromichi Kataura, Youichi Sakakibara, "Embedding carbon nanotube–epoxy resin complex into porous alumina for efficiently heat-sinked saturable absorbers", *Microelectron. Eng.*, vol. 88, pp.2304 - 2307, 2011. (DOI: 10.1016/j.mee.2011.02.101)
6. Haruka Kyakuno, Kazuyuki Matsuda, Hitomi Yahiro, Yu Inami, Tomoko Fukuoka, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Takeshi Saito, Motoo Yumura, and Sumio Iijima, "Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length", *J. Chem. Phys.*, vol. 134, pp.244501-1-14, 2011. (DOI:10.1063/1.3593064)
7. Masao Ichida, Shingo Saito, Yumie Kiyohara, Tadashi Nakano, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, and Hiroaki Ando, "Diameter dependence of phase relaxation time and third-order nonlinear susceptibilities in semiconducting single-walled carbon nanotubes", *J. Appl. Phys.*, vol. 109, pp.113508-1 - 4, 2011. (DOI:10.1063/1.3592214)
8. Yoko Matsuzawa, Haruhisa Kato, Harumi Ohyama, Daisuke Nishide, Hiromichi

- Kataura, Masaru Yoshida, "Photoinduced Dispersibility Tuning of Carbon Nanotubes by a Water-Soluble Stilbene as a Dispersant", *Adv. Mater.*, vol. 23, pp.3922 - 3925, 2011. (DOI: 10.1002/adma.201101960)
9. Takeshi Tanaka, Huaping Liu, Shunjiro Fujii, Hiromichi Kataura, "From metal/semiconductor separation to single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes using gel", *Phys. Status Solidi Rapid Research Letters*, vol. 5, pp.301-306 2011. (DOI: 10.1002/pssr.201105289)
 10. Shunjiro Fujii, Takeshi Tanaka, Satoko Nishiyama, and Hiromichi Kataura, "High performance thin-film transistors using moderately aligned semiconducting single-wall carbon nanotubes", *Phys. Status Solidi (b)*, vol. 248, pp. 2692-2696, 2011. (DOI: 10.1002/pssb.201100254)
 11. Huaping Liu, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, "One-step separation of high-purity (6, 5) carbon nanotubes by multicolumn gel chromatography", *Phys. Status Solidi (b)*, vol. 248, pp. 2524-2527, 2011. (DOI: 10.1002/pssb.201100230)
 12. Christian Kramberger, Paola Ayala, Hidetsugu Shiozawa, Ferenc Simon, Alexander Friedrich, Xianjie Liu, Mark Rummeli, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, Patrick Hoffmann, and Thomas Pichler, "High resolution X-ray absorption on metallicity selected C60 peapods, single-, and double walled carbon nanotubes", *Phys. Status Solidi (b)*, vol. 1-5, pp. 2544 - 2547, 2011. (DOI: 10.1002/pssb.201100053)
 13. G. Ruiz-Soria, P. Ayala, S. Puchegger, H. Kataura, K. Yanagi, T. Pichler, "On the purification of CVD grown boron doped single-walled carbon nanotubes", *Phys. Status Solidi (b)*, vol. 1-5, pp. 2504 - 2507, 2011. (DOI: 10.1002/pssb.201100139)
 14. Satoki Matsuzaki, Yuki Nobusa, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Taishi Takenobu, "Inkjet Printing of Carbon Nanotube Complementary Inverters", *Appl. Phys. Express*, vol. 4, p. 105101, 2011. (DOI: 10.1143/APEX.4.105101)
 15. Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, "Adsorbability of single-wall carbon nanotubes onto agarose gels affects the quality of the metal/semiconductor separation", *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 21723 - 21729, 2011. (DOI: 10.1021/jp207786g)
 16. Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura, "Discovery of Surfactants for Metal/Semiconductor Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes via High-Throughput Screening", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 17610–17613, 2011. (DOI: 10.1021/ja208221g)
 17. Yuki Nobusa, Yohei Yomogida, Satoki Matsuzaki, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, and Taishi Takenobu, "Inkjet printing of single-walled carbon nanotube

- thin-film transistors patterned by surface modification", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99 p. 183106, 2011. (DOI: 10.1063/1.3657502)
18. Masao Ichida, Shingo Saito, Tadashi Nakano, Ye Feng, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Hiroaki Ando, "Absorption spectra of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube thin films in a wide energy region", *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 1696–1699, 2011. (DOI: 10.1016/j.ssc.2011.07.046)
19. N. Nishizawa, Y. Nozaki, E. Itoga, H. Kataura, and Y. Sakakibara, "Dispersion-managed, high-power, Er-doped ultrashort-pulse fiber laser using carbon-nanotube polyimide film", *Optics Express*, vol. 19, pp. 21874-21879, 2011. (DOI: 10.1364/OE.19.021874)
20. Y. Yamada, T. Tanaka, K. Machida, S. Suematsu, K. Tamamitsu, H. Kataura, H. Hatori, "Electrochemical behavior of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes for electric double-layer capacitor", *CARBON*, vol. 50, pp. 1422-1424, 2012. (DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.062)
21. Zongfan Duan, Xianqiang Huang, Shunjiro Fujii, Hiromichi Kataura, and Yasuhiro Nishioka, "Novel Phenylene–Thiophene Oligomer Derivatives with Dibenzothiophene 5,5-Dioxide Core: Synthesis, Characterization, and Applications in Organic Solar Cells", *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 363 - 365, 2012. (DOI: 10.1246/cl.2012.363)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6件)