

令和元年5月17日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17492

研究課題名（和文）カーボンナノチューブデバイスの高性能化とばらつき低減技術の開発

研究課題名（英文）Development of performance improvement and variation reduction technology of carbon nanotube devices

研究代表者

桑原 有紀 (KUWAHARA, yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：20635312

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、プリンタブルエレクトロニクスにおけるCNTインクを利用したデバイス実用化をめざし、塗布型CNTデバイスの研究を行った。具体的には、半導体CNTの長さがデバイス性能へ与える影響の評価、ELF法によるCNT分離の高度化のためのメカニズム解明、CNTインクの評価および塗布技術の開発を進めた。特に分離メカニズム解明により、分離精度の向上、低コスト化、量産化への指針を得たほか、本研究を通して、CNTインクを塗布するための基盤的な要素技術を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、省資源で省エネルギーな製造を可能とするプリンタブルエレクトロニクスが注目されている。プラスチックや布や紙などを基材にして、フレキシブルで大面積のデバイスを安価に作製することができる技術であるが、実用化には金属や半導体の性質のインクが必須である。CNTは、化学的安定性に富み、機械的特性に優れたナノ炭素材料の一つであり、構造の違いによって金属や半導体の性質を示す。優れた特性を有することから、CNTをインク利用することでプリンタブルエレクトロニクスを使ってCNTデバイスを作製し、豊かで快適な社会づくりへの貢献をめざす。

研究成果の概要（英文）：In this research, printed CNT devices were investigated for the practical use of CNT inks in printable electronics. The specific research contents were the evaluation of the effect of the length of semiconductor CNTs on the device performances, elucidation of the separation mechanism of s/m CNTs by ELF method for separation improvement, evaluation and development of CNT inks and their printing techniques. In particular, by clarifying the mechanism, we obtained guidelines for improvement of separation accuracy, cost reduction, mass production. In addition, fundamental elemental techniques for CNT printing were obtained.

研究分野：物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ トランジスタ 分離 印刷

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (CNT) は、軽量、フレキシブル、機械的および化学的安定性に富み、金属あるいは半導体材料にもなる擬一次元構造のナノ物質であり、構造と機能の両面においてボトムアップに有用な材料である。また、CNT をインク化できるため、プリンタブルエレクトロニクス の基盤材料として製造プロセスの低コスト化（高温や真空プロセスを要しない）、大面積化、さらには CNT の特徴である軽量・フレキシブルなデバイスの実現に貢献できる。近年、CNT の加工技術の進展により高純度の半導体 CNT が得られるようになったことで、CNT 薄膜トランジスタの高性能化が飛躍的に進んだ。移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高いポテンシャルが示されたが、素子間の性能のばらつきは非常に大きく、実用化に向け高性能化とばらつきの低減の両立が課題である。このばらつきの要因として考えられるのが、金属 CNT の存在や長さといった CNT の一次構造(ミクロ)のばらつき、さらには、CNT バンドルや CNT 薄膜のモルフォロジーといった CNT の高次構造(マクロ)のばらつきである。CNT 分散液には過剰量の分散剤が含まれているが、これがマクロなばらつきや性能にも大きな影響を与えていることも知られている。

申請者はこれまでに、CNT の直径、長さ、物性を制御し、CNT 孤立ネットワーク構造を有する CNT 薄膜トランジスタを作製することによって CNT 構造とデバイス性能の相関を研究した。その結果、CNT 薄膜トランジスタにおける最適な CNT 構造について直径の微小化、長さの長尺化の有用性を見いだした。また、非イオン性界面活性剤で分散した半導体 CNT を用いたデバイスの研究を進めている。最適な CNT 構造を用いて、素子間において均一な CNT 薄膜を形成することで CNT 薄膜トランジスタの高性能化とばらつきの低減の両立が可能であると考えた。また、CNT のモルフォロジーの制御に通じ、CNT をプリンタブルエレクトロニクスへ応用に貢献できると考えた。

2. 研究の目的

集積単位ともなる CNT の一本の物性と構造制御し、『目的の場所に目的の構造をつくる』CNT の高次構造構築の技術を開発することにより、CNT 薄膜デバイスの高性能化と性能のばらつきの低減を目指す。半導体 CNT の高純度化と長尺化を行ったものを CNT インクとし、これを位置制御可能なドロップ（液滴）にしたものを使って、CNT のバンドル化や均一性が制御された CNT 薄膜を形成させる。プリンタブルデバイスの基盤材料としての CNT 加工技術を確立させることによって、次世代のエレクトロニクスデバイス創製に貢献する。

3. 研究の方法

イオンフリーの CNT 分散液から長尺の高純度半導体 CNT を分離し、CNT の高次構造構築技術を用いて CNT 薄膜トランジスタを作製することで高性能化とばらつきの低減をめざす。まず、CNT を非イオン性界面活性剤で分散し、電界誘起層形成法 (ELF 法) [1] による半導体 CNT の高純度化、続いて SEC による長尺 CNT の分離し、高純度半導体 CNT インクを作製する。これをディスペンサーにより液滴で一素子を塗布して描くことで、位置および CNT 薄膜構造を制御する技術を開発する。

4. 研究成果

(1) 半導体 CNT を用いた CNT 薄膜トランジスタにおける CNT 長さの影響

CNT 薄膜トランジスタの基礎物性評価としてデバイス性能に対する半導体 CNT の長さの影響を調べた。CNT は、非イオン性界面活性剤で超音波分散し、ELF 法を用いて半導体 CNT を分離することで半導体 CNT インクを調製した。これをさらにサイズ排除クロマトグラフィーを用いて長さで分級し、各カーボンナノチューブ薄膜を熱酸化膜付きシリコン基板上に形成し、最後に電極を蒸着してデバイスを作製した。本評価に用いた長さが異なる CNT の平均長さは、短いものが 280 nm 、長いものが 780 nm である。長さが 2.8 倍違うことは、パーコレーション閾値の CNT 本数密度が 7 倍以上違うこととなる。そのため、各 CNT の密度が異なるデバイスを複数作製することで、オンオフ比、オン電流、移動度の性能において傾向を比較した。

CNT の長尺化による CNT 薄膜トランジスタの性能評価については、同時期に他の研究グループでも進められており、CNT の長尺化による性能の向上が示された [2]。しかしながら、CNT の密度に関する評価がなされていないため、CNT の長さや密度の双方の影響があると考えられる。一方で本研究において多数の密度の異なる CNT 薄膜トランジスタを評価した結果からは、高純度半導体 CNT の長さの違いによる性能の違いはそれほど大きくなかった。取得したデータに関してより詳細な解析法を検討する必要があるが、少なくとも本研究で得られる平均 CNT 長が数百 nm となるものに対しては、クロマトグラフィー等を用いた長さ選別のプ

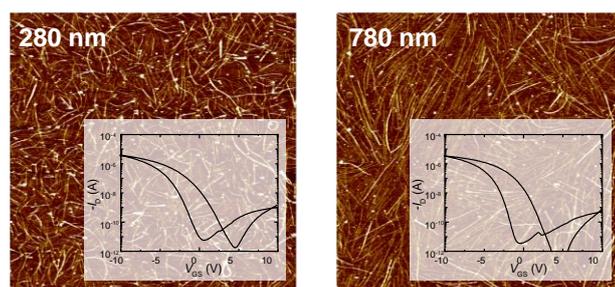


図1. 平均長が異なる CNT 薄膜トランジスタの CNT 膜の AFM 像およびデバイス特性の一例

プロセス導入による性能向上の有効性はそれほど期待できないと考えられる。

現在、主流である CNT の分散方法は、超音波を用いるものであり、これにより CNT の短尺化が進むことが知られている。本研究結果では、劇的な性能向上は至らなかったものの、一般的に CNT 薄膜を用いたエレクトロニクス応用において CNT 間のコンタクト（抵抗）が電気伝達特性への影響は大きいと考えられる。ゆえに、デバイス性能の向上には平均 CNT 長を格段と伸ばす新たな CNT 分散技術の開発が必要である。

また、ELF 法により得られた半導体 CNT については、CNT インクとして安定性評価を行った。約 4 カ月にわたり冷蔵保管したものを使用して同条件にてデバイスを作製し、CNT の製膜性およびデバイス性能の経時変化の評価から、この期間においてインクの安定性を確認した。

(2) 電界誘起層形成法 (ELF 法) による CNT 分離技術の向上

CNT の分離技術の向上は、得られた半導体 CNT を使ったデバイスの高性能化には欠かせない。これまで ELF 法による CNT の分離メカニズムに関しては、単純な電気泳動では説明することができず、長く議論が続いてきた。さらに分離を高度化させるのためにも、分離メカニズムの解明は必須であった。今回、CNT 分離環境下の pH と界面活性剤濃度を詳細に調べ、それらを再現させることによって、これまでとらえられなかった金属型と半導体型 CNT のゼータ電位の違いを測定することに成功し、長年不明であった金属/半導体 CNT の分離メカニズムを明らかにした。金属 CNT と半導体 CNT は、ともに負に帯電するが大きさに違いがあるために、電気泳動と電気浸透のバランスによってそれぞれ対極へ移動すると考えられる。これまでの CNT 分離法とは異なる、新しいコンセプトの分離法であることが明らかとなった。これにより、カーボンナノチューブインクの実用化に欠かせない分離精度の向上、低コスト化、量産化への指針を得た。本研究成果は、米国化学会の学術誌 Journal of Physical Chemistry C に掲載され、同時に産業技術総合研究所においてプレスリリースされた。

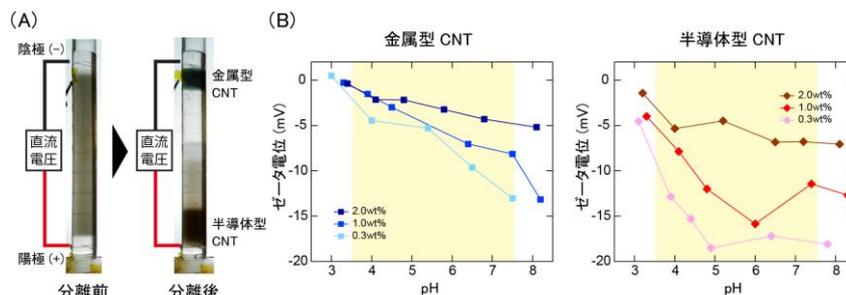


図 2. (A) ELF 法による CNT 分離の様子 (B) 金属および半導体 CNT のゼータ電位の pH および界面活性剤濃度の依存性。黄色部分は、ELF 法での CNT 分離環境の pH 範囲である。

(3) CNT インクの塗布技術の構築

ディスペンサーを用いた CNT の塗布技術について研究した。CNT インクを再現性高く塗布するためには、インク中の界面活性剤と CNT の濃度を正確に知り制御することが重要になる。今回、界面活性剤と CNT の濃度を、それぞれ屈折率測定と吸収測定によって評価する方法を確立し、検量線を作成することで再現性高いインクの製造を行った。今後、カーボンナノチューブインクを様々な用途に対応させるため、インクの組成から塗布により得られる CNT 膜の厚さや電気的特性値などについて指標となるデータを構築することが必要である。また、塗布精度を高めるためには、インク内の CNT の帯電量を考慮して基板との静電的な相互作用についての評価も重要と考えられるため、得られた知見および要素技術によって、ひきつづき CNT 塗布の研究を続けていきたい。

<引用文献>

- ① K. Ihara et al., J. Phys. Chem. C, 115, 22827, 2011.
- ② H. Gui et al., Nanoscale, 8, 3467, 2016.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Y. Kuwahara, F. Sasaki, T. Saito, Environment Effects on the Charge States of Metallic and Semiconducting SWCNTs during Their Separation by the Electric-Field Induced Layer Formation Method, The Journal of Physical Chemistry C, 123, 3829, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10192

[学会発表] (計 9 件)

- ① 齋藤 毅、栗原 有紀、Environment effects on the charge states of metallic and

semiconducting SWCNTs during ELF separation, 第 56 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム、東京、2019/03/04

- ② 栞原 有紀、斎藤 毅、電界を用いたカーボンナノチューブの分離における異濃度層形成の効果、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018/09/18
- ③ 栞原 有紀、佐々木 扶紗子、二瓶 史行、斎藤 毅、Effects of Pre-forming the different density layers on ELF method for the separation of metallic and semiconducting SWCNTs, フラワーレン・ナノチューブ・グラフェンシンポジウム、東京、2018/03/10
- ④ 栞原 有紀、佐々木 扶紗子、二瓶 史行、斎藤 毅、電界誘起層形成法によるカーボンナノチューブ分離におけるプレ形成層導入の効果、日本化学会第 98 春季年会、船橋、2018/03/20
- ⑤ Y. Kuwahara, T. Saito, Structuresorting of Single-Wall Carbon Nanotubes for the Application of Thin Film Transistors, Nanotubes and Nanowires at BIT' s 7th Annual World Congress of Nano Science & Technology-2017 (Nano S&T-2017), 福岡、2017/10/26
- ⑥ 栞原 有紀、佐々木 扶紗子、二瓶 史行、斎藤 毅、Time-dependent change of the semiconducting-CNT ink evaluated from the performance of CNT-TFTs, フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 学会、東京、2017/03/03
- ⑦ 栞原 有紀、佐々木 扶紗子、二瓶 史行、斎藤 毅、電界誘起層形成法により分離した半導体 CNT の TFT 特性における CNT の長さ依存性評価、第 64 回 応用物理学会春季学術講演会、横浜、2017/03/14
- ⑧ Y. Kuwahara, F. Nihey, T. Saito, Thin film transistors with length-sorted single-wall carbon nanotubes, SSDM 2016, つくば、2016/09/28
- ⑨ Y. Kuwahara, F. Nihey, T. Saito, Length-dependent performance of single-wall carbon nanotube thin film transistors, NT16, オーストリア、2016/08/08

[その他]

- ① プレスリリース
金属型/半導体型カーボンナノチューブ (CNT) を分離するメカニズムを解明
ー実用性能をもつ半導体型 CNT の量産化への道ー
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190207_2/pr20190207_2.html
- ② ホームページ
産業技術総合研究所 ナノ材料研空部門
<https://unit.aist.go.jp/nmri/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
研究協力者氏名：斎藤 毅
ローマ字氏名：(SAITO, takeshi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。