

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：19K15539
研究課題名（和文）カーボンナノチューブへの有機ハロゲン化剤の効率内包法と安定ドーピング技術の開発

研究課題名（英文）development of stable CNT-doping method by the encapsulation of halogenation reagents

研究代表者
大町 遼 (Omachi, Haruka)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・講師

研究者番号：60711497
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）：本研究では有機ハロゲン化剤のCNTへの効率的内包技術の確立し、CNTの長期安定ドーピング技術の開発を目的とした。有機ブロモ化剤を用いて、臭素原子がCNTに取り込まれ、p型ドーピングしていることを確認したものの、トランジスタ特性を変化させるほどの効率的なドーパント内包には至らなかった。一方で、検討の過程において、いくつかの有機酸化剤が高温条件および長期安定性に優れたpドーパントとして作用することを確認している。また、評価デバイスである薄膜トランジスタを作製する上で必要となった、半導体CNTの分離方法と新規CNT薄膜形成法もあわせて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の遂行によりCNTトランジスタの実用化に向けての課題の一つであったドーピング技術の確立と長期安定動作の実証に向けての手法が確立された。本研究をさらに発展させることで、人に貼って使えるストレッチャブルCNTデバイスなどの実用化への道が拓けるという意味でその意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this work, we tried to develop a stable CNT-doping method by the encapsulation of halogenation reagents. Although we confirmed that bromine atoms were encapsulated into CNTs using bromination reagents and p-type doping was achieved in Raman spectra, the encapsulation of the dopant was not efficient enough to change the transistor characteristics. However, in the course of the study, it was confirmed that some organic oxidants acted as p-dopants with high-temperature conditions and long-term stability. We also established separation techniques for separating semiconducting CNTs and a novel fabrication method for forming CNT thin films, which were necessary to fabricate thin-film transistor for the evaluation of doping efficiency.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：カーボンナノチューブ トランジスタ 内包 ドーピング

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は酸化インジウムスズ (ITO) や導電性ポリマーなどの様々な材料と比較して、キャリア移動度、透明性、伸縮性や化学安定性など多くの点で優れた特長を有する。そのため、フレキシブルで伸縮可能なエレクトロニクス素材として、電子ペーパーやウェアラブルデバイスなど幅広い応用が期待される。

実際に CNT を導電性材料として用いる際には、ドーピング処理によって導電性を高める必要がある。硝酸や臭素などの酸化剤を吸着させることで、CNT から電子を引き抜き正孔が注入 (p 型ドーピング) される (Nature 1997. など)。フィンランド・アールト大学の Kauppinen らは、CNT 薄膜を硝酸でドーピングすることで、シート抵抗 $84 \Omega \text{sq}^{-1}$ (光透過率 90%) という ITO に匹敵する透明導電性を実現している (ACS Nano 2011.)。しかし、これらのドーピング分子は揮発性、あるいは湿気で分解することから、時間経過に伴い CNT の導電性が減少してしまうという問題が存在している。長期間安定にドーピングを行う手段として、分子を CNT の内部空間に取り込む (内包) 方法が存在するものの、内包できる分子は CNT との π - π 相互作用が存在する一部の共役系分子に限定されている (Nat. Mater. 2003.)。如何にして分子を効率的に内包し、長期間安定なドーピングを実現するかが大きな課題であった。

2. 研究の目的

1 で記述した着想に基づいて、本研究では有機ハロゲン化剤の CNT への効率的内包技術の確立し、CNT の長期安定ドーピング技術の開発を目的とした。申請者はこれまで、炭素-臭素結合の開裂を利用して、CNT 内部空間に新奇 1 次元ナノ物質の合成を報告している。この研究の過程において、わずかではあるが臭素原子が CNT に取り込まれ、長期間安定に p 型ドーピングしていることを確認している。この結果から、CNT 内部で臭素原子を放出する物質として、有機ブロモ化剤用いれば、効率的な臭素の内包とドーピングが実現できるのではないかと発想した。

3. 研究の方法

まず、ドーピング実証を行うための薄膜トランジスタの作製方法として、半導体 CNT の簡便な分離方法の確立と、薄膜作製法の開発も併せて実施した。その後、薄膜状態でのドーパント内包とその評価を試みた。

4. 研究成果

CNT の分離方法として多糖類の 1 種であるイソマルトデキストリンを鍵とする水系 2 層抽出 (ATP) 法とゲルろ過法を開発した。イソマルトデキストリンは水溶性食物繊維として開発された物質であり、 α -1,6-グリコシド結合を多く含む (図 1a)。ATP 法ではイソマルトデキストリンとポリエチレングリコールの濃厚水溶液からなる 2 相系において、半導体性を示す CNT と金属性を示す CNT がそれぞれに分配されることを見出した (図 1b)。種々のイソマルトデキストリン誘導体を調整することによ

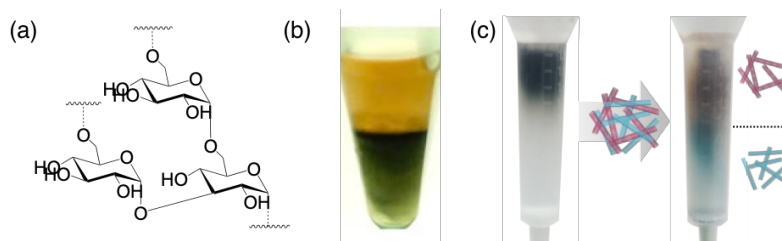


図 1. (a)イソマルトデキストリンの化学構造 (b)水系 2 相抽出法による CNT の分離の様子 (c)ゲルろ過法による CNT の分離の様子

て、上記の α -1,6-グリコシド結合のうち連続する骨格をいかに多く含むかが CNT 分離の鍵となっていることを見出している。そして、このイソマルトデキストリンを架橋剤を用いて架橋させた合成ゲルを担体としても CNT が分離できることを見出している (図 1c)。ここではゲルの細孔構造をサブマイクロオーダーに調節することで、効率的な CNT 分離を達成できる。いずれの分離法においても半導体純度 98~99%以上を達成しており、薄膜トランジスタ動作を確認する上で十分な純度である。

続いて CNT 薄膜の新規作製法の開発に着手した。これまで薄膜トランジスタのチャネル層として用いられる CNT 薄膜の形成には、アミノ基との相互作用を利用した自己組織化製膜法が用いられてきたが、従来のアミノ基導入は金属酸化物表面に限定されており、プラスチックなどのフレキシブル基板には適さないという点が大きな課題として存在していた。この課題の解決方法として、メトキシカルボニル基修飾した熱架橋性アミンポリマー (Moc-PAA, 図 2a) をフレキシブル基板に塗布することで、均一な CNT 薄膜の作製法を開発した (図 2b)。Moc-PAA 薄膜は架橋反応後も十分な平滑性を保ちながらも、効率的に CNT を補足して高密度な薄膜を形成することができる (図 2c)。実際に作製した TFT は 10^5 を超える高い on/off を示すとともに、on 電流密度のばらつきは従来法よりも 1桁低い 4%程度の値と記録した (図 2d)。

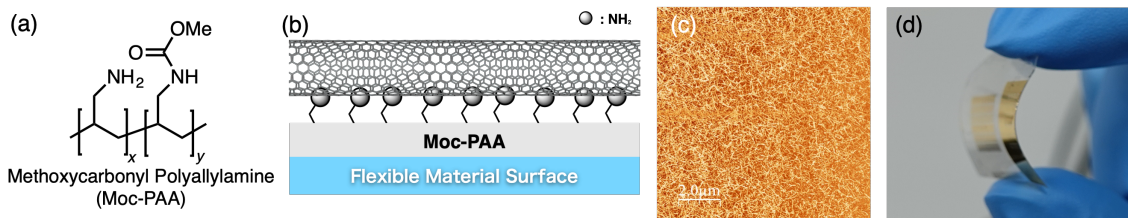


図 2. (a) 熱架橋性アミンポリマーの構造と (b) CNT 固定の模式図. (c) 高密度 CNT 薄膜の原子間力顕微鏡像と (d) 作製したフレキシブル CNT-TFT の様子

最後に内包によるドーピングの実施について述べる。検討の過程において、臭素が取り込まれた CNT がわずかに存在することを確認している (図 3a)。ラマンスペクトルから 2 cm^{-1} 程度ではあるが G-band シフトが観測され、CNT が p 型にドーピングされていることを確認している (図 3b)。臭素内包 CNT は、水や有機溶媒で洗浄した数週間後でも p 型ドーピング状態を保持しており、内包による安定化が想定どおり機能していることが確認できる。しかしながら、様々な有機ハロゲン化剤および内包条件を検討したものの、有機ハロゲン化剤の熱安定性の問題から、トランジスタ特性を変化させるほどの効率的なドーパント内包には至らなかった。一方で、検討の過程において、いくつかの有機酸化剤が p ドーピングに効果があることを見出している。150 °C

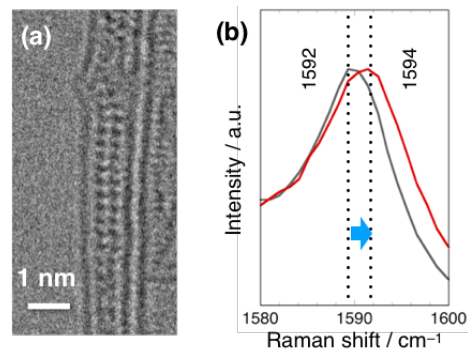


図 3. (a)臭素内包 CNT の透過型電子顕微鏡像と (b)ラマンスペクトルでの G-band シフト

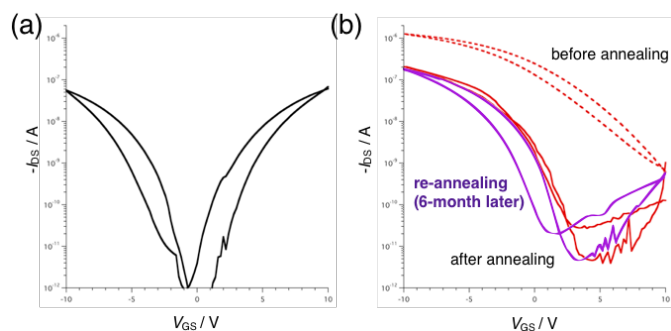


図 4. (a)ドーピング処理前および (b)処理後における薄膜トランジスタの安定性の評価

に加熱しても安定に p ドーパントとして動作すること、そしてその効果は 6 ヶ月にも渡って長期間安定であることを確認している (図 4)。現在、関連する有機酸化剤についても同様の調査を行っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Omachi Haruka, Komuro Tomohiko, Matsumoto Kaisei, Nakajima Minako, Watanabe Hikaru, Hirotoni Jun, Ohno Yutaka, Shinohara Hisanori	4. 巻 12
2. 論文標題 Aqueous two-phase extraction of semiconducting single-wall carbon nanotubes with isomaltodextrin and thin-film transistor applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 097003 ~ 097003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab369e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Xu Dan, Jiang Yuhang, Wang Yuanyuan, Zhou Tonghui, Shi Zujin, Omachi Haruka, Shinohara Hisanori, Sun Baoyun, Wang Zhiyong	4. 巻 58
2. 論文標題 Turning On the Near-Infrared Photoluminescence of Erbium Metallofullerenes by Covalent Modification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14325 ~ 14330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kinno Yasuhiro, Omachi Haruka, Shinohara Hisanori	4. 巻 13
2. 論文標題 Template synthesis of armchair-edge graphene nanoribbons inside carbon nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015002 ~ 015002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab5895	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Omachi Haruka, Inoue Tsukasa, Hatao Shuya, Shinohara Hisanori, Criado Alejandro, Yoshikawa Hirofumi, Syrgiannis Zois, Prato Maurizio	4. 巻 59
2. 論文標題 Concise, Single Step Synthesis of Sulfur Enriched Graphene: Immobilization of Molecular Clusters and Battery Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7836 ~ 7841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913578	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsumoto Kaisei, Ueno Kazuki, Hirotani Jun, Ohno Yutaka, Omachi Haruka	4. 巻 26
2. 論文標題 Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films for Flexible Transistors by Using a Cross Linked Amine Polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6118 ~ 6121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202000228	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Kenta, Inoue Tsukasa, Omachi Haruka	4. 巻 59
2. 論文標題 Aqueous two-phase extraction of graphene oxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 075001 ~ 075001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab99de	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsunaga Yuki, Hirotani Jun, Ohno Yutaka, Omachi Haruka	4. 巻 14
2. 論文標題 Cross-linking gelation of isomaltodextrin for the chromatographic separation of semiconducting carbon nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 017001 ~ 017001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abd28b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Omachi Haruka
2. 発表標題 Polymer and Nanocarbon Chemistry: toward Conductive Material Applications
3. 学会等名 Okada Group Seminar (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Omachi Haruka
2. 発表標題 Nanocarbon Materials for Electronics: Battery and Transistor Applications
3. 学会等名 NANOTECHNOLOGY 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大町遼
2. 発表標題 カーボンナノチューブを用いた1次元ナノ物質の合成および薄膜トランジスタ応用
3. 学会等名 高分子学会九州支部大学間連携フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大町 遼、小室 智彦、松本 海成、中嶋 みな子、渡邊 光、廣谷 潤、大野 雄高、篠原 久典
2. 発表標題 イソマルトデキストリンを用いた水系2相分離による半導体性カーボンナノチューブ抽出と薄膜トランジスタ応用
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Omachi Haruka, Komuro Tomohiko, Matsumoto Kaisei, Nakajima Minako, Watanabe Hikaru, Hirotsu Jun, Ohno Yutaka, Shinohara Hisanori
2. 発表標題 Aqueous two phase extraction of semiconducting single-wall carbon nanotubes with isomaltodextrin and thin-film-transistor applications
3. 学会等名 The 57th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本 海成、上野 和樹、廣谷 潤、大野 雄高、大町 遼
2. 発表標題 フレキシブル薄膜トランジスタに向けた架橋性アミンポリマーを用いたカーボンナノチューブ薄膜の製膜
3. 学会等名 第81回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大町 遼、小室 智彦、松本 海成、中嶋 みな子、渡邊 光、廣谷 潤、大野 雄高、篠原 久典
2. 発表標題 イソマルトデキストリンを用いた水系2相分離による半導体性カーボンナノチューブ抽出と薄膜トランジスタ応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上 司、大町 遼、畑尾 秀哉、篠原 久典、Alejandro Criado、吉川 浩史、Zois Syrgiannis、Maurizio Prato
2. 発表標題 硫黄を修飾したグラフェンの合成とバッテリー応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大町遼
2. 発表標題 Organic synthetic approaches to nanocarbon-based hybrid materials
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大町遼
2. 発表標題 イソマルトデキストリンを用いた水系2相分離による 半導体性カーボンナノチューブ抽出と薄膜トランジスタ応用
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大町遼
2. 発表標題 有機化学を基盤とするナノカーボンエレクトロニクスへの展開
3. 学会等名 2020 先端化学研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本海成、上野和樹、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films for Flexible Transistor Applications using a Cross linked Amine Polymer
3. 学会等名 The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本海成、上野和樹、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films for Flexible Transistor Applications using a Cross linked Amine Polymer
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松永優希、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 Gelation of isomaltodextrin for semiconducting SWCNT separation
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本海成、上野和樹、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 フレキシブル薄膜トランジスタ応用に向けた架橋性アミンポリマーを用いたカーボンナノチューブ薄膜の製膜
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松永優希、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 イソマルトデキストリンのゲル化と半導体性カーボンナノチューブ分離への応用
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松永優希、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 Cross-linking gelation of isomaltodextrin for the chromatographic separation of semiconducting carbon nanotubes
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永優希、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 イソマルトデキストリンのゲル化と半導体性カーボンナノチューブ分離への応用
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本海成、上野和樹、廣谷潤、大野雄高、大町遼
2. 発表標題 フレキシブル薄膜トランジスタ応用に向けた架橋性アミンポリマーを用いたカーボンナノチューブ薄膜の製膜
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田貴大、中原正太、大町遼、稲葉優文、中野道彦、末廣純也
2. 発表標題 誘電泳動法を用いて作製した両極性カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの NO2 ガス応答
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 積層体、積層体の製造方法、および、積層体を備えるデバイス	発明者 大町遼、廣谷潤	権利者 東海国立大学機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-009996	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 薄膜形成方法	発明者 廣谷潤、大町遼	権利者 東海国立大学機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-009995	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体型カーボンナノチューブの分離方法、混合溶液および分散液	発明者 大町 遼、篠原 久典、渡邊 光	権利者 東海国立大学機構
産業財産権の種類、番号 特許、US17/277,525	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 半導体型カーボンナノチューブの分離方法、混合溶液および分散液	発明者 大町 遼、篠原 久典、渡邊 光	権利者 東海国立大学機構
産業財産権の種類、番号 特許、TW108128063	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 積層体、積層体の製造方法、および、積層体を備えるデバイス	発明者 大町遼、廣谷潤	権利者 東海国立大学機構
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/001043	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究代表者HP https://sites.google.com/view/haruka-omachi/ 研究室HP http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/プレスリリース http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20190821_rcms1.pdf

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------