

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750180

研究課題名(和文)高移動度カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの開発

研究課題名(英文)Development of high-mobility carbon nanotube thin-film transistors

## 研究代表者

宮田 耕充 (Miyata, Yasumitsu)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80547555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)を利用した高移動度薄膜トランジスタの実現を目指し、CNTの構造制御合成法や分離法の開発、および電気伝導特性の評価を行った。主要な成果として、フラーレンやグラフェンナノリボンを利用した新しいCNTのカイラリティ選択的な合成法の開発、長尺かつ高純度半導体CNTの一段階分離法の確立、ゲル濾過法で分離された高純度半導体CNT薄膜を利用した短チャネルトランジスタの伝導特性の解明、などが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed novel methods for structure control and separation of single-wall carbon nanotubes (CNTs) for high-performance thin-film transistors. In particular, we have achieved (i) chirality selective growth of CNTs using fullerenes and graphene nanoribbons as precursors, (ii) single-step separation of long-length semiconducting CNTs by using gel filtration, and (iii) fabrication and characterization of short-channel transistors of highly-enriched semiconducting CNT thin films.

研究分野：物質科学

キーワード：カーボンナノチューブ 構造制御 薄膜トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)は、その卓越した電子輸送特性、機械的強度、熱的・化学的安定性より、革新的な素材としてエレクトロニクスやエネルギーを始め多様な分野での基礎・応用研究がなされてきた。その代表例として、フレキシブルディスプレイや電子タグへの応用を目指した、CNT 薄膜トランジスタの研究が盛んに行われている。しかしながら、通常的手法で合成された CNT 試料は、金属型と半導体型の混合物であり、この問題が実際の CNT の半導体応用の大きな課題となっていた。この課題を解決するため、選択的酸化法、密度勾配遠心分離法、フルオレン系ポリマーによる選択的可溶化、DNA 分散とイオン交換クロマトグラフィー、電気泳動法、ゲルカラムクロマトグラフィー法など様々な CNT 分離精製法が発展してきた。この発展とともに、国内外の多数のグループが集積化可能な高性能薄膜トランジスタ (Thin-film transistor, TFT) の実現を目指してきたが、その性能指標であるキャリア移動度は、2010 年の段階では、カリフォルニア大学のグループが報告した  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  が限界となっている[Rouhi et al. Adv. Mater. 23, (2010)94]。この値は一本の CNT の移動度(室温で  $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上)から予想される TFT 特性に比べて著しく低く、未だ CNT 本来の伝導特性を利用した TFT は実現されていない状況である。

一方で、われわれのグループでは、高性能 CNT-TFT の開発を目指した研究として、孤立分散した CNT を製膜する技術を開発してきた[Adv. Mater. 22 (2010) 2698, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 270]。さらに、独自に開発したりサイクルゲルろ過法により、高純度かつ高結晶性の半導体 CNT を分離することに成功した。新しい手法で分離した試料では、光吸収スペクトルにおける金属 CNT 由来のピークが完全に消失するなど、極めて半導体純度が高い。また、本手法は、同時に結晶性 (CNT の長さ) の違いで分離でき、平均長  $2 \mu\text{m}$  の半導体 CNT の分離に成功している。このような、高純度かつ高結晶性半導体 CNT の薄膜を利用することで、キャリア移動度  $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える高性能 TFT の作製に世界で初めて成功してきた[Nano Res. 4 (2011) 963]。

## 2. 研究の目的

本研究は、上記の CNT 分離法の改良に加え、CNT 試料の抱える純度と結晶性の問題、構造 (カイラリティ) の不均一性を解決し、さらに他材料との複合化による機能化に着目し、高移動度 TFT をはじめとする CNT のエレクトロニクス応用への貢献を目指すという位置づけにある。高品質 CNT の伝導特性の検証や高機能化を推進するこの研究は、TFT に限らずエレクトロニクス・エネ

ギー分野における CNT 応用の進展に寄与すると期待される。

## 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に示す、CNT 構造制御合成法・分離法の開発、短チャネルトランジスタの作製と評価、新たな機能化法の開発についての研究を推進してきた。

### (1) 分子融合を利用した新たな CNT 構造制御法の開発

フラーレンや芳香族化合物の分子融合を利用し、特定の構造を持った CNT の直接合成について検討を行った。具体的には、直径  $1.5 \text{ nm}$  程度の CNT と、フラーレンや芳香族化合物などの原料をガラス管に封入し、一晚適切な温度で加熱処理を行うことで、原料を昇華し CNT 内に内包した。この、分子内包 CNT 試料をさらに  $1200$  度の真空中で加熱処理することで、内部の分子を熱融合させ、外側の CNT の内部に新たな CNT を形成させた。この後、界面活性剤溶液中で超音波処理をすることで内部に形成した CNT を抽出した。抽出した CNT は、光吸収、ラマン散乱、発光スペクトルを測定し、そのカイラリティ分布の評価を行った。

### (2) 高結晶・高純度 CNT 試料の分離法の開発

高純度かつ高結晶性半導体 CNT の分離を目指し、ゲルろ過法の分離条件の改良を行った。特に、これまでの研究で用いたりサイクルプロセスの短縮化や長さ分離について検討を行った。より結晶性の高い試料を得るために、非破壊的な CNT の分離法、高分散性 CNT の選定や合成の試み、ゲル分離における界面活性剤の種類と濃度・投入 CNT 試料の濃度や量、分離温度、担体の種類など多方面について分離効率を検証し改善を行った。

### (3) 短チャネルトランジスタの作製と評価

アーク放電で合成された CNT 試料を、ゲルクロマトグラフィー法によって分離し、高純度な半導体 CNT 試料溶液を準備した。この溶液を酸化膜付シリコン基板に滴下し、乾燥窒素を吹き付けることで溶液を除去し、CNT 薄膜を基板上に形成した。この基板に、電子ビームリソグラフィーを用いて微細なギャップを持つ電極を作製した。シリコン基板をゲート電極として用い、ソース・ドレイン電極間の電流を測定することで、電気伝導特性の評価を行った。

### (4) 化学修飾や分子内包による CNT 機能化法の開発

CNT の電子状態制御を目指し、分子内包やジアゾニウム塩などを利用した CNT 壁の化学修飾について検討を行った。化学修飾では、CNT を界面活性剤で分散し、試薬の種類、濃度、反応時間を変えながら実験を行った。得

られた試料は、凝集状態の観察、光吸収、ラマン散乱の測定や電子顕微鏡観察による評価を行った。分子内容では、項目(1)に記載した内容と同じ手法で、コロネンやオリゴチオフェン等の機能性分子を内包し、さらに適当な加熱条件を探索することで、内部に導電性高分子の合成を目指した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 分子融合を利用した新たな CNT 構造制御法の開発

単一構造を持つ CNT 試料の作製をめざし、グラフェンナノリボンを利用した CNT の成長法を開発した。原料として、ペリレン誘導体を利用し、直径の大きな CNT 内で熱融合させることでグラフェンナノリボンを作製した。このナノリボンを、さらに 1200 度の高温で加熱することで、特定のカイラル指数を持つ CNT へと変換されることが明らかとなった。この結果は、ナノリボンが捻れることで CNT が成長するというモデルで説明でき、新たな CNT のカイラリティ選択的合成法の可能性を示した点で重要な成果と考えられる。

##### (2) 高結晶・高純度 CNT 試料の分離法の開発

ゲル濾過を用いた半導体 CNT の分離において、従来では長時間の多段階のリサイクル処理により、高純度化や長さ分離を行ってきた。より短時間で処理を可能にするため、本研究では、ゲルに吸着した CNT の溶出過程を利用した単一ステップでの分離の検討を行った。主な成果として、界面活性剤の濃度勾配を作ることで、CNT の構造や特性に依存して溶出速度が異なることを見いだした。この手法により、リサイクル処理無しに長さ電子構造で選別された CNT 試料を得ることが可能になった。さらに、この手法を用いて平均長 2 マイクロメートル程度の CNT 試料を作製し、発光イメージングによる長さ分布の評価を行った。結果として、装置の制約から適用できる試料に制限はあるが、通常の原子間力顕微鏡をよりも遙かに高速に、長さ分布の評価が可能であることを実証した。

##### (3) 短チャネルトランジスタの作製と評価

コンタクト抵抗の低い Pd 電極を用い、200 nm のチャネル長での FET 特性を調べた。用いた試料は、リサイクルゲルろ過法によって、半導体 CNT の純度を高純度化してある。光吸収スペクトルやラマンスペクトルからの評価では、試料は 98-99% 程の純度を有すると見積もられた。単一 CNT のみが架橋したデバイスでは、オンオフ電流比 ~10000、キャリア移動度  $40 \sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、コンダクタンス  $1.4 \sim 5.8 \mu\text{S}$  程度の特性が得られた。この特性は、同様の直径をもつ CNT では、化学気相成長で得られた試料と同程度の特性に匹敵する。従って、分離精製プロセスに必要な超音波処理や界面活性剤による分散等で、CNT の特性が

低下していないことを示唆している。一方で、多数本が架橋した FET では、残留している金属 CNT オンオフ比の低下がみられた。この結果は、分離後において金属型 CNT が 1-2% 程は残留しているという、光吸収、ラマン散乱の結果と一致している。

##### (4) 化学修飾や分子内包による CNT 機能化法の開発

化学修飾に関しては、様々な試薬の検討を通じて、ジアゾニウム塩を用いた手法により、安定かつ再現性高く孤立分散したナノチューブとの反応を確認することができた。一方で、反応によりナノチューブが凝集するという問題も生じたが、濃度や時間などの反応条件を最適化することで、この問題を回避することがわかった。また、対象とした単一界面活性剤で分散した直径 1.5nm 程度の試料では、半導体型と金属型で明確なジアゾニウム塩との反応性の違いは確認されなかった。一般的なチューブの分離条件を考慮すると、混合界面活性剤系などにおいて、金属・半導体における選択的な化学修飾などへと応用できる可能性がある。

分子内包については、様々な半導体材料とナノチューブの複合材料の創成を進めてきた。具体的には、原料分子をチューブに内包し、高温での熱融合反応を利用することで、結晶性の高いポリチオフェンやコロネン骨格を持つグラフェンナノリボンなどの合成に成功した。特に、上記の化学修飾を用いた手法により、ナノチューブの光吸収を抑制し、内包物由来の光学スペクトルを高い精度で測定することが可能になった。光吸収スペクトルやラマン散乱の測定結果と理論計算との比較より、従来の条件と比較し共役系が拡張されていることが明らかとなってきた。また、イオン液体を用いた手法により、得られた内部の物質にキャリアドープできることが確認できた。これまでに得られた一連の知見や確立した手法は、今後のカーボンナノチューブ薄膜トランジスタにおける高移動度化や高機能化へ向けた基礎となるものである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

"Fabrication and Optical Probing of Highly Extended, Ultrathin Graphene Nanoribbons in Carbon Nanotubes" (査読有)

H.E. Lim, Y. Miyata, M. Fujihara, S. Okada, Z. Liu, Arifin, K. Sato, H. Omachi, R. Kitaura, S. Irle, K. Suenaga, H. Shinohara  
ACS Nano, 9 (2015) 5034-5040.  
DOI: 10.1021/nn507408m

"Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons" (査読有)

H. E. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, Y. Nishimoto, S. Irle, J. H. Warner, H. Kataura, H. Shinohara  
Nature Commun. 4 (2013) 2548.  
doi:10.1038/ncomms3548

"Chirally selective growth and extraction of single-wall carbon nanotubes via fullerene nano-peapods" (査読有)  
J. Zhang, F. Zhou, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Su, H. Shinohara  
RSC Adv. 3 (2013) 16954.  
DOI: 10.1039/C3RA43133A

"Rapid Single-Stage Separation of Micrometer-Long and High-Purity Semiconducting Carbon Nanotubes by Gel Filtration" (査読有)  
B. Thendie, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Miyauchi, K. Matsuda, H. Shinohara  
Appl. Phys. Express 6 (2013) 065101.  
doi:10.7567/APEX.6.065101

"Dimerization-Initiated Preferential Formation of Coronene-Based Graphene Nanoribbons in Carbon Nanotubes" (査読有)  
M. Fujihara, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, C. Camacho, S. Irle, Y. Iizumi, T. Okazaki, H. Shinohara, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15141.  
DOI: 10.1021/jp3037268

"Short Channel Field-Effect Transistors from Highly Enriched Semiconducting Carbon Nanotubes" (査読有)  
J. Wu, L. Xie, G. Hong, H.E. Lim, B. Thendie, Y. Miyata, H. Shinohara H. Dai, Nano Res. 5 (2012) 388.  
DOI: 10.1007/s12274-012-0219-0

"Fabrication of a Carbon-Nanotube-Based Field-Effect Transistor by Microcontact Printing" (査読有)  
J. Mehlich, Y. Miyata, H. Shinohara, B. J. Ravoo, small 8 (2012) 2258.  
DOI: 10.1002/sml.201102248

"Fabrication and Characterization of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Hybrid Sheets" (査読有)  
Y. Miyata, E. Maeda, K. Kamon, R. Kitaura, Y. Sasaki, S. Suzuki, H. Shinohara, Appl. Phys. Express 5 (2012) 085102.  
doi:10.1143/APEX.5.085102

"Photophysics in Single-Walled Carbon Nanotubes with (6,4) Chirality at High Excitation Densities: Bimolecular Auger Recombination and Phase-Space Filling of Excitons" (査読有)  
T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1974.

DOI: 10.1021/jp312798h

[学会発表](計7件)  
"カーボンナノ構造をテンプレートとして利用した機能性材料の開発"  
宮田耕充  
第42回 東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール,ルーセントタカミヤ(山形県山形市), 2014年7月29日

"Controlled growth of graphene-related materials using carbon nanostructures with well-defined edges"  
Y. Miyata  
28th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 12, 2014

"カーボンナノチューブ・グラフェンの精密構造制御と光物性"  
宮田耕充  
ナノフォトニクスシンポジウム, 慶應義塾大学(東京都港区), 2013年7月18日

"グラフェン・カーボンナノチューブの構造制御合成と物性"  
宮田耕充  
量子物理学・ナノサイエンス第81回セミナー, 東京工業大学(東京都目黒区), 2013年12月9日

"グラフェン・窒化ホウ素ヘテロ構造の形状制御合成"  
宮田耕充, 前田 枝里子, 小林 佑, 北浦 良, 篠原 久典  
第60回応用物理学会春季学術講演会「分科企画シンポジウム, 2次元層状物質の合成・評価技術」, 神奈川工科大学(神奈川県厚木市), 2013年3月28日

"One step separation of high purity and long length semiconducting carbon nanotubes" B. Thendie, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara: A3 Symposium of Emerging Materials. 2012年10月29日-2012年11月1日, 東北大学(宮城県仙台市)

"Visible-range photoluminescence from 5 angstrom single-wall carbon nanotubes"  
Y. Miyata, T. Nakamura, M. Fujihara, H. E. Lim, R. Kitaura, H. Shinohara  
International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, Singapore, July 1-6, 2012

[図書](計1件)  
パリティ9月号特集「チューブ内ナノ空間の物理と化学」丸善出版株式会社,  
宮田耕充, 真庭豊, 2014, 5(13-17)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

宮田 耕充 ( MIYATA, Yasumitsu )

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80547555