

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600046

研究課題名(和文)高純度半導体型単層カーボンナノチューブによる高性能伸縮性トランジスタの開発

研究課題名(英文)Development of high performance stretchable field effect transistor devices using high-purity semiconducting single wall carbon nanotubes

研究代表者

柳 和宏 (Yanagi, Kazuhiro)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：30415757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：伸縮性を有する基板上に高密度な半導体型単層カーボンナノチューブ(s-SWCNT)膜を用いたイオンゲル電気化学トランジスタを作製し、世界に先駆けて伸縮性高性能エレクトロニクス基盤の構築することを目標に研究を行った。PDMS基板へのs-SWCNT薄膜転写技術の確立、電極・イオンゲル膜の伸縮性テストを行うことにより、その結果、ON/OFF電流、および移動度の両者において、19%まで延伸させた状況においても性能劣化の見られない、伸縮性デバイスの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have produced stretchable field effect transistor devices using high-purity semiconducting single wall carbon nanotubes (s-SWCNT) and ionic gels through electrolyte gating approaches. We investigated the development of transfer techniques of s-SWCNT thin films on PDMS substrates, and evaluated the stretchability of channels and ionic gels. As a result, we succeeded to produce stretchable electric devices in which both on/off ratio and mobility did not degrade even when the devices were stretched to 19%.

研究分野：物性物理学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 半導体型 伸縮性デバイス 電界効果デバイス 電気化学 イオン液体・ゲル

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、優れた伝導特性と柔軟性が共存する稀有な材料であり、伸縮性を有するエレクトロニクスを意味するフレキシブルエレクトロニクスの担い手として注目させている。しかしながら、合成された SWCNT は金属と半導体の混合物であり、発見当初から分離方法の確立が模索されていた。申請者は、2008 年より密度勾配遠心分離法を用いた分離技術を発展させており、近年では 95% 以上の純度での分離を実現し、物性研究へとい発展させてきた。同時に、高度に分離した半導体型単層カーボンナノチューブ (s-SWCNT) のフレキシブル応用を目指し、連携研究者である早稲田大学・竹延大志准教授と共同でトランジスタ作成を試みてきた。特に、近年では電界質を用いた電子状態制御により、それまで困難であった比較的厚い膜を用いた移動度 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/Off 比 $\sim 10^5$ を超える高性能なトランジスタを実現した。酸化物は薄くないと柔軟性を持たず、有機材料の移動度は $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ に比べ桁以上低い。そのため、s-SWCNT 厚膜は伝導特性と柔軟性が共存する稀有な材料であり、SWCNT 間の弱い相互作用を考慮すると伸縮性をもつことも期待できる。そのため、本研究提案に着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、伸縮性を有する poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 基板上での s-SWCNT 厚膜とイオンゲルを組み合わせた電気化学トランジスタ (ECT) の作製である。s-SWCNT 厚膜を用いた ECT 作製技術で世界をリードしているこの絶好の機会を生かして、いち早く優れた伸縮性を有したトランジスタ作製を成功させ、s-SWCNT を用いた Stretchable Electronics 構築の礎を築くことが目的である。

3. 研究の方法

SWCNT 薄膜の作製方法

はじめに半導体型 SWCNT を合成された SWCNT から、密度勾配遠心分離法を用いて分離精製を行った。分離精製し、洗浄した半導体型 SWCNT 分散液を用いて、ニトロセルロースフィルター上に減圧濾過を行い、同フィルター上に薄膜を形成した。

デバイス構築方法

PDMS 基板上に金/ニッケル電極を蒸着し、ソース・ドレイン電極を作製した。次に、PDMS 基板上に蒸着した金電極を延伸させ、その状態を保持した。その後、前述の方法で作製した s-SWCNT 薄膜を事前に延伸させた PDMS 基板上に転写を行った。転写は、アセトン蒸気でフィルターを溶解させ、SWCNT 薄膜のみ形成させる方法で行った。薄膜転写後、延伸し・保持していた PDMS 基板の状態を緩和させ、その結果、SWCNT 薄膜は圧縮された状況

となる。その結果、SWCNT 薄膜は波打った構造 (wavy structure) が形成される。図 1 に wavy structure の s-SWCNT 薄膜の光学顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡写真を作製する。最後に、イオンゲル (ionic liquid, EMIM-TFSI) および triblock copolymer PS-PMMA-PS) を同薄膜状に塗布し、イオンゲルのトップに金薄膜を形成し、ゲート電極とさせた。図 2 にそのデバイス作製プロセスを記す。

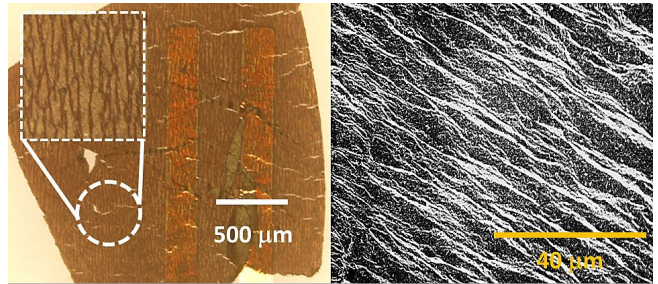


図 1 作製した s-SWCNT 薄膜の光学 (左) 走査型顕微鏡 (右) イメージ

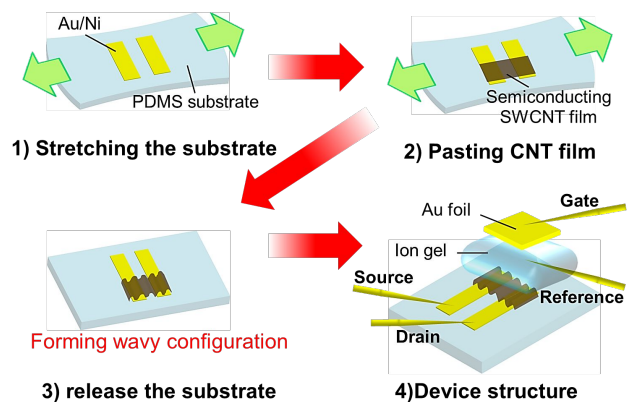


図 2 作製プロセス

4. 研究成果

デバイスの電気的特性は、基板をすこしづつ延伸することにより評価した。測定は全て、グローブボックス内で行った。

図 3 に幾つかの延伸状況における伝達特性を示す。ここでソース・ドレイン間の電圧は -100mV としている。Reference voltage を実際にチャンネルに印加されている電圧として記述している。

図 3 に示すように、高純度半導体型 SWCNT に由来する明確な両極性特性を得ることに成功した。青色が 7% 延伸させた場合、赤色は延伸させなかった場合である。両者において、若干のヒステリシスの違いがみられるものの、ON および OFF 電流についてはほぼ同じ状況であることが分かる。

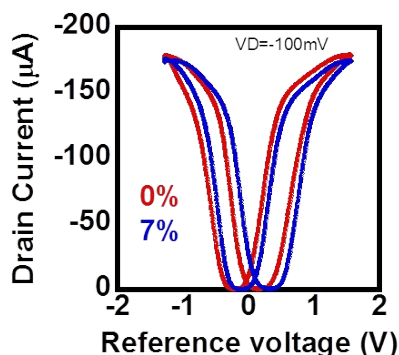


図3 延伸度に依存した伝達特性(ソース・ドレイン間電圧 $V_D = -100\text{mV}$)

図4に、オン・オフ電流値と規格化した移動度の延伸度依存性を示す。図4に示すように、オン・オフ電流値と、移動度は19%の延伸まで殆ど変化が見られないことが分かる。一方、20%以上延伸させた場合、極めて大きな性能劣化が見られた。結果として、20%前後を閾とする伸縮性トランジスタが作製することに成功した。

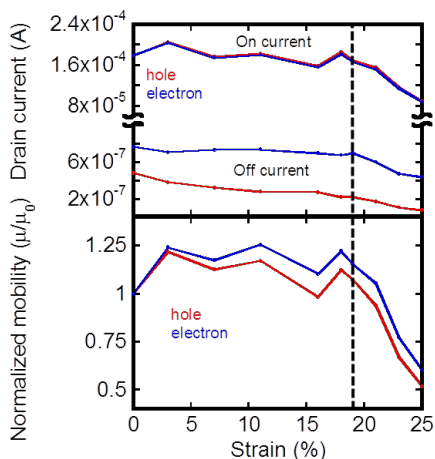


図4 トランジスタ性能の延伸度依存性 (ON/OFF 電流値 (上) 規格化した移動度特性 (下))

以上のように、高純度半導体型 SWCNT およびイオンゲル・PDMS 基板を用いることにより、19%の延伸性を備えるトランジスタデバイスを作製することに成功した。薄膜形成時に、なにも工夫することなく、PDMS 基板上に薄膜を形成した場合、延伸させると直ぐにネットワークが断絶してしまっただが、wavy 構造にすることによって、良好な延伸性能を得ることが可能となった。

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17件)

全て査読有り

K. Sato, K. Tahara, Y. Minami, I. Katayama, M. Kitajima, H. Kawai, K. Yanagi, J. Takeda, “Resonance enhancement of first- and second-order coherent phonons in metallic single-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **90**, 235435 (2014) DOI: 10.1103/PhysRevB.90.235435

K. Yanagi, S. Kanda, Y. Oshima, Y. Kitamura, H. Kawai, T. Yamamoto, T. Takenobu, Y. Nakai, Y. Maniwa, “Tuning of the Thermoelectric Properties of One-Dimensional Material Networks by Electric Double Layer Techniques using Ionic liquids” *Nano Lett.* **14**, 6437-6442 (2014)

M. Hagiwara, M. Ikeda, T. Kida, K. Matsuda, S. Tadera, H. Kyakuno, K. Yanagi, Y. Maniwa, K. Okunishi, “Haldane State Formed by Oxygen Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 113706 (2014)

P. Rohringer, L. Shi, X. Liu, K. Yanagi, T. Pichler, “Purification, separation and extraction of inner tubes from double-walled carbon nanotubes by tailoring density gradient ultracentrifugation using optical probes”, *Carbon* **74**, 282-290 (2014)

H. Shimotani, S. Tsuda, H. Yuan, Y. Yomogida, R. Moriya, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Iwasa, “Continuous band-filling control and one-dimensional transport in metallic and semiconducting carbon nanotube tangled films” *Advanced Functional Materials* **24**, 3305-3311 (2014)

R. Mitsuyama, S. Tadera, H. Kyakuno, R. Suzuki, H. Ishii, Y. Nakai, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, Y. Maniwa, “Chirality fingerprinting and geometrical determination of single-walled carbon nanotubes: Analysis of fine structure of X-ray diffraction pattern” *Carbon* **75**, 299-306

(2014)

Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, Y. Maniwa, "Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film", *Appl. Phys. Express* **7**, 025103 (2014) DOI:10.7567/APEX.7.025103

G. Ruiz-Soria, A. Paz, M. Sauer, D. Mowbray, P. Lacovig, M. Dalmiglio, S. Lizzit, K. Yanagi, A. Rubio, A. Goldoni, P. Ayala, T. Pichler, "Revealing the Adsorption Mechanisms of Nitroxides on Ultrapure, Metallicity-Sorted Carbon Nanotubes", *ACS Nano* **8**, 1375-1383 (2014)

M. Sauer, H. Shiozawa, P. Ayala, G. Ruiz-Soria, X. Liu, K. Yanagi, H. Kataura, S. Krause, T. Pichler, "Environmental stability of ferrocene filled in purely metallic single-walled carbon nanotubes" *Phys. Stat. Sol. (B)* **250**, 2599-2604 (2013)

M. Kharlamova, M. Sauer, T. Saito, S. Krause, X. Liu, K. Yanagi, T. Pichler, H. Shiozawa, "Inner tube growth properties and electronic structure of ferrocene-filled large diameter single-walled carbon nanotubes" *Phys. Stat. Sol. (B)* **250**, 2575-2580 (2013)

A. Briones-Leon, P. Ayala, X. Liu, K. Yanagi, E. Weschke, M. Eisterer, H. Jiang, H. Kataura, T. Pichler, H. Shiozawa, "Orbital and spin magnetic moments of transforming one-dimensional iron inside metallic and semiconducting carbon nanotubes" *Phys. Rev. B* **87**, 195435 (2013)

H. Kawai, K. Hasegawa, T. Nakatsu, Y. Naitoh, T. Takagi, T. Wada, T. Takenobu, K. Yanagi, "String-like Assembly of Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes in a Single-Chiral State" *Appl. Phys. Express* **6**, 065103 (2013)

M. Ichida, S. Saito, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, H. Ando, "Intra- and inter-tube excitation relaxation dynamics in high purity

semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes" *Eur. Phys. J. B* **86**, 45 (2013)

M. Sauer, H. Shiozawa, P. Ayala, G. Ruiz-Soria, X. Liu, A. Chernov, S. Krause, K. Yanagi, H. Kataura, T. Pichler, "Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene filled carbon nanotube hybrids", *Carbon* **59**, 237-245 (2013)

Y. Takagi, Y. Nobusa, S. Gocho, H. Kudou, K. Yanagi, H. Kataura, T. Takenobu, "Inkjet printing of aligned single-walled carbon-nanotube thin films", *Appl. Phys. Lett.* **102**, 143107 (2013)

K. Yanagi, R. Moriya, T. Cuong, M. Otani, S. Okada, "Charge manipulation in molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 86801 (2013)

K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, Y. Maniwa, "13C-NMR shift of highly concentrated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 15001 (2013)

〔学会発表〕(計 9 件)
(主たるもののみ記載)

T. Fujimoto, R. Shimizu, Y. Takagi, Y. Wada, K. Yanagi, T. Takenobu "Laminated" Ion-Gel Film as High Capacitance Insulator for Carbon Nanotube Transistor", MNC2014, Hilton Fukuoka (Fukuoka, Fukuoka) 2014/11/7

Y. Wada, R. Inukai, T. Fujimoto, H. Hamahata, S. Matsuzaki, K. Yanagi, T. Takenobu "Printed SWCNT Thin-Film CMOS Inverters Based On Ion-Gel Chemical Doping" MNC2014, Hilton Fukuoka (Fukuoka, Fukuoka), 2014/11/7

H. Hamahata, Y. Nobusa, K. Yanagi and T. Takenobu, "Stretchable Single-walled Carbon-nanotube Film Transistors", MNC2013, Royton Sapporo (Sapporo, Hokkaido), 2013/11/7

R. Shimizu, J. Pu, T. Fujimoto, Y. Zhang, K. Yanagi, Y. Iwasa and T. Takenobu, "Single-Walled Carbon-Nanotube P-N Junction Diode for Optoelectronics", SSDM2013, Hilton Fukuoka (Fukuoka,

Fukuoka), 2013/9/25

H. Hamahata, Y. Nobusa, K. Yanagi, Y. Iwasa and T. Takenobu, “Stretching properties of single-walled carbon nanotube film transistor”, SSDM2013, Hilton Fukuoka (Fukuoka, Fukuoka), 2013/9/25

Hiroki Hamahata, Yuki Nobusa, Yohei Yomogida, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, Taishi Takenobu, “Bending Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Film Transistors”第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東大（東京、本郷） 2013/3/12

工藤 光, 河合 将利, 船迫 友之, 野房 勇希, 竹延 大志, 柳 和宏, “Electric Double Layer Transistors using Thick Films in Single Chiral States of (6,5) and (11,10) Single-Wall Carbon Nanotubes” 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東大（東京、本郷） 2013/3/12

高木 勇樹, 大島 勇吾, 柳 和宏, 竹延 大志, “液相法によるカーボンナノチューブワイヤー”, 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東大（東京、本郷）2013/3/11

Ryo Shimizu, Yijin Zhang, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, Taishi Takenobu, “カーボンナノチューブ電気二重層トランジスタにおける p-n 接合の形成”, 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東大（東京、本郷） 2013/3/11

〔図書〕(計 4 件)

柳和宏, “エレクトロクロミック材料としての単層カーボンナノチューブ”, 第7章5節、p325-p331, 監修 角田祐三 シーエムシー出版(2014)

K. Yanagi, “Differentiation of Carbon Nanotubes with Different Chirality”, Chapter 3, p19-p38, Ed. K. Tanaka, S. Iijima, “Carbon Nanotube and Graphene”, Elsevier (2014)

K. Yanagi, “Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes: Cross-over from Weak localization to Hopping Conduction” Chapter 15, p415- 423, Ed. M. Schultz, V. Shanov, Z. Yin., “Nanotube Superfiber Materials: Changing Engineering Design”, Elsevier (2013)

K. Yanagi, “Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall

Carbon Nanotubes: Cross-over from Weak localization to Hopping Conduction” Chapter 15, p415- 423, Ed. M. Schultz, V. Shanov, Z. Yin., “Nanotube Superfiber Materials: Changing Engineering Design”, Elsevier (2013)

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/nano2/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳 和宏 (Yanagi, Kazuhiro)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：30415757

(2)連携研究者

竹延 大志 (Takenobu, Taishi)

早稲田大学・先進理工学部・教授

研究者番号：7034305