

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054009

研究課題名（和文）

カーボンナノチューブナノエレクトロニクスの研究方針策定、企画調整

研究課題名（英文）

Carbon nanotube nanoelectronics

研究代表者

水谷 孝（MIZUTANI TAKASHI）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70273290

研究成果の概要（和文）：日本発の材料であるカーボンナノチューブ(CNT)の特長に着目した新奇ナノデバイスの創製とナノエレクトロニクスへの展開の可能性を明らかにすべくデバイス、成長、評価、理論・の4つの班を組織し、相互に連携をしながら研究を推進した。その結果938件の学術誌論文を研究成果として発表するなど、多くの成果が得られた。これらの成果は627件の招待講演・依頼講演を行うなど、外部からも高く評価されている。また連携研究を総計52件実施し、研究グループ間連名の学術論文53件、連名の学会講演104件と、領域を組織した効果が顕著に表れている。

研究成果の概要（英文）：In order to develop novel nanotube devices and also to demonstrate their possibilities in electronics, we organized four research groups on carbon nanotube devices, growth, characterization, and theoretical analysis. During the term of our project, 938 papers have been reported in scientific journals and 627 invited talks were presented. By promoting collaborative work in the project, 52 joint studies between the research groups were undertaken, leading to 53 coauthored papers and 104 collaborative talks.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,700,000	0	5,700,000
2008年度	5,700,000	0	5,700,000
2009年度	5,700,000	0	5,700,000
2010年度	5,700,000	0	5,700,000
2011年度	8,100,000	0	8,100,000
総計	30,900,000	0	30,900,000

研究分野：電子デバイス工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ、総括班、デバイス、成長、評価、理論、連携研究

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、1nm という分子レベルの直径を“ビルト・イン”で有する円筒状ナノカーボン物質である。その一次元性から、無散乱電子輸送、高い電子放出特性、大きな比表面積、大きな電子-正孔結合エネルギー等さまざまな特長を有し、申請当時、これらに基づいた CNT デバイスの基本特性

が示されつつあった。しかしながら、CNT の成長機構の理解とそれに基づく特性のそろった高品質 CNT の成長は十分とは言えない。また、その一次元性がゆえに影響が大きくなる外部環境の効果、あるいは欠陥が CNT の電気特性・光学特性に及ぼす影響等に関して不明な点も多く、CNT のポテンシャルを十分に発揮させるには至っていなかった。

そこで本領域では、「CNTのデバイス、成長、評価、理論の研究を進めている主要研究者を結集し、各分野の専門家が連携してこれらの課題を解決し、CNT ナノエレクトロニクスにおいて世界をリードする先進的研究を推進すること」を狙いとした。その成果は、日本発の材料であるCNTに関する材料科学、物性物理、およびデバイス物理に関して理解を深めると同時に、科学技術分野のみならず、情報処理、バイオ・生命医療などの分野に展開するための基盤となるものである。

## 2. 研究の目的

本特定領域研究では、日本発の材料であるカーボンナノチューブ(CNT)の特長に着目した新奇ナノデバイスの創製とナノエレクトロニクスへの展開の可能性を明らかにすることを目的とする。この目的実現のため国内における本分野の専門家が結集して有機的に連携し、ナノチューブ独自の特性を生かした新機能ナノデバイスを探索し、その基本機能を実証する。

## 3. 研究の方法

本研究を円滑かつ効果的に推進するために、3名の評価委員および研究項目A01-A04の班長4名(領域代表を含む)および事務連絡、広報担当各1名からなる総括班を置いた。評価委員は、固体物性分野1名、電子デバイス分野1名、計算物理分野1名から構成され、研究の評価・助言などをお願いした。研究項目班長は、各計画研究の進捗状況を把握するとともに、研究項目間相互の研究協力・連携を推進した。さらに研究班間との緊密な連携を保ちつつ研究の方向を定めて、研究の推進に指導的な役割を果たした。また研究成果の発信を積極的に行なう。

本研究領域では、研究課題の検討を着実に推進するために下記の研究項目を設けた。

研究項目A01 新機能カーボンナノチューブデバイスの開発

研究項目A02 機能性カーボンナノチューブの創製

研究項目A03 機能性カーボンナノチューブの物性評価

研究項目A04 機能性カーボンナノチューブ物性の理論解析とデザイン

本特定領域研究の基本的な考え方は、4つの研究項目が有機的に連携してナノチューブの特長を利用した新機能ナノデバイスを探索しその基本機能を実証するとともに、ナノエレクトロニクスへの展開の可能性を明らかにすることである。各項目間の連携を推進するため、ナノチューブ材料、デバイス等を各研究グループ間でやり取りするなど、共同研究を積極的に実施する。

なお計画研究でカバーしきれない研究課

題については公募研究によりこれを補完した。また中間ヒアリングでの「公募研究課題の参画による組織の拡充」の指摘に従い、公募採択件数を増やすとともに、これまでにカバーできていなかったCNT薄膜トランジスタを、本特定で取り上げることとした。なお本特定領域を開始後急激に研究が立ち上がったグラフェンの研究については、デバイス、成長、評価班では研究対象としないが、理論班では、CNTとの比較との観点で取り上げることとした。

なおエレクトロニクスへの展開を図るには、科学としての視点のみでなく産業応用等のこれとは異なる視点も持って研究を推進していくことが重要であり、産業界から3人の研究者に特別委員として参加してもらう体制をとった。

## 4. 研究成果

総括班会議を計10回開催し、研究目標、連携研究の進め方、国際会議開催計画等について議論を行った。またニューズレターを計9号発行し、本特定領域の活動計画、研究成果を広く知らせた。また応用物理学学会シンポジウムを計2回企画・開催し、研究成果を発表するとともに、課題と今後の展開報告について議論を行った。

上記総括班で理論した方針のもと研究を推進し、研究成果を938件の学術誌論文として発表するなど、多くの成果が得られた。これらの成果は、627件の招待講演・依頼講演を行ったことから明らかなように、外部からも高く評価された。

連携研究の推進については、全体会議で機会あるごとに連駆研究・共同研究をよびかけるとともに、全体会議で連携研究のポスター発表を実施し、特定領域を組織した意義を発揮した。また研究費を効率的に使用すべく高額購入設備については特定のメンバー専用ホームページで情報を開示して共同利用を促進した。以上の結果、総計52件の共同研究を実施し、53件の連名の論文、104件の連名の講演に結びつけることができ、本領域を組織した効果が顕著であった。

研究項目ごとの研究成果は以下のとおりである。

### (1)「新機能カーボンナノチューブデバイスの開発」

19年度は、素子表面保護膜の成膜法として、原子層堆積が低損傷成膜の点ですぐれていることを明らかにした。バイオセンサーでは、CNT表面のアプタマー修飾により最高感度を実現した。電子エミッタでは、単一CNTエミッタの電子放出特性を解明した。

20年度は、個々のCNTチャネルの光吸収断面積およびPL効率を求めることを可能とした。CNTを電極としたバイオセンサーを作

製し、アミノ酸やタンパク質の検出に成功した。量子デバイスでは、化学的に結合したリング構造の作製に成功した。また、強磁性体電極 CNTFET の電場および磁場による伝導度変調に成功した。さらに、CNT 添加エラストマー電子源の CNT 濃度依存性を明らかにした。

21 年度は、発光・注入効率向上のための新ゲート電極構造作製基本技術を確立し、擬似 pn 接合により電子/正孔同時注入動作を実現した。バイオセンサーにおいて、溶液中のノイズ環境下での感度向上が期待できる確率共鳴現象の測定に成功した。電子エミッターでは、CNT ポイントエミッターの固定法改良により、優れた電子放出の安定性と高輝度特性を実証した。さらに、カーボンナノチューブ添加複合材料エミッターの構造最適化により、引出電流および輝度を一桁向上させた。量子デバイスにおいて、転写ナノチューブのラマン分光によるダメージ評価と単電子デバイス作製技術を確立した。またスピン FET において、強磁性電極 CNTFET で磁気特性の制御に成功した。

22 年度は、新規テーマである CNT 薄膜トランジスタ (TFT) においては、世界最大規模の MSI を実現するとともに、インクジェット法による完全塗布型 CNT-TFT の作製に成功した。光電子複合素子では電界効果注入に基づく発光動作を確認した。バイオセンサーでは確率共鳴現象を用いた高感度化を実証した。走査電子顕微鏡用電子源では、コンタクトの改善により数十 nm の分解能と高安定性を実証した。量子デバイスでは近接配向 CNT 内に量子ドットを作製し結合の効果を観測した。フラーレンピーポッドと共役系高分子の複合体を作製し、光ダイナミクスを明らかにした。

23 年度は電界注入 pn 接合における電子-正孔同時注入発光と光検出動作実証、CNT アレイ化による電流増加による S/N 比改善、CNT 電子源の放出電流安定性の実証、ポルフィリンを連結したフラーレンピーポッドにおける光電変換デバイス基本特性の実証、分子で両端を修飾した CNT 量子ドット素子の光学基本特性の解明などを行った。

## (2) 「機能性カーボンナノチューブの創製」

19 年度は、垂直配向単層 CNT 膜、孤立垂直配向単層 CNT、金属ナノワイヤ内包単層 CNT などを合成すると共に、顕微ラマンや近赤外蛍光分光の定量的評価に向けて、フォノンサイドバンドや垂直励起成分を同定した。

20 年度は、エタノールに微量のアセチレンを加えることによる単層 CNT の合成速度増強、プラズマ成長時の基板バイアス法による各種金属内包 CNT 合成、金属昇華法による金属ナノワイヤ内包単層 CNT の高収率合成、

レーザー蒸発法による狭いカイラリティ分布ナノチューブの合成などを実現した。

21 年度は、コンビナトリ手法 CVD による単層 CNT の合成制御、水晶表面での水平配向成長、レーザーオープン法による (6, 5) ナノチューブ選択合成、金属ナノワイヤ内包 DWNT の磁気特性解明などの成果を上げるとともに、超遠心密度勾配法によるカイラリティ分離、分子認識による光学活性単層 CNT の分離を実現した。

22 年度は、反応制御熱 CVD や非磁性触媒プラズマ CVD 法などによって、狭いカイラリティ分布合成、水晶表面での水平配向合成の高密度化、単層 CNT の高速成長などを実現した。また、リサイクル・ゲルクロマトグラフィー法によって、高効率の半導体/金属分離を実現した。

23 年度は、窒素ドーピング CVD、水素イオン導入プラズマ CVD、ナノダイヤモンドからの CVD などによるカイラリティ制御合成を実現するとともに、透明で柔軟な単層 CNT FET、高純度分離半導体 CNT 薄膜トランジスタなどを実現した。

## (3) 「機能性カーボンナノチューブの物性評価」

19 年度は、電子顕微鏡を用いて、C<sub>60</sub> ピーポッドにドーピングしたイオンや CNT 内の原子空孔の動的挙動を解析した。また CNT 内のカプセル輸送現象を発見した。

20 年度は、分子吸着が光学遷移エネルギーに及ぼす影響を解明するとともに、二層 CNT における非線形感受率の共鳴増大現象の発見、ダーク励起子状態の直接観測など、光応答特性評価で大きな進展があった。また、NO<sub>2</sub> 分子や水素原子などのガス分子の吸着・脱離機構を解明した。

21 年度は、CNT の延伸塑性変形と 5-7 欠陥伝播の関係の解明、CNT・グラフェン中の格子欠陥や吸着化学種の直接観察等、欠陥の影響評価・解明が進展した。また、熱伝導に関し、新しい弾道的特性と欠陥による整流作用を発見した。走査型プローブ顕微鏡法を用いた評価では、SWNT の状態密度の高精度計測や精密な表面電位計測を実現した。

22 年度は、CNT の機械振動については、層間相互作用を解明した。電子物性評価では、単一の SWNT からのトンネル電流誘起発光を捉えることに成功した。また、CNT デバイスにおける局所的な電気特性計測や欠陥評価技術改良を行った。光物性評価では、励起子発光・非発光機構の解明や荷電励起子の観測など、大きな成果が得られた。

23 年度は、基礎物性評価で、励起子本来の拡散長、ドーピングされた CNT のダイナミクス、発光量子効率を決める要因、紫外光照射酸素吸着・脱離機構、内包ペンタセン、テトラセ

ン分子の配列性、CNT の円筒状態と扁平状態間の遷移現象、CNT 周囲の安定な単分子厚水吸着層など解明で際立った成果が得られた。また、SPM を利用した各種 CNT 評価技術、CNT の局所分光研究、振動を利用した熱量センサ、回転アクチュエータの研究が大きく進展した。

#### (4) 「機能性カーボンナノチューブ物性の理論解析とデザイン」

19年度は、多層ナノチューブの伝導特性や二層ナノチューブの電場効果の解明、原子列をドーブしたナノチューブの電子構造、ホウ素ドーブナノチューブの電子構造予言などの成果を達成した。

20年度は、ナノチューブの熱伝導特性、ピーポッド系のエネルギー論、非輻射的な電子状態緩和、フォノンと電場効果、さらには、窒素ドーブナノチューブの電子構造予言など、初年度の研究を発展させる成果が得られた。

21年度は、光吸収スペクトルの理論解析、交流応答関数の予測、実験との共同研究展開による電子・ホール非対称分散の解明、2層グラフェンの光吸収、細いナノチューブの結合長・角度・電子構造の詳細予測などを行った。

22年度は、ナノチューブにおける「ひねり変形」の存在指摘と電子構造への影響解明、垂直偏光励起子の高次効果解明、グラフェン複合体の物性解明、ピリジン型窒素不純物およびアドアトム・空孔対のエネルギー論、界面ストレスによるFET動作制御等において世界レベルの成果を上げた。

23年度は、カイラルナノチューブの系統的な物性解明、複合ナノチューブ系・グラフェン系も含む電子物性解明とデバイス設計、2層ナノチューブ系の励起子効果など、世界に誇る成果を達成した。

#### 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1件)

水谷 孝、カーボンナノチューブナノエレクトロニクス、査読なし、未来材料、10巻、2010、56-60

[その他]

ホームページ等

<http://133.6.66.95/tokutei/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

水谷 孝 (MIZUTANI TAKASHI)  
名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70273290

##### (2) 研究分担者

丸山 茂夫 (MARUYAMA SHIGEO)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：90209700  
本間 芳和 (HOMMA YOSHIKAZU)  
東京理科大学・理学部・教授  
研究者番号：30385512  
斎藤 晋 (SAITO SUSUMU)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：00262254  
松本 和彦 (MATSUMOTO KAZUHIKO)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号：80344232  
岡田 晋 (OKADA SUSUMU)  
筑波大学・数理物質科学研究科・准教授  
研究者番号：70302388

##### (3) 連携研究者なし