

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25660278

研究課題名(和文)セルロース系単層カーボンナノチューブ分散材料の開発と透明薄膜トランジスタ応用

研究課題名(英文)Development of cellulose derivatives for dispersing single-walled carbon nanotubes and their application for transparent thin-film transistors

研究代表者

上高原 浩(Kamitakahara, Hiroshi)

京都大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10293911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ピレン基含有デンドロンを分子末端に有するセルローストリアセテート(CTA)誘導体を6種類合成した。次いで、これらのセルロース誘導体による単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の孤立分散能を検討した。その結果、デンドロンの世代およびCTA誘導体の分子末端構造はSWCNT孤立分散性に影響を与えることがわかった。更に、単層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを作成した。孤立分散させたSWCNT/セルロース誘導体複合体を用いて、電界効果トランジスタとしての性能を確認した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized six cellulose triacetate (CTA) derivatives having pyrene-functionalized dendrons (generations of dendrons: 1, 2, and 3; number of pyrene groups: 2, 4, and 8, respectively) at the reducing-end: CTA-C15-N3-b-Dendron-G1Py2, CTA-N3-b-Dendron-G2Py4, CTA-C15-N3-b-Dendron-G2Py4, CTA-N3-b-Dendron-G3Py8, and CTA-C15-N3-b-Dendron-G3Py8. Those cellulose derivatives well dispersed single-walled carbon nanotubes (SWCNTs: a mixture of metallic and semiconducting SWCNTs) to afford SWCNT dispersed solutions in tetrahydrofuran (THF). Single-walled carbon nanotube field effect transistor (SWCNT-FET) was prepared with SWCNTs/CTA-C15-b-Dendron-G3Py8 complex. The field effect mobility of SWCNTs/CTA-C15-b-Dendron-G3Py8-FET was calculated to be 4.96×10^{-1} (cm²/V sec) as a preliminary result.

研究分野：木材化学

キーワード：セルロース誘導体 単層カーボンナノチューブ ピレン 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

ピレン基を有する化合物によるカーボンナノチューブ (CNT) の分散に関する研究例は多くあるが材料開発からデバイスの作成まで系統的に研究した例は申請者の知る限り存在しない。セルロース系材料では、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースが水中に CNT を分散させることが出来ると報告されている。しかしながら、この研究例は水中への CNT の分散であり、有機溶媒中への CNT の分散ではない。また、沸点の低い有機溶媒を分散媒体とする方がデバイス作成において有利であると考えられる。

一方、申請者らはセルロース系ブロックコポリマーに関する研究を行ってきた。その一つとして、セルロースアセテートの分子鎖末端にピレン基が導入された化合物の合成を報告している (Kamitakahara et al. *Cellulose*, **13**(4), 437-448 (2006), *Cellulose*, **18**(4), 1005-1014 (2011))。ピレン基はカーボンナノチューブ(CNT)の表面とパイ電子により相互作用することが知られており、上記セルロース誘導体を用いれば CNT を有機溶媒中に分散出来ると着想するに至った。

2. 研究の目的

日本の国土の約 70% を占める森林資源(バイオマス)の有効利用は日本の石油依存率を下げる方法の一つである。森林資源の中でもその約 50% を占めるセルロースは既に工業的に利用されているが、さらに高付加価値製品を開発出来れば、バイオマスの利用価値が高まるだけでなく、結果として上記問題の克服に繋がる。本研究では、そのセルロースの高度利用法として単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を破壊することなく有機溶媒中に簡便に分散することの出来る新規なピレン基含有セルロース系ジブロックコポリマーを合成する。その新規ピレン含有セルロース系ジブロックコポリマーを用いて SWCNT を孤立分散させ、トランジスタを作成、性能評価し、省エネルギーな透明薄膜トランジスタ (キャリア移動度 $10 \text{ cm}^2/\text{V sec}$, on-off 比 4 桁, 収率 70% 以上) を開発することを最終目的とした。

3. 研究の方法

材料

単層カーボンナノチューブを 3 種類用いた。SWCNT (SO-P (Arc), 炭素純度 >99%, 平均直径 1.4 nm) および、SWCNT (RedSemicon (半導体型 SWNT) RS, 炭素純度 >99%, 平均直径 1.4 nm) は、株式会社名城ナノカーボンから購入した。CoMoCAT 法により調製された SWCNT ((7,6) chirality, carbon >90%, >77% (carbon as SWNT), 0.7-1.1 nm

diameter, 品番 704121; 別名 SWeNT SG76) は Sigma-Aldrich 社から購入した。

セルロース誘導体の化学合成

セルロースアセテートの分子末端にアジド基を選択的に導入し、tri-*O*-acetyl-cellulosyl azide (CTA-N₃) を得た (Kamitakahara, H.; Nakatsubo, F. (2005). *Cellulose*, **12**(2), 209-219., Kamitakahara, H.; Enomoto, Y.; Hasegawa, C.; Nakatsubo, F. (2005) *Cellulose*, **12**(5), 531-545.)。そのアジド基を還元してアミノ基へと変換した後、末端アジド化ペンタデカノイル基 (疎水基) をアミド化により導入し、*N*-(15-azidopentadecanoyl)-tri-*O*-acetyl-β-cellulosylamine (CTA-C15-N₃) を得た。

Polyester bis-MPA Dendron, 2 hydroxyl, 1 acetylene (generation 1), Polyester bis-MPA dendron, 4-hydroxyl, 1 acetylene (generation 2), Polyester-8-hydroxyl-1 acetylene bis MPA dendron, generation 3 は Sigma-Aldrich 社から購入した。

1-pyrenebutyric acid を 1-pyrenebutyryl chloride に変換し、上記 3 種の dendron の水酸基に反応させ、dendron 外殻部に pyrene 残基を 2, 4, 8 個有する dendron generation 1 (Dendron-G1Py2), generation 2 (Dendron-G2Py4), generation 3 (Dendron-G3Py8) を得た。

次いで、セルロース誘導体 CTA-N₃ および CTA-C15-N₃ を Dendron-G1Py2, Dendron-G2Py4, Dendron-G3Py8 と Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition (所謂クリック反応) により結合させ、合計 6 種類のコポリマー、即ち、CTA-N₃-*b*-Dendron-G1Py2, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G1Py2, CTA-N₃-*b*-Dendron-G2Py4, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G2Py4, CTA-N₃-*b*-Dendron-G3Py8, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 を合成した。

セルロース誘導体による SWCNT の有機溶媒中への孤立分散

所定量のセルロース誘導体をテトラヒドロフラン (THF) 2 mL 中に溶解し、SWCNT 1 mg を加えた。この混合液を超音波処理 (1 h × 10 回) し、SWCNT の有機溶媒中への孤立分散を促した。その後、22000 rpm/7°C/20 min の条件で SWCNT バンドルなどを沈殿させ、上澄み部を回収した。その上澄み部を pore size 0.2 μm を用いて濾過し、SWCNT 表面に吸着していないセルロース誘導体を取り除いた。フィルター上に残った、セルロース誘導体で表面修飾された SWCNT を超音波処理により THF 中に再分散させた。

SO-P および CoMoCAT SG76 は、金属型と半導体型カーボンナノチューブの混合物である。RS は予め半導体型のみを分離精製した製品である。SO-P を標準試料とし、初

めにセルロース誘導体による SWCNT 孤立分散実験に供した。

SWCNTの孤立分散性評価には赤外線フォトルミネッセンス測定システム (NIR-PL System) を用いる。その際、装置の性能上、チューブ直径の小さい CoMoCAT 法により調製された CNT を用いる必要がある。金属型と半導体型が混在した SWCNT を孤立分散することが出来れば、NIR-PL により半導体型 SWCNT 由来のスペクトルが得られ、SWCNTが溶媒中で孤立分散していることを証明できる。そこで、NIR-PL system により SWCNT の孤立分散状態を確認し、最終的に確立させた孤立分散法を用いて半導体型 SWCNT (RS) の有機溶媒中への孤立分散を行うこととした。同時に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、SWCNT (SO-P) の孤立分散状態を直接観察した。

SWCNT トランジスタデバイスの作成

京都大学ナノハブ拠点の設備を利用して、SiO₂ 薄層を上層に有する Si ウエハー上に金電極(ソース、ドレイン)を載せる微細加工を行った。SiO₂ 薄層を上層に有する Si ウエハー上に Cr 層を約 10 nm 厚さで、その上に Au 層を 70 nm 厚さで蒸着させた。次いで、レジスト剤を塗布し、露光、現像によりパターンを作成した。最後に Au 層、Cr 層をエッチングにより除き、レジストを除去して、最終的にシリコンウエハー上に金の電極パターンを完成させた。

また、それぞれの作成ステージにおいて、いくつかの反応条件を設定し、その違いが最終的に得られるパターンの形状、特に電極間ギャップ幅に与える影響を調べた。

薄膜トランジスタ性能評価

4 端子プローブシステム (デーザート・クライオジェニクス社製 TTP-4)、半導体パラメータ (ヒューレットパッカード社製 4156B) を用い、測定は室温で行い、電界効果型トランジスタ特性を測定した。

4. 研究成果

セルロース誘導体の化学合成

Dendron-G1Py2 (MW=712.28), Dendron-G2Py4 (MW=1484.59), Dendron-G3Py8 (MW=3029.19) の分子量を MALDI-TOF MS により測定したところ、それぞれ m/z $[M+H]^+$ = 712.651, $[M+Na]^+$ = 1507.171, $[M+H]^+$ = 3030.056 であったことから dendron 末端の水酸基は全て 1-pyrenebutyric acid によりエステル化されていることを確認した。

次いで、セルロース誘導体 2 種類と dendron 3 種類をクリック反応により結合させ、セルロース誘導体の分子末端に dendron

が結合した分子 6 種類、CTA-N₃-*b*-Dendron-G1Py2, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G1Py2, CTA-N₃-*b*-Dendron-G2Py4, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G2Py4, CTA-N₃-*b*-Dendron-G3Py8, CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 を得た。なお、反応生成物はゲル濾過により精製した。その化学構造は NMR および MALDI-TOF MS により同定した。例えば、CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 は Positive Linear mode で DP=8-14 の分子量ピークが観測され、理論値と一致したことから、直鎖状高分子と樹状高分子同士の反応が進行した事を確認した。

セルロース誘導体による SWCNT の有機溶媒中への孤立分散

6 種類のセルロース誘導体 CTA-N₃-*b*-Dendron-G1Py2 (1.4 mg, 2.69×10^{-4} mmol), CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G1Py2 (1.4 mg, 2.69×10^{-4} mmol), CTA-N₃-*b*-Dendron-G2Py4 (1.6 mg, 2.69×10^{-4} mmol), CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G2Py4 (1.6 mg, 2.69×10^{-4} mmol), CTA-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 (2.0 mg, 2.69×10^{-4} mmol), CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 (2.0 mg, 2.69×10^{-4} mmol) を THF (2 mL) 中に溶解させ、SWCNT を投入した。

最終的に得られた SWCNT 分散液中の SWCNT 濃度はセルロース誘導体の種類により異なった。また、SWCNT の直径の違い、即ち、SO-P (Arc) と CoMoCAT SG76 で異なった。具体的には直径の大きい SO-P の方が直径の小さい SG76 よりも分散性が高いことが目視観察により判った。

また、セルロース誘導体を持たない dendron (Dendron-G1Py2, Dendron-G2Py4, Dendron-G3Py8) を用いて、SO-P (Arc) の THF 溶液中への孤立分散実験を行ったところ、セルロース誘導体の場合に比較して、dendron のみでは孤立分散能が低い事を確認した。

CTA-C15-N₃-*b*-Dendron-G3Py8 により SWCNT (SO-P) を孤立分散させた THF 分散液をデバイス上に載せ、乾燥後に AFM により観察したところ、高さ: 約 9 nm の繊維状の物質が観察された。セルロース誘導体の伸びきり分子鎖長は約 10 nm と予想されることから、セルロース誘導体分子鎖は予想通り SWCNT (SO-P, 直径約 1.4 nm) の表面に dendron 部と CNT とのπ電子相互作用に基づき吸着していることが判った。

SWCNT トランジスタデバイスの作成

1 回目のトライアルで作成した電極を図1に示す。金電極の外周部に異なる色を示す部位が

見られた。AFM 観察の結果、10 nm ほど周辺部が低くなっている事がわかった。この結果は、望まなかった結果であり、周辺部の Cr が深さ(奥行き)3.5 μm ほどエッチング操作により除かれてしまったことを示している。(Figure 1) また電極間ギャップも 4.5 μm と想定よりも広がった。

そこで、アニーリングにより、上記現象を避けようと考えた。しかしながら、結果としてエッチングにより Cr および Au 層を除く効率が下がってしまった。Au、Cr それぞれ別々に異なる試薬を用いてエッチングするが、Cr と Au からなる合金が生成したため、想定した反応時間でエッチング出来なかった可能性が考えられる。

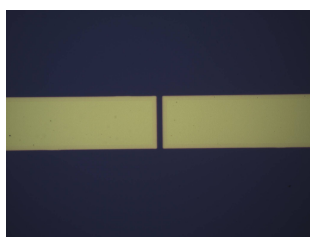


Figure 1. Optical microscopic image of source and drain electrodes: trial #1

最終的に、諸反応条件を最適化し、アニーリングを行わず、電極間ギャップ幅約 2 μm を有する Au 電極をシリコンウエハー上に作成できた (Figure 2)。



Figure 2. Optical microscopic image of source and drain electrodes: trial #2

なお、本実験は京都大学ナノハブ拠点にて行った。ここに謝意を表する。

薄膜トランジスタ性能評価

ホットプレートにより 60°C に加熱したトランジスタデバイス上に、SWCNT (SO-P) の THF 分散液を滴下し THF を急速に蒸発させ、ソース-ドレイン間に SWCNT による配線を作成した。

その結果、導電性 SWCNT、半導体 SWCNT が混合しているため低いものの SWCNT 電界効果型トランジスタとしての性能が観測された。すなわち、実験により得られたキャリア移動度は $4.96 \times 10^{-1} \text{ (cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec)}$ であった。この値は予想範囲内であった。トランジスタ性能が得られたことから、SWCNT はピレン基を介してセルロース誘導体に取り囲まれ

たため THF 中で孤立分散し、導電性および半導体 SWCNT がバンドル構造をとっていないことが証明された。

今回用いたデバイスは典型的な不透明材料シリコン、Au 電極からなるが、研究開始当初の目的である透明薄膜トランジスタを作成するにはデバイス材料として透明材料を用いれば良い。セルロース系単層カーボンナノチューブ分散材料の開発が本研究の中心的な課題であったが、本研究で合成したセルロース誘導体は、十分にその期待に応えるものであった。セルロース誘導体の分子特性を活かした活用法が新たに見いだされたと言える。

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 0 件)

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.chembio.kais.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上高原 浩 (KAMITAKAHARA, Hiroshi)
京都大学・大学院農学研究科・准教授
研究者番号: 10293911

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

白石 誠司 (SHIRAISHI, Masashi)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30397682