

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名「第二世代カーボンナノチューブ創製による不代替デバイス開発」
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）：  
研究代表者 片浦 弘道（(独)産業技術総合研究所ナノシステム研究部門、首席研究員）  
主たる共同研究者 真庭豊（首都大学東京 大学院理工学研究科、教授）

### 3. 研究実施概要

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の持つ優れた導電特性により、電子デバイス材料への応用が期待されている。近年の合成技術の革新により、高純度のSWCNTが得られるようになったが、SWCNTには金属型と半導体型の2種類が存在し、それらを選択的に合成することは未だに実現していない。そのため、相反する導電特性を持つ2種類のSWCNTが混ざった材料しか得られず、電子デバイス応用への大きな障害となっていた。本研究では、独自技術によりSWCNTの金属・半導体分離を高度に実現し、さらにSWCNTの内側の空間に異種分子を挿入することにより、精密なキャリア制御の実現を目指す。

これまでのSWCNTを第一世代とすれば、金属型と半導体型がきれいに分離され、さらに高度に電子状態を制御されたSWCNTは第二世代SWCNTと呼ぶべきものである。この第二世代SWCNTを用いて、SWCNTでしか実現できない優れた特性を持つデバイスを開発する事が、本研究のメインテーマである。

産総研グループでは、まず既存の密度勾配超遠心分離法を改良することにより、SWCNTの金属型・半導体型の高純度分離を実現したが、その後、ゲルを用いた独自の分離技術を開発した。これは、これまでのカラム分離の概念にとらわれない新たな分離法であり、簡単な操作で高度な分離を実現する。2011年には、ゲルカラムに多量のSWCNTを投入することにより、半導体型SWCNTを構造選択的に吸着させることで、単一構造SWCNTの分離に成功した。その後、さらに簡便な手法で高純度の構造分離を実現している。これは、安価かつ大規模に構造分離を実現する世界で唯一の手法となっている。一方、分子内包による半導体型SWCNTのキャリア制御を実現するため、分離後のSWCNTから分散剤の除去、分子内包技術、さらに分子内包SWCNTと内包されていないSWCNTを分離精製する技術を開発し、高純度のn型およびp型の半導体SWCNTインクの作製に成功した。これらのインクを用いてSiO<sub>2</sub>/Si基板上に塗布型トランジスタを作製し、それぞれn型、p型動作することをはじめ確認した。なお、薄膜型トランジスタの動作を確実な物とするため、基板上に形成されるSWCNT薄膜のネットワークポロジータと使用する分散剤の関係を詳細に検討し、最適条件の導出を行った。以上、SWCNTの精密構造分離と分子内包によるキャリア制御を同時に実現するため、分子を内包できる太い直径を持ったSWCNTの構造分離という困難な課題に首都大学グループが挑戦し、(10, 11)という、分子内包に適した直径を持つ単一構造SWCNTの分離に世界ではじめて成功した。

一方、分子内包SWCNTを用いた新規物性発現・デバイス応用を目指し、首都大学グループにより、金属型・半導体型に分離されたSWCNTの詳細な評価と、SWCNTに内包された水および酸素の詳細な構造、誘電的・磁氣的秩序の解析が行われた。SWCNTに内包された水の構造を様々な直径のSWCNTに対してX線構造解析により詳細に調べ、疎水性微小細孔内の水のグローバルな相図を完成させた。これは、SWCNTに限らず、様々なナノ空間に束縛された水の振る舞いを示すものとして、広く注目を集めた。さらに、分子動力学計算により、水を内包したSWCNTの電気分極特性を調べた。その結果、外部電場を変化させると、ステップ状の分極過程を示すことが明らかになり、極微小の多値誘電体メモリー材料として利用可能であることが示唆された。酸素分子内包SWCNTでは、分子動力学計算から、SWCNTの直径の変化とともにSWCNT内の酸素分子の配列構造が大きく変化する事がわかった。実際に(6, 5)をエンリッチしたSWCNTに酸素を内包させ、X線構造解析を行ったところ、分子動力学計算の結果を裏付ける、酸素分子の1次元配列を示す結果を得た。さらに、この試料の磁気測定を行ったところ、低温でスピニングレット状態であることがわかった。これは、S=1の反強磁性1次元磁性体で期待される、ハルデン磁性体となっている事を示唆している。SWCNTは電子状態が3次元系とは異なった、1次元系固有の朝永ラッティンジャー液体状態となっている事がすでに知られているが、内包された磁性分子においても、1次元系固有のハルデン磁性が発現することが期待され、物理学的に極めて興味深い結果であるとともに、新たな物性を利用した応用への展開が期待される。

### 4. 事後評価結果

#### 4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果（論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む）

産総研グループの達成状況は、まず、①SWCNTの第二世代として、半導体型と金属型の分離技術に挑戦し、初めは既報告の密度勾配法を用いたが、直ぐにゲル分離法を見出し、マルチカラム法、そして温調カラム法と次々と新規な分離法を開発して行き、半導体型純度 99.9%を達成した。また、マルチカラム法で二回分離することにより、13種の単一構造（炭素原子の配列が同じ）を得た。温調カラム法では、一回の分離で7種類の単一構造分離に成功し、さらに9種類の鏡像異性体が分離され、そのうち4種類は世界初である。デバイス応用では、②太い直径の半導体型CNTを用いてTFTを作製し、on/off比が $10^5$ 、移動度が $50\text{cm}^2/\text{Vs}$ を得た。CNT表面は界面活性剤で覆われているが、独特な方法で除去し、異なるドーパントの内包によりp型、n型を作製し、CMOSを作りインバータ特性を確認した。③半導体、金属分離の熱力学的解析も行われ、僅かな $\Delta G$ が分離の原因であり、吸熱反応なので $\Delta S > 0$ のためにエントロピーが駆動するモデルを提唱した。一方、④不代替デバイスを目指して、非線形光学応用として直径を制御したSWCNT/ポリイミドコンポジットにより285mWの高出力で680フェムト秒のレーザー発振に成功し、PETと有機薄膜太陽電池の間にSWCNTを挟み、1.7%の効率の太陽電池を試作した。また、SWCNTへのキャリア注入によって固有吸収が消えることを利用したエレクトロクロミック素子を開発した。興味深い応用は、ゼーベック素子であり、未分離のCNTと半導体型の間の起電力によって手で覆っただけで電圧計が動くことが披露された。現在、無次元性能指数(ZT)は $10^{-4}$ 程度であるが、理論的にはZTが1程度に達すると云われ、今後改良を努めることで耐熱性が高いことを利用した素子が期待される。当初目標の不代替デバイスの実現は不十分に終わることになったが、分離精製技術を確立出来たことは非常に重要であり今後のCNT研究の基礎を築いたと言える。

首都大学のグループはCNTのナノ科学の解明に的を絞った。即ち、まず、SWCNTに内包された水のグローバル相図を完成させ、CNT内部の水の構造を様々な手法を用いて解析した成果は学術的に興味深く、SWCNTに限らず、様々なナノ空間に束縛された水の振る舞いが種々の研究でも観察され、CREST研究の展開の中で生まれた成果として特筆したい。アイス内包SWCNTでは、奇数員環iceナノチューブが自発分極を有する強誘電体になり、世界最小の強誘電体と共にナノメモリー素子の実現が期待される。また、SWCNT内部に酸素が導入されると、新しい一次元磁性体が生成され、ハルデン磁石の実現が(6,5)リッチSWCNTによる実験で検証された。このように新規デバイス応用の可能性を示すデータが得られ、今後の進展を期待させる成果が得られた。

本チームの研究では分離精製に関するものが主体であるが、研究成果は、量・質とも十分であると評価でき、レベルの高い内容の論文が数多く発表されており、著名な雑誌にも投稿されサイテーションも多い。CNTの構造の曖昧さ、不十分な精製法がこれまで研究のネックとなっていたが、本研究の成果はこの問題を解決することに大きく貢献した。ここで得られた分離手法などを基にした応用などの研究が進展している例が世界的にも出始めている。

- ① 原著論文（国内0件、海外98件）、その他の著作物・総説、書籍8件
- ② 学会招待講演（国内会議23件、国際会議36件）
- ③ 学会口頭発表（国内会議68件、国際会議14件）、ポスター発表（国内会議73件、国際会議69件）
- ④ 国内特許出願（7件）、海外特許出願（3件）
- ⑤ 受賞4件、新聞報道等9件

#### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

研究の目標を結果的には分離精製技術に集中した感があるが、そのため新規なゲル分離に基づくマルチカラム法、温調法と高精度の精製分離技術方法を次々開発して行ったことから、金属・半導体の分離は99.9%にまで達した。マルチカラム法で13種の単一構造を得たが、これは先行技術のDNAラッピングや超遠心分離などの方法と比べて純度、分離効率・速度、コストの全てで勝る技術である。単一構造のCNT分離技術も非常に高いレベルにあるのみならず、9種の鏡像異性体分離の成功は世界最高水準の成果である。このカイラル型の分離は科学的にも興味深いのが、何か新しい応用が出てくる可能性が大きい。これらの成果は内外の類似研究と一線を画する独創性を有し、CNTの物性と機能について基礎からのアプローチを基に、今後、特長ある電子デバイス、センサー、光学応用などへの展開が期待できる。特に、CNT内孔へのiceや酸素などの内包を活用した強誘電体、ハルデン磁性体などのナノ科学研究が将来、新規デバイスへ実を結ぶかもしれない。また、例えば最先端プログラム横山プロジェクトで行っている半導体CNTを選択的に成長する技術と組み合わせれば、より高品質で純度

の高い半導体 CNT が得られ、フレキシブルデバイスへの展開等が期待できる。

若手研究者のキャリアパス支援で具体的な実績を 7 件あげており、CREST において実際にこれだけの実績をあげていることは特筆に値する。キャリアパス支援は単にプロジェクト内だけでの努力では容易に実現出来ない面があり、組織をあげて支援体制を持っていること、情報交換、その他多様な知恵が必要である。産総研の組織もこれに寄与しているのではないかと思われる。

研究の成果として初期のゲル分離法を NEDO プロジェクトに技術移転され、パイロットプラントも稼働し、消耗品コストが 40 万円/g で分離能力は 2g/日の段階に至っているのは研究代表者のリーダーシップによるものと高く評価できる。また、SWCNT の純度の定量的評価が無かったが、超遠心分離とラマン散乱で純度評価法を開発し、シグマ・アルドリッチ社の web ページに詳細が掲載されたことは、本チームの実力が認められたことであり、高く評価される。

一方、不代替デバイス開発の面からみると、上述のごとく本研究期間中絶えず挑戦していることは理解できるが、当初の期待が大きかっただけに、残念であったとの思いが残ることとなった。

#### 4-3. 総合的評価

本研究は、CREST「ナノ製造」でナノテクの象徴と見なされていた CNT を是非取り上げるべきとの意見の元でかなり数の提案から本チームが採択された。大きな成果としては、世界的に見ても画期的な SWCNT の高純度精製法を確立したことが特筆される。当初は密度勾配遠心分離を試みたが、比較的経済的なゲルを用いた精製法を発想し、マルチカラム法や温調法の高純度化の技術開発を徹底して行った。その結果、半導体型を 99.9%の純度で分離し、単一構造の SWCNT の大量分離を達成し、そして、鏡像異性体分離にも成功したことは高く評価される。単一構造の CNT を得て、今後はその構造解析、物性解析へと研究を進めることが可能となり、これまで CNT 研究の曖昧さをほぼ完全に払拭出来ることになった。これにより、金属・半導体の分離だけではなく、構造、物性に関する基礎研究の成果を基に新しい応用研究への道を拓く基盤が出来たと言える。また、SWCNT 内包の水のグローバル相図を提案し、更に強誘電体メモリの可能性を見出したことなど、注目すべき成果も出ている。

実用的な研究成果としては、初期のゲル分離法が NEDO プロジェクトに技術移転され、消耗品コストが 40 万円/g で分離能力は 2g/日の生産可能なパイロットプラントも稼働し、今後の応用が期待できることと、シグマ・アルドリッチ社の web ページに純度評価法が掲載されたことが挙げられる。

応用面では、当初目標としていた高純度化された SWCNT による不代替デバイスへの応用研究の成果はまだ途中の段階であるが、その実現に向け不断に挑戦し続け来た。そして、TFT 作製では on/off 比が  $10^5$ 、移動度が  $50\text{cm}^2/\text{Vs}$  を得、CNT 表面を覆っている界面活性剤を独特な方法で除去し、異なるドーパントの内包により p 型、n 型を作製し、CMOS を作りインバータ特性を確認した。また、電圧印加で色が変わるエレクトロクロミック素子も開発された。興味深い応用は、ゼーベック素子であり、未分離の CNT と半導体型の間の起電力によって、その上に手を置いただけで電圧計が動くことが披露された。現在 ZT は  $10^{-4}$  程度であるが、理論的には ZT が 1 程度に達すると云われ、今後改良を努めることで新規な熱電素子の誕生が期待される。今後も、単一構造の物性研究とその特質を生かした高性能デバイスの開発に努力されることを期待する。