

カーボンナノチューブで作る“光る薄膜”

配向効果で偏光吸収・偏光発光も

単層カーボンナノチューブが1本ずつ分離された状態で分散し、しかも一定方向に配向した薄膜を作ること成功した。チューブが相互に分離しているため、この薄膜は、半導体ナノチューブが本来持っている近赤外発光機能をそのまま生かすことができ、しかも配向効果によって、強い光学的異方性（偏光吸収、偏光発光、複屈折）を示す。このような薄膜は世界的に類例がなく、カーボンナノチューブの持つ光・電子機能の解明や応用技術開発に大きな弾みをつけるものである。

A success has been achieved in preparing thin films of isolated individual single-wall carbon nanotubes (SWNTs) that are aligned in a specific direction. By the isolation of tubes, these thin films retain the near-infrared photoluminescence inherent in semiconducting SWNTs, and, because of the tube alignment, exhibit strong optical anisotropy such as polarized absorption, polarized photoluminescence and birefringence. An achievement unprecedented in this fast-developing and competitive field, the present result must give great momentum to the elucidation and exploitation of optical and optoelectronic functions of carbon nanotubes.

南 信次 Nobutsugu Minami

n.minami@aist.go.jp

ナノテクノロジー研究部門
副研究部門長

これまで、有機 π 共役分子、 σ 共役分子、フラーレン、カーボンナノチューブなどの薄膜化や光・電子機能の研究に従事。目的に適した材料プロセス技術の開発は、材料の特性解明のためにも産業応用実現のためにも必須の条件である。カーボンナノチューブの高品質薄膜を実現することは、基礎・応用の両面で、ナノチューブに関する科学技術の発展の要になることは間違いないと考え、産総研発足の頃から薄膜化の研究を進めてきた。その間資金面のことも含めてかなり難航した時期もあったが、最近になって、企業からの問い合わせや協力要請が増えるとともに、基礎研究としても新しい結果が出始めている。4～5年前の予測がようやく実現しつつあることを実感している。



カーボンナノチューブの半導体材料としての利用

単層カーボンナノチューブ（Single-wall Carbon Nanotube, SWNT）は、グラファイトシートをくるっと丸めた、直径1nmから数nmの筒状構造をした炭素物質である。シートをどの方向に丸めるかによって、SWNTは、金属になったり半導体になったりするというきわめてユニークな性質を持つ。また、すべて炭素という単一元素から成る物質でありながら、チューブの太さに依存してエネルギーギャップの大きさがほぼ連続的に変化する、異方性が大きくチューブの長さ方向と太さ方向とでその物性が大きく異なる、成分元素がすべて表面に存在するといった、他に類のない特徴を持っている。これらの特徴から、全く新しいタイプの半導体材料として、基礎・応用の両面で大きな関心が寄せられている。

SWNTでつくる“光る薄膜”

SWNTを用いた半導体素子としては、これまで電界効果トランジスタ（FET）に関して多くの研究が行われてきた。その一方で、半導体の重要な特性である光との相互作用を用いた素子（例えば光電変換、電界発光など）に関しては、ほとんど進展がなかった。それは、そのような研究目的に適した材料プロセス技術、特に高品質の薄膜を作る技術が存在しなかったためである。界面活性剤を用いてSWNTを水中に分散すると、バンド間の光学遷移による発光が検出できるようになることは以前から知られていた。しかし、分散液から薄膜を作ろうとすると、その過程で、チューブ同士が強い引力のために凝集してしまつて発光機能が失われ、薄膜としての光・電子機能を調べることが困難であった。われわれの研究グループでは、「SWNTの持つユニー



図1 ナノチューブをゼラチンの中に分散して配向膜を作る手順

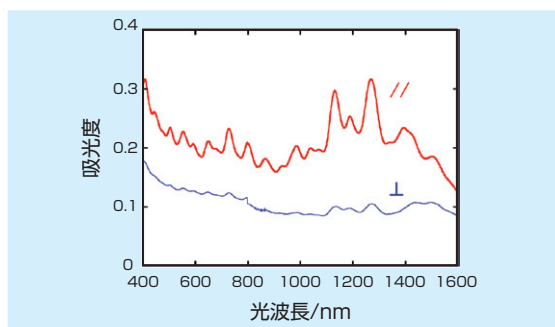


図2 ナノチューブ配向薄膜の偏光吸収特性

偏光方向が、延伸方向に平行 (//) か垂直 (⊥) により光吸収の強度が大きく異なる。鋭い吸収ピーク群は、直径の異なる種々の金属ナノチューブおよび半導体ナノチューブにおけるバンド間光学遷移に対応する。チューブ同士が分離されていることにより、明瞭なピークが観測される。

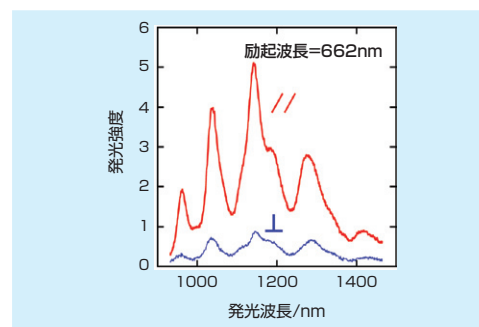


図3 ナノチューブ配向薄膜の偏光発光特性

偏光していない可視光を照射すると、チューブの配向方向に強く偏光した近赤外発光が生じる。各発光ピークは種々の半導体ナノチューブのバンドギャップに対応する。チューブ同士が凝集していると、チューブ間の相互作用のために励起失活が起こり、このような発光は観測されない。

クな光・電子機能を産業应用到結びつけるためには、高品質薄膜を作る技術、とりわけ、光るSWNT薄膜を作る技術を確立することが絶対に必要である」という考えを基本戦略の一つとして研究を進めてきた。

これまでに、可溶化したSWNTのクロロフォルム溶液を水面に展開し、水面にできた膜を1層ずつ基板表面に移し取ることによって、高品質のSWNT薄膜が形成できること(ラングミュア・プロジェクト (LB) 法)、さらに流動配向効果により、チューブを一定方向に配向できることを明らかにした。しかし、この方法では、原料のSWNTを精製・可溶化する過程で、チューブ同士が固く凝集してしまい、発光機能を持つ薄膜を作製することは困難であった。

ゼラチン水溶液からつくる“光る薄膜”

今回の研究では、ゼラチン水溶液に原料のSWNTを分散させ、その分散液からフィルムを作るというきわめて簡便な方法で、孤立SWNTが均質に分散した薄膜を形成することができた(図1)。ゼラチンフィルムは写真感光体のすぐれた分散媒体として100年以上にわたって使われており、今回の方法もそのような特性を利用したものである。特に、SWNTの凝集防止という点では、ゼラチン溶液のゲル化が重要な

役割を果たしている。すなわち、ゼラチンの温水溶液を放置・冷却すると、40℃付近で流動性のある状態(ゾル)から無い状態(ゲル)へ変化する(食用ゼリーを作るのと同じ原理)。これによって分散したSWNTの動きが制限され、膜の乾燥過程で起こるチューブの凝集を防止できたものと考えている。

今回作製された薄膜は、光学的に均質で、可視光を照射すると近赤外域でSWNT特有の発光が観測された。これは半導体SWNTのバンド間の光学遷移に由来するものである。チューブが凝集した薄膜では、チューブ間の相互作用のために発光機能が失われていたが、私たちの製膜手法によれば、ゼラチンの分散作用によりチューブ同士の孤立状態が保たれるため、光るSWNT薄膜を実現することができたのである。さらに延伸配向を施すと、高い光学的異方性(偏光吸収、偏光発光、複屈折)を持つ薄膜を作製することができた(図2、図3)。チューブがランダムな方向を向いていると、このような異

方性の発現は見られない。

“光る薄膜”の産業化へ

カーボンナノチューブに関しては世界中で熾烈な研究競争が行われているが、光る薄膜、しかも偏光発光するSWNT薄膜は類例のないものである。光るということは、半導体としての特性をより忠実に維持しているということであり、本薄膜は、光・電子機能だけにとどまらず、FET等も含む多様な半導体素子への展開が可能なはずである。今回開発したような材料プロセス技術を発展させていけば、カーボンナノチューブ応用の新たなフロンティアを切り拓くことができるものと確信している。研究グループでは、ごく最近、これまでに比べて20倍以上の高濃度にSWNTを孤立分散させる手法や、分散膜を処理して他の試料形態へ転換する手法も開発しており、カーボンナノチューブの産業応用の実現へ向けて、今後とも独自のアプローチを進める計画である。

関連情報:

- 共同研究者: 金 柄社、Said Kazaoui.
- LB法に関して: AIST Today, Vol.2, No.10, p.7 (2002).
- LB法に関して: Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, M. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, vol.42 (12), p.7629 (2003).
- Y. Kim, N. Minami, and S. Kazaoui, Appl. Phys. Lett., vol.86 (7), p.073103 (2005).
- 平成17年2月22日 産総研プレス発表「カーボンナノチューブを配向させて偏光発光性フィルムを開発」.