

|         |   |
|---------|---|
| 氏名(本籍)  | <sup>ふおん</sup> 馮 <sup>いえ</sup> 叶 (中国)   |
| 学位の種類   | 博士(工学)  |
| 学位記番号   | 博甲第5644号  |
| 学位授与年月日 | 平成23年3月25日  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当  |
| 審査研究科   | 数理物質科学研究科   |
| 学位論文題目  | <b>Metallic-semiconducting separation of single wall carbon nanotubes and their application to electronic devices</b><br>カーボンナノチューブの半導体-金属分離と電子デバイスへの応用 |
| 主査      | 筑波大学教授 理学博士 小島誠治  |
| 副査      | 筑波大学准教授 博士(理学) 鈴木修吾   |
| 副査      | 筑波大学准教授 工学博士 松石清人   |
| 副査      | 筑波大学准教授 博士(工学) 長谷宗明   |
| 副査      | 産業技術総合研究所 博士(工学) 片浦弘道<br>ナノシステムグループ長  |

### 論文の内容の要旨

単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)は、ナノメートルスケールの素材としてその傑出した機械的及び電子的性質のために大きな注目を集めている。また、SWCNTsはトランジスタ、赤外発光素子、センサー、太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、世界中の多くの研究者によって精力的に研究が進められている。SWCNTsの物性はその直径とカイラリティ(グラフェンシートの巻き方)に大きく依存して変化し、3分の1のSWCNTsは金属的振舞いを示し、残りの3分の2は半導体として振舞う。また、直径によって電子的バンドギャップが変化し、それによって光学的性質も大きく異なってくる。しかし、現在のSWCNTsの作製法では単一の電子的性質を有するSWCNTsだけを合成することはできない。よって、金属SWCNTsと半導体SWCNTsが混在した試料ではSWCNTsの物性を理解する上で限界があり、SWCNTsを応用する上でも妨げになっている。そこで、金属SWCNTsと半導体SWCNTsを高い純度で分離することがSWCNTsの基礎物性研究と応用研究の両方において非常に重要な課題となっている。これまで、その分離法として、密度勾配超遠心分離法(DGU)、電気泳動法、ゲルクロマトグラフィー法などいくつかの方法が提案されてきた。そのなかで、最も効果的に高純度の分離が可能なのがDGU法であるが、これまで提案されてきたDGU法ははじめに線形又はステップ型の密度勾配を使うため、1度には少量の分離しか行うことができないという欠点がある。

本研究では、SWCNTsの半導体-金属分離に、イオジキサノールの一様密度を使うことによって多量の分離を可能にする新しいDGU法を提案した。この方法は、遠心チューブをSWCNTs、表面活性剤、水、そして適量のイオジキサノールの一様な混合溶液で完全に満たし、遠心チューブの全容積を使ってSWCNTsの分離を行う。そのために分離能力が大幅に増加する。その結果、分離の純度(半導体SWCNTsは98%、金属SWCNTsは95%)を低下させることなく、1度に分離できるSWCNTsの量を格段に増加させることに成

功した（半導体 SWCNTs：272  $\mu\text{g}$ 、金属 SWCNTs：176  $\mu\text{g}$ ）。また、この方法では、同様の分離を繰り返すことによって半導体 SWCNTs の純度をさらに上げていくことができることも確認できた。

半導体 SWCNTs を選択的に吸着させて作製した薄膜トランジスタ（TET）や半導体 SWCNTs を比較的多く含む TET において、これまでに、高い on/off 比を有する高パフォーマンスのトランジスタ特性が報告されている。しかしながら、金属 SWCNTs を少量含んでいることが原因で、作製された TFT の 20～30% が非常に低い on/off 比を示すこともわかっていた。そこで、本研究では上述した分離方法によって得た高純度の半導体 SWCNTs を使って TET を作製し、そのデバイス特性を調べた。TET は p 型の振舞いを示し、on 電流は  $10^{-5}\text{A}$ 、on/off 比は  $10^5/10^6$  程度、移動度は  $2.29\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  と求めた。ただし、20～30% の TET は非常に低い on/off 比を示した。他の観測結果も合わせて考えると、TFT には分散の良い長い SWCNTs を使用することがそのトランジスタ性能を向上させる鍵となっていることがわかった。

次に、ポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）と SWCNTs のコンポジット膜を作製し、その光学的性質を調べた。P3HT を光励起した場合、P3HT からの発光が消光し、代わりに SWCNTs からの赤外発光が観測されることがわかった。この結果から、P3HT-SWCNTs コンポジット膜では、P3HT から SWCNTs へのエネルギー移動が効率良く起こることがわかった。

最後に、高純度に分離した半導体 SWCNTs と金属 SWCNTs をそれぞれ導入した P3HT-PCBM（フェニル  $\text{C}_{60}$  酪酸メチルエステル）系薄膜太陽電池を作製し、その特性を調べた。その結果、半導体 SWCNTs を導入することによって太陽電池の効率が導入前の値の約 20% 増加することがわかった。一方、金属 SWCNTs の導入では太陽電池の効率が減少することがわかった。このことから、P3HT-PCBM で電荷分離したホールを輸送するのに半導体 SWCNTs が有効であることを示せた。

## 審査の結果の要旨

本論文では、単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）の作製時に混在している半導体 SWCNTs と金属 SWCNTs を一度に大量に分離する手法を提案している。SWCNTs と金属 SWCNTs を純度良く分離することは、SWCNTs の物性理解とデバイス応用のために不可欠な課題である。近年報告されている方法では収率や純度に問題があり、それらをさらに向上させる必要があることが指摘されていた。そのことを考えると、本研究で提案した分離方法を使うことによって、高純度でありながら従来の方法に比べて十数倍の収率を上げることができたことは極めて価値のあることであり、高く評価できる。

この方法によって分離された半導体 SWCNTs をホール輸送層として有機薄膜太陽電池（P3HT - PCBM 系）に導入した場合、太陽電池の変換効率が導入前の値の 20% 程度上がることを見出している点は非常に興味深く、SWCNTs の応用を考える上でインパクトがある結果であるといえる。一方で、金属 SWCNTs を導入した場合は変換効率が逆に低下しており、このことは半導体-金属分離を行ったことによって初めて明らかになった知見として意義がある。また、SWCNTs-ポリマー（P3HT）複合体の発光現象の研究では、すでに同様な研究例があるものの、ポリマーから SWCNTs へ励起子を介してエネルギー移動が効率良く引き起こされることを明らかにしている。その点も評価できる。

本論文は、SWCNTs の半導体-金属分離から出発して、SWCNTs-ポリマー複合体の作製とその光物性の解明、高純度の半導体 SWCNTs と金属 SWCNTs をそれぞれ導入した有機薄膜太陽電池の作製とそのデバイス特性評価までを広く扱っており、ナノ炭素系材料科学の分野及び光デバイスの分野への貢献に寄与した優れた博士論文であるといえる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。