

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-265035

(P2006-265035A)

(43) 公開日 平成18年10月5日(2006.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 31/02 (2006.01)</b>	CO1B 31/02	1O1F 4G146
<b>HO1L 33/00 (2006.01)</b>	HO1L 33/00	A 5FO41
<b>HO1L 31/09 (2006.01)</b>	HO1L 31/00	A 5FO88

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-85282 (P2005-85282)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成17年3月24日 (2005.3.24)	(72) 発明者	カザウイ サイ 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(出願人による申告) 平成16年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノテクノロジープログラム (ナノマテリアル・プロセス技術) 「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	南 信次 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	キム エジ 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	バラクリシュナン ナリニ 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 最終頁に続く

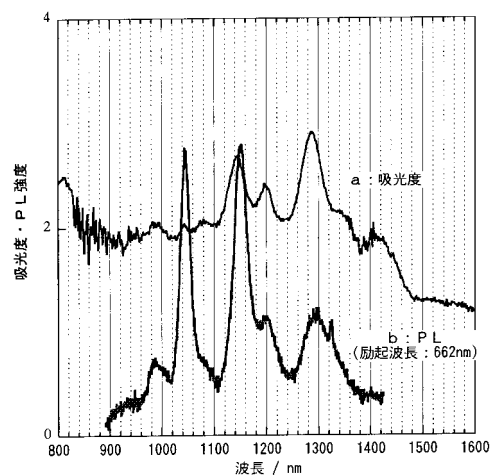
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有薄膜、同薄膜の製造方法、同薄膜を備えた光電変換材料及び光電変換素子並びに電界発光材料及び電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】カーボンナノチューブが相互に分離された状態で存在し、分離SWNTが本来有している光電変換機能、電界発光機能が十分に発現しうる状態で存在する薄膜を提供する。

【解決手段】可溶性のポリフェニレンビニレン置換体又はこれらの共重合体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散しているカーボンナノチューブ含有薄膜、可溶性のポリチオフェン置換体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散しているカーボンナノチューブ含有薄膜及び可溶性のポリフェニレンビニレン置換体若しくはこれらの共重合体又は可溶性のポリチオフェン置換体とカーボンナノチューブを含有する混合液を遠心分離し、得られた上澄み液を基板上にキャスト成膜するカーボンナノチューブ含有薄膜の製造方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

可溶性のポリフェニレンビニレン置換体又はこれらの共重合体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散していることを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜。

## 【請求項 2】

可溶性のポリチオフェン置換体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散していることを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜。

## 【請求項 3】

可溶性のポリフェニレンビニレン置換体若しくはこれらの共重合体又は可溶性のポリチオフェン置換体とカーボンナノチューブを含有する混合液を遠心分離し、得られた上澄み液から製造することを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜の製造方法。

## 【請求項 4】

複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散している混合液から製造することを特徴とする請求項 3 記載のカーボンナノチューブ含有薄膜の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ含有薄膜を備えていることを特徴とする光電変換材料及び光電変換素子。

## 【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ含有薄膜を備えていることを特徴とする電界発光材料及び電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、単層カーボンナノチューブ（便宜上、単に「SWNT」と表現して説明する。）が 1 本ずつ分離された状態でマトリックス高分子中に分散された構造を有するカーボンナノチューブ含有薄膜、同薄膜の製造方法、同薄膜を備えた光電変換材料及び光電変換素子並びに電界発光材料及び電界発光素子及び該薄膜からなる光電変換素子・電界発光素子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

単層カーボンナノチューブ（SWNT）は、様々な新機能を発揮しうる新素材として大きな注目を集め世界中で活発な研究開発が行われている。今後、産業上の様々な用途に有効に使用するためには、SWNT を均質な薄膜に成形することが必須の課題である。また、SWNT の光・電子機能を活用する場合に、チューブを一本ずつに分離することが重要であることを示す研究結果が最近報告された（例えば、非特許文献 1 参照）。

## 【0003】

すなわち、チューブが束になっていると、チューブ間相互作用によって電子物性が大きく変化し、SWNT が本来有している性質・機能を十分に発揮することができない。一方、界面活性剤を用いてチューブを一本ずつに分離すると、SWNT 本来の特性が観測されるようになる。

すなわち、SWNT / 界面活性剤分散水溶液においては、束になったチューブの場合に比べて光吸収スペクトルのピークが著しく鋭くなると同時に、バンド間光学遷移による発光が観測されるようになる。

吸収ピークが鋭くなるのは、チューブ間相互作用による電子状態の広がりが無くなったためであり、発光が観測されるのは、チューブ間相互作用による熱的な励起失活が無くなったためである。

## 【0004】

このように、今後、SWNT の産業技術への利用を促進するためには、一本ずつに分離

10

20

30

40

50

されたチューブ（以下、分離SWNTと称する）を均質な薄膜に成形する技術を開発することが極めて重要となっている。

従来、このようなSWNT含有薄膜としては、界面活性剤によって分散したSWNTをポリビニルピロリドン・ポリビニルアルコールと複合化した薄膜が報告されている（例えば、非特許文献2参照）。

#### 【0005】

しかし、この方法では、薄膜形成過程においてチューブの凝集が起こり、得られるSWNTは直径30nm程度の束となってしまう（分離SWNT自身の直径は1nm程度）。また、吸収スペクトルのピークもブロードであり、発光が観測されるかどうかに関しては記述がなく、また、その光学顕微鏡写真は、この薄膜がかなり不均質なものであることを示している。

10

すなわち、このような薄膜では、SWNTが本来有している光・電子特性・機能を十分に生かすことができないことは明らかである。

#### 【0006】

本発明者等は、一本ずつに分散したSWNTを含有する薄膜として、マトリックス高分子としてゼラチンやセルロース誘導体を用いたものを提案した（特許文献1、2参照）。

このものは、SWNTは直接これらの高分子と混合するか、もしくは、界面活性剤で分散した上で高分子と混合することにより、均質なSWNT含有薄膜を得ることができ、また、一本ずつに分離したSWNTの特徴である近赤外域の発光ピークを観測することができる。

20

しかしながら、その後の本発明者等の検討によれば、これらの方法では、マトリックス高分子が電氣的に絶縁体であるため、薄膜に十分な量の電流を流すことが困難であり、従って、これまでのところ、これらの薄膜を用いて、光を電流・電圧に変換する光電変換素子、若しくは電流を光に変換する電界発光素子を作製することは困難であった。

#### 【0007】

光電変換や電界発光は、半導体としての性質を持つSWNT（以下、半導体SWNTとも言う）に期待されている重要な光・電子機能である。特に、半導体SWNTの光吸収・発光波長域が、光通信技術などにとって重要な近赤外域（800 - 2000 nm）にあることから、半導体SWNTを用いた光電変換素子及び電界発光素子は産業上極めて有用なものと期待される。

30

#### 【0008】

半導体SWNTがこれらの光電変換機能・電界発光機能を有することは、実験的に証明されている（非特許文献3、4）。

しかしながら、これらの報告においては、溶媒中で分散したSWNTをシリコン酸化膜の上に滴下・乾燥した後、走査型電子顕微鏡を用いて、極めて多数のランダムに分布しているSWNTの中から、実験目的に適合した孤立SWNTを一本だけ選定し、しかる後に、電子線リソグラフィを用いて当該箇所に金属電極を付けることによって、当該孤立SWNTの、光電変換特性、電界発光特性を測定している。

#### 【0009】

このような方法では、一つの素子を作るために多大の時間や労力を費やす必要があり、また、素子特性の再現性・信頼性を制御することや量産技術を開発することが困難であり、産業上有利に使用できるものではなかった。

40

一本ずつに分離したSWNTを均質な薄膜状に成形し、更に、その薄膜に十分な量の電流を流すことができるようになれば、光伝導機能・光起電力機能などの光電変換機能や、電界発光機能を発揮させることが可能となり、その産業的利用価値は極めて大きい。またそのような要請に応える薄膜が開発されていないのが現状である。

【非特許文献1】Band gap fluorescence from individual single-walled carbonnanotubes, Science, vol. 297, pp 593-596 (2002)2002年7月26日

【非特許文献2】Poly(vinylalcohol)/SWNT Composite Film, Nano Letters, vol. 3, pp 1285-1288 (2003) 2003年9月

50

【非特許文献3】Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes, Nano Letters, vol. 3, pp 1067-1071 (2003) 2003年8月

【非特許文献4】Electrically induced optical emission from a carbonnanotube FET, Science, vol.300, pp 783-786 (2003) 2003年5月2日

【特許文献1】特願2004-058033

【特許文献2】特願2004-377140

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、単層カーボンナノチューブが相互に分離された状態で存在し、半導体単層カーボンナノチューブが本来有している光電変換機能や電界発光機能を十分に発揮させることが可能なカーボンナノチューブ含有薄膜、同薄膜の製造方法、同薄膜を備えた光電変換材料及び光電変換素子並びに電界発光材料及び電界発光素子を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

この出願によれば、以下の発明が提供される。

(1)可溶性のポリフェニレンビニレン置換体又はこれらの共重合体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散していることを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜。

20

(2)可溶性のポリチオフェン置換体に複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散していることを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜。

【0012】

また、次の発明を提供することができる。

(3)可溶性のポリフェニレンビニレン置換体若しくはこれらの共重合体又は可溶性のポリチオフェン置換体とカーボンナノチューブを含有する混合液を遠心分離し、得られた上澄み液から製造することを特徴とするカーボンナノチューブ含有薄膜の製造方法。

(4)複数の単層カーボンナノチューブが相互に分離した状態で分散している混合液から製造することを特徴とする上記(3)記載のカーボンナノチューブ含有薄膜の製造方法。

【0013】

さらにこの出願は、次の発明を提供することができる。

(5)前記(1)又は(2)に記載のカーボンナノチューブ含有薄膜を備えていることを特徴とする光電変換材料及び光電変換素子。

(6)上記(1)又は(2)に記載のカーボンナノチューブ含有薄膜を備えていることを特徴とする電界発光材料及び電界発光素子。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明のカーボンナノチューブ含有薄膜は、単層カーボンナノチューブが相互に分離された状態で存在することが可能であり、半導体単層カーボンナノチューブが本来有している光電変換機能や電界発光機能を十分に発揮させることができるという優れた効果を有する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明で用いるSWNTは、特に制約されず、従来公知のものを用いることができる。SWNTの直径や長さ特に制約はないが、直径0.4~2.0nm、長さ0.1~1μm程度のものを用いることが好ましい。

本発明で用いる可溶性のポリフェニレンビニレン置換体若しくはそれらの共重合体又は可溶性のポリチオフェン置換体は、特に制限がなく従来公知のものを用いることができ、その分子量は40000~250000程度のものであるのが良い。

【0016】

50

可溶化したポリパラフェニレンビニレン置換体若しくはそれらの共重合体としては例えば、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEHPPV)、ポリ[2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ[2,5-bis(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ[2,5-bis(オクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ[2-[2',5'-bis(2"-エチルヘキシルオキシ)フェニル]-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ[(m-フェニレンビニレン)-co-(2,5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン)]などが好ましく使用される。

#### 【0017】

可溶性のポリチオフエン置換体としては、ポリ-(3-ヘキシルチオフエン)、ポリ-(3-オクチルチオフエン)(P3OT)、ポリ-(3-デシルチオフエン)、ポリ-(3-ドデシルチオフエン)などが好ましく使用される。

10

本発明のSWNT含有薄膜は、可溶性のポリフェニレンビニレン置換体、若しくはそれらの共重合体、又は可溶性のポリチオフエン置換体からなる薄膜中に、複数のSWNTが凝集することなく相互に分離した状態で分散させた構造を有する。

このSWNT含有薄膜において、その厚さは0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~1 $\mu$ mである。また、そのSWNTの分散濃度(割合)は、0.01~3重量%である。但し、これらの数値は、好ましい範囲を示すものであって、この数値範囲外でも必要に応じて採用できることは当然である。

#### 【0018】

本発明のSWNT含有薄膜を好ましく製造するには、先ず、市販のSWNTとポリマーとの混合溶液を作る。溶媒としては、トルエンやクロロホルムなどが好ましく用いられる。この場合、SWNTの濃度は0.005~1重量%、好ましくは0.01~0.2重量%であり、ポリマーの濃度は0.005~1重量%、好ましくは0.01~0.2重量%である。この場合、SWNTの分散には、超音波処理などの分散促進手段を併用することができる。

20

このようにして得た分散液を遠心分離して、微細SWNTを含む上澄液を回収し、この上澄液をSWNT分散液として用いるのがよい。この場合の遠心分離において、その回転数は2000~20000rpm、好ましくは6000~12000rpm、遠心分離時間は1~5分である。

これらの製造条件も好ましい範囲を示すものであり、必要に応じて変えられるものであることを知るべきである。

30

#### 【0019】

以上のようにして作製したSWNT・ポリマー混合液を、基板上にキャスト成膜することにより本発明のSWNT含有薄膜が得られる。なお、成膜法は前記キャスト成膜法に限られず、ディップコート法、スピンコート法など種々の成膜法を用いることができる。

このようにして得たSWNT薄膜は、可溶性のポリフェニレンビニレン置換体、若しくはそれらの共重合体あるいは可溶性のポリチオフエン置換体の有するという優れた分散作用によって、SWNTを、液中で相互に分離した状態を保持したまま含有するものである。

すなわち、膜中に分散したSWNTは、凝集を生じることなく、相互に分離した状態で存在する。

40

#### 【0020】

相互に分離した状態にあることは、本薄膜に662nmのレーザー光を照射すると、近赤外域に、分離したSWNTに特有の鋭い発光ピークが観測されることにより確認することができる。また、得られた薄膜の光吸収スペクトルを測定することにより、薄膜中におけるSWNTの分散濃度は、0.01~3重量%と見積もられた。

光電変換素子・電界発光素子を作製する場合には、ITO膜の上にSWNT・ポリマー混合液をキャストしてSWNT含有薄膜を作製する。

この場合、ITO上にあらかじめポリ(3,4-オキシエチレンオキシチオフエン)/ポリ(スチレンサルフォネート)(PEDOTと略)をコートしておくことにより、ホール輸送や

50

ホール注入を促進することができる。

次に、S W N T 含有薄膜の上に、アルミニウム電極若しくは銀電極を真空蒸着することによって、光電変換素子・電界発光素子を完成する。

#### 【0021】

このようにして得た素子に近赤外域の光を照射したところ光電流が観測された。光電流の波長依存性を測定したところ、半導体 S W N T の近赤外吸収スペクトルに良く一致する光電流スペクトルが観測された。

このことから、本素子においては、半導体 S W N T が吸収した光が電流に変換されていることが判明し、分離 S W N T が本来有している光電変換機能が有効に発現していることが証明される。

10

また、本素子に、電圧を印加したところ、近赤外域に発光の生ずることが観測された。その発光スペクトルを測定したところ、分離 S W N T の近赤外吸収スペクトルや分離 S W N T にレーザー光を照射して得られる発光スペクトルとほぼ同じ波長位置に、発光ピークが出現することが判明した。このことから、本素子においては、分離 S W N T が本来有している電界発光機能が有効に発現していることが証明される。

#### 【0022】

このように、本発明に係る単層カーボンナノチューブ含有薄膜は、S W N T が相互に分離した状態で薄膜を形成しており、かつ、マトリックス材料として可溶性のポリフェニレンビニレン置換体若しくはそれらの共重合体又は可溶性のポリチオフェン置換体のような導電性高分子を利用することにより、半導体 S W N T が本来有している光電変換機能および電界発光機能を十分に発現させることができることから、近赤外光電変換素子、及び近赤外電界発光素子として有利に用いることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0023】

次に、本発明を実施例に基づいて、さらに詳述する。なお、以下の説明は、本願発明の理解を容易にするためのものであり、これに制限されるものではない。すなわち、本願発明の技術思想に基づく変形、実施態様、他の例は、本願発明に全て含まれるものである。

#### 【0024】

##### (実施例1)

S W N T 10 mg、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチル-ヘキシル)-1,4-パラ-フェニレンビニレン)(MEHP PV) 13 mg をトルエン 20 ml 中で混合し、混合液を超音波処理によって分散した後、6000 - 12000 rpm の回転数で遠心分離した。

30

遠心分離後の上澄み液の吸収スペクトルや発光スペクトルを測定し、前記非特許文献1 (Science, 297, 593-596 (2002)) のデータを参照することにより、この上澄み液の中に分離 S W N T が含まれていることを確認した。

この分散水溶液をガラス基板上にキャストし、室温に放置して乾燥させることにより S W N T 含有薄膜を得た。得られた薄膜は、光学的に均質なものであることを目視確認した。

#### 【0025】

図1aにこのキャスト薄膜の光吸収スペクトルを示す。900 - 1500 nm の近赤外域に一連の鋭い吸収ピークが観測され、文献 (Science, 297, 593-596 (2002)) と比較することにより、本薄膜中においては、S W N T が相互に分離された状態で存在していることが判明した。

40

更に、この薄膜に662 nm のレーザー光を照射したところ、図1bに示すような発光スペクトルが観測された。このような発光は、凝集した S W N T からは観測されないものであり、本薄膜中においては、S W N T が相互に分離された状態で存在していること、また、半導体 S W N T の発光機能が良好に保たれていることが証明される。

#### 【0026】

##### (実施例2)

S W N T 10 mg、ポリ-(3-オクチルチオフェン)(P3OT) 13 mg をトルエン 2

50

0 ml 中で混合し、混合液を超音波処理によって分散した後、6000 - 12000 rpm の回転数で遠心分離した。遠心分離後の上澄み液の吸収スペクトルや発光スペクトルを測定し、文献 (Science, 297, 593-596 (2002)) のデータを参照することにより、この上澄み液の中に分離 SWNT が含まれていることを確認した。

この分散水溶液をガラス基板の上にキャストし、室温に放置して乾燥させることにより SWNT 含有薄膜を得た。得られた薄膜は、光学的に均質なものであることを目視確認した。

図 2 にこのキャスト薄膜の光吸収スペクトルを示す。900 - 1500 nm の近赤外域に一連の鋭い吸収ピークが観測され、文献 (Science, 297, 593-596 (2002)) と比較することにより、本薄膜中においては、SWNT が相互に分離された状態で存在していることが判明した。

10

#### 【0027】

##### (実施例 3)

ITO コート石英基板上に PEDOT をスピンコートし、窒素雰囲気中 110 °C で 30 分間アニール処理を行った。この上に、実施例 1 で作製した SWNT - MEHP PV 混合分散系をキャスト製膜した。膜厚は 500 - 1000 nm 程度であった。その上に、アルミニウム電極を真空蒸着することにより、ITO / PEDOT / SWNT - MEHP PV / Al なる構造を持つ素子を作製した。

ITO 側に -2 V の電圧をかけた状態で、半導体 SWNT が光吸収を有する近赤外光を照射したところ光電流の発生するのが観測された。その光電流スペクトルを測定したところ、図 3 a に示すように、半導体 SWNT の吸収スペクトル (図 3 b) とほぼ同じ波長位置に光電流のピークの出現することが判明した。これは、半導体 SWNT が吸収した光が電流に変換されたことを示しており、半導体 SWNT の有する光電変換機能を有効に発現できたことを証明している。

20

#### 【0028】

##### (実施例 4)

ITO コート石英基板上に PEDOT をスピンコートし、窒素雰囲気中 110 °C で 30 分間アニール処理を行った。この上に、実施例 2 で作製した SWNT - P3OT 混合分散系をキャスト製膜した。

膜厚は 500 - 1000 nm 程度であった。その上に、アルミニウム電極を真空蒸着することにより、ITO / PEDOT / SWNT - P3OT / Al なる構造を持つ素子を作製した。

30

ITO 側に -2 V の電圧をかけた状態で、半導体 SWNT が光吸収を有する近赤外光を照射したところ光電流の発生するのが観測された。

その光電流スペクトルを測定したところ、図 4 a に示すように、半導体 SWNT の吸収スペクトル (図 4 b) とほぼ同じ波長位置に光電流のピークの出現することが判明した。これは、半導体 SWNT が吸収した光が電流に変換されたことを示しており、半導体 SWNT の有する光電変換機能が有効に発現できたことを証明している。

#### 【0029】

##### (実施例 5)

実施例 3 と同様にして作製した ITO / PEDOT / SWNT - MEHP PV / Al なる構造を持つ素子の ITO 側に 16 V の電圧を印加したところ、発光の発生するのが観測された。

40

その発光スペクトルを測定したところ、図 5 a に示すように、分離 SWNT の近赤外吸収スペクトル (図 5 b) や分離 SWNT にレーザー光を照射して得られる発光 (PL) スペクトル (図 5 c) とほぼ同じ波長位置に、発光ピークが出現することが判明した。

このことから、本素子においては、半導体 SWNT が本来有している電界発光機能が有効に発現していることが証明される。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0030】

50

本発明のカーボンナノチューブ含有薄膜は、半導体単層カーボンナノチューブが本来有している光電変換機能や電界発光機能を十分に発揮させることができることから、近赤外波長域に応答感度を有する光電変換素子及び近赤外域に発光波長を有する電界発光素子として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】実施例1で得たSWNT含有薄膜の吸収スペクトル(a)と発光(PL)スペクトル(b)(励起波長:662nm)を示す図である。

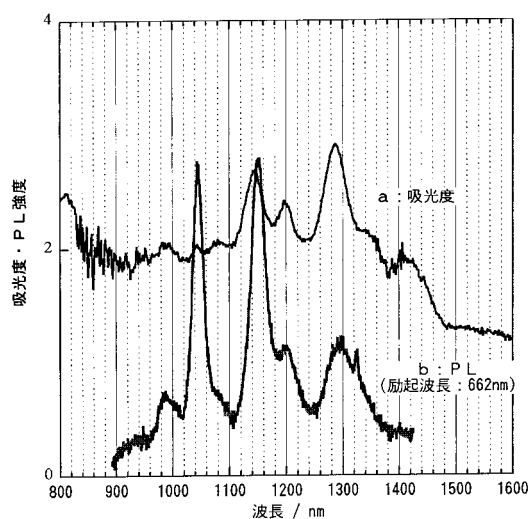
【図2】実施例2で得たSWNT含有薄膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図3】実施例3で得たSWNT-MEHPPV薄膜素子の光電流スペクトル(a)と光吸収スペクトル(b)を示す図である。 10

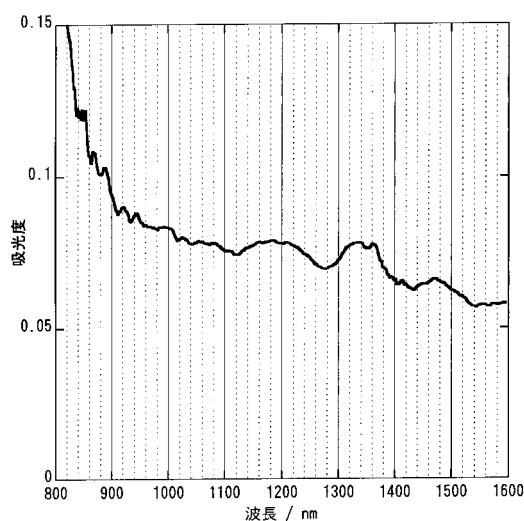
【図4】実施例4で得たSWNT-P3OT薄膜素子の光電流スペクトル(a)と光吸収スペクトル(b)を示す図である。

【図5】実施例5で得たSWNT-MEHPPV薄膜素子の電界発光スペクトル(a)、吸収スペクトル(b)、発光(PL)スペクトル(c)(励起波長:735nm)を示す図である。

【図1】

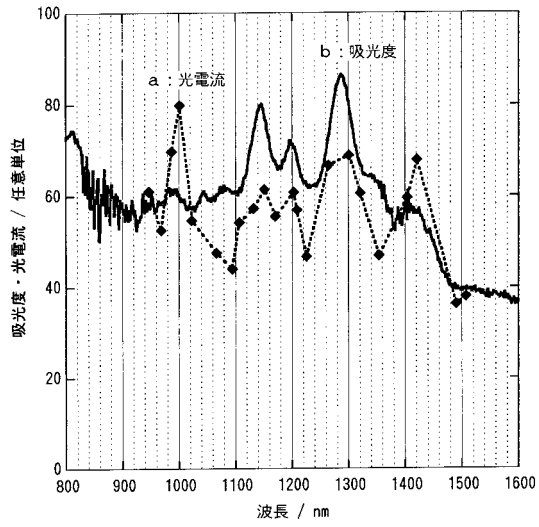


【図2】

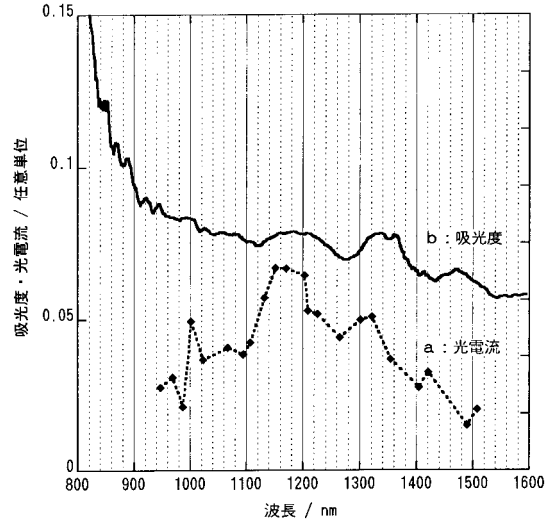




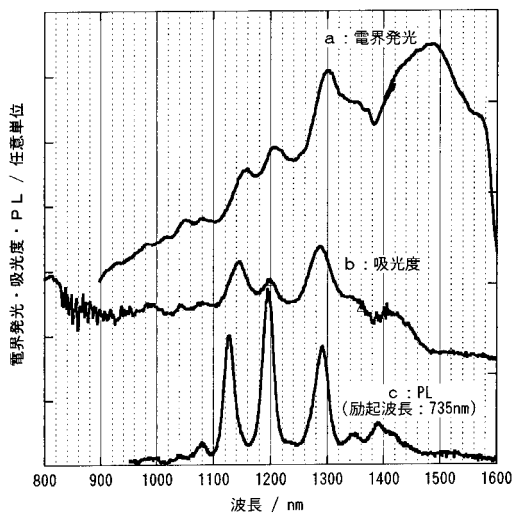
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB07 AD40 BA04 CB10 CB17 CB35  
5F041 EE25  
5F088 AA20 AB01