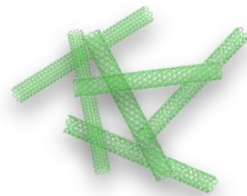




ポリエチレングリコール相
：半導体型CNT



イソマルトデキストリン相
：金属型CNT

食物繊維を使ってカーボンナノチューブの精製に成功！

～ 産業応用に向けた半導体型カーボンナノチューブの安価な分離法の開発 ～

名古屋大学物質科学国際研究センターの 大町 遼 講師、大学院理学研究科の篠原久典 教授、未来材料・システム研究所の 大野 雄高 教授らの研究グループは、株式会社林原(本社:岡山市)との共同研究で、林原が開発した新規の水溶性食物繊維であるイソマルトデキストリン^{注1)}を用いた水系2相抽出法^{注2)}により、半導体型カーボンナノチューブ^{注3)}を精製することに成功しました。半導体型カーボンナノチューブは次世代エレクトロニクス材料として、薄膜トランジスタ^{注4)}のチャネル材料としての応用が可能であり、実際に研究チームが作製した薄膜トランジスタが優れた特性を示すことも明らかにしました。今回開発した分離手法は、従来の手法と比べて、半導体型カーボンナノチューブを安価に分離できることに加えて、大型化も容易であることから、今後の産業応用へ繋がっていくことが期待されます。

今回の研究成果は、令和元年8月14日付で応用物理学会誌 Applied Physics Express オンライン版に掲載されました。なお、本論文はオープンアクセスのため、自由にダウンロード可能です。

なお、本研究成果は、日本学術振興会科学研究費助成事業若手研究、科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 機能検証フェーズおよび国際科学技術共同研究推進事業(戦略的国際共同研究プログラム)『希少元素代替材料 IRENA プロジェクト』の支援のもとで行われたものです。

【ポイント】

- 安価な水溶性食物繊維であるイソマルトデキストリンを用いて、半導体型カーボンナノチューブの精製に成功した。
- 分離した半導体型カーボンナノチューブを使って作製した薄膜トランジスタが優れた特性を示した。
- 従来法と比べて安価に分離することが可能であり、大型化も容易であることから産業応用への可能性も大きく、現在企業との共同研究が進行中である。

【研究背景】

カーボンナノチューブ（CNT）は炭素原子からなるチューブ状の物質であり、次世代エレクトロニクス材料として注目されている物質です。CNTは側面構造の違いによって、半導体型・金属型といった異なる電氣的な性質を示すことが知られています。特に、半導体型CNTについてはトランジスタのチャンネル材料として利用することで、大面積かつフレキシブルな薄膜トランジスタ（TFT）の作製が可能になり、近年、急速に拡大しているIoT分野や介護・医療分野において、あらゆる商品に貼り付けられる低コストRFIDタグや、微量成分を検出可能なバイオセンサーなど、ディスプレイかつ低消費電力なエレクトロニクス製品への応用が期待されています。

しかし、CNTは半導体型と金属型が2：1の割合で混在して合成されるため、高性能なトランジスタの材料として用いるには、半導体型CNTだけを高純度かつ効率的に分離・精製する技術が不可欠となります。これまで、水系2相抽出（ATP）法やゲルカラムクロマトグラフィー法^{注5}などの様々な分離技術が提案されてきましたが、高価な試薬であるデキストランやデキストラン架橋ゲル担体が必要であり、実用化するための大規模化に向けては、特にコスト面が大きな課題となっていました。

【研究の内容】

今回の研究では、デキストランが持つ α -1,6-グルコシド結合^{注6}と呼ばれる化学構造に着目し、同じく α -1,6-グルコシド結合を多く持つ水溶性の食物繊維であるイソマルトデキストリン（図1）を用いるATP法によって、半導体型CNTを高純度で精製することに成功しました。今回のATP法ではイソマルトデキストリンとポリエチレングリコール^{注7}の高濃度水溶液を使用しており、不要な金属型CNTを下層のイソマルトデキストリン相に分配することによって、目的とする半導体型CNTを上層のポリエチレングリコール相に高純度で抽出することが可能です（図2）。吸収スペクトル及びラマンスペクトルから、少なくとも半導体CNTの純度は98%以上と見積もられ（図3）、TFTのチャンネル材料として利用する上で、十分に高純度であることが明らかとなりました。また、異なる分子量および構造をもつイソマルトデキストリンや、関連する構造を持つ別の多糖を用いた分離実験において、連続する α -1,6-グルコシド結合の存在が半導体CNT分離の鍵であることを突き止めました。

本技術によって得られた半導体型CNTの溶液をそのまま使って、TFT用の薄膜を作製することが可能です。実際に作製したTFTを評価したところ、高いon/off比^{注8}を示すとともに、優れた移動度^{注9}が得られています（図4）。特に、電流密度については、世界ト

ップレベルの大きな値を示すことが明らかとなりました。また、半導体型 CNT を用いているチャンネル間の距離を変化させても、バラツキの少ない良好な均一性を持つデバイス性能が確認されています。これらの結果は、今回の半導体型 CNT の分離が高純度で達成されたことの裏付けであると言えます。

【今後の展開】

今回のイソマルトデキストリンを用いた分離法の開発によって、従来のデキストランを使用する分離法に比べて安価にかつ短時間での半導体型カーボンナノチューブの高純度精製が可能になりました。この手法は大型化も容易であり、大量製造にも適していることから、現在、企業との共同研究が進行中です。また、TFT についても、さらなる高性能化および高機能化とともに、フレキシブルディスプレイやセンサーデバイスなどへの応用を目指して研究を進めていく予定です。

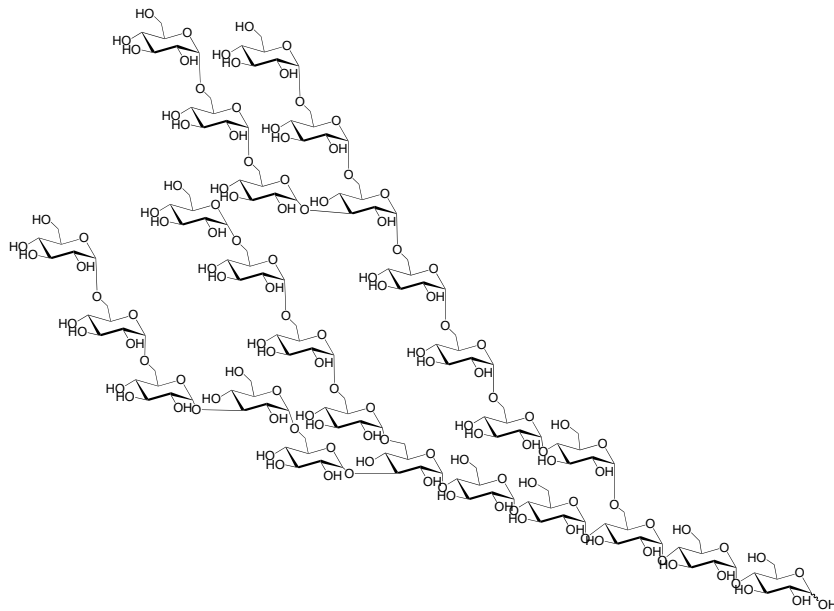


図1 イソマルトデキストリンの化学構造式

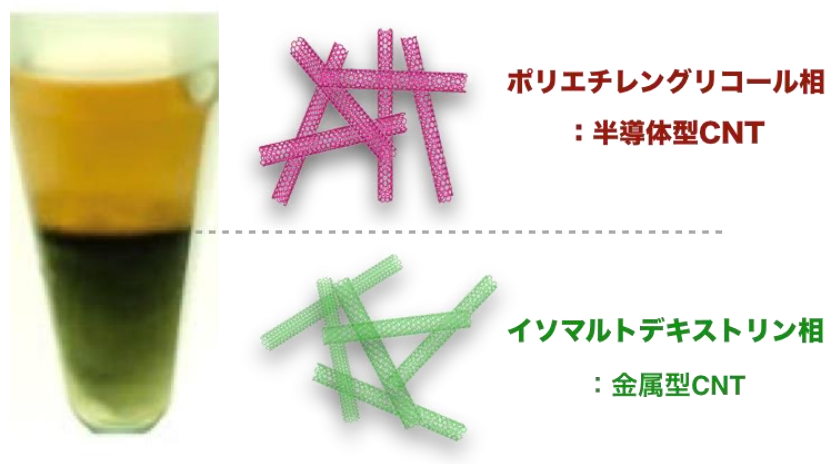


図2 今回開発したATP法による半導体型カーボンナノチューブ精製の様子。不要な金属型CNTを下層のイソマルトデキストリン相に分配することによって目的とする半導体型CNTを上層のポリエチレングリコール相に高純度で抽出できる。

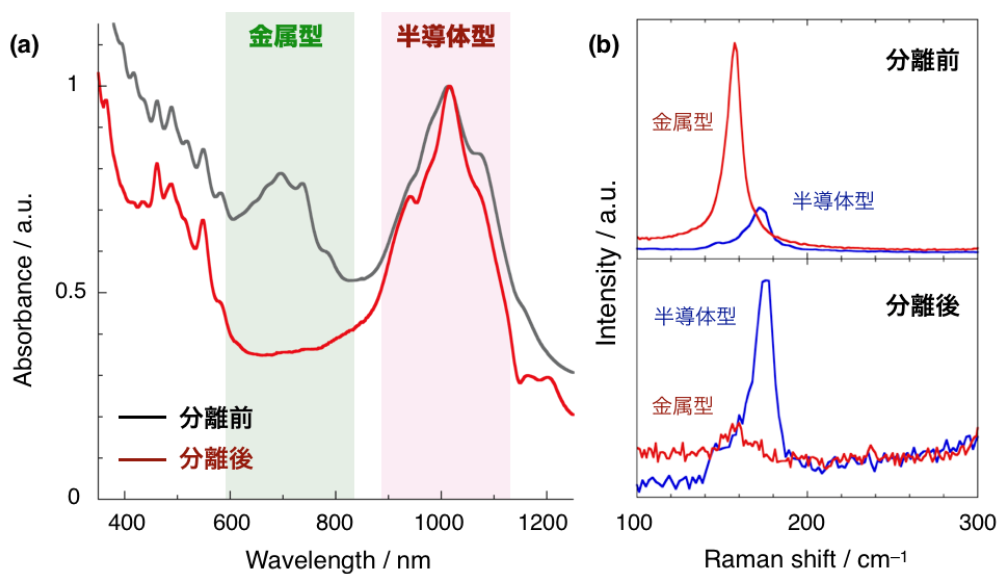


図3 分離前後におけるカーボンナノチューブ溶液の (a) 吸収スペクトル
(b) ラマンスペクトル

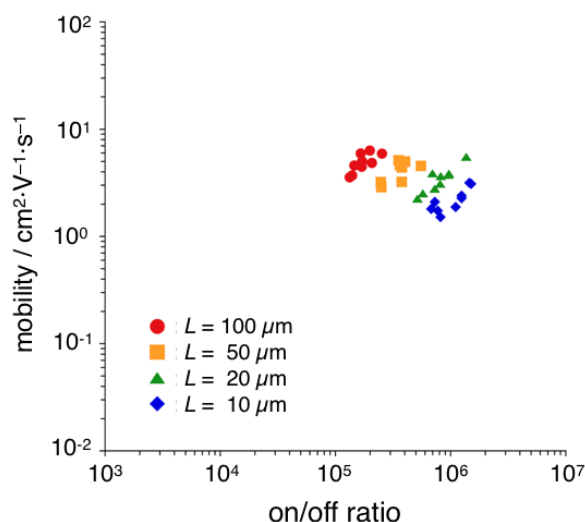


図4 分離した半導体型カーボンナノチューブを使った薄膜トランジスタの各チャンネル長における移動度とon/off比の関係

【用語説明】

注1) イソマルトデキストリン：

水溶性食物繊維の一種で、グルコースのみで構成される多糖類。とうもろこしなどのデンプンに微生物由来の酵素を作用させて製造する。株式会社林原が開発後、主に食品素材として製造販売しており、デキストランに比べて安価である。

注2) 水系2相抽出 (ATP) 法：

2種類の水溶性高分子を一定の比率で水に混合すると親水性の異なる2つの相に分離することを利用した分離法。従来は生体物質の分離や精製などに利用されてきたが、近年CNTの分離手法として注目を集めている。

注3) カーボンナノチューブ (CNT)：

飯島澄男名古屋大学特別招聘教授によって発見された炭素材料。六角形の炭素ネットワークで構成されたグラフェンを直径約1ナノメートル程度のチューブ状に巻いた構造を持つ物質。巻き方 (側面構造) の違いで半導体的性質を示したり、金属的性質を示したりする。通常の合成法では、半導体型と金属型が2:1で含まれる。

注4) 薄膜トランジスタ (TFT)：

電界効果トランジスタ (field effect transistor: FET) の1種である。ドレイン・ソース・ゲート電極、チャンネル層と絶縁層で形成される。半導体 SWCNT はゲート直下の電流が流れる部分であるチャンネル層に利用される。

注5) ゲルカラムクロマトグラフィー法：

カラムにつめたゲル担体にサンプルを通して、物質の大きさやゲル担体と相互作用の違いによって分離する手法。ゲルとの吸着率が変化することを利用して分離を達成する。

注6) α -1,6-グルコシド結合：

多糖類の単糖間の結合様式で、 α 型に配位したグルコース (ブドウ糖) の1位と6位の炭素間のできる結合。

注7) ポリエチレングリコール :

エチレングリコールが重合した構造をもつ高分子化合物で、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ の化学構造の繰り返し単位で表される。乳化剤などの原料として多く用いられる。

注8) on/off 比 :

トランジスタのゲートに電圧をかけることで電気を流すか流さないかの on/off を制御する際の、それぞれの状態でのトランジスタに流れる電流の比。高いほど性能が良いとされる。

注9) 移動度 : トランジスタ中での電子および正孔の移動のしやすさを示す量。

【論文情報】

雑誌名 : Applied Physics Express

論文タイトル : Aqueous two-phase extraction of semiconducting single-wall carbon nanotubes with isomaltodextrin and thin-film transistor applications

著者 : 大町 遼, 小室 智彦, 松本 海成, 中嶋 みな子, 渡邊 光, 廣谷 潤, 大野 雄高, 篠原 久典

DOI : [10.7567/1882-0786/ab369e](https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab369e)