



# 水系 2 相抽出による 半導体カーボンナノチューブの 分離とトランジスタ応用

大町 遼 Haruka OMACHI

カーボンナノチューブ (CNT) はグラフェンシートを筒状に丸めた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ある。しかし、CNT は半導体型と金属型が混在して合成されるため、半導体応用のためには高純度で大量に分離する技術が必須である。本稿ではスケラブルな半導体 CNT の分離法として近年注目されている水系 2 相抽出 (ATP) 法と、本手法で精製された半導体 CNT を用いた薄膜トランジスタ (TFT) 応用について紹介する。

## はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) はグラフェンシートを筒状に丸めた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ある。優れた機械的強度に加えて、構造柔軟性や化学安定性をあわせ持つことから、ストレッチャブルデバイスの中核を担う素材として、近年急速に拡大している IoT 分野や介護・医療分野におけるエレクトロニクス製品への応用が期待されている。

CNT はその巻き方によって異なる電気的な性質を示す。その巻き方はカイラルベクトル  $C_h$  を表す 2 つの整数  $(n, m)$  によって、一義的に決まる (図 1)。詳細な説明は割愛するが、 $n-m$  が 3 の倍数の場合には金属を、それ以外は半導体を示す<sup>1)</sup>。すなわち、ランダムに合成される通常の製造法において、CNT は 1 : 2 の割合で金属型と半導体型が存在する混合物となる。導電性用途であれば混合物であっても問題はないが、薄膜トランジスタ (TFT) のチャンネルなどの半導体材料として用いる場合には、金属 CNT の混入は大きな問題となる。半導体 CNT を高純度かつ効率的に分離・精製する手法として、密度勾配超遠心 (DGU) 法やゲル

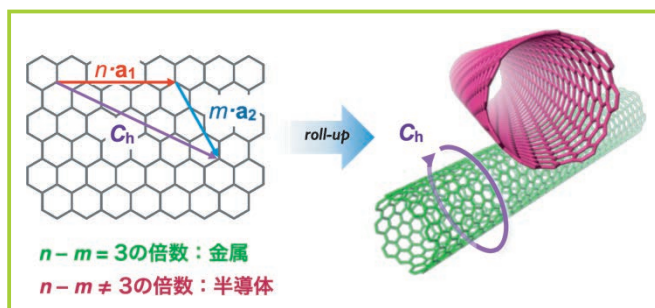


図 1 CNT のカイラルベクトルと電気的性質

クロマトグラフィー法がこれまでに報告されてきたが、大規模化の問題から半導体 CNT 実用研究に向けての大きな障害となっていた。

## ATP 法による金属半導体分離

近年、スケラブルな分離法として水系 2 相抽出 (ATP) 法が注目を集めている。ATP 分離自体は古くから開発された手法であり、タンパク質や核酸など生体系高分子の分離といったバイオテクノロジーの分野で用いられてきた。2 種類の水溶性の高分子の濃厚水溶液が相分離する性質を利用し、いずれかの相に目的物を抽出する手法である<sup>2)</sup>。2013 年に Zheng らは、ポリエチレングリコール (PEG) とデキストラン (DX) からなる 2 相系での CNT の金属半導体分離を報告している<sup>3)</sup>。CNT を分散させるための界面活性剤が、金属型と半導体型で吸着様式が異なることを利用し、そこから生じる親水性の違いによって金属半導体分離が達成される (図 2a)。しかし、半導体材料として用いるには 1 段階の抽出操作では不十分であり、4 回以上の ATP 精製を繰り返すことで、短チャンネルでも  $>10^5$  の

おおまち・はるか

名古屋大学物質科学国際研究センター 講師  
〔経歴〕 2013 年名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 短縮修了。博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員 (DC1, PD)、名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 特別研究員、同大学物質科学国際研究センター助教を経て、19 年より現職。〔専門〕 ナノ材料化学。〔趣味〕 野球観戦 (東京ヤクルトスワローズ)。  
E-mail: omachi@chem.nagoya-u.ac.jp



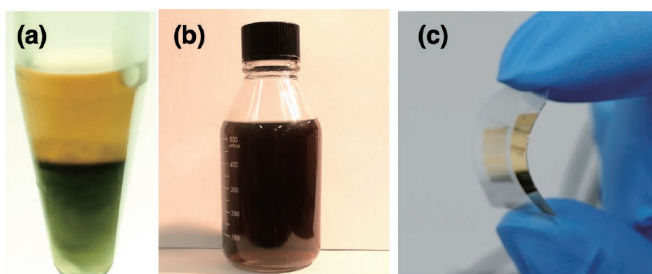


図2 (a) ATP分離の様子, (b) 大量分離された半導体CNT, (c) 作製したフレキシブルCNT-TFT

十分なオンオフ比と  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える移動度で動作するCNT-TFTの作製が可能となる<sup>4,5)</sup>。

筆者らも、水溶性食物繊維として知られているイソマルトデキストリン (IMD) を用いたATP分離を報告している<sup>6)</sup>。高価なDXを代替するだけでなく1段階の抽出操作で十分な半導体純度に達することから、より簡便に大量分離を実施することが可能である(図2b)。また、様々な結合様式の多糖類との比較実験により、DXおよびIMDに共通する構造である連続する $\alpha$ -1,6グルコシド結合が金属半導体分離に必須であることを明らかにした。TFT特性としても  $100 \mu\text{A mm}^{-1}$  を超える世界最高レベルのオン電流密度に加えて、フレキシブルTFTの動作も実証している(図2c)<sup>7)</sup>。

### 単一カイラリティ分離とTFT特性

界面活性剤の種類や濃度、カオトロピック塩の添加により、CNTの親水性を精密に制御することで、特定の巻き方(=単一カイラリティ)のCNTを高純度化することも可能である<sup>8,9)</sup>。ZhouとChenらはチオシアン酸カリウムを添加することで、半導体性を示す(9,8)カイラリティの高純度化に成功している。高密度のCNT膜をチャンネルに用いることで、高いオンオフ比を維持しながらも  $\sim 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の移動度を示すTFTを報告している。一方で、半導体性CNTのバンドギャップは直径に反比例することから、単一カイラリティ化によるバンドギャップのばらつきの抑制が期

待されたものの、現状ではCNT-TFTの閾値電圧の改善には至っていない。

### おわりに

本稿ではATP法による半導体CNTの分離を紹介した。理想的には単一カイラリティのみでチャンネルが構成されるTFTが好ましいものの、分離効率やそのほかの半導体CNTが活用されないなどの観点から、産業応用を見据えた場合には、よりシンプルな金属半導体分離が有望である。近年ではCNT-TFTを集積化したマイクロプロセッサ<sup>10)</sup>も報告されており、今後の実用化に向けて半導体CNT供給の重要性がより大きくなりつつある。

また、CNT-TFTの性能は半導体純度だけではなく、製造時におけるCNTの品質(直径や長さなど)や、分離後に作製されるチャンネル薄膜の集合構造にも大きく依存する。実用化に向けては、これら基礎研究レベルの課題解決はもちろんのこと、コスト面なども大きな障壁となっている。これらの課題解決も含めて、近い将来に半導体CNTがエレクトロニクス材料の主役として実用化されることを期待したい。

- 1) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204.
- 2) P.-Å. Albertsson, *Adv. Protein Chem.* **1970**, *24*, 309.
- 3) C. Y. Khripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6822.
- 4) H. Gui, H. Chen, C. Y. Khripin, B. Liu, J. A. Fagan, C. Zhou, M. Zheng, *Nanoscale* **2016**, *8*, 3467.
- 5) L. Wei, B. S. Flavel, W. Li, R. Krupke, Y. Chen, *Nanoscale* **2017**, *9*, 11640.
- 6) H. Omachi, T. Komuro, K. Matsumoto, M. Nakajima, H. Watanabe, J. Hirotsu, Y. Ohno, H. Shinohara, *Appl. Phys. Express* **2019**, *12*, 097003.
- 7) K. Matsumoto, K. Ueno, J. Hirotsu, Y. Ohno, H. Omachi, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6118.
- 8) N. K. Subbaiyan, S. Cambré, A. N. G. Parra-Vasquez, E. H. Házor, S. K. Doorn, J. G. Duque, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1619.
- 9) L. Wei, B. Liu, X. Wang, H. Gui, Y. Yuan, S. Zhai, A. K. Ng, C. Zhou, Y. Chen, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500151.
- 10) G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M. D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, Arvind, A. Chandrakasan, M. M. Shulaker, *Nature* **2019**, *572*, 595.

© 2022 The Chemical Society of Japan