

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600018

研究課題名(和文)半導体型カーボンナノチューブの高精度純度評価と「超」高純度化

研究課題名(英文)Precise purity evaluation and super high purification of semiconducting single wall carbon nanotubes

研究代表者

田中 丈士 (Tanaka, Takeshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：30415707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：半導体型カーボンナノチューブ中に不純物として存在する金属型カーボンナノチューブを、ゲルを用いて濃縮・除去することにより、半導体型カーボンナノチューブの高純度化に成功した。この処理を行う前の半導体型ナノチューブ中の金属型ものは検出限界以下であったが、本処理により検出可能となり、超高純度半導体型カーボンナノチューブの精密な純度評価を実施できる可能性を示した。金属型ナノチューブの回収率が現時点では完全で無いため、正確な純度を導くためにはさらなる検討が必要であることが分かった。一方で、金属型ナノチューブを濃縮できる新たな系を見いだした。これを用いることで今回開発した純度評価法の改善が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the improvement in the purity of semiconducting single wall carbon nanotubes by removing metallic carbon nanotubes using gel. Although metallic carbon nanotubes contaminated in the semiconducting nanotube sample could not be detected by optical measurement, after the treatment, we could detect the metallic nanotubes. This result indicates that it is possible to determine the very high purity of semiconducting carbon nanotubes. Because the recovery yield was not sufficient to determine the purity precisely, further examination was needed. While, we found another method that enable us to concentrate and extract metallic carbon nanotubes. The method could improve the purity evaluation method developed in this study.

研究分野：複合新領域、ナノ材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 半導体型 純度評価

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブは様々な優れた特性(太さ~1 nmの微細性、高電流密度、高移動度、強靱など)を持ち、シリコン半導体デバイスの微細化の限界を打破するものとして大きな期待が寄せられている。最近、半導体型カーボンナノチューブを用いた論理回路(コンピュータ)の実現が報告された(文献1)。実用化に向けてさらに高集積化を進めるためには、~99.9999%もしくはそれ以上の高純度の(金属型カーボンナノチューブを含まない)半導体型カーボンナノチューブが必要となるが、現在、~99.9%を超える純度を評価する方法自体が存在しない(図1)。提案者は大量生産にも適用可能な極めて優れた金属・半導体型カーボンナノチューブの分離法や単一構造(単一バンドギャップ)の半導体型カーボンナノチューブの分離法を開発してきた。いずれの分離法でも、半導体型カーボンナノチューブがゲルへ選択的に吸着される点が分離の特徴であったが、最近、従来の分離とは反対に、半導体型カーボンナノチューブはゲルに吸着せず金属型カーボンナノチューブがゲルに吸着するという特異な条件が存在することを発見した(未発表データ)。

手法	検出限界純度(%)
既存手法	分光(吸収、ラマン) ~99
	プローブ顕微鏡 ~99.9 文献2,3
	単一CNT-FET* ~99.9 文献4ほか
本研究課題	金属型CNT選択濃縮+分光 ~99.9999以上

* FET: Field Effect Transistor

図1 既存の半導体型CNTの純度評価法と本研究課題の関係

文献: 1) Nature 501 (2013) 526, 2) Nano Lett. 9 (2009) 1668, 3) Nano Lett. 9 (2009) 3203, 4) ACS Nano 7 (2013) 2971.

2. 研究の目的

独自に発見した特異な現象(金属型カーボンナノチューブがゲルへ選択的に吸着する現

象)をもとに、これまでに報告例のない極めて高い純度の半導体型カーボンナノチューブの純度を評価する方法を開発する。検出限界以下の微量の金属型カーボンナノチューブを、ゲルを用いて抽出したのちに濃縮し検出することで、半導体型カーボンナノチューブの高精度純度測定を可能にする。同手法をくり返すことによって、金属型カーボンナノチューブを抽出したあとの半導体型カーボンナノチューブの超高純度化も同時に実現することが可能となる。極めて純度の高い半導体型カーボンナノチューブは、既存エレクトロニクスの微細化の限界を打破する「次世代カーボンナノチューブエレクトロニクス」の実現に向け多大に貢献するものと考えられる。

3. 研究の方法

ゲルに金属型カーボンナノチューブが吸着する現象を利用し、高純度の半導体型カー

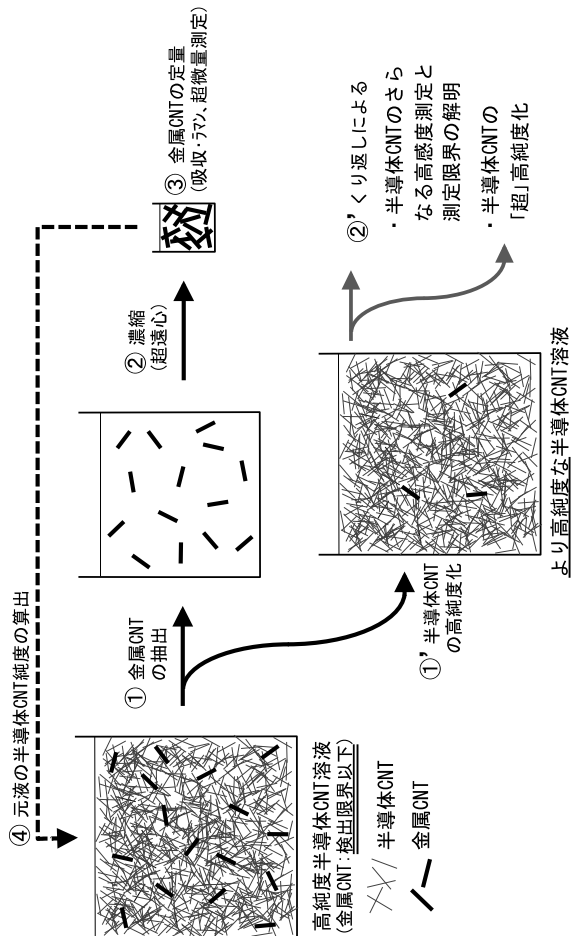


図2 研究計画概略図

ボンナノチューブを高精度で評価する手法と、半導体型カーボンナノチューブの「超」高純度化法を確立する(図2参照)。：半導体型カーボンナノチューブに含まれる検出限界以下の金属型カーボンナノチューブをゲルをもちいて抽出する、：で得られた金属型カーボンナノチューブをさらに濃縮する、：の濃縮試料を微量測定(0.5~5 μ l)により定量することで、：元液の高純度半導体型カーボンナノチューブの純度を決定する。一方、：高純度半導体型カーボンナノチューブからの金属型カーボンナノチューブの除去により、より高純度な半導体型カーボンナノチューブを得ることが可能となる。以上をくり返すことで、：半導体型カーボンナノチューブのより高精度の純度測定を実現し、測定限界も解明する。同時に、半導体型カーボンナノチューブの超高純度化も実現できる。

4. 研究成果

平成26年度は、半導体型カーボンナノチューブ中に不純物として存在する金属型カーボンナノチューブを濃縮し、検出することを目的に研究を進めた。まず、既存のゲルカラムを用いた金属型と半導体型のカーボンナノチューブの分離法により、半導体型カーボンナノチューブを調製した。本試料を用いて、金属カーボンナノチューブの濃縮と検出を試みた。評価は光吸収スペクトル測定とラマン分光測定によりおこなった。ここでは、ゲルビーズとカーボンナノチューブ試料を混合し、一定時間経過後にゲルに吸着したものとゲルに吸着せず上澄みに残存するものを分離する「バッチ分離法」を用いて、上述の分離時とは異なる条件(試薬組成)を用いて金属型カーボンナノチューブの濃縮を試みた。ゲルとカーボンナノチューブ試料の混合比率や、吸着時間のほか、試薬組成などについて検討をおこなった結果、金属型カーボンナノチューブを濃縮することに成功した。特に、ラマン分光測定では、濃縮前試料では金属型カーボンナノチューブが検出できない量であったのが、濃縮後において、金属型カーボンナノチューブに由来するピークを検出することが出来た。

次に、金属型カーボンナノチューブ除去の効率についての情報を得るために、金属型カーボンナノチューブ除去後の半導体型カーボンナノチューブ試料に対して、同様の実験操作を繰り返しおこなった。その結果、二回目の操作後も一回目と同程度の金属型カーボンナノチューブの濃縮を確認することができた。このことは、半導体型カーボンナノチューブ中に存在する金属型カーボンナノチューブの抽出が完全ではなく、半導体型カ

ーボンナノチューブの純度評価に用いるためには改善する必要があることを示している。

平成27年度は、前年度から引き続き、半導体型カーボンナノチューブ中に不純物として存在する金属型カーボンナノチューブを濃縮し、検出することを目的に研究を進めた。前年度において、半導体型カーボンナノチューブ試料から金属型カーボンナノチューブを抽出した際に残る金属型カーボンナノチューブが多く、そのまま純度評価に用いることができないという問題点が明らかとなった。そこで、金属型カーボンナノチューブを吸着・濃縮する新たな系を探索した。界面活性剤やゲル種類の組み合わせのほか、分散条件(超音波破碎時の出力や処理時間など)や分離条件を種々検討した結果、特定の条件において金属型カーボンナノチューブを選択的にゲルに吸着できる条件を新たに見いだした。本実験を進める上で、純度評価に用いる光吸収スペクトル測定が実験進度の律速となっていたため、多サンプル測定が可能な紫外・可視・近赤外分光光度計を新たに導入した。

以上、これまでの結果をまとめると、分離した半導体型カーボンナノチューブ試料から金属型カーボンナノチューブを濃縮・除去することによって半導体型カーボンナノチューブの高純度化を行うことに成功した。問題点として、金属型カーボンナノチューブの除去効率があまり高くないために、このままでは99.9999%といった超高純度の半導体型カーボンナノチューブの純度を正確に導くことができないことである。また、さらに純度を高める余地が残っているため、本課題終了後もさらなる改善を行う方向で研究を継続していく予定にしている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

“Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Peptide Aptamer in Water below the Critical Micelle Concentration”, Zha Li, Tomoshi Kameda, Takashi Isoshima, Eiry Kobatake, Takeshi Tanaka, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto Langmuir, 31, pp.3482-3488, (2015), 査読有り
DOI: 10.1021/la504777b

〔学会発表〕(計 1 件)
“単層カーボンナノチューブの完全構造
分離” 田中 文士、片浦 弘道、日本
学術振興会 研究開発専門委員会、「産
業応用をめざした新物質機能の設計と
実証」(招待講演)

2014 年 6 月 10 日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/tanaka-t/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 文士 (TANAKA, Takeshi)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
ナノ材料研究部門
CNT機能制御グループ
主任研究員

研究者番号：30145707

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

藤井 俊治郎 (FUJII, Shunjiro)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
ナノ材料研究部門
CNT機能制御グループ
主任研究員

研究者番号：80586347