

平成 30 年 8 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286009

研究課題名(和文) 孤立カーボンナノチューブのナノ配列制御と電子デバイス応用

研究課題名(英文) Control of nano-arrangement of isolated carbon nanotubes for electrical application

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・上級主任研究員

研究者番号：30415707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：金属型と半導体型のカーボンナノチューブ(CNT)からなる集積回路は既存技術の限界を打破する究極のデバイスになると期待されている。本研究では、DNAの持つ自己組織化能を利用したナノ構造形成と、DNAのCNT認識能を組み合わせ、CNTをnmレベルで配列するための基盤技術開発を目的とした。成果として、CNT認識DNAは鏡像体CNTを区別し、DNAを用いたCNTのナノ配列化には鏡像体をも分離した単一構造の半導体型CNTを用いる必要があることを明らかにした。また、配線用の金属型CNTの構造分離に関する研究も進め、(10,4)という金属型CNTの濃縮と、金属型としては初めてとなる鏡像体分離を実現した。

研究成果の概要(英文)：Integrated circuits composed of metallic and semiconducting carbon nanotubes (CNTs) are expected to become the ultimate device to break the limitations of existing technologies. In this research, we aimed to develop basic technology for aligning CNTs at the nm level by combining nanostructure formation utilizing the self-organization of DNA and recognition of CNT by specific DNA. As a result, it was revealed that DNA distinguishes between CNT enantiomers and it is necessary to use single-structure semiconducting CNTs which also separated the enantiomers for nm-alignment of CNTs with DNA. We also conducted the structure separation of metallic CNTs for conducting wire and realized enrichment of (10,4) metallic CNTs and enantiomer separation for the first time as metallic CNTs.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

キーワード：カーボンナノチューブ 分離 孤立 エナンチオマー DNA

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブは炭素原子の配列(カイラリティ)によって金属的にも半導体的にもなり、優れた機械的・電気的特性(強靱、高電流密度、高移動度、高熱伝導性など)を持つ。金属型カーボンナノチューブを配線に、半導体型カーボンナノチューブをトランジスタのチャンネルに用いたカーボンナノチューブ集積回路は、既存技術の限界を打破する究極のデバイスになると期待されている。だが、金属型と半導体型のカーボンナノチューブを個別に大量に得られないことやnmスケールで正確にカーボンナノチューブを配列するといった技術がなく、実現には多くの課題が存在していた。提案者はバイオテクノロジーの分離法を応用した金属型と半導体型のカーボンナノチューブの分離法を開発してきた。分離した金属型カーボンナノチューブの薄膜はITO透明導電膜に迫る特性を示し、一方、半導体型カーボンナノチューブを用いた薄膜トランジスタは有機半導体を超越する特性を示すが、残念ながらカーボンナノチューブが本来持つべき特性には到達していないという状況にあった。その理由には、カーボンナノチューブの短小化や欠陥導入、カーボンナノチューブ間の不要な接触による抵抗の増加など、様々な可能性があるが、原因の1つにカーボンナノチューブが束(バンドル)を成している点が挙げられる。バンドルを形成してバルク材料となってしまうためにナノサイズであればこそ発現するカーボンナノチューブの優れた特性が損なわれていると考えられる。実際、1本の孤立カーボンナノチューブを用いたトランジスタでは、バンドルカーボンナノチューブ薄膜トランジスタの1000倍優れた移動度を示すという報告がある。一方で、長い1本鎖デオキシリボ核酸(DNA)を短い留め具DNAで折りたたみ、ナノ構造物を作製する「DNA折り紙」という手法がある。nmオーダーの正確さで任意の形状を自己組織化により大量に作製できる極めて優れた手法であるが、大きさは約100nm四方と小さく、熱に不安定であるという問題点があった。

2. 研究の目的

本研究では、究極のデバイスと期待されるカーボンナノチューブ集積回路を実現するために必要となる基盤技術を開発する。カーボンナノチューブを狙った場所にnmオーダーの正確さで配置するために、DNA折り紙を組み合わせて大面積のDNA基板を作成するための要素技術や、DNAとカーボンナノチューブの相互作用を利用して目的のカーボンナノチューブのみを狙った場所に配置する技術、目的の特性や構造(金属型/半導体型や単一構造)を持つカーボンナノチューブを効率的に調製する手法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

大面積のDNA基板を実現するには、既存のDNA折り紙を組み合わせて大面積化する。その際、DNA折り紙に遺伝子工学を適用し、熱に安定な耐熱性のDNAピースの開発を目指す。本DNAピースを用いれば、多段階での組立により大面積なDNA基板を作製することができる。当該DNA基板上の狙った場所へカーボンナノチューブを配置するためには、特定のカーボンナノチューブを認識するDNAとカーボンナノチューブの相互作用に関する情報が必要となる。特に電気的・物理的性質は同一であるが構造が鏡像関係にあるカーボンナノチューブのエナンチオマーが得られるようになったため、まず、各エナンチオマーとDNAの相互作用について分光的手法を用いて調査する。さらに、単一構造の金属型・半導体型カーボンナノチューブを効率的に分離する手法を開発する。具体的には、ゲルを用いたカラム分離法の高度化を行う。

4. 研究成果

平成26年度は、カーボンナノチューブをナノメートルオーダーの精度で配置するための基盤技術開発に向けた検討と孤立カーボンナノチューブの調製方法の検討をおこなった。当初、DNAの自己組織化能に遺伝子工学的手法を応用することにより、高温に加熱しても安定な耐熱性をDNAに付与し多段階のDNA自己組織化反応を可能とする手法の開発を目指していたが、本手法に問題点が判明したため、代わりとなる手法を探索した。その結果、耐熱性を付与しなくても既存の手法を適用することで多段階のDNAの自己組織化反応が可能となることが分かった。一方、孤立分散カーボンナノチューブの調製についての検討もおこなった。分離調製した半導体型カーボンナノチューブは分散安定性があまり高くなく、凝集体を形成し、孤立状態を安定に維持できないことが明らかとなった。そこで、凝集したカーボンナノチューブを再分散して、孤立分散液として得る条件の検討をおこなった。評価法は再分散をおこなった半導体型カーボンナノチューブの分散液を用いて金属型・半導体型分離をおこない、分離の改善度を指標とする間接的な方法と、再分散液を基板に滴下した後の原子間力顕微鏡像による観察という直接的な方法という異なる手法でおこなった。再分散の際の溶液組成や超音波処理の強度や処理時間、分散剤となる界面活性剤の種類や濃度を検討し、適当な条件での超音波処理がもっとも効果的であることが判明した。

平成27年度は、カーボンナノチューブとDNAの相互作用を利用した配列化を行う

上で重要となる、カーボンナノチューブのエナンチオマー（右巻きと左巻き）のDNAに対する相互作用を解析する実験を中心に研究を進めた。相互作用の解析は、DNAで被覆されたカーボンナノチューブに光学活性を持たない界面活性剤を加えた際に生じる分散剤の置換反応を、光吸収スペクトルのピーク強度変化から見積もることにより行った。良好な実験条件を導くのに時間を要したが、最終的に、右巻きと左巻きの異なる構造をもつカーボンナノチューブと特定の配列をもつ一本鎖DNAの相互作用が異なることを見いだした。しかしながら今回得られたデータは定性的なものであるため、次年度においてデータ量を増やし、より信頼のおける定量的な結果を得るべく詳細な解析を行う予定である。

また、電極とトランジスタのチャンネル部を、孤立状態の単一構造のカーボンナノチューブを用いて作成する全カーボンナノチューブデバイスを実現するために重要な、金属型カーボンナノチューブの構造分離に関する研究を進め、(10, 4)というカイラリティをもつ金属型カーボンナノチューブを高度に濃縮することに成功した。円二色性スペクトル測定により、金属型カーボンナノチューブとしては初めてとなるエナンチオマーの分離を確認した。本成果は、米国化学会のAnalytical Chemistry誌(IF=5.636)に掲載された。

平成28年度は、所属機関の方針により研究代表者が急遽、所外に併任出向することとなった。そのため、研究代表者の担当する、カーボンナノチューブのエナンチオマー（右巻きと左巻き）に対するDNAの相互作用を解析する実験をほとんど進めることができなかった。最終的に、補助事業期間延長の申請を行い、平成29年度まで事業期間を期間延長することとなった。一方、共同研究者の進めるエナンチオマーも分離した単一構造カーボンナノチューブの大量調製については、当初の計画通りクロマトグラフィー装置を用いて大量に分取できる条件が得られた。

平成29年度は、前年度途中から研究代表者が急遽、所外に出向することとなったため遅れが出ていたカーボンナノチューブのエナンチオマーに対するDNAの相互作用を調査する研究を中心に進めた。はじめに、右巻きと左巻きのカーボンナノチューブに対するDNAの相互作用について以前に行った方法で再現性が得られるかどうかを確認した。DNAには(6, 5)カーボンナノチューブに選択的に相互作用することが知られているオリゴDNA (TAT)4 (TAT配列の4回繰り返し配列をもつ12merのオリゴDNA)を用いた。右巻きもしくは左巻き(6, 5)カーボンナノチューブを当該DNAで分散したものに、光学活性を持たない界面活性剤（ドデシ

ルベンゼンスルホン酸ナトリウム[SDBS])を添加して光学スペクトルの変化を観測する。このDNAからSDBSへの置換されやすさを指標にDNAとカーボンナノチューブの相互作用が評価できる。結果として再現性を得ることが出来た。次いで、20°Cから50°Cまで10°C刻みで温度を変更して同様の実験を行った結果を(図1)に示す。

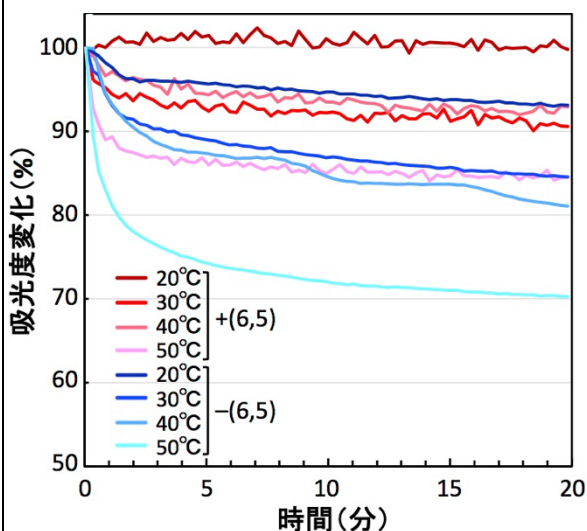


図1 DNAで分散した $\pm(6, 5)$ カーボンナノチューブのS11吸光度変化のグラフ。0分でSDBSを添加した際の経時変化。暖色系の線： $+(6, 5)$ 、寒色系の線： $-(6, 5)$ 。20°C、30°C、40°C、50°Cの結果を示している。

図1の実験結果から、以下の二点が明らかとなった。(1) いずれの温度においても右巻き(6, 5)カーボンナノチューブが左巻きのものより置換が遅い、つまり、DNAとの相互作用が強いということ、(2) 右巻きと左巻きの(6, 5)の両方で温度が高くなるにつれて置換が早く進む、つまり温度の上昇に伴いDNAとカーボンナノチューブの相互作用が弱まるということ、が明らかになった。以上より(TAT)4配列を持つオリゴDNAは、右巻きの(6, 5)カーボンナノチューブに対して高い親和性を持つことが明らかとなった。このことは、DNA折り紙を用いたカーボンナノチューブのナノ配列制御を効果的に行うにはエナンチオマーをも分離したカーボンナノチューブを用いる必要があることと、配列によってどちらのエナンチオマーを使用するかを検討する必要性を示しており、今後の研究を進める上で重要な知見を得ることが出来た。

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 3 件)

- ① 「生体分子の分離技術を利用したカーボンナノチューブの分離」、田中 丈士、生物工学、第 95 巻、第 12 号、pp. 730-733、(2017)、査読無し
http://www.sbj.or.jp/wp-content/uploads/file/sbj/9512/9512_tokushu_8.pdf
- ② “Simultaneous Chirality and Enantiomer Separation of Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes by Gel Column Chromatography”, Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Takuya Hirakawa, and Hiromichi Kataura *Analytical Chemistry*, 87, pp. 9467-9472, (2015), 査読有り
DOI: 10.1021/acs.analchem.5b02563
- ③ “Optical isomer separation of single-chirality carbon nanotubes using gel column chromatography”, Huaping Liu, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura *Nano Letters*, 14, pp. 6237-6243, (2014), 査読有り
DOI: 10.1021/nl5025613

[学会発表] (計 4 件)

- ① “Structure separation and applications of single-wall carbon nanotubes” Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Xiaojun Wei, Mayumi Tsuzuki, Atsushi, Hirano, Shunjiro Fujii, and Hiromichi Kataura, International Conference on Small Science, Phuket, Thailand, (招待講演)
2015 年 11 月 5 日
- ② “Structure separation of SWCNTs by column chromatography using mixed surfactant” Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Xiaojun Wei, Mayumi Tsuzuki, Atsushi, Hirano, Shunjiro Fujii, and Hiromichi Kataura, 29th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, (招待講演)
2015 年 3 月 8 日
- ③ 「混合界面活性剤を用いたカラムクロマトグラフィーによるカーボンナノチューブの構造分離」、田中 丈士、蓬田 陽平、魏 小均、都築 真由美、平野 篤、藤井 俊治郎、片浦 弘道、2013 年度第 3 回ナノカーボン研究会(招待講演)
2015 年 2 月 9 日
- ④ “Structure separation of metallic

SWCNTs using gel column chromatography” Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Takuya Hirakawa, and Hiromichi Kataura, NT14, The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Los Angeles, USA
2014 年 6 月 3 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

6. 研究組織

(1) 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
CNT機能制御グループ
上級主任研究員
研究者番号：30415707

(2) 研究分担者

片浦 弘道 (KATAURA, Hiromichi)
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
首席研究員
研究者番号：30194757
(平成28年度より研究分担者)

(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

(4)研究協力者 ()