

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7002517号

(P7002517)

(45)発行日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(24)登録日 令和4年1月4日(2022.1.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/172 (2017.01)

C 0 1 B 32/172

C 0 1 B 32/159 (2017.01)

C 0 1 B 32/159

C 0 1 B 32/174 (2017.01)

C 0 1 B 32/174

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 Z

H 0 1 B 1/24 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 5 0 3 C

請求項の数 10 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-207408(P2019-207408)

(22)出願日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(65)公開番号 特開2021-80120(P2021-80120A)

(43)公開日 令和3年5月27日(2021.5.27)

審査請求日 令和3年4月26日(2021.4.26)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番

10号

(74)代理人 110000040

特許業務法人池内アンドパートナーズ

(72)発明者 浅井 光夫

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王

株式会社研究所内

(72)発明者 平石 篤司

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王

株式会社研究所内

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法

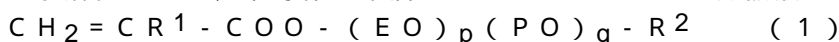
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体の重量平均分子量が5000以上25万以下であり、前記重合体の構成単位AのEOの平均付加モル数pに構成単位Aのモル分率を乗じた値が1.0以上2.5以下であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法。



式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上4.5以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0である。

【請求項2】

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が100モル%である、請求項1に記載

の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法。

【請求項 3】

前記重合体が、下記の式(2)で表される単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリロニトリル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位Bをさらに含む、請求項1に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法。



式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、 r はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し1以上4未満であり、 s はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し、0以上50以下である。

10

【請求項 4】

前記重合体の全構成単位中の構成単位Bの含有量が0モル%超98モル%以下である、請求項3に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法。

【請求項 5】

前記工程Aにおいて前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液の調製に使用する前記単層カーボンナノチューブの平均直径は、0.5nm以上2nm以下である、請求項1から4のいずれかの項に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法。

【請求項 6】

請求項1から5のいずれかの項に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法により得られた半導体型単層カーボンナノチューブ分散液を濾過して、半導体型単層カーボンナノチューブを採取する工程を含む、半導体型単層カーボンナノチューブの製造方法。

20

【請求項 7】

請求項1から5のいずれかの項に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法により得られた半導体型単層カーボンナノチューブ分散液を乾燥して半導体型単層カーボンナノチューブと前記重合体とを含む混合物を得る工程、前記混合物から前記重合体を除去して、半導体型単層カーボンナノチューブを採取する工程を含む、半導体型単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】

半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

30

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体の重量平均分子量が5000以上25万以下であり、前記重合体の構成単位AのEOの平均付加モル数pに構成単位Aのモル分率を乗じた値が1.0以上2.5以下であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

40



式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、 p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上4.5以下であり、 q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0である。

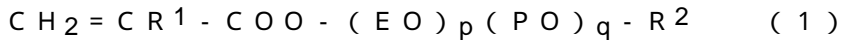
【請求項 9】

請求項1から7のいずれかの項に記載の製造方法を、一工程として含む半導体型単層カーボンナノチューブ含有インクの製造方法。

50

【請求項 10】

半導体型単層カーボンナノチューブと、有機溶媒及び水のうち少なくとも1種と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体の重量平均分子量が5000以上25万以下であり、前記重合体の構成単位AのEOの平均付加モル数pに構成単位Aのモル分率を乗じた値が1.0以上2.5以下であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ含有インク。



式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上4.5以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法、及び当該製造方法を工程として含む半導体型単層カーボンナノチューブの製造方法、及び金属型単層カーボンナノチューブと半導体型単層カーボンナノチューブの分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノメートルサイズの炭素材料は、その物理的特性、化学的特性により、種々の分野への応用が期待されている。そのような材料の一つとして、カーボンナノチューブ(以下、「CNT」と称する場合もある。)がある。CNTは、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしており、円筒が1層のみからなるCNTは、単層カーボンナノチューブ(Single-walled Carbon Nanotube 以下「SWCNT」と称する場合もある。)と呼ばれている。

【0003】

CNTは、グラフェンシートの巻き方や直径等によって、電気物性等が異なることが知られている。特にSWCNTは量子効果の影響が大きいために、金属性を示すもの(金属型CNT)と半導体性を示すもの(半導体型CNT)が存在する。SWCNTの製造方法としては、高圧一酸化炭素不均化法(HiPco法)、改良直噴熱分解合成法(e-DIPS法)、アーク放電法、レーザーアブレーション法等の合成方法が知られているが、現時点ではいずれか一方のタイプのCNTのみを製造する技術は確立されておらず、SWCNTを、各種用途に応用する際には、その混合物から、目的とするタイプのSWCNTを分離することが必要とされる。金属型CNTは、その優れた導電性を利用して、タッチパネルや太陽電池用の透明電極、デバイスの微細配線への利用等が期待されており、半導体型CNTは、トランジスターやセンサー等への応用が期待されている。

【0004】

金属型SWCNTと半導体型のSWCNTとを分離する方法は既にいくつか報告されている。例えば、ドデシル硫酸ナトリウムやコール酸ナトリウム等の界面活性剤を用いてSWCNTを分散し密度勾配剤と混合して遠心分離を行う密度勾配遠心分離法(特許文献1)、界面活性剤を用いてSWCNTを分散した分散液に電界をかけて分離する電界分離法(特許文献2)、有機溶媒中でポルフィリン等の分離剤と混合して半導体型SWCNTと分離剤の複合体を形成させて取り出す方法(特許文献3)、有機溶媒中でポリチオフェン誘導体等の分離剤と混合し、半導体型SWCNTと分離剤との相互作用を利用して、半導体型SWCNTを選択的に分離する方法(特許文献4)、有機溶媒中でフラビン誘導体等の分離剤と混合し、当該分離剤の半導体型SWCNTに対する吸着作用を利用して、半導体型SWCNTを分離する方法(特許文献5)、界面活性剤を用いてSWCNTを分散した分散液を寒天ゲル等の分離材を充填した分離容器に入れ、分離材に吸着した半導体型SWCNTを溶出液を用いて分離材から溶出させる方法(特許文献6)などが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2010-1162号公報

特開2008-55375号公報

特表2007-519594号公報

特表2014-503445号公報

WO2014/136981号

特開2012-36041号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1及び6に開示の分離方法では、密度勾配剤や寒天ゲル等を必要とし操作工程が多い。特許文献2に開示の分離方法では、電気泳動の装置を必要とする上、分離に時間を要し分離されるSWCNTの濃度が希薄である。特許文献3、4、5に開示の分離方法では、非極性溶媒中で行う必要がある点及び高価な分離剤を必要とする点で実用性が低い。

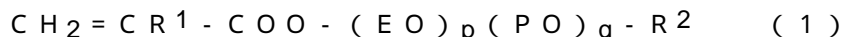
【0007】

本開示は、半導体型SWCNTと金属型SWCNTとを含むSWCNT混合物から半導体型SWCNTの分離を、水性媒体中で、しかも、入手容易な分離剤の使用及び簡単な操作により行える、半導体型SWCNT分散液の製造方法、当該製造方法を工程として含む半導体型SWCNTの製造方法、及び半導体型SWCNTと金属型SWCNTの分離方法、並びに半導体型SWCNT含有インクの製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、一態様において、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法に関する。



式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上120以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0以上50以下である。

【0009】

本開示は、一態様において、本開示の半導体型SWCNT分散液の製造方法により得られた半導体型SWCNT分散液を濾過して、半導体型SWCNTを採取する工程を含む、半導体型SWCNTの製造方法に関する。

【0010】

本開示は、一態様において、本開示の半導体型SWCNT分散液の製造方法により得られた半導体型SWCNT分散液を乾燥して半導体型単層SWCNTと前記重合体とを含む混合物を得る工程、前記混合物から前記重合体を除去して、半導体型SWCNTを採取する工程を含む、半導体型SWCNTの製造方法に関する。

【0011】

本開示は、一態様において、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表され

10

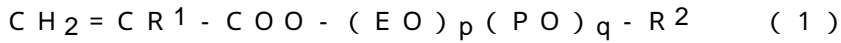
20

30

40

50

る単量体に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程 A と、前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程 B と、を含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位 A の含有量が 2 モル% 以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法に関する。



式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、 p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 4 以上 120 以下であり、 q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し 0 以上 50 以下である。

10

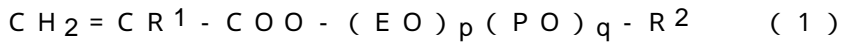
【0012】

本開示は、一態様において、本開示の半導体型 SWCNT 分散液の製造方法、又は、本開示の半導体型 SWCNT の製造方法を、一工程として含む半導体型 SWCNT 含有インクの製造方法に関する。

【0013】

本開示は、一態様において、半導体型単層カーボンナノチューブと、有機溶媒及び水のうち少なくとも 1 種と、下記の式 (1) で表される単量体に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体とを含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位 A の含有量が 2 モル% 以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ含有インクに関する。

20



式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、 p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 4 以上 120 以下であり、 q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し 0 以上 50 以下である。

【発明の効果】

【0014】

本開示によれば、水性媒体中で、しかも、入手容易な分離剤の使用及び簡単な操作により行え、半導体型 SWCNT の分離性に優れる半導体型 SWCNT 分散液の製造方法、及び当該製造方法を工程として含む半導体型 SWCNT の製造方法、及び半導体型 SWCNT と金属型 SWCNT の分離方法、並びに半導体型 SWCNT 含有インクの製造方法を提供できる。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

本開示は、被分離 SWCNT 分散液に特定の非イオン性の重合体が含まれることにより、被分離 SWCNT 分散液中の金属型 SWCNT と半導体型 SWCNT との分離が、入手容易な分離剤の使用かつ簡単な操作により行えるという知見に基づく。

【0016】

本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。本開示では、被分離 SWCNT 分散液が、上記式 (1) で表される単量体に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体を含むので、半導体型 SWCNT が前記分散液中で選択的に分散され、一方、金属型 SWCNT については凝集するので、これを遠心分離の対象とすることにより、金属型 SWCNT と半導体型 SWCNT との良好な分離が可能となっているものと推察される。

40

ただし、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されない。

【0017】

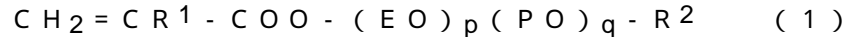
[半導体型 SWCNT 分散液の製造方法、半導体型 SWCNT と金属型 SWCNT の分離方法]

50

本開示は、一態様において、下記工程 A 及び工程 B を含む、半導体型 SWCNT 分散液の製造方法（以下、「本開示の分散液の製造方法」ともいう）に関する。また、本開示は、その他の態様において、下記工程 A 及び工程 B を含む、半導体型 SWCNT と金属型 SWCNT の分離方法（以下、「本開示の分離方法」ともいう）に関する。

（工程 A）半導体型 SWCNT と金属型 SWCNT とを含む単層カーボンナノチューブ（以下「SWCNT 混合物」ともいう）と、下記式（1）で表される単量体（以下「単量体 A」ともいう）に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体と、水性媒体とを含む、被分離 SWCNT 分散液を調製する。

（工程 B）前記被分離 SWCNT 分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離 SWCNT 分散液から、前記半導体型 SWCNT を含む上澄み液を採取する。



式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、 p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 4 以上 120 以下であり、 q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し 0 以上 50 以下である。

【0018】

本開示において、「前記半導体型 SWCNT を含む上澄み液を採取する」とは、工程 A で得られた被分離 SWCNT 分散液中の半導体型 SWCNT と金属型 SWCNT の比率に対して、前記半導体型 SWCNT の比率が向上した上澄み液を採取することを意味し、前記上澄み液が、半導体型 SWCNT 分散液である。本開示では、上澄み液中に、半導体型 SWCNT と比較して相対的に少ない量の金属型 SWCNT が含まれることを排除しない。半導体型 SWCNT の分離性が向上すると、上澄み液中の SWCNT における半導体型 SWCNT の割合が高まり、半導体デバイス用の材料として一層有用になる。

【0019】

工程 B において、上澄み液を採取する事は、例えば、上澄み液とその残余とを分離することにより行える。前記残余は、金属型 SWCNT を半導体型 SWCNT よりも相対的に多く含む沈降物を含む。

【0020】

[工程 A]

本開示の分散液の製造方法及び本開示の分離方法における前記工程 A の被分離 SWCNT 分散液は、一又は複数の実施形態において、少なくとも、前記単量体 A に由来の構成単位 A を含む重合体と、前記 SWCNT 混合物と、水性媒体とを含む混合液（以下「混合液 A」と略称する場合もある。）を調製した後、当該混合液 A を分散処理することにより得ることができる。混合液 A は、例えば、前記重合体の水溶液に、前記 SWCNT 混合物を添加することにより、調製できる。

【0021】

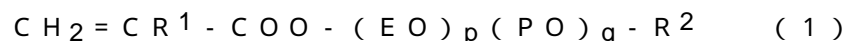
[単量体 A に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体]

前記重合体は、半導体型 SWCNT の分離性を向上させる観点から、水溶性である。本開示において、「水溶性」とは、20 の水 100 g に重合体が 1 g 以上溶解することをいう。

【0022】

前記重合体に含まれる構成単位 A は、下記式（1）で表される単量体 A に由来の構成単位である。構成単位 A は 1 種でもよいし、2 種以上の組合せでもよい。

【0023】



【0024】

上記式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、半導体型 SWCNT の分離性向上の観点から、メチル基が好ましい。

【0025】

上記式（1）中、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示す。 R^2 が炭

10

20

30

40

50

化水素基である場合、 R^2 の炭素数は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、1以上20以下であって、好ましくは1以上18以下、より好ましくは1以上6以下、更に好ましくは1以上4以下、更により好ましくは1である。 R^2 の炭化水素基は、例えば、アルキル基、フェニル基が挙げられる。

R^2 の具体例としては、ステアリル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、ブチル基、フェニル基、エチル基、メチル基、及び水素原子から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、メチル基又は水素原子が好ましい。

【0026】

式(1)中、 p は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、4以上であり、そして、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、120以下であって、好ましくは90以下、より好ましくは45以下、更に好ましくは25以下である。

10

【0027】

式(1)中、 q は、重合体の水溶性の観点、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、0以上50以下であって、好ましくは0以上30以下、より好ましくは0以上10以下、更に好ましくは0以上3以下、更により好ましくは0である。

【0028】

式(1)において、 $q/(p+q)$ は、重合体の水溶性の観点、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.4以下、更に好ましくは0である。

20

【0029】

式(1)において、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、 q が2以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。

【0030】

前記重合体は、前記単量体A以外の単量体Bに由来する構成単位Bをさらに含んでもよい。構成単位Bは1種でもよいし、2種以上の組合せでもよい。単量体Bとしては、単量体Aと共重合できる非イオン性モノマーであれば特に限定されず、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、下記式(2)で表される単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリロニトリル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体が挙げられ、これらの中でも、下記式(2)で表される単量体又は(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましい。

30

【0031】



【0032】

上記式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、 r はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し、1以上4未満であり、 s はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し、0以上50以下である。エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、 r が2以上、 s が2以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。

40

【0033】

上記式(2)において、 R^3 は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、水素原子又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。

【0034】

上記式(2)において、 R^4 は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示す。 R^4 が炭化水素基である場合、 R^4 の炭素数は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、炭素数1以上20以下であって、好ましくは1以上18以下、より好ましくは1以上6以下、更に好ましくは1以上4以下、更により好ましくは1である。 R^4 が炭化水素基である場合、炭化水素基としては、例えば、アルキル基、フ

50

エニル基等が挙げられる。

R⁴の具体例としては、ステアリル基、ラウリル基、2 - エチルヘキシル基、ブチル基、フェニル基、エチル基、メチル基、及び水素原子から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、メチル基又は水素原子が好ましい。

【0035】

上記式(2)において、rは、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、1以上4未満である。

【0036】

上記式(2)において、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、rが2以上、sが2以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。

10

【0037】

上記式(2)において、sは、重合体の水溶性の観点、半導体型SWCNTの分離性向上の観点、及びモノマーの入手性の観点から、0以上50以下であって、好ましくは0以上30以下、より好ましくは0以上10以下、更に好ましくは0以上3以下、更により好ましくは0である。

【0038】

単量体Bが(メタ)アクリル酸エステル系単量体である場合、単量体Bとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、及び(メタ)アクリル酸ベンジルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

20

【0039】

単量体Bが(メタ)アクリルアミド系単量体、単量体Bとしては、例えば、アクリアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリアミド、及びジメチルメタクリアミドから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0040】

単量体Bがスチレン系単量体である場合、単量体Bとしては、例えば、スチレン、又はメチルスチレンが挙げられる。

【0041】

単量体Bが(メタ)アクリロニトリル系単量体である場合、単量体Bとしては、例えば、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリルが挙げられる。

30

【0042】

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量(モル%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、2モル%以上であって、好ましくは4モル%以上、より好ましくは5モル%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100モル%以下である。

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量(モル%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、100モル%が好ましい。

前記重合体が構成単位Bを含有する場合、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量(モル%)は、好ましくは100モル%未満、より好ましくは95モル%以下、さらに好ましくは90モル%以下である。

40

【0043】

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量(質量%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100質量%以下である。前記重合体が構成単位Bを含有する場合、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量(質量%)は、好ましくは100質量%未満、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは96質量%以下である。

【0044】

前記重合体が構成単位Bを含有する場合、前記重合体の全構成単位の構成単位Bの含有量(モル%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは98モル%以下

50

、より好ましくは96モル%以下、更に好ましくは95モル%以下であり、そして、同様の観点から、好ましくは0モル%超、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは10モル%以上である。

【0045】

前記重合体が構成単位Bを含有する場合、前記重合体の全構成単位中の構成単位Bの含有量(質量%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下であり、そして同様の観点から、好ましくは0質量%超、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは4質量%以上である。

【0046】

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aと構成単位Bの合計含有量(質量%)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは100質量%である。

【0047】

前記共重合体中の構成単位Aと構成単位Bとの質量比(A/B)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.11以上、更に好ましくは0.25以上であり、そして、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは99以下、より好ましくは49以下、更に好ましくは33以下である。

【0048】

前記共重合体中の構成単位Aと構成単位Bとのモル比(A/B)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.04以上であり、そして、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは99以下、より好ましくは19以下、更に好ましくは12以下である。

【0049】

前記重合体の重量平均分子量は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは2000以上、より好ましくは5000以上、更に好ましくは7000以上、更に好ましくは8000以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは25万以下、より好ましくは15万以下、更に好ましくは12万以下、更に好ましくは11万以下である。本開示において、前記重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法によるものであり、具体的には、実施例に記載の方法により測定できる。

【0050】

前記重合体における構成単位あたりの構成単位A由来のエチレンオキシ基の数、すなわち、前記重合体の構成単位AのEOの平均付加モル数pに構成単位Aのモル分率を乗じた値は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、更に好ましくは1.0以上であり、そして、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは120以下、より好ましくは90以下、更に好ましくは45以下、更に好ましくは25以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは6以下である。構成単位Aが2種以上の組合せである場合、前記構成単位A由来のエチレンオキシ基の数とはそれらの合計値である。また、構成単位Aが2種以上の組合せである場合、前記重合体の構成単位AのEOの平均付加モル数pに構成単位Aのモル分率を乗じた値は、各構成単位Aのpにそれぞれのモル分率を乗じた値の合計値である。

【0051】

前記重合体の全構成単位中の位のメチル基(以下「メチル」ともいう)と位の水素原子(以下「水素」ともいう)とのモル比(メチル/水素)は、半導体型SWCNTの分離性向上の観点から、好ましくは20/80以上100/0以下、より好ましくは30/70以上100/0以下、更に好ましくは70/30以上100/0以下、更に好ましくは80/20以上100/0以下、更に好ましくは90/10以上100/0以下である。なお、位とは、例えば、式(1)のR¹や式(2)のR³で表される部位である。

【0052】

10

20

30

40

50

前記混合液 A 中における、及び被分離 S W C N T 分散液中における S W C N T に対する前記重合体の質量比（重合体 / S W C N T）は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 1 以上、更に好ましくは 2 以上、更により好ましくは 5 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 100 以下、より好ましくは 70 以下、更に好ましくは 50 以下、更により好ましくは 30 以下、更により好ましくは 20 以下である。

【 0 0 5 3 】

前記混合液 A 中における、及び被分離 S W C N T 分散液中における前記重合体の含有量は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、好ましくは 0.05 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上、更に好ましくは 0.2 質量% 以上、更により好ましくは 0.5 質量% 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 10 質量% 以下、より好ましくは 7 質量% 以下、更に好ましくは 5 質量% 以下、更により好ましくは 3 質量% 以下、更により好ましくは 2 質量% 以下である。

10

【 0 0 5 4 】

[S W C N T]

前記混合液 A、及び被分離 S W C N T 分散液の調製に使用される S W C N T について、特に制限はない。S W C N T は、例えば、HiPco 法や e-DIPS 法等の従来から公知の合成方法により合成されたものであり、様々な巻き方・直径のものを含んでいてもよい。金属型 S W C N T と半導体型 S W C N T を任意の比率で含んでいてもよいが、一般的に合成される S W C N T は、約 1 / 3 の金属型 S W C N T と約 2 / 3 の半導体型 S W C N T を含む S W C N T 混合物である。

20

【 0 0 5 5 】

S W C N T の平均直径は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、好ましくは 0.5 nm 以上、より好ましくは 0.8 nm 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 3 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以下である。S W C N T の平均直径は、透過型電子顕微鏡を用い得られた画像から 10 本以上の CNT について直径を測定し平均することで算出できる。

【 0 0 5 6 】

S W C N T の平均長さは、電気特性の観点から、好ましくは 0.1 μm 以上、より好ましくは 0.3 μm 以上、更に好ましくは 0.5 μm 以上であり、そして、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点及び生産性向上の観点から、好ましくは 100 μm 以下、より好ましくは 50 μm 以下、更に好ましくは 20 μm 以下、更により好ましくは 10 μm 以下である。S W C N T の平均長さは、例えば、透過型電子顕微鏡を用い得られた画像から 10 本以上の CNT について長さを測定し平均することで算出できる。

30

【 0 0 5 7 】

前記混合液 A 中における、及び被分離 S W C N T 分散液中における S W C N T の含有量は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、好ましくは 0.001 質量% 以上、より好ましくは 0.01 質量% 以上、更に好ましくは 0.03 質量% 以上であり、そして、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点及び生産性向上の観点から、好ましくは 5 質量% 以下、より好ましくは 1 質量% 以下、更に好ましくは 0.5 質量% 以下である。

40

【 0 0 5 8 】

[水性媒体]

前記混合液 A、及び被分離 S W C N T 分散液は、分散媒として水性媒体を含む。水性媒体としては水が好ましく、水は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、純水、イオン交換水、精製水又は蒸留水が好ましく、純水がより好ましい。

【 0 0 5 9 】

前記混合液 A、及び被分離 S W C N T 分散液は、水性媒体として、水以外に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールや、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

【 0 0 6 0 】

50

水性媒体が、水と水以外の分散媒との併用である場合、分散媒における、水の割合は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点から、好ましくは 70 質量%以上、より好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上である。

【0061】

前記混合液 A 中における、及び被分離 S W C N T 分散液中における水性媒体の含有量は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点及び生産性向上の観点から、好ましくは 85 質量%以上、より好ましくは 92 質量%以上、更に好ましくは 96 質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 99.9 質量%以下、より好ましくは 99.8 質量%以下、更に好ましくは 99.5 質量%以下、更に好ましくは 99.0 質量%以下である。

【0062】

混合液 A に対する分散処理は、例えば、バス型超音波分散器、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、ビーズミル、ミルサー等の分散機を用いて行うことができる。

【0063】

工程 A において、混合液 A に対して、分散処理をする前に、脱泡処理を行ってもよい。

【0064】

[工程 B]

工程 B では、工程 A で得られた被分離 S W C N T 分散液を遠心分離の対象とし、遠心分離された被分離 S W C N T 分散液中の半導体型 S W C N T を含む上澄み液を採取する。前記上澄み液は、遠心分離の対象となる前の被分離 S W C N T 分散液中の半導体型 S W C N T と金属型 S W C N T の比率に対して、半導体型 S W C N T の比率が向上したものである。当該比率は、遠心分離条件等により異なるが、遠心分離機の回転速度は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点及び生産性向上の観点から、好ましくは 5,000 rpm 以上、より好ましくは 10,000 rpm 以上であり、同様の観点から、好ましくは 100,000 rpm 以下、より好ましくは 70,000 rpm 以下である。遠心分離機の重力加速度は、半導体型 S W C N T の分離性向上の観点及び生産性向上の観点から、好ましくは 10 k G 以上、より好ましくは 50 k G 以上であり、同様の観点から、好ましくは 1000 k G 以下、より好ましくは 500 k G 以下である。

【0065】

[半導体型 S W C N T の製造方法及び半導体型 S W C N T]

本開示の半導体型 S W C N T 分散液の製造方法により製造された半導体型 S W C N T 分散液から、半導体型 S W C N T を採取すれば、半導体型 S W C N T を製造できる。半導体型 S W C N T 分散液からの半導体型 S W C N T の採取は、例えば、メンブレンフィルターにより半導体型 S W C N T 分散液から半導体型 S W C N T を濾過した後、それを乾燥させることにより行える。半導体型 S W C N T 分散液から半導体型 S W C N T を濾過する場合、半導体型 S W C N T 分散液中の半導体型 S W C N T を再沈殿する等の前処理を行ってから濾過してもよい。あるいは、半導体型 S W C N T 分散液を乾燥し、共存する前記重合体を洗浄や加熱分解等の手段により除去することにより行える。したがって、本開示は、一態様において、本開示の半導体型 S W C N T 分散液の製造方法により得られた半導体型 S W C N T 分散液を濾過して、半導体型 S W C N T を採取する工程を含む、半導体型 S W C N T の製造方法（以下、「本開示の半導体型 S W C N T の製造方法 A」ともいう）に関する。また、本開示は、その他の態様において、本開示の半導体型 S W C N T 分散液の製造方法により得られた半導体型 S W C N T 分散液を乾燥して半導体型単層カーボンナノチューブと前記重合体との混合物を得る工程、前記混合物から前記重合体を除去して半導体型単層カーボンナノチューブを採取する工程を含む、半導体型 S W C N T の製造方法（以下、「本開示の半導体型 S W C N T の製造方法 B」ともいう）に関する。また、本開示は、その他の態様において、本開示の半導体型 S W C N T の製造方法 A または B により得られる半導体型 S W C N T（以下、「本開示の半導体型 S W C N T」ともいう）に関する。

【0066】

[半導体型 S W C N T 含有インクの製造方法]

本開示は、一態様において、本開示の半導体型SWCNT分散液の製造方法、又は、本開示の半導体型SWCNTの製造方法を、一工程として含む、半導体型SWCNT含有インクの製造方法（以下、「本開示の半導体型SWCNT含有インクの製造方法」ともいう）に関する。本開示の半導体型SWCNT含有インクの製造方法の一実施形態は、例えば、本開示の半導体型SWCNTの製造方法AまたはBを一工程として含み、更に、前記半導体型SWCNTと、有機溶媒及び水のうち少なくとも1種と、必要に応じて界面活性剤及び樹脂のうち少なくとも1種とを混合する工程を含む。また、本開示の半導体型SWCNT含有インクの製造方法の他の実施形態は、例えば、本開示の半導体型SWCNT分散液の製造方法を一工程として含み、前記半導体型SWCNT分散液と、必要に応じて、前記分散液と混和できる有機溶媒、界面活性剤及び樹脂を混合する工程を含む。

10

【0067】

前記有機溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-オクタン、n-デカン等の脂肪族系溶媒：シクロヘキサン等の脂環式系溶媒：ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル系溶媒等が挙げられる。半導体型SWCNT含有インクは、成膜性向上の観点から、更に、溶媒に溶解又は分散可能な前記樹脂として、例えば、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂等を含んでいてもよいし、分散剤として公知の界面活性剤や他の添加剤を含んでいてもよい。半導体型SWCNT含有インクにおける半導体型SWCNTの含有量については、用途に応じて適宜設定すればよい。

20

【0068】**[半導体型SWCNT含有インク]**

本開示は、一態様において、半導体型単層SWCNTと、有機溶媒及び水のうち少なくとも1種と、前記単量体Aに由来の構成単位Aを2モル%以上含む非イオン性の重合体とを含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型SWCNT含有インク（以下、「本開示の半導体型SWCNT含有インク」ともいう）に関する。

本開示の半導体型SWCNT含有インクの一実施形態は、少なくとも本開示の半導体型SWCNTと、前記単量体Aに由来の構成単位Aを含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体が水溶性である非イオン性の重合体と、有機溶媒及び水のうち少なくとも1種とを含み、必要に応じて界面活性剤及び樹脂を含む。

30

【0069】**[半導体デバイスの製造方法]**

本開示は、一態様において、本開示の半導体型SWCNT含有インクの製造方法により得られた半導体型SWCNT含有インクを、基板に印刷又は塗布して、半導体層を形成する工程を含む、半導体デバイスの製造方法に関する。

【0070】

また、本開示は、その他の態様において、基板と、前記基板上に配置されたゲート電極、ソース電極及びドレイン電極を備えた、半導体素子の製造方法であり、前記半導体型SWCNT含有インクを、印刷又は塗布することにより半導体回路や半導体膜（半導体層）を形成する工程を含む、半導体デバイスの製造方法に関する。前記半導体型SWCNT含有インクの印刷方法としては、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等が挙げられる。印刷又は塗布することにより半導体膜を形成した後にエッチング等を行い、回路を形成する工程を含んでもよい。

40

【0071】

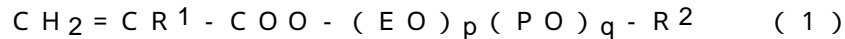
上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法、半導体型単層カーボンナノチューブ含有インクの製造方法、および半導体型単層カーボンナノチューブ含有インクを開示する。

50

< 1 > 半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、下記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が2モル%以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

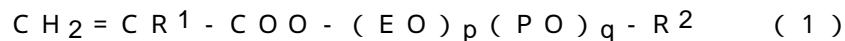


式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1以上20以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上120以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0以上50以下である。

< 2 > 半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、前記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が100モル%であり、前記重合体が水溶性である、< 1 >に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

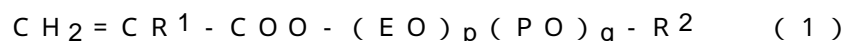


式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²はステアリル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、ブチル基、フェニル基、エチル基、メチル基、及び水素原子を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上45以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0以上3以下である。

< 3 > 半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、前記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程Bと、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位Aの含有量が100モル%であり、前記重合体が水溶性である、< 1 >に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。



式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又はメチル基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、pはエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し4以上25以下であり、qはプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し0である。

< 4 > 半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式(1)で表される単量体に由来の構成単位Aを含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程Aと、

10

20

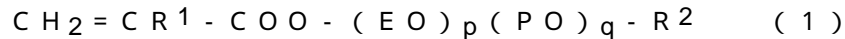
30

40

50

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、下記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程 B と、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位 A の含有量が 2 モル% 以上 100 モル% 未満であり、下記の式 (2) で表される単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリロニトリル系単量体から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構成単位 B をさらに含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位 B の含有量が 0 モル% 超 98 モル% 以下であり、前記重合体が水溶性である、< 1 > に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。



式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 4 以上 120 以下であり、q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し 0 以上 50 以下である。



式 (2) 中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、r はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 1 以上 4 未満であり、s はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し、0 以上 50 以下である。

< 5 > 半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブとを含む単層カーボンナノチューブと、水性媒体と、下記の式 (1) で表される単量体に由来の構成単位 A を含む非イオン性の重合体とを含む、被分離単層カーボンナノチューブ分散液を調製する工程 A と、

前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液を遠心分離した後、遠心分離された前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液から、下記半導体型単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を採取する工程 B と、を含み、

前記重合体の全構成単位中の構成単位 A の含有量が 2 モル% 以上 95 モル% 以下であり、下記の式 (2) で表される単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構成単位 B をさらに含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位 B の含有量が 5 モル% 以上 98 モル% 以下であり、前記重合体が水溶性である、< 1 > に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。



式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、p はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 4 以上 25 以下であり、q はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し 0 である。



式 (2) 中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、EO はエチレンオキシ基、PO はプロピレンオキシ基を示し、r はエチレンオキシ基の平均付加モル数を示し 1 以上 4 未満であり、s はプロピレンオキシ基の平均付加モル数を示し、0 である。

< 6 > 前記重合体の全構成単位中の構成単位 A と構成単位 B の合計含有量が、100 質量% である、< 4 > 又は < 5 > に記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

< 7 > 前記重合体の重量平均分子量が 5000 以上 15 万以下である、< 1 > 乃至 < 6 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

10

20

30

40

50

< 8 > 前記重合体における構成単位あたりの構成単位 A 由来のエチレンオキシ基の数が 0.8 以上 2.5 以下である、< 1 > 乃至 < 7 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

< 9 > 前記重合体の全構成単位中の位のメチル基と位の水素原子とのモル比（メチル/水素）が 2.0/8.0 以上 10.0/0 以下である、< 1 > 乃至 < 8 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

< 10 > 前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液中におけるカーボンナノチューブに対する前記重合体の質量比（重合体/カーボンナノチューブ）が 5 以上 50 以下である、< 1 > 乃至 < 9 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

10

< 11 > 前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液中における前記重合体の含有量が 0.5 質量% 以上 5 質量% 以下である、< 1 > 乃至 < 10 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

< 12 > 前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液中における前記カーボンナノチューブの含有量が 0.03 質量% 以上 0.5 質量% 以下である、< 1 > 乃至 < 11 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

20

< 13 > 前記工程 A において前記被分離単層カーボンナノチューブ分散液の調製に使用する前記単層カーボンナノチューブの平均直径は、0.5 nm 以上 2 nm 以下である、< 1 > 乃至 < 12 > の何れか一つに記載の半導体型単層カーボンナノチューブ分散液の製造方法又は半導体型単層カーボンナノチューブと金属型単層カーボンナノチューブの分離方法。

< 14 > < 1 > 乃至 < 13 > の何れか一つに記載の方法により得られた半導体型単層カーボンナノチューブ分散液を濾過して、半導体型単層カーボンナノチューブを採取する工程を含む、半導体型単層カーボンナノチューブの製造方法。

< 15 > < 1 > 乃至 < 13 > の何れか一つに記載の方法により得られた半導体型単層カーボンナノチューブ分散液を乾燥して半導体型単層カーボンナノチューブと前記重合体とを含む混合物を得る工程、前記混合物から前記共重合体を除去して、半導体型単層カーボンナノチューブを採取する工程を含む、半導体型単層カーボンナノチューブの製造方法。

30

< 16 > < 1 > 乃至 < 15 > の何れか一つに記載の製造方法を、一工程として含む半導体型単層カーボンナノチューブ含有インクの製造方法。

< 17 > 半導体型単層カーボンナノチューブと、有機溶媒及び水のうち少なくとも 1 種と、< 1 > 乃至 < 9 > の何れか一つで規定される非イオン性の重合体とを含み、前記重合体の全構成単位中の構成単位 A の含有量が 2 モル% 以上であり、前記重合体が水溶性である、半導体型単層カーボンナノチューブ含有インク。

【実施例】

40

【0072】

以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本開示はこれら実施例に制限されるものではない。

【0073】

1. 各種パラメーターの測定方法

[重合体の重量平均分子量の測定]

被分離 SWCNT 分散液の調製に使用した重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」ともいう）法を用いて下記条件で測定した。

< GPC 条件 >

測定装置：HLC 8320GPC（東ソー株式会社製）

50

カラム： M + M (東ソー株式会社製)
 溶離液： 60 mmol/L H₃PO₄および50 mmol/L LiBrのN, N - ジ
 メチルホルムアミド (DMF) 溶液
 流量： 1.0 mL/min
 カラム温度： 40
 検出： RI
 サンプルサイズ： 0.5 mg/mL
 標準物質： 単分散ポリスチレン (東ソー株式会社製)

【0074】

[水溶性の評価]

20 の水100 gに重合体 (又は化合物) 1 gを加え、5分間攪拌し、目視で不溶解物の有無を観察した。不溶解物が観察されない場合、水溶性と判断した。表1及び2において、水溶性があると判断した場合はA、水溶性ではないと判断した場合はBと記載した。

【0075】

[SWCNTの平均直径及び平均長さの測定]

SWCNTの平均直径及び平均長さは、透過型電子顕微鏡を用い得られた画像から10本以上のCNTについて直径及び長さをそれぞれ測定し平均することで算出した。

【0076】

2. 重合体1~16の製造

[重合体1]

攪拌基、還流管、温度計、滴下ポート1及び滴下ポート2を備えた反応容器にエタノール15 gを仕込み、攪拌しながら反応系を窒素置換した後、80 °Cまで昇温した。滴下ポート1に重合モノマーとしてメトキシポリエチレングリコール (23) メタクリレート (新中村化学工業 (株) 製「M-230G」) 50 g (100 mol%)と、連鎖移動剤として3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール (富士フィルム和光純薬 (株)) 0.15 g (3.0 mol%対モノマー)をエタノール 23 gに溶解させた溶液を、滴下ポート2に重合開始剤として2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬 (株) 製「V-65B」) 0.06 g (0.5 mol%対モノマー)をエタノール37 gに溶解した溶液を準備し、同時に1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌しながら1時間かけて熟成して反応を終了させたのち、ロータリーエバポレーターでエタノールを溜去し、重合体1を得た。

【0077】

[重合体2~16]

表1に示すモノマー、連鎖移動剤量、及び重合開始剤量に変えた以外は、重合体1の製造方法と同様に行い、重合体2~16を得た。

重合体1~16の物性を表1に示す。

【0078】

重合体1~16の製造に用いたモノマーは以下のとおりである。

(単量体A)

PEG (23) MA : ポリエチレングリコール (23) モノメタクリレート [新中村化学工業 (株) 製「NKエステル M 230G」] (式(1)中、R¹、R²=メチル、p=23、q=0)

PEG (9) MA : ポリエチレングリコール (9) モノメタクリレート [新中村化学工業 (株) 製「NKエステル M 90G」] (式(1)中、R¹、R²=メチル、p=9、q=0)

PEG (4) MA : ポリエチレングリコール (4) モノメタクリレート [新中村化学工業 (株) 製「NKエステル M 40G」]、(式(1)中、R¹、R²=メチル、p=4、q=0)

PEG (23) AA : ポリエチレングリコール (23) モノアクリレート [新中村化学工業 (株) 製「NKエステル AM 230G」] (式(1)中、R¹=H、R²=メチル、

10

20

30

40

50

$p = 23$ 、 $q = 0$)

PEG(9)AA: ポリエチレングルコール(9)モノアクリレート [新中村化学工業(株)製「AM 90G」] (式(1)中、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{メチル}$ 、 $p = 9$ 、 $q = 0$)
(単量体B)

PEG(2)MA: ポリエチレングルコール(2)モノメタクリレート [新中村化学工業(株)製「NKエステル M 20G」] (式(2)中、 R^3 、 $R^4 = \text{メチル}$ 、 $r = 2$ 、 $s = 0$)

HEMA: メタクリル酸2-ヒドロキシエチル [富士フィルム和光純薬(株)製]

LMA: メタクリル酸ラウリル [富士フィルム和光純薬(株)製]

BzMA: メタクリル酸ベンジル [富士フィルム和光純薬(株)製]

【0079】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1	単量体A				単量体B		重合条件		物性		
	種類	モル% (質量%)	種類	モル% (質量%)	種類	モル% (質量%)	連鎖移動剤 モル% (対モノマー)	重合開始剤 モル% (対モノマー)	重量分子量	構成単位あたりの 構成単位A由来の EOの数	水溶性
重合体1	PEG(23)MA	100 (100)	-	-	-	-	3.0	0.5	34000	23	A
重合体2	PEG(23)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.9	0.5	110000	23	A
重合体3	PEG(9)MA	100 (100)	-	-	-	-	10	0.5	8000	9.0	A
重合体4	PEG(9)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.7	0.5	107000	9.0	A
重合体5	PEG(4)MA	100 (100)	-	-	-	-	2.8	0.5	17000	4.0	A
重合体6	PEG(4)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.2	0.5	68000	4.0	A
重合体7	PEG(23)MA	10 (40)	-	-	PEG(2)MA	90 (60)	0.9	0.5	62000	2.3	A
重合体8	PEG(23)MA	5 (30)	-	-	HEMA	95 (70)	0.7	0.5	34000	1.1	A
重合体9	PEG(9)MA	90 (95)	-	-	LMA	10 (5)	1.6	0.5	55000	8.1	A
重合体10	PEG(9)MA	90 (96)	-	-	BzMA	10 (4)	1.6	0.5	44000	8.1	A
重合体11	PEG(23)MA	80 (80)	PEG(23)A	20 (20)	-	-	3.0	0.5	55000	23.0	A
重合体12	PEG(9)MA	30 (30)	PEG(9)A	70 (70)	-	-	0.7	0.5	18000	9.0	A
重合体13	-	-	-	-	PEG(2)MA	100 (100)	1.0	0.5	19000	-	B
重合体14	-	-	-	-	HEMA	100 (100)	0.4	0.4	23000	-	A

10

20

30

40

【0080】

3. 半導体型 SWCNT 分散液の調製

[実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 2]

表 2 に示す重合体を超純水（和光純薬工業製）で溶解した 1 質量% 水溶液 30 mL に、HiPco 法にて合成された SWCNT 混合物（NanoIntegriss 社製「HiPco-Raw」、平均直径：0.8 - 1.2 nm、平均長さ：0.4 - 0.7 μm）を 30 mg 添加して、混合液を得た。

次いで、スターラーで攪拌しながら超音波ホモジナイザー（BRANSON 社製「450D」）で AMPLITUDE 30%、10 の条件にて 10 分間分散を行い、表 2 に示す

50

被分離 SWCNT 分散液を得た。被分離 SWCNT 分散液中の SWCNT 混合物、重合体の含有量は、表 2 に示すとおりであり、水の含有量は、SWCNT 混合物、及び重合体を除いた残余である。

被分離 SWCNT 分散液に対して、超遠心機（日立工機（株）製「CS100GXII」、ローター S50A）を用いて、回転数 5000rpm、重力加速度 210kG、20 の条件にて 60 分間遠心処理を行った後、沈殿した堆積物を舞い上げないようにして上澄み液を体積基準で液面から 80% 採取し、実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 2 の半導体型 SWCNT 分散液を得た。

【0081】

[比較例 3、4]

重合体の代わりに、表 2 に示す化合物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の被分離 SWCNT 分散液及び上澄み液（半導体型 SWCNT 分散液）を得た。被分離 SWCNT 分散液中の SWCNT 混合物、化合物の含有量は、表 2 に示すとおりであり、水の含有量は、SWCNT 混合物、及び化合物を除いた残余である。

比較例 3 ~ 4 の半導体型 SWCNT 分散液の調製に用いた化合物には、以下のものを用いた。

ポリオキシエチレン（100）ステアリルエーテル（Sigma-Aldrich 社製「Brij S100」）

ドデシル硫酸ナトリウム

【0082】

4. 評価

[分離性評価]

可視光から赤外光まで測定可能な紫外可視近赤外分光光度計（（株）島津製作所製「UV-3600Plus」）を用いて、吸光度を測定する。そして、半導体型 SWCNT を示すピーク強度と金属型 SWCNT を示すピーク強度との比を取った値を算出し、金属型 SWCNT と半導体型の SWCNT との分離性の評価基準とした。算出した値が高いほど、半導体型 SWCNT 分離性が高いと評価できる。結果を表 2 に示した。

【数 1】

$$\frac{I_S(\text{半導体型SWCNTに固有の吸収波長のピーク強度})}{I_M(\text{金属型SWCNTに固有の吸収波長のピーク強度})} = \text{半導体SWCNT分離性}$$

なお、使用した SWCNT（HIPCO）は、730nm 付近に半導体型 SWCNT の固有波長を有し、480nm 付近に金属型 SWCNT の固有波長を有する。

【0083】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2	被分離SWCNT分散液の組成						評価
	SWCNT混合物	重合体又は化合物				水性媒体	
	含有量 (質量%)	種類	重合体の全構成単位中の 構成単位Aの含有量 (モル%)	水溶性	含有量 (質量%)	種類	分離性
実施例1	0.1	重合体1	100	A	1.0	水	1.27
実施例2	0.1	重合体2	100	A	1.0	水	1.35
実施例3	0.1	重合体3	100	A	1.0	水	1.38
実施例4	0.1	重合体4	100	A	1.0	水	1.55
実施例5	0.1	重合体5	100	A	1.0	水	1.74
実施例6	0.1	重合体6	100	A	1.0	水	1.79
実施例7	0.1	重合体7	10	A	1.0	水	1.61
実施例8	0.1	重合体8	5	A	1.0	水	2.2
実施例9	0.1	重合体9	90	A	1.0	水	1.53
実施例10	0.1	重合体10	90	A	1.0	水	1.43
実施例11	0.1	重合体11	100	A	1.0	水	1.22
実施例12	0.1	重合体12	100	A	1.0	水	1.41
比較例1	0.1	重合体13	0	B	1.0	水	分散できず
比較例2	0.1	重合体14	0	A	1.0	水	分散できず
比較例3	0.1	ポリオキシエチレン(100)ステアリルエーテル		A	1.0	水	0.9
比較例4	0.1	ドデシル硫酸ナトリウム		A	1.0	水	0.9

【0084】

表2に示されるように、実施例1～12にて分離したSWCNT分散液は、比較例1～4にて分離したSWCNT分散液に比べ、半導体型SWCNTの分離性に優れる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

以上説明した通り、本開示の半導体型SWCNT分散液の製造方法によれば、金属型SWCNTと半導体型SWCNTとの分離を、密度勾配形成剤等を使用することなく、水性媒体中で、しかも、入手容易な分離剤の使用及び簡単な操作により行えるので、半導体型SWCNT分散液や半導体型SWCNT自体の製造方法の製造効率の向上が期待できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 8 2 Y 40/00 (2011.01)

H 0 1 B 1/24

A

B 8 2 Y 30/00 (2011.01)

B 8 2 Y 40/00

B 8 2 Y 30/00

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 5 5 3 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 1 B 3 2 / 1 5 9 - 3 2 / 1 7 4

H 0 1 B 1 3 / 0 0

H 0 1 B 1 / 2 4

B 8 2 Y 4 0 / 0 0

B 8 2 Y 3 0 / 0 0