

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6989615号  
(P6989615)

(45) 発行日 令和4年1月5日 (2022. 1. 5)

(24) 登録日 令和3年12月6日 (2021. 12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 B 1/24 (2006. 01)  
 HO 1 B 13/00 (2006. 01)  
 CO 1 B 32/198 (2017. 01)  
 CO 1 B 32/194 (2017. 01)  
 CO 1 B 32/19 (2017. 01)

HO 1 B 1/24 B  
 HO 1 B 13/00 5 O 1 P  
 CO 1 B 32/198  
 CO 1 B 32/194  
 CO 1 B 32/19

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2019-551313 (P2019-551313)  
 (86) (22) 出願日 平成30年3月12日 (2018. 3. 12)  
 (65) 公表番号 特表2020-512661 (P2020-512661A)  
 (43) 公表日 令和2年4月23日 (2020. 4. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2018/051611  
 (87) 国際公開番号 W02018/167634  
 (87) 国際公開日 平成30年9月20日 (2018. 9. 20)  
 審査請求日 令和3年2月26日 (2021. 2. 26)  
 (31) 優先権主張番号 2017/01896  
 (32) 優先日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 南アフリカ (ZA)

(73) 特許権者 512072290  
 ユニバーシティ オブ クワズルーナタル  
 南アフリカ共和国、3629 ウェストビ  
 ル、ユニバーシティ ロード チルターン  
 ヒルズ、オフィス オブ レジストラ  
 (74) 代理人 100090273  
 弁理士 國分 孝悦  
 (72) 発明者 バイス スーザン マーティンサイ  
 南アフリカ共和国、4001 ダーバン、  
 グレンウッド、レナ アーレンス ロード  
 151、レットフォード ホール 15  
 (72) 発明者 ワーナー イー ファンゼイル  
 南アフリカ共和国、3629 ウェストビ  
 ル、オコナー ロード 24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性コンポジット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ結晶セルロース (NCC) のマトリクスと酸化グラフェン (GO) とから成る導電性コンポジットであって、

前記マトリクスは少なくともその一領域において、該マトリクスの該領域に於けるコンポジット中のナノ結晶セルロースの質量濃度が7%より大きく且つ35%未満であって、該領域内で、n型、又は少なくともn型が優位な電荷キャリア伝導性を備えることでユニポーラ性を示す、導電性コンポジット。

【請求項 2】

n型ドーピング用元素ドーパントを含まない、及び／又はp型ドーピング用元素ドーパントを含まない、請求項1に記載の導電性コンポジット。

【請求項 3】

前記導電性コンポジットが、少なくとも1つの他の領域を有し、前記マトリクスの前記少なくとも1つの他の領域に於けるコンポジット中のNCCの質量濃度が7%以下又は35%以上であって、前記導電性コンポジットが前記少なくとも1つの他の領域内で、p型、又は少なくともp型が優位の電荷キャリア伝導性を示す、請求項1又は請求項2に記載の導電性コンポジット。

【請求項 4】

酸化グラフェン (GO) とナノ結晶セルロース (NCC) とを担体液に分散させて懸濁液を得、該懸濁液からフィルム状の原料マトリクス体を生成させ、該原料マトリクス体を

10

20

乾燥させて得られる導電性フィルムコンポジットの形態をとる、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の導電性コンポジット。

【請求項5】

酸化グラフェン（GO）を担体液に分散させて分散液又は溶液を調製する工程と、  
前記分散液又は溶液にナノ結晶セルロース（NCC）を添加して懸濁液を調製する工程であって、該懸濁液中のナノ結晶セルロースの質量濃度を、ナノ結晶セルロースのマトリクスと酸化グラフェンとから成る導電性コンポジットが得られる様に選択し、該マトリクスは少なくともその一領域において、n型、又は少なくともn型が優位な電荷キャリア伝導性を備えることでユニポーラ性を示す、工程と、

前記懸濁液から原料マトリクス体を生成させる工程と、

前記原料マトリクス体を乾燥させて、ナノ結晶セルロースのマトリクスと酸化グラフェンとから成る導電性コンポジットを得る工程であって、該マトリクスは少なくともその一領域において、n型、又は少なくともn型が優位な電荷キャリア伝導性を備えることでユニポーラ性を示す、工程と、  
を有する導電性コンポジットの生成プロセス。

【請求項6】

前記担体液が水である、及び／又は前記導電性コンポジットが導電性薄膜コンポジットである、請求項5に記載のプロセス。

【請求項7】

酸化グラフェンを前記担体液中に超音波混合することにより前記懸濁液を得る、請求項5又は請求項6に記載のプロセス。

【請求項8】

NCCの質量濃度が7%より大きく且つ35%未満である様に、前記懸濁液中のNCCの質量濃度を選択する、請求項5乃至請求項7のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項9】

加工物の製造に於ける、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の導電性コンポジットの使用。

【請求項10】

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の導電性コンポジットを含む加工物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は導電性コンポジットに関し、特に導電性薄膜コンポジットに関する。本発明はまた、かかるコンポジットの生成プロセス及び該コンポジットの使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体材料がエレクトロニクスに応用できるか否かは、該材料がp型、n型のいずれの電荷キャリアとしても利用可能であるか否かに依る。これら電荷キャリアの明確な積層構造又は空間パターンの作成がどの程度容易であるかにより、出力や用途が決まる。グラフェン系有機半導体は、その性能と多様な分野への応用可能性から、その製造に多大な関心が寄せられている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

かかるグラフェン系有機半導体の製造に用いられる材料のひとつに、酸化グラフェンがある。酸化グラフェンは酸化物の数多くの機能性を備えることが知られており、それらは主として表面のアルコールやエポキシドに起因する。酸化グラフェンの構造はグラファイトにかなり似ているが、その層間距離は遥かに長く、6～12 Åである。この層間距離は湿度レベルと水のインターカレーションの度合いに応じて変化する。π-πスタッキング力が小さく、負に帯電したシート同士の電氣的反発力は大きいことから、酸化グラフェン

10

20

30

40

50

の水溶液は熱力学的に安定である。表面やシート端部にいくつかの酸素含有官能基が存在するため、酸化グラフェンは水素結合、共有結合、及び／又はイオン結合を介して広範な材料と相互作用し、ハイブリッドやコンポジットを形成することができる。また、 $sp^2$ 混成及び $sp^3$ 混成双方の炭素原子を有するため、酸化グラフェンのシートは並進対称性が低いか、或いはこれを示さない。したがって、酸化グラフェンの単位格子の全体サイズはグラフェンの単層と同等であるものの、官能基に結合する炭素原子の位置は僅かにずれている。酸化グラフェン平面から突出したこれら官能基は、隣接する各層の炭素骨格中に於ける炭素－炭素二重結合の $sp^2$ 部位の相互作用を弱めていると考えられる。しかし、トポロジカル欠陥や酸素含有官能基は、特に極性ゲスト物質を酸化グラフェンとのコンポジット形成に用いた場合に、該極性ゲスト物質とより強い物理的結合を形成する場合がある。

10

#### 【0004】

酸化グラフェンコンポジットは一般的に、両極性である。この酸化グラフェンコンポジットの両極性特性の対称性を破るために、該コンポジットへのドーピングが従来より行われてきた。従来、かかるドーピングは、シリコンチップ等の両極性デバイスに対して行われ、このドーパントの種類に応じてp型又はn型としていた。しかし、これらのドーピング方法は、時間と手間を要する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

そこで本発明は、かかる欠点を少なくとも改善される酸化グラフェンコンポジットを提供することを目的とする。

20

#### 【0006】

本発明の第一の側面によれば、ナノ結晶セルロース(NCC)のマトリクスと酸化グラフェン(GO)とから成る導電性コンポジットであって、上記マトリクスは少なくともその一領域において、該マトリクスの該領域に於けるナノ結晶セルロースの質量濃度に応じて、該領域内で、p型電荷キャリア伝導性又はn型電荷キャリア伝導性のいずれかを備えることでユニポーラ性を示す、導電性コンポジットが提供される。

#### 【0007】

上記コンポジットはフィルム状、特に薄膜であってよい。本明細書に於いて薄膜とは、例えば厚さ24  $\mu\text{m}$ 未満のフィルムを意味する。

30

#### 【0008】

上記コンポジットはドーパント、或いは元素ドーパントを含まないことを特徴とし、例えば、リン等の周期律表第V族元素をn型ドーピング用として含まないか、ホウ素等の周期律表第III族元素をp型ドーピング用として含まないか、或いはその両方である。

#### 【0009】

本発明の一実施態様において、上記マトリクス／コンポジット中のNCCの質量比率又は質量濃度は7%以下又は35%以上である。その結果、上記コンポジットはp型、又は少なくともp型が優位な電荷キャリア伝導性を示す。NCCの質量濃度は5%以下であってよく、例えば約5質量%又は約1質量%であり、一方40%以上であってよく、例えば約50質量%である。

40

#### 【0010】

本発明の別の実施態様において、上記マトリクス／コンポジット中のNCCの質量比率又は質量濃度は7%より大きく且つ35%未満である。NCCの質量濃度は8%より大きく、35%未満でもよく、例えば約10質量%又は約20質量%でもよく、これがn型特性を得る上で最適と考えられる。その結果、上記コンポジットはn型、又は少なくともn型が優位な電荷キャリア伝導性を示す。

#### 【0011】

本明細書において、質量濃度とは上記コンポジットの単位質量に対する或る成分の濃度を百分率で表したものである。したがって、NCCの質量濃度20%（即ち、20質量%）とは上記コンポジットが質量基準で20%のNCCを含むことを意味する。

50

## 【0012】

上記マトリクスがユニポーラ性を示す領域は、マトリクス全体であってもよい。換言すれば、マトリクス全体、即ちコンポジット全体がp型電荷キャリア伝導性、又はn型電荷キャリア伝導性のいずれかを示してよい。或いは、上記マトリクスの少なくとも或る領域がp型電荷キャリア伝導性を示し、少なくとも別の或る領域がn型電荷キャリア伝導性を示してもよい。かかる態様は、製造過程で意図的に接合を形成すること、例えば場合に依りてp/n接合又はn/p接合を形成することにより達成できる。n/p/n型やp/n/p型の様なバイポーラ接合も可能である。

## 【0013】

上記マトリクス、ひいては上記コンポジットは、NCCとGOの機械物理的な混合により得られるものであってよい。したがって上記導電性コンポジットは、導電性フィルムコンポジット、好ましくは導電性薄膜コンポジットの形態をとるものであってよい。導電性フィルムコンポジットは、酸化グラフェン（GO）とナノ結晶セルロース（NCC）とを担体液に分散させて懸濁液を得、該懸濁液中に存する固体からフィルム状の原料マトリクス体を生成させ、該原料マトリクス体を乾燥させて得ることができる。

10

## 【0014】

上記マトリクスは特に、酸化グラフェン（GO）を水等の担体液に分散させ、この分散液にナノ結晶セルロース（NCC）を添加して懸濁液を得、該懸濁液中に存する固体からフィルム状又は薄膜等の原料マトリクス体を生成させ、該原料マトリクス体を乾燥させて導電性フィルムコンポジット又は導電性薄膜コンポジットとすることで、得られるものであってよい。

20

## 【0015】

したがって、本発明の第二の側面によれば、広義には、

酸化グラフェン（GO）を担体液に分散させて分散液又は溶液を調製する工程と、

上記分散液又は溶液にナノ結晶セルロース（NCC）を添加して懸濁液を調製する工程であって、該懸濁液中のナノ結晶セルロースの質量濃度を、ナノ結晶セルロースのマトリクスと酸化グラフェンとから成る導電性コンポジットが得られる様に選択し、該マトリクスは少なくともその一領域において、該領域内でp型電荷キャリア伝導性又はn型電荷キャリア伝導性のいずれかを備えることでユニポーラ性を示す、工程と、

上記懸濁液中に存する固体から原料マトリクス体を生成させる工程と、

30

上記原料マトリクス体を乾燥させて、ナノ結晶セルロースのマトリクスと酸化グラフェンとから成る導電性コンポジットを得る工程であって、該マトリクスは少なくともその一領域において、該マトリクスの該領域に於けるナノ結晶セルロースの質量濃度に応じて、該領域内で、p型電荷キャリア伝導性又はn型電荷キャリア伝導性のいずれかを備えることでユニポーラ性を示す、工程と、

を有する導電性コンポジットの生成プロセスが提供される。

## 【0016】

上記導電性コンポジットは導電性薄膜コンポジットであってよい。

## 【0017】

上記懸濁液中に存する固体から原料マトリクス体を生成させる工程は、該懸濁液中に存する固体から薄膜コンポジットを生成させる工程を含んでよい。かかる工程は、典型的には上記懸濁液（即ち、コロイド状のコンポジット溶液）をペトリ皿等の大気開放型の容器に移し、無塵管理環境下で水等の上記担体液をゆっくりと蒸発させることで実施される。上記担体液又は溶液が蒸発するにつれて薄膜が残るので、これを機械的に剥離する。

40

## 【0018】

上記担体液は水であってよく、これによりGOの水中分散液が得られる。この分散液は、例えば超音波を利用した混合で得ることができる。即ち、上記分散液を超音波水浴に或る時間長さ $t_1$ に亘って浸漬することで、混合を行うことができる。この時間 $t_1$ は $5 \text{分} \leq t_1 \leq 20 \text{分}$ であることが好ましく、約10分であることがより好ましい。

## 【0019】

50

NCCはコロイド溶液の形で上記分散液に添加することができ、更にその添加は該分散液を混合、例えば攪拌しながら行うことができる。この工程は、例えばNCCのコロイド溶液全量を添加し終えて一旦調製された懸濁液を、攪拌等により或る時間長さ $t_2$ に亘って混合する工程を含む。この時間 $t_2$ は $5分 \leq t_2 \leq 20分$ であることが好ましく、約10分であることがより好ましい。上記懸濁液はその後、超音波水浴にて或る時間長さ $t_3$ に亘って処理に供することができる。この時間 $t_3$ は $20分 \leq t_3 \leq 40分$ であることが好ましく、約30分であることがより好ましい。

#### 【0020】

上記原料マトリクス体の生成工程は、NCCとGOの各コロイド溶液を機械物理的に混合する工程を含んでよい。

10

#### 【0021】

上記原料マトリクス体の乾燥又は脱水工程は、或る上昇温度 $T$ にて、或る時間長さ $t_4$ に亘って行うことができる。その温度 $T$ は好ましくは $40^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $40^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ であり、典型的には約 $50^\circ\text{C}$ である。また、時間長さ $t_4$ は好ましくは $24時間 \leq t_4 \leq 72時間$ であり、より好ましくは $20時間 \leq t_4 \leq 60時間$ であり、典型的には約48時間である。

#### 【0022】

上記工程において、GOとNCCとを最初に所定の質量比率で使用し、所定のNCC質量比率又はNCC濃度を有するコンポジット又はマトリクスを得、該コンポジット又はマトリクスの上記領域がp型又はn型のいずれかの電荷キャリア伝導性を示すようにする。上記マトリクス又はコンポジット中のNCC質量比率又は質量濃度は、本発明の第一の側面に関連して前述した通りであってよい。

20

#### 【0023】

本発明は、本発明の第二の側面にかかるプロセスによって製造されるコンポジットをも包含する。本発明は特に、本発明の第二の側面にかかるプロセスで製造される導電性コンポジットであって、該導電性コンポジットはナノ結晶セルロースのマトリクスと酸化グラフェンとから成り、上記マトリクスは少なくともその一領域において、該マトリクスの該領域に於けるナノ結晶セルロースの質量濃度に応じて、該領域内で、p型電荷キャリア伝導性又はn型電荷キャリア伝導性のいずれかを備えることでユニポーラ性を示す、導電性コンポジットをも包含する。

30

#### 【0024】

本発明の第三の側面によれば、或る加工物の製造に於ける、本発明の第一の側面にかかる導電性コンポジットの使用、又は本発明の第二の側面にかかるプロセスにより製造される導電性コンポジットの使用が提供される。

#### 【0025】

本発明の第四の側面によれば、本発明の第一の側面にかかる導電性コンポジット、又は本発明の第二の側面にかかるプロセスにより製造される導電性コンポジットを含む加工物が提供される。

#### 【0026】

上記加工物は半導体の加工物であり、低消費電力の電子機器、光エレクトロニクス機器、スピントロニクス、ダイオード、トランジスタ技術、熱電発電機、その他の産業用途に使用できる。

40

#### 【0027】

以下、本発明を実施例及び添付図面を参照しながら更に説明する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】図1(a)は、NCC/GOコンポジットにおいてGO上のエポキシ酸素原子とNCC中の酸素原子とに起因するエネルギー的乱れ(表示A)と幾何学的乱れ(表示B)を示す模式図であり、図1(b)はGO層内の歪みを示す立体像である。

【図2】図2は、実施例に於いて、NCC/GOコンポジット薄膜中のNCC質量濃度を

50

変化させた場合の紫外～可視～近赤外スペクトル図である。

【図3】図3は、実施例に於ける立体原子間力顕微鏡画像であり、図3（a）は1質量% NCC/GO、図3（b）は5質量% NCC/GO、図3（c）は10質量% NCC/GO、図3（d）は20質量% NCC/GO、及び図3（e）は50質量% NCC/GOの場合を示し、更に図3（f）はハニカム構造を呈する20質量% NCC/GOの平面像である。

【図4】図4は、実施例に於いて、GO中のNCC組成比を変化させた場合のホール電圧と入力電流値との関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【0029】

10

<背景>

本発明者らは、予備的検討において、ナノ結晶セルロース表面のOH基の数が多いと水素結合が生じやすく、これにより酸化グラフェンとセルロース鎖とが2層集合体を形成し、規則性の高い薄膜が形成することを見出した（図1（a）及び図1（b）参照）。この時、水素結合は1層のナノ結晶セルロースフィルムとこれを挟む2層の酸化グラフェンシートの間の結合力として作用し、これによりコンポジットフィルムが形成される。ナノ結晶セルロースはコロイド状分散液中でウィスカの絡み合いによってネマチック状態であると考えられており、酸化グラフェンの単層間で棒状の薄膜を形成していると考えられている。この結果生ずる形状異方性が、セルロース鎖のキラル性に起因するとみられる規則配列を生み出している。この様にして、キラル表面間の相互作用と、ナノ結晶セルロース及びこれを覆う酸化グラフェン単層の捻れ形状とにより、外部から印加される電場又は磁場に対する応答手段が提供されるものと考えられる。

20

【0030】

そこで本発明者らは、酸化グラフェン/ナノ結晶セルロースコンポジット（NCC/GO）のトポロジカル導電性を実証することを目指した。本発明者らはまた、このコンポジットの電荷キャリア特性の制御、及びユニポーラ半導体装置の製造を実証することを目指した。

【0031】

<材料及び方法>

ナノ結晶セルロース（NCC）の調製：

30

NCCは、南アフリカ共和国サッピ社のセイコール工場から調達した広葉樹パルプを硫酸（65% m/m）で加水分解して得た溶解パルプから、調製した。この溶解パルプの5gを100mlの硫酸水溶液と混合し、この混合物を64℃にて1時間、高速攪拌（700rpm）した。この混合物を脱イオン水で10倍に希釈して加水分解反応を停止させ、この希釈混合物をヘティッチ社の遠心分離機ユニバーサル320R型を用いて9000rpmで15分間遠心し、セルロースを濃縮すると共に過剰の酸水溶液を除去した。沈殿した固形物を蒸留水で洗浄し、再び遠心分離した。この操作を3回繰り返した。続いて、この沈殿物をシグマアルドリッチ社の透析チューブ（平均平面幅25mm、分画分子量12,000Da）に入れ、脱イオン水に対して1週間、pHが7になるまで透析を行った。透析後のナノセルロースに対し、超音波水浴（ドイツ・ヒールシャー社製、UP400S 400W）を用いて、氷浴で冷却しながら5分間、出力75%、サイクル数0.7で超音波処理を施し、NCCのコロイド溶液を得た。

40

【0032】

酸化グラフェン（GO）及びNCC/GOコンポジットの合成

グラファイト粉末（<150μm、99.99%）は、米国シグマ・アルドリッチ社より購入した。KMnO<sub>4</sub>（99%）及びNaNO<sub>3</sub>（99%）は、共に南アフリカ共和国アソシエテッド・ケミカル・エンタープライズ社より購入した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（98.37%）は南アフリカ共和国シー・シー・イメルマン株式会社より、また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30%）は南アフリカ共和国メルク株式会社より購入した。これらの製品は、2回脱イオン水（DI）で洗浄した。

50

## 【0033】

GOは改良されたハマー法(Hummers W.S., Offeman R.E., Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society 1958, 80(6):1199-1339)により合成した。具体的な合成法として、グラファイトと $\text{H}_2\text{SO}_4$ とを反応容器に投入した。この混合物を氷水浴で攪拌しながら、 $\text{NaNO}_3$ を加えた。その後、温度が $15^\circ\text{C}$ 未満に保たれる様、 $\text{KMnO}_4$ をゆっくり添加した。続いて水浴を外し、反応温度を $50^\circ\text{C}$ に上昇させた。 $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加し、濾液のpHが中性になるまで2段脱イオン水(DI)による洗浄を数サイクル行った。合成したGOの濃度は、等量分割試料を2本用意し、これらを秤量することで決定した。即ち、これら等量分割試料を $50^\circ\text{C}$ のオーブンで一晩乾燥させた。各等量分割試料を再度秤量し、これら等量分割試料の乾燥前の平均質量に対する、乾燥後の平均質量として濃度を表した。この後、NCC/GOコンポジットの合成を行った。

10

## 【0034】

NCC/GOコンポジットは、所定質量のGOを10分間の超音波水浴処理で水中に分散させることで合成した。その後、所定体積のNCCを攪拌しながら添加し、更に攪拌すると共に10分間、及び30分間のそれぞれで超音波水浴処理を行った。生成したコンポジット溶液をペトリ皿に移し、無塵管理環境下で水をゆっくり蒸発させることで、コンポジットフィルムを作成し、その後このフィルムをオーブン中、 $50^\circ\text{C}$ で48時間乾燥させた。この様にして、NCC濃度が質量基準で1%、5%、10%、20%及び50%(残部はGO)の各コンポジットを作成し、テストした。

20

## 【0035】

反射率の測定

各フィルムの紫外～可視～近赤外スペクトルを、パーキンエルマー社製、積分球Labsphere RSA-PE-20付きダブルビーム型紫外可視分光光度計Lambda 35を用いて記録した。

## 【0036】

原子間力顕微鏡による観察

NT-MDT社(ロシア共和国)製のベースSolver P47HとヘッドSMENAを使用し、原子間力顕微鏡(AFM)で行った。選択したカンチレバーは SuperSharpSilicon<sup>TM</sup> SPM センサ(SSS-NCLR, Nanosensors<sup>TM</sup>)、共鳴周波数 146~236 KHz; バネ定数 21~98 N/M; チップ半径 2 nm (代表値)、走査速度 0.6~1.6 Hzであった。分析に先立ち、NCC/GO値(%)の異なる各薄膜を両面テープを用いてスライドガラス上に固定した。本AFMでは、2Dスケールを用いて膜厚を推定した。

30

## 【0037】

ホール効果の測定

異常ホール効果と導電率は、公知のホールプローブ及び4端子法を用い、室温で磁場を掛けずに測定した。電流とホール電圧は、それぞれ電位計(Keithley 617)及びデジタルマルチメータ(Fluke 87)を用いて測定した。

## 【0038】

<結果>

グラフェンとGOとの比較から、GOは電荷ホッピングパラメータの変化が大きいエネルギーバンドギャップを示すことがわかる。ホッピングは電子の状態密度(DOS)と局在化状態の電子波動関数に関連している。GO表面にNCC絶縁層を導入してもキャリアの非局在化は期待できなかったが、フェルミ準位( $E_F$ )から離れた局在化状態の準位の上昇は期待できた。したがって、NCC/GOコンポジット中の局在化した乱れはミッドギャップ準位のエネルギー状態を増強するものと期待された。実際この様子は、NCC組成を変化させた場合の各コンポジットの紫外～可視～近赤外スペクトルの明瞭な変化として観察された(図2)。これらのスペクトルから、NCC組成10質量%において可視～近赤外領域に比較的大きな吸収が現れており、バンドギャップ特性が顕著に誘導されていることが解る。これより、NCCの導入量(質量%)が増えると内面及び界面の変位が増大することが解る。

40

## 【0039】

50

分子レベルでは、これらの捻れ効果は分子間の電子カップリングを強く乱し、その影響の程度はフロンティア分子軌道、即ち最高被占軌道（HOMO）又は最低空軌道（LUMO）の結合－反結合特性に依存する。隣接分子間又は隣接鎖セグメント間の相互作用の程度がそれらの相対位置や配列（幾何学的乱れとも言う）により変化すると（図1参照）、コンポジットの層内で電子カップリングに分布が生じ、電荷の行き止まりとしての薄膜を通過する導電経路が発生する。GO層のみを考えると、酸素原子及び水素原子の存在により長さの異なる疑似有限サイズの共役セグメントが生成してHOMOとLUMOの各エネルギーが変化し、エネルギー的乱れをもたらす。これらのエネルギー的乱れは、局所的充填状態の異なる周囲の分子からの静電的／分極効果をもたらす。これらの効果は、局所的な双極子モーメントを持つか或いは永久双極子を持たない、周期的な分子／鎖ユニットにより増強され得る。GO単層中のヘテロ原子は、微細な双極子であり分極中心であると考えることができる。同様にセルロースも、その規則的な繰り返し単位の中に微細な双極中心を持つ。したがって、かかるコンポジット中では、双方の乱れの程度が濃度に依存して増大することが予想される。

#### 【0040】

図2を検討すると、NCC／GOコンポジットの光吸収は225nm～275nmの吸収帯で生じており、 $\pi-\pi^*$ 遷移よりも $n-\pi^*$ 遷移が優勢であると結論できる。このことは電荷キャリアの新たな混合が生じていることを示しており、恐らく電子－電子カップリングと、電子－フォノンカップリングの結果として生じている。これらのカップリング効果は、GOマトリクス中に取り込まれたNCCの量に依存すること見てとれる。例えば、NCC組成1質量％と5質量％とではスペクトルに肩が見られないが、NCC組成10質量％、20質量％及び50質量％では655nm、445nm及び393nmにそれぞれ肩が見られる。このことは、可視～近紫外領域において伝導電子が光子エネルギーと共に大きく寄与していることを示すが、この寄与はNCCの導入量（質量％）が増加するにしたがって減少する。GOの典型的な吸収スペクトルでは、 $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収極大が230nm付近に現れ、通常はC－O結合の $n-\pi^*$ 遷移に帰属される肩が300nm付近に現れるが、これらのコンポジットでは観察されなかった。いずれの組成の場合にも明瞭な吸収端は見られず、明瞭なバンドギャップが存在しないことを物語っている。しかしながら、GO骨格上にナノメートルサイズの電子リッチな $sp^2$ 炭素クラスターが存在すること、そして $sp^3$ 炭素部位がキャリアの障壁として機能していることで、電子は離散的にまとまって閉じ込められている。これに対し、セルロースはその構造中に純粋に $sp^3$ 炭素から成るトラップ端部位を有し、酸素原子上の孤立電子対のみが電子として寄与する。この結果、上記コンポジットのバンドギャップエネルギーは、GOフィルム中に導入されたNCCの量と直接的に相関することになる。

#### 【0041】

したがってNCC／GO膜は、 $sp^2$ 輸送ギャップからの伝導性 $\pi$ 状態と、 $sp^3$ トラップの $\sigma$ 状態の双方を有していると推測される。導入された酸素原子、ストーンウェルズ欠陥、及びホールに起因する欠陥の存在は、コンポジットの電子の質を制限する可能性がある。このため、GOシートにはトポロジカルに非自明な状態は発生し得ない。したがって、複数のNCC／GO薄膜に亘る電荷移動は、 $sp^3$ 炭素部位、欠陥、フィルム接合部、その他の構造上の不完全さ及び不純物によって散乱又はトラップされ易い。しかし本発明者らは、強磁性（FM）秩序、スピン－軌道カップリング（SOC）、及び特殊なアセンブリが異常量子ホール（AQH）効果を惹起させ易いことを示す報告を知っている。このことは、NCC／GOコンポジットの様なトポロジカルな絶縁材料が、低エネルギー消費型の機器の製造に適するようにしている。これらn型の系内で電気伝導が生ずるには、分子間での $\pi$ 軌道の重なりを通じて分子間の交換が増強されることが必要であり、これによりHOMO－LUMOギャップが狭まり、電荷キャリアの数が増える。この時優勢なキャリアが半導体の種類を決定し、電子ならn型、ホールならp型となる。

#### 【0042】

1  $\mu\text{m}$  × 1  $\mu\text{m}$ 視野の各原子間力顕微鏡像（図3）は、組成比率（％）の異なる各NCC

10

20

30

40

50



C/GOコンポジットの様々なトポロジカルな表面モホロジーを示している。1質量% NCC/GOコンポジットでは明らかにスパイク様の3Dプロファイルが見られるが、5質量%ではそれが徐々になだらかになり、20質量% NCC/GOコンポジットでは或る程度の平坦性が達成されている(図3(a)~図3(d))。50質量% NCC/GOコンポジットでは、強い皺寄せによってこの平坦性が崩れ、端部にスパイクが多く発生していることが見てとれる(図3(e))。20質量% NCC/GOコンポジットの2次元1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  画像では、グラフェンシートに類似したハニカム構造が見られる(図3(f))。これらの構造が形成されることは、NCC上のOH基とGO骨格上の酸素含有基との間の相互作用を物語っている。sp<sup>2</sup>炭素リッチなグラフェンシートは、その特徴として、高い電子密度と、規則的な五角形、七角形のハニカム構造を有する。20質量% NCC/GOで観察される構造は若干変形しており、sp<sup>2</sup>混成炭素の再形成は無いものの、NCC表層部での再構成により相互接続チャネルが形成されたことを示唆している。この様にして形成されたチャネルは、コンポジットの伝導帯への電子注入に於いて、該コンポジットにn型有機半導体の性質を発揮させる役割を果たす。

#### 【0043】

GO薄膜は、典型的には高い正の閾値電圧( $V_{th}$ )を有するp型半導体である。しかし、水分子が吸着、及び/又は捕捉されていない状態では、 $V_{th}$ が負にシフトする。このことは、酸素のみならず極性ゲストの脱着が、単層カーボンナノチューブを利用した装置にみられる固有の特性を変化させることを示唆している。本研究では、これに類似したNCC濃度(%)依存的な変形が生じており、サイト容量と閾値限界の存在を示している。紫外~可視~近赤外スペクトル(図2)を見ると、10質量%組成のNCCでは電荷キャリア特性の変化のみならず、電荷パラメータが上昇していることが、吸収の増大から見てとれる。吸光度の単位は非常に大きく、これに応じて移動度の計算値も大きくなっている。水分に再び接触させると $V_{th}$ が正の値に戻ることが、NCC含有量の高いコンポジットにより示され、これを超えるとサイトが飽和するという臨界組成、及び通常のマルチプルトラップアンドリリース挙動が存在していることが解る。35質量%組成のNCC/GOでは、負の $V_H$ が電流の増大と共に正に転じる(図4)。これより、吸着された酸素と極性基がアクセス可能なホッピングサイトの数を増やし、ホッピングの確率を増大させると共に、キャリアの移動度を増大させると考えられる。そこで、化学種の吸着又は化学吸着を通じて、或る型のキャリアを新規投入するか、又は既存キャリアを補う方法が考えられる。ホッピングによるキャリア移動度の増大や、散乱中心に起因する移動度の制限が観測され得る。n型やp型の電荷特性は基本的に、GOコンポジットの両極性の対称性の崩れに起因する。従来は、シリコンチップの様な両極性デバイスにドーピングを施すことで、ドーパントの種類に応じてこれをp型あるいはn型としていた。この様なドーピング手法は時間も手間も掛かる。本実施例により、ゲストであるNCCの組成に応じてGOに或る電荷キャリア型を付与することができ、これによって半導体デバイスの安価な、そして再生可能素材からの量産への道が開かれることが示された。これらコンポジットフィルムに関して得られたデータの再現性が良好であることから、製造されるデバイスは通常的环境下で安定であると考えられる。

#### 【0044】

純GOでは相対論的な電荷キャリア輸送は実現できず、GOの光学特性や電子的性質は官能基の分布の均一性に精妙に依存する。隣接分子間での電子カップリングは第一に分子の充填の程度に依存するので、分子サイズと電荷移動度との間に明確な関連性は無い。したがって、隣接分子間に於ける電子カップリングは隣接分子同士の空間的な重なり程度には直接関係しておらず、むしろ波動関数の重なり程度に関係している。電子とホール各移動積分の振動周期の違いにより、僅かな変位であっても、電子間カップリングがホール間カップリングよりも大きくなり、結果的に電子移動度がホール移動度より大きくなる状況を生み出し得る。欠陥の無い理想環境下では、電荷輸送は電子相互作用と電子振動(フォノン)の相互作用によって決まる。しかし、NCC/GOの様な大型の有機半導体/コンポジット中では、電子-フォノンカップリングは、純然たる摂動ではなく、ポーラ

ロンと呼ばれる準粒子を生成させる。ここで、電子の電荷はフォノン雲に覆われており（図1）、平均位置から原子が僅かにずれただけでも微視的パラメータは変化する。実際、20質量%組成のNCC/GOでハニカム構造が出現したことは（図3（f））、層内及び層間相互作用に変化が生じ、構造パラメータに影響が及んだ証拠である。システムパラメータの振動（フォノン）座標依存性は、電子-フォノンカップリングの名で知られている。局在型、非局在型の電子-フォノン相互作用の両方が、輸送パラメータの時間依存的な変化に極めて重要な役割を果たしており、これらは、エネルギー的動的乱れと幾何学的動的乱れの各機構に応じてそれぞれ局在型、非局在型の電子-フォノン相互作用に動的乱れを導入する非局在型の秩序パラメータを持つ状態が存在することにより、場のエネルギーがかなり低いトポロジカル秩序相が形成される。複数の論文によれば、トポロジカル相には大きな実用可能性があり、或る種のトポロジカル量子コンピュータがブレイド生成能のある2D準粒子を利用する可能性を示唆している。ブレイドゲート論理に基づくコンピュータは非局在的にデータをエンコードすることができ、局所インコヒーレンス効果を最小化することができる。

#### 【0045】

NCC/GOコンポジットは、相互作用しないフェルミ粒子に起因するギャップレスなエッジ状態を呈することから、トポロジカル絶縁体とみなすことができ、それはバルク状態でのエネルギーギャップと、表面上の奇数個のディラックコーンのギャップレス励起とを持つ、時間反転不変型のトポロジカル絶縁体となる。従来、この時間反転対称性を破壊するには通常、トポロジカル絶縁体の表面を薄い磁性フィルムでコーティングしてエネルギーギャップを創出することが行われている。この様な表面に電場を与えると、量子化ホール電流が誘導され、これが磁気分極を生じさせる。同様に、外部磁場が与えられると、電場が誘導される。ホール効果を測定することにより、多数電荷キャリア及びかかる材料中の固有移動度を決定することができる。一般に、ホッピングキャリアは横ホール電界に影響を受け、電荷キャリアに働くローレンツ力と反対方向に動く。測定される電場（単位：ボルト）、即ちホール電圧の符号は、多数電荷キャリアに依存する。ホール電圧が負であれば多数電荷キャリアは電子であり、符号が正であれば多数電荷キャリアはホールである。図4に、ホール電圧と電流との関係を示す。ホール主体の輸送は正の勾配、電子主体の輸送は負の勾配を示す。図4より、1質量%、5質量%及び50質量%の各組成のNCC/GOコンポジットのサンプルはホール伝導（p型）、一方、10質量%及び20質量%の各組成のNCC/GOコンポジットは電子伝導（n型）を、それぞれ優勢な電荷キャリアとして示している。35質量%組成のNCC/GOコンポジットは、高電流領域でp型に移行している（図4）。これは、電流に起因して電子帯が拡張された状態が熱的に破壊されたためであると考えられる。これらコンポジットにAQH効果が観測されたことは、表面にギャップ状態が存在することを示している。ギャップ状態は通常、外部磁場の非存在下で後方散乱が抑制されたエッジ輸送チャンネルに関連している。このことは、トポロジカル相変態の証拠を補強する。10質量%及び20質量%の各組成のNCC/GOの表面はより平滑であり、且つ20質量%組成のNCC/GOは立体像においても長手方向に整列している（図3（c）及び図3（d））。このことから、これらコンポジットの表面でエキゾチックな非アーベル型励起が生じていることが推測される。これら $\pi$ 共役系内の特徴的な電荷キャリアは、ホッピングを介したスピン-1/2ポーラロン輸送を生ずる。本研究で観測した様に、ホッピング現象は電子状態の局在化により制御できるので、これらコンポジットは調整可能な低消費電力型の次世代スピントロニクス装置の製造に応用し得る有力候補である。

#### 【0046】

適度な導電性を持つ有機半導体を得るために、精妙なドーピングや導電性フィラーを用いたコンポジットの作成等、様々な手段が講じられてきたが、これらの努力で得られたものは殆どp型材料であり、空気中で安定なn型材料はなかなか得られなかった。n型ポリマーの導入は、著しい相分離が障害となり非常に困難であった。本発明者らは、NCC/GOコンポジット中のNCC濃度を変化させることで、同一フィルム内に良好にパターン

化されたp型領域とn型領域を形成できることを実証した。これにより、n型のユニポーラ材料を通常の周囲条件下で安定的に作製することができ、その多数キャリアをゲスト種の組成割合を変化させることで調節可能なコンポジットを作製できることが実証されている。したがって、このコンポジットはダイオードの輸送層や、相補的論理回路を基礎とするトランジスタ技術に有用であり、更に熱電発電機のp型プローブ及びn型プローブとしても使用できる。

【0047】

コンポジット組成を変化させることで、新規な電荷キャリア特性が創出され、これによりユニークなトポロジカル電子伝導特性が実現される。上記コンポジットフィルムは長距離の導電性を示し、トポロジカルコンピューティングに適した高い能力を有し、高周波位相変調へも応用できる。上記フィルムは光学飽和特性も示したことから、二波長Qスイッチファイバーレーザーへの応用にも有利である。

10

【0048】

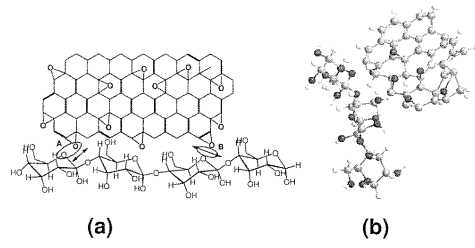
以上、組成依存的な電荷スイッチキャリア特性を示してきたが、その高周波相電荷は位相変調に有用と考えられ、ブレイドコンピューティング用途、二波長スイッチファイバーレーザーの可飽和吸収体として応用できる。

【0049】

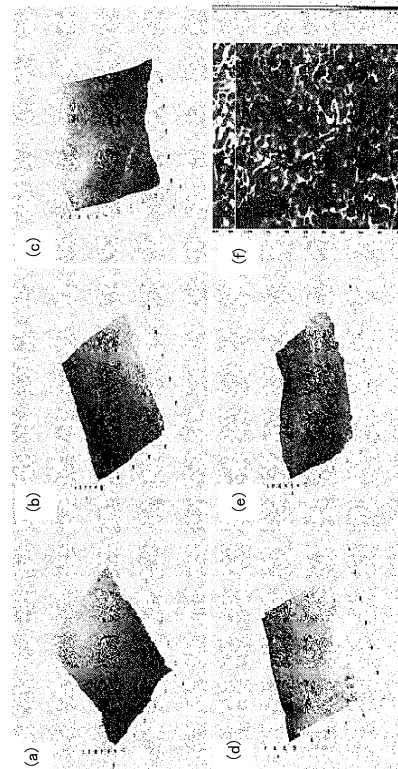
以上、本発明者らは、NCC/GOコンポジットが両極性であるが、ユニポーラ性を示し得ること、即ちp型及びn型電荷キャリア伝導性を持ちうることを実証した。本発明者らはまた、コンポジット中のNCC濃度を変化させることで、NCC:GOの比率に応じてp型コンポジットをn型コンポジットに、又はその逆に、効果的に変換し得ることを示した。本発明者は更に、大気中で安定なn型有機半導体デバイスの製造が実現可能であることを実証した。したがって本発明は、グラフェン系コンポジットに及ぼされる異常量子ホール効果への新たな対策、及び最先端のナノエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス及びスピントロニクスの各用途に於いてトポロジカル状態を電氣的に制御する手段を提供するものである。かかるデバイスの製造は、産業応用に向けて容易にスケールアップできる。

20

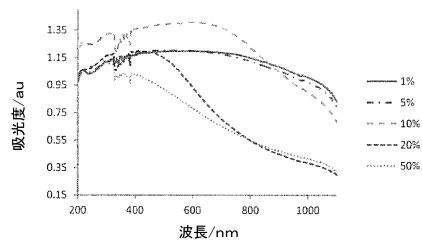
【図 1】



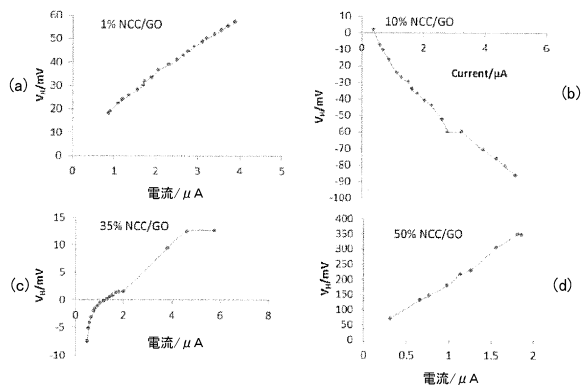
【図 3】



【図 2】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィンセント オー ニャモリ  
南アフリカ共和国、4001 ダーバン、ベックスモア プレイス 7、モンジョイ 15
- (72)発明者 モーゼズ アベドネゴ オレンゴ  
南アフリカ共和国、4091 ダーバン、レザボア ヒル、キース ロード 89
- (72)発明者 ヴァシェン ムードリー  
南アフリカ共和国、3629 ダーバン、スクール オブ ケミストリー アンド フィジックス  
、ウエストビル キャンパス、シー／オー ユニバーシティ オブ クワズル ナタル
- (72)発明者 エドウィン トンデライ モンベショラ  
南アフリカ共和国、3629 ダーバン、スクール オブ ケミストリー アンド フィジックス  
、ウエストビル キャンパス、シー／オー ユニバーシティ オブ クワズル ナタル

審査官 和田 財太

- (56)参考文献 中国特許出願公開第102489259 (CN, A)  
国際公開第2016/043145 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2016/0340520 (US, A1)  
中国特許出願公開第106146899 (CN, A)  
L Valentini et al, A novel method to prepare conductive nanocrystalline cellulose/graphene oxide composite films, Materials Letters, 2013年04月22日, 105, 4-7

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/24  
H01B 13/00  
C01B 32/198  
C01B 32/194  
C01B 32/19