



(21)申請案號：109139819 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. : C01B32/159 (2017.01) C01B32/17 (2017.01)
C01B32/174 (2017.01) C09D11/03 (2014.01)
C08G65/332 (2006.01) C09K23/42 (2022.01)
C09K23/52 (2022.01) C09D171/02 (2006.01)
C09D7/61 (2018.01) C09D5/02 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01) B82Y40/00 (2011.01)

(30)優先權：2019/11/15 日本 2019-207408

(71)申請人：日商花王股份有限公司 (日本) KAO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：淺井光夫 ASAI, MITSUO (JP) ；平石篤司 HIRAISHI, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	201107373A	TW	201532960A
TW	201806855A	CN	107614427A
JP	2008-55375A	US	2012/0025150A1
WO	2018/158811A1		

審查人員：洪敏峰

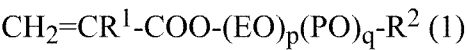
申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱
半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法

(57)摘要

本發明之一形態提供一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其可於水性介質中且藉由使用容易獲取之分離劑及簡單操作，而自包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管混合物中分離半導體型單層碳奈米管。

本發明之一形態係關於一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其包含：步驟 A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有：包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元 A 的非離子性聚合物；以及步驟 B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元 A 之含量為 2 莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。





I865656

【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法

【中文】

本發明之一形態提供一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其可於水性介質中且藉由使用容易獲取之分離劑及簡單操作，而自包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管混合物中分離半導體型單層碳奈米管。

本發明之一形態係關於一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有：包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法、及包含該製造方法作為步驟之半導體型單層碳奈米管之製造方法、及金屬型單層碳奈米管與半導體型單層碳奈米管之分離方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，奈米尺寸之碳材料因其物理特性、化學特性而期待將其應用於各種領域。作為此種材料之一種，有碳奈米管(以下，有時稱為「CNT」)。CNT具有將石墨烯片材捲成圓筒狀之結構，圓筒僅由一層構成之CNT被稱為單層碳奈米管(Single-walled Carbon Nanotube，以下有時稱為「SWCNT」)。

【0003】 已知CNT之電物性等會因石墨烯片材之捲繞方式、直徑等而有所不同。特別是由於SWCNT受到量子效應之影響較大，所以存在有表現出金屬特性者(金屬型CNT)與表現出半導體特性者(半導體型CNT)。作為SWCNT之製造方法，已知有高壓一氧化碳歧化法(HiPco法)、改良直噴熱解合成法(e-DIPS法)、電弧放電法、雷射剝蝕法等合成方法，但現階段尚未確立僅製造任意一種類型CNT之技術，於將SWCNT應用於各種用途時，需要自其混合物中分離出目標類型之SWCNT。金屬型CNT由於其優異之導電性而期待將其用於觸控面板、太陽電池用透明電極、裝置之微細配線等中，期待半導體型CNT應用於電晶體及感測器等中。

【0004】 已報告有數種將金屬型SWCNT與半導體型SWCNT分離之

方法。例如已知有如下方法：密度梯度離心分離法，使用十二烷基硫酸鈉或膽酸鈉等界面活性劑使SWCNT分散，並與密度梯度劑混合而進行離心分離(日本專利特開2010-1162號公報)；電場分離法，使用界面活性劑對分散有SWCNT之分散液施加電場而進行分離(日本專利特開2008-55375號公報)；於有機溶劑中與卟啉等分離劑混合，形成半導體型SWCNT與分離劑之複合體而進行提取之方法(日本專利特表2007-519594號公報)；於有機溶劑中與聚噻吩衍生物等分離劑混合，利用半導體型SWCNT與分離劑之相互作用而選擇性分離半導體型SWCNT之方法(日本專利特表2014-503445號公報)；於有機溶劑中與黃素衍生物等分離劑混合，利用該分離劑對半導體型SWCNT之吸附作用，分離半導體型SWCNT之方法(WO2014/136981號)；將使用界面活性劑而分散有SWCNT之分散液放入至填充有瓊脂凝膠等分離材之分離容器中，使用溶出液使吸附於分離材之半導體型SWCNT自分離材溶出之方法(日本專利特開2012-36041號公報)等。

【發明內容】

【0005】 本發明之一形態係關於一種半導體型單層碳奈米管分散液(以下，亦稱為「半導體型SWCNT分散液」)之製造方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液(以下，亦稱為「被分離SWCNT分散液」)，上述被分離SWCNT分散液含有包含半導體型單層碳奈米管(以下，亦稱為「半導體型SWCNT」)及金屬型單層碳奈米管(以下，亦稱為「金屬型SWCNT」)之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及步驟B，對上述被分離SWCNT分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離

SWCNT分散液中，提取包含上述半導體型SWCNT之上清液；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【0006】本發明之一形態係關於一種半導體型SWCNT之製造方法，其包含如下步驟：對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型SWCNT分散液進行過濾，而提取半導體型SWCNT。

【0007】本發明之一形態係關於一種半導體型SWCNT之製造方法，其包含如下步驟：對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型SWCNT分散液進行乾燥，而獲得包含半導體型單層SWCNT及上述聚合物之混合物；以及自上述混合物中去除上述聚合物，而提取半導體型SWCNT。

【0008】本發明之一形態係關於一種半導體型SWCNT之製造方法，其無需對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型SWCNT分散液進一步進行分離處理，便獲得為半導體型SWCNT。

【0009】本發明之一形態係關於一種半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離SWCNT分散液，上述

被分離SWCNT分散液含有包含半導體型SWCNT及金屬型SWCNT之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及步驟B，將上述被分離SWCNT分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離SWCNT分散液中，提取包含上述半導體型SWCNT之上清液；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【0010】 本發明之一形態係關於一種含半導體型SWCNT墨水之製造方法，其包含本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法、或本發明之半導體型SWCNT之製造方法作為一步驟。

【0011】 本發明之一形態係關於一種含半導體型SWCNT墨水，其包含：半導體型SWCNT、有機溶劑及水中之至少1種、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A之非離子性聚合物；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【0012】 本發明之一形態係關於一種水分散體，其包含：半導體型SWCNT；以及聚合物，其包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【0013】 本發明之一形態係關於一種聚合物之用以分離半導體型單層碳奈米管之用途，其中上述聚合物包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【實施方式】

【0014】 日本專利特開2010-1162號公報及日本專利特開2012-36041號公報中所揭示之分離方法需要密度梯度劑、瓊脂凝膠等，操作步驟較多。日本專利特開2008-55375號公報中所揭示之分離方法需要電泳裝置，而且分離需要時間，所分離之SWCNT之濃度低。日本專利特表2007-519594號公報、日本專利特表2014-503445號公報、及WO2014/136981號中所揭示之分離方法因其需要在非極性溶劑中進行及

需要昂貴之分離劑，故實用性較低。

本發明係關於一種半導體型SWCNT分散液之製造方法、包含該製造方法作為步驟之半導體型SWCNT之製造方法、及半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之分離方法、以及含半導體型SWCNT墨水之製造方法，其中上述半導體型SWCNT分散液之製造方法可於水性介質中且藉由使用容易獲取之分離劑及簡單操作，而自包含半導體型SWCNT及金屬型SWCNT之SWCNT混合物中分離半導體型SWCNT。

【0015】 本發明係基於如下見解：藉由於被分離SWCNT分散液中包含特定之非離子性聚合物，被分離SWCNT分散液中之金屬型SWCNT與半導體型SWCNT之分離可藉由使用容易獲取之分離劑且藉由簡單操作來進行。

【0016】 根據本發明，可提供一種可於水性介質中且藉由使用容易獲取之分離劑及簡單操作而進行，且半導體型SWCNT之分離性優異的半導體型SWCNT分散液之製造方法、及包含該製造方法作為步驟之半導體型SWCNT之製造方法、及半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之分離方法、以及含半導體型SWCNT墨水之製造方法。

【0017】 本發明之效果表現機制之詳細情況尚不明確，但推測如下。

於本發明中，被分離SWCNT分散液含有非離子性聚合物，上述非離子性聚合物包含源自上述式(1)所表示之單體的結構單元A。結構單元A與水性介質之親和性較高，聚合物有容易分散於分散液中之傾向。另一方面，聚合物與SWCNT之相互作用之大小在半導體型與金屬型中有所不同，認為分散程度會根據相互作用之大小而產生差異。其結果，半導體型

SWCNT選擇性地分散於上述分散液中，另一方面，金屬型SWCNT會凝聚，因此推測藉由將上述分散液作為離心分離之對象，可很好地分離金屬型SWCNT與半導體型SWCNT。

但是，本發明並不限定於該等機制來進行解釋。

【0018】 [半導體型SWCNT分散液之製造方法、半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之分離方法]

本發明之一形態係關於一種包含下述步驟A及步驟B之半導體型SWCNT分散液之製造方法(以下，亦稱為「本發明之分散液之製造方法」)。又，本發明之其他形態係關於一種包含下述步驟A及步驟B之半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之分離方法(以下，亦稱為「本發明之分離方法」)。

(步驟A)製備被分離SWCNT分散液，上述被分離SWCNT分散液含有：包含半導體型SWCNT及金屬型SWCNT之單層碳奈米管(以下亦稱為「SWCNT混合物」)、包含源自下述式(1)所表示之單體(以下亦稱為「單體A」)之結構單元A的非離子性聚合物、及水性介質。

(步驟B)對上述被分離SWCNT分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離SWCNT分散液中，提取包含上述半導體型SWCNT之上清液。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【0019】於本發明中，「提取包含上述半導體型SWCNT之上清液」意指，提取以藉由步驟A所獲得之被分離SWCNT分散液中之半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之比率為基準，上述半導體型SWCNT之比率提高了之上清液，上述上清液為半導體型SWCNT分散液。於本發明中，不排除上清液中包含之金屬型SWCNT與半導體型SWCNT相比而言量相對較少之情況。若半導體型SWCNT之分離性提高，則上清液中之SWCNT中之半導體型SWCNT之比率變高，作為半導體裝置用材料會更為有用。

【0020】於步驟B中，提取上清液例如可藉由將上清液與其殘餘物分離而進行。上述殘餘物含有沈澱物，上述沈澱物包含與半導體型SWCNT相比而言相對較多之金屬型SWCNT。

【0021】 [步驟A]

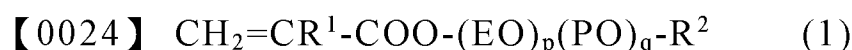
對於本發明之分散液之製造方法及本發明之分離方法中的上述步驟A之被分離SWCNT分散液，於一個或複數個實施方式中，可藉由在製備至少含有包含源自上述單體A之結構單元A之聚合物、上述SWCNT混合物、及水性介質之混合液(以下有時亦簡稱為「混合液A」)之後，對該混合液A進行分散處理而獲得。混合液A例如可藉由在上述聚合物之水溶液中添加上述SWCNT混合物而製備。

【0022】 [包含源自單體A之結構單元A之非離子性聚合物]

就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物為水溶性。於本發明中，所謂「水溶性」係指於20℃之水100 g中溶解1 g以上聚合物。上述聚合物於一個或複數個實施方式中，可用以分離半導體型單層碳奈米管。即，本發明之一形態係關於一種聚合物之用以分離半導體型單層碳奈米管之用途，上述聚合物包含源自下述式(1)所表示之單體之結構

單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。

【0023】 上述聚合物所包含之結構單元A係源自下述式(1)所表示之單體A之結構單元。結構單元A可為1種，亦可為2種以上之組合。



【0025】 上述式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為甲基。

【0026】 上述式(1)中， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基。於 R^2 為烴基之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點、及單體之獲取性之觀點而言， R^2 之碳數為1以上20以下，較佳為1以上18以下，更佳為1以上6以下，進而較佳為1以上4以下，進而更佳為1。 R^2 之烴基例如可列舉烷基、苯基。

作為 R^2 之具體例，可列舉選自硬脂基、月桂基、2-乙基己基、丁基、苯基、乙基、甲基、及氫原子中之至少1種，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為甲基或氫原子。

【0027】 式(1)中，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言， p 為4以上，並且就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點、及單體之獲取性之觀點而言， p 為120以下，較佳為90以下，更佳為45以下，進而較佳為25以下，進而更佳為15以下，進一步更佳為10以下。

【0028】 式(1)中，就聚合物之水溶性之觀點、半導體型SWCNT之分離性向之觀點、及單體之獲取性之觀點而言， q 為0以上50以下，較佳為0以上30以下，更佳為0以上10以下，進而較佳為0以上3以下，進而更佳為0。

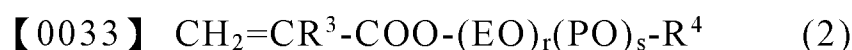
【0029】 於式(1)中，就聚合物之水溶性之觀點、提高半導體型

SWCNT之分離性之觀點、及單體之獲取性之觀點而言， $q/(p+q)$ 較佳為0.7以下，更佳為0.4以下，進而較佳為0。

【0030】於式(1)中，不限伸乙氧基與伸丙氧基之加成順序，於 q 為2以上之情形時，可為嵌段鍵結或無規鍵結之任一者。

【0031】作為單體A，例如可列舉選自聚乙二醇單甲基丙烯酸酯(PEGMA)及聚乙二醇單丙烯酸酯(PEGA)中之至少1種。

【0032】上述聚合物可進而包含源自上述單體A以外之單體B之結構單元B。結構單元B可為1種，亦可為2種以上之組合。作為單體B，若為可與單體A共聚之非離子性單體則無特別限定，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，可列舉選自下述式(2)所表示之單體、(甲基)丙烯酸酯系單體、(甲基)丙烯醯胺系單體、苯乙烯系單體及(甲基)丙烯腈系單體中之至少1種單體，該等中，較佳為下述式(2)所表示之單體或(甲基)丙烯酸酯系單體。



【0034】上述式(2)中， R^3 表示氫原子或甲基， R^4 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， r 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為1以上且未達4， s 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。伸乙氧基與伸丙氧基之加成順序並無限定，於 r 為2以上、 s 為2以上之情形時，可為嵌段鍵結或無規鍵結之任一者。

【0035】於上述式(2)中，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言， R^3 為氫原子或甲基，較佳為甲基。

【0036】於上述式(2)中， R^4 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基。於 R^4 為烴基之情形時，至於 R^4 之碳數，就提高半導體型SWCNT之分

離性之觀點、及單體之獲取性之觀點而言，為碳數1以上20以下，較佳為1以上18以下，更佳為1以上6以下，進而較佳為1以上4以下，進而更佳為1。於 R^4 為烴基之情形時，烴基例如可列舉烷基、苯基等。

作為 R^4 之具體例，可列舉選自硬脂基、月桂基、2-乙基己基、丁基、苯基、乙基、甲基、及氫原子中之至少1種，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為甲基或氫原子。

【0037】於上述式(2)中，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言， r 為1以上且未達4。

【0038】於上述式(2)中，伸乙氧基與伸丙氧基之加成順序並無限定，於 r 為2以上、 s 為2以上之情形時，可為嵌段鍵結或無規鍵結之任一者。

【0039】於上述式(2)中，就聚合物之水溶性之觀點、半導體型SWCNT之分離性向之觀點、及單體之獲取性之觀點而言， s 為0以上50以下，較佳為0以上30以下，更佳為0以上10以下，進而較佳為0以上3以下，進而更佳為0。

【0040】於單體B為(甲基)丙烯酸酯系單體之情形時，單體B例如可列舉選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、及(甲基)丙烯酸苄酯中之至少1種。該等中，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，單體B較佳為選自甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、及甲基丙烯酸苄酯(BzMA)中之至少1種。

【0041】單體B為(甲基)丙烯醯胺系單體，單體B例如可列舉選自丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、二甲基丙烯醯胺、及二甲基甲基丙烯醯胺中之至

少1種。

【0042】 於單體B為苯乙烯系單體之情形時，單體B例如可列舉苯乙烯、或甲基苯乙烯。

【0043】 於單體B為(甲基)丙烯酸腈系單體之情形時，單體B例如可列舉丙烯酸腈、或甲基丙烯酸腈。

【0044】 作為上述聚合物，例如可列舉：選自聚乙二醇(23)單甲基丙烯酸酯聚合物(PEG(23)MA)、聚乙二醇(9)單甲基丙烯酸酯聚合物(PEG(9)MA)、聚乙二醇(4)單甲基丙烯酸酯聚合物(PEG(4)MA)、聚乙二醇(23)單丙烯酸酯/聚乙二醇(2)單甲基丙烯酸酯共聚物(PEG(23)MA/PEG(2)MA)、聚乙二醇(23)單丙烯酸酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯(PEG(23)MA/HEMA)、聚乙二醇(9)單丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯(PEG(9)MA/LMA)、聚乙二醇(9)單丙烯酸酯/甲基丙烯酸苄酯(PEG(9)MA/BzMA)、聚乙二醇(23)單丙烯酸酯/聚乙二醇(23)單丙烯酸酯共聚物(PEG(23)MA/PEG(23)A)、及聚乙二醇(9)單丙烯酸酯/聚乙二醇(9)單丙烯酸酯共聚物(PEG(9)MA/PEG(9)A)中之至少1種。再者，括號()內之數值表示平均加成莫耳數。

【0045】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量(莫耳%)為2莫耳%以上，較佳為4莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，並且就相同觀點而言，較佳為100莫耳%以下。

就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量(莫耳%)較佳為100莫耳%。

於上述聚合物含有結構單元B之情形時，上述聚合物之所有結構單元

中之結構單元A之含量(莫耳%)較佳為未達100莫耳%，更佳為95莫耳%以下，進而較佳為90莫耳%以下，進而更佳為80莫耳%以下，進一步更佳為70莫耳%以下，進一步更佳為60莫耳%以下，進一步更佳為50莫耳%以下，進一步更佳為40莫耳%以下，進一步更佳為15莫耳%以下，進一步更佳為8莫耳%以下。

【0046】就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量(質量%)較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且就相同觀點而言，較佳為100質量%以下。

於上述聚合物含有結構單元B之情形時，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量(質量%)較佳為未達100質量%，更佳為98質量%以下，進而較佳為96質量%以下。

【0047】於上述聚合物含有結構單元B之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元之結構單元B之含量(莫耳%)較佳為98莫耳%以下，更佳為96莫耳%以下，進而較佳為95莫耳%以下，並且就相同觀點而言，較佳為超過0莫耳%，更佳為5莫耳%以上，進而較佳為10莫耳%以上。

【0048】於上述聚合物含有結構單元B之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元B之含量(質量%)較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下，並且就相同觀點而言，較佳為超過0質量%，更佳為2質量%以上，進而較佳為4質量%以上。

【0049】就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合

物之所有結構單元中之結構單元A與結構單元B之合計含量(質量%)較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，進而較佳為95質量%以上，進而更佳為100質量%。

【0050】 於上述聚合物含有結構單元B之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物中之結構單元A與結構單元B之質量比(A/B)較佳為0.05以上，更佳為0.11以上，進而較佳為0.25以上，並且就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為99以下，更佳為49以下，進而較佳為33以下。

【0051】 於上述聚合物含有結構單元B之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物中之結構單元A與結構單元B之莫耳比(A/B)較佳為0.02以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.04以上，並且就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為99以下，更佳為19以下，進而較佳為12以下。

【0052】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之重量平均分子量較佳為2000以上，更佳為5000以上，進而較佳為7000以上，進而更佳為8000以上，並且就相同觀點而言，較佳為25萬以下，更佳為15萬以下，進而較佳為12萬以下，進而更佳為11萬以下。於本發明中，上述聚合物之重量平均分子量係利用凝膠滲透層析法所得者，具體而言，可藉由實施例中所記載之方法來測定。

【0053】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物中之每個結構單元中的源自結構單元A之伸乙氧基之數量，即上述聚合物之結構單元A之EO的平均加成莫耳數p乘以結構單元A之莫耳分率所得之值較佳為0.5以上，更佳為0.8以上，進而較佳為1.0以上，並且就提高半

導體型SWCNT之分離性之觀點而言，較佳為120以下，更佳為90以下，進而較佳為45以下，進而更佳為25以下，進一步更佳為12以下，進一步更佳為6以下。於結構單元A為2種以上之組合之情形時，源自上述結構單元A之伸乙氧基之數量係其等之合計值。又，於結構單元A為2種以上之組合之情形時，上述聚合物之結構單元A之EO之平均加成莫耳數 p 乘以結構單元A之莫耳分率所得之值為各結構單元A之 p 乘以各自之莫耳分率所得之值之合計值。

【0054】就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述聚合物之所有結構單元之 α 位之甲基(以下亦稱為「 α 甲基」)與 α 位之氫原子(以下亦稱為「 α 氫」)之莫耳比(α 甲基/ α 氫)較佳為20/80以上100/0以下，更佳為30/70以上100/0以下，進而較佳為70/30以上100/0以下，進而更佳為80/20以上100/0以下，進一步更佳為90/10以上100/0以下。再者，所謂 α 位，係例如式(1)之 R^1 、式(2)之 R^3 所表示之部位。

【0055】就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述混合液A中、及被分離SWCNT分散液中之上述聚合物相對於SWCNT之質量比(聚合物/SWCNT)較佳為0.5以上，更佳為1以上，進而較佳為2以上，進而更佳為5以上，並且就相同觀點而言，較佳為100以下，更佳為70以下，進而較佳為50以下，進而更佳為30以下，進一步更佳為20以下。

【0056】就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述混合液A中、及被分離SWCNT分散液中之上述聚合物之含量較佳為0.05質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.2質量%以上，進而更佳為0.5質量%以上，並且就相同觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下，進而更佳為3質量%以下，進一步更佳

為2質量%以下。

【0057】 [SWCNT]

對於製備上述混合液A、及被分離SWCNT分散液所使用之SWCNT，並無特別限制。SWCNT係藉由例如HiPco法及e-DIPS法等自先前起公知之合成方法而合成者，可包括各種捲繞方式、直徑者。可以任意比率包含金屬型SWCNT與半導體型SWCNT，一般所合成之SWCNT係包含約1/3之金屬型SWCNT與約2/3之半導體型SWCNT之SWCNT混合物。

【0058】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，SWCNT之平均直徑較佳為0.5 nm以上，更佳為0.8 nm以上，並且就相同觀點而言，較佳為3 nm以下，更佳為2 nm以下。SWCNT之平均直徑可藉由如下方式算出：根據使用穿透式電子顯微鏡所得之圖像，對10根以上之CNT測定直徑並對其值進行平均。

【0059】 就電特性之觀點而言，SWCNT之平均長度較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.3 μm 以上，進而較佳為0.5 μm 以上，並且就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點及提高生產性之觀點而言，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下，進而較佳為20 μm 以下，進而更佳為10 μm 以下。SWCNT之平均長度例如可藉由如下方式算出：根據使用穿透式電子顯微鏡所得之圖像，對10根以上之CNT測定長度並對其值進行平均。

【0060】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，上述混合液A中之SWCNT、及被分離SWCNT分散液中之SWCNT之含量較佳為0.001質量%以上，更佳為0.01質量%以上，進而較佳為0.03質量%以上，並且就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點及提高生產性之觀點而言，較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，進而較佳為0.5質量%以下。

【0061】 [水性介質]

上述混合液A、及被分離SWCNT分散液包含水性介質作為分散介質。作為水性介質，較佳為水，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，水較佳為純水、離子交換水、精製水或蒸餾水，更佳為純水。

【0062】 上述混合液A、及被分離SWCNT分散液除了包含水作為水性介質以外，亦可包含甲醇、乙醇、異丙醇等低級醇，或丙酮、四氫呋喃、二甲基甲醯胺等水溶性有機溶劑作為水性介質。

【0063】 於水性介質係併用水及水以外之分散介質者之情形時，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點而言，分散介質中之水之比率較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上。

【0064】 就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點及提高生產性之觀點而言，上述混合液A中之水性介質、及被分離SWCNT分散液中之水性介質之含量較佳為85質量%以上，更佳為92質量%以上，進而較佳為96質量%以上，並且就相同觀點而言，較佳為99.9質量%以下，更佳為99.8質量%以下，進而較佳為99.5質量%以下，進而更佳為99.0質量%以下。

【0065】 對混合液A之分散處理例如可使用浴式超音波分散器、均質攪拌機、高壓均質機、超音波均質機、噴射磨機、珠磨機、粉碎機等分散機來進行。

【0066】 於步驟A中，於對混合液A進行分散處理之前，可進行消泡處理。

【0067】 [步驟B]

於步驟B中，將步驟A所獲得之被分離SWCNT分散液作為離心分離之對象，提取進行了離心分離之被分離SWCNT分散液中之包含半導體型

SWCNT之上清液。以成為離心分離之對象之前的被分離SWCNT分散液中之半導體型SWCNT與金屬型SWCNT之比率為基準，上述上清液之半導體型SWCNT之比率得到提高。該比率根據離心分離條件等而有所不同，就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點及提高生產性之觀點而言，離心分離機之旋轉速度較佳為5,000 rpm以上，更佳為10,000 rpm以上，就相同觀點而言，較佳為100,000 rpm以下，更佳為70,000 rpm以下。就提高半導體型SWCNT之分離性之觀點及提高生產性之觀點而言，離心分離機之重力加速度較佳為10 kG以上，更佳為50 kG以上，就相同觀點而言，較佳為1000 kG以下，更佳為500 kG以下。

【0068】就半導體特性之觀點而言，步驟B所獲得之上清液之半導體型SWCNT之分離性較佳為1.1以上，更佳為1.3以上，進而較佳為1.4以上，進而更佳為1.6以上，進一步更佳為2.0以上，並且就產率之觀點而言，較佳為100以下。於本發明中，半導體型SWCNT之分離性係藉由下述式所求出之值。

[數1]

$$\frac{I_S(\text{半導體型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})}{I_M(\text{金屬型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})} = \text{半導體SWCNT分離性}$$

【0069】上述步驟(B)所獲得之上清液於一個或複數個實施方式中，係包含上述半導體SWCNT、及上述聚合物之水分散液。即，本發明之一形態係關於一種水分散體，其包含：半導體型SWCNT、及聚合物，該聚合物包含源自上述單體A之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。

【0070】[半導體型SWCNT之製造方法及半導體型SWCNT]

自藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所製造之半導體型SWCNT分散液中提取半導體型SWCNT，可製造半導體型SWCNT。自半導體型SWCNT分散液中提取半導體型SWCNT例如可藉由如下方式進行：利用膜濾器自半導體型SWCNT分散液中過濾出半導體型SWCNT，然後使其乾燥。於自半導體型SWCNT分散液中過濾半導體型SWCNT之情形時，可於進行使半導體型SWCNT分散液中之半導體型SWCNT再沈澱等預處理之後進行過濾。或者，可藉由如下方式進行：對半導體型SWCNT分散液進行乾燥，利用洗淨或加熱分解等方法去除共存之上述聚合物行。或者，亦可於不對半導體型SWCNT分散液進一步進行分離處理之情況下，將其作為半導體SWCNT來使用。

因此，本發明之一形態係關於一種半導體型SWCNT之製造方法(以下，亦稱為「本發明之半導體型SWCNT之製造方法A」)，其包含如下步驟：對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型SWCNT分散液進行過濾，而提取半導體型SWCNT。

又，本發明之其他形態係關於一種半導體型SWCNT之製造方法(以下，亦稱為「本發明之半導體型SWCNT之製造方法B」)，其包含如下步驟：對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型SWCNT分散液進行乾燥，獲得半導體型單層碳奈米管與上述聚合物之混合物；以及自上述混合物中去除上述聚合物，提取半導體型單層碳奈米管。

又，本發明之其他形態係關於一種半導體型單層碳奈米管之製造方法(以下，亦稱為「本發明之半導體型SWCNT之製造方法C」)，其無需對藉由本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法所獲得之半導體型

SWCNT分散液進行進一步分離處理，便獲得為半導體型SWCNT。

又，本發明之其他形態係關於一種藉由本發明之半導體型SWCNT之製造方法A、B或C所獲得之半導體型SWCNT(以下，亦稱為「本發明之半導體型SWCNT」)。

【0071】 [含半導體型SWCNT墨水之製造方法]

本發明之一形態係關於一種含半導體型SWCNT墨水之製造方法(以下，亦稱為「本發明之含半導體型SWCNT墨水之製造方法」)，其包含本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法、或本發明之半導體型SWCNT之製造方法作為一步驟。本發明之含半導體型SWCNT墨水之製造方法之一實施方式例如包含本發明之半導體型SWCNT之製造方法A、B或C作為一步驟，進而包含如下步驟：將上述半導體型SWCNT、有機溶劑及水中之至少1種、及視需要加入之界面活性劑及樹脂中之至少1種加以混合。又，本發明之含半導體型SWCNT墨水之製造方法之其他實施方式例如包含本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法作為一步驟，且包含如下步驟：將上述半導體型SWCNT分散液與視需要加入之可與上述分散液混合之有機溶劑、界面活性劑及樹脂加以混合。

【0072】 作為上述有機溶劑，例如可列舉：正己烷、正辛烷，正癸烷等脂肪族系溶劑；環己烷等脂環式系溶劑；苯、甲苯等芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等醇系溶劑；二乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丁基溶纖劑等二醇醚系溶劑等。就提高成膜性之觀點而言，含半導體型SWCNT墨水可進而包含例如聚苯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、乙烯系樹脂等作為可溶解或分散於溶劑中之上述樹脂，亦可包含公知之界面活性劑或其他添加劑作為分散劑。至於含半導體型SWCNT墨水中之半導體型SWCNT之含

量，可根據用途而適當設定。

【0073】 [含半導體型SWCNT墨水]

本發明之一形態係關於一種含半導體型SWCNT墨水(以下，亦稱為「本發明之含半導體型SWCNT墨水」)，其包含：半導體型單層SWCNT、有機溶劑及水中之至少1種、以及包含源自上述單體A之結構單元A 2莫耳%以上之非離子性聚合物；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，且上述聚合物為水溶性。

本發明之含半導體型SWCNT墨水之一實施方式至少包含：本發明之半導體型SWCNT；非離子性聚合物，其包含源自上述單體A之結構單元A，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性；以及有機溶劑及水中之至少1種；且視需要含有界面活性劑及樹脂。

【0074】 [半導體裝置之製造方法]

本發明之一形態係關於一種半導體裝置之製造方法，其包含如下步驟：將藉由本發明之含半導體型SWCNT墨水之製造方法所獲得之含半導體型SWCNT墨水印刷或塗佈於基板上而形成半導體層。

【0075】 又，本發明之其他形態係關於一種半導體元件之製造方法，該半導體元件具備基板、及配置於上述基板上之閘極電極、源極電極及汲極電極；且係關於一種半導體裝置之製造方法，其包括如下步驟：藉由印刷或塗佈上述含半導體型SWCNT墨水而形成半導體電路或半導體膜(半導體層)。作為上述含半導體型SWCNT墨水之印刷方法，可列舉噴墨印刷、網版印刷、膠版印刷、凸版印刷等。亦可包含藉由印刷或塗佈而形成半導體膜，然後進行蝕刻等而形成電路之步驟。

【0076】關於上述實施方式，本發明進一步揭示以下之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法、半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法、含半導體型單層碳奈米管墨水之製造方法、及含半導體型單層碳奈米管墨水。

<1>一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含下述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

<2>如<1>之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介

質、及包含源自上述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；
以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為100莫耳%，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示硬脂基、月桂基、2-乙基己基、丁基、苯基、乙基、甲基、及氫原子，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上45以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上3以下。

<3>如<1>之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；
以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為100莫耳%，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或甲基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上25以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0。

<4> 如<1>之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含下述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上且未達100莫耳%，上述聚合物進而包含結構單元B，上述結構單元B源自選自下述式(2)所表示之單體、(甲基)丙烯酸酯系單體、(甲基)丙烯醯胺系單體、苯乙烯系單體及(甲基)丙烯腈系單體中之至少1種單體，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元B之含量為超過0莫耳%、98莫耳%以下，上述聚合物為水溶性。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以

上50以下。



式(2)中， R^3 表示氫原子或甲基， R^4 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， r 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為1以上且未達4， s 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

<5>如<1>之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含下述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上95莫耳%以下，上述聚合物進而包含結構單元B，上述結構單元B源自選自下述式(2)所表示之單體、(甲基)丙烯酸酯系單體中之至少1種單體，上述聚合物之所有結構單元中之結構單元B之含量為5莫耳%以上98莫耳%以下，上述聚合物為水溶性。



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或甲基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上25

以下，q表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0。



式(2)中，R³表示氫原子或甲基，R⁴表示氫原子或甲基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基，r表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為1以上且未達4，s表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0。

<6>如<4>或<5>之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A與結構單元B之合計含量為100質量%。

<7>如<1>至<6>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述聚合物之重量平均分子量為5000以上15萬以下。

<8>如<1>至<7>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述聚合物中之每個結構單元中的源自結構單元A之伸乙氧基數為0.8以上25以下。

<9>如<1>至<8>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述聚合物之所有結構單元的α位之甲基與α位之氫原子之莫耳比(α甲基/α氫)為20/80以上100/0以下。

<10>如<1>至<9>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述被分離單層碳奈米管分散液中之上述聚合物相對於碳奈米管之質量比(聚合物/碳奈米管)為5以上50以下。

<11> 如<1>至<10>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述被分離單層碳奈米管分散液中之上述聚合物之含量為0.5質量%以上5質量%以下。

<12> 如<1>至<11>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述被分離單層碳奈米管分散液中之上述碳奈米管之含量為0.03質量%以上0.5質量%以下。

<13> 如<1>至<12>中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法或半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其中上述步驟A中製備上述被分離單層碳奈米管分散液所使用之上述單層碳奈米管之平均直徑為0.5 nm以上2 nm以下。

<14> 一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自上述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述步驟A中製備上述被分離單層碳奈米管分散液所使用之上述單層碳奈米管之平均直徑為0.5 nm以上2 nm以下，

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，

上述聚合物為水溶性，

上述聚合物中之每個結構單元中的源自結構單元A之伸乙氧基數為0.5以上120以下。

<15>一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其包含如下步驟：對藉由如<1>至<14>中任一項之方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進行過濾，而提取半導體型單層碳奈米管。

<16>一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其包含如下步驟：對藉由如<1>至<14>中任一項之方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進行乾燥，而獲得包含半導體型單層碳奈米管與上述聚合物之混合物；以及自上述混合物中去除上述聚合物，而提取半導體型單層碳奈米管。

<17>一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其無需對藉由如<1>至<14>中任一項之方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進一步進行分離處理，便獲得為半導體型單層碳奈米管。

<18>一種含半導體型單層碳奈米管墨水之製造方法，其包含如<1>至<17>中任一項之製造方法作為一步驟。

<19>一種含半導體型單層碳奈米管墨水，其包含：半導體型單層碳奈米管、有機溶劑及水中之至少1種、及如<1>至<9>中任一項所規定之非離子性聚合物；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性。

<20>一種水分散體，其包含：半導體型單層碳奈米管；以及聚合物，其包含源自上述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。

<21> 一種聚合物之用以分離半導體型單層碳奈米管之用途，其中上述聚合物包含源自上述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上。

[實施例]

【0077】 以下，藉由實施例對本發明進一步加以詳細說明，該等為例示性者，本發明不受該等實施例限制。

【0078】 1.各種參數之測定方法

[聚合物之重量平均分子量之測定]

製備被分離SWCNT分散液所使用之聚合物之重量平均分子量係使用凝膠滲透層析(以下亦稱為「GPC」)法於下述條件下進行測定。

<GPC條件>

測定裝置：HLC-8320GPC(東曹股份有限公司製造)

管柱： α -M + α -M(東曹股份有限公司製造)

溶離液：60 mmol/L H_3PO_4 及50 mmol/L LiBr之N,N-二甲基甲醯胺(DMF)溶液

流量：1.0 mL/min

管柱溫度：40℃

檢測：RI

樣品量：0.5 mg/mL

標準物質：單分散聚苯乙烯(東曹股份有限公司製造)

【0079】 [水溶性之評價]

向20℃之水100 g中加入聚合物(或化合物)1 g，攪拌5分鐘，藉由目視觀察不溶物之有無。將未觀察到不溶物之情形判斷為水溶性。於表1及2

中，將判斷為具有水溶性之情形記為A，將判斷為沒有水溶性之情形記為B。

【0080】 [SWCNT之平均直徑及平均長度之測定]

SWCNT之平均直徑及平均長度可藉由如下方式算出：根據使用穿透式電子顯微鏡所獲得之圖像，分別對10根以上之CNT測定直徑及長度並對其值進行平均。

【0081】 2. 聚合物1～16之製造

[聚合物1]

向具備攪拌基、回流管、溫度計、滴液漏斗1及滴液漏斗2之反應容器中加入乙醇15 g，一面進行攪拌一面對反應系進行氮氣置換，然後升溫至80℃。於滴液漏斗1中準備使作為聚合單體之甲氧基聚乙二醇(23)甲基丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製造之「M-230G」)50 g(100 mol%)、及作為鏈轉移劑之3-巰基-1,2-丙二醇(富士膠片和光純藥(股))0.15g(相對於單體為3.0 mol%)溶解於乙醇23 g而成之溶液，於滴液漏斗2中準備使作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(富士膠片和光純藥(股)製造之「V-65B」)0.06 g(相對於單體為0.5 mol%)溶解於乙醇37 g而成之溶液，同時以1小時進行滴加。滴加結束後，一面攪拌一面以1小時使其熟化，反應結束後藉由旋轉蒸發器將乙醇蒸餾去除，獲得聚合物1。

【0082】 [聚合物2～16]

除了變更為表1中所示之單體、鏈轉移劑量、及聚合起始劑量以外，藉由與聚合物1之製造方法相同之方法進行而獲得聚合物2～16。

將聚合物1～16之物性示於表1。

【0083】 聚合物1～16之製造中所使用之單體如下所述。

(單體A)

PEG(23)MA：聚乙二醇(23)單甲基丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「NK ESTETR M-230G」](式(1)中， R^1 、 R^2 =甲基， $p=23$ ， $q=0$)

PEG(9)MA：聚乙二醇(9)單甲基丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「NK ESTETR M-90G」](式(1)中， R^1 、 R^2 =甲基， $p=9$ ， $q=0$)

PEG(4)MA：聚乙二醇(4)單甲基丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「NK ESTETR M-40G」](式(1)中， R^1 、 R^2 =甲基， $p=4$ ， $q=0$)

PEG(23)A：聚乙二醇(23)單丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「NK ESTETR AM-230G」](式(1)中， $R^1=H$ ， R^2 =甲基， $p=23$ ， $q=0$)

PEG(9)A：聚乙二醇(9)單丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「AM-90G」](式(1)中， $R^1=H$ ， R^2 =甲基， $p=9$ ， $q=0$)

(單體B)

PEG(2)MA：聚乙二醇(2)單甲基丙烯酸酯[新中村化學工業(股)製造之「NK ESTETR M-20G」](式(2)中， R^3 、 R^4 =甲基， $r=2$ ， $s=0$)

HEMA：甲基丙烯酸2-羥基乙酯[富士膠片和光純藥(股)製造]

LMA：甲基丙烯酸月桂酯[富士膠片和光純藥(股)製造]

BzMA：甲基丙烯酸苄酯[富士膠片和光純藥(股)製造]

【0084】 [表1]

表1	單體A				單體B		聚合條件		物性		
	種類	莫耳% (質量%)	種類	莫耳% (質量%)	種類	莫耳% (質量%)	鏈轉移劑 莫耳% (相對於單體)	聚合起始劑 莫耳% (相對於單體)	重量分子 量	每個結構單 元中之源自 結構單元A之 EO數	水溶性
聚合物1	PEG(23)MA	100 (100)	-	-	-	-	3.0	0.5	34000	23	A
聚合物2	PEG(23)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.9	0.5	110000	23	A
聚合物3	PEG(9)MA	100 (100)	-	-	-	-	10	0.5	8000	9.0	A
聚合物4	PEG(9)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.7	0.5	107000	9.0	A
聚合物5	PEG(4)MA	100 (100)	-	-	-	-	2.8	0.5	17000	4.0	A
聚合物6	PEG(4)MA	100 (100)	-	-	-	-	0.2	0.5	68000	4.0	A
聚合物7	PEG(23)MA	10 (40)	-	-	PEG(2)MA	90 (60)	0.9	0.5	62000	2.3	A
聚合物8	PEG(23)MA	5 (30)	-	-	HEMA	95 (70)	0.7	0.5	34000	1.1	A
聚合物9	PEG(9)MA	90 (95)	-	-	LMA	10 (5)	1.6	0.5	55000	8.1	A
聚合物10	PEG(9)MA	90 (96)	-	-	BzMA	10 (4)	1.6	0.5	44000	8.1	A
聚合物11	PEG(23)MA	80 (80)	PEG(23)A	20 (20)	-	-	3.0	0.5	55000	23.0	A
聚合物12	PEG(9)MA	30 (30)	PEG(9)A	70 (70)	-	-	0.7	0.5	18000	9.0	A
聚合物13	-	-	-	-	PEG(2)MA	100 (100)	1.0	0.5	19000	-	B
聚合物14	-	-	-	-	HEMA	100 (100)	0.4	0.4	23000	-	A

【0085】 3.半導體型SWCNT分散液之製備

[實施例1～12、比較例1～2]

向藉由超純水(和光純藥工業製造)將表2中所示之聚合物溶解而成之1質量%水溶液30 mL中，添加藉由HiPco法合成之SWCNT混合物(NanoIntegris公司製造之「HiPco-Raw」；平均直徑：0.8-1.2 nm；平均長度：0.4-0.7 μm)30 mg，獲得混合液。

其次，一面藉由攪拌器進行攪拌，一面藉由超音波均質機(BRANSON公司製造之「450D」)於振幅(AMPLITUDE)30%、10℃之條件下進行10分鐘之分散，獲得表2中所示之被分離SWCNT分散液。被分離SWCNT分散液中之SWCNT混合物、聚合物之含量如表2所示，水之含量係除去SWCNT混合物、及聚合物而留下之殘餘物。

使用超離心機(日立工機(股)製造之「CS100GXII」，轉子S50A)，於轉速50000 rpm、重力加速度210 kG、20℃之條件下對被分離SWCNT分散液進行60分鐘之離心處理，其後以沈澱之沈積物不漂浮之方式，以體積為基準，自液面起提取80%之上清液，獲得實施例1～12、比較例1～2之半導體型SWCNT分散液。

【0086】 [比較例3、4]

除了使用表2中所示之化合物來代替聚合物以外，其他與實施例1同樣地進行，獲得比較例3之被分離SWCNT分散液及上清液(半導體型SWCNT分散液)。被分離SWCNT分散液中之SWCNT混合物、化合物之含量如表2所示，水之含量係除去SWCNT混合物、及化合物而留下之殘餘物。

比較例3～4之半導體型SWCNT分散液之製備中所使用之化合物如下

所示。

聚氧乙烯(100)硬脂基醚(Sigma-Aldrich公司製造之「Brij S100」)

十二烷基硫酸鈉

【0087】 4.評價

[分離性評價]

使用可測定可見光至紅外光之紫外可見近紅外分光光度計(島津製作所(股)製造之「UV-3600Plus」)測定吸光度。繼而，算出表示半導體型SWCNT之峰強度與表示金屬型SWCNT之峰強度之比的值，將其作為金屬型SWCNT與半導體型之SWCNT之分離性之評價基準。所算出之值越高，則越可以評價為半導體型SCNT分離性高。將結果示於表2。

[數2]

$$\frac{I_S(\text{半導體型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})}{I_M(\text{金屬型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})} = \text{半導體SWCNT分離性}$$

再者，所使用之SWCNT(HIPCO)於730 nm附近具有半導體型SWCNT之固有波長，於480 nm附近具有金屬型SWCNT之固有波長。

【0088】 [表2]

表2	被分離SWCNT分散液之組成						評價
	SWCNT混合物	聚合物或化合物				水性介質	分離性
	含量 (質量%)	種類	聚合物之所有 結構單元中之 結構單元A之含 量 (莫耳%)	水溶性	含量 (質量%)	種類	
實施例1	0.1	聚合物1	100	A	1.0	水	1.27
實施例2	0.1	聚合物2	100	A	1.0	水	1.35
實施例3	0.1	聚合物3	100	A	1.0	水	1.38
實施例4	0.1	聚合物4	100	A	1.0	水	1.55
實施例5	0.1	聚合物5	100	A	1.0	水	1.74
實施例6	0.1	聚合物6	100	A	1.0	水	1.79
實施例7	0.1	聚合物7	10	A	1.0	水	1.61
實施例8	0.1	聚合物8	5	A	1.0	水	2.2
實施例9	0.1	聚合物9	90	A	1.0	水	1.53
實施例10	0.1	聚合物10	90	A	1.0	水	1.43
實施例11	0.1	聚合物11	100	A	1.0	水	1.22
實施例12	0.1	聚合物12	100	A	1.0	水	1.41
比較例1	0.1	聚合物13	0	B	1.0	水	無法分散
比較例2	0.1	聚合物14	0	A	1.0	水	無法分散
比較例3	0.1	聚氧乙烯(100)硬脂基醚		A	1.0	水	0.9
比較例4	0.1	十二烷基硫酸鈉		A	1.0	水	0.9

【0089】 如表2所示，與比較例1～4中所分離之SWCNT分散液相比，實施例1～12中所分離之SWCNT分散液之半導體型SWCNT之分離性優異。

[產業上之可利用性]

【0090】 正如以上之說明，根據本發明之半導體型SWCNT分散液之製造方法，可於不使用密度梯度形成劑等之情況下，於水性介質中且藉由使用容易獲取之分離劑及簡單操作來進行金屬型SWCNT與半導體型SWCNT之分離，因此可期待提高半導體型SWCNT分散液或半導體型SWCNT本身之製造方法之製造效率。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【請求項2】

如請求項1之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述聚合物中之每個結構單元中的源自結構單元A之伸乙氧基數為0.5以上120以下。

【請求項3】

如請求項1之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述聚

合物之所有結構單元中之結構單元A的含量為100莫耳%。

【請求項4】

如請求項1之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述聚合物進而包含結構單元B，上述結構單元B源自選自下述式(2)所表示之單體、(甲基)丙烯酸酯系單體、(甲基)丙烯醯胺系單體、苯乙烯系單體及(甲基)丙烯腈系單體中之至少1種單體；



式(2)中， R^3 表示氫原子或甲基， R^4 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， r 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為1以上且未達4， s 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【請求項5】

如請求項4之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述聚合物之所有結構單元中之結構單元B的含量為超過0莫耳%、98莫耳%以下。

【請求項6】

如請求項1之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述步驟A中製備上述被分離單層碳奈米管分散液所使用之上述單層碳奈米管之平均直徑為0.5 nm以上2 nm以下。

【請求項7】

如請求項1之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中藉由步驟B所獲得之上清液之半導體型單層碳奈米管之分離性為1.1以上；

此處，上述半導體型單層碳奈米管(半導體型SWCNT)之分離性係根

據下述式所求得之值：

[數1]

$$\frac{I_S(\text{半導體型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})}{I_M(\text{金屬型SWCNT所固有之吸收波長之峰強度})} = \text{半導體SWCNT分離性}。$$

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法，其中上述聚合物中之每個結構單元中的源自結構單元A之伸乙氧基數為0.5以上120以下。

【請求項9】

一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其包含如下步驟：對藉由如請求項1至8中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進行過濾；以及提取半導體型單層碳奈米管。

【請求項10】

一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其包含如下步驟：對藉由如請求項1至8中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進行乾燥，而獲得包含半導體型單層碳奈米管與上述聚合物之混合物；以及自上述混合物中去除上述聚合物，而提取半導體型單層碳奈米管。

【請求項11】

一種半導體型單層碳奈米管之製造方法，其包含如下步驟：無需對藉由如請求項1至8中任一項之半導體型單層碳奈米管分散液之製造方法所獲得之半導體型單層碳奈米管分散液進一步進行分離處理，便獲得為半導

體型單層碳奈米管。

【請求項12】

一種半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之分離方法，其包含：步驟A，製備被分離單層碳奈米管分散液，上述被分離單層碳奈米管分散液含有包含半導體型單層碳奈米管與金屬型單層碳奈米管之單層碳奈米管、水性介質、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A的非離子性聚合物；以及

步驟B，對上述被分離單層碳奈米管分散液進行離心分離之後，自經離心分離之上述被分離單層碳奈米管分散液中，提取包含上述半導體型單層碳奈米管之上清液；

上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【請求項13】

一種含半導體型單層碳奈米管墨水之製造方法，其包含如請求項1至11中任一項之製造方法作為一步驟。

【請求項14】

一種含半導體型單層碳奈米管墨水，其包含：半導體型單層碳奈米管、有機溶劑及水中之至少1種、及包含源自下述式(1)所表示之單體之結

構單元A的非離子性聚合物；上述聚合物之所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上，上述聚合物為水溶性；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【請求項15】

一種水分散體，其包含：半導體型單層碳奈米管；以及
聚合物，其包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。

【請求項16】

一種聚合物之用以分離半導體型單層碳奈米管之用途，其中上述聚合物包含源自下述式(1)所表示之單體之結構單元A，所有結構單元中之結構單元A之含量為2莫耳%以上；



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示氫原子或碳數1以上20以下之烴基，EO表示伸乙氧基，PO表示伸丙氧基， p 表示伸乙氧基之平均加

成莫耳數，為4以上120以下， q 表示伸丙氧基之平均加成莫耳數，為0以上50以下。