



2023年1月10日

報道機関 各位

東北大学未来科学技術共同研究センター
東北大学大学院工学研究科 附属先端材料強度科学研究センター

セルロースナノファイバーで 半導体特性を発見

高価な Si に代え安価な木材を使う電子素子の実現に期待

【発表のポイント】

- セルロースナノファイバー (CNF)^{注1}組織を制御したナノサイズのアモルファスケナフセルロースナノファイバー(AKCF)シートに、N 型負性抵抗^{注2}に基づく直流／交流変換、スイッチング効果、整流特性が発現したことを確認
- 軽量のカーボンニュートラルバイオ素材による n 型半導体^{注3}への利用が期待

【概要】

CNF の原料である製紙用パルプは、カーボンニュートラル^{注4}素材の地球再生のユース材料として期待されていますが、現時点での応用は機械的・化学的分野に限定されています。

東北大学未来科学技術共同研究センターの福原幹夫リサーチフェロー、同大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センターの橋田俊之教授らの研究グループは共同で、CNF 組織を制御したナノサイズのシート材に半導体特性が発現することを見出しました。

CNF 組織を制御したナノサイズのシート材の I (電流)- V (電圧)特性は、負電圧領域に顕著な現象を示す n 型半導体特性を示しました。また直流通電時の並列回路 (低伝導帯) から交流通電時の並列回路 (高伝導帯) に変化する特性も示しました。

このような特徴から、高価な高純度シリコン (Si) 素材やレアメタルを用いた化合物半導体と異なり、低廉で無害のバイオ素材による半導体作製の可能性も出てきました。また日本に豊富に存在する森林資源を活用することで、植物由来の半導体によるペーパーエレクトロニクス^{注5}の実用化が期待されます。

本研究成果は、2022 年 12 月 20 日に Springer Nature 発行の Scientific Reports 誌にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

半導体は産業のコメと言われ、幅広い分野の必須素材として利用されています。半導体には Si に代表されるものとガリウムヒ素 (GaAs) のような化合物に代表されるものの 2 種類があります。前者は高純度 Si にリン (P) やホウ素 (B) のような不純物をドーピングした n 型と p 型半導体、後者は無機化合物や有機化合物で、いずれも鉱物から金属精錬した人工の化合物です。これらは合成する過程で多くのエネルギーを使用し非常に高価です。もしバイオマス素材を利用した半導体を開発できれば、カーボンニュートラル (CN) かつ再生可能で安価な素材であることから、新たな産業創出が期待できます。

著者らは既存の蓄電体機能に関する成果 (M. Fukuhara et al. Sci. Rep., 12, 5619 (2022)) から、絶縁体である紙・セルロースが、CNF のような微細構造体として組織化することにより、電荷分布や電子移動を発現できると予測しました。そこで本研究では、各種の CNF の電荷分布や電子移動を電圧制御により検討しました。その結果、一年草のケナフ^{注6}に N 型負性抵抗を示す n 型半導体の諸特性を見出しました。

本研究では、ケナフから作成されたアモルファスケナフセルロースナノファイバー (AKCF) を用いて繊維径 10~30 nm の AKCF シートを作製し、Al 電極で密着させデバイスを作製しました。デバイスの I - V 特性、AC (交流) インピーダンス、周波数解析、蓄電性を測定したところ、電圧制御による電圧誘起半導体的特性が出現しました。

図1は AKCF シートの -200~+100V の範囲における操作速度 1.24 V/s の昇降電圧に対する I - V 特性です。負電圧領域に電流の電圧依存性が反転する挙動、いわゆる n 型半導体特性が観察されます。すなわち、 I - V 特性はオームの法則に従わず、電圧の上昇に伴ってある電圧以上で電流が低下する負性抵抗が発現しました。電圧走査でない定電圧保持の I - V 特性でも -40V 以上で明確な N 型でかつ電流変化が生じる負性抵抗がみられました (図 2)。この現象は図 2 の右図にあるように、電流に幅があり振動しているために生じています。この振動の原因を検討した結果が、図3の 65V における電流振動の FFT スペクトラムです。40.6 MHz に大きなピークが現れていることから、直流/交流変換を示していることがわかります。

一方、 R (抵抗)- V (電圧)特性を解析したところ、図 4 に示すように 0V 付近に 4~5 桁の抵抗値の上昇が見られました。これは直流における昇降過程 0-40V 間での 4~5 桁の抵抗変化であり、回路電流 ON/OFF のスイッチング現象が起きたことを示しています。

この I - V 特性、 R - V 特性を示した AKCF の表面を原子間力顕微鏡 (AFM)^{注7}で解析したところ、10-30 nm の CNF から成るシート材から構成されていました (図 5(a))。また透過電子顕微鏡で電子線解析したところ、ハローパターンが現れアモルファス^{注8}相から構成されていることが伺えます (図 5(b))。そして、広視野 X 線回折パターン (図 5(c)) から、アモルファスセルロース相の存在を示唆する幅広いピークが約 16°、23°、30°、35°に現れました。アモルファス相は原子欠陥を持つため、電界集中による強電界領域 (ドメイン)^{注9}の形成に効果的であり、後述の直流/交流変換の必要条件となります。

また AKCF シートの AC インピーダンス特性を計測したところ、図 6 のように、低抵抗と高抵抗の 2 つの半円を持つナイキスト線図^{注 10} が得られました。2 つの半円は、図 5(a)の AFM 画像から観察できる外側の針葉樹の繊維(バスト)と内側の広葉樹の繊維(コア)の繊維から構成され、大きな半円は電極が高抵抗の多孔質表面を持つためと考えられます。このナイキスト線図より、AKCF シートは図 7 のような等価回路と DC および AC 電流領域での近似回路を持つと考えられます。これは、 $R_1 < R_2$ と $C_1 < C_2$ 時 (R : 電気抵抗、 C : 電気容量)、 R_1 と C_1 の回路と R_2 と C_2 の回路が並列接合しており、直流通電時の R_1 と R_2 の並列回路(低伝導帯)から交流通電時の R_2 と C_2 の並列回路(高伝導帯)に変化することが可能であることを示しています。抵抗の値は、 $R_1 < R_2$ であることから直流通電時よりも交流通電時のほうが大きいため、図 8 のガンダイオード^{注 11} に類似の、低伝導帯から高伝導帯に変わるときに発現する N 型負性抵抗の挙動を示していると考えられます。

本研究成果は、2022 年 12 月 20 日に、Springer Nature 発行の Scientific Reports 誌に掲載されました。

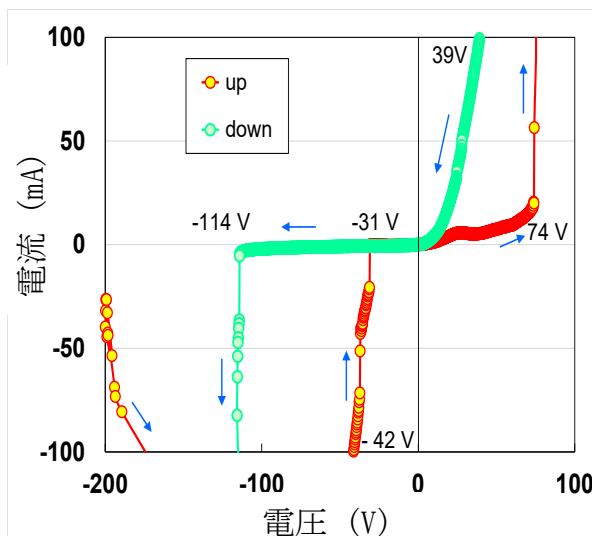


図 1 AKCF の-200～+100V の範囲における昇降電圧に対する I - V 特性(上下操作速度 1.24 V/s)

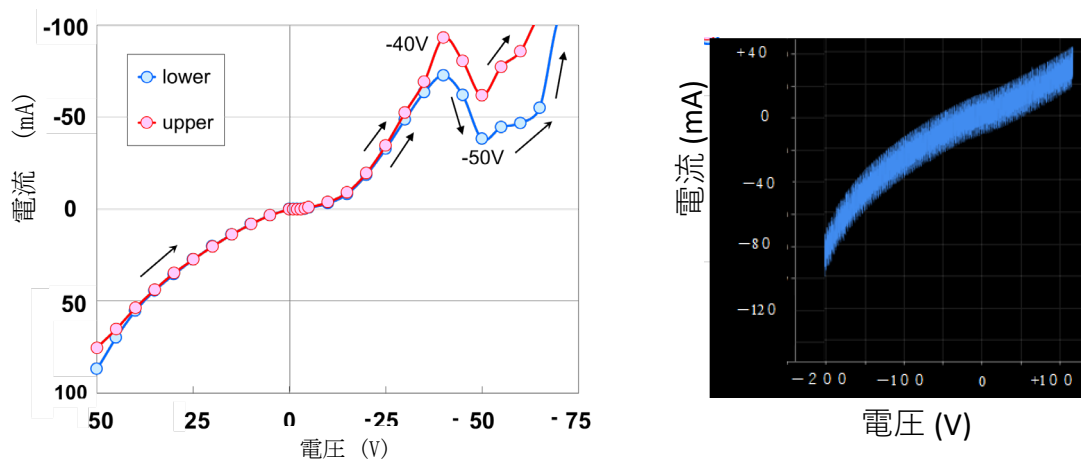


図2 (左)AKCF の-75~+50V までの定電圧 I - V 特性
 (右)N 型負性抵抗領域において、電流は2つの曲線間を振動

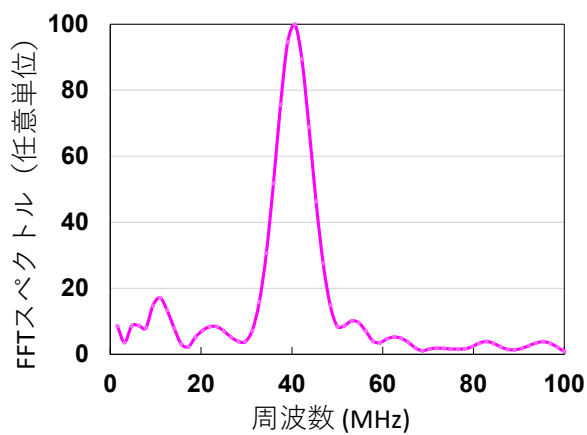


図3 65V における電流振動の FFT スペクトラム。40.6 MHz の交流波

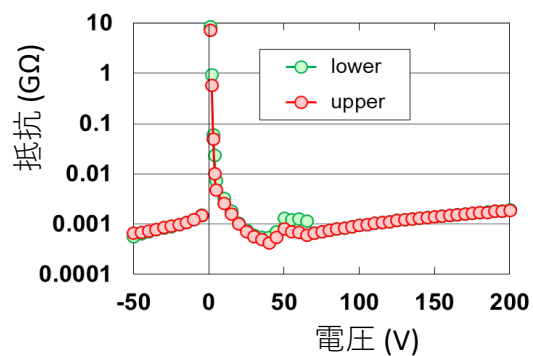


図4 0V 近辺における 4.5 桁のスイッチング現象。

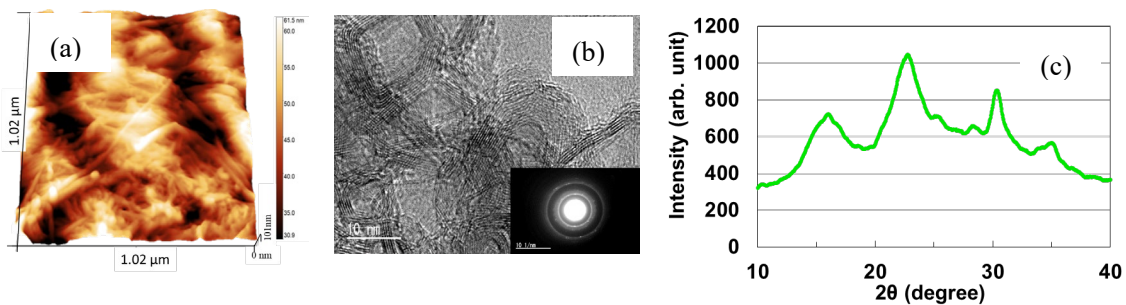


図5 (a) AFM 三次元像、(b)TEM 透過像とアモルファスハローパターンを示す電子回折像、(c)アモルファス相を示す X 線解析パターン

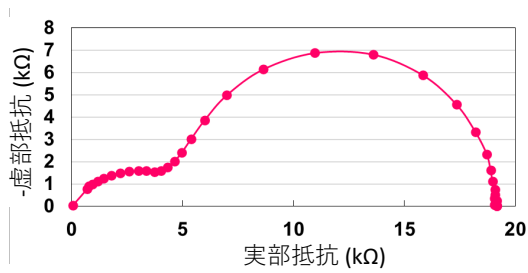


図 6 2つの半円から成るナイキスト線図

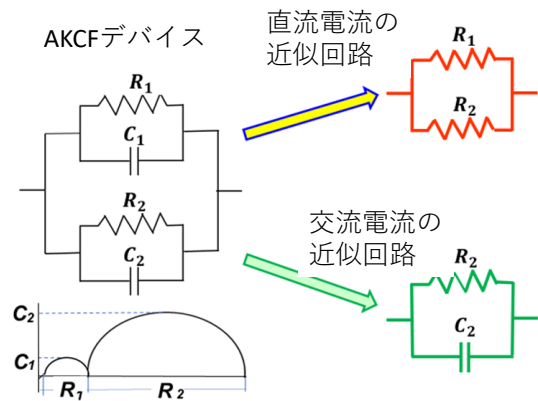


図7 直流と交流領域における予想回路

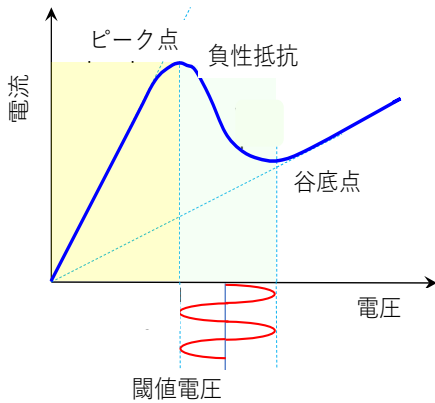


図 8 ガンダイオードとして予想される模式的 $I-V$ 特性図

【用語解説】

注1 セルロースナノファイバー (CNF)

セルロースを主成分とする植物繊維を、ナノ(1 ナノは 10 億分の 1)メートルサイズまでほぐして微細化した素材。環境にやさしい天然物ながら、優れた強度を持つ、熱で膨張しにくい、吸水性が高いなど、さまざまな特徴がある。また植物を原料としているため、再生型資源として気軽に身近なものから手にいれることができる。

注2 N型負性抵抗

負性抵抗は、マイナスの抵抗値を持った素子または回路で、印加する電圧が大きくなると電流が減少する特性を示す抵抗。電流-電圧特性で N 型と S 型の2種類があります。N 型負性抵抗の半導体に電圧を加えると均一な磁場がかかって電流が流れますが、その電圧の値が負性抵抗領域にある場合は不安定になり、わずかな不均一性や擾乱により高電場領域と低電場領域ができます。

注3 n型半導体

負の電荷を持つ自由電子がキャリアとして移動することで電流が生じる半導体です。例えば、4 価の Si に微量の 5 価元素の P や As を添加すると一つ余剰の電子が生じ色々な特性が発現します。

注4 カーボンニュートラル

2020 年 10 月の日本政府による「2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする」内容の宣言。日本が目指す「カーボンニュートラル」は、CO₂ だけに限らず、メタン、N₂O(一酸化二窒素)、フロンガスを含む「温室効果ガス」を対象にしています。

注5 ペーパーエレクトロニクス

主成分のセルロースが大量に含まれた紙本来の特性を利用したエレクトロニクス。

注6 ケナフ

西アフリカを起源とするアオイ科フヨウ属の1年草の植物。繊維質が木と非常に似ているため紙の原料に使われ、アメリカの新聞紙の 6 割に使用されています。育てやすく、4 カ月で 4~5 メートルに成長することに加え、栄養価があり(Ca、鉄分、ビタミン B2)、炭酸ガス吸収量は木の3~9倍、汚泥中の窒素、リンを多量吸収する環境保全材です。



注7 原子間力顕微鏡(AFM)

大気中、液体中において、試料の表面に対して非接触で探針を対面させ、両者間に働く力を検出して画像を得る顕微鏡。低温—高温の雰囲気中で人工物、生体材料を自然に近い状態で測定できます。

注8 アモルファス

ガラスのように、元素の配列に規則性がなく、全く無秩序な材料です。結晶材料とは異なる種々の特性を示します。特にアモルファスのエレクトロニクスは今世紀大きく発展することが期待されています。

注9 強電界領域(ドメイン)

分子の中には形態が非対称で正電荷と負電荷の重心が一致せず、微小な距離だけ変位した電気双極子を持つ有極性分子があり、それらが集まったものを分域(ドメイン)と言います。

注 10 ナイキスト線図

周波数応答 $G(j\omega)$ の実部を横軸に、虚部を縦軸にとる極座標系において、角周波数 ω を 0 から ∞ まで変化させた軌跡をベクトルとして描いた線図です。

注 11 ガンダイオード

1963 年にアメリカの物理学者 J.B. Gunn によって、n 型半導体のみにより起こる現象からつくられたダイオード。n 型のガリウムヒ素(GaAs) に直流電界を加えてゆくと、ある閾値を超えるとマイクロ波領域で発振が起こります。

【論文情報】

タイトル: A novel n-type semiconducting biomaterial

雑誌名: Scientific Reports

著者: Mikio Fukuhara*, Tomonori Yokotsuka, Toshiyuki Hashida, Fumio Ogawa, Tadashi Sakamoto, Mitsuhiro Takeda, Susumu Arai

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26582-4>

URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-022-26582-4>

*責任著者

【問い合わせ先】

(研究・報道について)

東北大学未来科学技術共同研究センター
リサーチフェロー 福原幹夫

電話番号: 080-1069-4789

メール: mikio.fukuhara.b2@tohoku.ac.jp

東北大学未来科学技術共同研究センター 広報

電話番号: 022-795-4004

メール: niche-pr@niche.tohoku.ac.jp