

カーボンナノチューブの活用技術の開発 (第2報)

佐藤貴裕・望月威夫・芦澤里樹

Development of Application Technology of Carbon Nano Tube (2nd Report)

Takahiro SATO, Takeo MOCHIZUKI and Satoki ASHIZAWA

要 約

スマートフォンやタブレット端末、ゲーム機等で用いられているタッチパネルの透明導電膜は、主に ITO (酸化インジウムスズ) 膜が用いられている。しかし、インジウムの可採年数は短く、その化合物は毒性を持つことが分かっている。また、ITO 膜は柔軟性に乏しいためフレキシブルなフィルムに利用出来ない。今後のフレキシブルデバイス市場の拡大も見据えると、代替材料によるフレキシブル透明導電膜の開発が重要である。本研究では柔軟な構造を持ち、化学的にも安定なカーボンナノチューブ (CNT) に注目し、透明導電膜への活用を検討した。

今年度は新たに有機溶媒系の分散液を用い、乾燥方法と分散剤の除去方法を検討した。分散剤の除去においては、UV の照射によって効率良く分散剤が除去出来ることが分かった。これによって表面抵抗率 2,200 Ω/□、全光線透過率 78% の透明導電膜の作成に成功した。

1. 緒 言

液晶・プラズマテレビ、タッチパネル等の透明導電膜としては、ITO膜 (酸化インジウムスズ) が広く用いられている。ITO膜に使用されるインジウムはレアメタルの中でも最も可採年数が短い材料で、その可採年数はおよそ10~20年と言われている¹⁾²⁾。また、インジウム化合物は発がん性や肺障害性などが指摘され特定化学物質に指定されたことから代替材料の開発が強く望まれている³⁾。また、ITOの製造にはアニール処理や真空プロセスを必要としており、設備投資が大きくなっている。さらに、近年のタッチパネルの市場はこれまでの7インチ以下のスマートフォンやタブレット端末から、10インチを超えるタッチパネル型PCへ市場が拡大している。現在のところ、これらの透明導電膜はほぼ全量がITO製透明導電膜であることから、今後も国内のインジウム需要が伸びることは明確である。これらの問題から、ITOの代替材料開発は国内の産業を守る上でも重要であり、かつ、緊急性を要する課題である。

代替材料の研究開発は多数行われている。例えば、銀ナノワイヤーや銅メッシュのような金属繊維を用いた透明電極が報告されている⁴⁾⁵⁾。優れた光学特性を有する一方で、高価な銀を用いる点や酸化劣化の問題がある。また、銅メッシュの作製にはエッチングが不可欠で、銅自身色をもつことから開口率が高くなるなどの欠点がある。酸化物系では、酸化亜鉛を用いた透明電極が注目されている。インジウムに比べ亜鉛は資源が豊富で安価であり、

他の金属をドーピングすることによって高性能な電極の作製が可能である⁶⁾。しかし、これらの手法では得られる製品のフレキシブル性等に課題が残っている。

そのため本研究では代替材料としてフレキシブル性に富むカーボンナノチューブ (CNT) に注目した。CNT の活用技術の開発を目的として、長尺 (長さ約 50 μm) CNT 分散液を用い、透明導電膜への活用について研究を進めた。

2. 実験方法

2-1 分散溶媒の変更

昨年度まで水溶媒系の CNT 分散液を用いていたが、ムラが発生しやすい、乾燥時間が長い等の問題があった⁷⁾。そこで新たに有機溶媒系の CNT 分散液を用いた。この分散液は PET フィルムとの親和性が高く、濡れ性を改善するための前処理は不要となった。フィルムは昨年度同様 PET シート (東レ株式会社製ルミラー) を用いた。

2-2 CNT 分散液の塗布および乾燥

CNT 分散液の塗布は図 1 の装置を用い、引き上げ速度を 10 mm/s として塗布を行った。塗布後は種々の乾燥方法で乾燥した。熱乾燥および真空乾燥は真空乾燥機 (ETAC 社製 THERMOVAC VT210) を用いて乾燥した (120°C, 5 min または室温, 真空雰囲気, 1 min)。送風乾燥はドライヤーの冷風をフィルムから 20 cm の距離から 5 分間当てて乾燥した。



図1 引き上げ塗布装置

2-3 分散剤の除去

塗布直後の透明導電膜に残存している分散剤を除去するため、プラズマとUVを用いて分散剤の除去について検討した。プラズマ処理装置は当センターで開発したものを使用し⁶⁾、UV照射装置はあすみ技研製ASM2002Nを用いた。プラズマ処理のプロセスガスには酸素及びアルゴンを使用した。プロセスガス導入時の真空容器内圧力は20 Paとなるように調整し、RF電力100 Wを投入して平行平板電極間にプラズマを発生させた。プラズマ及びUVの処理時間は0.5, 1, 10, 30, 60分とし、照射後のサンプルの表面抵抗率を測定した。

2-4 表面特性試験

得られた透明導電膜の表面特性評価として、表面抵抗率および可視光透過率の測定を行った。表面抵抗率測定には、三菱化学社製 Loresta-GP MCP-T610 型 (TFPプローブ) を、全光線透過率測定には島津製作所製 SolidSpec - 3700 を用いた。

2-5 連続成膜試験

ロールツーロールでの連続成膜について検討するため、塗布から乾燥までを一貫して処理可能な連続成膜装置を試作した(図2)。フィルムサイズは10 cm幅とし、長さ50 cmのサンプルを作成した。

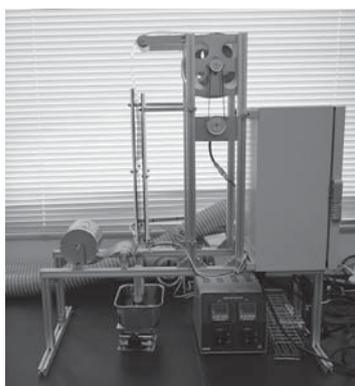


図2 連続成膜装置

3. 結果および考察

3-1 乾燥方法の検討

フィルムの乾燥方法によって塗布状況は大きく変わるため、乾燥方法の検討を行った。各乾燥方法で作成した透明導電膜を図3に示す。有機溶媒系の分散液ではいずれの方法でも均一な塗布が可能となった。なお、フィルム下部の色の濃い部分は過剰な分散液が溜まったもので、均一性の評価対象からは除外する。どの塗布方法でも均一な塗布が可能となったのは有機溶媒を用いることでPETフィルムとの親和性が向上したためと考えられる。

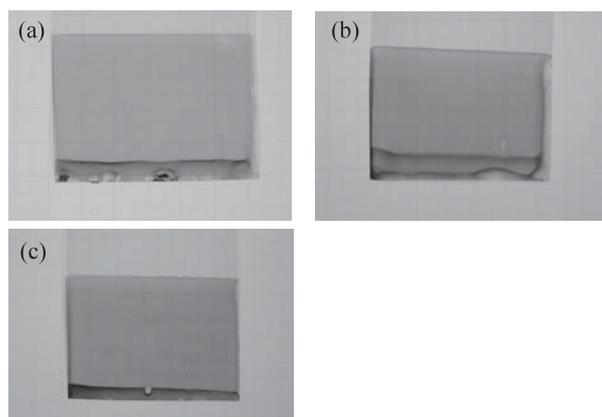


図3 各乾燥方法による塗布状況
(a)熱乾燥, (b)真空乾燥, (c)送風乾燥

3-2 分散剤の除去方法の検討

CNTは凝集力が強く、バンドル(束)を形成する。CNT分散液ではこのバンドルを解くために分散剤を用いるが、一般的に分散剤は絶縁体である。このため分散液を塗布したままの状態では分散剤によって電気伝導が妨げられ、表面抵抗率が高くなってしまふ。昨年度まで分散剤の除去は超純水への浸漬や湯洗によって行っていたが、CNTが剥離したり除去に時間がかかったりする他、分散剤の除去が不完全であった。このため、CNTの剥離を防止し、かつ短時間での除去を行うためにプラズマとUVによる分散剤の除去を検討した。

プラズマやUVの照射時間による表面抵抗率の変化を図4に示す。どの場合も照射時間が長くなると表面抵抗率は低下し、分散剤の除去効果が期待される。特にUVでは表面抵抗率の減少が顕著であり、30分間照射したところ表面抵抗率は1,100 Ω/□まで減少した。

UV照射によって分散剤が除去されていることを確認するため原子間力顕微鏡(AFM)による観察を行った。各照射時間におけるAFM像を図5に示す。照射前及び照射30秒では分散剤に覆われてCNTを確認することはできない。一方、照射10分ではCNTの形状が見え始め、30分ではCNTの形状がはっきりと確認できる。以上よ

り UV の照射によって分散剤が除去されていることが明らかとなった。

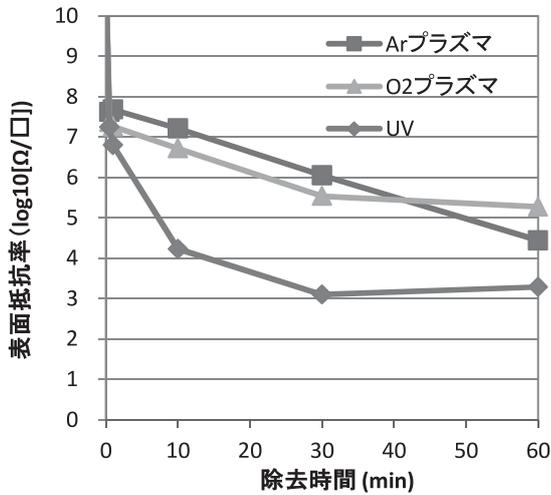


図4 照射時間による表面抵抗率の変化

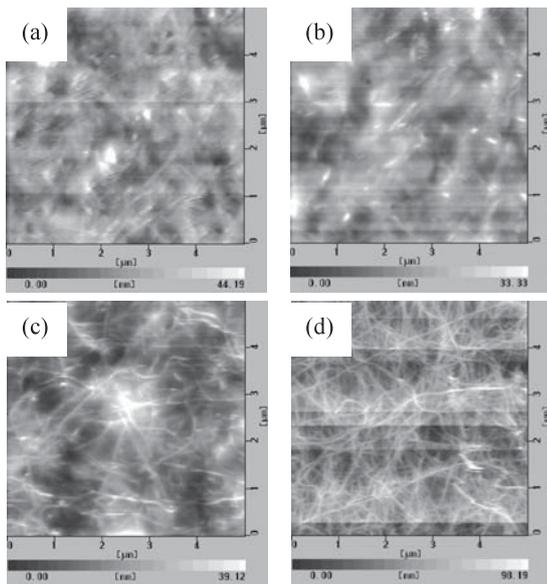


図5 UV 処理サンプルの AFM 像

(a)照射なし, (b)照射 30 秒, (c)照射 10 分, (d)照射 30 分

3-3 分散剤の分解機構の考察

酸素プラズマや UV では原子状酸素や励起酸素分子などの活性酸素種が生成する。これが分散剤の除去に影響を与えている可能性があるため、プラズマ処理における酸素圧を変えて分散剤の処理を行った。結果を図6に示す。図6より酸素圧が高いほど、すなわち酸素分子数が多いほど分散剤の除去が進行していることがわかる。また、図4にもあるように同圧ではアルゴンよりも酸素プラズマの方が効果は大きいことから、酸素プラズマでは物理的な分散剤の除去効果のみならず発生した活性酸素種による分散剤の分解反応も生じていることが示唆され

る。そこで FT-IR を用いて分散剤の構造変化を調査した。プラズマ処理は低圧で行うため粉体の分散剤に処理が出来ない。そこで粉体の分散剤に 30 分 UV を照射した後 FT-IR 測定を行った。図7にあるように処理後は新たに $1,730\text{ cm}^{-1}$ にピークが現れた。これは C=O 結合の振動に由来し、分散剤の酸化を示唆している。UV においても活性酸素種が生成するため、分散剤の除去においては活性酸素種の分子数が大きく寄与していると考えられる。

また、UV 照射においては 185 nm 付近でエーテル結合の酸素原子が励起するため、これによって反応速度が向上したことも考えられる。

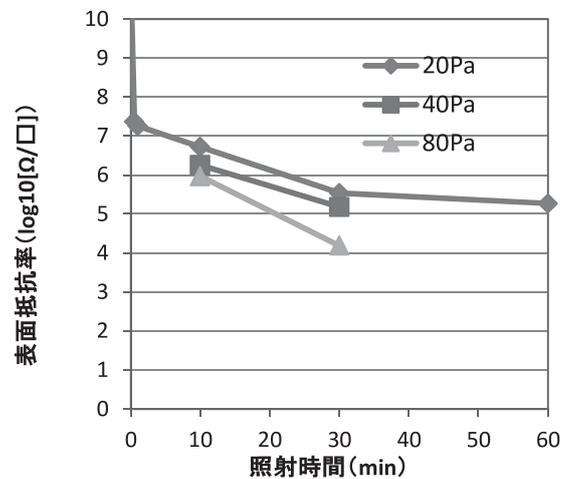


図6 酸素圧による除去速度への影響

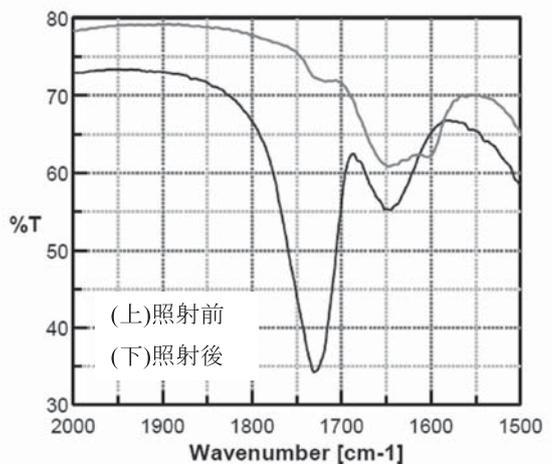


図7 分散剤の FT-IR スペクトル

3-4 透明導電膜の性能

透明導電膜としては表面抵抗率が低だけでなく透過率が高いことも非常に重要である。透明導電膜としての性能を評価する際には表面抵抗率と全光線透過率をプロ

ットした性能曲線を用いる。ディップコート法では引き上げ速度を変えることで CNT 膜厚を調整できるため、種々の膜厚のサンプルを作成し、その表面抵抗率と全光線透過率を測定した。その結果を図 8 に示す。基材の全光線透過率 85.4% に近づくほど表面抵抗率が高くなっている。これは CNT 膜厚が薄くなり、CNT 同士のコンタクト数が減少したためである。3-2 項で示した 1,100 Ω/\square のサンプルは全光線透過率 70% 程度と透過性には劣っていた。今回作成したサンプルの中で表面抵抗率と全光線透過率のバランスが取れていたものは表面抵抗率 2,200 Ω/\square 、全光線透過率 78% (基材込み) であった。

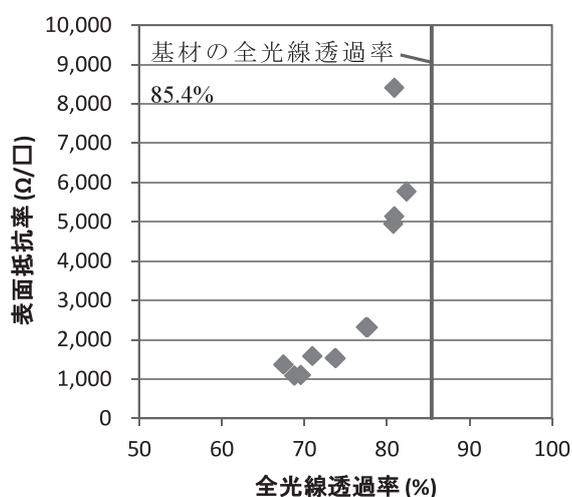


図 8 CNT 透明導電膜の性能曲線

3-5 連続成膜の検討

試作した連続成膜装置を用いて幅 10 cm、長さ 50 cm の透明導電膜を作成した。作成したサンプルを図 9 に示す。サンプルは部分的には小型サンプルと同程度の均一性を持っていたが、ダレや縞も発生した。塗布時のローラーから乾燥後のローラーまでは支えが全くないため、ヒーターを通過する間にたわんでしまい、これがダレの発生原因となっていた。また、フィルムロールはストッパーで物理的に留めているため、引き上げ速度が不安定になりやすく、これが縞の発生原因ではないかと予想される。

しかしながら、装置の改善をすれば全面均一な塗布は可能になると思われる。

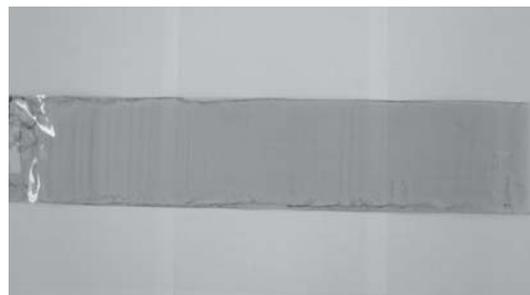


図 9 連続成膜装置で成膜した CNT 透明導電膜

4. 結言

本研究では主に乾燥工程と分散剤の除去工程を検討し、高性能な透明導電膜の開発を試みた。その結果以下のような知見を得た。

- 1) 有機溶媒系の分散液を用いることで熱乾燥、真空乾燥、送風乾燥のどの方法でも均一な塗膜が得られた。
- 2) UV を照射することで効率的な分散剤の除去が可能となり 30 分の照射で 1,100 Ω/\square を達成した。
- 3) 分散剤の除去機構について解析した結果、活性酸素による分散剤の酸化分解が示唆された。
- 4) 連続成膜装置を試作し、連続成膜性を検討した。改善点は見られたが、約 50 cm の連続成膜が可能であった。

謝辞

本研究で使用した CNT 分散液は、大陽日酸株式会社より提供していただいた。また、塗布装置の試作は株式会社中家製作所に作成していただいた。この場を借りて謝意を表する。

参考文献

- 1) U. S. Geological Survey, 2016, "MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2016", U. S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- 2) U. S. Geological Survey, 2008, "MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2008", U. S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- 3) 厚生労働省:特定化学物質障害予防規則等の改正に係るパンフレット (2013/1/1)
- 4) Cai-Hong, Liu Xun Yu, *Nanoscale Research Letters*, 6,75(2011)
- 5) Myung-Gyu Kang, Hui Joon Park, Se Hyun Ahn, L. Jay Guo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.94, Issue 6, June 2010, 1179-1184
- 6) 萩原茂, 河野裕, 木島一広, 他:山梨県工業技術センター研究報告, No.23, pp.122-128 (2009)
- 7) 望月威夫, 佐藤貴裕, 芦澤里樹, 萩原茂:山梨県工業技術センター研究報告, No.29, pp.25-28 (2015)