

# カーボンナノチューブの活用技術の開発

望月 威夫・佐藤 貴裕・荻澤 里樹・萩原 茂

## Development of Application technology of Carbon Nano Tube

Takeo MOCHIZUKI, Takahiro SATOU, Satoki ASHIZAWA and Shigeru HAGIHARA

### 要 約

スマートフォン、タブレット端末やゲーム機等で用いられているタッチパネル用の透明導電膜は、ITO膜が一般的に用いられているが、インジウムはレアメタルの中で最も可採年数が短い材料とされているだけではなく、発がん性を有することから特定化学物質にも指定されるなど環境的にも問題がある。今後の透明導電膜市場の拡大のことも考慮すると、代替材料の開発が急務となっている。そのため本研究では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、透明導電膜への活用について研究を進めた。

始めに PET シートの親水性向上を目的として、プラズマ処理の効果について検討した。その結果、プラズマ処理により PET シートの表面改質が行われ、親水性が増すことが分かった。次に、ディップコート法を用いて CNT 塗布について検討した結果、引き上げ速度を変化させることにより CNT 塗布量を制御することが可能であることが分かった。得られたサンプルの表面抵抗値を測定したところ、引き上げ速度を 10mm/sec とした時に最小値となり、その値は  $3.9 \times 10^4 \Omega/\square$  であった。また、可視光透過率を求めた結果、全てのサンプルで透過率 80% を保持しており、高い透明度を保持していることが明らかとなった。

### 1. 緒 言

液晶・プラズマテレビ、タッチパネル等の透明電極用としては、ITO膜（インジウム-錫酸化物、比率9:1）が一般的に用いられ、インジウムが大量に利用されている。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年とも言われているだけでなく、発がん性を有することから特定化学物質にも指定されるなど環境的にも問題があり<sup>1)</sup>、代替材料の開発が強く望まれている。また、日本での供給状況は、国内での一次地金の供給量は1割にも満たず、輸入とリサイクルに頼っており、原料供給が中国等からの輸入に偏っている状況である。そのため、輸入元に輸入量や価格を操作されてしまうことも問題となっている。また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<sup>2) 3)</sup>。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。これに対し、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<sup>4)</sup>。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 プラズマ処理による表面改質

フレキシブルシートは一般的に広く使用されている PET 製の樹脂シート（東レ株式会社製ルミラー）を用いた。また、樹脂シート表面改質のための前処理は、当センターが開発したプラズマ処理装置を用いた<sup>5)</sup>。プロセスガスは酸素を用い、プロセスガス導入時の真空容器内圧力が 20Pa となるように調整したあと、RF 電力 100W を投入し、平行平板電極間にプラズマを発生させ、

表面改質処理を行った。処理時間は 0, 5, 10, 60sec とし、処理直後のぬれ性の評価を行った。

ぬれ性の評価には FIBRO System AB 社製の接触角計 Model PGX を使用した。装置の外観を図 1 に示す。プラズマ処理を行ったシート上に 4 $\mu$ l の純水を静的に滴下し、その液滴の接触角を測定した。接触角が小さいほどぬれ性が良いことを示す。



図 1 接触角計

### 2-2 CNT 分散液の塗布

PET 製の樹脂シートに前処理を施した後、CNT 分散液の塗布を行った。今回用いた CNT は、基板を用いた熱 CVD 法で製造した長尺 CNT（長さ 300 $\mu$ m~600 $\mu$ m、直径平均 14nm）を使用した。この手法では CNT の直径、長さを製造条件により制御することが可能であり、従来の流動触媒法よりも純度、形状の均一性が高い CNT の製造が可能となっている。分散液中に CNT の長さを維持した状態で分散可能な分散剤を選択することにより、CNT 分散液を調製した。

CNT 分散液の塗布方法としては様々な方式が考えられるが、代表的なスプレー方式やスキジ方式では分散液の再利用が困難であることが問題点として挙げられる。また、スプレー方式では噴霧による環境負荷が大きく、スキジ方式では樹脂シートの平面度が品質に大きく影響するなどの問題点も併せ持っている。そこで、本研究では塗布方法としてディップコート法を用いた。本手法は貴金属装身具の着色コーティングにおいても応用されている<sup>9)</sup>。この手法により分散液の再利用が可能になるだけでなく、樹脂シートの引き上げ速度を制御することで最適な塗布が可能になると思われる。塗布は図 2 の装置を用い、引き上げ速度を制御することにより塗布量を変化させた。塗布後は真空乾燥機（ETAC 社製 THERMOVAC VT210）を用いて乾燥した（120 $^{\circ}$ C、10min）。

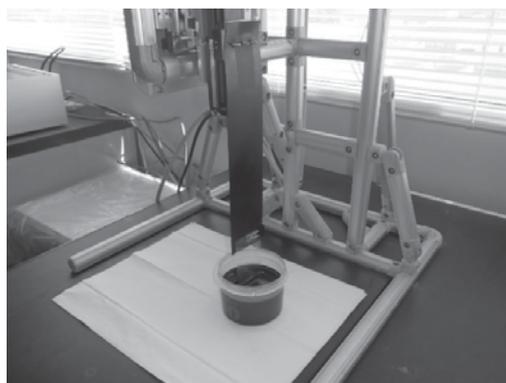


図 2 引き上げ塗布装置

### 2-3 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、表面抵抗値および可視光透過率の測定を行った。表面抵抗値測定には、三菱化学社製 Loresta-GP MCP-T610 型（TFP プロローブ）を、可視光透過率測定には日本電色工業社製 NDH7000 を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3-1 前処理による表面改質

本研究で用いた CNT 分散液は水溶液であり、フレキシブルシート上に良好に分散しないことが問題点である。高性能な透明電極を得るためには、均一に CNT 分散液が分散することが必要不可欠であるため、PET シート表面に親水性を持たせるために前処理としてプラズマ処理を施した。親水性の評価はぬれ性の測定（接触角計による測定）により評価した。

接触角測定時の液滴の様子を図 3 に示す。プラズマ処理を施すことにより、接触角が小さくなり親水性が向上していることが分かる。

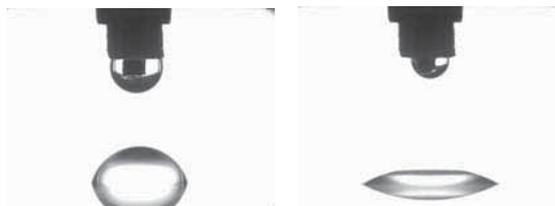


図 3 PET シートの接触角測定時の液滴の様子  
（左）未処理 （右）酸素プラズマ 60sec 処理

プラズマ処理後の接触角の測定結果を図 4 に示す。未処理（処理時間 0sec）では 80 度以上あった接触角が、プラズマ処理により急激に減少していることが分かる。プラズマ処理を施すことにより PET シートの表面改質が行われ、親水性が増していることが分かった。

このとき、接触角は処理時間 10sec で最小値となるが、処理時間を 10sec 以上にしても接触角の減少は認められなかった。このことから、プラズマ処理の効果は

処理時間に比例して効果が上がるのではなく、初期の段階で表面改質が速やかに行われていると思われる。

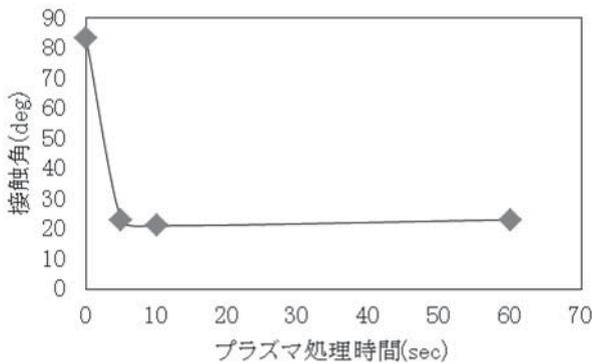


図4 プラズマ処理後の接触角測定結果

### 3-2 表面抵抗値の測定

CNT 分散液の塗布は、ディップコート法により行った。引き上げ速度を制御することにより CNT 塗布量を変化させ透明導電膜を作製した。引き上げ速度は 1, 5, 10, 20mm/sec とし、塗布後はシートを垂直に吊り下げた状態で真空乾燥機にて乾燥した。得られたサンプルについて表面特性評価を行った。

各種引き上げ速度で作製したサンプルについて、表面抵抗値を測定した。引き上げ速度と表面抵抗値の関係を表1に示す。ブランク（未処理）はオーバーロードとなり電気を通さないが、引き上げ速度の上昇に伴い、表面抵抗値が減少していることが分かる。引き上げ速度を 10mm/sec とした時に最小値となり、その値は  $3.9 \times 10^4 \Omega/\square$  であった。これは引き上げ速度の上昇に伴い、表面に塗布された CNT 分散液の量が増加したためと思われる。つまり、CNT 塗布量が増加することにより、より密接に CNT が絡み合い、電気が通りやすくなったためだと考えられる。しかし引き上げ速度を 10mm/sec 以上にしても、さらなる表面抵抗値の減少は認められなかった。これは塗布後の乾燥方法が吊り下げ方式であるため、乾燥過程において CNT 分散液が自重で滑落し、CNT 塗布量に変化（増加）がなかったためと思われる。

表1 表面抵抗値測定結果

引き上げ速度 (mm/sec)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )
ブランク	オーバーロード
1	$3.2 \times 10^7$
5	$1.4 \times 10^7$
10	$3.9 \times 10^4$
20	$4.1 \times 10^4$

### 3-3 可視透過率の測定

液晶・プラズマテレビ、タッチパネル等で使用する透明導電膜では、可視光領域において透明であることが求められる。そのため、今回得られたサンプルについて、分光光度計を用いて波長 380~780nm の分光透過率測定を測定し、得られたスペクトルから可視光透過率を求めた。その結果を表2に示す。

表2 可視光透過率測定結果

引き上げ速度 (mm/sec)	可視光透過率 (%)
ブランク	85.4
1	83.5
5	81.8
10	82.3

CNT を塗布することで、ブランクと比較して透過率は低下するものの、全てのサンプルで透過率 80%以上を保持しており、高い透明度を保持していることが分かる。このことから、透明度の点においては実用化のレベルをクリアしていると考えられる。

### 3-4 CNT 分散状態の観察

ディップコート法による塗布後の、CNT の分散状態について把握するため、サンプルの表面を電子顕微鏡により観察した。その結果を図5に示す。

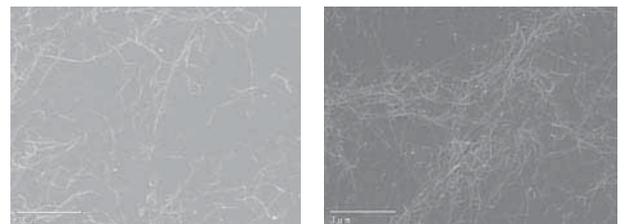


図5 CNT 分散状態の観察結果

引き上げ速度：1mm/sec（左），10mm/sec（右）

図を見ると、どちらも CNT が表面に分布している様子が分かるが、両者を比較してみると引き上げ速度 1mm/sec の方が CNT 密度が低いように思われる。これに対し、引き上げ速度 10mm/sec の方では CNT 塗布量が多く、より密接に絡み合っていることが分かる。表面抵抗値の測定結果と合わせて考えると、この CNT 塗布量の違いが表面抵抗値の違いに現れていると思われる。

## 4. 結言

本研究ではITO代替材料の開発を目的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、

透明導電膜への活用について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

1) PETシート表面の親水性向上を目的として、プラズマ処理の効果について検討した結果、プラズマ処理によりPETシート表面の表面改質が行われ、親水性が増すことが分かった。

2) ディップコート法を用いて CNT 塗布について検討した結果、引き上げ速度を変化させることにより CNT 塗布量を制御することが可能であることが分かった。

3) 得られたサンプルの表面抵抗値を測定したところ、引き上げ速度を 10mm/sec とした時に最小値となり、その値は  $3.9 \times 10^4 \Omega/\square$  であった。

4) 可視光透過率を求めた結果、全てのサンプルで透過率 80%を保持しており、高い透明度を保持していることが明らかとなった。

実用化を考慮した場合、本研究結果は高い透明度を保っているものの、表面抵抗値をさらに向上させる必要があると思われる。さらなる高性能な透明電極作製のためには、高い透明度を保持した状態で CNT 塗布量の増加が必要であると推察される。そのため今後は、CNT 分散液の改良や大気圧による前処理方法について検討していく予定である。

## 参考文献

- 1) 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)
- 2) Cai-Hong, Liu Xun Yu, *Nanoscale Research Letters*, 6:75(2011)
- 3) 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
- 4) Corsin Battaglia, Jordi Escarré, Karin Söderström, Mathieu Charrière, Matthieu Despeisse, Franz-Josef Haug, Christophe Ballif, *Nature Photonics*, **5**, 535–538(2011)
- 5) 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，P122-128(2009)
- 6) 有泉直子，佐野照雄，小林克次，森本恵一郎：山梨県工業技術センター研究報告，No.19，P32-35(2005)