

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04617

研究課題名(和文) 光によるナノ炭素材料の界面物性制御技術の高度化

研究課題名(英文) Phototuning of Surface Properties of Nano Materials

研究代表者

松澤 洋子 (Matsuzawa, Yoko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：10358020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の特性を最大限発現させることのできるデバイス作製に向けた基盤的技術への貢献を目指し、光刺激で吸脱着できるSWCNTの分散剤の高度化と薄膜加工技術への展開を行った。具体的には、特異な界面特性により凝集しやすく、溶液プロセスでは扱いにくいSWCNTの表面特性を、光反応によって構造変化する分散剤によって制御する方法を用いた。従来型の分散剤(界面活性剤や高分子等)が抱える課題(添加量過多、脱着困難等)を解決し、構造最適化した新規光応答性分散剤の創製を検討した。

研究成果の概要(英文)：Aiming to contribute to fundamental technologies for device fabrication of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), we have developed the advancement of SWCNT dispersants that can adsorb and desorb by photostimulation and thin film processing technology. We have used a method of controlling the surface properties of SWCNT, which is easy to agglomerate due to the strong molecular interaction and which is difficult to handle in solution process. We have tuned the surface properties of SWCNT by adsorption-desorption behavior of a dispersant which changes its structure by photoreaction. We have investigated a novel photoresponsive dispersant by optimized their structures and solved the problems of conventional dispersants (surfactants, etc.) and optimized the structure. We have studied a novel processing technology of SWCNT thin films using the optimized photofunctional dispersant and accumulated basic knowledge for applied research on electrodes and thin film transistors using SWCNTs.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：ナノ炭素材料 有機光化学 液晶 コロイド界面

1. 研究開始当初の背景

ナノ炭素材料の一つである単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、ITO(酸化インジウムスズ)を代替可能な優れた導電材料の一つとして、また、有機半導体やIGZO(アモルファス半導体のひとつ)と並ぶ有望な半導体材料として、フレキシブルエレクトロニクスや印刷エレクトロニクス分野における応用が期待されている。しかし、SWCNTはその特異な界面相互作用により凝集しやすく、溶解性に乏しいため扱いにくい。精製(一般的に、市販のSWCNTには原料の金属錯体が金属微粒子として、また副反応生成物のアモルファスカーボンを多量に含んでいる)や分離(SWCNTには太さやカイラリティーの異なる構造体が存在し、現状では選択的合成は難しく、混合物から分離する手法が用いられている)、ならびにデバイス応用を目的とした複合化等において、SWCNTのハンドリング(例えば孤立分散液調製)や加工技術の開発が求められている。SWCNTを溶媒やマトリックス(母材)に良好に分散させるためには、SWCNTの表面特性を改質し、溶媒や母材との親和性を高める必要がある。これまで、数多くの界面活性剤や高分子化合物がSWCNTの分散剤として検討され報告されてきた。しかし、一度吸着した分散剤をSWCNT表面から取り除くことは非常に困難であり、残存する分散剤がSWCNT基盤デバイスの特性等に悪影響を及ぼすことが懸念されている。そこで、近年はpH、温度、溶媒極性、光などの刺激に応答して脱着する分散剤も開発・報告されるようになりつつある。SWCNTを効率よく分散し、なおかつ任意の刺激で除去可能な分散剤の開発はSWCNTを有効に活用していくためには必須の課題となっている。

研究代表者は近年、光異性化反応により分散剤の分子構造を変化させ、SWCNT表面との親和性を制御して吸脱着を促すことにより、SWCNTの表面物性を制御可能な「SWCNT

を効率よく安定に孤立分散し、かつ光に応答して簡便に外すことのできる光応答性SWCNT分散剤」を開発し報告した[*Adv. Mater.*, 2011, 23, 3922.]。この光応答性分散剤の特徴は以下の2点である。(1) 光照射前(光反応前)はSWCNT表面に非常に効率よく吸着し、SWCNTに水への優れた分散性を付与する(従来の界面活性剤よりも1/20の添加量で良好な分散性を発揮)、(2) 光反応後、分子構造が変化するとSWCNT表面への吸着能が劇的に低減してSWCNT表面からほぼ全量剥がれる。

これをつかうと、SWCNTの溶媒への分散性(溶解性)を光で自在に精密に制御できるだけでなく、超遠心分離操作と組み合わせることによって、金属微粒子やアモルファスカーボンを多量に含む市販のSWCNTを簡便に精製することができる[*J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 5013.]。さらに、この光応答性分散剤を使ったSWCNT分散液を機能性インクとして用い、基板上に塗布した後、光照射と水洗浄することで分散剤(すなわち不純物)を含まないSWCNT膜を作製することが原理的に可能となる。そこで、予備的にSWCNT/分散剤複合膜に光照射を行ったところ、分散剤の光反応が進行することがわかり、さらに光照射後に膜を水洗浄すると、光反応した分散剤のみが複合膜から除去され、SWCNTのみが基板に残ることがわかった。一方、光照射せずに水洗浄すると、分散剤の吸着したSWCNTは再び水に溶解することがわかった(特願 2013-161056)。しかし、スペクトルからもわかるように、光照射/水洗浄した膜に分散剤の吸収が僅かに残っており、膜物性(現状:透過率70%以上、膜抵抗値 10^5 - $10^6 \Omega/\square$)も透明電極のスペック(理想:透過率90%以上、膜抵抗値 10^2 - $10^3 \Omega/\square$)を満たしていない。しかし、光応答性分散剤の最適化や光照射後の水への溶解性変化を最適化することで、分散剤の残留が少なく、膜物性の良好なSWCNT薄膜作製や、印刷技術では量産に適

さない微細領域(10 μ m 以下)の加工(露光を用いた微細加工技術では量産化されている)を、**従来よりも少ない工程で簡便に**作製することが期待できる。

2. 研究の目的

SWCNT を産業応用するために、薄膜加工は重要な要素技術である。昨今の情報通信技術の進展や高齢化社会への対応に向けた、高精度化、軽量化、フレキシブル化等が求められている次世代電子デバイスの電極材料開発において、光学的透明性、機械的柔軟性、化学的安定性、軽量性等を有する SWCNT やグラフェンなどナノ炭素材料の薄膜は着目度が高い。しかし、生成に 1000 $^{\circ}$ C 以上の高温を必要とするグラフェンシートはフレキシブル基板への直接生成は難しく、塗布用のインクに用いるグラフェンフレークは、現状ではその品質(結晶性、大きさ、均質性、後処理等)に課題があり、良好な薄膜形成は望めない。一方、SWCNT は分散剤を適宜選択することで、インクジェット、スクリーン印刷、ロール to ロール、転写など様々な製膜方法を適用可能だが、冒頭にも述べたとおり、分散剤=不純物を含まない SWCNT 膜の作製方法や簡便な微細加工技術について、未だ課題が残る。そこで、本申請では、これまでに研究代表者が検討を行ってきた「光応答性有機分子の光反応による構造変化を利用した SWCNT 表面への吸脱着制御」を高度化し、現行の光応答性分散剤が抱える課題を克服して固体膜への機能展開を図り、**フォトレジストを兼ねた働きをする分散剤という新規機能性分子を確立する**。これを用いて SWCNT の新規薄膜加工技術へ展開することを目指した。

ナノ炭素材料のような特異な表面をもつ材料を上手に活用するためには、その表面特性を制御する基盤技術が必要である。表面を化学的に直接改質する方法は材料そのもの

の特性を損なうため、界面活性剤などによる物理的な改質方法が望ましいが、ナノ炭素材料を活かすには従来型の界面活性剤(=分散剤)では十分に役を果たさない。材料や加工方法にふさわしい、独自の界面物性制御材料を創製して応用することは、ナノ炭素材料の表面/界面化学において重要かつ意義がある。分散剤の設計には、SWCNT 表面と分散剤の相互作用の詳細な情報が必要だが、実験的な手法だけでは相互作用の定量化は難しい。本研究において、理論と実験の連携により確立を目指すグラファイト表面と有機分子の相互作用を制御する技術は、近年応用研究が盛んになっている各種炭素材料の活用方法に新しい指針を提供できることも期待される。

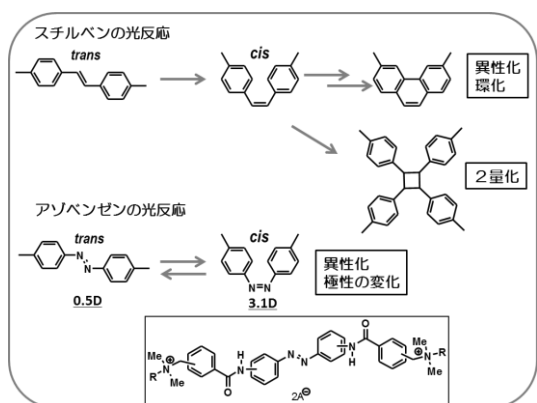
3. 研究の方法

本研究では、研究代表者がこれまでに確立した光応答性分散剤による SWCNT の分散制御技術を高度化し、新規 SWCNT 薄膜加工技術として展開してゆくために、まず現行の光応答性分散剤が抱える課題(不可逆反応・多段階反応)を克服する新規光応答性分散剤(可逆で一段階反応)を設計合成し、その物性評価を行った。ひきつづいて、構造最適化された新規光応答性分散剤を用いて SWCNT 薄膜作製ならびにその加工技術について検討した。

具体的には、**【新規分散剤創製】**① 分散剤の光反応プロセスの最適化。**【固体膜の解析と加工技術への展開】**② 固体膜中での新規光応答性分散剤の反応プロセスの解析、③ SWCNT 薄膜加工技術への展開、について検討した。

【新規分散剤創製】図に示すように、これまで光応答性部位として利用したスチルベンの光反応は多段階であり、まず、反応時間の効率化に課題がある。さらに、溶液中のような希薄条件下では光異性化反応とそれにつづく環化反応のみが進行するが、固体膜の

ような凝集した状態では光異性化反応後に、近接する分子間で二量化反応のような副反応も進行することが知られている。反応スキームの複雑化は多様な副反応生成物を膜中に生成させることに繋がり、不純物の残留 = 膜純度の低下 = 膜物性の低下を招く。そこで、**凝集系においても光異性化反応のみを示し、なおかつ可逆な反応スキームであるアゾベンゼンに着目し、光応答性分散剤に組み込み利用する**（研究代表者はアゾベンゼン誘導体で形成される自己組織体の分散・凝集を、自己組織体に組み込まれたアゾベンゼン基の光異性化反応を使って制御した実績がある。（Y.Matsuzawa et al., *Adv.Funct.Mater.*, **2007**, *17*, 1507）。アゾベンゼンの trans-cis 光異性化も、スチルベンと同様に大きな分子構造変化を誘起するため、SWCNT 表面との親和性変化による吸脱着がおこると考えられる。さらに、アゾベンゼンの cis 体は trans 体より誘電率（分子極性）が高く、光反応後の分散剤自体の水への溶解性が高まることも、SWCNT 表面への吸脱着変化に効果的に作用することが期待できる。



分子設計のもう一つの指針として、入手しやすい原料を使い、合成しやすい反応ルートを用いる、という観点から、酸塩化物とアミンによるアミド結合の形成及び、アミンまたはピリジンのハロゲン化アルキルによる四級化反応を用いた。合成した化合物について、溶液中の各種物性/特性（分散剤自体の光反応挙動、SWCNT 分散能、SWCNT 分散の光制

御）及び、固体膜中の各種物性/特性（分散剤自体の光反応挙動、SWCNT 複合膜での光反応挙動）について、各種分光測定（紫外可視近赤外吸収スペクトル、共鳴ラマンスペクトル、二次元近赤外蛍光スペクトルなど）表面モルフォロジー測定（原子間力顕微鏡観察）等を用いて解析/評価した。

固体膜中での反応が良好であった新規分散剤について、SWCNT を分散させた分散液を作製し、これを塗布インクとして製膜、塗布膜中の分散剤の光反応と光反応前後における SWCNT/分散剤複合膜の水への溶解性変化を各種分光測定ならびに表面モルフォロジー解析をつかった評価を行った。

4. 研究成果

一般的に、ロール to ロール等の湿式法で均質大面積に塗布膜を形成する方法は、高真空を必要とする乾式法と比較して、工業的な面でコストが低く汎用性の高い手法として知られている。湿式法の一つとして、バーコート法があるが、この方法で塗膜するためには一定の濃度以上で SWCNT を分散させた溶液（以下、SWCNT インクという）を調整しなくてはならない。これまで、当該研究室において SWCNT の分散性評価のために調製した分散液は、SWCNT の濃度が

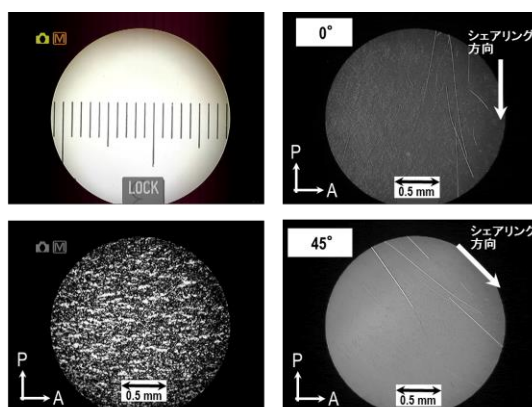


図 1. 得られたインクの偏光顕微鏡観察。（左上：100 μm /メモリ、左下：複屈折を示す SWCNT インク、右上と右下：シェアリングによる視野の角度依存性）

0.03 wt%以下であった。そこで、まずは高濃度化を検討した。種々の分散手法を組み合わせ、精意検討した結果、0.1、0.2、0.5、0.75、1.00 wt%の仕込み濃度でSWCNTインクを調製することができた。そして、これまで低濃度(0.03 wt%程度)で調整していたSWCNT分散液にはみられなかった性質が、高濃度SWCNT分散液(以下SWCNTインクとする)にはあることを見出した(図1)。このインクには複屈折性がみられ(図1.左下)、図2に示すようなスキームでガラスに挟んだインクにシェアリングをかけると、45°ずつの回転によって視野全体の明暗が規則的に変化する様子が観察された(図1.右上)。このことから、シェアリングの方向にSWCNTが配向していることが示唆された。

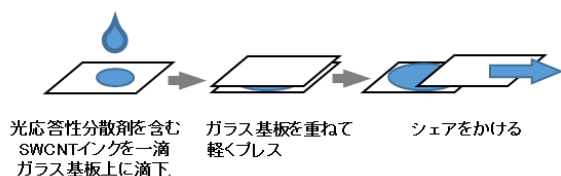


図2. インクの配向操作

この、シェアリングをかけたSWCNT膜の表面モルフォロジーについて、電子顕微鏡(図3)ならびに原子間力顕微鏡(図4)により観察を行った。いずれの観察においても、シェアをかけた方向にSWCNTが配向している様子が観察された。

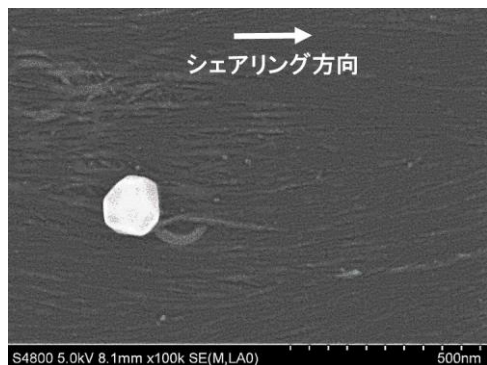


図3. 膜のSEM像

続いて、この配向についてより定量的な評

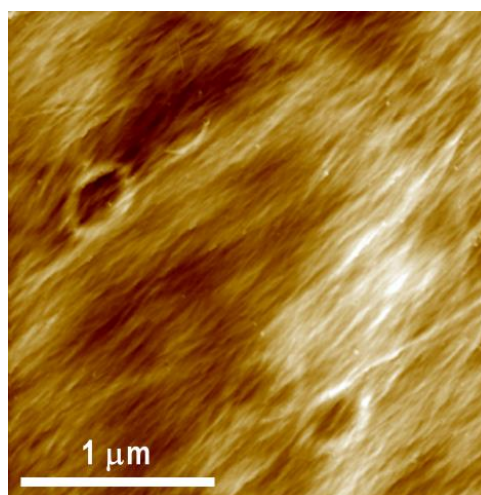


図4. 膜のAFM像

価を行うために配向処理したSWCNT薄膜の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した(図5)。面内で10°ずつ回転させて

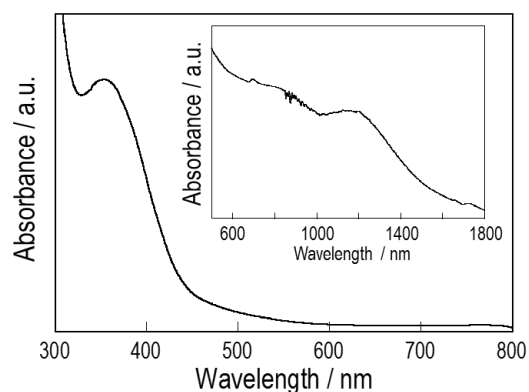


図5. フィルムの紫外可視近赤外吸収スペクトル (insetは可視近赤外領域)

吸収スペクトルを測定し、分散剤に相当する吸収ピーク375 nmと、分散剤の吸収が重ならず、SWCNTによる吸収の750 nmの吸光度を、回転角に対してプロットしたところ(図6)、周期的に吸収強度が変化することがわかり、SWCNTは面内で一軸配向していることがわかった。そして、750 nmの吸光度から、配向度の指標となるSWCNTのオーダーパラメータ($S_{2D} = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp})$)と2色比($P = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + A_{\perp})$)を求めたところ、前者は0.19であり、これまでにDNAで覆ったSWCNT水溶液で発現が報告されている系よりも大きい値となった。後者は0.

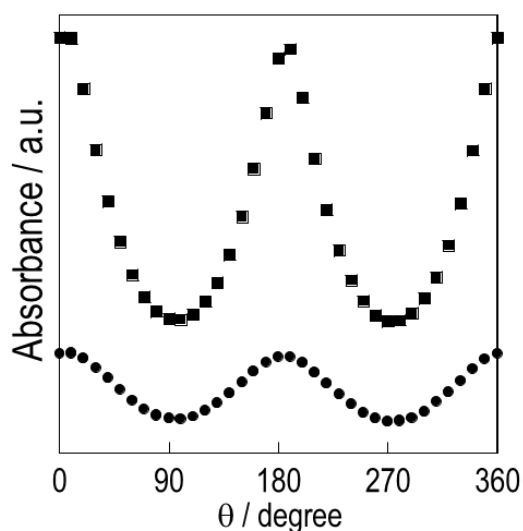


図 6. 吸光度の面内角度依存性

26であり、強酸やアルカリでSWCNTの表面を処理して液晶性を発現させる系よりも小さな値となった。今後も検討は必要であるが、強酸やアルカリ金属といった危険度の高い試薬を利用することなく、液晶性を発現可能な系として、本手法は有効と考えられる。液晶性発現のメカニズムを図7に示す。

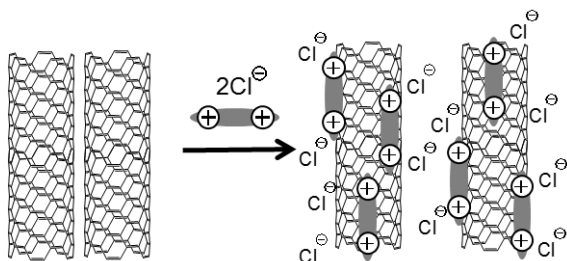


図 7. 想定される機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計1件)

①松澤洋子、根来千絵、神徳啓邦、木原秀元、吉田勝、Formation of a Lyotropic Liquid Crystal Phase in a Single Walled Carbon Nanotube Aqueous Ink with Low-molecular-weight Electrolyte、Chemistry Letters、査読有、46巻、2017年、1186-1189
Org/10.1246/cl.170370

〔学会発表〕 (計2件)

①松澤洋子、光応答性カーボンナノチューブ分散剤の開発、招待講演、第103回ニューフロンティア材料部会例会、2017年12月14日
②松澤洋子、光応答性分散剤によるカーボン

ナノチューブ分散技術の高度化、招待講演、第56回日本油化学会年会オレオマテリアル部会シンポジウム、2017年9月11日

〔その他〕

<http://aistriscsmg.blogspot.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松澤 洋子 (MATSUZAWA, Yoko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

機能化学研究部門 研究グループ長

研究者番号：10358020

(4) 研究協力者

根来 千絵 (NEGORO, Chie)