

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13830

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブシートフレキシブル透明導電膜の創製

研究課題名(英文)Creation of flexible transparent conductive films based on single wall carbon nanotube sheet

研究代表者

巨陽(Ju, Yang)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60312609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属性単層カーボンナノチューブ(SWCNT)フォレストを用いてカーボンナノチューブシートフレキシブル透明導電膜の創製を目的とした。具体的には、使用するCVD法の触媒やキャリアガス、合成温度、ガス流量等の最適化を行い、純度の高い高密度の金属性SWCNTフォレストを作製した。また、CNT間の空間空隙の設計・制御の手法を確立することにより、金属性SWCNTからなる単層カーボンナノチューブシートの創製を実現した。さらに、双層直交構造のカーボンナノチューブシートを最適化することにより、現在のITO膜に取って代わる安価かつ大量生産可能なフレキシブル透明導電膜を世界に先駆けて開発した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to create a flexible transparent conductive film (TCF) based on the carbon nanotube (CNT) sheet dawn from the metallic single wall CNT (SWCNT) forest. The SWCNT forest was synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD) method. By optimizing the CVD conditions such as catalyst component, synthesizing temperature and gas flow ratio, a metallic SWCNT array with high purity and high nucleation density was realized. After that, by designing and controlling the gap between individual CNT in the sheet, the creation of metallic SWCNT single sheet was succeeded. Furthermore, by optimizing the design and stacking method of the double-layer orthogonal cross structure, a flexible TCF, which is considered to be a good replacement of existed indium tin oxide (ITO) film, was developed with low cost and mass production in advance of the world.

研究分野：材料力学

キーワード：透明導電膜 カーボンナノチューブ カーボンナノチューブシート 膜抵抗率 膜透過率

1. 研究開始当初の背景

現在、透明導電膜が必要とされるタッチパネル・太陽電池・電子ペーパーなどには、ITO (酸化インジウムスズ) 膜が用いられている。しかし、インジウムはレアメタルであり、コストが高く、供給が安定しないという問題がある。またITO 膜は脆弱で、4%のひずみで破壊し得るという報告もある (L. Hu, et. al., *Chemical Reviews*, 110, 5790-5844, 2010)。そのような理由からITO 膜に代わる安価で大量生産可能なフレキシブル透明導電膜の開発が求められており、喫緊に解決すべき課題である。これまでもITO 膜に代わる透明導電膜に関する研究が注目を集めた経緯があり、その過程で脚光を浴びたのがカーボンナノチューブ (CNT) である。CNT は電気伝導性・機械的強度に優れており、カイラリティ (グラフェンシートの巻き方) を制御することで、金属性・半導体性の性質を自在に変化させることができるというメリットを有する。その中でも、金属性単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の抵抗率は極めて低いことが分かっている (A. A. Green, et. al., *Nano Letters*, 8, 1417, 2008)。加えて、CVD (化学気相蒸着) 法を用いることにより装置のスケールアップも容易で、安価で大量生産も可能である。

本研究では、CNT フォレストのチューブ間の空間空隙を最適化することにより、単層カーボンナノチューブシートフレキシブル透明導電膜を開発し、上記の問題を解決する。そして、より導電性及び強度の高い金属性SWCNT を用いた双層直交カーボンナノチューブシートを作製し、フレキシブル透明導電膜の低コストかつ大量生産を実現する。さらに、純度の高い金属性SWCNT の大面積成長を実現し、シートを形成するためのチューブ間の空間空隙の設計、制御方法を確立する。最終的に、双層直交構造シートを最適化を行い、抵抗率: $50 \Omega/\text{sq}$ 以下、透過率: 88 %以上のカーボンナノチューブシート透明導電膜の創製を実現する。

2. 研究の目的

本研究では、SWCNTフォレストを用いてカーボンナノチューブシートフレキシブル透明導電膜の創製を目標とした。具体的には、使用するCVD 法の触媒やキャリアガス、合成温度、ガス流量等の最適化を行い、純度の高い高密度の金属性SWCNTフォレストを作製する。そして、CNT 間の空間空隙の設計・制御の手法を確立することにより、金属性SWCNT からなる単層カーボンナノチューブシートを創製する。さらに、双層直交構造のカーボンナノチューブシートを最適化することにより、現在のITO 膜に取って代わる安価かつ大量生産可能なフレキシブル透明導電膜を世界に先駆けて開発する。

3. 研究の方法

本研究は、CVD 法による触媒やキャリアガス、合成温度、ガス流量等のパラメータの最適化を行い、高い純度の金属性SWCNT フォレストを作製した。また、CNT 間の空間空隙の設計・制御の手法を確立することにより、金属性SWCNT からなる単層カーボンナノチューブシートを実現した。さらに、双層直交構造のカーボンナノチューブシートを最適化することにより、ITO 膜を代替する安価かつ大量生産可能なフレキシブル透明導電膜を開発した。具体的には、(1) 金属性単層カーボンナノチューブの大面積成長、(2) 単層カーボンナノチューブシートの作製、(3) カーボンナノチューブシート透明導電膜の作製からなる3項目の研究を推進し、目標を達成した。

4. 研究成果

(1) 金属性単層カーボンナノチューブの大面積成長

導電性の高いシートを作るために金属性SWCNTの作製を行い、触媒となる粒子の径の制御や用いる炭素源を最適化することにより、SWCNTのカイラリティと電子構造の制御を実現した。また、カーボンナノチューブシートの作製においてSWCNTの高さは $300\mu\text{m}$ 必要であるため、その長さを有したSWCNTの大面積成長に必要な加熱時間、温度、触媒の種類や粒径等パラメータの最適化を行った。一方、CNT作製において一般的な触媒としてFeが用いられるが、キャリアガスのエタノールの熱分解に伴い発生する H_2O による触媒の酸化を防ぐために、酸化しにくいCoを触媒として検討した。また、高温時の基盤表面上の触媒の拡散による触媒微粒子の粗大化を防ぐために、 SiO_2 基盤表面に Al_2O_3 薄膜を予め蒸着した。さらに、CNTの純度や、成長速度、高さ各パラメータとの相関を明らかにした。最終的に、垂直配向性や密度の評価を行い、カーボンナノチューブシート作製に向けた垂直配向度と密度を兼ね備えたCNTフォレストの作製を実現した (図1)。そして、カーボンナノチューブシート作製に向けたCNTフォレストの垂直配向度の向上、高密度化、長さの制御、大面積の成長を実現した。

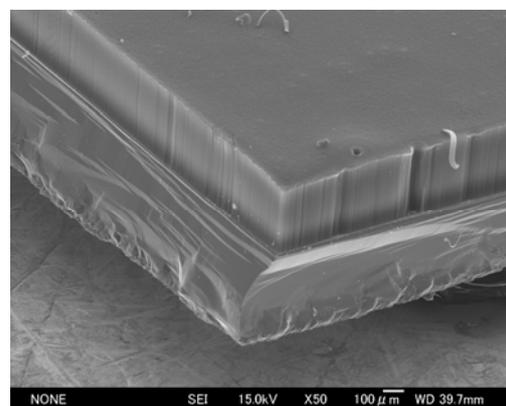


図1 独自に開発した高品質CNTフォレストのSEM写真

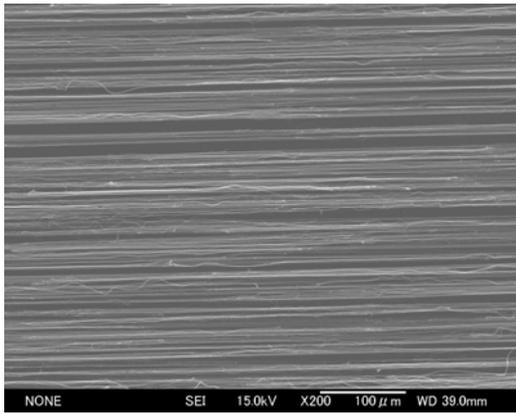


図2 作製した単層カーボンナノチューブシートのSEM写真

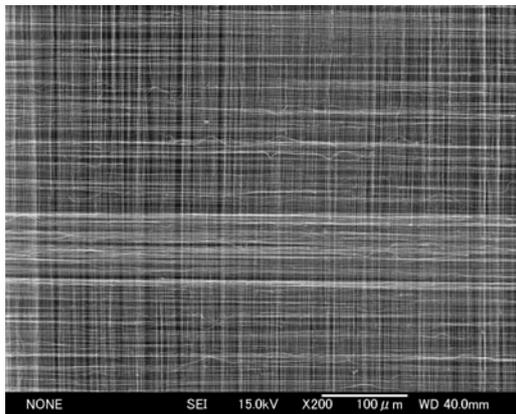


図3 双層直交構造カーボンナノチューブシートのSEM写真

- (2) 単層カーボンナノチューブシートの作製
 上記で作製した金属性SWCNTフォレストを用いて、フォレスト端のCNTを引っ張ることにより、引張力に誘引されたファンデルワールス力により隣接するCNTが結合し、CNTシートの作製に成功した(図2)。また、ファンデルワールス力によるCNTのシート化の機序を明らかにするための評価モデルを構築した。さらに、CNTの直径、長さに応じてCNT間の空間空隙を制御する手法を確立した。空間空隙の制御を実現するため、触媒金属を塗布した後の加熱が重要であり、原子間力顕微鏡を用いて、加熱後の粒子の形状や密度を把握することにより、それに関するパラメータの最適化を行った。最終的に、CNTフォレストにより作製されたカーボンナノチューブシートの高密度化、大面積化を実現した。
- (3) カーボンナノチューブシート透明導電膜の作製
 高純度なCNTフォレストを用いて作製された単層カーボンナノチューブシートの双層直交構造を実現した(図3)。これによって、抵抗率、高透過率のカーボンナノチューブシートフレキシブル透明導電膜の作製に成功した。また、導電率の向上を図り、抵抗率・透過率ともにITO膜の値と同程度の透明導電膜

の開発を行った。さらに、カーボンナノチューブシートのメリットとして、CNTフォレストから長いシートの作製が可能であるため、透明導電膜の大面積化・低コスト化の開発を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

①D. Guo, Y. Ju, C. Fu, Z. Huang, L. Zhang, (002)-oriented growth and morphologies of ZnO thin films prepared by sol-gel Method, Materials Science Poland, 査読有、34巻、2016、555-563

DOI: 10.1515/msp-2016-0076

②D. Guo, Y. Ju, A. Ito, T. Goto, C. Wang, Q. Shen, R. Tu, Z. Huang, L. Zhang, Dielectric properties of BaTi₂O₅ thick films prepared on Pt-coated MgO (110) single-crystal substrate by laser chemical vapor deposition, Ceramics International, 査読有、42巻、2016、11464-11467

DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.221

③ Y. Morita, A. Ishiguro, Y. Ju, Experimental evaluation of the effect of deposited nanoparticle size on current enhancement of solar cells using the sputtering technique, Advanced Experimental Mechanics, 査読有、1巻、2016、115-119

DOI: 10.11395/aem.1.0115

④J. Jung, Y. Ju, Y. Morita, Y. Toku, Delaying effect of high-density electric current on fatigue crack growth in A6061-T6 aluminum alloy, Materials Transactions, 査読有、57巻、2016、2104-2109

DOI: 10.2320/matertrans.M2016240

⑤J. Jung, Y. Ju, Y. Morita, Y. Toku, Effect of pulsed electric current on the growth behavior of fatigue crack in Al alloy, Procedia structural integrity, 査読有、2巻、2016、2989-2993

DOI:10.1016/j.prostr.2016.06.374

⑥D. Guo, Y. Ju, Preparation of Cu₂O/ZnO p-n junction by thermal oxidation method for solar cell application, Materials Today: Proceedings, 査読有、3巻、2016、350-353

DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.019

⑦ P. Wang, Y. Ju, M. Chen, Room-temperature electrical bonding technique based on copper/polystyrene

core/shellnanowire surface fastener、Applied Surface Science、査読有、349 巻 2015、774-779
DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.072

⑧Y. Ju, T. Tasaka, H. Yamauchi, T. Nakagawa, Synthesis of Sn nanoparticles and its size effect on melting point、Microsystem Technologies、査読有、21 巻、2015、1849-1854
DOI: 10.1007/s00542-014-2397-z

[学会発表] (計 23 件)

①満田聡, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、応力誘導法による Al ナノワイヤの作製における Al 薄膜形状の影響についての実験的検討、日本機械学会 東海学生会第 48 回学生員卒業研究発表講演会、2017/3/13、静岡大学 (静岡県)

②宋揚, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、ナノワイヤ一面ファスナーのための低細孔密度ポーラスアルミナテンプレートの開発、日本機械学会 M&P2016 第 24 回機械材料・材料加工技術講演会、2016/11/25-26、早稲田大学 (東京都)

③ 巖可逸, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、Fabrication of Carbon-Nanotube Sheet based Hydrogen Sensor、日本機械学会 M&P2016 第 24 回機械材料・材料加工技術講演会、2016/11/25-26、早稲田大学 (東京都)

④鈴木崇真, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、ストレスマイグレーションを利用した Al ナノワイヤの成長に及ぼす Al 薄膜構造の影響、日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス、2016/10/8-10、神戸大学 (兵庫県)

⑤波多野貴大, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、マイクロ波原子間力顕微鏡を用いた局所導電率測定に及ぼす試料表面形状の影響、日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス、2016/10/8-10、神戸大学 (兵庫県)

⑥松尾亮佑, 森田康之, 徳悠葵, 巨陽、Cu₂₀/Cu コアシェルナノ構造太陽電池のナノワイヤ密度が変換効率に与える影響、日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス、2016/10/8-10、神戸大学 (兵庫県)

⑦趙跟吉, トン博, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、マイクロ波が誘起する探針-試料間原子間力による局所誘電率評価、日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス、2016/10/8-10、神戸大学 (兵庫県)

⑧徳悠葵, 野田修二, 森田康之, 巨陽、熱疲労を受けるナノワイヤ面ファスナーの接続強度および電気的特性の評価、日本機械学会

第 29 回計算力学講演会、2016/9/22-24、名古屋大学 (愛知県)

⑨上田祐志, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、薄膜残留応力を利用した被覆 Al ナノワイヤの自己変形、日本機械学会 2016 年度年次大会、2016/9/11-14、九州大学 (福岡県)

⑩笠原龍太郎, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、カーボンナノチューブ複合材料の強度向上に関する実験的検討、日本機械学会 2016 年度年次大会、2016/9/11-14、九州大学 (福岡県)

⑪平林貴大, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、同軸構造を有するマイクロ波原子間力顕微鏡プローブの作製および評価、日本機械学会 2016 年度年次大会、2016/9/11-14、九州大学 (福岡県)

⑫Y. Toku, S. Nota, Y. Morita, Y. Ju、Influence of thermal fatigue on the connection strength of nanowire surface fastener、2016 M&M International symposium for young researchers (国際学会)、2016/8/10-12、New York (USA)

⑬川島大輝, 巨陽, 森田康之, 徳悠葵、マイクロビーズを利用したナノ多孔質膜の細孔密度の制御、日本機械学会東海学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会、2016/3/16、愛知工業大学 (愛知県)

⑭松尾亮佑, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、コアシェルナノワイヤを用いた亜酸化銅太陽電池の作製および評価、日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス、2015/11/21-23、慶応義塾大学 (神奈川県)

⑮鈴木崇真, 徳悠葵, 森田康之, 巨陽、ストレスマイグレーションによる単結晶 Al ナノワイヤの高密度生成、日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス、2015/11/21-23、慶応義塾大学 (神奈川県)

⑯徳悠葵, 草間美香, 巨陽、ナノ加工プロセスによるナノワイヤ群のフック形成に関する研究、日本機械学会機械材料・材料加工部門、2015/11/13-15、広島大学 (広島県)

⑰M. Kusama, Y. Toku, Y. Ju、The Shape Control and Performance Evaluation of Nanowire Surface Fastener、International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015 & The 14th Asian Conference on Experimental Mechanics (国際学会)、2015/10/4-8、豊橋技術科学大学 (愛知県)

⑱S. Nota, Y. Morita, Y. Ju、Development of Highly Ordered Silicon Nanowire Array、

International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015 & The 14th Asian Conference on Experimental Mechanics (国際学会)、2015/10/4-8、豊橋技術科学大学 (愛知県)

⑱ 巨陽、機能性ナノマテリアルの創製と展開、日本機械学会 2015 年度年次大会(招待講演)、2015/9/13-15、北海道大学 (北海道)

⑳ 若林信宏, 徳悠葵, 巨陽、応力誘導法による三次元ナノ構造体の作製、日本機械学会 2015 年度年次大、2015/9/13-15、北海道大学 (北海道)

㉑ 柴田貴俊, 小島直樹, 徳悠葵, 巨陽、ストレスマイグレーションによる超高品質 Al ナノワイヤの創製と電気的特性の評価、日本機械学会 2015 年度年次大、2015/9/13-15、北海道大学 (北海道)

㉒ 一二三和馬, 徳悠葵, 巨陽、マイクロ波原子間力顕微鏡の探針先端における原子間力の評価、日本機械学会 2015 年度年次大、2015/9/13-15、北海道大学 (北海道)

㉓ Y. Ju、Quantitative Evaluation of nanometer-scale electrical properties by microwave AFM、The 45th European Microwave Conference (招待講演) (国際学会)、2015/9/6-11、Paris (France)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.nagoya-u.ac.jp/ju/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

巨陽 (JU, Yang)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60312609

(2) 連携研究者

細井 厚志 (HOSOI, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：60424800