

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 10 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14106

研究課題名(和文) “Interconnected” カーボンナノチューブ合成と応力センサ材料の開発

研究課題名(英文) Synthesis of "Interconnected" carbon nanotube for a stress sensor

研究代表者

島田 悟 (Shimada, Satoru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：10357204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウ化物、金属を新規ドーパント(interconnected 材料)として検討し、短パルス光照射処理(photonic curing)後、ほとんどのCNT膜のシートが減少した。特にヨウ化物と複合した場合は、interconnected CNT構造が構築しやすくなる。光照射パラメータの最適化により、透過率84%に対して84/squareという世界最高水準のCNT透明導電膜を得られた。85℃と85%湿度の高温高湿環境加速試験においても、高い導電率を維持することが確認した。また、分散剤とドーパントの両機能を示す高分子酸を用いることで、基材に塗布するだけで高導電性のCNT膜を作製する技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブ(CNT)は、高強度で高耐熱性であり化学的安定性にも優れた材料であるが、応力センサとして利用するためには、添加剤(ドーパント)、導電性、耐熱性・耐久性の改善が必要であった。今回、申請者らが開発した新規ドーパントとパルス光照射の組み合わせ工程は、応力センサーに必要な諸性能を実現するうえで効果的な手法となる。また、この知見を受けて、新たに開発に成功した分散剤とドーパントの両機能を有する高分子酸は、塗布しただけで応力センサーに適した高性能CNT膜を形成することでできる画期的な手法であり、その耐久性も高いことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Iodide compounds and metals were considered as new dopants for carbon nanotubes (CNT). After Xenon light short pulse irradiation (photonic curing), most of the sheet resistances of CNT films decreased. In particular, with iodide compounds, it becomes easy to construct an "interconnected" CNT structure. By optimizing the light irradiation parameters, CNT transparent conductive film of 84 /square for 84% transmittance was obtained. Also in the high temperature and high humidity environment accelerated test(85 °C and 85%humidity), the conductivity of the film was maintained. In addition, by using a polymeric acid that exhibits both dispersant and dopant functions, it is possible to produce a highly conductive CNT films simply by applying it to a substrate.

研究分野：Materials

キーワード：Carbon nanotube transparent film sheet resistance dopant

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

安心・安全な社会の実現のため、社会インフラの維持管理が喫緊の課題となっている。建物の検査には、放射線、波動、画像等も利用されているが、高価で常時使用には適さないため、今でも多くは目視・打音検査が行われている。負担軽減・低コスト化・信頼性向上のための新しい検査技術が切望されており、例えば壁面に大面積で設置できる高耐久性の応力センサが実現できれば、大いに有用である。

一方、カーボンナノチューブ(CNT)は、高強度で高耐熱性であり化学的安定性にも優れた材料である。すでに CNT を単独で、あるいはイオン性液体やゴム等をマトリックスとして複合化し、応力センサとして利用する例が報告されている。しかし、導電率を上げるための添加剤(ドーパント)の不安定性、導電率の温度依存性、マトリックスの耐熱性・耐久性の低さ、という問題点があり、建物用の応力センサに利用できるものはほとんどない。

申請者は、銅ハロゲン化物の薄膜を CNT 膜の上または下に真空蒸着法で作製し、数百マイクロ秒のパルス幅の白色光を照射して薄膜の温度を急速に上昇/降下させることで導電率を長期間保持できる技術を開発した。(Carbon, 87, 61(2015))。プレスリリース http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2015/pr20150209/pr20150209.html。製造された材料は、高い導電性と耐久性を有し、CNT 同士が金属ハロゲン化物のナノ粒子により“Interconnect”された特異な構造を有することが判明している。

2. 研究の目的

従来にない新規材料群“Interconnected”カーボンナノチューブ(CNT)の合成とライブラリ構築、および高耐久性の応力センサ材料の探索を行う。具体的には、CNT 同士が各種金属・半導体のナノ粒子により“半田付け”された“Interconnected”CNT を合成する技術を確認し、電気・光学物性を測定して、それらをライブラリー化する。「ストレッチャブルな(引き伸ばせる)」フィルム上に“Interconnected”CNT 薄膜を作製し、応力印加と電気特性測定、微細構造観察を行い、特性発現のメカニズムを明らかにする。以上の知見から、建造物のモニタリングに適した高耐久性の応力センサ材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 無機材料 CNT 複合膜の作製

有機高分子のセルロースの一種であるヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を分散剤として用い、単層 CNT を分散し、粘度が高い CNT 分散液を作製した。その後、遠心処理を行うことにより、CNT 分散液を精製した。ドクターブレードを用い、精製した CNT 分散液をガラスもしくはプラスチック上に塗布法により製膜した。

HPC は絶縁体であるため、短パルス光照射および 2-プロパノールの浸漬処理により HPC を除去し、CNT 透明導電膜を形成した。CNT 膜の導電性を向上するため、濃硝酸の浸漬処理を 10 分間で行った。また、CNT 膜の上に、真空蒸着法により Au、Cr の金属をそれぞれ製膜した。また、塗布法によりヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化カリウム(KI)、ヨウ化アンモニウム(NH₄I)をそれぞれ CNT 膜の上に製膜し、積層膜を作製した。さらに、短パルス光照射により“Interconnected”CNT 複合構造を構築した。

(2) 高分子酸-CNT 複合膜の作製

HPC の代わりに、高分子酸であるポリアクリル酸(PAA)を分散剤とし、単層 CNT を分散して、CNT 分散液を作製した。その後、スピンコーターもしくはバーコーターによりガラスもしくはプラスチック上に製膜した。

(3) CNT 膜の電気測定

ロレスター抵抗測定機により CNT 膜のシート抵抗を測定した。また、85 と 85%湿度の高温高湿環境に対し、導電率の安定性も評価した。

4. 研究成果

(1) 無機材料 CNT 複合膜

新規金属ヨウ化物(NaI、KI、CaI₂)、金属が含まれていないヨウ化物(NH₄I)、金属(Cr、Au) 3 種類材料を新規ドーパント(interconnected 材料)として検討した。図 1 に示すように、上記のドーパントを成膜(dopant coating)しただけ、CNT 膜のシート抵抗があまり変化しなかったが、短パルス光照射処理(photonic curing)後では、ほとんどの CNT 膜のシートが減少した。また、Au、Cr の金属より、NaI、KI、NH₄I のヨウ化物を用いた CNT 複合膜がより

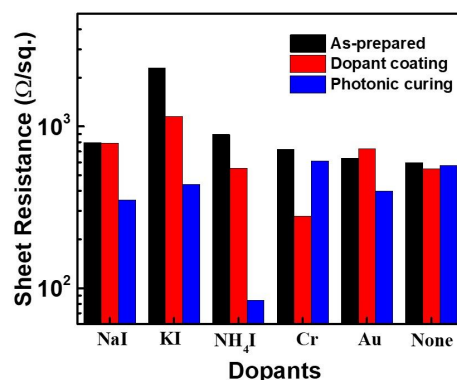


図 1 様々なナノ粒子による CNT 複合膜の導電率の変化

低いシート抵抗を示した。導電性の金属より、元々抵抗が高いヨウ化物と複合した場合は、interconnected CNT 構造が構築しやすくなることを示唆した。さらに、短パルス光照射処理の最適化により、金属成分が入っていない NH_4I と CNT の複合膜は最も高い導電率を示し、 NH_4I の膜厚や光照射のパラメータの最適化により、透過率 84% に対して $84 \text{ } \Omega/\text{square}$ という世界最高水準の CNT 透明導電膜を得られた。さらに、85 と 85% 湿度の高温高湿環境加速試験においても、高い導電率を維持することが確認した。CNT の導電率を向上するための新しいドーパントを発見した。(発表論文 3、特許出願 2)

(2) 高分子酸-CNT 複合膜

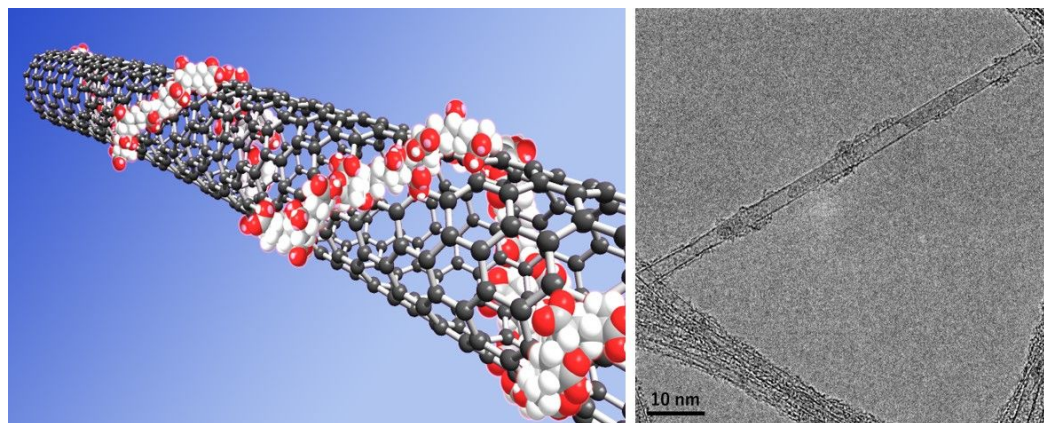


図2 CNT-高分子酸の複合構造(左は模式図、右は電子顕微鏡写真)

CNT 同士がハロゲン化物のナノ粒子により“Interconnect”された特異な構造を有しているが、CNT 導電膜作製の従来のアプローチでは、量に用いる絶縁性の分散剤を完全に CNT から除去することが難しく、残留した分散剤は CNT 同士の接触を妨げている。導電率の飛躍を実現するため、CNT 分散の技術革新が必要である。この問題を解決するため、我々は、CNT の分散剤とドーパントの両方の機能を示す高分子酸を用いることで、CNT の分散液を基材に塗布するだけで高導電性の CNT 膜を作製する技術を開発した。図 2 に示すように、高分子酸であるポリアクリル酸 (PAA) が CNT の一部に巻きついた複合構造を構築することにより、僅かな量の PAA でも CNT を均一に分散でき、同時に CNT にドーピングする新しい分散法を開発した。PAA は絶縁性であるため、CNT の周囲を PAA が完全に覆うと、成膜した際 CNT 同士の接触を妨げ、CNT 間の電荷キャリア移動の障害となる。CNT の周囲に PAA が付着していない部分がたくさん残っている複合構造を実現することで、CNT と CNT 間の接触抵抗を最小限に抑えることができ、成膜後 PAA を除去せずとも高い導電性の CNT 導電膜が得られた。また、単層 CNT と PAA を用いて最適な複合構造で作製した CNT 透明導電膜は、波長 550 nm での透過率が 84% の膜で、シート抵抗 $60 \text{ } \Omega/\text{square}$ と、強酸や光照射によるドーピング処理を行った CNT 透明導電膜に匹敵する透明性と導電性を示した。すなわち、成膜後改めてドーピング処理を施すことなく高導電性を示した。これは、PAA のカルボキシ基が CNT から電子を取り出すという電荷移動型ドーピングであると考えられる。PAA をはじめとする高分子酸は、ありふれた材料であるが酸性は弱いため、強酸のような典型的なドーパントとは異なり、これまでドーパントとして認識・利用されていなかった。しかし今回、PAA のドーピング効果を最大限に引き出すための最適な複合構造を発見した。この技術により、高品質な CNT 透明導電膜の製造プロセスが大幅に短縮されるだけでなく、多様な基材上への成膜にも対応できる。図 4(b)に、様々なプラスチック基材に均一に成膜した CNT 透明導電膜の写真を示している。また、PAA は水やエタノールなど多様な溶剤に溶解することができるため、CNT 分散液の溶剤も水やエタノールなど環境に優しいものから特殊な用途に合わせた溶剤まで選択できる上に、数 nm の極薄膜から数十 μm の厚膜まで大面積膜を均一に成膜できるため、幅広い分野での応用が期待される。(発表論文 1,2、特許出願 1,3)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Y. Zhou, Y. Yokota, S. Tanaka, N. Toda, R. Azumi, Highly conducting, durable and large area carbon nanotube thick films for stretchable and flexible electrodes, Applied Physics Letter 114, 213104 (2019)
2. Y. Zhou, R. Azumi, S. Shimada, A highly durable, stretchable, transparent and conductive carbon nanotube-polymeric acid hybrid film, Nanoscale 11 (9), 3804-3813 (2019)
3. A. Wachi, H. Nishikawa, Y. Zhou, R. Azumi, Stable iodide doping induced by photonic curing for carbon nanotube transparent conductive films, Japanese Journal of Applied

Physics 57 (6), 065101 (2018)

4. Y. Zhou, R. Azumi, Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives, Science and Technology of Advanced Materials 17 (1), 493-516 (2016)

5. Y. Zhou, Z. Wang, T. Saito, T. Miyadera, M. Chikamatsu, S. Shimada, R. Azumi, Fabrication of carbon nanotube hybrid films as transparent electrodes for small-molecule photovoltaic cells, RSC Advances 6 (30), 25062-25069 (2016)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 周英、高性能・高信頼性 CNT 透明導電膜の開発、グラフェンコンソーシアム第 17 回研究講演会 2018/7 (招待)
2. 周英、阿澄玲子、カーボンナノチューブを用いた透明導電膜、プラスチック成形加工学会第 28 回年次大会, 2017/6 (依頼)
3. Y. Zhou, S. Shimada, Y. Norikane, R. Azumi Hybridized Carbon Nanotube Transparent Conductive Film with Long-Term Stability, Asia nano 2016 (Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology), 2016/10
4. 周英、阿澄玲子、カーボンナノチューブを用いた透明導電膜、第 65 回高分子討論会, 2016/7 (依頼)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称：カーボンナノチューブ分散液およびカーボンナノチューブ複合膜

発明者：周英、阿澄玲子

権利者：産業技術総合所

種類：

番号：特願 2019-065037

出願年：2019

国内外の別：

名称：導電性カーボンナノチューブ複合膜

発明者：和知 敦史、周英、阿澄玲子

権利者：産業技術総合研究所

種類：

番号：特願 2018-035737

出願年：2018

国内外の別：

名称：カーボンナノチューブ分散液および複合膜

発明者：周英、阿澄玲子、島田悟、則包恭央

権利者：産業技術総合研究所

種類：

番号：特願 2017-114629

出願年：2017

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：阿澄 玲子

ローマ字氏名： Azumi Reiko

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：電子光技術研究部門

職名： 副研究部門長

研究者番号(8桁): 40356366

研究分担者氏名: 周 英

ローマ字氏名: Zhou Ying

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 電子光技術研究部門(今: ナノチューブ実用化研究センター)

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 80738071

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。