

技術紹介

「長尺カーボンナノチューブ」を用いた透明導電膜

Transparence Conductive Film Using Very Long Carbon Nanotubes.

矢嶋 尊*
YAJIMA Takeru

三好健太郎*
MIYOSHI Kentaro

坂井 徹*
SAKAI Toru

古月文志**
FUGETU Bunshi

1. はじめに

カーボンナノチューブ（以下，CNT）は，炭素の六員環構造が円筒状に規則正しく並んだ結晶構造を持ち，銅の1,000倍程度の高電流密度特性，銅の10倍程度の高い熱伝導率などの優れた特長を持つ，夢の素材と言われている。電子材料・電池・自動車・光学機器などの分野で機能性材料としての応用が期待されている¹⁾。

CNTの応用用途のひとつである「透明導電膜」は，ガラスやポリエチレンテレフタレート（以下，PET）などの透明な基材に導電材を塗布あるいは蒸着し，スイッチ等の回路機能を持たせた透明な膜である。現在，導電材料は，主に酸化インジウムスズ（以下，ITO）が使用されている。ITOは，近年のスマートフォンに代表される携帯端末や自動車用ナビゲーションシステムのタッチパネル用の需要が高い伸びを示し，供給が追いつかない状態になっている。しかし，ITOは中国が主原産国であるレアアースであり，資源枯渇，価格高騰などの問題を抱えていることに加え，ITOを導電材料に利用した透明導電膜は，フレキシブル性がなく，また耐熱，耐湿度などの環境性能に乏しい問題がある。

一方，CNTを導電材料に用いた透明導電膜ではフレキシブル性や耐環境性に優れている特長があるが，CNTが黒色であるため塗布量が多くなると透明性が損なわれる課題がある。

本報では，透明性と導電性を両立させるため，当社で開発した長尺カーボンナノチューブを極少量用いて透明性が維持できる透明導電膜を試作検討した結果を報告する。

2. 長尺カーボンナノチューブ

当社は，JST大阪府地域結集型共同研究事業に参画し，基板上に結晶成長するCNTの大量合成技術の開

発を行ってきた。CNTは，触媒を塗布した6インチシリコンウエハを不活性ガス雰囲気です温した後，所定の温度で炭化水素ガスを供給する熱CVD法で製造する。基板の上にCNTを成長させる製造法は，CNTの長さと同径が均一で，かつ50 μm 以上の長尺カーボンナノチューブが製造できることが特徴である（図1参照）。

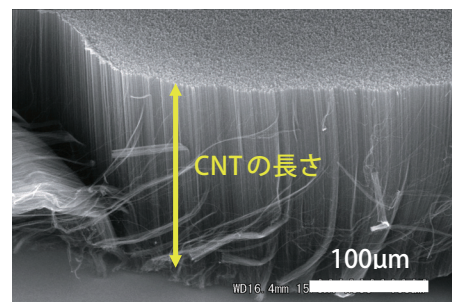


図1 長尺カーボンナノチューブのSEM写真

3. CNT長さと結晶性の導電性への影響

透明性と導電性の両立を実現するには，CNTの長さを生かして，できるだけ少量の塗布量及び，CNTとCNTの接触点での電気抵抗の低減が重要である。熱CVD法で成長したCNTの表面には，未反応の炭化水素ガス由来のアモルファスカーボンが多数付着する。表面のアモルファスカーボンは，グラファイトの結晶より導電性が劣るためCNT同士の接触点での導電性の妨げとなる。

長尺カーボンナノチューブ表面の結晶化処理のためにカーボン製バッチ炉（丸祥電器製）を用いて高純度アルゴン（G3グレード）雰囲気にて2,600 $^{\circ}\text{C}$ -2時間のアニール処理を実施した（図2参照）。

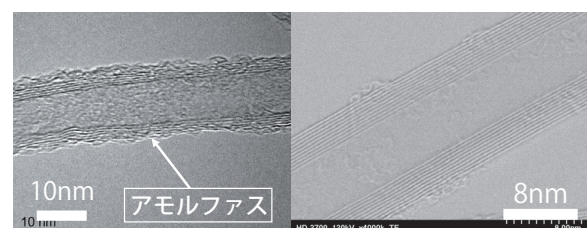


図2 未処理品とアニール処理品のTEM写真

* 開発・エンジニアリング本部山梨研究所材料研究室

** 北海道大学 教授

アニーリングを施したもの(以下、アニール処理品)と施していないもの(以下、未処理品)の比較において、アニール処理品は、表面のアモルファスの消失と鮮明な結晶像が確認できる。結晶化度の評価のために、ラマン分光測定によりGバンド(1580cm⁻¹)とDバンド(1360cm⁻¹)のピーク強度比(以下、G/D)を測定した。アニール処理品は未処理品に比べて結晶性の高さが確認できた(表1参照)。

表1 長尺カーボンナノチューブの物性値

項目	単位	未処理品	アニール処理品
CNT長さ	[μm]	50~150	←
CNT径	[nm]	5~20	←
層数		4~12	←
G/D	[-]	0.8	12

4. 分散液における分散性の影響

透明性と導電性の両立を実現するには、透明な基材の上にCNTを均一に塗布することが不可欠である。CNTを樹脂基材上に均一に塗布するには、CNTの分散液への均一な分散加工が重要である。しかし、長尺カーボンナノチューブはファンデルワールス力による凝集が強く、溶媒中に分散させることが困難である。アニール処理品は表面の結晶化度が高く、溶媒との相互作用が弱いことにより分散が難しい問題がある。

本検討では、長尺カーボンナノチューブを溶媒に均一分散させるために、北海道大学の古月教授に分散剤の技術提供を頂いた。分散剤は、両性イオン界面活性剤であり、CNT表面に界面活性剤が整列することでミセルを形成し、極性のある溶媒中で静電反発によりCNTを均一分散させる役目を担っている。また、分散時には低いせん断力にて分散を実施し、長尺カーボンナノチューブの長さを維持した分散液作製に努めた。

5. 透明導電膜の試作・評価

未処理品およびアニール処理品の長尺カーボンナノチューブを、分散剤を利用して分散液を作製し透明導電膜の試作を実施した。バーコーターを用いて未処理品およびアニール処理品の分散液をPETフィルムに塗布した。塗布の際には透明性と導電性の関係の評価するため厚さを変化させた。さらに分散剤を取り除くため、水洗および酸洗浄を実施した。比較のため他社製の単層カーボンナノチューブ(以下、SWNT)および他社製の多層カーボンナノチューブ(以下、MWNT)も評価を行った。

透明性および導電性の評価結果を図3に示す。未処

理品は、全光線透過率80%–表面抵抗率7,000Ω/□を達成し、アニール処理品は全光線透過率85%–表面抵抗率400Ω/□を達成した。

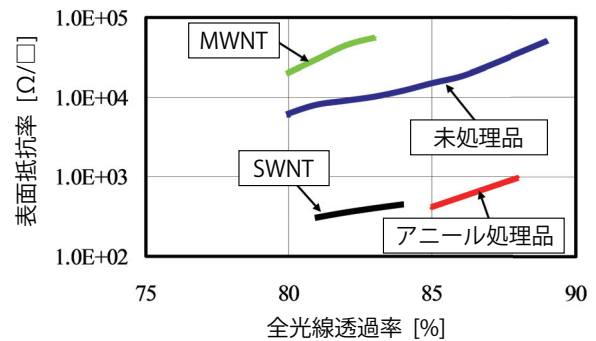


図3 透明導電膜試作・評価結果

アニール処理品はMWNTとして世界最高水準の値であり、SWNTと比較しても同等の透明性と導電性を達成できることを証明することができた。

CNTの透明導電膜を視覚的に評価するため、他社製のMWNT透明導電膜とアニール処理品の透明導電膜の表面状態について、SEMによる写真撮影を実施した(図4参照)。

その結果、アニール処理品の透明導電膜は長尺であるために、少ない量かつ、少ない接点で他社製のMWNT透明導電膜と同等の導電性が得られているために全光透過率が高いことが判明した。

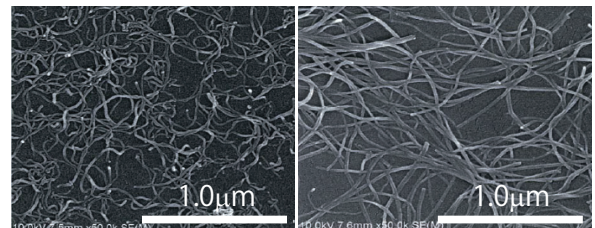


図4 MWNT(他社)と長尺カーボンナノチューブの透明導電膜のSEM写真

6. まとめ

長尺カーボンナノチューブの長さを活かした応用用途として、透明導電膜の作製・評価を行った結果、アニール処理を施した長尺カーボンナノチューブを用いた透明導電膜はMWNTとして世界最高水準の全光線透過率85%–表面抵抗率400Ω/□を達成することができた。

今後は、タッチパネル向け導電材料として利用可能な全光線透過率90%以上、表面抵抗率300Ω/□以下を目標に、さらに長さを維持できる分散液作製方法、分散剤の除去方法などの検討を進める。

参考文献

- 1) 株式会社富士キメラ総研. 2011年 微粉体市場の現状と将来, 2011, 305