

## 2. 3 研究開発項目②-3-2「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

### 2. 3. 1. 「ポリマーに分散する技術の開発」

#### 2. 3. 1. 1 「分散剤の設計、合成技術の開発及び分散工業化基盤技術の開発」

##### 2. 3. 1. 1. 1 「分散工業化基盤技術の開発」

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマにおいては、九州大学と日本ゼオン共同で、スーパーグロース法で合成される単層CNT（以下、SGCNT）に適用可能な分散剤、分散技術の開発を実施した。次の優れた成果が得られている。

#### (1) 複合材料を安価、大量に製造するための基盤プロセス開発

① ポリマー複合材料において、工業スケールでの生産に対応可能なCNT均一分散技術の確立。

#### (2) 複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発

① 最大導電率 145S/cm のゴム複合材料配合確立。

② 熱伝導率 20W/mK 以上のゴム複合材料配合確立。

### 2) 研究開発成果

#### (1) 複合材料を安価、大量に製造するための基盤プロセス開発

本研究課題では、低コストで大量生産が可能な分散基盤技術確立を目的として研究を実施した。商業化開始時の設備投資額を低減するため、既存の装置、設備で生産できるプロセスを目指すと共に、使用する原料も工業的に入手容易なものを優先して検討を実施した。本検討に用いるCNTは低コスト化が見込める単層CNTであるSGCNTに注目し、既に市場で販売実績のある多層CNTを比較対象に設定して検討を実施した。

一般的に、CNTをポリマー中に分散するには、各種フィラーを分散する既報の技術を用いることができ、ドライブレンド法、ウエットブレンド法のいずれかに分類できる。ドライブレンド法は、混練装置を用いてポリマー、CNTに直接、高いせん断力を与えることでCNTをポリマー中に分散させ、複合材料を得る方法で、従来のフィラー分散技術、設備を応用、活用しやすい分散技術である。しかしながら、ドライブレンド法では分散中に高いせん断力をCNTに付与することになるため、CNTがダメージを受けやすく、さらにせん断力を加えてもなおCNTの分散が不十分になりやすいなどの理由により、所望の特性を発現させるのが困難である。CNTが本来持っている優れた特性を十分に発揮させるためには、できるだけダメージを与えずにCNTをマトリックスポリマー中に高度に分散、混合することが必要となり、そのような観点からはウエットブレンド法が好適であると考えられる。

ウエットブレンド法は、溶媒中でポリマー、CNTを混合、分散装置によりCNTを分散させ、溶液から複合材料を回収する方法である。溶媒中にCNTを高度に分散する技術は、陰イオン性界面活性剤を用いる方法をはじめとして、様々な方法が既に知られていることから、用途や工業上の制約に合わせて方法を選択できるが、一方で設備が大規模になりやすいといった問題を有している（図 2.3.1.1.1-1）。

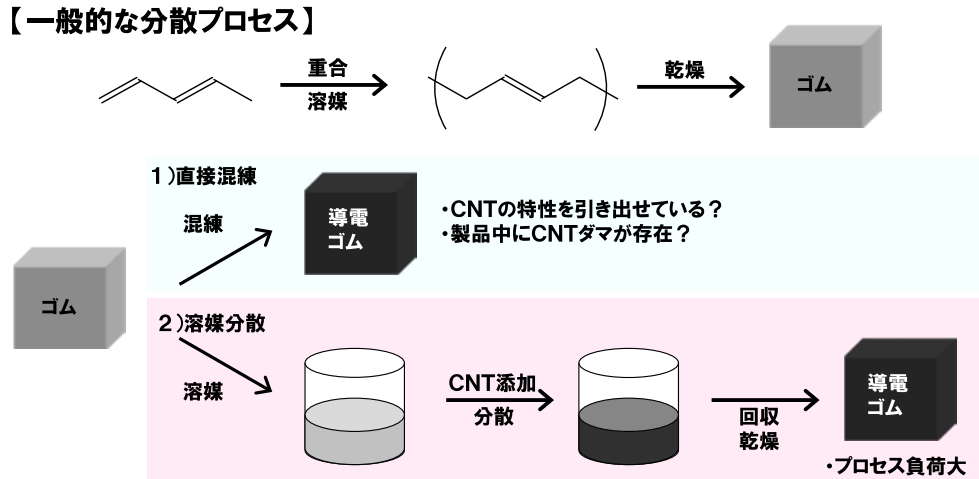


図 2.3.1.1.1-1 一般的なゴム複合材料製造プロセス

しかしながら、ゴムに代表されるポリマーの一部は、溶液重合、乳化重合等により重合したポリマーを乾燥、回収することにより製造しているため、ポリマーを溶液重合、乳化重合で作製した後、CNT分散液をこれらポリマー溶液に加えた後、複合材料を乾燥、回収するプロセスが構築できれば、ウエットブレンド法でも工業スケールで容易に複合材料が製造できると考えられる（図 2.3.1.1.1-2）。

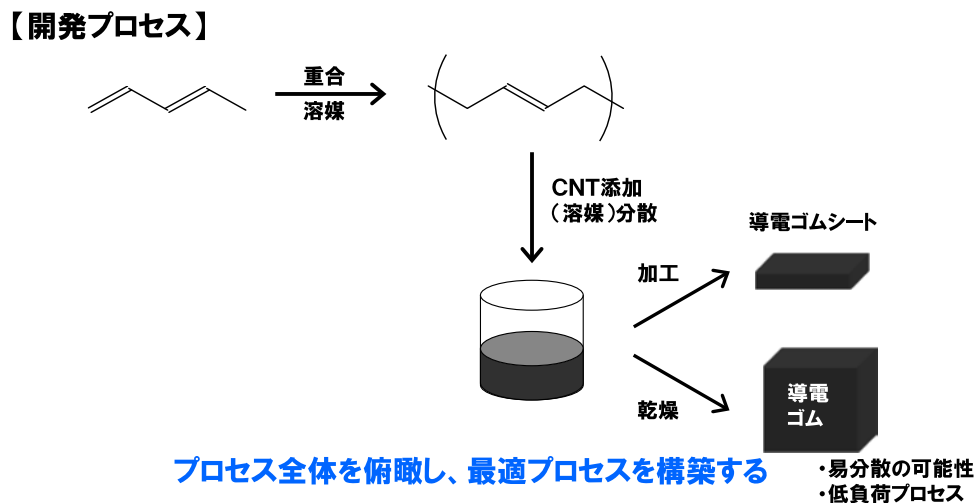


図 2.3.1.1.1-2 新プロセス概念図

その際、コスト、環境負荷、作業環境などを考慮すると、溶媒を水にするプロセスが最も産業上優位にあるため、水を用いた複合材料プロセスの開発に注力し、検討を実施した。

CNTの中でも特に単層CNTは、多層CNTと比べて直径が小さいことから、単層CNT同士の van der Waals 力、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの寄与のため単層CNT同士の凝集力が大きくなり、その結果多層CNTより溶媒中の均一分散が困難であると言われている。その一方で、単層CNTは界面活性剤を分散剤として用いることにより、水中に容易に分散させることが報告されているため、初めにSGCNTの水に対する分散挙動の確認を行った。陰イオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液に各種CNTを添加し、バス型の超音波装置を用いて分散処理を行った。SGCNTおよび、他の単層CNT（HiPCo法で得られる一般的な単層CNT）の分散挙動を図2.3.1.1.1-3に示すが、他の単層CNTと同様、SGCNTは陰イオン界面活性剤を用いることにより、水に対して良好に分散することが確認された。

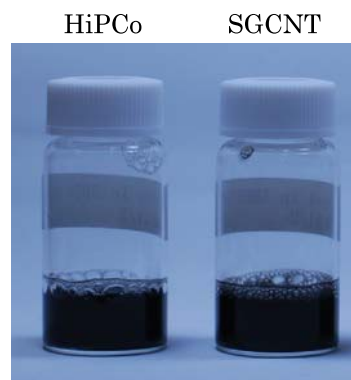


図 2.3.1.1.1-3 SGCNTの水への分散挙動

SGCNTの水への分散特性を考慮すると、溶液に水を用いた複合材料製造プロセスが好適であると考え、図2.3.1.1.1-4に示すポリマーの水分散液であるポリマーラテックスを用いるプロセスを考案し、複合材料の検討を行った。当該プロセスは、界面活性剤を含む水溶液中にSGCNTを加え、超音波処理等の分散処理によりSGCNTを水中に分散させる。次いで、得られたSGCNT水分散液とポリマーの水分散液であるラテックスを混合し、ポリマー/SGCNT混合溶液を作製する。さらに、得られたポリマー/SGCNT混合溶液をポリマーが溶解しない溶液に加えて界面活性能を失わせて複合材料を凝固させ、複合材料を回収する。乾燥後はプレスなどで成形し、複合材料成形体を得る方法である。

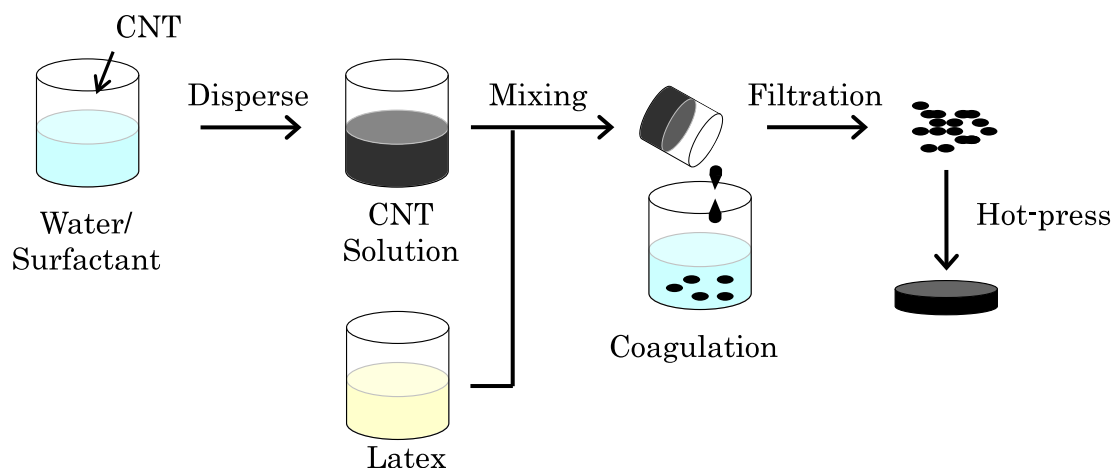
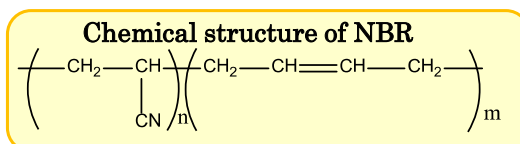


図 2.3.1.1.1-4 ラテックスを用いた複合材料作製プロセス

上記プロセスにより、SGCNT複合材料が得られるかどうか検証を行った。一般的なゴム材料であるアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム（以下、NBR）ラテックス（図 2.3.1.1.1-5）、CNTはSGCNT、比較として多層CNTであるNC7000（Nanocyl社）を検討に使い、複合材料の電気特性を比較した。検討に用いたCNTの透過型電子顕微鏡（TEM）観察像を図 2.3.1.1.1-6 に示す。

**【ラテックスプロセスを用いた複合材料量産プロセスの開発】  
NBR (Nitrile Butadiene Rubber)**



**Spec of NBR latex**

	LX551
Type	carboxylated NBR
particle size	120 nm
Gel content	0%
Bound AN content	37%
Surface active agent type	Anion
Supplier	zeon corp.

Data from  
<http://www.zeon.co.jp/business/enterprise/latex/latex4.html>

**NBR Latex**



図 2.3.1.1.1-5 NBRラテックス

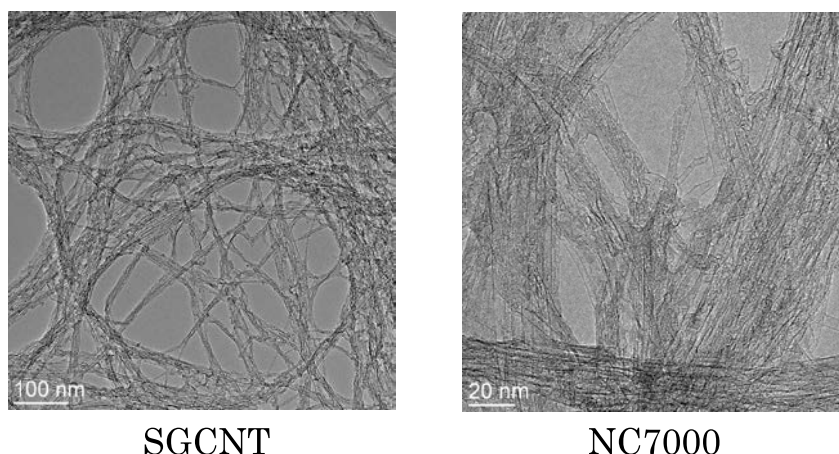


図 2.3.1.1.1-6 各種CNTのTEM像

始めに、超音波を用いてSGCNT分散液を作製するプロセスを用いて、上記プロセス全体におけるSGCNTへのダメージをラマン分光法により確認した。SGCNTに欠陥が導入された場合、欠陥由来の  $1,350\text{cm}^{-1}$  のDバンドのピークが大きくなる現象が見られる（G/D値が低くなる）はずであるが、検討に用いたSGCNT、SGCNT分散液、複合材料中でそれぞれ測定を実施した結果、G/D値の低下はみられず、当該分散法によりSGCNTはダメージを受けていないことが確認された（図 2.3.1.1.1-7）。すなわち、当該プロセスはSGCNTにダメージを与えない分散プロセスであることが確認された。

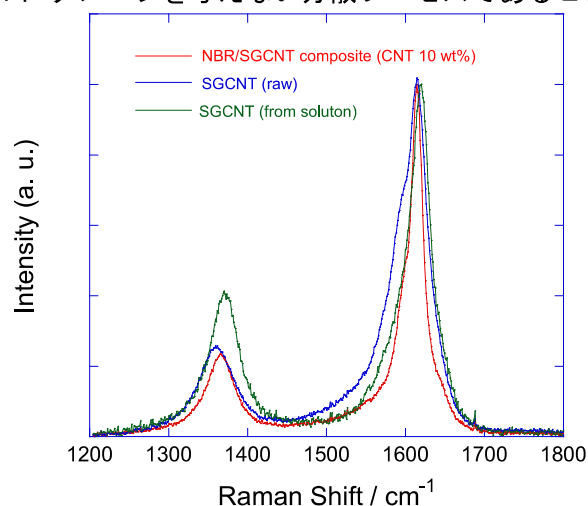


図 2.3.1.1.1-7 各プロセスにおけるCNTのラマンスペクトル

次に、得られた複合材料を所定のサイズに成形し、複合材料成形体の体積導電率を測定した結果を以下に示す。SGCNTを用いた複合体は、NC7000の複合体よりも低添加で高い体積導電率を示し、かつ繰り返し再現性も優れていることが明らかとなった（図 2.3.1.1.1-8）。

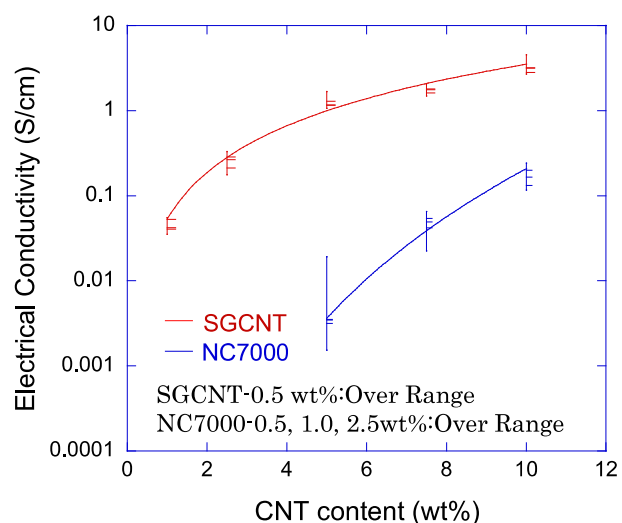


図 2.3.1.1.1-8 各種複合材料の体積導電率

得られた複合材料の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図 2.3.1.1.1-9 に示すが、当該手法により得られた複合材料はSGCNTが高度に分散された状態でマトリックスポリマー中に存在していることが確認され、このSGCNT同士の高度なネットワークにより、複合材料への高い電気導電性の付与、優れた繰り返し再現性を示すと考えている。

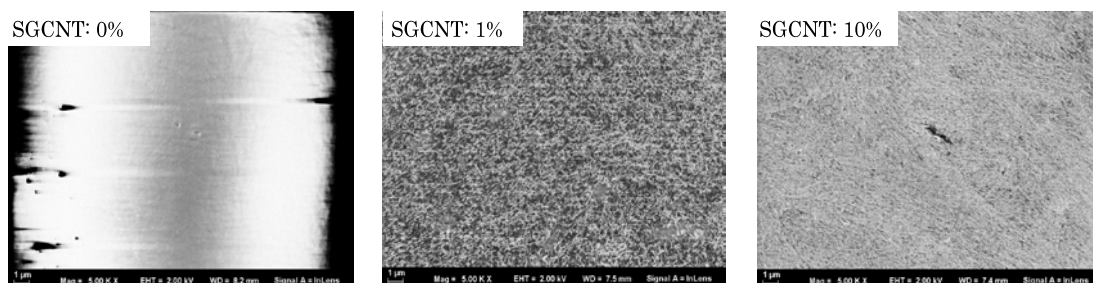


図 2.3.1.1.1-9 SGCNT 複合材料のSEM写真

(左から、SGCNT：なし、SGCNT：1wt%、SGCNT：10wt%)

上記プロセスを用いて、NBR以外の材料（水添NBR：水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、SBR：スチレン-ブタジエンゴム、アクリル：アクリル系ポリマー）を用いて複合材料を作製したところ、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能なことから、提案したプロセスは汎用性の高いプロセスであることが確認された（図 2.3.1.1.1-10）。

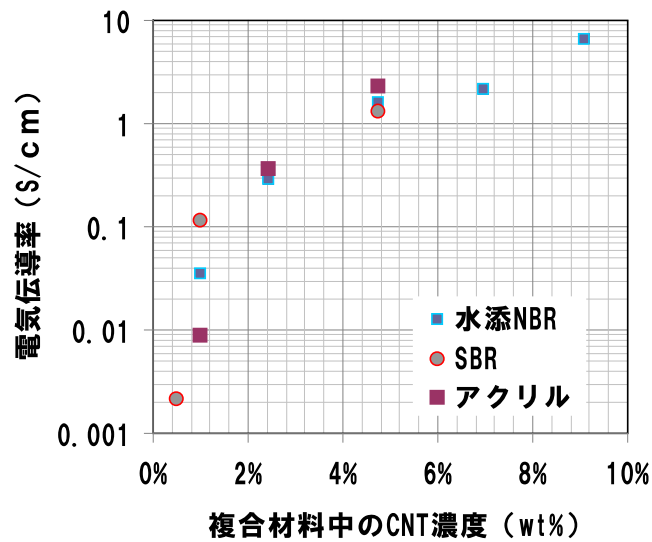


図 2.3.1.1.1-10 ラテックスを用いた分散技術の他材料への適用

上記検討により、工業スケールでSGCNT複合材料を簡便に得るための基盤技術を確立した。次いで、確立した技術をベースにし、kg スケールでの複合材料が可能かどうかの検証を行った。

前記検討では、超音波処理によりSGCNT水分散液を作製していたが、スケールアップが困難であるといった問題を有している。そこで次に、スケラビリティに優れる分散プロセスの開発に着手した。一般的なCNTの分散技術を図 2.3.1.1.1-11 に示す。

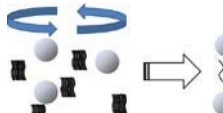
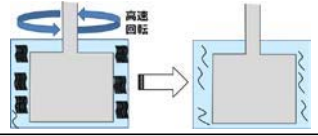
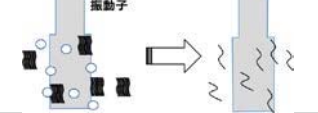
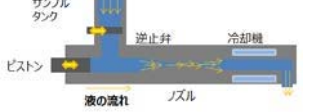
分散法		分散メカニズム	
ビーズミル	解砕	小粒径ビーズを用いてCNT凝集体を解砕する	
薄膜旋回	せん断	高速回転するホイールと容器内壁面との速度差によるせん断により、CNT凝集体を分散する	
超音波	キャビテーション	振動子の超音波振動によりキャビテーションを発生させ、CNT凝集体を分散する	
ジェットミル	キャビテーションせん断	高速流を作り出し、液を微細ノズルを通過させる時に発生するせん断力、キャビテーションにより、CNT凝集体を分散する	

図 2.3.1.1.1-11 CNT分散技術

各分散方式一長一短があるため、用途に応じて分散技術を選定することが可能であるが、単層CNTのようなダメージを受けやすいCNTに関しては、超音波分散のようなキャビテーションを起す分散装置を用いるとCNTがダメージを受ける。そのため、単層CNTの場合には、ジェットミル装置のような装置を用いて分散することが良いと推察される。そこで本検討では、湿式高圧ジェットミルを用いたスケールアップ検討を行った。なお、湿式高圧ジェットミルは卓上式の小型装置から大型装置までが既に販売されており、設備導入のみでスケールアップが可能である。小型湿式高圧ジェットミルを用いてSGCNT分散液を作成し、上記記載のラテックス法にて作製した複合体の導電性能を評価した。その結果、超音波処理により得た複合材料よりも、湿式高圧ジェットミル処理により得た複合材料の方が、SGCNT系、多層CNT（NC7000、Nanocyl社）双方の複合材料の導電性能が向上した（図2.3.1.1.1-12）。

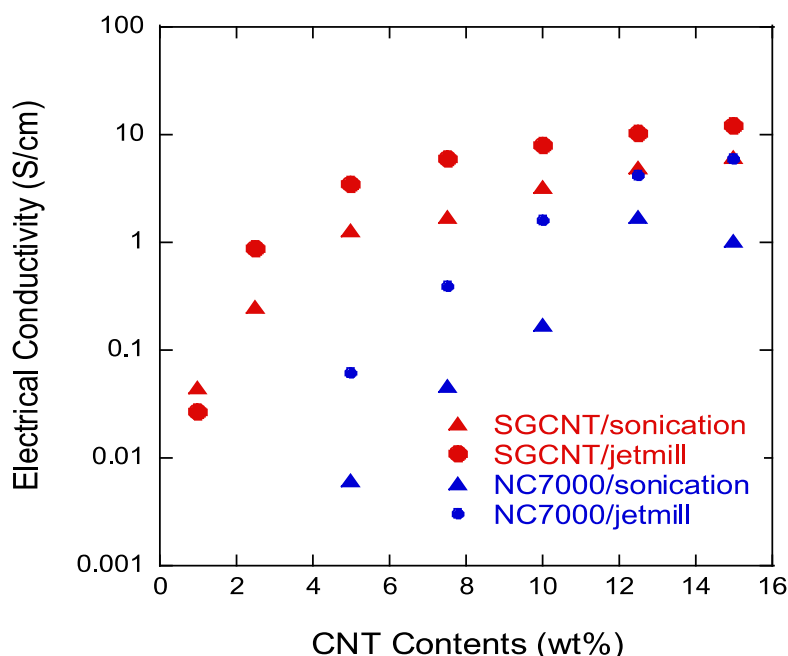


図 2.3.1.1.1-12 各種分散装置で作製した複合体の導電性能の違い

さらに、各種分散装置で作製した複合材料の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図2.3.1.1.1-13に示すが、分散装置間で複合材料中におけるSGCNTの分散状態の違いは認められなかった。



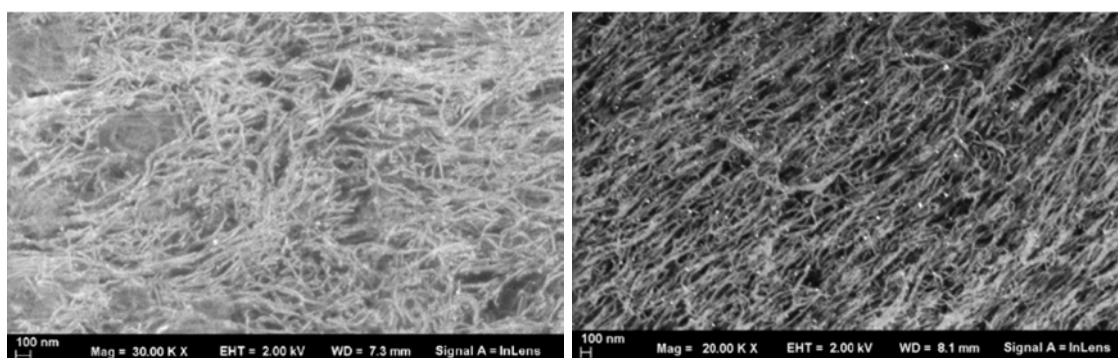


図 2.3.1.1.1-13 超音波で作製した分散液から作ったNBR複合体（左）、  
湿式高圧ジェットミルで作製した分散液から作ったNBR複合体（右）のSEM像

以上の検討から、湿式高圧ジェットミルはスルーputt向上と複合材料の特性向上を両立できる有用な装置であると判断した。

次に、さらなる生産性の向上を目指し検討を実施した。ラボにおける複合材料製造は、専任オペレーターが作業しても 100g/月程度であるが、ゴム加工会社において一次評価を実施する場合には、一条件あたり 200g 程度の複合材料が必要となるため、ラボ製造サンプルで加工条件の評価を行うのは困難であった。そこで、製造受託企業にサンプル製造を委託し、kg スケールでのサンプルを製造し、サンプル提供希望企業へサンプルを提供し、結果についてフィードバックを受けるスキームの構築を試みた。検討を行ったスキームを図 2.3.1.1.1-14 に示す。

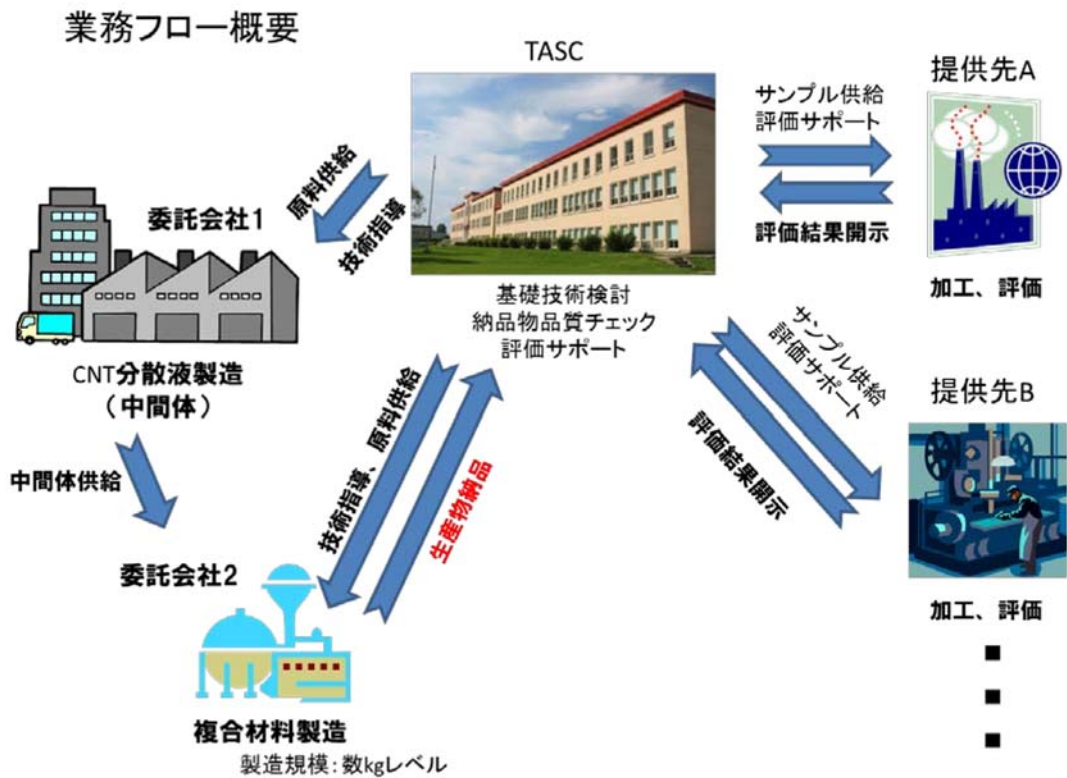


図 2.3.1.1.1-14 委託生産およびサンプル提供スキーム

大型の湿式高圧ジェットミルを所有するCNT分散液製造業者と、凝固乾燥工程を受託する複合材料製造業者を選定し、上記体制を構築した。また、実際の委託製造検討においては、kgスケールのサンプルを確保するだけでなく、製造プロセスの改良も実施した。

さらに、当該プロセスのロバスト性を確認するため、複数回サンプル製造を実施した。その結果、電性のバラツキの少ない複合材料が得られることが確認され（ニトリルゴムベースで平均導電率:1.4S/cm、管理限界(3σ):0.4962)、走査型電子顕微鏡によって観察されるSGCNTの分散状態も、大量生産品とラボ品で同様であった。この複合体をゴム加工業者に提供したところ、加工後のゴムサンプルも導電率が良好であり、複合体は実用化で必須となる加工にも耐えうることが示唆された。(図 2.3.1.1.1-15, 16)。

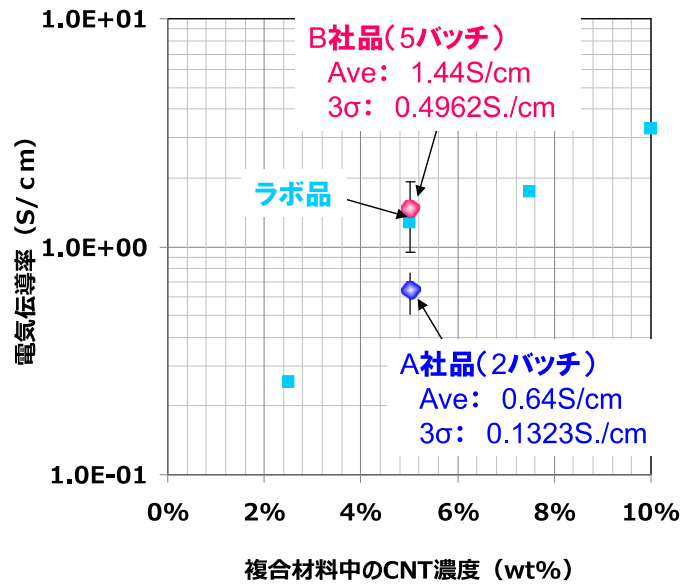


図 2.3.1.1.1-15 委託製造した複合材料の特性

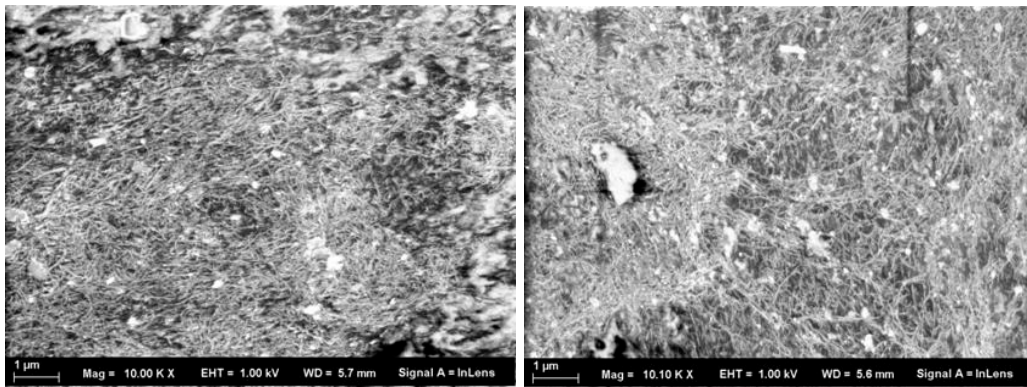


図 2.3.1.1.1-16 委託製造で作製した複合材料のSEM像

検討により作製した加工物を図 2.3.1.1.1-17 に示す。



図 2.3.1.1.1-17 SGCNT 複合材料加工物外観

上記検討により、SGCNT 複合材料を工業レベルで製造できる基盤プロセスを確立す

ることができた。図 2.3.1.1.1-18 にゴム複合材料を用いた加工部材のプロセス例を示すが、工業製品として市場に提供するためには、これらすべての工程を安定にする必要があり、それに必要な評価技術の確立が必須となる。評価技術については、最終プロセスを想定し評価技術を構築する必要があるため、評価技術を含めた今後の開発については個別企業での対応となる。

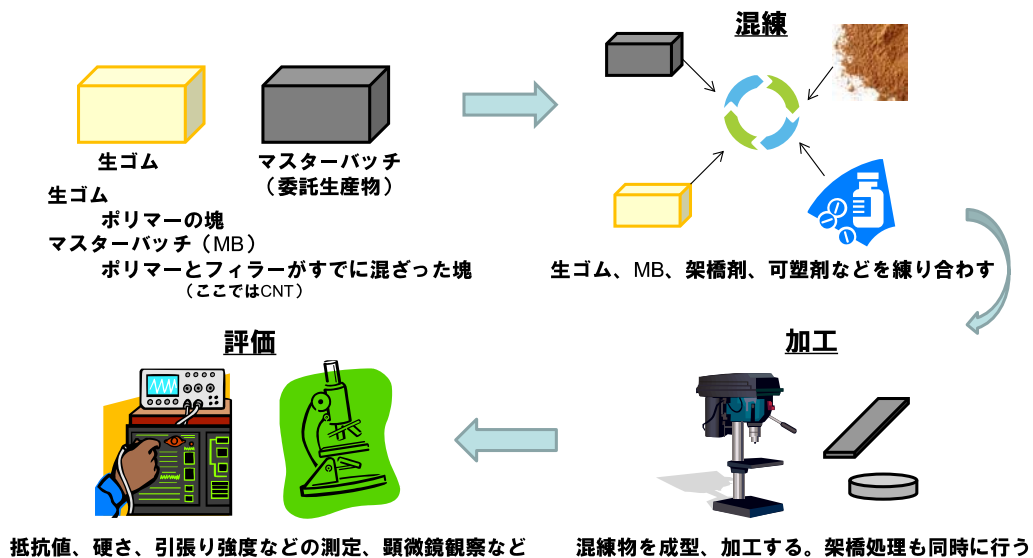


図 2.3.1.1.1-18 ゴム複合材料後工程プロセス概念図

上記検討において基盤技術を確立したラテックス法は、大量生産と複合材料の性能を両立できる方法であるが、使用するポリマー種によっては、ラテックス状態を作れない場合もある。その場合には、ポリマーが溶解する溶媒を用いてポリマーとCNTを分散するプロセスを用いることになるが、一般的にCNTは有機溶媒への分散性が乏しいため有機溶媒にCNTを分散させる分散剤を用いる形になる。しかしながら、現時点においてSGCNTに好適な分散剤についての知見がほとんどないため、SGCNTに好適な分散剤を探索することとした。

まず初めに、市販汎用ポリマーをSGCNT用分散剤として評価した。比較を容易にするため、エチレン鎖を主鎖とするポリマー5種類、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリアクリロニトリル (PAN) を評価対象とした。各種ポリマーの分散能評価は以下の手順で行った。初めに、各種ポリマー溶液を作製し、所定量のSGCNTをポリマー溶液に添加し、超音波分散処理装置を用いて所定時間分散処理を行い、分散状態を評価した。その結果、検討に用いたポリマー5種のうち、ジメチルアセトアミド (DMAc) およびN-メチルピロリドン (NMP) 中でPVP、PS、PVCが高い分散能を示し、分散処理後は凝集物のない均一な分散液が得られた。一方、PVAc、PANは分散能が低く、視認できる凝集物

が分散処理後も多数残った（図 2.3.1.1.1-19）。

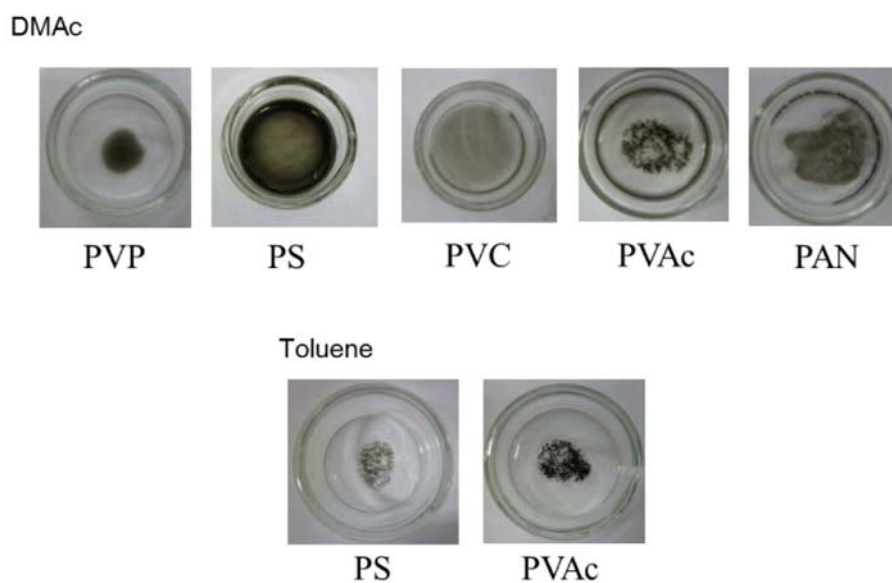


図 2.3.1.1.1-19 超音波照射後のSGCNT分散液写真

次に、各種分散液に関して遠心分離処理を行い、処理後の分散液吸光度を測定した。その結果、目視で高い分散能を示したPVP、PS、PVCを用いた分散液は高い吸光度を示した。（図 2.3.1.1.1-20）。

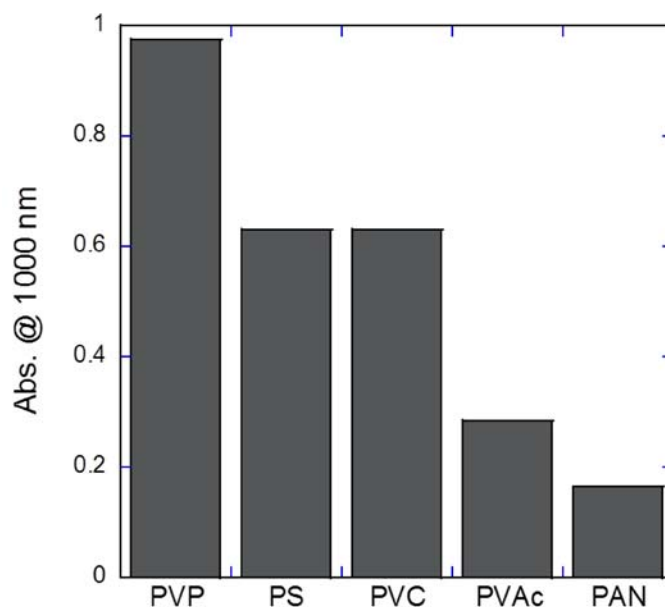


図 2.3.1.1.1-20 各種分散液の1000nmにおける吸光度

SGCNTに対して良好な分散特性を示したこれらポリマーが、SGCNT分散剤とし

て作用する機構を推定するため、九州大学が開発したCNTコーティングシリカ粒子充填カラムを活用し、評価を行った。当該技術は、高速液体クロマトグラフ装置に評価対象のCNTをシリカ表面に吸着（修飾）させた後、作製したシリカをカラム内充填し、高速液体クロマトグラフ装置に装着、CNTとの親和性を評価したい化合物を含む溶液を流す方法である。評価対象のCNTと化合物の相互作用が強い場合には化合物の溶出時間が長くなり、相互作用が小さい場合には、化合物の溶出時間が遅くなるため、その時間を測定することによりCNTとの相互作用を定量評価することができる（図 2.3.1.1.1-21）。

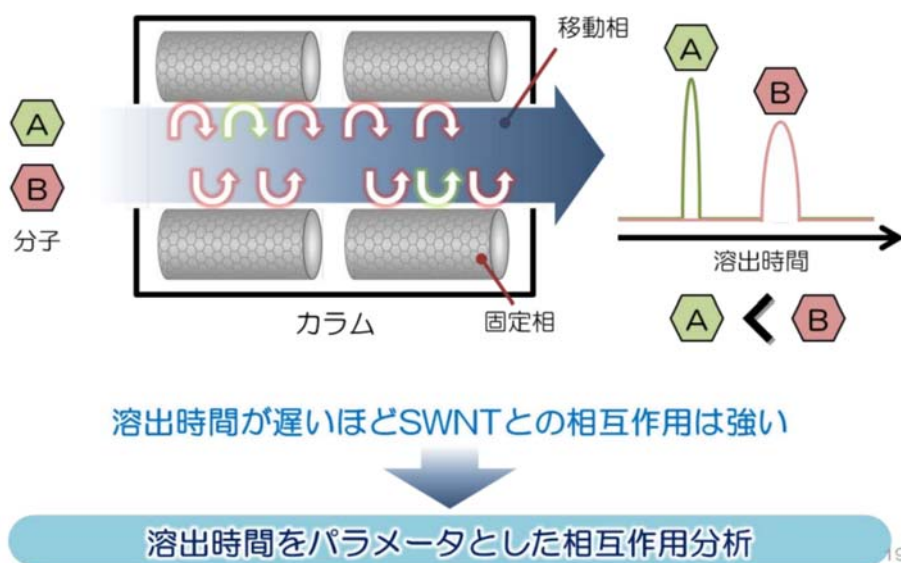
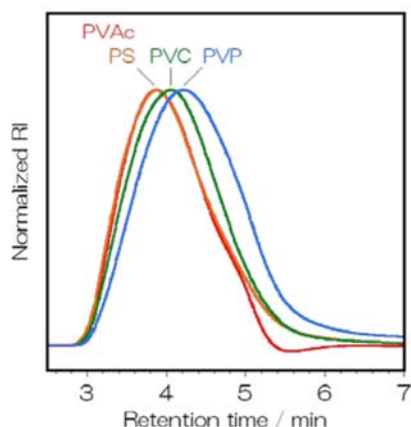


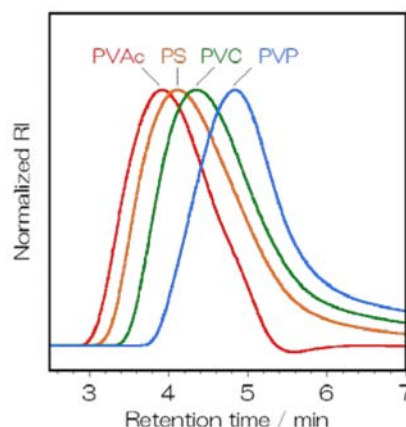
図 2.3.1.1.1-21 CNT修飾カラムによる相互作用分析の原理

新たに九州大学でSGCNT修飾シリカ粒子を充填したカラムを作製し、先ほど検討に用いた各種ポリマーとSGCNT間の相互作用を測定した。その結果、先の検討でSGCNTの分散能に乏しいPVAの溶出時間が最も短く、SGCNTを良く分散したPVPの溶出時間が最も長いことが確認された。（図 2.3.1.1.1-22）。

$NH_2$ -column (SGSWNTなし)



SGSWNT-column (SGSWNTあり)



SGSWNTによって明確な溶出時間の差が出現

図 2.3.1.1.1-22 高速液体クロマトグラフィーでのポリマー溶出時間

以上から、SGCNT 充填カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーは、SGCNT の分散剤候補化合物のスクリーニングに有用であることが確認された。本技術開発により、SGCNT の分散剤候補となるポリマー（化合物）を効率よくスクリーニングでき、SGCNT 複合材料開発の加速が見込まれる。

さらに、上記高分子材料中から、ポリスチレン（PS）に注目し、高分子材料骨格がSGCNT の分散性に与える影響を評価した。具体的には、①高分子材料の分子量、②高分子材料構成（ランダム、ブロック、原料組成比）を変えたポリスチレンおよびスチレン共重合体を用い、SGCNT 分散性の確認を行った。その結果、SGCNT の分散性は、高分子材料の分子量、組成に大きく影響を受けることが確認された。

（2）複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発

工業的に製造されたポリマーラテックスだけでなく、SGCNT 水分散液中で乳化重合を実施することにより、ポリマー複合材料作製の検討を実施した。その結果、SGCNT と重合法を組み合わせることで、SGCNT を表面に吸着したポリマー粒子、SGCNT を内包したポリマー粒子の作り分けが可能であることを見出した（図 2.3.1.1.1-23）。

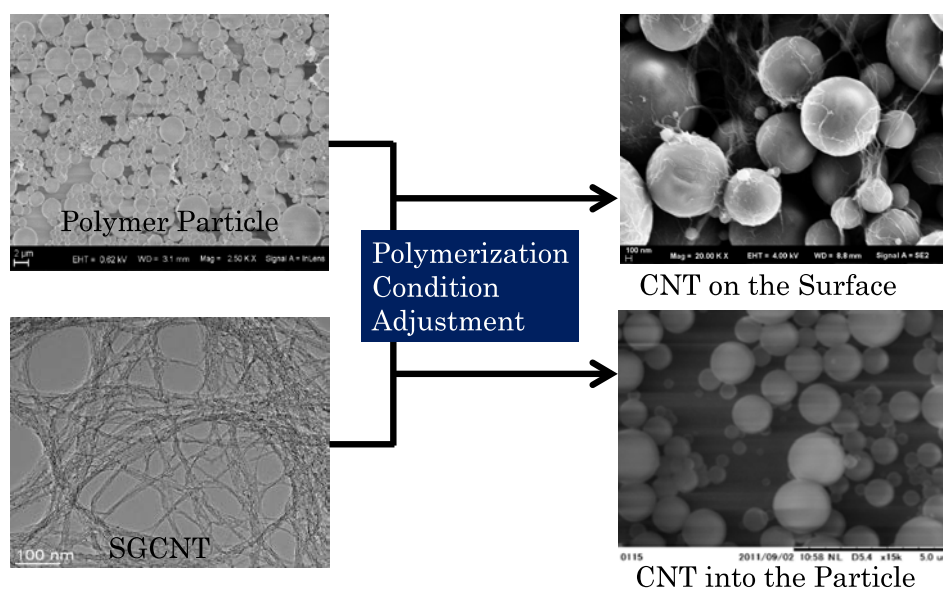


図 2.3.1.1.1-23 ポリマー合成技術を活用したSGCNTポリマー複合粒子合成

当該技術開発により、SGCNTを表面に吸着したポリマー粒子が作製可能であることが確認され、導電性粒子への応用、或いは複合材料中でのSGCNTパーコレーション形成向上のメリットが期待される。

次に、電気導電性に優れた複合材料を具現化するための基本配合確立を目的とし研究を実施した。優れた特性の複合材料が得られるSGCNT、並びにマトリックスポリマーとしては高電気伝導複合材料が得られている既知のフッ素ゴムに注目し予備検討を行った。溶液法を用いて複合材料を作製した結果を図 2.3.1.1.1-24 に示す。

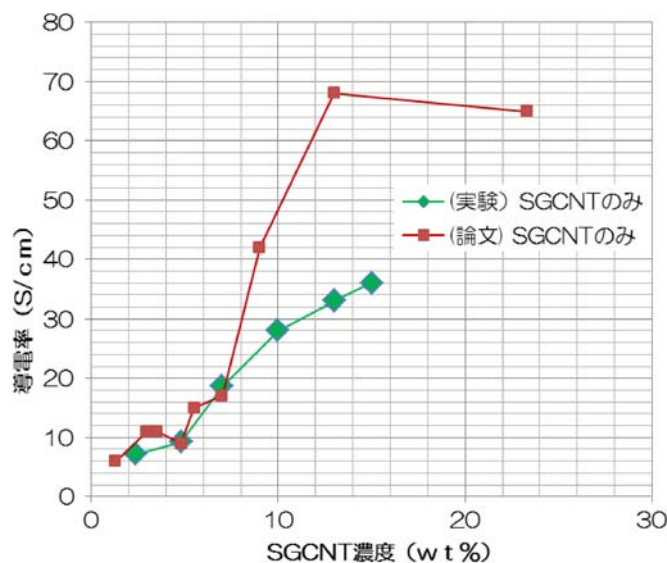


図 2.3.1.1.1-24 フッ素ゴム／SGCNT複合材料の電気伝導率



検討を実施したところ、単純なフッ素ゴム／SGCNT複合材料ではSGCNT量を増加しても70S/cm以上の導電性を付与することができない上に、複合材料の加工性が著しく低下することが確認され、当該手法では100S/cm以上の高い導電性を付与することが困難であると判断した。

そこで次に、SGCNTの長い導電パスを効率良く形成させるといった目的で、安価でありかつ高い導電性を示す粒子状の導電性添加剤との併用についての検討を行った。ポリマー構造、導電性添加剤の最適化検討を実施した結果、フッ素系ポリマー（フッ素ゴム）／導電性添加剤／SGCNTの系において、100S/cm以上（最大145S/cm）の導電性の高い複合材料を得ることに成功した（図2.3.1.1.1-25）。

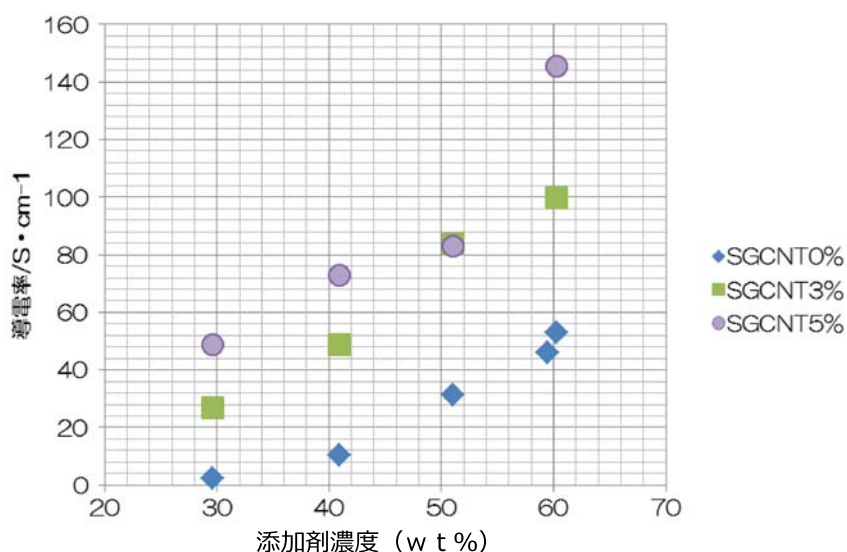


図 2.3.1.1.1-25 フッ素ゴム／導電性添加剤／SGCNT複合材料の電気導電率

当該手法の効果について、他のCNT（単層CNT、多層CNT）を用いて同様の検討を実施した。フッ素ゴム／導電性添加剤を固定し、使用するCNTをSGCNTから多層CNTに変えた以外は同様の操作、配合で検討を行った。その結果を図2.3.1.1.1-26に示す。その結果、他の単層CNT、多層CNTではSGCNT同等の性能の発現は見られず、SGCNTを用いた場合にのみ非常に高い電気導電性を発現することが確認された。これは、SGCNTが非常に長い形状を維持した形で複合材料中に分散しており、その結果、高い導電性が発現されたと考えられる。

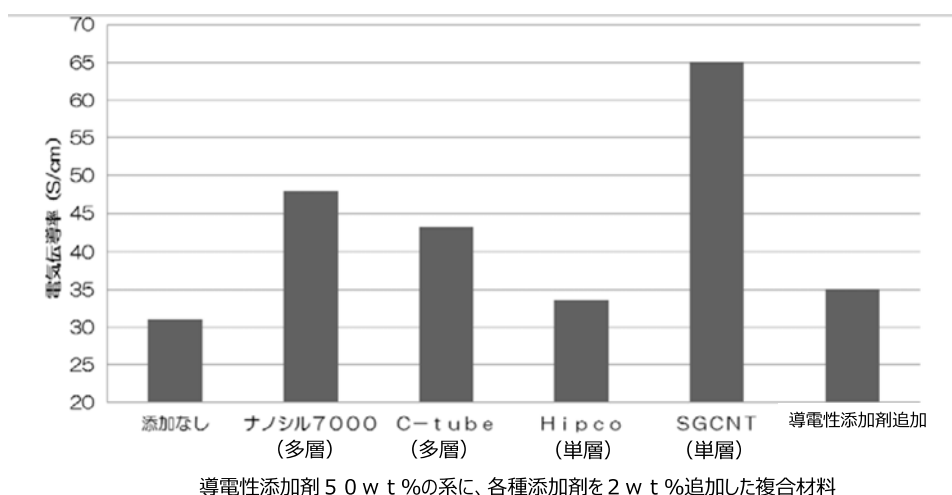


図 2.3.1.1.1-26 フッ素ゴム／導電性添加剤／各種 CNT 複合材料の電気伝導率

本検討で得られた複合材料は、安価な導電性添加剤を使用していることから材料コストを大幅に低減する効果もあり、現時点で電気伝導率 80S/cm、材料コスト 6,000 円/kg (SGCNT 単独の複合材料の 1/3 以下のコスト) の成形加工可能な複合材料が得られている。また、同様の方法で得られた複合材料は、面内方向の熱伝導率を 20W/mK 以上への向上が目標のところ、24W/mK の複合材料を得ることに成功した。

しかしながら、現組成ではポリマーが持つ特性 (引張、曲げ特性等) が犠牲になっているため、用途に応じた配合設計、分散プロセスを開発する必要がある。

また、本検討では、複合材料の導電性を改善するための他の手法として、①ポリマー中へのゲル成分の導入、②他の無機フィラーの添加効果についての検討を行った。当該手法の概念図を図 2.3.1.1.1-27 に示す。

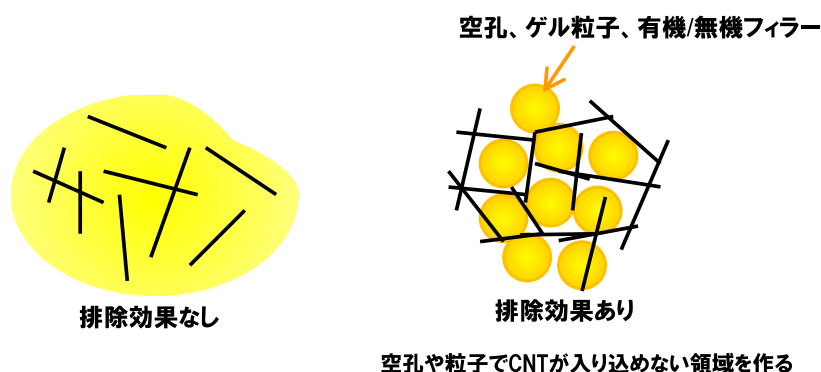


図 2.3.1.1.1-27 複合材料特性改善のための技術

上記①ポリマー中へのゲル成分の導入の効果を確認するため、ゲル成分有、無の NBR ラテックスを用いて、前述したラテックス法により複合材料を作製し、得られた複合材料の導電率を測定した。その結果を図 2.3.1.1.1-28 に示す。

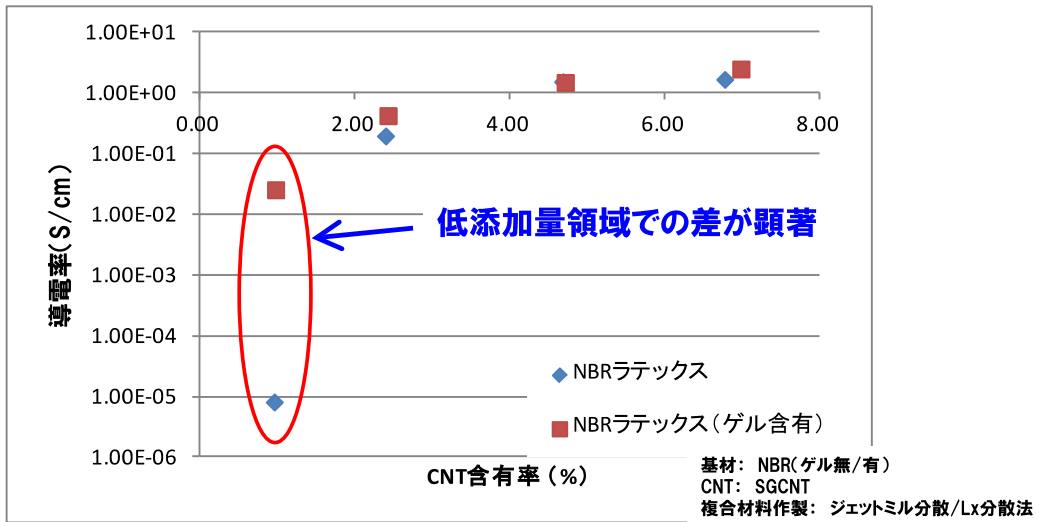


図 2.3.1.1.1-28 NBRラテックス中のゲル成分の効果

その結果、NBRラテックス中にゲル成分を導入することにより、SGCNTの添加量が少ない領域で3ケタ程度導電性を改善できることが確認された。

次に、上記②他の無機フィラーの添加効果を確認するため、イオン性液体を含むエポキシ樹脂中に無機フィラーであるアルミナを添加し、複合材料の特性評価を行った。その結果、無機フィラー添加により複合材料の導電性が向上することが確認された（図 2.3.1.1.1-29）。

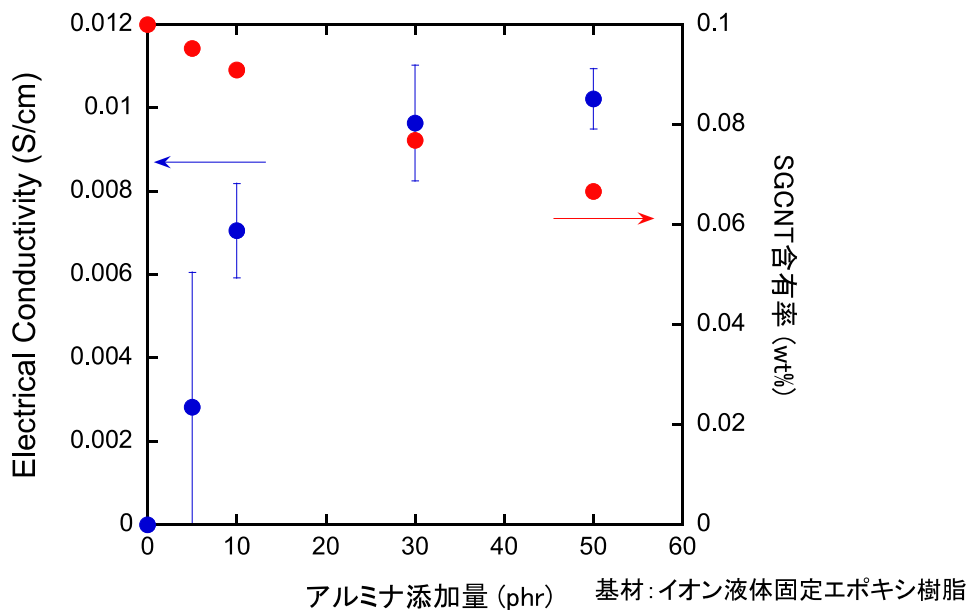


図 2.3.1.1.1-29 エポキシ樹脂複合材料へのアルミナ添加効果

当該技術は、SGCNTを単独で用いた場合より最大4ケタ導電性を改善し、なおかつ複合体中の導電性のばらつきを抑制できるといった利点がある。また、開発した技術は、エポキシ樹脂、フッ素ゴム、ポリスチレンなど、様々な基材ポリマーに適用でき、汎用性を備えた技術であることが確認されている。また、使用する無機フィラーはアルミナや炭酸カルシウムなどの一般的なものを用いることができ、実用化が容易であることが確認されている（図2.3.1.1.1-30）。と考えている。

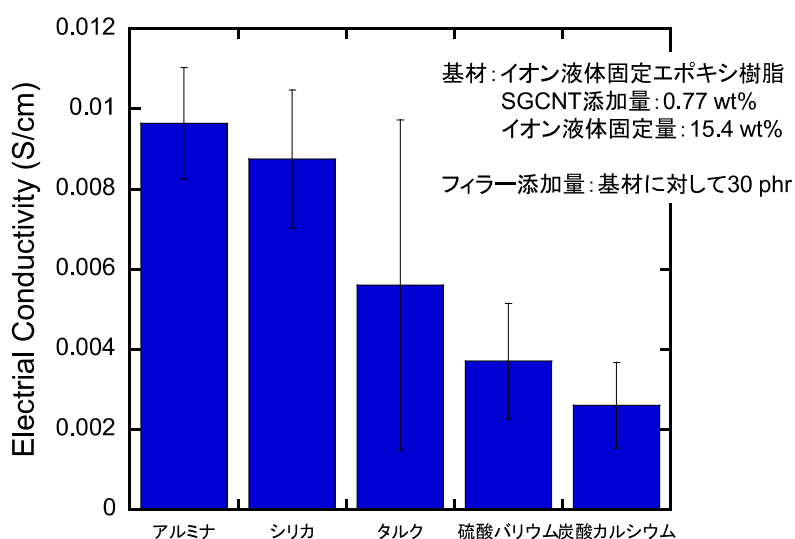


図 2.3.1.1.1-30 各種フィラーを用いた複合材料の電気特性

また、エポキシ樹脂／SGCNT複合材料系で、反応基を有するイオン液体を併用することにより、SGCNTの分散性が向上、その結果導電性が改善（0.001S/cm→0.1S/cm）されることを見出した（図2.3.1.1.1-31）。

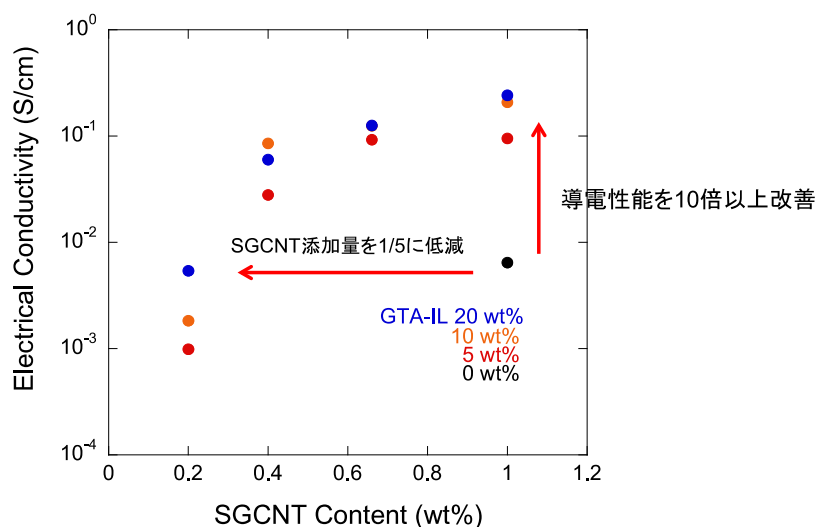


図 2.3.1.1.1-31 エポキシ複合材料への反応性イオン性液体添加効果

従来法では、複合体中のイオン性液体は反応基を有していないため、複合体中のイオン性液体が滲出していたが、本技術で用いたイオン性液体はエポキシ基を含むことから、樹脂中に固定化できる。これによって、エポキシ樹脂からイオン液体が滲出しないという、従来にない特性付与に成功した。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、熱伝導率を 10 倍以上、電気伝導率を  $10^{10}$  (100 億) 倍以上改善するのに十分な量の単層 CNT を樹脂・ゴム中に均一に分散する技術を確立し、特に以下の特性を達成する。

・導電性ゴムにおいて 100S/cm を達成する

：SGCNT と導電性添加剤を併用することにより、最大 145S/cm を達成した。

：達成

(まとめ)

本開発項目において、水系プロセスであるラテックス法を用いて高導電性ゴム複合物を高スループットで製造する基礎技術を構築できた。当該手法は、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能であり、汎用性の高い技術であることが確認された。kg スケールでの製造プロセスで最適化を行い、CNT の分散、CNT 分散液とラテックスの混合、複合材料回収に関する各工程で基盤技術を確立し、複合材料製造プロセス基盤技術確立を達成した。また、水系プロセスが適用できない有機溶媒系で使用できる、安価かつ効果的な CNT 分散剤を見出し、作用メカニズムを推定した。

実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、電気伝導率を  $10^{10}$  (100 億) 倍以上改善することを目標として研究開発を行ったが、 $10^{-13}$ S/cm 程度の導電率の樹脂、ゴムへSGCNT を配合して 10<sup>1</sup>S/cm 以上に導電率を向上できた。また、SGCNT と導電性添加剤を併用することにより、最大 145S/cm まで導電率を向上させた。本手法で得られる複合材料は、安価な導電性添加剤を使用していることから、材料コストを大幅に低減する付帯効果もある。

(今後の展開)

今後は助成研究を行う企業をはじめとし、国内企業を中心にサンプル提供を積極的に行い、用途開拓を促進させる。また当該事業において確立した技術を用途開発企業に技術提供し、国内企業の開発スピードを向上させると共に、企業における事業化をサポートする。

## 2. 3. 1. 1. 2 「分散剤の設計、合成技術の開発」

### 1) 研究開発成果の概要

中嶋（九州大学）は、カーボンナノチューブ（CNT）を溶媒に分散する種々の手法開発を展開して、これまで多彩な種類のCNT可溶化剤を開発してきた。溶媒にCNTを可溶化することで、カーボンナノチューブ溶液（以下「溶解CNT」）が作製出来る。これらを素材とすることで、CNTの未解明物性の解明等の基礎／基盤研究、およびそれらをベースとした応用（実用化）研究が可能となる。

本研究においてはスーパーグロースカーボンナノチューブ（以下SGCNT）の工業化に向けて重要なステップとなるSGCNT樹脂分散技術確立を目指した。SGCNT分散のためには、SGCNTと樹脂との相互作用の大きさを系統だてて理解することが極めて重要となるために、九州大学で開発されたCNT・分子界面相互作用解析技術を導入した。樹脂の化学構造とSGCNT分散性の相関が明らかになることは、の工業化を強力にサポートし得る。開発の初期は解析ツールとなるSGCNTを固定相とするカラムの作製に取り組んだ。カラムの作製に成功した後に、開発後半においては実際に樹脂複合化が想定されている汎用高分子を検体として相互作用解析を実施した。ここではこれらの検討結果について詳細をまとめた。

最初に重要な成果をまとめた。

(1) スーパーグロースCNT（以下SGCNT）のシリカビーズへのコーティングを行い、単層の被覆の条件を見出した。（当研究室開発技術がSGCNTへ応用可能であった）

(2) SGCNTコーティングシリカゲルを固定相とする新規クロマトグラフィー用カラム（SCCNTカラム）の作製に成功した。

(3) SGCNTカラムによる4種類の汎用高分子とSGCNTとの親和性解析を行った結果、ポリビニルアセテート（PVAc）＜ポリスチレン（PS）＜ポリ塩化ビニル（PVC）＜ポリビニルピロリドン（PVP）の順に溶出時間が長くなる結果が得られた。これはこの順にSGCNTとの相互作用が強くなることを示している。別途行ったSGCNT可溶化の実験においてもこの順に可溶化量が増加したことから、SGCNTカラムを用いて相互作用の大小が評価できたことを意味している。従って、SGCNTカラムを用いた網羅的解析により、実際の可溶化を行わなくてもSGCNTと相性の良い高分子の探索が簡便かつ少量でできることが明らかとなった。

### 2) 研究開発成果

#### a) 背景

ベンゼン環のみからなる一次元円筒状物質として知られるカーボンナノチューブ（以下

CNT)は優れた電気伝導性、熱伝導性、機械的強度等から様々なアプリケーションが提案されている。最近ではレアアースの重要性の再認識からITO(酸化インジウムスズ)の代替材料として導電性透明性基板への応用が盛んに研究されている。しかし、CNT材料開発を困難にする固有の問題としてその強い凝集性に起因する難溶性・不溶性が常につきまとう。これを解決する手段としてCNTに強く吸着する物質を分散剤として添加して用いるいわゆる「物理的可溶化」が行われている。これまでに分散剤としては界面活性剤や芳香族化合物等が知られている。分散度や分散量はこれら分散剤の種類によって異なるが、どのような分子がどの程度の分散能を持つかという疑問に対する系統だった知見はこれまでになかった。CNTの「溶解」プロセスにおいて分散剤とCNT表面の相互作用がプロセス全体を支配している。この相互作用を定量的もしくは定性的に理解する手法の開拓が重要となる。本研究においてCNTの「溶解」プロセスの理解が必要となる。特に、新たな分散剤の探索、選択的分離メカニズムの解明、複合体創製に対して重要な知見を与える可能性が高く、研究を開始した。その結果、分光分析を駆使した相互作用熱力学解析手法やアフィニティークロマトグラフィー技術をベースとした相互作用定性分析法を確立した。

分光分析を駆使した相互作用熱力学解析手法では、分散剤の分子鎖長が、短くなるほど平衡定数は小さく、エントロピー変化量は正から負に、エンタルピー変化量は負から正に変化する。また、CNTの直径がおおよそ0.2nm大きくなることで、平衡定数が100倍程度も大きくなる。これらの基礎データは、CNT可溶化剤がCNTのわずか0.1nmの直径の違いを認識していることを示している。

当グループでは、CNTを固定相とするアフィニティークロマトグラフィー法を開発した。クロマトグラフィーによる評価では、サンプルは少量かつ低濃度で、測定は短時間でCNTと多彩な化合物の相互作用の評価ができるメリットがあり、これまでに利用されてきたCNT可溶化量による評価、分子吸着後のCNTラマンシフトを用いた解析、可溶化剤のCNT表面への吸着による蛍光の消光等と比べて定量性が高い。この手法により高分子との相互作用を解析し、高分子/CNT複合体作製の指針を得ることを目的とした。

この技術をもとにCNTを表面に持つシリカ担体をカラムに充填し「CNTを固定相とするアフィニティークロマトカラム」を作製した。この単層CNT被覆シリカゲルを充填したカラム(単層CNTカラム)を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)システムに連結しアフィニティークロマトグラフィーを行った結果、ベンゼン環数の異なる種々の芳香族系分子(ポリアセン類, ポリフェニル類)に対し、benzene < naphthalene < biphenyl < fluorene < phenanthrene < anthracene ≈ pyrene < triphenylene < p-terphenyl < tetraphene < tetracene の順に相互作用が強いことが明らかとなった(図2.3.1.1.2-1)。

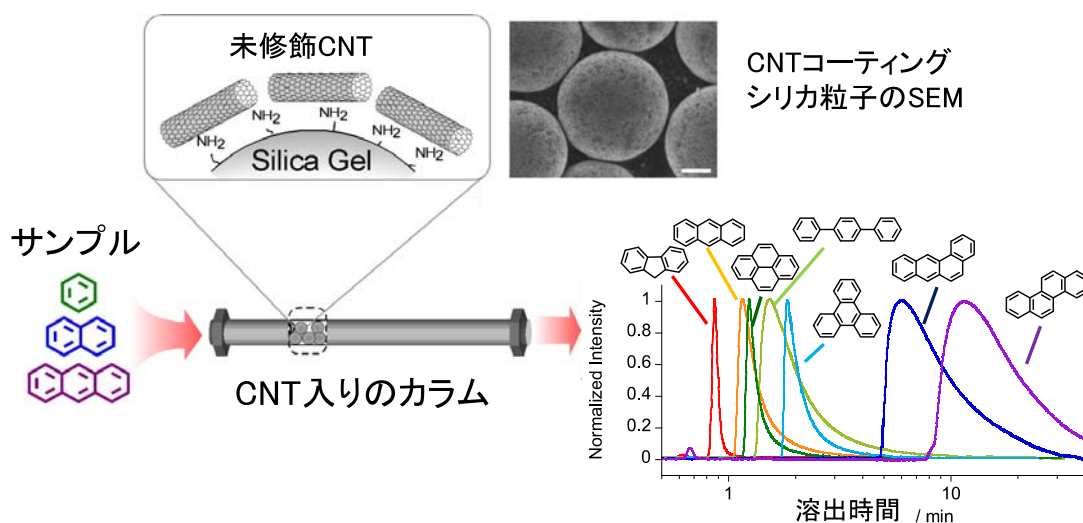


図 2.3.1.1.2-1 CNTアフィニティークロマトグラフィーの概念図、およびSWNTカラムにおける種々の芳香族分子に対するクロマトグラム。

この結果は、これまで分かっていた可溶化剤の分子構造の違いによるCNT分散量の違いを非常に良く説明できた。本手法が分散剤設計や複合体作製に対して極めて有用な情報を与えてくれることを意味している。特に一次元的芳香族構造が特異的に強い相互作用を示すことを明らかにした。さらに1次元ポリフェニル構造（ここではP-terphenyl）のCNT曲率認識能など単層CNTの直径分離抽出に繋がる興味深い発見をした。また、シリカ担体上SWNTのバンドル度を制御することにより、一次元異方性分子のみにおいて孤立SWNTとバンドルSWNTで分子認識挙動が異なる極めて興味深い現象を発見した。これは一次元異方性分子によるバンドル間の「溝」を認識しているためだと考えられる。CNTの分子認識化学に新しい知見を与える。

#### b) スーパーグロースCNT（以下SGCNT）のシリカビーズへのコーティング

SGCNTを素材とした固定相とするカラムの作製を行なった。SGCNTの充てんされたカラムを作製するに当たり、SGCNTそのものを充てんする選択肢もあるが、充てんする際のスラリーの作りにくさを考慮して、ここでは、シリカビーズ表面にCNTを固定化する方法を選択した。この方法では使用するCNTが少量で済むという利点がある。まずSGCNTのN-メチルピロリドン（NMP）分散溶液（0.01mg/mL）をバス型超音波照射装置で30分照射を行うことにより調整した。短尺のCNTと異なり、SGCNTの場合は凝集体が残っていたことから、さらにプローブ型超音波照射装置で分散処理を行い、均一なSGCNT溶液を作製した。良好な分散状態が実現でき、NMPによりSGCNTが分散可能であることがわかった。この分散液にシリカビーズ（直径5 $\mu$ m）を添加した。するとすぐさま灰色の沈殿が生じた。ここではシリカビーズとしてCNTと強く相互作用



することが知られるアミノ基を修飾した修飾シリカビーズ ( $\text{NH}_2\text{-silica}$ ) を用いた。沈殿を PTFE フィルターを用いたろ過により回収し、乾燥後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。その結果、原料に用いた  $\text{NH}_2\text{-silica}$  がスムーズな表面を有していたのに対し、混合後の  $\text{silica}$  はファイバー状のネットワーク構造を表面に有し SGCNT が固定化されていることが示唆された (図 2.3.1.1.2-2)。本研究室の過去の知見から、SGCNT の NMP 分散溶液濃度を変化させることで、コーティングされる SGCNT の密度やバンドル度を調整可能ということが明らかになっている。アフィニティー解析結果次第では調整することも念頭に入れ、今回はまずこのコーティング密度で解析を行った。

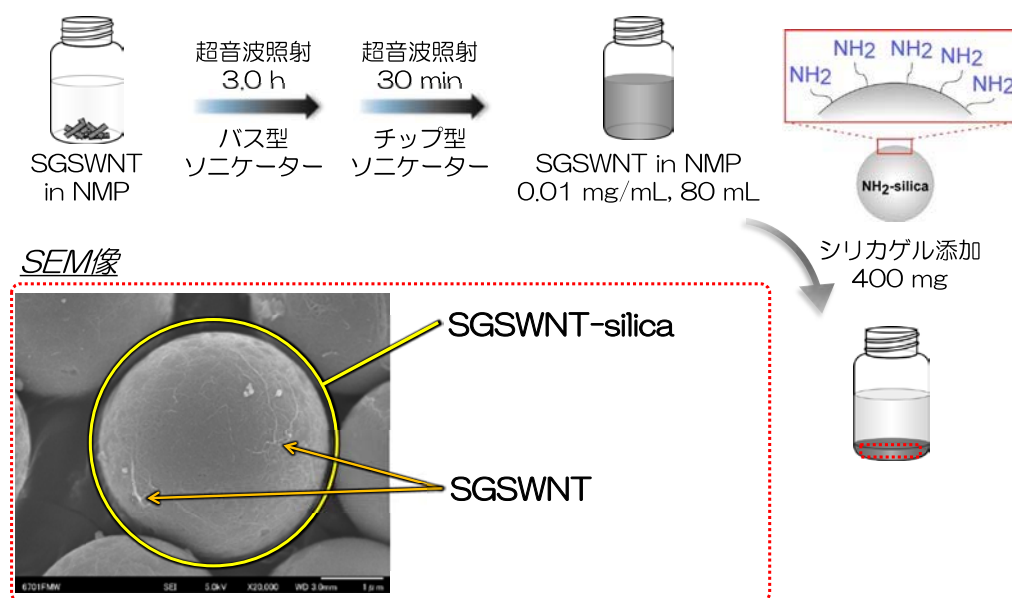


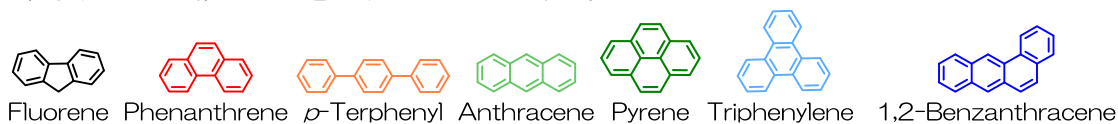
図 2.3.1.1.2-2 SGCNT 被覆シリカ粒子の作製手順と粒子の SEM 写真

c) SGCNT シリカビーズを固定相とするクロマトグラフィーによる分子と SGCNT との相互作用解析

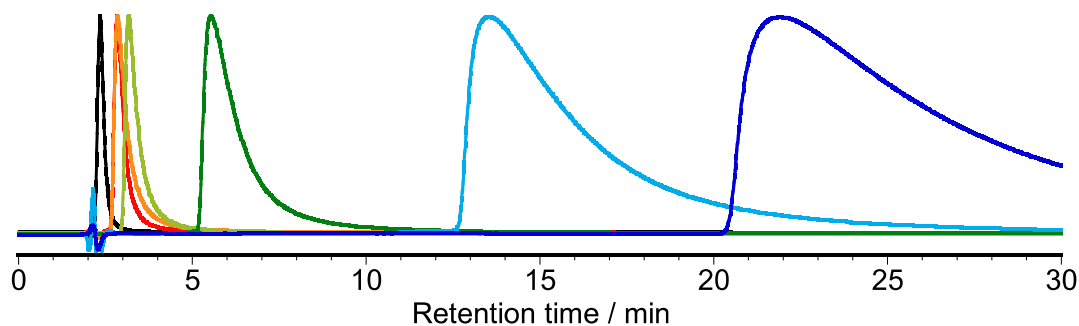
目的の SGCNT コーティングシリカビーズが作製できたので、このシリカビーズをスラリーにし空カラムに充てんすることでカラム (SGCNT カラム) を作製した。充填条件は過去の成果に基づいて市販の HiPco 型 SWCNT コーティングシリカと同様の条件で行った。この SGCNT カラムを HPLC システムに接続しクロマトグラフィー分析を行った。

#### (ア) 多環芳香族分子とSGCNTとの相互作用解析

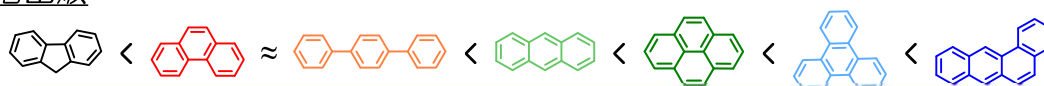
これまでに当グループで行って来たHiPcoタイプSWNTを用いた解析結果との比較からHiPcoと比較して太くて長いことが特長のSGCNTについて相互作用に特異性が見出せるかについて検討を行った。このような検証によりSGCNTならではの高分子分散剤をカスタマイズできる可能性が拓けると期待した。図 2.3.1.1.2-3 に示す多環芳香族分子を試料として解析を行った結果、図 2.3.1.1.2-3 に示すクロマトグラムが得られた。fluorene < phenanthrene ≈ P-terphenyl < anthracene < pyrene < triphenylene < tetraphene の順に溶出したことが分かる。SGCNTコーティングのないシリカゲルを用いたコントロール実験においてこれらの試料で溶出時間の差が見られなかったことから (図 2.3.1.1.2-4)、図 2.3.1.1.2-3 で得られた結果はSGCNTと多環芳香族分子との相互作用を反映したものである。



・濃度：0.1 mM ・流量：0.2 mL/min ・移動相：THF ・サンプルループ：20 μL



溶出順

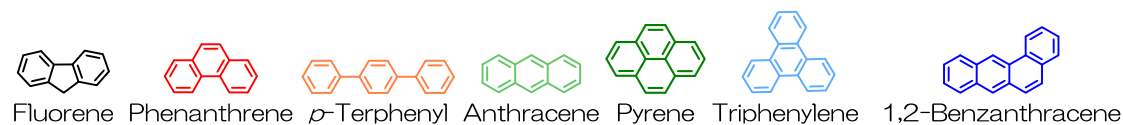


**ベンゼン環の数の増加に伴い相互作用が大きくなる傾向**

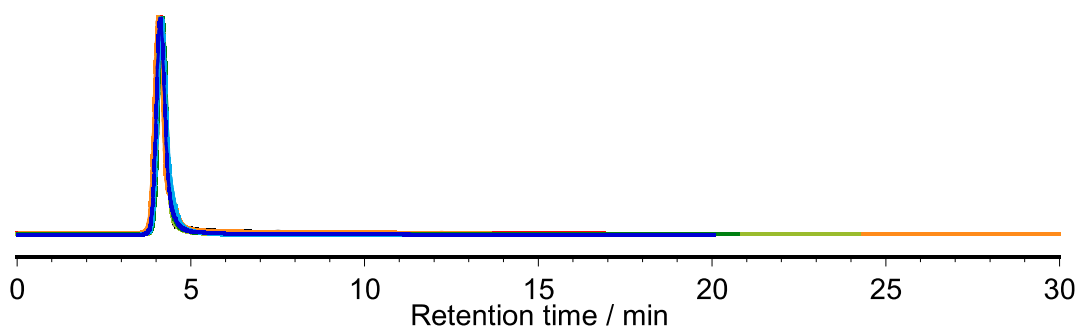
図 2.3.1.1.2-3 SGCNTを固定相としたアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム

次に比較として直径がより補足、かつ最も広く用いられているHiPcoを固定相とするカラムとの比較を行った。すでに報告しているように、HiPcoに対しては fluorene < phenanthrene < anthracene ≈ pyrene < triphenylene < P-terphenyl < tetraphene の溶出順で得られた (図 2.3.1.1.2-5)。過去の報告と同様の結果が得られたことは本手法が高い再現性を持つ信頼度の高い評価法であることを示している。SGCNTとHiPcoの結果の比較からいくつか興味深い点が明らかになった。その結果を図 2.3.1.1.2-6 にまとめてある。まず顕著なのがp-terphenylの特異性である。HiPcoに

においてはベンゼン環のひとつ多い tetraphene にも匹敵する相互作用を示すのに対し（図 2.3.1.1.2-5）、SGCNTにおいてはベンゼン環の数が等しい phenanthrene とほぼ同様の相互作用を示した（図 2.3.1.1.2-3）。

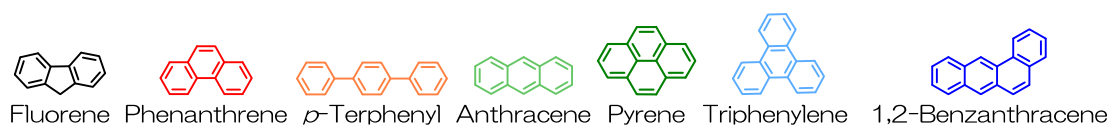


・濃度：0.1 mM ・流量：0.1 mL/min ・移動相：THF ・サンプルループ：5  $\mu$ L



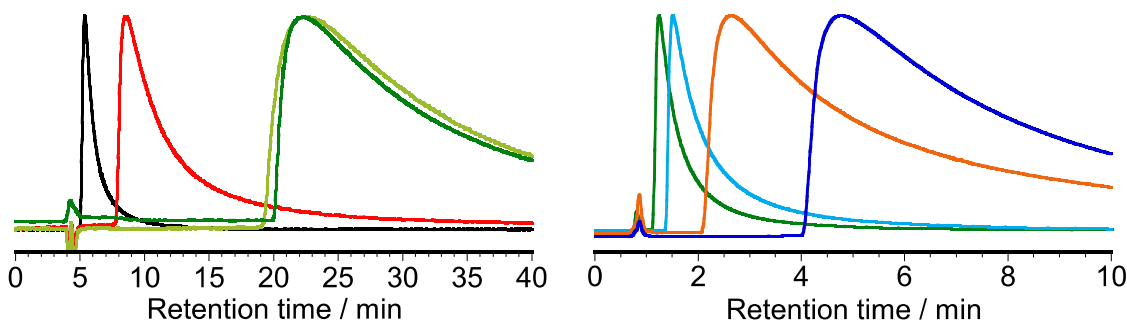
全ての分子が相互作用せず、 $t_0$ に溶出

図 2.3.1.1.2-4 SG CNTのアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム



・濃度：0.5 mM ・流量：0.1 mL/min  
 ・移動相：THF ・サンプルループ：5  $\mu$ L

・濃度：0.5 mM ・流量：0.5 mL/min  
 ・移動相：THF ・サンプルループ：5  $\mu$ L



溶出順

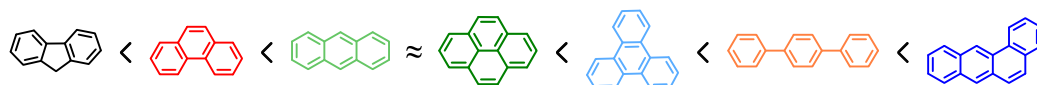
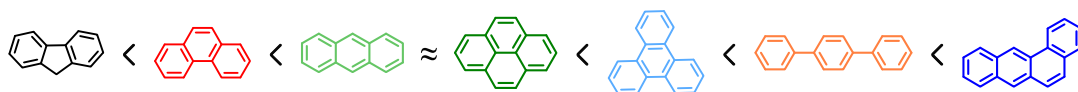
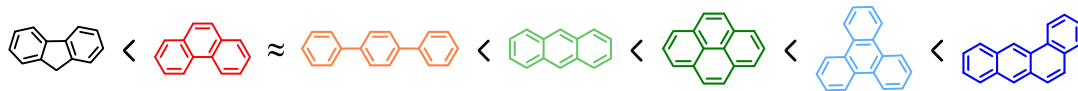


図 2.3.1.1.2-5 HiPcoを固定相としたアフィニティークロマトグラフィーのクロマトグラム

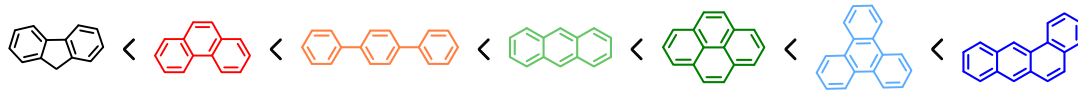
HiPcoカラムにおける溶出順



SGSWNT-columnにおける溶出順



グラファイトにおける溶出順



SGSWNT表面における相互作用の特性

1. p-terphenylの相互作用が激しく減少
2. ≈ < 

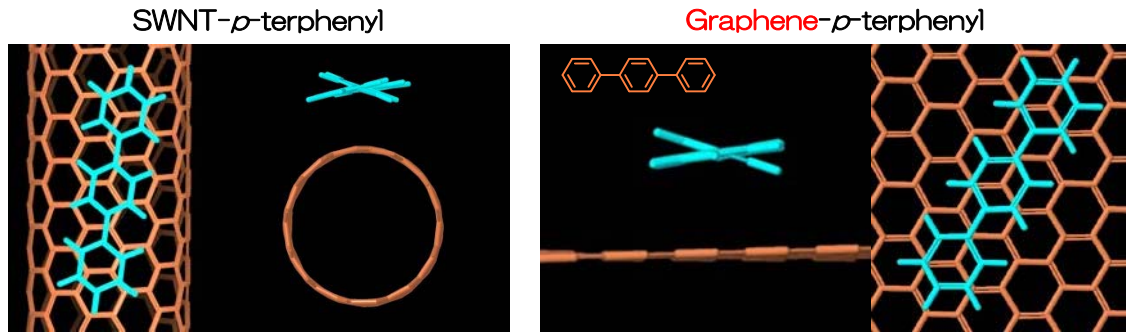
HiPco                      スーパーグロス

図 2.3.1.1.2-6 各固定相における相互作用解析結果の比較

HiPcoにおいて p-terphenyl はフェニル基同士の二面角がちょうどSWNT表面の曲率にフィットする形で相互作用しているために特異的に大きな相互作用を獲得していることが当グループの動力学計算からも明らかになっている(図 2.3.1.1.2-7)。その事実から考察すると、SGCNTにおいては曲率が p-terphenyl の二面角とフィットしていないことが考えられる。事実、曲率ゼロのグラファイトを用いて行った相互作用解析においてはSGCNTと p-terphenyl は同様に特異的な相互作用は示さなかった(図 2.3.1.1.2-6)。SGCNTが「太い」という事実が分子との相互作用から間接的に感じることができたのは大変興味深い。

細いHiPcoと太いSGCNTとの違いについて2点目は、アントラセンとピレンとの差である。細いHiPco型SWNTにおいて、ベンゼン環3つのアントラセンとベンゼン4つのピレンはほぼ同様の相互作用を示したのに対して、太いSGCNTにおいてはピレンの方がより強い相互作用を示した(図 2.3.1.1.2-6)。細いHiPcoにおいて4つのベンゼン環は有効に重なりを獲得できなかったのに対して、太いSGCNTにおいてピレンはより大きな重なりを獲得できるので4つのベンゼン環が有効に相互作用できたためだと考察している。分子は直径の大きさをしっかり認識していることが明らかとなり、可溶化高分子の分子設計においても可溶化するCNTの直径を十分に意識した方が効果的であることを物語っており、極めて貴重な知見が得られたといえる。

分子力学から求めたSWNT (HiPco) とPAHsの最安定構造



*p*-terphenylの最安定構造は『ピンセット型』

⇒  $\pi$ 共役の平らな表面より曲率のある表面とより強く相互作用

*p*-terphenylとの相互作用

<p><b>HiPco</b></p> <p>・直径：平均1.0 nm ⇒ 曲率 大</p>	>	<p><b>スーパースト</b></p> <p>・直径：2.0 nm以上 ⇒ 曲率 小</p>
--	---	---

図 2.3.1.1.2-7 *p*-terphenyl の曲面に対する特異的相互作用と平面に対する相互作用のモデル

(イ) 汎用高分子とSGCNTとの相互作用解析

次に分散技術を汎用高分子とのブレンドに生かすために、汎用高分子とSGCNTとの相互作用解析を行った。移動相としてジメチルアセトアミド(DMAc)、サンプルとして工業的に有用である種々のプラスチック材料を選択した(図2.3.1.1.2-8)。図2.3.1.1.2-8に、そのうち溶媒として選んだDMAcに可溶であった4種類(PVAc、PS、PVC、PVP)を試料として選択し、アフィニティークロマトグラフィー解析を行った(流速0.1 mL/min)。

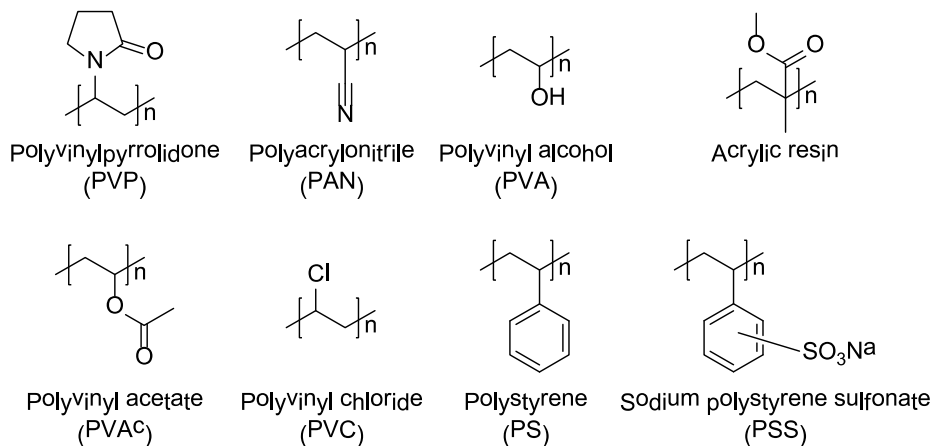
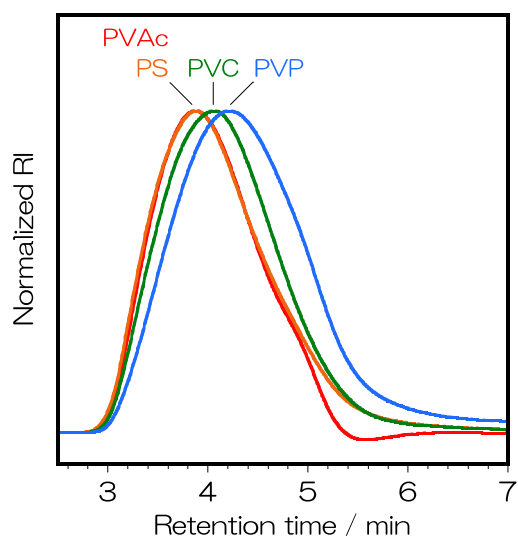


図 2.3.1.1.2-8 検体分子として評価に用いた高分子化合物

(A)SGSWNTなし



(B) SGSWNTあり

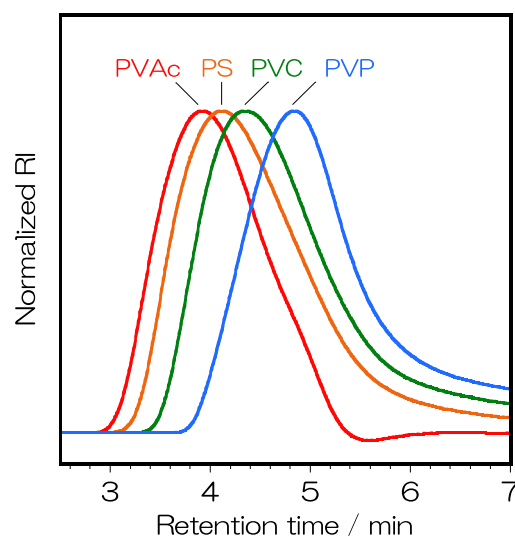


図 2.3.1.1.2-9 PVAc、PS、PVC、PVPのクロマトグラム  
(a) SG CNTなし (b) SG CNTあり

その結果を図 2.3.1.1.2-9 右に示す。クロマトグラムより分かるようにPVAc < PS < PVC < PVPの順に溶出時間が遅くなった。図 2.3.1.1.2-9 左に示したSGCNTを持たない固定相を用いた時との比較からこれらの差は優位であると判断した。従ってSGCNTにおいてこの順に相互作用が強いことを意味し、PVPが最も分散能が高いことを示唆している。実際にPVPによるSWNTの可溶化に関する報告は多い。そこで、これら4つのポリマーを用いて可溶化を行った。実験は同濃度の高分子溶液を準備し、SGCNTを添加後、超音波照射で可溶化を行い、沈殿を除去した後の上澄みの吸光度を測定して行った。より多く可溶化するほどより「濃く」なるために吸光度が大きくなるはずである。結果を図 2.3.1.1.2-10 に示した。吸光度はPVAc < PS < PVC < PVPの順に大きくなり、クロマトグラフィーの溶出順と良い一致を示した。

#### ポリビニル系ポリマーによるSGSWNT分散

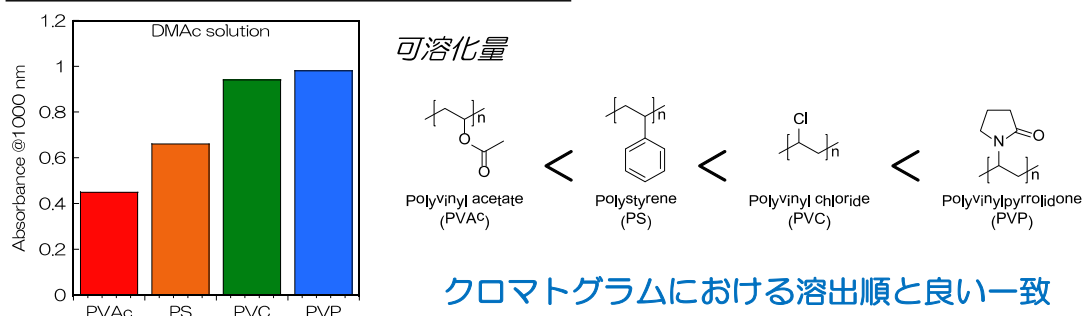


図 2.3.1.1.2-10. 可溶化量実験の結果 (左) と用いた高分子の化学構造 (右)

図 2.3.1.1.2-10 の可溶化結果は別途 T A S C 内で行われた可溶化実験による可溶化定量実験の結果と合致している。これらの可溶化実験の結果と当グループ独自のアフィニティークロマトグラフィーによる相互作用解析結果が高分子系においても良い一致を示したことは、本手法が高分子系可溶化剤探索にも有用であることを示している。今回は新たに P V P や P V C が複合体作製に有用である確証を与えてくれた。このような知見は効率的な S G C N T 可溶化剤探索に対して強力なライブラリーを与えてくれると期待できる。今後、さらに理論段数向上の工夫をすることで定量性精度の向上などを目指している。また、同じポリマーにおける分子量の影響も評価軸としなければならない。以上のように同時に解析に用いる高分子の種類を増やすことによりさらなるライブラリー強化を実施していく。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (まとめ)

本研究により、これまで実現されていなかった、多環芳香族分子や樹脂と S G C N T との相互作用の高速・少量解析技術の確立に成功した。多環芳香族分子と S G C N T との相互作用においては S G C N T が太いという特長と曲率が小さいという特長の両方を分子が感じていることが明らかとなり、興味深い結果を得た。また汎用高分子と S G C N T との相互作用解析においては P V C や P V P が効率的な可溶化をもたらす理由がより強い相互作用にあるというメカニズムを明確に解明した。

従来、樹脂と C N T との相互作用解析には超音波分散・ろ過といった手間のかかる作業が必須であったが、本研究で確立した技術を使うことにより、ポリマーの低濃度溶液をカラムにフローさせるのみという効率的かつコンビナトリアル的な最適樹脂選択手法を手に入れたことになる。これにより、分子構造のカスタマイズや、樹脂・S G C N T 混練作業に入る前の予備検討が迅速かつ少量で行えることになり、開発スピードのアップにおいて極めて意義が大きい。

#### (今後の展開)

今後、理論段数の向上や温調などによりさらに幅広い混練環境に対応した相互作用解析法へと展開が必要であろう。また、本成果を基に、新規 C N T 可溶化剤の分子設計、合成、高効率 C N T 可溶化挙動の解析にフィードバックする。

## 2. 3. 1. 2 「スーパーグロス単層CNT樹脂・ゴム複合材料技術の開発」

### 1) 研究成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発
- (2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発
- (3) 厚み制御した板状単層CNTの開発
- (4) 塗工・印刷による単層カーボンナノチューブ成形法開発
- (5) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム
- (6) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム
- (7) CNT充填量0.1wt%で $10^{-3}\text{S/cm}$ 以上の体積導電率のゴム材料
- (8) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料および垂直方向の熱伝導率が $20\text{W/mK}$ 以上の高熱伝導性・単層CNTゴム複合材料の開発
- (9) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発
- (10) スーパーグロス法CNTの分散状態と物性の相関の解明
- (11) 20社との技術相談および4社へのCNT試料提供、3社への技術移転
- (12) 炭素繊維の層間に適応できる、不織布板状単層CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、雷対策に十分な導電性を付与する。

### 2) 研究開発成果

#### (1) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発

スーパーグロス法により作製した単層CNTフォレストから作製した単層CNT網目分散液を用い、大面積板状成形加工技術の開発を行った。成形法としてキャスト法、紙抄き法(ろ過法)、スプレーコート法、スピコート法、ディップコート法の各種成膜法を試みたところ、紙抄き法が大面積化に有効なことが明らかとなった。脱水・圧搾・乾燥工程の工夫により、A3サイズ(297mm×420mm)で自立性がある板状単層CNT(不織布)を成形することに成功した。その厚さは数十 $\mu\text{m}$ であった。作製した板状単層CNTの物性評価・構造解析を開始し、水分除去に関する成形加工条件がその物性・構造に大きな影響を与えることが分かった。A3サイズ不織布試作品を産総研オープンラボで展示し、用途開発に興味を持った企業への試料提供を行った。今後も試料提供などの連携を予定している。

#### (2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発

単層CNTデバイス作成に向けて、リソグラフィプロセスによる微細加工可能な平坦性を有する板状単層CNT成形方法の探索を行った。スプレーコート法について、その成膜条件と単層CNT網目分散液の分散状態を制御することによって、レジスト塗布が可能



な平坦性・均一性を有した、厚さ数 $\mu\text{m}$ の単層CNT薄膜の成形に成功した。

配列化のための微細加工性について検討を開始し、反応性イオンエッチングを用いて残渣を残さずCNT薄膜の微細加工が可能であることを確認した。さらに、配列化した板状単層CNT部材を、構築した基板から他基板への転写基盤技術の開発をした。

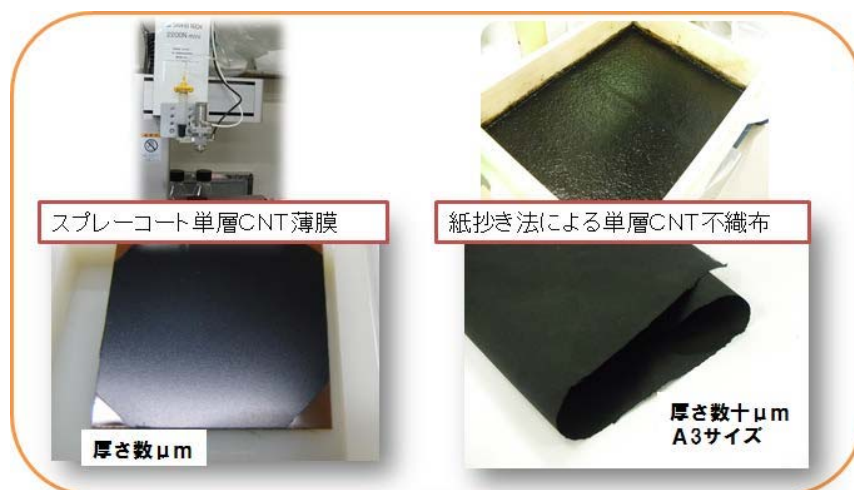


図 2.3.1.2-1 単層CNT集合体の板状成形加工技術

### (3) 厚み制御した板状単層CNTの開発

スーパーグローブ法で作製する単層CNTを合成するSi基板に、ZEP520Aをスピンコートし、電子線描画装置において、4~16 $\mu\text{m}$ 幅の線を描画し、ZEP520Aを現像して、Si基板の上に4~16 $\mu\text{m}$ 幅にSi基板を露出させた線を用意する。この線が入り現像したZEP520Aをマスクパターンとして、Si基板に単層CNTを合成するのに適した触媒 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びFeを、スパッタ装置に於いて成膜する。成膜後、マスクパターンを剥離液で除去し、Si基板の上に4~16 $\mu\text{m}$ 幅に制御された単層CNTを合成する触媒の線を形成する。この触媒の線を形成した基板をスーパーグローブ法の合成炉に入れ、線状の触媒から、各種触媒線幅に合った単層CNTの垂直配向膜を形成した(図2.3.1.2-2)。

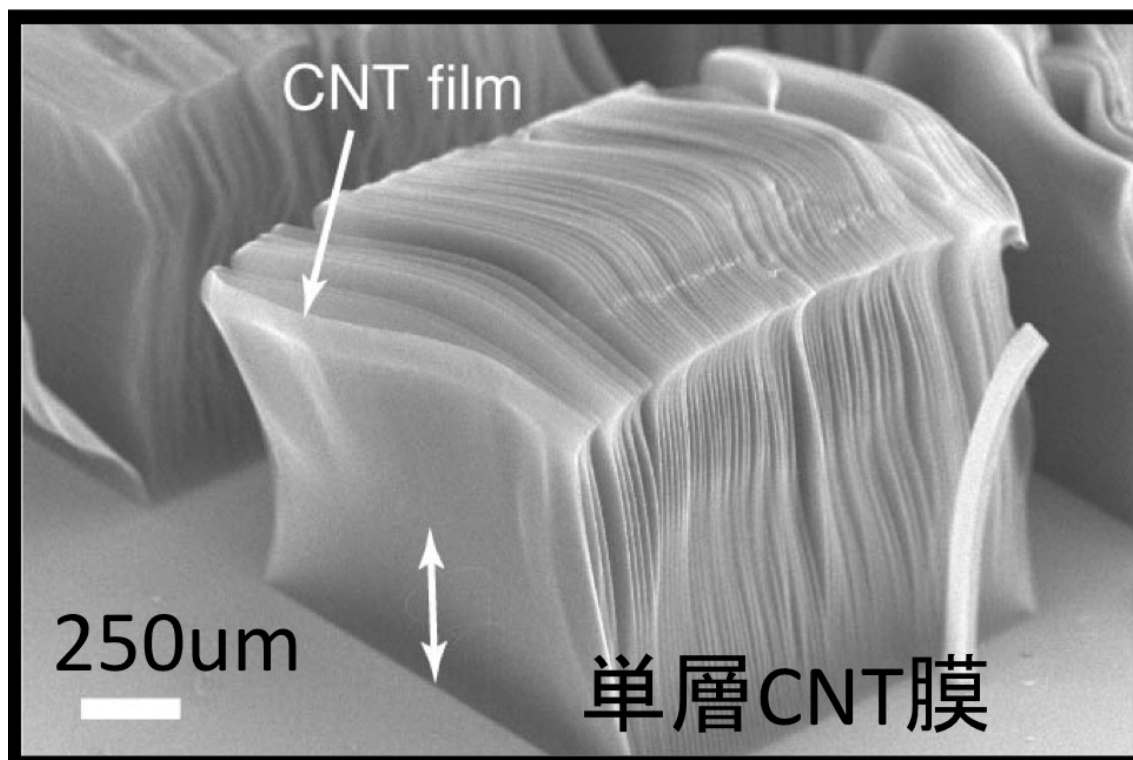


図 2.3.1.2-2 スーパーグローブ法で作製した単層CNT膜

この合成した基板から単層CNT膜を取り出し、別のSi基板上の任意の位置に載せ、溶液を滴下して単層CNT膜内に溶液が浸潤した後、その溶液が蒸発する際に単層CNT膜内のCNT同士及びCNTと基板を引き付け密着させ、板状CNTを形成する（図2.3.1.2-3）。

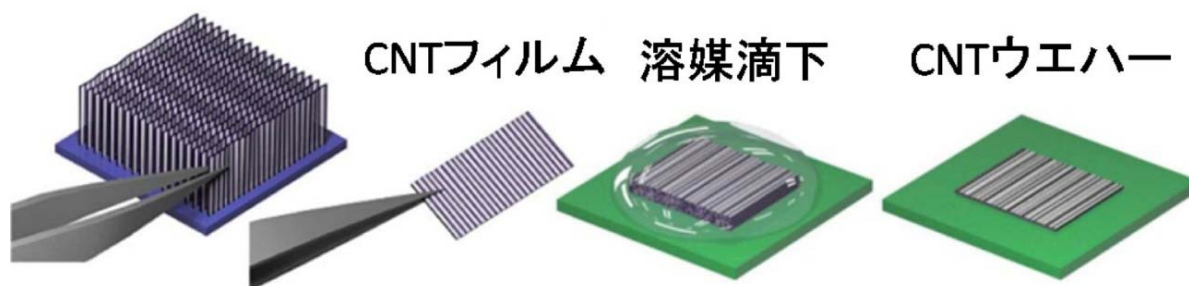


図 2.3.1.2-3 板状CNTの作製方法

図 2.3.1.2-4 に触媒の線幅と形成した板状CNTのレーザー顕微鏡での膜厚の関係を示す。その結果、触媒の線幅と、測定した板状CNTの膜厚とに良い相関を示した。線幅に対し、板状CNTは

$$\text{板状CNT膜厚} [\mu\text{m}] = 0.092 \times \text{触媒線幅} [\mu\text{m}] \quad [\text{式 2.3.1.2-1}]$$

の関係となった。

我々が本研究で用いた電子線描画装置は 100nm の精度で描画可能であることから、今回の結果から板状CNTを少なくとも 10nm の厚み精度で作成することが可能であり、基本計画の最終目標である平成 26 年度までに成形加工された板状CNTにおいて、厚み精度 50nm 以下の配列化技術を確立した。

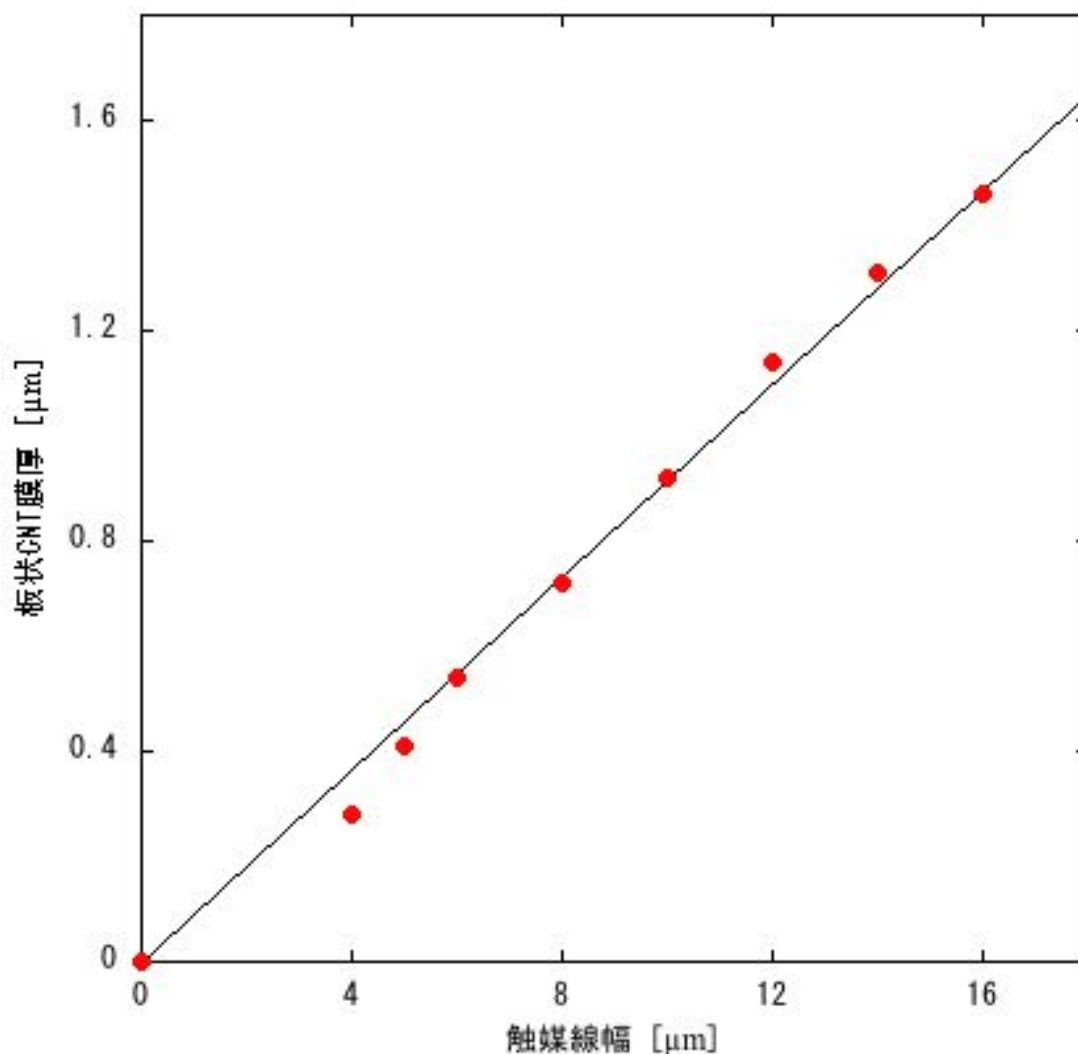


図 2.3.1.2-4 触媒線幅と板状CNT膜厚との相関

#### (4) 塗工・印刷による単層カーボンナノチューブ成形法開発

単層CNTは、多層CNTにはない種々の機能を発現するため、産総研で量産技術を開発したスーパーグロスCNTは、高機能電子部材、光学部材、高強度部材等としての応用が注目されている。その一方でスーパーグロスCNTの用途開発を進める上では、合成時にはCNTが絡まり合ったバンドルとして得られるスーパーグロスCNT集合体を、所望の形状に加工する技術の開発が強く求められていた。工業化への適用が容易な方法としては、塗工法や印刷法が挙げられるが、従来技術で得られるCNT塗工膜は、膜厚がナノメートルオーダーの範囲にある透明導電膜や薄膜トランジスタ用途に限られていた。キ

ャパシタの電極材料など広い用途に対応するための、任意の厚さやパターンを有する大面積の膜を形成できる、新たな単層CNT加工技術の開発が求められていた。

今回、スーパーグロスCNTの分散手法を鋭意検討することによって、基板上に塗布・印刷が可能な単層CNTペーストを得ることに成功し、これによってスーパーグロスCNTの大面積塗工膜の作成や、スクリーン印刷による微細パターン形成を実現した（図2.3.1.2-5）。

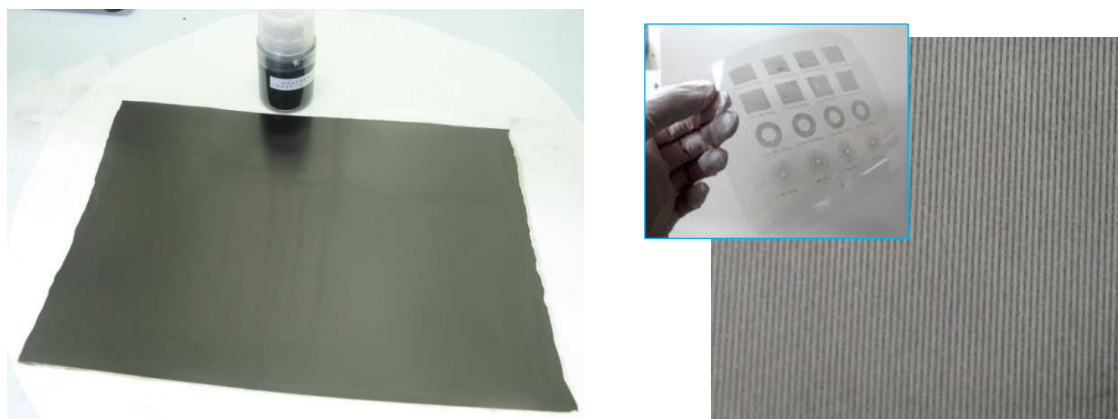


図 2.3.1.2-5 単層カーボンナノチューブの（左）大面積塗工膜と（右）微細パターン

図 2.3.1.2-6 には、今回開発した技術で得た膜の一例として、単層CNTペーストをPET基板上にブレードコーティングすることで得たA4サイズの単層CNT厚膜の写真を示す。ここで用いているPET基板の他にも、無機材料有機材料問わず様々な基板上に塗工することができることを確かめている。

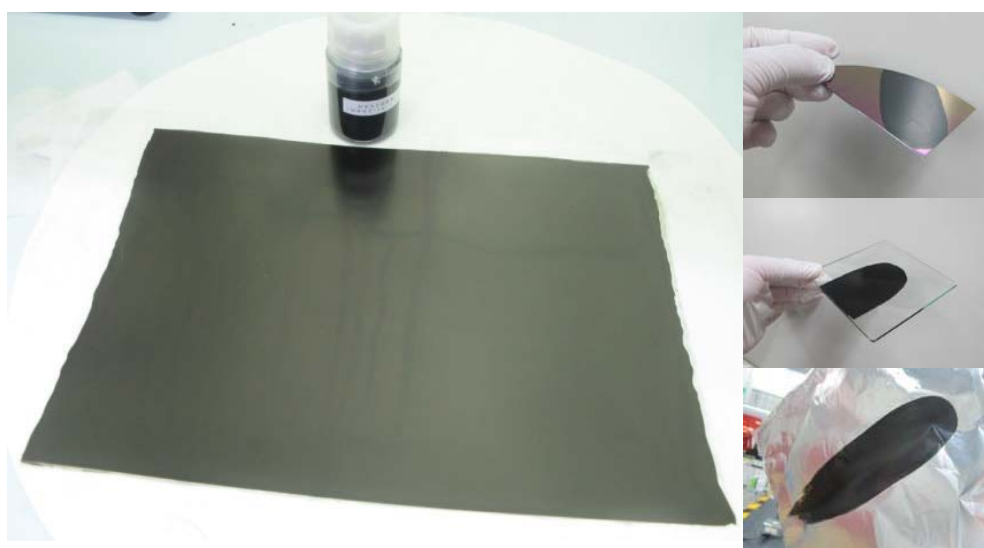


図 2.3.1.2-6 代表的な単層CNT塗工膜の写真。左：PET基板上に成膜したA4サイズCNT塗工膜。右：上から、シリコンウエハ・ガラス・アルミホイル上に成膜したCNT塗工膜。

強調すべきは、CNT分散液が示す塗工性には、用いられるCNTの分散構造が大きい影響を与えることを明らかにした点である。すなわち、市販の短尺多層CNT分散液から得られた膜は、乾燥時に無数の亀裂が観察されたのに対し、今回開発した分散液からは極めて平坦性に優れた膜が得られた。

単層CNT膜の厚さは、塗工時のブレードと基板間の距離を調整することにより膜厚を数百nmから数十マイクロメートルの広い範囲で制御可能である。表面の平坦性にも優れており、触針高さ測定機で測定される表面粗さは10%以下である。

また、単層CNTペーストを用いたスクリーン印刷法により、単層CNTの微細パターンを様々な基板上に形成することも可能である。実際に行ったデモ実験では最小幅 50 $\mu$ mの細線パターンを印刷することに成功している（図 2.3.1.2-7）。

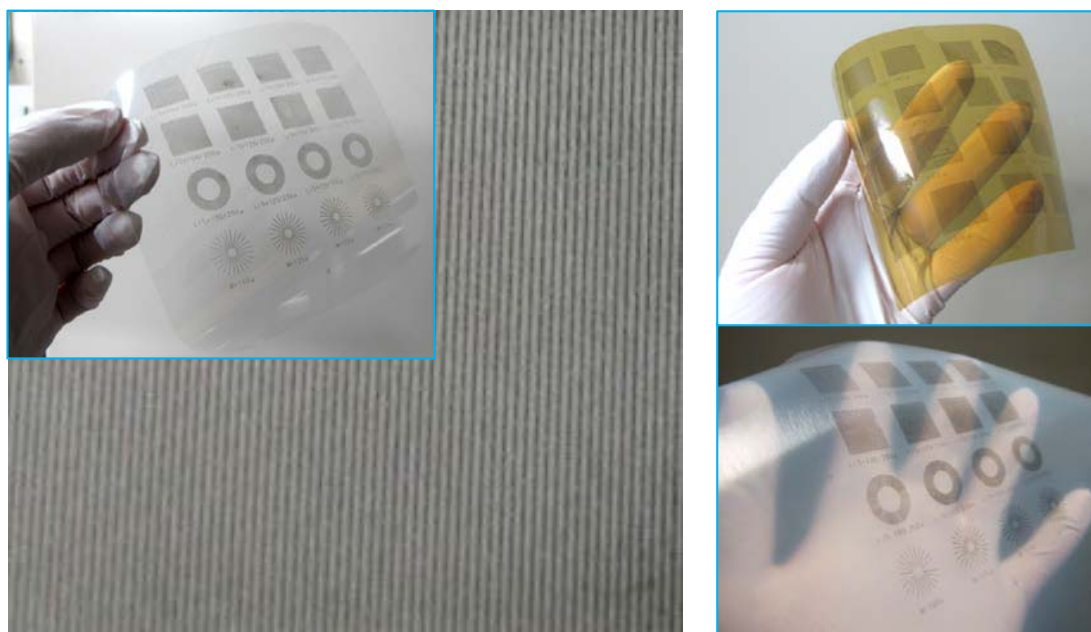


図 2.3.1.2-7 スクリーン印刷した単層CNT細線パターンの写真。  
左：PET基板、右上：ポリイミドシート、右下：シリコンゴムシート

今回開発したプロセスのもう一つの特徴としては、単層CNTコート剤を構成する溶媒として、多様な種類の溶媒を選択可能だということである。現在、水やいくつかの有機溶媒からなる、塗工成膜が可能なCNTコート剤が得られることを確認している。この点を活用することにより、まず、各種溶媒に溶解可能な異種物質との単層CNT複合材料膜を塗工することが可能になる。

さらに、界面活性剤などの分散剤を用いずに単層CNTを塗工することも可能となるので、純度の高い単層CNT膜を得ることが可能になる。具体的には、デオキシコール酸ナトリウム（分散剤）水溶液にCNTを分散させた分散液を塗工して得た単層CNT膜については数重量%の不純物の混入が熱重量分析から示唆されたが、分散剤なしで有機溶媒（N-メチルピロリドンなど）に分散させた分散液を塗工することで、99%以上の高純度での単

層CNT膜を得ることができる。これにより、電極材料など、不純物の除去が強く求められる用途においても適用されることが期待される。

また、使用する溶媒種類や乾燥方法を変更することで、塗布・乾燥後に得られる単層CNT膜の密度を調整することも可能になる。例えば、デオキシコール酸ナトリウム水溶液にCNTを分散させた分散液を塗工し、さらにエタノールでデオキシコール酸ナトリウムを洗浄したのち、室温大気中で乾燥させると、密度  $0.6\text{g/cm}^3$  程度の比較的緻密な膜が得られる。一方、乾燥時に凍結乾燥などの手法を導入することで  $0.1\text{g/cm}^3$  以下の低密度CNT膜を形成することにも成功した。

これらの技術の社会利用を促進するために、本技術の技術移転 1 件、試料提供を 8 件実施した。

#### (5) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム

スーパーグロス法による単層CNTは従来のCNTに比べて長軸方向に長く、高純度であるという特徴を有している。従来CNTを樹脂などに複合化するためには、CNTが数本から数十本連なったバンドルといわれる凝集体を超音波処理などにより処理しCNTを樹脂中に一本一本が独立して分散した状態、すなわち孤立分散させることが最も良いと考えられてきた。これはモンテカルロ法に代表されるような計算機科学によって、孤立分散が最も導電パスの形成に有利であることが示されていたためである。しかし、孤立分散状態を実現するためには、CNTに非常に強いせん断力を印可する必要がある。このつよいせん断力によってCNTは解繊されるだけでなく、長さ方向に切断されるため、CNTの特性が十分に発現されないという問題があった。さらに、高分子の中では一度解繊したCNT同士が再凝集してしまい、解繊することそのものへの意義が薄くなることが知られていた。そこで今回、単層CNTの持つ長尺という特徴を最大限に生かす分散手法を明らかにするために、10 種類以上の分散器を用いて分散したCNTの構造と、それを用いて作成した複合材料の物性を比較することにより、SGSWNTの分散に最も適した分散方法を明らかにすることに成功した。

以下に、使用した分散装置の一覧およびその分散条件を示す（表 2.3.1.2-1）。

表 2. 3. 1. 2-1 使用した分散装置と分散条件の一覧

Dispersion method	Dispersion condition
High-pressure Jet-mill	100 Mpa → 120 Mpa
Thin-film Spin Mixer	25 m/s, 30 min
Paint Shaker	750 rpm, 60 min
Nanomizer	30 Mpa → 100 Mpa → 120 Mpa
Bead-mill	8 m/s, 120 min
Cone-mill	8.5 m/s, 120 min
Ball-mill	200 rpm, 45min
Rotor-mill	10,000 rpm, 1 min
Probe Sonicator	Amplitude 100%, 10 min
Ultra-turrax	14,600 rpm, 30 min
Ball-collision Chamber	100 Mpa → 120 Mpa

作製した分散液を用いて、ゴム溶液を加えよく攪拌したのちに、溶媒キャスト法により製膜し、自立膜を作製した。

## 複合材料作製方法

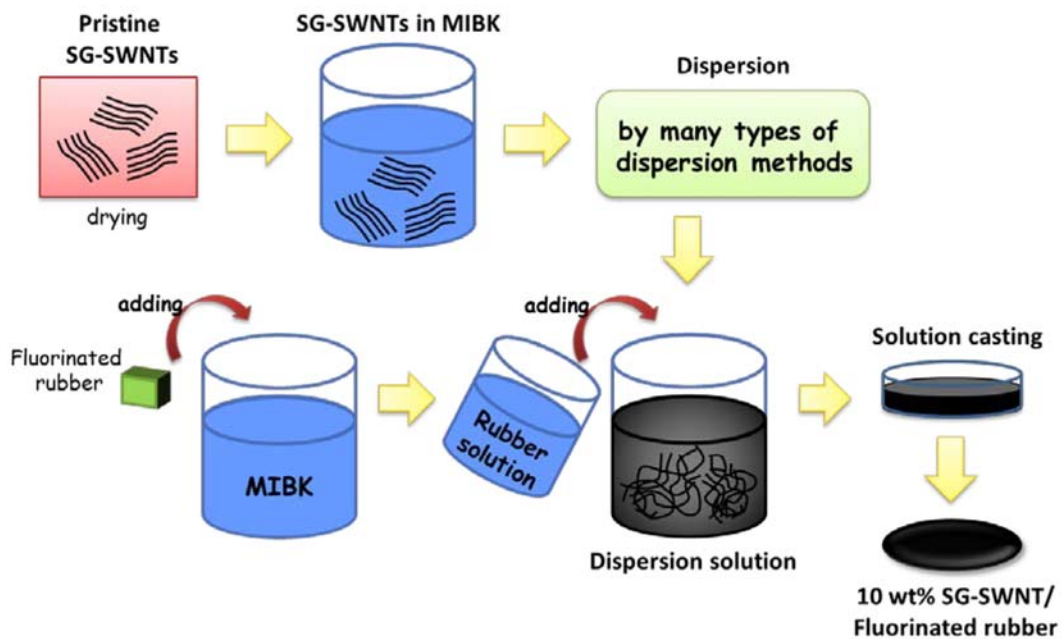


図 2. 3. 1. 2-8 複合材料作成のフローチャート

次に、図 2.3.1.2-8 に作成した複合材料の導電率の一覧を示す。本研究項目においては導電率の最も発現しやすいことが確認されているフッ素ゴムをマトリックスとして実用化研究を進めた。以下は、フッ素ゴム（G912、Daikin社）にSGSWNTを10wt%添加した際の導電率である。

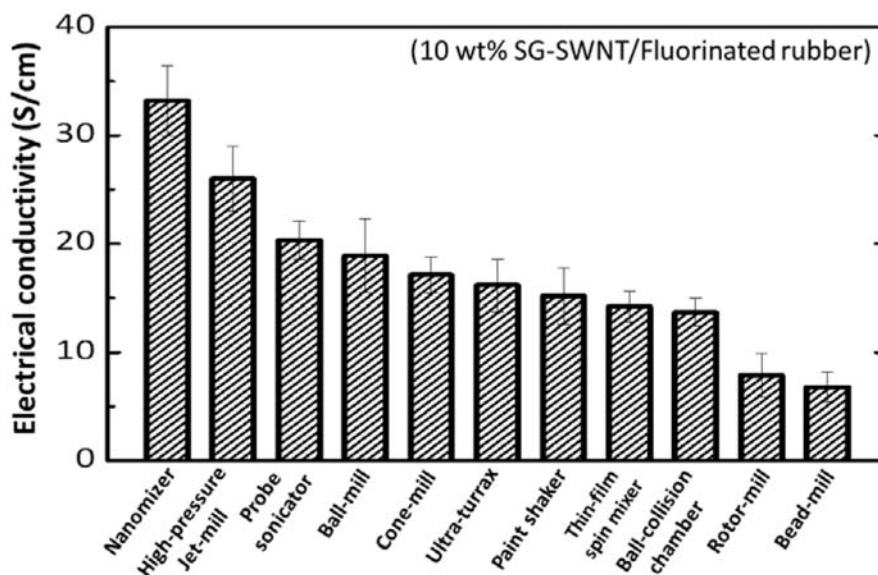


図 2.3.1.2-9 フッ素ゴムとSGSWNT複合材料の導電率

図 2.3.1.2-9 は、分散手法が異なると導電率が 5 倍程度も異なることを示しており、CNT 複合材料において正しい手法で分散することが高い機能を発現させることにおいて重要であることを端的に示している。



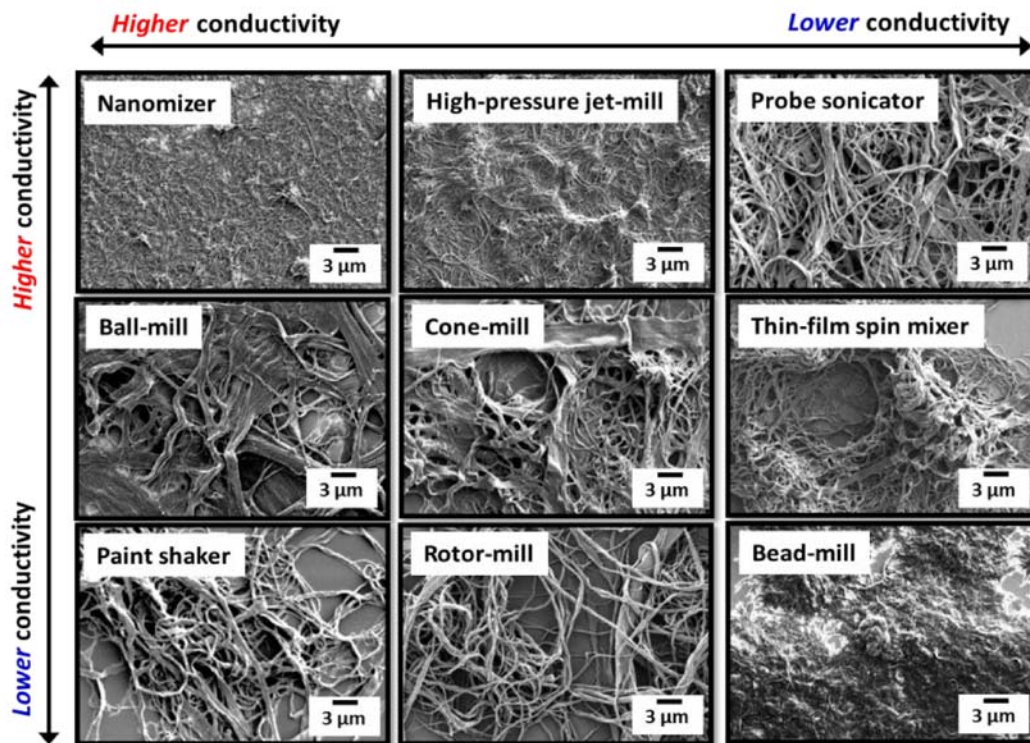


図 2.3.1.2-10 分散手法によるCNTの形態の違い  
 左上から右下に行くにしたがって、複合材料の導電率は低下する。

このように分散状態がCNTの導電率に大きく影響を与えることから(図2.3.1.2-10)、最適な分散状態を決定するためには、分散状態を定量化する必要が発生した。そこで、CNTへのダメージの評価方法としてラマン分光法によるG/D比の評価を導入した。図2.3.1.2-11に、複合材料の導電率と、CNT自身のG/D比の関係を示す。ラマン分光法での評価により、G/D比が大きいほど、すなわちCNTへの欠陥導入が少ないほど複合材料の導電率は高くなることが確認された。しかし、ウルトララックスなどいくつかの例外もあり、完全な定量的評価ではなかった。

## G/D比と複合材料の体積導電率の関係 (10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

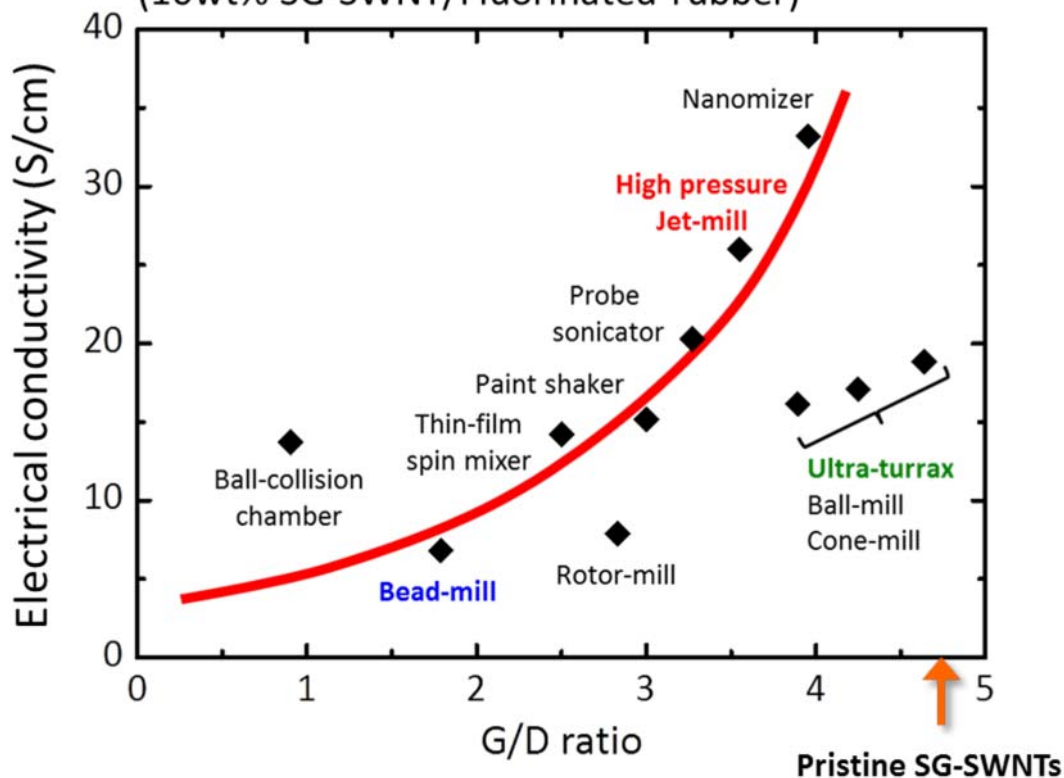


図 2.3.1.2-11 G/D比と複合材料の導電率の関係  
多くの分散手法でG/D比が高いほど複合材料の導電率が高い傾向が確認された。

そこで次に、CNTの凝集体のサイズを評価するためにレーザー回折法（Laser Diffraction method, 以下LD）を用いて評価を行った（図2.3.1.2-12）。その結果を以下に示す。凝集体のサイズが小さいほど複合材料化した際の導電率が向上する傾向が確認された。このことは、分散を進めることにより解繊が進み、凝集系が小さくなり、結果として複合材料中で緻密なネットワーク構造が構築されやすくなることを意味している。しかしながら、この評価においても例外が存在し、たとえば、ビーズミルなどは凝集体径が小さいにもかかわらず導電率が良好ではない。それは、ビーズミルでは解繊の効果よりもダメージの効果の方が大きいため、そのような結果となったことが推測される。

## 分散体粒径と複合材料の体積導電率の関係

(10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

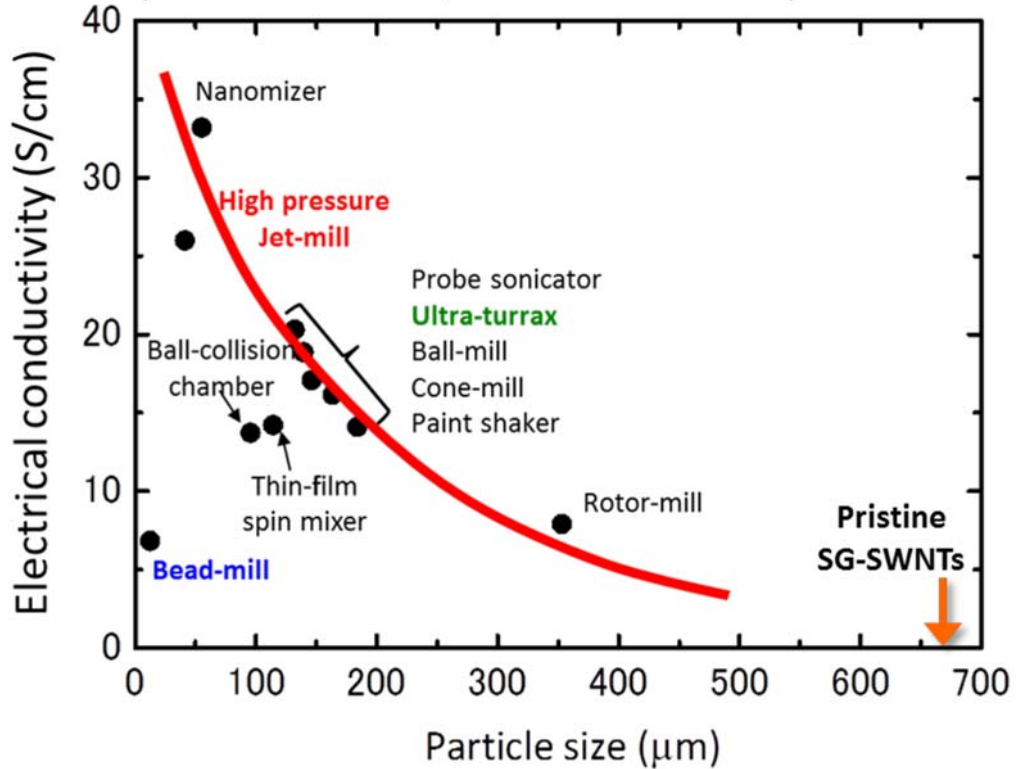


図 2.3.1.2-12 レーザー回折法で測定されたCNT粒子サイズと、それを用いて作成した複合材料の導電率の関係。粒子サイズが小さいほど複合材料の導電率は高くなる傾向が確認された。

またCNT同士の凝集を抑えながらゴム中に分散させることにより従来に比べて数十倍～数百倍の高い導電性を発現させることにも成功した。

一般に複合材料が高い導電性を発現する場合、フィラーが緻密に連なっており、このような場合ゴムの持つ柔らかく変形しやすいという特徴は失われる。これは、伸び縮みする母材の中に伸び縮みしないフィラーが張り巡らされていることが原因である。そのため母材とフィラーとの間で剥離がおこり機械耐久性は著しく低下する。しかし長く広がった構造を持つ単層CNTはマジックハンドの様に変形できるという特徴を有しており、ゴム中で母材の変形に合わせてその形を変えることが出来る。このため、今回開発された導電性ゴムは5000回繰り返し歪みに耐えるという優れた性能を示した(図2.3.1.2-13)。

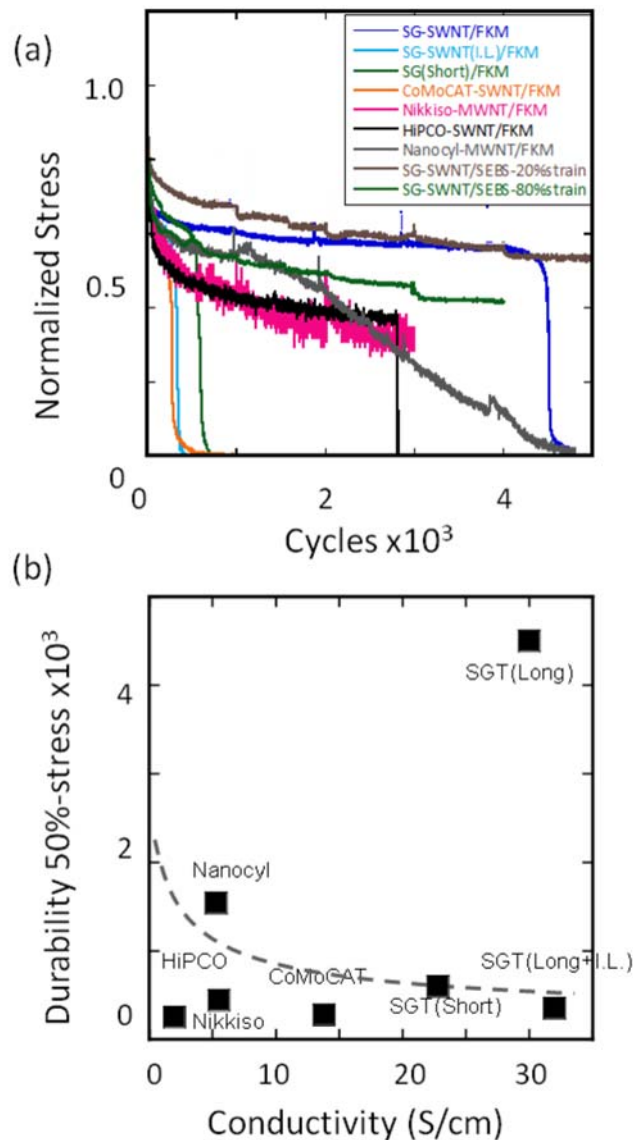


図 2.3.1.2-13 フッ素ゴムと各種 CNT 複合材料の耐久試験の結果 (複合材料の破断までに要したひずみ回数と導電率の関係)【ひずみは 10%、周波数は 10Hz.】  
一般的に導電率が高いほど耐久性は低下するが、SGCNT 複合材料では高い導電率と耐久性の両立を達成した。

平成 22 年度においては、スーパーグロース法により合成される長尺の単層 CNT (SGCNT) を高度に発達した CNT ネットワーク構造の構築を行った。「カーボンナノチューブ網目構造製造装置」としてジェットミルを導入し、60MPa 以上の圧力で分散すると良好なネットワーク構造を形成することが明らかになった。また、これらスーパーグロース単層 CNT の構造を生かした材料開発を行うために、出口イメージの調査を行い、フレキシブル導電性材料、フレキシブル熱伝導性材料、機械特性向上 (破壊靱性) の三つの用途出口を設定した。以降、この用途出口を達成することを目標とした。

平成23年度は上記スーパーグロス単層CNTの網目構造体をエラストマーや樹脂材料と融合することにより、他のフィラー、および他の市販CNTと比較してスーパーグロス単層CNTを用いることで得られる長所の検討を行った。その結果、わずか0.013wt%でパーコレーション（ゴム内部にCNTの連続的な構造が形成されること）を達成し、母材の特性を保ちつつ、導電性を有する材料を開発（図2.3.1.2-12）。平成23年10月プレスリリース。また本材料は非常に高い機械耐久性を持つことも明らかになった。平成24年9月プレスリリース。本プレスリリースは日本経済新聞 平成23年度 実用・新規・話題部門 9位に選出された。

SGSWNTを用いた複合材料の導電率とCNTの添加量の関係を以下に示す。赤字は有機溶媒（MIBK）を用いてCNTを分散したケース。青地は水とSDOCを用いてSGSWNTを分散したケースを示している。

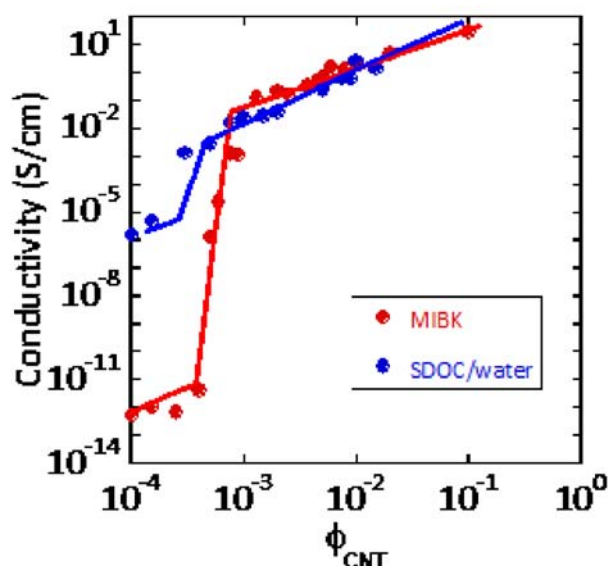


図 2.3.1.2-14 SG-CNTとフッ素ゴム複合材料のCNT添加量と導電率の関係  
赤は有機溶媒を用いたプロセス：青地は水と界面活性剤を用いたプロセス

また、他社単層CNTを用いて同様の方法にて複合材料を作製し、その繰り返しひずみを与えながらその電気伝導性を測定したところ、他社製CNTを用いた場合比べて格段に電気抵抗の低下は抑えることに成功した（図2.3.1.2-15）。これまで課題であった高い導電性を発現させる際の課題であった耐久性を解決し（図2.3.1.2-16, 図2.3.1.2-17）、さらに変形時に導電性が低下しないという特徴から、今後フレキシブルデバイスを含む様々な分野においてブレイクスルーになることが期待されている。

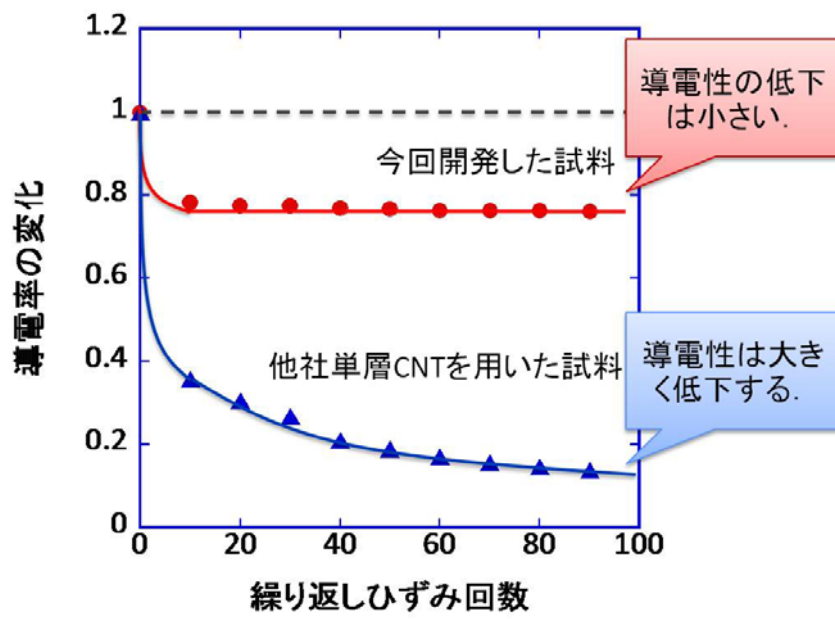


図 2.3.1.2-15 導電性ゴムに繰返しひずみを与えた際の積導電率の変化 (縦軸は初期の体積導電率で規格化)

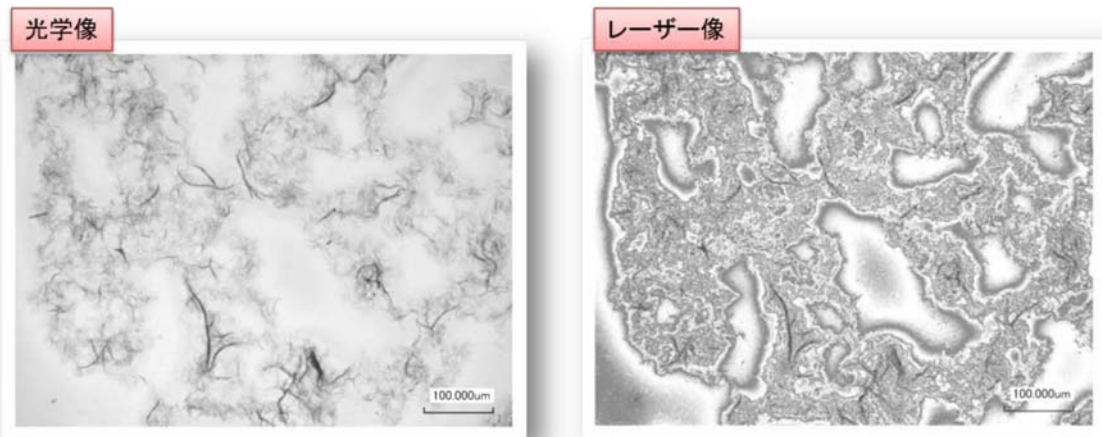


図 2.3.1.2-16 FKM・SGSWNT (1wt%) 複合材料におけるCNTのネットワーク ゴム領域とCNTの存在領域が分離することで優れた伸縮特性を示す

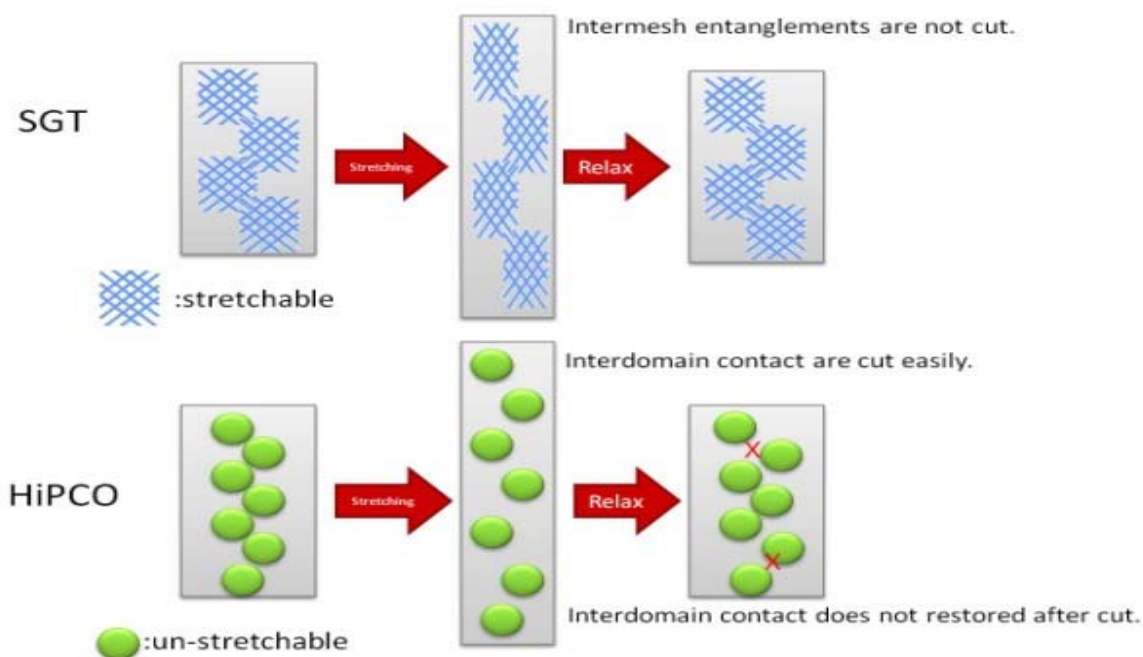


図 2.3.1.2-17 SGCNT 複合材料 (SGT) と他の CNT 複合材料 (HiPCO) で導電率の伸縮特性が異なることを示したモデル

(6) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム

CNT 複合材料は、高分子材料に少量の CNT 添加によって電気・熱・機械特性の付与もしくは向上が行えることから活発に研究が行われている。CNT 複合材料は、その優れた特徴から今後幅広い用途へ応用がなされることが期待されている。母材となる高分子材料は、異なる使用温度、吸湿性、耐候性、耐オゾン性、最大ひずみ、ヤング率など異なる物性を持つことから、使用する用途に合わせて最適な高分子材料を母材として選択する必要がある。

スーパーグロース法により作製した単層 CNT を成果 (5) 「機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム」で開発した方法を用いて、様々なゴムを母材として複合材料化 (CNT 含量は 10vol%) したところ、導電性に大きなばらつきが生じた (図 2.3.1.2-18)。

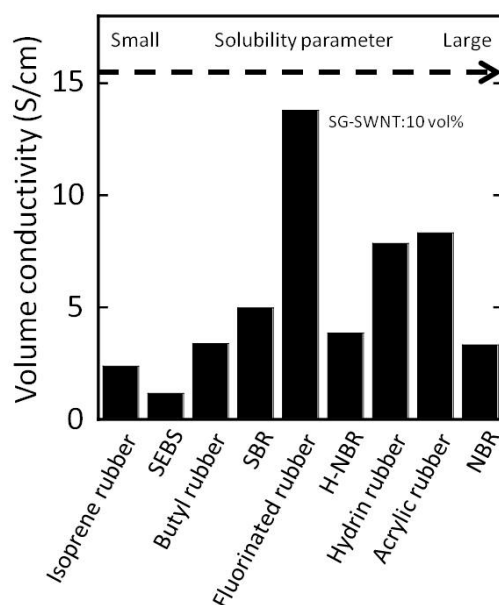


図 2.3.1.2-18 材の違いによるCNT導電性ゴム（単層CNT10vol%）の体積導電率のばらつき。フッ素ゴムで最大値 15S/cm をとり、SEBSで最小値 2.0S/cm となった。

CNT複合材料を様々な用途へ応用するためには、いかなる母材を用いても高い導電性が必要となる。そこで、CNT複合材料の体積導電率をフッ素ゴムを相容化材として用いることにより向上させることを試みた。

フッ素ゴムを少量添加すると、フッ素ゴムは数  $10\mu\text{m}$  のドメインを形成する。フッ素ゴムと単層CNTは熱力学的な親和性が高い。より詳しく述べれば両者の溶解度パラメーターが近いと推測されることから、CNTはフッ素ゴムドメインに多く集まり、結果的に単層CNT同士の接触が増加することが予想される。

図 2.3.1.2-18 に各種ゴムを 5 もしくは 10vol%加えた際の体積導電率の変化を示す。各バナーの色の薄い順にフッ素ゴム添加量は 0, 5, 10vol%である。母材の種類によらず、フッ素ゴムの添加量が増加するに従って体積導電率は向上しており、フッ素ゴム添加による体積導電率改善の効果がはっきりと現れている。また、ラマンマッピングとエネルギー分散型X線分析（EDX）の結果から、フッ素ゴムドメインに単層CNTが集まっていることが確認された（図 2.3.1.2-20）。

一般的な相容化材は、低分子であるために複合材料の物性に対して悪影響を与える可能性がある（機械物性の低下や成分脱離）。一方、化学的に最も安定で、使用温度も広いフッ素ゴムを相容化材として使用することにより、脱離や高温下での使用に対して悪影響はおこらない。これらの点でフッ素ゴムを相容化材として使用する技術は優れている。



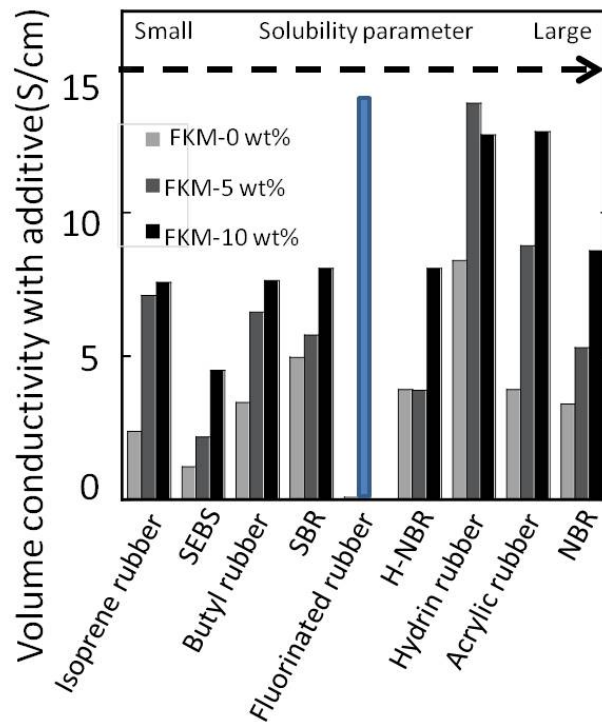


図 2.3.1.2-19 : 各母材ゴムにフッ素ゴムを 5 および 10wt%加えた際の体積導電率 (CNT 充填量 10vol%)

では、実際に我々が考えていたような、フッ素ゴムドメインがCNTの濃度を向上させ、CNTの接点数を増加させることによって導電率を向上させるようなモデルは正しいのか。そのことを検証するために、フッ素ゴム、ゴム、SGCNTを作成し、それをクライオミクロトームを用いて切削し、超薄切片を作成し、EDXによって元素分析を行った。以下に示すように、フッ素ゴム、ゴム、SGCNTには炭素が含まれているが、フッ素はフッ素ゴムにしか含まれていない。そこで、フッ素を検出することによってフッ素ゴムの存在箇所を明らかにすることが可能となる。

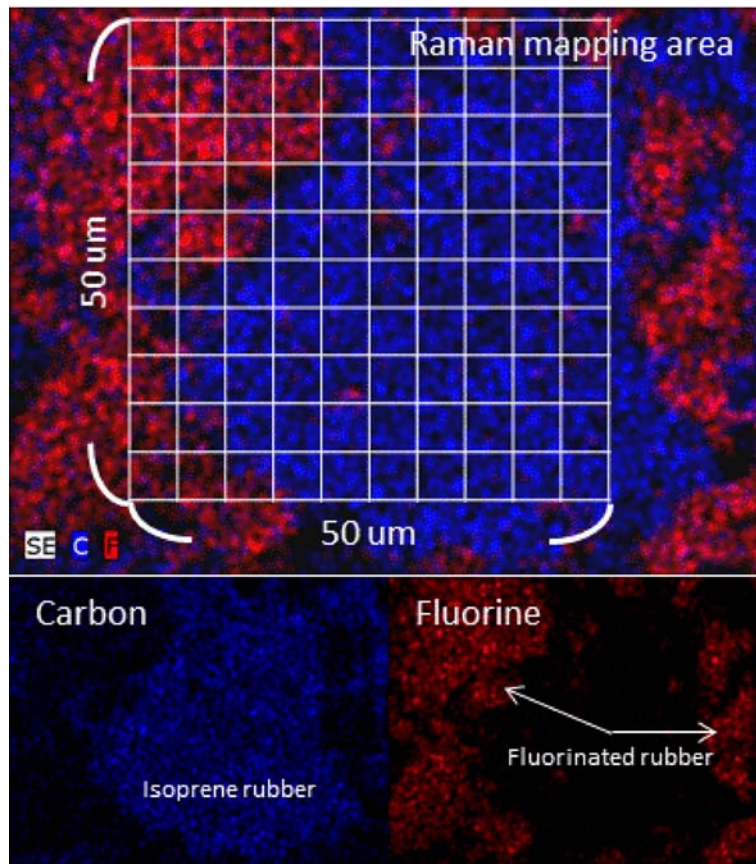


図 2.3.1.2-20 EDXで観察したフッ素ゴム、イソプレン、SGCNT複合材料超薄切片  
フッ素ゴムは偏在化しており、海島構造上の相分離構造を形成していることが予想される。

次に、EDXで測定した同じ個所を顕微ラマンにより測定し、CNTの存在量を定量化した。その結果、フッ素ゴムの存在領域にはSGSWNTが偏在化しており、他のゴム領域におけるCNTの存在量よりも高い値を示した(図2.3.1.2-21)。この結果はまさに、フッ素ゴムがSGSWNTと親和性が高いために、SGSWNTがフッ素ゴムのドメインに偏在化し、そこにおいて導電パスを形成するため、導電率が向上したという当初のモデルの正当性を示している。本手法は、ほとんどすべてのマトリックスに対して適用できる手法であり、また低分子の界面活性剤を相溶加材として使用する過去の研究に比べて複合材料の物性を低下させないなどの優れた利点がある。

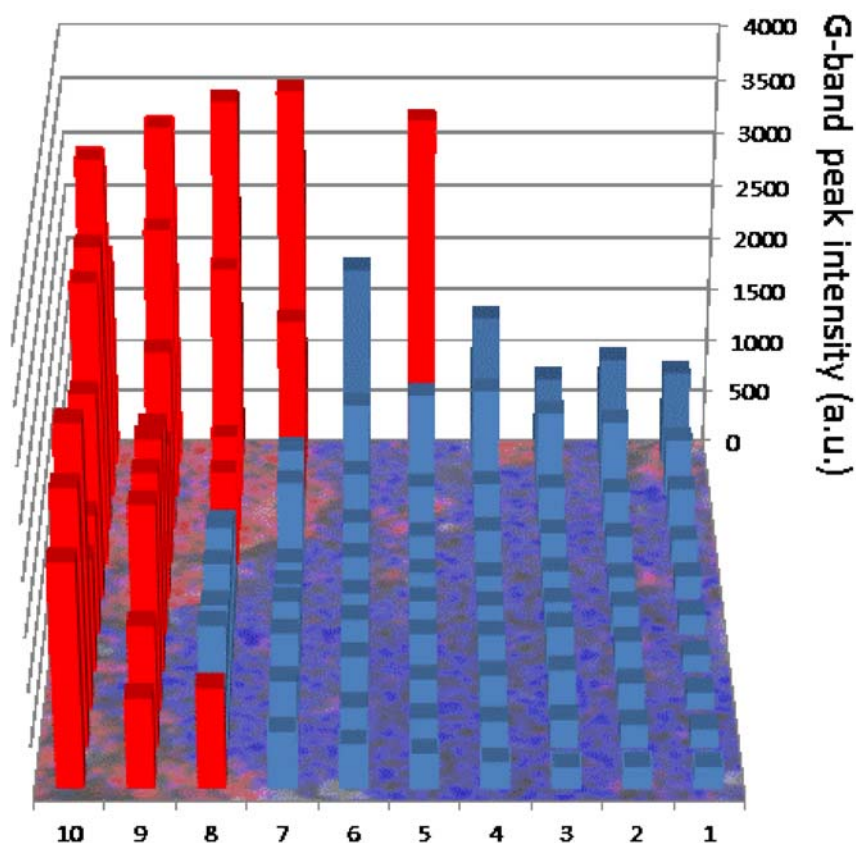


図 2.3.1.2-21 EDXで観察したフッ素ゴム、イソプレン、SGSWNT複合材料の超薄切片の結果と、顕微ラマンによりマッピングを合わせたもの。  
赤色のフッ素ゴム領域により多くのCNTが偏在化していることが確認される。

(7) CNT充填量 0.1wt%で  $10^{-3}\text{S/cm}$ 以上の体積導電率のゴム材料

今回開発した導電性ゴムは以下のようにして作製した。まずスーパーグローブ法により合成した単層CNTを有機溶媒中、あるいは界面活性剤を含む水中で  $100\mu\text{m}$ 程度の凝集体状に分散させた。この凝集体では単層CNTが数十本凝集したバンドルと呼ばれる構造はなく、綿状に広がった単層CNT同士が物理的に絡み合っている構造を形成している(図2.3.1.2-23)。この構造は熱力学的な効果と物理的な相互の絡み合いの効果によってお互いに結びついている。この綿状の単層CNTに有機溶媒に溶解したゴムを加え、適切な条件下で乾燥することにより単層CNTの凝集を防ぎつつ、絡み合った単層CNTが含まれる導電領域が連続する構造を実現した。この領域は単層CNTが絡み合っている構造のため導電性が高い。導電領域が連続することで導電経路が形成されるので、この導電性ゴムは高い導電性を示す。また、この複合材料ゴムには単層CNTを含まずゴムだけからなる非導電領域も含まれている。この非導電領域により、ゴム本来の性質がほとんど保たれている。このような導電領域と非導電領域が混在する構造とすることによって少ない単層CNT添加量で、高い導電性を実現し、しかもゴムの物性を保持した導電性ゴムが実現した(図2.3.1.2-24)。

これまでも単層CNTを用いて、少ない添加量で高い導電性を実現させる試みがなされてきた。しかし、これまでは単層CNTが1本1本でばらばらに存在するような分散が理想的とされていたため、単層CNTの導電経路が形成されるぎりぎりの濃度（パーコレーションしきい値）では導電性は $10^{-5}\text{S/cm}$ 前後に留まっていた。これは単層CNTをばらばらにするためには単層CNTを短くしてしまい、結果として導電性の改善が難しくなっていたためである。今回の開発では、発想を転換して、ばらばらの単層CNTが均一に分散した構造ではなく、絡み合った長い単層CNTを含む導電領域と単層CNTを含まない非導電領域をうまく混在させた構造とすることで、パーコレーションしきい値での導電率を $10^{-3}\text{S/cm}$ 、すなわちこれまでの100倍にまで向上させ、しかも、ゴム本来の特性を保持させることができた。

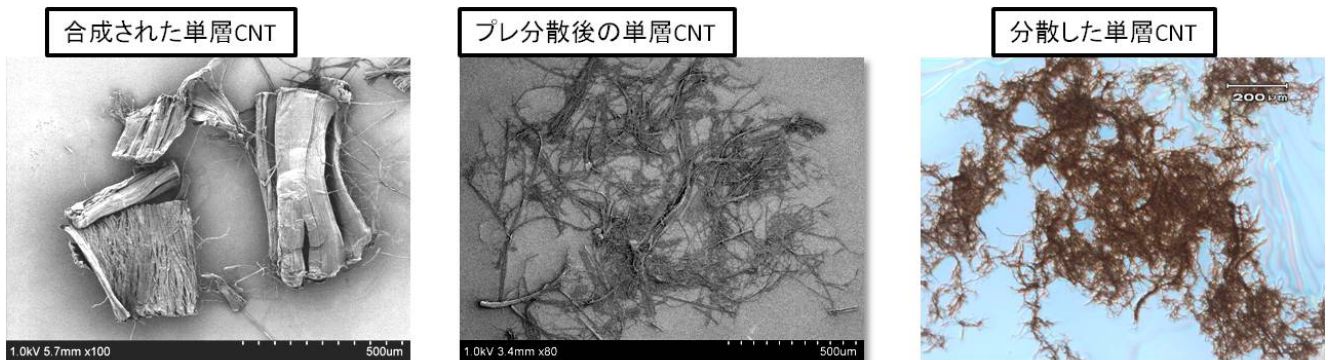


図 2.3.1.2-22 単層CNTの分散の様子

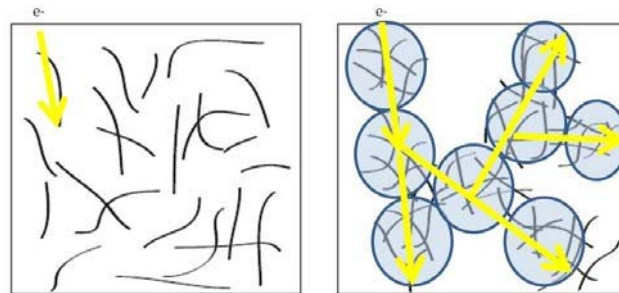


図 2.3.1.2-23 分散状態の模式図

(左) 単分散では単層CNTは独立して存在するため、材料全体では絶縁体である。  
 (右) 単層CNT凝集体[青枠]が連なることによって導電性を示す。また単層CNTを含まない領域があるため添加量の低減やゴムの特性の保持が可能になる。

しかし、SGSWNTが通常凝集しない原因として、物理的な排除効果が考えられている。すなわちお互いに押し合うことによりCNTの凝集を抑制している。CNTの低濃度複合材料を作る際に、問題となるのはCNTの凝集である。大分子量のCNTとゴムを複合化するにはエントロピー的利得はほとんど期待できず、エンタルピー的な一致が求められる。しかし、このようなエンタルピーの合致は非常に難しいために、CNTは複合材料形成の過程において凝集してしまう(図2.3.1.2-23)。

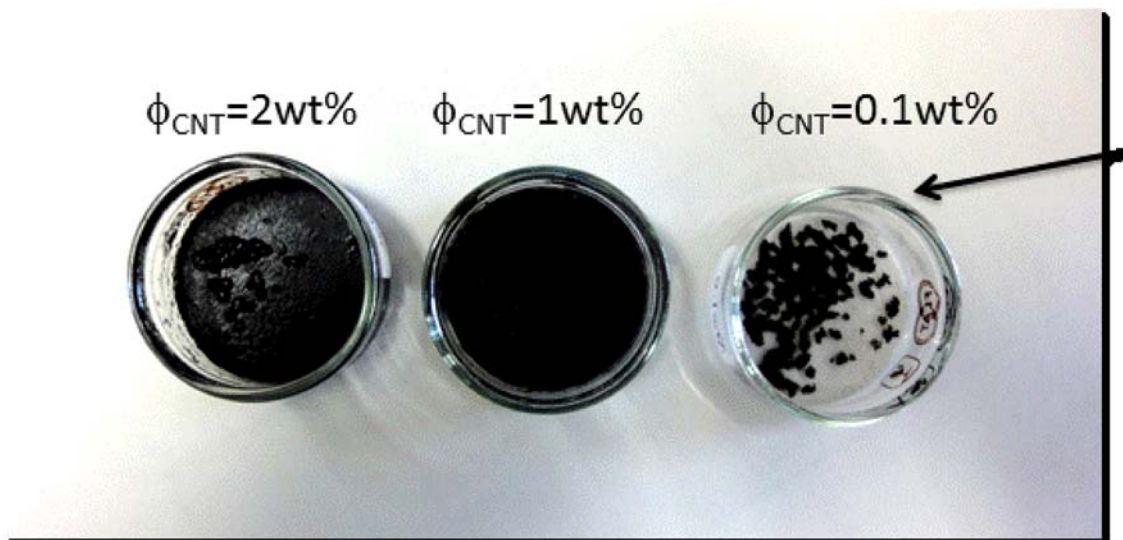


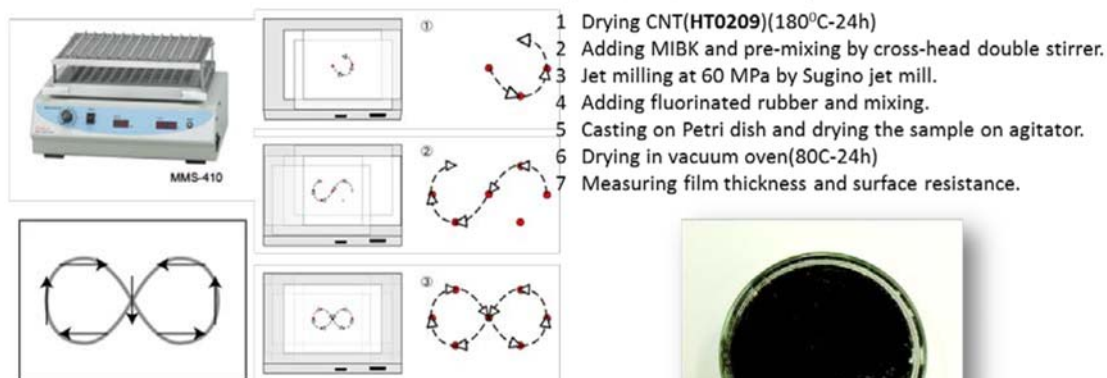
図 2.3.1.2-24 CNT 濃度と分散状態

CNT 濃度が 0.1wt% 近くの複合材料では CNT がしま状のドメインを形成するために、CNT の濃度が少なくなると CNT が凝集し均質な複合材料を作成できなくなる。

そこで我々は CNT の添加量が低い領域においても CNT を均質、均一に分散させることのできる複合材料開発を行った。CNT の凝集を抑えるために、化学的な安定性を求めることは可能であるが、先述したように材料選択の自由度を著しく低下させることとなる。そのため、我々は物理的な力によって CNT を低濃度であっても均一に分散させる手法の開発を行った。種々の方法を用いて、CNT の凝集を緩和させることのできる手法の開発を行った結果、最も CNT を均質に、また CNT 複合材料の表面をもっとも平滑にする物理的な攪拌力として 8 の字振盪式の攪拌装置が最も適していることを明らかにした。通常、物質の攪拌には攪拌部を試料中に挿入して処理を行う方法が一般的であるが、この方法では表面が均一にならない、粘度が増粘した際に対処ができないなどの諸問題があった。

そのため 8 の字振盪方式ではシャーレを載せた基材ごと攪拌することによって系内の CNT を均質に分散、分配することを目的としている (図 2.3.1.2-25)。

### Sample preparation



To prevent CNT aggregation during drying process, we introduce agitator which move like figure of 8.

•0.25wt%-CNT rubber. CNT well disperse in matrix.

図 2.3.1.2-25 8の字振盪方式の概略図

右下は8の字振盪方式を用いて作成されたCNT濃度0.25wt%の複合材料の図。

CNTが均一に分散している。

図 2.3.1.2-26 はCNTのパーコレーション濃度をまとめた論文との比較である。我々が作成したCNT複合材料のパーコレーションしきいはこれまで報告された他のCNT複合材料のパーコレーションしきいに比べて低いことが示されており、非常に少ないCNT添加量で導電ネットワークを形成することを示している。さらに物性面では非常に少ないCNT添加量で導電性を達成できるため、マトリックスの物性を変化させることなく導電性を添加できる利点がある。例えば図 2.3.1.2-27 にPC/CNT複合材料の導電率とヤング率の関係を示す。ヤング率は導電パスが形成されたのちもほとんど変動しておらず、物性が保たれていることが示されている。

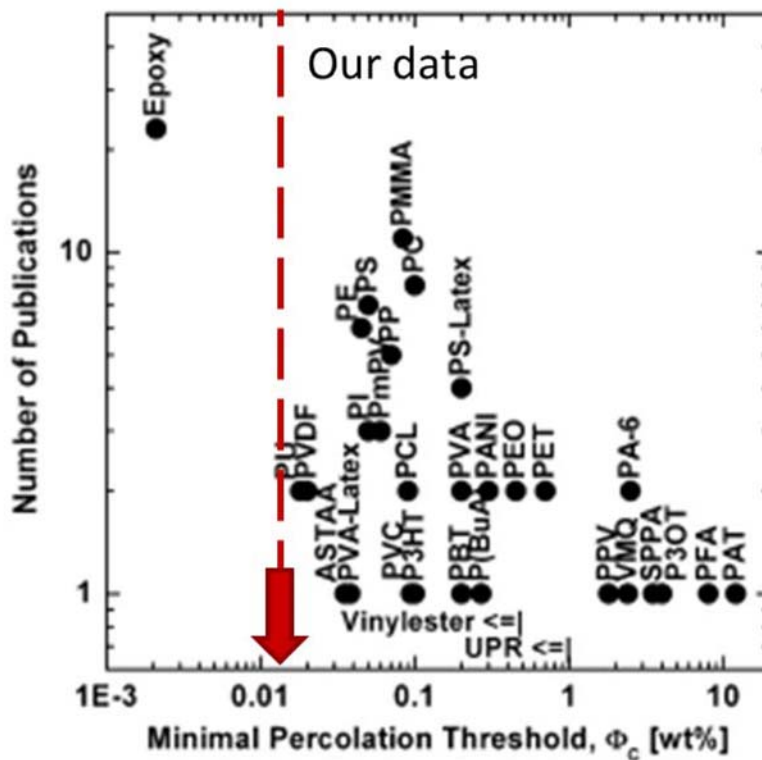


Fig. 1. Plot of the total number of publications per polymer system versus the minimum percolation threshold achieved with the respective system.

図 2. 3. 1. 2-26 過去と我々のパーコレーションしきい値との比較

縦軸はそのマトリックス研究が活発に行われているかの指標であり、横軸はパーコレーションしきい値におけるCNTの濃度である。

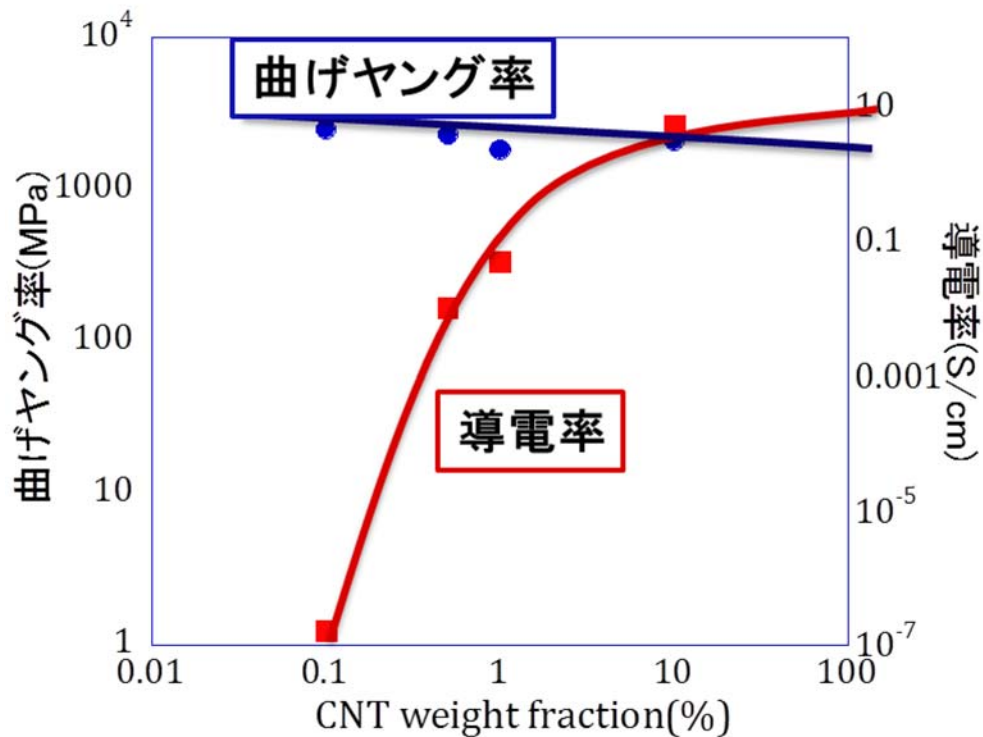


図 2.3.1.2-27 PC・SGCNT 複合材料の CNT 添加量に対する導電率とヤング率

次に、図 2.3.1.2-28 に各種 CNT の CNT 濃度と CNT 複合材料の導電率の関係を示す。SGSWNT と Nanocyl、Cnano で比較を行った。SGSWNT は他の CNT に比べより低濃度でパーコレーションを起こしている。また注目すべき点として、パーコレーションが上がり切った地点における導電率が他の CNT に比べて高いことが示されている。これは非常に優れた特徴であるといえる。CNT のパーコレーションは CNT の凝集体が連続的につらなり、マクロレンジにおける導電性が発現することである。しかし、マクロレンジでの連続導電パスは一気に形成されるのではなく、徐々に形成されることが一般的である。そのため、パーコレーション後の導電率は実際にはそれほど高くないケースが多い。特にこの傾向は、低濃度でパーコレーションを起こす、CNT のような繊維状のフィラーで顕著である。しかし、SGSWNT ではパーコレーションしきい値が他の CNT に比べて低いにもかかわらず、導電率が高いといった優れた特徴を示した。



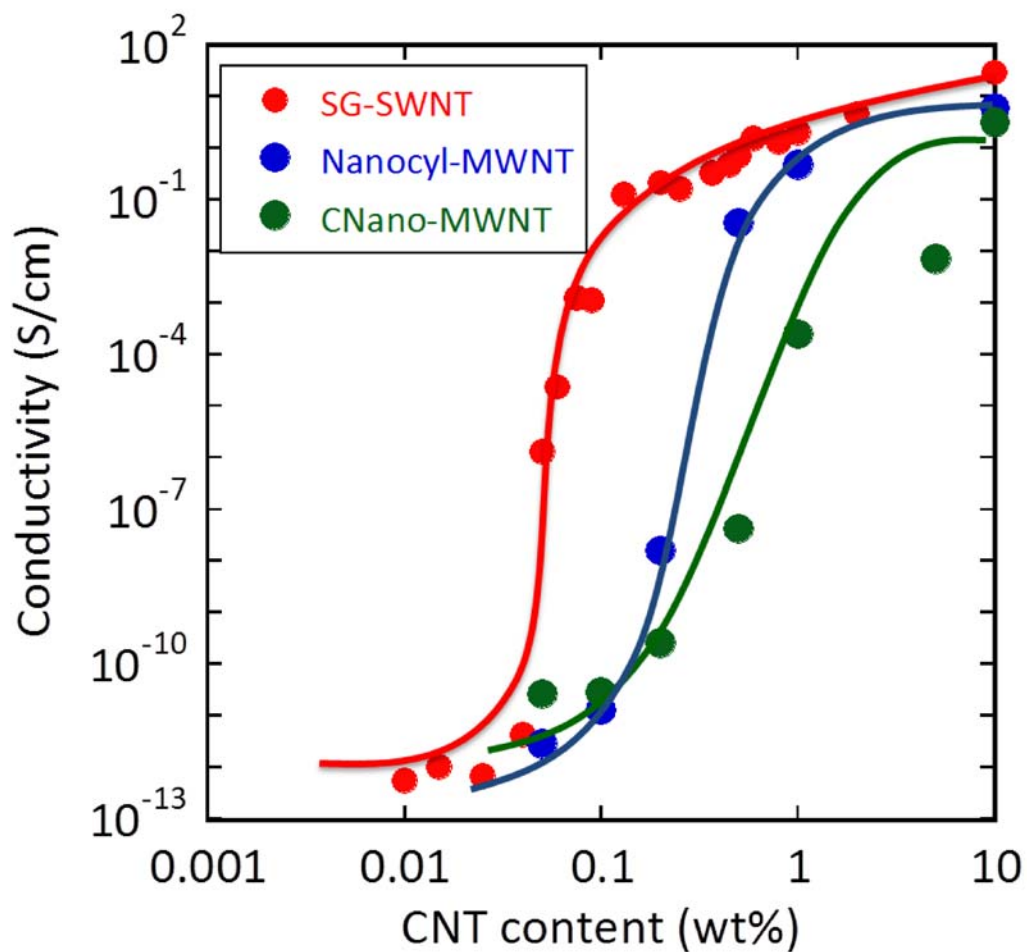


図 2.3.1.2-28 フッ素ゴムとSGCNT、Nanocyl、CNanoの複合材料の導電率とその際のCNT濃度の関係。

そこで、SGCNTのパーコレーションしきい値をこれまで報告されたCNT複合材料の導電率とパーコレーションしきい値と比較することにした。文献検索によって種々の報告例から導電率とパーコレーションしきい値を抜だし、図表として作成した。その結果を図 2.3.1.2-29 に示す。

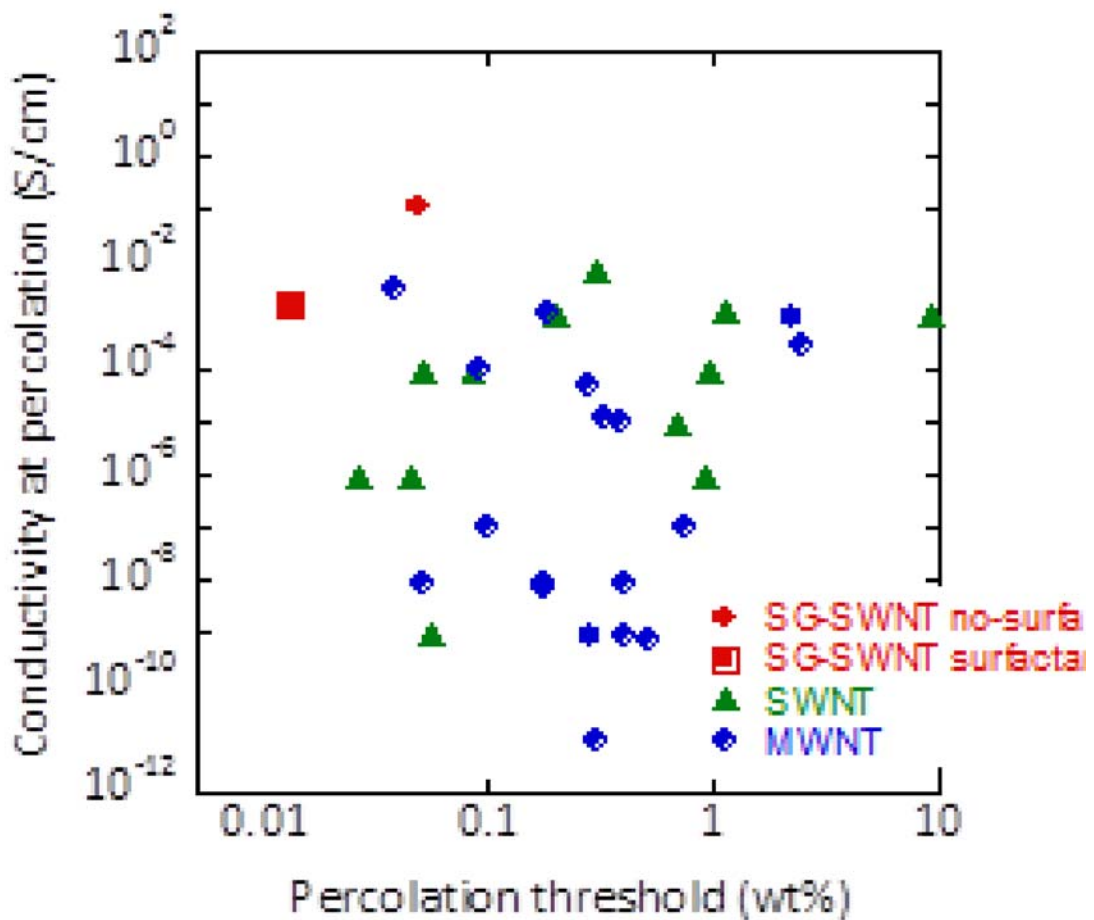


図 2.3.1.2-29 過去の報告例におけるパーコレーションしきいと導電率のプロット。  
赤い点は我々の作成したフッ素ゴムとSGCNTの複合材料の結果。

図 2.3.1.2-29 の、赤い点は我々の結果を示している。他の結果と比較すると、パーコレーションしき値が低く、またパーコレーション時の導電率が最も高いことを示している。図中では、左上に行けばいくほど優れた特徴であるため、この結果は我々が作成した複合材料が他のCNT複合材料に比べてすぐれた特徴を持っていることを意味している。

(8) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料および垂直方向の熱伝導率が20W/mK以上の高熱伝導性・単層CNTゴム複合材料の開発

CFと単層CNTは共に高い熱伝導性をもつが、構造は全く異なる。CFは直径が10マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )と太く直線性が高い。一方、スーパーグロース法によって作製した単層CNTは直径が3nm程度であり(合成された際には配向した構造体)、比較的自由に曲げることができるという特徴がある。特に単層CNTは長さ数mmにまで成長し、お互いに絡み合った嵩高い網目構造を形成できる。

これら炭素材料の特徴を生かして構造の制御を行った。まず、単層CNTを特殊な方法で分散し、長さを保ちながら網目状に広がったネットワーク構造を形成した。その結果、単層CNTは嵩高い状態になる。このように分散した単層CNTにピッチ系のCFおよび母材であるゴム材料を加え、均一に分散させ成形することにより、フィルム状の成形体を得た。フィルムの厚さは100 $\mu$ m~2000 $\mu$ mの範囲で調節できる。

炭素繊維とスーパーグロス単層CNTをフッ素ゴムと複合化することによりチタンに匹敵する熱伝導率(25W/mK)を有する熱伝導性ゴムを開発した。(ゴム本来の熱伝導率は0.01W/mK程度) 本材料はデバイスの放熱などの際に熱源から放熱板へ効率的に熱を輸送する界面熱材料(TIM)用途として期待される(図2.3.1.2-30)。

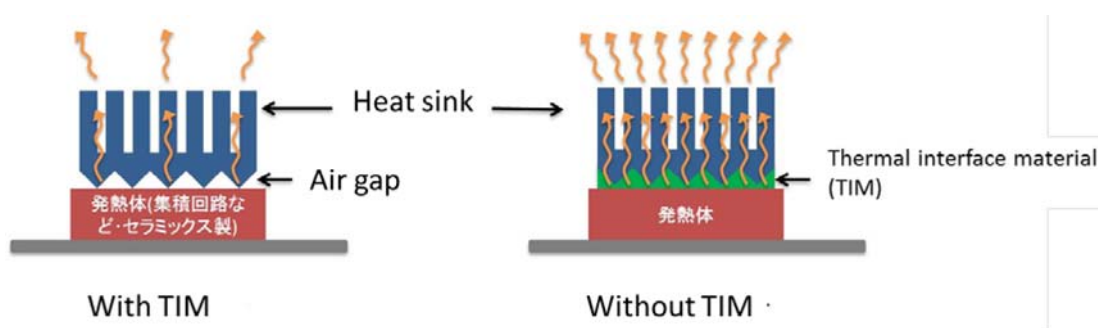


図 2.3.1.2-30 TIMの概念図。

空気層を排することにより高い熱伝導効率を実現できる。

しかし、実際には柔らかく熱伝導性の良い材料を得ることは困難である。なぜなら、一般的には熱伝導率と密度は相関しており、熱伝導率の高い材料は密度が高い。密度が高い材料は金属や無機物など堅いものが多い(図2.3.1.2-31)。そこで柔らかく、熱伝導性が高い材料を作製するためには、柔らかいエラストマーなどの材料をマトリックスとして使用し、これに熱伝導性の高いCNTなどの材料を加えることが重要である。

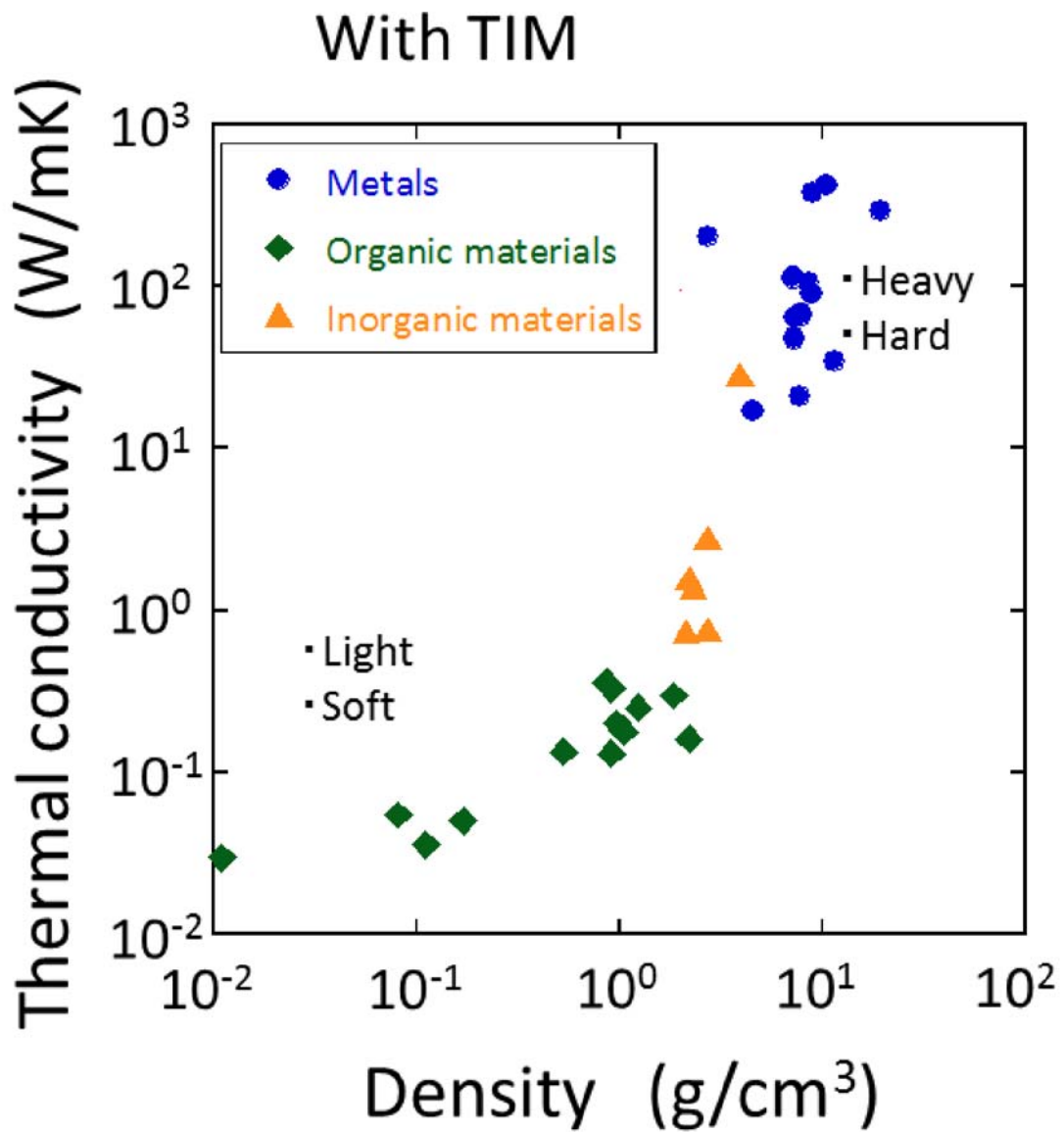


図 2.3.1.2-31 熱伝導率と密度の関係。

## SG-SWNT/フッ素ゴム熱伝導率

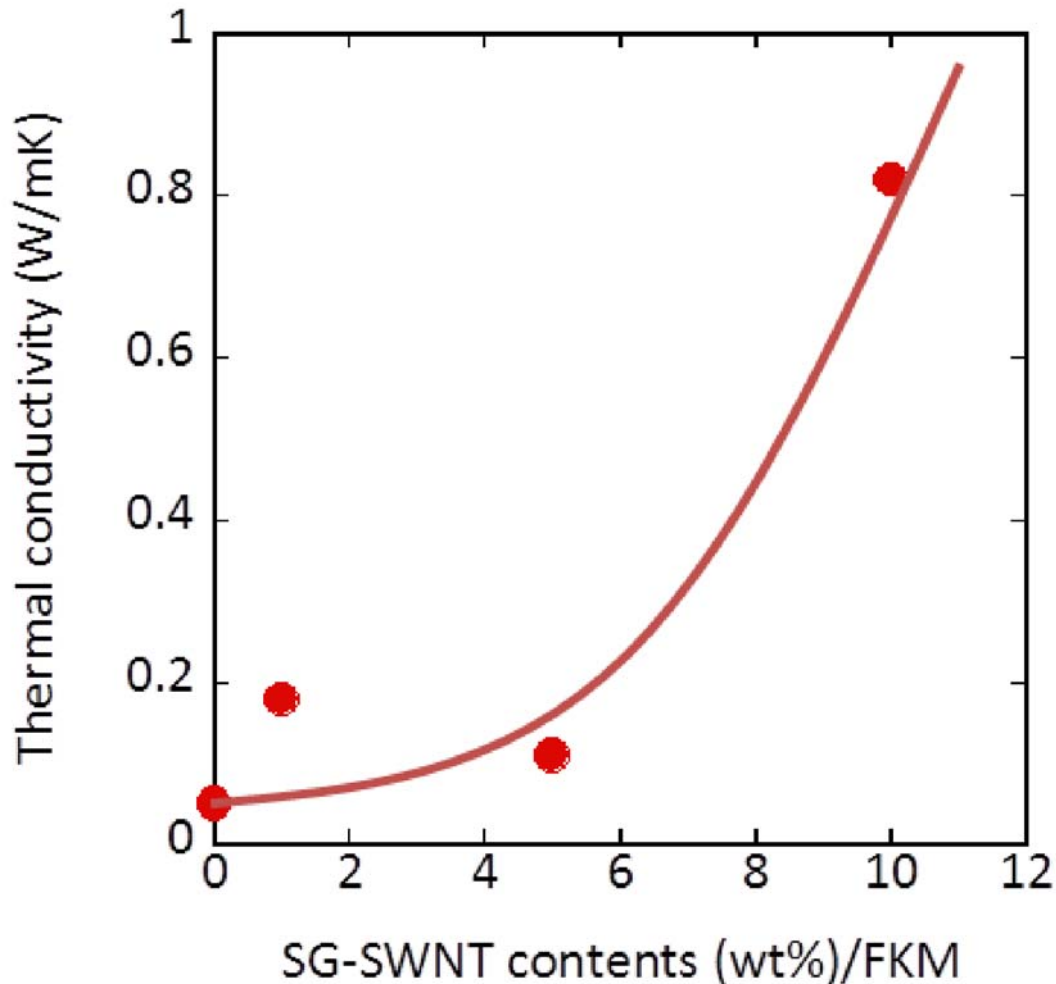


図 2.3.1.2-32 SG-SWNTの添加量と、フッ素ゴム複合材料の熱伝導率の関係

CNTは理論的には1000W/mKを超える熱伝導率を有していると考えられており、また、一説にはダイヤモンドよりも高い熱伝導率を持つことが報告されている。しかし欠陥が多いSG-SWNTは熱伝導率が低く、産総研の阿子島らが測定したSG-SWNTの熱伝導率は54W/mKであることが報告されている。

実際に我々はフッ素ゴムにCNTを加えて複合材料を作製し、その熱伝導率を測定したが、その値は10wt%添加で1W/mKとなった(図2.3.1.2-32)。目標とする値は10W/mKであるのでこの方法では目標値を達成することができない。そこで、炭素繊維とCNTのハイブリッド化を行うこととした。

炭素繊維、とくにピッチ由来の炭素繊維は熱伝導率に優れ、500W/mK以上の熱伝導率を有することが知られている。しかし、この炭素繊維をゴムと複合化しても熱伝導率を高めることはできない。

## Thermal conductivity of CF/FKM

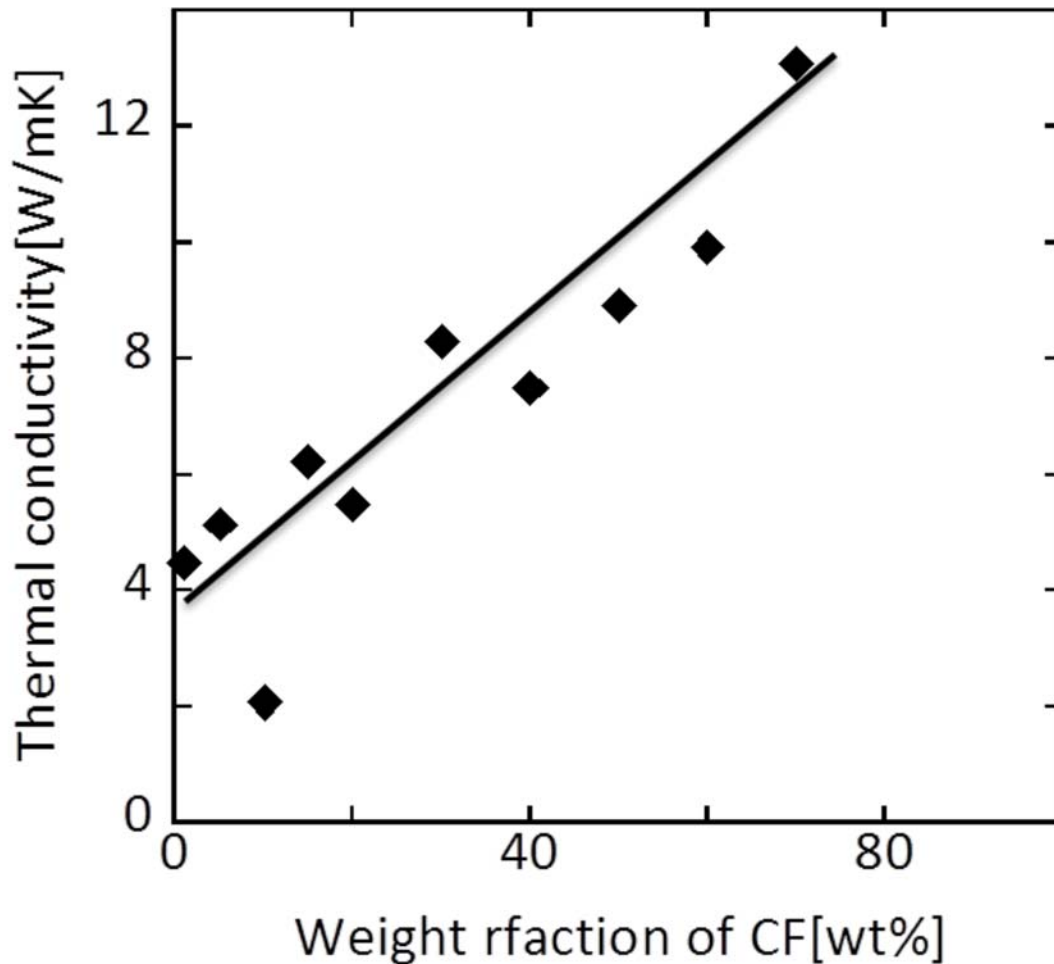


図 2.3.1.2-33 ピッチ系炭素繊維の添加量と熱伝導率の関係。

図 2.3.1.2-33 に示すように、炭素繊維を 80wt% 添加しても熱伝導率は 12W/mK にとどまっておき、目標とする 20W/mK を達成していない。これは、炭素繊維は直径が  $10\mu\text{m}$  の太い円柱状の繊維であり、主に熱は格子振動によって輸送される。格子振動は電氣的な熱伝導とは異なり、繊維間で移動することが非常に難しい。そのため、炭素繊維単体では熱輸送が効率化されず高い熱伝導率を得ることはできない。そこで、我々はSGSWNTと炭素繊維をフッ素ゴム中でハイブリッド化することによって高い熱伝導率を実現することを試みた。

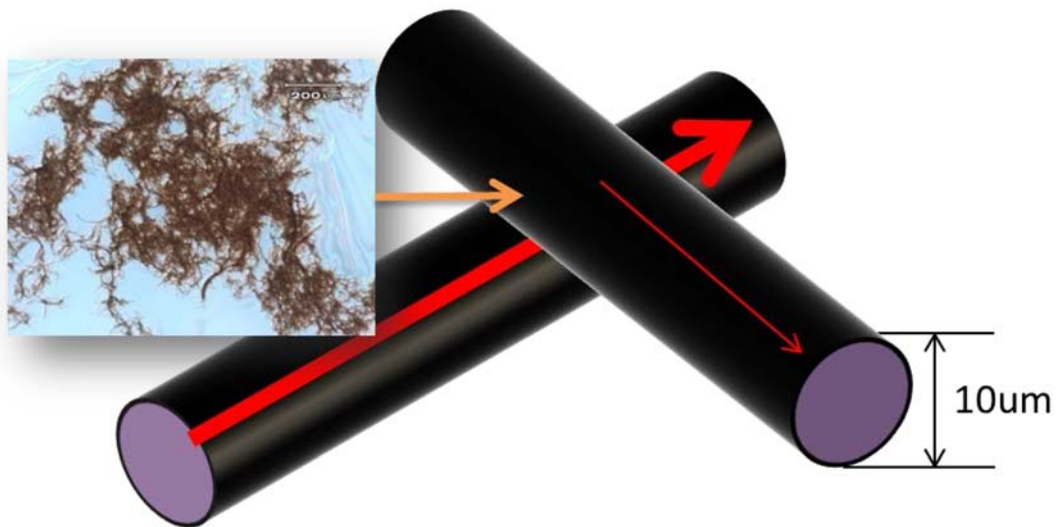


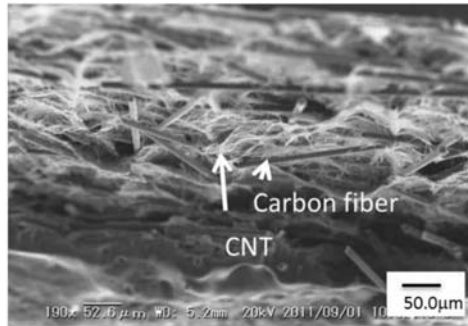
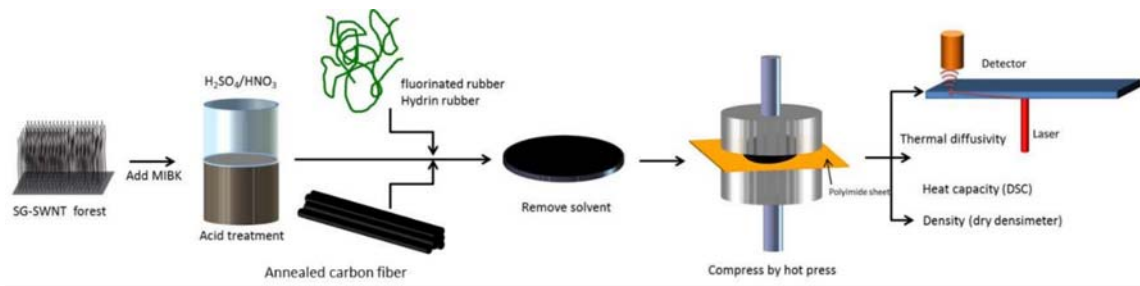
図 2.3.1.2-34 炭素繊維とCNTの接触のモデル図。

炭素繊維の接点にSGSWNTを導入する。

上図 2.3.1.2-34 に示すように、炭素繊維にSGCNTを導入することにより、炭素繊維間の格子振動による熱輸送、フォノン伝導を効率化することができるため、高い熱伝導率が期待される。

先年度導入したジェットミル装置の優位性を確認するために15種類以上の分散機を試用し、SGCNTを分散させ複合材料の導電性を評価した。その結果、ナノマイザーとジェットミルが最も適した分散法であることが明らかになった。また、スーパーグロース単層CNT10wt%含んだフッ素ゴム複合材料の導電率は最大と最小で5倍程度の開きがあった。この結果より、スーパーグロース単層CNT添加による物性向上の効果を得るためには、分散状態の制御が重要であることが示された。

図 2.3.1.2-35 に、熱伝導性複合材料の作製方法の簡単な模式図と作成された複合材料の界面SEM写真、および材料の写真を示す。凍結粉碎によって切りだした界面の写真では、棒状の炭素繊維の周辺に細かいCNTがまとわりついていることが示されており、目的とした構造が構築されていることが示されている。また、実際の材料は自立しており、自在に曲げたり伸ばしたりすることが可能であり、十分にTIMとして用いるだけの柔軟性を有している。



- Soft and flexible sheet.
- A4 size

図 2.3.1.2-35 【上】CNT 熱伝導材料の作成方法の模式図  
 【下左】CNT / CF / ゴム複合材料の断面SEM写真  
 【下右】実際の複合材料の写真

次に図 2.3.1.2-36 に熱伝導率の測定方法を示す。熱伝導率は直接測定することが難しいため、熱拡散率、比熱容量、および密度を測定し、これに乗ずることにより定義から熱伝導率を算出した。



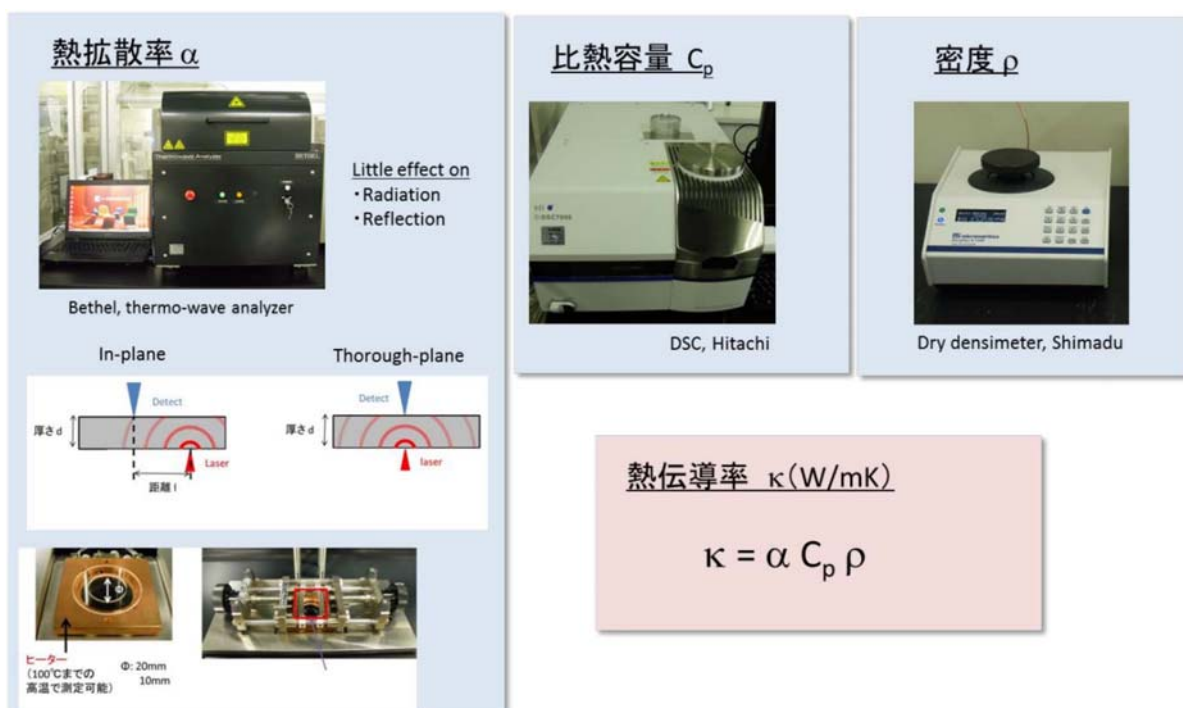


図 2.3.1.2-36 熱伝導率測定概念図。

CFや単層CNTの組成をさまざまに変えながら試料を作製し、熱拡散率、密度、熱容量を測定し、それらの結果から熱伝導率を決定した。一例として単層CNT (4wt%) とピッチ系のCF (18wt%) を含むフッ素ゴム複合材料の熱伝導性を示す。熱伝導率を測定した結果、面内方向で 25W/mK、面に垂直方向で 2W/mK を示した (フッ素ゴム単体の熱伝導率は 0.2W/mK)。この熱伝導率はチタン (17W/mK) やクロム鋼 (19W/mK) を上回るものであり、アルミナ (29W/mK) にせまる値である (図 2.3.1.2-37)。比較例としてCFのみを 20wt% 入れた試料の熱伝導率は、面内方向では約 5W/mK、面に垂直方向では 0.2W/mK であるので、約 5wt% の単層CNT を添加することによって熱伝導率を大幅に向上できた。また、単層CNT の代わりとして多層CNT を添加した場合、熱伝導率は半分以下にまで低下した。

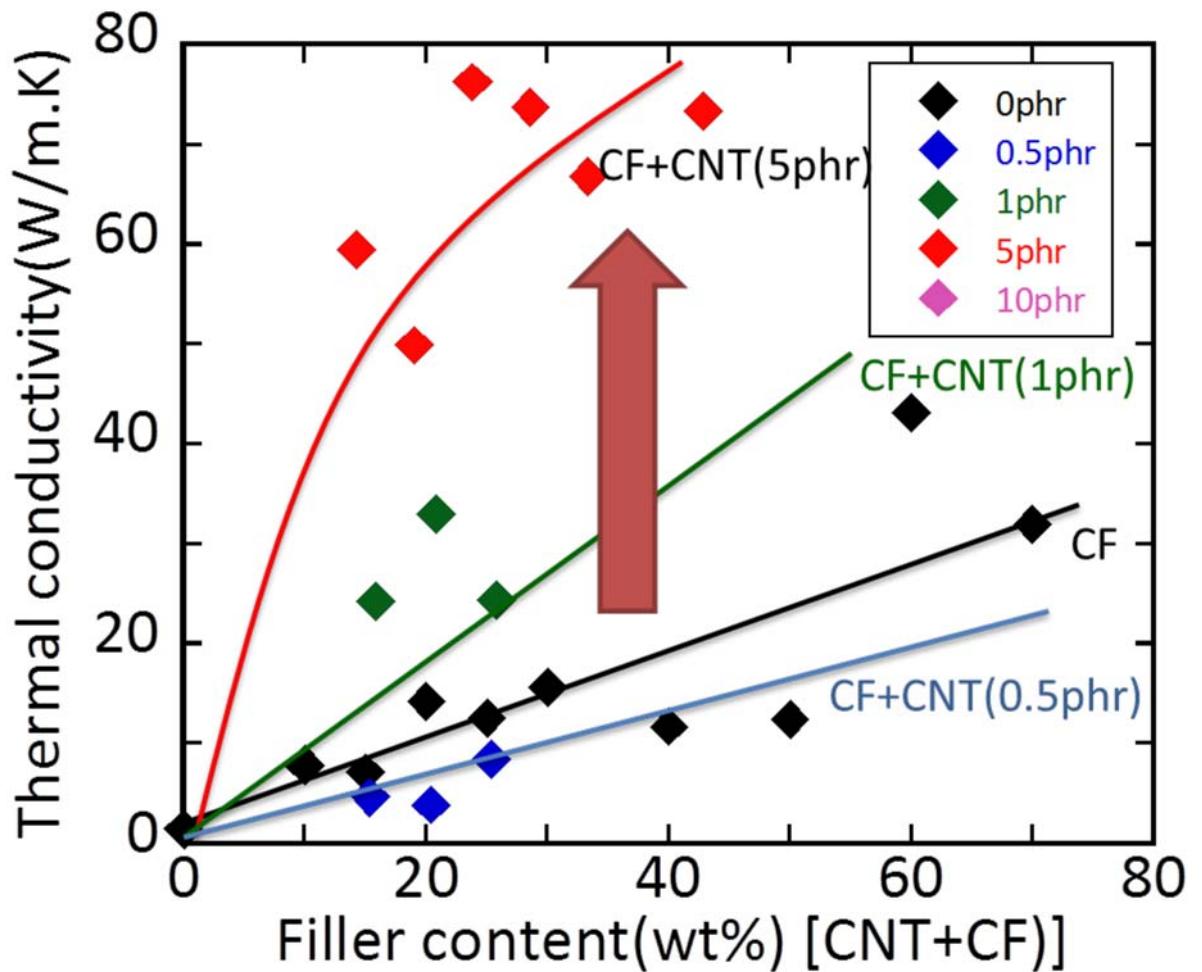


図 2.3.1.2-37 CNT/CF 添加量と熱伝導率

目標とする 20W/mK を大きく超える熱伝導率を得ることに成功した。

単層CNTを用いてこれほど高い熱伝導性が発現した原因として、構造観察などの結果より、CF間に嵩高い単層CNTネットワークが入り込むことによりCFの熱伝導率を橋渡ししたためと推測される。さらに、単層CNTを加えた場合、CFが複合材料中に均一に分布しており、CNTの網目がCFの均一分散に寄与していることも明らかになった。また、単層CNTは複合材料中に均一に分布するので、面に垂直方向の熱伝導の向上ももたらした。このようにCFと単層CNTのハイブリッド化により高い熱伝導性をもつ材料の開発に成功した。平成24年度は工業的量产を見据えて、有機溶媒を使用せずにCNT複合材料の製造プロセスの確立を行った。これまでの複合材料研究においては有機溶媒を使用していたが、例えば1gのスーパーグロス単層CNTを分散するのに1Lの4-メチル-2-ペンタノンが必要であり、工業化への展開は難しかった。そこで工業的量产で一般的に使用される二軸押出機を用いて、SGCNT複合材料作成を行った。その結果、軸方向の移動速度を制御することにより、長尺のSGCNTを解繊することが可能となった。

その結果、従来の有機溶媒を用いる方法に対して約 70%の導電率を達成した。

高熱伝導性複合材料の作成においては、より柔らかく、より高い熱伝導率をもつ材料の開発を行った。CNTと炭素繊維の接触効率の向上を行うことにより、フレキシブル性を保持したまま熱伝導率 96W/mK を達成した。この値は鉄の熱伝導率 (78W/mK) よりも高く、黄銅と同程度の熱伝導率である。また、当材料は単位重さあたりの熱伝導率 (比熱伝導率) が、すべての金属を凌駕する値であり、本材料を用いることで金属を用いた場合に比べ重量の削減が可能となっている (図 2.3.1.2-38)。

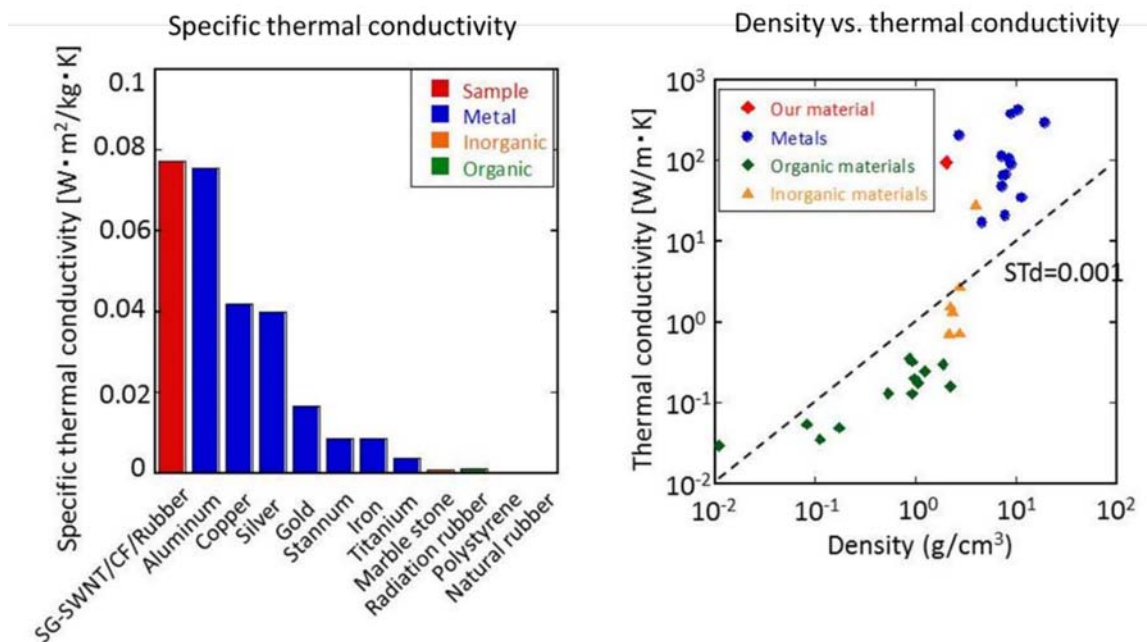


図 2.3.1.2-38 : (左) 比熱伝導率の比較 (右) 密度と比熱伝導率の関係。

今回作成した複合材料はアルミニウムなど他の金属よりも高い比熱伝導率を有している。

今回開発した材料では、同様のスペックをもつ複合材料に比べて、熱伝導性添加材の分散量を従来の 1/2 から 1/3 に低く抑えることができた。そのため、材料の脆化や硬化の影響が小さく、母材が本来もつゴム物性を保つことに成功した。また (図 2.3.1.2-38) に示すように、今回開発した熱伝導性ゴムは同様の熱伝導性をもつ材料に比べて密度が低いいため、軽量化も期待される。

また、本複合材料作成に当たって、試料を圧縮することの重要性も確認された。図 2.3.1.2-39 に示すように、複合材料の熱伝導性は、圧縮することにより向上する傾向を示した。これは、圧縮することによって、フィラー同士の接触が向上するためであると推測される。

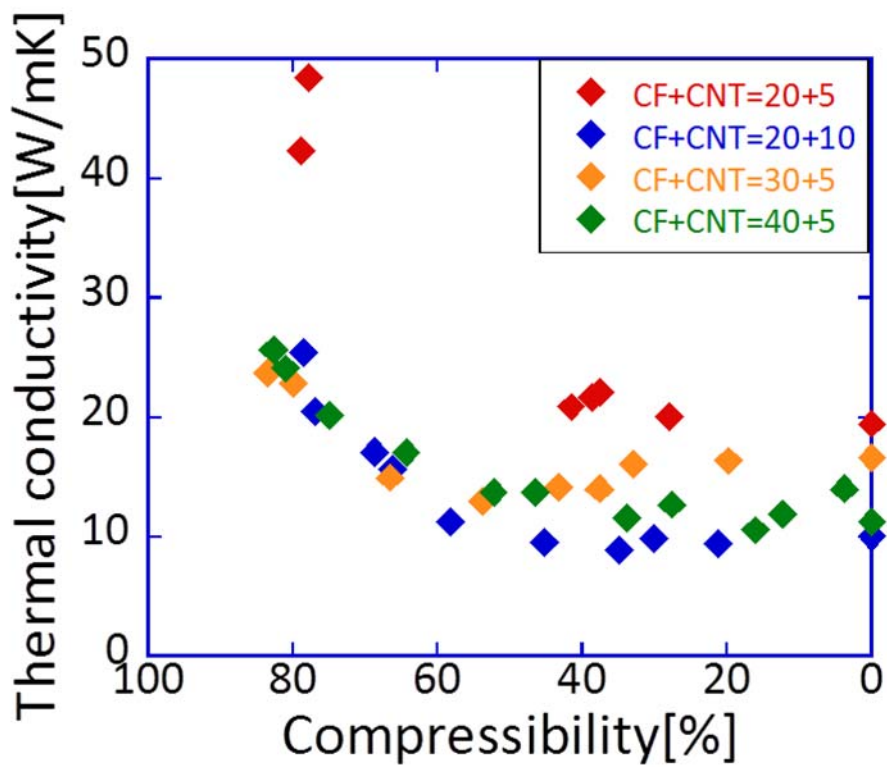


図 2.3.1.2-39 試料作成時の圧縮率と熱伝導性の関係

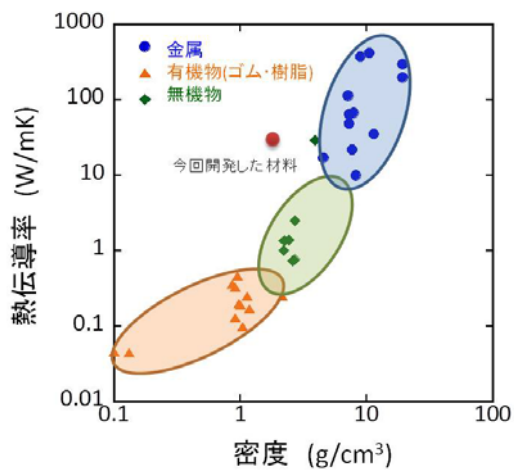


図 2.3.1.2-40 各物質の熱伝導率と密度の関係。  
今回開発した材料は低密度・高電導率という特徴をもつ。

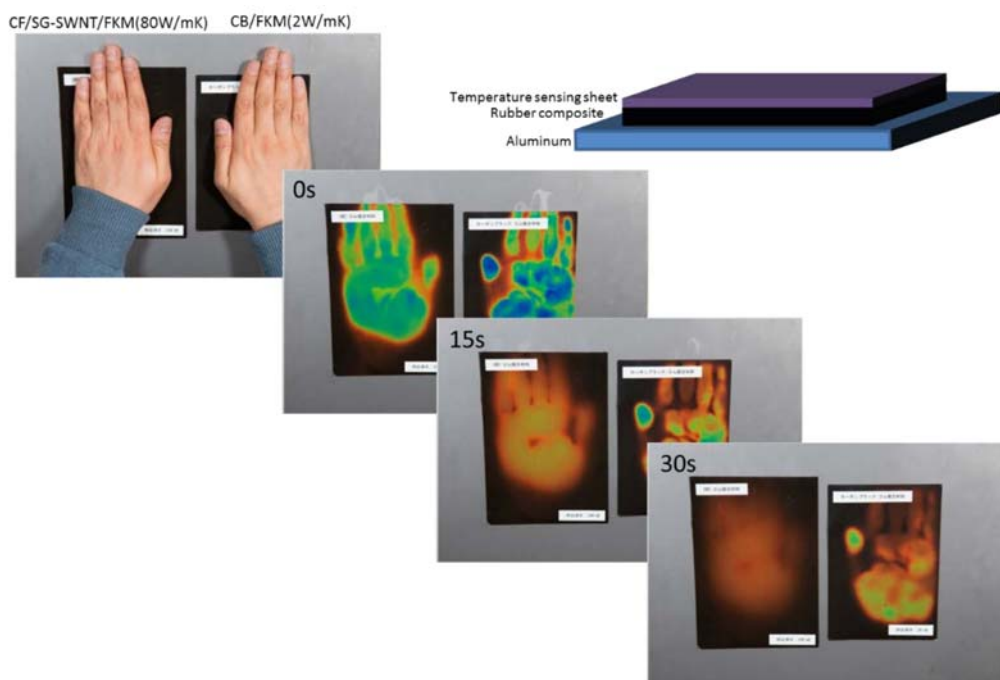


図 2.3.1.2-41 実際の材料を使ったデモンストレーションの様子。

左のSGCNT/CFハイブリッド材料は左のCB複合材料に比べ素早く熱を拡散している様子がわかる。

上図に、実際に材料を使ってデモンストレーションした際の様子を示す。手の熱をSGCNTとCFの複合材料が効率よく拡散させていることを示している（図2.3.1.2-41）。

次に、SGCNTの優位性を確認するためにSGSWNTの代わりに他のCNTを用いて同様の手順で複合材料を作製し、その熱伝導率の測定を行った。その結果、他のCNTを用いた場合に比べてSGCNTを用いた場合にはもっとも熱伝導率が高くなった（図2.3.1.2-42）。

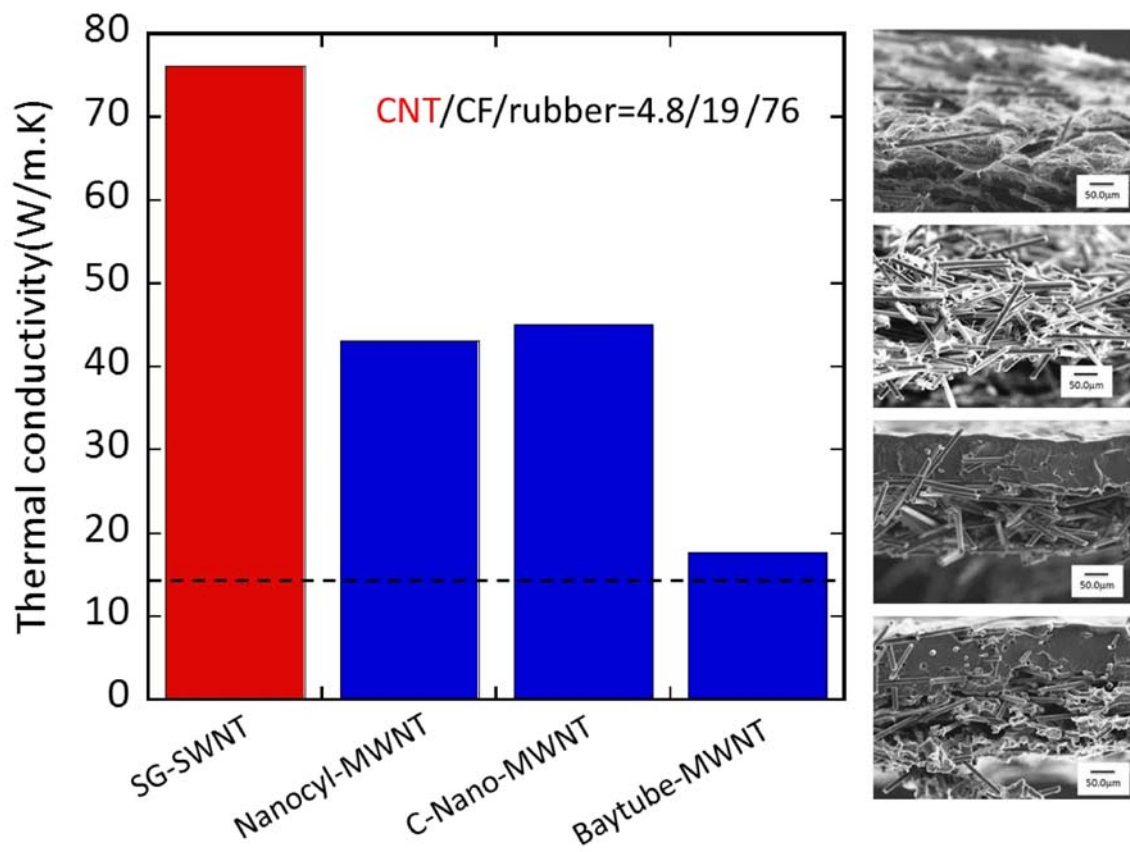


図 2.3.1.2-42 SGCNTの代わりに他のCNTを用いた際の熱伝導率。  
SGSWNTが最も高い熱伝導率を示した。

このような結果が得られた原因は明らかではないが、SGCNTは他のCNTよりも長尺であり、かつ単層CNTであるために比表面積が大きいために他のCFとの接触割合が高くなったことが高い熱伝導率が得られた原因であると推測される。

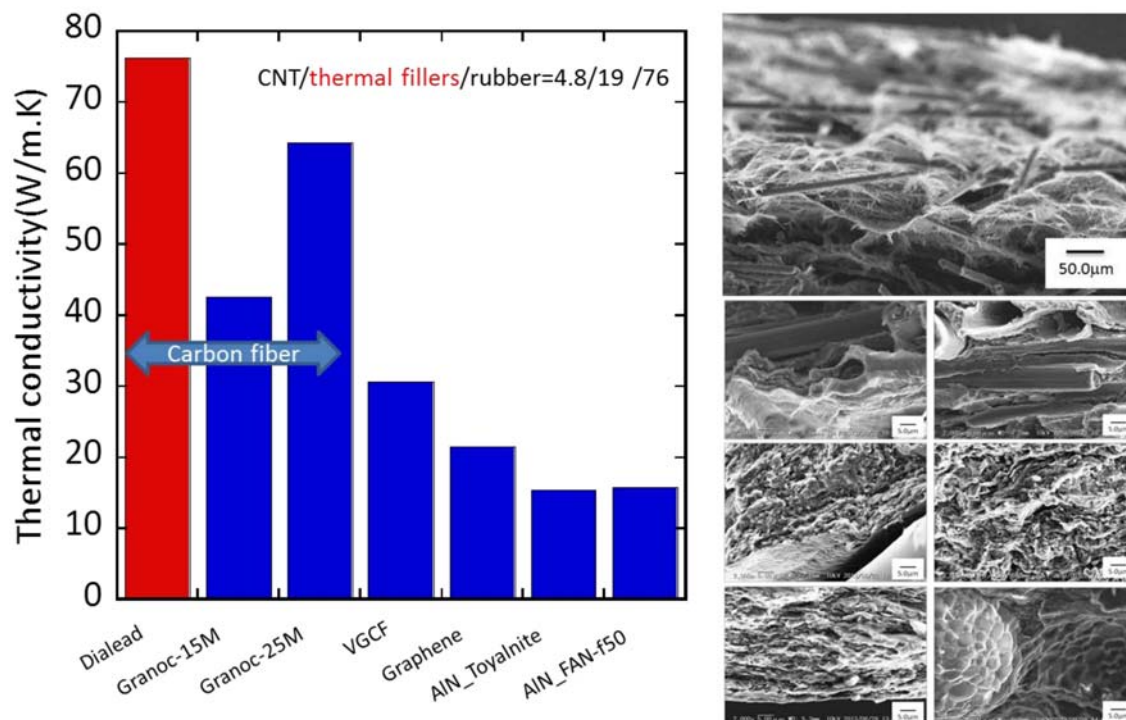
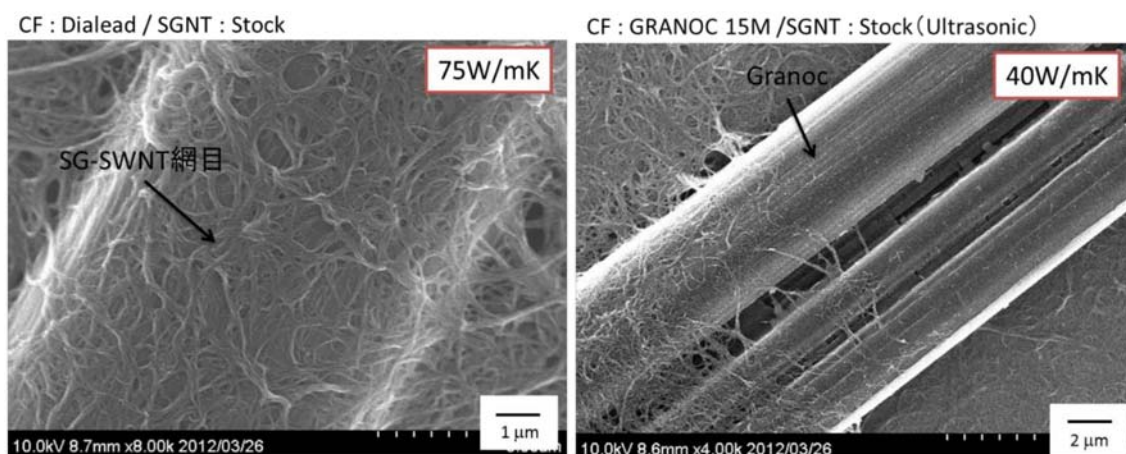


図 2.3.1.2-43 ピッチ系炭素繊維の代わりに他のフィラーを用いた場合の熱伝導率 Daiel、Granoc はピッチ系の炭素繊維であり、最も熱伝導率が良かった。

表 2.3.1.2-2 ピッチ系炭素繊維の代わりに用いたフィラーの一覧

	会社	製品	形状	サイズ	熱伝導性	価格	
窒化アルミニウム	古河電子	FAN-fシリーズ		3~10/20~40/35~60/65~90µm	170		
	東洋アルミニウム	トールナイト		D50 / 1.2µm	10		
グラフェン	インキュベーションアライアンス	グラフェンフラワー微粒子	微粒子			52500円 (10mg/ml,100ml)	
	株式会社ATR	Graphene nanopowder	フレーク状	3/8/12/60nm		920~84000円 (1g)	
グラファイト	パナソニック	PGSグラファイトシート	シート状		700~1600		
	カネカ	グラフィニティ	シート状		1500		
カーボンファイバー	三菱樹脂	ダイアリード-長繊維			700		
		ダイアリード-チョップドファイバー	繊維(円柱状)	Φ11-13µm×l 6mm	5-550		
		ダイアリード-プリプレグ					
		ダイアリード-ファブリック	平織り、綾織り				
	日本グラファイトファイバー	GRANOC-チョップドファイバー			1-25mm、3.6mm	140-900	
		GRANOC-ヤーン			7~10µ		
		GRANOC-クロス	平織、朱子織		幅500~1000mm		
		GRANOC-プリプレグ			幅1000mm		

次に、表 2.3.1.2-2 に SCWNT とハイブリット化するフィラーの選定を行った。当初ピッチ系の炭素繊維である Daiei を用いて実験を行っていたが、他のフィラーとの相性を確認することとした。AIN や Graphene、VGCF などを用いて同様の操作により複合材料を作製し、その熱伝導率を測定したが、現在用いている Daiei が最も高い熱伝導率を示した (図 2.3.1.2-43)。同じピッチ系炭素繊維である Granoc よりも高い熱伝導率を示した原因を探るために、Daiei と Granoc の界面の観察を行った。



・Affinity between CF and SG-SWNT is key of getting high thermal conductivity.

図 2.3.1.2-44 ピッチ系炭素繊維 Daiei、Granoc の界面写真 Daiei には SG CNT が密着しているにもかかわらず、Granoc には少ししか SG CNT が付着していない。

上図は Daiei 及び Granoc の界面写真である。明らかに Daiei のほうが多くの SG CNT が付着しており親和性が高いことが示されている (図 2.3.1.2-44)。CF は一般的にフィラーとの親和性を高めるために表面処理を行っていることから、このような処理によって SG CNT との相性が決定されている可能性がある。

次に、SG CNT の添加によって CF 間のフォノン伝導効率が上がったのかの検証を行った。まず、作成した材料の熱伝導性と電気伝導性の温度に対する依存性を測定した。



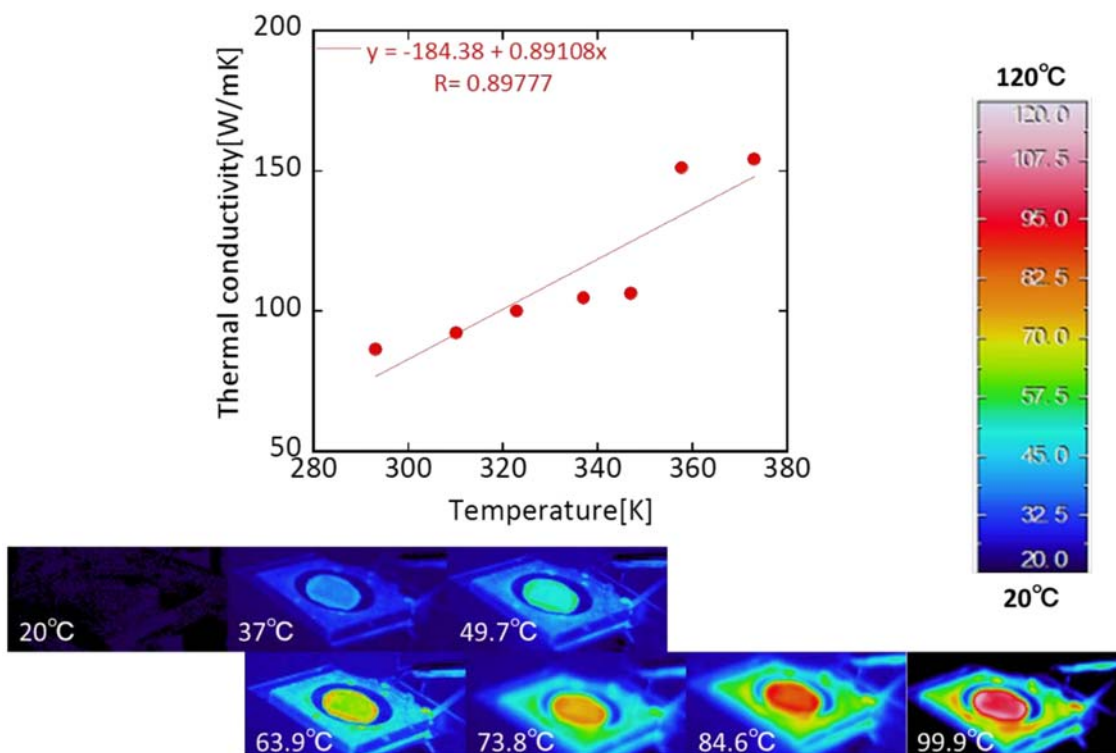


図 2.3.1.2-45 SG SWNT/CF/FKM 複合材料の熱伝導率と温度の関係

一例として、SG SWNT/CF/FKM 複合材料の熱伝導率と温度の関係を上図 2.3.1.2-45 に示す。傾向として、温度が高くなるにしたがって熱伝導率が向上している傾向が確認された。

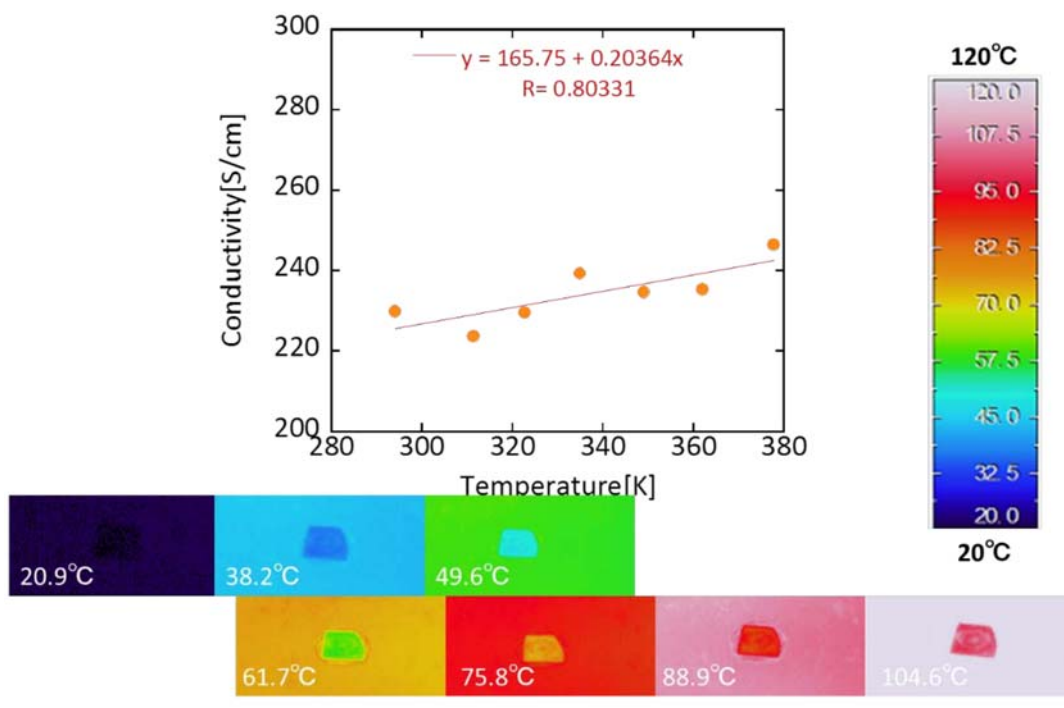


図 2.3.1.2-46 SGCNT/CF/FKM複合材料の電気導率と温度の関係

上図に示すように、導電率についても温度が上昇するにしたがって向上する傾向を示した（図 2.3.1.2-46）。次に熱伝導率と電気伝導率の温度依存性の関係から、Weidman-Franz式を用いて熱伝導率におけるフォノンの寄与を見積もった。その結果を以下に示す。

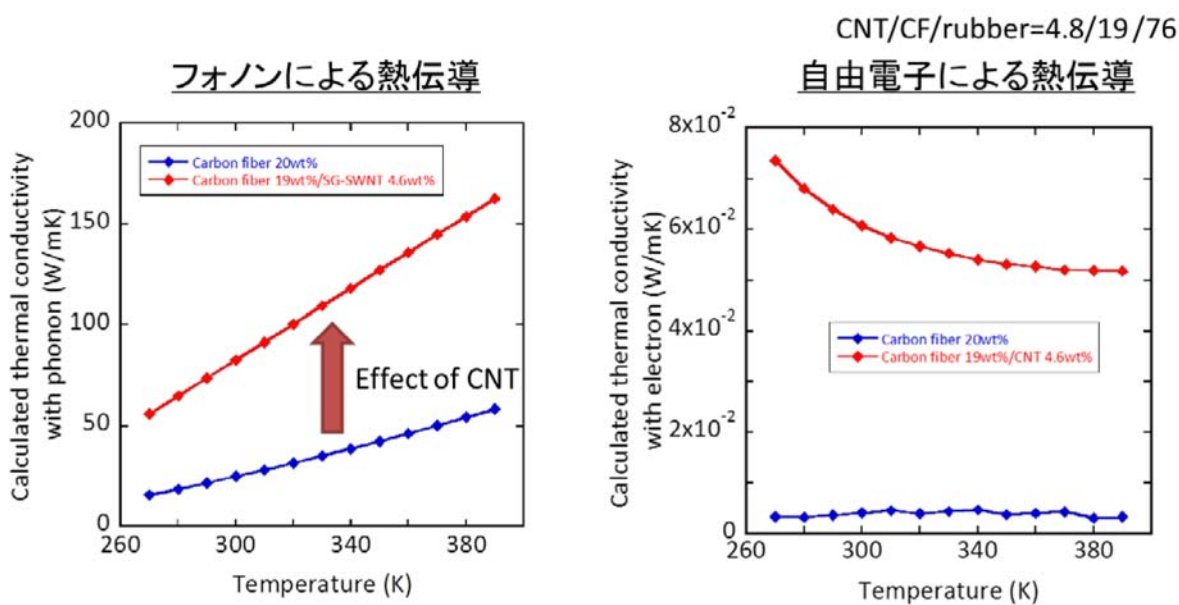


図 2.3.1.2-47 SGCNT/CF/FKM複合材料の熱伝導率に対するフォノン（左）とフォトン（右）の寄与

青地はCFのみの場合、赤字はCNTを加えた場合の結果である。このように、CNTを加えることによりフォノンの熱伝導性に対する寄与は大きく向上していることが確認された（図 2.3.1.2-47）。この結果は、CNTがCFの熱伝導率における接点の熱伝導効率を大きく向上させた結果であり、我々の検討が正しいことを示している。

放熱用途として今後大きな用途展開が見込まれるTIM（熱界面材料）用途に、本材料を展開するためには、シート面に対して垂直方向の熱伝導率を向上させる必要がある。しかし、既存方法であるキャスト法では、溶媒の蒸発過程において材料の厚みが減少しながら成膜される事から、中に含まれる炭素繊維およびCNTは基面に対して平行に配列する。そのため、熱伝導率は面に平行方向が高く、垂直方向は小さくなる。TIM用途に展開していくためには、フィラーを基面に対して垂直に配向させる製造法を開発する必要がある。そこで、フィラーを垂直配向させるために静電防止法を用いることにした。静電植毛法は絶縁物を基板に対して垂直に配向させるために利用されている手法であるが、導電物である炭素繊維、CNTに対して利用されてこなかった。導電材料は静電気を溜める能力が低いため静電植毛を行うことは困難である。そこで、基材と帯電部を近づけることにより静電植毛することに成功した。

静電植毛の概念図を以下図 2.3.1.2-48 に示す。

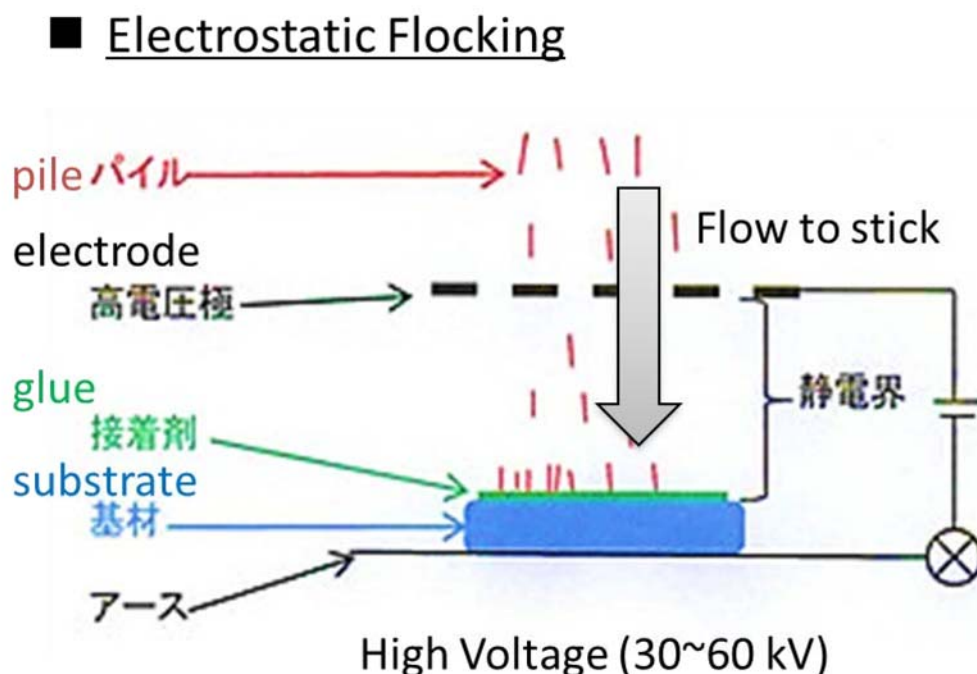


図 2.3.1.2-48 SGCNT/CFを垂直配向させるための静電植毛法の模式図

次に、基板に静電植毛した炭素繊維のSEM像を以下に示す（図 2.3.1.2-49）。

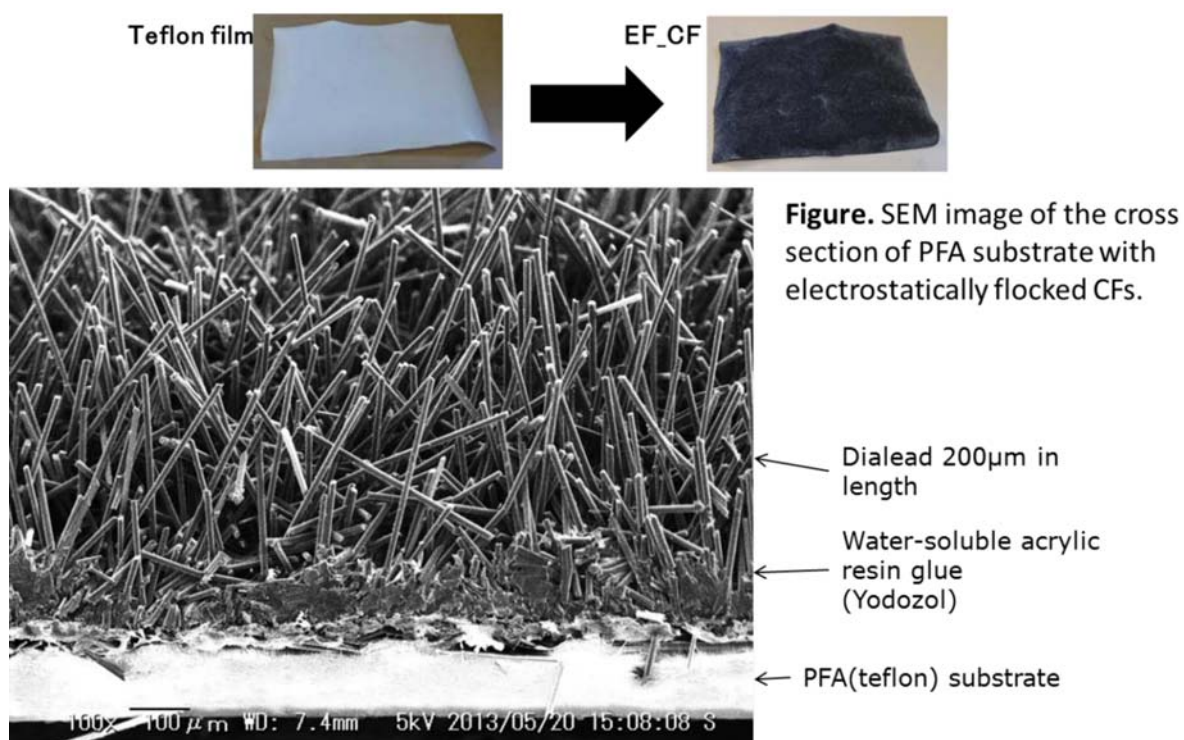


図 2.3.1.2-49 テフロンフィルムへの静電植毛における事前、事後の写真と、基板上に直立したフィラーの垂直配向像

静電植毛した基材部分にゴム溶液を流し込み、そこから有機溶媒を除去することにより垂直方向に耐熱伝導率を持つ材料を作製することが可能となる。流し込めるゴム材料はフッ素ゴム、H-NBR、NBR、SBRなど種々のゴム材料を用いることが可能である。

次に作製した材料の垂直方向の熱伝導率測定について述べる。熱伝導率（熱拡散率）の測定には非接触の熱測定装置を用いていることから、黒体放射する必要がある。そのため、材料表面には黒鉛層を積層する必要がある。そこで、膜厚  $380\mu\text{m}$  の材料に種々の膜厚を持つ黒鉛層をラミネートし、熱伝導率を測定する。その膜厚と熱伝導率の関係から黒鉛層が無い場合の熱伝導率を測定したところ、おおよそ  $22\text{W/mK}$  となり、目標値である  $20\text{W/mK}$  以上を達成した（図 2.3.1.2-50）。

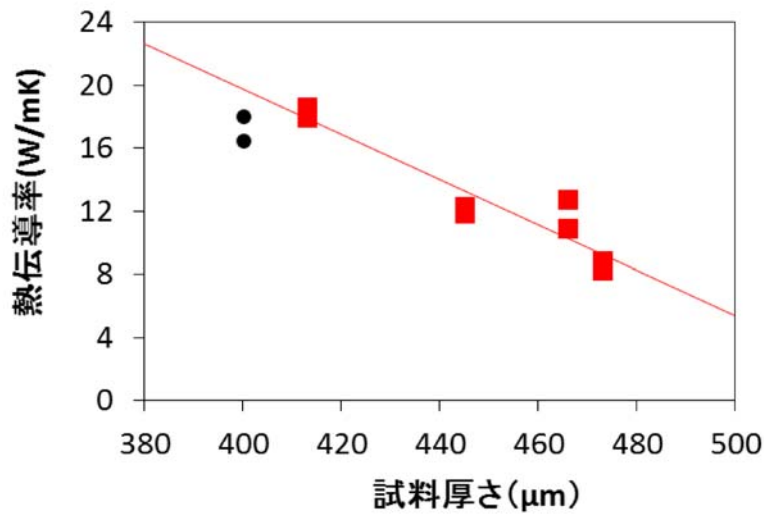
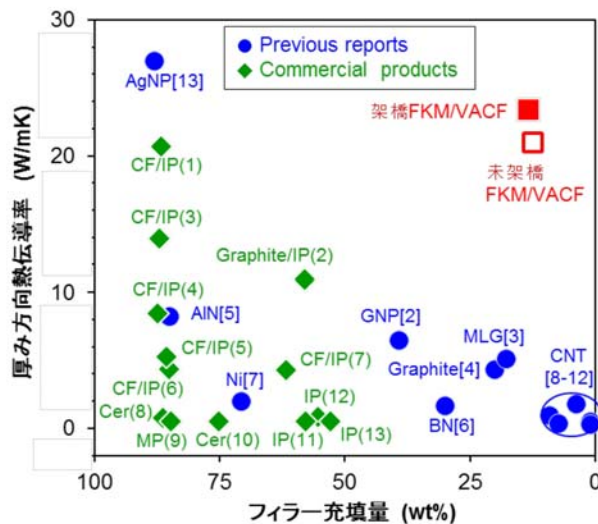


図 2.3.1.2-50 試料の膜厚と熱伝導率の関係。試料の膜厚は  $380\ \mu\text{m}$

今回得られた材料のフィラー（炭素繊維＋CNT）添加量と垂直方向の熱伝導率の関係を以下図 2.3.1.2-51 に示す。良い材料であるためには、フィラー添加量が少なく、高い熱伝導率であること、すなわち下図における左上方向がターゲットであるが、既存材料および既報論文に比べて差別化されており、非常に優れた材料である事が示されている。



論文リスト

2. Yu, J. Phys. Chem. Lett. 2007
3. Shahil, Nano lett. 2012
4. Debelak, Carbon 2007
5. Ohashi, J. Am. Ceram. Soc. 2005
6. Hodgins, J. Am. Ceram. Soc. 1999
7. Nikkeshi, J. App. Pol. Sci. 1998
8. Yu, Appl. Phys. Lett. 2006
9. Biercuk, J. Appl. Phys. Lett. 2002
10. Jakubinek, Appl. Phys. Lett. 2010
11. Liu, Appl. Phys. Lett. 2004
12. Bonnet, Appl. Phys. Lett. 2007
13. Pashayi, K. J. App. Phys. 2012

市販品リスト

- (1) WW\_Ice Carbon Pro mini
- (2) WW\_Vertical Graphite Pro
- (3) Polymatech\_Manion50α
- (4) Polymatech\_Manion35 (E20)
- (5) Polymatech\_PT-V
- (6) Polymatech\_PT-VS
- (7) Polymatech\_PT-UT
- (8) TKK\_TMS\_22-10
- (9) TKK\_AT10
- (10)TKK\_TMS\_14-10
- (11)WW\_GAP\_S10
- (12)3M\_5580H-15
- (13)3M\_5589H-15

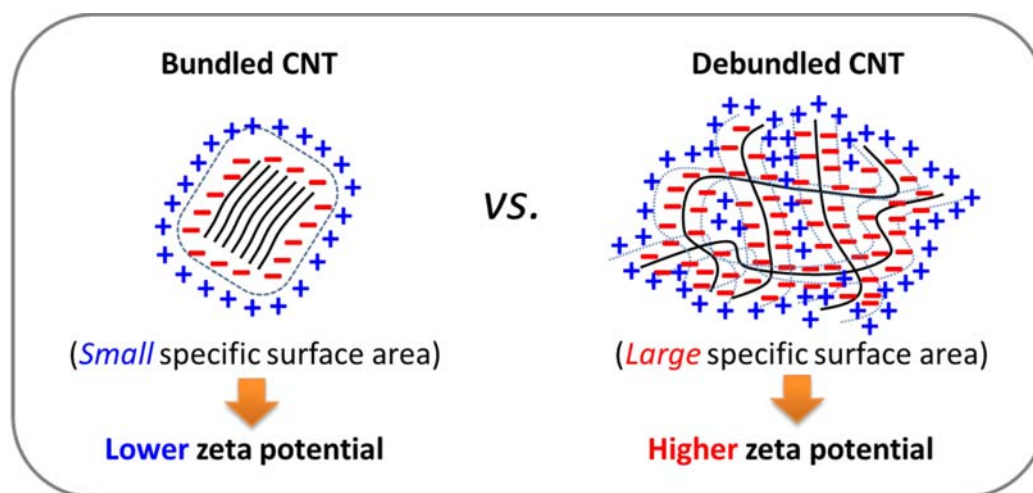
図 2.3.1.2-51 フィラー添加量と厚み方向の熱伝導率。青色は既報論文より、緑色は市販品のプロットである。

本研究は、日本ゼオン社における助成事業に移管され実用化が進められている。

### (9) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発

CNTの溶液中での分散状態の評価については活発に行われてきており、数多くの報告がある。しかし、これまでのCNTの分散状態の評価は主に単分散CNTに関して行われてきた。単分散CNTは溶液に均質に分散し、バンドルも太くなく、また長さも短いことからその評価は比較的容易である。しかし、単層CNTを分散させることにより形成される網目構造はそのサイズが数100 $\mu\text{m}$ にもおよぶ非常に大きい凝集体であり、またバンドルや絡み合い点も多く形成されていることからその評価方法は無かった。しかし、網目構造は絡み合い点密度やバンドルの解れ具合、単層CNTの最終的な長さによって多様な分散形態をとり、この分散形態とスーパーグロス法単層CNT複合材料の物性は緊密に関連している。そのためスーパーグロス法単層CNTの分散状態を評価する方法を構築することが求められていた。

本プロジェクトではゼータ電位とレーザー回折法(LD)を用いて網目構造の解析を行った。分散剤により分散した網目のゼータ電位は単位体積あたりの比表面積に対応している。そのため、ゼータ電位を測定する事によりバンドルの解れ具合を評価可能である(図2.3.1.2-52)。



### ゼータ電位により、SG-SWNT分散体の比表面積(解れの程度)を数値化

図 2.3.1.2-52 CNTの解繊度の評価軸としてのゼータ電位

一般的にゼータ電位測定の手法としてはレーザドップラー法が用いられる。しかし、レーザドップラー法では、CNTの界面活性剤がレーザーによって測定される範囲に存在するために、おもにゼータ電位が界面活性剤からのシグナルを拾ってしまい、CNT自身のゼータ電位の測定が困難である。そこで、我々はCNTのゼータ電位を精度よく測定する手法として改善を施した顕微鏡式ゼータ電位計を導入した。下に、顕微鏡式ゼータ電位系の概念図を示す(図2.3.1.2-53)。

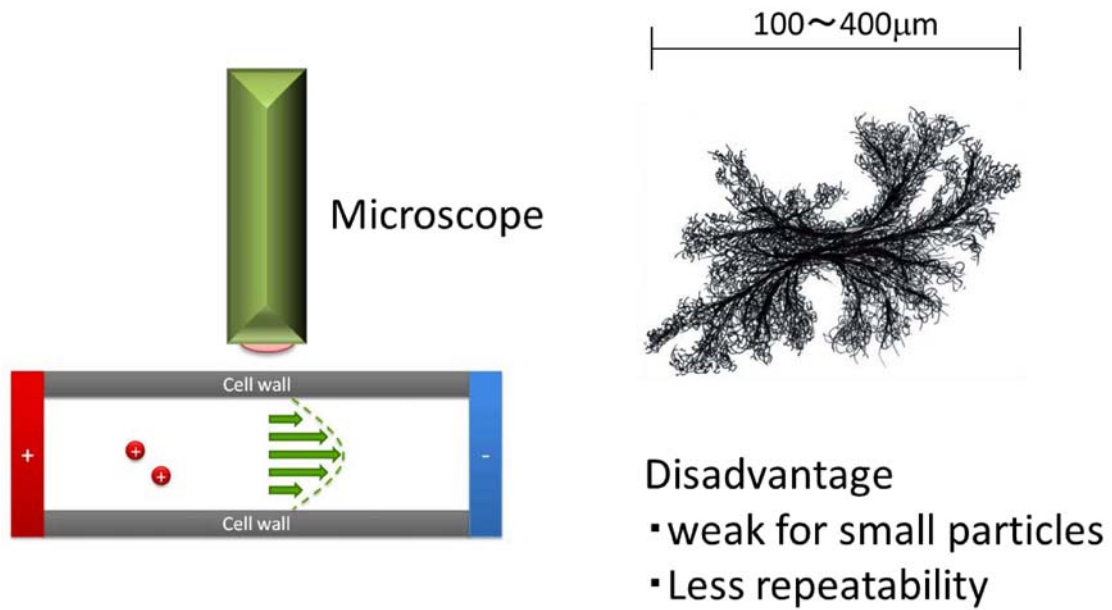


図 2.3.1.2-53 顕微鏡式ゼータ電位系の概念図と被測定対象のCNT分散体。

単層CNTのゼータ電位は-40V~-120Vであり、-120Vではほぼバンドルは解れた状態である。

一方、レーザー回折で測定したCNT凝集体サイズはMI BK中では800 $\mu$ m程度であり、分散させるにつれて100 $\mu$ m程度まで小さくなる。単層CNTが出来ただけダメージを受けずにバンドルをほぐせる場合、ゼータ電位の絶対値が大きく、LDサイズも小さくなる。

## SG-SWNT分散液のゼータ電位分布

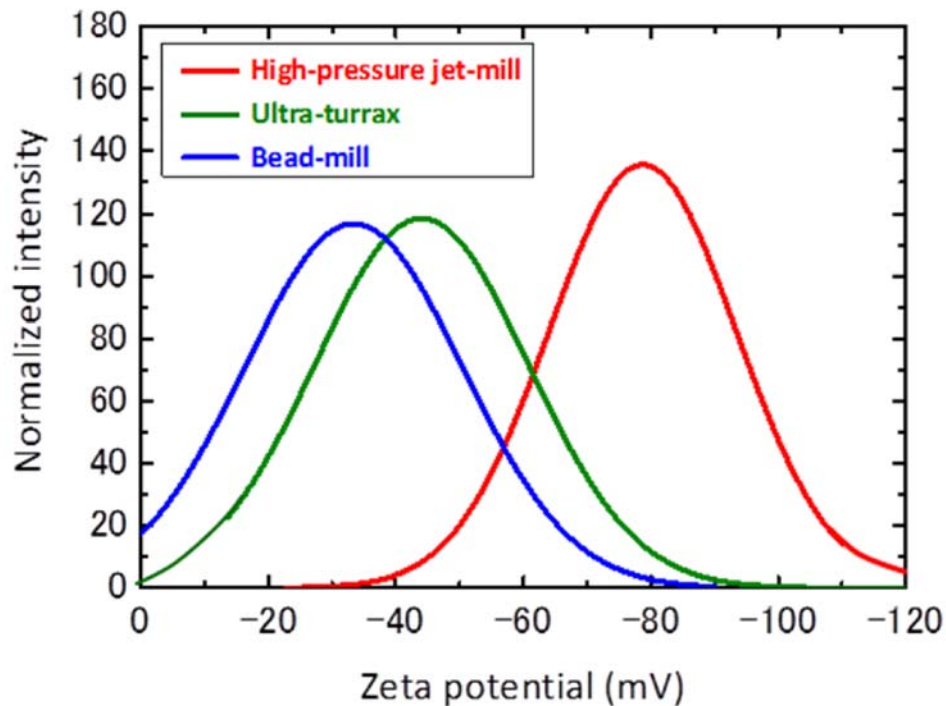


図 2.3.1.2-54 異なる分散方法で作成されたSGCNT分散液中のSGCNTのゼータ電位。

このように、分散方法が異なると、ゼータ電位の値が変化することが確認された（図 2.3.1.2-54）。続いて、ゼータ電位測定の結果と、複合材料の導電率の結果を比較した結果を以下に示す。下記に示すように、ゼータ電位と複合材料の導電率是一对一の関係となっており（図 2.3.1.2-55）、ゼータ電位は分散液の評価に効果的な手法であることが確認された。



## ゼータ電位と複合材料の体積導電率の関係

(10wt% SG-SWNT/Fluorinated rubber)

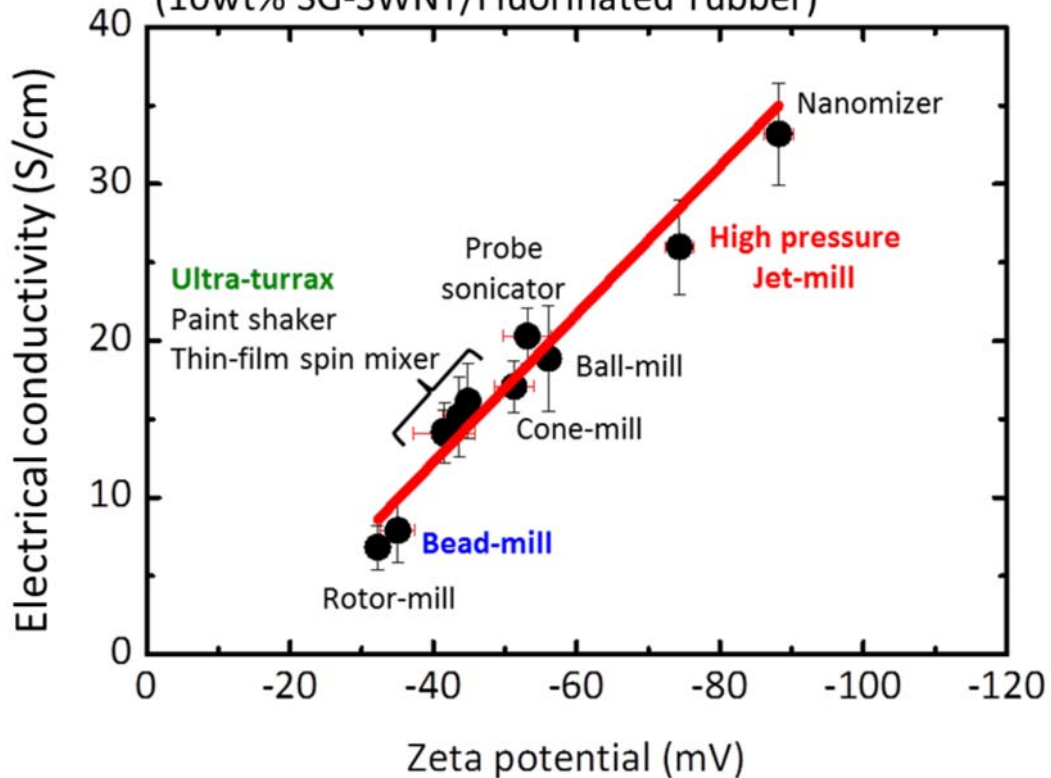


図 2.3.1.2-55 顕微鏡式ゼータ電位と複合材料の導電率

この二つの評価方法を導入することにより、単層CNTの取り得るあらゆる二次構造の評価・マッピングが可能になる(図2.3.1.2-56)。本分散手法の確立については、CNTの分散状態の数値化を行った。これは、数値化により実際のCNT分散液作成工程、およびCNT複合材料作成工程における工程管理に資する技術を開発することを目的とする。また、構造観察のような系内のある特定の一点の構造を反映するような方法ではなく、系内の平均的な情報を与える方法である分光学的な手法の導入を試みた。その結果、ラマン分光法によるG/D比(CNTに対する欠陥導入の指標)とレーザー回折によるCNT凝集体径を併せることにより種々のCNT分散状態を定性的に評価する手法を確立した。本手法は、例えばCNTを複合材料にした際の導電率と相関しており、今後のCNT複合材料実用化に当たって、製造現場における工程管理の重要な一方法となることが期待される。またこれと併せて分散液中の比表面積を測定するゼータ電位径などの評価手法をパッケージ化し、CNT分散液評価手法として、種々の企業が作製した分散液の評価を行い、評価結果のフィードバックを行った。

今後、この分散手法とラマン分光法のG/D比、粘度法等を組み合わせることにより、さらに網目分散構造評価手法の構築を行っていく予定である。

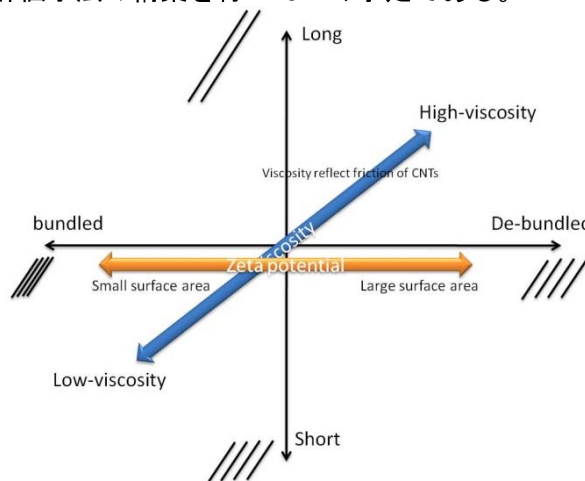


図 2.3.1.2-56： 単層CNTの構造分類モデル。横軸はCNTのバンドルのほぐれ具合を示し、右にいくほどバンドルはほぐれている。縦軸は各々のCNTの長さを示している。この二つの軸を導入することにより、CNTの取り得る様々な二次構造を表現することが可能となる。

#### (10) スーパーグロース法CNT (SGCNT) の分散状態と物性の相関の解明

フィラーの分散装置は、多くの企業によって開発が行われており、分散機ごとに異なるせん断力、量産性、媒体種などの要素を持ち、分散後の状態も分散機ごとに大きくばらつくことが予想される。現在まで、ジェットミルを中心として検討を進めてきたが、他の分散機を試す必要があった。

本プロジェクトでは、15種類以上の分散機を用いて単層CNTを分散し、その分散状態と複合化した際の体積導電率の関係について評価した。平成25年度はSGCNT及び市販の多層CNTを用いて複合材料を作成し、その物性を評価することにより、複合材料化した際に各CNTが有する特徴・長所を明らかにした。その結果、特にSGCNT複合材料は環境耐久性（熱、有機溶媒、日光-紫外線、油などに対する耐性）に優れることが明らかになったので、この点に注力して実用化に向けた検討を行った。また熱硬化性樹脂にSGCNTを分散させ、これをプリプレグ間の接着剤として用いることにより、材料の界面剥離靱性を従来の4倍まで向上させることに成功した。

更にスーパーグロース単層CNT複合材料の実用化を促進するために、CNT分散液作製技術および分散液中のCNT分散構造解析技術（粒径、解線度、バンドル間距離など）を開発し、技術移転契約に基づき企業への技術移転を7件、分散液評価を24件実施した（平成26年1月）。また、それに付随する技術相談を18件実施した。さらに、熱伝導性垂直20W/mKを達成するために、炭素繊維を静電植毛法により垂直配向させ、これにゴムを含浸することにより垂直方向20W/mKの熱伝導率を持つ柔らかい材料の作成に成功した。この材料の特徴として、量産化が可能であることや、炭素材料の添加量が僅か5wt%程度であることが挙げられる。

本研究課題においては、フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（9月、3月）、高分子学会年次大会（5月）及び討論会（9月）において発表し、情報発信、収集を行った。前年度までに開発していた、塗工法による単層CNT成膜技術については、塗工分散液中におけるSGCNTの濃度を1重量%まで上げる技術を開発することにより、より優れた塗工性を発揮する高粘性SGCNTペーストを得ることができた。このペーストを塗布することで、200mm×300mmという大面積で、かつ純度99%以上、平坦性（Ra）10%以下、厚さ制御範囲1 $\mu$ m~40 $\mu$ mの板状単層CNTを開発した。これによって所望の用途に応じた板状単層CNTを作製することが可能となった。板状単層CNTをエポキシ樹脂と複合化させる技術を開発し、エポキシ樹脂の導電性向上に成功した。

これにより本項目における最終目標は全て達成された。

#### （11）10社との技術相談および4社へのCNT試料提供

本プロジェクトでは、ナノテク展・産総研オープンラボなどを通じて、上記の試料・研究成果を展示・公開することにより以下の表に示す企業からの問い合わせを頂いた。また、技術相談、CNTサンプル提供、複合材料のサンプル提供等を通じて、実用化に取り組んでいく予定である（表2.3.1.2-3）。

表 2.3.1.2-3 企業コンタクトリスト

No	企業名	分類	用途	技術相談	CNT 提供	複合材料試 料提供	技術移転
1	ゴム関連 A	低パーコ、導 電性ゴム	導電性ゴム材料	0	0		○
2	ゴム関連 B	低パーコ	タイヤ	0	0	希望	
3	電気関連 A	伸長-導電性	電磁波シールド	0	0		○
4	化学関連 A	色々	販売希望	0	-		
5	ゴム関連 C	導電性ゴム	導電性ゴム	0	0	希望	○
6	ゴム関連 C	熱伝導性	導電性ゴム	0	0	希望	
7	ゴム関連 D	低パーコ	帯電ロール	0	0		
8	ゴム関連 E	導電性ゴム	帯電ロール	0			
9	自動車関連 A	低パーコ	静電塗装	0			
10	電気関連 B	不織布	層間補強	0	-		
11	自動車関連 B	分散液	放熱(分散液)	0	0		
12	化学関連 B	低パーコ	PC への CNT 分 散				
13	電気関連 C	熱伝導	垂直方向熱伝導				
14	建築関連 A	低パーコ		0	希望	希望	
15	部材関連 A	低パーコ	低充填試料	×			
16	化学関連 C	不織布	層間補強, 不織布	0			
17	繊維関連 A	低パーコ	車輛部品, 材料				
18	電気関連 D	熱伝導					
19	部材関連 B	導電性ゴム					
20	電気関連 E			0	希望	希望	
21	商事 A			0	希望	希望	
22	部材関連 C						
23	研究機関	導電性ゴム	充電部分				
24	電気関連 E						

(12) 炭素繊維の層間に適応できる、不織布板状単層 CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、雷対策に十分な導電性を付与する。

炭素繊維複合材料は航空機に採用されており、また今後自動車などへの展開が期待される高強度、軽量材料である。しかし、炭素繊維複合材料の欠点として、エポキシを用いて炭素繊維を固めているために、系全体が絶縁的な特徴を示すため、航空機への落雷に対して非常に弱いことが知られている。そこで、現行の航空機においては銅板を羽部分に埋設

して導電性を持たせている。そのため本研究では、CNTをエポキシ部分に添加することによりエポキシ部分に導電性を付与し、雷対策に十分な導電性、0.01S/cm を持たせることを目的とする。

非常に粘度の高いエポキシにCNTを分散させつつ添加させるためには、ジェットミルが最適であるが、粘度が高いために通常のジェットミルを利用することが出来ない。そこで、ジェットミルに空気圧で試料を押し込むことの出来る圧入部を追加することによって、ジェットミル中にCNTを有機溶媒を使用することなく添加することに成功した（図2.3.1.2-57）。

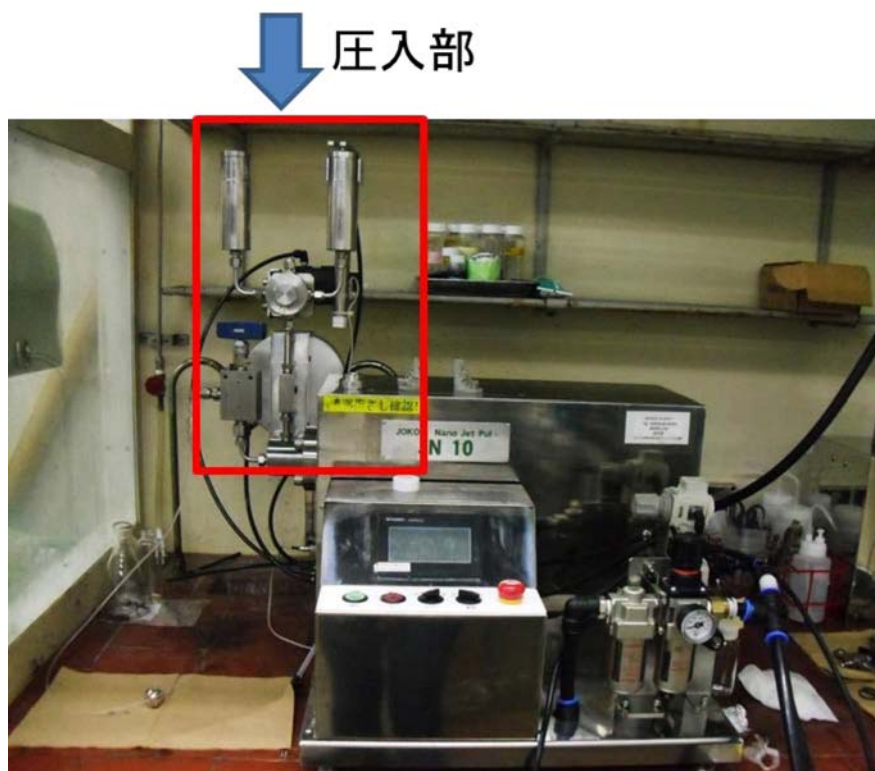


図 2.3.1.2-57 圧入部を付属した状態でのジェットミル

ジェットミルを用いて作製したエポキシ・CNT中のCNT構造を図2.3.1.2-58に示す。

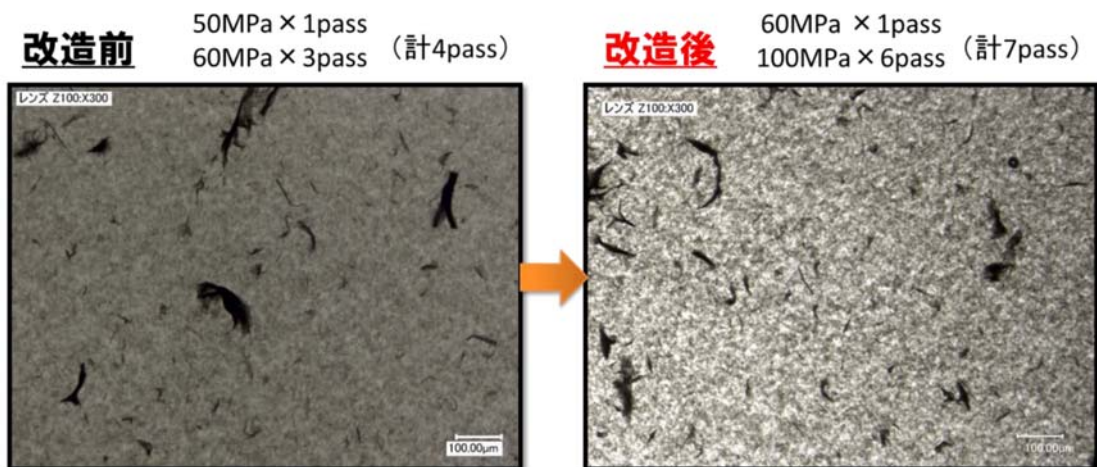


図 2.3.1.2-58 ジェットミル改善前と改善後のCNT分散状態

改造後の試料中のCNTは、改造前に比べ、CNTがよく分散していることが確認される。

次に、導電率測定の写真を示す。プリプレグには銀ペーストを塗布し、抵抗測定における接触抵抗を低減させ、正確な測定が可能にする(図2.3.1.2-59)。

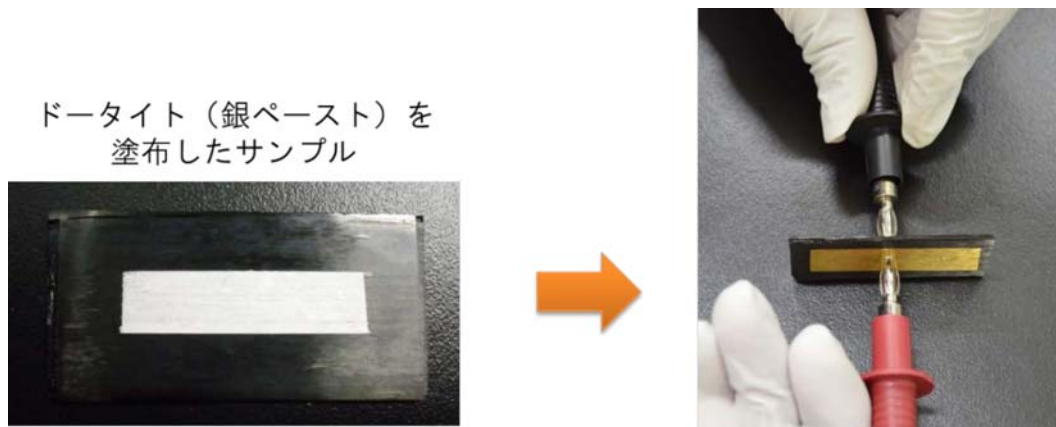


図 2.3.1.2-59 炭素繊維複合材料の導電率測定

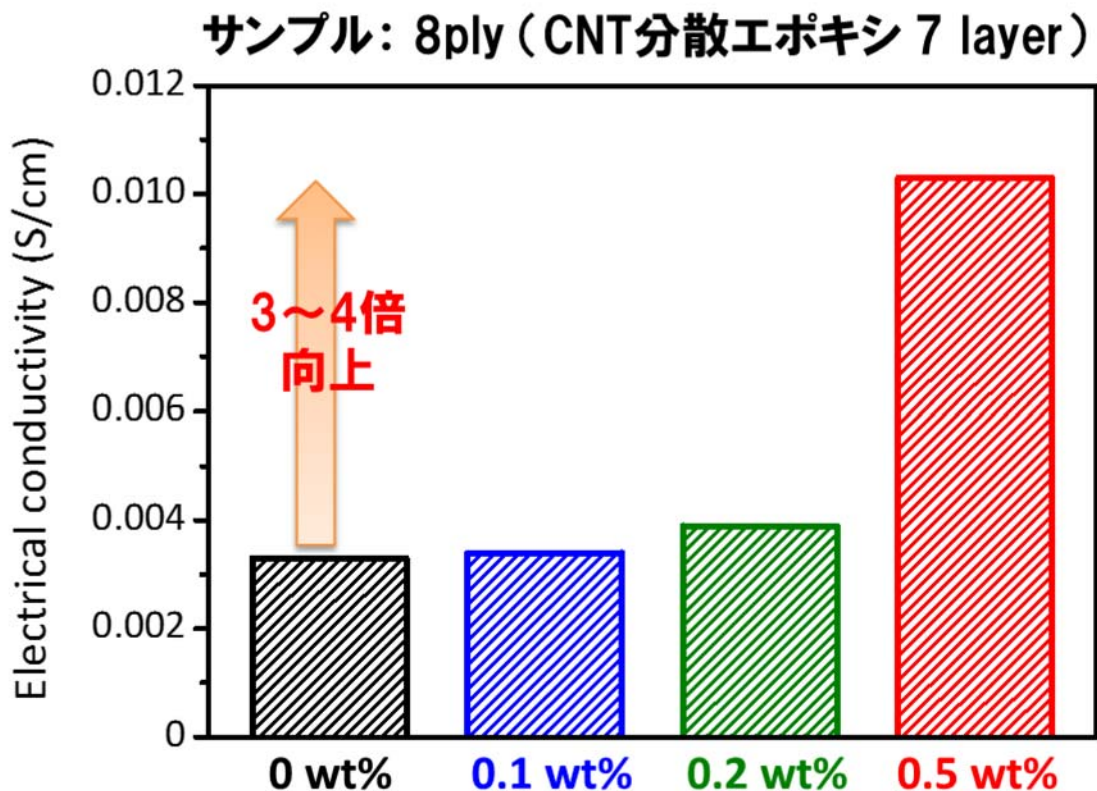


図 2.3.1.2-60 エポキシ部に対するSG-SWCNT添加量と導電率

SG-SWCNTをエポキシ部に対して0.5wt%添加することによって導電率は4倍程度向上する事が出来、さらに雷対策に必要とされる0.01S/cmを達成することに成功した(図2.3.1.2-60)。本研究は、東レにおける助成事業に展開している。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (ア) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

以下に示す、各目標はすべて達成された。

#### 「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

##### (1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

平成26年度までに、実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、熱伝導率を10倍以上、電気伝導率を $10^{10}$ (100億)倍以上改善するのに十分な量の単層CNTを樹脂・ゴム中に均一に分散する技術を確立し、特に以下の特性を達成する。

- ・垂直方向の熱伝導率が20W/mK以上の高熱伝導性・単層CNT・ゴム複合材料を開発する。

: 達成

- ・単層CNTの添加量が0.05重量%以下で、 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 以下の導電性を有し、かつ力学特性がマトリックスと同等な、導電性単層CNT・樹脂(ゴム)複合材料を開発する。

: 達成

・炭素繊維の層間に適応できる、不織布板状単層CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、雷対策に十分な導電性を付与する。

：達成

・スーパーグロース法による単層CNTを用いた複合材料の事業希望者へのサンプル提供を継続し、事業希望者の仕様に合わせた複合材料を開発する。

：達成

（まとめ）

本研究項目を通じて、SGCNTを用いた塗膜、および複合材料の大きな可能性を明らかにすることができた。塗膜は他のCNTに比べて強度があり、自立可能であり、さらに高い平滑性を有する。このような塗膜は、例えばスクリーン印刷技術などと併用することにより塗布型の配線の構築などの可能性を秘めている。

複合材料に関しては、少ない添加量で種々のマトリックス中で導電パスを形成させることができることが明らかになった。また高い熱伝導性や伸縮させても導電性が低下しないなど、SGCNTのみで達成可能な優れた特性を明らかにすることに成功した。このような特性は、SGCNT以外のCNTでは達成できない特性であり、SGCNTの実用化に対して大きな寄与をすることが期待される。

（今後の展開）

今後は本項目で得られた成果を用いて実用化を図るため、後継プロジェクトである「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト／②ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」および研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」において継続して研究を進めていく。本研究プロジェクトにおいて、基本的なSGCNTの物性および実用化に値する物性の解明が進んだ。これを実用化に繋げるためには、SGCNTを用いた複合材料の量産化を図り、真に実用化が可能な材料としての検討を進めていく。

また、試料提供先などについては、後継プロジェクトの中でフォローアップすることによって継続的にサポートを行い、企業における実用化を促進していく予定である。



## 2. 3. 2 「銅及びその他金属材料中に分散する技術の開発」

### 2. 3. 2. 1 「金属中に分散する技術の開発」

#### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、大阪府立産業技術総合研究所、北海道大学と共同で開発を進め、これまでに次の成果が得られている。

- (1) 高結晶性を有するCNT改質技術の開発
- (2) ネットワーク構造を有するCNT分散・配向技術の開発
- (3) 高熱伝導性を有する複合化技術の開発
- (4) 工業化基盤技術の開発

#### 2) 研究開発成果

単層カーボンナノチューブ（CNT）は高い熱伝導特性を有すると言われており、パワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材の高熱伝導化への応用が期待されている。本研究テーマにおいては、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所と共同で、スーパーグロース法で合成される単層カーボンナノチューブ（以下、SGCNT）およびその他カーボンフィラーをアルミニウム等の金属中に分散・配向し、高熱伝導性材料とする技術を開発した。材料創生の手段は、粉末冶金法を用いた。すなわち改質・分散・配向等の前処理を行ったSGCNT等のカーボンフィラーとマトリックスとなる金属粉末からなる原料を、焼結により複合化し、後加工を行うことで評価サンプルの試作を行った。焼結に用いる装置は、パルス状大電流によるジュール発熱を利用した加熱を特徴とする放電プラズマ焼結装置（Spark Plasma Sintering, 以下SPS）を主として用いた。得られた試料は、熱伝導率等の測定により評価を行った。更にユーザーへサンプル提供を行い、評価結果等をフィードバックすることで、用途開発を促進した。以下に研究開発成果を述べる。

#### (1) 高結晶性を有するCNT改質技術の開発

高熱伝導複合材に使用する高熱伝導フィラーの構成について、メインフィラーとして直径が数 $\mu\text{m}$ とCNTに比べ太い気相成長炭素繊維（以下、VGCF）等を用い、そのメインフィラーに熱的なネットワークを作る補助フィラーとして、高純度、長尺、微細なSGCNTを用い、これを全体の基本フィラー構成とした。使用するSGCNTの改質処理について以下に報告を行う。

SGCNTは、不純物が極端に少なく、超長尺であり、熱特性に対しては非常に有効であるものの、As-Grownの状態では欠陥が多いと言われている。SGCNTの欠陥は、熱特性に対して不利であると考えられ、SGCNTの改質技術の検討を行った。改質条件の探索に関しては、改質装置、改質温度等の最適化検討を行い、その効果の確認、評

価は、ラマン分光分析装置による結晶性評価、比表面積測定装置による比表面積測定、電子顕微鏡やマイクロスコープによる観察、および複合材としたときの熱伝導率測定装置による熱物性測定等により行った。改質装置について、SPSとHIP (Hot Isostatic Pressing ; 熱間等方加圧) 装置による改質効果を比較評価した。その結果、SPSはHIPに比べ低温で処理が可能であり、且つ改質効果が高いことを確認することができ、改質装置はSPSが適するとの結論を得るに至った。これは、輻射加熱のみの改質処理に比べ、SPSの原理であるパルス状大電流およびそれにより発生するジュール熱がCNTの改質に効果を与えた為と考えられる。

実験に使用した代表的なSPS装置の外観を図2.3.2.1-1に、試験におけるチャンバー内部の構成模式図を図2.3.2.1-2に示す。SPSでの改質試験には、グラファイト製型を用い、加圧による影響を避ける為に、スペーサーを配置して改質空間を確保した。改質空間にCNTを充填し、改質試験を行った。改質温度は850°Cから1800°Cまで実施し、赤外線温度計により型外径部を測温することで改質温度の制御を行った。CNTは、大気雰囲気では800°C程度で消失することが知られており、試験雰囲気は真空雰囲気とした。充填したCNTが均質に改質されることを狙い、改質温度で1時間の保持を行った。図2.3.2.1-3にSGCNTの外観を示す。図はおよそ1gのSGCNTであるが、非常に嵩が大きく、1バッチ当たりのCNT処理量は数g程度である。



図 2.3.2.1-1 放電プラズマ焼結装置（SPS）外観

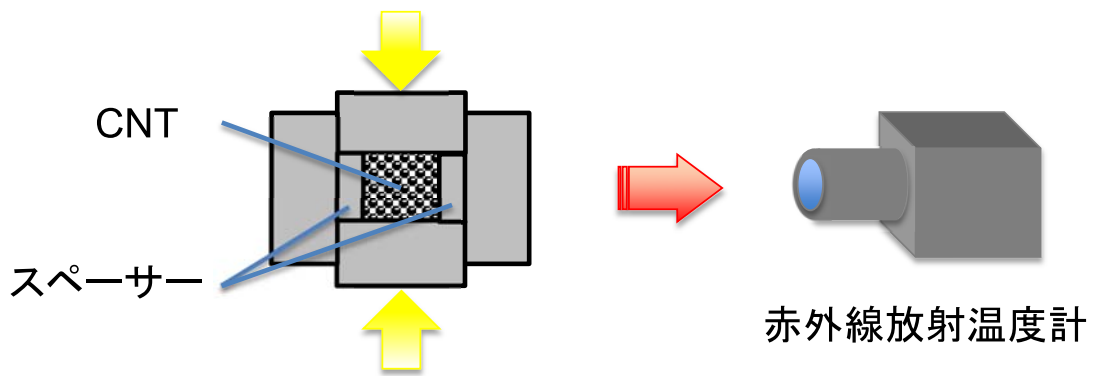


図2.3.2.1-2 改質試験模式図



図2.3.2.1-3 SGCNT外観（約1g）

SPSによる改質処理前後でのCNTのG/D比を解析した結果、図2.3.2.1-4に示すように、SGCNTの結晶性は、SPSによる改質処理時の温度に依存していることが分かった。このことは、SGCNTを用いた高熱伝導性材料の特性、特に、熱伝導特性の品質安定化に向けて、重要であることが判明した。図2.3.2.1-4に示す通り、SGCNTのG/D比は、1250°C近傍で最も高くなり、未処理の約2倍で平均値で5以上となった。しかし、1500°Cを超えると低下傾向を示した。これは、1250°Cまでと1500°C以上の領域では異なった現象が生じていることが考えられる。なお、比較評価として試作調査した多層CNTのG/D比は、全般的にSGCNTと比較して低いものの、改質処理温度と共に、僅かに高くなる傾向を示した。

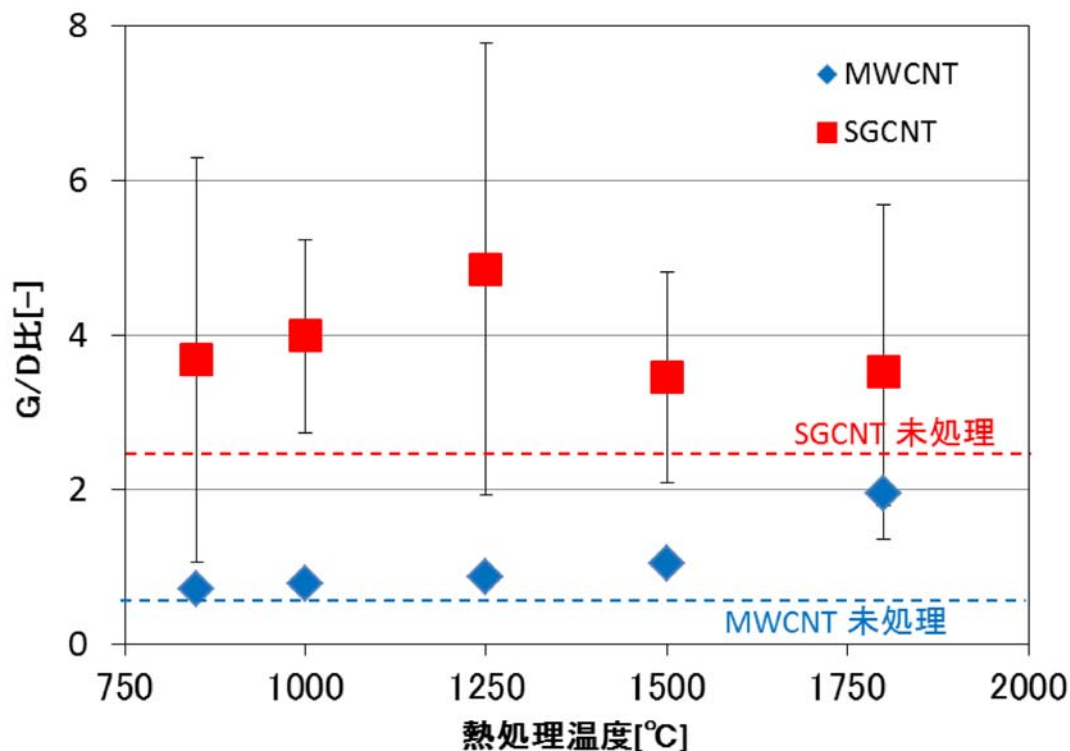
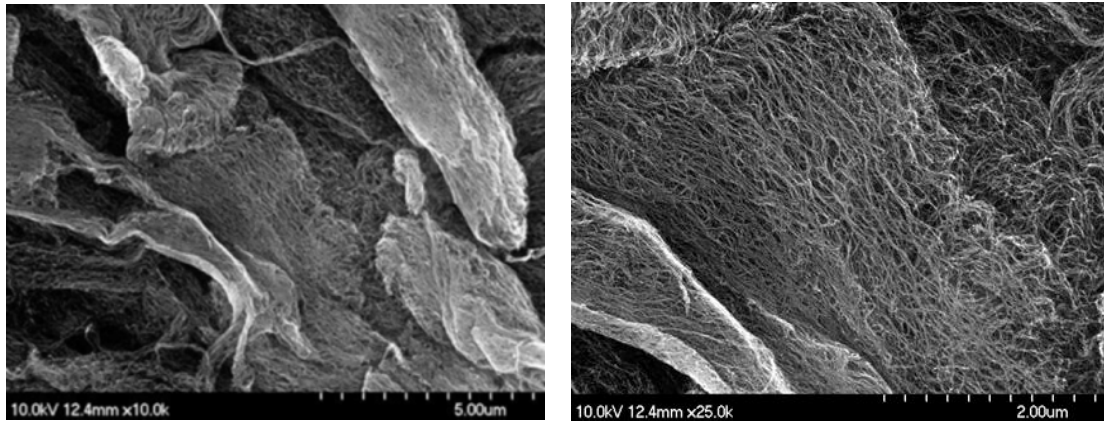
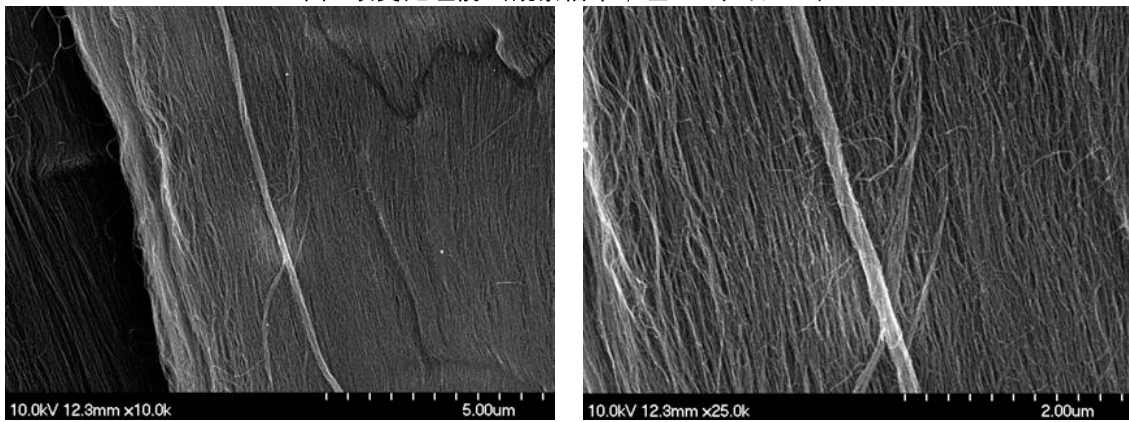


図 2.3.2.1-4 改質処理温度と G/D 比

改質処理したSGCNTをFE-SEMで観察した。図2.3.2.1-5に示すように、1000°C以上では、温度が上がるほど、直線性が増す傾向にあることを確認した。これは改質処理により、SGCNTの欠陥が減少し、それにより直線性が増加するものと考えられ、材料の熱伝導特性の向上には有利に作用すると考えられる。それぞれのCNTを超音波分散装置により簡易分散し、改質処理の有無による違いをSEMで観察したところ、図2.3.2.1-6の結果に示すように、太いバンドル状CNTが減少している傾向があり、改質処理によりCNTの分散性が向上したことが確認された。更に図2.3.2.1-7にそれぞれのCNTを分散させた後のTEM写真を示す。SEM観察と同様に、CNTの直線性が増し、太いバンドル状CNTが減少しており、CNTの分散性に変化が表れていることが確認された。



(a) 改質処理前（観察倍率；左 10K、右 25K）



(b) 改質処理後（観察倍率；左 10K、右 25K）

図 2.3.2.1-5 改質処理前後でのSGCNTのFE-SEM観察

(a) 改質処理前

(b) 改質処理後

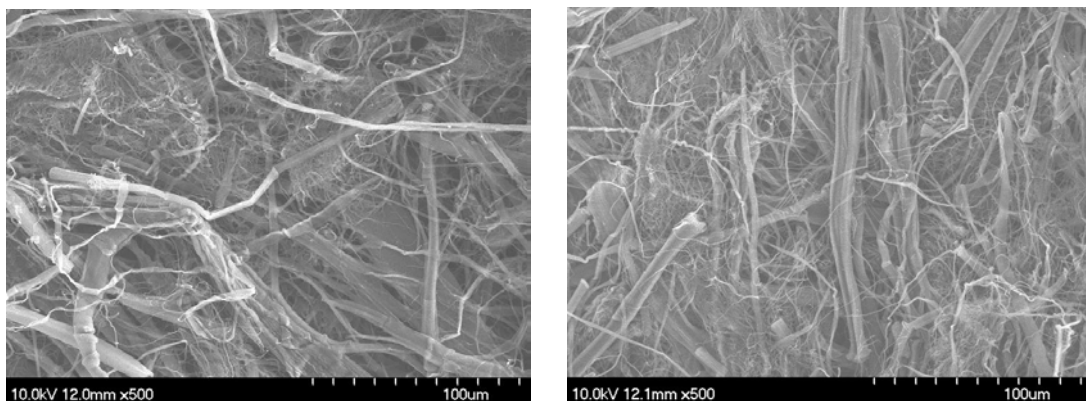
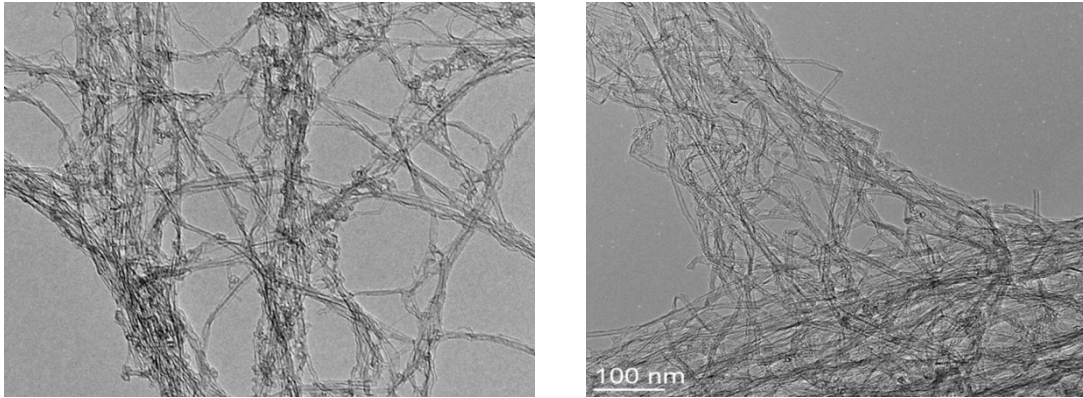


図 2.3.2.1-6 改質処理前後によるCNT簡易分散試験後SEM写真



(a) 改質処理前

(b) 改質処理後

図 2.3.2.1-7 改質処理前後によるCNTのTEM観察

また、改質処理の温度毎に、SGCNTの比表面積の変化を測定した。その結果を図2.3.2.1-8に示す。1500°Cで比表面積がもとの約半分まで減少することを確認した。改質処理したSGCNTを分散した場合には、熱処理前よりも分散性が向上した。このことは、熱処理によるCNTの高結晶化等により比表面積が変化するためと推定され、得られる複合材料の熱特性に影響を与えることが考えられる。

以上のG/D比測定結果、SEM、FE-SEMおよびTEM観察等により、SPSによるCNTの改質処理は有効であると考えられ、その改質温度は、1250°Cが最適であると判断し、この値をCNTの改質温度として設定した。

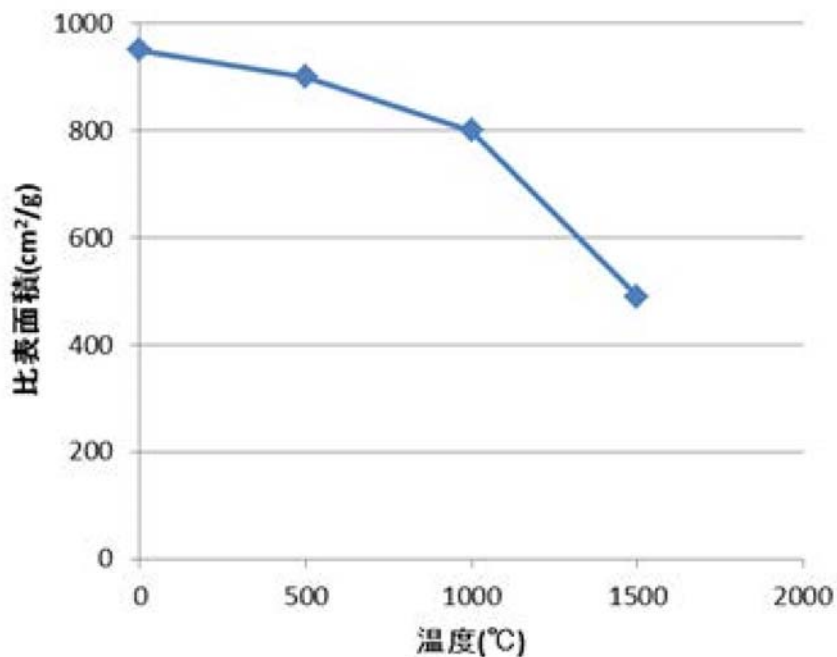


図 2.3.2.1-8 改質温度と比表面積

これらの結果から、(3)にて述べる複合化技術を用いて、SGCNTの改質処理と得られる高熱伝導性材料の熱伝導特性の関係を調査した。CNTの改質による熱物性への影響を、30%VGCFと1%SGCNTのフィラーとアルミニウムを複合化した試料について調査した結果、改質処理したSGCNTを用いた試料では、従来の手法に比べ10%程度高い熱特性を確認することが出来た。以上により、高熱伝導性材料に添加するSGCNTに対しては、適切な装置、雰囲気、温度による改質処理が有効であることを確認することが出来た。但し、改質温度は1000℃以上の高温の為に連続運転時にはSPS装置の耐久性に問題が出てくること、更にCNTの嵩が大きく、1バッチ当たりのCNT処理量が限られることから、工業的に大量のCNT改質処理を行う場合には、SPSより高能率で、且つ可能な限り連続処理ができる手法・装置の検討が必要であることを確認することができた。

## (2) ネットワーク構造を有するCNT分散・配向技術の開発

SGCNTおよびカーボンフィラーの分散は、その特性上、分散剤、バインダーと溶媒による分散液を用いた湿式分散が必要である。また複合化前での原料取り扱いの関係上、粉末状態よりもバインダーを用いたシート状原料の方が安全性が高く、且つ製作能率は高い。バインダー等の選定にあつては、特にアルミニウムをマトリックスとする場合、その融点が660℃と銅や鉄等の他の金属材料に比べ低温であることに留意する必要がある。また焼結は500℃から600℃の温度領域で実施するが、焼結過程では400℃を超えるあたりから焼結が急速に進行し、500℃迄には緻密化がほぼ完了する。本開発材に使用するバインダーに必要な特性は、CNTの分散性に加え、緻密化温度域までに分解し、且つ熱特性に影響を与える残渣が少ないことが重要なポイントとなる。その特性を満足するバインダー選定のため、ポリビニル系、セルロース系等、様々なバインダーを評価した結果、分散性が良好で、且つ焼結時の緻密化前に分解し、残渣が少ないバインダーとして、セルロース系のバインダーの選定を行うことができた。

SGCNT分散状態については、開発当初は分散を可能な限り完全に行い、CNTが孤立分散した状態を目標として開発を進めたが、当チームでの考察に加え他チームの成果を検討した結果、当初目標とした分散状態は「過分散」であり、CNTがある程度バンドルしてCNT間が繋がりネットワーク化した「半分散」状態が熱伝導特性に対して最適な状態であることが判明した。目標とする分散状態を得るために、CNT分散装置を導入し、評価を行った。CNT分散装置は吉田機械興業ナノヴェイタであり、図2.3.2.1-9に外観を示す。本装置は湿式の処理装置であり、分散剤・溶媒とCNTの混合物を高圧のプランジャポンプにてノズル部に送り込み、ノズル通過時に発生する高速せん断力によって瞬時に処理が行われ、そのせん断力のコントロールにより、試料が均一かつダメージレスで分散処理が可能な装置である。本装置を用いて、CNT他カーボンフィラーの分散を行い、その分散特性の評価を行った。CNTの分散性評価は、CNTを分散させた塗膜を製作し、



その電気抵抗を測定することで行った。図2.3.2.1-10に試作したCNT分散体塗膜の代表例を示す。CNT分散評価においては、CNT分散体塗膜の電気抵抗を測定して抵抗値が最低になるポイント、つまりCNTのネットワーク化が最適になる条件を調査した。図2.3.2.1-11に、CNT分散条件とCNT分散塗膜の表面抵抗率のデータを示す。図から明らかのように、湿式せん断方式による分散においては、低圧力で行う方が抵抗率は低くなる傾向があり、且つ回数は適切な回数が存在することが明らかとなった。なお、従来は、高圧力で少回数の分散条件で実施していたが、電気抵抗率が高いことから、CNTが過分散状態であることが考えられる。この原因としては、CNTに過大な力が加わり切断・破壊されることで過分散となり、十分なネットワーク構造が出来ていないことが考えられる。以上により、高純度で超長尺なSGCNTの特性を十分発揮させる分散条件を見出すことができた。



図2.3.2.1-9 CNT分散装置

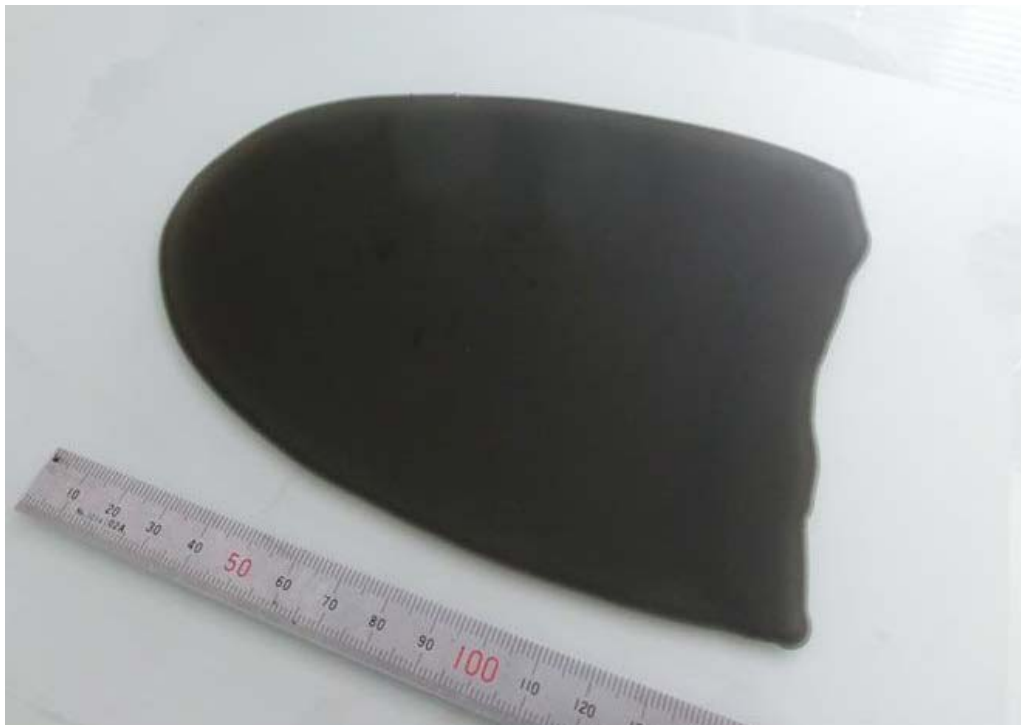


図2.3.2.1-10 CNT分散体塗膜

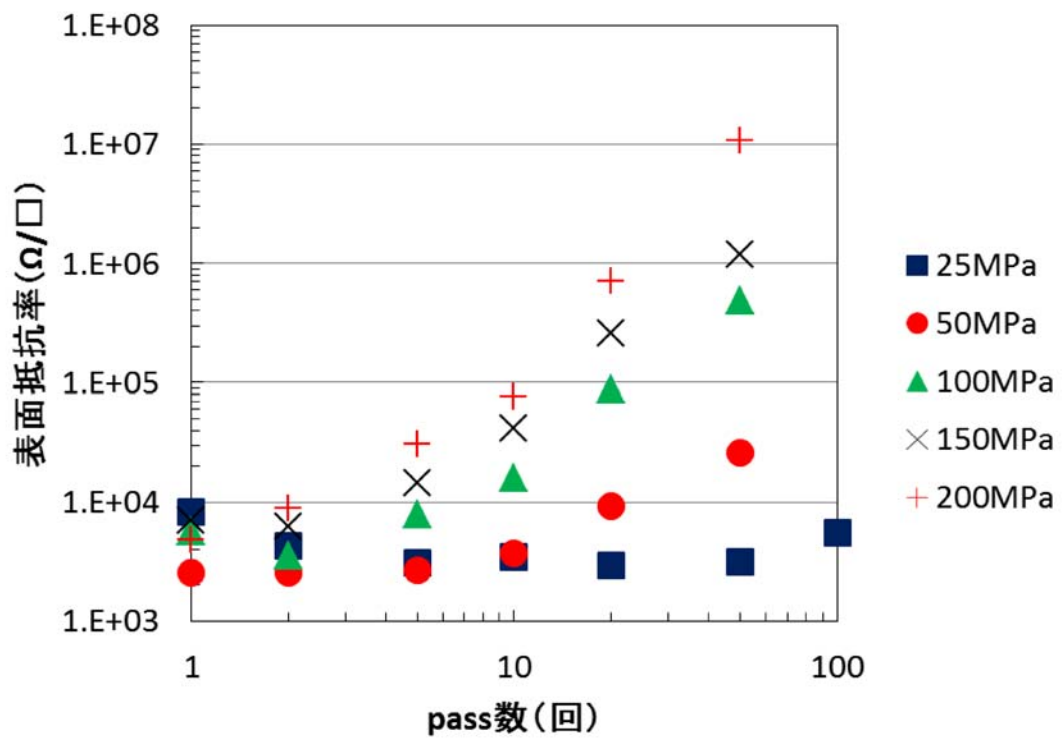


図2.3.2.1-11 CNT分散条件とCNT分散体塗膜の表面抵抗率

得られたSGCNT分散体と、適度に分散したメインフィラーとアルミニウム粉末を混合し、メインフィラーとSGCNTがネットワークを構成した原料シートを開発・製作した。この原料シートは、フィラーの配向性、品質安定性等に優れており、実用化時の有効な製作手法であると考えられる。代表的な原料シートの外観を図2.3.2.1-12に示す。図の原料シートは、複数の原料シートを作成し、それを焼結形状である直径100mmにカットした後、焼結後に必要な厚さとなるよう必要な枚数の原料シートを重ね合わせたものである。今後の実用化の際には、このシート化手法を基に自動化・大型化を図る目途を得るに至った。



図2.3.2.1-12 原料シート外観

### (3) 高熱伝導性を有する複合化技術の開発

複合化工程については、放電プラズマ焼結装置 (Spark Plasma Sintering; SPS) を用いて試作開発を実施した。SPSは、パルス状大電流を用いた焼結装置であり、アルミニウム等の酸化被膜が強固で難焼結材料に対しても、界面生成物の発生が無く、高密度で高性能な材料創生が可能な優れた装置であると言われており、試作および実用化実証の主たる試験装置として選定した。

使用した装置の外観を図2.3.2.1-13(a)および図2.3.2.1-13(b)に示す。図2.3.2.1-13(a)は大阪府立産業技術総合研究所所有の小型SPS装置であり、直径10mmから直径35mm程度までの小型試験片の焼結に使用する。図2.3.2.1-13(b)は大型SPS装置の代表であり、直径350mm、A4サイズ等の大型試験片に使用する。装置構成の概略図を図2.3.2.1-14に示す。本装置は、縦一軸の加圧機構を有するSPS焼結本体と水冷却部内蔵の特殊通電機構、水冷真空チャンバー、真空・大気・アルゴンガス雰囲気制御機構、真空排気装置、特殊DCパルス電源、冷却水制御ユニット、位置計測機構、変位量・変化率計測装置、温度計測装置、加圧力表示装置および各種インターロック安全装置とこれらを集中制御する操作制御盤などにより構成される。従来タイプの通電ホットプレス法では、商用の直流または交流電源を利用しており、この焼結法では通電により発生するジュール熱と加圧による材料の塑性流動が焼結を促進する主な要素として働いている。なお、高周波電流による誘導加熱形もあるが焼結促進要素は同じである。これに対しSPS焼結法は、特殊電源制御装置を用いて発生させたON-OFF直流パルス電圧を圧粉体試料に印加し、前述の焼結促進の要素の他にパルス通電初期の粉体間で発生する火花放電現象による自己発熱作用を焼結に有効活用できるよう設計された通電焼結法である。このパルス電圧の印加により圧粉体試料中には、放電プラズマの発生による浄化作用、放電衝撃圧力の発生による局所的応力発生、ジュール熱による局所的高温発生、電界作用によるイオンの高速移動、パルス電圧の発生、熱拡散による高温発生部からの熱移動等の様々な現象が誘起され、従来タイプの通電焼結法では期待できなかったいくつかの有益な効果をもたらされるといわれている。また、粒子間結合を形成しようとする部分に、積極的に高エネルギーのパルスを集中できるように設計されていることが、SPS法の特徴の一つであり、通常に通電焼結法と大きく異なる点である。これにより、SPS法では従来タイプの通電焼結法の場合以上に粉体粒子表面は活性化され易く、従来法に比べ高品位の焼結体が得られると言われている。以上により、CNT複合材の試作には、SPS法が優れると考え、開発計画当初において主たる試験装置として選定した。



図2.3.2.1-13(a) 小型SPS装置外観  
(大阪府立産業技術総合研究所保有装置)



図2.3.2.1-13(b) 大型放電プラズマ焼結装置外観 (代表)

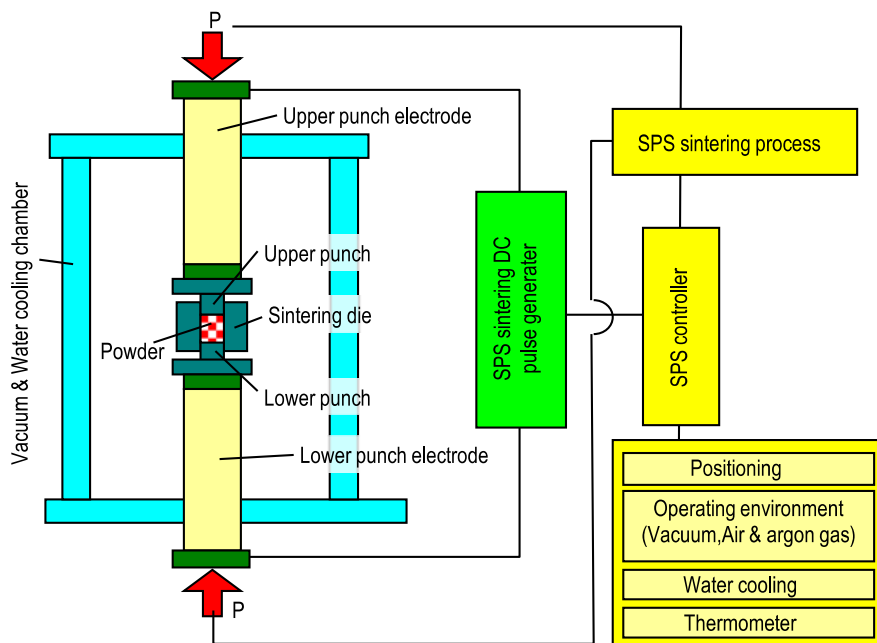


図2.3.2.1-14 放電プラズマ焼結装置（SPS）構成概略図

使用した焼結型の代表例を図2.3.2.1-15に示す。(a)は直径10mm小型サンプル用、(b)は直径35mm小型サンプル用、(c)は66×66mm中型サンプル用、(d)は300×210mm大型サンプル用であり、いずれもグラファイト製である。大型サンプル用焼結型では、焼結時温度の均一性を考慮した構造を採用した。複合化プロセスは、まず原料シートを所定形状に成型して、その原料シートをグラファイト製焼結型に充填し、次に焼結型をSPSチャンバー内部にセットして焼結準備を行う。チャンバー内部の状態を図2.3.2.1-16に示す。焼結はSPSのチャンバー内で行い、焼結雰囲気は不活性ガス、真空等の選択が可能であるが、本試験においては、CNT、マトリックスの残留ガス成分除去、界面活性化、および焼結性を考慮し、真空雰囲気を採用した。ヒートパターン、焼結キープ温度・焼結時間は、マトリックス単体、およびCNT複合材の緻密化と熱物性等特性を考慮した評価試験とその結果により、最適な条件を設定した。アルミニウムマトリックスの場合、焼結温度は530℃～590℃の間で、各サンプル構成に応じ、適切な条件を設定した。



(a) 小型サンプル用 (φ10mm)



(b) 小型サンプル用 (φ35mm)



(c) 中型サンプル用 (66×66)



(d) 大型サンプル用 (300×210)

図2.3.2.1-15 焼結型 (代表)

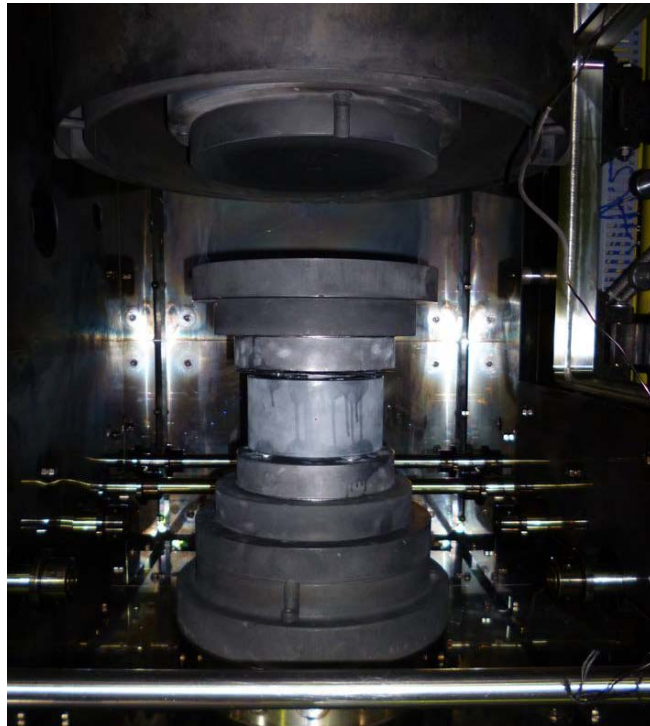


図2.3.2.1-16 チャンバー内部 (代表)

カーボンとアルミニウムの複合化の際、界面でアルミニウムカーバイドの生成が懸念されるが、SPSを用いたサンプルでは、小型、大型の形状に関わらず界面生成物は無く、焼結条件が適すれば良好な緻密度とマイクロ組織を得られることを確認できた。

次に、CNT他カーボンフィラーとアルミニウム原料を用い、放電プラズマ焼結により、複合材を試作した。CNTは単層のSGCNT、および多層CNTを用い、それぞれ予めSPS装置にて改質処理を行った試料を用いた。試作後の複合材から、図2.3.2.1-17に示すように直径10mm、厚さ3mmの試料を切り出し、熱伝導率の測定を行った。作製した試料は熱伝導率測定時における放射率の状態を同一にする為に、黒色スプレーの塗布・乾燥を行った。図2.3.2.1-18に熱伝導率測定装置の外観を示す。測定装置はアルバック理工TC-9000であり、レーザーフラッシュ法により熱物性の測定を行う装置である。レーザーフラッシュ法とは、金属、セラミックス、ガラス、カーボン、プラスチックなど固体材料の熱的特性を精度良く測定する手法であり、試料の表面にレーザー光を瞬時的（フラッシュ状）に照射して加熱し、一定距離離れた場所（レーザー照射の裏面）での温度変化を赤外線センサーで検出し熱拡散率の測定を行う。熱拡散率の解析は、ハーフタイム法と呼ばれる手法で行い、これに別に測定した密度と比熱容量の各測定値から熱伝導率への換算を行った。密度はアルキメデス法により測定を行った。



図 2.3.2.1-17 熱伝導率測定サンプル





図 2.3.2.1-18 熱伝導率測定装置外観

CNTの改質温度と試作した複合材の熱伝導率の関係を図2.3.2.1-19示す。SGCNTを用いた場合と、多層CNTを用いた場合とを比較すると、SGCNTの優位性が明らかである。すでに最高で840W/mK、安定的には750~800W/mKの熱伝導率が得られている。なおこれまでの研究成果により、僅かなSGCNTの添加が、熱伝導特性の向上に寄与することが判明しており、ここでは、VGCF含有率を60%、添加するSGCNT含有率を0.5%として最適分散した。なお、VGCF含有率60%では620W/mKである。放電プラズマ装置を用いた熱処理温度と熱伝導特性の関係は、1250℃で最も高くなり、G/D比と同様の傾向を示した。

なお、熱伝導率は、中間目標として特定方向に900W/mK（その他方向は~200W/mK）としていたが、ユーザーからの情報収集の結果、熱伝導率は面内等方性を有する方がニーズは高いことを把握したため、熱伝導率は面内方向等方で500W/mK以上へ方針を変更した。熱源あるいは熱源素子の温度低減は、ヒートシンクの形状や、熱源の大きさや位置、あるいは冷却空気等の流れにも依存するので、設計（ニーズ）によっては、面内方向等方で500W/mK相当は、特定方向1000W/mKと同等であり、特に熱交換器の大型フィンに適用する場合には、むしろ面内等方500W/mKの方が設計のしやすさを含む性能面では有利となることもある。

得られた複合材の熱膨張率の評価を実施した。試験片は5mm×5mm×15mmの試験片を機械加工により切り出し、測定を行った。測定の結果、複合材の面内方向では5~10ppm、その直交方向(焼結時加圧方向)では、7.5~15ppmとなり、最終目標である熱膨張率7.5から15ppmを達成することができた。これにより、パワー半導体等との密着性が保持できることが考えられる。

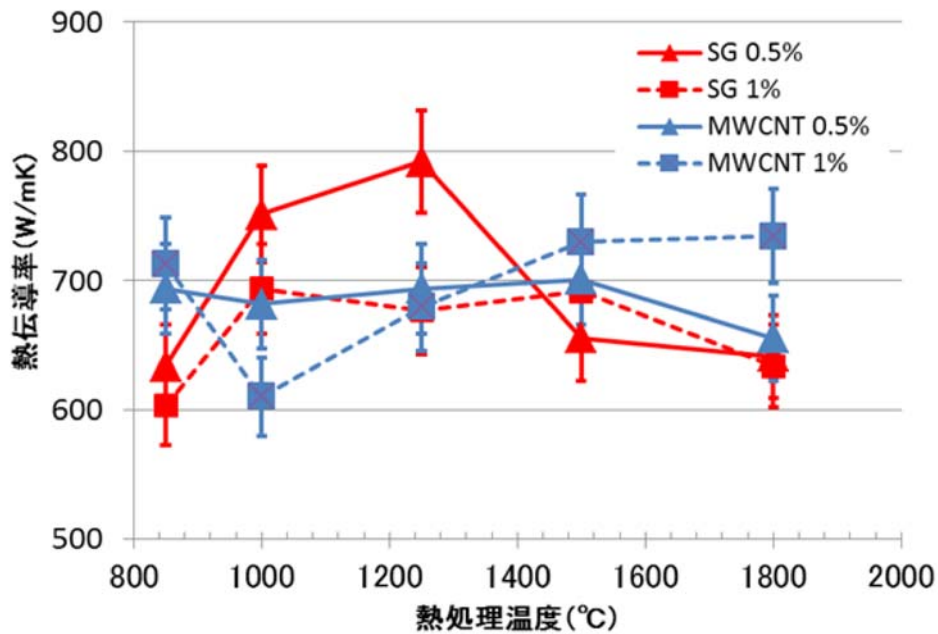
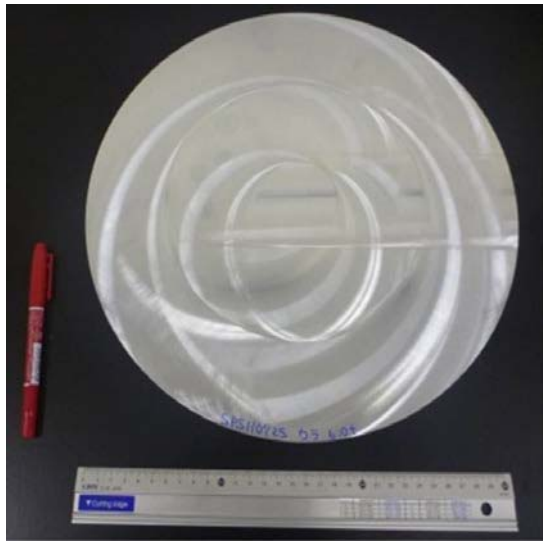


図 2.3.2.1-19 単層および多層CNTの放電プラズマによる熱処理温度と材料の熱伝導特性

複合材の形状については、熱伝導性の高い材料が求められるパワー半導体基板の市場調査の結果、現状、一般的な放熱基板のサイズはA4サイズ(300×200×3mm)程度を要望する声が多い。そのため、A4サイズが切り出し可能な直径350mmサイズの試料に対する放電プラズマ焼結時の温度制御手法を確立し、高熱伝導性材料を製作することに成功した。つまり、このサイズ全面の温度を均一に保ちつつ、融点直下まで昇温し、アルミニウムを溶融させることなく、温度を保持した。その後、ひずみが入らないよう、全面をほぼ均一な温度に保ちつつ降温し、放電プラズマ焼結する条件を求めた。大電流かつ低電圧で、全体に効率よく熱が伝わるよう、非常にシンプルな焼結型とした。熱電対を焼結型側面および上面に計5箇所配置し、放電プラズマ電極板に2カ所以上配置し、制御手法を最適化して試作試験を行った。試作サンプルの代表を図2.3.2.1-20に示す。本サンプルは、カーボン-アルミニウムから成る高熱伝導材層の焼結と、その板厚方向両面のアルミニウム板の拡散接合を同時に行ったサンプルである。試作したサンプルは、焼結後に表面粗度を整えるために、機械加工を行った。機械加工後の表面粗度はRa1.6a程度を目標とした。



(a) 直径 350mm 円盤状



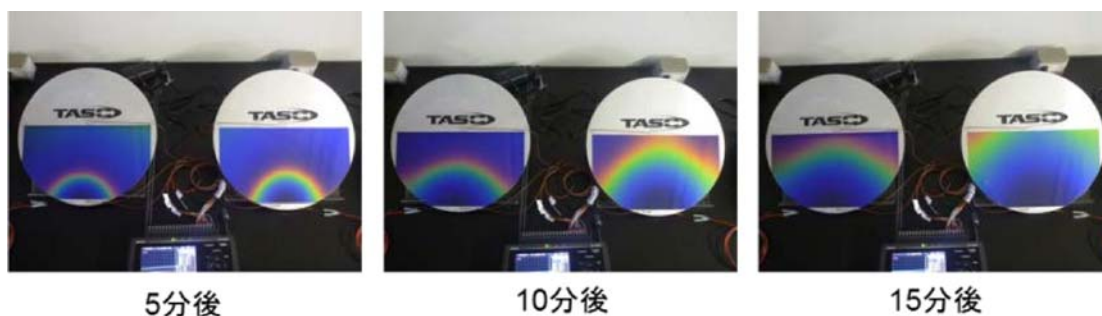
(b) A4サイズ

図 2.3.2.1-20 サンプル外観

試作した高熱伝導性材料とアルミニウム板の熱伝導特性比較試験を実施した。図 2.3.2.1-21に示すように、試験方法は各サンプル円板の下部にヒーターを張り付けて、そのヒーターを直流安定化電源装置を用いて加熱した。ヒーターと試作材の間には、サーマルグリースを塗布して試作材にヒーターを張り付けた。図2.3.2.1-22に示すように、円板の表面に、液晶感熱シートを張り付けて、温度の伝わり方を可視化した。その結果、このサイズの全面において、熱伝導特性の差異を明確化することができた。図は、加熱開始5分後、10分後、15分後の液晶感熱シートの変化を示している。図から分かるように、試作材はアルミニウム板に比べ、加熱開始から速やかな熱の広がりが確認され、既存アルミニウム材に対し優れた熱特性を有することを確認することができた。



図 2.3.2.1-21 伝熱特性比較試験



\* VGCF/CNTを縦方向に配向制御しているため、熱が縦長の楕円状に広がる。

図 2.3.2.1-22 伝熱特性比較試験の結果

ただし、本装置による研究開発過程で幾つかの課題も把握できた。SPS焼結はグラファイト製の焼結型を用いたバッチ処理であり、予想以上に型準備や原料のセッティングに時間がかかること、またA4サイズ程度の大型サンプルへの適用時には1バッチ当たりの処理数が通常1個と少ないこと、且つ試料全体で均一な温度分布を達成するためには緩やかな昇温パターンの設定が必要であること、更に焼結型のボリュームが大きい為に冷却に長時間を有すること等である。

複合化工程の能率向上の為に、SPSにおける大型サンプルの同時複数個焼結の適用可否について検討を行った。量産サイズとして想定する200×300×3mmが収まる直径350mmが焼結可能な型を準備し、能率向上試験として直径350mmの円盤を5枚同時の焼結試験を行った結果、原料はアルミニウムおよびアルミニウム板の組合で密度99.7%と緻密な焼結試作品

を得ることができ、同時焼結枚数は従来の5倍となる目途を得ることができた。しかしながら実用化時には更に10倍以上の能率向上が必要であり、装置仕様の再検討を含めた技術開発が必要であることを明確にできた。

更に大型SPSでの試作においては、従来手動によるプロセス制御が主であり、開発効率が悪い状況であったが、プログラム制御による半自動制御に変更し、研究開発効率向上の目途を得るに至った。但し、焼結品の形状毎にプログラム制御を設定する必要があり、更にノウハウの蓄積が必要である。

また、安定した品質を有する材料の創生の為には、最適な焼結温度と、焼結過程における面内の温度ばらつきを最小限に抑える必要があり、その為にはヒートパターンの最適化が不可欠である。ヒートパターンについては、面内温度のばらつきを最小限にする条件を選定することができたが、そのヒートパターンは長時間を要することを確認できた。今後の実用化においては現状の10倍以上の能率向上が必要であり、その対策案としては、焼結工程をSPSと他装置で分担してリードタイムを短縮する、または同時処理数量が多いHIP装置の適用、更には連続複合化システム等の適用が考えられる。なお、HIPについては、従来アルミニウム粉末の焼結にはその強固な酸化被膜の影響からこれまではSPSが最適であり、単なる輻射加熱と加圧の組合によるHIPでは適用が困難と考えられていたが、別に行った評価では、SPSとほぼ同等の焼結組織を得ることが明らかとなった。更にこのことは、HIP以外にも、これまで強固な酸化被膜の問題から適用困難とされていた、より低コストで生産性の良い複合化手法の可能性を示すものであり、今後、検討が必要である。なお、参考として図2.3.2.1-23に熱間押出加工によるCNT-アルミニウム複合材の試作試験を示す。その結果、CNT複合材の成型は可能であることを確認できおり、これら技術もCNT複合材の製造への適用が可能であると考えられる。

以上により、SPSは優れた焼結性能を有する装置であり、試作開発段階においては有効な手法であったが、市場のコスト低減要求はますます厳しくなっていること、現状プロセスでは予想以上に生産性が低いこと等もあり、実用化への適用は困難であると考えられる。従って実用化時には、複合化装置の組み合わせによるリードタイム短縮、更にはHIP、あるいはその他の代替手法、および更にはバッチ処理では無く連続処理が可能な製作手法の検討を行う必要があることを確認できた。

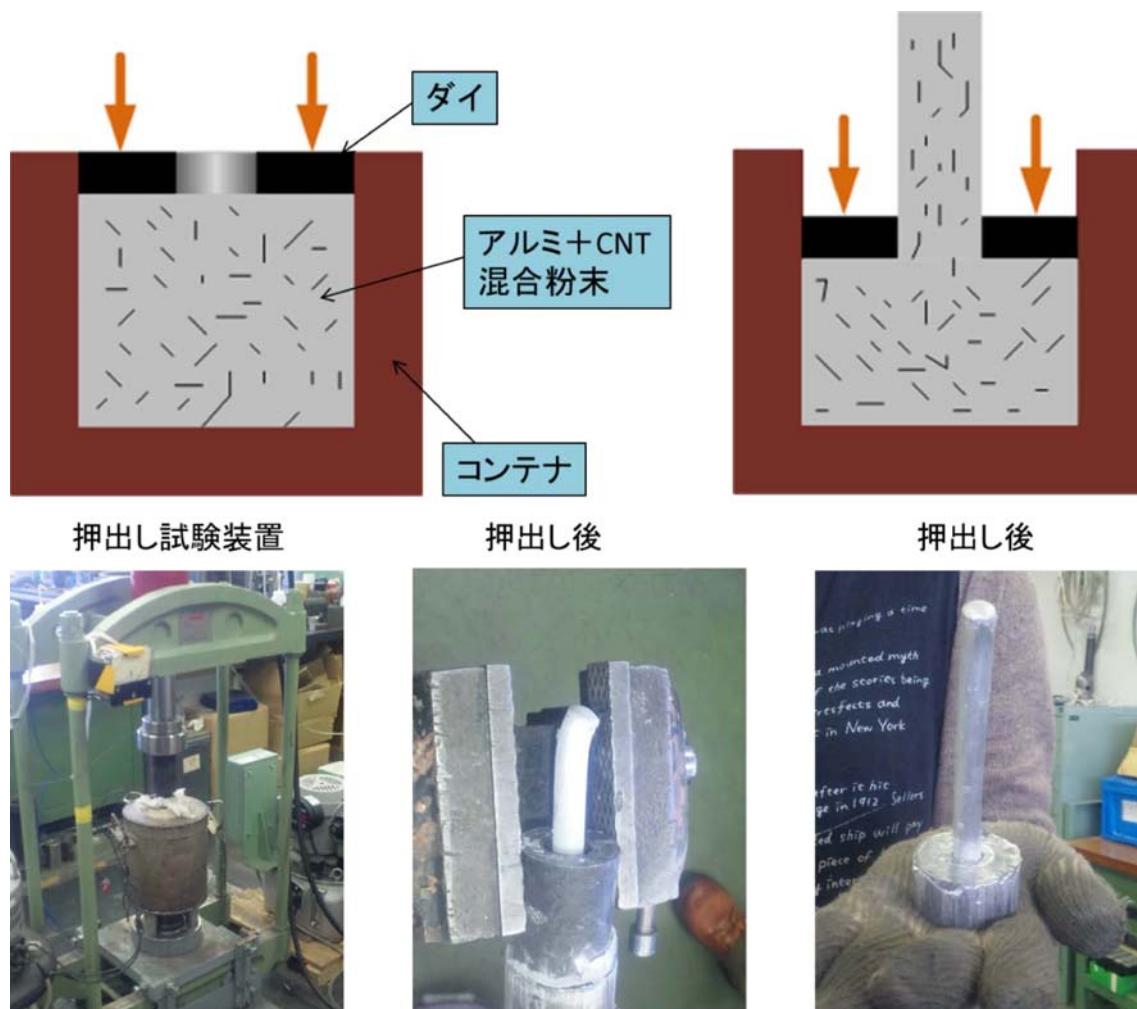


図 2.3.2.1-23 熱間押出試験による複合化試験  
(北海道大学にて実施)

#### (4) 工業化基盤技術の開発

電気自動車や大型コンピュータ・サーバーなど、パワー半導体を多用する機器は、トランジスタの排熱が性能向上のボトルネックとなっている。ヒートシンクの放熱フィンの微細化は、既に、目詰まりや加工限界に達しており、冷却ファンの高出力化が図られたり、スーパーコンピュータなどでは、水冷式の巨大な冷却構造が不可欠となり、機器の大型化やエネルギー消費の増大を招いている。

そのため、アルミニウムや銅よりも高い熱伝導特性を有する材料の要求は非常に強く、単層CNTを金属中に分散した高熱伝導性材料のニーズは高い。高熱伝導性材料を用いた放熱板の応用を検討する電機・自動車メーカーとのコンタクトを開始し、使用条件などの仕様に基づいた熱伝導解析を行った。その代表例を図 2.3.2.1-24 に示す。高熱伝導性材料は放熱性が高く、アルミニウムに比べて低温領域が広がっていることがわかる。熱異方性を生かした設計とした場合、発熱量や発熱部と冷却部の位置関係を考慮し、サンプル提

供先の要求仕様に対する最適な放熱構造を提案した。図 2.3.2.1-25 に熱拡散板内での高熱伝導材の部分配置例の模式図を示す。発熱部で発生した熱を、熱に弱い機器を避け、ヒートシンク等の冷却部への効率的な熱輸送も可能であり、従来はヒートパイプ等にて熱輸送を行っていた製品への展開が可能であると考えられる。ヒートパイプは大きな熱伝導特性を有するものの、その構造上、姿勢や加工性等で設計・製造面での制約が少なくないが、本開発材では、姿勢に関係なく熱輸送が可能であり、且つ孔明加工等の機械加工が可能であり、設計の自由度が高まることが考えられる。

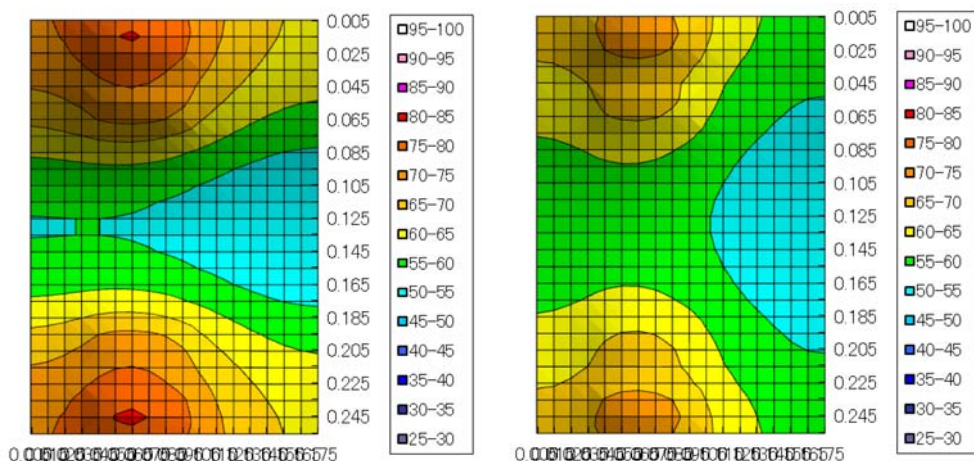


図 2.3.2.1-24 熱異方性解析の結果（左；アルミニウム、右；高熱伝導性材料）

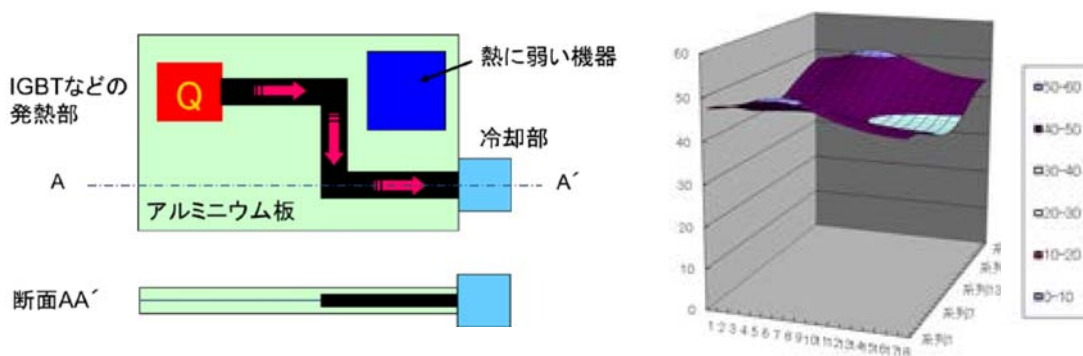


図2.3.2.1-25 熱拡散板内CNT複合材部分配置例

サンプル評価の代表例を図 2.3.2.1-26 に示す。対象製品は、衛星通信用増幅回路であり、高熱伝導材はその放熱板への適用を検討中である。

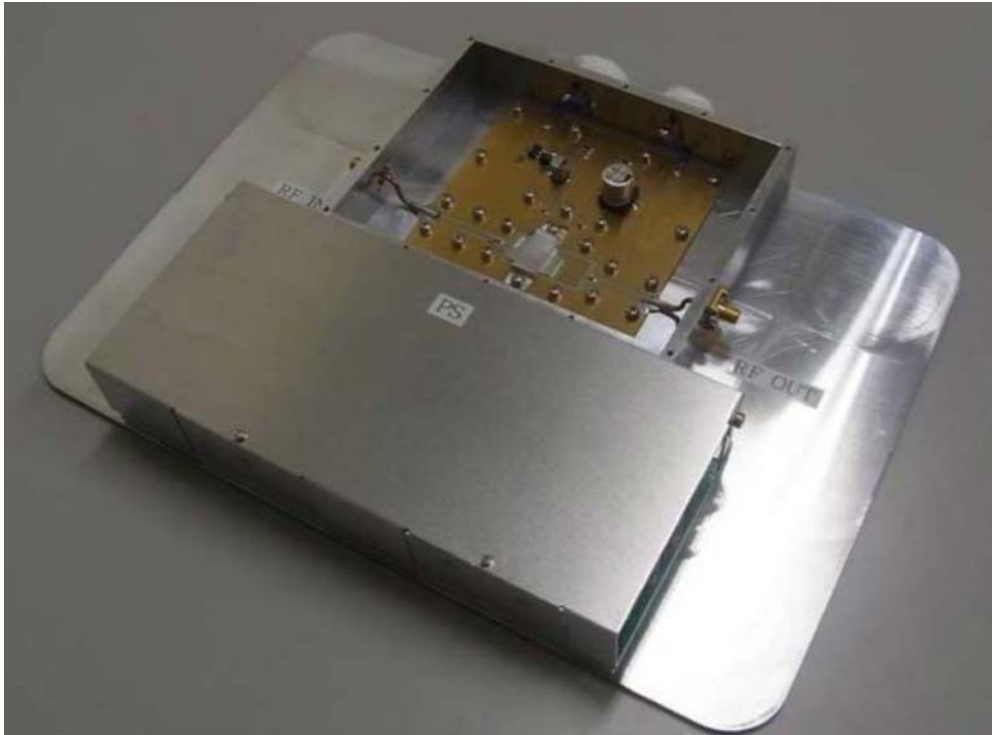


図2.3.2.1-26 サンプル提供例（衛星通信用増幅回路の放熱板）

熱対策製品として要求される特性は、熱特性に加え、熱膨張率、強度等が必要である。熱膨張率については、開発目標の15ppm以下の材料創生に対し、5~15ppmの性能を有する材料の開発に成功した。強度については、フィラー構成の最適化により、従来に比べ強度向上の目途を得ることができた。

近年、電子部品のコンパクト化により一部ユーザーからは、薄板状CNT複合材の要求があり、その薄板状CNT複合材の試作に取り組んだ。作製したサンプルを図2.3.2.1-27に示す。サンプルの厚さは0.5mmであり、面粗度はRa1.6a程度を満足している。製作はCNT複合材をSPSにて複合化後、機械加工で実施した。機械加工には特殊な冶具を考案し、精度よく加工できる手法を考案した。低コスト化の為に、将来的には機械加工の工程を無くし、複合化プロセスにおいて、当該形状を製作できる手法の確立が必要であると考えられる。



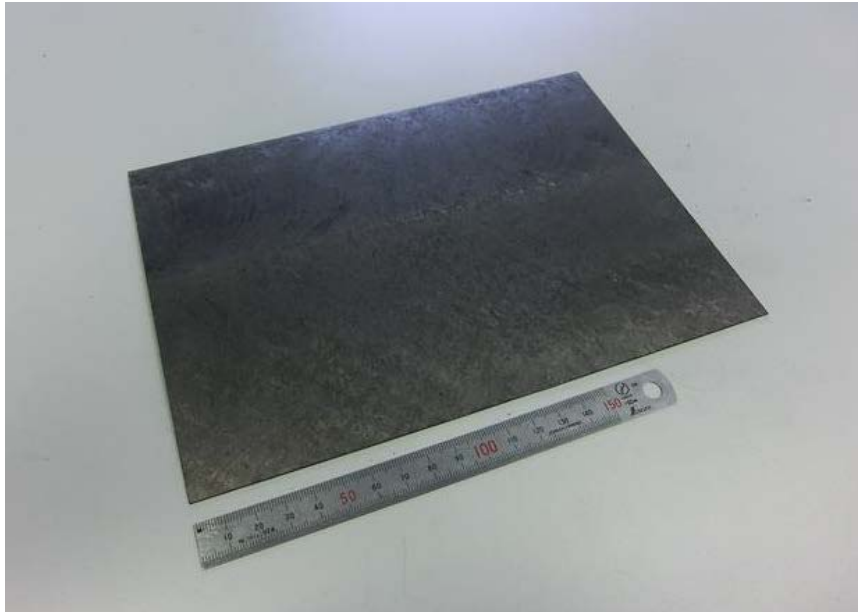


図2.3.2.1-27 薄板状CNT複合材（厚さ0.5mm）

また、ユーザー評価において、後工程ではんだ付けやろう付けの加熱工程が要求される場合があり、これらの技術の適用検討したところ、複合材中の残留ガス成分が悪影響を及ぼすことが明らかとなった。しかしながら、焼結パターンと材料構成を再考することにより、一定の解決の目途を得るに至っている。図2.3.2.1-28にユーザーにてフィンろう付けを実施した例を示す。なお、残留ガスの影響を完全に無くすためには、CNT分散処理および原料製作工程において、分散剤やバインダーを使用しない、または容易に除去可能な処理技術の確立が望ましいと考えられ、今後の検討が必要である。

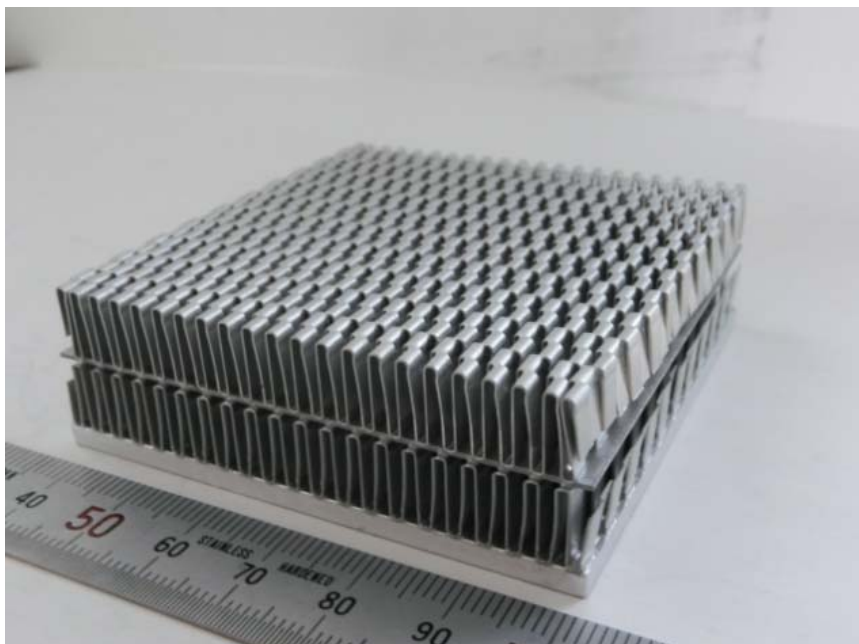


図2.3.2.1-28 フィンろう付け実施例

更に高熱伝導性材料のサンプル提供先の一つにおいて、放熱基板にパワー半導体の素子を搭載する際、はんだ付けを可能とするため、表面に金めっきの適用試験も行った。結果、図 2.3.2.1-29 に示すように、均一に金メッキを施すことができ、ピール試験によるめっき剥離性評価を実施して、サンプル提供先の剥離耐久性の評価基準を満足することを確認した。同様のめっきはニッケルめっき等でも可能であることも確認しており、高性能素子を高熱伝導性複合材にはんだ付けにより直接冶金的に接合する技術の目途を得ることができた。



図 2.3.2.1-29 高熱伝導性材料に金メッキを適用

実用化においては、品質安定化に加え、低コスト化が重要である。従来メインフィラーについては、超高性能であるが高価格のV G C Fを用いていたが、対象製品が限定されることから、低価格なメインフィラーもラインアップに加えることとした。これにより熱特性は30%程度劣るものの、フィラーのコストは従来に比べ10%程度に低減できる目途を得た。なお、将来、航空宇宙用材料とするには材料標準化（スペック化）し、材料の信頼性を実証する必要がある。そのため、熱伝導特性の他、強度試験法など、標準化の方法について検討を行うことが必要であることを把握した。

なお、アルミニウム以外の複合化、例えば鉄や銅等のニーズもあり、鉄系材料を評価したところ、フィラーの体積含有量が30%の材料では、熱伝導率が147W/mKと、複合化前の熱伝導率51W/mKと比べ、3倍近くに向上し、本手法がアルミニウム以外にも適用可能であることを確認している。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終達成目標に対する達成度

ア. 単層CNTを金属中に均一に分散し、パワー半導体と密着性を保持するために、熱膨張率7.5から15ppm/Kの高熱伝導CNT・アルミニウム複合材料を開発する。

: 単層CNTであるSGCNT他フィラーを金属であるアルミニウム中に均一に分散し、熱膨張率が5~15ppmであるCNT含有高熱伝導複合材料の試作を行った。

: 達成

(まとめ)

(1) 主にパワー半導体用等の高効率放熱板への適用を目的とし、単層CNTであるSGCNTを用いた高熱伝導材料の開発を進め、高熱伝導特性を有するCNT-金属複合材料の基盤となる基礎的な知見を得ることができた。

(2) 放電プラズマ装置を用いたSGCNTの改質処理による高結晶化技術を開発した。また改質処理後CNT他カーボンフィラーの最適な分散技術を開発することができた。

(3) 粉末冶金法による複合化技術を開発し、CNT複合材の高熱伝導化を達成することができた。

(4) CNT複合材の熱膨張率を5~15ppmにすることができ、最終目標を達成した。これによりパワー半導体等の用途に適用する際に必要となる、熱膨張差による剥離等を最小限とし、密着性を保持することの目途を得た。

(今後の展開)

SGCNTを用いた高熱伝導性材料を上市するためには、多様化するユーザーのニーズや評価等の情報収集を行い、実製品適用に向けた複雑形状や薄板材に対応する成型・加工技術開発、並びにますます厳しくなるコストに対応するための原料や製造プロセスの革新的なコスト低減が必要不可欠である。上記課題解決に向けた研究開発を行うことにより、より実用化が促進されると考えられる。

## 2. 3. 2. 2 「スーパーグロース単層CNT・銅複合材料技術の開発」

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 電気めっき法により板状単層CNT銅複合化技術を開発
- (2) 銅よりも40%軽量のCNT銅複合材料で銅と同等の電気抵抗率を達成
- (3) 銅の100倍の電流容量
- (4) 純銅よりも低い電気抵抗率の温度依存性
- (5) 金属より高い熱伝導率
- (6) シリコン並みの低線膨張係数

### 2) 研究開発成果

#### (1) 電気めっきによる板状単層CNT銅複合化技術の開発

スーパーグロース法により製造される単層CNTフォレストや板状単層CNTを、配線等に用いられる低抵抗金属である銅と複合化するための技術開発に取り組んだ。

CNTと銅の長所を相乗的に組み合わせた板状単層CNT銅複合材料を作製するために、マクロ構造体としてCNT固体（高密度、高配向CNT）を作製し、その微細孔に銅を電気めっきする方法を開発した。これにより最大で10mmx20mmサイズの板状単層CNTにおいて銅占有容積比50%が得られ、中間目標であった銅含有量30重量%以上を達成することができた。図2.3.2.2-1に製造プロセスの概略図ならびに作製したCNT銅複合材料の全体像を示す。疎水性のCNTマトリックス全体に銅を均一に析出させるには、核形成-成長の2段階電気めっきプロセスを行なうことがカギとなる。これは汎用の水系めっき液では疎水性のCNTマトリックス内部まで銅イオンを浸透させることが出来なためである。

図2.3.2.2-2に有機系めっきにより銅核形成した後に水系めっきを行なった場合と、水系めっきのみで複合化した場合の銅析出形態の違いを示す。水系めっきのみの場合、銅はCNT構造体表面に偏析しているのに対して、2段階でめっきした場合には、CNTマトリックス内部まで均一に銅が析出していることがわかる。これは市販の水系めっき液では疎水性CNTマトリックス内部にめっき液が浸透しないためである。そこで本研究項目では、CNTと親和性の高い有機めっき液でCNTマトリックス全体まで均一に銅核を形成することで、水系めっき液のCNTマトリックス内部への浸透を可能にした。これによりCNTマトリックス内部への銅高密度化が可能になった。

製造プロセスの詳細について下記に説明する。CNT銅複合化の電気めっきプロセスでは、まず成長基板から分離したCNTフォレスト（ $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ ）を2枚のガラス板で挟み、せん断力により固体化したものを液体高密度化技術によって銅イオンを含ませつつ高密度化（ $\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）した。図2.3.2.2-1に示すように自己組織化したCNTマトリックス（CNT固体等）はSUSメッシュ上に固定して陰極として機能し、銅が陽極として機能した。

アセトニトリルに酢酸銅を溶解させた有機系めっき液を用い、CNTマトリックス全体におけるCu<sup>2+</sup>イオンの均一な浸透をさせた後、クロノポテンシオメトリー法により、1～15mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で電気めっきを行なった。その結果、CNTマトリックス全体に銅核を形成するために、ゆっくりした析出速度で電気めっきを行なうことが有効であることが明らかになった(図2.3.2.2-3)。低電流密度(1～5mA/cm<sup>2</sup>)では銅はCNTマトリックス全体に均一に核を形成し、高い電気伝導度、高い銅体積分率、及び低比表面積(露出しているCNT比表面積を示す)が得られた。逆に、高電流密度(5～15mA/cm<sup>2</sup>)では、銅はCNTマトリックスの外面にのみに析出した(図2.3.2.2-3)。

図2.3.2.2-4に有機電気めっきで析出した銅粒子の走査型電子顕微鏡像を示す。有機系めっきで析出する銅核の粒径は、1時間で約10～100nm、12時間で100～1000nm、18時間で1000～3000nmとなる。水系めっき後に銅占有容積比50%を達成するのに適した銅核粒径は1000～3000nmである。

銅核形成後は、水素雰囲気下でアニール(250°C3時間)を行い銅の酸化物被覆を除去した。図2.3.2.2-5に水素還元前後のX線回折結果を示す。この結果から酸化銅相((111), (200)及び(220))が純銅相((111), (200)及び(220))に還元されていることがわかる。最後に水溶液電気めっきで銅をさらに析出させることでCNT銅複合材料を製造した。水系電気めっきの工程では、パルス電流を採用することで、めっき液中の銅イオン濃度の均一性向上を図った。

この方法によってCNTが銅の表面及び結晶粒界を覆うCNT銅複合材料の作製に成功した(図2.3.2.2-6)。エネルギー分散型エネルギー分光法(EDX)による元素分析マッピングでは酸素コンタミは確認されなかった(図2.3.2.2-7)。熱重量分析(TG)では、複合材料は～50重量%の銅と50重量%のCNTで構成されていることが示され(5.2g/cm<sup>3</sup>)、純銅の密度(8.9g/cm<sup>3</sup>)から40%減少したことが分かった(図2.3.2.2-8)。また観察した電気伝導度がCNT銅に由来するものであり、その外表面から得られたものではないことを検証するための対照実験を実施した。厚さと電気伝導度をめっき時間(10～840分)の関数としてプロットすると、600分までは電気伝導度は単調に上昇し、10<sup>5</sup>S/cmで飽和状態になったが厚さは変化しなかった。これは銅がCNTマトリックス内に析出したことを意味している(図2.3.2.2-9)。さらに(600分以降)析出させることによって厚さが増し、外表面に析出したことが示された。電気伝導度がこの600分以降の段階で上昇しなかったことは、測定された電気伝導度が銅表面への析出から発生したものではないことを意味する。本技術の開発において特筆すべき点は、有機めっき液と水溶液めっき液による2段階めっきの採用により、銅含有50重量%以上を達成し、銅よりも40%軽量の複合材料を開発した点である。

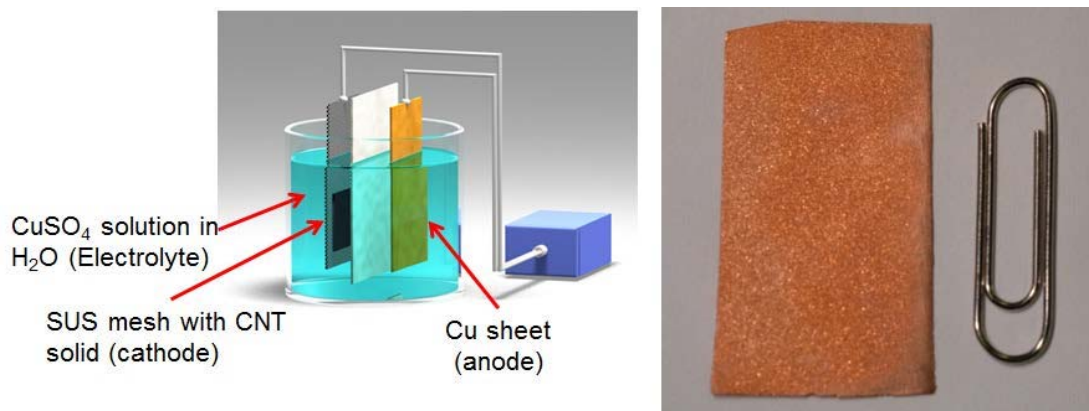


図 2.3.2.2-1 電気めっきセッティングとCNT銅複合材料

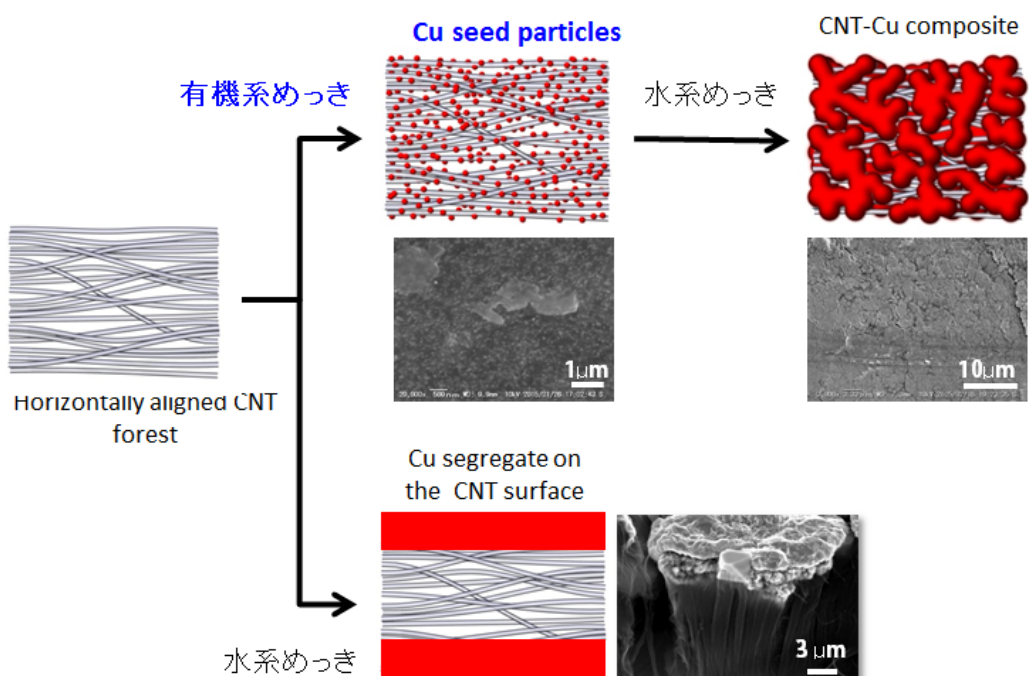


図 2.3.2.2-2 有機系めっきと水系めっきによるCNT銅複合化

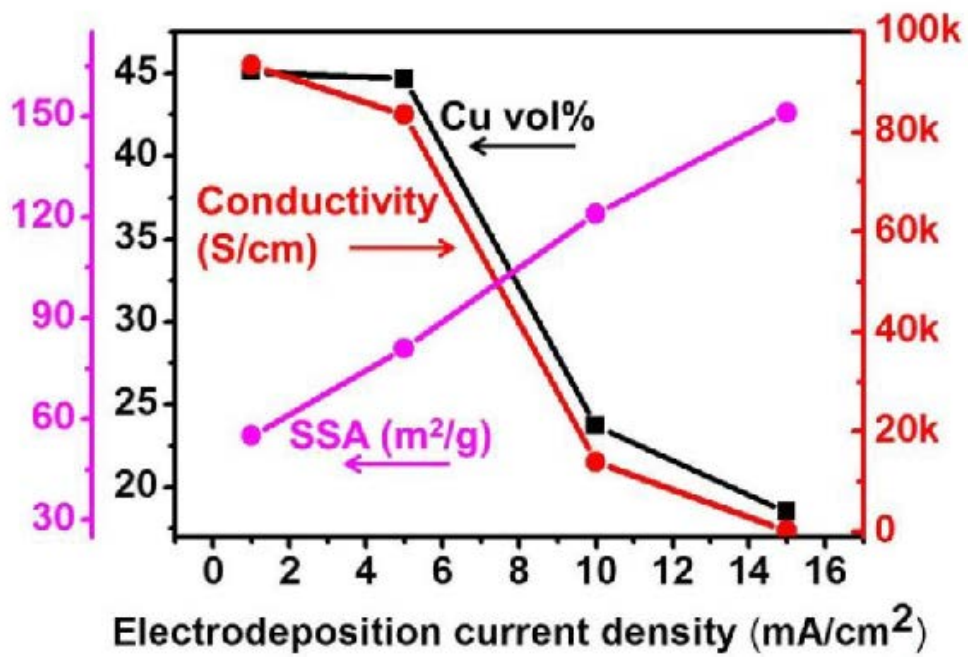


図 2.3.2.2-3 電気めっきによる電流密度とCNTマトリックスの比表面積、銅の体積分率、電気伝導率の関係

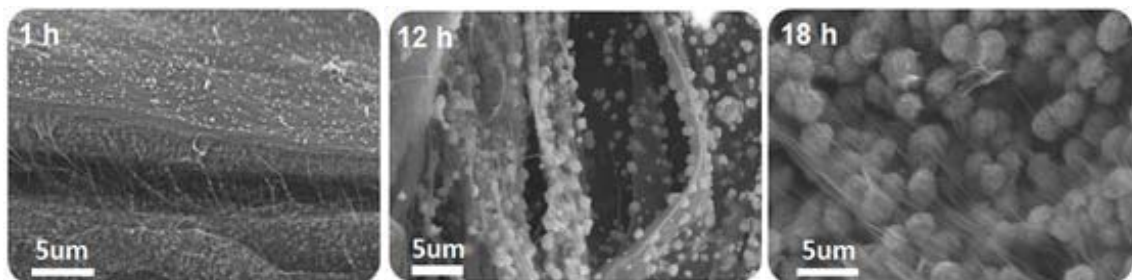


図 2.3.2.2-4 有機電気めっきでCNTマトリックス中に析出した銅粒子のSEM像

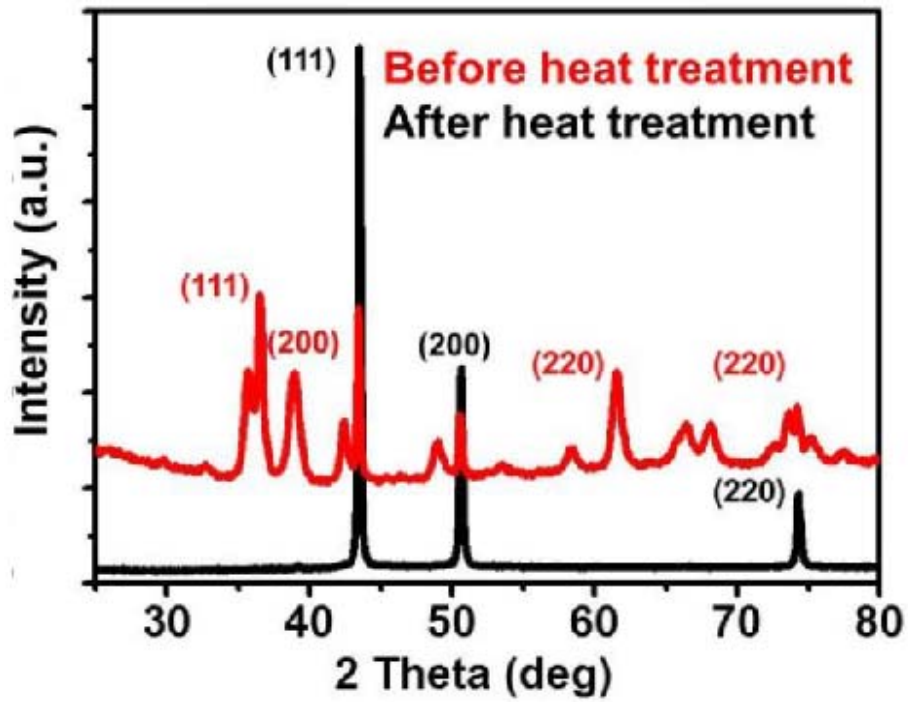


図 2.3.2.2-5 水素還元前後の X 線回折

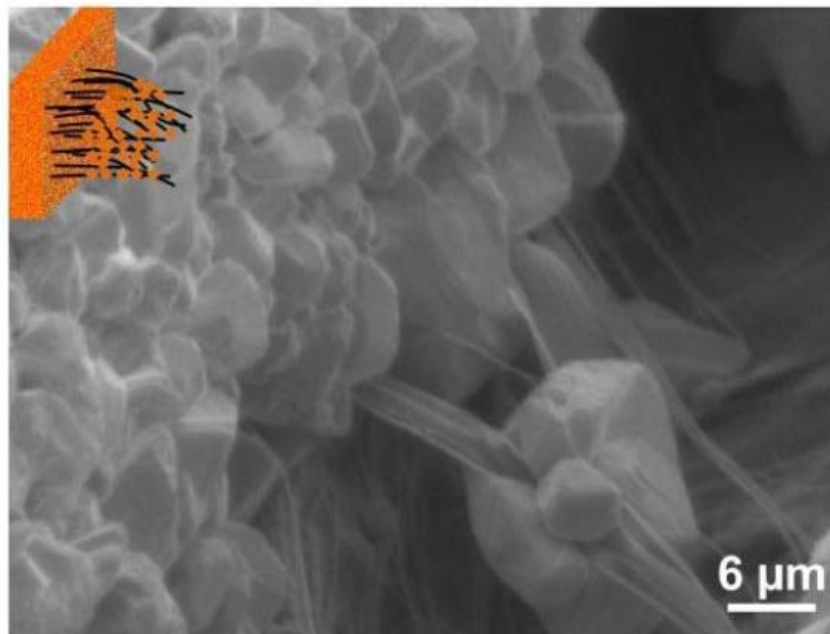


図 2.3.2.2-6 CNT銅複合材料の走査型電子顕微鏡二次電子像



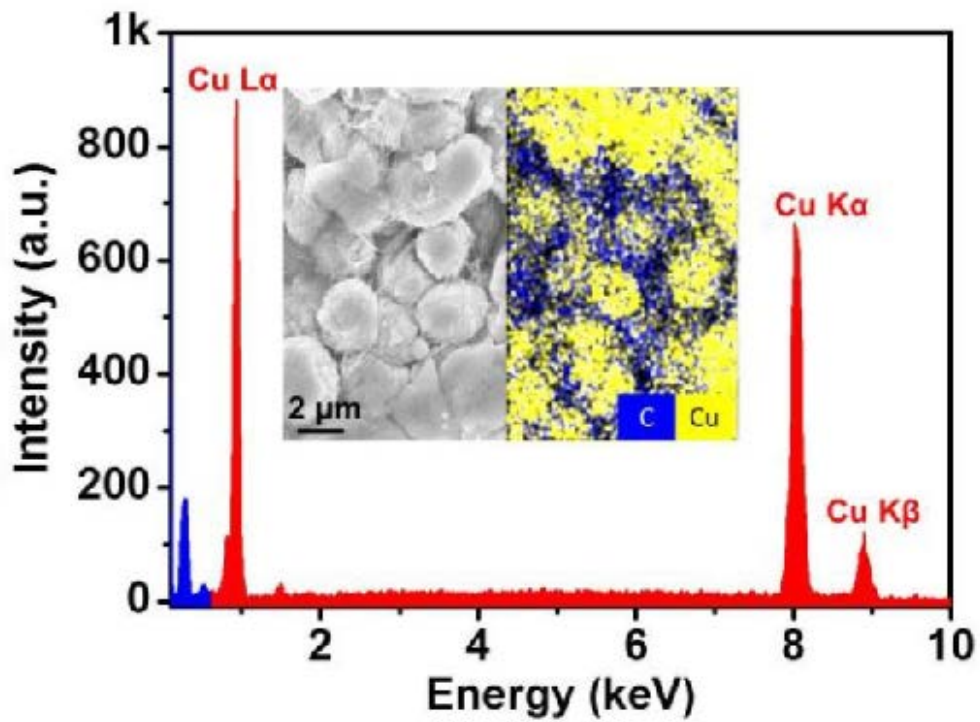


図 2.3.2.2-7 CNT銅複合材料のエネルギー分散型エネルギー分光法 (EDX) による元素分析マッピング

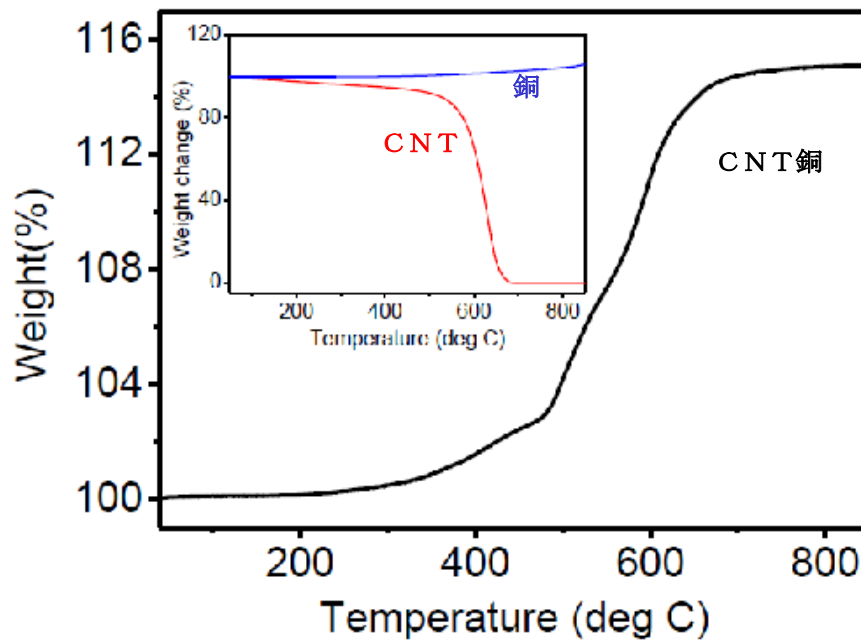


図 2.3.2.2-8 CNT銅、CNT、銅の熱重量分析結果

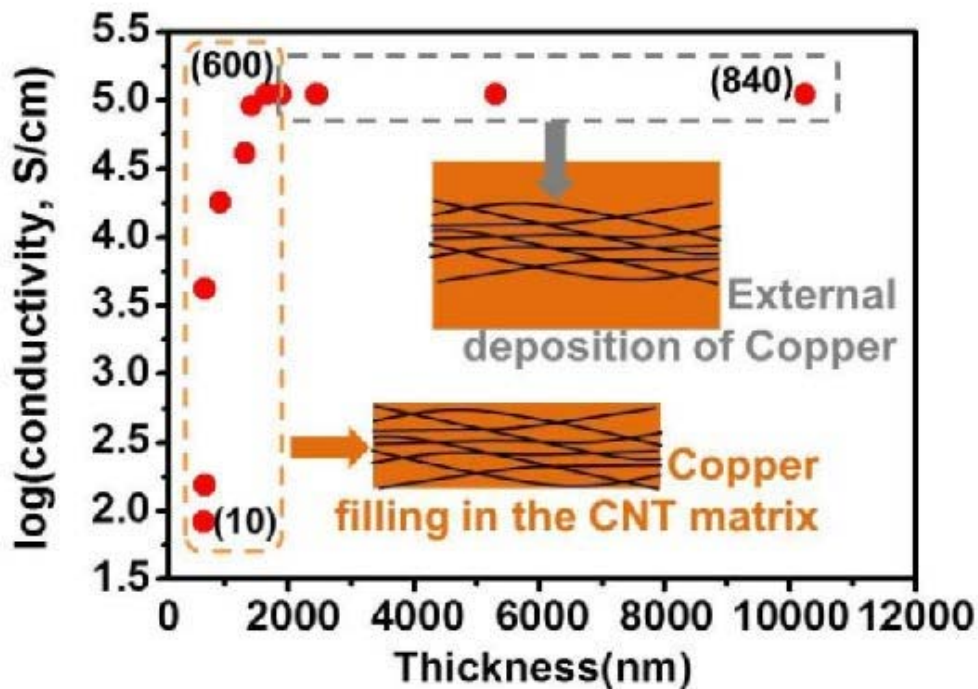


図 2.3.2.2-9 水系めっき時間と電気伝導率の関係

(2) CNT 銅複合材料における銅の密度と電気抵抗率

電気伝導度の測定は二種類の設定で行った。四端子法導電率測定は金被膜の電極を装着した携帯型四端子計を用いて実施した。二端子測定では、まず複合材料の端を二酸化炭素レーザーで切断して付着した銅を除去し、複合材料の厚みに電流が流れるようにした。銅剥片を複合材料の表裏それぞれの面に取付け、これをデジタルマルチメータに接続した。電極と試料が良好且つ安定に電氣的に接触するよう、プラスチックのクリップで試料を固定した。このようにしてバルク複合材料について厚さに垂直方向の電気伝導率を測定した。複合材料の電気伝導率の値は材料の厚さと断面積で正規化することで求めた。ここで記した二端子法及び四端子法による導電率は 3 個の複合材の異なる部分において 5 回実施した測定値の平均である。図 2.3.2.2-10 に測定方法の概略図を示す。

図 2.3.2.2-11 には、この方法で測定した有機系めっき、水素還元アニール、水系めっき後の CNT 銅と純銅の電気伝導率、密度、銅の占有容積比 (=体積分率) を示す。この図から、水素還元アニールでは酸化銅の還元により電気伝導率が  $8.2 \times 10^3$  から  $9.1 \times 10^4$  S/cm に改善されていることが分かる。またこのとき、水素還元による銅の含有率に変化はない。水系めっきを行なうことで銅の体積分率 50% を達成しており、このときの CNT 銅複合材の密度が  $5.2 \text{ g/cm}^3$  である。すなわち銅体積分率 50% の CNT 銅複合材料の密度は、純銅 ( $8.9 \text{ g/cm}^3$ ) に対して 40% 軽量である。また銅体積分率 50 の CNT 銅の電気伝導率は  $4.7 \times 10^5$  S/cm であり、純銅 ( $5.8 \times 10^5$  S/cm) やアルミニウム ( $4.7 \times 10^5$  S/cm) のような高導電性金属と同等である。なお、CNT 銅の電気伝導率を電気抵抗率に換算すると  $2.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  であり、最終目標である配線等に用いるのに十分な  $10^{-5} \Omega \text{ cm}$  台の体積 (電気) 抵抗率は達成された。

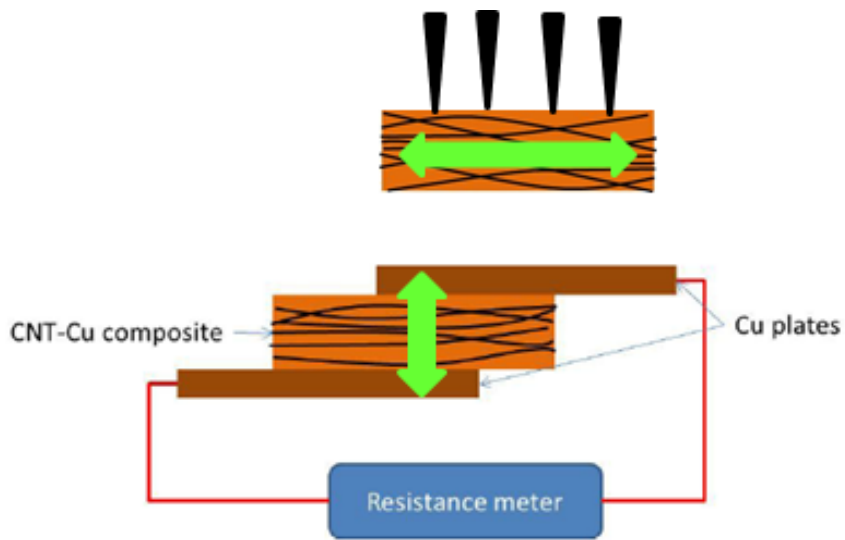


図 2.3.2.2-10 四端子ならびに二端子法による電気伝導率測定の概略図

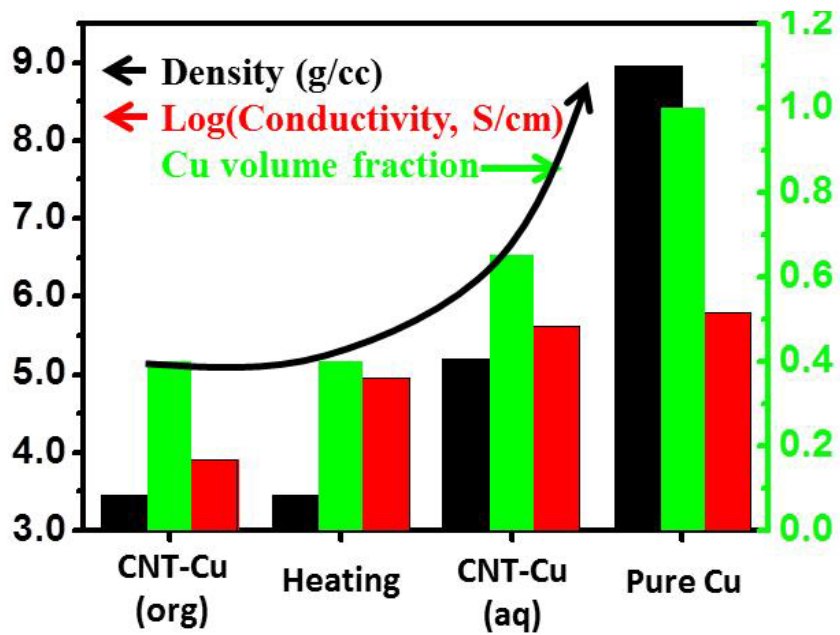


図 2.3.2.2-11 CNT銅複合材と純銅の導電率、密度、および銅の占有容積比の比較

### (3) 銅の100倍の電流容量

#### (a) 実験結果

CNT銅複合材の電流密度耐性(=電流容量)は、 $10^{-6}$ torrの真空中で測定した(図2.3.2.2-12)。電流容量は抵抗率が不変の場合の最大電流密度で定義される。このため実験は電圧を段階的に順次引き上げ、同時にシステム内を通過する電流を記録して実施した。電圧の供給には菊水電気製10~105直流電源を使用し、電流値の測定にはAgilent製U3606A直流電源・デジタルマルチメータを使用した。I-V相関から換算した各電圧での抵抗は、既知の試験構造の長さと同面積に基づいて抵抗率に換算した。断面積は実験の各段階での電流密度の計算にも使用した。電流容量の測定にはCNT銅複合材料の配線構造(幅=800nm、高さ=900nm、長さ=50 $\mu$ m)を使用した。比較の為、銅及び金で作製した類似の配線構造でも測定を実施した。試験は5つの試料から同一の結果を得た。

当初、電流の増加とともに電流が予期しない現象を見せた。走査型電子顕微鏡(SEM)の観察によって、当初のCNT銅配線の粗い表面が電流印加により平滑になったことがわかった(図2.3.2.2-13)。この現象はフィラメントエイジングによる寿命延長と類似したもので、電流容量の増加に寄与したと考えられる。

図2.3.2.2-14に電流密度の増加に伴うCNT銅複合材料、銅、金の抵抗率の変化を示す。CNT銅複合材の抵抗率は、電流密度 $6.1 \times 10^8$ A/cm<sup>2</sup>までは不変であったが、その後は急激に増加し最終的に $6.8 \times 10^8$ A/cm<sup>2</sup>でテスト用構造体の中央部が破断した。同様の測定を5つの試料について行い、その平均からCNT銅の電流容量を600MA/cm<sup>2</sup>とした。図2.3.2.2-14には比較の為の銅ならびに金線の測定結果も示す。それぞれ文献値( $\sim 1$ MA/cm<sup>2</sup>)に近い $6.1$ MA/cm<sup>2</sup>、 $6.3$ MA/cm<sup>2</sup>で破断を示しており、CNT銅複合材料よりも約100分の1と小さかった。CNT銅複合材料の電流容量は、銅、アルミ、金及び銀などの従来の導体( $\sim 1$ MA/cm<sup>2</sup>)やプラチナ修飾したCNT類( $7.5$ MA/cm<sup>2</sup>)に関して報告されている数値より100倍大きかったのみならず、単体のCNTについて報告されている最高値(1000MA/cm<sup>2</sup>)に近づくものであった。

ここで得られた結果から、単層CNT銅複合材料が600MA/cm<sup>2</sup>という銅の100倍高い電流密度耐性を持つことが明らかになり、最終目標である配線等に用いるのに十分な10MA/cm<sup>2</sup>以上(銅以上)の許容電流を達成した。他の高性能材料との比較の為、CNT銅複合材料の電気伝導率と電流容量のアシビューマップをプロットしたところ(図2.3.2.2-15)、電気伝導率の高い金属と電流容量の大きいナノカーボンでは電気伝導率と電流容量の間に明らかな逆相関が見られたが、CNT銅複合材料はこのトレンドに合致することなく、ナノカーボンの1000倍の電気伝導率と金属の100倍の電流容量を持つ高電気伝導性・大電流容量の領域にプロットされた。両方の特性を同時に向上させる方法は、理論的には提唱されているが、実験的に実現したのは本研究が初めてである。

さらに複合材料は直流電流密度100MA/cm<sup>2</sup>において1200時間(50日)以上安定を保ち、抵抗率の変動は10%以下であった(図2.3.2.2-16)。このことから、CNT銅複合材料は、

長時間の電流負荷に対しても高い安定性を示すことが明らかになった。

図 2.3.2.2-17 には破断箇所のSEM像とEDXマッピング結果を示す。この図から破断箇所の両端において細線化していること、ならびに破断箇所近傍の銅濃度が低下しており、破断領域から銅が拡散したことを示している。よってCNT銅複合材料の破断原因は銅のエレクトロマイグレーションであることが実証された。

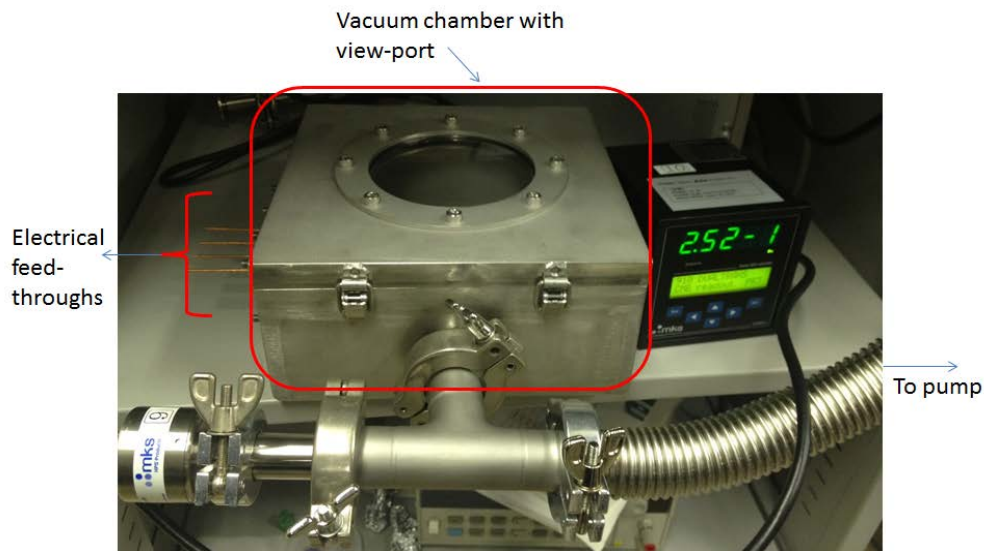


図 2.3.2.2-12 電流容量測定装置

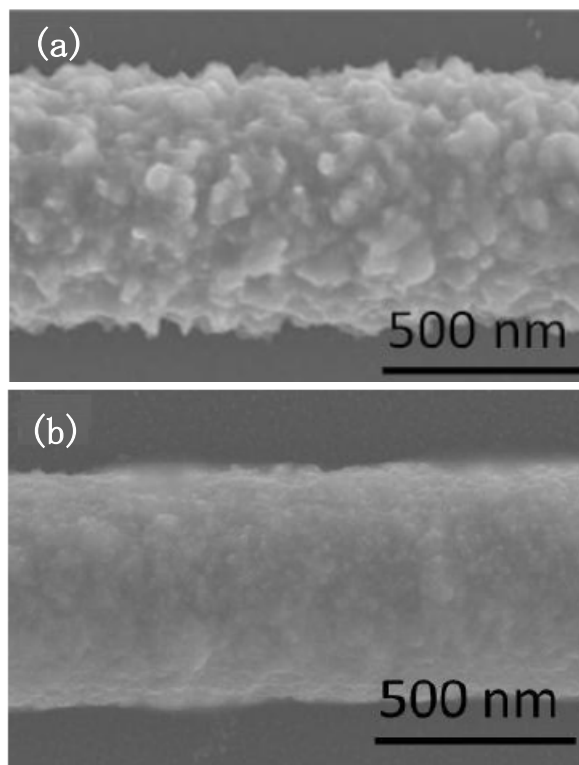


図 2.3.2.2-13 電流容量測定用CNT銅配線の走査型電子顕微鏡像  
(a)電流印加前、(b)6.7MA/cm<sup>2</sup>印加後

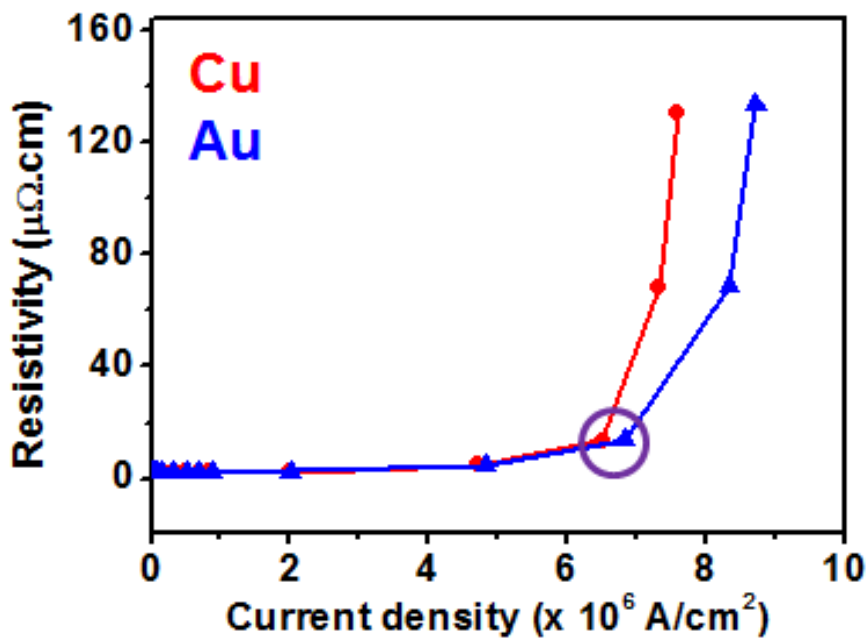
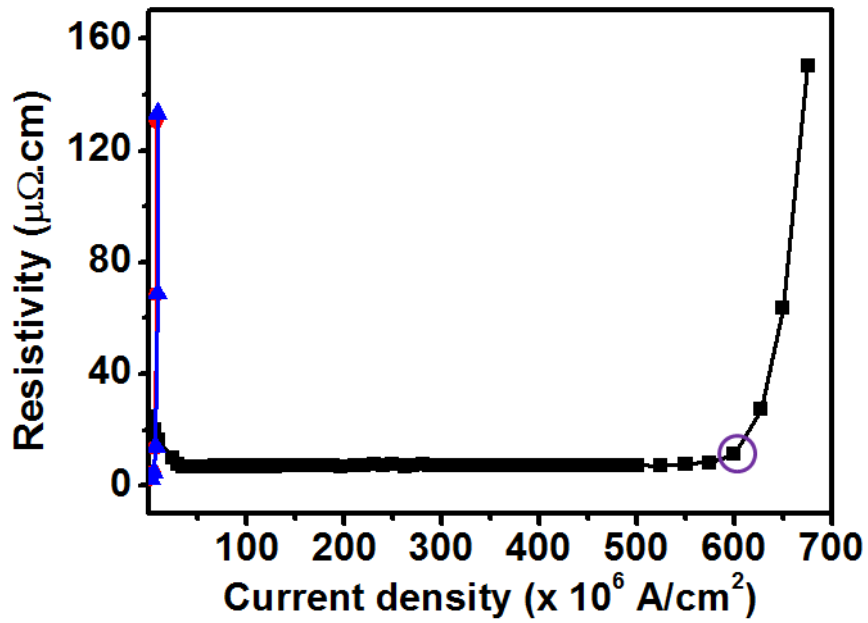


図 2.3.2.2-14 CNT 銅複合材料、銅、金の電流密度による抵抗変化

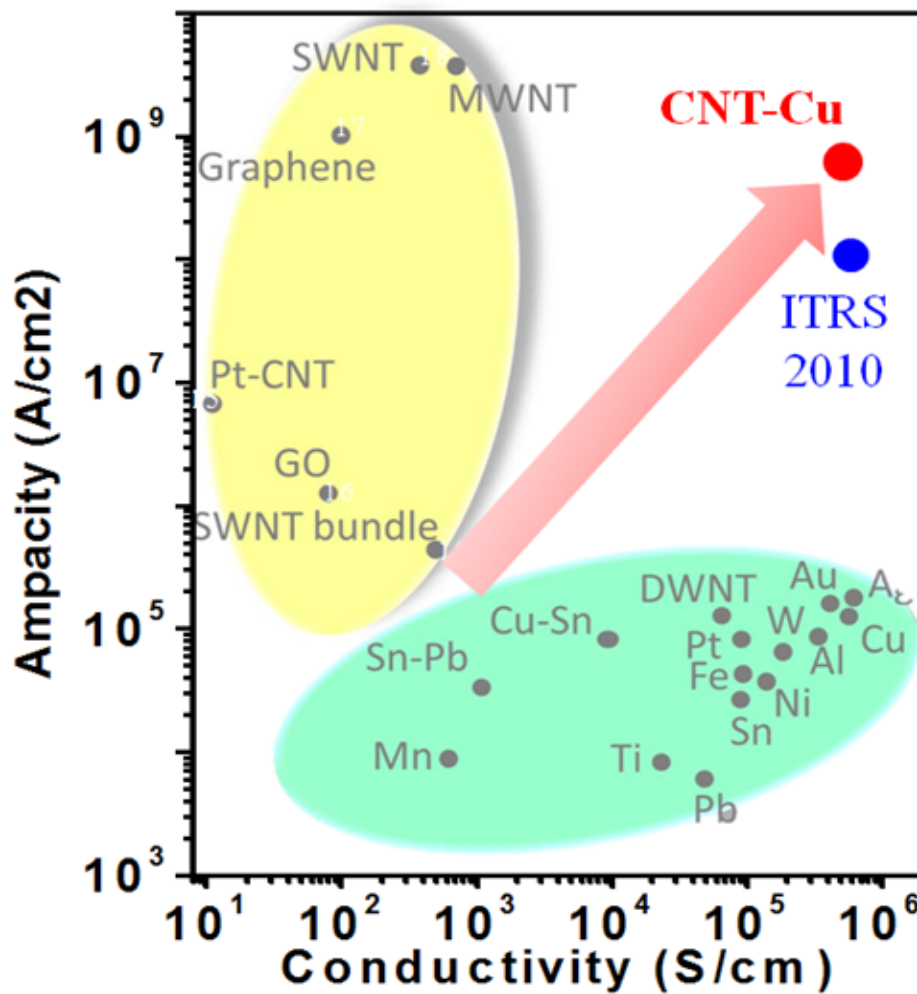


図 2.3.2.2-15 電気伝導率と電流容量のアシュビーマップ。金属（金、銀、銅、アルミ等）、合金（錫-白金等）、ナノカーボン材料（単層カーボンナノチューブ、グラフェン等）、複合材料（白金CNT等）などの関連材料を含む。

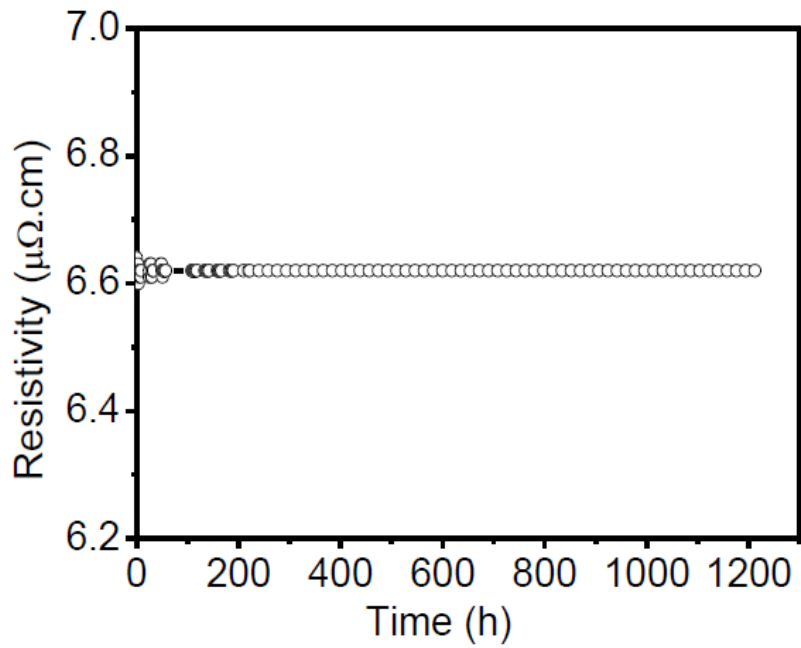


図 2.3.2.2-16 100MA/cm<sup>2</sup> 電流印加における CNT 銅配線の抵抗率

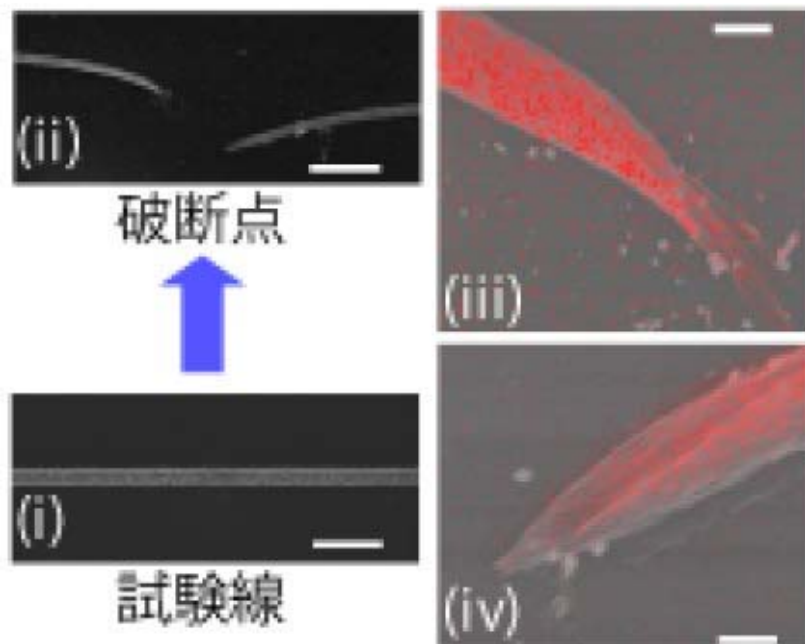


図 2.3.2.2-17 (i) 破断前の CNT 銅試験片の SEM 像。スケールバーは 4 μm。(ii) 破断後の CNT 銅試験片の SEM 像。スケールバーは 4 μm。(iii) 破断箇所の EDX マッピング (銅)。スケールバーは 500nm。



### (b) CNT銅複合材料における破断機構の考察

実験結果が示した通り、CNT銅複合材料の破断機構は、純銅と同様に銅原子のエレクトロマイグレーションによるものである。この点に関してCNT銅複合材料が純銅の100倍の電流容量を示す機構を理解するために、いくつかの実験と分析を実施した。

まずCNT銅複合材料において異なる温度(440K、450K、473K及び498K)の下でCNT銅複合材配線の破断に要する活性化エネルギーを破壊動力学試験によって推定した。破断時間： $t$ は一定電流密度において抵抗率が40%高まる点を基準として求めた。図2.3.2.2-18(a)に473K、電流密度720A/cm<sup>2</sup>におけるCNT銅複合材料の抵抗率の時間変化を示す。図2.3.2.2-18(b)には異なる温度(定電流密度)において実施した実験結果を $\ln(t)$ 対 $1/kT$ のアレニウスプロットにまとめた。このプロットの勾配から、ブラックの方程式に基づいて、CNT銅複合材料における配線破断の活性化エネルギーを推定した。

$$\ln t = \ln A - n \ln j + \frac{E_a}{kT}$$

ここで $j$ =電流密度、 $E_a$ =活性化エネルギー、 $k$ =ボルツマン定数、 $T$ =テスト用構造の平均温度、 $n$ =電流密度のべき指数、 $A$ =頻度因子である。図2.3.2.2-16(b)の勾配からCNT銅複合材料の破断の活性化エネルギーとして2.03eVが得られた。ただしここでは電流密度のべき指数( $n$ )と頻度因子( $A$ )は今回のテストと同一の測定条件、つまり真空中における銅のエレクトロマイグレーションに関する類似の研究から選択した。さらにこの活性化エネルギーの推定値( $E_a$ )は頻度因子( $A$ )及び電流密度べき指数( $n$ )の選択には依存しないことを注記しておく。実験より得られたCNT銅配線の破断の活性化エネルギー(2.03eV)の値は銅の格子拡散(~2.0-2.3eV)と同一である。純銅の配線において銅の拡散は活性化エネルギーが低い表面(~0.7eV)や結晶粒界(~1.0eV)で生じることから、今回得られた結果は、CNTと銅が複合化することで表面及び結晶粒界を経る銅の拡散が著しく抑制されたことを示している。

次に活性化エネルギーに基づいて、以下の式によって銅拡散係数( $D^*$ :エレクトロマイグレーションの起こり易さに関連)を計算した。

$$D^* = D_o \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

ここで $D_o$ =温度無限大における拡散係数である。計算によって求めたCNT銅複合材料における銅の拡散係数は銅よりも $10^4$ 倍低く、観察された大電流容量結果と一致すると考えられる。理論研究では炭素をドーピングした銅の活性化エネルギーは表面及び結晶粒界経路の抑制によって増大することが提唱されており、CNTによって銅のエレクトロマイグレーションが低下することが報告されているが、正確な機構は明らかにされていない。この効果には鋼鉄に炭素を混ぜて強化する広く知られた方法との間にやや類似性が見られ、CNT銅複合材料のCNTが銅拡散を抑制する上で類似した役割を果たしていると考えられる。また次に材料の破断におけるジュール加熱の影響を検討する。電流による温度の上昇は次式で表させる。

$$J_{total} = \frac{2K}{l\sqrt{L_n}} \cos^{-1} \left( \frac{T_o}{T_m} \right)$$

ここでは  $j_{crit}$  = 電流容量、 $K$  = 熱伝導度 ( $\sim 800 \text{ W/mK}$ )、 $l$  = 試験構造体の長さ ( $50 \mu\text{m}$ )、 $L_n$  = ローレンツ係数 ( $\sim 3.44 \times 10^{-8} \text{ W}\gamma/\text{K}^2$ ) である。複合材の融点は CNT の融点が不活性ガス雰囲気中において非常に高いことから銅の融点 ( $1357 \text{ K}$ ) とした。ローレンツ係数 (熱伝導度と電気伝導度の比) は熱伝導率の温度依存性を実験で測定し、温度に対してプロットした (図 2.3.2.2-18(c))。ここで興味深いのは、ローレンツ係数が銅では温度に対して一定だったのに対して、CNT 銅では温度に対して直線的に上昇したことである。ローレンツ係数の上昇は、熱伝導におけるフォノンの寄与を示唆している。プロットから得た勾配から高温におけるローレンツ係数を外装し、電流容量の理論値を求めると  $1200 \text{ MA/cm}^2$  であった。これは実験値とは完全には一致しないが、電流値の上昇という傾向は一致していることから、高温での熱伝導における CNT のフォノン伝導が重要な役割を果たしている可能性を示唆している。

更にネルンスト・アインシュタイン方程式から、純銅ならびに CNT 銅内での銅原子流速の定量評価を行った。

$$J_{total} = J_E + J_T = \frac{CD^*F_E}{kT} + \frac{CD^*F_T}{kT}$$

ここで  $C$  = 原子濃度、 $k$  = ボルツマン定数、 $T$  = 温度、 $D^*$  = 拡散係数、 $F_E$  = 電子風による推進力及び  $F_T$  = 温度御勾配による推進力である。エレクトロマイグレーションには電子風によるマスフラックス (電子と銅原子の衝突、 $J_E$ ) と熱勾配によるマスフラックス (ジュール加熱によって起こる拡散、 $J_T$ ) の 2 つの要素がある。銅では熱拡散による推進力に比べ電子風による推進力の方が 1 桁大きいことが知られている。したがって以下の考察では熱勾配は考慮に入れていない。ここでは、 $z$  = 有効電荷数 (=10)、 $e$  = 電子電荷 ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、 $\rho$  = 材料の抵抗率 ( $4.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ )、 $j$  = 電流密度 ( $600 \text{ MA/cm}^2$ ) とする式  $F_E = ze\rho j l$  によって電子風による

推進力を計算した。実験によって得たデータから、CNT 銅の電子推進力について  $2038 \text{ eV/cm}$  が得られた。これは純銅 ( $40 \text{ eV/cm}$ ) よりも 2 桁大きい値である。したがって電子風によるマスフラックスは純銅の 100 分の 1 であることが予想され、実験的に得られた電流容量の値と一致する。

以上のことから、CNT と銅を複合化することで配線の破断を引き起こす銅の拡散が抑制されることが高電流容量の原因であると考えられる。特に表面や結晶粒界といった高速拡散パスでの銅拡散が抑制の効果が大きい。また銅拡散抑制の原因については、CNT による銅粒子のピンニングの効果ならびに高温での熱伝導機構の影響が考えられる。

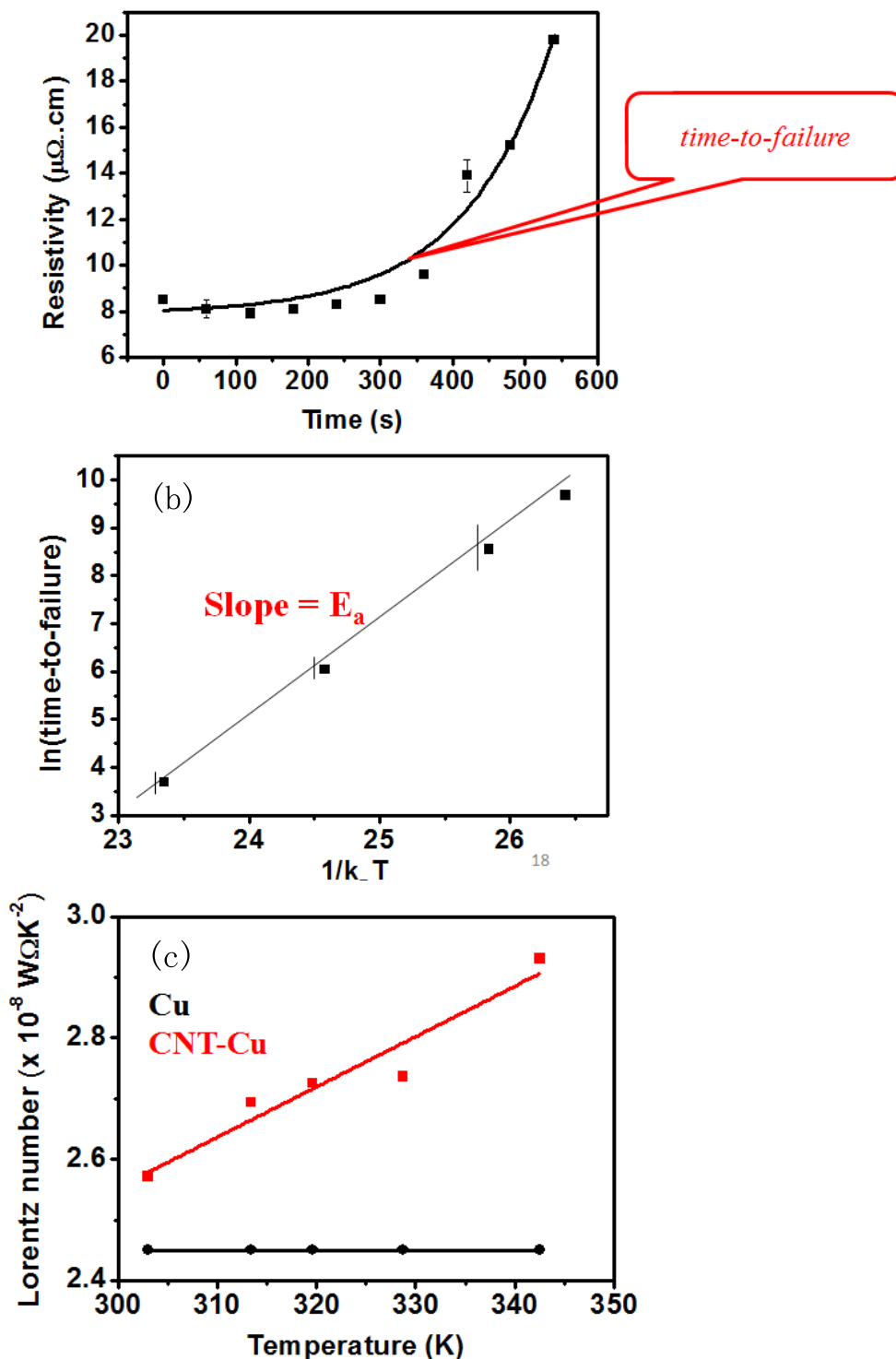


図 2.3.2.2-18 CNT 銅複合材料の破断機構分析 (a) 温度 473 K、電流密度 720MA/cm<sup>2</sup> における抵抗率の温度変化 (b) 異なる温度で (a) の実験を繰り返して求めたアレニウスプロット (c) CNT 銅 (赤) と銅 (黒) のローレンツ係数

#### (4) 電気抵抗率の温度効果

CNT銅複合材料の特性については、最終目標に上げていた体積（電気）抵抗率と電流容量以外にも、従来材料に対する優位性を示すことを明らかにした。

まずひとつは、電気伝導度の温度依存性、すなわち抵抗率の温度係数が銅よりも小さいことである。体積抵抗率は、アルゴンガス雰囲気下において四端子プローブを使用して測定した。測定を行った温度範囲は室温から227°Cである。図2.3.2.2-19に示すようにCNT銅複合材料の抵抗率の温度依存性は $7.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ であり、銅の $6.8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ よりも1桁小さい。これによりCNTの電気伝導度の温度上昇に伴う低下率は銅と比べて小さく、常温では銅よりもやや低い値を示すが、80°Cで銅を超え、227°Cでは約2倍高い値を示した。配線部材の動作温度はしばしば80°Cを超えるため、この特徴は特に電気や熱負荷量の高い応用例においては重要な特性である。

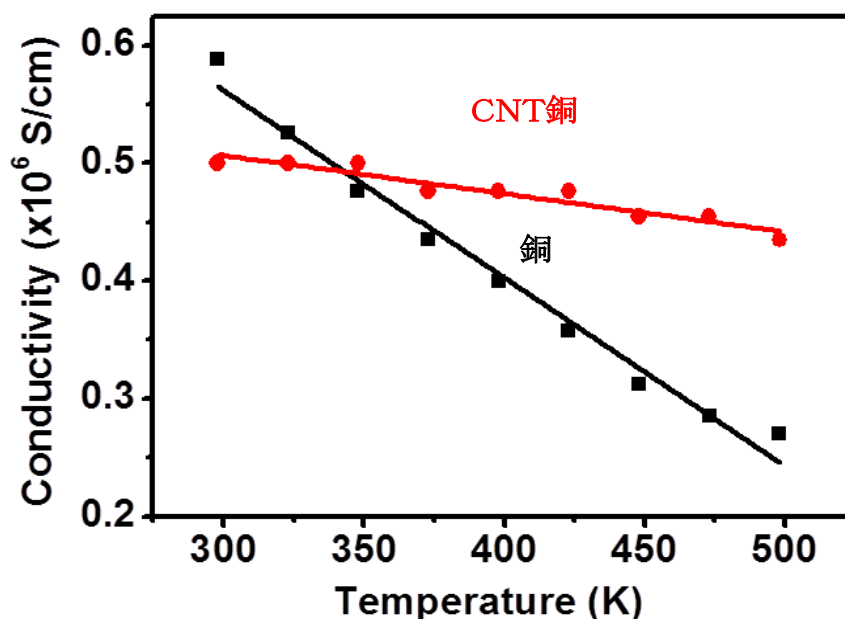


図 2.3.2.2-19 CNT銅（赤）と純銅（黒）の電気伝導率の温度依存性

#### (5) 高熱伝導率

CNT銅複合材料については、金、アルミニウム、チタンなどの金属よりも高い熱伝導率を有していることが明らかになった。

本研究項目では、板状単層CNT銅複合材料のCNT配向方向（面内）並びに膜厚方向（面外）の熱伝導率を測定した（図2.3.2.2-21）。熱伝導率は実験から求めた熱拡散率、比熱、密度より、 $\kappa = \rho C_p \alpha$ の式から求めた。ここで $\kappa$  = 熱伝導率、 $\alpha$  = 熱拡散率、 $\rho$  = 密度、 $C_p$  = 比熱である。熱拡散率はベテルサーモウェーブアナライザにより、比熱は示差走査熱量

測定装置を用いて測定した。各物性値の実験値は、熱拡散率が  $132\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$ （面内））ならびに  $106\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$ （面外）であり、比熱が  $0.575\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり、密度が  $5.2\text{g}/\text{cm}^3$  であった。これらの値から熱伝導率の実験値として  $394.6\text{W}/\text{mK}$ （面内）ならびに  $317$ （面外）が得られた。ここでの面内と面外での熱伝導率の違いは、熱伝導における CNT 配向の重要性を示唆している（図 2.3.2.2-20）。本項目で測定した熱拡散率は、純銅よりもやや低い値を示すが、これは CNT 銅複合材料中に残留する空隙や CNT バンドルの影響である可能性が高い。しかし、いずれしてもほとんどの金属材料よりも高い値を示しており、更には 10%以上の体積分率で CNT を含有する CNT 複合材料の中で最も高い熱伝導性を有している。

図 2.3.2.2-22 に熱伝導率の面内分布マッピング（エリア面積： $340\text{mm}^2$ ）の測定も結果を示す。この結果より面内での熱伝導率のばらつきが 1%以下と非常に小さいことが明らかになった。このような均一な熱特性分布を得るには、複合材の構造ならびに構成元素（炭素、銅）が均一に分布することが必要であるが、図 2.3.2.2-23 に示した CNT 銅複合材料の SEM-EDX 分析結果は、確かに CNT と銅が均一に分布することを示している。

	面内	面外
熱拡散率 $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	132	106
比熱 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.575	
密度 $\text{gcm}^{-3}$	5.2	
熱伝導率 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	394.6	317

図 2.3.2.2-20 CNT 配向方向（面内）と膜厚（面外）の CNT 銅複合材料の熱特性

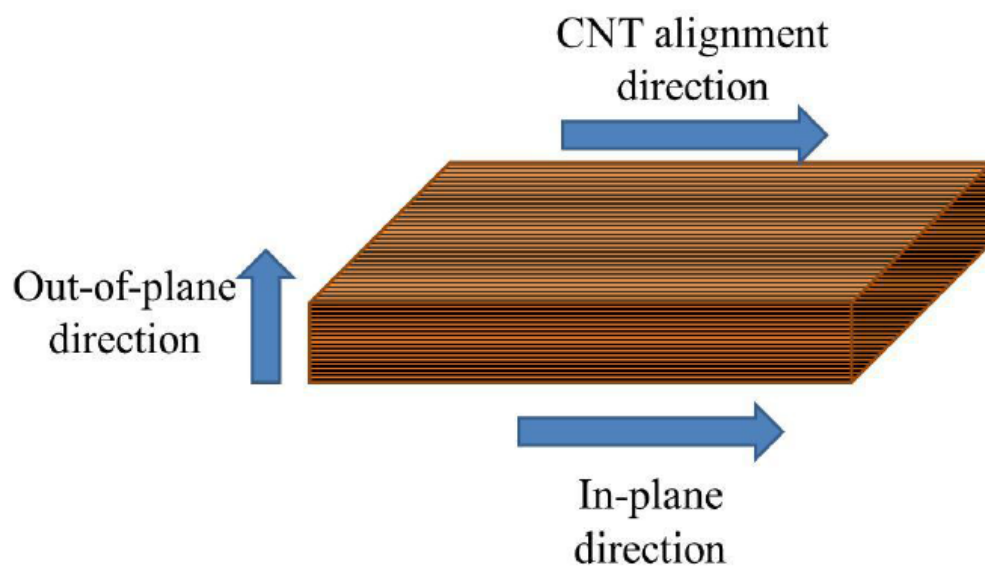


図 2.3.2.2-21 熱特性評価に用いた板状単層CNT銅複合材料の模式図

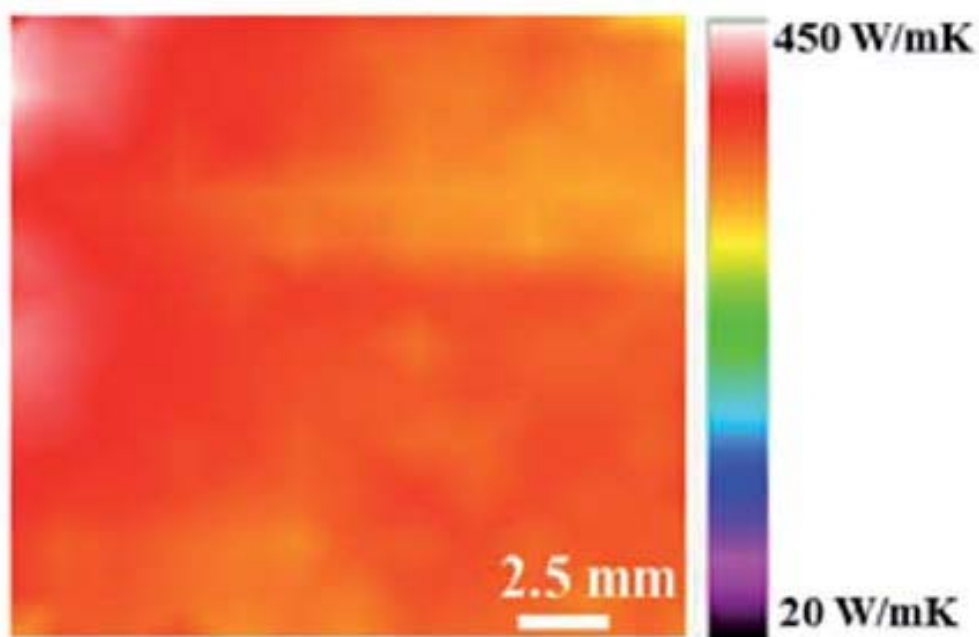


図 2.3.2.2-22 熱伝導率の面内分布

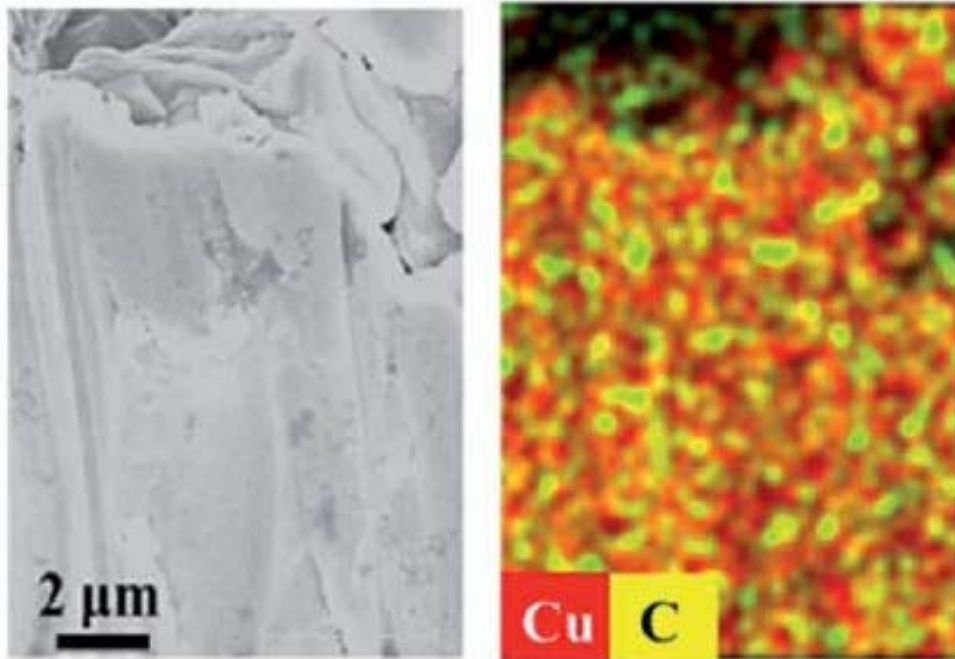


図 2.3.2.2-23 板状単層CNT銅複合材料のSEM像とEDXマッピング

#### (6) 低線膨張係数

CNT銅複合材料の更なる利点は、LSIで使われるシリコンと同等レベルの低い線膨張係数を示すことである。CNT銅については、CNTの配向に対して並行ならびに垂直方向の線膨張係数を求めた。線膨張係数はThermal mechanical analysis (TMA)法の引張モード、X線回折法の2種類の評価法で測定した。TMA法では引張下で試料を250K-320Kの範囲で加熱を行い、このときのひずみ変化量を測定した。図2.3.2.2-24にTMA法により測定した銅、CNT銅、CNTの結果を示す。CNT配向に対して並行方向ならびに垂直方向それぞれの線膨張係数は、5.6-6.5ppm/K、3.6-4.6ppm/Kであった。これらの値は、純銅(17.0ppm/K)の3分の1以下であり、シリコンの4.3ppm/Kに近い値であった。すなわち線膨張係数のミスマッチ量は銅とシリコンの場合は300%であるのに対して、CNT銅とシリコンではわずか10%まで減少する。銅やアルミのような従来の高導電性材料は線膨張係数が大きいために、電流負荷による発熱による熱ひずみが大きく配線不良の原因となりうるが、CNT銅複合材料は低熱サイクル負荷の信頼性に優れた配線としての特性が期待される。

X線回折法では銅の格子ひずみ量をブラッグ回折角の変化から求めた。アルゴンガス雰囲気下において298K-450K温度範囲で加熱しながら $\theta-2\theta$ 法によりCu(111)ピーク( $2\theta \sim 43^\circ$ )を測定した。このときの線膨張係数は次式より求めることができる。

$$\text{strain} = \Delta\theta \cot\theta = \alpha\Delta T$$

ここで $\theta$ =ブラッグの回折角、 $\alpha$ =線膨張係数、 $\Delta T$ =温度変化である。図 2.3.2.2-25 に純銅ならびにCNT銅複合材料の測定結果を示す。純銅では線膨張に伴うピークシフトが観測されたのに対して、CNT銅ではピークシフト量が非常に小さいことが分かる。これはTMA法で観測されたのと同様に、CNT銅複合材料が低線膨張であることを示している。

他材料との性能比較の為、図 2.3.2.2-26 に金属（アルミニウム、金等）、合金（インバー等）、半導体材料（シリコン等）の線膨張係数と熱伝導率のアッシュビープロットと Temperature induced distortion (TDP) 値を示す。これらの図から、CNT銅複合材料は、高導電性材料中で最も熱ひずみ量が小さい材料であることが分かる。LSI配線において、シリコンと銅の線膨張係数差により生じる熱ひずみは配線故障の要因であるが、アルミニウム・銅・銀のような低体積抵抗率を示す金属材料は全て線膨張係数が大きい。高導電性金属と同等の電気・熱伝導性と低線膨張を両立できるのは、現状CNT銅複合材料のみである。よってCNT銅複合材料は将来の配線材料として有望な特性を有するものと考えられる。



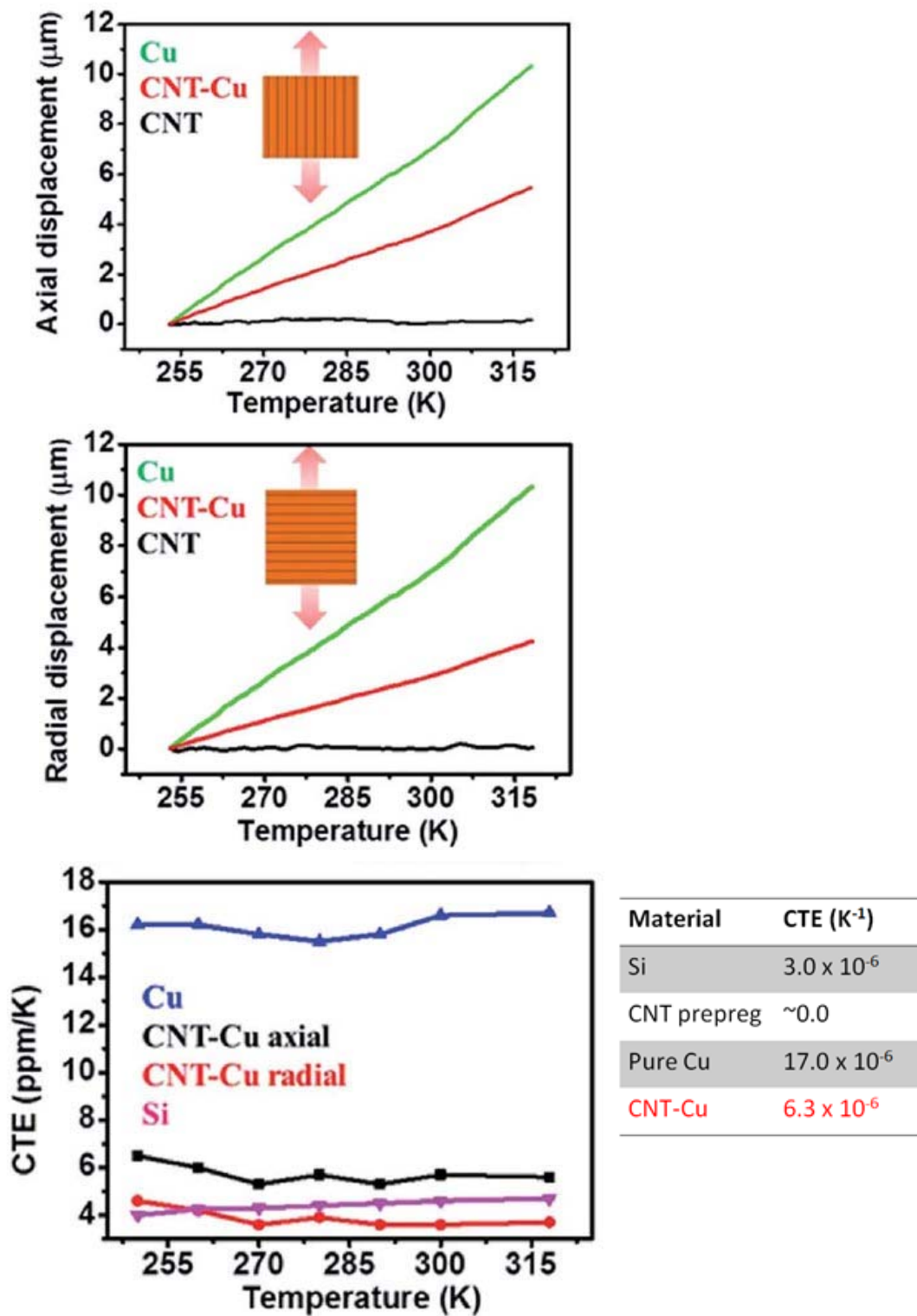


図 2.3.2.2-24 TMA法により測定したCNT、CNT銅、銅の線膨張係数

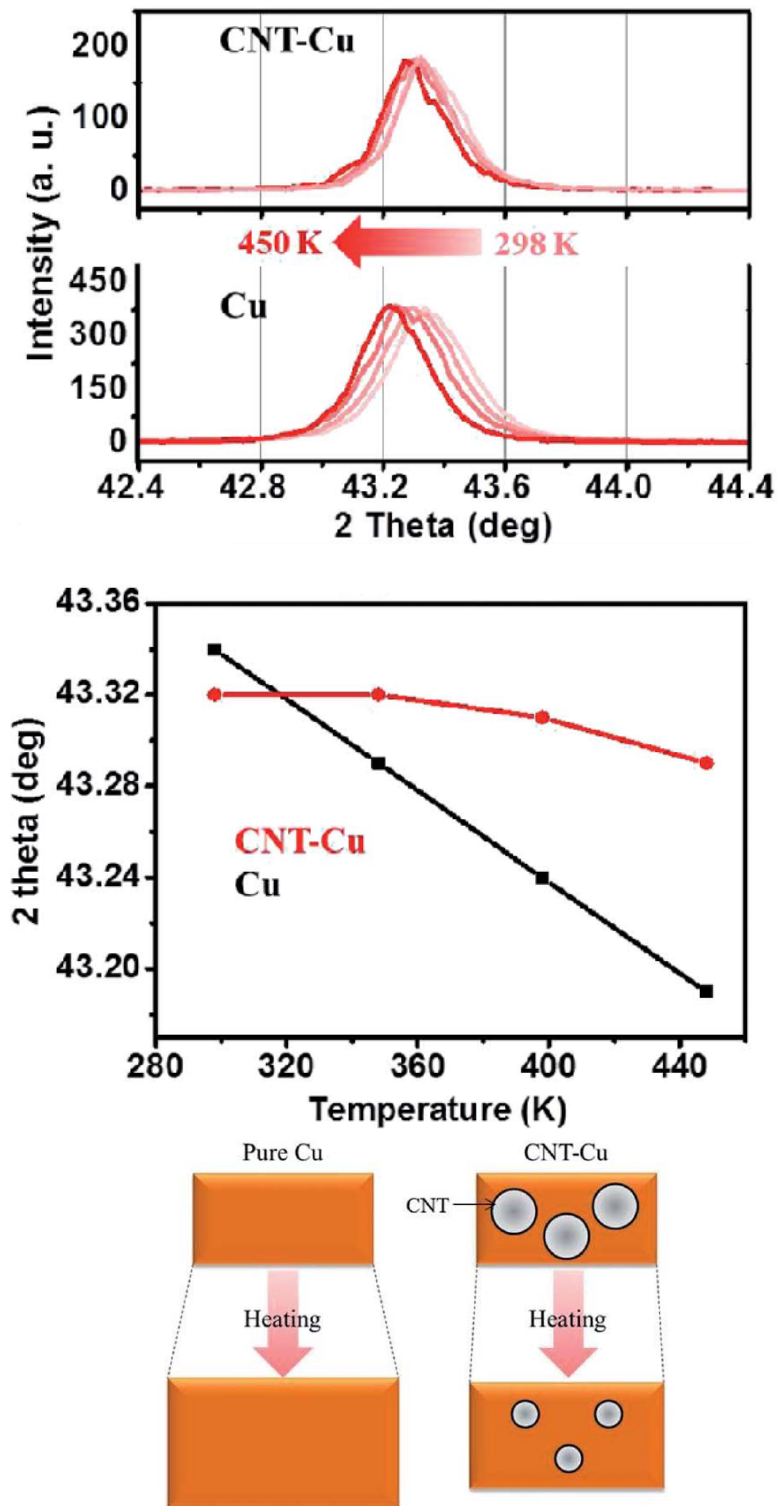


図 2.3.2.2-25 TMA法により測定したCNT銅、CNT、銅の線膨張係数

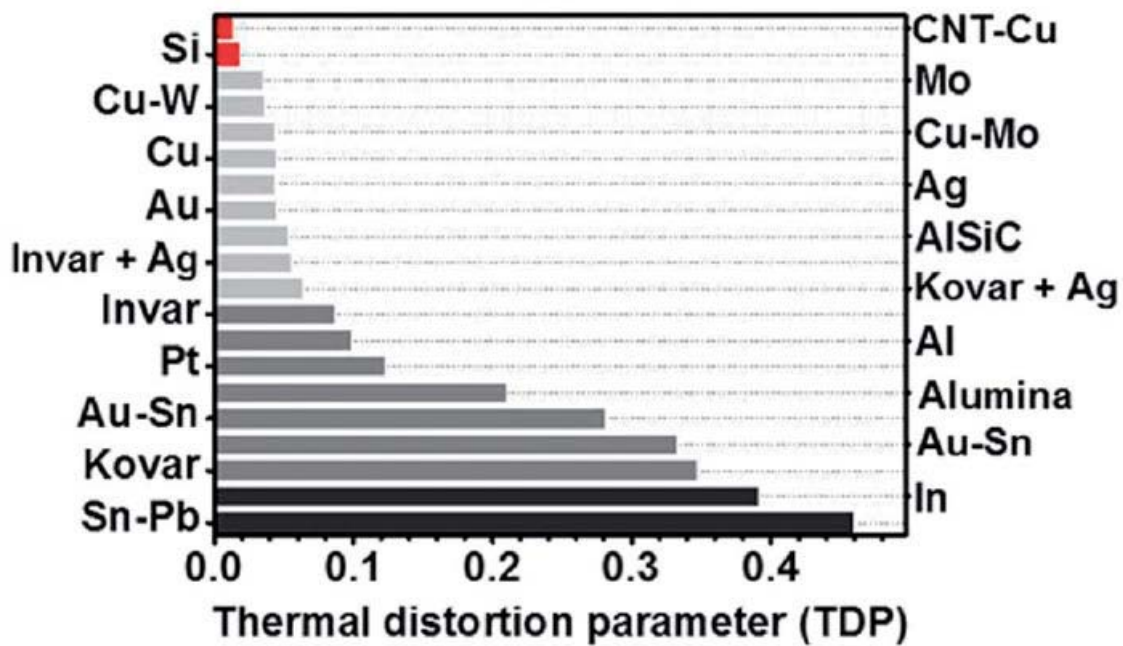
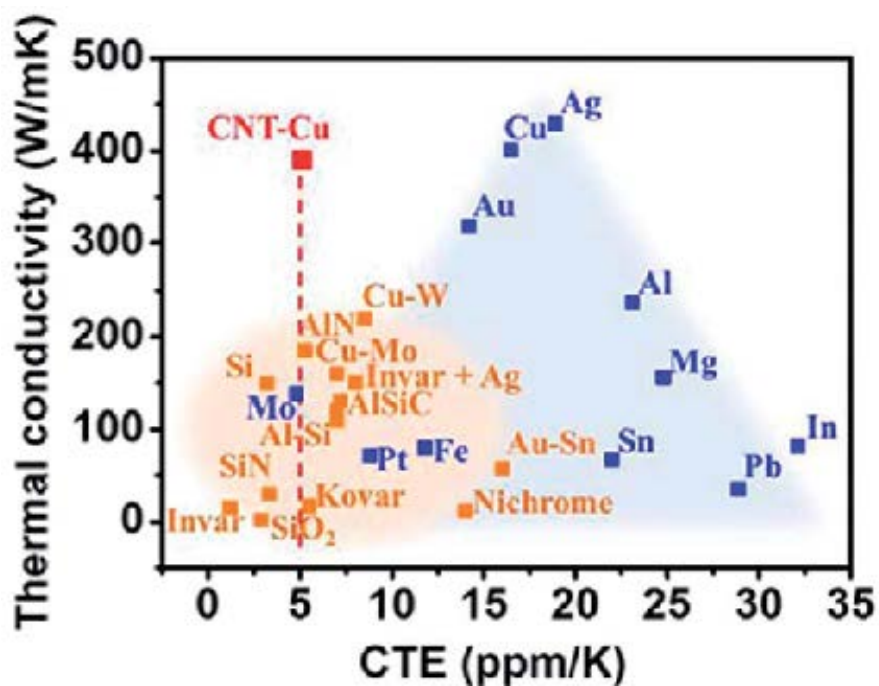


図 2.3.2.2-26 熱伝導率と線膨張係数のアシュビープロットならびに各種金属、合金、半島導体、CNT銅複合材料のTDP比較

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

(2) 金属中に分散する技術の開発

・平成26年度までに、配線等に用いるのに十分な、 $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 台の体積（電気）抵抗率と $10^7\text{A}/\text{cm}^2$ 以上（銅以上）の許容電流を有する単層CNT・銅複合材料を開発する。

: 達成

(まとめ)

スーパーグロース法単層CNTを銅などの金属を電気めっきにより複合化し、軽量で高導電率のCNT銅複合材を製造することに成功した。CNT銅複合材をリソグラフィでパターン形成する微細加工プロトコルの開発に成功し、微小電子デバイスの配線や回路のような任意の形状や寸法を持つ様々なパターンの形成が可能となった。CNT銅複合材料は $1\sim 20\mu\text{m}$ の寸法（精度 $0.3\mu\text{m}$ ）でパターン形成することができる。

CNT銅複合材組成が銅60vol%、CNT約40vol%のとき、導電率は $4.7\times 10^5\text{Scm}^{-1}$ を示し、これは純銅の導電率（ $5.8\times 10^5\text{Scm}^{-1}$ ）とほぼ同等であり、バルク密度は $5.2\text{g}/\text{cc}$ で、純銅（ $8.9\text{g}/\text{cc}$ ）に比べて42%も低く、また電流密度耐性は $600\text{MA}/\text{cm}^2$ であり、これは純銅（ $6.0\text{MA}/\text{cm}^2$ ）の100倍の値であり、軽量で高導電性の導電部材として有望な特性を有することが明らかになった。更に線膨張係数が $6.3\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ と純銅（ $17.0\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）よりも60%も低くシリコン（ $3.0\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）と同等であることから、優れた熱サイクル耐性が期待される。

(今後の展開)

今後は、CNT銅複合材料の実用化に向けた基盤技術の開発に取り組むことで、CNTの用途開拓に貢献していく。本プロジェクトの成果により、CNT銅複合材料が軽量、高導電性、高信頼性の配線材料として有望な特性を持つことが明らかになり、今後はデバイスや自動車のモーターコイル・ワイヤーハーネスへの応用が期待される。しかしながらCNT銅複合材料の実用化には、サンプルの大面积化・線材加工技術の開発・製造プロセスの高効率化が必須であるため、既存の電気めっきプロセスの改良ならびに、バルク形状の複合材を製造する新技術の開発が必要である。このため今後は電気めっきプロセスの大面积化・汎用化・製造効率向上に取り組むとともに、焼結や鍛造によるバルク形状の複合化・加工技術の開発も推進する。

## 2. 3. 3 「高分子系材料溶液中に分散する技術の開発」

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに下記の優れた成果が得られている。

(1) 高分子に対して 1wt%の単層CNTを高分子溶液へ分散することに成功、湿式紡糸で作製した試験糸において単層CNT添加による力学特性と熱特性の向上を確認

### 2) 研究開発成果

(1) 【高分子に対して 1wt%の単層CNTを高分子溶液へ分散することに成功、湿式紡糸で作製した試験糸において単層CNT添加による力学特性と熱特性の向上を確認】

高分子材料に単層CNTを混合し複合材料化することで、単層CNTがもつ高い強度や弾性率あるいは電気伝導性や熱伝導性を発揮させ、性能の向上あるいは新たな機能の付加を行うことができる。これまでに、単層CNTの優れた機械強度や熱・電気伝導特性に着目し既存の高分子材にCNTを複合することによってその特性を改善、改良する試みが数多く行われてきた。このような複合材料の作製においては単層CNTの分散状態が性能に大きく影響を与えるため、単層CNTを標的の材料中に効率的かつ適切な状態で分散する技術の確立は大きな課題である。本研究では、ポリアクリロニトリル(PAN)系高分子などの繊維に対して効率的な単層CNT分散条件を探索しその力学的特性の改善を目的として研究を行った。具体的にはPAN系高分子に対して eDIPS法により作製された単層CNTを混合し、繊維化することでその性能にどのような変化が認められるかを検討した。紡糸方式としては一般的な乾湿式紡糸を採用した。これまでの乾湿式紡糸による高分子—単層CNT混合系の作製は単層CNT含有量が比較的高いものが多い(5%~20%)が、単層CNTの分散性や添加に伴う増粘効果等から考えると、多量の単層CNT混合はその加工性や製品の均一性の制御に対して不利に働く可能性がある。本研究においては0.5~1%程度の比較的低いCNT含有量の繊維において、機能の改善あるいは付加効果がどの程度見込めるかを主に検討した。

本研究で使用したPAN系高分子であるポリアクリロニトリル—ポリアクリル酸コポリマー(PAN—PAA)は日本エクスラン工業株式会社から購入した。(PAN97%, PAA3%, Mwは146000)。単層CNTはeDIPS法によって作製された、直径が1.7~1.8nmのものを使用した。DMFは和光純薬から購入した。

PAN—PAAはウェットクラムで購入したため、使用前に減圧下50°Cで18時間乾燥を行った(質量比でおおよそ45%減少)。また単層CNTの分散はHomogenizerおよびBath Sonicatorを使用した。3%に調製したPAN—PAA/DMF溶液に対して、フレーク状にした単層CNTを加えHomogenizerで10分2回の超音波処理後、Bath Sonicationを60分間行い、さらに濃度が4%になるようPAN—PAAを加えたのち、再度Homogenizerで10分間の超音波処理を行った。(図2.3.3-1) PAN—PAAの濃度は7.5%、15%、単層CNT

T濃度は0.05%、0.5%、1%のものを調製した。超音波による分散をおこなったPAN-CNT分散液の分散状態を図2.3.3-2に示す。0.5%、1%ともに比較的均一な分散液を得ることができた。

単層CNTを添加することによる高分子溶液の増粘効果を調べるため粘度を測定した。PAN-PAA濃度が15%の場合、20°C下でCNTを0.5%含むもので約1.6倍、1%含むものでは約2倍程度に増加することが分かった。(図2.3.3-3)。この増粘効果によって、乾湿式紡糸におけるエアギャップを比較的大きくとっても安定にドープを送液することが可能になることが分かった。

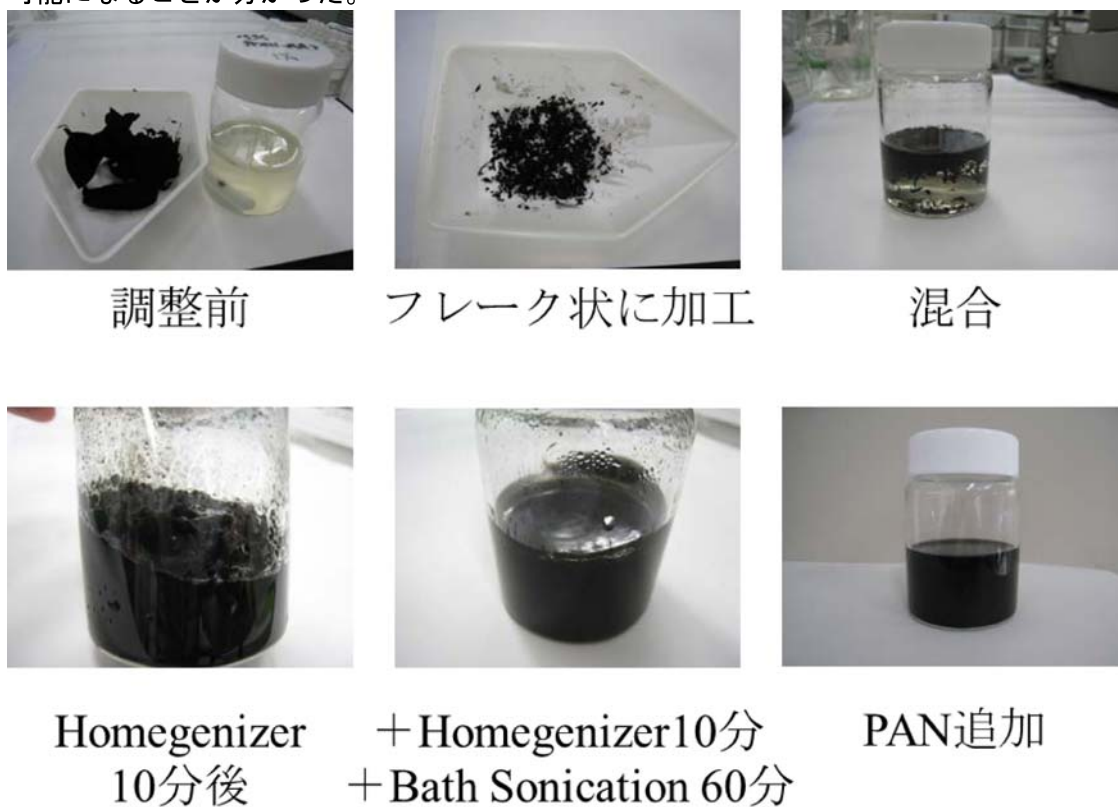


図2.3.3-1 PAN系高分子への単層CNT分散プロセスの様子

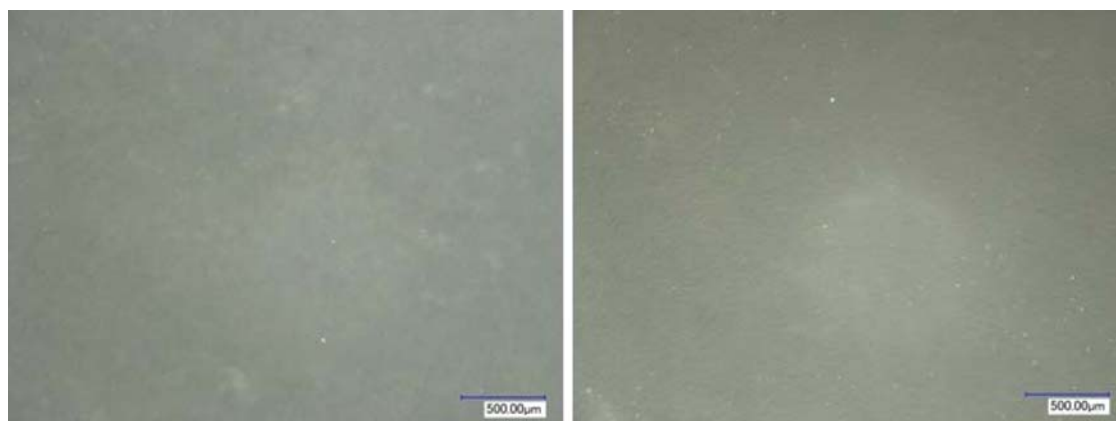


図2.3.3-2 PAN-CNT分散液の光学顕微鏡観察写真

(左: 0.5% CNT、右: 1% CNT)。高分子濃度は 15%。

Polymer conc.(%)	15	15	15
CNT conc.(%)	0	0.5	1
viscosity [Pa·s]	8.53	13.70	16.77

図 2.3.3-3 粘度測定結果

湿式紡糸装置の概略図を図 2.3.3-4 に示す。凝固液には 50%DMF/水、洗浄液には水を用いた。室温下で紡糸を行い、凝固浴槽および洗浄浴槽の温度は 18°C から 24°C であった。口金は 0.3mm、1 孔のものを用いた。

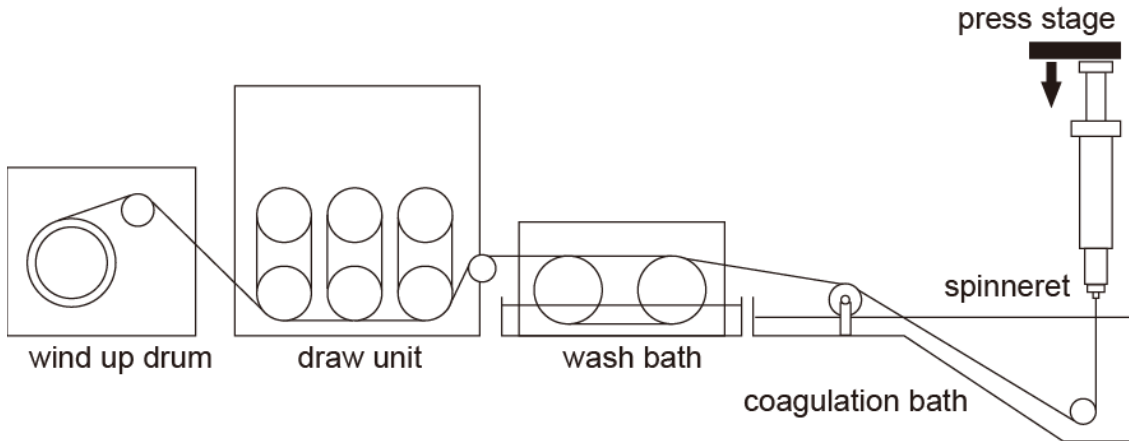


図 2.3.3-4 湿式紡糸装置概略図

本研究において、ドープの吐出量は常に一定であり、体積換算で 36m/min である ( $V_0$ )。延伸工程を加熱延伸のみで行った試験においては、凝固浴槽通過後の洗浄浴槽における巻き上げ速度 ( $V_1$ ) は糸にゆるみが生じない程度の速度で設定し、その上で延伸ユニットにおいて破断が生じる寸前まで回転速度を増加させた。延伸ユニットは三段階で変速が可能であり、主に一段目ローラー ( $V_{21}$ ) を乾燥に用い、延伸は二段目 ( $V_{22}$ ) と三段目 ( $V_{23}$ ) ローラー間で行った。延伸ユニット一段目の速度 ( $V_{21}$ ) は  $V_1$  に対して、1~2m/min 程度速度を上げ、張力が洗浄後の糸にかかった状態で送った。 $V_{22}$  は  $V_{21}$  に対して 2~4m/min 程度速度を上げた。最終の回収ローラーはトルクモーターによって構成されており、開始当初は  $V_{23}$  の最大速度 (60.1m/min) 付近に設定し、糸が  $V_{23}$  最大値を超えても延伸が可能な場合には、順次速度を増加させた。

多段階で延伸工程を繰り返した試験においては、溶液状態から凝固状態における延伸倍率 (jet stretch ratio)  $R_1$  は式 (1) を用いて算出した。一方、加熱延伸工程のみの試験においては吐出速度  $V_0$  が  $V_1$  を上回っており、凝固浴槽内での延伸はかかっていないものとした。

$$R_1 = V_1 / V_0 \quad (V_0 < V_1) \quad (1)$$

$$= 1 \quad (V_0 > V_1)$$

洗浄浴槽から延伸ユニットにおける延伸倍率 (hot drawing ratio)  $R_2$  は、三段目ローラーにおいて  $V_{23}$  の最大値より低い速度で糸の破断が生じる場合は式 (2) を用いて算出した。

$$R_2 = V_{23} / V_1 \quad (V_{23} < 60.1 \text{ m/min}) \quad (2)$$

糸が  $V_{23}$  最大値を超えてなお延伸が可能な場合は、回収ローラーの回転速度  $V_3$  を用いて式 (3) で算出した。

$$R_3 = V_3 / V_1 \quad (V_{23} = 60.1 \text{ m/min})$$

総延伸倍率  $R_1$  は jet stretch ratio ( $R_1$ ) と hot drawing ratio ( $R_2$  または  $R_3$ ) の積で計算した。また、多段階の延伸操作を行う際には、上記の方法を用いて算出した各延伸工程における延伸倍率を積算することによって算出した。

作製した試験糸の引張試験は Tensilon を用いて行った。チャック間は 25mm, 20mm で行い、各試験とも引張速度はチャック間に対して 1mm/min で行った。また熱機械測定には TMA instrument TMA Q400 を使用し、温度変調 TMA を行った。測定条件は昇温レート 3°C/min、温度振幅 3°C、温度変調周期 120 秒を適用した。

0.5% 単層 CNT を含む PAN-CNT 糸および単層 CNT を含まない PAN 糸を紡糸し、引張試験を行った結果を図 2.3.3-5 に示す。最大で 2.7cN/dtex 程度の糸が作製できた。図 2.3.3-5a に見られるように、エアギャップをとるとき (乾湿式紡糸) ととらない時 (湿式紡糸) では明らかに糸の強度に差が生じる。一方、エアギャップは 10~20mm 程度のとき強度が比較的高く、単層 CNT を加えた糸の方がわずかながら強度が高くなることが分かった (Gap 10mm のとき最大でおよそ 10% 程度の増加)。図 2.3.3-5b のように最大延伸倍率 (糸が破断した時の延伸倍率) を横軸にとると明確な相関関係は見出しにくい。エアギャップをとった群では単層 CNT を添加した糸では最大延伸倍率の増加によって強度にわずかな増加傾向がみられるが、単層 CNT を含まない糸ではむしろやや減少している傾向にある。



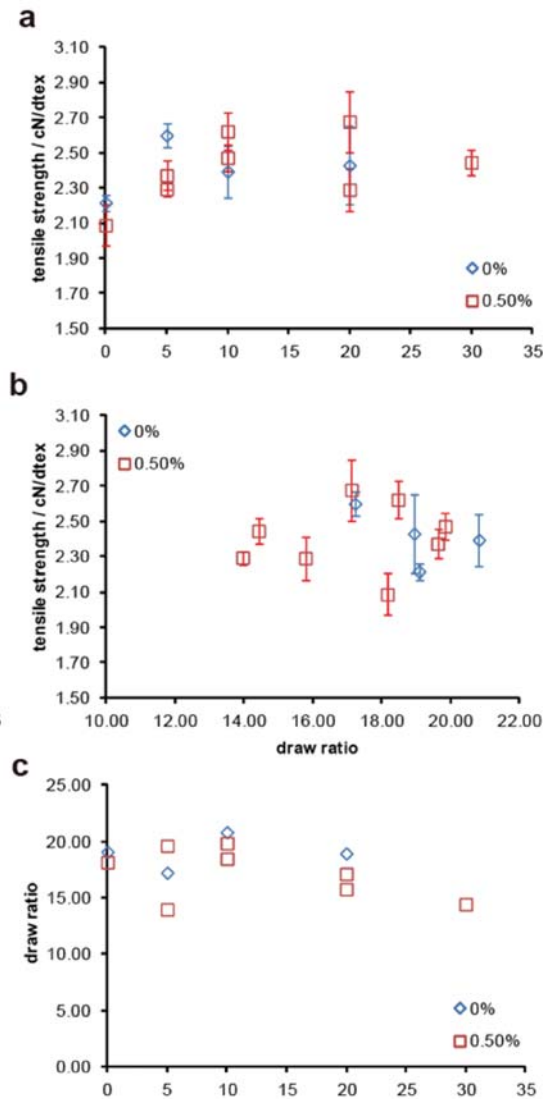


図 2.3.3-5 引張強度、エアギャップおよび延伸倍率の相関性

一方で図 2.3.3-5c に示すようにエアギャップと延伸倍率にはわずかに相関がみられ、エアギャップが 10mm 程度までは若干の増加傾向を示すが、以降は減少傾向にある。これはエアギャップ増加に伴って凝固浴槽投入段階で糸の繊度が徐々に低下するため、「糸の最大耐荷重が減少する」とこと、ギャップをとることによって「分子の引き揃え効果が生じ最大耐荷重が増加する」ことのバランスで生じている可能性がある。

強度試験を通して、単層 CNT 添加に伴う増粘効果によってエアギャップ長を長くとも安定してドープを供給できる点においては単層 CNT を添加材として用いる利点はあるが、エアギャップ長を広げることそのものについては実際には性能に大きく影響を与えず、少なくとも 0.5% の単層 CNT 含有量では糸の大きな補強効果は認められないことが分かった。エアギャップを大きくとることによって、より強度の改善が見込めるようなポリマー（液晶性ポリマーなど）においては、単層 CNT 添加によってギャップ長をよ

り安定的に増加できる効果を明確に示すことができる可能性がある。

図 2.3.3-6 に PAN-CNT 系 (0.5% CNT 含有) と PAN 系の弾性率を示す。全体として、単層 CNT を含む系は含まない系よりも弾性率が高く、およそ 40%~50% の増加が認められた。わずかな量の単層 CNT 添加でも、弾性率の増加には効果があることが分かった。

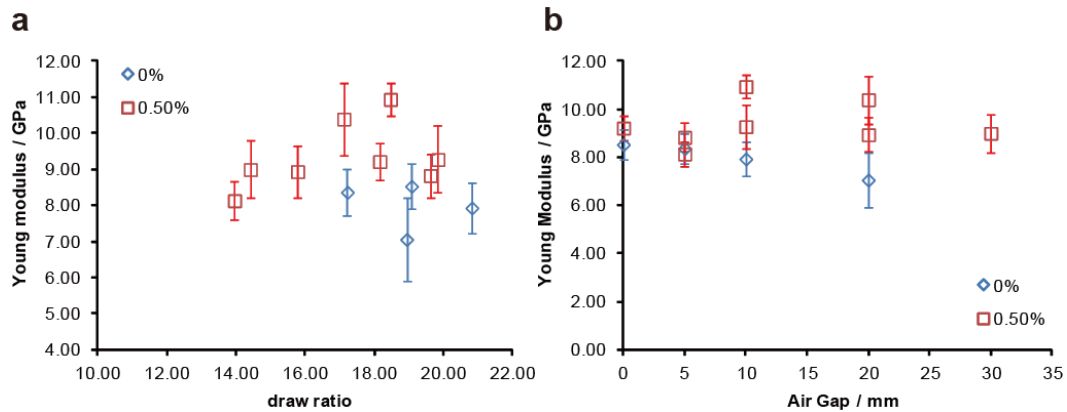


図 2.3.3-6 PAN系およびPAN-CNT系の弾性率

CNT を 0.5% 含む PAN-CNT 系と PAN 系の熱機械測定結果を図 2.3.3-7 に示す。系はいずれも温度の増加と共に全体として収縮するが、CNT を含む系はより形状変化をしにくくなっていることが示された。CNT の添加によって熱に対する形状の安定性向上に効果があることが分かった。

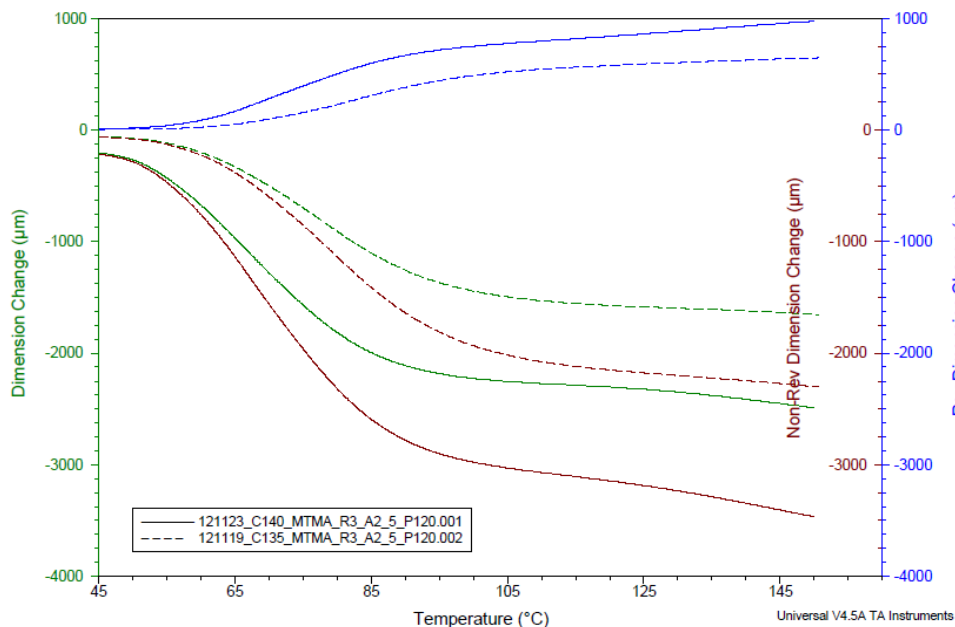


図 2.3.3-7 PAN-CNT系、PAN系の熱機械測定結果。

実線：PAN系、破線：PAN-CNT系 (0.5% CNT 含)。

青：可逆成分、赤：不可逆成分、緑：合計 (赤+青)

続いて二段階で延伸を行い糸を作製した。エアーギャップは 20mmで固定し、凝固浴槽内での延伸倍率 (Jet stretch ratio) を 2 倍 ( $V_1=72\text{m/min}$ ) として糸を巻き取洗浄したのち、加熱延伸を行った。この工程では計算上は、加熱延伸を行った場合よりも低い総延伸倍率になるが、実際には最低で 1tex 程度、最大でも 3tex 程度のもので作製できる (図 2.3.3-8a)。すなわち糸形状に対しては、jet stretch が大きく影響を与えることがわかる (凝固過程での形状の規定が重要)。加熱延伸のみの場合と比べて糸の強度は単層 CNT ありの場合は 2.2~2.5cN/dtex と若干減少し、単層 CNT なしの場合は平均約 1.5cN/dtex で顕著に弱くなることが分かった (図 2.3.3-8b)。これは、jet stretch よりも hot drawing の方が延伸に効果的であることを示しており、過去の文献の記述とも一致する。

糸の弾性率については強度と同様に明確な差が出ており、0.5%の添加でも 2 倍程度増加がみられる (図 2.3.3-8c)。また、弾性率の増加に伴って糸の破断伸び率は小さくなっており、形状変化がしにくい状態になっていることがわかる。しかし、これは単層 CNT ありの糸の弾性率が加熱延伸の場合に比べて向上したわけではなく (ほぼ同程度)、単層 CNT なしの糸の強度、弾性率が低下したことによる差である。

さらに Jet stretch ratio を最大にとった場合 (およそ 7~10 倍) には最大の総延伸倍率や織度はほぼ変わらないが、強度の低下および弾性率の低下度合がこれよりも大きくなる。エアーギャップの増減を行っても、特に総延伸倍率や強度の差などはなかった。

プローバーを用いて電気伝導度の測定を行ったが、現在のところ CNT あり (0.5%, 1%)、なしの糸の間で大きな違いは認められておらず、明確な計測値は得られなかった (少なくとも  $10^{12}\Omega$  以上)。これは単層 CNT の分散が均一であるためと考えられる。

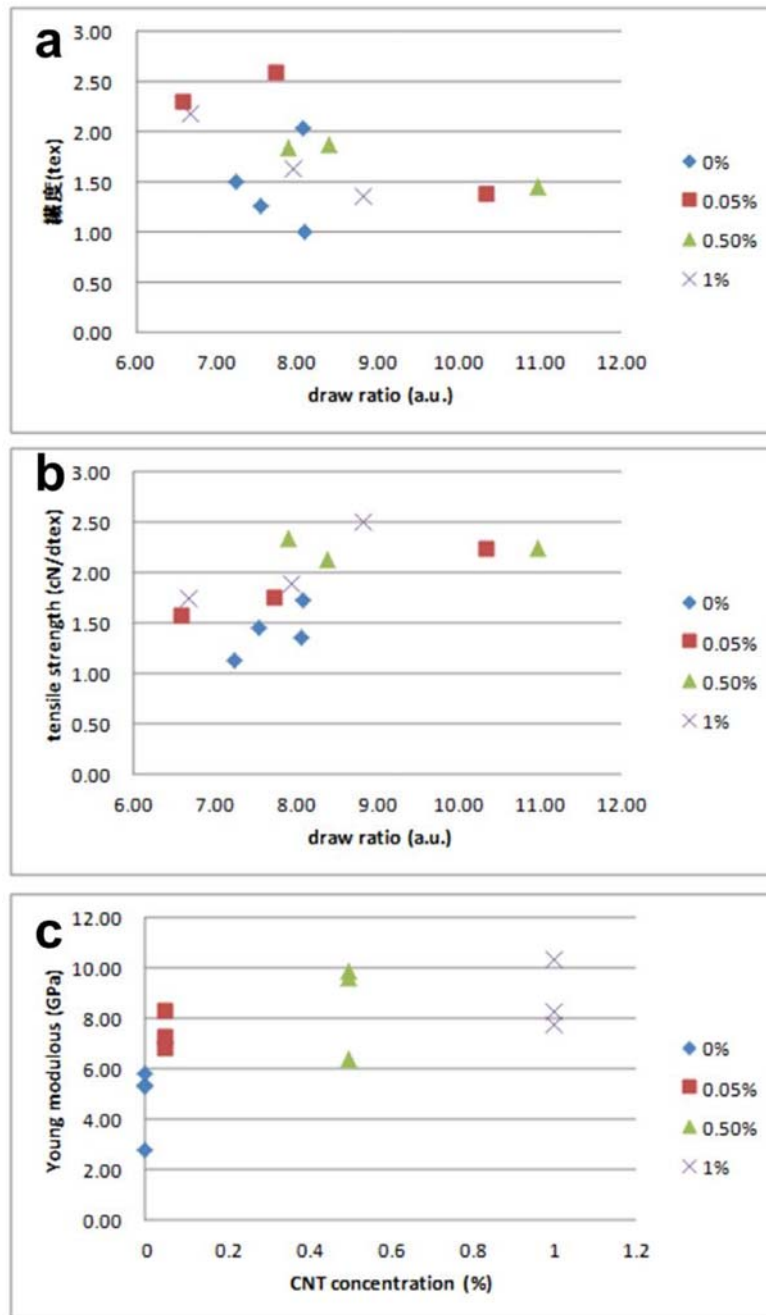


図 2.3.3-8 二段階紡糸の延伸倍率と織度 (a)、二段階延伸で作製した糸の引張強度 (b) と弾性率 (c)

以上より、eDIPS CNTを複合したPAN糸について以下のことが明らかになった。

- ✓ 乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製した。
- ✓ 0 単層CNTの添加によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸において強度の増加 (最大 10%程度)、弾性率の向上 (40~50%) が見られた。

- ✓ 単層CNTの添加によって増粘効果が認められた。ドープの吐出が安定化し、乾湿式紡糸におけるエアギャップがとりやすくなる効果がある。
- ✓ 単層CNTを添加することにより熱による形状変化がしにくくなり、形状安定性が向上することが明らかになった。
- ✓ 段階的な延伸によって、糸の繊度を下げることができるが、総延伸倍率に対する Jet stretch ratio の割合が大きくなるにつれて、強度や弾性率は低下する傾向にある。Jet stretch ratio が2倍程度の時には単層CNTありの場合、加熱延伸の場合と同程度の強度、弾性率の糸を作製できる（単層CNTなしでは困難）。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) 基本計画に示す最終目標に対する達成度

ア. 補強効果を発揮するのに十分な量として少なくとも高分子系材料に対して濃度1から5%程度で単層CNTを紡糸に適する高分子系材料溶液中に分散する技術を開発する。

: PAN系高分子材料溶液中に単層CNTを0~1%まで分散することに成功し、乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製して、強度と弾性率においてその補強効果を確認した。

: 達成

(まとめ)

(1) 乾湿式紡糸法によりeDIPS法単層CNTとPANとの複合糸を作製し、強度の増加（最大10%程度）、弾性率の向上（40~50%）を確認した。

(2) 単層CNTの添加によって増粘効果が認められた。ドープの吐出が安定化し、乾湿式紡糸におけるエアギャップがとりやすくなる効果がある。さらに単層CNTを添加することにより熱による形状変化がしにくくなり、形状安定性が向上することが明らかになった。

(3) 段階的な延伸によって、糸の繊度を下げることができるが、総延伸倍率に対する Jet stretch ratio の割合が大きくなるにつれて、強度や弾性率は低下する傾向にある。Jet stretch ratio が2倍程度の時には単層CNTありの場合、加熱延伸の場合と同程度の強度、弾性率の糸を作製できる（単層CNTなしでは困難）。

(今後の展開)

今後、本研究において開発した分散基盤技術や紡糸加工性における単層CNT添加の優位性を成果として生かして、様々な用途開発へ向けた研究開発を行い、単層CNTの用途開拓のために貢献する予定である。

## 2. 4 研究開発項目②-3-3 グラフェン基盤研究開発

### 2. 4. 1 フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発

#### 2. 4. 1-1 透明導電フィルム用高品質グラフェン合成技術開発

○不純物取り込みの抑制、高品質グラフェン合成用基材および in-situ 前後処理技術の開発

グラフェンは sp<sup>2</sup> 結合した炭素からなる一層あるいは数層の二次元シートである[1、2]。グラフェンは、たいへん優れた電子的、光学的および機械的特性を有するため、次世代の透明電極材料として期待されている。とくにその柔軟性と薄さのため、現在透明電極として主に利用されるスズ添加酸化インジウム(ITO)[3]にはない、新たな可能性を有する。

最近、銅基板上に熱CVDによるグラフェン膜の合成法が開発された[4-12]。銅を基材とする熱CVD法によるグラフェンの成長は、銅の融点(1085°C)に近い1000°Cという高温を必要とする。したがって、グラフェン合成中の銅の蒸発による基板表面の形態変化や、銅箔の塑性変形によるマイクロクラックの生成など、高温に起因する問題が発生する。これらはグラフェンの品質向上の妨げとなっており、工業利用のために解決する必要がある。我々は、表面波マイクロ波プラズマCVDを用いて低温でのグラフェン合成技術を開発してきた[14-16]。この方法を用いて300°Cという低い基板温度でのグラフェンの合成を実証した。その一方、低温合成に密接に関連してグラフェンの結晶品質の改善のために解決すべき問題が残っている。一つは銅箔の表面洗浄技術であり、もう一つはCVD装置内の雰囲気から堆積グラフェンへの不純物の混入である。後者では特に反応容器内のプラズマによって石英窓からエッチングされて放出されるケイ素不純物が問題である。

市販の銅箔表面は大気中での酸化を防止するため防錆処理が施されている。銅箔表面に防錆処理膜が予め形成されている場合でも、多くの場合、表面は薄い銅酸化物で覆われている。銅酸化物及び防錆処理膜は、グラフェンの合成に不可欠な銅表面の触媒作用を阻害し、グラフェンの結晶性に悪影響を与える。グラフェンの熱CVD合成では、銅箔基材の電解洗浄及びそれに続く反応容器内での1000°C程度の高温処理が銅酸化物と防錆処理膜の除去に有効である。さらに銅箔の表面平坦性を向上するため、電解洗浄及び高温処理の前に化学機械研磨(CMP)が行われることもある[17-18]。電解洗浄の欠点は湿式法とであることと、CVD成膜の前に再汚染の可能性があることである。したがってCVD法とより相性の良い洗浄法の開発が望まれる。銅基板の表面のプラズマによる洗浄法を確立することによって、反応容器の中で連続的に基材表面の洗浄とグラフェンの堆積を行うことができ、再汚染を防止することが可能となる。

プラズマを利用する多くのプロセスでは、プラズマを安定に維持するために不活性ガスが添加される。アルゴンは安価な不活性ガスとして一般的に使用される。しかしアルゴンは重いいため、反応容器を構成する材料がスパッタリングで放出され、合成するグラフェンに不純物として取り込まれるという問題がある。表面波マイクロ波プラズマCVDの場合、最も問題のある不純物は、マイクロ波透過用の石英窓からスパッタされるシリコンである。堆積した膜への不純物の混入を防止するため、不活性ガスとして

最も小さいスパッタ収率が期待でき[19-21]、それにより不純物混入を防止するのに有効であると考えられるヘリウムを用いて、グラフェンの低温プラズマCVD合成の検討を実施した。

図 2.4.1-1-1-1 は、表面波マイクロ波プラズマCVD装置の概略図である。マイクロ波伝搬のための導波管が反応容器に接続されている。石英窓を通して反応容器内にマイクロ波を放射するため、導波管にはスロットアンテナが装備されている。表面波プラズマの場合、高密度のプラズマが石英窓の表面に沿って励起される。表面波プラズマでは、2.45GHzのマイクロ波によって励起されるプラズマのカットオフ密度  $7.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$  を超える密度のプラズマが励起される。これが表面波プラズマの生成の証明となる[22-26]。この場合マイクロ波は生成したプラズマを貫通することができず、銅箔基板は直接マイクロ波にさらされないため、マイクロ波の直接照射による銅箔基板の不必要な加熱を避けることができ、基材を低温に維持することが可能である[16、22]。

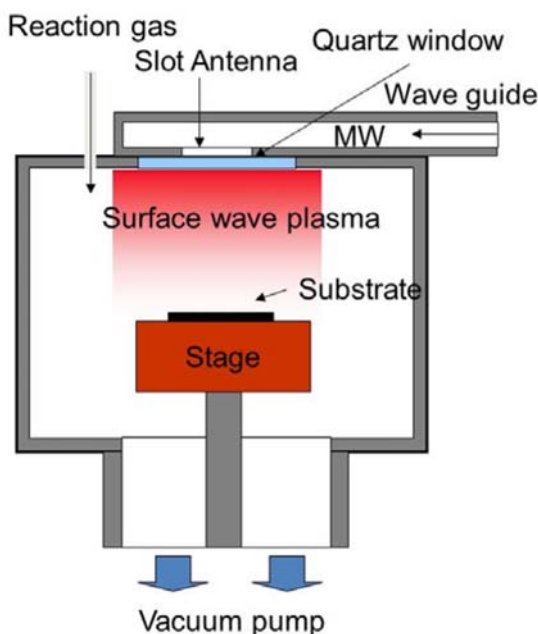


図2.4.1-1-1-1 表面波励起マイクロ波プラズマCVD装置の概念図

グラフェン合成用の基材として厚さ  $33 \mu\text{m}$  のタフピッチ銅箔 (純度 99.7%) を使用した。Ar/H<sub>2</sub> および He/H<sub>2</sub> の二種類の混合ガスを用いてプラズマ前処理を比較した。銅箔基材は石英窓から 50mm に配置し、基材温度を 350~400°C に保持した。前処理の時間は 1 分とした。プラズマ前処理による銅箔表面の洗浄効果は、X線光電子分光法 (XPS) (アルバックファイ社、Phi ESCAモデル 5800X、AlK $\alpha$ ) により確認した。XPS測定は、プラズマ洗浄後に反応容器から取り出した後に行った。洗浄後の大気暴露による銅箔表面の酸化の影響があり、定量的な評価が困難なため、すべての試料について同一条件でXPS測定を行い、スペクトルを比較した。

反応容器内での銅箔基材のプラズマ前処理に続いて、He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> と Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の二種類の混合ガスを用いてグラフェンのプラズマCVD合成を行った。堆積時間は 20 分とした。合成したグラフェン膜をラ

マン散乱分光 (XploRa、HORIBA、スポットサイズ  $1\mu\text{m}$ 、638nm)、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) (JEOL-2100F、加速電圧 200KV、EDS検出器 JED-2300° F)、XPSで評価した。断面TEM観察用試料をガリウム集束イオンビーム加工で作製するために、合成したグラフェン表面に非晶質炭素薄膜を蒸着して補強した。TEM観察は加速電圧 300keVで行った。

図 2. 4. 1-1-1-2 は購入したそのままのタフピッチ圧延銅箔基板のXPSサーベイスpekトルである。このように、Cu  $3d$ 、 $3p$ 、 $3s$ 、 $2p$ 、 $2s$  および Cu オージェに対応するピークが観測された。さらに C  $1s$  と O  $1s$  のピークが強度の小さい Si  $2p$ 、N  $1s$  とともに観測された[27]。これらは、窒素を含む有機ケイ素及び炭化水素化合物がタフピッチ圧延銅箔の表面を保護するためにコーティングされていることを示唆する。我々はプラズマ前処理により銅箔基材表面からこれらの不純物の除去を試みた。

図 2. 4. 1-1-1-3 にプラズマ前処理前後に観察した銅箔基材のXPS高分解能pekトルを比較した。

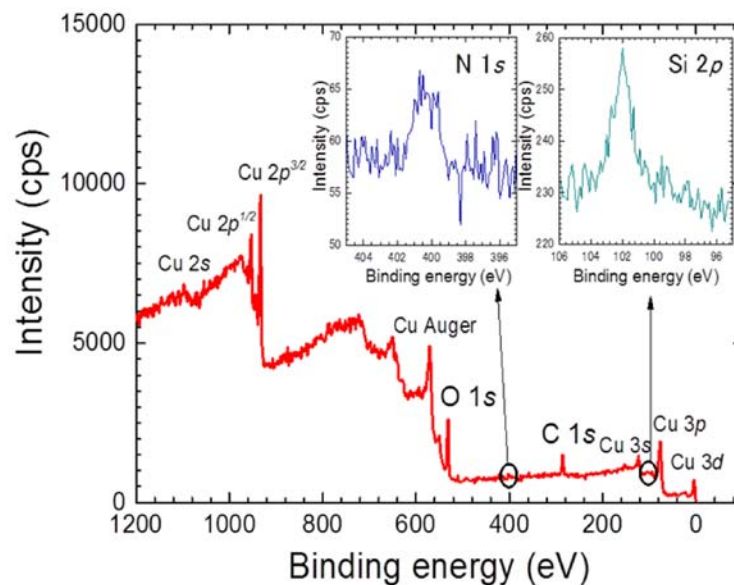


図2. 4. 1-1-1-2 プラズマ処理前のタフピッチ銅箔のXPSpekトル

まず、プラズマ処理による銅箔表面の銅酸化物の除去をO  $1s$ の信号により調べた。O  $1s$ の結合エネルギーpekトルを図 2. 4. 1-1-1-3(a)に示す。Ar/ $\text{H}_2$ によるプラズマ前処理の場合、O  $1s$ ピークが購入したそのままの銅箔基材で観測され、酸素はこのプラズマ処理により効率的に除去されなかったことを示す。さらに、ピークはより明瞭に分離されており、一定量の酸化物がAr/ $\text{H}_2$ プラズマ処理の間に新たに形成されたことを示唆する。これとは対照的にHe/ $\text{H}_2$ プラズマ処理ではO  $1s$ ピークは消失しており、酸素が効率的に除去されたことを示している。

次に図 2. 4. 1-1-1-3(b)に示すように、Cu  $2p$ の結合エネルギーpekトルを調査した。購入したそのままの銅箔基材では、軌道-スピンカップリングによるCu  $2p$ 、 $2p^{3/2}$  (933eV)、 $2p^{1/2}$  (953eV) とともに、二価の銅酸化物に起因するサテライトピーク (942.5eV及び963eV)を観測した[28-32]。購入したそのままの銅箔のCu  $2p^{3/2}$ ピークは高エネルギー側に幅が広がっているが、これはCu(OH) $_2$ 、CuOなどの二価の銅酸化物によるものである[28-32]。



Ar/H<sub>2</sub> プラズマ 前処理の場合には、二価銅の酸化銅のCu 2p<sup>3/2</sup>の幅の広いピーク (934. 5eV及び 942. 5eV) は消失している。一価の銅酸化物 (Cu<sub>2</sub>O) によるピークが 932. 5eVと 952. 5eV近辺にまだ残っている [28-32]。以上より、購入したそのままの銅箔基材表面は、二価の銅酸化物が一価の銅酸化物 (Cu<sub>2</sub>O)/銅 (Cu) を覆っていることが分かった。

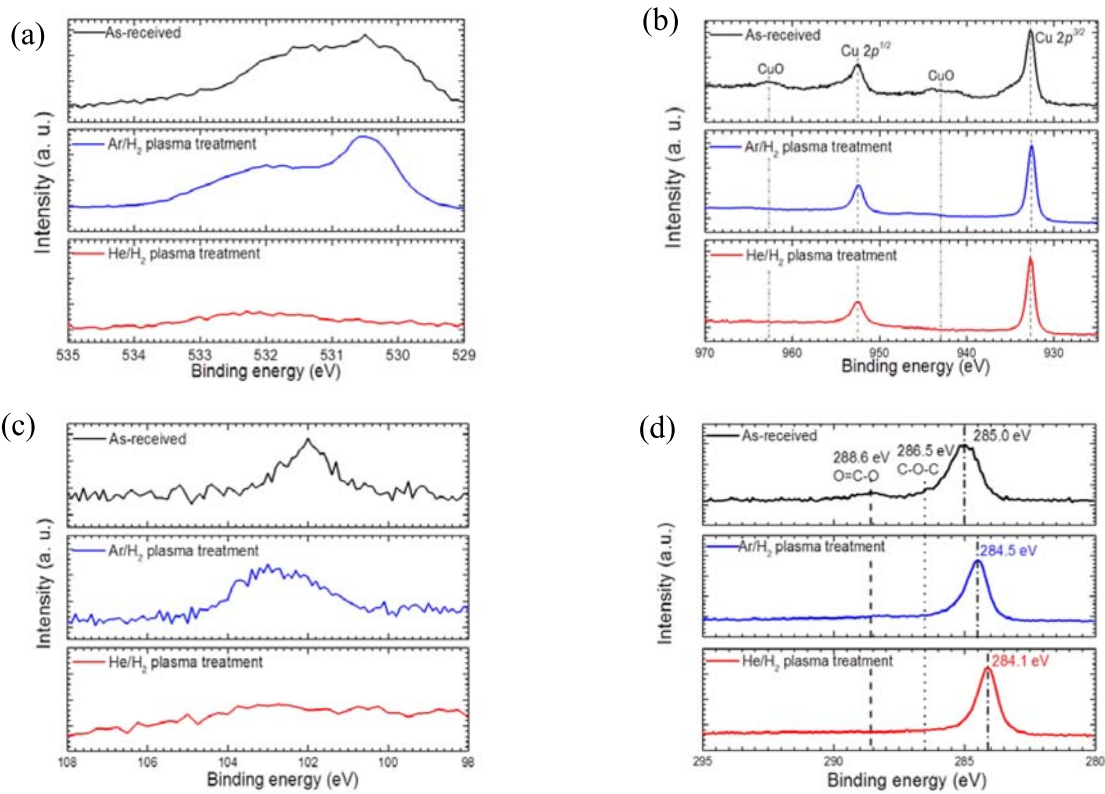


図2. 4. 1-1-1-3 プラズマ処理あり、なしで測定した銅箔のXPSスペクトル。  
 (a) O 1s結合エネルギー、(b) Cu 2p結合エネルギー、  
 (c) Si 2p結合エネルギー、(d) C 1s結合エネルギーピーク。

Ar/H<sub>2</sub> プラズマ 前処理により、二価の銅酸化物は基板から完全に除去されたが、一価の銅酸化物Cu<sub>2</sub>Oは除去されずに表面に残留した。一方He/H<sub>2</sub> プラズマ 前処理後のスペクトルでは、一価の銅酸化物Cu<sub>2</sub>O、二価の銅酸化物Cu(OH)<sub>2</sub>、及びCuOに起因するピークおよびピーク幅の広がりには観察されず、純銅のCu 2p<sup>1/2</sup>およびCu 2p<sup>3/2</sup>に起因するピークのみ観察された。これはHe/H<sub>2</sub> プラズマ 処理後には図 2. 4. 1-1-1-3 (a) に示すように、銅箔表面の銅酸化物に関連する一切のO 1s信号がなかったからである。以上の結果は、He/H<sub>2</sub> プラズマ 前処理が銅箔表面の銅酸化物を除去するのに非常に有効であることを示している。

次に、図 2. 4. 1-1-1-3 (c) に示すように、Si 2pの結合エネルギーのXPSスペクトルにより銅箔基材上のシリコンの不純物の除去を調べる。購入したそのままの銅箔基材表面で、Si 2pの結合エネルギーのピーク (102eV) を観察した。シリコンなどのシロキサン化合物が工場出荷前に銅箔基材表面の保護コーティングとして施されたと考えられる。シリコン化合物のSi 2pの結合エネルギーは、シロキシ

ニット[33-34]とシリコン酸化物[35]の酸化状態とに依存する。シリコン原子に結合する酸素の個数が増加する、Si 2*p*の結合エネルギーが101eVから103eVにシフトする。図2.4.1-1-1-3(c)に示すSi 2*p*の102.0eVの結合エネルギーはPDMS (poly-(dimethylsiloxane))に対応する[33-34]。Ar/H<sub>2</sub>プラズマ前処理の場合、Si 2*p*に起因する103.0eVのピークが新たに出現したが、購入したそのままの銅箔の102.0eVのSi 2*p*のピーク強度はわずかに減少した。Ar/H<sub>2</sub>プラズマ前処理による103.0eVのSi 2*p*のピークが出現した理由は二つ考えられる。第一の理由はPDMSの酸化であり、図2.4.1-1-1-3(c)のようにCH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>ユニット(PDMS)の酸化によるCH<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>シロキシ単位の形成を示す。第二の理由は、Ar/H<sub>2</sub>プラズマの石英窓のエッチングによるSiO<sub>2</sub>の形成である。それとは対照的に、He/H<sub>2</sub>プラズマ前処理後の場合Si 2*p*のピークは完全に消失した。以上のように、He/H<sub>2</sub>プラズマ前処理は銅箔表面のシリコン酸化物を含むシリコン不純物を効果的に除去し、さらに石英窓のプラズマエッチングを劇的に抑制することが分かった。

さらに、購入した銅箔基材に施される保護コーティング材料を明らかとするため、図2.4.1-1-1-3(d)に示すようにC 1*s*領域のXPSスペクトルを観察した。購入したそのままの銅箔では、285.0eV、286.5eV、288.6eVの三つのピークがあった。285eVに観測された強いピークは、主にsp<sup>3</sup>混成状態のC-C、C-H結合グループによるものである[36]。286.5eVに観測されたショルダーピークはエーテル/フェノール成分のC-O-C結合によるものであり、288.5eVに観測された最も高い結合エネルギーはエステル/カルボキシル成分のO=C-O結合に起因する[36]。さらに図2.4.1-1-1-2のサーベイスpekトルの挿入図のように、400.2eVに位置する窒素原子の存在も認められる。これは、O=C-O、C-O-C、C-C、C-H基とN元素を含む別の銅箔の防錆剤を示唆するものである。ベンゾトリアゾール(BTAH)が有効な銅の防錆剤として利用されていることはよく知られている[37-38]。BTAH(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)はO=C-O、C-O-Cの官能基を有していないが、Finšgarらは10mMのBTAHを含む3%NaCl溶液中で1時間の処理後の銅表面のXPSスペクトルでC 1*s*を観察し[37]、炭素質種の酸化が生じたか、銅の際表面に酸化した炭素化合物が吸着したことを示唆した。彼らの報告したスペクトルは、図2.4.1-1-1-3(d)の購入したままの銅箔基材のスペクトルにたいへんよく似ている。彼らは角度分解XPS測定を用いて、銅箔基材の最表面で、572.6eVでのCu-BTAH複合体のオージェCu-L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub>領域の信号を観察した。我々の測定は角度分解型ではないので、オージェCu領域でのCu-BTAH複合体の信号は観察することができなかった。

Ar/H<sub>2</sub>によるプラズマ前処理後、プラズマ未処理基板に対して観察された285eVの1*s*のピークは鋭くなり、288.6eVと286.5eVのピークは消失した。これはAr/H<sub>2</sub>プラズマ前処理によりBTAHは簡単に分解されることを意味する。285.0eVのC 1*s*ピークはAr/H<sub>2</sub>プラズマ前処理により284.5eVにシフトした。284.5eVの結合エネルギーは、正確にPDMSに対応する[34]。したがってPDMSはAr/H<sub>2</sub>プラズマ前処理後の銅箔基材上にほぼ残留していた。このことは、Ar/H<sub>2</sub>プラズマ前処理後の図2.4.1-1-1-3(a)のO 1*s* (532.0eV)および図2.4.1-1-1-3(c)のSi 2*p* (102.0eV)におけるPDMSの存在と矛盾しない。He/H<sub>2</sub>プラズマ前処理後の、284.1eVで観察された結合エネルギーピークは、sp<sup>2</sup>結合で構成されるHO

PGのものに対応する[39-40]。ラマン測定からそれらは非晶質のsp<sup>2</sup>炭素膜であることが分かった。

He/H<sub>2</sub>プラズマ前処理及びAr/H<sub>2</sub>プラズマ前処理の効果の差は、ヘリウム、アルゴンによるSiO<sub>2</sub>のスパッタ率の違いに起因すると考えられる。表面波プラズマCVD装置の場合、高密度プラズマが石英窓の近傍に励起されるため、石英窓のスパッタリングによるプラズマ中へのシリコンと酸素との混入が主たる問題であり、基材上にこのような不純物の堆積を抑制する必要がある。Sigmundのスパッタリングの基本的な理論によれば、スパッタリング収率は標的とイオンの原子量と原子番号に依存する[20]。イオンエネルギーが100~600eVの場合、アルゴンイオンによる石英(SiO<sub>2</sub>)のスパッタリング収率はヘリウムより2.5から3.8倍大きい。KimらはHe<sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>、Ar<sup>+</sup>、Kr<sup>+</sup>、Xe<sup>+</sup>のSiO<sub>2</sub>基板に対するイオン衝突の分子動力学シミュレーションを報告した[21]。SiO<sub>2</sub>基板に対するスパッタリング収量は衝突するイオンの原子番号とともに増加した。これらのイオンの中で最も軽いHeはエネルギーが100eVであってもSiO<sub>2</sub>表面の原子に有効にエネルギーを与えることができず、スパッタリング収率がほぼゼロであることを示した。一方ArイオンはSiO<sub>2</sub>を効果的にスパッタリングすることが分かった[21]。したがって、He/H<sub>2</sub>プラズマ前処理により、石英窓から放出されるシリコンと酸素が銅箔基材に堆積することを抑制することが可能であり、銅箔基材表面を効果的に清浄化することが可能であることが明らかとなった。

Ar/H<sub>2</sub>およびHe/H<sub>2</sub>プラズマで前処理された銅箔基材へのグラフェンの合成をAr/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>およびHe/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>とで実施し、前処理なしの場合と比較した。図2.4.1-1-1-4にプラズマCVD法で合成し

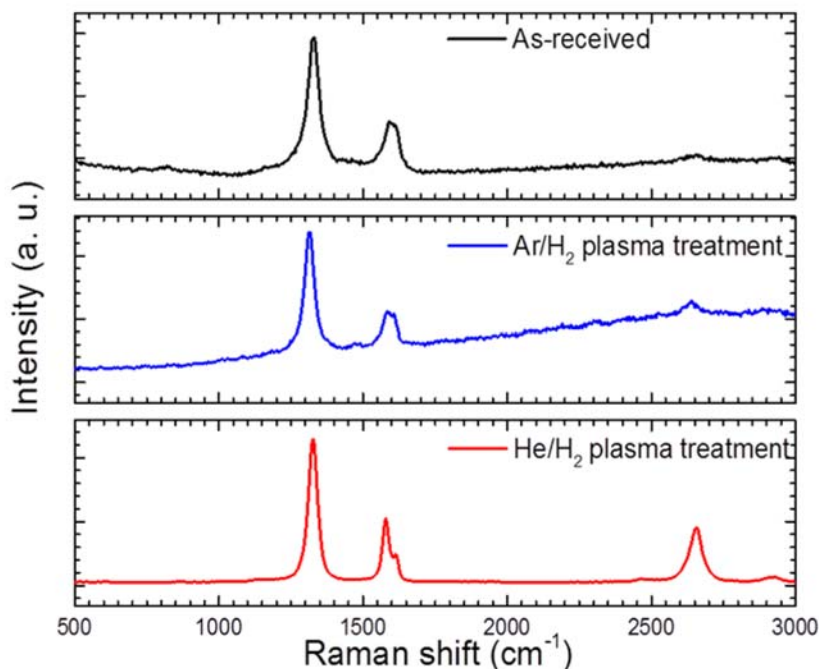


図2.4.1-1-1-4 銅箔基材上に合成したグラフェンのラマンスペクトル

たグラフェンのラマンスペクトルを示す。

He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>を用いたプラズマCVDにより、購入したままの銅箔基材で、D'バンドに重なるGバン

ド ( $1520\text{cm}^{-1}$ ) と Dバンド ( $1320\text{cm}^{-1}$ ) が観測された。しかし、プラズマ前処理を施していない購入したそのままの基材では 2Dバンドは観測できなかった。Ar/ $\text{H}_2$  プラズマ前処理に引き続く Ar/ $\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$  プラズマ CVD の場合、2Dバンド ( $2650\text{cm}^{-1}$ ) が Gバンドの半分の強度で観測された。He/ $\text{H}_2$  プラズマ前処理に続く He/ $\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$  プラズマ CVD の場合、2Dバンド ( $2650\text{cm}^{-1}$ ) と Dバンドが Gバンドとほぼ同じ強度で観察された。この結果を後述する透過電子顕微鏡観察と合わせて検討した結果、He/ $\text{H}_2$  プラズマ前処理した銅箔基材へ低温 ( $350\sim 400^\circ\text{C}$ ) で He/ $\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$  を用いてプラズマ CVD で合成したグラフェンの結晶性は Ar/ $\text{H}_2$  でプラズマ前処理した基材への合成より品質が良いことが結論付けられる。すなわち、He/ $\text{H}_2$  プラズマ前処理は銅箔基材表面の銅酸化物と不純物を効果的に除去し、銅表面のグラフェン合成に対する触媒機能を効果的に回復すると言える。グラフェンのプラズマ CVD 合成は実質的に数十秒で完了し [12]、短時間でグラフェン膜を合成するポテンシャルを有する。高品質グラフェンを高スループットで連続生産するためには、合成に先立って酸化物と汚染物質を十分に除去する必要がある。

図 2. 4. 1-1-1-5 はHe/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>およびAr/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>とでプラズマCVD合成したグラフェン膜の Si 2pの結合エネルギー周りのXPSスペクトルである。Ar/H<sub>2</sub>前処理後にAr/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>でプラズマCVD合成し

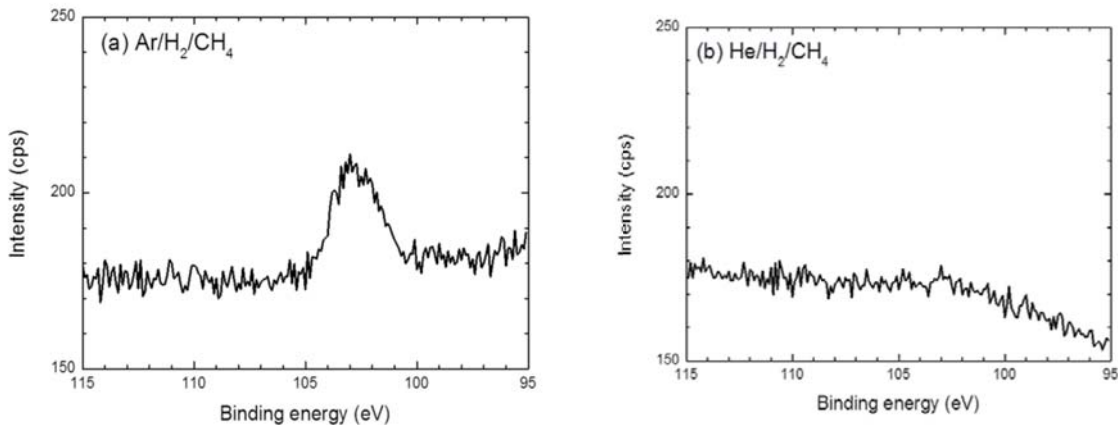


図2. 4. 1-1-1-5 (a) Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス、(b) He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>XPS 混合ガスを使用して合成したグラフェンでXPS測定した Si 2p 結合エネルギースペクトル

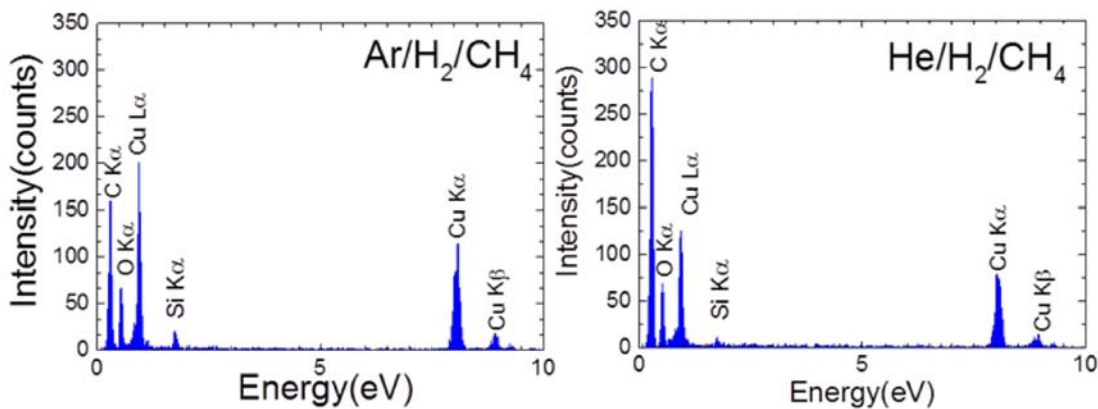


図2. 4. 1-1-1-6 エネルギー分散型X線分光法 (EDS) による一層または二層グラフェンの断面元素分析。(a) Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス、(b) He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスを使用して合成。

たグラフェンではSi 2p(103.0eV)が明瞭に観察されたが、一方He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>で堆積した膜では観察されなかった。膜に含まれる不純物に関してより詳細な情報を得るため、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により、たいへん薄い膜(グラフェン1層または2層)の断面元素分析を実施した(図 2. 4. 1-1-1-6)。Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>プラズマで合成したグラフェンの場合、シリコンは約 2%検出されたのに対して、He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>プラズマにより合成した膜ではバックグラウンド信号強度(0.8%)以下であった。以上のXPSおよびEDSによる分析から、石英窓からのシリコン不純物のグラフェン膜への取り込みは、He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>を使用することにより、Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>より効果的に抑制されることが明らかとなった。

基板の前処理と同様に、プラズマCVDで混合ガスにHeを利用するかArを利用するかは、堆積したグラフェン膜に大きな違いをもたらす。図 2. 4. 1-1-1-7(a)はHe/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、(b)はAr/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>を用いて合成し

たグラフェン膜の断面透過電子顕微鏡像である。ヘリウムを用いた混合ガスの場合には、20分間のCVDにより20層程度の多層グラフェン膜が銅箔基材上に直接堆積した。層間隔はグラファイトの0.335nmよりわずかに大きい0.34であった。銅箔基材への熱CVDでは、グラフェンの成長は2~3層に制限される[4]。これとは対照的にプラズマCVDでは、この例に示すように、低温成長であるにもかかわらず、ずっと厚い膜が銅箔基材上に成長可能である。これが本手法の最も顕著な特徴と言える。一方Arを用いた混合ガスで成長したグラフェンの透過電子顕微鏡像では、斜めの層状構造が銅箔基材表面上に確認された。層間隔は0.27~0.28nmであり、CuO(110)の層間隔に一致する。このことはAr/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>プラズマCVD中に銅酸化物層が形成されることを示している。銅酸化物層の表面に沿って層状構造の弱いコントラストも確認された。層間隔は0.34~0.37nmでありグラファイトの層間隔よりかなり大きいので、銅箔基材と同様に堆積したグラフェン層の一部が酸化したことを示唆している。

本項目では銅箔基材のプラズマ前処理方法を開発し、銅箔基材の表面状態と不純物の取り込みを抑制することにより、プラズマCVDで合成するグラフェンの高品質化の手法を開発した。He/H<sub>2</sub>を使用する銅箔基材のプラズマ前処理は、Ar/H<sub>2</sub>を使用する前処理と比較して効果的に銅箔基材表面の銅酸化物を除去することができ、さらに石英窓のスパッタリングに起因するシリコンによる基材の汚染を効果的に抑制可能である。He/H<sub>2</sub>による銅箔基材のプラズマ前処理は、合成するグラフェンの結晶性を向上させる効果も有することを見出した。合成したグラフェンへの石英窓からのシリコンの不純物の混入は、He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>を用いることにより、Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>を使用する場合と比較して、より効果的に抑制可能である。

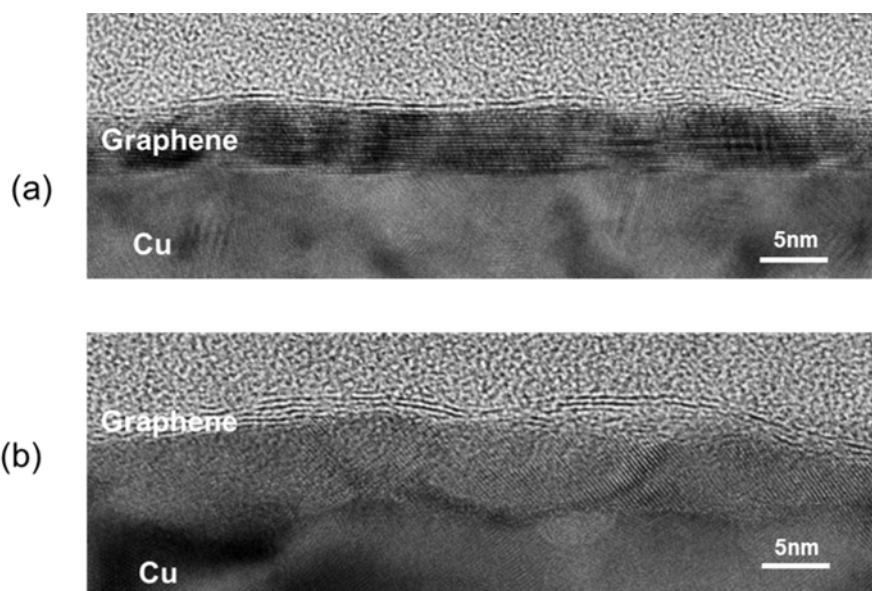


図2.4.1-1-1-7 表面波プラズマにより(a) He/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス、(b) Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガスを用いて合成したグラフェンの断面TEM像

## 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: *Science* **306** (2004) 666.
- 2) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nat. Mater.* **6** (2007) 183.
- 3) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim: *Nature* **490** (2012) 192–200.
- 4) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff: *Science* **324** (2009) 1312.
- 5) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, Y. Xu, X. J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima: *Nature Nanotechnology* **5** (2010) 574–8.
- 6) T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn and T. W. Lee: *Nature Photonics* **6** (2012) 105–10.
- 7) Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, G. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell and J. M. Tour: *ACS Nano* **6** (2012) 9110.
- 8) I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos and S. Smirnov: *Carbon* **54** (2013) 58.
- 9) P. Y. Huang, C. S. R-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller: *Nature* **469** (2011) 389.
- 10) L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger: *Nano Lett.* **10** (2010) 3512.
- 11) M. Ishihara, Y. Koga, J. Kim, K. Tsugawa, M. Hasegawa: *Mater. Lett.* **65** (2011) 2864.
- 12) B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno: *Carbon* **50** (2012) 57.
- 13) T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umez, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, and D. Hobar: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 023112.
- 14) J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, and S. Iijima: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 091502.
- 15) T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, and S. Iijima: *Carbon* **50** (2012) 2615.
- 16) T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara, and M. Hasegawa: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 063001.
- 17) Z. Luo, Y. Lin, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith and A. T. Johnson: *Chem. Mater.* **23** (2011) 1441.
- 18) G. H. Han, F. Gänes, J. J. Bae, E. S. Kim, S. J. Chae, H. J. Shin, J. Y. Choi, D. Priyat and Y. H. Lee: *Nano Lett.* **11** (2011) 4144.
- 19) M. L. Hartenstein, S. J. Christopher and R. K. Marcus: *J. Anal. At. Spectro.* **14** (1994) 1039.
- 20) P. Sigmund: *Phys. Rev.* **184** (1969) 383–415.
- 21) D.-H. Kim, G.-H. Lee, S. Y. Lee and D. H. Kim: *J. Cryst. Growth* **286** (2006) 71.
- 22) H. Sugai, I. Ghanashev, and M. Nagatsu: *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 192.
- 23) H. Sugai, I. Ghanashev, K. Mizuno, : *Appl. Phys. Lett.* **77** (22) (2000) 3523.
- 24) K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga: *New Diamond Frontier Carbon Technol.*

- 16 (6) (2006) 337.
- 25) J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa: Plasma Sources Sci. Technol. 19 (2010) 015003.
- 26) K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi, M. Hasegawa, : Diamond Relat. Mater. **20** (2011) 833.
- 27) Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, and Y. Q. Fu: J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 81.
- 28) J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk: Phys. Rev. B **38**(1988)11322.
- 29) C. C. Chusuei, M. A. Brookshin and D. W. Goodman: Langmuir **15**(1999)2806.
- 30) B. Balamurugan, B. R. Mehta, and S. M. Shivaprasad: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3176.
- 31) M. Yin, C-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu and S. O' Brien: J. Am. Chem. Soc. **127**(2005)9506.
- 32) S. K. Chawla, N. Sankarraman and J. H. Payer: J. Electr. Spectrosc. & Relat. Phenom. **61**(1992)1.
- 33) B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V-M. Graubner and O. Nuyken: Surf. Sci. **532-535**(2003)1067.
- 34) L-A. O' Hare, A. Hnes and M. R. Alexander: Surf. Inter. Analy. 39(2007)926.
- 35) J-H. Lin, H-C. Chiu, Y-R. Lin, T-KWen, R. A. Patil, R. S. Devan, C-H. Chen, H-W. Shiu, Y. Liou and Y-R. Ma: Appl. Phys. Lett. 102(2013)031603.
- 36) M. J. Webb, P. Palmgen, P. Pal, O. Karis and H. Grennberg: Carbon 49(2011)3242.
- 37) M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev: J. Electrochem. Soc. 157(2010)C52.
- 38) R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Pérez and S. González: J. Electroanal. Chem. 411(1996)161.
- 39) H. Kinoshita, M. Umeno, M. Tagawa and N. Ohmae: Surf. Sci. 440(1999)49.
- 40) T. Terasawa and K. Saiki: Carbon 50(2012)869.

#### ○極低炭素濃度プラズマCVDの開発

グラフェンは炭素原子が蜂の巣構造に配列した究極に薄い原子層膜である。したがってその薄さのため電子の絶対数は少ないが、高い移動度によって補われることにより導電性を確保している [41-43]。グラフェンはその薄さや柔軟性など、スズ添加酸化インジウム (ITO) が有していない特性により新規な透明導電膜の材料として期待されている。最近は特に、電子デバイス応用で必要となるバンドギャップ出現の可能性のある AB 積層の二層グラフェンの選択成長制御が期待されている [44]。

グラフェン透明導電膜の工業応用のため、高品質かつ高スループットの合成法の確立が必要である。透明導電性フィルムの製造技術の観点から、遷移金属 (特に銅) を基材とする化学気相蒸着 (CVD) によるグラフェンの合成が、現時点で最も有望である [45]。現在、可視光透過率 90% (グラフェン四層) でシート抵抗 30Ω が、熱 CVD で合成される高性能グラフェンの指標である [46]。ITO 透明電極よりも高い発光効率を有するグラフェンアノードを利用した有機発光ダイオード (OLED) の試作も報告さ



れた[47]。このようなグラフェンの透明電極応用では可視光透過率 90~93%が要求されるため、3、4 層のグラフェンが必要となる。したがって単層のみならず複数層のグラフェン合成の制御性を高める必要性がある。

ロールツーロール法によるグラフェンの大量生産を実現するための熱CVDの課題は、1000°Cの処理温度による装置の熱負荷である。さらに合成時間の大幅な短縮も要求される。銅箔基材の直接通電加熱により装置の熱負荷を低減し、950°Cでグラフェンのロールツーロール熱CVD合成する試みが報告された[48]。この例では、銅箔の送り速度は毎秒 1.5mm であり、工業的な連続生産とするためさらなる高スループットが要求される。また銅箔基材の熱膨張・熱収縮によるマイクロクラックの発生を抑制しグラフェンの品質を向上するため、いっそうの低温化が求められている。

我々は、処理温度の低温化と処理速度の向上を同時に達成するグラフェンのプラズマCVD法の開発を行ってきた。銅箔基材の巻き取り速度毎秒 5~10mmで高スループット合成するロールツーロール方式低温表面波プラズマCVD法をデモンストレーションした [49] [50]。グラフェンのプラズマCVDの現状の課題は、結晶サイズが 10nm以下と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。この原因は、グラフェンのプラズマCVDが有する非常に大きな成長速度と高い核形成密度により、二次元方向の成長が阻害され、サイズの小さなフレーク状の結晶の多層構造の形成と層数制御性の劣化が生じていることである。

本研究ではグラフェンの合成に使用する炭素源の濃度を低減することにより、核生成密度の抑制を図り、グラフェンの結晶サイズ拡大と層数の制御性の改善を試みた。究極の低炭素源濃度として、メタンなどの含炭素ガスを供給することなく、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される微量の炭素を利用した。この手法の開発によりグラフェンの結晶サイズの拡大とそれに伴い電気特性の大幅改善を達成した。さらにAB積層構造を持つ二層グラフェンを制御性良く高収率で合成することにも成功した。本手法は銅箔基材の通電加熱と水素プラズマ処理を組み合わせた手法であり、合成温度も 850°Cと熱CVDと比較してより低温であり、かつ短時間であるという工業的に有利な手法である。

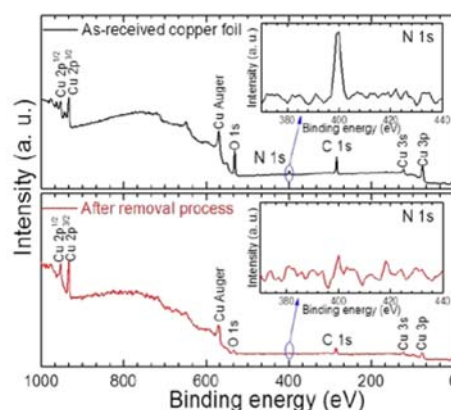


図2. 4. 1-1-2-1 購入したそのまま、および防錆処理膜除去処理後の銅箔のXPSスペクトル

6.3 ミクロン厚のタフピッチ銅箔をグラフェン合成の基材として使用した。多くの場合、購入したそのままの銅箔の表面は防錆処理が施されている。防錆剤はグラフェンの合成の汚染源となるため、プラズマ処理に先立って5重量%の $H_2SO_4$ に一分間浸漬し、その後イオン交換水で洗浄し、さらに窒素ガスで乾燥させることにより注意深く除去した。図2.4.1-1-2-1に示すように防錆剤除去プロセスの効果はXPS測定で確認した。

次に反応容器中の水素20Paの雰囲気中で直接通電加熱により300、400、600、800、1000°Cの各温度で15分間熱処理を行い、反応容器内で室温に冷却した。熱処理した銅箔の面積は6mm×6mmであった。図2.4.1-1-2-2に示すように、各温度で加熱処理した銅箔をラマン分光法(堀場製作所XploRa、直径1 $\mu$ mのビームスポット632nm)によって調べた。

本研究では水素プラズマ処理を用いて、銅箔基材あるいは反応容器の環境から供給される極微量の炭素源を利用してグラフェンを合成する[51]。水素プラズマ処理は水素ガス流量30sccm、圧力5Paで30秒間行った。グラフェン膜のように原子層の極限の薄さの膜に対して、プラズマのイオン衝撃による欠陥発生は重大な問題である。プラズマ処理のこの問題を抑制するため、低電子温度でイオン衝撃の低減が期待できる表面波励起マイクロ波プラズマを利用した。

合成したグラフェンは導電性と光透過率を測定するため透明な樹脂基材に転写した。微粘着性樹脂フィルムを透明樹脂基材として使用した。樹脂フィルムの厚さは41~42 $\mu$ mである。グラフェンを合成した銅箔と樹脂フィルムを接着した後、銅箔を過硫酸アンモニウム水溶液(0.50モル/l)でエッチング除去した。合成したグラフェンのシート抵抗は金合金プローブを用いた四探針法により、6mm×6mmの試料領域にわたって1mm間隔で36点測定した。キャリア移動度はvan der Pauw法によるホール効果測定で評価した[52]。次に樹脂基材に転写したグラフェンに、塩化金による湿式ドーピングを行った。グラフェン膜を塩化金(20モル/l)のイソプロピルアルコール溶液に浸漬し、その後乾燥させてドーピングを施した。

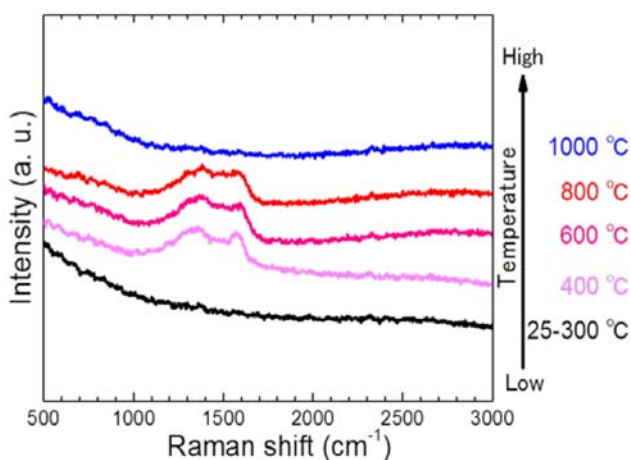


図2.4.1-1-2-2 水素雰囲気中、室温から1000°Cで加熱処理した銅箔のラマンスペクトル

図 2.4.1-1-2-1 は購入したそのままの銅箔、および防錆処理の除去処理後の銅箔の XPS スペクトルである。図に示すように購入したそのままの銅箔からは、防錆剤であるベンゾトリアゾールに起因する N 1s ピークが検出された [53]。一方、酸処理 (5 重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) による防錆剤の除去工程後には N 1s ピークは観測されなかった。しかし C 1s ピークは両 XPS スペクトルからわずかに観察された。

図 2.4.1-1-2-2 は水素雰囲気中で通電加熱処理後、室温に戻して観察した銅箔のラマンスペクトルである。300°C 加熱では炭素に起因するラマンピークは観測されなかったが、400、600、800°C で熱処理した銅箔からは非晶質炭素膜の形成を示すラマンピークが観測された [54]。メタンなどの含炭素ガスの反応容器内への導入は行っていないので、銅箔内部に含まれる不純物炭素、あるいは反応容器内の環境から供給される炭素など、代替の炭素源があるはずである。

銅箔の不純物炭素の濃度を燃焼法により調べた結果、5~31ppm であると推定した。グラフェンの炭素原子の面密度は  $3.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  である。31ppm の不純物炭素が銅箔の片方の表面に全て析出し、一層のグラフェンシートが形成されるとすると、銅箔に必要な厚さは 15  $\mu\text{m}$  である。本研究において使用した銅箔の厚さは 6.3  $\mu\text{m}$  であったので、銅箔に含まれる炭素では 1 層のグラフェン形成に不足する。したがって反応容器内の環境から主要な、あるいは不可的な炭素原子が供給されると考えられる。反応容器はオイルフリーのターボ分子ポンプシステムで排気しており、ベース圧力は  $1.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$  以下であった。今のところ銅箔、反応容器の環境のいずれが主要な炭素供給源か不明であるので、ここでの議論はどちらにも可能性があるとして進めることにする。

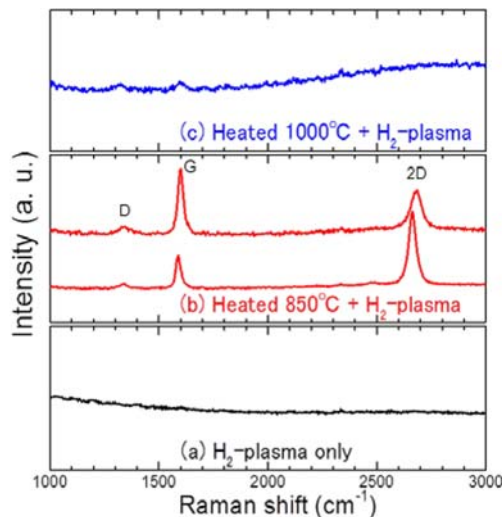


図 2.4.1-1-2-3 各温度で水素プラズマ処理を施した銅箔のラマンスペクトル。  
(a) 加熱なし (水素プラズマ処理のみ)、(b) 850°C、(c) 1000°C。

銅箔基材を水素雰囲気中で直接通電加熱により、炭素源ガスを一切供給することなく最高 1000°C で加熱処理した。その後水素雰囲気中で銅箔基材を冷却し、室温でラマン測定を行った。しかし図 2.4.1-1-2-2 に示すように、銅箔表面上にグラフェン形成を示すラマンピークを観測することはできなかった。1350cm<sup>-1</sup> および 1580cm<sup>-1</sup> の非晶質炭素からピークは 1000°C で加熱することにより消失した。こ

れは低圧下で銅の融点(1085°C)に近い温度で熱処理を行ったため、析出した非晶質炭素膜が分解したか、あるいは銅の蒸発とともに蒸発したためと考えられる。

図 2.4.1-1-2-2 に示すように、銅箔基材表面への非晶質炭素膜の析出は 400、600、800°Cの熱処理で観察されたが、室温から 300°Cの熱処理では観察されなかった。

図 2.4.1-1-2-3(a)に、熱処理をすることなく 30 秒間水素プラズマ処理を行った銅箔のラマンスペクトルを示す。この場合、グラフェンや非晶質炭素など、炭素関連の物質に起因するピークは観察されなかった。図 2.4.1-1-2-3(c)に 1000°Cでの加熱処理後に 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。非常に弱い Gバンド(1580 $\text{cm}^{-1}$ )と Dバンド(1350 $\text{cm}^{-1}$ )が観測されたが、2641 $\text{cm}^{-1}$ から 2681 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で 2 Dバンドは観測されなかった。これは、この温度ではごく微量に供給される炭素原子が銅箔基材の蒸発とともに消失し、グラフェンが形成されなかったことを示唆している。図 2.4.1-1-2-3(b)は 850°Cでの加熱処理に続いて同温度で 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。明瞭な Gバンドと 2 Dバンドが非常に弱いDバンドとともに観測され、低欠陥のグラフェン形成を示している。

図 2.4.1-1-2-4 に示すように、異なる 2 Dバンドのピーク半値幅(FWHM)を有するグラフェン二種類が観察される。同じ合成条件の 12 個の試料に対してそれぞれ 46 点でピークフィッティングを行い、2 Dバンドの解析を行った。その際、参考文献 55、56 の方法にしたがって、図 2.4.1-1-2-4(a)、(b)に示すように単一のローレンツ曲線または四つのローレンツ曲線の和でフィッティングした[55][56]。AB積層した二層グラフェンは 41.0 $\text{cm}^{-1}$ から 59.5 $\text{cm}^{-1}$ の 2 Dバンドのピーク幅(FWHM)を有し、四つのローレンツ曲線でフィッティングされる(図 2.4.1-1-2-4、図 2.4.1-1-2-5)。一方(AB積層でない)不整合積層を有する二層グラフェンは 36.0 $\text{cm}^{-1}$ から 40.5 $\text{cm}^{-1}$ の 2 Dバンドのピーク幅(FWHM)を有し、対称なローレンツ曲線でフィッティングされる(図 2.4.1-1-2-4、図 2.4.1-1-2-5)。これら二つの分布は水素に対して高いメタン濃度を用い 1050°Cの熱CVDで合成したグラフェンの、AB積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンの分布によく似ている[57]。しかし、本研究のプラズマ処理により合成した二層グラフェンの分布の方がより大きくなっている。

AB積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンとの収率を調べるため、2 Dバンドのピーク幅(FWHM)のヒストグラム、および、ラマンスペクトルのピーク強度比 2 Dバンド/Gバンドを図 2.4.1-1-2-5 に示す。ラマン強度比(2 Dバンド/Gバンド)が 0.7 から 2.7 の場合は AB積層二層グラフェン、2.8 から 5.1 の場合不整合二層グラフェンと同定される。この結果、銅箔基材の 850°Cでの水素プラズマ処理により合成されたグラフェンの 60%が AB積層の二層グラフェン、40%が不整合積層の二層グラフェンであることがわかる。グラフェン結晶中の欠陥に由来する Dバンド(1338 $\text{cm}^{-1}$ )が非常に弱い強度で観測された。

本手法のラマン分光法による層数および積層構造の同定では、このプラズマ処理条件で単層グラフェン(SLG)あるいは三層グラフェン(TLG)はすべての試料で観察されなかった。グラフェンの結晶サ

イズはラマンスペクトルのDバンドとGバンドの相対強度から 100nm 程度であった(後述)。従来法の炭素源ガスを用いて合成したグラフェンでは、結晶サイズは 10nm 以下であったのに対して、本手法の極低炭素源濃度のプラズマCVDにより、格段に結晶サイズを向上することができた。さらに、プラズマ処理時間は 30 秒と熱CVDと比較して非常に短時間であり、高速合成というプラズマ処理の特長を維持しており、高スループットのロールツーロール法など工業的な連続生産にたいへん適した手法であることを示唆している。

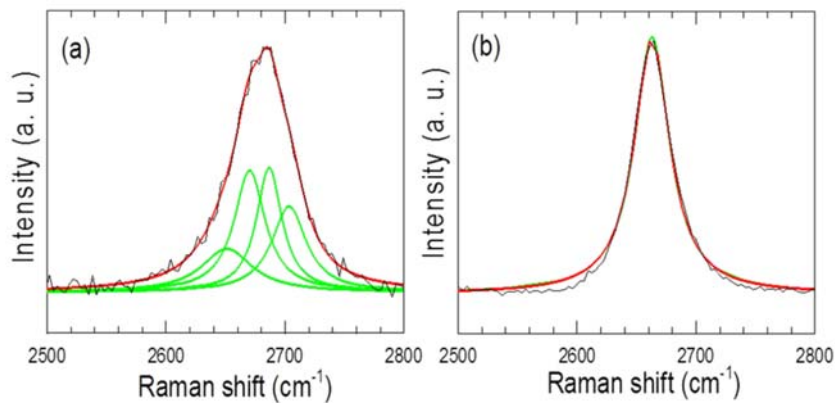


図 2.4.1-1-2-4 ラマンスペクトルの 2Dバンドのピークフィッティング分析。

- (a) AB積層二層グラフェン(四つのローレンツ曲線でフィッティング)、
- (b) 不整合二層グラフェン(一つのローレンツ曲線でフィッティング)。

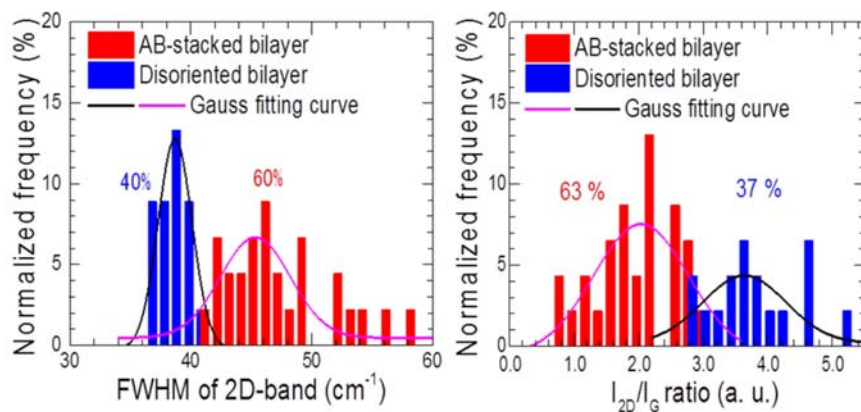


図2.4.1-1-2-5 2Dバンドの半値幅(FWHM)と2DバンドとGバンドの強度比のヒストグラム。赤はAB積層二層グラフェン、青は不整合積層二層グラフェン。

図 2.4.1-1-2-6 は(a)微粘着性樹脂フィルム、(b)グラフェン/微粘着性樹脂フィルム、光透過率スペクトルであり、さらに(c)は(b)を(a)で割り算することで求めたグラフェンのみの光透過率スペクトルである。(スペクトルの干渉模様は微粘着性樹脂フィルムがたいへん薄いことによる。)微粘着性樹脂フィルム自体の光透過率は波長 550nm で 91.5%であり、グラフェン/微粘着性樹脂フィルムでは 86.4%であった。グラフェン膜のみの光透過率は波長 550nm で 94.5%であった。単層グラフェンの光透過率 2.3%から、本試料のグラフェンの層数はおよそ 2 層と推定される [62]。

表 2.4.1-1-2-1 にこれまで報告された二層グラフェンについて、収率、合成温度、A B積層二層グラフェンのラマンスペクトルの 2 Dバンドのピーク幅(FWHM)を示す。本研究の合成条件では、これまで報告されたものと比較して合成温度は低く、合成時間も短い。それにも拘わらず、室温でのキャリア移動度  $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ は、従来のプラズマ CVD法で合成したグラフェンの移動度およそ  $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ と比較して、大幅に向上した [63]。本研究より高い移動度は、Liuら [44]、および Liuら [57]により報告されている。このことはプラズマ CVD法により合成する二層グラフェンの品質をさらに向上することが可能であることを示している。

本研究の試料で平均のシート抵抗は  $951\Omega$ であった。この値は、これまでに報告された二層グラフェンのシート抵抗  $540\Omega$ と単層グラフェンを三枚積層して膜のシート抵抗  $350\Omega$ と比較して多少高い [63]。この多少高いシート抵抗と上述の中間レベルの移動度は、グラフェンの粒子サイズ(100nm程度)と欠陥に起因すると考えられる。電気的特性の改善のために結晶粒径の拡大および欠陥の低減が必要と思われる。

表2.4.1-1-2-1 AB積層二層グラフェンの収率、移動度、および2Dバンドの半値幅(FWHM)

Table.1. Mobility, FWHM of 2D-band, and Yield of AB-stacked bilayer graphene

Growth process (Substrate & Temperature)	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	FWHM of 2D for AB-stacked ( $\text{cm}^{-1}$ )	Yield of AB-stacked (%) [Yield of disoriented (%)]	Reference
Cu (25 $\mu\text{m}$ ), 1050 °C	1500-4400	47.5-62.0	90 [10]	L. Liu et al., ACS Nano. (2012), 6, 8241
Cu (25 $\mu\text{m}$ ), 1000 °C	350-400	—	67 *(1)	K. Yan et al., Nano. Lett. (2011),11, 06
Cu (25 $\mu\text{m}$ ), 1000 °C	580	45.0-53.0	99 *(2)	S. Lee et al., Nano. Lett. (2010), 10, 4702
Cu(1200nm)-Ni(400nm), 920 °C	3485	38.0-50.0	98> *(3)	W.Liu et al., Chem. Mater. (2014), 26, 907
Cu (25 $\mu\text{m}$ ), 980 °C	—	—	70 [30]	L. Brown et al., Nano. Lett.(2012), 12, 1609
Cu (6.3 $\mu\text{m}$ ), 850 °C	1000	41-59.5	60 [40]	This work

\*(1) Small amount of trilayer graphene was also observed.

\*(2) The rest of AB-stacked bilayer graphene was 32 % of single layer graphene.

\*(3) The amount of trilayer graphene was 1 %

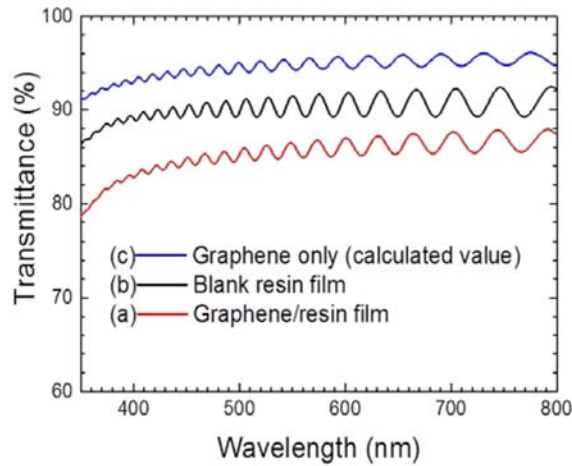


図 2.4.1-1-2-6 樹脂基材 (b) およびグラフェン/樹脂基材 (a) の光透過スペクトル。  
(c) は (a) を (b) で割り算して得たグラフェンのみの透過スペクトル。

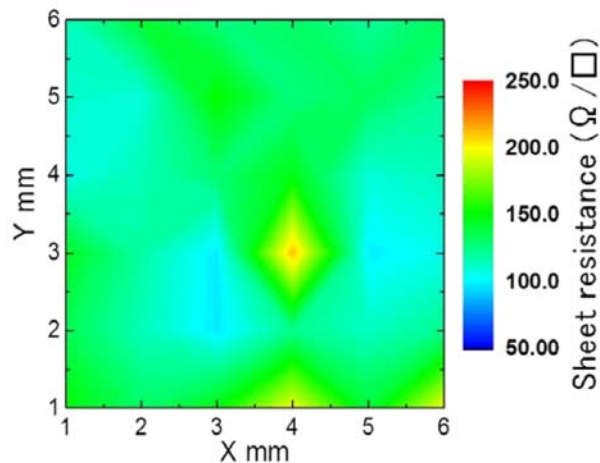


図2.4.1-1-2-7 塩化金でドーピング後のグラフェン膜のシート抵抗マッピング

図 2.4.1-1-2-7 は、塩化金によってドーピングした二層グラフェンのシート抵抗マッピングである。本試料の 6mm×6mm の平均のシート抵抗は 130Ω であった。最も低いシート抵抗は 100Ω 未満であった。

極低炭素源濃度のプラズマ CVD 法の開発により、従来と比較して合成するグラフェンの結晶品質を大幅に向上し、さらに層数の制御性を格段に高めることに成功した。グラフェン合成の炭素源として、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される端を利用した。A B 積層の二層グラフェンが 60%、不整合の二層グラフェンが 40% の収率で合成された。二層グラフェンの平均シート抵抗は 951Ω であり、室温でのキャリア移動度は  $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$  であった。塩化金溶液によるドーピングを施しシート抵抗 130Ω を達成した。

## 参考文献

- 41) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, **306**, 666.
- 42) A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007; **6**: 183.
- 43) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. A road map for graphene. *Nature* 2012, **490**, 192–200.
- 44) W. Liu, S. Kraemer, D. Sarkar, H. Li, P. M. Ajayan, and K. Banerjee. Controllable and Rapid synthesis of high-quality and Large-Area Bernal stacked Bilayer Graphene Using Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* 2014, **26**, 907.
- 45) X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. D. Piner, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009, **324**, 1312–1314.
- 46) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* 2010, **5**, 574.
- 47) T. -H. Han, Y. Lee, M. -R. Choi, S. -H. Woo, S. -H. Bae, B. H. Hong, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat. Photon.* 2012, **6**, 105.
- 48) T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezū, et al. Production of a 100 nm-long high-quality graphene transparent conductive films by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl. Phys. Lett.* 2013, **102**, 023112.
- 49) T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa. Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013, **46**, 0633001.
- 50) T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and S. Iijima. A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature. *Carbon.* 2012, **50**, 2615.
- 51) R. Kato, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa. Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, **53**, 015505.
- 52) L. J. Van Der Pauw, Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.* 1958, **13**, 1–9
- 53) M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev. Surface Analysis of 1-Hydroxybenzotriazole and Benzotriazole Adsorbed on Cu by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 2010, **157** (2), C52–60.
- 54) J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.* 2002, **37**, 129–281.
- 55) L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong, M. S. Dresselhaus, Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and graphite. *Physical Review B* 2008, **77**, 245408
- 56) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al. Raman spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett.* 2006, **97**, 187401.
- 57) L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, W. J. Yu, Y. Liu, Y. Chen, et al. High-Yield Chemical Vapor Deposition



- Growth of High-Quality Large-Area AB-Stacked Bilyaer Graphene. ACS Nano. 2012, **6**, 8241.
- 58) S. Lee, K. Lee, and Z. Zhoug. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. Nano. Lett. 2010, **10**, 4702-4707.
- 59) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrate by Chemical Vapor Deposition. Nano. Lett. 2009, **9**, 30-35.
- 60) M. A. Pimenta, G. Dresselhouse, M. S. Dresselhouse, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, **9**, 1276.
- 61) Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa. Electrical characterization of graphene films by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett. 2013, **103**, 153106.
- 62) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science 2008, **320**, 1308.
- 63) J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Almed, J. An, et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. ACS Nano. 2011, **5**, 6916.

#### ○大面積グラフェン合成技術の開発

本研究で開発した極低炭素源濃度と銅箔基材の直接通電加熱によるプラズマ処理を用いた高品質グラフェン合成法を用いて、大面積グラフェン合成を試みた。A4サイズを目標として、本技術開発を実施した。A4サイズの銅箔基材を通電加熱するため、同サイズの加熱用基材ホルダーを製作し、上記と同じ方法で成膜を行った。

図2.4.1-1-3-1はこの手法で銅箔基材上に合成し、PETフィルムに転写して作製したA4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムである。ドーピングなしの状態ではグラフェンのみの光透過率は92%(3.6層)、シート抵抗は500Ω以下である。このように本研究で開発した極低炭素源濃度のプラズマ処理手法を用いてA4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムの作製に成功した。さらに本A4サイズの試料を企業、大学に提供し、有望な応用先の検討を行った。

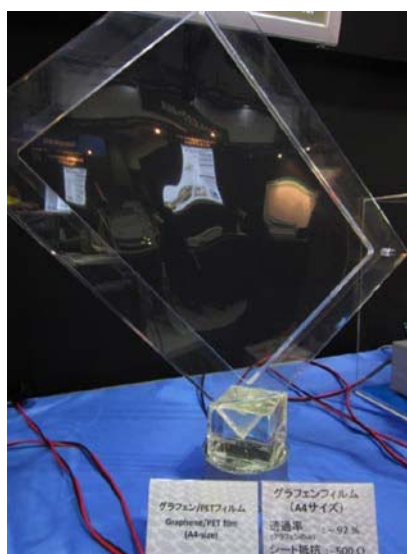


図2.4.1-1-3-1 A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルム。  
透過率92%、シート抵抗500Ω以下。

### ○ホール移動度と結晶品質の関係

ホール移動度を測定したvan der Pauw素子に対してラマン分光測定を行うことで、ホール移動度と結晶品質との対応関係について調査した。ここでは、ラマン信号のDバンドとGバンドの強度比を結晶品質に関連した指標として扱った。図 2. 4. 1-1-5-1 にホール移動度とDバンドとGバンドの強度比の関係を示す。本研究では、二つのグラフェン膜を準備した。一つは、メタン/水素ガスを用いたプラズマCVDで合成したグラフェン膜、もう一つは本プロジェクトで実施したメタンガスを使用せずプラズマ処理と通電加熱法と組み合わせて合成したグラフェン膜である。プラズマCVDの場合、DバンドとGバンドの比は高く、移動度も10~100cm<sup>2</sup>/Vsであった。一方、新手法の場合、DバンドとGバンドの比は低く、移動度は100~1000cm<sup>2</sup>/Vsであり、これまでの手法と比較して10倍の電気伝導度を確保することに成功した。また、ラマン信号のDバンドとGバンドの比から、グラフェン膜のドメインサイズを見積もることが可能である(L. G. Cancado, et al., Applied Physics Letters 88(2006)163106)。平均ドメインサイズを見積もると、低温プラズマCVDの場合は17nm、また水素プラズマ照射と通電加熱を組み合わせた場合は170nmであった。この結果から、ドメインサイズも10倍増大したと予想される。

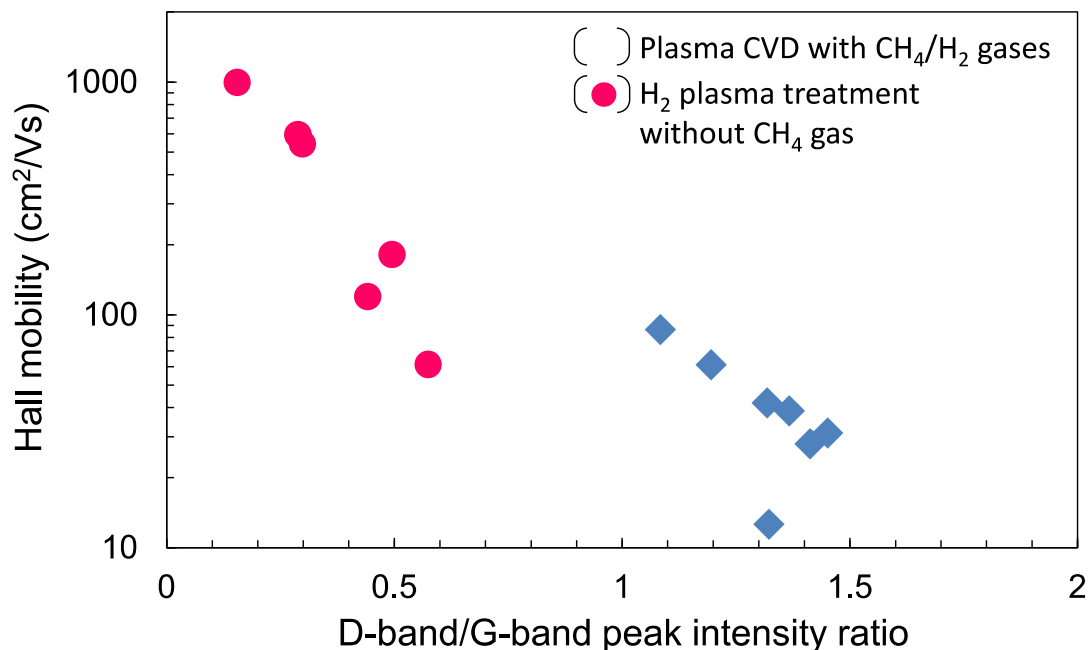


図 2. 4. 1-1-5-1 ホール移動度とDバンド/Gバンドの強度比 1。

◆CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ガスを用いたプラズマCVD、●CH<sub>4</sub> なし H<sub>2</sub> プラズマ照射。

### ○暗視野透過型電子顕微鏡によるドメインサイズの見積もり

本プロジェクトで実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルはTEMグリッドにグラフェンをPMMAを用いて転写したものを準備した。図 2.4.1-1-6-1 (a)にTEM像、(b)に制限視野回折パターンを示す。TEM像では一様なグラフェン膜が観察されたが、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図 2.4.1-1-6-1 (c) (d)に示す。どちらの暗視野TEM像とも、約100nmのドメインが形成されていることが確認できた。なお、このドメインサイズは、ラマン測定から見積もられるドメインサイズとほぼ一致している。

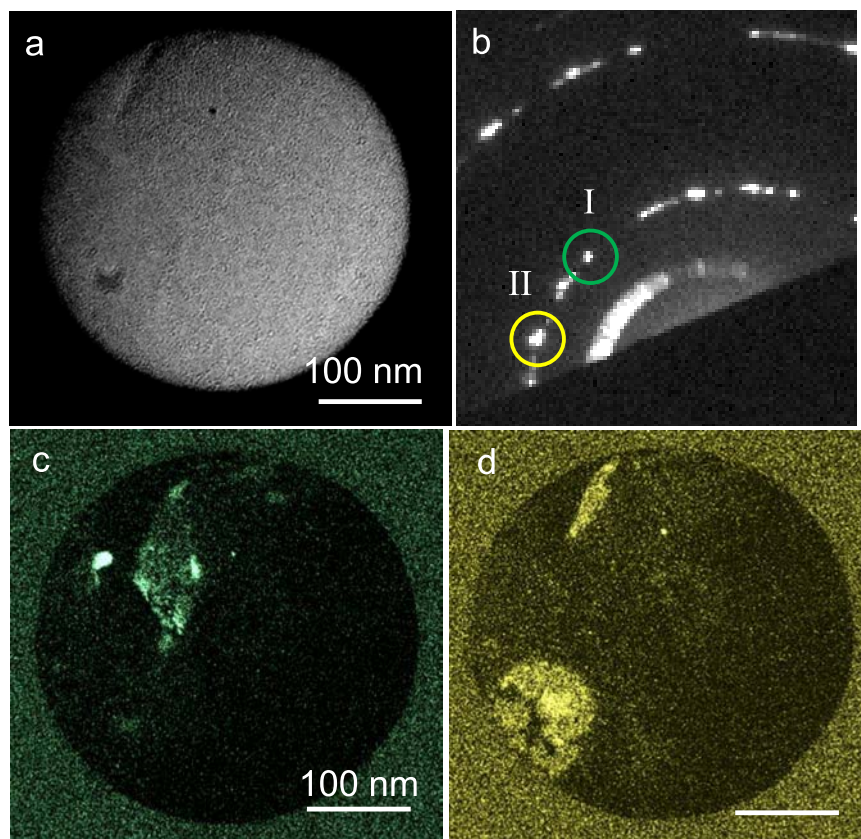


図 2.4.1-1-6-1 (a) TEM像 (b) 制限視野回折パターン (c) (d) 暗視野透過型電子顕微鏡像

### ○高機能グラフェン膜改質技術

ここでは高機能グラフェン膜改質技術として、レーザーによる不純物除去や欠陥補修を中心に、CVDグラフェンの不純物の分析、ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの高品質化・欠陥補修、フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復のシミュレーションならびに、フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復について検討を進めた。以下にそれぞれの結果について述べる。

## OCVDグラフェンの不純物の分析

CVDグラフェンの不純物の分析をX線光電子分光法(XPS)により行った。ここでは、銅箔上のCVDグラフェンの表面を分析した。図2.4.1-1-7-1 および図2.4.1-1-7-2 にレーザー(波長 355nm、パルス幅 5~7ns、フルーエンス 400mJ/cm<sup>2</sup>)を空气中で2パルス照射したグラフェン表面の照射部と未照射部のXPSスペクトルを示した。

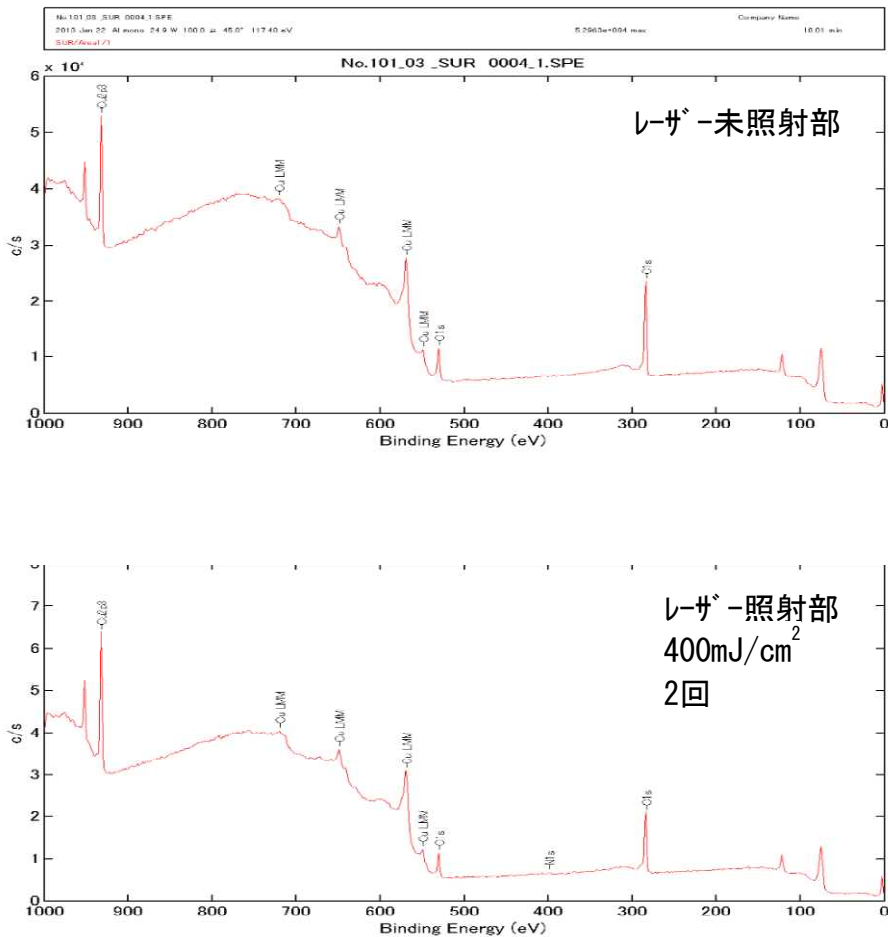


図2.4.1-1-7-1 レーザー照射したグラフェン表面のXPSスペクトル

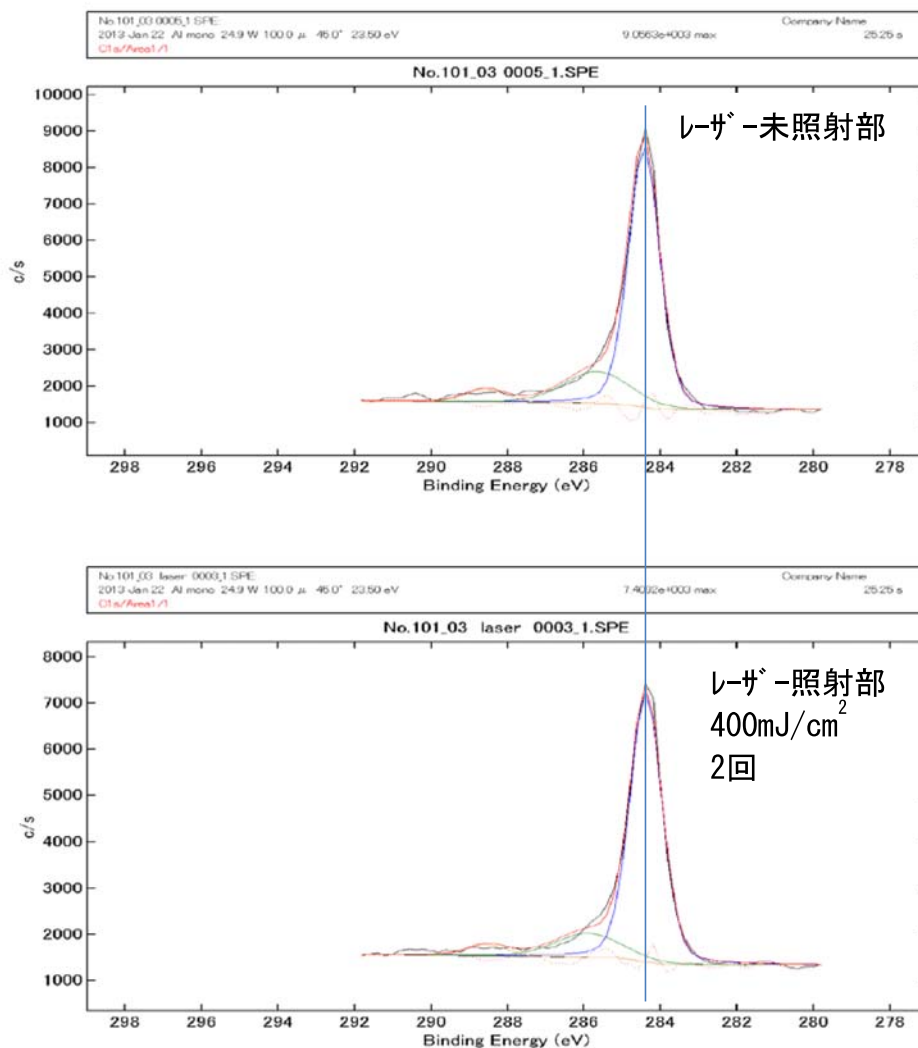


図2.4.1-1-7-2 レーザー照射したグラフェン表面のC 1sレベルのXPSスペクトル

図2.4.1-1-7-1に示すように、炭素および酸素および基材からの銅のスペクトルが観測され、製膜装置からのコンタミネーションが懸念されていたアルミやシリカなどの不純物は検出されなかった。一方、図2.4.1-1-7-2に示すようにC 1sレベルのスペクトルから幾つかの異なる化学状態が観測され、これらは、C-OHやO=C-O結合など炭素が酸化された状態が存在することがわかった。また、O 1sレベルのスペクトルも計測し、同様に幾つかの化学状態が存在しており、一部は基材銅箔上に存在する酸化銅の寄与も存在するものと推察された。

#### ○ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの高品質化

これまでのレーザー照射はおもに、大気中で行っていたことから、真空中やアルゴン、酸素あるいはメタンガスや水素とアルゴンとの混合ガス雰囲気中で355nmの紫外光レーザーのみならず532nmの可視光レーザーを使用して照射を行いグラフェンの高品質化を試みた。ここでは特にグラフェン層のエッチング現象の閾値近傍の光強度でレーザーを照射し、ラマンスペクトルによってグラフェンの品質を評価

した。図 2.4.1-1-7-3 に真空 ( $6 \times 10^{-6}$ Torr) 中でレーザー(波長 355nm、パルス幅 5~7ns、フルーエンス  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を照射して、レーザーの照射部と未照射部の典型的なラマンスペクトルを示した。DバンドおよびGバンドのピーク強度からそれぞれのピークの減衰率である、 $I_D$ 減衰率および $I_G$ 減衰率を算出するとともに、それぞれの強度比 $I_D/I_G$ についても算出した。

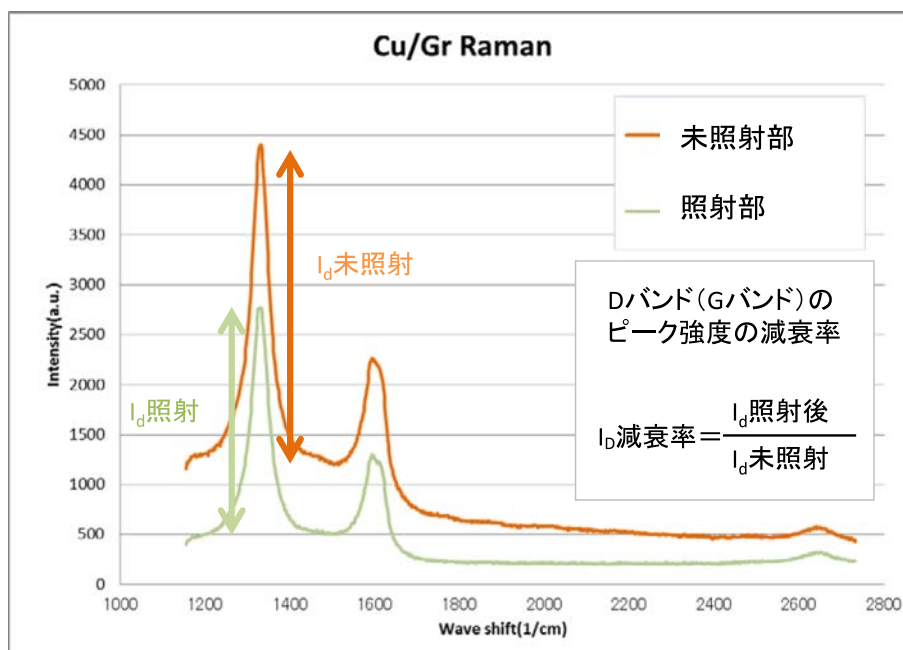


図2.4.1-1-7-3 真空 ( $6 \times 10^{-6}$ Torr) 中でレーザーを照射したグラフェンのラマンスペクトル

表 2.4.1-1-7-1 および表 2.4.1-1-7-2 に様々なガス雰囲気中、異なる圧力下でレーザー照射したグラフェンのラマンスペクトルのピーク強度から算出した $I_D$ 減衰率および $I_G$ 減衰率ならびに強度比 $I_D/I_G$ の変化をまとめた。それぞれ紫外光レーザー(355nm)および可視光レーザー(532nm)で照射した結果をまとめた。紫外光レーザーの場合(表 2.4.1-1-7-1)は、大気、真空、アルゴン、酸素では減衰率の差はさほどないが、Ar/CH<sub>4</sub>(5%)およびAr/H<sub>2</sub>(4%)ガス中では若干減衰率が低下する傾向にあった。また各ガス雰囲気共に圧力の影響も認められなかった。 $I_D/I_G$ 比も大きな変化は認められない。一方、可視光レーザーの場合(表 2.4.1-1-7-2)についても、長波長化による熱効果を期待したものの 355nmに比較しても優位的な差は無く、大気、真空、アルゴン、酸素では減衰率の差はさほどなく、それぞれのガス雰囲気中で、また圧力の影響も無いと共に、 $I_D/I_G$ 比も大きな変化は認められなかった。レーザーの波長にかかわらず $I_D/I_G$ 比が大きく変化しない結果は、グラフェンの結晶サイズの変化が無いことも同様に示している。以上のように、ナノ秒レーザーの照射によるグラフェン膜の明瞭な高品質化の進行は認められなかった。

表 2.4.1-1-7-1  $I_D$ 減衰率および  $I_G$ 減衰率ならびに強度比  $I_D/I_G$ の変化

	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$	Ar	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
大気	0.70	0.83	3.04→2.58	100 Torr	0.70	0.77	2.20→2.00
真空 ( $6 \times 10^{-6}$ Torr)	0.70	0.72	3.12→3.04	10 Torr	0.55	0.55	2.11→2.11
真空 ( $9 \times 10^{-7}$ Torr)	0.72	0.83	2.79→2.41	1 Torr	0.71	0.83	1.99→1.81
Ar CH <sub>4</sub> (5%)	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$	Ar H <sub>2</sub> (4%)	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
100 Torr	0.55	0.56	2.04→1.98	100 Torr	0.59	0.78	2.34→1.78
10 Torr	0.48	0.48	1.99→2.00	10 Torr	0.54	0.57	2.01→1.92
1 Torr	0.62	0.63	1.99→1.98	1 Torr	0.58	0.69	2.36→2.02
レーザー：Nd:YAG（波長：355 nm） パルス幅：5-7 ns フルーエンス：200 mJ/cm <sup>2</sup> 照射回数：1パルス				O <sub>2</sub>	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
				100 Torr	0.61	0.56	1.98→2.15
				10 Torr	0.55	0.56	2.25→2.22
				1 Torr	0.57	0.57	2.17→2.17

表2.4.1-1-7-2  $I_D$ 減衰率および  $I_G$ 減衰率ならびに強度比  $I_D/I_G$ の変化

	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$	Ar	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
大気	0.58	0.58	2.46→2.39	100 Torr	0.59	0.59	3.11→3.06
真空 ( $6 \times 10^{-4}$ Torr)	0.70	0.72	2.77→2.73	10 Torr	0.53	0.52	3.11→3.09
				1 Torr	0.61	0.57	2.69→2.77
Ar CH <sub>4</sub> (5%)	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$	Ar H <sub>2</sub> (4%)	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
100 Torr	0.58	0.60	2.83→2.77	100 Torr	0.60	0.60	2.22→2.21
10 Torr	0.59	0.57	2.83→2.93	10 Torr	0.54	0.51	2.26→2.37
1 Torr	0.59	0.63	3.13→2.93	1 Torr	0.62	0.57	2.47→2.67
レーザー：Nd:YAG（波長：532nm） パルス幅：5-7 ns フルーエンス：200 mJ/cm <sup>2</sup> 照射回数：1パルス				O <sub>2</sub>	$I_D$ 減衰率	$I_G$ 減衰率	$I_D/I_G$
				100 Torr	0.65	0.67	3.03→2.91
				10 Torr	0.54	0.63	2.06→2.14
				1 Torr	0.56	0.52	2.34→2.41

レーザー照射によってグラフェンの結合状態がどのように影響を受けているのかについて調べるために紫外光レーザー(355nm)を照射したサンプルについてXPSによる表面分析を行った。ここでは、特に、グラフェンや酸化グラフェンのXPSスペクトル分析での多くの実績を持つ熊本大学大学院松本泰道教授らのグループで解明された炭素の化学結合データを元に詳細な科学状態分析についても進めた。表 2.4.1-1-7-3 に松本らのグループで報告している炭素の様々な化学状態の結合エネルギーを示した。

表2.4.1-1-7-3 各種炭素のC 1sレベルの結合エネルギー

化学結合	結合エネルギー/eV
C=C(sp <sup>2</sup> )	284.6
CH(defect)	285.0
C-C(sp <sup>3</sup> )	285.5
C-OH	286.4
C-O-C	287.2
C=O	287.7
O=C-O	288.8

図 2.4.1-1-7-4 に各種の雰囲気中で紫外光レーザー(355nm)を照射したグラフェンのC 1sレベルのXPSスペクトルを示した。図中のピーク分離スペクトル線の色は表 2.4.1-1-7-3 中の文字の色に対応した化学結合状態に対応している。レーザー未照射のスペクトルと比較すると、大気中でレーザーを照射した部位では、CH(欠陥)ピークが顕著に現れているとともに、C-OHなど酸化によると思われるピークも増大している。酸素を除く雰囲気中では基本的にレーザー照射により、CH(欠陥)ピークが増加しており、グラフェンの品質が低下している事を示している。一方、酸素雰囲気中ではレーザー照射により、CH(欠陥)ピークが消失しているものの、その原因は今のところ明らかではない。



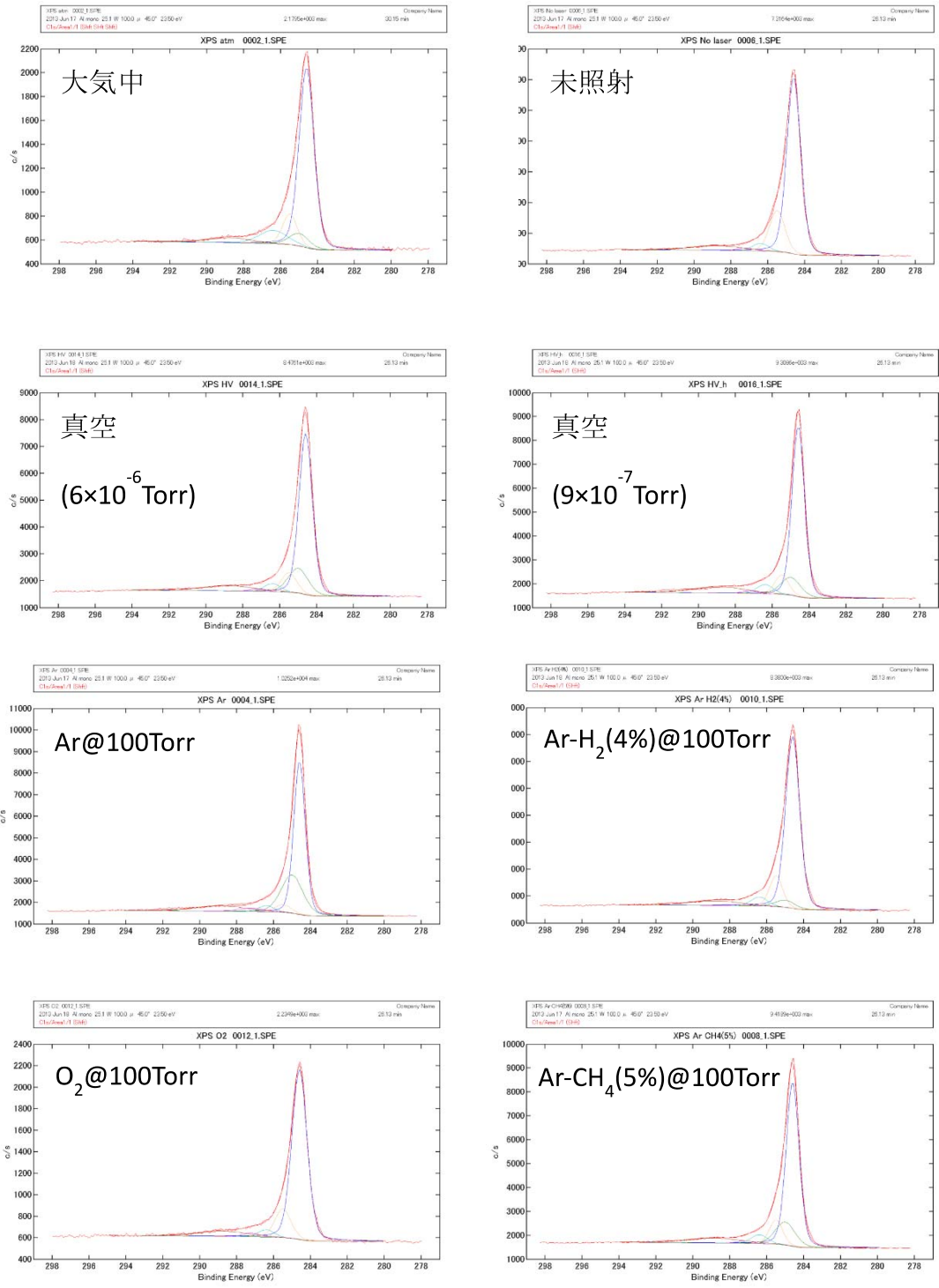


図2.4.1-1-8-4 各種の雰囲気中で紫外光レーザー(355nm)を照射したグラフェンのC1sレベルのXPSスペクトル [ C=C(sp<sup>2</sup>) 284.6 eV, CH(defect) 285.0 eV, C-C(sp<sup>3</sup>) 285.5 eV, C-OH 286.4 eV, C-O-C 287.2 eV, C=O 287.7 eV, O=C-O 288.8 eV ]

### ○ナノ秒レーザー照射によるグラフェンの欠陥補修

グラフェンの欠陥補修を想定して、これまでに可視光(532nm)の連続波レーザーで報告されていた、レーザーCVDでのグラフェン堆積技術について、ナノ秒のレーザーを使用して試みたが、非晶質カー

ボンでさえ堆積しなかった。そこで、ヘキサブロモベンゼンを利用した手法を試みた。ヘキサブロモベンゼンは金属銅を触媒としてカップリング反応によって加熱によりグラフェンを形成できることが報告されている。そこで、ヘキサブロモベンゼンを有機溶媒に溶解させて、これを銅箔上にスピコートしてレーザーを照射した。実際の実験手順は、以下の通りである。まず圧延銅箔を 5%硫酸水溶液に 60 秒浸漬させた後、イオン交換水を用いて洗浄し窒素ガスで乾燥させた。さらにこの銅箔上にヘキサブロモベンゼンのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(濃度 1%)の上清を滴下しスピコートして室温乾燥させた。その後、可視光レーザー(532nm)を 10Hz、100mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で大気中において 20 秒間照射し、レーザー照射部位をラマン分光法で分析した。

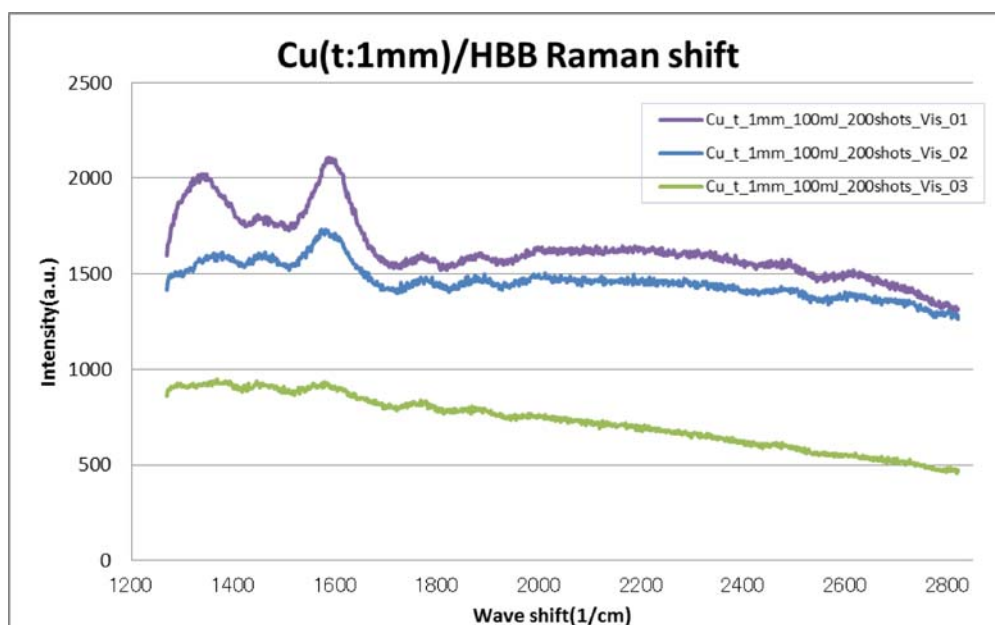


図2. 4. 1-1-7-5 ヘキサブロモベンゼンをスピコートした圧延銅箔にレーザー照射した部位のラマンスペクトル

図 2. 4. 1-1-7-5 にその結果を示した。図に示すように、DバンドおよびGバンドのスペクトルが観測された。一方、2Dバンドについては、明瞭なピークは観測されなかった。スペクトルの形状は非晶質カーボンに類似しているものの、すでに報告されているヘキサブロモベンゼンのトルエン溶液中で銅を加熱して得られたグラフェンと類似していた。一方、スピコートをせずに、ヘキサブロモベンゼンのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(濃度 1%)の上清を滴下し、その部分にレーザーを照射した場合は、堆積物の形成効率が非常に悪いものの類似の物質の形成が観測された。このように、ヘキサブロモベンゼンを利用してレーザーを照射することによって局部的に炭素系の堆積物を形成できる事がわかり、レーザーの照射条件の精緻化によって、グラフェンの部分的な補修ができる可能性があることが示唆された。

### ○フェムト秒レーザーによる不純物除去、欠陥修復のシミュレーション

これまで考察していた基本波長 800nm に半値幅を与えたパルスレーザー波形から、電場の時間反転が非対称になる波形である 2 波長混合波形によるレーザー照射の効果を第一原理シミュレーションより検証した。この混合波を定常的に照射し、800nm と 400nm の 2 波長を図 2. 4. 1-1-7-6 の波形になる位相で混合したものをシミュレーションで想定した。

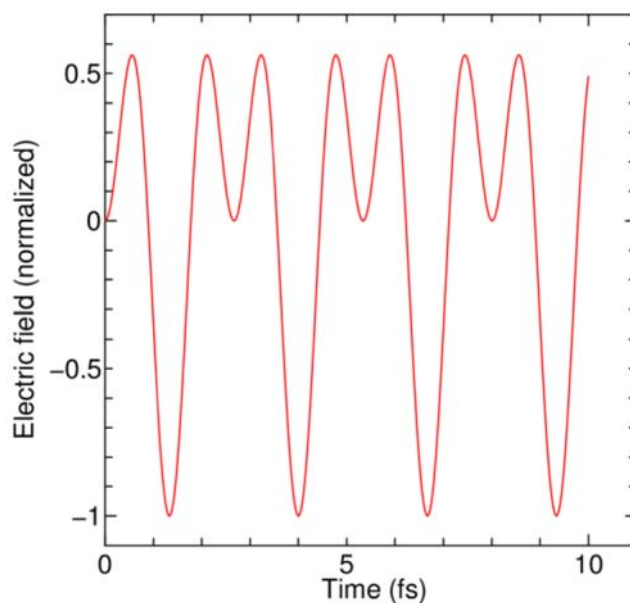
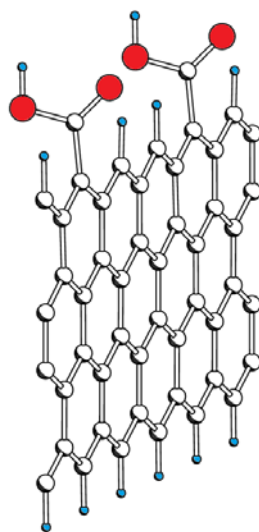


図 2. 4. 1-1-7-6 シミュレーションで想定した 2 波長混合波形

このレーザー波形で、酸化グラフェンの還元効果があるかどうかを検証する為に、グラフェンの端にカルボン酸基が吸着した構造を想定することにした。構造モデルは図 2. 4. 1-1-7-7 に示した。



水色が水を示す。グラフェンの端にカルボン酸基が修飾された構造（周期構造の一部を記述）。

酸化グラフェンにおける化学修飾構造は、酸素原子一個が単独でグラフェン平面に吸着したエポキシ構造や、水酸基構造、など多々あるが、今回のシミュレーションではグラフェン端に残存する反応基として最も多く存在すると信じられているカルボン酸基の脱離をレーザー照射にて行えるかを検証した。図 2.4.1-1-7-6 で示したレーザー波形において、規格化された強度が示されているが、このレーザー電場強度が  $5\text{V}/\text{\AA}$  である場合を想定して、電場の方向がグラフェン面に対して垂直な場合を想定したシミュレーションを行った。シミュレーションでは、レーザー場により励起される電子とそれにより引き起こされる原子の運動両方を取り入れる数値計算を行う。この計算では、大阪大学サイバーメディアセンターの計算機を利用してシミュレーションを行った。シミュレーションの結果はグラフェンシートにダメージを入れることなくカルボン酸の除去ができることを示し、図 2.4.1-1-7-8 のようにカルボン酸基から  $\text{CO}_2$  分子が、その他の水素終端部分からは水素原子が脱離する結果となった。

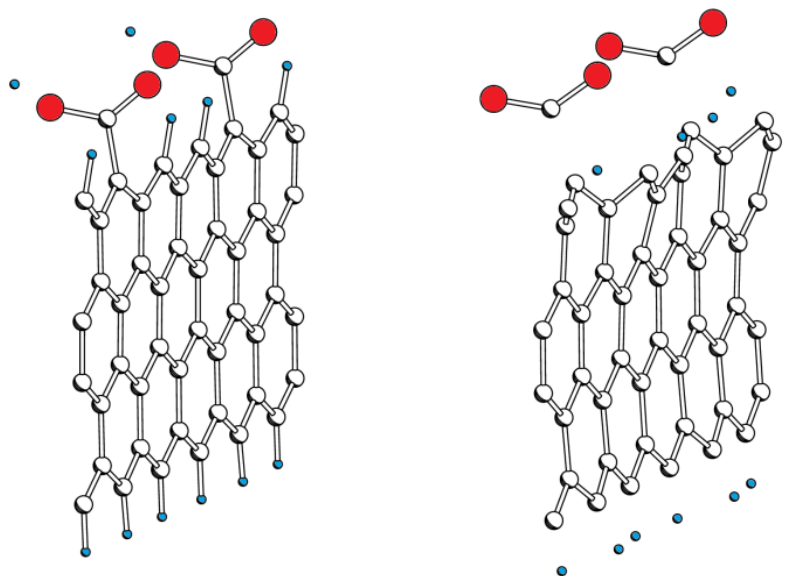


図2.4.1-1-7-8 カルボン酸基で修飾されたグラフェンの端より  $\text{CO}_2$  分子と水素原子が脱離していくシミュレーション結果。左がレーザー照射50fs後、右が100fs後。

このシミュレーションは計算時間の都合より、強い電場を想定した加速条件でのシミュレーションであるが、それに関わらずレーザーによる反応基除去後にグラフェン膜がダメージレスに残ることが示されており、レーザー照射の高い可能性を示している。このような酸化グラフェンの還元を完遂するが、更にグラフェンの剥離は起こさないレーザー照射条件をシミュレーションで探ることにより、より効果的なグラフェン改質のための技術開発に貢献できるものと期待される。

#### ○フェムト秒レーザー照射による不純物除去・欠陥修復

波長の異なるフェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス(時間幅; 130 フェムト秒, 波長;  $400\text{nm}+800\text{nm}$ , 光強度;  $10^{12}\sim 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ )によって、酸化されたグラフェンの欠陥補修のモデルとしての酸化グラフェンの高効率光還元の実験を行った。

宮本らによって、パルス幅が光の1周期程度の超極短レーザーパルスにおいて、ある特徴的な光電場波形(非対称光電場)の時に高効率な光還元がococirることが数値計算によって示されていた(H. Zhan and Y. Miyamoto, PRB 85, 033402(2012))。1周期程度の超極短レーザーパルス発生は現在の最先端のフェムト秒レーザー光源技術を用いても非常に困難であるので、100フェムト秒程度で同等の効果が期待できる $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによって、酸化グラフェンの高効率光還元の実験的な検証を試みた。

**Graphene production by laser shot on graphene oxide: An *ab initio* prediction**

Hong Zhang<sup>1</sup> and Yoshiyuki Miyamoto<sup>2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China

<sup>2</sup>Graphene Division, Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes (TASC),

Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

<sup>3</sup>Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

(Received 26 September 2011; published 17 January 2012)

By performing the first-principles simulation of electron-ion dynamics based on the time-dependent density-functional theory, we propose a way to produce graphene from graphene oxides by means of the laser-induced reduction without using chemical species. Epoxy and hydroxyl groups on graphene sheets can be completely removed upon irradiation with femtosecond laser without damaging the graphene sheet. By comparing the simulated results with different pulse shapes and intensities, optimum conditions of the femtosecond laser for reduction of graphene oxide were determined. The current works will be useful for further experimental researches.

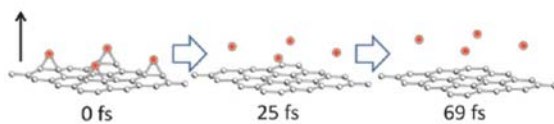


FIG. 1. (Color online) Time variation of epoxy group on a graphene sheet under the laser shot obtained by the time-dependent density-functional simulation. The pulse shape of the laser shot corresponds to type (iv) in Fig. 2(a) but the intensity is twice ( $20 \text{ V/\AA}$  at maximum). Red (hatched) open circles denote oxygen atoms while small circles denote carbon atoms. A solid arrow on the left denotes the upward direction described in the main text.

・ モノサイクル位相制御  
レーザーパルス  
(2つの困難  
パルス幅、位相制御)

・  $(\omega+2\omega)$ 位相制御  
レーザーパルスの非対称光電場  
は有効か？

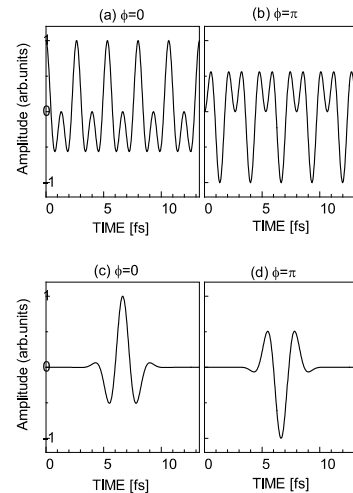


図2. 4. 1-1-7-9 モノサイクル位相制御レーザーパルスによる酸化グラフェンの還元

レーザー光の基本波(周波数： $\omega$ )とその第二高調波(周波数： $2\omega$ )の相対位相を精密に制御し重ね合わせたレーザー光を考える(図 2. 4. 1-1-7-9(a), (b)に相当)。レーザー光の基本波とその第二高調波の相対位相をゼロまたは $\pi$ に固定して重ね合わせれば、その光電場波形は正負で光電場振幅の大きさが異なるために非対称な形状となり、その非対称性は位相差0から $\pi$ にすると反転させることができる。基本波とその第二高調波から構成される位相制御レーザーパルスは正負を区別できない通常のレーザー光の光電場とは異なり静電場的な方向性が生じるため、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。

$(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる酸化グラフェンの高効率光還元の実験的検証を行うにあたり、まず顕微ラマン分光による酸化グラフェンの光還元評価方法の確立を行った。

## 顕微ラマン分光による評価

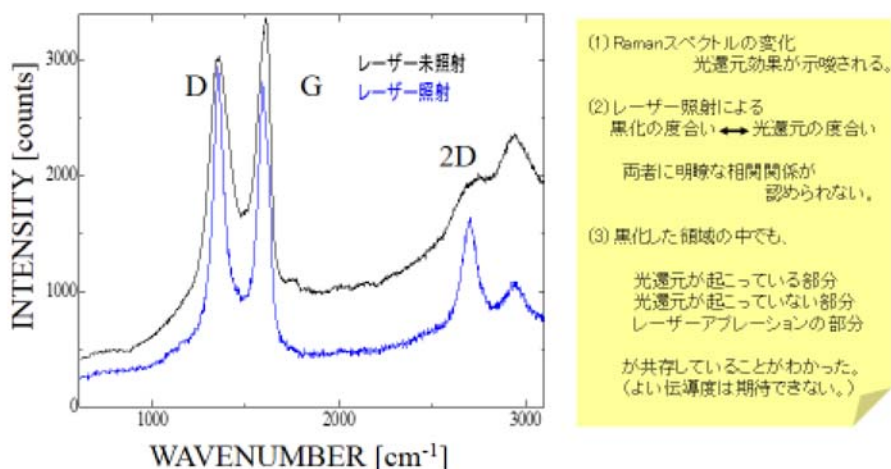


図2. 4. 1-1-7-10 フェムト秒レーザーパルスを照射した酸化グラフェンのラマンスペクトル

酸化グラフェンにフェムト秒レーザーを照射すると黒化が観測された。黒化した部分のラマンスペクトルが図 2. 4. 1-1-7-10 の青線である。レーザー未照射場合のラマンスペクトル(黒線)比べて、DバンドとGバンドの谷が深くなり2Dバンドが成長することからフェムト秒レーザーの照射により酸化グラフェンが光還元していることが確認された。しかしながら、黒化した部分でも光還元が起こっている部分と未還元の部分、レーザーアブレーションの起こった部分が不均一に分布していることが分かった。

次に、レーザー照射条件の最適化(強度、照射時間、波長)する実験を行った。波長(800nm or 400nm)照射強度、照射時間(10 秒~10 分)を系統的に変化させて、レーザー照射による黒化の度合いと光還元の度合いの相関関係を調べた。しかしながら、黒化に伴い光還元が進んだとは限らず、現在の所、両者に明瞭な相関関係は認められなかった。したがって、黒化した領域の均一化を行うことができなかった。

さらにレーザーの照射条件の最適化の実験としてレーザーパルス幅を130フェムト秒から1.5ピコ秒まで変化させて実験を行った。その結果、レーザーパルス幅を長くすることにより、レーザーアブレーションの効果を低減できることが明らかになった。しかしながら、黒化はするものの顕著な光還元効果は観測されず、レーザー照射による黒化の度合いと光還元の度合いの相関関係に明瞭な相関関係は認められなかった。

以上のように、モデルとして使用した酸化グラフェン試料そのものに光還元の起こりやすい部分と起こりにくい部分が混在していると考えられ、均一に光還元の起こる試料を用いる必要がある。

## 2. 4. 1-2 グラフェン透明導電フィルムの作製技術開発

### ○欠陥制御によるグラフェン透明導電フィルムの高品質化技術

本項目では、合成中に生成される基材由来の欠陥低減によるグラフェン透明導電フィルムの高品質化技術を開発する。銅薄膜成膜および特性の知見と実績を有する尾池工業と、グラフェンのプラズマCVD技術を有する産総研で実施した。電子材料薄膜合成では、基材との熱歪みや熱たわみが、合成された薄膜の電気物性を低下させることが知られている。これは、線膨張率の違いにより、合成後のグラフェンには圧縮応力が作用しているために、熱収縮プロセスあるいは線膨張率の違いを考慮したプロセスの開発が必要不可欠である。400°C以下の合成温度のプラズマCVD法を用いた場合でも、皺やたわみが生じる。このため、グラフェン合成用ロールツーロールプラズマCVD装置により基材の伸びを制御する技術を開発した。具体的には、表 2. 4. 1-2-1-1 に示す銅箔に加える張力を制御することで、皺の形成を防ぐことが出来た(図 2. 4. 1-2-1-1)。さらに、図 2. 4. 1-2-1-1 (c) に示すように銅箔の厚さを2倍程度とすることで、さらなる改善が可能となった。

表 2. 4. 1-2-1-1 ロールツーロール装置によるブレーキテンション

	ブレーキテンション (N)	銅箔厚 ( $\mu\text{m}$ )	シート抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )
試料 1	30	33	測定不可 ( $> 1\text{M}$ )
試料 2	0	33	測定不可 ( $> 1\text{M}$ )
試料 3	0	70	10k~40k



(a) 試料 1



(b) 試料 2



(c) 試料 3

図2. 4. 1-2-1-1 ブレーキテンションおよび銅箔厚の制御による皺の影響の評価

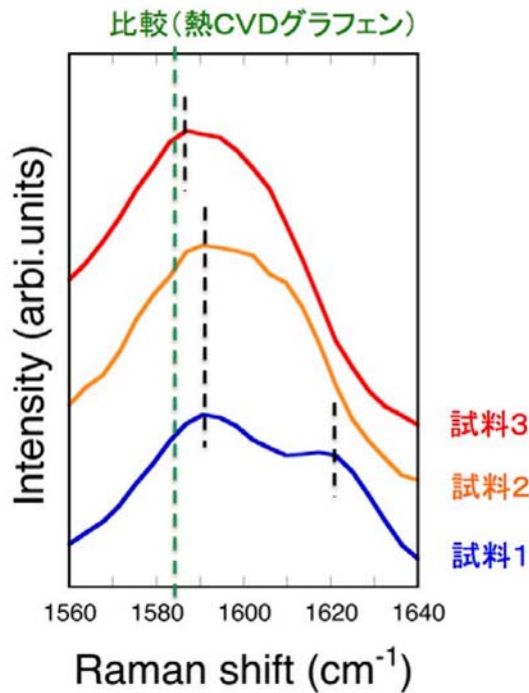


図 2.4.1-2-1-2 Gバンドスペクトル

さらに、テンションは皺ばかりではなく、グラフェン内部の欠陥や応力にも大きく影響するため、ラマン分光法によりGバンドピークのシフトを評価した。比較として、熱CVDにより成膜したグラフェンのGバンドスペクトルのピーク位置も示す。ブレーキテンションが低くなることで、 $1620\text{cm}^{-1}$ 付近に観測される欠陥に起因するD'バンドピークが消失し、欠陥の減少が示唆された。銅箔厚を厚くすることで、Gバンドピーク位置が低波数にシフトし、応力の低減が確認できた。表 2.4.1-2-1-1 には、測定したシート抵抗も示した。試料3でのみシート抵抗の測定が可能であった。皺と欠陥の低減により、低シート抵抗化が実現できることが示唆された。

さらに、伸縮性の優れたポリイミド基材を用いることで更なる改善を試みた。ロールツーロールプラズマCVD装置の前処理室にてポリイミド上に銅薄膜をスパッタリング法で成膜し、銅/ポリイミド上にグラフェンを成膜した。フレキシブル性を有する基材上に成膜することで、欠陥に起因するD'バンドのピークが減少し、結晶性の向上に成功した。

#### ○ダメージレス転写技術の開発

グラフェン透明導電フィルムのフレキシビリティ試験結果を図 2.4.1-2-2-2 に示す。本試験は円筒型マンドレル試験機 (TYPE-2) を用いて円筒径  $2\sim 12\text{mm}$  で行った。 $188\mu\text{m}$  厚のPETフィルムに接着剤等をバインダー層として使わないでグラフェンを転写したものを用いた。グラフェンフィルムのシート抵抗は約  $2000\Omega$  であった。試験片は  $50\text{mm}\times 20\text{mm}$  に切り出し、その両端に電極として銀ペーストを  $5\text{mm}$  幅で形成した。グラフェンを内側にしてマンドレル棒に巻き付け、 $180^\circ$  曲げ試験を行い、30秒保持した後、両端の抵抗を測定した。試験は一枚の試験片を  $12\text{mm}$  から  $2\text{mm}$  に巻き付け、試験を行った。抵抗値の変



化は殆ど無く、優れたフレキシビリティを示し、目標の 12mm マンドレル試験をクリアした。

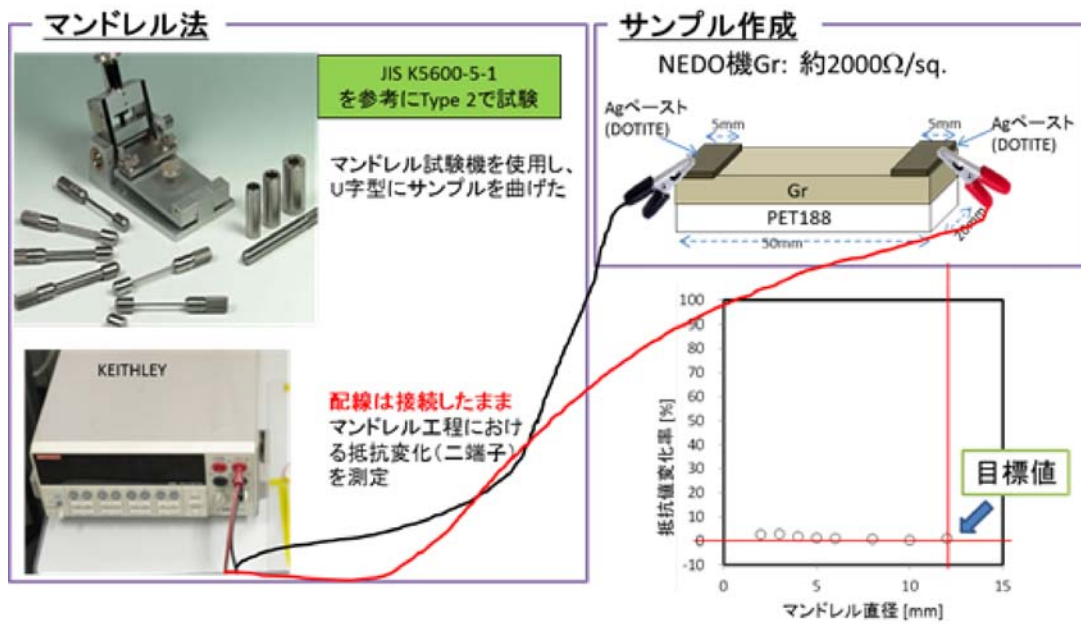


図 2.4.1-2-2-1 フレキシビリティ試験方法と試験結果

本研究開発ではグラフェン透明導電フィルムの目標値を「グラフェン透明導電フィルムを形成し、5mm角で透過率 88%以上かつシート抵抗 150Ω」としている。これを達成するため、研究開発項目 2.4.1-1 透明導電フィルム用高品質グラフェン合成技術開発で低抵抗のグラフェンを合成し、転写ダメージ（シート抵抗と透過率）を抑えてPET上にグラフェンを形成、透過率の劣化を抑えてシート抵抗を下げるドーピング、基材であるPETフィルムの透過率を向上させる光学調整用AR処理などの技術開発を統合的に進めた。

プラズマCVDグラフェンはシート抵抗が低い条件で成膜したサンプルを使用した。また転写用の基材は、反射防止膜（AR）付PETフィルム（平均透過率 93%）を用い、これは未処理のPETフィルム（平均透過率 90%）より光学的に優れている。まず、プラズマCVDグラフェンを反射防止膜付PETフィルムに転写した。この時のシート抵抗と透過率はそれぞれ 1420Ω、89.6%であった。次にこれを酸などでp型ドーピングすることにより、シート抵抗 150Ω、透過率 88.5%の優れたグラフェン透明導電フィルムの作製に成功し、最終目標値をクリアした。

CVD法で作製したグラフェン膜を透明導電フィルムへ加工するには、合成用の金属基材からガラス及びPETフィルムなどの透明基材への転写が必要であるが、グラフェン原子数層分の厚さの膜であるため、扱いが非常に困難であり、損傷を受けて本来のグラフェン膜の導電性が発現していない可能性がある。そこでグラフェン転写工程を見直し、ダメージを抑制する転写技術開発を実施した。

図 2.4.1-2-2-2 にふたつの転写プロセス（接着剤によるグラフェン転写、シートによるグラフェン転写）を示した。

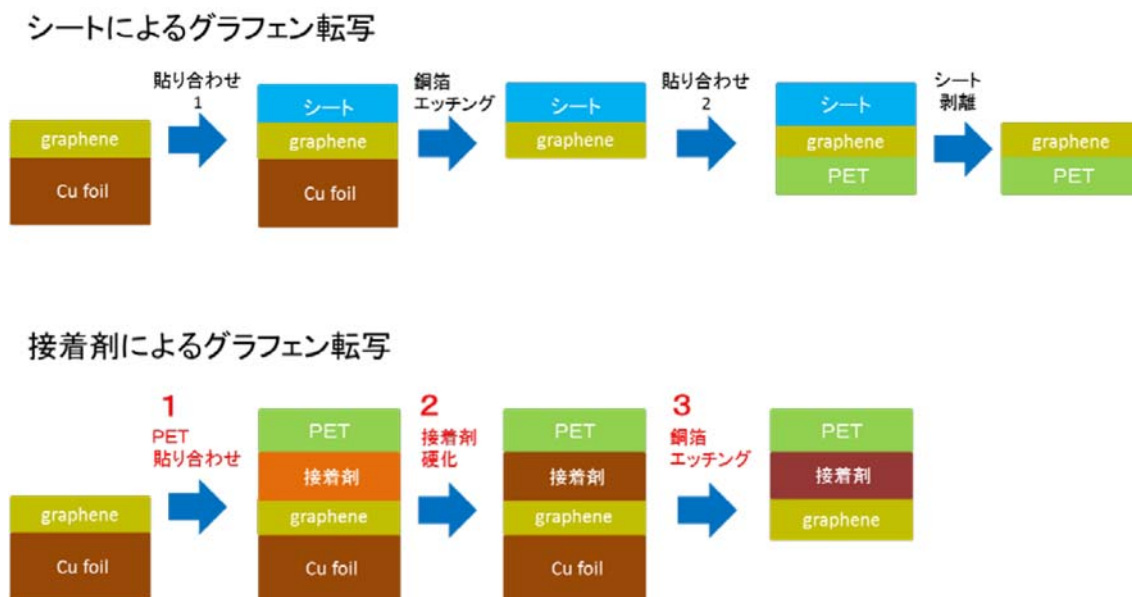


図 2.4.1-2-2-2 グラフェン転写工程の略図

熱剥離シートを使った転写法においては、シートをグラフェン付き銅箔に貼り合わせる工程とシートに貼りついたグラフェンをPET等へ貼り合わせる工程があり、二度にわたってグラフェンに圧力がかかることになる。グラフェンは単一ドメイン内には強度があり外圧によって損傷を受けにくいと考えられるが、一方、各ドメイン間の間隔が広がる可能性はある。その場合、導電パスが途切れて電気抵抗値が上昇すると考えられる。さらに、最後のシート剥離工程でシートとともに一部グラフェンも剥離することが想定される。一方、接着剤によるグラフェン転写は貼り合わせ回数が1回であり、剥離工程がない。その分損傷が少ないと考えられることから、接着剤によるグラフェン転写の技術開発を進めた。

接着剤による転写工程は1. PET貼り合わせ、2. 接着剤硬化、3. 銅箔エッチングの三つである。以下、それぞれで想定されるグラフェンダメージの低減を目的に実験を行った。

### 1. 透明接着剤によるグラフェンとPETの貼り合わせ工程

貼り合わせ時の圧力によって、グラフェンの導電性パスが途切れることが考えられる。プレス機と錘を用いて貼り合わせ荷重を調製し、グラフェン透明電極の表面抵抗の関係を調べた。

グラフェン付き銅箔はBluestone Global Tech社(米国)の熱CVD法で作製されたもの、接着剤は日本合成化学のUV硬化樹脂(6630B)、PETフィルムは三菱樹脂化学(0-100)、銅箔のエッチングは過硫酸アンモニウム水溶液を用いた。

図 2.4.1-2-2-5 はプレス機で 0.5t、1t、2t の荷重をかけてそれぞれ貼り合わせ、作製したグラフェン透明導電膜の表面抵抗と荷重の関係である。表面抵抗は四探針法でサンプルの四隅と中央の5点について測定した。2t>1t>0.5tの順に表面抵抗が低くなることが解った。また、サンプル中央はどの荷重においても四隅より抵抗値が高かった。今回のプレス実験では中央により高い荷重がかかったためにグラフェン膜が損傷したのではないかと推察された。

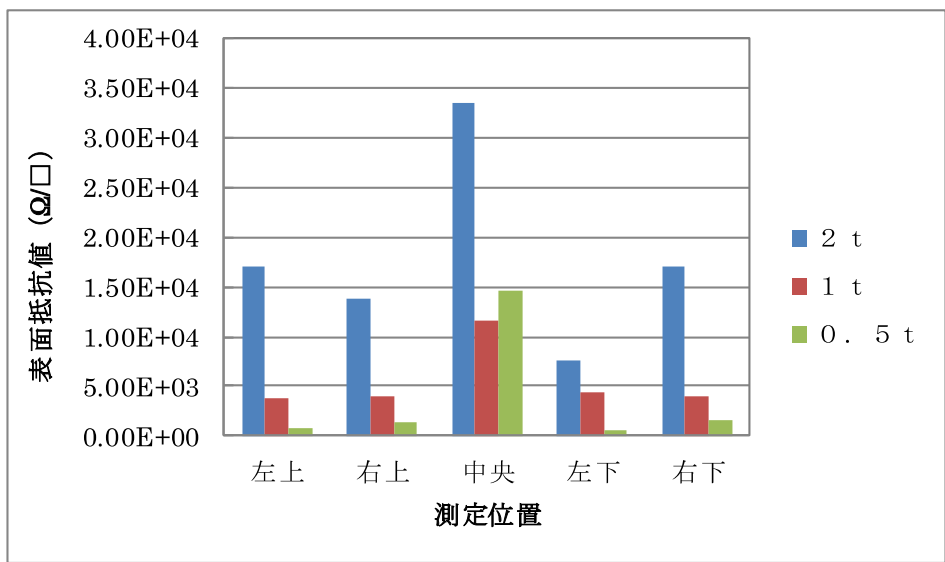
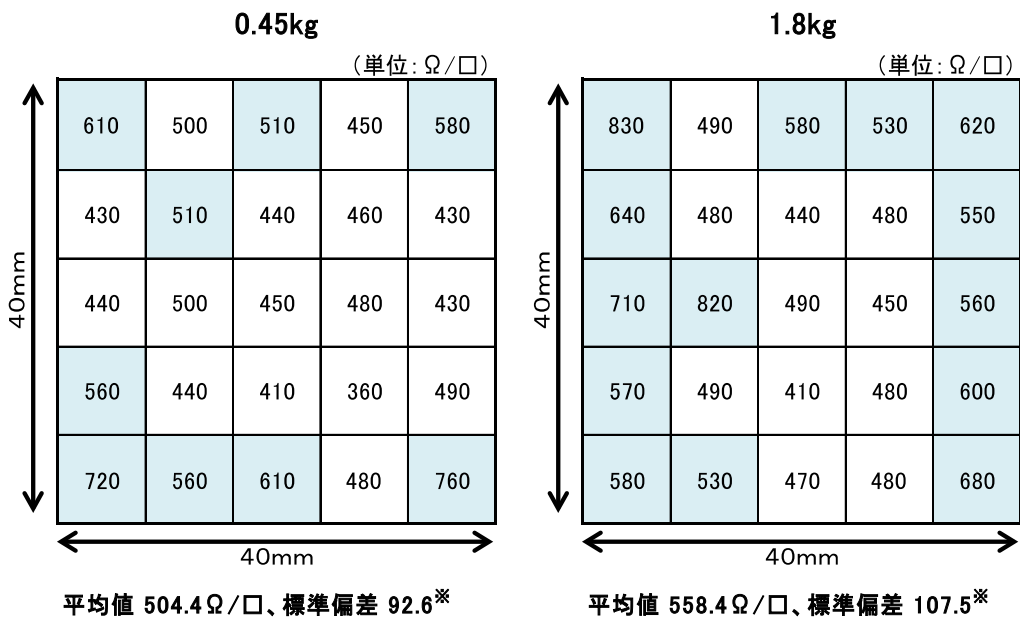


図 2.4.1-2-2-5 貼り合わせ荷重 2t、1t、0.5t で作製した  
グラフェン透明導電膜の表面抵抗値の比較

図 2.4.1-2-2-6 には荷重 0.45kg、1.8kg で貼り合わせたグラフェン透明導電膜の表面抵抗を示す。測定位置を変え、25 点を詳細に測定したところ、どちらも低い抵抗値を示し、標準偏差から面内分布も良いことが解った。プレス機で見られた中央部分の抵抗値増加も錘では見られなかった。

高い荷重で貼り合わせた場合はグラフェン透明導電膜の抵抗値が悪くなるが、2kg 程度の荷重では抵抗値に影響しないことが解った。



※ 25 点の表面抵抗値のうち 1000 (Ω/□) 以上を除いて算出した。  
白マスは 500 Ω/□ 以下、青色マスは 500 Ω/□ 以上

図 2.4.1-2-2-6 貼り合わせ荷重 0.45kg、1.8kg で作製した  
グラフェン透明導電膜の表面抵抗値の比較

## 2. 接着剤の硬化工程

多くの接着剤は硬化する際に縮合反応を起こして体積が縮小する。その際、グラフェンに内部応力がかかり、グラフェンドメイン間の導電パスが一部遮断されることが考えられる。硬化収縮の異なる三種類の接着剤、日本合成化学社製UV硬化樹脂(7550B:硬化収縮率3.5%)、アセック社製UV硬化樹脂(エースタイト:硬化収縮率は未開示)、日新レジン社製熱硬化エポキシ樹脂(クリスタルレジンII:硬化収縮率:0.1%)、を用いてグラフェン転写を行い、表面抵抗を比較した。表面抵抗は四探針法でサンプルの四隅と中央の5点について測定した。なお、グラフェン付き銅箔はグラフェンプラットフォーム社で作製された銅箔上熱CVDグラフェンを用いた。

図2.4.1-2-2-7に示すように、どの樹脂を用いた場合も数百から数千の表面抵抗を示していた。これにより、硬化収縮率によって抵抗値が大きく変化しないことがわかった。

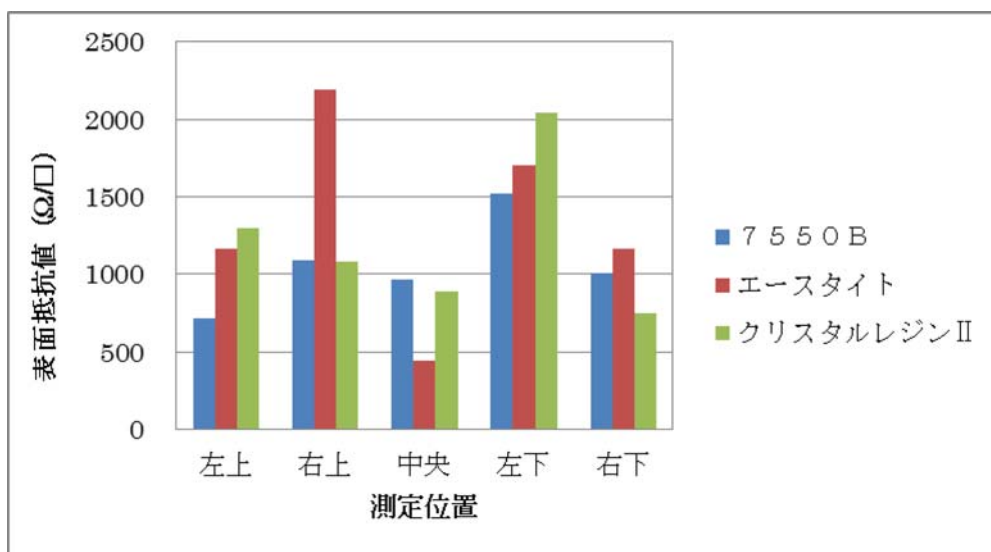
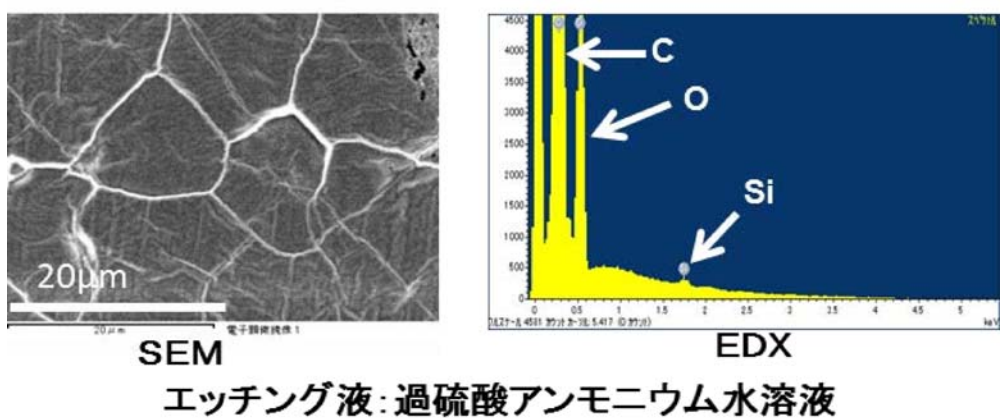
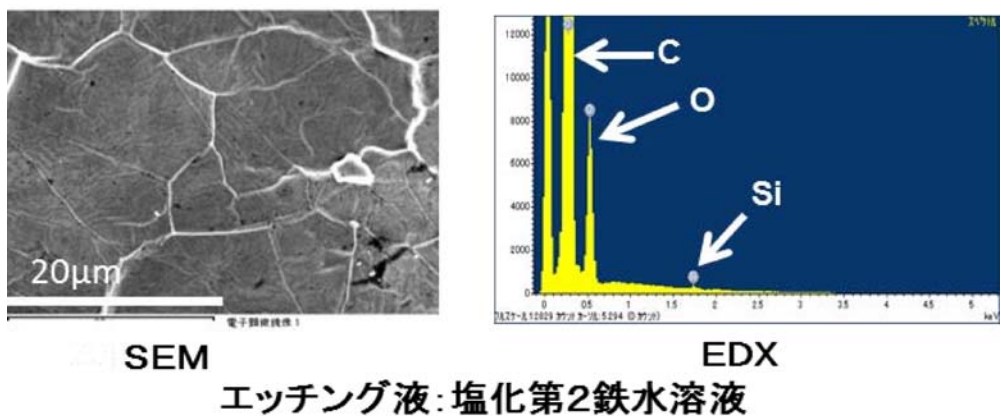


図 2.4.1-2-2-7 硬化収縮率の異なる樹脂で転写したグラフェン透明電極の表面抵抗値

## 3. 銅箔のエッチング工程

銅箔のエッチングは、硝酸、塩化第2鉄水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液などが用いられる。これらで銅箔を溶解した後、純水で洗浄することで、グラフェン透明導電膜が得られるが、グラフェン表面にエッチング液の残渣が残ると、グラフェンの移動度等に影響を与えることが考えられる。グラフェン付き銅箔をエッチングする際、硝酸を用いると水素の泡が発生し、グラフェン膜が一部破壊される。よって、塩化第2鉄水溶液と過硫酸アンモニウム水溶液でエッチングし、イオン交換水で2時間十分に洗浄した後、エッチング残渣の残りをSEM-EDXで調べた。

図2.4.1-2-2-8にその結果を示す。エッチング残渣が表面に付着していれば、塩化第2鉄水溶液の場合は鉄(Fe)や塩素(Cl)原子が、過硫酸アンモニウム水溶液では窒素(N)や硫黄(S)が検出される。しかし、どちらもC、O、Siのみであり本手法ではエッチング残渣は残っていないことが解った。なお、SEM画像の白いスジは、グラフェン合成基板であるCuグレインの跡(図2.4.1-2-2-9)であり、転写工程による割れや切れ目ではなかった。



	原子濃度 (%)		
	C	O	Si
塩化第2鉄水溶液 (10wt%)	87.97	11.92	0.11
過硫酸アンモニウム水溶液 (0.5M)	88.66	11.21	0.12

図 2.4.1-2-2-8 塩化第2鉄水溶液と過硫酸アンモニウム水溶液による Cu エッチングで作製したグラフェン透明電極の表面 SEM と EDX による組成分析



図 2.4.1-2-2-9 グラフェン合成に用いた銅箔表面の光学顕微鏡写真

透明接着剤によるグラフェン転写技術開発として、グラフェンとPETフィルムの貼り合わせ圧力、接着剤の硬化収縮、エッチング残渣の課題に取り組んだが、貼り合わせ圧力が最もグラフェンフィルムの表面抵抗に影響した。銅は金属の中でも非常に柔らかく、伸びやすい性質がある。圧力を加えること

で、基材の銅箔が若干伸びてグラフェンメイン間が離れたことが、抵抗値悪化の原因と推測する。グラフェンが形成された基材の取り扱いに注意し、基材の伸び等の変形が極力ないようなハンドリングが最も重要であることがわかった。

#### ○複合化技術

プラズマCVD法で合成したグラフェン膜において、転写工程で発生する割れや傷により導電率が低下する課題に対し、本研究では、高品質グラフェンフレーク（以下、「GrF」という）を合成し、GrFの集積（塗布）膜をグラフェン透明導電フィルム（転写膜）上に形成した後に、後処理により導電率を回復させる透明導電性の向上技術を検討した。

本項目では高品質GrF合成・調製手法として、黒鉛のせん断力付与による剥離等を主に実施した。具体的には、以下のように整理される。

＝GrFトップダウン型調製法

－物理的手法

・（A）せん断剥離法

－化学的手法

・（B）黒鉛層間化合物（GIC）形成法

トップダウン型調製法は、大きい原料を用いて、処理を進めて所望の大きさまで小さくする方法を意味する。黒鉛やグラファイトシートを原料として用い、物理的あるいは化学的手法を駆使してGrFを形成することを目的としている。これらの検討を通して次工程の塗布に使用可能な高品質GrF合成や調製手法の技術確立を試みた。また本研究において高品質黒鉛原料としてはHOPG（高配向熱分解黒鉛）や、本提案の研究開発項目2.4.2で開発する高分子焼成により作製した高品質グラファイトシート、また比較的入手が容易な天然・人造黒鉛等から選択して用いた。

これらの手法により得られた高品質GrFは、均質かつ膜面全体で極限的に薄い均一塗布が達成できるスピコート法、スプレーコート法等を適用し、透明性を棄損しない優れた面内均一性を有するGrFの集積膜形成を、酸化グラフェンと非酸化グラフェンについて実施した。

そしてGrF集積膜への後処理を実施することで、透明導電性能の更なる高性能化を図った。具体的には、還元性試薬を用いた化学的な手法や、加熱やアニール、あるいはプラズマ等の物理的手法を用い、酸素除去（還元）や存在する欠陥構造や結晶性の回復により導電性の向上を図った。

＝均一膜形成実験、後処理実験

・（C）酸化グラフェン集積膜の形成および後処理

・（D）非酸化グラフェン集積膜の形成

以降これら検討結果の詳細を記す。

#### （A）せん断剥離法

せん断剥離法による高品質GrFの調製については、物理的作用（衝突・剪断）による層間剥離に重点を置きつつも、化学的作用に依る層間拡張効果を加味した積極的な剥離促進を狙い、研究を行った。

具体的には、先ず装置として強い物理的作用を原料に付与できるミキサーミルおよび遊星ボールミルを主として用いた。また原料としては天然（または人造）黒鉛とその化学修飾物（事前もしくは物理的作用と同時に処理）などを用いた。

装置における主な調製（処理）条件は以下の通り。

- ・ 処理時間：2 時間以上
- ・ ボール径：直径 5、10、15mm
- ・ 雰囲気：大気圧で乾式または湿式（分散媒使用）
- ・ 処理条件：ジルコニア (Zr) 容器、ボール径 10mm、原料：天然黒鉛 (80 μm)

処理時間ごとの分散性変化を図 2. 4. 1-2-4-1 に示す。処理時間の増大に伴い、黒鉛粒径の分散分布は小粒径側にシフトすること、また分散媒 (N-メチル-2-ピロリドン; NMP) 中の分散性も良好となることが分かった。但し平均粒径については 4 時間ほどで飽和する。

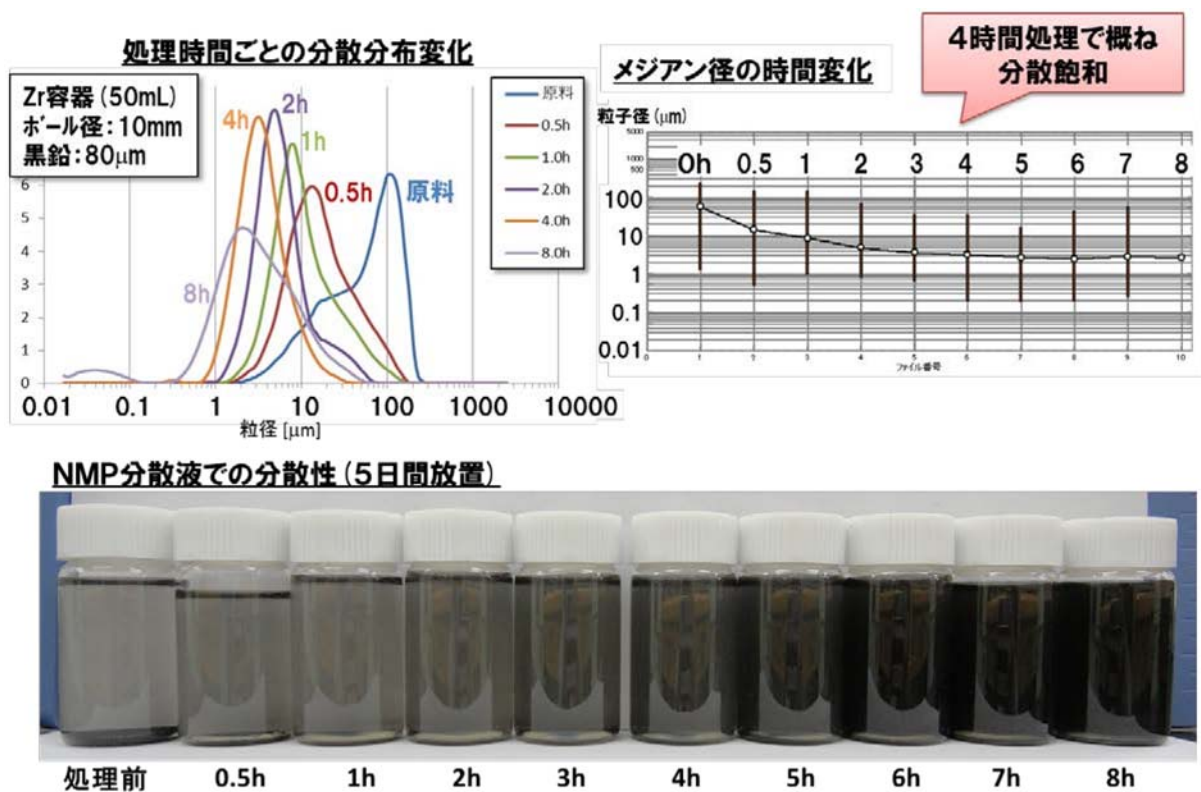


図 2. 4. 1-2-4-1 処理時間ごとの分散分布、分散性の変化

処理時間ごとの黒鉛の形態変化について電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察した結果を図 2. 4. 1-2-4-2 に示す。処理時間が長くなるほど、黒鉛の平坦な構造が徐々に微小となり、4 時間が経過する頃には、非常に細かい多孔質な凝集体を形成していることが分かる。また図 2. 4. 1-2-4-2 の写真中には、FE-SEMに組み込まれたエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) にて得られた各試料の酸素原子の原子数比率を酸化度として示した。その結果、処理が進むにつれ、原料対比で酸化度が増大することが分かった。本処理は大気中で行っているが、処理中に大気中に存在する酸素と結合し、何らかの官能基化が進行して酸化度が増大したものと推測される。

これら以外にボール径あるいは原料である天然黒鉛の粒径を変更して処理を行ったが、得られた処理品の分散分布については大きな差異は見られなかった。

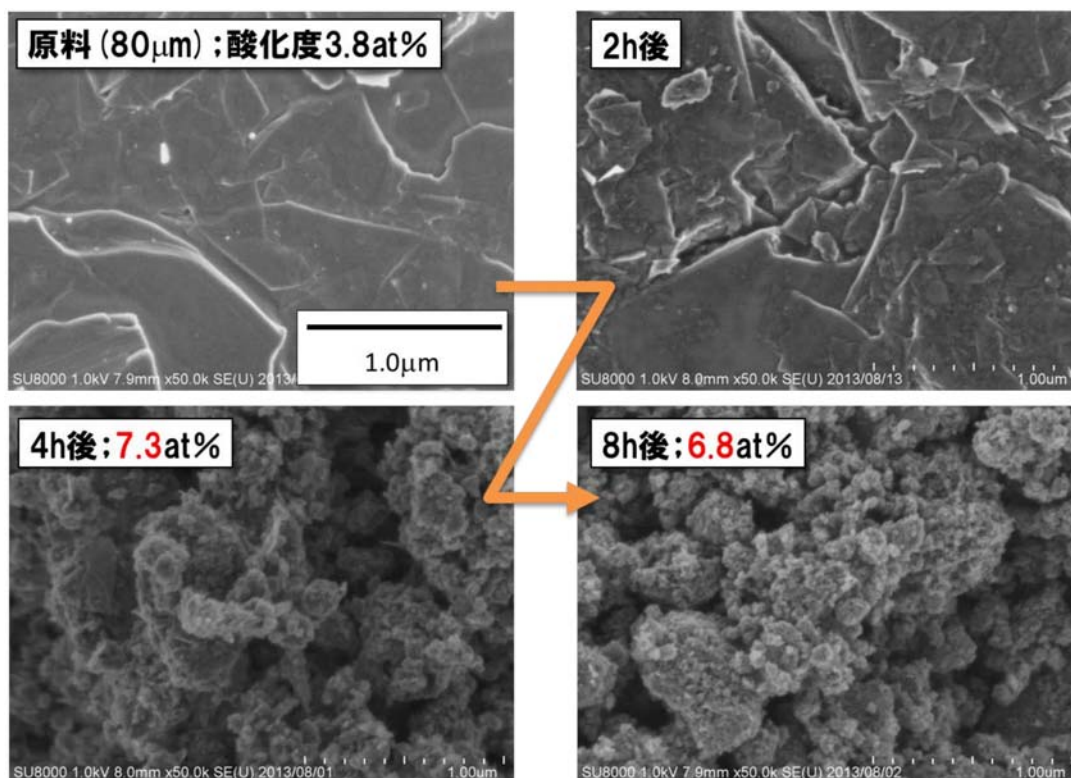


図 2.4.1-2-4-2 処理時間ごとの黒鉛の形態変化

上記の結果より、遊星ボールミルでの標準条件を直径 10mm ボール(10 個)使用、4 時間処理、天然黒鉛(平均直径 100 μm; 50℃での熱風乾燥および真空乾燥をそれぞれ 12 時間以上施したもの)として、次に化学的作用を併用した検討を行った。

上記物理的処理のみでは粉碎のみが進行し、本研究で目的とする剥離された高品質 G r F を得るのは難しいと考え、物理的処理段階で化学的作用により黒鉛層間を広げて、物理的処理中の剥離を促進する手法を着想した。具体的には、固体の試薬で物理的処理中に分解されつつ黒鉛に化学的作用(反応など)をして黒鉛層間が広がり、徐々に剥離が進行する、というものであり、固体試薬としては以下の過酸化水素付加物を選定した。固体試薬としての利点は、取扱容易性および乾式処理を達成しうる点である。

- ・ 過酸化水素付加物-A
- ・ 過酸化水素付加物-B
- ・ 過酸化水素水(30%) ※比較用

まず過酸化水素付加物 A について、添加量毎の分散分布、メジアン径あるいは最小粒子径の変化を図 2.4.1-2-4-3 に示す。



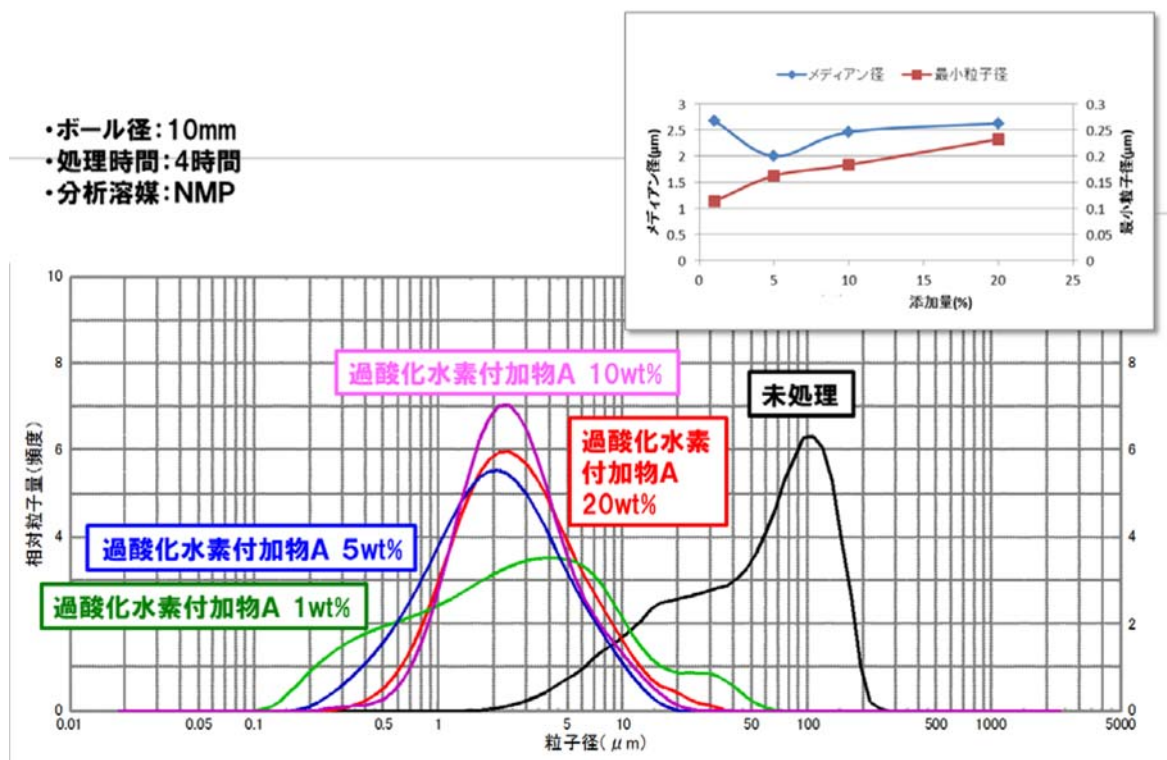


図 2. 4. 1-2-4-3 過酸化水素付加物 A 添加での黒鉛の遊星ボールミル処理結果

4 時間の処理において、概ね過酸化水素付加物 A の添加量が増大するほど分散はむしろ劣る結果が得られている。これは過酸化水素付加物 A による化学的変化はあまり起こらず、むしろ物理的処理を阻害する効果の方が強く表れたためと推測される。

得られた試料の FE-SEM および EDX の結果について図 2. 4. 1-2-4-4 に示す。EDX における酸化度は、過酸化水素付加物 A の添加量が増大するに従い、大きくなる傾向にあるが、これは残留過酸化水素付加物 A に由来するものと考えられる。むしろ原料黒鉛の粒径は過酸化水素付加物 A 量が多いほど粗く大きいまま残っていることが分かり、この観察結果からも過酸化水素付加物 A による物理的剥離の阻害が推測される。

過酸化水素付加物 B についても結果はほぼ同様で、添加量の増加に伴い、平均粒径は大きくなる傾向にあった。また過酸化水素水については、殆ど微細化されていない結果となった。これは実質的に水を加えた湿式処理となったため、ボールと原料黒鉛の接触効果が低減され、粉碎の頻度が下がったためだと思われる。

最終的にこれら 3 種の過酸化水素付加物の粉碎効果を比較すると、図 2. 4. 1-2-4-5 の様になる。

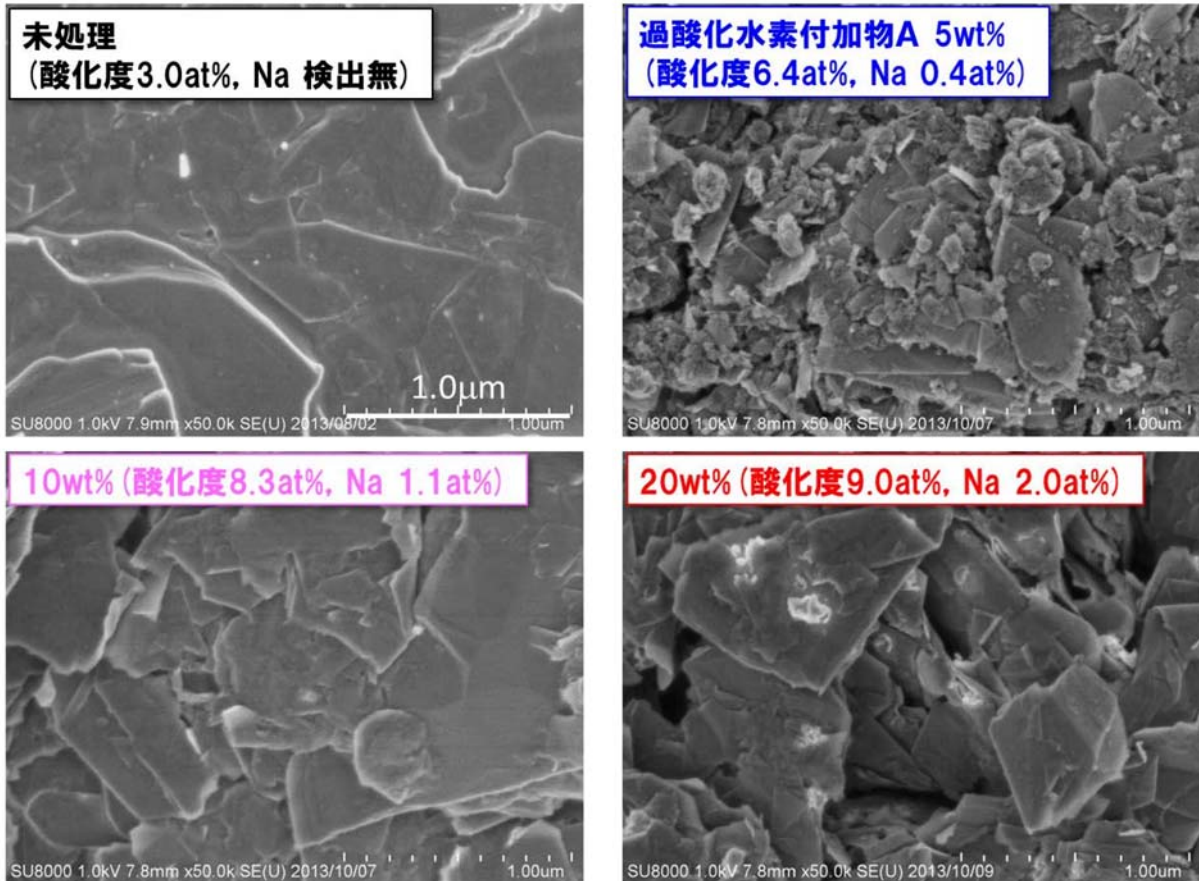


図 2. 4. 1-2-4-4 過酸化水素付加物 A 添加品の S E M 観察結果

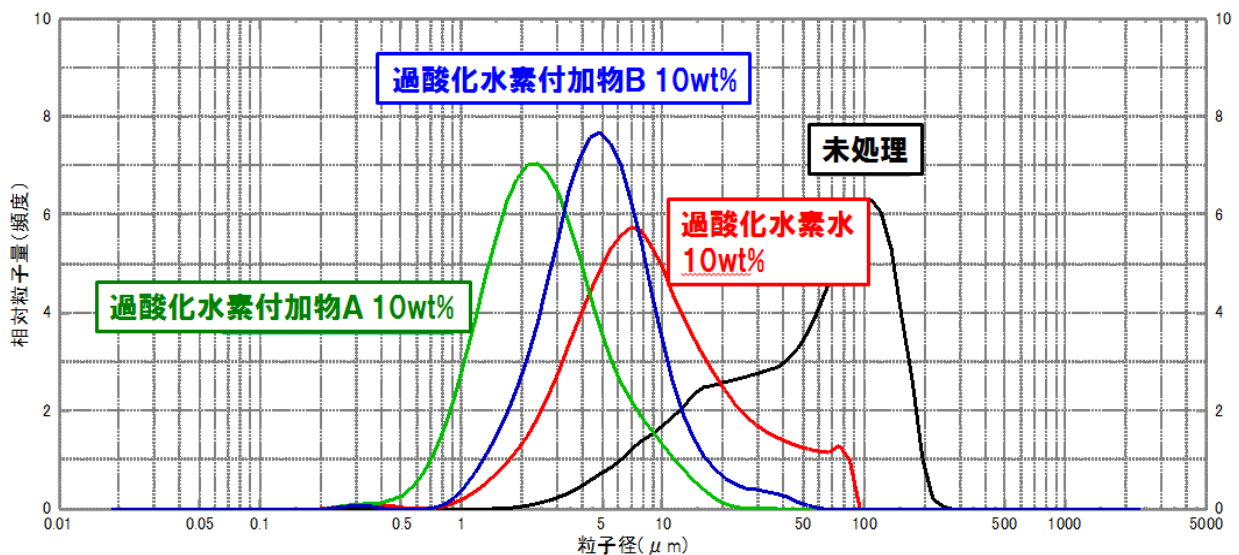


図 2. 4. 1-2-4-5 過酸化水素付加物の剥離効果の比較

すなわち、過酸化水素付加物 A が最も剥離促進に効果的である結果となり、また図 2. 4. 1-2-4-1 の結果と比較しても、化学的作用を加味することで、より微細化が促進されることが明らかとなった。

上記物理的手法に対し、GrFの合成・調製手法としては、有機あるいは無機試薬を用い、化学的な作用ないし反応を利用した化学的合成手法が知られている。その中でも天然黒鉛あるいは人造黒鉛を原料とした、汎用技術の1つである強酸化剤処理法については、ハマー法（参考文献：J. Am. Chem. Soc., 80, 6, 1339 (1958)）や改良ハマー法（参考文献；J. Mater. Chem., 16, 155 (2005), 他）が最もよく知られ、また汎用的に用いられており、本研究では、該ハマー法を基に、特に酸化度の低い高品質GrFの調製技術について検討した。

典型的なハマー法では酸化度（酸素原子の原子数分率）として40at%程度の厚み1nm程度（グラフェン層数で1~2層）のGrFが得られるが、これをそのまま還元処理して用いても、得られたGrFの導電性（品質）は低いものしか得られない（図2.4.1-2-4-6）。

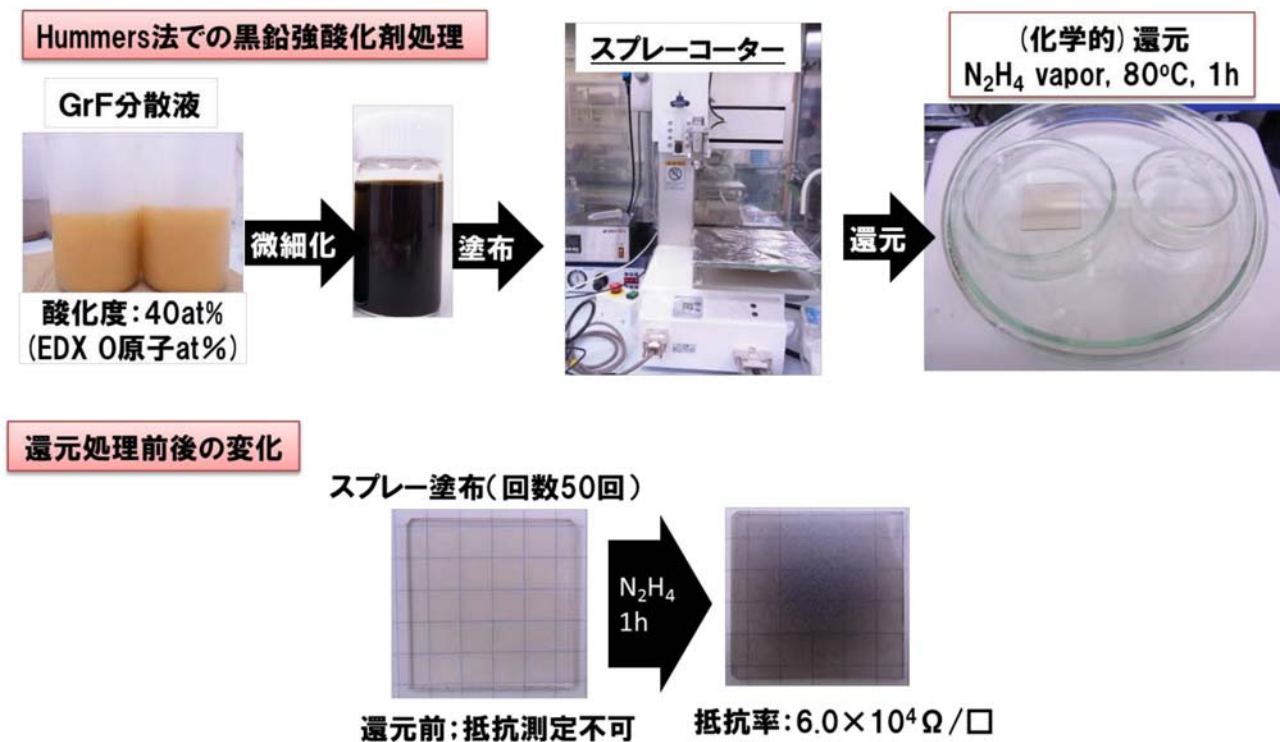


図 2.4.1-2-4-6 ハマー法でのGrFの性能

そこで、本研究では酸化処理の元となる酸化剤量を従来の1~2割に調節して、酸化度を下げる検討を行った。図2.4.1-2-4-7、8に低酸化度GrFの分析結果を示す。

酸化度11.5at%のGrFは、通常のハマー法で得られるGrFよりも厚くなる傾向にある。しかし比較的薄いもの(数nmレベル)も存在しており、分離技術により、薄いもののみ選別して用いることは可能である。

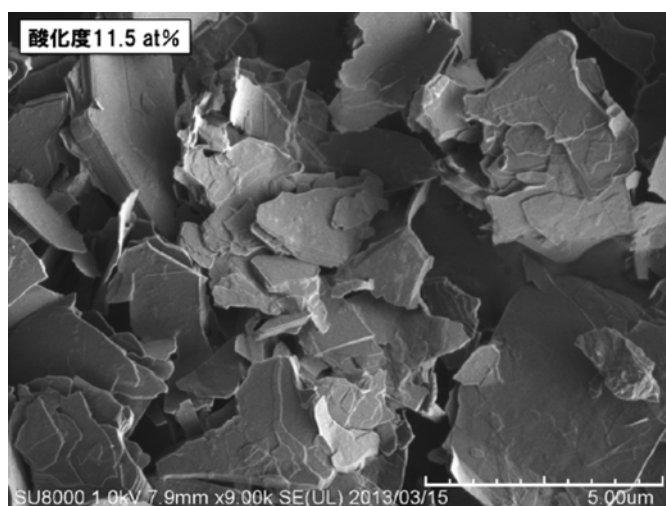


図 2.4.1-2-4-7 低酸化度GrFのSEM観察結果

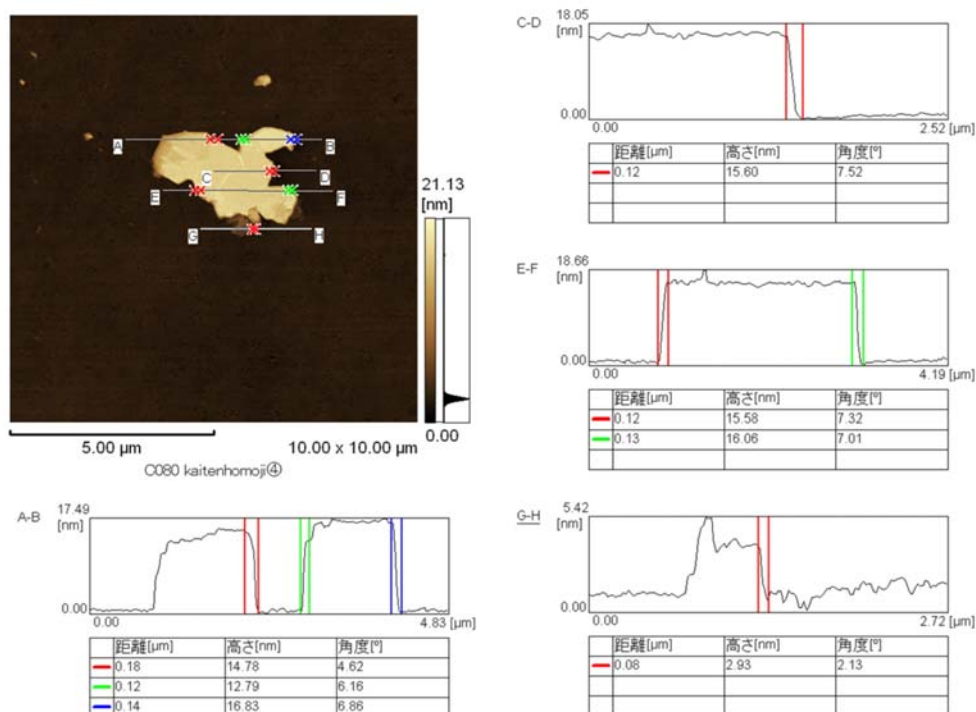


図 2.4.1-2-4-8 低酸化度GrFの原子間力顕微鏡（AFM）観察結果

### (B) 黒鉛層間化合物（GIC）形成法

化学的手法においては、原料である黒鉛の層間の作用を弱めてグラフェンとしての剥離促進を狙った黒鉛層間化合物（GIC）形成法についても実験を実施した。

GIC形成法としては気相法と液相法が知られているが、本研究では量産等の工業化を考慮し、液相法を採用した。また、層間挿入材料としては空気中で不安定な材料が多いが、比較的安定な $\text{MoCl}_5$ を用いた黒鉛- $\text{CHCl}_3$ - $\text{MoCl}_5$ の三元系GICを適用した(参考文献：炭素 157(1993) 69-74)。実験手順を以下に示す。グローブボックス内で、100mLフラスコへ、天然黒鉛(平均粒径  $100\mu\text{m}$ )0.5g、 $\text{MoCl}_5$ :1.0g、 $\text{CHCl}_3$ :50mLを投入し、5日間攪拌した。反応液から黒色物をサンプリングして2枚のスライドガラスの間に挟み、擦り合わせた後にラマンとAFM測定を測定した結果を図2.4.1-2-4-9、10に示す。

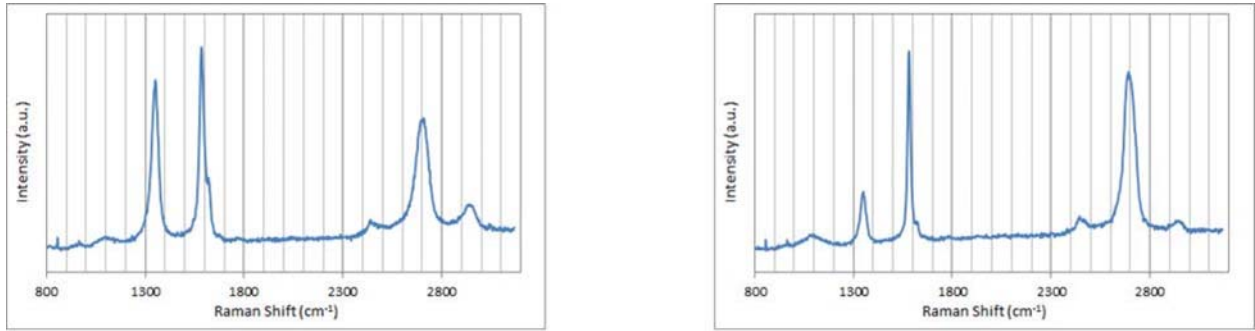


図 2.4.1-2-4-9 G I C のラマンスペクトル

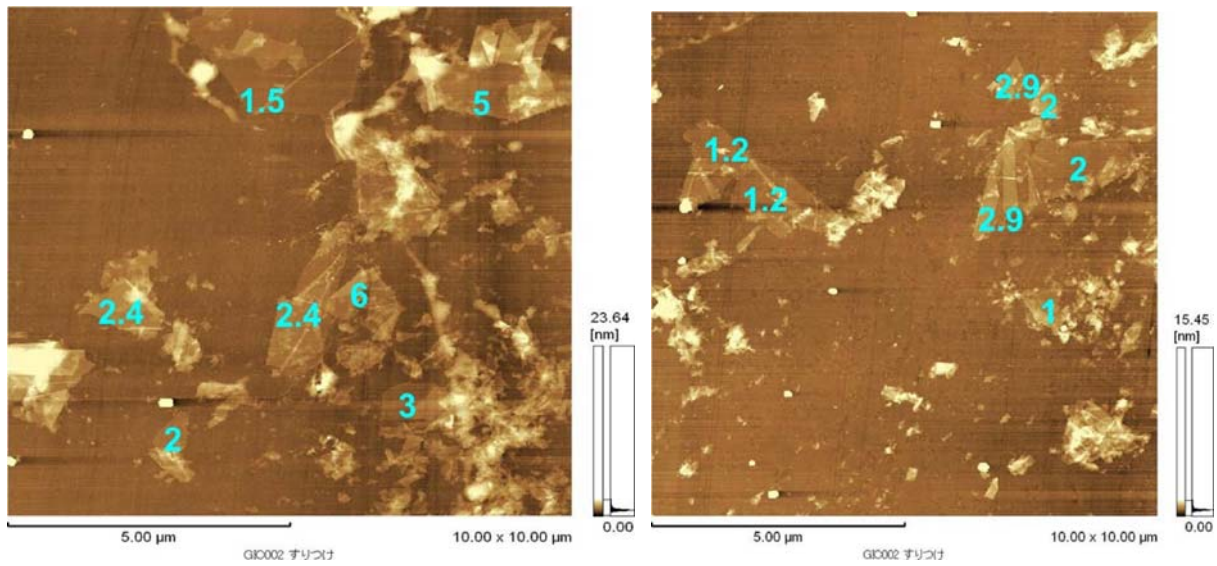


図 2.4.1-2-4-10 G I C の A F M

二つのラマンスペクトルは同一サンプルの場所を変えて測定した結果である。Dピークの大小の差はあるが、2DピークがGピークの1/2から同等程度の強度であり、比較的薄層化されていることが伺われる。二つのAFMは、ラマンと同様に同一サンプルの場所を変えて測定した結果である。面方向サイズは1~3 $\mu\text{m}$ で、厚みは1~6nmと、比較的薄い厚みであることが確認された。ただし厚みが20nm以上の部分も観察された。

次にXRDの測定結果を図2.4.1-2-4-11に示す。サンプルは反応液を濾過し、未洗浄のまま測定した場合と、水とアセトンで洗浄後に測定した結果を示す。

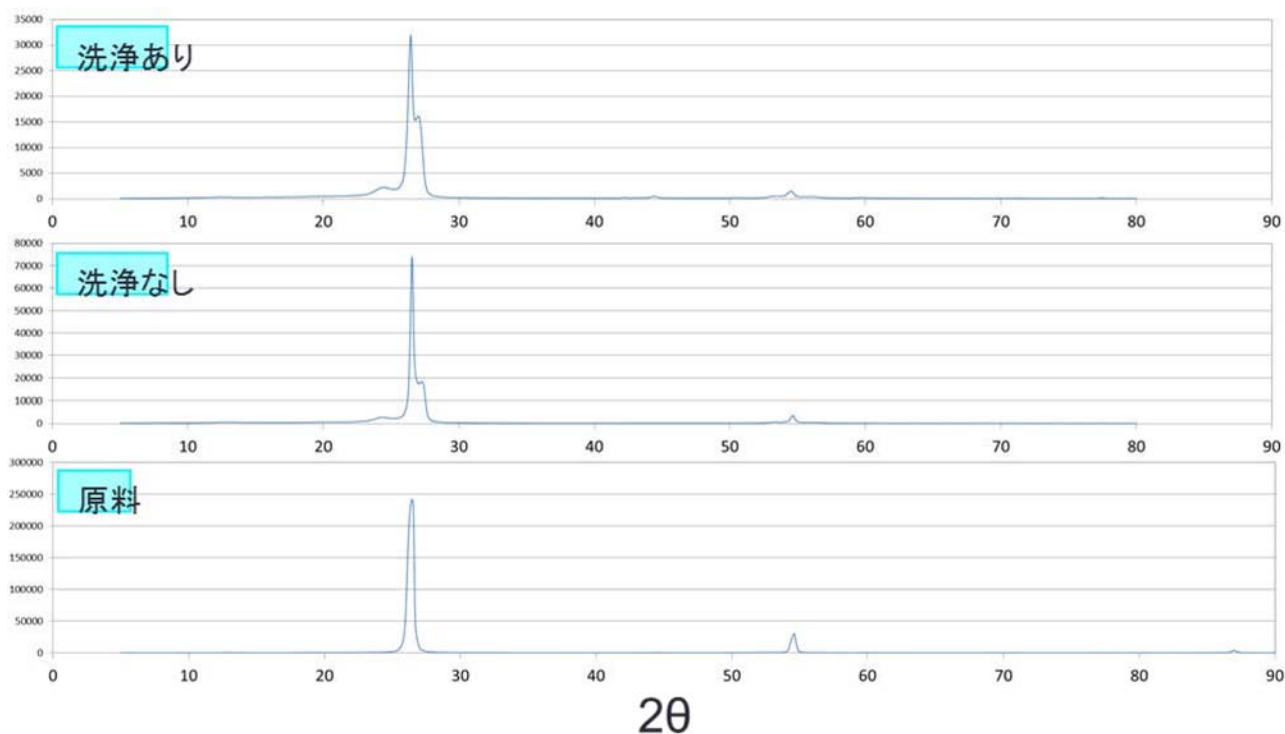


図 2.4.1-2-4-11 G I C の X R D

$2\theta = 27^\circ$  付近にあるピーク (002) において、原料に対して洗浄あり、なし共に、ピークから  $2\theta$  の低い方に小さいブロードピークが観察された。これは、層間の拡張を示唆しており、G I C の形成が伺われる。

続いて、反応液を濾過して得られた黒色粉体について、マイクロ波加熱を実施した。周波数は 2.45GHz、加熱条件は、500W、10~20 秒である。結果を図 2.4.1-2-4-12 に示す。マイクロ波加熱処理により体積が数十倍以上膨張しており、恐らく黒鉛の層間に  $\text{CHCl}_3$  が存在しており、加熱により気化し黒鉛が膨張したと考えられる。以上、XRD とマイクロ波加熱処理の結果から、G I C が形成されていることが確認された。

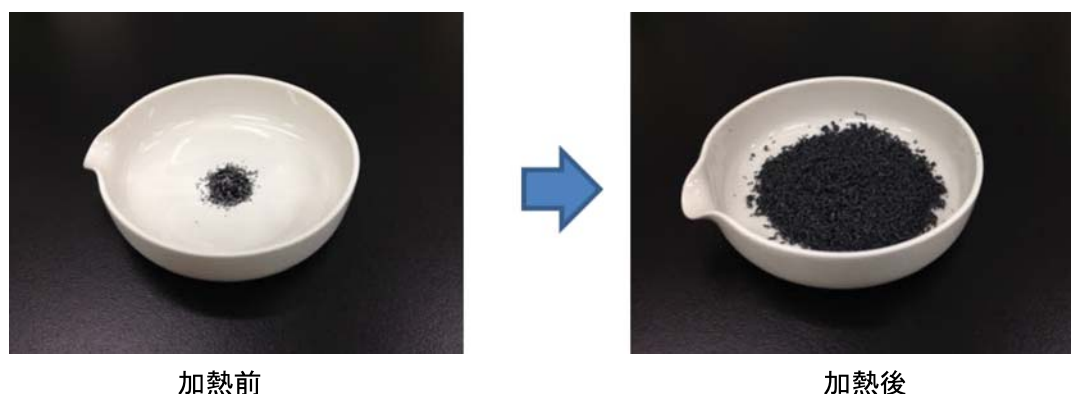


図 2.4.1-2-4-12 G I C のマイクロ波加熱処理

次に G I C の剥離処理実験を実施した。先のガラスの擦り合わせでは確実に G r F が得られるが、大量には処理できないためである。まず G I C を *o*-ジクロロベンゼン中で剥離処理した。G I C は濃度 1mg/mL となる重量分を投入した。結果を図 2.4.1-2-4-13 に示す。剥離処理は回転ホモジナイザーを用

いて行った。1万 rpm では剥離がそれほど進行しなかったため、2万 rpm 10分処理した。処理後10分間は分散状態を維持していたが、17時間後には全量沈殿した。G I Cの代わりに天然黒鉛を回転ホモジナイザーで同様に剥離処理すると、17時間以降も分散性を維持した分散液が得られることから、G I Cの場合はG r Fの厚みが薄くなり凝集性が増大したと考えられる。

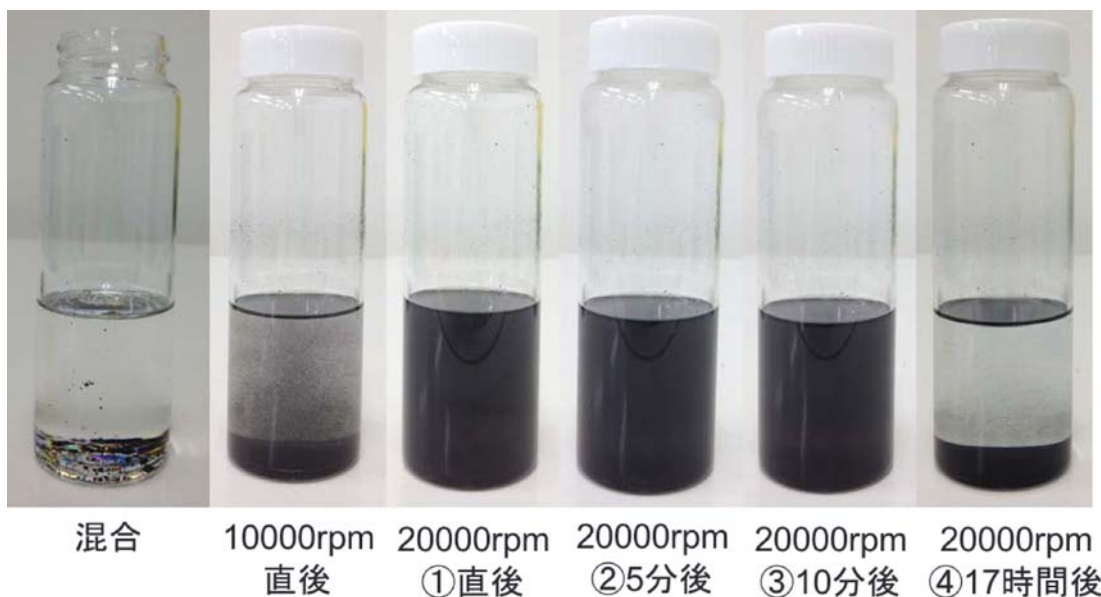


図 2. 4. 1-2-4-13 G I Cの剥離処理（回転ホモジナイザー）

液相での剥離処理では凝集が進行するため、固相の剥離処理として、メラミンを用いた剥離処理を実施した(参考文献：ChemCommun. 47(2011)p10936-10938)。G I C：0.05g と、メラミン：0.5g を専用容器に投入し、直径10mmのステンレス球と共にボールミル処理を30Hzで30分間行った。得られた粉体のSEM像を図2.4.1-2-4-14に示す。板状のG r Fが存在していることから、剥離は進行したと考えられる。しかしボールミル処理後の粉体をNMP溶媒へ投入しバスタイプ超音波分散器で1分間処理すると、沈殿が生じた。やはり薄層化したG r Fを液相で分散すると凝集が生じると考えられる。

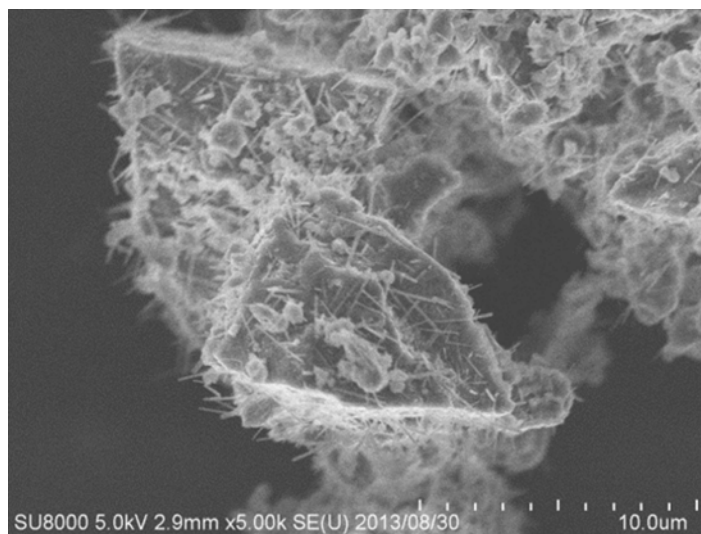


図 2. 4. 1-2-4-14 G I Cを剥離分散して得られた粉体のSEM像

(C) 酸化グラフェン集積膜の形成および後処理

次に高品質GrFの塗布検討を行った。均一な塗布手法としては、スピコート法あるいはスプレーコート法が知られているが、GrFの分散液自体の基本的な塗布挙動を把握すべく、まずは浸漬（ディップ）法を適用し、塗膜の制御および後処理（還元）での挙動について検討を行った。

ディップ法による手法概要と試料については以下の通り。

<ディップ法スキーム>

①あらかじめUV/O<sub>3</sub>で両面処理した石英ガラスを用意し、GrF分散液に浸す。

※GrF分散液：ハマー法調製の酸化度40at%、濃度3種(1.0, 0.5, 0.25)wt%分散液

②250°C×3時間で熱風乾燥した後、50°C×3時間の真空乾燥

③ヒドラジン蒸気70°Cで後処理（還元）

該方法で得られた各濃度での塗布&乾燥後の試料厚みの評価結果について、濃度1.0wt%の結果を図2.4.1-2-4-15に、また後処理前後の試料概観を図2.4.1-2-4-16にそれぞれ示す。各濃度での平均乾燥膜厚は、各試料の一部分を搔いて基板を露出した後、高さを測定して得て、それぞれ1.0wt%:1.086μm, 0.5wt%:0.150μm, 0.25wt%:0.053μmであった。

後処理して得た各試料は、多くの気泡が見られ、基板から一部剥がれていることが確認された。これは後処理（還元）時に発生したガス（酸素や二酸化炭素など）が気密性の高いGrF膜と、ガラス基板の間に閉じ込められたためと推測している。なおそれぞれのGrF膜の後処理後の導電性は、厚いほど導電性が優れる結果となった。

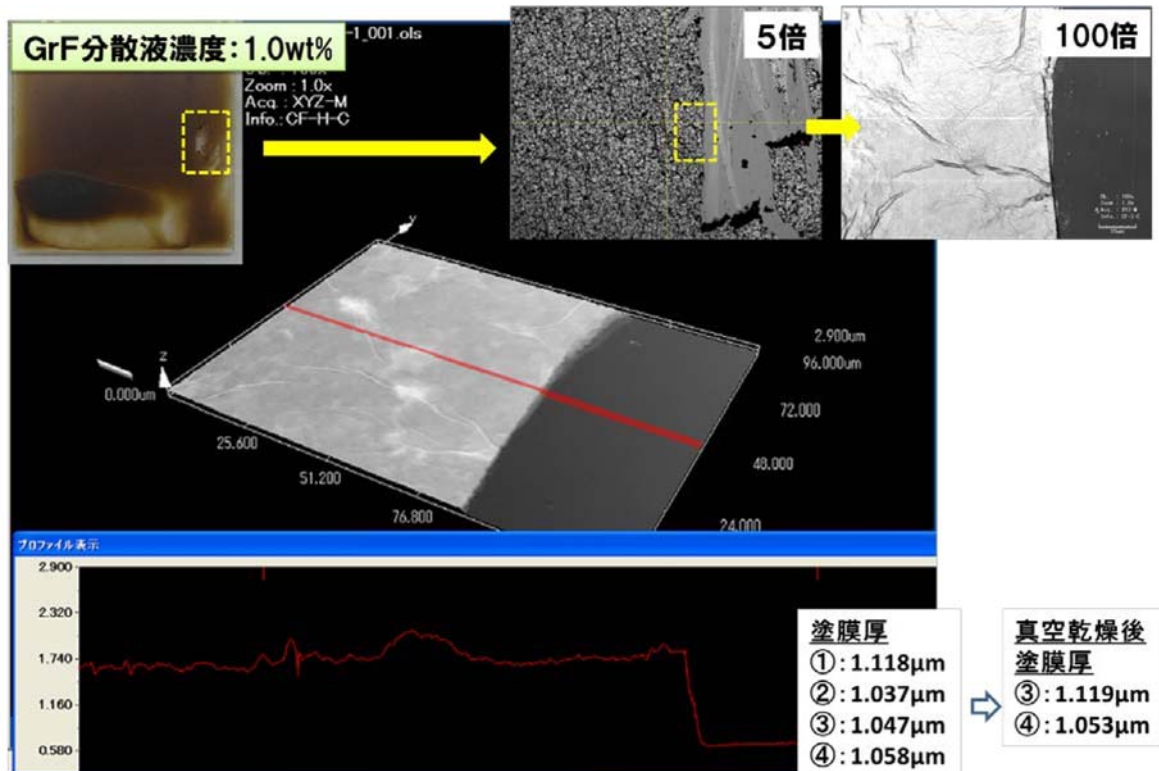


図 2.4.1-2-4-15 ディップ塗布GrFの厚み評価(濃度1.0wt%)



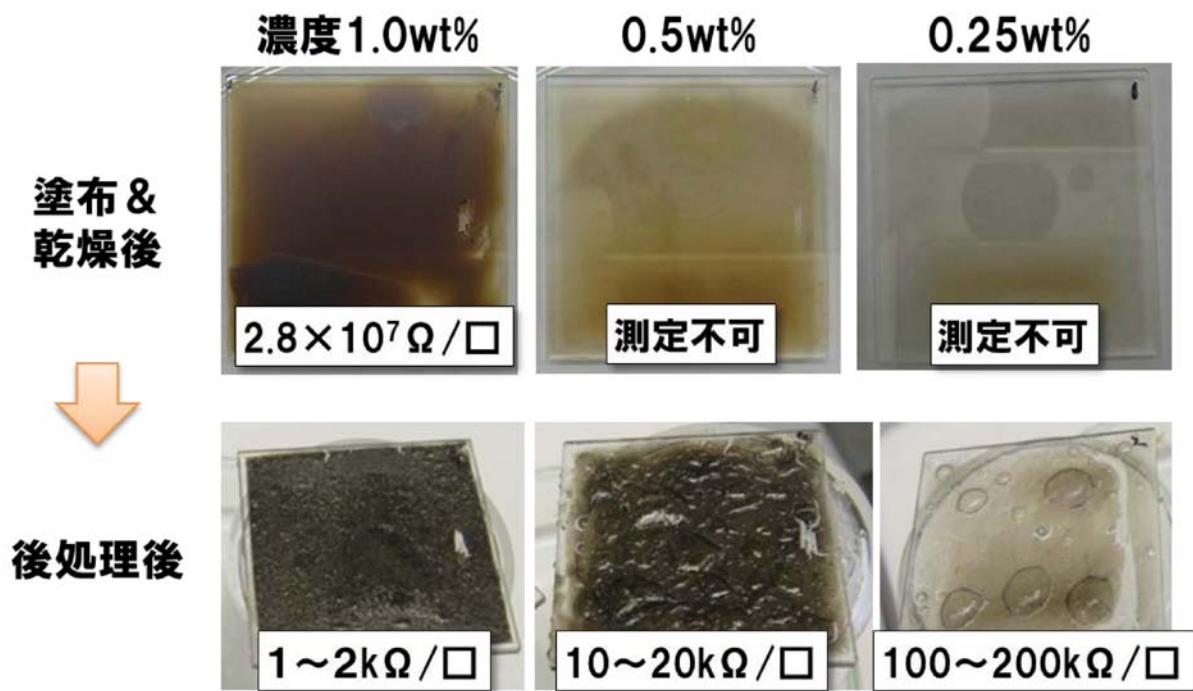


図 2.4.1-2-4-16 ディップ塗布 G r F の後処理前後比較

後処理中の気泡発生により、G r F 膜の平坦性が劣る結果となったが、後処理を液相で行うことで、水圧が掛かり、G r F の平坦膜が得られると仮説を立て、G r F 膜のヒドラジン水溶液で後処理を行った。図 2.4.1-2-4-17 に結果を示す。



図 2.4.1-2-4-17 ディップ塗布 G r F の液中後処理 (塗膜 0.5%品)

ヒドラジン水溶液中での後処理において、処理中、一部 G r F 膜の剥がれはあったが、処理後にすくい取ることで平坦な還元膜を得た。該 G r F 膜の導電性については表に示すように、ヒドラジン濃度の高い後処理が高導電性となる結果となったが、本結果より、高性能化のための後処理は、液中、高濃度還元処理により達成しうることが示された。

#### (D) 非酸化グラフェン集積膜の形成

##### (D) - 1. G r F 単片と集積膜の導電性比較

集積膜の導電性を向上させるため、G r F 単片の導電率を測定し、集積膜の導電率と比較することで、導電性の低下要因を探る実験を行った。本実験に使用した G r F は、電気化学的剥離 (以下、電解剥離)

により作製したものである。この電解剥離G r Fは、酸素含有量が約 10%であり、多少酸化されているため、分散剥離G r Fより凝集性が低く、独立したG r F単片が得られ易いという特徴がある。電解剥離G r Fの作製と測定基板上形成の手順を以下に示す。出発原料黒鉛は、カネカ社のグラファイトシート（商品名：Grafinity）を使用した。3電極式の電解セルを用い、各電極は以下の構成とした（作用極：グラファイトシート、参照電極：Ag/AgCl、対向電極：Pt）。電解液は、 $H_2SO_4$ とKOHの混合水溶液を使用した。一定電圧（1～5V）または周期的電圧（ $\pm 1\sim 5V$ の範囲で+と-を交互印加）を印加すると、グラファイトシートが電解液中に剥離した。その後、得られたG r Fを電解液から濾別し、洗浄、乾燥してG r F粉体を得た。これをDMF溶媒に投入し、バスタイプ超音波処理により分散液を得た。得られたG r FをSEMやAFM等で分析し、単片の面方向サイズ： $3\mu m\sim 6\mu m$ 、単片の厚み： $4nm\sim 14nm$ であることを確認した。この分散液を熱酸化シリコンウエハ上に滴下・乾燥して、G r F単片を形成した。次に、G r Fに4本の微小のPt電極を電子線リソグラフィにより形成した。具体的には、レジストをスピコートし、電子線を描画・現像後、Ptをスパッタ成膜し、リフトオフによりPt電極をパターンニング形成した。Pt電極の代表的なパターンニング例を図 2.4.1-2-4-18 に示す。導電性の測定は、van der Pauw法により実施した。測定結果をラマンスペクトルのDピークとGピークの強度比（D/G）と共に図 2.4.1-2-4-19 に示す。

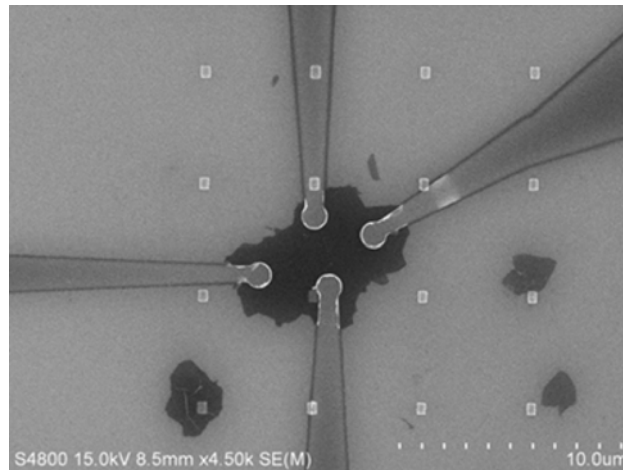


図 2.4.1-2-4-18 G r F単片に形成したPt電極の例

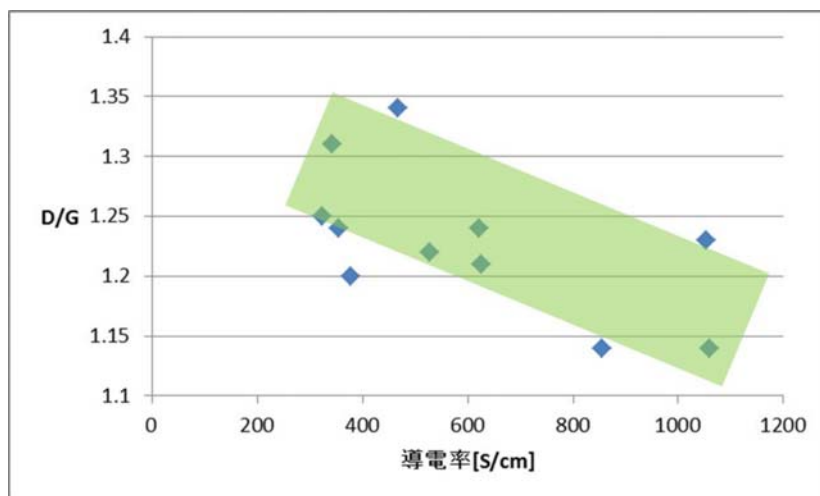


図 2.4.1-2-4-19 G r F単片の導電率とラマンD/G比の関係

およそ、D/G比が減少するにつれて導電率が增大する相関関係が得られた。G r F単片の導電率は、300~1100S/cmであることが確認された。このG r Fの集積膜は、LB法（ラングミュア=プロジェクト法）により実施した。即ち純水の表面にG r F分散液を滴下してG r Fを水面に浮かべさせ、移動壁により集積してガラス基板へ転写した。この様にして形成した集積膜の導電率は35S/cmであった。導電率は表面抵抗測定装置（三菱化学製 ロレスタ）で表面抵抗を測定し、SEMやAFM等で得られた膜厚から導電率を算出した。以上より、G r F単片の導電率は集積膜より10倍以上高いことが確認され、G r F間の接触抵抗が導電率低下の大きな要因になっていることが確認された。

#### (D) - 2. G I Cから剥離形成したG r Fの集積膜の作製

G I Cから剥離形成したG r Fは凝集性が高いので、分散液が沈殿を生じやすく不安定なため、分散剤を使用して分散液の安定化を図り、集積膜形成を試みた。実験手順を以下に示す。前項目(D)にて記載した、G I Cをメラミンと共に固相分散して剥離形成したG r F : 0.015gと、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（分散剤） : 0.5gをガラス容器に投入し、純水50mLを添加して回転ホモジナイザーを用いて5000rpm60分間処理した。その後遠心分離（1000rpm、20分間）により沈殿を除去後、濾過成膜（孔径 : 0.025 $\mu$ m）を行った。その後80 $^{\circ}$ C温水と冷水で洗浄した。真空乾燥後、表面抵抗を測定したところ、 $5.1 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ と低導電性であった。SEM-EDSにより元素分析を行ったところ、MnとSは検出されず、層間挿入材料( $\text{MnCl}_5$ )や分散剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）は除去されたと考えられる。しかし図2.4.1-2-4-20に示す集積膜のラマンスペクトルより、DピークがG I C形成時から増大しており、分散剥離処理により欠陥が増大したことが導電性低下の一因と考えられる。

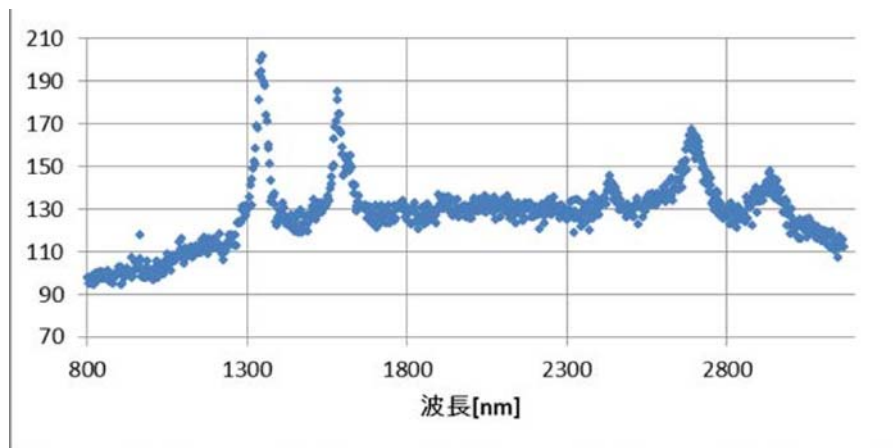


図 2. 4. 1-2-4-20 G I C 経由 G r F 集積膜のラマンスペクトル

## 2. 4. 1-3 フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発：他の既存材料と比較検討、および、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討

グラフェンは高いヤング率(1000GPa 以上)を示すことから、フレキシブル透明電極への利用が想定される。本研究開発項目では、円筒型マンドレル試験機(TYPE-2)を用いてマンドレル径 2~12mm におけるフレキシブル性を評価した。その結果を図 2. 4. 1-3-1 に示す。抵抗値の変化は殆ど無く、優れたフレキシビリティを示し、目標の 12mm マンドレル試験をクリアした。

現在市場で使われている透明電極の多くは I T O (酸化インジウムスズ) で作製されているが、マンドレル径 12mm の試験で抵抗値が大きく変化するため、フレキシブル性が求められる用途は困難であった。図 2. 4. 1-3-1 に示すように我々の検証試験でもマンドレル径 12mm 以下で I T O フィルムは著しい抵抗変化を示し、フレキシブル性に劣っていることが分かる。グラフェンフィルムはマンドレル径 12mm のみならず 2mm まで大きく抵抗値が変化しないため、この特徴を生かした下記二つの用途を抽出した。

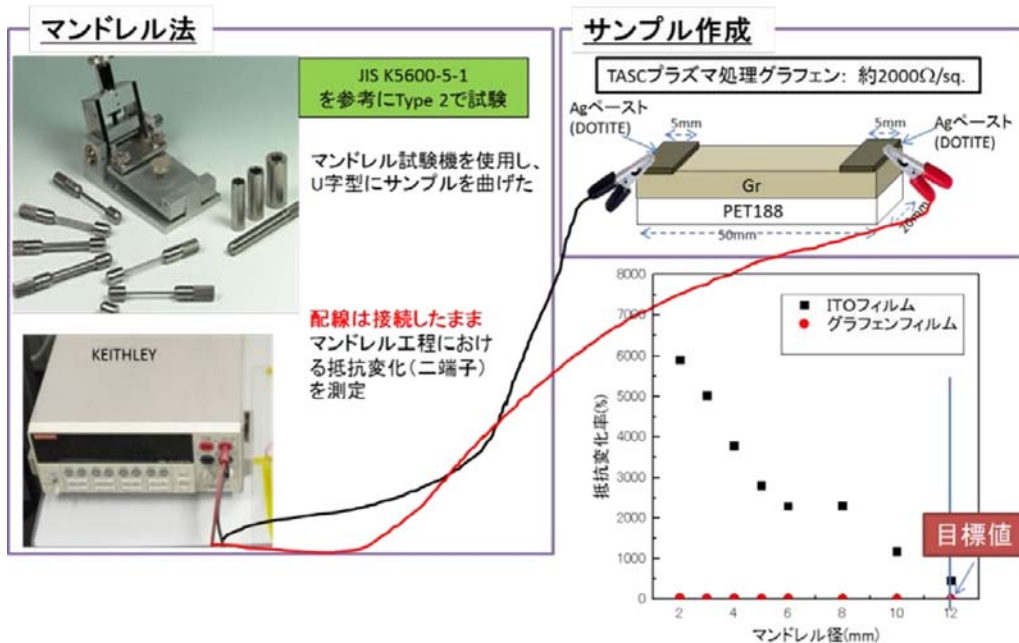


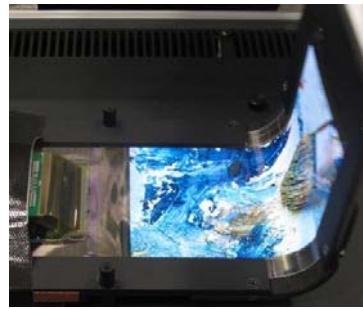
図 2. 4. 1-3-1 フレキシビリティ試験方法と試験結果

### < 静電容量タッチパネル、ディスプレイ用のフレキシブル透明電極 >

近年の携帯電話は、曲面ディスプレイ(エッジスクリーン)が採用され、端末の側面にさまざまなアプリケーションや天気予報等を表示させることができる。このようなディスプレイのタッチパネルにはフレキシブル性が求められる。今後、折り曲げ可能なディスプレイや紙のように丸められる、やわらかい素材でできたディスプレイの登場が予測されている。これらに用いるタッチパネルにはより高いフレキシブル性が要求されることから、グラフェンの有望な用途の一つであると考えられる。



曲面ディスプレイ  
サムソン社



曲がるディスプレイ  
NOKIA 社



丸められるディスプレイ  
クイーンズ大学（カナダ）

図 2. 4. 1-3-2 グラフェンに有望な用途：フレキシブル透明電極の例

### <ウェアラブルデバイスの電極>

2015年2月末に開催されたナノテク展において、超軽量フレキシブル透明導電膜を展示した。数ミクロン厚さのPETフィルムにグラフェンを形成したもので、いくら風で揺れても、数百ミクロンの曲率で折り曲げても抵抗値が変化しないフレキシブル特性を示し、来場者の注目を集めた。

非常に薄く軽いので、装着感のないウェアラブルデバイスの電極などに利用されることが想定される。また、安定な炭素のみでできた電極であるため、生体親和性が良いことや長時間使用しても汗などで電極が劣化する心配がないなど、フレキシブル性以外でも優れた特性が期待される。



超軽量フレキシブル透明導電膜



ウェアラブルデバイス

図 2. 4. 1-3-3 グラフェンに有望な用途：ウェアラブルデバイスの電極の例

## 2. 4. 2 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発

### 2. 4. 2-1 はじめに

#### 2. 4. 2-1-1 研究開発の背景と目的

近年、エレクトロニクス業界における熱はLSIにおける発熱の問題、LEDの発熱による発光効率低下の問題、小型電子機器におけるヒートスポットの問題などその重要性を増している。このような発熱に対する部材には熱拡散部材(Heat Dissipating Material)と層間熱接続部材(Thermal Interface Material: 以下TIMと略す)があり、このような熱対策部材の日本市場は3050億円(2011年)である。現在、熱拡散部材として高分子を原料とした高熱伝導性グラファイトフィルム(厚さ75 $\mu$ m~17 $\mu$ m)が実用化されており、携帯電話などの熱拡散部材として大きな市場を形成しようとしている。一方、TIM用途の普及品としては、例えば一般的に、(高分子/フィラー)系のコンポジット材料が使用されているが、より高性能のTIMが強く要望されている。

図2.4.2-1-1には多層グラフェンTIMの原理を示す。この図に示す様に、通常熱接合界面は完全な平面ではないため、界面に熱伝導率の極めて低い空気層(0.02W/mK)が存在し、界面での熱抵抗を大きくしている。この界面での熱抵抗を小さくし、スムーズに熱を移動させるために用いられるのがTIMである。一般的にTIMとしては、高分子/フィラー複合材料が使用され、その厚さは0.5~5mm程度、熱伝導率は1~5W/mK程度である。しかしながら、これらの特性はCPUやLEDなどのより高温の素子に対しては耐熱性が不十分であり、より高性能な(熱抵抗が小さく、高温使用可能な)TIMが求められている。多層グラフェンTIMはグラフェン膜が柔軟で界面抵抗を小さく出来る事、極めて薄いためバルク熱抵抗が小さい事、厚さ方向の熱伝導率が5W/mKであって高分子/フィラー系TIMと同等以上である事、面方向の熱拡散率が大きく多点接続効果が期待される事、さらに非常にすぐれた耐熱性を持つ事、などの可能性を持っており、優れたTIMとなる可能性がある、と考えられる。

即ち、本研究開発項目2.4.2の目的は、高分子焼成法により高性能(高熱伝導特性を持つ)多層グラフェンの製造技術を開発し、TIMとしての特性を確認する事である。なお、ここでは3 $\mu$ m以下の超薄膜グラファイトを多層グラフェンとして取り扱う。

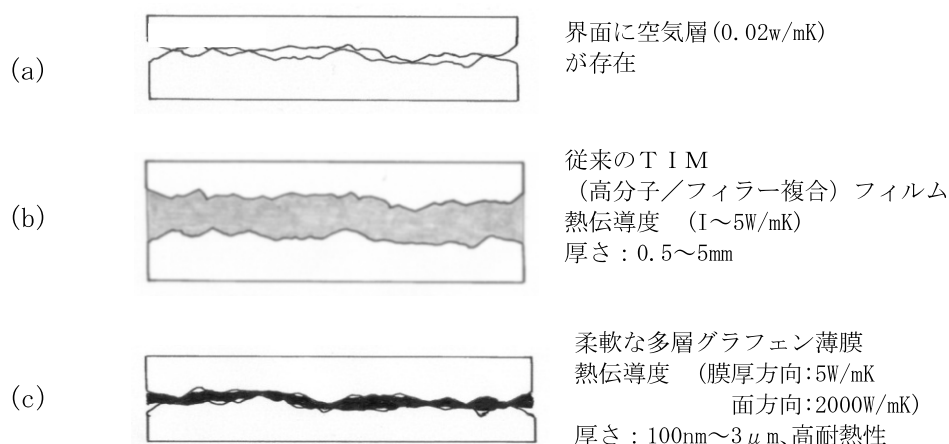


図 2. 4. 2-1-1 多層グラフェンTIMの原理

## 2. 4. 2-1-2 目標と結果の概要

本研究開発項目 2.4.2 の目標は、単結晶グラファイト相当する、世界最高熱伝導特性を有する多層グラフェンを開発することであり、具体的には以下の特性を持つ多層グラフェンを開発する事である。

- ・面方向熱伝導率 2000W/mK 以上（世界最高値）
- ・厚さ方向熱伝導度 5W/mK
- ・厚さ 100nm~3 $\mu$ m の範囲
- ・サイズ 2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>以上

本研究開発項目2.4.2で得られた結果を（1）～（4）にまとめる。

- （1）3種類の厚さ（それぞれ、2.1 $\mu$ m、1.4 $\mu$ m、0.9 $\mu$ m）の多層グラフェンを作製し、高品質化の取り組みによって、熱伝導度：膜面方向2000W/mK、膜厚方向5~7W/mK、サイズ2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>以上を達成した。
- （2）ポリイミド薄膜の基礎的技術確立を行った。また、多層グラフェンを作製するための炭素化・グラファイト化のプロセスの検討を行い、高品質化と製造上の課題解決に取り組んだ。
- （3）BBL高分子を用い100nm~1 $\mu$ mの範囲の多層グラフェンの作製を行った。膜の作製法により、グラファイトa-b面を膜面に対して水平方向や垂直方向に配向させ得る事が分かり、配向性を制御している因子の解明を行った。
- （4）得られた多層グラフェンについてTIM特性を測定した。

## 2. 4. 2-2 高熱伝導性多層グラフェン製造技術の開発

### 2. 4. 2-2-1 ポリイミド薄膜製造方法の開発

#### 2. 4. 2-2-1-1 ポリイミド薄膜の作製

本研究開発項目 2.4.2 の目標である、厚さ 100nm~3 $\mu$ m の範囲、面方向熱伝導率 2000W/mK 以上、サイズ 2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>以上の特性を持つ高品質多層グラフェンを開発するためには、その原料となる高分子薄膜の製造技術の確立が必要である。本研究開発項目 2.4.2 では高分子薄膜形成に有利なスピコート法、バーコート法を検討した。また、高分子組成の違いによる影響、膜に添加されるフィラーの影響についても検討した。その結果、フィラーの有無、及び製膜手法は、得られる多層グラフェンの物性に大きく影響を与える事が分かった。この 2.4.2-2-1 ではこれらの検討結果について報告する。

高分子薄膜の形成方法には蒸着重合法、スピコート法、バーコート法などがある。この内、蒸着重合で得たポリイミド薄膜は薄く取り扱いが困難なことから、配向性が低いため（と考えられる）黒鉛化後の層状構造もあまり発達していなかった。（平成22年度「希少金属代替材料開発プロジェクト、透明電極向けインジウムを代替するグラフェンの開発」成果報告書参照）。この様な理由により、蒸着重合法については検討せず、最初にスピコート法について検討した。

#### 2. 4. 2-2-1-2 スピコートにより作製したポリイミド薄膜の黒鉛化

スピコート法で作製したポリイミド薄膜を炭化、黒鉛化した。図 2.4.2-2-1 には作製したポリイミド薄膜の写真、黒鉛化フィルムの写真と電気伝導度の測定結果を示す。焼成して得られた多層グラフェンは最も薄いもので 0.2 $\mu$ m であり、電気伝導度の値は 4900S/cm~10000S/cm であって、多くのシワが

観察された。破れやポリイミドの配向性の不十分さ、あるいは、ワニス中に含まれる無機フィラーが焼成時に抜けた穴など、が原因と考えられる。

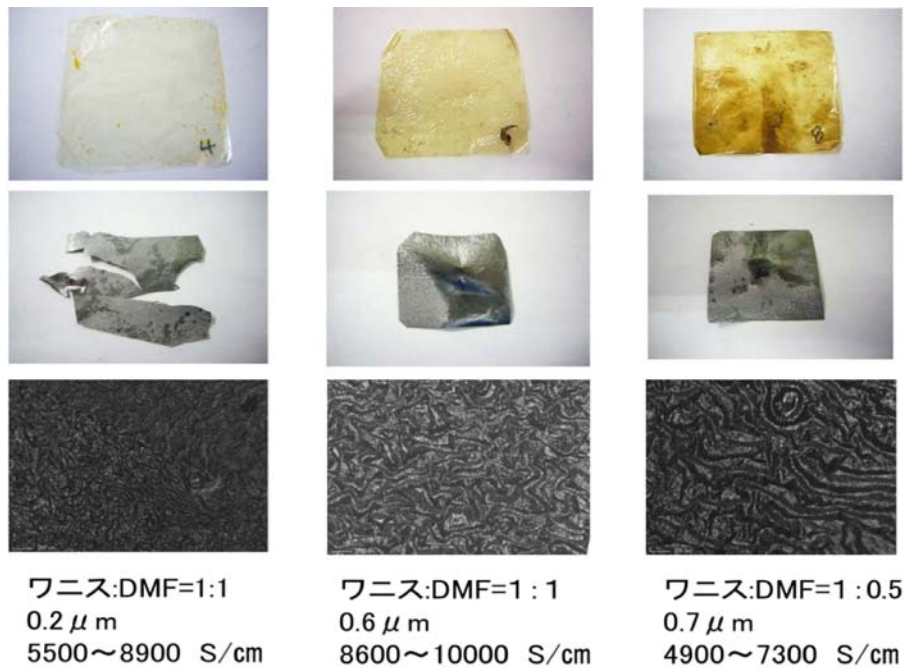


図 2.4.2-2-1 スピンコート法により作製したポリイミド薄膜、黒鉛化フィルム、黒鉛化フィルム表面拡大図、および電気伝導度

#### 2. 4. 2-2-1-3 ポリイミドフィルム中のフィラー

通常ポリイミドフィルムにはフィラーが添加されている。ポリイミドフィルム中のフィラーの影響と多層グラフェンの高品質化との関係を調査するため、フィラー含有量の異なるポリイミドフィルム作製した。具体的には、フィラーを全く含まないで製膜した試料(F0と記載)、通常量のフィラーを含む試料(Fと記載)、通常量の2倍のフィラーを含む試料(F2と記載)の3種類を作製した。これらの各種ポリイミドフィルムを炭化後、黒鉛化して多層グラフェンを作製し、そのフィルムの表面を共焦点顕微鏡により観察、SEMによる断面観察、残留抵抗率比を測定し、フィラーによる多層グラフェンの品質への影響を検討した。

図 2.4.2-2-2(a)~(c)にはその結果を示す。フィラーを含まないポリイミドフィルムから作製した多層グラフェンの表面は滑らかであるのに対し、フィラーの量を増やすに伴い多層グラフェン表面に1~5 μmほどのくぼみが多くなった。続いて多層グラフェン断面をSEMにより観察した。しかしながら、図 2.4.2-2-2に示す様に、(d)~(f)いずれの場合においても、多層グラフェン断面の凹凸や層の乱れは確認できなかった。

次に得られた各種多層グラフェンの液体窒素温度での残留抵抗率を測定した。測定結果を表 2.4.2-2-1に示す。フィラーを添加していないポリイミドフィルムから作成した多層グラフェンは1.12と高い値を示した。これに対しフィラーを添加すると残留抵抗率比は共に1.08と低下した。



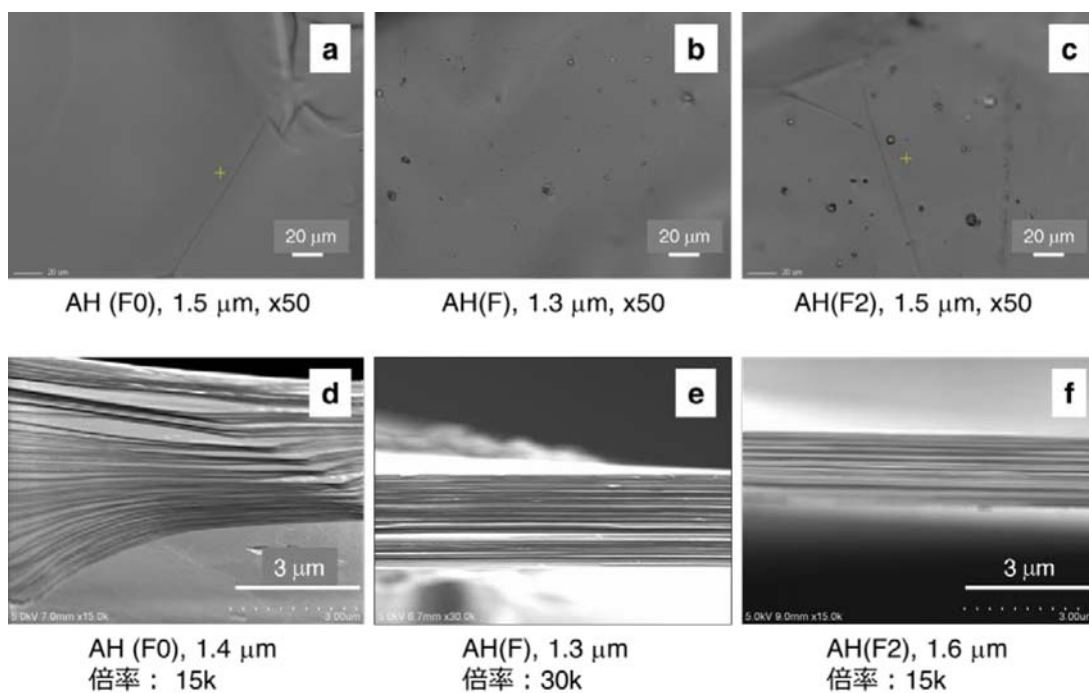


図 2.4.2-2-2 フィラー量の異なる多層グラフェンフィルムの表面(a)、(b)、(c)とSEM断面像(d)、(e)、(f)

表 2.4.2-2-1 ポリイミドフィルム中のフィラー量と残留抵抗率比への影響

Run	Fill.	最高温度 (°C)	処理時間 (min)	厚み (μm)	$\rho_{296K}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$\rho_{77K}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$\rho_{296K} / \rho_{77K}$
1	None	3100	10	1.5	4.50E-05	4.02E-05	1.12
2	X1	3100	10	1.3	4.68E-05	4.34E-05	1.08
3	X2	3100	10	1.5	4.46E-05	4.13E-05	1.08

断面観察の結果、多層グラフェン(F0)、多層グラフェン(F)ともに良好なグラファイト層が発達している事を確認した。しかしながら(F)に関しては、部分的に膜を貫通するような大きな欠損が確認できた(図2.4.2-2-3)。この事はフィラーの多層グラフェンへの影響を示していると考えられる。すなわち、膜の破壊にはフィラーが関与しており、フィラーを除く事は必要であると考えられる。

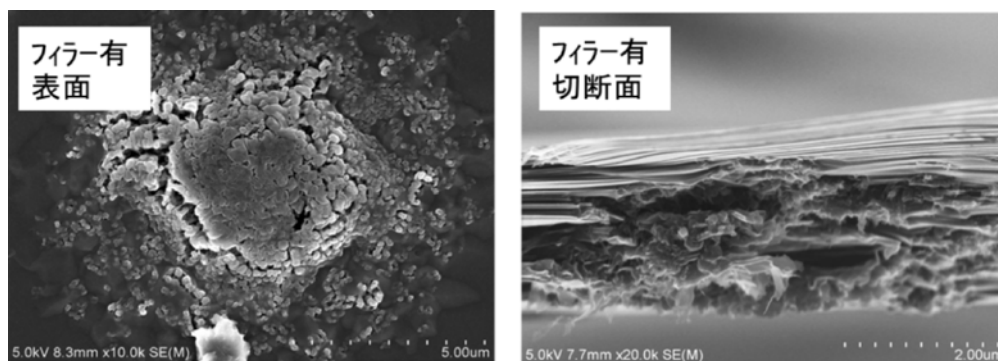


図 2.4.2-2-3 フィラーを含む多層グラフェンフィルムのSEM断面像

## 2.4.2-2-2 多層グラフェン高品質化の検討

### 2.4.2-2-2-1 超高温処理による多層グラフェンの高品質化検討

この項では多層グラフェン高品質化の取り組みについて記載する。グラファイトの品質は高温処理するほど高くなる事が知られており、主に超高温炉の導入によって多層グラフェンの高品質化を検討した。その検討結果について述べる。

従来の検討では黒鉛化の温度は 2900℃であり、得られたグラファイト膜の電気伝導度は 15300～18900S/cm であり、さらなる高品質化が必要である。グラファイト材料をより高温で処理すると、グラファイト結晶粒の成長・拡大、欠陥の低減、粒界中の不純物やアモルファス成分が昇華される事による純度向上などが起こり、その結果電気、熱特性が向上する事が期待される。

そこで、結晶粒界の不純物の除去と多層グラフェンの高品質化を行うために、さらなる高温で熱処理を行うことにした。

最初に4種類のポリイミド膜を準備し、超高温での黒鉛化の実験を行なった。図 2.4.2-2-4 には得られた多層グラフェン膜の表面写真を示す。表面の一部に昇華のよると思われる凹凸が観察された。

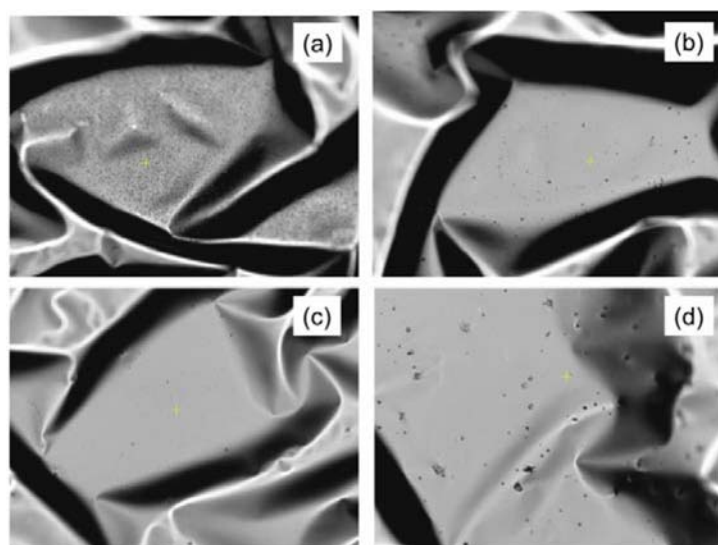


図 2.4.2-2-4 超高温処理で得られた多層グラフェンフィルムの表面写真

次に、SEMによる多層グラフェンの断面測定を行った。図 2.4.2-2-5 にはSEMによる断面観察の結果を示す。超高温処理した試料はいずれも非常に良くグラファイト構造が発達し、高度に配向した多層グラフェンであり、それぞれの試料の間に大きな差は見られなかった。

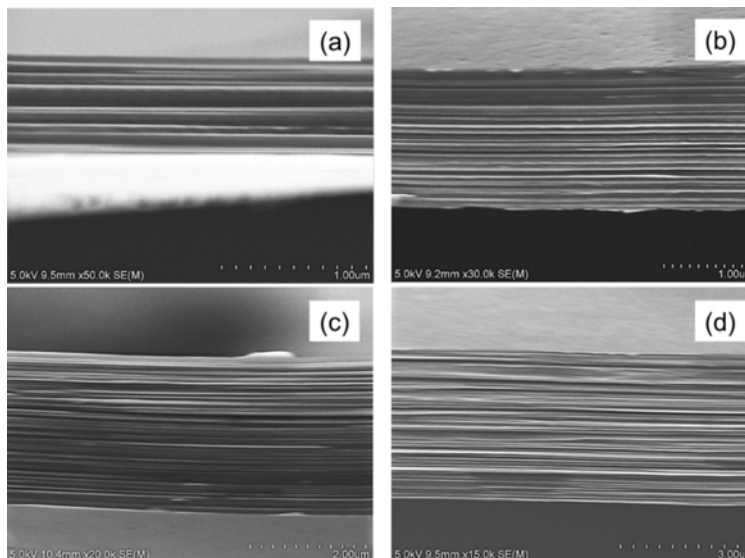


図 2.4.2-2-5 超高温処理で得られた多層グラフェンフィルムの表面写真

#### 2.4.2-2-2-2 電気特性測定と残留抵抗率比

多層グラフェンフィルムの品質を正確に評価するにはその電気伝導特性と残留抵抗比を測定する事が必要である。電気伝導度測定を行った結果を表 2.4.2-2-2 に示す。

表 2.4.2-2-2 超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度と残留抵抗値の測定結果。

PI	GS 厚み ( $\mu\text{m}$ )	比抵抗@300K $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	電気伝導度 (s/cm)	比抵抗@5k $\times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$	残留抵抗率 比
A	1.1	4.46	22400	1.75	2.55
B	1.4	4.30	23000	1.26	3.41
C	3.6	4.00	25000	1.10	3.64
D	0.9	4.31	23200	1.28	3.37
E	0.8	4.07	24600	1.14	3.60
F	0.9	4.23	23600	1.26	3.36
G	2.7	3.91	25600	1.14	3.43

残留抵抗率比 (RRR) の測定結果は 3.4~3.64 の値を示し、得られた多層グラフェンがきわめて高品質である事が分かった。

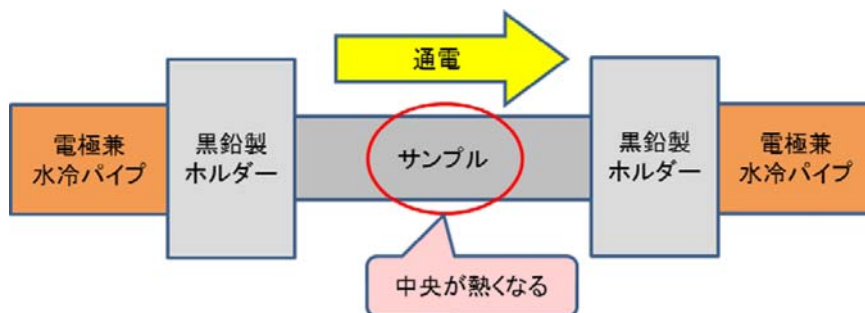
以上の様に、多層グラフェンの超高温での高品質化処理を実施した結果、残留抵抗率比の測定から、超高温処理は高品質化のために極めて有効である事が明らかとなった。超高温領域での処理により結晶子の成長が起こり、それが物性向上に寄与していると考えられる。しかし、超高温領域では同時に多層グラフェンの昇華が起こり部分的な薄膜化、膜の破壊も進行していると推測され、慎重な処理が必要である。

## 2. 4. 2 - 2 - 2 - 3 通電加熱による炭素化、黒鉛化

### (1) 通電加熱方式

ポリイミド膜を加熱していくと1000°C程度までは2割ほど膜面方向の寸法が収縮し(熱分解→炭化)、その後2000°C以上になると黒鉛の層構造が発達し、逆に1割ほど膜面方向の寸法が伸びる(黒鉛化)。そこで、寸法変化が小さい金属箔上にポリイミドを製膜し、これを通電加熱炉を用いて炭素化し、収縮、膨張の影響を調べた。また、両端を固定した状態で保持したポリイミド膜の炭素化。黒鉛化を行った。

図2.4.2-2-6には通電加熱炉の模式図を示す。通電加熱炉は上記模式図に示す様に、サンプル自体に電流を流すことにより発生するジュール熱を用いて、サンプル自体を発熱させ焼成する電気炉である。

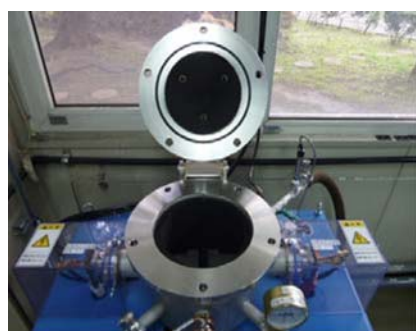


通電加熱炉 サンプル保持部分の模式図

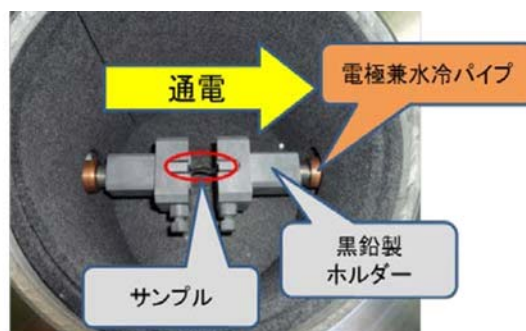
図 2. 4. 2-2-6 通電加熱炉の模式図

サンプル中央部は約3000°Cに加熱することができる。このため、基板が加熱温度に耐えられるなら、炭化から黒鉛化まで通して基板を利用した黒鉛化が可能であると考えられる。図2.4.2-2-7には通電加熱炉の外観と炉内の拡大写真を示す。

通電加熱炉は手動で電流量を調節する方式であるため、加熱温度、加熱時間は多少のバラツキが生じる。概ね加熱開始から加熱終了までは30~60分程度、最高温度での温度保持時間は数分以内である。本検討では、加熱は高純度アルゴン雰囲気中(約5.5気圧)で行い、最高温度での温度保持後はすぐに加熱(通電)を停止させた。焼成後のサンプルは光学顕微鏡、レーザーラマン顕微鏡、電気伝導度測定により評価した。



通電加熱炉 外観



通電加熱炉 炉内拡大写真

図 2. 4. 2-2-7 通電加熱炉の外観と炉内の拡大写真

## (2) 通電加熱炉による炭素化・黒鉛化

実験の概要は以下 (2.4.1~2.4.2) の通りである。

2.4.1 金属箔上に形成したポリイミド膜(厚さ 2.6~3.1 $\mu\text{m}$ )を、金属箔ごと加熱することで、焼成時のポリイミド膜収縮、膨張を抑制する事を試みた。使用した金属箔と加熱温度は以下の通りである。加熱温度は使用する金属の融点以下になるよう設定した。

◎ポリイミド/Cu箔→約 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

◎ポリイミド/Ni箔→約 1300 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

◎ポリイミド/W箔→約 3000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱

2.4.2 ポリイミド薄膜(厚さ 7.5 $\mu\text{m}$ )を基板なしで黒鉛シートに挟み込み、黒鉛シートごと通電加熱炉の黒鉛製ホルダーに挟んで、ポリイミドを両端から引っ張った状態で通電加熱し黒鉛化した(約 3000 $^{\circ}\text{C}$ )。

## (3) 通電加熱炉による炭素化実結果

図 2.4.2-2-8 には、厚さ 3.1 $\mu\text{m}$ のポリイミド(Cu箔上)約 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 8分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。

中央部分のポリイミドが炭素化した。マニュアル制御で銅箔の融点ギリギリまで加熱するため、写真のように銅箔ごと切れるがある。炭化部分はフラットでシワは少ない。また、両端部分は中央ほど温度が上がらないためポリイミドのままである。

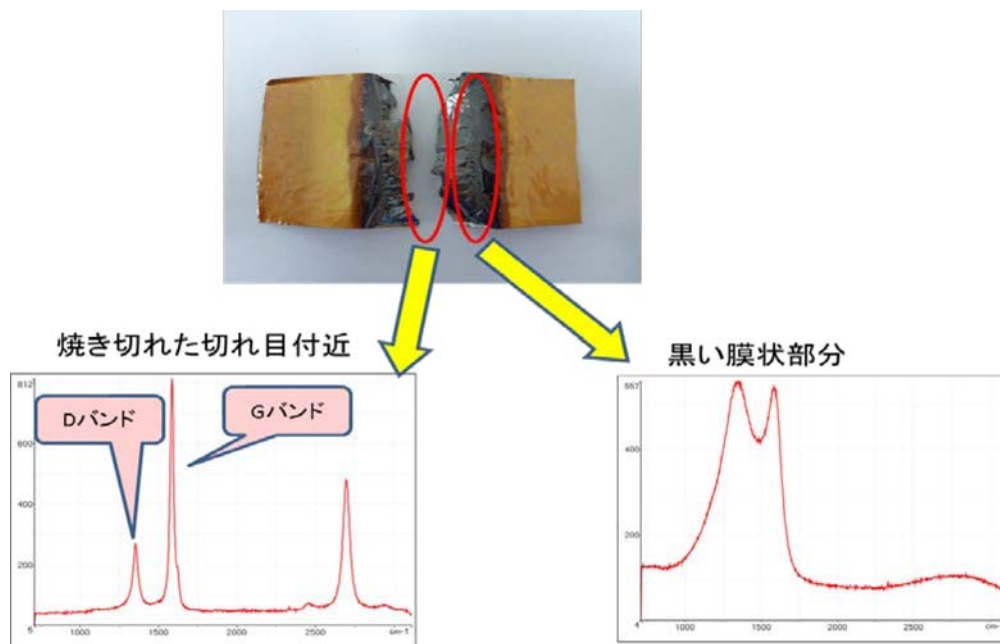
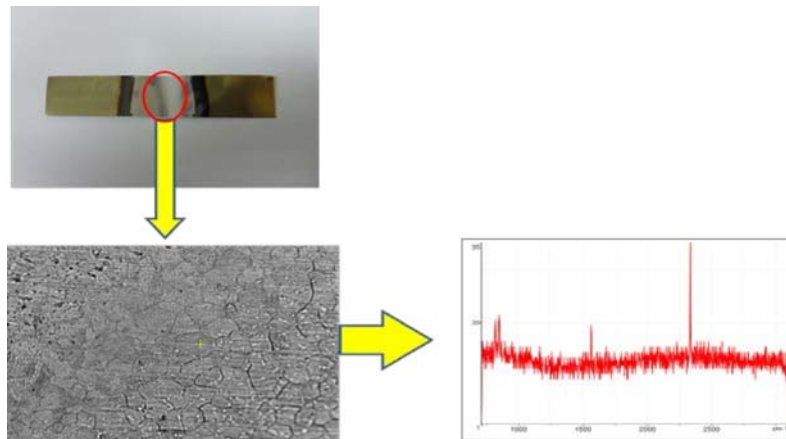


図 2.4.2-2-8 厚さ 3.1 $\mu\text{m}$ のポリイミド(Cu箔上)約 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 8分保持。  
通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

焼き切れた切れ目付近のラマンスペクトルではGバンドが高く黒鉛層構造の発達が確認された。またDバンドは比較的小さく、欠陥が比較的小さい黒鉛結晶であろうと考えられる。また、黒い膜状部分は、黒鉛層構造がまだ十分発達していない炭化膜であることが判る。銅箔の融点は 1080 $^{\circ}\text{C}$ と低いので、通電加熱炉を用いた場合、高温が必要な高品質黒鉛は、銅箔上では大面積では得られない。

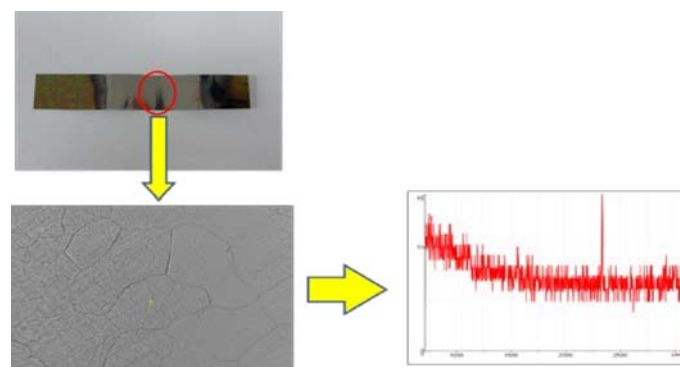


中央部分  
光学顕微鏡写真 20倍

図 2.4.2-2-9 厚さ約  $3\mu\text{m}$  ポリイミド膜/Ni 箔  
約  $1300^\circ\text{C}$ 、約 2 分保持通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

図 2.4.2-2-9 には、厚さ約  $3\mu\text{m}$  ポリイミド膜/Ni 箔を約  $1300^\circ\text{C}$  で約 2 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。中央は炭素がなくなっており、中央から少し外側は炭化されていた。中央部分のラマンスペクトルは殆どピークが無く、炭素が確認されなかった。この事は炭素が Ni 中に溶解し、取り込まれたためであろうと考えられる。

図 2.4.2-2-10 には約  $2.6\mu\text{m}$  ポリイミド/W 箔を約  $3000^\circ\text{C}$  で約 4 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。中央は炭素がなくなっており、Ni の場合と同様に W 箔中に炭素が取り込まれたと考えられる。中央から少し外側の炭化部分はフラットでシワはなく、両端は中央ほど温度が上がらずポリイミドのままである。また、中央部分のラマンスペクトルはほとんどピークが見られず、炭素が確認されなかった。この様に W、Ni 箔上のポリイミド膜を焼成した場合は、炭化あるいは黒鉛化後に、炭素が金属中に取り込まれてしまう。



中央部分  
光学顕微鏡写真 20倍

図 2.4.2-2-10 ポリイミド( $2.6\mu\text{m}$ )/W 箔を約  $3000^\circ\text{C}$ 、約 4 分保持。  
通電加熱後のサンプル写真とラマンスペクトル

#### (4) 通電加熱炉による黒鉛化実験結果

図 2.4.2-2-11 には、7.5  $\mu\text{m}$  ポリイミドのみ(金属基板なし)を両端で固定して約 3000 $^{\circ}\text{C}$ 、約 1 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトルを示す。サンプルが全体的に縮んでシワになった。中央付近の電気伝導度は約 10000S/cm であった。通常のヒーター式電気炉で焼成した場合よりも電気伝導度が低く、低品質と考えられる。昇温速度が速く制御も難しいことが電気伝導の低い理由と考えられる。Gバンドが高く黒鉛層構造の発達を確認される。またDバンドが小さいので欠陥が比較的少ない黒鉛結晶が出来ていると考えられる。



図 2.4.2-2-11 7.5  $\mu\text{m}$  ポリイミドのみ(金属基板なし)を両端固定し、約 3000 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分保持後のサンプル写真とラマンスペクトル

#### 2. 4. 2-2-2-4 高温プレス of 検討

多層グラフェンフィルムを高温プレスすることにより、熱伝導率や電気伝導度(結晶性)を損なうことなく、平滑なフィルムを作製することを試みた。結果を図 2.4.2-2-12 に示す。プレス後は写真のように全体的にフラットになった。ただし、光沢はなく、マット感のある表面になっている。図 2.4.2-2-13 にはプレス前後の表面のSEM画像を示す。

表面のSEM写真から、プレスによってシワ(左上の写真)が多数の細かいシワ(右上の写真)になる。

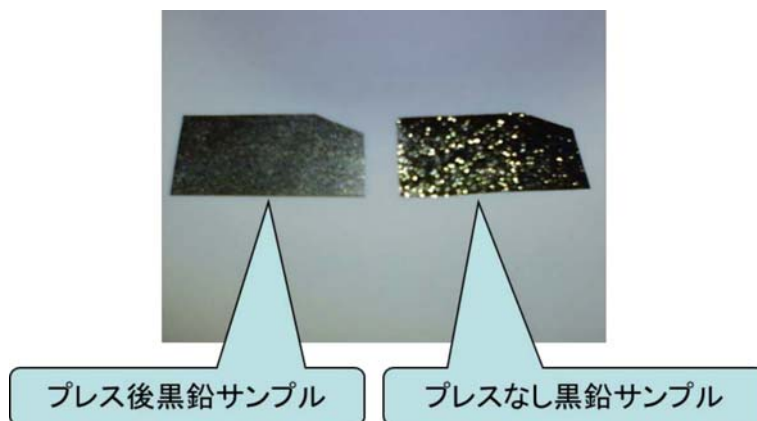


図 2.4.2-2-12 多層グラフェン(黒鉛フィルム)を高温プレスした結果。高温ホットプレス後の試料とプレス無しの試料

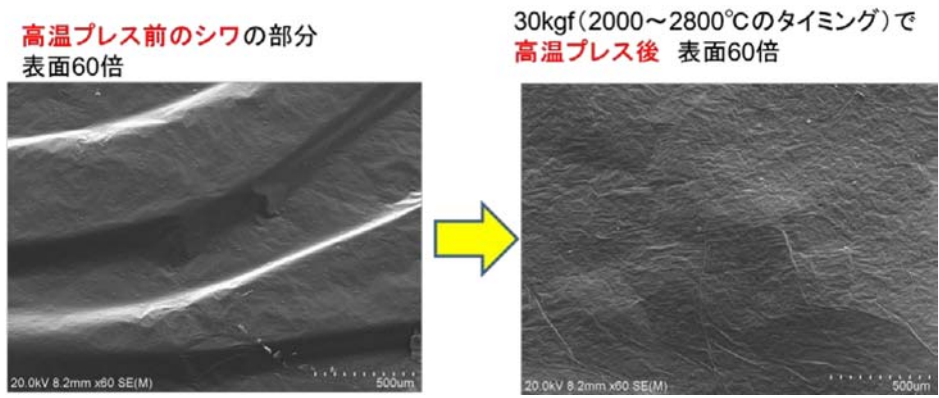


図 2.4.2-2-13 プレス前後の表面のSEM画像

どの厚さのサンプルでも、プレス前後の表面写真の傾向は同じであった。シワが完全に無くなったわけではないが、大きな凹凸を無くす事が出来、全体としての平滑感が増している。このサンプルのホットプレス前後の電気伝導度を比較した。プレス前後の電気伝導度測定結果を表 2.4.2-2-3 に示す。その結果、電気伝導度はいずれも 20000S/cm 程度であり、プレスしても殆ど変化しないことが分かった。

表 2.4.2-2-3 プレス前後の黒鉛薄膜の電気伝導度測定結果

Run	加熱最高温度 (°C)	プレス圧力 (Kgf)	黒鉛厚み (μm)	電気伝導率 (S/cm)
1	2900	0	2.8	20300
2	2900	30	2.8	19900

このようにシワのある黒鉛フィルムを高温プレスすることにより、大きなシワを無数の細かいシワにすることができ、結果的に凹凸の大きさを低減して全体の平滑感を改善することができた。高温プレスによる熱伝導率や電気伝導度の低下は殆ど見られなかった。特性を損なうことなく多層グラフェンの大きなシワを低減させる方法として期待される。

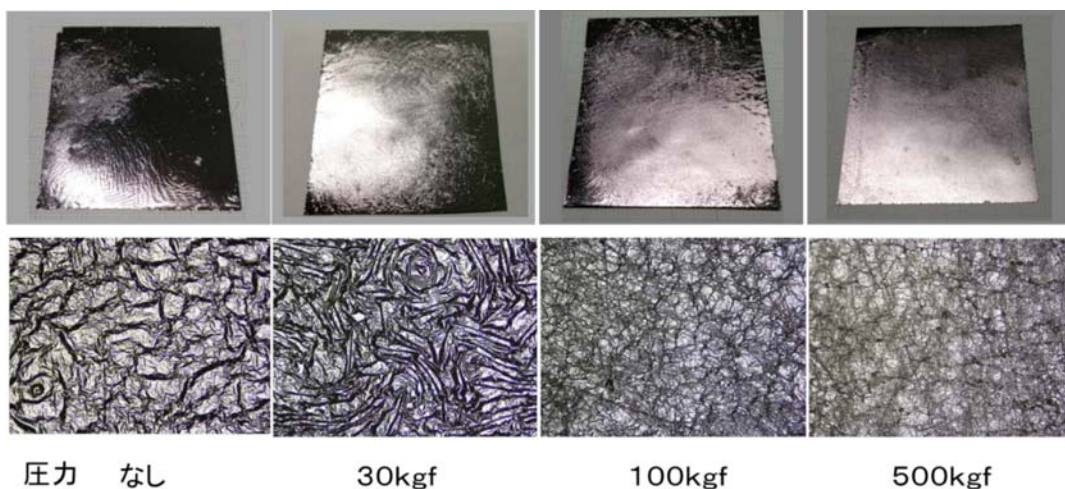


図 2.4.2-2-14 プレス圧力と多層グラフェンフィルムの表面観察



次にプレス圧力の検討を行った。上記で検討した条件で 30~500kgf の圧力でプレスしたところ、プレス圧力を高くするにつれて表面が滑らかになった。図 2.4.2-2-14 にはその結果を示す。顕微鏡による表面観察の結果、シワが微細化しフィルムの外観は向上した。しかし、表面上のシワが微細化しているだけであり、全体の皺を除去できていない事が分かった。

SEMによる断面観察を行った結果を図 2.4.2-2-15 に示す。無加圧の状態でも非常にきれいな多層グラフェン層が形成されており、圧力を上げて多層グラフェン層、断面に大きな変化は確認できなかった。

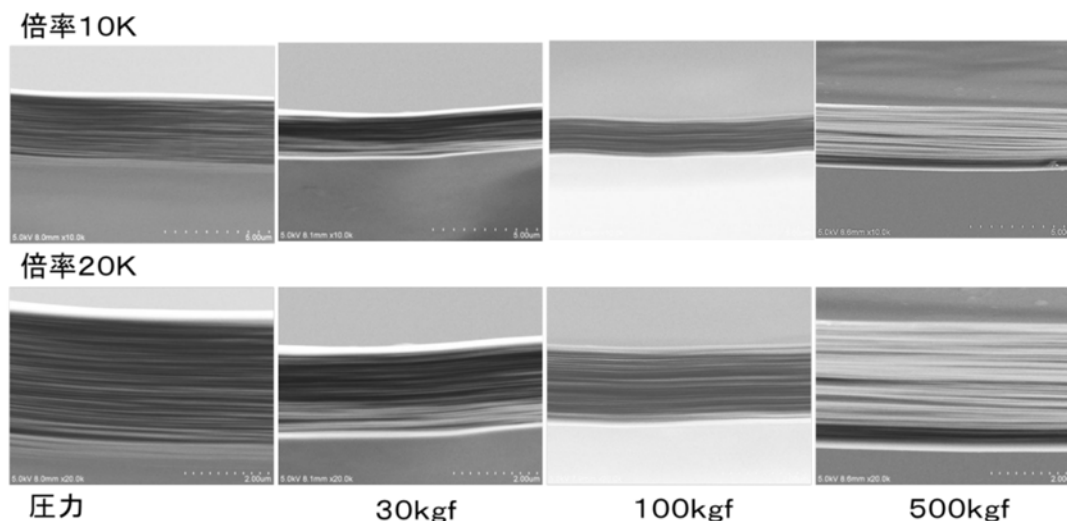


図 2.4.2-2-15 プレス圧力と多層グラフェンフィルムの断面観察

## 2. 4. 2-3 電気物性・熱物性測定

### 2. 4. 2-3-1 はじめに

この章では本研究開発項目 2.4.2 において実施した、電気物性、熱物性（熱拡散率）、熱抵抗特性などの物性測定の手法開発の取り組みと、その結果について記載する。特に熱物性の測定については過去に本研究開発の目標である、極めて薄く（100nm~3 $\mu$ m）、高い熱伝度率（2000W/mK）を持った素材の測定例が無いので正しい測定を行うためには、新しい測定技術の開発が必要であった。ここではその詳細について述べる。

### 2. 4. 2-3-2 電気伝導度、残留抵抗率測定

#### (1) 電気伝導度、残留抵抗率測定方法

多層グラフェンの面方向の電気伝導度の測定は、多層グラフェン（およびグラファイトシート）の品質を評価する上でよい指標と成る。このため本研究開発では多層グラフェンの電気伝導度の測定をファン・デル・ポール法によって行った。この方法は薄膜状の試料の電気伝導度を測定するのに最も適した方法である。この測定法の詳細は（（第四版）実験化学講座 9 電気・磁気（社団法人日本化学会編、丸善株式会社発行（平成 3 年 6 月 5 日発行）p. 170）に記載されている。この手法の特徴は、任意の形状の薄膜試料端部の任意の 4 点に電極をとり測定を行うことができる事であり、試料の厚さが均一であれば正確

な測定が行える点である。本発明においては正方形に切断した試料を用い、それぞれの4つの角（稜）に銀ペースト電極を取り付けて行った。

電気伝導度の測定は多層グラフェンの品質評価のためには良い指標であるが、極めて高品質の多層グラフェンになると、その差異が小さくなり高品質同士の多層グラフェンをさらに詳細に評価するにはその温度特性を測定し残留抵抗率の値を比較する事が必要となる。

電気抵抗( $\rho$ )は格子の熱振動( $\rho_p$ )と格子の周期性の乱れ( $\rho_d$ )で表され(式1)、

$$\rho = \rho_p + \rho_d \quad (1)$$

低温での比抵抗測定を行うことで格子の熱振動を抑え結晶自体の品質を比較できる事になる。

## (2) 測定結果－1

ポリイミド(厚さ  $5\mu\text{m}$ )の原料を用いて、多層グラフェンの電気伝導度(300K)と残留抵抗率の測定結果を表2.4.2-3-1にまとめた。得られた多層グラフェンの厚さは  $2.1\mu\text{m}$  である。処理条件によってバラツキはあるが電気伝導度は  $24400\sim 25000\text{S/cm}$  を記録した。特に実験3で作製した試料については複数個の試料を測定したが、何れの試料でも  $25000\text{S/cm}$  であった。

表 2.4.2-3-1 厚さ  $2.1\mu\text{m}$  の多層グラフェンの電気伝導度と残留低効率比

実験	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	電気伝導度(300K) (S/cm)	残留抵抗率比 ( $\rho_{300\text{K}}/\rho_{5\text{K}}$ )
1	2.1	24400	2.55
2	2.1	24800	2.96
3	2.1	25000	3.00
4	2.1	24600	2.85

## (3) 測定結果－2

次に、超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度、残留抵抗比率を表2.4.2-3-2に示す。C、Dの試料に関しては  $25000\text{S/cm}$  を上回る電気伝導度値を得る事ができた。残留抵抗率も  $3.43\sim 3.64$  であり、歪の少ない極めて高品質の多層グラフェンが得られる事が分かった。

表 2.4.2-3-2 超高温処理した多層グラフェンの電気伝導度、残留抵抗比率

	電気伝導度 (S/cm)	$\rho_{300\text{K}}$ $\times 10^{-5}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\rho_{5\text{K}}$ $\times 10^{-5}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	残留抵抗率比
A	23200	4.31	1.28	3.37
B	23000	4.30	1.26	3.41
C	25700	3.91	1.14	3.43
D	25000	4.00	1.10	3.64

## 2. 4. 2-3-3 熱拡散率測定技術の確立

### 2. 4. 2-3-3-1 はじめに

本項目では、多層グラフェン材料の面内方向の定量的な熱物性評価に利用可能な技術を検討し、開発材料の評価を行った結果について報告する。多層グラフェンは、面積およそ  $1\text{cm}^2$  以上、厚さ  $20\mu\text{m}$  以下の材料である。市販の熱伝導率・熱拡散率評価装置は厚さがミリメートルの材料サイズを想定したものがほとんどであり、本多層グラフェンのような特別に薄い材料の試験は困難である。最初に市販の装置を用いて測定した結果とその測定限界について述べる。次に、本項目では厚みに寄らず面内方向のみの熱拡散を評価することができる周期加熱放射測温法と、多層グラフェンを束ねた試料を作製しパルス加熱法（レーザフラッシュ法）を適用した結果について述べる。

### 2. 4. 2-3-3-2 市販装置（周期加熱法）による熱拡散率の測定

#### （1）測定装置（市販）の概要

本検討で用いた市販装置で用いられているのは周期加熱法である。その仕様によれば、厚さ  $3\mu\text{m}$  以下の試料については測定結果を保証していない。しかしながら、本来周期加熱法は原理的にはサンプルの厚さによらない測定法であるので、まずはこの装置を用いて  $9\sim 1\mu\text{m}$  の範囲のグラファイト膜の熱拡散率測定を行った。

#### （2）測定結果

厚さ、および組成の異なる 8 種類のポリイミドを用いて作製したグラファイト（厚さは  $9\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$  の範囲）を用いて測定を行った。測定は空気中と真空中で行い、熱拡散率の値（単位は  $\text{m}^2/\text{s}$ ）を測定した結果を表 2.4.2-3-3 に示す。同じ表には黒鉛の密度として  $2.26\text{kg}/\text{m}^3$ 、黒鉛の比熱として  $789\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$  を用いた場合の熱伝導率の計算値を示す。熱伝導率の値は熱拡散率に密度と比熱から計算されるので、その値としてどのような値を用いるかが重要である。この密度、および比熱の値については後述するが、ここで用いた黒鉛比熱の値は数値としては大きく、熱伝導率はやや大きめに計算されている。

表 2.4.2-3-3 周期加熱法による市販装置を用いて測定した薄膜グラファイト  
(多層グラフェンの) 熱拡散率

Run	PI	Cond	厚み ( $\mu\text{m}$ )	熱拡散率	熱伝導率
1-1	A	air	9.4	9.32E-04	1.68E+03
1-2	A	vac	9.4	1.09E-03	1.97E+03
2-1	A	air	5.1	9.12E-04	1.64E+03
2-2	A	vac	5.1	1.06E-03	1.90E+03
3-1	A	air	3.3	8.32E-04	1.50E+03
3-2	A	vac	3.3	1.01E-03	1.82E+03
4-1	A	air	1.4	6.77E-04	1.22E+03
4-2	A	vac	1.4	9.38E-04	1.69E+03
5-1	A	Air	1.5	7.42E-04	1.34E+03
5-2	A	Vac	1.5	1.12E-03	2.01E+03
6-1	B	Air	2.3	8.53E-04	1.54E+03
6-2	B	Vac	2.3	1.12E-03	2.01E+03
7-1	C	Air	4.6	9.06E-04	1.63E+03
7-2	C	Vac	4.6	1.01E-03	1.82E+03
8-1	C	Air	1.0	3.53E-04	6.37E+02
8-2	C	Vac	1.0	4.20E-04	7.57E+02

ここで重要な点は、この装置ではグラファイト膜の厚さが  $3\mu\text{m}$  以下になると熱拡散率は低下し、真空中と大気中での測定誤差が増大し、空気中での測定値が急激に小さくなるという点である。測定誤差は、例えば膜厚  $1.5\mu\text{m}$  の試料では真空中での測定値は空気中での測定値の 1.6 倍になる（実験 5-1 と 5-2 を比較）。しかしながら、グラファイト膜が  $1\mu\text{m}$  の厚さになると真空中での測定値も急激に低下し、何れも低い熱拡散率の値となる事が分かった。すなわち、この装置では  $3\mu\text{m}$  以下のグラファイトフィルムは測定は出来ないと結論した。そのため、産業技術総合研究所の熱物性測定 G による最新機器を用いて周期加熱法 (TA 法) とレーザーフラッシュ法による熱拡散率測定を行う事とした。

## 2.4.2-3-3-3 周期加熱放射測温法による面内熱拡散率の評価

### (1) 周期加熱法の測定原理

2.4.2-3-3-2 で述べた様に、市販の熱拡散率測定装置では本研究開発で得られる多層グラフェンの様に極めて薄く、かつ高熱伝導である様な素材には適用できない事が分かった。そのため熱物性測定の専門家である、産業技術総合研究所熱物性測定 G において、新たに熱物性測定技術の開発に取り組んだ。最初に原理的には試料の厚さには依存しないと考えられる周期加熱放射測温法について検討した。

周期加熱法は、周期的に強度変調する加熱源を用いた熱拡散率測定手法である。図 2.4.2-3-1 のように、均一な熱拡散率を持つ半無限遠試料の表面の一点を周波数  $f$  のサイン波形により周期的に加熱を行

う。加熱点の温度  $T$  は、加熱源と同一の周波数  $f$  で周期的に変化する。

$$T = \bar{T}_0 \sin(2\pi ft) + \bar{T}_0 \quad (1)$$

ここで  $\bar{T}_0$  は加熱点における平均温度である。加熱点に加えられた熱エネルギーは、試料の内部に向かって三次元的に熱拡散する。このとき試料表面の加熱点から  $r$  離れた点の周期温度  $T_r$  は、

$$T_r = \bar{T}_r \sin\left(2\pi ft - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r\right) + \bar{T}_r \quad (2)$$

ここで、 $\bar{T}_r$  は位置  $r$  における平均温度である。(2) 式から、加熱点から離れた位置における温度の周期には、以下に表される位相  $\theta$  のずれが生じることがわかる。

$$\theta = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r \quad (3)$$

(3) 式より  $\theta$  を測定すれば、熱拡散率  $\alpha$  が決定できる。しかし位相の絶対値を正確に求めることは困難であることが多いため、通常は周波数  $f$  を固定し距離  $r$  を走査して位相値の変動を求め、熱拡散率  $\alpha$  を算出する。本方法は、厚さが薄いほど境界条件に近づくので、多層グラフェン材料のように面積に対して厚さが無視できる材料は理想的な条件である。

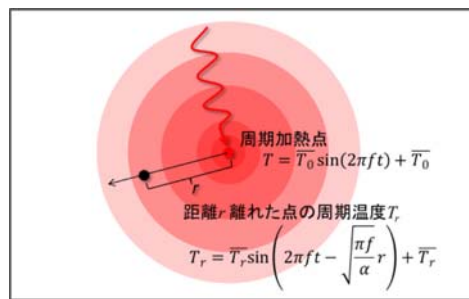


図 2. 4. 2-3-1 半無限遠試料表面に対する点加熱源による周期加熱

## (2) 多層グラフェン材料の評価

図 2. 4. 2-3-2 に多層グラフェン材料を周期加熱放射測温装置で測定する様子を示す。一辺が数 cm ほどの多層グラフェンを銅プレートによって固定し、上側から周期加熱レーザで点状加熱した。下部の放射測温光学系を、加熱点をまたいで一方向に走査することで、試料の温度振動の位相ズレを測定した。

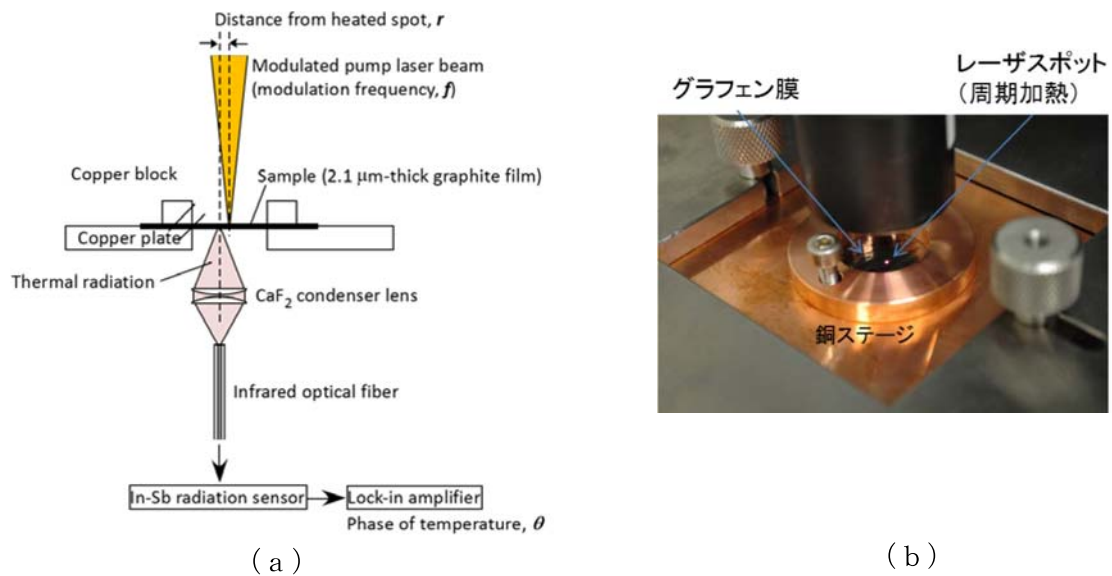


図 2.4.2-3-2 (a) 周期加熱放射测温法の構成図、 (b) 装置中の多層グラフェン材料の様子。

図 2.4.2-3-3 は厚さ  $2.1 \mu\text{m}$  の多層グラフェン材料を測定した結果である。横軸は加熱点からの距離を表し、縦軸は周期加熱レーザーの位相に対する温度振動の位相のズレである。加熱点からの距離が離れるにしたがって、位相ズレは直線的に大きくなるのがわかる。また周波数が高くなるほど傾きは急峻になる。このデータを (3) 式の関係を用いて熱拡散率を解析した結果を図 2.4.2-3-4 に示す。本来熱拡散率は周波数に寄らず一定であるが、解析された結果にはわずかな周波数依存性が見られた。しかし周波数が高いほど一定値となる傾向が見られる。この原因として、多層グラフェン材料の厚さが小さいため試料の熱容量も小さく、低い周波数では試料周囲の空気への熱損失が影響している可能性がある。この場合、周波数を高くすることで熱損失の影響を相対的に小さくすることができるものと考えられるため、高周波数側で一定の値に近づいたものと考えられる。得られた熱拡散率は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  (標準偏差  $0.03 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ ) であった。

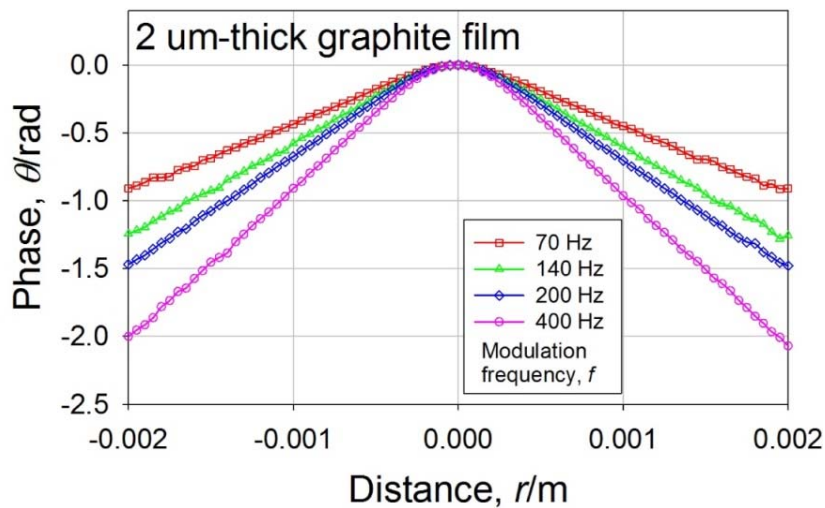


図 2.4.2-3-3 厚さ 2.1  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン材料の測定結果

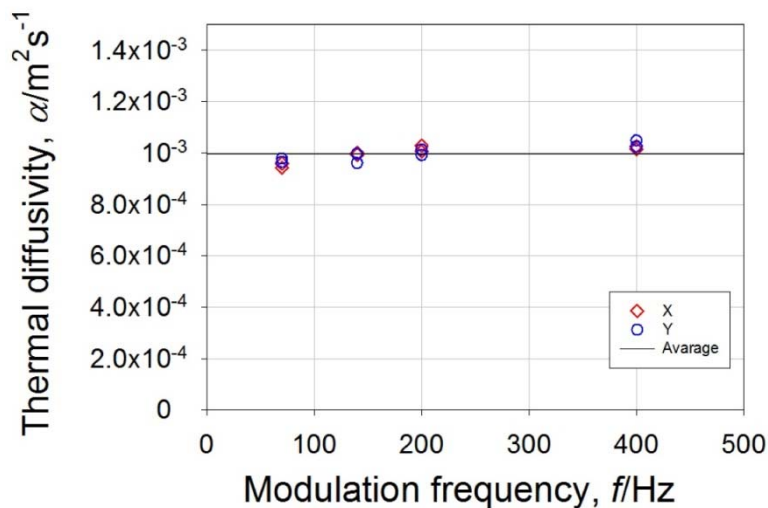


図 2.4.2-3-4 厚さ 2.1  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン材料の熱拡散率の解析値と加熱周波数

図 2.4.2-3-5 に各種高熱伝導を示す多層グラフェンの開発材料の評価を行った一例を示す。製造条件の最適化とともに、熱拡散率は向上する傾向にあり、ばらつきは多いものの試料によっては  $(1.0 \sim 1.1) \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  の熱拡散率を示す材料も開発されてきた。一方で、試料によりデータばらつきの出方や周波数依存性の強さはまちまちであり、計測技術面からは今後、測定中の試料環境を真空条件にするなど、外界への熱伝達の遮断を改良し、安定化を目指すことを検討中である。仮に熱拡散率を  $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  とし、多層グラフェンの密度、比熱を HOPG と同等と仮定し、 $7.4 \times 10^2 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$ 、 $2.25 \times 10^3 \text{ [kg/m}^3]$  とすると熱伝導率は  $1840 \text{ W/mK}$  の値となる。

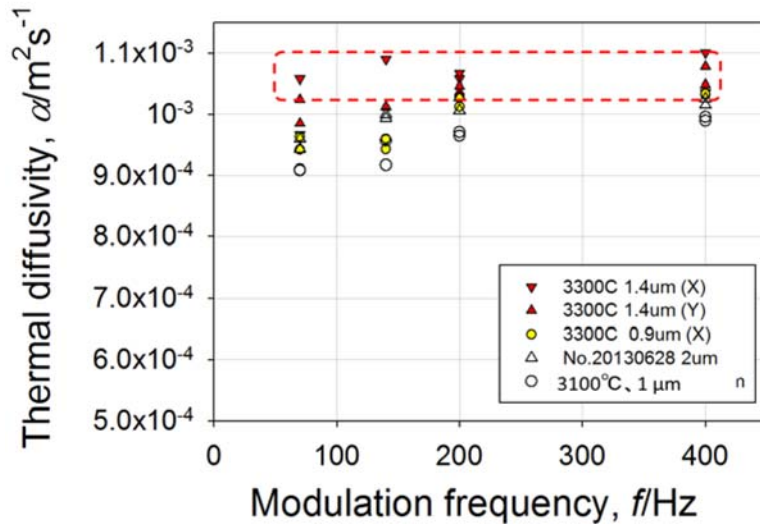


図 2.4.2-3-5 各種多層グラフェン材料の評価例

ここで測定された熱拡散率について、試料のシワにより加熱点からの測定点の距離を短く見積もっている事の影響が考えられる。このシワの影響を見積もるためにSEMを用いて断面測定を行った結果、測定距離は平均5%増加することが分かった。熱拡散長と熱拡散率との関係より、測定距離のずれは熱拡散率の計算値に倍の影響を与える。したがって、図 2.4.2-3-5 の 1.4  $\mu\text{m}$  厚の試料では、実際には  $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  を超える熱拡散率であることも充分予想される。次項に示すように、積層したグラファイトシートではシワの影響は関係せず、これをレーザーフラッシュ法で測定した結果、熱拡散率値  $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  が得られたこととも整合する。

## 2. 4. 2-3-3-4 パルス加熱法による積層した多層グラフェンの熱拡散率評価

### (1) パルス加熱法の測定原理

本研究において、グラフェンシートの熱拡散率を評価するにあたり、パルス加熱法と周期加熱法が適当であると考えた。パルス加熱法や周期加熱法は、非定常な熱拡散率測定方法であり、熱拡散率が大きく、比較的小さい試料の測定に適していると考えられている。パルス加熱法の一つであるレーザーフラッシュ法やキセノンフラッシュ法は、現象が簡潔であり、非接触・短時間測定である利点と市販装置が古くから開発されていることから、広く普及している。この測定方法は適用範囲が広く汎用的であり、得られる結果も信頼されている。特に、吟味して作り込んだ装置で評価を充分に行った場合は、SIトレーサビリティを確保した絶対値として評価された熱拡散率を得ることが可能であり、実際、国家標準として採用されている。

フラッシュ法（以下、レーザーフラッシュ法及びキセノンフラッシュ法をまとめてフラッシュ法と呼ぶ）は、断熱真空下に置かれた平板状試料の表面を、パルス光源から照射される強度が均一かつパルス幅が



十分に短いパルス光によって加熱し、その後の裏面の温度上昇の様子を赤外放射計により観測することで、その試料の厚さ方向の熱拡散率を求める手法である。フラッシュ法は、一般的に厚さ数mm程度の試料の測定に用いられる。図 2.4.2-3-6 に、フラッシュ法の原理図を示す。厚さ $d$ の試料の表面に照射されたパルス光は、試料表面で吸収されて試料が加熱される。試料表面に与えられた熱は、時間の経過とともに裏面へと拡散し、断熱真空下では最終的に試料全体の温度が均一になる。この一次元の熱拡散現象を裏面の温度の時間変化として観測し、得られた温度上昇曲線から、温度上昇に要した時間(熱拡散時間 $\tau_0$ )を求め、次式から熱拡散率 $\alpha$ を得る。理想的な場合には、温度上昇の最大値の $1/2$ に達するために要する時間(ハーフタイム $t_{1/2}$ )を用いて熱拡散率を算出することが可能である。

$$\alpha = d^2 / \tau_0 = 0.1388 \times (d^2 / t_{1/2})$$

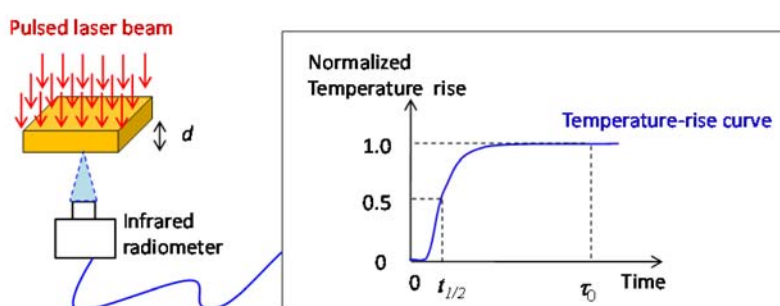


図 2.4.2-3-6 (レーザー)フラッシュ法の原理

## (2) パルス加熱法による多層グラフェンの熱拡散率評価

フラッシュ法を用いて一般的な固体材料で測定される熱拡散率は、 $1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ が多い。仮に、推測されているグラフェンの熱伝導率  $2000 \text{W/mK}$  は、熱伝導率が熱拡散率、比熱容量、かさ密度の積であることから逆算して、熱拡散率  $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  以上に相当する。 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  を超える高い熱拡散率をこの測定方法で測定する際の信頼性・確実性について、本研究で確認する必要があると考え、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板およびCVD法で製造された市販の高配向性グラファイトの熱拡散率の測定を実施した。

一般的なフラッシュ法の測定装置では、加熱光のパルス幅や赤外放射計の応答速度を考慮すると、適性に検知可能なハーフタイムの下限は数ms程度である。我々が本研究で用いた測定装置では、ハーフタイムの下限は2msであった。グラフェンの熱拡散率が  $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$  以上であると仮定すると、この熱拡散率をハーフタイム2msで測定する場合の試料厚さは、前述の式から、約4.2mmとなる。すなわち、グラフェンの熱拡散率をフラッシュ法で測定する場合には、試料厚さは4.2mm以上である必要があるということである。

図 2.4.2-3-7 に、本研究で測定した、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板(右)とそれらを数枚束ねて作成したブロック(左)を示す。グラファイト板のグラフェンが積層する厚さ方向の熱拡

散率は、厚さが 2~3mm 程度の試料 1 枚で測定した。グラフェンの面内方向に対応する板状試料の面内方向の熱拡散率は、ブロック状試料で測定した。

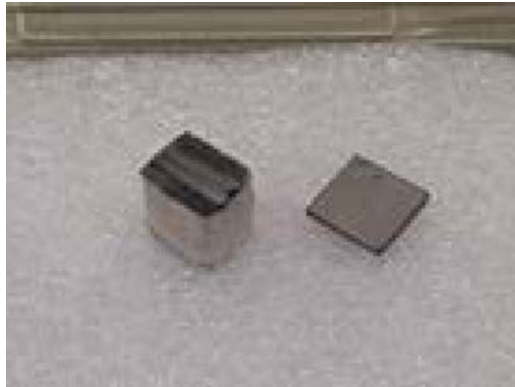


図 2.4.2-3-7 測定したグラファイト板

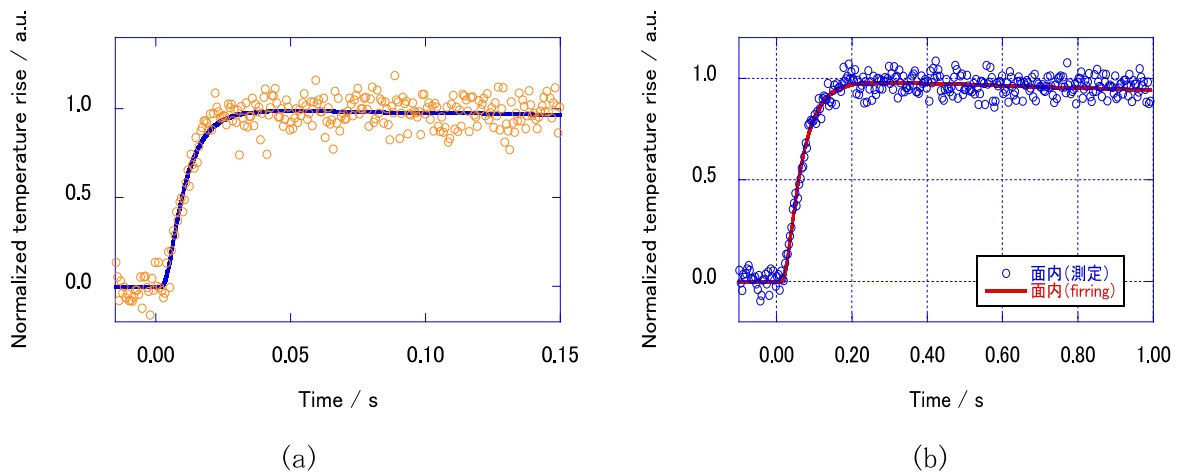


図 2.4.2-3-8 グラファイト板の温度上昇曲線。(a)厚さ方向、(b)面内方向

図 2.4.2-3-8 に観測された温度上昇曲線を示す。温度上昇曲線は、ブロック状試料においても一般的な材料と同等に良好な信号が得られている。グラフェンやグラファイトの熱拡散率は温度依存性が大きい、この温度上昇曲線には温度上昇の情報が含まれている。このような材料の場合、より信頼性が高い熱拡散率を得るためには、パルス光の強度を変化させて求めた熱拡散率を温度上昇の大きさに対してプロットしたグラフでゼロ外挿した切片として、温度上昇をさせない時の熱拡散率を推定することが有効である。本研究においても、図 2.4.2-3-9 に示すパルス光強度を変化させた測定のゼロ外挿から、最終的な測定値を決定した。得られた結果は、厚さ方向  $4.6 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 、面内方向  $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ であった。一方、参考データとして、市販されている HOPG を入手して熱拡散率を同様に測定したところ、面内方向  $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ であった。HOPG の測定は、試料の厚さを変えた試料で測定した結果が厚さに依存せず一意であることを確認し、信頼できる結果であると言える。これとほぼ同条件で測定したグラファイト板の熱拡散率の信頼性は良いと考える。

以上の結果より、面内方向の熱拡散率について、多層グラフェンを積層したグラファイト板の方が H

OPGよりも大きい値であった。この理由として、HOPGは、内部でグラファイトの面が平らではなく凹凸があるのに対し、多層グラフェンはグラファイトの層状面が平らで均一であり、この構造的要因により、グラファイト板の熱拡散率は著しく大きいと考えられる。

今後は、この結果を踏まえて、より薄いグラフェンシートの評価に寄与することを考えている。

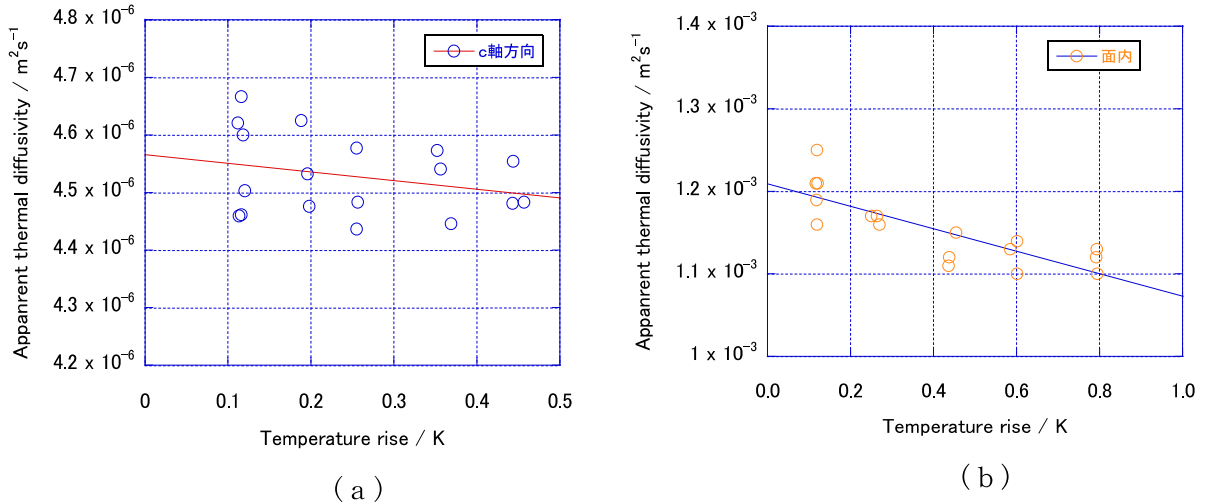


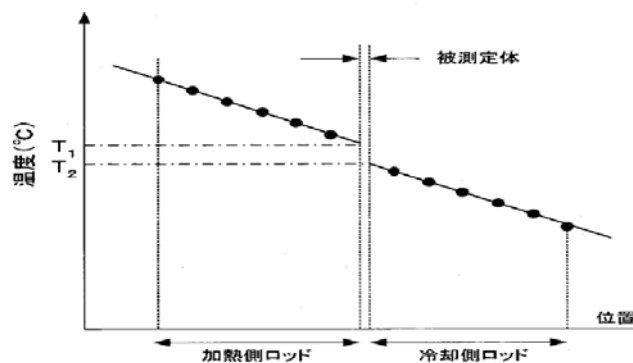
図 2.4.2-3-9 グラファイト板の熱拡散率の温度上昇に対するプロット。

(a) 厚さ方向、(b) 面内方向

## 2. 4. 2-3-4 熱抵抗特性の測定

### (1) 熱抵抗測定の実験原理と測定装置

熱抵抗はTIMの実用的な特性を表し、単位は $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ である。すなわち、 $1\text{cm}^2$ の面積の断面間にTIMを挟んで $1\text{W}$ の電力(熱)を加えた時に生じる温度差であり、熱抵抗特性はバルク熱抵抗と界面熱抵抗の和として表される。図 2.4.2-3-10 には熱抵抗測定の実験原理を示す。



特開 2007-178218 より引用

$$\text{熱抵抗値} \left( \frac{^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2}{\text{W}} \right) = \frac{\text{温度差} \Delta T (^{\circ}\text{C}) \times \text{真鍮ブロックの面積} (\text{cm}^2)}{\text{入力電力量} (\text{W})}$$

図 2.4.2-3-10 熱抵抗特性の測定原理

## (2) 測定結果

表 2.4.2-3-4 には何もTIMを挟まなかった場合、銅(Cu:18 $\mu$ m)を挟んだ場合、グラファイト膜(GSと略記:30 $\mu$ m、9.6 $\mu$ m、3.6 $\mu$ m、1.0 $\mu$ m)を挟んだ場合の熱抵抗の測定結果を示す。何も挟まな場合の熱抵抗値が3.98 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であるのに対して銅では6.33 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 、アルミでは9.65 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であって、TIMとしての働きが認められないのに対して、グラファイトシートや多層グラフェンではいずれの厚さでも熱抵抗値は小さくなっており、TIMとしての働きがある事が分かる。しかしながら、熱抵抗値の値は必ずしも、厚さに比例しておらず(30 $\mu$ mと9.6 $\mu$ mの比較)、この事は熱抵抗において界面抵抗値の支配が大きい事を示唆している。それにも関わらず1 $\mu$ mの厚さの多層グラフェンの熱抵抗値は0.96 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であって、低い熱抵抗値を示しており、多層グラフェンのTIMとしての可能性を示すものである。

表 2.4.2-3-4 各種材料のTIM評価結果

サンプル	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	熱抵抗 ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ )
無し	5.4	3.98
GS 30 $\mu$ m	2.0	1.47
GS 9.6 $\mu$ m	3.2	2.36
GS 3.6 $\mu$ m	2.2	1.62
<b>GS 1.0<math>\mu</math>m</b>	<b>1.3</b>	<b>0.96</b>
Cu 18 $\mu$ m	8.6	6.33
Al ? $\mu$ m	13	9.65

注：重り4kgでの測定結果（測定電極面積は約7 $\text{cm}^2$ であるので、実際に試料にかかる単位面積当たりの荷重は1/7である。また、電源出力は9.6W、30分保持後の測定である。

### 2.4.2-4 高分子薄膜の調製と層数制御

—BBLを原料とした高品質多層グラフェンの開発—

#### 2.4.2-4-1 原料高分子の化学構造および高次構造の制御

高分子焼成法による多層グラフェンの合成において、高結晶性の生成物を得るための前駆体高分子として好適な分子構造は芳香族ポリイミド(P I)やポリオキサジアゾールな数種類の高分子に限られていることが知られており、工業的に生産されて利用可能な原料は事実上PMDA/ODA型芳香族P I(商品名:カプトン)に限られていた。また、PMDA/ODA型原料高分子膜においては膜厚が小さい場合に高結晶性、すなわち高性能の多層グラフェンが製造できる可能性が知られていた。ここでは、膜厚の小さい薄膜調製の限界に挑み、最高性能の多層グラフェンを合成するために、新規高分子前駆体を用い、スピコート法による高分子薄膜の調製と、その炭素化・高温処理に取り組んだ結果について報告する。

プロジェクトに先立ち、我々は図 2.4.2-4-1 に示す平面性の高い分子構造を持つベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーが、高い炭素化収率(1000°Cで約 80%, 2500°Cで約 65%)を示し、ポリイミド等と同等以上の結晶子サイズや配向度を示す黒鉛フィルムを与えることを報告している。このBBLポリマーは分子内窒素が塩基性を示すことから、縮合多環芳香族骨格を持つ高分子にもかかわらず強酸に可溶であり、フィルムや繊維に成形することができる。本研究では、このBBLポリマーの酸溶液を基板上にスピコートすることにより高分子薄膜を調製し、これを熱処理することで、極めて薄い多層グラフェン膜を作製することに成功した。また前駆体である高分子薄膜の調製条件に依存して、得られたグラフェン膜内のグラフェン積層の優先配向を水平と垂直の様式に制御することが可能であることを見出した。

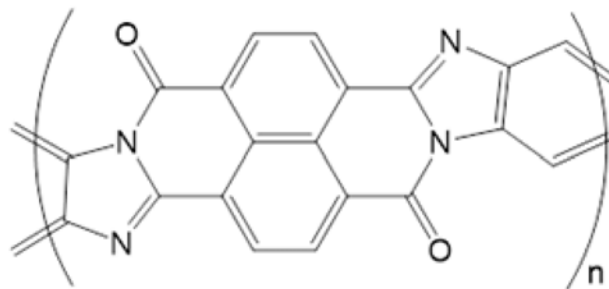


図 2.4.2-4-1 ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー (BBL) ポリマーの単位構造

#### 2. 4. 2-4-2 BBL 高分子の合成と製膜

BBLポリマーは既報の手法に従って合成した。所定量のBBLポリマーをメタンスルホン酸(MSA)あるいはトリフルオロメタンスルホン酸(TFMSA)に加え、溶解した。得られたBBLポリマーの溶液からスピコートによって成膜し、製膜後酸を除去した。酸溶媒除去処理後は、BBLポリマーによる金属光沢を呈する薄膜コーティングが得られた。

#### 2. 4. 2-4-3 BBL 高分子の炭素化、グラファイト化

BBL膜は、高温処理後もその形状が保持された自立した多層グラフェン膜を得た。特徴として、この多層グラフェン膜は反対側が透けて見える、光透過性の薄膜である。

BBLのTFMSA溶液から加熱乾燥脱溶媒によって作製した高温処理超薄膜について、透過電子顕微鏡(TEM)によって断面観察を行ったところ、膜厚は約 25nm で、格子像からグラフェン積層構造が薄膜表面に対して高度に配向した平行組織を形成していることがわかった。この明視野像から直接計数した層数は 68 枚であった。同時に測定した電子線回折によれば、炭素六角網面の積層方向に 001 線に基づく回折がスポット状に現れ、このことから高度の優先配向性が裏付けられた。

一方、同じBBLポリマーを原料として、グラフェン積層が薄膜表面に対して垂直に配向している(垂直組織)、きわめて特徴的な組織が示された(図 2.4.2-4-2)。

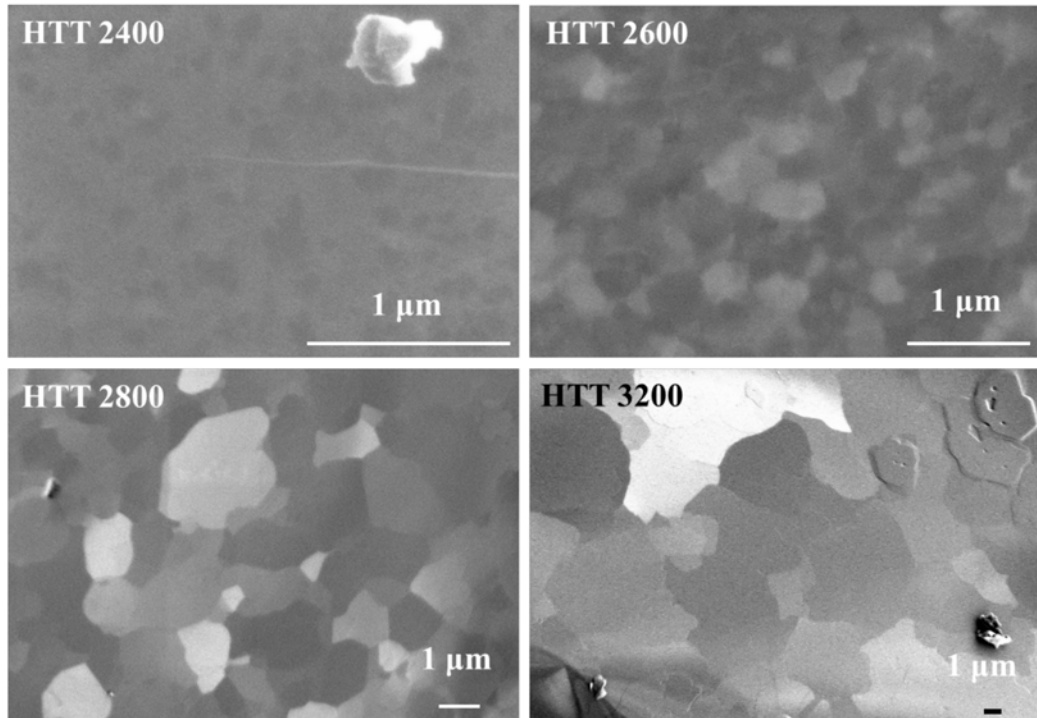


図 2. 4. 2-4-2 BBLポリマーの高温処理 (3000°C) によって調製した多層グラフェン膜

### BBLポリマー由来の多層グラフェン (3000°C 処理)

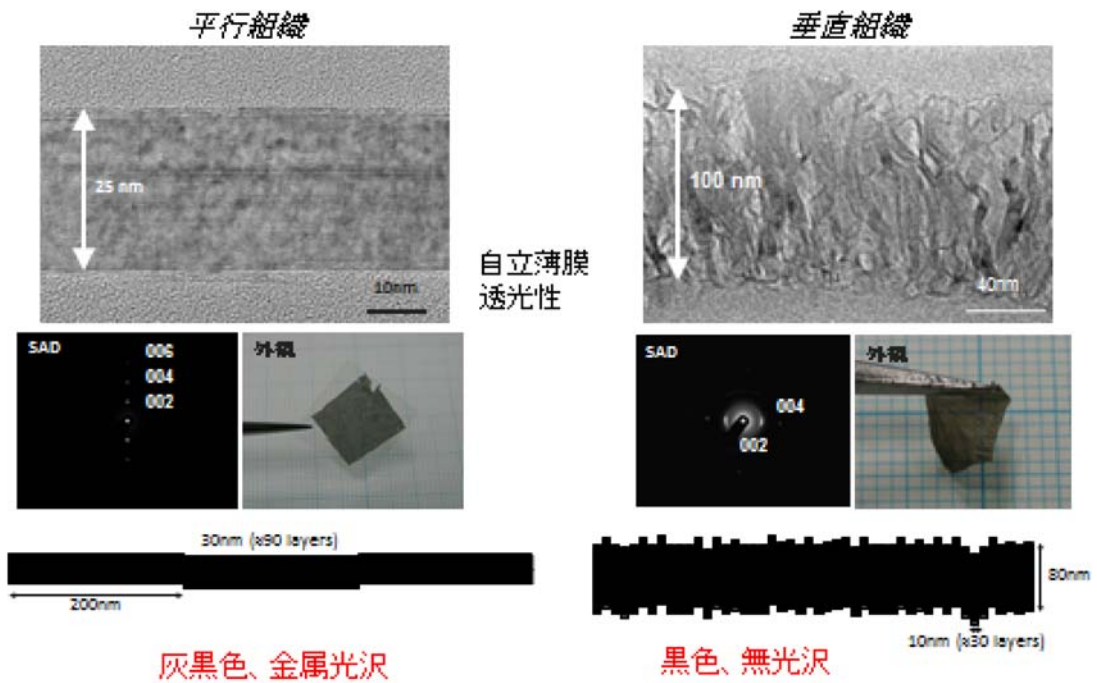


図 2. 4. 2-4-3 電子チャンネルリングコントラスト像による平行組織の構造発展観察

## 2. 4. 2-4-4 水平、垂直配向グラファイト膜の構造

図 2.4.2-4-3 は熱処理温度 (HTT) の異なる平行組織膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子チャンネルコントラスト (ECC) 像の変化を示している。HTT 2400 以上の熱処理で ECC 像が観察されるようになり、結晶成長とその結合異方性に由来する平坦性の向上が理解される。この温度での結晶粒サイズは  $0.1\mu\text{m}$  と見積もられる。HTT 2600 でそのコントラストは顕著となり結晶性の向上を反映しており、結晶粒サイズは  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$  に達している。HTT 2800 で結晶粒サイズがミクロンオーダーに達し  $1\sim 5\mu\text{m}$  程度となる。最高温度の HTT 3200 処理では、結晶粒子サイズにはばらつきがあるが、 $10\mu\text{m}$  を超える粒子が多数観察され、ポリイミドを原料として生成された高結晶性黒鉛フィルムに相当する高結晶性といえる。

BBL/MSA 溶液および BBL/TFMSA 溶液から作成したスピコート膜を基板上に保持したまま BBL 高分子膜を析出させることが可能である。このようにして作成した BBL 膜は、図 2.4.2-4-2 で示したように、グラフェン積層の優先配向がフィルム面に対して垂直となる。この場合、多層グラフェン薄膜の表面には黒鉛結晶のエッジ面に相当するグラフェン積層の端面が露出することになる。図 2.4.2-4-3 はこのような垂直配向多層グラフェン膜の表面の SEM 二次電子像である。微細で平板状のグラフェン積層がそのエッジ面を膜表面に並ぶような配向を持っていることを反映した組織を示している。

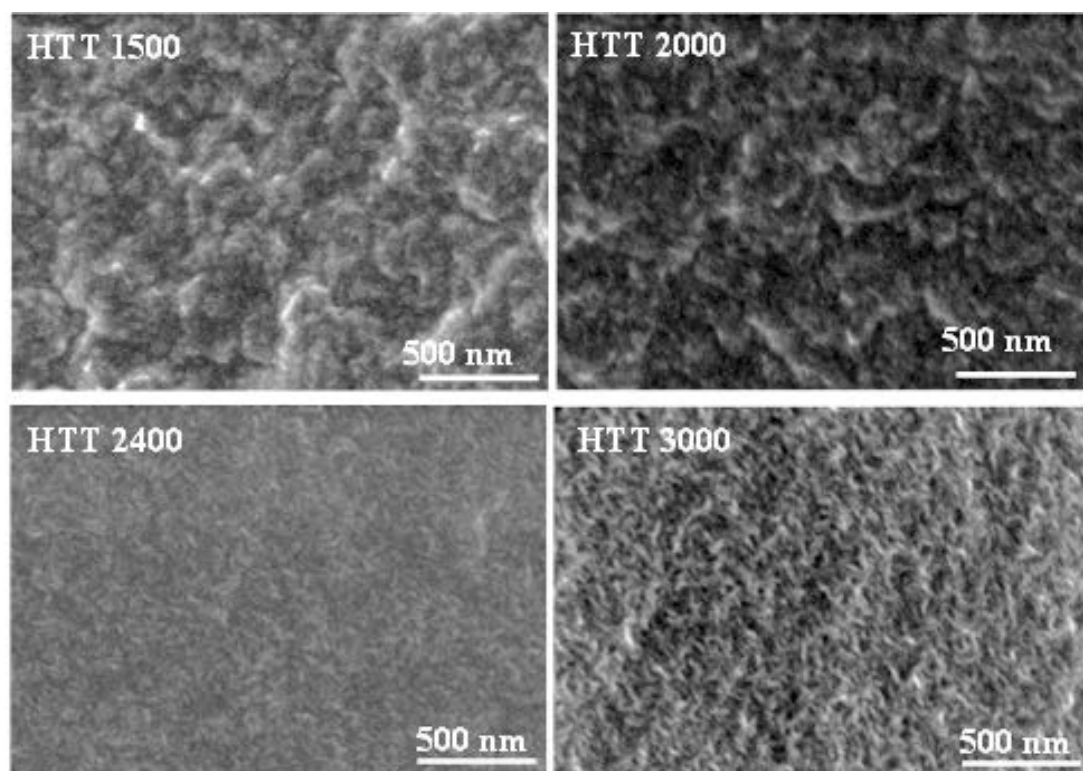


図 2.4.2-4-4 垂直配向多層グラフェン膜の表面微細構造の熱処理温度に伴う構造発展を示した二次電子像観察

HTT 2000 程度まではグラフェンサイズが微細なため、表面構造は粒状組織のように見られる。HTT 2400 以上の高温処理により、グラフェンの面内構造の粒成長が著しくなるため、平板状組織の端面が膜表面に露出するようになる。HTT 3000 では、数  $10\text{nm}$  の平板状構造が垂直に配向している様子を反映した表面組織となっている。

図 2.4.2-4-5 は H T T 2800 処理後の各配向組織を有する薄膜の X 線回折図形である。試料膜厚がいずれも 100nm 以下であり、通常の X 線回折用試料ホルダーでは測定することは出来ず、シリコン製無反射試料ホルダーに貼り付け、反射法集中光学系で測定を行い、長時間の積算を行った。平行配向膜では黒鉛結晶子はその積層を膜表面に平行に優先配向しているため、00/ 回折線のみが観察されている。一方、垂直配向組織では 00/ および *hk*/ 回折線のいずれも微弱な強度を示した。この結果は、積層がほぼ垂直であるとともに結晶子サイズが小さいことに由来すると考えられる。

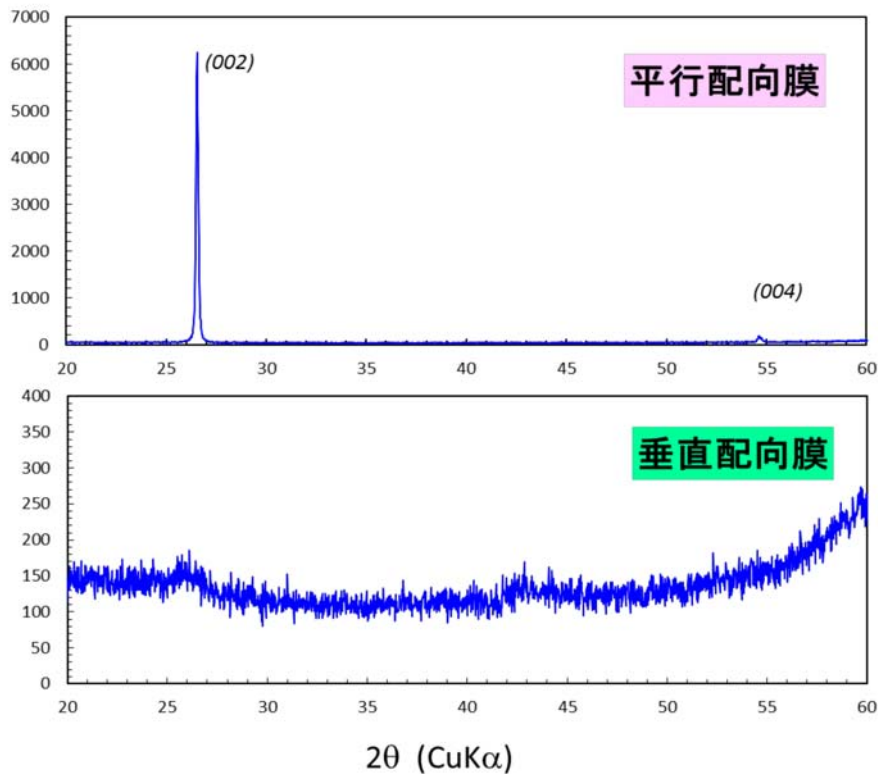


図 2.4.2-4-5 熱処理温度 H T T 2800 で調製した平行配向および垂直配向組織薄膜の X 線回折図形

図 2.4.2-4-6～図 2.4.2-4-8 には水平配向および垂直配向組織膜の異なる熱処理温度によるラマン散乱スペクトルの変化を示す。用いた励起光源はアルゴンイオンレーザー (514.5nm) であり、表面近傍の構造変化を表している。図 2.4.2-4-6 は水平配向組織のラマン散乱スペクトルの熱処理温度依存性であり、H T T 1500 では、多くの未組織炭素材料に見られるスペクトルと同様に、グラフェン層の面外振動 ( $E_{2g}$ モード) に由来する G バンドと共に、炭素網面の欠陥や端面に由来する D バンドが観察され、両者の谷は浅い。H T T 1800 では G および D バンドの半値幅が狭くなり、同時に両者の谷が深くなることで明らかな分離が認められる。同時に G' あるいは 2 D として帰属される約  $2700\text{cm}^{-1}$  のピークが発達していることも、結晶性の向上を表している。その後の熱処理温度の上昇に伴って D バンド強度の低下と、各バンドの半値幅の減少が続き、H T T 2800 以上では D バンドは観測されない。これは、SEM での ECC 像観察によって示されたように、結晶粒サイズの増大が著しく H T T 2800 ではマイクロメートルオーダーに達したことに対応している。すなわち、レーザーラマン分光での分析面積はレーザースポットに対応する約  $1\mu\text{m}$  径であり、結晶粒子サイズが大きく成長しているためである。同時に、面内での結晶性が良好であり、欠陥を含んでいない事も示している。



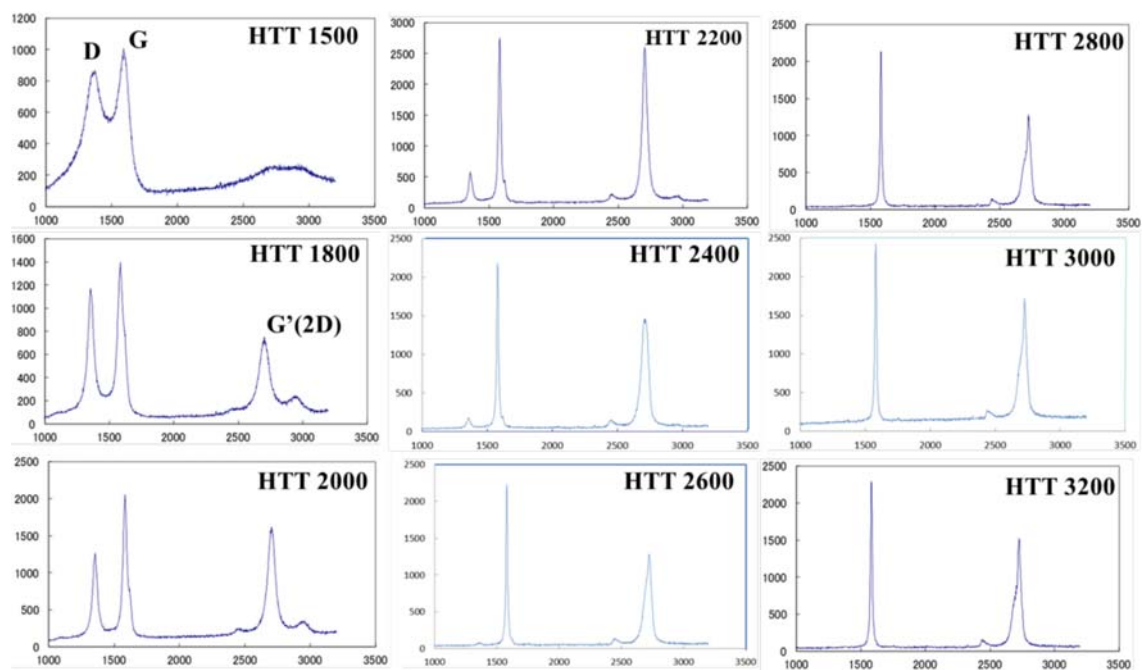


図 2.4. 2-4-6 水平配向組織膜のラマン分光スペクトルの熱処理温度に伴う変化

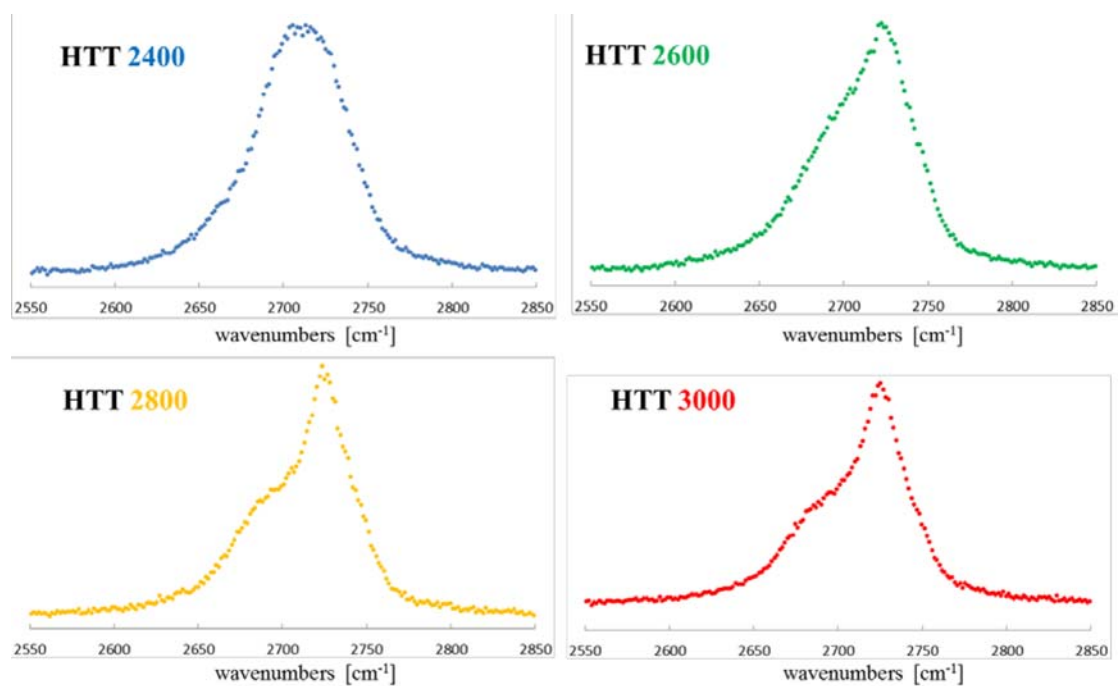


図 2.4. 2-4-7 水平配向組織膜のラマン分光スペクトルにおける2Dバンドの形状変化

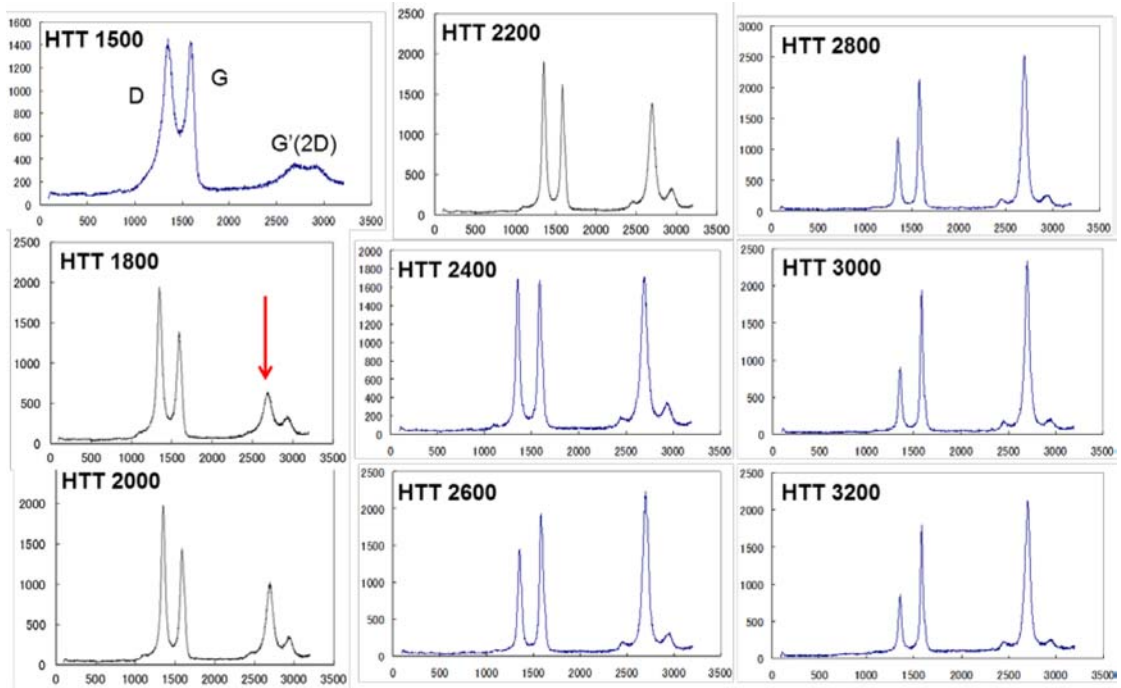


図 2.4.2-4-8 垂直配向組織膜のラマン分光スペクトルの熱処理温度に伴う変化

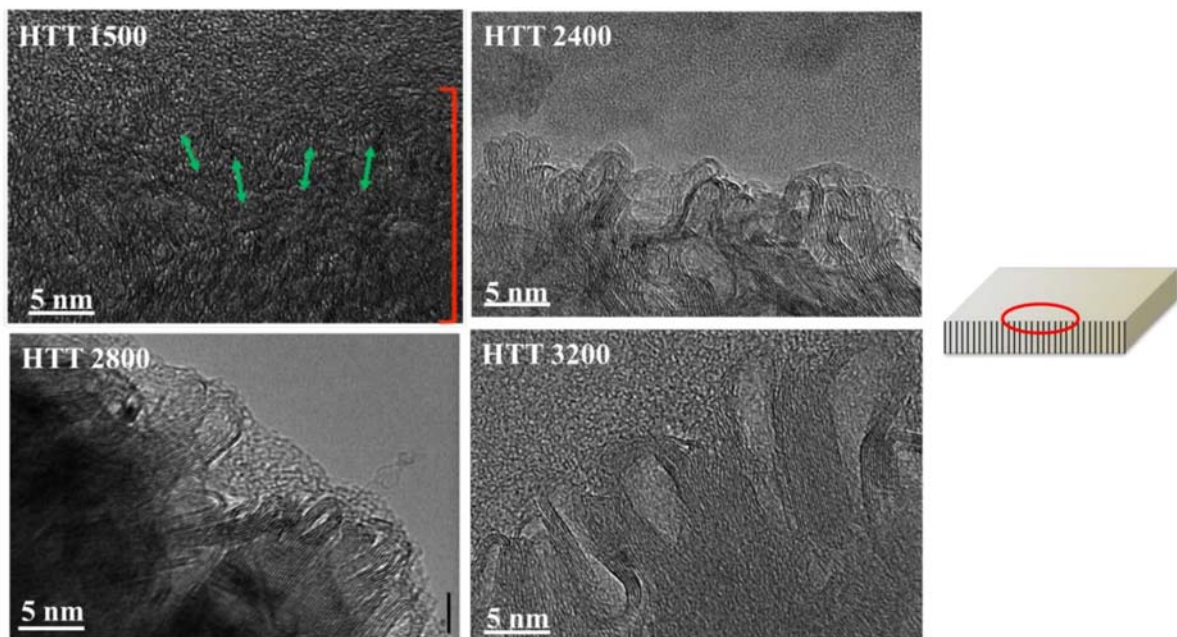


図 2.4.2-4-9 垂直配向組織膜の表面近傍の断面TEM明視野像

図 2.4.2-4-7 は水平配向組織膜のラマン分光スペクトルにおける 2D バンドの熱処理温度に伴う形状変化を示している。HTT 2400 では対称であるのに対し、HTT 2600 以上では非対称となり、その程度は HTT 2800 および HTT 3000 で明瞭となっている。2D バンドの非対称性は黒鉛結晶の三次元規則性の発現に対応していると考えられ、水平配向組織膜が極めて良好な黒鉛化性を有していることが明らかとなった。

図 2.4.2-4-8 は垂直配向組織のラマン散乱スペクトルの熱処理温度依存性であり、HTT 1500 では水平配向組織膜のそれに類似し、多くの未組織炭素材料に見られるスペクトルと同様の谷の浅い D

バンドとGバンドを示している。H T T 1800 ではDバンドの強度が増大し、Gバンドを上回るようになっており、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)に見られる挙動と類似している。2700cm<sup>-1</sup>の2Dバンドが出現する様子もこの温度領域では水平配向組織と同様であるが、垂直配向組織においては熱処理温度の上昇と共に2Dバンド強度が増加してH T T 2200 でほぼGバンド強度と同程度になっている。H T T 2400 以上で2Dバンド強度はGバンドを超え、2D/G=1.1程度で変化しない。一方、結晶欠陥あるいはグラフェン積層の端面に由来するDバンドは、水平配向組織の場合とは異なり、最高温度のH T T 3200 においても明瞭に観察されている。このような高温での熱処理は、網面内の欠陥構造、すなわち5員環や7員環を完全に除去できると考えられるので、Dバンドの起源は積層端面が表面に露出していることにあると考えられる。また著しい2Dバンド強度を示すこれらのスペクトルは、積層数の少ない数層グラフェンにおいて観察されるそれときわめて類似している。図 2.4.2-4-9 に垂直配向組織膜の表面構造を表す断面TEM(透過電子顕微鏡)明視野像を示す。

H T T 2400 以上の試料では、表面に露出したグラフェン積層の端面がループ構造を形成している様子が観察されている。このループ構造はH T T 3200 に至るまで同様に観察されており、そこにおける積層数は4~6枚程度であることが示された。可視光を励起光源とするラマン散乱スペクトルは表面構造を鋭敏に反映しており、このループ端の構造が数層グラフェンと類似するスペクトルを与える要因となったと考えられる。

#### 2.4.2-4-5 水平、垂直配向グラファイト膜の物性

図 2.4.2-4-10 は水平配向組織膜のフィルム(膜)面内の電気伝導度を四端子法で測定した結果を示している。面内電気伝導度は試料の熱処理温度の上昇に伴って増加しており、結晶性の向上を反映している。電気伝導度測定においては試料形状の正確な評価が必要であるが、多層グラフェン膜においてはその膜厚の精密測定は断面TEMの必要があり、すべての試料を評価することは困難である。ここでは、熱処理条件等を変えた数種類の水平配向組織についての断面観察を行い、代表値として膜厚80nmとして電気伝導度を算出している。H T T 3200 において、18000S/cmを超え黒鉛単結晶の25000S/cmに近づいている。ここで、H T T 3200 処理試料について膜厚が60nmとなれば25000S/cmに到達することになる。

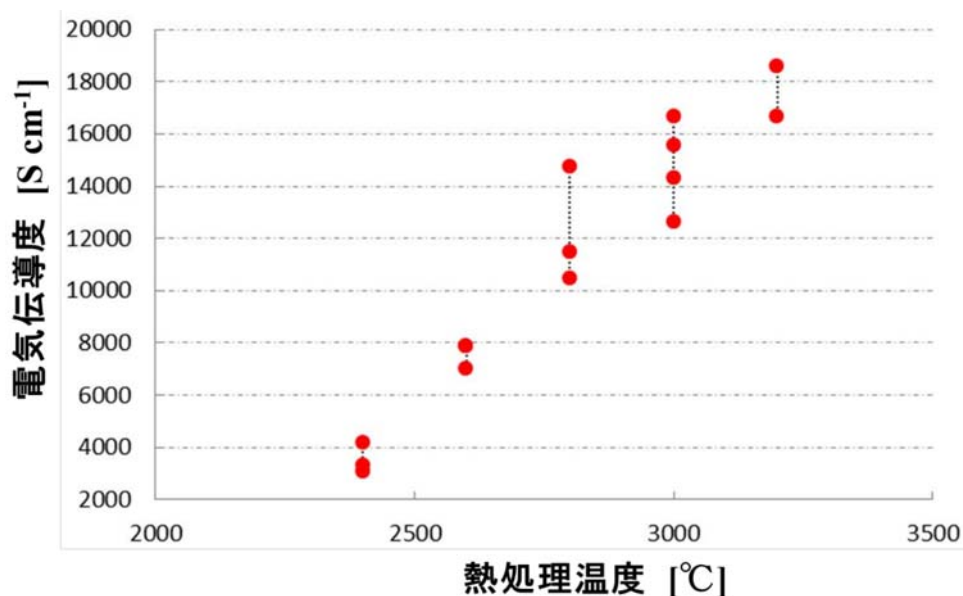


図 2.4.2-4-10 水平配向組織膜の面内電気伝導度の熱処理温度依存性

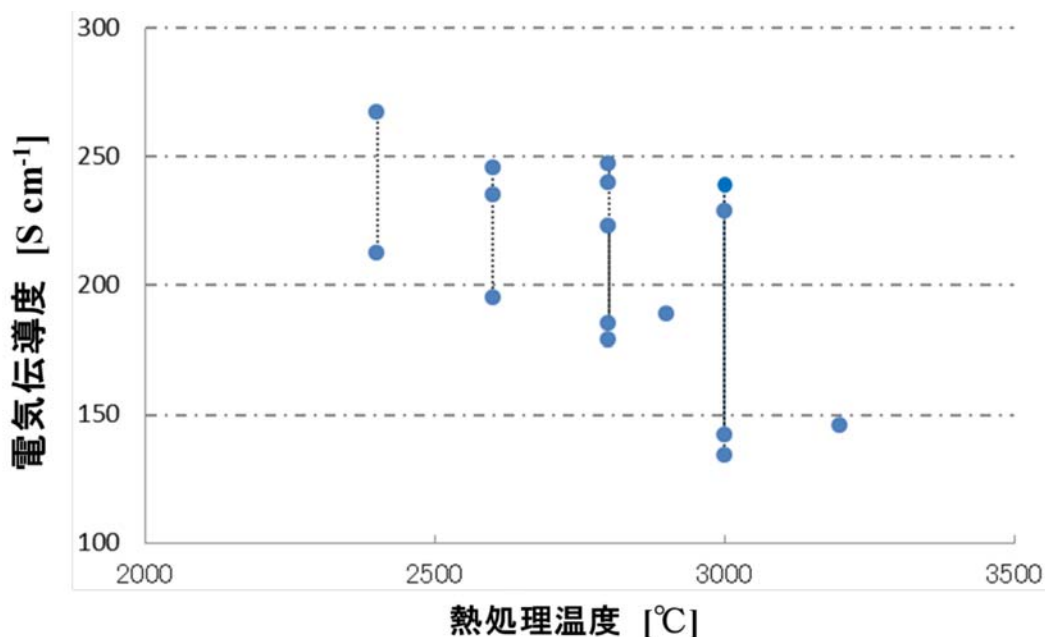


図 2.4.2-4-11 垂直配向組織膜の面内電気伝導度の熱処理温度依存性

一方、垂直配向組織においては、フィルム（膜）面内の電気伝導度は熱処理温度の上昇と共に減少した（図 2.4.2-4-11）。また、その値も H T T 2400 で約 250S/cm、H T T 3200 において約 150S/cm と、水平配向組織に比べて大変小さい。これは、垂直配向組織においてはグラフェン積層がフィルム面内で垂直配向しているために、積層層間の電気伝導、すなわち黒鉛結晶における  $c$  軸電気伝導に相似となっていることによる。図 2.4.2-4-4 に示した SEM による表面の微細組織で明らかとなり、配列しているグラフェンの面方向サイズは H T T 3200 において数 10nm オーダーであり、それぞれの積層粒子はフィルム面内では配向を持たない無秩序組織となっている。また、図 2.4.2-4-2 の TEM 観察での電子線回折では、水平配向組織が高配向を反映したスポット状回折であるのに対し、垂直組織ではアーク状であり、優先配向があるものの揺らぎを含んでいる。このため、フィルム面方向の電気伝導度は完全な積層層間伝導とはならず、配向揺らぎの程度を反映したグラフェン面内電気伝導の寄与を含んでいると考えられる。垂直配向組織の電気伝導度は熱処理の上昇に伴って優先配向が向上し、より積層層間電気伝導（黒鉛の  $c$  軸電気伝導、5~6S/cm）に漸近していったと考えられる。

#### 2.4.2-4-6 BBL 由来の水平、垂直配向膜の物性

以上の結果より、BBL ポリマーの MSA あるいは TFM SA 溶液の成膜プロセスを制御した高分子薄膜を前駆体として、高分子焼成法により膜厚が 100nm 以下多層グラフェンフィルムの調製に成功した。さらに、生成物である多層グラフェン中の積層組織が、水平配向と垂直配向となる優先配向組織を明確に生成せしめること、両組織の特徴を反映した構造特性、電気特性が観察されること、を明らかにした。グラフェンを構成する  $sp^2$  結合炭素による六角網面は、その面内方向において大きな熱拡散率を持つことが知られており、本手法によって合成した垂直配向組織を持つ多層グラフェンの膜厚方向の放熱特性が期待される。

## 2. 4. 2-5 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発：他の既存材料と比較検討、および、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討

本研究開発項目では、3種類の厚さ(それぞれ、2.1 $\mu\text{m}$ 、1.4 $\mu\text{m}$ 、0.9 $\mu\text{m}$ )の多層グラフェンを作製し、高品質化の取り組みによって、熱伝導度：膜面方向 2000W/mK、膜厚方向 5~7W/mK、サイズ 2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>以上を達成した。開発された多層グラフェンの有望な用途として、2.4.1 層間熱接合材料 (TIM) 用途、2.4.2 ビームセンサー用途の二つを抽出した。

### ①層間熱接合材料用途

開発された多層グラフェンの層間熱接合材料 (TIM) としての特性を評価した。

近年、エレクトロニクス業界における熱の問題はその重要性を増しており、このような発熱対策部材には熱拡散部材 (Heat Dissipating Material) と層間熱接合部材 (Thermal Interface Material: 以下TIMと略す) がある。一般的にTIMとしては、高分子/フィラー複合材料が使用され、その厚さは0.5~5mm程度、熱伝導率は1~5W/mK程度である。しかしながら、これらの特性はCPUやLEDなどのより高温の素子に対しては耐熱性が不十分であり、より高性能な(熱抵抗が小さく、高温使用可能な)TIMが求められている。

まず、厚さ30 $\mu\text{m}$ のグラファイト膜と厚さ1 $\mu\text{m}$ の多層グラフェンの熱抵抗値を測定した。30 $\mu\text{m}$ 膜では1.84 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 、1 $\mu\text{m}$ では0.74 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ であった(いずれも、荷重10Kgでの飽和値)。多層グラフェンの熱抵抗値は、市販のグリース状TIMとして高性能品であるシルバーグリースと同等であり、固体TIM膜としては極めて優れた値であった。結果を表1に示した。

表 2.4.2-5-1 グラファイトシート(30 $\mu\text{m}$ )、多層グラフェン(1 $\mu\text{m}$ )、シルバーグリースの熱抵抗値(TIM特性)

荷重 (Kg)	圧力 (MPa)	熱抵抗 ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ )		
		30 $\mu\text{m}$ GS	1 $\mu\text{m}$ 多層G	シルバーグリース
0	0	9.94	2.65	1.47
2	0.03	3.68	1.40	1.18
6	0.08	1.99	0.74	0.88
10	0.14	1.84	0.74	0.74

次に、入力電力量を変えて、その時の熱抵抗値の変化を測定した。シルバーグリース場合、入力電力量が増加すると熱抵抗値も大きくなるのに対して、1 $\mu\text{m}$ の多層グラフェンの熱抵抗値はほとんど変化しなかった。これは多層グラフェンTIMの大きな特徴でと言える。

さらに、実際のPCを用いてそのTIMとしての性能を測定した。その結果、TIMを用いない場合にはCPUの温度が次第に上昇するのに対して、1 $\mu\text{m}$ 多層グラフェンの場合にはCPUの温度上昇は観察されなかった。

以上の様な結果が得られた事から、今後、(株)カネカでは製造技術の確立、精密測定技術の確立、界面抵抗低減の取り組み、外部へのTIMのサンプル供試を実施する。それらの結果を踏まえ早期(目標:2017年度中)の実用化、事業化を目指す。

## ②加速器ビームの診断用途

高エネルギー加速器研究機構(KEK)に多層グラフェン試料を提供しビーム形状診断用のとして多層グラフェン(厚さ $1\mu\text{m}$ )の評価を行なった。この方式は、幅 $1\sim 2\text{mm}$ の多層グラフェンリボンターゲットにビームを照射し、発生する二次電子量を測定するものである。その結果、以下の3点に要約される優れた特性を有する事が明らかになった。

- ①通過するビームにおいてほとんどエネルギーロスが無い。(非破壊)
- ②ビームの通過で放出される2次電子の数が多い。(100倍の検出効率)
- ③大強度や低エネルギー領域での使用範囲が広い。(高い耐熱性)

この結果を踏まえ、(株)カネカでは2015年中にビームセンサーの商品化を行なう予定である。

## 2. 4. 3 グラフェン高品質化のための評価技術の開発

本項目では、層数計測技術の確立、高品質グラフェン膜の低抵抗化技術のための評価技術の確立、転写損傷の評価技術の確立、高品質多層グラフェンの熱物性評価技術の確立、多層グラフェンの電気伝導性評価技術開発について進めた。以下に各項の結果を述べる。

### 2. 4. 3-1 層数計測技術の確立

プラズマCVD法および高分子焼成法により合成された単層から多層までの様々な層数の高品質グラフェンの層数を計測する手法を確立した。一般的にグラフェンの層数は、数 $\mu\text{m}$ サイズの小片にフォーカスイオンビーム(FIB)やイオンミリングにより切り出し、透過型電子顕微鏡により見積もられている。このため、局所的な層数評価であり、大面積の透明導電膜の様な応用用途での層数評価手法としては、課題があった。可視光に対して透明な基材にグラフェンを転写することで、550nm透過率より層数を見積もることが出来る。これは、単層グラフェンの550nmでの吸収率が2.3%であるため、平均透過率Tと層数nの関係は次式で与えられる。

$$n = \log(T) / \log(97.7)$$

TASCグラフェン事業部で使用する島津製作所製分光高度計 SOLID SPEC3800 は、光照射領域が直径1cm以上で、30cm角の試料の面内測定が可能であり、例えば透明導電膜用途に向けた層数評価に優れている。図2.4.3-1-1に、石英上に転写した単層グラフェンの紫外・可視分光測定結果を示す。さらに、単層グラフェンを4枚積層したグラフェンの紫外・可視分光スペクトルも示す。積層することでTが低下したことが確認され、これは厚膜化によると思われる。Tとnの関係を表2.4.3-1-1にまとめた。

表 2.4.3-1-1 光透過率と層数の関係

転写回数	550nmでの透過率 (%)	層数
1	97	1
4	91	4

光透過率による層数見積もりは、上述のように可視光に対して透明な基材に転写する必要があるため、金属触媒上に成膜したままのグラフェンの層数の見積もりが必要不可欠である。分光エリプソメトリーは、偏光状態の位相差 $\Delta$ と振幅比 $\Psi$ を測定することで、膜厚を見積もることが出来る。単層グラフェンの膜厚を0.33nmと仮定することで、層数を算出することが可能である。また、この場合グラフェンの光学定数である屈折率nと減衰率kの値も必要となる。そこで図2.4.3-1-1に示した高配向熱分解黒鉛(HOPG)の光学定数nおよびkを用いて、あるグラフェン膜の膜厚を測定したところ、約1nmとなった。この値は、透過率92.9%から求めた層数3と、おおよそ一致した。光学定数は膜質によって変化すると考えられるが、酸化されていない高品質グラフェン膜の場合、HOPGの光学定数を使って膜厚を計測することができる事をこれらの結果は示している。

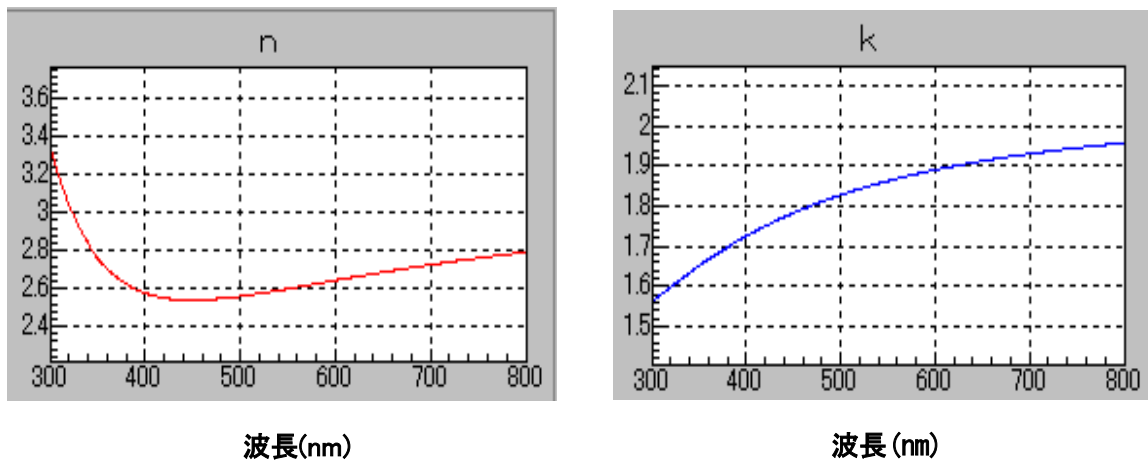


図2.4.3-1-1 高配向熱分解黒鉛（HOPG）の光学定数

さらに、あるグラフェン膜の屈折率と入射光を 70、75、80° とした分光エリプソメトリースペクトルを図 2.4.3-1-2 に示す。点線はフィッティングである。測定結果とフィッティングが良い一致を示し、膜厚が 0.331nm と計算された。この結果は、単層であることを意味し、分光エリプソメトリーを用いた金属上のグラフェンの層数評価手法を開発することが出来た。

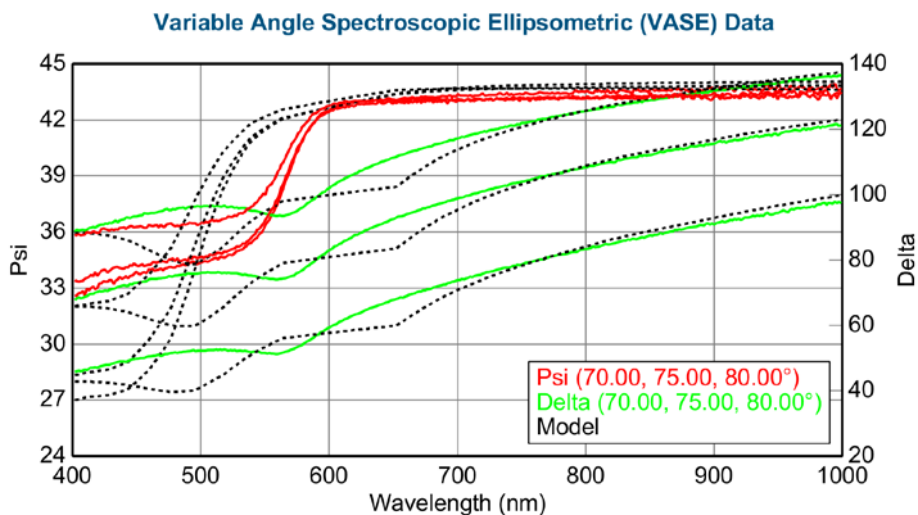


図2.4.3-1-2 グラフェン膜の屈折率と入射光を70、75、80° とした分光エリプソメトリースペクトル

## 2. 4. 3-2 高品質グラフェン膜の低抵抗化技術のための評価技術の確立

○同一試料にて分析や評価する手法の確立

同一試料にて、電気伝導特性及び光学特性、また表面形状を評価する手法を確立した。図 2.4.3-2-1 (a) に評価したサンプルを示す。サンプルは van der Pauw 素子であり、フォトリソグラフィ技術、金属蒸着、リフトオフプロセスなどの半導体プロセスを用いて作製した。任意のデバイスに対して 4 端子測定による電気伝導特性評価を行ったところ、シート抵抗は 5.1k $\Omega$  であった。また、透過率測定を用いて見積もられた透過率は 76.2%であり、層数は 14 層と見積もることに成功した。この結果から、100 $\mu$ m



角のグラフェン膜に対する1層あたりのシート抵抗が71.4k $\Omega$ と見積もられた。このグラフェン膜に対してラマン測定を行った結果を図2.4.3-2-1(b)に示す。また図2.4.3-2-1(c)に示すように超高真空での原子間力顕微鏡(AFM)測定により、ナノメートルレベルの空間分解能でのグラフェンの評価が可能となった。このように、電気伝導特性と結晶品質の関係、また表面形状との関連を調べる手法を確立したことで、加速的に研究を進めることに成功した。なお、超高真空でのプローブ顕微鏡測定の詳細は次節に記載する。

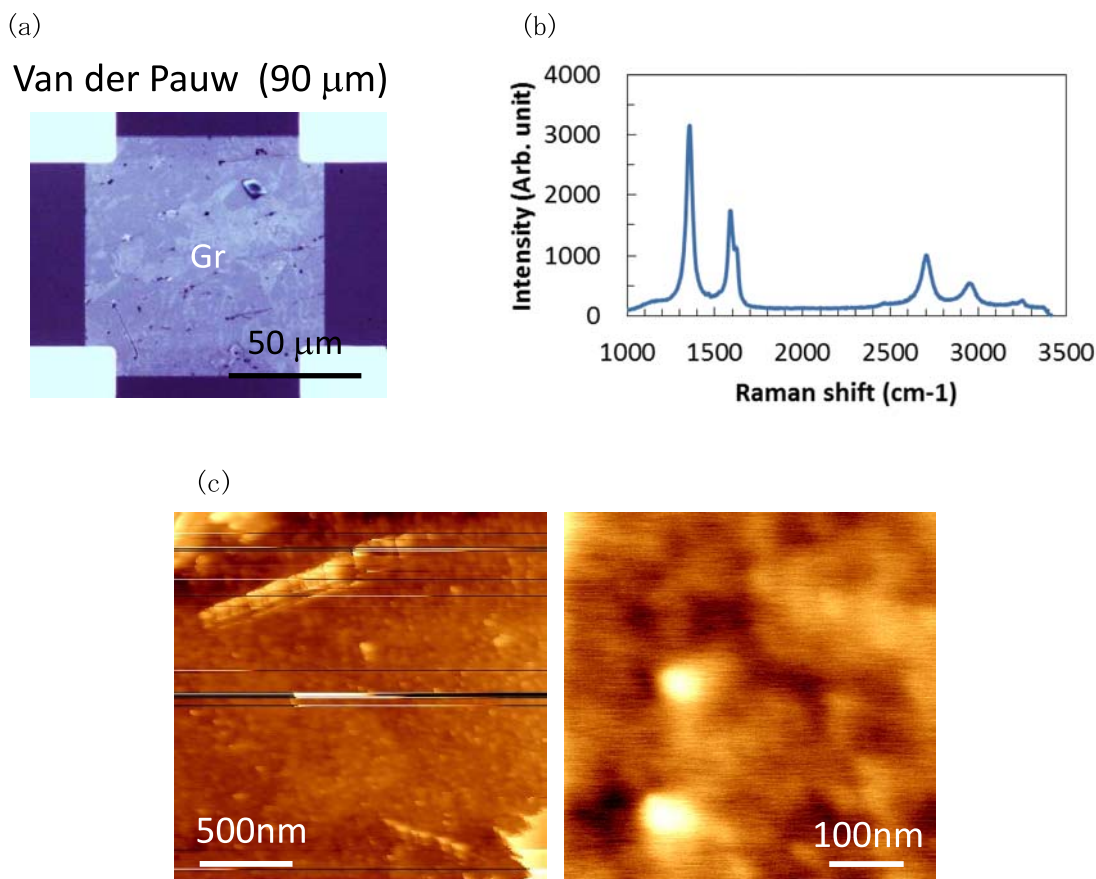


図2.4.3-2-1 (a)評価用デバイス(van der pauw 素子)  
 (b)評価用サンプルのグラフェン膜に対するラマン測定.  $\lambda=532\text{nm}$   
 (c)評価用サンプルのグラフェン膜に対する超高真空AFM測定結果

#### ○原子分解能走査プローブ顕微鏡によるプラズマCVDグラフェン膜の評価

プラズマCVDにより成長させたグラフェン膜表面を、原子分解能走査プローブ顕微鏡により観察を行い、膜の品質を原子分解能で評価した。また得られた結果をグラフェン成長条件にフィードバックすることにより、さらに高品質なグラフェン薄膜成長条件の探索に貢献した。

図2.4.3-2-2にグラフェン成長銅基板の概略図と試料ホルダーセット時の様子を示す。グラフェン成長基板は大文字のHの形をしており、プラズマCVDグラフェン成長時には横方向に電流を流し基板温度を高温にする仕組みになっている。この形状のため基板の中央部に近い部分は、周囲の部分に比べよ

り高い温度になる。基板温度の違いやプラズマ条件等により成長するグラフェンの品質に違いが生じる。また右図のように基板表面は必ずしも一様でなく、このサイズの写真においては、表面が濁って観察されるようにも見える。この表面を詳細に検討するために光学顕微鏡によるマクロなサイズと走査プローブ顕微鏡による原子分解能での観察を行った。

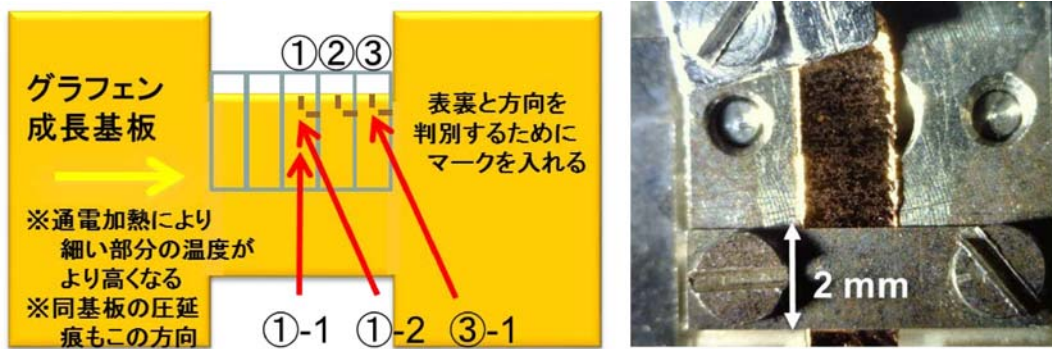


図 2. 4. 3-2-2 グラフェン成長銅基板の概略図と試料ホルダーセット時の様子

図 2. 4. 3-2-3 にグラフェン成長銅基板の各位置における表面ドメインの違いを光学顕微鏡により観察した図を示す。横方向に無数にはしる直線状の凹凸は元々の銅箔の圧延痕である。またプラズマ CVD グラフェン成長後の試料には、数 10~100 ミクロン程度のサイズのドメイン（粒塊）が確認できた。このドメインには光学顕微鏡で見える色の違いが存在する。プラズマ CVD グラフェン成長時に高温になる基板の中央に近い図 2. 4. 3-2-2 に示した 2. 4. 1 の部分のドメインサイズは、2. 4. 3 の部分の周辺部に比べ大きく、また色の違いも明瞭であった。

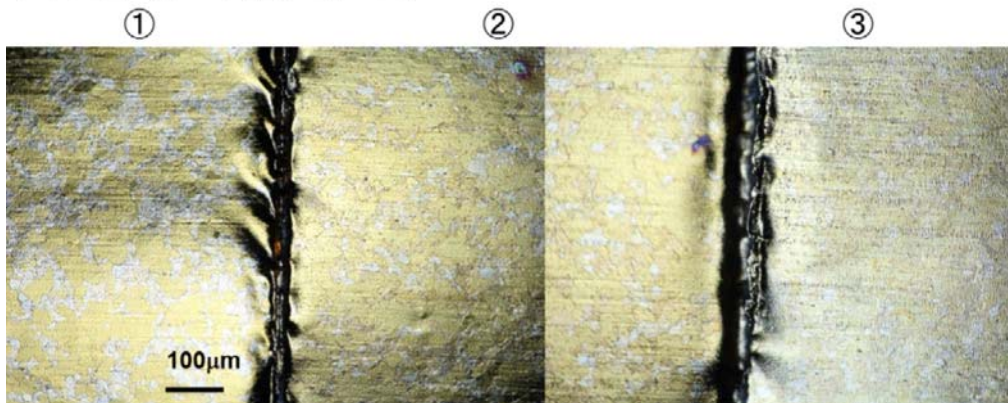


図 2. 4. 3-2-3 グラフェン成長銅基板の各位置における表面ドメイン

図 2.4.3-2-4 にグラフェン成長銅基板の光学顕微鏡、原子分解能走査プローブ顕微鏡像、および銅基板と成長したグラフェンの模式図を示す。左上の光学顕微鏡像は図 2.4.3-2-3 の拡大図で、明確なドメインの境界が観測される。図 2.4.3-2-4 中央上の図は原子分解能走査プローブ顕微鏡像で、1 辺の長さは 1500nm (1.5  $\mu\text{m}$ ) である。このサイズにおいては、基板である銅表面の形状の影響を大きく受けるため数 100nm に及ぶ凹凸も一部に観測された。一方で、基板の状態が平坦な部分においては、図 2.4.3-2-4 中央上図のようなミクロンオーダー以上のゆるやかな湾曲した曲面の上に数 10nm オーダーの皺が無数に見られる表面像が得られた。この皺の部分をもさらに拡大した像が 1 辺の長さが 5nm の図 2.4.3-2-4 右上図である。表面に規則正しく配列した像が得られ、輝点の 1 つがグラフェン表面上の炭素原子の 1 つである。観測された原子像を見る限りにおいては、炭素原子の欠陥やドメインの境界は観測されず、非常に高品質の薄膜成長が原子分解能においても確認することが出来た。これら一連の観察により、観測する場所によりばらつきはあるものの、多くの部分では広い領域でグラフェンが形成されているのを確認できた。以上まとめると、表面は数 10~100 ミクロンオーダーの銅基板のドメイン構造、ナノオーダーのグラフェンの皺構造、そして表面を一面に覆う高品質なグラフェンシートの階層構造になっていることが明らかとなった。また、これらの得られた結果をグラフェン成長条件にフィードバックすることにより、さらに高品質薄膜成長条件の探索に貢献した。

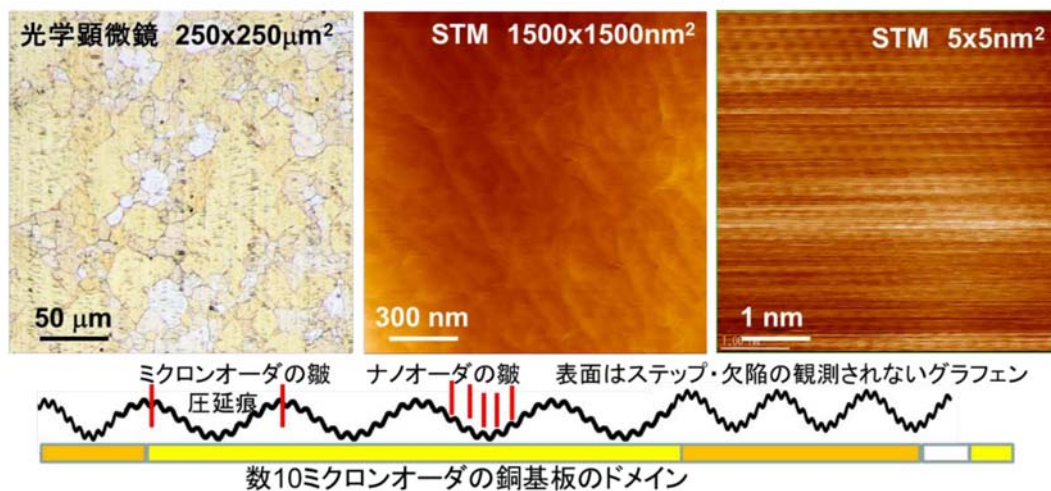


図 2.4.3-2-4 グラフェン成長銅基板の光学顕微鏡、原子分解能走査プローブ顕微鏡像、および銅基板上に成長したグラフェンの模式図

#### ○グラフェン膜の移動度及びドメインサイズの見積もり

本プロジェクトで実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜の移動度をホール効果測定により評価した。測定には van der Pauw 素子を用いた。その結果、ホール移動度は 100~1000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  であり、これまでのプラズマ CVD 法と比較して 10 倍の電気伝導度を確保することに成功した。更に、デバイス素子中のグラフェンに対してラマン測定を行ったところ、DバンドとGバンドの比から、グラフェン膜の平均ドメインサイズが約 170nm であることが推測された。一つの可能性として、ドメインサイズが増大したことにより、電気伝導度が向上したと考えられる。

次に、グラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルはTEMグリッドにグラフェンを転写したものを準備した。図 2.4.3-2-5(a)にTEM像、(b)に制限視野回折パターンを示す。TEM像では一様なグラフェン膜が観察されたが、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図 2.4.3-2-5(c)(d)に示す。どちらの暗視野TEM像とも、約100nmのドメインが形成されていることが確認できた。本研究結果は、高品質グラフェン合成への指針を示しており、研究を加速的に進めるうえで有用な結果といえる。

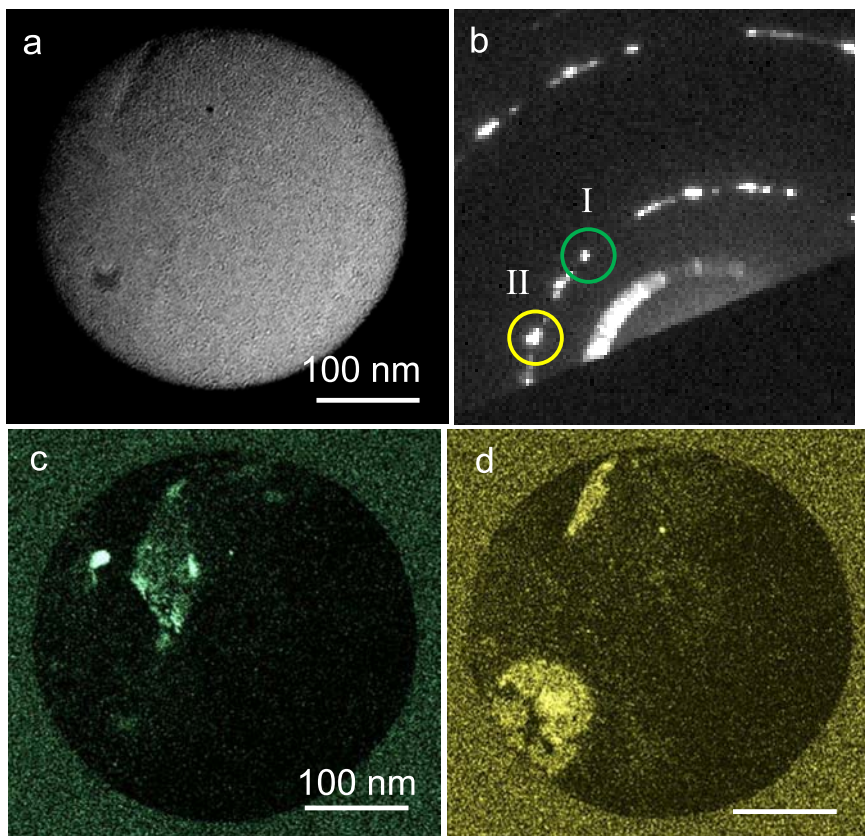


図 2.4.3-2-5 (a) TEM像、(b)制限視野回折パターン、  
(c)(d)暗視野透過型電子顕微鏡像

### 2.4.3-3 転写損傷の評価技術の確立

これまで、銅箔上に合成したグラフェンをPETなどの樹脂基材に転写した際、転写の状態をラマンなど分光学的に観察する場合、基材のスペクトルが強く現れてグラフェンのスペクトルが隠れてしまう問題があった。ここでは樹脂上に転写したグラフェンの存在をラマン分光法で検出するための基盤技術を開発した。PDMS（ジメチルポリシロキサン）上に転写したグラフェンの光学顕微鏡像を図 2.4.3-3-1に示す。

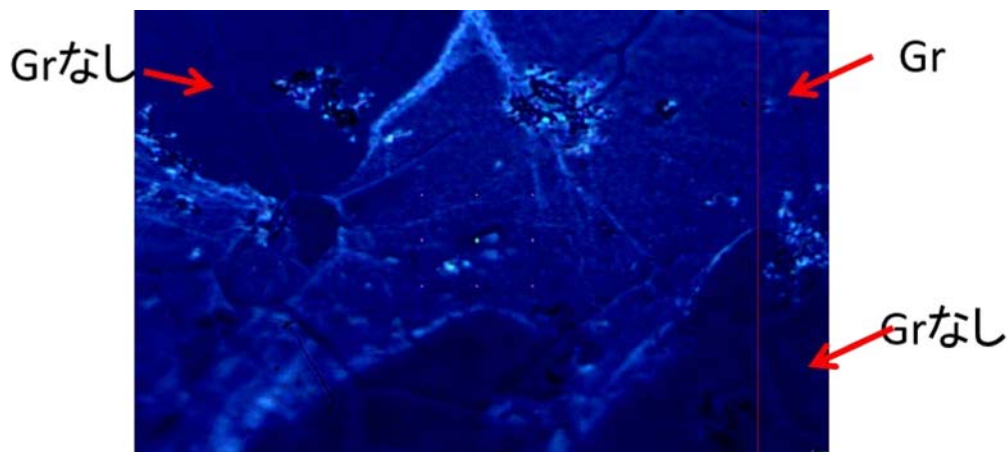


図 2.4.3-3-1 PDMS上に転写したグラフェンの光学顕微鏡像

転写の有無を明確にするためにグラフェンとPDMSとの圧着を弱く行い、転写抜けが多く起きるようにした。このラマンスペクトルを図 2.4.3-3-2 に示す。グラフェンの有無が、赤線で示したグラフェンのD、G、2Dスペクトルに明確に現れ、転写状態がラマン分光で評価できることが分かった。

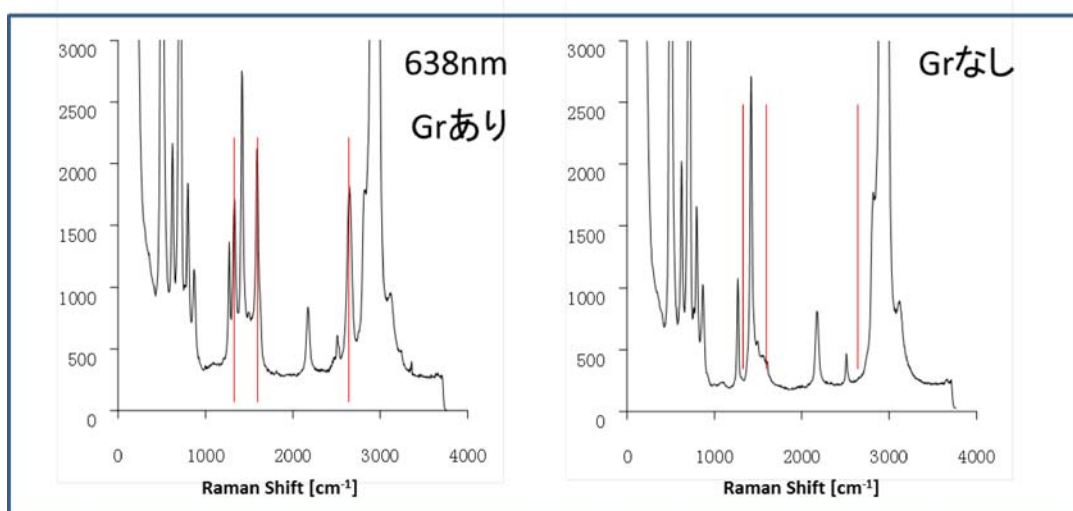


図 2.4.3-3-2 PDMS基板上のグラフェンの有無によるラマンスペクトルの差異

次に、転写工程における損傷をシート抵抗で評価することを試みた。成膜直後の銅箔上のグラフェンは基板が電導性の銅であるので、その抵抗を求めるのは難しい。ここでは、PETフィルムなどの絶縁基板に一度転写されてからの転写工程における損傷評価について検討した。現在、フィルム上のシート抵抗は図 2.4.3-3-3 に示すように軟質の基材上にあるグラフェンを硬質の4本のプローブが接するもしくは押し込まれて測定している。つまり、グラフェンのシート抵抗を測定する際、グラフェンに欠陥を入れながら測定している可能性がある。これを避けるには優しくプローブをグラフェンに接することが必要であるが、目視で数百ミクロン長のプローブを見ながら手動でプローブユニットをグラフェンに近づけるのは非常に難しい。従って、非接触でシート抵抗を測定することが一つの解決策である。本プロ

ジェクトでは、グラフェンのシート抵抗を非接触で測定できる装置を検討した。その結果、プローブ近傍に発生する渦電流を検出する非接触式シート抵抗測定器を選定し、接触式との測定値のずれを調べた。非接触式が保証している低抵抗領域(数百 Ω)では良い一致を示した。高抵抗側では接触式と非接触式ではズレの幅が大きくなるが、検量線を引くことで対応が可能と思われる。以上のことから、非接触で抵抗を測定することはグラフェンの抵抗をダメージ無く測定することが可能で、転写工程での抵抗変化を損傷無く追うことが可能と分かった。

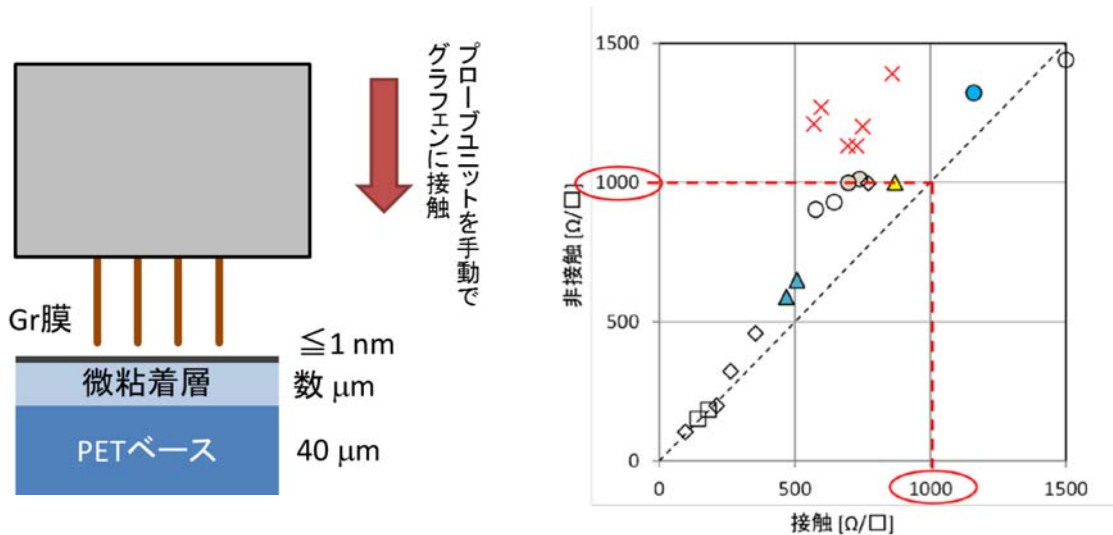
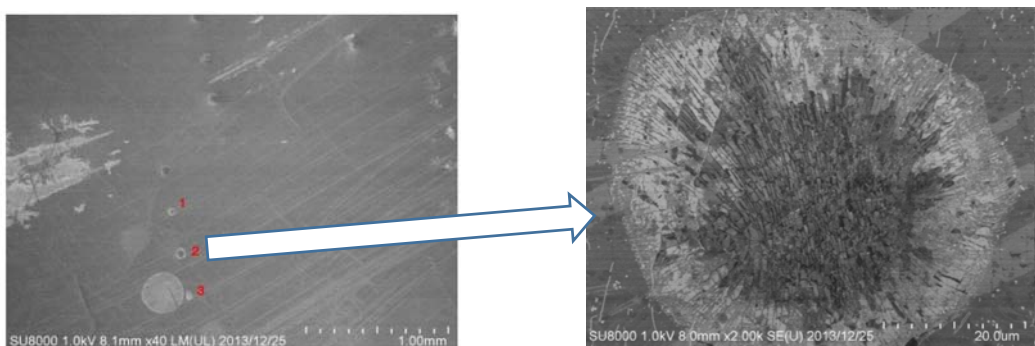


図 2.4.3-3 PETに転写したグラフェンの接触式（四端子）シート抵抗測定モデル図と、各測定方式の違いによるシート抵抗の乖離

通常の薄膜(金属膜やITOなど)の表面抵抗を測定する際は四探針法と呼ばれる手法で測定される。4つの針を接触させて測定するためITOについても多少傷が入るが簡便に測定することができるので、企業の研究開発現場では多く利用されている。グラフェンについても四探針法が用いられてきたが、今回SEMによる表面観察を行い、その傷を調べた。すると、図2.4.3-4に示すように、四探針を接触させた部分はサブミクロンから数ミクロンにグラフェン膜が割れることが解った。



グラフェン膜の損傷がなければ、より正確な表面抵抗が測定できるはずであり、非接触式の表面抵抗測定装置(株式会社ナブソン EC-80)によって表面抵抗を測定し、四探針法と非接触式で測定したデータを比較した。

四端子法の測定結果ではグラフェン1層でシート抵抗 1000Ω を超える表面抵抗を示す部分がいくつか見られた。これは、四探針のプローブの当て方が強く、グラフェン膜がひどく損傷したことによって生じたと思われる。しかしながら、シート抵抗 1000Ω を超える表面抵抗を除いたシート抵抗の平均値は 440Ω であり、非接触式のプローブで測定したシート抵抗 430Ω と非常に近い値であることが解った。

非接触によるシート抵抗測定法はグラフェンの損傷がないことから、正確な表面抵抗値を測定できることが解った。非接触によるシート抵抗測定法は最小測定範囲が 14mm であり、より細かい範囲の抵抗分布を調べることはできない。その場合は、四探針法のプローブを可能な限り柔らかくグラフェン面に接触させて、損傷を軽減し、測定回数を増やして平均化することで妥当な表面抵抗値を求められることが解った。

本研究開発項目の実施内容は、研究開発項目「2.4.1 フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発」、および、研究開発項目「2.4.2 放熱用高品質多層グラフェンの開発」と密接な関連する。そのため本研究開発項目の内容は必要に応じて研究開発項目 2.4.1、および 2.4.2 の特性評価の内容として記載した。

## 海外出張の成果報告

### 海外出張 1

出張目的：グラフェンの高品質化と透明電極に関わる研究状況の調査および成果報告

参加会議：ASDAM '12 および Interfinish2012

日程：2012. 11. 11～2012. 11. 16

場所：スロバキアおよびミラノ

成果：

「SiCグラフェンFETのためのHSQゲート絶縁層」（チェコ工科大）

グラフェンは、キャリアの欠乏によってディラクポイントで高い抵抗をもつ。また、SiCウェハの高温アニールにより得ることができる。ここでは、グラフェンFETのためのバックゲート用HSQ(水素シルセスキオキサン)の形成について報告があった。グラフェンを用いたFET作製はこれからとっていたが、HSQを用いることにより、80nm厚の良好な(Breakdown Voltage37.6V)絶縁層が形成できた。

「グラフェンFETs」(Ilmenau大)

グラフェンFETに関する招待講演。「ナノチューブFETは長い間研究されてきたが実用化のめどは全く立っていない。グラフェンはこんなにノロくتهはいけない」というところから講演が始まった。FETは薄いチャンネル層に電流を流し、その大きさをゲート電極で制御する。グラフェンは電子移動度が大きいので、チャンネル層の移動度が大きいほど動作速度が大きくなるFETには好都合である。FETの作製はHOPGから剥離したグラフェンを用いるのが多い。最近は、SiCの熱分解作製したグラフェンから100GHzの動作速度達成がサイエンスに掲載されている。この動作速度は同じゲート長でシリコンをチャンネル層とする場合に比べて2倍以上高速で、グラフェンの高いポテンシャルを表している。現在、グラフェンの移動度を損なわないデバイスプロセス開発がドイツや世界各国で進められている。

「酸化グラフェンを用いたスーパーキャパシタ」(Milan工科大)

Hummers法で合成した酸化グラフェンは $\text{NaBH}_4$ 、サイクリックボルタンメトリー、熱処理で酸素を取り除くのが一般的である。彼らは、グリーンプロセスを進める中で、まず、電気化学的手法により、酸化グラフェンをチタンメッシュやスチールメッシュ、ニッケル上に堆積させた。次に熱処理を施した。1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と6M KOH中で電気化学的パフォーマンスを評価したところ、チタンメッシュ上が91F/g、スチールメッシュ上が68F/g、ニッケル基板上が101F/gとなり、ニッケルやチタンメッシュへの電気化学的堆積がキャパシタ形成に有効であると報告した。

「酸処理によるグラフェンのドーピング」(TASC、産総研)

プラズマCVDで合成したグラフェンの酸ドーピングによる導電性向上について発表した。グラフェンの酸ドーピングについては、韓国SKKUの熱CVDグラフェンの硝酸ドーピングの既報があり、硝酸の吸着によるp型ドーピングと言われている。この伝導メカニズム、耐久性、他のドーパントの性能、処理方法についてディスカッションした。



## 海外出張 2

出張目的：グラフェンのロールツーロール成膜に関する発表および情報収集

日程：2012. 11. 25~2012. 11. 30

会議名：MRS Fall Meeting and Exhibits

場所：米国ボストン

内容および必要性：プラズマCVD法によるグラフェン等ナノカーボンの高品質化技術や透明導電フィルム等の大面積成膜技術ロールツーロール成膜技術について調査する必要があり、出張した。米国の学会であるが、世界中の研究者や技術者が参加するため、CNTやダイヤモンド等の他のナノカーボン材料のセッションも併設され、それらとの比較や手法をグラフェンに応用する観点での聴講ができた。

ダイヤモンドやDLCなどのプラズマCVD法に関して多くの発表があり、シリコン、鉄、銅と三種類の基材を用いて同時に熱CVD法で合成を試みた場合、ダイヤモンド、CNT、グラフェンがそれぞれの基材上に出来るという報告がソウル大学のグループからあった。リニアアンテナ型CVDによるダイヤモンド合成では、炭素源ガスを変えることで、不純物の取り込み効率が変わり、抵抗が変化するという実験結果を示していた。グラフェン合成に関しても炭素源の探索が重要なプロセス要素かもしれない。また、ナノ結晶ダイヤモンド透明電極の発表はハッセルト大学(ベルギー)と早大から報告があった。いずれも、ホウ素添加ダイヤモンドを用い、石英基板上に作製していた。ハッセルト大ではPPEDOT:PSS太陽電池のアノード電極として用い、効率85%を実現していた。一方、早大はシート抵抗262Ω、透過率90%とITOと同等の特性が実現されていた。インジウム代替としては炭素であるダイヤモンドも可能性があり、合成温度やフレキシブル性でグラフェンに優位性があると考えられる。

ロールツーロールのセッションでは、プリント法なども含めた大面積成膜技術に関して、企業からの報告が多かった。コダック(米国)では、ロールツーロールでカプトン上へのZnOの成膜技術を開発し、FETを試作しデバイス動作を確認していた。ロールツーロールによるフレキシブルガラスへのITO成膜をCorning社(米国)が発表し、3.5インチのタッチセンサーを試作していた。フレキシブル基材の候補として非常に楽しみな材料である。ドットスペーサーや電極の配置により皺形成を抑制できることが、ソウル大(韓国)が報告した。PET上へのCNT分散に関して、分散前にPETへの酸素プラズマ処理で密着性が向上し、太陽電池の電極等への応用が容易になるとNorthwestern大(米国)が報告した。さらに、Brewer Science Inc(米国)では、CNTを化学修飾することで分散性を高め、インクジェット法やプリント法で透明電極を作製し、シート抵抗500Ω、透過率85%を実現していた。水によるリンスにより化学修飾が失われることから、寿命が課題として残っている。カリフォルニア大バークレー校では、CNTを用いて圧力センサやFET、G-MOSセンサと組合せたウェアラブルデバイスの開発例が紹介された。基材をハニカム構造にすることで屈曲性を向上させ、電子皮膚を開発していた。フレキシブルで導電性の材料の応用として非常に興味深い結果であった。

発表の有無：グラフェンの量産技術に関して発表した。ロールツーロール技術を始めとした量産技術に関しては、世界的にも関心の高い開発項目であるが、学会でセッションを設ける場合が少なく、他材料とのプロセスの比較や、実用プロセスの検討ができた。このセッションにおいて、これまでのリニアアンテナ型からスロットアンテナ型に変更することで、従来の2倍の600mm幅で3倍の速度でのグラフェン合成に成功した内容の報告を行った。合成温度を低くする理由や、プラズマ密度、プラズマと合成したグラフェンの特性に関する質問を受けた。

### 海外出張 3

出張目的：グラフェン分散液の塗布・後処理技術に関する最新の研究動向調査

参加学会：2012 MRS Fall Meeting & Exhibit

日程：2012. 11. 24~2012. 12. 2

場所：米国 マサチューセッツ州

成果：グラフェン分散液の調製技術、塗布技術、還元などの後処理および高性能化技術、あるいはグラフェンの応用研究に関する最新情報を入手した。特に Symposium C: Electrocatalysis and Interfacial Electrochemistry for Energy Conversion and Storage, Symposium W: Carbon Nanomaterials, TT: Defects and Microstructure Complexity in Materials で調査を行った。

特に興味深い研究報告を以下の通りまとめる。

#### 【酸化グラフェンの調製、塗布、性質】

2.4.1 タイトル：Indium Plated Carbon Nanotubes Pattern on Flexible Substrate Defined by Ink-jet Printing, 報告者：Pingye Xu, Michael G Hamilton(アーバーン大)

<概要>CNT分散液のインクジェットプロセスによるフレキシブル基盤形成技術について発表。従来、塗布法を主体としたパターンニングについては、CVD法やスタンプ転写法などがあったが、インクジェット技術の進化により適用が多くなってきた。単層CNT(CNTの中で最も導電性が高い)に分散剤(ドデシル硫酸 Na や鮭の白子のDNA)を使い、ピエゾ型インクジェット(Dimatix; 富士フィルム製)でインクジェット試験を行った。基板にはフレキシブル化を狙いカプトン(ポリイミド)フィルム使用で線幅20 $\mu$ mの描画に成功した。この際、CNT層は厚み120~140nmでドデシル硫酸Na分散剤除去でシート抵抗数百 $\Omega$ を達成できたとのこと(DNA使いでは数万 $\Omega$ )。

2.4.2 タイトル：Graphene-based Environmental Barriers, 報告者：Fei Guo, Robert H Hurt, 他, (ブラウン大)

<概要>酸化グラフェンを用いた積層体によるガスバリア体とそのガスバリア性能に関する研究。ガスバリア性能はグラフェンの平面性を生かした大きな強みであり用途拡大が見込まれる。グラフェンフレークを使うと、その隙間を伝ってガスが少しずつ拡散するニールセンモデル( $P_{comp}/P_{matrix}=(1-\phi)/(1+0.5\alpha\phi)$ )という式が提唱されており、該理論との関係およびグラフェンの厚み依存性について検討を行っていた。グラフェン積層物の透過性(PermeabilityやDiffusion)は変化し、高温乾燥の方が透過率が低下、またグラフェン厚みが25nm以下ではリニアに変化し、50nm以上では透過乗数が飽和するとのことだった。

#### 【グラフェン複合化、処理、性質】

タイトル：The Evolution of Structural Defects in Graphene with Different Gas Plasma Treatments,

報告者：Ni Xiao, Qingyu Yan, (Nanyang 工科大; シンガポール)

<概要>プラズマ処理によるグラフェン膜上の欠陥生成についての研究。プラズマ源としてアルゴン、

酸素、窒素を用い、それぞれ欠陥をラマン分光のDピークの検出として捉えた。結果は各プラズマ照射時間で、アルゴン：15秒、酸素：40秒、窒素：45秒、との結果が得られた。照射時間についてプロットしたラマンのD/G上昇曲線は各プラズマ共に同様の曲線（傾き）を描いた。今後コンピュータシミュレーションで検証することのこと。

タイトル：Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode by Simple Film Treatment with Methanol for ITO-free Polymer Solar Cells

報告者：(Academia Sinica; 台湾)

<概要> グラフェンとの複合材料として有望なPEDOT-PSSの塗布膜にメタノールを滴下すると、PSSが除去され、PEDOTのコンフォメーション変化(コイル状⇒伸長鎖状)が促進されて高電性化する。透明導電性能は91%、シート抵抗150Ω(50nm厚)であった。PSS除去による高導電性化については他にも類似の発表があった。03.20ではDMSOを添加または浸漬し、10万⇒シート抵抗200Ωの結果を得た。

【グラフェン膜合成・調製】

タイトル：Oxidative Catalytic Chemistry in Low Dimensional Graphitization, 報告者：Weijie Lu (空軍研究所, 招待講演)

<概要> 昔からの黒鉛(三次元)の研究から、近年のフラーレン(0次元)、カーボンナノチューブ(CNT; 一次元)、そしてグラフェン(二次元)の位置づけについて、XRDやラマンを駆使した研究は変わらないが常に新しい発見があると力説。その上で“Graphenization(グラフェン化; グラフェンを作る技術)”について提唱(なおこの定義からは酸化グラフェンを通常作る“Exfoliation”は分離プロセスだから概念から外れるとのこと)。特に講演者のSiCから高結晶性のグラフェンを作製する研究については、窒素(N<sub>2</sub>)やアルゴンではうまくいかず、むしろ酸化が促進されると思われた酸素(O<sub>2</sub>)で2-20Torrに調整することで欠陥を減らしつつ炭素化が促進されるとの興味深いデータを示した。中でも炭素化のプロセスは緻密に解析しており、Si-Cの構造からSi-C<sub>x</sub>-O<sub>y</sub>⇒Cのsp<sup>2</sup>化⇒Cのsp<sup>3</sup>化が1300°Cから1400°Cの非常に狭い温度域で緻密に制御することで発現することのことだった。

タイトル：Regulation of the Sizes of Grain Boundaries and the Ratios of Amorphous and Crystalline Phases of Bulk Heterojunction of Polymer:Fullerene Based Organic Photovoltaics through Modified Spray Coating Method

報告者：(京都大学)

<概要> 可溶性ポリチオフェンを超音波スプレーコートにより塗布した。スピンコートより少量の使用量で済み、塗布後に溶媒のみをスプレーすることでpn-junctionのモフォロジーを変化させられることを見出した。

タイトル : Large Scale SWNTs Assembly on Plastic Substrate Using Template Guided Fluidic Assembly Process,

報告者 : (Northeastern University;US)

<概要> SWCNT分散液を均一に塗布する方法として、Si/SiO<sub>2</sub>基板を用いてDIPコートを実施した。ストライプ状のパターンを得るために、基板表面の非塗布部分をレジスト/疎水性膜で被覆した。その部分は塗布されず、SiO<sub>2</sub>面が選択的に塗布された。

タイトル : Application of Solvent Modified PEDOT:PSS to Graphene Electrodes in Organic Solar Cells

報告者 : (MIT;US)

<概要>酸化グラフェン(以下GO)分散液の均一塗布法として、LB膜の製膜方法を実施した。GO水分散液にエタノールを添加すると水面にGOが析出してくる。これをLB膜作製の要領で水面に垂直に立てた基板に写し取った。ただし水-空気界面ではGO膜が安定しなかったので、GO水分散液にヘキサンを添加して水-ヘキサン界面を形成し、その後エタノールを添加するとGO膜が界面に安定に生成した。

#### 海外出張 4

出張目的 : グラフェン分散液の塗布・後処理技術に関する最新の研究動向調査

参加学会 : 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit

日程 : 2013. 12. 1~2013. 12. 8

場所 : 米国 マサチューセッツ州

成果 : 最新の研究動向を調査するために本国際学会に参加し、グラフェン分散液の調製技術、塗布技術、還元などの後処理および高性能化技術、あるいはグラフェンの応用研究に関する最新情報を入手した。特に Symposium AA: Catalytic Nanomaterials for Energy and Environment, Symposium CC: Advanced Materials for Rechargeable Batteries, Symposium RR: Large-Area Graphene and Other 2D-Layered Materials-Synthesis, Properties and Applications で調査を行った。

グラフェン研究の全体的な流れのなかで、最も注力されている分野であるグラフェンCVD合成の研究においては、これまでの高品質合成の傾向から工業的価値を引き出すための低温合成とその合成メカニズム解明に多くの著名な研究者 (Ruoff (テキサス大)、Hoffmann (ケンブリッジ大)、等) がシフトし、力を注いでいることが分かった。また今回のMRSでは、グラフェンナノリボンに関する発表が比較的多いのも印象的であった。CNTを切り開いたり、有機合成によるボトムアップにより形成するのが容易となり、エッジ構造の制御やそれに伴う電子状態、TFET素子形成への応用展開などが実験室レベルではハードルの低いものに成ってきつつあるのがその理由と考えている。特に注目に値する、あるいは興味深い発表について以下に概要を記す。

### 【酸化グラフェンの調製、塗布、性質】

タイトル : Carbon Monoxide-Induced Reduction and Healing of Graphene Oxide, 報告者 : Badri Narayanan, et al. (コロラド大、他)

<概要>GO の CO での還元に関する研究。従来、熱還元やヒドラジン還元が知られ、それぞれ得られる rGO は熱還元 :  $\geq 200\text{S/m}$  以上、ヒドラジンが  $170\text{ S/m}$  くらい。また還元しても欠陥が多いのが難点であった。

- ・CO を用いた還元法では、エポキシ基(ベール面に垂直なもの)も還元することが特徴。また還元における反応速度はピコ秒レベル(340ps)だが、シミュレーションの結果では水酸基、ケトン基(ともに数十 ps レベルの反応)よりはエポキシ基は最も反応が悪く遅いことが明らかとなっている(即ちエポキシ基はエネルギーバリアが高い)。
- ・FT-IR での反応の様子を 5 分後、60 分後で測定し、エポキシ基が減少したことを確認。酸化度は XPS で確認したところ、GO : 20at%  $\Rightarrow$  rGO : 8at% と減少した。

### 【CVD法によるグラフェン合成】

タイトル : Introducing Carbon Diffusion Barriers for Uniform, High Quality Graphene Growth from Solid Sources, 報告者 : Robert Weatherup et al. (ケンブリッジ大)

ホフマン(ケンブリッジ大)グループでは触媒合成型CVDグラフェン合成が、将来的には大面積化、安価になるとして研究を進めている。最近ではフィリップス社がCVDグラフェンを用いて、ITOの電子密度と遜色ないOLEDへの応用例を示している。CVDグラフェン合成での重要な点は、層数制御、ドメインの大きさ制御、欠陥制御の3点だが、工業的側面からは安全かつ簡便なプロセスで安い固体カーボン源を用いて作られることが好ましい。そこで今回、in-situ XPSなどを駆使して先に合成メカニズムを解明し、その後合成温度を低く  $600^\circ\text{C}$  未満(従来は  $900^\circ\text{C}$  以上が必要とされていた)とし、また固体炭素源での単層グラフェン合成(従来、多層化するとされていた)に挑戦し、低温での単層グラフェン合成に成功した。

- ・Ni の方が Cu に対してモデル化合物として適している(理由; Ni 結晶面にグラフェンが綺麗に並んで、 $600^\circ\text{C}$ 、アセチレンで合成可能。一方銅は  $1000^\circ\text{C}$ 、メタン使いでドメインや境界面を形成してしまう)。ただし Ni はカーバイド化するのでカーバイドからのグラフェン形成を知る必要有。
- ・STM、SEM、XPS/XRD の 4 つの分析手法をサイズ違いと表面、バルクの違いで用いた。
- ・Ni [111] 面で、 $500\sim 600^\circ\text{C}$  合成では合成中に Ni111 面に対して Ni<sub>2</sub>C が先にでき、その後グラフェン層として押し広げる様子を確認。等温+precipitation 合成。一方  $400\sim 500^\circ\text{C}$  の低温合成ではエピタキシャルな等温的な合成のみ。合成温度の違いで合成メカニズムが異なる。
- ・層数制御 : Ni の厚さ 550nm なら数層グラフェンだが、25, 500 ミクロンでは、単層グラフェンとなる(アセチレン 15mbar、 $600^\circ\text{C}$  の場合)。

- ・ドメイン大きさ制御：Au/Ni の合金では、Au 上で C の表面エネルギーが不安定となり核形成しない。そこで Au の割合を増やした合金とすることでドメインの大きさを制御できた(ドメイン大へ)。
- ・欠陥制御：固体(アモルファス)カーボン源を Ni の下に置いて 300~600℃となして、カーボンがニッケル層を通過拡散して、ニッケル表面に数層グラフェンを形成するがカーボンとニッケル間に 2nm のアルミナ層をいれると、欠陥のない 1 層グラフェンのみできる。拡散速度を制御した。
- ・実用化への道；in-situ での合成メカニズム解明、成長プロセスの制御、直接遣う基板へのグラフェン合成または直接転写の三点。

### 【その他】

タイトル：Energy Applications of Vertically-Oriented Graphene Nanosheets, 報告者：Zheng Bo et al. (Zhejiang University；中国)

<概要>垂直配向グラフェン(グラフェンナノウォールと称することもある)を用いた応用研究。薄いグラフェンが互いに積層せず直立することで、高い比表面積やエッジ部の特性を有効活用できるとしている。

- ・スーパーキャパシタとしての応用を目指す。面内での導電性が面に垂直な方向より高く、集電板に接しているので、電荷を集める上で効率がよいと推測。
- ・マイクロ波プラズマやDCプラズマ使いで作られ、グラフェンのエッジ構造や厚みなどを制御可能。集電板との内部抵抗は  $0.93 \Omega/\text{sq}$ 。
- ・112.6 kW/kg のパワーデンシティ、キャパシタンスは 130F/g、電流密度は 600A/g と高性能であった。

### 海外出張 5

出張目的：グラフェンのドーピングに関する発表および情報収集

参加会議：NanoPT2014

日程：2014. 02. 11~2014. 02. 16

場所：ポルトガル ポルト

成果：

NanoPT2014 に出席し、以下の点について情報収集をおこなった。

ポルトガルは近年、イベリア半島域でのナノ材料研究を加速しており、ポルトガルとスペインが共同で I N L (International Iberian Nanotechnology laboratory) を立ち上げている。今回は I N L からの研究報告も多くあった。スペインは、酸化グラフェンなどの研究が盛んであることも有名である。

Frank Koppers (ICFO, Spain) は、近年開発した近赤外から赤外域にかけてのグラフェンを用いた光変換素子について紹介した。

Jean-Christophe Chalker (UCL, Belgium) は、グラフェンの格子内に窒素をドーピングし、FET を作製している。 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  比が高いことが特徴である。ドーピングの手法は、アンモニアプラズマ。

Javier Molina (Universitat Politècnica de Valencia, Spain) は、酸化グラフェンを亜ジチオン酸ナ

トリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) で還元した還元グラフェン (rGO) をポリエステルフィルムに塗布した。抵抗は  $10^{11}\Omega$  あったものが還元により  $10^4\Omega$  程度に減少した。3層重ねたものは  $23\Omega$  である。

Sung Jin An (Kumoh National Institute of Technology, Korea) は、ZnO に rGO を交ぜた分散液をエアロゾル法で堆積させ、ZnO/rGO のコンポジット膜を作製した。透過率は 80% 以上。ZnO のみの膜と比べて、コンポジット膜のシート抵抗は 2桁以上改善され、光ルミネッセンスは 3倍になった。膜中では約 50nm の ZnO 微粒子のまわりに 4nm 程度の厚さの rGO が堆積しているのが TEM から分かった。

以上、グラフェンに関する講演からいくつか選んで記載したが、やはり酸化グラフェンに関する発表が多い印象を受けた。

## 海外出張 6

出張目的：グラフェンの国際会議での成果発表及び CVD グラフェンに関する情報収集

参加会議：Graphene Week 2014

日程：2014. 06. 22~2014. 06. 29

場所：スウェーデン ヨーテボリ

成果：

Graphene Week 2014 において、これまでのグラフェンのドーピングに関する研究成果の一部を発表した。また、関連する講演について聴講し、プラズマ処理グラフェンの合成・転写・応用についての情報収集を行った。

我々はプラズマ処理で成膜した数層グラフェンを塩化金でドーピングし、低抵抗化と環境安定性について発表した。参加者とのディスカッションの中で、塩化金ドーピングの欠点として湿気が原因とする変色とドーパントの価格の高さとの点で一致した。余分なドーパント(我々の 10 の濃度)をスピコートで十分に除去すれば、変色は抑えられると話していた。

ソウル大の Hon 教授による招待講演があった。熱 CVD をラピッド熱 CVD (ランプ加熱) にして、成膜時間を 40 分程度に短縮していた。また、成膜温度は  $970^\circ\text{C}$ 、ドーピング無しで  $220\Omega$ 、グラフェンの透過率 97.5% を達成していた。これを用いたサムソン製携帯のビデオデモがあった。動作は、ITO 携帯と変わらない印象を受けた。

全体的な印象として、ヨーロッパのグラフェンプロジェクト (Graphene Flagship) に参加している大学・企業・公設機関による発表がほとんどであった。相互の連携が取れており、大学などによる基礎研究から、それを用いたデバイス作製や評価を企業が行うなど、一貫した研究が多くあり驚かされた。

## 結び

本研究はグラフェンの特長を生かした応用先として、フレキシブル透明導電フィルム、および、高熱伝導性多層グラフェン放熱材への利用を念頭として下記の研究開発項目を実施し、目標を達成した。

### 2. 4. 1 フレキシブルグラフェン透明導電フィルムの開発

プラズマCVDによるグラフェン合成に関して、不純物取り込み抑制・低温合成による高品質化、合成用基材表面の最適化・前後処理の高度化などに取り組んだ。透明導電フィルムの開発においては、ドーピング・改質・複合化・転写技術の高度化、欠陥制御・高品質化処理などの技術開発に取り組んだ。これらにより、グラフェンのみの透過率 93%以上・シート抵抗 150  $\Omega$  以下、5mm 角で透過率 88%以上・シート抵抗 150  $\Omega$  以下を達成した。円筒型マンドレル法(マンドレル径 12mm)によるフレキシビリティ評価試験で、シート抵抗の変化がないことを確認した。さらに大面積グラフェンフィルムの評価を行い、有望な応用先の検討を行った。

### 2. 4. 2 高熱伝導性多層グラフェン放熱材の開発

超高温処理と昇温プロセスの改良、炭素化およびグラファイト化過程での皺発生を抑制する技術を開発し、多層グラフェンフィルム(厚さ:0.9、1.4、2.1  $\mu\text{m}$ )の面方向で 2000W/mK以上の熱伝導性を達成した。ここでは周期加熱法ならびにレーザーフラッシュ法での測定結果を比較検証しながら精度の向上を図った。また厚さ方向の熱伝導度 5~7W/mKを得た。面積については  $2 \times 2\text{cm}^2$ 以上を達成した。また 1~3  $\mu\text{m}$  の多層グラフェンについてそのTIMとしての特性(熱抵抗特性)を評価した。

### 2. 4. 3 グラフェン高品質化のための評価技術の開発

分光エリプソメトリー法などの光学的手法により、光透過率とTEM断面観察で層数を見積もったグラフェン膜を評価した結果、酸化していないグラフェンの屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  はHOPGの値と同じであることを明らかとした。従来評価が困難であった多層グラフェン膜の熱伝導度の適切な評価法を確立した。レーザーラマン散乱スペクトル測定により、銅箔上のグラフェンの層数を簡便に非破壊で評価する手法を開発した。プラズマCVDで合成したグラフェン膜の微細構造をプローブ顕微鏡により解析し、ドメインサイズが数 nm から 100nm 程度であることを明らかにした。



## 2.4.4 ショウノウを活用した単結晶グラフェンの研究開発

### 2.4.4.1 大面積結晶グラフェンの成膜技術の研究開発

#### 2.4.4.1-1 グラフェン用 Cu 基板の平坦化の研究（中部大学）

大面積のグラフェン結晶を作成するためには、触媒基板となる Cu の平坦化が重要である。一般に、単原子・分子イオンによるスパッタでは、入射イオンが基板原子をたたき出すと同時に、イオンが基板原子と縦続衝突を繰り返しながら基板に深く侵入し、内部に多くの欠陥を生じさせる。一方、クラスターイオンの場合は、1原子あたりのエネルギーが低いため、基板への進入が浅く、効率的に表面近傍の基板原子をたたき出す。また、クラスターイオンの衝突は多体衝突プロセスとなり、ラテラルスパッタリングと呼ばれる水平方向に離脱する原子によって基板表面の突起部分の選択的な加工が行なわれ、平坦化が進行する。

ガスクラスターイオンビーム（gas cluster ion beam：GCIB）加工により、Cu 基板の平坦化を行った。本研究項目では、グラフェン用 Cu 基板がどこまで平坦化できるかを明らかにすることを課題として、共同研究先の(株)不二越の GCIB 技術を活用し、グラフェン用 Cu 基板表面を平坦化して、ドメインサイズの拡大をはかった。

成果として、Cu 基板の GCIB 加工により、Cu 表面の 500nm 以上の凸凹から 50nm 以下の平坦化が可能になった。また、800°Cでのアニールを施すことにより、さらに平坦化できることが判明した。

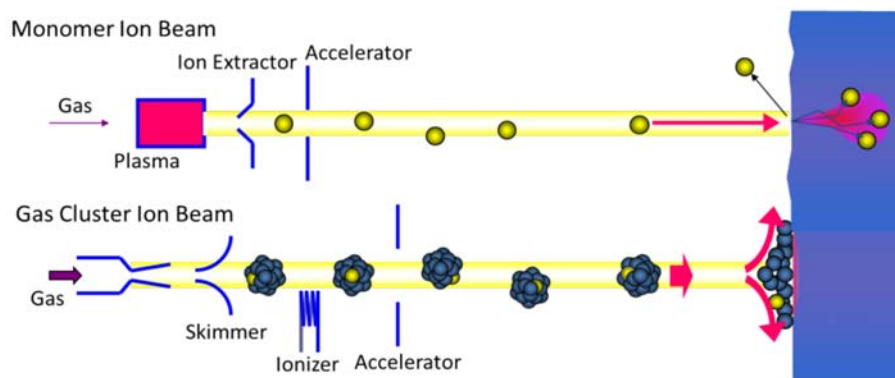
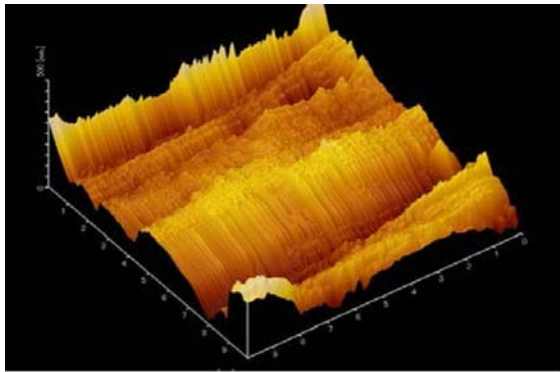
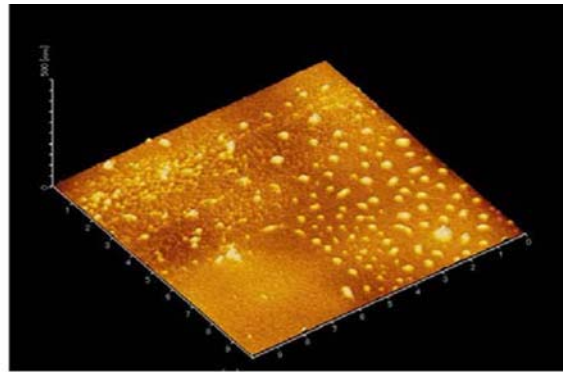


図 2.4.4-1 ガスクラスターイオンビーム (GCIB) による基板表面平坦化

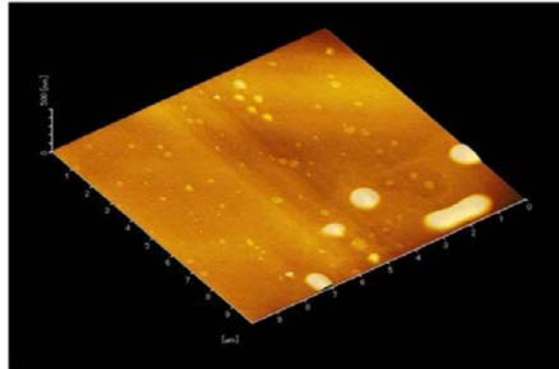
- ガスクラスター：気体原子が数千個凝集してできた塊
- モノマー（単原子）イオンビームと比較して下記の特徴がある
  - 低エネルギー照射効果で基材へのダメージが小さい
  - ラテラルスパッタリング効果で超平坦化が可能



GCIB加工無し



アニール4時間 and GCIB加工



アニール8時間 and GCIB加工

図 2.4.4-2 GCIB 表面処理による銅基板の平坦化とそのアニール時間による変化

#### 2.4.4.1-2 グラフェンのドメインサイズの拡大化の研究（中部大学、名古屋工業大学）

グラフェン結晶は、キャリアの高い移動度が期待されているが、大量生産に適した CVD 成長においては、ドメインサイズが小さいために、キャリアのドメイン境界でのグレインによる散乱により、低い移動度しか得られていない。高い移動度を得るためには、ドメインサイズの大きいグラフェン結晶を成膜する必要がある。これまで、ドメインサイズの拡大は、触媒金属の選択や CVD の成膜条件（ガス圧力、流量、温度等）の改善によって行ってきたが、小さなサイズのドメインのグラフェンを得られたに過ぎない。結晶ドメインの大面积化を開発するために既存のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いてレーザー光を Cu 基板に照射し、レーザー光の強度や波長等の照射条件を最適化してグラフェン単結晶成長機構を究明しながら、ドメインサイズの拡大への方策と課題を明らかにした。

成果として、Cu 基板の平坦化と 800°C のアニールにより、ショウノウを原料としたマイクロ波表面波プラズマ CVD で約 150  $\mu\text{m}$  の大きな単結晶グラフェンの成長ができた。

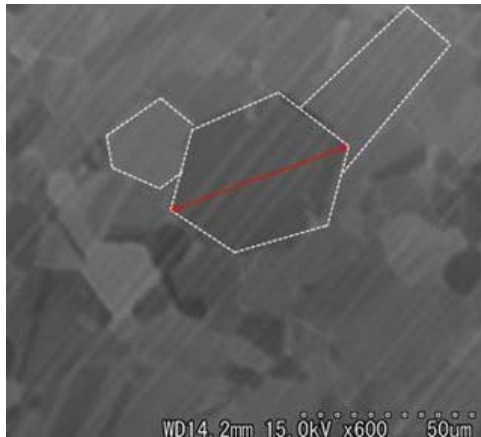


図 2.4.4-3 Cu 表面平坦化によるグラフェンのドメインの拡大

### 2.4.4.1-3 グラフェン単結晶成膜装置の開発（神港精機株式会社、中部大学）

#### 2.4.4.1-3-1 平成 24 年度実施内容

##### (1) 装置仕様の検討

平成 25 年度に製作する装置の仕様を行った。主な機能として、下記が挙げられる。これらの仕様を満たす装置の設計を進めた。

- ・レーザー光導入
- ・パルス対応マイクロ波表面波プラズマ（ホロー型石英使用）
- ・プラズマ源からの距離を可変出来るヒーターステージ（ $\phi 4$ inch 対応、Max900°C、冷却機構付）
- ・シヨウノウガスの供給
- ・シヨウノウ以外に 11 種のガスの供給

##### (2) レーザー光導入

出来る限り高角で導入したいとの要望であるが、処理ステージの上部にはプラズマ源であるマイクロ波表面波プラズマヘッド（以下 SWP ヘッド）がある。そこで、プラズマ源のサイズを出来る限り小型化し、プラズマ源の近くから高角にレーザーを導入できるように、SWP ヘッドの構造変更を検討した。

図 2.4.4-4 にヘッドを含む処理室の構造を示す。

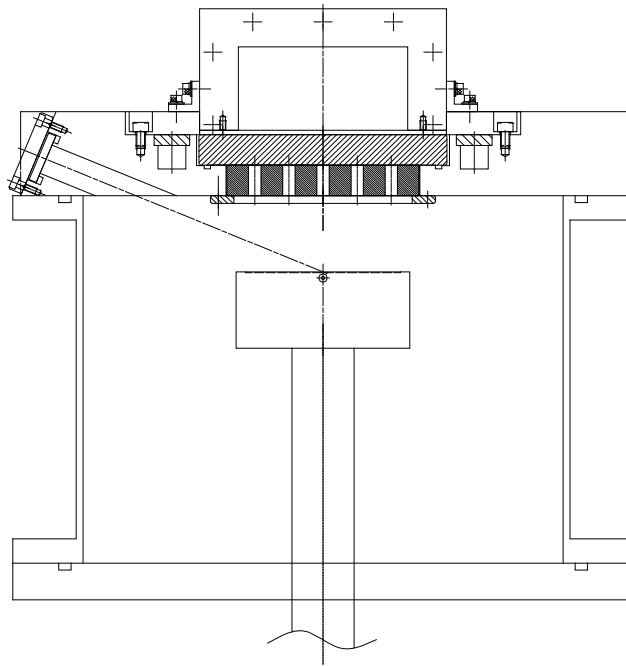


図 2.4.4-4 処理室の構造

### (3) ショウノウ供給器の設計

ショウノウを供給する方法として、大きく分けて2種類の方法を検討した。

一つは、溶媒にアルコールを用いた液体をベーパーライザーによって気化させて供給する方法である。比較的濃度管理もし易いが、溶媒、キャリアガスが必須であり、ショウノウガスの濃度を高める必要がある場合、限界が生じる。

もう一つは、ショウノウを加熱・昇華させて、そのガスを供給する方法である。ガス流量を増やす場合に配管等の加熱の温度帯が高くなるが、100%のショウノウガスを供給することが可能である。

本研究開発では後者を採用し、100%ショウノウガスを供給出来るシステムを開発することとした。図 2.4.4-5 にショウノウ供給器の系統図を示す。ショウノウチャンバー全体を加熱し、昇華させる。ショウノウチャンバーのパージ、および、100%ガスの供給が困難な場合の対策として、キャリアガス供給ラインも準備する。キャリアガスはチャンバーの出来るだけ下部から導入して、チャンバー内の気体を攪拌できるように考慮した。ショウノウの供給量を管理するため、ショウノウチャンバーの圧力を測定し、ニードルバルブによって調整を行う。流量はマスフローコントローラーで管理する。処理室を介さずに排気系へガスを流す為のバイパスラインを有し、ガス供給が安定してから処理室へ切り替えて供給できる。処理室導入前に他の処理ガスと混合できるようにする。

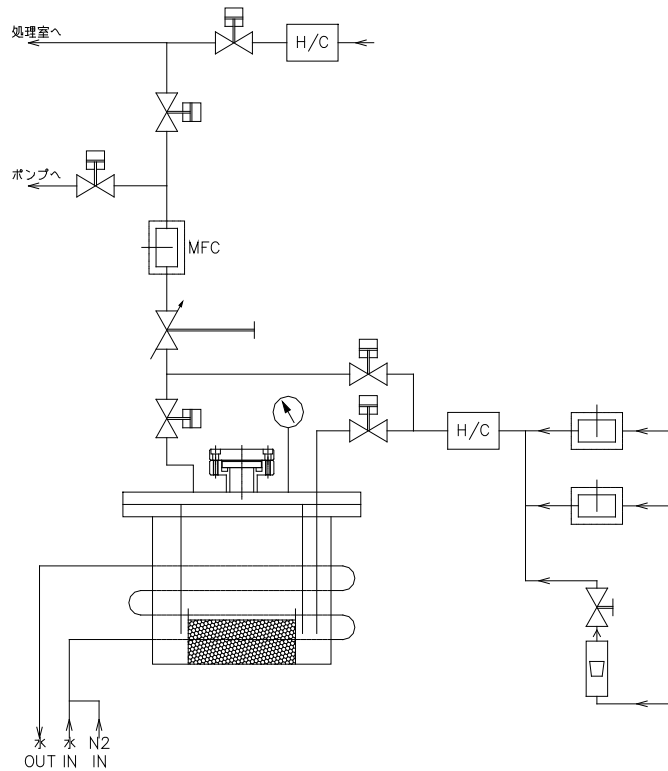


図 2.4.4-5 ショウノウ供給器系統図

## 2.4.4.1-3-2 平成 25 年度実施内容

### (1) 詳細設計

平成 24 年度に決定した仕様、概要設計を元に、詳細設計を進めた。

レーザー光導入部については、既存装置ではプラズマ源のサイズが  $\Phi 300\text{mm}$  であったところを  $\Phi 125\text{mm}$  まで小型化し、プラズマ源から 50mm の位置のステージの中心に、 $22.5^\circ$  でレーザー光を導入することができた。

図 2.4.4-6 に、ショウノウチャンバー組図を示す。パージおよびキャリアガスを出来るだけショウノウチャンバーの下部から導入し、チャンバー内のガスが攪拌されるように考慮した。チャンバー全体の加熱は、チャンバー形状に合わせて作製したジャケットヒーターを使用した。処理室までの配管およびバルブ等の加熱はマイクロヒーターを使用し、アルミ箔、シリコーンスポンジで断熱した。それぞれ最高温度を  $200^\circ\text{C}$  とした。

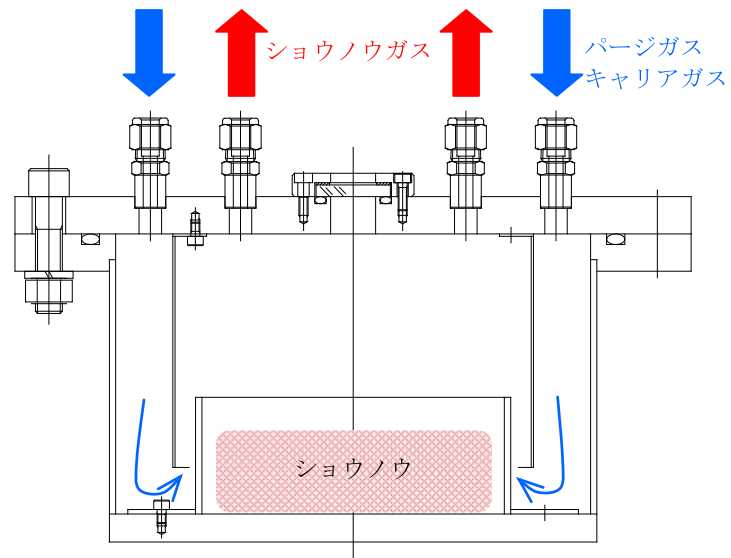


図 2.4.4-6 シヨウノウチャンパー組図

(2) 装置設置

装置本体を8月初、シヨウノウ供給器を10月初に、名古屋サイエンスパーク連携リサーチセンターに設置した。図 2.4.4-7 に設置状況、図 2.4.4-8 に配置図を示す。



図 2.4.4-7 装置設置状況

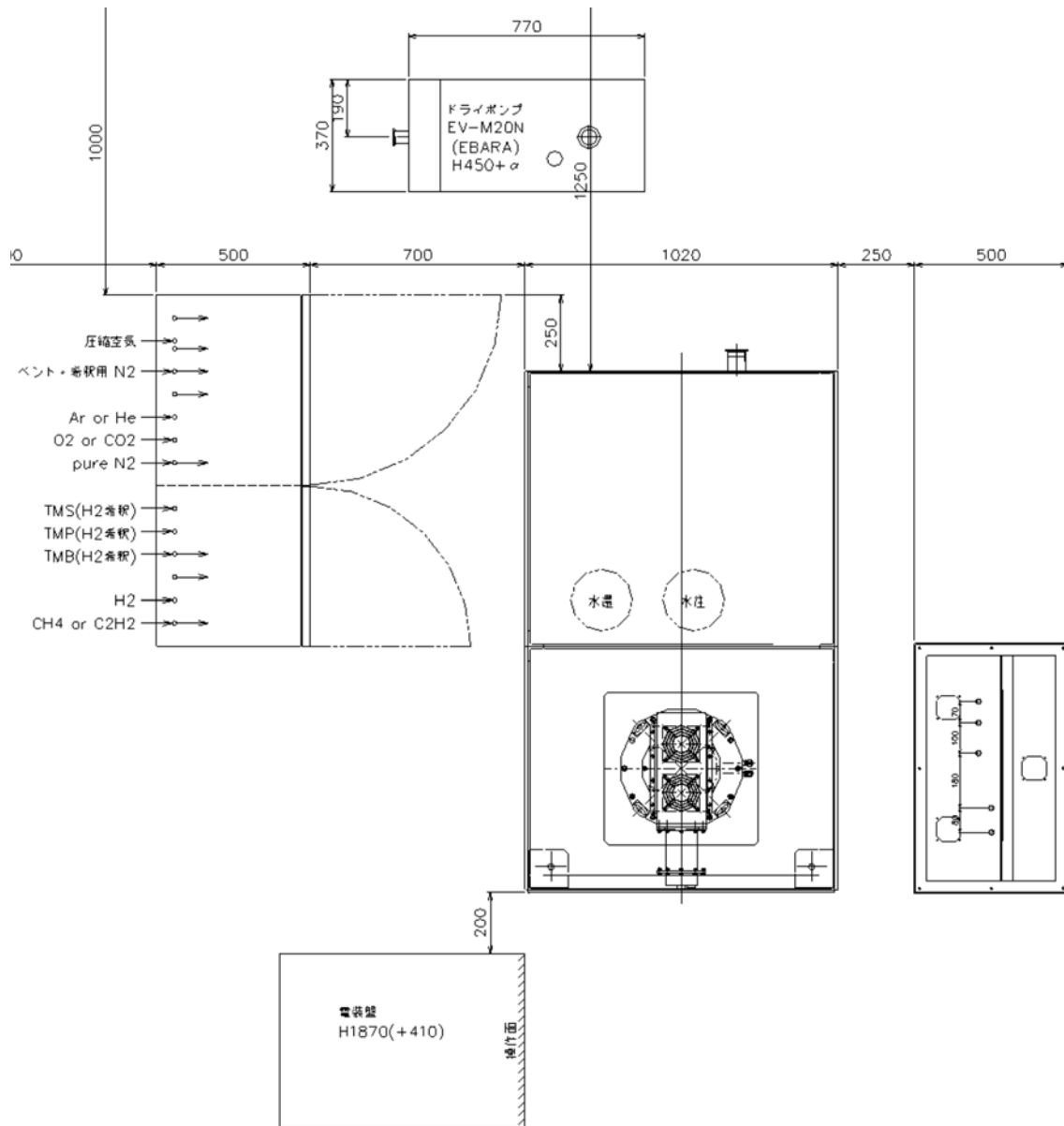


図 2.4.4-8 装置配置図

図 2.4.4-9 に処理室周辺の写真を示す。ヒーターステージが処理室下部のベース板と一体になっており、下降させてサンプル設置を行う。図は、ベース板を下降させた状態である。ステージの高さ方向の位置は、タッチパネル上から調整が出来る。ヒーターステージは、Φ4inch に対応しており、最高温度は 900℃である。



図 2. 4. 4-9 処理室

図 2. 4. 4-10 にステージガス冷却部の写真を示す。この機構は、サンプル取り出しの際のベントガスを利用して、ステージの冷却速度を速めることを目的としている。真空中では15min. で690℃から500℃程度まで下がるところを、N<sub>2</sub>を2L/min. 流すことで、435℃まで下げることが出来た。

図 2. 4. 4-11 にガス混合部の写真を示す。ショウノウガスラインは最高200℃まで加熱が可能である。ショウノウの凝縮を防ぐため、その他のガスは事前に混合した後に熱交換器にて加熱してからショウノウと混合するようにした。熱交換機の加熱温度はガスラインと同じ最高200℃とした。



図 2. 4. 4-10 ステージガス

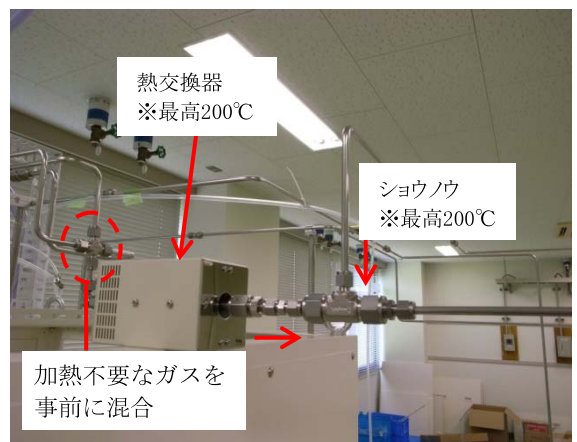


図 2. 4. 4-11 ガス混合部



### (3) グラフェン生成の確認

今回作製した装置で成膜を行い、ラマン分光法によりグラフェンが生成しているかの確認を行った(図 2.4.4-12)。本装置を用いての高品質なグラフェンの作製については中部大学が担当した。詳細は、研究開発項目3で記述される。

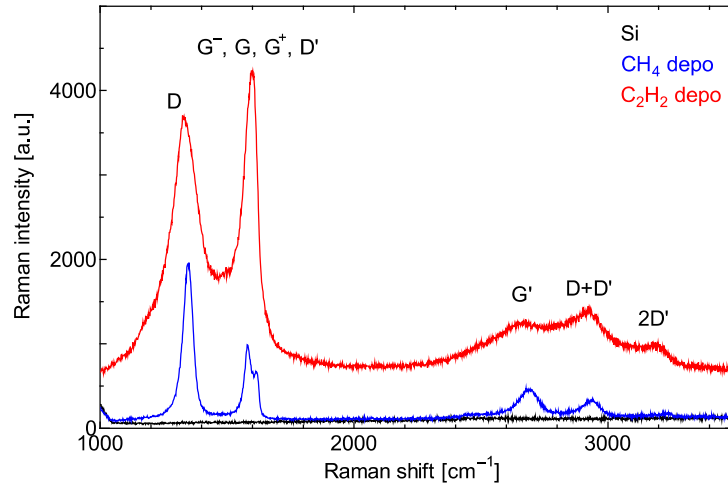


図 2.4.4-12 ラマンスペクトル

## 2.4.4.2 グラフェン結晶の分析・物性評価と構造評価

### 2.4.4.2-1 グラフェンの欠陥と結晶性の評価（名古屋工業大学、中部大学）

ショウノウを用いたグラフェンの合成の初段階として、図 2.4.4-13 のような熱 CVD を用いた。

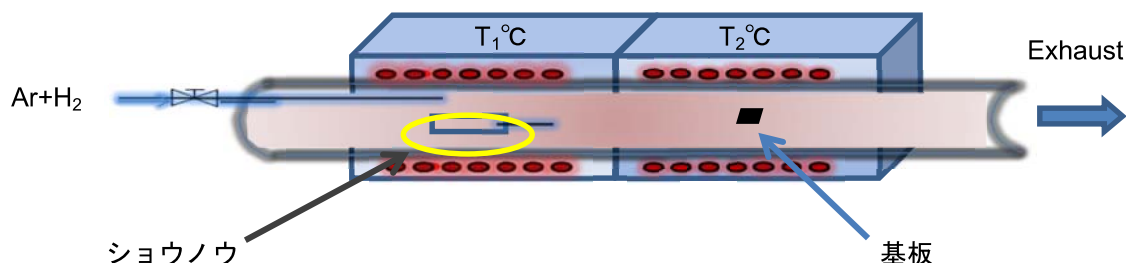


図 2.4.4-13 ショウノウを原料に用いた熱 CVD 装置

ショウノウを原料に用いた熱CVDにより合成したグラフェン試料の層数、質をラマン分光分析により評価した。グラフェン層数に関しては  $2700\text{cm}^{-1}$  付近に現れる 2Dバンドの半値幅を指標に、また結晶性に関しては  $1580\text{cm}^{-1}$  付近に現れるGバンドと  $1350\text{cm}^{-1}$  付近のDバンドの強度比、及びGバンドと 2Dバンドの強度比 ( $I_G/I_{2D}$ ) により評価した。本実験ではさらにこれらの面内分布を明らかにすることを目的に、ラマンマッピング測定を行った。図 14(a) に作製したグラフェン試料の 2Dバンド半値幅のラマンマッピングを示す。半値幅は  $35\sim 50\text{cm}^{-1}$  で分布しており、単層と考えられる領域や数層と思われる領域が面内で混在しているが、主に数層と思われる領域が広がっていることがわかる。合成されたグラフェンの質に関しては、いずれの位置についてもDバンド強度が低く高品質なものが合成されていることが確認できた。また図 2.4.4-14(b) に示す通り、グラフェン試料のSEM観察を実施し、良好な表面モフォロジーが得られていることを確認した。また、図 2.4.4-15 にGバンドと 2Dバンドのピーク比 ( $I_G/I_{2D}$ ) のラマンマッピングを示すが、良好なグラフェンが形成されていることがわかる。

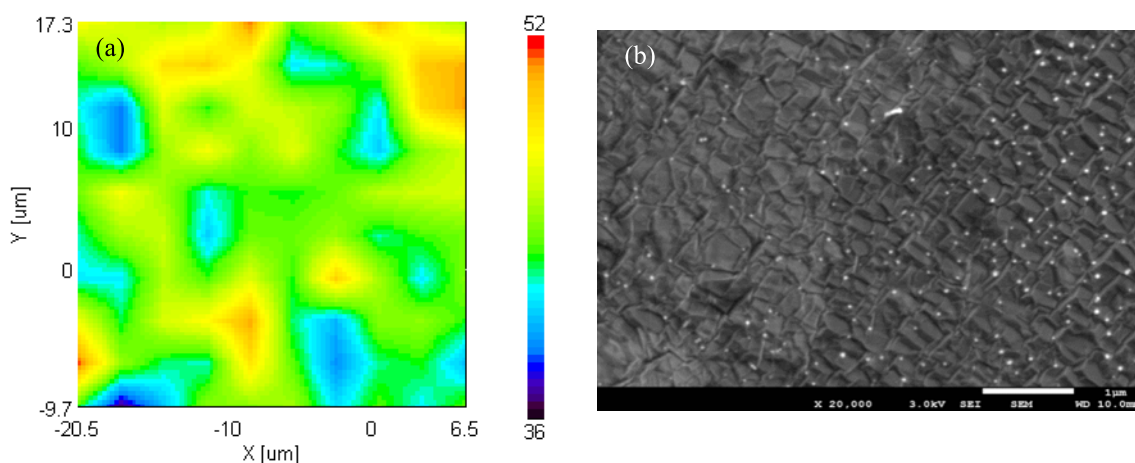


図 2.4.4-14 ショウノウを原料に用いた熱 CVD で合成したグラフェンの(a)ラマンマッピング (2D ピーク半値幅) (b)SEM 像

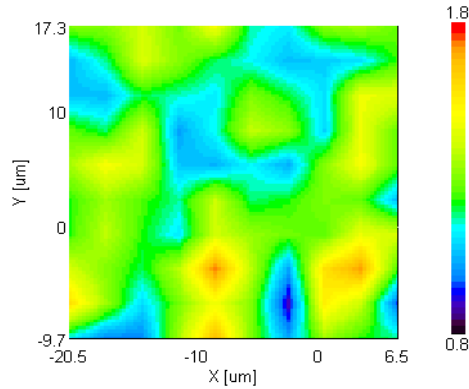


図 2.4.4-15 ショウノウを原料に用いたグラフェンのラマンマッピング ( $I_G/I_{2D}$ )

比較のために、アルコール、モノエタノールアミンを原料に用いた熱CVDにより作製したグラフェン試料の評価を行った。図 2.4.4-16 に合成温度  $900^{\circ}\text{C}$  の試料におけるラマンマッピング ( $I_G/I_{2D}$ ) の合成時間依存性を示す。合成時間を長くするに従い、Gバンド強度に対する 2Dバンド強度が大きくなり、質が高くかつ層数の少ないグラフェンが面内により均一に合成されることが確認できる。

またアルコール原料で合成したグラフェン試料のラマンマッピングと光学顕微鏡像の比較を行った。Ni 箔上に合成温度  $1000^{\circ}\text{C}$ 、原料供給時間を 5 分、エタノール濃度を 0.7% とし、また原料供給後の試料冷却速度を  $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$  から  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$  と変化させ比較を行った。その結果、冷却速度が速い場合はほぼ全面にグラフェンが合成されているが、冷却速度を遅くした場合はグラフェンが全く形成されない領域が増えることが明らかになった。

モノエタノールアミンを原料に用いて窒素をドーピングしたグラフェン試料の作製と評価を行った。合成温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  ~  $1100^{\circ}\text{C}$  としラマンマッピングにより評価を行った。図 2.4.4-17 にそれぞれの温度のラマンマッピング、またマッピング中の 2 点のラマンスペクトルを示す。合成温度を高くするに従い面内に層数の少ないグラフェンの占める割合が向上し、またグラフェンの質も向上することが明らかになった。

図 2.4.4-18 に  $1100^{\circ}\text{C}$  で 7 分間の合成を行った試料の TEM 像を示す。ラマンマッピングからも面内の層数分布が確認されたが、TEM においても単層から複数層のグラフェンが合成されていることが確認された。またモノエタノールアミンは窒素も含む原料であるため、窒素が導入されたグラフェンの合成が期待される。また、ショウノウにモノエタノールアミンを添加することでも窒素ドーピンググラフェンの可能性がある。 $1100^{\circ}\text{C}$  で合成されたグラフェン試料を XPS 測定により評価した結果、12 分間で合成した試料では、2.9at% 窒素が導入することに成功した。

ショウノウによりグラフェンを合成することにより、グラフェン骨格に酸素が取り込まれる可能性が考えられる。そこでショウノウにより合成したグラフェン試料とアルコール原料で合成したグラフェン試料の FTIR 測定を行うことにより、酸素の導入の有無を比較した。結果としては、得られた FTIR スペクトルには大きな差はみられなかった。

以上、ショウノウ以外の炭素源を用いたグラフェン試料の評価を行ったが、得られるグラフェンは合成温度、流量などのパラメータにも大きく依存することもあり、現状ではショウノウとの大きな差は確認できていない。

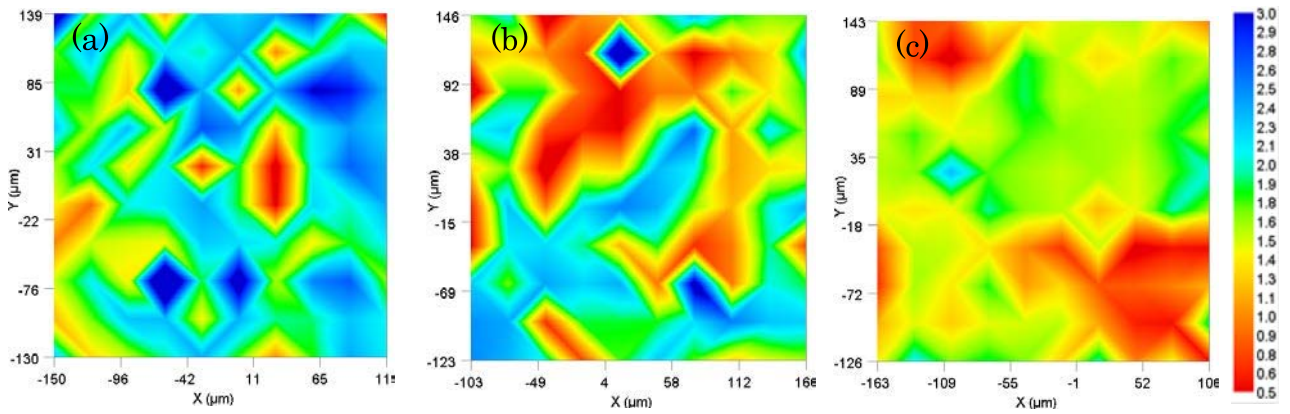


図 2.4.4-16 アルコール原料で作製した試料のラマンマッピング合成時間依存性

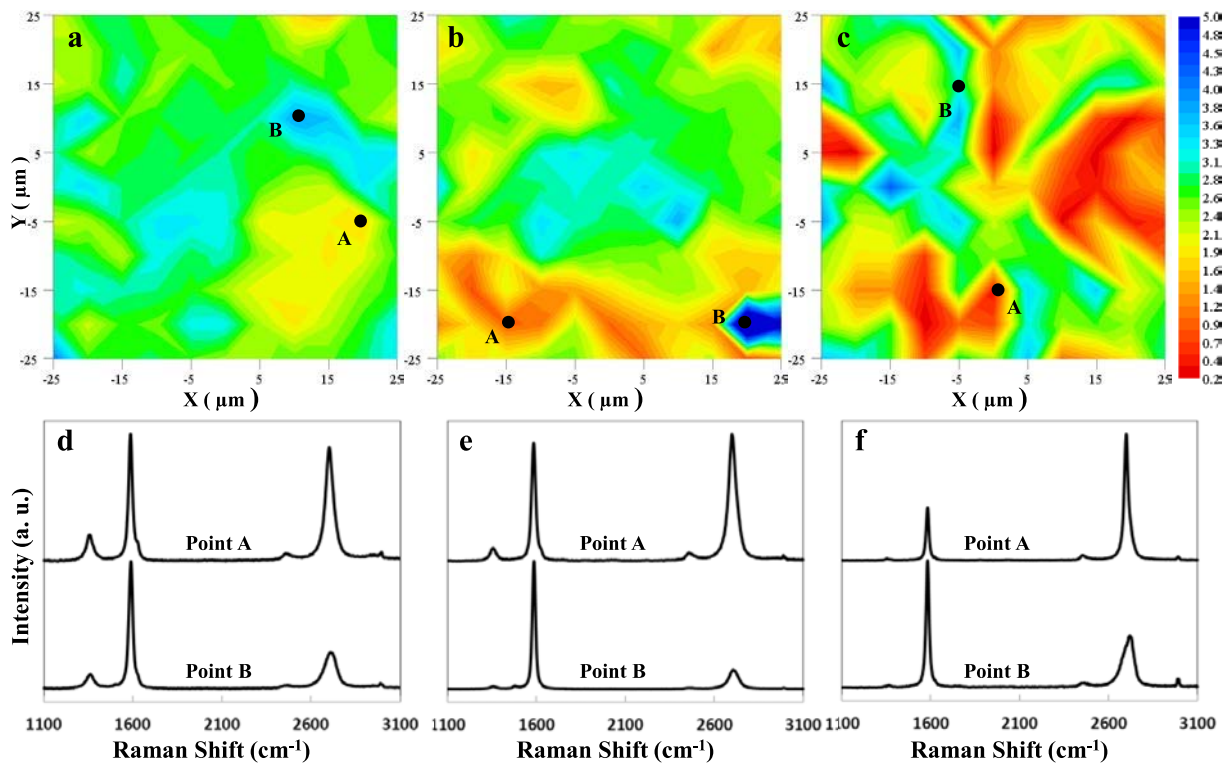


図 2.4.4-17 モノエタノールアミンで合成したグラフェン試料のラマンマッピングとラマンスペクトル (a), (d) 1000°C (b), (e) 1050°C (c), (f) 1100°C

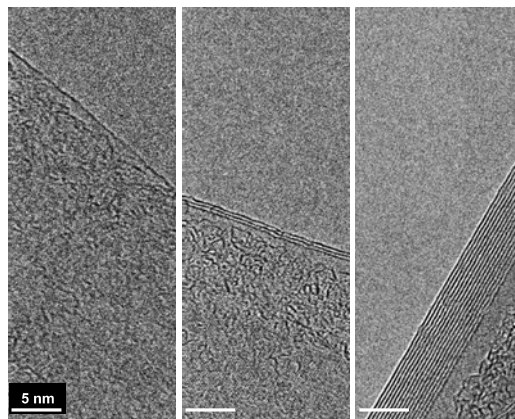


図 2.4.4-18 モノエタノールアミンで合成したグラフェン試料の TEM 像

#### 2.4.4.4-2 グラフェンの構造評価（名古屋工業大学）

合成条件、銅箔の配置、水素添加量等のパラメータを改善することにより、平成24年度は図2.4.4-19のような六角形の形をした10 $\mu\text{m}$ 程度の単結晶グラフェンを合成することに成功した。

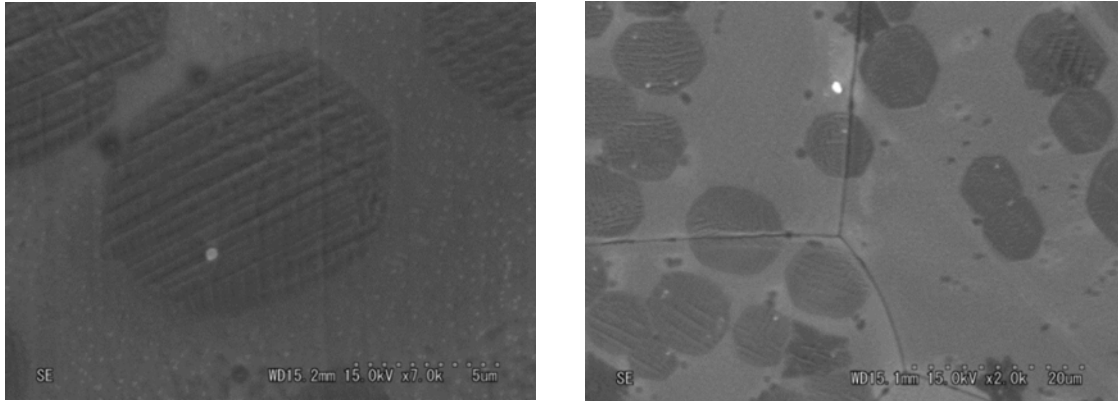


図 2.4.4-19 ショウノウから合成した単結晶グラフェンのSEM像

図2.4.4-20は単結晶グラフェンのラマンマッピングであるが、一つのドメイン内ではラマンスペクトルの $I_D/I_G$ 比と $I_G/I_{2D}$ 比は非常に均一であることがわかる。また、図2.4.4-21のSEM像から、単結晶グラフェンは銅の粒界上にも形成されており、グラフェンが横方向に成長していったことを示唆している。この単結晶グラフェンは図2.4.4-19の様に、ほとんどが単層であることが観測された。

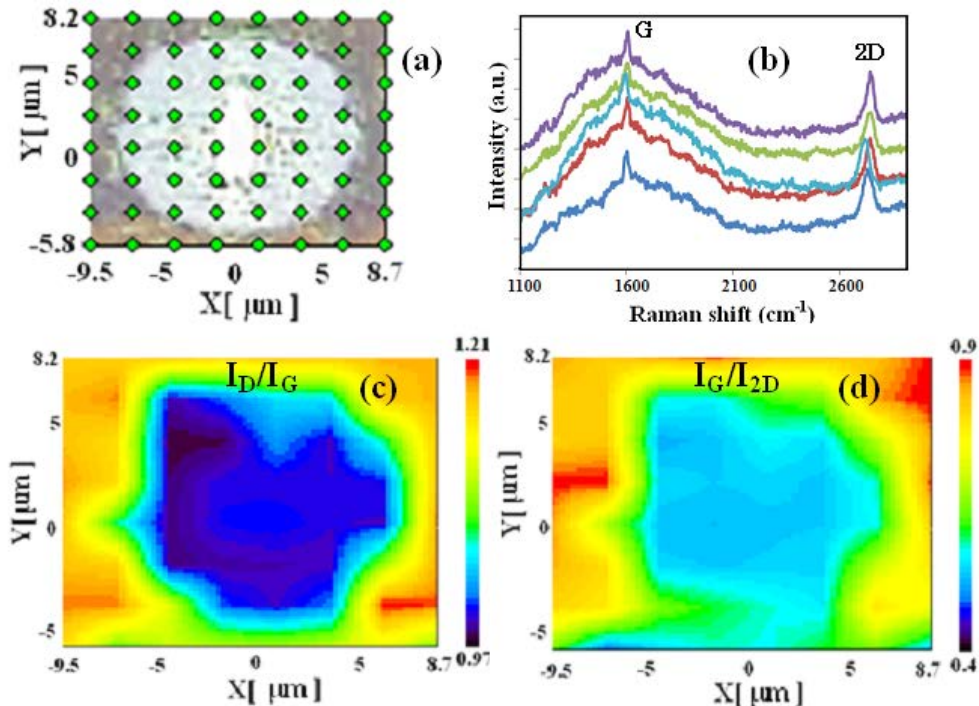


図 2.4.4-20 ショウノウから合成した単結晶グラフェンのラマンマッピング

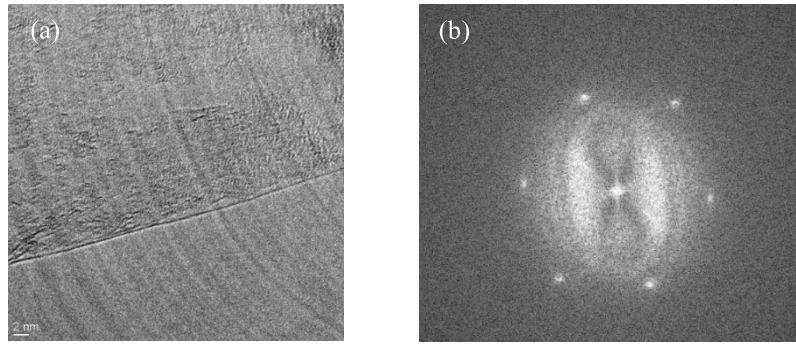


図 2.4.4-21 単結晶グラフェンの透過電子顕微鏡写真

平成 25 年度は、合成プロセスを最適化することにより、更なる大きな単結晶グラフェンの成長を目指した。アルゴン (Ar) と水素ガス ( $H_2$ ) との混合ガスをそれぞれ 98sccm、2.5sccm とし、大気圧下で、シヨウノウをゆっくり蒸発させて 60 分間の成長を行うことにより、シヨウノウから Cu 箔上にサイズが  $80\mu\text{m}$  の大きい単結晶グラフェンを作製することに成功した。図 2.4.4-22 はその光学顕微鏡の像とラマン散乱スペクトルである。単結晶グラフェンのラマンマッピングから、一つのドメイン内ではラマンスペクトルの  $I_D/I_G$  比と  $I_G/I_{2D}$  比は非常に均一であることがわかった。

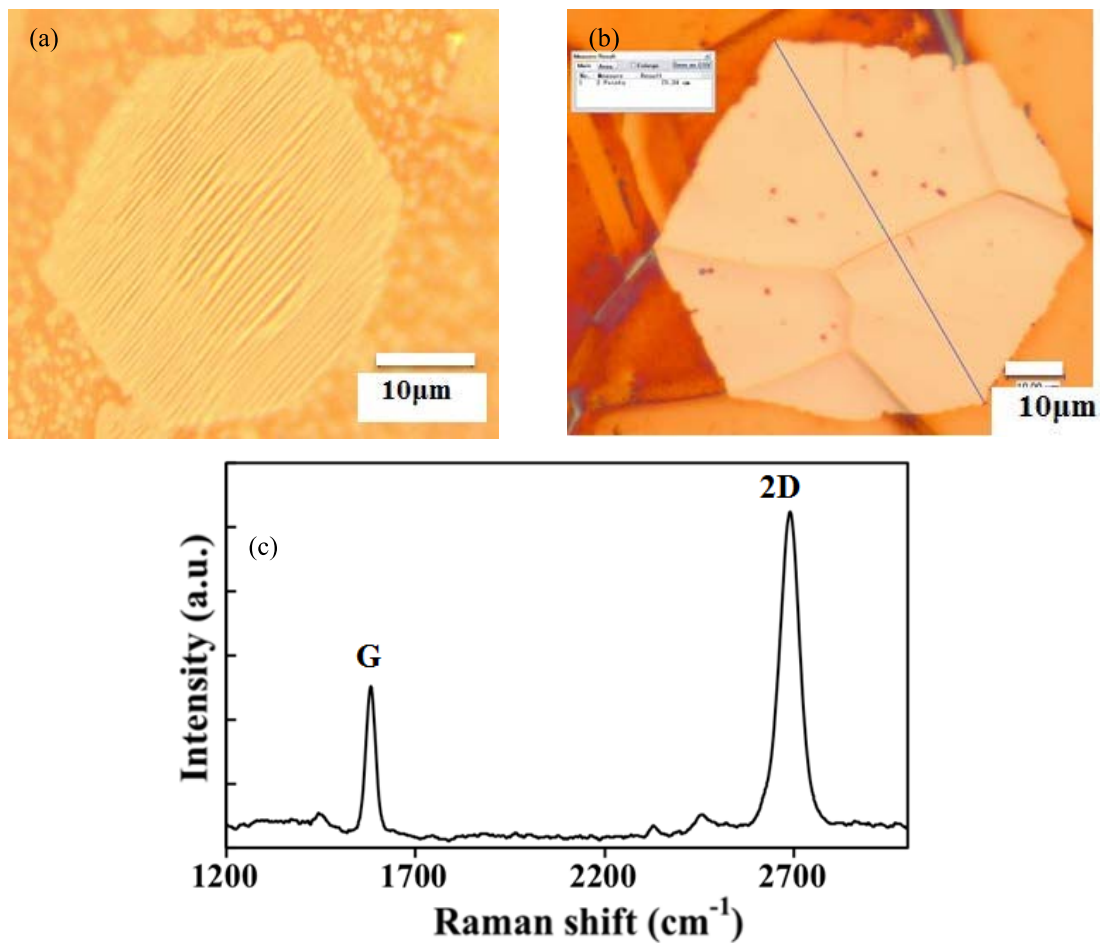
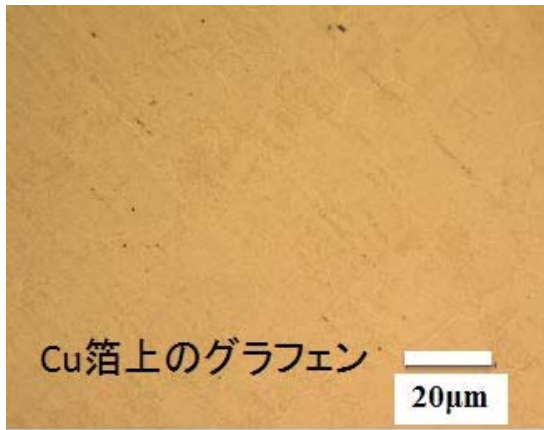
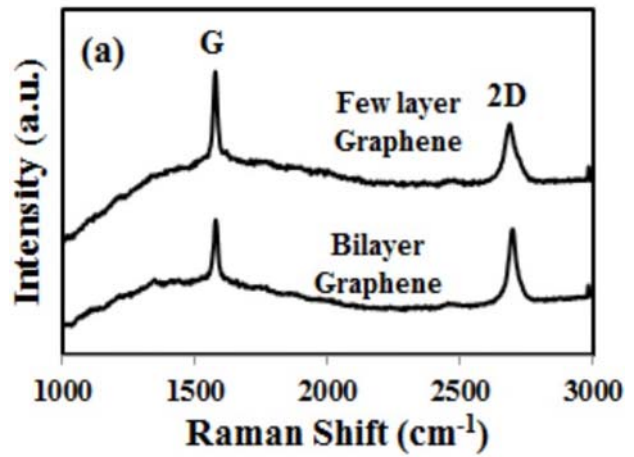


図 2.4.4-22 シヨウノウから合成した更に大きな単結晶グラフェン ( $80\mu\text{m}$ ) の光学顕微鏡像とラマン散乱スペクトル



(a)



(b)

図 2. 4. 4-23 Cu 箔上にシヨウノウから合成した連続グラフェン膜の光学顕微鏡像 (a) とラマンスペクトル (b)

また、図 2. 4. 4-23 に示すように、このような方法により、Cu 箔上に連続グラフェン膜の合成も可能であった。Cu 箔の表面上にグラフェン結晶が核成長し、さらに結晶が成長し、結晶と結晶が接続し、連続的なグラフェン膜になることを明らかになった。

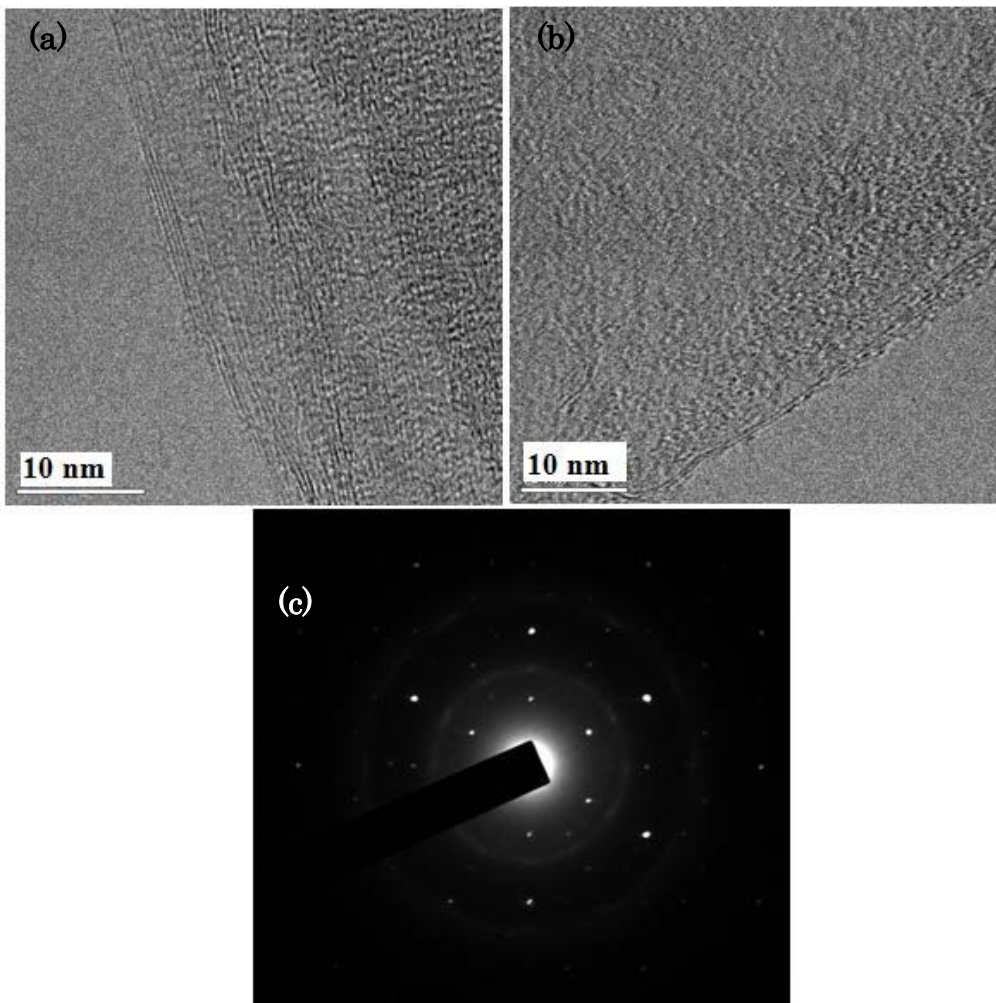


図 2. 4. 4-24 中部大学で作製したグラフェン膜の TEM 測定による評価

図 2. 4. 4-24 に示すように、プラズマ CVD により中部大学で作製したグラフェン膜の TEM 測定を行った。低温で合成したグラフェン膜に単層から数層の領域が存在することが明らかになった。数層のグラフェンが含まれており、透過率が 90% ぐらいであることの説明できる。また、結晶性にばらつきがあり、図 2. 4. 4-24 (c) に示したように、高品質のグラフェン層が確認できた。



## 2.4.4.3 グラフェン透明導電膜の転写

### 2.4.4.3-1 グラフェンの導電性評価（名古屋工業大学、中部大学）

#### (1) 熱CVDによるグラフェン

シヨウノウとアルコールを原料により熱CVDで合成したグラフェン膜をシリコンゴム上に転写し、グラフェン膜の評価を行った。グラフェン試料を希釈した硝酸に24時間浸漬させることにより金属基板をエッチングし、シリコンゴム上へグラフェン膜の転写を行った。銅箔上にアルコールを原料として合成したグラフェンをガラス上に転写し、シート抵抗は $2.5\text{k}\Omega/\text{sq}$ 程度であることを確認した。また、シヨウノウを原料とした転写したグラフェン膜の光透過率は、波長 $550\text{nm}$ において約85%であった。ここで得られた透過率の値は、転写を行ったグラフェン試料が単層、多層が面内で混在しているものであるため平均的な特性が得られたものと考えられる。

平成25年度に開発した大きな単結晶グラフェンをPET上に転写することにより、グラフェン膜のシート抵抗は $520\Omega/\text{sq}$ 程度であることを確認した。また、シヨウノウを原料とした転写したグラフェン膜の光透過率は、図2.4.4-25(a)に示すように波長 $550\text{nm}$ において約90%であった。ここで得られた透過率の値は、転写を行ったグラフェン試料が単層、数層が面内で混在しているものであるため平均的な特性が得られたものと考えられる。図2.4.4-25(b)にグラフェン膜の電流-電圧(I-V)特性を示す。I-V測定による、グラフェン膜の金属的な特性を示す。

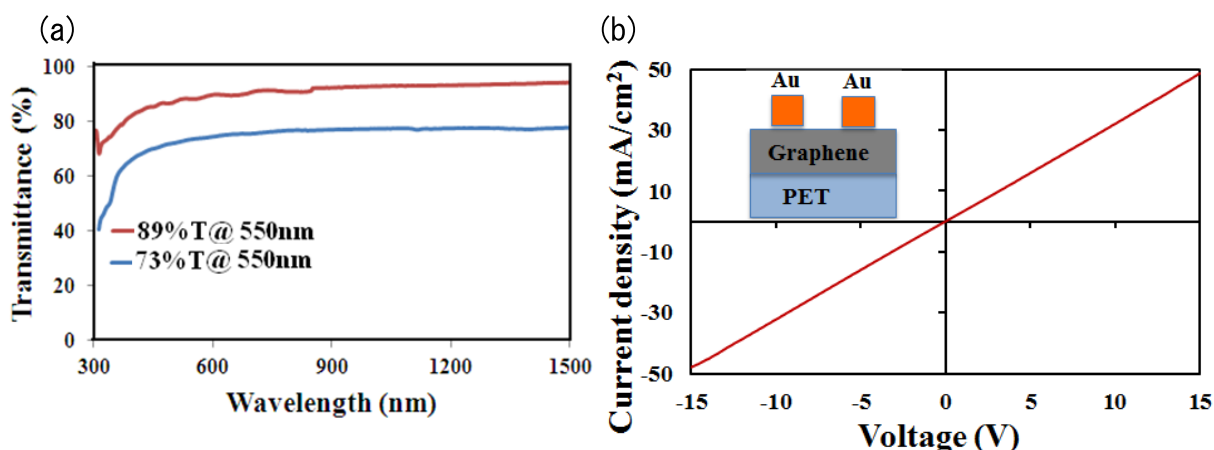


図 2.4.4-25 転写したグラフェン膜の (a) 透過率、(b) I-V 特性

#### (2) 新設のマイクロ波プラズマCVDによるグラフェン

平成25年9月なごやサイエンスパーク内研究室に設置された新設のマイクロ波励起表面波プラズマCVDによるグラフェンの導電性を調べ、プラズマの紫外線をカットすることにより12倍も大きく改善することを見出した。

そのシート抵抗と光透過率のデータは、3-3 転写グラフェンの透明導電膜の特性評価で、記述する。

#### (3) 新設のレーザー照射マイクロ波プラズマCVDによるグラフェン

新設のマイクロ波プラズマCVD装置レーザー照射部を設け、レーザー光によるグラフェンの膜質改善を行った。結果を以下に記述する。

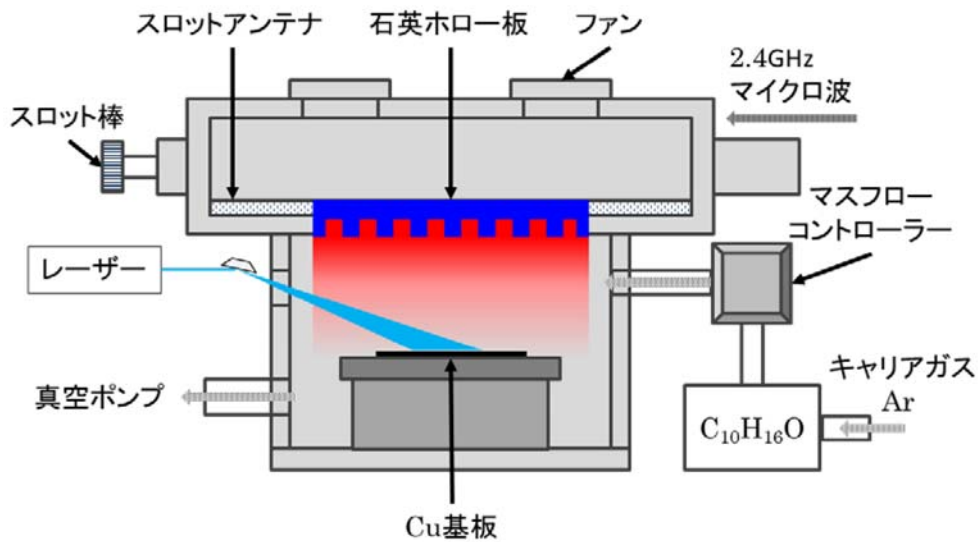
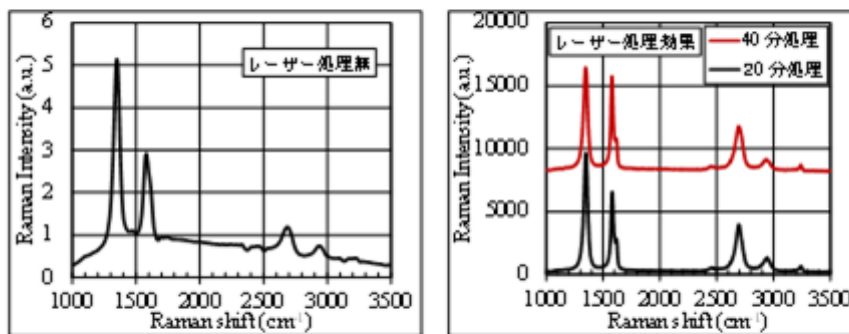


図 2. 4. 4-26 グラフェン成膜用レーザー照射マイクロ波プラズマ CVD

グラフェン成膜後  
レーザー処理

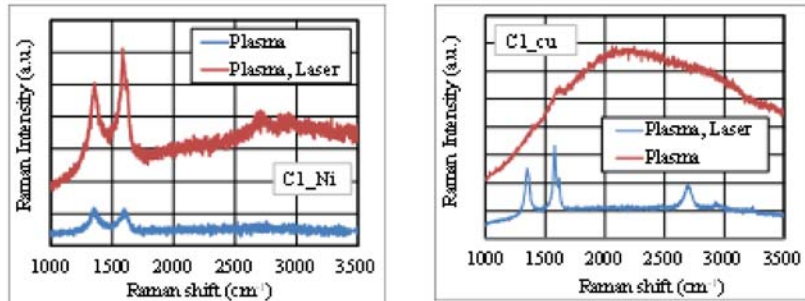


基板温度: 500°C  
原料ガス: CH<sub>4</sub>

半導体レーザー  
出力: 10W  
波長: 400~406nm  
電流: 2.5A

図 2. 4. 4-27 グラフェン成膜後のレーザー照射効果、レーザー照射によりラマン分光の D ピーク（欠陥密度に比例）が減少し、膜質が向上

マイクロ波表面波プラズマCVDでグラフェン成膜  
中レーザー照射あり無し



条件  
原料ガス: camphor  
基板温度: 550°C  
ステージ高: 13cm

半導体レーザー  
出力: 10W  
波長: 400~406nm  
電流: 2.5A

図 2.4.4-28 グラフェン成膜中のレーザー光照射有り、無しのラマン分光。  
レーザー照射によりグラフェンが成膜し、膜質が改善

条件  
装置: 4号機  
原料ガス: CH<sub>4</sub>  
基板温度: 550°C  
基板: 銅

半導体レーザー  
出力: 10W  
波長: 400~406nm  
電流: 2.5A

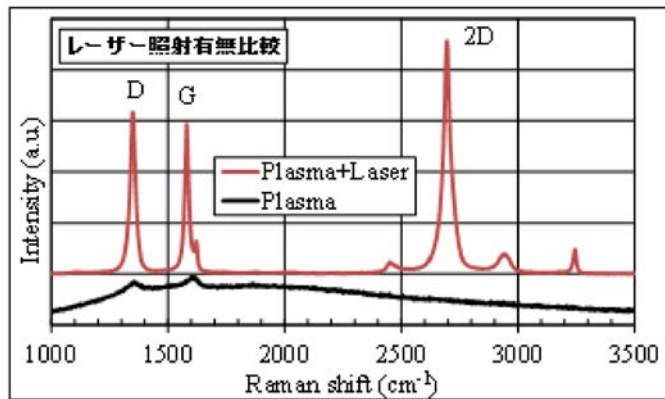
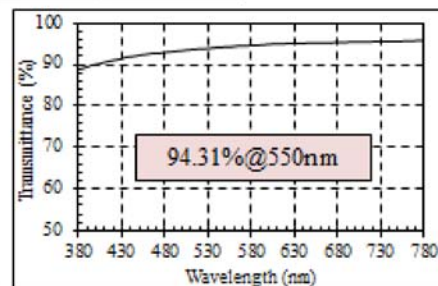
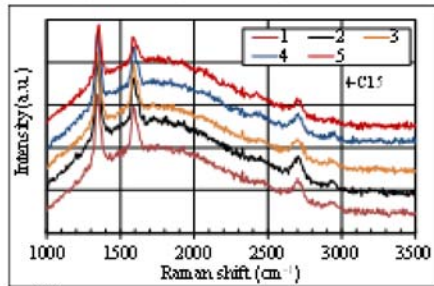


図 2.4.4-29 グラフェン成膜中のレーザー光照射有り、無しのラマン分光。  
レーザー照射によりグラフェンが成膜し、膜質が改善 (原料ガス CH<sub>4</sub>)

● 成膜中レーザー照射に関するデータ

SN	H2 (sccm)	樟腦 (sccm)	基板温度(℃)	成膜時間(分)	MWパワー(W)	半導体レーザー 出力: 10W 波長: 400~406nm 電流: 2.5 A
4-C15	50	2	550	7	900	



ドーブ前

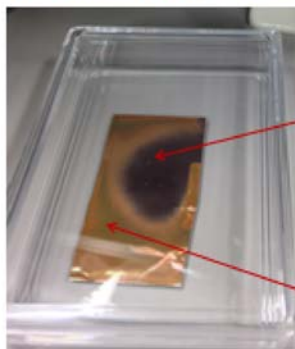
SN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
4-15	21.3	17.57	13.82	24.83	12.43	12.41	17.54	16.93	10.82	16.40

ドーブ後

SN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
4-15	3.92	3.31	3.7	4.25	3.88	3.7	3.91	4.11	5.41	4.02

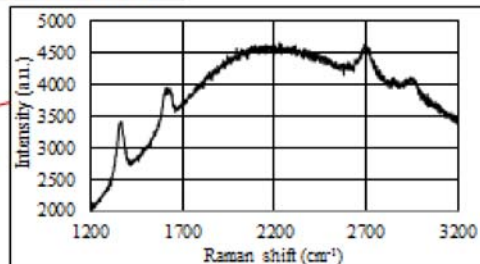
図 2. 4. 4-30 成膜中レーザー光照射によるグラフェンのラマン分光、光透過率、ドーブ前後のシート抵抗 ( $k\Omega / sq.$ )

プラズマ放電中レーザー照射有無

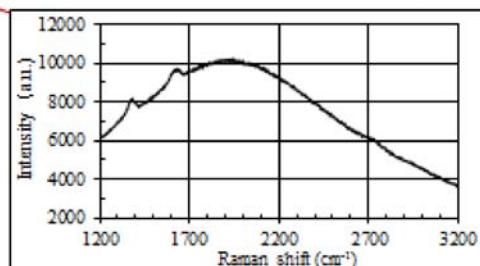


グラフェン試料;レーザー照射有(黒い所)と無。

半導体レーザー  
出力: 10W  
波長: 400~406nm  
電流: 2.0 A



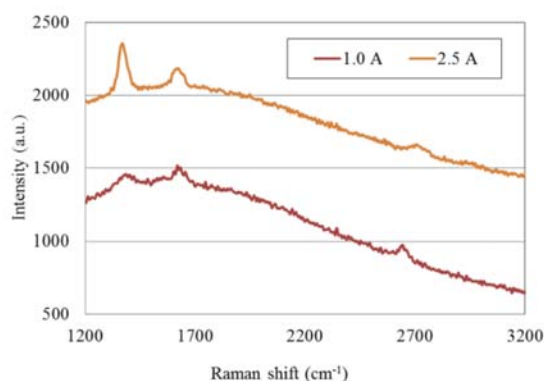
成膜中レーザー照射(黒い所)有り



成膜中レーザー照射無し

図 2. 4. 4-31 原料ガス無しに、プラズマ中のグラフェンにレーザー光を照射した効果。レーザー光照射によりグラフェンが成長している

## レーザー照射強変化



レーザー照射(電流2.5と1.0A)中で成長したグラフェン膜のラマンスペクトル。

SN	Id/Ig
A	1.1
B	0.95

図 2.4.4-32 レーザー光照射強度を変えた成膜した場合のグラフェンラマンスペクトル。

### 考察

以上のレーザー照射効果は、GaN半導体レーザー光(波長 $0.4\mu\text{m}$ , 出力5W)を $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ のCu基板に照射したものである。光照射パワーは $5\text{W}/4\text{cm}^2=1.25\text{W}/\text{cm}^2$ であり、レーザー光によるグラフェン成膜(参考文献)されている照射光パワー密度に比して $1/10^6$ 程度の極めて弱い光による効果で、光による、触媒金属Cuのプラズモン励起による、光触媒増幅効果によると思われる。今後、この効果をさらに究明して、グラフェンの研究開発に貢献していきたいと思う。

### (参考文献)

APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 123109 (2011)

### Fast growth of graphene patterns by laser direct writing

J. B. Park,<sup>1</sup> W. Xiong,<sup>1</sup> Y. Gao,<sup>1</sup> M. Qian,<sup>1</sup> Z. Q. Xie,<sup>1</sup> M. Mitchell,<sup>1</sup> Y. S. Zhou,<sup>1</sup> G. H. Han,<sup>2</sup> L. Jiang,<sup>3</sup> and Y. F. Lu<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska 68588-0511, USA

<sup>2</sup>Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, South Korea

<sup>3</sup>Department of Mechanical and Automation Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, People's Republic of China

(Received 26 December 2010; accepted 3 March 2011; published online 22 March 2011)

Rapid single-step fabrication of graphene patterns was developed using laser-induced chemical vapor deposition (LCVD). A laser beam irradiates a thin nickel foil in a  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  environment to induce a local temperature rise, thereby allowing the direct writing of graphene patterns in precisely controlled positions at room temperature.

Laser  $\lambda=532\text{ nm}$

Laser power was controlled at about 5 W  
a spot diameter of  $20\ \mu\text{m}$  scan  $50\ \mu\text{m}/\text{s}$ .

on a nickel foil

$\text{CH}_4$  with a supply of  $\text{H}_2$

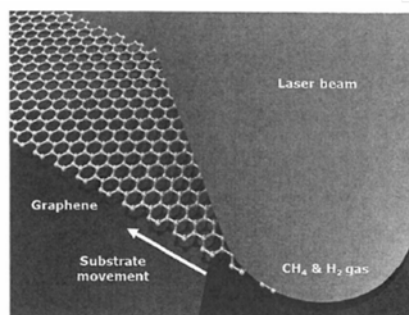


FIG. 1. (Color online) Illustration of direct writing of graphene patterns by LCVD on a nickel foil.

図 2.4.4-33 レーザー光照射による直接グラフェン成膜(文献)  
光照射パワー密度  $5\text{W}/(20\ \mu\text{m})^2=1.25\times 10^6\ \text{W}/\text{cm}^2$

光照射パワー密度  $5W / (20 \mu m)^2 = 1.25 \times 10^6 W/cm^2$

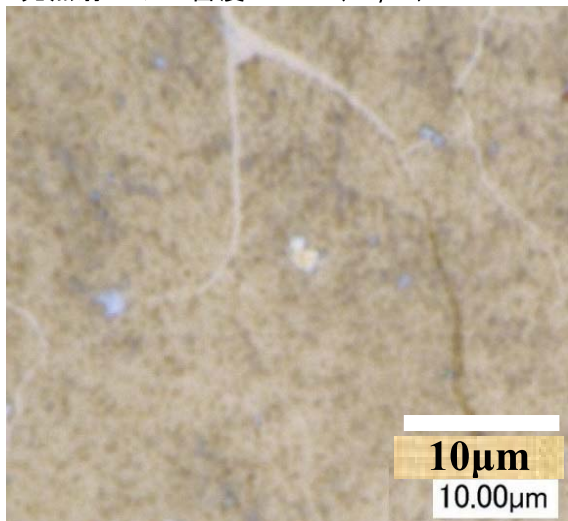


図 2.4.4-34 レーザー照射による直接グラフェン成膜(文献)。強いレーザー光密度の下、直径約  $15 \mu m$  のグラフェンが成長している。

#### 2.4.4.3-2 高効率転写技術の開発

Cu 箔上に形成されたグラフェン膜の表面にポリメチルメタクリレート (PMMA) をコート・乾燥し、一方 Cu 箔は硝酸鉄水溶液 (50mg/ml) にてエッチングし、PET 基板の上に転写を行った。最後に、グラフェン膜を希釈した硝酸で洗浄して残留硝酸鉄を除去し、その後乾燥空気で乾燥させた。グラフェン膜に残る残留硝酸鉄や不純物の除去に、希釈した硝酸で洗浄を非常に必要である。図 2.4.4-35 に合成したグラフェン膜の転写プロセスを示す。

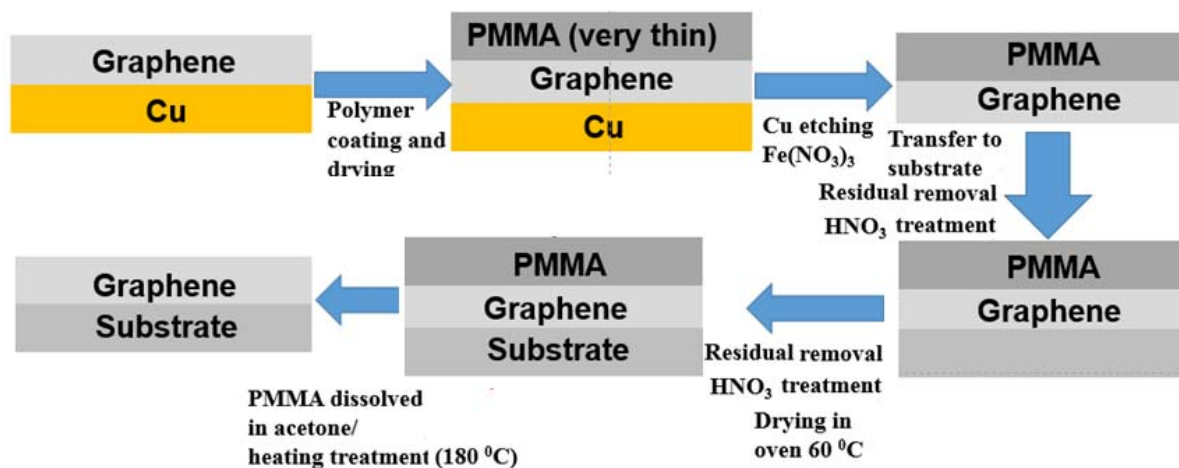


図 2.4.4-35 Cu 箔上にシウノウから合成したグラフェン膜の転写プロセス

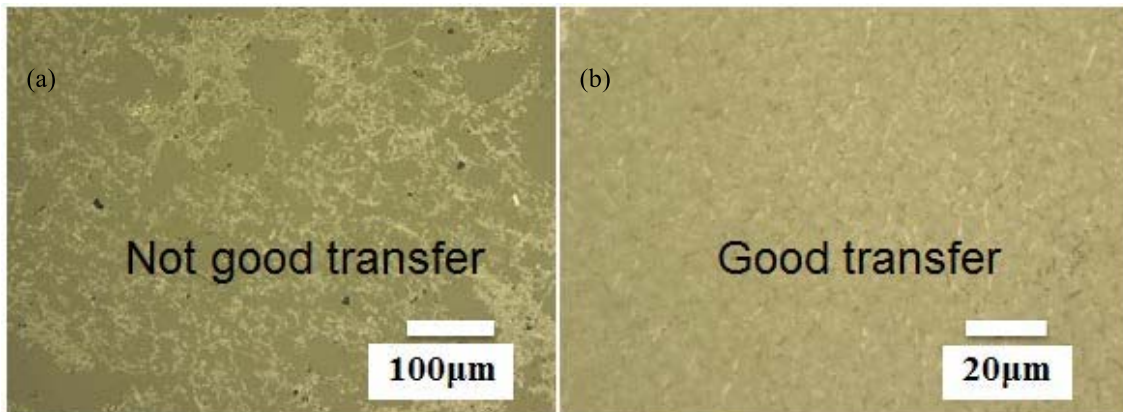


図 2. 4. 4-36 転写プロセスによる (a) グラフェン膜の構造的なダメージ (b) 連続グラフェン膜の光学顕微鏡像

図 2. 4. 4-37 に示したように、Cu 箔上のグラフェン薄膜が連続的に転写することが課題であり、光学的や電気的特性を向上させることが重要であった。図 2. 4. 4-35 に示す Cu 箔上のグラフェン膜の転写プロセス開発し、グラフェン膜にダメージを与えることなく、PET 基板上に転写を可能であった。

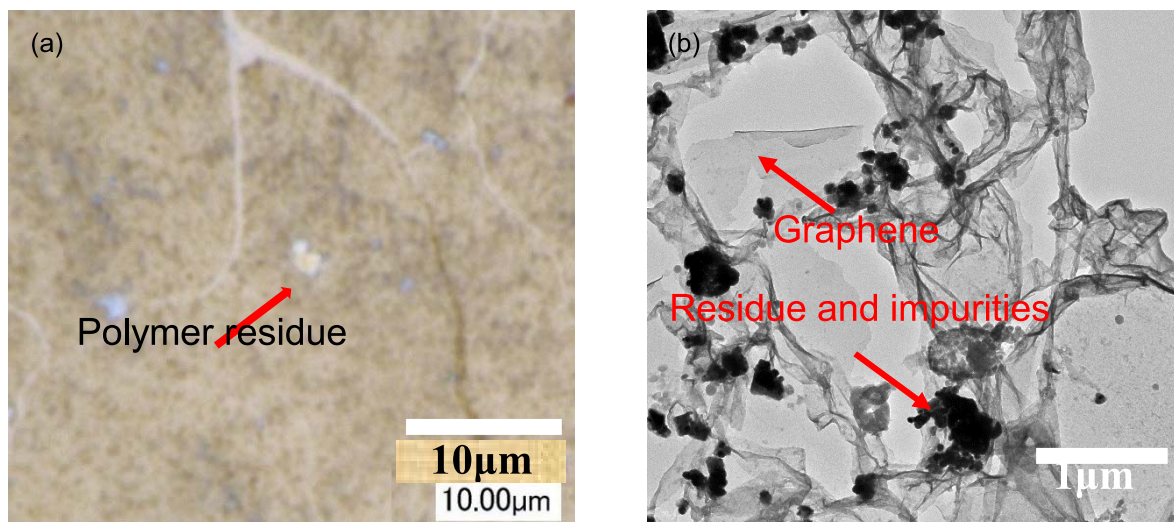


図 2. 4. 4-37 (a) 転写したグラフェンに残る PMMA の光学顕微鏡像 (b) 不純物の TEM 像

図 2. 4. 4-38 に示すように、転写したグラフェン膜に PMMA や金属粒子が残り、グラフェンの特性に影響する。転写グラフェン膜の低いシート抵抗や高い光透過性を達成に硝酸とアセトンで温め処理することが重要であった。図 2. 4. 4-36 にシヨウノウから合成した Cu 箔上のグラフェン膜と転写したグラフェン膜の写真を示す。エッチングプロセスを改善することにより、転写後のラマンスペクトルは転写前と遜色はないものが得られた。

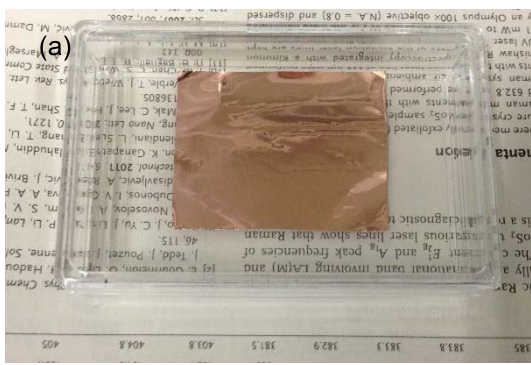
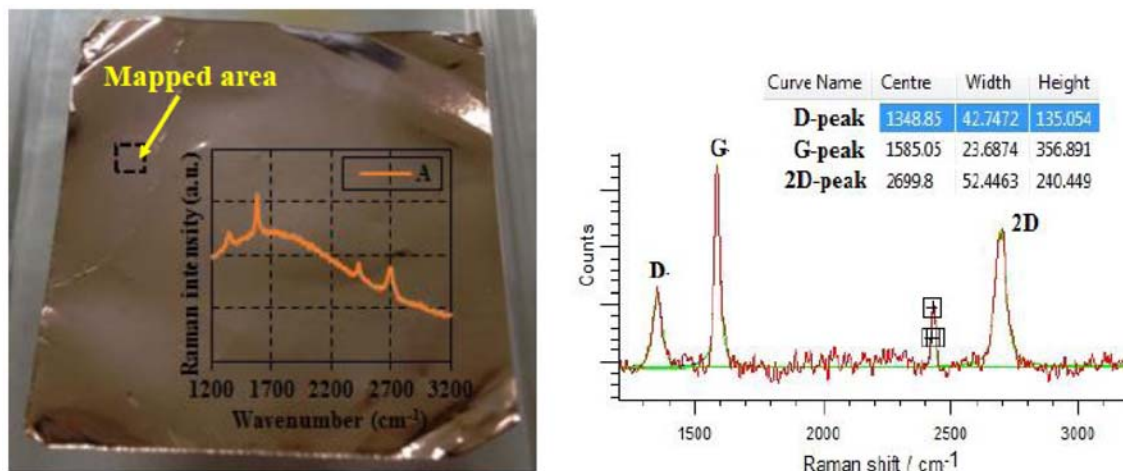


図 2. 4. 4-38 ショウノウから合成した (a) Cu 箔上のグラフェン膜 (b) 転写したグラフェン膜



### 2.4.4.3-3 転写グラフェンの透明導電膜の特性評価

Cu箔上にグラフェンを550°Cで成膜し、ラマン分光をし、石英板上に転写して得られた導電膜のシート抵抗および光透過率を図2.4.4-39、図2.4.4-40に示す。



(a) Photograph of graphene/Cu sample (b) Raman spectra after smoothing and taking baseline.

図2.4.4-39 Cu箔上に成膜したグラフェンとそのラマン分光(a)およびスムーズ処理したラマンスペクトル(b)

- Sample #1 and sample #2 are the different portion of same sample as indicated in photograph of sample.
- Sample#1 and sample#2 are doped by AuCl<sub>3</sub> (10 mM) for 5 min and 10 min, respectively.
- Annealed for 10 min at 100 degree



Points	Sheet resistance (k-Ohm/Sq)			
	Sample 1		Sample 2	
	Undoped	Doped	Undoped	Doped
1	1.128	0.46	1.2	0.57
2	1.87	0.6	0.47	0.51
3	1.52	0.57	1.65	0.26
4	1.75	0.53	0.92	0.55
5	1.69	0.69	1.87	0.45
6	1.81	0.46	1.71	0.46
Average:	1.628	0.551667	1.303333	0.466667
Transmission (%):	92.5	91.09	92.8	91.8
(@ 550 nm)				

図2.4.4-40 図2.4.4-39のグラフェンを石英板に転写した透明導電膜のシート抵抗値と光透過率

結果として、下表のとおり良好なグラフェン透明導電膜を得ることができた。

	ドーピングなし	ドーピングあり
シート抵抗 (平均)	1.3k Ω/sq	0.46k Ω/sq
(最良)	0.47k Ω/sq	0.51k Ω/sq
光透過率 (平均)	92.80%	91.80%

(1) 転写グラフェンの透明導電膜のショウノウとメタンの原料による比較  
 マイクロ波プラズマ CVD で、原料のショウノウとメタンによる転写グラフェンの透明導電膜の比較を行ったところ、5員環、6員環を持っているショウノウ (Camphor) の方が、下表に示す通り、小分子メタンに比してグラフェンの膜質が良いことが分かった。

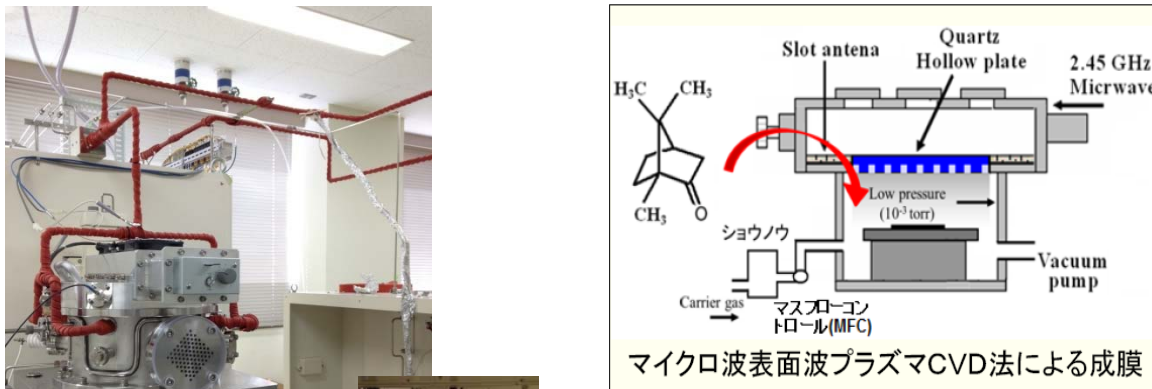
**Sheet resistance and transmission (at 550 nm)**

Sample number	Camphor		Methane	
	Average sheet resistance (k-Ohms/sq)		Average transmittance (%) @ 550 nm	
	Undoped	Doped	Undoped	Doped
C-1	3.27	0.34	91.44	91.57
C-2	2.27	0.229	92.18	92.36
C-3	2.18	0.057	90.96	88.89
M-1	6.53		84.16	
M-2	6.79		82.01	
M-3	9.31		83.52	

AuCl3 doping:  
 Concentration: 10 mM in Nitromethane  
 Time: 1 min.

図2.4.4-41 ショウノウとメタンの原料の違いによるシート抵抗値・光透過率の比較

(2) 紫外線カットによる膜質の改善  
 プラズマは、その放電過程でエネルギーの高い紫外線を発生し、グラフェン結晶に照射されると欠陥を発生させ、導電性を劣化させてシート抵抗を高くすることが考えられるので、その対策として、紫外線カットを設けた実験を行った。その結果を図 2.4.4-42～図 2.4.4-49 に示す。



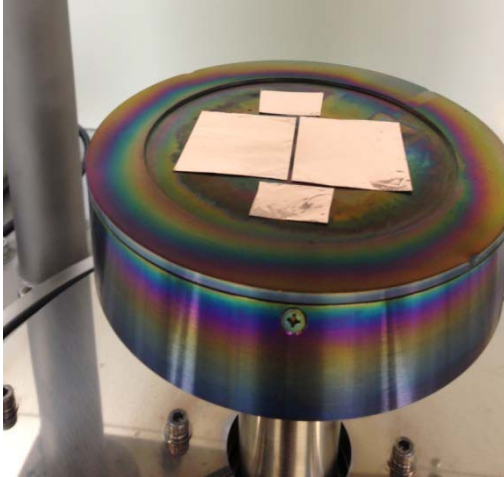
- ▶ Uniform and high density plasma
- ▶ Low temperature growth
- ▶ Large area and fast deposition

図2.4.4-42 マイクロ波表面波プラズマCVD装の写真

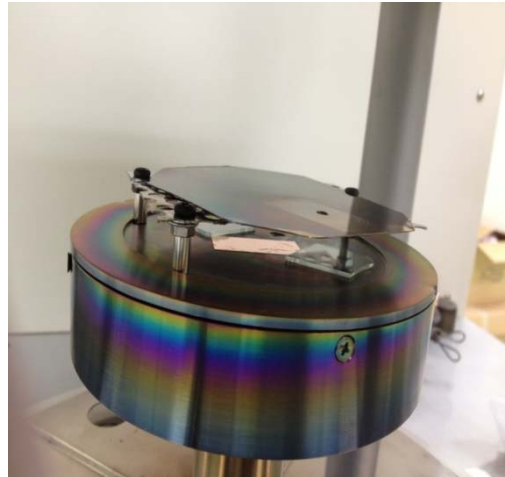
本実験の実験条件

原料ガス	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
キャリアガス	Ar+H <sub>2</sub>
基板温度	550°C
マイクロ波パワー	1200 W
樟脳チャンバー圧力	15 Pa
基板	銅
紫外線効果	カバー有り無し

紫外線カット



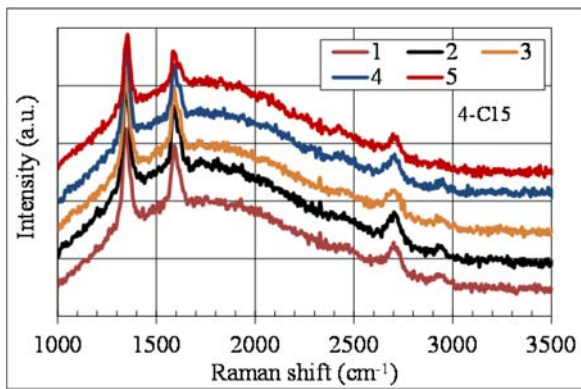
(a) カバー無し



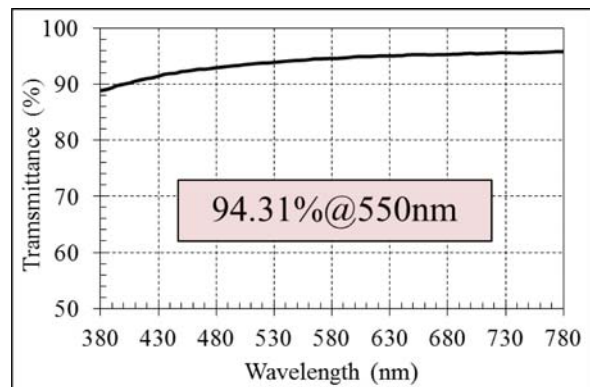
(b) カバー有り (高 : 25, 20, 15mm)

図2. 4. 4-43 紫外線カット用カバー無し(a)、有り(b)のグラフェンステージの写真

実験結果①ー銅基板上に成長したグラフェン

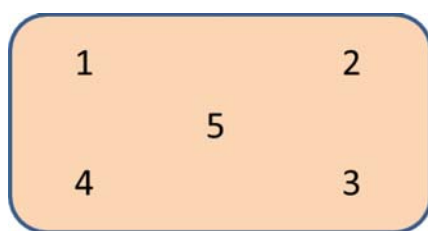


(a) ラマンスペクトル

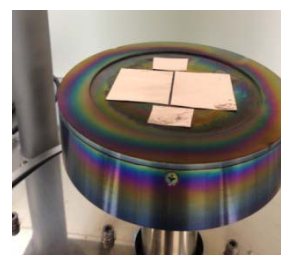
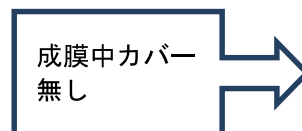


(b) 透過率

図2. 4. 4-44 カバー無しの場合のラマン分光スペクトル(a)および光透過率(b)



試料レイアウト



シート抵抗 ( $k\Omega/sq$ )

1	2	3
4	5	6
7	8	9

4-probe sheet resistance

ドーピング前

1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
21.30	17.57	13.82	24.83	12.43	12.41	17.54	16.93	10.82	16.40

ドーピング後

1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
3.92	3.31	3.70	4.25	3.88	3.70	3.91	4.11	5.41	4.02

Graphene film were doped by spin coating using gold chloride ( $AuCl_3$ ) of 10mM in nitromethane ( $CH_3NO_2$ ). Post doped annealing were preformed at 100 degree for 10 min at vacuum.

図 2. 4. 4-45 カバー無しの場合のグラフェンのドーピング前後のシート抵抗値

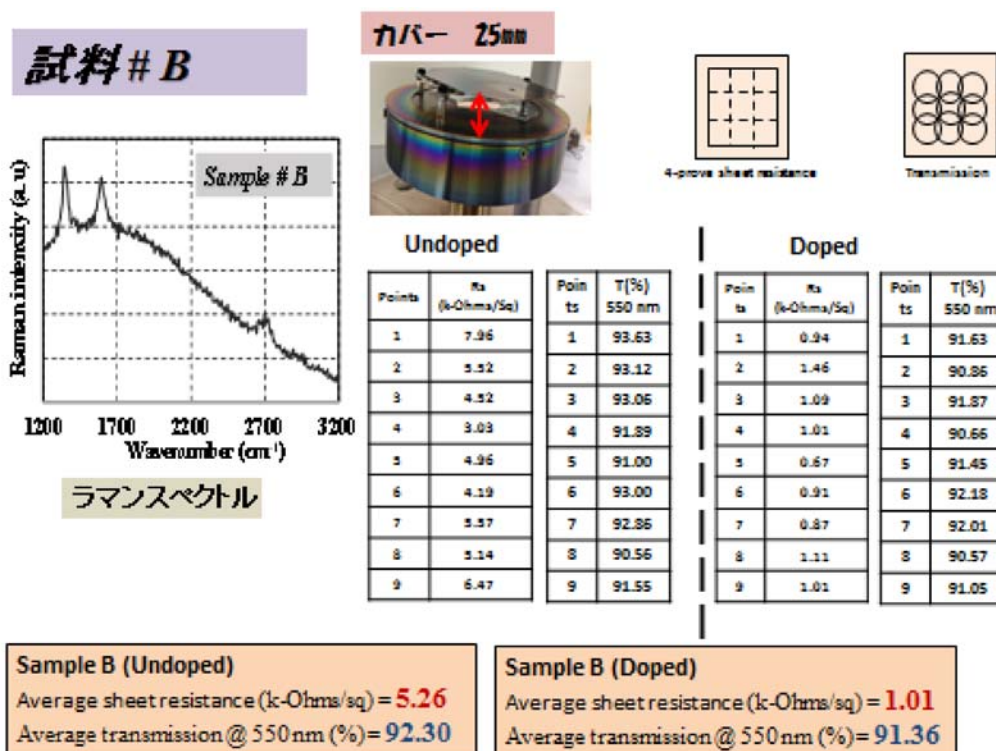


図 2. 4. 4-46 基板から 25mm の位置でカバーした場合のグラフェンのラマンスペクトルおよびドーピング前後のシート抵抗値

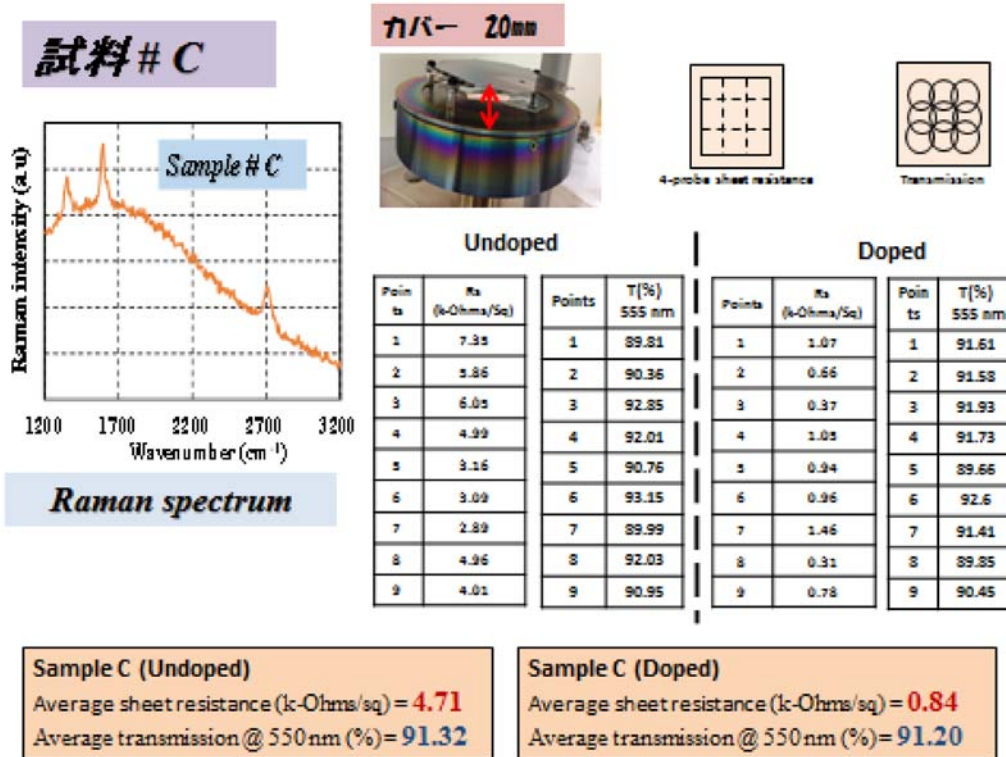
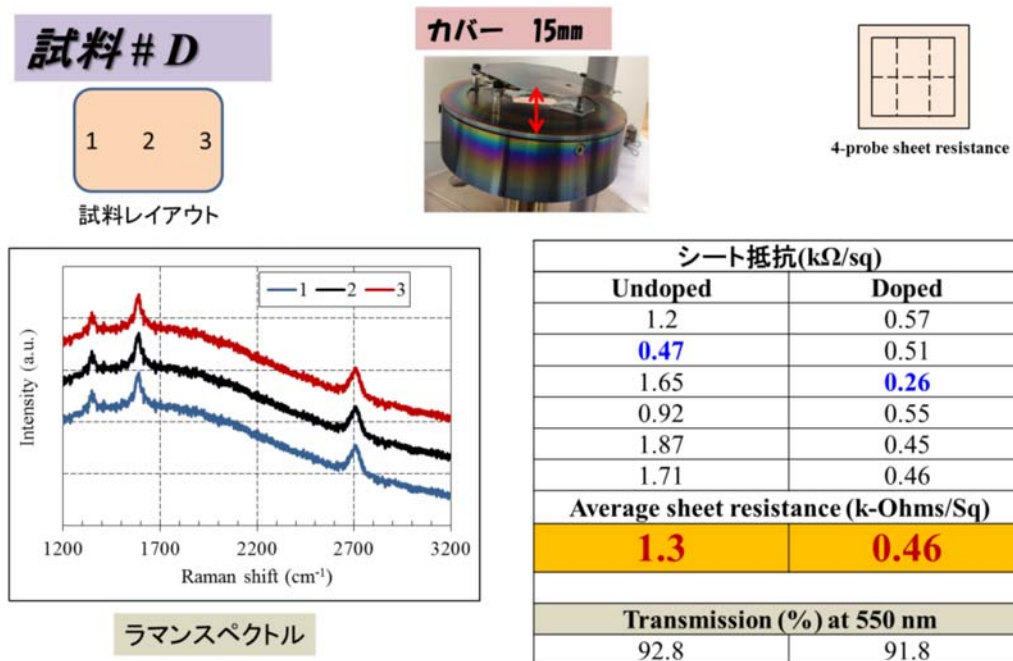


図 2.4.4-47 基板から 20mm の位置でカバーしたグラフェンのラマンスペクトルおよびドーピング前後のシート抵抗と光透過率



Graphene film were doped by spin coating using gold chloride ( $\text{AuCl}_3$ ) of 10mM in nitromethane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Post doped annealing were preformed at 100 degree for 10 min at vacuum.

図 2.4.4-48 基板から 15mm の位置でカバーしたグラフェンのラマンスペクトルおよびドーピング前後のシート抵抗と光透過率

### Raman mapping of graphene on copper substrate

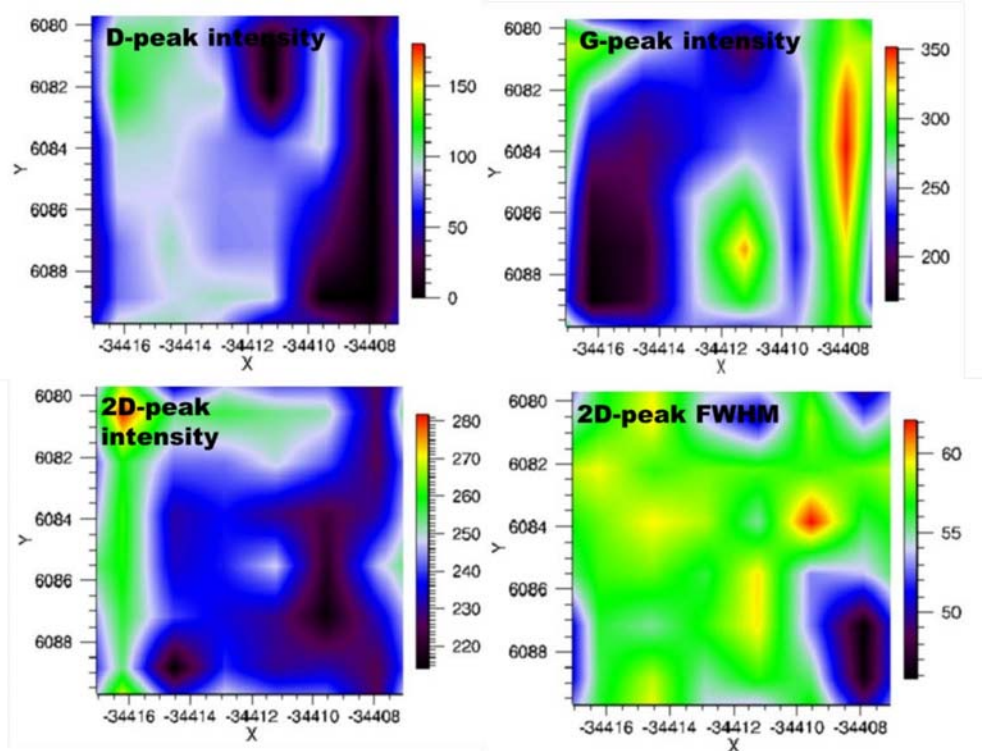


図 2. 4. 4-49 Cu 箔上に成膜したグラフェンのラマンスペクトルの D ピーク， G ピーク， 2D ピーク および 2D ピークの半値幅 FWHM のラマンマッピング

#### まとめ

- ・ マイクロ波表面波プラズマ CVD 法により低温度 (550°C) でグラフェンの成長を達成。
- ・ グラフェンのシート抵抗は、ドーピング前 1.3kΩ/sq (@92.8%) とドーピング後 0.46kΩ/sq (@91.8%) が得られた。ドーピングにより導電性が約 3 倍向上した。
- ・ 成膜中プラズマから発生する紫外線をカットすることにより、高品質グラフェンの成長を可能にした。導電性が 12 倍も向上した。

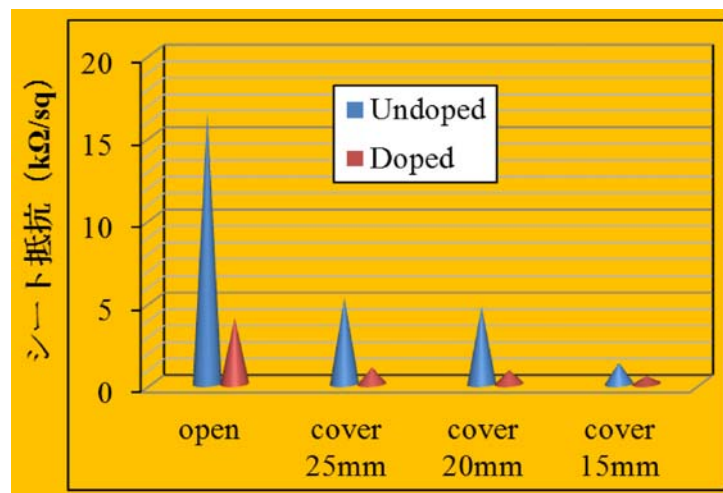


図 2. 4. 4-50 紫外線カット無しの場合と有りの場合のカバー高さによるシート抵抗値

## 2.4.4.6 目的に照らした達成状況（共同研究、再委託研究による成果を含む。）

### 2.4.4.6-1 大面積単結晶グラフェン（中部大学、神港精機(株)）

触媒金属 Cu 板の表面を、ガスクラスタイオンビーム (GCIB) 加工することで、平均表面粗さ 10nm 程度にすることにより、Cu 表面の凹凸によるグラフェンの成長障害が少なくなり、フレーク状のグラフェンドメインとして 150 $\mu$ m 程度の大きなドメインを得ることが出来た。

レーザー照射可能なマイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン単結晶成長装置は、平成 25 年 9 月に設置されたが、初期調整や改良の必要が生じて、グラフェン成膜の最適条件を見出すのに時間が掛かった。このような新しい装置の最適化には、既製品ではないので、設置後 8 ヶ月程度は必要と思われる。現在は、正常にグラフェン成膜ができています。

### 2.4.4.6-2 グラフェン結晶の分析・物性評価と構造評価（名古屋工業大学）

上記マイクロ波プラズマ CVD によるグラフェンは、500 $^{\circ}$ C の低温でも成膜できるが、参考までに熱 CVD によるグラフェンも成膜して、欠陥（ラマン分光の D ピーク）の少ないグラフェンが得られることを明らかにした。マイクロ波 CVD も表面波プラズマであるので、プラズマのイオン衝撃の影響が少ない（欠陥の少ない）グラフェンが得られると思われるが、現在のところ、欠陥はまだ多い状況である。

プラズマの紫外線による欠陥の影響を明らかにしたが、今後その対策を行えば、マイクロ波プラズマ CVD の特長である、低温で特性の良いグラフェンが得られると思われる。

### 2.4.4.6-3 グラフェン透明導電膜の転写（中部大学、名古屋工業大学）

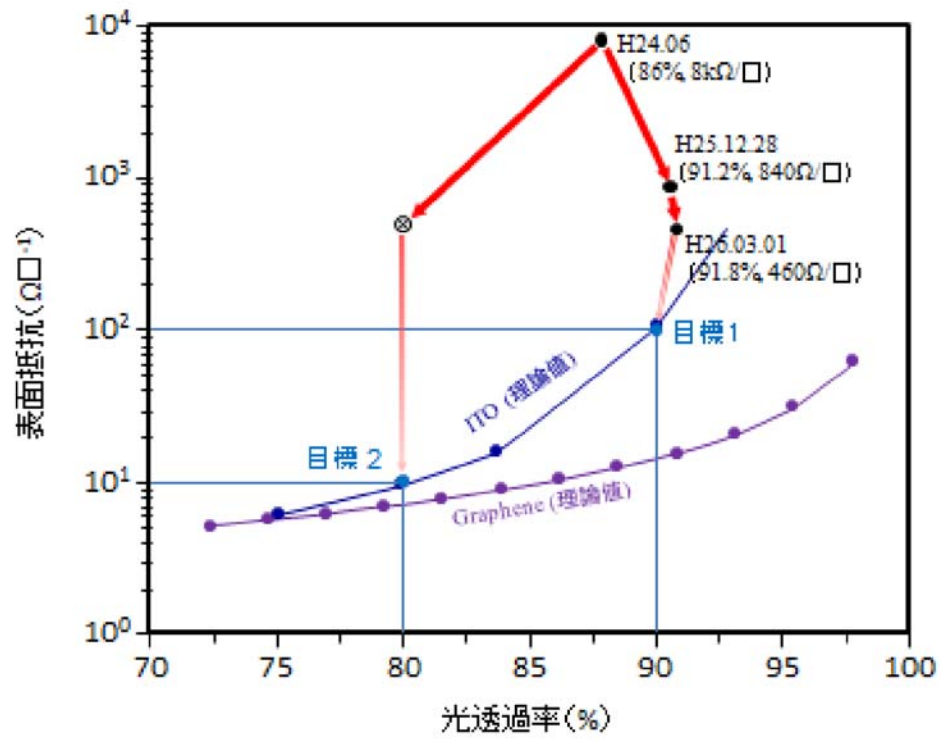
まず、既存のマイクロ波表面波プラズマ CVD（1号機）を使用し、温度 550 $^{\circ}$ C でグラフェンを成膜した。

レーザー照射マイクロ波プラズマ CVD の立ち上げおよびその後の最適条件の見出しに時間が掛かっていたので、平成 25 年 12 月 17 日現在では、サンプルの 9 点測定で平均で、無ドーピングでシート抵抗 3.27k $\Omega$ /sq、光透過率 91.44%が、ドーピングすることによりシート抵抗 0.84k $\Omega$ /sq、光透過率 91.37%を達成した。その後、装置の最適化が進み、平成 26 年 3 月初には、紫外線カットにより平均値として無ドーピングでシート抵抗 1.3k $\Omega$ /sq（最良値 0.47 k $\Omega$ /sq）光透過率 92.5%が、ドーピングによりシート抵抗 0.46k $\Omega$ /sq、光透過率 91.8%と向上し、当初（平成 25 年末）の目標のシート抵抗 1k $\Omega$ /sq 以下で光透過率 90%以上の目標を達成した。

ただ、新しい装置であるレーザー照射マイクロ波プラズマ CVD 装置による転写後のグラフェン透明導電膜は、光透過率は 94.31%で良好な値であるが、紫外線カットができない状態にあるので、今後チャンバー内を改良する必要がある。結果として、無ドーピングでシート抵抗 16.40k $\Omega$ /sq、ドーピング後は 4.02k $\Omega$ /sq と下がるが、弱いレーザー照射による特性の改善は明らかになった。今後、チャンバー内でのレーザー照射をしながら、プラズマの紫外線カットができれば、さらに良質なグラフェンが得られると思われる。

今後は、新しいレーザー照射プラズマ CVD 装置の最適化を行うと共に、ショウノウ供給のライン長を短くして、原料ショウノウがチャンバーに導入しやすくする改善等を行って、産業界と共に、ITO 代替となるグラフェン透明導電膜を開発していく計画である。

ITO代替グラフェン透明導電膜(ショウノウによるマイクロ波表面波プラズマCVD)  
成膜温度550℃のグラフェンの特性(最良値)





## 2.5 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発(助成事業)

### 2.5.1 ①-1「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

住友精密工業株式会社において以下の開発を行った。

#### (1) 単層カーボンナノチューブ優位性検証

単層CNT(Carbon Nanotubes)含有高熱伝導性複合材料と多層CNT含有高熱伝導性複合材料の熱特性の比較を実施し、単層CNTの熱特性が優位であることを確認した。

#### (2) ろう付け技術開発

高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシヘフィンのろう付けが可能な条件を見出し、ろう付けが可能なことを確認した。また、同一放熱板サイズ、同一フィン形状、同一空冷条件において、アルミニウム単体の場合と比較したところ、高熱伝導性複合材料を組込むことで熱抵抗値を20%低減できることを確認し、目標を達成した。

#### (3) 溶接技術開発

A4サイズの放熱板同士をTIG溶接(Tungsten Inert Gas Welding)することで、目標としたA3サイズへの大面積化を実現した。またSPS(Spark Plasma Sintering;放電プラズマ焼結)法に代わる量産向け焼結候補技術であるHIP(Hot Isostatic Press、熱間等方圧加工)法により高熱伝導性複合材料が内部に組み込まれた複雑形状を持つ試作品を製作できることを確認した。

#### (4) 環境特性評価実証

耐熱疲労特性について目標とした $-54^{\circ}\text{C}$ ~ $71^{\circ}\text{C}$ 以上の温度サイクルでの500サイクル以上を達成した。また、表面処理技術として高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシに対してニッケルめっきが実施できることを確認した。耐食性については、塩水噴霧試験にて目標とした500時間以上を達成した。

#### (5) 高強度化技術の開発

高熱伝導性複合材料に対して高強度アルミニウムをクラッドし、目標とした160MPa以上の引張強度を達成した。

#### (6) 形状複雑化技術の開発

高熱伝導性複合材料を内包し複雑形状を有する川下製品製作として航空宇宙用途で実際に使われているIGBT(Insulated Gate Bipolar Transister)搭載用インバーターシャーシを取り上げ、高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシの試作品を完成させた。

また、許容定格電力についてはある温度にたいして許容される入力電力(許容入力電力)として評価を行い、アルミニウム単体の従来製品と比較して、高熱伝導性複合材料を組込んだインバーターシャーシで25%向上することを確認し、目標を達成した。

## 2. 5. 2 ①-2 「導電性高分子複合材料の開発」

### 2. 5. 2. 1 高導電性を有する炭素繊維複合材料製造技術の開発

東レ株式会社において以下の開発を行った。

#### (1) 層間強化プリプレグ製造技術の開発

(CNTの分散状態による影響)

CNTの補強効果は、官能基化やCNT種よりも、分散に強く依存することがわかった。良分散品は機械特性、破壊靱性(KIc)とも向上するため、マトリックスにうまく分散もしくは配置すれば、層間靱性の向上にも有効と推測する。

(ハイブリッド層間強化材の設計)

東レの保有する層間不織布強化技術との併用、すなわち、層間に不連続炭素繊維マットを用い、繊維表面にCNTを担持させることを考えた。本手法では炭素繊維表面近傍にCNTが局在するため、より少ない添加量での導電性向上が見込まれ、CNTの凝集リスクも小さい。

本マットは、独自の開繊・分散技術により炭素繊維が単繊維レベルで等方に分散しており、不連続繊維でありながら等方・均質である。今回、層間の厚みを抑えるため、新規に低目付け品を作製した。

(Z配向CNTシート層間強化材の構造解析)

日立造船株式会社よりZ配向CNTシートを入手して検討を進めた。同シートはCNTが面外(Z軸方向)へ配向しているため面外強度や靱性の向上が期待できる。

まずTEM分析により同シートのCNT主配向および配向度を確認した。電子回折パターンを用いてCNT配向を算出したところ、CNT主配向はZ軸から7° 傾斜、配向度は84%であった。

次に樹脂含浸性に関係する、Z配向CNTシートの孔径分布を水銀圧入法により測定した。ピーク孔径は14 $\mu$ m付近で、孔径が数 $\mu$ m～数百 $\mu$ mに分布していることを確認した。

#### (2) 高導電性コンポジットの開発

(スーパーグロースCNT／炭素繊維マット層間強化材からなるコンポジットの成形性)

スーパーグロースCNT／炭素繊維マットのハイブリッド層間強化材からなるコンポジットの成形性を確認した。炭素繊維マット層の厚さは20 $\mu$ mで、連続繊維からなる層内、および、炭素繊維マットからなる層間のいずれにもボイドは見られず、成形条件に問題ないことを確認した。

(Z配向CNTシートからなるコンポジットの成形性)

Z配向CNTシートからなるコンポジットの成形性を確認した。CNTシート層の厚さはおよそ15 $\mu$ mで、連続繊維からなる層内、および、CNTシートからなる層間のいずれにもボイドは見られず、成形条件に問題ないことを確認した。

(コンポジット中における、Z配向CNTシートのCNT配向)

コンポジット中における、Z配向CNTシートのCNT配向をTEMにより解析した。コンポジット内のCNT主配向はZ軸から63°傾斜、配向度は74%であった。Z配向CNTシートのCNT配向はコンポジット化前後で差異があり、積層や成形時にCNT配向が乱れていることが確認された。

### (3) 品質確認試験および試験法の開発

#### (層間CNTマットコンポジットのGIcおよび導電性の評価)

高い導電性を示したSWNTマットを層間に用いた材料は、GIcが大きく低下した。一方、官能基処理されたMWNTを分散したものは、GIcと導電性のバランスが比較的優れていた。グラフェンの導電性は、層間厚みと関係なくほぼ一定であり、導電性は飽和する傾向が見られた。GIcは層間厚みが薄いほど向上したが、それでも現行材対比約半分である。

#### (炭素繊維マット層間強化材の構造、性能評価)

炭素繊維マットを構成する繊維の径や長さが樹脂含浸性に与える影響を確認すべく炭素繊維マットの孔径分布および空気の通気量を測定した。炭素繊維マットのピーク孔径は70 $\mu\text{m}$ 付近で、孔径が数十～数百 $\mu\text{m}$ に分布することを確認した。同一目付マットにおいてピーク孔径と通気量の間に相関があり、繊維長よりも繊維径の方が通気量への影響が大きいことが示唆された。

#### (CNT/炭素繊維マットハイブリッド材層間コンポジットのGIc、GIIcおよび導電性の評価)

スーパーグロースCNT/炭素繊維マットハイブリッド材を層間に配置したコンポジットのGIc、GIIc試験および導電性の試験を実施した。導電性はいずれの水準も現行材対比大幅に改善され、特に炭素繊維マットを使用した水準はターゲットを超えた。またGIc、GIIcは、炭素繊維マットを使用すると樹脂のみに比べ向上するものの、マット単独では現行材に若干及ばなかった。一方、CNT/炭素繊維マットハイブリッド材では現行材とほぼ同等の靱性であることを確認した。

#### (Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットのGIcおよび導電性の評価)

Z配向CNTシートの導電性ポテンシャルを把握するため、Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットの層内、層間の各層における電気伝導率を測定した。Z配向CNTシートを層間に配置したコンポジットは、電気伝導率が40～100S/mの範囲に分布し、層内、層間ともに優れた導電性が確認された。またコンポジット靱性は現行材とほぼ同等であった。

## 2. 5. 2. 2 スーパーグロース法単層CNTを用いた機能性有機複合材料の開発

日本ゼオン株式会社において以下の開発を行った。

### (1) 導電ゴム複合体の開発

SGCNTがもつ、非常に少量の添加で導電性を発現する性能を利用し、SGCNTの質量比が目標の5wt%以下を大きく上回る1wt%以下で $10^{-4}$ (S/cm)以上の導電性と、50°(Duro-A)以下の柔軟性を備えた、導電ゴム複合体の開発に成功した。本開発品はその他特徴として、フィラー剥離がまったくないことから、接触媒体を汚染しないといった非汚染性の特徴も兼ね備える。

## (2) 産業用シール部材の開発

SGCNTを添加することによる耐熱性付与効果を利用し、高強度・高耐油の性能をもつ、水素化NBRゴムと組み合わせる事で、既存配合では付与できない高強度特性や、耐高圧ガス特性をもち、230°Cでも強度低下が小さい耐熱ゴム複合体を設計した。また、極限環境分野にて必要とされる高強度特性、および、耐高圧ガス性能の検証も実施した。

## (3) SGCNTゴム複合体の生産技術開発

商用化を見据えた製造技術を確立し、10kg/月の能力での生産可能な複合体生産技術を実証した。特に有機溶媒を使用するプロセスの他、水系製造法での課題技術を改善し、有機溶媒フリーで環境負荷が小さく、商用化プロセスにもっとも近い製造技術の基礎を確立し、ベンチスケール試作にて実証した。

## 2.5.2.3 伸縮性単層CNT電極による高効率高分子アクチュエータの製品実用化開発 アルプス電気株式会社において以下の開発を行った。

### (1) アクチュエータ基本特性の向上

高導電性のSG-CNTの活用を軸に、複合する最適な炭素材料、集電膜、導電添加材等の検討を行い、当初目標をほぼ達成した。※発生力未達だが、アクチュエータを積層化(2層)した構造とした場合は達成。

委託先(産総研)では、PANI(ポリアニリン被覆カーボンブラック)を導電添加材として組成を最適化し、変位速度の向上を実現した。

### (2) 耐久性の向上

実用化の課題である耐久性(AC繰り返し耐久性、変位保持耐久性)について、無封止、簡易封止、封止の3つの構造で取り組みを行い、当初目標を上回る性能を実現した。

また、その他実用化の課題である低温動作特性の改善および通電PAD腐食の改善等に取り組み、実用化許容レベルまで向上を果たした。

無封止構造に於いては、高純度のSG-CNTの活用、イオン移動を制御する改質、その他(組成等の最適化等)によって、30万回以上の繰り返し耐久性(従来比:数百倍)と、5時間以上の変位保持特性(従来比:数十倍)を実現し、ナノカーボン高分子アクチュエータ実用化を大きく進展させた。本結果は国際学会 BAMN2013にて報告し、BestPaperAwardを受賞した。

封止構造に於いては、水蒸気バリア性が高く、かつ変位ロスが少ない材料および構造を開発することで、高温高湿環境下でも実用的な耐久性を実現した。また、低コストな簡易封止構造も確立した。

委託先の産総研に於いては、SG-CNTと電荷移動錯体との組み合わせ等で、炭素材料の改質なしに、変位保持性を大きく高めることを実現した。

低温動作特性に於いては、イオン液体の検討により、常温の特性を維持した形で、低温動作特性の向上(約2倍)を実現した。

イオン液体による金属電極(通電PAD)の腐食対策として、キャパシタの技術を応用し、85%以上の高温環境でも実用上耐える性能を実現した。

### (3) プロセス開発

分散の難しいSG-CNTの分散・製膜方法の開発・検討から、量産時を見据えた各種分散・製膜方法の検討・整理を行い(一部課題はあるが)アクチュエータ製法としての一定の分散・製膜プロセスを確立した。

委託先(産総研)と連携し、超音波スターラーを用いたSG-CNT配合組成の高分子アクチュエータ電極液の分散プロセスを確立した。

SG-CNTをより効率よく分散させる為の分散技術(ストレートノズル分散装置を用いた網目状分散技術)、USホモジナイザーを使った高粘度溶液の分散処理技術をTASCより導入し、評価・検討を実施するなど、量産時の生産方法選択を見据えて、様々な分散方法の評価・整理を行った。

低コストで安定性の高い製膜法にトライ。ナノカーボンの分散性に課題があるが、十分な可能性を見出した。

## 2.5.2.4 単層カーボンナノチューブを活用した柔軟な電極とその製法開発

住友理工株式会社(旧:東海ゴム株式会社)において以下の開発を行った。

### (1) 単層CNTの特性検証

特性優位性再現、汎用ポリマーで検証、分散検討について併せて、以下に述べる。

本事業開始前に作製した多層CNTを用いた複合体では、延伸率に対する電気抵抗上昇が抑えられ、140%まで $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ を維持した。これは、単層CNTを用いた文献資料に対し、僅かに上回るレベルでた。しかし、目標に対し導電性が不足しており(単層CNTを用いた文献では柔軟性が不足)、それを補うため単層CNTをゴムに複合化できれば、導電性が向上し延伸による導電性変化も抑えられると考えた。

そこで、本事業では前述の技術(多層CNTと同条件で独自ゴムとの複合化)を単層CNT(スーパージョイント法)に置き換えた検討を行った。しかし、単層CNTは凝集性が激しく、分散が非常に難しいために目標に達しなかった(電気抵抗: $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、延伸 130%)。

電極中での微細で均一な導電経路形成が必要であるが、課題として単層CNTのゴム中での凝集抑制・分散向上改良のため、分散条件、材料を大きく振った基礎検討を行うこととした。エラストマー、添加剤、新規高粘度分散機の検討を行った。特に、新規ポリマーを用いたものをビーズミルで分散することで顕著に分散性・導電性が向上した(単層CNT分散により、電気抵抗  $0.14 \Omega \cdot \text{cm}$ 、30%)。更に単層CNTを増量することにより、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ (25%延伸)と導電化可能である。これは、従来の多層CNT5では、得られない高い導電性である。この単層CNTと同レベルの導電性を得るには、多層CNTを多量に添加する必要がある。このことから、単層CNTの少量での導電化の効果を検証したこととなる。しかし、目標には達成しておらず、更なる分散改良によって少量の単層CNTを用いた微細な導電ネットワーク形成が必要である。

## (2) 柔軟電極材料開発および製法開発

流動性改良、導電構造、スクリーン印刷検討、印刷法改良について、併せて記述する。

シリコーンゴムは耐熱・耐クリープ性等の耐久性良好なゴムで、分子量も大きくないことから、電極とできれば想定商品の信頼性と印刷性に対し好適だが、均一分散が困難で電極特性が悪かった(20 Ω・cm)。今回、開発した単層CNT/シリコーンゴム複合体で、導電性の効果(1 Ω・cm)を確認した。シリコーンゴムでは、これ以上の分散性の改良できず導電性と柔軟性の改良があったため、他の合成ゴムで複合化の検討を行った。

上記分散剤の分散性とネットワーク化のバランスを改良するため、CNTに親和性の高い官能基を含む骨格と合成ゴムに親和性の高い柔軟骨格を基本とした構造シミュレーションを元に合成検討を行った。中でも分散性が最も優れていたものが、導電性、柔軟性に関し大きく改良した〔図 2.5.2-1 開発柔軟電極〕。

更なる分散改良のため、産総研から分散に関する技術導入を行った〔図 2.5.2-2〕。通常の分散法では単層CNTが破碎され導電性が低下するのに対し、産総研の知見から導入したジェットミルを最適な条件で処理することで単層CNTのネットワークが生かされ、導電性が向上した。

一方、スクリーン印刷の検討〔項目 2-3-1〕において、単層CNTを用いた導電ペーストは、流動性が悪くカスレが発生する。溶剤によって希釈し固形分を大幅に下げることによって、流動性は改良できるがニジミが発生する。原因は単層CNTのネットワークで流動性が悪化する(希釈しても、溶剤リッチの部分が優先的に流出しニジむ)ことである。導電化に対して必要なネットワーク化が印刷性に弊害となる矛盾を解消する必要がある。印刷法の改良〔項目 2-3-2〕として、貧溶剤・良溶剤による粗密の形成の検討を行ったが効果は見られなかった。そこで導電構造の検討として〔項目 2-2-2〕、単層CNTと他の導電剤との結合構造形成により、印刷性の改良(電気特性を維持しながらの粘度低減)が可能と分かった。

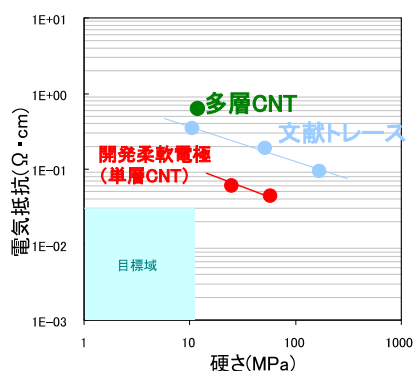


図 2.5.2-1 電極の硬さと導電性の関係

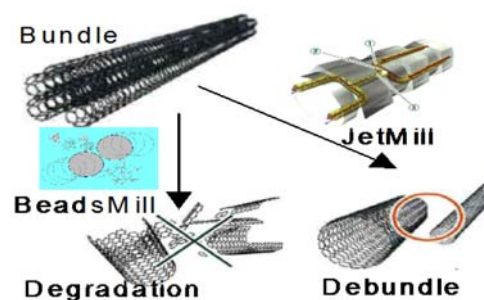


図 2.5.2-2 ミルによる分散の特徴

### 2.5.3 ①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

#### 2.5.3.1 スーパーグローブ法単層CNTを用いた透明導電膜の開発及びその応用

日本ゼオン株式会社において以下の開発を行った。

目標に対しての実績は、下記のとおりである。

表 2.5.3-1 研究開発の実績概要表

年度	題目	目標	実績
H24~ H26	トータル評価	DSCモジュール 変換効率5% (太陽光)	<ul style="list-style-type: none"> <li>SGCNT含む透明導電膜として、100Ω、85%</li> <li>電極材料として、Pt標準と比べ、性能が同等以上</li> <li>自社作成のDSCにより 変換効率5%</li> </ul>
	安全性評価	90日長期吸入試験及び 回復試験の実施による 安全性評価	90日吸入試験および回復試験にて、主なマウス死亡例はなし。

\*DSC・・・色素増感光電池

(1) SGCNTを含む透明導電膜の開発

本開発により達成されたSGCNTを含む透明導電膜(図 2.5.3-1)は、SGCNTを含むことで、約千Ωのシート抵抗値を目標であった100Ω/□、85%前後まで向上させることができた。この結果は、DSCの透明導電膜以外に、用途展開としてタッチセンサー用途が挙げられる。

今回、試作したSGCNT含む透明導電膜を用いて感圧した結果、LEDランプが点灯することが確認され、電気信号が導通していることが確認された。この結果は、タッチセンサー用途への展開性も期待される。



図 2.5.3-1 SGCNT含む透明導電膜の外観

## (2) 高効率電極材料の開発

対向電極に、白金(Pt)を用いた標準DSCに対して、SGCNTを含む対向電極の変換効率を図2.4.3-2に示す。標準のPtと同等かそれ以上の成果を得ることができた。

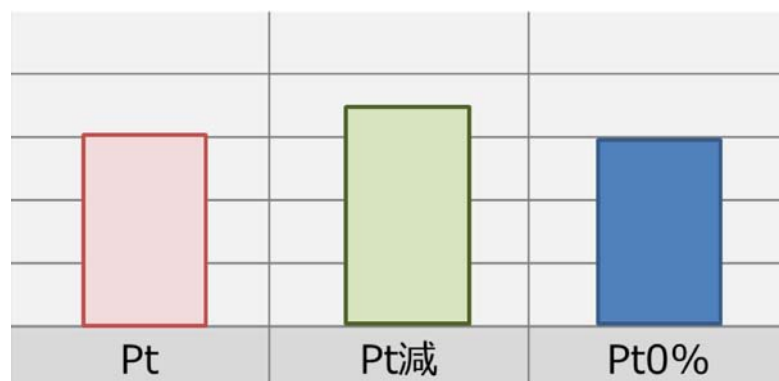


図 2.4.3-2 変換効率

## (3) 安全性評価

SGCNTの安全性評価においては、SGCNTの安全性を独自に試験し、明瞭且つ早期の事業創出を目指し、SGCNT亜慢性毒性試験を実施し、検体群では死亡例が見受けられなかった。また、マクロファージの著しい活性化や呼吸器の持続的な炎症性も確認されなかった。

## (4) まとめ

今回、開発したDSCを用いることで、屋外～照明光まで対応する、割れない太陽光発電デバイスが想定され、次世代の太陽光エネルギーとして有望であるものと考えている。目標に対しての実績は、表2.5.3-1にまとめる。



表 2.5.3-1 研究開発の実績概要表

年度	題目	目標	実績
H24～ H26	トータル評価	DSCモジュール 変換効率5% (太陽光)	<ul style="list-style-type: none"> <li>SGCNT含む透明導電膜として、100Ω、85%</li> <li>電極材料として、Pt標準と比べ、性能が同等以上</li> <li>自社作成のDSCにより 変換効率5%</li> </ul>
	安全性評価	90日長期吸入試験及び 回復試験の実施による 安全性評価	90日吸入試験および回復試験にて、主なマウス死亡例はなし。

\* DSC・・・色素増感光電池

### 2.5.3.2 eDIPS法単層CNTを用いた透明導電膜の開発

東レ株式会社において以下の開発を行った。

透明導電膜の要求特性は透明導電性(透過率、表面抵抗値)である。用途によって、要求特性が異なるが、今回の単層CNT透明導電膜の開発における目標は透明導電膜の代表的用途である抵抗膜式タッチパネルで想定される下記透明導電性とした。

透過率(基材込み):90%以上

表面抵抗値:500Ω/□以下

またベンチマークとして、他のCNT、特に導電性の高い東レ2層CNTの検討も行き、比較検討、評価を実施した。

単層CNTを用いた透明導電膜開発の為には、以下に記載する技術開発が必要と考え、それぞれの項目について検討を実施した。

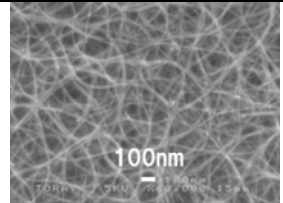
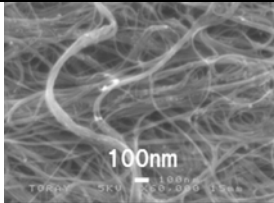
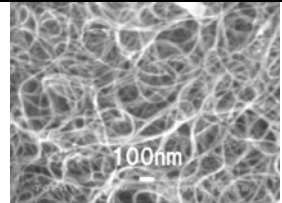
#### (1) 高品質なCNT製造技術

今回の助成事業において、単層CNTとしては技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)開発中のe-DIPS法により製造された単層CNTを検討した。該単層CNTは、TASCより提供を受けた。またe-DIPS法による単層CNTの改良、品質向上についてもTASCの支援を受けた。

まず我々は提供を受けた単層CNTの各種物性を評価し、適応した分散等技術検討を実施した。

提供を受けた代表的なe-DIPS法単層CNTの物性を表1に示した。いずれの単層CNTも高結晶性、高純度であることが分かった。また走査型電子顕微鏡(SEM)観察では、炭素不純物は少なく、観察できたものはいずれも繊維状であり、単層CNTの束(バンドル)構造を確認することが出来た。

表 2.5.3-2 e-DIPS法単層CNT物性

	Sample1	Sample2	Sample3
結晶性 (ラマン G/D)	104	62	48
純度 (熱分析減 量)	92%	97%	92%
SEM			

## (2) CNT分散技術開発

単層CNTは、直径が細く、バンドルとなりやすい。これについて上記SEM測定でも確認することができた。この性質がCNTの利用を制限している大きな原因である。バンドルを形成したCNTは予想される高性能を発揮することが出来ず、透明導電膜においても、高透明性、高導電性を両立することが出来ない。そこで我々はCNTのバンドルを解し、液中に安定的に分散する技術を検討した。東レでは2層CNTを用いた分散性向上検討が進んでいることから、この知見を活かして検討を進めた。分散剤、分散時間、濃度など、種々の分散条件を詳細に検討した結果、図 2.5.3-3 に示すように均一な単層CNT分散液を作製することができた。この単層CNT分散液は安定であり、調製後、室温保存で1ヶ月後も沈殿を生成することがなく、後述する透明導電性についても変化がないことを確認した。



図 2.5.3-3 作製したe-DIPS法単層CNT分散液

## (3) CNT膜形成技術

上記のように作製したCNT分散液を基材へ塗布することで透明導電膜を形成した。薄膜塗布技術など、本技術についても東レの2層CNTで検討した技術を活かして、フィルム基材上に安定的に塗工する技術を検討した。さらに塗工した膜の透明導電性について評価を行った。図 2.5.3-4 に今回の事業で検討した単層CNTの透明導電性到達点についてグラフを示す。

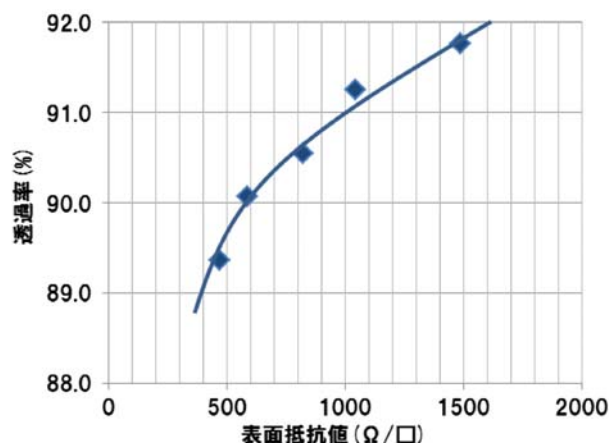


図2.5.3-4 e-DIPS法単層CNTの透明導電性

ラボでの評価となるが、透過率(基材込み)90%、表面抵抗値600Ω/□となった。当初目標(透過率90%、表面抵抗値500Ω/□)には未達であるが、透明導電性としては比較的高い特性を示した。



図 2.5.3-5 量産機塗工した単層CNTロールフィルム

### 2.5.3.3 無機系分散剤を利用した耐熱性・耐候性・機械特性に優れる単層CNT透明導電膜の開発

富士化学株式会社において以下の開発を行った。

#### (1) シリカ分散剤の高度化とシリカ分散剤によるSWCNTの均一分散技術の開発

無機系分散剤を用いた単層CNT分散液の分散性を向上させることを目的として、単層CNT分散液の光吸収スペクトル、ゼータ電位、X線小角散乱、ラマンスペクトルや電子顕微鏡などによってこの単層CNT分散液の分散状態の解析を行った。ラマンスペクトルからシリカ分散剤とCNT間に電子相互作用が確認された。これらの結果からシリカ分散剤の分散メカニズムが検討可能となった。また、分散剤の構造や条件に関する知見も得られた。

また、上記無機分散剤の分散状態の解析の結果を基にして、単層CNTの分散性を改善するため分散剤の粒子径や構造と分散性の相関について検討を行った。分散剤の粒子径や構造の違いで分散性に差異が確認された。これらを適切に制御することによってCNTの分散性を改善することがで

き、0.1 wt%の単層CNT分散液を実現できた。また、HiPco など数種類の単層CNTの分散性試験を実施したが全ての単層CNTを分散させることが可能であった。

## (2) 均一な透明導電膜を調製する方法の確立

最終目標の表面抵抗値  $300 \Omega/\text{sq}$ 、光透過率 90%のCNT透明導電膜を作製するため、まず適切な単層CNTを選定した。入手可能な単層CNTを用いて透明導電膜を作製した結果、高い結晶性のCNTにおいて良好な結果が得られた。単層CNT分散液を塗膜した後に膜中に残留した分散剤の除去処理について除去条件を詳細に検討した。分散剤を除去した後の膜中に残存するシリカの量を X 線光電子分光法(XPS)により解析を行ったところ、シリカ由来のピークは検出されておらず十分にシリカ分散剤が除去されていることが確かめられた。表面抵抗値  $300 \Omega/\text{sq}$ 、光透過率 90%のCNT透明導電膜を作製することができ最終目標を達成した。このように、シリカ分散剤を用いた単層CNT分散液を利用して基材に塗膜する工程と、その後膜中に残存しているシリカ分散剤を除去する工程からなる透明導電膜の製造方法を確立した。また、ディップコート法、スプレーコート法やバーコート法などの塗膜方法によりCNT透明導電膜の作製試験を実施した。いずれの方法においてもCNT透明導電膜の作製が可能であったが、バーコート法による塗膜の結果は実用的なロールコートへの適応の可能性を示すものであると考えられる。

## (3) 透明導電膜の耐熱性試験の実施

CNT透明導電膜の高温・高湿環境下での表面抵抗値の変化を評価した。2ヶ月間高温高湿環境下においたCNT透明導電膜の表面抵抗値の変化が小さく、安定性があることを確認した。

## (4) 乾湿サイクル耐性の長期テストおよび機械的強度のデータ集積

CNT透明導電膜の機械的曲げに対する表面抵抗値の変化を評価した。直径 5 mm の円筒形のロッドに繰り返し巻きつける動作の後に表面抵抗値の変化を測定した。その結果、CNT透明導電膜の場合には表面抵抗値の変化はほとんど見られなかった。一方でITOの場合にはその抵抗値が負荷をかける前の約 80 倍に増加する結果となった。この結果はCNT透明導電膜のフレキシブルデバイス等への適用の可能性を示しており、ITOに対する優位性を実証することができた。

## (5) 最終製品の試作と試作に基づく研究へのフィードバック

(1)、(2)で得られた結果から、ロールコート法による単層CNT透明導電フィルムを試作した。幅 40 cm の PET フィルムに 50 m に渡って塗膜することができた。試作した膜の表面抵抗値はラボスケールでの値と遜色ない値が得られており、スケールアップに対応可能であることを実証することができた。



図 2.5.3-6 単層CNT分散液の外観

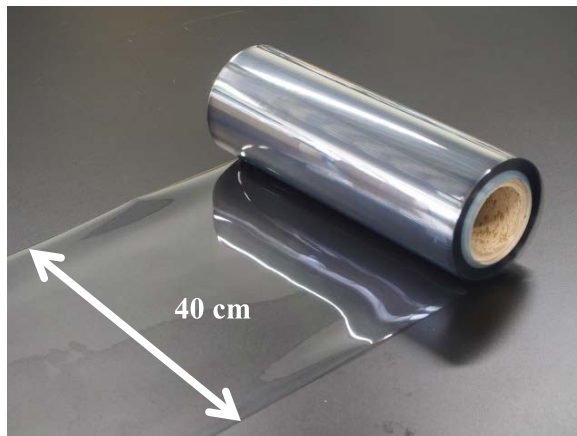


図 2.5.3-7 本事業で試作したCNT透明導電膜

## IV. 実用化、事業化の見通しについて

### 1. 研究開発項目②-1-1 ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関への委託により、CNTの安全性評価や適切な安全管理が可能となるよう、本事業では、培養細胞による安全性試験手法と作業環境における暴露評価手法を構築し、さらに単層CNTについてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、安全性試験手順書、作業環境計測の手引き、自主安全管理のためのケーススタディ報告書としてウェブ上に公開し、学会や展示会などでの説明・配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して、普及活動を行った。また、安全性試験手順書、作業環境計測の手引きについては、英語版を公開し、国際学会や国際機関の会合などでの説明・配布を行ってきた。このように、CNTおよびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、CNTの適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。

今後は、引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、CNT複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことを受けて、CNT複合材料からの飛散物の測定・評価方法の開発を実施する。また、CNTの物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験系のみならず動物試験においても確認したい要望が強いことを受けて、動物試験のための試験設計や準備方法の手順も加えた安全性試験手順の拡張を実施し、これらについても、事業者に対する技術普及を行っていく。製造事業者及び業界団体からは、実用化を進める製品の提供を実際に受け、飛散試験を実施して実施例を拡充するとともに、提供先の品質向上にも貢献することで技術普及を加速していく。

開発した自主安全管理手法が国内および国際的な法規制動向や標準化の動向と矛盾しないことについても留意する必要がある。本事業期間中、欧米の法規制動向をウェブサイトや関係者へのヒアリングなどにより素早く把握するとともに、国際機関（ISO やOECD）の会合に参加して国際動向を把握し、日本語での情報発信を行ってきた。また、研究成果の国際展開を積極的に行った。例えば、OECDの調査研究事業（スポンサーシッププログラム）に試験データを提供するとともに、簡易有害性試験に関するラウンドロビン試験に参加し、スーパーグロス単層CNT試料と本事業で開発した試験液調整技術を提供した。また、ISOの技術仕様文書の作成に参加した。ナノ材料の安全性確保のための約束事を定める国際協調作業は今後もしばらく続くと考えられるため、情報収集および情報発信の取り組みは継続して取り組んでいく。

また、これまで開発した手法は主要な対象がCNTであったため、CNT以外のナノ材料への応用を行う必要がある。特に、実用化への期待が大きいグラフェンについては、安全性に関する報告がここ数年急増している。したがって、その状況を入念に調査し、必要ならば安全性試験や作業環境計測のケーススタディを実施し、我が国の事業者の自主安全

管理と安全性情報の付加による国際競争力の強化に貢献していく。

## 2. 研究開発項目②-3-1「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

### 2. 1 帝人株式会社

本委託研究において、反応器容量として従来の4倍の大型eDIPS法合成装置を用いて量産のための基盤技術開発を行った結果、直径が精密に制御された単層CNTが合成され、かつ単層CNT収量1g/h以上での連続合成が達成できた。これにより、各種用途に応じて、少量でコストの見合う様々なCNTの用途開発、例えば単層CNTの大規模半金分離技術の開発やCNT半導体トランジスターの開発などに十分な量のCNT提供は可能となり、また助成研究にも大量合成CNTが利用され、単層CNTの実用化研究を大きく促進した。

しかしながら、CNTの実用化にあたりまた多くの課題が残されている。その一つは単層CNTの更なる大量合成とコスト削減技術の開発である。工業用原材料として利用する場合、現状の基盤技術ではeDIPS法CNTの生産性はまた低くコストも高い。低コストで高品質のCNTがより大量に合成できれば、CNTの優れた特性を生かした用途展開が広がると予想される。従って低コストの単層CNTの大量合成技術の開発は実用化にとって不可欠である。また実用化に際してeDIPS法単層CNTの高品質・高導電性という特性を生かして用途に適した加工プロセスの開発は必須である。例えば軽量導線としてのCNTファイバーの開発において、CNTファイバーに対して銅並みの導電特性が要求される。この特性を実現させるにはeDIPS法CNTの高導電性を損なわないファイバー加工技術は要求される。

帝人株式会社では、本委託事業に引き続き平成26年度にCNT実用化にむけてNEDO助成事業として「ナノ炭素材料軽量導線の開発」を行った。本委託事業で開発した量産基盤技術により合成したeDIPS法CNTを用いて開発したCNTファイバーは、公表されている他社・研究機関の物と比べ高い導電性を示すことを確認した。さらなる研究開発によりさらに導電性を高める可能性があると考えている。今後はさらにCNTファイバー以外にも応用展開を広げることを視野に入れて、コスト・性能の観点からバランスのとれた用途探索を考慮したい。

### 2. 2 東レ株式会社

東レ株式会社においては、フレキシブル性を有する透明電極が次世代デバイスの有力な選択肢の一つであると考えている。曲面電極の研究は数多くあるが、中でも基材一体型でフレキシブル性を有するフレキシブル透明電極は、自社製品が、他社との差別化を図ることのできる製品の一つになると考えている。本プロジェクトの研究開発では、これに必須

のフレキシブル導電材料であるCNTを効率良く合成できる基盤技術の確立を目指した研究を行った。この研究結果を利用し、用途に応じたCNT特性向上と、量産化プロセスの開発を行い、CNTの実用化を目指していく。

実用化するためには、

- ① デバイスとして必要なCNTの導電性能
- ② CNTの量産技術開発による低コスト化
- ③ 顧客要求を満足させられる供給体制（安定した品質、大量生産可能なプロセス）確立が必要と考えられる。

技術研究組合TASCにおいて、まず、我々はeDIPS法に代表される気相流動法による単層CNTの基本合成処方を確認し、精密合成された単層CNTの導電性能が他社の類似単層CNTと比べて非常に良好であることを確認した。また、単層CNTの直径精密制御合成が可能となり、これら直径の異なる単層CNTの性能評価によって、形状の違いによる物性（導電性）の差が明らかとなりつつあり、性能向上のために目指すべきCNT特性改良の方向性が明確になってきた。検討を継続し、更なる特性向上を行っている。

・更に、大型装置を導入してのスケールアップ化検討、CNT連続合成の改良検討を進めることによって、実用化のための合成プロセスに関する課題抽出も行っている。

・これらの成果によって、開発用途に向けたCNTの形状制御、およびスケールアップ化のための合成プロセス改良の方向性は見えてきたが、本質的なCNT単体のコストは、未だ高水準のままであり、複合材料として価値を創造するには更なる大幅な低コスト化が必要である。

・したがって、CNTを実用化するためには、量産化プロセスも考慮した合成条件検討によるCNT合成収率の改善によるCNT単体の低コスト化を行うと共に、多種多様な用途、顧客ニーズに対応できる量産化プロセスの可能性見極め、用途に応じたCNT形状の改良と形状制御技術の可能性見極めも行っていくことが今後の研究課題であり、助成研究にてこれら課題の改善を目指し、実用化につなげていく。

## 2. 3 日本電気株式会社

日本電気株式会社はICTシステム・社会ソリューション事業を主体にビジネスを展開している。これらの事業を差別化するためには、競業他社にはない、魅力的なハードウェア群がカギとなる。フレキシブル・低コスト・大面積等を特長とする印刷エレクトロニクスは、魅力的なハードウェア機器を創出するキーテクノロジーとなる。印刷エレクトロニクスのトランジスタ材料としては有機半導体材料を中心に研究開発が進められているが、弊社は安定性・電気伝導性において非常に優れた特性を持つ半導体型単層CNTをコア材料として位置づけ、自社製品の差別化に利用していく。本PJの基盤技術開発において、金属型・半導体型CNT分離技術に取り組んだ。この研究開発の成果を踏まえ、技術面の



実用性に目処をつけた上で、サプライチェーンとビジネスモデルの確立を図る。

単層CNTの電気伝導特性は1本のCNTで $10,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える非常に大きい移動度が報告されており、シリコン半導体の特性を大幅に上回る。また単層CNTランダムネットワークからなるCNT薄膜トランジスタにおいても $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が報告されており、ポリシリコン薄膜トランジスタを上回る特性が期待できる。課題としては金属型CNTの混在によるオンオフ比劣化であったが、金属型・半導体型CNT分離技術の進展、本PJでの研究開発成果により低コスト化・高性能化への道筋ができつつある。

しかし、単層CNTの真のポテンシャルを最大限に発揮するためには、移動度・オンオフ比・ばらつきなどのデバイス指標が従来の塗布・印刷型有機半導体トランジスタを大幅に上回り、ポリシリコンに匹敵する特性を塗布・印刷により実現する必要がある。そのためには、材料のもつ課題（低欠陥化、長さ・直径最適化）のみならず、成膜技術・デバイス技術における課題（薄膜均一化・しきい値制御・寄生抵抗低減など）の解決を引き続き行う必要がある。

材料としての課題解決としては、デバイス特性に優れた金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発、低欠陥分散技術の開発、分散CNTの長尺化、CNTCNT間コンタクト抵抗低減による高移動度化をめざす。また、eDIPS技術と緊密な連携により単層CNTの直径を最適化し、高オンオフ比・低寄生抵抗を両立させ、高品質なCNT材料技術確立する。また、均一なCNT薄膜の塗布・印刷を実現するために、安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインク組成を検討し、塗布・印刷技術を高度化する。

本PJでは塗布・印刷トランジスタ用CNTインクに用いる半導体型CNTの分離技術開発を精力的に行ってきた。また実デバイスでの特性評価のための基盤技術開発を行い、出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発した。得られた成果は展示会（国際ナノテクノロジー総合展）、国内外学会（NT、MRS、IEEE Nano、応用物理学会、FNTG学会）、論文（JPCC、APEX）、広報（2件）などで積極的に外部発信し、パートナー発掘を行った。

PJ終了後は、デバイス特性に優れた金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発に取り組む。平成29年度には実用的な塗布・印刷トランジスタを作製可能な分離CNTインク技術、塗布・印刷技術を確立する。また、CNT材料や、CNTインクなどのCNT印刷回路製造のためのサプライチェーン確立を目指し、平成32年をめどにビジネスモデルを構築する。また、平成26年度から金属型、半導体型CNT分離技術に関してNEDO助成事業による研究開発を開始し、平成32年をめどにビジネスモデルを構築する。

### 3. 研究開発項目②-3-2 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

#### 3. 1 日本ゼオン株式会社

日本ゼオン株式会社は、これまで平成18年からNEDOプロジェクト（委託事業）に参画し、スーパーグロス法で得られる単層CNT（SGCNT）の合成技術、量産技術を確立しており、これら技術を集約したSGCNTの本プラントを平成27年度下期に稼働させる計画としている。当該プラントで生産するSGCNTは他のCNTと比較して多くの差別化特性を有するため、種々の応用が期待されているが、CNT事業を当社基幹事業とするためには、SGCNTの応用製品を継続的に市場投入する必要がある。そのような観点から、当社は平成22年から当該プロジェクト（委託事業）に参画し、SGCNTの分散技術開発を担当、複合化に関する多くの技術を蓄積してきた。さらに、平成23年から当該プロジェクトの応用研究（助成事業）にも参画し、SGCNTを用いたゴム複合材料、透明導電膜、熱界面材料を最終ターゲットとした基盤技術開発を実施している。

当該プロジェクトのテーマである、SGCNTを用いた複合材料を事業化するためには、

- ・製品ターゲット、ロードマップ明確化
- ・用途に応じたポリマー合成／配合技術開発
- ・大量（工業レベル）製造技術開発
- ・用途に応じた評価技術開発

が必須であるため、これら技術開発については応用研究（助成事業）を通じて継続して実施していく。特に、実用化のためには、製品ターゲットの設定、競合との差別化、特許戦略、確度の高い市場要求の情報入手が重要であるため、サンプルワークを進める中で市場の要求、情報を吸い上げ、適宜研究にフィードバックする形で、実用化に必要な技術開発を推積極的に推進する。また、委託事業側からの技術導入を積極的に進め、開発スピードを上げることによりSGCNTを用いたキラアプリケーション創出を目指す。



図4-1 スーパーグロスカーボンナノチューブの特性

現在、当社が想定している事業化戦略として、当社既存事業との融合、SGCNTの特長が生かせる新事業の創出により、CNT事業の拡大を目指す計画としている。既存事業との融合分野では、当社が既に有する販売チャネルを活用し、高次顧客との連携を通じ、製品ターゲットの明確化、製品に最適な配合設計、評価技術開発を行い、開発スピードを向上させ事業化を促進させる。また、新事業創出については、SGCNTが有する差別化特性（長尺、高純度、比表面積）が生かせる分野をターゲットとし、当該分野に必須な技術開発を進める。委託事業側からの技術導入、当社がこれまで参画してきたCNT関連のプロジェクトの知見、経験を適宜横展開し、開発スピードを上げ、事業化を円滑に進めると共に、戦略的特許網構築により、他社参入障壁を高める施策を併せて実施することにより、競争優位性を維持する計画としている。

また、平成26年度からより高収率を目指した合成技術の研究開発、および高熱伝導率ゴム材料の研究開発をNEDO助成事業として開始した。

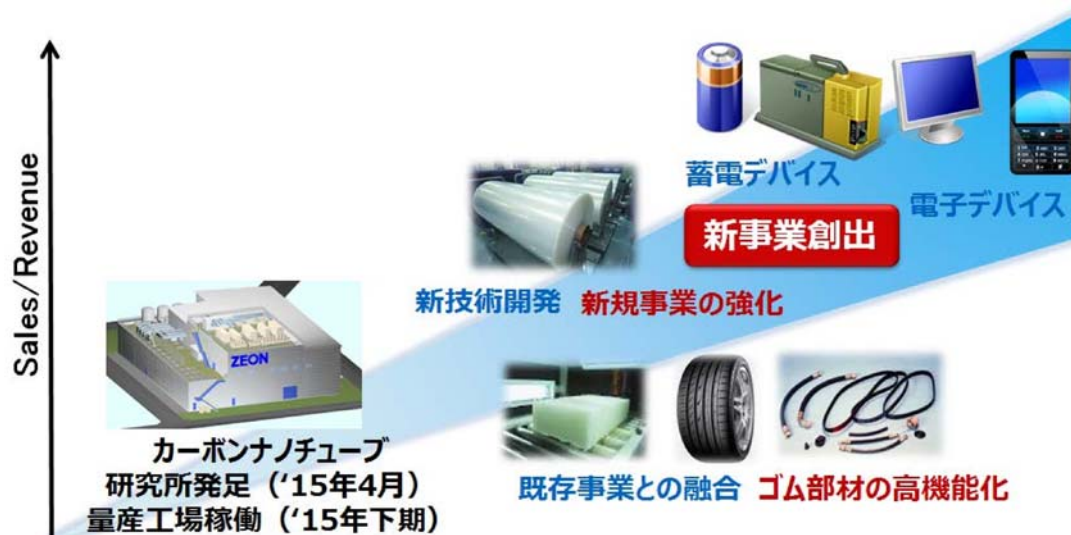


図 4-2 スーパーグロースカーボンナノチューブ事業化の流れ

### 3. 2 住友精密工業株式会社

金属に単層CNT他カーボンフィラーを分散・複合化することにより、高い熱伝導特性を有する材料が得られたが、これをパワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材として実用化するためには、更なる低コスト化、高性能化、高付加価値技術の付与等の取り組みが必要である。

低コスト化については、原料コスト、プロセスコストが二大要因である。原料コストについては、CNT他カーボンフィラーの低コスト化が重要である。それに向けて低コストメインフィラーによる開発等も進んだが、開発当初に想定した原料コストの実現には至っておらず、CNT、カーボンフィラーの生産メーカーの技術動向に注目し、適切な時期を考慮して、原料コストの低減予測を見極める必要がある。プロセスコストについては、本

開発において適用した放電プラズマ焼結法（SPS）は、パルス状大電流を用いるジュール熱により急速昇温が可能で、非常に緻密な焼結体が得られる優れた試作装置ではあるが、高価なグラファイト製焼結型を用いた事実上バッチ生産であり、バッチ当たりの試作数量は最大3個程度が品質保証上の限界であることから、特殊な超高価格帯の製品へは対応可能であるものの、本研究で開発された高熱伝導材が幅広い市場で採用されるには、生産性、コスト面での対応が困難であることが本研究により明らかとなった。一方、従来、酸化被膜の影響により難焼結性を有するアルミニウム材料の焼結には、SPSが最適で、これ以外では困難と考えられていたが、HIP（Hot Isostatic Press；熱間等方プレス）等でも焼結が可能であることが新たな知見として得られている。これによりバッチ当たりの同時焼結数を1桁増加させることが可能であると予想されるが、HIP処理特有の、前処理でのカプセル化、および焼結後のその除去工程が加わるため、連続化方式等も考慮し、幅広い市場要求を満足する低コスト・高生産性の両立した革新的な生産手法の確立が不可欠である。HIPによる焼結（複合化）が可能となったことは、従来、強固な酸化被膜の影響で、困難とされていたアルミニウム材料の焼結に、新たな低コストの既存技術を適用できる可能性を示しており、原料の低コスト化に合わせてこれを実現できる場合には、高性能・低コストの開発材の実用化が可能と考えられる。

高性能化については、熱物性については概ね市場要求を満足するものの、製作方法の関係上、熱異方性を有することから、製品適用に向けては、その設計面からのフォローを行い、ユーザーに開発材の有効性を確認して頂くことが重要である。また、本開発材は熱物性を最優先させており、強度は純アルミニウムと同等以下であり、2次構造材には適用可能であるものの、1次構造体への適用には困難であり、適用製品が限定される。更なる高強度化に取り組むことにより、適用製品を大幅に広がり、事業化が達成できうるものと考えられる。

高付加価値技術については、住友精密工業株式会社でのNEDO助成事業で、ろう付け技術開発等により、開発材にフィン等を冶金的に直接接合する用途を得ている。これにより、界面の熱抵抗が低減されることから、熱対策には有効な活用が可能になるものと考えられる。

熱対策のニーズは急激に増大しており、更なる材料やプロセスの低コスト化、高付加価値化等の達成により、開発材は実用化の用途が得られると想定している。実用化の用途が得られた場合には、その事業化の為に、生産設備への投資、協力会社との協業体制を構築し、開発材の市場投入の計画を推進する。事業化の計画としては、航空・宇宙用途等の高付加価値応用製品を優先し、5年後の平成32年に数億規模の販売が予想される民間航空機エンジン用途への投入を図る。より低価格が望まれるパワー半導体市場に関しては、航空・宇宙用途での開発において技術力や生産性をさらに向上させ、低コストを図ることにより、事業としての見通しが得られれば、平成32年以降に数十億規模の本格上市を目指す。

#### 4. 研究開発項目②-3-3「グラフェン基礎研究開発」

本研究ではグラフェンの特長の一つであるフレキシブルという性質を生かした応用先として、工業的インパクトがたいへん大きい「フレキシブル静電容量タッチパネルの実現に向けた数層の高品質グラフェンによるフレキシブル透明導電フィルム」、および、「LEDやLSIの熱問題に対処するための新しいコンセプトに基づく高熱伝導性多層グラフェン放熱材」への利用を念頭としたグラフェンの高品質合成技術と層数制御技術を確立し、最終目標を達成した。この成果に基づく実用化、事業化の見通しについて、下記に述べる。

##### 4. 1 フレキシブルグラフェン透明導電フィルム

本研究項目では、単層から数層グラフェン合成に対する制御性に優れたプラズマCVD法を基本合成技術として利用し、フレキシブル静電容量式タッチパネルの実現に向けた数層の高品質グラフェンによるフレキシブル透明導電フィルムの作製技術を開発した。これにより、上記の用途に必要なグラフェンの世界最高レベルの特性を実証した。特に、プラズマプロセスの精緻化やドーピング等によるグラフェンの高品質化、合成用基材の改良、さらに転写プロセスに起因する欠陥発生等の問題を解決することによって、最終目標を達成した。またサンプル評価可能な実用サイズ（A4）の大面积グラフェン透明導電フィルムも実現した。さらに他の既存材料と比較検討を行い、特性を評価した上で利用が有望な用途の抽出・応用先の検討を行った。

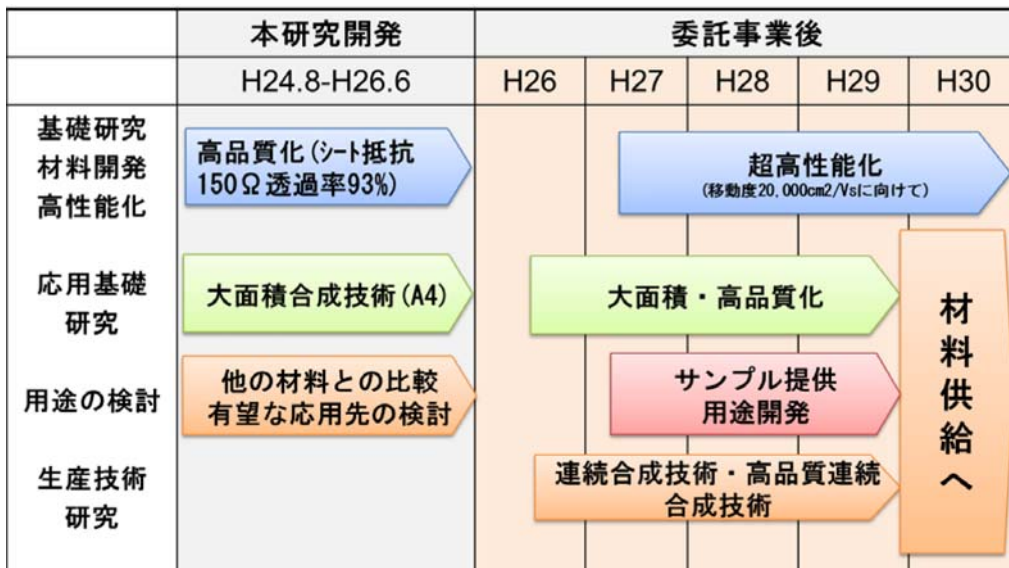


図 4-3 フレキシブルグラフェン透明導電膜フィルムの研究開発ロードマップ

上図はフレキシブルグラフェン透明導電フィルムを供給するに至るまでの、本研究開発およびその後の研究開発の関係を示すロードマップである。本研究開発では、材料の基礎研究として、グラフェンの結晶品質の向上による低抵抗化と高透過率を実現した。またこの目標が順調に達成できる見通しが立ったので、本研究開発期間中に実用サイズの大面積化に取り組み、A4サイズの合成技術開発の目標を追加し、実現した。このように、本研究開発では、材料基礎研究と応用基礎研究を同時進行で進めることにより、開発機関の短縮と課題の抽出と材料基礎研究と応用基礎研究に共通する課題の抽出と解決を図った。特にグラフェンは原子層という極限の薄さのため、課題の抽出を慎重に進める必要があった。これは、本研究開発後の実用化に至るまで本質的な問題であり、柔軟なアプローチが求められる。

本研究で抽出した有望な用途として、今後主流となると考えられる非常に薄くてフレキシブルなデバイスを抽出した。また、グラフェンの高いフレキシビリティを利用したウェアラブルデバイスの電極などは有望な用途と考えられる。そのような用途に向けて、実用的な大面積での高品質化、生産技術研究・量産化技術（ロールツーロールを基本とするフレキシブルグラフェン透明導電フィルム作製技術）の確立が第一に必要である。フレキシブルデバイスの筆頭材料である有機ELなどとの組み合わせは、グラフェンの原子層の薄さという特長から期待が大きい。有機ELのような面発光デバイスの電極としては、透明電極の閉じ込め効果（導波モード）による光取り出し効率の低減が課題となっている。これは従来のITO電極が数百nmという厚さを有することに起因する。一方グラフェンを利用する場合は厚さがナノメートル程度と薄いため、導波モードによるロスはほとんど無視できると考えられる。一方グラフェンの課題は、有機ELに適用するためのより一層の低抵抗化を如何にして達成するかである。

グラフェンは原子層の薄さとたいへん大きな移動度を最大の特長とする材料である。特に高移動度は用途開発を拡大する上で重要な要素と考えられる。例えば、グラフェンのフレキシビリティと高移動度を組み合わせることにより、高周波相互接続や無線通信デバイスなど、新しいコンセプトのデバイス実現が期待される。グラフェンを応用することにより、フレキシブルな高周波電子デバイスと同時に、フレキシブルなアンテナや高周波電磁波シールドが想定できる。したがって、工業的にグラフェンの高移動度を利用できるような製造技術の開発がたいへん重要であると考えている。以上のことから、上図のような材料供給に至るロードマップを掲げる。

さらに本研究では複合化技術開発の一環として、黒鉛を原料とするグラフェンフレークの高品質作製技術開発に取り組み、オリジナルな物理的手法（せん断剥離法）および化学的手法（黒鉛層間化合物形成法、など）の開発を世界に先駆けて実施した。その結果、コスト的に有利である黒鉛を出発原料としたグラフェンフレーク形成においても、実用化の期待が高めることができた。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：尾池工業株式会社

本プロジェクトによって、グラフェン合成および転写技術の飛躍的な向上が見られ、静電容量タッチパネルに利用されている透明電極フィルムの電気伝導性が得られた。

次の工程は、電気伝導性の面内バラツキやグラフェン転写工程の改善を実施することである。

電気伝導性の面内バラツキは、タッチパネルの位置認識に直接関連する項目であり、バラツキが大きいとユーザーがタッチした場所とタッチパネルで読み取られた場所が大きくずれることとなる。グラフェン転写工程は、現在銅箔上にグラフェンを形成したのち、PETフィルムなどの透明基材に移す工程であるが、銅箔のエッチング時にグラフェンの一部剥離、不純物吸着などでグラフェン品質が低下する。また、銅箔のエッチングはエッチング液の濃度管理、長時間の水洗工程が求められることから非常に高いコストとなる。

グラフェンは折り曲げに強い点、化学薬品に強い点、可視領域だけでなく赤外領域に高い透過性を有する点など、ITOにはない特性を有している。これらが生かせる市場の開拓も合わせて重要である。

上記課題は、これまでグラフェン研究開発の先端を走るTASCグラフェン事業部と共に実施して解決していく。

研究課題の解決、市場開拓の後、顧客へのサンプルワークを実施する。顧客からの要望があり、コストが見合えばグラフェン透明電極の製品開発部門を立ち上げ、プレ生産を行う。さらに、需要の増加が見込まれれば設備投資を視野に入れた量産化を図る。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：東レ株式会社

東レ株式会社は、本研究の成果をもとに、グラフェンの生産技術とフィルム加工技術との融合を図り、他材料のフィルム同等以下のコストで、タッチパネルメーカーが認める透明導電性、耐久性、パターンニング特性を有するグラフェン透明導電膜技術が完成し、事業として見合う用途があり、かつ設備投資も含めて採算性がとれると判断した場合、東レのPETベースフィルムを使用して、透明導電性フィルムとして事業展開を進めるための開発を行う。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：大日本印刷株式会社

大日本印刷株式会社では、複合化プロセス開発において培った黒鉛の液相剥離技術を元に、剥離グラフェン分散液の実用化を方針としている。安価な黒鉛を液相で剥離して得られる分散液なので、低コストで高導電率の膜を作製可能である。

この液相剥離技術は黒鉛だけでなく種々の無機層状化合物に適用することで、高誘電率や高い電気絶縁性、高い放熱性等をそれぞれ有する高機能膜への展開が可能と考えられる。従来、バインダー無しでは膜形成が不可能であった無機材料について、ノーバインダーで

作製できる可能性があり、飛躍的な高性能化が期待できる。

ただ実用化には剥離グラフェン分散液から作製される膜について導電性等の基本的な特性が不足しており、分散液自体についても長期分散安定性や製造安定性等の課題がある。そこで指針としては、剥離グラフェンの特性を活かした用途探索を実施しながら、基本的な特性である導電性能向上の技術開発を優先的に行っていく。

具体的には、剥離グラフェン薄片の高導電率化だけでなく、分散液の安定性確保のための技術開発を行う。特定の用途候補を見出したら、基本性能の確立を目指した開発を実施するとともに、分散液の製造技術開発を行っていく。

#### 4. 2 高熱伝導性多層グラフェン放熱材

本研究では、超高温処理と昇温プロセスの改良、炭素化およびグラファイト化過程での皺発生を抑制する技術を開発し、多層グラフェンフィルム（厚さ：0.9、1.4、2.1 $\mu\text{m}$ ）の面方向で 2000W/mK以上の熱伝導性を達成した。ここでは周期加熱法ならびにレーザーフラッシュ法での測定結果を比較検証しながら精度の向上を図った。また厚さ方向の熱伝導度 5~7W/mKを得た。面積については $2\times 2\text{cm}^2$ 以上を達成した。また1~3 $\mu\text{m}$ の多層グラフェンについてそのTIMとしての特性（熱抵抗特性）を評価した。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：株式会社カネカ

プロジェクト期間中、多層グラフェンの用途開発を行い、外部へのサンプル供試を行なった。センサー分野、熱分野での実用化の見通しについて記載する。

##### （1）加速器ビームの診断用途（センサー用途）

高エネルギー加速器研究所（KEK）と共同でビーム形状診断用のとして多層グラフェンの評価を行なった。その結果、以下の優れた特性を有する事が明らかになった。

- ①ほとんどエネルギーロスが無い。（非破壊）
- ②放出される2次電子の数が多い。（高い検出効率）
- ③広いエネルギー領域での使用が可能。（高い耐熱性）

この結果を踏まえ、株カネカでは平成27年中に商品化を行なう予定である。

##### （2）層間熱接合材料用途（熱の分野）

層間熱接合材料（TIM）としての多層グラフェンの特性を評価した結果、優れた特性のTIMが実現できる可能性がある事が分かった。現在、その特徴を明らかにするべく検討している。今後、製造技術の確立、外部へのサンプル供試を実施し、早期の実用化を目指す。

#### 4. 3 ショウノウを活用した単結晶グラフェンの研究開発

##### 4. 3. 1 実用化・事業化



本研究開発で得られたグラフェン結晶については、

- ① 人工視覚（人工網膜）用グラフェン電極として
- ② プラスチック透明導電膜として
- ③ 燃料電池用セパレーターとして

多数の企業が注目し、実用化の研究開発を行っている。

また、グラフェン成膜用マイクロ波励起表面波プラズマCVD装置の実用化・事業化も神港精機(株)を中心に展開されている。

現在、中部大学と神港精機は共同研究契約を結んでグラフェンおよびその他カーボン膜の応用についての研究に取り組んでおり、今後もこの研究開発の結果をフィードバックし、装置の最適化を行う。

また、研究成果を発表、デモサンプル作製、プロセス面の助言など中部大学の協力を得ながら、R&Dタイプの装置のPRを行い、販路拡大を進める。

今後は、グラフェンの大量生産方式であるロールツーロール方式を採用入れてコスト低下を図り、事業化を進めていく。

#### 4. 3. 2 波及効果

- ・グラフェンの特徴を活かしたグラフェン透明導電膜
  - ・人工視覚（人工網膜）用グラフェン電極
  - ・マイクロ波プラズマCVDによる低温ガス成長を活かした燃料電池
- に対して、波及効果が出ている。

また、グラフェン成膜用マイクロ波冷気プラズマCVD装置は、太陽電池の透明導電膜として注目されており、特にオールカーボン太陽電池の製作に適合している。

さらに、この新しい材料の研究を通して、多くの研究者・技術者の育成に貢献できた。

### 5. 技術普及活動

#### 5.1 試料提供による実用化の推進

本プロジェクトでは、研究成果を用いて各企業での用途開発と事業化の促進を目的に、技術移転や試料の提供を行った。

提供する試料は研究成果の中から、実用化が期待できるもの、数量的に提供可能なもの、TASC組合員企業の合意を得られたもので、8種類を選別した（表4-1）。

表 4-1 試料提供の試料一覧

	名称	物性値等
1	eDIPS-CNT	1~2nm の範囲で希望に合わせて応相談
2・1	金属型CNT (eDIPS-CNT)	純度 95%以上
2・2	半導体型CNT (eDIPS-CNT)	純度 95%以上
3	CNT不織布 (SG-CNT)	導電率 : 50S/cm, 比表面積 : 500~1000m <sup>2</sup> /g
4	高伝熱ゴム (SG-CNT)	熱伝導性 : 20W/m·K
5	高電気伝導ゴム (SG-CNT)	電気伝導度 : 20S/cm
6	低添加導電性大面積ゴム (SG-CNT)	CNT 充填率 : 1wt%未満, 体積導電率 : 1S/cm 以下
7	CNT複合材料 (SG-CNT) (樹脂・ゴムとの複合品、水・溶媒への分散品)	ゴム : NBR、SBR、フッ素ゴム、シリコンゴム等 樹脂 : アクリル系、スチレン系等
8	高熱伝導アルミニウム・CNT複合材	熱伝導率 : 850W/m·K, 引張強度 : 70MPa
9	CNT薄膜トランジスタ用インク	移動度 : 3.6cm <sup>2</sup> /V·s, オンオフ比 : 10 <sup>5</sup>

プロジェクト期間中の試料提供数は 112 件であった。その結果を次の様に分類し案件数をカウントし、解析した (図 4-4)。

まず、提供した試料を提供先では、目論み通りの性能を発現するか試作を試みる。そして、もくろみ通りの試作品が出来上がり、実用化の可能性が確認できて、実用化に向けてNEDOの助成事業へとつながっていった案件(A)は3件であった。

試料提供後にマーケット状況の変化、会社の方針や社会環境の変化により、試料品の評価結果の良し悪しに拘らず、事業化につなげることを断念しなければならなかった案件数の合計は13件で、内、試作品の評価結果が良好だった案件(B)は6件で評価結果が十分でなかった案件(C)は7件であった。

試料提供したところ、試料から試作品をうまく作ることが出来なかった、あるいは試作品を作れても所望の性能をうまく発現させることができなかった案件の内、TASCやT

A S C組合員の所有している技術の移転や今後の技術フォローで所望の特性を発現できる可能性のある案件(D)は34件であった。

試作品がうまく作れなかった、試作品が所望の性能をうまく発現しない案件で、試料提供先の試作プロセスが特殊でその後のフォローが出来なかった案件(E)が5件、試料提供先が技術フォローに必要な情報の開示を受ける事が出来なかった案件(F)が15件、又、単層CNTの用途として不適合と判断される案件(G)が23件であった。

このほか、CNTの粉散剤開発の為に試料提供した案件(H)が3件、大学での用途開発に試料提供した案件(U)が16件であった。

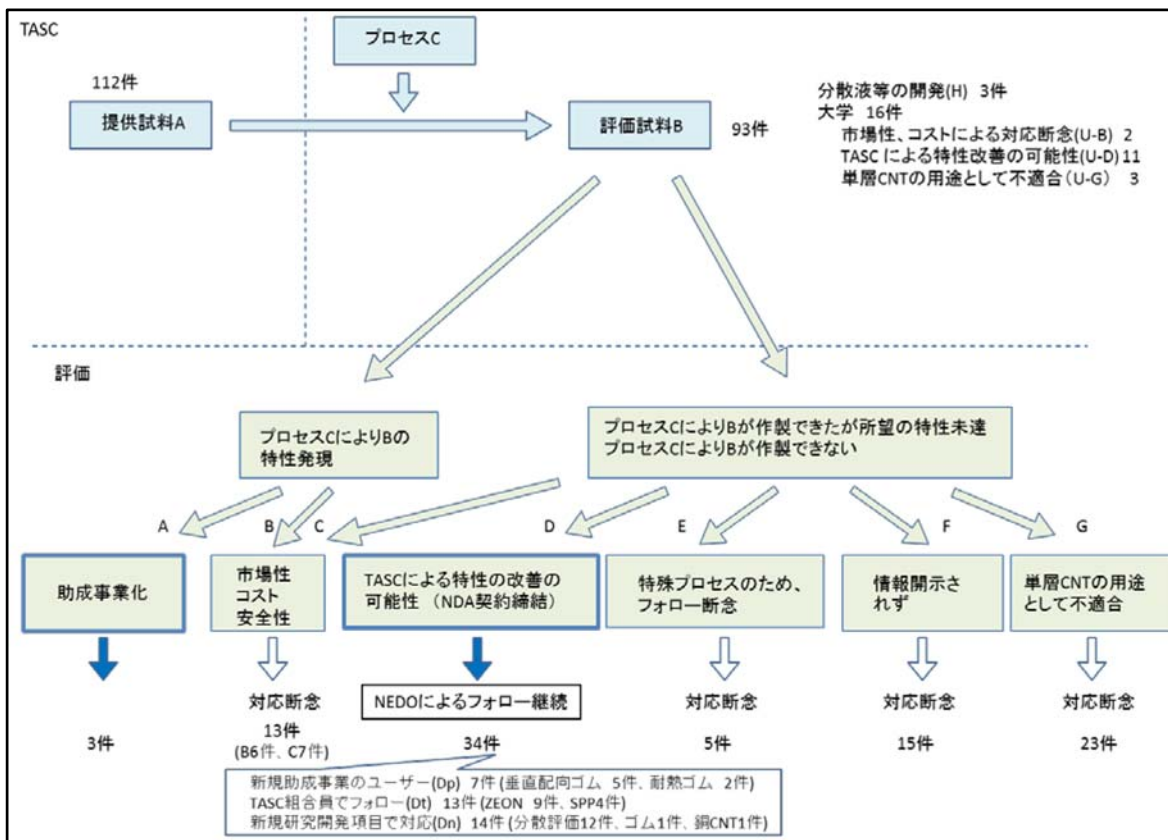


図 4-4 試料提供結果の解析図

これらの案件の内、N E D Oの助成事業に繋がった案件(A)の3件と技術フォローで特性の発現が期待できて、実用化の可能性のある案件(D)の34件については引き続きN E D Oがフォローする。

実用化可能性のある案件(D)34件のフォローについての内訳は、新規N E D O助成事業のユーザー案件(Dp)7件、T A S C組合員でユーザーとしてフォローする案件(Dt)13件、新規プロジェクトの研究開発項目で対応する案件(Dn)14件である。

提供した試料別に結果を分析した(表4-2)。

表 4-2 試料毎の試料提供結果の分類

		A	B	C	Dp	Dt	Dn	E	F	G	H	U-B	U-D	U-G	計
1	eDIPS	2	2	2	0	2	1	1	2	2	1	0	1	1	17
2	半金分離	1	0	0	0	0	3	1	3	2	0	0	6	2	18
8	金属	0	1	0	0	4	0	0	2	5	0	2	0	0	14
7	分散液	0	2	4	0	5	4	1	6	10	2	0	3	0	37
5	樹脂ゴム複合体	0	1	1	2	2	6	2	0	2	0	0	0	0	16
4	高伝熱ゴム	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
3	不織布	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	4
6	低添加導電性樹脂	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	計	3	6	7	7	13	14	5	15	23	3	2	11	3	112

分析から明らかになったことは、不織布と低添加導電性樹脂についての興味が少なかった事である。不織布として使用する場合の他の材料との差別化が考えられないことが要因として考えられる。又、低添加導電性樹脂は、それぞれのユーザーが分散液を使用して独自に開発する事になり、汎用の樹脂に分散した試料については魅力がなかったと考察した。

試料提供の要求が一番多かったのは分散液で、それぞれの提供先で、分散液と独自のゴムやプラスチックで独自に複合材を試作した他、分散液を塗布しプラスチック表面の帯電防止や透明導電膜とするケース等があった。この場合分散性とカーボンナノチューブの形状を維持して複合化させるが困難で、技術フォローをしているが、未だ解決に至っていない。今後、分散性評価技術を新規プロジェクトで開発し、問題を解決し実用化を推進する。しかしながら、分散液を試料提供した先でのプロセスが複雑で多岐に及ぶ事、企業ノウハウで技術やプロセスを開示されない事で断念することになった案件もあった。

技術普及活動は、試料提供だけでなく委託事業で開発したTASCの保有する技術が必要とする企業に移転する技術移転を実施した。特に試料提供先で評価試料（試作品）を作製するプロセス(c)で、目標とする試作品を技術移転で短納期に完成させることは、実用化の推進につながった。プロジェクト期間中、13件の技術移転件を実施した。

## 5. 2 研究開発項目②-1「ナノ炭素材料の安全性に係る技術開発」に於ける試料提供

本プロジェクトの成果物を実用化の促進に向けて、事業化を目指す企業に試料配布を実施した。その中で、実際に試料を取り扱った企業から、事業化に向けてのCNTの安全性に関する課題を挙げてもらった。取り上げられた問題点や懸念点は新規プロジェクトの研究課題として取り組むことにする。

事業化される製品によって、製造プロセスが異なり製造現場での取り扱い方が異なる事。最終商品として、市場での取り扱われ方も異なるので、事業化を目指す最終製品毎に懸念や問題点を整理した（表 4-3）。

表 4-3 程及び製品における安全性研究のニーズ

最終製品	製造工程及び製品における安全性研究へのニーズ
Oリング	摩耗等で発生する微粉の生体影響
アクチュエーター	複合材料から飛び出してくるCNTがあるのかないのか、どのような形で出てくるのか。複合材料の廃棄指針。
内視鏡材料	CNT複合材料における皮内試験、急性全身毒性試験、細胞毒性試験、感作性試験、埋植性試験、復帰突然変異試験
導電性コーティング材	CNTに残留する金属の安全性への影響。コーティングの摩耗に伴ってCNTの飛散がどれほどなのか。CNT濃度と飛散量について。
放熱板他	製造現場における簡易な作業方法。CNTの飛散に対する有機溶媒を使う際の指針。製品からの摩耗による飛散。最終処分方法。
CNT分散剤、分散液	e-DIPSの直径が変わり物性値が変われば安全性が変わるのか。移送搬送中の飛散対策。
帯電防止プラスチックシート	分散液の取扱指針。乾いた時の飛散。摩耗屑の影響
電波シールド材	練り込んでしまえば露出したり単独で飛散する心配はないと考えている
透明導電膜	クローズド化した系から本当に出ないのか
配線材料	飛散した粉じんなどの環境測定が簡便にできる方法。材料の廃棄方法。

試料提供で結果から得られた事業化を進める企業が必要としている情報をまとめると

- (1) 製品からのCNTを含んだ飛散物の生体に対する影響と飛散物の測定方法
- (2) CNTの物性や含有物による生体への影響
- (3) CNT複合材料加工時の屑や製品の廃棄、処分方法

であった。

これらの情報を踏まえて、新プロジェクトでの研究開発方針は

- (1) 製品からの飛散物の影響、測定方法の開発を重点化する。
- (2) CNTの物性の違いによる生体影響を簡便に検出する試験方の開発を継続し、更に動物試験方法も紹介する。
- (3) 廃棄、処分方法については今後の研究課題とする。

を提案した。

## 6. 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発

### 6. 1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発（住友精密工業）

金属に単層CNT他カーボンフィラーを分散・複合化することにより、高い熱伝導特性を有する材料（高熱伝導性複合材料）が技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構における委託研究にて得られたが、これをパワー半導体の冷却用や熱交換器等に使用する部材として適用し、実用化するためには、更なる低コスト化、高性能化、高付加価値技術の付与等の取り組みが必要である。

高熱伝導性複合材料に占めるコストについては、原料コスト、プロセスコストが二大コストである。

原料コストについては、CNT他カーボンフィラーの低コスト化が重要である。それに向けて低コストメインフィラーによる開発等も進んだが、開発当初に想定した原料コストの実現には至っておらず、CNT、カーボンフィラーの生産メーカーの技術動向に注目し、適切な時期を考慮して、原料コストの低減予測を見極める必要がある。

プロセスコストについては、技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構における委託研究や当初、本事業で適用した放電プラズマ焼結法（SPS）は、パルス状大電流を用いるジュール熱により急速昇温が可能で、非常に緻密な焼結体を得られる優れた試作装置ではあるが、高価なグラファイト製焼結型を用いた事実上バッチ生産であり、バッチ当たりの試作数量は最大3個程度が品質保証上の限界であることから、特殊な超高価格帯の製品へは対応可能であるものの、開発された高熱伝導性複合材料が幅広い市場で採用されるには、生産性、コスト面で対応が困難であることが明らかとなった。

一方、従来、酸化被膜の影響により難焼結性を有するアルミニウム材料の焼結には、SPSが最適で、これ以外では困難と考えられていたが、HIP（Hot Isostatic Press；熱間等方プレス）等でも焼結が可能であることが、本開発を通じた調査により新たな知見として得られている。また、SPSとHIP焼結で製作した高熱伝導性複合材料では、断面組織、材料強度、熱特性に顕著な差がないことが本開発で確認できた。HIP焼結を採用することでSPSと比較してバッチ当たりの同時焼結数を1桁増加させることが可能であると予想されるが、HIP処理特有の、前処理でのカプセル化、および焼結後のその除去工程が加わるため、連続化方式等も考慮し、幅広い市場要求を満足する低コスト・高生産性の両立した革新的な生産手法の確立が不可欠である。HIP焼結（複合化）が可能となったことは、従来、強固な酸化被膜の影響で、困難とされていたアルミニウム材料の焼結に、新たな低コストの既存技術を適用できる可能性を示しており、原料の低コスト化に合わせてこれを実現できる場合には、高性能・低コストの開発材の実用化が可能と考えられる。

高性能化については、熱物性については概ね市場要求を満足するものの、製作方法の関係上、熱異方性を有することから、製品適用に向けては、その設計面からのフォローを行

い、ユーザーに高熱伝導性複合材料の有効性を確認して頂くことが重要である。また、高熱伝導性複合材料は熱物性を最優先させており、強度は純アルミニウムと同等以下であり、2次構造材には適用可能であるものの、1次構造体への適用には困難であり、適用製品が限定されていたが、本開発において、高熱伝導性複合材料に高強度アルミニウムをクラッドすることにより、クラッド材を含めた全体の強度を純アルミニウム以上に高められることを明らかにした。

高付加価値技術については、本開発でろう付け技術開発により、高熱伝導性複合材料を組み込んだ製品モデルにフィンを冶金的に直接接合する目的を得た。これにより、界面の熱抵抗が低減されることから、熱対策には有効に活用できると考えられる。また、製品モデルへの耐食性を向上させる表面処理技術等の周辺技術も開発することができた。これらを兼ね備えることで、適用できる製品を広げ、実用化の可能性が高められたと考える。

これまでの市場調査、および技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構との連携によるサンプル提供・評価により、放熱対策分野での優れた高熱伝導性を有する材料への期待やニーズは非常に高く、その高熱伝導性材料が、性能・コスト・信頼性、その他周辺技術を兼ね備えた場合には実用化の目的が得られると想定している。実用化の目的が得られた場合には、その事業化の為に、生産設備への投資、協力会社との協業体制を構築し、開発材の市場投入の計画を推進する。

開発した高熱伝導性複合材料と類似したカーボン-アルミニウム高熱伝導性複合材料を開発しているメーカーは、国内に2～3社存在するが、いずれのメーカーも試作レベルに留まり、量産化には至っていない。住友精密工業でもこれまで試作品レベルに留まっているが、今回の開発により、耐熱疲労性、耐環境性、耐食性、信頼性向上など高熱伝導性複合材料自体の開発に加え、熱対策製品をまとめる上で高付加価値を与えるろう付け・溶接などの接合技術や表面処理技術等の周辺技術を開発することができた。これらの技術を兼ね備えることで適用できる製品の幅が広がった。

炭素繊維、ダイヤモンド粒子、カーボンナノチューブや気層成長炭素繊維などは高い熱伝導率を有しており、これらをフィラーとして熱伝導率の向上を狙った金属系、樹脂系複合材料の開発が盛んに行なわれているが、放熱機器への適用を念頭に、軽量性を考慮した高熱伝導性複合材料の研究開発ならびに実用化はされていない。

住友精密工業は基幹技術として航空機・鉄道車両・特殊車両用途の熱交換器・ヒートシンク・パワーエレクトロニクス機器用半導体冷却装置等の設計・製造技術・市場を既に保有しており、他社と比較して、高熱伝導性複合材料の市場投入を有利な立場にあると考えている。

事業化の計画としては、航空・宇宙用途等の高付加価値応用製品を優先し、5年後の平成32年に数億規模の販売が予想される民間航空機エンジン用途への投入を図る。鉄道車両、特殊車両用途やより低価格が望まれるパワー半導体市場に関しては、航空・宇宙用途での開発において技術力や生産性をさらに向上させ、低コストを図ることにより、事業と

しての見通しが得られれば、平成32年以降に数十億規模の本格上市を目指す。

## 6. 2 導電性高分子複合材料の開発

(東海ゴム)

電極材料の進展と製品イメージを図4-5に示す。NEDO事業による単層CNTを用いた電極材料にポリマーや電気制御等の技術を進展させ併せることで、人にやさしい柔らかさを発現でき、健康介護分野とはニーズが合致する。健康介護分野向け商品として体圧分布センサのSRソフトビジョン、床ずれ防止アクティブマットレス、介護支援ロボットなどスマートラバー応用製品を開発している〔住友理工HP〕。

柔軟な電極の特徴を活かし、全てゴムでできたSRスピーカー、押す強さで多段入力可能な次世代マウスなどの試作品を開発している。これらは、事業開始時点(期初)の想定用途である健康介護以外の用途であるが、展開を進めている。

開発した電極の性能として、電極の弾性率と導電性の関係を図4-6に示す。当初の目標には到達していないが使用可能領域にあり、同様の用途を想定した他の競合技術(文献、特許)に対して優位である。

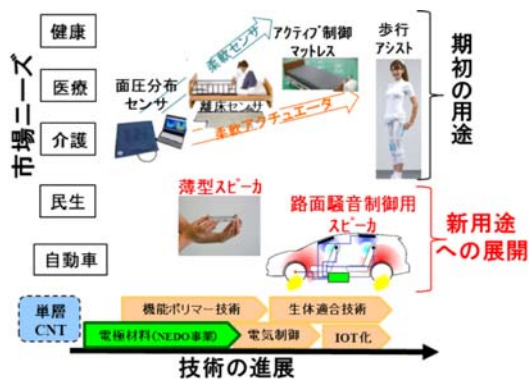


図4-5 電極材料の進展と製品イメージ

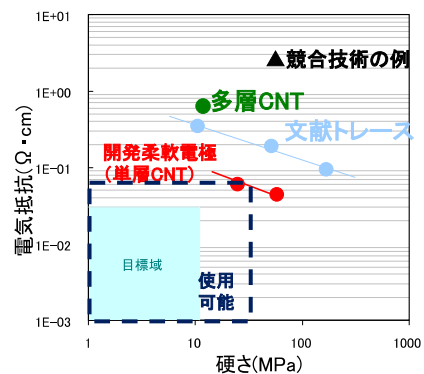
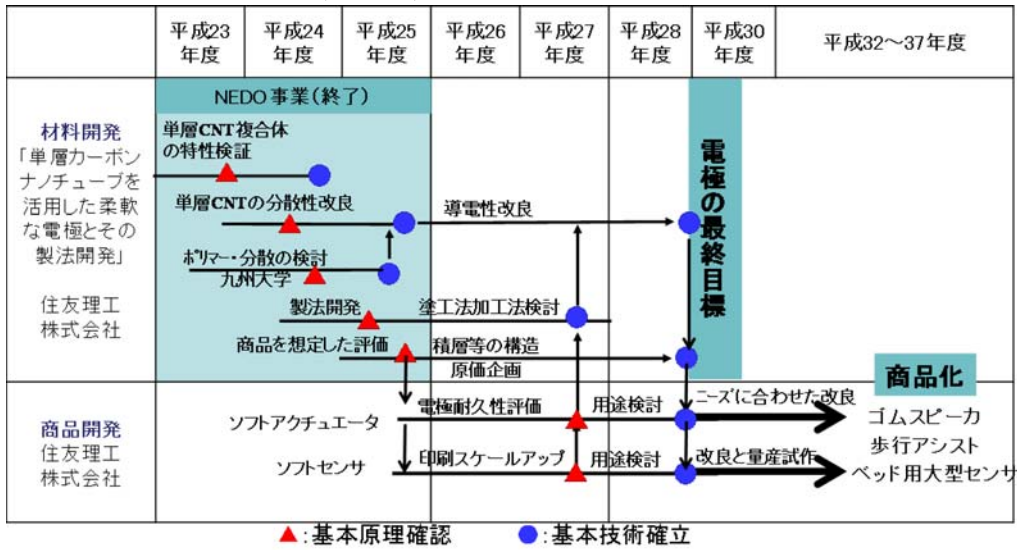


図4-6 電極の弾性率と導電性の関係



表 4-4 実用化・事業化までのシナリオ



実用化に向けた課題と今後の方針に関して、ターゲットによって課題が異なるが、重要な課題である耐久性や印刷性に関しては、現在も改良を継続している。単層CNT複合体のコストに関しては、他の導電剤との併用による性能とのバランス検討が必要になっている。

実用化・事業化までのシナリオを表1に示す。電極の最終目標を目指すことと並行して、客先ニーズに対応した電極の導電性や塗工性の改良を行う。

量産化技術確立の見通しに関して、電極材料の原料である単層CNTを最も効果的に機能発現できる材料の作製は、社内での小スケールで信頼性を確立した上で、外注でのスケールアップを検討。再現性を確認した。

成膜と素子の製造法を形状や構造設計の理由から、センサーとアクチュエータで変えている。スクリーン印刷では、単層CNTによる粘度UPにより成膜性が悪化している。単層CNTの減量による成膜性と導電性の両立、また、製造タクトと膜の性状の両立が課題である。

フィルムとして製造する方法は、連続的に塗工できるがロスが多いため、コストUPに繋がるデメリットも含んでいる。

このように量産化技術確立の見通しに関して、解決困難な課題もあるが課題は明確であるため継続して取り組み中である。



商品イメージ

(アルプス電気)

(1) 状況

- ・ アプリ用途に関して様々なお話を頂くものの、現段階で、弊社で事業化可能なアプリは見出せてはならず、昨年度（平成26年度）に引き続き、アプリ探索を継続し

ている状況である。

- ・しかしながら、“ライセンスや技術支援を受けて製品化したい”と云う企業が幾つかあり、間接的ではありますが、他社での事業化（製品化）も事業化手段の1つに加え、現在、その製品化に向けた共同開発等を実施している。

## （2）取り組み内容と見通し

### 1) 他社による事業化の支援

平成27年度より、ケージーエス社（点字ディスプレイメーカー）、産総研、弊社とで、埼玉県の補助制度（埼玉県産学連携研究開発プロジェクト）に参画し、高分子アクチュエータを使ったスマートホン用手帳型（超薄型）点字ディスプレイの共同開発を開始した。

※ケージーエス社：点字ディスプレイで世界シェア70%を有する埼玉県下の企業。

- ・販売想定時期：平成30年度以降 ※メーカー計画
- ・弊社の役割：知財・ノウハウのライセンス提供、および商品開発等の技術支援  
(状況により半製品支給を行う可能性あり)
- ・主な課題：点字高さばらつきの解消、変位速度、発生荷重、対象製品に適した量産プロセスの開発、等

### \* その他の技術支援

動くキャラクタについて、知財提供や技術支援を受けたい旨、幾つかお話を頂いており、一部進めてはおりますが、現段階では報告できるレベルにはない。

### 2) 弊社での事業化

相手方意向（市場では時期尚早感があるため暫く様子を見たいなど）で検討中断となっているアプリの再開を狙い、適宜、状況把握（情報取得）を行っていくと共に、今後も共同研究先の産業技術総合研究所などの協力を得ながら、弊社で事業化可能なアプリの探索を実施していく予定である。

## （3）今後の方針

弊社で事業化（生産）可能なアプリ探索を継続し、その好機を待ちながら、他社による事業化の支援（ライセンス提供・技術支援）を進めていく予定である。

事業化計画を次に示します。いろいろ課題はありますが、順当に進んだ場合、平成30年度頃に事業化できる見通しである。

（日本ゼオン）

本事業の最終目標は、SGCNTの特長を最大限活かしながら、高分子材料との複合化技術で、高導電性と高柔軟性を両立する導電性ゴムなどの機能性有機材料の開発と、その生産技術を開発し、総合的な市場要求も踏まえ、市場への普及を図ることである。

本事業スタート時点で想定した、高機能化導電ローラー部品の動向も含め、導電性ゴム、および、産業用シール部材の実用化状況を説明し、最後に実用化に対する共通課題と今後の方針について記述する。

#### (1) 導電性ゴムの実用化状況

##### (1) - 1 高機能化導電ローラー部品

本事業スタート時点で想定した、高機能化導電ローラー部品の市場動向は、大部分の生産拠点が海外へ移動していることに象徴されるように、高機能化志向よりも低価格化志向となっている。本事業で設計した導電ゴムは、SGCNTが1%未満の使用量で目標品質を満たす設計であるものの、SGCNTの商用化が現時点では実現しておらず、コスト競争力は未知数である。一方、国内メーカーにて高速化・高精化への検討は進められているが、導電ローラーに使用する高分子材料改質によるイオン導電付与によって、導電ローラー全体の導電率分布の均質化が機能向上技術の主流となっている。

##### (1) - 2 車載用電子部品

車内に搭載されている電子部品であり、慢性的に耐久性改善が求められている部品への応用展開を、実施している。

#### (2) 産業用シール部材の実用化状況

##### (2) - 1 高温高強度ゴムシール部材

SGCNTの配合効果による高温高強度付与効果に着目した200℃での高強度な高温部シール部材用ゴムの開発を進めている。200℃にて、その他の要求品質を加味したバランスを満足可能な配合は、カーボンブラックや、その他CNTよりも、SGCNTを使用した場合にのみ、ほぼ満足できるような配合組成が可能であることを見出しており、品質において既存技術との競争力があると予測している。

#### (3) 実用化に対する課題と今後の方針

本事業により、SGCNTの特長を最大限活かした、高分子材料との複合化技術より、導電性ゴム部材や、産業用シール部材への市場展開を実現すべく、鋭意検討を進めている。その中で、研究項目共通の課題として、市場展開を左右する2つの要因が挙げられる。

1つは、本事業で開発した高機能材料は、全開発品に於いてSGCNTを使用しているため、SGCNTの安定供給状況が、市場展開の成否に大きく左右されることである。

もう1つは、本事業で確立した生産技術は、生産プロセスの数キログラムのスケールであり、商用生産では、更に拡大し、年間数十トン以上の生産体制を構築する必要がある。

また、1品種ではなく多品種商用生産になることが想定されるため、それに対応可能な画一的なプロセスの構築が課題として残っている。

今後の方針としては、SGCNTの安定供給体制の構築を最優先に進めることとし、同時並行で、商用スケールの画一的でコストミニマムなSGCNT複合体の多品種生産プロセス構想の立案、および、更なる市場拡大を目標とした新規用途開発を継続し、本事業の最終目標であるSGCNTを配合した機能性有機材料の実用化を実証するよう活動する。

### 6. 3 単層CNT透明導電膜の開発

(富士化学)

#### (1) 実用化・事業化に向けた取り組み

現在、単層CNT分散液サンプルを主に製膜メーカーに提供し評価を進めている。今後もナノテク展等に積極的に参加して無機分散剤によるCNT分散技術について紹介して新規ユーザーを開拓していく予定である。平成27年度から28年度にかけてサンプルワークを通して、ユーザーの要求を反映し、CNT分散液の改良をして仕様を設計する。その後生産設備を整備して、平成29年度からの生産・販売を目指す。また、これら取り組みを並行して、透明導電膜の更なる性能向上のため開発を継続する予定である。これはより低い表面抵抗値が実現できれば利用可能な用途が広がることが期待できるためである。

#### (2) 波及効果

CNTの分散技術は、CNT領域においては合成技術などと並んで非常に重要な基盤技術の一つであり、活発に研究開発が行われている。本事業においては透明導電膜をターゲットとして研究開発を進めてきたが用途はそれだけに限らない。本事業で得られたCNT分散技術は樹脂や金属との複合材料、電池の電極への応用など幅広い分野への応用が期待できる。

## V. 成果資料

### 1. 研究開発項目②-1-1、②-3-1、②-3-2、②-3-3 (1) 技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構

#### 1.1 誌上/学会発表

##### (1) 誌上発表

表5-1

論文：133報（査読付き：103報、その他：30報）

平成22年度：6報（査読付き：6報、その他：0報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2010年 10月10日	Polyfile 47(10):50-55 (査読:有)	ナノ材料のリスク評価 ～材料開発従事者に求められる 考え方～	岸本充生
2	2010年 12月3日	Science 330 (6009):1364-1368 (査読:有)	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196°C to 1000°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata
3	2011年 2月	ナノテクノロジー国際標準化サーキュラー No.16: 25-29 (査読:有)	4. ISO/TC229 第11回会合出席報告 4-5 健康・安全・環境関連/WG3.	五十嵐卓也（共著）
4	2011年 2月10日	環境管理2月号 47(2): 51-61 (査読:有)	工業ナノ材料の安全問題の動向 (その1)	五十嵐卓也
5	2011年 3月10日	環境管理3月号 47(3): 40-51 (査読:有)	工業ナノ材料の安全問題の動向 (その2)	五十嵐卓也
6	2011年 3月4日	Nature Nanotechnology 6, 3, 139-140 (査読:有)	In vitro assays: Tracking nanoparticles inside cells.	Haruhisa Kato

平成23年度：22報（査読付き：22報、その他：0報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2011年 4月10日	環境管理 47(4): 37-45 (査読:有)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その3)	五十嵐卓也
2	2011年 5月10日	環境管理 47(5): 1-12	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その4)	五十嵐卓也

		(査読:有)		
3	2011年 6月12日	Carbon 49(13), 4368-4375 (査読:有)	Growth control of single-walled, double-walled, and triple-walled carbon nanotube forests by a priori electrical resistance measurement of catalyst films	Wei-Hung Chiang, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
4	2011年 6月19日	新版複合材料・技術総 覧 808-810 (査読:有)	カーボンナノチューブ/アルミニウム合金複合材料	片桐一彰、佐々木克彦、垣辻篤
5	2011年 7月6日	Advanced Materials 23(32),3686-3691 (査読:有)	Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Creep and Creep-Recovery from -190°C to 970°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
6	2011年 7月14日	Nano Letters 11(8),3279-3284 (査読:有)	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
7	2011年 7月23日	Carbon 49(15), 5090-5098 (査読:有)	Exposy Composite Sheets with a Large Interfacial Area from a High Surface Area-Supplying Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold Filler	Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
8	2011年 7月25日	日本機械学会 A編 77(779):1037-1040 (査読:有)	VGCF-AI 高熱伝導複合材料の高温強度特性	福地孝平、佐々木克彦、片桐一彰、垣辻篤
9	2011年 9月	Chemistry - An Asian Journal 6 (12), 3281-3285 (査読:有)	Effect of backbone chemical structure of polymers on selective (n,m)single-walled carbon nanotube recognition/extraction behavior	Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
10	2011年 9月	Kobunshi Ronbunshu 68 (9), 656-663 (査読:有)	Design synthesis and characterization of an acid-responsive dispersant for carbon nanotubes	Naoki Uchiyama, Naotoshi Nakashima
11	2011年 9月	Nanoscale, 3(9), 3793-3798 (査読:有)	Sensing of oligopeptides using localized surface plasmon resonances combined with Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry	Yuki Nakamura, Yukiko Tsuru, asanori Fujii, Yumi Taga, Ayaka Kiya, Yasuro Niidome,
12	2011年	IEEE Nanotechnology	Determination of redox states of	Naotoshi Nakashima

	10 月	Materials and Devices Conference, NMDC, art. no. 6155302, 6-9 (査読:有)	(n,m)single-walled carbon nanotubes	
13	2011 年 10 月 1 日	Carbon 49(12), 3989-3997 (査読:有)	Preparation and characterization of stable dispersions of carbon black and nanodiamond in culture medium for in vitro toxicity assessment	Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Shigehisa Endoh, Katsuhide Fujita, Shinich Kinugasa
14	2011 年 10 月 1 日	ぶんせき 10, 54-55 (査読:有)	量子ドットを利用した統計学的細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
15	2011 年 10 月 15 日	Journal of Physical Chemistry C115, 22827 (査読:有)	Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field	Kazuki Ihara, Hiroyuki Endoh, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
16	2011 年 11 月	Chemistry - A European Journal 17 (48), 13438-13444 (査読:有)	Supramolecular hybrid of metal nanoparticles and semiconducting single-walled carbon nanotubes wrapped by a fluorene-carbazole copolymer	Hiroaki Ozawa, Natsuko Ide, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuyo Niidome, Naotoshi Nakashima
17	2011 年 11 月 1 日	ぶんせき 11, 646-651 (査読:有)	ナノ材料の安全性・有害性試験の課題と挑戦	藤田克英
18	2011 年 12 月 20 日	Polyfile 48(12):26-29 (査読:有)	カーボンナノチューブのリスク評価：到達点と課題	岸本充生
19	2012 年 1 月 5 日	Nanomaterials 2(1), 15-30 (査読:有)	Accurate Size and Size-Distribution Determination of Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering Accurate Size and Size-Distribution Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering	Kato H. et al.
20	2012 年	Journal of Physical	Spectroscopic determination of the	Kim, S.M., Kim, K.K.,

	2月	Chemistry C 116 (9), 5444-5449 (査読:有)	electrochemical potentials of n-type doped carbon nanotubes	Duong, D.L. Yasuhiko Hirana, Yasuhiko Tanaka, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
21	2012年 3月	Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (3), 1717-1738 (査読:有)	Soluble carbon nanotubes and nanotube-polymer composites	Tuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
22	2012年 3月	Polymer Chemistry 3 (2), 369-376 (査読:有)	Design and preparation of porous polybenzoxazole films using the tert-butoxycarbonyl group as a pore generator and their application for patternable low-k materials	Takahiro Fukumaru, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima

平成24年度：35報（査読付き：26報、その他9報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2012年 4月18日	Applied Physics Express (APEX) vol.5, 055102 (査読:有)	Highly Uniform Thin-Film Transistors Printed on Flexible Plastic Films with Morphology-Controlled Carbon Nanotube Network Channels	沼田秀昭、井原和紀、齋藤毅、遠藤浩幸(NEC)、二瓶史行
2	2012年 4月30日	NANO Letters 12(6),2710-2716 (査読:有)	Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain structure of Polymers	Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Motoo Yumura, Kenji Hata
3	2012年 5月	Macromolecules 45 (10) , 4247-4253 (査読:有)	Extremely high thermal resistive poly(p -phenylene benzobisoxazole) with desired shape and form from a newly synthesize soluble precursor	Takahiro Fukumaru, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
4	2012年 5月1日	日本衛生学会 日本衛生学雑誌 67(3), 383-388 (査読:有)	網羅的遺伝子発現解析による工業ナノ材料の生体影響評価の役割	藤田克英、福田真紀子、岩橋均（岐阜大学）
5	2012年 5月16日	米国化学会 JACS (Journal of the American Chemical Society) 134(22), 9219-9224 (査読:有)	Mutual Exclusivity in the Synthesis of High Crystallinity and High Yield Single-Walled Carbon Nanotubes	Hiroe Kimura, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata



6	2012年 6月4日	産総研安全科学研究 部門 第13号ニュースレタ ー	毒性学会 (SOT) 年会参加報告	藤田克英
7	2012年 6月10日	粉体工学会 粉体工学会誌 49(6), 483-488 (査読:有)	超音波により水中分散されたカーボンナノチューブ CNT の形態評価	遠藤茂寿、丸順子、宮内重里砂
8	2012年 6月10日	大成社 Polyfile 6月号 49,6,580	柔軟性の高い導電性・機械特性を実現した複合材料の開発	阿多誠介 梶賢治
9	2012年 6月18日	ACS Nano 6(7),5837-5844 (査読:有)	Alignment Control of Carbon Nanotube Forest from Random to Almost Ideally Aligned by utilizing the Crowding Effect	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
10	2012年 7月	Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, 1418 (査読:有)	Sensing of oligopeptides using alternatively-deposited gold nanorods for surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry	Masanori Fujii, Naotoshi Nakashima, Yasuro, Niidome
11	2012年 7月	copolymers. Journal of the American Chemical Society 134 (30), 12700-12707 (査読:有)	Recognition and one-pot extraction of right- and left-handed semiconducting single-walled carbon nanotube enantiomers using fluorene-binaphthol chiral	Kojiro Akazaki, Fumiyuki Toshimitsu, Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
12	2012年 7月31日	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering 6(7):801-813 (査読:有)	Correlations Between Thermal Conductivity and Inelastic Deformation of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network	Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Terumitsu Imanishi, Kazuaki Katagiri, and Atsushi Kakitsuji
13	2012年 8月10日	日本工業出版株式会社 日本プラスチック工業連盟誌「プラスチック」2012年8月号 (査読:有)	単層カーボンナノチューブをポリマーに分散する技術	上島貢、重田真宏

14	2012年 8月10日	単行本 日本規格協会 ナノテクノロジーの 国際標準化～ここま で進んだナノテク標 準化 「日本を活かす」シリ ーズ	第8章 安全性に関する規制の動 向	五十嵐卓也
15	2012年 8月23日	WILEY-VCH Nanomaterials 535-554 (査読:有)	Size determination of nanoparticles by dynamic light scattering	加藤晴久
16	2012年 10月	Scientific Reports 2, art. no. 733 (査読:有)	Thermodynamics on soluble carbon nanotubes: How do DNA molecules replace surfactants on carbon nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
17	2012年 10月1日	Journal of Physics D: Appl. Phys. 46(6), 063001 (2013) (査読:有)	Low temperature graphene synthesis by using microwave plasma CVD	山田貴壽、金載浩、石 原正統、長谷川雅考
18	2012年 10月18日	JSR つくば研究所 つくば交流会	極少量の単層カーボンナノチュ ーブを添加して作った導電性樹 脂	阿多誠介
19	2012年 10月22日	アメリカ化学会 Journal of Physical Chemistry C 116, 23844-23850. (査読:有)	Weak Response of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes to C60 Encapsulation Studied by Resonance Raman Spectroscopy	鄭淳吉、岡崎俊也、岡田 晋、飯島澄男
20	2012年 11月	Chemistry Letters 41 (9), 962-964 (査読:有)	Electrochemical deposition of silver on gold electrodes in the presence of halogen ions	Yuki Hamasaki, Naotoshi Nakashima, Yasuro Niidome
21	2012年 11月6日	Chemical Science 4(2),727-733 (査読:有)	A dispersion Strategy: Dendritic Carbon Nanotube Network Dispersion for Advanced Composites	小橋和文、阿多誠介、山 田健郎、フタバドン、湯 村守雄、畠賢治
22	2012年 11月25日	ニューダイヤモンド	表面波励起マイクロ波プラズマ CVD 法によるグラフェンのロー ル to ロール合成	山田貴壽、金載浩、石 原正統、長谷川雅考

23	2012年 12月	Carbon 50 (15), 5421-5428 (査読:有)	Graphene unrolled from 'cup-stacked' carbon nanotubes	Liu Q, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
24	2012年 12月	Bulletin of the Chemical Society of Japan 85 (12), 1262-1267 (査読:有)	Effect of charge of a matrix polymer on the electronic states of single-walled carbon nanotubes	Yasuhiko Hirana, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
25	2012年 12月	Materials Research Society Symposium Proceedings 1407, 231-235 (査読:有)	Exchange of oligonucleotide(dC15) on single-walled carbon nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Naotoshi Nakashima, Yasuro Niidom
26	2012年 12月3日	グラフェンの機能と 応用展望 II	第6章 マイクロ波プラズマ CVD法によるグラフェンのロー ルツーロール成膜	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
27	2012年 12月15日	セラミックデータブ ック 2012版	グラフェンのロール to ロール合 成	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
28	2012年 12月25日	テクノタイムズ社 月刊ディスプレイ	A roll-to-roll graphene deposition with 594 mm width by using a slot antenna type microwave plasma CVD toward an industrial mass production	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
29	2012年 12月28日	日本工業出版株式会 社 クリーンテクノロジー ー 23(1):39-43. (査読:有)	工業ナノ材料の作業環境評価の ための計測について	小倉勇
30	2013年 1月20日	プラスチック成形加 工学会 成形加工	カーボンナノチューブ有害性評 価のための支援技術の開発	藤田克英
31	2013年 2月	AdvancedMaterials 25 (12), 1666-1681 (査読:有)	Fuel cell electrocatalyst using polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as support materials	Tsuhohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
32	2013年 2月	Kobunshi Ronbunshu 70 (2), 55-62 (査読:有)	Carbon nanotubes/polymer composite honeycomb structure film	Naoki Uchiyama, Naotoshi NakaShima

33	2013年 2月20日	S&T 出版 導電・絶縁材料の電気 および熱伝導特性制 御 第2章第2節 p.94-111 (査読:有)	カーボンナノチューブ・カーボン ファイバー	片桐一彰、佐々木克彦、 垣辻篤
34	2013年 3月	Polymer Journal 45 (3), 326-330 (査読:有)	Effective anchoring of Pt-nanoparticles onto sulfonated polyelectrolyte-wrapped carbon nanotubes for use as a fuel cell electrocatalyst	Tsuyohiko Fujigaya. Cherin Kim, Naotoshi Nakashima
35	2013年 3月1日	Thin Solid Films 532(1),89-93 (2013) (査読:有)	Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考

平成25年度：37報（査読付き：28報、その他：9報）

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2013年 4月10日	Journal of Physics: Conference Series 429:012049. (査読:有)	Potential release of carbon nanotubes from their composites during grinding	Isamu Ogura, Mari Kotake, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima, Keizo Saito, Naomi Hashimoto, Atsuo Kishimoto
2	2013年 4月10日	Journal of Physics: Conference Series 429:012057. (査読:有)	Release characteristics of single-wall carbon nanotubes during manufacturing and handling	Isamu Ogura, Mari Kotake, Naomi Hashimoto, Kuniaki Gotoh, Atsuo Kishimoto
3	2013年 4月13日	Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2013, 13(4):2745-51. (査読:有)	Direct wall number control of carbon nanotube forests from engineered iron catalysts	Wei-Hung Chiang, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
4	2013年 4月26日	Small 2013,9(21),3584-3592 (査読:有)	Diameter and density control of single-wall carbon nanotube forests by modulating Ostwald ripening through decoupling the catalyst formation and growth processes	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
5	2013年 6月17日	James Morris & Krzysztof Iniewski (editors), CRC Press	"Printing Technology and Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor Fabrication	沼田秀昭、井原和紀 (NEC)、斎藤毅、二瓶史 行

		Nanoelectronic Device Applications Handbook	on Plastic Films.”	
6	2013年 7月1日	工業材料 2013 Vol.61 No.7	単層 CNT の実用化を目指して試料提供を実施—低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト	湯村守雄、上野光保
7	2013年 7月2日	Materials 2013,6,2633-2641 (査読:有)	A fundamental limitation of small diameter single-walled carbon nanotube synthesis -A scaling rule of the carbon nanotube yield with catalyst volume-	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura , Kenji Hata
8	2013年 7月23日	Macmillan Publishers Limited Nature Communications 4, 2202 (査読:有)	One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kazufumi Kobashi, Atsuko Sekiguchi, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
9	2013年 7月25日	Toxicology Mechanisms and Methods 23(8), 598-609 (査読:有)	Physical properties of single-wall carbon nanotubes in cell culture and their dispersal due to alveolar epithelial cell response	藤田克英
10	2013年 7月30日	Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry 51,221,4584-4591,1November2013 (査読:有)	Synthesis of Cyclo-olefin Copolymer Latexes and Their Carbon Nanotube Composite Nanoparticles	ホアンテバン、重田真宏、長宗勉、上島貢
11	2013年 8月30日	産総研安全科学研究部門 RISS Newsletter : Safety & Sustainability 第17号	ナノ材料の飛散・暴露評価：ナノ材料の安全な利用を支援	小倉勇
12	2013年 10月3日	ACS NANO 7(11),10218-1224 (査読:有)	Absence of an Ideal Single-Walled Carbon Nanotube Forest Structure for Thermal and Electrical Conductivities	Guohai Chen, Don N. Futaba, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, and Kenji Hata
13	2013年 10月4日	Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 105102 (査読:有)	Wall-number Selectivity in Single/Double-wall Carbon Nanotube Production by Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis	小林慶太、清宮維春、ピカウシュクラ、平井孝佳、斎藤毅

14	2013年 10月4日	Carbon 67,318-325 (査読:有)	Interplay of Wall Number and Diameter on the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Thin Films	Guohai Chen, Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata
15	2013年 10月4日	Applied Physics Express 6 (2013) 105103-1-4 (査読:有)	Fabrication of Homogeneous Thin Films of Semiconductor-Enriched Single-Wall Carbon Nanotubes for Uniform-Quality Transistors by Using Immersion Coating	清水麻希、藤井俊治郎、浅野敏、田中丈士、片浦弘道
16	2013年 10月9日	Journal of Nanoparticle Research 15:2033. (査読:有)	Evaluating the capabilities of portable black carbon monitors and photometers for measuring airborne carbon nanotubes	Naomi Hashimoto, Isamu Ogura, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
17	2013年 10月11日	Applied Physics Letters 103,153106-1 -4(2013) (査読:有)	Electrical characterization of graphene films synthesized by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition	沖川侑揮、津川和夫、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
18	2013年 10月29日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	カーボンナノチューブの作業環境計測の手引き	小倉勇
19	2013年 10月29日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	Guide to measuring airborne carbon nanotubes (CNTs) in workplaces	小倉勇
20	2013年 10月31日	TASC&産総研安全科学(産総研安全科学ウェブサイトからダウンロード)	カーボンナノチューブの安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順(略称:安全性試験手順書)初版	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、衣笠晋一、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、永野麗子、小原佐和枝、江馬眞、橋本尚
21	2013年 11月12日	ACS Applied Materials & Interfaces 5(23),12602-12608 (査読:有)	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric Based on an Ancient Japanese Paper Process	Kazufumi Kobashi, Tatsuya Hirabayashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
22	2013年 12月12日	Nanoscale 6, 2669-2674 (査読:有)	Carbon nanotube-copper exhibiting metal-like thermal conductivity and silicon-like thermal expansion for efficient cooling of electronics	Subramaniam Chandramouli, Yuzuri Yasuda, Satoshi Takeya, Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Don N.

				Futaba, Takeo Yamada, Kenji Hata
23	2013年 12月13日	Applied Physics Express 7, 015101 (2014) (査読:有)	Synthesis of Refractory Conductive Niobium Carbide Nanowires within the Inner Space of Carbon Nanotube Templates	Keita Kobayashi, Kitaura Ryo, Wang Qing, Wakamori Ikuya, Shinohara Hisanori, Anada Satoshi, Nagase, Takeshi, Saito Takeshi, Kiyomiya Masaharu, Yasuda, Hidehiro
24	2013年 12月27日	Nanoscale Research Letters 8, 546 (査読:有)	Influence of lengths of mm-scale single-walled carbon nanotube on electrical and mechanical properties of buckypaper	Shunsuke Sakurai, Fuminori Kamada, Don N Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
25	2013年 12月30日	Japanese Journal of Applied Physics 53, 015505, (2014) (査読:有)	Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature	加藤隆一、津川和夫、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
26	2014年 1月	J. Mater. Chem. A,2, 3888-3893 (査読:有)	Highly-Durable Fuel Cell Electrocatalyst Based on Polybenzimidazole-coated Stacked Graphene	Tsuyohiko Fujigaya, Yasuhiko Hirata, Naotoshi Nakashima
27	2014年 1月16日	Taylor & Francis Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures (FNCN), 22, 75-87. (査読:有)	Spectroscopic characterization of nanohybrids consisting of single-walled carbon nanotube and fullerodendron	鈴木浩紀、飯泉陽子、丹 下将克、鄭淳吉、古部昭 広、和田卓聡、田嶋智之、 高口豊、岡崎俊也
28	2014年 1月22日	Scientific Reports 4, 3804 (査読:有)	Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotube Forests from 1.3- 3.0 nm by Arc Plasma Deposition	Guohai Chen, Yasuaki Seki, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
29	2014年 1月28日	Scientific Reports 4, 3907 (査読:有)	Controlling exfoliation in order to minimize damage during dispersion of long SWCNTs for advanced composites	Howon Yoon, Motoi Yamashita, Seisuke Ata, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Kenji Hata
30	2014年 1月29日	放熱フィラーによる 樹脂の高熱伝導化技 術セミナー	カーボンナノチューブを用いた 高熱伝導材料の応用に向けて	片桐一彰
31	2014年 2月26日	S&T 出版 CNT・グラフェン分散	スーパーグロース CNT 分散にお ける分散剤の選定と分散技術	重田真宏

		技術の工業化と機能展開		
32	2014年 3月	Macromolecules 47, 2088-2095 (査読:有)	Fabrication of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Film Using a Soluble Poly(o-alkoxyphenyl amide) as the Precursor	Takahiro Fukumaru, Yusuke Saegusa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
33	2014年 3月	Nanoscale 6,5879-5886 (査読:有)	Effect of chemical structure of polyfluorene on selective extraction of semiconducting single-walled carbon nanotubes	Takahiro Fukumaru, Fumiyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya
34	2014年 3月	Macromol 47, 2088-2095 (査読:有)	Fabrication of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Film Using a Soluble Poly(o-alkoxyphenyl amide) as the Precursor	Takahiro Fukumaru, Yuauke Saegusa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
35	2014年 3月1日	AMER Scientific Publishers Materials Express 4, 144-152 (査読:有)	Determination of Size Distribution of Silica Nanoparticles: A Comparison of Scanning Electron Microscopy, Dynamic Light Scattering, and Flow Field-Flow Fractionation with Multiangle Light Scattering Methods.	加藤晴久、中村文子、野田奈津代
36	2014年 3月14日	Taylor & Francis Journal of Occupational & Environmental Hygiene 11:658-664. (査読:有)	Evaluation of particles released from single-wall carbon nanotube /polymer composites with or without thermal aging by an accelerated abrasion test	Lin Jiang, Akira Kondo, Masahiro Shigeta, Shigehisa Endoh, Mitsugu Uejima, Isamu Ogura, Makio Naito
37	2014年 3月20日	Sergey Edward Lyshevski (editors), CRC Press The 3rd Edition of Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology	Printing Technology and the Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistors	沼田秀昭、井原和紀、斎藤毅、遠藤浩之、二瓶史行

平成26年度 27報 (査読付き: 16報、その他: 11報)

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2014年 4月	Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 025005	Fabrication of Flexible Transparent Conductive Films from Long Double-Walled Carbon Nanotubes	Naoyuki Imazu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima



		(査読:有)		
2	2014年 4月	RSC Adv. 4,6318-6323 (査読:有)	Polymer Synthesis Inside a Nanospace of a Surfactant-Micelle on Carbon Nanotubes: Creation of Highly-Stable Individual Nanotubes/Ultrathin Cross-linked Polymer Hybrids	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Notoshi Nakashima
3	2014年 5月2日	TASC、産総研安全科学研究部門	Sample preparation and characterization for safety testing of carbon nanotubes, and in vitro cell-based assay (Abbr.: Procedures for safety testing)	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、衣笠晋一、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、小原佐和枝、江馬眞、橋本尚
4	2014年 5月16日	Taylor & Francis Aerosol Science and Technology 48, 758-767 (査読:有)	Aerosol Particle Collection Efficiency of Holey Carbon Film-Coated TEM Grids,	Isamu Ogura, Naomi Hashimoto, Mari Kotake, Hiromu Sakurai, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
5	2014年 6月9日	Nanotoxicology 1-12 (査読:有)	Intratracheal instillation of single-wall carbon nanotubes in the rat lung induces time-dependent changes in gene expression	藤田克英、福田真紀子、福井浩子、堀江祐範、遠藤茂寿、内田邦夫、七里元督、森本泰男 1、大神明 1、岩橋均 2 (1 産業医科大学、2 岐阜大学)
6	2014年 6月10日	Carbon 77 (2014) 823-828 (査読:有)	Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas	加藤隆一、津川和夫、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
7	2014年 6月30日	(株)シーエムシー出版 書誌名：書籍企画『カーボンナノチューブ 応用最前線』	カーボンナノチューブの有害性 評価の動向	岸本充生
8	2014年 7月8日	Wiley Advanced Materials (査読:有)	Elastomeric Thermal Interface Materials with High Through-plane Thermal Conductivity from Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Flocking	上谷幸治郎、阿多誠介、友納茂樹、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
9	2014年 8月1日	独立行政法人産業技術総合研究所 産総研 TODAY8月号	カーボンナノチューブ (CNT) の安全管理を支援	小倉勇、藤田克英

10	2014年 8月9日	技術情報協会 MATERIAL STAGE	カーボンナノチューブ銅複合材料の特徴と微細配線について	山田健郎
11	2014年 9月1日	化学と工業	解説「熱設計の技術」	村上睦明
12	2014年 9月1日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門ニ ュースレター第20号	事業者のためのカーボンナノチューブの安全性評価手法の開発と支援	藤田克英
13	2014年 9月3日	Wiley Advanced Materials September 3, 2014 vol.26, Issue 33 P5733-5885 (査読:有)	Elastomeric Thermal Interface Materials with High Through-Plane Thermal Conductivity from Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Floccing	上谷幸治郎、阿多誠介、友納茂樹、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
14	2014年 9月3日	TIA-nano 第5回 TIA-nano 公開 シンポジウム	ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	本田一匡、藤田克英、小倉勇、深澤富長
15	2014年 9月26日	Polymer vol.55, Issue 20, 26 September 2014, P5276 -5283 (査読:有)	Scalable, solvent-less de-bundling of single-wall carbon nanotube into elastomers for high conductive functionality	阿多誠介、尹好苑、Chandramouli Subramanian、水野貴瑛、西澤あゆみ、畠賢治
16	2014年 10月6日	アメリカ化学会 ACS Nano vol. 8, P9897-9904, 2014. (査読:有)	One-Dimensional Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes	森本崇宏、鄭淳吉、斎藤毅、二葉ドン、畠賢治、岡崎俊也
17	2014年 10月20日	Carbon 82 (2015), 60-66 (査読:有)	Electrical Properties and Domain Sizes of Graphene Films Synthesized by Microwave Plasma Treatment under a Low Carbon Concentration	沖川侑揮、加藤隆一、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
18	2014年 10月23,24 日	産業技術総合研究所 テクノブリッジフェ ア	計量・高導電性・低線膨張のカーボンナノチューブ銅複合材料	関口貴子、山田健郎、畠賢治、二葉ドン
19	2014年 12月1日	Scientific report 4, Article number: 7232 doi:10.1038/srep07232 (査読:有)	Influence of matching solubility parameter of polymer matrix and CNT on electrical conductivity of CNT/rubber composite	阿多誠介、Chandramouli Subramanian、水野貴瑛、西澤あゆみ、畠賢治

20	2014年 12月15日	日本化学会 Bulletin of the Chemical Society of Japan vol.87, P1343-1348 (査読:有)	Latex Polymer/Super Growth-Single-Walled Carbon Nanotube Composites with HighElectroconductivity Fabricated by Wet Processing	Masahiro Shigeta, Tomoko Endo, Yui Kondo, Mitsugu Uejima, Kenji Kaneko, Naotoshi Nakashima
21	2015年 1月28日	第14回国際ナノテク ノロジー総合展・技術 会議	微細加工したCNT銅複合材料	山田健郎
22	2015年 1月30日	産業技術総合研究所 産総研 Weekly	微細加工したCNT銅複合材料	関口貴子
23	2015年 2月7日	Elsevier B.V. Carbon vol.87, June 2015, P239-245 (査読:有)	Elucidating the Effect of Heating Induced Structural Change on Electrical and Thermal Property Improvement of Single Wall Carbon Nanotube	松本尚之、大島あずさ、 Guohai Chen、湯田坂雅 子、Don N. Futaba、湯村 守雄、畠賢治
24	2015年 2月10日	応用物理学会 Japanese Journal of Applied Physics vol.54, P035101-035104 (査読:有)	Dispersion of CNT in Organic Solvent by Commercial Polymers with Ethylene Chains: Experimental and Theoretical Studies	Masahiro Shigeta, Katsumasa Kamiya, Mitsugu Uejima, and Susumu Okada
25	2015年 2月20日	Royal Society of Chemistry Nanoscale Nanoscale, 2015, 7, 5126 -5133 (査読:有)	Quantitative Assessment on the Importance of Purity on the Properties of Single Wall Carbon Nanotubes	松本尚之、Guohai Chen、 Don N. Futaba、湯村守 雄、畠賢治
26	2015年 3月	Inhalation Toxicology 27号,P4,207-223 (査読:有)	Size effects of single-walled carbon nanotubes on in vivo and in vitro pulmonary toxicity	藤田克英、福田真紀子、 遠藤茂寿、丸順子、加藤 晴久、中村文子、篠原直 秀、内野加奈子、本田一 匡
27	2015年 3月1日	産業技術総合研究所 産総研 TODAY	単層カーボンナノチューブと銅 の複合材料で微細配線加工に成 功	畠賢治、山田健郎、二葉 ドン、チャンドラモウリ スブラマニアン

平成27年度 6報 (査読付き：5報、その他：1報)

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
----	-------	------	--------	-----

1	2015年 4月2日	応用物理学会 Applied Physics Express 8, 055101 (2015) (査読:有)	Optical Resonance in Far-Infrared Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes	森本崇宏、岡崎俊也
2	2015年 4月28日	NanotechJapan Bulletin 10-9 INNOVATION の 最先端	スーパーグロースカーボンナノ チューブを用いた複合材料	山田健郎、関口貴子
3	2015年 5月8日	Royal Society of Chemistry Nanoscale 2015, 7, 8707-8714 (査読:有)	Current treatment of bulk single wall carbon nanotube material to heal defects without structural change for increased electrical and thermal conductivities	松本尚之、大島あずさ、 湯村守雄、Don N. Futaba、畠賢治
4	2015年 5月8日	Royal Society of Chemistry Nanoscale 2015, 7, 8873 - 8878 (査読:有)	Relationship between growth rate and lifetime on carbon nanotube synthesis	Guohai Chen, Robert C. Davis, Hiroe Kimura, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Don N. Futaba, Kenji Hata
5	2015年 5月16日	Springer Nanoscale Research Letters 2015, 10:220 (査読:有)	Scalability of the heat and current treatment on SWCNTs to improve their crystallinity and thermal and electrical conductivities	松本尚之、大島あずさ、 桜井俊介、湯村守雄、畠 賢治、Don N. Futaba
6	2015年 5月26日	IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 617: 012028 (査読:有)	Particle release from single-wall and multiwall carbon nanotubes in polystyrene-based composites during grindin	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda

(2) 学会発表

表5-2

学会発表：409件

平成22年度：19件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2010年 9月6日	第39回フラーレン・ ナノチューブ総合シ	広い温度範囲 (-196°C-1000°C) で 安定した粘弾性	徐鳴、フタバドン、山田 健郎、湯村守雄、畠賢治

		ンポジウム		
2	2010年 12月3日	2010 MRS Fall Meeting	Rubberlike Viscoelastic Energy Dissipation	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
3	2010年 12月17日	PACIFICHEM2010	Development of matrix-free vertical electrophoresis with nonionic surfactant for the separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes	K. Ihara, T. Saito, H. Endoh, F. Nihey
4	2010年 12月27日	ナノカーボン物質の基礎と応用:現状と展望に関する若手研究会	Carbon Nanotube with Temperature-Invariant Viscoelasticity from -196°C~1000°C	Xu Ming
5	2011年 1月4日	49th AIAA Aerospace Sciences Meeting (アメリカ航空宇宙学会 第49回航空宇宙科学会議)	High Thermal Conductive Composite Containing a Network of Vapor Grown Carbon Fiber and Carbon Nanotube in Aluminum Matrix	Katsuhiko Sasaki, Kohei Fukuchi, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Akiyuki Shimizu and Atushi Kakitsuji
6	2011年 2月16日	産業技術総合研究所・ナノテクノロジー標準化国内審議委員会 ナノテクノロジー国際標準化ワークショップ「ナノテク用語の国際標準化とナノラベリング」	欧州連合における工業ナノ材料の規制動向	五十嵐卓也
7	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	サイズ排除クロマトグラフィーによる単層CNTの長さ分離	浅野敏、田中丈史、片浦弘道
8	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	カーボンナノチューブの-190°Cから970°Cの温度範囲で安定なクリープおよびクリープ回復	徐鳴、二葉ドン、湯村 守雄、畠賢治
9	2011年 3月8日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	高伝導性葉脈状SWNT網目	小橋和文、阿多誠介、山田健郎、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治
10	2011年	第40回記念フラーレ	G+/G-behavior of SWCNTs under	西山聡子、田中丈士、片

	3月8日	ン・ナノチューブ総合シンポジウム	the dispersion process	浦弘道
11	2011年 3月9日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	Synthesis and characterization of highly conducting Carbon nanotube-Copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don. N. Futaba, Kenji Hata
12	2011年 3月9日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	Cyclic purification of semiconducting and metallic carbon nanotubes using separation by Electric-field-induced Layer Formation	K. Ihara, T. Saito, F. Nihey
13	2011年 3月10日	第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	遠赤外線領域における単層カーボンナノチューブの光学的応答	鄭淳吉、岡崎俊也
14	2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Reinforced Epoxy Nanocomposite Sheets Utilizing Large Interfacial Area from a High Surface Area Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold	KAZUFUMI KOBASHI, HIDEKAZU NISHINO, TAKEO YAMADA, DON FUTABA, MOTOO YUMURA, KENJI HATA,
15	2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196_C to 1000° C	MING XU
16	2011年 3月22日	APS March Meeting 2011	Micro-scale “air-gap” circuitry with conducting carbon nanotube-copper composite	CHANDRAMOULI SUBRAMANIAM
17	2011年 3月23日	American Physical Society March Meeting	Thin-film transistors using semiconducting carbon nanotubes enriched by electric-field induced separation	F. Nihey, K. Ihara, Y. Asada, M. Kuwahara, T. Saito
18	2011年 3月25日	第58回応用物理学関係連合講演会	縦型無担体電気泳動法を用いた金属・半導体 SWCNT 分離	井原和紀、斎藤毅、二瓶史行
19	2011年 3月27日	ACS March Meeting 2011	Carbon nanotubes with temperature invariant viscoelasticity from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata

平成23年度：86件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2011年 5月18日	The Seventh	Developing strategy for assessing and managing risk of industrial	Atsuo Kishimoto, Hisashi Hashimoto, Katsuhide

		International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation	nanomaterials	Fujita, Isamu Ogura
2	2011年 5月23日	The 15th International Symposium on Field- and Flow-based Separations	Characterization of nano colloidal suspension using DLS, PFG-NMR and AFFFF methods for nano toxicity assessment	Kato H. et al.
3	2011年 5月25日	CNT-NMEMS-TIA 共同シンポジウム	ナノ材料の自主安全管理に向けて	岸本充生
4	2011年 5月25日	第60回高分子学会年次大会	New approach for chirality recognition of single-walled carbon nanotubes using fluorene copolymers	赤崎浩二郎、小澤寛、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
5	2011年 6月8日	11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (第11回材料力学特性国際会議)	Aluminum based high thermal conductive composites containing CNT and VGCF-deformation dependence of thermal conductivity	Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Atsushi Kakitsuji
6	2011年 7月6日	岡山地区高分子懇話会	スーパーグロース法による単層CNTの網目状分散技術と用途開発	小橋和文
7	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Repeated Purification of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes by Electric-field induced Layer Formation method	Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiya Nihey
8	2011年 7月11日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Effect of Carbon Sources on the Diameter of SWCNTs Synthesized by DIPS Method	Masaharu Kiyomiya, Bikau Shukla, Keita Kobayashi, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
9	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of	Exploration of optimized SWCNT diameter for transparent conductive films	Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takeshi Saito

		Nanotubes		
10	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	The World of CNT Forests	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
11	2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Preparation of Iron Catalyst Nanoparticle for Single-Walled Carbon Nanotube Forest from Various Iron Compounds	Shunsuke Sakurai, Hidekazu Nishino, Don Futaba, Satoshi Yasuda, Takeo Yamada, Alan Maigne, Eiichi Nakamura, Motoo Yumura, Kenji Hata
12	2011年 7月13日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Optical response of single-walled carbon nanotubes in far-infrared region	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
13	2011年 7月14日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
14	2011年 7月14日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
15	2011年 7月16日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
16	2011年 7月16日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Micro-scale 'Air-gap' Circuitry With Conducting Carbon Nanotube - Copper Composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don. N. Futaba, Kenji Hata
17	2011年 7月28日	CARBON 2011	Temperature Invariant Rubberlike Viscoelasticity of Carbon Nanotubes from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata



18	2011年 8月17日	IEEE Nano 2011 (11th International Conference of Nanotechnology)	Printing Technology and Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor Fabrication on Plastic Films	Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
19	2011年 8月30日	第72回応用物理学会 学術講演会	長さ制御したCNT薄膜トランジ スタのオン状態とオフ状態にお ける伝導機構	浅田有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
20	2011年 8月30日	第72回応用物理学会 学術講演会	電界誘起層分離手法の反復適用 による半導体性SWCNTの純度向 上	井原和紀、斎藤毅、二瓶 史行
21	2011年 9月1日	第72回応用物理学会 学術講演会	eDIPS法における二層カーボンナ ノチューブの選択的合成	小林慶太、橋本裕、片山 寛、星和明、平井佳孝、 清宮維春、斎藤毅
22	2011年 9月2日	第72回応用物理学会 学術講演会	Raman分光によるSWCNT分散 液の孤立度評価-II	片浦弘道、西山聡子、田 中丈士
23	2011年 9月	日本機械学会2011年 度年次大会	Simulation of Alignment of CNT by Water Flow for Aluminum/CNT Composites	Xu Zhang, Akiyoshi Kuroda, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri and Atsushi Kakitsuji
24	2011年 9月	平成23年度第1回 特定領域研究「カーボ ンナノチューブナノ エレクトロニクス」	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
25	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Origin of the far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung and Toshiya Okazaki
26	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Low-cost metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes toward mass production	Takeshi Tanaka, Satoshi Asano and Hiromichi Kataura
27	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Diameter Control for Super-Growth SWCNT forests	Yasuaki Seki, Don Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
28	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ	Electrical characterization of CNT forests along growth direction by micro-scale 4-probe method	Shigeki Hano, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata

		ム		
29	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
30	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	カーボンナノチューブ可溶化剤 の置換とその熱力学的解析	加藤雄一、井上彩花、新 留康郎、中嶋直敏
31	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	単層カーボンナノチューブのカ イラリティを認識する高分子デ ザイン	赤崎浩二郎、小澤寛晃、 藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
32	2011年 9月5日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Recognition and Extraction of Right-and Left-handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers	赤崎浩二郎、小澤寛晃、 藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
33	2011年 9月6日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Large-scale separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography	Satoshi Asano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
34	2011年 9月6日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Detection of individually-dispersed SWCNT using Raman spectroscopy	Satoko Nishiyama, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
35	2011年 9月6日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Crystallinity Improvement of SWCNT forests through the Synthesis Optimization using the Super-Growth Method and their Properties	Hiroe Kimura, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
36	2011年 9月6日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Control of layer number in growth of carbon nanotubes by eDIPS method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Takeshi Saito
37	2011年 9月7日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ	Multi-dimensional, multi-layer, micro -scale, circuit-like patterning of	Chandramouli Subramaniam, Takeo

		エン総合シンポジウム	conducting CNT-Cu composite	Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
38	2011年 9月7日	第41回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ エン総合シンポジウム	Conductive yet mechanically durable CNT rubber composite through a vein-like SGT network	Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
39	2011年 9月7日	Particulate Systems Analysis	Size determination of nanoparticle size material using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation methods	Haruhisa Kato
40	2011年 9月7日	第63回コロイドおよ び界面化学討論会	コール酸可溶化カーボンナノチ ューブの可溶化剤交換反応：1本 鎖 DNA(dC20)の交換	加藤雄一、井上彩花、新 留康郎、中嶋直敏
41	2011年 9月14日	EUROMAT 2011	Optimization of Structural Parameters in Single-Wall Carbon Nanotube Networks for Improving Thin Film Transistors	Yuki Asada, Fumiyuki Nihey, Shigekazu Ohmori, Takeshi Saito
42	2011年 9月19日	International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (2011年実験力学国 際会議)	Thermal Anisotropy of CNT/Aluminum Composites and Its Applications	Kazuya Shimanaka, Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Atsushi Kakitsuji
43	2011年 10月	ぶんせき 2011年9号	量子ドットを利用した統計学的 細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
44	2011年 10月12日	2011 Electrochemical meeting	Novel Concept Toward the Recognition of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality	Naotoshi Nakashim
45	2011年 10月13日	インテレクチャルカ フェ「持続可能な産業 発展を支える最先端 カーボン材料技術」	カーボンナノチューブのリスク 評価の考え方と評価技術開発	岸本充生
46	2011年 10月18日	6th NANOSMAT	Development of preparation of stable carbon nanomaterials dispersion in culture medium and ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes.	Haruhisa Kato

			Observation of protein corona for in vitro toxicity assessment	
47	2011年 11月8日	日本金属学会 2011年 秋期大会	高熱伝導性 Al/VGCF 複合材料への CNT 微量添加の効果	垣辻篤、佐々木克彦、伊藤洋平、永井明夫、片桐一彰
48	2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Challenge for toxicity assessment of nanomaterials by gene expression analysis	Katsuhide Fujita, Yasuo Morimoto, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Kazuhiro Yamamoto, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi
49	2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled nanoparticles: C60 fullerene, ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes.	Makiko Fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Kazuhiro Yamamoto, Hiroko Fukui, Masanori Horie, Reiko Nagano, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi, Katsuhide Fujita
50	2011年 11月11日	第32回表面科学セミナー	タンパク質や界面活性剤が表面吸着したナノ粒子の液中キャラクターゼーション	加藤晴久
51	2011年 11月15日	TRI 研究発表会	高熱伝導性複合材料の実用化研究	上野光保
52	2011年 11月17日	特定領域研究「カーボンナノチューブエレクトロニクス」研究会	薄膜トランジスタ応用に向けたカーボンナノチューブの制御	二瓶史行
53	2011年 11月28日	2011 MRS Fall Meeting	AA5.16: CVD-Synthesis of Highly-Graphitized Double-Wall Carbon Nanotubes by Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis Method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Motoo Yumura, Sumio Iijima, Takeshi Saito

54	2011年 11月30日	2011 MRS Fall Meeting	Advances in SWNT Forests: Growth, Characterization, Applications, and a Pilot Plant	梶賢治（登壇 徐鳴）
55	2011年 11月30日	2011 MRS Fall Meeting	Carbon Nanotube-based Novel Electrocatalyst for Fuel Cell	Naotoshi Nakashima
56	2011年 12月8日	第4回 化学工学会 3 支部合同福井大会	容器開封作業による作業環境中への発塵現象の検討および発塵性評価法の開発	松田智子、吉田幹生、押谷潤、後藤邦彰
57	2011年 12月12日	カーボンナノチューブ発見 20 周年記念ワークショップ (2011-CNT20)	Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Free Solution Electrophoresis	二瓶史行
58	2011年 12月12日	カーボンナノチューブ発見 20 周年記念ワークショップ (2011-CNT20)	THz 領域における SWCNTs の低温測定	鄭淳吉、岡崎俊也
59	2011年 12月13日	日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部主催 第43回材質制御研究会	VGCF/CNT をハイブリッド分散させたアルミニウム基高熱伝導性複合材料の開発	垣辻篤、佐々木克彦、伊藤洋平、永井明夫、片桐一彰
60	2011年 12月14日	微粒子科学技術研究講演会	液中分散ナノ材料の特性評価	加藤晴久
61	2012年 1月9日	50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition	Improvements of Thermal Conductivity of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network by Heat Treatments of CNT	Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Norio Takahashi, Akio Nagai, Yohei Ito, Atsushi Kakitsuji
62	2012年 1月24日	第7回ナノ・バイオメディカル学会大会	カーボンナノチューブの細胞影響評価の妥当性	堀江祐範
63	2012年 1月26日	日本熱物性学会「宇宙材料の熱物性とシステムデザイン」	カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性材料とその応用	佐々木克彦
64	2012年 2月15日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	カーボンナノチューブの自主安全評価手法の開発	岸本充生、橋本尚、橋本奈緒美、遠藤茂寿、小倉勇
65	2012年	シンポジウム「ナノ炭	ナノ炭素材料のためのリスク評	岸本充生

	2月15日	素材料革命への挑戦	価	
66	2012年 2月16日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	単層カーボンナノチューブとその複合材料の開発状況と応用製品開発の為に試料提供について	上野光保
67	2012年 2月18日	平成23年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノバイオエレクトロニクス基礎研究」	カーボンナノチューブをテンプレートとした分子ナノ構造創製とカーボンナノチューブ赤外吸収の起源	岡崎俊也
68	2012年 3月2日	American Physical Society March Meeting 2012	Fabrication of carbon nanotube TFTs for pressure-sensing device by printing method	Hiroyuki Endoh, Fumiyuki Nihey, Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya
69	2012年 3月3日	第14回化学工学会学生発表会	乾式振動攪拌によるナノ粒子発塵性評価法の検討	藤原恭子、吉田幹生、押谷潤、後藤邦彰
70	2012年 3月5日	東京大学先端科学技術研究センター、産業技術総合研究所 フロンティアセミナー 粒径別に見るエアロゾル計測 ～ 新研究領域および計測市場の創出を目指して～	工業ナノ材料の作業環境評価のための計測について	小倉勇
71	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
72	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グ	The World of CNT Forests-Development of a User Guide for CNTs	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Yasuaki Seki, Motoo Yumura, Kenji

		ラフェン総合シンポジウム		Hata
73	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	A generalized approach to achieve highly conductive CNT/elastomers based on solubility parameters	Seisuke Ata, Takaaki Mizuno, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
74	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	The strong effect of the dispersion process on the conductivity of a SWNT-rubber composite	Howon Yoon, Motoi Yamashita, Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
75	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Direct spinning and electrical resistivity of CNT yarns manufactured through eDIPS method	Shun Nakano, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Keita Kobayashi, Takeshi Saito
76	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Global-characterization of DWCNTs in specimen by Raman spectroscopy	Keita Kobayashi, Shigekazu Ohmori, Masaharu Kiyomiya, Takeshi Saito
77	2012年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	High-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography	Satoshi Asano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
78	2012年 3月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフ	Controlled Synthesis of Cyclic Olefin Polymer/Carbon Nanotube Composite Particles in Aqueous Solution	Hoang The Ban, Tsutomu Nagamune, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima

		エン総合シンポジウム		
79	2012年 3月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Fabrication of High Conducting NBR/SGCNT Composites Using a Wet-process	Masahiro Shigeta, Yui Kondo, Shoichi Toh, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Tsutomu Nagamune, Syo Matsumura, Naotoshi Nakashima
80	2012年 3月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第42回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Polyvinylchloride as a New Dispersing Agent for Supergrowth Carbon Nanotube	Masahiro Shigeta, Tsutomu Nagamune, Yui Kondo, Tadaoki Manba, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Naotoshi Nakashima
81	2012年 3月8日	26th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials	Low-cost separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes for mass production	Takeshi Tanaka, Satoshi Asano, Hiromichi Kataura
82	2012年 3月12日	Society of Toxicology (SOT) 51st SOT Annual Meeting	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled manufactured nanomaterials: ultrafine nickel oxide, C60 fullerene and carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Mototada Shichiri, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi
83	2012年 3月14日	International Symposium on Development of Core Technologies for Green Nanoelectronics	SWNT-Cu Composite with Ampacity of $10 \text{ E}+8 \text{ A/cm}^2$ : Route to Next-Generation Electronics	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
84	2012年 3月15日	応用物理学会 第59回応用物理学関係連合講演会	電界による金属型・半導体型 CNT の分離機構	二瓶史行、佐々木扶紗子、斎藤毅、井原和紀
85	2012年	2012年春期応用物理	大量生産に向けた 金属・半導体	田中丈士、浅野敏、片浦



	3月17日	学会	単層カーボンナノチューブの低コスト分離	弘道
86	2012年 3月28日	フランス CNRS セミナー	Optical properties of single-walled carbon nanotubes and encapsulated molecules inside them	岡崎俊也

平成24年度：126件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2012年 4月3日	ChemOnTubes 2012 conference, Arcachon, France	Advanced Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
2	2012年 4月13日	(独)産業技術総合研究所 / 日本を元気にする産業技術会議 インテレクチャルカフェ ナノ材料の利用に向けた安全性確保のための戦略 ～評価手法の開発と標準化～	ナノ材料の安全性をめぐる国内外の状況：法規制と研究開発	岸本充生
3	2012年 5月8日	アメリカ電気化学会 第221回アメリカ電気化学会年会	Tube length dependence of far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	岡崎俊也
4	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Investigation of effective dispersion process to achieve higher conductivity of single wall carbon nanotubes reinforced composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、小橋和文、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
5	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	A generalized approach to achieve highly conductive CNT composite based on solubility parameters	S. Ata, T. Mizuno, K. Kobashi, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata
6	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会 第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Diameter controlled synthesis of single-walled carbon nanotube forests for property improvement	陳国海、石康昭、フタバドン、湯村守雄、畠賢治
7	2012年 5月8日	INC8 グローバル委員会	Crystallinity Improvement of SWCNT forests through the	木村寛恵、フタバドン、湯村守雄、畠賢治

		第 8 回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Synthesis Optimization using the Super-Growth Method	
8	2012 年 5 月 8 日	INC8 グローバル委員会 第 8 回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	徐鳴、フタバドン、湯村守雄、畠賢治
9	2012 年 5 月 10 日	INC8 グローバル委員会 第 8 回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Efficient electrical power transport using carbon nanotube-copper composite with over 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
10	2012 年 5 月 10 日	INC8 グローバル委員会 第 8 回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	A Dispersion Strategy: Dendritic Carbon Nanotube Network Dispersion for Advanced Composites	小橋和文
11	2012 年 5 月 10 日	INC8 グローバル委員会 第 8 回 国際ナノテクノロジー会議(INC8)	Development of in vitro assay for evaluation of toxicity of single wall carbon nanotubes	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里沙、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、小原佐和江、藤田克英
12	2012 年 5 月 10 日	INC8 グローバル委員会 第 8 回国際ナノテクノロジー会議(INC8)	DEVELOPMENT OF SIMPLE AND COST-EFFECTIVE METHOD FOR EXPOSURE ASSESSMENT OF CARBON NANOTUBES	小倉勇、橋本奈緒美、小竹真理、齊藤敬三、岸本充生
13	2012 年 5 月 10 日	第 15 回産総研・新技術セミナー	～産総研の新しいカーボンナノチューブ応用技術～極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂	阿多誠介
14	2012 年 5 月 22 日	一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノ工業計測評価 WG 第 2 回会議	ナノ材料の作業環境計測：各国動向や計測例、課題	小倉勇
15	2012 年 5 月 29 日	高分子学会 第 61 回高分子学会年次大会	水系プロセスを用いた NBR/SGCNT 複合体の作成と電気特性評価	重田真宏、近藤友惟、藤昇一、ホアンテバン、上島貢、長宗勉、松村晶、中嶋直敏

16	2012年 5月30日	高分子学会 第61回高分子学会年 次会	EXPOSURE ASSESSMENT OF CARBON NANOTUBES	ホアンテバン、長宗勉、 重田真宏、上島貢
17	2012年 5月30日	高分子学会学会 第61回高分子学会年 次大会	金属性及び半導体性単層カー ボンナノチューブにおける選択的 分子認識の解明	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
18	2012年 6月8日	ナノ学会 ナノ学会10回大会	スーパーグロースCNT向け分散 剤としてのポリスチレン	重田真宏、長宗勉、近藤 友惟、萬羽忠興、ホアン テバン、上島貢、中嶋直 敏
19	2012年 6月11日	international symposium on carbon nanotube nanoelectronics 組織委 員会 international symposium on carbon nanotube nanoelectronics	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	境恵二郎、鄭淳吉、岡崎 俊也
20	2012年 6月11日	ISO ISO/TC 229 WG 3 - Health, Safety and Environment	Preparation and characterization method of nanomaterial dispersion in culture medium for in vitro toxicity assessment	加藤晴久
21	2012年 6月12日	Nano Science Technology Institute (NSTI), Nanotech 2012 Conference	The World of Carbon Nanotube Forests-Developing CNTs into an Industrial Material-	FUTABA Don
22	2012年 6月15日	ナノ学会 ナノ学会第10回大会	細胞有害性評価におけるCNT等 ナノ炭素材料分散調製手法の開 発	中村文子、加藤晴久
23	2012年 6月21日	SPE Japan Section 第5回 Plastics for appliance 講演会	スーパーグロース法によるカー ボンナノチューブの合成とその 応用	上島貢
24	2012年 6月21日	TechConnect World 2012, Nanotech	The World of Carbon Nanotube Forests-Developing CNTs into an Industrial Material-	Futaba Don、梶賢治
25	2012年 6月24日	NT12: Thirteenth	Mechanism of Electric-Field-Induced Separation of	佐々木扶紗子、井原和 紀、斉藤毅、二瓶史行

		International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes	
26	2012年 6月24～29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Effect of Sulfur precursors on diameter-controlling of SWCNTs by eDIPS method	清宮維春、平井孝佳、仲野瞬、桑原有紀、斎藤毅
27	2012年 6月24～29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Reaction analysis on CNT Growth mechanism by eDIPS method using <sup>13</sup> C carbon source	平井孝佳、清宮維春、桑原有紀、星和明、柴田怜那、仲野瞬、斎藤毅
28	2012年 6月25日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Super-Growth CNT Forests: Optimizing Form with Function	FUTABA Don
29	2012年 6月25日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	Xu Ming
30	2012年 6月26日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Controlled Synthesis of Cyclic Olefin Polymer/Carbon Nanotube Composites in Aqueous and Organic Solutions	ホアンテバン、長宗勉、重田真宏、上島貢
31	2012年	新化学技術推進協会	スーパーグロース法によるカー	上島貢

	6月26日	(JACI) 電子情報儀技術部 会・MEMS分科会 講 演会	ボンナノチューブの合成とその 応用	
32	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Mimicking the Chain structure of Polymers with Long Single-walled Carbon Nanotubes for Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites	S. Ata, T. Mizuno, K. Kobashi, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata
33	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Micro-patternable carbon nanotube-copper composite exceeding current density tolerance of metals by over 100 times	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
34	2012年 6月29日	NT12: Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Supramolecular Hybrid of Metal Nanoparticles, Porphyrin Polymer and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
35	2012年 6月30日	第49回化学関連支部 合同九州大会	金属性及び半導体性単層カー ボンナノチューブ表面における分 子との相互作用解析	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
36	2012年 7月3日	9th international conference on nanosciences and nanotechnologies 組織 委員 (N.Tagmatarchis 教授, Theoretical & Physical Chemistry Institute, NHRF, Greece) 9th international conference on	Molecular Nanostructures inside Single-Walled Carbon Nanotubes	岡崎俊也

		nanosciences and nanotechnologies		
37	2012年 7月16日	Elsevier Colloids and Nanomedicine 2012	Characterization of colloidal nanomaterial suspension with bio-surfactant using pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR), asymmetrical flow field-flow fractionation (AFFFF), and dynamic light scattering (DLS) methods	加藤晴久、中村文子
38	2012年 7月18日	日本毒性学会 第39回日本毒性学会 学術年会	イメージングサイトメーターを用いた単層カーボンナノチューブの新規な細胞毒性評価手法の開発	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、小原佐和枝、藤田克英
39	2012年 7月19日	つくばイノベーションアリーナナノテクノロジー拠点運営最高会議 第3回つくばイノベーションアリーナ (TIA-nano) 公開シンポジウム	材料の未来を支える CNT	村井美宏
40	2012年 8月27日	応用物理学会 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会	印刷形成 CNT チャンネルのモロロジー制御によるトランジスタの高均一化	沼田秀昭、井原和紀1、齋藤毅、遠藤浩幸1、二瓶史行 (INEC)
41	2012年 8月28~30 日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	低流量サーモデニューダーの開発と評価：ナノ材料の作業環境計測への適用	小倉勇、齊藤敬三、桜井博、岸本充生
42	2012年 8月28~30 日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	炭素分析と簡易計測装置による CNT の作業環境濃度計測手法	橋本奈緒美、小倉勇、岸本充生
43	2012年 8月28~30 日	日本エアロゾル学会 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会	工業ナノ材料の飛散性評価試験	小倉勇、小竹真理、桜井博、蒲生昌志、岸本充生、後藤邦彰

44	2012年 8月31日	カーボンナノチューブを固定相とするアフィニティークロマトグラフィー技術の開発	高分子学会九州支部フォーラム、鹿児島大学	藤ヶ谷剛彦
45	2012年 9月4日	ニューセラミック懇話会 第203回研究会「ニューカーボン: グラフェンとナノチューブ」	単層カーボンナノチューブ複合材料の開発と実用化に向けて	上野光保
46	2012年 9月4日	炭素材料学会 2012年第8回(9月)スキルアップセミナー 「1日でわかるグラフェン: 応用編ーエレクトロニクス応用からエネルギー貯蔵材料まで」	グラフェンの低温大面積合成と透明導電膜応用	長谷川雅考
47	2012年 9月5日	Chinese Academy of Sciences, and National Center for Nanoscience and Technology of China The 6th International Conference on Nanotoxicology (Nanotoxicology 2012)	Influence of single-wall carbon nanotubes on the phagocytic function of alveolar macrophages	藤田克英、福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生
48	2012年 9月5日	Chinese Academy of Sciences, and National Center for Nanoscience and Technology of China The 6th International Conference on Nanotoxicology (Nanotoxicology 2012)	Cellular responses induced by single-wall carbon nanotubes in alveolar epithelial cells	福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、宮内亜里砂、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、藤田克英

49	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Difference in encapsulated AgBr lifetime between 12CNTs and 13CNTs 3P-3 電子線照射下に於ける 12CNT および 13CNT に内包され た臭化銀の寿命の差異	Keita Kobayashi, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda
50	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	カーボンナノチューブ複合物質 の創製と評価	岡崎俊也
51	2012年 9月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	Catalyst Particle Array Formation Process Adjusted for Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Forest with Different Structures	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura , Kenji Hata
52	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Highly pure semiconducting single-wall carbon nanotubes obtained by stable electric-field-induced layer formation	佐々木扶紗子、井原和 紀、斎藤毅、二瓶史行
53	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	Reaction analysis on CNT Growth mechanism by eDIPS method using 13C carbon source	平井孝佳、清宮維春、桑 原有紀、星和明、柴田怜 那、仲野瞬、斎藤毅
54	2012年 9月5～7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	Patterned Carbon Nanotubes Thin Films Fabricated by Polystyrene-Nanosphere Templating	桑原有紀、平井孝佳、斎 藤毅



55	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Optimizing dispersion structure of SWNT for high electrically-conductive rubber composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
56	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Super-Growth SWNT/rubber composite with extruder for commercial applications	阿多誠介、水野貴瑛、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
57	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	A CNT-Cu composite possessing 100-times higher electrical current-carrying-capacity than metals.	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
58	2012年 9月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第43回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	反応射出成型法を用いたポリマー/カーボンナノチューブ樹脂複合体の合成と電気特性評価	ホアンテバン、重田真宏、上島貢
59	2012年 9月6～8日	Organizing Committee, ICFPE2012 ICFPE2012: The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics	Pressure Sensing with Carbon Nanotube Thin-Film Transistors	二瓶史行
60	2012年 9月11～14日	公益社団法人応用物理学会 2012年(平成24年)秋季第73回応用物理学会学術講演会	カーボンナノチューブ薄膜トランジスタを用いた圧力センシング	二瓶史行、遠藤浩幸1、沼田秀昭、井原和紀、関谷剛2、染谷隆夫2 (INEC、2東京大学)
61	2012年	応用物理学会	単層カーボンナノチューブの大	浅野敏、久保田真理子、

	9月12日	第73回応用物理学会 学術講演会（愛媛、松 山）	規模金属/半導体分離法の開発	牧野かおり、田中丈士、 片浦弘道
62	2012年 9月12日	応用物理学会 第73回応用物理学会 学術講演会（愛媛、松 山）	SWCNT 透明導電膜作製における 基板表面処理効果	西山聡子、田中丈士、片 浦弘道
63	2012年 9月14日	日本学術振興会 炭素材料第117委員 会 第303回委員会	スピコート法により調製した 炭素超薄膜の TEM 観察	吉澤徳子、曾根田靖、児 玉昌也
64	2012年 9月18日	NAP Nanomaterials: application & properties '2012	Characterization of nanomaterials in liquid phase for nanotoxicological assessment	加藤晴久
65	2012年 9月19日	高分子学会 第61回高分子討論会	スーパージェロス CNT 向け分散 剤としてのポリスチレン	重田真宏、近藤友惟、萬 羽忠興、ホアンテバン、 上島貢、中嶋直敏
66	2012年 9月20日	高分子学会 第61回高分子討論会	反応射出成型法を用いた環状オ レフィンポリマー/カーボンナ ノチューブ樹脂複合体の合成と 電気特性評価	ホアンテバン、長宗勉、 重田真宏、上島貢
67	2012年 9月20日	分子科学会 第6回分子科学討論 会 2012 東京	単層 CNT における遠赤外吸収機 構の解明	森本崇宏、鄭淳吉、岡崎 俊也
68	2012年 9月20日	The Indian Scientists Association in Japan (ISAJ) “Frontiers in Science & Technology: Successes and Emerging Challenges”, Indian Embassy Auditorium, 2-2-11, Kudan Minami, Chiyoda-ku, Tokyo.	Light-weight, CNT-Cu conductor with 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
69	2012年 9月24日	京都大学、Harvard 大 学	Risk Assessment as a requirement for nanomaterial innovation:	Atsuo Kishimoto

		Applications and Environmental Health and Safety Implications of Engineered Nanomaterials and Nanotechnology (Kyoto, Japan)	Regulatory status and voluntary approaches	
70	2012年 9月25日	IUMRS-ICEM 2012	Low Temperature Graphene Synthesis by Microwave Plasma CVD and Its Roll-to-Roll Production	長谷川雅考
71	2012年 9月26日	表面技術協会 第126回講演大会	プラズマ CVD で合成したグラフェン透明導電膜の酸処理による導電性向上	石原正統、山田貴壽、嶋田那由太、長谷川雅考
72	2012年 9月27日	表面技術協会 第126回講演大会	プラズマ CVD で合成したグラフェン透明導電膜によるタッチパネル試作	嶋田那由太、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
73	2012年 10月4日	Recent Progress in Graphene Research 2012 (RPGR2012)	Low Temperature Graphene Synthesis by Microwave Plasma CVD and Its Roll-to-Roll Production	長谷川雅考
74	2012年 10月9日	日本電気化学会、アメリカ電気化学会 PRiME 2012 Joint International Meeting	Far-Infrared Absorption of Single-Walled Carbon Nanotube Films	森本崇宏、境恵二郎、岡崎俊也
75	2012年 10月15,16日	社団法人日本レオロジー学会 高分子加工技術研究会 第24回高分子加工技術討論会	単層カーボンナノチューブ合成と複合材料への応用	上島貢
76	2012年 10月23日	日本機械学会 マイクロナノ工学シンポジウム	マイクロ流体デバイスを用いた VGCF の配向制御	大野木茂、佐々木克彦、黒田明慈、張旭、片桐一彰、高橋教雄、永井明夫、伊藤洋平、垣辻篤
77	2012年 10月26日	産総研 2012 オープンラボ	チタン並の熱伝導率をもつ長尺単層 CNT/炭素繊維/ゴム複合材料	阿多誠介
78	2012年 10月28~31日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project	Evaluating usefulness and responses of portable aerosol measuring instruments when measuring carbon	橋本奈緒美、小倉勇、岸本充生

		SENN2012	nanotubes	
79	2012年 10月28～31日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Development and evaluation of thermodenuder for separation of background volatile aerosol particles from airborne nanomaterials	小倉勇、齊藤敬三、岸本 充生
80	2012年 10月29日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Characterization of CNT Suspension using Flow Field-Flow Fractionatio and Dynamic Light Scattering methods for Toxicity Assessment	加藤晴久、中村文子、藤 田克英、遠藤茂寿、衣笠 晋一
81	2012年 10月29日	NANODEVICE" EU 7th Framework Programme Project SENN2012	Development of Preparation method of Dispersion of Carbon Nanotubes in Culture Medium for in vitro toxicity assessment	中村文子、加藤晴久
82	2012年 10月30日	粉体工学会 第50回粉体に関する 討論会	容器開封作業に伴うナノ粒子の 発塵挙動	後藤邦彰、松田智子、藤 原恭子、吉田幹生、押谷 潤(岡山大学)、小倉勇
83	2012年 11月2日	高分子学会 2012 ポリマー材料フ ォーラム	高アスペクト比の単層カーボン ナノチューブを用いた導電性と 機械特性に優れた導電性ゴム	阿多誠介、水野貴瑛、尹 好苑、湯村守雄、畠賢治
84	2012年 11月7～9日	高分子ミクロスフェ ア討論会運営委員会 第17回高分子ミク ロスフェア討論会	ラテックスを利用したカーボン ナノチューブ/ゴム複合材料	ホアンテバン、重田真 宏、上島貢
85	2012年 11月8～9日	太陽エネルギー学会	高熱伝導性複合材料による集熱/ 放熱促進効果の検証	片桐一彰、伊藤洋平、山 田昇
86	2012年 11月13～15日	CEA, MINATEC など Nanosafe 2012-3rd International Conference on Safe production and use of nanomaterials (Grenoble, France)	RELEASE CHARACTERISTICS OF SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES DURING MANUFACTURING AND HANDLING	Isamu Ogura, Mari Kotake, Naomi Hashimoto, Kuniaki Gotoh, Atsuo Kishimoto
87	2012年 11月13～15日	CEA, MINATEC など Nanosafe 2012-3rd International Conference on Safe	POTENTIAL RELEASE OF CARBON NANOTUBES FROM CNT COMPOSITES DURING GRINDING PROCESS	Isamu Ogura, Mari Kotake, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima, Keizo Saito, Naomi Hashimoto, Atsuo

		production and use of nanomaterials (Grenoble, France)		Kishimoto
88	2012年 11月14日	International Union for Surface Finishing (IUSF) Interfinish 2012	Improvement of electrical conductivity of graphene synthesized by surface-wave plasma chemical vapor deposition by doping with HNO <sub>3</sub>	石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
89	2012年 11月16日	GE ヘルスケアジャパン IN Cell User's Day 2012	IN Cell Analyzer 2000 による単層カーボンナノチューブの細胞影響評価の研究 ～ナノ材料の細胞影響を形態変化で評価する～	永野麗子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸 順子、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、衣笠晋一、橋本 尚、岸本充生、小原佐和枝、藤田克英
90	2012年 11月19日	長野県工業技術総合センター	スーパーグロース CNT の最近の話題・その応用と展望	山田健郎
91	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	酸処理によるプラズマ CVD グラフェンの導電性向上	石原正統、山田貴壽、嶋田那由太、長谷川雅考
92	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	スロットアンテナ型マイクロ波プラズマ CVD 法によるグラフェンのロール to ロール合成	山田貴壽、金載浩、石原正統、長谷川雅考
93	2012年 11月19日	ニューダイヤモンドフォーラム 第26回ダイヤモンドシンポジウム	プラズマ CVD グラフェンで試作したタッチパネルの性能評価	嶋田那由太、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
94	2012年 11月26日	2012 MRS Fall Meeting	A roll-to-roll graphene deposition with 594 mm width by using a slot antenna type microwave plasma CVD toward an industrial mass production	山田貴壽、金載浩、石原正統、長谷川雅考
95	2012年 11月29日	第39回炭素材料学会年会	BBL ポリマーから調製した炭素超薄膜における網面垂直/平行配向の TEM 観察	吉澤徳子、曾根田靖、児玉昌也
96	2012年 11月30日	第39回炭素材料学会年会	高分子薄膜からの優先配向を制御した炭素超薄膜の作製	曾根田靖、吉澤徳子、児玉昌也

97	2012年 11月30日	プラスチック成型加工学会 成型加工シンポジア'12(東海)	2軸押し出しによる長尺単層CNTを用いた高導電性ゴム材料開発	水野貴瑛、阿多誠介、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
98	2012年 12月1日	プラスチック成型加工学会 第20回プラスチック成型加工学会 秋季大会(成型加工シンポジア'12)	長尺単層CNT分散技術による高導電性ゴム材料の開発	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
99	2012年 12月1日	プラスチック成型加工学会 成型加工シンポジア'12(東海)	2軸押し出しによる長尺単層CNTを用いた高導電性ゴム材料開発	水野貴瑛、阿多誠介、尹好苑、湯村守雄、畠賢治
100	2012年 12月7日	平成24年九州支部特別講演会および工場見学会	高分子化学の目で見たナノカーボン-基礎と応用	中嶋直敏
101	2012年 12月10日	日本分析化学会 高分子分析研究懇談会	ナノ有害性評価における液中特性解析	加藤晴久
102	2012年 12月14日	WPI-MANA 独立行政法人物質・材料研究機構	Soluble Carbon Nanotubes—Fundamental and Advanced Materials Design-	Naotoshi Nakashima
103	2013年 1月7日	50th AIAA Aerospace Sciences Meeting (アメリカ航空宇宙学会 第50回航空宇宙科学会議)	IGBT Cooling System Using High Thermal Conductive Aluminum Based Composite Containing VGCF-CNT Network	Katsuhiko Sasaki, Akiyuki Kuroda, Kazuaki Katagiri, Norio Takahashi, Akio Nagai, Yohei Ito, Masateru Takahashi, Yasuhiro Tanaka, Atushi Kakitsuji
104	2013年 2月1日	高分子学会 高分子ナノテクノロジー研究会(協賛:産総研) 第11回高分子ナノテ	スーパージョイント法によるカーボンナノチューブの合成とその応用	上島貢

		クノロジー研究会講座		
105	2013年 2月5日	国際光工学会 (The International Society for Optical Engineering, SPIE) Photonic West/LASE	Laser patterning of graphene using pulsed UV laser irradiation	佐々木毅、山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
106	2013年 2月6日	産業技術総合研究所 平成24年度産業技術 連携推進会議、ナノテ クノロジー・材料部 会、製造プロセス部会 合同研究発表会	カーボンナノチューブ有害性評 価のための支援技術の開発	藤田克英
107	2013年 2月23日	第13回リング・チュ ーブ超分子研究会	カーボンナノチューブカラムに よるクロマトグラフィー	藤ヶ谷剛彦
108	2013年 3月1日	Organizing Committee, ITC2013 The 9th International Thin-Film Transistor Conference (ITC2013, March 1-2, 2013, The University of Tokyo, Japan)	Carbon-Nanotube Thin-Film Transistors for Printed Electronics	二瓶史行
109	2013年 3月1日	産業技術総合研究所 自己組織化ナノ材料 の過去、現在、未来を 考えるシンポジウム	グラフェン透明導電フィルムの レーザー加工技術の開発	佐々木毅、山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
110	2013年 3月7日	International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM2013)	High-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes; improvement in preparation of SWCNTs dispersion	田中丈士、浅野敏、片浦弘道

111	2013年 3月11日	Society of Toxicology (SOT) 52nd SOT Annual Meeting	Cellular responses induced by single-wall carbon nanotubes with varying physical properties in alveolar epithelial cells	藤田克英、福田真紀子、 遠藤茂寿、加藤晴久、篠 原直秀、永野麗子、堀江 祐範、橋本尚、岸本充生
112	2013年 3月11日～ 13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Electric-field-induced layer formation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes in D2O -H2O mixtures	佐々木扶紗子、井原和 紀、斎藤毅、二瓶史行
113	2013年 3月11日～ 13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	2P-31 鋳型法による超伝導金属 炭化物のカーボンナノチューブ 内部への内包	小林慶太、斎藤毅、清宮 維春、保田英洋
114	2013年 3月12日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	Improvement of CNT properties through a post synthetic treatment	松本尚之、大島あずさ、 湯村守雄、二葉ドン、畠 賢治
115	2013年 3月12日	第44回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	マイクロ波プラズマ CVD 法によ り堆積させたグラフェン膜の電 気伝導特性評価	沖川侑揮、津川和夫、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
116	2013年 3月12日	第44回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Fundamental and Advanced Materials Design of Soluble Carbon Nanotubes	中嶋直敏
117	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第44回 フラーレ ン・ナノチューブ・グ ラフェン総合シンポ ジウム	Modeling the catalyst formation process to achieve diameter and density control of single-wall carbon nanotube forests	Shunsuke Sakurai, Don N Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata



118	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第44回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Electromigration suppression in copper by carbon nanotubes : A mechanistic insight	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata, Motoo Yumura
119	2013年 3月13日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第44回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	単層カーボンナノチューブバンドル界面における分子認識	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
120	2013年 3月18日	American Physics Society American Physics Society General Meeting (APS)	Developing Single-Wall Carbon Nanotubes into an Industrial Material through the Super-Growth CVD Method	FUTABA Don
121	2013年 3月20日	Physics Colloquium of Brigham Young University, Provo, Utah, USA	“Super-Growth” Carbon Nanotubes Forests: Science, Application, and Industrialization	FUTABA Don
122	2013年 3月22日	日本化学会第93春季年会	単層カーボンナノチューブバンドル界面における分子認識の解析	柳鐘泰、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
123	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会 春季学術講演会	MWPCVD法によるグラフェンのRoll-to-Roll合成の銅箔膜厚依存性	山田貴壽、加藤隆一、嶋田那由太、植草和輝、石原正統、長谷川雅考
124	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会 春季学術講演会	BBLポリマーから調整した網面垂直/水平配向炭素薄膜の異方性評価	小田原玄樹、曾根田靖、吉澤徳子、児玉昌也
125	2013年 3月29日	応用物理学会 第60回応用物理学会 春季学術講演会	ヘリウムを用いたグラフェンプラズマCVD	津川和夫、加藤隆一、山田貴壽、長谷川雅考
126	2013年 3月30日	応用物理学会 第60回応用物理学会 春季学術講演会	グラフェンCVD用銅基板のHe/H <sub>2</sub> プラズマ処理	加藤隆一、津川和夫、山田貴壽、長谷川雅考

平成25年度：122件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2013年 4月12日	日本学術振興会 産学協力委員会 炭素 材料第117委員会 第3 05回	BBLポリマーから調製した網面 水平/垂直優先配向炭素薄膜の評 価	小田原玄樹、曾根田靖、 吉澤徳子、児玉昌也
2	2013年 4月13日	Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science & Technology Rice University Guadalupe Workshop	Reaction-mechanism analysis on the CNT Growth by eDIPS method using 13C carbon source	平井孝佳、桑原有紀、清 宮維春、斎藤毅
3	2013年 4月13日	Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science & Technology Rice University Guadalupe Workshop	Effect of the additional carbon source on the growth of double-walled carbon nanotubes by eDIPS method and their characterization by Raman spectroscopy	桑原有紀、小林慶太、清 宮維春、平井孝佳、大森 滋和、ビカウ シュクラ (AIST)、斎藤毅
4	2013年 4月17.18日	IDTechEx Ltd. Graphene LIVE! Europe, 2013.	Extending the current-carrying-capacity of copper using carbon nanotubes	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kobashi Kazufumi, Atsuko Sekiguchi, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
5	2013年 4月23日	Electronic Journal 第 1682回 Technical Seminar	グラフェン量産技術への展望	長谷川雅考
6	2013年 5月9日	日本真空学会 2013年 5月研究例会/日本表 面科学会 第77回表 面科学研究会	マイクロ波プラズマ CVD 法を用 いたグラフェンの Roll-to-Roll 合 成	山田貴壽、石原正統、長 谷川雅考
7	2013年 5月13日	17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17)	Anisotropy Evaluation of Carbon Films with Controlled Perpendicular/Parallel Orientation of Carbon Layers synthesized from BBL Polymer	小田原玄樹、曾根田靖、 吉澤徳子、児玉昌也
8	2013年	223rd ECS Meeting,	One-Pot Extraction of Right- and	Kojiro Akazaki,

	5月13日	Toronto, CN,	Left-Handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers	Fumiyuki Toshimitsu, Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
9	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN,	Remarkably Durable Polymer Electrolyte	Naotoshi Nakashima, M.R.Berber, Tsuyohiko Fujigaya
10	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN	Thermodynamics on Soluble Carbon Nanotubes: How Do Molecules Replace Surfactants On Carbon Nanotubes	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima
11	2013年 5月13日	223rd ECS Meeting, Toronto, CN	Polymer Electrolyte Fuel Cell Free from Acid Leaching Shows Remarkably High Durability under High Temperature Operation	Tsuyohiko Fujigaya, M.R.Berber, Naotoshi Nakashima
12	2013年 5月15日	日本産業衛生学会 第86回日本産業衛生学会	カーボンナノチューブの in vitro 細胞影響評価における分散剤の影響の検討	堀江祐範、加藤晴久、遠藤茂寿、藤田克英、森本泰夫
13	2013年 5月15日	アメリカ電気化学会 第223回アメリカ電気化学会年会	Optical response of single-walled carbon nanotubes in far-infrared region	森本崇宏、岡崎俊也
14	2013年 5月29日	社団法人高分子学会 第62回高分子学会年次大会	ミセル内部空間を利用したカーボンナノチューブ複合体の作製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
15	2013年 5月30日	&Tech グラファイト系複合型 高熱伝導材料の開発・設計と電子機器発熱対策部材としての応用	CNT 複合放熱材料の熱特性と冷却効果	阿多誠介、上野光保
16	2013年 5月30日	社団法人高分子学会 第62回高分子学会年次大会	高分子分散剤による液中安定分散ナノ材料調製方法の検討	中村文子、加藤晴久
17	2013年 6月7日	日本エアロゾル学会 第9回エアロゾルシンポジウム「入門セミナー」身近なエアロゾ	工業ナノ材料の作業環境評価	小倉勇

		ルの計測と評価		
18	2013年 6月8日	ナノ学会 ナノ学会第11回大会	改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部空間への金属炭化物の導入	小林慶太1、穴田智史1、永瀬丈嗣1、斎藤毅、清宮維春、保田英洋1（1大阪大）
19	2013年 6月12日	サイエンス&テクノロジーセミナー	グラフェン技術の最先端	長谷川雅考
20	2013年 6月13日	一般社団法人日本粉体工業技術協会混合・成形分科会 平成25年度第1回混合・成形分科会	CNTの排出・暴露評価	小倉勇
21	2013年 6月19日	日本毒性学会 第40回日本毒性学会学術年会	単層および多層カーボンナノチューブの生態毒性評価：水生生物に与える影響	橋本尚、吉田喜久雄、小原佐和枝、岸本充生
22	2013年 6月21日	KANEKA/SKKU Incubation Center International Symposium 2013	Low Temperature Graphene Synthesis by Plasma Chemical Vapor Deposition toward Roll-to-Roll Production	長谷川雅考、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、山田貴壽、石原正統
23	2013年 6月24日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Modulating and Modeling of Catalyst Formation Process for Diameter and Density Control of Single-wall Carbon Nanotube Forests	Shunsuke Sakurai, Masayasu Inaguma, Don N Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
24	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	The effect of adding N-containing compounds on the floating-catalyst chemical vapor deposition synthesis of single-wall carbon nanotubes.	Shigekazu Ohmori, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
25	2013年	NT13: The Fourteenth	One-step synthesis of NbC nanowire	Keita Kobayashi1,

	6月25日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	within inner space of carbon nanotubes by template method	Satoshi Anada <sup>1</sup> , Takeshi Nagase <sup>1</sup> , Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Qing Wang <sup>2</sup> , Ikuya Wakamori <sup>2</sup> , Ryo Kitaura <sup>2</sup> , Hisanori Shinohara <sup>2</sup> , Hidehiro Yasuda <sup>1</sup> (1 大阪大学, 2 名古屋大学)
26	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	High-throughput separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes; improvement in preparation of SWCNTs dispersion	田中丈士、浅野敏、久保田真理子、牧野かおり、藤井俊治郎、片浦弘道
27	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Porous Patterned Carbon Nanotubes Thin Films Fabricated by Polystyrene-Nanosphere Templating	栞原有紀、平井孝佳、斎藤毅
28	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Reaction-mechanism analysis on the CNT Growth by eDIPS method using <sup>13</sup> C carbon source	平井孝佳、大森滋和、桑原有紀、清宮維春、斎藤毅
29	2013年 6月25日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and	Thermodynamics on Soluble Carbon Nanotubes: How Do DNA Molecules Replace Surfactants on Carbon Nanotubes in water	Yuichi Kato, Ayaka Inoue, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima

		Application of Nanotubes Aalto University School of Science		
30	2013年 6月26日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	A long SWCNT dispersion method for improving the electrical conductivity of rubber composites	尹好苑、山下基、阿多誠介、湯村守雄、畠賢治
31	2013年 6月26日	NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes Aalto University School of Science	Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Based on Carbon Nanotubes Shows Remarkable Durability	Naotoshi Nakashima
32	2013年 6月29日	MSIN13: International Conference on the Science and Application of Nanotubes 7th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Low-cost and high-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes toward industrial production	田中丈士、浅野敏、久保田真理子、牧野かおり、平野篤、藤井俊治郎、片浦弘道
33	2013年 6月29日	MSIN13: International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Optical Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Far-Infrared Region	岡崎俊也

		7th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes		
34	2013年 7月1日	Environmental OMICS (EOMICS) Second International Conference on Environmental Omics (EOMICS) in conjunction with the International Congress of Toxicology (ICT)	Comparison of the global gene expression of human type II alveolar epithelial cell lines inhaled single-wall carbon nanotubes.	福田真紀子、加藤晴久、遠藤茂寿、丸順子、中村文子、永野麗子、内野加奈子、篠原直秀、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生、藤田克英
35	2013年 7月1日	Environmental OMICS (EOMICS) Second International Conference on Environmental Omics (EOMICS) in conjunction with the International Congress of Toxicology (ICT)	Effects of single-wall carbon nanotubes on gene expressions in rat alveolar macrophages	藤田克英、福田真紀子、遠藤茂寿、加藤晴久、丸順子、中村文子、内野加奈子、篠原直秀、小原佐和枝、堀江祐範、衣笠晋一、橋本尚、岸本充生
36	2013年 7月1日	FFF com FFF2013	Size and Size-Distribution Determination of Nanomaterials in Aqueous Medium Using Various Particle Sizing Methods	加藤晴久
37	2013年 7月3日	The 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies	Synthesis of Ultrathin Graphite Films with Controlled Preferential Orientation of Carbon Layers	曾根田靖、小田原玄樹、吉澤徳子、児玉昌也
38	2013年 7月6日	第50回化学関連支部合同九州大会	ミセル内部空間を重合場として利用した新規カーボンナノチューブ複合体の創製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
39	2013年 7月26日	筑波大学 2013 Tsukuba	Effects of catalytic metals remaining in single-wall carbon nanotubes in	福田真紀子、鈴木博章（筑波大学大学院）、藤

		Nanotechnology Symposium (TNS' 13)	human type II alveolar epithelial cell lines	田克英
40	2013年 7月30日	Electronic Journal 第1808回 Technical Seminar	低抵抗グラフェン透明導電膜の開発動向	長谷川雅考
41	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム	Diameter-Dependent Threshold Voltages of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors	二瓶史行、菊地悠太、佐々木扶紗子、井原和紀、沼田秀昭、葉原有紀、大森滋和、斎藤毅
42	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム	Highly Conductive CNT/Polymer Composite on Arbitrary Rubber Matrices Based on Thermodynamics	阿多誠介、尹好苑、Subramaniam Chandramouli、水野貴瑛、山田健郎、畠賢治
43	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム	Interplay of wall number and diameter on the electrical conductivity of carbon nanotube thin films	陳国海
44	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム	Influence of dispersion state of long SWCNTs on the electrical conductivity of composites	尹好苑、阿多誠介、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
45	2013年 8月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム	Thermally conductive SG-CNT-Cu composite with low thermal expansion	保田ゆづり、Chandramouli Subramaniam、阿多誠介、湯村守雄、山田健郎、フタバドン、畠賢治
46	2013年	フラーレン・ナノチュ	The effect of adding N-containing	Shigekazu Ohmori,



	8月6日	ープ・グラフェン学会 第45回フラーレン・ ナノチューブグラフ ェン総合シンポジウ ム	compounds on the eDIPS-CVD synthesis of SWCNTs	Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito
47	2013年 8月10日	Pradeep Research Group and Department of Science and Technology (DST), India. Emerging Interfaces of Molecular Materials (EIMM)	Electromigration suppression by carbon nanotubes in copper for a 100 times higher current carrying capacity	Chandramouli Subramaniam、山田健 郎、フタバドン、畠賢治
48	2013年 8月19日	15th Asian Chemical Congress 2013	Temperature and Roll-to-Roll Synthesis of Graphene by Plasma CVD for Transparent Conductive Film Applications	長谷川雅考、津川和夫、 加藤隆一、沖川侑揮、山 田貴壽、石原正統
49	2013年 8月28日	日本エアロゾル学会 第30回エアロゾル科 学・技術研究討論会	作業現場における簡易計測装置 を用いたカーボンナノチューブ (CNTs)環境計測手法の提案	橋本奈緒美、小倉勇、小 竹真理、岸本充生、本田 一匡
50	2013年 8月29日	JST 先端的低炭素化 技術開発「現実的CNT アプリケーション技 術による 革新的超軽量強化複 合材料量産化技術の 開発」プロジェクト 招待講演 第1回カーボンナノ チューブコンポジッ トワークショップ	カーボンナノチューブと炭素繊 維のネットワーク構造を用いた 複合材料とその応用	佐々木克彦(北海道大学 教授)
51	2013年 9月5日	ChinaNANO 2013 ChinaNANO 2013, Beijing, China. Sep.5-7, 2013	Synthesis and Characterization of Double-Walled Carbon Nanotubes by eDIPS Method	M Kiyomiya, K Kobayashi (Osaka Univ.), S Ohmori, B Shukla, T Hirai, Y Kuwahara, and T Saito
52	2013年 9月10日	The 5th International	Characterization of the Electrical Properties and Raman Mapping for	沖川侑揮、加藤隆一、谷 将広、山田貴壽、石原正

		Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	Graphene Films Synthesized by Microwave Plasma CVD	統、長谷川雅考
53	2013年 9月10日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	High quality and large area multilayer graphene from ultra-thin polymer film	村上睦明
54	2013年 9月11日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	High-quality Graphene Synthesis of Plasma CVD using Extremely Low-concentration of Carbon Source	加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
55	2013年 9月12日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	乳化開環メタセシス重合を用いた環状オレフィンポリマーナノパーティクルの合成と用途開発	ホアンテバン1、長宗勉1、重田真宏、角替靖男1、上島貢 (1日本ゼオン)
56	2013年 9月12日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	エポキシ基含有イオン液体とスーパーグロースCNTを用いた高導電エポキシ樹脂の研究	重田真宏、萬羽忠興、上島貢
57	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	長尺単層CNTの分散制御による高導電性ゴム複合材料の開発	尹好苑、山下基、阿多誠介、山田健郎、畠賢治
58	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	熱力学的アプローチによる高導電性CNT/ゴム複合材料の作成	阿多誠介、尹好苑、Subramaniam Chandramouli、西澤あゆみ、水野貴瑛、山田健郎、畠賢治
59	2013年 9月13日	公益社団法人高分子学会 第62回高分子討論会	ミセル内部での重合反応を利用した新規カーボンナノチューブ複合体の作製	堤優介、中嶋直敏、藤ヶ谷剛彦
60	2013年 9月13日	The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013)	Transfer of graphene synthesized onto polyimide / Cu substrate	嶋田那由太、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
61	2013年 9月13日	Electrolyte Fuel Cell, Catalytic Concepts for Energy	Carbon Nanotube-based Remarkably Durable High Temperature Polymer	Naotoshi Nakashima
62	2013年 9月16日	応用物理学会	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network	沼田秀昭、佐々木扶紗子、斎藤毅、二瓶史行

		2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会	Transistors	
63	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	カーボンナノチューブ長に共鳴した遠赤外・テラヘルツ吸収	森本崇宏
64	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	マイクロ波プラズマCVD法で合成したグラフェン膜の電気伝導特性評価とラマンマッピング評価	沖川侑揮、津川和夫、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考
65	2013年 9月17日	応用物理学会 第74回応用物理学会 秋季学術講演会	超低炭素源濃度プラズマCVD法による高品質グラフェン合成	加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
66	2013年 9月18日	日本金属学会 日本金属学会第153 回講演大会	改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部への炭化ニオブナノワイヤーの形成	小林慶太1、永瀬丈嗣1、保田英洋1、穴田智史1、斎藤毅、清宮維春、北浦良2、王青2、若森育也2、篠原久典2(1大阪大学、2名古屋大学)
67	2013年 9月24日	SSDM 2013 Organizing Committ 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013)	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network Transistors	殿内規之1、遠藤浩幸1、二瓶史行、沼田秀昭、横田知之2、関谷毅2、染谷隆夫2(1NEC、2東京大学)
68	2013年 9月24日	Elsevier 8th NANOSMAT	Characterization of the Geometry of Nanomaterials by Multi-Angle Depolarized Dynamic Light Scattering	中村文子、加藤晴久
69	2013年 9月24日	第128回表面技術協会講演大会	銅箔を用いた表面波プラズマCVD処理による高品質グラフェンの合成	石原正統、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
70	2013年 9月25日	Elsevier 8th NANOSMAT	Determination of Size Distribution of Nanomaterials in Liquid Phase: A comparison of Dynamic Light Scattering and Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering methods	加藤晴久、中村文子
71	2013年	情報機構セミナー	グラフェンの大量合成技術と透	長谷川雅考

	9月25日	AC13	明導電膜への応用展開	
72	2013年 9月26日	シーズとニーズ・2013 年度特別例会(1)第 18回 WORKSHOP 成 膜	数々のすぐれた機能を持つグラ フェンは、どう作られ(量産は?) そしてその用途は	長谷川雅考、津川和夫、 加藤隆一、沖川侑揮、山 田貴壽、石原正統、嶋田 那由太
73	2013年 10月1日	CEREBA CEREBA 技術交流セ ミナー	スーパーグロス単層カーボン ナノチューブを用いた応用展開	山田健郎
74	2013年 10月2日	Seminar at Shinohara Lab, Nagoya University, Nagoya, Japan	“Super-Growth” Carbon Nanotubes: An Introduction to Our Team	FUTABA Don
75	2013年 10月11日	India-Japan Symposium on Frontiers in Science & Technology	Remarkable current-carrying-capacity of carbon nanotube-copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
76	2013年 10月21日	第3回CSJ化学フェス タ	ミセル内部空間を重合場として 利用した新規カーボンナノチュ ーブ複合体の作製および評価	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中 嶋直敏
77	2013年 10月24日	第36回総合紹介講演 会「新しい製品と技術 の紹介」	スーパーグロスカーボンナノ チューブと複合材料の紹介	上島貢
78	2013年 10月25日	2013 燃料電池材料研 究会	超耐久性を示す新しい燃料電池 の開発	中嶋直敏
79	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	カーボンナノチューブの細胞影 響評価の妥当性	堀江祐範
80	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Characteristics of released particles by opening of a container and a bag containing nanomaterials	Kuniaki Gotoh, Chiho Ohashi, Mikio Yoshida, Jun Oshitani, Isamu Ogura

81	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Evaluating responses of portable aerosol measuring instruments for measuring airborne CNTs	Naomi Hashimoto, Isamu Ogura, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
82	2013年 10月28日	6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH)	Practical methods for measuring airborne CNTs in workplaces	Isamu Ogura, Naomi Hashimoto, Mari Kotake, Atsuo Kishimoto, Kazumasa Honda
83	2013年 11月5日	2013 International Graphene Conference	Temperature and Roll-to-Roll Synthesis of Graphene by Plasma CVD for Transparent Conductive Film Applications	長谷川雅考、山田貴壽、 石原正統、沖川侑揮、堀 部雅弘、津川和夫、加藤 隆一、嶋田那由太、村上 睦明、多々見篤、立花正 満、武誠司、宮園亨樹
84	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	熱力学的アプローチによる高導 電性 CNT/ゴム複合材料の作成	阿多誠介、水野貴瑛、山 田健郎、畠賢治
85	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	長尺単層 CNT/ポリカーボネート 複合材料の作成条件が物性に与 える影響	水野貴瑛、阿多誠介、尹 好苑、湯村守雄、畠賢治
86	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	熱力学的アプローチによる高導 電性 CNT/ゴム複合材料の作成	八幡直人、水野貴瑛、阿 多誠介、山田健郎、畠賢 治
87	2013年 11月8日	プラスチック成型加 工学会 成形加工シンポジア '13	長尺単層 CNT の分散評価手法の 確立による複合材料の高性能化	尹好苑、阿多誠介、山田 健郎、畠賢治
88	2013年 11月20日	(社)ニューダイヤモンド フォーラム 第27回ダイヤモンド	塩化金ドーピングによるグラフ ェンの導電性向上と耐候性試験	川田和則、石原正統、沖 川侑揮、長谷川雅考

		シンポジウム		
89	2013年 11月21日	(社)ニューダイヤモンドフォーラム 第27回ダイヤモンドシンポジウム	カーボンナノチューブの赤外プラズモン	岡崎俊也、森本崇宏
90	2013年 12月5日	第40回炭素材料学会年会	スーパーグロースCNTとその応用	山田健郎
91	2013年 12月15日	OAHOST, Open-Access Publication and Conference Management International Conference on Small Science (ICSS 2013)	Developing Single-Wall Carbon Nanotubes into an Industrial Material through the Super-Growth CVD Method	FUTABA Don
92	2013年 12月15日	International Conference on Small Science (ICSS 2013)組 織委員会 International Conference on Small Science (ICSS 2013)	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	岡崎俊也
93	2014年 1月21日	物理学会大阪支部 物理学会大阪支部講演会	カーボンナノチューブにおける1次元プラズモン共鳴	岡崎俊也
94	2014年 1月31日	サイエンス&テクノロジーセミナー グラフェン量産技術動向と用途展開	グラフェンの特性と工業生産に向けた量産技術の確立	長谷川雅考
95	2014年 2月4日	ICRP-8/SPP-31	High-Quality Graphene Synthesis by Plasma Treatment of Copper Foil Using Extremely Low-Concentration of Carbon Source	長谷川雅考、津川和夫、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
96	2014年 2月12日	NanoPT2014	Synthesis of high-quality graphene films by plasma chemical vapor deposition and doping process	石原正統、川田和則、沖川侑揮、長谷川雅考

97	2014年 2月27日	(株)ジャパンマーケティングサーベイ 「次世代ヒートシンクの最新技術動向」講演会	カーボンナノチューブを用いたアルミニウム基高熱伝導複合材料	伊藤洋平
98	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	eDIPSの大量半金分離とTFTへの応用 (Large-scale separation of eDIPS for application to TFTs)	藤井俊治郎、田中丈士、杉田知子、浅野敏、清宮維春、斎藤毅、片浦弘道
99	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Far-Infrared and THz Spectroscopy of Multi-Walled Carbon Nanotubes	岡崎俊也
100	2014年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Evaluation of Dynamic Performance of CNT Random Network Transistors	殿内規之、遠藤浩幸、眞子隆志、二瓶史行、沼田秀昭、横田知之、関谷毅、染谷隆夫
101	2014年 3月4日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Containment method for transmission electron microscopy of gas molecules within the inner space of carbon nanotubes under high vacuum	Keita Kobayashi 1, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda1 (1 大阪大学)
102	2014年 3月4日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	金属性、半導体性単層カーボンナノチューブへの分子認識	黄文シン、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
103	2014年	NIMS	溶解度パラメーターに注目した	阿多誠介

	3月4日	つくばソフトマター研究会 2014	CNT/高分子複合材料設計	
104	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric Based on an Ancient Japanese Paper Process	小橋和文
105	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Chirality purification of DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes toward thin film transistors	栞原有紀、二瓶史行、大森滋和、斎藤毅
106	2014年 3月5日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	単層カーボンナノチューブバンドルの溝を認識する分子	藤ヶ谷剛彦、ユジョンテ、中嶋直敏
107	2014年 3月5日	Department of Science and Technology, India International Conference on Nano Science and Technology	Electromigration suppression by carbon nanotubes in copper for a hundred-times increase in electrical current-carrying-capacity	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
108	2014年 3月6日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第2回ナノカーボン 実用化推進研究会	CNT 含有高熱伝導アルミニウム 基複合材料	今西輝光
109	2014年 3月14日	表面技術協会第129 回講演大会	工業化を目指した透明電極用 グラフェン膜の製造技術の開発	佐々木毅、長谷川雅孝、 石原正統、山田貴壽、沖 川侑揮、宮本良之、久保 利隆、中西毅、大村英樹、 村上睦明、矢沢健児、武 誠司、宮園亨樹、嶋田那 由太、立花正満、多々見



				篤
110	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	高品質半導体型SWCNTを用いた 高移動度薄膜トランジスタ	藤井俊治郎、浅野敏、田 中丈士、片浦弘道
111	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	高半導体純度の単層カーボンナ ノチューブ複合体を用いた高性能 塗布型 TFT	清水浩二 1、田中丈士、 片浦弘道、山本真衣子 1、村瀬清一郎 1（東レ 1）
112	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	カイラルリティ分離によるされ た DNA 修飾カーボンナノチュー ブの薄膜トランジスタ	桑原有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
113	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	カーボンナノチューブ薄膜トラ ンジスタにおける特性の長さ依 存性	桑原有紀、二瓶史行、大 森滋和、斎藤毅
114	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	ディスペンサー法による高性能 印刷 CNT-TFT の作製	殿内規之、二瓶史行、沼 田秀昭、遠藤浩幸
115	2014年 3月17日	応用物理学会 2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	スクリーン印刷膜厚均一化によ る全層印刷 CNT トランジスタの 歩留り向上	中島嘉樹、殿内規之、二 瓶史行、遠藤浩幸
116	2014年 3月18日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	High Quality Graphene Synthesis by Plasma Technique and Applications for Transparent Conductive Films	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
117	2014年 3月20日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	プラズマ CVD グラフェンの成長 初期過程観察	加藤隆一、沖川侑揮、石 原正統、山田貴壽、長谷 川雅考
118	2014年 3月20日	2014年第61回応用物 理学会春季学術講演 会	電気化学的手法で合成したグラ フェン単片と塗膜の導電性比較	武誠司、谷遼太郎、桐原 和夫、長谷川雅考
119	2014年 3月24日	53rd SOT Annual Meeting	Development of determination method of single-walled carbon	篠原直秀、内野加奈子、 藤田克英、遠藤茂寿、丸

			nanotubes in the lung of intratracheal instilled rat	順子、加藤晴久
120	2014年 3月26日	53rd SOT Annual Meeting	Influence of single-walled carbon nanotubes with different physico-chemical properties on the cellular responses in alveolar epithelial cells and macrophages	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、篠原直秀、堀江祐範、福田真紀子
121	2014年 3月27日	TDUA and TDMDA Workshop of Graphene Technology and Its Applications	High-quality Graphene Synthesis for Transparent Conductive Film Applications by Plasma Technique	長谷川雅考、石原正統、山田貴壽、沖川侑揮、津川和夫、加藤隆一、嶋田那由太
122	2014年 3月27日	日本化学会第94春季年会	ミセル内での架橋高分子合成を利用した新規カーボンナノチューブ複合体の創製	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏

平成26年度：47件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2014年 4月18日	軽金属学会 日本鑄造工学会両北海道支部合同講演大会	炭素繊維配向制御アルミニウムの作製と熱伝導率測定	高橋晃一1、松浦清隆1、大野宗一1、佐々木克彦1、伊藤洋平（1北海道大学）
2	2014年 4月24日	2014 奈米技術応用論壇 IEK	Approaches for developing practical applications of CNT/polymer composites using super-growth single wall carbon nanotubes	阿多誠介
3	2014年 5月7日	graphene 2014	Graphene Synthesis By Plasma Technique for Transparent Conductive Film Applications（招待講演）	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽
4	2014年 5月13日	公益財団法人日本顕微鏡学会 第70回記念学術講演会	さまざまな情報を含んだSEM像観察技術	カールツァイスマイクロスコピー株式会社 田中かをり
5	2014年 5月13日	公益財団法人日本顕微鏡学会 第70回記念学術講演会	カーボンナノチューブアンプルを利用した希ガスの透過電子顕微鏡分析	小林慶太1、斎藤毅、清宮維春、保田英洋1（1大阪大学）
6	2014年 6月1日	NT14 organizing committee	Structures of Carbon Nanotubes; their Controllability and	斎藤毅

		8th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes (MSIN14) (NT14 satellite symposium)	Characterization	
7	2014年 6月2日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT14	Highly thermal conductive CNT/carbon fiber/polymer Composite for thermal interface material	阿多誠介
8	2014年 6月3日	International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT14	Milestones in Synthesis, Dispersion, and Applications that Realized Single-walled Carbon Nanotubes Industrialization	畠賢治
9	2014年 6月18日	産業技術総合研究所 第21回環境・エネルギー分野研究交流会	カーボンナノチューブ安全性評価のための支援技術の開発と普及	藤田克英、福田真紀子、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、中村文子、篠原直秀、内野加奈子、堀江祐範、森本泰夫(産業医科大学)、本田一匡
10	2014年 6月20日	株式会社電子ジャーナル 電子ジャーナル第2279回技術セミナー	CNT 銅複合材料／ゴム複合材料と微細加工技術	山田健郎
11	2014年 6月23日	Graphene week 2014	Surface modification of graphene films and its application for transparent conductive films	石原正統、川田和則、沖川侑揮、長谷川雅考
12	2014年 7月17日	エレクトロニクス実装学会関西支部 関西ワークショップ2014	高熱伝導複合材料の開発とその応用	伊藤洋平

13	2014年 7月18日	高分子学会 第59回高分子夏期大 学	スーパージョイント単層ナノチューブの特長と 用途開発状況について	友納茂樹
14	2014年 8月11日	15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15)	High Thermal Conductive Graphite Films from Ultra-thin Polymer Films	多々見篤、立花正満、村 上睦明、八木貴志、阿子 島めぐみ
15	2014年 9月2日	GRAPCHINA 2014	Graphene Synthesis by Using Plasma Technique and Its Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
16	2014年 9月4日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第47回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	Highly thermal conductive yet rubbery material with CNT/carbon fiber/rubber	阿多誠介、西澤あゆみ、 山田健郎、畠賢治
17	2014年 9月5日	フラーレン・ナノチュ ーブ・グラフェン学会 第47回フラーレン・ ナノチューブ・グラフ ェン総合シンポジウ ム	One-Dimensional Plasmon Excitation in Far-Infrared Region	森本崇宏
18	2014年 9月8日	Polycondensation 2014	高分子焼成法による高熱伝導性 多層グラフェンの作製	多々見篤、立花正満、八 木貴志、阿子島めぐみ、 村上睦明
19	2014年 9月17日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	低温プラズマ CVD 法によるフレ キシブルウェブへのグラフェン の Roll-to-Roll 成膜	山田貴壽、嶋田那由太、 植草和輝、長谷川雅考
20	2014年 9月17日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	プラズマ CVD法による選択的 2層グラフェンの合成	加藤隆一、沖川侑揮、 石原正統、山田貴壽、長 谷川雅考
21	2014年 9月18日	化学工学会 化学工学会第46回秋 季大会	攪拌操作によるナノ粒子凝集体 への作用力の定量化	岡野萌、吉田幹生、押谷 潤、後藤邦彰、小倉勇
22	2014年 9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	版を用いない印刷・塗布法で作製 したCNT薄膜トランジスタアレ イ	沼田秀昭 1, 3、佐々木扶 紗子 1、斎藤毅 1,2、二 瓶史行 3 (1TASC, 2AIST, 3NEC)

23	2014年9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	高分子焼成法による高熱伝導性 多層グラフェンの作製	多々見篤、立花正満、八 木貴志、阿子島めぐみ、 村上睦明
24	2014年 9月19日	応用物理学会 第75回応用物理学会 秋季学術講演会	プラズマ処理で合成したグラフ ェンにおける伝導度とドメイン サイズの関係	沖川侑揮、加藤隆一、山 田貴壽、石原正統、長谷 川雅考
25	2014年 9月22日	表面技術協会 第130回講演大会	プラズマ処理を用いて合成した グラフェンの耐屈曲性評価	石原正統、徳丸朋子、川 田和則、嶋田那由太、長 谷川雅考
26	2014年 9月22日	表面技術協会 第130回講演大会	UV オゾン処理を用いたグラフェ ンの積層とドーピングによる低 抵抗化	川田和則、小笠原梢、石 原正統、長谷川雅考
27	2014年 9月23日	分子科学会 第8回分子科学討論 会	THz領域におけるカーボンナ ノチューブのプラズモン共鳴	岡崎俊也、森本崇宏
28	2014年 9月23日	RPGR2014	Graphene Synthesis By Plasma Technique Toward Transparent Conductive Film Applications (招待 講演)	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
29	2014年 10月7日	2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting	Graphene Synthesis By Plasma Technique Toward Transparent Conductive Film Applications (招待 講演)	長谷川雅考、加藤隆一、 沖川侑揮、石原正統、山 田貴壽
30	2014年 10月13日	5th International Symposium on Transparent Conductive Materials	Graphene deposition on flexible web by roll-to-roll microwave plasma CVD at low temperature	山田貴壽、嶋田那由太、 植草和輝、長谷川雅考
31	2014年 10月16日	日本化学会 CSJ 化学フェスタ	CNTの安全性評価支援技術の開 発と普及	藤田克英
32	2014年 10月16日	日本化学会 CSJ 化学フェスタ	eDIPS法CNT製造技術とその応 用開発の進展	斎藤毅
33	2014年 10月20日	日本化学会 5th A3 Symposium on Emerging Materials	Structure-dependent performance of Carbon Nanotube devices	斎藤毅
34	2014年 11月6日	高分子学会 ポリマー材料フォー ラム	長尺単層カーボンナノチューブ を用いた高熱伝導性ゴム	阿多誠介、西沢あゆみ、 友納茂樹、山田健郎、畠 賢治
35	2014年	American Vacuum	Industrializing Single Wall Carbon	二葉ドン

	11月13日	Society AVS 61st International Symposium & Exhibition	Nanotubes by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition	
36	2014年 11月14日	成型加工学会 成型加工シンポジア	長尺単層CNTを用いた新規複合 材料の開発	阿多誠介、西沢あゆみ、 友納茂樹、山田健郎、畠 賢治
37	2014年 11月19日	CEA, MINATEC The Fourth International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (NANOSAFE2014)	PARTICLE RELEASE FROM WELL- AND BAD-DISPERSED CARBON NANOTUBE/POLYSTYRENE COMPOSITES DURING GRINDING PROCESS	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
38	2014年 11月20日	日本化学会コロイド および界面化学部会 第2回コロイド実用 技術講座	分散・凝集技術のすべて	小橋和文
39	2014年 11月21日	ファイラー研究会 第22回ファイラーシン ポジウム	スーパーグロース単層ナノチュ ーブの特長と用途開発状況につ いて	友納茂樹
40	2014年 11月25日	粉体工学会 2014年度秋期研究発 表会	パルスエアジェット法に基づく ナノ粒子発塵性評価方法の検討	岡野萌、吉田幹生、押谷 潤、後藤邦彰、小倉勇
41	2014年 11月30日	2014 MRS Fall Meeting & Exhibit	Improvements of wrinkles in roll-to-roll microwave plasma CVD graphene	山田貴壽、嶋田那由太、 植草和輝、長谷川雅考
42	2014年 12月10日	Asian-Pacific Conference on Fracture and Strength 2014 (APCFS2014)	Temperature Effect on Strength of Aluminum Based High Thermal Conductive Composites Containing VGCF-CNT Filler	佐々木克彦（北海道大 学）
43	2015年 1月21日	茨城県科学技術振興 財団 つくばサイエン スアカデミー SAT テクノロジー・シ ョーケース 2015	CNTに含まれる残留金属触媒の 細胞影響について	福田真紀子、加藤晴久、 遠藤茂寿、丸順子、中村 文子、篠原直秀、内野加 奈子、藤田克英
44	2015年	フラーレン・ナノチュ	The Quantitative Importance of	松本尚之, Guohai Chen,

	2月23日	ープ・グラフェン学会 第48回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Purity on the Properties of Single Wall Carbon Nanotubes	湯村守雄, Don N. Futaba, 畠賢治
45	2015年 3月5日	Messe München GmbH & Organic and Printed Electronics Association Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPEC 2015)	Pressure Sensor Sheet Utilizing Printed Carbon Nanotube TFTs by On-Demand Fabrication	沼田秀昭 1, 3、佐々木扶紗子 1、斎藤毅 1,2、二瓶史行 3、 1 TASC, 2 AIST, 3 NEC
46	2015年 3月23日	米国毒性学会 (SOT) 米国毒性学会 2015 年会	Long-term effects of single-wall carbon nanotubes following intratracheal instillation in rat lung tissue	藤田克英、福田真紀子、福井浩子、堀江祐範、遠藤茂寿、内田邦夫、七里元督、森本泰夫、大神明、岩橋均
47	2015年 3月28日	日本化学会 日本化学会第95春季年会	Printed Thin Film Transistors using semi-conductive single-wall carbon nanotube-polymer complex	Shimizu, Hiroji1; Tanaka, Takeshi2,3; Kataura, Hiromichi2,3; Isogai, Kazuki1; Murase, Seiichiro1 (Toray Industries, Inc.1, Nanosystem Research Institute, AIST2, TASC3)

平成27年度：9件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	2015年 5月13日	日本レオロジー学会 2015年通常総会および第42年会	塗工・印刷が可能な単層カーボンナノチューブペースト	桜井俊介、鎌田文典、畠賢治
2	2015年 6月8日	センシング技術応用研究会 センシング技術応用セミナー (依頼講演)	版を用いない印刷・塗布法で作製したCNTトランジスタアレイと圧力センサシート応用	沼田秀昭
3	2015年 6月25日	The Asian Aerosol Research Assembly 9th Asian Aerosol	Characteristics and mechanism of particle release during opening of a vessel containing nanomaterials	Moyuru Okano, Mikio Yoshida, Jun Oshitani, Kuniaki Gotoh, Isamu Ogura

		Conference (AAC2015)		
4	2015年 6月29日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT15 Satellite Symposia	Quantitative characterization of the effect of purity on the properties of single wall carbon nanotubes	松本尚之、大島あずさ、 Guohai Chen、桜井俊介、 湯村守雄、フタバドン、 畠賢治
5	2015年 6月29日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	SWNT paste for micrometer-thick, uniform, and wide-area SWNT film fabrication by coating	桜井俊介、鎌田文典、フ タバドン、畠賢治
6	2015年 6月30日	The International Conference on the Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Mechanism and applications of Far-infrared optical response of carbon nanotubes	森本崇宏、岡崎俊也
7	2015年 7月2日	The International Conference on the	Demonstration of Pressure Sensor Sheet Using Printed Carbon	沼田秀昭 1,2、佐々木扶 紗子 1、斎藤毅 1,3、二



		Science and Application of Nanotubes The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Nanotube Transistor Array	瓶史行 2、片浦 弘道 1,3 (1 TASC, 2 NEC, 3 AIST)
8	2015年 7月10、17日	エポキシ樹脂技術協会 第39回公開技術講座	スーパーグロース単層ナノチューブの特長と用途開発状況について	友納茂樹
9	2015年 12月20日	Pachifichem 2015 Pachifichem 2015	A Sweet Spot in the Synthesis of Single Wall Carbon Nanotube Forests and its Relation to their Properties	フタバドン

## 1.2 特許出願

- ・国内出願：53件
- ・国際出願：40件
- ・設定登録：2件

表5-3

出願した特許の内、国内で公開になった特許：15件

件数	国内公開日	国内公開番号	発明の名称	発明者(所属)
1	2013年 1月31日	特開 2013-018673	単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブが任意比率で混合してなるカーボンナノチューブ集合体並びにその製造方法	斎藤毅(AIST)、小林慶太(TASC)、清宮維春(帝国)、平井孝佳(東レ)
2	2013年 5月9日	特開 2013-082595	カーボンナノチューブ複合材料および導電材料	畠賢二(AIST)、阿多誠介(TASC)
3	2013年 11月7日	特開 2013-227396	反応性組成物及び反応射出成形体	長宗勉(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)、重田真宏(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)
4	2013年 11月28日	特開 2013-237783	導電性フッ素ゴム組成物	長宗勉(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)、重田真宏(日本ゼオン)、

				ホワントパン(日本ゼオン)
5	2014年 5月22日	特開 2014-094869	カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブおよび識別マーカ	平井孝佳(東レ)、清宮維春(帝人)、斎藤毅(AIST)
6	2014年 7月24日	特開 2014-133669	層間熱接続部材および層間熱接続方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)
7	2014年 11月20日	特開 2014-220420	層間熱接続部材および層間熱接続方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)、曾根田靖(AIST)、児玉昌也(AIST)
8	2014年 11月20日	特開 2014-218393	カーボンナノチューブ分散液	重田 真宏(日本ゼオン)、ホワントパン(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)
9	2014年 12月18日	特開 2014-238377	グラフェン膜の欠陥修復方法及びグラフェン膜の透過率測定装置	沖川侑揮(AIST)、石原正統(AIST)、大村英樹(AIST)、長谷川雅考(AIST)
10	2015年 1月5日	特開 2015-002199	層間熱接続部材、層間熱接続部材の製造方法、および、層間熱接続方法	立花正満(カネカ)、村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)
11	2015年 1月17日	特開 2015-006963	金属又は半導体カーボンナノチューブ富化生成物の製造方法	陳勁風(帝人)、清宮維春(帝人)、平井孝佳(東レ)、斎藤毅(AIST)
12	2015年 1月22日	特開 2015-013797	グラフェン透明導電膜の製造方法及び該方法により製造されたグラフェン透明導電膜	石原正統(AIST)、津川和夫(AIST)、山田貴壽(AIST)、沖川侑揮(AIST)、長谷川雅考(AIST)
13	2015年 3月16日	特開 2015-048269	グラフェン積層体の製造方法及び該グラフェン積層体を用いた透明電極の製造方法	石原正統(AIST)
14	2015年 3月16日	特開 2015-048263	単層カーボンナノチューブ及び二層カーボンナノチューブを含有しているカーボンナノチューブ集合体、並びにその合成方法	清宮維春(帝人)、斎藤毅(AIST)
15	2015年 4月16日	特開 2015-072767	転写フィルムおよびその製造方法、並びに透明導電性積層体の製造方法	嶋田那由太(尾池工業)

出願した特許の内、PCT 出願に伴い公開になった特許：13件

件数	PCT公開日	PCT公開番号	発明の名称	発明者（所属）
1	2012年 7月25日	WO2012/091139 A1	CNT 金属複合材料及びその製造方法	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、チャンドラモウリスブラマニアン (TASC)
2	2013年 1月10日	WO2013/005653	組成物	早野重孝(日本ゼオン)、長宗勉 (日本ゼオン)
3	2013年 3月7日	WO2013/031958 A1	カーボンナノチューブ複合材料及び導電材料	畠賢治 (AIST)、小橋和文 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
4	2013年 4月4日	WO2013/047796 A1	カーボンナノチューブ複合材料	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、阿多誠介 (TASC)
5	2013年 4月11日	WO2013/051707 A1	カーボンナノチューブ複合材料および熱伝導体	畠賢二(AIST)、阿多誠介 (TASC)
6	2013年 6月6日	WO2013/080912	カーボンナノチューブ組成物の製造方法及びカーボンナノチューブ組成物	上島貢 (日本ゼオン)、長宗勉 (日本ゼオン)、重田真宏(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)
7	2013年 9月12日	WO2013/133226	脂環構造含有重合組成物	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)
8	2013年 11月21日	WO2013/172334	導電性組成物	長宗勉 (日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、重田真宏(日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)
9	2014年 6月26日	WO2014/097626	ゴム組成物	重田真宏(日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)、ホワンテバン(日本ゼオン)
10	2015年 1月29日	WO2015/012275 A1	CNT 金属複合材料及びその製造方法	畠賢治 (AIST)、山田健郎 (AIST)、チャンドラモウリスブラマニアン (TASC)
11	2015年 2月5日	WO2015-015755	カーボンナノチューブ分散液の製造方法、複合材料用組成物の製造方法および複合材料の製造方法、並びに、複合材料および複合	重田真宏(日本ゼオン)、上島貢 (日本ゼオン)

			材料成形体	
12	2015年 4月2日	WO2015/045641	グラファイトシート、その製造方法、配線用積層板、グラファイト配線材料、および配線板の製造方法	村上睦明(カネカ)、多々見篤(カネカ)、立花正満(カネカ)
13	2015年 4月30日	WO2015/059936	ラテックス組成物およびその製造方法、並びに、複合材料および導電性成形体	重田真宏(日本ゼオン)、上島貢(日本ゼオン)、ホワントバン(日本ゼオン)

出願した特許の内、設定登録になった特許：2件

件数	登録年月日	登録番号	発明の名称	権利者名
1	2013年 5月10日	特許第 5263463	カーボンナノチューブ組成物の製造方法及びカーボンナノチューブ組成物	日本ゼオン
2	2015年 3月13日	特許第 5709189 号	カーボンナノチューブ複合材料および熱伝導体	産業技術総合研究所

### 1. 3 受賞

表 5-4

受賞：3件

平成22年度：1件

件数	受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
1	2011年 3月9日	第7回 飯島賞	広い温度範囲（-196℃ - 1000℃）で安定した粘弾性	徐鳴

平成24年度：2件

件数	受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
1	2012年 5月8日	第8回 国際ナノテクノロジー会議(INC8) ベストポスター	Efficient electrical power transport using carbon nanotube-copper composite with over 100 times higher current carrying capacity than metals	Chandramouli Subramaniam
2	2013年 3月12日	第9回 飯島奨励賞	A patternable CNT-Cu composite possessing hundred-times higher electrical current-carrying-capacity than metals	Chandramouli Subramaniam

## 1.4 プレス発表状況

表5-5

プレス発表：11件、報道：73件

平成22年度：報道6件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2010年12月3日	日本経済新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
2	2010年12月3日	毎日新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
3	2010年12月3日	化学工業日報	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
4	2010年12月3日	日刊工業新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
5	2010年12月3日	日経産業新聞	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ
6	2010年12月3日	NHK 水戸放送局 おはよう日本	-196℃から1000℃までゴムのような粘弾性を持つカーボンナノチューブ

平成23年度：プレスリリース3件

件数	発表年月日	報道内容
1	2011年9月7日	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
2	2011年10月6日	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ/炭素繊維/ゴム複合材料
3	2011年10月12日	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂

平成23年度：報道10件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2011年9月8日	日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
2	2011年9月8日	化学工業日報	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
3	2011年9月9日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
4	2011年9月19日	電波新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
5	2012年1月24日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた導電性ゴムを開発
6	2011年10月7日	日刊工業新聞	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ/炭素繊維/ゴム複合材料
7	2011年10月7日	化学工業日報	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ/炭素繊維/ゴム複合材料

8	2011年10月24日	化学工業日報	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴム複合材料
9	2011年10月13日	日刊工業新聞	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂
10	2011年10月14日	化学工業日報	極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂

平成24年度：プレスリリース1件

件数	発表年月日	報道内容
1	2012年4月18日	出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発

平成24年度：報道8件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2012年4月19日	化学工業日報	出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発
2	2012年4月19日	日刊工業新聞	出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発
3	2012年4月20日	日経産業新聞	出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発
4	2012年4月19日	(WEB) 日刊工業新聞 <a href="http://www.nikkan.co.jp/news/photograph/nkx_p20120419.html">http://www.nikkan.co.jp/news/photograph/nkx_p20120419.html</a>	出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発
5	2012年7月18日	日経産業新聞	アルミ材、放熱性4割向上
6	2013年1月6日	西日本新聞	燃料電池次世代化へタッグ
7	2013年2月26日	日経産業新聞	ナノチューブで寿命10倍
8	2013年3月15日	科学新聞	Cナノチューブ利用高性能燃料電池触媒

平成25年度：プレスリリース6件

件数	発表年月日	報道内容
1	2013年9月24日	印刷CNTトランジスタで世界最高の動作速度を実証
2	2013年10月29日	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
3	2013年12月19日	金属型・半導体型の単層カーボンナノチューブを効率的・高純度に分離
4	2014年1月15日	単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタで世界最高レベルの移動度を達成

5	2014年1月23日	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功 -極めて信頼性が高い LSI の配線が可能に-
6	2014年3月4日	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発

平成25年度：報道46件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2013年4月25日	日刊工業新聞	工業用ナノ材料の有害性評価
2	2013年5月3日	日本経済新聞	九大燃料電池の寿命100倍に5年後の実用化目指す
3	2013年5月4日	西日本新聞	燃料電池耐久性100倍九大開発 次世代型、低コストで
4	2013年5月6日	日刊工業新聞	固体高分子型燃料電池 加湿機能不要
5	2013年7月23日	(WEB) Nature Communications 4, Article number 2202	One hundred increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite
6	2013年7月24日	日刊工業新聞	CNT・銅の複合材
7	2013年7月24日	(WEB) マイナビニュース/Yahoo!JAPAN ニュース	銅の100倍まで電流が流せる単層CNTと銅の複合材料を開発
8	2013年7月30日	日経産業新聞	銅と単層カーボンナノチューブの複合材料
9	2013年7月30日	日本経済新聞	銅の100倍まで電流を流せる材料を開発
10	2013年8月2日	日経産業新聞	—先端技術— ナノチューブ複合材開発
11	2013年9月24日	日経産業新聞	印刷CNTトランジスタで世界最高の動作速度を実証
12	2013年10月24日	(WEB) <a href="http://www.nanoscienceworks.org">http://www.nanoscienceworks.org</a>	packing an electrical punch with carbon nanotube-copper composite
13	2013年10月29日	(WEB) Nanoinfo.jp	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
14	2013年10月30日	化学工業日報	CNTの安全管理レシピ公開
15	2013年10月30日	(WEB) EE Times Japan	カーボンナノチューブの取り扱いマニュアルが完成、NEDOなどがWebサイトで公開
16	2013年10月30日	(WEB) ゴムタイムス	NEDO CNTの安全管理手引きを公開
17	2013年10月30日	(WEB) Optronics	産総研、カーボンナノチューブ安全管理のレシピを公開
18	2013年10月30日	(WEB) ケムネット東京	NEDO、カーボンナノチューブ安全管理のレシピ公開
19	2013年10月31日	(WEB) J-Net21	カーボンナノチューブ安全管理のレシピが完成
20	2013年10月31日	(WEB) Chemical Watch	Japanese research institute publishes CNT safety tools

21	2013年11月4日	(WEB)メカニカル・テック	NEDO など、CNT の安全管理のレシピを公開
22	2013年11月18日	(WEB) Nanowerk News	Developing voluntary safety management techniques for carbon nanotubes: Protocol and guide
23	2013年11月22日	科学新聞	カーボンナノチューブ電子準位決定九大など経験式確率
24	2013年12月20日	化学工業日報	単層 CNT を効率分離
25	2013年12月20日	(WEB)マイナビニュース <a href="http://news.mynavi.jp/news/2013/12/20/391/">http://news.mynavi.jp/news/2013/12/20/391/</a>	TASC など、金属/半導体型の単層 CNT を効率的・高純度に分離する技術を開発
26	2013年12月23日	日刊工業日報	CNT 高効率回収
27	2013年12月23日	(WEB)朝日新聞 DIGITAL <a href="http://www.asahi.com/tech_science/nikkanko/Cnikkanko23004xml.html">http://www.asahi.com/tech_science/nikkanko/Cnikkanko23004xml.html</a>	NEDO、CNTを高効率で回収する技術を開発—電子デバイスに応用
28	2014年1月24日	日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
29	2014年1月24日	日経産業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
30	2014年1月24日	鉄鋼新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
31	2014年1月24日	化学工業日報	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
32	2014年1月24日	(WEB) ASC II.jp	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
33	2014年1月24日	(WEB)マイナビニュース	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
34	2014年1月24日	(WEB)日経バイオテク	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
35	2014年1月24日	(WEB) EE Times Japan	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
36	2014年1月24日	(WEB)日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
37	2014年1月24日	(WEB) Tech-On!	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
38	2014年1月27日	(WEB) J-Net21	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功
39	2014年2月7日	科学新聞	単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功



40	2014年3月4日	(WEB)日経プレスリリース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
41	2014年3月5日	日経産業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
42	2014年3月5日	日刊工業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
43	2014年3月5日	(WEB)日経プレスリリース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
44	2014年3月5日	(WEB)日経バイオテク	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
45	2014年3月5日	(WEB)日刊工業新聞	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発
46	2014年3月6日	(WEB)マイナビニュース	塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤を開発

平成27年度：プレスリリース1件

件数	発表年月日	報道内容
1	2015年7月31日	ナノ炭素材料 多層グラフェンで初の商品化 —加速器用ビームセンサー材料としてカネカが販売へ—

平成27年度：報道3件

件数	発表年月日	発表媒体	発表タイトル
1	2015年8月3日	化学工業日報	TASC、カネカなど多層グラフェン製品化 ビームセンサー向け
2	2015年8月3日	日経産業新聞	ナノ炭素材料 製品化 多層グラフェン 粒子加速器向け カネカ
3	2015年8月3日	原子力産業新聞	カネカ、KEKにナノ炭素材料「高品質多層グラ フェン」を販売開始

## 1. 5 その他の成果普及について

表5-6

展示会出展：14件

平成23年度：4件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2011年5月25日	CNT-NMEMS-TIA 共同シンポジウム	ポスター展示
2	2011年10月13,14日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2011年11月25日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示

4	2012年2月15～17日	nano tech 2012	成果物展示
---	---------------	----------------	-------

平成24年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2012年7月19日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2012年10月25,26日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2013年 1月30日～2月1日	nano tech2013	成果物展示

平成25年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2013年12月16日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2013年 10月31日～11月1日	産総研オープンラボ	成果物展示
3	2014年 1月29日～1月31日	nano tech 2014	成果物展示

平成26年度：3件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2014年9月3日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2	2015年 1月28日～1月30日	nano tech 2015	成果物展示
3	2015年2月12,13日	NEDO FORUM	成果物展示

平成27年度：1件

件数	発表年月日	会議名	発表内容
1	2015年 6月29日～7月3日	The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	成果物展示

## 2. 研究開発項目②-3-3(2) 中部大学、名古屋工業大学、神港精器

### 2. 1 特許論文等リスト

#### (1) 特許

番号	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2013-16268	国内	2013/01/31	出願	単結晶グラフェンの製造方法、および単結晶グラフェンを用いたタッチパネル	カリタ ゴラッ プ他
2	学校法人 中部 大学	特願 2013-165068	国内	2013/08/08	出願	グラフェン膜の製造方法	梅野正 義他
3	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2014-021108	国内		出願	プラスチック廃棄物等を原料として用いる単結晶グラフェンの製造方法、および単結晶グラフェンを用いたタッチパネル	カリタ ゴラッ プ他
4	国立大学法人 名古屋工業大学	特願 2015-010454	国内		出願	可撓性基板へのグラフェン転写方法	カリタ ゴラッ プ他

#### (2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	G. Kalita	中部大	Photoinduced charge transfer composite of graphene oxide and ferrocene	Phys. Chem. Chem. Phys., DOI:10.1039/ C2CP43427J	有	2012/11/
2	M. Ahmed	名工大	Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 24, pp. 2151-2155	有	2013/01/
3	G. Kalita	中部大	Fabrication and characteristics of solution processed graphene oxide-silicon heterojunction	Phys. status Solidi-Rapid Res. Lett., Fin. Rev.	有	2013/02/
4	M. Matsushima	中部大	Formation of graphene nano-particle by means of pulsed discharge to	J. Appl. Phys. 111, pp.114304	有	2013/03/

			ethanol			
5	G. Kalita	名工大	Fabrication and characteristics of solution processed graphene oxide-silicon heterojunction	Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett. 7, pp.340-343	有	2013/05/
6	G. Kalita	名工大	Low temperature synthesized graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation barrier	Corrosion Sci., vol.78m pp.183-187	有	2013/10/
7	S. Sharma	名工大	Synthesis of hexagonal graphene on polycrystalline Cu foil from solid camphor by atmospheric pressure chemical vapor deposition	J. Mater. Sci., vol.48, pp.7036-7041	有	2013/05/
8	G. Kalita	名工大	Low temperature synthesized graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation barrier	Corrosion Sci., vol.78, pp.183-187	有	2014/01/
9	J. Bao	名工大	Synthesis of nitrogen-doped graphene by the thermal chemical vapor deposition method from a single precursor	Mater. Lett., Vol.117, pp.199-203	有	2014/02/
10	M. S. Rosmi	名工大	Visualizing copper assisted graphene growth in nanoscale	Scientific Rep., vol.4, pp.7563	有	2014/12/
11	G. Kalita	名工大	Transformation of chemical vapor deposited individual graphene crystal with oxidation of copper substrate	Carbon, vol.80, pp.504-512	有	2014/12/
12	R. Papon	名工大	Controlling single and few-layer graphene crystals growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition	Appl. Phys. Lett., vol.105, pp.133103	有	2014/09/
13	G. Kalita	名工大	Controlling direct growth of graphene on insulating substrate by solid phase reaction of polymer layer	RSC Adv., vol.4, pp.38450-38454	有	2014/08/
14	M. E. Ayhan	名工大	Photoresponsivity of silver nanoparticles decorated graphene-silicon Schottky junction	RSC Adv., vol.4, pp.26866-26871	有	2014/06/

15	M. E. Ayhan	名工大	Synthesis of transfer-free graphene by solid phase reaction process in presence of a carbon diffusion barrier	Mater. Lett., Vol.129, pp.76-79	有	2014/08/
16	S. Sharma	名工大	Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition	Carbon, Vol.72, pp.66-73	有	2014/06/
17	S. Shinde	名工大	Synthesis of a three dimensional structure of vertically aligned carbon nanotubes and graphene from single solid carbon source	RSC Adv., vol.4, pp.13355-13360	有	2014/01/
18	H. Liu	名工大	Synthesis of thiolated few-layered graphene by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	Mater. Lett., vol.159, pp.114-117	有	2015/11/
19	M. Ahmed	名工大	Large scale bi-layer graphene by suppression of nucleation from solid precursor	RSC Adv., vol.5, pp.42645-42652	有	2015/05/
20	A. Thangaraja	名工大	Structure dependent hydrogen induced etching features of graphene crystals	Appl. Phys. Lett., Vol.106, pp.253106	有	2015/
21	R. Papon	名工大	Formation of graphene nanoribbons and Y-junctions by hydrogen induced anisotropic etching	RSC Adv., vol.5, pp.35297-35301	有	2015/02/
22	S. M. Shinde	名工大	Polymer-free graphene transfer on moldable cellulose acetate based paper by hot press technique	Surf. Coating Tech., Vol.275, pp.369-373	有	2015/08/
23	G. Kalita	名工大	Fabrication of Schottky junction diode with direct growth graphene on silicon by a solid phase reaction	J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.46, pp.455103	有	2013/10/
24	M. E. Ayhan	名工大	Chemical vapor deposition of graphene on silver foil as a tarnish-resistant coating	Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett., Vol.7, pp.1076-1079	有	2013/12/
25	M. P. Kumar	名工大	On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route	RSC Adv., Vol.4, pp.38689-38697	有	2014/08/

26	R. Papon	名工大	Controlling single and few-layer graphene crystals growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition	Appl. Phys. Lett., Vol.105, pp.133103	有	2014/09/
27	G. Kalita	名工大	Transformation of chemical vapor deposited individual graphene crystal with oxidation of copper substrate	Carbon, Vol.80, pp.504-512	有	2014/12/
28	M. S. Rosmi	名工大	Visualizing copper assisted graphene growth in nanoscale	Sci. Rep., Vol.4, pp.7563	有	2014/12/
29	T.V. Vineesh	名工大	Bi-functional electrocatalytic activities of boron doped graphene derived from boron carbide	Adv. Energy Mater., In press	有	2015/05/

### (3) 外部発表

#### (3) - 1 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	G. Kalita	中部大	Synthesis of large area graphene by surface wave plasma CVD for transparent electrode application	5 <sup>th</sup> ISPlasma	2013/01/
2	G. Kalita	中部大	Synthesis of continuous graphene on metal foil for flexible transparent electrode application	5 <sup>th</sup> IEEE INEC 2013, Singapore Invited Talks	2013/01/
3	Kalita Golap	名工大	電子デバイス応用に向けた酸化グラフェンと有機分子との複合化	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/28
4	Masayoshi Umeno	中部大	マイクロ波表面波プラズマCVDによる単結晶グラフェン成長	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/29
5	S. Sharma	名工大	Evolution of chemical vapor deposited graphene domains on Ni and Cu foils using camphor precursor	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/30
6	M. Ahmed	名工大	Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor	第60回応用物理学会春季学術講演会	2013/03/
7	T. Yoshida	中部大	Platelet adhesion on graphene	ISPlasma2013, P1063C	2013/03/

			containing carbon film prepared by pulsed plasma CVD		
	M. Umeno	中部大	Carbon Based Solar Cell with Graphenes	NDNC 2013, Singapore	2013/03/13 -19
8	G. Kalita	名工大	Individual graphene crystals and continuous film growth by chemical vapor deposition using solid carbon source	5 <sup>th</sup> RPGR 2013, Tokyo, Japan	2013/09/
9	G. Kalita	名工大	Controlling graphene growth in a chemical vapor deposition process from camphor for device applications	JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan	2013/09/
10	Madhu Sudan Kayastha	中部大	Synthesis of Graphene by Microwave surface wave plasma chemical vapor deposition	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
11	内田三郎	中部大	シヨウノウを用いたレーザー照射マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成膜	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
12	Hare Ram Aryal	中部大	Synthesis of Few Layers Graphene Domains on Copper Substrates by Surface Wave Assisted Microwave Plasma CVD	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
13	アディカリスディーブ	中部大	低温でガラス基板上に直接グラフェン膜の成長	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
14	市村進	中部大	マイクロ波表面波プラズマCVDによるカーボン膜の光電流の分光感度特性	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
15	Dilip C. Ghimire	中部大	PIN-all carbon solar cell by microwave surface wave plasma CVD	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
16	S. Sharma	名工大	大気圧 CVD 法による固体炭素源を用いた多結晶 Cu 箔上へのグラフェン成長	第 74 回応用物理学会秋季学術講演会	2013/09/
17	岩田鷹明	名工大	アルコール熱化学気相成長法で合成したグラフェンのラマン分光評価	平成 25 年度電気関係学会東海支部連合大会	2013/09/
18	Dilip Chandra Ghimire	名工大	マイクロ波表面波プラズマCVD法によるオールカーボン太陽電池	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
19	M. S.	中部大	Low defect graphene films on nickel	第 61 回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/

	Kayastha		and copper substrate at low temperature using camphor by MW-SWP-CVD	講演会	
20	市村進	中部大	マイクロ波表面波プラズマCVDによるグラフェン成長と余剰カーボン膜の除去方法	第61回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
21	内田三郎	中部大	ショウノウを用いたマイクロ波表面波プラズマCVDによるグラフェン成膜	第61回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
22	スティーブ アディカリ	中部大	プラズマCVD法によるショウノウを用いた高品質グラフェン成長	第61回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
23	Hare Ram Aryal	中部大	Comparing Characteristics of Graphene Films Grown by Surface Wave Assisted Microwave Plasma CVD using Camphor and Methane Precursors.	第61回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
24	G. Kalita	名工大	固体前駆体を用いたCVD法による単層および少数層グラフェン結晶の成長機構	第61回応用物理学会春季学術講演会	2014/03/
25	G. Kalita	名工大	Synthesis of graphene by solid phase reaction for device application	IUMRS-ICEM 2014. Taipei World Trade Center Nangang, Taipei, Taiwan	2014/06/
26	G. Kalita	名工大	Controlling graphene growth in a solid carbon source based chemical vapor deposition method	The world Conference of Carbon 2014, Jeju, South Korea	2014/07/
27	G. Kalita	名工大	Fabrication of graphene-silicon Schottky junction based photodetector	The 6 <sup>th</sup> IEEE International Nano-electronics Conference, Hokkaido University, Sapporo, Japan	2014/07/
28	R. Papon	名工大	<i>Synthesis of large graphene domains on copper foil using solid waste plastic as a carbon source</i>	The 6 <sup>th</sup> IEEE International Nano-electronics Conference	2014/07/
29	N. Kishi	名工大	Synthesis of graphene materials by a simple chemical vapor deposition using liquid precursor	International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)	2014/08/
30	梅野正義	中部大	【「炭素材料とその応用技術」グラフェン、CNTの応用技術、加工技術】グラフェン透明導電膜とカーボン薄膜太陽電池	(社)エレクトロニクス実装学会 環境調和型実装技術研究会、環境と実装技術研究会	2014/08/21



				公開研究会招待講演	
31	岩田鷹明	名工大	アルコール CVD による Ni 上グラフェン合成におけるアニール時間依存性	第 75 回応用物理学会秋季学術講演会	2014/09/
32	岸直希	名工大	液体原料を用いた熱 CVD によるグラフェンの合成	電子情報通信学会 電子部品・材料研究会	2015/05/

(3) - 2 新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	神港精機(株)	マイクロ波プラズマ CVD 装置を実用化 次世代太陽電池開発向け	日刊工業新聞, p. 10	2013/07/22
2	神港精機(株)	基盤技術で勝ち抜く(54) 神港精機—低温でカーボン薄膜	日刊工業新聞, p. 28	2013/07/26
3	神港精機(株)	新産業・新市場の創出を図る表面改質 プラズマ CVD による 太陽電池用カーボン薄膜の作製	MECHANICAL SURFACE TECH, p. 28-30	2013/12/01

(3) - 3 その他

番号	発表者	タイトル	イベント名	発表年月
1	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2013/08/03
2	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2014/08/02
3	中部大学	グラフェン・ナノカーボンの応用	なごや・サイエンス・ひろば	2015/08/01

### 3. 研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発

#### 3. 1 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発

#### ●特許論文等リスト

##### 【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	住友精密工業 (株)	特願 2013-055993	国内	2013/3/19	公開	高熱伝導板材	今西輝光他
2	住友精密工業 (株)	特願 2013-185537	国内	2013/9/6	公開	高熱伝導板	今西輝光他

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

##### 【外部発表】

##### (a) 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導性複合材料の開発とその応用	エレクトロニクス実装学会関西支部ワークショップ	2014/7/19
2	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導複合材料の IGBT モジュールへの適用検討	第 52 回飛行機シンポジウム	2014/10/8
3	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	高熱伝導性複合材料の開発とその応用	第 3 回ナノカーボン先端技術交流会	2014/10/23
4	伊藤洋平	住友精密工業 (株)	Introduction of High Thermal Conductivity Composite	FRANCE-JAPAN 2nd Working Group & Workshop on CIVIL AVIATION INDUSTRY COOPERATION	2014/12/2

### 3. 2 導電性高分子複合材料の開発

#### ●特許論文等リスト

##### 【特許】

(住友理工株式会社)

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	九州大学、住友理工	特願 2013-178110	国内	2013/8/29	取下	柔軟導電材料およびトランスデューサ	高垣有作 他
2	九州大学、住友理工	WO2015/029656A1	国内	2013/8/29	公開	柔軟導電材料およびトランスデューサ	高垣有作 他
3	九州大学、住友理工	特願 2013-064821	国内	2013/3/26 日	取下	導電材料およびトランスデューサ	高垣有作他
4	九州大学、住友理工	PCT/JP2014/069559	PCT	2014/7/24	公開	導電材料およびトランスデューサ	高垣有作他

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

(アルプス電気株式会社)

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	アルプス電気(株)	2015-023260	国内	2015/02/09	公開	高分子アクチュエータ素子	高橋功、阿部唯、他
2	アルプス電気(株)	2015-061640	国内	2015/03/24	公開	炭素含有フィルムおよび炭素含有フィルムの製造方法ならびに高分子アクチュエータ素子および高分子アクチュエータ素子の製造方法	高塚智正、高橋功、他
3	アルプス電気(株)	2013-090831	国内	2013/04/24	公開	高分子アクチュエータデバイスシステム及びその製造方法	三森健一

4	アルプス電気(株)	PCT/JP2014/054182	PCT	2014/02/21	公開	高分子アクチュエータ及びその製造方法	高橋功
---	-----------	-------------------	-----	------------	----	--------------------	-----

(※Patent Cooperation Treaty: 特許協力条約)

※公開前の出願（8件）及び出願準備中のものは含まず。

### 【論文】

(住友理工株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	Liu Hong <sup>a</sup> , Yusaku Takagaki <sup>b</sup> , Hitoshi Yoshikawa <sup>b</sup> , and Naotoshi Nakashima <sup>a</sup>	a: 九州 大学 b: 住友 理工	Efficient Dispersion of “Super-Growth” Single-walled Carbon Nanotubes Using a Copolymer of Naphthalene Diimide and Polydimethylsiloxane	投稿中	有	YYYY/MM/DD

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータ	応用物理第83巻、第9号、752-756	有	2014/09/10
2	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータの研究と応用へのチャレンジ	計測と制御、第54巻、第1号、66-68	有	2015/01/10

### 【外部発表】

(a) 学会発表・講演

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	阿部 宗光	アルプス電気(株)	CNT電極による高分子アクチュエータ開発	第1回EAP研究シンポジウム	2013/03/19
2	高橋功、高塚智正、三森健一、徳地直之、安積欣志、杉野卓司	アルプス電気(株) 産業技術総合研究所	“Research and development of nano-carbon-based electroactive polymer actuators with high durability and response for practical applications”	BAMN2013(The 7th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio)	2013/08/23
3	高橋 功	アルプス電気(株)	“ナノカーボン高分子アクチュエータ実用化の取り組み”	Nano tech 2014 NEDO 特設会場	2014/01/30
4	安積 欣志 高橋 功	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	・高分子アクチュエータの基礎・材料・駆動原理・測定法と応用展開 ・新材料を用いた高分子アクチュエータの課題と実用化の取り組み	Tech-zone 研究開発支援セミナー S40263 「高分子アクチュエータ」	2014/02/27
5	徳地 直之	アルプス電気(株)	SG-CNT を用いた高分子アクチュエータの実用化開発	第2回ナノカーボン実用化推進研究会	2014/03/06
6	杉野 卓司 高橋 功	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	・高分子アクチュエータの開発とその応用 ・高分子アクチュエータの開発と応用事例	電子ジャーナル第2056回テクニカルセミナー	2014/04/21
7	杉野卓司、柴田義之、安積欣志、三森健一、高塚智正、高橋 功	産業御術総合研究所、アルプス電気(株)	The effect of charge-transfer complexes on the actuation of nanocarbon polymer actuators	IUMRS-ICA(日本MRS)2014	2014/08/26
8	杉野卓司、安積欣志	産業技術総合研究所	Nanocarbon polymer actuators: Fundamentals and Applications	Stuttgart NanoDays Workshop 2014	2014/09/18
9	高橋 功	アルプス電気(株)	CNTアクチュエータの実用化開発	第42回イノベーションデザインラボ	2014/09/29
10	高橋 功	アルプス電気(株)	ナノカーボンを用いた高分子アクチュエータ実用化の取組	埼玉県主催 第3回ナノカーボン先端技術	2014/10/23

			み	交流会	
1 1	杉野卓司	産業技術総合研究所	ナノカーボン高分子アクチュエータ★徹底解説~その基礎から最新動向・各種応用・将来展望までを詳解~	電子ジャーナル第2703回テクニカルセミナー	2015/01/29

(b) 新聞・雑誌等への掲載

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	軽量で消費電力の少ないナノカーボン高分子アクチュエータを開発	産総研 HP	2013/08/23
2	アルプス電気(株)	VII. Applications Chapter28 Application of Nano-carbon Actuator to Braille Display	Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, And Future Perspectives	2014/11/28

(c) その他

(アルプス電気株式会社)

番号	発表者	タイトル等	発表場所等	発表年月
1	アルプス電気(株)	ナノカーボン高分子アクチュエータ	Nanotech 2014 in NEDO ブース	2014/01/29 ~2014/01/31
2	産業技術総合研究所	軽量で消費電力の少ないナノカーボン高分子アクチュエータを開発	Nanotech 2014 in 産総研ブース	2014/01/29 ~2014/01/31
3	産業技術総合研究所 アルプス電気(株)	カーボンナノチューブ高分子アクチュエータを使った超薄型点字ディスプレイ	先端技術館@TEPIA	2014/04/22 ~2015/02/28
4	アルプス電気(株)	ナノカーボン高分子アクチュエータ	トヨタ技術会主催 「技術者の一日」社外技術展示会	2015/07/23 ~2014/07/24

### 3. 3 単層CNT透明導電膜の開発

#### ●特許論文等リスト

##### 【特許】

特許出願なし

##### 【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	松田貴文, 須永基男, 小野寺浩, 金子克美, 他	富士化学(株), 信州大学	Aqueous Nanosilica Dispersants for Carbon Nanotube	Langmuir 31 (2015), 3194-3202	有	2015/2/23

富士化学

##### 【外部発表】

##### (a) 学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	南大規, 松田貴文, 須永基男, 金子克美, 他	信州大学, 富士化学(株)	シリカ分散剤を用いた単層カーボンナノチューブの水への安定分散	第39回炭素材料学会年会	2012/11/28
2	松田貴文	富士化学(株)	無機系分散剤を用いたCNT分散技術と用途開発	第2回ナノカーボン先端技術交流会	2014/7/18
3	松田貴文	富士化学(株)	無機系分散剤を用いたカーボンナノチューブ分散剤の開発	nano tech 2015	2015/1/29

##### (b) 新聞・雑誌等への掲載

なし

##### (c) その他

なし