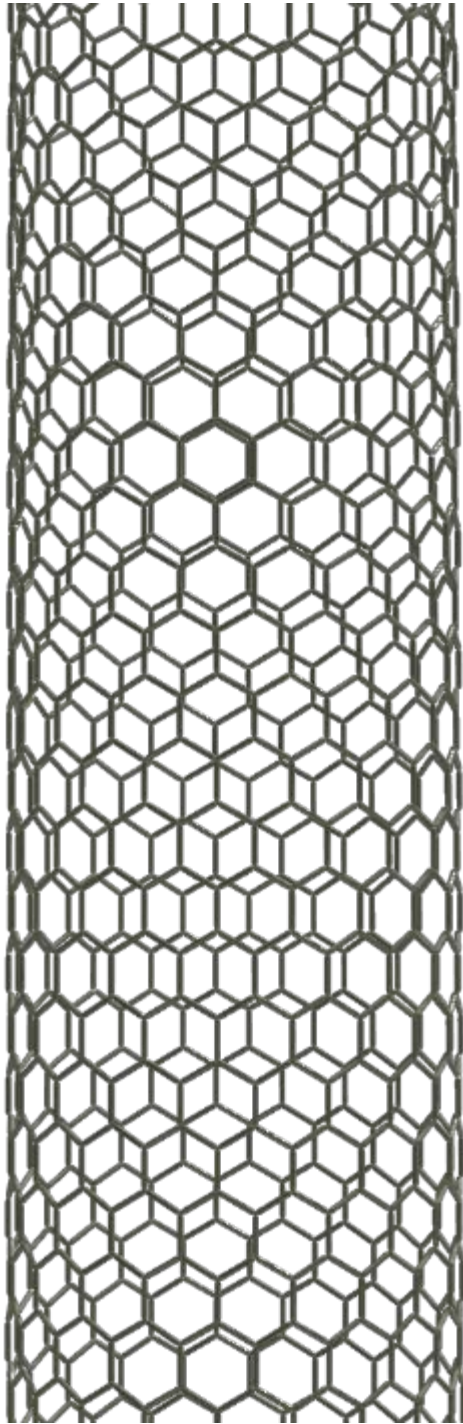


# どんな素材上でも自在に貼り付けられる CNT薄膜作製法

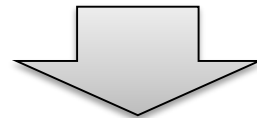
山形大学 学術研究院(理学部主担当)  
講師 石崎 学

令和2年10月6日



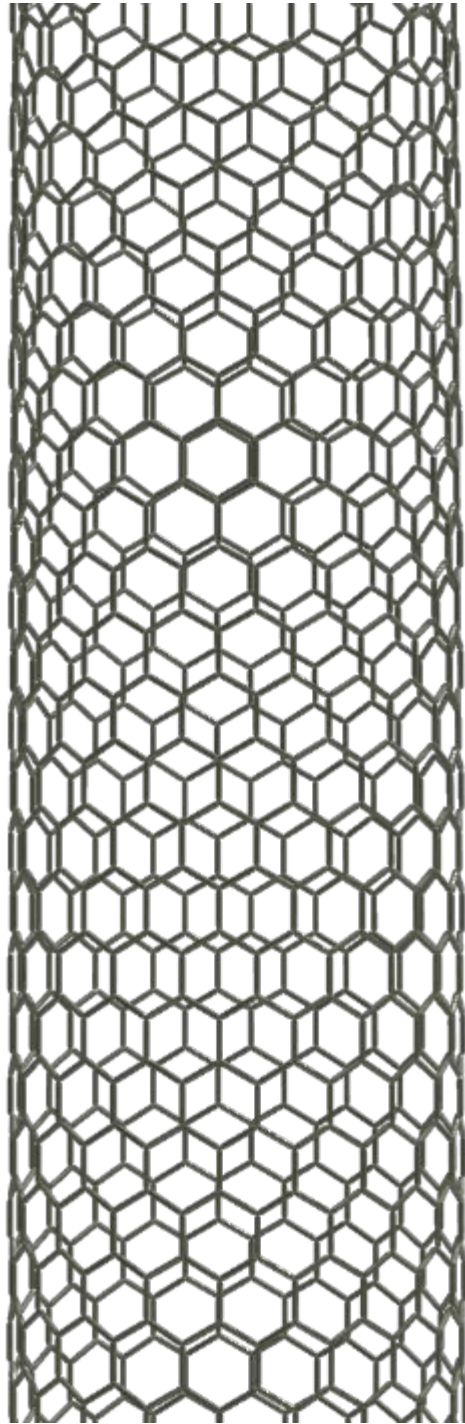
## カーボンナノチューブ

- ・高導電性
- ・高光透過性
- ・高熱伝導性
- ・高耐性



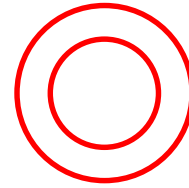
様々なデバイスへの応用が検討

- ・電極
- ・半導体
- ・光学機器、分析（顕微鏡、カンチレバー）



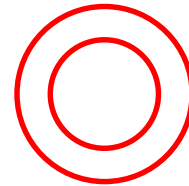
## カーボンナノチューブ

製造



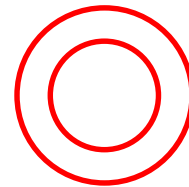
炭素固体原料法  
触媒気相合成法

機能



高導電性  
高光透過性  
高熱伝導性  
高耐性

応用



電極  
半導体  
光学機器、分析

# CNT膜利用例

## ペロブスカイト太陽電池(PSC)電極

## 有機LED(OLED)電極

例)

CNT
ペロブスカイト層
電子輸送層(ETL)
ITO
ガラス

例)

Al電極
電子輸送層(ETL)
発光層
ホール輸送層(HTL)
CNT+PEDOT:PSS
PET

S. Maruyama, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 2020, **8**, 11141.

S. Jiang, *et al.*, *Science Adv.* 2018, **4**, 9264.

高導電性、高光透過性、高光電変換効率、大面積電極化  
PSC電池、有機薄膜太陽電池(OPV)、Si太陽電池  
OLED、TFT半導体/電極、  
熱電変換材料

# CNT膜利用例

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター



低炭素社会の実現に向けた  
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく  
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

**炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に  
関する提案**

平成 30 年 8 月

Strategy for Hole-transport-material-free Perovskite Solar Cells  
Using Carbon-based Electrodes

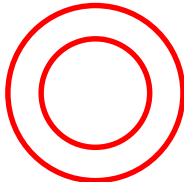
Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action  
toward Low Carbon Societies

Vol. 2が令和2年  
3月に追加

PSC電極として、炭素電極に高い注目。  
これまでの金電極(真空蒸着)からの移行が産業化には必須。

# 産業化に向けた課題

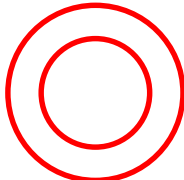
製造 

炭素固体原料法  
触媒気相合成法

機能 

高導電性      高熱伝導性  
高光透過性    高耐性

加工プロセス 

応用 

電極  
半導体  
光学機器、分析

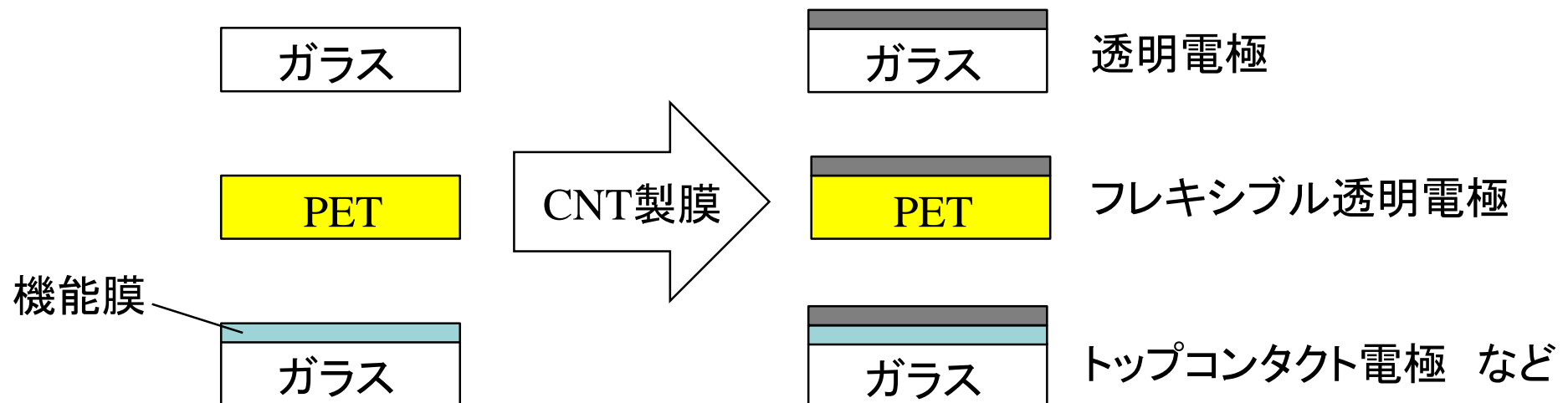
産業化の大きな課題

産業的に製造されるCNTは不溶性の凝集体。  
産業展開可能な薄膜作製手法の確立が不可欠。

# CNT製膜法に求められる条件

- 簡便な手法  
多くの企業で研究が可能。高い再現性が求められる。
- 大量合成可能
- 大面積製膜可能
- 高透過性、低抵抗  
他の材料との差別化が可能。

- ★ 高基材選択性、下層構造を破壊しない。  
用途拡大には不可欠



# CNT製膜法例

## CNT製膜法

分散させるために界面活性剤が必要。  
除去する工程が必要。

湿式法：CNT分散液/ペーストを用いた製膜法

・スプレー/スキージ法

・濾過法

フィルター溶解法

スクープ法

フィルター上に製膜後、  
基材に転写。

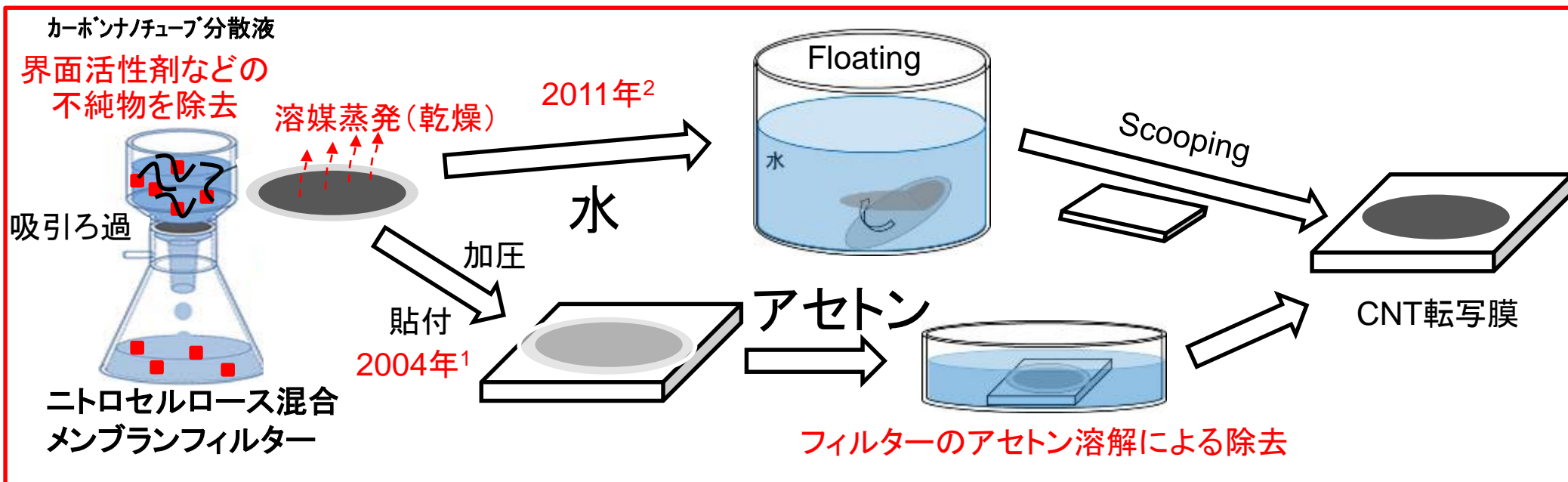
乾式法：ドライプロセスによるCNT薄膜のフィルター転写法



# 既存濾過法の課題

## 湿式プロセス

- 1) Z. Mu *et al.*, *Science* 2004, **305**, 1273.
- 2) S. Noda *et al.*, *Carbon* 2015, **91**, 20.



## 課題1: トップコンタクトCNT電極の作製が困難

処理溶媒(水・アセトン) → 基材の制限  
下層構造体の破壊

## 課題2: 転写作業が面倒・大面積化に課題

# 新規濾過法

## 工程1

界面活性剤などの  
不純物を除去

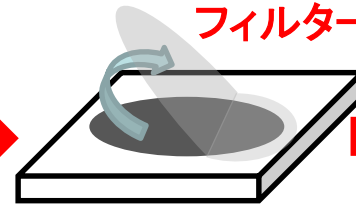


各種メンブランフィルター

特許技術

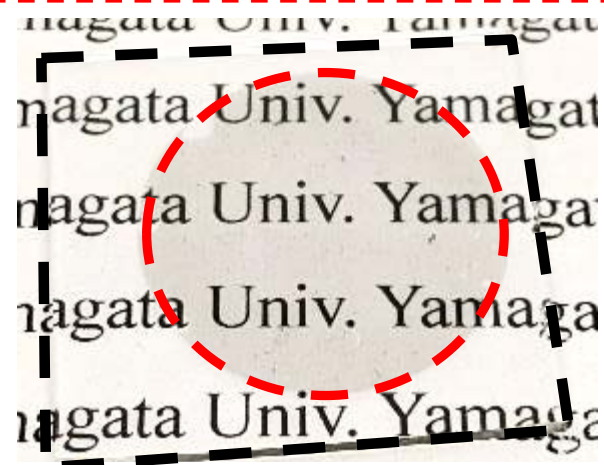
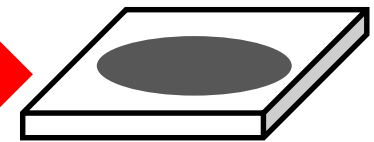
## 工程2-1

フィルター剥離



## 工程2-2

CNT転写膜



高透過性CNT膜

# 新規濾過法の特徴

## トップコンタクトCNT電極の作製に成功

### 転写作業が簡便・大面積化が可能

#### ・どんな素材上にもCNT製膜が可能

- 高基材選択性
- 下層構造を破壊しない

#### ・無加圧転写

- 下層構造を破壊しない

本手法独自の特徴

- ・CNT量の制御による抵抗値、透過率の制御
- ・ろ過・洗浄による不純物除去
- ・ドーピングによる低抵抗化
- ・他の材料との複合化

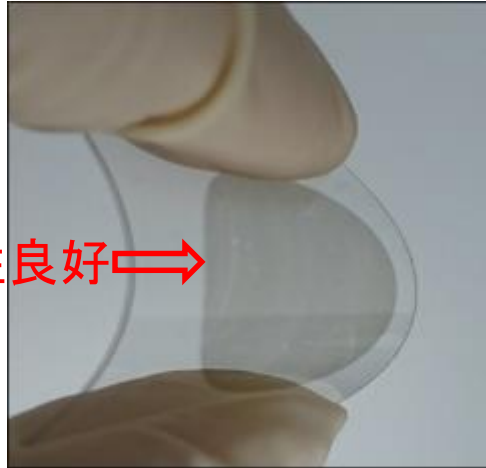
濾過法の特徴

# 適応基材

ZEON ZEONANO SG101による転写膜の写真

ガラス曲面「自立貼付」

PET



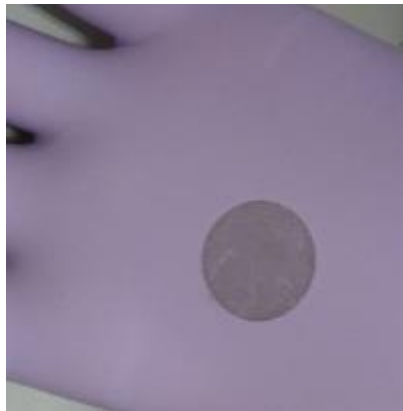
ポリシクロオレフィン



固着性良好⇒



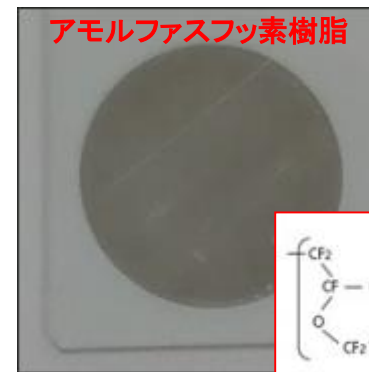
ニトリルゴム手袋



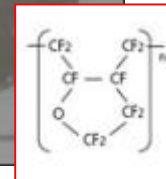
PTFE



Cytopコートガラス



アモルファスフッ素樹脂



アルミ箔



高基材選択性。曲面への転写も可能。

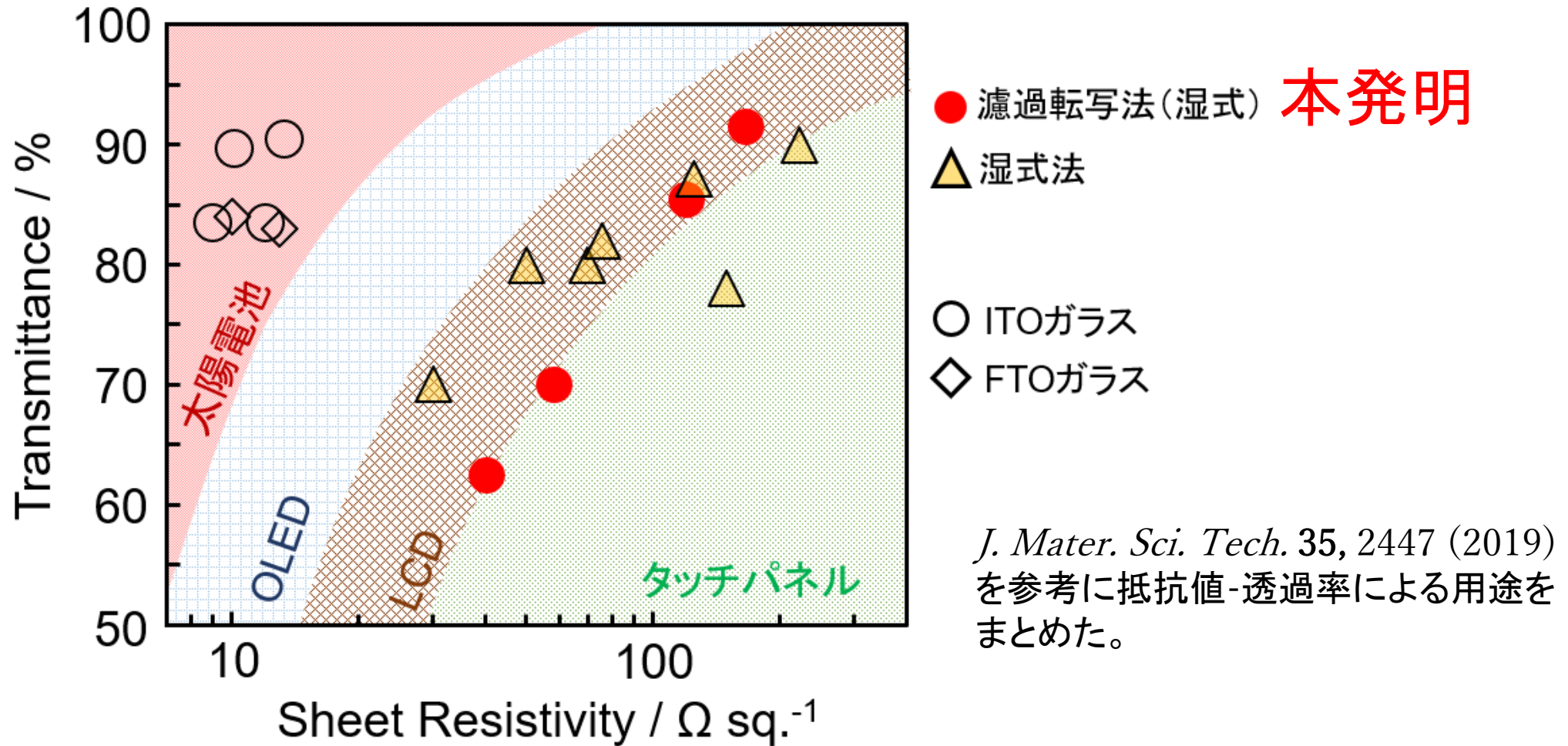


# 他のCNT製膜法との比較

	フィルター溶解法 (湿式法)	ドライ転写法 (乾式法)	溶液プロセス転写法 (本発明)
基板の選択性	△	◎	◎
トップコンタクト電極	×	○	○
ボトムコンタクト電極	△	○	○
フィルター	△	◎	◎
パターンング	○	○	○
再利用	×	○	○
*設備	◎	×	◎
汎用性	○	△	○
安価	○	×	○
*CNT材料	◎	N.A.	◎
大量生産	○	N.A.	○
市販CNT利用	○	N.A.	○
CNTとの複合膜転写	N.A.	N.A.	◎

基板選択性と複合膜転写を生かした多種のデバイスに応用可能

# 湿式製膜法との性能比較



湿式法の参考文献(低抵抗CNT膜よりa→gとした); [a] *Science* **305**, 1273 (2004), [b] *Carbon* **91**, 20 (2015). [c] *RSC Adv.* **6**, 25062 (2016). [d] *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2330 (2011), [e] *RSC Adv.*, **7**, 19267 (2017). [f] *Adv. Mater.* **21**, 3210 (2009). [g] *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4358 (2011).

他の湿式法と同程度の透過率-抵抗値。

用途拡大のためには、さらなる低抵抗化が必要。

# 本技術による効果の例

- 化学・工学の一般設備で実施可能
  - ⇒ 多くの研究機関で利用可能な方法
- 市販されているCNTと既存の溶剤分散法を活用できる
  - ⇒ CNTの前処理（触媒除去、半導体化、分子修飾）や分散剤除去が可能
- 無加圧転写の実現（p12の曲面転写の例）
  - ⇒ 「しわ」・「転写位置のずれ」や「脆い微細構造や基板」の損傷回避
  - ⇒ 均一な基板への接触 ⇒ 大面積化
- CNTと他の材料との複合膜の転写法の提供が可能

基礎から応用（用途開発・産業応用）まで、研究加速を促すことができる。



# 新技術の特徴・従来技術との比較

- どんな基材上にもCNT膜転写が可能(高基材選択性)
- 脆く薄い基材にも無加圧によるCNT膜転写が可能。
- 曲面へのCNT膜転写が可能。
- 産業展開に適する大面積化が可能な簡便なCNT膜転写プロセス。

# 想定される用途

高導電性、高光透過性、高光電変換効率、大面積電極化

PCS電池

有機薄膜太陽電池(OPV)

Si太陽電池

OLED

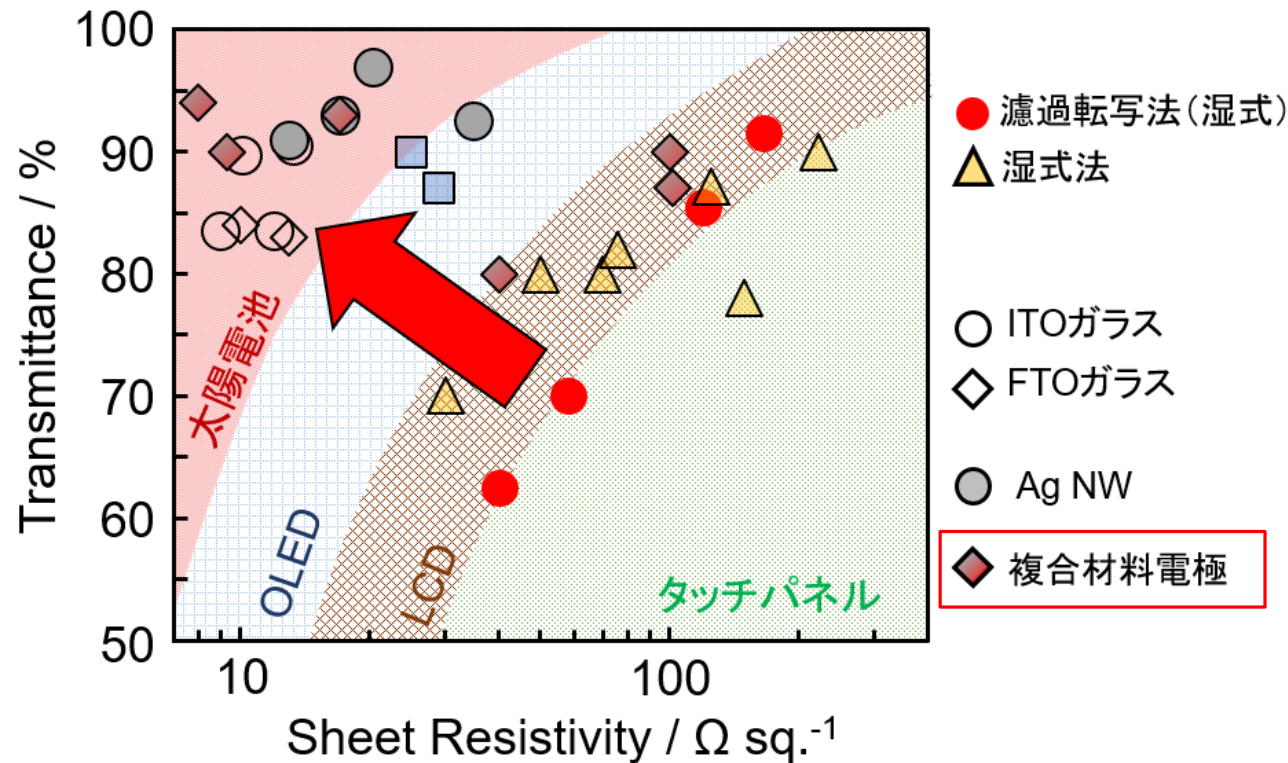
TFT半導体/電極

熱電変換材料

特に、ペロブスカイト型太陽電池のトップコンタクト電極  
応用は差別化できる技術。

# 実用化に向けた課題

- 低抵抗化（用途拡大、デバイス性能向上）  
→ 金属メッシュなどの補助電極との複合化



既報論文の  
データを引用

# 企業への期待

- CNT膜の利用法についての提案  
どんな基材・構造体上でもCNT膜が作製できることで  
新たな応用・技術に展開できないか？
- デバイス作製・評価技術を持つ企業との共同研究を希望
- 低抵抗化に関する技術を有している企業
- 本技術を今後の産業の柱として発展させるために、  
共同研究が可能な企業を募集しています。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 炭素質構造体の形成方法及び炭素質構造体を有する基体
- 出願番号 : 特願2019-194828
- 出願人 : 山形大学
- 発明者 : 石崎学、栗原正人、松井淳

# お問い合わせ先

**山形大学  
知的財産本部**

**T E L 0238-26-3024**

**F A X 0238-26-3633**

**e-mail [yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp](mailto:yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp)**