

2. 4 研究開発項目②-1-2「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

2. 4. 1「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発」

○低圧力下におけるプラズマを利用した原子層グラフェンの高速化学気相合成（CVD）

化学気相成長法（CVD）による原子層グラフェン膜の高スループット合成は、グラフェンの産業応用を確立するために必須となる、たいへん重要な技術のひとつである。本研究では、低圧下での高周波（RF）プラズマを援用したCVDによる、銅基板上のグラフェン成長の初期段階の詳細を観察し、核形成速度とグラフェン膜の二次元成長速度について従来の熱CVDとの比較を行った。プラズマ援用CVDによるグラフェンの2次元成長速度は、950°Cおよび750°Cにおいて、熱CVDの成長速度よりそれぞれ100倍以上および1000倍以上大きいことが明らかとなった。グラフェン成長は、低温（ $\leq 850^\circ\text{C}$ ）および低圧で0.4 eVのたいへん低い活性化エネルギーで銅表面上に活性炭種が拡散することによって支配されることが分かった。以下、グラフェンのプラズマ援用CVDの高い成長速度についての研究成果について報告する。

はじめに グラフェンの工業利用の実現に向けて、化学気相成長法（CVD）を用いた大面積での高品質な合成法が開発されている[1, 2]。グラフェンは様々な分野で応用が期待されている。例えば、ウェアラブルセンサ[4, 5]、有機発光ダイオード（OLED）用透明導電性電極[6]、太陽電池[7, 8] などがある。これらのアプリケーションを確立するためには、低コスト化が実現のための最も重要な要件のひとつであり、特にディスプレイやタッチパネルなどを含むアプリケーションでは、グラフェン透明導電膜は、低コスト化への方策が確立されない限り、現在の材料ITOとの競合は不可能である。したがって、グラフェン透明導電膜の応用を確立するためには、工業的な生産技術として高スループットなCVD法の開発が不可欠である。

従来、原子層グラフェンの合成法開発の主流は、銅箔を基板とする熱CVDを用いて実施されてきた[9-11]。熱CVDを用いて、高導電性かつ大面積なグラフェン透明導電フィルムが実証されてきた。並行してグラフェンの熱CVDにより、ロールツーロール法による高スループット合成も試みもなされてきた。例えば2013年には、210 mm幅の銅箔基板を用いて1.5 mm/sの巻取り速度でグラフェン合成がデモンストレーションされている[12]。このデモンストレーションでは、シート抵抗200 Ω 、透過率97.1%の品質の高いグラフェン透明導電膜が報告されている。しかしながら合成されたグラフェンの銅基板への被覆率が89%であった。この例では高い成長速度の熱CVD条件を採用しているにもかかわらず、連続膜が得られなかったことを意味する。すなわち、従来の熱CVDを利用する限り、このスループットでは連続膜が得られず、必然的にこれ以上の高スループットへの展開も不可能である。したがって、連続膜としてのグラフェンと高スループット合成の両方を達成するためには、この課題を解決するための何等かの手段が必要である。このような熱CVDによるグラフェン合成技術開発の研究と並行して、プラズマによって生成された反応種を用いて、グラフェン成長温度やプロセス時間の短縮をはかる研究が実施され、その利点を

見出す作業が行なわれてきた[13-16]。

近年、熱CVDによるグラフェン形成の初期段階は、二次元成長の速度など詳細な様式と、銅基板上に成長したグラフェン結晶の形状に関して、研究が進められている[17, 18]。二次元成長速度は成長温度とメタン(CH₄)のような炭素源の分圧によって制御される。グラフェン結晶が六角形で成長するのは、低い炭素源ガスの分圧と高い水素ガスの分圧において、ゆっくりとした二次元成長が生じる場合である[19]。

熱CVDによるグラフェン成長において各精製と成長の活性化エネルギーは詳細に報告されているが[17, 18]、プラズマCVDによるグラフェンの成長経路等詳細は、まだまだ十分に理解されていない。本研究では、高周波(RF)(13.56 MHz)プラズマを援用したグラフェンCVDの核形成と成長速度の詳細の解明に取り組んだ。以下、プラズマCVDは熱CVDと比較して、たいへん低い活性化エネルギーを特徴とするグラフェンの成長メカニズムを有しており、それが高スループット合成の可能性に結びついていることについて報告する。

実験 図 2.4.1-1 は、高周波励起の誘導結合プラズマ(ICP)源を備えたグラフェンCVD装置の概略である。プラズマは、13.56 MHzのRF電力をプラズマから完全に絶縁されるように誘電体円筒で覆われたアンテナに印加することによって励起される。本方式は合成されたグラフェンがプラズマのイオン衝撃によって損傷を受けることを効果的に抑制可能である特長がある。ICPは、広範囲のRF電力および様々なガス種に対して制御性が良く、グラフェンのより良い品質およびより均一な成長条件を探索するのに便利であるため本研究で採用した。

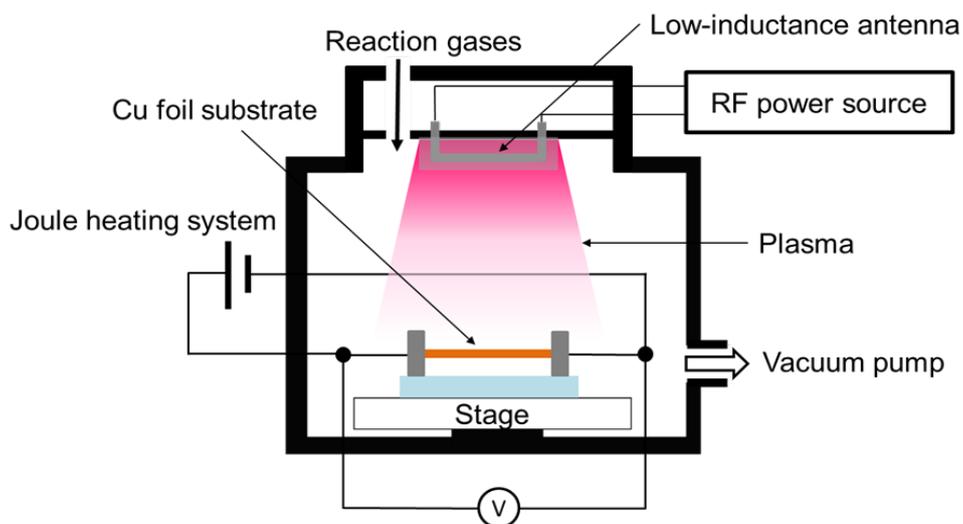


図 2.4.1-1 高周波励起の誘導結合プラズマ(ICP)源を備えたグラフェンCVD装置の概略図

グラフェンのCVD合成の基材として、市販の圧延銅箔（厚さ $6.3\mu\text{m}$ 、純度 99.8%）を用いた。グラフェンの堆積面積は $16\text{mm}\times 16\text{mm}$ で試験を行った。プラズマCVDの前、およびCVD成長中の銅基板の熱処理は、銅箔の直接通電によるジュール加熱によって行った。この方式は高効率であるため低電力で基板を加熱できるだけでなく、基板温度の均一性確保のためにも有用である。実験中に銅箔の加熱に投入する電流と電圧を測定して銅の抵抗率を算出し、抵抗率の温度依存性から基板温度を評価した。まず銅箔基板を 5%の硫酸 (H_2SO_4) で 1 分間、室温で洗浄した。この工程は銅箔表面に施された腐食防止コーティングを除去するために実施した。その後、CVDチャンバーに導入し、銅基板を 650°C で 10 分間アニールした。銅基板の直接ジュール加熱により、水素 (H_2) 雰囲気（流量 100sccm 、圧力 5Pa ）で実施した。このようにアニールした銅箔を用いて、メタンガス (CH_4) 0.2sccm 、水素 (H_2) 100sccm 、全圧 5Pa で、銅箔基板を温度 $950\sim 750^\circ\text{C}$ でプラズマ処理した。プラズマの励起に投入した高周波RFのパワーは 600W とした。グラフェンのCVD成長中にプラズマの発光分析を行い、プラズマ中の励起種の同定を試みた。発光スペクトルの観測は Ocean Optical 社製 USB2000 Fiber Optical Spectrophotometer を用いて行った。またCVD成膜後、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー SU-8020 電界放出系）により、銅基板上に合成されたグラフェンを観察した。グラフェンのラマン分光測定は HORIBA XploRa を用い、励起レーザー波長 638nm で実施した。

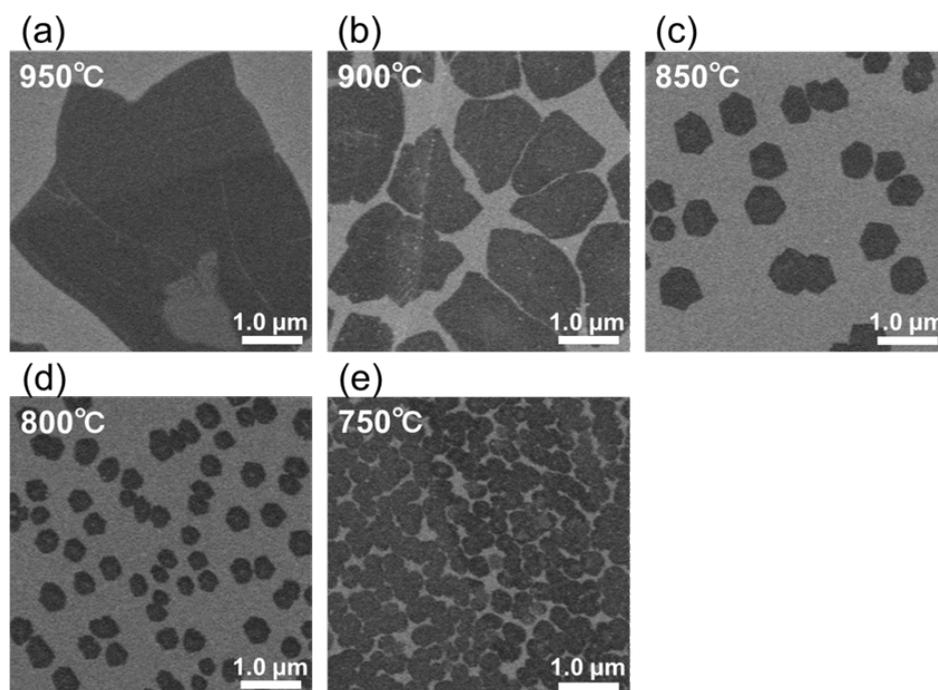


図 2.4.1-2 $950\sim 750^\circ\text{C}$ の各温度で 150 秒のプラズマ処理により銅表面上に形成されたグラフェン粒子のSEM像

結果と考察 図 2.4.1-2 (a) ~ (e) は、 $950\sim 750^\circ\text{C}$ の各温度領域で、150 秒のプラズマ処理後

の銅表面上に形成されたグラフェン粒子のSEM像を示す。銅表面上でそれぞれ孤立した（離れ離れになっている）グラフェン粒子（ドメイン）が950~750°Cの温度領域で観察された。またそれらが合体してグラフェンの島（アイランド）を形成している。特に合成温度850°Cおよび800°Cでは、六角形のグラフェン粒子を確認することがされた。孤立したグラフェン粒子のラマンスペクトルを図2.4.1-3に示す。グラフェンの形成を示すGバンドおよび2Dバンドがたいへん明瞭に観測された。一方、グラフェンの欠陥に起因するDバンドは非常に小さい強度であった。2Dバンドは左右対称な単一のローレンツピークによりフィッティングされ、半値全幅(FWHM)は27.4 cm⁻¹であった。2DバンドとGバンドの強度比 I_{2D}/I_G は2.4であった。これは単層のグラフェンが合成されたことを示している[20, 21]。一方DバンドとGバンドの強度比 I_D/I_G は0.12であった。

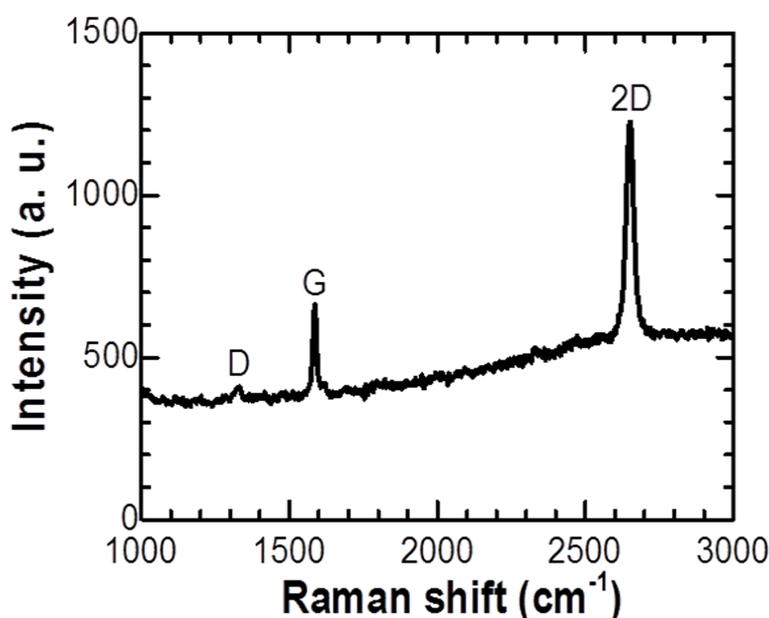


図 2.4.1-3 プラズマCVDにより950°Cで銅箔基板上に形成した孤立グラフェン粒子のラマンスペクトル

成長したグラフェン粒子のサイズは750~950°Cの範囲で成長温度とともに増加した。銅基板の温度が上昇するにしたがって、二次元成長を促進するのに有効な活性炭種の供給が増加し、これは同時に過剰な核生成が抑制に有効である。950°Cにおけるグラフェン粒子の形状は、850~800°Cの低温で得られた六角形ではなく、細長い形状となった。これは銅の結晶のファセットの配向に依存して、成長の方向が増強されることが示唆している[22]。プラズマ中のメタン(CH₄)分子および水素(H₂)分子の分解の様子を調べるために、プラズマ発光分光測定を行った。発光スペクトルはRFアンテナの近傍から取得した。波長250~850 nmで測定された発光スペクトルを図2.4.1-4(a)に示す。このスペクトルでは、600~665 nmの波長範囲においてH₂分子のFlucher αバンド(d₃Π_u→a₃Σ_g+g)が明確に観察される。そしてこれらの振動的遷移は、H₂分子のFulcher αバンドのQ分岐系列(0-0)、(1-1)、(2-2)、

(3-3) に割り当てられる[23]。H₂分子のH(1s)とH(2s)の解離限界は $\nu' = 3 \sim 4$ の間にあり、H₂の振動状態 $\nu' \geq 4$ の強度はプレ解離によって著しく弱くなる[23]。これと同時に図2.4.1-4(a)に示すように、原子水素H α (656 nm)およびH β (486 nm)のBalmer系列が明確に観察されている。プラズマによるH₂解離プロセスの場合、H α およびH β の観測するためにはそれぞれ16.6 eVおよび17.2 eVの閾値エネルギーが必要である。

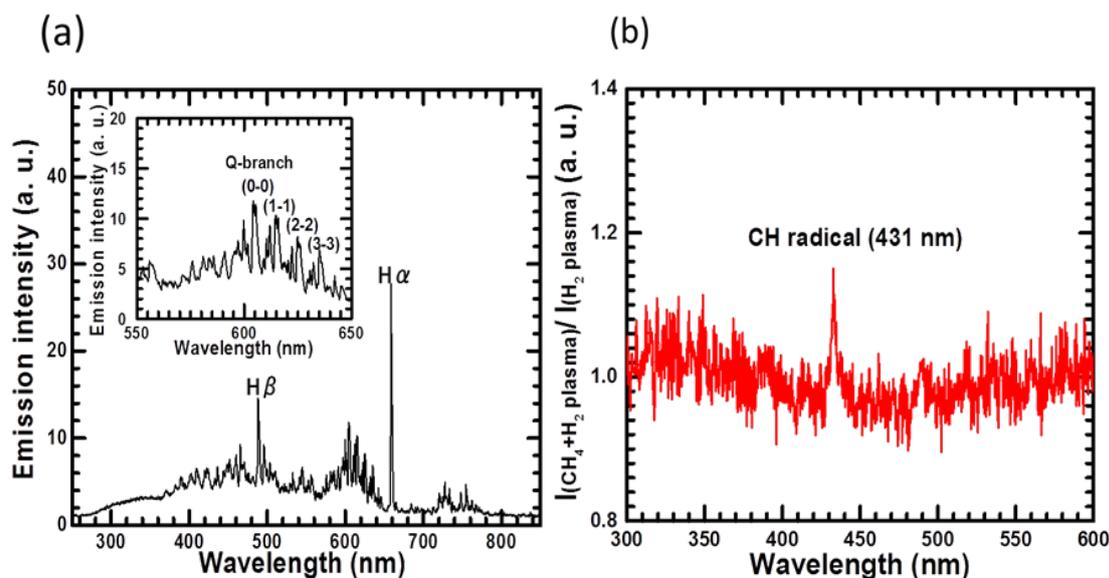


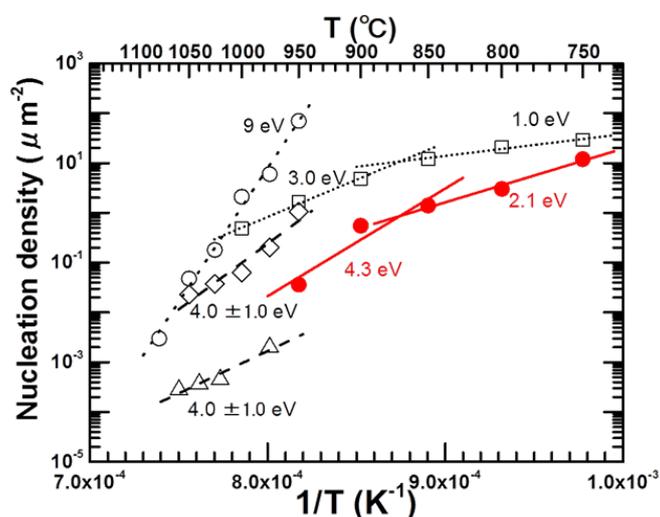
図 2.4.1-4 (a)メタン CH₄ と水素 H₂のプラズマの発光スペクトル (CH₄:0.2 sccm, H₂:100 sccm)。挿入図は水素 H₂の Fulcher α バンド。(b)メタン CH₄ と水素 H₂のプラズマの発光スペクトルを水素 H₂のみのプラズマの発光スペクトルで割り算して得たスペクトル

また CH₄の解離過程では、H α と H β にそれぞれ 21.3 eV と 21.9 eV の閾値エネルギーが必要である[24]。H α 線と H β 線の発生は、プラズマ中の電子衝撃による H₂解離に起因する。なぜならこの実験において、水素 H₂流量はメタン CH₄のそれよりもはるかに大きいからである。さらに Sugai らが報告したように、RFプラズマ (13.56MHz、H₂、60mTorr) の電子エネルギーの確率関数 (electron energy probability function, EEPF) は、0 eV から 18 eV の間の電子エネルギーの範囲内に 2 つのピークを有するバイ・マックスウェル分布であることが観察された[25]。この報告によれば、本研究における ICPプラズマの電子エネルギーは、少なくとも 17.2 eV 以上であるといえる[23]。

メタン CH₄の解離を確認するために、水素 H₂単体のプラズマの発光強度で CH₄+H₂プラズマの発光強度で割り算したスペクトルを図2.4.1-4(b)に示す。CHラジカルは A2 $\Delta \rightarrow$ X2 Π の遷移に相当し、波長 431 nm に明瞭に観測された。CH (B2 $\Sigma^- \rightarrow$ X2 Π , 387.1 nm) および CH (C2 $\Sigma^+ \rightarrow$ X2 Π , 314.4 nm) の発光バンドは観察されなかった[26]。C₂ラジカル (519 nm と 561 nm) は本実験の検出感度内で同定されなかった。CH₄の熱分解の場合、1個の炭素原子および4個の水素原子を得るための、CH₃、CH₂およびCHを介する4つのステップがある。

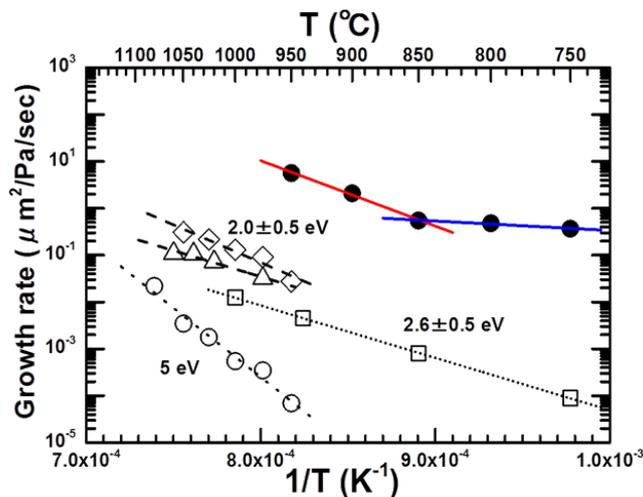
これと対照的に、プラズマ中の高エネルギー電子の衝突による分解の場合、CH は単一反応で CH₄ から直接生成される可能性がある。(なお、CH₄→CH の直接分解には、12.2 eV 以上のエネルギーの電子衝撃が必要である[29]。) このような理由によりプラズマ CVD 法においてグラフェン形成に必要となる活性種 CH ラジカルの濃度は、熱 CVD 法よりもずっと高くなることが考えられる。

図 2.4.1-5 に本研究で得たグラフェンの核形成密度の温度依存性を示す。この図には Kim ら[17]および Vlassiouk ら[18]が報告した、熱 CVD で合成したグラフェンの核形成密度もプロットしてある。熱 CVD およびプラズマ CVD の両方において、温度を下げるにしたがって核生成密度は単調に増加することが明らかである。これはおそらく、より低い温度では吸着した活性炭種の銅基板表面からの蒸発および同基板表面での拡散が低下するためであると考えられる。核形成密度の温度依存性は、低温領域 (850~750°C) と高温領域 (850~950°C) のふたつ温度領域に分けることができる。低温領域 850~750°C では、核形成の活性化エネルギーは 2.1 eV であった。これは Butrymowicz ら[28]によって報告された、H₂ 雰囲気中の銅表面の自己拡散係数の活性化エネルギー 1.7~2.2 eV に近い。グラフェン核生成のより低い温度領域 (<870°C) では、Kim ら[17]は 1.0 eV の活性化エネルギーを有する「捕獲制御レジーム」として割り当てた。この領域では、核形成速度は超臨界核による炭素原子の捕捉によって制限される。Kim らが実施した実験[17]での全ガス圧 410 Pa であり、一方本研究では 5 Pa であった。これらの温度と圧力の両方の条件における活性化エネルギーの差は、水素 H₂ 雰囲気中での銅の自己拡散と昇華の程度、銅表面の粗さ、結晶方位などの違いによるものと考えられる。一方、950~850°C のより高い温度領域において、プラズマ CVD 法の活性化エネルギーは 4.3 eV であり、Vlassiouk ら[18]による温度領域 1050~950°C で圧力 27 Pa および 667 Pa での熱 CVD の活性化エネルギー 4.0 ± 1 eV と同等であった。また Kim ら[17]によって報告された温度 1000~870°C で圧力 410 Pa での活性化エネルギー 3.0 eV よりも高い。したがって、本研究での活性化エネルギー 4.3 eV は、Vlassiouk ら[18]が指摘したように銅基板の昇華と同時に炭素原子の銅表面からの蒸発が発生していることを示唆するものである。



Symbol	Synthesis method	Activation energy (eV)	Reference
□	Low-pressure thermal CVD (410 Pa)	3.0 (1000°C-870°C)	[17]
◇	Low-pressure thermal CVD (667 Pa)	1.0(870°C-725°C)	[18]
△	Low-pressure thermal CVD (27 Pa)	4.0±1.0	[18]
○	Atmospheric-pressure thermal CVD (1atm)	4.0±1.0	[18]
●	Plasma-assisted CVD (5 Pa)	9.0	[18]
		4.3(950°C-850°C)	
		2.1(850°C-750°C)	

図 2.4.1-5 プラズマCVDと熱CVDでのグラフェン成長における核形成密度の温度依存性 (アレニウスプロット)



Symbol	P _{CH₄} (Pa)	Synthesis method	Activation energy (eV)	Reference
□	37	Low-pressure thermal CVD	2.6±0.5	[17]
◇	5.64E-2	Low-pressure thermal CVD	2.0±0.5	[18]
△	5.21E-1	Low-pressure thermal CVD	2.0±0.5	[18]
○	1.39	Atmospheric-pressure thermal CVD	5.0	[18]
●	1.0E-2	Plasma-assisted CVD	2.8 (≥850°C)	
			0.4 (≤850°C)	

図 2.4.1-6 メタン CH₄ガス分圧で規格化した、プラズマCVDと熱CVDでのグラフェン成長における二次元成長速度の温度依存性 (アレニウスプロット)

図 2.4.1-6 にメタン CH₄分圧により規格化した熱CVDとプラズマCVDのグラフェンの

二次元成長速度の比較を示す。この図はグラフェンの合成に関するプラズマCVDの特長と利点を明確に示すものである。950°Cおよび750°CにおけるプラズマCVDのグラフェンの二次元成長速度は、それぞれ熱CVDのものより100倍以上、および1000倍以上大きいことが分かった。プラズマCVDの成長速度は、特に低温領域において、熱CVDと比較してずっと小さな活性化エネルギーによって特徴づけられ、プラズマCVDでは低温まで十分にグラフェンを成長できることが明らかとなった。

グラフェンのプラズマCVDのこれらの特徴は、プラズマ照射に関連する下記の効果に起因すると考えている。一つはプラズマ中でのメタンCH₄の直接分解である。ここでは銅基板の触媒作用を必要とせず、プラズマからの活性炭素種は同基板表面の温度に無関係に基板上に供給される。もう一つは、プラズマCVDにおいて活性炭素種は、銅基板上で高い移動度を有していることである。文献[29]によれば、20 eVの電子衝撃によるメタンCH₄の解離において、活性炭素イオン種(CH⁺)の高い運動エネルギー0.2 eVが観測されている。この電子衝撃のエネルギーは本研究のプラズマCVDにおいて発光分析の結果からほぼ同じ状況であると考えられる。したがって、本研究のプラズマCVD中の活性炭素種の運動エネルギーは、熱CVD中の活性炭素種の運動エネルギー(1000°Cで0.1 eV)のおよそ2倍である。すなわち、プラズマCVDではグラフェン形成のための活性炭素種を得るために銅基板上でのさらなる触媒分解を必要とせず、かつプラズマから銅表面に到達した活性炭素種はその高い運動エネルギーにより大きな移動度を有している。これによりプラズマCVDではグラフェンの二次元成長が効果的に促進され、高い成長速度がもたらされているものと考えられる。

本研究のプラズマCVDにおいて、グラフェンの成長は高温領域と低温領域に分割され、それぞれ異なる活性化エネルギーで特徴づけられる二次元成長様式となっている。一方、熱CVDでは文献[17]、[18]で報告されているように、成長速度は広い温度領域において単調な温度依存性を示している(図2.4.1-6)。850°C以上の高温領域において、本研究におけるグラフェン成長の活性化エネルギーは2.8 eVであり、低圧力での熱CVDで観測された活性化エネルギー 2.6 ± 0.5 eV[17]、 2.0 ± 0.5 eV[18]などに近い。この結果を考慮すると、高温領域でのプラズマCVDにおけるグラフェン成長は、Kimら[17]によって報告された、グラフェン核の成長フロントにおいて炭素原子の付着により律速される、エッジ付着成長プロセスであると考えられる。

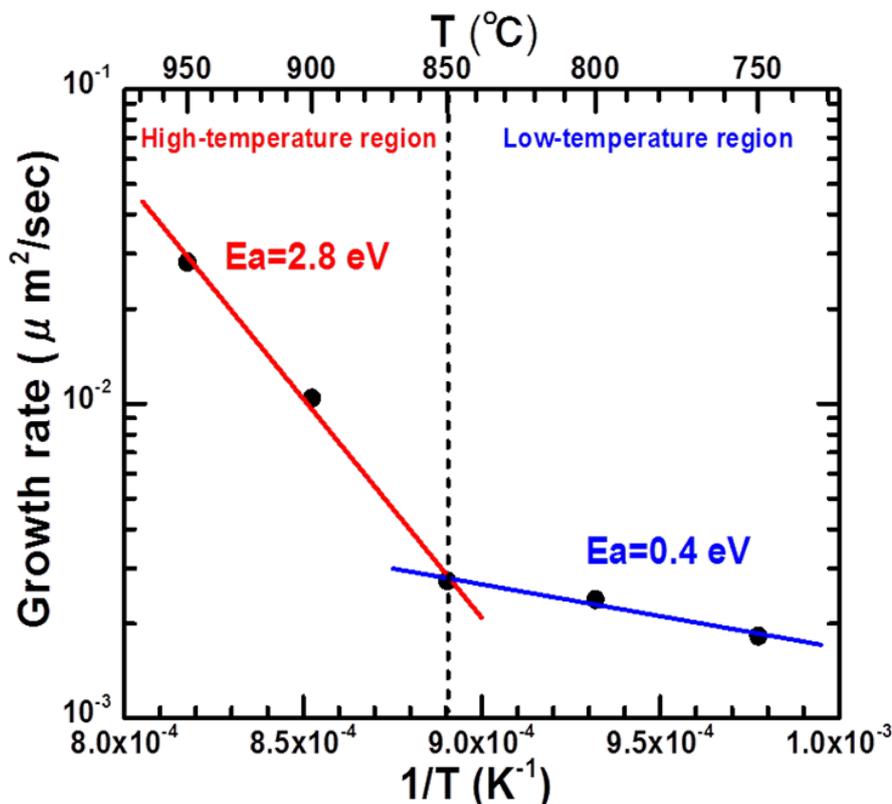


図 2.4.1-7 プラズマCVDによるグラフェン成長速度の温度依存性（アレニウスプロット）。赤は高温領域（950～850℃）、青は低温領域（850～750℃）でのフィッティング。

一方、図 2.4.1-7 に示すように、全く異なる結果が 850℃以下の低温領域で得ている。プラズマCVDにおけるグラフェン成長の活性化エネルギーは 0.4 eV であり、これは熱CVDの活性化エネルギーと比較してはるかに小さい。これは、低温領域でのプラズマCVDにおけるグラフェン成長のメカニズムは高温領域とはまったく異なり、銅基板上のグラフェン核へのエッジ付着成長プロセスによって律速されているのではないことを示唆している。熱CVDにおいて、グラフェン成長の第一段階はCu (111) 上で 1.7～1.9 eV の解離エネルギーを必要とする銅の触媒効果によるメタン CH₄ の解離であり、それに続いて銅基板上の活性炭素種が拡散してグラフェン核へ付着するエッジ付着成長で進行すると考えられている [30, 31]。一方、本研究のプラズマCVDの場合、メタン CH₄ はプラズマ中の電子衝撃によって直接解離して活性炭素種が生成される。図 2.4.1-4 に示すプラズマ発光スペクトルでは、OH ラジカルと H₂ ラジカルの両方が明確に観察されている。したがって、プラズマCVDにおける銅基板上のグラフェン成長はメタン CH₄ の解離過程によって制限されることはないと考えられる。ここで我々は、低温領域でのプラズマCVDのグラフェン成長プロセスは、以下の三つのステップで進行すると提案する。

(i) CH ラジカルの銅表面への吸着

(ii) モノマー (単量体) および/またはダイマー (二量体) としての銅表面上での活性炭素種の拡散

(iii) 脱水素

CH ラジカルはプラズマ中の電子衝撃によりメタン CH_4 の直接解離によって生成される。第一原理の熱力学計算から、活性炭素種は 0.3 eV の低い活性化エネルギーで Cu (111) 上に供給される [30]。カーボンナノチューブの成長において、炭素原子の拡散の活性化エネルギーは 0.06~0.07 eV である [32, 33]。炭素原子と CH ラジカルはそれぞれ銅表面において、 C_2 および $(\text{CH})_2$ ダイマーとして容易に安定化される [30]。炭素ダイマー C_2 の拡散の場合、0.27~0.5 eV の活性化エネルギーが必要である [32, 33]。一方、本研究のプラズマ CVD での低温領域におけるグラフェンの二次元成長速度の活性化エネルギー 0.4 eV は、銅基板上の $(\text{CH})_2$ ダイマーの拡散の活性化エネルギー 0.37 eV [34] にとても近い。さらに最近 Wu ら [35] は第一原理計算を用いて、Cu (111) 上の炭素ダイマーの拡散エネルギーは 0.49 eV であり、さらにジグザグエッジへの炭素ダイマーの取り込みは 0.58 eV のエネルギー障壁を有することを報告している。本研究のプラズマ CVD によって得られたグラフェンの二次元成長速度の活性化エネルギーの値は、我々の知る限りにおいて実験的に報告された銅基板上でのグラフェン成長の最小の活性化エネルギーである。以上の理由により、低温領域におけるプラズマ CVD でのグラフェン成長では、反応の律速は CH ラジカルまたは $(\text{CH})_2$ ダイマーなどの活性炭素種の銅基板上での拡散が律速するというモデルを提案するものである。さらに我々は、プラズマからの原子状水素が多量に供給されることによって、銅基板上の CH または $(\text{CH})_2$ の脱水素化が成長するグラフェン核の端から容易に生じ、グラフェンの島が形成され成長が進行するものと推測している。低温でプラズマ CVD によるナノサイズの触媒上に合成されたカーボンナノチューブの成長機構の類推からも、プラズマによって生成された活性炭素種は、低温において低い活性化エネルギーで拡散しグラフェン成長をもたらすと考えることはおおむね妥当であると考えている [37, 38]。

結論 本研究では、銅基板のジュール加熱と ICP プラズマ源を利用した CVD により、銅基板上のグラフェンのプラズマ CVD の成長初期段階の詳細を研究した。核形成密度と二次元成長速度の温度依存性を測定することにより、プラズマ CVD の二次元成長速度は、熱 CVD と比較して 950°C および 750°C においてそれぞれ 100 倍以上および 1000 倍以上大きいことを明らかとした。850~750°C の低温領域におけるグラフェンのプラズマ CVD プロセスで、0.4 eV の活性化エネルギーを有する CH または $(\text{CH})_2$ ダイマーの活性炭素種の拡散プロセスが銅基板上のグラフェン成長を支配するであろうことを見出した。

参考文献：

- [1] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009; 457: 706–710.
- [2] Obratzsov AN, Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nature Nanotech*. 2009; 4: 212–213.
- [3] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, & Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490: 192–200.
- [4] Park YJ, Lee S-K, Kim M-S, Kim H, Ahn J-H. Graphene-Based Conformal Devices. *ACS Nano*. 2014; 8(8): 7655–7662.
- [5] An BW, Hyun BG, Kim S-Y, Kim M, Lee M-S, Lee K, et al. Stretchable and Transparent Electrodes using Hybrid Structures of Graphene-Metal Nanotrough Networks with High Performances and Ultimate Uniformity. *Nano Lett*. 2014; 14(11): 6322–6328.
- [6] Han T-H, Lee Y, Choi M-R, Woo S-H, Bae S-H, Hong BH, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photon*. 2012; 6: 105–110.
- [7] Arco LGD, Zhang Y, Schlenker CW, Ryu K, Thompson ME, Zhou C. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*. 2010; 4(5): 2865–2873.
- [8] Chien C-T, Hiralal P, Wang D-Y, Huang I-S, Chen C-C, Chen C-W, et al. Graphene-Based Integrated Photovoltaic Energy Harvesting / Strong Device. *Small*. 2015; 11: 2929–2937.
- [9] Cai X, Li W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009; 324: 1312–1314.
- [10] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnol*. 2010; 5: 574.
- [11] Vlassioug I, Fulvio P, Meyer H, Lavrik N, Dai S, Datskos P, et al. Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*. 2013; 54: 58–67.
- [12] Kobayashi T, Bando M, Kimura N, Shimizu K, Kadono K, Umezumi N, et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl. Phys. Lett*. 2013; 102: 023112(1)–023112(4).
- [13] Kato R, Tsugawa K, Okigawa Y, Ishihara M, Yamada T & Hasegawa M. Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas. *Carbon*. 2014; 77: 823–828.

- [14] Heo J, Chung HJ, Lee S-H, Yang H, Seo DH, Shin JK, et al. Nonmonotonic temperature dependent transport in graphene grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B* 2011; 84: 035421(1)–035421(7).
- [15] Kim YS, Lee JH, Kim YD, Jerng S-K, Joo K, Kim E, et al. Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Nanoscale*. 2013; 5: 1221–1226.
- [16] Woo YS, Seo DH, Yeon D-H, Heo J, Chung H-J, Benayad A, et al. Low temperature growth of complete monolayer graphene films on Ni-doped copper and gold catalysts by a self-limiting surface reaction. *Carbon*. 2013; 64: 315–323.
- [17] Kim H, Mattevi C, Calvo MR, Oberg JC, Artiglia L, Agnoli S, et al. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu. *ACS Nano*. 2012; 6: 3614–3623.
- [18] Vlasiouk I, Smirnov S, Regmi M, Surwade SP, Srivastava N, Feenstra R, et al. Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure. *J. Phys. Chem. C*. 2013; 117: 18919–18926.
- [19] Vlasiouk I, Regmi M, Fulvio P, Dai S, Datskos P, Eres G, et al. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ASC Nano*. 2011; 5 (7): 6069–6076.
- [20] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett*. 2006; 97: 187401–1–187401–4.
- [21] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett*. 2009; 9 (1): 30–35.
- [22] Murdock AT, Koos A, Britton TB, Houben L, Batten T, Zhang T, et al. Controlling the Orientation, Edge Geometry, and Thickness of Chemical Vapor Deposition Graphene. *ASC Nano*. 2013; 7(2): 1351–1359.
- [23] Yamasaki D, Kado S, Xiao B, Iida Y, Kajita S, Tanaka S. Experimental Evaluation of Predissociation Rate in $v=4$ State Usable for Analysis H₂ Fulcher- α Band Emission. *J. Phys. Soc. Jpn*. 2006; 75: 044501(1)–044501(5).
- [24] Tochikubo F, Makabe T, Kakuta S, Suzuki A. Study of the structure of radio frequency glow discharges in CH₄ and H₂ by spatiotemporal optical emission spectrowcopy. *J. Appl. Phys*. 1992; 71: (5) 2143–2150.
- [25] Abdel-Fattah E, Sugai H. Combined effects of gas pressure and exciting frequency on electron energy distribution functions in hydrogen capacitively coupled plasmas. *Phys. Plasmas*. 2013; 20: 023501–1–023501–9.
- [26] Gomez-Aleixandre C, Sanchez O, Castro A, Albella JM. Optical emission

characterization of CH₄ + H₂ discharges for diamond deposition. *J. Appl. Phys.* 1993; 74 (6): 3752–3757.

[27] Pastol A, Catherine Y. Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH₄ plasma used for a-C:H deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990; 23: 799–805.

[28] Butrymowicz DB, J. R. Manning JR, M. E. Read ME. Diffusion in copper and copper alloys Part I. Volume and surface self-diffusion in copper. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1973; (2): 643–655.

[29] Wei B, Chen Z, Wang X, Lu D, Lin S, Hutton R, et al. The relative cross section and kinetic energy distribution of dissociation processes of methane by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2013; 46: 215205–1–215205–6.

[30] Zhang W, Wu P, Li Z, Yang J. First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *J. Phys. Chem.* 2011; 115: 17782–17787.

[31] Gajewski G, Pao C-W. Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface. *J. Chem. Phys.* 2011; 135: 064707–1–064707–9.

[32] Yazyev OV, Pasquarello A. Effect of Metal Elements in Catalytic growth of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2008; 100: 156102–1–156102–4.

[33] Wu P, Zhang W, Li Z, Yang J, Hou JG. Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *J. Chem. Phys.* 2010; 133: 071101–1–071101–4.

[34] Hayashi K, Sato S, Ikeda M, Kaneta C, Yokoyama N. Selective Graphene Formation on Copper Twin Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; 134: 12492–12498.

[35] Wu P, Zhang Y, Cui P, Li Z, Yang J, Zhang Z. Carbon Dimers as the Dominant Feeding Species in Epitaxial Growth and Morphological Phase Transition of Graphene on Different Cu Substrate. *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 216102–1–216102–5.

[36] Gaillard P, Chanier T, Henrard L, Moskovkin P, Lucas S. Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper. *Surf. Sci.* 2015; 637–638: 11–18.

[37] Hofmann S, Ducati C, Robertson J, Kleinsorge B. Low-temperature of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83 (1): 135–137.

[38] Hofmann S, Csányi G, Ferrari AC, Payne MC, Robertson J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 95: 036101–1–036101–4.

○高スループットプラズマCVD連続合成に向けたグラフェンの歪み解析

今後グラフェンの工業利用に向けてグラフェンのさらなる品質の向上には合成時に印加されるグラフェンへの歪みを抑制させる必要がある。特に銅箔基材を用いたグラフェンのCVD合成において、銅箔基材に対して加熱を必要とする合成プロセスではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いにより、銅箔基材の加熱及び冷却時に熱膨張及び熱収縮によりグラフェン面内に歪みが生じる [1]。さらに量産に向けたR2R方式によるCVD合成では基材の連続搬送の為に基材に対して引っ張り張力をかけながら合成を行う必要があり、グラフェンに対して更なる歪みを生じさせる可能性が高い。グラフェン歪みは構造変化や電気特性に大きく影響するとされている [2]。そのため、今後の量産技術の確立に向けて合成時に誘起されるグラフェンの歪みが結晶構造や電気特性にどのように影響するのかを調査することは大変重要であり、今後の量産技術開発にとって欠かすことのできないものと考えられる。またグラフェンの量産化に伴い、信頼ある歪みの解析を広範囲に渡り簡易的に評価する技術の確立することも重要である。これまでにラマン分光法によるグラフェンの歪みに関する研究が多く行われてきた [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]。しかし、これらラマン分光法によるグラフェンの歪みの解析結果はラマンスペクトルを用いた間接的な結果である。一方、(走査型)透過電子顕微鏡による観察は歪みに関する情報を直接見ることができる手法の一つである [10] [11] [12] [13]。従って、ラマン分光法による歪みの間接的解析と透過電子顕微鏡観察による歪みの直接観察による解析を合わせて調査し双方の解析において矛盾があるのかを知ることは、今後グラフェンの歪み解析を広範囲で行う上で非常に重要であると考えられる。

本研究では、今後の量産技術確立に向けた開発を念頭に、合成用基材への応力、及び、成長速度が合成されるグラフェンに及ぼす影響をラマンスペクトルによる解析、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による結晶構造解析、および電気特性の測定を通して評価を行った。

実験 グラフェンの合成には銅箔基材 (純度 : 99.8%、厚さ : 6.3 μm) を用いた。合成用のCVD反応炉には第4章で記述した誘導結合プラズマ源が搭載された反応炉と通電加熱による加熱装置を用いた。グラフェンの合成には以下に示すように合成速度及び銅箔基材への応力を大きく変化させた2つの合成条件により合成を行った。

(1) 高成長速度および基材への張力印加有り

基材である銅箔を2つの電極間にはさみ銅箔の両端を引っ張ることで断面積当たり2.9 N/mm²の荷重を基材に印加しながら950°Cまで基材を加熱した。次に同温度においてH₂=1200 sccm, CH₄=24 sccmの混合ガスを用いて圧力11 Pa下で高周波出力3kWにおいて10秒間のプラズマ処理にて合成を行った。本実験条件はR2R方式を模擬した合成条件である [14]。

(2) 低成長速度および基材への張力の印加無し

銅箔を電極間にはさみ、950°Cまで基材を加熱し、同温度においてH₂=200 sccm CH₄=0.2 sccm

の混合ガスを用いて圧力 5 Pa 下で高周波出力 800 W にて 20 分のプラズマ処理にて合成を行った。この時、意図的に成長速度を下げる為にプラズマが直に照射しないように金属板を基材とアンテナ間に設けた[14]。

合成された銅箔基材上のグラフェンに対してラマン分光法により評価を行った。(使用励起波長：638 nm、スポットサイズ：1.0 μm)

得られたグラフェンの電気特性を評価する為に透明微粘着樹脂シートへの転写を行った。PETシートへの転写プロセスとして銅箔上グラフェンを微粘着PETシートに貼り付けた後、銅箔基板を過硫酸アンモニウム溶液に浸すことで銅箔基板をエッチングにより取り除き、純水にて洗浄した後、窒素雰囲気中で乾燥させた。

STEM観察用サポートグリッドへの転写プロセスとして、得られた 2 つのサンプルに対して保護膜としてPMMAをスピコート法により塗布した。スピコートは 3000 r. p. m. の回転数で 60 秒間行った。次に HCl 水溶液にて銅箔のエッチングを行った後に、純水により洗浄した後、PMMA膜/グラフェン膜をSTEM観察用サポートグリッドに乗せ真空乾燥させた。真空乾燥させたサンプルをアセトンに浸潤させることでPMMA保護膜を除去し、グラフェン膜を得た。STEM観察用サポートグリッドには 50.0 nm の厚さの SiN で $500.0 \times 500.0 \mu\text{m}$ のウィンドウの中に 2.0 μm のマイクロポアがポアピッチ 1:1 で形成されているグリッドを使用した (アライアンバイシステムズ社製)。

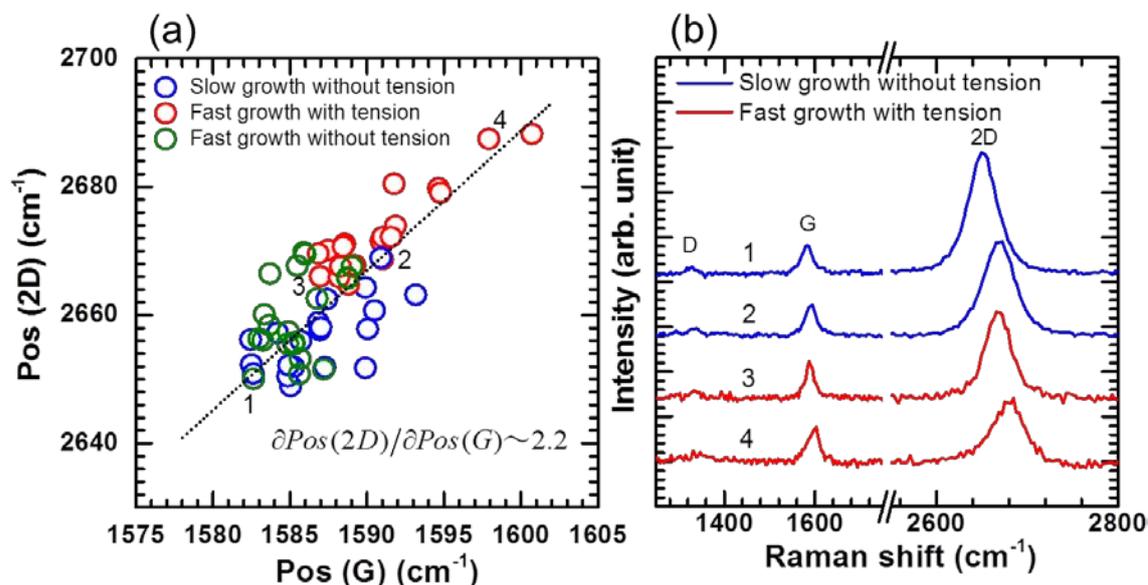


図 2.4.1-8 (a) 単層グラフェンのラマンスペクトル G ピークと 2D ピークのピーク位置の関係性、(b) G ピーク強度で規格化したグラフェンのラマンスペクトル

グラフェンの構造解析には走査型透過電子顕微鏡により得られた STEM-ADF 像

(ADF像)により評価を行った。加速電圧はグラフェンへのノックオンダメージをできるだけ低減する為にすべての観察において 80 kV で行った。グラフェンの観察はグラフェンの表面を清純に保ち、観察中の電子線照射により生じるコンタミネーションによる汚染を最小限に抑える為に顕微鏡内でサポートグリッドの温度を 500°Cまで上げて行った。すべての像はスキャンレート 116 us/pixel で取得した。取得した ADF 像の解析の為に、逆フーリエ変換 (IFFT: Inverse Fast Fourier Transform) 及び、C-C 結合の可視化増強の為に、階調補正処理を行った。また IFFT および階調補正処理した像から原子位置を特定し、結合長の解析および原子カラム位置を特定した IFFT 処理後の ADF 像より Avogadro ソフトウェアにより universal force field [15]を用いてバンダリ一部分の構造モデルを構成した。

結果と考察

ラマン分光法によるグラフェンの歪み解析

図 2.4.1-8(a)にプラズマ CVD 法によって合成した銅箔上の単層グラフェンのラマンスペクトルの G ピークと 2D ピークのピーク位置の関係を示す。測定点は各合成条件につき 20 点である。測定にはそれぞれ同一条件にて合成した 4 つのグラフェンサンプルを用いて各 5 点ずつ測定を行った。図 2.4.1-8(a)において赤のシンボルが合成時に銅箔基板に対して引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェン、青のシンボルが銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンを示している。図 2.4.1-8(b)に G ピークの強度で規格化した典型的なグラフェンのラマンスペクトルを示す。図 2.4.1-8(a)中の番号と図 2.4.1-8(b)中の番号がそれぞれ対応している。すべてのスペクトルにおいて G ピーク、2D ピーク、そして微弱な D ピークが観察される。グラフェンに対して歪みが掛かっている場合でも D ピークの強度は変わらず、結晶性は悪化していないことが示唆される。グラフェン合成時の成長速度による残留歪みの影響を明らかにするために、比較として合成時に銅箔基材への引っ張り張力の印加をせず高成長速度で合成したグラフェンのラマンスペクトルの G ピークおよび 2D ピークのピーク位置の分布を図 2.4.1-8(a)中に緑のシンボルにて示す。図 2.4.1-8(a)に示すように、G ピークおよび 2D ピークのピーク位置はグラフェン合成における成長速度に依存せず、ほとんど同位置に分布している。この結果から、G ピークおよび 2D ピークのシフトの要因は主に合成時の銅箔基材への引っ張り張力の印加に起因するものであることを示唆している。

銅箔基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの G ピークおよび 2D ピークは共に銅箔基材へ張力を印加せずに高成長速度または低成長速度で合成したグラフェンに比べ高波数側にシフトしている。この結果はグラフェン合成時に銅箔基材へ引っ張り張力を印加することで合成されたグラフェンに対して圧縮歪みが印加されていることを示唆している。これは合成時の銅箔基材に対して印加した引っ張り張力と銅箔基材の通電加熱による熱膨張によって伸長した銅箔基材表面上にグラフェンが形成され、室温までの冷却過程で銅箔基材の収縮によって引き起こるものだと考えられる。

グラフェンの残留歪みに関して、まず初めにGピークを用いて解析を行った。Gピークはラマン測定時に使用するレーザーの励起波長に対する依存が無い [16]。本研究ではGピークシフトの解析を行う上で、歪みの無い基準点としてグラファイトから機械的剥離したグラフェンを用いて測定されたGピーク位置 1580 cm^{-1} を使用する [17]。銅箔基材への引っ張り張力を印加せず低成長速度で合成したグラフェンにおいて観測されたGピーク位置の最も低波数位置で観測されたのは 1582.4 cm^{-1} であり、これは基準点 1580 cm^{-1} と比較してわずかに高波数側にアップシフトしている。Gピークのラマン振動数は励起波長への依存性はないが残留歪みおよび荷電不純物に強く影響を受け、グラフェンに対して荷電不純物がドーピングされることでGピークが高波数側にアップシフトすることが報告されている [6] [18]。本研究において観測されるピークシフトの主要因を確認するため、Gピークと2Dピークのピークシフトの相間を分析した。図 2.4.1-8(a)のすべてのデータの線形近似から求めた勾配は $(\partial \text{Pos}(2D))/(\partial \text{Pos}(G)) \sim 2.2$ であった。Leeら [6]によって報告された残留歪みと荷電不純物の影響を分離する方法を基に荷電不純物濃度を算出すると、本実験で得られたGピークと2Dピークのピークシフトの相間からは荷電不純物の濃度は $5.0 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 以下であると推定される。これらの結果は、銅箔基材への引っ張り張力を印加せず低成長速度で合成したグラフェンのGピークが示す高波数側へのアップシフト (1582 cm^{-1} から 1593 cm^{-1} の間に分布) がグラフェンの残留歪みに起因していることを支持している [7] [8] [9]。

Mohiuddin らによって報告された第一原理計算および実験的結果ではGピークのシフト量と歪みとの関係性は一軸性の歪み、または二軸性の歪みで変化する [3]。一軸性の歪みにおいて、Gピークは外部から印加される応力に対して垂直方向(G^+)と平行方向(G^-)に区別される。したがってある一定以上の一軸性の歪みがグラフェンに印加されるとGピークは G^+ ピークと G^- ピークの2つのサブピークに分離する。この時のGピークのシフト量と歪み量との相関は $\partial\omega_{G^+}/\partial\varepsilon = -10.3\text{ cm}^{-1}/\%$ 、 $\partial\omega_{G^-}/\partial\varepsilon = -31.7\text{ cm}^{-1}/\%$ であることが報告されている [3]。また二軸性の歪みにおいては $\partial\omega_G/\partial\varepsilon = -58\text{ cm}^{-1}/\%$ の関係性があると報告されている [3]。この報告を基に本研究で得られたラマンスペクトルのピークシフトの解析を行った。本研究では、銅箔基板への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンにおいて最も高波数側に観測されたGピーク位置は 1600.7 cm^{-1} であった。本実験において銅箔基材への引っ張り張力は銅箔基材の両端を引っ張ることで張力を印加したため、基材およびグラフェンに印加される歪みは一軸性の歪みであると仮定した。この場合、合成時にグラフェンに対して蓄積される歪みは0.68%の圧縮歪みが印加されていることになる。グラフェンに対して0.61% (引っ張り歪み) [3]および0.41% (圧縮歪み) [4]以上の一軸性の歪みが印加された際にはGピークは G^+ ピークと G^- ピークの2つのサブピークに分離すると報告されているが、図 2.4.1-8(b)に示すように本研究で得られたグラフェンのラマンスペクトルにおいてはGピークの分離は確認できなかった。この結果は本研究においてグラフェン合成時に蓄積される圧縮歪みは二軸性の歪みであることを示唆している。

この場合、グラフェンに対して蓄積される二軸の圧縮歪みは、 $\partial\omega_G/\partial\varepsilon = -58 \text{ cm}^{-1}/\%$ [3]を用いて算出すると銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては 0.04-0.22%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは 0.12-0.36%であった。次に2Dピークを用いてグラフェンの歪みを推定する為に歪みの無い基準点を 2644.5 cm^{-1} とした [17] [19]。この場合、グラフェンの二軸性の歪みは、銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては 0.04-0.19%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは 0.16-0.34%であった。Gピークと2Dピークを用いた解析結果は非常によく一致しており、これはピークシフトがグラフェン合成中に生じる歪みに起因することを示している。合成時に蓄積されるグラフェンに対する圧縮歪みは、銅箔基材を用いて加熱を必要とする合成方法ではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いと銅箔基材への張力に起因していることを示唆している。銅箔基材への引っ張り張力は一軸性であるがグラフェンへかかる圧縮歪みは銅基材の熱膨張に起因する為、二軸性になると考えられる [1]。

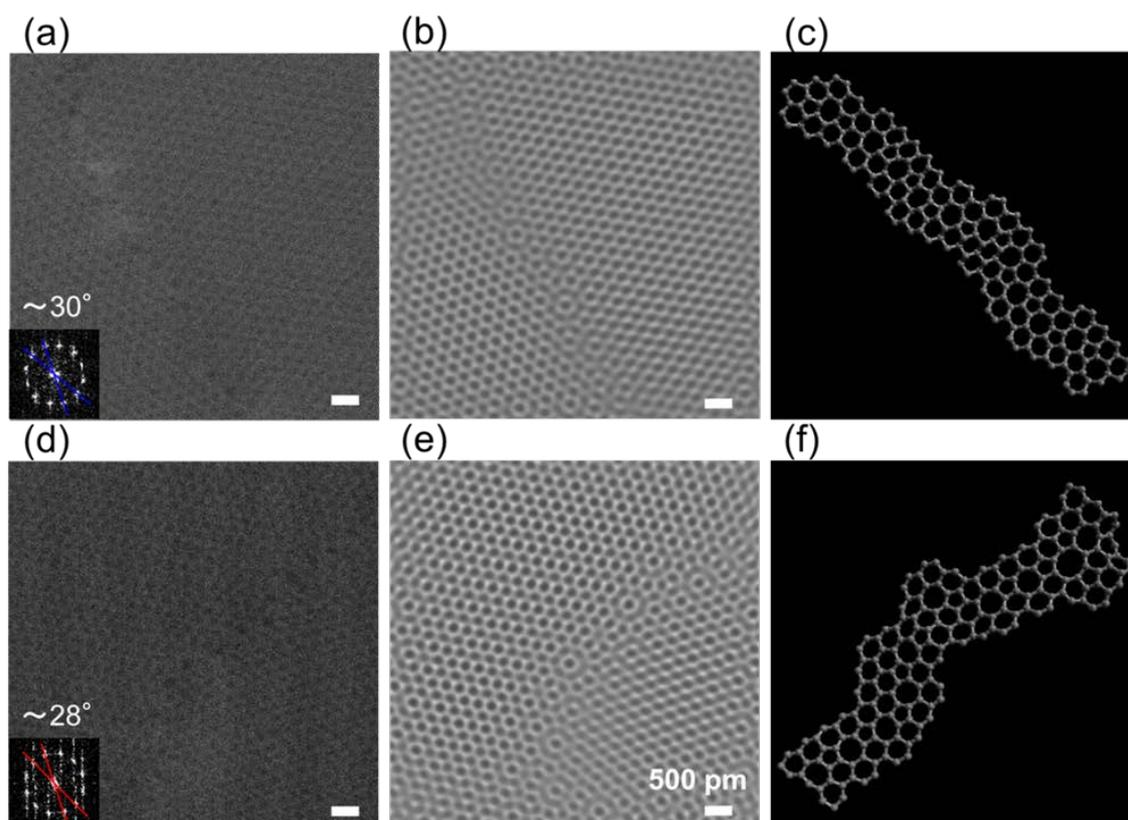


図 2.4.1-9 グラフェン結晶粒界のSTEM観察像 [14]、(a)、(b)、(c)：低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン、(d)、(e)、(f)：高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン、(a)、(d)：ADF像、(b)、(e)：階調補正処理したIFFT-ADF像、(c)、(f)：結晶粒界の構造モデル

グラフェン結晶粒界のSTEM観察

多結晶の銅箔基材上にCVD法によって合成したグラフェンの多くは多結晶体であるた

め、必然的に結晶粒界を有する。C-C結合が最も強く歪みの影響を受けるのは結晶粒界近辺であると考えられている [12] [20] [21]。そのため、本実験においてSTEMを用いて結晶粒界を観察し、その近辺のC-C結合長を測定した。図2.4.1-9(a)と(d)に銅箔基材に引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成した単層グラフェンおよび基材に引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成した単層グラフェンの未処理のADF像をそれぞれに示す。図2.4.1-9(b)と(e)は、(a)および(d)からIFFT処理と原子位置とC-C結合の可視化のために階調補正処理を行ったIFFT-ADF像を示す。図2.4.1-9(a)および(d)に示すように、異なる成長方向に成長した二つの結晶と一つの結晶粒界を有することが観察できる。また図2.4.1-9(a)および(d)の図中に示すFFTパターンの解析からも同様に、回転が異なる2組の結晶の存在を示すパターンが観察される。銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は約 30° であり、基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は 28° であった。図2.4.1-9(c)と(f)に両合成条件で得られたグラフェンの結晶粒界の構成モデルをそれぞれ示す。基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの結晶粒界は5員環、6員環、および7員環により構成されている。それに対して、基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは図2.4.1-9(f)に示すように5員環、6員環、7員環、そして8員環によって構成されている。また結晶粒界は6員環および8員環を介して5員環と7員環が交互に各々の曲率を相殺するように配列して構成されている。銅箔基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの粒界においては基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの結晶粒界に比べて6員環および8員環を介する頻度が高い。この結果は結晶粒界の各構成が結晶粒界の曲率に影響をもたらす可能性があり、図2.4.1-9(e)に観察されるように結晶粒界を跨いで左右の結晶構造のフォーカスにズレが生じていることがこの曲率の相殺度合に起因していると考えられる。結晶粒界の組成や配列については若干の変化があったが、ひずみの影響を最も受けやすい結晶粒界においては、断裂や破損などの構造変化は見られなかった。

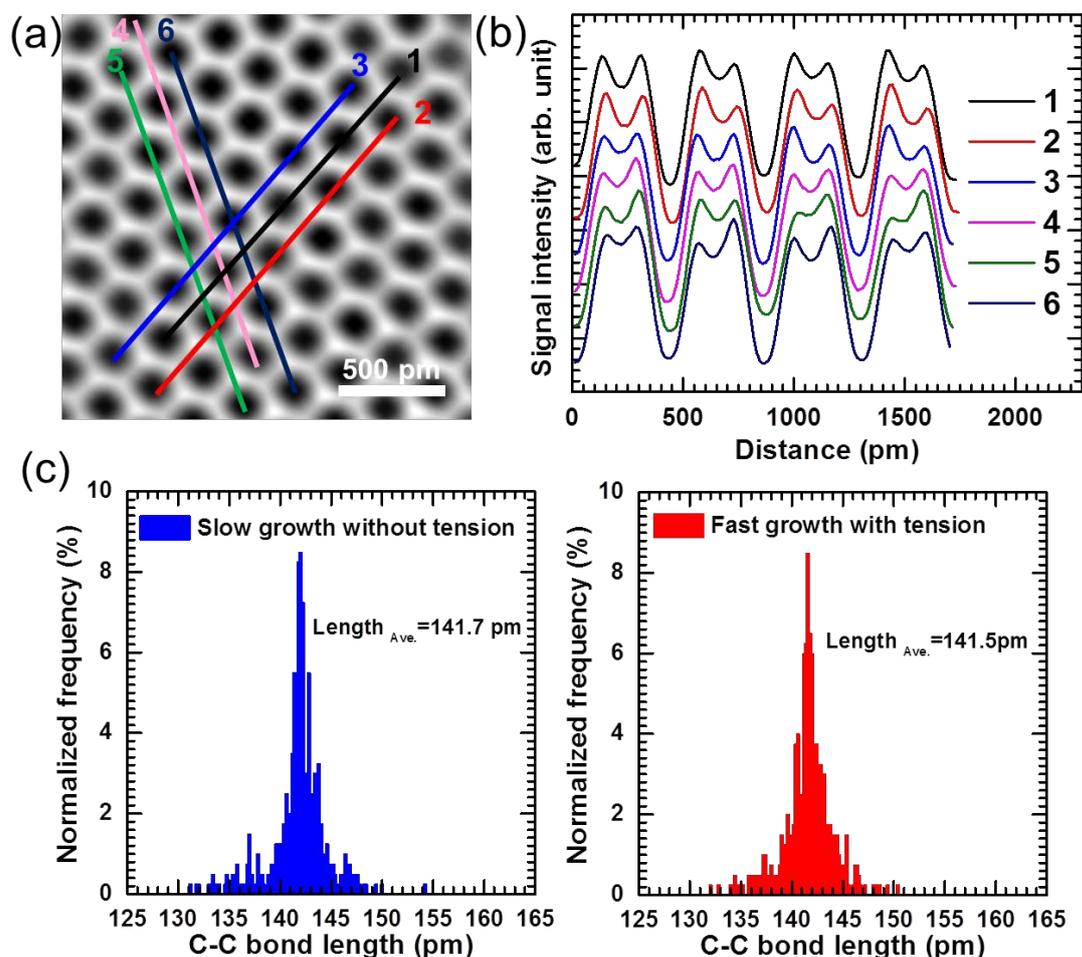


図 2.4.1-10 STEM観察像の C-C 結合長解析 [14]、階調補正した IFFT-ADF 像、画像コントラストのラインプロファイル((a)のライン番号と色にそれぞれ対応している)、C-C 結合距離のヒストグラム、(青：低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン)、(赤：高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン) T

EM観察による C-C 結合距離の解析

図 2.4.1-10(a)は階調補正処理した IFFT-ADF 像であり、6 員環の C-C 結合距離解析のための画像コントラストプロファイルを得るために引いた 6 つのラインを示している。また図 2.4.1-10(b)は図 2.4.1-10(a)の画像コントラストのラインプロファイルに沿った信号強度を示しており、図 2.4.1-10(a)中に示したライン番号および色がそれぞれ対応している。本研究における原子位置と原子間距離は、これら画像コントラスト強度のラインプロファイルを基に特定を行った。図 2.4.1-10(c)に各成長条件で合成したグラフェンの結晶粒界近辺の 6 員環を用いて測定した C-C 結合距離のヒストグラムを示す。測定数は各々 400 本である。銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの C-C 結合距離の平均は 141.7 pm であり、基材に対して引っ張り応力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは 141.5 pm であった。STEM 観察および C-C 結合距離の解析

における分解能はおよそ 1.0 pm である。また、別領域での結晶粒界の観察による C-C 結合距離においてもほぼ同じプロファイルが確認されている。グラフェンにおける 6 員環の C-C 結合距離の基準を 142 pm とした時、両合成条件において合成したグラフェンの C-C 結合距離の変化は分解能内において顕著な差を見出すことはできなかった。本研究においてラマンスペクトルのピーク位置の解析結果では最大圧縮応力は 0.36% であり、これは C-C 結合距離では 0.5 pm に相当する結果である。従って STEM 観察による C-C 結合距離の解析結果はラマンスペクトルを用いたグラフェンに蓄積する歪みの解析結果と矛盾しない。このことから今後、グラフェンの量産技術開発と合わせて広範囲においてグラフェンの歪み解析にラマン分光法が用いることが可能であることを示している。また最も歪みが蓄積されるとされている結晶粒界においてもラマンスペクトルから解析された歪み量を超えるような大きな歪みが蓄積させていないことが明らかとなった。

グラフェンに残留する歪みとシート抵抗の関係性

ラマン分光から推定されたグラフェンに蓄積されたひずみとグラフェンのシート抵抗との関係を図 2.4.1-11 (a)、(b) に示す。図 2.4.1-11 (a) および (b) の横軸は、それぞれ G ピークおよび 2D ピークポジションを基に推定されたグラフェンに蓄積した歪み量であり、歪みとシート抵抗との間には線形関係が確認される。これはグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの圧縮歪みとその電気的特性に影響することを示唆している。グラフェンの結晶粒界と同様に、多結晶 CVD グラフェンでは、成長中に生成されたシワもまた電気的特性に重要に関連している [22]。成長中に蓄積する圧縮歪みは、しわなどの静的欠陥の形成に影響を与え、電気特性を劣化させる可能性がある [23]。高温でのグラフェン成長では銅基材の熱膨張に起因した成長中に蓄積する圧縮歪みがより深刻になるため、グラフェンの電気的特性の向上のためには、より低温での合成法の開発が必要であると考えられる。

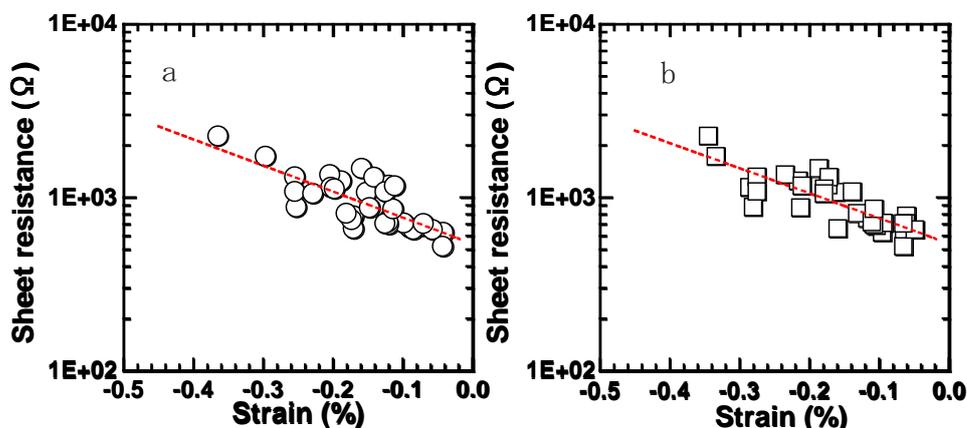


図 2.4.1-11 ラマンスペクトルから解析したグラフェンの歪みとシート抵抗の関係性

まとめ グラフェンの工業利用を念頭に合成速度および基材への張力を変化させた 2 つの合成

条件によりグラフェンの合成を行い、ラマン分光法およびSTEMによる結晶粒界の観察により合成時に蓄積するグラフェンの歪みに関して評価を行った。

得られたラマンスペクトルのピーク位置を用いた歪みの解析から、銅箔基材に対して一軸性の張力を印加してもグラフェンへ蓄積される歪みは銅とグラフェンの熱膨張率の違いに起因する二軸性の歪みであり、また銅箔基材へ張力を印加することでグラフェンへ蓄積される二軸性の歪みが増加することを明らかとした。

STEMによる結晶粒界の観察結果において、最も歪みが蓄積されると考えられる結晶粒界においてもラマン分光で解析した歪み量を超えるような歪みはないことを明らかとし、ラマン分光法による間接的な歪み解析とSTEMによる直接観察の結果に矛盾がないことを示した。

グラフェンに蓄積した歪みとシート抵抗とは明らかな線形関係が確認された。このことからグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの歪みが電気特性に影響していることを明らかとした。合成時に蓄積される歪みは銅の熱膨張および基材への応力に起因するため、合成温度の低温化、基材への応力の制御によりグラフェンのさらなる電気特性の向上に期待できることを示した。

参考文献：

- [1] L. Meng, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R. -F. Dou, J. -C. Nie, and L. He, , “Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering,” *Appl. Phys. Lett.* 103, (2013) 251610-1-4.
- [2] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi , L. Zhang, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang, “Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors,” *ACS Nano* 5, (2011) 3645-3650.
- [3] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Phy. Rev. B* 79, (2009) 205433-1-8.
- [4] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, “Compression behavior of single-layer graphenes,” *ACS Nano* 4, (2010) 3131-3138.
- [5] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, “Stretchable graphene: A close look at fundamental parameters through biaxial straining,” *Nano Lett.* 10, (2010) 3453-3458.
- [6] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nat. Commun* 3, (2012) 1024-1-8.
- [7] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and

- C. Casiraghi,, “Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: Bubbles and balloons,” *Nano Lett.* 12, (2012) 617–621.
- [8] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac, , “Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation,” *Carbon* 68, (2014) 440–451.
- [9] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S.V. Rotkin, and C. Stampfer, “Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene,” *Nat. Commun.* 6, (2015) 8429–1–7.
- [10] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, , “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature* 446, (2007) 60–63.
- [11] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-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, and D. A. Muller, “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts,” *Nature* 469, (2011) 389–392 .
- [12] H. I. Rasool, C. Ophus, W. S. Klug, A. Zettl, and J. K. Gimzewski, “Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene,” *Nat. Commun.* 4, (2013) 2811–1–7.
- [13] Z. Liu, Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, P.-W. Chiu, S. Iijima, and K. Suenaga, “In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM,” *Nat Commun.* 5, (2014) 4055–1–7.
- [14] R. Kato, Y. Koga, K. Matuishi, and M. Hasegawa, “Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to-roll production by STEM and Raman spectroscopy,” Accepted in *Jan. J. Appl. Phys. RC.*
- [15] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard^{III}, and W. M. Skiff,, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations,” *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992) 10024–10035.
- [16] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr, “Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites,” *Solid State Commun.* 39, (1981) 341–344.
- [17] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.* 97, (2006) 187401–1–4.
- [18] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, “Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene,” *Phy. Rev. Lett.* 98, (2007) 166802–1–4.
- [19] Y. Li, “Probing the respose of Two-dimensional crystal by optical

spectroscopy,” Springer, (2016) p 9–18.

[20] A. Shekhawat and R. O. Ritchie, , “Toughness and strength of nanocrystalline graphene,” Nat. Commun. 7, (2016) 10546–1–8.

[21] Z. Song, V. I. Artyukhov, B. I. Yakobson, and Z. Xu, “Pseudo Hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene,” Nano Lett. 13, (2013) 1829–1833.

[22] B. Vasić, A. Zurutuza, and R. Gajić, , “Spatial variation of wear and electrical properties across wrinkles in chemical vapour deposition graphene,” Carbon 102, (2016) 304–310.

[23] Z. Pan, N. Liu, L. Fu, and Z. Liu, “Wrinkle engineering: A new approach to massive graphene nanoribbon arrays,” J. Am. Chem. Soc. 133, (2013) 17578–17581.

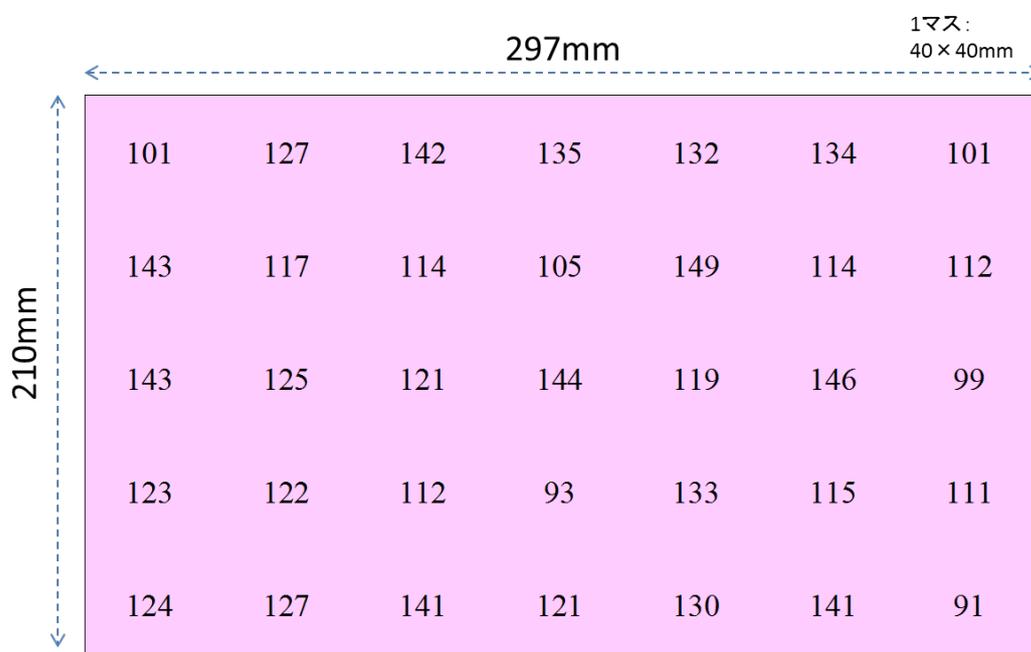


図 2.4.1-12 本研究で開発した大面積グラフェンの低抵抗化技術で作製した A 4 サイズグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布。グラフェンを銅箔へ合成し P E T フィルムに転写、さらにドーピングを施し、平均シート抵抗 123 Ω、透過率 94 %。

面積グラフェン透明導電フィルムの低抵抗化

本研究では高品質グラフェンの大面積 C V D 合成技術の開発を行った。図 2.4.1-12 は本研究で開発した大面積グラフェンの低抵抗化技術で作製した A 4 サイズグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布である。グラフェンを銅箔へ合成し P E T フィルムに転写、さらにドーピングを施し、平均シート抵抗 123 Ω、透過率 94%を達成した。

○グラフェン連続合成装置 (GR1000型機) の内壁調査

本プロジェクトでは、グラフェンの高スループット合成技術開発のため、大型ロールツーロール成膜装置（GR1000 型機）を用いて、連続合成の要素技術の試験を行ってきた。この装置は従来のステンレス製反応容器の課題であった成膜中の炭素系生成物、また特にグラフェンの品質の低下をもたらすおそれのあるマイクロ波ランチャーの石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を防止するためアルミニウム合金製反応容器を採用し、良好な結果を得ることができた。そこで本プロジェクトの最終年度にアルミニウム合金製反応容器の効果を検証するため、本ロールツーロール成膜装置を解体し、壁面の生成物付着状況の詳細を調査し、高品質グラフェンの連続合成とアルミニウム合金製反応容器との関連と効果について確認を行った。

図 2.4.1-13 は GR1000 型機のハッチを開いた状態の写真である。本装置は前処理室、成膜室、後処理室の三室構成となっている。成膜室にはマイクロ波ランチャーが装備され、この部分でグラフェンを合成するため成膜に最も重要な部分であり、石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を防止したい部分である。今回の調査では、成膜室での付着物の状況を中心に調査を行った。

図 2.4.1-14 は本装置の成膜室に装備したマイクロ波ランチャーの石英窓および周辺の状態の写真である。このように、長期にわたる使用により生成物が付着していることがわかる。この部分の付着物を採集し、EDXで元素分析を行ったところ、炭素 76 at%、酸素 23 at%で、シリコン（ケイ素）は 0.3 at%以下であった。また採集した付着物のICP発光分析でもシリコンの含有量は 0.05 wt%以下の結果を得た。さらにその他の金属系元素の含有量もチャンバーの構成材料であるアルミニウムも 0.05 wt%以下であった。マイクロ波ランチャー周辺はプラズマの密度が高く最も過酷な場所であるにも関わらず、このようにシリコン系の生成物付着は十分に抑制できていることがわかった。

図 2.4.1-15 はハッチ側に装備された前処理室・成膜室・後処理室の隔壁部である。この部分は各部屋を分割するだけでなく運転圧力の異なる三室を接続し、成膜用基材（銅箔）を連続搬送するための作動排気スリットを装備しており、成膜されるグラフェンの品質に大きく影響する部分である。その部分はできるだけ生成物を付着することなくクリーンな状況で基材の搬送ができることが求められる。図 2.4.1-16 は作動排気スリット付近の状況を示す写真であるが、ひじょうにきれいな状態が維持されており、生成物の付着はまったく確認できなかった。

以上の調査により、本装置は従来のステンレス製反応容器の課題であった成膜中の炭素系生成物、また特に合成するグラフェンの品質の低下をもたらす恐れのあるマイクロ波ランチャーの石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を、アルミニウム合金製反応容器を採用することで効果的に抑制し、高品質なグラフェン膜の合成に結びつけることができたことが明らかとなった。



図 2. 4. 1-13 GR1000 型機。前処理室、成膜室、後処理室の三室構成となっている。



図2. 4. 1-14 GR1000型機の成膜室に装備したマイクロ波ランチャーの石英窓
および周辺の状況



図 2. 4. 1-15 GR1000 型機のハッチ側の三室の仕切り隔壁および作動排気部の状況

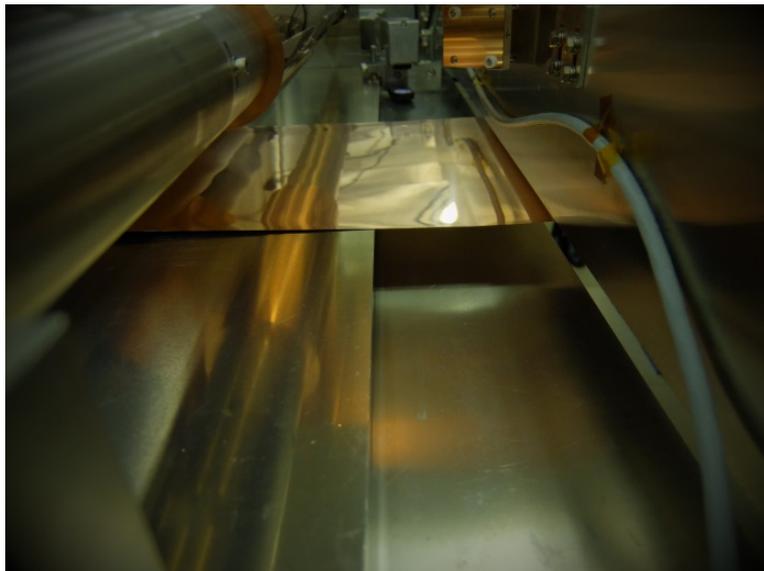


図2. 4. 1-16 作動排気の仕切り隔壁の状況（装填された成膜用基材の銅箔が見える）

○プラズマ処理によるグラフェン合成に対するアウトガスの影響

CVD法で合成したグラフェンの電気伝導特性を向上させるためには、合成プロセス中に存在するガス不純物を制御することが重要な要素のうちの一つである。なぜなら、これらの不純物はグラフェンの成長速度[1-3]や電気伝導特性[4]に影響を与えるためである。例えば、精製していない水素ガスに含まれる酸素が合成中のグラフェンをエッチングするとの報告がある[1]。さらに、グラフェン合成において真空チャンバーを用いると、アウトガスがグラフェンに影響を与える可能性がある。特に、チャンバー内でのプラズマ照射により、チャンバー内壁からアウトガスが離脱し[5]、それがグラフェン合成に大きな影響を与える可能性がある。従って、プラズマ処理を用いたグラフェン合成において、真空チャンバーからのアウトガスの影響を調査することは重要である。ここでは、グラフェン合成中のメタンと水の分圧を質量分析装置により測定し、グラフェンの電気伝導特性に与える影響について調べた。加えて、プラズマクリーニングによるアウトガス除去の効果についても議論した。

図 2. 4. 1-17 にガス分析装置を組み込んだプラズマCVD装置の概略図を示す。グラフェン合成に使用したガスは、精製装置付きの高純度水素（99.99%）と超高純度メタン（99.9999%）である。質量分析装置を用いてグラフェン合成中のガス分圧を測定するために、オリフィスパイプを用いて差動排気システムを構築した。各ガス分圧は、分子流コンダクタンスを仮定して計算を行った。真空チャンバーの基準圧力は 10^{-5} Pa 台であり、リークレートはおよそ 3.6×10^{-7} Pa $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ であった。プラズマ処理中の発光特性はスペクトロメータにより検出した。

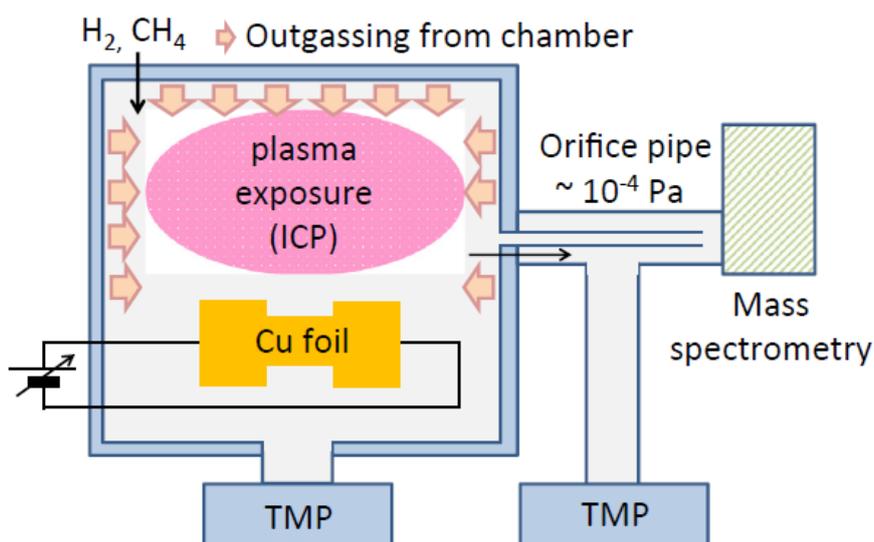


図2. 4. 1-17 使用したプラズマCVD装置の概略図

グラフェン合成のプロセスを以下に示す。まずタフピッチ銅箔を硫酸、純水、アセトン、IPAにて洗浄した。洗浄した銅箔を真空チャンバー内に設置し、ジュール熱によって加熱させた [6-8]。銅箔の表面処理は水素雰囲気中で 900 度 10 分間行い、その後、900 度 3 分間、メタン/水素 (30, 0.12 sccm) プラズマに銅箔を晒すことで、グラフェンの成長を行った。炭素源濃度を極力減少させることで、核形成密度を減少させることができ、結果としてグラフェンのドメインサイズを増大することができる [25-26]。次に、グラフェン合成前に、プラズマクリーニング (水素プラズマ、900°C 2 分) によりチャンバーの内壁に吸着しているコンタミやガス分子の脱離を試みた。このプロセス中は、シャッターを用いることで銅箔には直接プラズマは晒されない。プラズマ処理を行った後は、再度 10^{-5} Pa まで真空を引き、その後、プラズマクリーニングを行わない場合と同じ条件でグラフェン合成を行った。なお、この実験において、ロードロックチャンバーは用いず、グラフェン合成を行う度に、チャンバーは一度大気に暴露される条件で行っている。表面処理、グラフェン合成、プラズマクリーニングは全て 10 Pa に設定した。合成したグラフェンは PMMA を用いて SiO_2/Si に転写を行い、SEMにて観察を行った。ラマン測定からは、合成したグラフェンは約 2 層であることが見積もられた。電気伝導特性評価を行うために、グラフェンを用いたホールバーデバイスを通常の半導体プロセス (フォトリソグラフィ、金属蒸着、リフトオフプロセス等) を用いて作製した。グラフェンのパターニングは酸素プラズマを用い、パターニングしたグラフェン上に電極 (Au/Ni = 25/15 nm) を形成した。これらの作製したグラフェンは 300 度 3 時間でアニールを行い、グラフェン上のレジスト残渣を取り除き、電極とグラフェンの界面抵抗を下げる処理を行った。電気伝導特性評価は真空室温にて行った。

図 2.4.1-18(a)-(c) に質量分析装置を用いて測定したグラフェン合成プロセス中のメタンと水の分圧を示す。図 2.4.1-18 で塗りつぶしの領域は、プラズマ照射した期間を示している。図 2.4.1-18(a) と (b) は、プラズマクリーニングなしでのグラフェン合成の結果である。一方、図 2.4.1-18(c) は、プラズマクリーニング有りでのグラフェン合成の結果である。これらの結果は、制御可能なプロセスパラメータ (例えば、ガス流量、圧力、合成時間、合成温度) は全て統一したプロセスで得られたものである。図 2.4.1-18(d)-(f) は SiO_2/Si に転写したグラフェンの典型的な SEM 画像であり、これらのサンプルは、図 2.4.1-18(a)-(c) の実験結果に基づくものである。

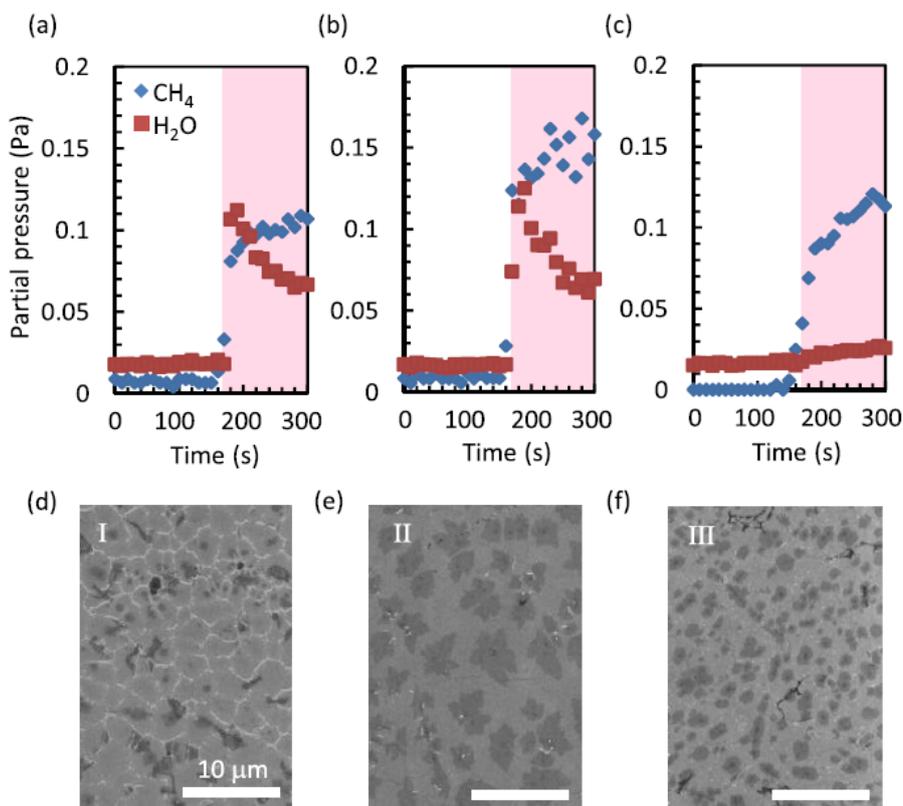


図2.4.1-18 (a)-(c) : メタンと水の分圧測定結果。(d)-(f) : (a)-(c)に対応した SiO₂/Siに転写したグラフェンのSEM像

まず、図2.4.1-18(a)-(b)で得られたプラズマクリーニングなしの場合での結果について議論する。得られた結果から、メタンと水の分圧が、プラズマ照射直後に急激に増加している様子が確認できる。プラズマ照射直後のメタンの分圧増加は、チャンバー内壁に付着したカーボンのコンタミ残渣が水素プラズマと反応したことに起因していると推測される。水の場合は、チャンバー内壁に吸着していた水がプラズマによって脱離したと推測される。図2.4.1-18(a)と(b)を比較すると、同じプロセスパラメータを使用しているにもかかわらず、プラズマ照射中のメタン分圧の平均値が異なっている。これは、プロセスバッチ毎に、プラズマ照射中のアウトガス量が異なることを示唆している。図2.4.1-18(a)で得られたようなメタンの分圧が小さい場合（すなわちアウトガス量が少ない場合）、約3 μmほどのグレインサイズを持ったグラフェン同士が完全に繋がっていない（図2.4.1-18(d)でのSEM画像を参照）。この構造は、グラフェンの電気伝導特性を悪くすると考えられる。一方、図2.4.1-18(b)で得られたようなメタンの分圧が大きい場合（すなわちアウトガス量が多い場合）、グラフェンのドメインエッジがないグラフェンメンブレンが得られている（図2.4.1-18(e)でのSEM画像を参照）。加えて、2層目以降のグラフェンが成長している様子も確認できる（SEM画像中でのコントラストが強い領域）。以上の結果から、水が存在するとグラフェンはエッチングされる恐れがあるものの[9]、メタンの量が多い場合は、連続したグラフェンメンブレンを作製することが可能となる。次に、グラフェン合成における

プラズマクリーニングの効果について議論する。図 2. 4. 1-18(c)の水分圧を見てみると、プラズマクリーニングを行わない図 2. 4. 1-18(a)および(b)と比較すると、水分圧は劇的に減少している様子が確認できる。この結果から、プラズマクリーニング技術が水の量およびアウトガスを減少させることができることが分かった。加えて、図 2. 4. 1-18(f)に示すSEM画像が、図 2. 4. 1-18(e)で得られた連続したグラフェンメンブレンのSEM画像と似ている。図 2. 4. 1-18(a)と(c)を比較すると、メタンの分圧平均値はほぼ同じである一方、水の分圧値が異なることが確認できる。従って、水の分圧（存在する水の量）が減少することで、グラフェンへのエッチングを抑制することができる。これが、連続したグラフェンメンブレン成長に繋がる。更に、図 2. 4. 1-18(f)で見られる2層目のグラフェンのドメインサイズは、図 2. 4. 1-18(e)で見られるグラフェンのドメインサイズと比較すると小さい。プラズマクリーニングによる水の量の減少により、水が存在することで生じていた銅箔へのマイルドな酸化が抑制され、それが核形成密度の増加とドメインサイズの低下をもたらしたと推測される。

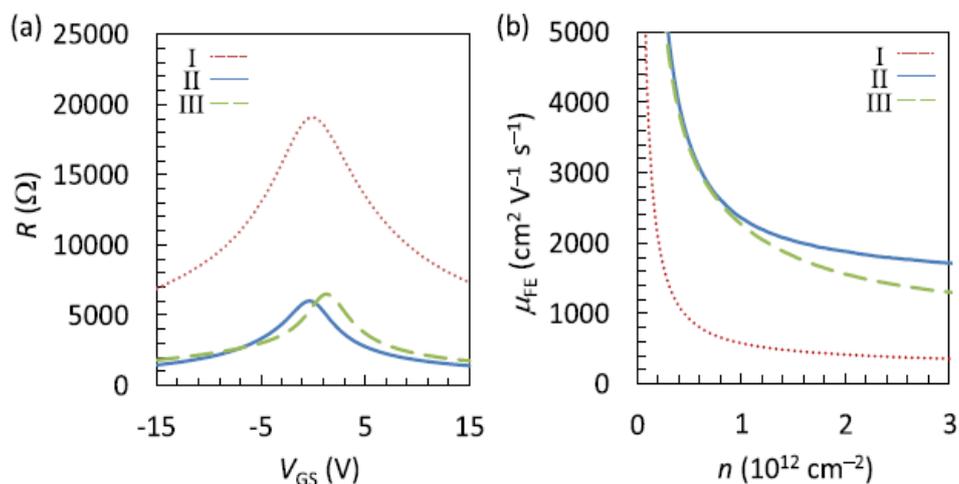


図2. 4. 1-19 (a) 抵抗-ゲート電圧依存性、(b) 電界効果移動度とキャリア密度の関係

次に合成したグラフェンの電気伝導特性を評価した結果を示す。図 2. 4. 1-19(a)に、合成して得られたグラフェン膜を用いて作製したホールバー素子における典型的な抵抗-ゲート電圧特性 (R - V_{GS}) を示す。図 2. 4. 1-19(a)中の I, II, III でラベリングされたグラフは、それぞれ図 2. 4. 1-18(a)-(c)で得られた結果に対応している。バックゲート電圧は-15 V から 15 V に掃引している。それぞれのデバイスにおいて $V_{GS} = 0$ V 近傍でディラックポイントが観察されている一方、抵抗値が大きく異なる。これらの結果から、電界効果移動度 (μ_{FE}) とキャリア密度を以下の式から計算した。

$$\mu_{FE} = 1/en\rho, \quad n = Cox (V_G - V_{Dirac})/e$$

ここで、 ρ はグラフェンの抵抗率、 Cox は SiO_2 のゲート容量、 V_{Dirac} はディラックポイントでのゲート電圧値である。図 2.4.1-19(b)に μ_{FE} と n の関係を示す。メタン量が少なく、プラズマクリーニングを行っていない場合のグラフェン膜では(図 2.4.1-19(b)の I に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に μ_{FE} は約 $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。メタン量が多く、プラズマクリーニングを行っていない場合のグラフェン膜では(図 2.4.1-19(b)の II に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に μ_{FE} は約 $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に μ_{FE} は約 $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。最後に、プラズマクリーニングを行った場合のグラフェン膜では((図 2.4.1-19(b)の III に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に μ_{FE} は約 $1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの結果から、連続したグラフェンメンブレンは、孤立したグラフェンドメイン膜と比較すると遙かに高い移動度を示すことが分かった。

我々は、4回プラズマクリーニング無しのグラフェン合成を行い、また4回プラズマクリーニング有りのグラフェン合成を行った。それぞれの合成バッチにおいて、グラフェンを用いたデバイスを作製し、電界効果移動度の測定を行った。図 2.4.1-20(a)と(b)は、プラズマ照射中のメタンの平均分圧値と平均電界効果移動度をまとめたものであり、それぞれ、プラズマクリーニング無し、有りの場合である。プラズマクリーニング無しの場合、すなわち水の量が多く存在している状況下において、メタンの平均分圧値のばらつきは大きい。また、電界効果移動度はメタンの分圧値に依存している(図 2.4.1-20(a))。メタンの量がグラフェンの成長速度や核形成密度に影響を与えており、それが被覆率の違いや電気伝導特性の違いを生じさせていると予想される。一方、プラズマクリーニングを行った場合、すなわち水の量が減少している状況下において、メタンの平均分圧値のばらつきは抑制されている。また電界効果移動度はメタンの分圧量に依存していない(図 2.4.1-20(b))。アウトガス量は湿度、大気開放時間、到達真空度や他のパラメータに依存すると予想される。実験結果から、プラズマクリーニングプロセスによって余剰のガス不純物を除去することができ、これがメタンを安定して供給することができ、水によるグラフェンへのエッチングを抑制することができたと考えられる。また、プラズマクリーニングを用いることで、安定して同一の品質をもつグラフェンを合成しやすくなると言える。

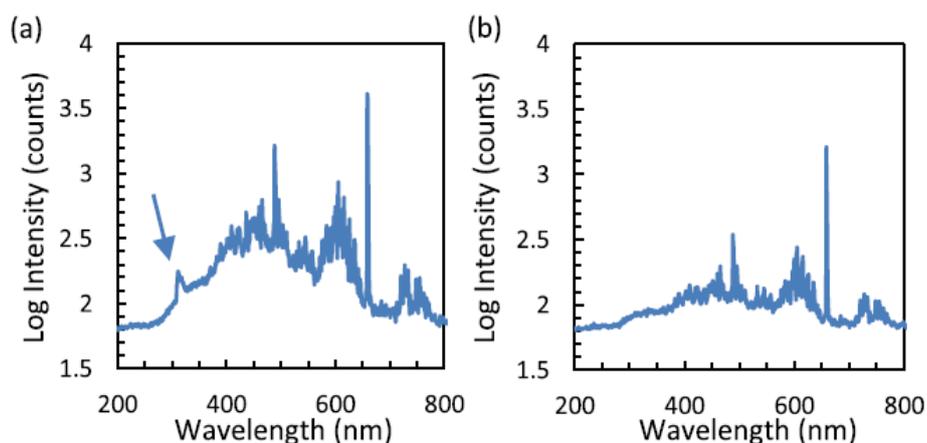


図2.4.1-21 グラフェン合成中のCH₄+H₂プラズマの発光スペクトル。
 (a) プラズマクリーニングなし (b) プラズマクリーニング有り

グラフェン合成における水の効果を理解するために、メタン／水素プラズマ照射中の発光スペクトルを観察した。その結果を図 2.4.1-21 (a) (b) に示す。プラズマクリーニングを行わない場合、OH ラジカルに起因したピークが 310 nm 近傍で確認された (図 2.4.1-21 (a))。一方、プラズマクリーニングを行った後のグラフェン合成時においては、OH ラジカルに起因するピークは観察されなかった (図 2.4.1-21 (b))。OH ラジカルはアモルファスカーボンを選択的にエッチングし、より結晶性の高い SP² 結合をもつカーボン材料を形成することが知られている [10, 11]。OH ラジカルが存在していても (プラズマクリーニングを行わない)、高品質なグラフェンは得られているが、そこで得られたグラフェンの電界効果移動度の平均値は図 2.4.1-20 (a) に示すように大きな分散を有する。加えて、OH ラジカルによる破壊的なエッチングにより被覆率が小さくなり、結果として電界効果移動度が下がっている可能性がある。一方、プラズマクリーニングを行うことで水の量、すなわち OH ラジカルの量を減少させることが可能となり、グラフェン成長を促進させている。これは高スループットが可能なプラズマ CVD によるグラフェン成長において有益な技術である。高スループットかつ高品質なグラフェンを合成するためには、プラズマクリーニングによってガス不純物を取り除き、メタンと水の量を正確に制御することが重要となる。

本項目では、差動排気システムをプラズマ CVD 装置に組み込むことで、グラフェン合成中のメタンと水の分圧を測定し、グラフェン合成におけるアウトガスの影響について述べた。その結果、制御可能なプロセスパラメータを統一しても、各バッチでアウトガスの量が異なり、それがグラフェンの被覆率や電気伝導特性に大きな影響を与えることが分かった。すなわち、グラフェン合成プロセスの信頼性を向上させるためには、本項目で示したモニタリングシステムが有効であることを示している。加えて、プラズマクリーニングを行うことでアウトガスの量を減少させられる。これにより、ばらつきの少ない高品質なグラフェン合成を行うことができることを示した。

参考文献：

- 1) S. Choubak, M. Biron, P.L. Levesque, R. Martel, and P. Desjardins: J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1100.
- 2) Y. Hao, M.S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, et al., : Science 342 (2013) 720.
- 3) T. Terasawa and K. Saiki: Appl. Phys. Expr. 8 (2015) 035101.
- 4) T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, and A.I. Lichtenstein: Phys. Rev. B 80 (2009) 085428.
- 5) A. Bubenzer, and J.P.M. Schmitt: Vacuum 41 (1990) 1957.
- 6) R. Kato, K. Tsugawa, Y. Okigawa, M. Ishihara, T. Yamada, and M. Hasegawa: Carbon 77 (2014) 823.
- 7) Y. Okigawa, R. Kato, T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa: Carbon 82 (2015) 60.
- 8) R. Kato, S. Minami, Y. Koga, and M. Hasegawa: Carbon 96 (2016) 1008.
- 9) J.M. Lee, H.Y. Jeong, and W.I. Park: J. Electron Mater 39 (2010) 2190.
- 10) H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, et al., : J. Am. Chme. Soc. 134 (2012) 3627.
- 11) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229.

○孤立グラフェンの電気伝導特性評価

これまでフォトリソグラフィを用いたグラフェンデバイスの電気伝導特性評価を行ってきた。一方、更なる移動度向上のためには、まずはグラフェンのドメインバウンダリを含まないサンプルでデバイスを評価することで指針が得られると考えた。ここでは、孤立グラフェンに対するデバイス作製および電気伝導特性評価について述べる。

我々が合成するグラフェンにおいて、炭素量を極端に減少させ、合成時間を短くすることで孤立グラフェンを形成することが可能となる。孤立グラフェンの大きさは数 μm 程度であることがSEM像からも見て取れる。この孤立グラフェンの電気伝導特性を評価するためには、電子線リソグラフィを使用する必要がある。最小で数ミクロン程度のパターンが限界であるフォトリソグラフィはここでは使えない。また、孤立グラフェンが位置を把握することも重要となる。本研究では、基板にマーキングしたものに孤立グラフェンを転写し、その孤立グラフェンに電極を作製する手法により、孤立グラフェンを評価するデバイスを作製した。作製した孤立グラフェンのデバイスのSEM像を図 2.4.1-22(a)に示す。孤立グラフェンに対して電極が形成されている様子が確認できる。このデバイスに対するドレイン電流-ゲート電圧特性を図 2.4.1-22(b)に示す。この特性から電界効果移動度を算出すると、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に μ_{FE} は約 $1423 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。得られた移動度の

値が、これまでの測定してきたフォトリソグラフィで作製したグラフェンデバイスから得られている値よりも小さい。一つの可能性として、今回用いた孤立グラフェンが複数のドメインサイズから成り立っており、ドメインバウンダリでの抵抗値が高いためだと考えられる。

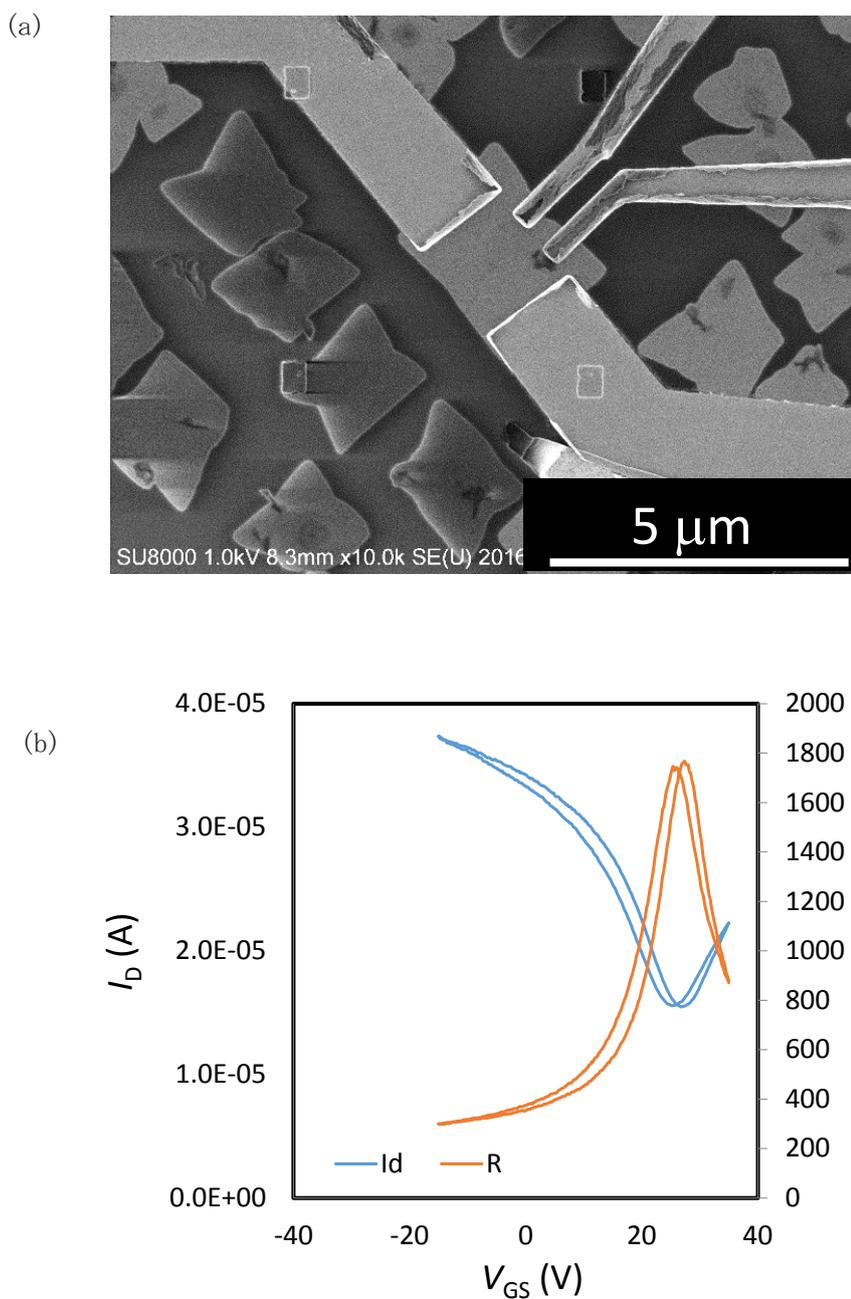


図2.4.1-22 孤立Grapheneデバイス (a) デバイスのSEM画像、
(b) ドレイン電流-ゲート電圧および抵抗-ゲート電圧依存性

○グラフェン/h-BN のデバイス作製および電気伝導特性評価（沖川）

近年、h-BN [1]をグラフェンの下地絶縁基板として使用する報告がされている [2-3]。これは、h-BN はダングリングボンドがない超平坦基板であり、フォノン散乱の影響を受けない基板であるためである。我々も h-BN 基板上に CVD グラフェンを積層したもののデバイス特性を評価し、高移動度達成を目的として実験を進めた。

まず、孤立グラフェンのデバイス作製で培ったプロセスを適用し、デバイス作製を行った。プロセスは以下の通りである。まずマーキングした SiO₂/Si 基板に h-BN を転写する。h-BN はスコッチテープにより剥離したものを基板に転写した。その後、孤立グラフェンを基板に転写した。転写は PMMA を用いた一般的な転写方法を使用した。孤立グラフェンおよび h-BN の位置を確認するために SEM 観察を行った。SEM 画像を元に、電極のパターンを CAD ソフトにより作成した。作成した CAD データを電子線リソグラフィ装置に読み込ませ、孤立グラフェンの作製を行った。作製した孤立グラフェン/h-BN のデバイスの顕微鏡像を図 2.4.1-23(a) に示す。孤立グラフェン上に電極が形成されている様子が確認できる。また h-BN 上にグラフェンが転写されている様子も確認した。このデバイスに対して電気伝導特性評価を行った結果を図 2.4.1-23(b) に示す。図 2.4.1-23(b) は I_D - V_{GS} 特性および R - V_{GS} 特性である。抵抗値が高く、また電流値も小さい。加えて、ディラックポイントが正側に大きくシフトしている。h-BN の厚みは AFM 測定より 45 nm、誘電率は 2.8 とし、SiO₂ と h-BN の直列接合容量を求めると 2.30×10^{-4} F/m² であった。この容量を用いてグラフェンの移動度を算出すると、 2×10^{12} cm⁻² のキャリア密度のときに 139 cm²/Vs であった。この値は、SiO₂ 上の孤立グラフェンの移動度と比較しても低い。

上記の移動度が低い理由はいくつかの原因が考えられる。まず、良好な h-BN を選択することがほとんどできていないことがあげられる。良好な h-BN とは、平坦な h-BN であるかどうか、h-BN の厚みは最適かどうか、h-BN そのものの品質はどうか等があげられる。特に h-BN が平坦かどうかは重要であるが、デバイス作製プロセスで h-BN の表面を汚す可能性がある。h-BN 表面をクリーニングする技術の確率が望まれる。また、グラフェンが h-BN 上に転写されている確率はきわめて低い結果となった。これは孤立グラフェンのデバイス作製を行える面積が狭く、良好な h-BN がそのエリアに転写される確率が低いためである。基板全面にデバイスが作れるようなプロセスを開発する必要がある。他には、PMMA 転写による h-BN とグラフェン界面の水の影響である。グラフェン転写において PMMA 転写を適用すると、銅箔エッチングの際に水を使用するため、h-BN とグラフェンの界面には水が入りやすい。これが移動度を下げる原因になる恐れがある。そのため、グラフェンの転写には水を使わない転写が重要だと推測される。最後に、グラフェンおよび h-BN の位置探しに SEM を用いている点である。SEM 観察により試料にダメージを与える、もしくはアモルファスカーボンが付着する恐れがあり、これらが移動度に影響を与える可能性がある。グラフェンおよび h-BN の位置探しには SEM を使用しないクリーンな観察手法が必要である。

以上をまとめると、デバイス作製に必要な要素として、「h-BN 表面クリーニング」「全面にデバイスを作製できる基板」「グラフェン転写の最適化」「SEMを用いない観察方法」である。次の節で詳細を記載する。

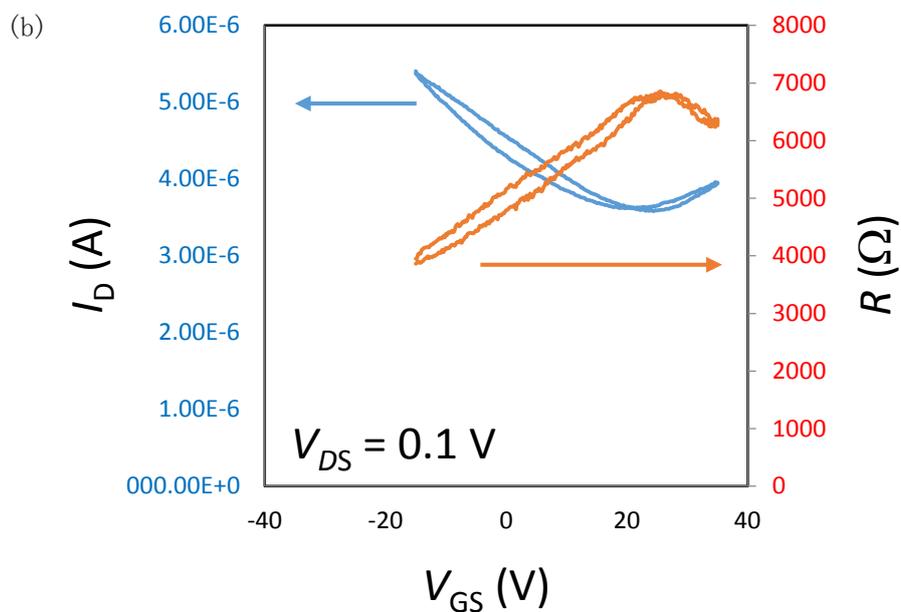
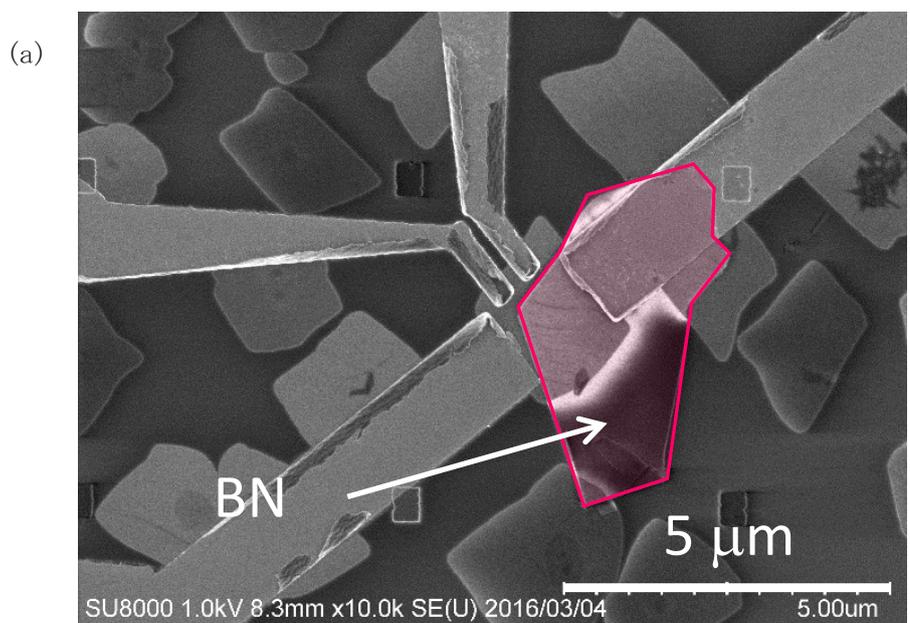


図2. 4. 1-23 (a) Graphene/h-BNのデバイス、(b)ドレイン電流-ゲート電圧および抵抗-ゲート電圧依存性

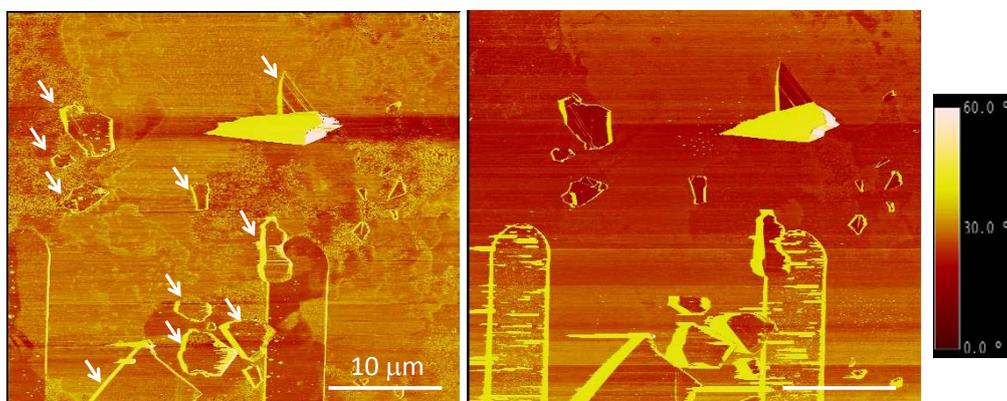


図2.4.1-24 (a) アニール前 (b) アニール後でのBN転写したSiO₂基板のAFM画像

参考文献：

- 1) K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda: nature materials 3 (2004) 404.
- 2) C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone: Nature Nanotechnology 5 (2010) 722.
- 3) W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Tanighchi, M. F. Crommie, and A. Zettl: Appli. Phys. Lett. 98 (2011) 242105.

○グラフェン/h-BN のデバイス作製プロセスの最適化、デバイス作製および電気伝導特性評価

まず、デバイス作製プロセスの最適化について述べる。まず「h-BN 表面クリーニング」について述べる。h-BN の基板への転写ではスコッチテープを使用する。このスコッチテープの粘着層が後ほどの半導体プロセスに大きな影響を与える。本研究では、アセトン処理およびアニール処理により、粘着層を綺麗にする技術を確立した。図2.4.1-24はアニール前後でのサンプル表面のAFM画像であるが、アニールすることによって、アニール前に存在していた粘着層と推測されるものが綺麗になくなっている様子が確認できた。「全面にデバイスを作製できる基板」では、10 mm 角の中に 50 μm ピッチで“点”を描画した基板を作製した。作製した番地基板により、良好な h-BN 基板を見つけられる確率が増加した。「グラフェン転写の最適化」では、これまで使用していたPMMA転写から、熱剥離転写に変更した。PMMA転写と比較すると、グラフェンとの界面に残る水が格段に減少したと予想される。「SEMを用いない観察方法」では、光学顕微鏡を用いて観察を行った。高倍率で観察した像を用いることで約 500 nm の精度で位置合わせすることが可能となった。SEMを使用しないため、コンタミの心配がほとんどなくなったと言える。

上記デバイス作製プロセスの最適化を行った上で作製したグラフェン/h-BN デバイスについて述べる。まず作製したデバイスのSEM像を図 2.4.1-25(a)に示す。h-BN 上にグラフェンが転写されている様子が確認できる。またグラフェン上に電極が接触していることも確認した。h-BN の高さをAFMにより測定したところ、49.4 nm であった。このデバイスに対してドレイン電流-ゲート電圧特性、および抵抗-ゲート電圧特性を評価した結果を図 2.4.1-25(b)に示す。 $V_{GS} = 0$ V 近傍でディラックポイントが観察された。ドレイン電流の傾き（相互コンダクタンス g_m ）から、電子の電界効果移動度を算出すると $5585 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られた。これまでの孤立グラフェンでは得られなかった移動度が得られている。また温度特性評価を行った結果を図 2.4.1-26 に示す。 SiO_2/Si 上のグラフェンの場合、温度上昇に従い抵抗率も上昇する報告がされている一方[1]、我々の測定結果では、温度上昇に従い抵抗率はわずかではあるが減少することが確認された。この結果は、h-BN を基板に用いることで、基板からの作用が低減されている可能性があることを示唆している。

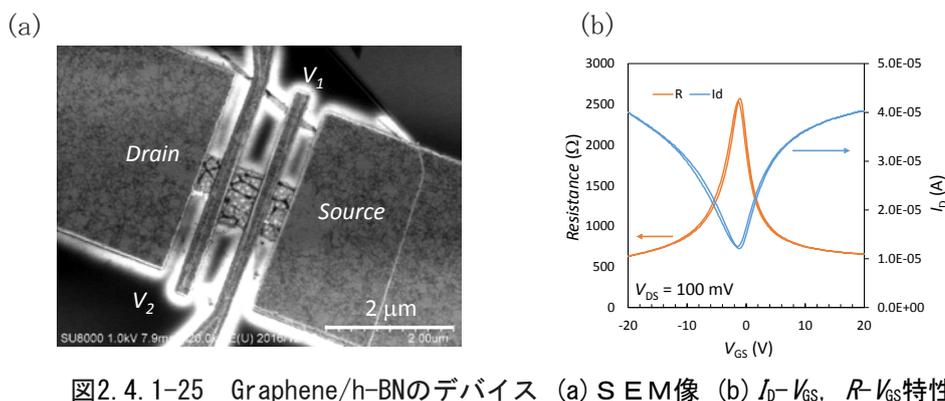


図2.4.1-25 Graphene/h-BNのデバイス (a) SEM像 (b) I_D - V_{GS} , R - V_{GS} 特性

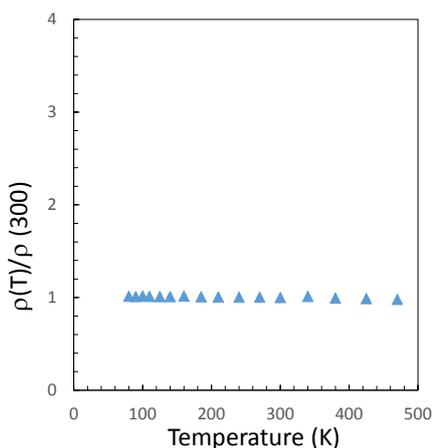


図2.4.1-26 Graphene/h-BNのデバイスの温度依存特性

参考文献：

- 1) T. Uwanno, Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio: 2D mater. 2 (2015) 041002.

○PMMA/Grapheneの低抵抗化

CVDを用いて銅箔上に合成されたグラフェンを透明基板上に形成するためには、転写方法が必要となる。転写方法は様々な方法があげられるが、PMMA転写はごく一般的に使用される簡易な転写方法である。一方、PMMA除去によりグラフェンの抵抗が増大してしまう報告がされている[1]。また熱剥離シートを用いた転写においては、大面積でのグラフェン転写には有用であるが、無欠陥転写は難しい。このような背景のなか、PMMAを除去する前のグラフェンを透明導電膜として使用できれば、無欠陥グラフェンを使用できるのではないかとこの発想にいたった。本節では、PMMA/グラフェンの抵抗測定およびラマン測定について報告する。

実験方法について述べる。まず、熱CVDで合成した銅箔上グラフェンを準備する。その上に、PMMAをスピコートにて塗布する。PMMA乾燥後、銅箔を過硫酸アンモニウムによりエッチングし、残ったPMMA/グラフェンを石英基板上に転写した(図2.4.1-27(a))。ここで、光学顕微鏡により表面形状を把握した。加えて、非接触抵抗測定によりシート抵抗を見積もり、またラマン分光測定により結晶性を評価した。その後、アセトンを用いてPMMAを除去した後(図2.4.1-27(b))、再度光学顕微鏡観察、非接触抵抗測定およびラマン分光測定を行った。

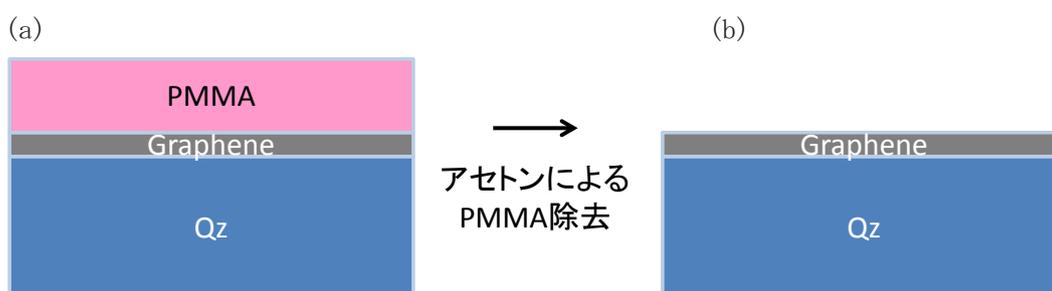


図2.4.1-27 Graphene/h-BNのデバイスの温度依存特性

光学顕微鏡観察結果およびシート抵抗測定結果を図2.4.1-28に示す。PMMA除去前の顕微鏡観察では、表面上に目立った傷やクラックは見当たらなかった。また、非接触抵抗測定から、シート抵抗は 353Ω と見積もられた。アセトンによるPMMA除去後での顕微鏡観察では、矢印に示したようなクラックが観察された。またシート抵抗は 981Ω であり、PMMA除去前と比較すると抵抗が増大している様子が確認できる。PMMA除去前後でのラマン分光測定結果を図2.4.1-29に示す。ラマン測定結果からは、PMMA除去前後で顕著な差は見られていない。特に、PMMA除去後にDバンドが増加していることは確認できなかった。PMMA除去でシート抵抗が増大しているにもかかわらず、光学顕微鏡観察では一部のみにグラフェンに傷が入っているだけであり、まだDバンドの増加も観察され

なかった。これらの結果から考察すると、PMMA除去によるグラフェンへの欠陥導入というよりはむしろ他の要因、例えばPMMA除去によるドーピング効果の低減などがシート抵抗の増大に寄与している可能性がある。PMMA/グラフェン構造をうまくデバイスに応用することができれば、グラフェンの品質を落とすことがない透明導電膜として期待できる。

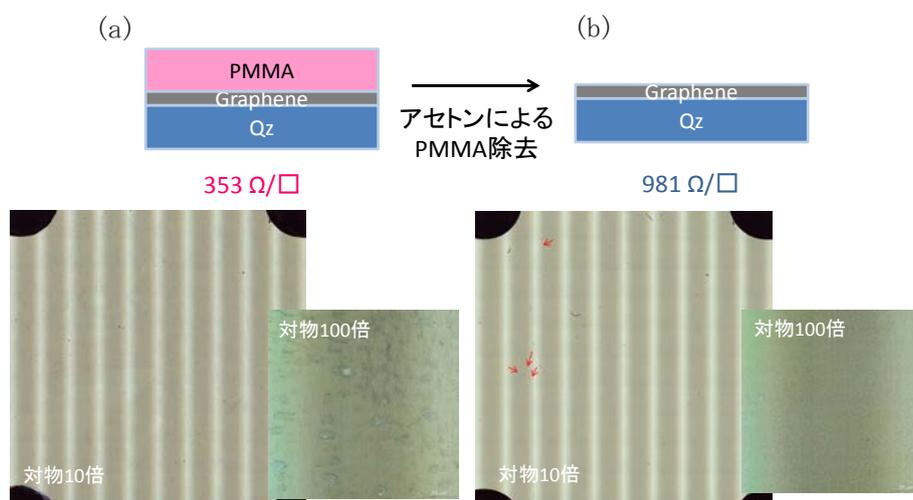


図2.4.1-28 光学顕微鏡写真とシート抵抗測定結果 (a) PMMA 除去前、(b) PMMA 除去後

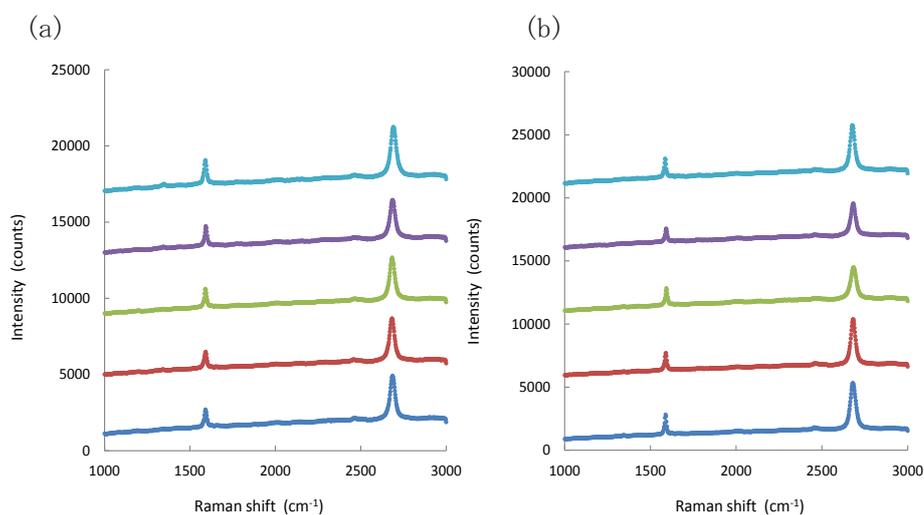


図2.4.1-29 ラマン測定結果 (任意の5点測定) (a) PMMA 除去前、(b) PMMA 除去後

参考文献：

1) X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff: Nano Lett. 9 (2009) 4359.

○グラフェンの非接触での電気伝導特性評価

グラフェンの電気伝導特性評価、特に移動度を測定するためには、グラフェンに電極を形成したデバイスに対してホール効果測定を行うことが一般的である。一方、このホール効果を行うためには、グラフェンと電極とのオーミックコンタクトが必要であり、またデバイス作製工程自体に時間がかかる。そのため、グラフェン基板のみで移動度が測定することができれば、短期間でグラフェンの品質管理が可能となる。本節では、マイクロ波を用いたシート抵抗測定および移動度測定について述べる。

本節では、10 GHz のマイクロ波を試料に照射させたときの入射電力と反射電力の比率からシート抵抗を算出した。また試料に磁場を印加することで、ホール起電力に相当する信号から移動度を算出する。マイクロ波の入射電力と反射電力の比率は以下の式で書き表される。

$$\Gamma = (R - Z) / (R + Z)$$

ここで、 Γ はマイクロ波の入射電力と反射電力の比率、 R は試料のシート抵抗、 Z は内部インピーダンスを示している。本節で使用した装置の内部インピーダンスは 697.5Ω である。上記の式をグラフ化すると図 2.4.1-30 のようになる。試料のシート抵抗が内部インピーダンスである 697.5Ω の時に、 Γ は 0 となる。それ以外は、ある Γ 値が決まれば、2 つのシート抵抗値が得られる。これらを分別するためには、磁場を試料に印加する前後での Γ の増減から判断する。

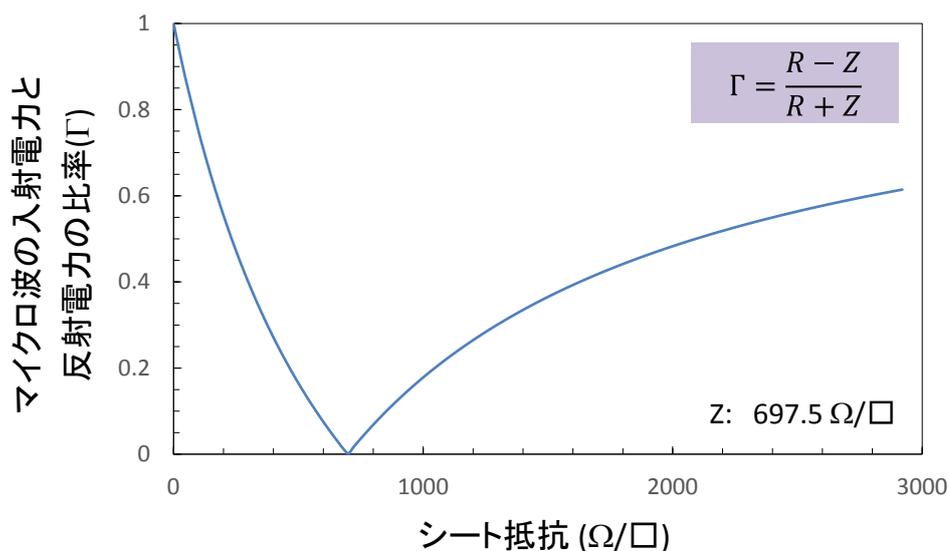


図2.4.1-30 マイクロ波の入射電力と反射電力の比率とシート抵抗との関係

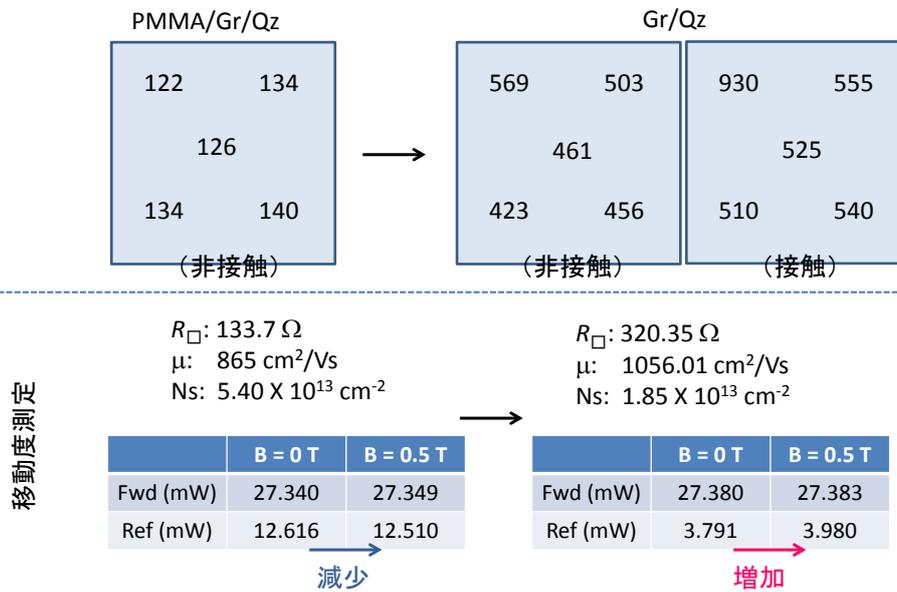


図2. 4. 1-31 非接触シート抵抗測定と移動度測定結果

本節での試料は、プラズマCVDグラフェンを評価に用いた。転写にはPMMAを使用しており、PMMA除去前後でのシート抵抗値および移動度を評価した。シート抵抗は、マイクロ波の入射電力と反射電力の比率から求める方式と渦電流方式で求める2つの方法を取り入れることで比較を行った。測定結果を図2.4.1-31に示す。PMMA/グラフェン/石英基板のときのシート抵抗、移動度、キャリア密度は133.7 Ω 、865 cm^2/Vs 、 $5.40 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。また得られたシート抵抗値は、渦電流方式で得られたシート抵抗とおおよそ同じであった。一方、PMMAを除去したグラフェン/石英基板のときのシート抵抗値、移動度、キャリア密度は320.35 Ω 、1056.01 cm^2/Vs 、 $1.85 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。一方、得られたシート抵抗値は、渦電流方式および接触式でのシート抵抗測定値よりも小さい値が得られている。これまでの知見として、700 Ω 以下のシート抵抗値を持つサンプルであれば、磁場印加前後で反射電力は減少することが分かっている。この情報をもとに考えると、グラフェン/石英基板上では何かが原因で正確な測定ができていない可能性がある。今後はその原因を探り、非接触移動度測定技術の確立を目指す。

○厚膜グラフェン合成

透明電極や透明面状発熱シートなどを応用として考えられる原子層グラフェンは原子数層であり、厚さは数nmと非常に薄い。これは、例えば850 $^{\circ}\text{C}$ でCu基板を加熱しつつ、水素ガスによるPE-CVD法にてCu基板や真空層壁面のカーボンを分解して、触媒となるCu基板などに形成し、その後、透明基材（ガラス、PETフィルムなど）へ転写することで作製される [1]。

一方、本テーマで取り組んだ厚膜グラフェンは、数 μm の厚さまで基板へ巧く成長させた

ものでグラフェン1層が可視光を約2.3%吸収すること [2]に着目して、厚膜化することで光の吸収が高い即ち低反射な膜として応用を目指してきたものである。作製法は、同じくPE-CVD法を用いる。合成条件は異なり、特に温度、製膜方式、基板の選択性に大きな違いがあった。

<合成時の温度について>

原子層グラフェンは、熱CVDにおいては1050°Cと銅の融点に近い温度まで加熱することで形成する。プラズマを用いた場合であっても透明電極に資するグレインサイズの大きいグラフェンを作製するためには850°Cほどの高温が望ましい。

一方、厚膜グラフェンの場合は、400°Cで製膜が可能である。約500°Cにおいて数 μm まで成長することがわかった(図2.4.1-32)。

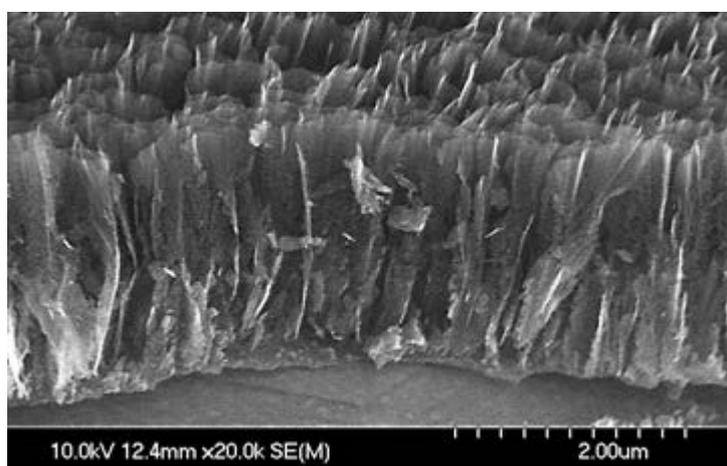


図 2.4.1-32 約2 μm 厚さの厚膜グラフェン

厚膜グラフェンのラマンスペクトルを示す(図2.4.1-33)。

1350 cm^{-1} 付近のピークはグラフェンの欠陥(グラフェンのエッジや面内の格子欠損など)に起因するD bandである。原子層グラフェンはD bandが小さいことから、グレインの大きな欠陥の少ない状態である。一方、厚膜グラフェンは、D bandのピークが大きい。このことから、厚膜グラフェンは、グレインの小さいグラフェンが集まることで形成されていると考えている。

このような形成方法においては500°C前後の温度で十分作製できることがわかった。

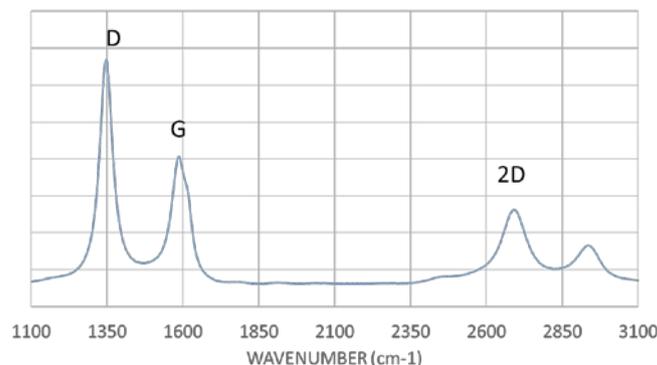


図 2.4.1-33 厚膜グラフェンのラマンスペクトル

<製膜方式の違い>

マイクロ波CVDとRF CVDはプラズマ密度が約一桁マイクロ波のほうが高い。これは、マイクロ波の高い周波数によって原料ガスの分解がよいことにつながる。

RF CVDで厚膜グラフェンを製膜する際は、基材を 500°Cまで加熱し、数時間かけて数 μm の厚膜グラフェンを作成したが、マイクロ波では、基板の加熱を必要とせず、10~20分で数 μm まで成長した。よって、プラズマ密度の高いプラズマ方式を用いることが有効であることがわかった。

<基材の違い>

熱CVDやプラズマCVDによる原子層グラフェンの作成はCu基板が用いられる。一方、厚膜グラフェンは、Cu、SUS、Al基板へ直接製膜できることがわかった。それぞれの反射率を示す(図 2.4.1-34)。CuおよびSUS基板へ製膜した場合は、ほとんど同じであるが、Al基板へ成膜した場合の反射率は赤外領域でやや高い。膜厚もSUSおよびCu基板へ製膜した場合は3~3.5 μm であるが、Al基板上では2.5 μm 前後であり、やや成長しにくいことがわかった。

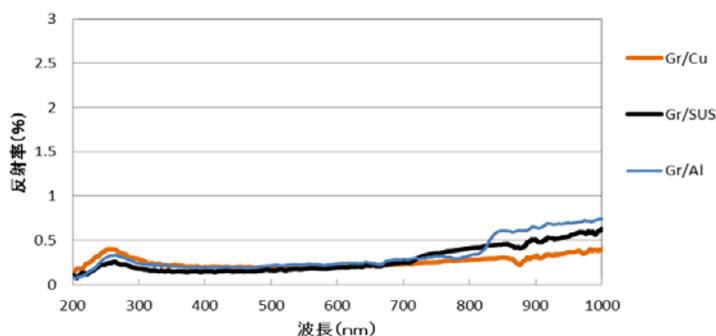


図 2.4.1-34 Cu、SUS、Al 基板上厚膜グラフェンの拡散反射を含んだ鏡面反射率。
測定装置：株式会社島津製作所社製 Solid spec3700

参考文献：

- [1] R. Kato et al., Carbon, 77, 823-828 (2014).
- [2] Nair, R. R. et al., Science, 320, 1308-1308 (2008).

○厚膜グラフェンの光学特性

<目標値について>

厚膜グラフェンは可視および近赤外領域の低反射材として有望と考える。そのため、既存製品にみられない紫外から近赤外 1000 nm までの波長で反射率 0.5%以下の目標を掲げた。銅箔基材上へ厚膜グラフェンを形成したサンプルの最も良い反射率データを示す(図 2.4.1-35)。

製膜条件を工夫し、紫外から近赤外 1000 nm までの波長で反射率 0.5%以下を示し、目標値を達成した。

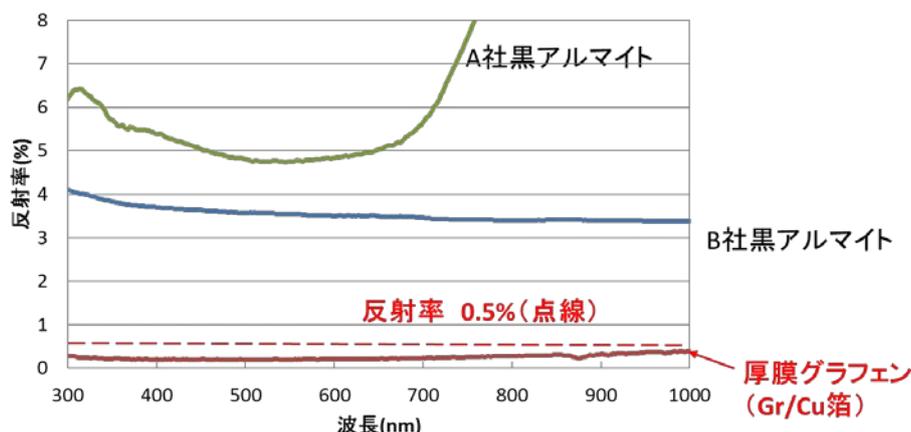


図 2.4.1-35 Cu 箔上へ形成した厚膜グラフェンと黒アルマイトの反射率

<厚膜グラフェンそのものの光学特性>

厚膜グラフェンが低反射材として有用であるが、カーボンナノチューブやナノグラフェン構造体を低反射材や黒体に用いる試みがある [1, 2]。カーボンナノチューブは基材上に形成されていること、ナノグラファイト構造体はグラファイトのプラズマエッチングにより形成していることから、反射特性は基材の影響を含んでいる。さらに、カーボンナノチューブもナノグラファイト構造体も形成には 650°C以上の温度が必要であり基材選択性がない。ナノカーボン材料を光学部材に応用するためには、ナノカーボン材料自体の光学特性を理解することが必要不可欠である。

本プロジェクトでは、厚膜グラフェンの石英基材への転写方法を開発し、厚膜グラフェン自体の反射率及び透過率の角度依存性の測定に成功した。さらに、多層グラフェン及び市販黒アルマイトと比較した [3]。

Thick graphene deposition by plasma CVD

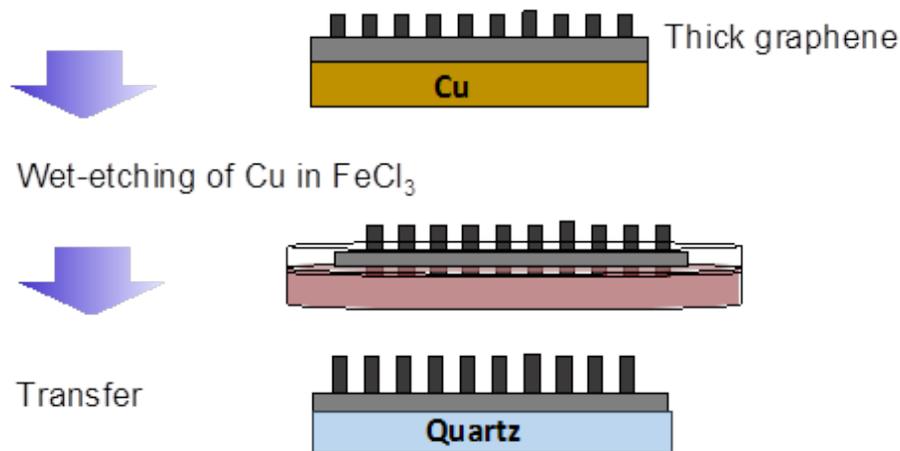


図 2. 4. 1-36 作製工程

マイクロ波プラズマCVD法で銅箔上に成膜した厚膜グラフェンを試料として用いた。作製工程を図 2. 4. 1-36 に示す。銅箔のエッチングには、塩化第二鉄水溶液を用いた。エッチング後に、純水にてリンスを行った。純水でのリンス後に、石英基板上へ厚膜グラフェンを水中で張合わせた。

厚膜グラフェン/石英構造の光学特性を、TASC所有島津製作所社製 SolidSpec3700 を用いて測定した。入射光、反射光、透過光の関係を図 2. 4. 1-37 に示す。入射光の波長は 300 ~800 nm とした。 θ は、透過スペクトル測定時は $0\sim 40^\circ$ 反射スペクトル測定時は $10\sim 40^\circ$ とした。比較試料として、多層グラフェン/石英構造、市販黒アルマイトも同一条件で測定した。

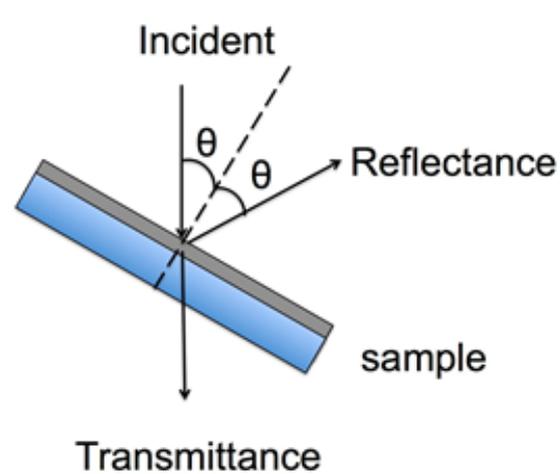


図 2. 4. 1-37 入射光・反射光・透過光の関係

厚膜グラフェン/石英構造の反射スペクトルと透過スペクトルの角度依存性を図 2. 4. 1-38 (a)、(b)に示す。反射スペクトルは全ての角度において、波長が長くなるにつれて反射率が高くなることがわかった。最も高い反射率が 0.065%であり、可視光において著しく低いことが確認できた。透過スペクトルは、入射角度や波長に依存せず、0.02%程度であった。

積分球を用いて測定した厚膜グラフェン/石英構造の全光線反射率および透過率は 0.2 及び 0.03%であった。透過率(T)、反射率(R)とすると、吸収率(A)は 99%以上であることが次式より見積もられる。

$$R+T+A=1$$

石英基材上へ厚膜グラフェンを転写することで、初めて厚膜グラフェンの透過率測定に成功し、厚膜グラフェン自身の光学特性を評価することができた。

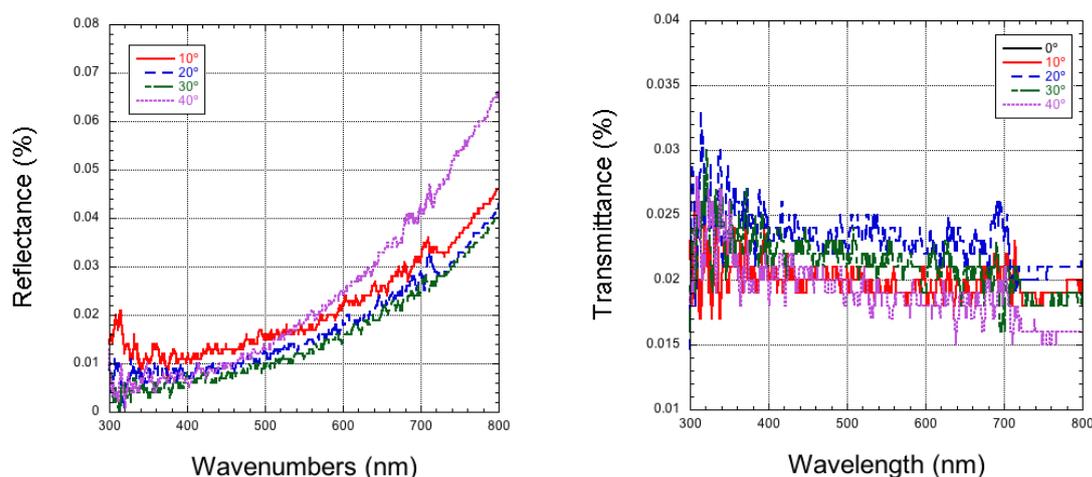


図 2. 4. 1-38 (a)厚膜グラフェン/石英構造の反射スペクトルの角度依存性、
(b)透過スペクトルの角度依存性

図 2. 4. 1-39 に、厚膜グラフェン/石英構造、多層グラフェン/石英構造、市販黒アルマイトの入射角 10° における反射スペクトルを示す。厚膜グラフェンの透過率は、測定範囲において市販黒アルマイトよりも反射率が低いことを実証することが出来た。

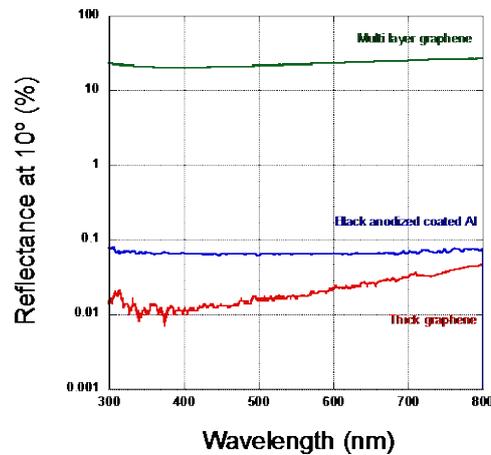


図 2.4.1-39 厚膜グラフェン/石英、多層グラフェン/石英、市販黒アルマイトの反射スペクトル

参考文献：

[1] T. Matsumoto, T. Koizumi, Y. Kawakami, K. Okamoto and M. Tomita, Optics Express 21, 30964 (2013).
 [2] K. Mizuno, J. Ishi, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106, 6047 (2009).
 [3] T. Yamada, M. Hisa and M. Hasegawa, MRS Advances (2017), DOI:10.1557/adv.2017.16.

○ 厚膜グラフェンの電子放出特性

炭素系材料は大電流出可能な電子源材料として期待されている。これまでに、ダイヤモンド[1]やカーボンナノチューブ(CNT)[2]などが研究されてきたが、バルク抵抗や電極の接触抵抗が高いためにエミッション電流が飽和するため期待通りの大電流化は実現に至っていない[3、4]。グラフェンはCNTと同様に電界集中による低電界での電子放出が観測されている[5、6]。しかし、基板上に垂直に立った構造のために、CNTと同様に基板との接触抵抗が高く、大電流が得られていない。これまでにプラズマCVD法[7]によるグラフェンの低温合成技術を発展させ、基板と水平方向に成膜した数層グラフェン上に、厚膜グラフェンの形成に成功した。この構造を形成することで、基板とグラフェン界面の接触抵抗による電流飽和がなく、大電流が得られることが期待できる。

マイクロ波プラズマCVD法により、厚膜グラフェンを銅箔上に合成した。典型的な厚膜グラフェンの表面および断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果を図2.4.1-40(a)および(b)に示す。図2.4.1-40(a)より、垂直方向に構造体が形成されていることが確認でき、電界集中による低電圧での電子放出が期待できる。厚膜部が約3 μmの高さを有している[図2.4.1-40(b)]。透過型電子顕微鏡(TEM)により厚膜グラフェン/銅箔界面を観察した結果を図2.4.1-41に示す。基材表面に数層グラフェンが形成され、ドメ

イン界面で接触後に垂直方向へ成長することで、厚膜グラフェンが形成されたと思われる。厚膜部の層間隔が約 0.4 nm であり、基板から立っている部分がグラフェンであることが確認できた。

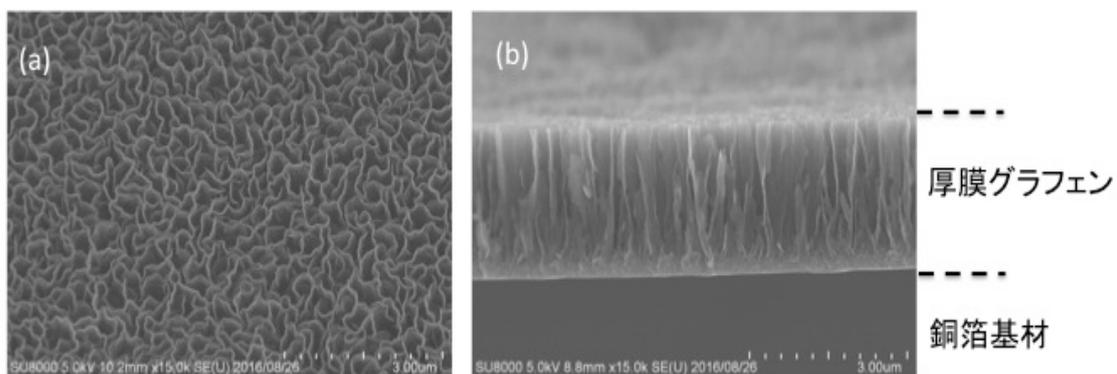


図 2.4.1-40 (a) 厚膜グラフェンの表面形態と
(b) 断面構造の走査型電子顕微鏡での観察結果

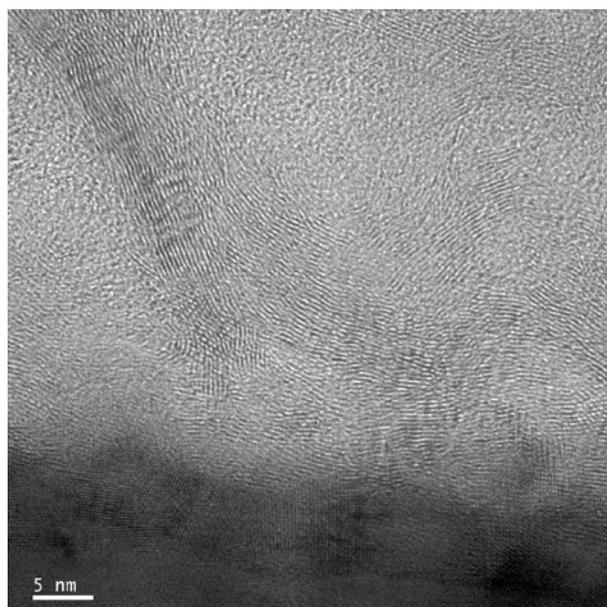


図 2.4.1-41 厚膜グラフェン/銅箔界面の透過型電子顕微鏡での観察結果

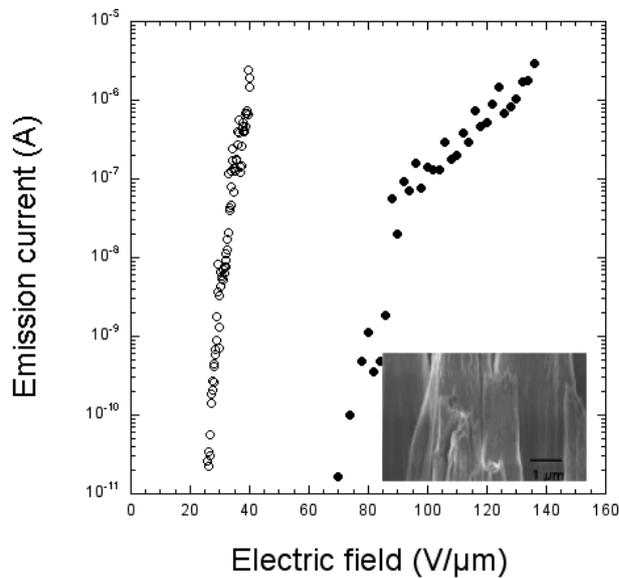


図 2.4.1-42 電界電子放出特性。挿入図はダイヤモンドウイスカー。

電界電子放出特性は、高真空中 (1×10^{-8} Torr) に厚膜グラフェンをカソードとして設置し、アノード電圧に対するエミッション電流を測定した。アノードは、直径 $100 \mu\text{m}$ の WC を用いた。アノード電極と厚膜グラフェン間距離を $50 \mu\text{m}$ とした。

図 2.4.1-42 に、厚膜グラフェンからの電界電子放出特性を示す。比較として、ナノ構造を有する炭素系材料であるリン添加ダイヤモンドウイスカー (図 2.4.1-42 挿入図) [3] からの電界電子放出特性も示す。厚膜グラフェンからの電界電子放出が低電界で観測され、電界増加に伴ってエミッション電流が増加していることがわかる。一方、ダイヤモンドウイスカーからのエミッション電流は 100 nA 付近からバルク抵抗に起因して飽和している [3]。図には示していないが、厚膜グラフェンからは、 0.1 mA 以上のエミッション電流が得られ、カーボンナノチューブのような先端や基材界面での破壊は観察されなかった。得られた結果は、基材上に数層グラフェンが形成できたために接触抵抗が低減でき、これまで課題であったエミッション電流の飽和を解決できたと考えられる。

マイクロ波プラズマ CVD 法の条件を最適化することで、基材表面に成膜した数層グラフェン上に厚膜グラフェンの形成に成功した。電界電子放出は、他の炭素系材料では課題であったエミッション電流の飽和が観測されず、大電流放出可能な電界電子放出源材料としての可能性を見出した。

医療・分析機器、進行波管の通信機器 (小型 X 線管など) フィラメントが用いられている機器の小型化・低消費電力化が期待できる結果が得られた。さらに、ゴムやインクの架橋で利用される電子線照射装置の小型化にも寄与できると考えられる。

カーボンナノチューブ電子放出源で問題である電界遮蔽効果は、プラズマエッチングにより改善可能であると考えられるため、大電流化に加えて更なる低電圧化も実現できると思われる。

参考文献：

- [1] T. Yamada, K. Okano, H. Yamaguchi, H. Kato, S. Shikata and C. E. Nebel, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212114 (2006).
- [2] R. G. Smith, J. D. Carey, R. D. Forrest and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013111 (2005).
- [3] T. Yamada, C. E. nebel and S. Shikata, *Appl. Sur. Sci.* **256**, 1006 (2009).
- [4] J. B. Cui and J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 19 (2002).
- [5] C. Y. Zhi, X. D. Bai and E. G. Wnag, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1690 (2002).
- [5] W. Takeuchi, H. Kondo, T. Obayashi, M. Hiramatsu and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 123107 (2011).
- [6] G. Eda, H. E. Unalan, N. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga and M. Chowalla, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 233502 (2008).
- [7] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa, *J. Phys. D* **46**, 063001 (2013).

○用途開発

原子層グラフェンのストレッチャブル部材応用

ストレッチャブル素子は、安心・安全でかつ便利な電子・機械機器と人間のインターフェースとして期待されている。電気的特性と機械的特性の両方を有する材料開発が必要不可欠である。この問題を解決する方法として、

- (1) 金属や半導体を形成したフィルムをメッシュ構造に加工
- (2) 導電性有機材料開発
- (3) 導電性のナノ粒子やCNTを含有したゴムや繊維合成
- (4) 伸縮性シートへの金属薄膜の転写

が主に研究されている[1]。これまでに、伸縮性の有する半導体素子や、ディスプレイ、センサが作製されている。最近は下着等も開発され、運動時のモニタリングへの応用が期待されている。グラフェンのストレッチャブル用途に関しては、CNTと同様にグラフェン粉末含有樹脂基材が試みられているが、原子層の特徴の有効利用には至っていない。グラフェンの特徴を用いる場合には(4)が想定されるが、グラフェン/シート構造によるストレッチャブル部材としての検討はほとんどない。TASCではこれまでに屈曲性を有するグラフェン透明導電膜を開発し、他材料に比べ寿命も耐久性も優れていることを実証している。これら成果を発展させ透明ストレッチャブル部材に利用するためには、グラフェン/伸縮性基材界面の物性と破断機構の解明が必要不可欠である。ストレッチャブル用途として幅広く利用されているポリイミド上へのグラフェン転写技術を開発し、破断評価を実施した。グラフェンの破断評価は、グラフェン/ポリイミド構造を引っ張りながら抵抗値を測定し、テスターで測定不可能となった時点で破断と判断した。

図 2.4.1-43 にグラフェン/ポリイミド構造の作製工程を示す。グラフェンは銅箔上に合成された熱CVDグラフェン（市販品）を用いた作製工程は、PETフィルムへの転写工程を応用した。銅箔上グラフェン表面に熱剥離シートを張合わせ銅箔をエッチングする。流水でリンス後に、ポリイミド基材にグラフェン/PETを張り合わせる。最後に、熱剥離シートを剥がすことで、グラフェン/ポリイミド構造が作製できる。作製したグラフェン/ポリイミド構造上にチタン/金電極を真空蒸着装置にて長尺方向のグラフェンの長さは15 mm、幅は20 mmである（図 2.4.1-44）。

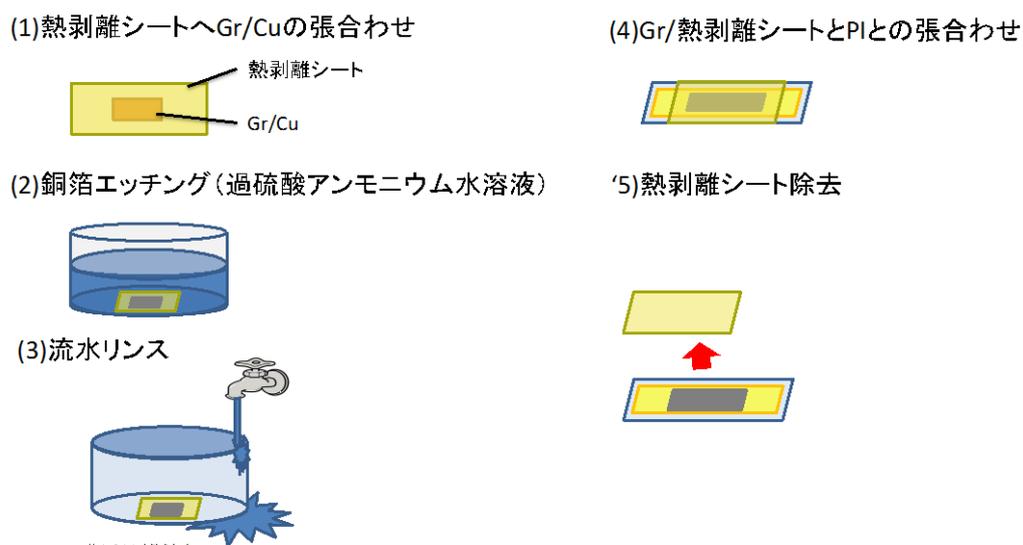


図 2.4.1-43 作製工程

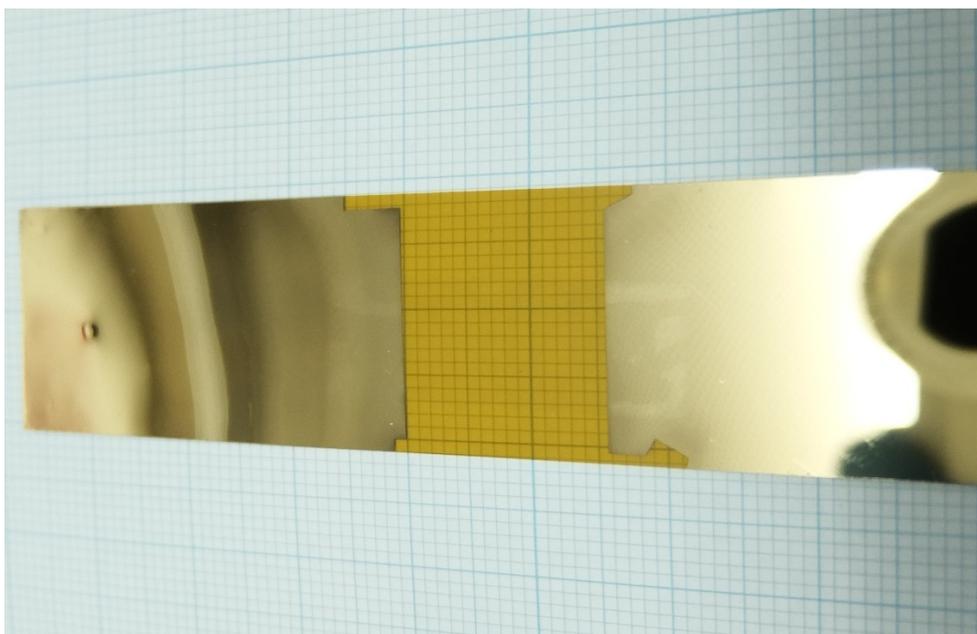


図 2.4.1-44 測定用試料の写真

引っ張り試験評価は、島津製作所社製 EZ-Test を用いた。電極部分を治具ではさみ、長さ 20 mm の一軸方向に 0.05 mm ステップで引っ張りながら抵抗を測定した (図 2.4.1-45)。初期抵抗値により規格化した抵抗を縦軸に、引っ張りのストロークを横軸にプロットした結果を図 2.4.1-46 に示す。引っ張り長さが 0.55 mm までは、抵抗変化がなく、引っ張り長さが 0.6 mm の時に、抵抗が約 1.8 倍まで高くなり、0.65 mm の引っ張り長さの時に測定限界以上となった。

はさみ治具間隔を 15 mm としたことを考慮すると、104%までの伸ばしても抵抗が変化しないことが確認できた。

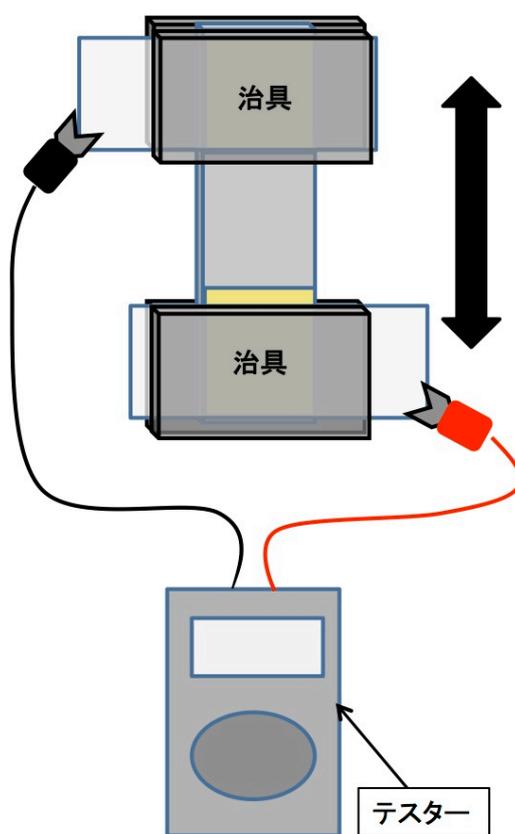


図 2.4.1-45 測定系

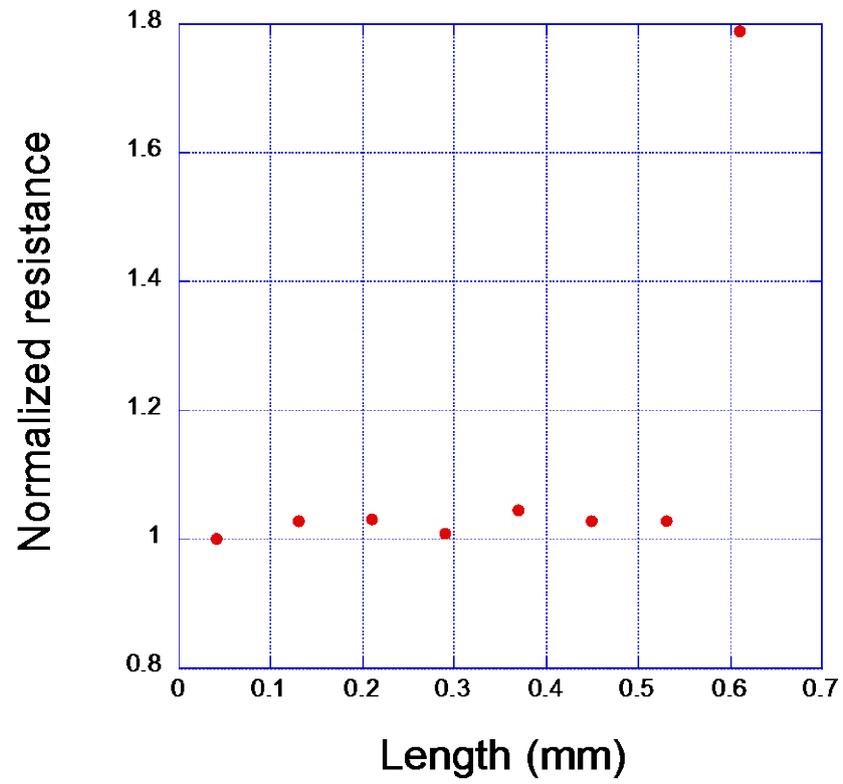


図 2.4.1-46 引っ張り距離-抵抗特性

参考文献：

- [1] J. A. Rogres, T. Someya and Y. Huang, Science 327, 1603 (2010).

原子層グラフェンのヒーター応用

グラフェンを用いた透明導電膜応用に透明ヒーターがあげられる [1-2]。グラフェンに電圧を印加することで発生するジュール発熱により基板全体が暖まる。透明ヒーターは、自動車のフロントガラスやサイドミラーの霜取り、信号機に積もる雪の融雪用補助ヒーターなど、様々な分野での応用が期待できる。グラフェンを用いた透明ヒーターの利点は、厚み 1 nm と非常に薄いことから熱容量が非常に小さいため、温度がすぐに上がる可能性がある。また、熱伝導性もよいため、面全体が暖まるのが速いと推測される。ここでは、グラフェンヒーターの物性について調査した結果について報告する。

まずサンプル準備について説明する。石英基板上にグラフェンを転写した基板を用意し、グラフェンに接触するように電極を形成した (図 2.4.1-47 参照)。グラフェンは PMMA を用いた転写方法を使用し、また電極は銀ペーストを用いてコンタクトをとった。グラフェンのシート抵抗は約 $500\ \Omega$ であるものを使用している。一方、リファレンスとして ITO 膜を石英基板上にスパッタしたものを準備した。ITO のシート抵抗は約 $30\ \Omega$ と $400\ \Omega$ の 2 種類を使用した。透明ヒーター基板の温度測定には K 熱電対を用いた。なお、放射温度計による測定に関しては、グラフェンの放射率が 0.98 程度である一方、ITO の放射率は 0.3 以下という違いがある。放射率が低い ITO の正確な温度を測定したいという理由のため、本項では熱電対を使用している。

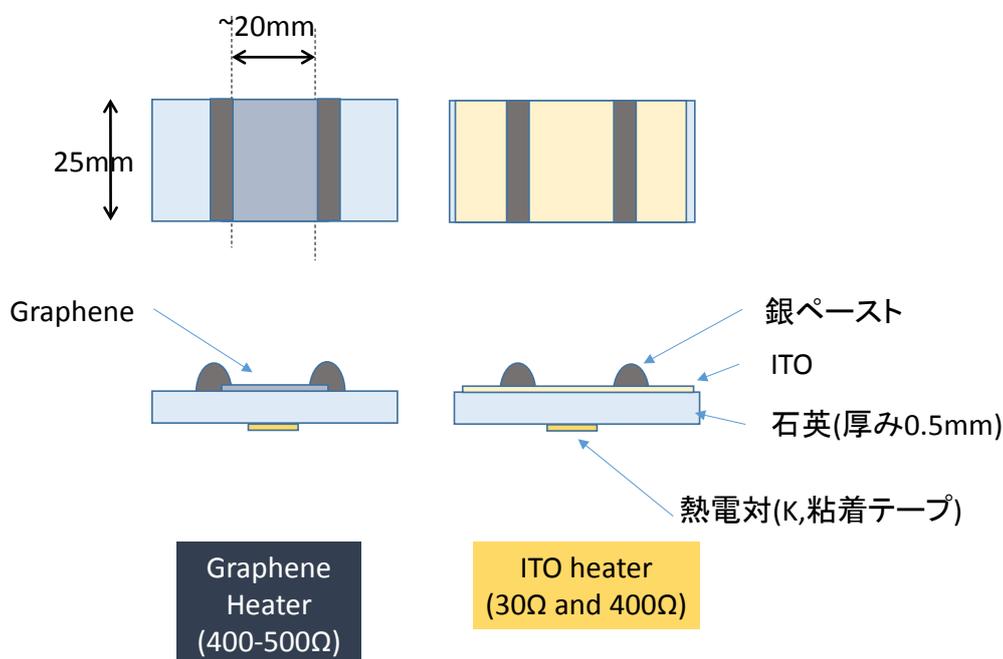


図2.4.1-47 グラフェンヒーターおよび ITO ヒーターのサンプル詳細

まず5分加熱し、5分冷ます（5分間電圧を印加、5分間印加を中止）プロセスを行った。そのときの基板温度の時間変化について図 2. 4. 1-48 に示す。それぞれの基板で到達温度が同程度になるように印加する電圧を変化させている。昇温速度、降温速度ともに、数十秒で最高温度近傍まで到達している様子が確認できる。温度が立ち上がる箇所および温度が立ち下がる箇所を拡大したものをそれぞれ図 2. 4. 1-48 (a)、図 2. 4. 1-48 (b) に示す。

グラフェンヒーターの立ち上がり、および立ち下がり、は、ITOヒーターと比較すると速いことが確認できた。加えて、グラフェンヒーターにおいては最高温度になるまでの時間が早く、また一旦最高温度に到達すると最高温度近傍で温度を一定に保っている。一方、ITOヒーターの場合、最高温度近傍になってから徐々に温度が上昇している。これらは熱容量および熱伝導度の違いは反映された結果だと考えられ、グラフェンヒーターは昇温速度、降温速度が速い透明ヒーターとして優れていると言える。

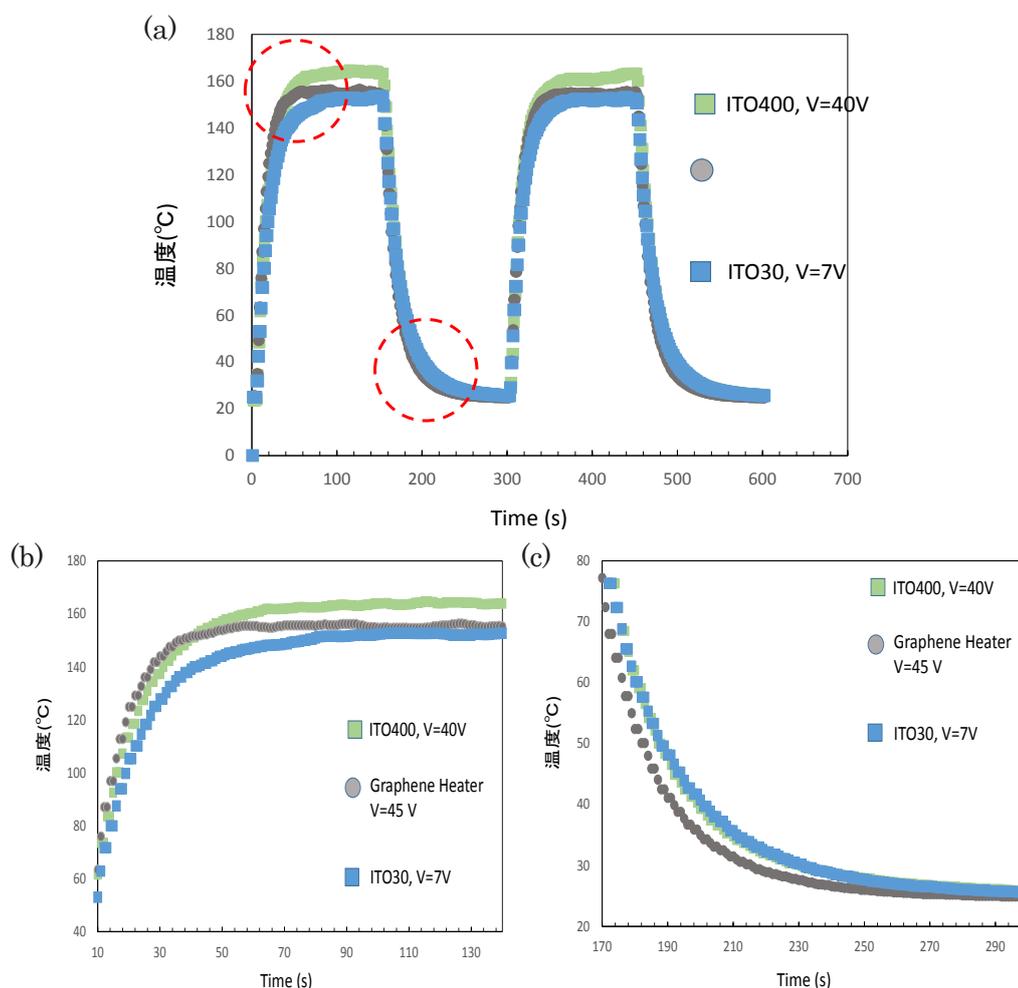


図2. 4. 1-48 グラフェンヒーターおよびITOヒーターの性能
 (a)5分電圧印加、5分印加解除を2回。(b)立ち上がり詳細
 (c)立ち下がり詳細

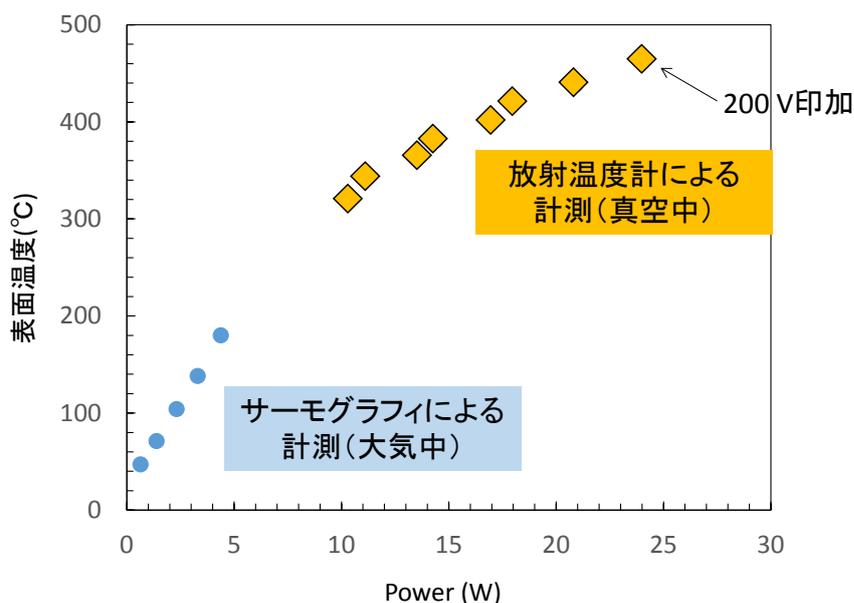


図2.4.1-49 消費電力と表面温度との関係（大気中、真空中測定）

グラフェンは炭素薄膜であるため、酸素雰囲気下で高温にしてしまうと、グラフェン自身が燃焼してしまうと予想される。酸素がない真空中で加熱実験を行った場合、何度まで温度を上げられるのかは興味深い。本節では、真空中でのグラフェンヒーターの加熱実験を行った結果について示す。使用したグラフェンヒーターの基板は石英である。図2.4.1-49は表面温度と消費電力の関係を示している。200度以下は大気下での測定、200度以上は真空中での測定である。なお、温度測定はサーモグラフィもしくは放射温度計により計測している。また加熱実験中の真空度は 5×10^{-7} Torr であった。200 V 印加することで、グラフェンは 450 度以上に加熱されたことを確認した。この図では、大気中と比較して真空中では、電力を投入しても温度が上がりにくいことを示している。これは、300 度以上に加熱することで、グラフェン表面に付着している水や酸素が脱離し、ドーパントとなっていたキャリアが抜けることで抵抗値が上がったためだと考えられる。更に電圧を印加する、あるいは低抵抗グラフェン膜を作製することで、更なるグラフェンヒーターの高温化が見込める。

参考文献：

- [1] J. Kang, H. Kim, K. S. Kim, S.-K. Lee, S. Bae, J.-H. Ahn, Y.-J. Kim, J.-B. Choi, and B. H. Hong: Nano Letters 11 (2011) 5154.
- [2] U. Khan, T.-H. Kim, K. H. Lee, J.-H. Lee, H.-J. Yoon, R. Bhatia, I. Sameera, W. Seung, H. Ryu, C. Falconi, and S.-W. Kim: Nano Energy 17 (2015) 356.

厚膜グラフェンの低反射材応用

厚膜グラフェンは非常に低い反射率を有する膜である。低反射材の応用例は、例えば望遠鏡が顕微鏡などの光学部材の迷光対策である。具体的には、望遠レンズなどの内面に低反射膜を形成する。

厚膜グラフェンと一般的な光学部材に用いられている黒アルマイト、市販品の反射率を比較したグラフが図 2. 4. 1-50 である。このことから、性能の観点では、厚膜グラフェンが最も良いことがわかる。

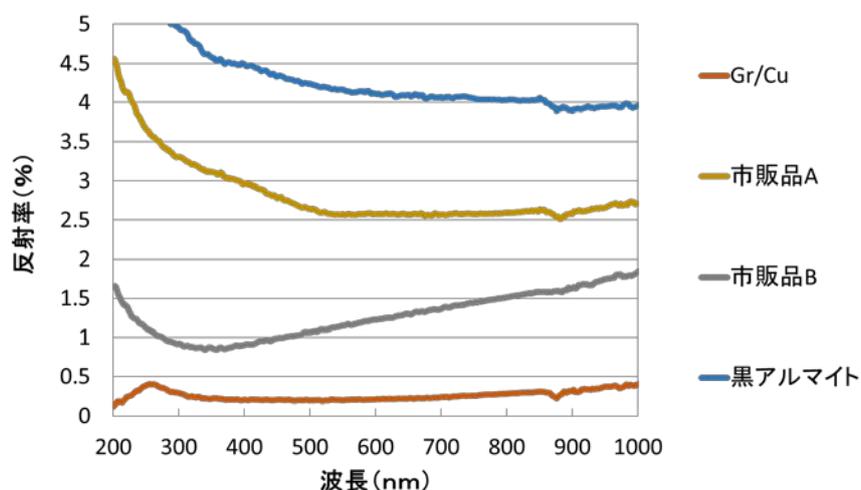


図 2. 4. 1-50 厚膜グラフェンとその他光学部材の反射率比較

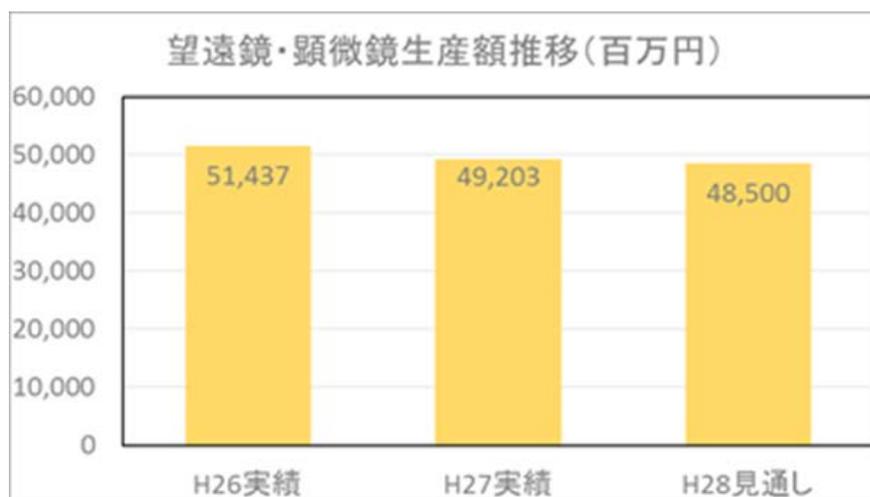


図 2. 4. 1-51 望遠鏡・顕微鏡生産額推移 (一社) 日本機械工業連合会資料

図 2.4.1-51 は望遠鏡・顕微鏡生産額の推移である。減少傾向にあるが、約 500 億円/年の市場がある。望遠鏡部材のうち約 3%が低反射部材として使用される額と仮定すると、5 億円/年の市場が見込める。

その他、光センサの検出部、赤外温度計の校正部材、ガス吸着センサ、大電流用の電子源などの応用が想定される。

○原子層グラフェンの高品質転写技術開発

本項目では、合成されたグラフェン膜の他基材への転写や転写後の表面処理技術などについて、そのさらなる高度化を目指した。

我々はこれまでに、微粘着フィルムを用いた低ヘイズ転写、ロール to ロールによるグラフェンのフィルム貼り合わせおよびエッチング、接着工程でのヘイズ低減、グラフェンへの長寿命ドーピングおよび直接ドーピングなどを新規に開発してきた。これらの技術を最大限に活用し、銅箔上に合成したグラフェン膜をフレキシブルグラフェン透明導電フィルムとしてPETなどの透明フィルムに転写した。このなかで、グラフェン膜をPETフィルムに転写する際、一時的もしくは恒久的にバインダーとして粘着剤や接着剤を使用する。

図2.4.1-52はバインダーで固定されたグラフェン膜表面のSEM像の一例であるが、表面に皺、空隙、銅箔痕などが見られる。これらはグラフェン膜の欠陥と考えられ、グラフェン膜の電気的特性や機械的特性、光学的特性の低下につながると予想される。まず、これら欠陥の発生原因を精査するとともに、粘着剤や接着剤の選定、グラフェン表面への塗布、貼り合わせ法の最適化を進め、欠陥レスの転写方法を確立した。

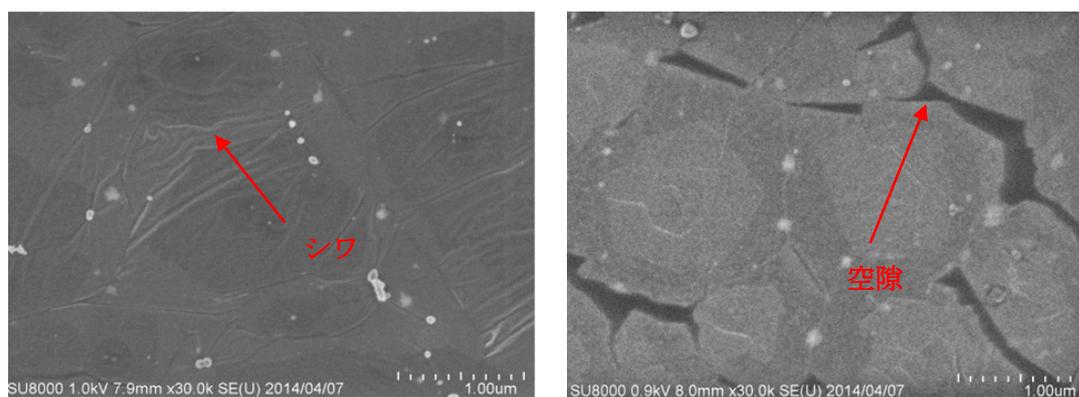


図 2.4.1-52 バインダー表面に固定されたグラフェンの欠陥（皺や空隙）

PETフィルムなどの樹脂基板には転写フィルムを利用したドライ転写が可能であるが、転写フィルムを使ったシリコンウエハーへの転写については転写性に課題がある。ここでは、グラフェンとシリコンウエハーとの界面に注目し、バインダーを導入することにより転写性を高める試みを行った。

転写用基板として酸化膜付シリコンウエハー（SUMCO 製：酸化膜膜厚3000 Å）を用いた。これを1 mmol/L に調製した3-アミノプロピルトリメトキシシラン（APTMS）のメタノール溶液に浸漬させ、110°Cで2時間乾燥させた。プラズマCVD装置で成膜した銅箔上グラフェンを2 cm 角に切り取り、転写フィルムに張り合わせた後、過硫酸アンモニウム水溶液(0.5 mol/L)で銅箔をエッチングした。その後、イオン交換水で十分に洗浄し、転写フィルム上に転写されたグラフェンを得た。続いて、転写フィルム上グラフェンとAPTMSをコートしたシリコンウエハーを貼り合わせ、転写フィルムを取り除くことによりグラフェンをシリコンウエハー上へと転写した。

レーザー顕微鏡により観察したグラフェンの表面を図2.4.1-53 (a) および (b) に示す。(a) はアミノシランバインダー用いて転写したグラフェンである。(a) の画像から得られた酸化膜上のグラフェンの被覆率は99.6%であり、アミノシランバインダーを用いなかった(b)は87.2%であった。また、(a)のシート抵抗は約500 Ωに対し(b)は1500 Ωであった。アミノシランバインダーを導入することにより、従来に比べてグラフェンの被覆率が高く、シート抵抗の値も優れていることから、アミノシランバインダーによるグラフェンの転写性向上に成功した。

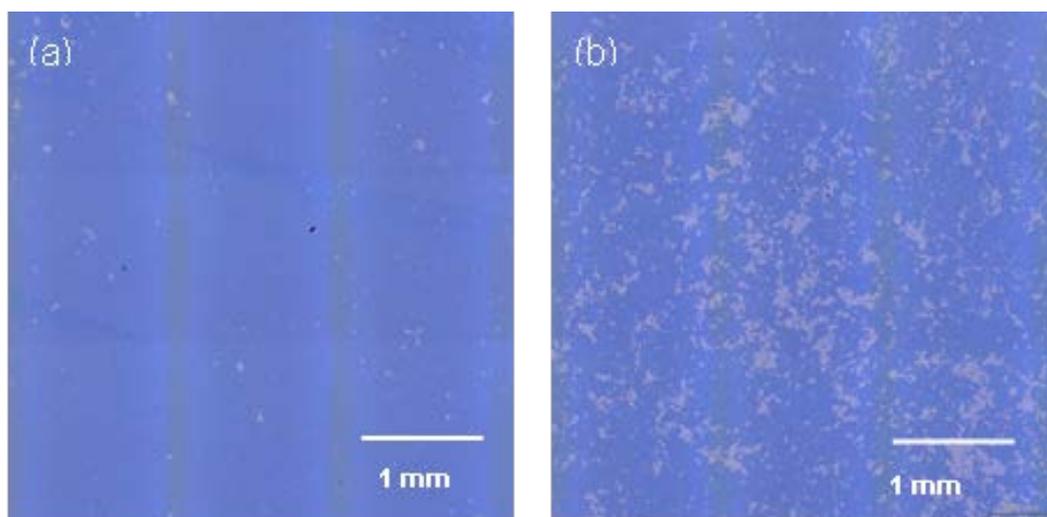


図 2.4.1-53 レーザー顕微鏡により観察した酸化膜付シリコンウエハー上のグラフェン、(a) APTMS 有、(b) APTMS 無

また、我々のプラズマCVDグラフェンを用いた転写フィルムは熱CVD法による転写フィルムに比べて優れた耐屈曲性を示した。これは、我々のプラズマCVDでは、熱CVDとは異なり、3~4層程度の複数層のグラフェン構造を作成可能であることが、耐屈曲性に優れた要因の一つと考えられる。ここでは、今後のさらなる耐屈曲性要求に対応できるよう、グラフェン膜自体の強度や基板との付着状態のコントロールにより、耐屈曲性向上の技術開発も進め、耐屈曲性のある透明導電膜の開発を目的としてグラフェンの耐屈曲性に及ぼす層数の影響についてさらに検討し、市販の熱CVDグラフェンフィルムおよびITOフィルムとの比較を行った。

PETフィルム上のCVDグラフェンへさらにCVDグラフェンを追加転写した。この工程を繰り返すことにより、層数の異なるグラフェンの多層膜を得た。続いて、得られたPET上グラフェンフィルム(20×50 mm)の短辺に幅5 mmの銀ペースト電極を形成した。これをφ12 mmの円筒マンドレルを装着したTYPE-IIのマンドレル試験器(コーティングテスター、COTES)にセットし、180°曲げた状態で30秒保持した後にグラフェンの電気抵抗を2端子法により測定した。市販の熱CVDグラフェンフィルムおよびITOフィルム(177 μm厚)についても同様に測定し、プラズマ処理グラフェンとの比較を行った。なお、グラフェンの層数については、濁度計(日本電色工業、NDH5000)により全光線透過率を測定し、透過率測定結果から層数を見積もった。

グラフェンとITOの耐屈曲性試験を連続して30回おこなったときの抵抗変化率を図2.4.1-54(a)と(b)に示す。グラフェン1層の光吸収率を2.3%と仮定して透過率の結果から算出したプラズマ処理グラフェンと熱CVDグラフェンの層数はともに1層であった。ITOは1回の屈曲で抵抗が急激に増大し、連続30回の屈曲後には外巻で500%、内巻で55%の増加が見られ、グラフェンに比べて非常に大きかった。ITOは曲げに非常に弱いことが示された。一方、グラフェンは曲げに対して非常に耐性があり、外巻1回屈曲時では25~60%程度増加したものの、それ以降の屈曲に対する大きな抵抗増加は見られなかった。特にプラズマ処理グラフェンでは、これらの現象が熱CVDグラフェンに比べて小さかった。さらに、内巻に関してはプラズマ処理グラフェン、熱CVDグラフェンともに抵抗増加は数%でありほぼ変化は見られなかった。内巻に比べて外巻の方が抵抗増加率は大きかったことから、外巻の方がクラック等の欠陥が発生しやすいと考えられる。グラフェンの耐屈曲性が非常に高く、ITOに対する優位性が示された。また、複数回連続屈曲にもかかわらず、特に内巻に関しては屈曲前後における抵抗がほぼ変化しなかったことから、耐屈曲寿命も期待できる。

単層及び追加転写することで作製した層数の異なるグラフェンを1回外巻で屈曲させたときの抵抗変化率を図2.4.1-54に示す。グラフェン層数と抵抗変化率に相間が得られた。層数の違いが耐屈曲性に大きく影響し、グラフェン1層では25%以上であったが、グラフェン層数の増加に伴い抵抗変化率は小さくなった。単層グラフェンに比べて多層グラフェンの方が、抵抗変化率が低く抑えられた。これらの傾向は熱CVDグラフェンよりもプラズマ処理グラ

フェンに顕著に現れた。グラフェンにクラック等は生じるものの多層膜とすることで導電性が確保されたものと考えられる。

一方、熱CVDグラフェンを積層した多層グラフェンは抵抗変化率が40%程度であり、プラズマCVDグラフェンを積層した多層グラフェンに比べて大きかった。熱CVDグラフェンは1層グラフェンを積層したサンプルであり、プラズマ処理グラフェンは2層程度のグラフェンを積層したものである。これらの違いが、両者の抵抗変化率の差となって現れたものと考えられる。

以上、耐屈曲性のある透明導電膜の開発を目的としてプラズマ処理を用いて合成したグラフェンの耐屈曲性試験を行った。その結果、外巻の方が内巻に比べて曲げに対する影響は大きく、グラフェンにクラック等が生じたことによる抵抗増加が見られたものの、グラフェンはITOに比べて非常に高耐性であった。特にプラズマ処理グラフェンは市販の熱CVDグラフェンおよびITOと比べて耐屈曲性に優位性が示された。積層によって多層膜とすることで単層膜に比べ曲げに対する機械的強度が増し、耐屈曲性がさらに向上した透明導電膜が得られた。

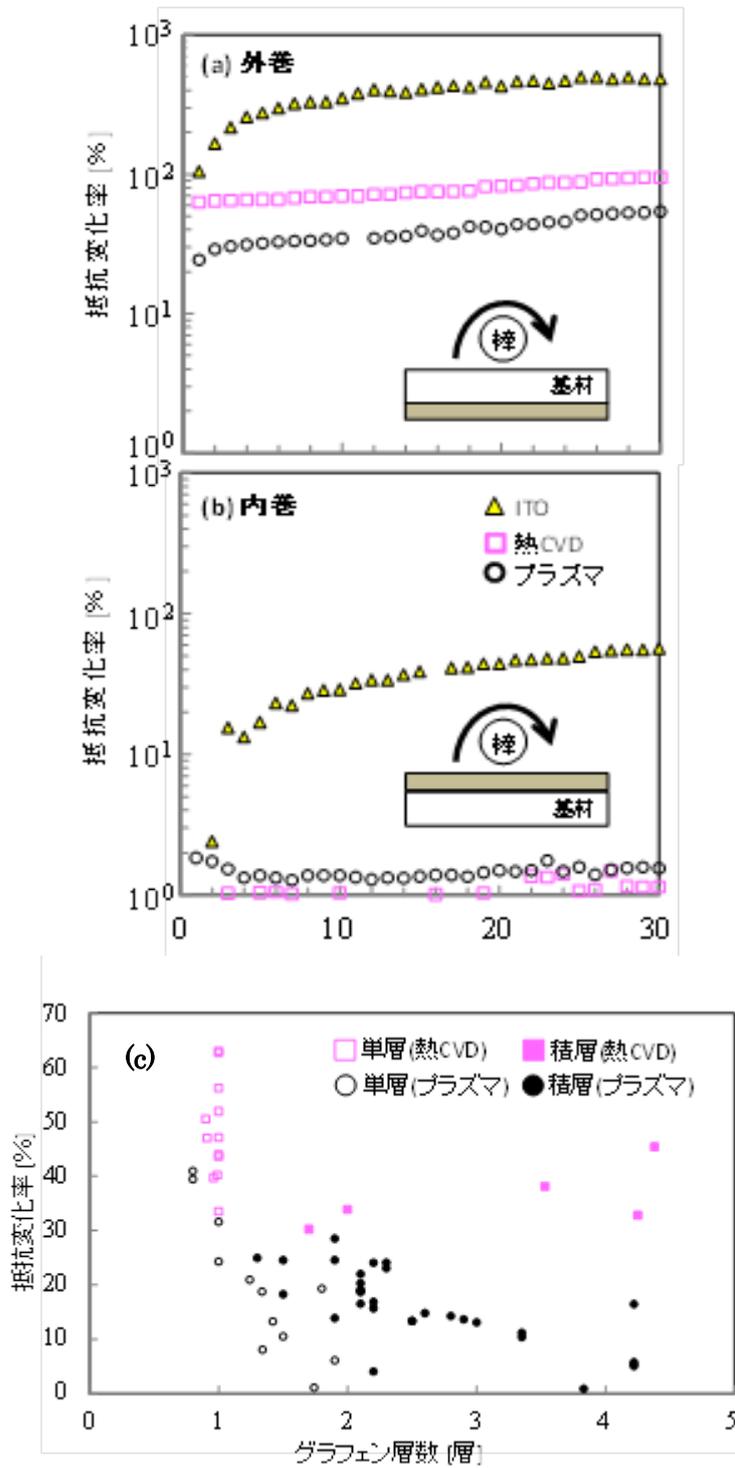


図 2.4.1-54 グラフェンの屈曲性試験結果。(a) 屈曲に伴う抵抗変化率(外巻)、(b) 屈曲に伴う抵抗変化率 (内巻)、(c) グラフェン層数と外巻 1 回屈曲における抵抗変化率

さらに、前項の「ロール to ロール合成技術開発」とリンクして、銅箔等の基板除去技術や貼り合わせ技術を向上させ、高速・高性能の転写要素技術を提供した。

グラフェン原子層フィルムの応用には、グラフェンの表面処理が用途に応じて要求される。ここでは、転写後のグラフェン膜のさらなる低抵抗化のためのドーピング技術の開発を行った。グラフェンのドーピングに関しては、これまでに塩化金や濃硝酸などの処理により電気伝導性を大幅に向上させることに成功している。しかしながら、ドーパントの安定性に大きな課題がありサンプル提供の一つの壁となっている。ここでは、安定して効果を発現するドーパントの探索について開発を進めた。

まず、プラズマ処理を用いて合成した銅箔上グラフェンを転写フィルムに貼り合わせ、過硫酸アンモニウム溶液中 (0.5 mol/l) に浸漬して銅箔をエッチングした。その後、イオン交換水で十分に洗浄し、転写フィルム上に転写されたグラフェンを得た。続いて、転写フィルム上グラフェンとPETフィルム (188 μm 厚) を貼り合わせ、転写フィルムを取り除くことによりグラフェンをPETフィルム上へと転写した。作製したPET上グラフェンをドーパントに浸漬することでドーピング処理をおこなった。グラフェンフィルムおよびドーピング処理グラフェンフィルムについて、手動式非接触抵抗測定器 (NAPSON, EC-80) によりシート抵抗を、濁度計 (日本電色工業, NDH5000SP) により全光線透過率を測定し、透過率測定結果からグラフェンの層数を見積もった。

イソプロピルアルコール (IPA) に溶解したトリフルオロメタンスルホンイミド (TFSI) 溶液中にグラフェンフィルムを浸漬したときの抵抗変化率を図2.4.1-55に示した。ここで、グラフェン1層の光吸収率を2.3%として透過率の結果からグラフェンの層数を算出したところ、本実験下で使用したグラフェンは約2層と見積もられた。TFSIで処理することで、シート抵抗は未処理と比べて約半分減少した。10 mmol/l 以下の濃度域では20~50%の減少、10 mmol/l 以上の濃度では約55%減少し、TFSIの処理効果が得られた。10 mmol/l に浸漬したグラフェンフィルムの抵抗経時変化を図2.4.1-56に示した。40日以上経過してもシート抵抗は増加せず、ほぼ60%であり低抵抗を維持した。また、処理後におけるグラフェンの透過率は95%であり、透明性も維持した。他の濃度で処理したサンプルについても同様の結果が得られた。

以上、グラフェンの導電性向上を目的としてプラズマ処理グラフェンへのドーピングを行った。経時劣化がなく、高透過率を維持したまま、処理前と比べてシート抵抗を約半分にまで減少させ、低抵抗化に成功した。

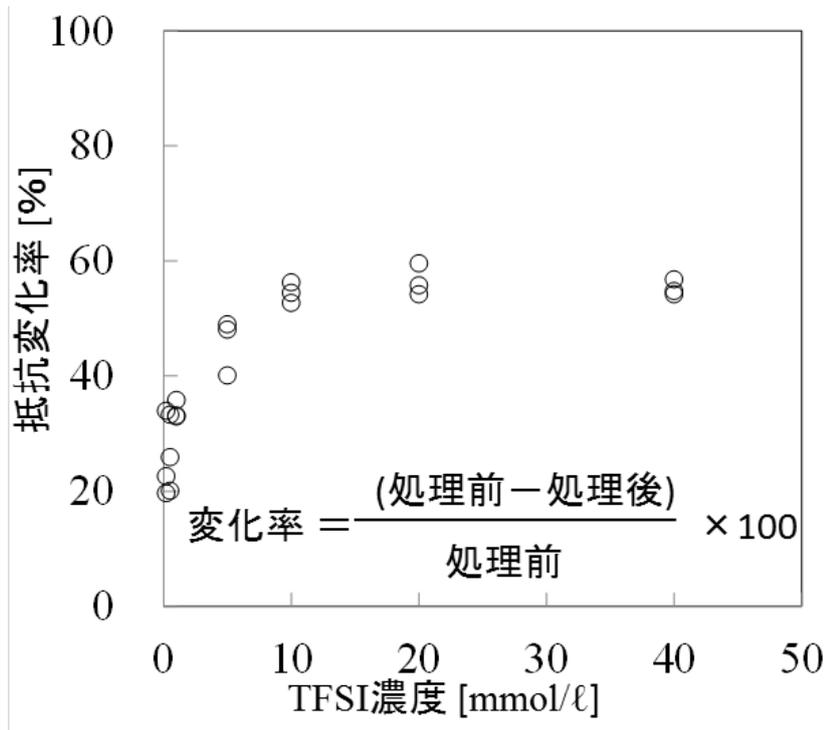


図 2.4.1-55 TFSI 濃度と抵抗変化率

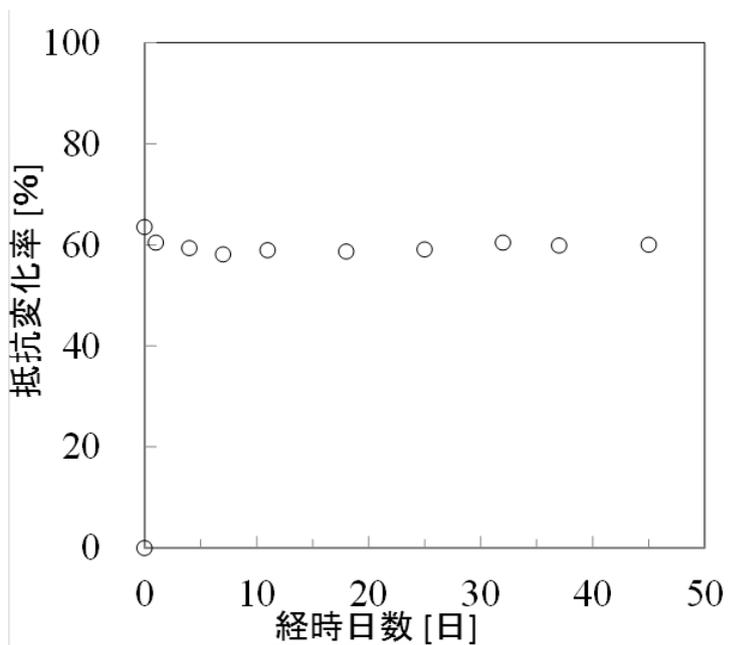


図 2.4.1-56 ドーピング後の抵抗経時変化

2. 4. 2 「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発」

2. 4. 2-1 はじめに

2. 4. 2-1-1 研究開発の背景と目的（開発目標の設定）

（1）単層グラフェンと多層グラフェン

グラフェンは本来グラファイト 1 層の物質を意味し、高い熱伝導度、高いキャリア移動度などの極めて魅力ある物性を有するため世界中で研究開発が活発化している。一方で多層グラフェンという言葉もしばしば使用され、その区別のために単層グラフェン、多層グラフェンと呼ばれている。以下に述べる様に多層グラフェンは工業材料として極めて興味深く、世界中で活発な研究開発が行なわれている。その理由は、工業材料としての観点から単層グラフェンを見た時の課題が多層グラフェンでは克服できる、と考えられるからである。工業材料としてみた場合の単層グラフェンと多層グラフェンの相違点を以下にまとめた。

（1）単層グラフェンを材料として取り扱うには基板を必要とするが、単層グラフェンの物性（例えばキャリア移動など）は支える基板の種類・表面の性質（形状・化学的性質）等によって大きく影響される。一方、多層グラフェンにおいてはこのような問題は発生しない。特に自立膜として取り扱えるような多層グラフェンを作製すれば、基板の影響の問題は完全に解決できる。

（2）幾つかの単層グラフェンの製造方法の中で、グラフェン本来の優れた物性を実現できているのは機械的剥離法のみである。しかしながら、機械的剥離法で得られる試料の大きさはせいぜい数 10 μm であり、そのような材料を工業材料と呼ぶ事は出来ない。一方、銅箔を触媒として用いる熱 CVD 法等の単層グラフェン製造方法を用いれば大面積試料が得られるが、得られる物性は理想的な単層グラフェンの物性からは程遠いものである。

（3）これに対して、理想的な多層グラフェンの物性は単結晶グラファイトの物性であり、その値は単層グラフェンの物性に匹敵する。多層グラフェン（2 層～数 10 層）の製造方法としても熱 CVD 法等の方法が知られており、大面積試料の作製ができる。しかし、これらの方法では層数の増加に従ってその物性は低下する事が知られている。これは銅の触媒作用がグラフェン層の上に形成される層には及ばず、全層において高結晶性のグラフェン層が形成されないためである。

（4）すなわち、多層グラフェンは工業材料として極めて興味深いのが、従来法で理想的な多層グラフェンの物性値を実現する事は極めて難しく、従来の手法とは異なる新たな多層グラフェンの作製手法を考える必要がある。

以上の様に、我々はグラフェンを工業的に魅力ある材料とするためには、優れた物性値を持つ大面積の多層グラフェンを作製する事が一つの方法であると考察した。

(2) 厚さと物性値の目標

グラフェンの工業的な応用展開を考えるには、どのような厚さ（層数）の多層グラフェンを開発目標に設定するかが重要となる。現在、何層までを多層グラフェンと呼び、何層以上をグラファイトと呼ぶかについては学問的に明確な区別は無い。そのために我々は、まずどのような厚さ（層数）の多層グラフェンを開発すればどのような物性が得られると推定されるかについて検討した。

最初にグラフェンのキャリア移動度特性と電気伝導度の温度依存性を例として、グラフェン層の増加に伴う特性変化について考察した。単層グラフェンの最も魅力ある物性であるキャリア移動度（室温）は $40000 \sim 4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と報告されており、（文献：J-H. Chen, et al., Nature Nanotech., 3, 206(2008)、K. S. Novoselov, et al., Nature 423, 197(2005)等）これは単層グラフェンの特徴的な Dirac - cone 型のバンド構造に基づいて有効質量が極めて小さい事による。一方、最高品質のグラファイト結晶における a-b 面方向でのキャリア移動度 (μ) の最高値は $14000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。（文献：D. E. Soule, Phys. Rev., 112, 698, 708(1958)）これに対して多層グラフェンのキャリア移動度は 2 層～8 層では $2000 \sim 4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、9 層では $10000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と報告されており、2 層以上で急激に移動度特性が低下し、その値は高品質グラファイトと比較しても低い。（文献：K. S. Novoselov, et al., Science 306, 22, 666(2004)）

また単層グラフェンの場合、電気伝導度の温度依存性はほとんど無いが、2 層グラフェンでは半導体的な温度依存性に急変する事が知られている。温度特性は層数の増加と共に高品質グラファイトの金属的な特性に近づき、20 nm 以上の厚さになるとほぼグラファイトの値に一致する。（文献：Y. Zhang, et al., APL, 2005, 86, 073104）これは 2 層グラフェンではそのバンド構造が単層グラフェンに比べて大きく変化し、その後数増加に従い次第にバンドの重なりが増加する事に拠って、グラファイトと同様な金属的な性質が現われる事によっている。すなわち、少なくとも 20 nm 以上の高品質な多層グラフェンを開発すれば単結晶グラファイトと同等で単層グラフェンに匹敵する電気・電子特性を得られると考えられる。

次に熱的性質について考察した。グラファイトやグラフェンの熱的性質はほとんどフォノンによって記述できるが、単層グラフェンの熱伝導度は $5000 \sim 2000 \text{ W/mK}$ と報告されており極めて高い値であると報告されている。（文献：Balandin, A. A. et al., Nano Lett., 8, 902(2008)等）ただし、この値はラマンスペクトルのシフトから間接的に計算されたもので直接その熱拡散率を測定したものではない。一方、2～20 層の範囲の多層グラフェンの熱伝導率は同じラマンスペクトルを用いた間接法では $2000 \sim 1300 \text{ W/mK}$ （文献：A. Balandin, Nature Material, 10, 569 (2011)）、加熱による直接測定法では $600 \sim 300 \text{ W/mK}$ と報告されている。（文献：W. Jang, et al., Appl. Phys. Lett, 103, 133102(2013)）、この様に 2～20 層の多層グラフェンでは熱伝導度は大きく低下する事が知られている。これに対して最高品質のグラファイト結晶の a-b 面方向の熱伝導度は 1950 W/mK である（文献：Klemens, P,

G and J. Wide Bandgap Materials, 7(4), 332 (2000) 等)。すなわち 2~20 層の多層グラフェンの熱伝導度は理想的なグラファイトの熱伝導度と同等以下になる事が分かる。したがって、熱的性質の観点からもすぐれた熱特性を実現するためには、20 nm 以上の厚さの多層グラフェンが好ましい事が分かる。

この様に、単層グラフェンの電気・電子物性や熱物性は 2 層になると劇的に低下し、層数の増加に従いその物性は向上してグラファイトに近づく。多層グラフェンとは「複数枚のグラフェン層が積み重なったもの」で、それはグラファイト超薄膜に他ならない。従って、多層グラフェンにおいては単結晶グラファイトと同等の優れた電気・電子物性値や熱物性値を多層グラフェンで実現する事が目標となり、そのためには 20 nm 以上の多層グラフェンを実現する事が必要であると結論した。

次に、工業材料としての観点から好ましい多層グラフェンの厚さを検討した。工業材料として自由に取り扱い、基板を必要としない多層グラフェンと言う本研究開発の目的を考えると自立膜である事が必須であると考えた。過去の検討から自立膜として取り扱える最も薄い炭素膜は 100 nm 以上であると推定されたため、多層グラフェンの開発目標を 100 nm 以上とする事とした。

(3) 高分子焼成法

次にどの様な方法で高品質多層グラフェンを実現するかについて検討した。グラファイト（黒鉛）は優れた耐熱性、高電気伝導性、高熱伝導性などの性質により産業界において広く使用される工業材料である。グラファイトは古くから知られた工業材料であるが、その物理的な性質は結晶構造に大きく依存し、グラファイト持つ極限物性の発現には典型的な sp^2 結合のみからなる構造を実現する必要がある。しかしながら sp^2 結合のみからなる完全な（単結晶に相当する）グラファイトを工業的に実現する事は極めて難しく、高品質グラファイトの製造方法としては、液相（熔融金属）から作製する K i s h グラファイト、気相から作製する H O P G (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)、固層法（高分子の焼成による方法）が知られているだけである。H O P G や K i s h グラファイトが小型ブロックや鱗片状の結晶としてしか得られず、極めて高価格であるのに対して、高分子固相法（以下高分子焼成法）では大面積フィルムが作製出来、それらはすでに重要な工業材料となっている。

表 2.4.2-1 単層グラフェンと最高品質グラファイトのキャリア移動度、熱伝導度、ヤング率と他の材料の物性との比較

	単層グラフェン (機械的剥離法)	グラファイト (最高品質)	他材料との比較
キャリア移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	40000 ~4000	14000 ~10000	InAs: 40000 Si: 1500(e), 450(p) Cu: 16
熱伝導度 (W/mK)	5000 ~1000	1950	Diamond: 2000 Cu: 400 Si: 168
ヤング率 (GPa)	1500	1050	Si: 190

高分子焼成法は本プロジェクトの担当者の一人である村上によって、1986年に発明され、(文献: M. Murakami, et al., Appl. Phys. Lett., 48(23), 9, 1594(1986)) その後多くの研究報告がなされた。現在、高品質グラファイトになる高分子として、約10種類の芳香族ポリイミド、ポリオキサジアゾール、ポリパラフェニレンビニレン等が知られている。中でもポリイミドは最も多くの研究が成され、得られたグラファイトの物性や原料の影響について多くの文献がある。高品質グラファイトに転化できる芳香族ポリイミドの中でも、Kaptonとして知られるPMDA/ODA型ポリイミドは最も良く研究された高分子である。(文献: 村上睦明、(独)日本学術振興会 炭素材料 第117委員会『炭素材料の新展開』p343(2007))

この様に高分子焼成法は工業的に極めてすぐれた方法であるが、従来この方法によって工業的に製造できるグラファイトフィルムの厚さは75 μm ~10 μm の比較的狭い範囲に限られていた。75 μm 以上の厚さの高品質グラファイトフィルムの作製は極めて困難で、その原因は、高分子でのグラファイト化がその表面から進行するために、フィルム内部までグラファイト構造を発達させる事が非常に難しいためである。一方、10 μm 以下の厚さのグラファイトは、原理的には高品質グラファイトを作製するという点からは有利に働くと考えられるが、その製造技術が極めて難しいために現在まで商品化はされていなかった。

我々はこの様な高分子焼成法に注目し、この手法を高度化する事によって限りなく単結晶に近い物性を持つ高品質多層グラフェン(グラファイト超薄膜)の作製を目標とする事とした。また、その目標値を3 μm 以下とする事とした。3 μm 以下とした理由は10 μm ~3 μm の範囲の厚さは従来技術の改良で何とか対応が可能であるが、3 μm 以下の厚さの多層グラフェンの開発には全く新しい技術開発を必要とする、と考えた事による。

この様な考察から、先に述べた工業材料としての(自立膜としての)要請から100 nm以上の厚さと言う点を考慮して、本研究開発における多層グラフェンの開発目標を100 nm~3 μm とした。この様に、多層グラフェン(グラファイト薄膜)は「単層グラフェンの工業材料としての課題を解決する」という観点から、また、「グラファイトの持つ極限物性を実現

する」と言う観点から非常に興味深い材料である。しかしながら、その様な多層グラフェンはその製造が極めて困難であるために現在まで実用化されていなかった。本テーマでは、厚さ 100 nm～3 μm の範囲で、最高品質のグラファイト結晶と同等の物性を持つ多層グラフェン（グラファイト超薄膜）材料製造技術を確立する事を最終目標とした。

2. 4. 2-1-2 目標の概要

本研究開発項目②ので定めた開発目標は下記の通りである。

目標 (b-1) : 厚さ 2 μm ～3 μm の範囲、面積 A5 サイズ以上、面方向のキャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンの工業的製造技術の開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。

目標 (b-2) : 厚さ 1 μm ～2 μm の範囲、面積 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンの開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし、大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。

目標 (b-3) : 厚さ 100 nm～1 μm の範囲、面積 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 以上、キャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンの開発、耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証を行う。

目標 (b-4) : 多層グラフェンの結晶性の指標として荷電変換膜等の加速器用途としての強度(耐久性)および機械的特性とキャリア移動度の相関を得ることで、目標(キャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上)の妥当性を評価する。

2. 4. 2-1-3 得られた成果の概要

(1) 目標 (b-1) について :

芳香族ポリイミドを用い、厚さ 2 μm ～3 μm の範囲で面積 A5 サイズ以上、面方向のキャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンを開発し、その工業的製造技術を確立した。また、この厚さ領域の多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。また、層間熱接合部材として極めて優れた特性を持つ事を明らかにした。

(2) 目標 (b-2) について :

芳香族ポリイミドを用い、厚さ 1 μm ～2 μm の範囲で面積 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンを開発し、その工業的製造技術を開発した。また、この領域の厚さの多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。

(3) 目標 (b-3) について :

ポリベンゾオキサジン類、BBL、および芳香族ポリイミドを用い、厚さ 100 nm～1 μm の範囲、面積 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 以上、キャリア移動度 10,000 cm^2/Vs 以上の多層グラフェンを開発した。また、この厚さ領域の多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅

と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。

(4) 目標 (b-4) について :

キャリア移動度 $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の特性を持つ多層グラフェンの荷電変換膜等の加速器用途として試料提供を行い外部評価を行なった。その結果、厚さ $3 \mu\text{m} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の多層グラフェンが荷電変換特性、耐久性においても極めて優れた特性を持つ事が確認された。

(5) その他の成果

以上の目標に加えて、本研究開発によって得られた他の成果を以下にまとめる。

(1) 厚さ $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲、厚さ $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲、厚さ $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の多層グラフェンについて、高品質化の取り組みによって、膜面 (a-b面) 方向の電気伝導度 25000 S/cm を達成した。この値は最高品質のグラファイトの電気伝導度値に相当する。

(2) 厚さ $0.9 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲の多層グラフェンについて、その高品質化の取り組みによって、a-b膜面方向の熱伝導度、 2000 W/mK を達成した。厚さ $100 \text{ nm} \sim 0.9 \mu\text{m}$ 未満の範囲の多層グラフェンについては 1900 W/mK 以上に相当する熱拡散率を達成した。これらの値は最高品質のグラファイトの熱伝導度値に相当する。

(3) 原料高分子膜の製造に関し、最終的に得られる多層グラフェンの厚さを考慮して (原料高分子の約 $1/2$ の多層グラフェンが得られる) $6 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さの芳香族ポリイミド膜の工業的製造技術を確立した。

(4) ポリベンゾオキサジン類を用い、製膜溶液濃度とスピン回転数の制御により $200 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の膜厚制御が可能となった。これにより膜厚 $1 \mu\text{m}$ 以下の多層グラフェン膜の製造条件を明らかにした。

(5) ポリマー溶液に用いる溶媒の種類を変えることによって、BBLポリマーから作製する $1 \mu\text{m}$ 以下の超薄膜多層グラフェンの炭素網面の水平配向・垂直配向を制御できる事、またその配向を制御している因子について明らかにした。

(6) 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最適化を行い、高品質化と製造上の課題を解決した。

(7) 多層グラフェンの平坦化法を検討し、皺、凹凸、ブツなどのない平坦試料の作製方法を開発した。

(8) 精密熱抵抗測定装置を用いて多層グラフェンの層間熱接合特性を測定し、層間熱接合材 (TIM) として極めて優れた特性を持つ事を明らかにした。

(9) 多層グラフェンのレーザー微細加工によって作製した電極作製 (厚さ $0.7 \mu\text{m}$ 、電極幅: $30 \mu\text{m}$ 、電極長さ: $150 \mu\text{m}$) の耐電流密度は $1.1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ であり、同じサイズの銅線とほぼ同等である事を明らかにした。

(10) 高エネルギー加速器分野における特性、耐久性評価を行なった。その結果、非常に優れた特性を持つ事を明らかにした。

2. 4. 2-2 高分子焼成法と高分子薄膜製造法の開発

2. 4. 2-2-1 高分子焼成法の概要

ここでは、高分子焼成法に関する技術説明と本研究開発で検討した高分子薄膜作製技術の検討結果について記載する。図 2.4.2-1 には高分子焼成による多層グラフェン作製プロセスの概要を示す。高品質多層グラフェン作製には高分子薄膜作製技術の開発、熱分解プロセスの制御、最適炭素化プロセスの開発、最適グラファイト化プロセスの開発など、多くの要素技術が必要となる。その内、原料高分子薄膜は最終的に得られる多層グラフェンの品質に大きく影響するため、高分子薄膜作製技術の開発は高品質多層グラフェン製造のために最も重要なプロセスの一つである。

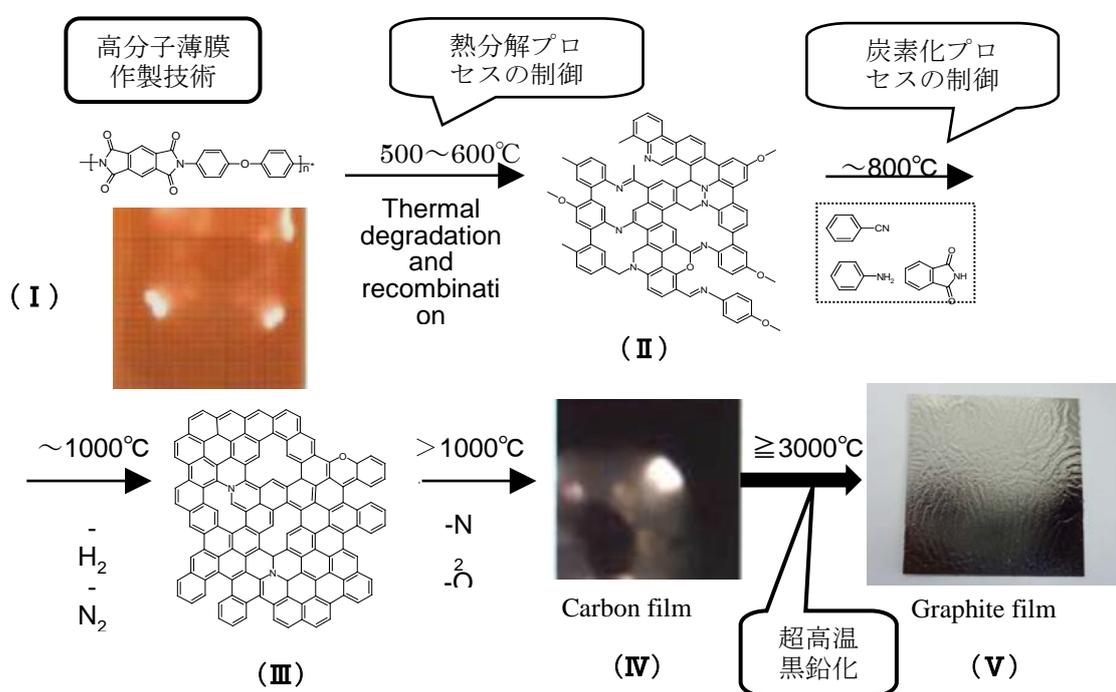


図 2.4.2-1 高分子薄膜からグラファイト形成に至る、高分子焼成による多層グラフェン作製法の概略

2. 4. 2-2-2 高分子薄膜作製技術開発の目標と結果の概要

高分子焼成法によって目標の物性を有する多層グラフェンを作製するためには、原料高分子の種類、厚さ、均一性、原料高分子の結晶性・配向性、純度などを精密に制御する必要がある。無論、これらの原料の性質に加えて原料高分子膜に付着する埃、製造プロセスにおいて発生する皺などの制御も重要である。したがって、これらの点を考慮しつつ最適な高分子原料を選定し、原料高分子の化学構造および高次構造の制御を行い、その高分子薄膜調製技術を確立する事が必要となる。以下、各年度において達成された成果の概要について記載する。

平成26年度には縮合多環芳香族系の高分子化合物について、その化学構造設計に立ち戻った検討を行った。従来用いてきたPMDA/ODA型ポリイミドに加えて、新規芳香族ポリイミド、さらにベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーに代表される縮合多環芳香族高分子を取り上げた。これらの高分子は、グラファイト前駆体として優れた性質を持つことから、高品質多層グラフェンとなることが期待された。また、高分子焼成法では、基本的に原料高分子の膜厚によって多層グラフェンの層数制御を行う事から、厚さや重量の減少を考慮して、従来のキャスト法やスピコート法による製膜方法の高度化についても検討した。その結果、新規組成の芳香族ポリイミドにおいて良好な結果を得る事ができた。さらに、厚さ4~6 μm のPMDA/ODA型高分子薄膜の工業的製造プロセスを検討し、その製造手法を確立した。

平成27年度は、2~3 μm 厚さのポリイミド薄膜の製造プロセスの確立に取り組み、その工業的な製造プロセスを確立した。また、新たな高分子材料としてポリベンゾオキサジン類(PBO)についても検討した。

平成28年度は、さらに薄い1~2 μm の厚さのポリイミド薄膜の製造方法の確立に取り組みその製造方法や、基板上での薄膜調製技術を検討した。また、PBO類については製膜溶液濃度とスピン回転数の制御により60 nm~500 nmの範囲の膜厚制御が可能となった。

2. 4. 2-2-3 ポリイミドの合成

(1) 原料のポリイミドの分子構造

芳香族ポリイミドを合成する場合には、ジアミンとカルボン酸二無水物との反応で得られるポリアミック酸をガラスなどの基板上にキャストし、これをイミド化する。このようなイミド化反応は熱キュア法、化学キュア法のいずれかの手法で行う事が出来る。イミド化反応は水が脱離する縮合反応であって、反応過程でのフィルムの収縮による応力で高分子は自然に配向させる事が出来る。ポリイミドの分子配向度は分子構造のみでなくキュア法やフィルムの厚さによっても異なり、一般に厚さ1 μm ~125 μm の範囲では薄いフィルムの方が高い配向性が得られる事が知られている。

高分子の分子配向性は高分子フィルムの複屈折率によって評価される。原理的には本研究開発において、高分子膜に使用される原料高分子は成膜性を有し、焼成により良質の黒鉛になるものであれば特に限定はされない。しかし、剛直な構造の高分子構造を持つほどポリイミド膜の配向性が高くなり優れた特性のグラファイトが得られやすい事から、本稿では芳香族ポリイミドフィルムとして主にPMDA-ODA型ポリイミドを用い、さらに必要に応じてODAの部分を変化させた。なお、PMDAは3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)の略である。

このようなカルボン酸二無水物とアミン類を用いる理由は、得られるポリイミドフィルムが高い複屈折率を持った高結晶性のフィルムであり、製膜時の分子配向によって機械的強

度に優れた剛直なフィルムとなる事である。また、多層グラフェンの工業的な製造方法の確立には原材料が安価で入手し易い事が必要条件であるが、これらの原料はその様な条件を満たしている。なお現在、10 μm ~125 μm 程度の厚さのPNDA/ODA型ポリイミドフィルムが量産化されているが、本研究開発の目的である0.1 μm ~3 μm の厚さの多層グラフェンを得るためには、およそ0.2~6 μm の厚さのポリイミド膜が必要となる。

(2) ポリアミド酸の合成

ここでは、前記酸二無水物とジアミンからポリアミド酸を調製する標準的な方法について述べる。まず、酸二無水物とジアミンを有機溶媒中に溶解させ、得られたポリアミド酸の有機溶媒溶液を制御された温度条件下で、上記の酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌する。芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンからポリアミド酸を調製するために特に好ましい重合方法として必要に応じて次のような方法を用いた。

(1) 芳香族ジアミンを極性有機溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合させる。

(2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを極性有機溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる。

(3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを極性有機溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いてここに芳香族ジアミン化合物を追加添加後、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合させる。

(4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を極性有機溶媒中に溶解、または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる、

(5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を極性有機溶媒中で反応させて重合させる。

本研究開発においては、前記ポリアミド酸溶液の濃度を10~30 wt%とした。これは、この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る事が出来るためである。ポリアミド酸溶液の濃度が低すぎると十分は分子量の高分子とならず、得られるポリイミド膜の強度が十分でない場合があり、また粘度が低すぎてポリイミド膜の製膜が困難となる場合もある。一方、ポリアミド酸溶液の濃度が高すぎると粘度が高くなり過ぎるために、ポリイミド膜の製膜が困難となる。前記ポリアミド酸溶液中の酸二無水物とジアミンは実質的に等モル量にすることが好ましく、モル比(酸二無水物 : ジアミン)は必要に応じて1.1 : 1~1 : 1.1とした。ポリアミド酸を合成するための溶媒としてはN,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを用いた。

(3) ポリイミドの合成

ポリイミドの製造方法としては、前駆体であるポリアミド酸を加熱によりイミド化を行う熱キュア法や、ポリアミド酸に無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピリジン等の第3級アミン類をイミド化促進剤として用い、イミド化を行うケミカルキュア法がある。本研究開発では目的と必要性に応じて両方法を用いた。その理由は品質の良い黒鉛膜を得やすいという観点からはケミカルキュア法が好ましい事が知られている事、また一方で、熱キュア法には加熱しなければイミド化が起こり難いので、時間をかけてポリイミドの製膜を行いたい場合にも比較的容易に使用できるためである。スピンコート法のように製造プロセス上の自由度が高い方法を用いる場合には熱キュア法の方が便利である。

例えば、ケミカルキュアによるポリイミド膜の製造法は以下のように行った。まず上記ポリアミド酸の有機溶媒溶液に化学量論量以上の脱水剤と触媒量のイミド化促進剤を加え、アルミ箔等の支持基板やPET等の高分子膜、ドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延又は塗布して膜状とし、加熱により有機溶媒を乾燥させることにより、自己支持性を有する膜を得た。次いで、これを更に加熱して乾燥させつつイミド化させ、ポリイミド膜を得た。加熱の際の温度は150℃から550℃の範囲である。一方、熱キュア法の場合には、イミド化促進剤を加えず単純に加熱によりイミド化を行い、その加熱温度は250℃から550℃の範囲である。

2. 4. 2-2-4 ポリイミド薄膜の調製

(1) 熱硬化法と化学硬化法

ポリイミド薄膜は銅箔、アルミ箔、石英板、グラッシーカーボン（GC）板などの基板上へバーコーターやスピンコーターを用いてポリアミド酸の膜を形成し、加熱してイミド化させて基板付きポリイミド膜を作製する。以下に、多層グラフェン作製にとって非常に重要な製膜プロセスの詳細について記載する。

原料の観点から見た炭素化・グラファイト化実験における第一の注意点は、炭素化・グラファイト化の反応が高分子の化学構造と熱処理プロセスのみでは決まらないと言う点である。これらの反応は高分子の配向性、結晶性、フィルムの厚さなどの多様な物理的因子によっても影響され、極端な場合には試料の置き方などの条件にも影響される。したがって多層グラフェン作製のためにはポリイミド薄膜作製技術の確立が不可欠である。

代表的な高分子膜の作製にはキャスト法とスピンコート法がある。キャスト法は大面積高分子薄膜の作製には適した工業的にも優れた方法であるが、精度良く高分子超薄膜を作製する事は困難である。一方、スピンコート法は大面積膜の作製などの工業的な観点からはキャスト法より劣るが、ワニス濃度や回転数により再現性良い高分子超薄膜の作製が可能であるという利点がある。

また、ポリイミド膜作製にはすでに述べた様に、熱硬化法と化学硬化法があり、現在25 μm ~125 μm 程度の厚さのPMDA/ODA型ポリイミド膜は、もっぱら化学硬化法で作製されている。これは化学硬化法で作製した方が高強度・高結晶性の膜となるためである。またこの様な厚さ範囲のポリイミドでは化学硬化法で作製した膜の方が高品質グラファイトを与える事が知られている。これは化学硬化法で作製したポリイミドフィルムの方が分子配向性が高く、それが最終的なグラファイト品質へ影響するためであると考えられている。一方で、化学硬化法は、①膜厚と硬化時間の制御が難しい、②希釈により低分子量しやすいなどの課題があり、化学硬化法で10 μm 以下のポリイミド薄膜を作製する事は容易ではないと考えられていた。

本研究開発の開始時点では、本研究の様なポリイミド超薄膜において化学硬化法と熱硬化法の製造方法の差がどの様に多層グラフェンの品質に影響するかは分かっていなかった。そこで我々は、最初にスピンコート法を用いて、熱硬化法と化学硬化法による薄膜作製を行い、得られたPMDA/ODA型ポリイミド薄膜の作製結果と黒鉛化の結果を検討した。

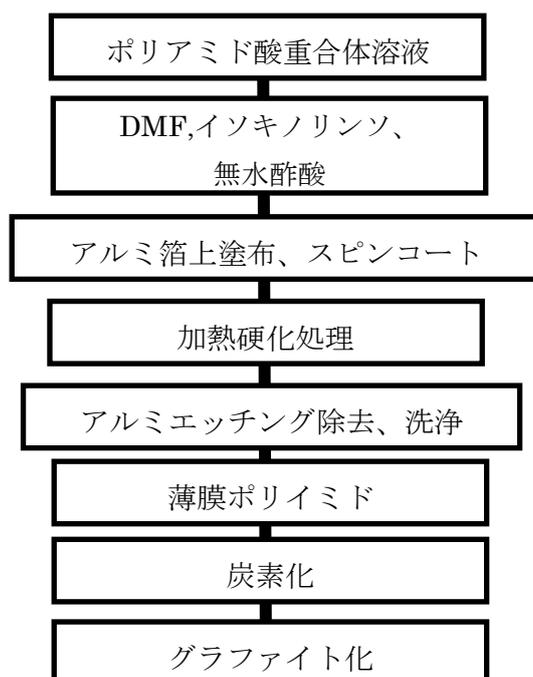


図2. 4. 2-2 化学硬化法によるポリイミド薄膜の製造プロセス

図2. 4. 2-2には一例として化学硬化法によるポリイミド薄膜の製造プロセスを記載した。化学硬化におけるスピンコート製膜条件は、①PMDA/ODA型ポリイミドワニス使用、②DMF、硬化剤を加えて希釈、③攪拌後すぐにアルミ箔上にスピンコート、④加熱硬化、⑤エッチング処理、と言うプロセスで行なう事が出来る。このスピンコート条件を変更する事により厚さの異なるポリイミド薄膜を製造する事が可能である。

得られたポリイミド薄膜をアルミ基板から剥離し、炭素化、グラファイト化の処理を行った。炭素化、グラファイト化のプロセスの詳細は2.4.2-3において述べるが、例えば、炭素化、グラファイト化の条件は、①500、550、600°Cの3条件で加熱処理、②アルミフォイルエッチングにより除去、③1400°Cで炭素化、④2900°C、10分、グラファイト化、⑤必要に応じてさらに高温でのグラファイト化、と言うものである。

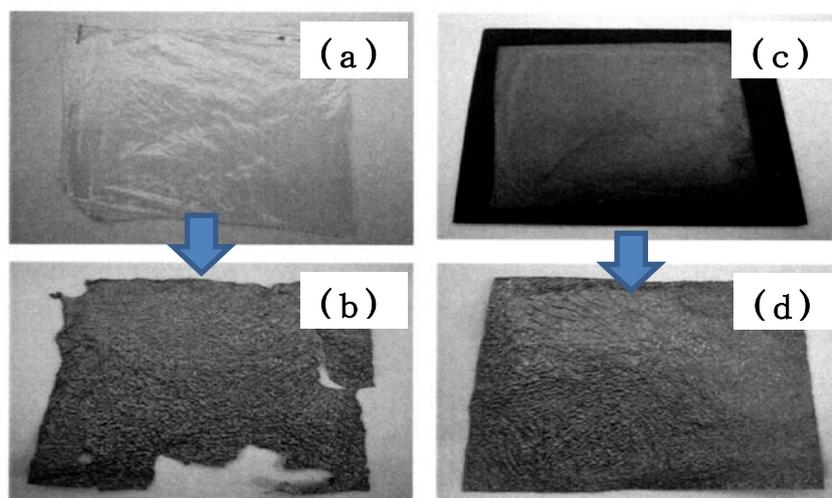


図2.4.2-3 (a)熱硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜、(b)2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン(膜厚:0.2 μm)、(c)化学硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜、(d)2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン(膜厚:0.3 μm)

一例として、図2.4.2-3には熱硬化法、および化学硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜の写真((a)、(c))。および、2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン試料の写真((b)、(d))を示す。

図2.4.2-4には2900°Cで作製した多層グラフェンの表面写真とラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルの結果は、熱硬化法による試料も、化学硬化法による試料のいずれも良質なグラファイトに変換されている事を示している。また、図2.4.2-5には同じく断面写真を示す。断面写真の結果はいずれの多層グラフェン膜においても膜面方向に層状構造の発達を観測された。このような層状構造は得られたグラファイト膜が高い配向性を持っている事を示している。これらの結果から、いずれの試料でも膜面方向に配向した良質なグラファイト膜が形成されている事が分かった。

ラマンスペクトルの結果からは熱硬化法と化学硬化法による多層グラフェン物性への影響差が認められなかったので、電気伝導度の測定を行った。その結果を表2.4.2-2に示す。電気伝導度の値においても熱硬化法と化学硬化法の優位な差は認められず、いずれの試料においても高品質の多層グラフェンが形成されている事が分かった。この事から本研究開発においては、2 μm以下のポリイミド超薄膜の作製には必要に応じて化学硬化法と熱硬化法を併用する事にした。

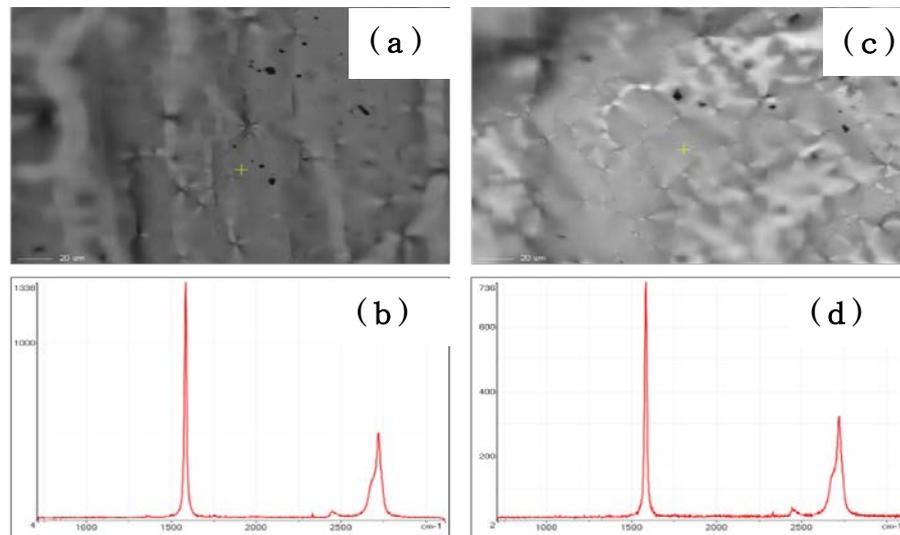


図2.4.2-4 (a)熱硬化法によるポリイミド膜を用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(b)ラマンスペクトル、(c)化学硬化法によるポリイミド膜を用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(d)ラマンスペクトル。

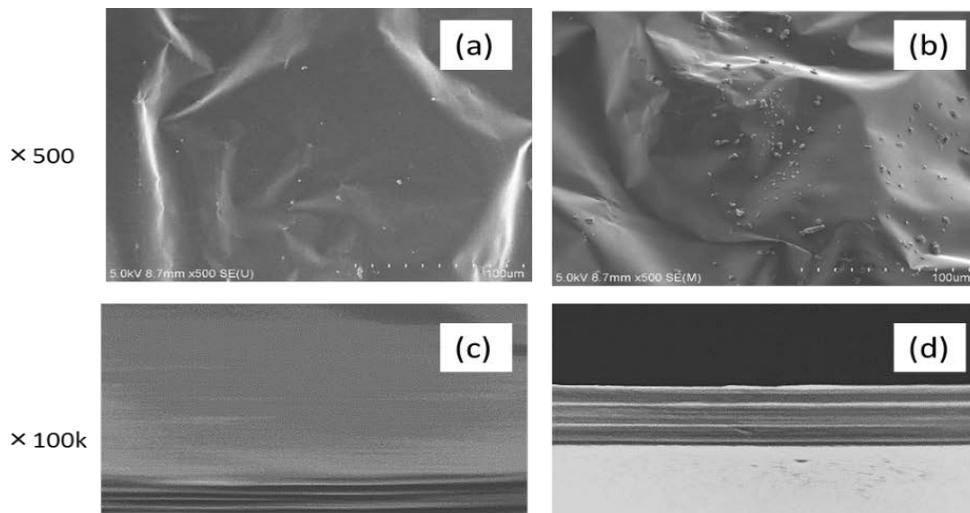


図2.4.2-5 (a)熱硬化法によるポリイミドを用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(c)断面SEM写真、(b)化学硬化法によるポリイミドを用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(d)断面SEM写真。

表2.4.2-2 熱硬化法、及び化学硬化法によって作製した、PMDA/ODA型ポリイミドを2900℃、および3100℃で処理して得られる多層グラフェンの電気伝導度

原料ポリイミド		処理温度(HTT) (°C)	膜厚 (μm)	電気伝導度 a-b面(S/cm)
PMDA/ODA型	熱硬化	2900	0.2	15600
	化学硬化	2900	0.3	13100
	熱硬化	3100	0.3	13800
	化学硬化	3100	0.3	14800

(2) 化学重合・スピコート法

化学硬化法は現在ポリイミド膜の製造プロセスで量産に広く使用されている方法である。しかしながら、キャスト製膜法による化学硬化法の場合、2 μm が安定製造できる薄さの限界であると考えられている。そこで、スピコート製膜法をもちいて化学硬化法による製膜を試みた。スピコート法は大面積化には不利であるが1 μm 以下の薄膜作製が可能である。技術課題は硬化時間の制御、膜厚の制御が難しく希釈により低分子化し易い事である。

加熱硬化温度を500℃、550℃、600℃とし、ポリイミド膜作製時の硬化温度の影響を検討した。図2.4.2-6には膜厚が0.7 μm 程度の場合の硬化後の写真と、加熱硬化温度の異なるそれぞれのポリイミド膜を2900℃で処理して作製した多層グラフェン膜の写真を示した。

また、図2.4.2-7には2900℃で処理して作製した多層グラフェン試料のSEM写真と、さらに3100℃で処理した各試料のSEM写真を示す。いずれのポリイミド膜を用いても多層グラフェンの作製が可能であった。得られた多層グラフェンには多くのシワが観察されたが、3100℃処理により表面シワが緩和される傾向にある事が分かった。

次に、化学硬化法でさらに薄いポリイミド膜の作製を試み、得られたポリイミド膜を用いて多層グラフェン膜（膜厚0.4 μm ～0.2 μm ）を作製した。図2.4.2-8には得られたポリイミド膜と多層グラフェン膜（2900℃処理後）の写真を示した。また、図2.4.2-9には2900℃処理後の多層グラフェン試料のSEM写真と、さらに3100℃で処理した各試料のSEM写真を示す。0.2 μm ～0.4 μm の試料では3100℃処理によっても表面シワが緩和される傾向は観察されなかった。図2.4.2-10には本検討で作製したいろいろな厚さ（それぞれの多層グラフェン（3100℃作製））の断面SEM写真を示す。図2.4.2-10の結果はいずれの試料においても面方向の層構造が観察され、良質な面方向の配向が実現されている事を示している。

作製された多層グラフェンの電気伝導度測定の結果、製膜温度の影響、膜厚の影響は小さく、3100°Cでの処理により23000 S/cm~24000 S/cm の高い電気伝導度が実現できる事が分かった。

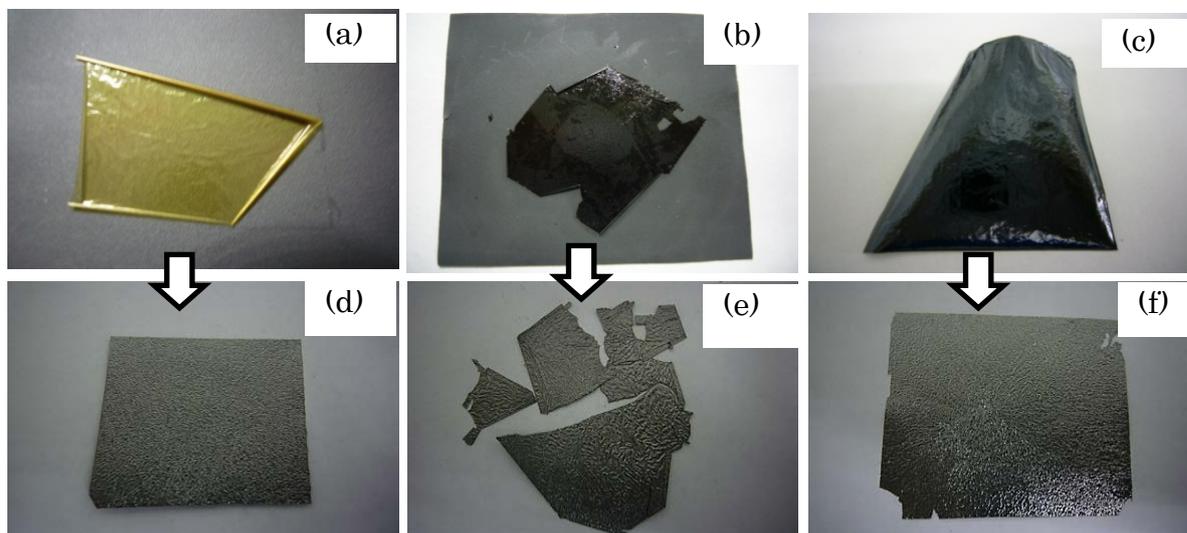


図2.4.2-6 化学硬化法によるポリイミド薄膜。(a)500°C熱処理後、(b)550°C熱処理後、(c)600°C熱処理後。(d)(e)(f)はそれぞれの薄膜を2900°C処理して得られた多層グラフェン。膜厚いずれも0.7 μm 。

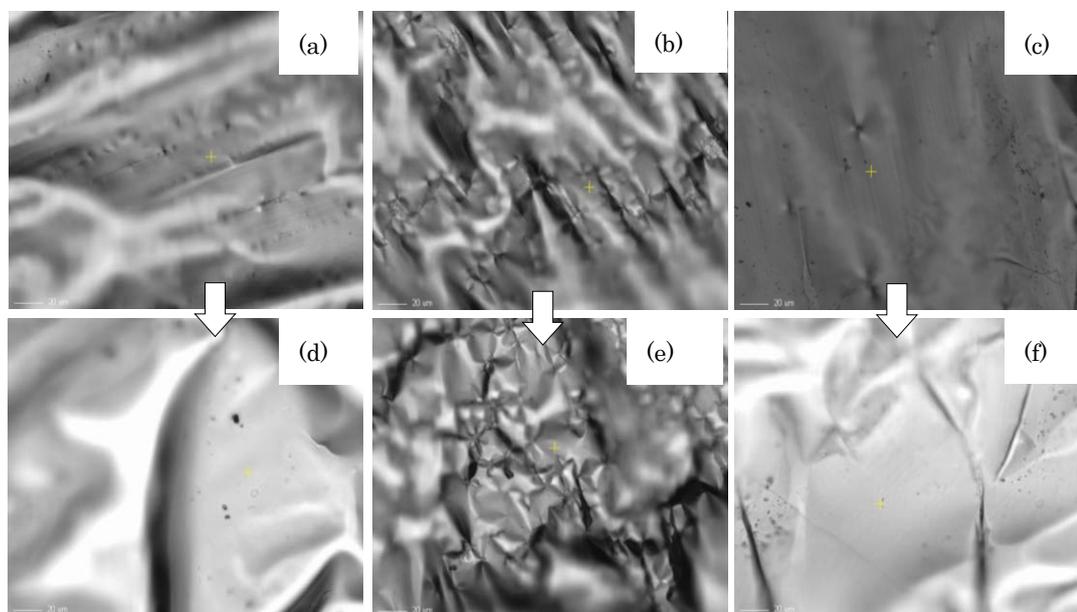


図2.4.2-7 (a)(b)(c)はそれぞれ硬化温度500°C、550°C、600°Cのポリイミドフィルムを2900°Cで熱処理して得られた多層グラフェンの表面写真。(d)(e)(f)はそれぞれ3100°Cで熱処理して得られた多層グラフェンの表面写真。膜厚はいずれも0.7 μm 。

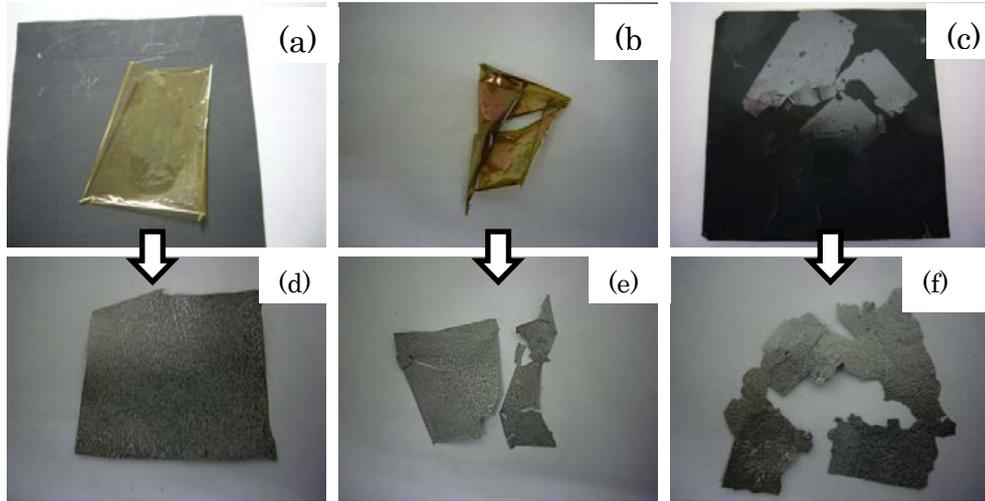


図 2. 4. 2-8 化学硬化法によるポリイミド薄膜。(a) 500°C熱処理後、(b) 550°C熱処理後、(c) 600°C熱処理後。それぞれの膜を 2900°Cで熱処理して得られた多層グラフェン。(d) 膜厚 0.4 μm 、(e) 膜厚 0.2 μm 、(f) 膜厚 0.3 μm

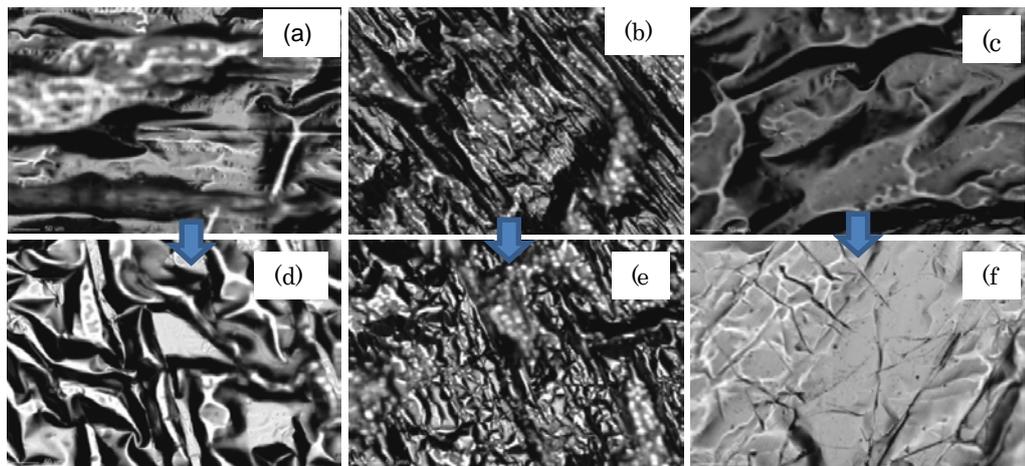


図2. 4. 2-9 (a) (b) (c)はそれぞれ500°C、550°C、600°Cで硬化したポリイミド膜を2900°C処理して得られた多層グラフェンのSEM写真。(d) (e) (f)は3100°Cで熱処理して得られた多層グラフェンのSEM写真。(d)膜厚0.4 μm 、(e)膜厚0.2 μm 、(f)膜厚0.3 μm 。

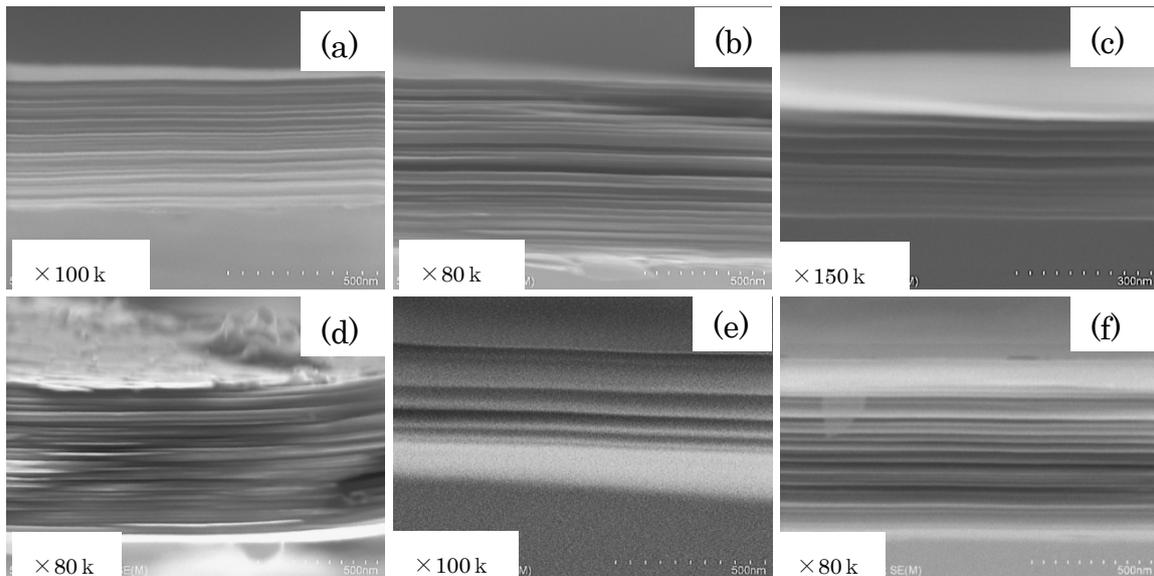


図2.4.2-10 3100°C熱処理して得られた多層グラフェンの断面SEM写真。
 (a) 製膜500°C, 膜厚0:43 μm (b) 製膜500°C, 膜厚: 0.68 μm (c) 製膜550°C, 膜厚0:23 μm
 (d) 製膜550°C, 膜厚: 0.62 μm (e) 製膜600°C, 膜厚0:33 μm (f) 製膜600°C, 膜厚: 0.67 μm

2. 4. 2-2-5 表面異物、凹凸とポリイミドワニス

(1) ポリイミドワニスに起因する凹凸、ブツ

多層グラフェン作製における課題の一つは、シワ発生、ピンホール発生、凹凸、ブツなどの異物の存在、等である。この内、シワの発生、ピンホールの抑制技術については後述する。これらの課題は主に多層グラフェン作製の炭化、グラファイト化の過程での課題である。一方、多層グラフェン表面の凹凸やブツと記述される異物の存在、等の課題は主に原料ポリイミドワニスに起因する。そのため、ここでは主に原料ポリイミドワニス、およびポリイミド膜に起因するブツと凹、およびその対策について記載する。

図2.4.2-11には多層グラフェン膜において観察される代表的な凹部分の写真((a), (b))、およびブツと記述される部分の写真((c), (d))、および、代表的な凸部分の断面写真(e)とその拡大図(f)および凸部分以外の断面写真(g)を示した。

我々は、これらの凹凸やブツについてそれぞれに詳細な分析を行ない、その発生原因が異なっている事を明らかにした。まず、(a), (b)に示した局所的な小さい凹部分はワニスを希釈した場合に多数発生する事から、その発生原因はポリイミドワニスにあると考えた。そこでまず、粘度の異なる3種類のワニスを準備し、凹部分の発生状況を観察した。この様な検討の結果、高粘度のワニスから作製したポリイミド膜では凹部分の発生が少なく、粘度が低くなるほど凹部分の発生が増加する事が確かめられた。すなわち、この様な凹の発生は希釈ワニスの均一性に原因があると結論した。しかしながら、薄いワニスはポリイミド超薄膜作製には不可欠のワニスであり、薄いワニスでも凹部分の発生が起こらないようにする必要があるのである事が分かった。

次に図2.4.2-11に示したブツと呼ばれる異物について考察した。このような異物の原因はワニス中のゲル成分などによる不均一性、製膜時のごみなどの影響であると考えられる。また(d)に見られる筋状のシワはフィルムの厚さの不均一性によると考えられる。

また、図2.4.2-11の(e), (f)の異物(凸部分)は多層グラフェンの層構造の中に存在している異物である。この異物は(f)に示すように2800°Cの高温で処理しても残るような物であり、(g)の結果から多層グラフェンの層構造の形成にはほとんど影響していない事が分かる。この事から、異物は炭素であろうと推測した。このような考察から我々は、(1)ワニス合成条件の検討(例:250°Cでの加熱時間を変える)、(2)ワニス合成時の攪拌条件の検討(例:ワニス合成時のプロペラ回転数の変更等)、(3)製膜条件の検討(例:製膜時の室温、湿度の影響検討)などを行った。しかしながら、このような検討によっても顕著な凹凸の低減はできなかった。

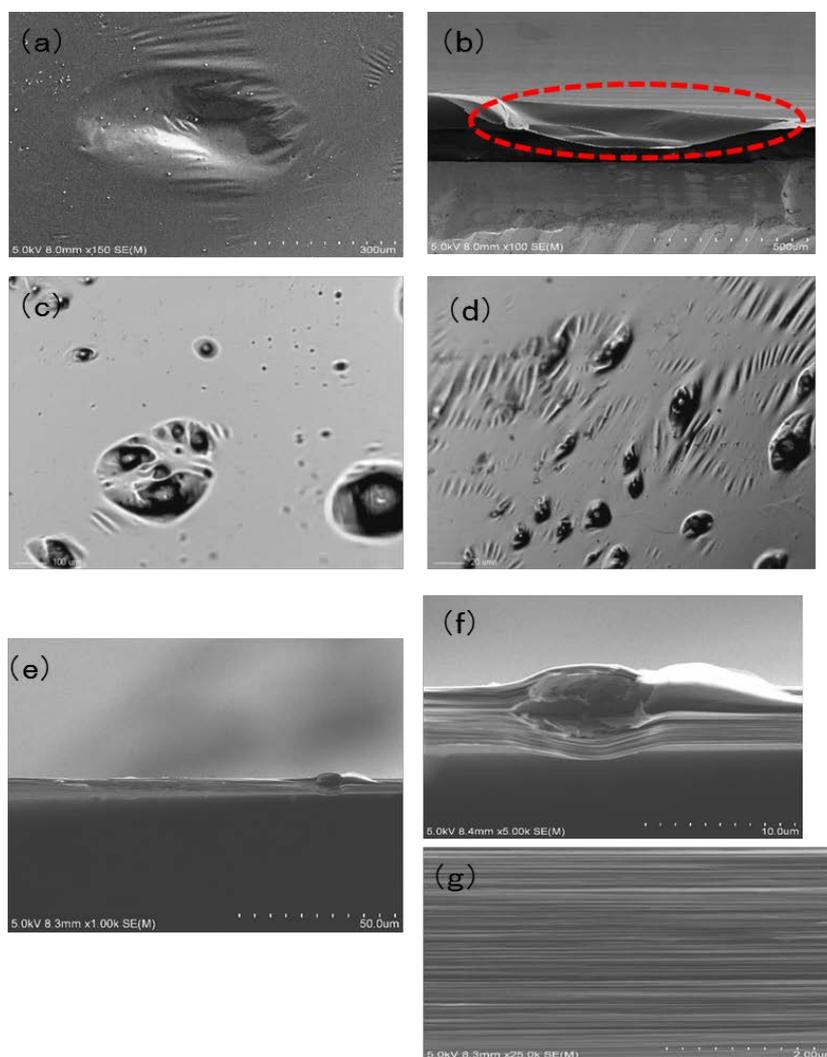


図2.4.2-11 (a)多層グラフェンに観察される代表的な凹部分のSEM写真、(b)その断面。(c)(d)ブツと記述される代表的異物の例。(e)代表的な凸部分の拡大SEM写真、(f)凸部分の拡大SEM写真、(g)凸部分以外の断面SEM写真。

そこで次に、(4)ワニスを製膜前にろ過して異物を除く、(5)膜厚の不均一性を除くためのいろいろな検討を行った。ここでは効果の認められた(4)の検討結果について記載する。図2.4.2-12には用いたフィルターの写真を示す。このフィルターはメッシュの間にさらに細かい網が挟み込まれた構造になっている。多層グラフェン表面で観察される粒状異物の大きさはほとんど50 μm 以上であるので、このフィルターによってポリイミドワニスに起因する異物は取り除く事が出来る。このような検討によって筋状の皺の減少に成功し、ブツの発生も低下した。

また、粒状の異物は製膜後にポリイミド表面の付着した異物、および加熱中に付着したオーブン中の異物である可能性がある。これらについては量産プロセス構築時に製膜室やオーブンのクリーン度を上げる事に対応した。

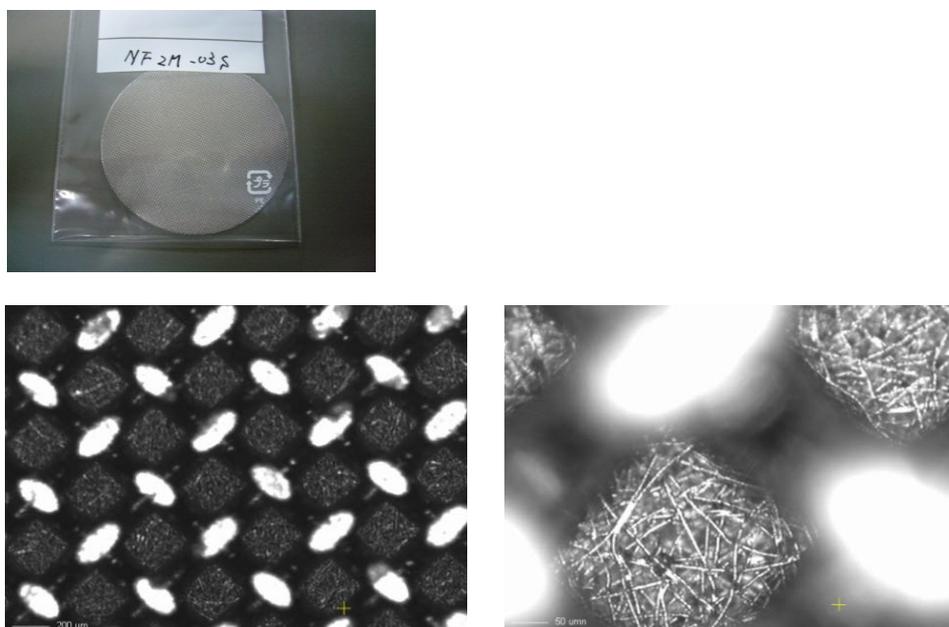


図 2.4.2-12 ワニスのろ過に用いたフィルター

(3) ポリイミドフィルムに起因する凹凸、ブツ

多層グラフェン表面には図2.4.2-11に示した凹凸や異物以外に明らかにポリイミド膜形成後にその発生原因があると考えられるものがある。その様な凹凸、異物の例を図2.4.2-13に示す。この凹凸には中心部に綿状の異物の存在が認められ、この異物が基点となって凹凸が出来ていると考えられる。

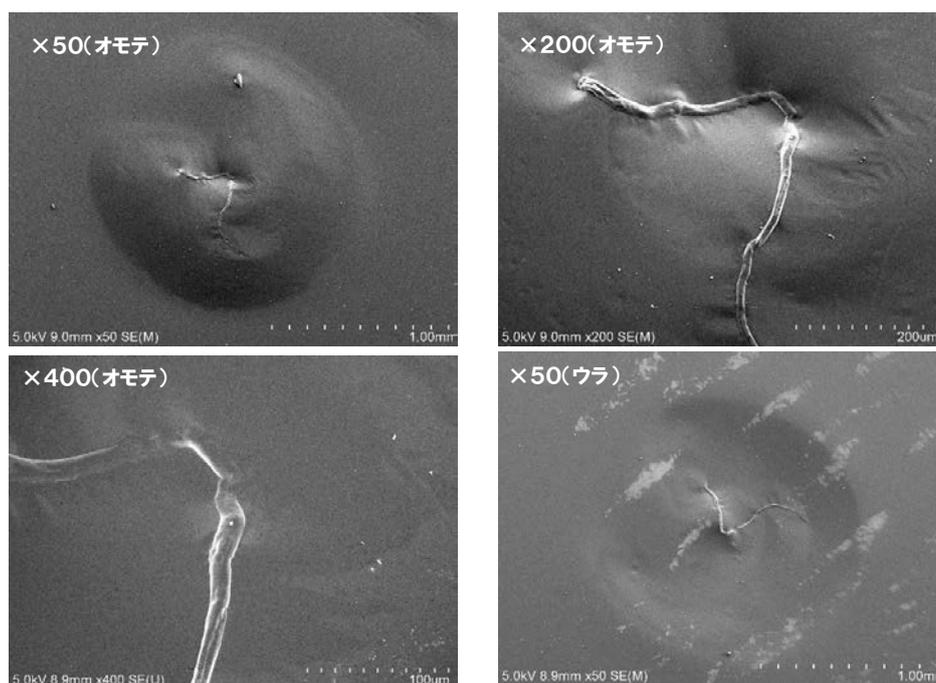


図 2. 4. 2-13 多層グラフェン(2800℃作製)に存在する凹凸の例。
中心に綿状の遺物があり、これが基点となって凹凸が生じている。

このような異物に基づく凹凸が炭化、グラファイト化のどの段階で発生しているのかを調べるために、炭化後の凹凸とグラファイト化後の凹凸が対応しているかどうかを調べた。その結果、炭化後に観察される凹凸はグラファイト化後の試料にも存しているが、グラファイト化の過程で新たな凹凸の発生はほとんど無い事が分かった。この事から図2. 4. 2-12に示したようなタイプの凹凸は製膜後に静電気の影響や炭化処理中に炭化炉内で付着したゴミが原因であると結論した。

この事をさらに確認するために、製膜後のポリイミドフィルムにわざと埃を付着させた場合と、炭化直前にポリイミド膜表面をアセトン溶媒で洗浄した場合を比較した。図2. 4. 2-14にはその結果を示す。(a)のポリイミド膜表面に埃を付着させて500℃で炭化した試料表面には黒い斑点が認められ、埃部分を基点に不均一な炭化が起こっている事が分かる。また(b)は同じく600℃で炭化した試料表面であるが、多数のシワと凹凸の発生が認められた。(c)は表面を有機溶媒で洗浄し500℃で炭化した試料表面であるが、(b)と比較してシワ発生は極端に小さく、また凹凸もほとんど観察されなかった。このような検討から図2. 4. 2-14に示したような凹凸、異物は炭ポリイミド膜表面を炭化処理直前に脱脂綿で有機溶媒(アセトン、メタノール等)を用いて拭き取る事で低減させる事が出来ると結論した。

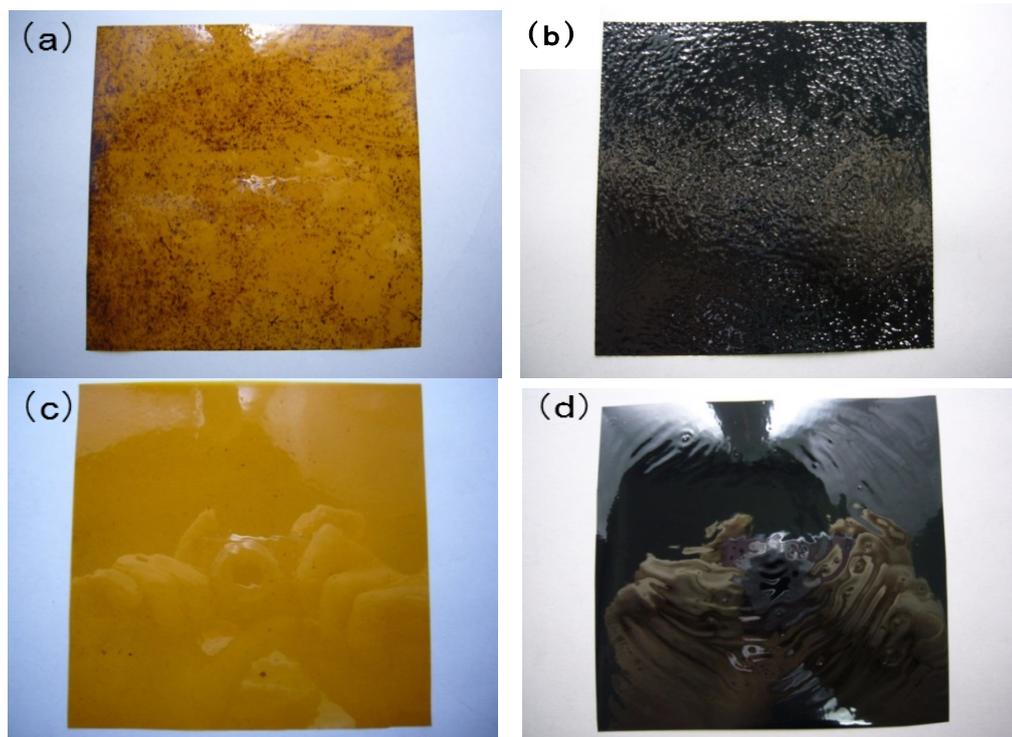


図 2.4.2-14 (a)ポリイミド膜表面に埃を付着させて 500°Cで炭化した試料表面。(b)同じく 600°Cで炭化した試料表面。(c)表面を有機溶媒で洗浄し 500°Cで炭化した試料表面。(d)同じく 600°Cで炭化した試料表面。

2.4.2-2-6 BBL高分子薄膜の調製

高分子焼成法による多層グラフェンの合成において、高品質かつ高結晶性の生成物を得るための前駆体高分子として適した分子構造は芳香族ポリイミド (PI) 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いる。そのため、實際上、工業的に生産されていて利用可能な原料高分子フィルムはPMDA/ODA型芳香族PI (商品名: カプトン) に限られていた。また、PMDA/ODA型原料高分子フィルム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、膜厚の小さな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2.4.2-15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、キャスト法で製膜した厚さ数ミクロンのフィルムにおいて、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の原料となり得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に由来して、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。

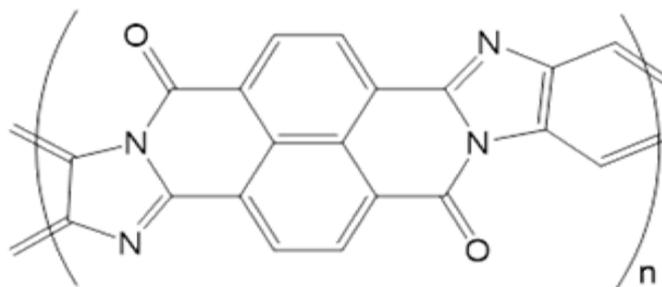


図2.4.2-15 ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーの単位構造

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、その後、真空乾燥あるいは水洗浄により、酸溶媒を除去した。この工程の相違によって、焼成後の最終生成物のグラフェン組織の配向様式が、フィルム表面に対して前者では平行、後者では垂直の優先配向組織となることが明らかになった。各酸溶媒と基板の種類により、高分子のスピコート成膜、および後の酸除去行程での管理の容易さの程度が大きく異なり、結果として生成物として得られる多層グラフェン膜の形態や結晶性に大きな影響が現れた。

一方で、高分子溶液のスピコート法による基板上への成膜であるので、溶液の濃度やスピコーターの回転数、回転時間などのパラメーターによって、幅広い範囲で前駆体高分子薄膜の膜厚、ひいては焼成して得られる多層グラフェンの膜厚を制御できる事が明らかになった。図2.4.2-16にBBL/TFMSA溶液からBBLを製膜する際の溶液濃度と膜厚の関係を示す。直径50 mmの並ガラス基板を用いて、BBL/TFMSA溶液のスピコートを行い、真空下で加熱することによってTFMSAを蒸発させて高分子膜を作製した。滴下溶液量を400 μ lとした場合、試薬濃度を2.5~15 g/lの間で変化させることで、およそ100~1000 nmの高分子膜を所望の厚さで作製が可能となった。

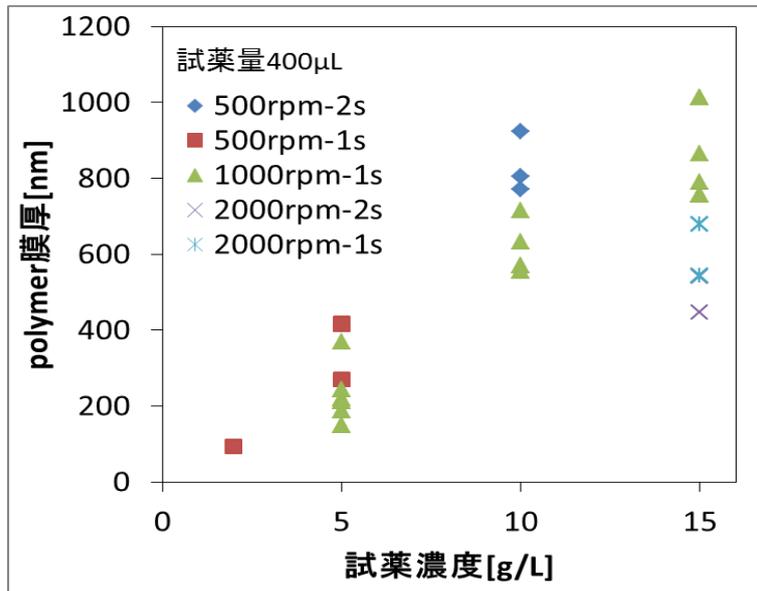


図2.4.2-16 BBL/TFMSA溶液のスピンコート成膜（加熱脱溶媒）における溶液濃度と高分子膜厚の関係

またグラフから明らかなように、同じ溶液濃度でもスピンコート回転数および回転時間の組み合わせでも高分子膜厚を制御でき、幅広い条件の組み合わせで所望の高分子膜を作製する事が可能となった。ここで作製した真空下での加熱乾燥によって作製したBBL薄膜は、炭素化・黒鉛化処理によってグラフェン積層が薄膜表面に対して水平配向した、ポリイミド由来の黒鉛フィルムと同様の高配向組織を示す。

BBLポリマーの酸溶液をスピンコートした後、脱溶媒することでフィルム製膜することができるが、前述のように加熱乾燥によって脱溶媒する他に、スピンコート膜を塩基性溶媒あるいはその他の貧溶媒に浸漬する事でも酸溶媒を取り除くことが可能であり、BBL薄膜を析出させられることが考えられた。そこで、BBL/MSAあるいはBBL/TFMSA溶液からガラス基板上にスピンコートした後、基板ごと純水に浸漬して脱溶媒を行ってから室温で減圧乾燥することでBBL薄膜を作製した。結果として、溶媒への浸漬で脱溶媒したBBL薄膜はその後の熱処理による炭素化・黒鉛化反応後、グラフェン積層が薄膜表面に対して垂直方向の優先配向を示すことを先に見出した。この洗浄・脱溶媒によるBBL成膜においてもスピンコート条件を変化させることによって膜厚制御を可能とした。図2.4.2-17では、BBL/MSA溶液からスピンコートを行う際のスピン回転数と得られた高分子膜厚の関係をプロットしている。

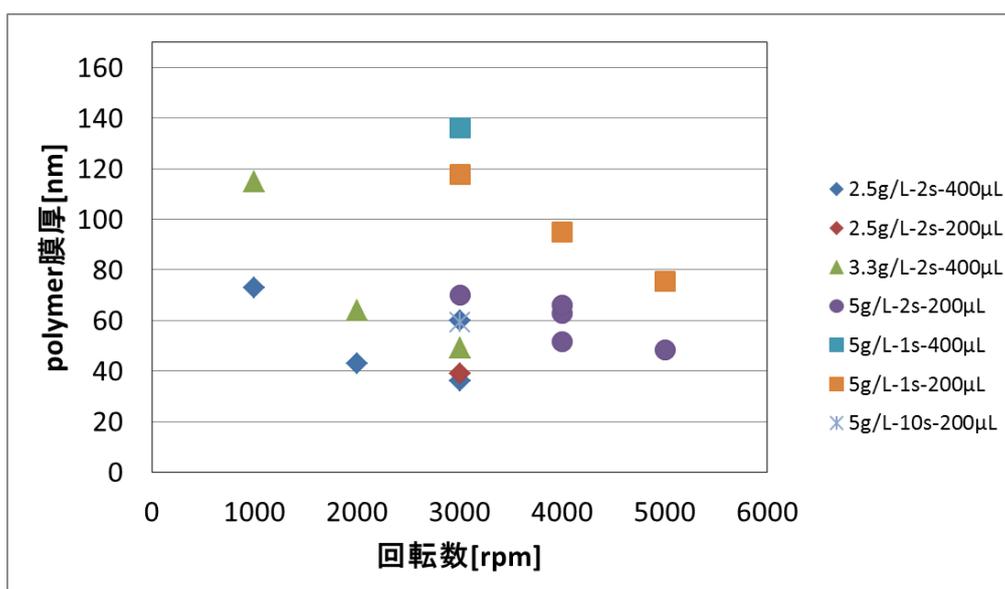


図2.4.2-17 BBL/MSA溶液のスピンコート成膜（加熱脱溶媒）におけるスピン回転数と高分子膜厚の関係

各プロットの点は用いた溶液濃度、スピンコートに用いた吐出量、スピン回転時間の関係も含んでいるが、これらの組み合わせによって40~140 nmの間でBBL膜の膜厚制御が可能であることを示している。なおこのプロットの倍以上の厚みでの成膜も可能であるが、最終生成物である垂直配向組織を持つ多層グラフェン膜中での優先配向度は低下することが見いだされた。

このようにして基板上に製膜したBBLポリマーは、PMMA-酢酸エチル溶液をスピンコートして支持膜を形成し、二層膜として基板から剥離した。グラフェン膜作製の試片を切削加工した端材から小切片を作製し、プレパラート上で少量のアセトンを繰り返し滴下することでPMMA除去と同時に固定して膜厚測定に共した。膜厚測定は触針式膜厚計（Bruker製 Dektak）を用い、観察試片のすべての片から合計20点以上を計測し、各辺の最大値と最小値を除いて平均値を求めた。

2-4-2-2-7 ポリベンゾオキサジン型高分子薄膜の調製

前項のBBLポリマーの場合、重合の完了した高分子の状態では酸溶液とする事ができ、不活性雰囲気中であれば700°C近くまで重量変化を示さない高分子薄膜を得る事ができたが、その溶媒としてはMSA等の強酸が必要であった。また、カプトンなどのポリイミドの場合、前駆体のポリアミック酸の状態ではスピンコート成膜が可能で、その後のキュアリングによってポリイミド薄膜を作製できる事を確認した。これらの知見から、基板上で重合を進める必要がある前駆体についても探索を進め、ある種の構造のポリベンゾオキサジンが、良質の多層グラフェン膜を作製する上での前駆体として適していることを見出した。ポリベンゾオキサジン（PBO）はベンゾオキサジン誘導体重合物の総称であり、比較的

簡便に多様な構造を合成することができ、新規なフェノール樹脂としての観点からも近年その研究開発が急速に進んでいる。PBOは熱処理により、単位構造内に含まれるベンゾオキサジン構造が開環重合する事から、基本的には熱硬化性樹脂としての性質を持ち、炭素材料原料としてはC/C複合材のマトリックス等として検討が行われている。本研究で用いたPBOの構造を図2.4.2-18に示す。

この構造のPBOはTHF等の汎用の有機溶媒に溶解し、キャストおよびスピコート法での成膜が可能であった。基板にコーティング後、加熱により溶媒を除去してPBO高分子膜となるが、この際に用いる溶媒によっては気泡の発生など膜質に影響が見られる。ここでは1,4-ジオキササンを主として溶媒として用いた。

PBO/1,4-ジオキササンからガラス基板上にスピコートし、180°C付近で開環重合が進行する事が確認された。その状態で基板から剥離して炭素化・黒鉛化処理を行った場合は、熱硬化樹脂の固相炭素化の特徴である乱層構造炭素フィルムが得られた。一方、重合膜を基板上で600°Cまで炭素化してから剥離し、それ以上の高温処理を施すことで良質の多層グラフェンが合成できる事が明らかとなった。図2.4.2-19にスピコート直後、180°Cでの開環重合、600°C炭素化処理後の色調の変化を示す。

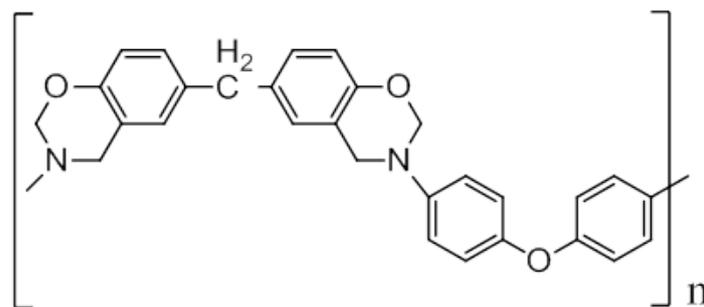


図2.4.2-18 ポリベンゾオキサジン(PBO)ポリマーの単位構造

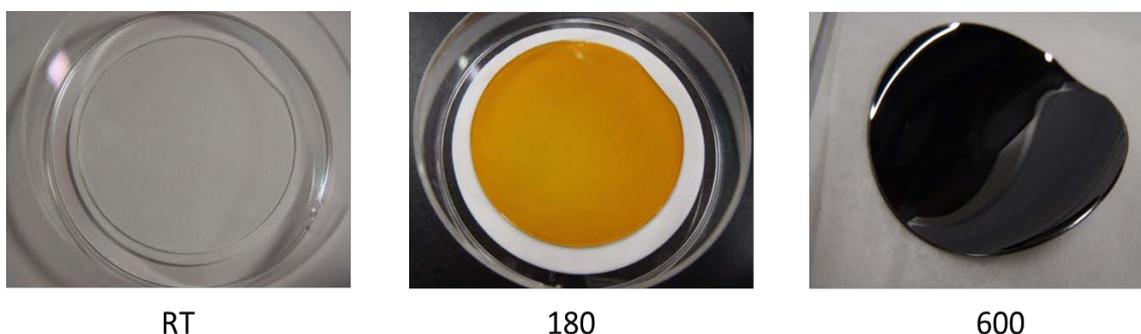


図2.4.2-19 PBO/1,4-ジオキササン溶液のスピコート成膜(RT)と開環重合(180°C)、炭素化処理(600°C)による色調変化

2-4-2-3 多層グラフェン製造技術の開発

2. 4. 2-3-1 はじめに（目標と成果の概要）

高分子焼成法による多層グラフェンの製造技術は、その厚さが薄くなり試料面積が大きくなるに従って、急激に困難度が増加する。それは具体的に得られる試料の破損、皺発生、ピンホール発生、試料取り扱いの困難度の増加等の現象となって現われ、大面積化、高品質化・物性向上が困難となる。従って、本研究開発プロジェクトでは、それぞれ2~3 μm 、1~2 μm 、100 nm~1 μm の厚さで異なる製造技術開発の目標値（面積）を設定した。

2~3 μm の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、最終的にA 5サイズの試料の工業的な製造方法を確立し、試料供与する事を目標とした。この厚み範囲の多層グラフェンは比較的皺発生が比較的少なくその取り扱いも容易であるため、すでに開発された20 μm ~50 μm のグラファイト膜作製技術を高度に改良する事により目標が達成できると考えた。高品質多層グラフェン製造においては、化学構造変化を把握すると共に、その反応機構を考慮した最も好ましいプロセス条件（雰囲気ガス、圧力、昇温速度、最高処理温度等）の決定が必須である。そのため、平成26年度には2~3 μm の厚さの多層グラフェンについて熱処理過程の最適化を行い、焼成技術の最適化により6×6 cm^2 の面積の焼成技術を確立した。さらに、平成27年度には10×10 cm^2 の面積のグラファイトフィルム焼成技術を確立し、平成28年度には最終目標であるA 5サイズの面積の多層グラフェンの製造技術を確立した。

1~2 μm の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、最終的に10×10 cm^2 のサイズの試料の製造技術を開発し、試料供試する事を最終目標とした。この範囲の厚さの多層グラフェンは皺発生や破損が多く発生し、皺発生機構を考慮した最適なプロセス条件（雰囲気ガス、圧力、昇温速度、最高処理温度等）の決定が必須である。PMDA/ODA型ポリイミドを用いて作製したこの範囲の厚さの多層グラフェン試料においても皺発生が多く、破断するという課題があった。そのため、平成26年度は最適高分子原料の検討と皺を低減できるグラファイト化過程の検討を行った。膜焼成時の破断につながる要因の除去や、保持治具の工夫により2×2 cm^2 の面積の安定製造方法を確立した。平成27年度にはこの手法に改良を加え4×4 cm^2 の試料の安定製造技術を確立した。平成28年度には最終目標である10×10 cm^2 のサイズの試料の製造技術を確立した。

100 nm~1 μm の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、目標の物性値を有する2×2 cm^2 のサイズの試料を実現する事を最終目標とした。この範囲の厚さの多層グラフェン実現には200 nm~2 μm の厚さの原料高分子膜を作製する必要があり、その作製に適していると考えられるスピコート法で製膜可能な高分子を検討した(2. 4. 2-2-6、2. 4. 2-2-7参照)。平成26年度はBBL（ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー）型高分子を用いてこの範囲の厚さの多層グラフェンの安定な製造条件を検討した。平成27年度にはPMDA/ODA系ポリイミドやポリベンゾオキサジン類を用いて1×1 cm^2 のサイズの試料を実現した。平成28年度には最終目標である2×2 cm^2 のサイズの試料の製造技術を確立した。

2-4-2-3-2 高分子焼成実験

ここでは高分子を炭素化・黒鉛化して多層グラフェンを作製する場合の実験法、実験上の留意点、等について記載する。

高分子からグラファイトに至る工程はすべて不活性ガス中で行うが、グラファイト化には最終的に 3000°C 付近での超高温処理が必要になり、その様な温度領域では主にアルゴン (Ar) ガスを使用する。高温加熱の方法としては抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、燃焼加熱法、赤外線集光加熱法等が知られているが、3000°C の超高温を実現する方法は抵抗加熱法と高周波誘導加熱法である。高周波誘導加熱法は比較的簡単に超高温が得られる方法であるが、基本的に実験材料の導電性に影響されると言う性質を持っている。高分子の熱処理の場合、原料出発原料は絶縁体であるが炭素化が始まると導電性が現れ、グラファイトになると導電体となるため、特に高温領域で温度制御が不安定になる事が考えられた。そのため、本研究開発においては高分子の炭素化・グラファイト化には抵抗加熱法を用いた。

抵抗加熱炉としては、例えば Fe-Cr ヒーターを用いた最高処理温度 1200°C の炉、MoSi₂ を用いた 1400°C の炉、炭素(黒鉛)を用いた 2400°C の炉などが一般的に市販されている。3000°C の超高温炉にはグラファイトヒーターに直流電流を流して試料を間接加熱する方法と、電極間にパッキングコークスを詰めてその媒体内に熱処理試料を埋め込み直接通電加熱する方法がある。直接通電加熱は大量処理に向けた方法で、工業的に人造グラファイトを製造する方法でもある。代表的な炉としてアチソン炉 (AG 炉)、直接通電グラファイト化炉 (LWG 炉) があり、コークス中に試料を埋め込むのは断熱効果と酸素吸収により熱処理物の酸化防止のためである。しかしながら、この方法は炉全体の熱容量が大きいために精密な温度制御を行う事は難しく実験室向きではない。一方、間接加熱法は温度制御が比較的容易であるので、精密な熱処理プロセスの制御が必要な高分子の炭素化・グラファイト化実験には適している。この様な検討から本研究開発においては間接加熱法を用いる事とした。3000°C の超高温炉はグラファイトヒーターを用いた炉であるが、この様な超高温の実現には更に多くの工夫が必要で、炉内材料、断熱材、炉壁、温度測定法、温度制御方法などにそれぞれ特有の技術が必要になる。

炭素化熱処理は炉内をロータリーポンプで真空引きの後 Ar ガスに置換、Ar フロー中で行った。ガスフロー中で行う理由は、酸素の混入を防止し熱処理過程で発生するガスを炉外へ流し出すためである。超高温領域での温度測定は炉外部から炉体に形成された石英板窓を通して間接的に赤外線温度測定器で行い、測定器からの電気信号をヒーターの制御系にフィードバックした。石英窓を常に掃除してその透明性を確保しておく事も重要である。グラファイト化反応では試料処理に用いる容器も 3000°C に耐える必要があり、例えば高分子フィルムを人造黒鉛製の板に挟み、さらに黒鉛製容器 (等方性カーボンブロック等) に入れて処理を行なった。高分子フィルムは一般に加熱・熱分解・炭素化・グラファイト化

の工程で膨張・収縮する事が多く、この間にグラファイトフィルムに皺が入る事がある。高分子原料をグラファイト製の板に挟む事は生成物に皺が入る事を防止する意味があるが、一方で高分子フィルムが極めて薄い場合にはグラファイト板に挟む事で割れが発生するため、防止するための特別な工夫が必要となった。

2-4-2-3-3 反応機構

(1) ポリイミドの熱分解と炭素前駆体形成反応

ここではポリイミドの熱分解と炭素前駆体形成反応の機構について述べる。高分子熱分解機構の解明には発生ガス分析、生成物や分解物の成分分析、熱天秤 (TGA) 分析、赤外分析などの分析手段を用いた。PMDA-ODA型ポリイミドは熱処理温度 (HTT) が 500~600°C の温度領域で熱分解を起こし、透明黄色である外観は不透明黒色に変化し 800°C 付近ではガラス光沢を持つ黒色となる。この間溶解する事はなく固相のまま炭素前駆体が生成する。1000~2000°C の間では外観上の変化はほとんどないがこの間に炭素化は完了し、ほぼ 100%炭素からなるフィルムとなる。

熱分解温度領域 (500~600°C) でフィルムは面方向に 76~77%収縮し、厚さ方向は 94%に収縮する。その後フィルムのサイズは 2000°C 付近までほとんど変化しないが、それ以上の温度領域で面方向のサイズが初期値に対して 87~88%に戻り、一方で厚さ方向は初期値に対して約 60%に縮む。すなわち、この領域で面方向と厚さ方向では異方的寸法変化を示す。2000°C以上でのこの様な特異な寸法変化は炭素フィルムがグラファイト化する際の特有な変化である。

炭素収率から熱分解反応機構を考察した。PMDA-ODAの場合 HTT=1000°C における固体残渣は 58%であり、最終的に得られる炭素・黒鉛の重量はほぼ出発原料の 50~53%程度であった。PMDA-ODAの繰り返し単位 ($C_{22}O_5N_2H_{10}$) の分子量は 382、炭素成分の分子量は 264、ベンゼン環の炭素の分子量は 216 (C_{18}) であり全体の分子量の 56.5%に当たる。一方、ガス分析により分解はイミド結合の部分で起こり、放出ガス量からカルボニルの炭素はほぼ完全に失われる事が分かっている。従って、熱分解はPMDA-ODA中のベンゼン環炭素の 90%以上が炭素・グラファイトとなる機構で起きると考えられる。

一般に高分子炭素前駆体は不溶不融であり、その分析部手段が極めて限られている事からその構造や大きさ (分子量) を正確に知る事は非常に困難である。そのため、元素分析、XPS分析による炭素、酸素、窒素の存在状態の推定、TEM観察などによってその構造を推定した。各種の高分子分解生成物 (炭素前駆体) の電気伝導度の値は、同じ処理温度で比較しても 10^{10} 倍以上の大きな差異が認められる事が知られている。この事は、少なくとも高分子の種類によって多様な炭素前駆体が生成し、その性質が大きく異なる事を意味しており、逆に言えば炭素前駆体構造が原料高分子の性質を反映している事を示しているとも言える。この様に考える事が高分子焼成法による多層グラフェン作製には重要である。PMDA/ODA型ポリイミドの場合、熱分解反応を経て得られる生成物は 700~1000°Cの

領域では炭素以外に窒素、酸素が含まれた炭素前駆体である。元素分析ではH T T = 1000°Cでの炭素前駆体はC:95.20%、H:0.56%、N:2.16%、O:1.62%、であると報告されている。一方、XPS分析からC、N、O元素の存在状態が明らかになっている。これらの分析の結果から想定されているH T T = 600°C、800°C、1000°Cにおける推定炭素前駆体構造を図2.4.2-20に示す。PMDA-ODAから作製された炭素前駆体は高い伝導度を示す一群に含まれるが、この事は得られる炭素前駆体の分子量が大きく、前駆体中の共役二重結合も発達している事を示唆している。ただし、この前駆体のサイズ（分子量）や形状はあくまで推定であり、実際の前駆体構造はよく分かっていない。

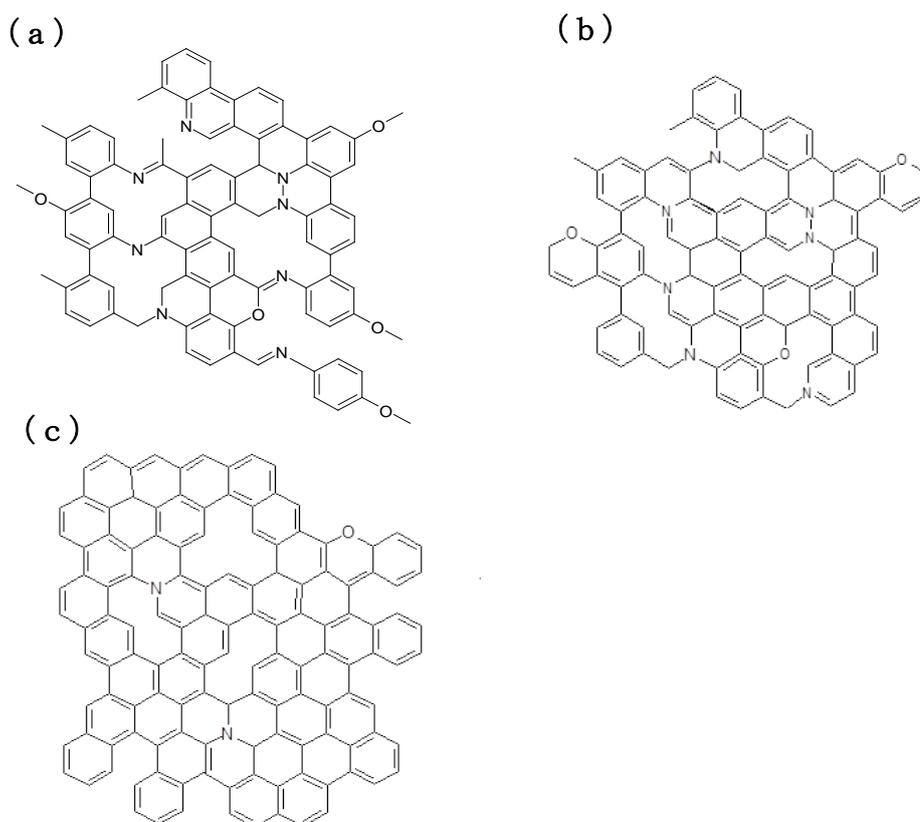


図2.4.2-20 PMDA-ODA型ポリイミドから作製された炭素前駆体の推定構造。(a)600°C、(b)800°C、(c)1000°Cで処理した場合の推定構造。

H T T = 1000°C処理フィルムの断面透過電子顕微鏡 (TEM)、および制限視野回折 (SAD) の測を行なった。TEM測定では炭素縮合多環構造の存在が観察出来るが、その構造や大きさまでは分からなかった。しかしながら、SAD測定ではフィルム面方向にハローが観察され、1000°C付近の温度領域における炭素縮合多環構造は全体としてはフィルム面に平行に配向している事を確かめた。この様な炭素前駆体の配向はグラファイト化反応の起こし易さを決める極めて重要な因子であると推定され、この段階の炭素がいわゆる易グラファイト化炭素となると考えられる。

(2) 炭素化反応の機構

通常炭素化過程では、外見的にも物理的な特性にも大きな変化は観察されないが、次のグラファイト反応に大きな影響を与える重要な過程である。グラファイト化反応に対する炭素化膜の分子配向性の影響を示す例として、同じ分子構造を持つPIを用い、一方は製膜時に延伸する事でフィルム内部の分子を配向させた試料とその様な処理を行わなかった試料について炭素化・黒鉛化を行った結果が報告されている(文献:M. Murakami, et al., Carbon, 30, 2, 252(1992))。その結果によれば、延伸処理したポリイミドフィルムはHTT=3000°Cでフィルム面方向に高い伝導度(13400 S/cm)を示し、一方、無延伸のポリイミドフィルムでは430 S/cmに過ぎない。この実験から、高分子から高品質・高配向性グラファイトを作製するためには出発高分子の分子配向が重要である事が分かる。

グラファイト化は特定の温度で急激に進行し電気伝導度、熱伝導度などの物性値が劇的に変化する。一般に炭素化過程で生成した炭素前駆体構造が大きくその配向性が高いほどグラファイト化の起こる温度は低くなる。しかしながら、低温でグラファイト化反応が起きる事が最終的に多層グラフェンの物性を高くする事にはつながらない。多くのポリイミドについてのグラファイト化の研究がなされており、PMDA/ODA型よりもさらに剛直性を向上させたポリイミドを用いたグラファイト化の研究や分子の平面性との関係が議論されている。この様なポリイミドではグラファイト化反応はPMDA/ODAよりも低温で起こる場合もあるが、最終的に得られるグラファイトの品質は期待したほどではない事も多い。

(3) グラファイト化反応の機構

グラファイト化反応の機構解明にはX線回折測定(X-RAD)、透過型電子顕微鏡測定(TEM)、およびレーザーラマン測定が有効であり本研究開発プロジェクトにおいてもその様な手法を用いた。通常、反射法X-RADはグラファイトの品質を評価するのに用いられるが、高分子フィルムのグラファイト化反応を追跡するには通常の反射法での測定と同時に透過法X-RADを測定する事が有効である。本研究開発では試料が薄いフィルム状であるので透過法測定は容易に行う事ができ極めて有効な手法となった。グラファイトの(002)回折線はグラファイト化反応の進行状況を特徴的に表す回折線で、反射法測定では非常に強い回折線として観察されるが、グラファイトの層構造がフィルム面方向と完全に平行ならば透過測定では出現しない。従って、この(002)回折線の出現の有無、強度、位置を測定し、他の回折線との強度を比較すれば、グラファイト構造の発達の様子や配向の変化を推定することが出来る。

図2.4.2-21にはPMDA-ODAの透過X-RADの測定結果を示す。1000°Cで観察される(002)回折線は(10)回折線に比べて2倍程度の強度に過ぎず、1000°C付近で形成される炭素前駆体は全体としてフィルム面方向に配向している事が分かる。この事は先に述べたSAD測定の結果と一致する。これに対してHTT=2000°C、2600°C、3000°Cの回折像

からは(002)回折線が消失する傾向にあり、炭素多環構造が発達しフィルム面に対して平行な配向が発達して行く様子が分かる。

図2.4.2-22は芳香族ポリイミドのTEMによるフィルムの断面での黒鉛構造であり、(a)はHTT=2600°C、(b)はHTT=3000°Cの結果である。2枚の写真を比較・観察すればグラファイト構造が形成される様子が分かる。最終的な黒鉛構造に至る過程はこの様なTEM観察によってその変化を直接観察する事ができる。そのため、本研究開発においては透過、および反射X-RAD測定、断面TEM観察を多層グラフェンの品質評価の手法とした。

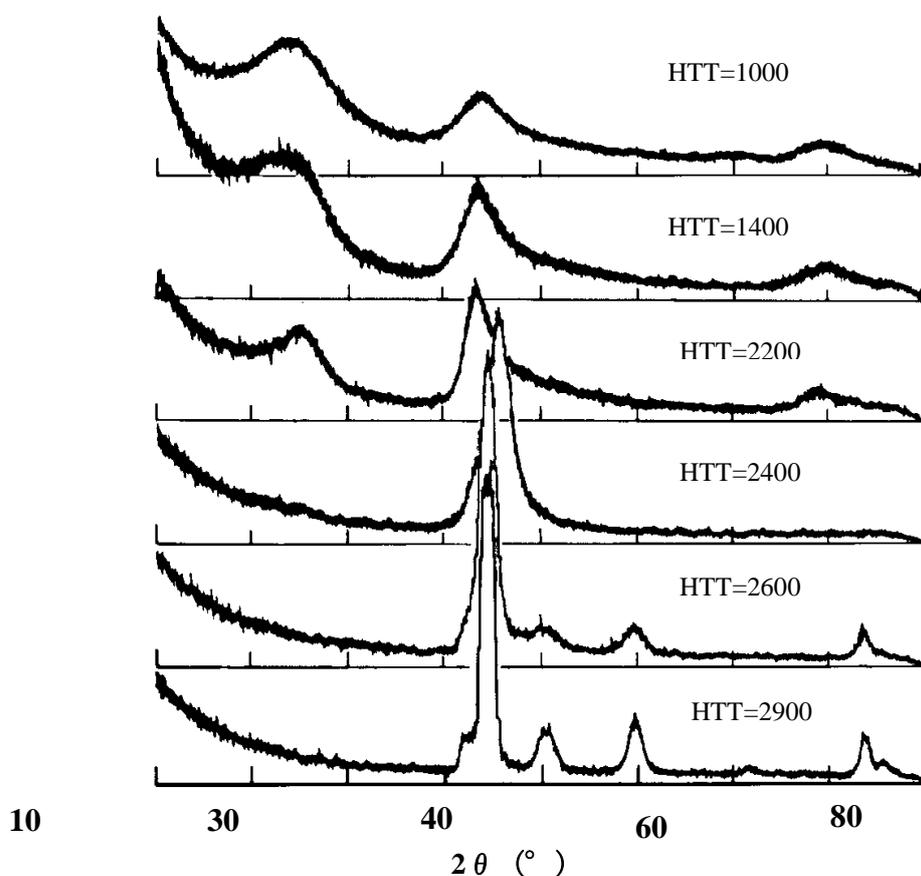


図2.4.2-21 透過測定したX線回折パターン。(HTT=1000°C~2900°C)

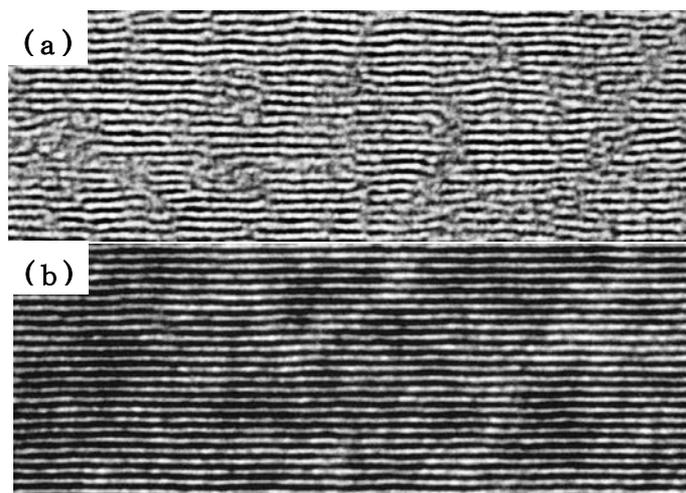


図2.4.2-22 TEM観察によるPIフィルムの断面での黒鉛構造の様子。
(a) H T T = 2600°C、(b) H T T = 3000°C処理

2-4-2-3-4 大面積試料作製技術の開発

(1) 大面積焼成の課題

目標とする厚さと面積を有する多層グラフェンを開発するためには大面積高分子フィルムを破れる事無く炭素化、グラファイト化するプロセスを開発する必要がある。10 μm 以上の厚さのグラファイトフィルムの作製方法を、そのまま 3 μm 以下の厚さの多層グラフェン作製に適用すると、しばしば図 2.4.2-23 に示したように割れてしまい、大面積の多層グラフェン膜を作製する事が出来ない事が分かった。そこで最初に割れの発生の原因について検討した。その結果、このような割れ現象は炭素化過程における収縮でフィルムが割れる事が原因である事が分かった。この結果から、割れを防止しながら炭素化を行なうための検討を行った。

(2) ポリイミド膜の基板への張り付き防止

割れ防止のためポリイミド膜の保持方法を工夫した。炭素化、グラファイト化の反応は基本的にはポリイミドフィルム (面積: 4×4 cm) をグラファイトで挟んで行なう方法である。しかしながら、その様な方法では高分子が極めて薄い場合にはしばしば多層グラフェン膜に割れが発生する。そのためにポリイミドフィルムを点で支えられる様な保持方法の検討を行った。保持方法として A 法、B 法、C 法を検討した。1400°C で加熱して炭化を行なった結果を、図 2.4.2-23 に示す。特に保持方法を工夫しなかった試料では目玉状のシワが多数観察され、保持方法 A では大きなシワが発生した。これに対して保持方法 B、保持方法 C ではシワの発生を少なくする事が出来た。

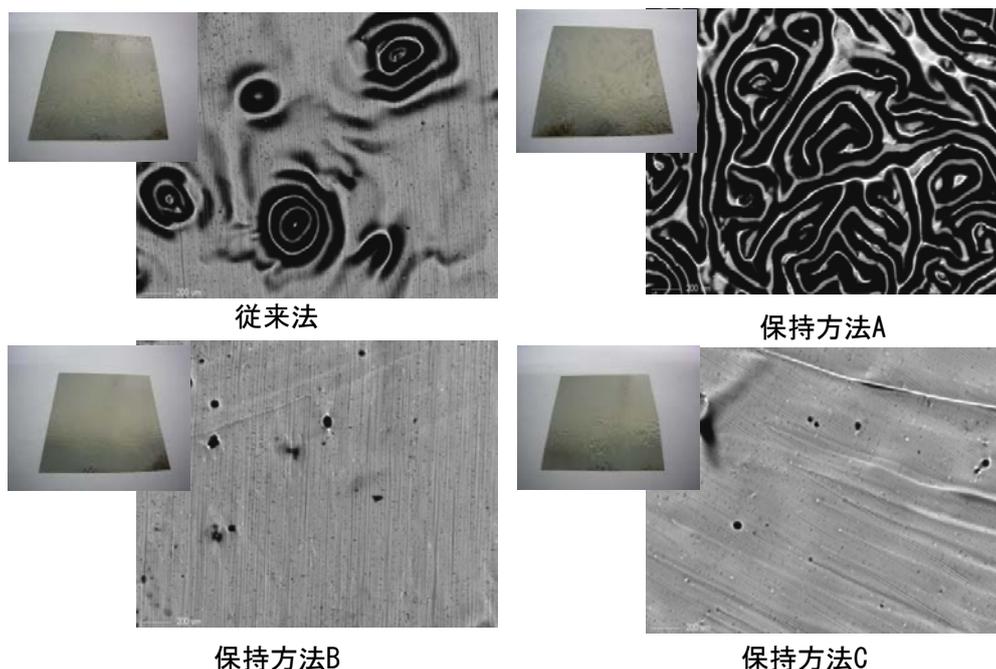


図2.4.2-23 各種張り付き防止法によるポリイミド膜（面積：4×4 cm²）の1400°C炭化後の表面SEM写真

次に、16 cm×6 cmの面積のポリイミド膜を用いて同様に炭素化膜の作製を試みた。炭化処理の結果を図2.4.2-24に示す。特に保持方法に工夫をしなかった試料ではフィルムの割れが生じ大面積試料の作製は困難であった。また、保持方法Aで処理した試料では割れの発生は防止出来たものの試料に大量のシワが発生した。これに対して保持方法B、保持方法Cで炭素化処理した試料では比較的シワ発生の少ない平滑性が高い膜となり、割れの発生もほとんど無かった。

この結果を受けて、次に各種保持方法で炭素化処理膜を2900°Cでグラファイト化し多層グラフェンを作成した。図2.4.2-25には作製した多層グラフェンとその表面写真を示す。(a)は従来の保持方法による多層グラフェン、(b)は保持方法A、(c)は保持方法B、(d)は保持方法Cでグラファイト化した試料である。グラファイト化によってすべての試料で大きなシワが発生し、炭素化段階でのシワ発生の違いがグラファイト化試料では違いが見られなかった。また、いずれの試料でもグラファイト化過程での試料の破損は発生しなかった。これは炭素化した試料をグラファイト化する過程では試料が伸びるためである。

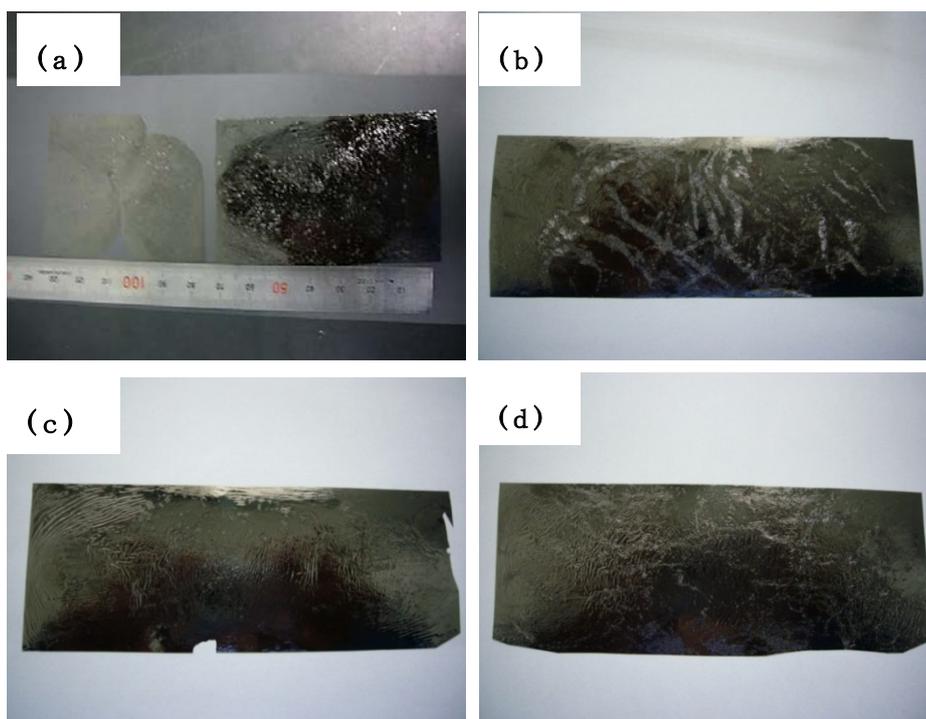


図2. 4. 2-24 各種保持方法によるポリイミド膜（面積：16×6cm²）の1400℃炭化後の表面写真。(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法C

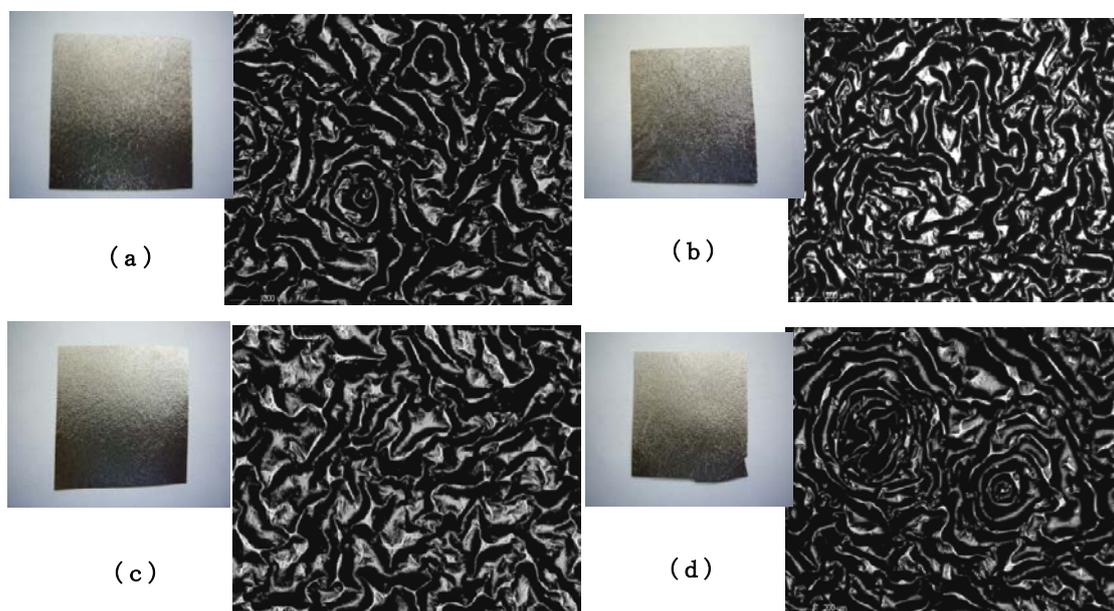


図2. 4. 2-25 (a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料を2900℃で作製した多層グラフェンとその表面写真。

図 2. 4. 2-26 には作製した多層グラフェンの表面をさらに拡大したSEM写真を示す。この結果から、保持方法 A、B、C のいずれの方法で保持して作製した多層グラフェンでもその表面にシワはあるが、シワ以外の何らかの異物、あるいは不純物はほとんど無く、これ

らの保持方法の違いによって多層グラフェン表面がシワ以外の影響を受ける事は無い事が分かった。

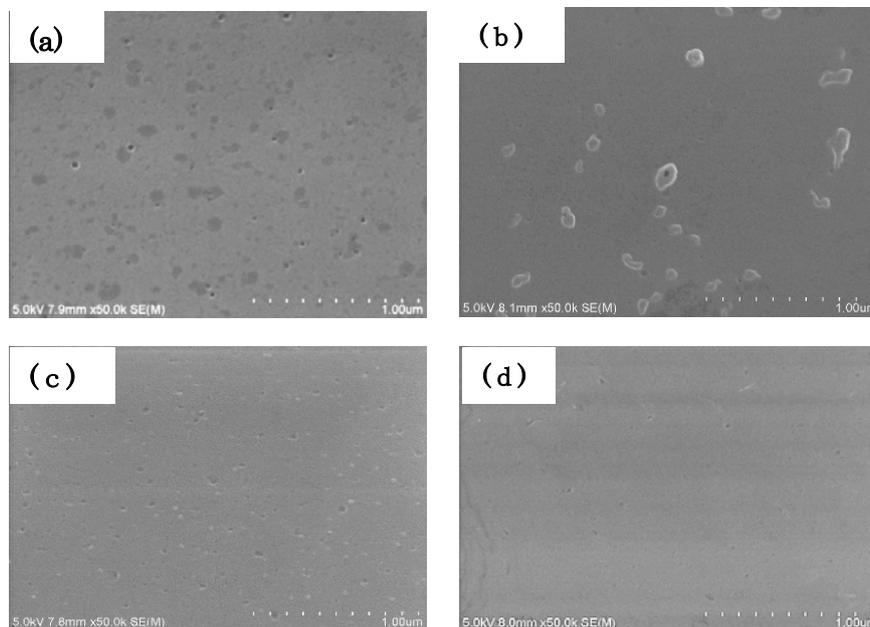


図 2. 4. 2-26 2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真。
(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料。

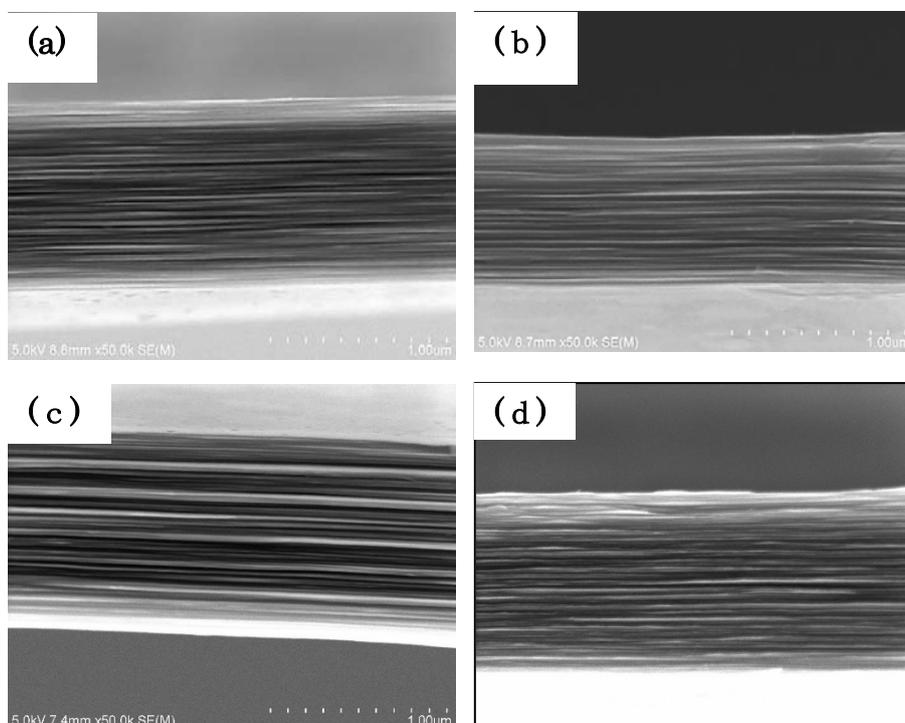


図2. 4. 2-27 2900°Cで作製した多層グラフェンの断面SEM写真。
(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料。

図 2.4.2-27 には作製した多層グラフェンの断面SEM写真を示す。図 2.4.2-27 の結果はいずれの試料でも多層グラフェン膜面方向に良く発達した層構造が観察出来、グラファイト面がフィルム面方向に高度に配向している事が分かった。また、表 2.4.2-3 には面方向の電気伝導度の値を示す。電気伝導度値の測定結果によっていずれの試料でも面方向に高い電気伝導性が実現されており、少なくとも保持方法の違いが、得られる多層グラフェンの電気物性に影響を与えない事が分かった。

表2.4.2-3 2900°C処理多層グラフェンの電気伝導度 (a-b面方向)

保持方法 (炭素化時)	MLG厚さ (μm)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	電気伝導度 (S/cm)
従来法	1.0	6.34×10^{-6}	15800
保持方法A	0.9	5.53×10^{-6}	18100
保持方法B	0.9	5.27×10^{-6}	18900
保持方法C	1.0	6.54×10^{-6}	15300

(3) 目標とする大面積試料の作製

原料ポリイミドフィルムの保持方法の検討・工夫で炭素化過程における試料の割れを防止する事が出来、大面積試料の作製が可能と成った。試料の保持方法は基本的にはポリイミドフィルムをグラファイトフィルムで挟み、その保持方法を工夫して炭素化する方法であり、原料高分子フィルムを実質的に多点で保持し炭素化を行なう工夫が施されている。これらの技術を組み合わせて目標とする大面積フィルムの作製を行なう事ができた。

図2.4.2-28には目標とする面積条件を満足する試料の写真(例)を示す。これらの試料は、いずれも3200°Cで作製した多層グラフェンであり、その物性値は目標の物性値(キャリア移動度等)を達成している。物性値の詳細については2.4.2-5-3において述べる。

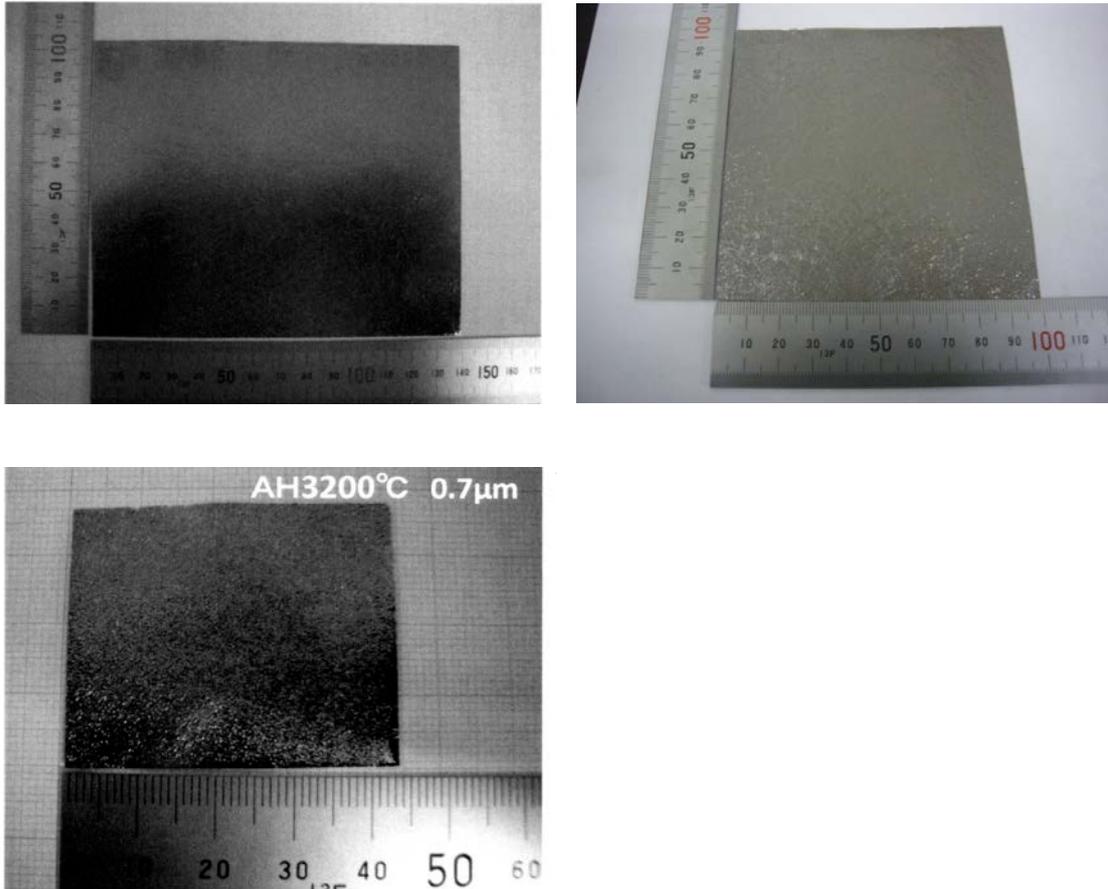


図2.4.2-28 本研究開発の面積目標を満足する試料の例。(1)厚さ $2.3\mu\text{m}$ 、面積A5サイズ以上、(2)厚さ $1.4\mu\text{m}$ 、面積 $10\times 10\text{cm}^2$ 以上、(3)厚さ $0.7\mu\text{m}$ 、面積 $2\times 2\text{cm}^2$ 以上

2-4-2-3-5 平坦化技術の開発

(1) 高温プレスグラファイト化

発生する多層グラフェンのシワに対して膜が平坦である事が要求される用途がある。そのため高温でプレスしながらグラファイト化する手法を検討した。高温で圧力を加えながらグラファイト化する場合の問題点は多層グラフェンの基板への張り付きである。作製する多層グラフェンは極めて薄いため、一度基板に張り付くと剥離出来ず多層グラフェンの破損に至ってしまう。また、極めて薄いために均一なプレスが出来ない事も課題である。予備実験において幾つかの基板を検討したが、基板は最終的に 2800°C 以上の高温に耐える必要がありその材質は限定される。そのため耐熱性があり平坦で、しかも張り付きを防止できる様な基板を見つける事はできなかった。

そのため、グラファイトシートの表面を粗化し、そのグラファイトシート上で高温プレスグラファイトを行なう事を検討した。図2.4.2-29にはその概念図を示す。基本的な考えはグラファイトシート上に形成した粗化層を剥離剤として使用と言う事である。また、図2.4.2-30には粗化されたグラファイトシートの写真を示す。

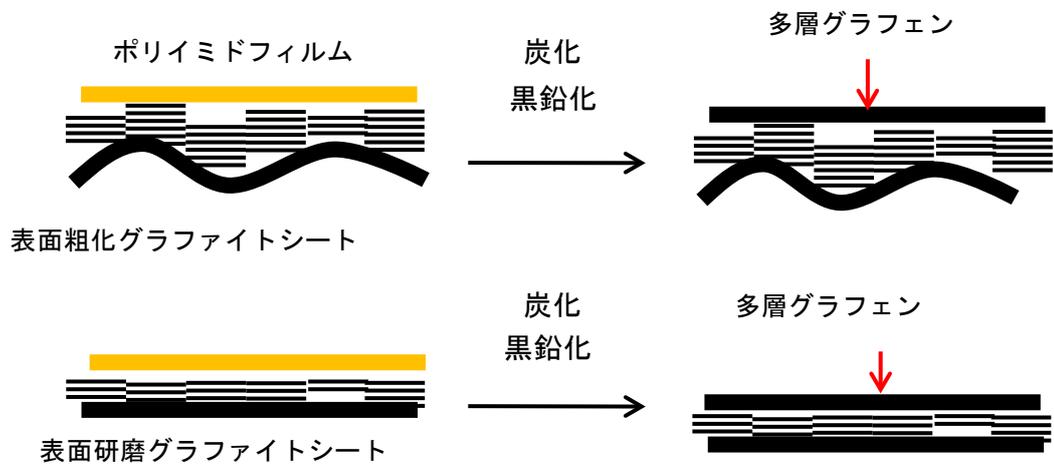


図2. 4. 2-29 高温プレスグラファイト化に用いた基板の概念図



図2. 4. 2-30 表面が粗化されたグラファイトシートの写真

この様な基板を用いて高温プレスによるグラファイト化を行なった。ここでは処理温度2900℃、圧力を100 kgf、および250 kgfとした場合の結果について記載する。得られた多層グラフェン試料の写真を図2. 4. 2-31に示す。この様な基板を使用する事により、見かけ上平坦な多層グラフェン膜を得る事が出来た。図2. 4. 2-31 (c)、(d)はそれぞれの圧力条件で得られた多層グラフェンの表面写真である。この写真に示す様に得られた多層グラフェン表面は見かけ上平坦ではあるが、詳しく観察すると押しつぶされたシワが存在する事、黒点状の異物が存在する事が分かった。

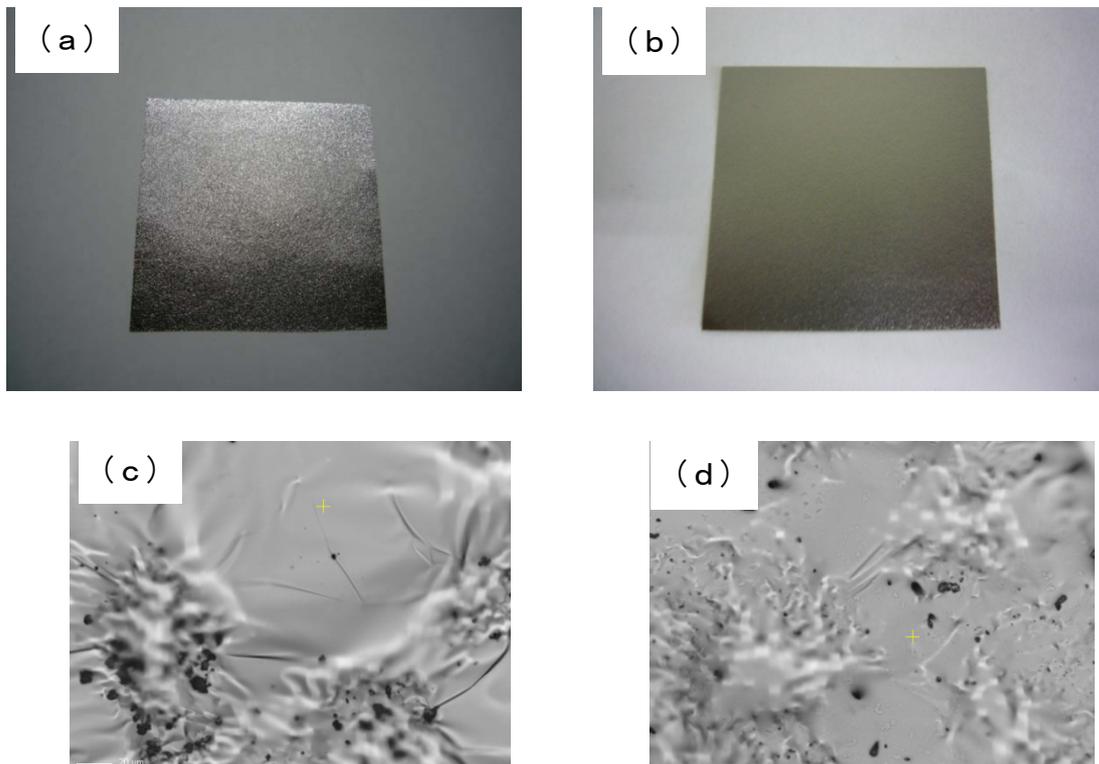


図2. 4. 2-31 (a) 100 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の外観、(b) 250 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の外観、(c) 100 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の表面写真、(d) 250 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の表面写真。

そのため黒点異物の分析を行なった。図2. 4. 2-32はレーザーラマンによる異物の分析を行なった結果である。(a)に示した部分(多層グラフェン部分)のラマンスペクトル(d)は得られた多層グラフェンが極めて良質なグラファイトであることを示している。一方、(b)に示した異物(黒点状)の部分のラマンスペクトル(e)には 1400 cm^{-1} 付近にアモルファス炭素に基づく吸収が認められる。このラマンスペクトルはグラファイト基板の粗化物(c)のスペクトル(f)と完全に一致しており、異物が付着したグラファイトである事が分かった。

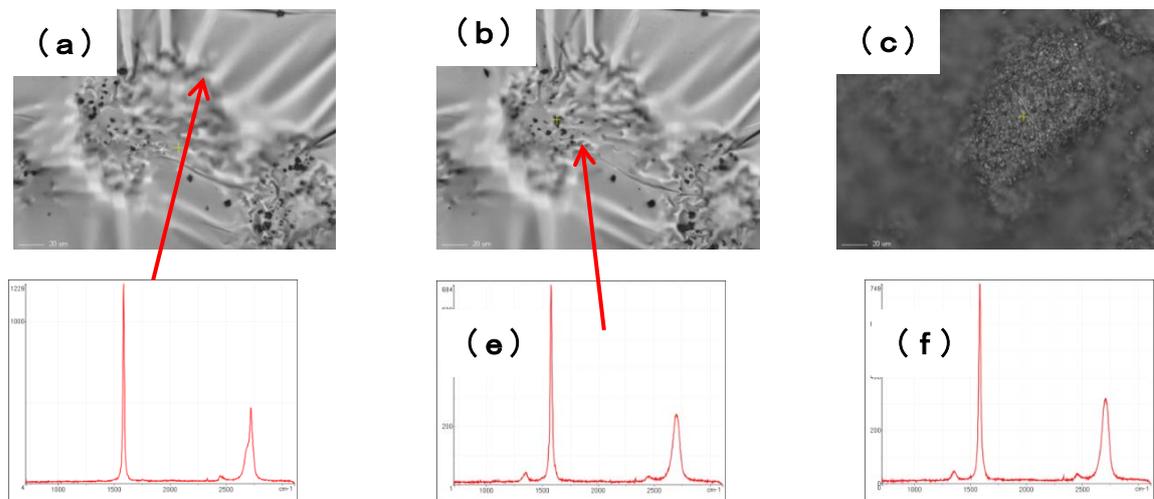


図2.4.2-32 プレス後の多層グラフェンの顕微鏡写真。(a)多層グラフェン、(b)異物、(c)基板上の表面素化成分。プレス後の多層グラフェンのラマンスペクトル。(d)多層グラフェン、(e)異物、(f)基板上のグラファイト。

表2.4.2-4 高温プレスグラファイト化で得られた多層グラフェンの表面粗度 (Ra) と電気伝導度。

プレス圧力 (Kgf)	Ra (μm)	比抵抗	電気伝導度	F値
0 ¹⁾	15.2	5.66E-05	1.77E+04	0.98
100	5.28	5.47E-05	1.83E+04	0.98
250	5.41	5.41E-05	1.81E+04	0.98

表2.4.2-4には高温プレスグラファイト化で得られた多層グラフェンの表面粗度 (Ra) と電気伝導度の値を示す。圧力を加えずにグラファイト化した試料ではRa値が15.2 μmであったのに対して、圧力を加えてグラファイト化する事により、多層グラフェンの平坦性が向上し、Raが5 μm程度の試料を作製する事が出来た。高温プレスした多層グラフェンの電気伝導度値は、プレスしない多層グラフェンの電気伝導度値と変わりなく、高温プレスが電気物性に悪影響はない事が確認された。この方法により、見かけ上フラットな多層グラフェン膜を作製する事が出来る。ただし、この方法で得られる平坦化表面はあくまでシワが押しつぶされたものであり、シワの発生が防止される訳ではない。また、表面異物として表面粗化に用いた粉末状異物が存在する事は避けられないと言う課題もある。一方で、この方法は量産に適する方法でもあり、30枚程度なら一度に作製する事が可能である。従って、この方法は目的(用途)によっては適した製造法となると考えられる。

(2) 高温プレス処理による平坦化

次に、作製された多層グラフェンを超高温でのプレス処理によって平坦化する事を検討した。基板として表面研磨したC I P材を用い、2900°Cでプレス処理した。実験方法の概略を図 2. 4. 2-33 に示した。実験条件は、①基板に表面研磨したC I P材を使用、②2900°Cまで 30 kgf の荷重下で処理、③2900°Cで 10 分間プレス、この時の荷重は 50 kgf、④1000°C以下まで 30 kgf で保持、⑤その後室温まで冷却して試料を取り出す、である。

図 2. 4. 2-34 は高温プレス処理による平坦化実験の結果である。(a)は膜厚 2.7 μm の多層グラフェン (H T T=2900°C) を 2900°C、100 kgf でプレスしたものであり、膜厚に変化はなかった。(b)は膜厚 1.2 μm の多層グラフェン (H T T=2900°C) を研磨C I P材に挟み 2900°C、50 kgf で 10 分間プレス、その後さらに 30 kgf でプレスした後の試料であり、膜厚は 1.1 μm となった。いずれもプレス前の試料の表面粗度 (R a) は 16 μm である。プレス処理後の試料の表面粗度 (R a) を測定した結果を表 2. 4. 2-5 に示す。いずれの試料でも高温プレス処理によってR a 値を 4~6 μm 程度まで小さくする事が出来た。ただし、この方法ではプレス処理条件によって、基板への張り付きやグラファイト膜の破損が起きる事があり、その事がこの方法の課題である。図 2. 4. 2-34 に示した試料の写真が部分的に破損しているのはそのためである。

図 2. 4. 2-35 には高温プレス処理による平坦化実験の結果得られた、多層グラフェンの表面写真を示す。(a)は 2.7 μm 厚の多層グラフェンプレス処理前の表面顕微鏡写真 ($\times 20$ 倍)、(b)は 2900°C、50 kgf でプレス後の表面写真、(c)は 1.1 μm 厚の多層グラフェンのプレス処理前の表面顕微鏡写真 ($\times 20$)、(d)は 2900°C、50 kgf でプレス後の表面写真である。この写真から高温プレス処理によって見かけ上表面粗度 (R a) 値が改善された試料が得られるものの、それらはシワが上からつぶされた結果であり、シワが伸びて得られた結果では無い事が分かった。

すなわち、超高温プレスによりR aは改善され、R a 値を 5 μm 程度にする事ができる。しかしながら、これは、シワがつぶれるだけであり、この様な方法ではプレス処理により多層グラフェンが基板の張り付き破損する事が課題である。



図2. 4. 2-33 超高温プレス処理による平坦化実験の概要

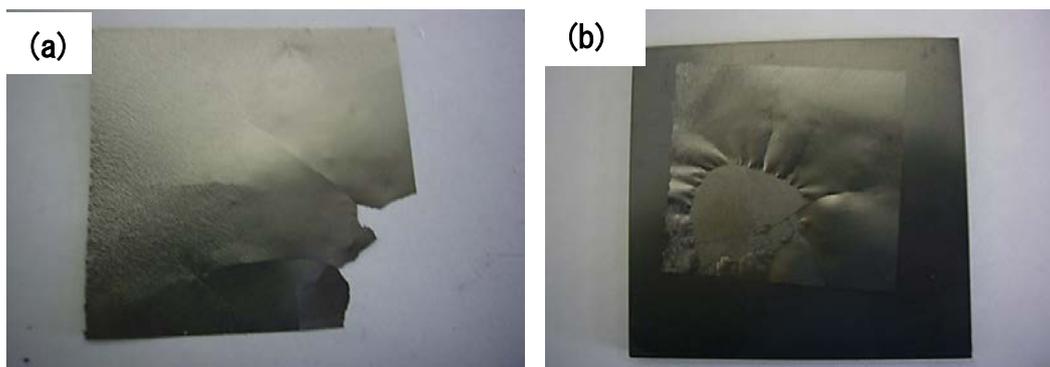


図 2.4.2-34 高温プレス処理による平坦化実験の結果。(a)2900°C、100 kgf でプレス処理試料、(b)2900°C、50 kgf で10分間プレス後、さらに30 kgf でプレス処理試料。

表 2.4.2-5 プレス処理後の試料の表面粗度 (Ra)

膜厚	プレス温度 (°C)	プレス圧力 (Kgf)	Ra (μm)
2.7	2900	50	4.61
1.1	2900	50	5.73

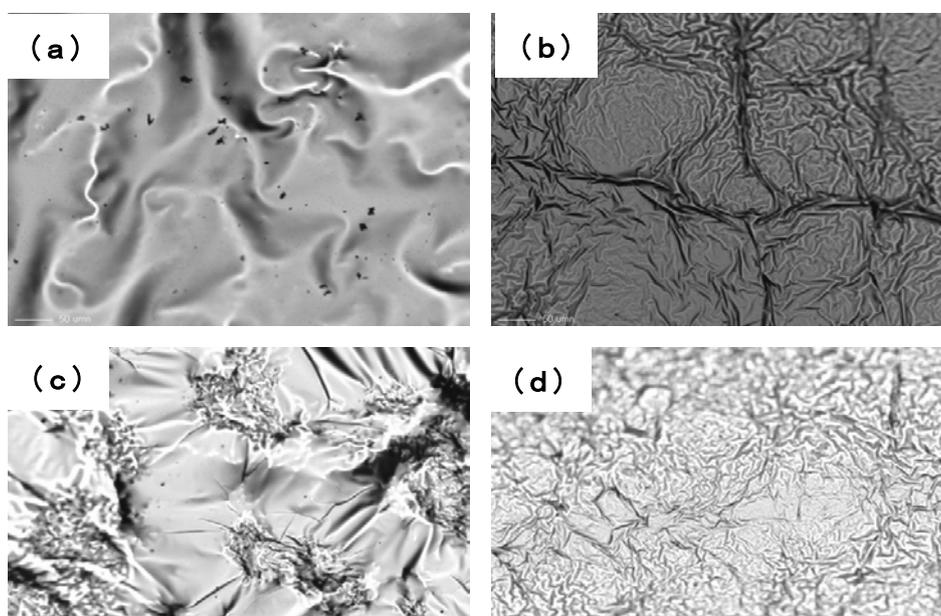


図 2.4.2-35 (a)2.7 μm 厚の多層グラフェン表面顕微鏡写真 (×20 倍) プレス処理前、(b)2900°C、50 kgf でプレス後、(c)1.1 μm 厚の多層グラフェン表面顕微鏡写真 (×20) プレス前、(d)2900°C、50 kgf でプレス後

(3) 表面研磨による平坦化

厚さ 30 μm のグラファイトシートを用い、バフ研磨（手研磨）による多層グラフェンの表面平坦化、薄層化の検討を行った。実験は精密研磨用バフと 0.5 μm アルミナ粉末使用して行なった。その結果を図 2.4.2-36 に示す。それぞれ、研磨時間 0 分、5 分、12 分後の写真であり、上段は倍率 200 倍、下段は倍率 1000 倍の写真である。この結果からバフ研磨によってシワの凸部分が削られ、平坦化している事が分かった。

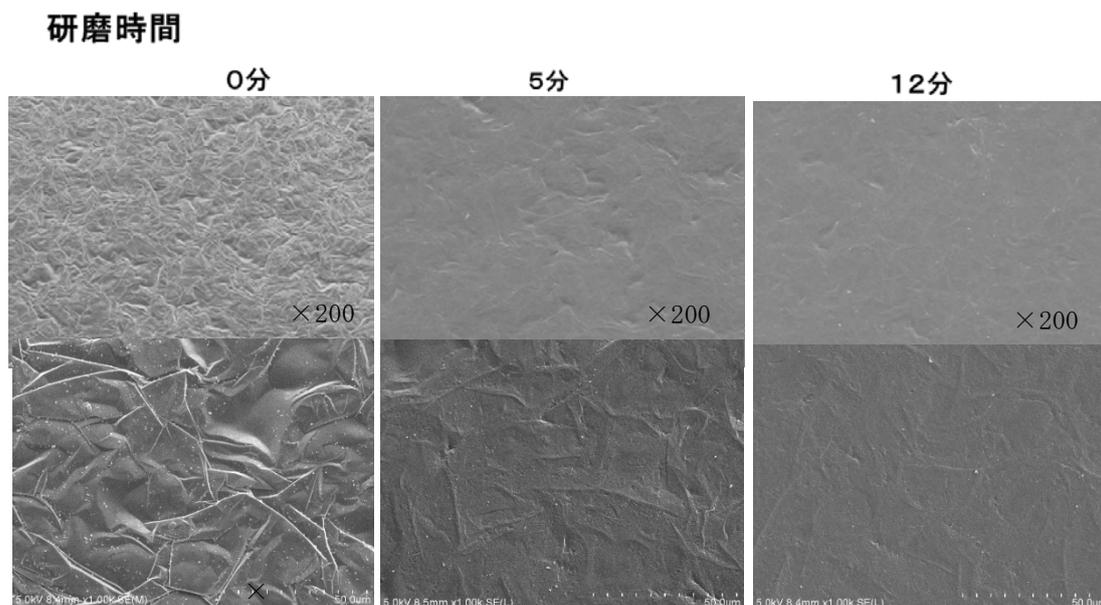


図 2.4.2-36 5 μm アルミナ粉末使用して行なったバフ研磨の結果。それぞれ研磨時間 0 分、5 分、12 分後の表面写真。

図 2.4.2-37 にはダイヤモンドスラリーを用い、回転速度 100 rpm で 10 分間表面研磨した結果を示す。研磨実験では用いたダイヤモンドスラリーの平均粒径を 1.0 μm \rightarrow 0.25 μm \rightarrow 0.1 μm と変化させた。ダイヤモンドスラリーを用いた研磨ではシワの凸部分の削り取りが顕著となり、その結果凹凸が平坦化している事が分かった。ただし、研磨前のラマンスペクトル(b)と研磨後のラマンスペクトル(d)の比較から、(d)には 1400 cm^{-1} 付近に新たなアモルファス炭素に基づく吸収が出現しており、研磨によって削る事によりグラファイトの破壊が起きている事が分かった。

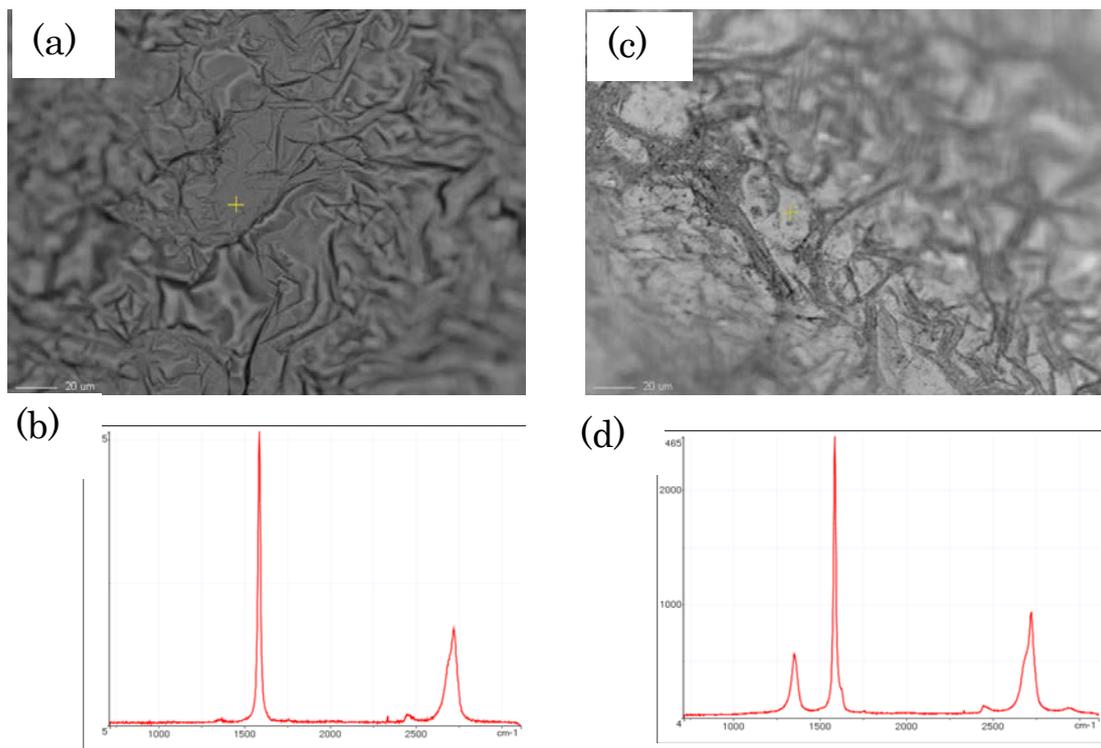


図 2.4.2-37 ダイヤモンドスラリーによる表面研磨実験結果。(a) 研磨前の表面写真、(b) 表面ラマンスペクトル、(c) 研磨後の表面写真、(d) 研磨後の表面ラマンスペクトル。

以上の検討は手研磨による結果であるが、次に機械を用いた精密研磨を検討した。シリカ粉末およびダイヤモンドスラリーを用いた機械研磨の結果を図 2.4.2-38 に示す。(a) は厚さ $30 \mu\text{m}$ のグラファイトシートを粒径 $0.04 \mu\text{m}$ のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料であり、(b) は同じく厚さ $30 \mu\text{m}$ のグラファイトシートをダイヤモンドスラリー（粒径 $1.0 \mu\text{m} \rightarrow 0.25 \mu\text{m} \rightarrow 0.1 \mu\text{m}$ ）を用いて順に 10 分間機械研磨した試料である。(c) (d) は同じ研磨実験を厚さ $4.8 \mu\text{m}$ のグラファイトシート用いて行なったもので、(c) は $0.04 \mu\text{m}$ のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(d) は同じくダイヤモンドスラリー（粒径 $1.0 \mu\text{m} \rightarrow 0.25 \mu\text{m} \rightarrow 0.1 \mu\text{m}$ ）を用いてそれぞれのダイヤモンドスラリーで 10 分間機械研磨した試料の写真である。

このような機械研磨によって表面を平滑にする事ができるが、検討の結果、その様な手法を用いる事が可能な厚さは $5 \mu\text{m}$ までであり、それよりも薄い試料については研磨によって試料が破損した。

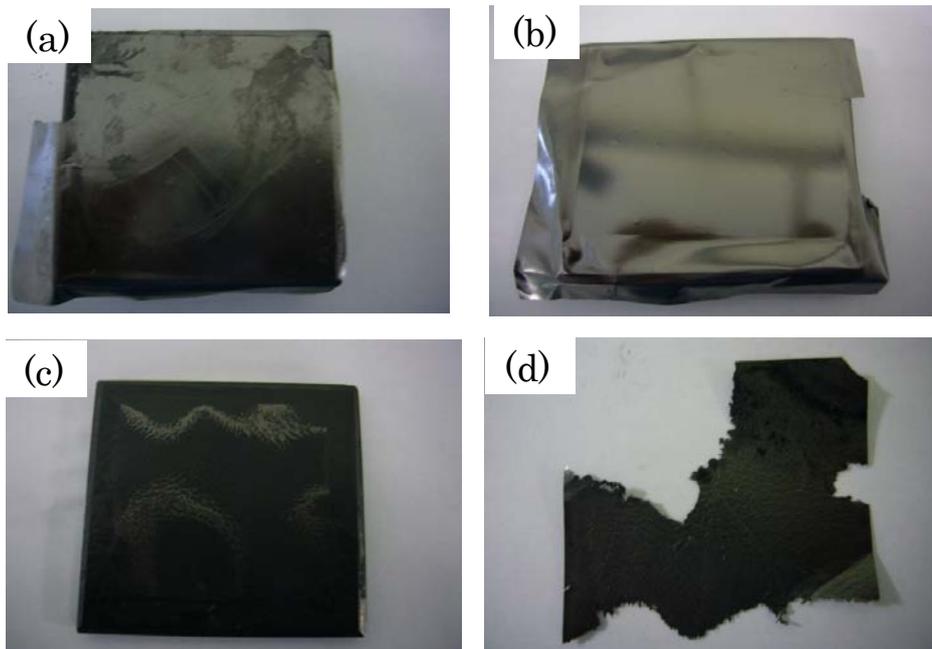


図 2.4.2-38 (a)厚さ 30 μm のグラファイトシートを粒径 0.04 μm のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(b)同じく、ダイヤモンドスラリー(粒径 1.0 μm →0.25 μm →0.1 μm)を用いて順に 10 分間機械研磨した試料、(c)厚さ 4.8 μm のグラファイトシートを粒径 0.04 μm のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(d)同じく、ダイヤモンドスラリー(粒径 1.0 μm →0.25 μm →0.1 μm)を用いて 10 分間機械研磨した試料。

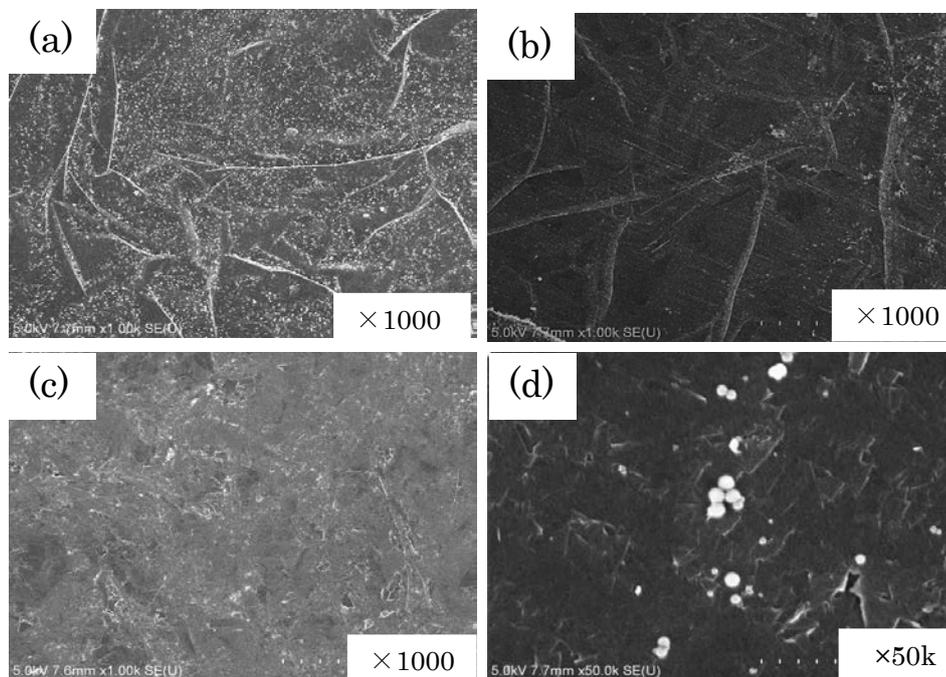


図 2.4.2-39 (a)厚さ 30 μm グラファイト膜の表面、(b)機械研磨を行なったグラファイト膜の表面、(c)手研磨を行なったグラファイト膜の表面、(d)機械研磨したグラファイト膜の表面拡大写真

図 2.4.2-39 には機械研磨、手研磨を行なった試料の表面写真を示す。また、表 2.4.2-6 には研磨によって得られたグラファイトの表面粗度の測定結果を示す。この様な研磨による方法で表面を平滑化する事が出来、機械研磨の場合にはRa値で1.32 μmの値を得る事が出来た。しかしながらこの様な研磨法には二つの問題点がある。一つは、生じるグラファイトの粉末（炭素）の存在は避けられない事である。また、もう一つの問題は、この方法が適用可能な厚さの下限は現時点では5 μm程度であって、3 μm以下の多層グラフェンに適用する事は難しいと言う点である。もしも、3 μm以下の厚さの多層グラフェンへも適用できれば、目的（用途）によっては有望な手法であると考ええる。今後、3 μm以下の多層グラフェンの研磨法について検討したい。

表 2.4.2-6 研磨によって得られたグラファイトの表面粗度

条件	Ra
研磨前	7.31
手研磨後	2.90
機械研磨後	1.32

2. 4. 2-3-6 鏡面試料作成技術の開発

(1) 鏡面試料開発の目的と成果の概要

高分子薄膜の炭素化・グラファイト化の工程においてはフィルム全体に皺が生じ、特に厚さ3 μm以下のグラファイト膜の場合にはその作製過程で多数の皺が発生する。そのため皺の発生を抑制し、単純にプレスや研磨によって平坦化するのではなく、製造プロセスの改良で鏡面試料を作製する技術の開発を行なった。

多層グラフェンの製造過程におけるシワは主に熱分解過程と炭化過程における収縮、グラファイト化過程における試料の伸張によって起きる。そのため、平成26年度には平坦性に優れた鏡面グラッシーカーボンや、適度な凹凸と平滑性を併せ持つ基板に挟み込み、その炭素化、グラファイト化過程でシワ発生を防止する事を検討した。また基板上に形成したポリイミド膜を基板ごと焼成することを検討した。この様な方法で熱分解・炭素化過程とグラファイト化過程で起こる皺の改善、防止の手法に取り組み、厚さ1 μm、面積1×1 cm²の大きさで、2800℃処理において皺のほとんど無い（鏡面）試料の作製に成功した。

平成27年度はこの技術をさらに高度化し、適用厚さ範囲の拡大、面積の拡大、さらなる平坦性の追求を行った。その結果、基板、荷重、挟み込み材、枠、昇温プログラムなど様々な手法を適切に組み合わせることにより、厚さ1~3 μm、面積2×2 cm²、2800℃処理において皺のほとんど無い（鏡面）試料の作製に成功した。

平成28年度は大面積化に取り組み4×4cm²の大きさの鏡面試料の製造方法を確立した。

(2) シワ発生の機構と鏡面試料作製

多層グラフェン膜の製造プロセスとシワ発生の機構を図 2. 4. 2-40 に示した。シワの発生は主に熱分解・炭素化過程と、グラファイト化過程で起こる。熱分解・炭素化過程におけるシワの発生は、質量減少や配向構造形成に伴う収縮が主たる原因であり、これを抑制するには原料高分子の分子構造の工夫や、熱処理過程中に応力を付加する事によって、変形の程度や様式を適切に制御することが重要である。

炭素化過程では高分子フィルムから酸素、窒素、水素などが脱離するため、シワはフィルムの収縮により発生する。我々は炭素化過程やグラファイト過程におけるシワ防止の手法を広範囲に検討した。その結果最適な製造手法と最適プロセスの開発でシワの大幅な低減に成功した。図 2. 4. 2-41 は開発された手法に従って作製された多層グラフェン試料の鏡面写真である。現在、この様な鏡面試料が作製可能な面積には制限があるが、基本的にはさらに大面積の鏡面試料の作製も可能であると考えている。

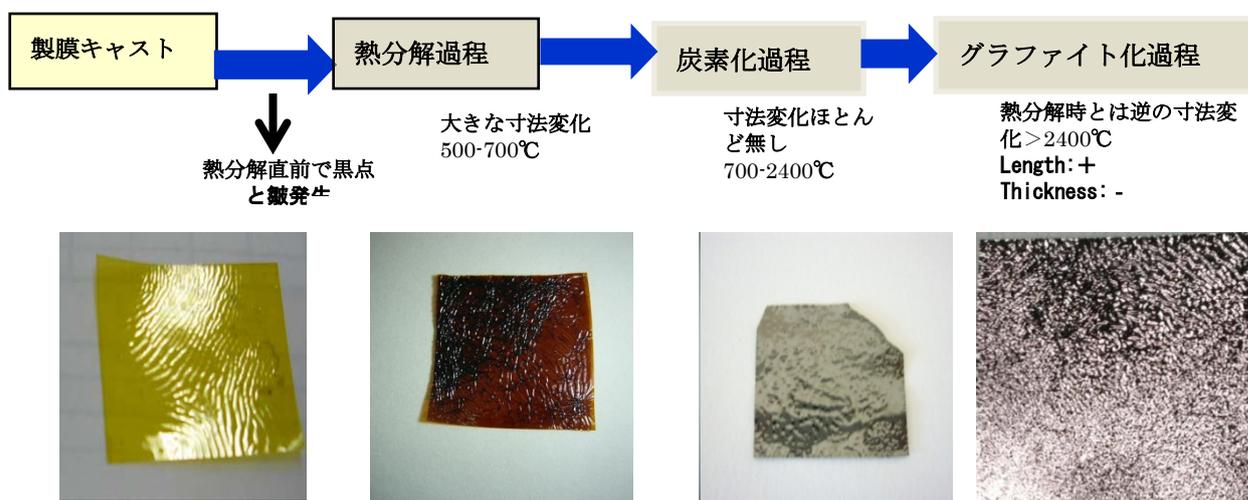


図 2. 4. 2-40 高分子焼成法とシワ発生の関係



図 2. 4. 2-41 鏡面多層グラフェンの例

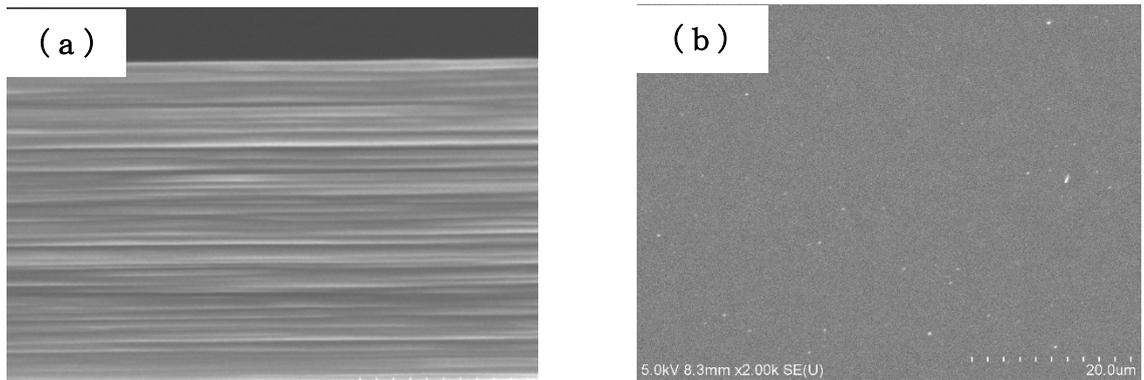


図 2. 4. 2-42 (a)2900℃で作製した鏡面多層グラフェンのSEM断面写真。
(b)SEM表面写真。

図 2. 4. 2-42 (a)は鏡面多層グラフェンの断面SEM写真であり、(b)は表面SEM写真である。断面にはきれいな層構造が形成されており、高配向性の鏡面多層グラフェンが得られる事が分かった。

2. 4. 2-3-7 ピンホール低減の取り組み

(1) ピンホール発生について

薄いポリイミド膜 (3 μm 以下) を炭化すると小さな穴あき (ピンホール) が発生する事がある。ピンホール発生を防止する事は、薄い多層グラフェン (特に1 μm 以下) の作製には極めて重要な技術であると認識し、ピンホール削減に取り組んだ。まずピンホール発生が多層グラフェン作製のどの段階で発生するかを確かめた。その結果、ピンホールの発生はグラファイト化の過程ではほとんど起こらず、従って発生するピンホールは、原料高分子膜の段階ですでに存在するピンホールと熱分解・炭素化の過程で発生するピンホールに分けられる。発生したピンホールの例を、図2. 4. 2-43に示す。

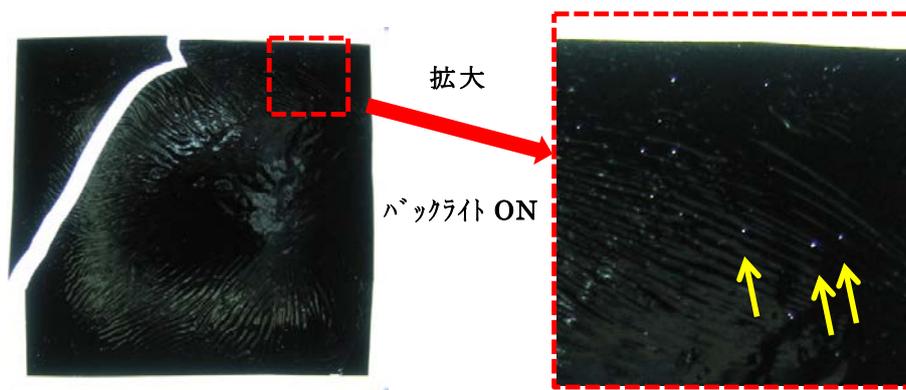


図 2. 4. 2-43 多層グラフェンに発生するピンホールの例。矢印 (黄色) がピンホールである。

(2) ピンホール低減の取り組み

ピンホール発生を理由を推測し、炉の空焼きや二重黒鉛容器で防止できないかを検討した。検討結果を表2.4.2-7に示す。この表に示す様に、空焼き条件、窒素置換条件、二重容器の効果を種々検討したが、これらの検討ではピンホール低減効果は認められなかった。

次に熱分解・炭素化時の窒素置換条件、窒素流量等をさらに検討した。検討結果を表2.4.2-8にまとめた。その結果は以下の様にまとめる事が出来る。

- (1) ①、③、⑦の結果から窒素流量の違いについては、加熱中の窒素流量が多い方が、ピンホールは少ないと考えられる。
- (2) ⑤、⑥の結果から、隙間を開けて窒素流路を確保すると、ある程度ピンホールを減らす事ができる。
- (3) ⑤、⑧の結果から、黒鉛容器を肉厚にする事でピンホールを減らす効果が期待できる。
- (4) ①～⑧の結果から、窒素置換→昇温の窒素置換手順を比較したがピンホール低減効果は見られなかった。

この様な結果を基に、いろいろな条件下での実験を行い、ピンホール発生を防ぎながら炭素化する事が可能となった。

表2.4.2-7 炉の空焼き条件と、二重容器でのピンホール発生状況

空焼き条件			焼成条件			ピンホール発生
温度	雰囲気	黒鉛容器	温度	雰囲気	容器二重	
80℃	真空	○	950℃	N ₂	○	多数
80℃	真空	×			×	多数
150℃	真空	○			○	多数
950℃	N ₂	○			○	多数
950℃	真空	×			×	多数
950℃	空気	×			×	多数
無し					×	多数

表2.4.2-8 高温処理炉角型炉と超高温処理タンマン炉の性能比較

加熱炉形状	加熱ゾーン (mm)	最高温度 (°C)	メリット	デメリット
角型	200×140×150	2900°C	大型サンプル作製可	高温度3000°C以上不可
タンマン炉	φ50×250	3200°C	高温焼成可	大面積サンプル焼成不可

2. 4. 2-3-8 高品質化の取り組み

(1) 3200°C処理による高品質化

多層グラフェンの電気物性、熱物性を向上させ、高品質化を実現するためには超高温（3000°C以上）でのグラファイト化処理が必要である。高温熱処理炉としては大面積試料の焼成に適した角型炉と超高温での処理が可能なタンマン炉がある。表2. 4. 2-44には角型高温熱処理炉とタンマン型超高温熱処理炉の性能を比較して示す。角型炉の最高処理温度は2900°Cである。図2. 4. 2-44には3200°Cでの超高温処理を実現するためのタンマン炉を示す。この炉は内部に円筒型の黒鉛製ヒーターが橋渡しされており、このヒーターに直接直流大電流を印加して加熱する。試料は円筒型ヒーターの中央内部に置かれて加熱される。

現在、市販装置で3200°Cでの加熱が可能な炉はこの様なタンマン炉型の炉に限られる。この様な炉では3200°Cでの熱処理が可能であり、短時間（5分程度）であれば3300°Cでの処理も可能である。しかし、一方で試料は円筒型ヒーターの内部に置く必要があるために、当然処理できる試料の大きさは制限される。本研究で用いたタンマン炉の加熱ゾーンの大きさはΦ50×250 mmである。



図2. 4. 2-44 超高温（3200°C）での熱処理が可能なタンマン炉

ここでは超高温処理による高品質化の予備検討結果を示す。高品質化の目安として電気伝導度の値を用いた（電気伝導度特性の詳細は2. 4. 2-5-2を参照）。目標とする電気伝導度を実現するための超高温処理の影響を明らかにする目的で3種類のポリイミド膜（A、B、C）、および厚さ（2.7 μm、1.8 μm、1.0 μm、0.9 μm）の異なる3種類の多層グラフェンを作製し、これらの多層グラフェンに対し3200°C、5分処理を3回繰り返す事による高品質化を検討した。Aは市販（カネカ）のポリイミド膜、BはPMDA/ODA型のポリイミド、Cは新組成の自作ポリイミドである。

ただし、この予備検討での試料の大きさは $20 \times 20 \text{mm}^2$ 程度である。3200°C処理を行なう前（2900°C処理）の試料と3200°C処理した後の試料の表面状態の変化を図2. 4. 2-45に示した。この様な検討によって、2900°Cで作製した多層グラフェンは3200°C処理によっても厚さの変化はほとんどない事、また、2900°Cで処理した多層グラフェンを3200°Cで再処理する事により表面のシワが低減される傾向がある事が分かった。

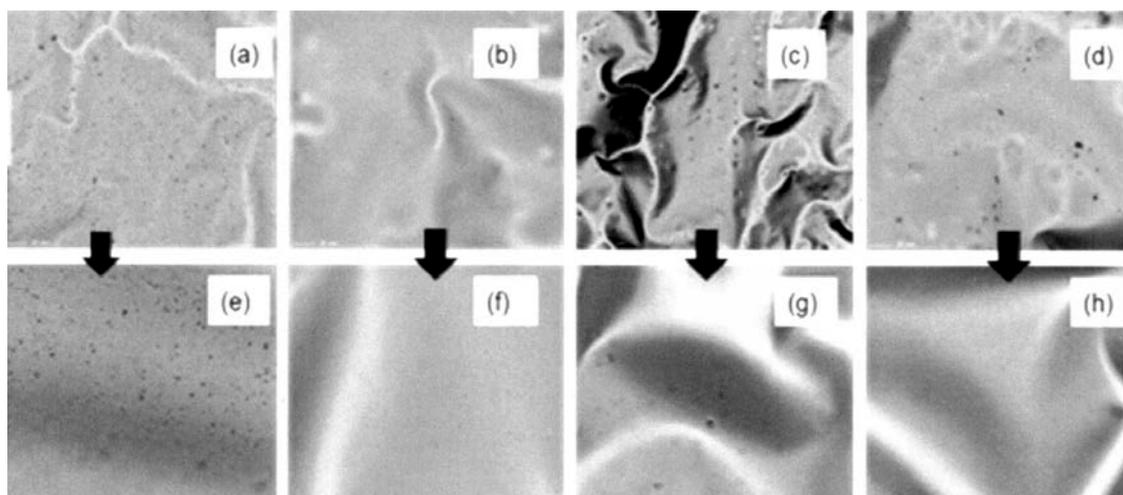


図2. 4. 2-45 2900°C処理した多層グラフェン表面 (a) (b) (c) (d) と3200°C処理した各種多層グラフェン表面 (e) (f) (g) (h) の比較。(a) (e) はポリイミドAより作製、(b) (f) はポリイミドBより作製、(c) (g) はポリイミドC (膜厚 $1.0 \mu\text{m}$)、(d) (h) はポリイミドC (膜厚 $0.9 \mu\text{m}$) より作製

電気伝導度の測定結果を表2. 4. 2-9に、低温比抵抗測定と残留抵抗率比の測定結果を表2. 4. 2-10に示す。電気伝導度の測定値から、3200°C、3回のグラファイト化処理によって、室温において $24000 \sim 25000 \text{ S/cm}$ に及ぶ高い電気伝導度が実現できる事が分かった。この電気伝導度の値は本研究開発プロジェクトにおける電気伝導度の目標値を達成するものである。また、残留抵抗率比は $3.33 \sim 3.71$ となった。残留抵抗値比は、その大きさが大きいほど歪や結晶不整少ない優れたグラファイト結晶である事が知られており、この結果から、この様な超高温 (3200°C) 処理によって極めて高品質の多層グラフェンが得られる事が証明された。

表2.4.2-9 3200℃処理した多層グラフェンの電気伝導度

高分子	HTT(℃)	膜厚(μm)	伝導度(S/cm)
A	3200℃、3回	2.8	25000
B	3200℃、3回	1.8	24800
C	3200℃、3回	1.0	24000
C	3200℃、3回	0.9	23800

表2.4.2-10 3200℃処理した多層グラフェンの残留抵抗比

高分子	HTT条件	膜厚(μm)	比抵抗(Ω/cm)		残留抵抗率比 ρ_{300K}/ρ_{5K}
			300K	5K	
A	3200℃、3回	2.8	4.12E-05	1.11E-05	3.71
B	3200℃、3回	1.8	4.11E-05	1.23E-05	3.34
C	3200℃、3回	1.0	4.19E-05	1.20E-05	3.49
C	3200℃、3回	0.9	4.06E-05	1.22E-05	3.33

(2) 3300℃処理による高品質化

タンマン型炉では短時間(5分程度)であれば3300℃での超高温処理も可能である。そのため、3300℃処理による高品質化を試みた。表2.4.2-11には3300℃(5分間)の処理結果を示す。例えば、2.7 μm厚さの多層グラフェンでは25700 S/cmの高い電気伝導度が得られ、3300℃での熱処理が高品質化には極めて有効である事が明らかになった。

表2.4.2-11 3300℃(5分間)処理による高品質化結果

高分子	HTT条件	膜厚(μm)	電気伝導度(S/cm)	比抵抗(Ω/cm)		残留抵抗率比 ρ_{300K}/ρ_{5K}
				300K	5K	
A	3300℃、5分	3.6	25000	4.00E-05	1.10E-05	3.64
B	3300℃、5分	2.7	25700	3.91E-05	1.14E-05	3.43
C	3300℃、5分	1.4	23000	4.30E-05	1.26E-05	3.41
C	3300℃、5分	0.9	23200	4.31E-05	1.28E-05	3.37

2. 4. 2-3-9 BBLを用いた高品質多層グラフェンの製造

これまでは多層グラフェン膜作製の高分子原料として、主にPMDA/ODA型芳香族ポリイミドを用いた高品質多層グラフェンの製造プロセスの開発について述べてきた。ここでは、ポリイミド以外の高分子原料を用いた高品質多層グラフェンの製造プロセスについて記載する。特に、2.4.2-2-6および2.4.2-2-7で説明した、BBLおよびPBOからの高分子薄膜について、炭素化および黒鉛化反応を進める熱処理過程での変化について詳述する。

BBL膜についての成膜から炭素化、黒鉛化（多層グラフェン）に至る工程のフロー図を図2.4.2-46に示す。

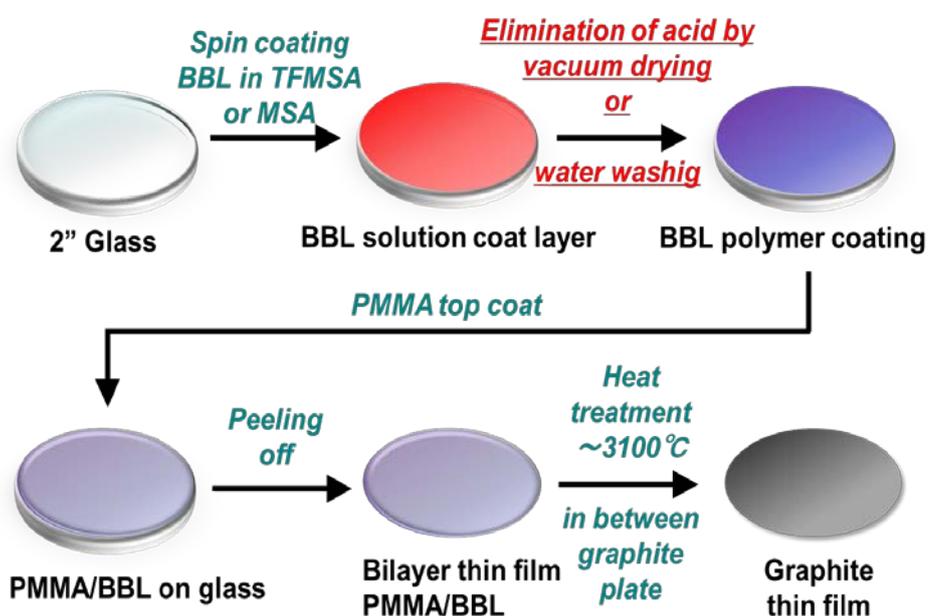


図2.4.2-46 BBL溶液のスピンコート成膜から、加熱乾燥または水洗による脱溶媒、剥離を経て炭素化処理、黒鉛化処理までのフロー図

BBLについては酸溶液のスピンコートの後、減圧加熱乾燥または水浸によって脱溶媒を行い、PMMA支持膜をスピンコートして基板からの剥離を行った。BBLは耐熱性高分子としても知られており、この工程により作製したPMMA支持膜付二層膜の熱処理を行った場合、PMMAは300°C付近から熱分解によって除去されるのに対し、BBL自体は600°C以上まで質量、色調とも変化しない。それ以上の温度で熱分解し炭素化が進むが、1000°Cで約80%の炭素化収率を示し、寸法安定性も高い。BBL/TFMSA溶液から減圧加熱乾燥によって作成した薄膜の3000°C処理までの外観の変化の様子を図2.4.2-3-9-2に示す。後述するように、この場合の多層グラフェン膜はポリイミド等を原料とした場合と同様に、炭素六角網面が膜表面に対して平行に積層した組織を有している。また、BBL/MSA溶液をスピンコートし、水への浸漬によって脱溶媒したBBL薄膜の炭素化・黒鉛

化による外観の変化を図2. 4. 2-47に示す。この作成工程の場合は、高温処理によって発達した炭素六角網面は膜表面に対して垂直となる優先配向を示した。これらの異なる優先配向を持った組織の形成を反映して、水平配向組織の生成においては、前駆体フィルムの外形寸法と3000°C処理後の多層グラフェンのそれはほぼ同じであり、膜厚はおよそ1/2となった。一方、垂直配向組織の形成においては、前駆体フィルムの膜厚が3000°C処理フィルムにおいても保たれ、外形寸法は約1/2に縮小することが分かった。

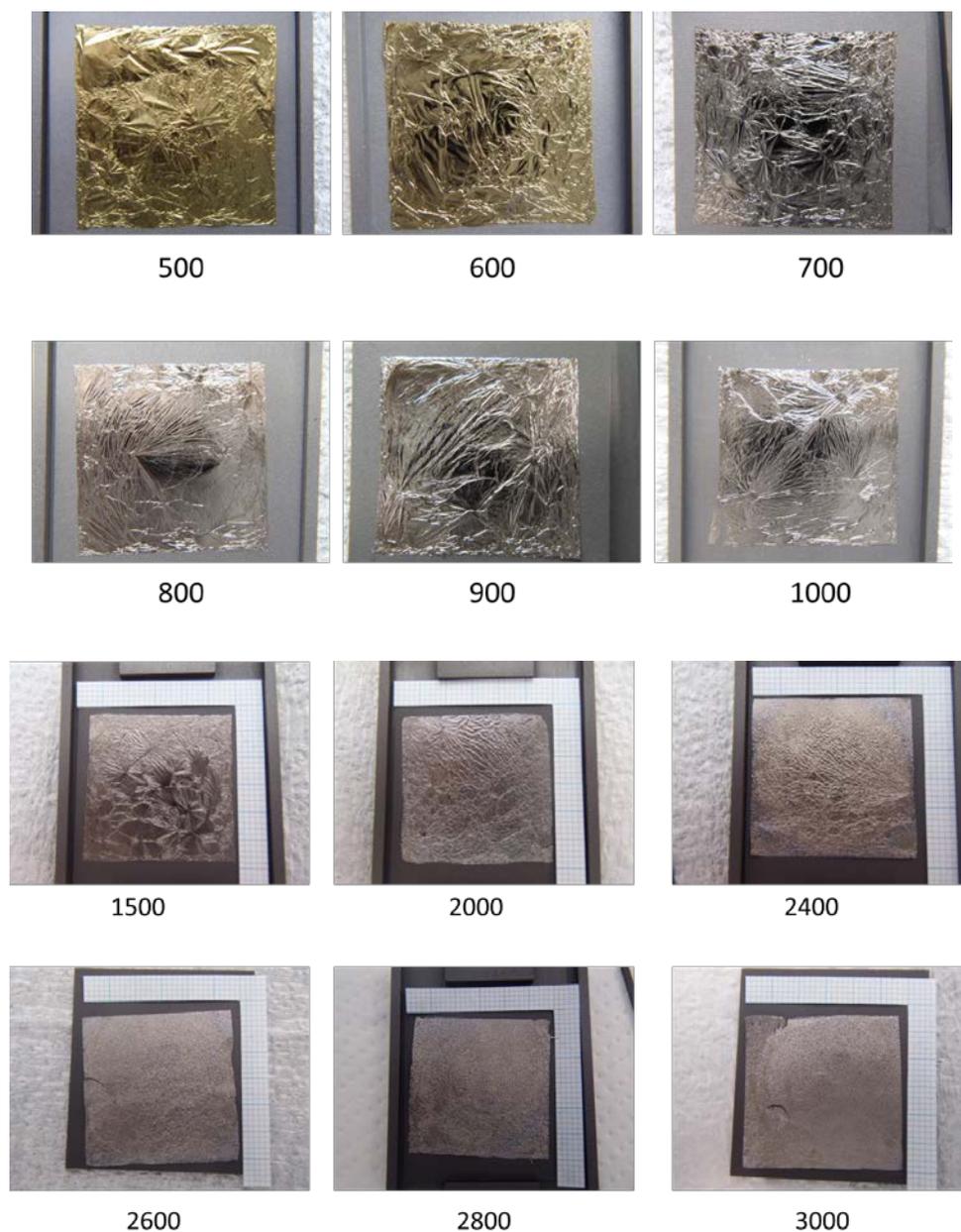


図2. 4. 2-47 BBL/TFMSA溶液のスピンコートから減圧加熱乾燥で作成したBBL薄膜(30×30 mm²)の熱処理に伴う色調と外観の変化

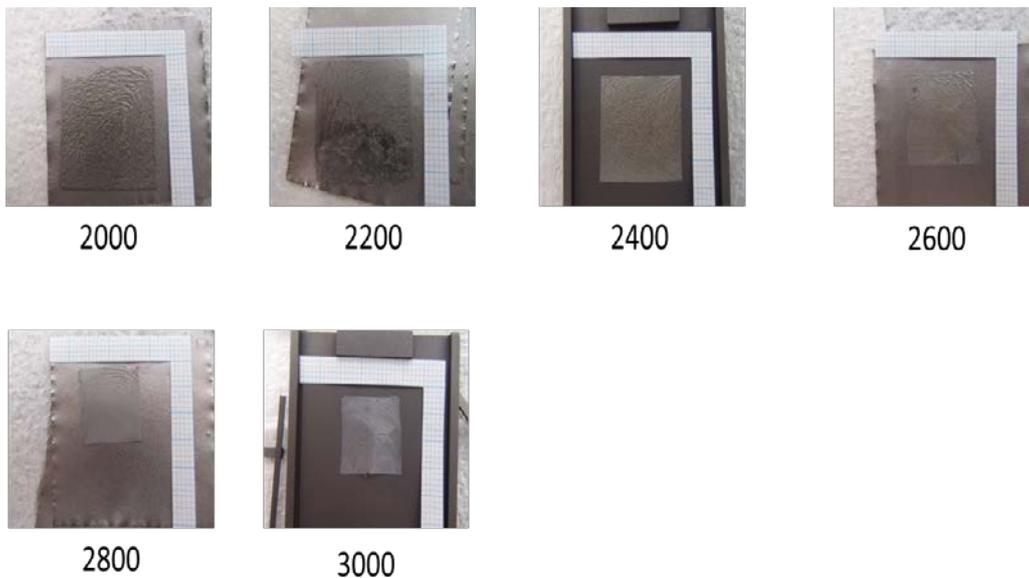


図2.4.2-48 BBL/MSA溶液のスピンコートで作成したBBL薄膜(水浸脱溶媒)の高温処理に伴う色調と外観の変化。

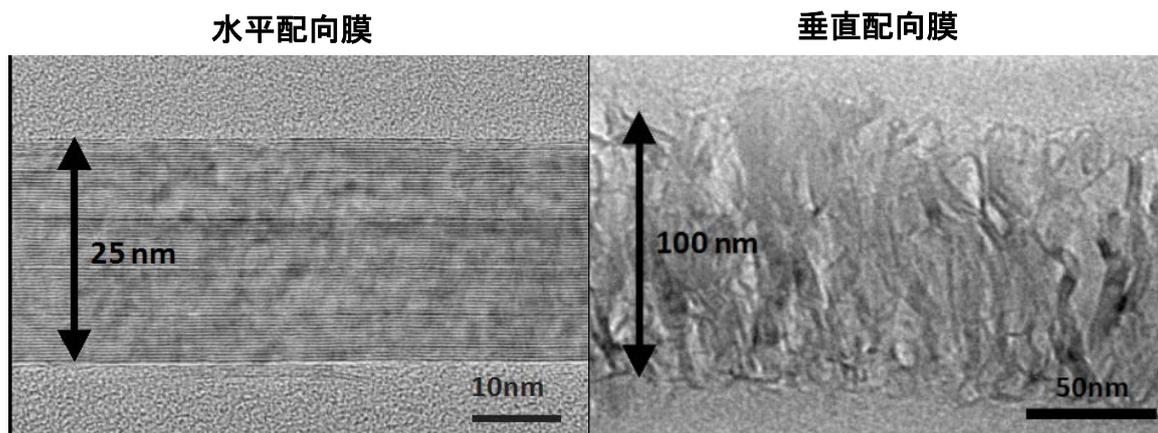


図2.4.2-49 BBLポリマーの高温処理(3000°C)によって作製した多層グラフェン膜の断面TEM観察。酸溶液の脱溶媒工程により水平配向(減圧加熱乾燥)と垂直配向(水浸)を作り分けることができる。

2.4.2-3-10 PBOを用いた高品質多層グラフェンの製造

図2.4.2-50に、ポリベンゾオキサジン(PBO)の場合の高分子膜から熱処理までの工程の模式図を示す。2.4.2-2-7で記述したように、PBO原料から高結晶性の多層グラフェン膜を作成するには基板上で開環重合と炭素化までを進行させる必要がある。このため、色調の変化は図2.4.2-50に示した通り、開環重合の段階で橙黄色を呈し、剥離前の炭素化(600°C)の段階で黒色となる。この状態から、水浸することにより炭素膜はガラス基板から浮き上がるように剥離するが、膜の折れ曲がりや割れが起きやすく、ハンドリングは容易ではなかった。適切な治具などの制作により生産性を向上できると考えられる。1000°C

以上での色調及び外観の変化はBBLからの水平配向組織形成の場合（図2.4.2-46）とほぼ同様であった。

また、剥離した炭素化膜のその後の熱処理過程での外観変化はBBLからの水平組織膜の生成と同様であり、断面組織も高配向した水平配向組織が確認された。PBOの場合、主として1,4-ジオキサンを溶媒として用いたが、THFやその他の汎用の溶媒を使用できることがBBLポリマーに対する利点となりうる。また、2.4.2-2-6で記述したようにベンゾオキサジン環を含む誘導体は合成が比較的容易で、豊富なバリエーションが既に知られているので、前駆体としてはさらなる改良の可能性があると思われる。

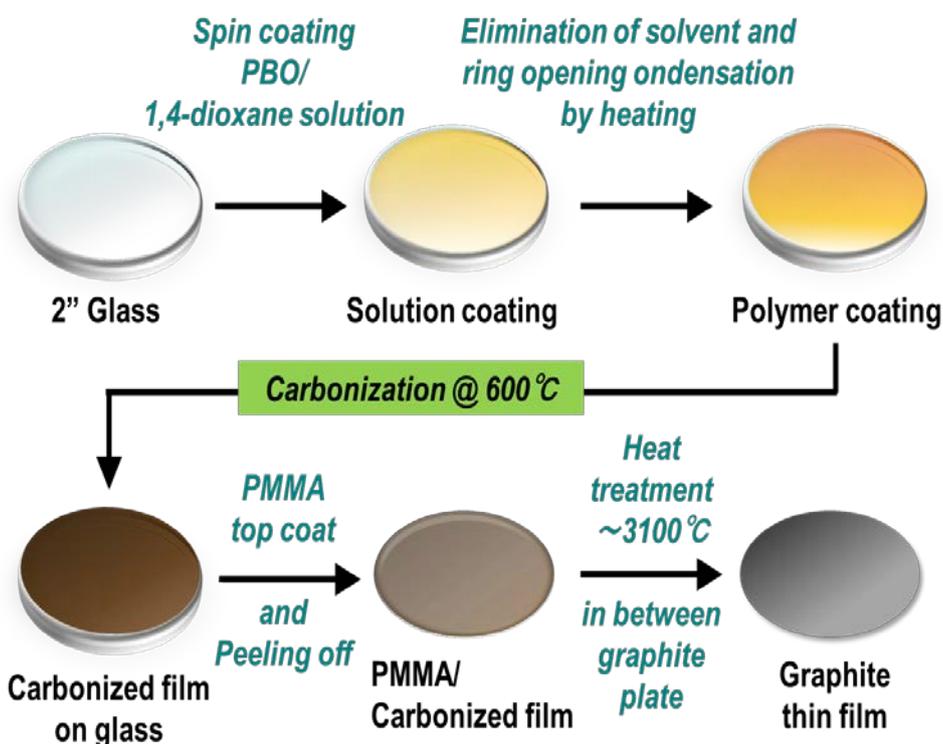


図2.4.2-50 PBO/1,4-ジオキサン溶液のスピコート成膜から、開環重合、炭素化処理を経て剥離、黒鉛化処理までの模式図

2.4.2-3-11 BBLおよびPBOの炭素化・グラファイト化過程

次に、BBLおよびPBOからの炭素化・黒鉛化過程での構造発達をラマン散乱スペクトルとX線回折図形により示す。図2.4.2-51は、BBLポリマーからの水平配向組織形成過程のラマン散乱スペクトル変化を示している。

HTT=1500°C程度までの処理温度で、多くの低温処理炭素材料と同様にGバンドとDバンドが重なったスペクトルが観察されているが、HTT=1800°CまでにG-D間の谷が深くなり、2Dバンドが明瞭に観察されるように変化する。この温度領域ではすでにヘテロ原子の放出はほぼ終了していることから、熱分解による変化ではなく結晶構造変化ととらえることが出来る。ただし、X線回折図形やTEM明視野像の観察よりも、ラマン散乱

によってより鋭敏に変化が観察される。HTT=2000°CまでにDバンドの減少と2Dの増強が見られ、Gバンドの半値幅の減少も明瞭である。同様の傾向がHTT=2200°C付近まで続き、この温度で2D強度が最大となる。HTT=2400°Cでは2D強度が減少しており、その半値幅も増加していることから複合バンドに変化していると考えられる。HTT=2600°Cでは2Dバンドは非対称化し、3次元規則性を持った黒鉛結晶の特徴を示すようになり、HTT=2800°C以上ではDバンドが消失する。これらの変化は、HTT=2400°C付近での2Dバンドの形状の鈍化がいわゆる pre-graphitization に相当し、HTT=2600°Cでの明確な黒鉛結晶性の出現、HTT=2800°Cでのa-b面結晶子サイズの粗大化と考えられる。HTT=2800°C以上では、結晶子サイズが顕微ラマン分光のプローブサイズより大きくなり、もはや結晶エッジの影響を受けていないことを示している。また、PBOからの薄膜もこのBBL薄膜の熱処理変化と類似した変化を示し、HTT=2600°C以上で黒鉛結晶性の発現が観察された。すなわち、高配向の平行配向組織に特有の黒鉛結晶構造発達であると考えられる。

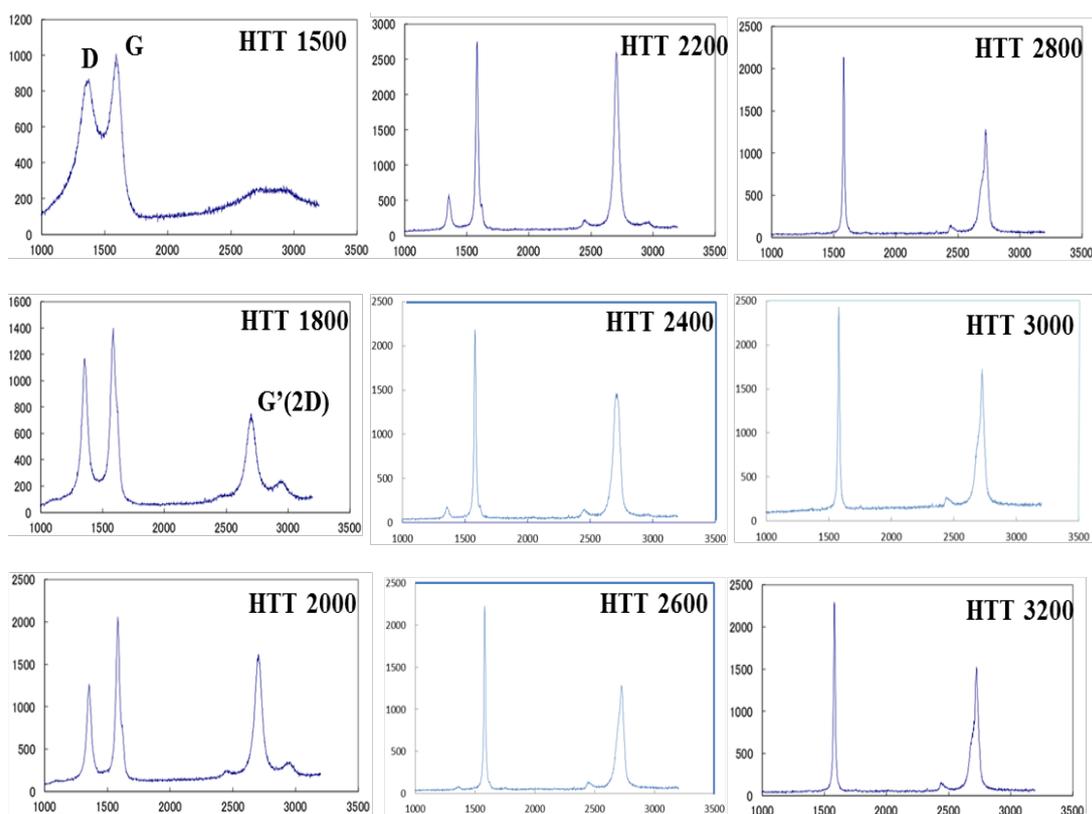


図2.4.2-51 加熱脱溶媒したBBLポリマー膜の熱処理過程におけるラマン散乱スペクトルの変化（水平配向組織の形成）。

一方、BBLからの垂直配向組織の形成の場合は熱処理温度に対するラマン散乱スペクトルの変化は大きく異なる様子が観察された。図2.4.2-52には垂直配向多層グラフェン膜形成過程におけるラマンスペクトルの変化を示す。

水浸・脱溶媒したBBLポリマーの場合、HTT=1500°C付近のラマン散乱スペクトルは、GバンドとDバンドとも半値幅の狭い鋭いピーク形状を持ち、G-D間の谷も深い。このことから、先述の平行組織膜のHTT=1500°Cよりも結晶化の程度が高い傾向を示している。HTT=1800°Cでは両ピークの半値幅はさらに狭く、2Dも観察され始めることから結晶化度がさらに向上していると考えられるが、一方でDバンド強度は増大しGバンドを超えるようになってきていることから、結晶端の影響を強く現している事が分かる。その後の熱処理によってもDバンドは最高処理温度のHTT=3200°Cにおいても消失することではなく、2Dバンドの強度も著しく強いことから、垂直配向組織に特有の表面構造がラマン散乱スペクトルにも反映されていると考えられる。

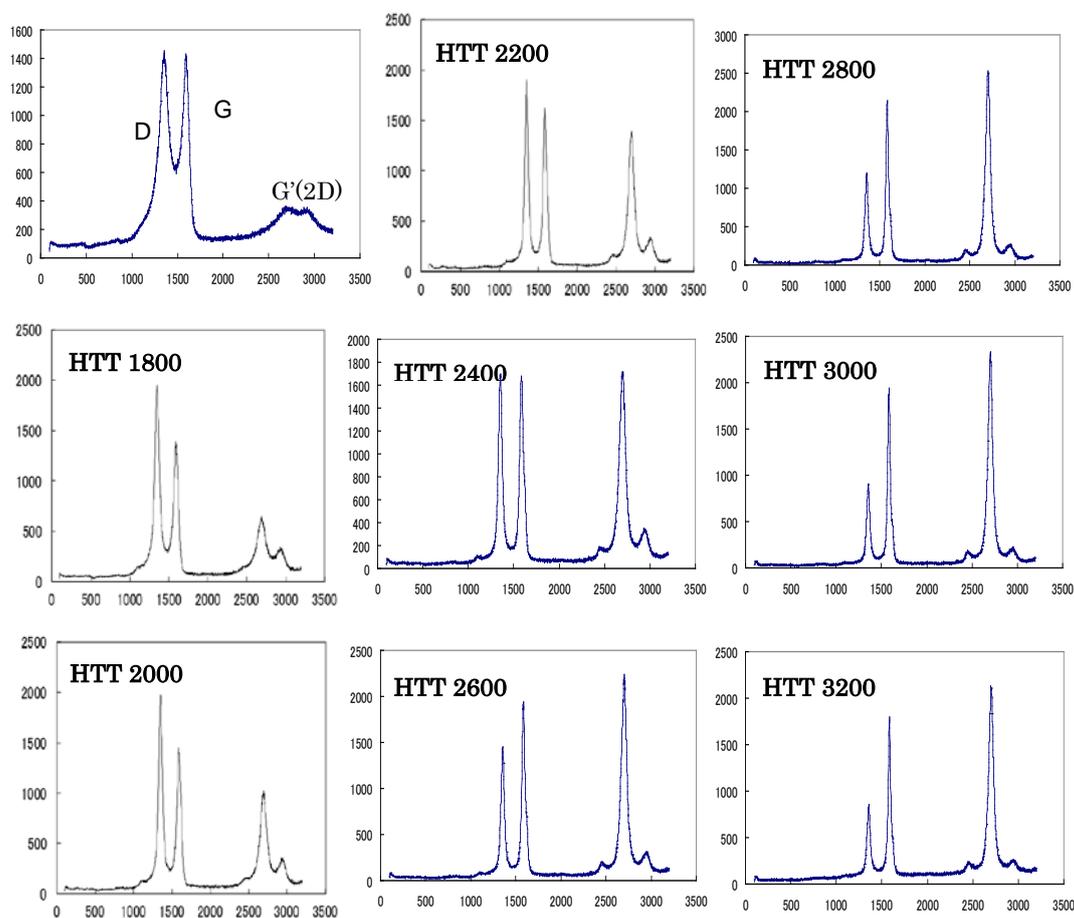


図2.4.2-52 水浸・脱溶媒したBBLポリマー膜の熱処理過程におけるラマン散乱スペクトルの変化（垂直配向組織の形成）。

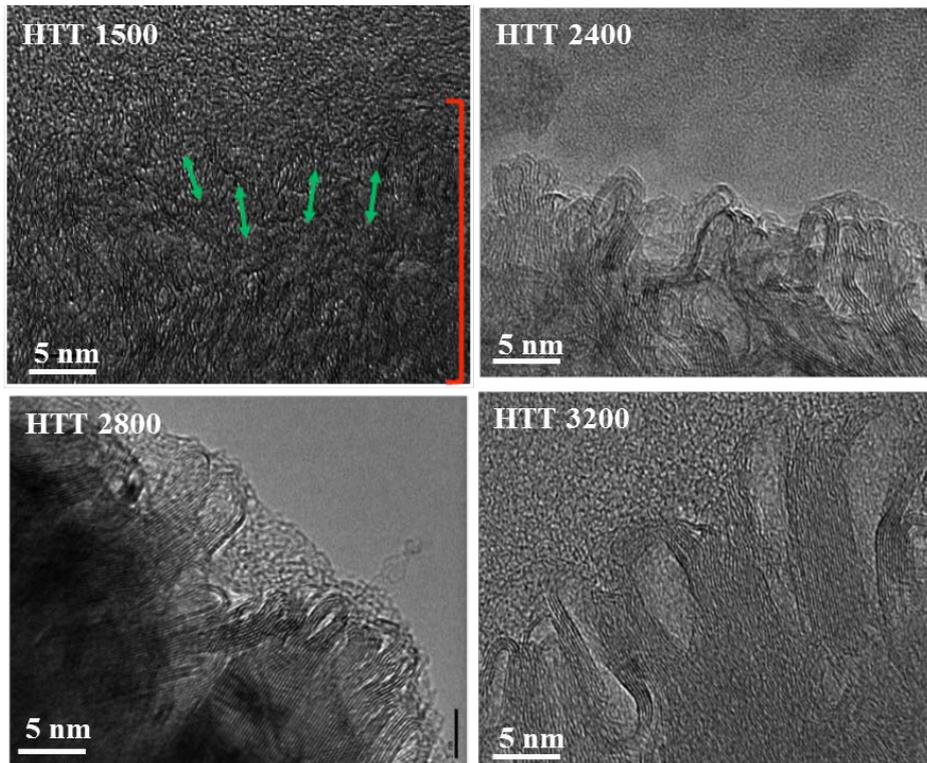


図2.4.2-53 水浸・脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織の表層部の断面TEM像。

図2.4.2-53は、水浸脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織を持つ多層グラフェン膜の表層部の断面TEM観察像を示している。炭素網面がフィルム表面に対して垂直に配向しているため、表面には黒鉛結晶端面が位置する。しかし、そのほとんどの部分はループ構造を持ち、数層の湾曲したループとして表面に露出していること、その構造は最高処理温度HTT=3200°Cでも保持されていることが明らかとなった。このことは層状構造のエッジ面が、開放的に端面を露出するよりループ構造を形成する方がより安定になることを示している。また、その多くの箇所が多角形的な屈曲も観察され、六角網面の欠陥構造が含まれることを示唆している。このような表面状態が、高温処理試料においてもラマンDバンドと2Dバンドが強調されていることの起源となっていると考えられる。

ラマン散乱スペクトルは表面構造に敏感な分光法であり、バルク全体の結晶性評価としてX線回折測定を検討した。サンプルはミリメートルからセンチメートルの外形寸法があるが、膜厚が数10 nmからミクロン程度の薄膜であるので、シリコン無反射試料板に貼り付けて反射法での回折測定を行った。また、透過法回折測定を行うために専用のアルミホルダーを作製し、測定用窓を覆うように試料を配置し銀ペーストで固定した。X線源はCu管球である。図2.4.2-54にPBO前駆体より調製した多層グラフェンについて、反射法による004回折線と透過法による110回折線の熱処理温度による変化を示す。

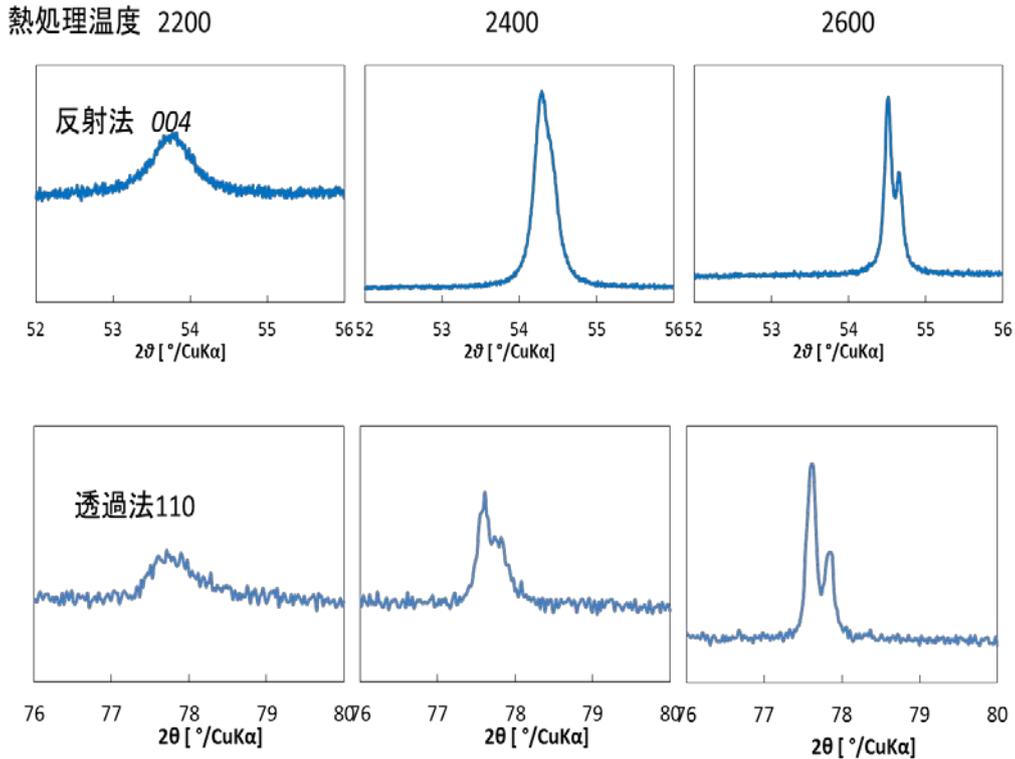


図2.4.2-54 水浸脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織の表層部の断面TEM像。

反射法による004回折線と透過法による110回折線の両者とも、2200°C処理程度から観察が可能になるが、これより低い処理温度では観察されない。2400、2600°Cと熱処理温度の上昇につれてそれぞれの回折線の半値幅は減少し、結晶子サイズが増大している様子を反映しており、2600°CではCuK α_1 とCuK α_2 の分離が明瞭に観察され、極めて黒鉛化性が高いことを示している。反射法の004回折線を用いて、BBL、PBOおよび比較としてのポリイミドを原料としたHTT=2800~3100°Cの多層グラフェン膜について、c軸方向の結晶子サイズ(Lc(004))と膜厚の関係をfundamental parameter(FP)法により求めたところ、膜厚がおおよそ50~200 nmの間では膜厚とLc(004)がほぼ同程度であることが分かった。より膜厚の大きい試料について、200~250 nmのLc(004)が算出されたが、通常のシェラー式による解析限界を超えた粗大結晶であることから、FP法においても正確な結晶サイズを反映していない可能性がある。黒鉛積層におけるc軸方向の結晶子サイズとして200 nmを超える大きさの正確な評価手法は、現在学術的にも確立されておらず分析限界を超えていると考えられる。

ところで、黒鉛フィルムや多層グラフェン膜において、積層する炭素網面がフィルム表面に対して平行となる配向を持つ場合、優先配向の完全性の高い場合には黒鉛結晶の00/線のみが観察され、 $h, k \neq 0$ となる回折線は観察されない。実際に、本研究で作製した平行配向組織の多層グラフェンでも基本的には00/線のみが観察された。一方、透過配置では

$h, k \neq 0, l = 0$ となる回折線のみが観察されるはずであるが、配向の乱れを含むと考えられる薄膜については 101 回折線が観察された。2800°C処理試料においては、この現象はBBLおよびPBOのいずれを前駆体とした場合にも膜厚が200 nmより薄い場合に多く観察された。この観察結果については、実際に薄膜試料内部の結晶子の配向乱れである可能性と、フィルム状の試片のマクロな皺に由来する可能性が考えられる。上述の結晶子サイズについての検討結果を合わせて考えると、膜厚200 nm以下のフィルムの場合、厚さ方向では単結晶と見做すことができることから、フィルム試片のマクロな皺によって三次元性を反映した 101 回折線が観察されたと考えられる。

X線回折法による結晶性と配向性、c軸方向の結晶子サイズなどの評価について説明したが、フィルムの面内方向の結晶性は、黒鉛結晶の異方性とも関連して高温処理では著しく発達するため、顕微的手法などにより評価する必要がある。図2. 4. 2-55はスピコートによるPBOポリマーの高温処理によって調製した水平配向多層グラフェンの表面の電子チャンネルリングコントラスト（ECC）像である。

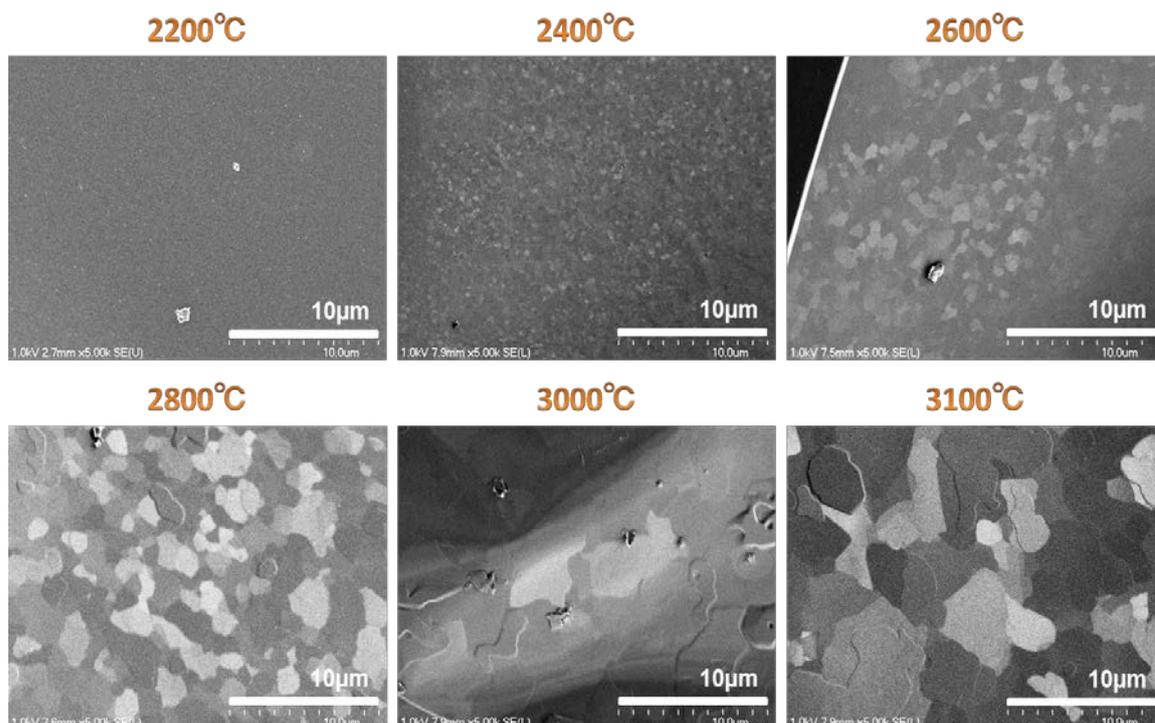


図2. 4. 2-55 PBOポリマーの高温処理によって調製した水平配向多層グラフェンの表面の電子チャンネルリングコントラスト（ECC）像。

2600°C以上の高温処理で明瞭に観察される、モザイク状のコントラストが個々の結晶子を反映している。2600°Cでは約1 µm、2800°Cで2~3 µm、3000°Cで約5 µm、3100°Cで7~10 µmの結晶子が観察された。2400°Cでも微細なECC像が観察されているが、その大きさは1 µm以下であり、2200°C以下の熱処理温度ではECC像は観察されない。このよ

うなa-b面の結晶子サイズの熱処理温度に対する発達は後述する輸送特性に大きく影響していると考えられる。

ここでは、主にBBLおよびPBO高分子を用い、その溶液を基板上にスピコートし得られるポリマー薄膜を熱処理することによって、膜厚が30~300 nm 程度の多層グラフェン膜が作製できることを示した。また、ポリマー溶液に用いる酸溶媒の種類を変えることによって、生成する多層グラフェン膜中の炭素網面の配向性を、多層グラフェン膜に対して優先的に垂直方向に変化させ得ることを見出した。さらに、作製したポリマー薄膜の状態（膜厚、配向）を精密に評価し、膜厚が100 nm~1 μ mとなる多層グラフェン膜を安定して製造するために制御すべき条件を明らかにする事が出来た。

2. 4. 2-4 多層グラフェンの物性

2. 4. 2-4-1 はじめに

グラファイト結晶は層状構造を持つ典型的な2次元異方性結晶であるため、グラファイト結晶の電気伝導度や熱伝導度などの輸送特性は顕著な異方性を示す。本研究開発プロジェクトにおいてはプロジェクトの目標（2.4.2-1）で述べた様に、「最高品質のグラファイト結晶の物性を多層グラフェンで実現する事」をその目標としている。現在までに単結晶グラファイトは作製されておらず、単結晶グラファイトの物性は知られていない。最高品質のグラファイトと呼ばれる結晶とは、比較的大きなドメイン構造（数 μ m）からなる多結晶グラファイトである。そのため、過去に報告されたグラファイト結晶における電気伝導度、熱伝導度、キャリア移動度の最高値をその目標とした。具体的には、電気伝導度値：25000 S/cm、熱伝導度値：2000 W/mK、キャリア移動度値10000 cm^2/Vs 以上である。この設定した目標値の中でキャリア移動度の目標値のみに“以上”と言う記載を入れた。

この事について追加説明を行なう。設定したグラファイト結晶の電気伝導度値と熱伝導度値の値は、数多くの文献値の中の最高値に相当する。従って、本研究開発においてはそのような電気伝導度値や熱伝導度値が実現できる事を具体的に示す事、がその目標となる。これに対して、キャリア移動度の目標値は10000 cm^2/Vs 以上とした。グラファイト結晶において過去に報告されたキャリア移動度最高値は14000 cm^2/Vs であり必ずしも報告された最高値ではない。しかしながら、電気伝導度や熱伝導度に関する報告に比べてキャリア移動度に関する報告例は少なく、また、キャリア移動度の最高値は極めて小さな領域で測定された結果であると言う問題がある。一方で、本研究開発の様に、工業的材料として意味のある大面積多層グラフェンフィルムの製造技術の確立を目指す場合の目標においては、フィルム全体が高いキャリア移動度を持つ事が非常に重要である。10000 cm^2/Vs 以上という目標値はこの様な「工業材料として魅力ある多層グラフェンを作製する」という観点から設定したものである。

2. 4. 2-4-2 電気伝導度特性

(1) 目標と成果の概要

室温におけるグラファイト電気伝導度特性と、電気伝導度の温度依存性は多層グラフェンフィルムの品質評価の重要な指標である。我々はすでに4端子法、およびファン・デル・ポー法による多層グラフェン膜の電気伝導度特性、およびその温度依存性の測定技術を確立してきたが、本研究開発による目標を、厚さ2~3 μm 、1~2 μm 、0.1~1 μm のそれぞれの多層グラフェンフィルムにおいて、a-b 面方向の電気伝導度の値として25000 S/cm を達成する事とした。「はじめに」の項で述べた通り、25000 S/cm という値は従来知られた最高品質のグラファイト結晶の値に相当する極めて高い目標値である。電気伝導特性における成果の概要は以下の通りである。

平成26年度には3300°Cの超高温での熱処理を行う事により、厚さ2~3 μm 、および1~2 μm の多層グラフェンで目標の25000 S/cm を達成した。

平成27年度には高品質グラファイトである事の重要な証拠となる電気物性の温度依存性測定を実施し、その結果から得られた多層グラフェンが極めて優れた品質を有する事を明らかにした。

平成28年度にはさらなる高品質化の取り組みを行い、膜厚1 μm 以下の多層グラフェンについても電気伝導度25000 S/cm を達成した。

(2) 電気伝導度、残留抵抗率測定方法

多層グラフェンの a-b 面方向の電気伝導度の測定は、多層グラフェンの品質を評価する上で良い指標と成る。本研究開発では多層グラフェンの電気伝導度の測定を4端子法、およびファン・デル・ポー法によって行った。これら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。ファン・デル・ポー測定法の詳細は文献（文献：（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）P170）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点に電極を形成し測定を行うことが出来る事であり、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。本発明においてはほぼ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。また、必要に応じて短冊状の試料を用いて4端子法によっても行った。測定は（株）東洋テクニカ製、比抵抗/DC & ACホール測定システム、ResiTest 8300 を用いて行った。

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は小さくなる。高品質多層グラフェン同士をさらに詳細に評価するにはその電気伝導度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。これは残留抵抗値の比が結晶内部の乱れを反映するからである。

電気抵抗 (ρ) は格子の熱振動 (ρ_p) と格子の周期性の乱れ (ρ_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出来る事になる。図 2. 4. 2-56 には本研究開発で用いた低温電気物性測定装置の写真を示した。本装置では 5K までの冷却が可能で、 $\sigma_{300K} / \sigma_{5K}$ の残留抵抗率比を測定する事が出来る。



図2. 4. 2-56 低温電気物性測定装置

(3) 電気伝導度、残留抵抗率測定結果

多層グラフェンの a-b 面方向の電気伝導度の測定は、作製した数多くの多層グラフェン試料について実施したが、ここでは一例として、3300℃の極高温（我々の技術で到達し得る最高温度。ただし炉の劣化を伴うので処理時間は短時間（5分）に限定される）で処理した多層グラフェンの電気伝導度特性について記載する。測定は 4 端子法、およびファン・デル・ポール法で行った。表 2. 4. 2-12 には 3300℃処理した多層グラフェンの原料ポリイミドの厚さ、作製した多層グラフェン厚さ、多層グラフェン厚さと原料ポリイミドの厚さの比、シワによる距離補正の結果を示す。この結果から、原料ポリイミドが薄く、得られる多層グラフェン（MLG と表記）が薄い物ほど膜厚減少率が大きくなる事が分かる。

表2.4.2-12 3300°C処理した多層グラフェンの、原料厚さ、多層グラフェン厚さ、多層グラフェン厚さと原料PIの厚さの比、シワによる距離補正

試料 No	PI膜厚 (μm)	MLG膜厚 (μm)	MLG膜厚/PI膜厚 (%)	シワによる距離補正(倍)
A	2.75	0.9	33	1.10
B	4.2	1.4	33	1.10
C	7.5	2.7	36	1.07
D	7.5	3.6	51	1.06

図2.4.2-57には3300°C処理した多層グラフェンの実際の表面のシワの状況を示す。4端子法による測定結果は測定される電極間距離に比例する。従って、得られた電気伝導度の値は、電極間距離を正確に測定しその値によって補正する必要がある。我々は試料の断面SEM測定を行い、シワを考慮した正確な電極間距離を算出し、シワを考慮した距離と電極間が直線（全くシワが無い）であると仮定した場合の距離とを比較する事で補正を行なった。その結果を表2.4.2-13に示した。電極間距離はそれぞれの試料で異なるが、1.1倍～1.07倍の補正が必要である事が分かった。

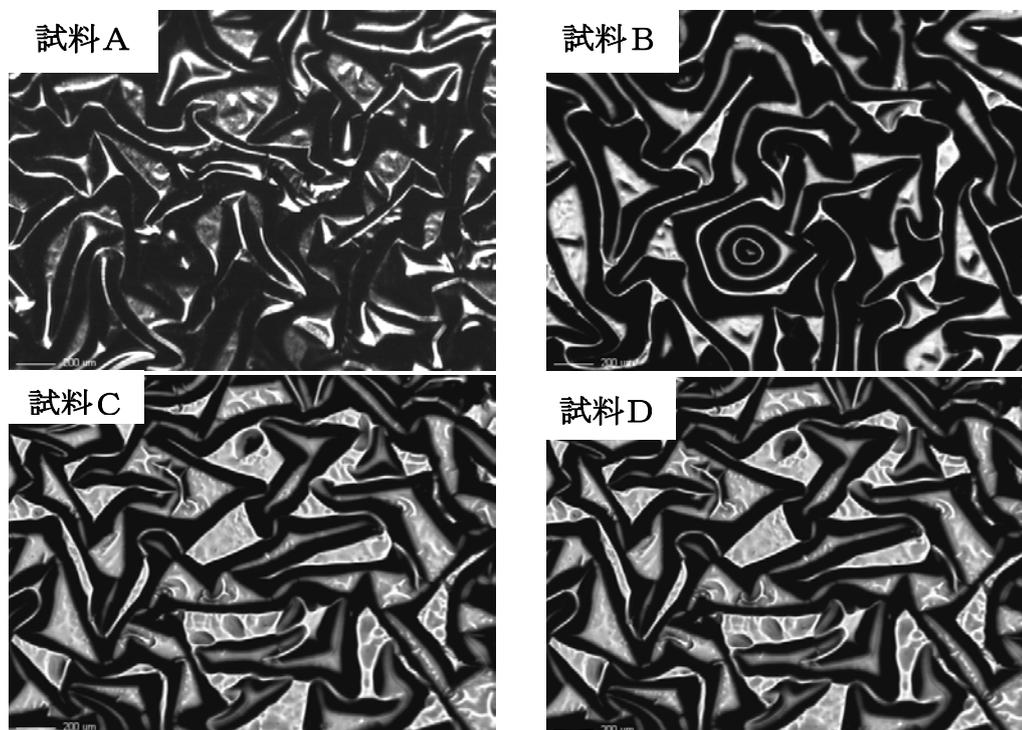


図2.4.2-57 3300°C処理したそれぞれの多層グラフェンの表面SEM写真。

表2. 4. 2-13 3300°C処理した多層グラフェンにおける電気伝導度。電極間距離が直線と仮定した場合とシワによる距離補正を行なった場合、および残留抵抗値率比。

	電気伝導度 (S/cm)	シワ補正を 考慮した電 気伝導度	ρ_{300K} $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_{5k} $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	残留 抵抗率比
A	23200	25520	4. 31	1. 28	3. 37
B	23000	25300	4. 30	1. 26	3. 41
C	25700	27500	3. 91	1. 14	3. 43
C	25000	26500	4. 00	1. 10	3. 64

表2. 4. 2-14には3300°C処理した多層グラフェンにおける電極間距離が直線と仮定した時の電気伝導度、シワによる距離補正を行なった場合の電気伝導度、残留抵抗値率比を示す。試料C、Dでは電極間距離の補正を行なわなくても、25000 S/cmを越える電気伝導度値が実現されており、シワによる距離補正を行なうとその値は27500~26500 S/cmとなった。一方、試料A、Bでは電極間補正を行なわない場合にはその電気伝導度値は23000~23200 S/cmであったが、電極間距離の補正を行なう事によりその値は、25300~25520 S/cmになった。また、それぞれの試料の残留抵抗率比は3.37~3.64であり、これらの多層グラフェン試料が極めて高品質なグラファイト構造を持つ事が分かった。

図2. 4. 2-58には3300°C処理したそれぞれの多層グラフェンの断面SEM写真を示す。この結果からそれぞれの試料はいずれも非常にきれいなグラファイト層から構成されている事が分かった。この事は電気伝導度の値や残留抵抗率比の値が極めて大きい事と良く一致する。

以上の結果から、本研究開発の手法で開発された多層グラフェンのa-b面方向の電気伝導度の値は、従来知られた最高品質のグラファイト結晶の電気伝導度値である25000 S/cmを越える値であると結論した。

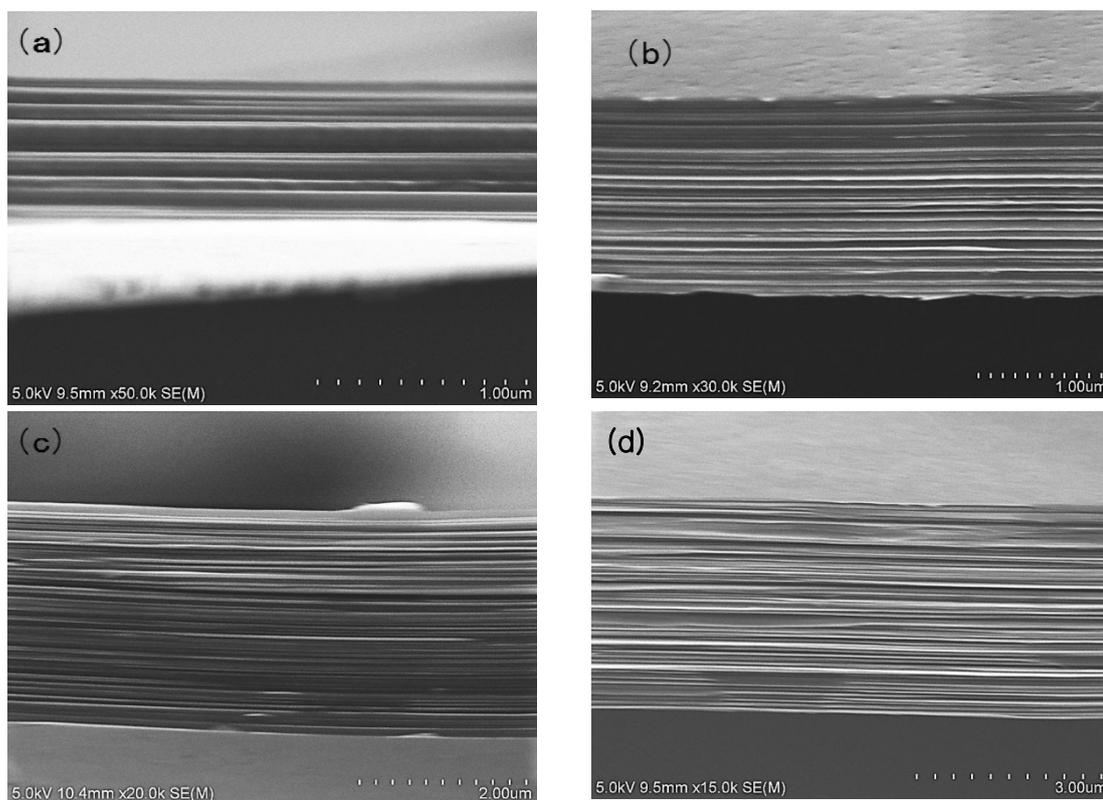


図2. 4. 2-58 3300°C処理した多層グラフェンの断面SEM写真。

2. 4. 2-4-3 キャリア移動度特性

(1) 目標と成果の概要

キャリア移動度特性は多層グラフェンの最も魅力ある物性の一つであり、特に電気・電子特性を利用した応用展開を図る上で鍵となる重要な物性である。本技術開発においては、面方向のキャリア移動度特性に関して $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の特性を達成する事を目標とした。

高品質グラファイトにおける a-b 面方向のキャリア移動度特性は、①移動度が極めて大きく、その値は $10000 \sim 14000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である、②高品質グラファイトでは電子とホールがほぼ同数存在する（2キャリア系と呼ばれる）、という特徴がある。一般的なキャリア移動度測定方法は半導体におけるキャリア移動度測定法であるため、電子またはホールの何れかが多数キャリアであり、市販のキャリア移動度測定装置を用いて比較的簡単にその値を算出することができる。しかし、この測定方法は高品質グラファイトの様に電子とホールがほぼ同数存在し、しかもその値が極めて高い場合には適用できない事が知られている。高品質多層グラフェンのキャリア移動度を正確に測定するためには、精密な磁気抵抗効果の測定とコンピュータによる数値解析手法による計算が必要となる。そのため、本研究開発においては以下の様な取り組みを行い、多層グラフェンのキャリア移動度の測定を行った。以下に成果の概要について記載する。

平成26年度には、新たな数値解析手法を導入し、この方法を用いる事で2キャリア系において正確なキャリア移動度の測定が可能である事を検証した。

平成27年度には、精密な磁気抵抗効果測定装置を導入し、キャリア移動度測定を行い10,000 cm²/Vsの特性を達成した。

平成28年度には、多層グラフェンの高品質化による更なるキャリア移動度の向上、に取り組んだ。その結果、面積目標を達成した多層グラフェンの全領域でキャリア移動度目標値を達成できた。また並行して、多層グラフェンのイオンビーム加速器用途としての耐久性とキャリア移動度の相関を得ることで目標の妥当性を評価した。これらにより目標が多層グラフェンのデバイス作製において妥当である事を示した。

(2) キャリア移動度特性の測定

図2.4.2-59には本技術開発で導入した磁気抵抗測定装置を示す。装置はLake Shore社製DSPガウスメータ、475型磁気抵抗測定装置である。また、(d)は測定用試料の写真である。実際の測定条件を表2.4.2-14に示した。

先に述べた様に、高品質グラファイトでは電子とホール数はほぼ同程度の数になる。従って、1キャリアモデルではキャリア移動度を求める事は出来ない。高品質グラファイトの移動度測定のため、文献(Matsumoto R, et al., *TANSO*, 2006, 209, 174-178)に記載の方法に従って計算を行い、キャリア移動度特性を算出した。

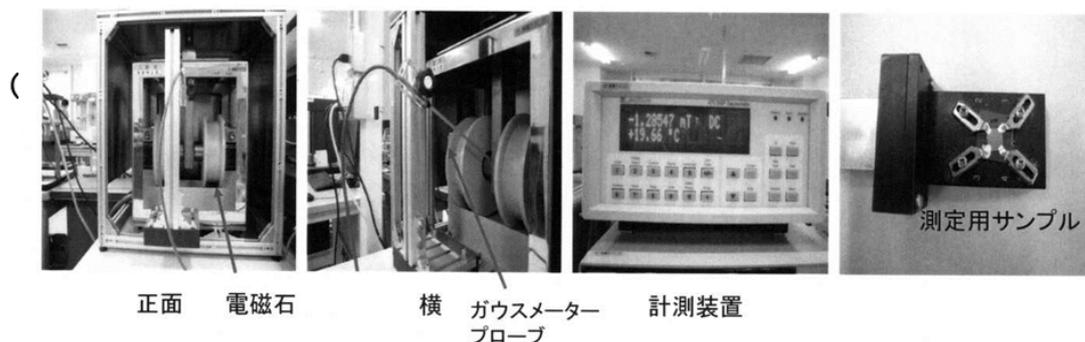


図 2.4.2-59 本技術開発で導入した磁気抵抗測定装置。装置はLake Shore社製、DSPガウスメータ、475型磁気抵抗測定装置である。(a)(b)はそれぞれ装置の正面、側面写真、(c)は測定装置、(d)は測定用試料。

表 2.4.2-14 磁気抵抗測定条件

磁気抵抗測定装置
Lake Shore社製
DSPガウスメータ 475型

磁気抵抗測定条件	測定温度	300K
	開始点	0mT
	終了点	300mT
	ステップ	100mT
	印加電流	1.0e-02A

以下に用いた計算方法について述べる。

(キャリア移動度算出の方法)

この方法では、仮定1としてグラファイトのキャリア移動度は同じとする(式1)。

$$\bullet \mu_e = \mu_h \quad - (1)$$

次に、以下の式2~4に測定で得られた電気特性の数字を代入するという手法で計算を行う。

$$\bullet \sigma = e\mu(n_e + n_h) \quad - (2)$$

$$\bullet R_H = -\frac{1}{e} \cdot \frac{n_e - n_h}{(n_e + n_h)^2} \quad - (3)$$

$$\bullet \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\mu^2 4n_e n_h}{(n_e + n_h)^2} \cdot B^2 \quad - (4)$$

実際の計算のために東京工芸大学 松本教授が開発されたNewton法による移動度解析ソフトを用いた。このソフトを用いて、電気特性測定により得られた電気伝導度、ホール係数、磁気抵抗率比の値を入力し、初期値として移動度 10000 cm²/Vs、ホール電子のキャリア濃度を 1 × 10¹⁸/cm³と入力した。その後、すべての値が正しくなる様に数値計算を繰り返すことにより、移動度、キャリア濃度を算出した。

図 2.4.2-60 には用いたソフトウェアの初期値と測定値入力後のコンピュータ画面を示す。また、図 2.4.2-61 には磁気抵抗測定結果の一例を示す。ここに示す様に、磁場が高くなるに従って磁気抵抗は増加し、この値からキャリア移動度を上記のNewton法によって算出する事ができた。

(3) キャリア移動度特性測定結果

各種多層グラフェンの磁気抵抗特性を測定し、その結果から算出したキャリア移動度特性の値を、表 2.4.2-15 にまとめて示した。用いた原料ポリイミドの種類は、それぞれ組成の異なる3種類(a、b、c)のポリイミドであり、また、作製した多層グラフェンの厚さは、それぞれ 1.5 μm、0.8 μm、1.0 μm、2.7 μm 等である。これらの因子が移動度特性に与える影響については次項で述べるが、表 2.4.2-15 に示す様に 3200°C以上の温度で処理する事により、多くの試料で本研究開発の目標値である 10000 cm²/Vs 以上のキャリア移動度を実現する事が出来た。また、得られたキャリア移動度の最高値は 12200 cm²/Vs (a: 2.7 μm) であった。この事から、本研究開発におけるキャリア移動度目標値(10000 cm²/Vs 以上)を達成出来たと結論した。電子キャリア濃度とホールキャリア濃度については、やや電子キャリア濃度が高く出る傾向にあったが、ほぼ同程度の値となり、高品質グラファイトの特徴と良く一致していた。

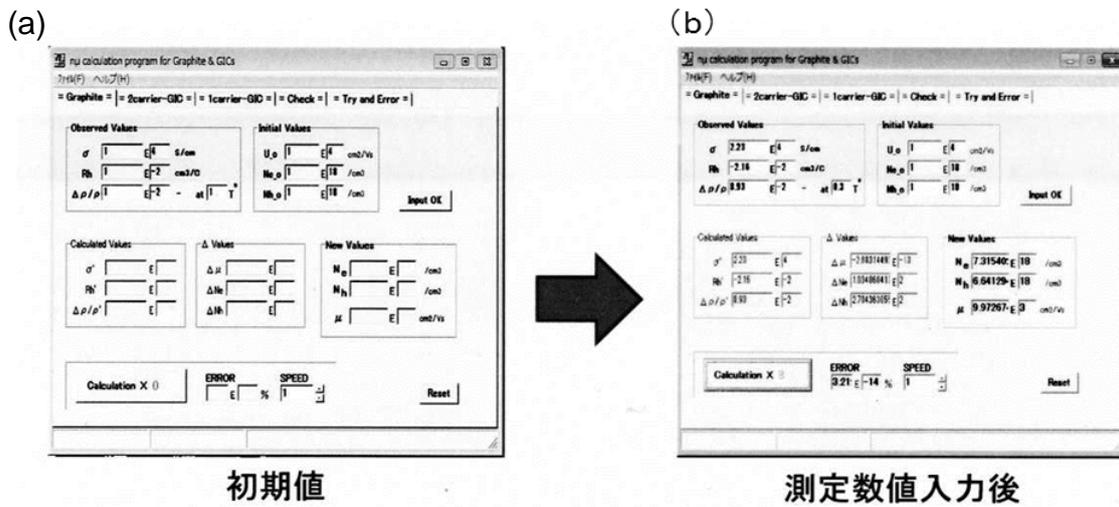
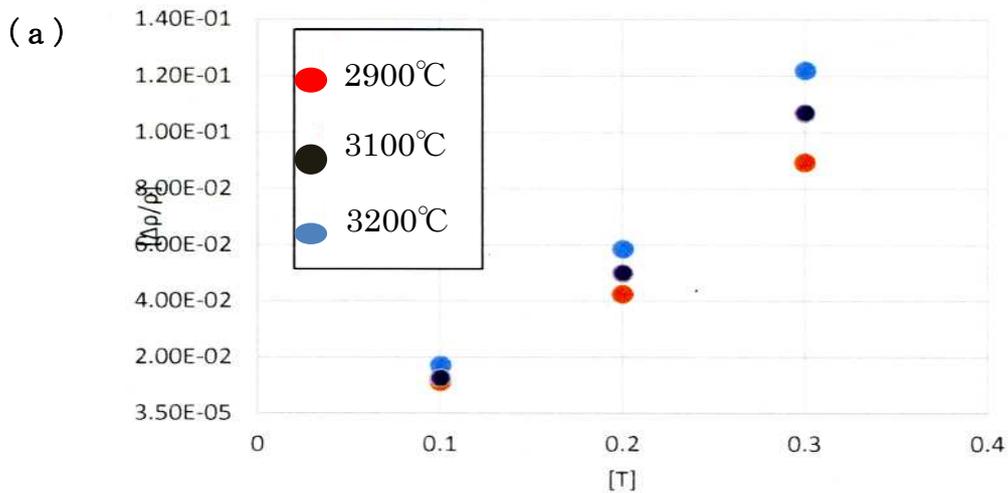


図 2.4.2-60 Newton 法によるキャリア移動度算出ソフトの画面。
 (a) 初期値のコンピュータ画面、(b) 測定値入力後のコンピュータ画面



(b)

原料高分子	厚み (μm)	HTT (°C)	磁場 (T)		
			0.1	0.2	0.3
PMDA/ ODA	1.5	2900	1.71E-02	5.85E-02	1.22E-01
	1.4	3100	1.12E-02	4.24E-02	8.93E-02
	1.4	3200	1.25E-02	4.99E-02	1.07E-01

図 2.4.2-61 (a) 磁気抵抗測定結果の測定例、(b) 測定結果の例

表 2.4.2-15 各種多層グラフェンのキャリア移動度測定結果

高分子	膜厚 (μm)	HTT ($^{\circ}\text{C}$)	処理 回数	電子キャリア濃度 N_e [$1/\text{cm}^3$]	ホールキャリア濃度 N_h [$1/\text{cm}^3$]	移動度 μ [cm^2/Vs]
b	1.5	2900	1	7.10E+18	5.76E+18	9.50E+03
	1.5	3100	1	7.32E+18	6.64E+18	9.97E+03
	1.4	3200	1	9.12E+18	7.64E+18	1.09E+04
	1.4	3300	1	7.06E+18	5.98E+18	1.17E+04
	2.3	2900	1	6.75E+18	5.54E+18	9.30E+03
c	0.8	2900	1	6.84E+18	5.61E+18	9.42E+04
	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
	1.0	3200	2	6.97E+18	5.99E+18	1.18E+04
	1.0	3200	3	6.98E+18	5.90E+18	1.20E+04
	0.8	3300	1	6.90E+18	5.80E+18	1.16E+04
	1.0	3300	1	7.18E+18	5.99E+18	1.16E+04
	0.9	3300	1	6.95E+18	5.87E+18	1.17E+04
a	2.6	2900	1	7.46E+18	6.03E+18	9.51E+03
	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04
	2.7	3200	2	7.25E+18	6.05E+18	1.22E+04
	2.7	3200	3	7.32E+18	6.14E+18	1.21E+04
	2.7	3300	1	8.68E+18	5.74E+18	1.17E+04

(4) キャリア移動度特性へ影響する因子

多層グラフェンのキャリア移動度はどのような因子によって決定されているのか、について考察した。表 2.4.2-16 には最高処理温度の影響をまとめた。キャリア移動度特性に及ぼす最高処理温度の影響は非常に大きく、処理温度が高いほど移動度、キャリア濃度が高くなる。それぞれの多層グラフェン試料において $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の特性を実現するためには、 2900°C では不足で、 3200°C 以上の処理温度が必要である。ただし、表 2.4.2-15 に示したように、処理温度を 3200°C から 3300°C へ変えてもキャリア移動度特性の向上効果はほとんど観察されなかった。電気伝導特性とは異なり、 3300°C で起こるグラファイトの分解による表面へのグラファイトの析出・沈殿などの要因であると考えられる。

表 2.4.2-16 キャリア移動度特性に及ぼす最高処理温度の影響

高分子	膜厚 (μm)	HTT ($^{\circ}\text{C}$)	処理 回数	電子キャリア濃度 N_e [$1/\text{cm}^3$]	ホールキャリア濃度 N_h [$1/\text{cm}^3$]	移動度 μ [cm^2/Vs]
b	1.5	2900	1	7.10E+18	5.76E+18	9.50E+03
	1.4	3200	1	9.12E+18	7.64E+18	1.09E+04
c	0.8	2900	1	6.84E+18	5.61E+18	9.42E+04
	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
a	2.6	2900	1	7.46E+18	6.03E+18	9.51E+03
	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04

3300 $^{\circ}\text{C}$ 処理の効果がほとんど見られ無かったことから、3200 $^{\circ}\text{C}$ での繰り返し処理の効果を検討した。表 2.4.2-17 には繰り返し熱処理を行った多層グラフェンのキャリア移動度特性を示す。繰り返し熱処理により、わずかにキャリア移動度特性の向上が認められたが、処理回数の影響はそれほど大きくなかった。

表 2.4.2-17 3200 $^{\circ}\text{C}$ での繰り返し熱処理を行った多層グラフェンのキャリア移動度

高分子	膜厚 (μm)	HTT ($^{\circ}\text{C}$)	処理 回数	電子キャリア濃度 N_e [$1/\text{cm}^3$]	ホールキャリア濃度 N_h [$1/\text{cm}^3$]	移動度 μ [cm^2/Vs]
c	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
	1.0	3200	2	6.97E+18	5.99E+18	1.18E+04
	1.0	3200	3	6.98E+18	5.90E+18	1.20E+04
a	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04
	2.7	3200	2	7.25E+18	6.05E+18	1.22E+04
	2.7	3200	3	7.32E+18	6.14E+18	1.21E+04

表 2.4.2-18 には多層グラフェンの厚さと移動度の関係を示した。厚さ 0.7 μm 、1.4 μm 、2.4 μm の 3 種類の多層グラフェンのキャリア移動度、および結晶粒径の大きさを比較した。熱処理温度が高く成るに従い結晶粒径は大きくなり、結晶粒径の成長に従いキャリア移動度も大きくなる。しかしながら、この表に示す様に厚さの影響はあまり無いと考えられる。さらに、原料ポリイミドの種類による影響を検討したが、原料ポリイミドの種類による違いはほとんど観察されなかった。すなわち、キャリア移動度特性に与える最も大きな影響を与えるのは処理温度であり、処理温度の影響が大きい理由は、結晶粒径成長にあると考えられる。

表 2.4.2-18 同じ原料を用いた場合の多層グラフェンの厚さとキャリア移動度、結晶粒径の関係

処理温度 (°C)	膜厚 (μm)	結晶粒径 (μm)	移動度@0.3T (cm^2/Vs)
2900	0.7	1.21	8.63E+03
3200	0.7	—	1.10E+04
2900	1.4	1.62	9.50E+03
3200	1.4	3.63	1.09E+04
2900	2.4	1.23	9.30E+03
3200	2.4	3.42	1.13E+04

(5) キャリア移動度特性とドメインサイズ

高いキャリア移動度特性を得るためにはグラファイト化処理温度を高くする事が最も効果が大きく、処理温度はグラファイトの結晶性の向上（結晶粒径（ドメイン）の成長）に繋がっている。グラファイトを始めとする炭素材料の結晶性の評価は残留抵抗率比によって評価される事が多い。そのため、幾つかの試料について残留低効率比を測定した。測定結果を表 2.4.2-19 に示した。これは厚さの異なる同じポリイミド原料を 2900°C~3200°C の温度で処理して得られる多層グラフェンの測定結果である。残留低効率比は 3100°C 処理試料で 2.5 倍、3200°C 処理試料で 2.8~2.9 倍であった。次に原料の種類、および厚さの異なる試料を 3300°C でグラファイト化した試料についても残留抵抗値比を測定した。その結果、残留抵抗値比は 3.64~3.37 倍に増加する事が分かった。この様な結果から、処理温度が高くなる事が結晶性の向上に直接繋がっており、それがキャリア移動度の向上に寄与していると考えられる。そこで結晶性の向上とは具体的に何が向上している事を意味するのかを検討した。

SEMチャネリングコントラスト法を用いて多層グラフェン（グラファイト）の結晶粒径（ドメインサイズ）の測定を行った。その結果を図 2.4.2-62 に示した。

表 2.4.2-19 3100~3200℃処理して得られた厚さの異なる多層グラフェンの残留抵抗率比

Run	処理条件	厚み (μm)	残留抵抗率比
1	2900 °C, 10 min 3100 °C, 60 min	1.8	2.52
2	3100 °C, 60 min	2.1	2.55
3	2900 °C, 10 min 3100 °C, 60 min 3200 °C, 10 min	2.1	2.96
4	3100 °C, 60 min 3200 °C, 10 min	2.1	2.85

表 2.4.2-20 3300℃処理して得られた厚さの異なる多層グラフェンの残留低効率比 ($\rho_{300K} / \rho_{5.0K}$)

処理温度(°C)	厚み(μm)	残留抵抗率比
3300	0.9	3.37
3300	1.4	3.41
3300	2.7	3.43
3300	3.6	3.64

粘着テープを用いて多層グラフェン試料の表面を剥離して測定したものであり、SEM 写真の倍率はいずれも 5000 倍である。また、多層グラフェンの作製温度は 2900℃、および 2900℃処理試料をさらに 3200℃処理したものである。この測定結果から、グラファイト化の温度が高くなると顕著にドメインサイズが大きくなる事が分かる。この事から多層グラフェンにおける結晶性の向上とは、ドメインサイズの成長を意味していると考えられる。またドメインサイズの大きさは、厚さ 2.4 μm、1.4 μm の試料には差が無いが、0.7 μm の試料ではやや小さくなっている。この差が厚さによるものであるかどうかについては、さらなる検討が必要である。

さらに、詳しくキャリア移動度と結晶粒径の関係、結晶粒径の大きさと原料との関係、試料厚さとの関係を検討した。原料ポリイミドの種類、厚さを変えて 3300℃での多層グラフェン作製を行い、そのドメインサイズ観察を行なった。結果を図 2.4.2-63 に示す。

この結果から、いずれの多層グラフェン試料においても、3300℃の熱処理で結晶粒径はさらに大きくなる事が分かった。図 2.4.2-62 の写真倍率は 5000 倍であるのに対して、図 2.4.2-63 の倍率は 2000 倍であり、3300℃処理によりドメインサイズがさらに大きくなっている事は明らかである。得られた結果を表 2.4.2-21 にまとめて示した。結晶粒径の大きさはチャネリングコントラスト法の測定結果より結晶流粒の大きさを読み取り、その平均を算出したものである。この結果を以下にまとめた。

(1) 処理温度が移動度と結晶粒径に大きな影響を与える。処理温度が 2900℃→3200℃→

3300°Cと高くなるに従い、結晶粒径はおよそ2倍になり、キャリア移動度が向上する。

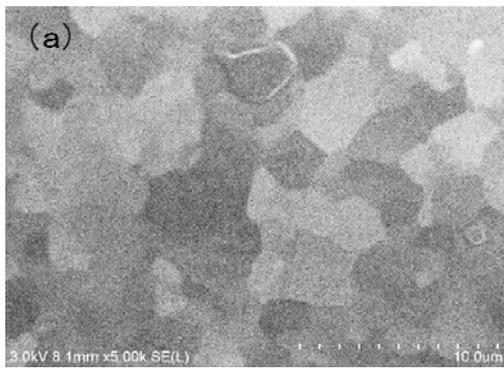
(2) 2900°C、3200°C、3300°Cで作製した多層グラフェンの断面SEM写真を測定したが、グラファイト層の乱れの違いは確認できなかった。この事からも結晶粒界がキャリア移動度に影響していると推測される。

(3) キャリア移動度は処理温度が2900°Cから3200°Cに高くなる事で約1.2倍向上するが、3200°Cから3300°Cとなる事では1.05倍程度の向上に止まっていた。

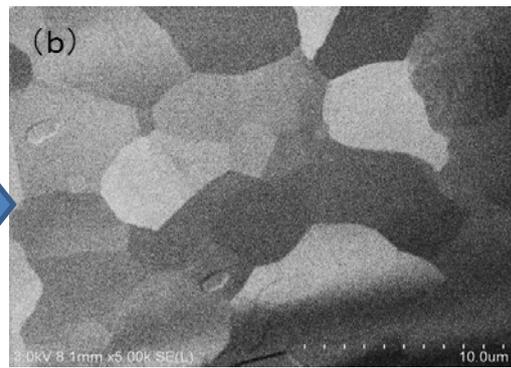
(4) キャリア移動度特性が頭打ちになる理由は明確ではないが、3300°Cの超高温ではグラファイトの昇華、蒸発・分解が始まる極限の温度でもある。従って、ドメインサイズの成長と並行して昇華、蒸発・分解等の反応も起きていると考えられる。これらの反応はグラファイト結晶の結晶性の向上にはマイナスの要因となる。

(5) 原料となるポリイミドの種類による結晶粒径の大きさやキャリア移動度の大きさに与える影響は小さい。

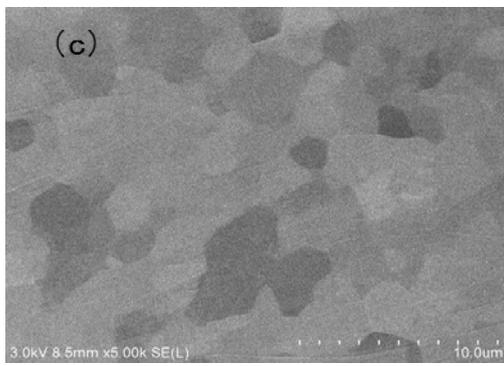
(6) 膜厚が薄いと粒径が小さくなる傾向がある。理由は明確ではないが、今後さらに薄い多層グラフェンを開発する際にはこの事は重要になると考えられる。



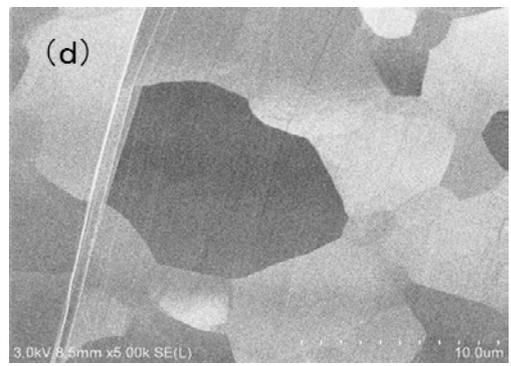
2900°C、グラファイト化
膜厚：0.7 μm



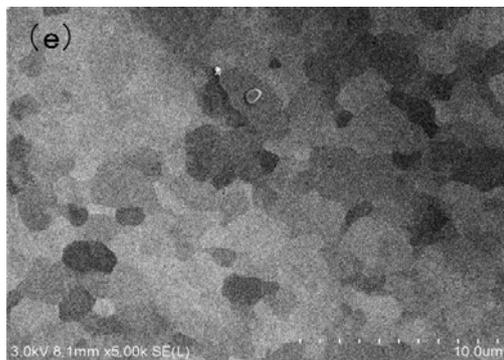
2900°C-3200°Cグラファイト化
膜厚：0.7 μm



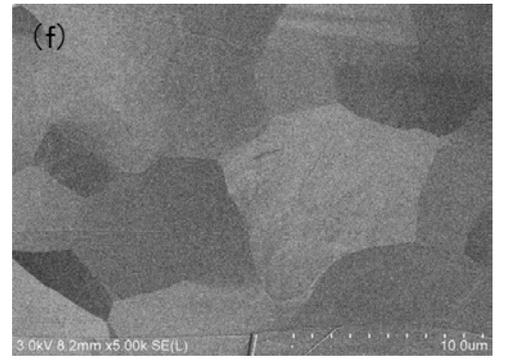
2900°C、グラファイト化
膜厚：1.4 μm



2900°C-3200°C、グラファイト化
膜厚：1.4 μm

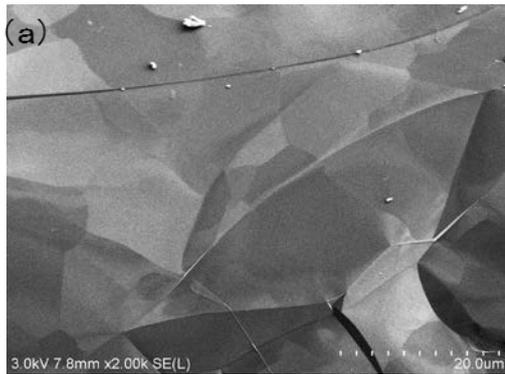


2900°C、グラファイト化
膜厚：2.4 μm

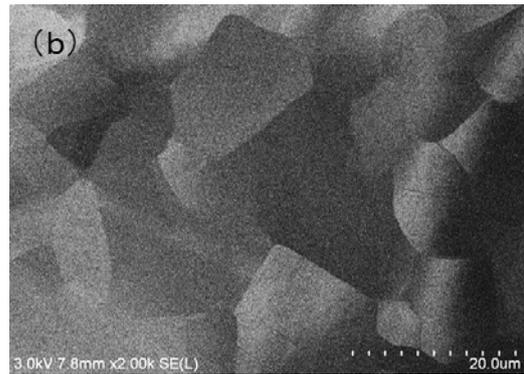


2900°C-3200°C、グラファイト化
膜厚：2.4 μm

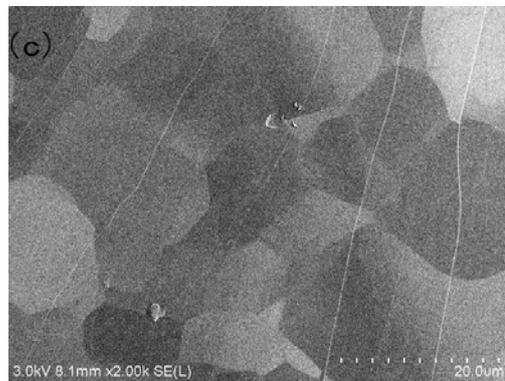
図 2.4.2-62 2900°C、および 3200°Cで作製した多層グラフェンのドメイン（チャネリングコントラスト法）。いずれも粘着テープを用いて試料表面を剥離して測定。測定倍率はいずれも5000倍。



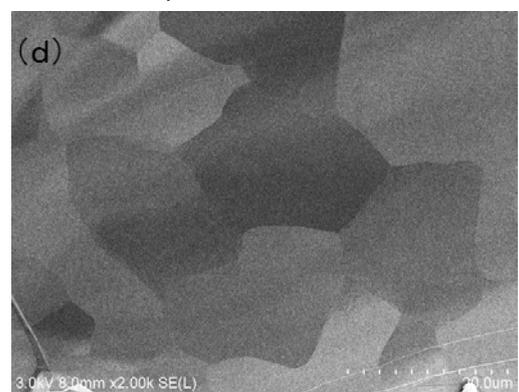
2900°C - 3300°C、グラファイト化
膜厚 : 0.8 μm



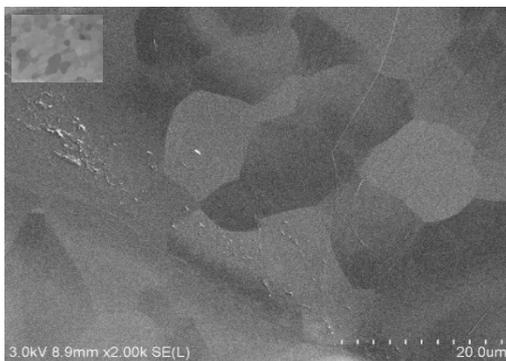
2900°C - 3300°C、グラファイト化
膜厚 : 1.5 μm



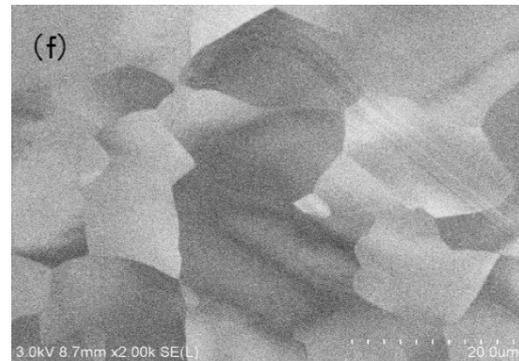
2900°C - 3300°C、グラファイト化
膜厚 : 2.1 μm 原料AH



2900°C - 3300°C、グラファイト化
膜厚 : 3.6 μm、原料AH



3300°C、グラファイト化、
膜厚 : 1.0 μm、



3300°C黒鉛化
膜厚 : 0.9 μm

図 2.4.2-63 3300°Cで作製した多層グラフェンのドメイン (チャネリングコントラスト法)。いずれも粘着テープを用いて試料の表面を剥離して測定。測定倍率はいずれも 2000 倍。

表 2.4.2-21 結晶粒径の測定結果とキャリア移動度

高分子	処理温度(°C)	膜厚(μm)	結晶粒径(μm)	移動度(cm ² /Vs)
PMDA/ODA	2900	0.7	2.43	8.63E+03
	3200	0.7	3.37	1.10E+04
	2900	1.4	1.62	9.50E+03
	3200	1.4	3.63	1.09E+04
	2900	2.4	1.23	9.30E+03
	3200	2.4	3.42	1.13E+04
	3300	2.1	8.49	1.17E+04
	3300	3.6	7.86	1.16E+04
PDA(50)	3300	1.0	7.27	1.16E+04
PDA(75)	3300	0.9	8.77	1.17E+04
PMDA/ODA	3300	0.8	4.99	1.15E+04
	3300	1.5	8.31	1.14E+04
	3300	2.6	8.61	1.18E+04

(5) キャリア移動度特性のバラツキ

本プロジェクトの目標は工業材料としての多層グラフェンを開発する事である。そのためには、試料全体で高いキャリア移動度特性が実現でき、試料のどの部分でも同じ特性である事が要求される。そこで工業的に使用可能な最高温度である 3200°C 処理して、複数個所のキャリア移動度特性を測定した。作製した試料の写真を図 2.4.2-64 に示す。2 種類の試料のランダムに選んだ 10 個所のキャリア移動度を測定した。その結果、キャリア移動度の特性は極めて均一で（誤差：2~3%以内）、厚さ 0.7 μm の多層グラフェン(a)の平均移動度特性は 11000 cm²/Vs、厚さ 1.4 μm の多層グラフェン(b)の平均特性は 115000 cm²/Vs であった。これらの面積・厚さの試料で 3200°C の処理により、10000 cm²/Vs 以上のキャリア移動度特性が実現できた。

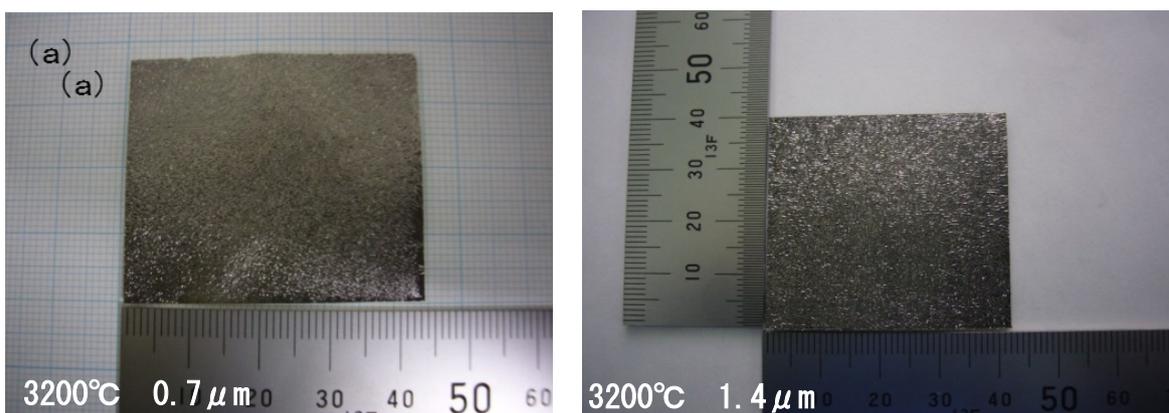


図 2.4.2-64 キャリア移動度特性と特性分布評価のために作製した多層グラフェン。(a)厚さ $0.7 \mu\text{m}$ の多層グラフェン (面積: $3.8 \times 4.3 \text{ cm}^2$)、(b)厚さ $1.4 \mu\text{m}$ の多層グラフェン (面積: $4.0 \times 4.5 \text{ cm}^2$)、いずれも $\text{HTT} = 3200^\circ\text{C}$ で作製。

さらに我々は、工業的な観点から 3000°C 処理でも $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の特性が実現できる様な条件を探索した。 $2.3 \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンを 3000°C で作製し、キャリア移動度特性を測定した。その結果を表 2.4.2-22 に示す。この様な厚さ範囲の試料では 3000°C の処理 (2 回) により $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度特性を実現できる事が分かった。

表 2.4.2-22 3000°C 処理によるキャリア移動度特性

高分子	厚み (μm)	HTT ($^\circ\text{C}$)	処理回数	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 (cm^2/Vs)
PMDA/ ODA	2.3	3000	1	$4.71\text{E}-05$	$9.90\text{E}+03$
	2.3	3000	2	$4.22\text{E}-05$	$1.05\text{E}+04$

以上の結果から本研究開発のキャリア移動度 (面積目標含む) 目標を達成出来たと結論した。さらに、得られた多層グラフェン試料をイオンビーム加速器用の荷電変換膜などとして試料提供した。従来、使用されてきた製品に比べて高い耐久性と優れた性能が確認され、目標 (キャリア移動度 $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上) の妥当性が確認された。

(6) 大面積試料のキャリア移動度特性

以上述べた様に、キャリア移動度については各厚さで本プロジェクトの目標である移動度特性 $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を (小面積試料で) 達成する事ができた。しかしながら、本プロジェクトでは工業材料としての多層グラフェンの開発を目標としており、そのためにはさらに大面積の試料全体で目標のキャリア移動度特性値を満足する必要がある。

ここでは本プロジェクトで目標とした大面積試料全体でキャリア移動度特性を達成する事、を目標に検討を行った。プロジェクトの面積目標は $A5$ 以上 (厚さ: $2 \sim 3 \mu\text{m}$)、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 以上 (厚さ: $1 \sim 2 \mu\text{m}$)、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 以上 (厚さ: $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) である。すでに述べた

様に超高温炉の形状（タンマン型である事）と焼成能力の関係で高温（3200℃）で大面積グラファイトを作製する事が難しい事が課題である。一方で上記の様に、キャリア移動度特性目標達成には3200℃での熱処理が好ましい事が分かっている。そのため図2.4.2-65に示すような大面積試料をタンマン炉で焼成するための工夫を行った。これは2900℃程度で作製した多層グラフェンを円筒状に巻きつけ、タンマン炉の円筒状ヒーターの中に置き、その状態で3200℃処理を行なうものである。焼成は黒鉛フェルトを芯として、その周りにグラファイト膜で挟んだ多層グラフェン膜を巻きつけて行なった。

図2.4.2-66にはタンマン炉で3200℃処理した多層グラフェンの写真を示す。(a)は厚さ2.6 μm、(b)は厚さ1.6 μmの多層グラフェンである。3200℃熱処理後の多層グラフェンはこれらの図に示す様に円筒状に巻かれた状態にある。この様な状態の多層グラフェンに対して、さらに2900℃で平坦化処理を行なった。平坦化処理後の試料を(c)、(d)に示す。この様な平坦化処理により目標の面積の多層グラフェンを得る事が出来た。なお、0.1 μm～1 μmの範囲の多層グラフェンについては、その面積目標が2×2 cm²であるので、この様な処理を行なう必要はない。

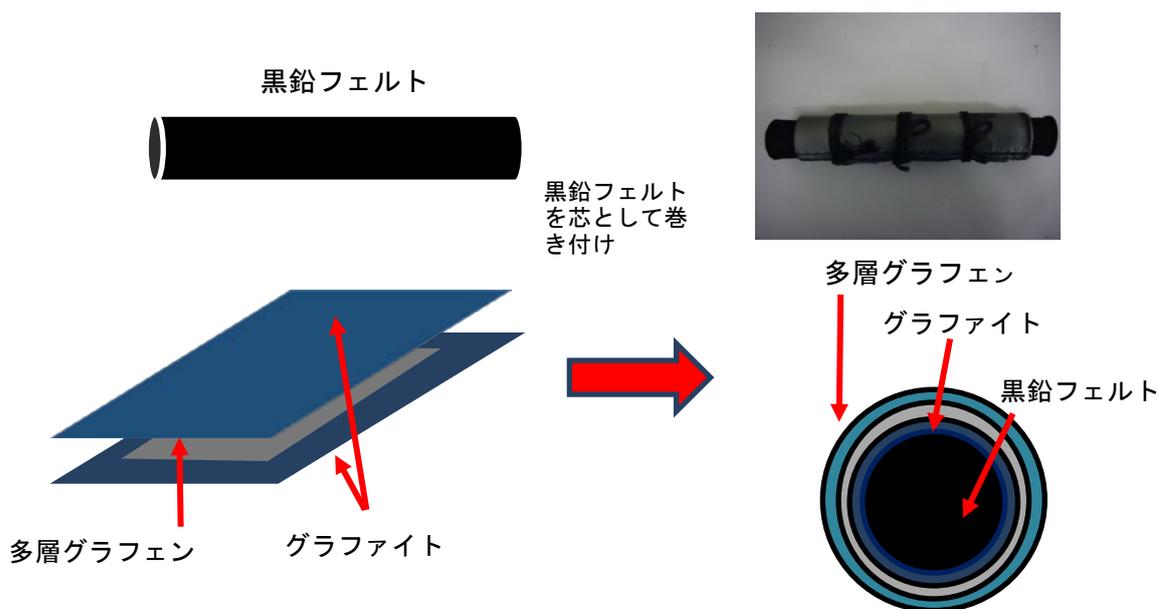


図2.4.2-65 大面積多層グラフェンをタンマン炉焼成するための工夫

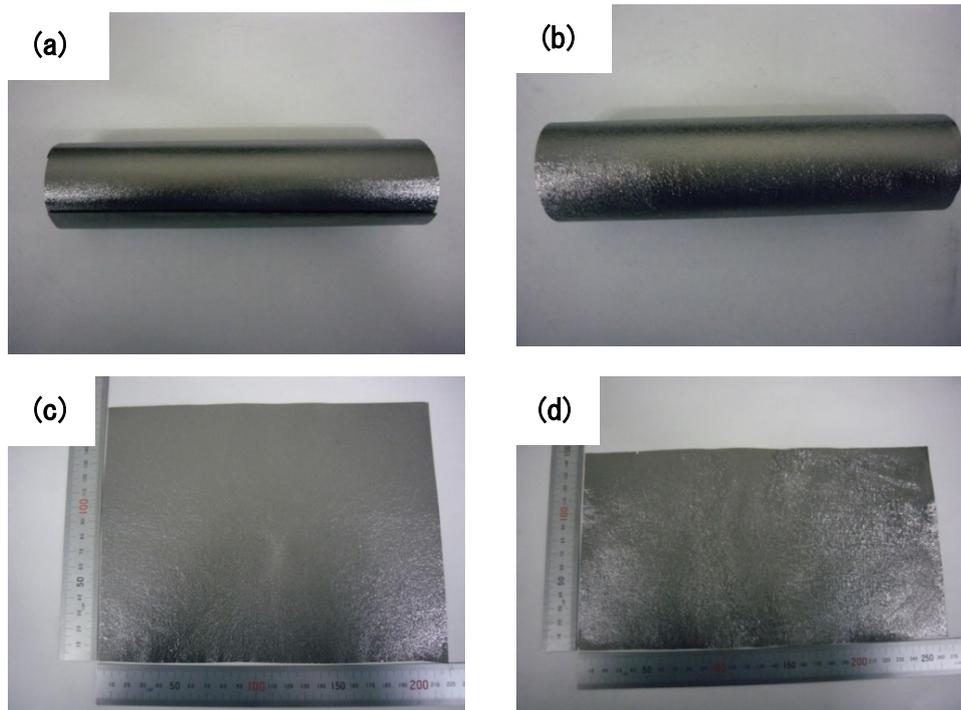


図2.4.2-66 タンマン炉で3200°C処理した多層グラフェン。(a)厚さ2.6 μm 、(b)厚さ1.6 μm 、(c)平坦化処理後の試料(a)、(d)平坦化処理後の試料(b)

表 2.4.2-23 には 3200°C で処理した大面積多層グラフェンのキャリア移動度特性、比抵抗値を示す。キャリア移動度特性は 3200°C で 20 分間処理した多層グラフェンについては、厚さ 2.6 μm 、厚さ 1.6 μm のいずれの多層グラフェンでも目標値である 10000 cm^2/Vs を上回る特性を実現する事が出来た。

表2.4.2-23 3200°C、5分処理した大面積多層グラフェンのキャリア移動度特性

膜厚 [μm]	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [Ωcm]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm ³]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm ³]	移動度 μ [cm ² /Vs]
2.6	3200、5分 2900°C	4.59E-05	2.18E+04	7.40E+18	6.00E+18	1.01E+04
2.6	3200°C、20分 2900°C	4.38E-05	2.28E+04	7.47E+18	6.10E+18	1.05E+04
1.6	3200°C、5分 2900°C	4.57E-05	2.19E+04	7.69E+18	6.33E+18	9.74E+03
1.5	3200°C、20分 2900°C	4.69E-05	2.13E+04	7.10E+18	5.87E+18	1.02E+04

表 2.4.2-24 には 3200°C で 20 分間処理した厚さ 2.6 μm の多層グラフェン膜の任意の複数個所のキャリア移動度特性を示す。また、表 2.4.2-25 には 3200°C で 20 分間処理した、

厚さ 1.5 μm の多層グラフェン膜の複数個所のキャリア移動度特性を示す。この検討の結果、いずれの試料においてもキャリア移動度特性は測定個所によらず極めて均一である事が分かった。すなわち、大面積多層グラフェン試料において、そのすべての領域で極めて均一なキャリア移動度特性を実現する事ができた。この様な実験結果から、本研究開発プロジェクトにおける面積目標とキャリア移動度特性は両立して達成出来たと結論した。

表2.4.2-24 3200°C処理した大面積多層グラフェン（厚さ2.6 μm ）の複数測定個所でのキャリア移動度特性

膜厚 [μm]	測定 箇所	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [Ωcm]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm ³]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm ³]	移動度 μ [cm ² /Vs]
2.6	①	3200°C、20分 2900°C	4.35E-05	2.30E+04	7.53E+18	6.09E+18	1.05E+04
2.6	②	3200°C、20分 2900°C	4.32E-05	2.31E+04	7.62E+18	6.18E+18	1.05E+04
2.6	③	3200°C、20分 2900°C	4.43E-05	2.26E+04	7.47E+18	6.04E+18	1.04E+04
平均		3200°C、20分 2900°C	4.37E-05	2.29E+04	7.54E+18	6.10E+18	1.05E+04

表2.4.2-25 3200°C処理した大面積多層グラフェン（厚さ1.5 μm ）の複数測定個所でのキャリア移動度特性

膜厚 [μm]	測定 箇所	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [Ωcm]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm ³]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm ³]	移動度 μ [cm ² /Vs]
1.5	①	3200°C、20分 2900°C	4.59E-05	2.18E+04	7.39E+18	6.04E+18	1.01E+04
1.5	②	3200°C、20分 2900°C	4.55E-05	2.20E+04	7.60E+18	6.22E+18	9.93E+03
1.5	③	3200°C、20分 2900°C	4.60E-05	2.17E+04	7.29E+18	5.92E+18	1.02E+04
平均		3200°C、20分 2900°C	4.58E-05	2.18E+04	7.43E+18	6.06E+18	1.01E+04

2. 4. 2-4-4 熱伝導度特性

(1) 熱伝導度特性目標と検討結果

グラファイトの a-b 面方向の熱伝導度は極めて高く、従来、理想的な（理論計算上の）グラファイトの熱伝導度は 1950 W/mK と報告されている。（文献 1 : P. G. Klemens, et al., Carbon 32, 735(1994)、文献 2 : P. G. Klemens, et al., J. Wide Bandgap Materials, 7(4), 332(2000)）これに対して我々は本研究開発プロジェクトにおける熱伝導度の目標値を 2000 W/mK に設定した。理論値を超える様な値を設定した理由は、すでに先のプロジェクト（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/ナノ炭素材料の応用基盤技術開発/グラフェン基盤研究開発/高性能フレキシブルグラフェン部材研究開発）において、周期加熱法、およびレーザーフラッシュ法によって熱拡散率測定を行った結果、いくつかの多層グラフェンにおいて熱伝導度 2000 W/mK を実現する可能性を示す事が出来たためである。しかしながら、この目標値は理想的なグラファイトの理論値を超える様な極めて挑戦的な値である事は明らかである。また、以下にのべる様に、極めて薄くて熱拡散率の大きな試料の測定技術が、まだ世の中に存在しない事も大きな課題であった。従って、本研究開発における熱伝導度の目標は、多層グラフェンにおいて理論値を超える様な高熱伝導度特性を実現できる可能性を示す事にある。

その様な背景から、まず本プロジェクトにおいては、薄くて高い熱伝導特性を持つ材料の精密な測定技術の確立を目指した。そのため平成26年度には、大気圧下と真空下での比較測定や熱損失が無視できない場合の測定値の補正法を検討し、熱物性測定値の精度を向上させた。

平成27年度には、表面熱損失の影響を小さくするために真空下での測定が可能になるように改良した熱拡散率測定装置を用いて、0.1 μm ~3.0 μm の範囲の厚さの試料の熱拡散率測定を行った。この検討によって、0.9 μm 以上の厚さの高品質多層グラフェンにおいては目標の熱拡散率 (2000 W/mK) が達成された。しかしながら、この時点で 0.5 μm より薄い多層グラフェンでは目的の熱拡散率値は未達成であった。これは測定法の問題のみでなく多層グラフェンの本質的問題である可能性もある。さらに、現在の技術ではこの様な超薄膜の比熱容量や密度を正確に測定する事が不可能であり、熱拡散率から正確な熱伝導度を算出出来ない、と言う課題も明らかになった。

平成28年度には、前年の検討を踏まえ 0.5 μm 以下の試料についてさらに精密な熱拡散率測定を行った。その結果 0.5 μm 以下の厚さの多層グラフェンについても、熱拡散率の値で $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ を越える値が測定された。この値は、少なくとも 0.5 μm 以下の厚さの多層グラフェンについても目標とする熱伝導度の値に極めて近い数値が達成された事を意味する。

(2) 周期加熱法による熱拡散率測定

市販の熱拡散率測定装置は、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。そのため、産業技術総合研究所において新たに熱物性測定技術開発に取り組んだ。ここではまず、周期加熱放射測温法の測定技術の概要とその結果について記載する。周期加熱法は原理的にはその測定値が試料の厚さには依存しないと考えられる方法である。

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。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 3 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(2)式となる。

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

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、(3)式で表される位相 θ のずれが生じる。

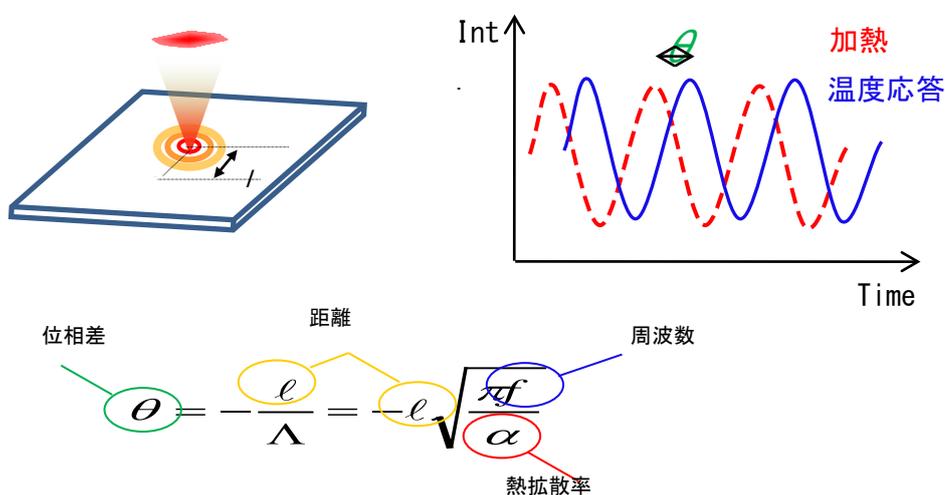


図 2.4.2-67 周期加熱法の原理

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

(3)式より θ を測定すれば、熱拡散率 α 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 α を算出する。図2.4.2-67には周期加熱法の原理を示す。

図2.4.2-68には多層グラフェンの熱拡散率測定の様子を示す。1辺が数cm程度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ーで点状加熱した。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。

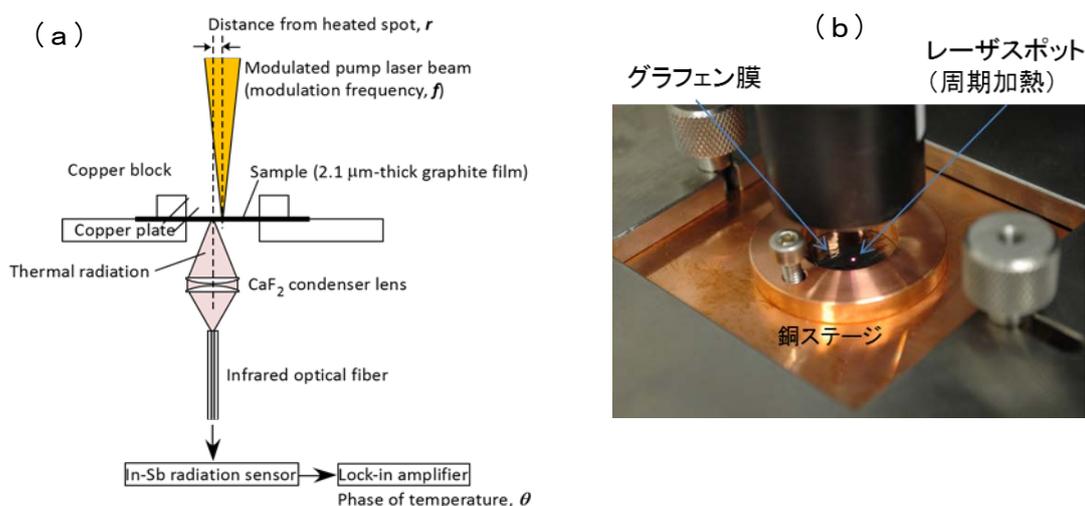


図2.4.2-68 (a)周期加熱法測温の構成図、(b)装置中の多層グラフェン

図2.4.2-68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の一例である。横軸は加熱点からの距離、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。また周波数が高くなるほど傾きが急峻になる。式(3)を用いてこのデータの熱拡散率を解析した結果、測定された拡散率には周波数依存性が見られたが、周波数が高いほど一定値となった。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事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。幾つかの試料で得られた熱拡散率は、 $1.0\sim 1.1 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}$ (標準偏差 $0.03 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}$)であった。一方で、試料によりデータばらつきや周波数依存性はまちまちであり、計測技術面からは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、安定化することが必要である事が分かった。

(3) 周期加熱法による熱拡散率測定装置の改良と測定

先の検討からより確実な結果を得るためには、周波数依存性、距離依存性が健全な範囲

のデータを選択する必要がある、縦軸 θ 、横軸 l または \sqrt{f} のプロットで直線性がある領域の傾きから熱拡散率を算出する事が必要である事が分かった。また、測定時の懸念事項として、試料温度が上昇（光照射が連続的）する、試料が小さいと端の影響が出る、熱損失の影響が考えられる。しかしながら、これらを生データから判断するのはほぼ不可能であり、測定距離・周波数依存性と算出された熱拡散率の傾向から判断するしかない。

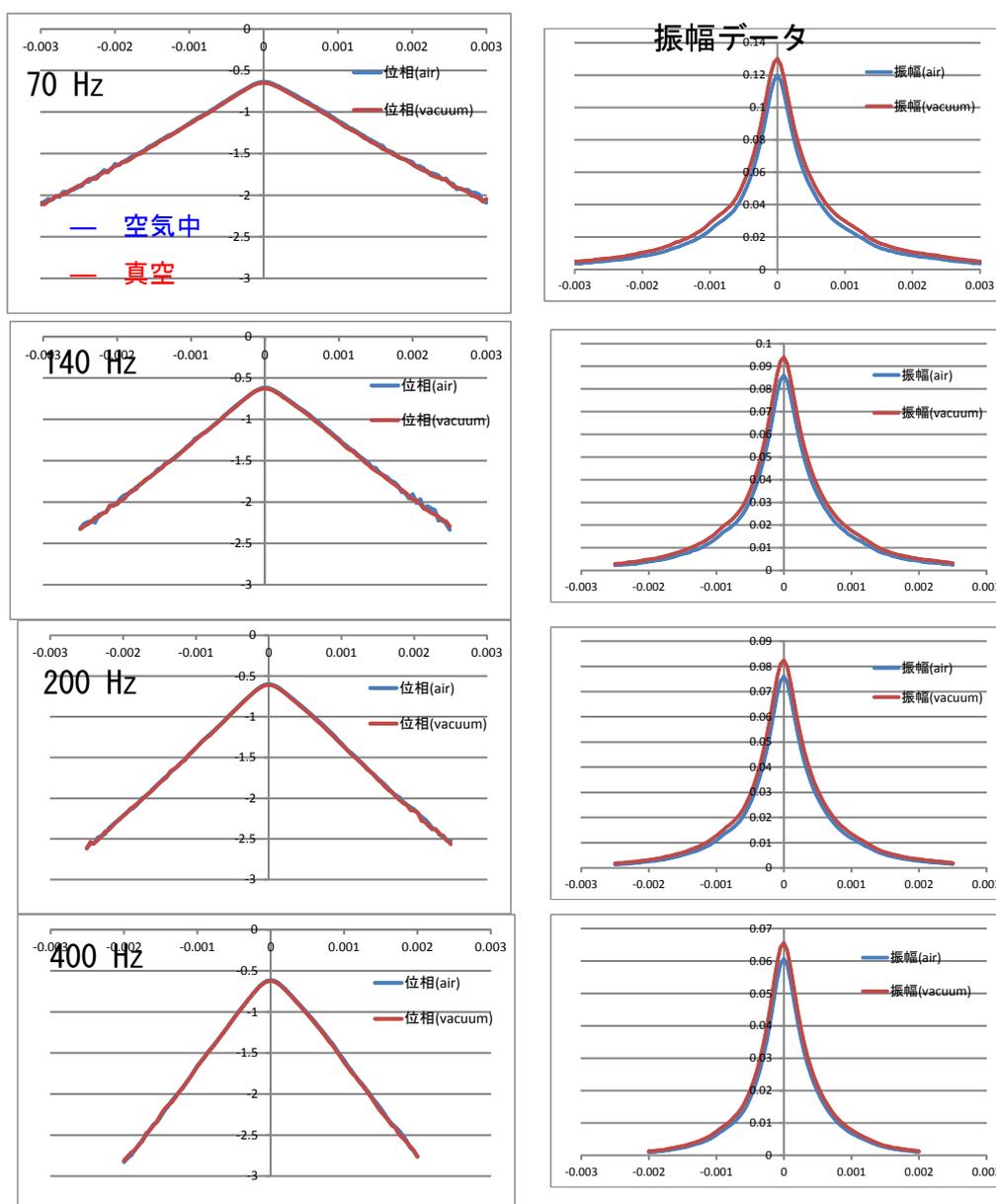


図 2.4.2-69 2800°Cで作製した多層グラフェンの真空中、大気中での熱拡散率測定データ

そこで、外界への熱伝達の遮断を改良する方法として、真空中で測定を行える様に装置改良する事とした。これは、高熱伝導率（熱拡散率）になると大気への熱移動の影響があるとの考察による。すなわち、温度上昇は小、温度分布は均質化し、輻射の影響は小さく

なる方向であり、さらに、熱伝導率の差 ($N_2:0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) との差が開くほど、大気への熱浸透は無視できる方向であり、さらに薄くなることで、(表面積/体積)が増えることによると考えられる事による。ただし、改良の目的が、サンプル周囲の大気の熱容量を下げる事にあるのでロータリー程度の真空度でよいと言う事になる。 $(10^5 \text{ Pa} \Rightarrow <10 \text{ Pa})$ この様な考察から、小型ロータリーポンプ (到達圧力 9.3 Pa) を使用して真空中で測定が出来るように装置を改良した。改良量した装置の真空度は未測定であるが、小型ロータリーポンプを使用している事か到達真空度は 100 Pa オーダーと推定した。この真空度は大気圧の $1/100$ となり、空気への熱損失は無視できる事になる。 2800°C で作製した多層グラフェンの熱拡散率測定結果を図 2.4.2-69 に示す。測定は $70\sim 400 \text{ Hz}$ 、加熱は $50\sim 120 \text{ mW}$ 、大気圧で測定後、そのまま真空引きし同一の加熱設定で測定したものである。その結果真空中と大気中での熱伝導率に及ぼす影響は極めて小さい事が分かった。

図 2.4.2-70 には熱拡散率測定結果を示す。大気中での測定結果に比べて真空中での測定の方がやや大きな熱拡散率を示したが、その差異はあまり大きくなかった。また、真空中、大気中いずれの測定においても依然として周波数の依存性は存在していることが分かった、従って多層グラフェンにおいて測定周波数の違いにより熱拡散率の値に違いがでる理由は大気中への熱拡散では無いと判断できる。

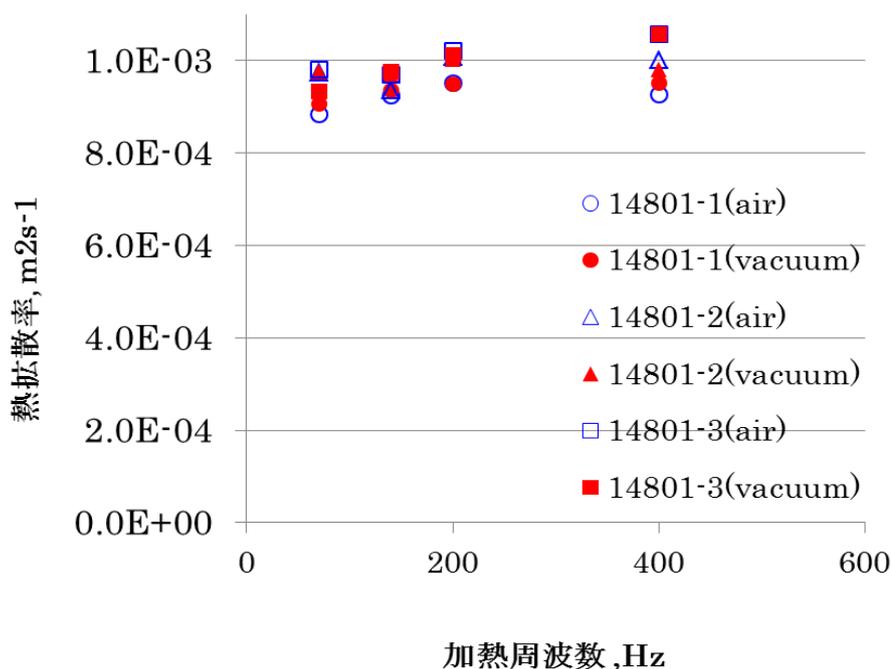


図 2.4.2-70 大気中、および真空中における熱拡散率測定結果

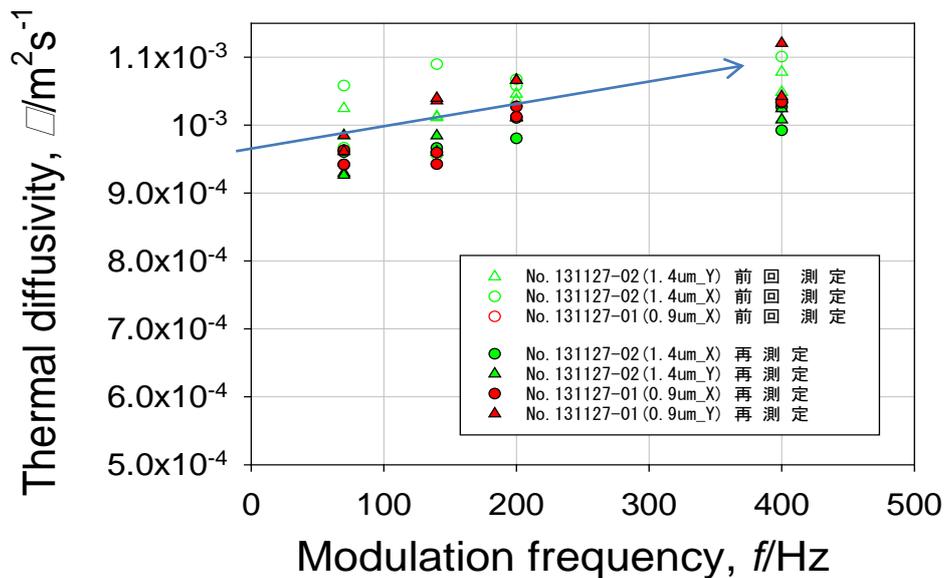


図 2.4.2-71 および真空中における各種多層グラフェンの熱拡散率測定結果

図 2.4.2-71 には真空中における各種多層グラフェンの熱拡散率測定結果を示す。この結果は熱拡散率の測定結果として $1.0 \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の熱拡散率値が再現性良く観察される事を示している。

ここで測定された熱拡散率はシワの多い試料であり、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。後述する様に、シワにより測定距離は平均 5~7%増加する。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、実際に測定された熱拡散率である $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ は $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ であることが推定される。

(4) パルス加熱法による熱拡散率の測定

周期加熱法と並行してパルス加熱法を検討した。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。レーザフラッシュ法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レーザー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し、試料の厚さ方向の熱拡散率を求める手法であり、一般的に厚さ数 mm 程度の試料の測定に用いられる。

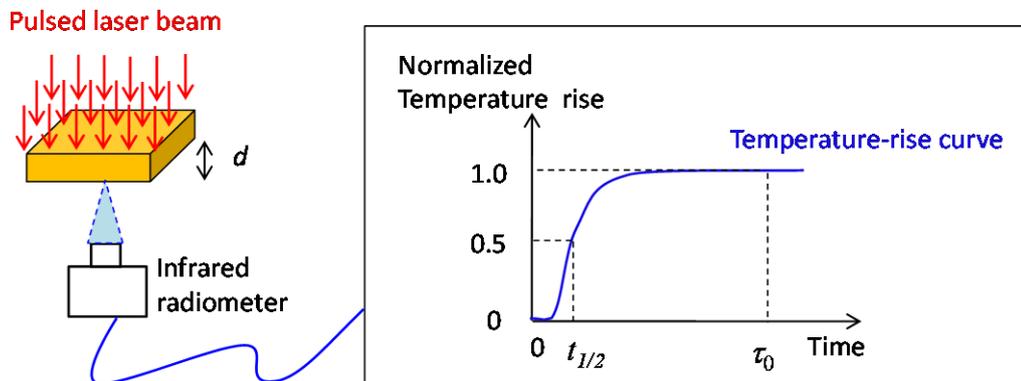


図2.4.2-72 (レーザ)フラッシュ法の原理

図2.4.2-72には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 τ_0 ）を求め、次式から熱拡散率 α 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。

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

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、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ である。一方、推測されているグラフェンの熱伝導率 $2000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 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。従って、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 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・確実性について確認する必要がある。そのため、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板および市販の高配向性グラファイト（HOPG）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 程度であり、本研究で用いた測定装置ではハーフタイムの下限は 2 ms 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 2 ms で測定する場合の試料厚さは、前述の式から、約 4.2 mm 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 4.2 mm 以上である必要がある。

図 2. 4. 2-73 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 2-3 mm 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試料で測定した。



図2. 4. 2-73 測定したグラファイト板

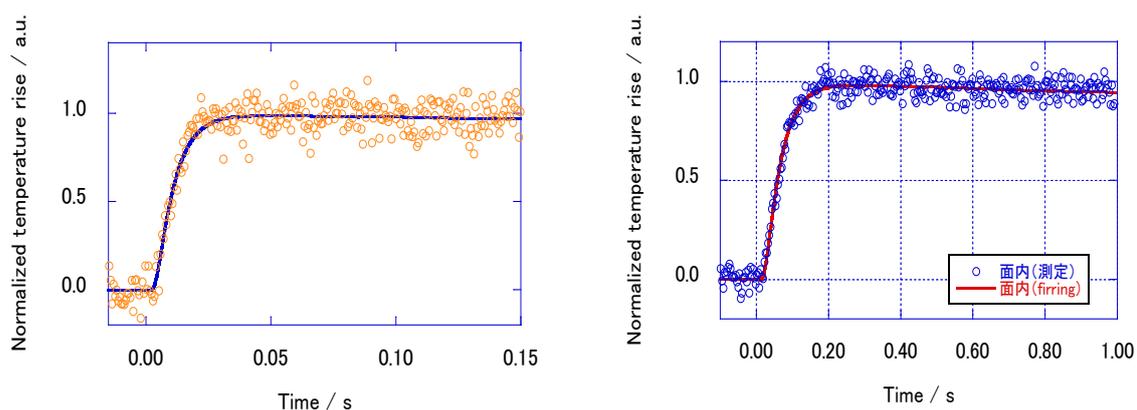


図2. 4. 2-74 グラファイト板の温度上昇曲線。(a)厚さ方向、(b)面内方向

図 2. 4. 2-74 に観測された温度上昇曲線を示す。温度上昇曲線は一般的な材料と同等に良好な信号である。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ため、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、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。すなわち多層グラフェンを積み重ねて作製したブロックの熱拡散率は HOPG の測定値を 1.2 倍以上回る事が分かった。

(5) パルス加熱法の改善と多層グラフェン熱拡散率の測定

パルス加熱法は前述のように試料の厚さ方向の熱拡散率測定に用いられる。この方法を面内方向へ応用するための検討を行った。図2.4.2-75にはレーザーフラッシュ法を面内方向の熱拡散率測定に用いるための原理を示す。今回用いた装置はその仕様上、ハーフタイムを $t_{1/2} \geq 2\text{ms}$ とする必要がある。その様な要件から、必要な試料の厚さを見積もった。その結果、熱拡散率 $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ (2000 W/m·K 相当) の場合 : $d \geq 4.2 \text{ mm}$ 、熱拡散率 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (100 W/m·K 相当) の場合 : $d \geq 1.2 \text{ mm}$ 、熱拡散率 $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (50 W/m·K 相当) の場合 : $d = 0.8 \text{ mm}$ と計算された。

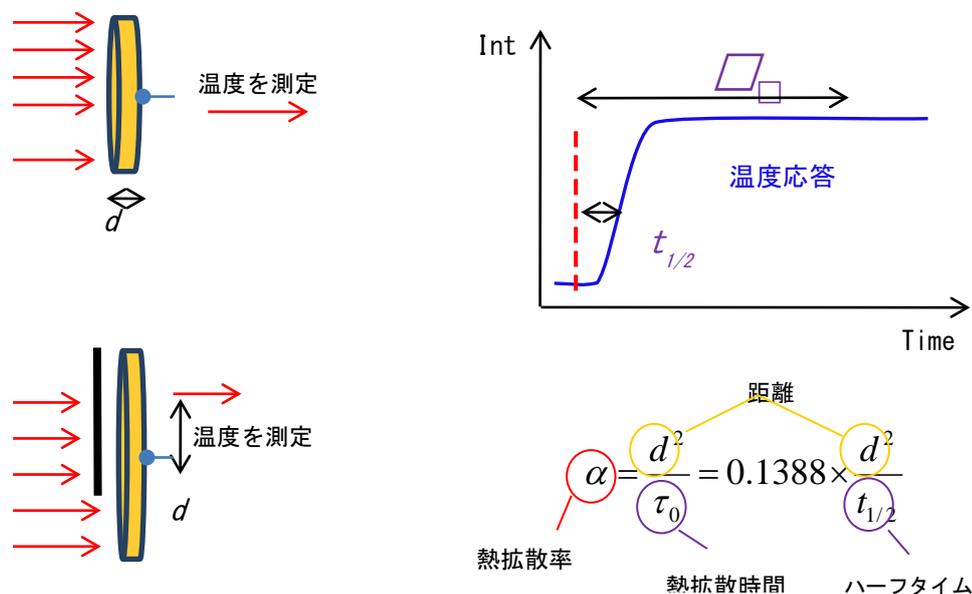


図2.4.2-75 レーザーフラッシュ法を面内方向の熱拡散測定に用いるための原理

この計算からより薄い試料の測定のために、試料のハンドリングを考慮した測定方法を検討した。その結果透明基板に挟んで測定する方法を考案した。具体的には

- パルス加熱側 : 石英 厚さ 1.0 mm
- 検出器側 : CaF₂ 厚さ 2.0 mm である。

この方法で約5×35 mm 短冊 (20 mm 厚) のテスト測定を行った。その結果、温度上昇曲線には熱損失・歪みがあり、温度上昇曲線の形と歪みは距離に依存する事、熱拡散率の測定結果は $9.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。こ検出信号がブロードであったが、これは透明基板への熱損失の問題、あるいは検出器の焦点の問題であろうと考えた。

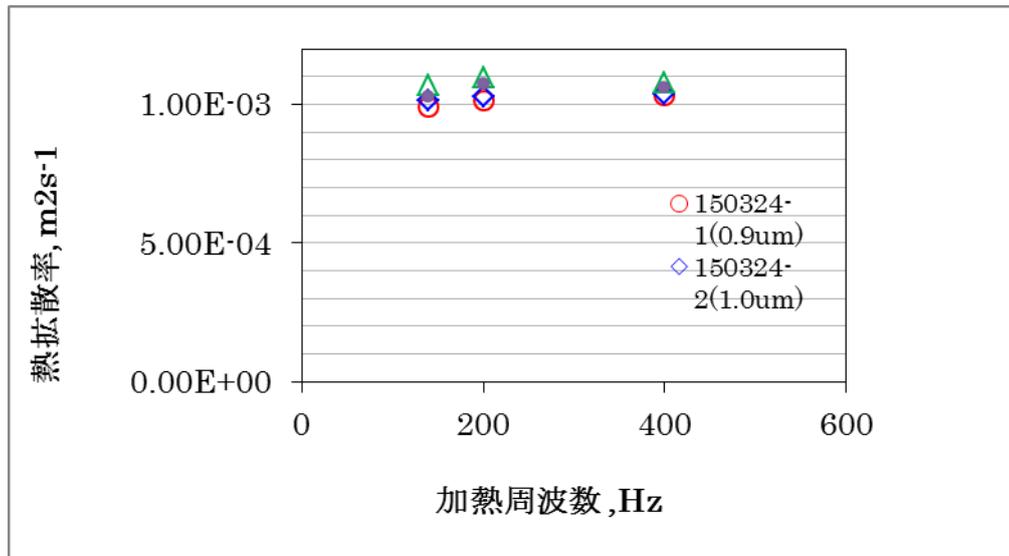


図 2.4.2-76 厚さ 0.9 μm 、1.0 μm の多層グラフェンの熱拡散率測定結果

次に、より明確な信号を得るために、高さを調整した透明基板の試料ホルダを試行した。さらに、試料の厚さを制御をおこない、レーザ照射位置と検出器の位置関係の最適条件を検討した。その結果±約 5 mm 範囲の位置で妥当な信号を確認する事ができた。この様なレーザーフラッシュ法による高熱伝導性薄膜の膜面方向の熱拡散率測定は従来例がなく、新しい方法として今後展開して行く予定である。

(6) 厚さ 0.9 μm ~3 μm の多層グラフェンの熱拡散率

厚さ 3 μm ~0.9 μm の範囲の多層グラフェンの熱伝導度を周期加熱法およびパルス加熱法によって測定した。測定結果は測定方法により異なっており、周期加熱方式では測定装置により、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲にばらついていた。図 2.4.2-76 には厚さ 0.9 μm 、1.0 μm の多層グラフェンの熱拡散率測定結果を示す。この範囲の熱拡散率においても $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ を越える高い熱拡散率の値が得られた。また、測定においては異なる周波数依存性も観察された。図 2.4.2-77 には 200 Hz で測定した場合の各種厚さの多層グラフェンの熱拡散率を示す。測定結果は、厚さ 1 μm 、4 点 : 0.9、1.0、1.8、2.8 μm であり、一部は 3200°C 焼成 × 3 回の処理試料である。どのサンプルも熱拡散率の値は $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ を越えており、厚さ 2.8 μm サンプルについては $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ となった。

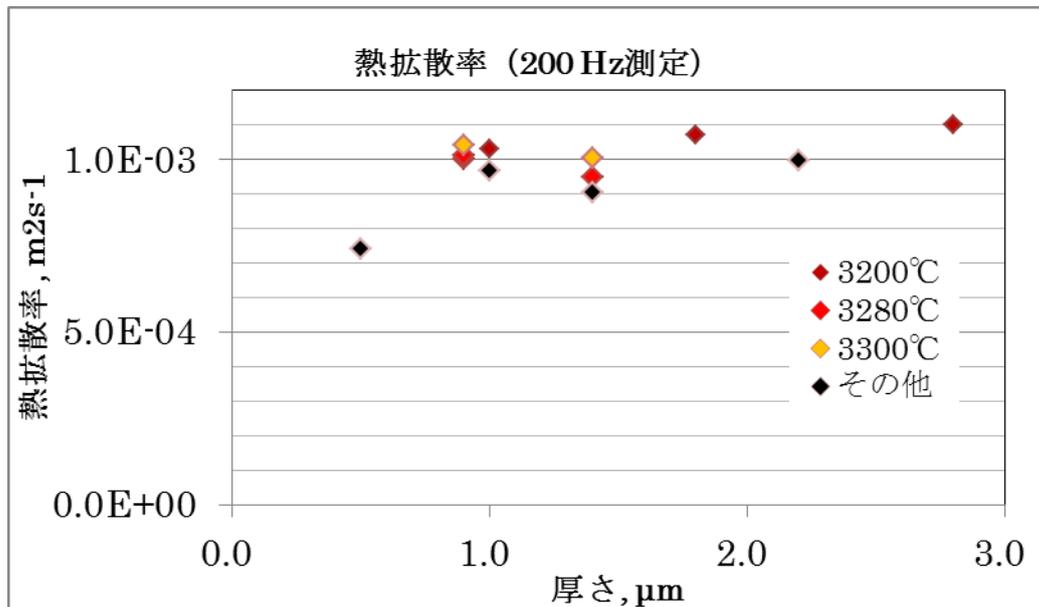


図 2.4.2-77 周波数 200 Hz で測定した厚さの異なる多層グラフェンの熱拡散率の値

この結果は 200 Hz の場合の結果であるが、さらに、一般的に周波数が高くなるに従い熱拡散率の値は大きくなる傾向にある。これは本測定において、試料が薄い事による放熱の影響があるためと考えられる。また、すでに述べた様に試料のシワにより距離を短く見積もっている事の影響も考えられる。図 2.4.2-78 には各種多層グラフェンの表面シワを示す。シワの影響を見積もるために SEM を用いて断面測定を行いシワの無い状態と比較した結果、測定距離は平均 5~7% 程度増加する事が分かった。この事を考慮すると測定値は $1.05 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \sim 1.26 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲となる。

一方、(5) で述べた様に多層グラフェンを積層したブロックのパルス加熱法により測定では熱拡散率の値は $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。この試料では薄い事による放熱の影響や試料のシワによる影響は無いと考えられ、薄い多層グラフェンの放熱の影響を見積もる場合の参考となる。

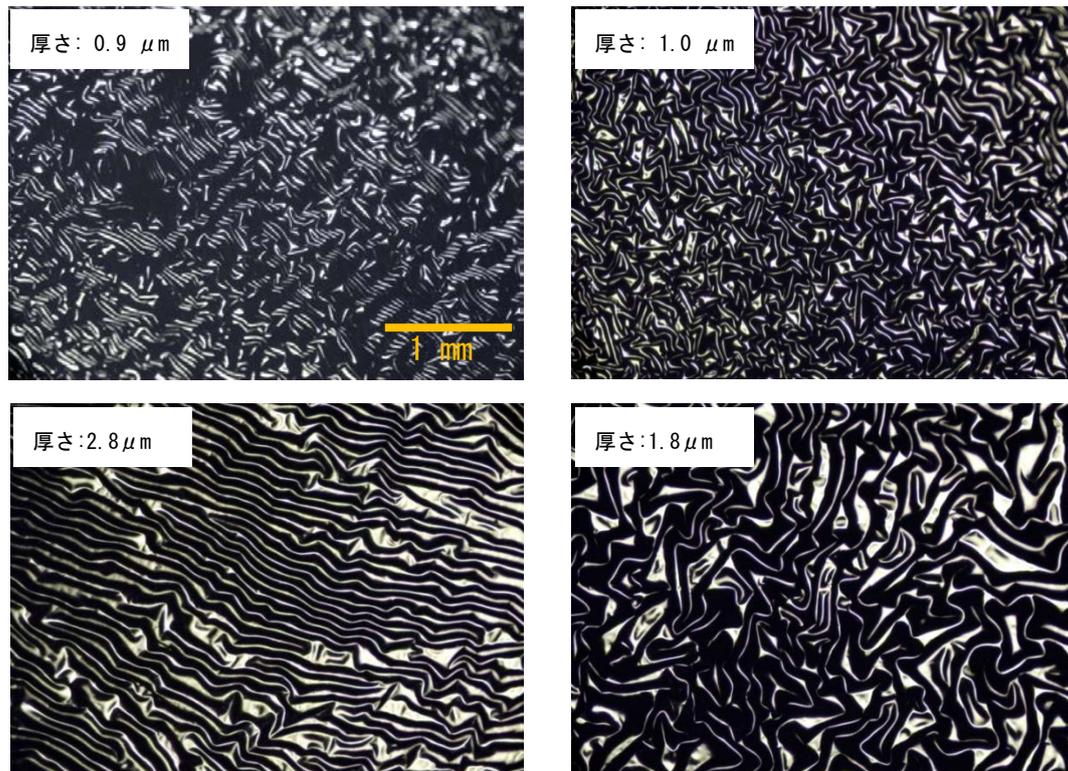


図2.4.2-78 厚さの異なる多層グラフェンの表面シワ

さらに、熱拡散率から熱伝導率を計算するには、測定される物質の密度と比熱容量を計算する必要がある。しかしながら、きわめて薄い多層グラフェンの密度と比熱容量を正確に測定する事は極めて難しい。その測定に取り組んだが、測定誤差が大きく熱伝導度の算出に与える影響が大きすぎると結論した。そのため、本研究開発では密度と比熱容量の値として一般的に知られているHOPGの測定値を用いる事とした。計算に用いた値は比熱容量: 7.4×10^2 [J/(kg·K)]、密度: 2.25×10^3 [kg/m³]である。ここで使用した比熱容量値は室温での値であるが、比熱容量値は使用温度によっても大きく異なり温度が高くなるとその値が増加する事が知られている。したがって、ここで用いた値は熱拡散率から熱伝導度を計算するための値としては厳しく評価した値である。

以上述べた、①周期加熱法の場合の放熱（多層グラフェンが薄い事による）の影響、②放熱が影響していると考えられる周波数の影響、③多層グラフェンのシワによる周期加熱における距離の影響、④パルス加熱によるブロック測定結果を考慮し、さらに厳しく見積もった比熱容量と密度の値を用いたとしても、熱拡散率の値として 1.2×10^{-3} m²/sが達成されたとすると、その熱伝導率は2000 W/mKとなる。以上の議論から、0.9~3 μmの範囲の厚さの多層グラフェンについて、面方向の熱伝導度2000 W/mK以上を達成できたと結論した。なお、厚さ方向の熱伝導度5 W/mKの目標に対しては、パルス加熱法による厚さ方向の測定から5~7 W/mKの値が達成されている。

2. 4. 2-4-5 厚さ 0.5 μm 以下の多層グラフェンの電気・熱物性

BBLとPBOから作製される膜厚が1 μm 以下の多層グラフェンについて、2. 4. 2-3-9、2. 4. 2-3-10、2. 4. 2-3-11 においてその作製と結晶性評価を記述した。それらの項で述べた様に、外形寸法としてはcmのオーダーであっても膜厚が数10～数100 nmという超薄膜であるために、フィルム自体の皺の影響がみられる可能性があり、物性の面からも十分に見極めておく必要がある。高結晶性および高配向性の黒鉛フィルムの品質の指標としては電気伝導度や磁気抵抗率による評価が知られており、ここでは電気伝導度(抵抗率)を四端子法によって評価した結果と熱拡散率の評価結果について、特に厚さ0.5 μm 以下の多層グラフェンを中心に述べる。なお、熱拡散率は周期加熱法によって評価したものである。

図2. 4. 2-79はBBLおよびPBO前駆体から調製した水平配向組織多層グラフェンの直流四端子法による室温電気伝導度の熱処理温度依存性を示している。BBLの場合において、高温処理で試料ごとのばらつきが大きく現れているが、100 nm前後の薄膜を試片として用いたために、200 nm前後のPBO原料膜の場合より皺の影響を受けたと考えられる。どちらの前駆体によっても、室温電気伝導度は熱処理温度に伴って単調増加しており、製造技術の項目で示した結晶成長の様子を反映している。すなわち、より高温処理で結晶成長が進んだ試料で電気伝導度が大きくなり、3000 $^{\circ}\text{C}$ 処理では20000 S/cmを超える高い室温電気伝導度が観察された。

ここで示した多層グラフェンの電気伝導性は黒鉛結晶の性質を反映しており、そのバンド構造はバンドギャップの無い半金属であり、2キャリアモデルで記述される。しかし、そのような理想的なバンド構造は高配向性黒鉛フィルムにおいても黒鉛化度の最も進んだ場合に相当する事が知られており、乱層構造炭素から前黒鉛化段階(pre-graphitization)を経て黒鉛構造に至る間に大きく変化し、その様子は試料の電気伝導度(あるいは電気抵抗率)の測定温度依存性に現れる事も知られている。

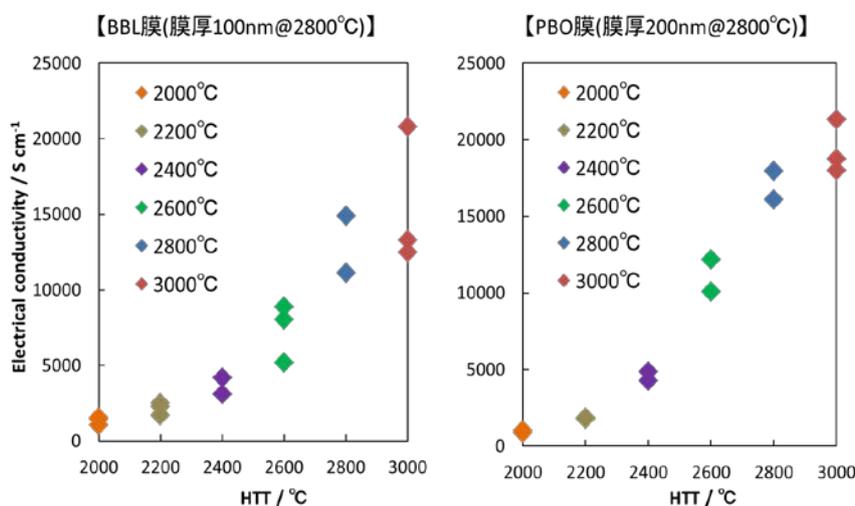


図2. 4. 2-79 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの直流四端子法による室温電気伝導度の熱処理温度依存性

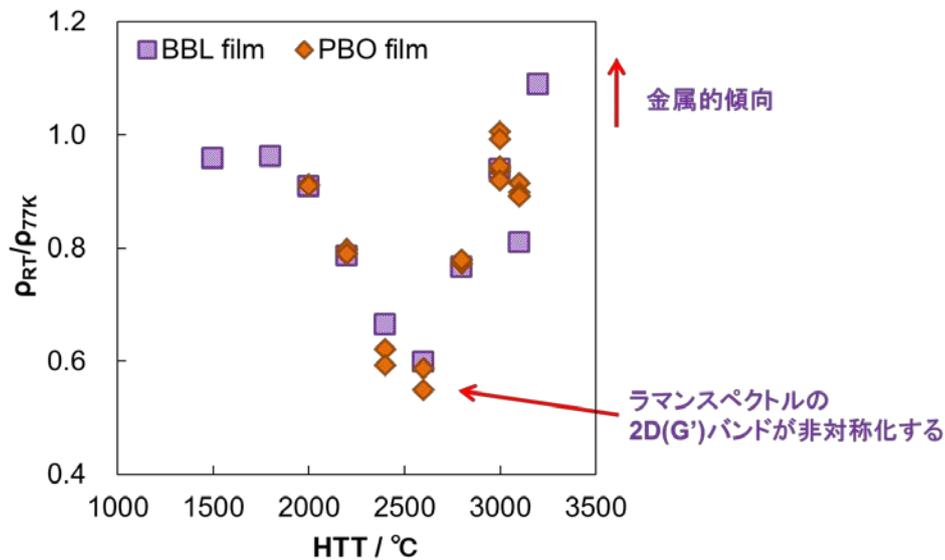


図2.4.2-80 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの室温と液体窒素温度での電気抵抗率比の熱処理温度依存性。

図2.4.2-80は熱処理温度の異なる多層グラフェン試料の室温抵抗率と液体窒素温度（77 K）の抵抗率の比（ ρ_{RT}/ρ_{77K} ）を熱処理温度に対してプロットした図である。室温と液体ヘリウム温度（4.2K）の抵抗率の比は残留抵抗率比（RRR: residual resistivity ratio）として黒鉛材料の品質の指標として知られているが、室温と77Kの抵抗率比もフィルム試料の品質を反映する指標となり得る事がカプトンからの高配向高結晶性黒鉛フィルムにおける研究などで明らかにされている。図2.4.2-80から明らかとなっており、 ρ_{RT}/ρ_{77K} は熱処理温度に対して2600°C付近に極小を持つ特異な変化を示しており、その挙動はBBLおよびPBO原料の水平配向組織で完全に合致している。極小値を示す2600°C処理試料は、ラマン散乱スペクトルで2Dバンドが非対称化し、黒鉛の特徴を示す温度に相当している。またラマン散乱ではその直前の2400°C試料で2Dバンドの強度低下と半値幅の増加が観察されており、SEM観察ではECC像が観察可能となる温度でもある。従って、2400-2600°Cの間で3次元規則性を持つ微細な黒鉛結晶が発生し、それ以上の高温処理で ρ_{RT}/ρ_{77K} 比が上昇してゆく過程は黒鉛結晶の成長を反映していると考えられる。なお、電気抵抗率の測定温度依存性が真に金属的になる（半金属的バンド構造の完成）には3000°C以上の高温処理が必要な事も示された。

多層グラフェンの応用として、TIMや微小部分の熱拡散は最も期待される分野であり、そのために熱拡散率を周期加熱法によって評価した。図 2.4.2-81 はHTT=2800°Cで約200 nmの膜厚となる条件で作製したPBO前駆体膜について、熱拡散率の熱処理温度依存性を示した図であるが、熱処理温度に対して単調に増加する傾向が示された。先述の電気伝導率は、結晶成長と共にキャリアの散乱要因となる結晶粒界や欠陥が減少することによって向上すると考えられている。熱拡散率については、その伝導機構はフォノンによることが知られているが、やはり結晶性の向上に強く依存していることが明らかとなった。

図2.4.2-82は、PBO膜の成膜条件の選択により、最終生成物である多層グラフェンの膜厚を広い範囲で制御した試料について熱拡散率をプロットした図である。色の異なるプロットは熱処理温度を反映しており、膜厚200 nmの試料は図2.4.2-81の各点を含んで広い範囲の熱拡散率を示している。X線回折で200 nm 以下の場合に配向度の乱れが示唆されたことをうけて、1 μm 程度の範囲まで比較を行ったが、膜厚と熱拡散率の相関は顕著ではない事が示された。200 nmと比較して厚膜の方が若干大きな熱拡散率を示し、560 nm 試料 (HTT=3100°C) で $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーに達した。BBLおよびPBO原料とした場合の最も良好な電気伝導率と熱拡散率を示した。結果を表2.4.2-26にまとめて示した。

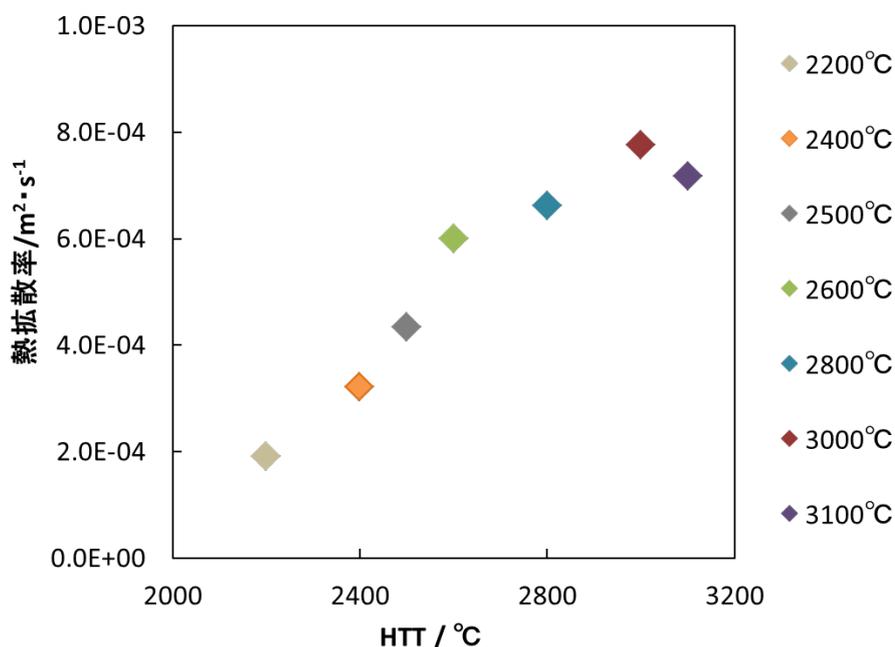


図2.4.2-81 PBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの熱拡散率の熱処理温度依存性

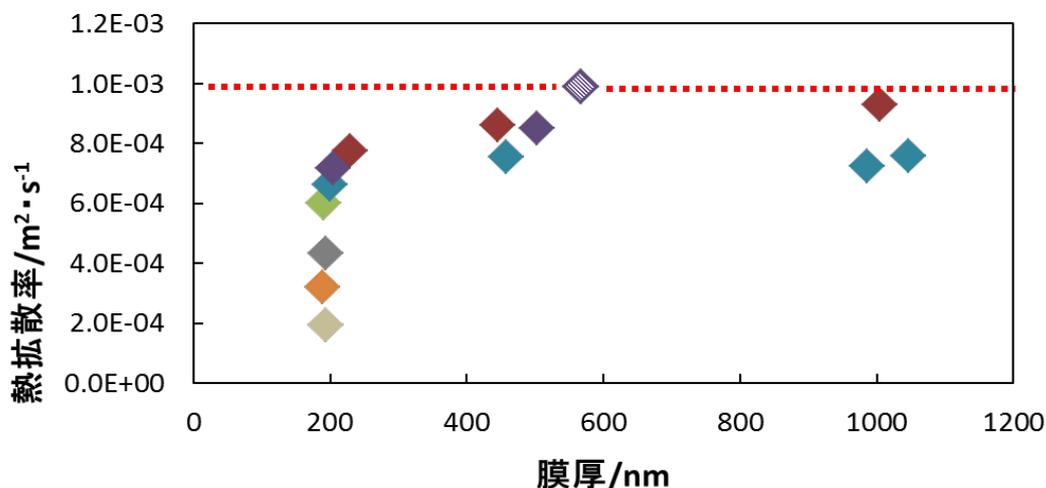


図2.4.2-82 PBOから調製した膜厚の異なる水平配向組織多層グラフェンの熱拡散率 (200 nmのプロットは異なる熱処理温度を含む)

表2.4.2-26 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの室温電気伝導度と熱拡散率

◎ BBL膜

膜厚※	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ [S/cm]	ρ AVE [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ AVE [S/cm]	熱拡散率※ ² [m^2/s]
447nm (253~484nm)	4.06E-05 (2.30~4.40E-05)	24608 (22727~43478)			9.24.E-04

◎ PBO膜

膜厚※	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ [S/cm]	ρ AVE [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ AVE [S/cm]	熱拡散率※ ² [m^2/s]
566nm (509~637nm)	3.66E-05 (3.29~4.12E-05)	27311 (24267~30369)	3.99E-05	25308	1.02.E-03
	4.60E-05 (4.13~5.17E-05)	21758 (19333~24194)			
	3.72E-05 (3.35~4.19E-05)	26855 (23861~29862)			

2.4.2-6 プロジェクト終了後の実用化への取り組み

本プロジェクトでは、(株)カネカで事業化(製造・販売)しているグラファイトフィルムの製造技術(10 μm ~50 μm)を高度化し、従来非常に困難であると考えられてきた3 μm ~0.1 μm の厚さの高品質多層グラフェン(グラファイト超薄膜)の製造技術を開発した。

この様な厚さでは、多層グラフェンの究極の特性が大面積フィルムとして実現でき、それによって幅広い応用展開が可能であると考えられる。その応用展開についても積極的に取り組んだ。本研究開発の成果である高品質多層グラフェンは、非常に優れた熱伝導特性、電気伝導特性、キャリア移動度特性、機械的特性を有し、これらの特性は従来小さな鱗片状としてしか得られていなかった最高品質のグラファイト結晶に相当する。この様な特性を兼ね備え、しかも大面積である工業材料は現在世の中に存在していない。そのため産業界に大きなインパクトを与える新素材となり、新たな用途への展開が可能となると考える。我々は、その様な新規市場において唯一のサプライヤーとして圧倒的な存在感を示す事が出来るだろうと考えている。

本研究で開発した高品質多層グラフェンはその厚さによって本プロジェクト終了後の実用化への取り組み目標が異なる。

2~3 μm の厚さの多層グラフェンは目標特性（面積を含む）の達成のみでなく、プロジェクト期間中に事業化を意識した製造プロセスを開発してきた。その一部は加速器用途としてすでに実用化を進めているが、さらに明確な用途が明らかになり、販売先や販売量が確定されれば、プロジェクト終了後1~2年を目処に、更なる量産化を見据えた事業化を行なう。

1~2 μm の厚さの多層グラフェンについてはプロジェクト期間中に目標特性を確実に実現するサンプル作製方法の開発を行なった。プロジェクト終了後、応用開発と並行して、開発された製造方法をさらに改良し、量産化を意識した製造プロセスを構築する。

0.1 μm ~1 μm の厚さの多層グラフェンは、目標特性の達成がプロジェクト期間中の目標であり、それを達成する事が出来た。この範囲の厚さの多層グラフェンについては、実際に事業化を行うには、まだ、試料品質の安定化、試料取り扱い方法の検討、確実な量産体制の構築、販売先の確保、などの多くの課題があると考えられ、これらの課題解決が本プロジェクト終了後のテーマとなる。これらが明確になれば、今までに積み上げられた技術力を結集し、早急な量産化・事業化を行いたい。

現在、多層グラフェンの機能材料特性、熱特性、電気・電子特性を生かした用途開発を進行中であり、具体的な例として、加速器分野における荷電変換膜としての実用化を推進中である。層間熱接合材料（TIM）の分野では、本年3月以降の事業化を目標に、市場開発、量産を見据えた製造体制を構築する予定である。機械的応用に関しては、大学等の協力を得て推進中である。プロジェクト終了後も研究開発を継続し実用化を目指す。

本プロジェクトで開発された多層グラフェンについて新たな用途を調査し有望な用途を抽出する。

2. 4. 2-7 まとめと結論

研究開発項目2.4.2「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発」において得られた成果を以下にまとめる。

(1) ポリイミドの炭素化・グラファイト化の製造プロセスの検討・解明によって、目標に掲げた3種類の厚さ領域においてその製造プロセスを開発し、それぞれの面積目標を達成した。

(2) 目標の厚さの多層グラフェン作製のために、その原料となる芳香族ポリイミド薄膜の作製法の開発に取り組みその製造技術を確立した。

(3) 上記ポリイミドに加えて、BBL、ポリベンゾオキサジン高分子を用いて0.1~1 μm の範囲の多層グラフェンの作製技術の開発を行なった。BBLでは製膜法の違いによりグラファイトa-b面を膜面に対して水平方向にも垂直方向にも配向させる事が出来、その配向性を制御している因子を解明した。また、ポリベンゾオキサジンではスピンコート法により1 μm 以下の高分子膜の膜厚を制御し、0.5 μm 以下の多層グラフェンを製造する技術を開発した。

(4) 応用展開のために炭素化・グラファイト化過程で発生する皺の低減に取り組み、試料の大きさに限定されるものの鏡面試料作製に成功した。

(5) 高品質化の取り組みによって、3種類の厚さと面積を持つ多層グラフェンにおいて、目標電気伝導度値25000 S/cmを達成した。この値はグラファイト結晶の最高値に相当する。

(6) 高品質化の取り組みによって、3種類の厚さと面積を持つ多層グラフェンにおいて、目標キャリア移動度値10000 cm^2/Vs 以上を達成した。

(7) 超薄膜・高熱伝導素材の熱拡散率の測定技術を確立した。高品質化の取り組みによって3 μm ~0.6 μm の範囲の多層グラフェンにおいて熱伝導度目標値2000 W/mKを達成した。0.1 μm ~1 μm の範囲の厚さの多層グラフェンでは1900~2000 W/mKの熱伝導度が達成された。

(8) 複数枚積層した多層グラフェンの熱拡散率測定から、膜厚方向の熱伝導度目標値5W/mKを達成した。

(9) 多層グラフェンのTIMとしての熱抵抗特性を測定した。その結果、多層グラフェンにおいて極めて優れた熱抵抗値が実現できる事を発見した。高耐熱特性の新しい高性能TIMと成り得る。

(10) 多層グラフェンの微細加工を行い、その耐電流密度特性を測定した。その結果、多層グラフェンの耐電流密度特性は銅と同等である事を証明した。新たな配線材料としての展開を検討する。

(11) 多層グラフェンの加速器分野への用途展開を検討した。現在、ビームセンサー、荷電変換膜等への実用化を展開中である。

(12) 多層グラフェンの機械的特性を生かした応用展開を検討した。

2. 4. 3 「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発」

フレキシブル基材上のグラフェン集積膜において導電率や熱伝導率を増大させるには、黒鉛から高い導電性のグラフェン薄片を剥離形成する手法の開発と、グラフェン集積膜（または基材から剥離して自立膜とした場合はシート）における薄片間の接触抵抗低減が必要である。また、絶縁性で高い熱伝導率の集積膜を得るには、グラフェンと無機ナノシートの複合集積膜（またはシート）において、薄片間の接触（熱）抵抗低減と電気絶縁性発現が必要であり、そのための課題は以下の通りである。

- ・ 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発
- ・ 高い導電性グラフェン集積膜の形成手法の開発
- ・ 電気絶縁性の無機ナノシートを剥離形成する手法の開発
- ・ グラフェンと無機ナノシートの複合化による電気絶縁性で高い熱伝導性の集積膜を得る手法の開発

これらの課題解決のため、本研究開発項目では、上記各課題を項目として研究開発に取り組んだ。

2. 4. 3-1 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発

○黒鉛の剥離により形成したグラフェン薄片の導電率測定

安価な黒鉛を出発原料とし、剥離によりグラフェンを作製する方法としては、酸化グラフェンを経由する方法や、超音波分散等により直接剥離する方法が知られているが、酸化グラフェンを経由する方法は還元処理が必要であり、危険な化学薬品が 1000°C 以上の高熱を必要とする、また超音波分散による直接剥離では、得られた薄片を集積した膜は、CVD や高分子焼成により得られる膜 (>1 万 S/cm) に比較して導電率が非常に劣る (~数十 S/cm)。この原因を探るため、本項目では剥離して得られる薄片の導電率を測定することを目的とする。

既に我々は、フッ素溶媒を用いた新規な剥離方法を開発した。具体的には、黒鉛と液状分散剤を混合し、ミキサーミル（ボールミルの一種。レッチェ社製。）により分散剥離する系において、フッ素溶媒を添加すると剥離が効率的に進行することを見出した。フッ素溶媒は黒鉛や液状分散剤と非相溶であり、液状分散剤が希釈されないので、高粘度のままミキサーミルの容器中に入れたボールが分散剤に当たり、分散剤と共存する黒鉛が剥離するのに都合の良い衝撃が与えられると考えている。分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加すると、グラフェンの分散液が得られる。また、分散液から濾過成膜により集積膜が得られる。図 2. 4. 3-1 に、本手法のフロー図を示す。集積膜の導電率は 100 S/cm 以上が得られている。

●実験一方法

ミキサーミル容器 + 粉碎ボール(Φ10mm 数~十数個)

グラファイト : 0.1~0.5重量部
分散剤 : 1~10重量部
フッ素溶媒 : 100~2000重量部

ミキサーミル処理

剥離



→ フッ素溶媒除去

分散剤の良溶媒添加

インキ化

壁面・ボールに残ったグラフェンを良溶媒に分散



集積
(濾過)

濾過成膜



図2.4.3-1 フッ素溶媒を用いた液相剥離のフロー図

グラフェン分散液から、グラフェン薄片の導電率を測定するには、薄片を単離して平坦な基板上に配置し、その薄片に微細な電極を4本配置する必要がある。電極を配置するスペース確保のため、薄片の面方向サイズは $2\ \mu\text{m}$ 以上必要である。

まずフッ素溶媒を用いた剥離分散系において、薄片の面方向サイズを調べるために、分散液を濾過した集積膜に対して、洗浄した熱酸化Si基板を押付けた後に剥がすことで、Si基板上に転写された薄片を観察した。具体的には、黒鉛として日本黒鉛(株)製ACB-100を、分散剤としてDBS(ドデシルベンゼンスルホン酸)、フッ素溶媒としてNovec7200(3M社製)ヒドロフルオロエーテル)を使用し、ミキサーミル処理後にフッ素溶媒を除去後に水を添加して得られた分散液を使用した。水を多めに添加して希釈した分散液を使用することで、薄片が比較的密集しないことを狙った。図2.4.3-2にAFM((株)島津製作所製、ナノサーチ顕微鏡SFT-3500における走査型顕微鏡(STM)の機能の内、コンタクトモードでの測定(Atomic Force Microscope)の測定結果を示す。一片の長さは $10\ \mu\text{m}$ である。

図のAFM(偏差)像より、凝集は防げたが、薄片の面方向サイズが $1\ \mu\text{m}$ 以下と小さいことが確認された。そこで、薄片の面方向サイズ拡大のために、ミキサーミルの処理条件を緩和し、得られる分散液の中に含まれる粗大粒子をふるいにより除去することを試みた(フロー図:図2.4.3-3)。

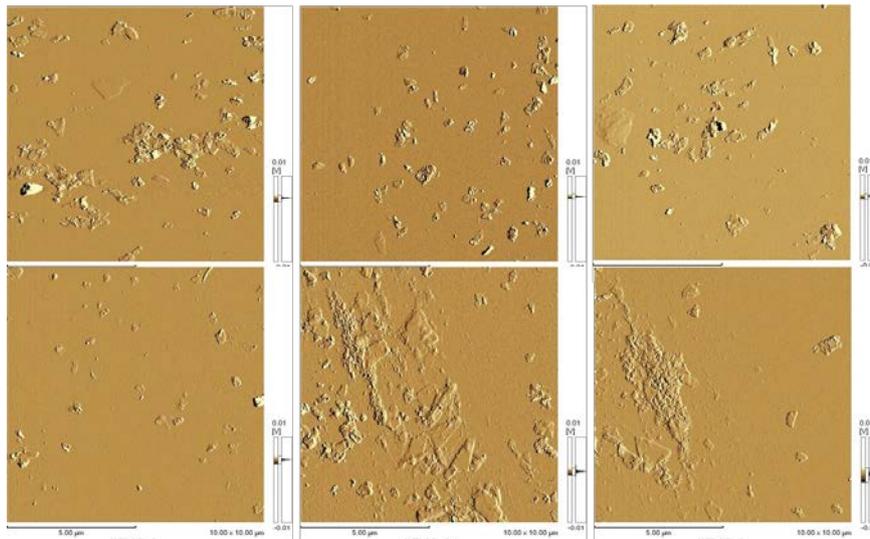


図2.4.3-2 熱酸化Si基板に配置したグラフェン薄片的AFM（偏差）像

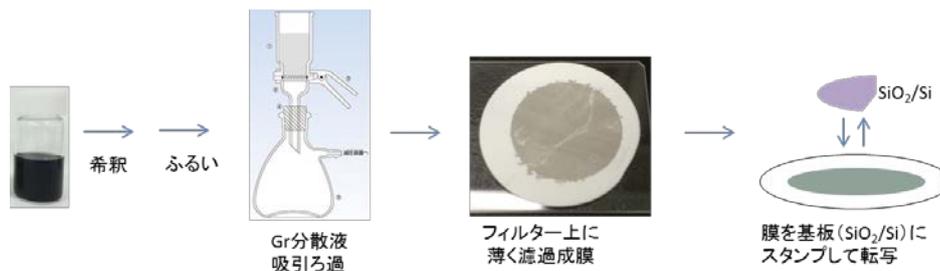


図2.4.3-3 グラフェン薄片的の作製フロー図

ふるいは、目開き $20\ \mu\text{m}$ のものを使用した。濾過成膜したフィルター上に熱酸化Si基板をスタンプして転写されたグラフェン薄片の一例を図2.4.3-4に示す。面方向サイズが $2\ \mu\text{m}$ 以上の薄片が凝集せずに得られることが確認された。この作製フローにより、面方向サイズが $2\ \mu\text{m}$ 以上だけでなく、厚みが比較的薄い薄片を得た。その薄片のAFM像を図2.4.3-5に、AFMから薄片の厚みを求めた結果を表2.4.3-1に示す。平均で $17.4\ \text{nm}$ の厚みであった。この薄片に白金の電極を4本配置した。作製方法は以下の通りである。レジストを全面にスピコートし、電子線を描画・現像後、白金をスパッタ成膜し、リフトオフにより白金電極をパターンニング形成した。得られた白金電極付きの薄片の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図2.4.3-6に示す。続いて導電率の測定を、van der Pauw法により実施した。得られた導電率は、 $6220\ \text{S/cm}$ (平均膜厚 $17.4\ \text{nm}$ 、標準偏差 $3.88\ \text{nm}$) であった。他の薄片についても同様に白金電極を形成し、導電率の測定を行い、 $4360\ \text{S/cm}$ (平均膜厚 $29.2\ \text{nm}$ 、標準偏差 $16.1\ \text{nm}$)、 $2180\ \text{S/cm}$ (平均膜厚 $31.4\ \text{nm}$ 、標準偏差 $14.6\ \text{nm}$) を得た。どの薄片も $2000\ \text{S/cm}$ を超えており、平成26年度目標「黒鉛を原料とし、量産可能な剥離法で剥離したグラフェン薄片の導電率が $2000\ \text{S/cm}$ 以上であることを確認する。」を達成した。

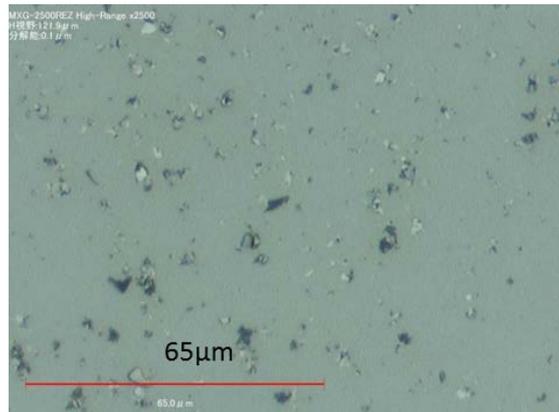


図 2.4.3-4 グラフェン薄片を転写した基板 (SiO_2/Si) のデジタルマイクロスコープ像

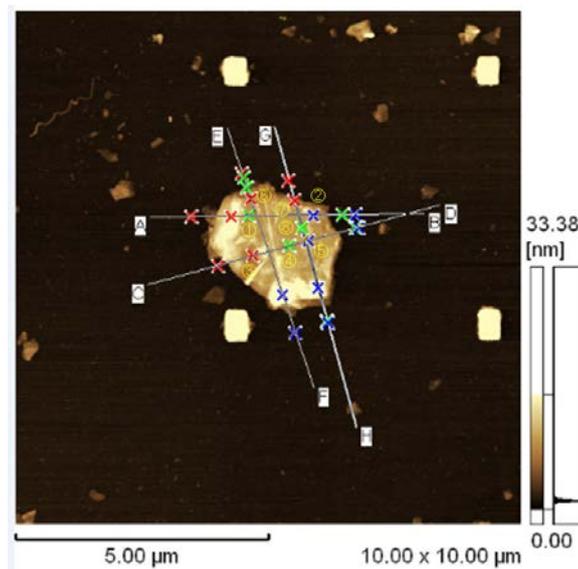


図 2.4.3-5 基板 (SiO_2/Si) 上のグラフェン薄片の A F M 像

表 2.4.3-1 図 2.4.3-5 の薄片厚み測定結果

2304-3-1	
1	15.87
2	26.00
3	14.64
4	16.49
5	18.31
6	16.02
7	13.35
8	18.54
平均値	17.40
標準偏差	3.88
(単位: nm)	

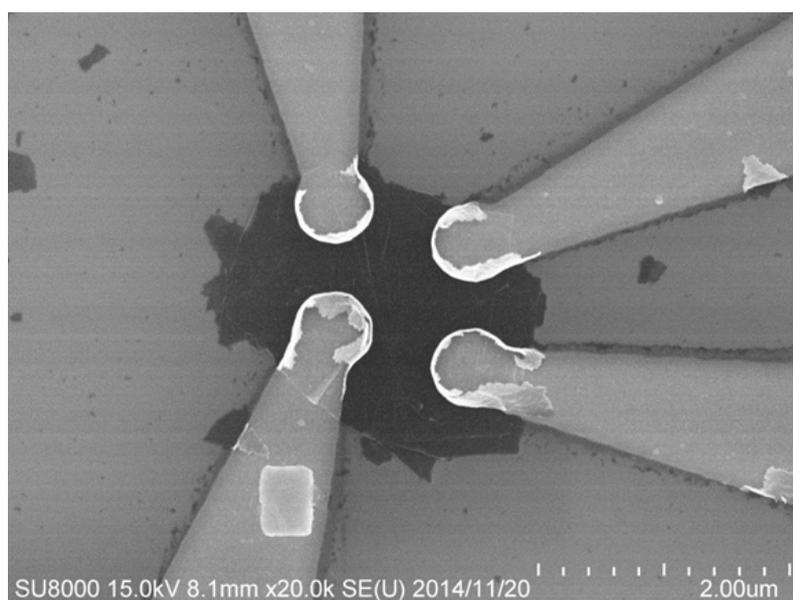


図 2.4.3-6 基板 (SiO_2/Si) 上のグラフェン薄片のSEM像 (電極作製後)

次に、グラフェン薄片において更に高い導電率を得るべく、表面がなるべく平坦な薄片を選定し、白金電極を形成して導電率を測定した。薄片のAFM像を図 2.4.3-7 に、電極作製後のSEM像を図 2.4.3-8 に示す。また、この薄片を含めた合計 9 個の薄片について同様にAFM測定により厚みを測定し、van der Pauw 法によって導電率の測定を行った。結果を表 2.4.3-2 に示す。導電率に数値が無い薄片は導電率が測定できておらず、恐らく電極に断線を生じたためと考えられる。残りの 7 個の薄片については、ほぼ 1 万 S/cm 以上の導電率が得られた。図 2.4.3-5 の薄片では 1 万 S/cm に達していなかったが、恐らく薄片が平坦なほど、電極と薄片との 4 ヶ所の接触部分における高低差が小さくなり、導電率測定の際に厚み方向の影響を受けにくくなったためと考えられる。黒鉛は面内方向の導電率が高いが、厚み方向の導電率は低いので、黒鉛を剥離して形成されるグラフェンについても同様のことが言えると考えられる。以上より、平成 27 年度目標「黒鉛を原料とした剥離グラフェンにおいて剥離法を改良し、グラフェン薄片の導電率 10,000 S/cm を達成し、安価な剥離グラフェンによる高品質薄膜の成膜に先鞭をつける。」を達成した。

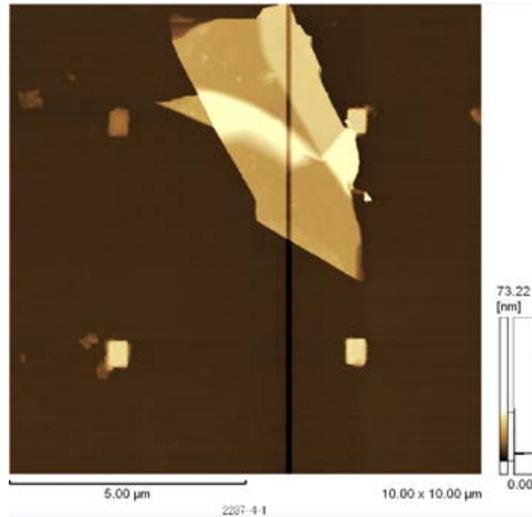


図 2.4.3-7 基板 (SiO₂/Si) 上のグラフェン薄片のA F M像

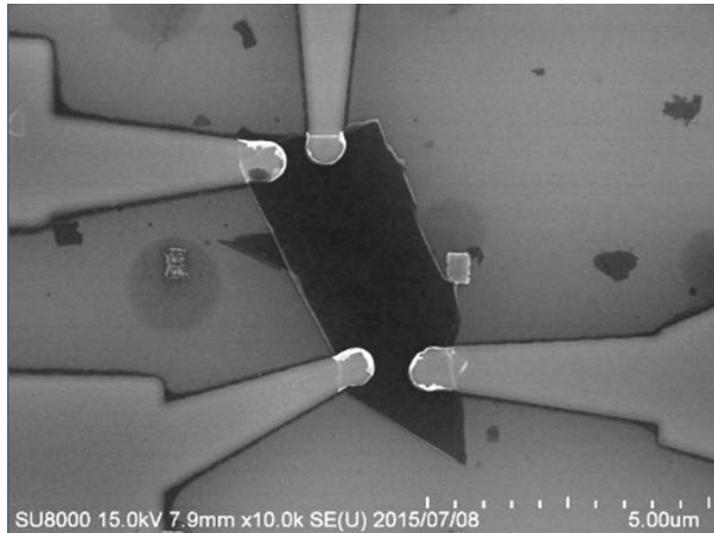


図 2.4.3-8 基板 (SiO₂/Si) 上のグラフェン薄片のS E M像 (電極作製後)

表 2.4.3-2 図2.4.3-8の薄片を含めた厚みと導電率の測定結果

試料No.	2287-1-1	2287-1-2	2287-1-3	2287-2-1	2287-2-2	2287-3-1	2287-3-2	2287-4-1	2287-4-2
導電率 (S/cm)	×	11485	26760	×	11485	9998	12573	15463	19278
厚さ(nm)	16	15	32	15	29	20	13	34	28
厚さの偏差(nm)	3	6	9	2	6	6	2	2	5

2.4.3-2 高い導電性グラフェン集積膜の形成手法の開発

○グラフェン集積膜の形成

我々は、2.4.3-1で述べた様に、フッ素溶媒を用いた新規で高い導電率の集積膜を作製可能な剥離方法を開発した。具体的には、黒鉛と液状分散剤を混合し、ミキサーミル（ボールミルの一種。レッチェ社製。）により分散剥離する系において、分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加すると、グラフェンの分散液が得られる。また、分散液から濾過成膜により集積膜が得られる（図2.4.3-1のフロー図を参照）。集積膜の導電率は100 S/cm以上が得られている。一例として、集積膜のSEM像を図2.4.3-9に示す。表面像より、複数のグラフェン薄片が集積して膜を形成していることが確認される。そして、断面像からはグラフェン薄片が一方方向（画面では集積膜を縦に配置したので縦方向）にほぼ揃って配置されていることが確認される。

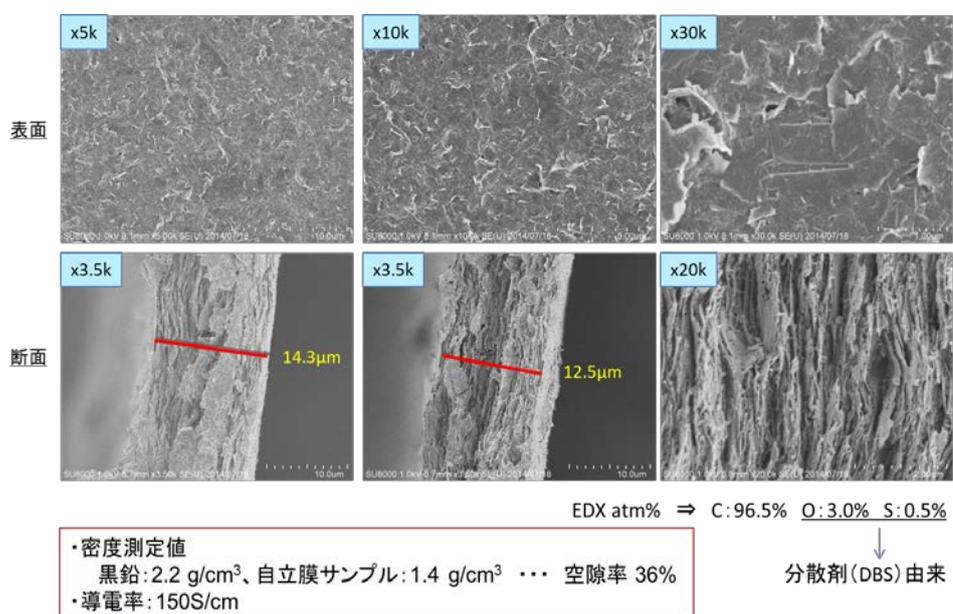
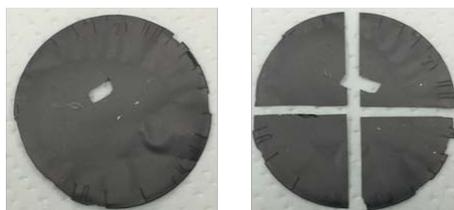


図 2.4.3-9 グラフェン薄片集積膜のSEM像

この集積膜の重量と面積と厚みから密度を算出すると、1.4 g/cm³が得られた。黒鉛の真密度が2.2 g/cm³なので、空隙率は36%と算出された。導電率増大のためには空隙率の低減が必要と考えられる。そのため、プレス処理実験を行った。プレス機は油圧式の小型機を用い、圧力は50 MPaで10分間圧力を保持した。グラフェン集積膜を2枚のPETフィルムで挟んでプレスしたところ、両方のPETフィルムに集積膜が付着してしまった。そこで集積膜を4分割し、重ねて厚みを厚くした上でプレス処理を行った。結果を図2.4.3-10に示す。2枚のPETフィルムにグラフェンが付着したが、厚み方向における集積膜の中心部が付着せずに得られた。この部分について表面抵抗と厚みを測定し、導電率を算出したところ、250 S/cmを得た。（表面抵抗の測定装置：(株)三菱アナリテック製、ロレスタ）更に重量と面積を測定して算出した密度は、1.64 g/cm³であった。空隙率は25%と算出された。このプレス処理を、市販の黒鉛シートであるGrafoil（巴工業(株)製、型番TG-411）

について行くと、密度は $1.05 \Rightarrow 2.1 \text{ g/cm}^3$ と空隙率5%まで圧縮が可能であった。参考までに、導電率は $670 \Rightarrow 1350 \text{ S/cm}$ へ増大した。そのため、フッ素溶媒を用いた剥離法により作製したグラフェン集積膜において、プレス処理では圧縮しきれない空隙が存在すると考えられる。



4枚を重ねて、PETフィルム間でプレスした。



	プレス前	プレス後
膜厚 μm	30 (x4枚)	59
表面抵抗 Ω/sq	5	0.66
導電率 S/cm	67	253
密度 g/cm^3	-	1.64

図 2.4.3-10 グラフェン薄片集積膜のプレス処理

○メンブレンフィルター（濾紙）の孔径の影響

グラフェン分散液を濾過成膜する際に使用するメンブレンフィルター（濾紙）において、孔径の影響を調べた。これまでは孔径 $0.025 \mu\text{m}$ のNC（ニトロセルロース）フィルターを使用していたが、孔径 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターも合わせて濾過成膜を行った。また、フィルターのサイズを 47 mm から 120 mm へ拡大した。結果を図 2.4.3-11 に示す。孔径 $0.025 \mu\text{m}$ では白い点の様な模様が見える。更に拡大した図を図 2.4.3-12 に示す。白い点は、下地のフィルターと確認できた。これは濾過の際に分散液が凝集し、複数の凝集物が堆積したために下地が見えたと推定される。 47 mm のフィルターを使用していた際は、集積膜に厚みがあるために下地が見えなかったと考えられる。今回、分散液の液量を変更せずにフィルターサイズを拡大したために、この現象が確認できた。一方、孔径 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターでは白い点は確認できていない。これは濾過時間が短いためと考えられる。

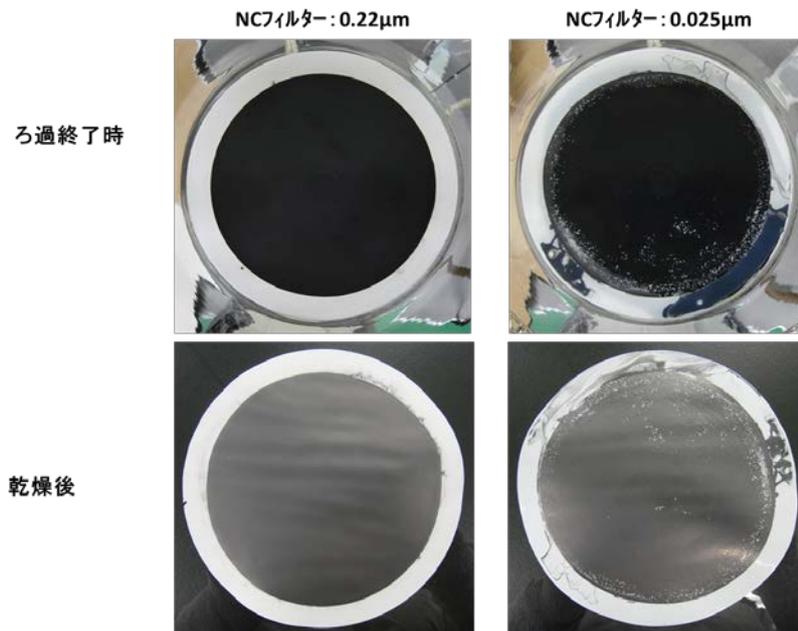


図 2.4.3-11 グラフェン集積膜(メンブレンフィルターの孔径の影響)

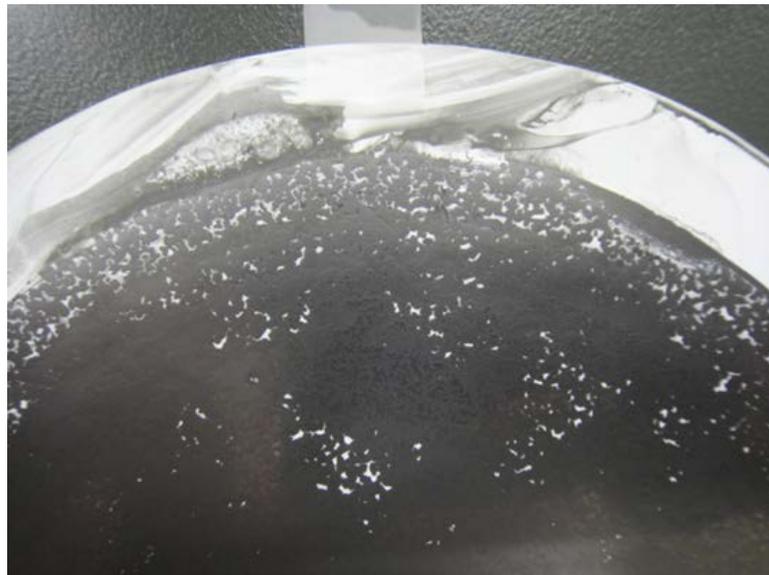


図 2.4.3-12 グラフェン集積膜 (孔径 0.025 μm) の拡大図

孔径の異なるフィルターで、一定量の分散液がフィルターを通過する時間を調べた結果を図 2.4.3-13 に示す。孔径 0.025 μm の通過時間は、孔径 0.22 μm の 10 倍以上であることが判明した。この時間差により、濾過中に分散液が凝集を生じるか否かの差が生まれると考えられる。尚、孔径 0.8 μm でも通過時間を調べたが、孔径 0.22 μm と同様であったことから、孔径 0.22 μm 以上であれば短時間で分散液を通過させるのに十分な大きさと言える。

図 2.4.3-14 に、フィルター孔径 0.22 μm と 0.025 μm で作製した集積膜の表面 SEM 像を示す。孔径 0.22 μm に比べて、孔径 0.025 μm の方が小さいサイズの薄片が見られる。使用した分散液は同じなので、孔径 0.025 μm の方が、濾過に時間がかかった分だけ小さい薄片が最後に堆積したと考えられる。

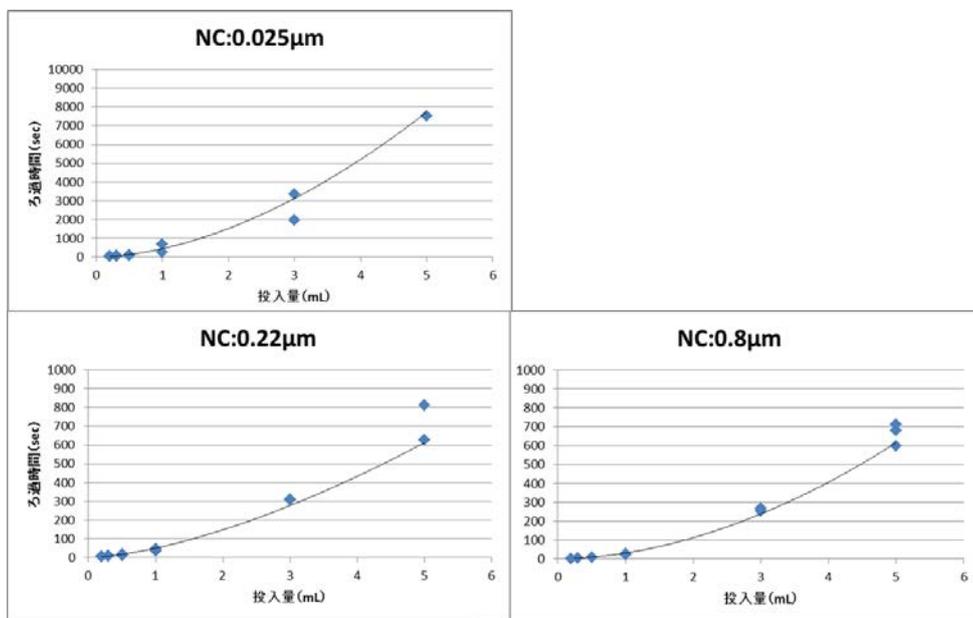


図 2.4.3-13 フィルター孔径によるグラフェン分散液の通過時間の影響

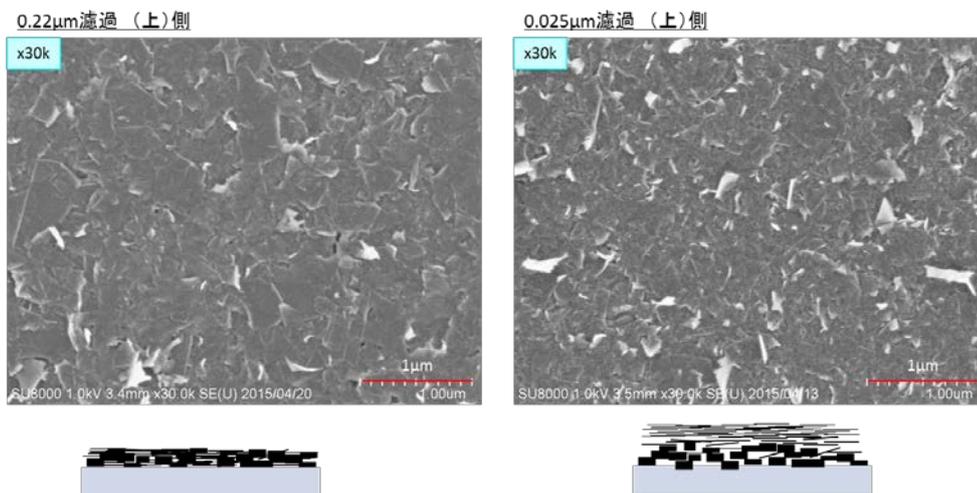


図 2.4.3-14 フィルター孔径の異なるグラフェン集積膜の表面 SEM 像

○メンブレンフィルターの孔径を拡大した集積膜のプレス処理

孔径 $0.22 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過成膜したグラフェン集積膜について、プレス処理を実施した。結果を図 2.4.3-15 に示す。プレス後の密度は 1.9 g/cm^3 に向上した。ただし、導電率は 156 S/cm とそれほど増大しなかった。原因として、集積膜を洗浄する工程の順番に問題があったと推定される。つまり洗浄後に集積膜を重ねてプレスするのではなく、比較的ウェットな状態で集積膜を重ねてプレスする方が、薄片間の接触面積が増大し、接触抵抗の低減に寄与すると考えられる。以降のプレス処理の際は、この考え方に基づいて実験を行った。

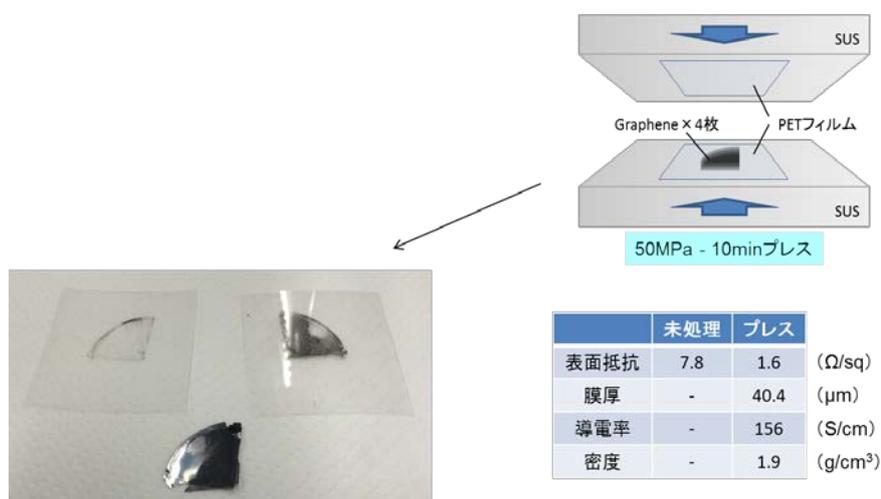


図 2.4.3-15 メンブレンフィルターの孔径を拡大した集積膜のプレス処理

○導電率向上実験

導電率向上の考え方として、薄片間の接触抵抗低減が挙げられる。方針として、薄片の面方向サイズを拡大することで、薄片間の接触点を少なくすることを考えた。この具体策として、分散処理条件を緩和することを試みた。ミキサーミル処理において、 20 Hz を 10 Hz へ変更した。分散剤は、リン酸エステル系の界面活性剤(日本乳化剤(株)製 Antox EHD-PNA)へ変更した。従来使用していた DBS では、分散条件を緩和して得られる粗大粒子を含めた分散液から集積膜を作製する場合、自立膜を形成し難く、リン酸エステル系分散剤では自立膜を形成し易かったことが選定理由の一つである。リン原子があるので、DBS の S 原子と同様に分散剤の残存をトレース可能なことも選定理由に挙げられる。 10 Hz 30 分処理して得られた分散液の粒度分布を、DBS の 20 Hz 処理の粒度分布とあわせて図 2.4.3-16 に示す。

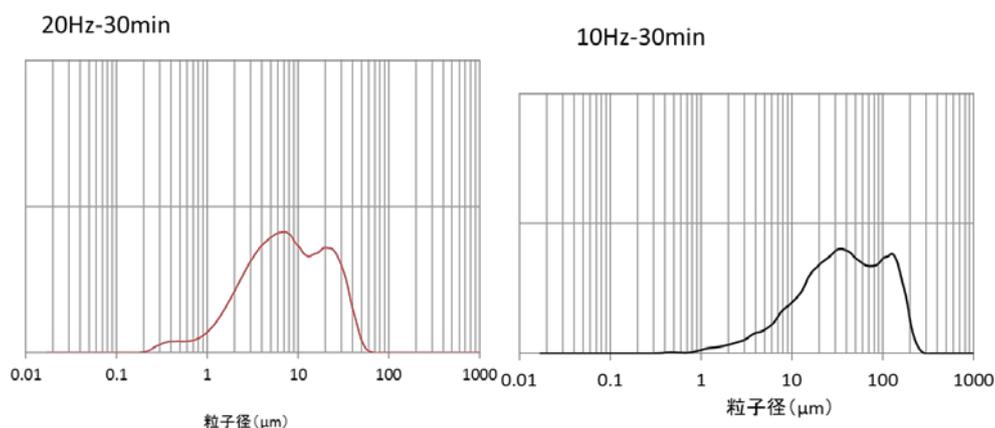


図 2.4.3-16 ミキサーミル処理条件の異なるグラフェン分散液の粒度分布

10 Hz 処理の方が大きいサイズの薄片が多く存在することが示された。尚、粒度分布測定はレーザー回折式の測定法（島津製作所、SALD-2300）であり、粒子は球形であることを前提とした装置である。本報告では薄片状粒子を用いているが、粒子が分散液中で回転していると考え、薄片の面方向サイズが粒度分布測定で得られる粒子径と捉えている。薄片の A F M測定等で得られる面方向サイズは、この考えを支持していた。続いて分散液から集積膜を作製した。4 枚重ねてプレス処理をした結果を図 2.4.3-17 に示す。表面抵抗と膜厚を測定し、算出された導電率は 600 S/cm と、飛躍的に向上した。図 2.4.3-17 には集積膜の断面と表面の S E M像を合わせて示した。S E M像からは 20 Hz 処理の集積膜と変わらず、複数のグラフェン薄片が一定方向に配列して折り重なっている状態が確認された。しかし 20 Hz 処理には見られなかった数十 μm の巨大な薄片が存在しており、薄片の面方向サイズ拡大が導電率増大に効果的であることが確認された。

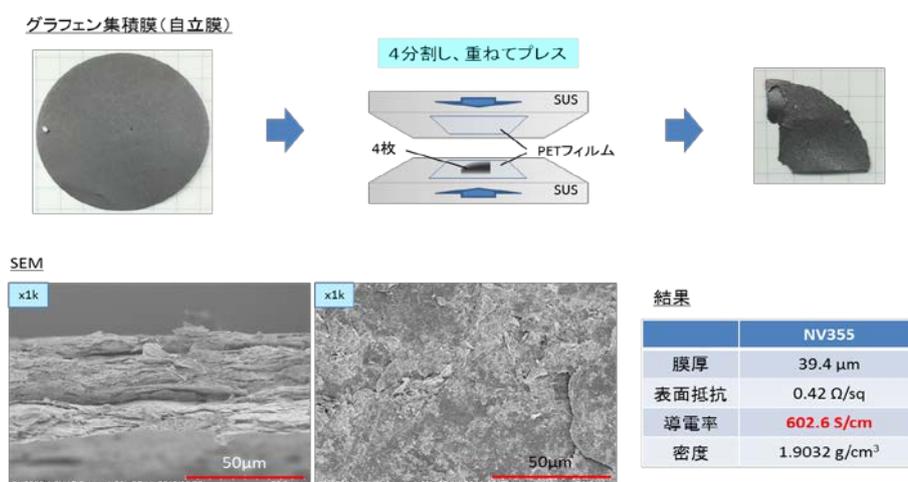


図 2.4.3-17 粗大薄片を含むグラフェン集積膜のプレス処理

○プレス処理におけるグラフェン集積膜への貼り付き低減

プレス処理において、グラフェン集積膜の表裏にPETフィルムを接触させているが、グラフェン薄片の一部がPETフィルムへ貼り付いてしまう問題点がある。そこで種々の離形フィルムを実験した。結果を図2.4.3-18に示す。PETにフッ素系離型剤（ダイキン工業（株）製、ダイフリー）を塗布したものは、むしろ貼り付いてしまった。シリコンゴムは、プレス時にゴムが伸びてしまい、集積膜が細かく破断した。シリコン系の離形処理を施した市販のPETフィルムを用いると、PETフィルムへの貼り付きがほとんど無く、良好にプレス処理が行われた。以降のプレス処理には、この離形処理付きPETフィルムを使用した。業（株）製、ダイフリー）を塗布したものは、むしろ貼り付いてしまった。シリコンゴムは、プレス時にゴムが伸びてしまい、集積膜が細かく破断した。シリコン系の離形処理を施した市販のPETフィルムを用いると、PETフィルムへの貼り付きがほとんど無く、良好にプレス処理が行われた。以降のプレス処理には、この離形処理付きPETフィルムを使用した。

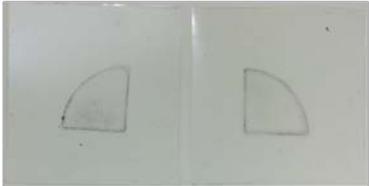
	プレス前	プレス後(離形フィルム側)		プレス後(集積膜)
PET+離型剤				—
シリコンゴム				—
離形処理 PETフィルム				

図 2.4.3-18 プレス処理における離形フィルムの影響

○100 cm² 濾過成膜手法の開発

100 cm² の大面積で集積膜を作製するため、直径 12 cm 以上の吸引ろ過機を探したが、見つからなかったため、加圧ろ過機を用いて、ろ過成膜実験を行った。直径 12 cm の加圧ろ過機で吸引ろ過を行い、100 cm² のグラフェン集積膜を作製した（図 2.4.3-19 参照）。導電率の分布を把握するために、表面抵抗と膜厚の面内分布を測定し、導電率の分布を算出した。結果を集積膜の写真と合わせて図 2.4.3-20 に示す。導電率は 86~110 S/cm と面内のばらつきは±12%以内に収まった。続いてのプレス処理は、ロールプレス機を用いて行った。面プレスでは大面積を均一にプレスするのが困難なことが理由である。ロールプレスでは、回転する 2 本の金型ロールの間にグラフェン集積膜を通し、ロール間ギャップを調整して圧力を制御する。そのため、圧力のかかる部分は線状となり、面内にかかる圧力は比較的一定となる。ロールプレス前後の集積膜を図 2.4.3-21 に、表面抵抗と膜厚の面内分布を測定し、算出した導電率の分布の結果を図 2.4.3-22 に示す。図 2.4.3-21 より、プレス後のグラフェン集積膜は、皺が多少入ってしまったが、黒色というよりは黒地に銀色の金属光沢を帯びていることが確認された。これは面プレスからロールプレスへ変更したことで、集積膜表面がより平滑になったためと考えられる。また、図 2.4.3-22 より、面内すべてにおいて、導電率が 500 S/cm を超えていることが確認された（676~810 S/cm）。以上より、平成 27 年度目標の「グラフェン集積膜において 10×10 cm の面積で 500 S/cm を達成する」を達成した。

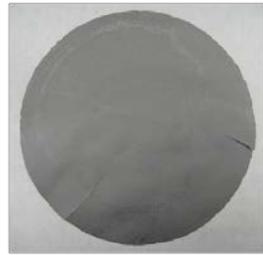


← φ120mm加圧ろ過器の下に
吸引ろ過のビンをセット



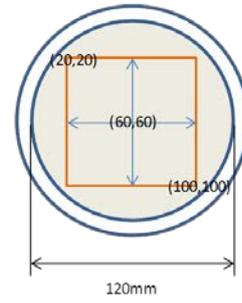
サポートスクリーン上にフィルターをセット

図 2.4.3-19 加圧濾過器と吸引ろ過ビンの組合せ



100cm²グラフェン集積膜

測定位置



		20	40	60	80	100
20	シート抵抗 (Ω/□)		1.539E+00	1.524E+00	1.393E+00	
	厚み (μm)		71.19	69.13	83.69	
	導電率 (S/cm)		91.3	94.9	85.8	
40	シート抵抗 (Ω/□)	1.508E+00	1.411E+00	1.397E+00	1.411E+00	1.354E+00
	厚み (μm)	70.55	67.21	72.50	70.95	82.35
	導電率 (S/cm)	94.0	105.4	98.7	99.9	89.7
60	シート抵抗 (Ω/□)	1.463E+00	1.405E+00	1.484E+00	1.424E+00	1.235E+00
	厚み (μm)	69.88	70.36	67.47	77.85	73.45
	導電率 (S/cm)	97.8	101.2	99.9	90.2	110.2
80	シート抵抗 (Ω/□)	1.141E+00	1.440E+00	1.394E+00	1.359E+00	1.200E+00
	厚み (μm)	91.83	70.58	72.14	76.17	86.79
	導電率 (S/cm)	95.4	98.4	99.4	96.6	96.0
100	シート抵抗 (Ω/□)		1.215E+00	1.243E+00	1.266E+00	
	厚み (μm)		83.17	81.77	77.56	
	導電率 (S/cm)		99.0	98.4	101.8	

導電率Ave. 97.3 S/cm
厚みAve. 75.55 μm

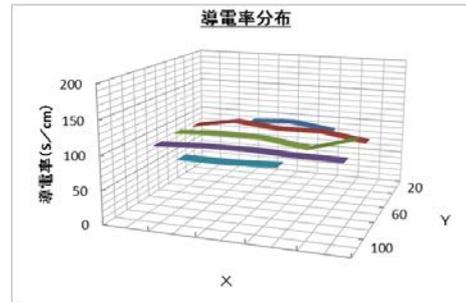


図 2.4.3-20 100 cm²グラフェン集積膜 (プレス前) の導電率面内分布

プレス前



プレス後



図 2.4.3-21 100 cm²グラフェン集積膜

		20	40	60	80	100
20	シート抵抗 (Ω/□)		5.085E-01	5.769E-01	5.257E-01	
	厚み (μm)		24.39	25.63	26.12	
	導電率 (S/cm)		806.5	676.2	728.2	
40	シート抵抗 (Ω/□)	5.017E-01	5.040E-01	5.289E-01	5.506E-01	5.941E-01
	厚み (μm)	24.70	24.83	26.09	25.80	24.37
	導電率 (S/cm)	806.9	799.2	724.8	704.0	690.7
60	シート抵抗 (Ω/□)	4.958E-01	5.221E-01	5.244E-01	5.180E-01	4.999E-01
	厚み (μm)	25.47	25.60	25.77	26.07	24.70
	導電率 (S/cm)	791.7	748.1	740.1	740.4	809.7
80	シート抵抗 (Ω/□)	4.908E-01	4.963E-01	5.302E-01	5.185E-01	5.212E-01
	厚み (μm)	25.17	25.69	25.89	25.88	24.08
	導電率 (S/cm)	809.4	784.3	728.4	745.2	796.9
100	シート抵抗 (Ω/□)		5.117E-01	5.398E-01	5.253E-01	
	厚み (μm)		25.51	26.25	25.55	
	導電率 (S/cm)		766.2	705.6	745.0	
					導電率Ave.	754.6 S/cm
					厚みAve.	25.41 μm

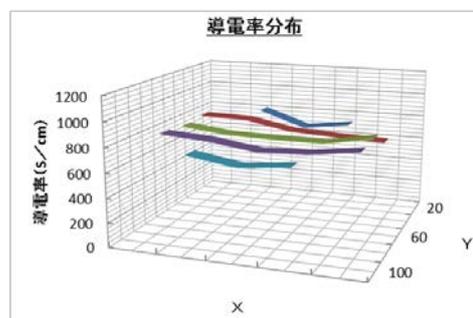


図 2.4.3-22 100 cm² グラフェン集積膜 (プレス後) の導電率面内分布

2. 4. 3-3 電気絶縁性の無機ナノシートを剥離形成する手法の開発

○六方晶窒化ホウ素の剥離手法の開発

これまで、原料として黒鉛を用いてフッ素溶媒を用いたミキサーミル処理による剥離分散処理を行ってきた。ここで原料を他の層状化合物に変更し、同様の剥離分散処理で薄片が得られるか実験を行った。具体的には、六方晶窒化ホウ素 (以下 BN) を用いた。BN は電気絶縁性で放熱性を有する材料である。

手順は以下の通りである。まず BN と液状分散剤を混合し、フッ素溶媒を添加してミキサーミル処理を行った。分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加した。BN はデンカ (株) 製「デンカボロンナイトライド (グレード GP)」を用いた。液状分散剤として、DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸) を使用し、BN/DBS 比は 1/25 (重量比) とした。良溶媒は水を使用した。良溶媒の添加処理まで行くと、白色の分散液が得られた。この分散液を濾過成膜し、集積膜を得た。ミキサーミルの周波数を変化させて実験を行った結果を図 2.4.3-23 に示す。集積膜は白色であったが、15 Hz 以上では黄色味の着色を生じた。図 2.4.3-23 には分散液の粒度分布を示した。原料の平均粒子径は 8 μm なので、5Hz では原料とほぼ同じ粒度分布であった。15 Hz と 20 Hz では 0.1 μm 付近にピークがあり、10 Hz では原料付近のピークと 0.1 μm 付近のピークの 2 本得られた。薄片の厚みを測定するために、AFM 測定を行った。試料は集積膜に熱酸化 Si ウエハを押付けてから剥がすことにより Si ウエハへ薄片を転写させることで作製した。結果を図 2.4.3-24 と表 2.4.3-3 に示す。図 2.4.3-24 の AFM 像より、薄片が形成されており、ミキサーミル処理によって黒鉛と同様に BN でも剥離が行われることが確認された。表 2.4.3-3 より、厚みが 10 nm 以下の薄片を得るには、ミキサー処理条件を 15 Hz 以上にする必要があり、その場合、面方向サイズは平均 0.1 μm とかなり小さくなってしまふことが確認された。

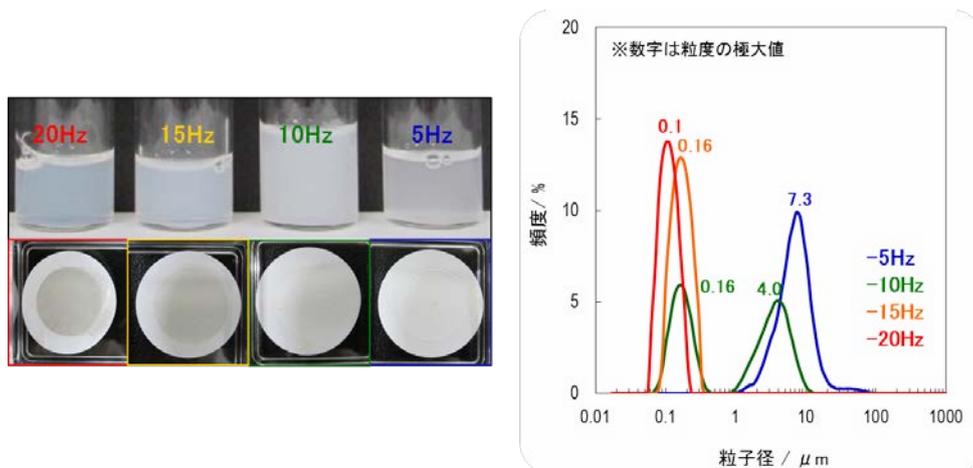


図 2. 4. 3-23 ミキサーミル処理条件変更によるBNの剥離分散への影響

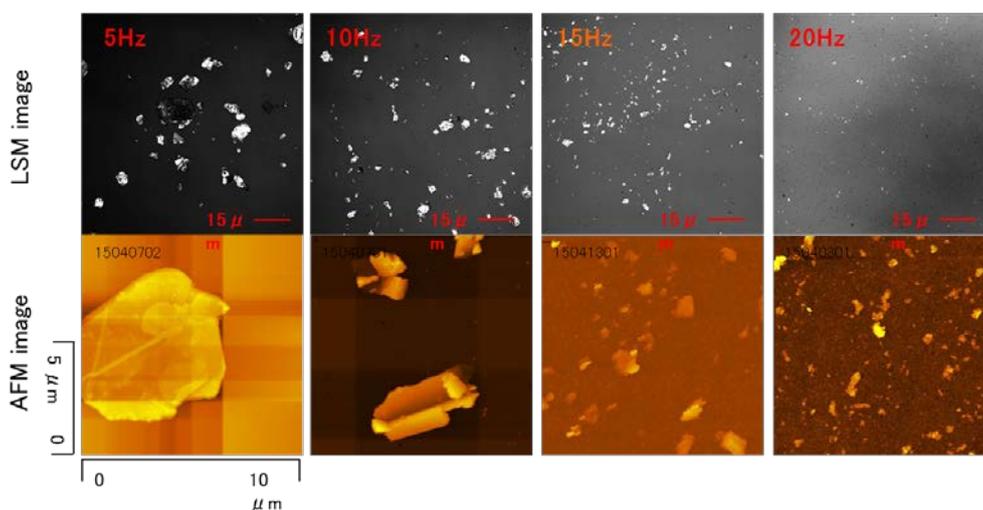


図 2. 4. 3-24 BN薄片のAFM像

表 2. 4. 3-3 ミキサーミル処理条件変更によるBN薄片の形状への影響

周波数/Hz	粒子径/μm	厚さ/nm	平均/nm
5	7.3	190~683	398
10	4	20~335	154
	0.16	7.5~45	23.5
15	0.16	8.8~43.5	22.8
20	0.1	6.3~13.3	10.1

次に、BNの原料を大サイズ品へ変更することを試みた。用いたBNはデンカ（株）製「デンカボロンナイトライド（グレードXGP）」である（平均粒径：28 μm ）。今回はBN/DBS比を2/3（重量比）に設定した。それぞれの原料でミキサーミル処理を行い、得られた分散液の粒度分布を図2.4.3-25に示す。原料の平均粒径（D50）はGPが約10 μm 、XGPが約50 μm と大きく異なった。どちらも出荷時より凝集しているためか、粒度分布測定値は高めめの値であった。分散液では、GPの平均粒径が約1 μm 、XGPが約0.9 μm とほぼ変わらない値を得た。これらの分散液から濾過成膜により集積膜を作製した。どちらも濾紙から剥離することができ、自立膜を得ることができた。多少灰色に着色していたが、透明な膜であった。これらの自立膜写真を、断面と表面のSEM像とともに図2.4.3-26に示す。どちらも複数のBN薄片が一定方向に配向して集積膜を形成していることが確認できた。尚、図2.4.3-9に見られる様に、グラフェン集積膜では薄片間に隙間が空いている様に見えるが、図2.4.3-26では詰まっている様に見える。これは原料/分散剤の配合比が異なるためと推定される。図2.4.3-26の方が原料割合が多く、集積膜の作製過程で分散剤は除去されるが、除去の過程で隙間が形成されると考えられる。

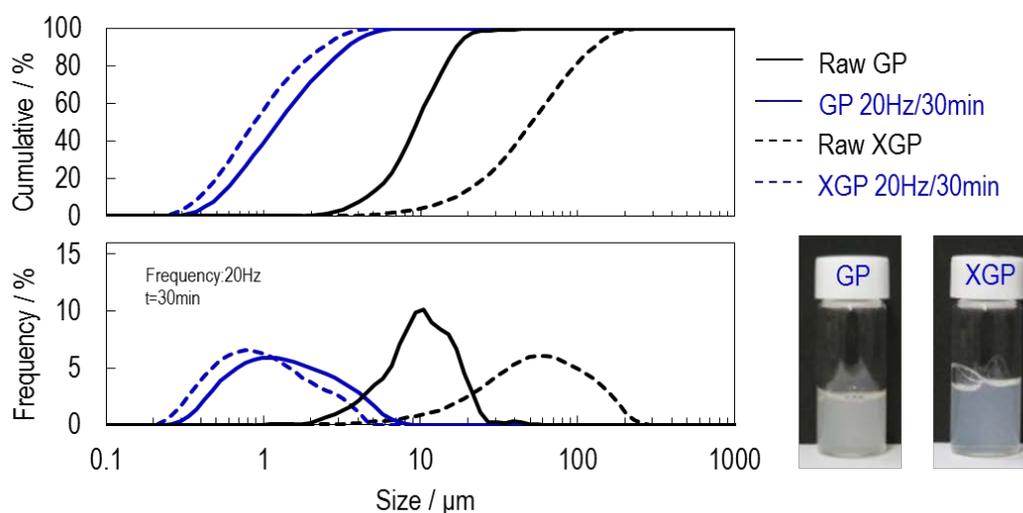


図 2.4.3-25 原料BNのサイズ変更による粒度分布への影響

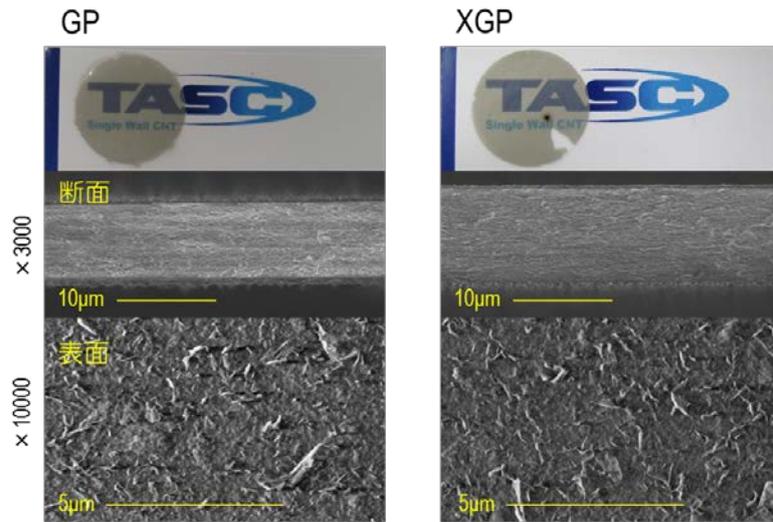


図 2.4.3-26 原料BNのサイズ変更によるSEM像への影響

集積膜から熱酸化 Si ウエハへ薄片を転写し、AFM観察を行った。結果を図 2.4.3-27 に示す。図中の数値は、記載の場所においてAFMによる厚み測定を行った結果を示している。面方向サイズが $1 \mu\text{m}$ 以上で、厚みが $10\sim 20 \text{ nm}$ の薄片が得られることが確認された。以上の知見を元に条件を変更し、得られた薄片の中で、面方向の面積が $0.3 \times 0.5 = 0.15 \mu\text{m}^2$ 、厚みが 9 nm 以下の薄片の存在を確認した (図 2.4.3-28)。この結果より、平成 27 年度目標「体積抵抗率が $10^{13} \Omega\text{cm}$ 以上の無機材料を量産可能な方法で剥離して形成した無機ナノシートにおいて、面方向の面積が $0.1 \mu\text{m}^2$ 以上、厚みが 10 nm 以下のサイズであることを確認する。」を達成した。尚、六方晶窒化ホウ素の体積抵抗率は $10^{13} \Omega\text{cm}$ 以上である。実際にBN集積膜の体積抵抗率を測定し、 $10^{14} \Omega\text{cm}$ であった (測定装置：(株)三菱アナリテック製、ハイレスタ)。

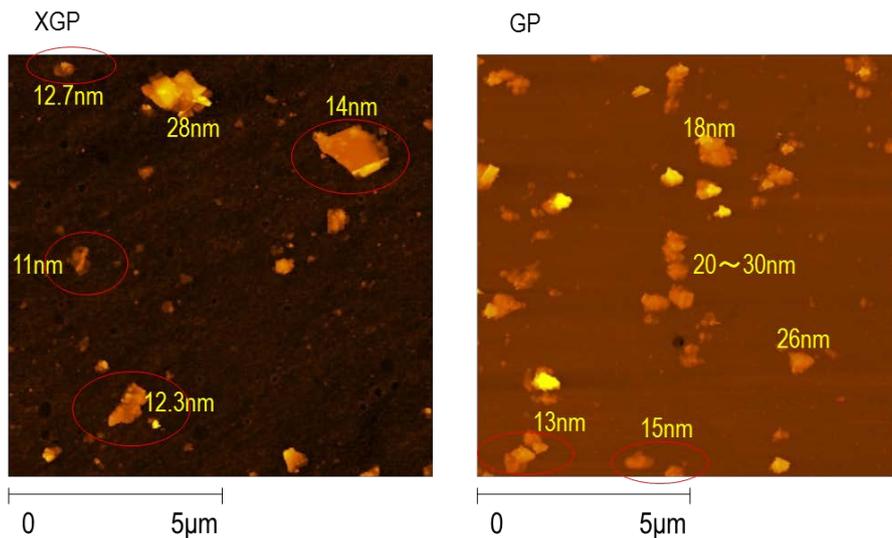


図 2.4.3-27 原料BNのサイズ変更によるAFM像への影響



図 2.4.3-28 ミキサーミルの剥離処理により得られたBNのAFM像

○集積膜の熱伝導率測定

図 2.4.3-26 に見られる様に、BN集積膜は濾過成膜後にフィルターから剥離して自立膜を形成することができる。自立した集積膜に対しては熱拡散率の測定が可能である。熱拡散率と熱伝導率は以下の関係がある。

$$\text{熱伝導率} = \text{熱拡散率} \times \text{比熱} \times \text{密度}$$

図 2.4.3-26 のGP原料の集積膜において、面内方向の熱拡散率測定を実施した。測定はベテル社のサーモウエーブアナライザTAと同様の原理で実施した（レーザーを用いた周期加熱と同期させた温度測定）。測定された熱拡散率は $9.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ で、集積膜の重量と面積と厚みから密度は 2.15 g/cm^3 が得られ、算出された熱伝導率は 15 W/mK であった。

2.4.3-4 グラフェンと無機ナノシートの複合化による電気絶縁性で高い熱伝導性の集積膜を得る手法の開発

BN分散液の濾過成膜により、自立可能な集積膜が作製できることを上述してきた。次に、熱伝導率が高く、電気絶縁性の集積膜を得るために、BN集積膜にグラフェンを少量添加し、絶縁性を維持したまま熱伝導率を向上できるか実験を行った。用いた材料は以下の通りである。原料BNはデンカ製のGPグレード、原料黒鉛は日本黒鉛製ACB-100、分散剤はリン酸エステル (AntoxEHD-PNA)、フッ素溶剤はNovec7200、分散剤の良溶媒は水を使用した。実験手順は以下の通りである。まずBN分散液とグラフェン分散液をミキサーミル処理 (10 Hz) によりそれぞれ作製した。次に2液の分散液を混合し、BN/グラフェン複合分散液を得て、濾過成膜により複合集積膜を作製した。分散液の代表例を図 2.4.3-29 に、集積膜の導電率と熱拡散率を図 2.4.3-30 にそれぞれ示す。まず集積膜の写真を見ると、グラフェンの添加割合の増加とともに黒色化していくことが確認された。ここでグラフェ

ン未添加の集積膜が白色であり、図 2. 4. 3-26 の様な着色が見られなかった。これはミキサーミル処理条件が 10 Hz と比較的穏やかで、分散剤に DBS（酸性）でなくリン酸エステル系（中性）を使用したためと考えられる。他の中性の界面活性剤を使用した際も、作製した集積膜は白色であった。続いて導電率に着目すると、グラフェン（ACB-100）の添加量が 1wt% で 10-7S/cm 以上と絶縁性を保持できなくなった。一方、熱拡散率はグラフェン 1 wt% 添加ではほとんど上昇しなかった。つまりこの系ではグラフェンの少量添加により BN の絶縁性を維持したまま熱拡散率を増大することはできないという結論を得た。

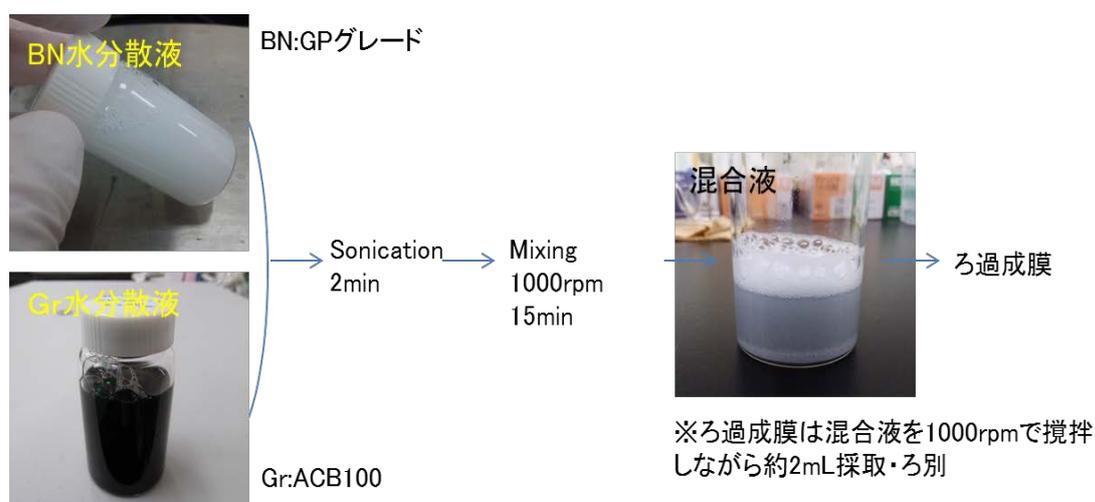


図 2. 4. 3-29 BNとグラフェン分散液の混合による複合化

図 2. 4. 3-30 におけるグラフェン未添加の集積膜において、熱拡散率は $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ で、算出される熱伝導率は 53W/mK であった。つまり、グラフェンを添加しなくても、BN 単体で 50 W/mK の熱伝導率を有する集積膜を作製できることを確認した。尚、グラフェン 0.1 wt% 添加した複合膜では、絶縁性を維持し、熱伝導率は 56 W/mK であった。以上より、平成 28 年度目標「剥離して形成したグラフェンと、剥離して形成した無機ナノシートの複合集積膜において、面方向の熱伝導率 50 W/mK 以上、体積抵抗率 $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上の集積膜を得る。」を達成した。

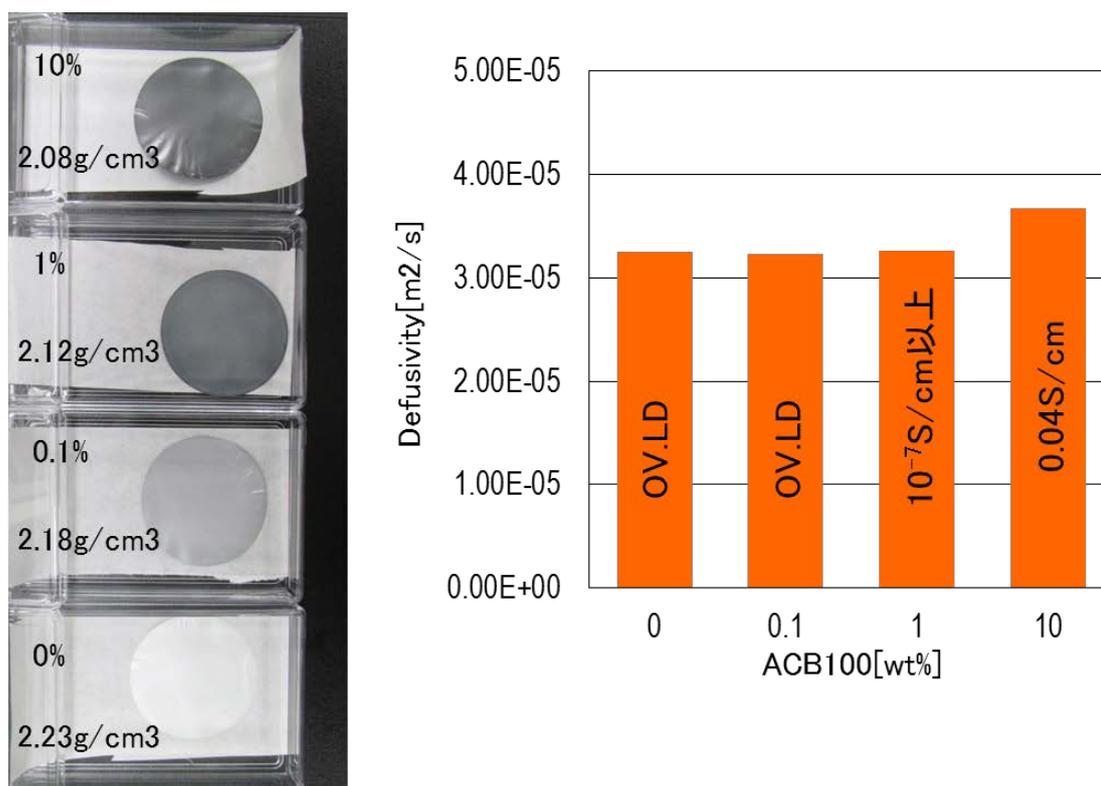


図 2.4.3-30 BNとグラフェン複合化集積膜の導電率と熱拡散率

2. 4. 3-5 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発（レーザーによるグラフェン薄片からのダメージの除去）

図 2.4.3-31 に示すように、TASC内で開発したフッ素溶媒中で黒鉛から剥離したグラフェン薄片のラマンスペクトルに示すように、Dバンドのピークは低く、欠陥が多く入っていないことを示している。そこで、黒鉛より剥離して作成したグラフェン薄片に人為的な欠陥の導入を試みた。欠陥の導入にはアルゴンイオンミリング装置を用いてアルゴンイオンを照射した。アルゴンイオンの照射条件は、加速電圧 1.0 kV、入射角度 60°、照射時間 10 秒とした。グラフェン薄片は熱酸化シリコン基板上に保持して処理を行った。図 2.4.3-32 に示アルゴンイオン照射後のグラフェン薄片のラマンスペクトルを示した。図にあるようにアルゴンイオンの照射によってDバンドのピークが明確に出現すると共にDバンド、Gバンドのピークがブロードになっている。これらのことは、アルゴンイオンの衝突によって欠陥が導入されると共に、アモルファス化が若干進行していることを示唆している。

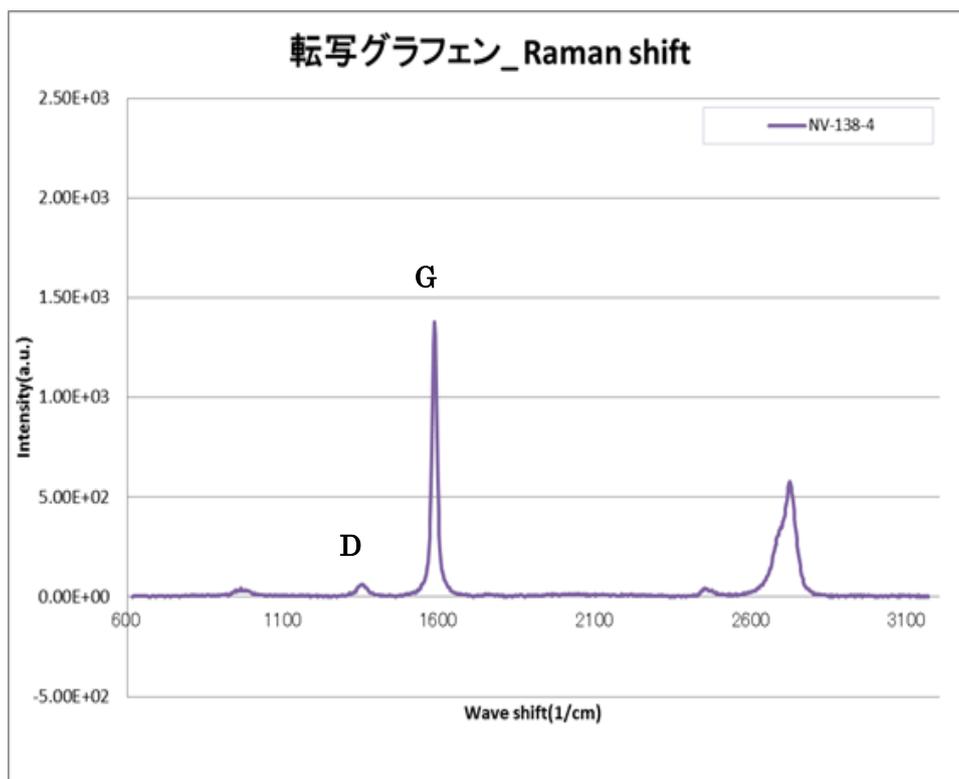


図 2. 4. 3-31 フッ素溶媒中で黒鉛より剥離したグラフェン薄片のラマンスペクトル

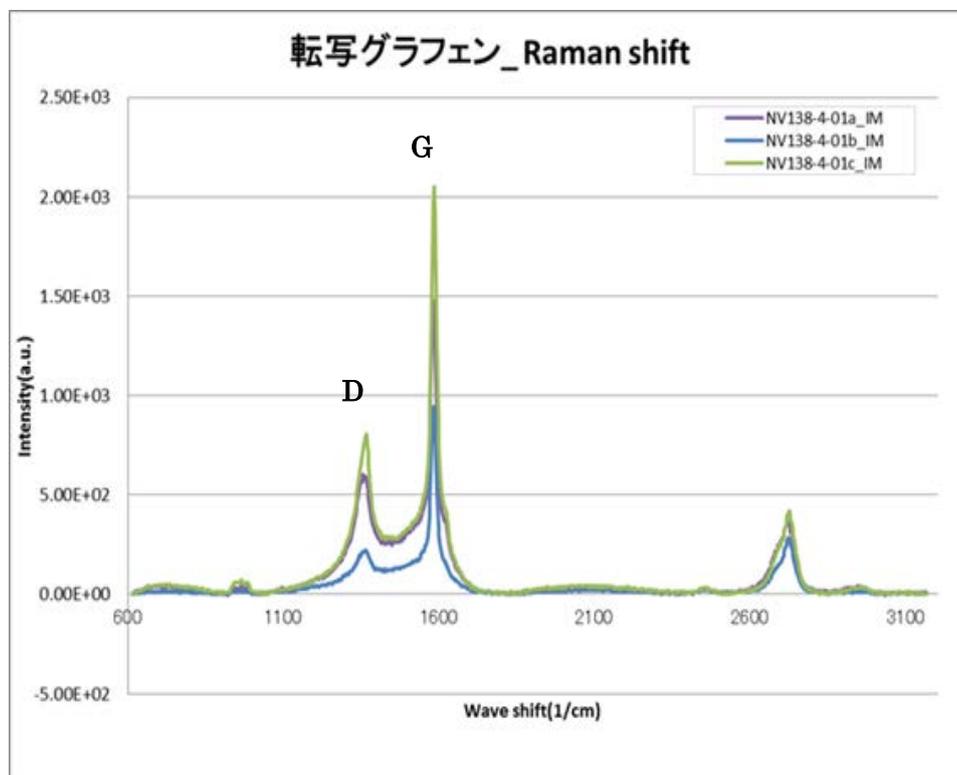
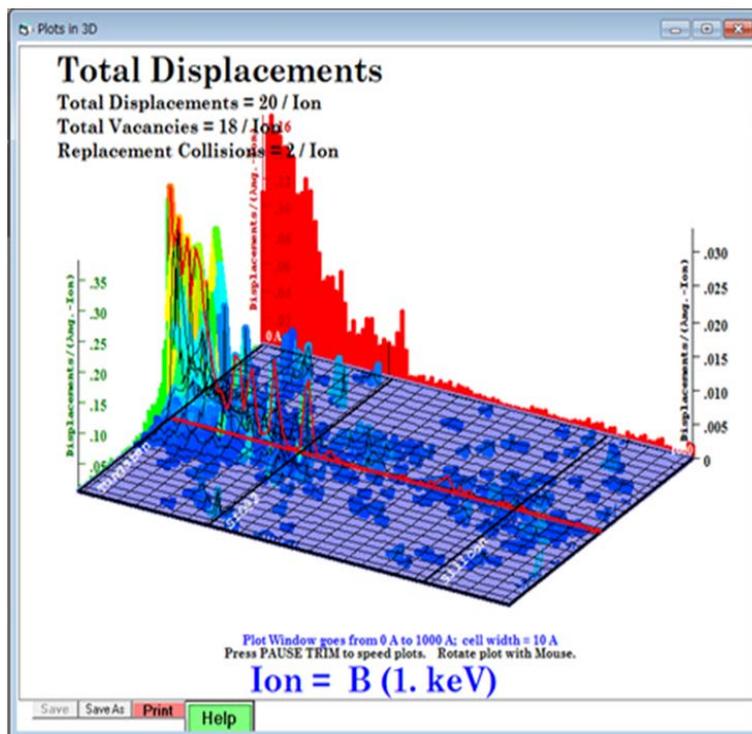
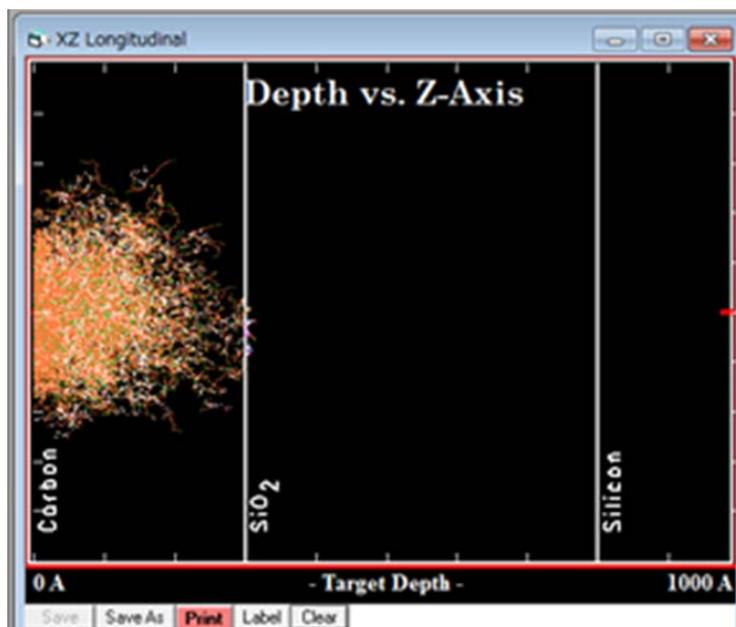


図 2. 4. 3-32 アルゴンイオンを照射したグラフェン薄片のラマンスペクトル

アルゴンイオン照射によるグラフェン（グラファイト）薄片に対する影響を2体衝突シミュレーションソフトウェア（SRIM；<http://www.srim.org/>）を用いて行った。その結果を図2.4.3-33に示した。ここではカーボンの厚みを、AFMで計測したグラフェン薄片の実際の厚さのレベルである30nmとし加速電圧1.0 kV、入射角度60°で計算を行った。図に示すようにアルゴンイオンは十分に、グラファイトの内部まで突入していることが分かる。このようにアルゴンイオンの衝突によって、ラマンで観測されているような典型的なグラフェンの欠陥やアモルファス層が誘起されていると考えられる。

次に、このようにしてアルゴンイオン照射によって導入された欠陥を、レーザー照射によって除去ができるのかを検討した。アルゴンイオンを照射した熱酸化シリコン基板上のグラフェン薄片に、ナノ秒Nd:YAGパルスレーザーの第二高調波である、532 nmの光を繰り返し周波数10 Hzで10分間、真空（ 9×10^{-6} Torr）中で照射し、レーザー照射のグラフェン薄片への影響をラマン分光によって評価した。図2.4.3-34に典型的なレーザー照射前後の3つの剥離グラフェン検体のラマンスペクトルを示した。図に示すように、明確にDバンドのピーク高さの減少とアモルファス成分に起因していると考えられるブロードな成分が低下していることがよく分かる。今回照射したレーザー強度は、グラフェンのレーザーThinningが起る閾値近傍の強度であることから、レーザー照射の前後で観測されたラマンスペクトル形状の変化はアモルファス層がレーザーにより剥離されるのか、あるいはレーザーの熱的な影響によって結晶性が向上してDバンドとして観測される欠陥密度が低下していると考えられる。そこで、アルゴンイオン照射およびレーザーの照射前後で複数のグラフェン薄片の厚みの変化を調べ、その結果を表2.4.3-4にまとめた。アルゴンイオンおよびレーザーの照射前後で、グラフェン薄片の厚みはほとんど変化しておらず、レーザーによりアモルファス層が剥離する現象は起きていないと思われる。したがって、レーザー照射によりレーザーの熱的な影響によって結晶性が向上してDバンドとして観測される欠陥密度が低下していると結論される。

このように剥離グラフェンに導入される欠陥を除去するプロセスとしてパルスレーザー照射は有効な手法と考えられるが、多量の剥片を処理するための工業用プロセスとして活用するためには更なる検討が必要である。



カーボン(30nm)、SiO₂(50nm)、Si(30nm)、Arイオン、加速電圧(1.0kV)
 傾斜角度(60°)、カーボンの密度(2.253g/cm³)

図 2.4.3-33 アルゴンイオン照射のシミュレーション結果

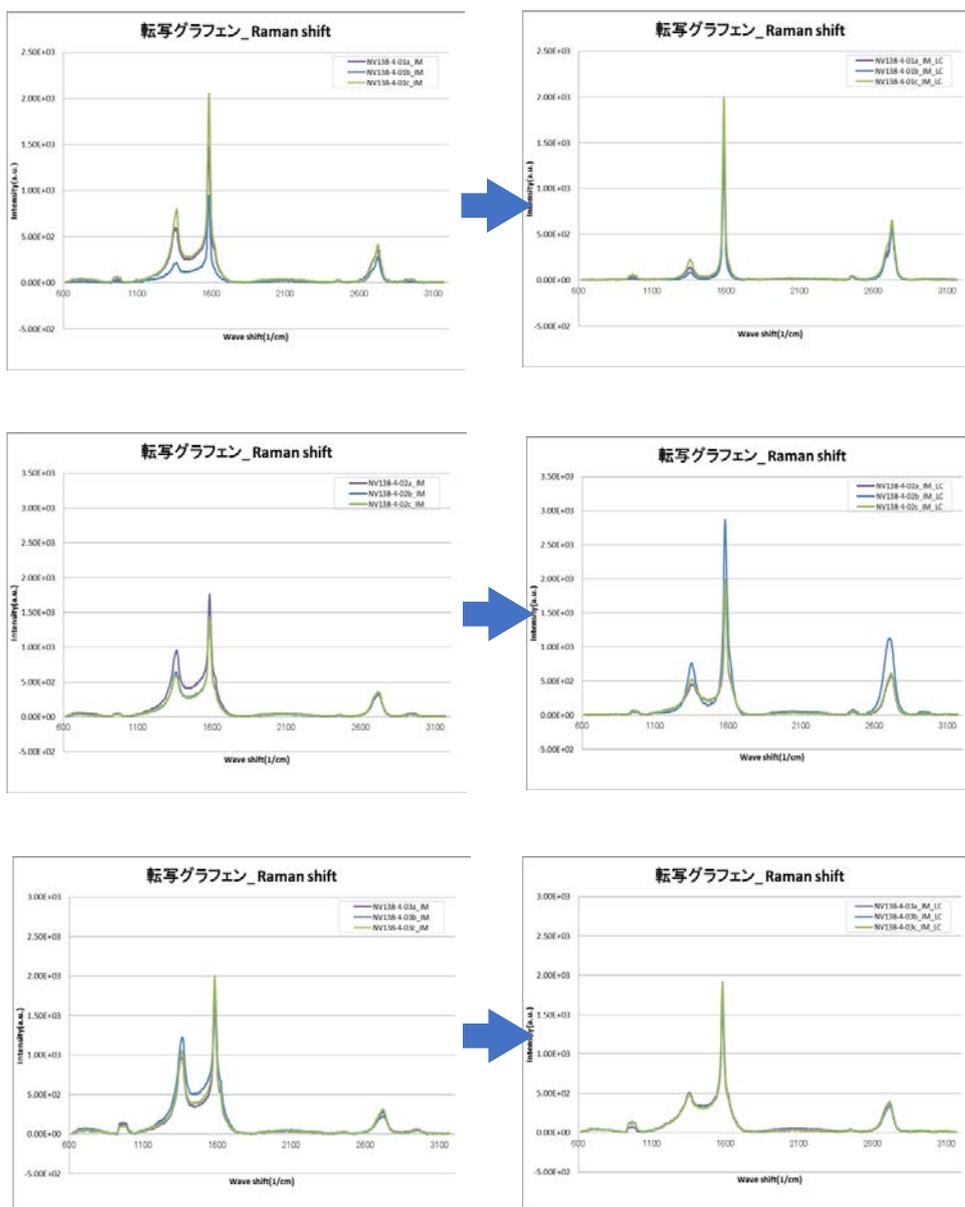


図 2.4.3-34 アルゴンイオン照射後（左）およびレーザー照射後（右）のグラフェン薄片のラマンスペクトル

表 2.4.3-4 アルゴンイオンおよびレーザーの照射前後のグラフェン薄片の厚さ

サンプル	A+イオン照射条件 /レーザー照射条件	イオン照射前 (nm)	イオン照射後 (nm)	レーザー照射後 (nm)
A	1.0 kV 60° 10 sec / 60 mJ/cm ² 10 min 532 nm	44	44	48
B		17	19	19
C		9	10	10
D		14	15	14
E		10	11	11

高導電性グラフェン集積膜の形成手法の確立

(グラフェン集積膜へのレーザー照射)

グラフェン薄片にレーザーを照射することによって薄片に存在する欠陥を除去することができる。そこで、剥離グラフェンの剥片から作成した集積膜にレーザーを照射することにより、その導電率が向上できないかを検討した。図2.4.3-35にレーザー照射装置の写真を、また、図2.4.3-36にレーザー照射容器の概観とレーザーのビームプロファイルを示した。



図 2. 4. 3-35 レーザー照射装置の写真

ビームプロファイル

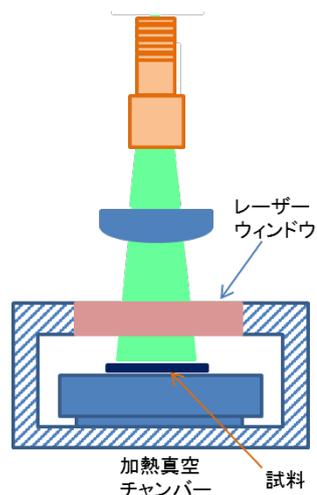
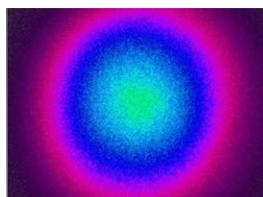


図 2. 4. 3-36 レーザー照射容器の概観 (右) とレーザーのビームプロファイル (左)

ナノ秒Nd:YAGパルスレーザー光（20 Hz）を光ファイバーバンドルおよびレンズを介して、真空（ 5×10^{-4} Torr）容器内に設置したグラフェン集積膜に照射した。図2.4.3-37にレーザー波長355 nm、出力 30 mJ/cm^2 で10分間照射した集積膜の表面のSEM写真を示した。

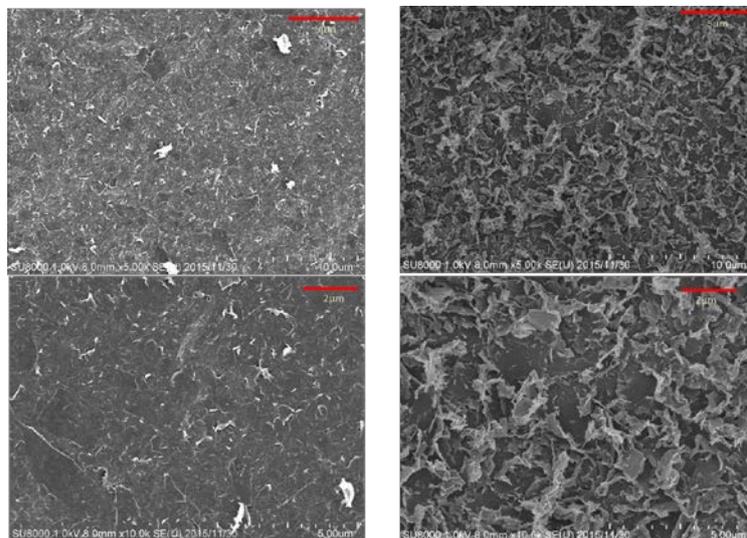


図 2.4.3-37 レーザー（355nm、 30 mJ/cm^2 、10分）照射前（左）照射後、（右）の集積膜表面のSEM写真

写真にあるように、紫外光のパルスレーザーを照射する場合、レーザー出力が大きくなると最表面のグラフェン薄片が剥離して表面が荒くなる現象が観測され、その表面抵抗は $3.4 \Omega/\text{sq}$ から $3.2 \Omega/\text{sq}$ に若干低下する傾向にあった。一方、レーザー（355 nm）強度を 3 mJ/cm^2 で10分間照射すると、図2.4.3-38にあるように、表面が荒れることはなくなり、その導電率を集積膜の厚さとレーザーを照射した表面の表面抵抗から求めると 150 S/cm から 220 S/cm に向上した。一方、レーザー（355 nm）強度を 3 mJ/cm^2 で30秒間照射すると図2.4.3-39にあるように集積膜を構成する剥片のエッジ部に析出物が出現していることが分かった。そこで、照射時間を変化させて、照射中のレーザー照射容器の圧力変化を測定するとともに、集積膜の表面の観察を行った。その結果を図2.4.3-40および-41に示した。析出部の密度は30秒照射したときが最も高く、その後減少している。これは、レーザー照射時の圧力変化の経時変化と非常によく対応していた。剥離グラフェンの集積膜はTASCによって開発されたフッ素溶媒を用いた手法で得られた分散液を濾過製膜することによって作製している。剥離時には、溶媒の中に分散剤を少量加えており、剥離グラフェン上に残存していた分散剤がレーザー照射により気化しており、短い照射時間では分散剤が完全に気化せずに表面に残存し、それがSEMにより観察されたものと考えられる。表2.4.3-5にレーザー（355 nm）照射前後の集積膜の導電率を示した。導電率は表面抵抗と集積膜の厚さから算出した。これらの結果から、分散剤が消失するに従い、導電率は高くなり、10分照射後には、集積膜の表面から裏面に渡って分散剤が消失して、レーザー照射の裏面に於いても同程度まで導電率が向上していることが分かる。

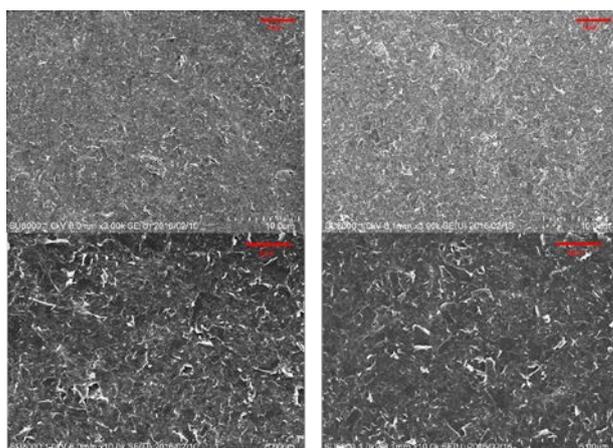


図 2.4.3-38 レーザー (355 nm、3 mJ/cm²、10 分) 照射前
(左) 照射後、(右) の集積膜表面のSEM写真

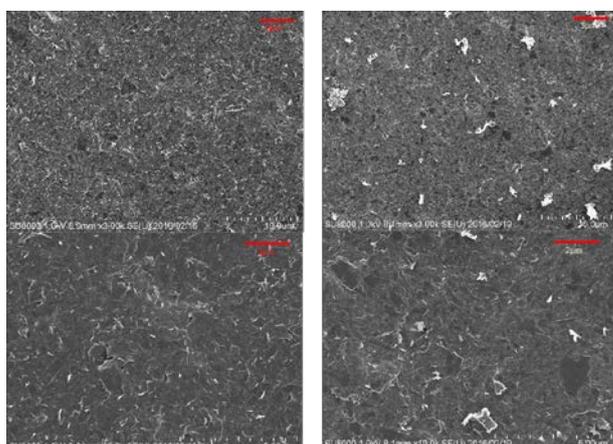


図 2.4.3-39 レーザー (355nm、3mJ/cm²、30 秒) 照射前
(左) 照射後、(右) の集積膜表面のSEM写真

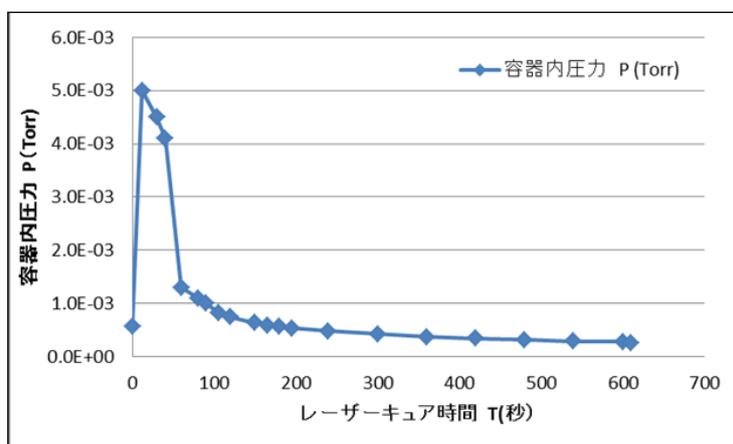


図 2.4.3-40 レーザー (355 nm、3 mJ/cm²) 照射中の容器の圧力変化

表 2.4.3-5 レーザー（355 nm）照射前後の集積膜の導電率

照射強度 (mJ/cm ²)	照射時間 (分)	照射前の導電率 (S/cm)	照射後の導電率 (S/cm)	表面抵抗測定面
3	0.5	1 5 9	1 3 0	レーザー照射面
3	2	1 5 5	1 6 3	レーザー照射面
3	1 0	1 5 1	2 2 0	レーザー照射面
3	1 0	1 8 8	1 9 1	レーザー照射面
3	1 0	1 8 8	2 1 3	レーザー照射裏面

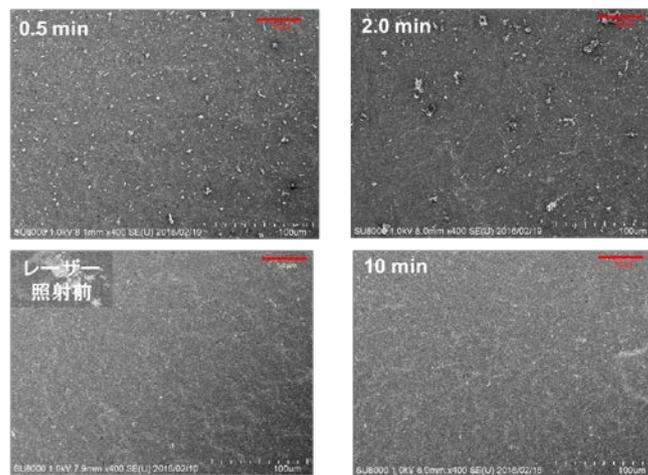


図 2.4.3-41 レーザー（355 nm、3 mJ/cm²）照射前および 30 秒、2 分、10 分間照射した後の集積膜の表面の SEM 写真。照射後（右）の集積膜表面の SEM 写真

次に、様々な波長で、照射強度を変化させて集積膜にレーザーを10分間照射して、導電率をレーザー照射前後で測定して、その変化率を求めて図にプロットした。その結果を図 2.4.3-42 に示した。基本的にどのレーザー波長とも、レーザー強度が大きくなると導電率の増加がみられる。しかしながら355 nmの紫外レーザー光の場合は、レーザー強度が大きくなると、上述したように、表面のグラフェン薄片が、アブレーション現象により剥離してしまい、導電率が低下してしまう。一方、532 nmの可視光や1064 nmの赤外レーザーでは、このような表面のダメージは入りにくく、特に赤外レーザーの場合が、導電率の変化量も50%まで増加しており、その効果は高い。また、40 mJ/cm²のレーザー強度で532 nmの光を照射した場合には、30秒程度の短時間の照射でも集積膜の表面抵抗はレーザーを照射した表面も裏面も24%程度高くなった。一方、355 nmの光の場合には、30秒程度のレーザー照射では、集積膜の表面抵抗はレーザーを照射した表面も裏面も高くなることはなかった。このように紫外レーザー光の効果は、極めて限定的であった。以上のように熱的效果が高い532 nmや1064 nmのレーザー程、短時間のレーザー照射の効果が高くなることが明らかとなった。

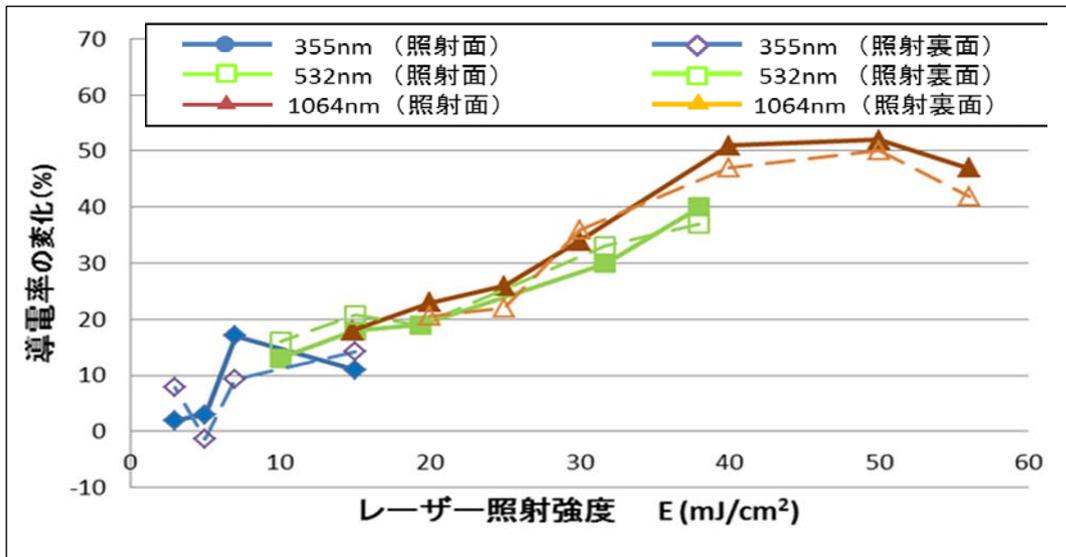


図 2. 4. 3-42 レーザーを 10 分間照射した後の集積膜の導電率の変化

2. 5 TASC以外の委託事業の成果

2. 5-1 ②—2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

(1) 新奇顕微鏡技術の開発

市販の全反射蛍光顕微鏡（ニコン製白色TIRF）を基に光学系を構築した。グラフェン分散液に色素を添加した溶液を観察サンプルとして、ガラス表面に滴下して用いる。白色TIRFでは、白色光をアパチャーに通すことで入射光の形状を対物レンズ型全反射に適するように調整しているのであるが、そのような光線には光軸に平行でない成分が僅かではあるが含まれる。この光線は全反射されず分散液中に透過するので、色素の励起光として使用する。さらに、新奇技術では、色素濃度を濃度消光が起きるより高くしておくことで、励起光の侵入深度を抑える。結果的に、ガラス界面から数百 μm の領域だけに存在する色素を励起することに成功し、これをグラフェン観察用の照明として用いると単層グラフェンが明確に、かつ、透けて見えることに成功した。



図 2.5.1-1 基となる白色TIRF顕微鏡.

(2) 積層構造の観察

局所的に励起した色素からの発光強度は、単層グラフェンに識別可能なコントラストを与えるほど弱い、透けて見えるほど強い。よって、前後に積層している様子が直接観察でき、層数やネットワーク構造が評価できた。

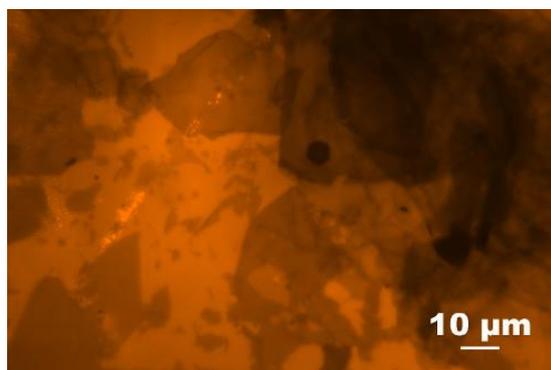


図 2.5.1-2 グラフェンが重なった積層構造.

(3) ダイナミクスの観察

液体中でグラフェン片が動く様子をリアルタイムで観察できた。

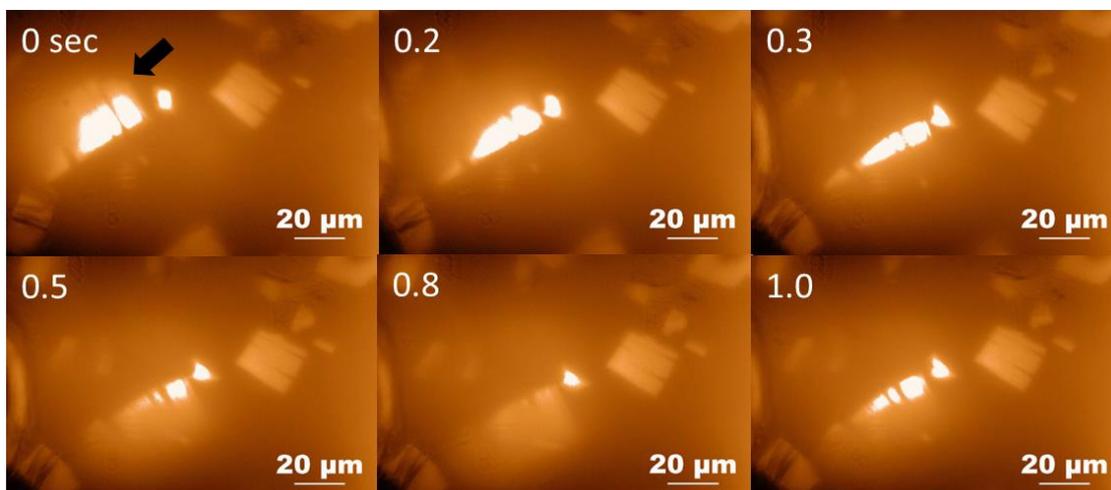


図 2.5.1-3 矢印で示したグラフェン片が回転している様子. 左上の数字は時間 (秒).

(4) 異なる波長による観察

異なる発光を用いて、任意の波長でグラフェンを可視化できた。



図 2.5.1-4 色素として、(左) H33342、(中) フルオレセイン、(右) ローダミン b を用いたグラフェン水分散液の顕微鏡像.

2.5-2 ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

研究開発成果

- ① 単層 CNT キャパシタ研究の結果、飛躍的に性能を高めた。エネルギー密度はカーボンナノチューブだけで $\sim 120\text{Wh/L}$ (定電圧充電で) が実現出来た。
- ② ナノ粒子を利用した単層 CNT キャパシタ電極を試作し、 180Wh/L を実現した。
- ③ キャパシタを試作してサンプル配布した。22 社にデータを提出し、その中から 7 社へ単層 CNT キャパシタのサンプルを配布した。その結果、数社と量産に関する検討を開始し事業化の活動を実施している。
- ④ 国際ナノテクノロジー展 2017 にて単層 CNT キャパシタを展示した。エネルギー密度が大きく出ていることに驚きがあった。軽量で、高密度、低コスト、安全な電池が欲しいとの声が多かった。カーボンナノチューブで多くのユーザの要望を実現出来るものと考えられる。

表 2.5.2-1 成果

項目	内容	成果	達成度
エネルギー密度	安定して 40Wh/L 以上	単層 CNT で $60\sim 120\text{Wh/L}$ ナノ粒子 (LTO など)	◎
サンプル製作と配布	単層 CNT キャパシタの素子を 5 社程度 モジュールを 3 社程度 配布した。	22 社からサンプル、データの依頼があり、内 7 社へサンプル配布を行った。データ配布は 22 社へ行った。	◎

サンプルの概略性能	単層カーボンナノチューブキャパシタ (ラミネート型)
静電容量	$\sim 260\text{F}$
パワー密度	$\leq 19\text{ kW/L}$ (理論値)
エネルギー密度	$\approx 73\text{ Wh/L}$
作動電圧	最大 3.2V
セル外形	$50 * 100\text{ mm}$



図 2.5.2-1 開発したキャパシタ外観と性能

(1) CNT キャパシタの開発

開発した CNT キャパシタの外観を図に示す。この CNT キャパシタの性能をラゴーン図に示す。リチウムなどの金属を使わずに、CNT だけでこの性能を発揮出来ることが確認された。CNT だけで鉛電池を超えてニッケル水素電池に迫る事が可能となった。従来のキャパシタの大幅な小型化 (5 分の一) が可能となるのでアプリケーションが展開され、多くの分野で利用される。

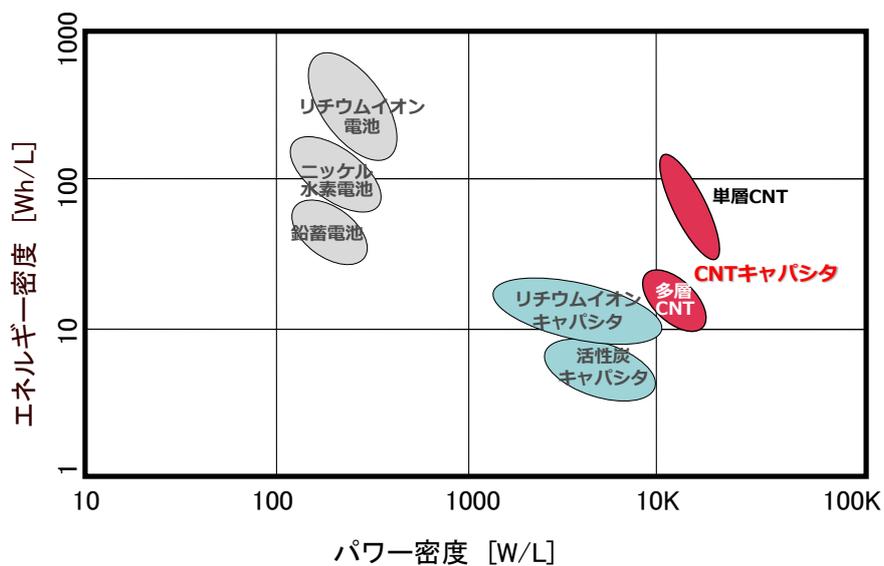


図 2.5.2-2 ラゴーン図

(2) CNT キャパシタの性能

試験装置内部で容量を計算し 226F となった。
 電極は 5 v 10 cm 厚みは 0.8 ミリ 電解液は EMI-BF4

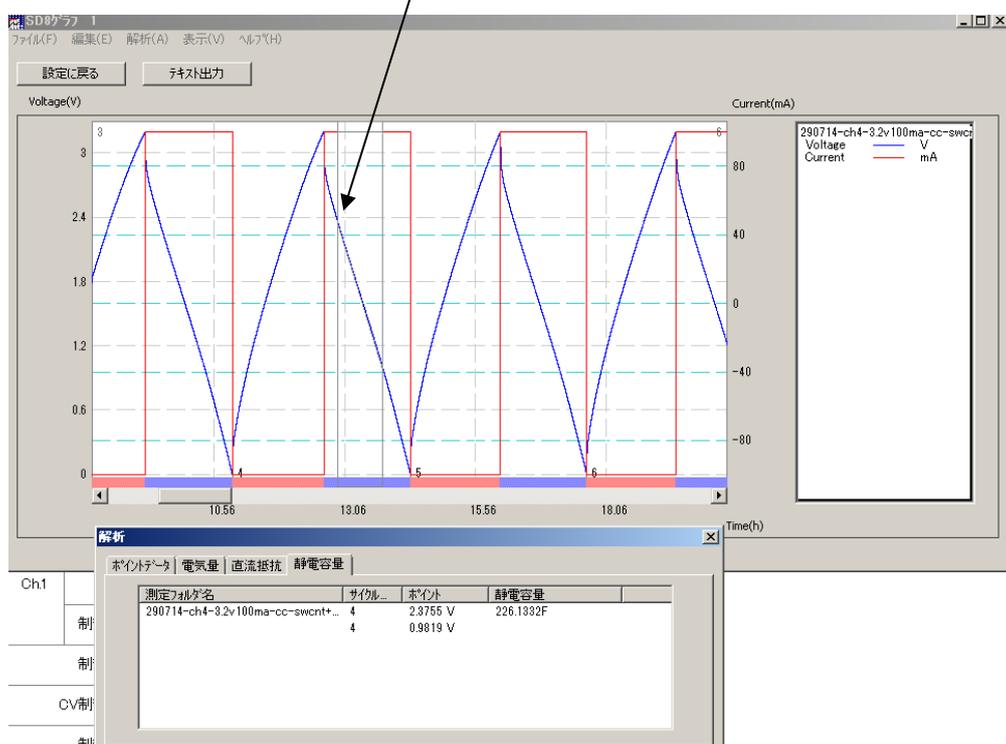


図 2.5.2-3 充放電波のサイクル波形

上記結果から容量計算を行う。(20層、5 × 10cmのモジュール) これは定電流法で測定したので、定電圧法で2倍程度まで上昇する。

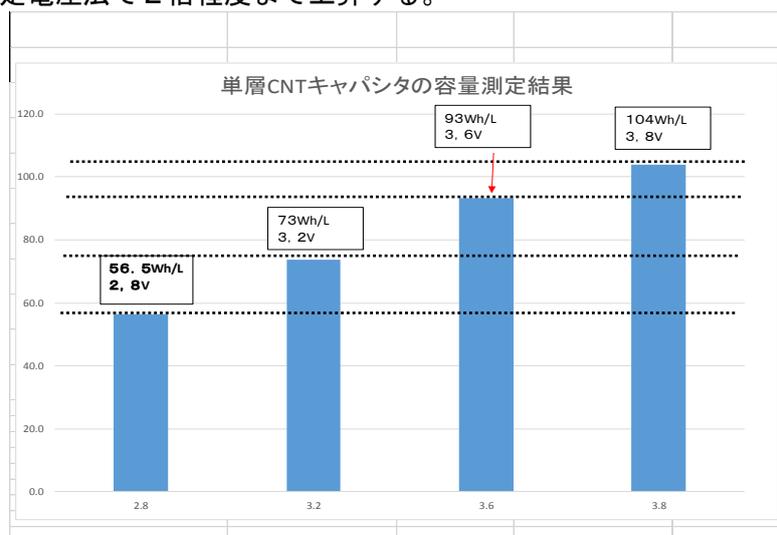


図 2.5.2-4 容量測定結果

2. 6 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の成果

2.6-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

助成事業を通じて、最終的に顧客先で実装しても現行品と比べて熱性能で優位性のある熱伝導シートを作製することが出来た。

これまでの検討した通り、今回のシート作製の前提となるのは下記のプロセスである（図1参照）。

- （プロセス1）SGCNT、黒鉛、ゴムを混練しする。
- （プロセス2）上記混練物を圧延し1次シートにする。
- （プロセス3）上記1次シートを積層し、ブロック体を製造する。
- （プロセス4）上記ブロック体を90°回転させ、薄くスライスすることで熱伝導シートを得る。

このプロセスの中において

- ①変換効率
 - ②厚み方向熱伝導率の目標実現
 - ③硬度の目標実現
- の3点を開発のポイントとした。

その結果、各項目において、下記のコア技術を見出した。

- ①の変換効率に関しては、カンナ法によるスライス方法
- ②の厚み方向熱伝導率に関しては、膨張化黒鉛とカーボンナノチューブの組み合わせ方法
- ③の硬度の目標実現に関しては、液状ゴムをカーボンナノチューブにより制御する方法。

得られた熱伝導シートの圧力ごとの熱抵抗を下記に示した（図2）

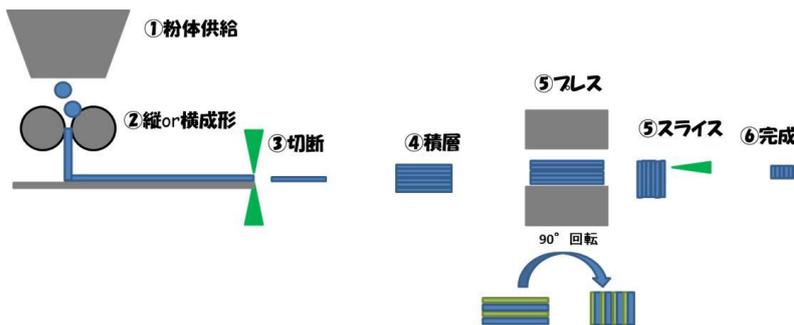


図 2. 6. 1-1 製造方法

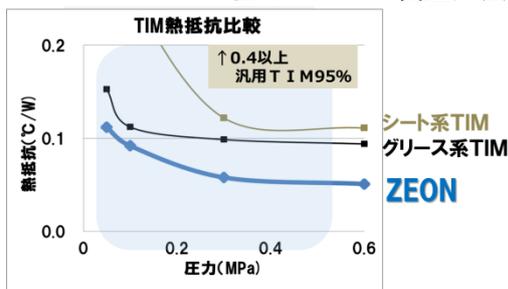


図 2. 6. 1-2 熱抵抗

2.6-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

研究開発成果

目標に掲げた4項目全てを満たす材料を開発した。

実用化のために、材料設計だけでなく、量産適合性の高いプロセス設計も行い、実用化可能なコストで最終製品を作る技術を完成させた。

A. 高温耐性：230℃の高温環境下に於いても熱劣化の少ないゴム材料であることを確認した(230℃72時間後の強度変化が20%以下)。

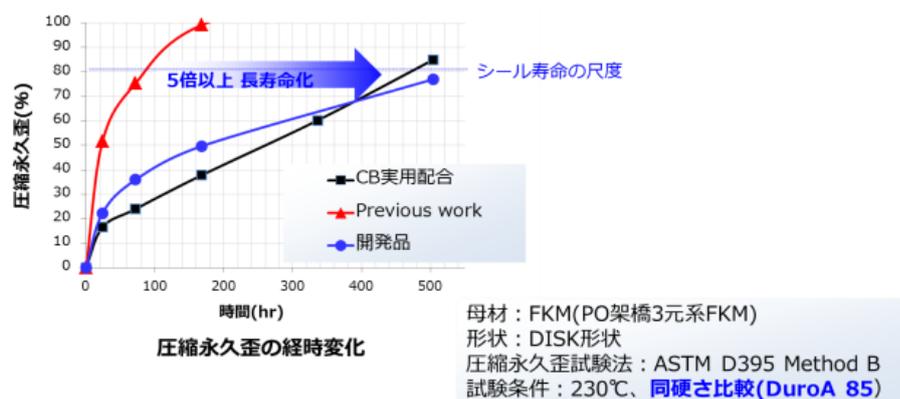
B. 低温耐性：-10℃以上の低温特性を付与することが出来ることを確認した。低温特性に優れるゴム種を選択することで-35℃など更に低温特性に優れる設計も可能である。

C. 高圧耐性：ゴムを50%伸張させた際の応力(50%モジュラス)が従来のカーボンブラック配合に比べて2倍以上となり高圧耐性に優れることを確認した。

D. 長期シール性：圧縮永久歪が230℃336時間後でも50%以下にできることを確認した。

その他：量産プロセス：開発した材料は、CNTの分散～混練、最終成形品の成形加工まで量産化に必要なプロセスで実施できることを確認した。コスト試算を実施し、実用化できると判断した。

SGCNT/FKM開発品の圧縮永久歪経時変化@230℃



圧縮永久歪が悪化するメカニズムを解明することで
高硬度配合系でも長期シール性に優れるSGCNT/FKMを開発しました

図 2.6.2-1 開発品の特性 (高温耐久)

SGCNT/FKM開発品の強度特性

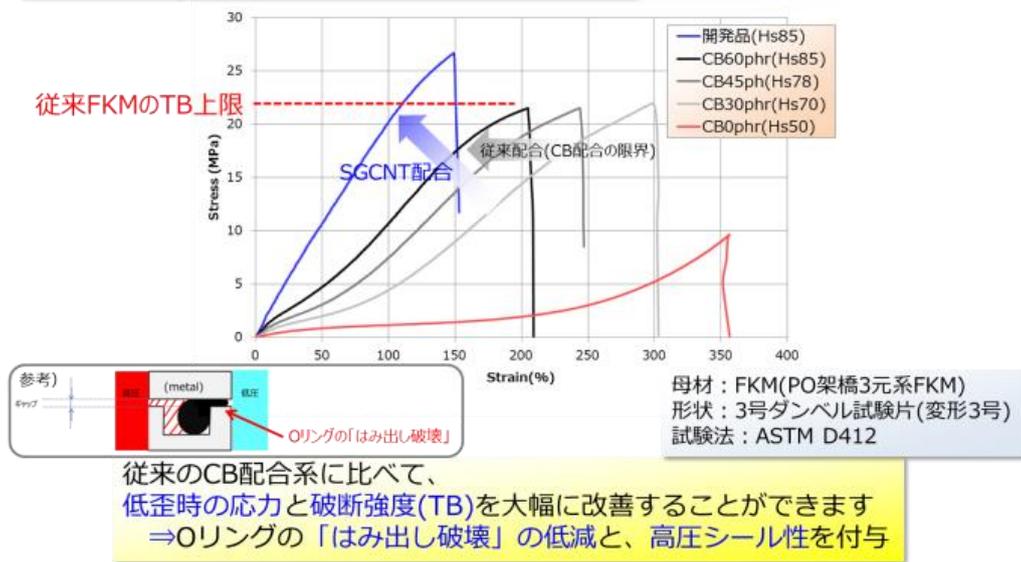


図 2.6.2-2 開発品の特性 (強度)

2.6-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「界面化学制御によるCNT 複合材料のイノベーションと実用化」

(助成先：日信工業株式会社)

(1) 界面化学制御技術の確立

CNT とゴムの形成する界面相を強固なものとするため、カップリング剤処理を活用し、界面化学制御技術法を最適化した。電気抵抗値測定と活性化エネルギーを求めることで界面の接着性を評価する指標を確立した。

(2) 資源開発用シール材の開発

資源開発現場での作業時間はセンサー各種で用いられているシール材の寿命で決定される。耐久性向上を開発目標とし、ラボ試験において現行品の 6.2 倍の耐久性を示す長寿命シール材の開発に成功した。

(3) 面状発熱体の開発

ニクロム線が不要なゴムヒーターは、柔軟性や施工性に優れ、凍結防止用途への適用拡大が見込まれる。界面化学制御技術を用い安定した発熱特性を示すゴム発熱体の開発を進めた。発熱温度 70°C に対し、発熱ムラ ±10% 以内に収めるゴム発熱体の開発に成功した。

(4) 耐熱シリコンゴムの開発

シリコンゴムは低温性、防振性能等に優れるが力学強度が著しく低く限定分野での使用となっている。自動車部品への適用を目指し、力学強度と耐熱性の向上を主眼として開発を進めた。CNT 種、添加量の最適化、界面化学制御技術を組み合わせ、現行品と比べ開発品は約 1.3 倍強度が向上し、200°C 環境下での疲労性が約 20 倍以上向上した。

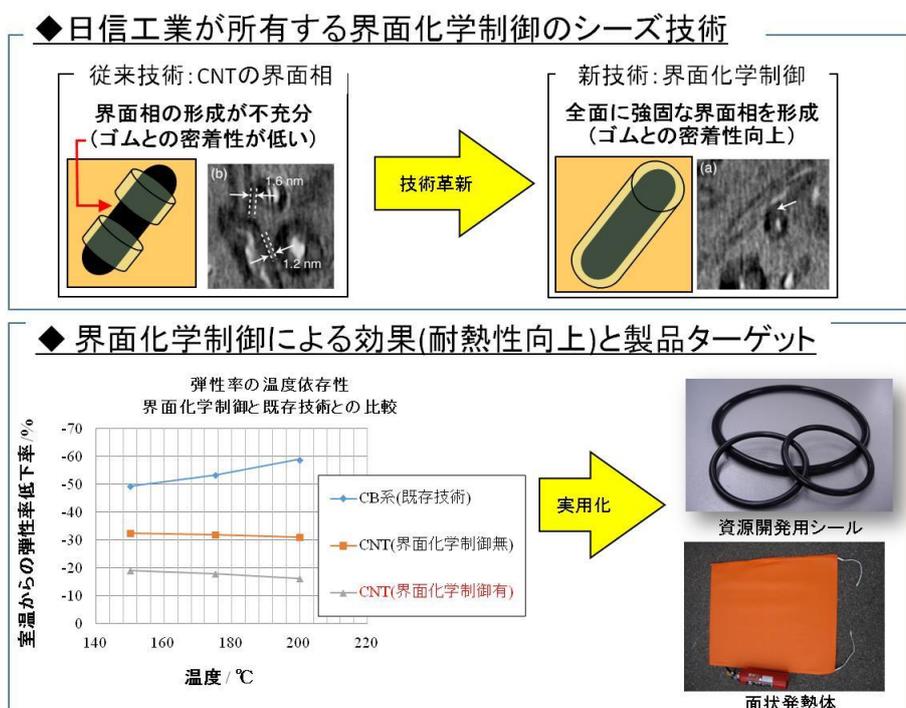


図 2.6-3-1 界面化学制御技術と製品ターゲットの概要

2.6-4 ①-5 高強度複合材料

「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

(1) CFRP基本物性の検証、製品設計（ゴルフシャフト）の検証

CFRP平板, ゴルフシャフト共に曲げ強度は向上しない一方、衝撃強度の向上を確認した。

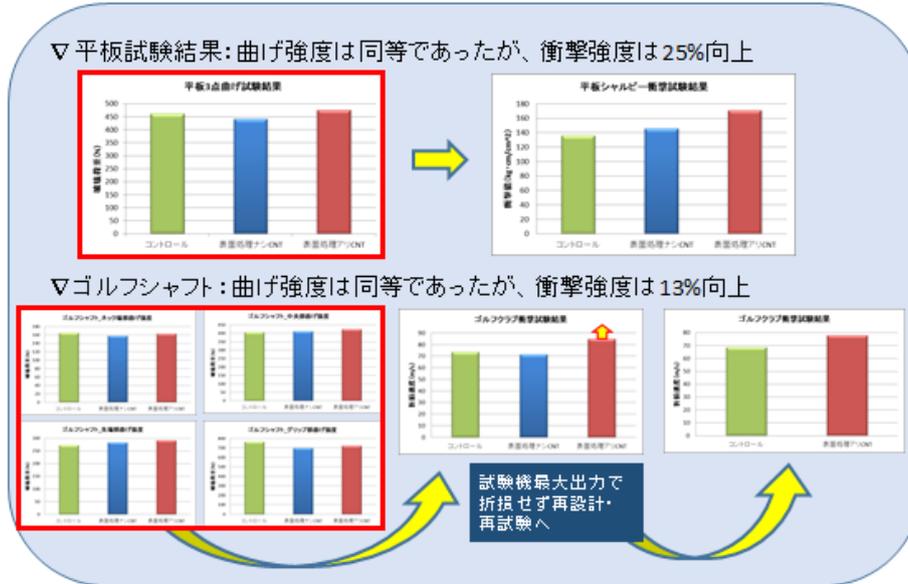


図 2.6.4-1 成果の概要

(2) 機械特性向上メカニズムの解明

親和性の高い官能基の導入によりCNTが炭素繊維とマトリックス樹脂の界面に分布し、結合したことによって繰返しの衝撃疲労強度の向上に繋がったものと考察。

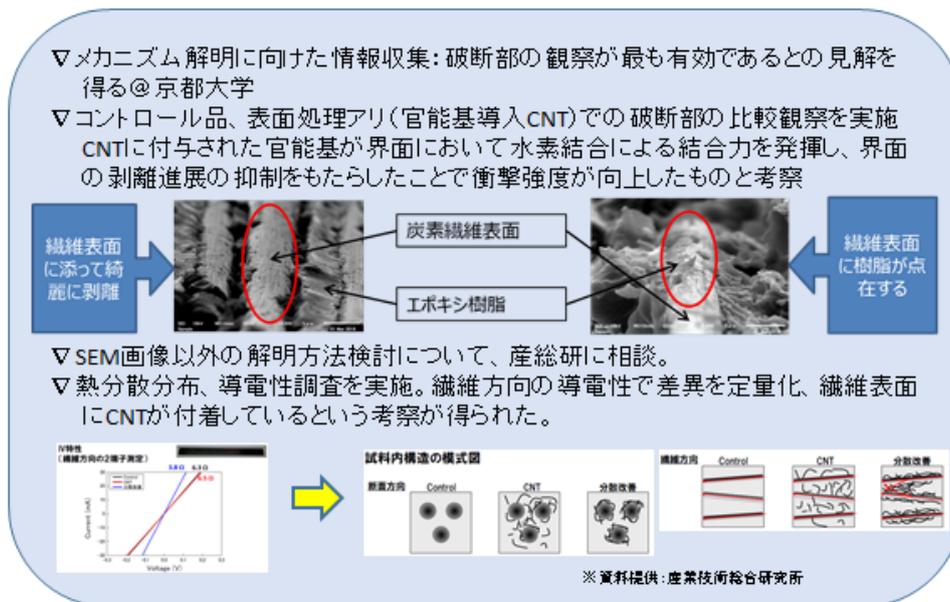


図 2.6.4-2 特性向上のメカニズム

2.6-5 ①-5 高強度複合材料

「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

(1) キャビテーションプラズマ (CP) 処理による CNT 分散液の高速作製技術の確立

キャビテーション分散装置と液中プラズマ親水化技術を融合させた CP 処理技術によって、分散性が良好な CNT 分散液の高速作製を実現する事ができた。

少量での基礎実験 (処理量：200mL/回) において、材料投入順や処理時間などの処理工程、アンモニア水などの表面修飾剤や安定剤の検討を行い、分散性の優れた CNT 分散液 (濃度 2wt%) を 30min という短時間で作製できる技術を確立した。

(2) CP 処理による CNT 分散液の大量作製技術の確立 (高速処理化の実現)

PA6/CNT コンポジットを作製する二軸押出機による液添コンパウンド工程では、大量の CNT 分散液を安定的に供給する必要がある。これに対応するため最大容量 10L の大型 CP 処理装置を導入し、基礎実験で得たデータを基に 30min の処理時間で 6L の CNT 分散液 (CNT 処理量 ~120g、濃度 ~2wt%) を作製する事に成功した。

(3) 高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発

CP 処理で作製した CNT 分散液を使用した PA6 との液添コンパウンド工程により高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発を行った。

PA6 に対する CNT の添加率や分散液作製時に使用した安定剤の影響など検討を進め、現時点における PA6/CNT コンポジット樹脂の機械物性は、CNT 0.1wt% の添加率で引張強さおよび曲げ強さ約 28% 向上を実現した。一方で衝撃強さが低下する結果となり、今後取り組むべき課題となった。(向上率は何も添加していない PA6 (Blank サンプル) の機械物性測定値と比較したものである。)

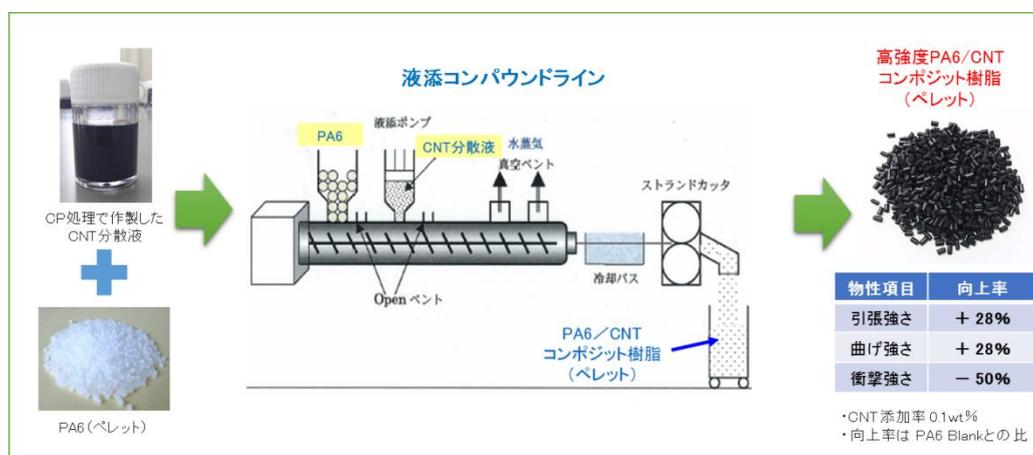


図 2.6.5-1 液添コンパウンド工程と物性向上結果

2.6-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 分離技術 (大量のCNT分散液を分離可能な無担体電気泳動技術の開発)

電界誘起層形成法 (ELF法) は、非イオン性界面活性剤を用いて分散したCNT分散液に対し、上下方向に電界を印加することにより金属型・半導体型CNTに分離する技術である。従来は縦型の電気泳動槽を使用し、無担体電気泳動によるバッチ処理を行っていた。本プロジェクトではこの方式を変更し、縦型フリーフロー電気泳動方式を採用し、連続分離処理を実現した。この方法においては電気泳動槽内の分散液は静的に配置せず、分離槽の側面から所定の速度で液体を注入、他方から回収することで水平方向の流れを形成し、それに対して垂直方向の電界を印加する事で分離処理を行う。分離槽の容量は従来の100mLから5Lに大型化した。これにより処理量は150mL/日となり、処理量10L/月レベルでの分離に成功した。

(2) 分散技術 (分離CNTの高純度化・長尺化を実現する不純物除去・分散技術の開発)

CNTの長尺化の方法として、長尺のCNTの抽出をサイズ排除クロマトグラフィーを用いて行った。標準的なCNT分散液のCNT長は平均300~400nmであったが、これをクロマトグラフィーによる分離を行う事で、平均780nmのCNTの抽出に成功した。本方法により1μmレベルの長尺CNTが得られる事が明らかとなった。

分散化条件の見直しにより高度に単分散化された分散液を得ることが可能となった。得られた標準的な分離サンプルについてラマン散乱分光法を用いて純度評価を行った結果、金属的CNT由来のラマンピークが観測できない程度となり、99%レベルの高純度を達成した。

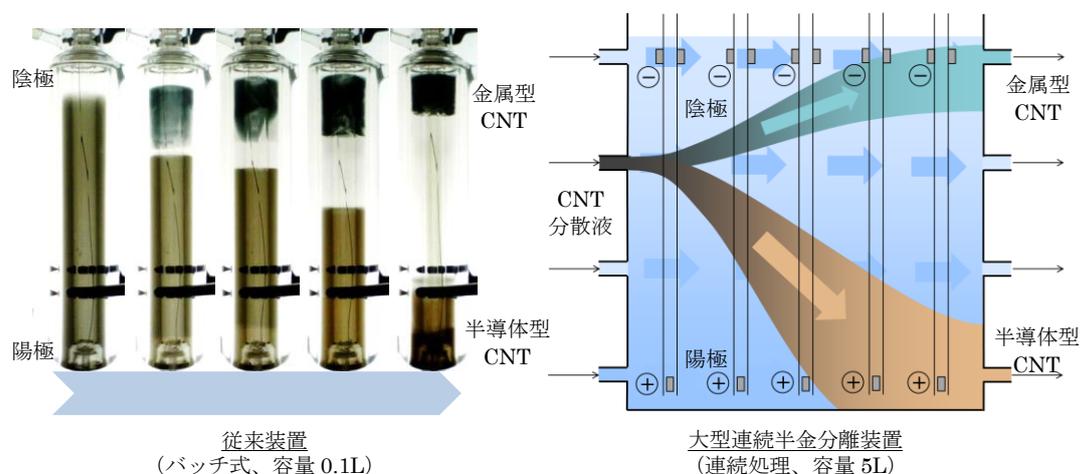


図 2.6-6-1 従来の半金分離装置と新しく開発した大型連続半金分離装置の模式図

2.6-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」 (助成先：東レ株式会社)

(1) 半導体単層CNTの分離精製技術の向上

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おいて、分散条件とゲルカラム分離時の温度条件を検討し、半導体純度を低下させることなく、分離収率が向上することを見出した(収率15→25%)。また、カラムサイズ/ゲル充填条件の検討を行い、収量増加を達成した(100→200mg/batch)。

(2) 単層CNTを用いた塗布型TFET素子技術の確立

高精度インクジェット装置を用いたCNT塗布技術により、性能バラツキ $\leq 5\%$ の目処を得、塗布型電極材料として当社感光性導電ペースト(RAYBRID[®])を適用することにより、TFET素子性能は現行のAu蒸着電極同等性能を達成し、フレキシブル基板上で現行ガラス基板比80%の性能を達成した。これにより、フレキシブル基板を用いた印刷による低コストプロセス技術確率に向けた目処を得ることが出来た。

さらに、半導体純度の高い単層CNTにより強く相互作用する新しい半導体ポリマーを見出し、より小さいエネルギーで単層CNTを均一分散することで、大幅な特性向上(移動度 $81\text{cm}^2/\text{Vs}$)を実現した。この性能により、通信距離の長いICタグであるUHF帯RFIDとしての基本性能が確認できた。これは、IoTのキーテクノロジーとなる、様々な高機能デバイスを、塗布により安価に製造できる可能性を世界で初めて示したものである。

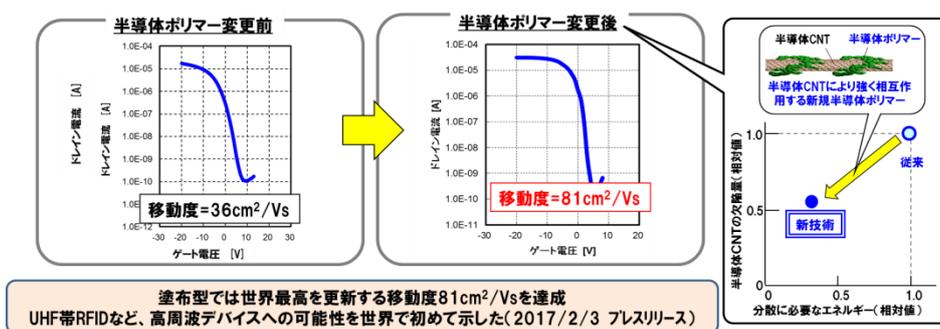


図 2.6.7-1 本開発品の特性

(3) バイオセンサー応用を目指したCNT-TFETセンサー技術の開発

センサープラットフォームの開発においては、実ターゲット(BNP:心筋マーカー)を用いたCNT複合体機能化の基本技術を確立し、さらに基板状態・CNT塗布密度・素子数/サイズを最適化することで、200pMの高感度検出を達成した。この技術は、高価な大型装置が不要となる、ディスプレイザブルなバイオセンサーのベース技術となる。

2.6-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

(1) グラフェン層数分布の改善

ウェーハ上で均一なデバイス特性を得るためには、グラフェン総数がウェーハ上で均一であることが重要である。我々はSiC単結晶基板上に、スパッタによりアモルファスSiCを堆積し、そのアモルファスSiC層のみをグラフェン化する技術を開発した。この新技術により、同一層数をもつグラフェンの大きさは実用上十分な $75\mu\text{m}$ 径相当であることを確認した(図2.6-8-1)。また、単一層占有面積比を93%に改善した。

(2) 4インチグラフェンの実現

将来の量産性を想定する場合、基板サイズは少なくとも4インチは必要と考えられる。我々は、大型炉を設計し4インチ基板上全面にグラフェンを生成することに成功した。また、炉内で基板が均一な熱分布とするため、熱流体解析のシミュレーション技術を開発した。

(3) グラフェントランジスタ(GFET)の設計技術・プロセス要素技術の開発

GFETはその双極性のため電流飽和特性が小さく、この改善が課題である。この物理的メカニズムを探るためデバイスシミュレーション技術を開発し、デュアルゲート構造を考案した。この構造を試作し、ドレインコンダクタンスの改善を確認した(図2.6-8-2)。また、オーミック電極形成前にUVオゾン処理を施すことで、オーミック接触抵抗を低減し、寄生抵抗 $2\Omega\text{mm}$ を実現した。

(4) GFETの高周波特性の改善

上記の新開発技術を結集することで、ゲート長 100nm 換算でカットオフ周波数 32GHz を達成した。

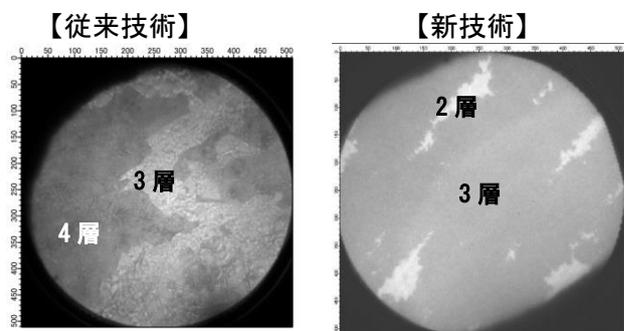


図2.6-8-1 同一層数サイズの改善($75\mu\text{m}$ 径)

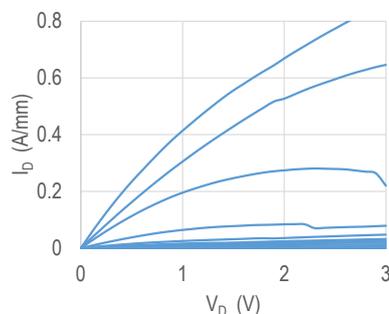


図2.6-8-2 デュアルゲートGFETの特性

2.6-9 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

(5) (1) eDIPS法による高品質CNT合成と紡糸用ドープの作成

eDIPS法CNT合成装置を用いて導線開発に必要なCNTを合成した。合成したCNTは、ラマン分光測定においてG/D比が100以上と高品質であることを確認した。CNTに含まれる触媒金属微粒子は、酸化と酸洗浄処理によって除去した。精製されたCNTは強酸に混ぜることにより湿式紡糸ドープを作成し、マイクロスコープで観察した。eDIPS法CNTが強酸に均一に分散する紡糸ドープ作成条件を見出した。

(2) 湿式紡糸法によるCNT導線の開発

CNT紡糸ドープを耐圧シリンジに移し、湿式紡糸法により紡糸実験を行い、紡糸ドープの作成条件および紡糸条件による影響を調べた。本開発では、設計された各種の紡糸口金を使用することで、織度（糸の太さ）の違うCNT導線を作製することができた。

作製されたCNT導線の機械特性（引張強度と引張弾性率）および電気伝導率は紡糸ドープの調製条件及び紡糸条件に大きく依存した。下図のように引張強度と電気伝導率との間に直線的相関関係が見られたことは、CNTが規則正しくコンパクトに配向することは高い導電性の発現にとって重要であることを示唆した。今回得られたCNT導線は引張強度が銅の約2～3倍に、比電気伝導率が銅と同じオーダーに達していた。

以上のように本プロジェクトでは、高い引張強度と良い電気伝導率を有するナノ炭素材料軽量導線を開発した。

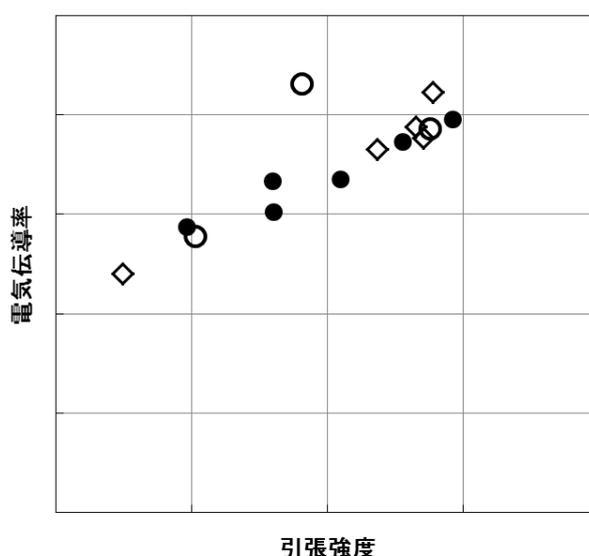


図 2.6-9-1 異なる条件で試作したCNT導線の電気伝導率と引張強度との関係。

2.6-10 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

(1) 長尺化

浮遊触媒法で合成した CNT を直接紡糸し、線材化するための技術開発を行った。巻き取り機の作製及び実験条件検討によって、CNT を合成しながら連続的に紡糸・線材化することが可能となり、連続巻き取りした CNT 糸の長さとして、最終目標であった 50m を大きく上回る 150m の CNT 線材を作製した。

(2) 高導電化

高導電化のための CNT の設計として G/D 比 100 以上、2 層及び 3 層の含有率が 80% 以上の CNT を合成することを目的に、シミュレーションを用いた炉内状況把握を進め、重点的に改善すべき合成条件を探索した。その結果、上記の特性を有した CNT を合成し、これを用いた CNT 線の体積抵抗率が $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 台であることを確認した。

(3) 絶縁皮膜

CNT 線材の絶縁被覆を実施した(図 2.8-10-1)。最小破壊電圧は 120V 以上であり目標値をクリアした。また、JIS 試験及び JASO 試験を実施し、電気試験、摩耗試験、燃焼試験について規格をクリアした。



図 2.6.10-1 被覆 CNT 電線

(4) 接続

CNT 線材を電線として利用するために必須である接続処理を検討した。端子間の I/V 直線性を評価した結果、決定係数 R^2 は 1.0 であり、目標の 0.9 をクリアした。

(5) ユーザ評価

1) 屈曲試験

A 社にて屈曲試験を実施した。荷重 500gf、曲げ $R2.5\text{mm}$ 、曲げ速度約 1 回/秒の条件で試験した結果、破断までの屈曲回数は 5,000~14,000 であり、高い耐屈曲性を示した。

2) モータ試作

B 社にて CNT 電線を巻線に用いた小型モータの評価を実施した。逆起電力定数を測定した結果、 $0.00047\text{N} \cdot \text{m}/\text{A}$ であり、同じ径の銅電線に比べて 10%程度低い値であった。

2.6-11 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

<研究開発成果>

(1) CNT透明導電フィルム性能向上／高品質なCNT製造技術開発

導電性を向上させるため、グラファイト化度の高いCNTを得る必要があり、高性能な触媒を調製することで、高品質で高純度なCNTの製造方法を確立した。また、高品質な単層CNTと2層CNTとの比較を行った結果、直径が細く、単層CNTよりも2層CNTの割合が高い方が高性能であることを見出した。

(2) CNT透明導電フィルム性能向上／CNT分散処方改良

CNT分散における分散剤の性能向上(CNTの高分散化)のため、よりマイルドな分散条件の探索を検討した。その結果、CNT分散液作製において水溶性高分子分散剤を選択し、分散条件を最適化することで、当初目標に掲げた要求特性(透過率:90%以上(基材込み)、表面抵抗値:300Ω/□)に到達した。

(3) CNT量産技術検討／高品質CNTの量産化技術開発

量産化のため、連続合成適用可能な方法を開発することによって、2層CNTの製造方法の開発を行った。ラボ製造CNT対比で収量向上が可能となり、またCNT製造後の精製工程プロセス見直しにより精製時間を短縮でき、コストの大幅な低減に目処を得た。

(4) CNT量産技術検討／CNT分散液の量産処方の技術開発

マイルド分散技術の量産処方の開発を行い、CNTへのエネルギー照射を小さくし、長尺CNTの高分散化を目指した。その結果、CNTを長尺化して分散することが可能となり、表面抵抗値は、従来の分散処方と比較して下げることができた。また、サンプル供給可能な透明導電フィルムの試作を行い、500 mmの広幅フィルムへ200 mの長尺塗工に成功した。

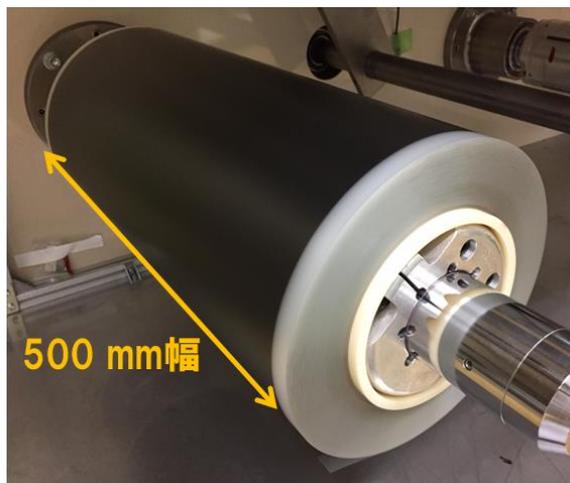


図2.6.11-1 2層CNT透明導電フィルム実機塗工試作

2.6-12 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

(助成先：株式会社ユーテック)

CNT の中空部分を利用した分離膜は、図 1 に示すように、基板の上に触媒層を成膜した後、熱 CVD 法により DWCNT を垂直成長させ、その DWCNT Forest の間隙を気相重合法でコーティングされる高分子で埋設することにより液体の漏出を防ぎ、CNT 中空部分のみに液体を通過させることで実現させた。

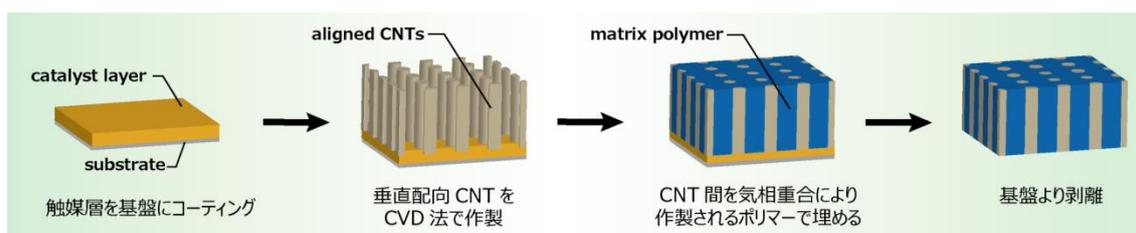


図 2.6.12-1 高分子気相重合による CNT 間隙埋設の概念図

乾式垂直成長 DWCNT 合成技術は、岡山大学が CNT 線材用途向けに確立している熱 CVD 方式を、本事業の水処理膜向けに応用した。水処理膜用に適した合成条件の開発を行った結果、触媒の成膜条件や、ユーテック製熱 CVD 装置による CNT の合成条件を最適化することにより、CNT の長さ=13 μ m、平均外径=3.7nm で、約 3/4 以上の DWCNT から成る Array の合成に成功した。

次に、本事業では、DWCNT Forest フィルムの間隙を埋設するマトリクス成分として、気相重合法によりコーティングされるパリレンを用いて試作を行った。気相重合法でパリレンをコーティングした後、従来の論文では、CNT 間の埋設材料、及び CNT の Cap の切削・除去は集束イオンビーム (FIB) やレーザー、或いはイオンミリングで行っていたが、本事業において、新たにポリッシングによる CNT 間の埋設材料、及び CNT の Cap の切削・除去方法を開発し、工程の短縮のみならず、容易に大面積基板に展開できる可能性を見出した。本事業により製作した 20 x 20 mm の大きさで、CNT 間で水の漏出のないフレキシブルな VA DWCNT Array 膜の写真を図 2.6.12-2 に示す。

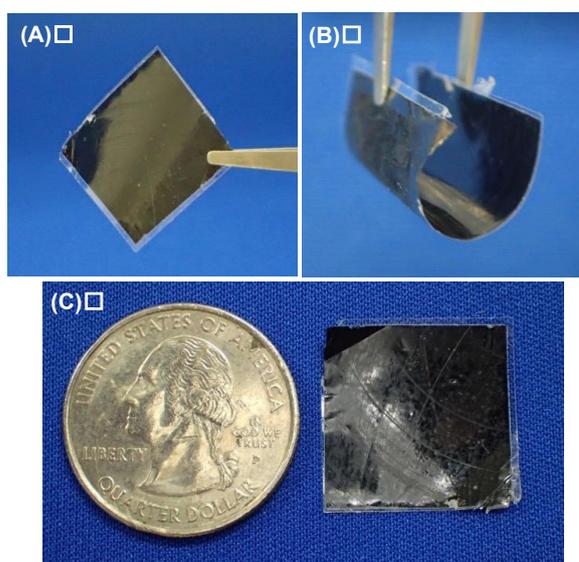


図 2.6.12-2 本事業において開発した 20 x 20 mm VA DWCNT Array 膜の写真。(A) 膜全体、(B) 柔軟性を示した写真、(C) 米国 25 セント硬貨との大きさ比較写真。

上記の手法により、埋設材料としてパリレンを用いたフレキシブル CNT 分離膜の作製に成功し、デッドエンド方式による電解質水溶液のろ過実験を行った結果、透水量（水透過流束： $J=1.72\text{L/m}^2/\text{h}$ ）と脱塩性能（脱塩率： $\text{Rejection}=41.4\%$ ）が確認され、分離膜としての機能を有しているということを実証した。

さらに、本事業により開発・製作した大面積基板に対応した CNT 合成用の熱 CVD 装置を下図に示す。この装置で作製したフレキシブルな $\Phi 8\text{inch}$ 垂直成長 DWCNT 高分子複合膜の写真を図 2.6.12-4 に示す。



図 2.6.12-3 大面積基板対応
CNT 合成用熱 CVD 装置



図 2.6.12-4 $\Phi 8\text{inch}$ フレキシブル垂直成長 DWCNT 高分子複合膜

2.6-13 ①-9 電磁波吸収部材

「グラファイト/グラフェンパウダーを活用した機能性複合材料の実用化」

(助成先：パナソニック株式会社)

(1) グラファイト/グラフェンパウダーの安定生産技術確立

目標を、グラファイト/グラフェンパウダー製造装置の100時間連続稼働と月1トンの生産とし、下図の装置を用いて達成した。その後も検討を続け、安定した生産を行っている。

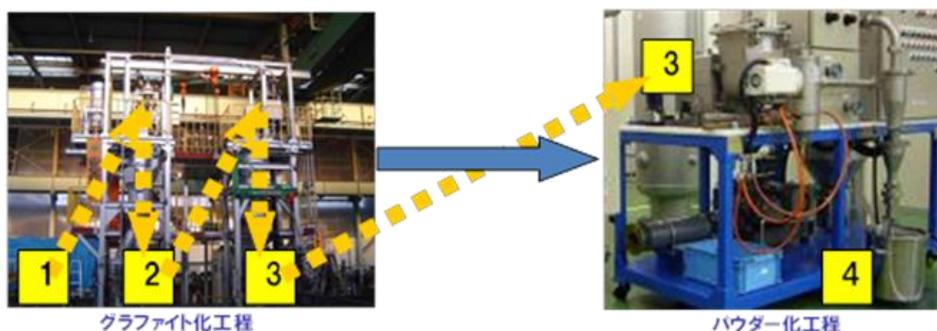


図 2.6.13-1 グラファイト/グラフェンパウダー製造装置

(2) 複合材料の生産技術確立

複合材料の母材選定、混練技術の確立と仕様決定、複合材料の品質安定化と設備仕様決定に取り組んだ。現在、衝突防止システムのレーダー波長(76GHz)と、その1/2波長(38GHz)、その1/4波長(19GHz)で、-10dB以上の電波吸収をさせるため、研究開発を続けている。

下図2.6-13-2に評価データを示す。このように、狙いの周波数に近づきつつある。

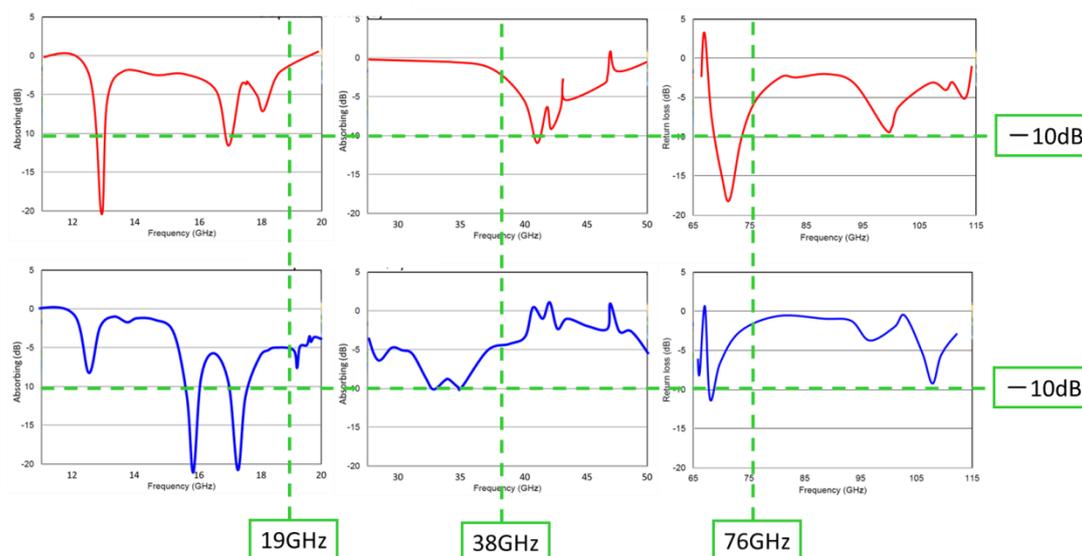


図 2.6.13-2 レーダー電波吸収データ

2.6-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

(1) マリモ状 MWCNT-Si 複合材料の実証

メタン直接改質法 (DMR) によりマリモ状 MWCNT-Si 複合材料を合成することが出来た。その代表的な写真と反応概略を下記にしめす。

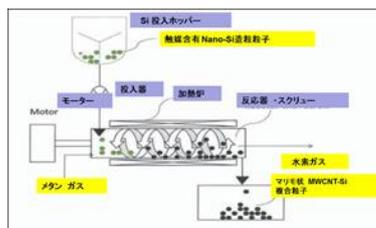
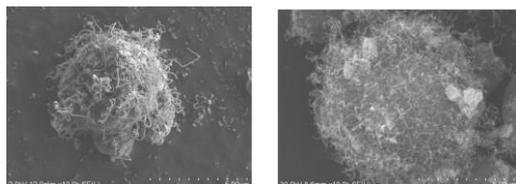


図 2.6.14-1 LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料 図 2.6.14-2 DMR 法反応器概略図

この粒子は、ナノ Si 粒子と触媒とを複合化して造粒した二次粒子をメタンガスと直接反応し、二次粒子の内外を MWCNT で修飾できることを見出した。

(2) 充放電特性の向上

マリモ状 MWCNT-Si 複合材料は、良好な充放電特性・サイクル特性を示す。

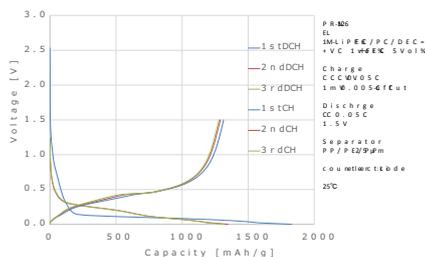


図 2.6.14-3 充放電特性

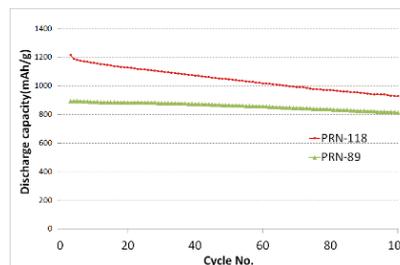


図 2.6.14-4 サイクル特性

(3) 初回クーロン効率の改善の開発

初回クーロン効率は、原理的な電極での実験を 28 年度以降進めてきて多サイクル充放電処理で、83%を達成 (処理なしでは 50-70%) した。現在新たな処理方法を開発中で、イオン性液体に添加剤を加えた電解液で処理した粒子を使用することで、添加剤のない系で 83% のクーロン効率を示す粒子 (電極) を開発した。さらなる効率向上を目指す。

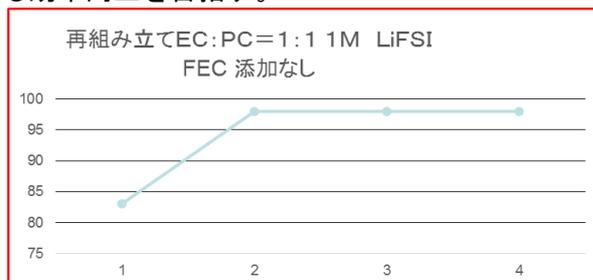


図 2.6.14-5 電解処理電極 (イオン性液体) を EC/PC 系にした場合のクーロン効率

2.6-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) SGCNT 分散プロセスの開発

導電性を落とすことなく界面活性剤フリーで分散性に優れた複合材料系を開発した

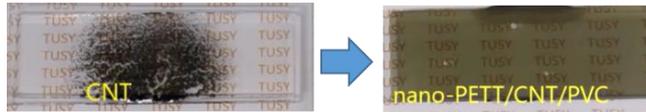


図 2.6.15-1 開発した材料外観

(2) p 型/n 型有機熱電素子技術の開発

設定した数値目標を達成した。また、ドーピング技術によってゼーベック係数や導電率の安定性や均一性が増し、実用化の際に再現性のよいモジュールを提供できる。

表 2.6.15-1 目標と成果

研究課題	現行	目標	成果		結果
			n	p	
無次元性能指数 ZT	0.42	0.5 以上	n	0.75	○ 達成
			p	0.78	
耐熱性	—	80°Cにおける 30 日後の 発電電圧維持率 50%	n	90%	○ 達成
			p	96%	

(3) 発電モジュールの開発

25 cm 角サイズでフレキシブル V_{oc} 0.4V/ I_{sc} 4 mA、 P_{max} 400 μ W の発電モジュールを作製 (HP100°C上に設置、自然放熱)。有機熱電素子の自然放熱による発電素子では、類を見ない発電力を出せている。モジュールを作製するための、①オンデマンドパターン成膜プロセス、②リフロープロセスを導入した素子連結プロセスを開発。低コストでモジュール化する方策にめどを付けた。また、有機熱電変換素子で効率よく稼働する昇圧回路の開発に成功した。(昇圧最少電圧 V_{oc} : 0.1 V、電力変換効率 P_{max} 比 70 %以上) これまで動かせなかった、IoT 系の回路を稼働させる道筋を示せた。

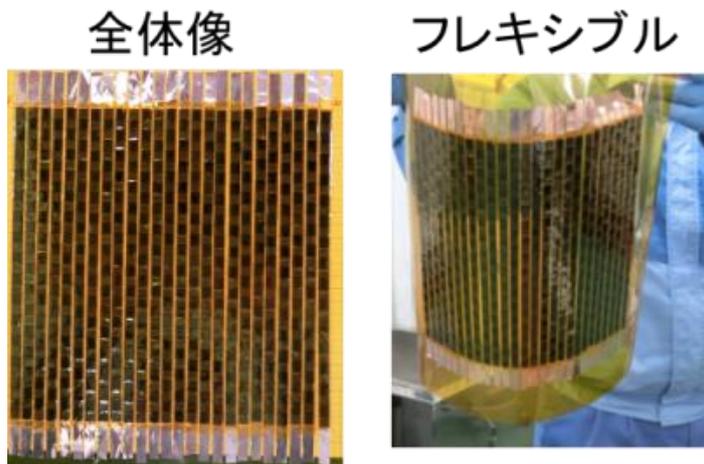


図 2.6.15-2
モジュール外観

2.6-16 ①-10 高密度エネルギーデバイス 「ナノ炭素材料を用いる有機薄膜太陽電池デバイスの開発」

(助成先：三菱化学株式会社)

(1) 活性層に用いるフラーレン材料の検討

有機薄膜太陽電池活性層のn型半導体として各種フラーレン材料を検討した結果、PCBMが最適であった。[60]PCBMと[70]PCBMの比率及び特定の不純物組成が太陽電池特性に及ぼす影響を調べ、これらを最適化した改良PCBMを用いた結果、実寸大のシースルーフレキシブルモジュールで定格効率5.8%を達成した。さらにフラーレン化合物の量産検討を行い、カラム精製工程の改善で数10kg/年の製造が可能となった。また、カラム精製への負荷が大きいC70化合物を使用せず2種類のC60化合物で代替できる可能性があることも見出した。

(2) 耐久性および意匠性に優れた封止構造の開発と量産技術確立

PCBM系素子の劣化機構を検討し、最適な封止材料及び封止プロセスを検討した。その結果、改良PCBM系のモジュールで透過率12%、ヘイズ5%の優れた透明性と65℃85%の条件で600時間以上の耐久性を達成した。また600kWh以上の累積日射に対する耐久性も確認できた。この構成で最大500mm×1000mmのモジュール量産試作を行ったところ、効率分布は6%±0.3%であった。試作モジュールはJIS C 8992の太陽電池安全性規格を満たすことが確認された。

(3) 設置形態の検討およびユーザー評価

フィルム型太陽電池の窓周りへの設置方法を実証検討した(図2.6-16-1)。(a)の窓に糊貼りするタイプは、市販ウィンドウフィルムと比べ、ガラスに対する熱割れ危険性は同等以下であった。又、(b)の吊り下げタイプは、(a)に比べより簡易に設置ができ、ガラス熱割れの危険性も低減可能な事が分かった。設置先のX社からも、本施工形態の有用性が確認され良好な評価を頂いた。

(a) ウィンドウフィルムタイプ(社内実証)



(b) 吊り下げタイプ(X社内設置)



図 2.6-16-1 窓周りへのモジュール設置検討

2.6-17 ①-11 大量生産技術

「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 高効率CNT合成基盤技術開発

小型合成炉において、ビーズ合成基盤技術の開発を行い、収量 $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 、炭素変換効率32%を達成した。また、この基盤技術を水平展開し、大型連続合成炉においても $12\text{mg}/\text{cm}^2$ の高効率合成を成し得た。

(2) 触媒成膜基盤技術開発

ビーズ基材上に均一に触媒を成膜する方法を見出し、専用の小型塗工装置を開発した。当該装置の条件最適化を実施することで、高品質の単層CNTの合成を成し得る触媒基材をつくることができた。

(3) 回収・洗浄基盤技術開発

ビーズ基材上からCNTを剥離・回収する方法として振とう剥離及びサイクロン方式による分離回収プロセスを確立した。また、ビーズ基材の洗浄法に関しては、基材の再利用性を担保することを目標に、純水洗浄及び焼成処理プロセスを確立した。

表 2.6-17-1 研究開発項目とその目標並びに達成状況

	テーマ	最終目標	成果	達成度
技術評価	①高効率CNT合成基盤技術開発	収量 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上及び炭素変換効率30%以上	小型合成炉において最大 $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 、炭素変換効率32%達成	◎
	②触媒成膜基盤技術開発	ビーズ基材上への触媒成膜技術確立	ビーズ基材上に、高品質のCNT合成達成	○
	③回収・洗浄基盤技術開発	ビーズ基材のCNT回収・洗浄技術確立	回収・洗浄プロセスを確立し、基材再利用性確認	○
	④助成期間後の技術課題と対策	量産機詳細仕様決定及び搬送機設計		
事業化評価	⑤市場と市場の中での位置づけ	現行合成法の10倍以上の収量	連続合成炉で約12倍	○
	⑥今後の取組と実用化の計画	H31年度生産開始	H31年度生産開始見込み	○

◎ 十分達成 ○ 達成 △ 達成見込み ×未達

2.6-18 ①-11 大量生産技術

「ナノ炭素材料大量生産技術の開発（フラーレン分離）」

（助成先：昭和電工株式会社）

（１）活性炭カラムの最適化

混合フラーレンから C60 フラーレン単体を分離するためには、活性炭カラムを用いる手法が一般的であるが、そのカラム条件の最適化は特に工業的な量を生産する面では十分ではなかった。本検討では①溶媒種類、②原料溶液中フラーレン濃度、③展開速度を最適化し、大幅な生産効率向上に成功した。実証スケールカラムを用いたテストでは分離生産効率を従来条件に比べて顕著に向上させることが出来た。

また、フラーレンの活性炭への吸着平衡モデルを作成し、カラムシミュレーションを行った。その結果、各フラーレンの破過点は実験値とほぼ一致し、カラムの挙動予測に使用可能であることが分かった。

（２）高次フラーレン分離削減方法確立

活性炭カラムの分離生産効率を向上させるためには原料となる混合フラーレン中の高次フラーレンの含有割合を少なくすることが有効である。そこで、簡便に低コストで高次フラーレンを削減する方法として、①GPC法、②錯形成法、③活性炭平衡吸着法、④晶析法を検討した。その結果、晶析法が高次フラーレンの削減率とプロセスコストのバランスが良いことが分かった。また、大型スケールでの実証試験も実施し、その有効性を確認した。

（３）分離実証

晶析法によって高次フラーレンを削減した混合フラーレンを原料に用いて、実証スケールでの活性炭カラム試験を行った。その結果、生産効率は従来条件より大幅に向上出来ることを確認出来た。

（４）フラーレン混合物の分離

フラーレン誘導体の原料として制御した組成のフラーレン混合物を、混合フラーレンから得る検討を実施した。その結果、活性炭カラムの層高を高くすることにより分離が向上し、効率的に所望のフラーレン混合物が得られた。

2.6-19 ①-11 大量生産技術
「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

(助成先：株式会社日本触媒)

(1) 使用原料の最適化

原料として用いる黒鉛の粒径が各工程の処理効率に及ぼす影響を検討し、スケールアップ試作を進めるにあたって好適な黒鉛粒径を把握した。また、十分に剥離したG0を得るために必要な酸化剤(過マンガン酸カリウム)の投入量も確定した。

(2) 処理方法・条件の検討

外部機関での危険性評価試験の実施や反応熱量計を用いた発熱挙動データの収集を進め、それらの結果に基づいて安全かつ効率的に酸化反応を進行させられる操作方法を確立した。また、反応系内に存在する7価マンガン濃度(爆発成分)をモニタリング(定量)できる手法についても確立した。更に、発熱が抑制できプロセスの効率性に優れた反応停止(クエンチ)の方法も確立した。

(3) ベンチスケール製造実証

G0は反応性が高いとの文献報告があったため、事前に製品の安全性に関して試験を行った。その結果、G0の乾燥粉体は爆発性を発現し得ることが確認されたため、スケールアップ試作においては還元型酸化グラフェン(r-GO)を最終製品とすることにした。

スケールアップ試作の実施が可能と考えられる複数の設備を調査し、最終的には酸化、クエンチ、還元の各工程に数百Lサイズの反応器(耐蝕仕様)を用い、精製工程を遠心濾過機、乾燥工程を棚段式乾燥機で処理する設備を選定し、ベンチスケールのr-GO製造試作を行った(表2.6-19-1の設備B)。いずれの工程も問題なく円滑に進行し、ほぼ予定収量通りのr-GO(4.35kg)を取得することに成功した。

表 2.6-19-1 ベンチスケール製造実証の結果まとめ

	設備A		設備B	
	設備・操作	結果	設備・操作	結果
酸化	セバラ釜(油浴)	油浴の冷却手段がなく、伝熱効率も低い。予定の2倍近い時間を要した。	クローズ釜(温水JK)	ラボ工程をほぼ再現。
クエンチ	セバラ釜(水浴)	ラボ工程をほぼ再現。	クローズ釜(チラーJK)	ラボ工程をほぼ再現。
還元	同上	ラボ工程をほぼ再現。	クローズ釜(温水JK)	ラボ工程をほぼ再現。
ろ過・水洗	単板式ろ過器	ろ過器内で手動リスラリー可能。想定通りに終了。	遠心ろ過機	リスラリーはクエンチ・還元用の釜に移送して実施。ほぼ想定通りに終了。
乾燥	棚段式真空乾燥機	能力不足で、結露発生。終点まで想定の5倍以上の時間を要した。	棚段式真空乾燥機	問題なし。ほぼ想定通りの時間で終点に到達。
品質	—	収量：2.72 kg 分析結果：ラボ品同等	—	収量：4.35 kg 分析結果：ラボ品同等

2.6-20 ①-11 大量生産技術

「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

(1) CNT分散液の高濃度化

分散剤の種類・配合、分散時のせん断力、CNT・分散剤の投入タイミング等を検討した結果、多層CNTでCNT濃度10%、単層CNTでCNT濃度1.2%の高濃度分散液を作製することができた。

また、さらなる高導電性分散液の開発として、多層CNTとマルチレイヤーのグラフェンである「グラフェンナノプレートレット」(GNPs)との混合分散も検討し、多層CNT10%+GNPs5%の分散液も作製することができた。

(2) CNT分散メカニズムの解明

各種分析手法の組み合わせによる分散液のキャラクタリゼーション、モデル実験及び分子シミュレーションにより、CNTの分散メカニズムにアプローチした結果、特定の分散剤を2種類以上組み合わせるKJ特殊紙の分散剤配合では、それらの相乗効果でCNT間の静電反発が大きくなり、CNT間距離が長くなることによって、高濃度でも良好な分散性の得られることが明らかとなった。(図参照)

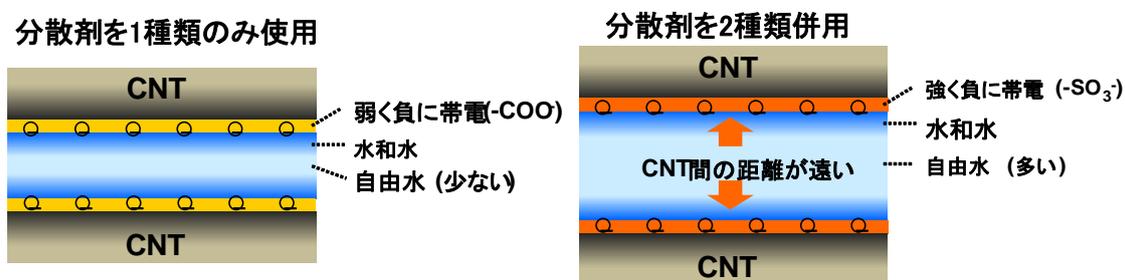


図 2.6.20-1 KJ特殊紙の分散剤配合によるCNT分散メカニズム

(3) CNT高濃度分散液の量産化

大型分散装置と粉体定量供給装置の組み合わせ、特殊な冷却回路の設置、配管の材質・太さ・長さの適正化、温度・圧力のモニタリング等を検討した結果、目標とする物性のCNT高濃度分散液を量産できるようになった。

2.6-21 ①-11 大量生産技術

「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

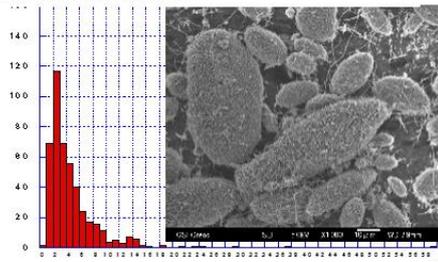
表 2.6.21-1 最終目標と成果

	テーマ	最終目標	成果	達成度
技術評価	①量産装置の選定	適切な量産装置(複数法)の選定と購入	選定と購入を実施	◎
	②量産装置によるほぐし品作製	ほぐし品を量産機で得る 中央値 $\geq 2.5\mu\text{m}$ 、 $\text{AR}\geq 30$ 生産量100kg/時目標	ほぐし品を量産機で得た 中央値=2.57、 $\text{AR}=32.1$ 生産量100kg/時可能	◎
	③ほぐし品の評価	複数の手法によりほぐし品の状態を評価	本報告書で述べる様々な方法で評価を実施	◎
	④ほぐし品充填複合材料評価	熱硬化樹脂(含む塗膜)、熱可塑樹脂で評価	CFRP 層間破壊靱性20%向上 塗料 硬度50%向上 熱可塑 衝撃強度5%向上	◎

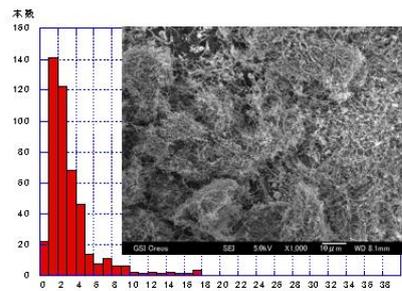
GSI Creos

量産装置によるほぐし品の作製 および ほぐし品そのものの評価-1 SEM, 線長測定

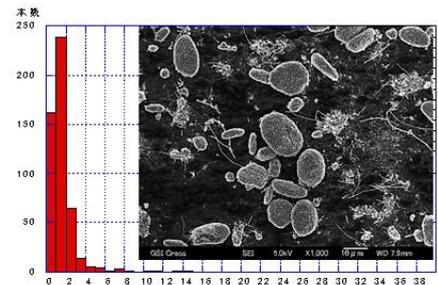
(1)SEM,線長測定



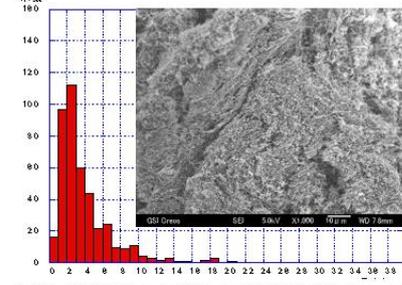
1. 元材料の外観と線長ヒストグラム



2. 量産法によるほぐし品外観と線長ヒストグラム



3. 従来法による解砕品外観と線長ヒストグラム



4. 事前検討時のほぐし品外観と線長ヒストグラム

量産法でも事前検討と同等のほぐし品、および目標値アスペクト比 >2.5 を得た。

図 2.6.21-1 従来法、本開発品のほぐし状態とヒストグラ

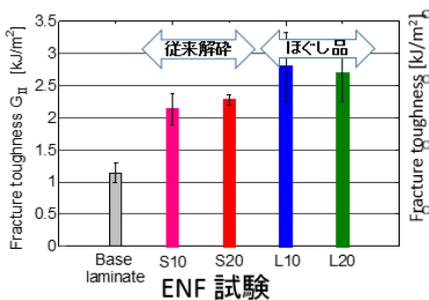


図 2.6.21-2 CFRP(エポキシ樹脂)に充填時の ENF 試験結果

表 2.6.21-2 塗料に添加時の硬度比較

種類	ヌープ硬さ (Hk)
従来品	35.4
本開発品	60.8

アイゾット衝撃試験

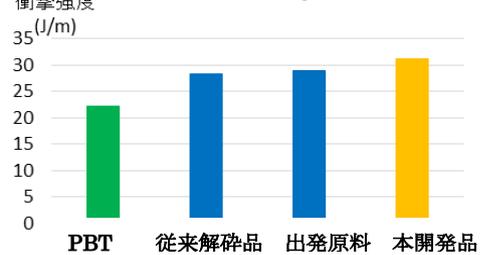


図 2.6.21-3 PBTに充填時の衝撃試験

2.6-22 ①-11 大量生産技術
「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」
(助成先：株式会社名城ナノカーボン)

- (1) MEIJO eDIPS 単層 CNT の 24 時間連続運転を可能にする合成技術の開発
圧力センサ、酸素の濃度計による制御と切替バルブ・バイパス排気管を組み込んだ装置開発を行い、連続、長時間運転を可能し、30 時間の連続運転が可能となった。
- (2) MEIJO eDIPS 単層 CNT の水素使用量を循環運転により 1/2 以下とする合成技術の開発
水素循環機構の設計と開発を行い、排気ガスを循環させ、水素使用量を 1/2 以下とする eDIPS 法 CNT 合成が可能となった。
- (3) MEIJO eDIPS 単層 CNT 合成装置の熱流体シミュレーションによる $\phi 300\text{mm}$ 以上の大型化の条件探索
装置断面積を 4 倍～100 倍までスケールアップした (CaseC2～CaseC5) 際の反応管内の温度分布、濃度分布が現状と比べて望ましい条件となるか把握することを目的とした解析を実施し、大型化が可能であることを見出した。
- (4) MEIJO eDIPS 単層 CNT の 24 時間連続で水素使用量を 1/2 以下とする循環運転による合成技術の開発
水素循環と連続合成が可能な装置構成について、反応ゾーンを従前より大きくした装置設定をし、排ガスのタール分除去、ブロワ供給で 1 台の中で循環を進める装置についての開発を行った。24 時間運転以上の連続運転が可能となり、しかも水素使用量を 1/2 とする合成手法を開発した。



図 2.6-22-1 開発した単層 CNT 合成装置

2.6-23 ①-11 大量生産技術

「フラーレン類生産性向上技術開発と実証試験」

(助成先：昭和電気株式会社)

(1) 原料・燃料の最適化による主原料原単位の向上

燃焼法フラーレンの合成は比較的高価な炭化水素を原料かつ燃料(熱源)として使用しているため、原料原単位が非常に悪く、コストアップの一要因となっている。そこで、原料と燃料を分離し比較的安価な燃料を熱源として用い、生成した火炎中に原料炭化水素を後添加する熱分解によるフラーレンの合成を検討した。その結果、ラボ実験機において、主原料使用量が従来の1/2以下となる合成条件を見出した。

(2) 実証炉の開発

従来の燃焼法によるフラーレンの合成法では反応温度が原料と支燃剤の混合比(当量比)で決られる為、高原料濃度(高当量比)条件では反応温度が低下するので煤中のフラーレン含有率が低下し、生成効率が低下するという課題があった。そこで、燃焼反応装置でありながら反応温度を独立に制御できる従来にない温度制御機構を備え、さらに、収率低下要因の重合反応を抑制できる急冷構造を併せ持った新規燃焼反応炉を設計、開発した。

(3) フラーレン生成シミュレーション技術の開発

これまで、フラーレン類の生成シミュレーションは一部の大学等で検討がなされていたものの実験値とのかい離が大きく、精度の高いフラーレン生成モデルは事実上存在しなかった。従来は半経験的な手法により熱力学定数を算出しており、特に不安定中間体や大きな分子への適用は不適切であると考えられた。そこで、高精度量子化学計算により数百種に及ぶ化学種について熱力学定数を計算し直し、より信頼性の高いモデルを構築した。さらに、反応速度パラメータ、化学反応メカニズムについても改良を加えた結果、実機のデータをほぼ再現できる反応モデルを見出した。

さらに、本反応モデルを用いた実証炉でのシミュレーションで、高当量比領域でも煤中のフラーレン含有率が低下せず、従来の2倍以上、生産性が向上することを確認した。

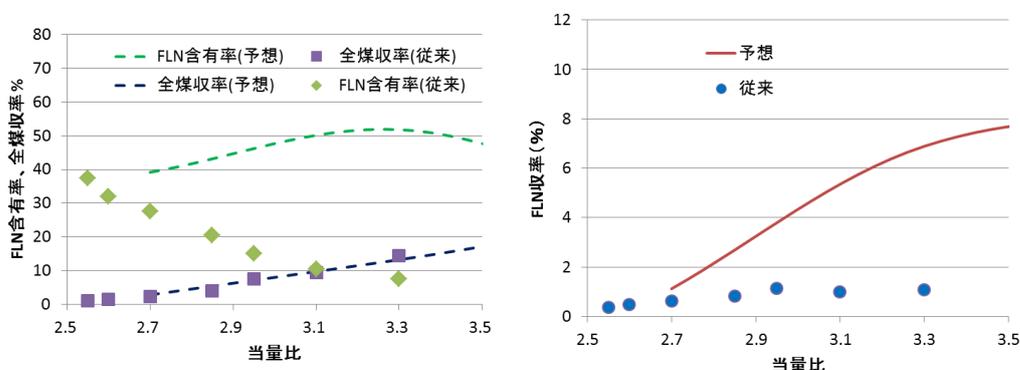


図 2.6-23-1 実証炉シミュレーション結果

2.6-24 ①-11 大量生産技術

「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：マイクロ波化学株式会社)

(1) 定量的評価法の導入

ユーザーが要求するグラフェンの仕様を調査・確定し、仕様を満たす定量的評価方法を確立する。AFMによる形状解析をメインとし、XRDによる組成分析、TEM、SEM、ラマン、BETを補助分析とすることを決定した。

(2) マイクロ波による黒鉛剥離機構の確認

純度の高いグラファイトを用いて、マイクロ波照射条件を変えて生成粒子の粒径、厚みをAFM測定した。その結果、黒鉛がマイクロ波を吸収して温度上昇する熱間剥離機構であると推定した。

(3) マイクロ波による電子材料に適したナノ炭素材料の生産技術の開発

(a) 層数が10層以下 (b) 製造コスト5000円/kg以下 (c) 1回の生産で1kg以上を生産できる技術開発を行う。ラボレベルではあるが、10層以下の粒子がメインになる技術はみえてきた。

(4) マイクロ波によるコンパウンド用途、放熱材料用途に適したナノ炭素材料の生産技術の開発

(a) 層数が20層以下 (b) 製造コスト2000円/kg以下 (c) 1回の生産で1kg以上を生産できる技術開発を行う。ラボレベルではあるが、ほぼ安定して生産できる。

(5) マイクロ波による乾燥技術の開発及び乾燥状態のナノ炭素材料の評価技術の開発

溶媒分散体から乾燥熱による再凝集のない、あるいは少ない粉体状の積層グラフェンを安定して生産する技術および乾燥集合粉体の凝集評価技術の開発を目指す。ラボレベルでは薄層乾燥により目標を達成した。量産化技術の開発中。

(6) ユーザー評価

コンパウンド用途及び放熱材料用途及び電子材料用途にて評価継続中。これらのうち何かのメーカーと共同で、新たに中国市場を探索し、市場拡大を図っている。

IV. 実用化、事業化の見通しについて

1. 研究開発項目②-1-2 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」

ナノ炭素材料及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、これらの適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、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。このように、ナノ炭素材料及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、ナノ炭素材料及びその応用製品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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。

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。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、経産省プロジェクトが実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に参加し、開発したナノ炭素材料の調製評価技術を使った試料提供や分析を行うことができた。今後も、こうした行政機関との連携活動を通し、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者の支援に取り組んでいく。

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならばそれぞれに対応した作業環境計測や安全性評価を実施し、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②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

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の大規模な半金分離技術の開発やCNT半導体トランジスタ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。

本委託事業に引き続き平成26年度にCNT実用化にむけた本助成事業「ナノ炭素材料軽量導線の開発」を行った。委託事業で開発したeDIPS法のCNT量産基盤技術を用いた高品質のCNTを合成し、それを湿式紡糸することによりCNT軽量導線を開発した。本助成事業により開発された軽量導線は当時公表されている他社・研究機関の物より高い導電性を示すことを確認した。しかし実用化の目安である銅導線に比べまだ十分ではなかった。

ナノ炭素材料軽量導線の事業化には、多くの課題を解決する必要がある。例えば、用途によっては、委託事業で開発したeDIPS法CNT量産基盤技術を更に大量合成プロセスとすることや効率的な導線加工プロセスを開発することを、力学特性や導電性を損なうことなく行うことが必要である。今後は、市場のニーズを把握しつつ軽量導線用途以外にも応用を視野に入れて、コスト・性能の観点から展開可能な用途探索を考慮したい。

2. 2. 東レ株式会社（透明導電膜）

東レ株式会社は、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。

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。また、東レ株式会社においては、プロジェクト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の実用化を目指した。

実用化するために、

- 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）確立を達成した。

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、性能向上のために目指すべきCNT特性改良の方向性を明確にした。

技術研究組合TASCで得られた知見を利用し、東レ株式会社でも大型装置を導入してのCNT透明電極製造スケールアップ化検討を進めた。実用化のためのCNT合成プロセス、CNT分散プロセス、及びCNT分散液塗布プロセスに関する課題抽出を行い、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を独自発展させた。その結果、東レ株式会社にて開発した直径の細い2層CNTが透明電極に最も適していることが確認され、本プロジェクトで目標として掲げた複合材としての性能、スケールアップ化と供給体制の確立、低コスト化を達成できた。現在顧客求評のためのサンプルワークを継続中である。求評による複合材料としての課題達成後の上市を見込んでいる。

2. 3. 東レ株式会社（半金分離）

東レでは、単層CNTと半導体ポリマーの複合体化により、導電性を阻害することなく単層CNTを単一かつ均一に分散できることを見出している。この技術を半導体純度>95%の半導体CNTに適用し、塗布型TFEでは世界最高レベルの高特性を実現している。

実用化に向けては、高純度半導体CNTの分離精製収量の向上が必要である。そこで本助成事業では、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において、分散条件とゲルカラム分離時の温度条件を検討し、半導体純度を低下させることなく、分離収率が向上することを見出した（収率 15→25%）。また、カラムサイズ/ゲル充填条件の検討を行い、収量増加を達成した（100→200 mg/batch）。

東レは、本助成事業の成果である、高純度半導体CNTの分離精製技術を活用し、レジの自動化などの小売・流通や医療・介護など様々な場面での使用が期待されるディスプレイやICやセンサーなどへの展開を検討している。今後、回路/システム設計、連続塗布プロセス技術の構築、顧客での実証を進め、早期の事業化を目指す。

2. 4. 日本ゼオン株式会社

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、これまで鋭意検討を進めてきた。当社がこれまで実施してきた事業を立ち上げの実施事項、並びに今後の課題として、3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。本件に関しては、NEDOキャパシタ開発プロジェクトの成果を活用し、当社徳山工場にSGCNTの量産工場を2015年度に建設し、稼働を開始し、安定供給のための体制を構築した。

もう1つは、本事業で確立した複合材料の生産技術は、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。これらに対しては、本事業を通じてプロセル開発を進め、高分子材料の特性に依存しない製造プロセスの目処付けを行うことができた。この後は、スケールアップの際の課題を抽出すると共に、ロバスト性の高いプロセスに深化させる必要があるため、当社研究開発課題として今後開発を進める予定としている。

最後の1つは、具体的な顧客との、①製品ターゲット、ロードマップ明確化、②用途に応じた要求特性の把握、③用途に応じた評価技術構築、を行う必要がある。これらに関しては、当社が有している販売チャンネルを活用し、高次顧客との連携を通じ、製品ターゲットの明確化、ターゲットに最適な配合設計、評価技術開発を行い、顧客と連携しながら開発を進める予定としている。

上記対応を計画的に進め、本事業の最終目標であるSGCNTを配合した高機能材料の実用化を早期に具現化するための活動を今後も積極的に行い、SGCNTを核材料とした国内産業創出に貢献していく。

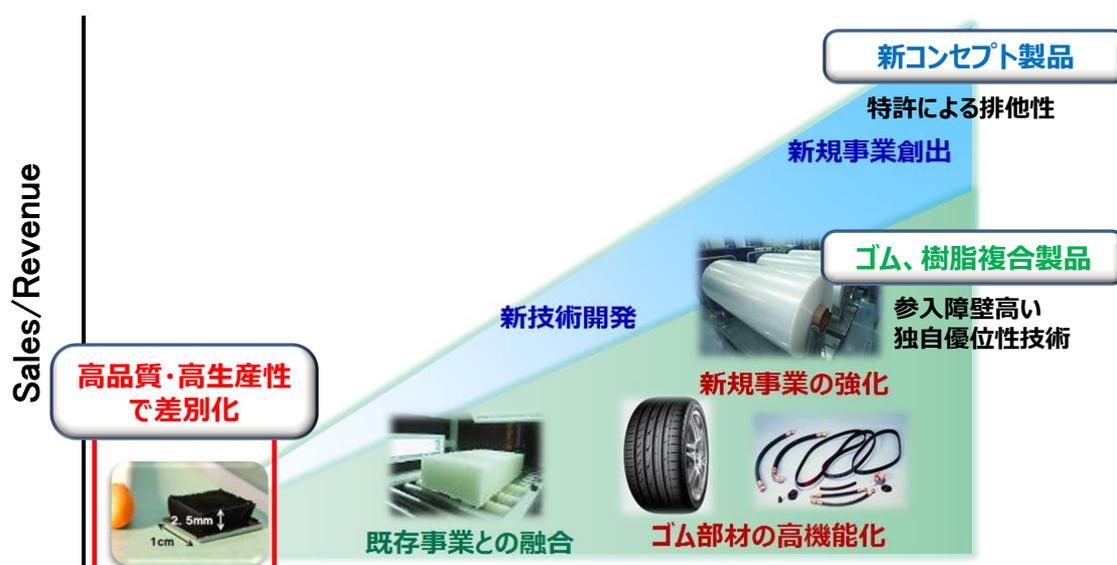


図 4. 2-1 SGCNT の事業化戦略

2. 5. 日本電気株式会社

日本電気株式会社は、ICT（情報通信技術）を活用し人が豊かに生きるための安全・安心・効率・公平といった社会価値を創造する社会ソリューション事業に注力している。そのなかでも、センサー技術はヒトやモノの動きを把握する中核として重要な役割を担っている。印刷技術を駆使してデバイスを製造する印刷エレクトロニクスは、フレキシブル・低コスト・大面積などの特長を持ち、商品管理などへの活用が期待されているシート型圧力センサーなど、アンビエントなセンシングデバイスの製造に適した技術として注目されている。印刷エレクトロニクスは印刷配線などパッシブなデバイスから印刷トランジスタが搭載されたアクティブなデバイスへと高機能されつつあり、そこで用いられるトランジスタ材料として、安定性・電気伝導性に優れた半導体CNTインクが有力な候補のひとつとなっている。

本事業においては、半導体CNTインクの実用化に必要な、高性能半導体CNTインクの評価技術の開発を行ってきた。CNTを金属型、半導体型に分離する技術のひとつであり、産総研で開発されたゲルカラムクロマトグラフィー法は、半導体型・金属型CNTを大量に分離可能な技術である。この方法で分離された半導体型CNT分散液を用いて、実用的なデバイス特性を発揮するCNTインクを得るための検討を行った。本事業で行ってきた分散液評価技術の開発により、界面活性剤が半導体CNTインクに与える影響が明らかとなっていった。ゲルカラムクロマトグラフィー法による半導体型単層CNT分散液には、分散剤として陰イオン界面活性剤を用いており、これが印刷特性やデバイス特性の劣化要因となっている事が明らかとなった。また、これを非イオン性界面活性剤に置換する技術を開発し、これにより印刷特性・デバイス特性が向上する事が明らかとなった。

本事業において、分散剤が与える影響に関する知見が得られた。この知見を活用し、今後は非イオン性界面活性剤を用いた半導体型・金属型CNT分離技術を確立し、これを発展させ、大量生産技術を確立し、量産型半導体CNTインクの品質向上を行っていくこととした。これにより競合CNTインクに対する事業的・技術的優位性を確保し、半導体型CNT分散液の早期の国内ライセンス生産をめざす。また、半導体CNTインクの優位性を活かした印刷エレクトロニクス応用製品の創成をめざす。

3. 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」

3.1. 住友精密工業株式会社

「CNT銅複合材開発」

平成 26 年度から平成 27 年度において、住友精密工業株式会社が担当する T A S C 大阪分室では、前契約での開発成果と資産等を活用し、②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」(c)「CNT銅複合材料開発」の内、粉末冶金法による Cu-CNT 複合材をはじめ、金属基材またはセラミックス基材と CNT との複合材料試作を行い、焼結法に優れた大型 S P S (Spark Plasma Sintering ; 放電プラズマ焼結法)、または S P S と押出加工の組合せ等により、CNT 銅複合材料を中心に金属基材等と CNT との複合材料試作や工業的製造法の検討を実施した。しかしながら、市場における高性能化・低コスト化の要求は、当初想定以上に厳しい状況であり、更に高性能且つ低コストの材料開発が必要であることが明らかとなったため、引き続き自社研究にて、課題解決に取り組んでいる。

事業化の計画として、2030 年度の次世代航空機エンジン用部品等、自社アイテムを中心に製品展開を図るべく、周辺技術動向を見極めながら、高性能化・低コスト化への課題解決に取り組み中である。

4. 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」では、グラフェンの特長を生かした工業用途への展開を想定して、「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム」、「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」、「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」の開発に取り組み、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. 「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム」

(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

本プロジェクトで得たプラズマCVD法による大面積・高速・高品質グラフェン合成の成果を普及するためベンチャー企業を設立し、原子層グラフェンの実用化を目指す。プラズマCVD法は、従来の熱CVD法に比べ高スループットで高品質なグラフェンの製造が可能である。本研究成果を利用し、用途に即した製品群を開発し、市場導入を図る。

事業の概要

従来、グラフェン合成は熱CVD法を用いて行われているが、製造のスループットがたいへん小さい。このため製造のコストが大きく、工業材料として普及する価格設定の見通しが立たない状況にある。一方、本研究で開発したプラズマCVD法は、たいへん高スループットなグラフェン合成法であり、これにより大幅なコスト低減が見込まれる優れた手法であり、かつ高品質グラフェンによる大面積透明導電性フレキシブルシートの製造と供給が可能である。これにより大面積・高品質フレキシブルグラフェンを工業材料として利用し、様々な製品の提供が可能となる。

実用化する製品として、大面積透明導電性グラフェンフレキシブルシート、グラフェンヒータ、グラフェンデバイス（タッチパネル、有機EL、各種センサー）、などを検討中である。

設立時の事業形態

産総研からグラフェン合成装置、転写装置等の貸与を受け、大面積フレキシブルグラフェン透明導電フィルム、及び低抵抗高品質グラフェンを製造し、販売することを想定している。さらにこれらを利用した実用化製品開発に関して企業、国公立研究機関、大学等と共同研究を実施し、並行して顧客のニーズ調査と販売網の開拓を行う。

発展計画

設立後の数年間は、企業との共同研究および公的資金を基本とした開発を実施し、技術的価値を高める。上記顧客ニーズ調査のまとめにしたがい、有望な5、6社程度を絞って市場へ投入するための集中的な製品開発ステージへ移行する。適切な時期に外部資本の導入を行い、産総研外に生産拠点を確保し、本格的なグラフェン製品の製造と販売を開始する。

4.2. 「プラズマCVDによる厚膜グラフェン」

(尾池工業株式会社)

研究成果

CVDプロセスを鋭意検討し、数十層の多層グラフェンが基板に平行に成長した後、サブミクロンの間隔を空けて、垂直に成長した厚膜グラフェンを作成した。そして、分光特性を評価し、光の反射が非常に低いことを明らかとした。この特性は、可視領域の波長において世界中で最も黒い物質としてギネス記録に認定されているカーボンナノチューブフォレストと同等であった。

用途に関して

原子層グラフェンと異なり、非常に黒い外観を持つ。黒い物質は、時計などの装飾、建築物や車の内外装、漆器など、様々な製品に高級感を与えるために使用される。また、望遠鏡の内側や紫外可視光を使ったセンサーのノイズ除去としても有用である。

事業化までの課題

(1) 膜耐久性

カーボンナノチューブ同様にグラフェン表面に接触してしまうと、基材から剥離することや、厚膜グラフェン内部で凝集破壊を起こすことがある。製造時の不良増加が懸念される。

(2) 赤外領域の更なる低反射化

カーボンナノチューブと異なり赤外領域の反射はやや高いので、赤外センサーなどの用途拡大に向けて場合によってはその領域の反射率を下げる必要がある。

(3) サンプルサイズの拡大

現在使われている黒材料は、カーボンブラックなどの顔料を分散させたインクのため、低価格である。CVDプロセスを用いるため、価格を下げるには、数インチサイズから数メートルサイズへ一度に成膜できる面積を拡大し、低コスト化を行う必要がある。

事業化までのプロセス

上記の早期課題解決 → 顧客への宣伝とサンプルワーク → 顧客の製品へ合わせたカスタマイズ → プレ生産 → 量産設備の導入検討 → 立ち上げ → 事業化

4.3. 「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」

(株式会社カネカ)

本プロジェクトでは、高分子焼成法によって従来難しいと考えられてきた $3\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の厚さの高品質多層グラフェンの製造技術を開発した。この範囲の厚さでは多層グラフェンの究極の特性が実現でき、開発された高品質多層グラフェンは非常に優れた熱伝導特性、電気伝導特性、キャリア移動度特性、機械的特性を持っている。これらの特性は、従来小さな鱗片状としてしか得られていなかった最高品質のグラファイト結晶に相当し、このような物性をもった大面積素材は世の中に存在していなかった。そのため産業界に大きなインパクトを与える材料となり、全く新しい用途展開が可能となると考えている。

用途別の取り組み

現在、多層グラフェンの機能材料特性、熱特性、機械特性、電気・電子特性を生かした用途開発を進めている。具体例としては、加速器分野における荷電変換膜としての応用がある。現在、高エネルギー加速器研究所（KEK）、原研、理研等の協力を得て開発を進めている。プロジェクト終了後には世界の加速器への展開・事業化を行う。

本多層グラフェンは層間熱接合材料（TIM）として極めて優れた特性を持っており、市場開発、量産を見据えた製造体制を構築し、早急な事業化を目指す。また、極めて優れた熱伝導特性を生かした、TIM以外の熱制御材料としても市場開発を推進する。

MEMS振動板に代表される機械的応用、および半導体の微細配線用途に関しては、現在大学等の協力を得て推進中である。プロジェクト終了後もこれらの研究開発を継続し実用化を目指す。

厚さ別の取り組み

開発高品質多層グラフェンは、厚さによって異なる事業化の取り組みを行なう。 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは本プロジェクトにおいて目標特性の達成のみでなく事業化を意識した製造プロセスを開発した。その一部は加速器用途としてすでに実用化を進めているが、販売先や販売量が確定されれば、プロジェクト終了後1~2年を目処に、更なる量産化を見据え、その事業化を行なう。

$1\sim 2\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは、プロジェクト期間中に目標特性を確実に実現する作製方法の開発を行なった。プロジェクト終了後、応用開発と並行して開発された製造方法をさらに改良し、量産化製造プロセスを確立して事業化につなげる。

$0.1\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは、目標特性の達成がプロジェクト期間中の目標であり、達成する事が出来たが、まだ品質の安定化、試料取り扱い方法の検討、量産技術確立などの課題が残されている。そのため、これらの課題解決をプロジェクト終了後の開発テーマとして取り組む。また、この範囲の厚さについては、新たな応用展開が期待され併せて深掘りした技術調査を行ない有望な用途を抽出する。

4.4. 「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜」

(大日本印刷株式会社)

本プロジェクトにおいて、黒鉛を剥離して得られるグラフェンの集積膜をバインダーレスで作製する独自技術を開発した。この集積膜は比較的安価に製造でき、製造に酸が不要なため安全に製造できるメリットを有する。また集積膜を得るための経時安定性の高いペーストを開発した。更にはグラフェンだけでなく適用材料は種々の無機層状材料に及び、フレキシブルな種々のセラミックシートの開発に成功した。こちらについても対応するペーストを開発した。セラミックシートの成果として、世界最高レベルの放熱性能を有する電気絶縁性シートを開発した。フレキシブルで絶縁性のシートとしては従来の10倍の放熱性能である。その他にも、半導体の性能を有するMoS₂、WS₂、絶縁性の合成マイカ、タルク等、適用可能な材料は広範囲に及ぶ。

大日本印刷株式会社では、これらの成果を元に、市場性の望める集積膜やペーストの開発を実用化のための方針である。たとえば近年パワーデバイスの需要が高まっており、この電子回路には高熱を発生する半導体が含まれ、絶縁性放熱シートが有望な市場として注目されている。この市場が候補となり得ると考えている。

今後は市場を精査し、一定の市場が見込める製品ターゲットを設定した上で開発に取り組む。開発課題として、製品に要求される種々の性能、耐久性等を満足する基本仕様の確立が挙げられる。この課題がクリアされ、採算が見合えば、量産に向けた開発へとステージを上げていく。

5. 技術普及活動

試料提供による実用化の推進

本プロジェクトでは、カーボンナノチューブの実用化を促進する目的で、企業や各研究機関に 39 件の試料提供を実施した。

試料提供した試料の種類と用途（CNTのどのような特性に期待するのか）を表1にまとめた。

表 4.5-1 試料提供と試料の種類、用途、使用目的

利用したいCNTの特性 (使用目的)		導電性付与					半 導 体	強 度 向 上	耐 久 性	光 吸 収 性	伝 熱 性	耐 熱 性 向 上	合 計
		透 明 導 電	電 池 電 極	電 磁 波 遮 蔽	帯 電 防 止	導 電 体							
試 料 の 種 類	CNT分散液	2	2	1	1		4	1	2				13
	CNTファイバー							1					1
	高濃度インク					2			1	1			4
	CNTコート材料								3	2			5
	ゴム複合材料								3		1	8	12
	樹脂複合材料			1					2				2
	炭素繊維複合材料							1					1
	銅複合材料					1							1
	合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8	39
用 途	電気製品・部品	2			1	1			1	1	1	1	8
	電子機器・部品			2			3					3	8
	ゴム部品								1			1	2
	加工機器部品							1					1
	電池		2			1			1				4
	繊維製品							1					1
	光学部品								3	2			5
	センサー					1	1						2
	構造材料							1					1
	ポンプ等輸液部品								1			3	4
	原子力								3				3
	合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8	39

カーボンナノチューブへの期待は大きく、試料提供件数は3年間で39件となった。

表1で試料の使用目的、即ち利用したいカーボンナノチューブの特性について整理した。その結果、使用目的は導電性、半導体特性、強度向上、耐久性向上、光吸収性、高伝熱性、耐熱向上と多岐に及んだ。従来材料と複合化して従来にない特性を発現させる、ゴムや樹脂製品の耐久性、耐熱性を向上させる等提供先の期待も多岐に及んだ。

次に提供先での用途についても整理した。用途も、センサーであったり、ポンプのシール材であったり、光学材料等多種多様であった。

提供先の、産業分野は自動車、工作機械、電気・電子機器、精密機器、資源開発、産業機械、航空宇宙、原子力等の多くの製造産業があり、カーボンナノチューブの存在は産業界にかなり広まったものと推察される。

試料提供の結果

試料提供後、報告があり本プロジェクト終了後も、何等かの研究を継続している案件を表2に示した。

表 4.5-2 プロジェクト終了後も研究が継続している案件

利用したいCNTの特性 (使用目的)	導電性付与					半 導 体 特 性	強 度 向 上	耐 久 性	光 吸 収 性	伝 熱 性	耐 熱 性 向 上	合 計
	透 明 導 電	電 池 電 極	電 磁 波 遮 蔽	帯 電 防 止	導 電 体							
電気製品・部品	1			1				1	1	1		5
電子機器・部品			2			3					3	8
ゴム部品								1			1	2
加工機器部品												0
電池		1			1							2
繊維製品							1					1
光学部品								3	2			5
センサー					1	1						2
構造材料							1					1
ポンプ等輸液部品								1			3	4
原子力								3				3
合計	1	1	2	1	2	4	2	9	3	1	7	33

試料提供にあたっては提供先について次のような条件をもって選定した。

- ・ 研究目的として評価する。
- ・ 将来実用化を前提に検討する。(論文作成目的には提供しない。大学には企業との連携)
- ・ 提供先は研究開発能力を持つ。
 - 研究所あるいは開発部門を持つ。
- ・ 求めている物性がCNTの特性で改善できる可能性が高い。(特性以上を期待には非対応)
- ・ 試料提供するために新たな検討を必要としない。(試料作製の研究をTASCはしない)
- ・ 日本国内に生産あるいは研究拠点を持つ。
- ・ 上場企業(責任をもって評価する能力を判断)。

更に、試料を使用した結果、目標としたものが得られたのか否かについて、できる範囲で報告を義務づけた。

その結果、試料提供件数的には以前より減少したが、事業化した案件、新規プロジェクトとしてアライアンスを組み継続研究している案件を含め、終了後も何らかの形で実用化への取り組みを継続している案件は39件中32件とかなり高い確率となっている。

継続案件も試料提供と同じく使用目的、用途についてそれぞれ広範囲にわたっていると見ると、カーボンナノチューブの種々の特性が実用化に向けて発現していると推察される。

以上

6. さらなる実用化をめざして

本プロジェクトが終了するに伴い、本プロジェクトで開発してきたCNT技術をよりいっそうの実用化をめざして、以下の活動が産総研に於いて実施されている

6. 1 日本ゼオン-産総研 カーボンナノチューブ実用化連携研究ラボ（冠ラボ）

本連携研究ラボでは、産総研が開発したCNTの合成法「スーパーグロース法（SG法）」の実証プラントなどの基盤研究設備と研究員を活用して、SG法をベースとした高効率合成法、ならびに次世代合成法によるCNTの量産化に係る研究開発を推進し、CNTの各種工業材料としての展開を見据えた、より一層のコストダウンおよび生産量向上を目指している（図1）。これにより、産総研が推進する評価技術・リスク評価・新規用途開発などの広くCNT産業の振興に努める研究の促進も期待される。



図 4.6-1 日本ゼオン-産総研 カーボンナノチューブ実用化連携研究ラボの研究内容

6. 2 カーボンナノチューブアライアンス

産総研に「カーボンナノチューブアライアンス」を設置した。

カーボンナノチューブアライアンスでは、産総研のCNT研究者がアライアンスを組み一団となり、一緒になって研究開発、技術営業、広報活動、研究橋渡しを行い、これらの活動により、CNT事業者の課題を解決し、実用化を支援する。

カーボンナノチューブアライアンスでは、CNT事業者のニーズが高い、①ナノ安全、②評価技術、③プロセス技術について、技術相談から共同研究までのメニューを提供している。

それらの中の代表的な活動として、「日本ゼオン・サンアロー・産総研CNT複合材料研究拠点」（図2）が上げられる。

日本ゼオン・サンアロー・産総研CNT複合材料研究拠点について

本CNT複合材料研究拠点は、CNTを用いた新しい複合材料を創製するとともに、特長を探索し新しい用途を提案します。製造チームは二軸混練、射出成形などの工業的プロセスを用いて、CNT/ゴム・樹脂各種マスターバッチや高耐熱性CNT/樹脂材などの成形体の生産技術開発や製品開発に取り組みます。産総研と民間企業が一体となり、日本発のCNT産業を創出します。



図3 CNT複合材料研究拠点での製造プロセスの流れ

図 4.6-2 CNT複合材料研究拠点での製造プロセスの流れ

7. TASC以外の委託事業の実用化・事業化見通し

7-1 ②—2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

(1) 現在の状況

顕微鏡本体および主要部品は全て既製品である。装置に関する論文は既に発表しており、顕微鏡そのものは誰でも構築することができる状況にある。

実際に見ているのはグラフェンからの発光ではなく、グラフェンによって変調された色素からの発光である。そのため、形状観察や相対的な積層構造評価は可能であるが、定量的な観察（コントラストとグラフェン物性の関係）は複雑で不明なところが多い。

(2) 今後の方針

コントラストはグラフェンと色素の相互作用に依存するので、コントラストとグラフェン物性の関係がわかれば形状以外の情報が得られる。また、このコントラスト機構では観察対象はグラフェンである必要はなく、色素と相互作用する他の物質でも観察可能と思われる。今後は、新奇顕微鏡技術を液体に浮遊している様々な物質の観察に展開していく。そうすることで、異分野を含めた（特に顕微鏡需要の多いバイオ分野）大きな市場に参入できる。

7-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

(1) ユーザ配布

単層 CNT キャパシタは下表のように、他のキャパシタに比較して圧倒的な優位性を持つ。また、二次電池の領域をカバーする可能性もある、ユーザ22社に対して各種の試験データを1式提出した。サンプルは下記の会社に提出した。その結果、投資会社から投資を受けることが出来、さらに総合商社と量産体制の構築を検討する段階に入ることができた。

項目	弊社 単層CNTキャパシタ	弊社 多層CNTキャパシタ	リチウムイオン キャパシタ	活性炭キャパシタ	リチウムイオン 蓄電池	鉛蓄電池
エネルギー密度 Wh/L	73~	35~	~20	~10	~220	~80
パワー密度 W/L	19K程度	10K程度	900程度	10K程度	500程度	500
充放電 サイクル劣化	1万サイクル 2%程度	1万サイクル 2%程度	1万サイクル 5%程度	1万サイクルで 50%程度	数千サイクル 50%	500サイクル 50%
内部抵抗	低抵抗	低抵抗	低抵抗	低抵抗	高抵抗	高抵抗
低温特性	-20℃ 20℃比約40%	-20℃ 20℃比約40%	抵抗がやや上昇	低抵抗	大幅な抵抗上昇	抵抗が上昇
高温特性	80℃ 20℃比103%	80℃ 20℃比103%	70℃ 25℃比100%	使用温度範囲が 狭い	使用温度範囲が 狭い	使用温度範囲が 狭い
安全性	○	○	○	○	△	○
大電流 急速充放電	○	○	○	○	△	×
対象市場	小~大容量市場	小~大容量市場	小~中容量市場	小~中容量市場	小~大容量市場	~超大容量市場

ゼオンナノテクノロジー殿

単層CNTキャパシタのメーカーであり、応用製品を広めたいと考えている。配布済み

キャパシタ製造会社 2社

キャパシタ製造を専門に行っているので新製品として事業化できないか検討。

総合商社 2社

回生電力の利用にキャパシタを利用することを研究中。

宇宙科学研究所殿

宇宙開発にこのキャパシタを利用することを考えている。例えば、人工衛星の電池など。配布済み

部品材料製造会社

新事業としてCNTキャパシタやそのアプリケーションを製造販売することを検討中。

自動車会社 2社

電気自動車の電池として利用を検討。

図 7.2-1 各種電池比較およびユーザ評価状況

(2) 取り組み内容と見通し

サンプル配布を行うことで、ユーザ殿と交流することが出来、商品として量産する検討を総合商社殿と行っている。また複数の投資会社から投資を受けることが出来、今後も追加投資の可能性もある。資金とユーザが具体化してきたので事業化の可能性が高まってきている。

(3) 今後の方針

CNT キャパシタの量産化、事業化を進める。

キャパシタメーカー、CNT メーカー、ユーザとの連携体制が出来てきたので、今後進展させる。

8. 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の実用化・事業化見通し

8-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

（1） 状況

市場コンセプト、製品コンセプトを検証するため、サンプルを顧客に配布しフィードバックを得ている。並行し茨城にパイロットプラントを建設し量産化技術を検討中である。最短で2018年度の上市をもくろむ。

（2） 取り組み内容と見通し

顧客フィードバックをもとに放熱材料の性能値の仕様目標を定め、最初の製品化に向け量産化技術を検討中であり、2018年度には製品化する計画で進めている。

（3） 今後の方針

現状評価が進んでいる顧客への上市を果たす中で、さらなる市場拡大のために製品グレードを増やすことも視野に進めていく。

年度	H29年度	H30年度	H31年度	H32年度	H33年度
製品設計	■				
設備投資	■				
生産		■			
販売		■			
収益発生				■	

図 8.1-1 事業化計画案

8-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

（1） 状況

28年度の終了時点で、要求を満たす基本的な材料設計とプロセス設計を完成させた。

最終製品である0リングでの実用化を図るために、金型設計および最終実用配合の最適化、成形条件の最適化を実施している状況である。

（2） 取り組み内容と見通し

産総研内に加工メーカーと共同で実用化のための開発を実施している。

量産化と安定品質化に向けたプロセス検討と、0リング製品作製に至るプロセスの委託

先候補の選定、規格等の品質設計を行っている。

新しい原料（CNT）を用いた新しい市場での実用化となるため、新規に評価設備を導入する必要があるなどの課題を見出した。

(3) 今後の方針

2019 年末までに、当該設計に基づいた O リングを製品化すると共に、当該技術を活用したシール材を 1 社以上採用させる計画である。

8-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「界面化学制御による CNT 複合材料のイノベーションと実用化」

（助成先：日信工業株式会社）

(1) 状況

以下、平成 28 年度終了時点での状況となる。

- ・資源開発用シールは、ラボでの部品評価まで完了。
- ・面状発熱体は、発熱ムラ±10%以内を示す材料開発まで完了。
- ・耐熱シリコンゴムは、高強度、高耐久性を示す材料開発まで完了。

(2) 取り組み内容と見通し

- ・資源開発用シール材は、早期実用化を目指し平成 29 年より資源開発現場での実証試験を進める。ラボ試験結果より開発品は現行品と比較して約 6.2 倍の耐久性を示しており、実使用環境においても耐久性向上が示唆される。
- ・面状発熱体は、新規機構のため工業規格の取得が必須となる。規格取得には約 3 年間（平成 31 年まで）要する。また凍結防止用途、融雪用途等へ適用可能となるよう発熱体の構造および設計の最適化を進める。順次ユーザー評価を行う予定。
- ・耐熱シリコンゴムは、自動車部品への適用を目指し、部品形状試作を進め現行品との性能比較を進める。車載への搭載については、各種評価、生産ライン構築等の準備期間が必要で約 5 年は必要との見込みである。

(3) 今後の方針

- ・資源開発用シール材は、平成 29 年から試験販売開始、平成 30 年まで複数の現場で実証試験を進める予定である。並行して生産準備を進め、平成 31 年の本格上市を目指す。
- ・面状発熱体は、平成 31 年までに工業規格取得を進める。並行して生産ライン構築、生産準備を進め、平成 32 年より上市を目指す。
- ・耐熱シリコンゴムは、平成 30 年より車載向け評価用ゴム部品として試作販売を開始し、平成 34 年より本格上市を目指す。

8-4 ①-5 高強度複合材料

「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で表面処理加工を施したCNTの有効性について検証を行い、機械特性の優位性を明らかにした。そのメカニズムに関しても、様々な外部機関の情報を収集した上で解析を実施し、一部仮説段階ではあるものの概ねメカニズムの解明に繋がる考察が得られた状況である

(2) 取り組み内容と見通し

当初の予定通り、ゴルフクラブ用軽量シャフトの開発を進めており、現時点では量産準備段階に到達しており、2018年春の発売に向けて事業化を進めている。今後の課題としては、量産レベルでの品質安定性、再現性の確認が挙げられ、製造ロット毎の材料における機械特性についてデータを蓄積し、標準化に向けたデータベースを蓄積して行く。

(3) 今後の方針

ゴルフシャフトでの効果を基に、現在、野球用バットおよびラケットにおける最適設計の検証を進めている。両種目商品に関してはコスト課題が大きな課題となるが、費用対効果の観点も踏まえ、CNT技術の水平展開を図って行く。また、スポーツ領域以外におけるニーズの抽出および具体的な検証についても、必要に応じて取り組んで行く計画である。

8-5 ①-5 高強度複合材料

「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、CP処理によるCNT分散液高速作製については目標のCNT処理量100g/h以上および濃度2wt以上を達成する事ができた。

また、作製したPA6/CNTコンポジット樹脂の機械物性については、CNT 0.1wt%という低添加率で引張強さおよび曲げ強さを約28%向上させる事ができた。しかし、引張強さにおいては目標の50%向上に至れておらず、また衝撃強さが低下する結果も得られており、実用化に向けては物性向上度に課題を残している状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

本事業で開発している高強度PA6/CNTコンポジット樹脂を実用化させるには、前述の引張強さの更なる向上および衝撃強さの低下改善が最優先課題と考える。そのため、現在も継続してCP処理および液添コンパウンドの両工程の条件最適化に取り組んでいる。

計画として30年度までを目途に目標物性値を有した高強度PA6/CNTコンポジット樹脂を開発し、かつサンプルワークなどを並行して進め、その後設備投資など量産化に向けた

体制を整えていく。

(3) 今後の方針

まずは機械物性目標値(引張強さ:50%向上、衝撃強さ:維持)を達成した高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発を最優先で取り組んでいき、サンプルワーク、量産化へと繋げていく。

将来的には PA6 以外の熱可塑性樹脂への応用や、熱伝導性や導電性など機械物性以外の機能付与開発にも取り組んでいき、応用展開を図っていく。

表 8.5-1 実用化に向けた計画

	平成29年度	平成30年度	平成31年度	平成32年度	平成33年度
サンプルの出荷	→				
追加研究	→				
設備投資			→		
用途開発	→				
販売開拓	→				
他樹脂への応用展開		→			
製品等の生産			→		
製品等の販売			→		

8-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で大型連続半金分離装置のプロトタイプを開発し、実用的レベルの性能を有する半導体CNTインクを製造するための技術的な目途がたった。

(2) 取り組み内容と見通し

現在、本方式による半導体CNTインクを用いた印刷エレクトロニクス製品の研究開発を進めている。また、半導体CNTインクの品質をさらに向上させるための研究開発を継続している。大型連続分離装置に関しては高度化・操作性向上などの改良を検討している。

(3) 今後の方針

金属型・半導体型CNTインクに関しては、ライセンスを含め、これを製品として市場に投入し、自社の応用製品にも取り込んでいく。現在のところ、市場として見込まれる印刷エレクトロニクスは研究開発段階にあり、素材・印刷・製造受託・デバイスメーカーの研究開発部門からの需要が期待できる。

8-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」

(助成先：東レ株式会社)

H28年度の終了時点では、高純度半導体CNTの分離精製技術の向上により、スケールアップに向けた基本技術に目処を得ることができ、顧客評価/開発加速化が可能となった。また、半導体純度の高い単層CNTにより強く相互作用する新しい半導体ポリマーを見出し、より小さいエネルギーで単層CNTを均一分散できるようになり、TFET特性の大幅向上(移動度 $81\text{ cm}^2/\text{Vs}$)を実現した。加えて、塗布型電極検討やフレキシブル基板でのTFET形成に取り組み、塗布型TFET素子化の基本技術を確立した。

東レは、本助成事業の成果である、高純度半導体CNTの分離精製技術、及び塗布型TFET素子技術を活用し、レジの自動化などの小売・流通や医療・介護など様々な場面での使用が期待されるディスプレイなICやセンサーなどへの展開を検討している。

今後、回路/システム設計、連続塗布プロセス技術の構築、顧客での実証を進め、早期の事業化を目指す。

8-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、同一層数サイズ $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上、同一層占有面積比90%以上のグラフェンを実現しさらに4インチ基板上全面にグラフェンを生成する技術を開発した。

グラフェントランジスタ開発については、トランジスタ特性を予想し、特性改善構造を設計するためデバイスシミュレーション技術を開発した。あわせて、トランジスタプロセス要素技術として、絶縁膜成膜技術、オーミック電極形成技術を開発した。さらに、高周波特性改善の重要技術である、デュアルゲート構造トランジスタを試作し、実際にドレインコンダクタンス特性が改善することを確認した。

現状の高周波特性は、ゲート長 100 nm 換算でカットオフ周波数 32 GHz である。

(2) 取り組み内容と見通し

均一なグラフェン成膜技術には目途を得て、個々のプロセス技術にも大きな進展があったが、デバイスの高周波特性は目標未達となった。その要因は、ゲート絶縁膜中のキャリアトラップによる相互コンダクタンスの悪化、ゲート電極とオーミック電極間のアクセス抵抗大、および、SiC基板表面に低抵抗層が存在し電流変調特性が悪化、などと推定している。

これらの対策として、ゲート絶縁膜種類の検討や最適成膜方法の模索、電極間隔の短縮、および基板表面の低温水素処理や水素インターカレーション技術の開発を進めている。これらの対策によって、テラヘルツ帯動作可能な高周波特性を達成できる見通しである。

(3) 今後の方針

上記の、グラフェントランジスタの高周波特性改善に取り組む。あわせて4インチグラフェンの均一性改善技術の開発を行う。その後、回路・実装技術開発を進め、グラフェントランジスタの有効性を実証すると共に、テラヘルツ帯無線通信の潜在需要を創出していく。

8-9 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

(1) 状況

本プロジェクトの終了時点で、高品質 e D I P S 法 CNT を用いて湿式紡糸法により実用レベルの軽量導線を開発し、CNT 導線の作成技術 (CNT の精製・分散条件と紡糸条件) を基本的に確立した。

(2) 取り組み内容と見通し

開発した CNT 導線の比電気伝導率は銅導線と同じオーダーに達したが、高いコストは、自動車など一般用途への展開を困難にしている。本開発の成果を事業化するには、更なる導電性能の向上と抜本的コスト削減の2つの課題を解決する必要がある。

(3) 今後の方針

上記課題の解決策の検討と軽量導線市場のニーズを把握しつつその用途以外にも応用を視野に入れて、コスト・性能の観点から展開可能な用途探索を考慮していきたい。

8-10 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

(1) 状況

本プロジェクトで得られた成果をもとに、平成 29 年度から実用化に不可欠な高導電化と長尺化が両立したプロセス開発のさらなる効率化を目指して、NEDO の「超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト (以下、超超 PJ)」に応募し採択されて、CNT 電線の実用化に向けた開発を加速している。

(2) 取り組み内容と見通し

超超 PJ では、今年度から5年間の計画で実施機関である技術研究組合に参加して高導電化のシミュレーション技術開発を中心に、解析技術開発、プロセス技術開発を産総研のカーボンナノチューブ研究部門との連携で進めている。自社の取り組みに加え、超超 PJ により CNT 電線の早期実用化を目指す。

(3) 今後の方針

CNT 電線を実用化するために、CNT 線材の高導電化、長尺化、絶縁被覆、接続にわたる技術確立を進め、さらに当社の事業部門との連携で電子部品メーカーや自動車メーカーなどの想定顧客のニーズや要求仕様を、サンプルワークなどによって吸い上げて、製品開発にフィードバックし、事業化する。

8-11 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、透明導電特性として以下を達成した。

透過率：90%以上（基材込み）

表面抵抗値：300Ω/□以下

更に、サンプル供給可能な透明導電フィルムの試作を行い、量産化に向けた透明導電フィルムの試作で500mmの広幅フィルムへ200mの長尺塗工に成功した。また、恒温恒湿器を用いた透明導電フィルムの特性試験も併せて行うことによって顧客要求特性を満たす技術開発を進めている状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

タッチパネルの中でも易成型透明導電フィルムとして、デモ試作品を作製し、自動車メーカーTier1, Tier2へ向けたサンプルワークを実施し、上市に向けた検討を進める。上市時の金額、量規模については未定。

(3) 今後の方針

フレキシブルな易成型透明導電フィルムとしてサンプルワークを継続していくとともに、透明面状発熱体などの新規用途開拓を行っていく計画である。

8-12 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

(助成先：株式会社ユーテック)

(1) 成果のまとめ

本事業での研究開発において、CVD+高分子気相重合による全気相反応プロセスで、フレキシブルな大面積ナノカーボンコンポジット膜の製造技術を確立させたことにより、CNTを一様に分散させるという従来からの大きな課題を完全に解決させたと同時に、CNTを均一に配向させることにも成功した。

また、CNTの中空構造を利用したことにより、分画がシャープであり、細孔径を均一に制御可能、すなわち高選択性を有するフレキシブルな物質分離膜を実現させることに成功したといえ、河川水や地下水に含有する有機溶剤や農薬といった有害物を除去する為の上水高度処理膜として適用可能であると共に、水処理用途のみならず、高付加価値が求められる医薬品や化粧品といったバイオテクノロジー分野における高度分離膜への適用も期待

される。

さらに、ナノカーボンコンポジット材料として、ヒートシンク等の応用分野への展開も十分に可能である。

(2) 今後の展開

現在、乾式垂直成長 CNT 合成用熱 CVD 装置は、国外からの輸入品が主流であるが、本事業において、大面積で CNT の垂直成長を成功させることができ、輸入品と比較して、ハード・プロセスの操作・制御性を向上させることができたと考えている。また、日本国内においては、国外メーカーに対し、製品価格、並びにアフターサービスの面で非常に優位であり、今後、シェアを拡大させると共に、企業化への見通しが得られた。

また、CNT の中空を利用した物質分離膜の研究開発は、既往文献の直径が 1 mm 程度であり、また、膜の柔軟性にも難点があり、本事業での成果が世界でもトップレベルの技術であるといえる。

さらに、ナノカーボンコンポジット材料として、物質分離膜以外の分野や市場への展開も十分に期待でき、企業化に向けて、見通しは非常に明るい。

8-13 ①-9 電磁波吸収部材

「グラファイト/グラフェンパウダーを活用した機能性複合材料の実用化」

(助成先：パナソニック株式会社)

(1) 状況

自動車衝突防止システムは、2020 年のオリンピックイヤーでの広範囲な実用化に向けて急速に普及が進められている。プロジェクト終了時点では、20GHz で-12dB、73GHz で-16dB の性能を実現していたが、現時点では、複合材料の生産条件を変えることで吸収周波数を変える条件が揃いつつある。

(2) 取り組み内容と見通し

前項で述べた通り、衝突防止システムで用いられるレーダー波長 (76GHz) と、その 1/2 波長 (38GHz)、その 1/4 波長 (19GHz) で、-10dB 以上吸収する生産条件を確立することが課題である。その生産条件は見えつつある。

(4) 今後の方針

当初計画の通り、サンプル提供を開始している。自動車衝突防止システムの広範囲な実用化に間に合うように、完成させる計画である。

8-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

(1) 状況

28 年度の終了時点では、マリモ状 MWCNT-Si 複合材料は、課題目標達成が不十分であった。

即ち、体積膨張に関しては、1.5 倍以下を達成したが、初期クーロン効率は70%前後と数ポイントの改善に留まった。但し2回目以降は99-100%の値を示した状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

その後の取り組みで、電解液に添加剤を加えた系で電解処理を3回程度繰り返すことで電極での初回充放電クーロン効率が83%と改善が見られた(20ポイント近い改善)。これを、粉体に直接処理することを再度検討中(コンパクトな設備とイオン性絵北+添加剤の系)で更にクーロン効率の改善を進める。

また新たに安全性の向上が求められていて、表面処理などの実験を開始している。マリモ状 MECNT-Si 複合材料の安全性に関する課題を見出した。また全固体電池への応用における課題抽出及び、年末にかけて最適化の開発が始まる。

(3) 今後の方針

現在、自動車会社2社にサンプル提供して、課題の抽出を図ると共に、採用に向け開発を進める。

8-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、発電モジュール、専用昇圧回路、温度センサ/無線ユニットを連結し、無線での温度センシングシステムの稼働に成功した。

(2) 取り組み内容と見通し

本開発で下記のような技術的課題を見出した。

- ・長期安定性：検証が不十分。材料・モジュール部材の信頼性試験を実施
- ・熱マネージメント：モジュールの大型化と高密化で温度差が低下
- ・昇圧回路の効率向上：現状電力変換効率5%。根本的な改善が必要

また、本無線センシングシステムを、どのような応用商品にどのようにビジネス化するか具体的にしていくことが必要である

(3) 今後の方針

具体的な応用商品をパートナー企業と連携して一つ作り出す。現在連携先と商品像が決まりつつあるので、実システムでの検証を行う予定(2017-2018)

材料の基本特性向上と、長期安定性については評価系も含めて継続する計画である。

8-16 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「ナノ炭素材料を用いる有機薄膜太陽電池デバイスの開発」

(助成先：三菱化学株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、実寸試作品のユーザー評価まで実行し、ビル等建築物の窓周りに設置可能な新しいタイプの太陽電池の可能性を見出した。一方、市場での普及に重要となる、再生可能エネルギーの使用に関する社会動向・政策方針については、ゼロエネルギービル(ZEB)の推進が、50%省エネ(ZEB READY)も対象となり、必ずしも創エネが必要な状況には至っておらず、当面は経済採算性を更に高める開発が重要な状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

ナノ炭素材料の量産化技術については、原料精製法を改善し、大幅な生産性向上を達成したが、コストダウンに向け更なる改善が必要である。また、製品外観(色調、透明性等)の向上や、経済採算性の向上(更なる効率向上、部材コストダウン)を図る必要がある。

(3) 今後の方針

更なる効率向上と耐久性向上を図ると共に、ZEB市場の動向などに注目して事業化検討を行っていく。また、建築関係以外の新規用途(移動体、農業、IoT等)可能性も探索し、用途に適した製品設計を行う計画である。

8-17 ①-11 大量生産技術

「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、ビーズ基材上に均一に触媒を成膜する技術を開発し、大型連続合成炉において、収量 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 、且つ高品位の単層CNT合成を成し得た。また、ビーズ基材上からCNTを剥離・回収するプロセスを確立した。加えて、基材の再利用が可能な洗浄プロセスも開発した。

(2) 取り組み内容と見通し

本年度から、高効率合成CNTの量産化に向けた検討を開始した。具体的には、CNT合成に係る全ての工程(合成工程、触媒成膜工程、剥離回収工程、洗浄工程)において、パイロット設備(量産試作機)の設計を開始した。来年度頭には全てのパイロット設備が稼働する予定である。

(3) 今後の方針

平成31年度内の本格生産開始を目標に、来年度からパイロット設備の運用、量産機設計を進める。また、サンプルワークも開始し、製品設計を行う計画である。

8-18 ①-11 大量生産技術

「ナノ炭素材料大量生産技術の開発（フラーレン分離）」

（助成先：昭和電工株式会社）

（1）状況

28年度の終了時点でほぼ技術的な課題はクリアしたため、需要状況を睨みながらパイロット設備や生産設備の導入時期を見極めている状況である。

（2）取り組み内容と見通し

現在は、29年度内にフラーレン分離のためのパイロット設備を導入するために、場所の選定および装置の設計等の作業を進めている。

（3）今後の方針

30年度にはパイロット生産を開始し、顧客の需要に合わせて31年度には生産設備の導入し、生産を開始する計画である。

8-19 ①-11 大量生産技術

「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

（助成先：株式会社日本触媒）

（1）状況

2016年度の終了時点で、1バッチあたりkgオーダーのr-GO合成取得に成功した。また、当該成果についてプレスリリースおよび展示会出展を通じて外部発表し、潜在顧客へのサンプルワークを本格的に開始できる状況となった。

（2）取り組み内容と見通し

サンプルワークを通じて、新規需要の開拓を進めていく。また、実験検討によって、更なる高品質化（高表面積化）の可能性を見出している。

（3）今後の方針

今後は、より一層の高品質化と低コスト化の両立が可能な製造条件を確立し、スケールアップ試作による実証を進める予定である。また、サンプルワークは継続的に行い、潜在顧客の事業化見通しに対応できるよう、早期の企業化を目指していく。

8-20 ①-11 大量生産技術

「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

(1) 状況

平成28年6月にCNT分散液「KJカーボンナノリキッド」とCNT塗工液「KJカーボンナノコート」を販売開始し、平成28年度は有償サンプル等で約120万円の売上を得た。

(2) 課題

- ・ 出口製品の販売が増えない。
- ・ 数量が出ないため設備の稼働率が上がらずコスト高となる。

(3) 今後の方針

- ・ 出口製品の販売権を獲得し、販売拡大→分散液数量拡大→稼働率UP→コスト低減→販売拡大、の好循環を目指す。
- ・ 生産効率化でコスト低減を目指す（分散効率UP検討、安価原料の使用等）。
- ・ 展示会等で広くPRし、顧客・品種を拡大する。

8-21 ①-11 大量生産技術

「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

(1) 状況

28年度の終了時点(29年3月末)で、各機関、顧客での評価は以下の通り。

表 8.21-1 ユーザ評価状況

No	ユーザー	試料種	ユーザー評価、コメント	対応、今後の展開
1	塗料顧客 A	溶剤 MB (多数)	性能向上が顕著で驚き、満足している。 新年度に N 数を増やし、ほぐし品に切り替える。CNT 充填率の下限を試したい	当社 MB 製造方法の最適化 供給体制整備
2	大学 B CFRP	エポキシ MB(多数)	ENF, DCB については、より性能向上が確認できれば、航空機用途に適用可能	MB 製造方法の最適化を検討
3	顧客 C CFRP	エポキシ MB(多数)	耐衝撃性能向上に驚き、満足。 採用に向け評価数を増やし性能の安定性を確認する必要あり。CNT 充填率の下限を試したい。	MB 製造方法の最適化を検討
4	顧客 D 熱可塑性樹脂	CNT 分散ペ レット	機械的特性の向上を確認。 新年度以降、評価数を増やし、性能安定性を検証した上で、順次ほぐし品に切り替えたい。	ほぐし+コンパウンド製法の最適化 供給体制整備
5	顧客 E 熱可塑性樹脂	ほぐし品	機械的特性の向上を確認。 今後、評価数を増やし、充填量の下限を試す。その上で好適な用途を開拓	ほぐし+コンパウンド製法の最適化 供給体制整備

(2) 取り組み内容と見通し

上表各企業とも、CNT の充填による性能発現の安定性を確認する為に、n 数を増やす、また評価期間を伸ばして評価中。

特に No. 3 については、同用途の複数顧客へ開発品を中心に試料を提供した。

いずれの顧客でも、本開発品を充填した新規品、もしくは改良品を早期に製品化したい意向が強い。

(3) 今後の方針

国内外いずれの顧客でも、本開発品による性能発現には満足するが、製品化、あるいは改良品を出すためには、より一層のコストダウンが必要、という認識は共通している。

顧客により、性能重視、コスト重視の比重は異なっているが、今後以下の作業を行う。

① 当社側の製造をより高効率にする事によるコストダウン

② CNT 添加量の下限値を試し、性能発現との相関を確認する

① 開発品の分散性、ほぐし程度を発展させ、更なる性能向上を目指す

前述通り、顧客により「性能」と「コスト」重視の比重は異なっており、先行して性能重視の顧客での製品化を早期に実現していく方針である。

8-22 ①-11 大量生産技術

「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社名城ナノカーボン)

(1) 状況

量産化へ向けた大きな要素技術となる、長時間運転と水素使用量の削減について目途がたった。開発前から 1/10 以下となる生産コストが十分狙える段階に入ってきた。

(2) 取り組み内容と見通し

更なるコストダウンへ向け、時間当たりの収量を向上させることを目指す。

(3) 今後の方針

軽量導電材としての用途開発を進め、航空宇宙分野での用途開拓を進めていく。

8-23 ①-11 大量生産技術

「フラーレン類生産性向上技術開発と実証試験」

(助成先：昭和電工株式会社)

(1) 状況

28 年度の終了時点で、当初の技術開発目標については、ほぼ達成可能な見通しとなった。市場からのコストダウン要求は一段と厳しくなったが、一部の用途については、今回の技術開発が顕現すれば顧客要求に対応できる目途が立った。他用途については、さらにコストダウンのための技術開発が必要な状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

本プロジェクトによりコストダウンの技術開発には目途が立ったが、同時にスケールアップ時の課題、装置設備に対する耐久性の確認等の技術課題も抽出された。一方、市場については、いまだ本格的立ち上がりは進んでいないが、今回のコストダウンの結果を基に、市場開拓を実施し、用途開発を進めることで、実用化につながる見通しである。

(3) 今後の方針

一部の用途については、本検討の結果、コスト見通しが得られたので、前倒しで市場開拓を行う。今後、さらにスケールアップ検討や、安定運転技術を確立することで、量産化技術の開発を進め、市場の立ち上がりに合わせて生産機を導入し（5年後）、本プロジェクトで得られた成果を顕現させる計画である。

8-24 ①-11 大量生産技術

「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：マイクロ波化学株式会社)

(1) 28年度の終了時点で、化学メーカー1社にサンプル供試して一次評価を合格し継続評価中であったが、その後、市場開拓に励んだ結果、新たに2社にサンプル供試して評価中である。また、中国市場に進出すべく調査を開始した。

(2) 取り組み内容と見通し

- ① A社 一次評価（粒子サイズが主）は合格のようであり、次は1kg程度のサンプルを要求される可能性大。乾燥粉体での供給であり、乾燥のスケールアップ（機器準備）が必要である。
- ② B社 一次評価（粒子サイズと分布）は合格のようである（詳細不明、口頭連絡）。溶媒分散体での供給であり、乾燥設備は不要である。
- ③ その他 中国マーケットに参入すべく、調査開始。9月末には、サンプル供試予定。
- ④ また、プリンタブルの商品開発に着手。

(3) 今後の方針

国内および中国市場に参入したい。

そのためには、各種特性データ（コンパウンド製品の、強度、伸度、導電性、放熱特性等、電気電子用途の、導電性等）が必要であり、サンプル供試先企業数社と共同でデータ収集する枠組みをつくった。

なお、サンプルは図8.24-1にみられるように、比較的粒径がそろい質が向上している。

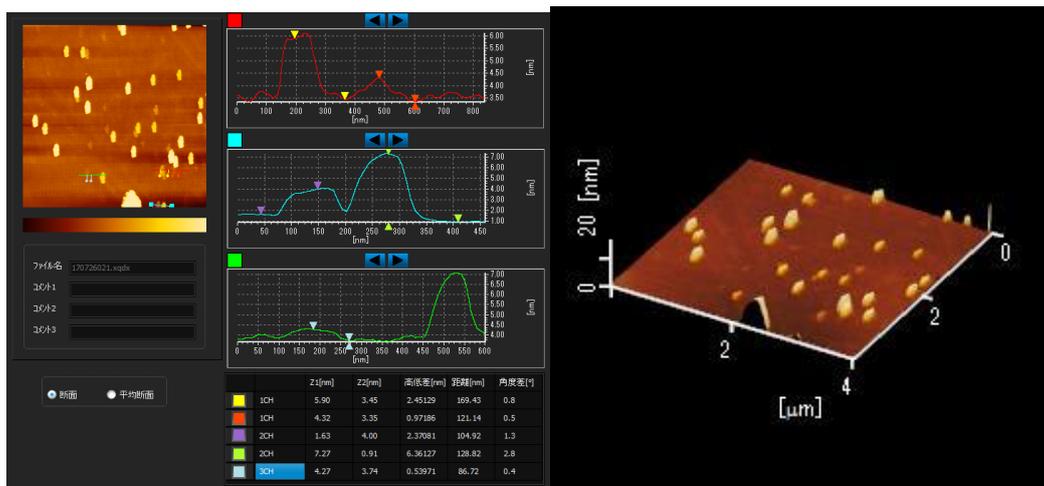


図 8.24-1 マイクロ波化学が調製した最近の積層グラフェン

V. 成果資料

1. 誌上／学会発表

(1) 誌上発表

表V-1

平成 26 年度 2 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014 年 6 月 10 日	Carbon 77 (2014) 323-328	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
2014 年 10 月 20 日	Carbon 82 (2015) 60-66	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

平成 27 年度 12 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015 年 5 月 26 日	IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 617: 012014	Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites by thermal carbon analysis	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
2015 年 11 月 24 日	Regulatory Toxicology and Pharmacology 74(2016), 42-63	A review of toxicity studies of single-walled carbon nanotubes in laboratory animals	江馬眞、蒲生昌志、本田一匡
2015 年 7 月 13 日	Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering vol. 24 (2015) 1-13	Effects of various carbon nanotube suspensions on A549, THP-1, and peritoneal macrophage cells	堀江祐範、加藤晴久、遠藤茂寿、中村文子、丸順子、藤田克英

2015 年 4 月 5 日	Chemistry Letters 2015, 44, 566-567	Separation of Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes Using a Flavin Compound	Yuichi Kato, Masashi Fukuzawa, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 12 月 14 日	Scientific Reports 2015, 5, art. no. 18066.	Facile Isolation of Adsorbent-Free Long and Highly-Pure Chirality- Selected Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Using A Hydrogen- bonding Supramolecular Polymer	Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2016 年 3 月 24 日	Chemistry A European Journal Vol.22, Issue 14 March 24, 2016, 4774- 4779	Thermodynamics for the Formation of Double- stranded DNA-Single-walled Carbon Nanotube Hybrids	Tomohiro Shiraki, Akiko Tsuduki, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 4 月 18 日	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology vol. 13 (2015) 179-184	In Situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry for Determination of Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes	Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima
2015 年 7 月 28 日	Polymer Chemistry 2015, 6, 5103-5109.	Strong Main-Chain Length- Dependence for the β -Phase Formation of Oligofluorenes	Tomohiro Shiraki, Shoichiro Shindome, Fumiyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima

2015 年 10 月 28 日	Journal of Physical Chemistry C, 2015, in press.	Determination of Precise Redox Properties of Oxygen- Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry	Tomonari Shiraishi, Gergely Juhász, Tomohiro Shiraki, Naoto Akizuki, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Naotoshi Nakashima
2015 年 10 月 21 日	Royal Society of Chemistry Nanoscale, 2015, 7, 19534- 19539	Size Reduction of 3D- polymer-coated Single- walled Carbon Nanotubes by Ultracentrifugation	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015 年 12 月 22 日	Chemistry Letters 2015, 45, 274-276	Requirement for the Formation of Cross-linked Polymer on Single-walled Carbon Nanotubes Using Vinyl Monomers	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015 年 10 月 21 日	Carbon 96 (2016) 1008- 1013	High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance	加藤隆一、南聡 史、古賀義紀、長 谷川雅考

平成 28 年度 15 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016 年 6 月 11 日	Carbon 107 (2016) 433-439	Highly pure millimeter- tall sub-2-nanometer diameter single-walled carbon nanotube forest	Guohai Chena, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
2016 年 12 月 15 日	American Chemical Society Journal of the American Chemical Society 138 巻,	Unexpected Efficient Synthesis of Millimeter- Scale Single-Wall Carbon Nanotube Forests Using a Sputtered MgO Catalyst	Takashi Tsuji, Kenji Hata, Don Futaba, Shunsuke Sakurai

	51号, 16608-16611	Underlayer Enabled by a Simple Treatment Process	
2017年 1月9日	Cambridge University Press MRS Advances	Synthesis of sub-millimeter tall SWNT forests on a MgO single crystal catalyst support	Takashi Tsuji, Kenji Hata, Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai
2016年 7月4日	Carbon 108 (2016) 106-111	Examining the structural contribution to the electrical character of SWCNT forest by a height dependent study	Takayuki Watanabe, Hiroe Kimura, Shigeki Hano, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
2016年 8月12日	日本金属学会誌 第80巻, 第10号, (2016) 640-645	熱間押出法による炭素繊維配向制御 Al 基複合材料の作製およびその熱伝導率評価	徳永透子、高橋晃一、大野宗一、佐々木克彦、今西輝光、松浦清隆
2016年 6月20日	Taylor & Francis Aerosol Science and Technology 50, 846-856	Surface collection efficiency of Nuclepore filters for nanoparticles	Isamu Ogura, Mari Kotake, Hiromu Sakurai, Kazumasa Honda
2016年 6月15日	Toxicology Letters 257 (2016) 23-37	Pulmonary and pleural inflammation after intratracheal instillation of short single-walled and multi-walled carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanako Uchino, Kazumasa Honda
2016年 5月9日	Physical Review B 93, 195409 (2016)	Temperature dependence of plasmon resonance in single-walled carbon nanotubes	Takahiro Morimoto, Masao Ichida, Yuka Ikemoto, Toshiya Okazaki
2016年 4月19日	The Japan Society of Applied	Wet spinning of continuous polymer-free carbon-	向健、安積欣志、武学麗、森本崇宏、岡

	physics Applied Physics Express 9, 055101 (2016)	nanotube fibers with high electrical conductivity and strength	崎俊也、斎藤毅、湯 村守雄
2016年 8月30日	日本塗装技術協会 塗装工学 51巻8 号 252-262	カーボンナノチューブの網目 状分散技術	小橋和文、阿多誠 介、山田健郎、フタ バ N. ドン、岡崎俊 也、畠賢治
2016年 8月22日	アメリカ化学会 THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY 120, 20419	Relationship between Mechanical and Electrical Properties of Continuous Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers by Wet- Spinning Method and Nanotube-Length Estimated by Far-Infrared Spectroscopy	武学麗、森本崇宏、 向健、安積欣志、岡 崎俊也
2016年 7月20日	Carbon 108 (2016) 351-355	Effects of outgassing on graphene synthesis by plasma treatment	Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, Masataka Hasegawa
2016年 10月1日	シンセシオロジー Vol.9 No.3 (2016) 124-138	プラズマを用いたグラフェン の高品質高速大面積CVD合 成	長谷川雅考、津川和 夫、加藤隆一、古賀 義紀、石原正統、山 田貴壽、沖川侑揮
2017年 1月12日	MRS Advances, DOI:doi.org/10.15 57/adv.2017.16	Optical properties of vertically aligned graphene sheets	山田貴壽、比佐允、 長谷川雅考
2017年 2月14日	Japanese Journal of Applied Physics 56 (2017) 030307-1-4	Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to- roll production by scanning transmission electron microscopy and Raman spectroscopy	Ryuichi Kato, Yoshinori Koga, Kiyoto Matuishi, Masataka Hasegawa

(2) 学会発表

表V-2

平成 26 年度 28 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014 年 11 月 28 日	日本学術振興会将来加工技術第 136 委員会 将来加工技術第 136 委員会創設 50 周年記念シンポジウム	高品質カーボンナノチューブ 大量合成と期待される応用展望	湯村守雄
2014 年 11 月 16 日	産業技術総合研究所 第 47 回産総研サイエンスカフェ	カーボンナノチューブ – “新しい炭”で拓く未来材料 –	桜井俊介
2015 年 2 月 20 日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第 4 回ナノカーボン実用化推進研究会	カーボンナノチューブ/ゴム 複合材料開発の現状と今後の展開	阿多誠介
2014 年 7 月 4 日	日本毒性学会 第 41 回日本毒性学会学術年会	単層カーボンナノチューブ SWCNT の肺内含有量の新規測定法-超音波を利用した肺組織の分解と吸光度による SWCNT 含有量の測定	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英、橋本尚
2015 年 2 月 3 日	産総研ライフサイエンス分野研究企画室 第 14 回 LS-BT 合同研究発表会	ナノ炭素材料の安全性評価のための支援技術の開発と普及	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、本田一匡
2014 年 7 月 4 日	日本毒性学会 第 41 回日本毒性学会学術年会	in vitro 試験に用いる安定な SWCNT 懸濁液の調製方法	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英、橋本尚

2014年 11月18日	CEA, MINATEC The Fourth International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (NANOSAFE2014)	QUANTITATIVE MEASUREMENT OF CARBON NANOTUBES RELEASED FROM THEIR COMPOSITES BY THERMAL CARBON ANALYSIS	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
2015年 3月13日	Elsevier 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	Investigation of pores among carbon nanotube bundles by porosimetry	小橋和文
2015年 1月30日	日本学術振興会 プラズマ材料科学 第153委員会 プラズマ材料科学 第153委員会 第 119回研究会	カーボンナノチューブの実用 化研究	岡崎俊也
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
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
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
2014年 9月2日	GRAPCHINA 2014	Graphene Synthesis by Using Plasma Technique and Its	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑揮、

		Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	石原正統、山田貴壽
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
2014年 9月17日	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
2014年 9月17日	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
2014年 9月19日	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
2014年 9月19日	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
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
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
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
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

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
2014年 10月30日	(一社) 研究産 業・産業技術振興 協会 平成26年度 第 3回先導技術研究 会	グラフェンの開発動向と課題 (依頼講演)	長谷川雅考
2014年 11月18日	PLASMA 2014	グラフェンのプラズマプロセ ス合成 (Synthesis of Graphene by Plasma Process) (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
2014年 11月19日	第28回ダイヤモ ンドシンポジウム	フレキシブル基材へのグラフ 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
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
2015年 3月12日	第62回応用物理 学会春季学術講演 会	量産に向けたプラズマ CVD グ ラフェンの成長初期過程観察	加藤隆一、南聡 史、沖川侑揮、 石原正統、山田貴 壽、長谷川雅考

平成27年度 85件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Lithographically patternable and lightweight CNT-Cu composite interconnects showing longer lifetime and comparable conductivity to pure Cu	Atsuko Sekiguchi, Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura,

			Kenji Hata
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Developing reliable and stable CNT micro-supercapacitors on flexible substrates	Atsuko Sekiguchi, Fumiaki Tanaka, Karolina Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Shunsuke Sakurai, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2015年 6月28日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Evaluation of performance uniformity for energy device circuit made from micro-scale CNT supercapacitors	Karolina Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don Futaba, Kenji Hata
2016年 2月21日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第50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 charging-discharging phenomena of electrical double layer capacitors	Karolina U. Laszczyk, Atsuko Sekiguchi, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 3月5日	Executive chair: Xiaodan Mei 2nd Word Congress of Smart Materials	Towards industrialization of on chip integration of micro-supercapacitors: influence of different CNT suspensions on the reproducibility and yield.	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N.

			Futaba, Kenji Hata
2015年 9月8日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第49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	On-chip monolithic integration of microsupercapacitors with tunable performance	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2015年 12月2日	Transducer Research Foundation The 15th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications	Sub-Millimeter Arbitrary Arrangements of Monolithically Integrated Micro-scale Electric Double Layer Capacitors	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2016年 2月20日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第50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	Production and electrical properties of CNT-Cu composite wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of	High-thermal-resistance CNT/rubber composite derived from radical scavenging effect of CNT	Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Takaaki Mizuno, Shigeki Tomonoh, Takeo Yamada,

	Nanotubes		Kenji Hata
2016 年 3 月 14 日	米国毒性学会 (SOT) 2016 年会	Effects of fiber size of single-walled carbon nanotubes on pulmonary toxicity	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanakano Uchino, Kazumasa Honda
2015 年 5 月 13 日	Pre-N15 Workshop of carbon nanotubes and graphene at UTokyo	How do we design soluble carbon nanotubes and use them?-past, present and future-	Naotoshi Nakashima
2015 年 6 月 29 日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Purify and release of semiconducting-single- walled carbon nanotubes using dynamic formation of hydrogen-bond polymers	Fumiyuki Toshimitsu
2016 年 2 月 20 日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第 50 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	Polymer Length effect on Selective Separation of Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes	Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 6 月 29 日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Chain length dependence of oligofluorenes for selective sorting of semiconducting single- walled carbon nanotubes	Naotoshi Nakashima

2016 年 3 月 26 日	日本化学会 第 96 春季年会 (2016)	Design and Creation of Carbon Nanotube-based Next- Generation Nanomaterials	Naotoshi Nakashima
2015 年 5 月 26 日	227th ECS Meeting	SWNT-Sorting with a Removable Solubilizer Based on Dynamic Supramolecular Coordination Chemistry	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 6 月 28 日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Efficient semiconducting single-walled carbon nanotube sorting with a removable solubilizer based on dynamic supramolecular chemistry	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 10 月 14 日	228th ECS Meeting	Isolation of Adsorbent-Free Long Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes Using a Hydrogen-Bonding Supramolecular Polymer	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study	Effect of Temperature on Solubilization of Single- walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin	Wataru Ishimaru
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study	Effect of Temperature on Solubilization of Single- walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin	Wataru Ishimaru, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube	Preparation of individual carbon nanotube/cross- linked polymer hybrids for biological applications	Yusuke Tsutsumi

	Electro-Optical Study		
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Preparation of carbon nanotube/ultrathin cross-linked polymer hybrids by using the interior of surfactant micelle on carbon nanotubes	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015年 8月30日	日本繊維機械学会 ナノファイバー研究会（第19回）研究例会 「炭素繊維とカーボンナノファイバーの最新動向」	長尺単層 CNT を用いたゴム、樹脂複合材料の開発	阿多誠介
2015年 11月13日	日本ゴム協会 関東支部秋期ゴム技術講習会	カーボンナノチューブとゴム複合材料の開発と現状について	阿多誠介
2016年 1月22日	日本化学会 炭素材料学会1月セミナー	長尺の単層 CNT を用いたゴム複合材料開発の現状	阿多誠介
2015年 11月2、3日	成型加工学会 第15回成型加工シンポジウム	CNTにより補強された炭素繊維複合材料開発 Development of CNT reinforced CFRP to increase electrical and mechanical properties	阿多誠介、西澤あゆみ、友納茂樹、山田健郎、畠賢治
2015年 9月10日	日本分析化学会 第64年会	リボフラビンによる単層カーボンナノチューブの温度可変型可溶化メカニズムの解析	石丸航、利光史行、中嶋直敏
2015年 5月25日	アメリカ電気化学会 第227回アメリカ電気化学会	Evaluation of Nanocarbon Material Dispersions	岡崎俊也
2015年 5月26日	アメリカ電気化学会	Aggregation state of carbon nanotubes in solution	岡崎俊也

	第 227 回アメリカ電気化学会		
2016 年 2 月 15 日	埼玉県産業労働部 産業支援課先端産業担当 第 8 回ナノカーボン先端技術交流会	如何にしてカーボンナノチューブを使いこなすか	岡崎俊也
2016 年 2 月 19 日	ナノテクノロジービジネス推進協議会テクノロジー委員会ナノカーボンWG、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター 第 6 回ナノカーボン実用化推進研究会	カーボンナノチューブ実用化のための基盤評価技術開発	岡崎俊也
2016 年 1 月 28 日	nanotech 実行委員会 nanotech2016 ナノテクノロジービジネス推進協議会 (NBCI) 産業活性・NBCI の産官学ネットワーク	カーボンナノチューブ産業振興に貢献する産総研の共通基盤技術と技術経営戦略	畠賢治
2015 年 9 月 6 日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会サテライトシンポジウム ナノカーボンバイオシンポジウム	CNT の安全性支援技術の開発・評価・普及	藤田克英
2015 年 6 月 29 日	NT15: The 16th International Conference on the	A Sweet Spot for Highly Efficient Growth of Vertically Aligned Single-	二葉ドン

	Science and Application of Nanotubes	Walled Carbon Nanotube Forests Enabling Their Unique Structures and Properties	
2016年 1月28日	nanotech 実行委員会 nanotech2016 カンファレンス・セミナー-NEDO のナノ炭素材料開発 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)	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ー ナノカーボンの産業化を目指して	湯村守雄
2015年 9月24日	情報機構 情報機構セミナー	カーボンナノチューブ (CNT) 樹脂・ゴム複合材料の開発の 現状とポイント	阿多誠介
2015年 9月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第49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 durable fluorinated rubber and CNT composite	阿多誠介、西澤あゆみ、水野貴瑛、 臼田永一、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治
2015年 11月26、27日	高分子学会 第24回ポリマー材料フォーラム	長尺の単層 CNT を添加することにより耐熱性を 100°C 向上させたフッ素ゴム材料	阿多誠介、西澤あゆみ、水野貴瑛、 臼田永一、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治
2015年 5月28日	高分子学会 第64回高分子学会年次大会	長尺の単層カーボンナノチューブを用いた高耐熱性複合材料の開発	阿多誠介、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治、 臼田永一、西澤あゆみ、 水野貴瑛
2015年 9月10日	化学工学会 第47回秋季大会	粒子複合材料の粉碎過程での 微粒子発塵挙動の検討	岡山千紘、吉田幹生、 押谷潤、後藤邦彰、 小倉勇

2015年 11月22日	日本リスク研究学会 第28回年次大会	ナノ材料使用工場における浮遊粒子状物質の曝露量評価に関する研究	加藤伸之、長屋太樹、小倉勇、米田稔、松井康人
2015年 7月1日	日本毒性学会 第42回日本毒性学会学術年会	超音波を利用した脾臓の酵素分解と吸光度による単層カーボンナノチューブ含有量の測定	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英
2015年 9月10日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第5回ナノカーボン実用化推進研究会	最新ナノ規制動向	五十嵐卓也
2016年 2月19日	ナノテクノロジービジネス推進協議会テクノロジー委員会ナノカーボンWG、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター 第6回ナノカーボン実用化推進研究会	最新ナノ規制動向 ～安衛法・TSCA・OECD 吸入 TG～	五十嵐卓也
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Electrical and mechanical properties of polymer-free carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	向健、安積欣志、森本崇宏、岡崎俊也、斎藤毅、畠賢治、湯村守雄
2015年 10月14日	87th Annual Meeting The Society of Rheology	Strong shear thinning with a fast response in a viscoplastic suspension of long and single-walled carbon nanotubes	桜井俊介、鎌田文典、二葉ドン、畠賢治

2015年 12月3日	日本表面科学会、 日本真空学会 第35回表面科学学 術講演会	単層CNTスーパーグロース法 の開発と実用化への展開	山田健郎、畠賢治
2015年 6月30日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Differences in Dispersibility of Diverse CNTs Based on the Individual Tube and Assembly Structures	小橋和文
2015年 6月28日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Threshold Control of Printed CNT Transistors by Polymer Cap Containing Phthalocyanine Pigment	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2015年 7月28、29 日	IEEE IEEE NANO 2015	Threshold Shift by Polymeric Cover Layer Containing Phthalocyanine Pigment on Printed CNT Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年1月 26日	九州大学先導物質 化学研究所 先導物質化学研究 所 講演会 ~高 分子シミュレーシ ョンの最前線~	高分子材料中での相転移と臨 界現象の分子MCシミュレーシ ョン	乗添祐樹
2015年 9月17日	日本物理学会 2015年秋季大会	Percolation phenomena inside polymer films	乗添祐樹、森田裕 史
2015年 12月18日	ソフトマター研究 会 第5回ソフトマタ ー研究会	高分子薄膜中での標識鎖のパ ーコレーション現象	乗添祐樹、森田裕 史

2015年 6月30日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Characterization of carbon nanotube aggregates in liquids for making yarns	森本崇宏、向健、 安積欣志、岡崎俊 也
2015年 9月8日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第49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	Solubilization of Single- Walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin and Analysis of Temperature Dependent Solubilization Behavior	石丸航、利光史 行、中嶋直敏
2015年 6月29日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Improvement of the purity of separated semiconducting single-wall carbon nanotubes using a polymeric surfactant	浅野敏、田中文 士、片浦弘道
2015年 9月7日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第49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 stable carbon nanotube/ultrathin cross- linked polymer hybrids for biomedical applications	堤優介、藤ヶ谷剛 彦、中嶋直敏
2015年 9月9日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第49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 performance micro- supercapacitors with carbon nanotubes and flexible components	田中文昭、関口貴 子、Karolina U. Laszczyk、小橋和 文、桜井俊介、 Don N. Futaba、 山田健郎、畠賢治
2015年 9月29日	Organizing Committee of SSDM2015	Micro-supercapacitors with carbon nanotubes and flexible components	田中文昭、関口貴 子、Karolina U. Laszczyk、小橋和

	2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015)		文、桜井俊介、 Don N. Futaba、 山田健郎、畠賢治
2015年 9月14日	欧州毒性学会 (Eurotox) 第51回欧州毒性学 会	Development and dissemination of hazard assessment of carbon nanotubes by in vitro cell- based assay for voluntary safety management	藤田克英、遠藤茂 寿、加藤晴久、篠 原直秀、本田一匡
2016年 3月28日	EMN Meeting on Carbon NanoStructures 2016	Towards Realizing a SWCNT Industry from Fundamental Science	二葉ドン
2016年 2月20日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第50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	Mechanical and electrical properties of continuous polymer-free carbon nanotube fibers	武学麗、森本崇 宏、向健、安積欣 志、岡崎俊也
2015年 6月30日	日本毒性学会 第42回日本毒性学 会学術年会	単層カーボンナノチューブに おけ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
2015年 5月29日	高分子学会 第64回高分子学会 年次大会	フラーレンを修飾したカルバ ゾール-フルオレン共重合体に よる半導体性単層カーボンナ ノチューブの選択的可溶化お よび複合化	利光史行、中嶋直 敏

2015年 7月3日	The 22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices	Synthesis of Flexible Graphene Transparent Conductive Films by Using Plasma Technique (招待講 演)	長谷川雅考、加藤 隆一、南聡史、石 原正統、山田貴 壽、沖川侑揮
2015年 7月13日	Carbon 2015	Highly crystalized graphite thin film	曾根田靖、吉澤徳 子
2015年 7月15日	Carbon2015	High Quality Graphite Thin Film by Pyrolysis of Polymer Film	村上睦明、立花正 満、多々見篤
2015年 7月15日	Carbon 2015	TEM and EELS characterization of ultrathin carbon films with perpendicular/parallel orientation	吉澤徳子、曾根田 靖、児玉昌也
2015年 7月27日	MRS Proceedings2014 MRS Fall Meeting	Improvement 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
2015年 8月18日	15th International Meeting on Information and Display	Deposition of graphene on flexible web using roll-to- roll microwave plasma CVD	山田貴壽、嶋田那 由太、植草和輝、 長谷川雅考
2015年 8月19日	The 15th International Meeting Information Display (IMID 2015) (招待講演)	Graphene Transparent Conductive Films Toward Large Area Flexible Devices	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽
2015年 9月9日	表面技術協会 第 132回講演大会	プラズマCVD法によるグラ フェン合成と酸処理による高 品質化	石原正統、小笠原 梢、加藤隆一、沖 川侑揮、長谷川雅 考

2015年 9月9日	表面技術協会 第 132回講演大会	グラフェンの耐屈曲性に及ぼ す層数の影響	川田和則、徳丸朋 子、石原正統、長 谷川雅考
2015年 9月14日	第76回応用物理学 会秋季学術講演会	量産に向けたプラズマ CVD グ ラフェンの成長初期過程観察	加藤隆一、南聡 史、長谷川雅考
2015年 10月15日	Graphene Canada 2015 International Conference (招待 講演)	Development of graphene and related materials in TASC	長谷川雅考
2015年 10月29日	GRAPCHINA 2015 (招待講演)	Synthesis of Graphene Transparent Conductive Films Toward Large Area Flexible Devices	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽、 水谷亘
2015年 11月16日	第7回ナノカーボ ン先端技術交流会 (主催：埼玉 県産業労働部)	多層グラフェンの特性とその 応用	村上睦明
2015年 11月29日	2015 MRS Fall Meeting	Angle-dependent optical properties of CVD graphene films for flexible optoelectronic applications	山田貴壽、嶋田那 由太、比佐允、石 原正統、長谷川雅 考
2015年 12月3日	2015年真空・表面 科学合同講演会(日 本真空学会第56 回真空に関する連 合講演会)(招待講 演)	透明導電膜への応用のための グラフェンのプラズマ合成	長谷川雅考
2015年 12月10日	EMN Hong Kong Meeting 2015 (招 待講演)	Graphene synthesis by plasma process towards high-throughput production	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽、 水谷亘
2015年 12月15日	Pacific Chem 2015	Mechanical flexibility and electrical conductivity of	石原正統、沖川侑 揮、山田貴壽、長

		graphene films synthesized by plasma treatment	谷川雅考
2015年 12月16日	Pacific Chem 2015	Electrical characterization of graphene films synthesized by plasma treatment under a low carbon concentration	沖川侑揮、加藤隆一、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
2015年 12月16日	日本真空学会2015年12月研究例会（招待講演）	カーボン系新材料の最前線	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、南聡史、石原正統、山田貴壽、水谷亘
2016年 2月18日	ナノ技術応用分科会 カーボン系ナノ材料講演会 一般社団法人 生産技術振興協会アライアンス委員会 （大阪大学）	多層グラフェンの作製とその応用	村上睦明
2016年 3月20日	第63回応用物理学会春季学術講演会	プラズマCVDのグラフェン合成におけるガス残渣の影響	沖川侑揮、加藤隆一、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考

平成28年度 102件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Blade coating of single walled carbon nanotube films with high specific surface area using surfactant free polyhydric alcohol CNT dispersion	A. Sekiguchi, K. Kobashi, F. Tanaka, K. Laszczyk, T. Yamada, K. Hata

2016年8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Micro-supercapacitor with High Areal Energy Density of Blade-coated Porous Single-walled Carbon Nanotube Electrodes.	Atsuko Sekiguchi, Kazufumi Kobashi, Fumiaki Tanaka, Karolina Laszczyk, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年9月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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 CVD: Past, Present, and Future	Don Futaba
2016年8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	High performance micro-supercapacitors with thick carbon nanotube film electrodes on a thin polymer substrate.	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi, Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年8月13日	CNTFA16: The 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite	High performance micro-supercapacitors with thick carbon nanotube film electrodes on a thin polymer substrate.	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi, Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年11月16日	CNT25 symposium organizing committee	Thick single-walled carbon nanotube electrodes for high areal energy density	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi,

	INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	micro-supercapacitors.	Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Airborne particles released by crushing CNT composites	Isamu Ogura, Chihiro Okayama, Mari Kotake, Keisuke Ata, Yasuto Matsui, Kuniaki Gotoh
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites by thermal carbon analysis	Isamu Ogura, Mari Kotake, Seisuke Ata, Kazumasa Honda
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE	The rule governing the design of micro-supercapacitor electrodes to enhance the operational speed	K. U. Laszczyk, A. Sekiguchi, D. Futaba, T. Yamada, K. Hata

	in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)		
2017 年 3 月 14 日	米国毒性学会 (SOT) 2017 年会	In vitro toxicity evaluation of multi-walled carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanako Uchino, Kazumasa Honda
2016 年 9 月 6 日	EUROTOX2016	Effects of SWCNTs and MWCNTs on pulmonary and pleural inflammation	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Naohide Shinohara, Kanako Uchino, Kazumasa Honda
2016 年 8 月 13 日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	The Impact of the Carbon Nanotube As-Grown State on the Ability to Design its Dispersion State	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Toshiya Okazaki, Kenji Hata
2016 年 8 月 9 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N.

	Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Based on an Ancient Japanese Paper Process	Futaba, Toshiya Okazaki, Kenji Hata
2016年 8月8日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Electrical and mechanical properties of single-walled carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	Ken Mukai, Kinji Asaka, Xueli Wu, Takahiro Morimoto, Toshiya Okazaki, Takeshi Saito, Kenji Hata, Motoo Yumura
2016年 8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	How we can accelerate the development of CNT processes and applications by the guidance of rational and new characterization tools? Accelerating the development of CNT processing and applications guided by rational and new characterization tools	kenji Hata
2016年 8月13日	CNTFA16: The 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite	Fabrication of CNT films and the rational CNT applications made from them	kenji Hata
2017年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第52回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シン	Evaluation of dispersion states of nanomaterials by disc centrifuge sedimentation technique	Naoko Tajima, Takahiro Morimoto, Yuichi Kato, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada,

	ポジウム		Toshiya Okazaki
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	DYNAMICS OF NANOMATERIAL RELEASED FROM POLYMER COMPOSITE IN PELLETIZING PROCESS	Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Yasuto Matsui, Minoru Yoneda
2016年8月 11日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Fabrication and electrical properties of CNT-Cu composite wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 9月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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	Effect of internal structure on the electrical performance of MWCNT-Cu wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century	Effect of internal Cu filling on the electrical conductivity and ampacity of multiwall carbon nanotube-Cu wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata

	Anniversary (CNT25)		
2016 年 5 月 25 日	高分子学会 第 65 回高分子学会 年次大会	Improve on thermal durability of polymers by single walled carbon nanotubes	Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Takaaki Mizuno, Eiichi Usuda, Shigeki Tomonoh, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016 年 11 月 8, 9 日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	An exposure assessment method for products containing carbon nanotubes inside a test chamber	Taiki Nagaya, Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Kuniaki Gotoh, Minoru Yoneda, Yasuto Matsui
2016 年 8 月 8 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Efficient synthesis of millimeter-tall SWNT forests on a MgO catalyst support enabled by a simple pretreatment process	Takashi Tsuji, Maho Yamada, Don Futaba, kenji Hata, Shunsuke Sakurai
2017 年 3 月 2 日	フラーレン・ナノチ ューブ・グラフェン 学会 第 52 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 study of electrical property evaluation of CNTdispersed liquid through CNT type and density dependences	Takayuki Watanabe, Kazufumi Kobashi, Takahiro Morimoto, Toshiya Okazaki

2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Development of an abrasion method for the exposure assessment of products containing nanomaterials	Tomonori Ishibashi, Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Kuniaki Gotoh, Minoru Yoneda, Yasuto Matsui
2016年 9月5日	ナノテクノロジービジネス推進協議会、産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター 第7回ナノカーボン実用化推進研究会	CNTの飛散・暴露評価	小倉勇
2017年 1月27日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門 平成28年度産総研エネルギー・環境シンポジウムシリーズ 安全科学研究部門講演会 水素社会に向けての評価研究～安全で持続可能な社会に向けて～	ナノ炭素材料の排出暴露評価：自主安全管理を支援	小倉勇
2016年 9月5日	ナノテクノロジービジネス推進協議会、産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター 第7回ナノカーボン実用化推進研究会	市販CNTの粉・分散体評価技術	小橋和文

2016年 9月15日	高分子学会 第65回高分子討論 会	カーボンナノチューブの網目 状分散技術	小橋和文
2016年 11月27日	Materials Research Society 2016 MRS Fall Meeting	Catalyst engineering for an efficient and structure-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes	桜井俊介
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会 第27回年次大会	プラスチックフィルム上への CNT トランジスタの印刷作製 と圧力センサ応用	沼田秀昭
2016年 6月9日	ナノテクノロジービ ジネス推進協議会 (NBCI) 第3回ナノカーボン WG シーズ発表会	ナノ炭素材料実用化のための 自主安全管理支援	藤田克英
2017年 1月27日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門 平成28年度産総研 エネルギー・環境シ ンポジウムシリーズ 安全科学研究部門講 演会 水素社会に向 けての評価研究～安 全で持続可能な社会 に向けて～	ナノ炭素材料の安全性評価： 支援技術の開発と普及	藤田克英
2017年 2月22日	内閣府 ナノテクノ ロジー・材料基盤技 術分科会	NEDO プロジェクトにおけるナ ノ安全性評価の取組	藤田克英
2016年 7月28日	化学工業会エレクト ロニクス部会 シンポジウム「エレ クトロニクスと特殊 溶媒めっき技術の進 展」	非水溶液及び水溶液めっきを 用いたカーボンナノチューブ 銅複合材料の作製	山田健郎

2016年 11月9日	埼玉県 第10回ナノカーボン 先端技術交流会	カーボンナノチューブアライ アンスについて	山田健郎
2017年 2月28日	ナノテクノロジービ ジネス推進協議会ナ ノカーボン実用化推 進研究会 第8回ナノカーボン 実用化推進研究会	ナノ炭素材料の革新的応用材 料開発 -CNT 複合材料とその 用途の開発-	山田健郎
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Development and Application of High Thermal Durable Carbon Nanotubes and Polymer Composites	阿多誠介、水野貴 瑛、臼田永一、友 納茂樹、山田健 郎、畠賢治
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会 第27回年次大会	耐熱性と強度を両立した CNT/PEEK 複合材料 High thermal durable and high strength CNT PEEK composite	阿多誠介、水野貴 瑛、友納茂樹、山 田健郎、畠賢治
2016年 12月15日	高分子学会 The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016)	High thermal stable and high strength carbon nanotube and PEEK composite for automobiles	阿多誠介、友納茂 樹、山田健郎、 畠賢治
2016年 9月14日	高分子学会 第65回高分子討論 会	カーボンナノチューブの構造 と溶解度パラメータ解析 および制御、各種用途開発に 向けて	阿多誠介、友納茂 樹、山田健郎、畠 賢治
2016年 6月10日	株堀場製作所 HORIBA ParticleFest	カーボンナノチューブ分析の 視点	岡崎俊也

	Workshop 2016		
2016年 8月13日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Characterization Methods for Carbon Nanotube Dispersions in Solvents and Polymer Matrices	岡崎俊也
2016年 9月14日	高分子学会 第65回高分子討論会	カーボンナノチューブ(CNT)品質評価法とCNT近赤外蛍光プローブの開発	岡崎俊也
2016年 10月26日	プラスチック成形加工学会 第24回秋季大会	カーボンナノチューブ分散体を評価する	岡崎俊也
2017年 2月28日	ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノカーボン実用化推進研究会 第8回ナノカーボン実用化推進研究会	ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発	岡崎俊也
2016年 7月1日	日本毒性学会 第43回日本毒性学会学術年会	分光学的手法によるラット肺中のカーボンナノチューブ含有量の評価	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Electrical and mechanical properties of single-walled carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	向健、安積欣志、武学麗、森本崇宏、岡崎俊也、斎藤毅、畠賢治、湯村守雄

2016年 7月29日	AGH	Fabrication of carbon fiber orientated Cu-based composites by hot extrusion and evaluation of their thermal conductivity	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2016年 9月21日	日本金属学会 2016年秋期（第159回）講演大会	粉末冶金法を用いた炭素繊維配向 Cu 基複合材料の作製および熱伝導率評価	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2017年 3月15日	日本金属学会 2017年春期講演大会	熱間押出法による炭素繊維配向制御 Al 基複合材料の作製およびその熱伝導率評価	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Invariance of the crystallinity of vertically-aligned single-walled carbon nanotubes synthesized at temperature higher than 1000 °C	桜井俊介、山田真保、フタバドン、畠賢治
2016年 9月7日	2016 ICFPE Organizing Committee The International Conference on Flexible and Printed Electronics	Coating process of thick and uniform single-walled carbon nanotubes film utilizing stable and highly-concentrated suspension of the long nanotubes	桜井俊介、鎌田文典、フタバドン、畠賢治
2016年 7月4日	ICC16 committee the 16th International Congress on Catalysis (ICC 16)	Highly Efficient Synthesis of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Array at High Temperature from Iron Catalyst Nanoparticle	桜井俊介、山田真保、フタバドン、畠賢治

		Array Enhanced by Carbon Monoxide	
2016年 10月27日	技術情報協会 カーボンナノチューブの分散技術と最新 応用事例	カーボンナノチューブの網目 状分散技術と用途開発	小橋和文
2016年 11月4日	Energy Materials Nanotechnology (EMN) conference committee EMN Phuket meeting	The Impact of As-Grown Carbon Nanotube Assembly Structure to Design its Dispersion State for Advanced Composites	小橋和文、阿多誠 介、フタバドン、 山田健郎、岡崎俊 也、畠賢治
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	The Impact of the Carbon Nanotube As-Grown State to Design its Dispersion State for Industrial Application	小橋和文、阿多誠 介、フタバドン、 山田健郎、岡崎俊 也、畠賢治
2016年8月 31日	日本エアロゾル学会 第33回エアロゾル 科学・技術研究討論 会	SEMによる定量評価のための 粒子捕集技術：ニュークリポ アフィルタ表面へのナノサイ ズ粒子の捕集効率	小倉勇、小竹真 理、桜井博、本田 一匡
2016年 8月31日	日本エアロゾル学会 第33回エアロゾル 科学・技術研究討論 会	カーボンナノチューブ複合材 料の摩耗粉じんの計測	小倉勇、小竹真 理、本田一匡
2016年 9月18日	The 16th International Conference Metal Forming 2016	Fabrication of Cu-C composite containing unidirectionally oriented graphite fibers using hot extrusion process	松浦清隆、紺谷博 人、徳永透子、大 野宗一
2016年	ニューダイヤモンド	高純度半導体型 CNT を用いた	沼田秀昭

6月17日	フォーラム ニューダイヤモンド フォーラム 平成28 年度第1回研究会	印刷トランジスタとセンサ応 用	
2016年 8月13日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Influence of the Surfactant of Semiconducting Carbon Nanotube Ink on Printed Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 8月22日	IEEE IEEE NANO 2016	Adhesion Property of Carbon Nanotube Micelles for High-quality Printed Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Exchanging Surfactants of Semiconducting Carbon Nanotube Ink by Cross-Flow Filtration for Printed Electronics Application	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Characteristics improvement of printed CNT transistors using nonionic surfactant	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会	高分子薄膜中のパーコレシ ョン現象	乗添祐樹、森田裕 史

	第 27 回年次大会		
2016 年 11 月 16 日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Real space imaging of CNT network structures by the lock-in thermography technique	森本崇宏
2017 年 3 月 2 日	フラーレン・ナノチ ューブ・グラフェン 学会 第 52 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	Lock-in thermography technique for visualization of CNT network structures	森本崇宏、阿多誠 介、山田健郎、岡 崎俊也
2017 年 3 月 15 日	応用物理学会 第 64 回応用物理学 会春季学術講演会	ロックイン発熱解析法を用い た導電性複合材料の内部構造 評価	森本崇宏、阿多誠 介、山田健郎、岡 崎俊也
2016 年 7 月 1 日	日本毒性学会 第 43 回日本毒性学 会学術年会	気管内投与試験における投与 法の違いによる肺炎症の検討	森本泰夫、和泉弘 人、吉浦由貴子、 藤嶋けい、藤田克 英、丸順子、遠藤 茂寿、本田一匡
2016 年 8 月 8 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Purity Improvement of Semiconducting CNT Ink Using Multi-Step Elution Chromatography	浅野敏、沼田秀 昭、田中丈士、片 浦弘道
2016 年 8 月 13 日	MSIN16: The 10th International	Improving Purity of Semiconducting CNT Ink	浅野敏、沼田秀 昭、田中丈士、片

	Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Using Multi-Step Elution Chromatography	浦弘道
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Multi-step elution chromatography improves the purity of semiconducting CNT ink and makes diameter sorting	浅野敏、沼田秀昭、田中文士、片浦弘道
2016年 5月27日	高分子学会 第65回高分子学会 年次大会	フラビン誘導体による単層カーボンナノチューブの半導体性選択的可溶化のメカニズム解析	中嶋直敏
2016年 5月27日	高分子学会 第65回高分子学会 年次大会	半導体性単層カーボンナノチューブの選択的可溶化におけるフラビン誘導体の化学構造依存性	中嶋直敏
2016年 9月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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	Mechanically durable and stretchable micro-supercapacitors with elastomeric components harmonized with wearable field-effect transistors	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和文、桜井俊介、Don N. Futaba、山田健郎、畠賢治
2016年 9月28日	Organizing Committee of SSDM2016 Chair: Toshihiko Kanayama (AIST)	High performance ultrathin micro-supercapacitors	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和文、山田健郎、畠賢治

	2016 International Conference on Solid State Devices and Materials		
2017年 3月14日	応用物理学会 第64回応用物理学会春季学術講演会	交流インピーダンスによるCNT分散液の電気特性評価	渡邊敬之、小橋和文、森本崇宏、岡崎俊也
2016年 6月29日	日本毒性学会 第43回日本毒性学会学術年会	細胞試験による多様な多層カーボンナノチューブの有害性評価	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、藤田克英
2016年 7月13日	NEDO 第2回ナノ炭素材料安全性ワークショップ	ナノ材料の安全性評価と国際標準化への取り組み	堀江祐範
2016年 10月7日	日本規格協会 標準化と品質管理全国大会2016	NEDOプロジェクトにおけるナノ材料安全性評価手法の標準化への取組み	堀江祐範、小久保研(NEDO)
2017年 2月28日	ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノカーボン実用化推進研究会 第8回ナノカーボン実用化推進研究会	ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立---ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築に向けて(仮題)	本田一匡
2016年 6月15日	JACI 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会 現地講演	スーパーグロース単層ナノチューブの用途開発状況について	友納茂樹
2016年 12月1日	Materials Research Society 2016 MRS Fall Meeting	Our Efforts on the Industrial Application of Single Wall Carbon Nanotubes	友納茂樹

2017年 5月31日～ 6月2日	韓日中産業保健学術 集談会 The 27th Japan- Korea-China conference on Occupational Health	Effect of different injection tube on the pulmonary inflammation following intratracheal instillation nanomaterials for hazard estimation	Yasuo Morimoto, Hiroto Izumi, Yukiko Yoshiura, Yuri Fujisawa, Kazuhiro Yatera, Katsuhide Fijita, Junko Maru, Shigehisa Endoh, Kazumasa Honda
2016年 4月20日	Graphene 2016 (招 待講演)	Development of graphene and related materials in TASC and AIST	長谷川雅考
2016年 7月11日	Carbon 2016	Graphitization of polymer thin films by spin coating	Yasushi Soneda, Noriko Yoshizawa, Masaya Kodama
2016年 7月29日	2016年度 第3回C PC研究会	TASC グラフェン事業部でのグ ラフェン研究開発 (依頼講 演)	長谷川雅考
2016年 8月13日	Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials (NT16)	Effect of outgas on graphene synthesis by plasma treatment	Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Masatou Ishihara, Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 9月1日	表面技術協会第134 回講演大会	CVD グラフェンの電気伝導性 に及ぼすトリフルオロメタン スルホンイミドの影響	川田和則、石原正 統、長谷川雅考
2016年 9月4日	International conference on diamond and carbon materials	Mechanical flexibility and electrical conductivity of transparent CVD graphene on plastic substrates	Masatou Ishihara, Kazunori Kawada, Yuki Okigawa,

			Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 9月25日	Recent Progress in Graphene/2D Research	Field emission characteristics of vertically aligned graphene sheets synthesized by surface wave plasma CVD	Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 10月2日	Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science 2016	Chemical etching and transfer for fabrication of transparent graphene electrodes	Masatou Ishihara, Yuki Okigawa, Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 11月8日	ITRI (台湾) Graphene Workshop 2016 (招待講演)	Development of graphene and related materials in TASC and AIST	長谷川雅考
2016年 11月16日	第30回ダイヤモンド シンポジウム	垂直配向グラフェンからの電 界電子放出	山田貴壽、長谷川 雅考
2016年 11月16日	第30回ダイヤモンド シンポジウム	垂直配向グラフェンの光学特 性評価	比佐允、山田貴 壽、長谷川雅考
2016年 11月17日	The International Nuclear Target Development Society 2016	Preparation of multi-layer graphene sheets and their applications for particle accelerators	Atsushi Tatami, Masamitsu Tachibana, Mutsuaki Murakami
2016年 11月30日	2016 MRS Fall Meeting	Optical properties of vertically arranged graphene sheets	Takatoshi Yamada, Makoto Hisa, Masataka Hasegawa
2016年 12月22日	国立研究開発法人理 化学研究所 加速器セミナー	Preparation of multi-layer graphene sheets and their applications for particle accelerators	多々見篤

2017年 1月17日	化学系学協会北海道 支部2017年冬季研 究発表会	シリコン熱酸化膜へのグラフ ェン転写におけるアミノシラ ンバインダーの効果	小笠原梢、石原正 統、長谷川雅考
2017年 2月28日	第8回ナノカーボン 実用化推進研究会	「ナノ炭素材料の革新的薄膜 形成技術開発」 - グラフェ ン研究開発（招待講演）	長谷川雅考

(2) 文献

平成26年度 2件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015年 1月5日	日本保安用品協会 セイフティダイジェ スト	作業現場におけるナノマテ リアルの安全対策	本田一匡
2014年 9月1日	化学と工業	解説「熱設計の技術」	村上睦明

平成27年度 3件

2015年 5月14日	高分子学会 高分子 vol. 64(2015) No. 5 P262	微量カーボンナノチューブで 実現する導電性樹脂	阿多誠介、畠賢治
2015年 7月23、24 日	トヨタ技術会 トヨタ技術会『技術 者の一日』社外技術 展示	軽量・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、友納茂 樹、山田健郎、畠 賢治
2015年 12月1日	厚生労働省安全衛生 部化学物質評価室 化学物質による労働 者の健康障害防止措 置に係る検討会 http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000107177.html 資 料3-5	カーボンナノチューブ等ナノ 材料含有コンポジットやコー ティングからのナノ材料の排 出	小倉勇

平成 28 年度 6 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016 年 9 月 16 日	NTS カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線	CNT 含有耐熱ゴム材開発	阿多誠介
2016 年 12 月 5 日	社団法人日本保安用品協会 セイフティダイジェスト	カーボンナノチューブの有害性評価支援	藤田克英
2016 年 12 月 22 日	株式会社シーエムシー出版 高熱伝導性樹脂の設計・開発	単層カーボンナノチューブの複合化によるゴムの熱伝導性向上	阿多誠介
2017 年 1 月 23 日	技術情報協会 高耐熱・高放熱部材の性能向上と熱対策技術	長尺単層 CNT を用いたゴム、樹脂複合材料の開発と熱伝導、耐熱性の向上	阿多誠介
2016 年 4 月 1 日	東京都立産業技術研究センター 広報誌「TIRINEWS」2016 年 4 月号	TIRI NEWS [EYE] 第 12 回グラフェン	長谷川雅考、村上睦明
2017 年 4 月 27 日	(株)シー・エム・シー ポリイミドの機能向上技術と応用展開	ポリイミドからのグラファイト作製と応用	村上睦明

2. 特許出願

- ・国内出願：44 件（平成 26 年度 16 件、平成 27 年度 10 件、平成 28 年度 16 件、平成 29 年度 2 件）
- ・PTC 出願：4 件（平成 26 年度 1 件、平成 27 年度 2 件、平成 28 年度 1 件）
- ・設定登録：2 件

3. 受賞

表V-3

平成 27 年度 1 件

受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
2015 年 10 月 1 日	第 49 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 第 12 回飯島奨励賞	On-chip monolithic integration of microsupercapacitors with tunable performance	Karolina U. Laszczyk

平成 28 年度 4 件

受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
2016 年 4 月 6 日	第 45 回日本産業技術 大賞 審査委員会特別 賞	スーパーグロースカーボン ナノチューブ量産技術完成	日本ゼオン株式 会社、国立研究 開発法人産業技 術総合研究所
2016 年 4 月 20 日	平成 28 年度科学技術 分野の文部科学大臣表 彰開発部門	スーパーグロース法単層カ ーボンナノチューブの量産 技術開発	畠賢治、湯村守 雄、Futaba N. Don、荒川公平、 上島貢
2016 年 6 月 15 日	平成 28 年度全国発明 表彰 21 世紀発明奨励 賞	超高効率な単層カーボンナ ノチューブ合成法の発明	畠賢治、湯村守 雄、Futaba N. Don、飯島澄男
2016 年 8 月 26 日	内閣府 産官学連携功労者選考 委員会特別賞	カーボンナノチューブ研究 開発に於ける産官学連携	湯村守雄、畠賢 治、友納茂樹、 上野光保、荒川 公平

4. プレス発表状況

表V-4

・プレス発表

平成 27 年度 2 件

発表年月日	報道内容
2016 年 1 月 25 日	世界最高水準の耐環境特性ゴム材料を開発
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 28 年 2 件

発表年月日	報道内容
2016 年 11 月 7 日	スーパーエンジニアリングプラスチック「PEEK/SGCNT 複合材料」を開発 —単層 CNT 添加で世界最高水準の耐熱性と機械強度を達成—
2017 年 2 月 15 日	ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を公表 —自主安全管理を支援し、CNT、グラフェンの普及拡大に貢献—

・新聞報道

平成 26 年度 1 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2014 年 10 月 20 日	日刊工業新聞	CNT の製品化支援 TASC 加工方法など 助言

平成 27 年度 8 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2016 年 1 月 25 日	(WEB) マイナビニュース http://news.mynavi.jp/news/2016/01/25/575/	産総研と TASC、熱/熱水/酸/アルカリなどに強い耐環境特性ゴム材料を開発
2016 年 1 月 25 日	(WEB) BIGLOBE ニュース http://news.biglobe.ne.jp/it/0125/mnn_160125_4229854610.html	産総研と TASC、熱/熱水/酸/アルカリなどに強い耐環境特性ゴム材料を開発
2016 年 1 月 26 日	化学工業日報	最強のフッ素ゴム開発
2016 年 1 月 26 日	(WEB) 化学工業日報 http://www.kagakugyonyippo.com/headline/2016/01/26-23346.html	TASC-産総研 耐環境特性優れるゴム 単層 CNT を複合化
2016 年 2 月 10 日	日刊自動車新聞	NEDO など高耐熱ゴム材を開発

2015年8月3日	日経産業新聞 朝刊 11面	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
2015年8月3日	化学工業日報 朝刊 1 面	多層グラフェン製品化 TASC、カネカ など ビームセンサー向け
2015年8月3日	原子力産業新聞 朝 刊 5面	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

平成 28 年度 18 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2016年11月7日	(WEB) ASCII.jp http://ascii.jp/element/000/001/263/1263316/	産総研、耐熱性と強度に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月7日	(WEB) Yahoo!ニュース(アスキー) http://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20161107-00000019-ascii-sci	産総研、耐熱性と強度に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	日刊工業新聞 朝刊 29面	CNT入りスーパーエンブラ 耐熱性 450°Cに
2016年11月8日	化学工業日報 朝刊 1 面	CNT用い金属代替樹脂 最高水準の耐熱性・強度
2016年11月8日	(WEB) ライブドアニュース http://news.livedoor.com/article/detail/12254485/	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	(WEB) マイナビニュース http://news.mynavi.jp/news/2016/11/08/262/	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	(WEB) excite. ニュース http://www.excite.c	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発

	o.jp/News/it_biz/20161108/Cobs_540953.html	
2016年11月8日	(WEB) Infoseek ニュース http://news.infoseek.co.jp/article/mynavi_1540953/	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月9日	化学工業日報 朝刊 7面	CNT発見25周年 事業化を徹底支援 NEDO
2016年11月15日	日刊自動車新聞 朝刊 3面	高耐熱のスーパーエンブラ 自動車用部材向け複合材料
2016年11月17日	日刊工業新聞 朝刊 28面	産業化戦略に軸足 CNT発見から25年 量産法が確立
2016年11月17日	交通毎日新聞 朝刊 1面	高性能複合材料を開発 耐熱性と強度世界最高水準 自動車用など期待
2016年11月18日	科学新聞	カーボンナノチューブ発見から25年 量産化実現からさらなる製品応用へ
2016年12月1日	投資経済(雑誌) 134巻12号, P48-50	業界レポート 新市場形成の期待かかる新素材グラフェン
2017年2月16日	日刊工業新聞 朝刊 28面	ナノ炭素材料 安全性試験の手順書を配布
2017年2月16日	化学工業日報 朝刊 6面	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表
2017年2月16日	EE Times Japan http://eetimes.jp/eetimes/articles/1702/16/news054.html	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表
2017年2月16日	日刊工業新聞 https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00417428	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表

5. その他の成果普及について

表V-5

展示会出展

平成 26 年度 3 件

発表年月日	会議名	発表内容
2014 年 9 月 3 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2015 年 1 月 28 日～1 月 30 日	nano tech 2015	成果物展示
2015 年 2 月 12. 13 日	NEDO FORUM	成果物展示

平成 27 年度 3 件

発表年月日	会議名	発表内容
2015 年 6 月 29 日～7 月 3 日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	成果物展示
2015 年 9 月 17 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2016 年 1 月 27 日～1 月 29 日	nano tech 2016	成果物展示

平成 28 年度 4 件

発表年月日	会議名	発表内容
2016 年 8 月 23 日～8 月 25 日	IEEE NANO 2016: 16th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY	成果物展示
2016 年 10 月 11 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2016 年 11 月 15～18 日	2016-CNT25	成果物展示
2017 年 2 月 15 日～17 日	nano tech 2017	成果物展示

以上

2. TASC以外の委託事業の成果資料

2-1 ②—2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

(1) 特許

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	Yutaka Matsuno, Yu-uya Sato, Hikaru Sato, Masahito Sano	山形 大学	Direct Observations of Graphene Dispersed in Solution by Twilight Fluorescence Microscopy	The Journal of Physical Chemistry Letters, 8巻, ページ 2425.	2017年 5月16日

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	松野豊・佐野正 人	山形大学	Direct Observation of Graphene Dispersed in Solution by FRET-TIRF microscopy	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015	2015年 12月18日
2	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	溶液中に漂うグラフェン の直接観察	第51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	2016年 9月7日
3	佐藤光・松野 豊・佐藤雄哉・ 佐野正人	山形大学	液中グラフェン観察を可 能にする顕微鏡のコント ラスト機構	第51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	2016年 9月7日
4	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	溶液中に分散した酸化グ ラフェンを直接観察でき る顕微鏡の開発	第77回応用物理学 会秋季学術講演会	2016年 9月13日
5	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	液中分散状態にあるナノ カーボンを直接観察でき る顕微鏡の開発	第65回高分子討論 会	2016年 9月14日
6	佐藤光・松野	山形大学	液中に分散したグラフェ	2016高分子学会	2016年

	豊・佐藤雄哉・ 佐野正人		ンの観察を可能にするト ワイライト顕微鏡の開発	東北支部研究発表会	11月10日
7	佐藤光・佐野正 人	山形大学	溶液分散した酸化グラフ ェン単一片の還元反応の トワイライト顕微鏡によ る追跡	第52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	2017年 2月28日
8	佐藤光・佐野正 人	山形大学	反応溶液中に漂う酸化グ ラフェン単一片の可視化	第64回応用物理学 会春季学術講演会	2017年 3月14日
9	佐藤光・佐野正 人	山形大学	新奇顕微鏡による反応溶 液中に分散したグラフェ ン単一片の可視化	日本化学会第97春 季年会	2017年 3月18日
10	佐藤光・佐野正 人	山形大学	溶中分散した酸化グラフ ェン単一片の還元反応	第66回高分子学会 年次大会	2017年 5月29日

2-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

(1) 特許 なし

(2) 論文 なし

(3) 外部発表 なし

3. 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の成果資料

3-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材 「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」 （助成先：日本ゼオン株式会社）

(1) 特許 9件

(2) 論文 なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	熊本拓朗	日本ゼオン	ZEONANOTM-SG101 含 有熱界面材料	第8回ナノカーボン実 用化推進研究会	2017年2月 28日
2	熊本拓朗	日本ゼオン	ZEONANOTM-SG101 含 有熱界面材料	プラスチック成型加工 学会	2017年6月 15日

3-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」 （助成先：日本ゼオン株式会社）

(1) 特許 2件

(2) 論文 なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	阿多誠介	産総研	CNT とゴム複合材料 の実用化に向けた課 題の改善	成形加工学会シンポジ ア	2016年10月 26日
2	金指安奈	日本ゼオン	SGCNT/フッ素ゴム複 合体のシール性評価 について	成形加工学会年次大会	2017年6月 15日
3	小松正明、阿 多誠介	産総研	高温でも形状を維持 できる強靱で安全性 の高いOリングを開 発	産総研プレスリリース	2017年6月8 日

3-4 ①-5 高強度複合材料

「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	松井泰志	研究開発部 素材研究開発課	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	グラフェンコンソーシ アム第 12 回研究講演会 プログラム	2016 年 10 月 12 日
2	同上	同上	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	第 9 回ナノカーボン先 端技術交流会	2016 年 11 月 9 日
3	同上	同上	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	第 9 回ナノカーボン実 用化推進研究会	2017 年 9 月 15 日

3-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 特許 5 件

(2) 論文 なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 斎藤毅 遠藤浩幸 萬伸一	TASC NEC TASC TASC NEC NEC	Metallic/semiconducting separation by electric- field-induced layer formation method applied to purified SWCNTs	NT15 Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials (会期：平成 27 年 6 月 29 日～7 月 3 日)	平成 27 年 6 月 29 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 斎藤毅 遠藤浩幸	TASC NEC TASC TASC NEC NEC	Metallic/Semiconducting Separation by Electric- Field-Induced Layer Formation Method Applied to SWCNTs Purified for	第 49 回 FNTG シンポ (会 期：平成 27 年 9 月 7 日～ 9 月 9 日)	平成 27 年 9 月 7 日

	萬伸一		Removal of Catalysts		
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 遠藤浩幸 萬伸一 齋藤毅	TASC NEC TASC NEC NEC TASC	Acceleration of separation velocity in electric-field-induced layer formation method by adjusting surfactant concentration	第 50 回 FNTG シンポ (会期: 平成 28 年 2 月 19 日 ~ 2 月 22 日)	平成 28 年 2 月 21 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子 二瓶史行 遠藤浩幸 萬伸一 齋藤毅	TASC TASC NEC NEC NEC TASC	Quantifying the purity of semiconducting/metallic fractions in ELF separation of SWCNTs	第 50 回 FNTG シンポ (会期: 平成 28 年 2 月 19 日 ~ 2 月 22 日)	平成 28 年 2 月 22 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 齋藤毅	TASC NEC TASC TASC	Metallic/semiconducting separation of SWCNT/H2O dispersion by electric-field-induced layer formation methods	NT16: Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	平成 28 年 8 月 7 日
	二瓶史行 遠藤慶 蒲江 殿内規之 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	NEC 大阪大学 早稲田大学 NEC TASC TASC TASC NEC	Controlled n-type doping of carbon nanotube thin-film transistors with salt and crown ether	第 51 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	平成 28 年 9 月 7 日
	二瓶史行 遠藤慶 蒲江 殿内規之 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	NEC 大阪大学 早稲田大学 NEC TASC TASC TASC NEC	Negative-type doping of carbon nanotube thin-film transistors with salt and crown ether	CNT25: International Symposium On Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary	平成 28 年 11 月 15 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 齋藤毅	TASC NEC TASC TASC	Metallic/semiconducting Separation of SWCNT by Electric-field-induced Layer Formation method	CNT25: International Symposium On Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary	平成 28 年 11 月 15 日
	二瓶史行 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	TASC NEC TASC TASC NEC	Large-scale continuous separation of metallic / semiconducting carbon nanotubes by electric-field-induced layer formation method	第 52 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	平成 29 年 3 月 1 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子 二瓶史行 齋藤毅	TASC TASC NEC TASC	Time-dependent change of the semiconducting-CNT ink evaluated from the performance of CNT-TFTs	第 52 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	平成 29 年 3 月 1 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子	TASC TASC	電界誘起層形成法により分離した半導体 CNT の TFT	第 64 回応用物理学会春季学術講演会	平成 29 年 3 月 14 日

二瓶史行 斎藤毅	NEC TASS	特性におけるCNT長さ依存 性評価		
-------------	-------------	----------------------	--	--

3-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」
(助成先：東レ株式会社)

(1) 特許 3件

(2) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	清水	東レ	Printed Thin Film Transistors using semi-conductive single-wall carbon nanotube-polymer complex	日本化学会 第95春季年会	2015/3/26
2	清水	東レ	半導体型単層カーボンナノチューブ複合体を用いた塗布型 TFT 整流素子	応用物理学会第76 回秋期学術講演会	2015/9/16
3	清水	東レ	半導体カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ	nanotech 展 2016	2016/1/27 ~ 29
4	村瀬	東レ	プレスリリース： 塗布型カーボンナノチューブ半導体で世界最高レベルの移動度を達成	日経産業新聞	2016/2/23
5	清水	東レ	Printed Thin Film Transistors using highly semiconductor enriched single-wall carbon nanotube-polymer complex	日本化学会 第96春季年会	2016/3/25
6	清水	東レ	半導体型単層カーボンナノチューブ複合体を用いた塗布型薄膜トランジスタ	応用物理学会 第77回秋季学術講演会	2016/9/15
7	磯貝	東レ	半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型薄膜トランジスタ	nanotech 展 2017	2017/2/15 ~ 17
8	村瀬	東レ	プレスリリース： 塗布型半導体カーボンナノチューブで世界最高の移動度を達成	化学工業日報、電 波新聞、石油化学 新聞、株式新聞、 日経新聞、他	2017/2/2

9	清水	東レ	半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型薄膜トランジスタ	応用物理学会 第64回春季学術講演会	2017/3/14
---	----	----	------------------------------	-----------------------	-----------

3-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

(1) 特許 17件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	Sai Jiao	東北大学	High Quality Graphene Formation on 3C-SiC/4H-AlN/Si Heterostructure	Materials Science Forum, Vol. 806, pp. 89-93, 2015	2015年

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	末光真希	東北大学	Recent progress in epitaxial graphene on bulk and thin film SiC crystals	Int. Symposium on Emerging Functional Materials	2015.11.6
2	末光真希	東北大学	Growth of Epitaxial Graphene on Si Substrate via 3C-SiC Interlayer	EMN 2D Materials Meeting	2016.5.20
3	末光真希	東北大学	Recent progress in the epitaxial graphene formation on 3C-SiC/Si substrates	Int. Symposium on Graphene Devices	2016.7.12
4	三橋史典	住友電工	Extremely uniform epitaxial growth of graphene from sputtered SiC films on SiC substrates	MRS Fall meeting	2016.11.28

3-10 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

(1) 特許 6件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	笠原 甫 1)、平岩 徹也 1)、三好 一富 2)、渡邊 雅重 2)、山下 智 2)、大久保 典雄 2)	1)古河 AS 株式会社 2)古河電気工業株式会社	カーボンナノチューブ電線の開発と課題—軽量・高強度・低抵抗の次世代電線—	自動車技術 Vol. 69, No. 11, 2015.	2015/11
2	笠原 甫 1)、平岩 徹也 1)、山下 智 2)、會澤 英樹 2)、大久保 典雄 2)	1)古河 AS 株式会社 2)古河電気工業株式会社	カーボンナノチューブ及びその複合材料による自動車配線の軽量化	MATERIAL STAGE Vol. 16, No. 8 2016	2016/11/10

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	古河電気工業株式会社		カーボンナノチューブ電線 信大、古河電工と共同開発 実用化へ研究 銅の代替材料に期待	信濃毎日新聞朝刊 p6	2015/8/5
2	古河電気工業株式会社		小型モーター試作に成功 カーボンナノチューブ活用	鉄鋼新聞 p4	2017/2/22
3	古河電気工		CNT 電線 モーター	化学工業日報 p1	2017/2/22

	業株式会社		用巻線で実証 まず 競技用 EV		
4	古河電気工業株式会社 信州大学 産業技術総合研究所		カーボンのみで構成された超軽量電線で世界トップレベルの導電率を達成	nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	2017/2/15-17

3-11 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

(1) 特許 8件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	西野秀和	東レ株式会社 化成製品研究所	高純度2層CNT透明導電PETフィルム開発	カーボンナノチューブ・グラフェン応用研究最前線、 p. 194	2016年 9月

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	西野秀和	東レ株式会社 化成製品研究所	2層CNTの純度分析と高純度化	日本化学会 第95春期年会	2015年 3月
2	本田史郎	東レ株式会社 化成製品研究所	カーボンナノチューブとその用途展開	新材料新技術研究会	2016年 1月
3	平井孝佳	東レ株式会社 化成製品研究所	13Cラベル化炭素源を用いた気相流動法によるCNT成長メカニズム解明検討	日本化学会 第96春期年会	2016年 3月
4	今津直樹	東レ株式会社 化成製品研究所	Double-walled carbon nanotube	第65回 高分子討論会	2016年 9月

			transparent conductive film for next generation flexible device		
5	西野秀和	東レ株式会社 化成製品研究所	Development for industrial applications of the single-walled and double-walled carbon nanotubes	CNT25	2016年 11月
6	宮浦健志	東レ株式会社 化成製品研究所	Purity Analysis and Purification of Double-walled Carbon Nanotubes	第52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	2017年 3月

3-12 ①-8 フレキシブル薄膜
「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」
(助成先：株式会社ユーテック)

1) 特許 2件

2) 論文

発表者	Hidetoshi Matsumoto ^{a, **} , Shuji Tsuruoka ^{b, *} , Yasuhiko Hayashi ^{c, d} , Koji Abe ^e , Kenjiro Hata ^e , Shaoling Zhang ^a , Yoshitaka Saito ^a , Motohiro Aiba ^a , Tomoharu Tokunaga ^f , Toru Iijima ^g , Takuma Hayashi ^g , Hirotaka Inoue ^c , Gehan A. J. Amaratunga ^{g, h}
所属	a Tokyo Institute of Technology b Shinshu University c Okayama University d Tokyo Institute of Technology e YOUTEC Co., Ltd. f Nagoya University g University of Cambridge h Sri Lanka Institute of Nanotechnology (SLINTEC)
タイトル	Water transport phenomena through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube array
発表誌名、ページ番号	Carbon 120 (2017) 358-365
発表年月日	2017年5月8日

3-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

(1) 特許 2 件

(2) 論文

なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	山根一馬、 笹川貴子 荻須謙二他	戸田工業 北見工業 大学	マリモ状多層 CNT-Si 複合材料の粉体 における充放電処理とその特性	電池討論会 2015	2015/11 /11-13
	K. Ogisu 、 K. Yamane et al.	TODA KOGYO CORP.	P1-0185 First Lithiation/Delithiation treatment On Agglomerated Nano-Si Particles Modified by MWCNT and its Characterisation	IMLB2016	2016/6/20

3-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 特許 8 件

(2) 論文(抜粋)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima	TUSY	Development of Ethenetetrathiolate Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Cellulose Acetate and Semiconductor Nanomaterials	Jpn. J. Appl. Phys. , 55 (2S), 02BB02/1- 02BB07/5 (2016)	

2	K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima	TUSY	Dispersion of Carbon Nanotubes by Poly(Ni-ethenetetrathiolate) for Organic Thermoelectric Hybrid Materials	Jpn. J. Appl. Phys., 55(2S),	
3	K. Oshima, Shiraishi, and N. Toshima, etc	TUSY	Hybrid-type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter	J. Electronic Mater	
4	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, etc		Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics	Synthetic Metals, published on line (2016), 2016.12.019	
5	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, etc		Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics	Synthetic Metals, 225, 81-85 (2017)	

(3) 外部発表（国内のみ：抜粋）

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	CNTとnPETTとを含有する有機熱電フィルムの熱電特性における溶媒処理効果	日本化学会第96春季年会	2016年3月24日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	有機ハイブリッド熱電材料におけるPdナノ粒子によるCNTの分散化	日本化学会第96春季年会	2016年3月24日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	高分子錯体/カーボンナノチューブ/耐熱性高分子から成る有機・無機ハイブリッド熱電変換材料	第13回日本熱電学会学術講演会	2016年9月6日

	岡本 和也, 阿武 宏明	TUSY	AC 法による有機熱電材料膜の面内熱伝導率評価,	第 13 回 日本熱電学会 学術講演会	2016 年 9 月 6 日
	岡本 和也, 阿武 宏明	TUSY	有機熱電材料膜における熱伝導率の異方性評価	平成 28 年度秋季大会 (第 118 回講演大会)	2016 年 11 月 10 日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸 嶋直樹, ら	TUSY	キャリア移動を促進する導電性ナノ粒子を用いた有機ハイブリッド熱電材料の開発	日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2016	2016 年 11 月 14 日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸 嶋直樹, ら	TUSY	パラジウムナノ粒子担持カーボンナノチューブを用いた有機/無機ハイブリッド熱電変換材料の開発	日本化学会第 97 春季年 会	2017 年 3 月 16 日

3-17 ①-11 大量生産技術

「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 特許 1 件

3-19 ①-11 大量生産技術

「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

(助成先：株式会社日本触媒)

(1) 特許 6 件

(2) 論文 該当なし。

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	株式会社日 本触媒		酸化グラフェン系材 料の量産試作に成功	プレスリリース (NEDO、 岡山大と共同リリース)	2017 年 2 月 9 日
2	株式会社日		2 次元ナノカーボン	nano tech 2017 (NEDO ブ	2017 年 2 月

	本触媒		材料 酸化グラフェ ンの大量合成に目途	ース)	15~17日
3	株式会社日 本触媒		酸化グラフェン	新機能性材料展 2017 (自社ブース)	2017年2月 15~17日

3-20 ①-11 大量生産技術

「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1			三菱製紙、カーボン ナノチューブを液体 に均一分散	日経産業新聞	2016/1/7

3-21 ①-11 大量生産技術

「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	Carbon Nanotubes Dispersed Coating System and its Applications	IWAM(International Workshop on Advanced Materials)	2017年2月 21日
2	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	カップ積層型 CNT とそ の展開	ナノカーボン実用化推 進研究会	2017年2月 28日
3	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	Cup Stacked Carbon Nano Tubes and its applications	NACE International Tokyo Japan Section 創立 10 周年記念技術交 流会	2017年8月 18日