

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5111324号
(P5111324)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl. F I
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 520
CO1B 31/02 (2006.01) CO1B 31/02 101F

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-262653 (P2008-262653)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成20年10月9日(2008.10.9)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(65) 公開番号	特開2010-91844 (P2010-91844A)	(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(43) 公開日	平成22年4月22日(2010.4.22)	(72) 発明者	松井 淳 宮城県仙台市青葉区中山4丁目18-1-404
審査請求日	平成23年9月29日(2011.9.29)	(72) 発明者	宮下 徳治 宮城県仙台市太白区茂庭台3-16-27
		(72) 発明者	折笠 広典 宮城県仙台市若林区南材木町3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ配向膜の作製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と低分子アルコールとの混合溶媒に長さが0.5~10μmのカーボンナノチューブを溶解させた溶液を用意し、この溶液に2つの電極をその間隔が0.5~2.0cmとなるように浸漬し、該2電極間に1~50kHzで1~5kV/cmの交流電圧を印加し、その後、該溶液に基板を浸漬した後に引き上げて溶媒を乾燥させることから成る、その上に配向したカーボンナノチューブのみが存在するカーボンナノチューブ配向膜の作製法。

【請求項2】

請求項1の各工程を複数回繰り返すことにより、その上に高密度の配向したカーボンナノチューブのみが存在するカーボンナノチューブ配向膜の作製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、その表面上にカーボンナノチューブ(以下「CNT」という。)を配向させた基板を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1軸方向に配向した構造を有し、かつ配向方向に電気伝導度を有する基板は液晶用の電極基板として用いることができる。一般的に液晶用の電極としてはITO透明電極上にポリイミドを塗布しこれをラビングによって配向させたものが用いられる。この場合ラビン

グにより生じるチリや静電気の発生が素子の破壊の原因となる場合がある。電極基板そのものが配向性を有しておれば、ラビング処理の必要がないため、素子破壊を防ぐことができる。そのための方法として、数 μm 幅の電極間隔に交流電場を印加することで電極間隔をつなぐようにCNTを配向させる手法が報告されている(特許文献1)。また、CNTの分散を向上させるためにアルコール水溶液が有効であることが知られている(特許文献2)。

【0003】

【特許文献1】特開2004-71654

【特許文献2】特開2005-324999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、この方法(特許文献1)では電極間を橋渡しするようにCNTの凝集体が形成させるため、基板上には配向したCNTだけでなく配向用使用する電極が存在するため、電極の透明性、基板の配向性が失われる。また、CNT配向膜を作製するためにはあらかじめ基板上に配向用の電極を作製する必要があり、そのため高価でありかつ大量に生産することが困難である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、CNT分散溶液に電極を挿入しそれに交流電圧を印加すると、その電場に沿って分散液中でCNTが整列することを利用して、電極間の距離を cm オーダーにすると共に、交流電圧の周波数を特定の低周波数範囲に設定し、その電極間に基板を浸して引き上げることにより、基板上にCNTのみからなる均一で配向した薄膜を大面積で構築することが出来ることを見出した。

即ち、本発明は、水と低分子アルコールとの混合溶媒に長さが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを溶解させた溶液を用意し、この溶液に2つの電極をその間隔が $0.5 \sim 2.0 \text{cm}$ となるように浸漬し、該2電極間に $1 \sim 50 \text{kHz}$ で $1 \sim 5 \text{kV/cm}$ の交流電圧を印加し、その後、該溶液に基板を浸漬した後に引き上げて溶媒を乾燥させることから成る、その上に配向したカーボンナノチューブのみが存在するカーボンナノチューブ配向膜の作製法である。

【発明の効果】

【0006】

本願発明の方法は、簡便且つ効率的であり、また水やエタノールという一般的な溶媒を用いているため、ガラス基板だけでなくプラスチック基板などへ一方向に配向したカーボンナノチューブを集積化できる。また、転写の操作を繰り返し行うことでカーボンナノチューブの量も増加させることが可能である。

本願発明の方法により形成されるカーボンナノチューブ膜は均一でその厚さがカーボンナノチューブ数本からなるため、透明性が高く、可視光透過率が 80% 以上である。透明電極としての応用やラビングフリーの液晶配向用電極として用いることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本願発明の方法を段階を追って説明する。

(1)まず、水と低分子アルコールとの混合溶媒にCNTを溶解させた溶液を用意する。溶媒は水と低分子アルコールとの混合溶液である。低分子アルコールは、炭素数が $1 \sim 3$ のアルコールをいい、好ましくはメタノールやエタノールが挙げられる。混合溶液中の低分子アルコールの割合は、 $5 \sim 20$ 容積%であることが好ましい。

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素のみからなる中空構造で分岐の少ない炭素系繊維をいう。CNTはsingle-walledでもmulti-walledでもよい。このCNTのサイズは、通常平均直径 $1 \sim 50 \text{nm}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \text{nm}$ 、平均長径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好

10

20

30

40

50

ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

CNTを溶媒に十分に分散させることが好ましく、そのためCNT表面に水酸基やカルボン酸基等の親水基を付与してもよく、また溶媒にドデシルスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤を混合してミセル化により分散してもよい。

溶媒中のCNTの濃度は $1 \sim 10 \text{mg/L}$ である。

CNTを溶媒中に均一に溶解させるために、超音波処理、攪拌処理等の処理を行ってもよい。

【0008】

(2)次に、この溶液に2つの電極を浸漬する。

電極としては、金属、ITO(酸化インジウムスズ)等如何なる電極を用いてもよい。また電圧印加装置は一般的なものでよい。電極の形状は平板状が好ましい。

(3)この2電極間に交流電圧を印加する。この交流電圧の周波数は $1 \text{kHz} \sim 50 \text{kHz}$ 、好ましくは $10 \sim 20 \text{kHz}$ である。交流電圧の周波数が 1kHz より小さいと、電極基板上に凝集する。電圧は 1kV/cm 以上、好ましくは $1 \sim 2 \text{kV/cm}$ である。電圧が 1kV/cm より小さいと、配向性が悪くなる。

このとき溶媒の温度は $10 \sim 30$ 、好ましくは室温である。交流電圧の印加により溶媒中のCNTは電場の方向に沿って整列する。

(4)その後、該溶液に基板を浸漬した後に引き上げる。この基板の材質に制限はなく、好ましくはガラスである。引き上げ速度は $1 \sim 2 \text{cm/分}$ 程度が好ましい。

(5)溶媒を乾燥させる。乾燥手段に特に制限はない。溶媒が除去された結果、基板上にCNTが配向し、CNTの薄膜が形成される。その厚さは通常 $1 \sim 30 \text{nm}$ である。

本願発明の方法により、このような大面積の基板上にCNTが配向した薄膜を形成させることが初めて可能になった。

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

【実施例1】

【0009】

まず、鋳型法(特開2006-282468)によりカーボンナノチューブ(multi-walled CNT)を合成した。

5cm 四方のアルミニウム基板2枚を 5cm 離して $20 \text{wt}\%$ の濃硫酸水溶液につけ 10 、 20V 、 571sec で陽極酸化した。陽極酸化により直径が $10 \sim 20 \text{nm}$ 、長さが $10 \mu\text{m}$ の一次元細孔を有する多孔質アルミナ鋳型を得た。このアルミナ鋳型に濃度 $20 \text{vol}\%$ のアセチレンガスを 600 にて2時間流入させて炭素を鋳型に堆積させた。続いてこの基板に酸素プラズマ処理を施し表面に堆積した炭素を選択的に取り除き、 3mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に基板を浸して、基板を溶解させ、水溶液をろ過し、遠心分離による洗浄を繰り返して、水分散性のCNTを得た。得られたCNTを透過型電子顕微鏡にて観察したところ、直径は $10 \sim 20 \text{nm}$ 、長さは約 $10 \mu\text{m}$ であった。

【0010】

次に、ガラス基板上にこのCNTを整列させた。用いた装置の概略を図1に示す。

CNTの水分散液(5mg/L)に体積分率で $10 \text{vol}\%$ のエタノールを加えた。

続いて2枚のITO電極(幅 1.5cm 、長さ 6cm)とガラス基板(幅 1.5cm 、長さ 3cm)をこの分散液に挿入した。2枚のITO電極の距離は 2cm とした。次に、室温で、電極間に 20kHz 、 2kV/cm の交流電場を3分間印加した後、電場を印加しながらガラス基板を 10mm/分 で引き上げた。

このガラス基板をAFM測定器(SII社製、SPA-400)により観測した。

図2は以上の実験条件でガラス基板に転写したCNTのAFM像を(a) $50 \mu\text{m}^2$ と(b) $25 \mu\text{m}^2$ 範囲で測定したAFM像を示す。図2内の矢印は基板の引き上げ方向である。図3は図2の基板の断面高さを示す。Z1とZ2はAFMから求められるCNT膜の断面高さであり、その差分Zは膜厚を示す。

また図4は図2において基板引き上げ方向を 0° とした時のCNTの配向分布である。

この分布図より基板の浸漬方向を 0° とすると、約60%のCNTが $0^\circ \sim 30^\circ$ の方向に配向していることがわかる。

その結果CNTが凝集することなく一方向に配向していることが確認された。また、膜厚は10~30nmであり、これは用いたCNTの直径(10~20nm)の1~3倍であった。このことからこの膜がCNT数本からなる均一な超薄膜であることが示された。

【実施例2】

【0011】

実施例1の操作で配向したCNTが転写されたガラス基板を用いて、実施例1と同様の操作でこの基板の上にCNTを吸着させた。図5は以上の実験条件でガラス基板に転写したCNTのAFM像であり、矢印は基板引き上げ方向を示す。図6はこの基板の断面像を示す。Z1とZ2はAFMから求められるCNT膜の断面高さであり、その差分Zは膜厚を示す。その結果、1度目の操作で形成させたCNT配向膜と2度目の操作で形成させたCNT配向膜の膜厚の変化がなく密度が増加していることが確認された。このとき膜密度は60%程度であった。

以上のように2度CNTを吸着させてガラス基板の上に転写した配向CNT(図6)の伝導度を測定した。配向したCNTが吸着しているガラス基板の上に、配向方向と平行方向および配向方向と垂直方向に金電極を蒸着し(電極幅1mm, 電極間隔20 μ m)測定を行った。図7はその模式図を示す。図8はその電流-電圧特性を示す。その結果、配向方向とそれに対して垂直の方向の伝導度の差は5倍であった。

【0012】

本実施例で用いたCNTの吸光度は波長400nmで0.006/1nmであることが分かっているので(Journal of Materials Chemistry "Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin films using a liquid-liquid interface", 2007, vol 17 pp3806-3811)、2度CNTを吸着させた基板の400nmでの透過率は80%程度であることが求められた。400nm~700nmの波長において吸光度は400nmが最も強いため、これより、配向膜が可視光において80%以上の透過性を有することを示している。

【産業上の利用可能性】

【0013】

本発明は絶縁体基板の上に配向したCNTの薄膜を作製するものである。この膜はCNT数本の膜厚であるため透明電極、液晶配向電極としての応用が期待できる。また転写する基板にポリマーを用いることによりフレキシブルな電極として用いることも可能となり、EL素子や太陽電池などの光電変換膜などへの展開も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】電場配向膜製作装置の模式図を示す図である。

【図2】基板に転写されたmulti-walled CNTのAFM像を示す図である。矢印は基板引き上げ方向を示す。

【図3】CNTが転写された基板の断面像を示す図である。

【図4】図3のAFM像から求めたmulti-walled CNTの配向分布を示す図である。

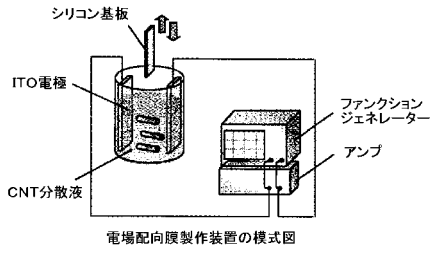
【図5】基板への転写を二回繰り返して作製したCNT膜のAFM像を示す図である。矢印は基板引き上げ方向を示す。

【図6】CNTが転写された基板の断面像を示す図である。

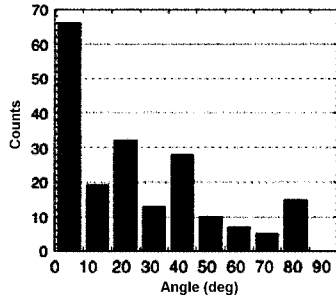
【図7】CNT配向膜の伝導度測定法を示す図である。(a)は配向方向、(b)は配向と垂直な方向の伝導度測定法を示す。

【図8】CNT配向膜の伝導度異方性を示す図である。

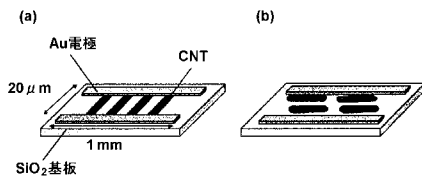
【 図 1 】



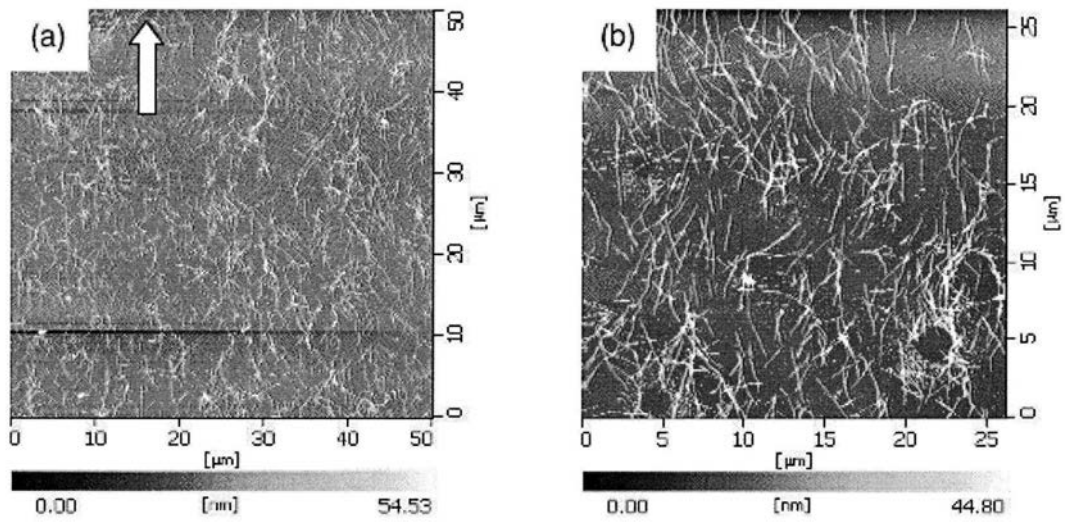
【 図 4 】



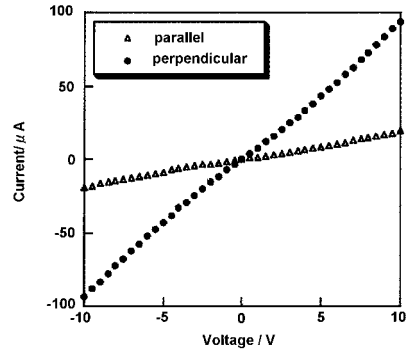
【 図 7 】



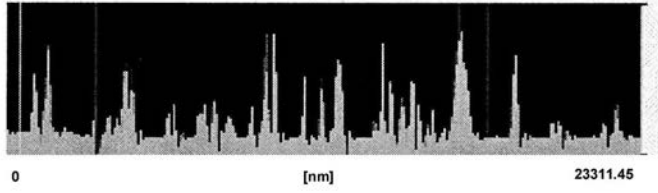
【 図 2 】



【 図 8 】

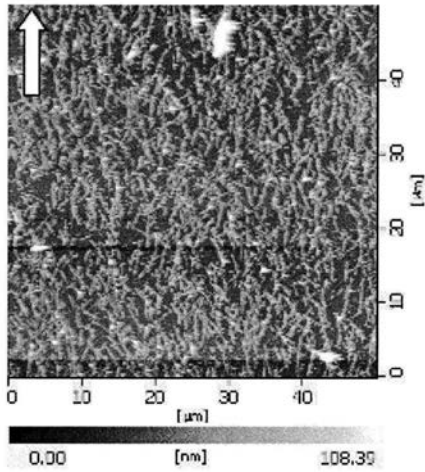


【 3 】

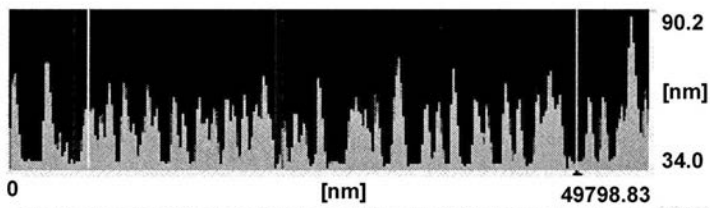


	Z1[nm]	Z2[nm]	ΔZ [nm]
■	15.02	27.62	11.00
■	17.26	33.83	16.56
■	45.14	16.20	29.05

【 5 】



【 6 】



	Z1[nm]	Z2[nm]	ΔZ [nm]
■	36.15	58.69	22.54
■	38.39	57.91	19.53
■	37.81	67.26	29.44

フロントページの続き

(72)発明者 京谷 隆
宮城県名取市ゆりが丘3 - 15 - 3

審査官 山口 裕之

(56)参考文献 特開2007 - 122057 (JP, A)
特開2008 - 003606 (JP, A)
Joette M. Russell, "Alignment of nematic liquid crystals using carbon nanotube films"
, thin solid films, 2005年10月12日, Vol. 509, pp. 53-57

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337