

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 2月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社インキュベーション・アライアンス

目 次

第1章	研究開発の概要（（（ページ数を再確認のこと）））	
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	・・・ 3
1-1-1	研究開発の背景	
1-1-2	研究開発の目的	
1-1-3	研究開発の目標	
1-2	研究体制	・・・ 4
1-2-1	研究組織及び管理体制	
1-2-2	管理員及び研究員	
1-2-3	研究者氏名・研究主担当	
1-3	成果概要（平成24年度）	・・・ 6
1-4	プロジェクト担当窓口	・・・ 9
第2章	グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発	・・・ 9
2-1	【①】数層グラフェンの積層数の低減	・・・ 9
2-1-1	研究内容	
2-2	【②】グラフェンの構造解析技術の検討	・・・ 10
2-2-1	研究内容	
2-3	【③】ウエットプロセスによる成膜および成形技術の開発	・・・ 11
2-3-1	研究内容	
	【③-1】グラフェンの分散性の向上	
	【③-2】コーティングプロセスの最適化	
	【③-3】グラフェン/樹脂複合コーティング材の試作	
	【③-4】ドーピングの検討	
	【③-5】グラフェンチューブによる導電パス形成の促進	
2-4	【④】グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価	・・・ 20
2-4-1	研究内容	
	【④-1】グラフェン、グラフェンチューブ自体の評価	
	【④-2】透明導電フィルム、樹脂成型品の評価	
最終章	全体総括	・・・ 24
3-1	研究開発成果	・・・ 24
3-2	研究開発後の課題・事業化展開	・・・ 24

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

(15) 高機能化学合成に係る技術 1) 情報家電に関する事項

川下製造業者の抱える課題及び要請（ニーズ）

イ．ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化

従来よりフレキシブルなエレクトロニクス製品の市場ニーズが注目されていたが、Samsung は主力の携帯端末 GALAXY で、2012 年中に折り曲げられる製品を商品化し、有機 EL ディスプレイの保護のためにグラフェンを採用する計画を発表した。このように、ウェアラブル（身につけられる、柔軟な意味）なデバイスへの市場ニーズが具体的に高まりつつあり、柔軟な透明導電フィルムの必要性が具体化している。

グラフェンは炭素六角網面から構成されるシート状の結晶性炭素であり、グラファイトや一般的な炭素材料の基本構造である。平成 22 年 10 月には、英国マンチェスター大学のノボゼルフ、ガイムらがグラフェンを黒鉛（グラファイト）から抽出し、その優れた特性を評価した功績からノーベル物理学賞を受賞した。これ以降、グラフェンの持つ優れた材料特性に関する研究開発が世界中で活発におこなわれており、概ね平成 28 年頃の本格実用時期に向けたアプリケーション開発も活発化してきている。

一方で、グラフェンを工業的に安定かつ大量に製造することは難しく、従来の方法は実験的な手法に止まっている。このような状況下、(株)インキュベーション・アライアンスは平成 21 年度補正予算事業戦略的基盤技術高度化支援事業において、高速 CVD 法（INALA）によるグラフェンの大量合成に世界で初めて成功し、その後の継続的研究開発においてグラフェンフラワーおよびグラフェンチューブとして商品化した。商品化したグラフェン製品は世界中の研究開発機関に研究開発用原料として販売しているが、事業化を推進するためにはその有望用途での加工方法の確立が急務であることが、テストマーケティング活動からも明らかとなった。

グラフェンは従来の炭素材料とは異なり、そのファンデアワールス力による凝集を回避して他材料と複合化する必要があり、従来の加工方法をそのまま適用しても、その優れた特性を発現できない。従って、各アプリケーション分野での要求特性に応じた、加工方法の研究開発が必用であり、量産性が高でプロセスコストが安価な方法の確立が必用である。欧州、米国、韓国、中国においてもこれらの研究開発に対して、長期的に国家予算を投じている。我が国においては、高速 CVD 方により大量生産が可能なグラフェンフラワーおよびグラフェンチューブを活用し、世界に先駆けてその加工方法を確立する必要がある。

1-1-2 研究開発の目的

ウェアラブル（柔軟で身につけられる）なスマートフォンなどの携帯端末の実用化が具体化しつつあり、柔軟性に優れ、透明性と高電気伝導性を兼ね備えたグラフェンの実用化が期待されている。しかしながら、これまでの作成方法ではバッチ式のため生産性が低い、多量の酸・有機溶媒廃液の発生、猛毒な薬剤の使用、1000℃の熱処理が必要などの課題により実用化にいたっていない。そこで、本研究開発ではグラフェンの持つファンデアワールス力により、直接 PET 樹脂フィルムにウエットコーティングする技術およびバインダーを添加した汎用的加工技術を開発する。これによりグラフェン/PET 透明導電フィルムを製造するためのコーティング液、ロールツーロールの低コスト生産方法、生産設備、各種解析技術を、製品およびサービスとして提供可能にする。

具体的には、高速 CVD 法で合成できるグラフェンフラワー、グラフェンチューブの透明導電材料としての構造の最適化、ウエットコーティング液としての均一性・分散性の向上、最適なウエットコーティングメカニズムの把握、基材および素材の表面改質による密着性の向上、コーティング直後の加圧方法の最適化、ドーピングによる電気伝導性の向上、それらを実現するための素材の解析方法の検討等に取り組む。

1-1-3 研究開発の目標

各項目のタイトルおよびその技術目標をそれぞれ示した。

【①】数層グラフェンの積層数の低減

技術目標：積層数 3 層以下で形状 1 μm 以上を可能にする。

【②】グラフェンの構造解析技術の検討

技術目標：積層数 1~7 層の構造解析、同定技術を確立する。

【③】ウェットプロセスによる成膜および成形技術の開発

技術目標：分散量 0.5mg/ml 以上、成膜温度 100℃以下、成膜速度 5mm/sec 以上にする。

【④】グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価

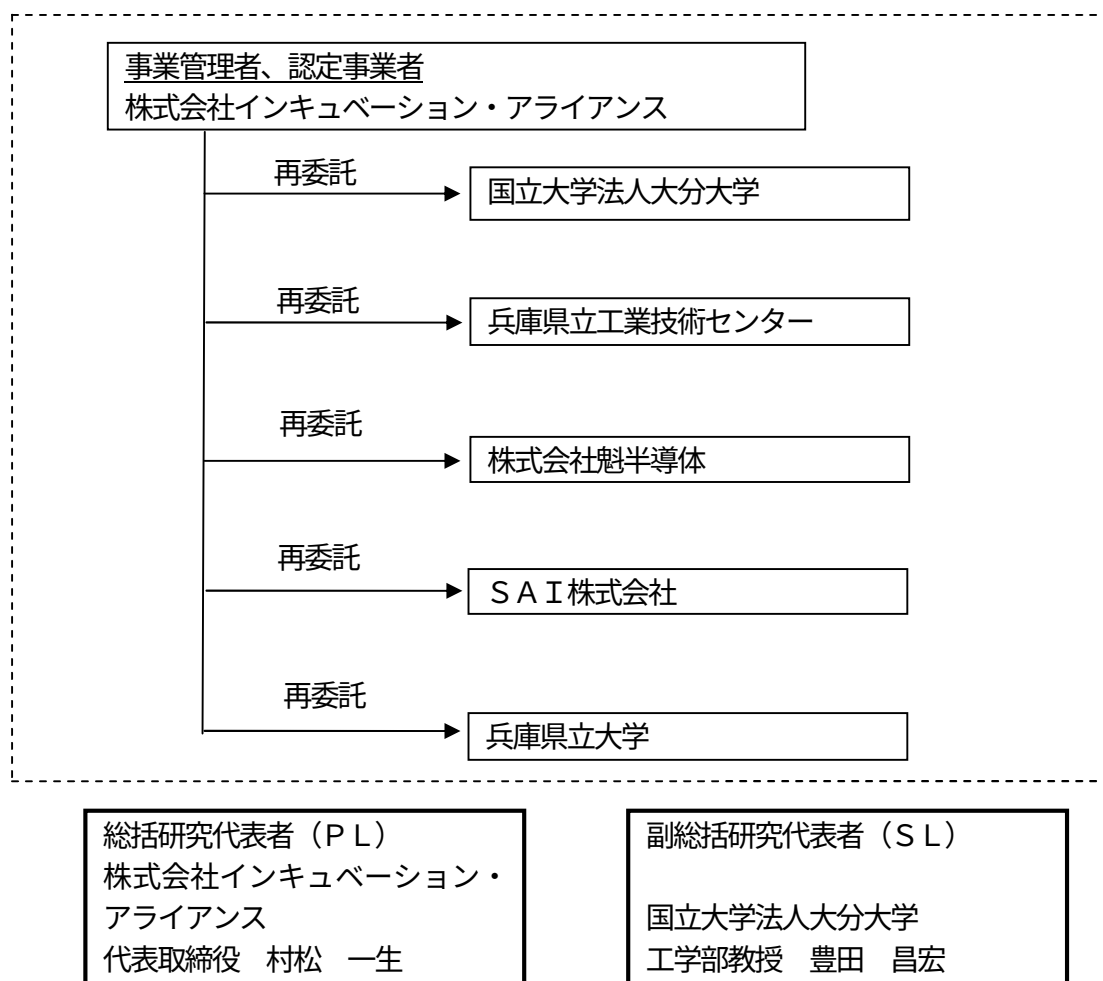
技術目標：抵抗 500 $\Omega/\square$ 未満、光透過性 85%以上、曲率半径 6mm 以下（柔軟性の指標）、熱伝導率 2000W/m・K 以上、引張強度 40MPa 以上、最適なアンダーコート層の形成。

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



1-2-2 管理員及び研究員

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
水田 和夫	業務部長	⑤
高瀬 幸実	業務部 経理課	⑤

1-2-3 研究者氏名・研究主担当

②研究員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
村松 一生	代表取締役 兼 開発部長	①、②、③-4、 ④-1、④-2
芦田 秀雄	開発部 シニアマネージャー	①、③-1～5
須谷 康一	開発部 主幹	③-1、③-2、③-5
佐々木 貴博	開発部 主幹	③-2、③-3、③-5
森田 浩太郎	開発部 主幹	①、③-4、③-5

【再委託先】※研究員のみ

国立大学法人 大分大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
豊田 昌宏	工学部 応用化学科 教授	②
新井 保彦	工学部 応用化学科 技官	②

兵庫県立工業技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
福住 正文	材料技術部 主任研究員	④-2

株式会社魁半導体

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
田口 貢士	代表取締役	③-1、③-2
山崎 光生	新規事業部 本部長	③-1、③-2
北川 貴之	技術部 研究員	③-1、③-2

S A I 株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
鈴木 健司	代表取締役	②
今吉 憲幸	取締役兼技術開発部長	②

兵庫県立大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
生津 資大	工学研究科 機械系工学専攻 機械知能工学部門 准教授	④-1

1-3 成果概要（平成24年度）

【①】数層グラフェンの積層数の低減

高速 CVD 反応の温度、圧力、処理時間を制御することによって、グラフェンの厚みが 1 層から 10 層まで、さらに 1 辺が 10nm から 50000nm の範囲で、グラフェンを選択的に製造することが可能になった。出発原料である有機物について、合成原料、天然原料について、グラフェンの生成比率を高めるための、分子構造、モフォロジーを検討し、分散液として抽出しやすい三次元構造（低い閉気孔率）のグラフェンを製造することが可能になった。銅箔、六方晶 SiC、サファイヤ、SiC/Si、アモルファスカーボン基板を使用した高速 CVD 方によるエピタキシャルグラフェンの成膜試験を実施し、グラフェンと同様の結晶構造をもつ六方晶 SiC、サファイヤではエピタキシャルに、アモルファスカーボン基板では基板面に対してグラフェン C 軸が水平方向に成長した薄膜を得ることができた。これにより、グラフェン結晶の成長に係るメカニズムが明確になるとともに、六方晶 SiC 表面に成長したグラフェン膜では $20\Omega/\square$ 、光特性 98%（SiC 基板を 100%と仮定した場合）の優れた透明導電性をもつ膜が得られた。

【②】グラフェンの構造解析技術の検討

高分解能 TEM による構造解析技術を検討し、C 軸方向の格子像および AB 面での炭素原子の配列を直接的に観察できるようになった。これによりグラフェンの積層数、転位、五員環、七員環などの結晶欠陥が直接的に評価できるようになった。またラマン分光スペクトルにおける、2D/G ピーク比によるグラフェン積層数評価、G/D ピーク比によるグラフェン結晶性評価との相関、整合性を議論できるようになった。放射光を用いた粉末 X 線回折測定方法の最適化を行い、高精度の面間隔を得た。積層数の異なるグラフェンフラワーのピーク形状およびピーク強度から、積層数の目安となるピーク強度比を得ることができた。これらはグラフェン積層数、結晶性のより精度の良い評価方法として適用できる可能性があり、今後との更なる検討課題が抽出できた。分散液を直接測定するため、液体循環型フローセルを設計・製作し測定に用いた。世界最強レベルである BL41XU で測定（粉末測定条件の最適化を完了）を行ったが、分散媒による散乱が予想より強く、分散液のままグラフェンによる回折を観測するに至らなかった。分散液を濃縮した試料を測定するための試料ホルダーを設計・製作し測定に用いた。濃縮した状態での粉末 X 線回折はバルク状のものと概ね同じと考えられた。

【③】ウェットプロセスによる成膜および成形技術の開発

【③-1】グラフェンの分散性の向上

グラフェンフラワーのウェットでの予備粉碎条件、ウェットでの機械的粉碎条件、超音波処理条件、遠心分離条件を最適化した。水系分散液ではグラフェンに適した界面活性剤の検討をおこない、アルキル鎖長さと疎水性バランスパラメータを尺度に最適構造を決定することができた。また、高分子系界面（ダイマー）の検討により、IPA 等の有機溶剤で界面活性剤添加の効果を確認できた。この結果、従来は 0.05mg/ml と低濃度であったが、従来比 200 倍の 10mg/ml (1wt%) の高濃度分散液を安定的に製造することが可能になった。液中型大気圧プラズマ装置の試作を行い、目的とする液中でのプラズマ処理を行うことができる装置を開発できた。この液中型大気圧プラズマ装置を用いることによって、これまで分散することができなかった純水にグラフェンを分散させることができ、その分散量も目標値である 0.5mg/ml を達成することができた。

【③-2】コーティングプロセスの最適化

PET 等の基材に対して大気圧プラズマ処理を行い、その表面の改質状態を X 線光電子分光測定法 (XPS) により確認したところ、窒化物の形成や酸素と結合した炭素が増加していた。炭素と酸素の比を比べるとその量は溶媒によるバッチシステムによる洗浄とプラズマ処理による洗浄と差がないことから、両者の洗浄効果と同程度であることがわかり、大気圧プラズマによるロールツーロール処理が可能であることが判明した。

2 流体スプレーコーティングを用い、グラフェン分散液のコーティングを試みたが、この方式では液滴径の制御ができないこと、着地率が低い、すなわち投入量に対し、コーティングされた量が少ないこ

と、着地率の低さをカバーするためにコート量を増加させると凝集が発生してしまうことにより、目標とするコーティング膜を得ることができなかった。

1 流体コーティングの内、液滴の突出量の制御、基材加熱温度、突出の時間制御を行うにあたり、超微量突出方式が最適であった。種々の突出条件を検討した結果、1 滴あたり 70nL の液滴を制御よく突出することができた。この超微量突出方式を用いてグラフェンフラワー、グラフェンチューブをコーティングすることが可能であった。得られたグラフェンフラワーのコーティングでは、グラフェンフラワーは FE-SEM では確認できないほど、PET 上に薄く貼り付けられていた。

【③-3】グラフェン/樹脂複合コーティング材の試作

グラビア印刷、バーコーティング、スクリーン印刷などの一般的なウエットコーティングプロセスが適用できるように、グラフェンおよびグラフェンチューブの有機溶剤中での樹脂成分との複合化に取り組んだ。グラフェン（フラワー・チューブ）に樹脂（バインダー）を混合することによって、分散性の向上、基板との相互作用、パス形成の補助などの機能追加が考えられた。このインクを用いて、成膜温度は 80°C、成膜速度は 5mm/sec の条件で試作を行ったところ、抵抗は 300Ω/□、光透過性は 88%であり、各項目ともに技術目標を達成することができた。

【③-4】ドーピングの検討

i) ドナー型インターカレーション

真空度 10^{-5} Torr の真空ラインを設置し、アルカリ金属、アルカリ土類金属とグラフェンの二元系およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機分子、グラフェンの三元系の電荷供与（ドナー型）錯体の合成方法の検討をおこなった。グラフェンに配位あるいはインターカレーションさせるための触媒として種々検討の結果、ベンゾフェノンが比較的に空気中での安定性が高く、好適に使用できることを確認した。これにより、テトラヒドロフラン（脱水）中で、Na-グラフェン、Na-グラフェン-テトラヒドロフラン錯体を形成することに成功したが、空気中においては失活し、実際のウエットコーティングプロセスに適用するには至らなかった。これらの錯体はテトラヒドロフラン中では青色および黄色を呈し、Na よりグラフェンに電荷が移動していることを裏付けている。

空気中での安定性を高めるための有機系電荷供与錯体についての検討をおこない、テトラチアフルバミン（TTF）系錯体としてテトラチアフルバミン、エチレンジオテトラチアフルバミン、とアセトニトリル混合物を作製した。この混合物とグラフェンおよびグラフェンチューブの複合化方法については今後の検討課題となった。

ii) アクセプター型インターカレーション

グラフェンへのアクセプター型ドーピングの効果を確認するために、まずは GIC（黒鉛層間化合物）の形成について従来黒鉛材料との比較をおこなった。グラフェンフラワーをホストとして場合には、硝酸系、硫酸系いずれの場合も黒鉛材料に比較すると明確なインターカレーションは生じない。また、グラフェンフラワーを強制的に高温処理し黒鉛化させた場合には、インターカレーションが促進されることが確認できた。これにより、グラフェン積層数が少ないグラフェンフラワー、およびグラフェンチューブでは、正イオン化したグラフェンおよびグラフェンチューブと負イオン化した電荷受容性分子による配向型のドーピングを指向すべきであり、必ずしもグラフェン層間へのインターカレーションが必須とされないことが示唆された。

電荷受容性分子による配向型ドーピングとしては、アニオン系界面活性剤、ルイス酸、ハロゲン系化合物、塩化物系化合物などに類型できるが、これらの最適化と実際のウエットコーティングへの摘要については今後の検討課題となった。

【③-5】グラフェンチューブによる導電パス形成の促進

高速 CVD 法において予め仮焼原料に遷移金属系触媒を添加することによりカーボンナノチューブの一種型であるグラフェンチューブを合成することができる。従来は、速速 CVD 法により、太径ながらグラフェン積層数の薄い特殊な形態のチューブが生成することが判明したものの、グラフェン積層が進行したところ、いわゆるカーボンナノファイバーが同時に生成し、その収率が低いことが課題であった。

触媒添加方法として予め原料樹脂中に遷移金属錯体を固溶させる手法の確立に取り組み、概ね触媒サ

イズを 100nm 未満に制御することにより選択的にグラフェンチューブを合成できることを確認した。また原料樹脂中への遷移金属錯体の固溶方法を詳細に検討することにより、再現性よく触媒サイズを制御し、グラフェンチューブの生成比率を従来の 40%程度から 90%以上に高めることに成功した。高速 CVD 条件の検討により、グラフェンチューブの長さを 10 μ m 未満、50 μ m 未満、100 μ m 未満に、その積層数を 10 層未満、5 層未満に層別し、制御して合成することが可能になった。これにより微量突出方式のウェットコーティングに適用可能な、精細なグラフェンチューブを合成することが可能になった。

グラフェンチューブ、グラフェンフラワー、 π 共役系樹脂、電荷受容性分子と複合化することにより開発目標としていた 500 Ω /□未満の表面抵抗、85%以上の光透過性を発現できるコーティング膜をロールツーロール方式にて連続塗工できることが明らかになった。

【④】グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価

【④-1】グラフェン、グラフェンチューブ自体の評価

グラフェン自体の機械物性を定量計測するため、MEMS 技術を用いた引張デバイスを設計・開発した。自立グラフェン引張試験片に引張試験を実施した結果、グラフェンの応力-ひずみ関係は、典型的な延性材料のような非線形であった。加工部や接着部の技術的な問題があるためと考えた。これらの解決は今後の課題である。引張負荷初期の傾きは約 250GPa と低く、アモルファスカーボンに近い値であった。値が低かったことは FIB ダメージ層が必ず形成されたことと判明した。厚さ 3nm 以下のグラフェンシートそのものにダメージを与えることなく如何に上手く引張試験サンプリングする技術を構築するかが今後の課題である。

【④-2】透明導電フィルム、樹脂成型品の評価

(株)インキュベーション・アライアンスにて作製されたコーティングフィルムの各種評価項目の測定を行った。その結果、表面抵抗は 300 Ω /□、光透過性は 88%、静的強度は 200MPa、柔軟性では剥離無しであり、いずれも技術目標に対して十分に達成した。

アンダーコートとして ZnO、SrTiO₃、SiC、BN 薄膜（膜厚 50~60nm）を用い、これらにグラフェンチューブの分散液を滴下した結果、SiC 膜、BN 膜ではエッジ付近では凝集が生じているが全体として分散する傾向にあることがわかった。各種アンダーコートの表面形状と液滴の関係は接触角と表面自由エネルギーで求めることができ、BN 膜では、表面自由エネルギーもこれらの中で最も高く、分散性も高くなったと考えられた。これらのように基板表面の構造や化学状態を調べ、その性質を知ることでグラフェンウェットコーティングをコントロール可能であると推察された。

図 1-3-1 本研究開発における技術目標とその実験値、およびその達成度

項目	技術目標	実験結果	達成度
【①】数層グラフェンの積層数の低減	積層数 3 層以下で形状 1 μ m 以上を可能にする	グラフェンの厚みが 1 層から 10 層まで、さらに 1 辺が 10nm から 50000nm まで作製できた	100%
【②】グラフェンの構造解析技術の検討	積層数 1~7 層の構造解析、同定技術を確立する	TEM 観察法により、グラフェンや黒鉛の積層状態をクリアに観察ができた	100%
【③】ウェットプロセスによる成膜および成形技術の開発	分散量 0.5mg/ml 以上、成膜温度 100 $^{\circ}$ C 以下、成膜速度 5mm/sec 以上にする	分散量 1.7mg/ml 成膜温度 80 $^{\circ}$ C 成膜速度 5mm/sec	100%
【④】グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価	技術目標：抵抗 500 Ω /□未満、光透過性 85%以上、曲率半径 6mm 以下（柔軟性の指標）、熱伝導率 2000W/m $\cdot$ K 以上、引張強度 40MPa 以上、最適なアンダーコート層の形成	表面抵抗 300 Ω /□ 光透過性 88% 静的強度 200MPa 柔軟性では剥離無し BN 膜が最適なアンダーコート層	80%

1-4 プロジェクト担当窓口

管理団体：株式会社インキュベーション・アライアンス

担当：代表取締役 村松一生

住所：神戸市兵庫区和田山通1-2-25 神戸市ものづくり復興工場D-307

電話：078-651-1332、ファックス：078-651-1333

第2章 グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発

2-1 【①】数層グラフェンの積層数の低減

2-1-1 研究内容

グラフェンの形状、積層数を制御し、選択的に高収率で目的とするグラフェン（グラフェンフラワー）を製造することができるよう、下記の検討をおこなった。

- i) 原料有機物の検討
- ii) 原料有機物の仮焼条件の検討
- iii) 原料有機物の形態の検討
- iv) 高速 CVD 処理条件の検討
- iv) 各種基材の検討

各項目についての実施内容を個別に説明する。

i) 原料有機物の検討

高速 CVD 法においては全ての有機物がその原料として使用可能であるが、高速 CVD 処理前の仮焼段階では熱硬化性樹脂を使用することが望ましい。一方で、グラフェン生成の初期段階において、どのような形態で単層グラフェンが生成するかは、原料樹脂毎の分子構造に依存することも予想され、この段階での生成形態が数層化、多層化の後々の成長過程にも影響を与える可能性がある。ここでは、工業的に入手可能で、比較的残炭率の高い樹脂原料を中心にグラフェンフラワーを生成させ、その差異について確認した。

ii) 原料仮焼条件の検討

i) で選定した各種樹脂原料について、100～950℃の範囲で仮焼き条件を変更し、得られたグラフェンフラワーの形態、真密度、見掛け密度の比率より求めた閉気孔率を比較した。グラフェン積層数が少なく、結晶性の高い生成物が得られる場合、真密度は理論密度の $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ に近い値となる。また、生成したグラフェンをグラフェンフラワーから取り出すためには、真密度と見掛け密度が近い値であることが望ましい。従って、ここでは高速 CVD 法により生成するグラフェンフラワーの真密度、見掛け密度がいずれも理論密度の $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ に近づけることを目標とした。

iii) 原料有機物の形態の検討

粉末状の樹脂原料を使用した場合には、グラフェンフラワーの生成が進行すると、相互にグラフェンが干渉し、全体としてバルク状の生成物が得られる。バルク状のグラフェンフラワーからグラフェンを取り出すためには、塊状のグラフェンを、グラフェンどうしが接着、凝集することを回避しながら取り出す必要があるが、溶媒中で実施しても完全に接着、凝集を回避することは難しい。これを解決するために、中空状の形態、織布状の形態など、グラフェンが三次元的な空間を介して成長できる形態について模索した。

iv) 高速 CVD 処理条件の検討

i) ～iii) で実施し仮焼調整した原料について、グラフェンの形状、積層数を制御するための処理温度、圧力、保持時間、昇温速度、昇圧速度の検討をおこなった。また圧力媒体としては主にアルゴン、窒素を使用した。

iv) 各種基材の検討

高速 CVD 法では無基板でグラフェンフラワーを合成できることが特徴であるが、仮焼原料とともに各

種基板を装填することにより、基材表面にグラフェンを形成することも可能である。より大形状のグラフェンを生成すること、および自立グラフェンであるグラフェンフラワーと各種基材表面に成長するグラフェンの生成メカニズムおよび結晶性の比較を行うために、単結晶 6H-SiC、単結晶サファイヤ、SiC/Si、アモルファスカーボン、SiO₂/Si、銅箔基材への成膜を試みた。

1) グラフェンフラワー

原料有機物の検討、原料有機物の仮焼条件の検討、原料有機物の形態の検討、高速 CVD 処理条件の検討の結果、グラフェン積層数、形状について精密に制御が可能になり、積層数が 3 層未満のグラフェンを安定的に製造することが可能になった。図 2-1-1 に 500～1000nm に成長した積層数が 3 層程度のグラフェンフラワー（2L12QS81A）の高分解能 FE-SEM を、図 2-1-2 にラマン分光スペクトルを示した。

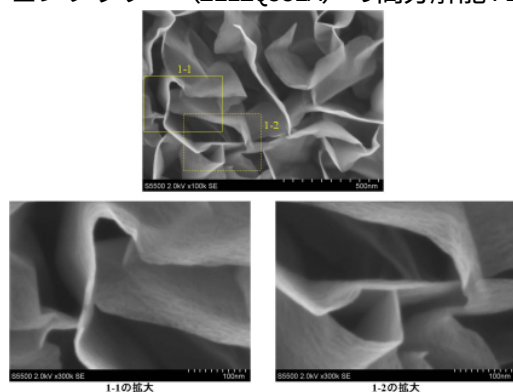


図 2-1-1 2L12QS81A の高分解能 FE-SEM

グラフェン積層数と形状を制御する研究開発結果を図 2-1-3 に図式化して示した。種々の検討結果より、概ね積層数 1～3 層で形状が 100nm 未満、積層数 2～5 層で形状が 1μm 以下、積層数が数層で形状が数μm、積層数が 10 層前後で形状が 10μm 以上に層別して製造することが可能になった。これにより、各種の用途、仕様に対して適切なウェットコーティング用グラフェンフラワーを提供できる目途がついた。

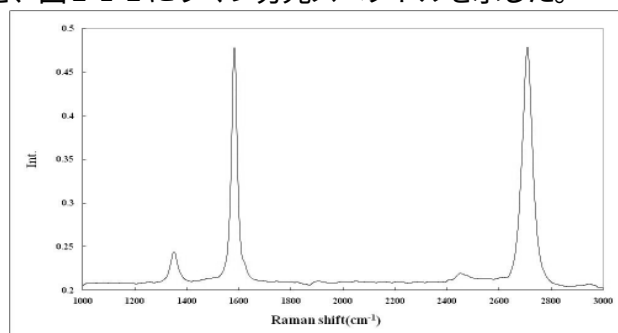


図 2-1-2 2L12QS81A のラマン分光スペクトル
(2D/G ピークより積層数は 3 層未満)

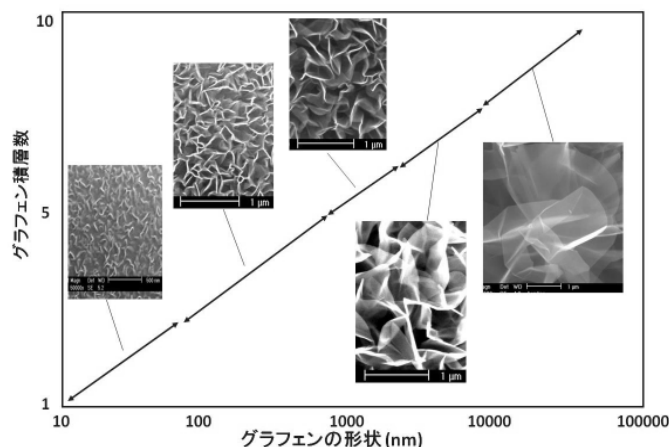


図 2-1-3 グラフェンの積層数と形状の制御

2) 基板への高速 CVD 法の適用

特筆すべき成果として、高速 CVD 法による単結晶 SiC ウエハ (6H) へのグラフェン成膜により、表面抵抗 2Ω/□、光透過性 80%(SiC ウエハを 100%とした場合)の極めて高い透明導電性が得られた。FE-SEM で確認すると、やや厚膜のグラフェンがネットワーク上に成膜されている様子が判る。この手法はドライプロセスでは無いが、グラフェンを基板表面にきちんと貼り付けることができれば、10Ω/□程度の表面抵抗が光透過性を満足させながら実現できることを示唆しており、ウェットコーティング方法の開発においても活用すべき成果である。

2-2 【②】グラフェンの構造解析技術の検討

2-2-1 研究内容

前述した各種グラフェンの試作結果で示したように、①ラマン分光スペクトルにおける D、G、2D の各バンドパラメータのピーク比の解析、②高分解能 FE-TEM による格子像の観察によりグラフェン積層数の構造解析、同定は可能になった。これらに方法は一般的にも活用されている手法であるが、より精度の良い解析技術を模索するために主に放射光を利用した解析技術について詳細に検討した。積層数 1

～7 層の構造解析、同定技術を確立するために、バルク状のグラフェンフラワーおよびグラフェンチューブの粉末 X 線回折図の測定を行った。さらに放射光測定を精度よく実施するための、試料調整技術（極細キャピラリへの充填方法等）の最適化をおこない、測定、解析を行った。使用したバルク状のグラフェンフラワーは積層数の異なる 3 ロットを、グラフェンフラワー分散液は積層数の異なる 3 ロットをグラフェンチューブ分散液は 1 ロットを使用し、これらはインキュベーション・アライアンスより提供された。粉末 X 線回折条件は SPring-8 の 3 つのビームラインを使用した。それぞれの測定条件を図 2-2-1 に示した。

図 2-2-1 SPring-8 のビームラインにおける測定条件

ビームライン	L19B2	BL26B1	BL41XU
波長	1.0 Å、0.71 Å	1.0 Å、0.71 Å	1.0 Å、0.71 Å
露光時間	2 hr	20 min	1.0 min
カメラ距離	286.5 mm	185 mm	90 mm, 150 mm
検出器	デバイシエラ (IP フィルム)	R-AXIS V	MX225HE (Single-Slow mode)

バルク状のグラフェンフラワーおよびグラフェンチューブの粉末 X 線回折図の測定を行った。大型放射光施設 SPring-8 BL19B2 ビームラインを用い測定すると、高角度側の回折強度が弱いため、グラフェンの構造解析用の粉末 X 線回折データとするのは困難であると考えられた。図 2-2-2 のように大型放射光施設 SPring-8 BL41XU ビームラインを用い、粉末 X 線回折測定条件を最適化し、高角度側の SN 比の良好なグラフェンの粉末 X 線回折データ取得することができた。また、グラフェンフラワーの積層数を変えて測定すると、積層数に応じてピーク強度およびピーク形状が変化するのが確認できた。さらに分散液を用いて測定を行った結果、分散状態とバルク状態でグラフェンの構造は概ね同じではないかと推測している。

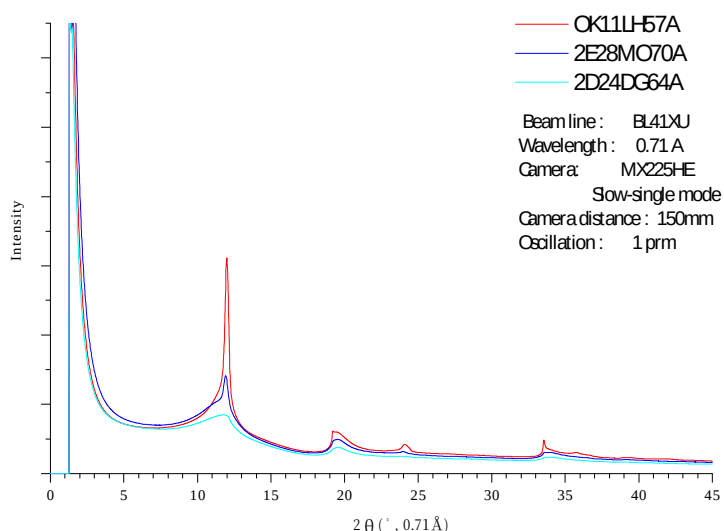


図 2-2-2 バルク状グラフェンフラワーの粉末 X 線回折図 (BL41XU)

2-3 【③】 ウエットプロセスによる成膜および成形技術の開発

2-3-1 研究内容

【③-1】 グラフェンの分散性の向上

グラフェンを溶媒中に分散させるには、そのファンデアワールス力を緩和させ、一次的な自己凝集、二次的な相互の凝集を回避する必要がある。また、グラフェン以外の炭素成分などの異物が存在すると、これを核とした凝集が促進されることも予想される。また、グラフェンを溶媒中に取り出す際に、すでに凝集あるいは接着した状態にあると、溶媒中でこの接着、凝集を解放することは難しい。以上の観点から、グラフェンフラワー出発原料として、塊状のグラフェンを予め溶液中で解砕するプロセス、解砕したグラフェン小片から効率よくグラフェンを溶媒中に取り出すプロセス、溶媒中に分散したグラフェンをその他の炭素成分から分離するプロセス、および濃縮するプロセスについて検討をおこなった。

グラフェンの分散性を高めるためには親水性の界面活性剤等を活用することも効果的ではあるが、こ

これらの界面活性剤はグラフェン表面に接着した状態を保つため、透明導電膜等に必要とされる電気伝導性阻害する。従って、本研究開発では界面活性剤を使用することなく、有機溶媒のもつファンデアワールス力、極性、プロトン供与性のバランスを活用し、上述したグラフェン取出し効率を高め、0.5mg/ml以上の分散量を実現することに主眼を置いた。積層数や形状、三次元的な形態等を調整した各グラフェンフラワー原料に対して、各プロセス条件についての最適化をおこなった。分散性については、蒸発乾固させた重量による固形分と、分散液の紫外可視領域の吸光度から評価した。グラフェンの純度が高くなると $260\sim 270\text{cm}^{-1}$ に明確なグラフェン構造による吸収を示す。一方で、異なる構造の炭素を有する場合は、紫外可視領域でブロードな吸収を示す。このことから、炭素としての固形分が高く、なおかつグラフェンの光吸収スペクトルが明確であることを分散性評価の目的とした。

またプラズマによるグラフェン表面の化学的あるいは物理的修飾により分散性を高める方法も検討した。グラフェンは通常、水に投入しても液面に浮いてしまい分散しない。そのためグラフェンを水に分散させるには、粉体として存在するグラフェンにプラズマによる表面処理を行い、表面を親水化する必要がある。魁半導体の独自技術として、液面に浮いた粉体に対してプラズマを照射し、分散させる装置がある。今回、この装置を用いて、グラフェンの水分散液の作製を試みた。しかしこの処理方式では液面の粉体に対してプラズマを照射するため、一旦沈んでしまった粉体には処理が及んでいないと考えられ、粉体同士の凝集を解消する効果が薄く、均一に分散させるという目標はこの装置のみでは困難であると分かった。そこで、液中にてプラズマを生成し、分散した後のグラフェンに対してプラズマ処理を行う装置の開発を行った。通常気層中で生成されるプラズマを液中で生成するには、電源からのエネルギーを高密度化する必要がある。そのため、電源としては通常の交流電源ではなく、瞬間的な高エネルギーを印加できるパルス電源が必要となったため、設計・開発し、実際に組み立てを行い、パルス電源を作製した。その電源を用いて実際に発生させた液中プラズマの写真を図2-3-1に示した。パルス電源を用いることで液中にて非常に明るく激しいプラズマを得ることができた。

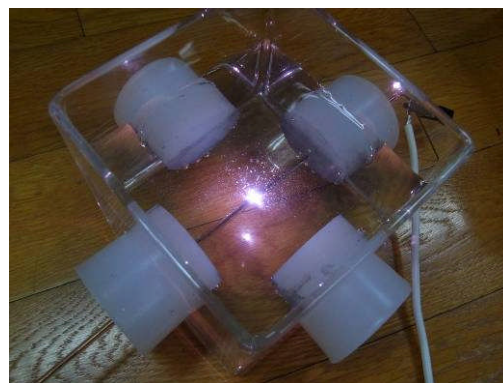


図 2-3-1 発生させた液中プラズマ

開発したパルス電源を用いてグラフェンの分散液を作製する実験を行った。インキュベーション・アライアンスより支給頂いたグラフェンを水、及びイソプロピルアルコール (IPA) に分散させることとした。水 360ml に対してグラフェン 0.5g を投入し、1時間液中プラズマにて処理を行った。その結果、液面プラズマのみの処理ではグラフェンが凝集しているのに対し、液中プラズマを照射した場合はグラフェンがより細かく分散し、液の色が黒くなっていることが分かる。処理後しばらく放置すると、液面プラズマのみの場合は分散したグラフェンが沈殿し、液の色がほぼ無色透明になるのに対し、液中プラズマを照射した場合は時間がたっても液の色が黒いままであった。(図 2-3-2) これは液中にグラフェンが粒径の細かい状態で分散しているためである。グラフェンフラワー原料を使用し、解砕条件、超音波処理、遠心分離処理を最適化することにより、従来は 0.05mg/ml であった分散量を、5~0.03mg/ml の範囲で任意に調整できるようになった。有機溶剤系では界面活性剤を使用しなくてもこのレベルが実現できるようになり、技術目標を大幅に上回る結果が得られた。

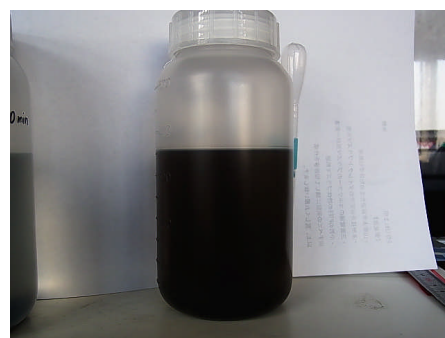


図 2-3-2 IPA グラフェン分散液

【③－２】コーティングプロセスの最適化

i) 基材の表面処理

PET フィルムの表面をプラズマで処理するための装置は誘電体バリア放電と呼ばれるプラズマの生成方式を用いており、対向する電極の一方、もしくは両方が誘電体つまりは絶縁体に覆われる構造となっている。通常、対向する電極間に発生するプラズマは流れる電流によって加熱され、グロー放電と呼ばれる低温の状態から、アーク放電と呼ばれる高温の状態へと自動的に遷移する。アーク放電の状態となったプラズマは非常に高温であり、樹脂基材への表面処理用としては通常適さない。誘電体バリア放電とは、プラズマがアーク放電に移行する前にプラズマを停止させることでプラズマの高温化を防ぐ生成方式である。細かな制御を必要とせず、電極の構造を工夫するだけで低温なプラズマが得られることから、非常に有用性の高いプラズマ生成方法であると言える。今回の処理では、誘電体で被覆されたスリット状の電極間に PET フィルムを通し、生成したプラズマを直接照射するダイレクトプラズマ方式を取っている。これにより、PET のフィルムをロールツーロールで流しながら、プラズマを無駄なく効率的に照射することができた。

次に、プラズマ生成ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウムに変更した場合について検討を行った。代表として窒素での結果を図 2-3-3 に示した。プラズマ生成電圧が 18kV の場合、100mm/sec の搬送速度でも 40° 以下の接触角が得られており、空気の場合と比べて高い処理効果が得られている。窒素は空気よりもプラズマ化しやすく、雰囲気制御によってプラズマの処理効果を高めることができると分かった。窒素、アルゴン、ヘリウム共に空気雰囲気下よりプラズマ化が容易なため、低電圧・速い搬送速度でも高いプラズマ処理効果が得られた。

ラズマ処理を施した PET 表面には O 原子等の官能基が導入されていると期待される。新たに導入された官能基により親水性が発現され、コーティングの均一性が向上すると考えられる。それを確かめ、また定量化するため、プラズマ処理を施した前後の PET の表面を X 線光電子分光測定法(XPS)によって測定し、プラズマによる表面状態の変化を確認した。測定するサンプルとして図 2-3-4 に示す 3 種類の PET フィルムを用意した。試料 1、及び試料 2 はインキュベーション・アライアンスにて普段使用されている条件で洗浄を行ったサンプルであり、試料 3 についてはその洗浄が行われていない。試料 2、試料 3 へのプラズマ処理としては、ペン型大気圧プラズマ装置 (P500-SM :

魁半導体)を用いて、窒素を 10L/min の流量で供給し、プラズマ照射口とサンプル表面の距離を 1mm 程度とし、1 サンプルにつき 60 秒間のプラズマ照射を行った。試料 1 と試料 2 を比較することにより、

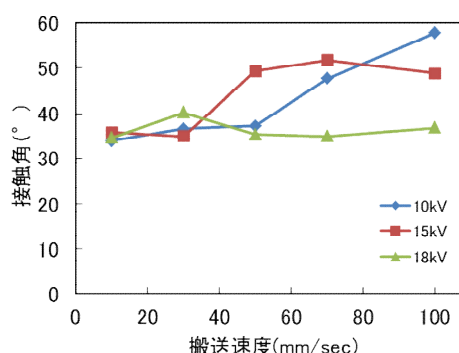


図 2-3-3 窒素雰囲気化での処理

図 2-3-4 XPS 測定サンプル条件表

	処理前洗浄	プラズマ処理
試料 1	あり	なし
試料 2	あり	あり
試料 3	なし	あり

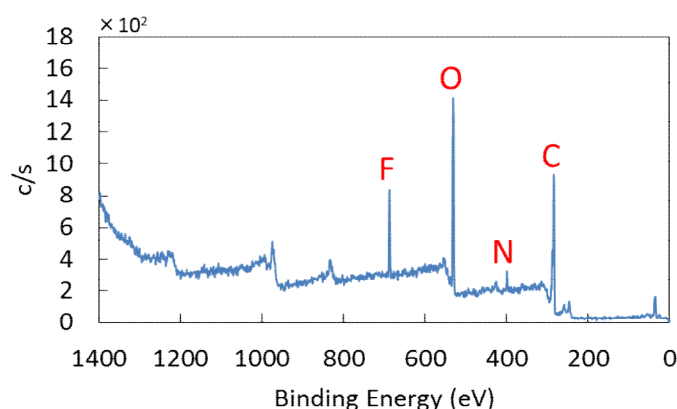


図 2-3-5 試料 2 のワイドスキャン結果

プラズマの処理効果を確認した。

試料1のワイドスキャン結果では、PETを構成するC1sとO1sのピークが見られ、この部分についてナロースキャンを実行した。その結果、O1s、C1sスペクトルが示す複数のピークが認められたため、Gauss-Lorentz 混合関数を用いてピークフィッティングを行い、ピーク分離を行った。分離したピークのラベル番号は、構造式に示した原子位置の番号に対応している。試料2について図2-3-5にそのワイドスキャンの結果を示す。試料1と同じく、PETに含まれるC1sとO1sが見られ、シランカップリング剤由来のF1sがより試料1に比べ明確に見られる。また、プラズマ生成ガスであるN1sのピークも見られることから、表面に窒化物が形成されていると考えられた。試料2のC1s、O1sのナロースキャンの結果から、ピーク分離により各ピークの定量を行い、炭素総量C_{tot}に対するC、Oそれぞれの原子の存在割合を求めた。試料2の結果は、試料1の場合に比べ炭素総量C_{tot}に対するC1の比は減少し、同様にC_{tot}に対するC2の比およびC3の比は増加している。プラズマ処理によりベンゼン環が破壊され、酸素と結合した炭素が増加していることが示唆される。また、フッ素の定量から水酸基の量が推定でき、その量はPETの単位分子1個あたり0.098となった。つまり、PETの分子約10個につき水酸基が1個修飾されていると見積もられる。これらの結果から、プラズマ処理の効果が明確に判明した。

ii) 2流体スプレーコーティング

PETフィルムへグラフェンをコーティングするシステムとして、2流体スプレーコーティングの検討を行った。2流体スプレーコーティングとは、分散液（流体1）を気流（流体2）でスプレー化し、コーティングする方法である。この方法は装置が簡便で安価であること、短時間に大面積のコーティングが可能であることなどの特徴を有している。2流体スプレーコーティングにより基材加熱温度、流体の流量・流速、分散液突出量の検討を行い、グラフェンフラワー、グラフェンチューブ分散液のコーティングを行った。

PET基板を室温（20℃）あるいはホットプレートによって加温して、グラフェンフラワー分散液をキソパワーツール社製エアブラシE1306を用いて2流体スプレーコーティングを行った。その結果、室温でコーティングを行った場合、スプレーからの分散液の供給が、PET上からの分散液の蒸発に追いつかず、PET上で液滴を形成し、コーティングすることができなかった。PET基板の温度を上げ、分散液の蒸発速度を向上させることによって、液滴を形成せずにコーティングが可能になった。

このシステムでは1回のコートでは微量のグラフェンしか、PET上に置くことができないので、繰返しコーティングを行った。その場合の光透過率は38～53%、表面抵抗は3.5K～700MΩであった。FE-SEM写真からも判るが、コーティングを繰り返すとグラフェンフラワーは凝集してしまい、光透過率も悪化してしまう。これはノズルから突出される液滴を1滴1滴コントロール、あるいはその大きさをコントロールできないためと思われた。したがって、PETフィルム上にグラフェンをコーティングするために、2流体スプレーコーティングを適応するのは難しいと判断した。

iii) 1流体スプレーコーティング

そこでグラフェンフラワーをPETにコーティングするためのコンセプトについて検討を行った。そのコンセプトを図2-3-6に示した。1滴の液滴に注目し、その液滴内では、グラフェンは凝集させずに、均一に分散している必要がある。前項目で判明したように分散液の過供給はよくなく、凝集の原因となってしまう。さらに液滴の大きさを

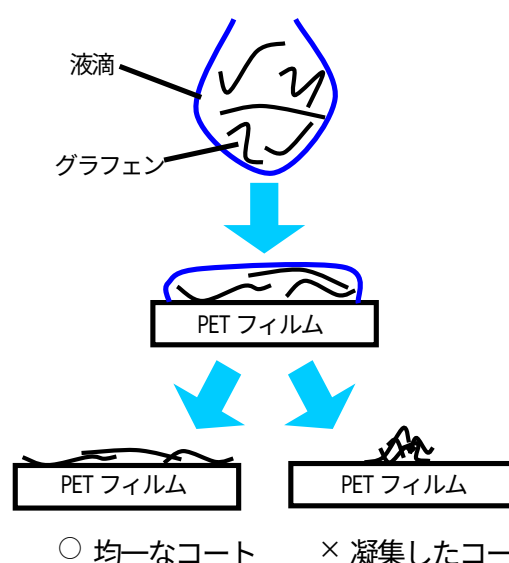


図2-3-6 グラフェンフラワーをPETにコーティングするためのコンセプト

コントロールする必要があり、これにより液滴のサイズ、蒸発速度をも含めてのコントロールが可能と考えている。1 滴の液滴が PET 基板上に液滴が着地し、液滴はすばやく薄く広がることも重要である。これは液滴に用いられている溶媒と PET の関係で決まり、濡れ性があり、接触角が低い溶媒の方が有用である。PET 上にぬれ広がる溶媒中でグラフェンはリラックスした状態を保持しつつ、溶媒が薄く広がるためにグラフェンと EPT との距離は接近すると考えられる。その後、グラフェンが集まる時間を与えずに、均一に溶媒が蒸発することが可能であれば、PET 上にグラフェンが均一にコートされたと考えた。

液滴 1 滴 1 滴をコントロールするために 3 つの方式について検討を行った。それぞれの方式について図 2-3-7 にまとめた。大きな違いは液滴の突出量とそのサイズであり、a) 微量突出方式 A が一番大きく、b) 微量突出方式 B がその次に大きく、c) 超微量突出装置が一番小さいサイズである。

3 つのコーティング方式、それぞれにおいて最適化を行った後、グラフェンフラワー分散液を 1 滴突出させ、PET 上に着滴した状態を FE-SEM を用いて観察を行った。

a) 微量突出方式 A では液滴の大きさが大きいため、液滴が外周から中心へゆっくりと乾燥が進んだため、中心部でのグラフェン濃度が高くなり、凝集が発生していた。よって、微量突出方式 A では均一な膜を得られないため、不適と判断した。

次に b) 微量突出方式 B について検討を行った。この方式はノズルの先端が PET にほぼ接触しているという特徴を有している。ノズル先端から液滴を突出すると、液滴が棒状に他の方式に比べて時間がかかって突出された。そのため、時間をかけて後から供給される液滴に押されることによって、中心から周辺部分に広がり、そして周辺部分から蒸発乾燥が起こるために、中心部分ではグラフェンはほとんど存在せず、周辺部分にグラフェンが何重ものリング状になって凝集・堆積していた。このように微量突出方式 B では均一な膜を得られないため、不適と判断した。

最後に c) 超微量突出方式では、液滴が PET 基板上に着滴すると、液滴が薄く均一に広がることを確認できた。薄くに広がった溶媒が適度な速度で均一に蒸発が進んだために、グラフェンは 2 次凝集を起こすこともなく、PET 上にコーティングすることができた。したがって、超微量突出方式では PET 上で均一な膜を得られており、この方式で検討を進めた。

図 2-3-7 1 流体コーティングの方式とその要約

コーティング方式	a) 微量突出方式 A	b) 微量突出方式 B	c) 超微量突出方式
ノズル位置	ノズルと基板は非接触	ノズルと基板は接触	ノズルと基板は非接触
突出量	1000nL～10nL	10nL～1nL	1nL～0.005nL
突出サイズ	大 1000 μm～500 μm	中 500 μm～100 μm	小 100 μm～10 μm
液滴の拡大時間	長い	中間	短い
液滴の蒸発時間	遅い	中間	速い
コート速度	速い	遅い	やや速い
制御のしやすさ	制御しにくい	中間	制御しやすい
凝集のしやすさ	凝集しやすい	中間	凝集しにくい

コンセプトに沿った実験条件を設定し、グラフェンフラワー分散液を超微量突出方式によって 1 滴あたり 70nL の液滴を制御よく突出し、PET 基板上に滴下を行い、その滴下した部分を FE-SEM で観察を行った。FE-SEM 写真からは PET 上ではグラフェンフラワーが凝集をしていないことがわかった。原料由来の異物や厚みのあるグラフェンフラワーは FE-SEM で確認ができているが、それ以外のグラフェンフラワーは PET 上に薄く貼り付いているために FE-SEM では確認ができない領域であった。

【③－3】グラフェン/樹脂複合コーティング材の試作

グラビア印刷、バーコーティング、スクリーン印刷などの汎用的なウェットコーティング方法に適用可能な、グラフェンフラワー、グラフェンチューブと樹脂（バインダー）との複合化を試みた。これら

の一般的なウエットコーティング手法では、主にトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトンなどのいわゆるシンナー成分に可溶な、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂などをバインダーとした塗工液を作製することが一般的である。一方でグラフェンはこれらの汎用的な溶媒には分散しにくいいため、樹脂を可溶し、なおかつグラフェンを分散しうる樹脂・溶媒系を選定していく必要がある。グラフェンフラワー、グラフェンチューブは水、IPA には良く分散し、なおかつこれらの溶媒が環境衛生面からも使用しやすいため、主にこれらの溶媒に可溶な樹脂成分との複合化を試みた（図 2-3-8）。

図 2-3-8 グラフェン-バインダー複合液の試作リスト

試作 ID	樹脂種類	溶 媒	グラフェン
バインダー 1	水溶性ポリエステル	水	グラフェンフラワー
バインダー 2	液状アクリル樹脂	IPA	グラフェンフラワー
バインダー 3	水系アクリルエマルジョン	水	グラフェンフラワー
バインダー 4	IPA 可溶ダイマー	IPA	グラフェンフラワー
バインダー 5	ポリアニオン添加型置換ポリチオフェン	水	グラフェンフラワー グラフェンチューブ

PET フィルムへのコーティングは卓上バーコーターを用いて、Rod No. が 3 番のバーコーターを使用し、5～10mm/sec の速度でコーティングを行った。得られたコーティングフィルムの表面抵抗、波長 550nm における光透過率を測定し、FE-SEM によって、表面観察を行った。バインダー 5 を使用して検討を行った。グラフェン-バインダー複合液のグラフェン比率を 9.91wt% と 30.13wt% と変えたコーティングインクを用いて卓上バーコーターによりコーティングを行った。得られたコーティングフィルムを測定すると、グラフェン比率が 9.91wt% の表面抵抗は $829\Omega/\square$ 、光透過率は 86.0%、同様に 30.13wt% では、 $742.0\Omega/\square$ と 77.8% であった。FE-SEM 写真を見るとグラフェン比率が 30.13wt% の方は、グラフェンチューブによるネットワーク構造が認められた。グラフェン比率が 9.91wt% ではグラフェンチューブの量が少ないため、ネットワーク構造を有効に形成するに到っていない。また、コーティングインクにはグラフェンフラワーも投入しているが、その多くは基板に薄く貼りついているために FE-SEM では確認は難しい。グラフェン比率が 30.13wt% では、9.91wt% に比べ、表面抵抗は向上しているが、その反面、光透過率は悪化している。グラフェンの再分散が十分に行われていないためと、グラフェンチューブが絡まったためと考えられた。この方法では技術目標をクリアすることはできなかった。次にグラフェンの再分散性の向上とグラフェンチューブの絡まりを防止するために、分散液ではなく、グラフェンフラワーとグラフェンチューブのバルク 0.08g を直接バインダー 2.250g に投入し、超音波処理を 20 分間行い、その上澄み液を回収し、グラフェン-バインダー複合液を得た。さらに遠心分離によって、グラフェン-バインダー複合液から異物の除去を行った。このグラフェン-バインダー複合液を用いて、バッチ処理である卓上バーコーターではなく、ロールツーロールウエットコーティングを実施した。エステー産業社製連続バーコーター装置を用いて、Rod No. が 3 番のバーコーターを使用し、5mm/sec の速度で PET フィルムを流し、80℃で乾燥を行いつつ、連続的にコーティングを行った。得られた

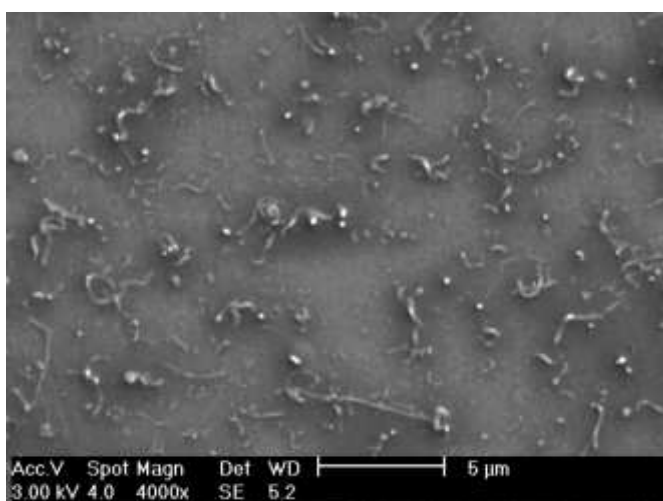


図 2-3-9 ロールツーロールウエットコーティングシステムにより連続的に作製されたコーティングフィルムの FE-SEM 写真

フィルムは表面抵抗と光透過率、FE-SEM による表面観察によって評価を行った。その結果、グラフェン分散量が 1.0mg/ml の場合、表面抵抗が $300\ \Omega/\square$ 、光透過率が 88%であった。また図 2-3-9 には FE-SEM 写真を示した。前述のようにコーティング面にムラや欠損などなく、均一なコーティングフィルムを得ることができた。図 2-3-9 に示したようにグラフェンフラワーによるネットワークが形成され、先に見られたような異物量も減少した表面形状であった。そしてこのフィルムの表面抵抗を測定したところ、 $300\ \Omega/\square$ と技術目標である $500\ \Omega/\square$ をクリアし、光透過率も 88%と技術目標である 85%以上をクリアしていた。

【③-4】ドーピングの検討

i) ドナー型インターカレーション

真空度 10^{-5} Torr の真空ラインを設置し、アルカリ金属、アルカリ土類金属とグラフェンの二元系およびアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機分子、グラフェンの三元系の電荷供与（ドナー型）錯体の合成方法の検討をおこなった。グラフェンに配位あるいはインターカレーションさせるための触媒として種々検討の結果、ベンゾフェノンが比較的に空気中での安定性が高く、好適に使用できることを確認した。これにより、テトラヒドロフラン（脱水）中で、Na-グラフェン、Na-グラフェン-テトラヒドロフラン錯体を形成することに成功したが、空気中においては失活し、実際のウェットコーティングプロセスに適用するには至らなかった。これらの錯体はテトラヒドロフラン中では青色および黄色を呈し、Na よりグラフェンに電荷が移動していることを裏付けている。空気中での安定性を高めるための有機系電荷供与錯体についての検討をおこない、テトラチアフルバミン（TTF）系錯体としてテトラチアフルバミン、エチレンジオテトラチアフルバミン、とアセトニトリル混合物を作製した。この混合物とグラフェンおよびグラフェンチューブの複合化方法については今後の検討課題となった。

ii) アクセプター型インターカレーション

黒鉛層間にイオンや分子などの化学種を挿入する反応をインターカレーション、挿入された化学種をインターカレートと呼び、この反応の反応生成物を黒鉛層間化合物(GIC; Graphite Intercalation Compounds)と云う。このインターカレーション反応では、黒鉛とインターカレートの間で電荷移動を伴い、形成する GIC はイオン結合型と共有結合型の大きく 2 種類に分類される。イオン結合型ではさらに、インターカレートが電子供与体、黒鉛が電子受容体となるドナー型とインターカレートが電子受容体、黒鉛が電子供与体となるアクセプター型とに分けられる。本実験では、ホスト炭素材料にグラフェンフラワーを、インターカレートに硝酸、硫酸を用いてアクセプター型インターカレーションを簡便な溶液法により行い、グラフェンの素材として電気伝導性を向上させることを目的とする。

粉末グラフェンフラワーの調製は、ビーカーに軽く砕いた塊状のグラフェンフラワーと 1-ブタノールを加え、50 分間超音波処理を行った。その後、比重 2.0 のポリタングステン酸ナトリウム水溶液中に分散させ、遠心分離により上層と下層への試料の分離を試みた。試料の回収は、純水で洗浄後、吸引濾過を行い、その後、デシケーター中で 24 時間乾燥させた。ホスト黒鉛試料には、天然黒鉛粉末および分離精製したグラフェンフラワーを用いた。ビーカーに発煙硝酸およびそれぞれの黒鉛試料を投入し、24~48 時間攪拌させ液相反応法により HNO_3 -GIC 合成を試みた（攪拌はドラフト中で行った）。GIC の形成の確認は、XRD を用いて行い、XRD 測定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40kV、管電流 40mA、発散スリット(DS : Divergence slit) $1/2^\circ$ 、散乱スリット(SS : Scattering slit) $1/2^\circ$ 、受光スリット(RS : Receiving slit) 0.15mm、スキャンスピード $5^\circ/\text{min}$ にて行った。

同様に H_2SO_4 -GIC 合成を図 2-3-10 の手順で行い、XRD で GIC 形成の確認を行った。グラフェンフラワー 1.022g を黒鉛化炉を用いて、2000、2500 および 3000°C で 30 分間熱処理を行った。XRD を用いた精密測定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40kV、管電流 40mA、発散スリット(DS : Divergence slit) $1/2^\circ$ および $2/3^\circ$ 、散乱スリット(SS : Scattering slit) $1/2^\circ$ および $2/3^\circ$ 、受光スリット(RS : Receiving slit) 0.15mm、スキャンスピード $0.25^\circ/\text{min}$ にて行い、Carbon X を用いて面間隔 d002 および結晶子サイズ Lc(002)、Lc(004)および La(110)を算出した。合成した各 GIC の導電率の測定は、

新たに作製した渦電流損失を利用した導電率測定装置（九州計測器）を用いて行った。

グラフェンフラワーを宿主とした場合には、12 時間処理後に、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にピークが出現し、H₂SO₄-GIC の Stage-1 の 002 回折線に相当するピークであることが確認された。また、24 時間処理後には、 $2\theta = 24^\circ$ 付近にピークが出現し、H₂SO₄-GIC の Stage-3 の 002 回折線に相当するピークであることが確認された。一方、48 時間処理後には $2\theta = 26^\circ$ 付近に、新たなピークが出現し、H₂SO₄-GIC の Stage-6 の 007 回折線に相当するピークであることが確認された。硫酸をインターカレートとした場合、硝酸をインターカレートとした場合と異なり H₂SO₄-GIC の形成が確認され、インターカレート種により、GIC の形成状況が異なることが明らかとなった。また、長時間の反応では、水と反応し分解することが考えられることから、反応時間は 24 時間以内とすることが適当であると考えられた。

天然黒鉛とグラフェンフラワーでは、層間化合物の形成挙動に差異が認められたことから、その差異の原因を確認するために、グラフェンフラワーに高温熱処理を施し、結晶子サイズ等について検討を行った。グラフェンフラワーに熱処理を施すことにより、

Pristine には認められなかった黒鉛由来の新たなピークが確認され、また、熱処理温度の上昇に伴い、それがより顕著になった（図 2-3-11）。さらに、熱処理温度が高くなるに伴い 100 および 101 回折線がより明確に確認された。また、熱処理に伴う、形態の変化を SEM および TEM にて観察を行った（図 2-3-12）。SEM による形態観察からは、熱処理温度を 3000°C まであげても、顕著な形態の変化が無いことが明らかとなった。この結果は、グラフェンフラワーが、高温熱処理過程を経ても粒子径の成長が無く、初期の独自の形を維持していることを意味し、極めて特異且つ優れた特長であると考えられる。一方、TEM 観察からは、熱処理温度の上昇と伴に、黒鉛の積層状態をクリアに観察することができるようになり、黒鉛構造の発達が認められた。

合成された GIC の伝導率の測定を、渦電流損失を利用した非接触電気伝導度計（九州計測器）を用いて行った。インターカレートとして用いた H₂SO₄ と HNO₃ を比較したところ、H₂SO₄-GIC の方が比較的高い伝導度をしめした。また、合成時間で比較すると、合成 12 時間の GIC が最も高い伝導度を示し、処理時間が長い方が、低ステージの GIC が合成されていることと一致した。しかしながら、今回、本テーマ遂行に際して作製した「非接触電気伝導度計」のフェライトコアのピッチ間隔は、0.8mm で、微小でより薄いものを作製するためには、コアのピッチ間隔をより狭くする必要がある。装置の改良は今

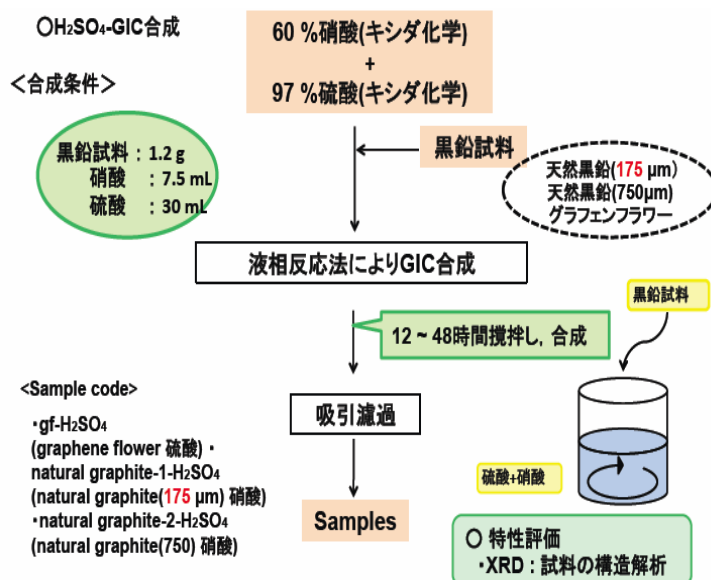


図 2-3-10 硫酸-GIC の合成手順

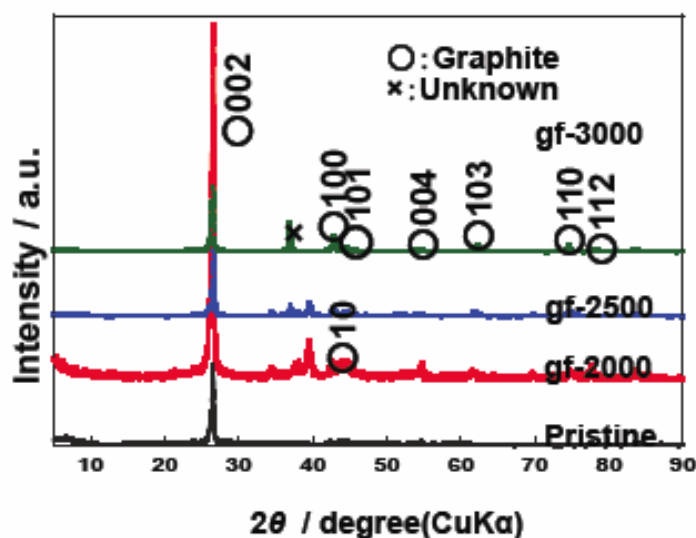


図 2-3-11 熱処理に伴うグラフェンフラワーの XRD パターンの変化

後続ける。

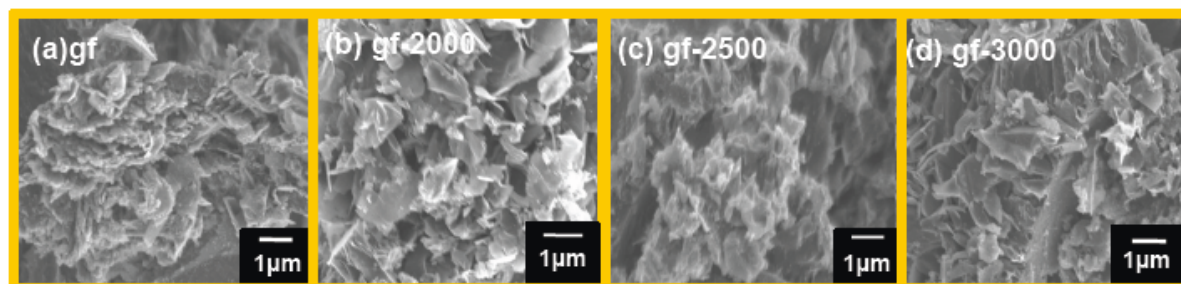


Fig. SEM micrographs of (a)graphene flower (b)heat treated at 2000°C (c)heat treated at 2500°C (d)heat treated at 3000°C.

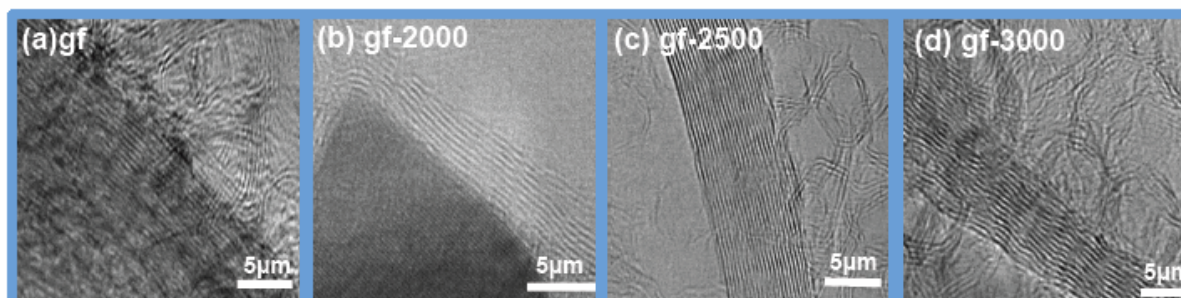


図 2-3-12 SEM および TEM によるグラフェンフラワーの熱処理に伴う形態変化観察

【③ー5】 グラフェンチューブによる導電パス形成の促進

グラフェンフラワーのみを用いてコーティングを行ってきたが、グラフェンチューブを追加した系を検討する。グラフェンフラワーがハンカチとしたら、グラフェンチューブの形状はロープであり、細く長い形をしている。この形状を活用することによって、導電パス形成が促進すると考えている。これまでのグラフェンチューブは長さが 10-100 μm、幅が 30-100nm、厚みが 1-3nm であった。グラフェンチューブの壁面が薄いため、円柱状を維持できず、ストローをつぶした形状になっている。導電パス形成を有利に進めるにはグラフェンチューブそのものの改良を試みた。

グラフェンチューブの円柱の直径（幅）はフェノール樹脂中に分散している金属触媒の大きさによって決まると言われている。またグラフェンチューブの長さや厚みは高速 CVD 法による処理温度や時間によって制御することができ、そこでこれらを変更し、これまで以上に薄く、細いグラフェンチューブの開発を行った。このことによりグラフェンチューブはしなやかになり、他のグラフェンと接触が行い易くなり、チューブ自体の導電性も向上すると考えられた。これらを実施することにより、グラフェンチューブ以外の異物（ワーム）の生成の低下も合わせて行った。このことより、ネットワークが阻害されなくなり、異物による光透過性の低下も防止できると考えられた。

グラフェンフラワーと同様にグラフェンチューブにおいても、固形分濃度の向上を行った。グラフェンチューブ-IPA 分散液を作製し、エバポレーターにより濃縮を行った。その結果、7.1mg/ml まで濃縮を行うことができ、この時の分散液は再凝集をせずに分散状態を維持していた。このように作製したグラフェンチューブ分散液と【③ー1】グラフェンの分散性の向上で検討し、作製したグラフェンフラワー分散液を用いて、【③

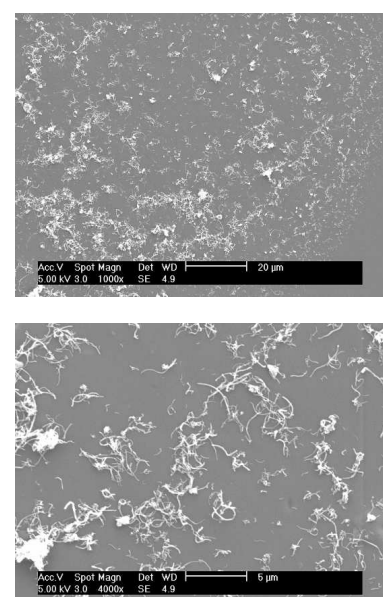


図 2-3-13 グラフェンチューブ分散液の固形分を変更しコーティングを行った場合の FE-SEM 写真
A) 固形分：7.1mg/ml

ー2】コーティングプロセスの最適化で求めた条件を適応して、コーティングを行った。

グラフェンチューブによる導電パス形成の促進を検討するために、グラフェンチューブ分散液の固形分濃度を変更した分散液を準備し、グラフェンフラワー分散液と混合し、超微量突出装置を用いて PET 基板上にコーティングを行った。得られたコーティングフィルムは FE-SEM を使用して、表面観察を行った。グラフェンチューブ分散液の固形分が 7.1mg/ml のときの FE-SEM 写真を図 2-3-13 に示した。固形分が 0.5mg/ml のとき、グラフェンチューブは独立して点在しており、グラフェンフラワーの性能が低下してしまう、絡まったり、バンドルしたり、凝集したりせずに PET 上に固定できていた。しかしネットワーク形成には到っていないことも確認できた。同時にグラフェンフラワーもコーティングを行ったが、グラフェンフラワーは PET 上に薄く、均一に貼りついているために FE-SEM では確認できない。固形分が 2.2mg/ml ではグラフェンチューブの PET 上での存在比は向上しているが、チューブの 1 本 1 本をたどってみると、まだ断線している部分が多く認められ、ネットワークは形成されていなかった。固形分が 7.1mg/ml では、さらにグラフェンチューブ量は増加し、部分的に濃度が濃くなりすぎたため、凝集している部分も見られるが、写真の左下から右上に向かって、複数のグラフェンチューブが介在して、ネットワークが形成され、導電パスを作ることが可能であることが判った。

2-4 【④】グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価

2-4-1 研究内容

【④-1】グラフェン、グラフェンチューブ自体の評価

グラフェンの機械物性を直接計測するため、まず、MEMS 技術を援用した引張試験方法の開発を行った。微小材料の機械物性評価手法の代表は、バルク材の評価でも一般的に用いられている引張試験である。グラフェンのサイズ（特に厚み）はナノオーダーなため、その引張試験を行うには、(a) グラフェンのサンプリングと (b) 高精度に荷重と変位を実測可能な引張試験デバイスの技術課題がある。引張試験片となる自立グラフェンを捕集するには、分散液中のグラフェンを凝集しないように取り出し、フラットにする必要がある。本研究では、何らかの構造体にグラフェン分散液を塗布し、グラフェンシートを構造体に付着させる方法を採用することにした。次に、付着したグラフェンシートを取り出す方法として、本研究では FIB のマイクロサンプリング機能を用いることにした。FIB 装置内に設置されたマイクロプローブと FIB の薄膜デポジション機能（以下、FIB デポ機能と省略）を併用し、構造体に付着したグラフェンシートをプローブに貼り付け、構造体から引き離す。そして、引張試験デバイス上に FIB デポ機能でグラフェンシートを貼り付けることにした。引張試験デバイス上に固定されたグラフェンシートは、そのデバイス上で FIB 加工により引張試験片状に成形される。これにより、ナノ引張試験の成功率の向上を目指す。引張デバイスは、MEMS 技術を用いて作製する。グラフェンは一般的に厚みが 3nm 未満の一層～数層のグラファイト構造を指すが、このサイズの試験片をはじめから扱うのは極めて難しい。そこで本研究では、厚みが 100nm 程度のグラファイトシートを用いてサンプリングおよび引張計測技術を確立し、その後、FIB でグラファイトを薄片化してグラフェンに近づけた状態で引張評価を行う手順でグラフェンの機械物性計測に挑むことにした。

評価対象がグラフェンで非常に薄く小さいため、以下を考慮してデバイス各部の仕様を決定した。

- (a) 連続した引張負荷を実現できること
- (b) 荷重および変位をそれぞれ 10nN および 1nm の精度で計測できること
- (c) デバイスにグラフェン試験片を取り付けることができること

これらを満たすデバイスとして、櫛歯構造から成る静電アクチュエータと静電容量センサを持つオンチップデバイスが考えられる。また、試験片固定部の両端に静電容量センサを設け、引張負荷時の両センサの変位差分を試験片の伸びと定義した。荷重は、従動センサの変位とそれを支えるバネ構造のバネ定数とを乗じて求めることにした。以上の引張 MEMS デバイスを、単結晶 Si 層と酸化 Si 層の積層構造を持つ SOI (Silicon on Insulator) ウェハを用い、半導体加工技術を駆使して製作した。フォトリソグラフィとドライエッチングの組み合わせにより、引張 MEMS デバイスの高精度製作に成功した。

TEM グリッド上のグラファイトシートを引張 MEMS デバイス上へ貼り付けることを試みた。グラファイトシートを TEM グリッドに固定した状態で、グリッドごとリフトオフする方法を考案した。まず、メッシュ穴上にあるグラファイトシートをグリッドに W デポで固定する。次に、グラファイトシートの外周を取り囲むようにグリッドの枠を FIB 加工で作製し、枠ごとプローブでピックアップする。引張 MEMS デバイス上に枠を W デポ固定し、グラファイトを引張試験片状に加工した後に、最後にグリッドの枠を FIB で切断する。この方法で作製したグラファイト引張試験片にはたわみや変形は見られず、フラット形状を維持していた。この手法が現状で最適と判断し、全てのグラファイト試験片をこの方法で作製することにした。

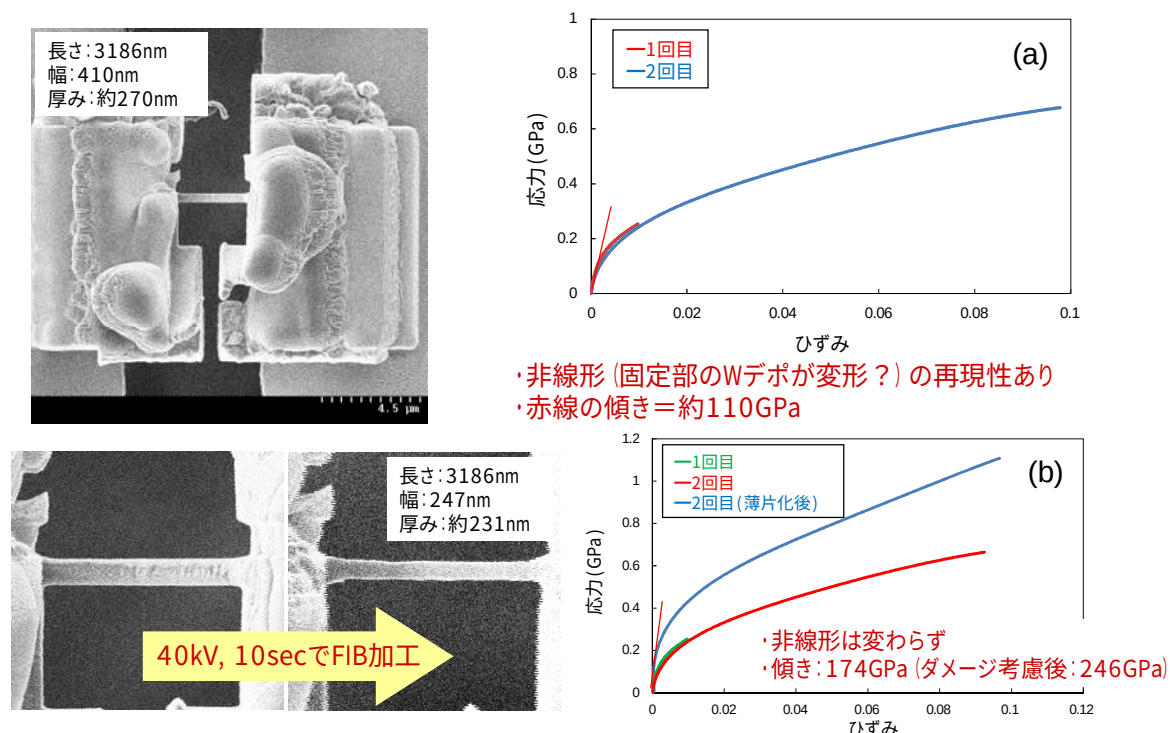


図 2-4-1 グラファイトシートの応力-ひずみ線図の一例と FIB 照射による薄片化の効果

図 2-4-1(a)に、作製したグラファイト試験片の引張試験結果の一例を示す。この試験片のサイズは、幅 410nm、厚さ 270nm、長さ 3.2 μ m である。応力-ひずみ関係の赤線は引張負荷後、ひずみが 0.01 で除荷して得られたもので、青線は同一試験片に再度引張負荷をひずみ 0.1 まで加えて得られたものである。これより、赤線と青線は良好に一致しており、FIB 加工で作製したグラファイト試験片は非線形の応力-ひずみ関係を示すことがわかる。非線形となる原因は、(1) TEM グリッド枠とデバイスとの W デポ固定が十分ではなく、負荷中にすべりが生じたこと、(2) FIB 加工したグラファイト試験片が塑性変形をしたこと、(3) FIB 加工したグラファイト試験片内の複数のグラフェン層の破断が連続的に生じ、巨視的にはすべり変形に似た応力-ひずみ関係が得られたこと、などが考えられる。これらの解決は今後の課題であり、まずは技術的課題の可能性を調べ、技術に問題がない場合は試験片に何らかの変形が生じている可能性が高い。また、負荷開始直後の応力-ひずみ線図の傾きは約 110GPa であり、これはグラフェンのヤング率の参考文献値 (500~1000GPa) よりはるかに低い値である。

同一サンプルに対して 40kV で 10 秒間 FIB 加工を行った結果、試験片のサイズが幅 247nm、厚さ 231nm、長さ 3.2 μ m に変化した。この引張試験を行った結果、図 4-1-1(b)に示すように、加工前と変わらず非線形の応力-ひずみ関係が得られた。しかし、試験開始直後の傾きは 174GPa となり、約 1.6 倍に増加した。FIB 加工されたサンプルの表面には加工変質層が形成されることが知られており、その厚みは加工時の加速電圧のみに依存し、単結晶 Si の場合、40kV で約 25nm 形成される。今回のグラファイト試験片でもこれと同等の加工変質層が形成されたと仮定すると、材料力学の組み合わせ梁の式を解くことで、加工変質層以外の試験片そのもののヤング率を 246GPa と導くことができる。この値は、

上述したグラフェンヤング率文献値の約 25～50%である。

今後、グラファイトではなく、直接グラフェンからサンプリングを開始する実験技術を構築する必要がある。その一案として、作製した引張 MEMS デバイス上に直接グラフェン分散液を滴下し、試験片固定部に比較的大きなグラフェンシートを付着させる方法がある。これは、試験片固定部へのグラフェン付着が“偶然”起こることを期待する方法であるため、実験の歩留まりはかなり低下すると見込まれる。しかし、3nm 未満の厚みを持つ極微小なグラフェンの機械物性定量計測を実現するには、このような地道な作業の積み重ねが重要と考えている。

【④－２】透明導電フィルム、樹脂成型品の評価

試作された透明導電フィルム、樹脂成型品の表面抵抗値、光透過性、静的強度、熱伝導率、柔軟性の評価を行った。その結果、インキュベーション・アライアンスにて作製された PET フィルム上のグラフェンフラワー & グラフェンチューブ複合膜を FE-SEM で観察した結果、グラフェンフラワーおよびグラフェンチューブが分散されている様子がわかる。また、グラフェンチューブにより導伝パスが形成されていることがわかる。図 2-4-2 に各種評価の測定結果を示す。いずれも技術目標に対して十分に達成した。

図 2-4-2 グラフェンフラワー & グラフェンチューブ複合膜の性能評価

	技術目標	実験結果
表面抵抗 [$\Omega/\square$]	500	300
光透過性 [%]	85 以上	88
静的強度 [MPa]	40 以上	218
熱伝導率 [W/m・K]	2000 以上	
柔軟性 [曲率半径 mm]	6mm 以下	剥離無し

PET フィルム等のフレキシブル基板表面に透明なアンダーコート層を形成し、グラフェンフラワー、グラフェンチューブとの密着性をアンダーコート有無で比較する。工業技術センターのスパッタリング装置を用いた成膜技術により最適なアンダーコートを作製し、密着性に関する指針を得る。アンダーコートとして ZnO、SrTiO₃、SiC、BN 薄膜（膜厚 50～60nm）を検討した。

表面抵抗および光透過性の性能を向上させた 1 つ要因として、微小サイズのグラフェンフラワーを利用したことが挙げられる。微小サイズのグラフェンフラワーは標準サイズと比較して積層数、長軸径ともに減少し、その形状を確認することは非常に困難である。一方、塗布後の分散状態を確認することはグラフェンウェットコーティングプロセスを最適化させるために重要となる。元素マッピングによる分析では、基板に PET フィルムを用いているため区別は不可能である。そこでナノメートルオーダーの分解能を持つ原子間力顕微鏡による形状観察を行った。グラフェンチューブを含む分散液を 1dot（容量 92pl、濃度 0.114mg/ml）滴下した後の表面形状像を図 2-4-3(a)に示す。コントラストの明るい部分が凸部分に対応するが、この場合、図中の円で示す部分も対象となりグラフェンチューブとの区別が困難である。位相像（図 2-4-3(b)）で比較した場合、図中の円部分のみコントラストが変化していることがわかる。位相像では物性の差が反映されるためこの部分がグラフェンチューブであると考えられる。このように形状像だけでなく位相像を含めた分析により観察が可能となることがわかった。

各種アンダーコート上にグラフェンチューブを含む分散液 20dot を滴下した後の FE-SEM 観察結果を図 2-4-4 に示す。滴下後の直径をアンダーコート無の場合（図

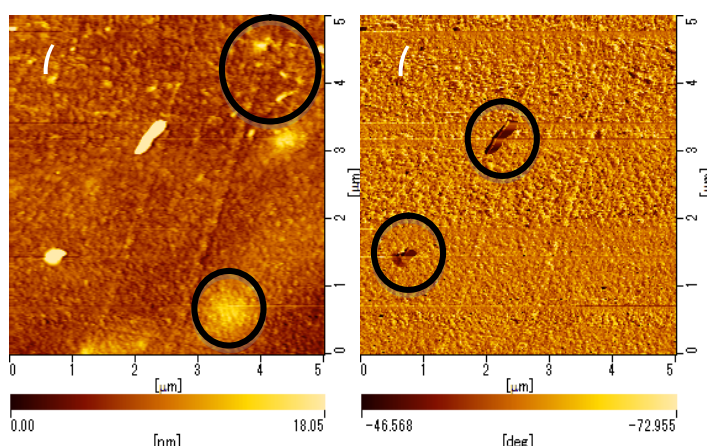


図 2-4-9 グラフェンチューブの原子間力顕微鏡像
(a)形状像、(b)位相像

2-4-4(a)) と比較すると ZnO 膜、SrTiO₃ 膜でわずかに小さくなるがほぼ同程度、SiC 膜、BN 膜で少し大きくなっていることがわかる。また、ZnO 膜、SrTiO₃ 膜ではやや凝集する傾向にあるが、SiC 膜、BN 膜ではエッジ付近では凝集が生じているが全体として分散する傾向にある。

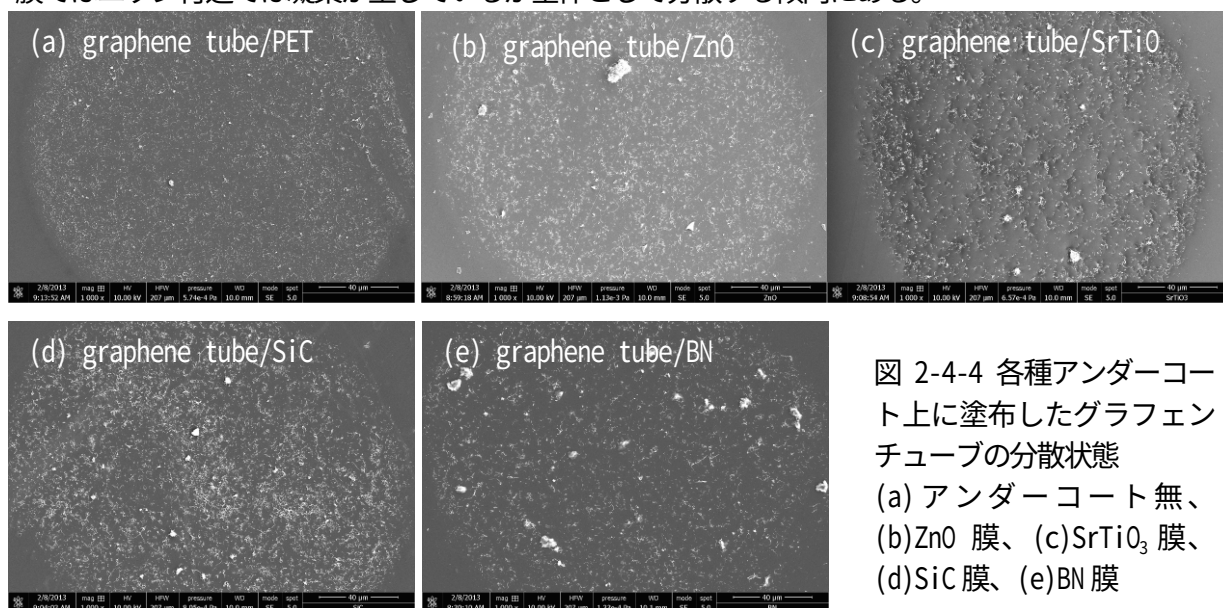


図 2-4-4 各種アンダーコート上に塗布したグラフェンチューブの分散状態
(a) アンダーコート無、
(b) ZnO 膜、(c) SrTiO₃ 膜、
(d) SiC 膜、(e) BN 膜

アンダーコート	接触角 (水)	接触角 (ジヨードメタン)	表面自由エネルギー [mN/m]	非極性の分散成分 [mN/m]	極性の水素結合性成分 [mN/m]
無	83.6	31.6	43.55	40.58	2.97
ZnO	64.0	45.4	41.80	24.19	17.62
SrTiO ₃	38.5	47.9	58.63	22.99	35.64
SiC	35.3	45.4	60.85	23.85	37.00
BN	17.8	49.8	68.99	20.08	48.91

図 2-4-5 各種アンダーコートでの水、ジヨードメタンとの接触角と表面自由エネルギー

各種アンダーコートの表面形状を同様に観察した結果、それぞれアンダーコートにより表面構造は異なり、ZnO 膜、SrTiO₃ 膜では緻密な表面構造、SiC 膜、BN 膜では隙間のある表面構造となっていることがわかる。溶媒を基板上に滴下した場合、その液滴の濡れ拡がり方にはそれを支配する 2 つの因子がある。1 つは、表面の微細な凹凸構造で、表面の凹凸構造によって実表面積が見掛けの表面積に比べて大きくなると濡れが強調される。そのため ZnO 膜や SrTiO₃ 膜では表面積が大きくなり濡れにくくなったため溶媒の揮発過程で凝集したと考えられる。もう 1 つの因子としては基板表面の化学状態、すなわち基板の表面張力および基板と液滴の界面張力である。PET フィルムと ZnO 膜では表面自由エネルギーが近い値となり、同様の濡れ拡がり方になったものと考えられる。しかし、PET フィルムでは極性の成分が小さく水では濡れにくくなったことがわかる (図 2-4-5)。SrTiO₃ 膜、SiC 膜では表面自由エネルギーは近い値となったが、濡れ拡がり方は異なる挙動を示した。これは膜の表面形状が大きく異なったことが原因と考えられる。BN 膜では、表面自由エネルギーもこれらの中で最も高く、分散性も高くなったと考えられる。また、極性の成分も大きく水に対して濡れやすく性質であることがわかる。これらのように基板表面の構造や化学状態を調べ、その性質を知ることによってグラフェンウェットコーティングをコントロール可能であると推察される。

最終章 全体総括

3-1 研究開発成果

- 成果1：グラフェン（グラフェンフラワー）について、従来は1水準の数層グラフェンであったが、積層数で1～10層の範囲、形状で10～1000nmの範囲で3水準程度に層別、制御して製造することが可能になった。
- 成果2：グラフェン（グラフェンフラワー）について、従来は0.05mg/ml程度の分散量であったが、分散性を維持しつつ、従来比100倍の5mg/mlの高分散量を実現することができた。有機溶媒系では界面活性剤レスで上記が実現可能である。また、水系について分散性を高めるための、アルキル鎖長と親疎水性バランスの相関を概ね把握し、SDS（ドデシル硫酸ナトリウム）よりも効果的な界面活性剤を見出した。
- 成果3：グラフェン（グラフェンフラワー）の積層数を低減することにより、薄いグラフェンがそのファンデアワルズ力により簾状に多重ロール化した“グラフェンロール”構造を発現することを見出した。これはフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに同格の新規なナノカーボンの構造および現象として学術的にも画期的な発明である。
- 成果4：グラフェン（グラフェンフラワー）について、炭素繊維の表面にグラフェンのみを密生させ、これを分散させることにより、微結晶などの異なる炭素成分を完全に除去した高純度かつ高濃度の分散液を製造することが可能になった。
- 成果5：グラフェンチューブの収率を大幅に高め、副生物であるカーボンワーム生成を抑制することに成功し、高純度かつ5mg/ml程度の高分散量の分散液として大量生産する目途がついた。
- 成果6：透過型電子顕微鏡（TEM）による観察、ラマン分光におけるバンドパラメータに加えて、放射高によるグラフェン面間隔、回折ピーク比により、グラフェン積層数を多面的に解析、評価する手法を見出した。
- 成果7：界面活性剤レスのグラフェン（グラフェンフラワー）分散液を使用して、PETフィルム表面に、グラフェンをその凝集を回避しつつ設置するための、微量突出方式の効果を証明できた。
- 成果8：超微量突出方式により、グラフェン（グラフェンフラワー）およびグラフェンチューブを、任意なパターンで導電パスを形成しつつ、PETフィルム表面に設置できる可能性を見出した。
- 成果9：ポリアニオン添加置換型ポリチオフェン等の電荷受容型樹脂とグラフェン（グラフェンフラワー）およびグラフェンチューブの複合化により、汎用的な塗工方法により、表面抵抗 300Ω/□、光透過性 85%以上の透明導電フィルムを 80℃のプロセス温度にて、5mm/sec 以上の高速でロールツーロール成膜することが可能になった。
- 成果10：グラフェン（グラフェンフラワー）およびグラフェンチューブにおいては、黒鉛材料とは異なりインターカレーションは生じにくいことを確認した。これにより、ドーピングについては、電荷供与性および電荷受容性の分子による配位型の錯体を形成し樹脂により安定化させることが有効な方法であることが判明した。
- 成果11：MEMS テクニックによるグラフェン（グラフェンフラワー）およびグラフェンチューブの機械的および電気的特性の直接評価に関して、試料調整方法の基本的なプロトコルを確認することができた。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

今回行った研究開発により、当初目標は達成したが、その後の市場調査、テストマーケティングによりさらなる高度化が必要なが判明している。透明導電膜を作製する上で、薄くて面積が大きいグラフェンの方が有利である。【①】数層グラフェンの積層数の低減では、薄いグラフェンフラワーの合成に成功しているが、積層数と形状の相関により薄い積層数を維持しつつ形状のみを大きくする手法については更なる検討が必要である。グラフェンチューブについても、積層数を制御しつつ、各コーティング方法に適した長さに制御していく必要がある。

【③-1】グラフェンの分散性の向上を行い、研究開発する前は考えられなかったような高濃度の分

散液を得る方法を見出すことができた。しかし高濃度ほど、再凝集が著しく、分散の安定性に問題があることがわかってきた。成膜においては、再凝集はノズルからの突出不良やコート面のムラ、導電性の悪化、光透過性の悪化を引き起こすため、この点は今後、重要なポイントになると認識している。

製膜では【③】ウェットプロセスによる成膜および成形技術の開発として研究開発を行い、技術目標をクリアすることができた。しかし、究極の成膜はグラフェンのみを用いたコーティングであり、これを実現するには、前述で記載した、大きく薄いグラフェンの合成、分散の安定化、ドーピングなどともリンクしており、足並みをそろえて初めて実現すると考えられる。それまでに成膜技術として、制御しやすい小さいノズルでいかに大きなグラフェンを突出させるのか、異物による突出不良をいかにして回避するのかなど、技術を積み上げる必要がある。また超微量突出装置を用いた場合、基板上にパターンニングを施すことができることが確認できた。これによってグラフェンによって電気配線ができることが視野に入ってきた。そのためには突出の精度（量と場所）を向上させ、細い配線が可能かどうかを実証する必要がある。この点も今後確認を行いたい部分である。

導電性の更なる向上のために、【③-4】ドーピングの検討を行った。グラフェンフラワーをホストとしてドーピングされることが判明したが、グラフェンを用いた電気伝導度による確認ができておらず、装置の改良を続ける。またドーピングされたグラフェンを用いての成膜、あるいはグラフェンを成膜後にドーピングについては摘要できず、課題として残った。

グラフェン自体の評価を行うために、【④-1】グラフェン、グラフェンチューブ自体の評価を設定し、グラフェンの機械物性の定量計測を試みたが、今回の研究では、非線形の応力-ひずみ関係しか得られず、今後の課題として、引張デバイスの技術的な問題やFIBへのダメージの問題の解決が必要だということが判明した。

我々、あるいはヨーロッパやアメリカが予想しているロードマップではグラフェンを用いた透明電極の本格実用化が行われたアプリケーションは概ね平成 28 年頃と記載されている。これに向けて、あるいは前倒しで、実用化、そして事業化を推進する必要がある。ヨーロッパやアメリカ、韓国そして中国は国家プロジェクトとして、これら研究開発に長期にわたり、多くの予算を投じている。我々の保有するグラフェンフラワーとグラフェンチューブの大量生産技術を有効利用し、いち早くアプリケーション化を実施し、主導権を握る必要がある。サムスンなどが行っている銅箔からの転写方式でのベストスコアに匹敵する電気伝導度と光線透過率をウェットプロセスで実現する必要がある。これが実現すれば、大きなインパクトを業界に与えることができる。さらに本論でも述べ、技術目標とその達成度からも指し示されているが、我々の技術ではロールツーロールによって成膜が可能である。したがって一気に大量生産へと事業展開が図れるという大きな利点を有している。

さらに事業展開としては、今回の研究開発で技術課題として解決できたグラフェン自体の分散液についてあげられる。現在、報告したような高濃度の分散液の販売を行っている企業はなく、また業界、特に燃料電池業界からは高濃度の分散液のニーズは高く、事業としていち早く立ち上げることが可能だと考えている。具体的には、従来は 0.03-0.05mg/ml の分散量でグラフェン積層数は数層、その形状は数 μm であったグラフェンフラワー分散液については、積層数及び形状を薄く小さい物から厚く大きい物として 3 水準程度に層別し、なおかつ最大で 5mg/ml 程度まで高濃度化した分散液を可及的速やかに商品化していく。またグラフェンチューブについても従来は 0.01mg/ml の極めて低濃度でありかつカーボンワームを含む低純度のものであったが、カーボンワームレスであり分散量も最大 5mg/ml 程度の高濃度品を同様に商品化していく。さらに研究開発用途としては、今回研究開発したコーティングシステムも販売対象になりうると考えている。株式会社インキュベーション・アライアンスの基本は原料メーカーでもある。客先にてグラフェンのアプリケーションを開発する場合の第一歩をアシストすることを目的として、原料であるグラフェンの供給にとどまらず、そのコーティングシステムの機器の選定や技術の提供も、原料の販売を拡大するひとつの方法として、考慮する必要があると考えている。

このように今回の「グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発」を実施したことによって、グラフェン薄膜の事業展開のみならず、これらからのスピノフによる事業展開も大きな魅力が含まれており、早急に実現化を行いたい。