



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノカーボンネットワークの物理とその応用に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	田中, 朋
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11295号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55742
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Tomo_Tanaka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 田中 朋

学 位 論 文 題 名

ナノカーボンネットワークの物理とその応用に関する研究
(Physics and Applications of nano carbon networks)

本論文はカーボンナノチューブ (CNT) あるいはグラフェンを用いたナノカーボンネットワークの導電機構とエレクトロニクス応用についてまとめたものである。

フラーレン、CNT、グラフェンをはじめとするナノカーボン材料は様々な優れた特徴を有しており、幅広い分野への応用が期待されている。一方でナノ材料には位置制御などの困難性から生産性に関して課題が残る。そのため、ナノカーボン材料を単体毎で用いるのではなく、ランダムあるいは配向したネットワークとした複合材料が注目されている。これによりナノ材料独自の性能を活かしつつ、生産性を高めることができる。透明電極、薄膜トランジスタ (TFT)、発熱体、高強度材料、高導電性材料などへの応用を目指したナノカーボンネットワーク材料の開発が活発化している。しかしながら、ランダムナノカーボンネットワークの電導機構は十分に解明されていない。そのためナノカーボンネットワーク材料高性能化のための指針が必ずしも明確ではないという問題があった。

本研究の目的は、CNT 及びグラフェンから構成されたナノカーボンネットワークの電導機構を解明するとともに、ナノカーボンネットワーク材料応用に向けた高性能化のための指針を明確化することである。

本論文は全 5 章から構成されている。各章の要旨は以下の通りである。

第 1 章では本研究の背景と目的、さらに本研究におけるアプローチを述べるとともに、各章の概要を述べている。

第 2 章では本研究で用いたナノ材料であるグラフェン及び CNT の基本物性と作製法について述べている。

第 3 章では単層 CNT ネットワーク、多層 CNT 分散紙、グラフェンネットワークの電導機構について議論している。

界面活性剤により孤立分散させた CNT 水溶液を用いて単層 CNT ネットワークを作製し、導電率の温度依存性を測定した。温度依存性は揺らぎ誘起トンネル (FIT: Fluctuation-induced tunneling) モデルで説明できた。実験で得られた特性温度に関する厳密な数値解析手法を初めて導入し、CNT-CNT 間には界面活性剤が介在せず接合距離が 0.3 nm 程度、接合面積は炭素六員環数個分であると推定された。この計算結果は、AFM 観測結果と既に報告されている第一原理計算結果と整合した。この単層 CNT ネットワークに高電圧印加を行うことにより一次元系特有の朝永-ラッティンジャー液体的な挙動を観測できた。電極金属と CNT 障壁高さとラッティンジャー指数との相関関係を見出した。また、CNT 密度を高めペーパー状にしたサンプルはグラファイトと同様な導電特性を示した。

多層 CNT 水溶液とパルプから抄かれた分散紙の導電率の温度依存性も FIT モデルで説明でき、CNT-CNT 接合距離と同程度であった。また、多層 CNT 分散紙は低周波領域において $1/f$ 雑音を

示し、フォノンに起因する移動度揺らぎモデル (Hooge) で説明できることを明らかにした。

Hummers & Offeman 法によりグラファイトから剥離した酸化グラフェン水溶液を化学的に還元することによりグラフェン (rGO: reduced graphene oxide) ネットワークを作製した。導電率の温度依存性は FIT モデルで説明でき、グラフェン-グラフェン間距離は 0.45 nm と推定された。この値は X 線回折結果と良く一致した。グラファイトの層間距離より大きいのは、エッジ部に還元されずに残ったカルボキシル基のためであった。一方、還元が不十分な場合には、グラフェンの島間をホッピングする伝導を示し、島間の距離は 0.9 - 2.8 nm であった。

第 4 章では、ナノカーボンネットワークの電導機構に関する得られた知見をもとに、CNT 透明薄膜電極及び炭素繊維の高性能化と CNT TFT や rGO 染色導電性繊維への応用可能性に関して述べている。

CNT-CNT 接合距離を短縮することにより CNT ネットワークの導電率は向上することに着目し、紫外線硬化樹脂を用いたプレス加工による CNT ネットワーク透明薄膜電極のシート抵抗の改善を図った。その結果光透過率 90 % 以上を維持したまま、シート抵抗が 2000 $\Omega/\text{sq.}$ から 200 $\Omega/\text{sq.}$ へと向上した。シート抵抗の低下が、CNT-CNT 接合距離が 0.3 nm から 0.27 nm まで減少したことによることを明らかにした。この性能は抵抗膜式タッチパネルへの応用が可能な値であり、将来的には静電容量式タッチパネルへの応用も期待されるものである。以上より、紫外線硬化樹脂を用いたプレス加工が CNT ネットワークの透明薄膜電極応用に有用であることを実証した。

炭素繊維を紡糸する際に CNT を添加し、炭化することにより導電率が高くなる。試作の結果、0.5 wt% CNT 添加によりコンダクタンスが 2×10^4 S/m から 8×10^4 S/m まで向上した。グラファイトモデルから求めた移動度が増大していることを示した。

半導体率 99 % の CNT 分散水溶液をスピンコートすることにより CNT TFT を試作し、電導機構の評価を行った。その結果、TFT の電界効果はネットワークを構成する各 CNT のポテンシャル変調によることを明らかにした。また、作製した CNT TFT の $1/f$ 雑音に関する Hooge の定数はバルク材料についての普遍定数にほぼ一致することを示した。

GO 水溶液で繊維を染色し、これを化学的に還元することにより作製された導電性繊維の特性を測定した。その結果、7 桁に亘る極めて広範囲な導電率を実現できることがわかった。

以上を要約すると、本論文は CNT あるいはグラフェンを用いたナノカーボンネットワークについて、導電率の温度依存性と低周波 $1/f$ 雑音特性を測定し、それらの特性を説明するために新たなモデル評価法を提案したものである。これにより、ナノカーボンネットワークの電導機構を明らかにし、ここで得られた基礎的知見はナノカーボンネットワーク材料の高性能化に貢献するところ大である。