

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04889

研究課題名（和文）液体上での積層膜形成とパターニングによる無機/有機積層デバイスの作製

研究課題名（英文）Fabrication of organic/inorganic multilayer devices via multilayering and patterning on the liquid surface

研究代表者

下岡 弘和 (Shimooka, Hirokazu)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50253555

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：液体上で無機/有機または無機/無機自立積層膜を作製し、液体上に浮遊するその積層膜を用いて固体基板上に転写してパターニングする方法を検討した。数ナノメートルのポリ乳酸薄膜を脆い無機ゲル膜に吸着させて積層することで、柔軟性と強度の向上したゲル膜が得られた。液体上に浮かぶこの積層膜を用いて、様々な固体基板上に微細パターンを転写できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的な意義は、本方法が従来の固体基板上での積層膜形成法ではなく液体上での積層膜形成法であることから、原理的に自立積層膜の製造に非常に有利なことである。社会的な意義は、自立膜であることがフレキシブルデバイスへの適用に有利であることと、滴下した原料溶液の液面上での自然な拡張現象を利用して膜を製造するため、膜の製造のためのエネルギー消費が少なく、原料の無駄が少ないことである。

研究成果の概要（英文）：A fabrication method of inorganic/organic or inorganic/inorganic free-standing multilayer films on a liquid subphase and patterning of solid substrates using the multilayer films floating on the liquid was investigated. The inorganic gel films with improved flexibility and strength were obtained by adsorbing a polylactic acid thin film with a thickness of several nanometers. Using this bilayer film floating on the liquid, fine patterns could be transferred onto the various type of solid substrates.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：液相界面 界面化学 ゼル-ゲル法 有機-無機積層膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無機化合物薄膜を用いる各種電子デバイスは、シリコン基板への積層や、高温での熱処理を経て「硬い」デバイスとして製造される。これらのデバイスは、フォトリソグラフィーを用いてナノスケールの精緻なパターンを形成できるが、曲げ伸ばしはできない。一方、フレキシブルディスプレイやフレキシブル太陽電池などでは、精密さを犠牲にしても曲げ伸ばしができる「柔らかい」デバイスでなければならないため、有機化合物薄膜や有機基板を用いてデバイスが製造される。無機系デバイスと有機系デバイスとは、製造法や製造条件が大きく異なるうえ、利用分野も棲み分けがなされている。しかし、来る少子高齢化社会を支えるソフトロボティクスや医用デバイスなどが発展すれば、無機系デバイスと有機系デバイスの長を併せ持つデバイスが求められると推察される。申請者は、そのようなデバイスとしては無機系、有機系、どちらかの技術の延長線上に存在するのではなく、両者を融合した技術に答えがあると考えた。このような考えのもと、無機化合物の優れた物性と有機化合物の柔軟さを併せ持つ無機/有機積層薄膜の作製とそのパターンニングについて、液体上で成膜、積層を行ったあと、非平面を含む様々な材質にパターンを転写するという独自のアプローチを検討してきた。液相界面動力学を基礎とする液体表面でのナノ薄膜の作製およびその多層化の方法を検討し、無機/有機系や無機/無機/有機系の2層または3層構造のナノ薄膜の作製法を開発した。また、これらの液体表面に浮かぶ多層構造のナノ薄膜を用いた新しいパターンニング法を考案し、シリコン、ガラス、PET シートなどの平坦面や、紙や陽極酸化膜などの非平坦面上にミクロンサイズからミリメートルオーダーのパターンを転写しうることも見いだしている。この方法は、気液界面での界面張力を膜形成の駆動力とするため、材質の制約をあまり受けずに様々な積層膜の作製に応用できる可能性があり、汎用性の高い方法になり得ると期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、液体表面でのナノ薄膜および無機/有機積層ナノ薄膜の新規作製法を用いることによる積層デバイスの革新的創製技術を開発することを目指すものである。本方法は流動性のある下層液上で積層膜を形成するという他に例を見ない方法であるため、積層膜の作製に関わる製造パラメータ、特に一連の積層膜作製過程やそのパターンニング過程に及ぼす無機-有機膜の表面・界面エネルギーの影響について幾つかのモデル系で系統的に研究することを目的として実施した。

3. 研究の方法

本方法での膜形成・積層過程は、表面・界面エネルギーに大きく依存すると考えられるため、まず膜形成、積層過程における表面・界面エネルギーの評価が必要であった。そのために、膜形成途中の表面・界面エネルギー変化を Wilhelmy 法で、積層後の膜については、走査電子顕微鏡と原子間力顕微鏡による直接観察、X 線回折による結晶相の評価、可視紫外分光計による光透過特性の測定、および膜表面に吸着した単分子層や表面から数ナノメートルの深さまでの状態を X 線光電子分光法と全反射表面増強赤外吸収分光法を利用して評価し、無機膜と有機膜の界面、表面の状態を調べた。有機膜の高分子の官能基が基板面に対して水平に配向していることが示唆されたことから、有機膜による無機膜内の結晶配向を制御するために、効果が期待される有機物の合成を検討した。得られた積層膜のパターンニング方法については、フォトリソグラフィーや各種印刷法によるパターンニングと異なり、本方法が液体上に浮いた積層膜を用いてのパターンニングであることから、その特徴を活かすために下層液上の膜にレジストやメタルマスクのパターン面を真空中で密着させ、次いで等方圧をかけて下層液上の積層膜を基板上に打ち抜くなどの方法を検討した。

4. 研究成果

下層液表面上での原料溶液の液膜形成では、液滴の拡張挙動が表面・界面エネルギーによって定義される拡張係数 S に支配される 10nm 以下の極めて薄い膜から、Tanner の法則に支配される厚い膜の形成まで、原料溶液組成と滴下量によって原理的には調整可能である。本研究では、表面張力の大きい下層液を用いてバリウム-チタンアルコキシドから調製したゾルの液膜を形成する場合には、表面・界面エネルギーの測定から算出した拡張係数はゾルのゲル化過程においても正の値を維持することがわかり、結果として下層液が流動パラフィンの場合には 40nm、1,1,2,2-テトラプロモエタンでは 10nm 程度の極めて薄い膜を作製できた。また、数百 nm から数 μm におよぶ膜厚の場合も、基板となるのが液体であるため溶媒の揮発で溶液の粘性が増大する前に実用的な速度で広がって膜を形成した。

第二層目の液膜を第一層目の固体膜上に形成する場合、Ba-Ti gel 膜と下層液が流動パラフィンの組み合わせにおいて、ポリ乳酸 (PLA) 含有溶液をゲル膜表面に拡張する場合には拡張係数が負の値となるが、ゲル膜と下層液の界面では拡張係数が正となり界面に浸透して数ナノメートルの均一な薄い膜が形成された。より厚い第二層目の液膜作製では、界面への拡張後に自己疎液性によると考えられる第一層目の固体膜表面での凝集が見られた。分子量 4-7 万のポリ乳酸溶

液の場合ではこのような凝集は少なかったが、分子量 50 万のポリフッ化ビニリデン溶液では明らかな凝集構造が観察された。第二層目にポリ乳酸を用いる場合に形成された均一な数 nm の膜についての実験で、この薄い膜が第一層目の脆いゲル膜の強度と柔軟性の向上に寄与すること、およびカルボニル基が膜の表面と平行に配向することを示唆する結果が得られた。有機官能基の配向による効果を期待し、光などの外場で構造や物性が変わる多置換芳香族、複素環化合物のなかで、感光体やフォトレジストとして用いられるフルオレノン骨格を有する有機分子の合成を実施した。配向による効果の検証までできなかったが、置換基の異なるフルオレノン誘導体をいくつか合成することに成功した。

図 1 に比較的大きな円形のパターンニング結果を示す。基板と膜の隙間に揮発性溶媒を吸い上げ、それが乾燥する際に発生する横毛管力によって膜を基板に転写した。インクジェット印刷に匹敵する 340dpi の微細パターンを一応形成できるものの、エッジ部分の乱れやクラックなどの課題は残っており、これらは今後の重要な課題である。

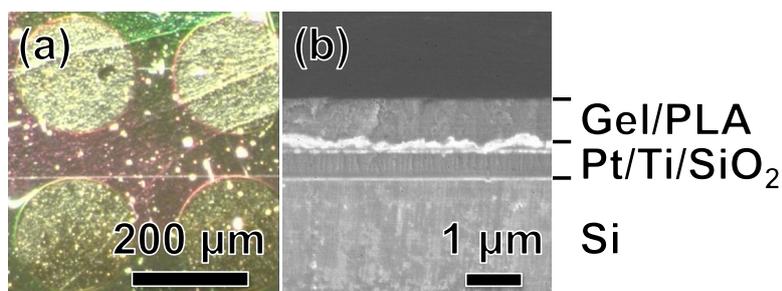


図 1. Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に作製した Ba-Ti-gel/PLA 転写膜. (a) 表面, (b) 断面.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shuhei Takahashi, Hirokazu Shimooka, Tatsuo Okauchi, Mitsuru Kitamura	4. 巻 48
2. 論文標題 Pd-catalyzed Cyclization of Terminal Alkynes using Diazonaphthoquinones: Synthesis of Naphtho[1,2-b]furans	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 28-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.180803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hirokazu SHIMOOKA, Mitsuru KITAMURA, Makoto KUWABARA
2. 発表標題 Penetration of organic polymer at the interface between floating metal oxide gel film and liquid subphase
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下岡 弘和・北村 充・桑原 誠
2. 発表標題 金属酸化物ゲル膜と下層液界面への高分子溶液の浸透による有機-無機二層ナノ薄膜の作製
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下岡弘和, 前田啓太郎, 蒲池建人, OTHMAN Dina I. A., 岡内辰夫, 北村充
2. 発表標題 ジアゾナフトキノンからのRh触媒を用いた環化反応によるフルオレノン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	北村 充 (Kitamura Mitsuru) (10313199)	九州工業大学・大学院工学研究院・教授 (17104)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------