

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05270

研究課題名(和文) プレカーサー錯体の光化学転換によるカーボンナノチューブ分散銅膜形成

研究課題名(英文) Fabrication of CNT/Cu thin films by UV irradiation of precursor films involving a Cu(II) complex at room temperature

研究代表者

永井 裕己 (Nagai, Hiroki)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：20559942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：エタノール中に含まれる銅錯体の配位子を設計して、銅プレカーサー溶液を調製した。その溶液をガラス基板上に塗布してプレカーサー膜を形成した。形成したプレカーサー膜に温度が20-30℃、湿度が20-40%のクリーンベンチ内で、強度が4 mW/cm<sup>2</sup>、波長が254 nmの紫外光を24 h照射した。形成した膜のXRDパターンは、銅単一相を示した。通常は熱により錯体から金属に転換する分子プレカーサー法を、錯体のCT吸収帯による光吸収で銅膜形成が可能であることを実証した。しかし、膜中に有機物が残ったことで、形成した銅膜の抵抗は、500 MΩ以上だった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常は熱により錯体から金属や金属酸化物に転換する分子プレカーサー法を錯体のCT吸収帯による光吸収で銅膜形成が可能であることを実証した。プレカーサー膜への紫外線照射による銅膜形成は、これまでの熱処理の必要性を回避し、分子レベルで制御可能な化学的加工法を実証した。光化学反応の分野においても重要な結果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A copper precursor solution was prepared by designing the ligands of the copper complexes in ethanol. The precursor film was fabricated by applying the solution to a glass substrate. The 254 nm wavelength of UV light with 4 mW cm<sup>-2</sup> intensity was irradiated to the precursor films for 24 h in a clean bench at a temperature of 20-30 °C and a humidity of 20-40%. The XRD patterns of the obtained films showed a single copper phase. Forming of copper films was successfully obtained by optical absorption due to the CT absorption band of the complex. However, the resistance of the formed copper film was more than 500 MΩ, due to the presence of organic residues in the film.

研究分野：無機化学

キーワード：分子プレカーサー法 薄膜 銅 金属錯体 光転換

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子プレカーサー法 (MPM) は、設計した金属錯体が、溶媒中に安定な状態で均一溶解しているプレカーサー溶液を調製し、金属や金属酸化物の薄膜を形成する方法である[1,2]。MPM は、プレカーサー溶液中の金属錯体の設計を基盤としており、安定性、均一性、混和性、塗布性の高さなどにおいて実用的な利点をもつ。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) やニトリロ三酢酸 (NTA) などの汎用的配位子を用いた安定な金属錯体と、適切なアルキルアミンを酸塩基反応によって反応させると、多種類の溶媒に溶解する組成物が得られる。さらに質の高いプレカーサー膜が、多様な塗布方法でプレカーサー溶液から形成できる。現在では、電子やイオンの伝導体や半導体、さらに絶縁材料になるさまざまな金属酸化物またはリン酸塩膜を簡便な装置と工程で形成できる方法の一つとして興味をもたれている。現在までに、金属の単体膜を含む 40 種類以上の金属酸化物やリン酸塩の高品質な膜を形成してきた。また、他の化学的成膜法のゾルゲル法も、MPM と同様に基板への塗布・熱処理で薄膜を形成する。したがって、化学的な薄膜形成法は、熱処理を要するため、基板はガラスなどの耐熱性が高いものに限られる。

分子プレカーサー溶液を基板に塗布したプレカーサー膜中に含まれる金属錯体は、金属イオンに配位子となるアンモニアや有機化合物が配位結合した化合物である。配位結合は、金属イオンに結合する原子が、金属イオンの空軌道に電子対を提供して形成される。金属錯体は、可視紫外光領域に特徴的な吸収帯をもち、d-d 遷移 (d-d transition) と電荷移動遷移 (Charge transfer transition) による。前者は、吸収した光エネルギーによって金属イオン中の低エネルギー d 軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) に存在する電子が、高エネルギー d 軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) に遷移する現象である。後者は、吸収した光エネルギーによって、金属イオンから配位子 (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT)、または配位子から金属イオン (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT) に電子移動する現象である。前者は、可視光領域の d-d 遷移として主に観測され、配位子の置換反応や異性化反応に関わる。一方、CT 吸収帯は紫外光領域に主に認められ、その吸光係数は配位子場吸収帯に比べて数千倍以上も大きい。この強く高エネルギーな光の吸収で錯体は酸化還元反応を起こしやすくなる。

これまでにエチレンジアミンとアンモニアを配位子とする銅錯体を含む溶液を調製して、その溶液を石英ガラス基板上にスピンコート法で塗布、乾燥したプレカーサー膜に波長 254 nm の光放射を空气中 25°C で 2 時間照射して黄色透明薄膜を形成した。その膜の XRD パターンは、光照射のみで密着した 100 nm 程度の膜厚をもつ  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の形成が可能であることを示した[3]。このように、プレカーサー膜中の錯体が光分解して、金属酸化物の結晶が成長することは、すでに見出した。

### 2. 研究の目的

銅は銅配線や抗菌材料、熱伝導材料などに応用されている無毒で材料が豊富な物質であり、私たちの日常生活と強く結びついている。現在用いられている銅膜は、PVD (Physical Vapor Deposition) や CVD (Chemical Vapor Deposition)、電気めっきなどによって形成されている[4,5]。

このような背景を受けて、通常は熱により錯体から金属や金属酸化物に転換する本方法を CT 吸収帯による光吸収で銅膜形成が可能か本研究で調べた。また、本研究が目的とする錯体 (分子) プレカーサー膜への紫外線照射による銅膜形成は、熱処理の必要性を回避し、分子レベルで制御可能な化学的加工法を実証できるか光化学の分野においても重要である。

### 3. 研究の方法

本研究期間内においては、次のように実証研究を実施した。I. 配位子が異なる銅錯体を含むプレカーサー溶液を調製し、それら錯体の光化学反応による銅膜形成、II. その反応メカニズムの考察と形成した銅膜の物性評価と最適化、III. CNT 含有銅プレカーサー溶液の調製と応用の 3 段階を計画していた。結論から述べると I, II について実施したが、II において最適化が困難だったため、光形成による銅膜形成から還元剤添加による銅膜の常温形成を試みた。具体的には成果で述べる。

### 4. 研究成果

これまでにエタノール中にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を配位子とする  $\text{Cu(II)}$  錯体とプロピルアミンを配位子とする  $\text{Cu(II)}$  錯体を含む混合プレカーサー溶液を石英ガラス基板上にスピンコート法で塗布、乾燥して得たプレカーサー膜を  $\text{Ar}$  気流中で熱処理して、低抵抗な銅薄膜の形成を報告した。さらに、エタノール中にエチレンジアミンを配位子とする  $\text{Cu(II)}$  錯体とプロピルアミンを配位子とする  $\text{Cu(II)}$  錯体を含む混合プレカーサー溶液を無アルカリ基板上にスピンコート法で塗布、乾燥して得たプレカーサー膜に強度が  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  で波長が 254 nm の紫外光で 2, 4, 8, 16 h 照射して、 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の形成を報告した。これらの背景から、銅膜形成に適した錯体を設計するため、配位子が異なる 4 種類の銅プレカーサー溶液 (EDTA 配位子、プロピルアミン配位子、ブチルアミン配位子、エチレンジアミン配位子) をそれぞれ調製した。20 mm 角の石英ガラス基板上に調製したそれぞれのプレカーサー溶液を 100  $\mu\text{L}$  ずつ滴下した。滴下し

た溶液を 2 段階 (1st: 500 rpm-5 s, 2nd: 2000 rpm-30 s) スピンコート法で塗布し, 70°C の乾燥器中で 10 分間乾燥した。得られた 4 種類のプレカーサー膜は, 温度が 20~30°C, 湿度が 20~40% のクリーンベンチ内で, 強度が 4 mW cm<sup>-2</sup>, 波長が 254 nm の紫外光を 24 h 照射した。

### (1) 光照射による銅膜形成

図 1 に EDTA 配位子とするプレカーサー溶液を用いて光形成した膜の XRD パターンを示す。形成した膜の XRD パターンは, 銅単一相を示した。このように, Cu(II)錯体の光化学反応で銅膜形成が可能であることを実証した。しかし, 全面に塗布したプレカーサー膜は, 光照射で凝集して, 密着性の無い膜だった。一般的に, ガラス基板上への膜形成は, 膜と基板間の界面で相互作用が働き, 原子的な結合や機械的作用で接合する必要がある[6]。研磨されたガラス上への膜形成は, 機械的作用より原子的な結合が重要と考えられる。分子プレカーサー法は, 一般的なゾルゲル法と成膜原理が異なり, プレカーサー膜は, 水などによる洗い流しが可能である。プレカーサー膜の状態では, 錯体の自由度が比較的高いため, 金属銅への転換時に凝集したと考えられる。また, 一般的に金属とガラス基板の密着は, 化学結合の違いから困難である。図 2 には, 形成した膜の SEM 像を示す。表面には 10 nm 程度の結晶粒が確認できた。しかし, 形成した膜の抵抗は, 500 MΩ 以上を示した。光照射によって, 金属錯体の分解は可能である一方で, 脱離した炭素や窒素が膜中に残っていると考えられる。

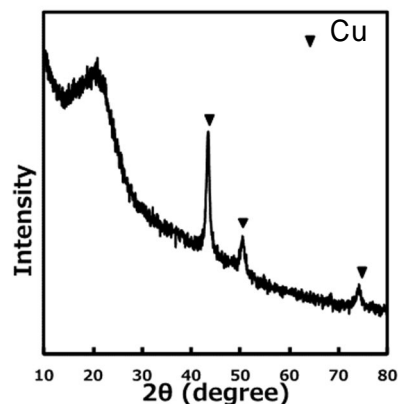


図 1 光照射した膜の XRD パターン

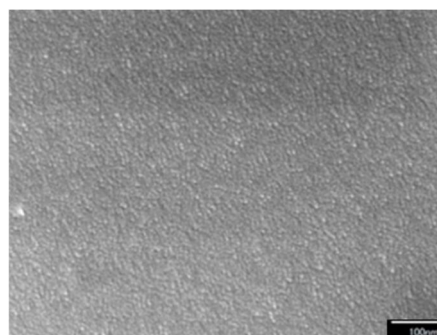


図 2 光照射した膜の FE-SEM 像

### (2) 還元剤添加による膜形成

(1)の結果を受けて, 溶液中の銅イオン濃度や配位子の変更などを検討した。しかし, EDTA を配位子としたプレカーサー膜への光照射のみ銅膜を形成した。EDTA 配位子の銅錯体が特異的に銅に還元されることは, 学術的に興味深い結果を得た。しかし, この銅膜から導電膜の常温形成は, 困難だったことから新たに銅プレカーサー水溶液を設計して, そこに還元剤を添加する銅膜の形成法を試みた[7]。プラスチックシャーレに石英ガラス基板を設置して, そこに調製した還元剤を添加した銅プレカーサー水溶液を加えて 24 時間静置した。24 時間後に取り出した膜の XRD パターンは, 銅単一相を示した。その電気抵抗率は, FE-SEM で断面観察した膜厚と, 四探針法で測定した抵抗から求めた。その膜の電気抵抗率は,  $9.57 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  を示した。また, この膜は, ガラス基板に密着して, 常温で銅膜の形成を達成した。

### (3) CNT 分散銅膜形成

(2)の結果を受けて, 銅プレカーサー水溶液に SWCNT を混合して, 銅膜形成を試みた。まず, SWCNT が分散する銅プレカーサー水溶液の調製を目的に調製条件を検討した。しかし, そこに銅プレカーサー水溶液に SWCNT は分散しなかった。このことから, SWCNT の種類, 溶液調製方法, 銅イオン濃度, Cu と SWCNT の体積比, 溶液の温度, 銅イオンと還元剤の物質質量比, 銅プレカーサー水溶液の攪拌時間を変化させて, SWCNT が分散する条件を検討した。しかし, いずれの溶液にも均一に分散しなかった。今後は, 溶液中の錯体を設計して, SWCNT が分散する水溶液の調製を引き続き試みる。

### <引用文献>

1. Nagai, H.; Sato, M. The Science of Molecular Precursor Method. *Adv. Coat. Mater.* **2018**, 1–27, doi:10.1002/9781119407652.ch1.
2. Nagai, H.; Sato, M. Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films. *Conv. Nov. ... VN - readcube.com* **2012**, doi:10.5772/50676.
3. Wu, H.J.; Tomiyama, N.; Nagai, H.; Sato, M. Fabrication of a p-Type Cu<sub>2</sub>O Thin-Film via UV-Irradiation of a Patternable Molecular-Precursor Film Containing Cu(II) Complexes. *J. Cryst. Growth* **2019**, 509, 112–117, doi:10.1016/j.jcrysgro.2018.12.036.
4. Mech, K.; Kowalik, R.; Zabiński, P. Cu Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering for Contact Surfaces on Electronic Components. *Arch. Metall. Mater.* **2011**, 56, 903–908, doi:10.2478/v10172-011-0099-4.
5. Prud'homme, N.; Constantoudis, V.; Turgambaeva, A.E.; Krisyuk, V. V.; Samélor, D.; Senocq, F.; Vahlas, C. Chemical Vapor Deposition of Cu Films from Copper(I) Cyclopentadienyl Triethylphosphine: Precursor Characteristics and Interplay between Growth Parameters and Films

Morphology. *Thin Solid Films* **2020**, *701*, doi:10.1016/j.tsf.2020.137967.

6. 岩村栄治 薄膜の密着性改善. *表面技術* **2007**, *58*, 260–266.
7. Wu, H.J.; Nagai, H.; Douura, T.; Ishii, M.; Kawakami, H.; Nakayama, E.E.; Shioda, T.; Sato, M. Coppers Film Fabrication on Glass Substrate by Complex Reduction Method for Rapid Inactivation of SARS-CoV-2 (COVID-19). *Funct. Mater. Lett.* **2022**, *15*, 1–8, doi:10.1142/S1793604722510316.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Nagai Hiroki, Ogawa Naoki, Sato Mitsunobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Deep-Ultraviolet Transparent Conductive MWCNT/SiO <sub>2</sub> Composite Thin Film Fabricated by UV Irradiation at Ambient Temperature onto Spin-Coated Molecular Precursor Film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1348 ~ 1348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11051348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Suwazono Yutaka, Murayoshi Takuro, Nagai Hiroki, Sato Mitsunobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Facile Fabrication of Single-Walled Carbon Nanotube/Anatase Composite Thin Film on Quartz Glass Substrate for Translucent Conductive Photoelectrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 3352 ~ 3352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11123352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Naoki, Nagai Hiroki, Kudoh Yukihiro, Onuma Takeyoshi, Murayama Taichi, Nojima Akinobu, Sato Mitsunobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication of Transparent and Conductive SWCNT/SiO <sub>2</sub> Composite Thin-Film by Photo-Irradiation of Molecular Precursor Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 3404 ~ 3404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11123404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Heita Shafudah Natangue, Nagai Hiroki, Suwazono Yutaka, Ozawa Ryuhei, Kudoh Yukihiro, Takahashi Taiju, Onuma Takeyoshi, Sato Mitsunobu	4. 巻 10
2. 論文標題 Hydrophilic Titania Thin Films from a Molecular Precursor Film Formed via Electrospray Deposition on a Quartz Glass Substrate Precoated with Carbon Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 1050 ~ 1050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/coatings10111050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shafudah Natangue Heita, Nagai Hiroki, Sato Mitsunobu	4. 巻 14
2. 論文標題 Selective formation of cubic or tetragonal zirconia thin films of transparent, with no use of metal ion stabilizer by heating molecular precursor films under mild conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2151012 ~ 2151012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604721510127	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 -

1. 著者名 Wu Hsiang-Jung, Nagai Hiroki, Douura Takashi, Ishii Masayuki, Kawakami Hiroshi, Nakayama Emi E., Shioda Tatsuo, Sato Mitsunobu	4. 巻 15
2. 論文標題 Coppers film fabrication on glass substrate by complex reduction method for rapid inactivation of SARS-CoV-2 (COVID-19)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2251031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604722510316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wu Hsiang-Jung, Douura Takashi, Kumagai Kyoko, Nagai Hiroki, Kawakami Hiroshi, Nakayama Emi E., Shioda Tatsuo, Sato Mitsunobu	4. 巻 15
2. 論文標題 Dependence of SARS-CoV-2 (COVID-19) inactivation ability on the crystallinity level of transparent Cu <sub>2</sub> O thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Functional Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2251053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1793604722510535	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	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 3件)

1. 発表者名 Kazuma Aochi, H. Nagai, and M. Sato
2. 発表標題 Humidity dependency of the ionic conductivity of Li <sub>1+x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>2-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> transparent thin films fabricated by molecular precursor method
3. 学会等名 International Symposium on Advanced Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuro Murayoshi, H. Nagai, and M. Sato
2. 発表標題 Anatase Thin-Film Fabrication by Novel Precursor Solution Involving Stable Trisoxalato Complex of Ti (IV) without O <sup>2-</sup> Coordination
3. 学会等名 International Symposium on Advanced Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Murayama, H. Nagai, and M. Sato
2. 発表標題 Fabrication of visible-light responsive WO <sub>3</sub> Thin Film via Molecular Precursor Method
3. 学会等名 International Symposium on Advanced Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究者情報  <a href="https://er-web.sc.kogakuin.ac.jp/Profiles/13/0001264/profile.html">https://er-web.sc.kogakuin.ac.jp/Profiles/13/0001264/profile.html</a></p>
---

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	佐藤 光史  (Sato Mitsunobu)  (10154105)	工学院大学・先進工学部・教授    (32613)	

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
---------	---------