

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102004

研究課題名(和文) 金属や半導体のクラスターおよびナノ粒子からなる元素ブロック

研究課題名(英文) Element Blocks Based on Clusters and Nanoparticles of Metals and Semiconductors

研究代表者

渡辺 明(WATANABE, Akira)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の金属および半導体系の材料を基本単位として、有機材料同様の反応性や加工性と無機材料の安定性と半導体特性とを有した無機系元素ブロック材料とそれらを用いた光電子機能材料形成プロセスおよびデバイスを開拓することを目的とした。Ag、Au、およびCu等の金属ナノ粒子や酸化チタンおよび酸化亜鉛ナノ粒子等の金属酸化物半導体系の元素ブロック材料を用い、これらにレーザー直接描画法を適用することによって、オンデマンドなプリントプロセスにより新規な光電子機能デバイスの開拓を行った。

研究成果の概要(英文)：Inorganic element blocks which have the reactivity and the processability similar to organic materials and the stability and the semiconducting properties similar to inorganic materials were studied toward the development of new optical and electrical devices using them. The laser direct writing method was applied to the metal nanoparticles of Ag, Au and Cu and the metal oxide semiconductors such as titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. New optical and electrical devices were developed via on-demand production by laser direct writing based on the printed processes of inorganic element blocks.

研究分野：材料科学

キーワード：無機高分子 無機元素ブロック ナノ材料 光電子材料 光電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー・環境問題の顕在化から、低エネルギー・低環境負荷で高効率なプロセスを可能とする材料に関する研究が精力的に行われている。金属や半導体材料の薄膜に関しても、従来の真空下での気相堆積法に代わる様々なプロセスが探索されている。それらは、フレキシブルなプリントエレクトロニクスデバイスの発展において不可欠なものとなっている。ウェットプロセスに適用可能な金属や半導体のクラスターおよびナノ粒子は、それらの出発物質として重要となっている。プリントプロセスにおいて用いられるポリマーフィルム基板の耐熱性の制限から、元素骨格が既にある程度形成されている金属や半導体のクラスターおよびナノ粒子を機能材料創製のための元素ブロックとして用いることは、新規材料および光電子デバイス創出において有効であると考えられる。

2. 研究の目的

ウェットプロセスにより高効率かつ低環境負荷・低コストで製造可能な新規材料の探索において、有機系半導体材料や、安定性や信頼性の面で優れた有機-無機ハイブリッド材料や無機ナノ材料に期待が集まっている。本研究では、種々の金属および半導体系の材料を基本単位として、有機材料同様の反応性や加工性と無機材料の安定性と半導体特性とを有した無機系元素ブロック材料とそれらを用いた革新的な光電子機能材料形成プロセスおよびデバイスを開拓することを目的とした。さらに最近では、スマートシティあるいはIoT (Internet of Things) という概念で、インターネットに接続されたセンサーや通信機能を持ったデバイスを介しての情報交換や自動認識・自動制御などを行う技術の開発が急速に進んでいる。IoT時代のデバイスには、個性やファッション性というような、従来の大量生産型のデバイスとは異なる多様な価値観や付加価値が必要となる。それらの要求を実現するためには、迅速な製品開発や柔軟な製造プロセスが求められることから、オンデマンドプロセスの必要性が高まっている。そこで本研究では、無機系元素ブロック材料を用いたレーザープロセッシングによるオンデマンドプロセスおよびデバイスの開拓を目指した。

3. 研究の方法

無機系の元素ブロック材料として、銀 (Ag)、金 (Au)、銅 (Cu) 等の金属ナノ粒子インク (ULVAC) を用い、半導体系の元素ブロック材料としては、酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子 (TKS201、アナターゼ型、平均粒径 6 nm、TAYCA) および酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子 (Sigma-Aldrich, nanopowder, <50 nm) を用いた。また無機酸化物系の元素ブロックとして、サイコロ状の Si-O-Si 骨格と有機置換基

とからなる構造を有する Octavinyl-silsesquioxane (OV-POSS) を用いた。

これらの無機元素ブロック系材料から、光電子機能デバイスを形成手法の一つとして、図1に模式的に示すような、405nm ブルーバイオレット半導体、レーザー光源、レーザー光集光対物レンズ、xyz 自動ステージおよびそれらをコンピュータから G コードで制御するためのモーションコントローラー等からなる装置を開発し、レーザー直接描画法による検討を行った。

レーザー光を集光照射することによって、照射部では無機系元素ブロック材料のシンタリングや溶融・融合が起こり、これによって、位置選択的な物質変換・加工を高速に行うことができる。ウェットプロセスによって製膜した無機系元素ブロック材料にレーザー直接描画法を適用することによって、プリントプロセスによって、光電子機能を有した微細パターン形成をオンデマンドに行うことができる。

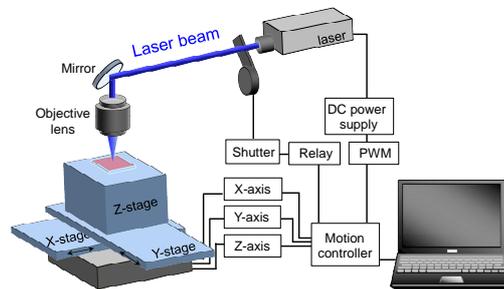


図1. レーザー直接描画装置.

4. 研究成果

(1) 金属系元素ブロックを用いた電極材料
プリントエレクトロニクスにおいては、ウェットプロセスによるオンデマンドな導電性微細パターンや微細配線の形成がキーテクノロジーの一つになっている。銀や銅等の金属ナノ粒子系元素ブロック材料とレーザープロセッシング法を用いたウェットプロセスによる金属電極および微細配線パターン形成に関して検討した。領域内共同研究として行ったエチルセルロース修飾銅ナノ粒子を用いたレーザー直接描画法の検討においては、表面酸化の影響を抑えた低抵抗

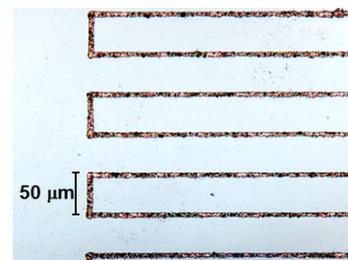


図2. エチルセルロース修飾銅微粒子薄膜を用いたレーザー直接描画法で形成した銅微細配線パターン.

銅薄膜 ($1.05 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) のワンステップ形成と、図2に示すような数ミクロンの分解能での銅微細配線の直接描画を達成した。また、金ナノ粒子分散シルセスキオキサン薄膜へのレーザー直接描画による微細構造変換に関して領域内共同研究を行い、図3に示すようなサブミクロンレベルの分解能での金属微粒子の形成(書き込み)が可能であることを確認した。

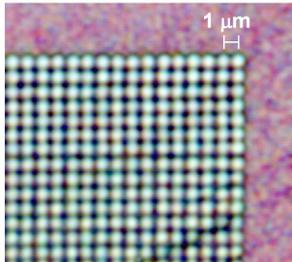


図3. 金ナノ粒子固定シルセスキオキサンポリマー薄膜へのブルーバイオレッドレーザー照射によるドットマトリックスの書き込み。

(2) 金属系元素ブロックを用いた透明導電膜形成

銀ナノ粒子や In-Sn 合金ナノ粒子のレーザーシンタリングによって、高温加熱プロセスを必要とせずに、銀ナノ粒子系では数 / 、In-Sn 合金ナノ粒子の場合には約 200 / の低シート抵抗の透明導電性薄膜を形成できるという成果を得ている。In-Sn 合金ナノ粒子のレーザーシンタリングにおいては、レーザー照射下での In-Sn 合金ナノ粒子の熔融による均一膜形成と In-Sn 薄膜の酸化による ITO (Indium Tin Oxide) 形成とが同時に起こり、図4に示すような高い透明性を有する導電膜を形成することができた。

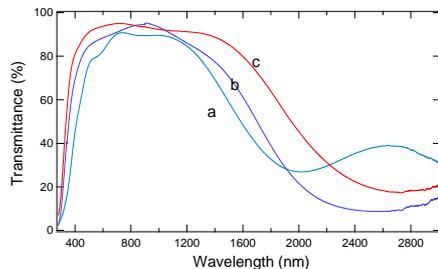


図4. In-Sn 合金ナノ粒子のレーザーシンタリングによって形成した ITO 薄膜の透過スペクトル. レーザーパワー (a) 1.52, (b) 2.23, (c) 3.41 W.

(3) 微細表面を有する半導体系元素ブロック薄膜の形成

ウェットプロセスによる製膜が可能な無機元素ブロックからなるナノ材料は、製膜法の工夫によって自在な微細表面テクスチャを形成できるという利点を有している。半導体薄膜の微細テクスチャには、反射防止効果や接合面積増大による光電変換特性の向上

への寄与が期待される。我々は、TiO₂ ナノ粒子分散液を用いたミスト堆積法による新規な微細表面テクスチャ形成法の開拓についての研究を行った。これによって図5に示すような特異なモルフォロジーのマクロポア構造を自在に形成できるという成果を得た。

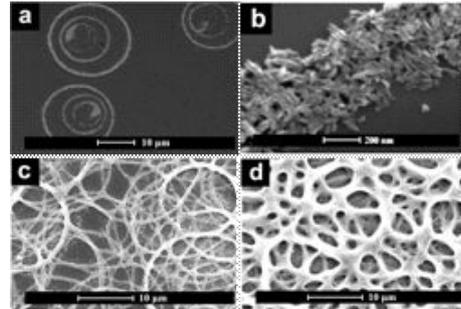


図5. TiO₂ ナノ粒子のミスト堆積法によって形成した薄膜の SEM 像. 製膜条件: TiO₂ 0.06 mol/L, 100 °C, (a) 1 min; (b) 5 min; (c) 5 min; (d) 15 min.

(4) 元素ブロック材料を用いたヘテロ接合型太陽電池

ナノサイズの無機機能材料においては、量子ドット太陽電池等への展開が理論および実験の両面から進められているが、現状では期待されたような特性がなかなか得られていない。その問題の一つには、ナノ粒子表面の電子状態の制御の難しさが挙げられる。高温焼結によるバルク材料への結晶化によって、このような表面構造の不完全性は無くせるが、それではナノ材料のサイズに起因する新規な物性やプロセス面でのメリットを失うことにもなってしまう。

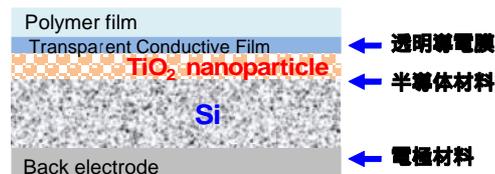


図6. 元素ブロック材料からなるヘテロ接合型太陽電池

低温プロセスによるナノ材料表面の電子状態の制御法の開拓が望まれる。このような問題の克服を目指した検討を、図6に示すような構造のシリコン/TiO₂ ナノ粒子ヘテロ接合型太陽電池において行った。図7には、p-Si/TiO₂(アナターゼ型, ナノ粒子平均粒径 15 nm)ヘテロ接合型太陽電池において、TiO₂ ナノ粒子スピンコート薄膜と単結晶 p-Si 基板のヘテロ接合からなるセルの I-V 特性を示したが、変換効率(η = 0.4%), 開放電圧(V_{oc} = 0.32 V), 短絡電流(J_{sc} = 3.57 mA/cm²), フィルファクター(FF = 0.33)ともに低い値であった。これは、TiO₂ 表面の様々な欠陥準

位とエアギャップが存在し、それらが光生成キャリアの移動を阻害しているためだと考えられる。これに対して、酸化チタンと高誘電率を有する有機化合物(シアノエチル基置換ポリマー; 比誘電率 24)のハイブリッド材料系を調整して形成した p-Si/(TiO₂-高誘電体ハイブリッド)ヘテロ接合型太陽電池においては、変換効率は 13.0%に達し、良好なパラメータ ($V_{oc} = 0.55V$, $J_{sc} = 35.7 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.67$) が得られている(図 5)。このような変換効率は、低温ウェットプロセスによる透明酸化半導体薄膜を用いた太陽電池としては最も高いものであった。

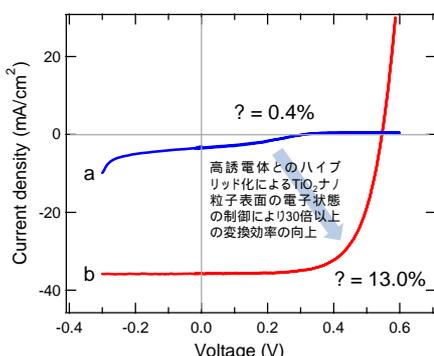


図 7. Si/TiO₂ ナノ粒子ヘテロ接合型太陽電池の 1sun 照射下での電流 - 電圧特性. (a) p-Si/TiO₂ heterojunction solar cell, (b) p-Si/(TiO₂ - high dielectrics hybrid) heterojunction solar cell.

(5) エネルギーストレージデバイス

近年急速な広がりを見せている IoT 技術は、ワイヤレスなポータブルデバイスやウェアラブルデバイスを中心として展開されているが、それらにおいて重要となるのがエネルギー供給源である。太陽電池との組み合わせによる給電も有効ではあるが、やはり蓄電のためのエネルギーストレージデバイスが必要となる。また、ウェアラブル型電子機器用のエネルギーストレージデバイスに要求される特性として、衣服への装着を考えた場合には、軽量・薄型・柔軟であることに加えて折り曲げ等の衝撃にも耐性があること、高速充電が可能であること、さらには将来のワイヤレス充電技術との相性が良いことなどがあげられる。平面型マイクロスーパーキャパシタ(MSC)はこれらの要求を満たす特性を有しているものの、二次電池に比べてエネルギー密度が低く駆動時間が短い点が課題とされていた。これまでに、基材のポリイミドに効率的に吸収される青紫色半導体レーザー(405nm)を用いた直接描画法(図 8)によって、レーザー描画により形成したカーボン材料系の平面型マイクロスーパーキャパシタとしては世界最高のエネルギー密度を達成し報告した。

図 9 には、エネルギーストレージデバイ

スの評価において使われるエネルギー密度とパワー密度のプロット(ラゴンプロット)を用いての、リチウムイオンバッテリーや従来のレーザー描画による平面型 MSC との比較を示した。Ar 気流下でのレーザー照射によって形成した改良型 MSC において、リチウムイオンバッテリーに迫るエネルギー密度を達成できた。ラゴンプロットの縦軸のエネルギー密度はどのぐらいの蓄電容量があるかを、横軸のパワー密度はどのぐらいの電力を充放電できるかを表し、両方とも高い値となるプロット図の右上に位置するデバイスほど理想的な特性を有している。

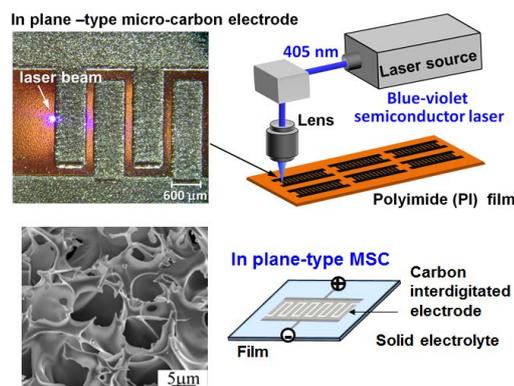


図 8. ポリイミド (PI) フィルムへの 405 nm 青紫色半導体レーザーを用いたレーザー直接描画法による多孔質カーボンくし形電極の形成と平面型マイクロスーパーキャパシタ (MSC) への応用。

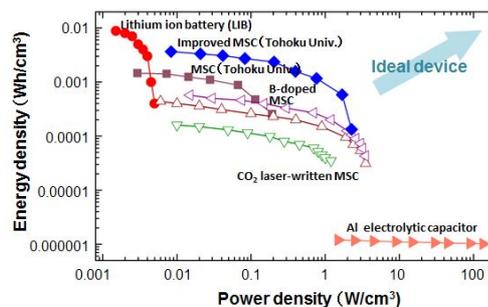


図 9. 種々エネルギーストレージデバイスにおけるエネルギー密度とパワー密度の関係を表すラゴンプロット。

レーザー描画法による平面型マイクロスーパーキャパシタにおいては、従来のような積層構造によるデバイス形成プロセスを必要としないことから、プリンテッドエレクトロニクス分野で検討が進められているロール to ロール印刷方式を使ったフレキシブルデバイス製造プロセスへ適用が可能であるという利点も有している。

このような平面型 MSC と太陽電池との組み合わせでは、良好な給電・蓄電特性が観測されたが、ウェアラブルデバイス対応のフレキ

シンプルなエネルギーストレージデバイスの開拓を目指して、光蓄電型平面 MSC の検討を行った。レーザー直接描画で形成した対向するくし形カーボンマイクロ電極の片側を正に印加することによって、 TiO_2 ナノ粒子分散溶液を用い、電気泳動堆積法による非対称マイクロ電極の形成を行った。光蓄電型カーボン/ TiO_2 ハイブリッドくし電極の形成プロセスを図 1 0 に示した。図 1 1 には、カーボン/ TiO_2 ナノ粒子コンポジット電極の SEM 像を示した。

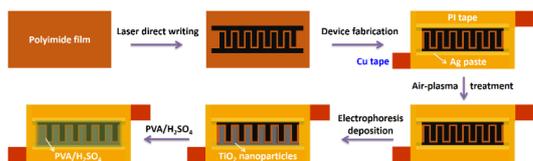


図 1 0 . 光蓄電型カーボン/ TiO_2 ハイブリッドくし電極の形成.

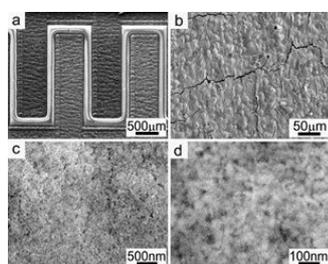


図 1 1 . カーボン/ TiO_2 ハイブリッド電極の SEM 像.

図 1 2 には、UV 光照射下での光電流および光起電力を示したが、UV 光 on-off 照射に対応した変化が観測された。現在のところ、0.1 V 程度の起電力ではあるが、レーザー直接描画法による直列接続集積型構造の形成や、 TiO_2 層の厚膜化による特性改善が可能である。このようなデバイスは、エネルギーストレージデバイスとしての特性に加えて、光蓄電特性を付加価値として有しており、しかも、図 1 2 に示すようなフレキシブルデバイスであることから、IoT テクノロジーにおいて重要となるウェアラブルデバイス用途のエネルギー供給源としての展開が期待される。

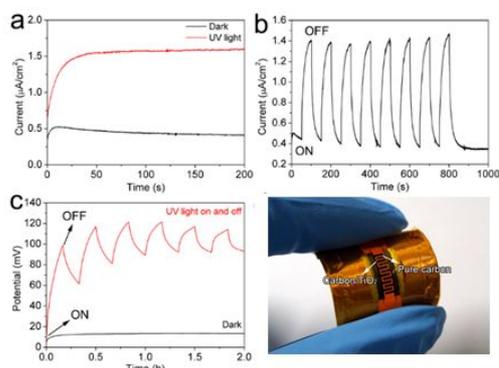


図 1 2 . カーボン/ TiO_2 ハイブリッドくし形電極からなる平面型 MSC の UV 光照射下での光蓄電特性.

(6) センサー

IoT 時代では、モノとモノをつなぐ様々な手法を駆使したデータ収集が行われていくことになり、より高感度なセンシング技術の開発が重要となる。そこで、食物の表皮等の汚染を高感度で検出できる SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) センサーの検討を行った。POSS と Ag ナノ粒子とのハイブリッド化によって、図 1 3 に示すような、特異な階層構造が形成される。POSS/Ag 比による階層構造の変化等の検討から、POSS の結晶化過程において、Ag ナノ粒子による POSS の結晶化の障害が起こり、速度論支配により多分岐状の階層的フラクタル構造が形成されることが示された。このような POSS/Ag 階層構造 (HS) 膜の熱処理によって、図 1 3 b のような多孔質の AgHS 構造が形成され、このような構造ではプラズモン共鳴が期待されることから、p-aminothiophenol (PATP) をプローブとした SERS 測定を行った。りんご表皮に密着させた AgHS 基板を密着させることによって、りんご表皮に付着した PATP を高感度で検出することができた。また、POSS/AgHS 膜にレーザー直接描画法を適用することによって、SERS 測定用マトリクス基板を形成することができた。

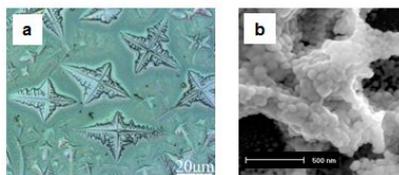
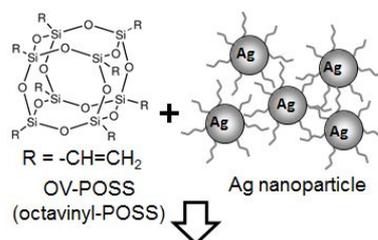


図 1 3 . Ag/POSS ハイブリッドにおける階層構造 (HS) (a) およびその熱処理による Ag 階層構造 (AgHS) の形成 (b) .

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 1 件)

Cai, J.; Lv, C.; Watanabe, A. High-performance all-solid-state flexible carbon/ TiO_2 micro-supercapacitors with photo-rechargeable capability, *RSC Advances*, **2017**, 7, 415-422. 査読有
DOI: 10.1039/C6RA25136F

Takahashi, S.; Hotta, S.; Watanabe, A.; Idota, N.; Matsukawa, K.; Sugahara, Y. Modification of TiO_2 Nanoparticles with Oleyl Phosphate via Phase Transfer in the Toluene-Water System and Application of Modified Nanoparticles to Cyclo-Olefin-Polymer-Based Organic-Inorganic Hybrid

Films Exhibiting High Refractive Indices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 1907-1912. 査読有
DOI: 10.1021/acsami.6b13208

Cai, J.; Lv, C.; Watanabe, A. Laser direct writing of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-super-capacitors for an on-chip self-powered photodetection system, *Nano Energy*, **2016**, 30, 790-800. 査読有
DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.09.017.

Liu, Y.; Demirci, A.; Zhu, H.; Cai, J.; Yamamoto, S.; Watanabe, A.; Miyashita T.; Masaya Mitsuiishi, M. A versatile platform of catechol-functionalized polysiloxanes for hybrid nanoassembly and in situ surface enhanced Raman scattering applications, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 8903-8910. 査読有

DOI: 10.1039/C6TC02963A

Cai, J.; Lv, C.; Watanabe, A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-super capacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 1671-1679. 査読有

DOI: 10.1039/C5TA09450J

Qin, G.; Fan, L.; Watanabe, A. Formation of indium tin oxide film by wet process using laser sintering, *J. Mater. Proc. Technol.*, **2016**, 227, 16-23. 査読有

DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.07.011

Cai, J.; Lv, C.; Watanabe, A. Facile Preparation of Hierarchical Structures Using Crystallization Kinetics Driven Self-Assembly, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 18697-18706. 査読有

DOI: 10.1021/acsami.5b05177

Qin, G.; Fan, L.; Watanabe, A. Effect of copper nanoparticle addition on the electrical and optical properties of thin films prepared from silver nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, **2015**, 50, 49-56. 査読有

DOI: 10.1007/s10853-014-8564-x

Watanabe, A.; Qin, G. Heterojunctions of TiO₂ nanoparticle film and c-Si with different Fermi level positions, *Applied Physics A*, **2014**, 116, 281-1285. 査読有

DOI: 10.1007/s00339-014-8221-x

Qin, G.; Watanabe, A.; Tsukamoto, H.; Yonezawa, T; Copper Film Prepared from Copper Fine Particle Paste by Laser Sintering at Room Temperature: Influences of Sintering Atmosphere on the Morphology and Resistivity, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, 53, 096501-1-096501-9. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.096501

〔学会発表〕(計62件)

渡辺 明、金属ナノ粒子を用いたレーザー直接描画法とそのデバイス応用, 第85回レーザー加工学会, 2016年6月9-10日、大阪大学(大阪府・吹田市)

Watanabe, A. Present status and future outlook of selective metallization for electronics industry by laser irradiation to metal nanoparticles, SPIE Photonics West 2015, 2015年2月13-18日、San Francisco (USA)

渡辺 明、元素ブロックのレーザープロセッシング, 日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9-11、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

〔図書〕(計2件)

中條 善樹 監修, 元素ブロック材料の創出と光学・電子・生医学応用, 渡辺 明, 第4章 電子・磁性材料, 金属および無機半導体系元素ブロックを用いた光・電子材料磁気機能, シーエムシー出版, 2016, pp.161-173.

〔産業財産権〕

出願状況(計11件)

名称: 太陽電池及び太陽電池の製造方法
発明者: 渡辺 明, 湯本 徹
権利者: 旭化成株式会社、国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-028099
出願年月日: 平成 28 年 2 月 17 日
国内外の別: 国内

取得状況(計2件)

名称: 太陽電池及びその光電変換効率向上方法
発明者: 湯本 徹、澤村 享広、渡辺 明
権利者: 旭化成株式会社、国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特許第 5907495 号
取得年月日: 平成 28 年 2 月 29 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 明 (WATANABE, Akira)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 40182901

(2) 研究協力者

秦 剛 (QIN, Gang)
東北大学・多元物質科学研究所・助教(研究特任)
蔡 金光 (CAI, Jinguang)
東北大学・多元物質科学研究所・助教