

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360375

研究課題名（和文） ナノ粒子／高分子コンポジット薄膜内流動・拡散現象と  
ナノ粒子空間構造との相関の解明研究課題名（英文） Investigation of relationship between transport phenomena and spatial  
structure of nanoparticles in nanoparticles/polymer composite thin films

研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA TAKAO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10171969

研究成果の概要（和文）：

ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の塗布及びデバイス作製プロセスの設計・最適化に資するため、無機ナノ粒子/高分子/有機溶媒系薄膜内の拡散現象、コンポジット薄膜のdewetting現象について検討し、ナノ粒子薄膜内空間構造との相関を考察した。薄膜からの溶媒蒸発速度はナノ粒子により影響され、dewetting現象は薄膜表面へのナノ粒子の偏析により抑制された。また、ナノ粒子分散状態が表面修飾鎖や溶媒の種類により大きく変化することが理論的に示された。

研究成果の概要（英文）：

For the design and optimization of coating process of nanoparticles/polymer composite thin films and their device manufacturing, solvent evaporation from the films and dewetting dynamics of the films during thermal annealing were observed, and the relationship between these phenomena and the spatial structure of nanoparticles in the films was investigated. The evaporation rate of organic solvent from the film was strongly affected by the presence of nanoparticles. The dewetting was suppressed by adding nanoparticles which segregated to the film surface. Brownian dynamics simulations suggested that the dispersion state of nanoparticles in solvent depends on the combination of solvent and organic molecules to modify the nanoparticle surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	10,000,000	3,000,000	13,000,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ナノ粒子、高分子、コンポジット薄膜、流動、拡散、塗布、空間構造、塗布欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

無機ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜は、電気・電子材料、光機能材料、化学センサー、耐熱性・高弾性率材料、電磁波遮蔽材料など、バルク材料とは異なるナノ粒子のサイズ効果や界面効果、さらには高分子の透明性、絶縁性、易加工性などを利用した新しい機能性材料として注目され、様々な組み合わせによる材料開発及びこれを利用したデバイス開発が近年盛んに行われており、材料ナノテクノロジーの代表的研究ターゲットの一つである。しかし、この材料を産業レベルにまで展開するためには、ナノ粒子の高分子中への安定な分散技術や欠陥の無いナノ粒子/高分子コンポジット薄膜形成（塗布）技術の確立など解決すべき多くの課題が残されている。

例えば、基板上への薄膜形成プロセスの有力な手法として、ナノ粒子を分散した高分子/有機溶媒溶液を基板に塗布し、溶媒を蒸発させることにより薄膜化するキャスト法が考えられるが、塗布条件（塗布手法やせん断速度等）や乾燥条件が膜中のナノ粒子の空間構造（分散・凝集状態）にどのような影響を及ぼすか、またナノ粒子の空間構造が薄膜の溶媒蒸発速度あるいは塗布・乾燥過程で発生する筋ムラ・段ムラ（膜表面の凹凸形状）や dewetting（はじき）といった代表的な塗布欠陥（いずれも薄膜の流動現象に密接に関係する）に対してどのような影響を及ぼすかについては、ほとんど情報が無いのが現状である。

さらに、膜中のナノ粒子の空間構造は、せん断流や溶媒の拡散といったマクロな場の影響だけではなく、粒子/粒子間、粒子/高分子間さらには粒子/基板間の相互作用の影響を受けることは自明であるが、これらミクロな相互作用とマクロな塗布欠陥あるいは物質拡散特性との相関についてもほとんど理解はされていない。

工業的視点に立つと、無欠陥でかつ必要な特性が均一である（高分子膜中にナノ粒子が均一に分散した）薄膜を、高速かつ大面積で基板に塗布することが必要となるが、そのためには経験に頼るのではなく、「塗布手法やせん断速度等の操作条件」と「粒子/粒子、粒子/高分子及び粒子/基板間相互作用」⇔「ナノ粒子の薄膜内空間構造」⇔「塗布・乾燥操作に伴う薄膜内流動・拡散現象及び塗布欠陥形成」との相関を正確に把握し、これをもとに最適なコンポジット薄膜形成技術指針を確立することが必要不可欠である。

研究分担者（阿尻）は、最近超臨界水熱合成法を利用し、有機溶媒に対して良好な分散性を示す無機ナノ粒子の合成技術を開発した（例えば、T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara and T. Adschiri, *J. Mater. Sci.*,

41, 1445-1448 (2006); T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka and T. Adschiri, *J. Nanoparticle Res.*, **9**, 1067-1071 (2007))。合成ナノ粒子は有機単分子層を表面修飾したナノ粒子であることから、有機溶媒へ安定に分散させることができる。言うまでもなく、この技術はナノ粒子の高分子中への安定な分散技術としても適用でき、コンポジット薄膜の産業レベルでの展開に向けて必要不可欠な高分子中への安定なナノ粒子分散技術として期待できる。

本研究は、上記の超臨界水熱合成法による表面修飾無機ナノ粒子の合成に関する研究成果を踏まえ、ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の産業レベルでの展開に向けての重要課題であるコンポジット薄膜形成（塗布）プロセスおよびこれを利用したデバイス作製プロセスの最適操作指針確立のための基礎的情報を獲得することを目的として計画された。加えて、高濃度に分散したナノ粒子を含む高分子/有機溶媒系薄膜の流動・拡散現象、さらにはこれらマクロな現象とナノ粒子の空間構造あるいは粒子/粒子間等の相互作用といったナノスケールの特性との相関は未解明な部分が極めて多く、これらを明らかにすることは学術的にも非常に重要であるとの考えも、本研究を計画した動機の一つである。

## 2. 研究の目的

本研究では、無機ナノ粒子/高分子/有機溶媒系溶液の塗布・乾燥操作による基板上へのナノ粒子/高分子コンポジット薄膜形成プロセス及び形成された薄膜のアニーリングプロセスを対象とし、「塗布手法やせん断速度等の操作条件」と「粒子/粒子、粒子/高分子及び粒子/基板間相互作用」⇔「ナノ粒子の薄膜内空間構造」⇔「塗布・乾燥操作に伴う薄膜内流動・拡散現象及び塗布欠陥形成」との相関を実験と理論の両側面から明らかにすることを目的とする。ここで、対象ナノ粒子は、研究分担者（阿尻）が開発した有機単分子層修飾無機ナノ粒子である。

## 3. 研究の方法

(1) ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜からの溶媒拡散現象の解明

### ① 評価装置の製作

ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜からの溶媒拡散（乾燥）過程を評価するための実験装置を製作した。図 1 に装置の概略を示す。本装置は、(a) 塗布操作部と (b) 薄膜表面変位

測定部から構成される。(a)においては、ブレードコーティング法を採用し、マイクロメータを用いて基板とブレード先端の間隔を調整することにより初期膜厚(～200 μm程度)を、さらに堅牢なフレームに設置したコーティングブレードの移動速度を調整することにより塗布時の薄膜内せん断速度(～1000 s<sup>-1</sup>程度)を任意に設定できる。一方、(b)においては、溶媒蒸発に伴う膜厚の経時変化をレーザー変位計にて精密に測定することができる(0.01 μmの解像度で、最終膜厚が～10 μm程度)。実験では、(a)対象有機溶媒で飽和した窒素ガス雰囲気下でナノ粒子/高分子/有機溶媒溶液を70 mm×70 mm×1 mmの石英ガラス基板上に塗布した後、(b)所定の流量の純窒素ガスを供給し、ナノ粒子/高分子/有機溶媒薄膜の膜厚変化、すなわち溶媒蒸発速度の経時変化を測定する。

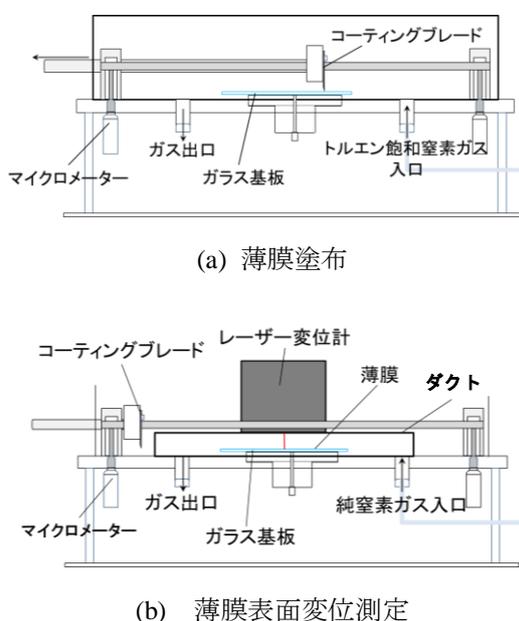


図1 コンポジット薄膜の塗布・乾燥過程評価装置

## ② ナノ粒子/高分子/有機溶媒系薄膜の溶媒蒸発速度の測定

①で作製した装置を使用し、溶媒蒸発に伴うナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の膜厚経時変化(溶媒蒸発速度)の測定を行った。

ナノ粒子には、超臨界水熱合成法で合成したオレイン酸修飾セリアナノ粒子を用いた。透過型電子顕微鏡(TEM)により測定したナノ粒子の平均粒径は7 nmである。高分子には、分子量50,000のポリスチレン(PS)、分子量75,000のポリメタクリル酸メチル(PMAA)を、溶媒にはトルエンを用いた。

実験では、初期高分子濃度、ナノ粒子濃度、

塗布速度(せん断速度)などの諸条件と薄膜の溶媒蒸発速度との関係を調べた。

なお、装置の健全性の確認および対照実験としてナノ粒子を含まない高分子/有機溶媒系の測定も行った。

## (2) ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の dewetting 現象の解明

### ① dewetting 現象の観察

高分子薄膜の dewetting 現象は、一般に100 nm以下の膜厚において発現するため、前述のブレードコーティング法では該当する薄膜を作製できない。そこで、基板への塗布法としてスピンコーティング法を採用した。作製したナノ粒子/高分子コンポジット薄膜を、高分子のガラス転移温度以上、すなわち120℃に加熱することで dewetting 現象を発現させ、光学顕微鏡を用いて dewetting による穴の形状の経時変化を観察した。

ナノ粒子には、(1)の実験と同様に超臨界水熱合成法で合成したオレイン酸修飾セリアナノ粒子を用いた。また、高分子には dewetting を起こりやすくするために低分子量(分子量:2,000、ガラス転移温度:60℃)のポリスチレンを、溶媒にはトルエンを用いた。基板にはシリコンウェハを用い、表面をオクタデシルトリエトキシシランで処理することにより、基板の濡れ性を調整した。なお、濡れ性は基板に対する水の接触角で評価した(以後、基板接触角とよぶ)。

実験では、ナノ粒子濃度、基板の濡れ性などの諸条件を変化させ、コンポジット薄膜の dewetting 挙動に及ぼす各因子の影響を検討した。

### ② 高分子薄膜中のナノ粒子の空間構造の観察

基板に塗布した高分子薄膜中のナノ粒子の空間構造を測定するために、原子間力顕微鏡(AFM)により膜表面モルフォロジーを、断面TEMにより膜厚方向ナノ粒子分布を評価した。

### (3) 有機溶媒中のナノ粒子の空間構造の理論的予測

ナノ粒子/高分子/有機溶媒中のナノ粒子の空間構造(分散・凝集状態)は、高分子/ナノ粒子、ナノ粒子/溶媒、高分子/溶媒のそれぞれの相互作用に支配される。本研究で対象とした表面修飾無機ナノ粒子の場合、これらの相互作用はナノ粒子の表面に存在する有機分子鎖の影響を受ける。さらに、せん断あるいは溶媒の蒸発といった非平衡現象もナノ粒子の空間構造に影響を及ぼす。従って、高分子/ナノ粒子/溶媒3成分系薄膜内のナノ粒子の空間構造を予測するためには、各成分間の相互作用及び非平衡現象の影響を考慮す

る必要があるが、この予測は極めて難しい。そこで、その第一段階として、ナノ粒子/溶媒の相互作用に着目して、有機溶媒中のナノ粒子の空間構造（凝集過程）を離散要素法に基づく数値シミュレーション（SNAP-L: M. Fujita and Y. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **39**, 83-89, 2006）により検討した。

ナノ粒子には、(1)、(2)で用いた有機修飾セリアナノ粒子を対象とし、有機溶媒中におけるナノ粒子の凝集・分散状態に及ぼすナノ粒子表面の有機修飾鎖および有機溶媒の種類の影響を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜からの溶媒拡散現象の解明

① 評価装置の製作

ナノ粒子を含まない PMMA/トルエン溶液を対象として薄膜からの溶媒蒸発速度を測定し、開発した装置および測定法の健全性を確認した。図 2 に PMMA/トルエン溶液薄膜の膜厚経時変化を示す。ここで、基板-プレート間隙は 100  $\mu\text{m}$ 、せん断速度は 90  $\text{s}^{-1}$  である。最終膜厚は、高分子の初期体積分率から計算した値 7.48  $\mu\text{m}$  と概ね一致、また曲線の再現性もよいことから、本装置は塗布・乾燥過程評価装置として妥当であることを確認できた。

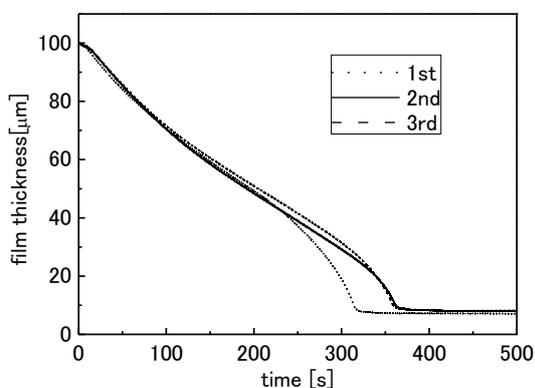


図 2 PMMA/トルエン系薄膜の膜厚経時変化

図 3 にコンポジット薄膜からの初期溶媒蒸発速度に及ぼすせん断速度の影響を示す。本装置により広範囲（ $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$ ）のせん断速度で、再現性良く薄膜の塗布が可能であることが確認できた。なお、本系の蒸発速度に対するせん断速度依存性はないことが分かる。

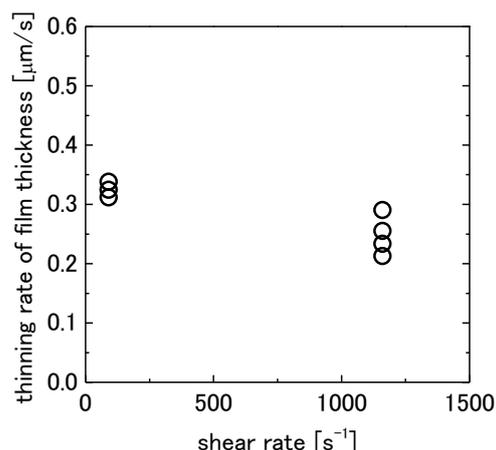


図 3 蒸発速度に及ぼすせん断速度の影響

② ナノ粒子/高分子/有機溶媒系薄膜の乾燥速度の測定

図 4 に、オレイン酸修飾セリアナノ粒子/ポリスチレン/トルエン系薄膜において、種々のナノ粒子濃度における蒸発速度の経時変化を示す。初期の蒸発速度に着目すると、ナノ粒子濃度が高いほど溶媒の蒸発速度は小さい。この原因については更なる検討が必要であるが、後述の薄膜内ナノ粒子空間分布の結果を考慮すると、溶液中においてもナノ粒子が薄膜の表面に吸着していることも考えられ、これが原因で蒸発速度が低下したと考えられる。加えて、ナノ粒子を含む場合に、乾燥終了時に蒸発速度の急激な上昇が見られ、また乾燥終了時の膜表面にクラックが発生するなど、ナノ粒子の存在が乾燥特性及びナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の形態に影響を及ぼすことが分かった。これら現象のメカニズムを今後検討する予定である。

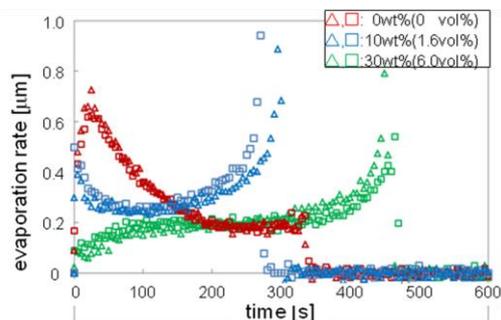


図 4 種々のナノ粒子濃度における蒸発速度の経時変化(トルエン中 PS 濃度 : 2.8 wt%, せん断速度 : 90  $\text{s}^{-1}$ , 初期膜厚 : 100  $\mu\text{m}$ , 窒素ガス流量 : 0.185 m/sec)

(2) ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の dewetting 現象の解明

① dewetting 現象の観察

図 5 に dewetting 現象（穴の形状の光学顕微鏡観察像）に及ぼすナノ粒子濃度および基板接触角の影響を示す。基板接触角が 90~100°の場合、ナノ粒子濃度 10 wt%の穴の形状は円形に近いが、30 wt%ではフラクタル様の形状になった。一方、基板接触角が 60~70°の場合、10 wt%では高接触角に比較して dewetting 速度が遅くなり、ナノ粒子濃度 30 wt%では dewetting が発生しなかった。これらの結果は、ナノ粒子の濃度および基板の濡れ性により、dewetting の発現およびその構造が変化することを示している。

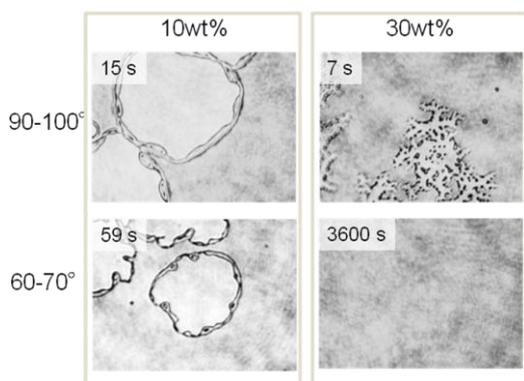


図 5 dewetting 現象に及ぼすナノ粒子濃度および基板接触角の影響

次に、dewetting の程度を基板の濡れ性（基板接触角）で整理することにした。ここで、基板上薄膜総表面積に対する dewetting が発生した面積の割合を dewet 面積率と定義する。なお、この値が大きいほど dewetting が起こりやすいことを表す。

図 6 に、膜厚 50 nm、ナノ粒子濃度 0, 10, 30 wt% のコンポジット薄膜の dewet 面積率に及ぼす基板接触角の影響を示す。dewetting が全く発生しない接触角の領域（dewet 面積率が 0%）、薄膜全体に dewetting が発生する領域（dewet 面積率が 100%）、その間の遷移域が存在する。ナノ粒子濃度の増加とともに、遷移域が高接触角側にシフトする、すなわち dewetting 現象が起こりにくくなるのが分かる。

② 高分子薄膜中のナノ粒子の空間構造の観察

図 7 に、膜厚 50 nm、基板接触角 20°、ナノ粒子濃度が 0 および 30 wt% の薄膜の表面形状の AFM 像を示す。ナノ粒子が無い場合には薄膜の凹凸差は 1~2 nm であるのに対し、ナノ粒子を添加すると凹凸差は 7~10 nm と大きくなり、溝のような構造が現れる。この結

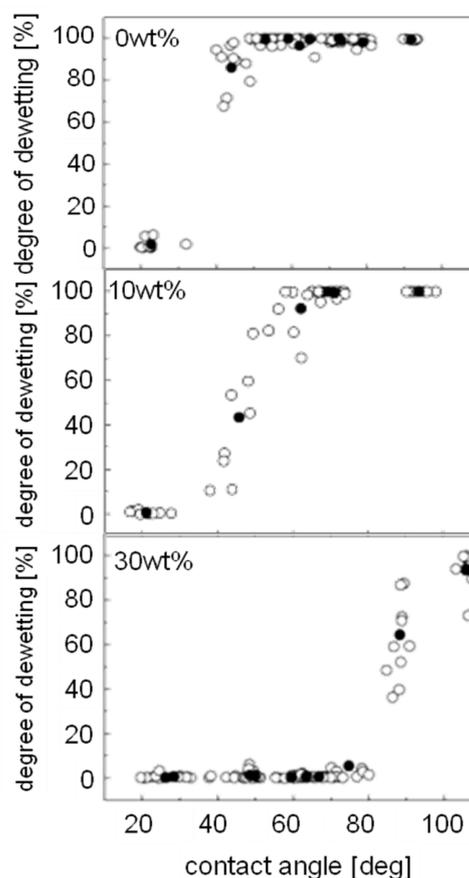


図 6 膜厚 50 nm の薄膜における dewet 面積率に及ぼす基板接触角の影響

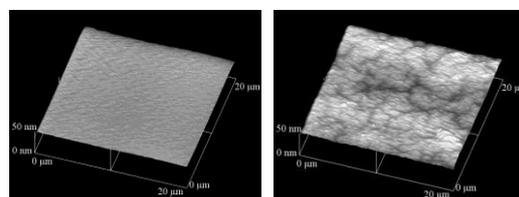


図 7 薄膜表面の AFM 画像  
左 0 wt%、右 30 wt%

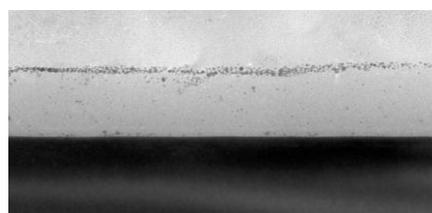


図 8 薄膜の断面 TEM 像

果は、ナノ粒子が膜の表面近傍に存在することを示唆している

図 8 に、ナノ粒子濃度 30 wt%、膜厚 50 nm の薄膜の断面 TEM 像を示す。下の黒い部分はシリコン基板、その上がコンポジット薄膜である。ナノ粒子は基板表面近傍ではなく、薄膜表面に偏析していることが分かる。

以上の結果に基づき、ナノ粒子の存在の有無による高分子薄膜の安定性を分子間力の観点から評価した。ナノ粒子を添加しない場合の高分子薄膜の Hamaker 定数は 21.2zJ と正の値となり、薄膜は不安定となる。一方、ナノ粒子が薄膜表面に存在する場合の Hamaker 定数は -7.13zJ と負の値となり、薄膜は安定化することが分かった。すなわち、図 8 に示すように添加したナノ粒子が薄膜表面に偏析することで薄膜の dewetting が抑制される。

### (3) 有機溶媒中のナノ粒子の空間構造の理論的予測

アルキル基で表面修飾された無機ナノ粒子の有機溶媒中での凝集現象を対象とし、Brown 動力学シミュレーションを行った。ここで、ナノ粒子はセリアとし、ナノ粒子のサイズは 6.3 nm、体積分率は 0.02、粒子数は 1000 である。また、粒子表面修飾基を考慮したポテンシャルエネルギーは Khan らの文献 (Langmuir, 25, 13861-13868, 2009) を参照した。

図 9 に、溶媒をトルエンおよびシクロヘキサンとした場合の、デカン修飾ナノ粒子の凝集状態を示す。溶媒がトルエンの場合には、ナノ粒子は凝集体を形成したが、シクロヘキサンの場合には分散安定状態を示した。これは、溶媒がトルエンの場合、修飾鎖であるデカンとトルエンの溶解度パラメータの差が大きいため、粒子間に引力として作用する混合自由エネルギーの寄与が大きく、粒子同士が接近しやすいためである。

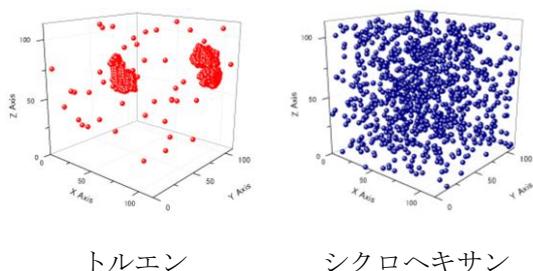


図 9 ナノ粒子の凝集状態

ナノ粒子の表面修飾鎖の炭素数を変更した場合についても同様のシミュレーションを行った。その結果、デカン(C10)に比べてドデカン(C12)の場合には凝集の開始が遅く、ヘキサデカン(C16)の場合には凝集が生じず、分散安定状態を示すことがわかった。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

1. 高橋 洋祐・久保 正樹・杉岡 健一・塚田 隆夫・南 公隆・阿尻 雅文  
無機ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の dewetting 現象と粒子空間分布との相関  
化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月 16 日、工学院大学(東京)
2. 高橋 洋祐・久保 正樹・杉岡 健一・塚田 隆夫・南 公隆・阿尻 雅文  
無機ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜のアニーリング時における dewetting 現象と粒子空間分布との相関  
第 10 回宮城化学工学懇話会先端研究発表会、2012 年 3 月 8 日、東北大学(仙台)
3. 高橋 洋祐・杉岡 健一・塚田 隆夫・南 公隆・阿尻 雅文  
無機ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜のアニーリング時の dewetting 現象に及ぼすナノ粒子濃度の影響  
化学工学会第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 6 日、同志社大学(京都)
4. 高橋 洋祐・杉岡 健一・塚田 隆夫・南 公隆・阿尻 雅文  
無機ナノ粒子/高分子コンポジット薄膜の dewetting 現象に及ぼすナノ粒子濃度の影響  
第 7 回宮城化学工学懇話会先端研究発表会、2010 年 8 月 30 日、東北大学(仙台)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA TAKAO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10171969

### (2) 研究分担者

阿尻 雅文 (AJIRI TADAFUMI)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：60182995  
久保 正樹 (KUBO MASAKI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50323069