

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656388

研究課題名(和文) ナノ空間を利用した機能性プリンタブル透明シリカガラスの開発

研究課題名(英文) Development of functional transparent silica glass using mesoporous structure

研究代表者

藤野 茂 (FUJINO, SHIGERU)

九州大学・産学連携センター・教授

研究者番号：10304833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：シリカガラスの最表面へナノ粒子インクの描画が可能となれば、新しいプリンタブルエレクトロニクス産業を担う部材として期待される。本研究では、透明シリカガラスの前駆体であるメソポーラスシリカ材料の表面に導電性ナノ粒子を塗布(印刷)し、焼結することで透明導電性ガラスの創製を目指した。メソポーラスシリカの細孔分布はポリビニルアルコールと溶液中のpH値により支配されることが明らかとなった。ガリウムドープ亜鉛や酸化インジウムスズ(ITO)の導電性ナノ粒子をメソポーラス体表面に塗布(印刷)し、大気中1200℃にて焼成を行った。その結果、ITOを塗布し、焼結したシリカガラスは透明性と導電性を示した。

研究成果の概要(英文)：There has been great interest in ink-jet printing on silica glass using nanoparticles for printable electronics. The novel transparent and electrical conductivity glass we prepared would be conducive to its use in optical sensor, light guide, optical lens, microchip etc. We demonstrated fabrication of electrically conductive pattern on silica glass using mesoporous silica and metal oxide nanoparticles. The pore size distribution of mesoporous silica was determined in terms of the poly(vinyl alcohol) amount as binder and the pH value in the suspension. The nanoparticles such as Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZnO (gallium-doped zinc oxide) and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO, Indium tin oxide) could be printed on the surface or inside of the silica mesoporous and could form circuit pattern by co-sintering at 1200 degree. The ITO printed on silica glass has electrical conductivity after the sintering.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：シリカガラス メソポーラスシリカ 導電性

### 1. 研究開始当初の背景

光通信、光記録、光情報機器、光医療機器等をはじめとする光・電子デバイスの創製には材料のナノ構造制御とそれを利用した高機能化技術が重要となる。シリカガラスは他の材料と比較して、低膨張性、耐熱性、耐薬品性、真空紫外～赤外域の光透過率が良いことから、導電性金属をガラスの内部あるいは表面へ自由自在に描画することができれば、各種透明導電性材料、光特性を組み合わせた光・電子センサー材料等幅広い応用分野への用途が期待される。現在、ポリマーフィルム上へ印刷技術を用いたプリンタブルエレクトロニクス製造に関する研究開発・製造が進められている。一方、耐熱性、耐薬品性、化学的耐久性、紫外線透過特性に優れた無機ガラス上あるいは内部へのプリンタブル技術を用いて、新規光・電子機能性ガラスを開発した例はない。実現できていない理由はガラス固体表面上へプリントを行うと、塗布面とガラスの密着性、接合性が悪く、機能性材料としての要求物性（導電性等）を満足していないためである。これまでに藤野らはシリカナノ粒子と有機高分子としてポリビニルアルコール（PVA）のナノコンポジット材料を開発した（特許出願済 PCT/JP2010/061566）。開発したナノコンポジット材料は平均細孔径 20 nm を有し、メソポーラス構造を有している。本研究では開発した透明シリカガラス製造の前駆体であるメソポーラス材料ヘインクジェット描画技術を用いて、導電性インクを噴射し、焼結することで透明シリカガラスの表面への導電性を付与する着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はシリカメソポーラス材料内部のナノ空間を利用して、導電性ナノ結晶（ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系）を透明材料表面上あるいは内部へと任意の場所へ塗布（印刷）し、焼結することで、新しいプリンタブル機能性材料開発の知見を得ることである。市販の高価な石英ガラスを購入し、2次加工として印刷を行うのではなく、シリカナノ粒子と PVA 高分子から構成されるナノコンポジット製造プロセスと環境負荷が少ないプリンタブル（印刷）技術を融合することで、所望の箇所へ発光・導電性を付与した透明デバイスの開発を行うことである。以上、(1)高純度かつ高い光透過性、(2)導電性元素の局所ドーピング、プリントが可能、(4)省エネルギー製造プロセスとして有望かつ独創性に優れるため、製造コストが安価となり、産業への貢献が大いに期待される。応用分野は MEMS、半導体、センサー、電子デバイス、バイオと多岐に渡る。

### 3. 研究の方法

(1) SiO<sub>2</sub>-PVA メソポーラス体の調製と評価方法

出発原料に平均一次粒子径 7nm のフュームドシリカ（AEROSIL300, NIPPON AELOSIL）を用いた。SiO<sub>2</sub> サスペンション（濃度 8wt%）に、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（濃度 8wt%）を SiO<sub>2</sub>:PVA が 80:20 の重量比になるように加え、pH を 2~8 に調整し、800rpm、大気中、室温、2 時間、攪拌を行うことによって SiO<sub>2</sub>-PVA 水溶液を得た。得られた SiO<sub>2</sub>-PVA 溶液を、鋳型にキャストして、大気中、30℃ で乾燥を行うことによって SiO<sub>2</sub>-PVA メソポーラス体を得た。SiO<sub>2</sub> サスペンションのゼータ電位を、ナノ粒子解析装置（nano partica sz-100, HORIBA）を用いて測定を行った。得られた SiO<sub>2</sub>-PVA メソポーラス体を大気中、室温から 600℃ まで 5℃/min で昇温を行い、600℃ で 3 時間保持した後、室温まで降下し、PVA を燃焼し、メソポーラスシリカを得た。

サンプルの比表面積、細孔分布測定は窒素吸着等温線の測定を行った。試料の断面は電界放出型走査電子顕微鏡を用いて組織観察を行った。光透過性の評価は紫外・可視分光光度計、赤外線透過装置により行なった。ラマンスペクトル測定には、本研究室において構成した UV ラマン装置を用いた。励起光源に波長 325nm の He-Cd レーザー、検出器には Andor iDus を用いた。励起レーザー光はミラーを介して試料の上面から入射させた。得られたラマン散乱光はレンズにおいて集光され、分光器、検出器を通してラマンスペクトルを得た。

#### (2) 導電性ナノ結晶の合成

導電性ナノ結晶として Ga ドープ ZnO を合成した。金属源として亜鉛とガリウムのアセチルアセトン塩を、溶媒兼界面活性剤としてオレイルアミンを用いた。酸素源としてはヘキサデカンジオールを使用した。三口フラスコに原料を入れ、真空にして空気を除去した後、アルゴンを流通させ、220℃ の加熱によってナノ結晶を合成した。合成したナノ結晶のサイズは 10 nm であり、ヘキサンの非極性有機溶媒に安定に分散できるものが得られた。また XRD 測定により得られたナノ結晶が良好な結晶性を有していることが確認できた。

また、研究協力者より提供された高結晶性スズドープ酸化インジウム(ITO)を実験に用いた。溶媒としてエチレングリコールを用いたソルボサーマル法により合成されたものであり、粒子径は 20 から 50nm の範囲である。

#### (3) メソポーラスシリカへの導電性ナノ結晶の塗布および評価方法

(2) で得られた導電性ナノ結晶をメソポーラス体表面へスピンコート法により塗布し、各種焼成雰囲気、温度により焼結した。得られた焼結体の構造は XRD 測定、ラマン測定、赤外線吸収スペクトルより同定を行なった。導電性の評価は四深針法で抵抗率を測定した。金属導体とガラスの密着性、接合性の評

価はピール剥離試験により行なった。また、導電性ナノ結晶の局所ドーピングを狙うために、インクジェット装置を連携研究者とともに製作した。ガラス製ノズルの先端から30 $\mu$ m程度の大きさの液滴を、初速1m/s ~ 10 m/sの範囲で射出することが可能である。 piezoelectric actuator 部品、XYZ ステージ、直流電源を用いて組み立てた。

#### 4. 研究成果

(1) SiO<sub>2</sub>-PVA メソポーラス体の調製と特性  
メソポーラス体の一般的な合成法は、界面活性剤を鋳型とした無機物質の自己組織化に基づいた手法であり、その形態は粒子粉末、薄膜に関する報告例が多い。本研究では SiO<sub>2</sub> ナノ粒子と PVA の原料のみで、実験器具はガラスピッカーとマグネチックスターラーのみで製造できるプロセスであり、特別な製造装置を必要としない。SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は pH = 3 近傍にゼータ電位がゼロとなる等電点が存在し、粒子表面に存在するシラノール基 (SiOH) を介した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子間の凝集や、PVA 分子中の OH 基との水素結合による粒子表面への PVA の吸着が起こり易くなる。この特性を利用し、フュームドシリカの凝集サイズを 100nm 程度に均一に揃え、溶媒蒸発を伴う乾燥工程を制御することで、機械的強度に優れた塊状メソポーラス材料を作製することができた (Fig.1 平均細孔直径: 約 20nm、全細孔容積: 1.1 cm<sup>3</sup>/g、比表面積: 140 cm<sup>2</sup>/g、空隙率: 70 %、屈折率: 1.175)。メソポーラスの細孔径に及ぼす因子として溶液中の pH 依存性を調べた。その結果、pH が大きくなるにつれて細孔分布が小さいほうにシフトし、かつピークがシャープになっていることが分かった。BET 比表面積は、pH に依存した系統的な変化は見られず 140m<sup>2</sup>/g 程度であった。全細孔容積は、pH が 2.3 のナノコンポジットでは 1.09cm<sup>3</sup>/g であり、pH が増加するに従って徐々に減少していき、pH が 7.5 のナノコンポジットでは 0.80 cm<sup>3</sup>/g であった。平均細孔直径は、pH が 2.3 のナノコンポジットでは 30 nm であり、pH が増加するに従って徐々に減少していき、pH が 7.5 のナノコンポジットでは 23 nm であった。これらの結果より、作製に用いた SiO<sub>2</sub> サスペンションの pH が大きくなるにつれて 80SiO<sub>2</sub>-20PVA ナノコンポジットの細孔径は小さくなり、それに伴って全細孔容積も小さくなることが明らかとなった。

(2) メソポーラスシリカへの導電性ナノ結晶の塗布と焼結体

スピンコートにより Ga ドープ ZnO ナノ粒子をドーピングした SiO<sub>2</sub> メソポーラス体を各種焼成雰囲気にて、1200 °C まで焼成すると、白色の結晶化ガラスが得られた。XRD パターンからは、SiO<sub>2</sub> の結晶であるクリストバライト、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> によるピークが観察され、導電性は発現しなかった。詳細については、今後の検討が必要である。一方、高結晶性スズドーピング

化インジウム (ITO) を用いて同様に、メソポーラス表面にスピンコート後、各種ガス雰囲気、各温度にて焼成を行なった。3H<sub>2</sub>%-N<sub>2</sub> ガス (還元雰囲気) 中、400 °C、1200 °C にて焼成したサンプルはいずれの温度で導電性は観測されなかった。しかしながら、大気中、1200 °C で焼成すると、初期の ITO の値 (抵抗率: 1.37 × 10<sup>-2</sup> Ω · m、シート抵抗 1.30 × 10<sup>1</sup> Ω / sq) よりも低下するものの、導電性を示した (Fig.2 抵抗率: 9.250 × 10<sup>-2</sup> Ω · m、シート抵抗 5.000 × 10<sup>2</sup> Ω / sq)。高温時における ITO の結晶構造や導電性のメカニズムは明らかになっていないため、今後の詳細な実験が必要である。ITO ナノ結晶とガラス界面の接合性は良好であった。メソポーラス構造を有する利点を利用して、導電性ナノ結晶の細孔内へ浸透・反応機構を制御し、最適な焼結条件を見出すことで、密着性に優れ、導電性を付与した透明ガラスを得ることができた。インクジェットを用いたナノ粒子の描画も可能であることを確認した。今後、他の導電性インクを用い、より微細なパターン描画を行えるよう、インクジェット吐出条件の最適化を行なう必要がある。導電性発現のキープポイントは焼結後に導電性を発現するための粒子連結を形成させることである。粒子連結を行うためには、導電性ナノ粒子の存在・連結形態を SIMS、TEM により評価する必要がある。

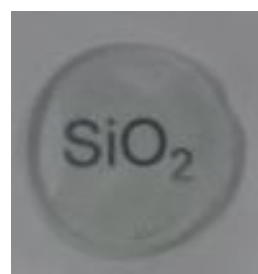


Fig.1 メソポーラス体 Fig.2 ITO 焼結ガラス

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

H. Ikeda, T. Murata, S. Fujino, Preparation and photoluminescence of monolithic silica glass doped with Tb<sup>3+</sup> ions using SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, 36, 7, 2014 (査読有)

藤野 茂, 塊状メソポーラスシリカと機能性シリカガラスの開発, 工業材料 Vol. 62, No. 1, 72-73, 2014 年 (査読無)

[学会発表] (計 6 件)

藤野 茂, 機械加工・成形性に優れたメソポーラスシリカとそれを用いた機能性石英ガラスの開発, 公益社団法人 日本板硝子材料工学助成会 (東京), 2014 年 1 月 27 日.

藤野 茂, 池田 弘, シリカ/PVA メソポーラス材料の調製と透明焼結シリカガラスの

開発,第54回ガラスおよびフォトニクス材料  
討論会(大阪),2013年11月22日  
S.Fujino, T.Kida, H. Ikeda, Preparation of  
sintered silica **glass** using mesoporous  
SiO<sub>2</sub>/PVA composite, ICG(チェコ) 2013年  
7月3日

藤野 茂,メソポーラスシリカ多孔体を用  
いた機能性ガラス材料の開発,第42回窯業基  
礎九州懇話会(福岡),2013年3月13日

藤野 茂,メソポーラス多孔体を用いた機  
能性透明シリカガラスの開発,第35回材料講  
習会、日本材料学会(京都),2012年11月  
12日

藤野 茂,機能性発現のためのガラス加工  
技術,日本学術振興会将来加工技術第136委  
員会(東京),2012年9月20日

S.Fujino, K.Nagano, H. Ikeda,  
T.Kajiwara, Preparation  
of  
optoelectronics glass using mesoporous  
SiO<sub>2</sub>/PVA, CIMTEC(伊) 2012年6月12日

〔図書〕(計 1 件)

藤野 茂, 池田 弘, 『光』の制御技術とその  
応用 事例集「メソポーラス多孔体を用いた  
透明シリカガラスの微細加工技術と屈折率  
の制御」, 技術情報協会,  
pp.290-294, 2014年

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/fujino/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤野 茂 (FUJINO SHIGERU)  
九州大学・産学連携センター・教授  
研究者番号: 10304833

### (2) 研究分担者

木田 徹也 (KIDA TETSUYA)  
熊本大学大学院・自然科学研究科・教授  
研究者番号: 70363421

### (3) 連携研究者

酒井 啓司 (SAKAI KEIJI)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号: 00215584

### (4) 研究協力者

蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号: 60302767