

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600036

研究課題名（和文）非平衡光プロセスを用いたナノカーボン系薄膜作製とデバイス応用

研究課題名（英文）Fabrication of nanocarbon-based thin film by non-equilibrium photonic process

研究代表者

阿澄 玲子（Azumi, Reiko）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・副研究部門長

研究者番号：40356366

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：キセノンフラッシュランプなどの高強度パルス光の照射により、無機および有機化合物の薄膜の化学組成を変化させ、導電性などの電気特性を制御できることが明らかになった。この手法を用いて溶剤に可溶な種々の有機前駆体（低分子・高分子）の塗布膜にパルス光照射を行うことにより、溶剤に不溶なナノカーボン系の薄膜を作製する方法を開発した。

研究成果の概要（英文）：High-intensity pulsed light such as Xenon flash lamp enables change in chemical structures of inorganic and organic compounds in thin films, and as well its electrical properties. Using this method, we fabricated (solution-insoluble) nanocarbon-based thin films with various solution-soluble organic presursors.

研究分野：材料化学、有機エレクトロニクス

キーワード：ナノ炭素 薄膜 プリンテッドエレクトロニクス

### 1. 研究開始当初の背景

近年、社会の持続的発展と我が国の産業技術の優位性確保のため、電子デバイスの分野で希少資源問題の解決や省エネルギー作製プロセスの開発が求められている。たとえば、タッチパネルや液晶ディスプレイ、有機 EL (有機電界発光素子) などの透明導電膜としては、現在 ITO (Indium tin oxide) が採用されているが、希少資源であるインジウムは材料確保に難があり、また、脆いためフレキシブルなデバイスの電極としての用途には問題がある。

カーボンナノチューブ、グラフェンなどの炭素系材料は、形状により導電体、半導体などの種々の性質を示すうえ、大気中で安定であるため、電子材料として注目されている。また、炭素繊維は軽量・高強度など、他の材料にない特長を有している。炭素は地球上に豊富にある元素であり、資源的に有利である。これら炭素系材料は通常、炭素そのものあるいは有機のプリカーサーを高温処理して作製される。このときの処理温度は極めて高温であるうえ、生成した炭素系材料は通常は溶剤に溶解しないため、直接プリンテッドエレクトロニクスに適用することは難しい。

一方で申請者らは当時、塗布膜へのパルス光照射による機能化に取り組んでいた。例えば、金属ナノインクに白色短パルス光を照射して導電性の電極を作製し、これが有機薄膜トランジスタの電極として機能することを示した (応用物理学会 2012 年秋)。さらに、非導電性材料であるセルロース系高分子をバインダーに用いて、単層カーボンナノチューブのインク化・薄膜作製法を開発し、さらに薄膜に短パルス光照射を行い非導電性バインダーを焼成することによって、基板を高温にさらすことなく高い導電性を有する透明電極を作製することにも成功している (Y. Kim et al., Appl. Phys. Express, 6, 025101 (2013))。これは、金属ナノインクあるいはカーボンナノチューブが短パルス光を吸収したのち、基板への熱の

拡散が起こる前に焼成・冷却がなされる非平衡過程であり、いまだ十分なメカニズム解明がなされていないが、逆に新規材料・デバイスの開発にあたって可能性に富んだプロセス手法であると言える。

### 2. 研究の目的

そこで本研究課題では、プラスチックを含む任意の基板上に塗布製膜・後処理によりナノカーボン系薄膜を作製する技術を開発し、これを半導体素子や透明導電膜などのデバイスに応用することを目指した。方法として、プリカーサーとなる種々の有機材料の薄膜を基板上に塗布法によって作製し、これに短パルス光を照射して、基板を傷めることなく照射部分の急速加熱焼成を行い、ナノカーボン系薄膜に転換する。光を用いるため、焼成と同時にパターニングを行うことも可能であると予想される。この技術を用いてプラスチック基板を含む様々な基板に塗布製膜でのデバイス作製のプロセスを開発することを目指した。

### 3. 研究の方法

短パルス光の光源としては、キセノンフラッシュランプを用いた。種々の有機低分子材料・高分子材料をプリカーサーとし、スピコートなどの方法で薄膜化し、短パルス光を照射した。薄膜の組成・構造は、光電子分光 (XPS)、ラマン分光法などの分光的手段や各種顕微鏡を用いて調べた。

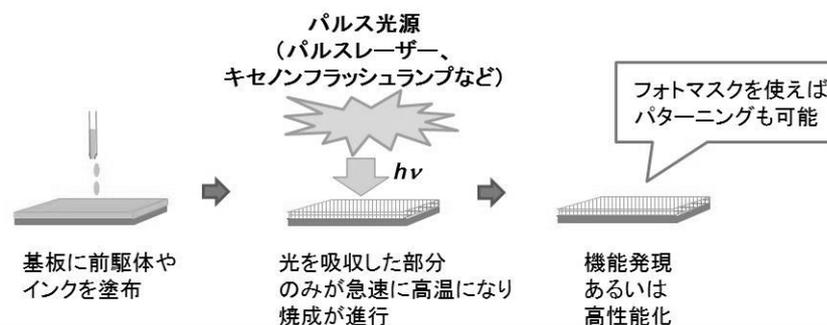
#### パルス光照射による焼成プロセスの特徴

(1) 短時間にプロセスが終了する (急熱・急冷) 非平衡過程であるため、熱や原子の拡散を精密に制御可能

- ・ 周囲への熱拡散が間に合わず、光を吸収したところだけ効率的に高温にすることが可能
- ・ 基板への熱拡散防止 (熱に不安定な基板に製膜可能)
- ・ 膜水平方向への熱拡散制御 (結晶粒界を制御し、電気特性を制御可能)

(2) 熱プロセスのみでなく、光プロセスとしても利用可能

- ・ 低温で化学結合の切断が可能 (新材料の創製)
- ・ パターニング可能



#### 4. 研究成果

有機プリカーサーとして種々の材料を試したが、ここではケイ素系高分子を用いた際の結果について紹介する。アントラセン基を有するポリシランのスピコート膜にパルス光強度を変化させて照射した後の吸収スペクトル変化を

図 1 (次頁) に示す。照射前の吸収スペクトルには、400 nm 付近にアントラセン基に由来する吸収ピークが観測された。パルス光強度を変えながら、パルス幅 100  $\mu$ s のパルス光を 25 回連続で照射した。1.64 Jcm<sup>-2</sup> 以下の低いエネルギーのパルス光を照射しても、吸収スペクトルに変化はほとんど見られなかった。1.73 Jcm<sup>-2</sup> のパルス光を照射すると、吸収端が長波長に移動し、薄膜が淡い黄色から灰色に変化するとともに、シート抵抗が 70  $\Omega$ /sq の導電性薄膜に変化した。パルス光照射により得られた導電性薄膜のラマンスペクトルには、1347, 1585, 2689 cm<sup>-1</sup> の 3 つのピークが観測された。それぞれが、sp<sup>2</sup> カーボン化合物に観測される D バンド, G バンド, G' バンドに由来する。また、パルス光照射の雰囲気依存性も分かった (図 2)。さらに、導電性薄膜の XPS スペクトルには、C-C 結合に帰属されるピークが 284 eV に観測され、290 eV 付近に  $\square$ - \*電子遷移に由来したシェイクアップによるピークも観測された。

本研究課題で得られた結果から、高強度パルス光の照射により、無機および有機化合物の薄膜の化学組成を変化させ、導電性などの電気特性を制御できることが明らかになった。今後この知見を他の材料にも適用して、所望の電気特性を示す薄膜を自在に作製する方法を確立したい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

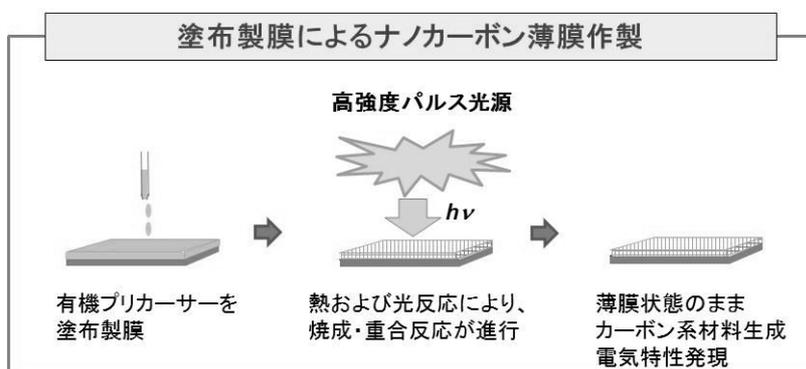
[雑誌論文](計 件)

[学会発表](計 5 件)

周英、島田悟、則包恭央、阿澄玲子 (発表者)

Hybridized Carbon Nanotube Transparent Conductive Film with Long-Term Stability,  
Asian nano 2016, 2016 年 10 月 11 日、札幌コンベンションセンター (札幌市)

橘 浩昭 (発表者) 阿澄 玲子



パルス光照射によるナノカーボン系薄膜の作製, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 25 日、同志社大学(京田辺市)

橘 浩昭 (発表者) 阿澄 玲子

パルス光照射によるカーボン系材料の作製, 第 30 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 2016 年 3 月 22 日、東工大(東京都)

橘浩昭 (発表者) 阿澄玲子

Physical properties of hybrid films of layered silicon/germanium and organic materials  
Fourth International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Nano 2015), 2015 年 3 月 9 日、Sitges (スペイン)

梶原晃平 (発表者) 阿澄玲子

Correlation between molecular orientation and OFET properties of P3HT oriented films  
11<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2014) 2014 年 12 月 18 日、神戸国際会議場 (神戸市)

[図書](計 件)

[産業財産権]

出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:

番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿澄 玲子 (AZUMI, Reiko)  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
電子光技術研究部門 副研究部門長  
研究者番号：40356366

### (2) 研究分担者

島田 悟 (SHIMADA, Satoru)  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
電子光技術研究部門 主任研究員  
研究者番号：10357204

橘 浩昭 (TACHIBANA, Hiroaki)  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
電子光技術研究部門 主任研究員  
研究者番号：10357428

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )

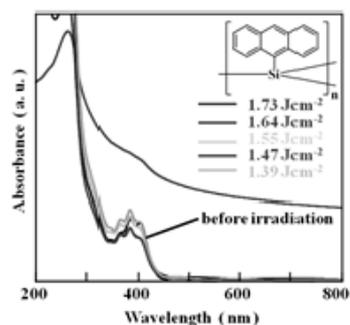


図1. ネットワークポリシラン薄膜の紫外-可視吸収スペクトルに対するパルス平均照射依存性

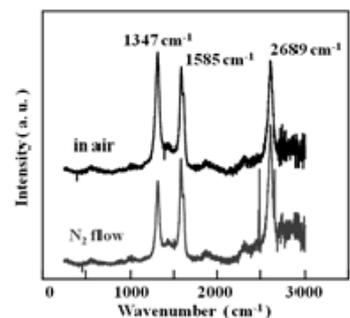


図2. パルス照射後の薄膜のラマンスペクトル