

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630358

研究課題名(和文) ナノ粒子含有ミスト堆積法による低温での結晶性薄膜形成と微細表面テクスチャー制御

研究課題名(英文) Formation of crystalline films at a low temperature and the control of surface micro-textures

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ミスト法は、超音波により霧化した液体を用いて製膜を行う低コストかつ低エネルギーな手法である。本研究では、結晶性のナノ粒子を含む溶液のミスト堆積によって、低温での結晶性薄膜の形成を行い、微細表面テクスチャーの形成とその電気的および光学的な特性に関する検討を行った。TiO₂ナノ結晶粒子のミスト堆積においては、レーザー描画で形成した親水-疎水微細パターン基板を用いた表面テクスチャー制御法を開拓した。さらに、ミスト堆積法によるTiO₂/PEDOT・PSS ハイブリッド薄膜や酸化グラフェン薄膜の形成とそれらの特性に関する検討を行った。

研究成果の概要(英文)：The film formation based on the ultrasonic mist deposition has advantages of low energy and low cost processing compared with conventional processes. We have studied the mist deposition method where a crystalline nanoparticle-containing solution was deposited on a substrate to form a crystalline film at a low temperature, the surface micro-textures of the mist-deposited films, and the electrical and the optical properties. A new method to control the surface texturing based on a hydrophilic-hydrophobic micro-pattern prepared by laser direct writing was developed. The film formation via mist deposition of TiO₂/PEDOT・PSS hybrid- and graphene oxide-containing solutions and their characteristics were also studied.

研究分野：材料科学

キーワード：ミスト堆積法 ナノ粒子 酸化チタン PEDOT・PSS 酸化グラフェン 表面テクスチャー

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、真空プロセスに基づく高エネルギー・高コストな従来法とは異なる低エネルギー・低環境負荷なプロセスに関する研究が精力的に行われている。ミスト法は、超音波により霧化した液体を用いて製膜を行う低コストかつ低エネルギーな手法であるという特徴を有している。我々は、超音波霧化により形成したナノ粒子を含む微小液滴の基板への噴霧より製膜を行うミスト堆積法により、特異な表面テクスチャを有した薄膜の形成に関する検討を行った

2. 研究の目的

ミスト堆積法では、基板に着弾した数ミクロンサイズの液滴と基板表面との相互作用によって、様々な形状の表面テクスチャが自己組織化現象によってボトムアップ的に形成されると考えられる。本研究では、結晶性の無機ナノ粒子である酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子のミスト堆積により形成される表面テクスチャのモルフォロジーに関する検討を行った。さらに、その表面テクスチャの制御を目的として、親水-疎水表面の微細パターンを形成した基板を用いることによって、トップダウン的な要素を加えた表面テクスチャの制御法の開拓を目的とした検討を行った。また、光電子機能を有する薄膜の形成を目的として、ミスト堆積法により TiO_2 と PEDOT・PSS からなる無機-有機ハイブリッド膜の形成を行い、薄膜の表面テクスチャに対する TiO_2 /PEDOT・PSS 比の影響や照射下での I-V 特性に関する検討を行った。さらに、カーボン系のナノ材料である酸化グラフェンを用いたミスト堆積法による薄膜形成を行い、そのモルフォロジーやレーザー照射による還元グラフェンへの変換に関する検討を行った。

3. 研究の方法

TiO_2 分散水溶液、 TiO_2 /PEDOT・PSS 混合水溶液、および酸化グラフェン分散水溶液に、霧化ユニット (1.6~1.7 MHz) を用いてシリコン薄膜 (50 μm 厚) を介して超音波照射を行い、窒素をキャリアガスとして種々基板上へのミスト堆積を行った (図 1)。 TiO_2 のミスト堆積においては、酸性の TiO_2 ゾル (TAYCA TKS-201, アナターゼ型, 結晶径 6 nm) を用いた。 TiO_2 /PEDOT・PSS 混合溶液の調整においては、中性 TiO_2 ゾル (TAYCA TKS-203, アナターゼ型, 結晶径 6 nm) を用いた。酸化グラフェン分散水溶液は、単層酸化グラフェン (0.335~1.0 nm 厚, 直径 0.2~5 μm , カーボン含有率 58.4%, 酸素含有率 40.9%, Soochow Hengqiu tech.) を用いて調整した。ミスト堆積法により形成した酸化グラフェン薄膜へ 405 nm ブルーバイオレットレーザー光を照射し、還元グラフェン薄膜の形成を検討した。I-V 特性および光電流の

測定には、直流電圧・電流源 / モニタ (ADCMT, 6241A) を用いた。レーザー照射による酸化グラフェンから還元グラフェンへの変化は、顕微ラマン分光法により観測した。

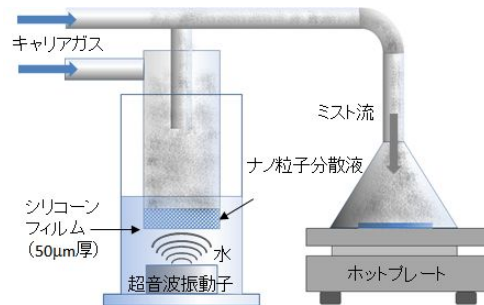


図 1. ナノ粒子分散溶液を用いたミスト堆積装置。

4. 研究成果

4.1 表面テクスチャ制御

TiO_2 分散水溶液を用いたミスト堆積によってポリイミドフィルム基板上に形成した TiO_2 の表面テクスチャを図 2 に示した。

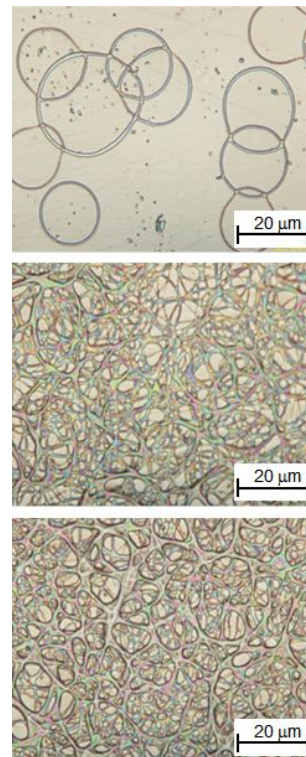


図 2. ポリイミドフィルム上への TiO_2 ナノ粒子分散水溶液のミスト堆積により形成される表面テクスチャの光学顕微鏡写真。 TiO_2 濃度: 0.06 mol/L, キャリアガス (N_2) 流速: 1 L/min, 基板温度: 100 。

周波数が 1.6~1.7 MHz の霧化ユニットによって形成され、キャリアガスによって基板上に運ばれるミスト液滴のサイズは、約 3 μm であると推算されるが、基板上にミスト液滴が着弾した後に水が蒸発して形成される

TiO₂ ナノ粒子薄膜はリング状の構造を示し、そのサイズは 20 μm 前後と、ミスト液滴のサイズよりもかなり大きなものであった。このようなリング状構造の形成機構は図 3 のようであると考えられる。着弾したミスト液滴は、基板上的濡れ性によって円盤状に広がる。このとき円盤状に広がった液滴の縁の部分から水溶液の蒸発によって円盤状の液滴の中心部から外側への物質拡散が起こり、TiO₂ ナノ粒子は円盤状液滴の中心部から縁に向かって運ばれる。円盤状の液滴の縁の部分では TiO₂ ナノ粒子の濃度が高くなることによってナノ粒子の会合と沈降が起こり、基板との相互作用が生じる。このような機構によって、TiO₂ ナノ粒子はリング状構造を形成すると考えられる。基板上に TiO₂ のリングが多重に堆積していくことによって、図 2 に示されるような初期のリング状構造の堆積が繰り返されることにより、モスアイ（蛾の目）構造が次第に形成された。このようなモスアイ構造は、入射光を何度も膜内で屈折させることにより散乱体としての機能を有している。

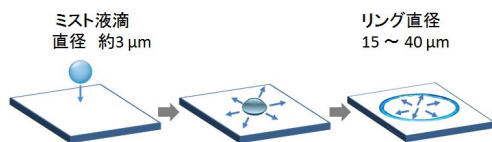


図 3. ナノ粒子含有ミスト液滴の基板上への着弾によるリング状構造の形成機構。

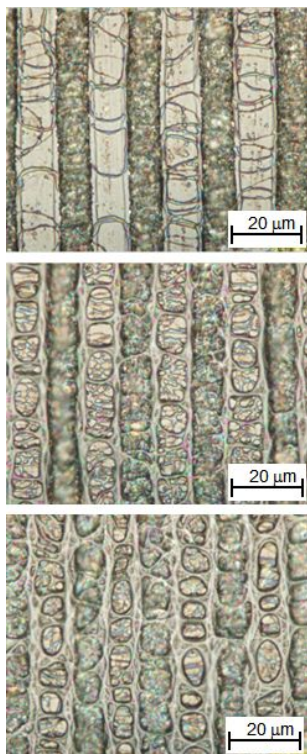


図 4. 親水-疎水パターン化されたポリイミドフィルム上への TiO₂ ナノ粒子分散水溶液のミスト堆積により形成される表面テクスチャの光学顕微鏡写真。

ミスト堆積法により形成されるリング状構造やモスアイ構造は自己組織化現象によっているため、基板表面との相互作用の影響を強く受ける。このようなボトムアップ的な現象にトップダウン的な手法を融合することによって、表面テクスチャの制御を行うことが可能であった。ポリイミドフィルム上にレーザー光を集光照射すると、ポリイミドの芳香環の熱分解反応によってカーボン化が起こる。この現象を利用して、親水性と疎水性の領域からなる微細パターンの形成を行った。図 4 には、405 nm のブルーバイオレット半導体レーザー光をポリイミドフィルム上に集光照射しスキャンすることによって形成した 10 μm 間隔の親水-疎水微細ラインパターンを有するポリイミドフィルム基板上に、ミスト堆積法によって TiO₂ ナノ粒子薄膜を形成した場合の表面テクスチャを示した。405 nm のブルーバイオレット半導体レーザー光を照射した部分は多孔質のカーボン層となり、ロータス効果によって疎水性となる。これに対して、未照射のポリイミドフィルム表面は、レーザーパターニング前に、deep UV 光照射によって親水化している。このような親水性のラインと疎水性のラインとが約 10 μm 間隔で交互に並んだような表面を形成し、この基板上に親水性の TiO₂ 分散水溶液のミストを着弾させ堆積させた。この場合、ミスト液滴のサイズは約 3 μm であるため、約 10 μm 幅の親水性ライン部に閉じ込められることが期待される。図 4 に示されるように、ミスト堆積初期では、上段の光学顕微鏡写真で明るく見えるレーザー未照射の親水性ライン部にリング状構造が集まった状態が形成された。さらにミスト液滴の堆積が進むと、図 4 の下段に示されるような、親水性のライン部にモスアイ構造が線上に並んだ表面テクスチャが形成された。このように、ボトムアップ的な手法とトップダウン的な手法を併用することによって、ミスト堆積における表面テクスチャの制御法を開拓することができた。

4.2 TiO₂/PEDOT・PSS ハイブリッド薄膜

光電子機能を有する薄膜の形成を目的として、ミスト堆積法により TiO₂ と PEDOT・PSS からなる無機-有機ハイブリッド膜の形成を行った。PEDOT・PSS の構造を図 5 に模式的に示した。PEDOT・PSS は、共役系と

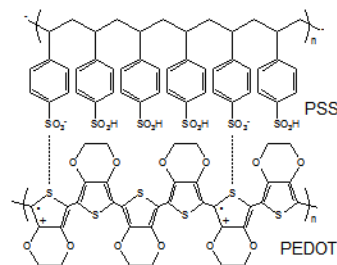


図 5. PEDOT・PSS の化学構造

ドーピング構造を有する p 型の導電性ポリマーとして知られている。これに対して TiO_2 は n 型の金属酸化半導体としての特性を有している。

ミスト堆積法でガラス基板上に形成した $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS}$ ハイブリッド薄膜の表面テクスチャにおいては、顕著な組成依存性が観測された。図 6 には、 $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.05$ (w/w) の混合溶液 (TiO_2 濃度: 0.06 mol/L) から形成した薄膜の光学顕微鏡写真を示した。PEDOT \cdot PSS の組成が低い場合の表面テクスチャはほぼ TiO_2 のみ時と同様であり、リング状構造からなるものであった。PEDOT \cdot PSS はそのドーピング状態によって、青色に着色したポリマーとなっている。光学顕微鏡写真で、リング状構造のフリンジが青色に見えるのは、PEDOT \cdot PSS の堆積による。

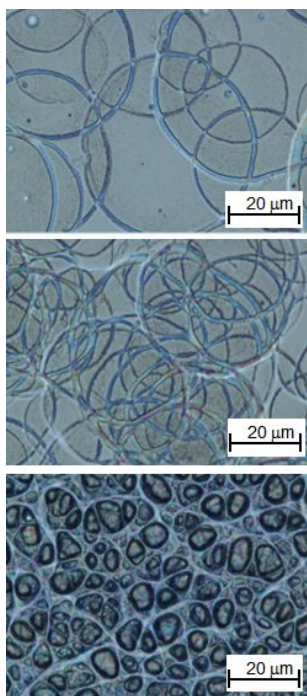


図 6. ミスト堆積により形成した $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.05$ (w/w) ハイブリッド膜の光学顕微鏡写真。

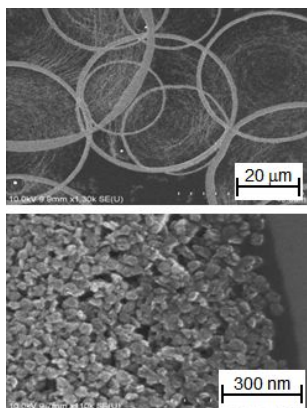


図 7. ミスト堆積により形成した $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.05$ (w/w) ハイブリッド膜の SEM 像。

図 7 には、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 像を示した。下段の高倍率の SEM 像においては、 TiO_2 ナノ粒子の堆積構造の底のフリンジ部分に、PEDOT \cdot PSS 薄膜の堆積が黒く観察された。

これに対して、PEDOT \cdot PSS 組成が高い混合液 (1/0.5 w/w) から形成したミスト堆積膜においては、図 8 の SEM 像で示されるようなディスク状の構造からなる表面的テクスチャが観測された。このような違いは、PEDOT \cdot PSS 組成により、分散液のミストのガラス基板上で濡れ性が変化したことによると考えられる。

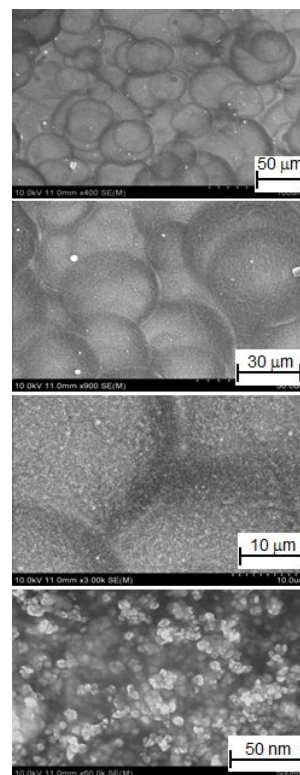


図 8. ミスト堆積により形成した $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.5$ (w/w) ハイブリッド膜の SEM 像。

$\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.5$ (w/w) ハイブリッド膜を、 $250 \mu\text{m}$ の間隔で対向した金電極上に形成し (図 9)、光照射下での I-V 特性の検討を行った。

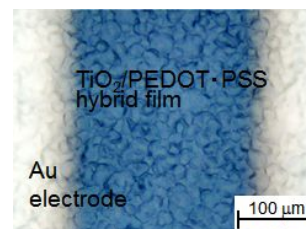


図 9. Au 電極間にミスト堆積により形成した $\text{TiO}_2/\text{PEDOT} \cdot \text{PSS} = 1/0.5$ (w/w) ハイブリッド膜の光学顕微鏡写真。

図 10 には TiO₂/PEDOT-PSS ハイブリッド薄膜 (1/0.5 w/w) の光照射下での I-V 曲線を示した。TiO₂ が光励起される UV 光を含む周期的光照射 (図 10a) においては、光照射オンによる電流減少とオフによる電流増加が観測された。これに対して、L42 フィルターによって UV 光をカットした周期的光照射 (図 10b) においては、光照射オンによる電流増加とオフによる電流減少が観測された。UV 光照射下での電流値低下 (導電性低下) には、TiO₂ の光励起により生じたキャリア (電子) と PEDOT・PSS 由来のキャリア (ホール) との再結合の影響が考えられる。

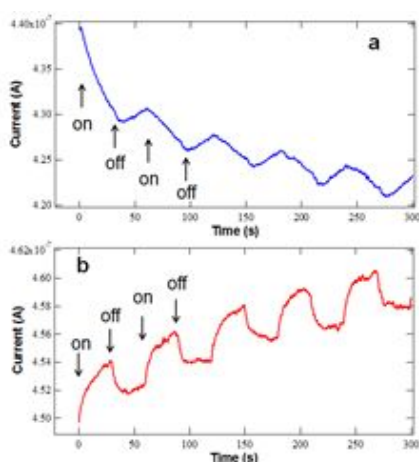


図 10 . Au 電極間にミスト堆積により形成した TiO₂/PEDOT・PSS = 1/0.5 (w/w) ハイブリッド膜における 1 sun (100 mW/cm²) オン-オフ照射下での光電流. (a) フィルター無し, (b) L42 フィルター有り.

4.2 ミスト堆積法による酸化グラフェン薄膜形成

グラフェンは次世代の透明導電膜材料として期待されているが、透明性を得るためには極薄膜の形成法が重要となる。しかしグラフェンは溶液中での分散性が低いためにウェットプロセスの製膜が難しいという問題がある。このため近年、酸化グラフェン分散水溶液からの製膜および加熱やレーザー光照射による還元グラフェン薄膜の形成についての検討が行われている。そこで、酸化グラフェン分散水溶液を用いたミスト堆積法による製膜とレーザー光照射による還元グラフェン膜の形成に関する検討を行った。酸化グラフェン分としては、単層酸化グラフェン (0.335 ~ 1.0 nm 厚, 直径 0.2 ~ 5 μm, カ

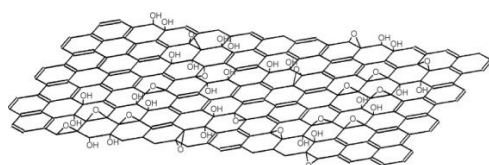


図 11 . 酸化グラフェンの化学構造のイメージ。

ーボン含有率 58.4%, 酸素含有率 40.9%) のものを用いた。その化学構造のイメージを図 11 に示した。このような酸化グラフェンの水分散溶液を調整し、deep UV 光照射で親水化したガラス基板上にミスト堆積し薄膜の形成を行った。基板温度を 22 °C としてミスト堆積法により形成した酸化グラフェン薄膜の微分干渉顕微鏡写真を図 12 に示した。酸化グラフェンは図 11 の化学構造で示されるように多くの水酸基を有した親水性の高い構造となっており、さらに平面性の構造であることから、TiO₂ の場合に形成されるようなリング状構造とはならず、図 12 上段のようなディスク状構造を形成した。その膜厚を測定したところ 8.2 nm であったことから、酸化グラフェンが数層堆積したようなディスク状構造となっていると考えられる。

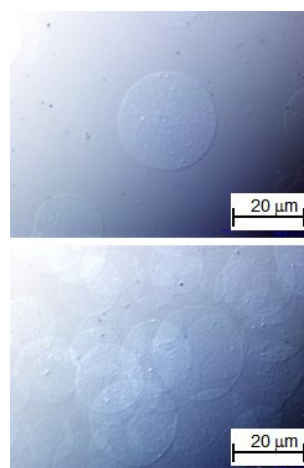


図 12 . ミスト堆積により形成した酸化グラフェン膜の微分干渉顕微鏡写真. 基板温度 22 °C .

基板温度を 120 °C と高くした場合には、図 13 に示すようにディスク状構造のサイズが縮小したが、これは液滴が着弾後に基板上で広がると同時に水溶液の蒸発が急速に起こるためである。

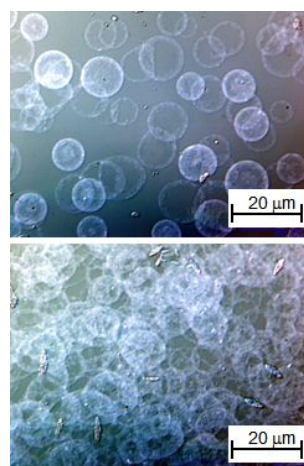


図 13 . ミスト堆積により形成した酸化グラフェン膜の微分干渉顕微鏡写真. 基板温度 120 °C .

酸化グラフェンは多くの酸素原子を含んでおり、高抵抗体となっている。これを還元して導電性のグラフェンに変換することが試みられている。還元的手法としては、化学反応による還元やレーザー照射による光還元がこれまでに報告されている。レーザー直接描画法を用いれば、位置選択的に還元グラフェンを形成できると考えられる。ミスト堆積により形成した酸化グラフェン連続膜にレーザー描画法を適用し形成した還元グラフェン膜の反射型光学顕微鏡写真を図 14 に示した。レーザー直接描画には、405 nm のブルーバイオレットレーザー光を用いた。レーザー照射部分が白く見えているが、これは還元グラフェンに変換され反射率が高くなったためであると考えられる

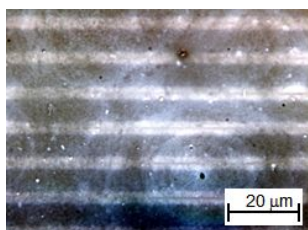


図 14. ミスト堆積により形成した酸化グラフェン連続膜にレーザー描画を適用し形成した還元グラフェン膜パターンの微分干渉顕微鏡写真。

図 15 の顕微ラマンスペクトルからは、レーザー照射によって還元グラフェンが形成された場合に起こる 1300 cm^{-1} 付近の D バンドに対する 1600 cm^{-1} 付近の G バンド比の増加が観測された。

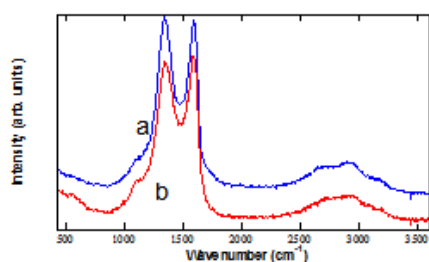


図 15. ミスト堆積により形成した酸化グラフェン連続膜 (a) およびレーザー描画により形成した還元グラフェン膜(b)の顕微ラマンスペクトル。

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)

[学会発表](計 5 件)

渡辺明、蔡金光、秦剛、ナノ粒子のミスト堆積法による表面微細テキスチャ膜形成、第 64 回高分子討論会、東北大(宮城、仙台) 2015 年 9 月 15-17 日

渡辺明、蔡金光、秦剛、ミスト堆積法による表面テキスチャを有した薄膜の

形成、日本化学会 第 95 春季年会、日大理工(千葉、船橋) 2015 年 3 月 26-29 日

渡辺明、金属ナノ粒子を用いたレーザープロセッシングによる導電性微細パターン形成、第 207 回フォトポリマー懇話会・第 208 回 JOEM 合同講演会、東京、2014 年 12 月 12 日

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