

プロジェクト名：電解アシスト型自己組織化法によるナノシート製作技術を活用したインジウムフリー透明導電膜の開発

プロジェクト代表者：荻窪 光慈（教育学部・准教授）

1 緒言

本研究では新しいナノ物質の一つであるナノシートに着目し、自己組織化法を用いて製膜を行った。ナノシートとは層状化合物を構成する最小基本単位である層一枚に相当し、厚さは1 nm 前後と極めて薄い。また、ナノシートは液体中に分散したゾルとして得られるため、さまざまなナノ構造体を作り出せる点が魅力的である。

これまでに、チタニアゾル溶液と PEI（ポリエチレンイミン）溶液に交互に基板を浸漬する交互吸着型自己組織化法によりチタニアナノシートの製膜を行ってきたが、本研究では、新しい自己組織化法として電解アシスト型自己組織化法を提案する。本研究では、チタニアナノシートを用いたインジウムフリー透明導電膜の開発を目指し、電解アシスト型自己組織化法の基本実験系を構築し、より一層の高効率な製膜を実現するための製膜プロセスを追究し、設計指針を得るものとする。

2 研究の目的

本研究では層状化合物を一層単位で剥離させるという手法を使い、チタニアや機能性セラミックスを分子レベルの薄さの二次元結晶として合成した。この二次元結晶は厚さが1 nm 程度であり、これをナノシートと呼ぶ。ナノシートは負の電荷を帯びたコロイドとして溶液中に分散している。このナノシートを基板上に積層させる際、ナノシート間のバインダーとして正に帯電したカチオン性ポリマーを用いることで、その電荷による反応性を利用し、一層ずつ基板上に製膜することができる。この製膜方法が交互吸着型自己組織化法である。現在ナ

ノシートの製膜は、この交互吸着型自己組織化法による製膜が主流であり、従来法で必要な超高真空環境や高度なビーム技術等の高価な大型装置を必要とせず、簡便、安価、省エネルギーという利点を併せ持つものである。

本研究では更なる高効率、高品位な製膜を実現すべく、新しいナノシートの製膜法として、電解アシスト型自己組織化法を提案する。ナノシート溶液中に製膜対象となる ITO ガラス基板を直流電源の正極、対電極を負極として浸漬し、ナノシートを製膜する手法である。本手法は交互吸着型自己組織化法と比較して、ナノシートの持つ電荷による反応性の増大が期待され、またカチオン性ポリマーを必要としないことから、高効率な製膜プロセスが構築できると考えられる。

本研究では、電解アシスト時の電圧や電流、並びに従来の交互吸着型自己組織化法において必要であったカチオン性ポリマーの有無等が、製膜されたナノシートの膜厚や膜強度に与える影響を明らかにする。その結果を踏まえ、製膜プロセスを検討しつつ、電解アシスト型自己組織化法のメカニズムを追究し、設計指針を得ることとする。

3 実験方法と結果及び考察

ナノシートは、層状化合物の剥離によって合成される。本研究では、まず層状チタン酸化物であるチタン酸セシウム塩を生成した。次に、1 規定の塩酸溶液に接触させ、濾過や風乾を行い、層状チタン酸粉末を得た。この層状チタン酸粉末をテトラブチルアンモニウム水酸化物溶液に加えることにより、単層剥離が誘起され乳白色のチタニアナノシートゾルを得た。

次に、電解アシスト型自己組織化法による製膜のため、先に得たナノシートゾル溶液中にITO ガラス基板を正極、ステンレス電極を負極として浸漬し、直流電源を接続してITO ガラス基板上にナノシートを製膜した。

電解アシスト時の膜厚の電圧依存性および電流依存性を明らかにするため、まず電極間距離を50mmに固定し、直流電源の電圧を3V、12V、30Vと変化させた。図1にその結果を示す。特に電圧12V及び30Vにおいて、従来の交互吸着型自己組織化法に比べ、電解アシスト型自己組織化法の方が時間的に高効率な製膜が行われることが明らかとなった。

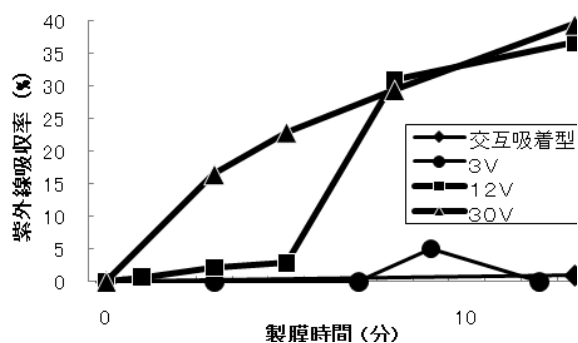


図1 紫外線吸収率の製膜時間依存性

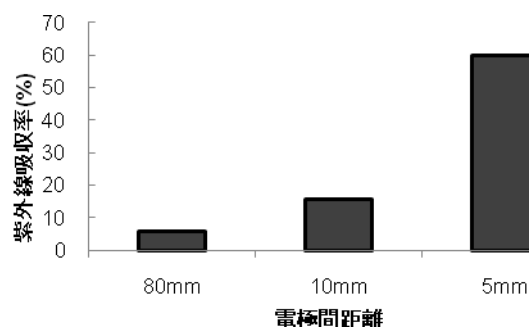


図2 紫外線吸収率の電極間距離依存性

更に、電流依存性を明らかにするため、電圧を30Vに固定し、電極間距離を5mm、10mm、80mmと変化させることにより電流を調整した。図2にその結果を示す。電極間距離が短くなると、ナノシートに吸収される紫外線が増加する。ナノシートは紫外線を吸収する性質を持つため、これはすなわち、ナノシートの膜厚が厚くなっていることを意味する。以上の結果より、ナノシートの製膜においては、電圧が高

く、電極間距離が短く、また電流が大きいほど高速な製膜が行われると考えられる。また、電圧30Vでは時間に対して膜厚が概ね比例関係にあることから、従来法と同様に膜厚の制御が比較的容易であり、かつ効率的な製膜が可能と考えられる。

次に、ナノシートの膜強度を比較した。従来の交互吸着型自己組織化法を用いた基板2枚（うち1枚は電気炉内で焼成）と電解アシスト型自己組織化法を用いた基板3枚を使用した。電解アシスト型の基板は、電極間距離を5mm、10mm、80mmで製膜したものである。それぞれの基板に対し、PVC スポンジを用いて水研磨を行い、その前後において紫外線透過量を測定し、膜の強度を評価した。

図3にその結果を示す。従来の交互吸着法を用いた後に焼成した基板と、電解アシスト法を用いた基板（特に電極間距離5mm）において、強度を維持できていることが確認できた。これは、カチオン性ポリマーが焼成により気化したこと、もしくは使用していないことが要因であると考えられ、ポリマーの有無が強度に影響を与えると言える。

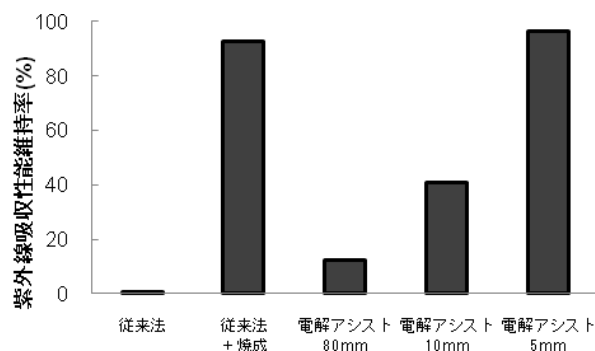


図3 水研磨後の紫外線吸収性能維持率

4 結言

本研究では、ナノシートの新たな製膜法として電解アシスト型自己組織化法を提案し、その膜厚や膜強度に与える製膜プロセス条件の影響について明らかにした。その結果、ナノシートの製膜における大幅な高効率化に寄与する可能性が示唆され、今後の設計指針のための有益な知見を得ることができた。