

紫外光照射による MWCNT/SiO₂ 複合導電薄膜の常温形成

MWCNT/SiO₂ Conductive Composite Thin Films Fabricated by UV-light Irradiation at Room Temperature

小川 直輝¹⁾

指導教員 佐藤 光史²⁾, 永井 裕己²⁾

1) 工学院大学 電気・電子工学専攻 ナノ・バイオ材料研究室

2) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科

キーワード：深紫外透明導電膜, 分子プレカーサー法, 常温形成, カーボンナノチューブ

1. 序論

一般的な透明導電膜は、可視光領域で 80%以上の透過率と $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下の電気抵抗率を併せもち、フラットパネルディスプレイや太陽電池などに利用される。具体的には、スズドープ酸化インジウム (ITO), フッ素ドープ酸化スズ (FTO) などが知られている。これらの透明導電膜のバンドギャップは 3 eV 程度で、紫外光領域の透明性が急激に低下する。一方、二酸化ケイ素 (SiO₂) のバンドギャップは 8 eV 程度で、紫外・可視・近赤外領域に高い透明性をもつ優れた光学材料であると共に、高い絶縁性をもつ。したがって、SiO₂ 固有の高い透明性を保ちつつ導電性を付与できれば、広い波長領域で利用できる導電膜になり得る。

当研究室は、チタン錯体を含む分子プレカーサー膜に室温下で紫外光を照射して、石英ガラス基板上に光誘起親水性を示すアモルファスチタニア薄膜形成を先に達成した^[1]。同じ方法で、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とチタニアの複合薄膜を形成し、その電気抵抗率が $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台であることを明らかにした。

そこで本研究は、ケイ素錯体の膜に室温下で紫外光を照射することによって SiO₂ 膜を形成する分子プレカーサー錯体の設計と合成、および MWCNT との複合化を試み、形成膜の透明性と導電性の検討を目的とした。

2. 実験

2.1 プレカーサー溶液調製

エタノール 10 g に 1.3 g のテトラエトキシシラン (TEOS) と 1.1 g のシュウ酸を加えて還流し、Si⁴⁺ 濃度が 0.50 mmol g^{-1} の SiO₂ プレカーサー溶液 (S_{Si}) を得た。次に、2 wt% の MWCNT 分散水溶液を純水で 20 倍に希釈した溶液 (S_{MWCNT}) を S_{Si} と、C と Si の物質比が 10:1 になるように混合し、MWCNT 複合 SiO₂ プレカーサー溶液 (S_C) を調製した。

2.2 薄膜形成

マスキングした $17 \times 17 \text{ mm}^2$ の石英ガラス基板上に S_C を 100 μL 滴下し、2 段階 (1st: 500 rpm-5s, 2nd: 2000 rpm-30s) でスピコートした。70 °C で 10 min 乾燥したプレカーサー膜に紫外光 (強度: 4 mW cm^{-1} , 波長: 254 nm) を 6 時間照射し F_C を形成した。形成した膜上に同様の手順で塗布, 光照射し 2 層膜 F_{2C} を形成した。次に、F_{2C} 上に S_{Si} をスピコート, 紫外光照射をして 3 層膜 F_{2C,Si} を形成した。また、S_C の代わりに S_{MWCNT} を用いて、上述と同様の手順で 3 層膜 F_{CNT} を形成した。

2.3 XRD 測定

得られた薄膜の XRD パターンを測定した。入射角 0.3° の平行ビーム法で 2θ は $10\text{-}80^\circ$, ステップ幅 0.05° , 連続スキャン速度 5° min^{-1} で測定した。

2.4 膜厚測定

部分マスキングで作成した基板表面と膜との段差

を5点測定し、最大、最小値を除く3点の平均値を膜厚とした。

2.5 透過率測定

薄膜の透過率は、石英ガラスをリファレンスとして、ダブルビームモードで200-1100 nmの波長範囲を測定した。

2.6 四探針抵抗測定

5点測定し、最大、最小値を除いた3点の平均を薄膜の電気抵抗値とした。また、測定した膜厚を用いて電気抵抗率を算出した。

2.7 ラマン分光法

出力50 mW、波長532 nmのレーザー光を180 s間試料表面に照射した。1200-1800 cm^{-1} の範囲のラマンシフトを10回積算した。

2.8 FE-SEM

出力5 kV \times 10 μA の電子銃で試料に照射して観察した。

3. 結果および考察

FE-SEM像 (Fig. 1) より、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ はクラックのない膜だった。

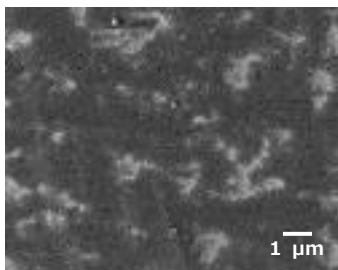


Fig. 1 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ のFE-SEM像

XRDパターンに明確なピークは現れず、形成膜はいずれもアモルファスだった。 F_{C} 、 $F_{2\text{C}}$ 、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ 、 F_{CNT} の膜厚はそれぞれ120, 160, 220, 200 nmだった。また、形成した全ての膜の透過率は、可視・紫外光領域において80%以上を示した (Fig. 2)。 F_{C} 、 $F_{2\text{C}}$ 、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ 、 F_{CNT} の電気抵抗率は、それぞれ、 1.1×10^0 、 4.6×10^{-1} 、 7.1×10^{-1} 、 $4.1 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ を示した。 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ の電気抵抗は、 F_{CNT} より1桁低かった。 F_{C} 、 $F_{2\text{C}}$ の膜表面は、綿棒でこすると剥離した。一方、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ 、 F_{CNT} は導電性を保ちつつ高い摩擦耐性を示した。したがって、三層目に塗布した S_{Si} は、塗布によって基板まで到達し、基板との密着性を

向上させたと考えられる。形成した F_{CNT} 、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ のラマンスペクトル (Fig. 3) は、欠陥由来のDバンドのピーク (1350 cm^{-1})、グラファイト結晶由来のGバンドのピーク (1590 cm^{-1})を確認することができた。したがって、形成した薄膜中にCNTが分散していることが確認できた。

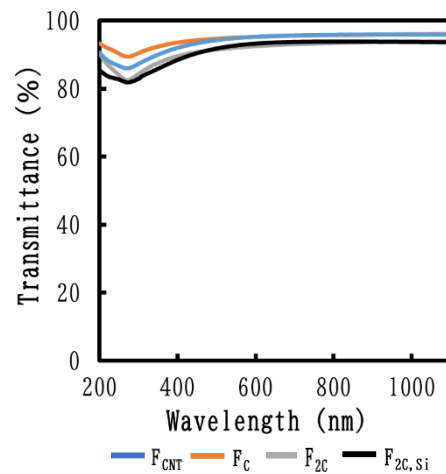


Fig. 2 形成膜の透過スペクトル

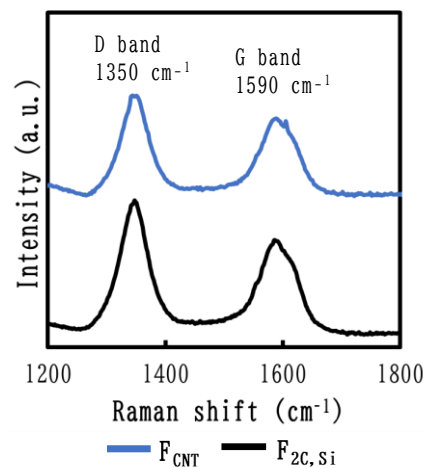


Fig. 3 F_{CNT} 、 $F_{2\text{C},\text{Si}}$ のラマンスペクトル

以上の結果より、分子プレカーサー法を用いて新たにMWCNT複合 SiO_2 プレカーサー溶液を調製した。その溶液を常温での塗布、紫外光照射で、紫外・可視光領域において80%以上の透過性をもつ導電膜を形成した。

参考文献

- [1] H. Wu *et al.*, *Materials*, 12, 348 (2019).