

電気泳動電着法による TiO₂ ナノシートを原料とした配向積層薄膜の作製

飯村 修志* 佐藤 賢*

1. 研究の背景・目的

競争力の強化や製品の差別化が求められる中、製品のさらなる小型化、高性能化を行う方法のひとつとして、材料粉末のナノレベル化(ナノ材料)が注目されている。

現在、さまざまなナノ材料が存在するが、その中で(株)アート科学はナノシートと呼ばれているナノ材料を開発した。このナノシートは、通常のナノ材料と呼ばれているものとは異なり、厚み方向(Z方向)のみがナノレベルで、X-Y方向が数十μmである非常に高アスペクト比の扁平状粒子(図1)である。

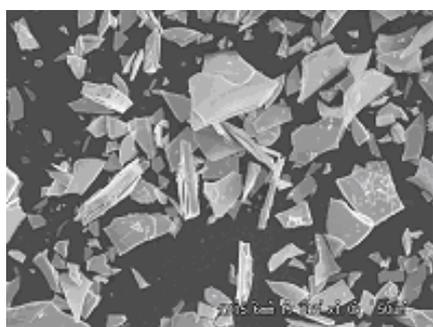


図1 ナノシート(電子顕微鏡写真 x1k)

このナノシートは、その特徴のある形状により、以下のような特徴がある。

- 1)厚み方向(Z方向)に対しては、ナノ材料の優れた特性を有する
- 2)X-Y方向に関しては、μm粉末の特性を有するため、ナノ粒子で問題となる凝集が起こりにくい

これらの特徴を活かすためには、バルク形状よりも薄膜化してデバイス化するのが最良と考えられる。また薄膜化の際にも、1)に示したように、Z方向に対して表面反応を起こすように、堆積方向を揃える必要がある。具体的にはナノシートの形状を反映するように、シートを積層させ、地層のような形状にすることが重要である(図2)。

そこで、このような積層薄膜を行うために以下の二項目について検討を行うことにした。

- ナノシートを均一に解膠・破砕して、スラリー化する手法の検討
- ナノシートを配向させて積層する製膜法の開発

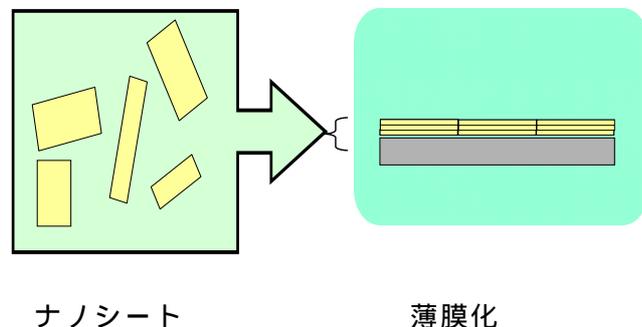


図2 ナノシート薄膜概念図

この項目のうち、積層薄膜の製膜法に関しては、電気泳動電着法を用いた。電気泳動電着法は、本センターが有する技術で、溶液中で帯電させた粒子を電極に引き寄せ堆積させる方法である。本方法は引き寄せる際に、粒子表面に付着した電荷を利用するため、粒子形状に大きく依存する。そのため、今回の目的である方向をそろえた積層には有効と考えられる。

今回、実験を行うに当たり、(株)アート科学よりナノシートの供給を受け、ナノシート材料としては酸化チタンを選定した。酸化チタンのような光半導体は、粒子のナノ化により電荷分離効率の上昇等の影響が出やすく、デバイス化する際に有用と考えられる。

2. 実験方法

図3に実験方法の概略を示す。

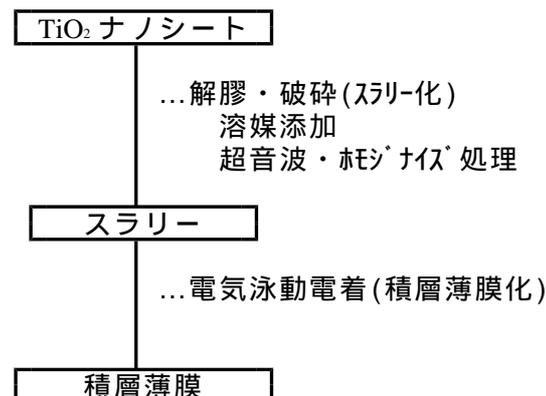


図3 実験方法フロー

2 - 1 解膠・破砕(スラリー化)

TiO₂ ナノシート(以下ナノシート)は、最終的には粉末状の鱗片状粒子として用いることを前提としている。しかしながら、作製時には軽い凝集とナノシート同士の重なりが起きている。また、電気泳動電着を行うには、X-Y 方向の大きさが大きいため、そのまま溶媒に入れただけでは原料として用いることが出来ない。そこで、凝集と重なりを外して、ナノシート同士をバラバラの状態にし、かつ適当な大きさまでナノシートを小さくするため、溶媒中で解膠と破砕を同時に行い、ナノシートスラリー(以下スラリー)を作製することにした。

解膠・破砕は、二段階の方法で行った。まず、シートを溶媒中に分散させ、超音波処理を行った。次にホモジナイザーによる処理を行い、解膠と破砕を行った。この際、溶媒によるスラリー状態の違いを比較し、最適条件を検討した。

2 - 2 電気泳動電着(積層薄膜化)

電気泳動電着法の概要を図4に示す。

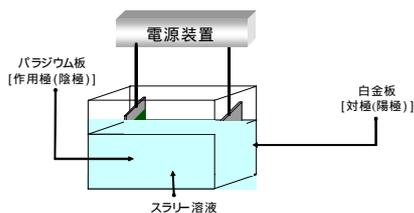


図4 電気泳動電着法

電気泳動電着法は、粉末及び粉末状の粒子を積層薄膜化する方法のひとつで、スラリー中に二枚の電極を平行に設置し、電極間に電場をかけることによって電極表面にナノシートを堆積させ、薄膜化する。負荷電圧、各種イオン濃度、添加剤等のパラメータがあり、これらのパラメータの中には前述2-1のスラリー作製に関わってくるものもある。

今回の電気泳動電着(積層薄膜化)では、2-1で作製したスラリーに対して、各種パラメータの最適条件を検討した。また、薄膜作製法の比較として電気泳動電着法以外に、同溶液を用いたディップ法により薄膜を作製し、作製された薄膜の違いについて検討を行った。

3 . 結果

各課題について、実施した研究成果を報告する。

3 - 1 . 解膠・破砕(スラリー化)

(株)アート科学において作製された厚さ約100nmの酸化チタンナノシートを試料として用いて、ナノシートの解膠・破砕試験を行った。試験方法は、ホ

モジナイザーによる破砕が良好であること、初期のナノシートが数層に多層化していることを考慮して、超音波解膠とホモジナイザーによる破砕を併用し、各処理条件や解膠剤の種類を検討した。

具体的には、以下のような手順で行った。

超音波解膠

溶媒に、水、3%硝酸水溶液、2-プロパノール、ヘキサンを用いて、超音波により解膠し、状態を顕微鏡で観察した。

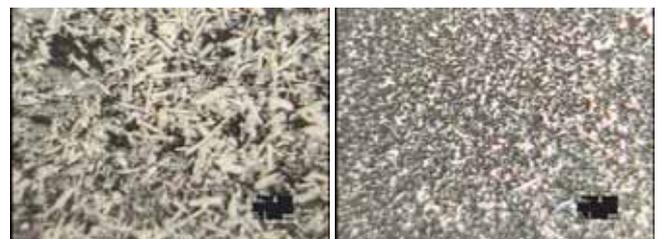
ホモジナイザーによる破砕

の試験で良好な結果が得られた試料について、ホモジナイザーによる破砕を行い、顕微鏡及び電子顕微鏡により形状を確認した。

3 - 1 - 1 . 超音波解膠

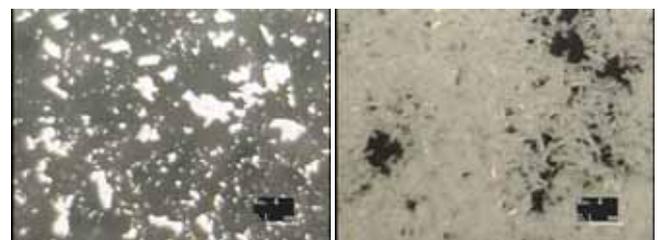
試験は、それぞれの溶媒にナノシートを加えて、超音波洗浄機によって、超音波照射を行った。試験後の懸濁液をガラス板上に滴下して乾燥させた後、顕微鏡にてナノシートの形状を観察した結果を図5に示した。

水を溶媒としたものは、全体的に解膠が進まず、大きい固まりと小さな破片がみられ、均一な解膠状態にはならないことがわかった。2-プロパノールを溶媒としたものは、解膠が進みすぎて細かく粉状の粒子となっていることがわかった。3%硝酸水溶液とヘキサンを溶媒としたものは、大きさが異なるものの比較的均一で良好な解膠状態を示していることがわかった。



(a) 水

(b) 3%硝酸水溶液



(c) 2-プロパノール

(d) ヘキサン

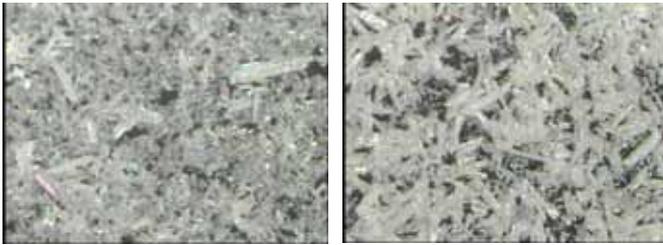
図5 . 各種溶液を溶媒として、超音波解膠した時のナノシートの形状

3 - 1 - 2 . ホモジナイザーによる破碎

先の結果から、3%硝酸水溶液とヘキサンを溶媒として超音波解膠した試料を用いて、次のステップであるホモジナイザー処理試験を行った。

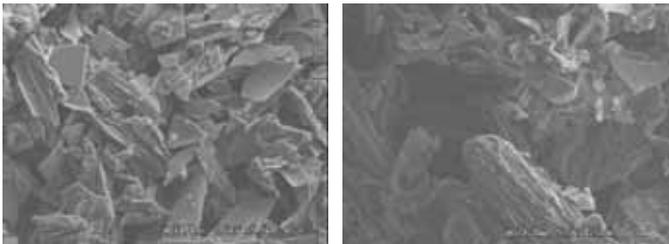
ホモジナイザー処理は、超音波解膠を行った懸濁液に破碎用の刃を挿入し、20,000rpm で処理を行った。

3%硝酸水溶液及びヘキサンを溶媒としてホモジナイザー処理を行った結果を図6に示した。3%硝酸水溶液(a)を用いた破碎処理では、大きさがほぼ均一なナノシートが得られたが、ヘキサンを溶媒としたもの(b)は容器の壁面に粉末が密集し破碎がほとんど進んでいないことがわかった。また、3%硝酸水溶液を溶媒として処理したナノシートの形状をさらに詳細に評価するため、走査型電子顕微鏡により観察した結果を図7に示した。図7を見ると、3%硝酸水溶液(a)はヘキサン(b)に比べ、形状的にはややムラがあるものの大きさがほぼ均一な扁平状の粒子となっていることがわかった。



(a) 3%硝酸水溶液 (b) ヘキサン

図6 . 各溶液を溶媒として、ホモジナイザー処理をした時のナノシート形状
(マイクロスコープによる形状観察結果)



(a) 3%硝酸水溶液 (b) ヘキサン

図7 . 各溶液を溶媒として、ホモジナイザー処理をした時のナノシート形状
(走査型電子顕微鏡による詳細形状観察結果)

以上の結果から、酸化チタンナノシートは、3%硝酸水溶液を用いて超音波による解膠とホモジナイザーによる破碎の2段階処理を施すことで、大きさのほぼ均一なスラリーが得られることがわかった。

3 - 2 . ナノシートを配向させて積層する製膜法の開発

ナノシートを配向させて積層する製膜法には、過

去のデータより、最も有効であると思われる電気泳動電着法を用いて試験を行った。

3 - 2 - 1 . スラリーの調整

電気泳動電着法は、スラリー中に電極を挿入し、電場をかけてナノシートを電極に移動させ堆積させる製膜法である。この際、本来ならナノシート表面に付着した電荷(帯電粒子)が電極に泳動するが、導電性が高い溶液中では、帯電粒子の電荷ではなく、溶液中のイオン等により大量の電流が流れてしまう。そのため、本来の目的である粒子の泳動が行われず、ナノシートを堆積させることが困難になる。均一なスラリー作製には、3%硝酸水溶液が一番良い結果であったが、これは電気伝導度が高すぎるため、そのままでは使用できない。そこで、3%硝酸水溶液を溶媒としたスラリーを遠心分離器でナノシートと溶媒に分離し、ナノシートを再度水に分散させる操作を行った。これにより、スラリーの伝導度を下げ、電気泳動電着試験を行った。

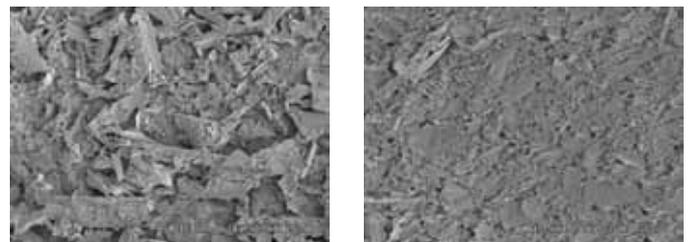
3 - 2 - 2 . ディップ法による製膜と電気泳動電着による製膜の比較

先のように調整したスラリーを用いて、電気泳動電着法を試みたが、比較のため工業的によく用いられているディップ法も行い、検討を行った。詳細は以下の通りである。

スラリーに、パラジウム板を浸漬し、3分後に引き上げた(ディップ法)

スラリーに、白金板とパラジウム板を浸漬し、白金板を正極、パラジウム板を陰極として二つの基板の間に20Vの直流電圧を印加。

上記の条件においてパラジウム板上に堆積した酸化チタンナノシートについて、走査型電子顕微鏡により表面形状観察を行った結果を図8に示した。図8を見ると、この条件は、セラミックスの一般的な薄膜作製法の1つであるディップ法であるが、ナノシートの方向性に秩序が無く乱雑な堆積状態であることがわかる。一方で、条件の電気泳動電着法では、ナノシートの方向が揃って堆積していることがわかり、目的としていた積層薄膜を作製することができた。



ディップ法

電気泳動電着法

図8 作製した薄膜の表面形状(電子顕微鏡)

3 - 3 . 電気泳動電着時の添加剤の効果

3 - 2 - 2 に示したように、電気泳動電着法によってナノシートの向きを揃えて積層させることが可能であることがわかったが、より質の高い緻密な膜を作製するため、添加剤として酸化チタンのゾル溶液を添加する試験を実施した。

試験は、スラリーに酸化チタンゾルを添加した溶液に、白金板とパラジウム板を浸漬し、白金板を正極、パラジウム板を陰極として二つの基板の間に20Vの直流電圧を印加して行った。

この条件で作製した薄膜の電子顕微鏡による観察結果を図9に示した。ゾル溶液を加えずに製膜したナノシート薄膜(図8)と比べると、ゾル溶液を添加することで、より配向性が高く密着した高密度の薄膜となっていることがわかった。

これらの結果から、酸化チタンナノシートスラリーに酸化チタンゾル溶液を添加して、電気泳動電着により製膜することで、配向性が高く緻密で良好な皮膜を作製できることがわかった。

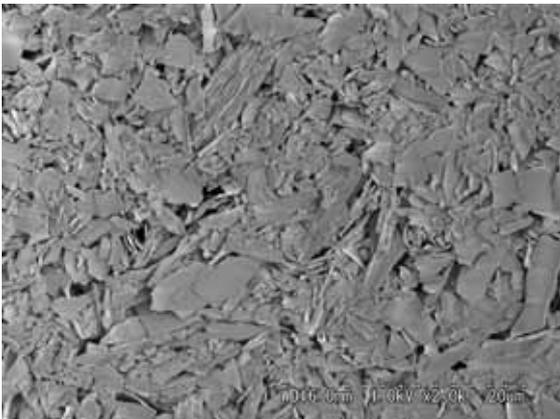


図9 ゾル溶液を添加したスラリーを用いて電気泳動電着法により作製した薄膜の表面形状

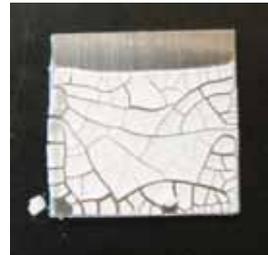
3 - 4 . ナノシート積層膜の特徴

一般に、球状粒子を原料として作製した薄膜は、粒径が小さくなると成形が難しくなることが知られている。湿式成形の場合は粒子表面に付着した溶媒の影響で、成形後の体積収縮に伴い、図10(a)のような乾燥割れを生じるなどの問題がある。(図10(a)は、球状微粒子としてP25(Degussa社)を用いてスラリーを作製し、電気泳動電着によりパラジウム板に堆積させて、乾燥させた時の皮膜の状態である。)このため、機能性材料の開発に着目されているナノサイズ微粒子の成形は非常に困難な状況にある。

それに対しナノシートを用いた製膜は、堆積後の乾燥収縮が配向方向の影響を受け一方向への収縮が

大きくなるため、図10(b)のように乾燥によるひび割れを生じることなく成形することが可能になる。

(図10(b)は、3-2-2と同じ条件で作製した薄膜を、乾燥させたときの状態である。)これにより、扁平状粒子の厚さをナノサイズとすることで、ナノの特長を生かした機能性薄膜を作製できる可能性があると考えられる。



(a)球状微粒子



(b)ナノシート

図10 電気泳動電着法により作製した薄膜の乾燥後の表面形状

4 . まとめ

製品の小型、高性能化を目指して研究されている材料であるナノシートを用いて、以下の二点について検討を行った。

ナノシートを均一に解膠・破碎して、スラリー化する手法の検討

ナノシートを配向させて積層する製膜法の開発

について

1) 適正な溶媒と適当な解膠、粉碎方法を用いることにより、最適なナノシートスラリーを作製できた。本研究の場合、溶媒に3%硝酸水溶液を用い、超音波処理とホモジナイズ処理を併せて行うことにより、達成された。

について

1) 電気泳動電着法を用いて薄膜を作製することにより、当初期待されていたナノシートが配向された積層薄膜を作製できた。

2) スラリーに、添加剤としてゾル溶液を用いることでより緻密で面の揃った薄膜が作製された。

3) 作製された積層薄膜は、ナノ微粒子で懸念される乾燥時の割れが起こらず、非常に緻密であった。

本研究は、H.15 ~ 16年度に地域新生コンソーシアム研究開発事業として行われたものです。