

水ミスト中における機能性無機ナノ粒子の分散状態解析 Analysis of Dispersion State of Functional Inorganic Nanoparticles in Water-based Mist by Small Angle X-ray Scattering

蟹江 澄志^a, 西 康孝^b, 松原 正樹^a, 奥井 公太郎^b
Kiyoshi Kanie^a, Yasutaka Nishi^b, Masaki Matsubara^a, Kotaro Okui^b

^a東北大学 多元物質科学研究所, ^b株式会社ニコン
^aIMRAM Tohoku University, ^bNikon Coporation

株式会社ニコンにより開発された「ミストデポジション法」は、機能性粉体を含む親水性溶媒を超音波によりミスト化し、基板上へ噴霧する手法であり、常温・常圧において機能性薄膜を構築する優れた手法である。本研究では、様々な機能性ナノ粒子からなる水分散液を「ミストデポジション法」により基板上に塗布することでナノ粒子からなる機能性薄膜を調製する過程の小角および超小角放射光散乱測定を行い、ミスト中でのナノ粒子の分散状態の解析を行った。

キーワード： ナノ粒子，ミスト，塗布

背景と研究目的：

液晶ディスプレイ等に用いられる透明電極性薄膜の製造プロセスでは、現在、高温真空下におけるスパッタ製膜法が採用されている。この際、低抵抗性・光透過率や化学的安定性の観点からITO（スズドープ酸化インジウム）が広く採用されている。スパッタ製膜法は高透明性かつ低抵抗のITO薄膜を得る優れた手法であるものの、製膜時のスパッタ装置内への付着ロス、配線形成時のエッチングロス等、インジウム利用効率が低い手法である。また、スパッタ製膜法では、大型薄型テレビの急速な普及やニーズの多様性にあわせて、その都度ITOターゲット、真空チャンバー等の大型化・更新など、膨大な設備投資を必要とすることが問題である。さらには、フィルムの耐熱性の問題故に、フレキシブルフィルムへの直接の適用は困難である。これらのことから、スパッタ法に置き換わる根本的な技術革新が強く求められている。東北大学と株式会社ニコンは、これらの問題点を克服する革新的な技術として、ニコン社が独自に開発してきた「ミストデポジション法」によるITO薄膜を含めた機能性薄膜の調製法に関する共同研究を行っている。「ミストデポジション法」は、機能性粉体を含む親水性溶媒を超音波によりミスト化し、基板上へ噴霧する手法であり、常温・常圧において機能性薄膜を構築する優れた手法である。これまでの共同研究の結果、「ミストデポジション法」における機能性薄膜の調製では、用いる機能性粉体の親水性溶媒中での分散状態を均一にすることが極めて重要であろうということがわかりつつある。しかしながら、現状では、この考察は経験的なものであり、実験による検証が乏しい状態にある。そこで、本課題では、様々な機能性ナノ粒子からなる水分散液を「ミストデポジション法」により基板上に塗布することでナノ粒子からなる機能性薄膜を調製する過程の小角および超小角放射光散乱測定を行うことを目的とした。

実験：

小角および超小角放射光散乱測定を行うため、代表者の手法[1],[2]により水分散性に優れたITOナノ粒子を合成した。電子顕微鏡観察により求めた粒子の平均粒径は 38 ± 10 nmであった。得られたITOナノ粒子を水もしくは水とエタノールの混合溶媒に分散させた。この際、水とエタノールの混合比は、体積比で0, 25, 50, 75, 100 vol%とした。また、溶媒中におけるITOナノ粒子の濃度は、5 wt%とした。この濃度は、「ミストデポジション法」により、ITO薄膜を調製する際の濃度である。測定はBL19B2のSAXS/USAXS装置を用いて行った。測定の条件はSAXS: X線エネルギー = 18 keV, カメラ長 = 3 m (測定qレンジ = $0.06 \sim 3$ nm⁻¹), USAXS: X線エネルギー = 18 keV, カメラ長 = 42 m (測定qレンジ = $0.005 \sim 0.2$ nm⁻¹)とした。ITO分散液の霧化に

は超音波振動子を用い、長期稼働による温度上昇を抑制するため、超音波振動子は、循環水のクーラー中に浸漬した。発生した分散液のミストは、エアポンプによって霧状を維持しつつチューブを通じて試料ステージ上に設置した内試料チャンバーフォルダに導入し、X線を照射してSAXS/USAXS測定を行った。散乱パターンの取得には、PILATUS 1M 検出器を用いた。

結果および考察：

Figure 1 および 2 に、水中におけるエタノールの体積割合を変えた分散液のミストの状態における SAXS および USAXS パターンを示す。ITO ナノ粒子の分散媒として、水のみを用いた場合 SAXS パターンは、ミスト中に平均粒径 40 nm の粒子からなる粒子を含むことが示された。電子顕微鏡観察により求めた ITO ナノ粒子の一次粒子径と同程度のサイズであることから、ミスト中において、ITO ナノ粒子は、一次粒子状態で安定に分散していることが示された。分散媒として、エタノールを添加していくと、散乱強度の低下および散乱パターンの high q 側へのシフトが観察された。このことは、エタノール濃度の上昇に伴い、ミスト中に含まれる ITO ナノ粒子の絶対量が低下すること、および、ミスト中には粒径の小さな ITO ナノ粒子が選択的に取り込まれることを意味している。一方、今回用いた ITO ナノ粒子は、水中では数ヶ月にわたり安定に分散するものの、エタノール中では、1日静置することで ITO 粒子が沈降する。すなわち、「ミストデポジション法」により、ナノ粒子を基板上へ塗布するためには、用いる粒子の溶媒中での安定分散性の確保が極めて重要であることが示唆された。また、Figure 2 に示す USAXS パターンから、ミスト中には粗大粒子が含まれないことが示された。このことが、「ミストデポジション法」により、緻密な膜が生成できる主な要因であることが示された。今後、他の粒子への展開を図ることで様々な機能性薄膜を常温・常圧で製造する上での「ミストデポジション法」の有効性を示していく予定である。

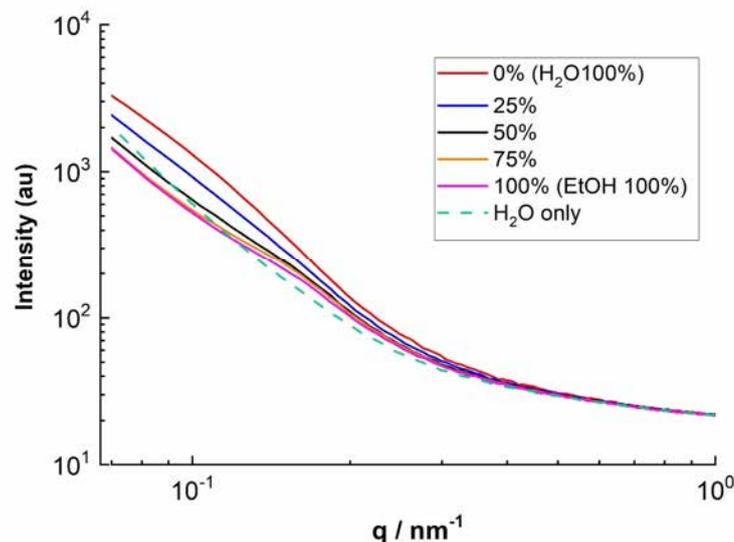


Figure 1. SAXS profiles of water- and ethanol-based mists containing ITO nanoparticles.

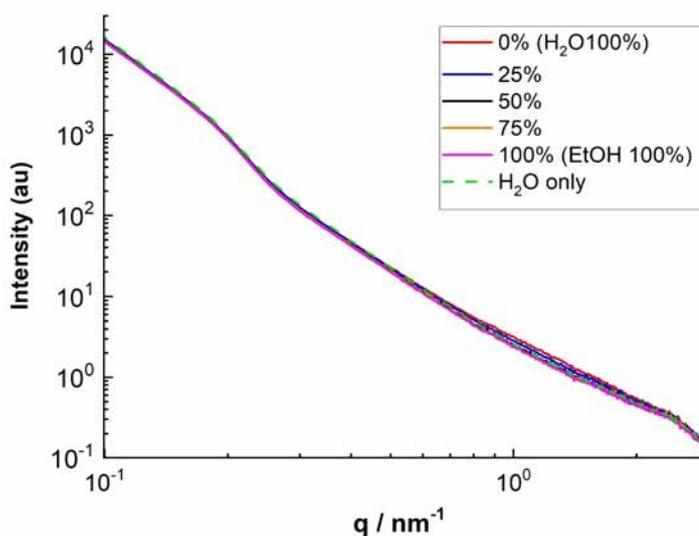


Figure 2. USAXS profiles of water- and ethanol-based mists containing ITO nanoparticles.

参考文献：

- [1] R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, and K. Kanie*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 4870 (2020).
- [2] R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, and K. Kanie*, *Scientific Reports*, **11**, 10584 (2021).