

CNT/SiO₂ 複合体の強磁場下での成膜

Preparation of CNT/SiO₂ Composite Film by Dip-coating under High Magnetic Field

産総研 北村 直之, 福味 幸平, 西井 準治
 東北大・金研 高橋 弘紀, 茂木 巖, 淡路 智, 渡辺 和雄
 N. Kitamura¹, K. Fukumi¹, J. Nishii¹, K. Takahashi², I. Mogi, S. Awaji² and K. Watanabe²
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
²Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

磁気配向効果を用いた異方性複合材料の作製技術は、電極や導電膜などの電子材料、偏光子や光触媒などの光機能材料、化学機能材料など様々な分野への利用が期待できる。我々は、過年度の研究で液晶分子が配向した透明シリカハイブリッドのバルク体作製に成功した[1-2]。本研究は磁場効果を利用し、強磁場中で異方性複合体膜を作製することを目的としている。このような異方性膜の連続的製作が可能となれば素子やデバイス作製への展開が広がる。昨年度我々は、強磁場中で運転可能なディップコーティング装置の開発を行った。本研究では、開発したディップコーティング装置を用いてカーボンナノチューブ(CNT)/SiO₂ 複合体膜を作製した。カーボンナノチューブは導電性のワイヤーであり光の波長よりチューブ径が小さい場合、ワイヤーの方向と偏光の方向に対して異なった反射・透過が生じる。これが配列すれば、いわゆるワイヤーグリッド型偏光子として利用が期待できる。本報告では、複層ナノチューブ(MWCNT)を分散したシリカ複合体の成膜実験について報告する。

2. 実験方法

膜の製造方法には、気相法と液相法の二種類があるが、ハイブリッドの作製を目指すことから、液相法による

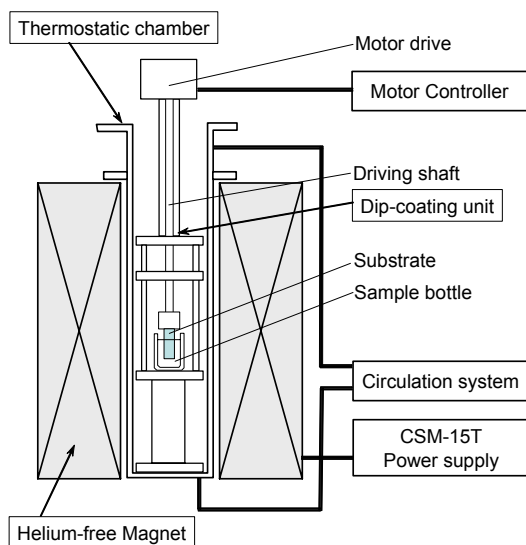


Fig.1 Block diagram of dip-coating system under high magnetic field.

成膜が適しており、かつ液相法の中でも磁場中でも比較的静的に成膜できるディップコーティング法を選択した。Fig.1にディップコーティング装置のブロックダイアグラムを示す。装置は恒温槽とコーティングを行うインサートで構成されている。ポトリングされたコート原液に基板を上下させることにより成膜を行う。

製膜プロセスのブロックダイアグラムを Fig.2 に示す。ガラスゲル膜には TEOS (tetraethoxysilane) を原料として用い、加水分解とそれに続く縮合重合によりシリカネットワークが形成される[1-2]。ゾルの加水分解後に、外径 40-70nm、長さ 0.5-2 μ m の複層カーボンナノチューブ(MWCNT: Aldrich 636843) をゾル液に対して 12wt% 投入した。CNT は低 pH 液中では凝集沈殿するため、アンモニアで中和するとともに、分散剤として Triton-X100 を数滴滴下した。ゾルは中和と共に縮合重合を開始するため、20 $^{\circ}$ C に温調された恒温槽に投入し成膜を行った。基板には厚さ 1mm の石英ガラス板を用い、引き上げ速度は 0.4mm/sec であった。なお、引き上げ時の雰囲気中に溶媒成分のアルコールが少ない場合、膜の表面が荒れることが前年度にわかったので、成膜前に雰囲気中にアルコールを気化させた。引き上げ後、大気中 50 $^{\circ}$ C で膜を乾燥させ測定試料とした。

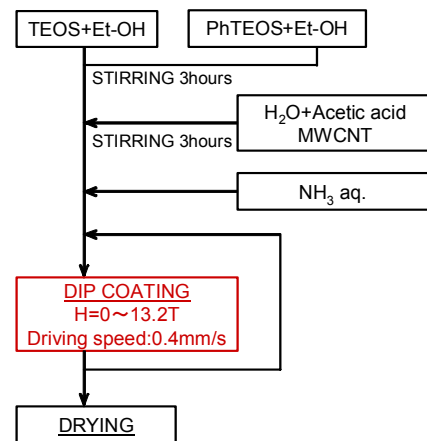


Fig.2 A flow chart of preparation of composite film by dip-coating under high magnetic field.

2. 実験結果と考察

Fig.3 に 5 回の引き上げで成膜されたハイブリッド膜の外観を示す。膜厚は約 400nm であり、一回の引き上げ

で約 80nm の膜が形成されることがわかった。ナノチューブの外径とほぼ同じであり、分散粒子のサイズに支配されていることを意味する。膜の表面粗さは 50nm 程度でこれも分散粒子のサイズの影響を受けている。これらは、ゾル溶液の粘性が低く、ゾルはナノチューブの間を連結している状態であると考えられた。

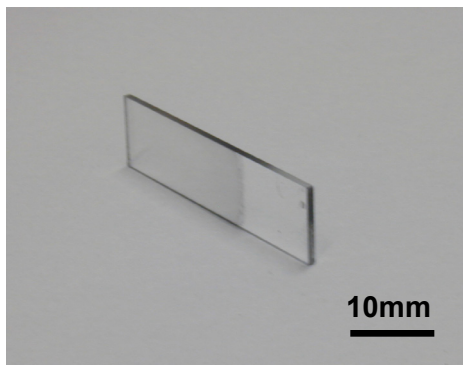


Fig.3 Photograph of dried MWCNT/SiO₂ composite film prepared by dip-coating under high magnetic field (5 dips under 13.2T).

10 回のコーティングにより得られた膜 (膜厚:両面で 1.5 μ m) の光学特性の評価を行った。磁場は基板の長手方向、つまり、引き上げ方向と同じ向きに印加されたので、長手方向 (V) に対して平行の偏光 (V) と垂直の偏光 (H) に対する透過特性を測定した。Fig.4 に可視から紫外域における透過スペクトルを示す。300nm 以下の紫外域は装置の測定限界のため透過率が減少している。HV と HH で偏光の異方性が確認された (2.2% の透過率差/1.5 μ m)。減衰比は透過波長域において一定でありワイヤーグリッド型の特徴を示した。複合体膜に偏光特性が現われたことは、磁場によってナノチューブに配向性がもたらされたことを意味する。しかしながら、その偏光特性は、全体の透過率の減少度から考えても小さい。使用したナノチューブが長尺繊維であり直線状で

ないことが電子顕微鏡観察からわかった。このことが、偏光異方性を弱めていると考えられる。

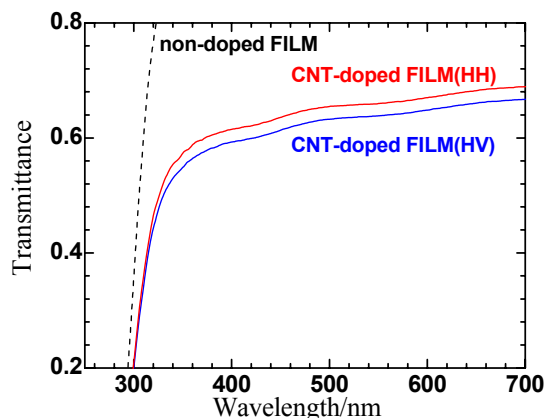


Fig.4 HH and HV transmission spectra of the MWCNT/SiO₂ composite film in the UV-VIS region. Dashed line represents silica dried gel film.

4. まとめ

強磁場下で使用できるディップコーティング装置を用いて複層カーボンナノチューブを分散したシリカ複合体の成膜に成功した。ナノチューブの分散状態、ナノチューブの形状やゾルの粘性など成膜に関しては課題が残されており、これらが解決されれば良質な光学膜を作製することが可能となり、分散粒子の配向効果がより顕著になるものと考えられる。

参考文献

- [1] 北村、福味、西井、高橋、茂木、淡路、渡辺、日本セラミックス協会 2008 年年会、3D09.
- [2] N. Kitamura, KINKEN Research Highlights 2007, p.58.