

須崎研究紹介2022

薄膜・表面の作製およびその応用開発

光・電子デバイスの作製およびその利用に関する研究

香川大学創造工学部 先端材料科学領域

光・電子材料科学分野

須崎 嘉文

suzaki.yoshifumi@kagawa-u.ac.jp

www.eng.kagawa-u.ac.jp/~suzaki/suzaki.html

090-7787-2125

**新しい材料・デバイスをつくる
商品・製品・部品に応用する！**

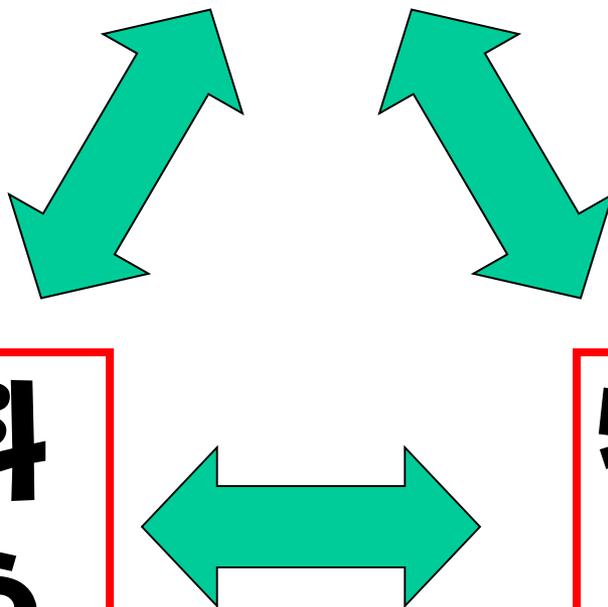
ヒット商品・製品
しょうひん・せいひん

薄膜・表面の作製
化学的方法
有機化学の基礎

材料の性質
・光・電子的
・化学的

材料
ざいりょう

物性
ぶっせい



主な研究開発

化学吸着単分子膜関係 技術指導：小川名誉教授（元パナソニック中央研究所）

1. 化学吸着単分子膜を用いた超撥水性表面の作製

2. 燃料電池の高効率触媒の開発

3. 新規形態安定加工技術を用いたアパレル製品の研究開発

企業（多度津のアパレルメーカー）との共同研究

太陽電池関係・大気圧プラズマ（薄膜作製、表面改質）

4. 太陽電池窓材用ZnO透明導電性薄膜の低コスト作製

共同研究者：韓国ハンバット大学Kim教授

5. Siナノ微粒子を用いた印刷型薄膜太陽電池の開発

6. 水中プラズマの発生と水中有害物質の無害化応用

（ストップ中）協力者：藤堂くん（卒業生、ベンチャー企業勤務）

光ファイバーセンサー関係

7. FBG光ファイバーを用いた各種センサーの開発

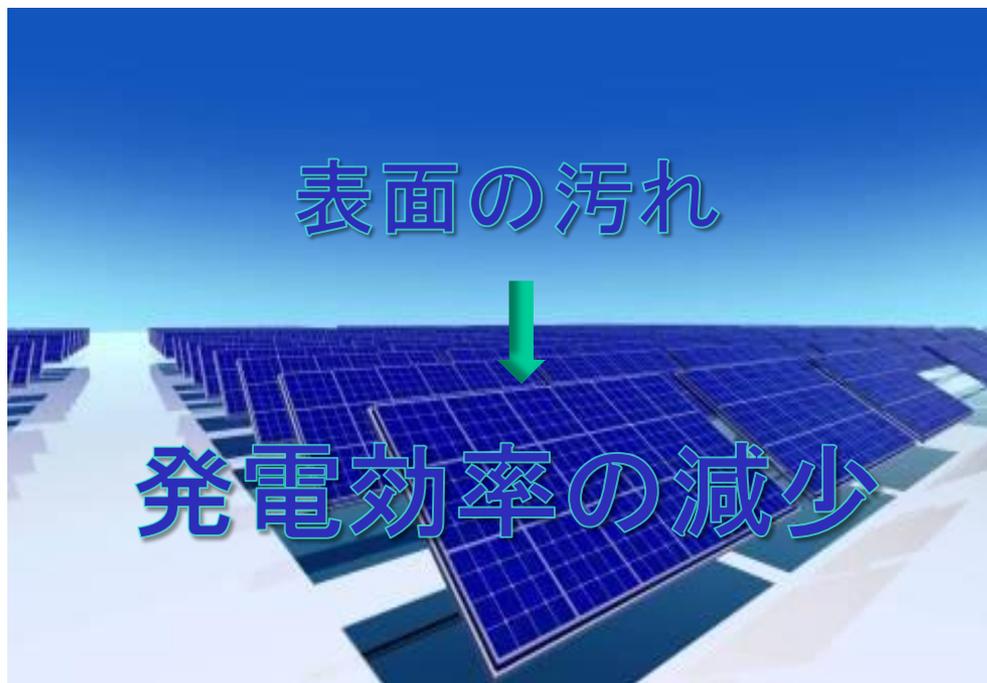
（ストップ中）共同研究教員：電子情報丸先生

主な研究開発

化学吸着単分子膜関係 技術指導：小川名誉教授（元パナソニック中央研究所）

- ① 化学吸着単分子膜を用いた超撥水性表面の作製
2. 燃料電池の高効率触媒の開発
3. 新規形態安定加工技術を用いたアパレル製品の研究開発
企業（多度津のアパレルメーカー）との共同研究

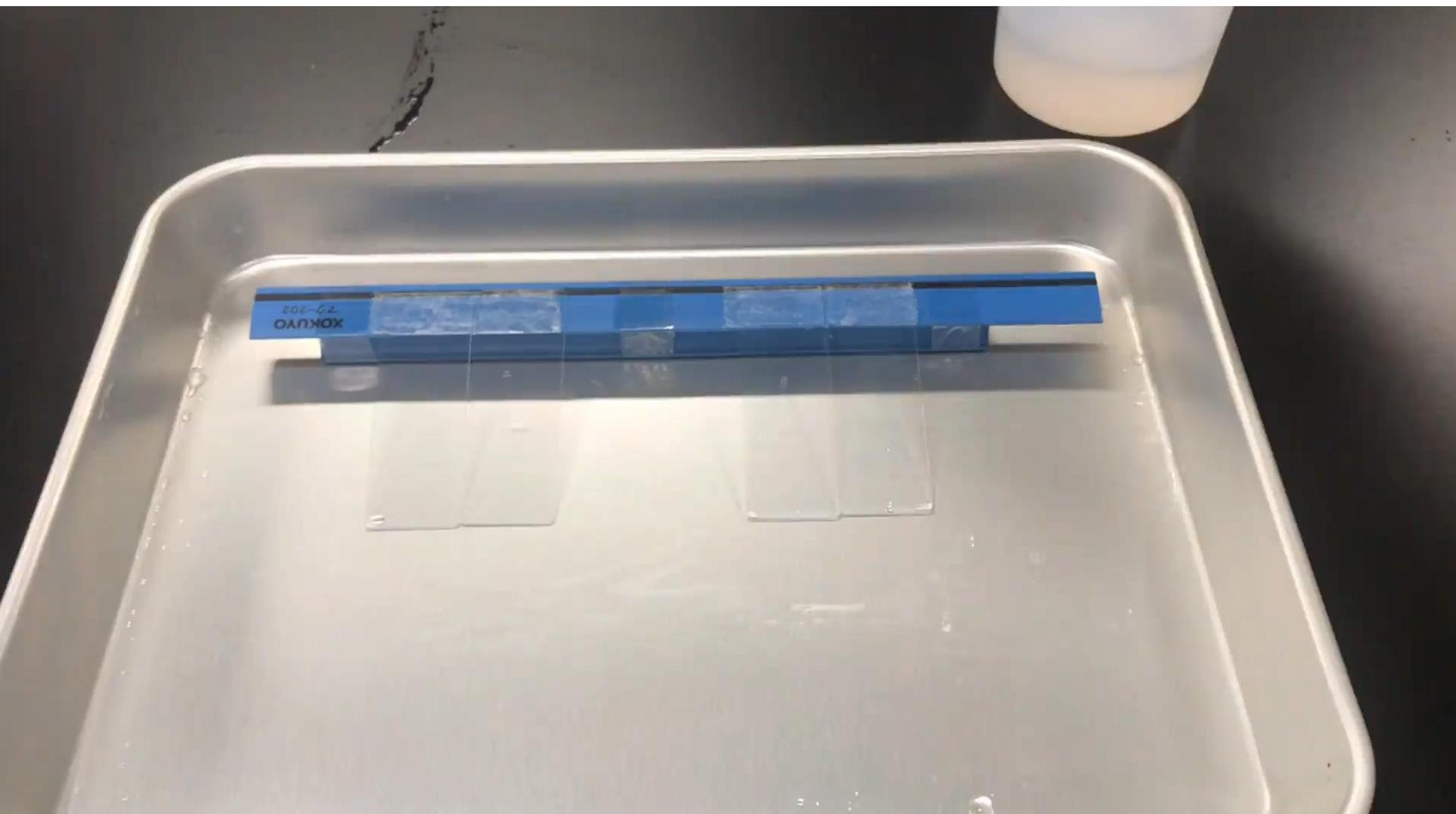
1. 化学吸着単分子膜を用いた超撥水性表面の作製



解決策...

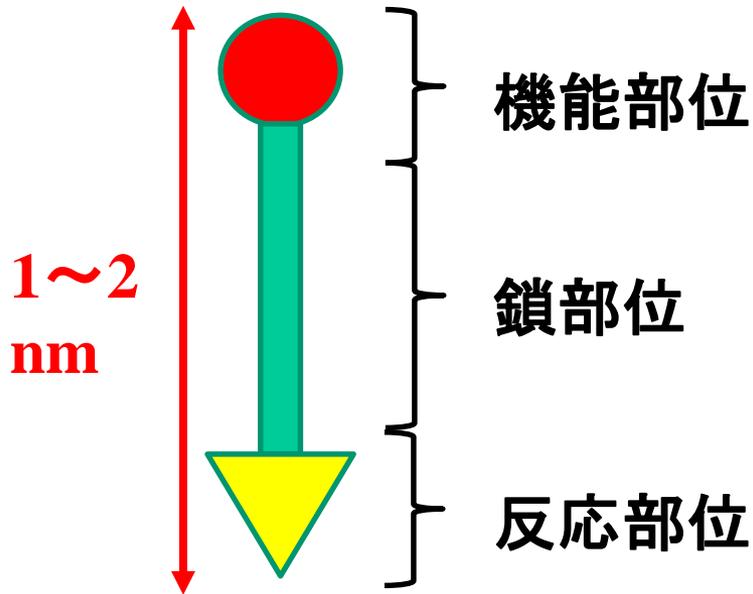
透光性防汚薄膜 超撥水性 撥油性

水をはじく表面



ビデオ

化学吸着単分子膜

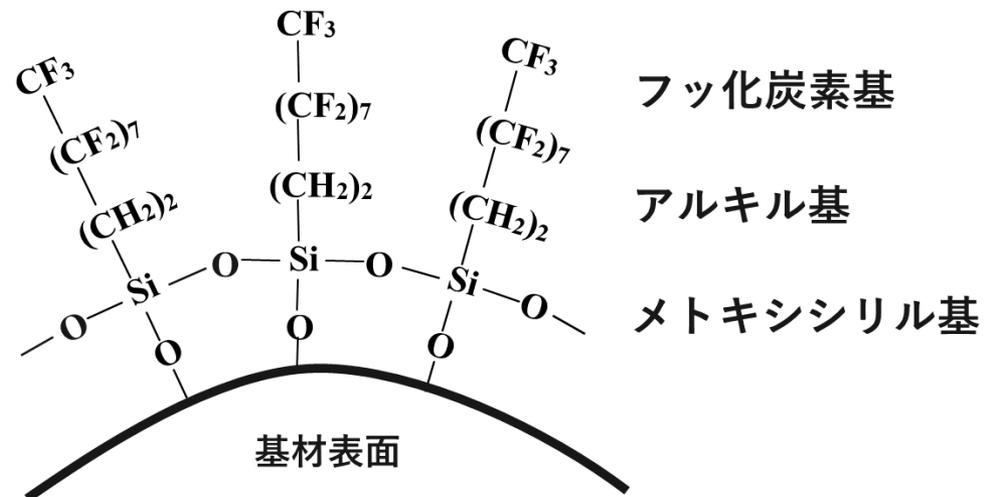
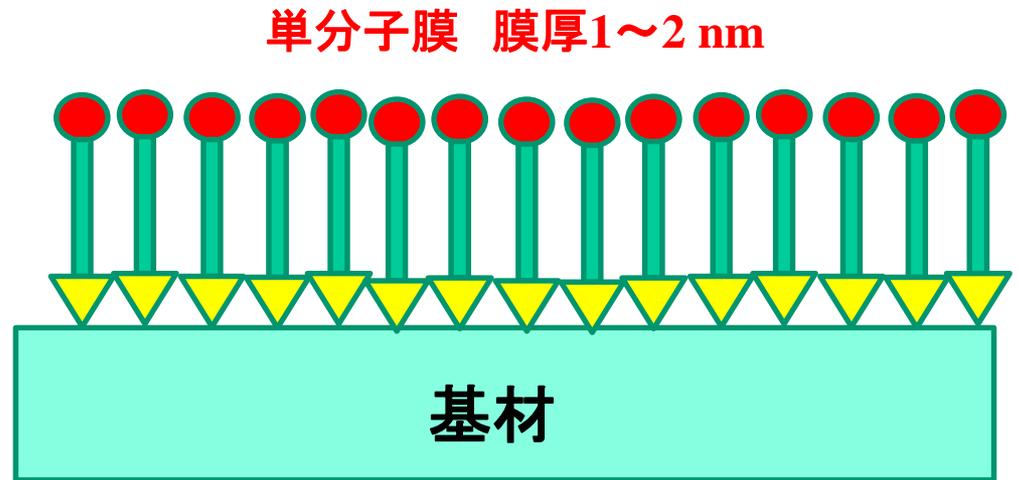


吸着剤分子

ナノオーダーの単分子膜のため
基材の透光性を損ねない

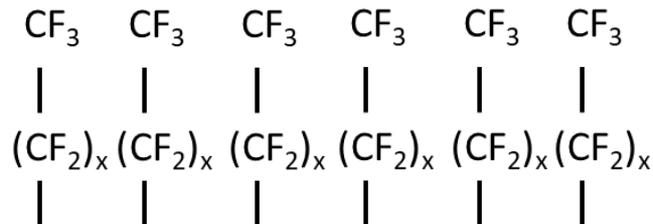
基材に共有結合するので
洗ってもこすってもとれない

機能部位にF フッ素原子を付けると
表面エネルギーを下げることができ、
撥水性・撥油性が得られる

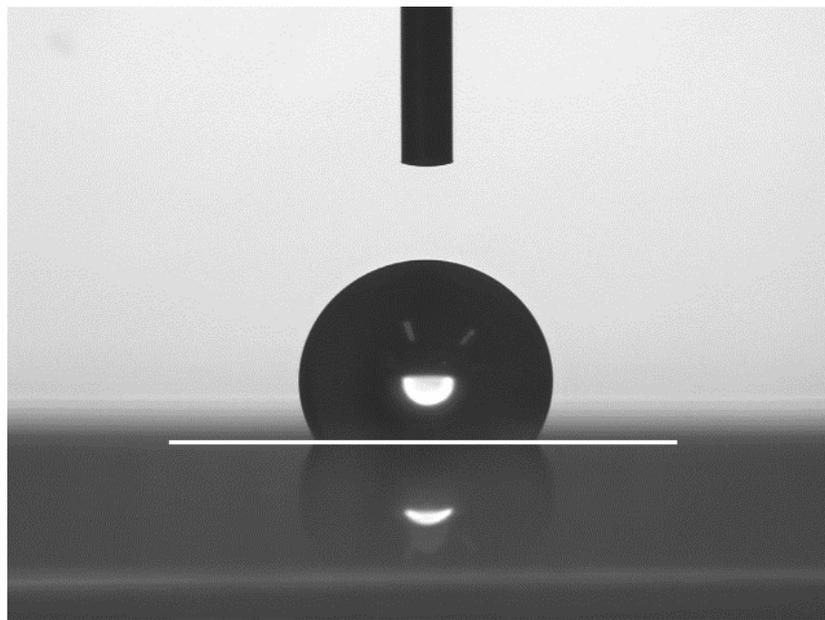


平坦な基板の水滴接触角

(ガラス基板上にフッ素系化学吸着単分子膜を形成した場合)



ガラス基板

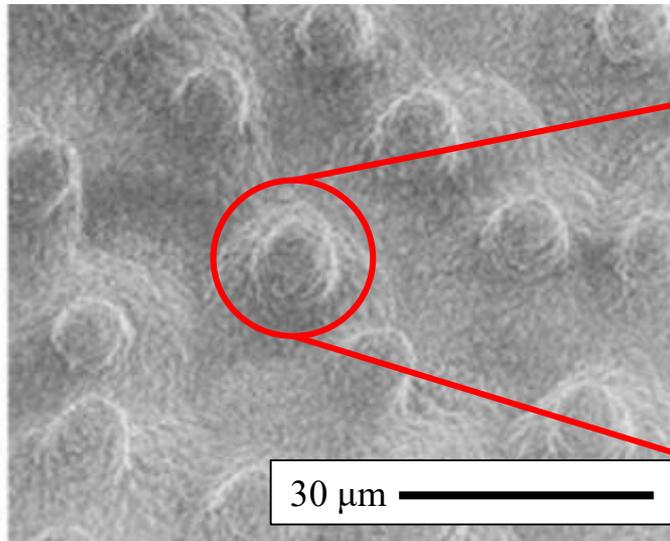
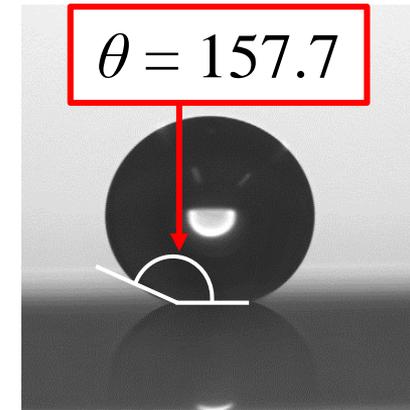


水滴接触角 $\theta : 114.4^\circ$

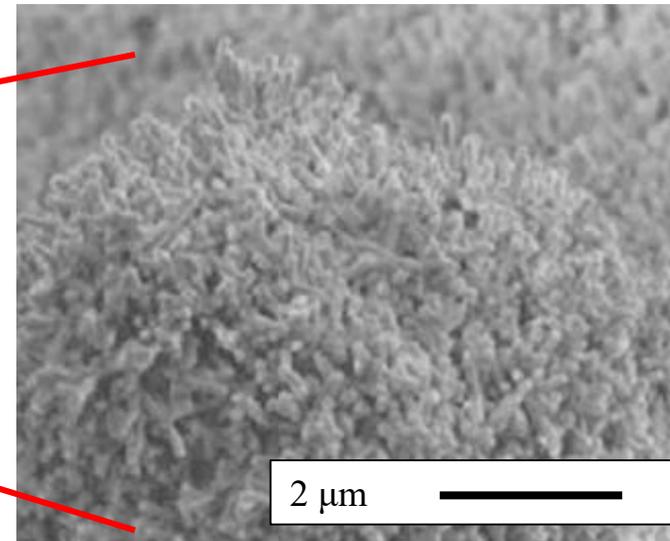
超撥水性表面

(水滴接触角 150° 以上)

- ・ハスの葉のような微細な凹凸構造
- ・撥水薄膜による低表面エネルギー化加工



観察倍率：x1,000



観察倍率：x13,000

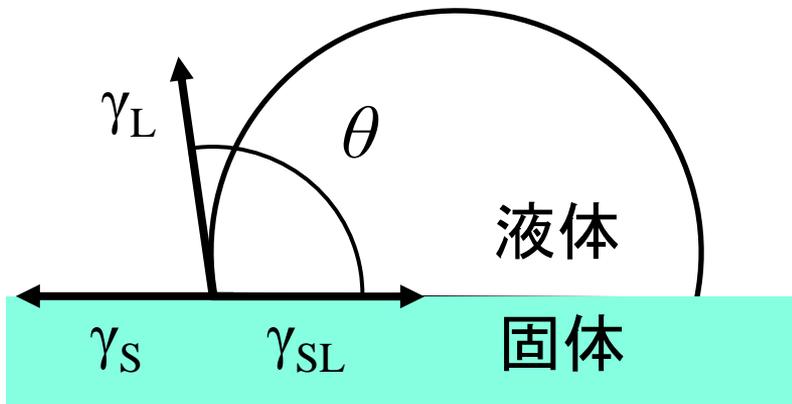
<https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/technical/tech/microscopes/electron-microscope/microeye/05.html>
 HITACHI ミクロアイ 蓮の葉の表面<撥水構造>

しかし、この構造はサイズが大きすぎて、透明性を損ねてしまう！

微細な凹凸構造による水滴接触角の向上理由

Youngの式

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$



θ : 液滴接触角

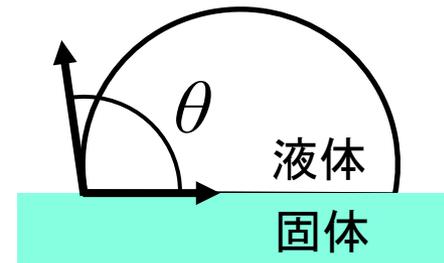
γ_S : 固体の表面張力

γ_L : 液体の表面張力

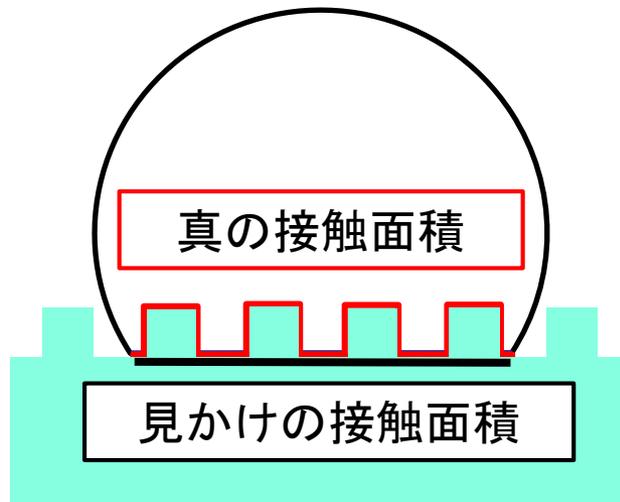
γ_{SL} : 固体と液体の間の界面張力

2種類の固液界面モデル

基板の真の水滴接触角： θ



Wenzelモデル

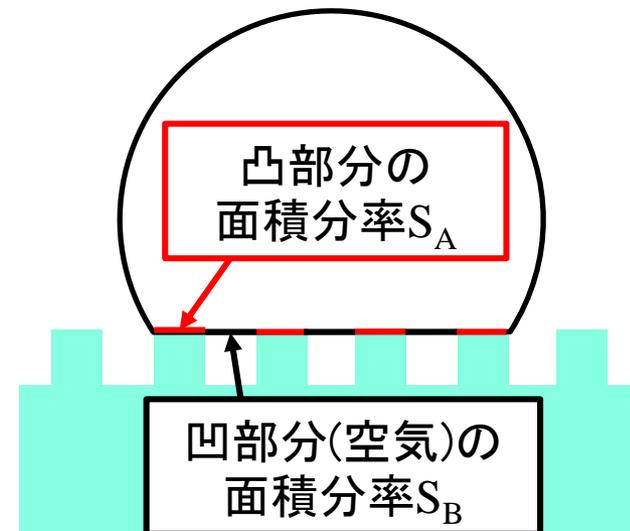


$\frac{\text{真の接触面積}}{\text{見かけの接触面積}} = \text{面積比 } n$

$$\cos \theta_W = n \cos \theta$$

$(-1 < \cos \theta_W < 1)$

Cassie-Baxterモデル

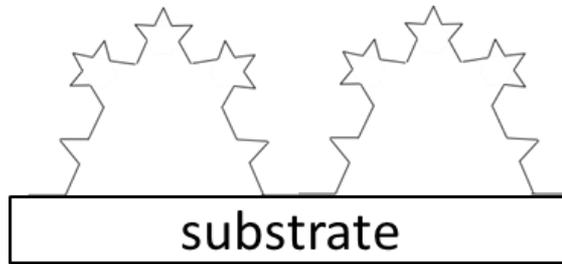


$$S_A + S_B = 1$$

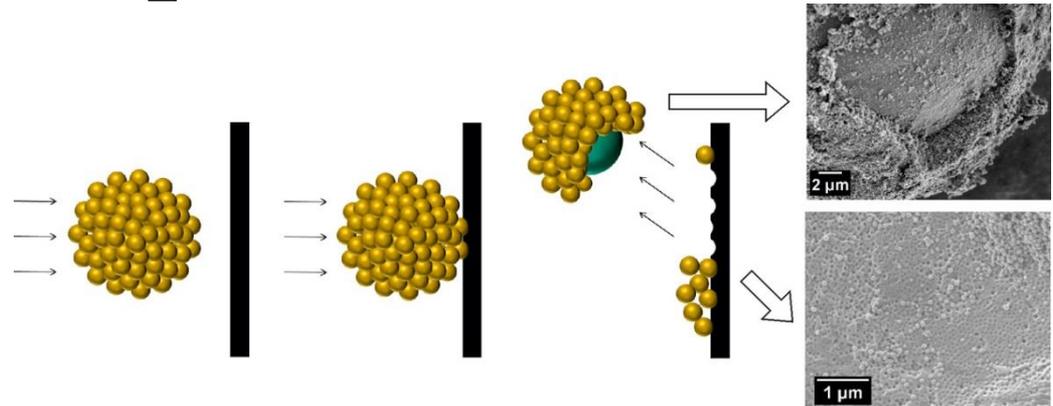
$$\cos \theta_{CB} = S_A \cos \theta + S_B - 1$$

$(-1 < \cos \theta_{CB} < 1)$

Research example

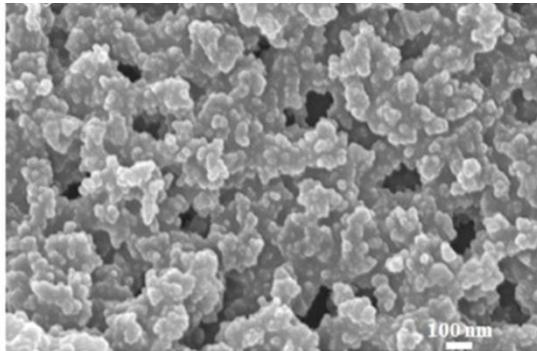


fractal structure
surface



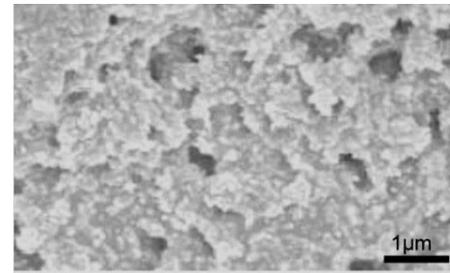
Fractal structure of sand blast and Rubber stamp

Reference: Core–Satellite Supraparticles To Ballistically Stamp Nanostructures on Surfaces *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10* (16), pp 14183–14192



Fractal structure of polydimethylsiloxane

Reference: Photocatalytically Stable Superhydrophobic and Translucent Coatings Generated from PDMS-Grafted-SiO₂/TiO₂@PDMS with Multiple Applications, *Langmuir*, 2019, *35* (7), pp 2760–2771



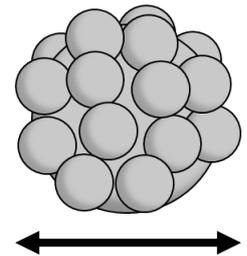
Fractal structure of silica particles

Reference: Constructing Fluorine-Free and Cost-Effective Superhydrophobic Surface with Normal-Alcohol-Modified Hydrophobic SiO₂ Nanoparticles *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9* (1), pp 858–867

超撥水薄膜の作製原理

ラズベリーシリカ粒子

大小異なるシリカナノ粒子に化学吸着単分子を被覆し、結合することで得られるナノレベルの粒子



50 nm~100 nm

ラズベリーシリカ粒子

フッ素系化学吸着単分子

末端にフッ化炭素基を用いた単分子は表面張力が非常に低く、撥水性に優れている

CF₃

(CF₂)_x

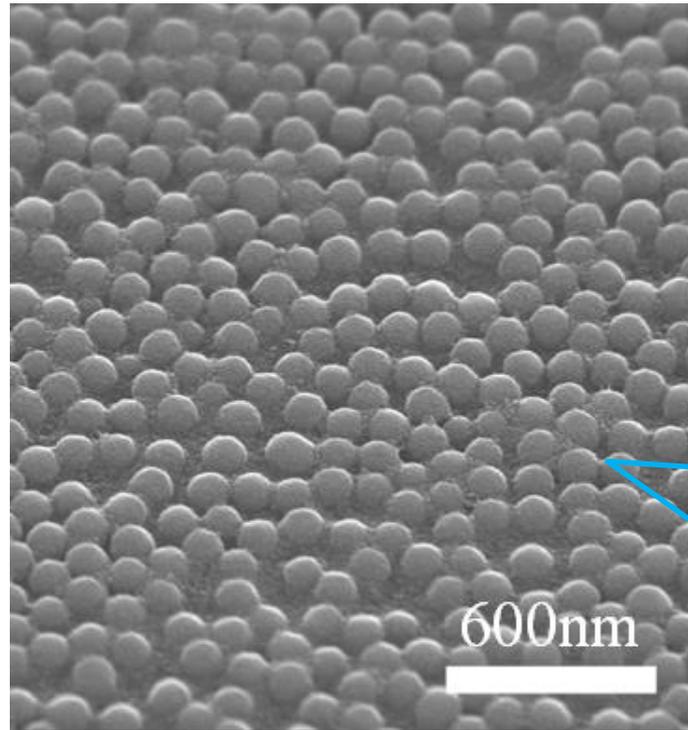
フッ化炭素基

微細な凹凸構造

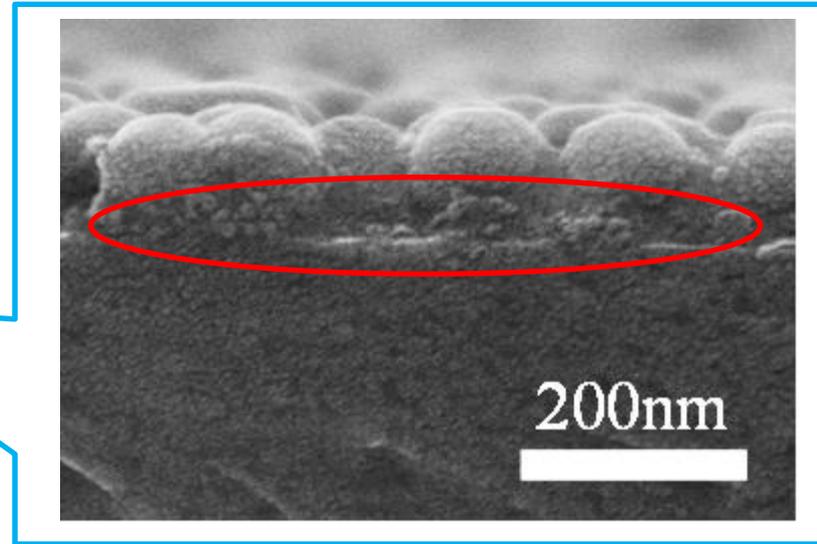
撥水薄膜

超撥水薄膜

大小異なる大きさのシリカ粒子をガラス板につけてみた



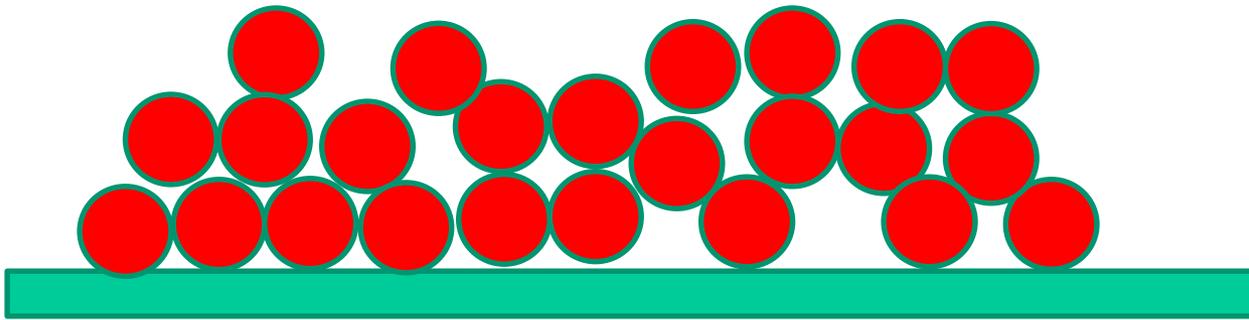
$\phi 100 \text{ nm} + \phi 12 \text{ nm}$



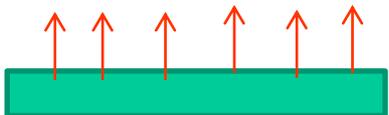
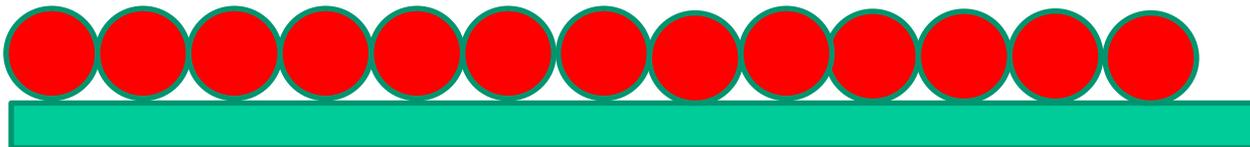
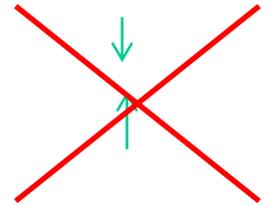
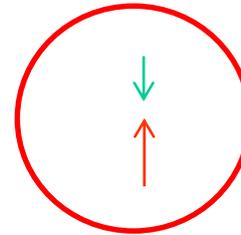
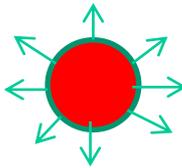
FE-SEM photograph,
Different size silica particles were coated on the glass substrate

大きいシリカ粒子の上に小さいシリカ粒子
を配置することはできない！

化学吸着単分子膜を利用した ナノ粒子の1層配列技術

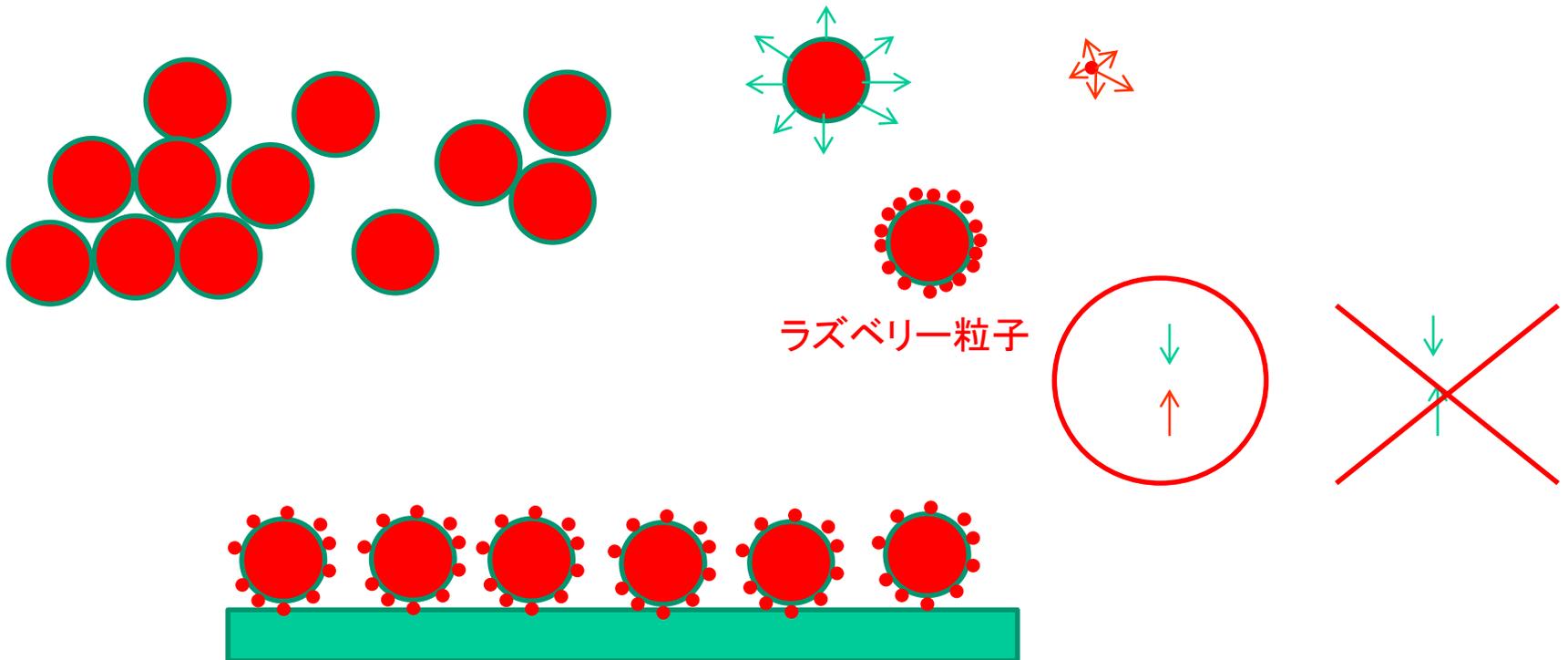


新しいアイデア



化学吸着単分子膜を利用した ナノラズベリー粒子の作製

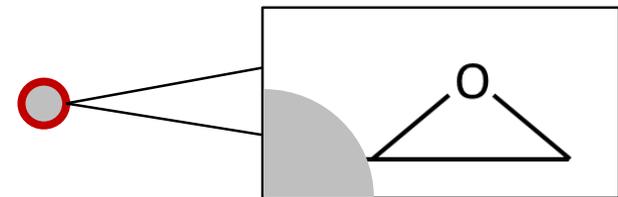
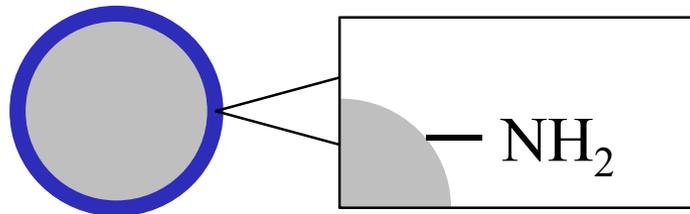
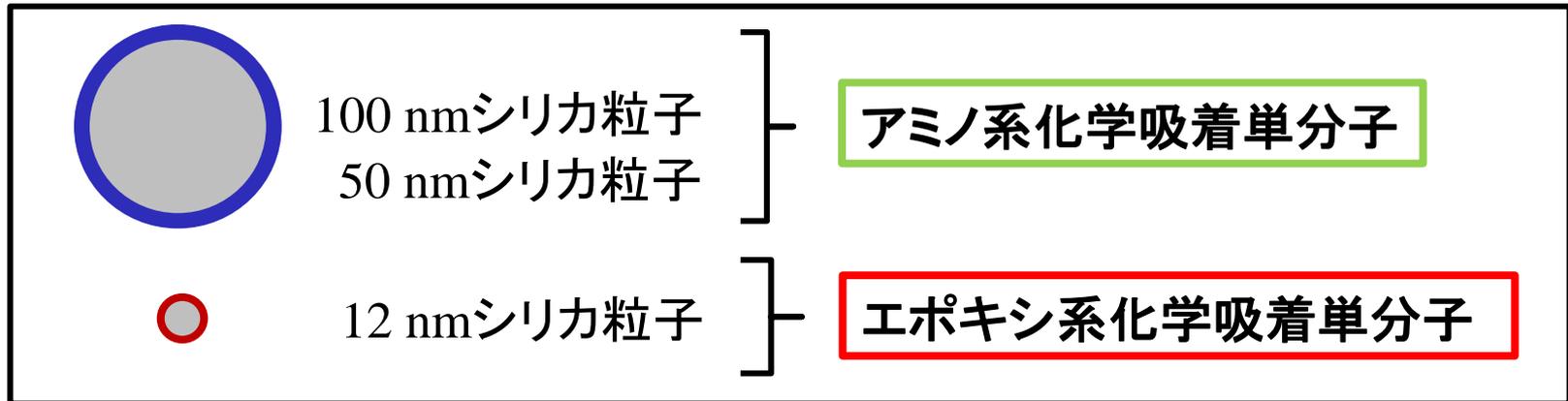
新しいアイデア



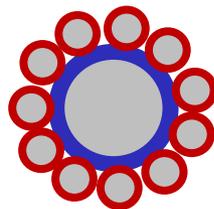
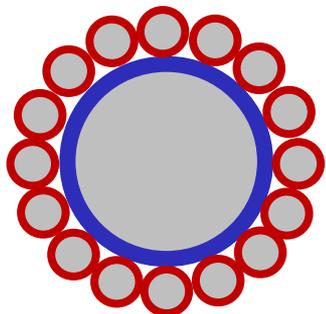
超超撥水性表面
の形成が可能

実験方法 I

ラズベリーシリカ粒子の作製 (断面図)



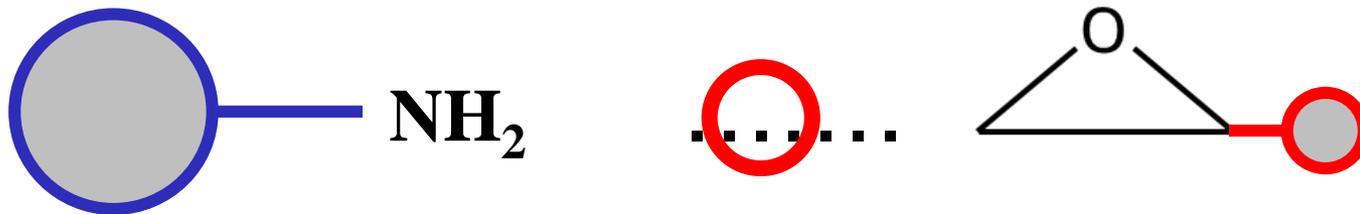
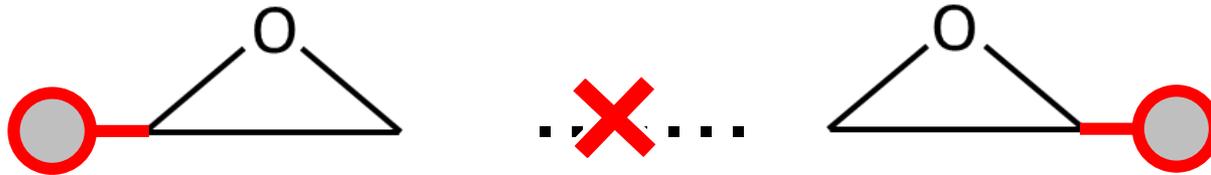
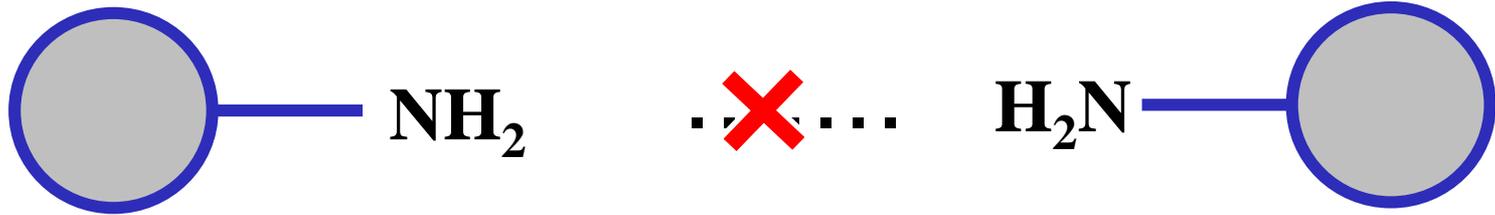
↓ 攪拌・反応



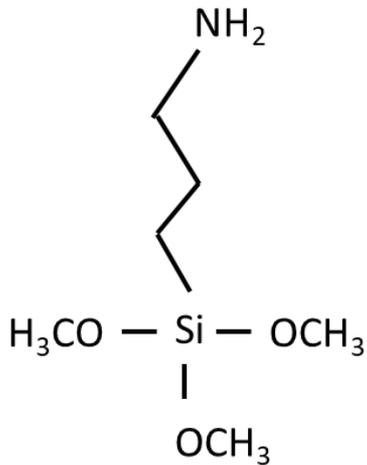
100 nm + 12 nm
50 nm + 12 nm

ラズベリーシリカ粒子

選択的な粒子間の結合



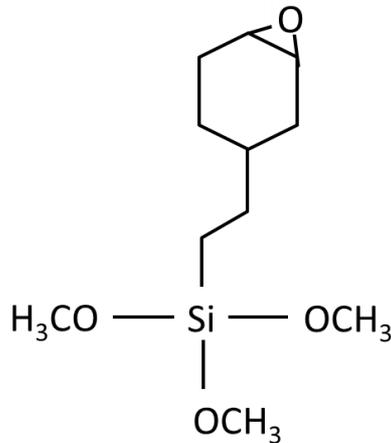
化学吸着単分子



3-アミノプロピル
トリメトキシシラン(APS)

100nm,50nm
シリカ粒子

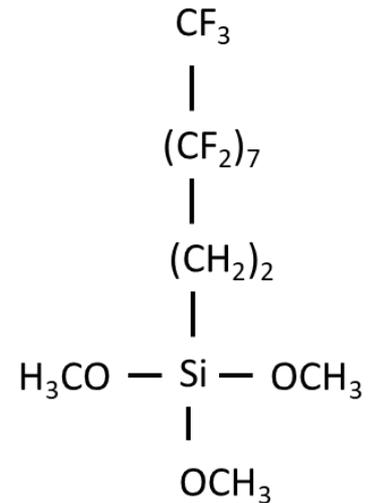
アミノ基



2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)
エチルトリメトキシシラン(EETS)

12nm
シリカ粒子

エポキシ基



ヘプタデカフルオロ[1,1,2,2H]エ
チルトリメトキシシラン

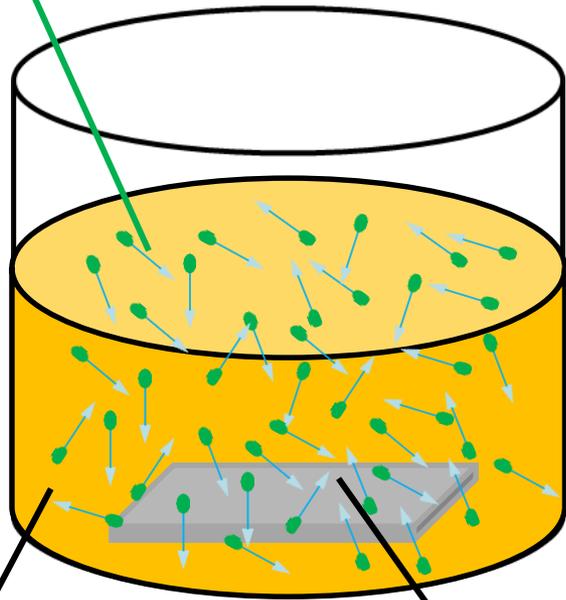
撥水・撥油性

フルオロメチル基

化学吸着単分子膜の成膜方法

液相化学吸着法

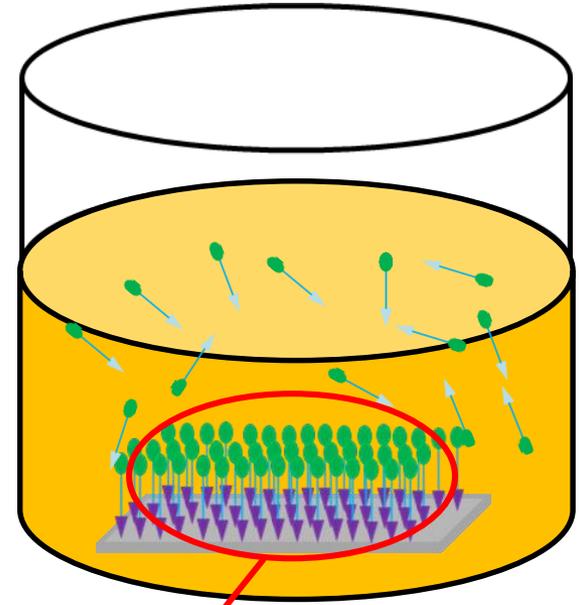
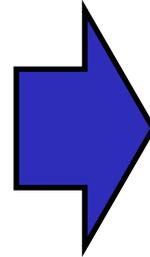
化学吸着分子



化学吸着液

基材

自発的に基材表面と共有結合



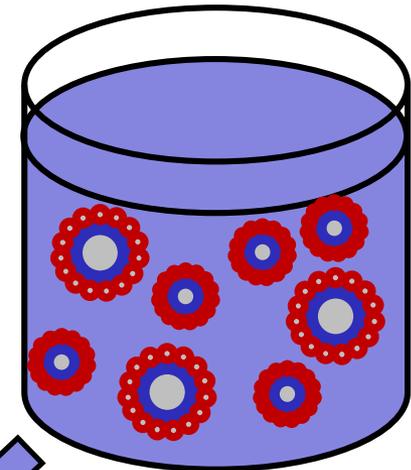
自己組織化

実験方法Ⅱ

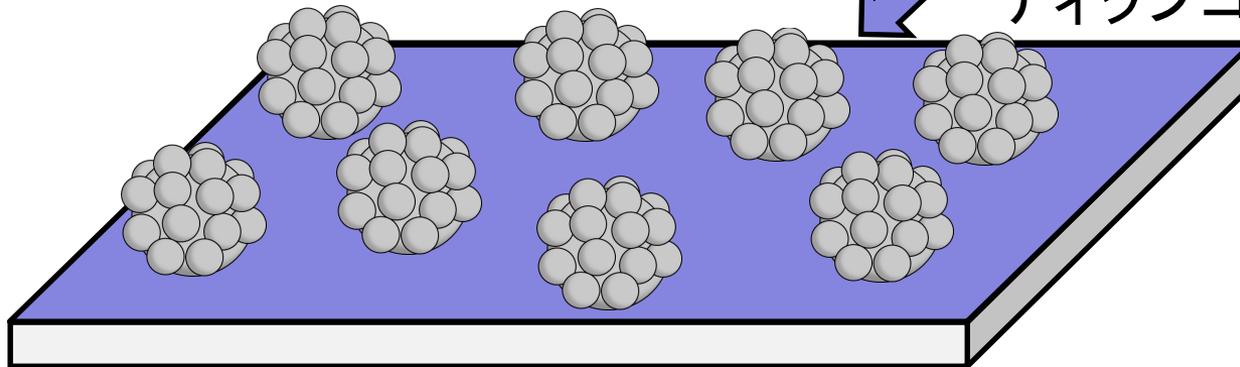
ラズベリーシリカ粒子溶液の作製および塗布

ラズベリーシリカ粒子溶液

- ・ラズベリーシリカ粒子(2種類)
- ・アルコール溶媒(1-ペンタノール)
- ・ゾルゲル剤(ポリシロキサン)

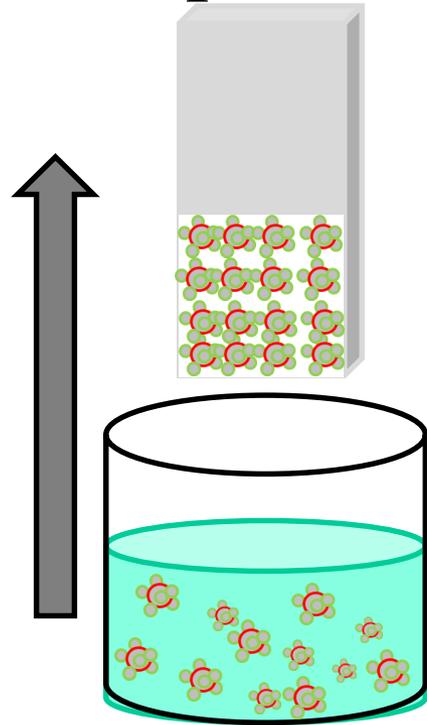


ディップコーティング法



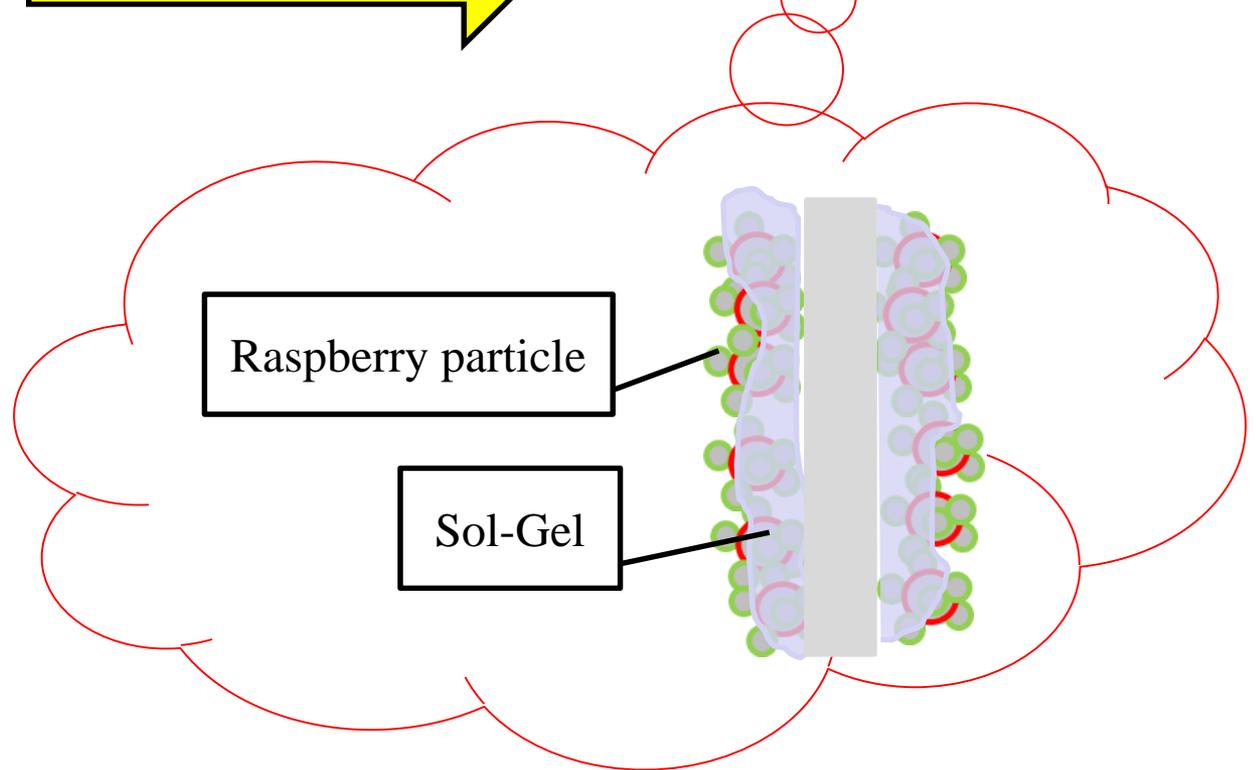
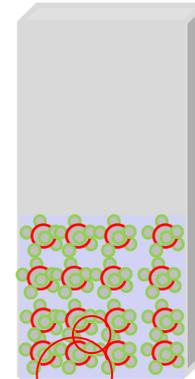
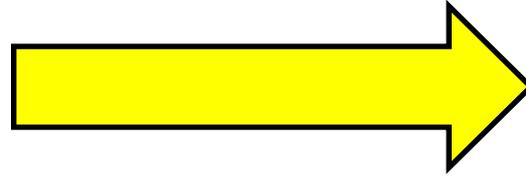
Experimentence

(Preparation of super water repellent and oil-repellent surface)



Dip coating method
Pull up speed 0.1 mm/s

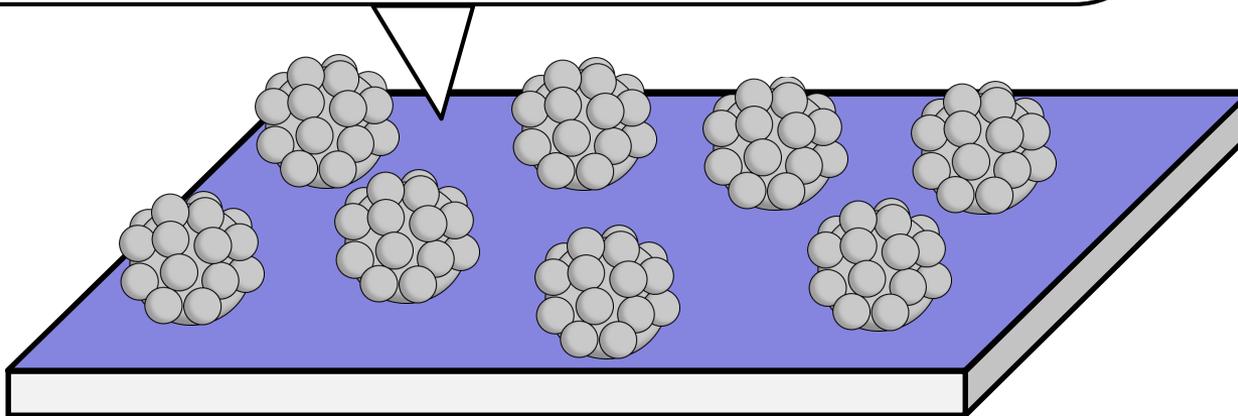
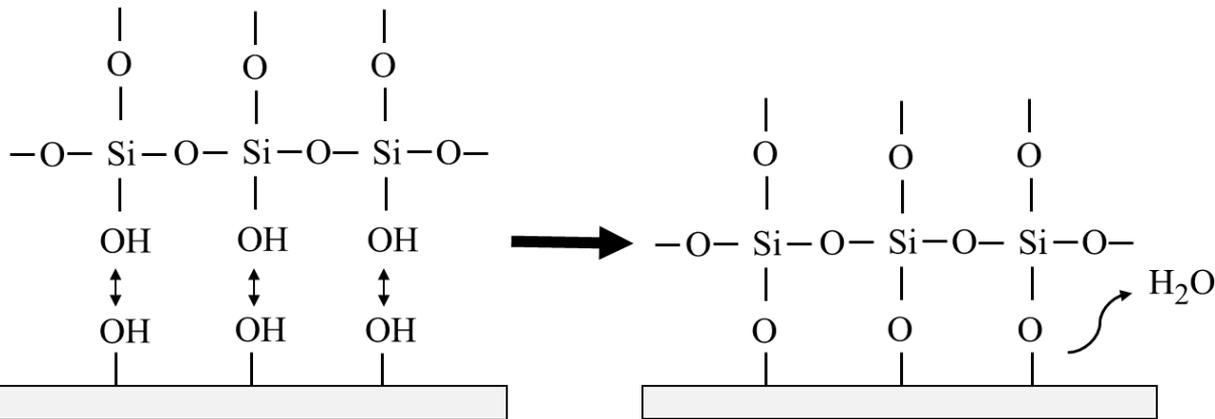
Cured 550 °C 30 min



実験方法Ⅲ

ラズベリーシリカ粒子溶液の固定

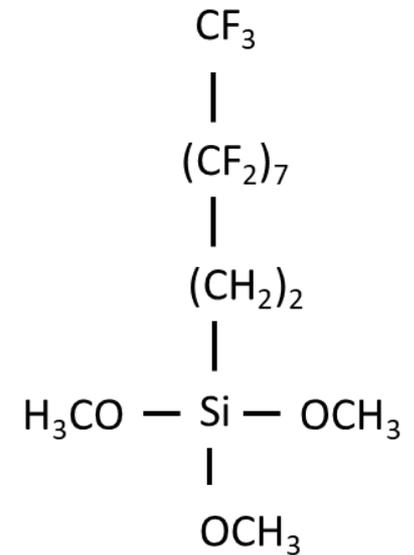
焼結処理(脱水縮合反応)



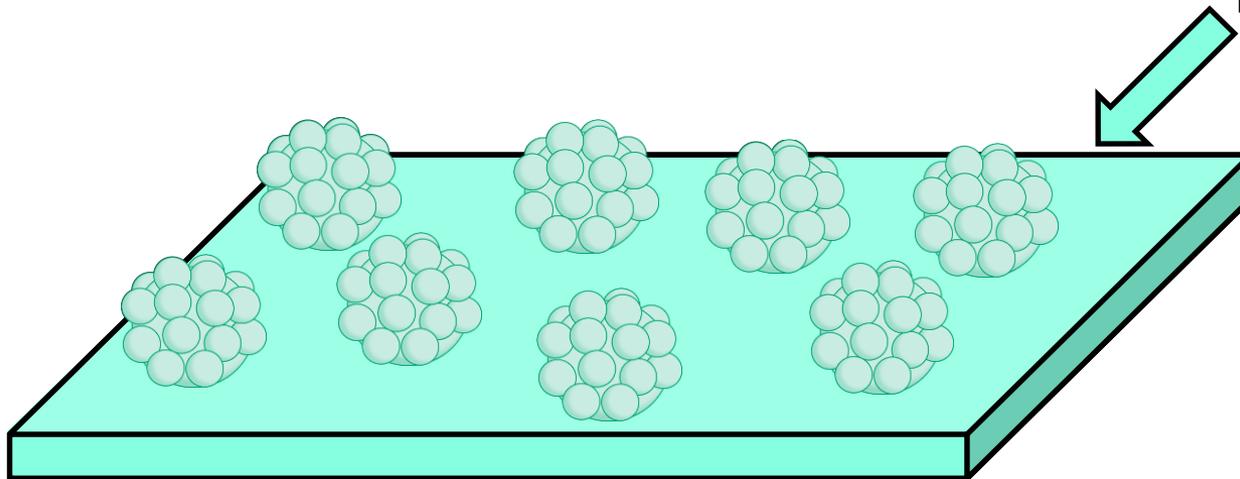
実験方法Ⅳ

フッ素系化学吸着単分子膜の形成

TSL8233吸着剤に1時間浸漬し、
フッ素系化学吸着単分子膜を形成



フッ素系
化学吸着単分子
[TSL8233]



耐久性と光透過性の向上を目的とした サンプルの作製

ゾルゲル剤を高温焼結処理することで
ゾルゲルの緻密化が期待できる



高耐久かつ光透過性の高いゾルゲル膜

焼結温度	
サンプルA	550 °C
サンプルB	700 °C
サンプルC	800 °C
サンプルD	900 °C
サンプルE	1000 °C

評価方法

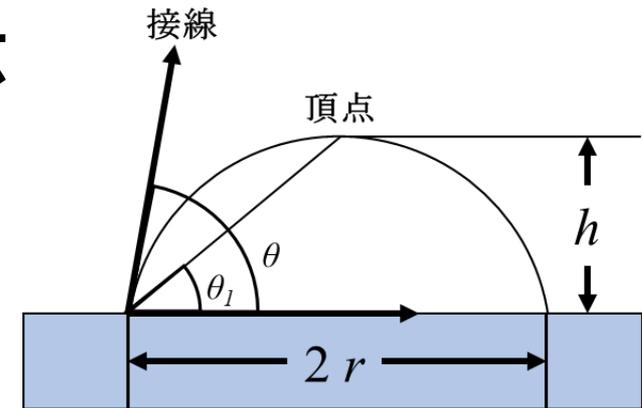
水滴接触角の測定

$\theta/2$ 法を用いて水滴接触角を測定
水滴は3 μL に固定

FE-SEM観察

透過率測定

400 nm~800 nmの波長領域を測定



$$\tan \theta_1 = \frac{h}{r}$$

$$\theta = 2 \tan^{-1} \frac{h}{r}$$

実験結果と考察

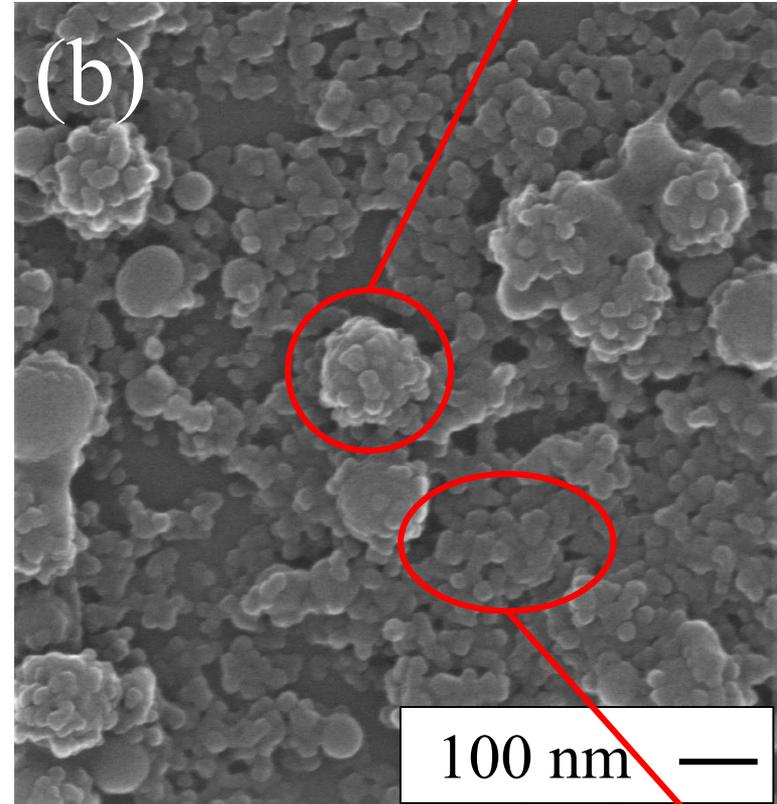
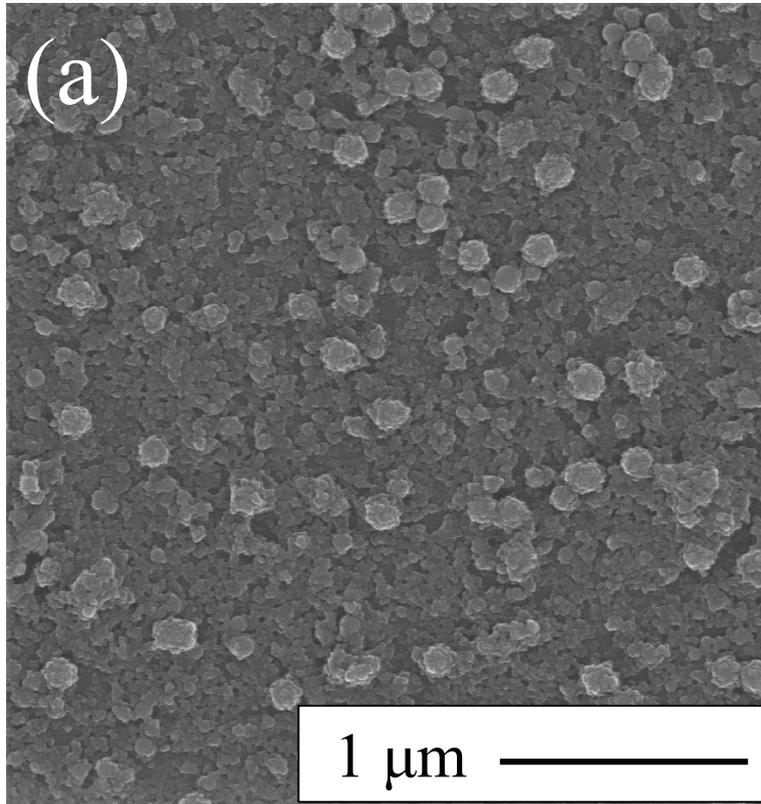
水滴接触角測定結果

サンプル	焼結温度 [°C]	Avg. C.A.[°]	S.D. C.A.[°]
A	550	164.3	1.2
B	700	163.1	0.8
C	800	161.2	1.4
D	900	160.6	1.1
E	1000	162.7	0.9

全てのサンプルで超撥水性を確認できた

実験結果と考察

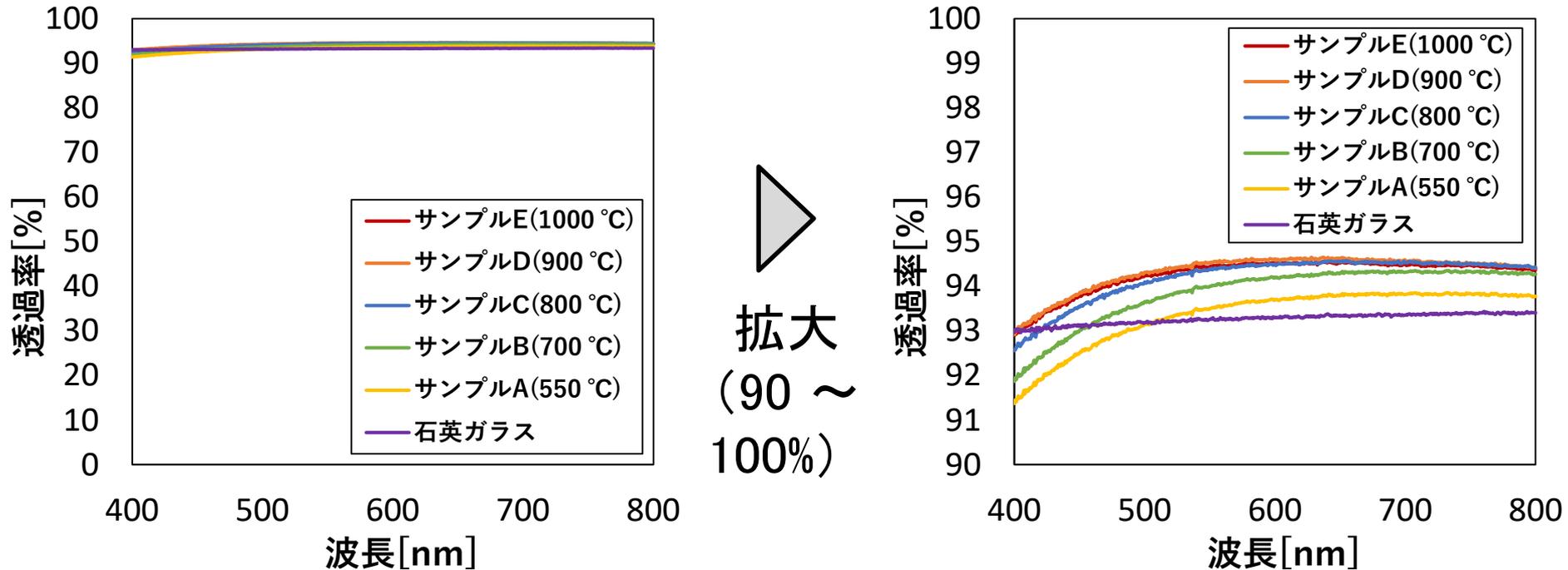
FE-SEM観察結果(サンプルA) ラズベリーシリカ粒子



2種類の固液界面モデルについて検討

実験結果と考察

透過率測定結果



可視光領域(400 nm~800 nm)において
すべてのサンプルで透過率90%を超えた

微細な凹凸構造によって屈折率の変化が連続して起こり
表面の反射が低減されたと考える

Wenzelモデルの検討

$$\begin{aligned}\cos \theta_W &= n \cos \theta \\ &= \frac{2.70+26.9+11.2}{11.2} \cos 114.4^\circ \\ &= -1.49\end{aligned}$$

$n \cos \theta$ が-1より下となり
式が成り立たなくなる

サンプルAのFE-SEM画像より

ラズベリーシリカ粒子の総表面積

$2.70 \mu\text{m}^2$

12 nmシリカ粒子の総表面積

$26.9 \mu\text{m}^2$

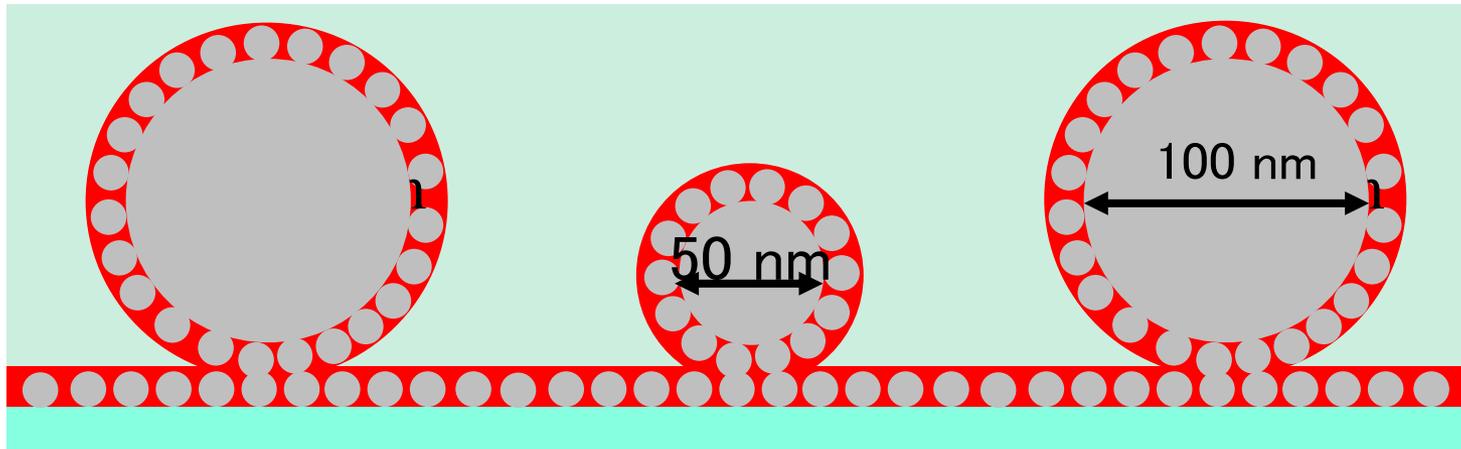
見かけの接触面積

$11.2 \mu\text{m}^2$

面積比 $n : 3.61$

真の水滴接触角 $\theta : 114.4^\circ$

(フッ化炭素基を平面に吸着した場合の水滴接触角)



Cassie-Baxterモデルの検討

$$\cos \theta_{CB} = S_A \cos \theta + S_A - 1$$

$$= \frac{0.0393}{11.2} \cos 114.4^\circ + \frac{0.0393}{11.2} - 1$$

$$= -0.998$$

θ_{CB} は 176.0° となり

実験値 (164.3°) との差が大きい

サンプルAのFE-SEM画像より

真の接触面積

$$0.0393 \mu\text{m}^2$$

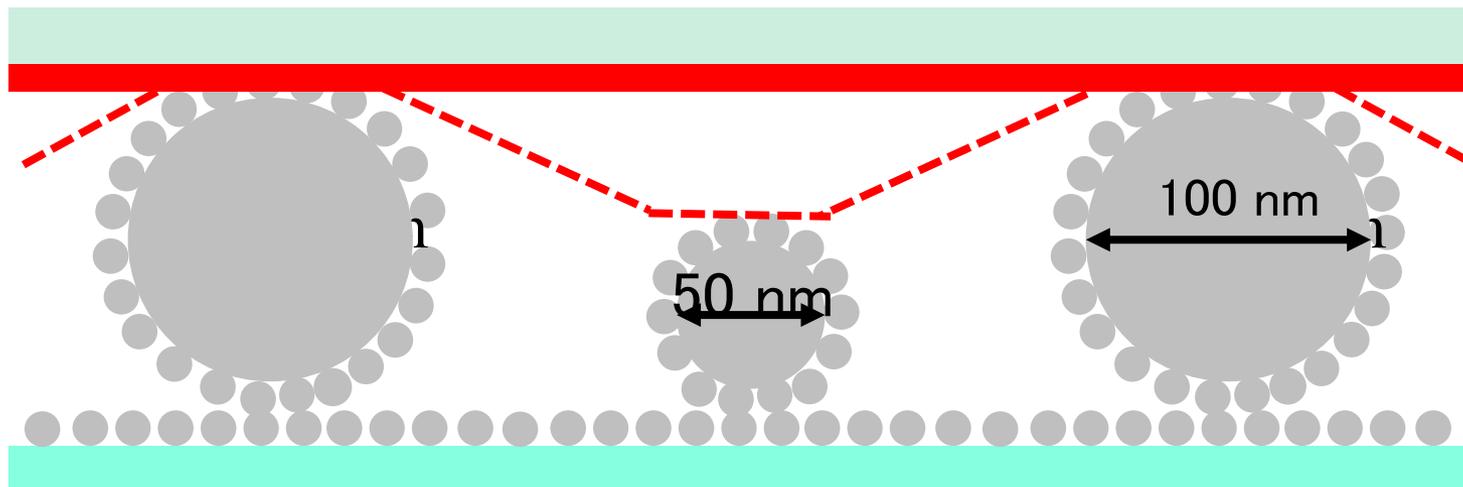
見かけの接触面積

$$11.2 \mu\text{m}^2$$

1 凸部分の面積分率 $S_A : 0.004$

真の水滴接触角 $\theta : 114.4^\circ$

(フッ化炭素基を平面に吸着した場合の水滴接触角)



W-C-B複合理論の検討

Cassie-Baxterモデル(12 nmシリカ粒子表面)

$$\begin{aligned}\cos \theta_{CB} &= S_A \cos \theta + S_A - 1 \\ &= \frac{4.84}{11.2} \cos 114.4^\circ + \frac{4.84}{11.2} - 1 \\ &= -0.746 \quad (\theta_{CB} = 138.3^\circ)\end{aligned}$$

Wenzelモデル(ラズベリーシリカ粒子表面)

$$\begin{aligned}\cos \theta_W &= n \cos \theta_{CB} \\ &= \frac{3.01+11.2}{11.2} \cos 138.3^\circ \\ &= -0.947 \quad (\theta_W = 161.3^\circ)\end{aligned}$$

サンプルAのFE-SEM画像より

Cassie-Baxterモデル(12 nmシリカ粒子表面)

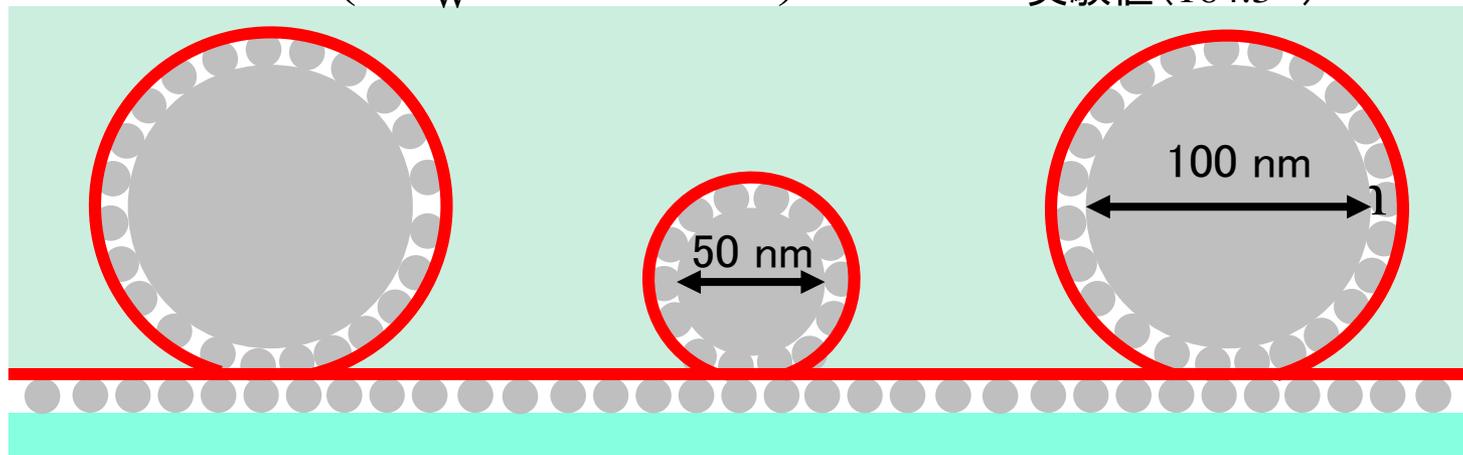
真の接触面積
4.84 μm^2
見かけの接触面積
11.2 μm^2

真の水滴接触角 $\theta : 114.4^\circ$
(フッ化炭素基を平面に吸着した場合の水滴接触角)

Wenzelモデル(ラズベリーシリカ粒子表面)

ラズベリーシリカ粒子の総表面積
3.01 μm^2
見かけの接触面積
11.2 μm^2

実験値(164.3°)

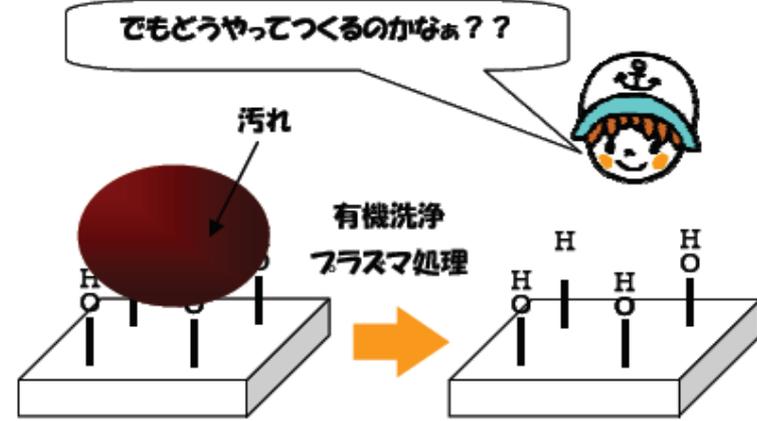


化学吸着単分子膜の作製方法

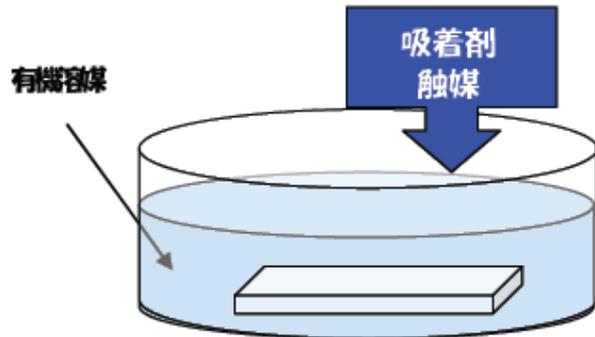
1. 基板の洗浄(親水化処理)



では、基板上に化学吸着単分子膜を作製する手順を説明しよう。
まず、基板上をきれいにすることが必要だ。この時に、基板の汚れを除去し水酸基(-OH)を最表面に出すために、有機洗浄やフラスマ処理などを行うんだ。



2. 吸着液の作製、基板の浸漬



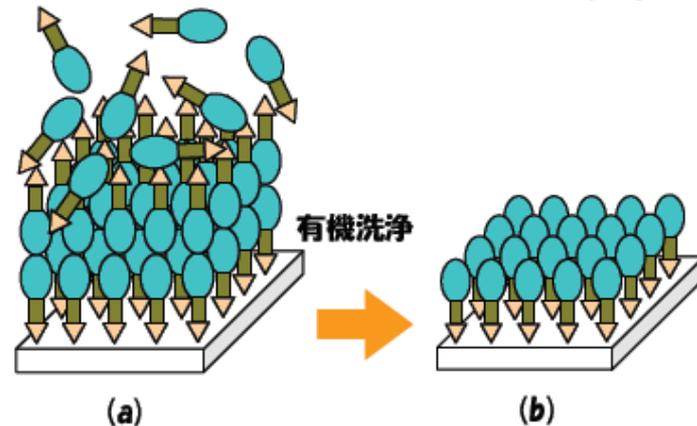
次に、基板を浸漬する吸着液を作製する。吸着液は、有機溶媒に、化学吸着剤と触媒を加えて作製するんだ。
作製した吸着液に基板を、浸漬して基板上に化学吸着単分子膜を形成する。
化学吸着単分子膜は、化学吸着剤の自己組織化によって構築される。



3. 有機洗浄、化学吸着単分子膜の形成



自己集合した化学吸着剤分子は、吸着後には、右図(a)に示した様に単分子膜にはなっていないんだ。
完全な単分子膜にするために有機洗浄を行って物理吸着した余分な吸着剤を取り除く必要があるんだ(b)。



製造メリット：工程が簡単・コストが安い

- ・ 吸着剤分子の合成の費用
大量に合成するとスケールメリットで
コストを下げられる

- ・ 製造工程について

基材の洗浄 乾燥
吸着剤溶液への浸漬
洗浄 乾燥（加熱）

すべて一般的な技術
普通の工場同様にラインを設計できる

防汚表面の応用

自動車

サイドドアミラー

バックモニター

衝突センサー



T社L自動車の窓ガラスオプション
に採用された実績があります

汚れません・くもりません
こすっても、洗ってもとれません
効果が持続します

掃除しなくてよい窓ができれば
住宅・窓のデザインの自由度が大き
くなります

掃除しにくい窓

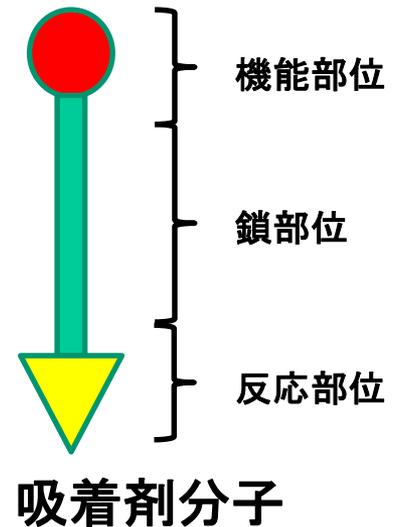


Copyright© New Constructor's Network. All rights reserved.

その他の表面処理

【特長】

機能部位を選択 → 基材表面に性質を付加
透明 → 元の基材表面の色、形状、風合い
を変えない



帯電防止(導電性表面)

ケミカルチップ接着技術

磁性流体(磁性粒子を化学吸着単分子で被う)

アパレル用品の撥水・防汚処理

機能部位に粒子を固定する

→ 粒子1層で基材表面を被うことができる

抗菌、防カビ(銅粒子、銀粒子)

燃料電池触媒、めっき触媒(貴金属粒子)

化学吸着単分子膜の応用 企業との共同研究

1. 防汚抗菌性単分子膜の開発
超撥水性表面
(ニコン、積水化学)
2. 大面積極薄グラフェン基板の開発
(キヤノン)
3. マイクロマシン用の摺動膜の開発
(オリンパス)
4. 燃料電池の高効率触媒の開発
(トヨタ自動車)
5. ドレスシャツの形態安定加工法の開発
(ワイケーエス(多度津町))

外部に公開していない

主な研究開発

化学吸着単分子膜関係 技術指導：小川名誉教授（元パナソニック中央研究所）

1. 化学吸着単分子膜を用いた超撥水性表面の作製

② 燃料電池の高効率触媒の開発

3. 新規形態安定加工技術を用いたアパレル製品の研究開発

企業（多度津のアパレルメーカー）との共同研究

燃料電池自動車

2002年12月

トヨタ、ホンダ
燃料電池車の
リースを開始



2014年
トヨタ ミライ



トヨタFCHV-4はハイブリッド技術を採用したことで燃費が向上。完成度も高い



クルマの向こうに見えるのが、水素供給用の圧縮ボンベ。この量で4台程度を満タンにでき、すっきりとしたトヨタFCHV-4のエンジンルーム。燃料電池ユニットが入っている

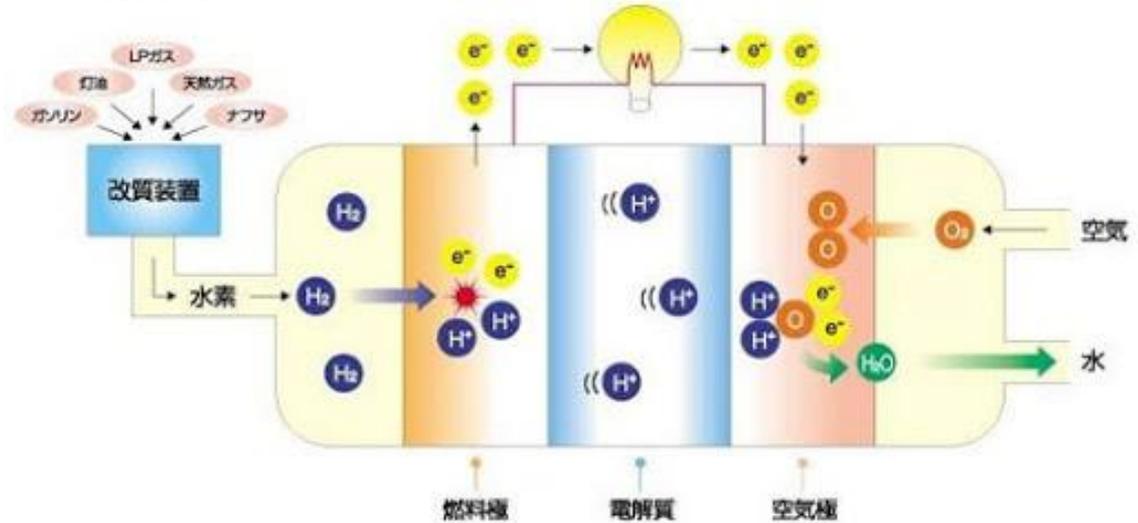
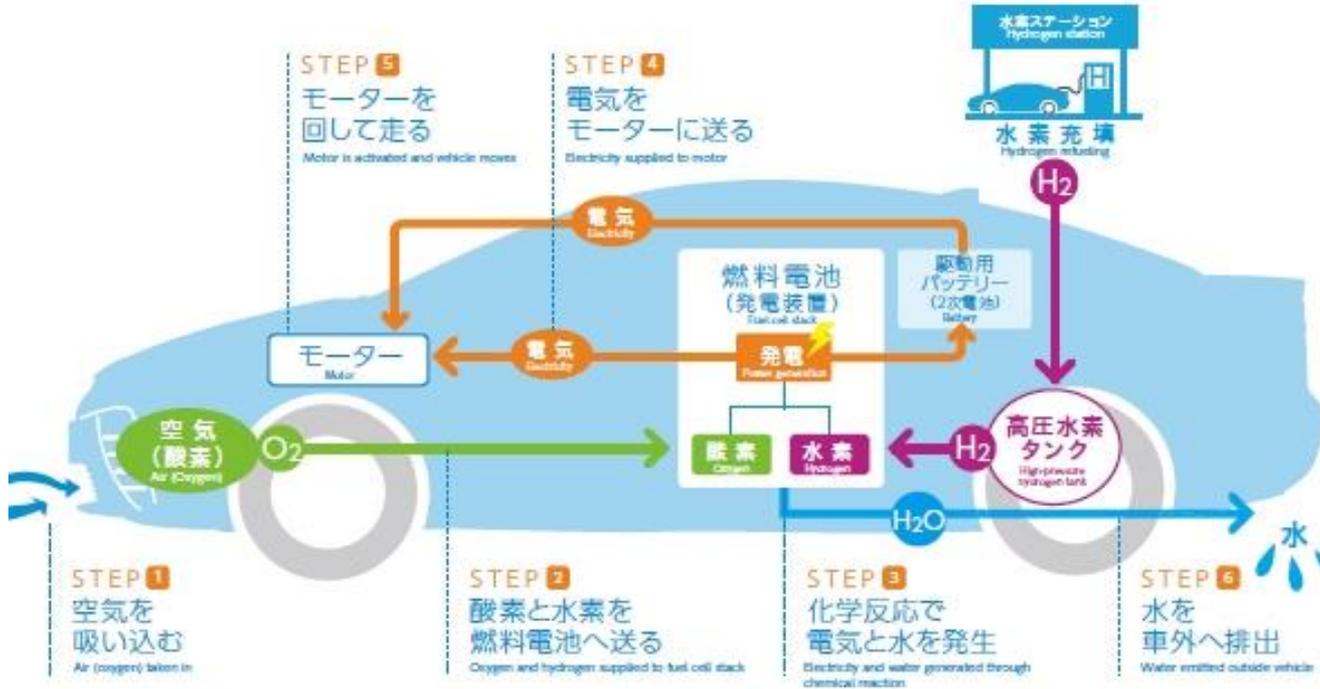


フォード・フォーカスFCVのトランクルームを占める圧縮水素タンク。178ℓのタンクに350気圧で水素を貯めると、1充填で約320km走ることができる

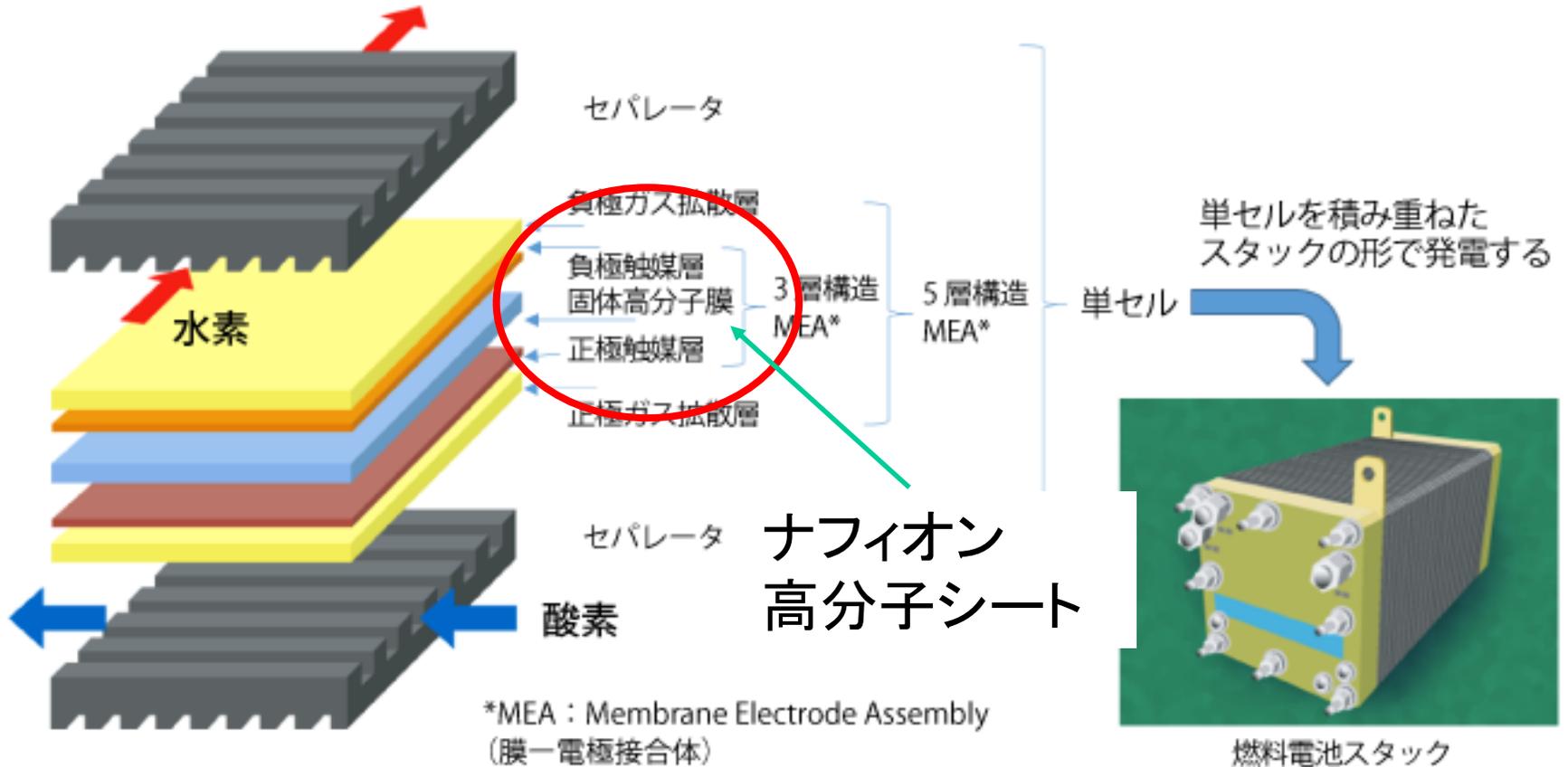


資源環境問題を背景に進む開発
燃料電池車は今世紀の救世主？

燃料電池自動車

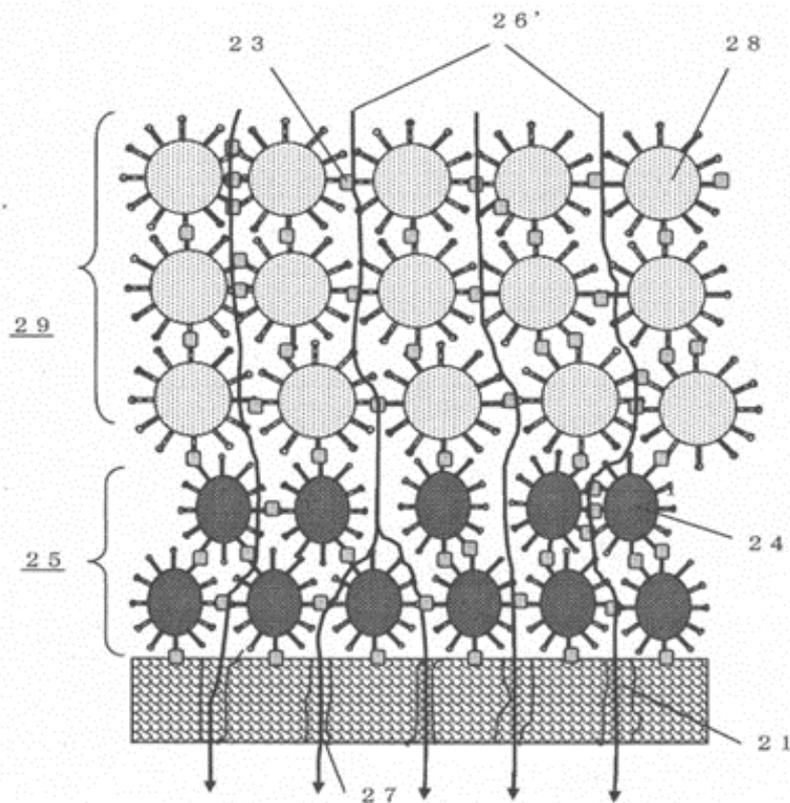


燃料電池のしくみ



水素イオンのみを透過する
効率の良い(表面積の大きい)触媒層 の開発

我々の開発



ここで、□ は、(化3) または (化4) の結合を表す。

通気性多孔質電極と通気性セパレータを開発することを目的とする。

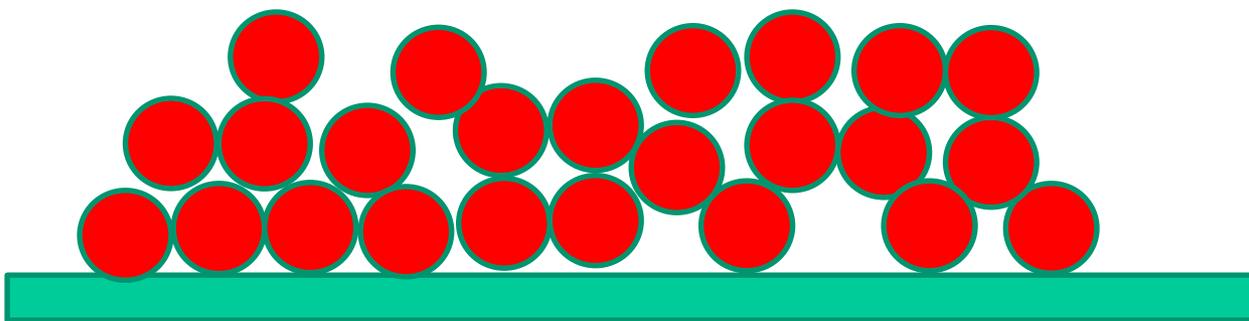
触媒金属ナノ微粒子(24)の周囲に反応性化学吸着単分子を結合させる。その粒子を図のように、通気性多孔質電極基材(21)上に堆積結合させる(25)。

また、絶縁体シリカ微粒子(28)の周囲にも反応性化学吸着単分子を結合させ、その粒子を図のように堆積結合させる(29)。

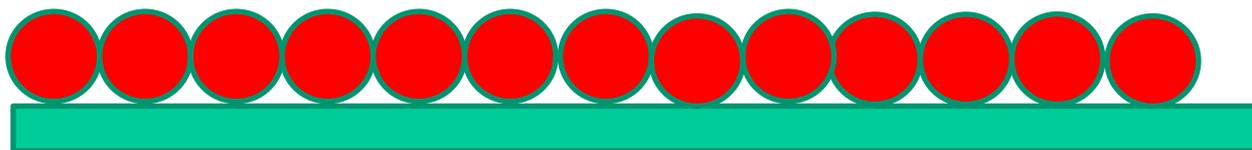
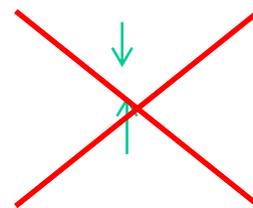
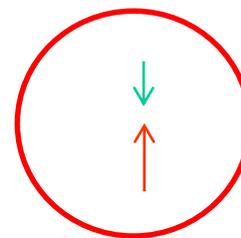
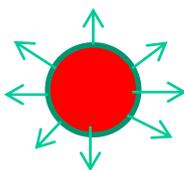
この2層構造は、図中26'で示したような、通気経路をもつため気体が触媒に触れる表面積を極めて大きくできる。以上の工程によって、触媒金属を配置した通気性多孔質電極(25)と直接結合した通気性多孔質セパレータ(29)を低コストで作製できる。

(特許第5526385号)

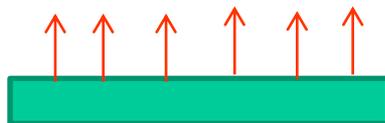
化学吸着単分子膜を利用した ナノ粒子の1層配列技術



Pt触媒金属ナノ粒子



ナフィオン
高分子シート



表面積が大きいほど
触媒の性能が上がる

主な研究開発

化学吸着単分子膜関係

1. 化学吸着単分子膜を用いた超撥水性表面の作製

2. 燃料電池の高効率触媒の開発

③. 新規形態安定加工技術を用いたアパレル製品の研究開発
企業（多度津のアパレルメーカー）との共同研究

共同研究

→助成金の申請書を見てみよう

主な研究開発

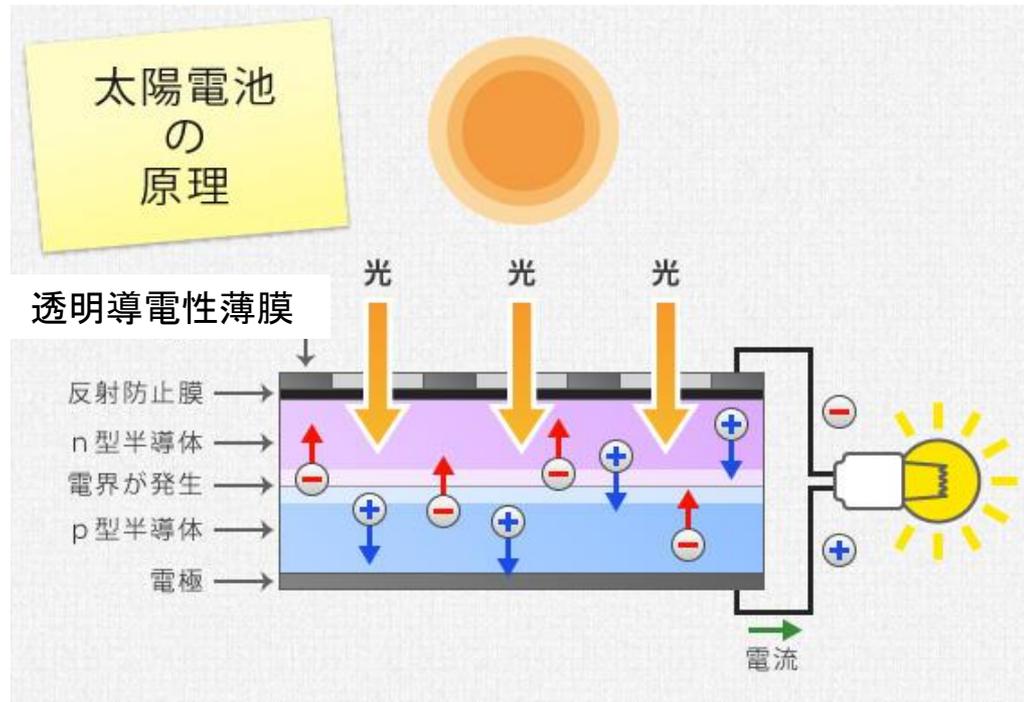
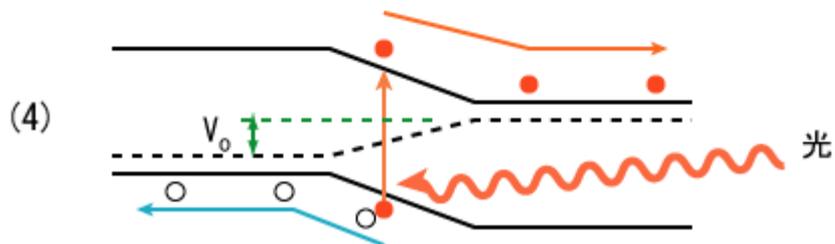
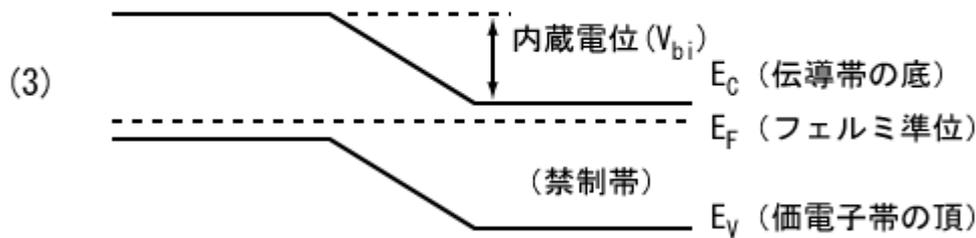
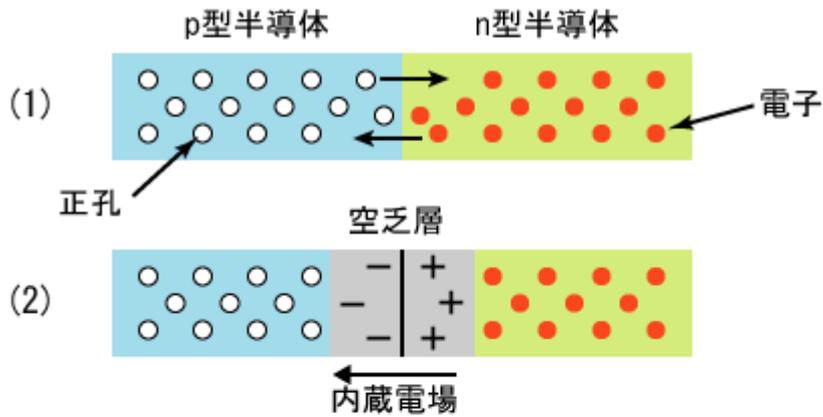
太陽電池関係・大気圧プラズマ（薄膜作製、表面改質）

④. 太陽電池窓材用ZnO透明導電性薄膜の低コスト作製
共同研究者：韓国ハンバット大学Kim教授

5. Siナノ微粒子を用いた印刷型薄膜太陽電池の開発

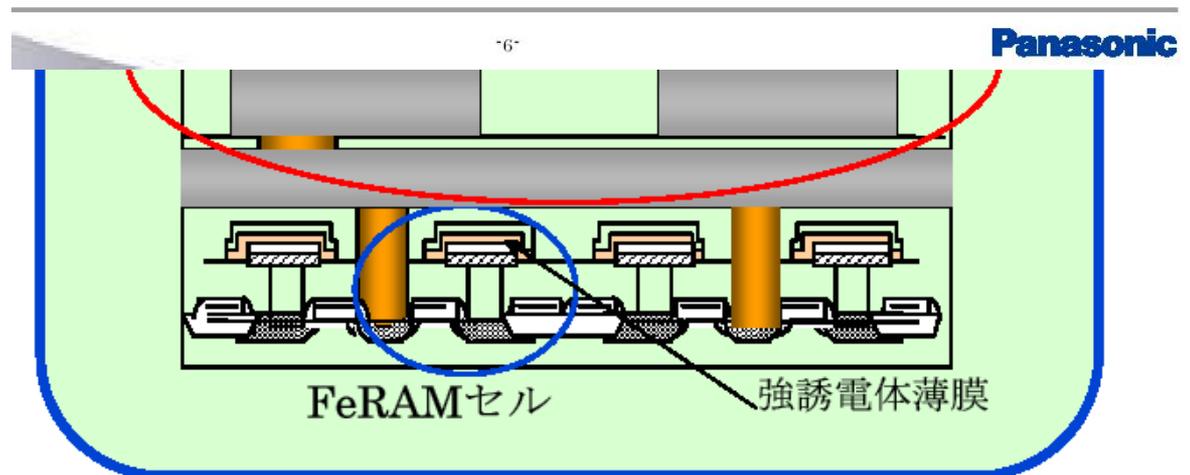
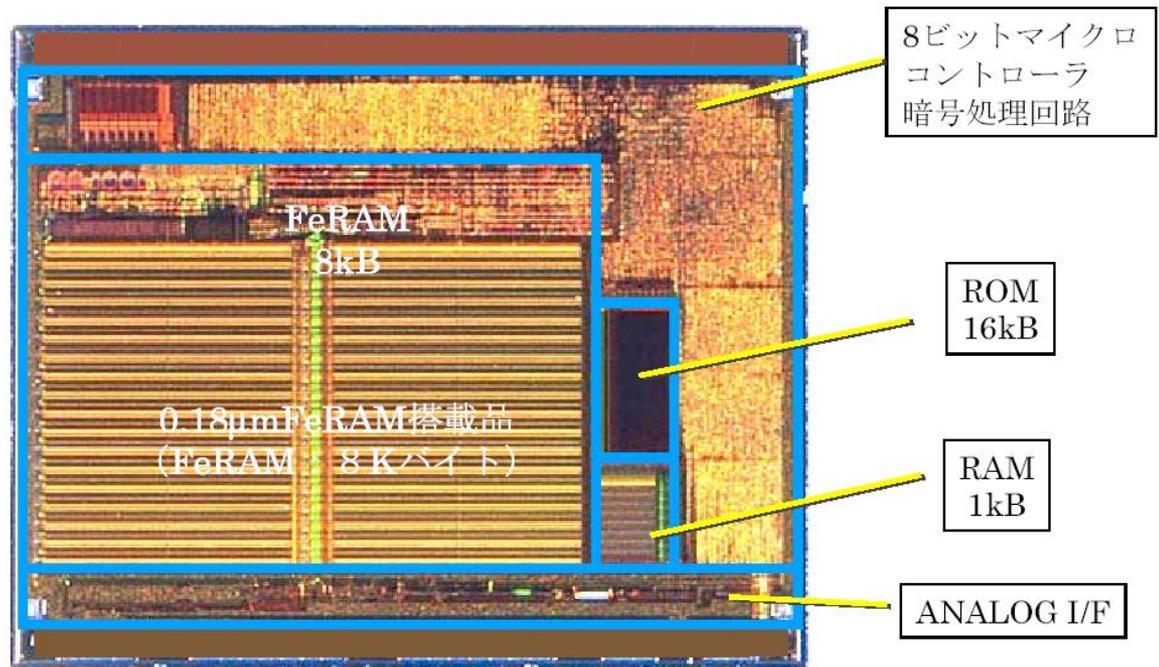
6. 水中プラズマの発生と水中有害物質の無害化応用
(ストップ中) 協力者：藤堂くん (卒業生、ベンチャー企業勤務)

Si太陽電池



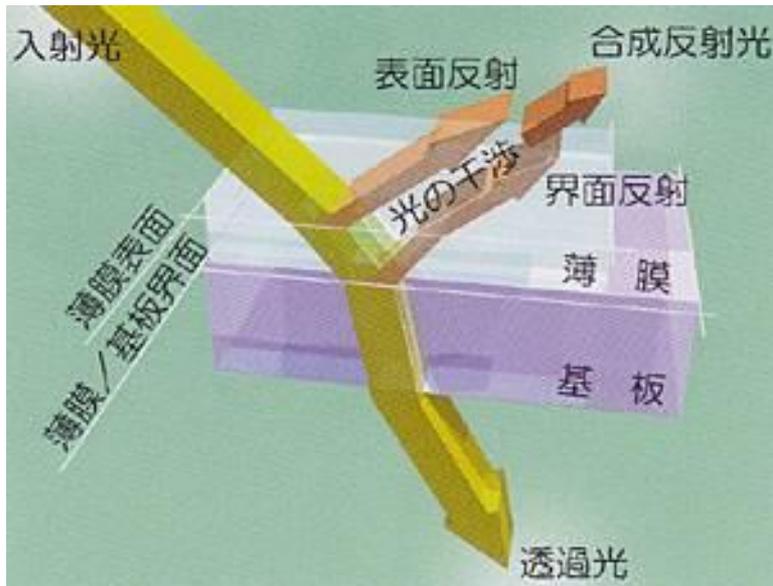
薄膜？ハクマク？

- IC, LSI
- 半導体薄膜
- 導電性薄膜
- 誘電体薄膜



薄膜？ハクマク？

- 光学的性質



薄膜？ハクマク？

- 液晶ディスプレイ



薄膜？ハクマク？

- 現在の薄膜関係製品の製造ライン



ローコストの薄膜作製方法？ 太陽電池用途

- 一般的な方法

薄膜の作製に真空装置が必要



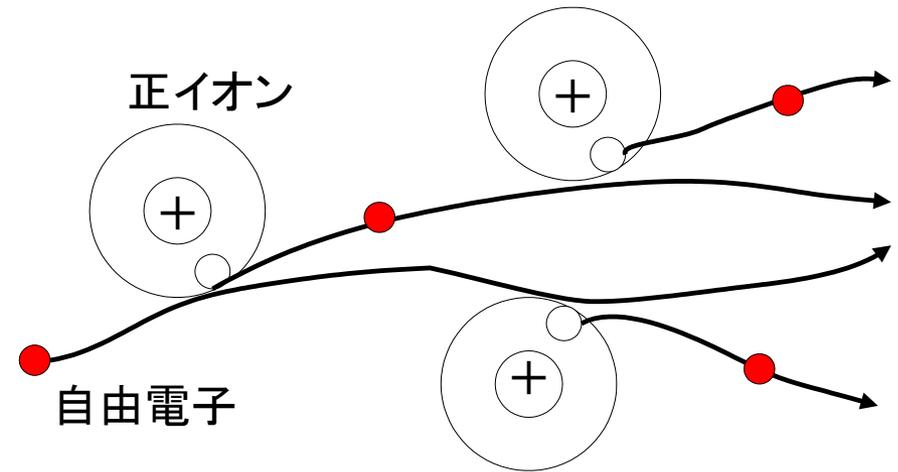
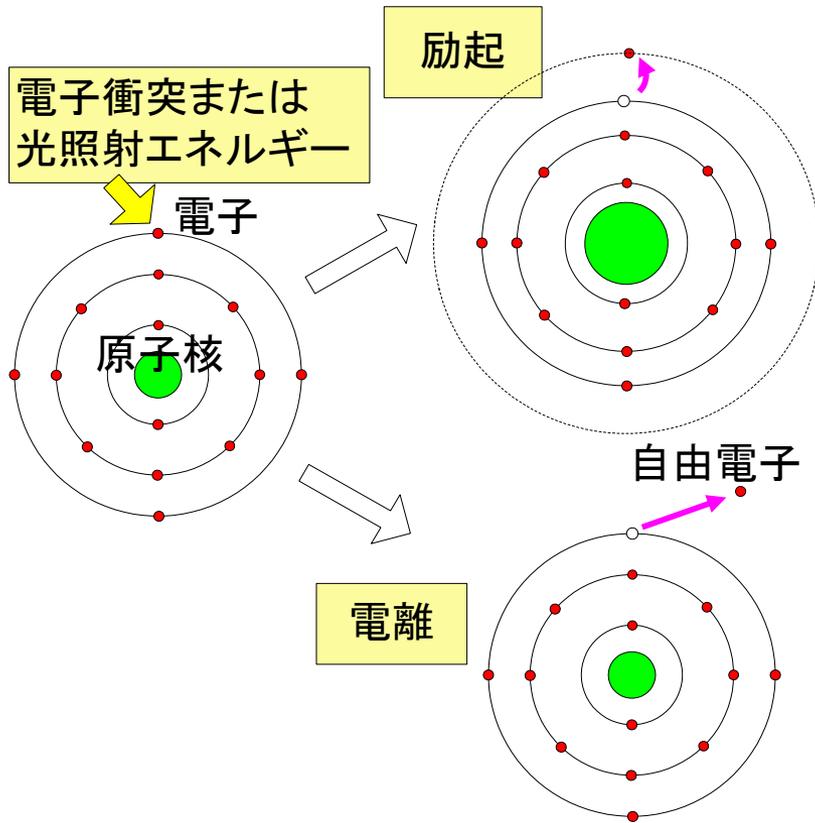
大気圧開放下でプラズマを発生し薄膜を作製

大気圧低温プラズマ

プラズマの利用技術

- 核融合
- 熱的利用（アーク放電プラズマ、プラズマジェット）
- 生成・分解
- 電磁流体（プラズマ推進技術）
- 光源（プラズマディスプレイ、放電管照明）
- 化学反応活性化（プラズマプロセス）
- 表面処理・薄膜作製・エッチング

プラズマの発生

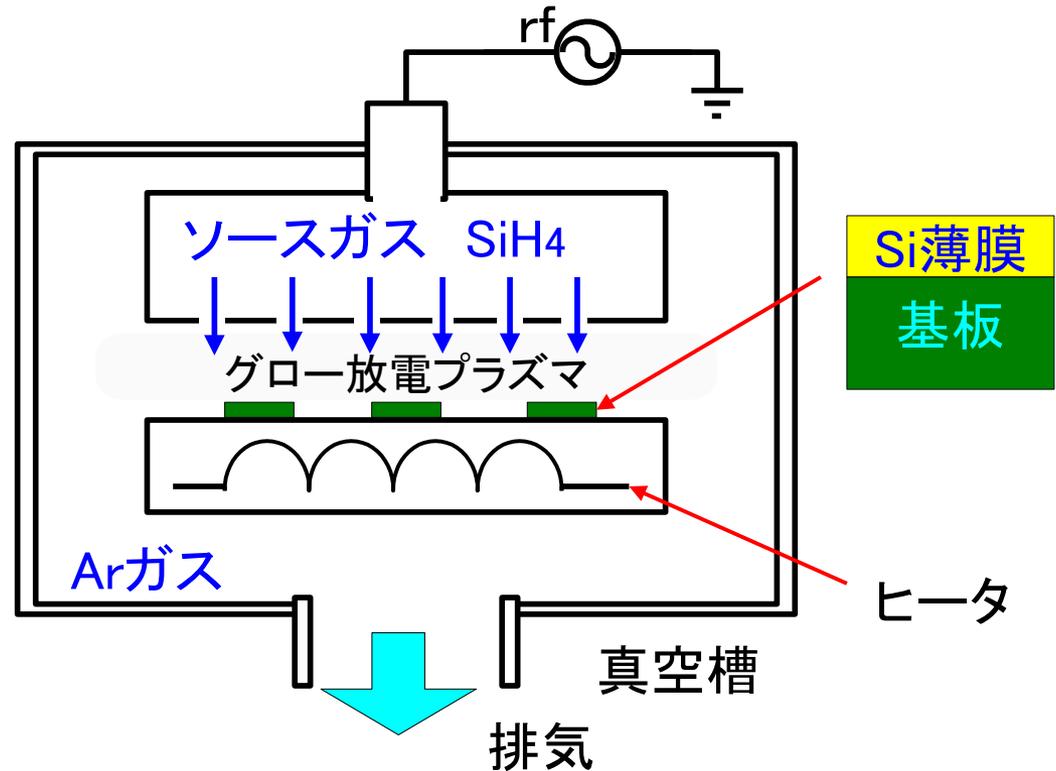


電子なだれ

励起と電離のモデル

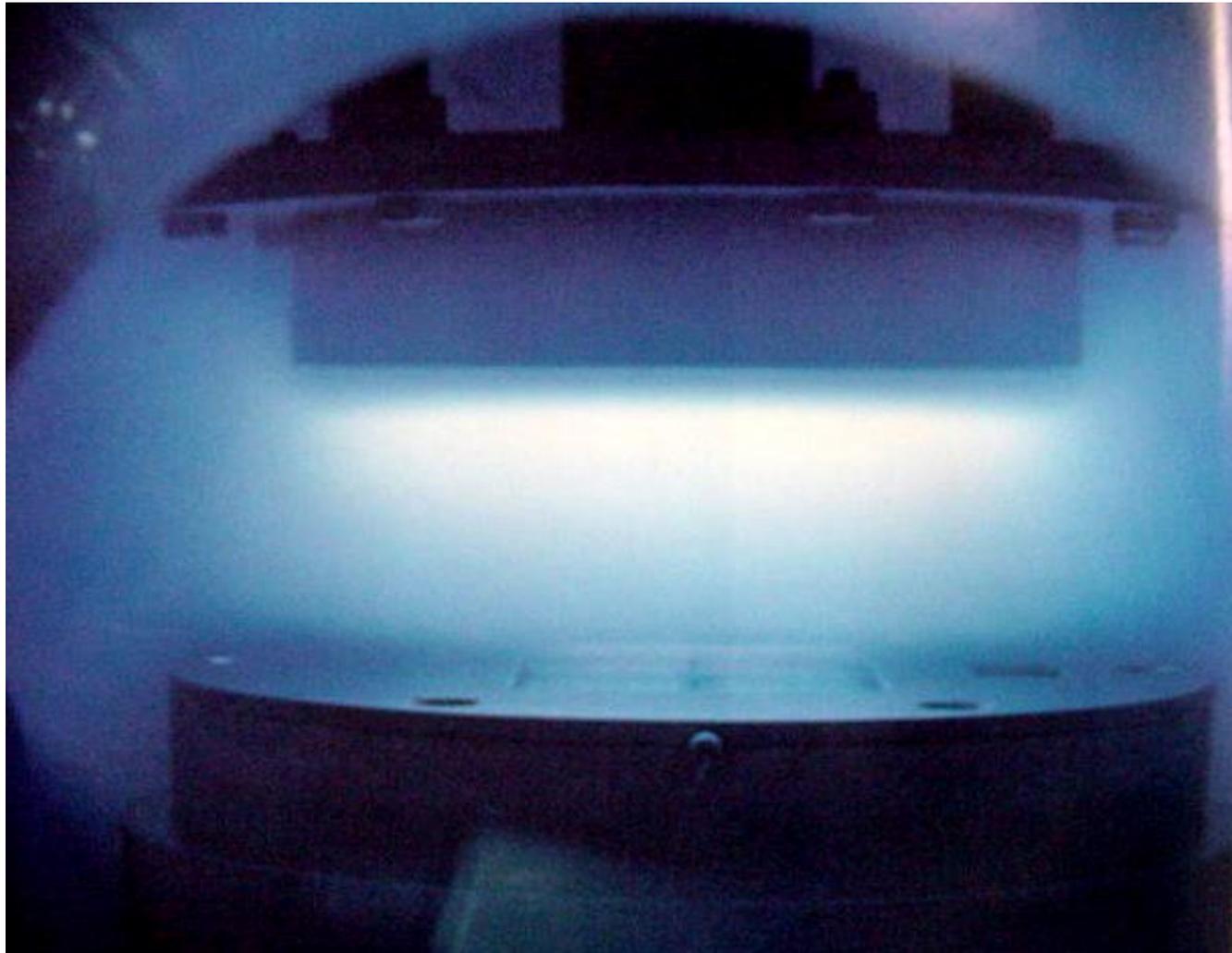
半導体プラズマプロセス

- 太陽電池などの製造
- 真空槽の中で行う
- Arガスの低圧下



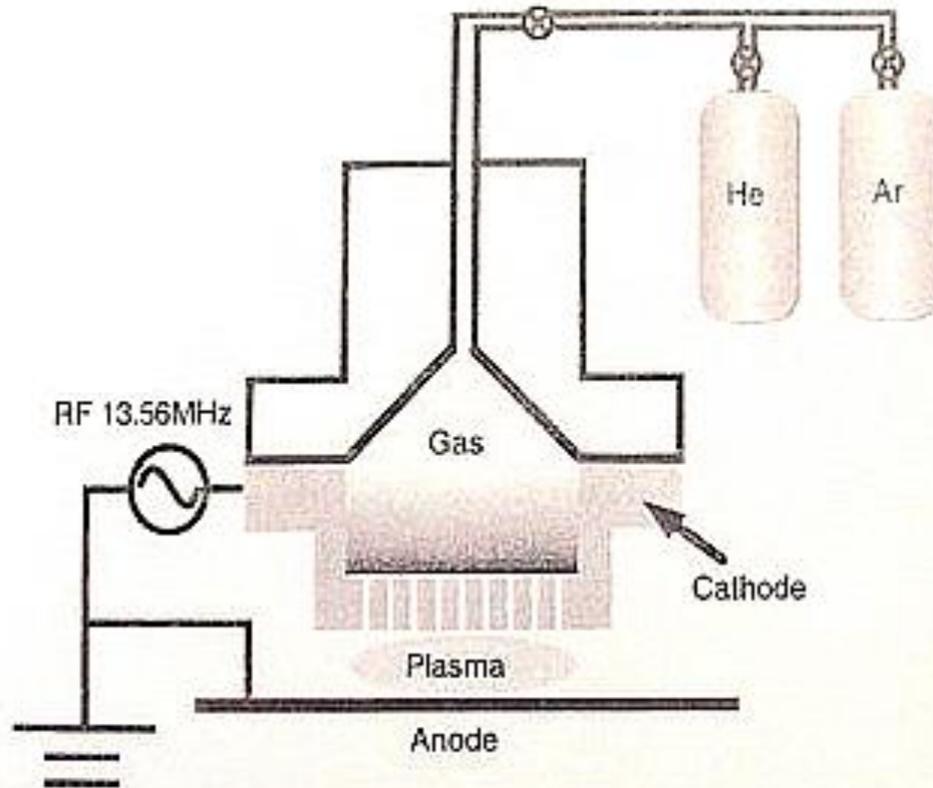
2極放電型プラズマのCVD装置

低圧グロー放電プラズマ



**真空槽の中でArガス低圧力下で発生した
グロー放電プラズマ（石英窓を通して撮影）**

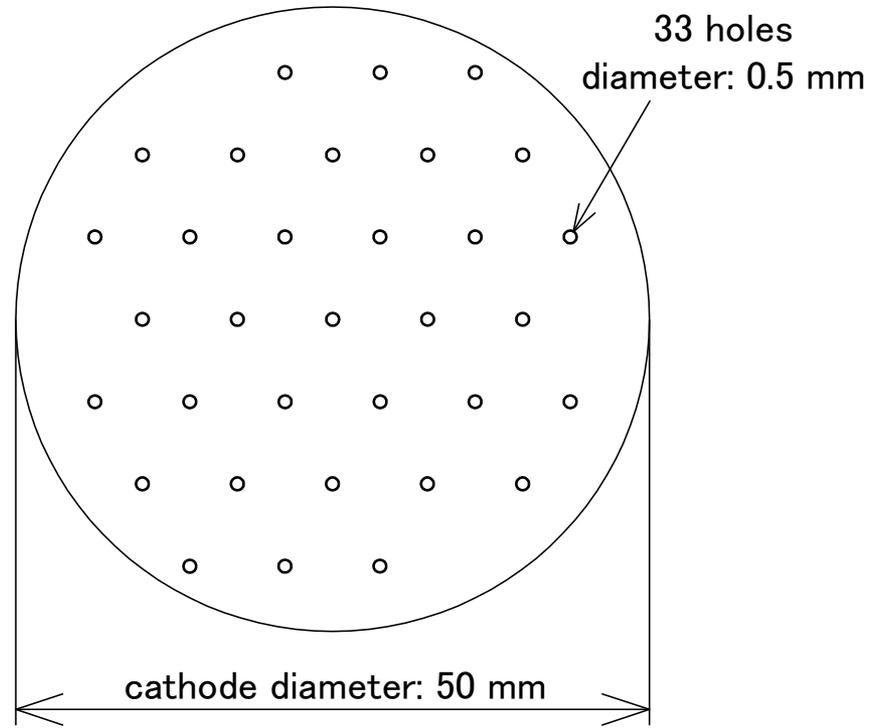
大気圧プラズマ発生装置



Experimental Conditions

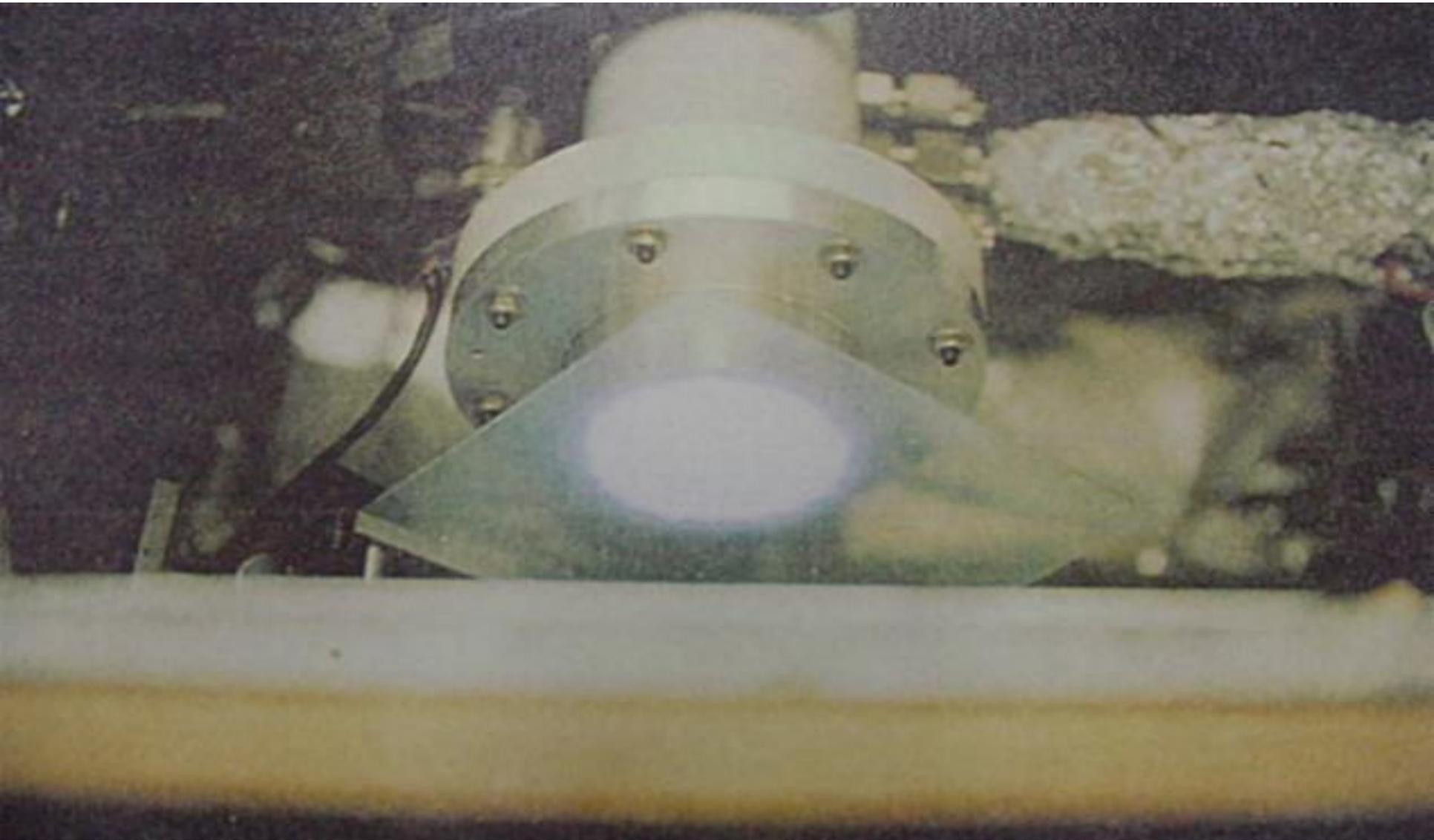
RF Power : 20W
Plasma gas : He 800sccm
Gap : 1.5mm

シャワー型カソード電極

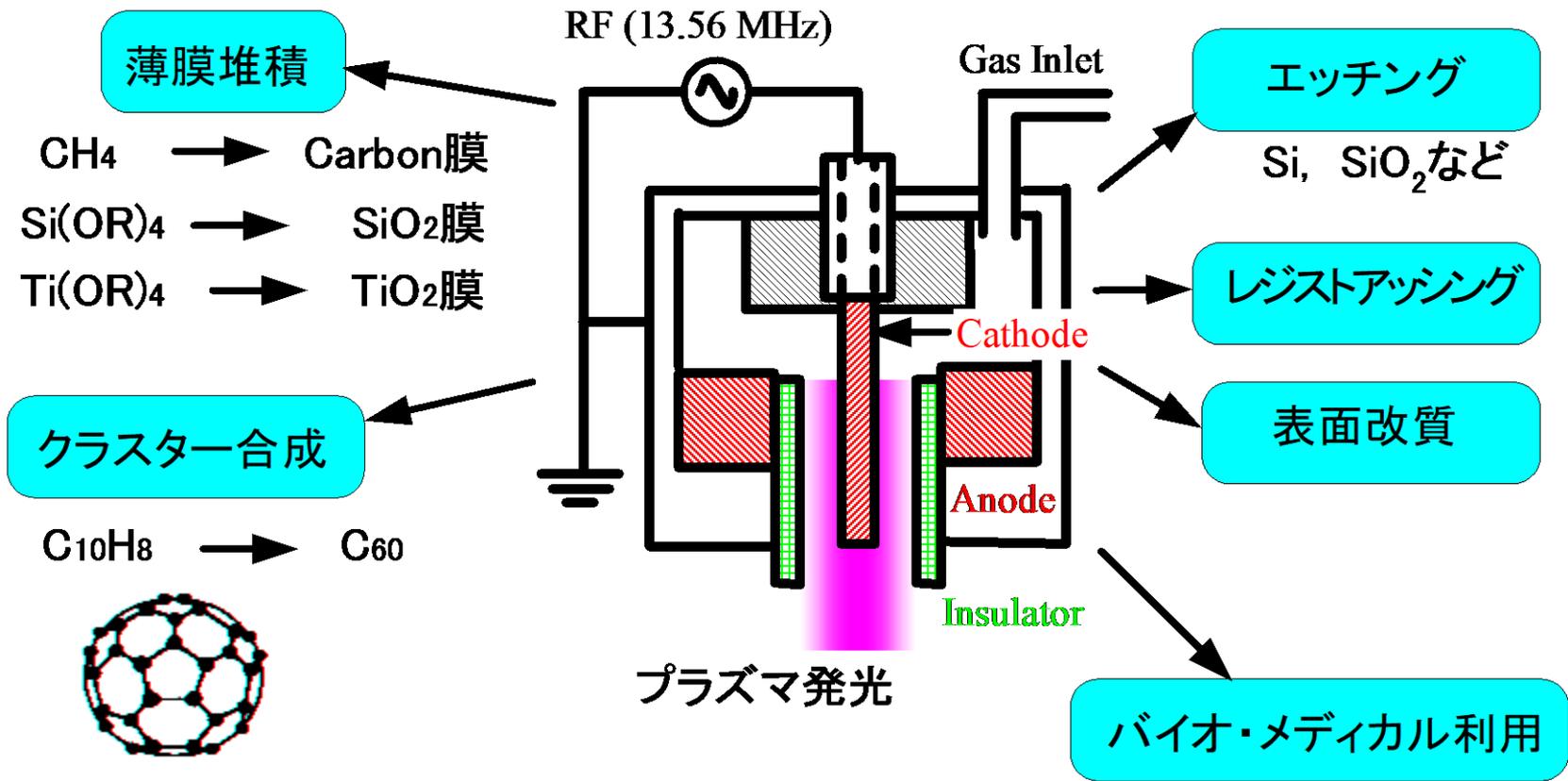


シャワー型電極のガス噴出し穴の配置

大気圧低温プラズマ



大気圧低温プラズマの発生とその応用



ちょっとだけ

水中プラズマ発生装置

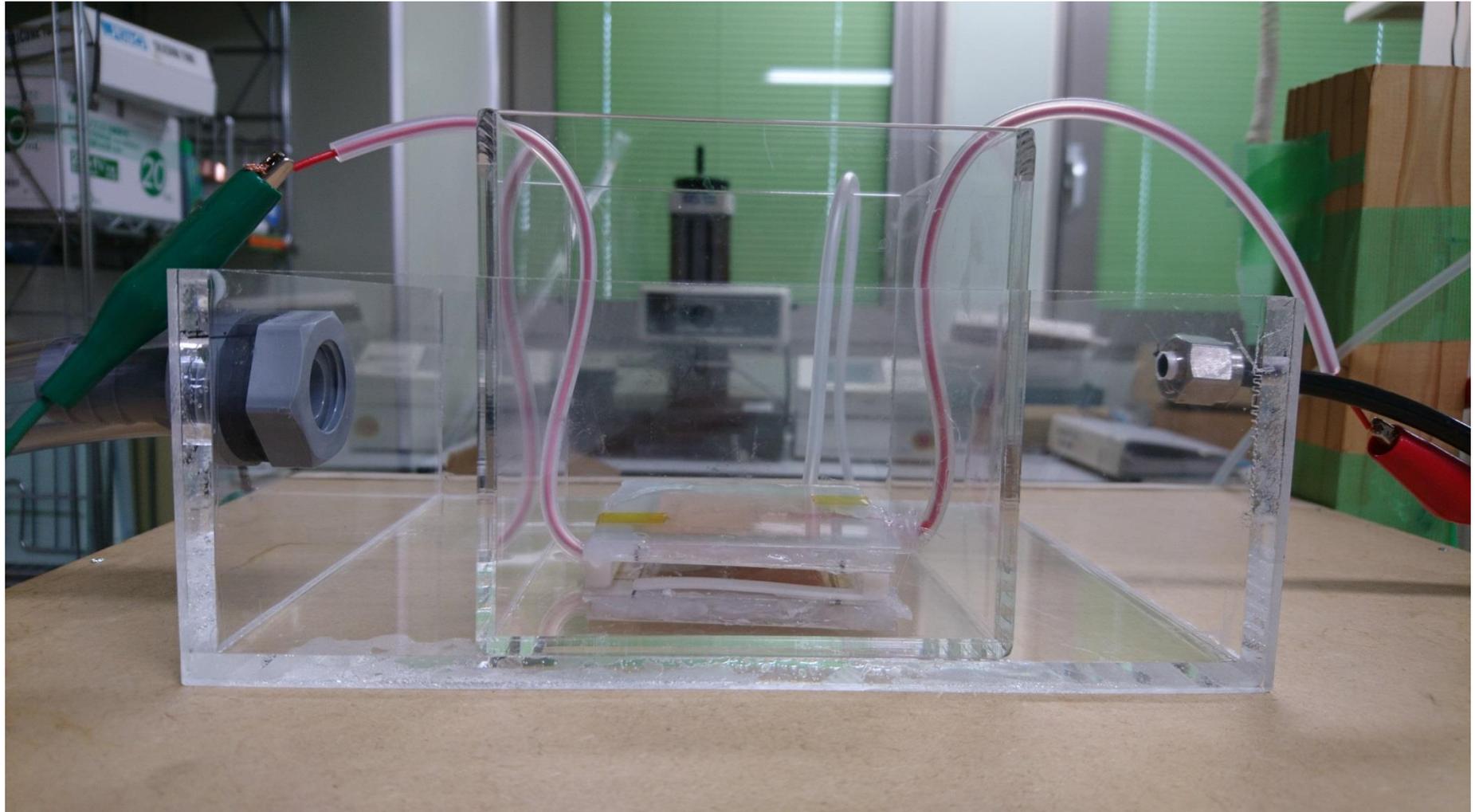


図3 溶液を入れる前の大気圧水中プラズマ発生装置

水中プラズマ



図3 メチレンブルー水溶液中のプラズマ

ZnO透明導電性薄膜の作製

アモルファスシリコン太陽電池、CuInSe₂太陽電池などの
ローコスト透明電極として利用される

これまでの成膜方法の特徴 (低圧グロー放電プラズマ利用)

- 数torr以下の低圧が必要
- 高価な真空装置が必要
- コストが高い
- プロセスが複雑

解決

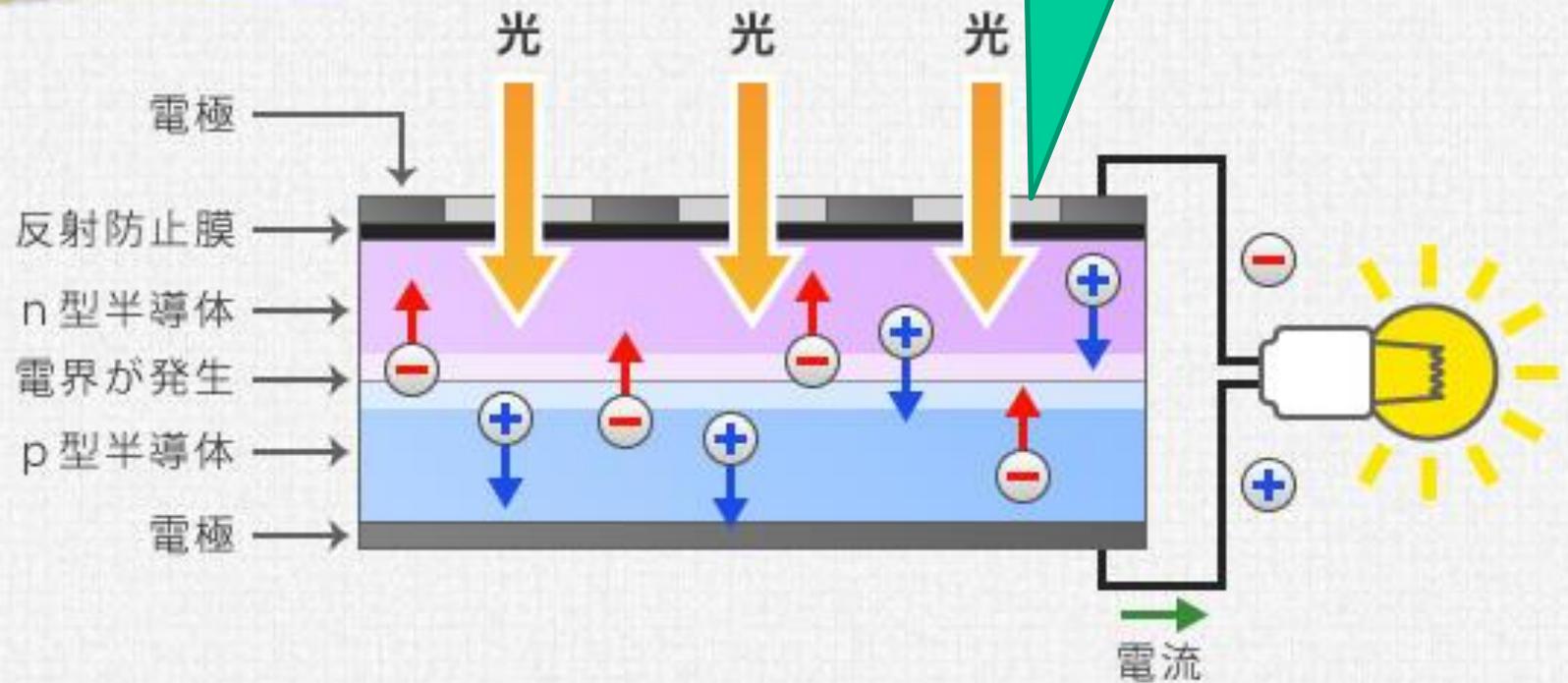
大気圧低温プラズマを利用した成膜方法の特徴

- 大気圧でグロー放電プラズマを発生できる
- 真空装置を必要としない
- コストが安い
- プロセスが簡単

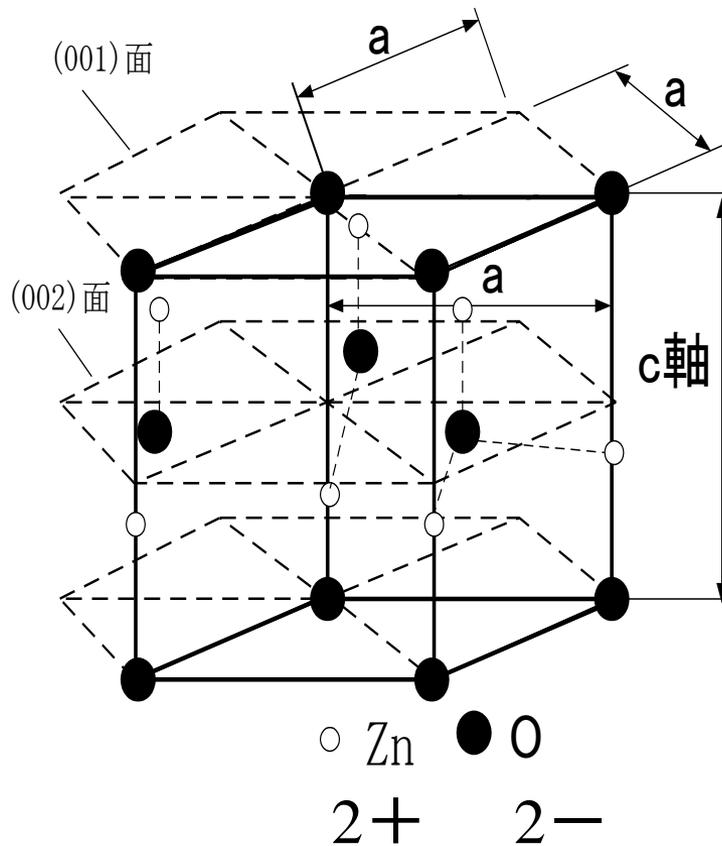
Si太陽電池

太陽電池
の
原理

透明導電性薄膜

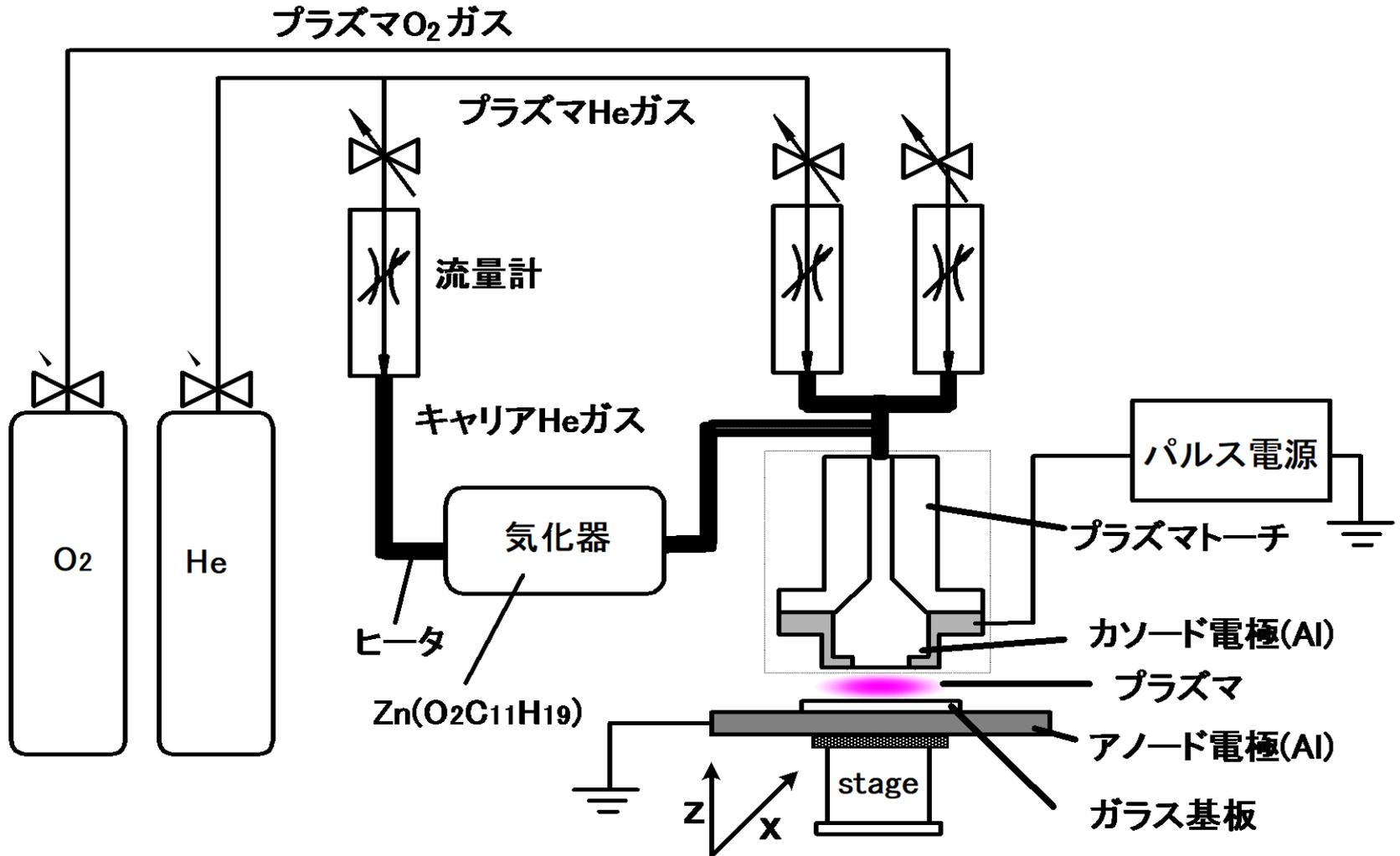


ZnO(酸化亜鉛)とは



- 結晶構造
六方晶系ウルツ鉱型
- 無色透明
- コストが安い。
- 豊富にある。
- 有害なガスを排出しない。
- 半導性、光半導性、圧電性や界面的性質など多様な特性を持つ
- 酸素原子の欠損によりキャリア電子ができ、導電性をもつ

ZnO成膜装置

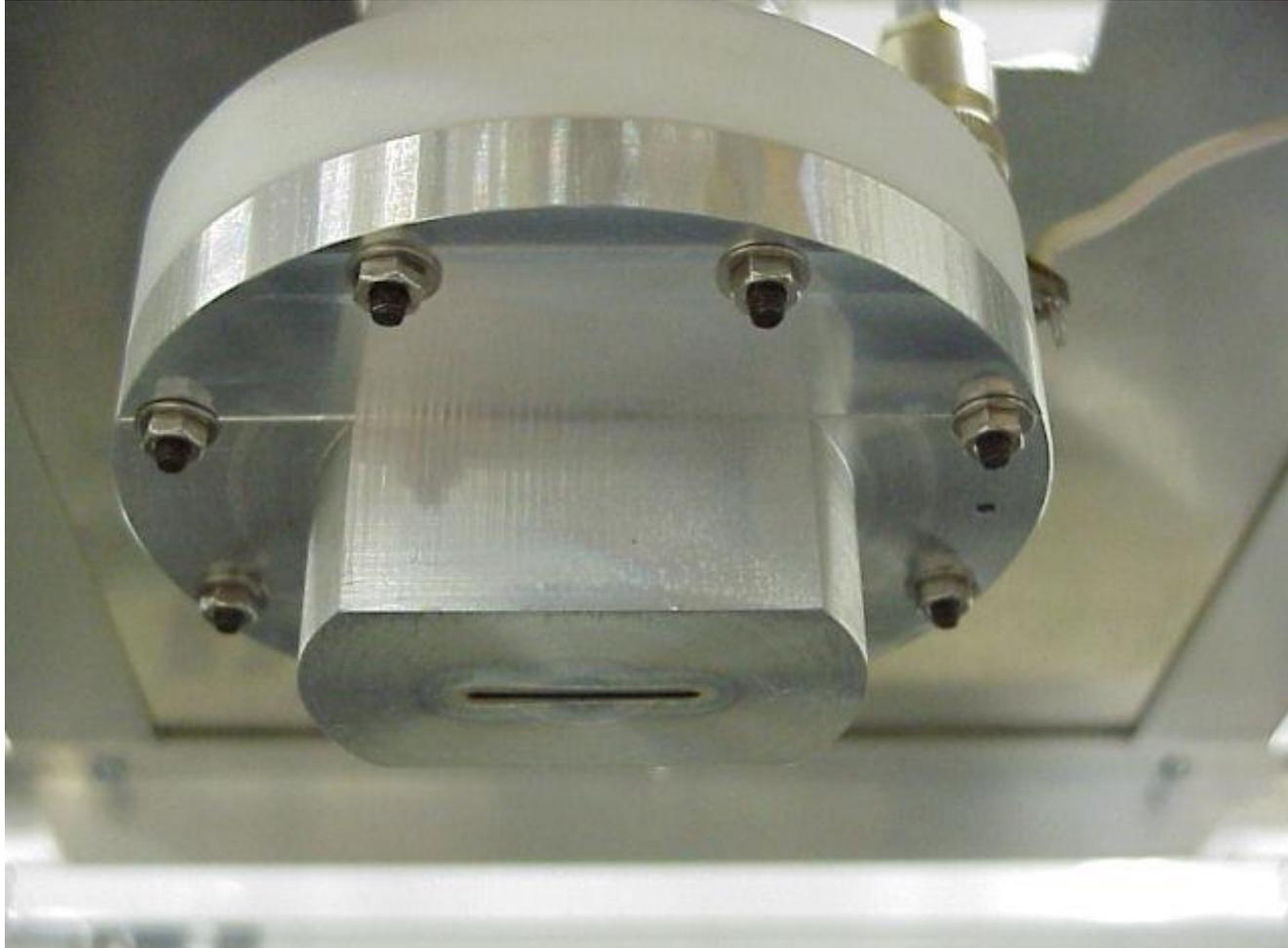


大気圧低温プラズマ成膜装置

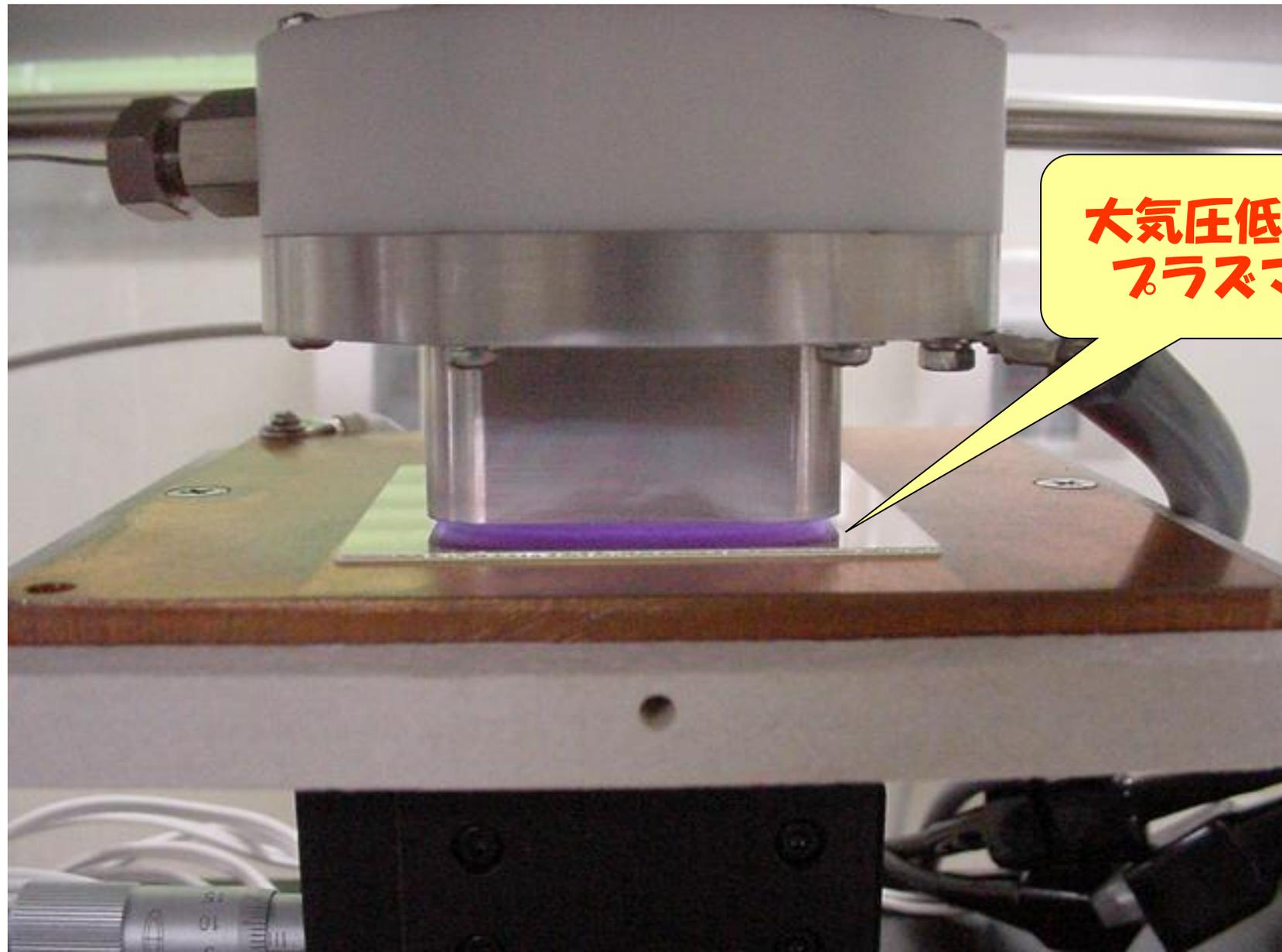
ZnO成膜装置概観



スリット型カソード電極概観

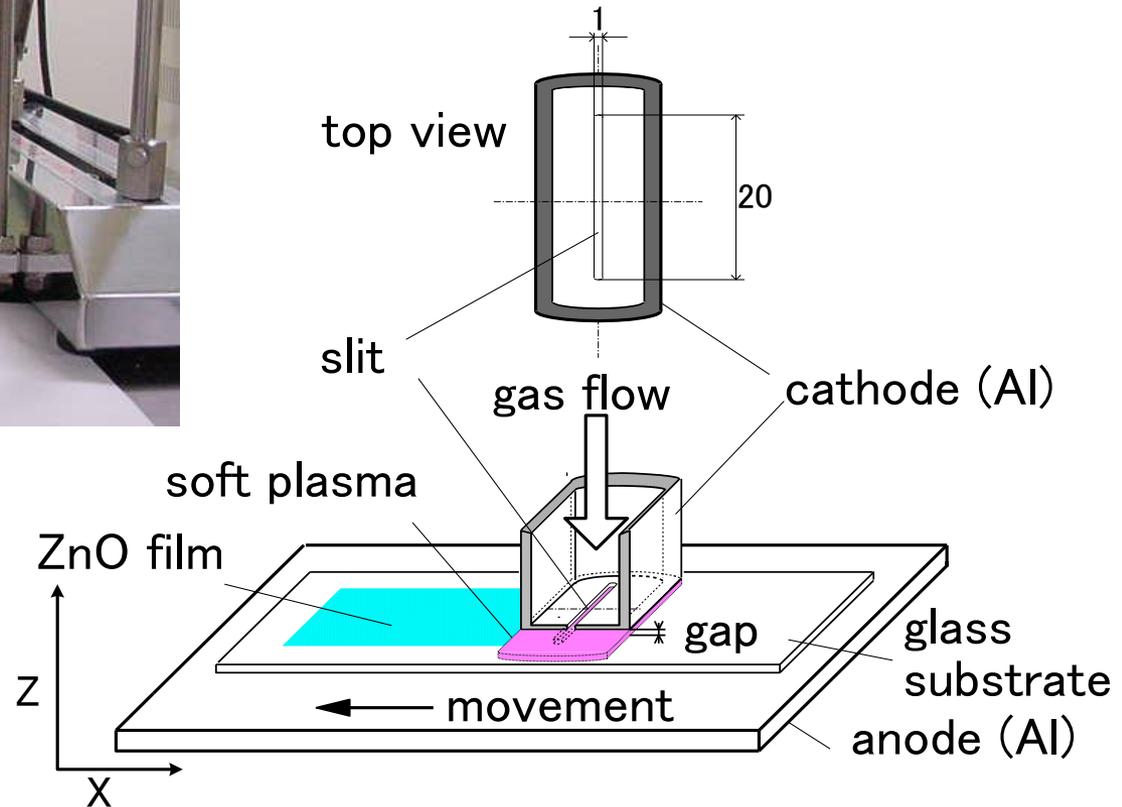
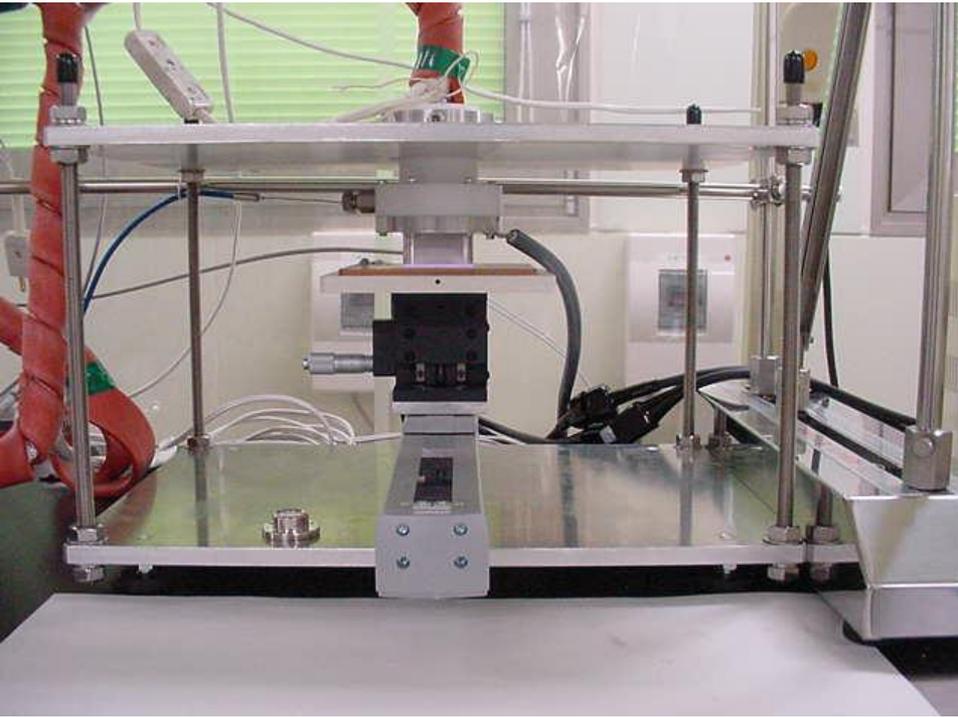


大気圧低温プラズマ



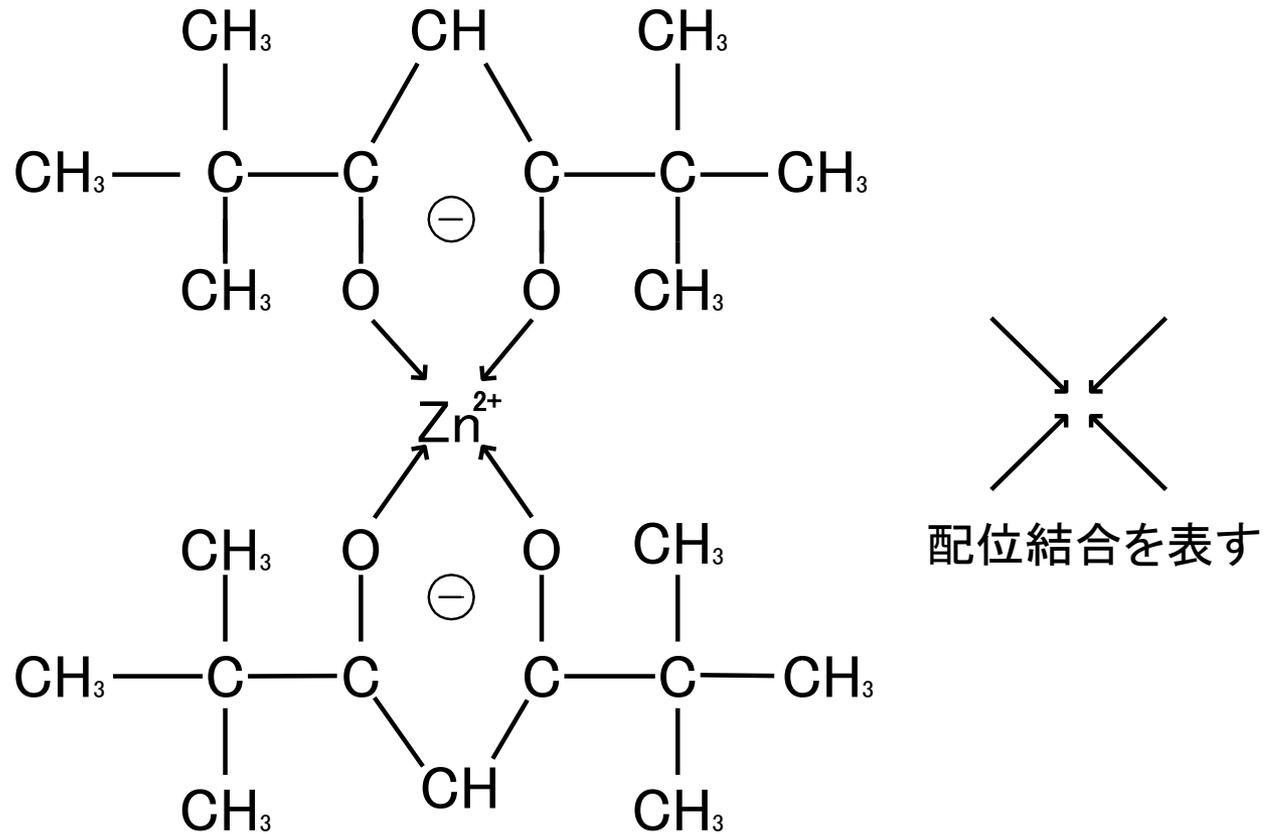
大気圧低温
プラズマ

ZnO薄膜の連続成膜



スリット型電極と基板ステージの動作

薄膜原材料

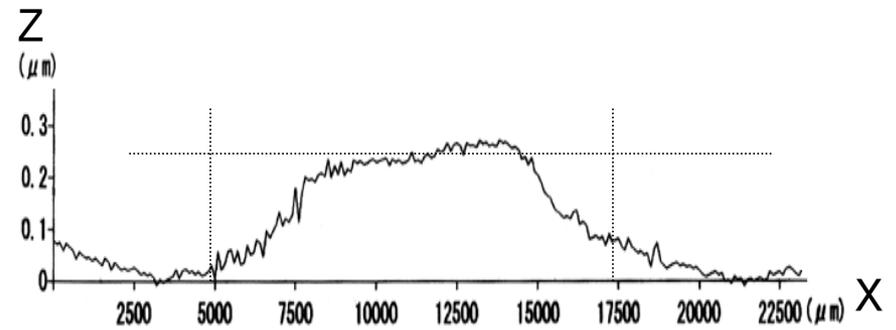
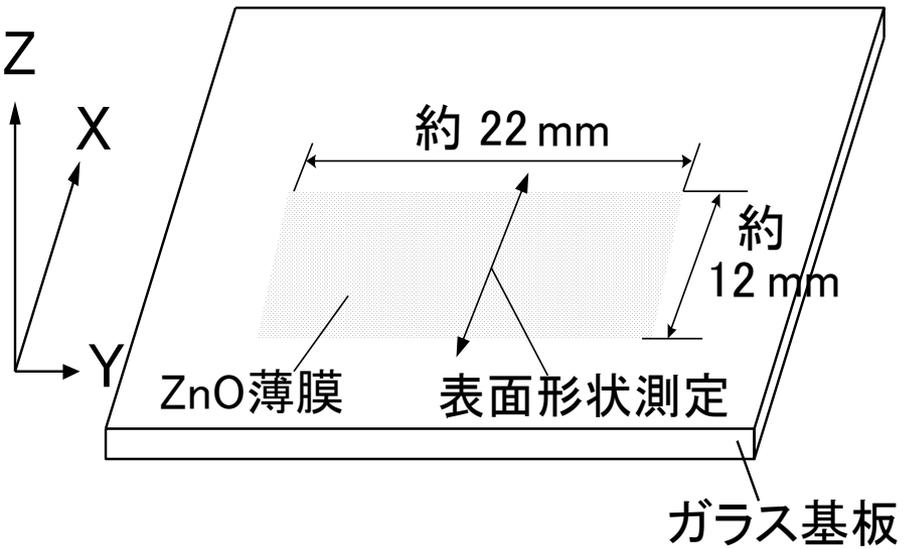


Bis-dipivaloylmethanato Zinc の分子構造

成膜条件

原材料	bis(dipivaloylmethanato)zinc (DPM ₂ Zn)
電源	パルス電源
原材料温度	110°C
配管温度	140°C
キャリアHeガス	100ccm
He全流量	2000ccm
O ₂ 流量	0, 5, 10ccm
電圧	1kV
周波数	20kHz
ステージスピード	1mm/s
ギャップ	1mm
成膜時間	60min

薄膜試料の概観図

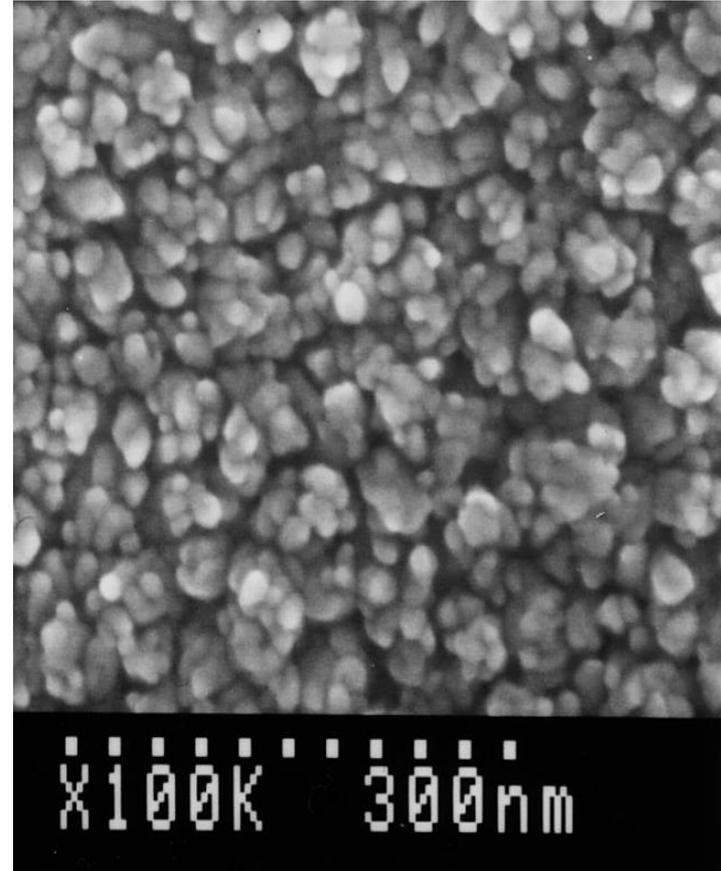
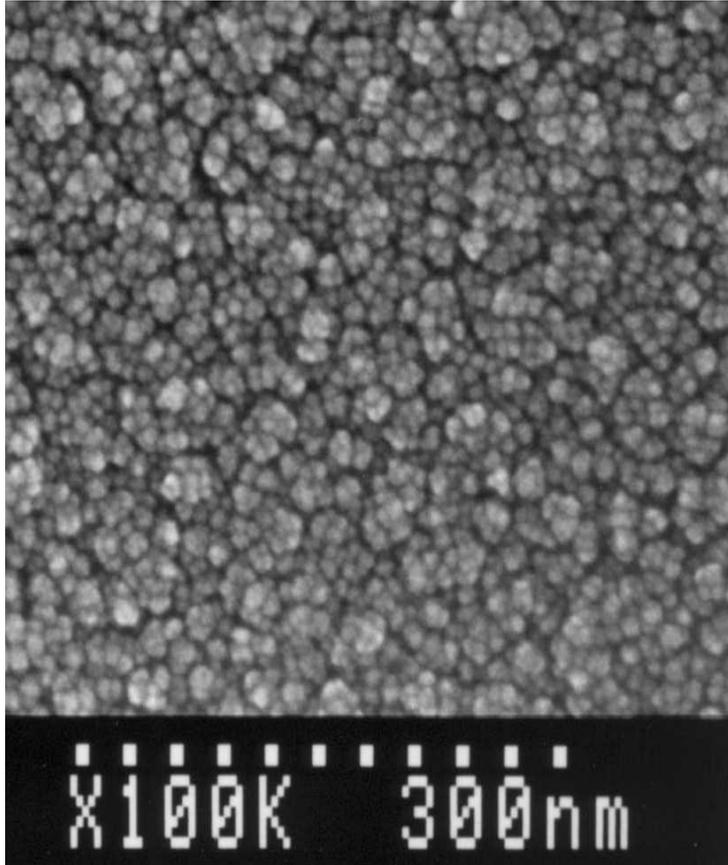


表面形状測定結果

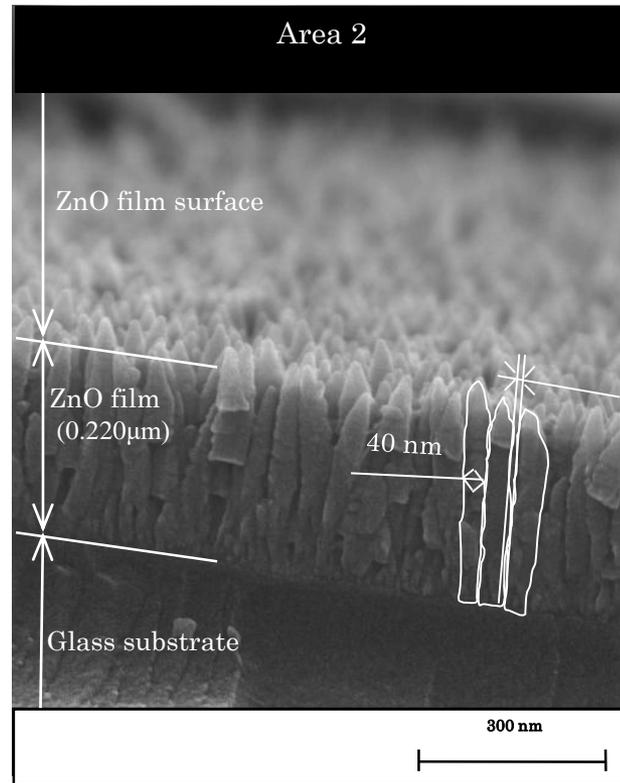
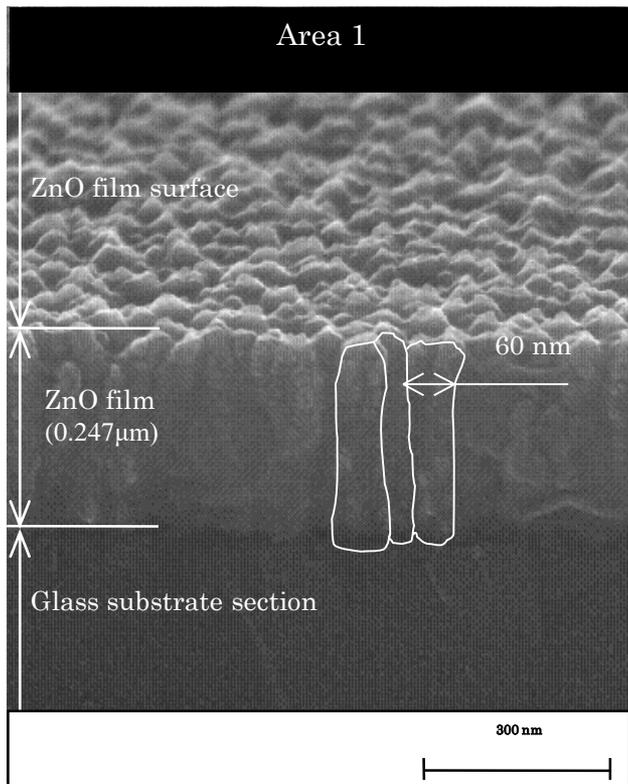
ガラス基板上の薄膜試料の概観図

薄膜表面の凹凸

高分解能走査型電子顕微鏡観察



電気抵抗率が下がらない理由が、薄膜組織にある



何年か前オーストラリアの国際会議

大気圧低温プラズマを用いた薄膜の作製



pixta.jp - 18495241

薄膜は印刷で作れるでしょ
なんで、プラズマみたいにお金
のかかる方法を用いているんですか？

香港からの留学生



須崎教授

コストのかからない薄膜作製方法として大気圧中のプラズマを用いて薄膜を作製しているのに

印刷で薄膜を作製することなんてできない。
誰もできていないじゃないか！

でも、それができたら一番安上がり！
太陽電池製造技術を一気に進展できる！！

もっとローコストの作製方法？ 太陽電池

- 一般的な方法

薄膜の作製に真空装置が必要



大気圧開放下でプラズマを発生し薄膜を作製

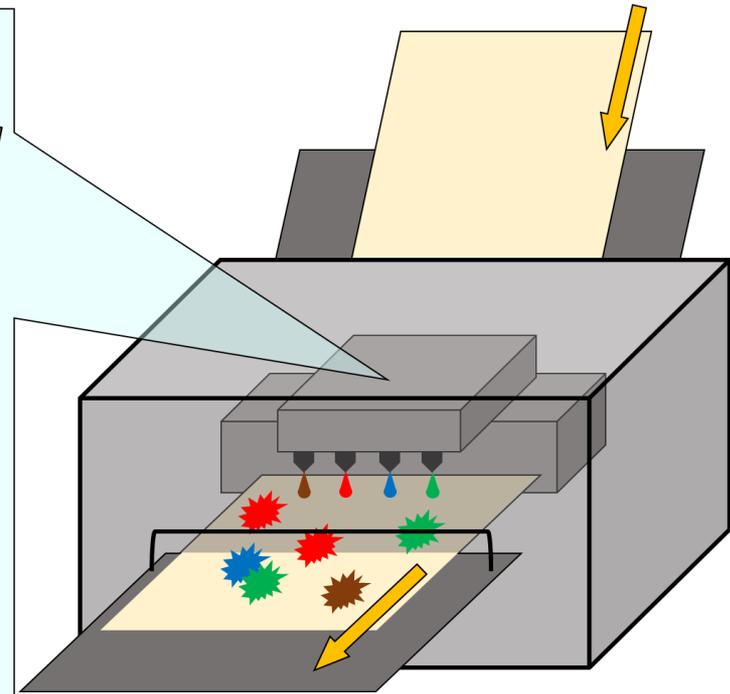
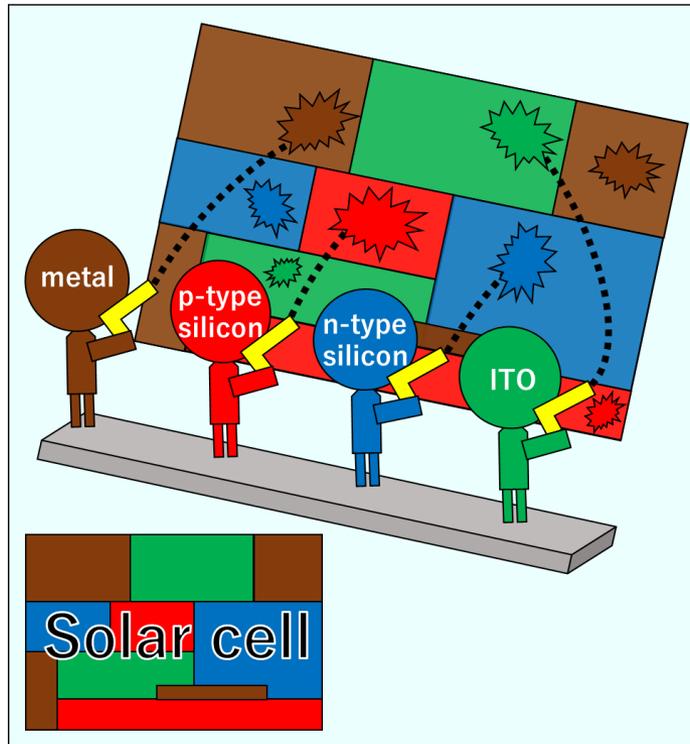


プラズマをも用いない！

印刷で薄膜？！

化学吸着単分子膜を用
いればできるかも！

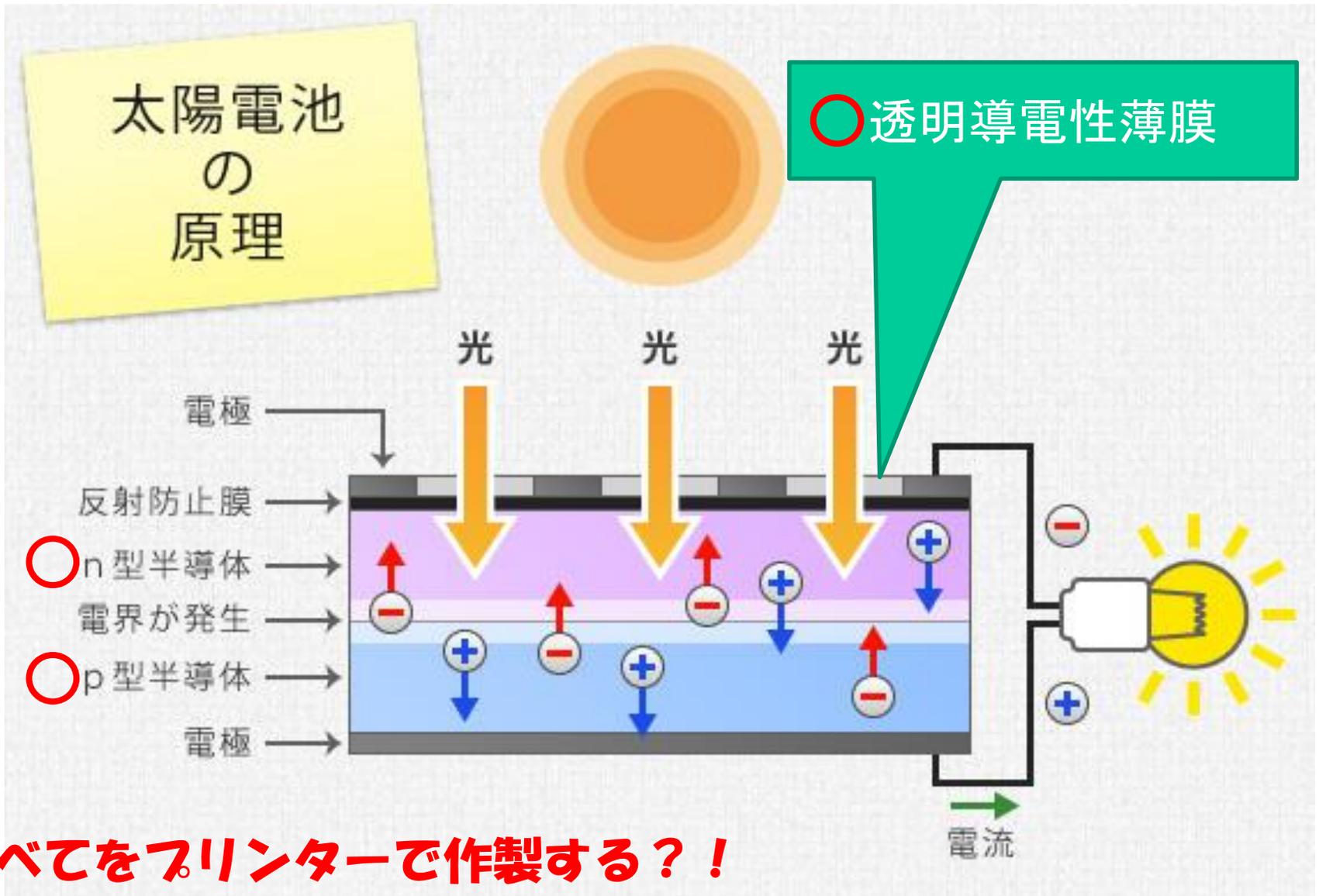
インクジェットプリンターの構造



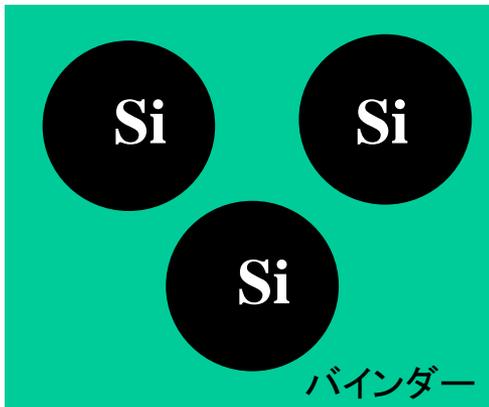
太陽電池を印刷で作る

インクの代わりに、半導体や金属などの粒子をインクカートリッジに入れて、印刷するように薄膜太陽電池ができれば、イイね！

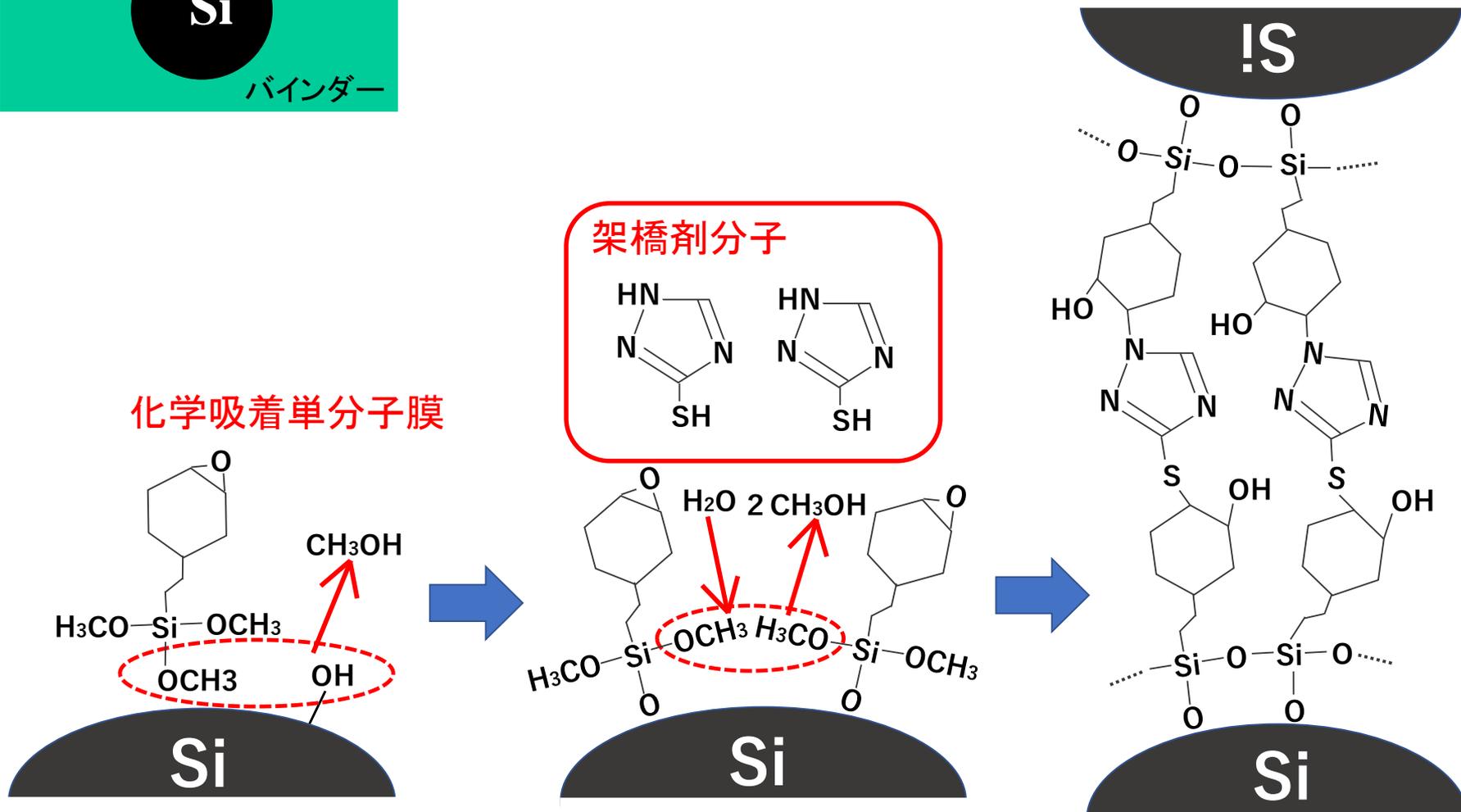
Si太陽電池



すべてをプリンターで作製する??



✕ 従来の方法はバインダー(接着剤)で固めただけ



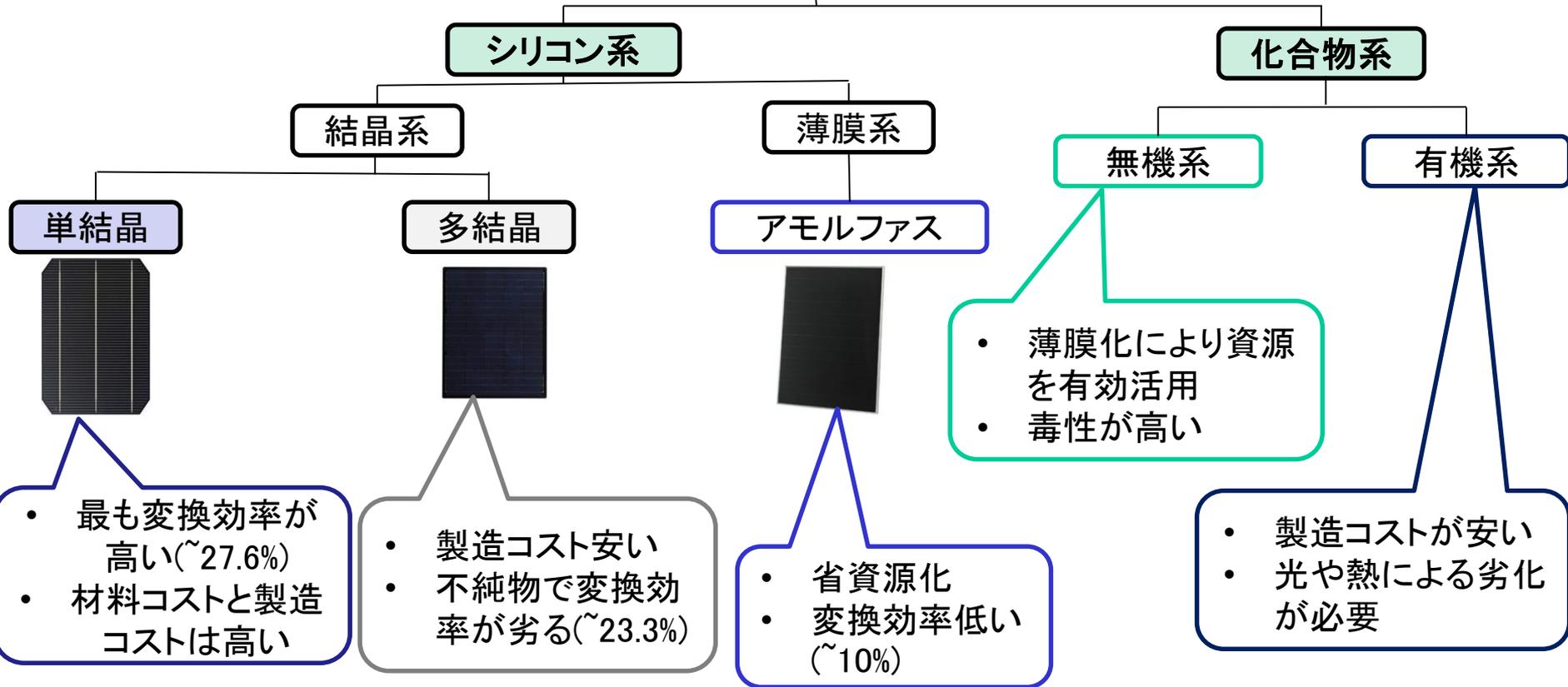
Siナノ粒子の間をつなぐ新しい原理

化学吸着単分子膜を用いたSi粒子薄膜 の作製における還元剤添加量による 低比抵抗化

香川大学 工学部 材料創造工学科
須崎研究室
17T666 Puteri Indahsari Binti Ruzali

研究背景(従来の太陽電池)

従来の太陽電池



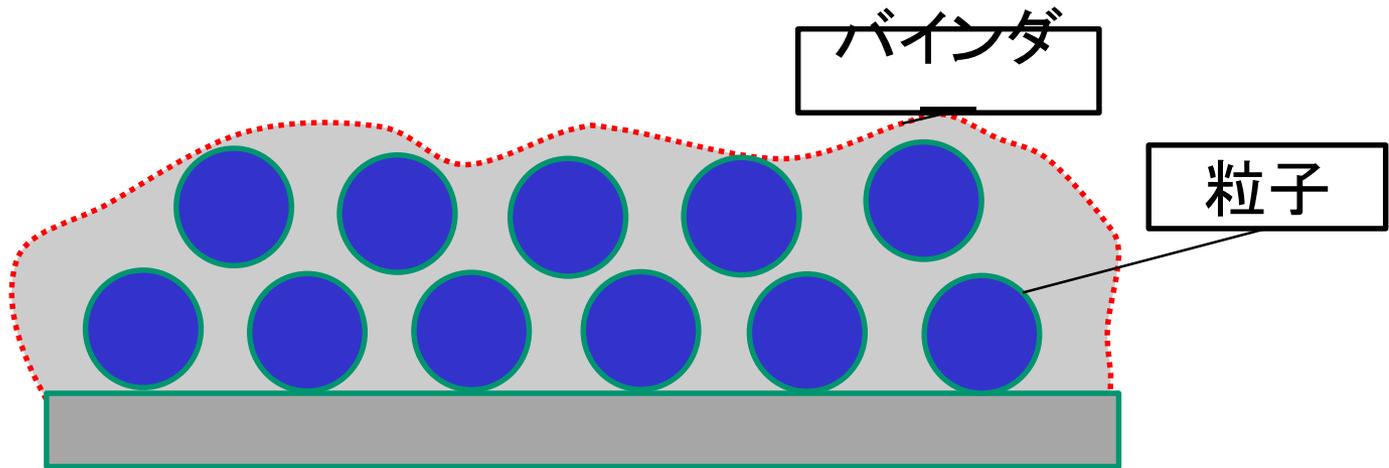
ペースト法



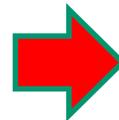
- 結晶Si粒子の信頼性が高い
- 真空プロセスを用いない
→低コストと大面積化
- 排気されるSi粒子を原料にできる

問題点

ペースト法で粒子をつなぐためのバインダーが必要



- 粒子間距離が長くなり、導電性が悪い
- 高温で焼成



化学吸着単分子膜のバインダーフリーをする

バインダーの例: パラフィンワックス、アルリル

Si粒子薄膜の作製

結晶Si粒子

- ・耐久性が高い
- ・多結晶シリコン並みの性能
- ・材料ロスの削減

化学吸着単分子膜

- ・粒子にも応用できる
- ・粒子間距離を極小にできる
- ・低温での成膜

本実験目的

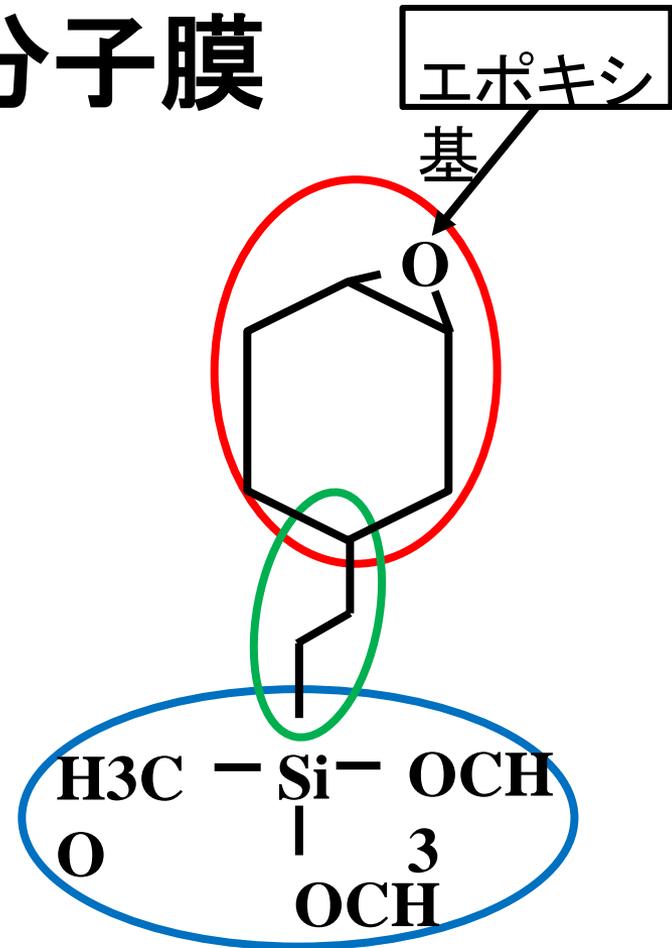
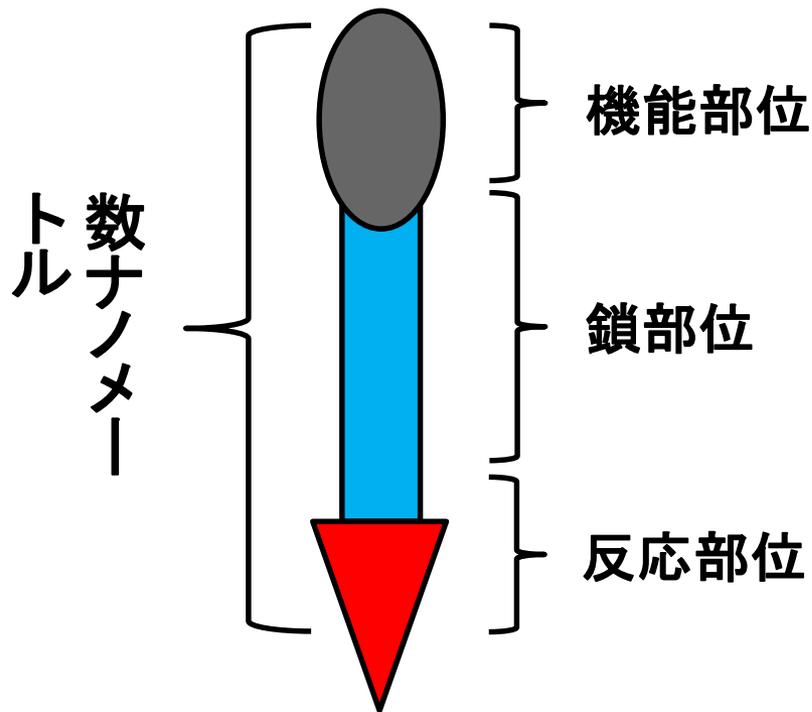
化学吸着単分子膜を用いたSi粒子薄膜

- ・ペースト法を利用できる
- ・耐久性の高い粒子薄膜の作製
- ・安価で製造

従来の問題点
比抵抗が高い

本研究の目的
還元剤の添加量の検討

化学吸着剤単分子膜

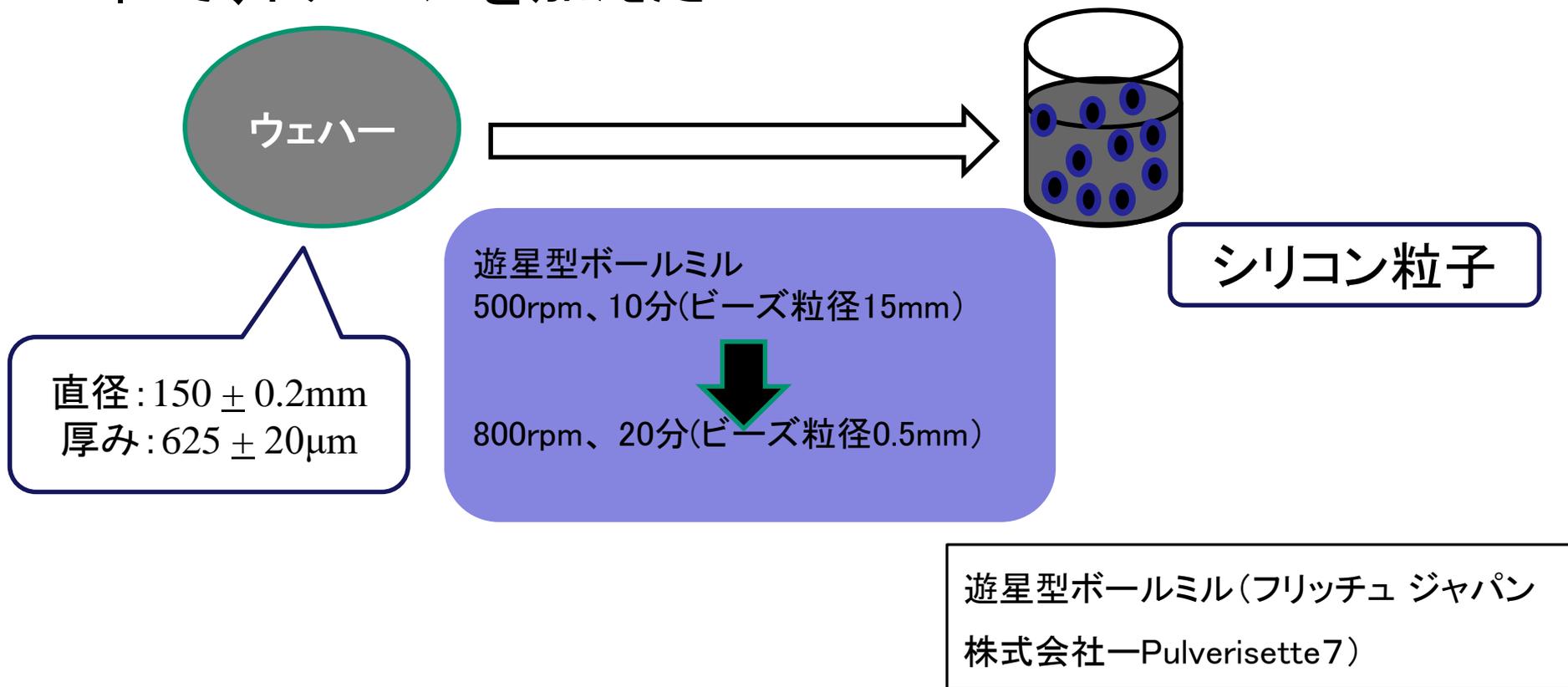


2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン
【EETS】

実験方法

①シリコンウェハーの粉砕

N₂雰囲気下でシリコンウェハーをボールミルに入れて、トルエンを加えた

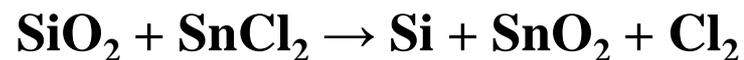
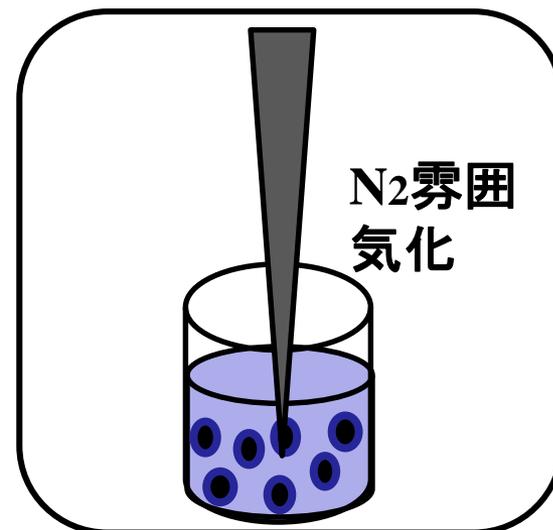


実験方法

Si粒子の細粒化、還元

②pまたはn型Si粒子分散液2 g
(溶媒: イソプロパノール【IPA】)
にIPAを適量加え、N₂雰囲気下
で5 h攪拌粉碎

③還元剤(塩化スズ(II))をそれ
ぞれ以下の条件加え、続けて1
h攪拌還元

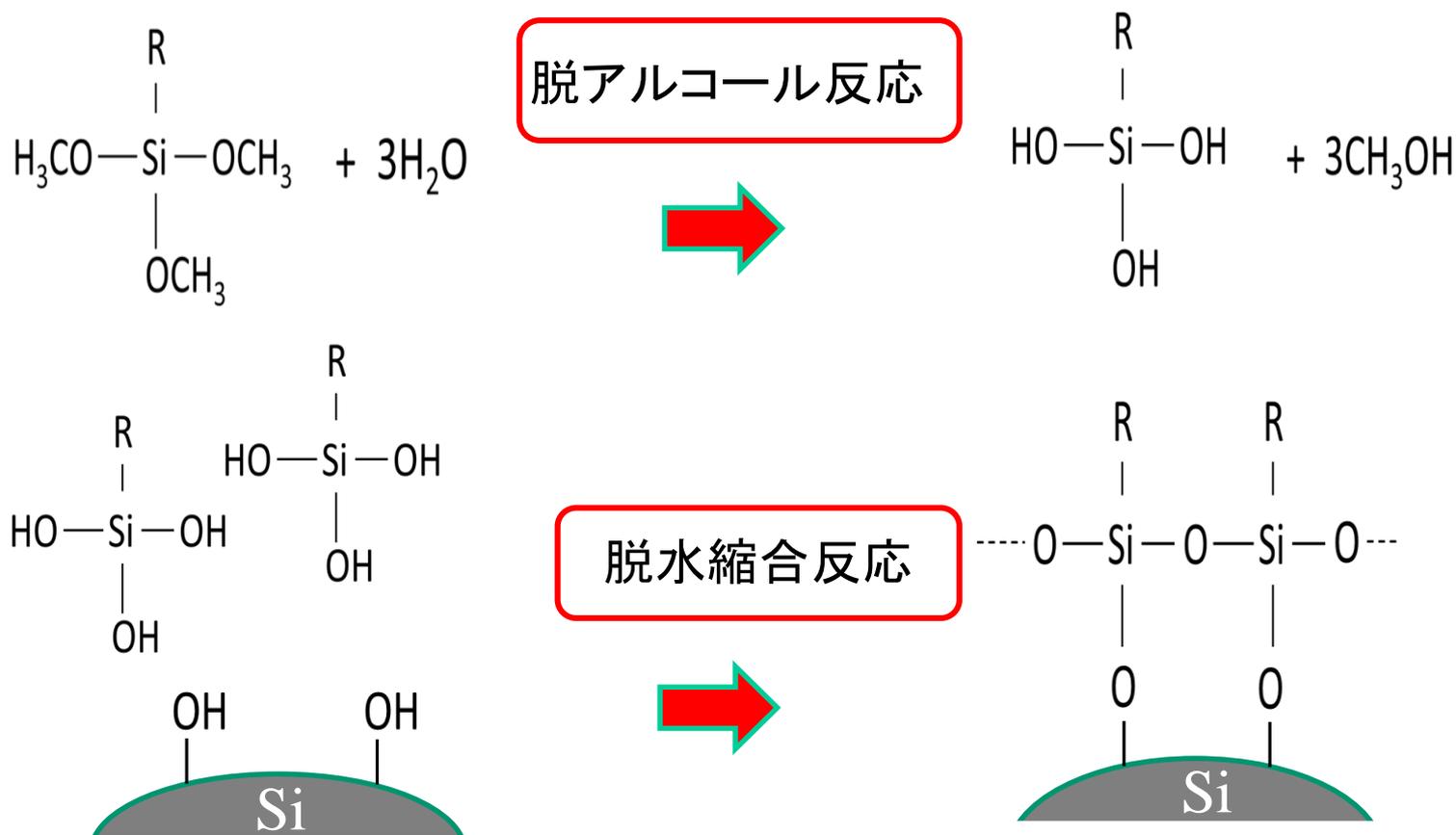


還元剤添加量: シリコン粒子の 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 wt%

実験方法

Si粒子へ化学吸着単分子膜の成膜

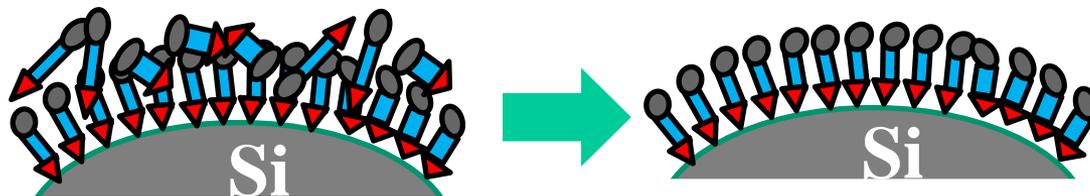
④ 化学吸着剤 (EETS) を 0.6 mL 加え、2 h 攪拌吸着



実験方法

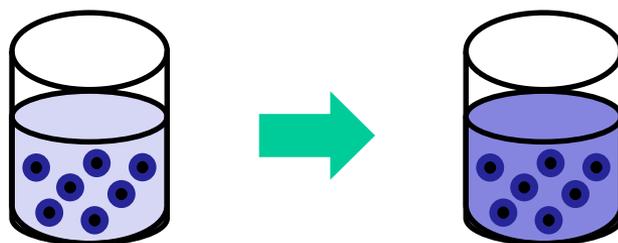
洗浄、溶媒の置換

⑤24 h以上保管した後、余分な化学吸着剤の洗浄(3回行った)

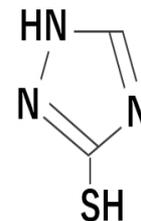


⑥真空脱気により

IPAからペースト溶媒(プロピレングリコール)へ置換し、
Si粒子ペーストを作製した



⑦1 Mに調整した架橋剤(MTAZ
(エチレングリコール希釈))を
0.014 mL加えた

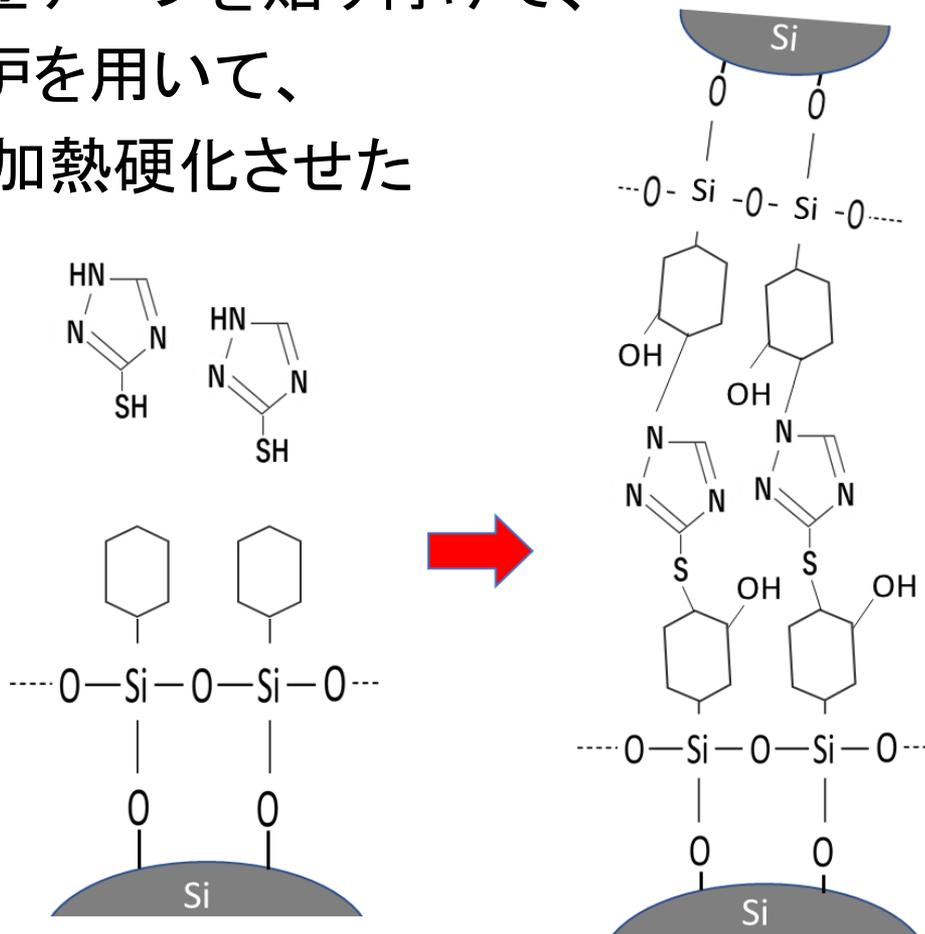
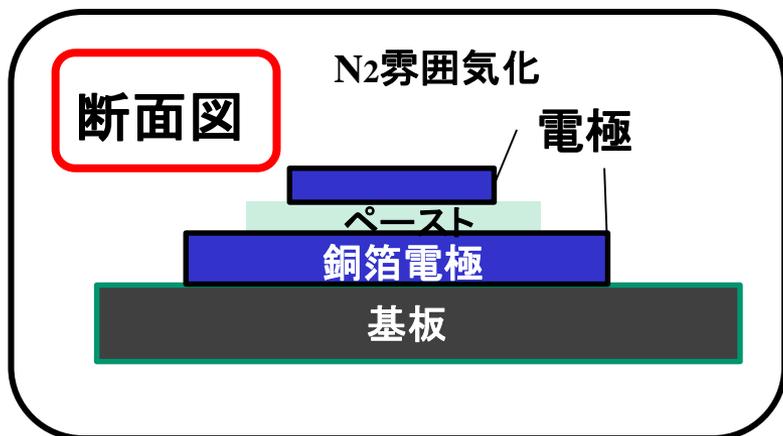


3-メルカプト-1,2,4-トリア
ゾール【MTAZ】

実験方法

Si粒子薄膜の作製

- ⑧ 白板ガラス基板上で銅箔電極テープを貼り付けて、
Si粒子ペーストを塗布し電気炉を用いて、
N₂雰囲気下、120°Cの30分で加熱硬化させた



架橋反応の概念図

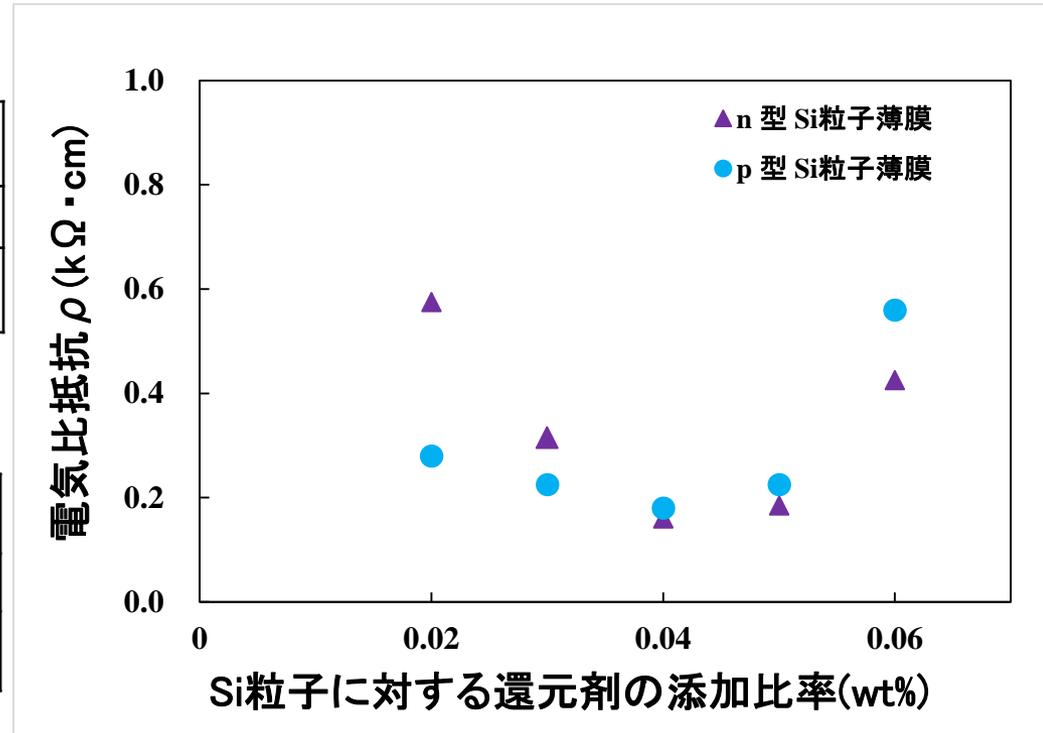
結果と考察

n型Si粒子薄膜

還元剤の添加量 (wt%)	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
電気抵抗 R(M Ω)	11.5	6.3	3.20	3.70	8.50
電気比抵抗 ρ (k Ω ·cm)	0.58	0.32	0.16	0.19	0.43

p型Si粒子薄膜

還元剤の添加量 (wt%)	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
電気抵抗 R(M Ω)	5.6	4.50	3.60	3.8	11.20
電気比抵抗 ρ (k Ω ·cm)	0.28	0.23	0.18	0.23	0.56



膜厚の平均: 5 μ m

- 還元剤の添加量0.04 wt%のとき、電気比抵抗が最も低くなる
→未反応の還元剤が少ない

抵抗測定(大塚電子株式会社製
アナライザーFPA-1000)

膜厚測定(ACCURETECH製SURFCOM 480A)

主な研究開発

光ファイバーセンサー関係

7. FBG光ファイバーを用いた各種センサーの開発
(ストップ中) 共同研究教員：電子情報丸先生

ストップ中

FBGを用いた光センサーの応用開発

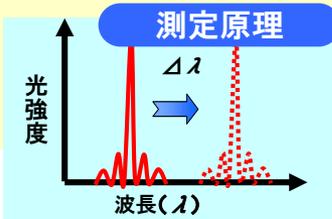
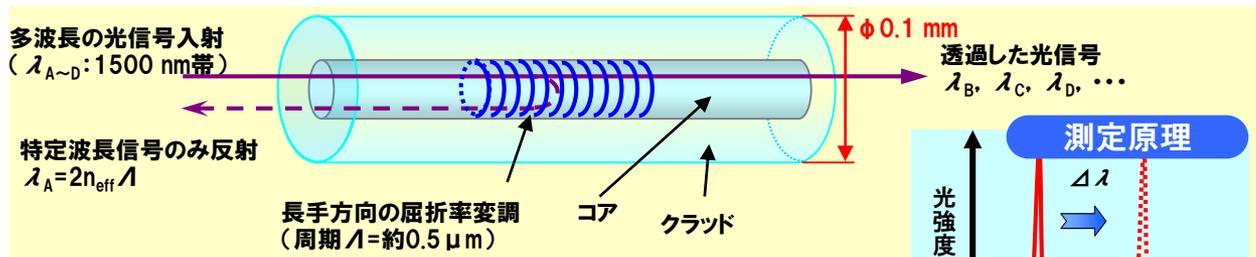
Development of optical fiber sensors with fiber Bragg gratings

香川大学 工学部 材料創造工学科 須崎研究室

教授・須崎 嘉文

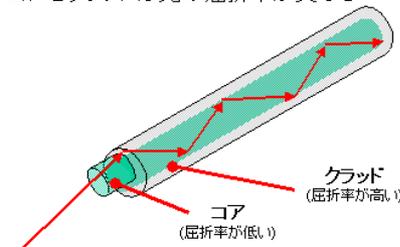
FBG(ファイバーブラッググレーティング)とは

光ファイバに紫外レーザー光を照射し、光ファイバ中のコアに周期的な屈折率変調(回折格子)を形成したものです。この周期的な屈折率変調の周期に合致した波長($\lambda_A = 2n_{\text{eff}} \Lambda$)の光信号のみが反射し、他の波長の光信号はこの周期的屈折率変動を感知せず通過します。



光ファイバーとは

- ・コア(core): 光の伝送路
- ・クラッド(clad): 光をコアに閉じこめる
- ・コアとクラッドは光の屈折率が異なる



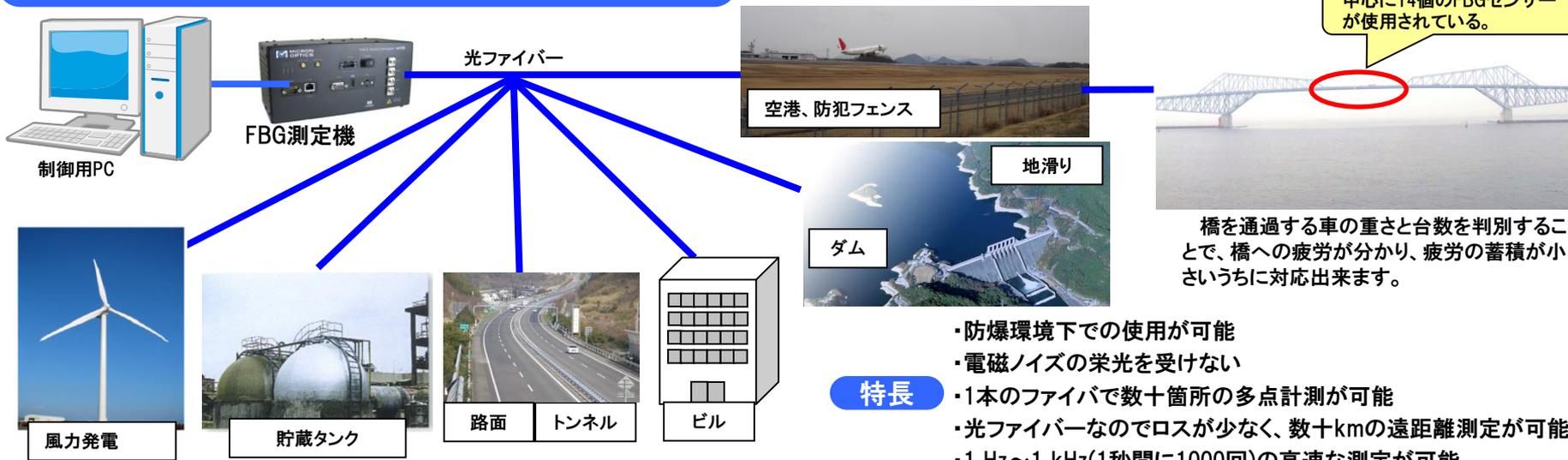
東京ゲートブリッジ

中心に14個のFBGセンサーが使用されている。



橋を通過する車の重さと台数を判別することで、橋への疲労が分かり、疲労の蓄積が小さいうちに対応出来ます。

FBGを用いた光ファイバーセンシングシステム



特長

- ・防爆環境下での使用が可能
- ・電磁ノイズの栄光を受けない
- ・1本のファイバで数十箇所の多点計測が可能
- ・光ファイバーなのでロスが少なく、数十kmの遠距離測定が可能
- ・1 Hz ~ 1 kHz (1秒間に1000回)の高速な測定が可能

さいごに！

- 役に立つものを作りたい → 将来の商品化

◎化学吸着単分子膜

◎大気圧プラズマ化学気相蒸着法

- 小川名誉教授(元材料創造工学科教授(舟橋先生が担当される前の有機化学担当教員)(元パナソニック中央研究所所長)の技術指導
- 企業との共同研究。実用性重視！
- 薄膜の形成に有機化学の基礎を用いる。有機合成は行わない



企業関係の実験、実験補助

いろいろなことを体験してほしい

- ・実験方法の引き継ぎの関係で

できれば大学院へ進学してほしい

- ・外国との付き合い

韓国:ハンバット大学, プラズマ関係

台湾:国立嘉義大学, 表面処理, 光特性

タイ:夏に国際会議

いろいろな研究開発を経験することが大切と考えている

須崎特許

国内特許:19件

小川先生特許

国内特許:621件

アメリカ特許:多数

(日本人でただ一人、特許件数で10本の指に入ったことあり)

特許は重要です！

須崎研究室へ来てください

役に立つ新しい技術・製品の開発がしたい学生さん募集中

suzaki.yoshifumi@kagawa-u.ac.jp

www.eng.kagawa-u.ac.jp/~suzaki/suzaki.html

090-7787-2125

須崎嘉文

レポートを提出して帰りましょう