

卒業論文要旨

ミスト CVD による Ag 系薄膜作製への挑戦

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室

山沖 駿友

1. はじめに

高品質な機能薄膜の作製には、真空蒸着法などの真空プロセスが大きく寄与してきた。しかしながら、真空プロセスは製造コストが高く、複雑な装置および設備が必要となる。一方で非真空プロセスは、製造エネルギーや環境負荷が大幅に低減でき、装置簡略化が可能などの利点を有していることから、近年注目されている。しかし、現在の非真空プロセスによって作製された薄膜は均一性が低いことや不純物が薄膜中に残留しやすくなることなどの弱点がある。ミスト化学気相成長(ミスト CVD)法には不純物の混入や膜密度の低下が少なく、大面積化が可能な薄膜作製技術として注目されている。先行研究により、従来の真空プロセスに匹敵するほどの高品質な薄膜を作製することが可能である[1]。

電子デバイスの電極やフォトニックデバイス、光メモリに用いられている Ag 系薄膜である銀(Ag)薄膜や酸化銀(AgOx)薄膜は有機太陽電池の電極としても応用されている。これらはスパッタリング法やパルスレーザー堆積(Pulse Laser Deposition:PLD)法などの真空プロセスによる作製が一般的であるが、先に述べた不純物の混入、膜密度の低下などの課題がある。

本研究では、成膜プロセスの全てでミスト CVD を用いて有機太陽電池を作製とする。現在、ミスト CVD では、In₂O₃(ITO)、ZnO、有機活性層の成膜には成功しているが、Ag 系薄膜作製の前例がない。そこで、有機太陽電池作製の基礎段階としてミスト CVD による Ag 系薄膜の作製に挑戦した。

2. 実験内容

実験装置はファインチャンネル(FC)式ミスト CVD を使用した。ミスト CVD は超音波によりミスト化した溶液を搬送ガスで反応炉に搬送し、熱分解によって化学反応させて基板に薄膜を作製する手法である。Ag 系薄膜を作製するための先駆体として酢酸銀を使用し、溶媒は純水、メタノール、アンモニア等を用いた。基板は石英を用い、温度を 300℃から 450℃の 50℃間隔に成膜時間 10 分に設定した。Ag 薄膜の作製に成功した実験条件を表に示す。X 線回折(X-ray Diffraction : XRD, Rigaku 製 Smart Lab.)測定による結晶構造解析や、分光光度計(Ultra-Violet and Visible Spectrophotometric : UV-VIS 日立製 U-4100)を用いて透過率および反射率を測定して評価を行った。

表 Ag 薄膜の成膜条件

試薬濃度	酢酸銀 0.02 mol/L			
溶媒	メタノール200 mL, アンモニア6 mL			
基板	Quartz			
温度(℃)	300	350	400	450
希釈ガス	N ₂ 4.5 L/min			
搬送ガス	N ₂ 2.5 L/min			
成膜時間	10min			

3. 結果と考察

図の XRD 測定より 350℃から 450℃では Ag のピークを確認することができた。よって、Ag 系薄膜のうち Ag 薄膜の作製は表の実験条件において成功した。他の実験条件においても成膜を試みたが、確認できなかった。先駆体の酢酸銀は様々な溶液に難溶であることから条件が狭められた。アンモニアを用いると溶解したが、純水とアンモニアでは基板上に上手く成膜することができなかった。これはメタノールが還元剤、純水が酸化剤を示すため結果が異なっただと考えられる。また、高温による Ag と O₂ に熱分解してしまったことも考えられる[2]。

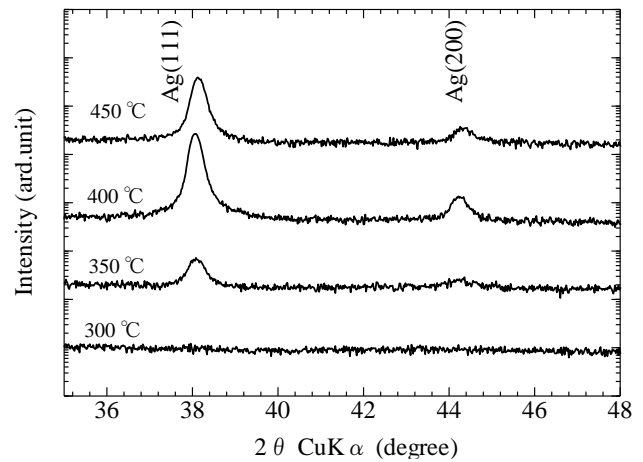


図 XRD 測定結果

透過率、反射率は基板の表面が金属光沢を示したことから透過率は低い値、反射率が高い値を示した。これらの値は膜厚(成膜時間)が影響すると考えられる。また、AgOx 薄膜の作製も試みたが XRD 測定などの評価からは確認できなかったが、透過率から AgOx のバンドギャップが確認できた。AgOx 薄膜は広いバンドギャップ(1.2 eV から 3.4 eV)を持っており、近年では透明導電膜としての期待も高いことからミスト CVD によってより高品質な AgOx 薄膜の作製を今後も目指す[3,4]。

発表では Ag 薄膜が求められている背景とミスト CVD 法の説明および本研究の成果をより詳しく説明し、その結果に基づいた今後の展望を示す。

4. 文献

[1]T.Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008)
[2]Perry,Dale L. Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press. pp. 354 (1995)
[3]A.C.Nwanya, et. Hindawi. Advances in Materials Science and Engineering. 2013, 450820
[4]Sayantan Das, T.L.Alford. AIP. Journal of Applied Physics 116, 044905 (2014)