

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04524

研究課題名(和文) 湿式プロセスによる硫化銀薄膜と金属ナノ粒子を用いたフレキシブル可視光光電センサ

研究課題名(英文) Flexible Visible Photoductive Sensor with Ag₂S Thin Film and Metal Nanoparticles by Wet Process

研究代表者

海老澤 瑞枝 (Ebisawa, Mizue)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部マテリアル応用技術部材料技術グループ・上席研究員

研究者番号：00510893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：規制物質を含むCdSセルに代わって可視光で光導電性を有し、かつフレキシブル化が可能なセンサ材料として、硫化銀と銀から成る薄膜に着目した。銀の金属から硫化銀の半導体に変化する過程において、銀の残存率によって光電流の出力が変化し、10%程度銀が残存している状態で白色LEDの照射で約20dBの光導電出力が得られた。硫化銀に銀ナノ粒子を担持しても光導電出力が増加したことから、硫化過程での銀の残存率の最適化と同様の効果が得られる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光導電性が得られた硫化銀と銀から成る薄膜は室温付近で成膜可能なことから、市販のシート状フィルムにもセンサ機能を持たせることができる。また、塗装や印刷など湿式プロセスで完結することも可能なため、性能を安定化する成膜処理方法を確立すれば、これらに関わる産業界に対して付加価値の高い応用技術の展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We focused on thin film composed of Ag₂S and Ag nanostructures as a replacement for CdS cell and a flexible sensor material. On change process of Ag(conductor) to Ag₂S (semiconductor), photoconductivity changed by Ag residual rate and photocurrent about 20dB at Ag residual rate about 10% was obtained by white LED irradiation. Moreover, photo current increase by Ag₂S films supported Ag nanoparticle indicated the possibility that supported Ag nanoparticle realized equivalent effect of residual Ag optimization.

研究分野：光応用

キーワード：光導電 薄膜応用 硫化銀 センサ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大量のセンサを活用する“Trillion Sensors Universe”に向けて、小型かつ低コスト、フレキシブルなセンサの開発が求められている。そのため、近年では樹脂フィルムの耐熱温度以下で高速形成が可能な湿式成膜技術が注目されている。有機半導体は印刷や塗布などの成膜法と親和性が高いため、フレキシブルな太陽電池などを既に実現している。これに対して、無機材料は安定性や耐久性に優れる反面、一般的に真空・高温下での成膜が必要となる。そのためフレキシブル化という点においては、材料の選定や性能、プロセスの確立に至るまで開発の途上にある。その中でも CdS セルに置き換わる、安価で可視光に感度をもつフレキシブルな光電センサの実現は特に強く望まれている。

申請者らは湿式成膜が可能な光導電層として硫化銀に着目した。硫化銀は、1920 年代に W. W. Coblenz らによって近赤外光での光電効果が見出されたが、近年の研究では硫化銀-銀ナノワイヤ構造によって可視光での光導電性が報告されている (Jia-Lin sun ら, 2011)。先行するこの研究では、サブミリオーダーの銀ナノワイヤのバンドルをガスで硫化し受光部としている。これに対して申請者らは、銀鏡塗装と硫化水溶液への浸漬によって成膜した厚さ 50nm 程度の硫化銀薄膜で可視光に対する光導電特性を見出しており、本研究では湿式プロセスでのデバイス作製に取り組む。

2. 研究の目的

可視光波長に感度をもつフレキシブル光電デバイスの開発につなげることを最終目的として、硫化銀薄膜における可視光に対する光導電現象の解明を目指す。室温付近の湿式プロセスでセンサ層を成膜するプロセスを確立し、硫化銀薄膜の特性と光導電性の関係を明らかにする。

これまでの実験から、銀の硫化度合いと光導電効果の整合性が得られていなかったことから、この原因を究明することで上記の目的達成に近づけると考えた。

3. 研究の方法

硫化銀薄膜は膜厚 100nm 程度を目標に、銀膜を硫化して成膜する。銀の成膜方法は銀鏡塗装と真空蒸着、硫化方法は硫化カリウム水溶液への浸漬と加熱硫黄雰囲気中の暴露と異なる方法を実施し、膜質を比較した。基材への密着性に差異はあるものの、SEM-EDX での観察・分析と光学的な計測から、硫化銀薄膜そのものは成膜・硫化方法による大きな差異はなかった。そのため、本研究では方法による区別はしないものとした。

銀薄膜は可視光波長全域で高い反射率を示すのに対して、硫化銀薄膜は可視光の短波長域 (500nm 以下) で強い吸収と長波長域で高い透過率を示す。膜の光学的な特徴と光導電性の関係を注目し、分光エリプソメータによる銀-硫化銀モデルの解析結果と光導電性の対応づけを行った。

4. 研究成果

厚さ 100 μm の PET 基板上に硫化銀薄膜を製膜した光導電センサを図 1 に示す。

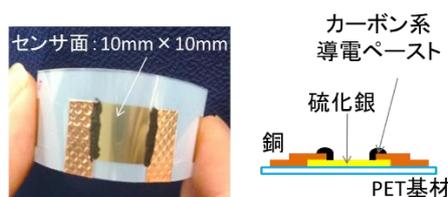


図 1 作製したフレキシブルな可視光応答光導電センサ

硫化度合いの異なるセンサ面に光を照射したときの電圧-電流特性を図 2(a) に示す。硫化銀膜には、銀薄膜を加熱硫黄雰囲気中で暴露したものをを用い暴露時間 3 時間と 6 時間の膜を比較した。照射光源には白色 LED を用い電流値 (0~0.8mA) によって明るさを変化させた。光照射しながらセンサに電圧を -5V~5V 印加し、電流値を測定した。これをもとに、図 2(b) にバイアス電圧 5V のときの光強度に対する硫化銀の導電率を示す。また、LED のパルス点灯照射 (1s) に対する出力信号を図 3 に示す。

印加電圧に対する電流の変化はほぼ線形で、照射光強度が大きいほど電流の変化が大きくなる。また、バイアス電圧一定の条件では、照射光強度と導電率は比例関係にある。硫化度合いによる特性の差異という点では、より硫化が進んだ暴露時間 6 時間に比べて 3 時間の方がセンサとしての感度が高いと言える。このことから、光導電センサの機能としての膜の最適条件は、完全な硫化銀ではなく、銀から硫化銀に変化する過程にあることが示唆された。

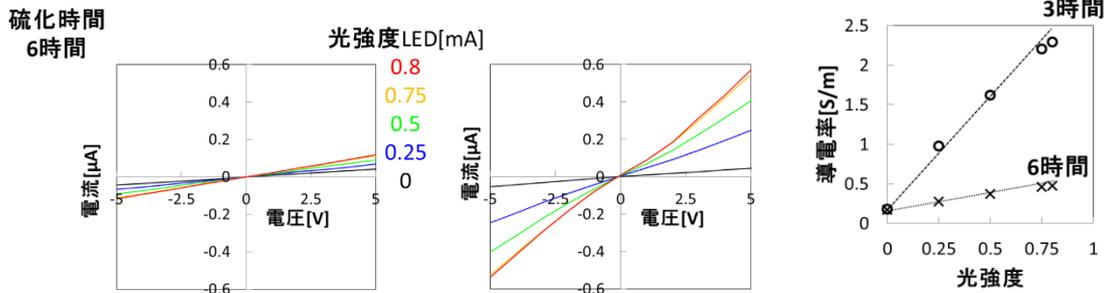


図 2(a) 光照射時の印加電圧に対する電流値の変化 (b) 光強度に対する導電率の変化

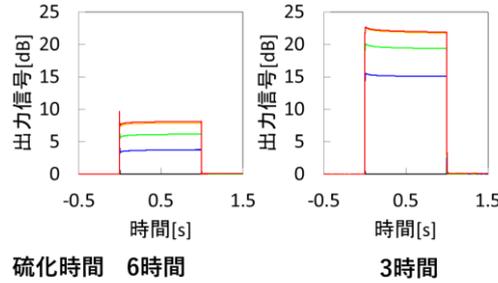
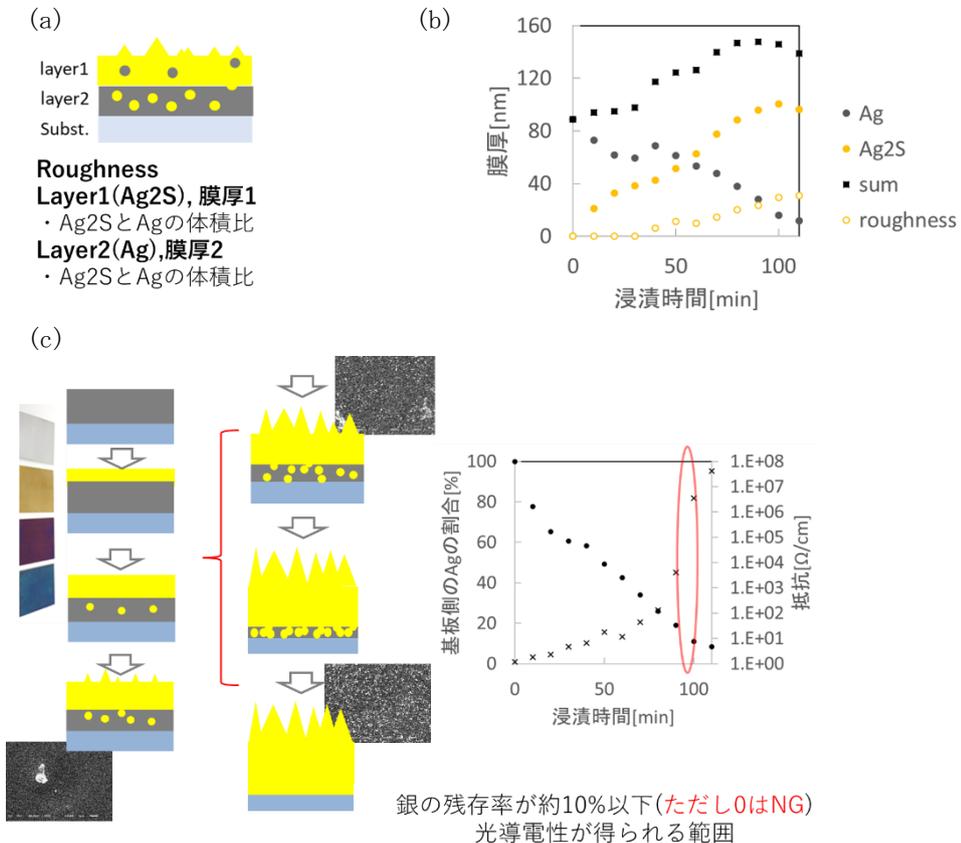


図 3 LED のパルス照射に対する出力信号

光導電センサとして機能する条件を明らかにするために、硫化過程の膜における銀と硫化銀の割合について分光エリプソメータを用いて分析した。解析には基板上に 2 層の膜とラフネス層で構成するモデルを用いた(図 4(a))。ラフネスは空気と 1 層目の物質の体積比が 1:1 となる層、1 層目は硫化銀をベースに銀が分散した層、2 層目は銀をベースに硫化銀が分散した層とした。1 層目と 2 層目にはいずれの有効媒質近似を用いて、2 物質の体積比と各層の膜厚および光学定数を解析パラメータとした。

銀薄膜を硫化カリウム水溶液に浸漬し、浸漬時間に対する膜厚の変化を図 4(b)、浸漬時間に対する 2 層目(基板側の膜)における銀の残存割合と抵抗値、および解析結果をもとにした硫化の進行を示す模式図と表面の SEM 像を図 4(c) に示す。



銀の残存率が約10%以下(ただし0はNG)
光導電性が得られる範囲

図 4 硫化過程における薄膜の光学特性と電気的特性

硫化は上層部から表面は平滑な状態である程度硫化が進んだ後にラフネスが急激に増加する。最表層のラフネスの増加に伴って硫化銀層の膜厚増加は加速し、全体の膜厚の増加量も増す。これに対して、基板側の硫化銀の体積割合は浸漬時間に対して線形に近い状態で減少するが、銀の体積比が20%を下回ると抵抗値が急速に増加した。硫化銀膜の抵抗が $100\ \Omega/\text{cm}$ 以上の条件で光確認できていることから、銀の体積比が約10%以下であることがセンサとしての機能を示す条件の一つと言える。また、膜厚が20nm以下の層において体積比が10%以下で存在する銀は島状となっており、ナノサイズの構造となっている可能性が高い。

以上より、銀の体積が0~10%程度の間には光導電センサの最適条件があると考えられる。しかし、時間に対して急激に変化する特性を利用することは安定したセンサ特性を得る上で好ましくない。そこで、硫化銀に銀ナノ粒子を担持による光導電性の向上を試みた。図3と同様にパルス光を照射したときの応答を図5に示す。銀ナノ粒子の担持により、光電流が増加することを確認した。

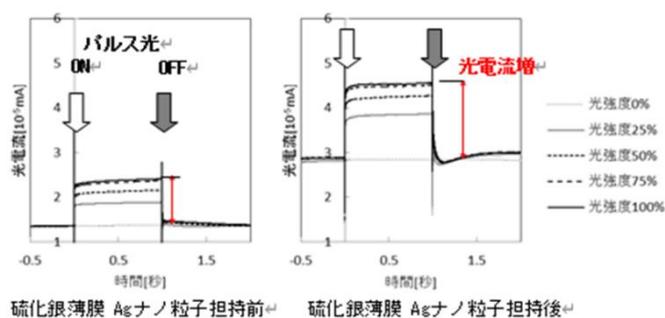


図5 銀ナノ粒子の担持による光電流の増加

本研究期間内に、湿式プロセスにより可視光応答光導電センサを作成し、光導電性を得るためには硫化銀だけでなく銀ナノ構造の存在が必要であることを明らかにした。実験的には体積比として10%以下の銀ナノ構造がある状態で光電流が増加することが分かったが、詳細なメカニズムの解明については今後実施予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 海老澤 瑞枝, 並木宏允, 小川大輔, 磯田和貴
2. 発表標題 硫化銀薄膜の光学定数と光電特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 海老澤瑞枝, 平健吾, 磯田和貴, 山口隆志
2. 発表標題 ウェットプロセスにおける銀ナノ粒子の光学的機能の応用
3. 学会等名 画像関連学会連合会第6回秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------