

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：10106

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630314

研究課題名(和文)有機単分子膜をナノ保護膜として活用した銀薄膜の環境耐性

研究課題名(英文)Environmental stability of Ag thin films with organic nanolayers

研究代表者

川村 みどり(KAWAMURA, MIDORI)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70261401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス基板上にMPTMS単分子膜を極薄銀薄膜の表面のみ、及び表界面層に用いた構造を作製した。その後、試料の環境試験を行った結果、MPTMS表界面試料では、表面粗さの増大を抑制し、電気特性・光学特性の変化を防ぐことができた。有機分子を変化させ、表面層としての効果を検討した結果、アルカンチオール分子の方の効果がより高く、特に、1-DT、1-ODTが優れた特性を示した。最後に、フレキシブル基板への適応のために、PEN基板を用いた場合の有機単分子膜作製プロセスの最適化を行い、エタノール溶媒中での成膜が適していることを見出した。

研究成果の概要(英文)：To improve environmental stability of Ag thin films, we introduced several kinds of organic molecules, such as 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS), 1-dodecanethiol (1-DT), as a surface layer or an interface layer with a glass substrate. The environmental test was carried out at 40 °C and 90 RH% for mainly 7 days. The surface roughness, sheet resistance, and optical transmittance of the Ag films with the organic monolayers showed less change than that of single-layer Ag films. As a result, the organic monolayers protect the Ag thin film. The effect as a surface layer was compared among molecules, and it was found that 1-dodecanethiol (1-DT) and 1-octadodecanethiol (1-ODT) were highly effective. To use a flexible substrate, we have reviewed a process to prepare the monolayer, and we have found ethanol solvent is preferable.

研究分野：薄膜材料工学

キーワード：銀薄膜 有機単分子膜 環境試験 電気抵抗率 表面粗さ 透過率

1. 研究開始当初の背景

(1) 筆者は、優れた諸物性を有する銀の薄膜について、加熱時に生じる凝集を抑制するために、金属ナノレイヤーを銀膜表面や基板との界面に導入すると効果的であるとの知見を得ていた。また、金や銀と強い結合を形成するチオール基を有する 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)の単分子膜を界面層として用いても、銀薄膜と基板の密着性が向上し、膜の形態安定化効果があることを確認した。

(2) 銀薄膜は電気的特性に加えて、高反射率等の優れた光学特性を示すため、ミラーとしての用途に最適である一方で、容易に硫化・酸化するため、腐食耐性の強化が必要である。金属層で保護する方法もあるが、銀の優れた光学特性を失うことになり、好ましくない。MPTMS 単分子膜は、厚さ 1 nm であるが、可視・近赤外領域で高透過率であり、また、チオール基と銀原子の結合形成により銀薄膜のさらなる硫化を防止できる可能性もある。

そこで、本課題においては、銀薄膜の表面に MPTMS を始めとしたチオール基を有する種々の有機分子を用い、その自己集合単分子膜を形成し、その層を銀薄膜の保護層として活用するという考えに至った。

2. 研究の目的

MPTMS を始めとした有機分子の単分子膜を銀薄膜の表面や基板との界面に導入し、表面では保護層として、また界面では密着層としての役割を果たすことができるか検討する。その際、高湿度雰囲気中での環境試験を実施し、その前後での銀薄膜の変化を調査することにより、環境耐性が向上するか否かを明らかにする。さらに、ガラス基板上的銀薄膜のみならず、フレキシブル基板上的銀膜に対しても本有機分子膜を保護層として活用するための、成膜プロセスの検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製方法

銀薄膜の作製には、抵抗加熱真空蒸着装置を使用し、到達真空度を 3.0×10^{-4} Pa 以下とし、種々の洗浄処理を施したガラス基板上に 10nm 蒸着させた。有機分子膜の成膜は、室温で窒素雰囲気下にあるグローブボックス内で、トルエン溶媒を用いて 5mM の溶液を作製し、そこに所定時間(主に 30 分)浸漬して行った。有機分子は、MPTMS の他に、直鎖アルカンチオール分子である、1-プロパンチオール(1-PT)、1-ドデカンチオール(1-DT)、1-オクタデカンチオール(1-ODT)を用いた。また、ガラス基板以外にもフレキシブル基板として、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板も用いて検討を行った。

(2) 試験・評価方法

銀薄膜の膜厚は、蛍光 X 線分析法を用いて確認した。有機単分子膜の成膜状態を確認す

るために、屈折率・膜厚については、エリブソメーターを用いて測定した。また、水接触角測定を行った。溶液への浸漬時間を変化させ、最適成膜プロセスを確認した。

作製した各種銀薄膜試料は温度 40℃、相対湿度 90% の条件に保たれた恒温恒湿器を用いて環境試験を行い、その前後での特性を比較した。

環境試験前後における試料の評価は、四探針法、分光光度計、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、シート抵抗、透過率、表面形態を測定した。

4. 研究成果

(1) 極薄銀薄膜の湿度による影響

銀薄膜を通常の恒温槽(温度 40℃、相対湿度 20%)と高湿度雰囲気での恒温恒湿器(温度 40℃、相対湿度 90%)を用いて 7 日間保持し、その前後での膜の特性変化を調査した。その結果、図 1 に示したように、乾燥雰囲気であっても、表面粗さは、約 2 倍に増大するが、高湿度雰囲気では、より変化が大きい(約 10 倍)ことが確認された。このように粗さが増大すると、電気抵抗測定の結果(図 2)においても同様の変化が認められた。高湿度雰囲気での環境試験では、3 日目以降で測定不能となったのは不連続膜状態になったためであると考えられる。

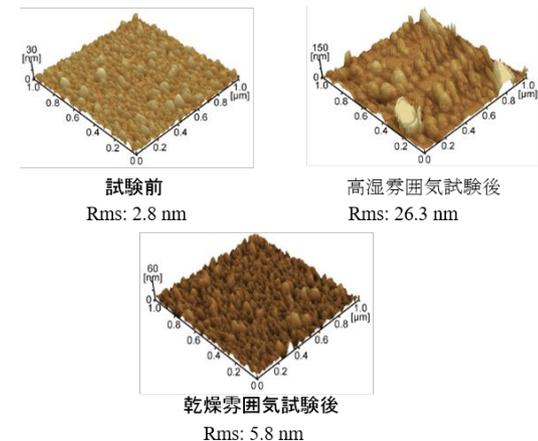


図 1 銀薄膜の試験前後における表面形態変化

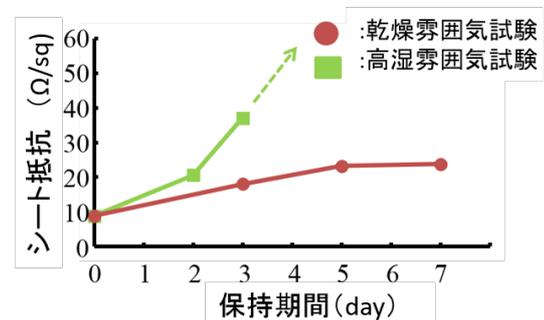


図 2 銀薄膜の試験前後におけるシート抵抗変化

(2) MPTMS 分子膜をナノ保護膜として活用した銀薄膜

ガラス基板上の銀単層膜、MPTMS 単分子膜をガラス基板との界面、及び銀薄膜の表面の両方に導入した試料、また、銀薄膜の表面のみに導入した試料の3者で比較を行った。

環境試験前は、Ag 単層で表面粗さが 2.8nm、MPTMS を表面に導入したもので 1.3nm、表界面に導入したもので 0.8nm であった。したがって、表界面に MPTMS を導入する事で表面粗さを小さくする事ができた。これは、以前明らかにした MPTMS 分子による銀原子の表面拡散抑制効果に起因すると考えられる。一方、環境試験 7 日後の表面粗さは、Ag 単層で 26.3nm、MPTMS を表面に導入したもので 5.0nm、表界面のもので 2.3nm であった。表面のみに MPTMS を導入するよりも、表界面に導入する事で粗さの増大をより抑制できる事がわかった。

表面粗さの変化と対応し、シート抵抗値の変化においても各試料で増大したが、MPTMS を表界面に導入した試料においては、7 日間の試験後も図 3 に示すように測定が可能な範囲に留まっていることが判明した。

以上の結果から、MPTMS を表界面に導入することで Ag 薄膜の特性変化を大幅に抑制できるという知見が得られた。

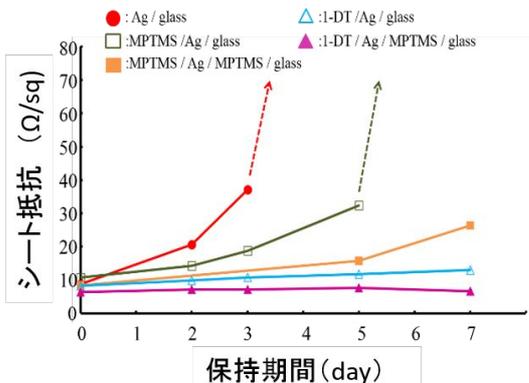


図 3 各種銀薄膜試料の環境試験前後でのシート抵抗変化

(3) 有機分子の違いによる保護膜としての効果の相違

次に、有機分子の違いによる保護膜としての効果を比較した。MPTMS の分子構造から、緻密な分子膜を形成し難いと予想され、保護膜としての効果を向上されるためには直鎖のアルカンチオール類が有望であると考えられる。

表 1 は、ガラス基板上の銀薄膜表面に各種単分子膜を形成した表面の水接触角測定結果である。この結果から、最表面がシラノール基となる MPTMS よりも、メチル基となるアルカンチオール分子膜の方が、接触角が大きい事が確認できた。また、分子長が短い 1-PT では、やや低めの値が得られ、1-DT と 1-ODT

では、違いが認められなかった。高湿度下においては、撥水性が高い表面の方が、水蒸気に耐性があり、有利であると思われる。

表 1 単分子膜保護銀薄膜の水接触角

試料	接触角(°)
MPTMS / Ag / glass	84
1-PT / Ag / glass	100
1-DT / Ag / glass	110
1-ODT / Ag / glass	110

1-DT を表面層とした銀薄膜試料と更に界面に MPTMS 層を導入した試料について、環境試験前後の特性変化を調査した。その結果、既出の図 3 に示したように、表面が MPTMS 分子層で保護された試料とは異なり、7 日後でも全く変化が認められなかった。また、表面が 1-DT 層で MPTMS 界面層も有する試料においては、試験前においてもややシート抵抗が低く、7 日間、変化しないということが判明した。

分光光度計を用いて試料の透過スペクトルを比較した結果を図 4 に示す。7 日間の環境試験により大きく特性が変化した銀単層の試料(左)では、試験前後におけるスペクトル変化が大きいが、変化を抑制できた 1-DT/Ag/MPTMS/glass 試料においては、試験前後における透過スペクトルの変化は認められなかった。

以上の結果から、表面層の有機分子を 1-DT にした場合、より高い保護効果が確認できた。

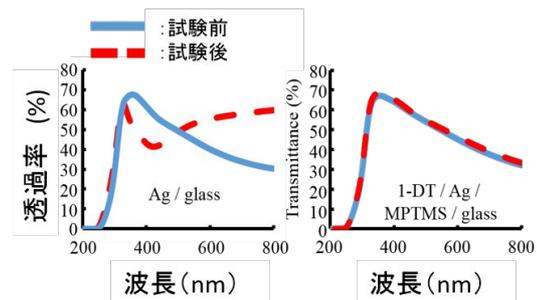


図 4 環境試験前後における試料の透過スペクトル

次に分子長が 1-DT よりも短い 1-PT と、長い 1-ODT との比較を行い、分子長の影響について検討した。表 2 は、試験前後における試料の表面粗さの値と変化量である。7 日間の環境試験による表面粗さの増大は、1-DT と 1-ODT で表面を保護した場合、極めて少ないことが判明した。1-PT を用いた場合は、それよりもやや変化量が大きかった。これは、表 1 に示した表面の撥水性の結果とも対応している。1-DT と 1-ODT の優劣については、変化量の差がどちらも 1nm と小さいため、同等であると考えられる。

次に試料のシート抵抗の変化について、図 5 に示した。表面粗さの変化と対応し、1-PT で保護された試料のみ、環境試験日数と共に

徐々にシート抵抗値が増大していくことが分かる。

表2 環境試験前後での試料の表面粗さ変化

試料	二乗平均粗さ (nm)		変化量
	環境試験前	環境試験7日後	
Ag / glass	2.7(±0.2)	27.0(±0.8)	24.3
MPTMS / Ag / glass	1.7(±0.4)	5.0(±1.0)	3.3
1-PT / Ag / glass	2.1(±0.5)	3.6(±0.4)	1.5
1-DT / Ag / glass	2.4(±0.2)	3.0(±0.3)	0.6
1-ODT / Ag / glass	1.9(±0.5)	2.7(±0.2)	0.8

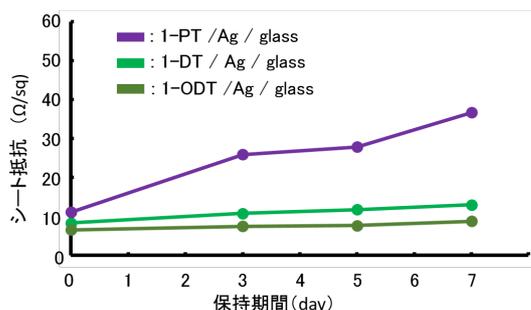


図5 試料のシート抵抗変化

(4) フレキシブル基板への適用を目指した成膜プロセスの検討

ガラス基板以外への銀薄膜の成膜を考えて、代表的なフレキシブル基板である、PENフィルムを用いて、ガラス基板を用いた場合と同じ成膜プロセスが適用可能か検討した。まず、UV/オゾン洗浄による、基板表面粗さの変化を調査したが、特に大きな粗さの変化は認められなかった。

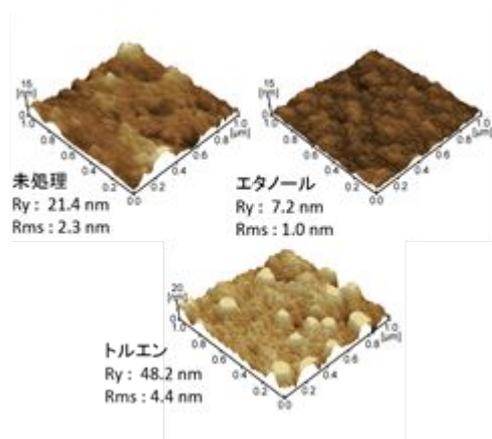


図6 各溶媒に浸漬前後のPEN基板の表面形態

図6は1-DTの溶媒の選択のためPEN基板をエタノールまたはトルエンに30分浸漬を行った前後の表面形態を示している。トルエンに浸漬した試料では平均粗さと最大高さの値はともに未処理の試料より増大している。一方、エタノールに浸漬した試料では粗

さの増大は見られず、未処理の試料と同様に平坦な状態が確認できた。これらの結果より1-DTの溶媒にはエタノールが適している事が確認できた。

次にエタノールを溶媒とした濃度5mMの1-DTを50nmのAg薄膜の表面に浸漬時間を変えて成膜した30分以上の浸漬で、銀薄膜上の分子膜の屈折率、膜厚共に報告例に一致することが確認でき、単分子膜が形成されていると判断できた。

(5) まとめ

以上の検討結果から、以下の結論を得た。分子長が1nm程度の有機分子からなる極薄有機表界面層が、銀薄膜環境耐性を向上させることを確認した。MPTMS分子を用いる場合は、表面のみに導入するよりも、表界面に導入する方が高い効果が認められた。また、有機分子の種類により、その効果に違いが認められた。特に、1-DTや1-ODTを用いた表面層が最も高い保護効果を示した。

フレキシブル基板上の銀薄膜に対して、有機単分子膜を導入する場合は、そのプロセスとして、トルエンの代わりにエタノール溶媒を用いる方が適しているという知見も得られた。

[謝辞]

本研究の遂行にあたり、帝人デュポンフィルム株式会社からPEN基板をご提供頂きました。ここに付記し謝意を表します。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

T. Sasaki, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, "Suppression of property changes in Ag thin films by introducing organic monolayers" Vacuum 121 (2015) 317-319 査読有

doi:10.1016/j.vacuum.2015.03.016

T. Chiba, Y. Kudo, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, "Preparation of an indium zinc oxide-silver-indium zinc oxide multilayer film and its application in organic light-emitting diodes" Vacuum 121 (2015) 320-322 査読有

doi:10.1016/j.vacuum.2015.07.003

M. Kawamura, Y. Ishizuka, S. Yoshida, Y. Abe, and K. H. Kim, "Ag thin film on an organic silane monolayer applied as anode of organic light emitting diode" Thin Solid Films, 532(2013)7-10 査読有

doi:10.1016/j.tsf.2012.10.108

[学会発表](計13件)

佐々木達也、川村みどり、工藤千佳、阿部良夫、木場隆之、金敬鎬、「異なる有機分子膜によるAg薄膜の特性変化の抑制」第76回応用物理学会秋季学術講演会2015.09.13-16、名古屋国際会議場(愛知県名

古屋市)

M. Kawamura, C. Kudo, T. Sasaki, Y. Abe,
K.H. Kim, and T. Kiba, " Improved stability
of Ag thin films due to several organic
surface monolayers "

AVS 62nd International Symposium &
Exhibition, San Jose convention center,
San Jose(USA), 2015.10.18-23

川村みどり

「表界面ナノレイヤーを活用した高安定性
銀薄膜」イノベーション Japan2015

2015.8.27-28 東京ビッグサイト（東京都江
東区）

川村みどり

「ナノ表界面層の導入による銀薄膜の耐久
性向上」2015年度 第1回 光学薄膜研究会

2015.4.20 機械振興会館（東京都港区）

T. Sasaki, M. Kawamura, Y. Abe, and K.
H. Kim, " Suppression of property changes
in Ag thin films by introducing organic
monolayers "

7th Vacuum and Surface Science Conference
of Asia and Australia (VASSCAA-7)2014.10.
5-9, Hsinchu, (Taiwan)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/~kawamura/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

川村 みどり (KAWAMURA, Midori)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70261401

(2)研究分担者

阿部 良夫 (ABE, Yoshio)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：20261399