

氏 名	HISHIMONE PHILIPUS NGHILUKUNANYE
学 位 の 種 類	博士(工学)
学 位 記 番 号	博甲 第153号
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項
学位授与年月日	平成31年3月31日
学 位 論 文 題 目	The Spray Method for Fabrication of Functional Thin Films by Designed Molecular Precursors in Aqueous Solutions 分子プレカーサー水溶液を用いたスプレー法による機能性薄膜形成
論 文 審 査 委 員	主査 佐藤 光 史 副査 大倉 利 典 阿 相 英 孝 工 藤 一 秋 (東京大学)

論文要旨

本研究は、金属錯体を設計したプレカーサー水溶液をスプレー法で石英ガラス基板上へ塗布し、金属銅 (Cu) とコバルト酸リチウム (LCO) 薄膜の形成を達成した。薄膜は、マイクロメートル以下の厚さからなり、電気的、磁氣的、光学的機能などの多様な機能を材料表面に付与できる。要するに、バルクの機能をナノレベルで置き換えることが可能である。このような機能性薄膜は、現代的なニーズを満たしつつ、未来世代のニーズをも満足させられる開発 (持続可能な開発) にとって、省資源、省エネルギーなど環境の観点からも非常に重要な点である。機能性薄膜の形成法は、気相の原料と基板を反応させる気相法と、液相の原料と基板を反応させる液相法に大別できる。これまで半導体産業での成膜は、主に前者が担ってきた。一般に、原料が溶解した溶液を用いる液相法は、原料自体を気相状態にする気相法に比べて、エネルギー効率がより高い。このような観点から、気相法に匹敵する機能性薄膜形成法とその応用が望まれている。

私たちの研究室で開発した分子プレカーサー法 (MPM) は、金属錯体が溶解したプレカーサー溶液を塗布、熱処理して金属や金属酸化物、リン酸化合物の薄膜を形成する方法である。プレカーサー溶液は、優れた安定性、均一性、塗布性、混和性等のような多くの実用的な利点をもつ。耐熱性の基板にプレカーサー溶液を塗布、乾燥したプレカーサー膜を熱処理で機能性薄膜を形成する。MPMは、プレカーサー溶液中の金属錯体の設計を基盤としており、安定性、均一性、混和性、塗布性の高さなどにおいて実用的な利点をもつ。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) やニトリロ三酢酸 (NTA) などの汎用的配位子を用いた安定な金属錯体と、適切なアルキルアミン

を酸塩基反応によって反応させると、多種類の溶媒に溶解する組成物が得られる。さらに質の高いプレカーサー膜が、多様な塗布方法でプレカーサー溶液から形成できる。金属錯体を含むプレカーサー膜は、ゾルゲル法における有機無機ポリマーと同様に、非晶質 (アモルファス) の必要がある。さもなければ、熱処理後に基板上で均一な目的膜は生成しない。このように、用いるアルキルアミン中のアルキル基は、多様な溶媒への可溶性のみならず、プレカーサー膜成分のアモルファス化にも重要な役割を果たしている。これまでにスピコート法でプレカーサー溶液を塗布し、様々な金属酸化物、リン酸化合物、金属薄膜の形成を報告してきた。もちろん、本研究で対象としている LCO 薄膜や Cu 薄膜の形成も報告した。しかし、これまでに分子プレカーサー水溶液を調製して、スプレー法によるリン酸化合物の報告はあるが、金属酸化物と金属薄膜を形成した例が無い。また、スピコート法で塗布する場合は、一般的に揮発性有機化合物 (VOCs) を溶媒とするのが塗布性の観点から適当である。しかし、工業的には、引火の危険性や人間の健康と生態系に悪影響を与えることから、VOCs フリーの溶媒が望まれる。

現在、スプレー噴霧技術は、工業的な塗装で多く用いられる。これはシンプルなプロセスであり、スピコート法といった塗布方法と比較してロールツーロールやハイスループットプロセスなど膜の大量形成が可能な点や材料損失が少ないという長所があげられる。

これらの背景から、本研究では、金属錯体を設計した新たなプレカーサー水溶液を調製し、その水溶液をスプレー法で石英ガラス基板に塗布し機能性薄膜を形成することを目的とした。具体的には、金属錯体を設計し、石英ガラス基板に良く密着した Cu 薄膜の形成やスピン

コート法では形成できなかった石英ガラス基板上への LCO 薄膜の形成をスプレー法で試みた。

第1章 背景

第1章では、薄膜についての背景を述べた。特に、銅薄膜と層状構造の LCO 薄膜について記載した。この章では、様々な薄膜形成法についても述べ、それらの原理を詳細に解説した。また、スプレー法の理論と実用性について記載した。最後に、研究の目的を述べた。

第2章 実験方法

本実験で用いた方法に関して記載した。本研究で使用した試薬リスト、プレカーサー水溶液の調製方法や形成した薄膜測定方法、また測定装置の測定原理についても述べた。

第3章 銅プレカーサー水溶液の調製と銅薄膜形成

新たに調製した銅プレカーサー水溶液をスプレー法で塗布してプレカーサー膜を形成した。具体的には、先に $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})]$ 錯体を含む水溶液 (S_{edta}) を調製し、スプレー法で塗布した。形成したプレカーサー膜は、アモルファスだった。その膜を熱処理したところ、銅に結晶化した。その膜の電気抵抗率は、 $10^6 \Omega\text{cm}$ 以上だった。電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) から、形成した薄膜は、不連続膜だった。プレカーサー水溶液中の錯体を設計し、新たにギ酸銅とアンモニアを反応させた水溶液 (S_{form}) を調製した。 S_{edta} に対して S_{form} の物質質量を変えて混合水溶液を調製した。 S_{form} の物質質量を増やした水溶液をスプレー法で塗布したプレカーサー膜は、酸化銅 (I) に結晶化した。 $S_{\text{edta}} : S_{\text{form}}$ の比が 1 : 4 となるプレカーサー水溶液 (S_{mix}) を用いて形成した場合、最も薄膜形成の再現性が高かった。この水溶液をスプレー法で塗布したプレカーサー膜を 180°C の石英ガラス基板上に空气中で塗布してプレカーサー膜を形成した。形成したプレカーサー膜を Ar 雰囲気中 350°C で熱処理後、膜表面をガラスでカバーして Ar 雰囲気中 400°C でさらに熱処理した。得られた薄膜の XRD パターンは、Cu のピークに帰属できた。膜厚は 100 nm で、ガラス基板に対する密着性と電気抵抗率は、それぞれ $37 (7) \text{ MPa}$ と $3.8 (6) \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ だった。AFM と FE-SEM 像から、形成した膜の平均表面粗さが 11 nm で、粒子がよく結合した連続膜だった。得られた薄膜の反射率は、遠赤外域で 90% 以上を示した。オージェ電子分光法 (AES) から、得られた薄膜は、中性炭素原子が均一に膜全体に分布していた。

第4章 LiCoO_2 プレカーサー水溶液の調製と石英ガラス基板上への層状構造 LiCoO_2 薄膜の形成

スプレー法で形成した層状構造 LCO 薄膜について詳細に述べる。アンモニア水に酢酸リチウムと酢酸コバルトを加えた LCO プレカーサー水溶液を調製した。LCO プレカーサー水溶液及び LCO プレカーサーエタノール溶液の紫外可視分光法 (UV-Vis) から、溶液中で Co^{2+} の錯体を形成したと考えられた。その水溶液を 180°C の石英ガラス基板上へスプレー法で塗布して、プレカーサー膜を形成した。形成したプレカーサー膜を 500°C の空气中で 0.5 時間熱処理した。また、形成した膜上に酢酸リチウムと酢酸コバルトを含んでいるエタノール溶液をスピコート法で塗布し、 500°C の空气中で 0.5 時間熱処理した。得られた薄膜の XRD パターンは、層状構造の LiCoO_2 のピークを示した。ラマン分光測定より、形成した薄膜は、スピネル構造の Co_3O_4 を 5 mol% 含む LiCoO_2 だった。FE-SEM より、形成した薄膜の膜厚は、 $0.21 \mu\text{m}$ だった。形成した薄膜のホール効果測定から、電気抵抗率、キャリア濃度とキャリア移動度は、 $35 (2) \Omega\text{cm}$ 、 $8 (2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 (1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ だった。また、石英ガラス基板上へスピコート法で塗布・形成した薄膜の XRD パターンは、酸化コバルト (Co_3O_4) の単一相を示した。これらの結果から、石英ガラス基板への LCO 薄膜の形成は、スピコート法とスプレー法で明確だった。これらは、スプレー法による成膜メカニズムに起因していると考えられる。

第5章 MWCNT/Cu プレカーサー水溶液の調製と MWCNT/Cu 複合薄膜の形成

MWCNT/Cu 複合薄膜の形成についてまとめた。市販の水分散多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とギ酸銅四水和物と EDTA を配位子とする銅 (II) 錯体を混合したアンモニア水溶液を調製した。その水溶液を 180°C の石英ガラス基板へスプレー法で塗布して、プレカーサー膜を形成した。形成したプレカーサー膜を Ar 雰囲気中 350°C で熱処理後、膜表面をガラスでカバーして Ar 雰囲気中 400°C でさらに熱処理した。

得られた薄膜の結晶構造は、銅だった。MWCNT と Cu の混合状態を FE-SEM 像で確認した。MWCNT を 10 vol% 含む銅プレカーサー水溶液をスプレー法で塗布、熱処理した膜の膜厚は 110 nm だった。この膜の密着強度と電気抵抗率は、それぞれ $21 (7) \text{ MPa}$ と $4.8 (1) \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ だった。この複合薄膜は、遠赤外域で 70% 以上の反射率を示した。

第6章 まとめ

本研究は、スプレー法を用いて形成したプレカーサー膜を熱処理し、機能性薄膜を形成した。先に、プレカーサー水溶液中の銅錯体の設計で高導電性かつ高密着な薄膜を容易に形成できた。この方法は、高品質の銅薄膜を簡便かつ費用対効果が高い薄膜形成法で、工業的にも有用であると考えられる。液相法による石英ガラス基板への層状構造LCOの薄膜の形成は、この研究で初めて成し遂げられた。Li⁺イオン、Co²⁺イオンとアンモニアとの反応で形成した錯体を含むプレカーサー水溶液は、スプレー法による塗布が可能だった。層状構造のLCO薄膜を500℃という熱処理温度で形成できるだけでなく、石英ガラス基板にも形成できた。水溶液は、工業において安全性の高さで大きな利点がある。これらの主要な結果からの結論の要約は、第6章で述べる。さらに銅、LCOおよびMWCNT / Cu 薄膜形成の今後の研究に関し

て提言する。

Publications from the major results

1. Philipus N. Hishimone, Hiroki Nagai, Masato Morita, Tetsuo Sakamoto and Mitsunobu Sato, "Highly-Conductive and Well-Adhered Cu Thin Film Fabricated on Quartz Glass by Heat Treatment of a Precursor Film Obtained Via Spray-Coating of an Aqueous Solution Involving Cu(II) Complexes.", *Coatings*, **8(10)**, 352 (2018).
2. Philipus N. Hishimone, Kenta Watarai, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato, "Thin Film Fabrication and Characterization of a Layered-rock-salt LiCoO₂ on a Quartz Glass Spray-coated with an Aqueous Ammonia Solution Involving Metal Acetates.", Manuscript submitted to *Coatings*, **9(2)**, 97 (2019).

論文審査要旨

本論文は、スプレー法によるコーティングに適した金属錯体を含む水溶液を開発し、ガラス基板上に塗布・熱処理して、よく密着した高導電性の銅薄膜や、液相法で初めて非晶質基板上に層状結晶構造をもつp型半導体のコバルト酸リチウム薄膜を形成し、それらの機能に関する研究成果を全6章にまとめたものである。

対象とした銅やレアメタルのコバルトは、同氏出身のナミビア国で豊富に産出する金属である。これら金属を原料として、高真空や大型装置を使わない液相法での成膜によって、薄膜などに加工した高付加価値工業品を開発することは重要である。液相法の一つである分子プレカーサー法は、安定な金属錯体のアルキルアンモニウム塩を含むエタノール溶液を塗布溶液としてきたが、揮発性有機化学物を含まない水溶液の調製も可能である。本研究では、分子プレカーサー水溶液を新たに開発し、液相法で用いる塗布法の中でも極めて簡便なスプレー法によって、これまで報告例のなかった金属膜と金属酸化物薄膜形成を達成した。第一章では、広く利用・研究されている他の薄膜形成法と本論文で用いた分子プレカーサーのスプレー法を対比し、工業的に利用価値が高く、簡便な薄膜形成法の特徴を明らかにした。このような背

景から実験に用いた試薬、形成した薄膜の分析装置や原理を第二章にまとめている。

第三章では、新たに開発した銅プレカーサー水溶液を用いて、スプレー塗布による銅薄膜形成を検討した。水溶液の調製に当たっては、銅(II)のEDTA錯体とギ酸銅(II)の適切な比を検討し、アンモニアを反応させて錯体水溶液を得た。この水溶液を空气中でスプレー塗布するための最適な条件を探索し、180℃の石英ガラス基板上にプレカーサー膜を形成した。形成したプレカーサー膜をAr雰囲気中350℃で熱処理後、膜表面をガラスで覆ってAr雰囲気中400℃でさらに熱処理した薄膜のXRDパターンによって、一般に副生し易い他の結晶質を含まない銅のみであることを証明した。また、膜厚は100 nmで平均表面粗さが11 nmの粒子がよく連結していることをAFMとFE-SEMで明らかにした。膜の電気抵抗率は $3.8(6) \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ で、ガラス基板に対する密着性が37(7) MPaといずれも優れており、さらに光反射率が遠赤外域で90%以上に達する熱線反射能を持つことを見出した。このように、新たに調製した銅プレカーサー水溶液を用いて、気相法による銅薄膜と同等な高い導電性と密着性を合わせもつ実用性のある銅薄膜形成法を開発した。工業的にも適用可能な簡便な形成法であり、薄膜電極や太陽光集熱器などへの応用が期待される。