

液相での鉄の酸化析出プロセスを用いた Fe_3O_4 の フロー型製膜による高品質化に向けた取り組み

日大生産工(院) ○高橋 涼

日大生産工 森 健太郎 大坂 直樹 山根 庸平

1. 緒言

遷移金属酸化物薄膜は太陽電池やトランジスタなど幅広い用途で扱われている。その中でも Fe_3O_4 (マグネタイト) 薄膜は高い磁気特性や耐食性、低コストなどのメリットから二次電池の電極やセンサーとして近年盛んに研究されている。

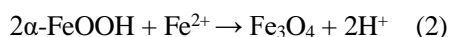
高品質な Fe_3O_4 薄膜の析出方法としてパルスレーザー蒸着やスパッタリングなどの気相成長法が挙げられる。しかしこれらには高温や高真空が必要となるため、高コストという点や、大面積化が困難であるという点、基板の選択幅が狭いという欠点がある。一方、液相成長法は品質では気相成長法に劣るが 100°C 以下の低温で低コストに合成することが可能である。また、厳しい条件を必要としないためポリマーや有機素材などの耐熱性の低い基板に対して製膜が可能であり、大面積化も比較的容易である。

当研究室では Fig.1 に示すファインチャンネル (狭い空間) 環境を利用したフロー型成膜装置を作製している。

Fig.1 (a) は成膜部の断面図であり、銅板をヒーターで加熱することで基板温度を上昇させている。Fig.1 (b) は (a) の PTFE 部の断面図であり、成膜時は矢印の順に溶液を流している。フロー型製膜の利点は常に新鮮な溶液を流せるため、薄膜への副生成物の付着を抑制できる点である。また、ファインチャンネル環境を利用することで反応性を向上させ、短時間での製膜や精密な温度コントロールが可能である。そのため緻密な薄膜の作製が期待できる。

本研究では液相成長法の中でも過去に報告のある酸化還元法による Fe_3O_4 の製膜に注目している。斎藤らは Fe^{3+} の過飽和度を低くし、析出速度を抑えることで、不均一核発生による基板上への製膜を行っていた。

一般に Fe^{2+} 化合物は Fe^{3+} 化合物に比べて溶解度が高く、沈殿しにくいといわれている。Step.1 ではそれを利用し、酸化剤を含む Fe^{2+} 溶液中で $\alpha\text{-FeOOH}$ を製膜する。Step.2 では製膜した $\alpha\text{-FeOOH}$ を Fe^{2+} 溶液中に浸し、熱処理を行うことで Fe_3O_4 薄膜が合成される。反応式は以下の式(1), (2)に示す。



しかし実際に報告を参考に製膜を行うと結晶性が悪く配向性が表れなかった。さらに、2Stepで行っているため膜厚が厚いと $\alpha\text{-FeOOH}$ から Fe_3O_4 への変化が均一に起こらず、 Fe_3O_4 を単層で得られなかった。

そこで2Stepではなく1Stepで Fe_3O_4 を合成できる化学共沈法に注目した^{2),3)}。この液相成長法は $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ を含む溶液中の pH を上げることで Fe_3O_4 を合成する手法である。化学共沈法では一般にバルクとして目的物を沈殿させることが多いが、本研究では酸化還元法と同様に不均一核発生を利用し、製膜を目指した。析出速

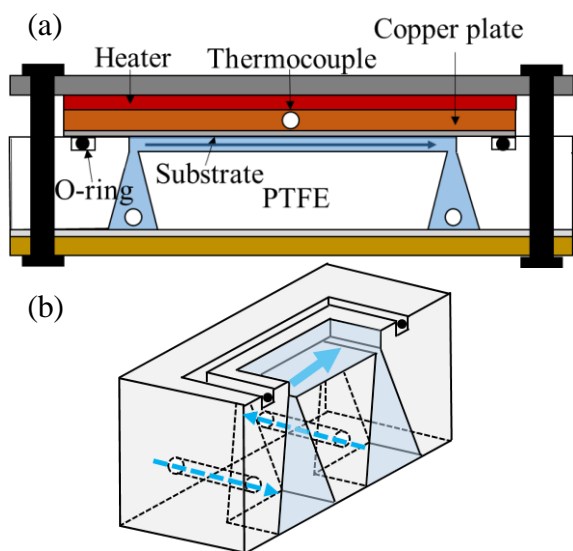


Fig.1 (a):製膜部の断面図, (b):筐体部の断面図

Efforts to improve the quality Fe_3O_4 thin films through the Oxidation Precipitation process in the liquid phase using flow type film deposition

Ryo TAKAHASHI, Kentaro MORI,
Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

度を制御するにあたり、 Fe^{2+} の濃度や反応温度、pH条件を変化させた。成膜部で優先的に析出させるために尿素分解反応を利用し、成膜部でpHが上昇するようにした。本研究では化学共沈法をフロー型製膜装置に適用し、最適条件を見つけ出すことで、ソフトな環境で高品質な Fe_3O_4 薄膜を作製することを目的とする。

2. 実験操作

塩化第一鉄，塩化第二鉄，尿素を，窒素ガスを流通させて脱気した純水 50 ml に溶解した。溶液に酢酸ナトリウムを加えて pH を調整した。溶液を成膜装置に 10~50 ml/h で 10 mL 流し込んだ。基板を 70~100 °C に加熱することで基板上に Fe_3O_4 を製膜した。基板はエタノールで脱脂し，5 分間超音波洗浄を行ったガラス基板を使用した。

得られた薄膜は X 線回折(XRD)により同定を行った。4 つのサンプルの製膜条件を Table.1 に示す。

Table.1 各サンプルの製膜条件

	総Fe濃度[M] ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:1$)	流速 [mL/h]
sample1	0.024	20
sample2	0.024	40
sample3	0.048	40
sample4	0.036	20

3. 実験結果及び考察

各サンプルの画像，XRD結果をFig.3, Fig.4に示す。

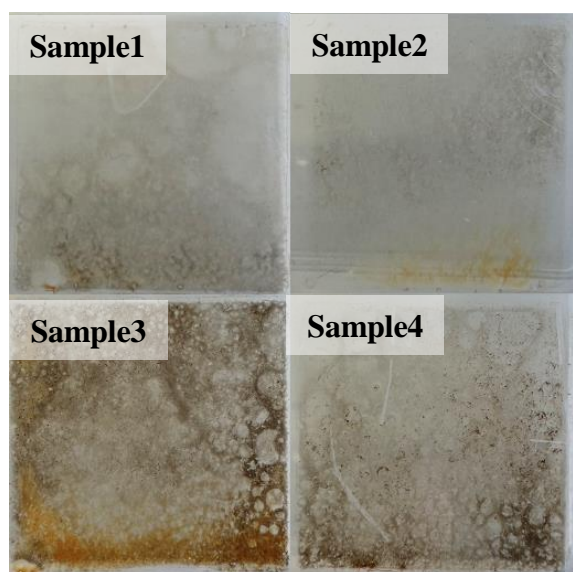


Fig.3 薄膜画像
(溶液を画像下部から上部へ流した)

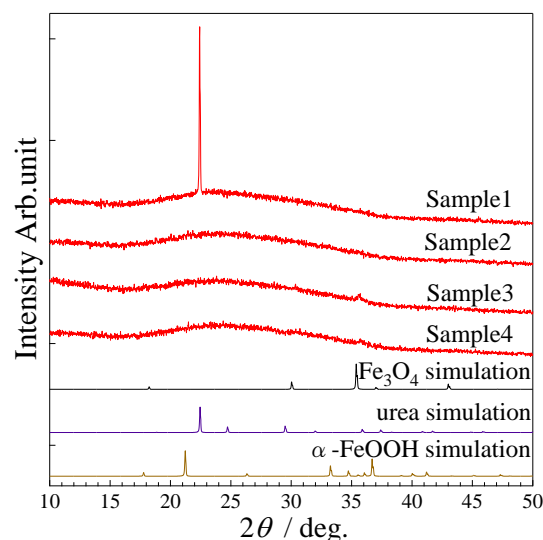


Fig.4 XRD測定結果

成膜画像から各サンプルに黒色の膜が出来ていることが確認された。Sample3, 4は色が濃い部分と薄い部分で大きく差があり，Sample 1, 2と比較して均一に成膜されなかった。Sample 2, 3に茶色い部分が存在するが，これは流速が速いため溶液温度が上がりきらず，酸水酸化鉄が製膜されたからだと考えられる。XRD結果から Fe_3O_4 と一致するピークはSample3, 4から確認された。Sample1にピークがないのに対してSample4にピークが表れたため濃度が高い方が，製膜量が多いと考えられる。また，Sample1には尿素とパターンが一致するピークが配向性を持ち，強度も強く表れた。

4. まとめ

化学共沈法をフロー型製膜装置に適用し，マグネタイトを製膜することはできたが，配向性，結晶性に優れた高品質な膜を作製することはできなかった。

【参考文献】

- 1) Saito, Y, Kaga, K, Tsutsumida, M, Unuma, H, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1202-1203
- 2) Mascolo, M.C, Pei, Y, Ring, T.A, *Materials* **2013**, 6, 5549-5567.
- 3) 松田 恵三, 香山 勲, *Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 23-27