

## フロー型環境を利用したアンモニア水溶液中からの 金属水酸化物薄膜の作成

日大生産工 (院) ○土屋 滯央

日大生産工 森 健太郎・大坂 直樹・山根 庸平

### 1. 緒言

金属酸化物薄膜は様々な分野で需要が高まっており、身の回りの様々なものに使われている。そのため幅広い用途に用いられ、材料の化学、物理的、熱的など様々な安定性が求められる。しかし、高品質の薄膜を作成するには高いコストがかかってしまうということである。

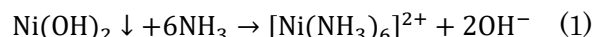
薄膜の成膜方法は気相成膜法と液相成膜法の2種類が存在する。気相成膜法のメリットは高品質な膜が作りやすい点と成膜速度が液相成膜法に比べて速い点がある。だが真空状態で成膜を行うため大型の装置が必要となり、高コストがかかってしまう、また有毒な原料気体を使用しているため環境に負荷がかかるなどのデメリットが存在する。一方、液相成膜法は、簡易な装置での成膜が可能であるため低コストで行え、有毒な原料気体を使用しないため環境に負荷がかからないメリットがあるが、気相法に比べて薄膜の品質が低下してしまう、物質の適応範囲が狭いなどといったデメリットがある。

当研究室では、液相成膜に着目し薄膜のコストと品質の両立および適応範囲を広げることを目指している。

液相成膜には大きく分けてバッチ式とフロー式が存在する。バッチ式はビーカー内の前駆体溶液に基板を浸し加熱することで成膜を行う方法である。実験操作は簡易的だが時間がたつにつれて前駆体濃度が小さくなってしまいうなど成膜条件を精密に制御できないため高品位な薄膜を作成するのが困難である。一方、フロー式は基板上に前駆体溶液を流しながら行う成膜方法である。常に濃度一定の溶液が流れるため、バッチに比べ反応効率は高いが、流量や流速といった条件項目が多いため、各条件の適切な設定が難しいといった特徴がある。

K.W Chae<sup>2)</sup>は、バッチ式にてZnO薄膜の成膜に関する論文でpHの温度依存性を利用することによる結晶析出の制御を報告している。こ

こでの結晶の析出原理は、溶液の温度が低下するとpHが上昇する性質を利用し、水酸化物が析出すると同時に脱水反応によりZnO結晶が析出する仕組みである。また、U.M Patil<sup>3)</sup>は、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を含むpHを12に調整したアンモニア水溶液を昇温させることでNi(OH)<sub>2</sub>薄膜の成膜が出来たことを報告している<sup>3)</sup>。Ni(OH)<sub>2</sub>が析出するまでの仕組みを(1)式で説明される。



pHが12の場合、溶液内は強塩基環境ではNiは錯体イオン[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の状態では溶解している。この溶液を加熱するとpHが下がり(1)式が逆方向に進行することで50～60℃にかけてNi(OH)<sub>2</sub>膜の析出量が増加する。一方、70℃以上ではNi(OH)<sub>2</sub>の析出は見られなくなることが報告されている。

私はこれらの報告をもとにpHの温度依存性に着目し、Ni(OH)<sub>2</sub>に対し追実験をおこなうと共にpHの温度依存性を確認するための確認実験とフロー型成膜環境を利用したより良い膜を作るための条件探索を行った。

### 2. 成膜装置の詳細

フロー型成膜装置にはファインチャネル構造が組み込まれている。これは基板部分と筐体の間にある1 mmの空間のことを指しており、この空間に前駆体溶液を流して成膜を行う。ファインチャネル構造のメリットには精密な温度制御が可能であること、流れる溶液の濃度が一定であるため反応効率が向上すること、前駆体溶液が空气中に触れないため実験中にゴミが入らず新鮮な溶液での成膜が可能などがある。

---

Preparation of Metal Hydroxide Thin Films from Aqueous Ammonia Solutions  
Using a Flow-Type Environment

Reo TSUCHIYA, Kentarou MORI, Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

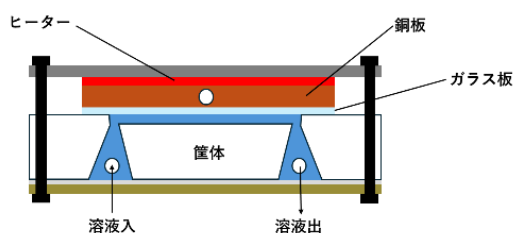


Fig.1 成膜部筐体の断面図

成膜部の筐体の断面図をFig.1に示す、シリンジポンプを使用し、前駆体溶液を成膜部に送液することで筐体の下部に溶液がたまり、ファインチャンネルに流れ出すことでゆっくり加熱して成膜を行い、余分な溶液は筐体の外へ排出される。

前駆体溶液は10mlのシリンジ2本を使用しシリンジポンプにて成膜部へ送液した。熱源にはラバーヒーターを用い出力装置で加熱し、ヒーターから銅板に伝わった熱は温度コントローラーを用いて温度制御を行った。

### 3. 実験操作および評価

まずはバッチ式にて実験を行った。Ni源も塩基源も論文と同じ硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、 $\text{NH}_3$ をそれぞれ用いた。基板温度は60℃、50℃、70℃に設定した。ビーカーは100mLビーカーを使用し、基板はFTOガラス基板(30×30mm)を使用した。

フロー型成膜装置にて行った実験の条件をTable.1に示す。成膜時間や流速は研究室の過去のデータ<sup>4)</sup>を参考にし、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 濃度や前駆体溶液のpHは論文の値<sup>3)</sup>を参考にした。温度範囲はフロー型成膜での適切な温度範囲を模索するため50～110℃で行った。基板はバッチ式と同様にFTOガラス基板(30×30mm)を使用した。

評価方法はXRDを使用し結晶相の同定、結晶性、配向性などを評価した。

Table.1 成膜実験の条件

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 濃度(mol/L)	0.1
温度(℃)	50～110
原料pH	12
時間(min)	60
流速(mL/h)	10

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 pHの温度依存性の確認実験

K.W Chaeら<sup>2)</sup>から報告されていたpHの温度依存性の性質を確かめるためにアンモニア

水溶液を加熱し、温度によるpHの変化を確認した。その結果をFig.2に示す。

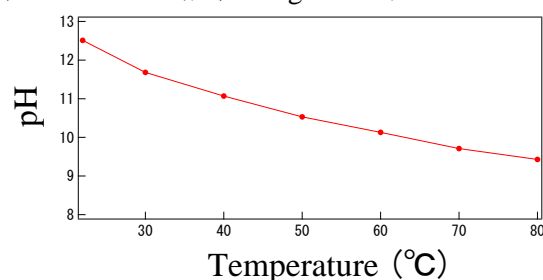


Fig.2 pHの温度依存性

報告された論文と今回の確認実験から、pHは温度が上がると減少し、温度が下がると上昇する性質があることを再確認できた。

#### 4.2 バッチ式の結果

Fig.3にバッチ式で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の写真を、Fig.4にXRD結果を示す。報告された論文通り追実験を行った結果、60℃で成膜された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の膜厚が一番厚いことが分かった。50℃ではわずかではあるが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜を視認することが出来た。また70℃では写真からもXRDからも確認は出来なかった。Fig.4からは60℃で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の方が001方向に優先的に配向していることが確認できた。これらの結果からpHが12の場合60℃の環境が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜を成膜するのに一番適していることが分かった。

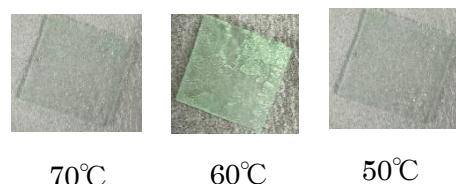


Fig.3 バッチ式で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜

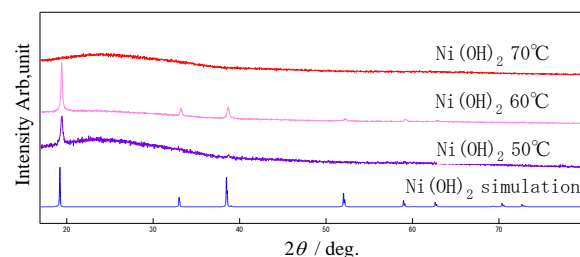


Fig.4 バッチのXRD結果

#### 4.3 フロー型成膜装置を用いた結果

Fig.5にフロー型で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜を示す。今回の実験では90℃、100℃、110℃での成膜に成功した。またバッチ式で行った $\text{Ni}(\text{OH})_2$

膜よりもフロー型で成膜したものの方が膜厚も膜質も高いものが出来た。バッチ式の時よりも高温でないと成膜が出来なかった原因としてはラバーヒーターとファインチャンネル内の溶液の間に銅板とガラス板があるため熱が伝わりづらいと予測できる。

Fig.6にフロー型で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜のXRDを示す。90, 100, 110℃の成膜温度で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のピークを確認することが出来た。特に100℃の時は001ピーク強度が大きく配向性の高い薄膜を得ることが出来た。今回の場合pH=12の条件では100℃だと加熱される過程で前駆体のpHが徐々に下がっていき配向性の高い $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶が析出しやすい環境になったと推測される。ここで、金属酸化物や水酸化金属薄膜は成膜温度が高温域ほど結晶性が高くなるが、今回は最も温度の高い110℃で成膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜は結晶性が高いものではなかった。この現象の原因としてより高温で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が溶解した、もしくは脱水反応が起きている可能性が考えられる。

今回はバッチ式とフロー型成膜装置を用いて実験を行ったが、フロー型成膜装置で作製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の方が膜厚・配向性共に優れていることが分かった。この結果になった理由として考えられるのはフロー型成膜は溶液の流れが一定であり基板上に局所的に成膜できることや、溶液濃度が一定であるため反応効率が高いことが挙げられる。

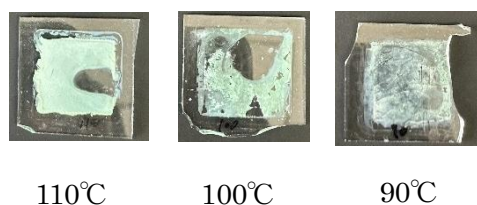


Fig.5 フロー式で成膜した  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  膜

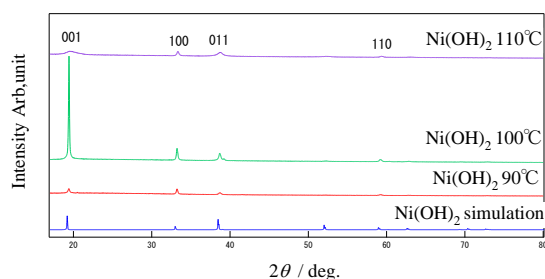


Fig.6 フローの XRD 結果

## 5. まとめ

今回の目的であるpHの温度依存性を利用し、錯体を含む前駆体溶液から $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の作成

に成功した。また論文で報告されたバッチ式による再現実験よりもフロー型成膜装置にて成膜された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の方が膜が厚く、優先配向された結晶性の高い薄膜を作成することが出来た。

今後は、初期pHを成膜温度にて下げることで系の適切な析出pHを調査し高品位薄膜の作成が可能な条件の模索を行っていきたい。また、120℃以上での $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の作成することは可能なのか、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜を焼成することで、結晶性にどのような影響を及ぼすのか検証していきたい。

また、このシンプルなプロセスと液相成膜法を利用することで他の系への適応範囲の拡大を目指す。

## 参考文献

- 1) 長谷川太郎, 日本大学大学院生産工学研究科 修士論文, (2021), 1.
- 2) K.W Chae, Q Zhang, J.S Kim, Y.H Jeom g, G Cao, *Beilstein J. Nanotechnol*, **1**, (2010)128–134.
- 3) U.M Patil, R.R Salunkhe, K.V Gurav, C. D Lokhande, *Appl. Surf. Sci*, **255**, (2008), 2603–2607.
- 4) 大林真斗, 日本大学大学院生産工学研究科 修士論文, (2024), 23.