

Ag 合金透明導電膜の下地酸化物層による 耐塩水性発現メカニズムの解析

Analysis on Effects of Underlayer on Corrosion Resistance of Ag-based Transparent Conductive Film in Chloride Solution

三菱マテリアル(株) 中央研究所, °大谷 智博, 歳森 悠人, 野中 荘平

Mitsubishi Materials Corp. Central Research Institute,

°Tomohiro Otani, Yuto Toshimori, Sohei Nonaka

E-mail: tootani@mmc.co.jp

背景

高い電気伝導性、屈曲性を備えた透明導電膜として、膜厚数 nm の Ag 合金薄膜とその上下を ITO 薄膜でサンドイッチした積層構造の応用が期待されている¹。しかし、Ag 合金が環境中の塩化物イオンと反応し、凝集して膜表面に斑点状の欠陥が発生する課題がある。本研究では積層膜の下地層酸化物が Ag 合金の耐塩水性に及ぼす影響を解析し、下地層組成最適化の指針を検討した。

実験方法

ガラス基板上にマグネトロンスパッタリングにより下地層酸化物 (40 nm)、Ag 合金 (8 nm)、ITO (40 nm) を順に成膜して積層構造を形成した。下地層酸化物の種類、成膜条件を変化させた積層膜を 5.0% NaCl 水溶液に 24h 浸漬し、斑点欠陥の顕微鏡観察及び可視光透過率測定から耐塩水性を評価した。耐塩水性発現の機構を検証するため、X 線回折(XRD)や走査型電子顕微鏡(SEM)により膜特性を評価し、塩水中の Ag の反応挙動をリニアスイープボルタンメトリー (LSV) により解析した。

結果

まず種々の透明酸化物を下地層とした積層膜において耐塩水性の変化を解析すると、従来用いられてきた ITO に比較して、ZnO を下地層とした際、塩水浸漬後の斑点発生が減少した。(Fig. 1(a), (b)) この時、XRD において、ITO を下地層

とした場合は回折ピークが認められず、ZnO 下地層では ZnO(002)および Ag(111)に由来する回折ピークが確認された。よって、ZnO 下地層による高い耐塩水性は、下地層が結晶化し、Ag の結晶成長が促進されたことに由来すると考えられた。

Ag の結晶成長により耐塩水性が発現する機構として、塩水中の Ag の酸化反応の抑制と、Ag の原子拡散の抑制の 2 つの可能性を考えた。これを考察するため、ITO と ZnO をそれぞれ下地層とした Ag 合金膜について、塩水中での LSV 測定と、同測定後の SEM 観察を行った。その結果、Ag の酸化反応は 2 条件で大きな相違がない一方、ZnO 下地層では反応後の Ag 粒子の凝集が抑制的であった。よって、電気化学反応の差異よりも、結晶成長により Ag が下地層と強固に結合し Ag の原子拡散を抑制する事が耐塩水性の発現に寄与していると考えられた。

以上の知見に基づき、独自の下地層酸化物 (New TCO) を開発した。その結果、塩水浸漬後の斑点発生が更に大幅に減少し (Fig. 1(c))、高い耐塩水性を具備した積層膜を得た。

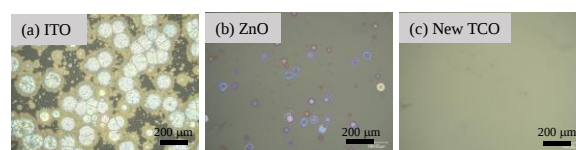


Fig. 1 Optical microscope images of the film on various underlayers after dipped in NaCl aq.

参考文献 1)Y. Toshimori *et al.*, IDW '17 proc. (2017) 545.