

ノート

硫化銀薄膜を用いた大面積光電センサへの試み

海老澤 瑞枝\*<sup>1)</sup> 磯田 和貴\*<sup>1)</sup> 横田 浩之\*<sup>1)</sup> 澁谷 孝幸\*<sup>1)</sup>

Large area photoresistor with the use of a silver sulfide thin film

Mizue Ebisawa\*<sup>1)</sup>, Kazutaka Isoda\*<sup>1)</sup>, Hiroyuki Yokota\*<sup>1)</sup>, Takayuki Shibuya\*<sup>1)</sup>

キーワード: 薄膜, 光導電センサ, 光電効果, センサ

Keywords: Thin film, Photoresistor, Photoelectric effect, Sensor

1. はじめに

従来, 受動型の赤外線人感センサには, 光電効果の一種である光導電性を持つ硫化カドミウムセルが広く用いられてきた。安価なため照明や玩具, カメラ, ディスプレイなどの光センサに活用される一方で, 近年ではカドミウムの対環境性から代替センサが模索されている。また, 光電変換素子に求められる特性として, 高変換効率化と共に大面積化が挙げられる。本研究では, 環境負荷が少なく, 大面積かつフレキシブルな光電変換素子を目指し, 硫化銀薄膜の光電特性について検討した。

2. 硫化銀薄膜の作製方法及と光学的・電気的特性

硫化銀薄膜は, 銀鏡塗装によって形成した銀薄膜層を硫酸系溶液に浸漬し作製した<sup>(1)</sup>。今回は, 銀鏡塗装したガラス基板を脱脂した後, 純水で3%に希釈した多硫化カルシウム溶液(40℃)に10秒から100秒程度浸漬し硫化銀薄膜を生成した。浸漬時間に応じて硫化が進行するため, 所望の状態ですら溶液から引き上げ, 洗浄・乾燥した。

分光光度計を用いて硫化処理前後の薄膜の分光透過率・反射率を測定した。反射率測定時の入射角は入射角5°とし, 測定結果を図1に示す。硫化処理時間が10秒の試料をAg<sub>2</sub>S(1), 60秒の試料をAg<sub>2</sub>S(2)とする。分光透過率では硫化によって短波長域が低下し測定波長域全体で約20%となり, 分光反射率では長波長域で低下し測定波長域全体で約30%であった。これより硫化銀薄膜の吸収の波長依存性は少なく, 約50%の光が吸収されると考えられる。また, 硫化前の銀薄膜の膜厚を見積もるために, 銀及びガラスの誘電率から薄膜干渉の理論を用いて分光反射率を算出した。計算結果と実験値の比較から, 銀薄膜の厚みは約20nmと予想される。

バルクの硫化銀において光電効果が見出された時と同様に白熱灯を用いた実験系で<sup>(2)</sup>, ガラス基板上に形成した硫

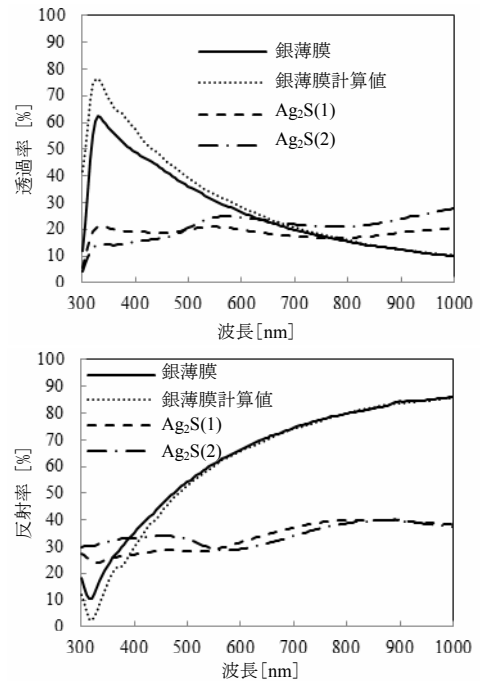


図1. 銀薄膜及び硫化銀薄膜の分光特性

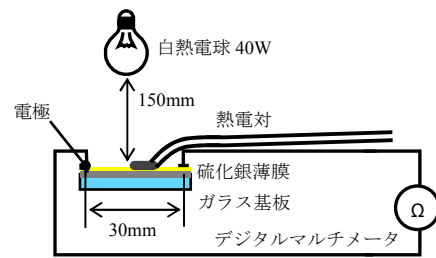


図2. 硫化銀の光電特性実験の模式図

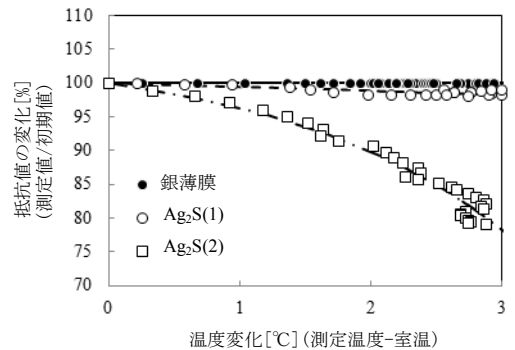


図3. 白熱電球照射による温度に対する抵抗値の変化

事業名 平成24年度 基盤研究, 平成25年度 科研費  
\*<sup>1)</sup> 光子技術グループ

化銀薄膜の光電特性を調べた。実験系を図 2 に示す。硫化銀薄膜を白熱電球で加熱し、表面の抵抗値と温度を計測した。図 3 に温度変化に対する抵抗値の変化を示す。横軸は、室温 (25°C) からの上昇温度、縦軸に加熱前の抵抗値を 100% とした変化率をグラフに示す。白熱電球照射前のそれぞれの抵抗値は、銀薄膜:4Ω, Ag<sub>2</sub>S(1):200Ω, Ag<sub>2</sub>S(2):8.7MΩであった。硫化していない銀薄膜は、今回の測定の範囲においては温度による抵抗値の変化はなかった。これに対して、硫化銀薄膜は温度が上昇に伴って抵抗値が低下した。また、Ag<sub>2</sub>S(1)と、Ag<sub>2</sub>S(2)を比較すると、硫化の進んだ Ag<sub>2</sub>S(2)の方が表面温度の上昇に対して抵抗値の低下が急峻であった。

### 3. 硫化銀薄膜の光導電性

**3.1 実験方法** 白熱灯照射による硫化銀薄膜の抵抗値の変化には、光照射による効果と温度上昇による効果が混在しているが、それぞれの効果を独立に検証するために、以下の実験を行った。試料には、約 100 秒間硫化処理した硫化銀薄膜 (初期抵抗値 : 27MΩ) を用いた。

(1) 光照射による効果の検証 硫化銀薄膜に白色 LED を照射した時の抵抗値の変化を計測する。LED に印加する矩形電圧信号の振幅  $V_{amp}$  は 4V とし、点滅のデューティ比を 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 とした (周波数 : 0.1Hz)。白色 LED の相対分光分布と実験系を図 4 に示す。

(2) 温度上昇による効果の検証 暗室下において硫化銀薄膜をホットプレートで室温 (25°C) から約 35°C まで加熱し、温度上昇に対する抵抗値の変化を計測した。

**3.2 結果** 実験 (1) の LED 照射に対する抵抗値の変化を図 5 に示す。LED の点滅に応じた硫化銀膜の抵抗値の変化が検出された。この間の硫化銀薄膜の表面温度の変化は±0.1°C以内であった。実験 (2) の温度変化に対する抵抗値の変化を図 6 に示す。線形的に変化する領域での傾きは約 5%/°Cであった。

これより、実験 (1) における温度変化による抵抗値の変化は 0.5%程度と考えられ、光照射による抵抗値の変化 (3~6%) に比べて十分小さい。このことから、実験 (1) における抵抗値の変化は硫化銀薄膜の光吸収による温度上昇によるものではなく、温度変化とは独立な作用によって生じていると言える。以上より、硫化銀薄膜は光と熱のいずれでも導電性の変化は生じるが、可視光の吸収によって価電子帯から伝導帯に励起されキャリアが増加する内部光電効果と熱励起によるキャリアの増加の影響を独立に受け取ると考えられる。

### 4. まとめ

大面積化が容易な塗装技術によって形成した銀薄膜を硫化させ、厚み 20nm 程度の硫化銀薄膜の光電効果について実験を行った。硫化銀薄膜は、温度だけでなく可視光入射光強度の変化でも抵抗値が変化することから、硫化カドミウムと同様に受動型のセンサとしての可能性を示した。

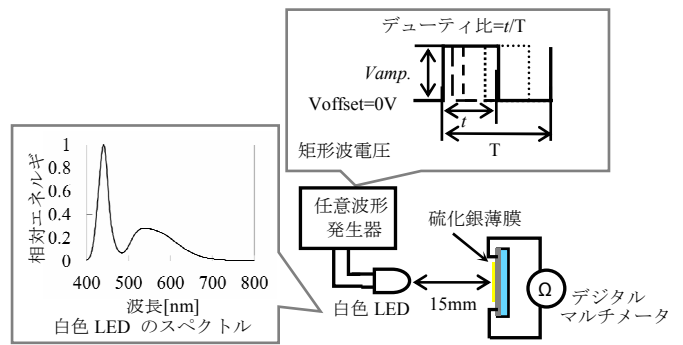


図 4. 硫化銀薄膜の光導電性特性測定の様式図

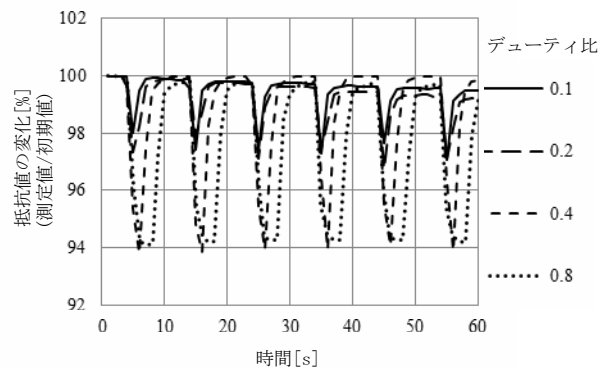


図 5. 白色 LED の点滅に対する抵抗値の変化

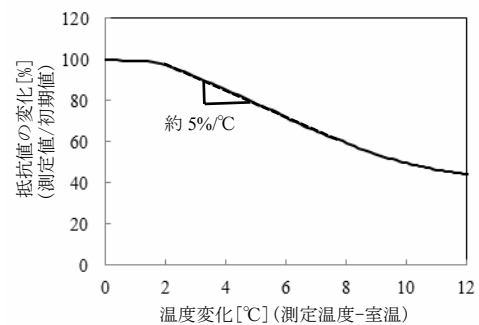


図 6. 温度変化に対する抵抗値の変化

今後は、応答速度や照射面積の効果などを調べ、硫化銀薄膜の光電特性を明らかにする。

### 謝辞

本研究は、科研費若手研究 B (25820326) の助成を受けたものです。

(平成 26 年 7 月 7 日受付, 平成 26 年 8 月 7 日再受付)

### 文 献

- (1) Satoru Hashimoto, Teruyoshi Hirano, Osamu Okitsu, Mizue Ebisawa, Takayasu Suzuki and Shuichi Maeda : "Ag Nanoparticle Films for Color Applications", MRS Proceedings, 1343, p.16 (2011)
- (2) Michael Faraday : "Experimental researches in electricity II ", pp.32-47 (1914)