

溶液法による光機能性薄膜の作製と光電物性評価

Liquid Phase Processing of Functional Films and Their Opto-Electronic Properties

プロジェクト代表者: 鎌田憲彦 (工学部・教授)

Norihiko Kamata (Prof., Faculty of Engineering)

1. はじめに

バンドギャップ 3.3eV の直接遷移型半導体である酸化亜鉛(ZnO)は、短波長域発光材料¹⁾のみならず、紫外域まで利用する積層型太陽電池材料としての可能性が拓かれ²⁻⁴⁾、近年注目されている。しかし同じく光電極材料である酸化チタンと共に、酸化亜鉛薄膜は主にドライプロセス(スパッタ、蒸着、CVD)^{5, 6)}により作製されている。高品質な酸化亜鉛薄膜をウェットプロセスで成膜できれば、より温和な条件下で低コスト生産が可能となり、光機能性薄膜としての応用が拡大すると考えられる。

我々はこれまでにゾルゲル法を基盤として⁷⁾、有機高分子^{8, 9)}や希土類錯体の安定化¹⁰⁾、無機有機ハイブリッド材料の開発を進めてきた。本研究ではこれらの成果を踏まえて、高品質な酸化亜鉛薄膜をウェットプロセスにより、さらに加熱処理を伴わず得ることを主たる最終目的とし、その新規作製方法を検討した。ゾルゲル法による酸化亜鉛成膜は既に報告が多いが、比較的高温での熱処理が不可欠で本来の利点は活かさない。そのため金属硝酸塩を還元剤により還元し、酸化物を基板上に析出させる無電解メッキ法、及び金属フッ素錯体の加水分解反応を利用した液相析出法(Liquid Phase Deposition 法, LPD 法)を検討した。いずれも成膜後の加熱処理は不必要であり、低温で高品質の酸化物膜が得られるという特色を持つ。さらに、新たな光機能材料として有機無機複合半導体についても研究を進めている。

2. ゾルゲルガラス封止と2段階プロセスの試行

水溶性ポリシラン⁸⁾に続き、Eu 錯体(Eu(TTA)₃Phen)のゾルゲルシリカガラス封止を行った。ゲスト分子の過飽和添加によって、吸収端の短波長シフトなしに紫外光照射による劣化の抑制を実現した(図1)¹⁰⁾。また実験系を整備し、2電極間に出発溶液を充填した後に延伸操作する手順により、ファイバーガラス接続が可能であることを示した(図2)。

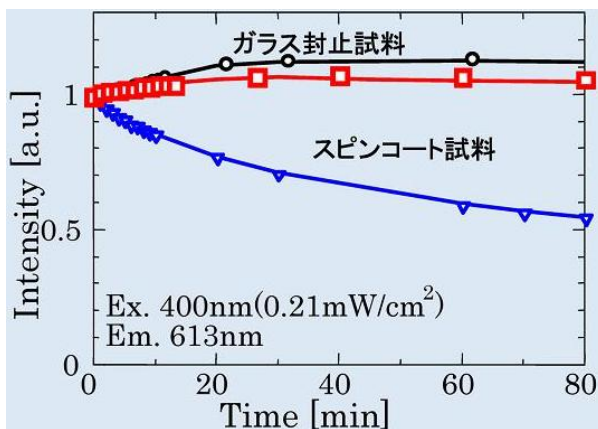


図1 ガラス封止による Eu 錯体の劣化抑制効果

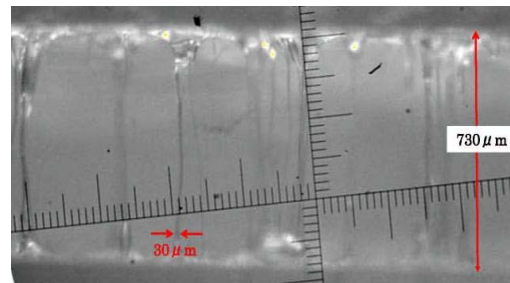
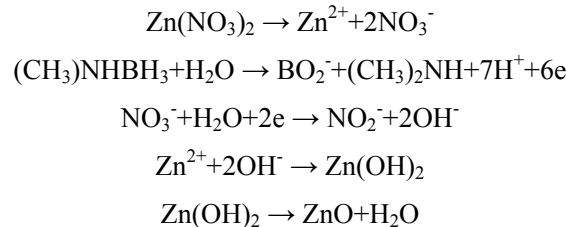


図2 2電極間のガラスファイバー接続の一例

3. 無電解メッキ法

従来、還元剤によりニッケル、コバルトなどの遷移金属を基板上に析出させる¹¹⁾方法であるが、亜鉛イオンの存在下で硝酸イオンの還元を行うと、酸化亜鉛が析出することが知られている。そこで我々は無電解メッキ法を用い、ガラス基板上への酸化亜鉛の積層を試みた。硝酸イオンの還元反応には触媒が必要であるため、触媒の選定を行った。触媒及び活性化剤にパラジウム、錫を用い、ガラス基板への付与を行った。触媒核を有する基板上での酸化亜鉛析出反応は以下の通りである。



上記反応に関し反応溶液の濃度、反応温度の最適化を行い、結晶性のよい酸化亜鉛膜を得た。図3にそのXRDパターンを示す。得られた膜は透明であるが若干白色がかっており、XRDパターンからも多結晶質の膜になっていることがわかる。

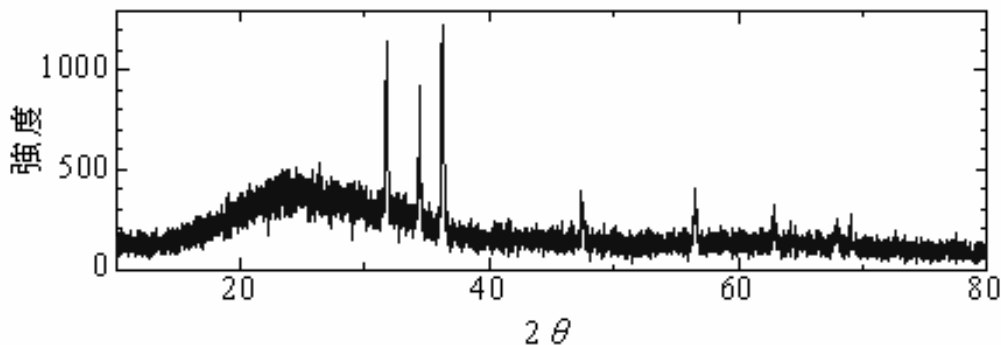
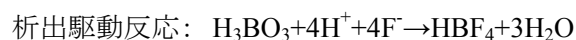
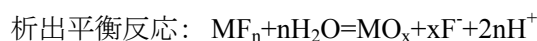


図3 無電解メッキ法によって得られた ZnO 膜のXRDパターン

4. LPD法

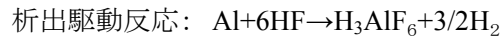
LPD法は金属のフッ素錯体の加水分解反応を緩やかに行うことにより酸化物薄膜を基板上に積層する方法である¹²⁾。この方法は非常に簡便であり、従来のゾルーゲル法と異なり、加熱処理なしで高品質の酸化物薄膜が得られることから注目されている。LPD法によって得られた酸化物薄膜の種類は少なく、現在までに酸化鉄、酸化チタン、酸化ケイ素に関する報告のみがなされている。LPD法は穏やかな条件で質の良い膜が得られるため、酸化亜鉛の製膜への適用を試みた。

LPD法の金属酸化物析出過程は次のように表される。



上の反応は金属フッ素錯体の加水分解平行反応を表し、下の化学式は上の平衡を右に駆動する反応である。駆動反応ではフッ素イオンの補足剤として通常、ホウ酸 H_3BO_3 を用いるが、酸化亜鉛の場合、ホウ酸だけでは析出が起こらないことが判明した。そのため、新たにフッ素捕捉剤の選定を行った。その

結果、アルミニウムの粉末とホウ酸の両方を用いた場合、XRDパターン中の所定位置にブロードなピークが得られ、部分的に結晶化していることが示唆された。また、溶液を50℃位で加熱すると反応が進みやすくなることが分かった。無電解メッキ法に比べ今後の改善点は多いが、いずれにせよLPD法によって熱処理なしでも酸化亜鉛薄膜が得られることが初めて示された。アルミニウムの析出駆動反応は以下の式によると考えられる。



今後、酸化亜鉛のLPD法に関して、さらに反応温度等の反応条件の検討、フッ素捕捉剤の改良を行い、結晶性の良い酸化亜鉛薄膜を目指す予定である。

5. 有機無機複合半導体の自己組織化量子井戸構造による特異な光学特性の研究

表題の物質は有機層と無機層が原子レベルで交互に積層した K₂NiF₄ 型ペロブスカイト構造を持つ(図4)。

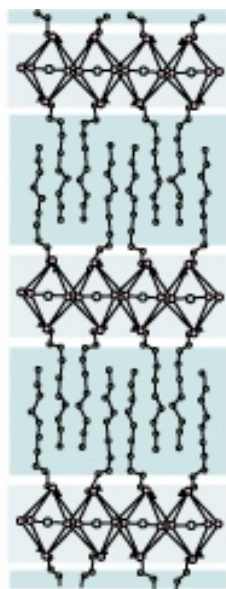


図4 有機無機半導体の結晶構造

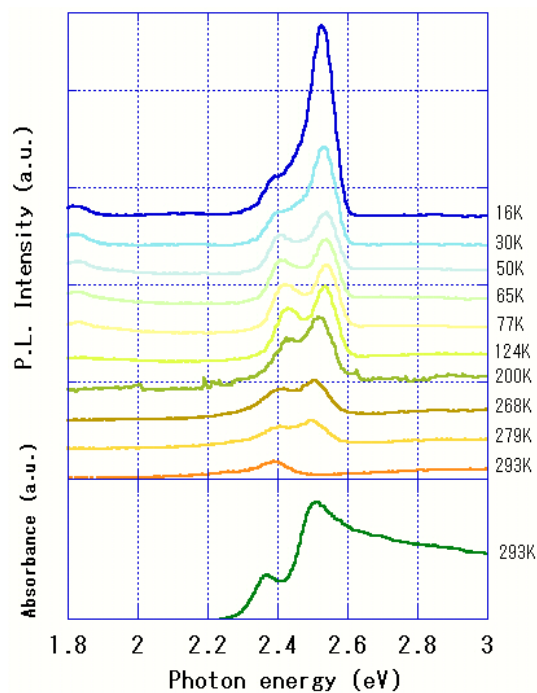


図5 (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ の蛍光・紫外吸収スペクトル

層状構造によって電子が無機層に閉じ込められることが知られており、自己組織化された量子井戸とみなすことができる。ここではその閉じ込め効果を利用した新たな発光材料の開発を目的に、ヨウ化鉛を井戸層、直鎖アルキルアミンを障壁層とする有機無機複合半導体を作製し、光学特性について研究を行った。得られた(C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ 結晶の光学特性を図5に示す。2次元半導体に特有の室温においても安定した励起子による発光が認められた。無機層を選ぶことによりさらに異なるスペクトルの発光材料が得られると考えられる。

6. 今後の展開

産総研では、レーザー蒸着法によるガラス/ITO 電極上への透明酸化半導体 pn 接合形成の技術改良を進めている。ウエットプロセスでの酸化亜鉛成膜が可能となれば、実用性が格段に高まると予想される。最終的には可視領域太陽電池の窓層に紫外域発電機能を付与したり、建築窓材への塗布等を通して、より効率的な太陽エネルギー利用を図る工夫が模索されている(図6)。

この観点から、ウエットプロセスでの成膜法開発は重要であり、成果の蓄積に合わせ研究の連携を深める予定である。

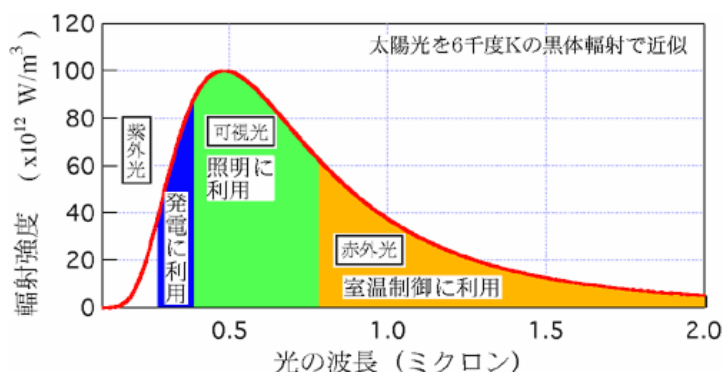


図6 紫外域を含む太陽光有効利用の基本
概念(産総研資料)

7. まとめ

高品質な酸化亜鉛薄膜をウエットプロセスにより、さらに加熱処理を伴わずに作製することを主たる最終目的として、そのための成膜方法を検討した。具体的には金属硝酸塩を還元剤により還元し、酸化物を基板上に析出させる無電解メッキ法、及び金属フッ素錯体の加水分解反応を利用したLPD法を検討した。無電解メッキ法では XRD 測定により明瞭な結晶ピークが得られ、成膜の目途が得られた。また LPD法でも、フッ素捕捉剤の改良により部分的な結晶化が示された。今後プロセス条件の最適化を通して、加熱処理不要でウエットプロセスの特長を利用した高品質酸化物半導体薄膜、光機能性有機無機複合半導体等の研究をさらに推進する予定である。

文献

- 1) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma et al., Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L643, 2005.
- 2) K. Tonooka, K. Shimokawa and O. Nishimura, 2nd Int. Symp. on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, 2001.
- 3) 産総研プレスリリース, 透明な太陽電池の試作に成功, 2003.6.25.
- 4) 外岡和彦, 光学, **34**, 355, 2005.
- 5) N. Kikuchi and K. Tonooka, Thin Solid Films, **486**, 33, 2005.
- 6) N. Kikuchi, K. Tonooka and E. Kusano, 8th Int. Symp. on Sputtering & Plasma Processes, 2005.
- 7) N. Kamata, K. Tosaka, Z. Honda and K. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, p. L372, 2004.
- 8) N. Kamata, D. Terunuma, Ishii R. et al., J. Organometallic Chemistry, **685**, 235, 2003.
- 9) 河本雄二, 鎌田憲彦他, 電子情報通信学会シリコンフォトンクス研究会, SIPH2004-9, 41, 2005.
- 10) 金永模, 鎌田憲彦他, 電子情報通信学会シリコンフォトンクス研, SIPH2004-8, 35, 2005.
- 11) M. Izaki and T. Omi, J. Electrochem. Soc., **143**, L53, 1996.
- 12) S. Deki, Y. Aoi, J. Okibe, H. Yanagimoto, A. Kajinami and M. Mizuhata, J. Mater. Chem., **7**, 1769, 1997.