

クエン酸塩法による酸化亜鉛薄膜の作製

下野 功, 菅原 智明, 田谷 嘉浩

Preparation of ZnO Thin Film by the Citrate Method

Isao Shimono, Tomoaki Sugawara, Yoshihiro Taya

要 旨

太陽電池やEL表示素子の透明電極材料として注目されているZnO薄膜を、クエン酸塩法を用いて作製した。成膜はスピンコート法により行なった。焼成時にクラックの発生しない前駆体の最適な膜厚が存在し、クエン酸濃度とスピンコートの回転数により制御可能であることが分かった。773Kという低い焼成温度で、ZnO薄膜を作製することができた。作製したZnO薄膜の膜厚は1.2~1.4 μm であった。

近年、エネルギー問題への関心が高い中、太陽光を電気エネルギーへと変換する太陽電池¹⁾や、消費電力の低いエレクトロルミネッセンス(EL)を用いた表示素子²⁾などの研究開発が盛んに行なわれている。これらの素子には、変換された電気エネルギーを外部に取り出したり、蛍光体に電界を印加するための電極材料が必要である。一般に、電子部品の電極材料には低抵抗で劣化の少ない銀などの貴金属が用いられる。しかし、太陽電池やELなどの電極材料として、太陽光や蛍光体の発する光を遮蔽してしまう貴金属を用いることはできない。これらの素子に用いる電極材料は、電気抵抗が低く可視域で透明であるという性質を合わせ持つ必要がある。

光の吸収は、光子によって電子が価電子帯から伝導帯へ励起されるときに起こるエネルギーの吸収が主な原因と考えられている。可視域の短波長側は約0.4 μm である。この波長は約3eVのエネルギーに相当し、これ以上のバンドギャップを持つ物質は可視光に対して透明となる³⁾。しかし、このようなバンドギャップの大きい材料は、一般に電気的には絶縁体となる。身近な例として、窓ガラスなどがある。

このような絶縁体に導電性を持たせる方法とし

て、原子価制御法³⁾が知られている。化学量論組成に近いZnOは約3.3eVのバンドギャップを有す、透明なn型半導体である⁴⁾。ZnOのZn²⁺を一部Al³⁺で置換すると、全体のチャージバランスを保つために自由電子が生成する。生成した自由電子は導電性に寄与し、透明な導電体が得られる。ZnOは安価で、ITOと比較して弱い酸でエッチングが可能なこと⁵⁾から、透明電極材料としての研究開発が盛んに行なわれている⁶⁾。本研究は、太陽電池やEL表示素子の透明電極材料として注目されているZnO薄膜の作製を目的に行なった。

酸化物薄膜を作製する方法としてはスパッタリング法、CVD法などが良く知られている。これらの方法を用いれば良質な膜を得ることができるが、一方大面積のものを得られないなどの欠点も有している。そこで本研究では、クエン酸塩の前駆体薄膜を焼成することによってZnO薄膜を作製する方法を試みた。図1にクエン酸塩法の反応概念図を示す。クエン酸塩法とはベッチーニが見いだした方法の一種で、金属イオンがクエン酸とキレート配位し、クエン酸とエチレングリコールとのエステル化反応によってゲル状の前駆体を合成する⁷⁾。この方法は、同じゲル状の前駆体を合成するアルコキシド法と比較して原料費が約1/20で済

み、非常に安価なプロセスと言える。

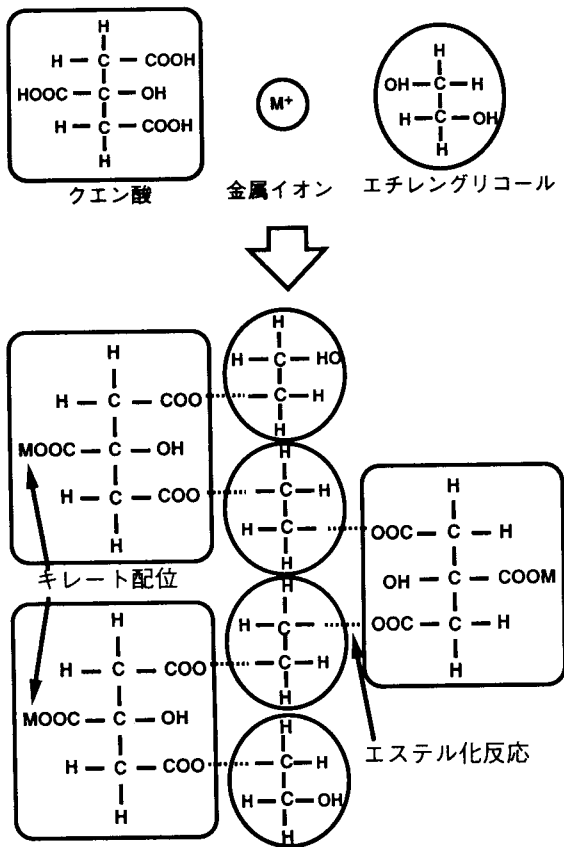


図1 クエン酸塩法における反応の概念図

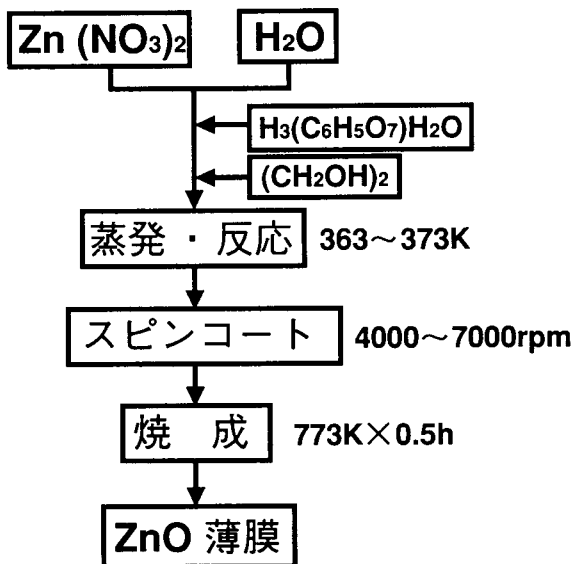


図2 クエン酸塩法によるZnO薄膜の作製フロー

本研究で用いたクエン酸塩法の作製フローを、図2に示す。Zn:A1=98:2となるようにZnとA1の各

硝酸塩を計100mmol秤量し、少量の純水に溶解させた。これにクエン酸を200mmol加え、さらに計100mlの水溶液となるように純水を加えた。クエン酸とエチレングリコールとの比が1:2, 1:4, 1:6, 1:8及び1:10となるように水溶液にエチレングリコールを加え、ホットプレート上で測温しながら攪拌・加熱し、蒸発・反応を行なった。ホットプレートの表面温度を423Kとし、水溶液の温度が373Kを越えた時、全ての水が蒸発したと考え、攪拌・加熱を終えた。

このゾル状前駆体をスライドガラス基板上に数滴たらし、スピナーを用いてスピコートを行なった。成膜はまず始めに850rpmで10秒行ない、続けて4000~7000rpmで30秒行なった。この時、クエン酸とエチレングリコールの比が1:2及び1:4の前駆体は高粘度のため、スピコートを行なうことができなかった。成膜後、このガラス基板を電気炉に入れ、773Kで0.5時間の焼成を行なった。焼成の加熱・冷却速度は5K/minとした。

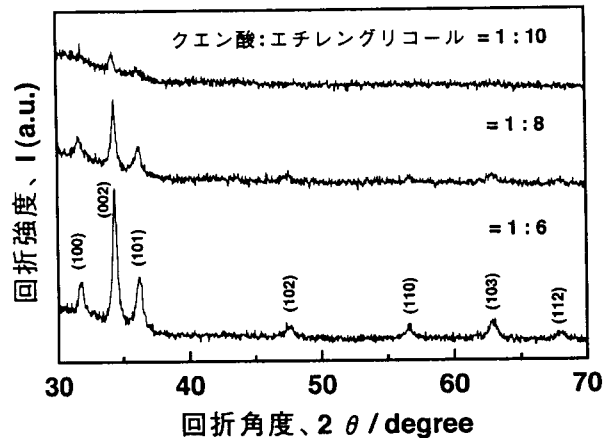


図3 クエン酸濃度の異なる試料のXRDパターン

図3にクエン酸とエチレングリコールの比を1:6, 1:8及び1:10とした試料のX線回折 (XRD) パターンを示す。成膜は850rpm後、5000rpmで行なった。3試料ともZnOの生成が認められる。クエン酸濃度の高い試料ほど回折強度が高く、膜厚は厚いものと考えられる。1:6の試料からは目視でクラックの存在が観察された。クラックの生成は、以下のように考えられている⁷⁾。クエン酸濃度の高い前駆体ほど粘度は高く、成膜時の膜厚は厚くなる。焼成により有機質の成分は飛散してZnOが生成し、ZnOは焼結反応により収縮する。この時、ある臨界厚みまでは基板に対して垂直に収縮するが、臨界厚みを越えると面内方向に収縮するよう

になる。面内方向への収縮が現われると応力が発生し、試料にクラックが発生するものと考えられる。そこで、以後前駆体の濃度は1:8のものを用いた。

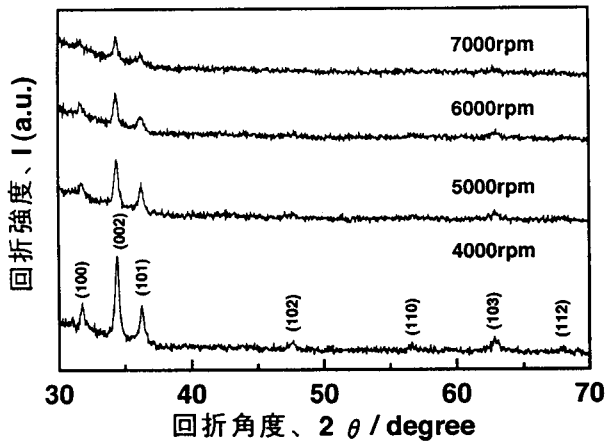


図4 成膜回転数の異なる試料のXRDパターン

図4に成膜時の回転数を変えた試料のXRDパターンを示す。回転数の低い試料ほど回折強度が高く、膜厚は厚いものと考えられる。4000rpmの試料からは目視でクラックの存在が観察された。5000rpmで成膜した前駆体膜厚が臨界厚みと考えられる。これより回転数を低くすると試料にクラックが生じることが分かった。以後、前駆体の濃度は1:8で、成膜時の回転数は5000rpmの試料についてのみ評価を行なった。

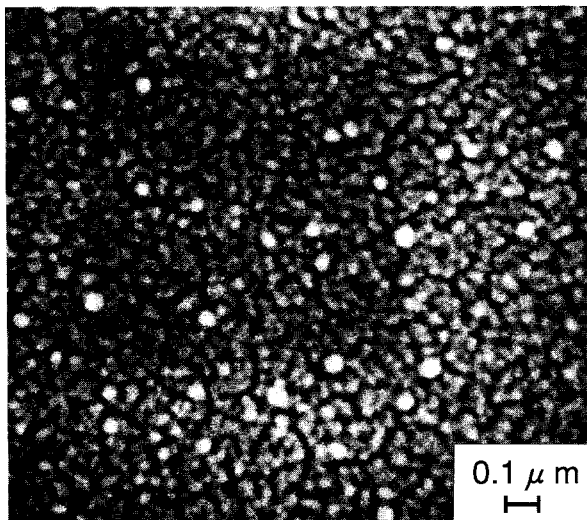


写真1 ZnO薄膜表面のSEM像

写真1に走査電子顕微鏡 (SEM) による試料表面の観察結果を示す。試料表面は $0.05\mu\text{m}$ という非常に小さい結晶粒から成っている。これは焼成温度が773Kと低いため、粒成長が抑制されたものと

考えられる。

試料表面のオージェ電子分光分析結果を図5に示す。試料表面からは主にZnとO、及び微量のAlの検出が認められる。表面分析の結果からも、ZnOの生成が確認された。

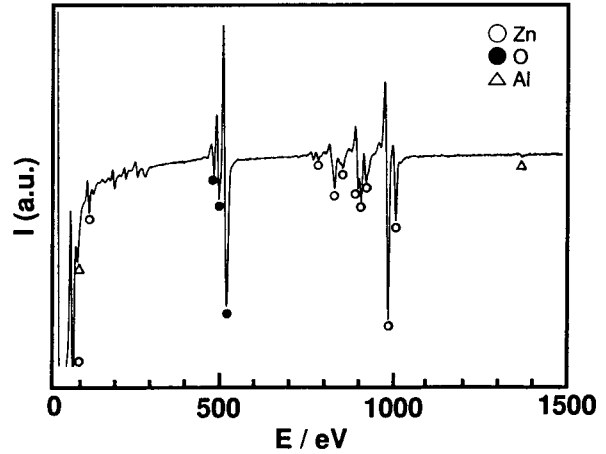


図5 ZnO薄膜表面のオージェ電子ベクトル

ZnO薄膜のエッジ部分のSEM像を写真2に示す。ガラス基板上に約 $1.2\mu\text{m}$ のZnO薄膜が生成しているのが分かる。このZnO薄膜の膜厚を触針式膜厚計を用いて測定した。図6に測定結果を示す。エッジ部分のみ $2.4\mu\text{m}$ と高くなっているが、中央部に向かうに従い膜厚は $1.4\mu\text{m}$ から $1.2\mu\text{m}$ へと徐々に減少している。このようなZnO薄膜の形状は、ガラス基板への前駆体の濡れ性の悪さが起因しているものと考えられる。ZnO薄膜の形状をミクロ的に見た場合、前駆体と基板との濡れ性の改善が重要な課題と思われる。

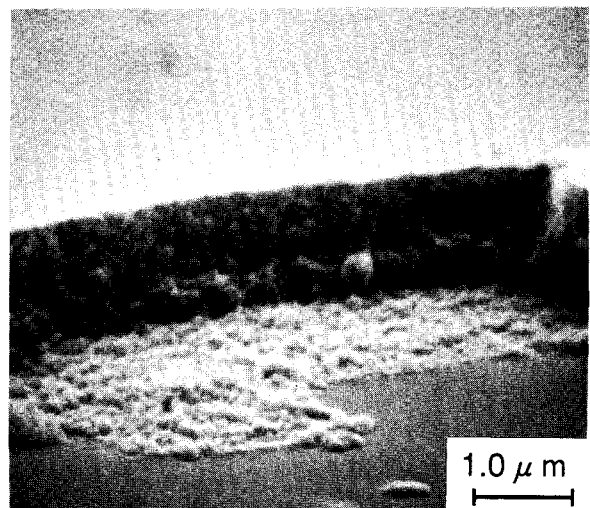


写真2 ZnO薄膜端部のSEM像

本研究の結果を以下にまとめる。クエン酸塩法

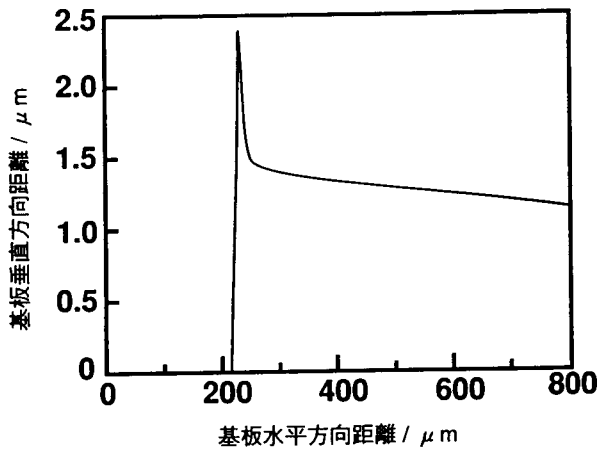


図6 ZnO薄膜端部の触針式膜厚測定結果

の前駆体を焼成することにより、ZnO薄膜の作製を試みた。焼成時にクラックの発生しない前駆体の最適な膜厚が存在し、クエン酸濃度とスピコート回転数により制御可能であることが分かった。773Kという低い焼成温度で、ZnOを作製することができた。作製したZnO薄膜の膜厚は、1.2~1.4

μm であった。膜の形状はエッジ部分が $2.4\mu\text{m}$ と厚く不均一なものであった。この原因は前駆体と基板との濡れ性が悪いためと考えられ、今後の研究課題となった。

参考文献

- 1) NIKKEI NEW MATERIALS ;4月7日号 (1986), P25~43.
- 2) 西野種夫 ; 固体物理, 21, 2(1986), P105~111.
- 3) 澤田豊 ; 機能材料, 3(1990), P50~58.
- 4) 藤村紀文, 伊藤太一郎, 西原時弘, 後藤清毅 ; 粉体および粉末冶金, 37, 1(1990), P12~16.
- 5) NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY ; No.144 (1994), P10~11.
- 6) 南内嗣 ; 応用物理, 61, 12(1992), P1255~1258.
- 7) セラミックス ; 28, 3(1993), P203~214.
- 8) 作花濟夫 ; 化学と工業, 45, 5(1992), P906~909.