

無電解析出法による酸化亜鉛層形成における基板前処理の影響

Effect on Plate Surface Preparation with Zinc Oxide Layer Formation by Nonelectrolytic Deposition

江尻教夫* 高橋久弥* 吉原佐知雄* 白樫高史* 西條義司**

*宇都宮大学大学院工学研究科 エネルギー環境科学専攻 **上村工業株式会社

by Norio EJIRI*, Hisaya TAKAHASHI*, Sachio YOSHIHARA*, Takashi SHIRAKASHI* and Yoshikazu SAIJO**

*Department of Energy Environmental Science, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University

**C.Uyemura & Co.,Ltd.

Abstract

Zinc Oxide (ZnO) is a n-type semiconductor with a direct band gap energy of 3.3eV and the film could be prepared by chemical reaction (e.g. electroless deposition) from aqueous solution. The characteristics (e.g. transparency, electric conductivity, surface morphology, etc) of thus prepared ZnO films strongly depend on the catalyzing conditions. In this paper, the effect of preparation conditions (e.g. Catalyzing processes, DMAB concentrations, and bath temperatures) on the morphology, transparency, crystal structure of the obtained ZnO films. We have investigated those influences by use of atomic force microscope, X-ray diffraction, optical transmission spectra, and scanning electron microscopy.

Key words: ZnO, n-type semiconductor, Electroless deposition, Aqueous solution, Catalyst, Transparency

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、ウルツァイト構造を有する酸化物半導体であり、導電効果、圧電効果、発光効果に優れた特性を有している。また、原料としても資源的に豊富な亜鉛を使用するため、コスト的に有利である¹⁾。酸化亜鉛膜は、優れた透明性と電気的性質を有することから、表面弾性波素子、透明導電膜、機能性ガラス、導電性フィルムなど、さまざまな電子材料への利用を期待され積極的な研究が進められている。酸化亜鉛膜の製膜方法としては、化学蒸着(CVD)法、マグネトロンスパッタリング法、モレキュラービームエピタキシー(MBE)法等の乾式法、ゾル-ゲル法やスプレーパイロリシス法等の湿式法により作製されている²⁾。上記の乾式法では、製膜雰囲気制御のための真空排気装置やガス導入装置、プラズマ発生のための高周波電源、試料駆動装置及び基板加熱装置など、非常に大規模な装置が必要になる上に、これらの製膜法では大面積基板や複雑な形状の基板への均一な製膜は非常に困難である。また、一般に 300 以上の基板温度で製膜する。上記湿式法においても、酸化物膜を得るためには 400 以上での加熱が必要である。

一方、上記の方法とは別に伊崎^{3,4)}らにより水溶

液中の硝酸 - 亜硝酸還元反応を利用した無電解析出法での製膜プロセスが提案されており、乾式法や湿式法等と比べ、

安全で廃水処理もやさしく、環境負荷が小さい。製膜装置が非常に簡単で安価である。

複雑形状の基材の上にも比較的均質な膜が得られる。

製膜温度が 100 以下であり、プラスチックをはじめとした低融点材料上への製膜が可能。等の利点を有する。酸化亜鉛膜の透明性は、表面の起伏の大きさ、ポアやピットなどの内在する欠陥の存在と量に大きく依存するため、透明酸化亜鉛膜を得るには、欠陥のない平滑な表面を有する膜を形成する必要がある。さらに、無電解析出法における酸化亜鉛膜の成長においては、成長中の核発生がほとんど生じないことから、初期核の状態がその後に成長する酸化亜鉛膜の組織に極めて大きな影響を及ぼすため、基板上への触媒核形成過程が非常に重要な役割を果たしていると考えられる。

本研究では無電解析出法を用いた酸化亜鉛層形成に関し、前処理である触媒層の均質性の影響、及び還元剤として用いているジメチルアミンボラン (DMAB) 濃度の影響について検討する。

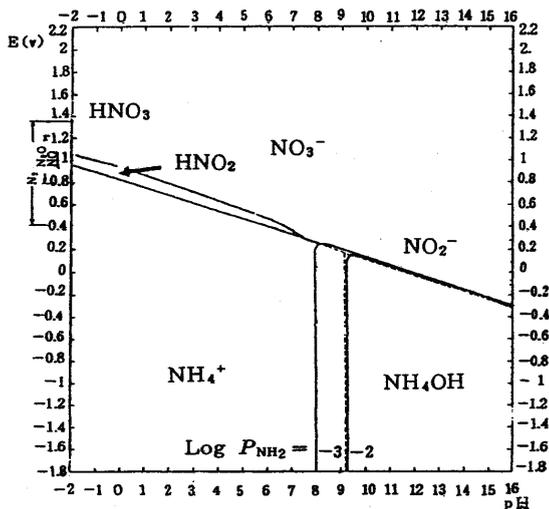


Fig. 1 Potential-pH diagram for the system nitrogen-water, 25°C.

2. 無電解析出法による酸化亜鉛膜の製膜⁵⁾

Fig. 1 に N-水系の電位-pH 図⁶⁾を示す。一般に酸化物作成のための陰極電解条件は NH_4^+ の安定領域内にある。このため陰極近傍では、 NO_3^- は NO_2^- そして NH_4^+ まで還元されることが予想されるが、現時点までに NH_4^+ の検出報告はない。

DMAB、硝酸イオン、亜鉛イオンを含む水溶液からの酸化亜鉛の析出メカニズムの概略は、以下のとおりである。

1. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2^- + (\text{CH}_3)_2\text{NH} + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
3. $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
4. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$
5. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

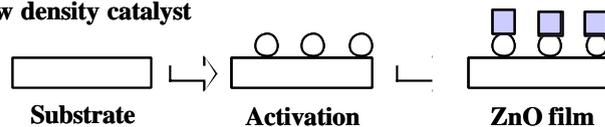
触媒付与で触媒層が形成された基板では、反応(2)式が進行する。(2)式により発生した電子は、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、基板の表面の pH を上昇させ、亜鉛イオンを水酸化物として沈着させる。亜鉛系では(5)式の脱水反応が容易にかつ迅速に進行するため、水酸化物亜鉛は酸化亜鉛に変化する。

3. 基板の前処理が ZnO 膜製膜に及ぼす影響の検討

まず、高い透明性を有する酸化亜鉛膜を製膜するために基板に付与する触媒の均質性が酸化亜鉛膜製膜に及ぼす影響の検討を行った。

非導電性基板の上に酸化亜鉛を製膜する過程の模式図を Fig. 2 に示す。酸化亜鉛は触媒が付与された部分にのみ製膜され、触媒が付与されていない部分へは製膜されない。

Low density catalyst



High density catalyst

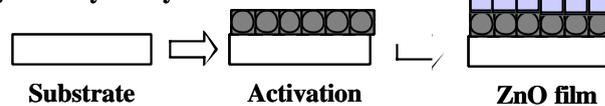
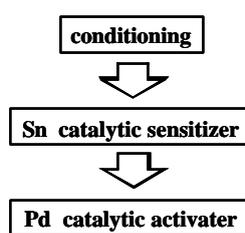


Fig. 2 Preparation processes of ZnO films on the glass substrate.

Sn-Pd catalyst



Sn-Ag-Pd catalyst

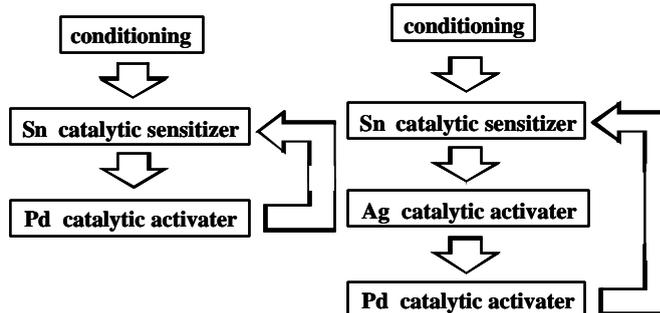


Fig. 3 Activation processes on glass substrates with Sn-Pd and Sn-Ag-Pd catalysts.

Table 1 Conditions of producing.

concentration	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.1 mol/l
	DMAB	0.1 mol/l
bath temperature	333 K	
immersion time	120 min	
substrate	corning glass(#1737)	

一度、酸化亜鉛の核が発生すると、硝酸イオンと DMAB の酸化還元反応が連続的に進行し、酸化亜鉛皮膜が成長する。つまり、基板上に形成される触媒粒子の密度が低い場合には、その上に形成した酸化亜鉛初期核の密度も低くなる。そして、その上に成長した酸化亜鉛膜は、粒子間に隙間等の散乱欠陥を多く含有し、表面起伏も大きい膜になると考えられている。

そこで本研究では、従来用いられてきた Sn-Pd 触媒と、より高密度で平滑な触媒層が形成できるとされる Sn-Ag-Pd 触媒の 2 種類を付与した基板の上に無電解析出法による酸化亜鉛膜を作製し、製膜状態を解析した。ここで、今回の検討に用いた装置を以下に示す。X 線回折(XRD)による結晶構造解析には、理学電気(株)製 RINT-2100 (銅管球、管電圧 40kV、

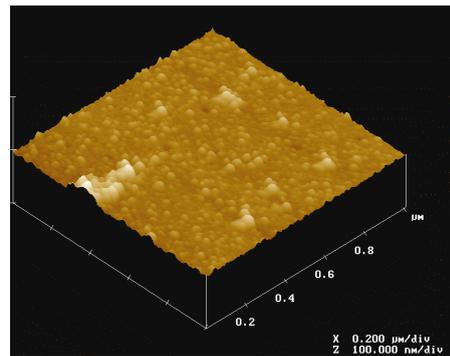
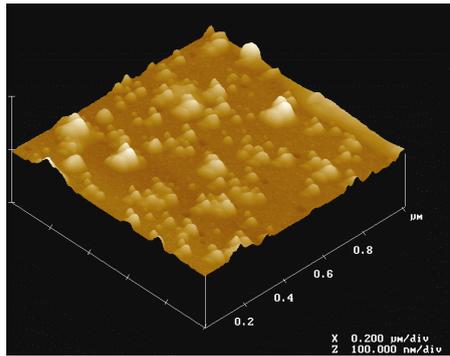


Fig. 4 AFM images for the substrates after activation process (left; Sn-Pd catalyst Right; Sn-Ag-Pd catalyst).

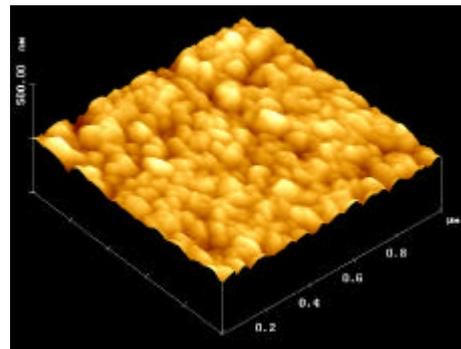
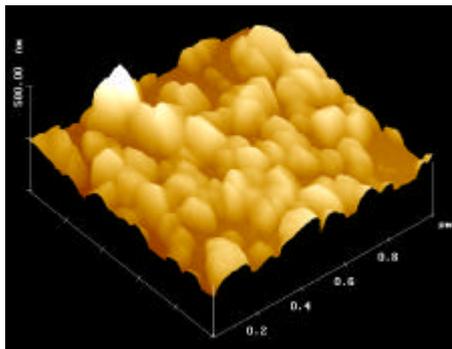


Fig. 5 AFM images for prepared ZnO films after each activation process (left; Sn-Pd catalyst right; Sn-Ag-Pd catalyst)

管電流 150mA、)を用いた。紫外可視吸光スペクトルは、日立製作所(株)製分光高度計 U-2000 を用い、300nm から 800nm の波長範囲で測定した。測定の参照物質として、空気をを用いた。表面の観察には、原子間力顕微鏡(AFM、Digital Instruments NanoScope IIIa Dimension 3000)、走査型電子顕微鏡(SEM、日立製、S-4500)を用いた。

基板には非導電性基板であるコーニング # 1737 ガラスを用いた。

まず、アセトンを使用し基板表面の汚れを除去した後、基板の上に Fig. 3 に示した工程により触媒付与を行った。Sn-Pd 触媒、Sn-Ag-Pd 触媒は市販のものを使用した。Fig. 4 に、基板の上に Sn-Pd 触媒付与と、Sn-Ag-Pd 触媒付与を行った基板表面の AFM (原子間力顕微鏡)像を示す。Sn-Pd 触媒を付与した基板では、約 15 nm の粒径の触媒粒子が存在しており、触媒粒子の密度も非常に低い。それに対し、Sn-Ag-Pd 触媒では約 2 nm の粒径の微細な触媒粒子が基板全面に緻密に形成されており、基板の露出もなく、極めて高密度の触媒層が確認された。

次に、二種類の触媒で触媒付与を行った基板の上に Table 1 の条件で、無電解析出法によって酸化亜鉛を製膜した AFM 像を Fig. 5 に示す。

Sn-Ag-Pd 触媒で作製した酸化亜鉛皮膜は微細な粒子が緻密に形成され、隙間等の散乱欠陥は観察されない。しかし Sn-Pd 触媒で作製した酸化亜鉛皮膜は表面の凹凸が大きく、粒子間に隙間等の散乱欠陥が観察された。

二種類の触媒それぞれで作製した酸化亜鉛皮膜は X 線回折の結果、いずれの触媒で製膜した皮膜もウルツァイト構造の酸化亜鉛であることが確認された。しかし、二種類の触媒をそれぞれ用いて製膜した酸化亜鉛膜の 200nm から 800nm の波長範囲で測定した透過率は Fig. 6 に示すとおり、Sn-Pd 触媒で作製した膜の可視光領域での透過率は、60% 以下であるが、Sn-Ag-Pd 触媒で作製した酸化亜鉛の透過率は、約 85% と高い透過性を示している。

従って、Sn-Ag-Pd 触媒を用いることにより可視光領域での透過率は著しく向上している。これは、以前に述べたように、非導電性基板上に高密度な触媒粒子を均一に付与することで、その上に粒子間の隙間等の散乱欠陥がない平面を持った酸化亜鉛膜を形成できたことによるものであり、高い透過性を有する酸化亜鉛膜を作製するためには、より緻密で高密度な触媒処理が必要であると考えられる。

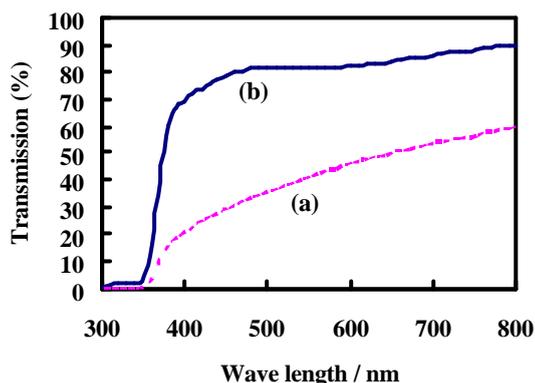


Fig. 6 Optical transmission spectra for ZnO films after activation process using (a) Sn-Pd, (b) Sn-Ag-Pd catalyst.

4. 酸化亜鉛膜作製条件と透明性の因果関係調査

次に酸化亜鉛膜作成時の浴条件と透明性の因果関係を調査するため、還元剤として使用する溶液中のDMAB濃度と酸化亜鉛膜の透明性について実験を行った。Table 2に酸化亜鉛の作製条件を示す。触媒については前述のSn-Ag-Pd触媒を使用した。

基板上へ触媒付与を行った後、Table 2に示すDMAB濃度により酸化亜鉛膜の作製を行った。X線回折の結果をFig. 7に示す。いずれの濃度で作成した皮膜もウルツァイト構造の酸化亜鉛であることが確認された。

また、DMAB溶液濃度が高くなるにつれて、全ての回折線が強くなっていくことが確認された。

DMAB濃度の異なる溶液で作製した酸化亜鉛膜の透過率曲線をFig. 8に示す。DMAB溶液濃度が高くなるにつれて可視光領域での透過率が高くなり、0.1 mol/lでは、可視光領域の波長範囲で約85%と極めて高い透過率が得られた。これは、DMAB溶液濃度が低い場合には、基板上へのDMABの拡散過程が律速となり、基板上に形成される酸化亜鉛初期核の密度も低くなると考えられる。そして、その上に成長した酸化亜鉛膜は、前述のように光学的透明性が劣ると考えられる。

5. まとめ

透過性の高い酸化亜鉛膜を製膜するためには、膜の作製過程において、基板の前処理、特に触媒の均質性が強く影響することがわかった。また、還元剤のDMAB濃度による膜の透過性の差はそれほどみられなかった。

本報では電気特性までの評価にいたっていないため、今後は酸化亜鉛膜の電気特性について研究を進める。

Table 2 Conditions of producing.

concentration	Zn(NO ₃) ₂	0.1 mol/l
		DMAB
bath temperature	333 K	
immersion time	60, 120, 180 min	
substrate	corning glass(#1737)	

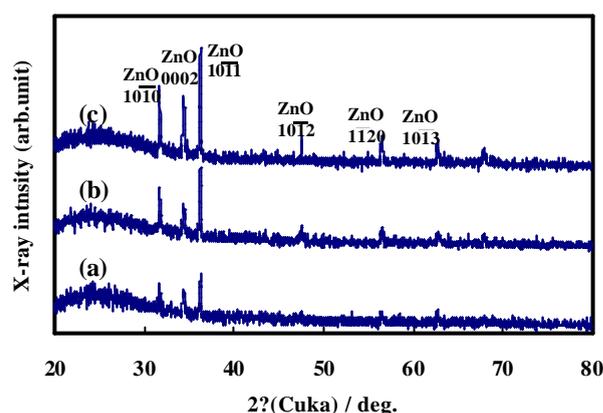


Fig. 7 XRD spectra for ZnO films prepared from the (a)0.005, (b)0.03, (c)0.1 mol/l DMAB solution.

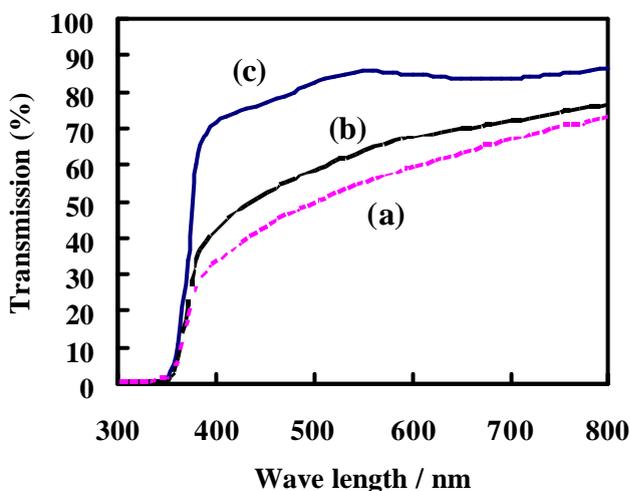


Fig. 8 Optical transmission spectra for ZnO films prepared from the (a)0.005, (b)0.03, (c)0.1 mol/l DMAB solutions.

参考文献

- (1)白崎真一：セラミックス，18(1983)，918
- (2)日本学術振興会：透明導電膜の技術(1999)
- (3)伊崎昌伸、機能材料、16,(10),28(1996).
- (4)伊崎昌伸、表面技術、47,1031(1996).
- (5)M.Izaki T.Omi *J.Electrochem Soc.* ,144 ,L3(1997)
- (6)M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Oxford press(1966).

E-mail; mt023606@utsunomiya-u.ac.jp;
sachioy@ees.utsunomiya-u.ac.jp