

## 電着法によるc軸配向性InSe薄膜の作製に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤原, 武 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3132505">https://doi.org/10.11501/3132505</a>

電子科学研究科

GD

K

0002513828

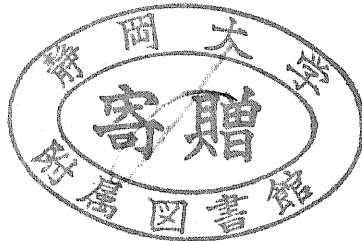
R

164

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

電着法によるc軸配向性InSe薄膜の  
作製に関する研究



平成9年11月

大学院電子科学研究科  
電子材料科学専攻

藤原 武

## 論文要旨

本論文は太陽電池用の新しい光電変換材料の一つとして期待されているセレン化インジウム(InSe)のc軸配向膜を安価な装置で簡単に製膜できる電着法を用いて作製することを目的とし、作製条件と得られた電着膜の組成及び表面形態についての関係を詳細に検討した結果をまとめたものである。

第1章では研究の背景を述べた。

第2章では本研究を行うために用いた実験方法及び得られた膜の評価方法の詳細を述べた。電着膜は電着条件に関係なくアモルファス相とインジウムの微結晶からなるため、熱処理による結晶化が必要であった。

そのため、第3章では熱処理による結晶化過程について検討した結果を述べた。膜の評価にはXRDの他に補助的手段として、原子の結合状態を調べるアノードックストリッピングボルタメトリーを使用した。その結果、c軸配向性InSe膜はインジウム濃度が約48~58 at%の電着膜を静アルゴンガス中、400°Cで30分間熱処理することによって得られることが明らかになった。

第4章では、熱処理によってc軸配向性InSe膜を成長させるために必要とされるインジウム濃度が48~58 at%の膜を得る条件を見出すために、電着方法及び電着条件と組成の関係を詳細に検討した結果を述べた。電着法としては、反応速度が一定な定電流法、電着中の電極電位を一定に保つ定電位法、両者の利点を備え持つ定電流パルス法を用いた。基板となる作用極にはインジウムやセレンと化合し難いチタンをスパッタ蒸着したガラス基板を、電着液には $\text{InCl}_3$ と $\text{SeO}_2$ の酸性混合水溶液を使用した。以上の研究から、①定電流法では電着中に電位が変化し、その結果厚さ方向のインジウム濃度が変化するために目的とする厚さでインジウム濃度が約50 at%の膜を再現性良く得ることは困難なこと、②定電位法では電着電位、電着液の組成及びpHを変化させる事により膜組成を制御することができ、 $\text{InCl}_3$ 濃度が0.025mol/l、 $\text{SeO}_2$ 濃度が0.0125mol/l、pHが1.5の電着液を用い、-1.20~-1.30 V vs. Ag/AgClで電着することによりインジウム濃度が約50 at%の膜が得られる事を見出した。しかしながら、定電位法では電着中に電流密度の増加が観測され、電着時間とともに析出速度が速くなるために、目的とする厚さで表面形態の優れた膜を得る事はできなかった。定電流パルス法では、堆積中の電位及び電流密度を一定に保つ事ができるため、定電流法及び定電位法の欠点を補う事ができ、適切なパルス波形で電着することによってインジウム濃度が約50 at%で組成むらの

少ない膜が比較的容易に得られる事を見出した。太陽電池では、光電変換部分を上下の電極で挟み込むサンドイッチ構造がとられる。そのため、膜の表面形態は素子の特性に非常に重要な役割を果たす。

そこで、第 5 章では、電着方法及び電着条件と電着膜の表面形態の関係を詳細に検討した結果を述べた。その結果、①膜の表面形態は、電流密度、電位、電着液の組成及び pH によって変化し、定電流法及び定電位法では太陽電池に使用可能と考えられるほど平坦な膜は得られなかった。一方、パルス法では表面形態がパルス波形に非常に依存する事が見出され、パルス波形の選択が重要なことが判った。

したがって、第 6 章ではパルス波形の適切な形状を見出すために、電着初期におけるインジウム、セレンの堆積過程を詳細に検討した結果を述べた。観察手段としては、新たに FE-SEM の二次電子像、反射電子像(組成像)及び X 線像を使用した。その結果、電着初期にチタン表面がセレンにより不導体化されるために、電極に使用したチタン膜の結晶粒界を通じて流れた電流によりインジウムやセレンの粒子が発生し、それらの粒子を核にして粒成長がおこる事が表面形態の悪化につながる事を見出した。更に、パルスインターバル中に粒成長の核になるインジウム粒子のうち小さなものは溶解し、次のパルスデュレーション時には溶け残った粒子を核にしてより大きな粒子が成長する事を見出した。以上の結果から、平坦な膜を得るためには電着初期に電極表面全体に成長核となる小さな粒子を発生させる必要があり、そのためにはセレンによる不導体化の抑制が重要である事を見出した。その一方法として、高電流密度でインターバルが短いパルスを使用し、電極表面がセレンで不導体化される前に電極全体に核となる微粒子を成長させ得る事を見出した。以上の結果を満たすようなパルス、例えばパルスデュレーション 5 秒、インターバル 10 秒、電流密度  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  のパルスを繰り返すことによって平坦かつインジウム濃度が約 50 at%の膜が得られた。また、このようにして得られた InSe 膜は、電着法で作製された化合物半導体薄膜としては非常に平坦なものであり、太陽電池の光電変換部分として使用できるものと考えられる。

第 7 章は本論文の結論である。

## 目次

### 第1章 序

1.1 緒言	1
1.2 本論文の目的と構成	6
参考文献	8

### 第2章 実験

2.1 薄膜の作製	
2.1.1 In-Seの電着における電気化学的考察	9
2.1.2 電着方法	11
2.1.3 熱処理方法	15
2.2 膜の評価方法	
2.2.1 走査電子顕微鏡による評価	17
2.2.2 表面粗さ計による評価	18
2.2.3 X線回折装置による評価	19
2.2.4 アノードックストリップングボルタンメトリーによる評価	19
参考文献	20

### 第3章 熱処理による結晶構造の変化

3.1 緒言	21
3.2 熱処理雰囲気の影響	21
3.3 熱処理前の膜組成の影響	28
3.4 熱処理温度の影響	30
3.5 結論	38
参考文献	39

### 第4章 膜組成の制御

4.1 緒言	40
4.2 サイクリックボルタンメトリー測定	40
4.3 定電流法における電着条件と電着膜の組成	45
4.4 定電位法における電着条件と電着膜の組成	56
4.5 定電流パルス法における電着条件と電着膜の組成	60
4.6 結論	69
参考文献	70

第5章 表面形態の改善	
5.1 緒言	71
5.2 定電流法における電着条件と電着膜の表面形態	71
5.3 定電位法における電着条件と電着膜の表面形態	78
5.4 定電流パルス法における電着条件と電着膜の表面形態	82
5.5 結論	95
参考文献	96
第6章 電着初期過程の観察	
6.1 緒言	97
6.2 チタン電極表面におけるセレンパシベーション膜の成長過程の観察	97
6.3 チタン電極上へのIn - Seの析出過程の観察	100
6.4 電着液中での膜の溶出	109
6.5 パルスの繰り返し回数の影響	114
6.6 定電流パルス法への応用	117
6.7 結論	128
参考文献	129
第7章 結言	130
謝辞	132
研究業績一覧	133

## 第 1 章 序

### 1.1 緒言

世界総人口の増加,さらには生活の近代化による人間一人当たりの消費エネルギー量の増加に伴って地球上で使用するエネルギーの総量が近年急激に増加している.特に総エネルギーに占める電力の割合は1970年には約6%であったものが1995年には約15%と2倍以上になっている.また,先進国における電気自動車の普及,発展途上国における生活の電化,すなわちテレビやエアコン等の普及が予想され,電力の消費量は今後ますます増加すると考えられる<sup>1)</sup>.

現在我々が使用している電力の約80%は化石燃料を使用した火力発電と放射性燃料を使用した原子力発電とにより供給されている<sup>2)</sup>.しかしながら,化石燃料を大気中で燃焼させると亜硫酸ガス,窒素酸化物及び二酸化炭素等が発生し,酸性雨や二酸化炭素の温室効果による地球規模での温暖化などの環境破壊を引き起こす<sup>1)3)</sup>.また,原子力発電の場合には使用済み核燃料等放射性廃棄物の処理,さらには施設からの放射能漏れといった問題を抱えている.事実,日本でも原子炉や放射性廃棄物の貯蔵施設からの放射性物質の漏洩や,使用済み核燃料再処理施設の火災等の大事故が起こっている.このような環境破壊をなくすために,火力,原子力以外の無公害エネルギー源を利用した発電法の開発・研究が進められている.

無公害エネルギー源を利用した発電法としては,水力,風力,地熱,波力そして太陽光発電等があげられる.しかしながら,十分な電力に変換し得るだけの水力,風力,地熱,波力は得られる場所が少なく,それらの場所は電力の消費地から離れた場所にあることが多い<sup>1)</sup>.一方,太陽電池を使用した太陽光発電は,太陽光が当たる場所であればよく,大きな設備をつくらなくても使用したい場所で太陽光線から直接電気エネルギーを取り出すことができる.すなわち,都市部においては建築物の屋根や壁で発電でき,現在電気が通じていない場所では新たに送電線を敷設しなくても電力の供給が可能である.しかしながら,太陽電池を用いた発電は単位電力当たりの価格が高く,平成4年度末でも約40円/kWhと火力・原子力発電に比べ依然として高価であり,広く一般に普及するには至っていない<sup>1)3)</sup>.したがって,太陽電

池の普及を図るためには発電コストを更に引き下げる必要がある<sup>1)2)3)</sup>。

ところで、太陽光発電の発電コストを引き下げるためには A.太陽電池の低コスト化、B.太陽電池の高効率化及び C.周辺装置の低コスト化が必要である<sup>1)3)</sup>。また、A.B.C.を実現するためには、下記の様な改良が必要となる。すなわち、

#### A 太陽電池の低コスト化

- ①太陽電池製造プロセスの改良(製造コストの引下げ)
- ②原材料の製造法の改良(原料コストの引下げ)
- ③太陽電池モジュールの長寿命化

#### B 太陽電池の高効率化

- ①セルの構造や接合技術の改良、又は新しい技術の開発(タンデム構造・超格子の利用など)
- ②電極や光電変換部の材料の改良、開発
- ③モジュール化技術の改良(反射防止膜など)

#### C 周辺装置の低コスト化

- ①太陽電池の軽量化(設置費の低減)
- ②DC-AC コンバータの低コスト化
- ③電力貯蔵用二次電池の改良、開発

等があげられる<sup>2)3)</sup>。したがって、光電変換材料の特性の改善や作製方法の改良・開発は A, B, C の全てにかかわってくる非常に重要な研究課題であることが判る。

現在、太陽電池用光電変換材料としては、主に単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、CdTe 及び CdS が使用されているが、宇宙等特殊環境用には GaAs, InP 等の化合物半導体も使用されている。その他、新しい材料として、CuInSe<sub>2</sub>, AlGaAs, InGaAs 等を用いる研究も進められている<sup>1)2)3)</sup>。太陽電池用光電変換材料を選択する場合に考慮すべき特性としては、まず第一に禁止帯幅がおおよそ 1.3~1.6 eV であることがあげられる。これは太陽光スペクトルと禁止帯幅との整合性から、Fig.1.1 に示されるように禁止帯幅により理論限界効率が決まるためである<sup>4)</sup>。次に、太陽光により励起された電子と正孔をショットキー型障壁や p-n 接合の内部電界によって両極に分離するためには、これらの再結合中心になる表面準位、界面準位及び欠陥準位等の少ない結晶や膜を光電変換材料として使用しなければならない。すなわち、欠陥や転位が少なく、粒径が大きい(粒界の少ない)結晶や薄膜を



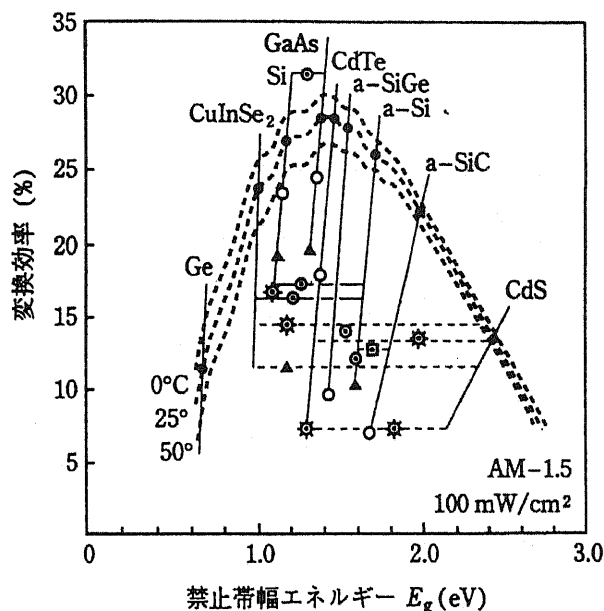


Fig.1.1 各種太陽電池の室温における理論限界効率 (●), 研究開発段階の最高記録 (○) ならびに大量生産規模での最高記録効率 (▲)<sup>2)</sup>。2種類以上の材料をまたぐ◎印はタンデム型太陽電池, □印はヘテロ接合太陽電池, ☆印は多結晶太陽電池, 他は多結晶のヘテロ接合太陽電池の効率を示す。

作製することが必要であり, いろいろな成長法の研究・開発が進められている<sup>1)</sup>。もし, 作製したままではこのような特性を満足できない場合には, 作製後の処理による改質が行われている。例えば, 多結晶シリコンの場合には, 製膜後に水素化による結晶粒界の不活性化(パッシベーション)をおこない, 粒界の準位を減少させる方法があげられる<sup>3)</sup>。

太陽電池用光電変換材料に用いられる化合物半導体には, 地球上の埋蔵量が非常に少なく高価な元素を含んでいるものが多い。しかしながら, 多くの化合物半導体はバンド構造が直接遷移型で吸収係数が大きいので, 太陽光を完全に吸収するために必要とされる厚さを薄くすることができる。例えば, 太陽光を完全に吸収させるための膜厚は, 間接遷移型である多結晶シリコンでは 100  $\mu\text{m}$  以上であるのに対し, 直接遷移型化合物半導体では数  $\mu\text{m}$  あれば十分である<sup>1)5)</sup>。したがって, 薄い膜でも高効率の太陽電池を構成することができ, 薄膜化を行うことにより原料コストをひき下げることができる<sup>2)5)</sup>。更に, 太陽電池の薄膜化は軽量化につながるので, 太陽電池設置費用の低減(懸架装置の簡素化)に対しても有効である<sup>1)</sup>。

上述した化合物以外で, 近年太陽電池用として研究され始めた化合物半導体にセレン化インジウム (InSe : indium mono-selenide) がある。この化合物は 1934 年に Klemm らによって初めて合成された約 1.3eV の禁止帯幅を持つ擬直接遷移型

のIII-VI族化合物層状半導体である. その代表的な電気特性を Table.1.1 に, バンド構造<sup>7)</sup>を Fig.1.2 に示す.

Table 1.1 InSe (単結晶)の電気特性

Property		Ref.
direct energy gap	1.3 eV ( 300 K )	5)
electrical conductivity	$2.2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ( 298K, c軸方向)	8)
Hall mobility	$500 \text{cm}^2 / \text{V sec}$ (c 軸方向)	9)
carrier density	$2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$	9)
conduction type	n	9)

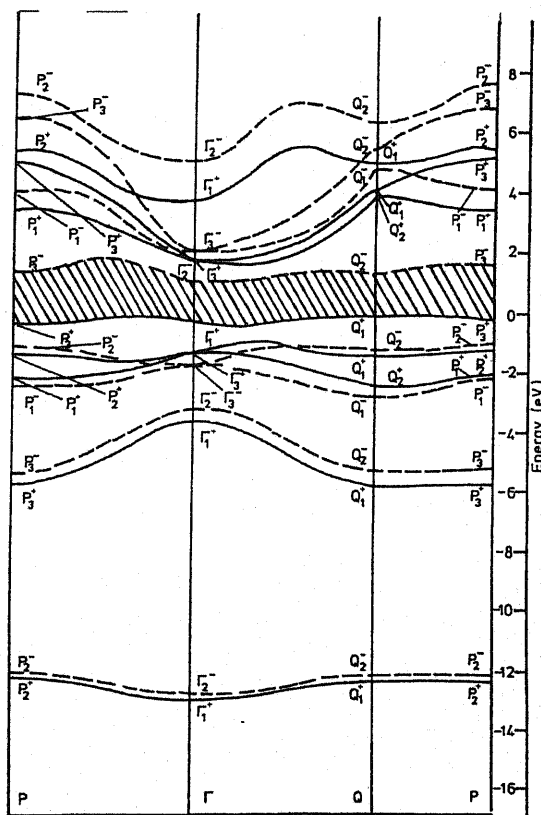


Fig.1.2 InSe のバンド構造<sup>7)</sup>.

(斜線部は禁止帯を表す)

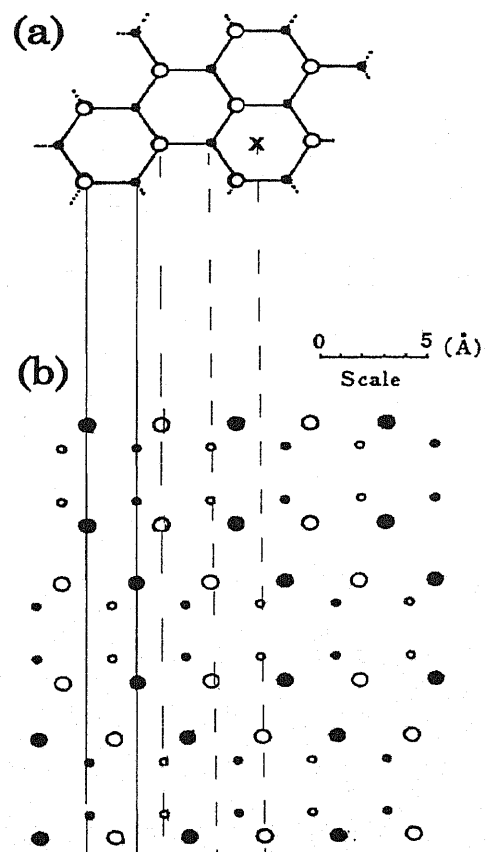


Fig.1.3 InSe の結晶構造<sup>5)</sup>

(a) (0001)面の表面原子層の配列,  
 (b)  $(2\bar{1}10)$ 面の表面原子層の配列.  
 白又は黒色はそれぞれ同一平面上に  
 存在する原子を示す. 大きい丸はセレンを,  
 小さい丸はインジウムを示す.

結晶構造は Fig.1.3(b)に示すようにセレン層が 2 つのインジウム層をはさみ、計 4 つの層 (Se-In-In-Se) を一つの基本層として、この基本層がファンデルワールス力により c 軸方向に積み重なった構造をしている<sup>5)6)</sup>。そのため、Se-Se 間で劈開しやすく、劈開面上にはダングリングボンドが無い。したがって、この面は光励起したキャリアの再結合中心となる表面準位が少なく、化学的にも安定である<sup>7)</sup>。すなわち、InSe は禁止帯幅から高変換効率が期待でき、更に劈開面には、キャリアの再結合中心となるダングリングボンドが少ないことから、c 軸配向した InSe 膜は太陽電池の光電変換膜に適している<sup>8)</sup>。

InSe を太陽電池に使用する場合には InSe 薄膜の作製が必要である。しかしながら、In-Se 化合物には目的とする InSe の他に  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{In}_6\text{Se}_7$ 、 $\text{In}_4\text{Se}_3$  など多くの同素体が存在する。したがって、インジウムとセレン又は InSe とセレンをソースとし、これらをヒーターで加熱蒸発させる通常の真空蒸着法では、セレンの蒸気圧が高いために膜組成の制御が困難となり、InSe 単相膜を得ることは非常に難しい<sup>9)</sup>。これらの問題を解決するために分子線蒸着法<sup>10)</sup>やホットウォール蒸着法<sup>11)12)</sup>等を使用した研究が行われているが、これらの方法を用いると製膜コストが高くなり、太陽電池の低価格化の要求が満たされなくなる。これらの物理的な成膜法に比べ安価な製膜法として電着法が考えられる。

電着法では、堆積させたい元素を含む水溶液若しくは熔融塩中に浸した基板となる陰極と陽極間に電圧を印加するだけで、基板表面に目的とする元素を析出させることができる。更に、電着液として水溶液を使用する場合には、以下のような特徴がある<sup>13)14)</sup>。

- ①低温(常温)で製膜できるので、接合面での元素の拡散が抑制できる。
- ②原料が無駄にならない。
- ③有機金属やカルコゲン化水素等の有毒ガスを使用しないので安全である。
- ④装置が簡単で安価である。
- ⑤大面積化が可能である。

これらの特徴を持つことから、電着法は化合物半導体薄膜の新しい作製法として近年注目されている。

しかしながら、電着法で作製した半導体薄膜は真空蒸着法等他の方法で作製した半導体薄膜に比べて一般に特性が劣るといわれている。これは電着法で作製した膜は結晶粒が小さいので<sup>14)</sup>、表面準位や界面準位が多く存在することに起因すると考えられる。一方、InSe の劈開面すなわち c 面にはダングリングボンドが存在せず、したがって、表面準位が少なく化学的に安定である。このことは InSe では電着法で作製した場合でも c 面を接合面に使用すれば再

結合中心の少ない接合を形成することができ、高効率の太陽電池を作製し得る可能性を示唆している。したがって、電着法で特性の優れた InSe 膜を作製することが可能になれば太陽電池の製造コストの低下に役立つと考えられる。しかしながら、電着法を用いた In-Se 膜の作製に関する報告は殆どなく、しかも c 軸配向した InSe 膜が得られたという報告は見当たらない。

## 1.2 本論文の目的と構成

本論文では、InSe 膜を使用して低コストで高効率の太陽電池を得るための基礎研究として、製膜法及び製膜条件と得られた InSe 膜の特性の関係について詳細に検討した結果について述べる。特に In-Se 化合物の中で InSe 単相膜を得るために必要な組成の制御、太陽電池用光電変換膜として使用する上で重要とされる表面形態の制御の 2 点に注目し、これらの特性と製膜条件及び製膜法との関係を明らかにすることを目的として以下のような構成でまとめた。

第 1 章では、本研究の背景、及び本論文の構成について述べた。

第 2 章 では、In-Se 膜の電着方法、熱処理方法及び得られた膜の評価方法について述べる。

第 3 章では、熱処理による結晶化過程及び熱処理前の膜組成と熱処理後の膜の結晶構造との関係について詳細に検討し、c 軸配向性 InSe 膜を得るための熱処理条件について調べた結果を述べる。その結果、電着膜は電着条件に関係なくアモルファスのセレン及び In-Se とインジウムの微結晶からなるが、インジウム濃度が約 48~58 at% の電着膜を静アルゴンガス中、400°C で 30 分間熱処理することにより、目的とする c 軸配向性 InSe 膜が得られることを示す。

第 4 章では、電着方法及び電着条件が膜組成に及ぼす影響を詳細に検討し、熱処理によって c 軸配向性 InSe 膜を得るために必要な組成を持つ膜を得るための電着条件について述べる。電着法には、簡単な装置で反応速度が一定の定電流法、組成制御が容易な定電位法、定電流法及び定電位法両者の特徴を併せ持つ定電流パルス法を用いた。その結果、

- ①定電流電着法では電着中に電位が変化するため均質かつインジウム濃度が約 50% の膜を再現性良く得ることは困難なこと、

- ②定電位法では  $\text{InCl}_3$  濃度が  $0.025\text{mol/l}$ ,  $\text{SeO}_2$  濃度が  $0.0125\text{mol/l}$ , pH が  $1.3\sim 1.7$  の電着液を用い,  $-1.20\sim -1.30\text{ V vs. Ag/AgCl}$  で 10 分間電着することにより容易にインジウム濃度が約  $48\sim 58\text{ at\%}$  の膜を得られること,
- ③定電流パルス法では, 適切なパルス波形で電着することにより, 比較的容易にインジウム濃度が約  $50\%$  の膜が得られることなどについて述べる.

第 5 章では, 電着方法及び電着条件が膜の表面形態に及ぼす影響を詳細に検討した結果について述べる. その結果, 膜の表面形態は, 電流密度, 電位, パルス波形, 電着液の濃度及び pH により大きく変化するが, いずれの方法を用いても太陽電池用光電変換膜に使用可能と考えられるほど平坦な膜は得られないことを示す.

第 6 章では第 4 章, 第 5 章の結果を考察するために, 電着初期の成長過程を詳細に検討した結果について述べる. その結果,

- ①成長初期においてチタン電極表面がセレンによりパッシベーションされ, パッシベーションの不完全なチタン膜の粒界付近から赤色セレンやインジウムが析出し始め, 電着初期に粒成長の核になるインジウム濃度の高い粒子が発生することが, 粗い膜の成長する原因となること, したがって,
- ②小さなインジウム粒子を電極全体に析出させる条件で電着をおこなえば平坦な膜が得られることを示す. たとえば, パルスデュレーションが 5 秒, パルスインターバルが 10 秒, 電流密度が  $25\text{mA/cm}^2$  のパルスを 15 回繰り返して電着した In-Se 膜はインジウム濃度が約  $50\text{at\%}$  で, 非常に平坦な表面を持つことを示す.

第 7 章は本論文の結論である.

## 参考文献

1. 浜川圭弘, 桑野幸徳, 太陽エネルギー工学=太陽電池, 培風館 (1994).
2. Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, Fundamentals of Solar Cells (photovoltaic. Solar Energy Conversion), Academic press (New York, 1983).
3. 浜川圭弘, 化学と工業, 44 (1991) 1711.
4. 中田時夫, NEW CERAMICS 1 (1994) 117.
5. 今井和明, 芳賀哲也, 長谷川好道, 阿部寛, 応用物理, 50 (1981) 1349
6. A. Segura, J. P. Guesdon, J. M. Besson and A. Chevy, J. Appl. Phys, 54 (2) (1996) 876.
7. J. C. Merle, R. Bartiroma, E. Borsella, M. Piacentini, A. Savoia, Solid State Commun, 28 (1978) 251.
8. A. Chevy, A. Kuhn and M. -S. Martin, J. Cryst. Growth, 38 (1997) 118.
7. M. Yudasaka, T. Matsuoka and K. Nakanishi, Thin Solid Films, 146 (1987) 65.
8. K. Imai, Y. Abe, J. Electrochem. Soc. Jpn. 123 (1976) 576
9. Segura et. al., J. Appl. Phys., 2 (1983)
10. K. Ando and A. Katui, Thin Solid Films, 76(1981)141.
11. Y. Igasaki, H. Yamauchi and S. Okamura, J. Crystal Growth 112(1991)797.
12. 伊藤 隆司, 伊ヶ崎 泰宏, 真空, 38 (1995) 372.
13. C. D. Lokhande and S. H. Pawar, phys. Stat. Sol. (a) 111 (1989) 17 .
14. 大野 泉, 応用物理, 64 (1995) 798.

## 第2章 薄膜の作製と評価

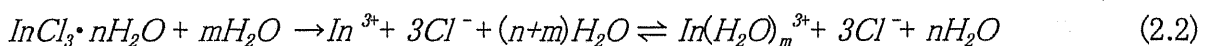
### 2.1 薄膜の作製

#### 2.1.1 In-Se の電着における電気化学的考察

本研究ではセレン化合物を電着する場合に広く用いられている二酸化セレン ( $\text{SeO}_2$ )<sup>1)-4)</sup> と塩化インジウム ( $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) の混合水溶液を電着液に使用した。

二酸化セレンと塩化インジウムの混合水溶液を使用した場合のセレンとインジウムの析出機構は以下のように考えられる。

① 酸性の水溶液に二酸化セレン又は塩化インジウムを溶解させると、以下の反応が起こる<sup>4)</sup>。



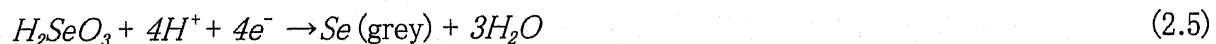
(m, n: 正の整数)

すなわち、水溶液中では二酸化セレンは亜セレン酸( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )又は亜セレン酸イオン( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、インジウムはインジウムイオンの形で存在する。したがって、陰極の近傍では以下の反応が起こると考えられる<sup>1)2)</sup>。

② セレンの場合は、亜セレン酸が陰極から電子を、溶液中から水素イオンを受け取り次式のように還元される。



(2.3), (2.4)式の反応の速度は  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (亜セレン酸)濃度に依存しており、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  濃度が十分に高いならば次式にまとめられる。



また、 $\text{SeO}_3^{2-}$ として存在している場合には、次式のような反応に従って基板表面にセレンが析出すると考えられる。



③ インジウムの場合は、インジウムイオンが陰極から電子を与えられ、以下に示す反応でインジウムに還元され、基板上に析出する。



また、亜セレン酸イオンとインジウムイオンが中性又はアルカリ性溶液中に共存する場合には亜セレン酸インジウム( $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$ )の沈殿を生じる。このような沈殿が生じるpHは各イオンの濃度

によって異なると考えられるが、本研究で使用した溶液中の $\text{InCl}_3$ と $\text{SeO}_2$ 濃度の範囲ではpHが約1.8で亜セレン酸インジウムと考えられる白い沈殿が生じた。

多元素から成る膜を共電着する場合の膜組成は電着電位に依存する<sup>5)-9)</sup>。たとえば、同じ価数の $\text{A}^+$ 、 $\text{B}^+$ というイオンが共存する電着液からA、Bという物質を電着する場合を考える。話を簡単にするために、以下の仮定が成り立つと考える。すなわち、

- ① A、Bが共存する溶液を使用してA、Bを析出させる場合に、Aイオンによる電流とBイオンによる電流を独立に測定できたとし、その時の各イオン電流と電位の関係が Fig.2.1 中の曲線 $\alpha$ 、 $\beta$ で表されるとする。
- ② 電着中には $\text{A}^+ \rightarrow \text{A}$ 、 $\text{B}^+ \rightarrow \text{B}$ 以外の反応(例えば、水素の発生等)は起こらない。したがって、電着中に流れる電流は $\alpha$ 、 $\beta$ の和に等しいとする。

これらの仮定が成り立つならば、ファラデーの法則より電着電位とA、Bの析出速度及び電着膜の組成の間には以下の関係が成り立つ。すなわち、電位Xで定電位電着をおこなうと、A及びBの析出速度は電位Xにおけるそれぞれの電流密度a及びbの関数で表される。今、析出速度が電流密度に比例し、その比例定数が両イオンで等しいならば、 $\alpha$ と $\beta$ の交点ではAとBが1:1の膜が得られる。したがって、多元素から成る膜を電着法で作製する場合には、電着系の各成分、本研究においてはインジウムとセレンに対する電流密度と電位との関係を知る必要がある。しかしながら、塩化インジウムと二酸化セレンの混合溶液を用いてインジウム又はセレンの析出に使用される電流を独立に測定することは不可能である。そこで本研究では① 塩化インジウムの水溶液、② 二酸化セレンの水溶液、③ 塩化インジウムと二酸化セレンの混合水溶液の3種の溶液を用い、電流密度-電位曲線(ボルタンモグラム)を測定した。

サイクリックボルタンモグラム(以下、CVと略記)装置はBAS社製CV50Wを使用した。電着液温度は $25^\circ\text{C}$ とした。溶液のpHは2 mol/lの塩酸により調整

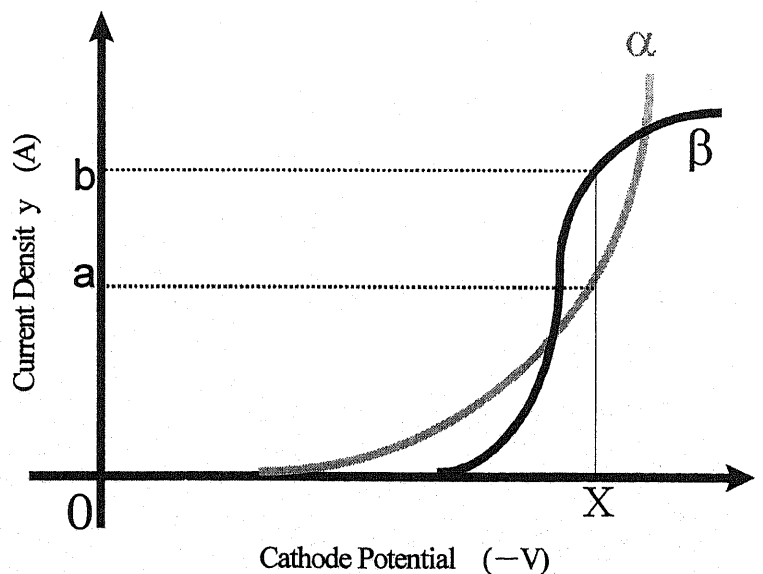


Fig.2.1 電流-電位図の例.



した。溶液中に酸素が混入していると堆積物が酸化されるだけでなく、溶存酸素の酸化還元電位を検出することにより本来の CV 曲線が得られなくなる可能性がある<sup>5)6)7)8)9)10)</sup>。したがって、溶液中の酸素はアルゴンガスのバブリングを 20 分間おこなうことにより除去した。作用極には電着用基板と同じ条件で作製したチタン被覆ガラスを、対極には電着時と同じ白金箔を使用した。参照電極には飽和カロメル電極(以下, SCE と略記)または銀/塩化銀(以下, Ag/AgCl と略記)電極を使用した。掃引速度は 100 又は 10 mV / sec とした。

### 2.1.2 電着方法

電着には装置が簡単で製膜速度を一定に保つことができる定電流法, 先に述べたように組成制御が容易な定電位法, 両者の特徴を併せ持つ定電流パルス法を使用した。

電着液には 0.006~0.025 mol/l の二酸化セレンと 0.025 mol/l の塩化インジウムを含む混合水溶液を使用した。pH は 2 mol/l の塩酸を加えることにより 1.0~1.7 に調整した。電着液中に酸素が溶存していると, 電着膜が酸化されるおそれがある。したがって, 電着液中の溶存酸素をアルゴンガスを 20 分間バブリングすることにより除去した。電着はすべて 25°C でおこなった。

定電流法で電着する場合の電源には Metronix 社製, Model 592 直流定電流電源を使用した。定電流電着装置の概略図を Fig.2.3 に示す。また, 電着中の作用極(基板)表面の電位を測定する場合には, 図中, 点線で示した D/A-A/D 変換ボード (マイクロサイエンス, MFU98-401B) の A/D 変換部を用いて参照電極と作用極の間の電位差を測定した。なお, 測定結果はパーソナルコンピュータを通してフロッピーディスクに記録した。

本研究で用いた定電位電着装置の概略図を Fig.2.4 に示す。電源には高砂(株)製 GP 035-10 型安定化直流電源を使用した。本電源の出力電圧  $V$  は制御端子 T1 と T2 間に加えた電圧  $V$  と等しい。この特徴を生かし, 以下の方法で定電位制御をおこなった。電着中, 作用極と参照電極間に発生する電位差  $P$  を D/A-A/D 変換ボードの AD 入力部から取り込み, この値をあらかじめ設定した電位との差が零になるように DA 出力  $V$  を調節することによって作用極表面の電位を一定に保った。なお, 電位の取り込みは約 0.04 秒間隔でおこなった。

定電流パルス電着装置の電源部の概略図を Fig.2.5 に示す。電源には高砂(株)製 GP 035-10 型安定化直流電源を使用し, パーソナルコンピュータ (NEC, PC9801) に接続された D/A-A/D 変換ボードを用い定電流出力を on/off することによって所要のパルス波形を形成した。出力の on/off の切替えを秒単位でおこなうために, 出力時間調整用端子 T3 と T4 の間に

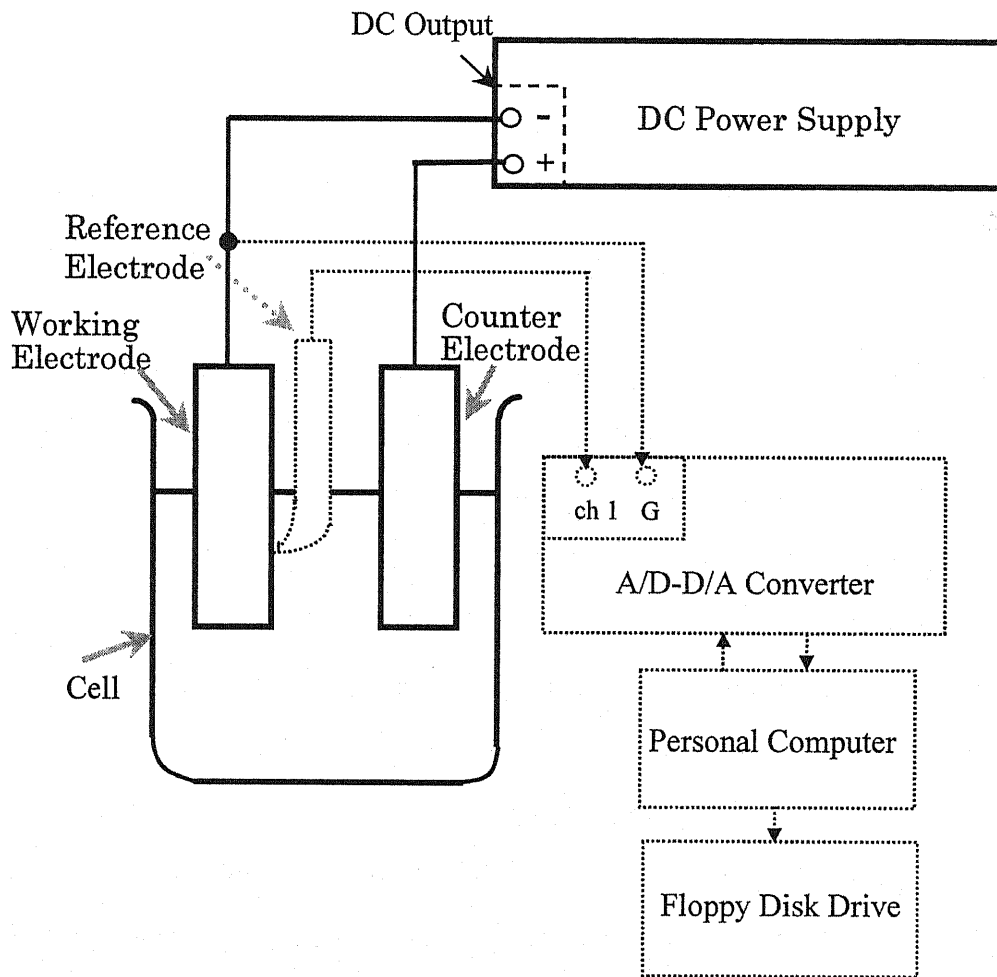


Fig.2.3 定電流電着装置の概略図  
 点線で書いた装置は、電位の測定を行う  
 場合にのみ接続した。

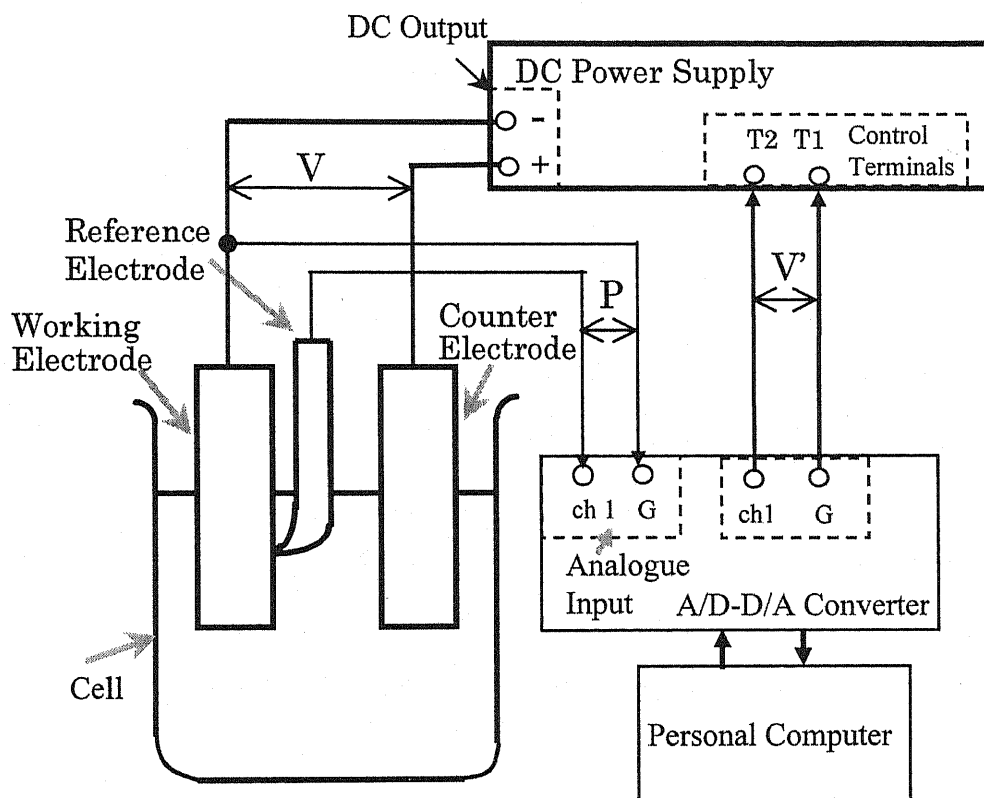


Fig.2.4 定電位電着装置の概略図

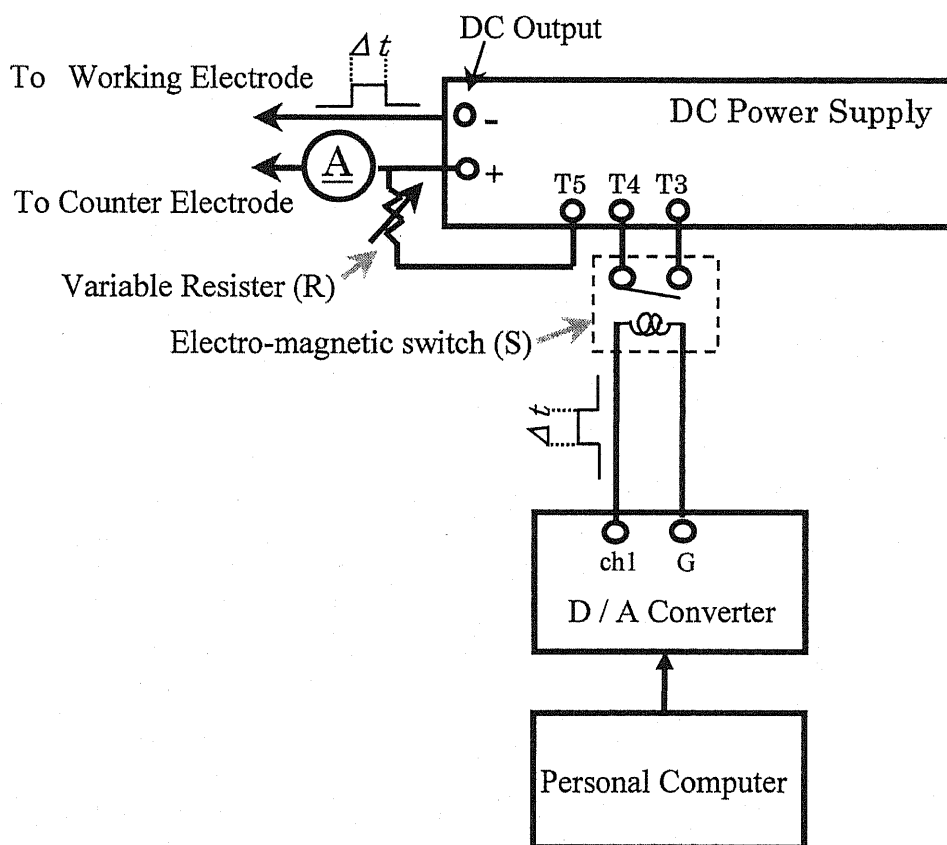


Fig.2.5 定電流パルス形成回路の概略図

電磁開閉器(S)を接続し、電着に使用するパルスと同じデューティーファクター( $t_d/(t_d+t_r)$ )を持つパルス電流によってSの開閉を行った。Sの開閉に使用したパルス電流はパーソナルコンピューターに接続したD/A変換ボードを通して形成した。図中、定電流電源の出力の正極と制御端子T5間に取り付けられた可変抵抗Rは、微小な出力電流をとり出すために取り付けられたものであり、パルスデュレーション中の電流値はこの可変抵抗により設定した。なお、電解槽及び電極は定電流法と同じ物を使用した。電着中の作用極の電位を記録する場合には、定電流法で電位を記録する場合と同じ方法を用いた。

基板となる作用極にはチタンをスパッタ蒸着した TEMPAX ガラス又はコーニング 7059 ガラス(20×10 mm)を、対極には白金箔(20×15 mm)を使用した。チタンは耐酸性が高く<sup>11)12)13)</sup>、セレンやインジウムと化合し難く<sup>11)13)</sup>、水素発生電位が負<sup>11)13)</sup>で、本研究の電極基板として最適と考えられる<sup>13)</sup>。

チタン被覆ガラス電極の作製にはRFマグネトロンスパッタ装置を使用した。まず、真空槽内を約 $2 \times 10^{-7}$  Torrまで排気した後アルゴンガス流量5 ccm、基板温度400 °C、スパッタ圧 $1 \times 10^{-3}$  Torr、RF電力200 Wで10分間プリスパッタした。プリスパッタ終了後、基板温度を250 °Cまで下げアルゴンガス流量5 ccm、スパッタ圧 $1 \times 10^{-3}$  Torr、RF電力200 Wで30分間蒸着した。得られたチタン被覆ガラス電極の面積抵抗は約0.7 Ω/sq.であった。

参照電極には飽和カロメル電極(以下、SCEと略記)又は銀/塩化銀電極(Ag/AgCl電極)を使用した。なお、本論文では実験結果の比較を容易にするために、飽和カロメル電極を用い測定した結果は、両電極に対する対する電位差0.0189V<sup>1)</sup>を加算し、銀/塩化銀電極に対する電位に換算した値を示した。

### 2.1.3 熱処理方法

膜の熱処理には液体窒素トラップ、油拡散ポンプ及び油回転ポンプからなる排気系に接続された電气管状炉を使用した。本研究で使用した電气管状炉の略図をFig.2.6に示す。反応管は外径25 mmのパイレックスガラスで真空ポンプ側は共通擦りあわせのジョイントになっており、試料の出し入れはこの部分を脱着することによって行う。もう片方には、擦りあわせのコック(リークバルブ2)と一方向バルブが取り付けられており、反応管内のアルゴン圧が大気圧以上になったときにのみアルゴンがこれらのバルブを通して大気中に放出される構造になっている。真空計には低真空用に大亜真空製PT-3P型ピラニー真空計を、高真空用に若井田製IVG-1AT型電離真空計を使用した。温度コントローラーには、大倉電気製EC53/2型プログラマブル

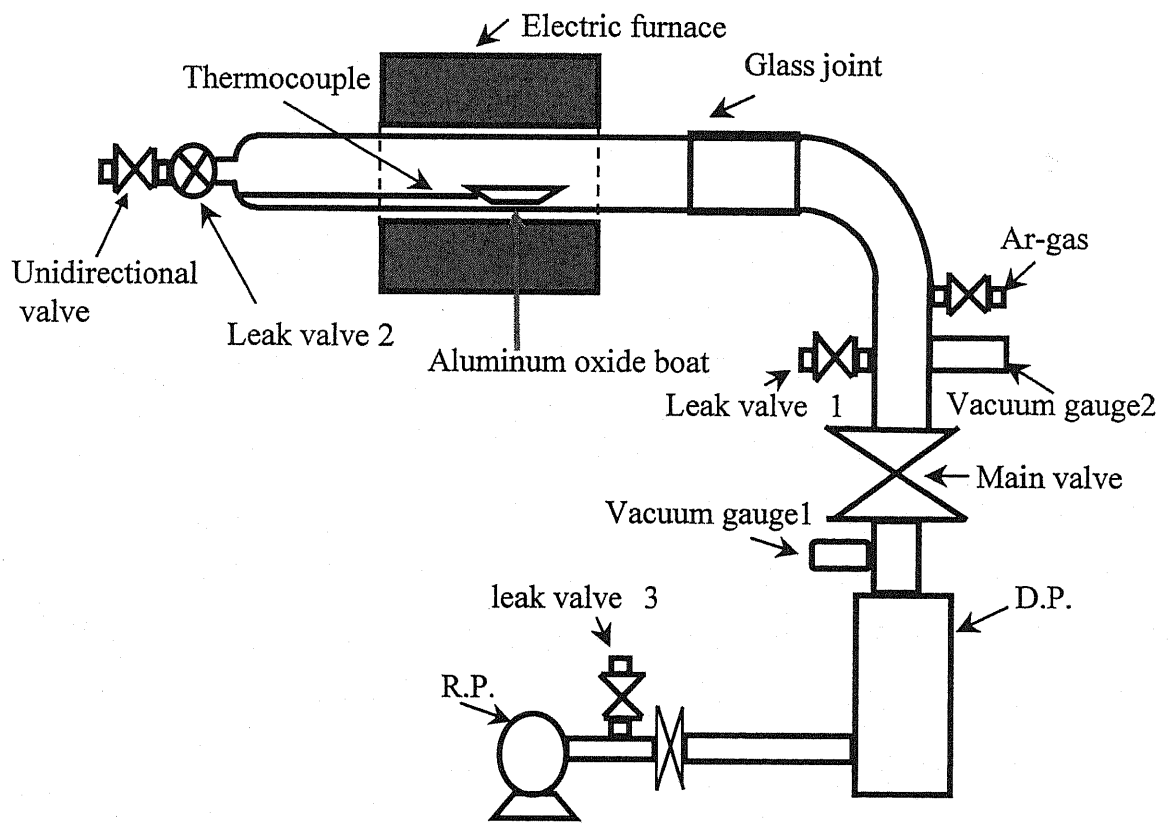


Fig.2.6 熱処理用電气管状炉の概略図

温度調節器を使用した。なお、熱処理は真空中( $4 \times 10^{-5}$  Torr 以下)、静アルゴンガス中又はアルゴンガス流中でおこなった。

静アルゴンガス中で熱処理する場合には、試料をセットした電気炉内を所定の真空度( $2 \times 10^{-5}$  Torr 以下)まで排気した後、酸素が混入しないように注意しながら炉内にアルゴンガスを約 1 気圧まで導入した。アルゴンガスの導入後、管状炉を  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で所定の温度まで上昇させ、熱処理をおこなった。アルゴンガス流中で熱処理する場合には、リークバルブ 2 を開いた状態で、電気炉内を所定の真空度( $4 \times 10^{-5}$  Torr 以下)まで排気した後、炉内にアルゴンガスを約 1 気圧まで導入し、一方向バルブからアルゴンガスが流れ出すのを確認した後、管状炉を  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で所定の温度まで上昇させ、熱処理をおこなった。真空中で熱処理をおこなう場合には、試料をセットした電気炉内を所定の真空度 ( $2 \times 10^{-5}$  Torr 以下) まで排気した後、管状炉を  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で所定の温度まで上昇させ熱処理をおこなった。なお、熱処理温度は  $50 \sim 500^\circ\text{C}$ 、熱処理時間は  $30 \sim 60$  分とした。熱処理終了後、試料は熱処理中の雰囲気のまま炉内で自然冷却した。

## 2.2 膜の評価方法

### 2.2.1 走査電子顕微鏡による評価

膜の表面形態の観察には走査電子顕微鏡(以下、SEM と略記)(日本電子(株), JSM-T330A)を使用した。膜の組成分析は SEM に搭載されたエネルギー分散型蛍光X線分析装置(日本電子(株), JED2000)及び波長分散型蛍光X線分析装置(日本電子(株), JXD-840AP)によりおこなった。エネルギー分散型蛍光X線分析法(以下、EDS と略記)を用いる場合には、一試料につき 6 ヶ所ずつ測定した。また、1 ヶ所の測定面積は約  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 、測定時間は 100 秒とした。波長分散型蛍光X線分析法(以下、WDS と略記)は堆積時間が短く In-Se の堆積量が非常に少ない試料の組成分析に使用した。WDS の測定は一試料につき 3 ヶ所ずつおこない、1 ヶ所につき 20 秒間の測定を 3 回おこなった。1 ヶ所の測定面積は約  $110 \times 90 \mu\text{m}$  とした。これらの組成分析は、試料の一部分を切り出して測定するのではなく、電着や熱処理を行った試料全体にわたって測定した。

膜の堆積初期における成長の様子を詳細に調べる場合には、低い加速電圧でも高分解能で観察できる電界放射型高分解能走査電子顕微鏡(以下、FE-SEM と略記)(日本電子(株), JSM-6320F)を使用し、二次電子像、反射電子像(組成像)を観察した。更に、膜表面の元素分布を調べるために、FE-SEM に搭載された OXFORD instruments 製 Link ISIS EDS system を

使用して X 線二次元像 (InL<sub>α</sub>線像, SeL<sub>α</sub>線像) を観察した。

### 2.2.2 表面粗さ計による評価

膜厚及び表面粗さの測定には、触針法を用いた表面粗さ計 (Sloan 社製, Dektak II A) を使用した。as-grown 膜は基板との密着性が悪く、触針をスキャンさせる際に基板からはがれてしまうので、膜厚及び表面粗さ測定は熱処理後の膜についてのみおこなった。表面粗さ及び膜厚は、それぞれ算術平均粗さ (Arithmetic Average Roughness: 以下  $R_a$  と略記) 及び平均高さ (Average Height: 以下  $H_a$  と略記) を用い評価した<sup>14)</sup>。

$H_a$  及び  $R_a$  の決定は以下のようにして行う。触針の走査方向を X 軸, 振動方向を Y 軸とし, X 方向に長さ  $l$  だけ触針を走査した時の触針の軌跡が Fig. 2.6 に示すような曲線になったとする。この触針の軌跡を粗さ曲線といい,  $y=f(x)$  で表すと,  $H_a$  は次の式によって求められる。

$$H_a = \frac{1}{l} \int_0^l f(x) dx \quad (2.8)$$

すなわち,  $H_a$  は X 軸と粗さ曲線に囲まれた部分と同じ面積をもつ,  $l$  を一辺とした長方形の高さと等しくなる。このように  $H_a$  が求められると,  $R_a$  を次の式によって求める事ができる。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x) - H_a| dx \quad (2.9)$$

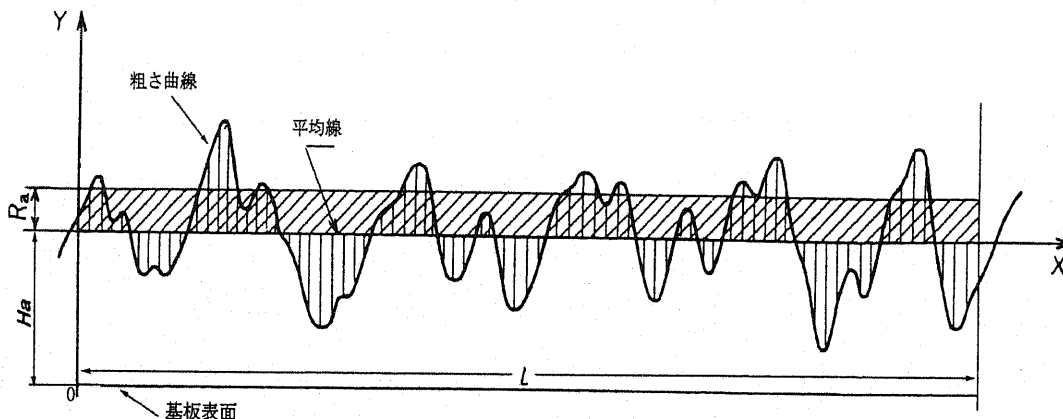


Fig.2.6  $H_a$  及び  $R_a$  の求め方.  
(JIS: B0601-1994)

すなわち,  $R_a$  は粗さ曲線と  $H_a$  によって囲まれた部分と同じ面積をもつ一辺  $l$  の長方形の高さに等しいことが判る。 $H_a$  及び  $R_a$  は, Dektak II A 本体に付属のソフトウェアを用い算出した。



### 2.2.3 X線回折装置による評価

結晶構造はX線回折装置（理学徠製, RAD II -A)を用い評価した. X線には  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた.

### 2.2.4 アノードックストリッピングボルタンメトリーによる評価

X線回折法(以下, XRDと略記)による結晶構造評価の補助手段として, アノードックストリッピングボルタンメトリー(以下, ASVと略記)を使用した<sup>3)15)16)</sup>. ASVは従来溶液中の微量金属の定量に用いられてきた分析法で, 作用極を負の電位にして溶液中の微量金属を一度作用極表面に析出させ, その後電位を正の方向に走査させて作用極上に析出していた金属の酸化電位から金属種を, 流れた電流量から定量をおこなう方法である<sup>3)</sup>. 化合物半導体を作用極に使用し電位を正の方向に走査させると化合物半導体中の卑な成分が電解液に溶出するが, その電位は卑な原子と周りの原子の結合が強いほど正の電位になると考えられる.

ASV測定にはボルタンメトリー装置(BAS株, CV50W)を使用した. 電解液にはアルゴンガスのバブリングにより溶存酸素を取り除いたpH 1.7の塩酸を使用し, 走査速度は1 mV/sとした. 参照電極にはAg/AgCl電極を使用した. また, 電解液温度は25°Cとした.

## 参考文献

1. Mama Zouad Sardi and Jacques Vedel, *Thin Solid Films*, 204 (199) 185.
2. Laurent Thouin and Jacques Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142 (1995) 2996.
3. *Electrochemical methods (Fundamentals and Applications)*, Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, John Wiley & Sons, New York (1980).
4. Kohei Uosaki and Michio Koinuma, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 1675
5. C. D. Lokhande, *Bull. Electrochem.*, 3 (1987) 219.
6. C. D. Lokhande, M. S. Jadhav, and S. H. Pawar, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2756
7. 電気化学測定法(上), 藤島昭, 相澤益男, 井上徹, 技報堂出版, 1984.
8. 電気化学便覧(新版), 電気化学協会編, 丸善, 1964.
9. 現代電気化学, 田村英雄, 松田好晴, 培風館, 1977.
10. 新版電気化学概論, 高橋武彦, 槇書店, 1986.
11. Ming-Chang Yang, Uziel Landau, and John C. Angus, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3480
12. C. D. Lokhande, M. S. Jadhav, and S. H. Pawar, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2756
13. 藤原 武, 伊ヶ崎 泰宏, 静岡大学電子科学研究科研究報告 18 (1997) 109
14. 日本工業規格 B 0601-1994
15. Mama Zouad Sardi, Jacques Vedel, *Thin Solid Films*, 204(1991)185
16. Laurent Thouin, Jacques Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No.9 (1995)2996

## 第3章 熱処理による結晶構造の変化

### 3.1 緒言

電着法で作製した In-Se 膜は、電着後長時間放置した場合を除き、作製法、作製条件に関係なくインジウム微結晶とアモルファスの In-Se 及びセレンとの混合物であった。したがって、本研究の目的である c 軸配向性 InSe 膜を成長させるためには、電着後に膜を熱処理し、結晶化させる必要があった。本章では、熱処理温度及び膜組成が熱処理後の膜の結晶構造に及ぼす影響を詳細に検討した結果、インジウム濃度が約 50 at%の膜を静アルゴンガス中 400°Cで 30 分間熱処理することによって、c 軸配向性 InSe 膜が得られたこと等について述べる。

### 3.2 熱処理雰囲気の影響

第1章で述べたように、蒸着法で In-Se 薄膜を作製する場合にはセレンが蒸発しやすいためセレンを過剰に供給するなどの工夫が必要である<sup>1)2)3)4)</sup>。したがって、電着膜を熱処理する場合にも熱処理中にセレンが蒸発し、熱処理の前後で組成比が変化する可能性がある。また、In-Se 膜を大気中で熱処理すると、膜が空気中の酸素により酸化されるおそれがある。そこで、最も酸素の少ない雰囲気である真空中、不活性ガスであるアルゴンガス流中及びセレンが蒸発しにくいと考えられる静アルゴンガス中で In-Se 電着膜の熱処理を行い、熱処理前後の膜組成及び結晶構造の違いを X 線回折法(以下、XRD と略記)を用いて調べた。

まず、熱処理中に膜が酸化されないように、最も酸素のない雰囲気である真空中で In-Se 電着膜の熱処理をおこなった。Fig. 3.1(a)に熱処理前(as-grown)の、Fig. 3.1(b)に真空中で熱処理した膜の XRD パターンを示す。熱処理中の真空度は約  $2\sim 4\times 10^{-5}$  Torr であった。熱処理温度としては、R. F. スパッタ蒸着法で作製した In-Se 膜の真空中熱処理で、最も結晶性が良く c 軸配向した InSe 膜が得られた 400°Cを用いた<sup>5)</sup>。昇温速度は、昇温中に低温相が成長することを防ぐために、本実験で使用した電気炉で制御可能な最も速い速度である 20°C/min とした。なお、この実験に使用した In-Se 膜は定電流法によって電着された膜である。電着液には  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.025 mol/l、 $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025 mol/l で、pH 1.0 の水溶液を使用し、電流密度は 20 mA/cm<sup>2</sup>、電着時間は 15 分であった。また、基板となる作用極にはチタンをスパッタ蒸着したテンパックスガラスを、対極には白金箔を使用した。波長分散型 X 線分析法(以下、WDS と略記)で分析した結果、熱処理前後のインジウム濃度は約 8 at%と約 56 at%であった。

Fig. 3.1(a)に示されるように、熱処理前の膜には、約 33 度と約 35 度に鋭い回折線が認め

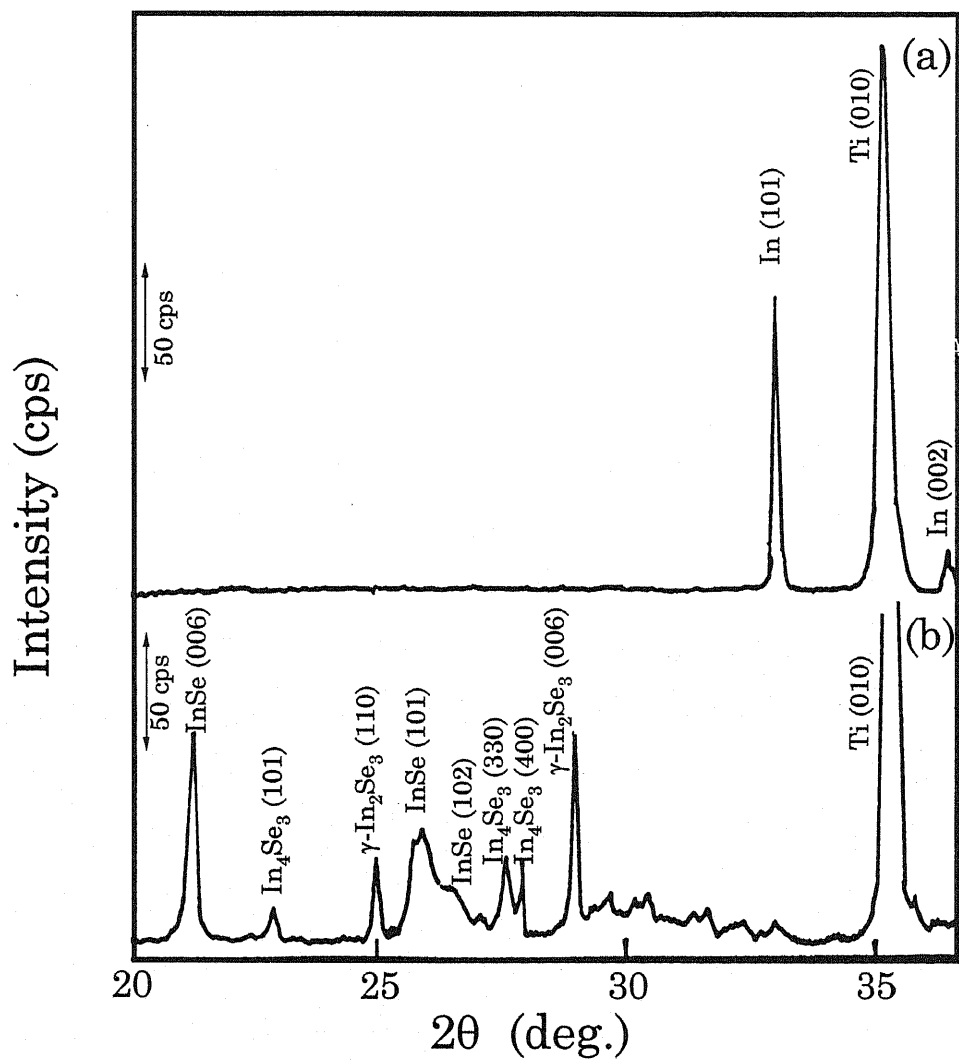


Fig.3.1 真空中熱処理前後のIn-Se膜のXRDパターン  
 (a) 熱処理前, (b) 熱処理後  
 ( $2 \times 10^{-5}$  Torr, 熱処理温度400°C, 昇温速度20°C/min,  
 熱処理時間 60分, 熱処理前のIn濃度は約8at%, 熱処  
 理後は約56 at%)

られる。前者はインジウム微結晶による回折線 (ASTMカード No. 5-0642) であり、後者はチタン電極による回折線である。このチタンの回折線は、電着膜が薄いためではなく露出したチタン表面によるものであった。したがって、as-grown 膜はインジウム微結晶とアモルファスのセレン又は In-Se からなっていると考えられる。また、定電流法で作製したセレン濃度の高い as-grown 膜の XRD パターンは電着条件に関係なく同様なパターンを示した。

Fig. 3.1 (b)より、真空中で熱処理した膜の XRD パターンには、目的とする InSe 相を示す回折線 (ASTM カード No. 29-676) の他に、 $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (ASTM カード No. 40-1407) 及び In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub><sup>3)</sup>からの回折線が認められる。as-grown 膜中のインジウム濃度は約 8 at%であったが、真空中熱処理によりインジウム濃度が増加し、約 56at%に達している。これはセレンの蒸気圧が高いために真空中で昇温中にセレンが蒸発したためと考えられる。

セレンリッチの In-Se 膜を真空中熱処理した場合に、組成の異なる In-Se 相が成長した原因としては、昇温中に低温相から成長が始まり、その結果いろいろな相が含まれる場合と、真空中での昇温中にセレンが蒸発し、熱処理温度に達した時点でのインジウムとセレンの分布が不均一なために、 $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> や In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 等いろいろな相が成長した場合とが考えられるが、このいずれかを決定することはできなかった。そこで、膜の酸化を防ぎ且つセレンの蒸発を防ぐために、不活性ガスであるアルゴンガス雰囲気中での熱処理をおこなった。なお、高純度のアルゴンガス (99.999%) を使用し、更に反応管内圧を大気圧より高くしてアルゴンガスを一方向バルブから流出させることにより、雰囲気への酸素の混入を最小限にとどめた。Fig. 3.2 にインジウム濃度が約 6at%の In-Se 膜をアルゴンガス流中で熱処理した後の XRD パターンを示す。熱処理温度は 400°C、熱処理時間は 30 分で昇温速度は 20°C/min であった。なお、熱処理には熱処理雰囲気の効果を比較し易いように Fig. 3.1 に示した膜と同じ条件で作製した In-Se 膜を用いた。組成は WDS で分析した結果、熱処理前後のインジウム濃度は約 6 at%と約 34 at%であった。

図より、アルゴンガス流中で熱処理した膜の XRD パターンでは、 $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を示す回折線が最も強いことが判る。また、InSe の回折線も認められるが、その強度は  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を示す回折線に比べて弱い。一方、真空中熱処理では膜のインジウム濃度が約 8 at%から約 60at%に増加したのに比べ、アルゴンガス流中熱処理では約 6 at%から約 34at%に増加しただけであった。したがって、アルゴンガス流中熱処理は真空中熱処理に比べ昇温中の組成変化が小さく、その結果熱処理温度に達したときのインジウム濃度が小さかったためにセレンリッチの In-Se 相が成長したのと考えられる。この結果と真空中熱処理の結果とから、In-Se のいずれの相が成

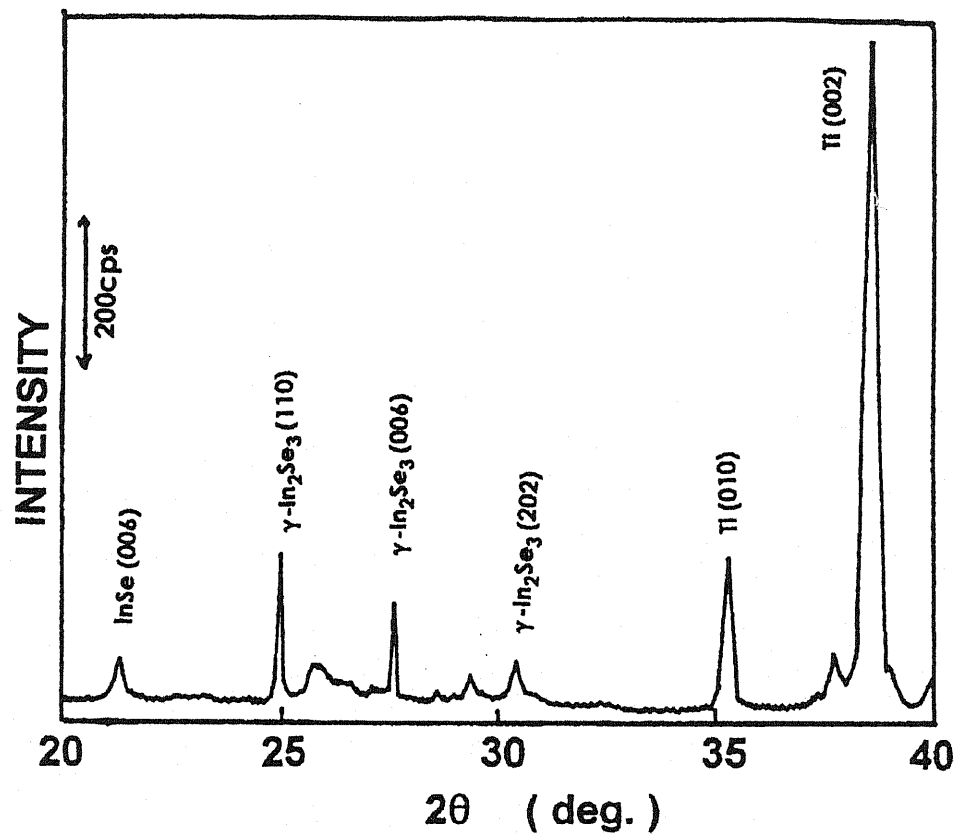


Fig.3.2 アルゴンガス流中熱処理後のIn-Se膜のXRDパターン  
 (熱処理温度400°C, 熱処理時間 30 min, 昇温速度20°C/min,  
 Ar ガス流量 250 ccm, 熱処理前のIn濃度は約6at%熱処理後の  
 In濃度は約34at%)

長するかは熱処理温度に達した時点での In-Se の組成によるものであって、昇温中に低温相が成長するという先述の考えは否定されることが判った。しかしながら、アルゴンガス流中でも、セレンの蒸発を完全に抑えることはできないことが判った。

更にセレンの蒸発を抑え熱処理による組成変化を小さくするために、静アルゴンガス中での熱処理をおこなった。静アルゴンガス中ではアルゴンガス流中に比べ反応管内へ酸素が混入する可能性が高いが、反応管内へアルゴンガスを導入する際に酸素の混入に注意することでこれを防いだ。Fig. 3.3 にインジウム濃度が約 8at% の In-Se 膜を約 1 気圧の静アルゴンガス中で熱処理した後の XRD パターンを示す。熱処理温度は 400°C、熱処理時間は 30 分で、昇温速度は 20°C/min であった。なお、熱処理には、熱処理雰囲気の効果と比較し易いように Fig. 3.1 に示した膜と同じ条件で作製した In-Se 膜を用いた。WDS で分析した結果、熱処理前後のインジウム濃度は約 8 at% と約 12 at% であった。

図より、静アルゴンガス雰囲気中で熱処理した膜の XRD パターンには基板のチタンのピーク以外には  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を示す回折線しか認められないことが判る。また、この膜のインジウム濃度は約 12 at% で、熱処理前に比してわずかしき増加していないことが判る。すなわち 1 気圧の静アルゴンガス中での熱処理の場合には、熱処理中のセレンの損失は殆ど認められなかったことから、熱処理前の組成が熱処理後の In-Se の相決定に重要な意味を持つことが判った。また、真空中及びアルゴンガス流中での熱処理と異なり、 $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相だけが成長したのは静アルゴンガス中ではセレンの蒸発が抑えられ、熱処理により結晶化するとき、インジウムの周囲にはセレンが充分存在していたために In-Se 系で最もセレン濃度の大きい相が成長したものと考えられる。なお、インジウムと結合しなかったセレンがどのような形態で膜中に残っていたかの確認はしていない。

以上の結果から、インジウム濃度の低い膜から c 軸配向 InSe 膜を得るためには、InSe の結晶化温度以下でセレンを蒸発させインジウム濃度を約 50at% にした後で、静アルゴンガス中 400°C で結晶化させる二段階熱処理法が有効と考えられる。真空中 230°C で 30 分間熱処理 (前処理) した膜の XRD パターンを Fig. 3.4(a) に、前処理後の膜を一度電気炉から取り出し組成分析及び XRD 測定をおこなった後、再び電気炉に入れ静アルゴンガス中 400°C で 30 分間熱処理した膜の XRD パターンを Fig. 3.4(b) に示す。なお、熱処理には、熱処理雰囲気の効果と比較し易いように Fig. 3.1 に示した膜と同じ条件で作製した In-Se 膜を用いた。組成は WDS で分析した結果、熱処理前のインジウム濃度は約 10 at%、前処理後は約 56at%、熱処理後は約 49 at% であった。WDS 測定には標準試料に InSe 結晶を用いたが、この標準試料を用い In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

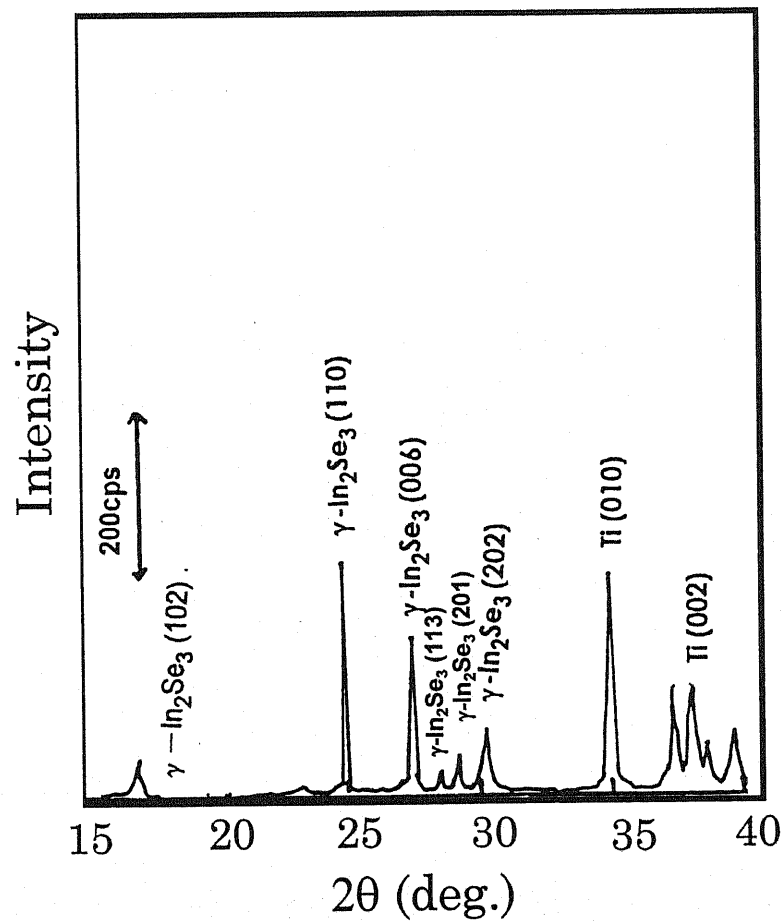


Fig.3.3 静アルゴンガス中熱処理後のIn-Se膜のXRDパターン。  
 (熱処理温度:400°C, 熱処理時間:30 min, 昇温速度20°C/min,  
 雰囲気:静アルゴンガス1気圧, 熱処理前のIn濃度は約6at% 熱  
 処理後は約12at%)



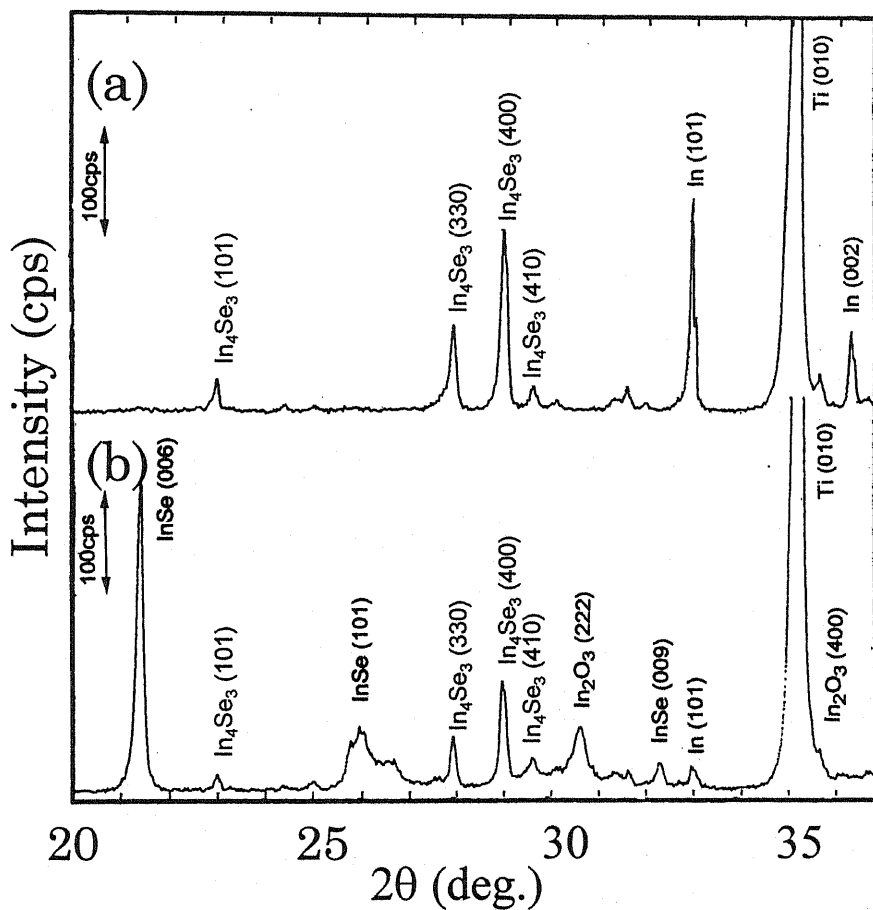


Fig.3.4 二段階熱処理の各処理段階でのIn-Se膜のXRDパターン

(a) 前処理 (240°C, 30 min,  $4 \times 10^{-5}$  Torr),

(b) 熱処理 (400°C, 30min, 1気圧静アルゴンガス中)  
 熱処理前のIn濃度は約10at%, 前処理後は約56at%,  
 熱処理後は約49at%.

標準試料の組成を測定したところ、インジウム濃度は  $40 \pm 1.5\%$  の範囲にあった。したがって、 $56\text{at}\%$  と  $49\text{at}\%$  の違いは測定誤差によるものではないと考えられる。なお、前処理及び熱処理時の昇温速度はともに  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  であった。

Fig. 3.4(a)より、前処理後の XRD パターンには  $\text{In}_4\text{Se}_3$  のピークが認められる。この膜のインジウム濃度は約  $56\text{at}\%$  であったことから、真空中、 $230^\circ\text{C}$  の熱処理によりセレンが蒸発したことが判る。しかしながら、 $\text{In}_4\text{Se}_3$  相は  $230^\circ\text{C}$  以下で成長する低温相であるのか、膜中のインジウム濃度が高くなったために成長した相であるのかはこの実験だけでは判らない。一方、Fig. 3.4(b)より、前処理後の膜を静アルゴンガス中、 $400^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理した膜の XRD パターンにも、 $\text{In}_4\text{Se}_3$  相からの回折線が認められるが、 $\text{InSe}$  (006) 面からの回折線が最も強いことが判る。したがって、二段階熱処理法を用いることにより、単相ではないが c 軸配向した  $\text{InSe}$  膜が得られたことが判る。一方、 $\text{In}_4\text{Se}_3$  の回折線は結晶化前に比べ小さくなっていることから、結晶化後の膜中の  $\text{In}_4\text{Se}_3$  相は前処理時に成長したものであり、高温での熱処理時にはこの  $\text{In}_4\text{Se}_3$  が一部分解すると考えられる。したがって、静アルゴンガス中、 $400^\circ\text{C}$  での熱処理では  $\text{InSe}$  相のみが成長したと考えられる。また、熱処理後の膜中インジウム濃度は約  $49\text{at}\%$  であった。

これらの結果より、二段階熱処理法を用いることにより、インジウム濃度の低い電着膜を使用した場合にも c 軸配向した  $\text{InSe}$  膜が得られることが判った。しかしながら、前処理による組成制御は再現性に乏しく、熱処理前に組成を確認する必要がある。更に、前処理中に  $\text{In}_4\text{Se}_3$  相が成長し、それらが結晶化後も膜中に残留してしまうという欠点も持っている。また、セレンは有毒物質であるので、排気系にセレン回収装置を設ける必要があり、安価に太陽電池を作製するという目的にそぐわない。したがって、直接静アルゴンガス中で熱処理をおこなっても  $\text{InSe}$  膜が得られるような組成の膜を電着する必要がある。

### 3.3 熱処理前の膜組成の影響

前節では熱処理した膜の結晶構造に及ぼす熱処理雰囲気の違いについて述べた。本節では、静アルゴンガス中、 $400^\circ\text{C}$  での熱処理によって  $\text{InSe}$  膜が得られる熱処理前の膜組成を見出すために、熱処理前の組成と熱処理後の膜の結晶構造との関係について調べた結果を述べる。

Fig. 3.5 に組成の異なる膜を熱処理した後の XRD パターンを示す。なお、熱処理前のインジウム濃度は (a)  $35.2$ , (b)  $51.2$ , (c)  $70.1\text{at}\%$  であった。また、熱処理は  $400^\circ\text{C}$  で 30 分間、静アルゴンガス中でおこなった。昇温速度は  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  であった。なお、これらの膜は電着液に

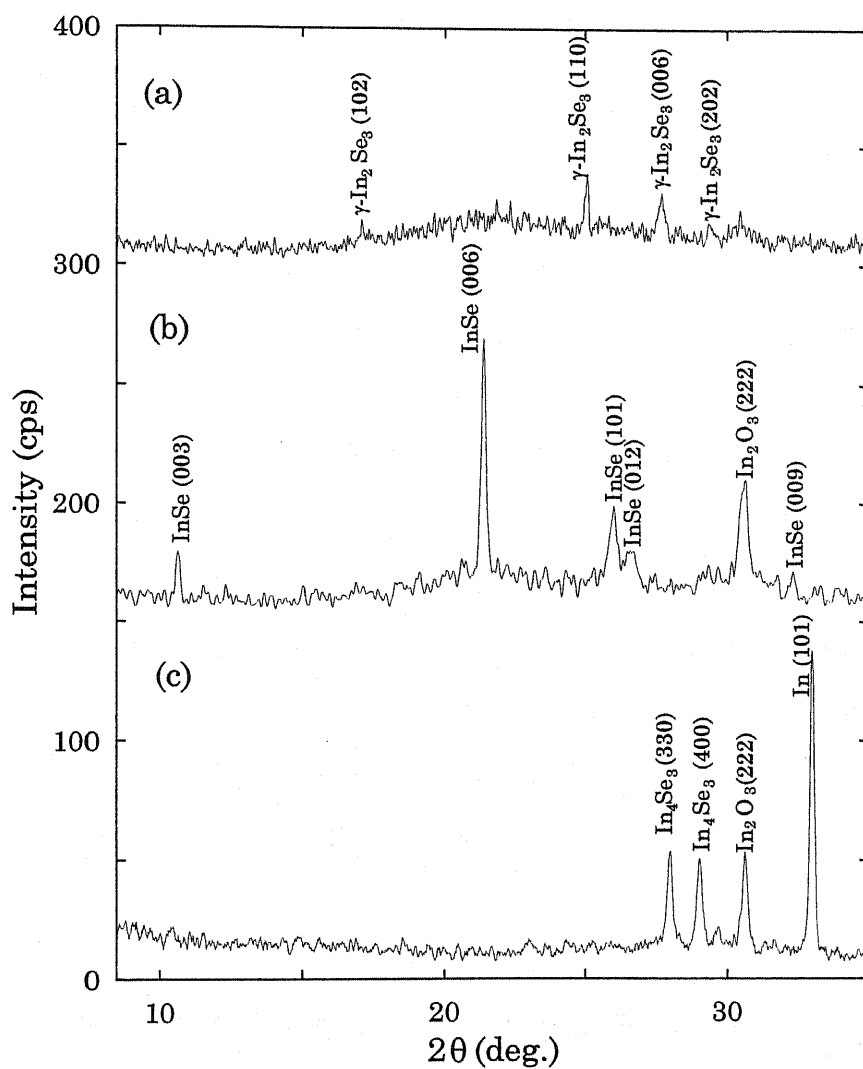


Fig.3.5 静アルゴンガス中、400°Cで30分熱処理したIn-Se膜のXRDパターンの熱処理前のインジウム濃度依存性  
 インジウム濃度(a)35.2, (b)51.2, (c)70.1at%

SeO<sub>2</sub>濃度が 0.0125 mol/l, InCl<sub>3</sub>濃度が 0.025 mol/l で, pH 1.7 の水溶液を使用し, 電流密度は 20 mA/cm<sup>2</sup>, パルスデュレーションとパルスインターバルの長さをそれぞれ(a) 2 と 20, (b) 5 と 20, (c) 120 と 0 秒として電着された. パルスの繰り返し回数はパルスデュレーションの総和が 120 秒になるように決定した. 組成分析には EDS を使用した.

Fig. 3.5(a)において, インジウム濃度が 35.2 at%の膜を熱処理した試料の XRD パターンには,  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相を示すピークのみが認められる. Fig. 3.5(b)より, 熱処理前のインジウム濃度が 51.2 at%の場合は c 軸配向した InSe を示すピーク(006)が最も強く, c 軸配向した InSe 相が成長していることが判る. Fig. 3.5(c)より, 70.1 at%では In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 相が成長することが判る. また, 金属インジウムからの回折線も認められるが, これは膜中のインジウム濃度が高く, 未反応のインジウムが膜中に残ったためと考えられる. なお, 図中に認められる酸化インジウム相は, 熱処理過程で混入した空気によってインジウムが酸化したものと考えられるが, 装置の改善によって防ぐことができるので本質的な問題ではない.

熱処理前のインジウム濃度と熱処理によって成長した相の関係を Table. 3.1 にまとめた. 熱処理条件は Fig. 3.5 に示した条件と同じである. Table. 3.1 から判るように, 400°Cで 30 分間, 静アルゴンガス中で熱処理した場合には, 膜中インジウム濃度が約 47 at%以下では  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 約 48~58 at%では InSe, 約 63~70 at%では In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, 約 80 at%では金属インジウム相のみが成長する.

これらの結果より, インジウム濃度が約 48~58 at%の電着膜をアルゴンガス中 400°Cで 30 分間熱処理することにより, 目的とする c 軸配向性 InSe 膜が得られることが判った.

### 3.4 熱処理温度の影響

前節では, インジウム濃度が約 48~58 at%の電着膜をアルゴンガス中 400°Cで 30 分間熱処理することにより, 目的とする c 軸配向性 InSe 膜が得られることを示した. 本節では, 熱処理温度と熱処理後の膜の結晶構造との関係を調べるために, 同一条件で電着した In-Se 膜を 9 枚用意し, そのうちの 8 枚を異なる温度で熱処理した. 熱処理温度は 50, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450°Cとした. なお, 熱処理雰囲気は静アルゴンガス, 熱処理時間は 30 分間とした. 昇温速度は 20°C/minとした. 熱処理後の膜を XRD 及びアノードリックストリッピングボルタンメトリ(ASV)を用いて評価し, 熱処理膜の熱処理温度と結晶構造との関係を調べた.

Fig. 3.6 に熱処理後の膜の XRD パターンの熱処理温度による違いを示す. なお, Fig. 3.6(a)は未熱処理膜, (b), (c); (d), (e), (f), (g)はそれぞれ 50, 150, 200, 350,

In content in as-grown films(at%)	Diffraction Peaks (s:strong, m:medium, w:weak)			
	$\gamma$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	InSe	In <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	In
8	s			
18	s			
31	s			
35	s			
42	m			
47	m			
48	w	m		
49		s		
50		s		
51		s		
54		s		
58		m		
63		w	m	
70			s	w
80				s

Table.3.1 熱処理前の膜組成と熱処理後の結晶構造との関係  
 静アルゴンガス中, 400°Cで30分間 熱処理.

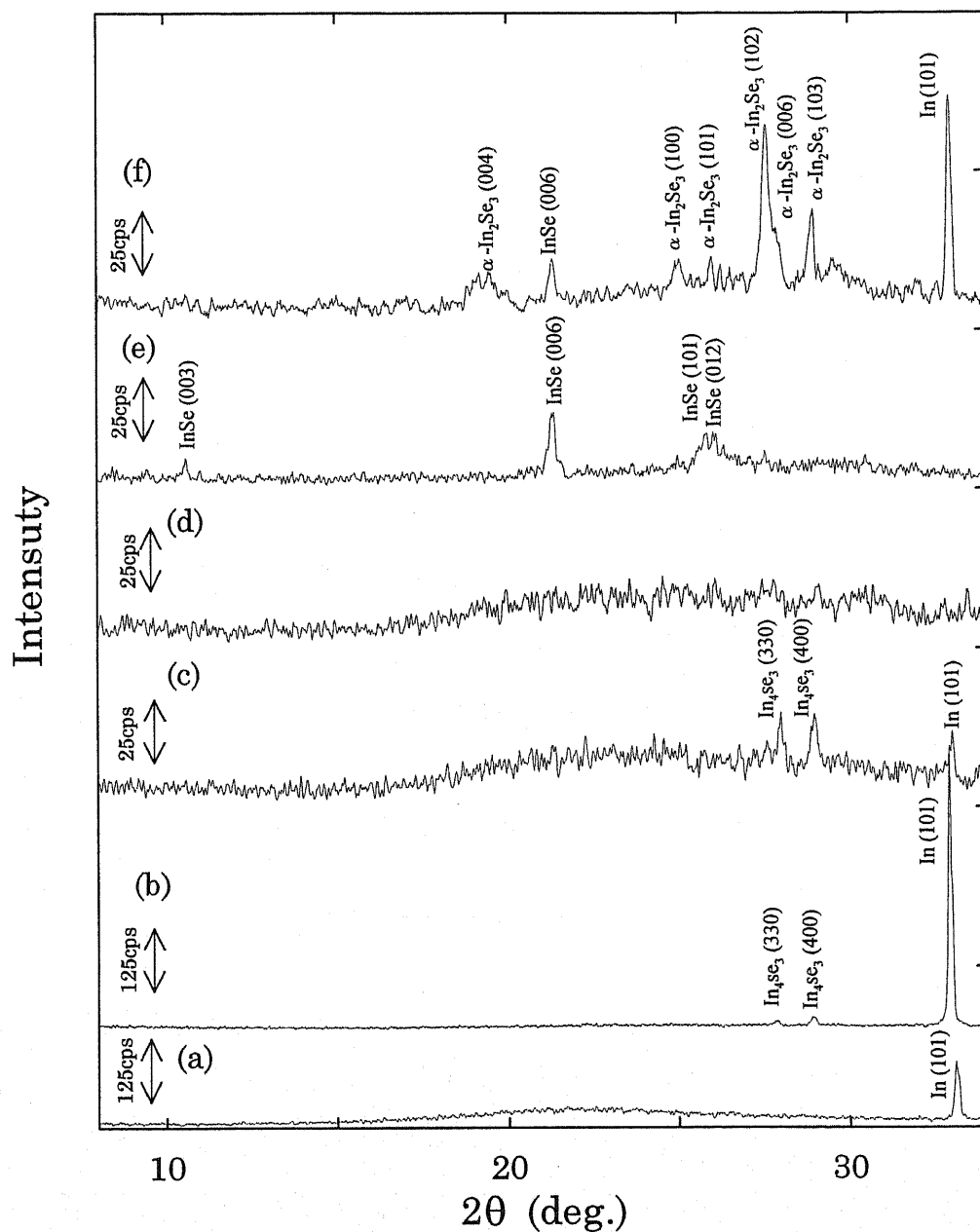


Fig.3.6 熱処理膜のXRDパターンと熱処理温度の関係  
 (a) as-grown膜, (b)~(f) 静アルゴンガス雰囲気中, 50, 150, 250, 400, 450 °Cで30分熱処理した膜.

400, 450°Cで30分間熱処理した膜のXRDパターンである。なお、これらのIn-Se膜は、 $\text{SeO}_2$ 濃度が0.0125 mol/l,  $\text{InCl}_3$ が0.025 mol/l, pHが1.7の電着液を用い、パルスデュレーションが5秒、パルスインターバルが20秒、パルスの繰り返し回数が24回、電流密度が20 mA/cm<sup>2</sup>で電着された膜である。

Fig. 3.7はFig. 3.6に示した試料の熱処理前のインジウム濃度(黒丸)、熱処理後のインジウム濃度(白丸)及びASV測定後のインジウム濃度(白抜き四角)を熱処理温度に対してプロットした図である。組成分析にはEDSを使用した。黒丸、白丸及び白抜き四角は6個所の測定結果の平均値を、エラーバーは測定点による組成のばらつきを示している。

Fig. 3.6(a)より、as-grown膜の場合には、約33度の鋭い回折線の他に約15~27度のブロードな回折線が認められる。前者はインジウム微結晶による回折線であり、後者は、電着前のチタン電極のXRDパターンでは認められなかったことから、基板によるものではなくIn-Se電着膜中のアモルファスセレン又はアモルファスIn-Seによるものと考えられる。しかしながら、セレン濃度が約8 at%にも達するas-grown膜(Fig. 3.1(a))ではこのようなブロードな回折線は認められなかったことから、アモルファスセレンによるピークとは考え難い。したがって、as-grown膜はインジウム微結晶、アモルファスセレン及びアモルファスIn-Seからなっていると考えられる。また、定電流法で作製したセレン濃度が非常に高い膜以外のas-grown膜のXRDパターンは電着法や電着条件に関係なく同様なパターンを示した。

50°Cで熱処理した場合には(Fig. 3.6(b))約15~27度のブロードな回折線は認められなくなり、新たに $\text{In}_4\text{Se}_3$ からの回折線が現れている。また、as-grown膜(Fig. 3.6(a))に比べインジウムからの回折線は強くなっているが、この膜の熱処理前のインジウムの回折強度はFig. 3.6(a)とほぼ同じであったことから、50°Cの熱処理により膜中のインジウムの結晶性が良くなったために回折強度が大きくなったものと考えられる。一方、Fig. 3.7より9枚のas-grown膜のインジウム濃度はすべて約47~49 at%の範囲にあり、熱処理後もそれらの組成は殆ど変化していないことが判る。また、Table. 3.1より、静アルゴンガス中、400°Cで熱処理する場合には、膜中のインジウム濃度が約60at%より高くなると $\text{In}_4\text{Se}_3$ が成長しないことが判っている。しかしながら、膜中インジウム濃度が約50at%でも、50°Cの熱処理で $\text{In}_4\text{Se}_3$ が成長した。更に、 $\text{In}_4\text{Se}_3$ 相はas-grown膜を電着後1ヶ月程度室温中に放置した場合にも成長することが確認されている。したがって、 $\text{In}_4\text{Se}_3$ 相はIn-Se系のインジウム濃度が最も高く、低温でも成長する相でもあることが判った。

150°Cで熱処理した膜では(Fig. 3.6(c))、 $\text{In}_4\text{Se}_3$ とインジウムによる回折線の他に約17~

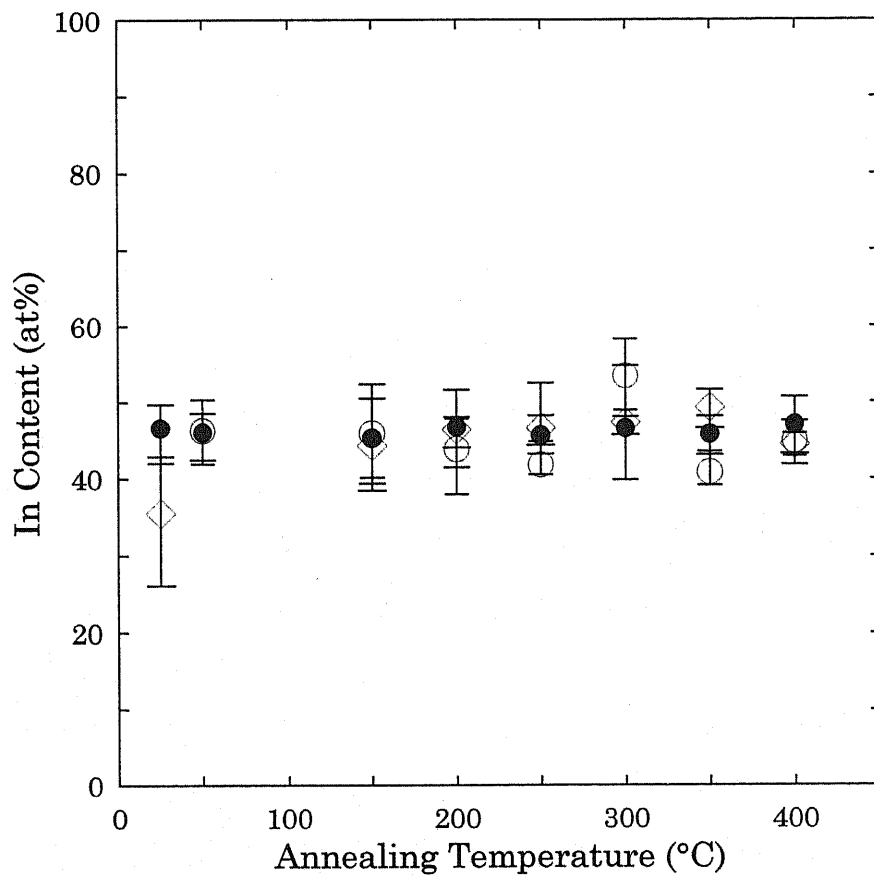


Fig.3.7 熱処理温度に対する膜のインジウム濃度  
 ● 熱処理前, ○熱処理後, ◇ASV測定後  
 静アルゴンガス中で30分熱処理.



35 度の広い範囲に非常にブロードな回折線が認められる。インジウムからの回折線は 50°C で熱処理した膜 (Fig. 3. 6 (b)) に比して非常に小さく, Fig. 3. 7 (c) に示した膜の熱処理前よりも小さかった。

熱処理温度が 200~350°C (Fig. 3. 6 (d)) では, 150°C 以下で見られたインジウム及び  $\text{In}_4\text{Se}_3$  からの回折線は消失し, 約 17~35 度の広い範囲の非常にブロードな回折線のみが認められた。したがって, 熱処理温度 200~350°C で熱処理した膜はアモルファス In-Se 又は非常に小さな In-Se 微結晶からなっていると考えられる。一方, Fig. 3. 4 (a) に示したようにインジウム濃度の低い膜を真空中, 230°C で熱処理した場合には  $\text{In}_4\text{Se}_3$  相が成長した。このことは上述の結果と矛盾しているように思えるが, 両者は熱処理雰囲気, 熱処理前のインジウム濃度ともに異なっており, 両者を直接比較することに問題があるものと考えている。

400°C で熱処理した膜 (Fig. 3. 6 (e)) は, 約 17~35 度の非常にブロードな回折線は認められず, 新たに InSe 相を示す回折線がみられる。しかしながら, 450°C で熱処理した膜 (Fig. 3. 6 (f)) では InSe の他に  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  が成長したことが判る。また, 図には示さないが一度 400°C で熱処理し InSe 相を成長させた膜を 500°C で再び熱処理した場合には, 500°C での熱処理前に比べ InSe の回折線は小さくなり,  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  のピークが現れた。したがって, 熱処理温度が 500°C では, InSe が分解し  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  が成長すると考えられる。しかしながら, Fig. 3. 6 (f) においては InSe を経て  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  成長したのか, アモルファス In-Se から直接  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  が成長したのかどうかは判らない。以上に述べたことから, c 軸配向性 InSe 膜を得るためには熱処理前のインジウム濃度が約 50 at% の膜を 1 気圧の静アルゴンガス中, 400°C で熱処理すれば良いことが判る。

熱処理膜の化学結合の状態を調べるため, Fig. 3. 6 と同一試料のアノードリックストリッピングボルタンメトリー (以下, ASV と略記) 測定を行った。Fig. 3. 8 は電着膜の ASV 曲線を熱処理温度に対し示した図である。図中, (a), (b) 等の記号は Fig. 3. 6 に示したものと同一試料を示している。ASV 測定は, 20 分間のアルゴンガスのバブリングにより溶存酸素を取り除いた pH1. 7 の塩酸を用い, -600 mV vs. Ag/AgCl から 1000 mV vs. Ag/AgCl まで 1 mV/s で電位を走査させておこなった。

Fig. 3. 8 (a) より, as-grown 膜では約 -570 mV vs. Ag/AgCl から溶解 (酸化) 方向に電流が増加し始め, 約 -450 mV vs. Ag/AgCl に極大値を持つピークが見られる。金属インジウムの酸化還元電位は約 -530 mV vs. Ag/AgCl であることから, この約 -570 mV vs. Ag/AgCl からの溶解曲線は金属インジウムの溶解 (酸化) により流れた電流によるものと考えられる。しかしな

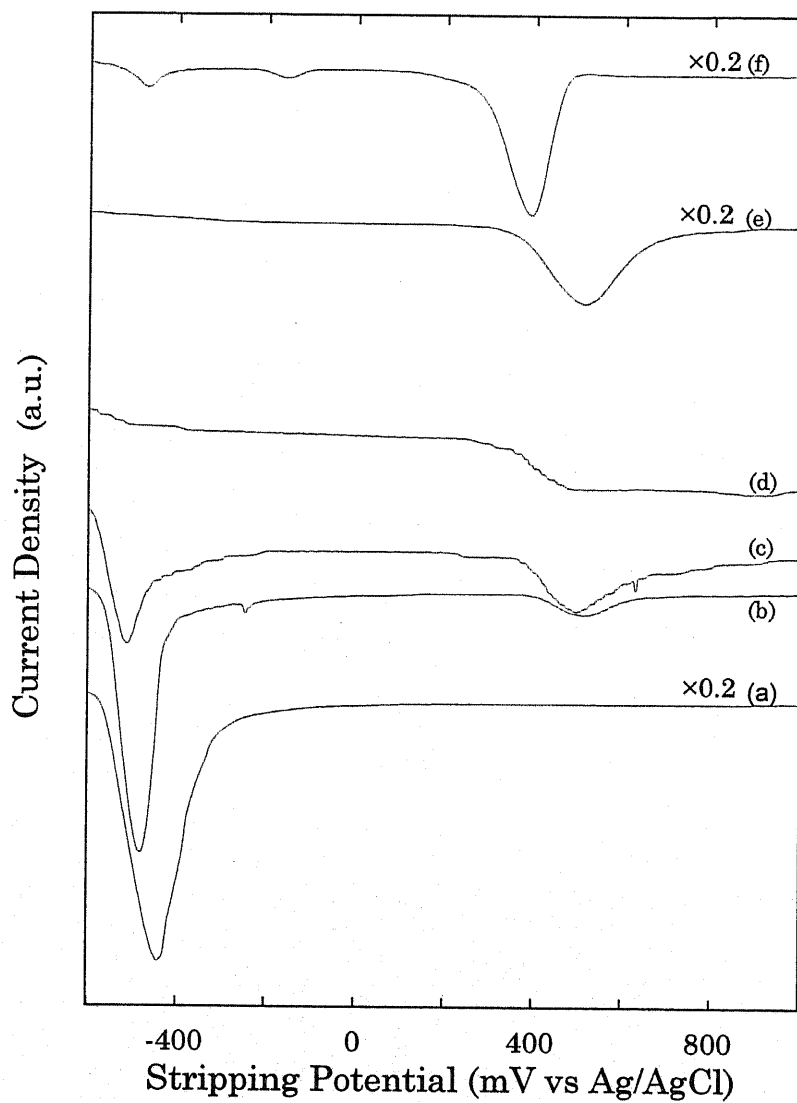


Fig.3.8 熱処理膜のASV曲線

(a) as-grown膜, (b)~(f) 静アルゴンガス雰囲気中, 50, 150, 250, 400, 450 °Cで30分熱処理した膜. 掃引速度 1mV/s.

がら、XRD で認められたアモルファス In-Se と考えられる相からのインジウムの溶解ピークは認められないが、この原因は明らかではない。

50°Cで熱処理した膜 (Fig. 3.8(b))では、約-570 mV vs. Ag/AgCl からのインジウムの溶解を示すピークの極大値は約-500 mV vs. Ag/AgCl で絶対値も小さくなる。また、新たに約400mV vs. Ag/AgCl から溶解し始め、約 500 mV vs. Ag/AgCl に極大を持つピークが認められる。ホットウオール蒸着法で作製した  $\text{In}_4\text{Se}_3$  単相膜の ASV 曲線には約 400 mV vs. Ag/AgCl から溶解し始め、約 570 mV vs. Ag/AgCl に極大を持つピークのみが認められた。したがって、約 400 mV vs. Ag/AgCl からの溶解曲線は、 $\text{In}_4\text{Se}_3$  からのインジウムの溶出によるものであることがわかる。一方、Fig. 3.6(a)と Fig. 3.6(b)を比較すると、Fig. 3.6(b)の方が金属インジウムの回折ピークは大きいことが判る。XRD では回折線の強度は結晶性に依存するため、試料中に含まれる物質の量に必ずしも比例しないが、ASV では溶解した物質の量とピークの面積は比例する。したがって、XRD によるピークと ASV によるピークの大きさが熱処理前後で逆転しているのは、50°Cで熱処理することにより、金属インジウム微結晶の結晶性が高くなったためと考えられる。

150°Cで熱処理した膜 (Fig. 3.8(c))では、約-570 mV vs. Ag/AgCl からの溶解曲線は更に小さくなり、約 400 mV vs. Ag/AgCl からの溶解曲線は大きくなるが、ピークの正の電位側は電流密度が 0 mA/cm<sup>2</sup>には戻らないで、すそを引く様にブロードになっている。

約-570 mV vs. Ag/AgCl からの溶解曲線は熱処理温度が高くなるのにしたがって小さくなるのは、In-Se 膜中に存在する金属インジウムがさらに減少したためと考えられる。また、熱処理温度が高くなるにつれインジウムの溶解曲線の極大値が負の方向にシフトしているが、これは熱処理温度が高くなり金属インジウムの量が少なくなると、電位走査中に溶解可能な金属インジウムが早く溶解してしまうためと考えられる。

250°Cで熱処理した膜 (Fig. 3.8(d))では、ピーク幅が広がり台形状になる。このような曲線は 200~350°Cで熱処理した膜で認められた。また、溶解が始まる電位は約 250 mV vs. Ag/AgCl まで負の電位方向にシフトしている。この台形のピークは XRD との比較から、In-Se のアモルファス相からのインジウムの溶出によるものと考えられる。即ち、In-Se 結晶は多くの結晶形を有しインジウムとセレンの結合状態も一種とは限らないので、アモルファス In-Se にはいろいろな結合状態が含まれるためにインジウムの溶解電位も一定でなくなったものと考えられる。

400°Cで熱処理した膜では、約 250 mV vs. Ag/AgCl から始まる非常にブロードなアモルファス In-Se の存在を示すピークは認められなくなり、新たに約 360 mV vs. Ag/AgCl から溶解が

始まり, 約 530 mV vs. Ag/AgCl に極大値を持つピークが現れる. ホットウォール蒸着法で作製した InSe 膜の ASV 曲線との比較から, このピークは InSe 相からのインジウムの溶出を示していると考えられる. また, Fig. 3.8(e) では, ピーク右側のすそは殆ど認められないことから, 熱処理温度が 400°C ではアモルファスセレン相はほぼ消滅していると考えられる.

450°C で熱処理した膜では, 約 530 mV vs. Ag/AgCl に極大値を持つピークは認められなくなり, 約 -530, -170 及び 360 mV vs. Ag/AgCl に極大をもつ 3 つのピークが現れる (Fig. 3.8(f)). 約 -530 mV vs. Ag/AgCl に極大をもつ溶解曲線は金属インジウムの溶解によるものと考えられるが, 他の 2 つについては不明で, からの  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> からのインジウムの溶解ピークに対応するピークは認められない.

以上に述べたように, XRD の結果と ASV の結果は必ずしも 1 対 1 に対応していない. その原因についてはまだ明らかではないが, 一つには XRD が膜全体からの情報であるのに対し, ASV は表面近傍だけからの情報に過ぎないといった点にあるものと思うが, いずれにしても ASV を物質のキャラクタリゼーションに用いるためには, より詳細な研究が必要と考えられる.

これらの結果より, as-grown 膜は金属インジウムとアモルファスセレンからなっていることがわかった. この金属インジウムは熱処理温度が増加するにつれ減少し, 200°C になると消失した. また, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> は 50°C 以下で成長し 250°C になると消失すること, アモルファス In-Se は 150°C 以下で成長しはじめ 400°C になると消失すること, InSe は 400°C で, また  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は 450°C で成長することが判った.

### 3.5 結論

電着法で作製した In-Se 膜は, as-grown の状態では結晶性の In-Se 化合物ではなかった. 熱処理による結晶化を試みた. c 軸配向性 InSe 膜を得るための熱処理条件を検討した結果, インジウム濃度が約 48~58 at% の電着膜を静アルゴンガス雰囲気中, 400°C で 30 分間熱処理することにより目的とする膜が得られることがわかった.

セレン濃度の高い In-Se 膜でも真空中で熱処理することによりセレンを蒸発させ, 適切なインジウム濃度にするることによって c 軸配向性 InSe 膜を得ることができたが, 熱処理による組成制御は再現性が悪いこと, セレンが有毒物質であり大気中に放出することは望ましくない. この方法はあまり望ましい方法とは言えない. したがって, 熱処理によって c 軸配向性 InSe 膜を得るためには, インジウム濃度が約 50 at% の In-Se 膜を作製し, これを熱処理することが必要と考えられる.

## 参考文献

1. A. Chevy, A. Kuhn and M. -S. Martin, J. Cryst. Growth, 38 (1997) 118.
2. K. Ando and A. Katui, Thin Solid Films, 76(1981)141.
3. M. Yudasaka, T. Matsuoka and K. Nakanishi, Thin Solid Films, 146 (1987) 65.
4. 伊藤 隆司, 伊ヶ崎 泰宏, 真空, 38 (1995) 372.
5. S. Shigetomi, H. Ohkubo and T. Ikari, Thin Solid Films, 199 (1991) 215.
6. Mama Zouad Sardi, Jacques Vedel, Thin Solid Films, 204(1991) 185.
7. Laurent Thouin, Jacques Vedel, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.9 (1995)2996.

## 第4章 膜組成の制御

### 4.1 緒言

前章では c 軸配向性 InSe 膜を得るためには、インジウム濃度が約 50at% の電着膜を静アルゴンガス雰囲気中、400°C で熱処理すれば良いことを述べた。本章では、インジウム濃度が約 50at% の膜を得るために必要な電着法及び電着条件について詳細に検討した結果を述べる。

### 4.2 サイクリックボルタンメトリー測定

第2章で述べたように、電着膜の組成は電着電位に大きく依存するので、組成の制御を行うためには電位と電流密度の関係を知っておく必要がある。そこで、In-Se の電着に使用する電着液のサイクリックボルタンメトリー（以下 CV と略記）測定をおこなった。① 0.025 mol/l の塩化インジウム( $\text{InCl}_3$ )のみを含む水溶液、② 0.025 mol/l の二酸化セレン( $\text{SeO}_2$ )のみを含む水溶液、③ 0.025 mol/l の  $\text{InCl}_3$  と 0.025 mol/l の  $\text{SeO}_2$  を含む水溶液(電着液)を使用した。CV 装置には BAS 社製 CV50W を使用し、掃引速度は 10 mV/sec、電着液温度は 25°C とした。溶液は塩酸により pH1.7 に調整した。溶液中の酸素はアルゴンガスのバブリングにより除去した。作用極には電着用基板と同じ条件で作製したチタン被覆ガラスを、対極には電着時と同じ白金箔を使用した。参照電極には銀/塩化銀(以下、Ag/AgCl と略記)電極を使用した。掃引速度は 10 mV / sec とした。掃引開始電位は、対極上にインジウムやセレンが析出しないように 0 V vs. Ag/AgCl とした。電流の方向はインジウムとセレンが析出する方向を正とした。

Fig.4.1(a)は  $\text{InCl}_3$  水溶液の CV 曲線(ボルタンモグラム)である。負方向への掃引では、-0.8 V vs. Ag/AgCl 付近で電流密度がわずかに上昇し、約 -1.0 V vs. Ag/AgCl に極大値を持つピーク TC1 が見られる。しかしながら、約 -1.10 V vs. Ag/AgCl より正の電位ではインジウムの析出は認められなかったことから、このピークはインジウムの析出によるものではないが、その原因は判っていない。約 -1.15 V vs. Ag/AgCl より負になると電流密度が再び増加し始める。約 -1.15 V vs. Ag/AgCl より負の電位でインジウムの析出が認められたので、この電流増加はインジウムの析出によるものであり、チタン電極上へのインジウムの析出は約 -1.15 V vs. Ag/AgCl より負の電位で起こると考えられる。一方、pH 1.7 の塩酸について同様の実験を行ったところ、ピーク TC1 に相当する電流増加は認められず、約 -1.28 V vs. Ag/AgCl より負の電位で電流が急激に増加し、水素と思われる泡が激しく発生した。したがって、Fig.4.1(a)において約 -1.28 V vs. Ag/AgCl より負の電位の電流には、インジウムイオンの還元電流のほかに水素

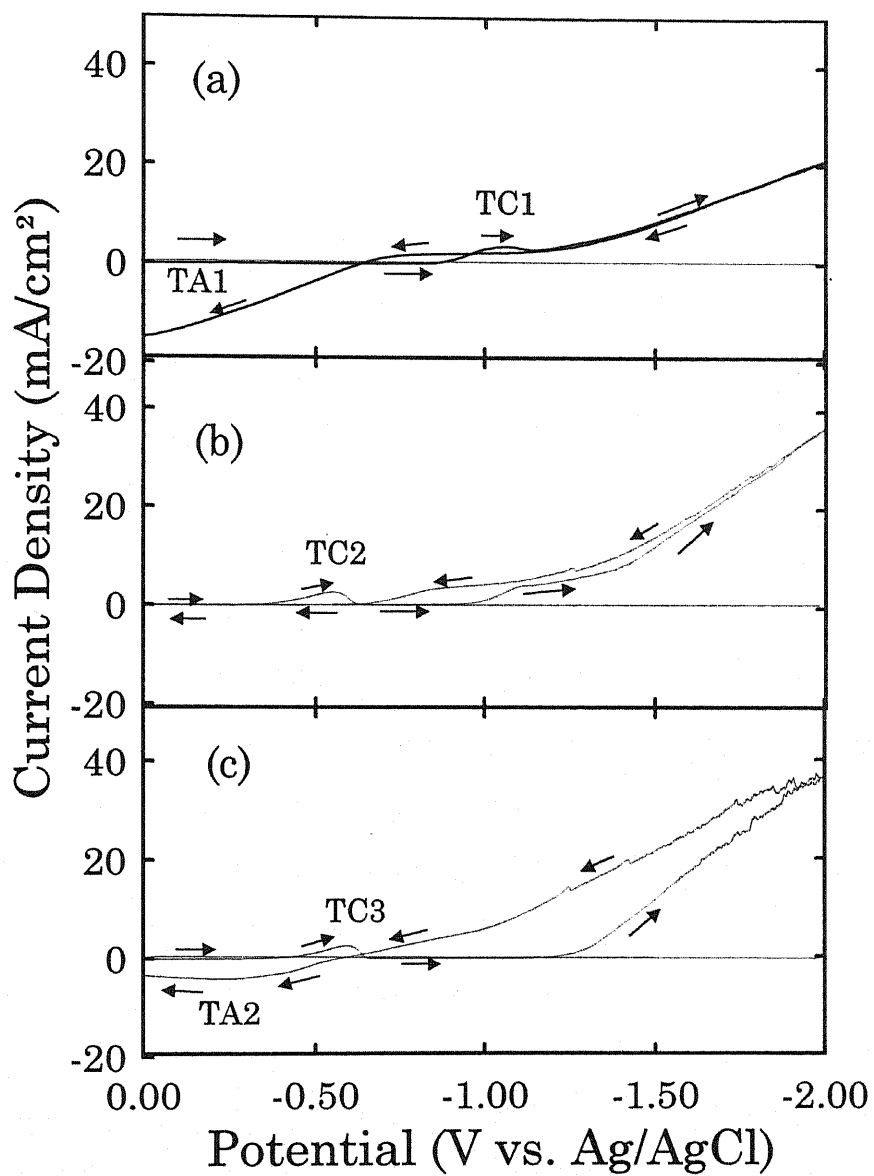


Fig.4.1 サイクリックボルタンモグラム  
 電解液濃度(a)  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l, (b)  $\text{SeO}_2$  0.025mol/l,  
 (c)  $\text{InCl}_3$  0.025 mol/l :  $\text{SeO}_2$  0.025mol/l, pH1.7, 25°C  
 掃引速度 10 mV/s

イオンの還元電流がかなり多く含まれると考えられる。正方向への掃引において、約-0.6 V vs. Ag/AgCl より正の電位で電流がマイナス方向に流れる領域 TA1 が認められる。インジウムの標準酸化還元電位が約-0.53 V vs. Ag/AgCl であること<sup>1)2)3)</sup>、インジウムが堆積していないときには TA1 が認められないことから、このマイナス方向の電流は負方向への掃引中に電極上に堆積したインジウムの溶解電流と考えられる。

Fig.4.1(b)は SeO<sub>2</sub> 水溶液を測定した結果で、負方向への掃引において-0.3~-0.7 V vs. Ag/AgCl の領域で約-0.60 V vs. Ag/AgCl に極大をもつゆるやかな上に凸の部分がみられる(ピーク TC2)。同様なピークはセレンを酸化スズ電極上に析出させる場合にもみられ、セレンによる電極表面のパッシベーションによって起こることが報告されている<sup>4)</sup>。例えば、-0.6 V vs. Ag/AgCl で電位を一定に保つと、最初約 2 mA/cm<sup>2</sup> 流れていた電着電流は次第に減少し、やがて流れなくなる。このような電流密度の減少は-0.9 V vs. Ag/AgCl より正の電位で観察された。したがって、TC2 の存在は電着初期に堆積したセレンによりチタン表面がパッシベーションされたことを示している。更に、約-1.00 V vs. Ag/AgCl から電流密度が上昇し、約-1.1~-1.3 V vs. Ag/AgCl で電流が一定になる部分が認められる。また、セレンのみを定電位電着する場合には約-1.0 V vs. Ag/AgCl より負の電位にならないと赤色セレンの析出が認められなかったことから、この領域で流れた電流は赤色セレンの析出によるものであり、赤色セレンは約-1.00 V vs. Ag/AgCl より負の電位で析出すると考えられる。約-1.1 V vs. Ag/AgCl で電流がほぼ一定になっているが、これは限界電流密度に達したためと考えられ、亜セレン酸(H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>)又は亜セレン酸イオン(SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)が電極近傍から電極表面に供給される速度が律速になっていることを示している<sup>1)2)3)5)6)</sup>。また、約-1.3 V vs. Ag/AgCl から再び電流密度が増加するが、増加した電流は水素の発生によるものと考えられる。

Fig.4.1(c)は InCl<sub>3</sub>と SeO<sub>2</sub>の混合水溶液を測定した結果である。混合溶液の場合、負方向への掃引では-0.5~-0.7 V vs. Ag/AgCl の領域で約-0.6 V vs. Ag/AgCl に極大を持つピーク TC3 が、正方向への掃引では-0.6 V vs. Ag/AgCl より正の電位領域で電流がマイナス方向に流れる領域 TA2 がみられる。これらのピークはそれぞれ Fig.4.1(b)の TC2 と Fig.4.1(a)の TA1 に相当するものである。TC2 のピーク位置のずれは電解液中の In<sup>3+</sup>の存在や Cl<sup>-</sup>の増加による H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>と SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の平衡のずれ等によるもの、TA1 のずれは電極上に析出したセレンによるものと考えられる。約-1.25 V vs. Ag/AgCl になると電流密度が増加することから、インジウムとセレンの混合溶液を使用する場合には約-1.25 V vs. Ag/AgCl より負の電位にならないと赤色セレンもインジウムも殆ど析出しないと考えられる。ただし、セレンのみを電着する場合(Fig.4.1(b))に



は、セレンは $-1.0\text{V vs. Ag/AgCl}$ で析出したが、混合溶液では約 $-1.25\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より負の電位にならないと析出しない理由は判らない。また、TA2で流れる電流はTA1に比べて少ないが、これは第3章のASVの項で述べたように、堆積したIn-Seの表面付近のインジウムしか溶解しないためと考えられる。

電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度がセレン及びインジウムの析出電位に与える影響を調べるために、① $0.025\text{ mol/l}$ の $\text{InCl}_3$ のみを含む水溶液、② $0.0125\text{ mol/l}$ の $\text{SeO}_2$ のみを含む水溶液、③ $0.025\text{ mol/l}$ の $\text{InCl}_3$ と $0.0125\text{ mol/l}$ の $\text{SeO}_2$ を含む $\text{pH}1.7$ の水溶液を用い、サイクリックボルタメトリー(以下CVと略記)測定を行った。すなわち、 $\text{SeO}_2$ 濃度をFig.4.1に示した溶液の半分にした場合の影響について調べた。なお、測定方法はFig.4.1と同じである。また、Fig.4.2(a)とFig.4.1(a)は同じ実験の結果を示している。

Fig.4.2(b)は、 $\text{SeO}_2$ の濃度が $0.0125\text{ mol/l}$ の水溶液について測定した結果で、負電位方向への掃引において $-0.3\sim-0.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の領域で約 $-0.60\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に極大をもつゆるやかな上に凸の部分がみられる(ピークTC2)。Fig.4.2(b)に認められるTC2はFig.4.1(b)で認められたTC2と比べると、ピークの位置が負の方向にシフトしていることが判る。このことは、 $\text{SeO}_2$ 濃度を半分にすることによって、チタン電極表面がセレンによりパッシベーションされる電位が負の方向にシフトすることを示している。また、電流密度が一度 $0\text{ mA/cm}^2$ に戻った後、再び増加し始める電位は約 $-1.0\text{ V vs. Ag/AgCl}$ であることが判る。したがって、 $\text{SeO}_2$ 濃度が $0.0125\text{ mol/l}$ の水溶液から赤色セレンが析出し始める電位は約 $-1.0\text{ V vs. Ag/AgCl}$ と考えられ、 $\text{SeO}_2$ 濃度が $0.025\text{ mol/l}$ の場合(Fig.4.1(b))とほぼ同じであり、 $\text{SeO}_2$ 濃度によってセレンが析出し始める電位は殆ど変化しないことが判る。しかしながら、 $0.025\text{ mol/l}$ の場合(Fig.4.1(b))に認められた限界電流密度は観察されなかった。これは、 $\text{SeO}_2$ 濃度が $0.0125\text{ mol/l}$ の場合には、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 又は $\text{SeO}_3^{2+}$ の物質移動速度が小さいためと考えられるが<sup>2)</sup>、物質移動速度が小さくなった原因は判らない。また、流れる電流は $\text{SeO}_2$ 濃度が $0.025\text{ mol/l}$ の場合に比べて小さいことから、セレンの析出速度は $\text{SeO}_2$ 濃度が $0.025\text{ mol/l}$ の場合に比して低いと考えられる。

Fig.4.2(c)は $\text{InCl}_3$ と $\text{SeO}_2$ の混合水溶液を測定した結果である。図より、負電位方向への掃引において $-0.3\sim-0.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の領域でピークTC3が観察された後電流密度が再び増加し始める電位はFig.4.1(c)に比して約 $0.1\text{ V}$ 正方向にシフトし、約 $-1.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ になっていることが判る。このことは、 $\text{SeO}_2$ 濃度が低いほうがより正の電位でIn-Seを電着することができ、水素の発生を減らすことができるため、水素の発生による膜の表面形態の悪化を防ぐことができる可能性を示唆している。また、正方向の掃引において約 $-0.6\text{V vs. Ag/AgCl}$ より正の電位に

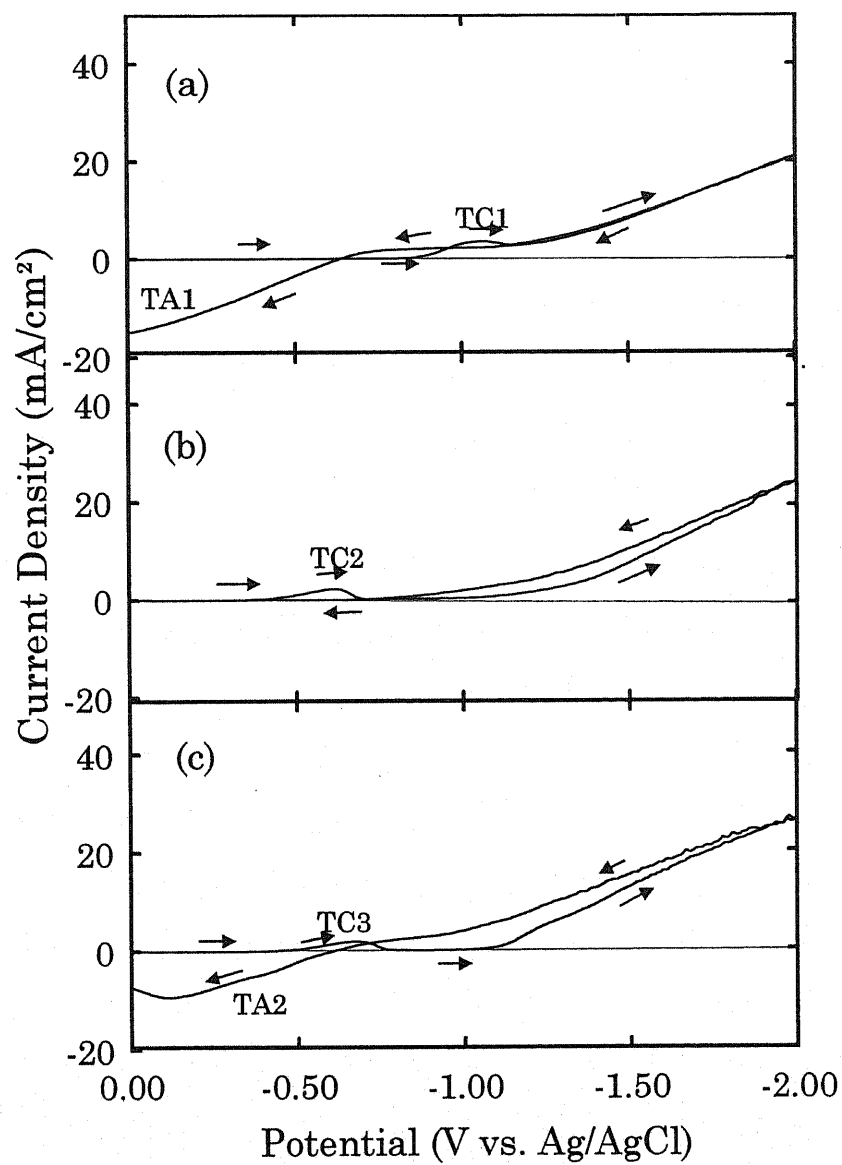


Fig.4.2 サイクリックボルタンモグラム②  
 電解液濃度(a)  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l, (b)  $\text{SeO}_2$  0.0125mol/l,  
 (c)  $\text{InCl}_3$  0.025 mol/l :  $\text{SeO}_2$  0.0125mol/l, pH1.7. 25°C  
 掃引速度 10 mV/s

おけるマイナス方向に流れる電流量は Fig.4.1(c)に比べて大きくなっていることが判る. したがって, 負方向への掃引中に析出したインジウムの量は Fig.4.1(c)に比べ増加したと考えられる.

pH の影響を調べるために Fig.4.1 に示した溶液と溶質が同じ濃度で pH が 1.3 の溶液を使用し, CV 測定をおこなった. 測定方法は Fig.4.1 と同じである.

Fig.4.3(a)は  $\text{InCl}_3$  水溶液についてのボルタンモグラムである. pH 1.3 の場合(Fig.4.3(a)), pH 1.7 の場合(Fig.4.1(a))に認められたピーク TC1 は認められないが, この原因は不明である. インジウムが析出し始める電位は約  $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  であり, pH 1.7 の場合(Fig.4.1(a))とほぼ同じである. また,  $\text{InCl}_3$  水溶液の場合には,  $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  より負の電位における電位に対する電流密度の増加の割合は, pH 1.7 の場合(Fig.4.1(a))に比して大きくなっている.

Fig.4.3(b)は二酸化セレン水溶液を測定した結果で, この CV 曲線は pH1.7 の場合と殆ど同じである. したがって, インジウム及びセレンが析出する電位は pH にも殆ど依存しないと考えられる. また,  $-1.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  より負の電位における電位に対する電流密度の増加の割合は, pH 1.7 の場合(Fig.4.1(a))に比して大きくなっている.

Fig.4.3(c)は  $\text{InCl}_3$  と  $\text{SeO}_2$  の混合水溶液を測定した結果である. 混合溶液でも, pH1.7 の場合の CV 曲線に比して負方向の掃引に関しては殆ど違いが認められない. 混合溶液の場合にも,  $-1.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  より負の電位において, 電位に対する電流密度の増加の割合は, pH 1.7 の場合(Fig.4.1(c))に比して大きくなっている. しかしながら, その割合はインジウム及びセレンのそれに対して小さいことから, pH を小さくすることによる電流密度の増加はインジウムとセレンの析出速度が速くなるためではなく, 電着液の pH が小さくなる, すなわち電着液中の水素イオンの増加により, 水素の発生速度が速くなったためと考えられる.

#### 4.3 定電流法における電着条件と電着膜の組成

電着法の中では最も装置が簡単で, しかも反応速度を一定に保つことができる定電流法<sup>1)2)5)</sup>を用い In-Se 膜を電着したときの電着条件, 即ち電流密度, 溶液の組成及び pH に対する電着膜の組成変化を調べた. Fig.4.4 に電流密度と膜組成の関係を示す. なお, 電着液は  $\text{SeO}_2$  が  $0.025 \text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  が  $0.025 \text{ mol/l}$  で pH が 1.0 の水溶液で, 電着時間は 15 分である. 基板(作用極)にはチタンをスパッタ蒸着したテンパックスガラスを用いた. 組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析法 (以下 EDS と略記)を使用した. また, 比較的均質に成長した試料については任意の 6 点を, 平坦部と粒状部又は膜の厚い部分と薄い部分に分離して成長した試料では各部分 3 点ずつを測定した. 図中, 黒丸(●)及び白抜きの丸(O)は測定結果の平均値

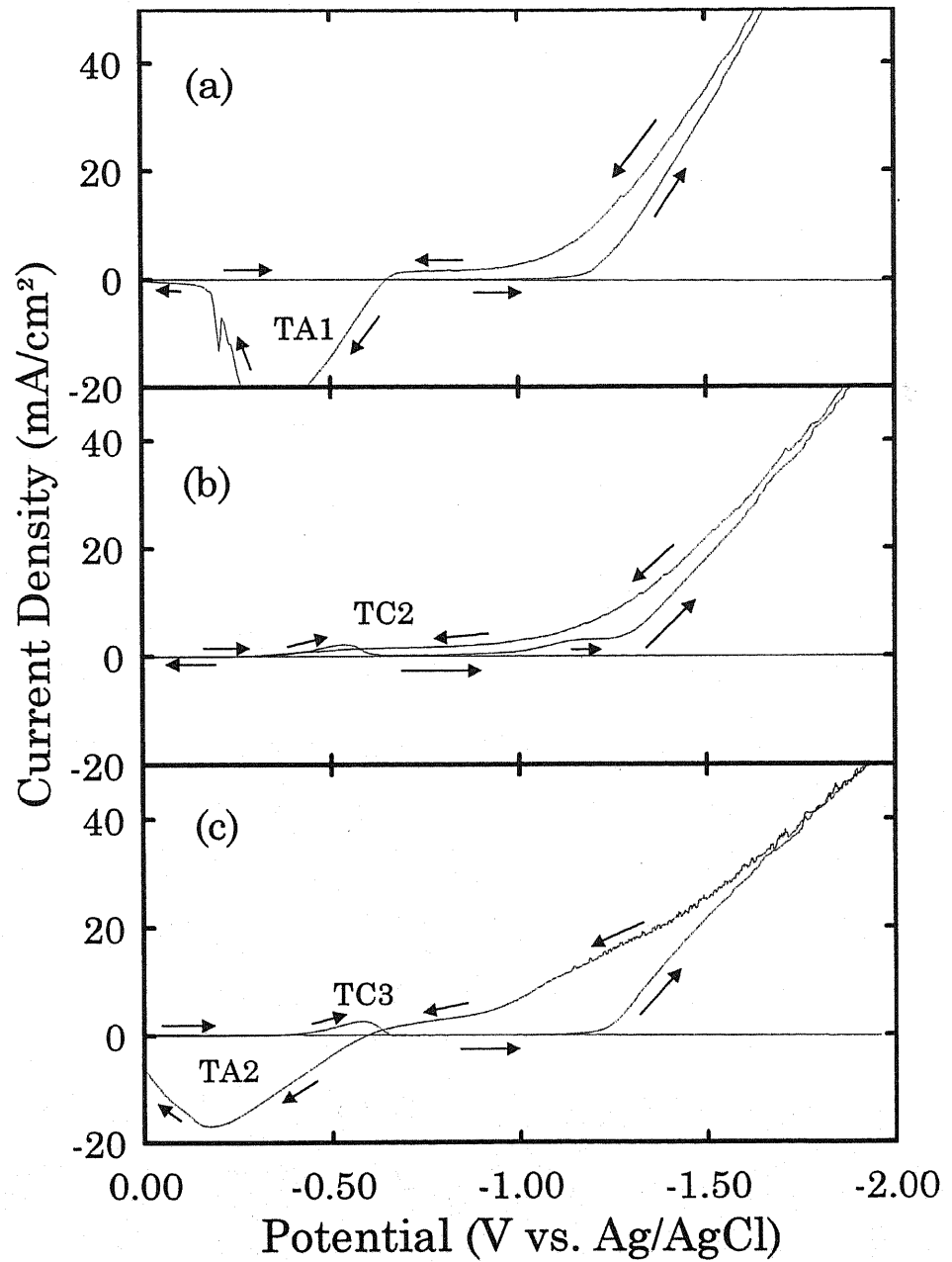


Fig.4.3 サイクリックボルタンモグラム③  
 電解液濃度(a)  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l, (b)  $\text{SeO}_2$  0.025mol/l,  
 (c)  $\text{InCl}_3$  0.025 mol/l :  $\text{SeO}_2$  0.025mol/l, pH1.3. 25°C  
 掃引速度 10 mV/s

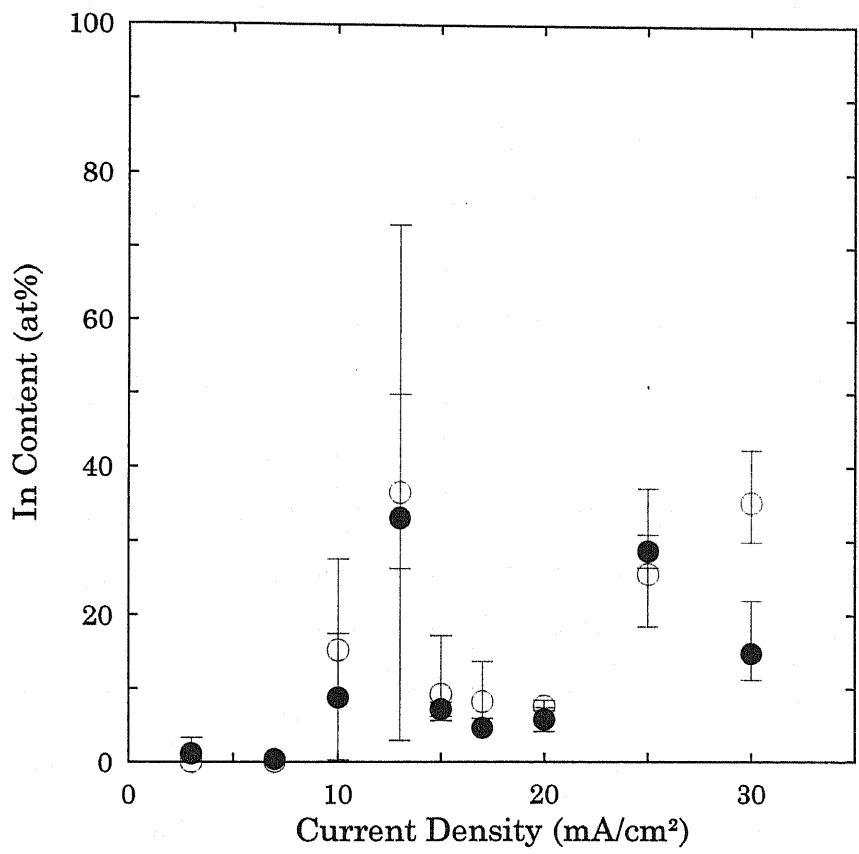


Fig.4.4 電着膜のインジウム濃度の電流密度依存性  
 SeO<sub>2</sub>濃度0.025mol/l, InCl<sub>3</sub>濃度0.025mol/l, pH 1.0  
 電着時間 15分

を、エラーバーは測定場所による測定値のばらつきを表している。なお、黒丸と白抜きの丸はそれぞれ同一条件で作製した別試料の測定結果である。

図より、平均インジウム濃度及び組成むらは電流密度に大きく依存していることが判る。7 mA/cm<sup>2</sup> 以下ではインジウムは殆ど析出せず、10mA/cm<sup>2</sup> から析出し始め、13mA/cm<sup>2</sup> では電着した膜の平均インジウム濃度は約 32 at%に達している。しかしながら、10mA/cm<sup>2</sup> から析出し始め、13mA/cm<sup>2</sup> で電着した膜の組成むらは非常に大きい。後述するように SEM により表面形態を観察したところ、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> で得られた膜の様に組成むらの非常に大きい試料では、平坦な部分と粒状の部分が分離して成長していることが認められた (Fig.5.1(a))。また、平坦部にはインジウムは殆ど含まれなかったのに対し、粒状部にはインジウムが比較的多く含まれており、図中エラーバーの下方は平坦部の、上方は粒状部の測定結果に対応している。このように、組成の違う 2 つ又はそれ以上の領域に別れて成長した膜では、実際の膜全体の組成比を求めるために平坦部と粒状部の面積比を求め、分析結果の平均値を補正する必要がある。しかしながら、In-Se 電着膜の場合には平坦部と粒状部の面積比が場所によって非常に異なることや、その形状も不定形であるために、膜全体の面積比を求めることは困難であった。そのため、補正をおこなうことは出来なかったが、実際には電着膜表面の平坦部に対して粒状部は狭かったので、各点 3 箇所ずつ測定する方法では、実際の電極全体の組成よりもインジウム濃度が高くあらわれると考えられる。したがって、実際のインジウム濃度は 10 at%程度であると考えている。

15~20 mA/cm<sup>2</sup> になると組成むらは急激に小さくなるが、平均インジウム濃度は約 4.6~7.1 at%しかない。また、25 mA/cm<sup>2</sup> 以上では、インジウム濃度は再び増加するが、組成むらも再び大きくなることが判る。これらの結果のうち、15 mA/cm<sup>2</sup> 及び 25 mA/cm<sup>2</sup> 以上で作製した膜の組成分析の結果は再現性が悪かった。15 mA/cm<sup>2</sup> では平坦な部分と粒状の部分が分離する場合と電極全に粒状部が成長する場合があったことから、膜の成長様式が変化する電流密度であると考えられ、わずかな電着条件の違いにより得られる膜が異なるものと考えられる。一方、25 mA/cm<sup>2</sup> 以上で電着した膜表面を SEM により観察したところ、電極全体に In-Se が成長してはいるが、膜が薄い部分と厚い部分が認められた。25 mA/cm<sup>2</sup> 以上では電着中に水素と思われる泡が激しく発生し、電着後の電着液には In-Se と思われる薄片が多数浮遊していた。これらのことから、25 mA/cm<sup>2</sup> 以上では電着中に膜の一部が水素泡の発生により剥がされたり、電極表面に付着した泡が In-Se の析出を阻害した結果、膜表面が粗くなったものと考えられる。すなわち、膜の厚い部分は電着初期から引き続き成長した部分で、薄い部分は一度膜が剥が

れた後、その部分に再成長した部分であり、各部分の組成が異なるために組成むらが大きく、実験の再現性も悪くなったと考えられる。

Fig.4.5 に電着液の pH と電着膜のインジウム濃度との関係を示す。電着液の組成は  $\text{SeO}_2$  が  $0.025\text{mol/l}$ 、 $\text{InCl}_3$  が  $0.025\text{mol/l}$ 、電着時間は 15 分である。電流密度は Fig.4.4 で最も均質な膜が得られた  $20\text{ mA/cm}^2$  とした。分析方法及び図中の記号の意味は Fig.4.4 と同じである。

図より、pH 1.0 で電着した膜の平均インジウム濃度は約 9 at%であるが、pH が大きくなるに連れ高くなり、pH 1.7 になると約 28 at%に達することがわかる。第 2 章で述べたように本研究で使用した  $\text{InCl}_3$  と  $\text{SeO}_2$  混合水溶液の場合には pH が 1.8 より大きくなると溶液中に沈殿を生じたので pH の上限を 1.7 に選んだ。したがって、この組成の電着液を使用する場合には、電流密度が均質膜の得られた  $20\text{ mA/cm}^2$  では、電着液の pH を調節するだけでインジウム濃度が約 29 at%以上の In-Se 膜は得られないことが判った。電流密度を変化させることにより約 29 at%以上の In-Se 膜も作製可能と考えられるが、その場合には組成むらが大きくなると考えられる。

pH による組成変化の原因を調べるために、電着中の作用極(基板)の電位を測定した結果を Fig.4.6 に示す。電流密度は Fig.4.5 と比較をおこなうために  $20\text{ mA/cm}^2$  とした。電着液の組成は  $\text{SeO}_2$  が  $0.025\text{ mol/l}$ 、 $\text{InCl}_3$  が  $0.025\text{ mol/l}$  で pH は (a) 1.0, (b) 1.3, (c) 1.5, (d) 1.7 である。作用極には電着に用いたものと同じ条件で作製したチタン被覆ガラスを使用した。参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。

図より、電着中の電位は pH に関係なく時間がたつに連れて正の方向に変化することが判る。また、電着開始直後でも、電着が進行した後でも pH が小さいほど正の電位を示している。一方、定電位電着法の節(4.4)で述べるように  $-0.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$  から  $-1.3\text{ V vs. Ag/AgCl}$  の電位領域では電位が負になるほど電着膜のインジウム濃度が増加する傾向が認められている。したがって、Fig.4.5 において pH が大きくなることによるインジウム濃度の増加は、電着中の電位が pH が大きくなるほど負の電位になるためと考えられる。また、電着中に電位が振れているが、これは参照電極とコンピューター間の測定系のノイズでないことは確認されているが、この原因は不明である。

Fig.4.7 に電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度に対する電着膜のインジウム濃度の変化を示す。電着液中の  $\text{InCl}_3$  濃度を  $0.025\text{ mol/l}$  とし、 $\text{SeO}_2$  濃度を  $0.025\text{ mol/l}$  から  $0.006\text{ mol/l}$  で変化させた。pH は Fig.4.5 からインジウム濃度の最も高い膜が得られた 1.7 とした。また、電流密度を Fig.4.4 で最も均質な膜が得られ、Fig.4.5 とも比較できるように  $20\text{ mA/cm}^2$  とし、電着時間を 15 分とした。図中の記号の意味及び分析法は Fig.4.4 と同じである。なお、電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度を高くする

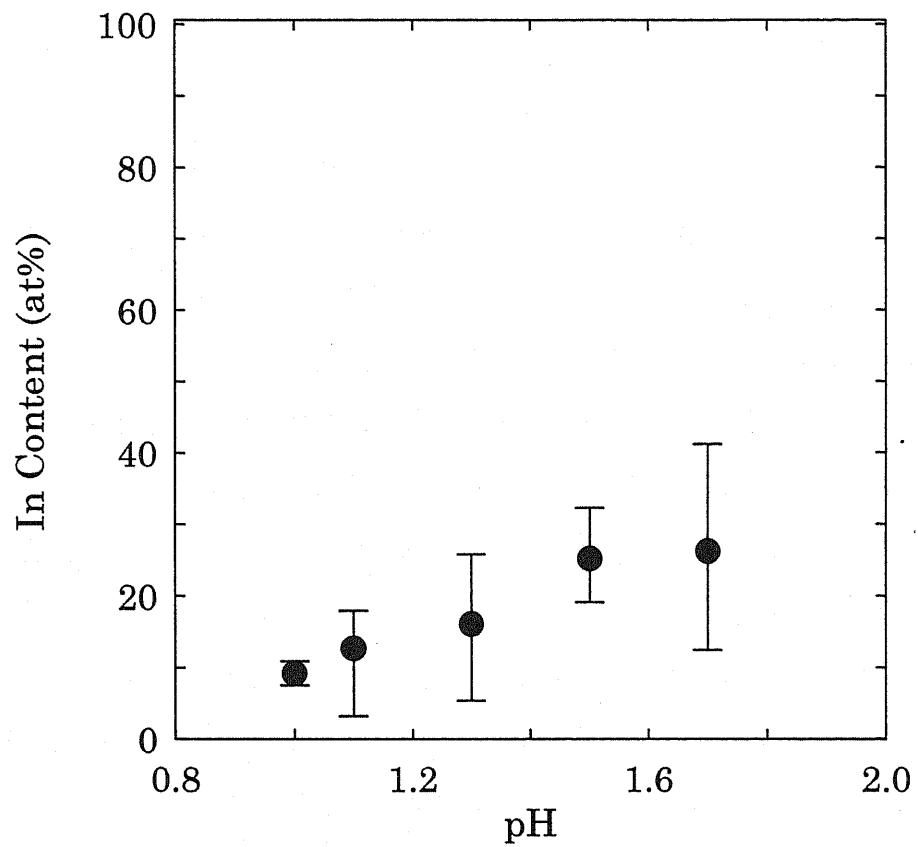


Fig4.5 電着液のpHと膜のインジウム濃度の関係  
電着液濃度 :  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$  0.025 mol/l,  
電流密度20mA/  $\text{cm}^2$ , 電着時間15分



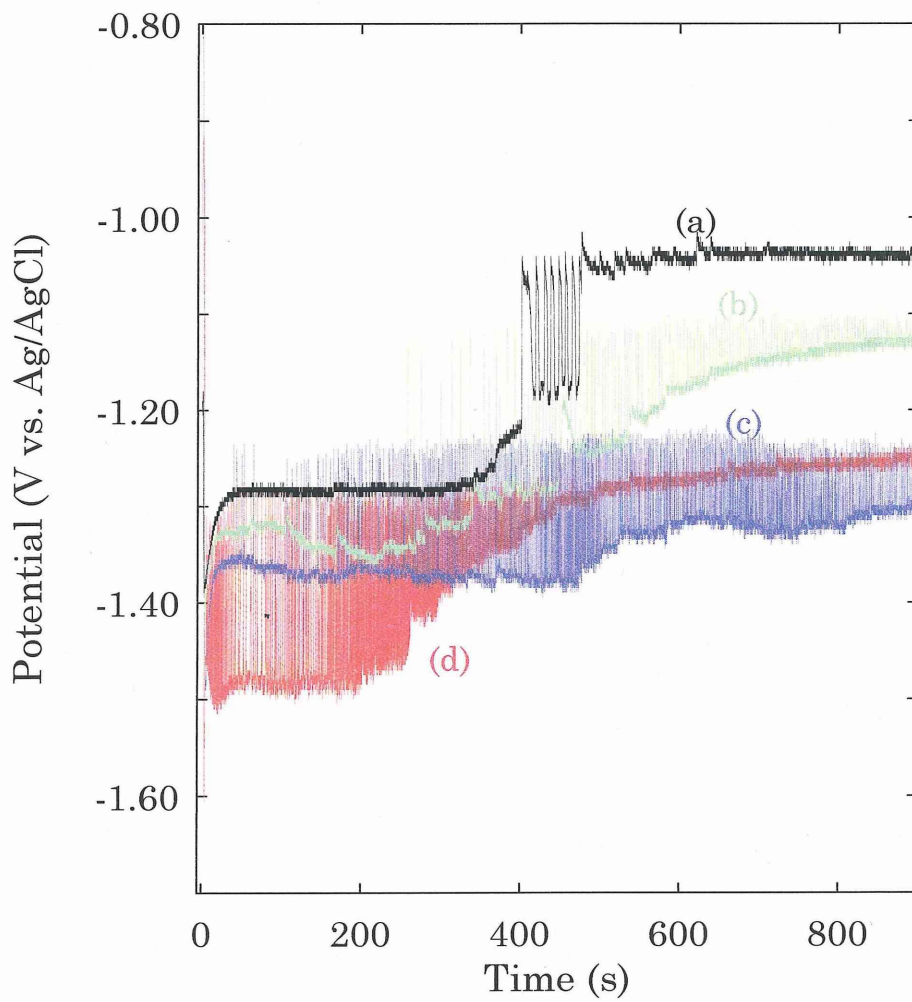


Fig.4.6 電着液のpHが異なる場合の電着中の電位変化  
 pHは (a) 1.0, (b)1.3, (c)1.5, (d)1.7.  
 電着液組成:  $\text{InCl}_3$ :0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$ :0.025 mol/l, 25°C  
 電流密度20mA/cm<sup>2</sup>

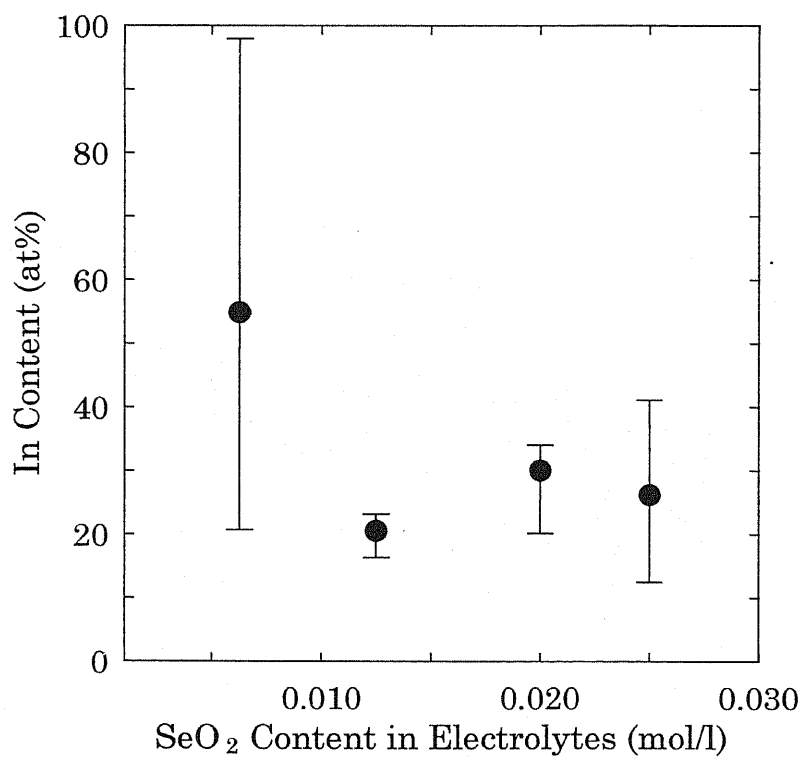


Fig.4.7電着液中のSeO<sub>2</sub>濃度と電着膜中のインジウム濃度の関係  
 電着液濃度：InCl<sub>3</sub> 0.025mol/l, pH 1.7, 電流密度20mA/cm<sup>2</sup>,電着時間15分

と膜質が劣化すると一般にいわれていること<sup>78)</sup>、及び電着膜のインジウム濃度を増加させるためには溶液中のインジウムイオンと亜セレン酸イオンの比を大きくさせる必要があると考えられることから、電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度をこれまで使用した濃度よりも減少させる方向で実験をおこなった。

図より、電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125 mol/l より高い場合は、電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度を小さくしても膜中インジウム濃度は余り変化しないことが判る。また、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.006 mol/l になると膜中の平均インジウム濃度は急激に高くなるが、組成むらが非常に大きい。また、次章 (Fig.5.3) で述べるように、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.006 mol/l の電着液を使用し電着した膜の表面は、インジウム濃度の非常に高い比較的平坦な部分と、セレン濃度の高いスポンジ状の部分からなっており、前者の分析結果はエラーバーの上端に、後者の分析結果は下端に対応している。また、セレン濃度の高い部分に比べインジウム濃度の非常に高い部分の面積がかなり広がったが、Fig.4.4 における 13 又は 15 mA/cm<sup>2</sup> で電着された膜の分析結果と同じく面積の補正をおこなっていないので、実際のインジウム濃度は更に高いと考えられる。

これらの結果より、定電流法の場合には電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度を低くしてもインジウム濃度が 50 at% で組成むらの小さい膜は得られないことが判った。

電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度による組成変化の原因を調べるために、電着中の作用極(基板)の電位を測定した結果を Fig.4.8 に示す。電流密度は Fig.4.7 と比較をおこなうために 20 mA/cm<sup>2</sup> とした。電着液の組成は  $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l で pH は 1.7 で、 $\text{SeO}_2$  濃度は (a) 0.025, (b) 0.020, (c) 0.0125, (d) 0.006 mol/l である。作用極には電着に用いたものと同じ条件で作製したチタン被覆ガラスを使用した。参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。

図より、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.025~0.0125 mol/l では電位の変化は余り認められない。したがって、Fig.4.7 において、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.025~0.0125 mol/l では電着膜の組成が余り変化しなかったのは、電着電位がほぼ同じであったためと考えられる。しかしながら、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.006 mol/l になると電位が急激に負の方向にシフトする。そのために、 $\text{SeO}_2$  濃度が 0.006 mol/l ではインジウム濃度の非常に高い膜が成長したものと考えられる。

Fig.4.9 に電着時間と膜組成の関係を示す。電着液の組成は  $\text{SeO}_2$  が 0.025 mol/l,  $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l で pH は 1.0 である。電流密度は Fig.4.4 で比較的均質な膜が得られた 20 mA/cm<sup>2</sup> とした。図中の記号の意味及び分析法は Fig.4.4 と同じである。

図より、電着時間を長くするにつれて組成むらは減少するが、膜中のインジウム濃度も減少することがわかる。また、電着時間によるインジウム濃度の減少の割合は電着時間が 6 分以下

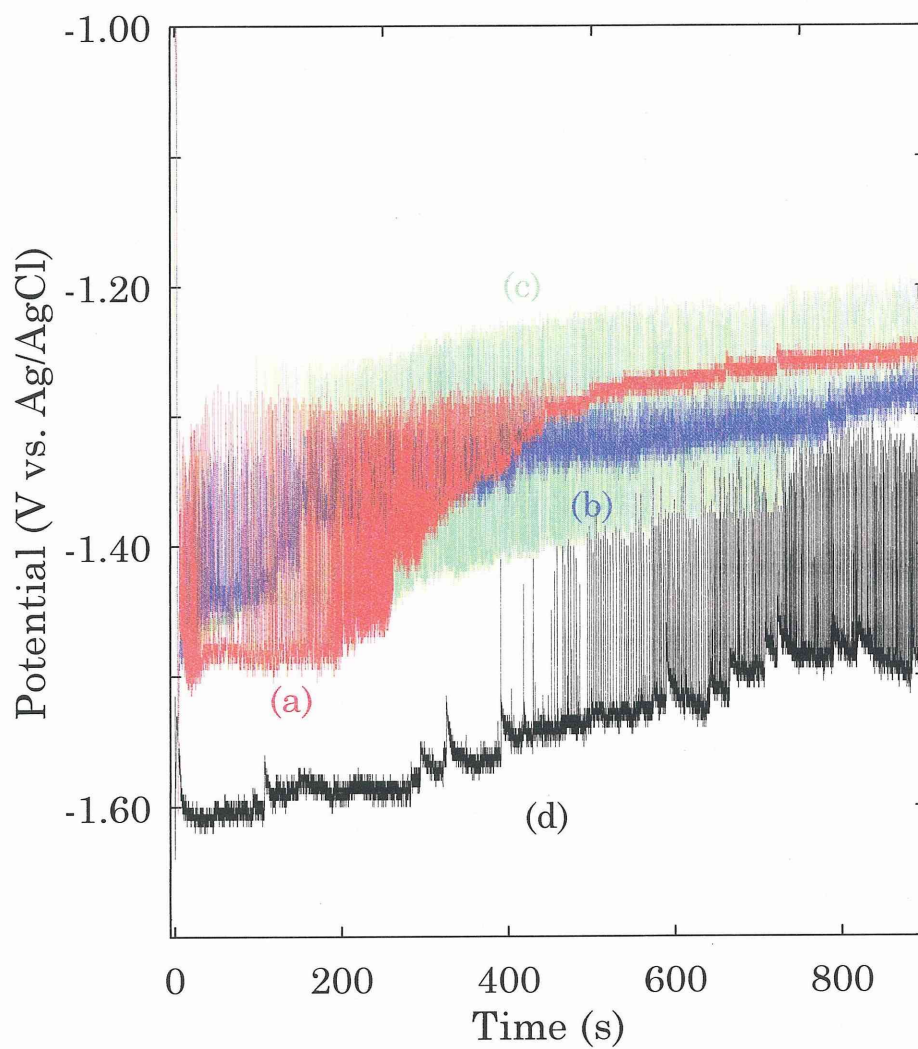


Fig.4.8 電着液の $\text{SeO}_2$ 濃度が異なる場合の電着中の電位変化  
 電着液の $\text{SeO}_2$ 濃度(a) 0.025, (b) 0.020, (c) 0.0125, (d) 0.006 mol/l  
 電着液の  $\text{InCl}_3$  濃度 0.025mol/l, pH1.7, 25°C. 電流密度20mA/cm<sup>2</sup>

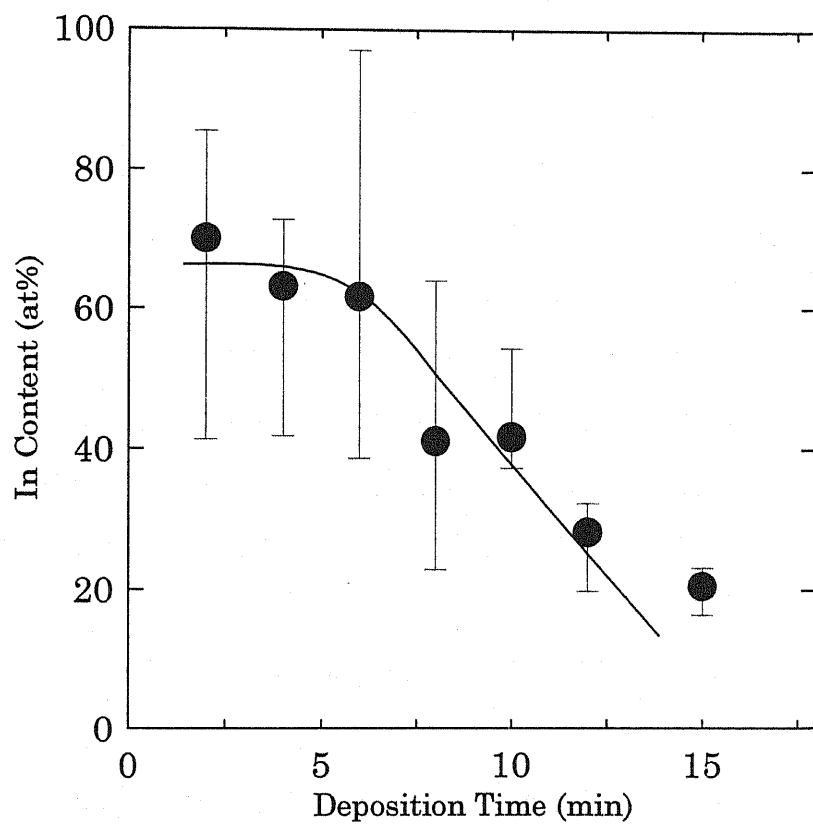


Fig.4.9 電着時間による電着膜のインジウム濃度の変化  
 電着液組成  $\text{SeO}_2$ :0.025mol/l,  $\text{InCl}_3$ :0.025mol/l, pH 1.7.  
 電流密度20mA/cm<sup>2</sup>.

では比較的小さいが、6分より長くなると急激に大きくなることが判る。このことは In-Se 膜を  $20 \text{ mA/cm}^2$  で定電流電着する場合には、電着初期にはインジウム濃度が高く組成むらの大きい膜が析出するが、電着が進行するにつれ新たに析出してくる堆積物中のインジウム濃度が低くなり、組成むらは小さくなることを示している。また、析出したインジウムの量は電着液中のインジウムイオンの量に比べ非常に少なく、一度 In-Se 膜を 15 分間電着した後の電着液を用いて、新たに電着した In-Se 膜の組成は一枚目の膜と殆ど変わらなかった。また、電極表面においてインジウムイオンの濃度勾配の時間変化が生じるとすれば、それは秒以下の単位での変化になるはずである<sup>1)2)3)8)</sup>。したがって、この膜中のインジウム濃度の低下は電解液中のインジウム濃度が減少するためではないと考えられる。また、図より電着時間 6~10 分の間で電着すれば、インジウム濃度が約 50at%の膜を得ることは可能であるが、これらの膜は組成むらが大きく、電着時間による膜厚の制御は不可能となる。

この結果を同じ組成、pH の電着液を使用した場合の電着中の電位変化(Fig.4.6(a))と比較すると、電着電位は、電着開始後約 6 分間は約  $-1.30 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  で一定であるが、約 6 分を過ぎると電位は正方向にシフトし約  $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  で一定になる。前述のように、定電位電着法では電位が負になるほど得られた膜のインジウム濃度が高くなる傾向が認められたことから、電着時間 6 分までは電位が負の方向に高いのでインジウム濃度の高い膜が成長するが、電着時間 6 分を過ぎると電位が正方向に変化するため、セレン濃度の非常に高い膜が成長すると考えられる。

これらの結果より、定電流法でも電着液の pH や  $\text{SeO}_2$  濃度を変化させることによって電着膜の組成をある程度調節できることがわかった。しかしながら、定電流法では電着中に電位が変化し、その結果厚さ方向のインジウム濃度が変化するために目的とする厚さでインジウム濃度が約 50 at%の膜を再現性良く得ることは困難なことが判った。

#### 4.4 定電位法における電着条件と電着膜の組成

一般に、化合物半導体を電着する場合には、電着膜の組成は電着電位に大きく依存すると報告されている<sup>10)11)12)13)14)15)16)</sup>。また、静アルゴンガス中  $400^\circ\text{C}$  での熱処理により c 軸配向 InSe 膜を得るためにはインジウム濃度が約 50at%の電着膜を使用するとよいと述べたが、前節で述べたように定電流法では組成制御が難しく、目的とする膜を得ることはできなかった。そこで、本節では定電位電着法における電着条件と電着膜の組成との関係について調べた。

Fig.4.10に pH が異なる電着液を使用した場合の、電着電位と電着膜のインジウム濃度の

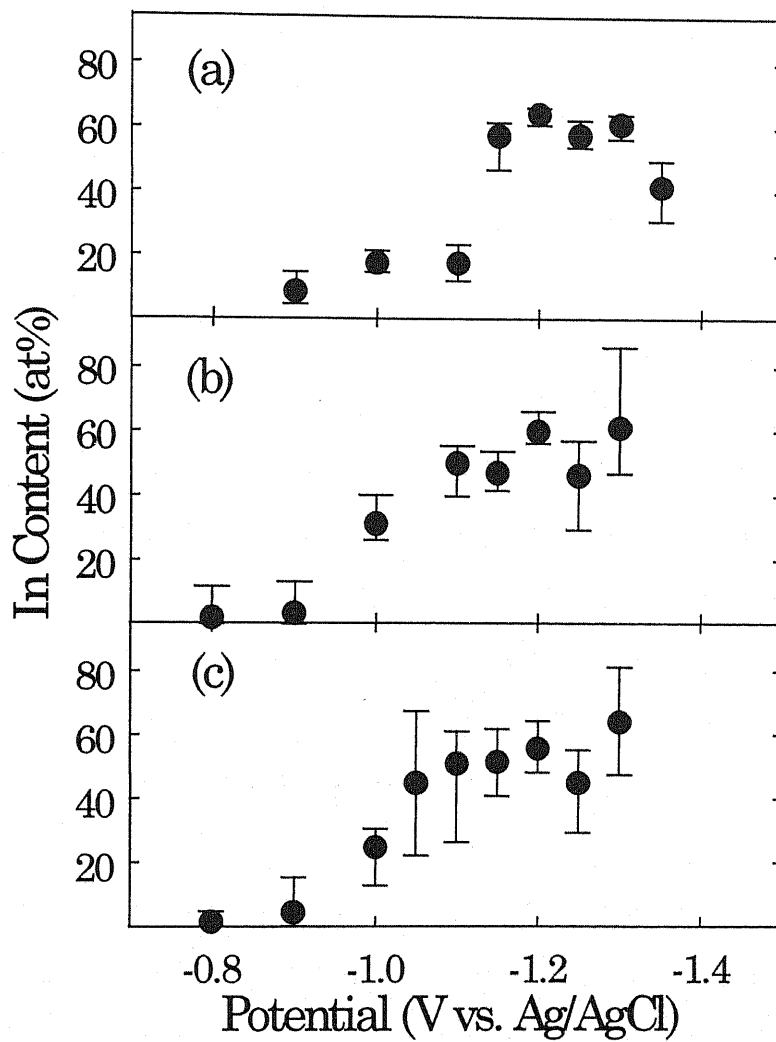


Fig.4.10 電着液のpHが異なる場合の電着電位と電着膜のインジウム濃度の関係  
 電着液のpHは(a) 1.7, (b) 1.5, (c) 1.3.  
 電着液組成  $\text{InCl}_3$ :0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$ :0.0125 mol/l,  
 電着時間10分

関係を示す。なお、電着液の pH は(a) 1.7, (b) 1.5, (c) 1.3である。電着液の組成は $\text{InCl}_3$ が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$ が 0.0125 mol/lで、電着時間は10分である。分析にはEDSを用い、試料中の任意の6点を測定した。図中の記号の意味はFig.4.4と同じである。基板にはチタンをスパッタ蒸着したコーニング7059ガラスを、対極には定電流法で用いた白金箔を、参照電極には Ag/AgCl電極を使用した。

Fig.4.10(a)より、pH1.7の場合には電着電位が $-1.10\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より正の電位では、インジウムは殆ど析出していないことがわかる。特に $-0.90\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で電着した膜のエラーバーは平均値の上方に長くのびている。これは、SEM 観察の項(Fig.5.5)で述べるが、 $-0.90\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で電着した膜は、大部分が薄いセレン膜でありインジウムを含む粒子は電極上の極一部にしか成長しなかったためである。また、Fig.4.3に示したボルタンモグラムによると $-1.20\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より正の電位では、インジウムは殆ど析出しないはずであるが、実際には、上述のようにチタン上への析出電位より静の場合でもインジウムが析出したことがわかる。これは、電極表面に局部的にはあるが析出電位以上に達した領域があったためと考えている。電着電位が $-1.15\text{ V vs. Ag/AgCl}$ になると急激に膜中のインジウム濃度が増加し、約 60 at%に達している。また、 $-1.20\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より負の電位になると電位の絶対値が大きくなるにしたがってインジウム濃度がやや減少する傾向が認められる。

Fig.4.10(b)及び 4.10(c)より、電着電位が $-1.15\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の場合を除き、電着膜の組成に pH 依存性は殆ど無いことが判る。この結果は、pH の異なる電解液のサイクリックボルタンモグラム(Fig.4.1, Fig.4.3)の比較から予想された結果と一致する。ただし、Fig.4.1 及び Fig.4.3で用いた水溶液と Fig.4.10 で用いた電着液とでは  $\text{SeO}_2$  濃度が異なるため、Fig.4.1 及び Fig.4.3の CV 曲線から得られた酸化還元電位をそのまま Fig.4.10 に適応することは出来ない。また、電着電位が $-1.15\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の場合には、pH が違うことにより膜組成がかなり変化しているが、これは SEM 観察の項(Fig.5.5)で述べる様に、 $-1.15\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で膜の成長様式が大きく変化するため、わずかな電着条件のずれで成長する膜の組成が大きく変化するためと考えられる。

Fig.4.11 に電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度が異なる電着液を使用した場合の、電着電位と膜中のインジウム濃度の関係を示す。なお、電着液の pH は 1.7, 電着液の組成は  $\text{InCl}_3$ が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$ が (a) 0.025, (b) 0.0125, (c) 0.010 mol/lで、電着時間は 10 分である。測定法及び図中の記号の意味は Fig.4.10 と同じである。図より、電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度が高くなると電着膜のインジウム濃度が高くなることが判る。また、インジウムが析出し始める電位は  $\text{SeO}_2$  濃度によりあまり



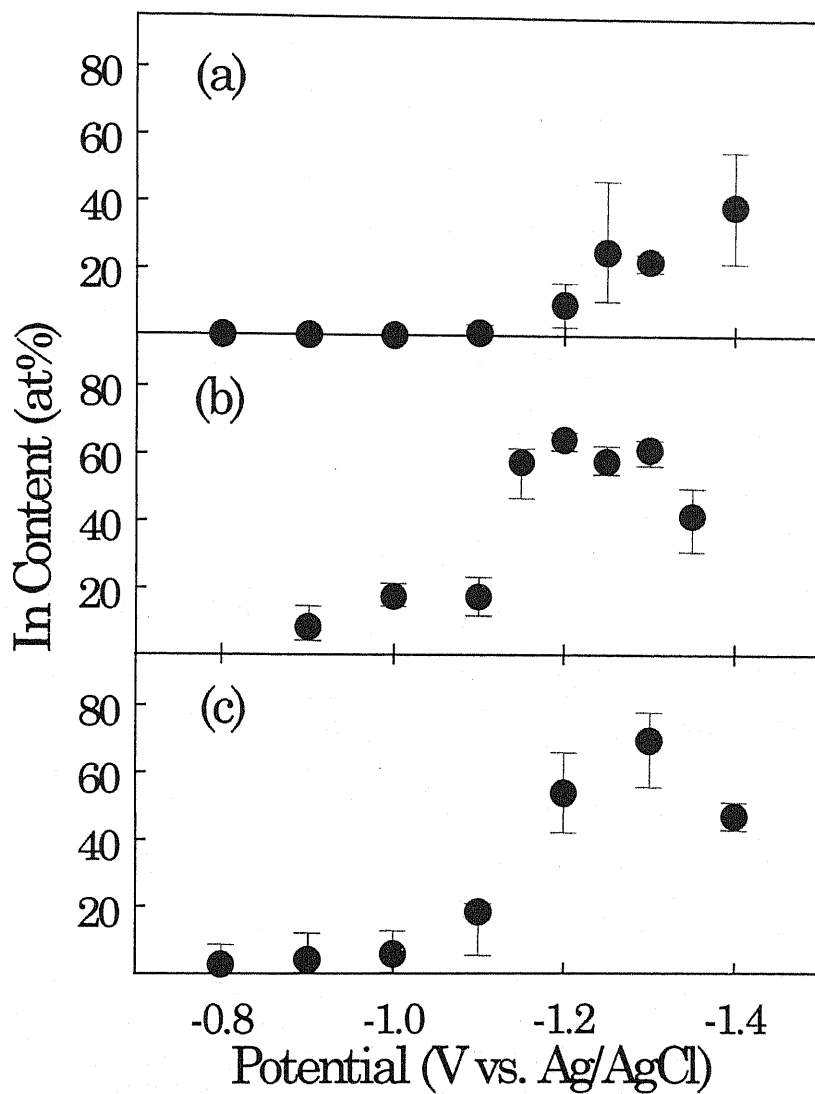


Fig.4.11 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度が異なる場合の電着電位と膜のインジウム濃度の関係  
 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度は(a)  $0.025$ , (b)  $0.013$ , (c)  $0.010 \text{ mol/l}$ .  
 $\text{InCl}_3$  は全て $0.025 \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH}1.7$ , 電着時間10分

変化しない。この結果は、ボルタンモグラム(Fig.4.1 と Fig.4.2)の比較より、溶液中の  $\text{SeO}_2$  濃度が低くなると、セレンの還元電流が減少した結果と一致している。以上の結果より、定電位法を用い  $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$  が 0.0125 mol/l, pH が 1.3~1.7 の電着液を用いて -1.2~-1.3 V vs. Ag/AgCl で電着することにより、インジウム濃度が約 48 から 58 at%の膜を比較的容易に得られることが判った。

電着時間による組成の変化は、同じ組成で厚さの異なる膜を、再現性良く電着したい場合には問題となる。Fig.4.12 に電着時間による膜中のインジウム濃度の変化を示す。電着液には  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125 mol/l で pH 1.7 の水溶液を使用した。電着電位は Fig.4.10(a)において、インジウム濃度が約 50 at%の膜が得られた -1.25 V vs. Ag/AgCl とした。分析法及び図中の記号の意味は Fig.4.10 と同じである。

図より、電着時間 2 分の膜のインジウム濃度は約 58 at%であるが、電着時間が長くなるにつれてインジウム濃度が徐々に減少し、電着時間 14 分になると約 43 at%まで減少することがわかる。したがって、定電位法の場合でも電着時間によって、膜組成が異なることが判った。しかしながら、その変化は定電流法の場合に比べればはるかに小さく、熱処理によって c 軸配向膜を作製する上ではあまり問題にならない。一般には定電位法で時間とともに組成が異なることは考えられないが、次章で述べるように定電位法では電着が進むに連れて膜表面が粗くなった。したがって、電着時間による組成変化は、電着膜の表面形態による析出電位の変化によるものと考えられる。

以上の結果より、定電位法では比較的容易に組成制御をおこなうことができ、電着時間による膜の組成変化も定電流法に比べ非常に小さいものであった。したがって、膜の組成制御という点においては、定電位法は In-Se 膜の電着に適した電着法の一つであると考えられる。

#### 4.5 定電流パルス法における電着条件と電着膜の組成

Fig.4.6 及び Fig.4.8 に示したように定電流法であっても電着時間が充分短い場合には、電位は殆ど変化しないので、定電流をパルス状に印加することにより定電流・定電位電着が可能と考えられる。本節では、定電流パルス法を用いて In-Se 膜を電着する場合の電着条件と電着膜の膜組成の関係について述べる。

Fig.4.13 にパルスデュレーション(外部電流を流している時間:  $t_d$ )を一定にし、パルスインターバル(外部電流を流していない時間:  $t_i$ )を変化させて電着した膜のインジウム濃度と  $t_i$  の関係を示す。なお、 $t_d$  は(a)2 秒, (b)5 秒, (c)8 秒及び(d)10 秒である。パルスの繰り返し回数は、 $t_d$

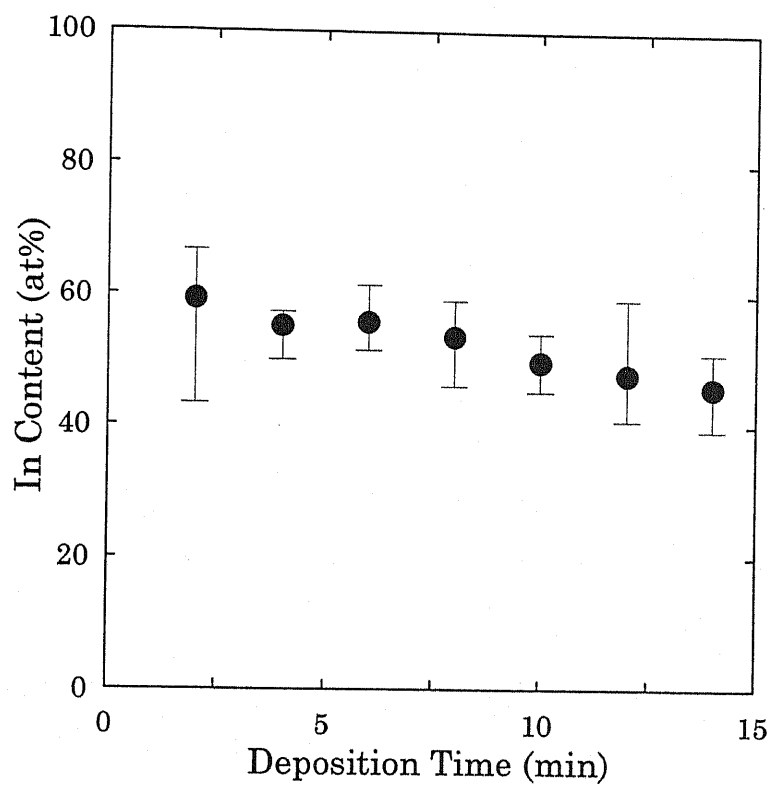


Fig.4.12 電着時間と膜のインジウム濃度の関係  
電着電位-1.25 V vs. Ag/ AgClで電着  
電着液組成  $\text{InCl}_3$ :0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$ :0.0125 mol/l, pH1.7

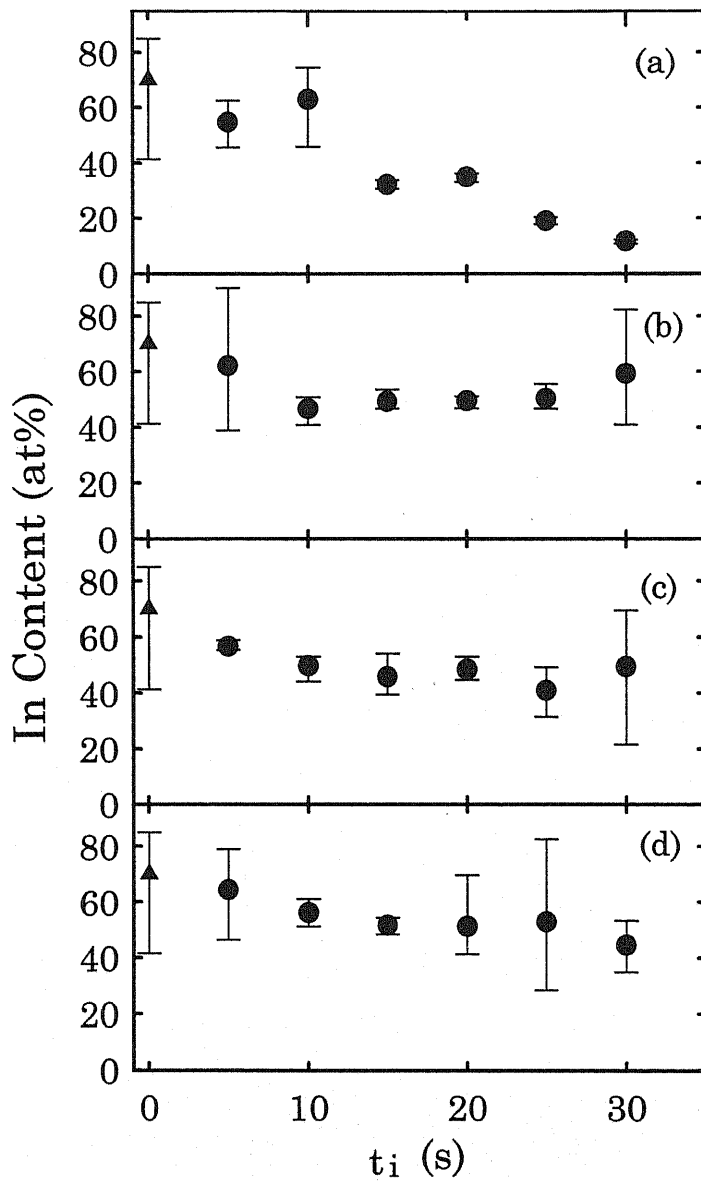


Fig.4.13 パルスインターバルと as-grown膜のインジウム濃度の関係.

パルスデュレーションは (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 10 秒.

SeO<sub>2</sub>濃度0.0125mol/l, InCl<sub>3</sub>濃度0.025mol/l, pH 1.7.  
電流密度20mA/cm<sup>2</sup>

の総和が 120 秒になるように設定した。電着液の組成は、 $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$  が 0.0125mol/l で、pH は 1.7 とした。基板にはチタンをスパッタ蒸着したコーニング 7059 ガラスを用いた。分析法及び図中の記号の意味は Fig.4.10 と同じである。なお、▲は定電流法で 120 秒間電着した膜の組成を示している。

図より、 $t_f$  が 0~15 秒では、 $t_d$  が長くなるにしたがって膜中のインジウム濃度が低くなることがわかる。しかしながら、 $t_f$  が 20 秒以上になると、 $t_d$  が 2 秒の場合を除き、膜中のインジウム濃度は殆ど変化しなくなる。一方、組成むらは  $t_d$  が 8 秒の場合をのぞき、 $t_f$  が 15 秒で電着した膜が最も小さく、15 秒から離れるにしたがって大きくなることがわかる。これらの結果より、 $t_d$  と  $t_f$  を適切な値に設定することにより、インジウム濃度が約 50at% で組成むらの少ない膜を得られることがわかった。

Fig.4.14 にパルス波形による熱処理後の膜組成の変化を示す。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、400℃で 30 分間おこなった。また、分析法及び図中の記号は Fig4.10 と同じである。図より、熱処理後の膜は熱処理前に比べ組成むらが減少していることがわかる。これはインジウムとセレンの相互拡散によるものか、局部的に過剰になっていたセレンが熱処理中に脱離したものと考えられる。また、膜組成は  $t_d$  が 2 秒又は 10 秒で  $t_f$  が 25 秒以上の膜を除くと、熱処理しても膜組成が殆ど変化していない。一方、 $t_d$  が 2 秒で  $t_f$  が 25 秒以上の膜はインジウムとセレンの両方を含む小さな粒子と、大部分がセレンからなる薄い膜とからなり、主にセレンからなる膜が熱処理中に蒸発したため、熱処理後のインジウム濃度が増加したものと考えられる。しかしながら、 $t_d$  が 10 秒で  $t_f$  が 25 秒以上で電着した膜の組成変化を説明し得るような熱処理中の現象は見出せない。

パルスデュレーションやパルスインターバルに作用極(基板)上でどのような現象が起こっているか調べるために、電着中の作用極の電位を測定し、Fig.4.2 に示したボルタンモグラムと比較検討した。インジウムのみをチタン電極上に電着し、電着終了後試料を電着液から取り出さずにそのまま浸しておいた場合の電位変化を Fig.4.15 に示す。なお、インジウムの電着時間は (a) 1, (b) 3, (c) 5 秒、電流密度は 20 mA/cm<sup>2</sup> とした。電着液の組成は  $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l で、pH は 1.7 である。参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。

図より、電着時間に関係なく電位は電着初期には -0.6 V vs. Ag/AgCl を示している。①インジウムの標準酸化還元電位とほぼ同じであること<sup>3)</sup>、②-0.6 V vs. Ag/AgCl を保っている時間がインジウムの電着時間が長くなるほど長くなることから、この電位は作用極上に析出したインジウムが電着液に再溶解することにより発生した電位であることが判る。ただし、-0.6 V vs.

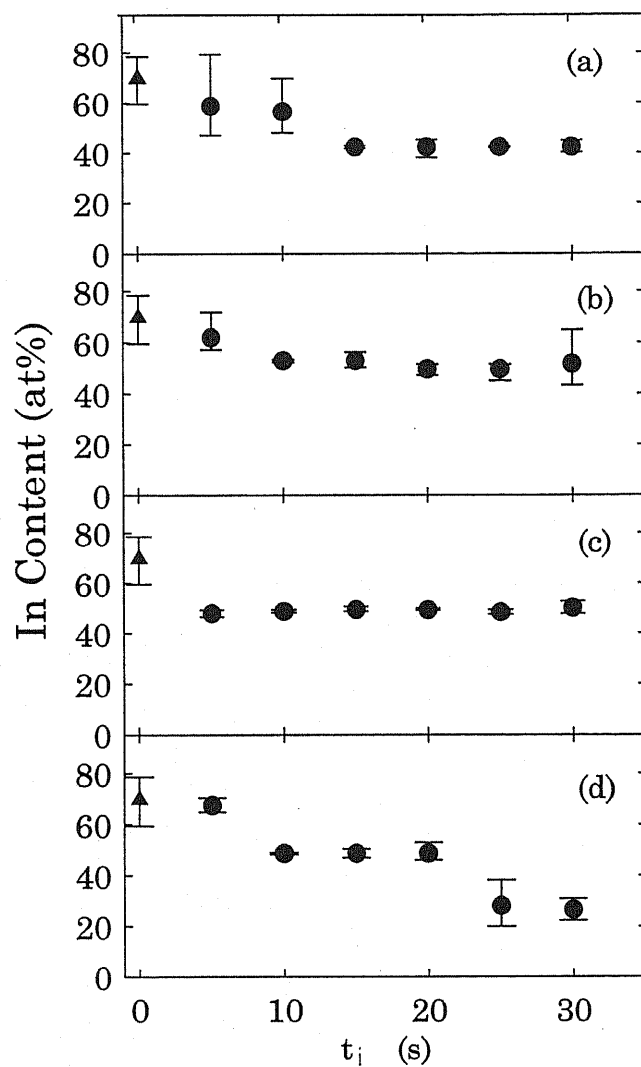


Fig.4.14 パルスインターバルと熱処理後の膜のインジウム濃度の関係.

パルスデュレーションは(a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 10 秒.

電着液組成  $\text{InCl}_3:0.025\text{mol/l}$ ,  $\text{SeO}_2:0.0125\text{mol/l}$ ,  
 pH 1.7, 電流密度  $20\text{mA/cm}^2$

静アルゴンガス中  $400^\circ\text{C}$  で 30 分間熱処理

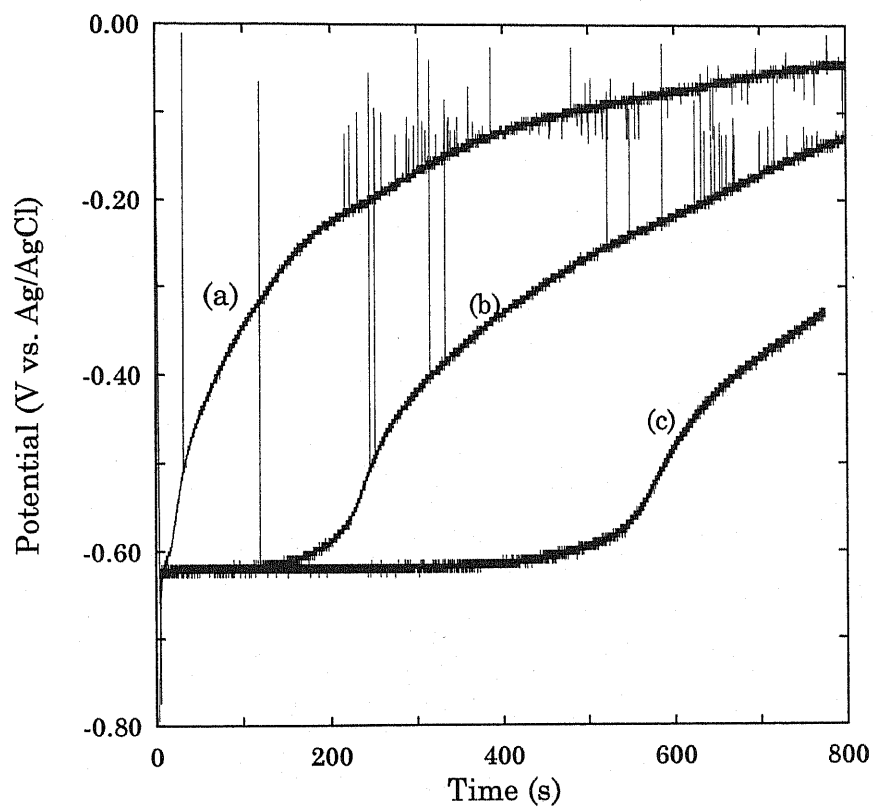


Fig.4.15 インジウム膜を電着液中に放置しておいた  
場合の電位変化.

電着時間(a) 1, (b) 3, (c) 5秒

$\text{InCl}_3$ 濃度 $0.025\text{mol/l}$ , pH 1.7, 電流密度 $20\text{mA/cm}^2$

Ag/AgCl を保っている時間は電着時間と比例していない。これは、電着初期には定電流法でもインジウムの析出速度が一定でないためと考えられるが、その理由については判らない。その後、電位は比較的急速に正の電位方向に変化し、やがてゆっくりと 0 V vs. Ag/AgCl に近づくことが判る。一方、EDS 測定の結果、電位がほぼ 0 V vs. Ag/AgCl に達した後の作用極の表面にインジウムは認められなかった。したがって、この電位変化はチタン電極表面に析出したインジウムが溶解することによりチタン表面が現れ、インジウムに対するチタンの面積比が増加するにつれて、チタン電極を電着液に浸した時に示す電位(約 0 V vs. Ag/AgCl)に近づいていくためと考えられる。ただし、インジウムの酸化還元は可逆反応であり、インジウムの析出速度と溶解速度の平衡がずれるだけであり、インジウムが電極から溶け出すばかりではなく、析出もおこっているはずである。

実際に、インジウムとセレンを定電流パルス電着した場合の作用極の電位変化を Fig.4.16 に示す。なお、 $t_d$ は 5 秒、 $t_r$ は(a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20 秒である。パルスデュレーション時の電流密度は 20 mA/cm<sup>2</sup>である。電着液の組成は、InCl<sub>3</sub>が 0.025 mol/l, SeO<sub>2</sub>が 0.0125 mol/l で、pH は 1.7 である。

図より、パルスデュレーションの作用極の電位は約-1.5 V vs. Ag/AgCl でほぼ一定であることがわかる。しかしながら、パルスインターバルにおいては電着開始前に約 0 V vs. Ag/AgCl であった電位がパルスを繰り返すに連れて負の方向に増加し、やがて約-0.6 V vs. Ag/AgCl で一定になる。約-0.6 V vs. Ag/AgCl という値は、Fig.4.15 に示したようにインジウムが溶解するときを示す電位と同じであり、パルスインターバルにインジウムの溶解がおこっていることを示している。また、パルスインターバルの電位が約 0 V vs. Ag/AgCl から約-0.6 V vs. Ag/AgCl へ変化したのは、Fig.4.15 とは逆にパルスを繰り返すに連れ作用極表面のインジウムの量が増加し、作用極表面に露出したチタン表面又はセレンに対する面積比が増加することを示していると考えられる。一方、 $t_r$ が長くなるに連れて約-0.6 V vs. Ag/AgCl に達するまでのパルスのくり返し回数が多くなるが、これはパルスインターバル中に多くのインジウムが溶解するので、 $t_r$ が長いほど一回のパルスで堆積するインジウムの量が少なくなり、結果としてインジウムの析出速度が遅くなるためと考えられる。

Fig.4.17 にパルスインターバルを 15 秒とし  $t_d$ を(a)2, (b)5, (c)8 及び(d)10 秒とした場合の作用極の電位変化を示す。パルスデュレーションの電流密度は 20 mA/cm<sup>2</sup>とした。電着液の組成は、InCl<sub>3</sub>が 0.025 mol/l, SeO<sub>2</sub>が 0.0125 mol/l で、pH は 1.7 とした。

図より、パルスデュレーションにおける電位のピーク値は  $t_d$ が長くなるにつれ負の方向に増



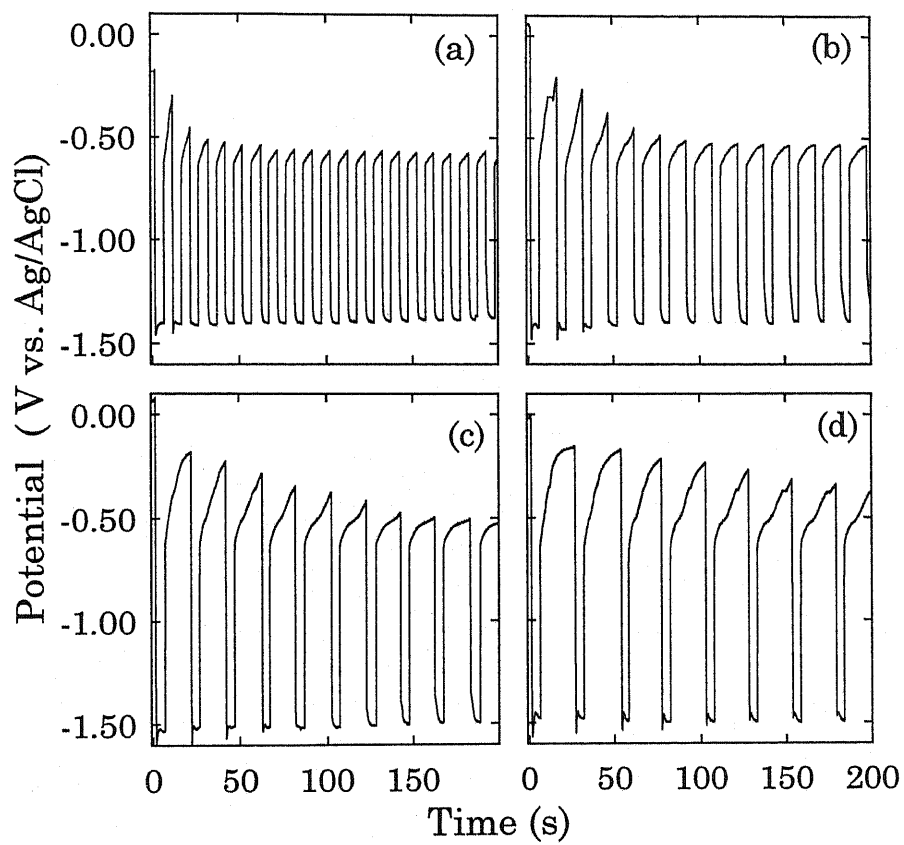


Fig.4.16 パルスデュレーションが5秒の場合の電着中の  
電位変化.

パルスインターバル(a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20 秒.

SeO<sub>2</sub>濃度0.0125mol/l, InCl<sub>3</sub>濃度0.025mol/l, pH 1.7.  
電流密度20mA/cm<sup>2</sup>.

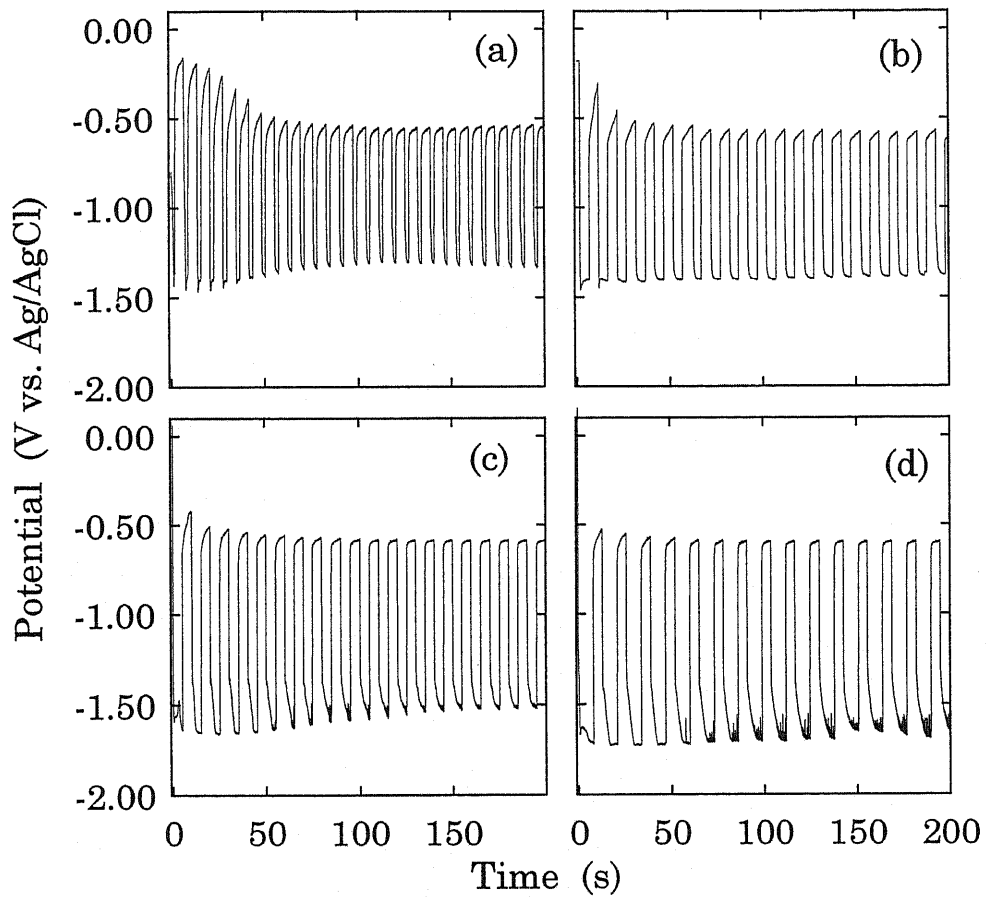


Fig.4.17 パルスインターバルが5秒の場合の電着中の電位変化.

パルスデュレーション(a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 10 秒.

SeO<sub>2</sub>濃度0.0125mol/l, InCl<sub>3</sub>濃度0.025mol/l, pH 1.7.  
電流密度20mA/cm<sup>2</sup>

加することがわかる。一方、パルスインターバルでの電位は、 $t_d$ に関係なく $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で飽和するが、 $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に達するまでのパルスのくり返し回数は $t_d$ が長いほど少なくなる。これは $t_d$ が長くなるほど一度のパルスで多くのインジウムが堆積するためである。しかしながら、 $t_d$ とピーク電位との関係については不明である。

堆積中の電位測定の結果を Fig.4.13 に示した組成とパルス波形との関係を比較すると、Fig.4.13 における  $t_d$ が長くなることによるインジウム濃度の減少は、パルスデュレーション中に析出したインジウムが、パルスインターバル中に電着液に再溶解するためであることが判る。また、パルスデュレーションが長くなることによるインジウム濃度の増加は、一度のパルスで析出するインジウムの量が増加するためである。

#### 4.6 結論

熱処理によって c 軸配向性 InSe 膜を得るために必要な膜中のインジウム濃度が約 50at%の膜を電着する条件について検討した。その結果、定電流法では電着中に電位が変化するため、静アルゴンガス中  $400^\circ\text{C}$ で 30 分の熱処理により c 軸配向 InSe 膜が成長するインジウム濃度が約 50at%の電着膜を任意の厚さで再現性良く得ることは困難なことが判った。電着液の  $\text{SeO}_2$ 濃度が  $0.0125 \text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$ 濃度が  $0.025 \text{ mol/l}$ , pH が  $1.3\sim 1.7$  の電着液を用い、約  $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  で定電位電着すると、比較的容易にインジウム濃度が  $48\sim 58\text{at}\%$ の膜が得られた。また、定電流パルス法では、適切なパルスデュレーションとパルスインターバルを用いることにより、インジウム濃度が約 50at%で組成むらの少ない膜が得られることがわかった

したがって、目的とするインジウム濃度が約 50at%で組成むらの少ない膜を得るためには、定電位法又は定電流パルス法が適していると考えられる。

## 参考文献

1. Electrochemical Methods. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, John Wiley & Sons, 1980, New York.
2. 電気化学測定法(上), 藤島昭, 相澤益男, 井上徹, 技報堂出版, 1984.
3. 電気化学便覧(新版), 電気化学協会編, 丸善, 1964.
4. Sylvie Massaccesi, Sylvie Sanchez and Jacque Vedel, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2540.
5. 新しい電気化学, 電気化学協会編, 培風館, 1984.
6. 定量分析の化学, 田中元治, 中川元吉, 朝倉書店, 1987.
7. 現代電気化学, 田村英雄, 松田好晴, 培風館, 1977.
8. 新版電気化学概論, 高橋武彦, 槇書店, 1986.
9. C.D Lockhande and S. H. Pawar, phys. stat. sol. (a) 111(1989)17.
10. Laurent Thouin and Jacques Vedel, J. Electrochem. Soc., 142(1995)2996.
11. Ming-Chang Yang, Uziel Landau and John C. Angus, J. Electrochem. Soc., 139(1992)3480.
12. C. D. Lockhande, B. Electrochem, 3(3)(1987)219.
13. S. Chandra and Neeraj Khare, Semicond. Sci. Technol. 2(1987)214.
14. S. Chandra and Neeraj Khare, Semicond. Sci. Technol. 2(1987)220.
15. C. Guillen and J. Herrero, J. Electrochem. Soc., 143(1996)493.
16. R. N. Battacharya, A. M. Fernandez, M. A. Contreras, J. Keane, A. L. Tennant, K. Ramanathan, J. R. Tuttle, R. N. Noufi and A. M. Hermann, J. Electrochem. Soc., 143(1996)854.
17. 改訂防食科学と防食技術, 伊藤伍郎, コロナ社, 1981.
18. S. Moorthy Babu, R. Dhanasekaran and P. Ramasamy, Thin Solid Films, 202(1991)67.
19. C. D. Lokhande, J. Electrochem. Soc., 134(1987)1727.
20. Y. Fukunaka, T. Yamamoto and Y. Kondo, J. Electrochem. Soc., 136(1989)3278.
21. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 141(1994)1509.
22. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 142(1995)3021.

## 第5章 表面形態の改善

### 5.1 緒言

第4章では、電着条件と電着膜の組成との関係について検討し、静アルゴンガス中、400℃、30分の熱処理によってc軸配向したInSe膜を得ることのできるインジウム濃度が約48~58 at%の膜を電着する条件について述べた。しかしながら、InSe膜を太陽電池用光電変換膜として使用する場合には、膜の結晶構造だけでなく表面形態も非常に重要である。本章では定電流法、定電位法および定電流パルス法で作成したIn-Se膜の表面形態と電着条件の関係を詳細に調べた結果について述べる。

### 5.2 定電流法における電着条件と電着膜の表面形態

Fig.5.1は定電流法でIn-Se膜を電着した場合の、電流密度による表面の違いを観察した結果である。電着液の組成は $\text{SeO}_2$ が0.025 mol/l、 $\text{InCl}_3$ が0.025 mol/lでpHは1.0である。なお、電流密度は(a)10 mA/cm<sup>2</sup>、(b)15 mA/cm<sup>2</sup>、(c)20 mA/cm<sup>2</sup>及び(d)25 mA/cm<sup>2</sup>、電着時間は15分である。SEM観察は加速電圧15 kVでおこなった。スケールバーは100 μmである。

図より、10 mA/cm<sup>2</sup>で電着した膜 (Fig.5.1(a)) と15 mA/cm<sup>2</sup>で電着した膜 (Fig.5.1(b)) は黒く写った領域Aと白く写った領域Bからなることがわかる。また、黒い領域は平坦であったが、白い領域は凹凸があり粒成長が認められた。7 mA/cm<sup>2</sup>以下で電着した膜は、殆どがAで示した平坦部から成っていた。10 mA/cm<sup>2</sup>以下で電着した膜の平坦部AをEDSにより分析したところ非常に弱いセレンのピークのみが認められた。そこで、EDSより感度の高いWDSを用い組成分析を行ったが、インジウムは検出されずセレンのみが検出された。したがって、平坦部Aはセレンの極薄い膜であると考えられる。また、粒状部からはインジウムもセレンも検出されたことから、粒状部はIn-Seからなると考えられる。また、15 mA/cm<sup>2</sup>の場合には、平坦部が占める割合が減少し、10×10 μmの測定領域で平坦部Aのみを測定することは不可能となり、平坦部の組成を決めることはできなかった。

20 mA/cm<sup>2</sup>になると膜全体が粒状ではあるが比較的一様に成長する (Fig.5.1(c))。25 mA/cm<sup>2</sup>以上になると、膜表面には階段状になった領域Cが認められる (Fig.5.1(d))。前述のように25 mA/cm<sup>2</sup>以上では、電着中に電極表面から水素と思われる泡が激しく発生し、電着後の電着液には基板から剥がれたIn-Seと思える褐色の薄片が多数浮遊していた。したがって、水素の泡が激しく発生するために電着膜が剥離し、その部分に再びIn-Se膜が析出したため膜表

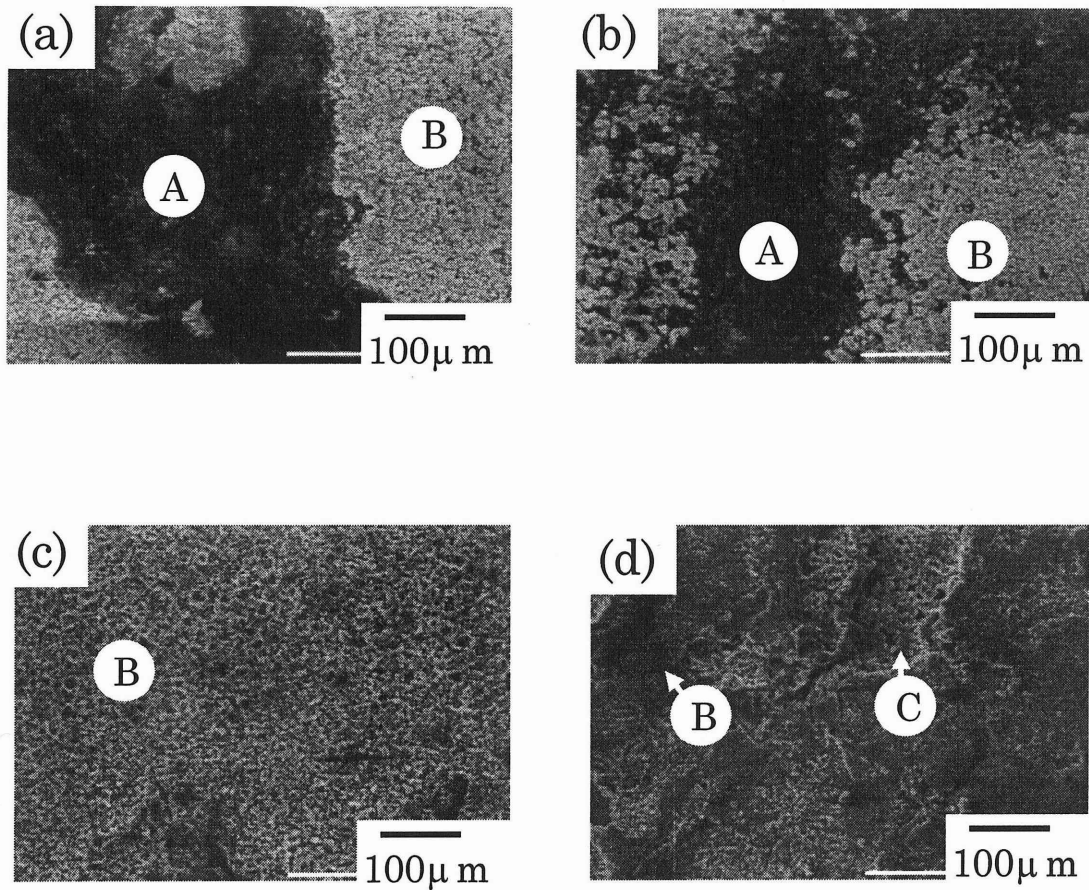


Fig.5.1 In- Se膜の表面形態に及ぼす電流密度の影響

電流密度 (a)10 mA/ cm<sup>2</sup>, (b)15 mA/ cm<sup>2</sup>, (c)20 mA/ cm<sup>2</sup>,  
(d)25 mA/ cm<sup>2</sup>.

電着液組成: SeO<sub>2</sub> 0.025 mol/ l, InCl<sub>3</sub> 0.025 mol/ l, pH 1.0

電着時間 15分

Aは平坦部, Bは粒状部, Cは再成長部を示す

面が階段状になったと考えられる。これらの結果より、本実験で用いた電着液及び電極を用いた場合、一様な表面形態の膜を得るために最適な電流密度は  $20 \text{ mA/cm}^2$  であることが判った。

電着膜の表面形態は電着液の組成や pH にも影響される<sup>1)2)3)</sup>。Fig.5.2 に pH の異なる電着液で電着した膜の SEM 写真を示す。電着液の pH は(a)1.1, (b)1.3, (c)1.5, (d)1.7 である。電着液の組成は  $\text{SeO}_2$  が  $0.025 \text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  が  $0.025 \text{ mol/l}$  である。電流密度はこれまでの実験で最も一様な表面の膜が得られた  $20 \text{ mA/cm}^2$  とした。電着時間は 15 分である。SEM 観察は加速電圧  $25 \text{ kV}$  でおこなった。また、スケールバーは  $10 \mu\text{m}$  である。

図より、pH 1.1 で電着した膜 (Fig.5.2(a)) は、約  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  の小さな粒子と、その上に成長したスポンジ状の物質 D からなることが判る。このスポンジ状の部分は周囲に比べセレン濃度が非常に高いことが EDS 測定より判った。また、このスポンジ状の部分は SEM 観察時に帯電することがあり、更に電子線をこの部分に集中させてビーム電流を増加させると収縮した。したがって、スポンジ状の部分は膜表面に析出した赤色セレンであると考えられる。一方、粒子からはインジウムもセレンも検出されたことから、これらの粒子は In-Se の粒子であると考えられる。Fig.5.2(b)~Fig.5.2(d)より、pH が大きくなるほどスポンジ状の部分が減少し、更に粒子のうち小さなものが減少して、直径が  $10 \mu\text{m}$  以下の粒子の成長が認められる。

次に、電着液中の  $\text{InCl}_3/\text{SeO}_2$  比が表面形態に及ぼす影響について調べた結果を述べる。なお、電着液の溶質濃度を高くすると膜質が劣化するといわれているために<sup>4)5)</sup>、溶液中の  $\text{InCl}_3/\text{SeO}_2$  比を高くする場合には  $\text{SeO}_2$  濃度を減少させた。Fig.5.3 に電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度を変化させ電着した試料表面の SEM 写真を示す。電着液中の  $\text{SeO}_2$  濃度は(a)  $0.025 \text{ mol/l}$ , (b)  $0.020 \text{ mol/l}$ , (c)  $0.0125 \text{ mol/l}$  及び(d)  $0.006 \text{ mol/l}$  で  $\text{InCl}_3$  濃度は  $0.025 \text{ mol/l}$  とした。pH は 1.7 とした。電着時間は 15 分である。SEM 観察は  $25 \text{ kV}$  でおこなった。

Fig.5.3(a)より、 $\text{SeO}_2$  濃度が  $0.025 \text{ mol/l}$  の電着液を用いて電着した膜は、約  $3 \sim 20 \mu\text{m}$  の粒子と、その上に成長したスポンジ状の物質 E からなることが判る。スポンジ状の物質は EDS による組成分析の結果、赤色セレンからなると考えられる。Fig.5.3(b)より、 $\text{SeO}_2$  濃度が  $0.020 \text{ mol/l}$  になると、Fig.5.3(a)に比べ粒子径は小さくなることが判る。また、 $\text{SeO}_2$  濃度が  $0.0125 \text{ mol/l}$  の電着液を用い電着した膜では(Fig.5.3(c))、大きな粒子は認められなくなり、スポンジ状のセレンが網の目状に電極全体に広がっている。また、これらのスポンジ状セレン間に見られる黒い領域は Fig.5.1 の黒い領域 A とは異なり、インジウムを含んでいた。

$\text{SeO}_2$  濃度が  $0.006 \text{ mol/l}$  になると、黒く見える比較的平坦な部分と白く見えるスポンジ状の部分が認められる。EDS による組成分析の結果、黒く見える部分のインジウム濃度は約 98 at%

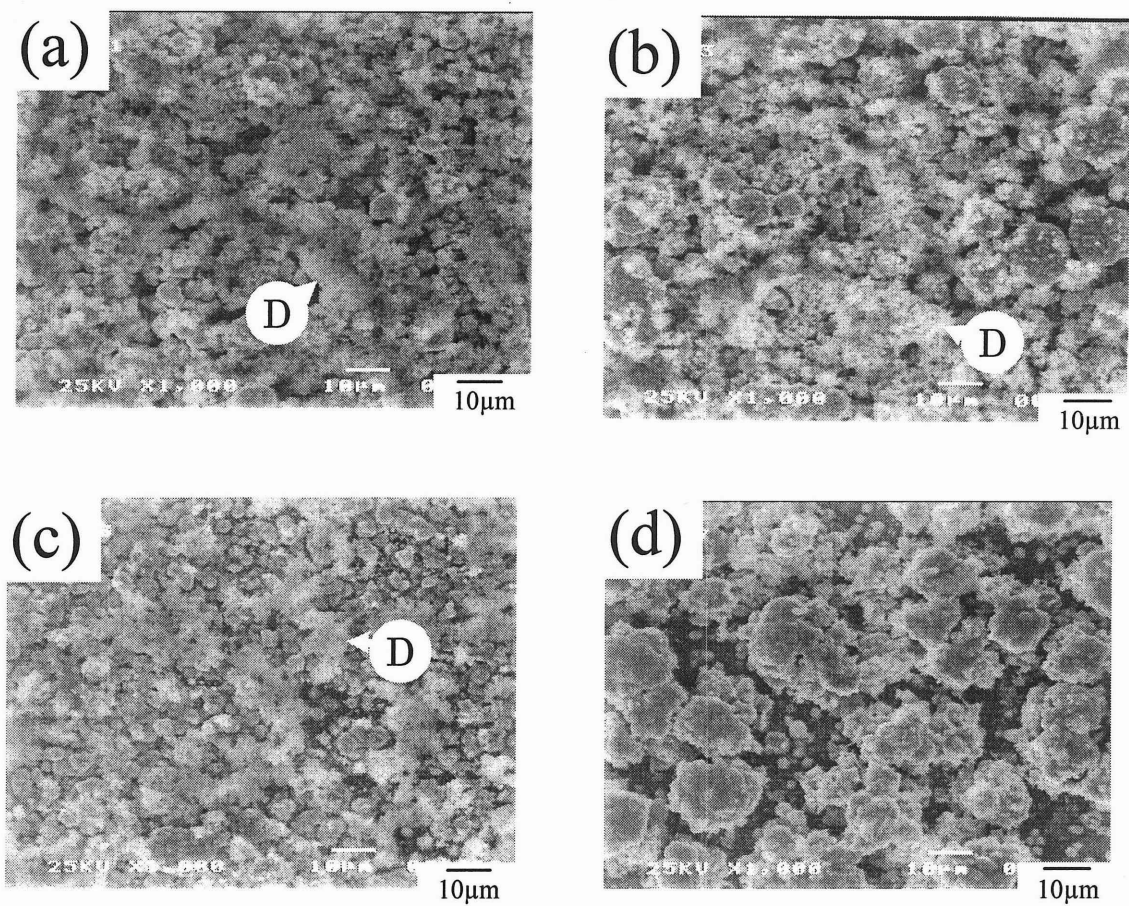


Fig.5.2 In-Se膜の表面形態に及ぼすpHの影響

pHは(a) 1.1, (b) 1.3, (c) 1.5, (d) 1.7.

電着液組成:  $\text{SeO}_2$  0.025 mol/l,  $\text{InCl}_3$  0.025 mol/l,

電流密度20 mA/cm<sup>2</sup>, 電着時間15 min

Dはスポンジ状部を示す.



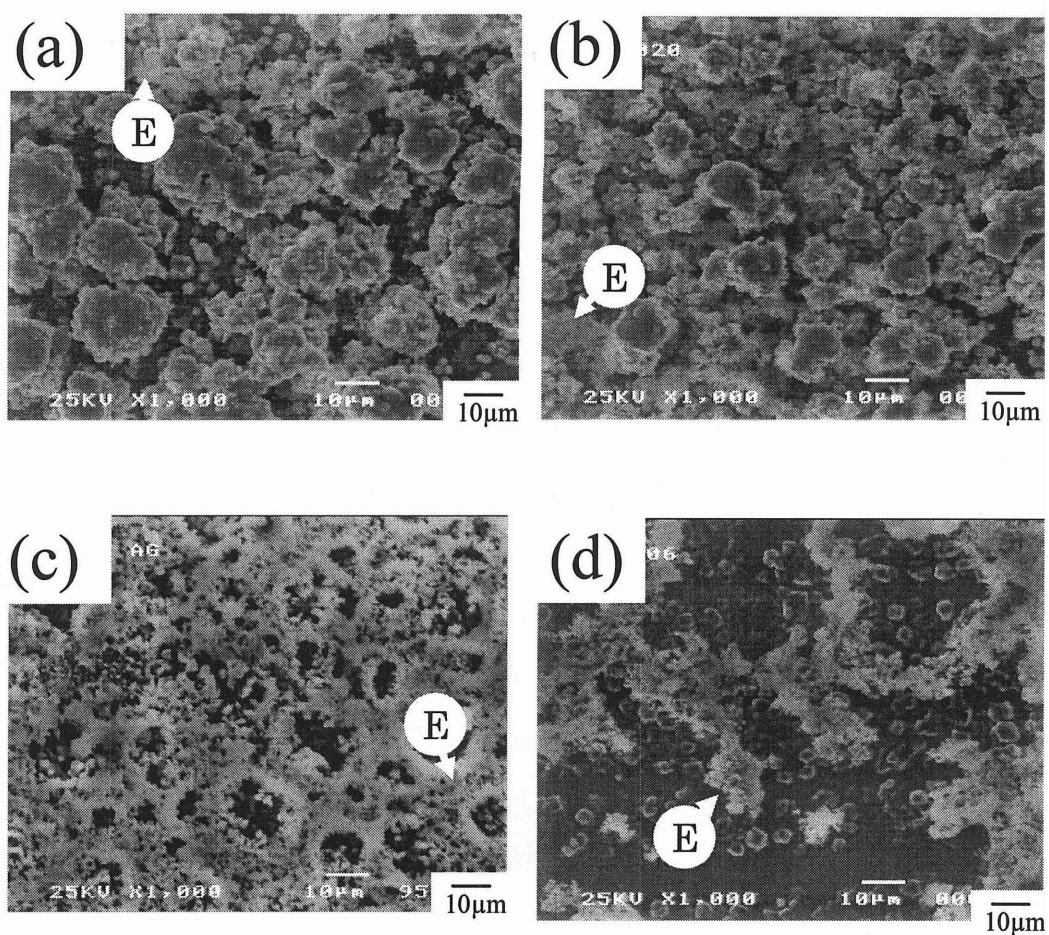


Fig.5.3 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度による膜の表面形態の変化

$\text{SeO}_2$ 濃度 (a) 0.025, (b) 0.020, (c) 0.013, (d) 0.006mol/l

$\text{InCl}_3$  濃度は0.025 mol/l, pH 1.7,  
電流密度20 mA/cm<sup>2</sup>, 電着時間15 min  
Eはスポンジ状部を示す

であったが、スポンジ状の部分では約 20at%しかなかった。Fig. 4.6 において、この膜の組成むらは非常に大きいことを示したが、エラーバーの上端は比較的平坦な部分の、下端はスポンジ状の物質でのインジウム濃度を示したものであった。したがって、スポンジ状の物質は  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.025 mol/l~0.0125 mol/l の場合に見られたスポンジ状の部分と同じく赤色セレンと考えられることから、スポンジ状の領域からインジウムが検出されたということは、インジウム濃度の非常に高い膜の上にスポンジ状のセレンが析出していることを示している。ただし、インジウム濃度の高い部分と、スポンジ状のセレンに分離して成長した原因は判っていない。

これらの結果と、第4章で示した電着条件と膜組成の関係を比較すると、セレン濃度が高い膜ほど表面にスポンジ状のセレンが多く存在し、組成むらの少ない試料はこのスポンジ状のセレンが電極全体に均一に成長していることが判った。しかしながら、実験を行った範囲では、電着液の組成やpHを変化させても平坦なIn-Se膜は得られなかった。したがって、定電流法は膜組成の制御が難しいだけでなく、一様に平坦な膜を得ることも難しいことが判った。

定電流法で平坦な膜が得られない原因を調べるために、電着時間を変化させて電着した膜を観察することにより膜の成長の様子を調べた。Fig.5.4に電着時間が異なるIn-Se膜のSEM写真を示す。なお、電着時間は(a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 10分である。電着液の組成は  $\text{SeO}_2$  が 0.025 mol/l,  $\text{InCl}_3$  が 0.025 mol/l, pHは1.7で、電流密度は20 mA/cm<sup>2</sup>とした。また、これらの膜はFig.4.9に示した試料と同じ試料である。SEM観察は加速電圧25 kVでおこなった。スケールバーは10  $\mu\text{m}$ である。

Fig.5.4(a)より、電着時間が2分の膜は約2  $\mu\text{m}$ の粒子からなることが判る。また、白く見える丸い粒子は膜表面に比較的大きく成長した粒子と考えられるが、図中、中央上の白く見える不定形の領域は、EDS測定の結果セレン濃度が高かったことから、Fig.5.2, 5.3で認められたスポンジ状の部分と同様に膜表面に遊離した赤色セレンと考えられる。電着時間が6分までは電着時間が長くなると粒子は大きくなり、スポンジ状のセレンが増加する傾向が認められる(Fig.5.4(b), 5.4(c))。また、黒く不鮮明に見える領域はスポンジ状のセレンが帯電した結果このように見えた部分である。電着時間10分の膜では(Fig.5.4(d))、膜全体にスポンジ状のセレンが成長しているので、粒子の大きさや形状はあまり判らない。

これらの結果より、定電流法では電着時間が短い間は比較的一様に平坦な膜が得られるが、電着時間が長くなるに連れて表面形態が悪化することが判った。この膜形態の悪化は次の2つの原因によると考えられる。①電着時間が長くなると膜表面に発生した粒子が大きくなり成長する。②Fig.4.6及びFig.4.9に示したように、電着時間が短い間は比較的インジウム濃度の高い

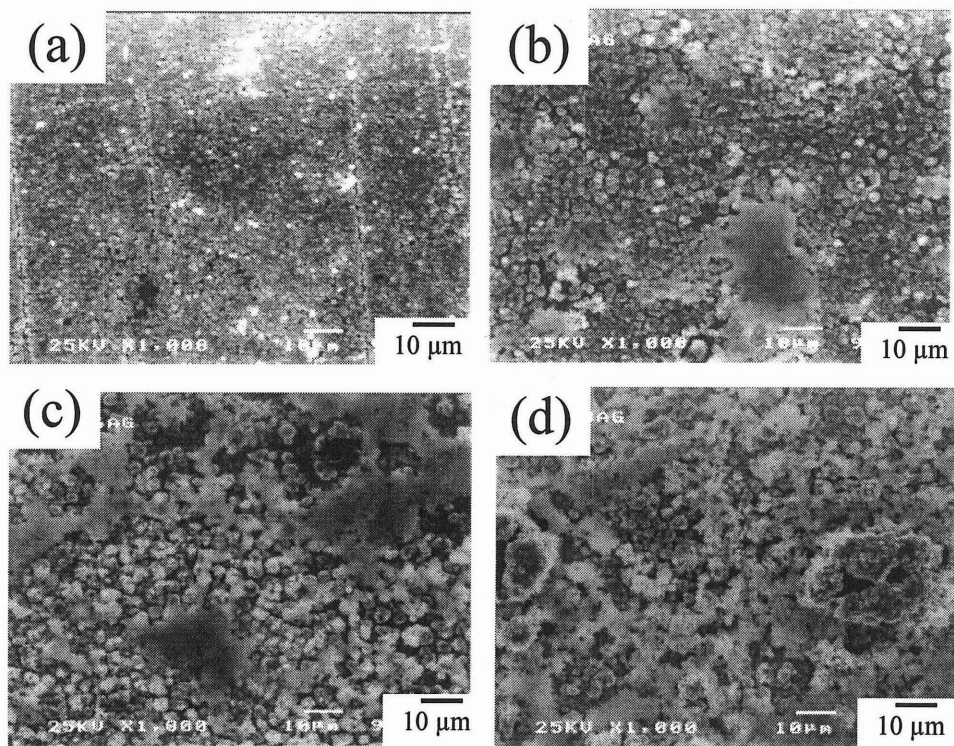


Fig.5.4 In-Se膜の表面形態に及ぼす電着時間の影響  
電着時間(a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 10min  
電着液組成:  $\text{SeO}_2$  0.025 mol/l,  $\text{InCl}_3$  0.025 mol/l  
電流密度  $20\text{mA}/\text{cm}^2$

膜が得られるが、電着時間が長くなると電位が負の方向に変化するとともにセレン濃度の高い膜が成長する。即ち、電着時間が短い間はインジウムとセレンが交じり合って析出するので膜は比較的平坦に成長するが、電着時間が長くなるとセレン濃度が高くなりセレンが遊離してくる。

### 5.3 定電位法における電着条件と電着膜の表面形態

化合物半導体を電着する場合、電着電位によって膜の表面形態が大きく変化すると報告されている<sup>1)2)3)4)5)6)7)8)</sup>。そこで、定電位法で電着したIn-Se膜の表面形態と電着条件、すなわち電着電位、電着時間、電着液の組成及びpHとの関係を調べた。

Fig.5.5は異なる電位で電着した膜表面のSEM写真である。電着電位は(a) -1.00, (b) -1.10, (c) -1.15, (d) -1.20, (e) -1.25及び(f) -1.30 V vs. Ag/AgCl, 電着時間は10分であった。SEM観察は加速電圧25 kVでおこなった。スケールバーは5  $\mu$  mである。図より、-1.00 V vs. Ag/AgClで電着した膜は(Fig.5.5(a)), 黒く写った平坦な部分Aと白く写った粒状の部分Bからなることがわかる。また、白く見える粒を含まない部分をEDSで測定するとインジウムは検出限界以下であった。このことから、黒く写った平坦部はセレン膜と考えられる。また、白く写った小さな粒が多い領域ではインジウムとセレンの両元素が検出された。したがって、この小さな白く見える粒はインジウム又はIn-Seからなると考えられる。-1.10 V vs. Ag/AgCl (Fig.5.5(b))で電着した膜表面のSEM写真をみると、-1.00 V vs. Ag/AgClで電着した膜と同様に黒く写った平坦な部分Aと白く写った小さな粒子Bからなることがわかる。ただし、Fig.5.5(b)ではインジウムを含む白く見える粒子がFig.5.5(a)に比べ少ないが、これは観察した場所の違いによるものである。しかしながら、インジウムを含む粒状物質が平坦なセレン膜上に成長しているのか、チタン上に直接成長しているのかは不明である。

-1.15 V vs. Ag/AgClで電着した膜は(Fig.5.5(c)), 白く見える軽石状の部分(B)とドーナツ状の小さな粒子が密集した部分Cからなっている。しかしながら、EDS測定の結果、両者におけるインジウム濃度は殆ど同じであったことから、両者の構造の違いは組成の違いによるものではなくほかの原因によるものと考えられるが、その原因については判らない。-1.20 V vs. Ag/AgClで電着した膜は(Fig.5.5(d)), 全体がほぼ同じ大きさの粒子からなり、-1.25 V (Fig.5.5(e)), -1.30 V vs. Ag/AgCl (Fig.5.5(f))と負の電位になるほどこれらの粒子が面内方向で結合し、より大きい粒子へと成長することがわかる。また、これらの膜のインジウム濃度は殆ど違わなかった。したがって、-1.15 V vs. Ag/AgClより負の電位ではセレンとインジウムが混じりあった粒状物質として

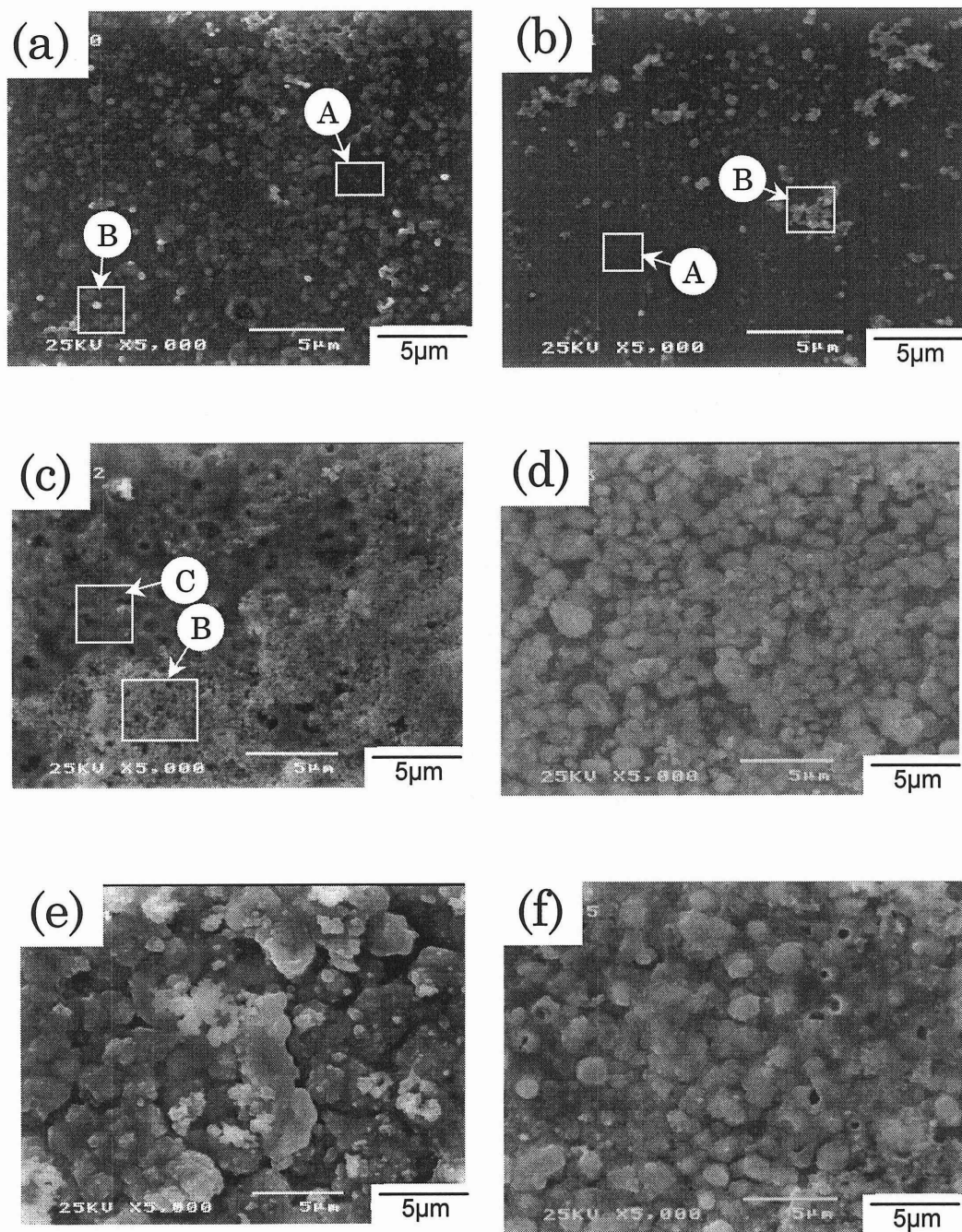


Fig.5.5 In- Se膜の表面形態に及ぼす電着電位の影響

電着電位(a) -1.00, (b) -1.10, (c) -1.15, (d) -1.20,

(e) -1.25, (f) -1.30 V vs. Ag/ AgCl.

電着液組成:  $\text{SeO}_2$  0.0125mol/l,  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l, pH 1.7

電着時間10min

成長することがわかる。しかしながら、 $-1.30\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より負の電位で電着した膜には成長途中で一部はぎ取られたような表面の凹凸が認められ、この傾向は負の方向に高い電位になるほど激しかった。

これらの結果より、定電位電着をおこなう場合には比較的一様に平坦な膜が得られる電位が存在することが判った。また、最適電位よりも正の電位では定電流法で電流密度が低い場合と同じく、セレンからなる平坦な部分とIn-Seからなる粒状部に判れて成長することが判った。これは、チタン電極又はセレンのパッシベーション膜上にインジウムが析出するのに必要な電位に電極全体が達しておらず、電極表面の傷、細孔あるいは突出した部分等、電位が(負の方向に)高くなる部分からインジウムの析出が始まるためと考えられる。一方、最適電位より負になると、定電流電着時に電流密度が高すぎた場合と同じく膜表面が粗くなった。これは最適電位より負の電位では水素の発生が激しくなり、析出した膜が電極表面から剥がれ落ちたり、電極表面に付着した水素の泡により析出が阻害されるためと考えられる。また、このことは $-1.30\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より負の電位でIn-Se膜を電着した後の電着液に電極からはがれたIn-Se膜と思われる赤褐色の薄片が多数浮遊していたことから推測される。

電着液の組成及びpHを変化させても電着膜の表面形態には再現性のある明らかな違いは認められなかった。これは組成制御の項(Fig.4.10, 4.11)で述べたように、定電位法では電着液の組成及びpHを変化させても電着膜の組成は余り変化しなかったことと対立なこととしている。

定電位法における膜成長の様子を調べるために、異なる電着時間で電着した膜の表面形態をSEMで観察した。Fig.5.6に(a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10及び(f) 12分間電着した膜表面のSEM写真を示す。なお、電着電位は表面形態の変化を判りやすくするために、10分間の電着で少し粗い膜が得られた $-1.25\text{V vs. Ag/AgCl}$ とした。電着液にはFig.5.5に示した実験と同じ組成、pHの水溶液を使用した。なお、スケールバーは $5\text{ }\mu\text{m}$ である。

Fig.5.6(a)より、電着時間2分の膜は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が凝集し二次元状に成長した粒状部と黒く見える平坦部からなることが判る。EDSによる組成分析の結果、粒状部はインジウムとセレンからなり、平坦部はセレン濃度の高い膜であった。Fig.5.6(b)より、電着時間が4分になると膜表面には新たに白く見える約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が認められる。また、黒く見える比較的平坦な部分からもインジウムが検出された。したがって、この平坦部は電着時間2分の膜(Fig.5.6(a))に認められた粒状部が電極全体に広がった部分であり、膜表面に認められる白く見える大きな粒子は、電着時間2分の膜に認められた粒子の一部が大きく成長したものか、または粒状部が電極全体に広がった比較的平坦な部分の上に新たに成長した粒子と考えられる。

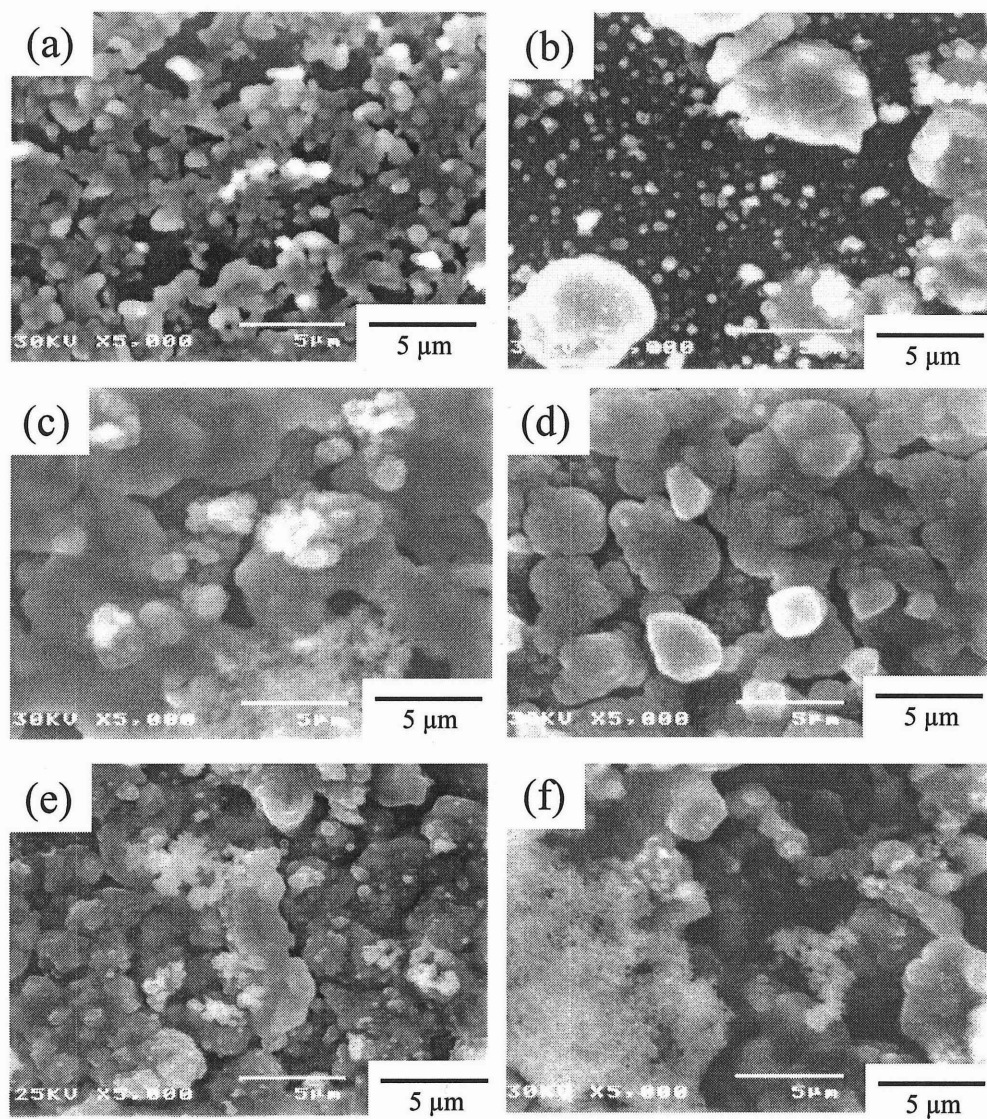


Fig.5.6 定電位法を用いた場合の膜の表面形態に及ぼす電着時間の影響  
 電着時間(a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10, (f) 12min  
 電着液組成  $\text{SeO}_2$ :0.0125mol/l,  $\text{InCl}_3$ :0.025mol/l, pH 1.7  
 電着液組成 -1.25 V vs. Ag/AgCl

電着時間 6 分になると、電着時間 4 分の膜に見られた大きな粒子が二次元方向に成長し、さらに凝集したような構造になる (Fig.5.6(c)). さらに電着時間が長くなると膜表面の凹凸が大きくなることが判る. したがって、定電位法では電着時間が短い(本実験においては 6 分まで)場合には粒子の発生、二次元方向への成長・凝集、新たな粒子の発生といったサイクルにより膜が成長するが、電着時間が長くなると二次元方向への凝集が進む前に基板と垂直方向の粒子の成長がおこり膜表面が粗くなると考えられる.

Fig.5.7 に定電位電着中の電流密度の変化を示す. 電着液には  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025 mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125 mol/l で pH 1.7 の水溶液を使用した. なお, ◆, ■, ●, ▲, ◇ 及び □ は, それぞれ, -1.05, -1.10, -1.15, -1.20, -1.25 及び -1.30 V vs. Ag/AgCl で電着した場合の測定値を示している. 図より, 電着電位が負方向に大きくなるほど電流密度は大きいこと, 及び電着時間が長くなるとともに電流密度が増加することが判る.

定電流法 (Fig.5.4), 定電位法 (Fig.5.6) で電着した場合における膜の表面形態に及ぼす電着時間の影響と比較すると, 電着時間が 2 分の場合には定電流法の方が一様かつ平坦な膜が成長していることが判る. 一方, Fig.4.6(a) より  $20 \text{ mA/cm}^2$  で定電流電着する場合, 電着開始 2 分後までの作用極の電位は約 -1.30 V vs. Ag/AgCl を示している. したがって, 電着時間が短い場合には電位が高い方が一様かつ平坦な膜が得られると考えられる. しかしながら, -1.30 V vs. Ag/AgCl で定電位電着した場合には電着時間が長くなると電流密度が非常に大きくなり, 10 分後には  $35 \text{ mA/cm}^2$  に達することが Fig.5.7 より判る. ファラデーの法則によると, 電流密度が高いほど物質の析出速度は速くなる. すなわち, 電流密度が高すぎると膜の成長速度が速くなりすぎるため, -1.25 V vs. Ag/AgCl で長時間電着した場合の方が  $20 \text{ mA/cm}^2$  で電着した膜よりも大きい粒子が成長したものと考えられる. 一方, 定電流法では電着開始時の電流密度を, 一様に平坦な膜が得られるような電位になる値に設定しても, 電着が進むに連れて電位が正方向に変化し, セレン濃度の多い膜が析出するようになり, セレンが遊離するために一見粗い膜が成長したように見えたものと考えている.

これらの結果より, 一様に平坦な In-Se 膜を任意の膜厚で作製するためには, 定電流かつ定電位で電着することが必要と考えられる.

#### 5.4 定電流パルス法における電着条件と電着膜の表面形態

Fig.4.6 に示したように定電流法でも電着時間が充分短い場合には, 電位変化は殆どなく, 定電流をパルス状に印加することにより定電流かつ定電位で, 電着が可能と考えられる. 以下



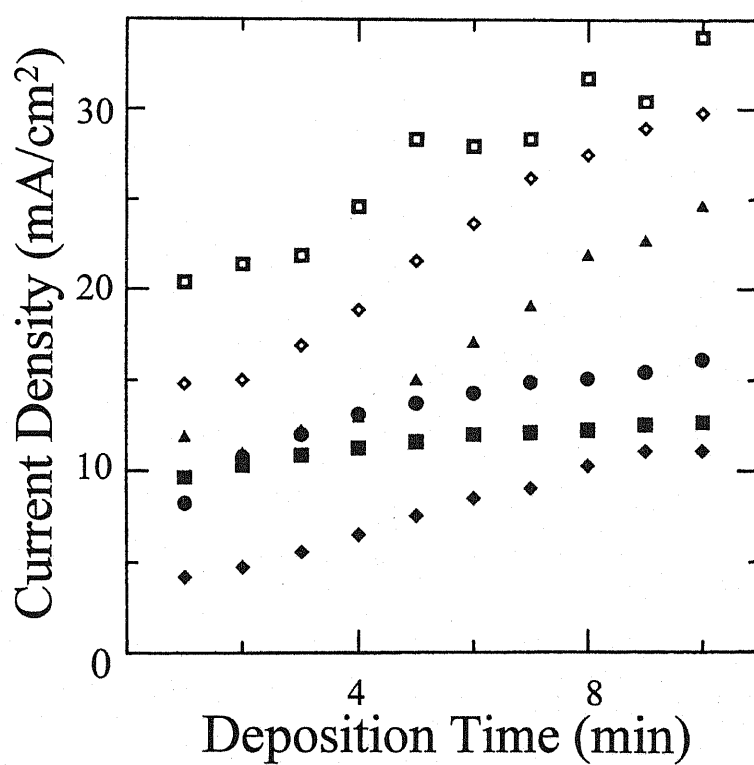


Fig.5.7 定電位法を用いた場合の電着中の電流密度の変化

◆ -1.05, ■ -1.10, ● -1.15, ▲ -1.20, ◇ -1.25

□ -1.30 V vs. Ag/AgCl.

電着液組成:  $\text{SeO}_2$  0.013mol/l,  $\text{InCl}_3$  0.025mol/l, pH 1.7

に、定電流パルス法を用いて In-Se 膜を電着した場合の表面形態と電着条件、特にパルス波形との関係を述べた。Fig.5.8にパルスデュレーション( $t_d$ )を5秒とし、パルスインターバル( $t_i$ )を変化させて電着した膜表面のSEM写真を示す。なお、 $t_i$ は(a)0, (b)5, (c)10, (d)15, (e)20, (f)25秒である。 $t_i$ が0秒とは定電流法で電着したことを意味している。パルスデュレーションの電流密度は定電流法で一樣な表面形態の膜が得られた  $20 \text{ mA/cm}^2$ とした。パルスの繰り返し回数は  $t_d$ の和が120秒になるように24回とした。SEM観察は加速電圧が30 kVでおこなった。なお、スケールバーは  $5 \mu\text{m}$ である。

図より、膜の表面形態は  $t_i$ に強く依存していることがわかる。Fig.5.8(a)より、定電流法で電着した膜は約  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の小さな粒子が密集した部分Aと、その上に成長したスポンジ状の部分Bからなることが判る。EDS測定の結果、このスポンジ状の部分Bはセレン濃度が他の部分に比して非常に高かった。また、肉眼による観察では膜表面は赤褐色に見えたことから、このスポンジ状の部分Bは赤色セレンからなると考えられる。

Fig.5.8(b)より、 $t_i$ が5秒で電着した膜は定電流法で電着した膜と同様に主に約  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の小さな粒子からなっていることが判る。また、写真右上から左下へ、白っぽく見える比較的平坦な網目状の部分Cが認められる。この部分は、約  $1 \mu\text{m}$ の粒子が凝集して連なった部分であり、 $t_i$ が5秒になると定電流法に比して個々の粒子が大きくなるが数が減少したためにこのような構造が現れたと考えられる。 $t_i$ が10秒になると小さな粒子からなる領域Aの粒子の凝集が進み、かなり平坦な表面になっている。また、スポンジ状セレンBのほかに約  $5 \mu\text{m}$ ほどの大きな粒子Dが現れる(Fig.5.8(c))。

$t_i$ が20秒までは平坦部Aの小さな粒子が減少し、大きな粒子Dは更に大きく成長していることがわかる(Fig.5.8(c)~5.8(e))。しかしながら、 $t_i$ が25秒になると大きな粒子Dも小さくなっているように見える(Fig.5.8(f))。第4章では、パルスインターバルにはインジウムが電着液に再溶解することを述べた。したがって、これらの膜形態の変化は、パルスインターバルに膜中のインジウムが電着液に再溶解するためインジウム濃度の高い小さな粒子が減少するが、パルスインターバルに溶けきらないほど大きく成長した一部の粒子は、次のパルスデュレーションにおいて粒成長の核になり、ますます大きくなることに起因すると考えられる。さらに、パルスインターバルには前述のように平衡反応であり、インジウムの溶解速度が析出速度より早くなるだけであり、少量のインジウムは溶解すると考えられる。大きな粒子の様に突出した部分の電位は周囲に比べ高いために、パルスインターバルに析出するインジウムは突出した粒子の部分に析出すると考えられる。これらの相互作用により、パルスデュレーション中にもインターバル中にも成

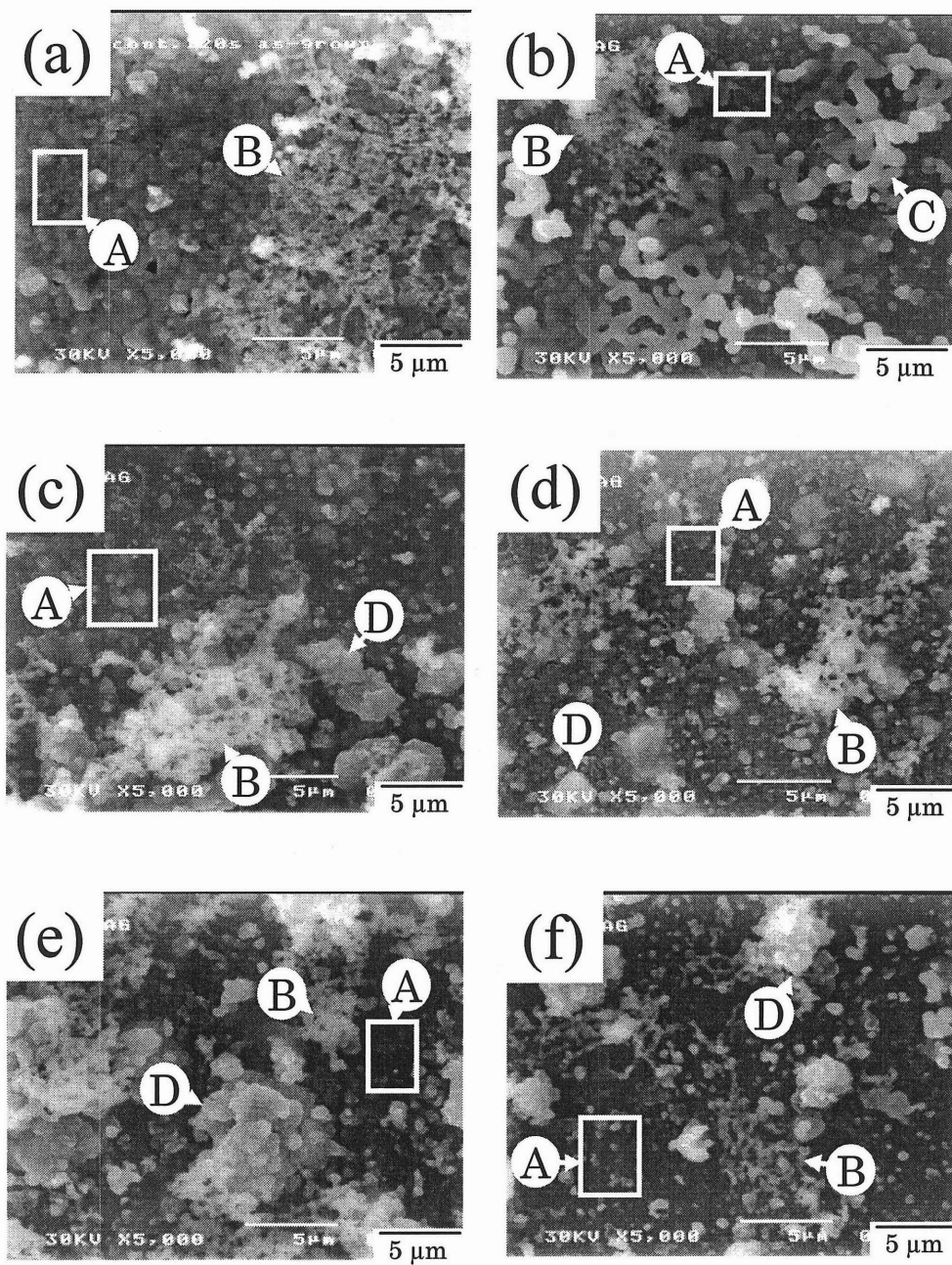


Fig.5.8 パルスデュレーションが5秒の場合の  
 パルスインターバルas-grown 膜の表面形態の関係  
 パルスインターバル(a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20, (f) 25 秒

長すると考えられる。また、溶け残る粒子の数は  $t_d$  を長くするほど少なくなり、次のパルスデュレーションに融け残った少ない粒子を核にして膜が成長するので、更に大きな粒子が成長すると考えられる。

Fig.5.9 に  $t_d$  が 15 秒の場合の膜表面の SEM 写真を示す。  $t_d$  は (a) 2 秒, (b) 5 秒, (c) 8 秒, (d) 10 秒である。パルスの繰り返し回数は、  $t_d$  の総和が 120 秒になるように設定した。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。図より、膜の表面形態は  $t_d$  にも強く依存していることがわかる。Fig.5.9(a) より、  $t_d$  が 2 秒の場合には、膜は比較的平坦な部分 A とスポンジ状のセレン B からなることがわかる。また、写真右上部と右下部に膜が基板から浮き上がったような部分 C も認められる。  $t_d$  が 5 秒になると、基板全体に粒状部が広がり、新たに大きな粒子 D が現れる。更に、  $t_d$  が 8 秒, 10 秒となるにつれ領域 A の小さな粒子は減少し、大きな粒子 D が大きく成長することがわかる。

この膜形態の変化も、前述のパルスインターバルのインジウム の溶解によって説明できる。すなわち、  $t_d$  が長いと、一度の  $t_d$  で析出するインジウムとセレンの量が多く、パルスインターバルに溶けきれない大きさの粒子が基板全体に成長し、多くの核が残るため一つ一つの粒子が横方向につながり広がった膜が成長すると考えられる。

Fig.5.10 に  $t_d$  が 5 秒で  $t_i$  を変化させた場合の、熱処理後の膜表面の SEM 写真を示す。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、400°C で 30 分間おこなった。なお、  $t_i$  とパルスのくり返し回数は Fig.5.8 と同じである。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。

Fig.5.10(a) より、定電流法で電着した膜は、小さな粒子が互いに凝集し癒着したような比較的平坦な部分からなることがわかる。  $t_i$  が 5 秒 (Fig.5.10(b)) になると Fig.5.10(a) に比して個々の粒子が大きくなっていることがわかる。しかしながら、  $t_i$  が 10 秒になると、比較的平坦な部分と大きな粒子からなる膜が成長する (Fig.5.10(c))。この平坦部の組成は大きな粒子の組成とほぼ同じであり、高倍率の SEM 観察では、この平坦部の形状はセレンのパッシベーション膜やチタン膜の表面形態とは異なっていた。したがって、この平坦部はセレンのパッシベーション膜やチタンが露出している部分ではなく In-Se 膜である。  $t_i$  が 20 秒までは、  $t_i$  が長くなるにつれ小さな粒子が減少し、大きな粒子はより大きくなることがわかる。しかしながら、  $t_i$  が 25 秒になると (Fig.5.10(f))、大きな粒子は小さくなり、その数が減少したように見える。

Fig.5.11 にパルスインターバルが 15 秒で、  $t_d$  を変化させた場合の、熱処理後の膜表面の SEM 写真を示す。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、400°C で 30 分間おこなった。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。  $t_d$  とパルスのくり返し回数は Fig.5.9 と同じである。図より、  $t_d$  が 8 秒

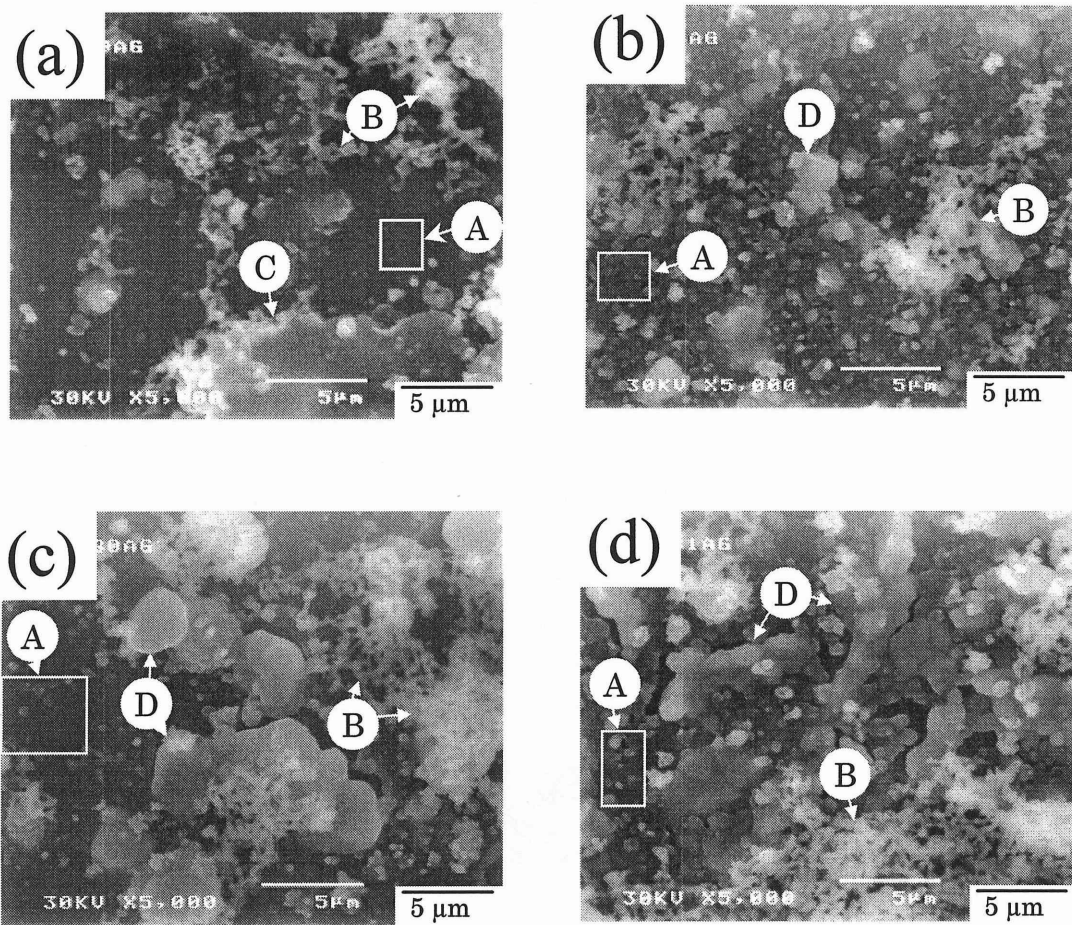


Fig.5.9 パルスインターバルが5秒の場合のパルスデュレーションとas-grown 膜の表面形態の関係  
 パルスデュレーション(a) 2, (b) 5, (c) 8, (d)10 sec

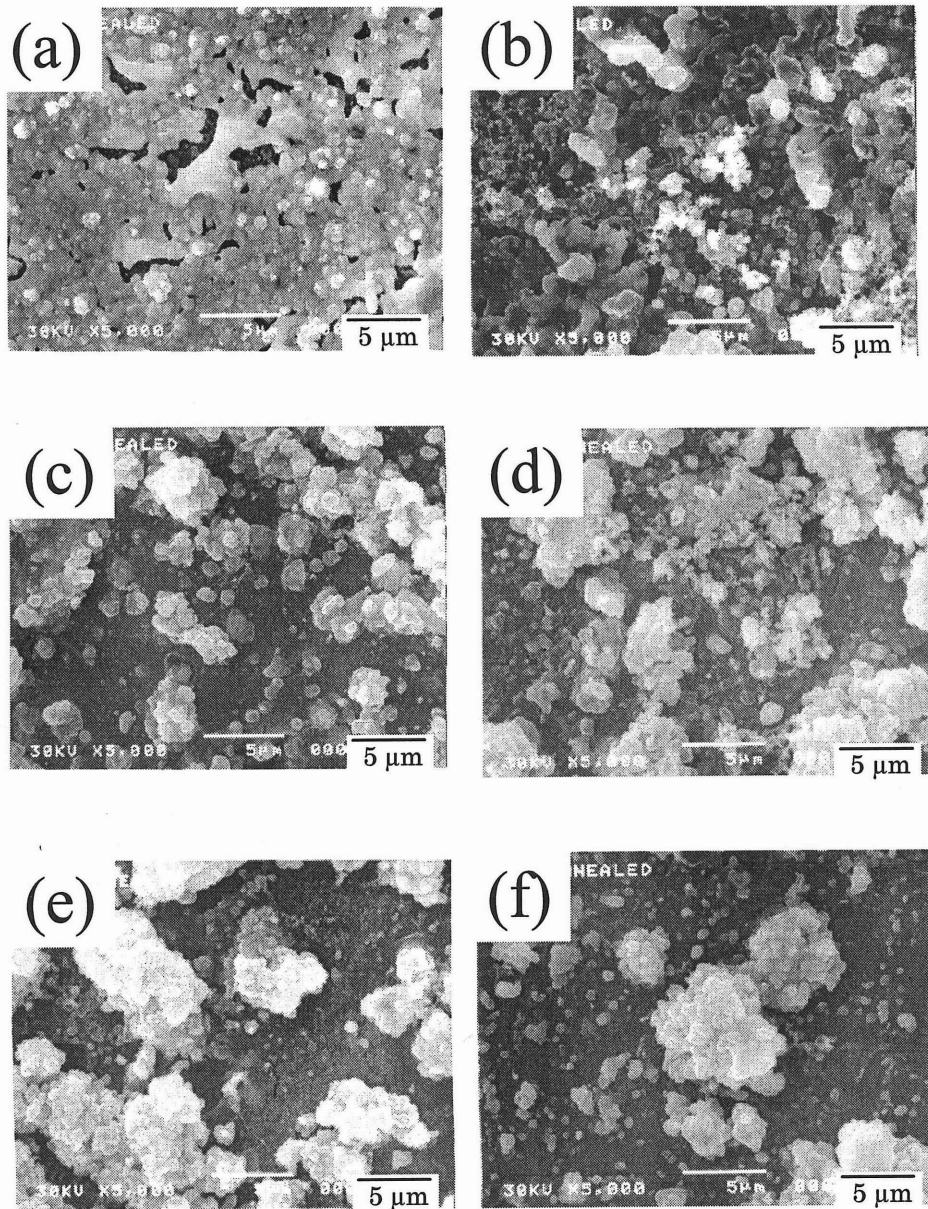


Fig.5.10 パルスデュレーションが5秒の場合の  
 パルスインターバルと熱処理後の膜の表面形態の関係  
 パルスインターバル(a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15,  
 (e) 20, (f) 25 sec.

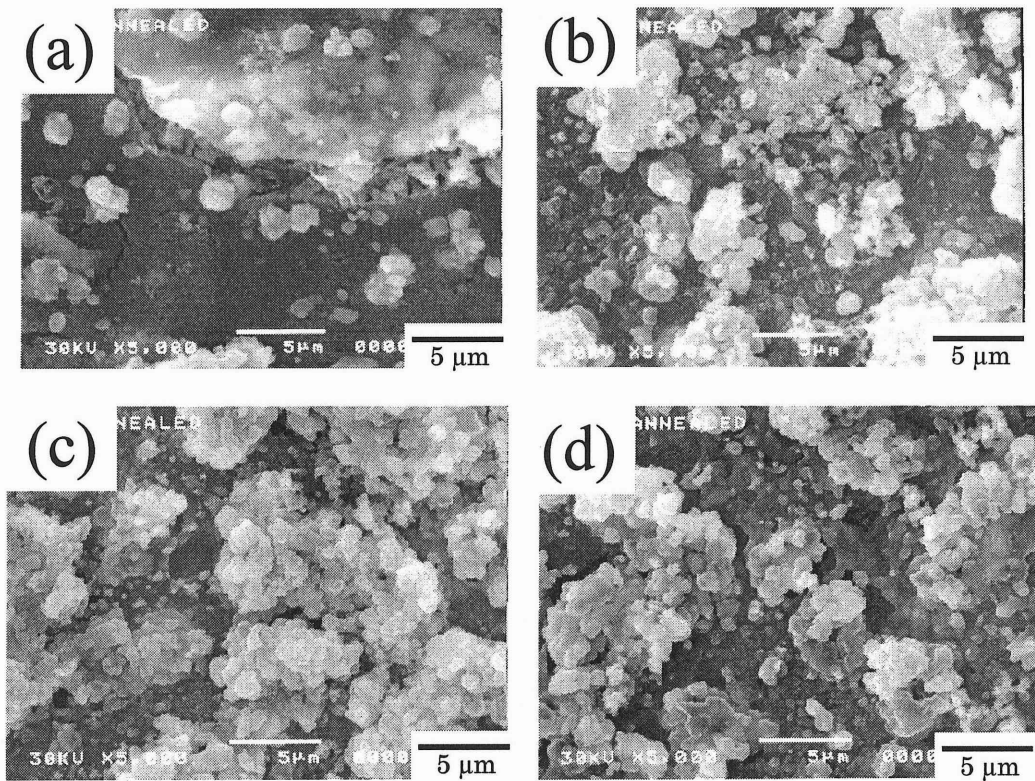


Fig.5.11 パルスインターバルが5秒の場合のパルスデューレーションと熱処理後の膜の表面形態の関係  
 パルスデューレーション(a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 10 sec.

までは  $t_d$  が長くなるに連れ大きな粒子が更に大きくなるのがわかる。しかしながら、 $t_d$  が 10 秒になると大きな粒子の成長は抑えられ、その数も減少しているように見える。

膜表面の SEM 観察だけでは表面の凹凸の定量的な評価ができないので、試料断面の SEM 観察を試みた。しかしながら、試料を破断する時にガラス基板からチタン膜が剥がれてしまい良好な破断面が得られなかったこと、破断面近傍の粒子と破断面から離れた場所にある粒子の区別がつかなかったことから一直線上の凹凸を評価できなかった。そこで、膜厚と表面粗さを触針法を用いた表面粗さ計 (Dektak II A) により測定した。表面粗さの評価には、算術平均粗さ (Arithmetic Average Roughness, 以下  $R_a$  と略記) を、膜厚 ( $d$ ) の評価には平均高さを使用した。Fig.5.12 に  $t_d$  が 5 秒で、 $t_d$  を変化させた場合の、熱処理後の膜の (a) 表面粗さ ( $R_a$ )、(b) 膜厚 ( $d$ ) 及び (c)  $R_a/d$  を示す。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、 $400^\circ\text{C}$  で 30 分間おこなった。パルスのくり返し回数は 24 回である。測定は、Fig.5.13(a) に示すように熱処理後の In-Se 膜を 1 mm 幅だけ残すように基板から剥がしとり、残った 1 mm 幅の部分について測定した。測定は一試料につき 5ヶ所ずつおこなった。 $R_a$  と  $d$  は Dektak II A に付属のソフトウェアにより算出した値である。図中、黒丸は測定値の平均値を、エラーバーは測定場所による測定結果のばらつきをあらわしている。 $R_a/d$  は、あらかじめ  $R_a$  を同一ヶ所の  $d$  で割った後、6ヶ所の平均値を求めた。

図より、 $t_d$  が長くなるにつれ  $R_a$  と  $d$  の両方が大きくなるのがわかる。しかしながら、前述したようにパルスインターバルの間にはインジウムが再溶解し、セレンが析出すると考えられるが、このセレンの析出が原因で膜厚が 3 倍にも増加するとは考え難い。一方、SEM 写真より  $t_d$  が長くなるほど大きな粒子が成長することがわかった。また、本実験で使用した触針の先端の半径は  $12.5 \mu\text{m}$  であるため、表面の凹凸を正確にトレースすることは不可能と考えられる。特に、Fig.5.13(b) に示すように粒子の隙間が触針の直径以下の場合には、触針の先端が粒子間の底まで届かないため、平均膜厚は実際の値よりも大きくなり、 $R_a$  の測定値は実際の値よりも小さくなると考えられる。SEM 写真と表面粗さの測定結果より以下に示す条件を仮定し、 $R_a$  と  $d$  の増加のモデルを考えた。

- ① 粒子の形状を長軸が基板に垂直の回転楕円体の上部半分で近似できる。
- ②  $t_d$  によらず粒子の数は変わらない。
- ③ 同一条件で電着した膜において、どの粒子も同じ大きさである。
- ④  $t_d$  が変化して粒子の形状が変化しても個々の粒子の体積は変わらない。
- ⑤ 粒子間の距離は触針の直径よりも狭い。
- ⑥  $t_d$  が長くなるほど長軸は長くなり、短軸は短くなる。



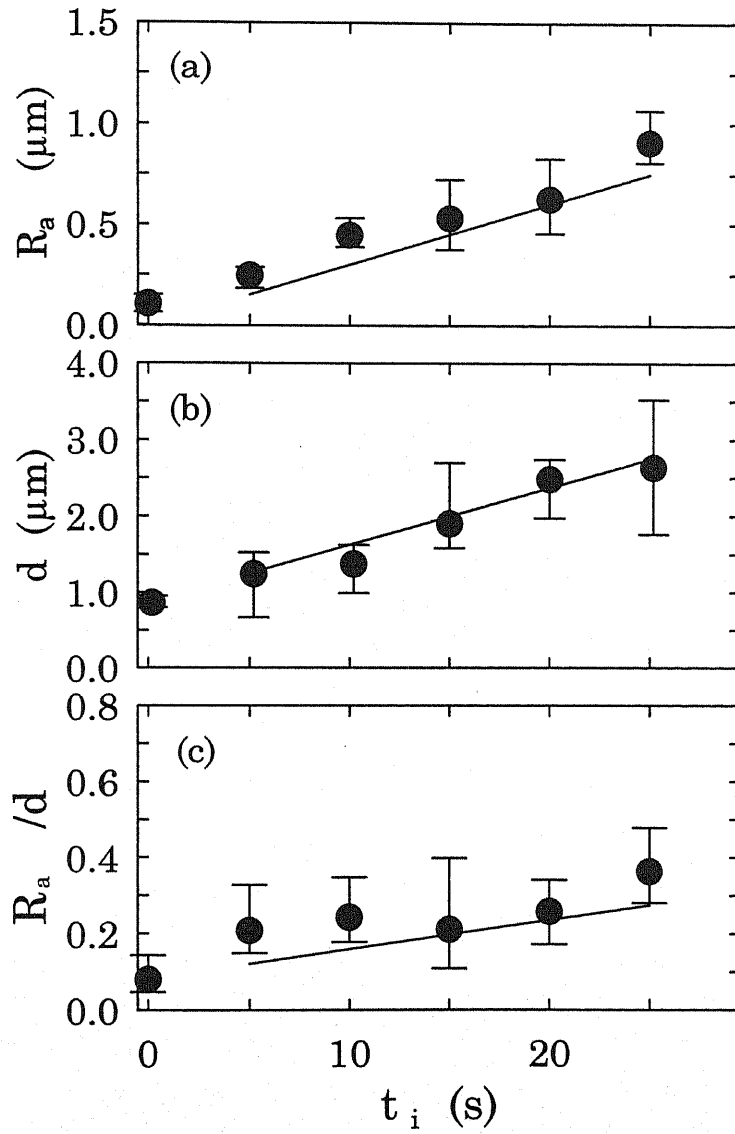


Fig5.12 パルスデュレーションが5秒の場合の  
パルスインターバルと(a)  $R_a$ , (b)  $d$ ,  
 $R_a / d$ の関係.

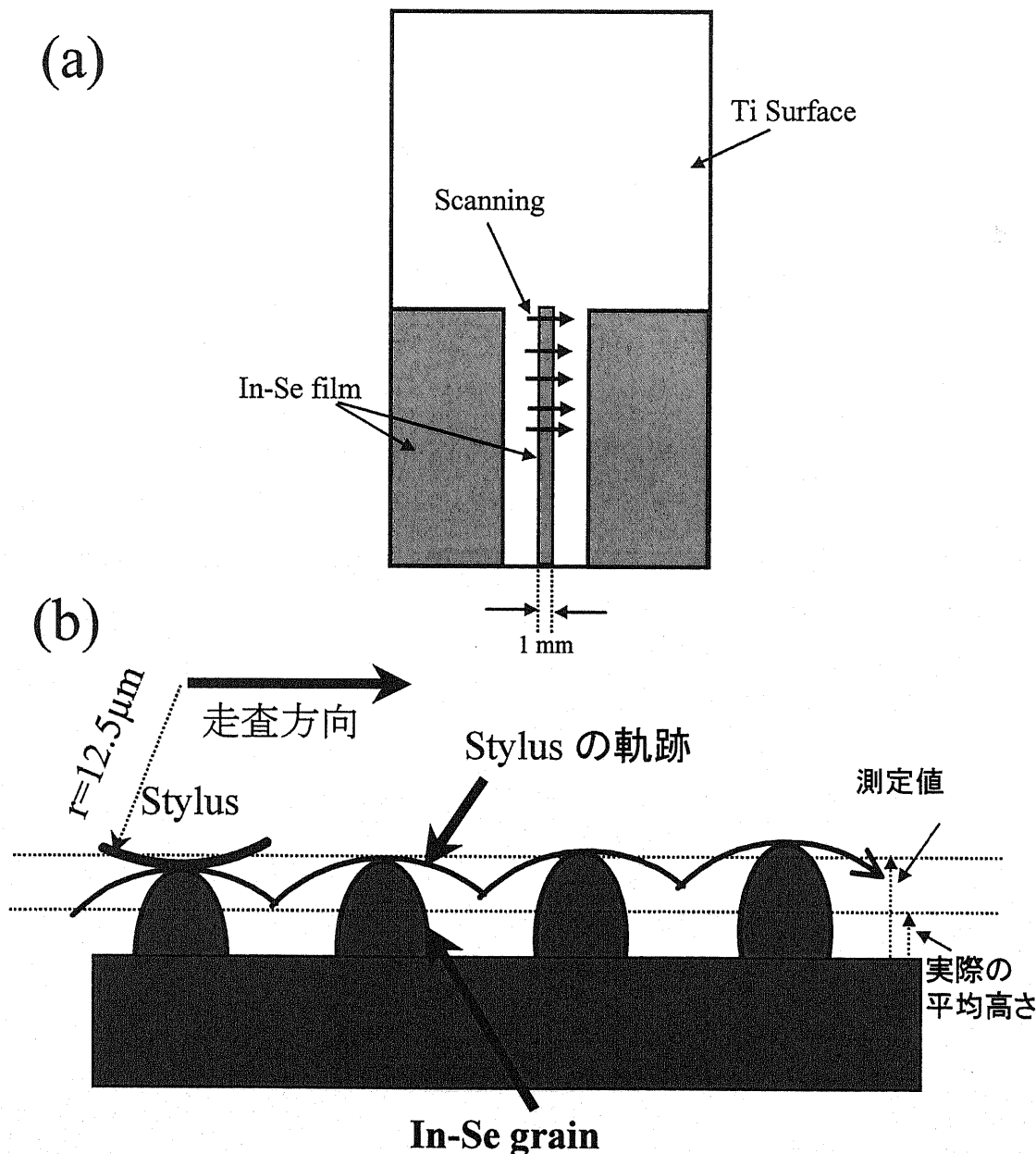


Fig.5.13 表面粗さ測定の方法(a)及び  
触針(stylus)の軌跡モデル(b)

Fig.5.12 中の実線は、上記の仮定に基づき下記の(a)~(d)の数値を用い  $R_a$  と  $d$  を近似計算した結果を示している。

(a) 粒子の体積は半径  $3 \mu\text{m}$  の半球と同じである。

(b)  $t_d$  が 15 秒のとき粒子は半球状になる。

(c) 粒子の高さは  $t_d$  が 1 秒長くなるに連れて  $0.05 \mu\text{m}$  ずつ増加する。

(d) 粒子の中心間隔は  $15 \mu\text{m}$  とする。

Fig.5.12 より、計算値(実線)は測定値とほぼ一致することが判る。したがって、先に述べた仮定はそれほど極端な仮定ではないことを示している。これらの結果より、 $d$  の増加は実際に膜が厚くなっているためではなく、基板面に垂直方向に粒子が成長しているためであることが判った。また、Fig.5.12(f)で粒子が小さくなったように見えたのは、実際に小さくなったのではなく、粒子が縦長になったので基板と垂直方向から見ると小さく見えたものと考えられる。

Fig.5.14 に  $t_d$  が 15 秒で、 $t_d$  を変化させた場合の、熱処理後の膜の(a)表面粗さ( $R_a$ )、(b)膜厚( $d$ )、(c)  $R_a/d$  を示す。パルスのくり返し回数は  $t_d$  の総和が 120 秒になるように決定した。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、 $400^\circ\text{C}$  で 30 分間おこなった。測定法及び図中の記号は Fig.5.12 と同じである。図より、 $d$  は  $t_d$  が 5 秒までは増加し、それ以降ほぼ一定になることがわかる。 $t_d$  が 2~5 秒の膜厚の増加は、基板に垂直方向の粒成長によるものと考えられる。一方、 $t_d$  が 5 秒より長くなると  $d$  は一定になることから粒子の基板と垂直方向の成長は抑制され、粒子は基板と平行方向に大きくなると考えられる。一方、 $R_a$  は  $t_d$  を変化させてもほとんど変化しない。これは、粒子が小さい場合には触針の先端は膜の最も薄い部分に到達するため、比較的正しい値が得られるが、粒子が大きくなると膜の最も薄い部分まで先端が届かず、粒子の高い部分をトレースするようになり、結果として表面粗さは実際よりも小さい値が得られるためと考えられる。

これらの結果より、 $\text{CuInSe}_2$  や  $\text{CdTe}$  等他の物質からなる薄膜の電着に関する研究において定電位パルス法が表面形態の向上に有効であると報告されているが<sup>9)10)11)12)13)</sup>、 $\text{In-Se}$  の定電流パルス電着の場合、本章で実験をおこなった範囲においては定電流法及び定電位法に比べ膜が粗くなることが判った。

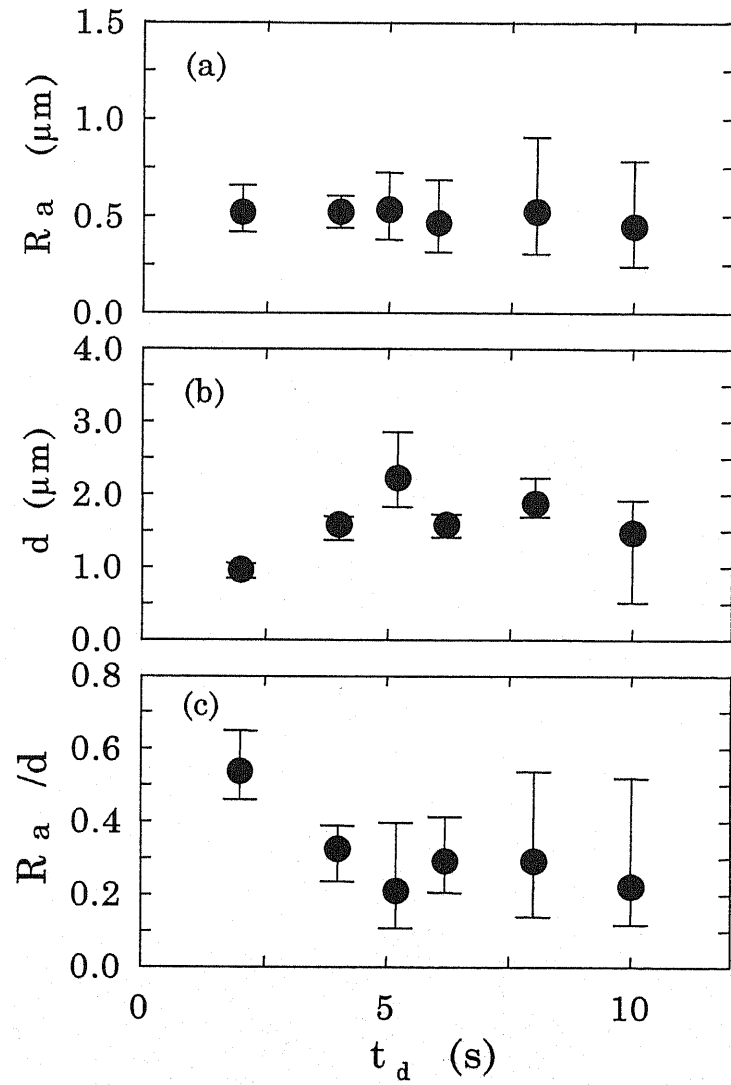


Fig.5.14 パルスインターバルが15秒の場合の  
パルスデュレーションと(a)  $R_a$ , (b)  $d$ ,  
 $R_a / d$ の関係.

## 5.5 結論

定電流法、定電位法及び定電流パルス法で作成した In-Se 膜の表面形態と電着条件の関係を詳細に調べた。膜の評価には SEM 及び表面粗さ計を用いた。その結果、以下に示す結果が得られた。

① 定電流法で In-Se 膜を電着した場合には、膜の表面形態は電流密度、電着時間、電着液の濃度及び pH に依存することがわかった。pH 1.1,  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125mol/l, 電流密度 20mA/cm<sup>2</sup> のとき表面形態が最も一様な膜が得られた。また、20mA/cm<sup>2</sup> で電着した場合には、電着初期に粒状の In-Se 膜が成長し、電着が進むと電位が低くなりすぎるためスポンジ状の赤色セレンが成長した。しかしながら、実験を行った範囲では太陽電池に応用可能と考えられるほど平坦な膜は得られなかった。

② 定電位法で In-Se 膜を電着した場合には、膜の表面形態は電着電位、電着時間には依存するが、溶液の組成や pH には殆ど依存しないことがわかった。pH 1.7,  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125mol/l, 電着電位 -1.20V vs. Ag/AgCl のとき、最も一様な表面形態を持つ膜が得られた。また、定電位法で電着する場合には、電着が進むとともに電流密度が増加し、実験を行った範囲では粗い表面の膜しか得られなかった。

③ 定電流、定電位の両者の性質を併せ持つ定電流パルス法で In-Se 膜を電着した場合、膜の表面形態はパルス波形に大きく依存することがわかった。また、パルスの効果はパルスインターバル中にパルスデュレーション時に成長したインジウム濃度の高い粒子が溶解することによることが判った。しかしながら、電流密度 20mA/cm<sup>2</sup>, パルスの繰り返し回数を 24 回とした場合には、定電位法で電着した膜に比べ粗い膜しか得られなかった。

## 参考文献

1. C.D. Lockhande and S. H. Pawar, *phys. stat. sol. (a)* 111 (1989) 17.
2. Laurent Thouin and Jacques Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2996.
3. Ming-Chang Yang, Uziel Landau and John C. Angus, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3480.
4. C. D. Lockhande, *B. Electrochem*, 3 (3) (1987) 219.
5. S. Chandra and Neeraj Khare, *Semicond. Sci. Technol.* 2 (1987) 214.
6. S. Chandra and Neeraj Khare, *Semicond. Sci. Technol.* 2 (1987) 220.
7. C. Guillen and J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 493.
8. R. N. Battacharya, A. M. Fernandez, M. A. Contreras, J. Keane, A. L. Tennant, K. Ramanathan, J. R. Tuttle, R. N. Noufi and A. M. Hermann, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 854.
9. S. Moorthy Babu, R. Dhanasekaran and P. Ramasamy, *Thin Solid Films*, 202 (1991) 67.
10. C. D. Lokhande, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1727.
11. Y. Fukunaka, T. Yamamoto and Y. Kondo, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3278.
12. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1509.
13. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3021.

## 第6章 電着初期過程の観察

### 6.1 緒言

定電流法, 定電位法, 定電流パルス法を用いて作製した In-Se 膜の表面形態と電着条件の関係について検討した結果, 第5章で述べた実験範囲では一様に平坦な膜を得ることはできなかった. 本章では, 適切な条件を見出すために In-Se の析出過程を詳細に検討し, 得られたデータをもとに電着条件を見直した結果, 適切な波形の定電流パルスで電着した In-Se 膜を熱処理することによって, 平坦で c 軸配向した InSe 膜が得られたことについて述べる.

### 6.2 チタン電極表面におけるセレンパッシベーション膜の成長過程の観察

第4章において, チタン電極を作用極に用いる場合の  $\text{SeO}_2$  と  $\text{InCl}_3$  の混合水溶液中で電極の表面電位を正から負方向へ走査させると, 赤色セレンやインジウムが析出する電位よりも正の電位でチタン電極表面がセレンによりパッシベーションされることを示した. したがって, In-Se 膜をパルス法で電着する場合, パルス印加後一定電流に達する間, 即ち電位が正から負方向に大きくなる間にセレンのパッシベーション膜が電極表面に成長する可能性がある. そこで, チタン電極上での In-Se 膜の成長過程の観察に先立って, セレンパッシベーション膜の成長を調べた.

Fig.6.1(a)にチタン電極の, Fig.6.1(b)~(h)に電着時間を変化させ堆積させたセレン電着膜の FE-SEM 写真を示す. なお, 電着時間は (b)0.3, (c)0.5, (d)0.8, (e)1.0, (f)2.0, (g)3.0 及び (h)4.0 秒である. 電着液には pH が 1.7,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125 mol/l の水溶液を使用した. 電流密度は  $10 \text{ mA/cm}^2$  とした. これは, In-Se 電着中に流す電流の半分がセレンの析出に使用されると仮定して決定した値である. これらの像はすべて加速電圧 15 kV で観察した. スケールバーは 100 nm である.

Fig.6.2 にセレン電着中の作用極の電位及び作用極と対極間の電圧の変化を示す. 電着液及び電極は Fig.6.1 と同じ濃度, 種類の物を使用した. 図中, TP は電位, TV は電圧を示している.

Fig.6.1(a)より, チタンスパッタ膜は約 100 nm の粒子からなっていることがわかる. Fig.6.1(b)よりセレンを電着した後のチタン電極表面は約 100 nm の粒子が密集した比較的平坦な層と, その上に成長した白く見える丸い粒子からなることがわかる. 一方, Fig.6.2より, セレンをチタン電極上に  $10 \text{ mA/cm}^2$  で定電流電着すると, 作用極の電位は電圧印加開始直後には約  $-0.8 \text{ V vs.}$

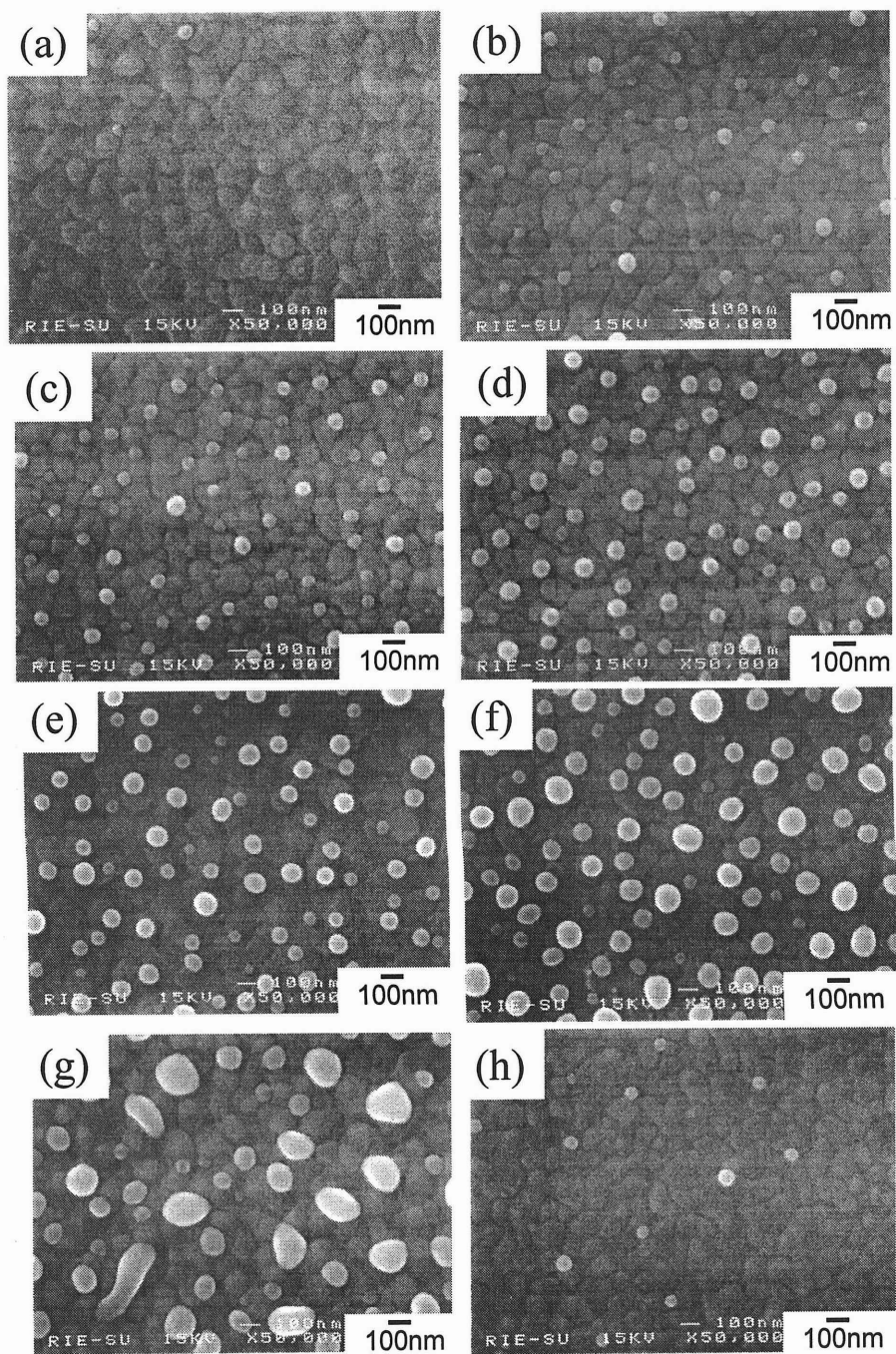


Fig.6.1 セレン電着膜表面のFE-SEM像  
 電着時間(a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.8, (e) 1.0,  
 (f) 2.0, (g) 3.0, (h) 4.0 sec.  
 電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>, SeO<sub>2</sub>濃度 0.0125 mol/l, pH 1.7



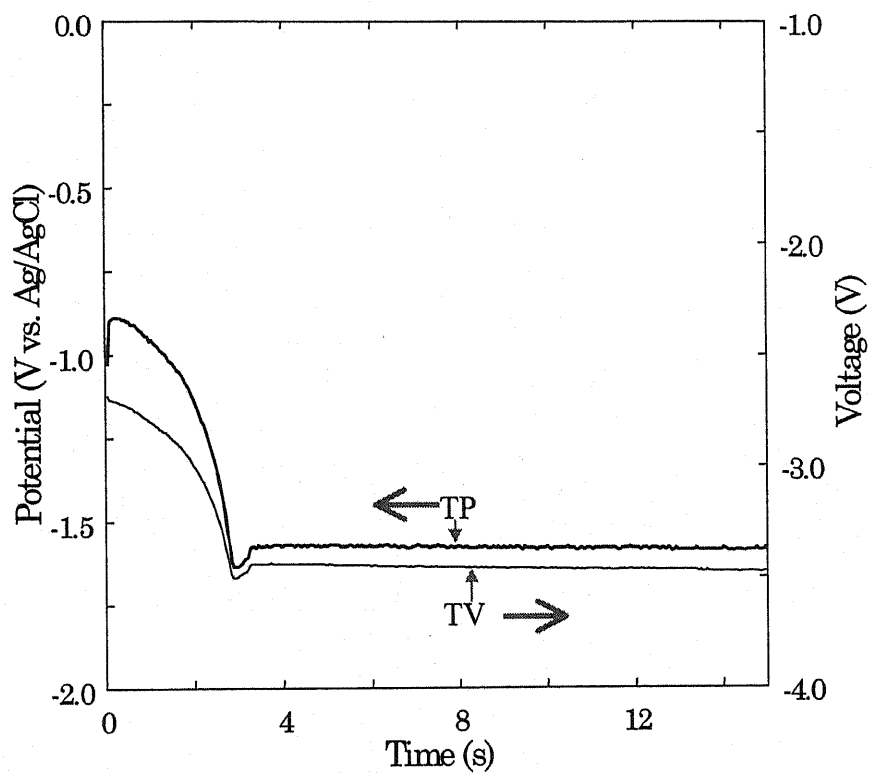


Fig.6.2 セレン電着中のカソードの表面電位と電着電圧の変化  
 $\text{SeO}_2$ 濃度 0.025 mol/l, pH1.7, 電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>  
 TP チタン電極・電位, TV チタン電極・電圧

Ag/AgClであったが、電着時間約3秒後には約-1.5V vs. Ag/AgClになり、作用極と対極間に印加されている電圧も-2.8Vから-3.5Vになることが判る。この印加電圧の増加はチタン表面に高抵抗膜すなわちセレンのパッシベーション膜が成長したためと考えられる。したがって、Fig.6.1(b)に見られる約100 nmの粒子が密集した層は、チタン粒子を覆うように成長したセレンパッシベーション膜であると考えられる。また、白く見える丸い粒子は電極の粒界上にのみ観察され、電着時間3秒までは電着時間が長くなるにつれて増加し、粒径も大きくなる (Fig.6.1(c)~(g))。肉眼による観察では白く見える粒子が多いほど電極表面が赤く見えたことから、これらの粒子はパッシベーションの不完全な粒界を通して流れる電流によって析出した赤色セレンの粒子と考えられる。すなわち、セレンのパッシベーション膜は、まずチタン粒子の平坦な部分には速やかに成長するが、粒界部のパッシベーション膜の形成は遅く、電着がかなり進行しても粒界部はパッシベーションが不完全なまま残ると考えられる。また、赤色セレン粒子は電着時間を長くしても作用極全体を覆うようには成長せず、電着時間が約4秒以上になると電極表面にはほとんど認められなくなる。これは、Fig.6.2に見られるように、セレンによるパッシベーションが完了し、チタン表面のパッシベーションが進行すると、電着電流がパッシベーションの不完全な粒界に集中して、局部的に高電位を生じる。その部分で水素の発生を引き起こした結果、セレン粒子が大きく成長する前に脱離するために、電極表面の赤色セレン粒子が減少したものと考えられる。

これらの結果より、チタン上へセレンを電着する場合には、チタン表面はセレンによりパッシベーションされ、パッシベーションされにくいチタン膜の結晶粒界上に赤色セレンの微粒子が発生・成長することが判った。

### 6.3 チタン電極上へのIn-Seの析出過程の観察

インジウムとセレンを同時に電着する場合の膜成長過程を調べるために、In-Se膜電着初期にインジウムとセレンが析出する様子を観察した。Fig.6.3に電着時間による電極表面の変化を示す。(a)は電着前のチタン電極表面を、(b)~(h)は20 mA/cm<sup>2</sup>で電着したIn-Se膜のFE-SEMによる二次電子像を、(a')~(h')はそれぞれ(a)~(h)と同一箇所の反射電子像(組成像)を示している。なお、(b)~(h)の電着時間は、それぞれ1, 2, 3, 5, 8, 10, 20秒である。これらの像はすべて加速電圧15 kVで観察した。スケールバーは100 nmである。

Fig.6.4に電着時間と膜中のインジウム濃度の関係を示す。図中、白抜きの丸○は黒丸●で示した試料と同一条件で電着した別の試料のEDSによる分析結果の平均値であり、エラー

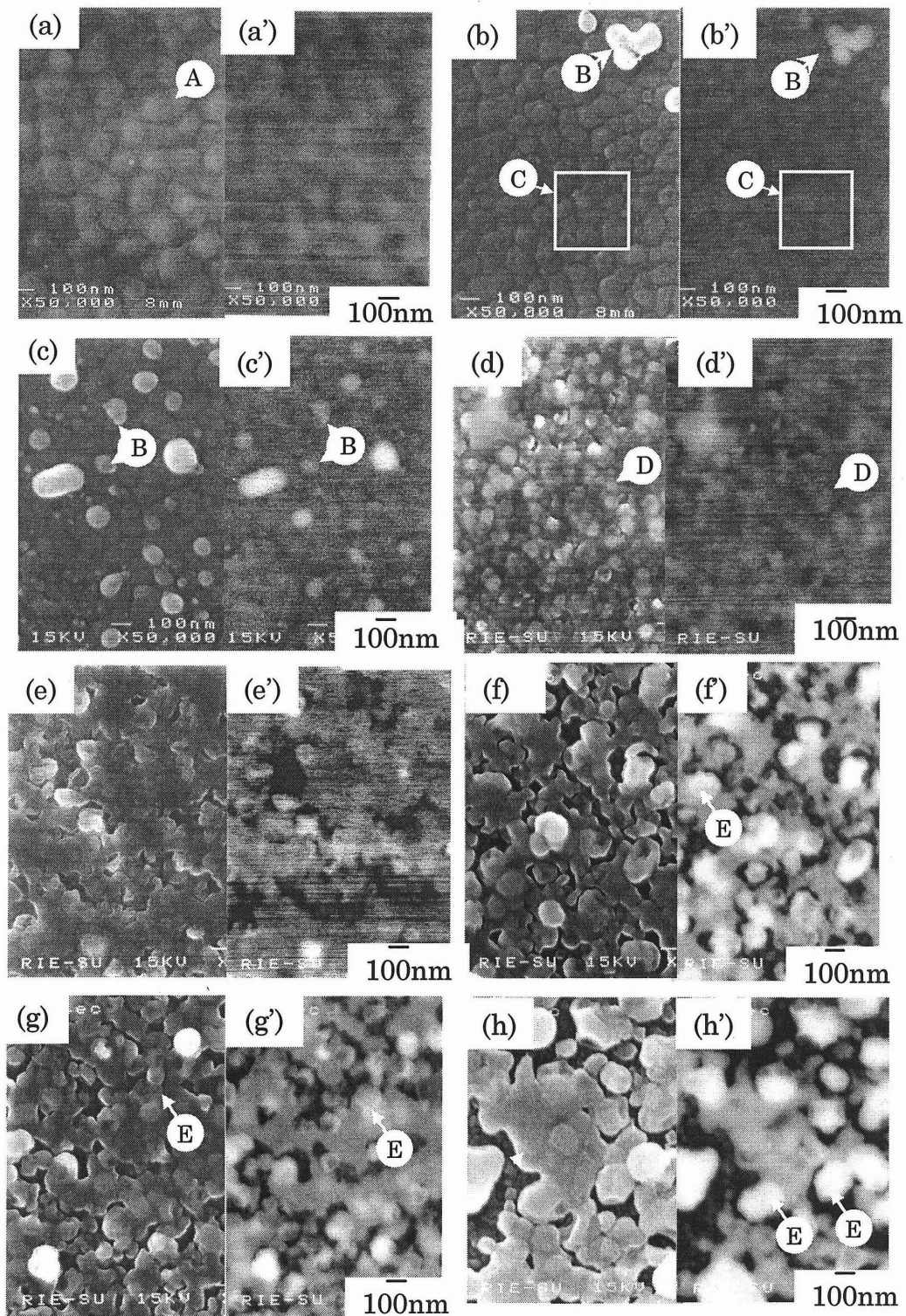


Fig.6.3 電着時間によるIn-Se膜の表面形態の変化  
 (a)はTi電極表面, 電着時間 (b)1, (c)2, (d)3, (e)5, (f)8, (g)10,  
 (h)20sec.  
 電着液組成  $\text{InCl}_3$ : 0.025,  $\text{SeO}_2$ : 0.0125 mol/l, pH 1.7  
 電流密度  $20\text{mA/cm}^2$

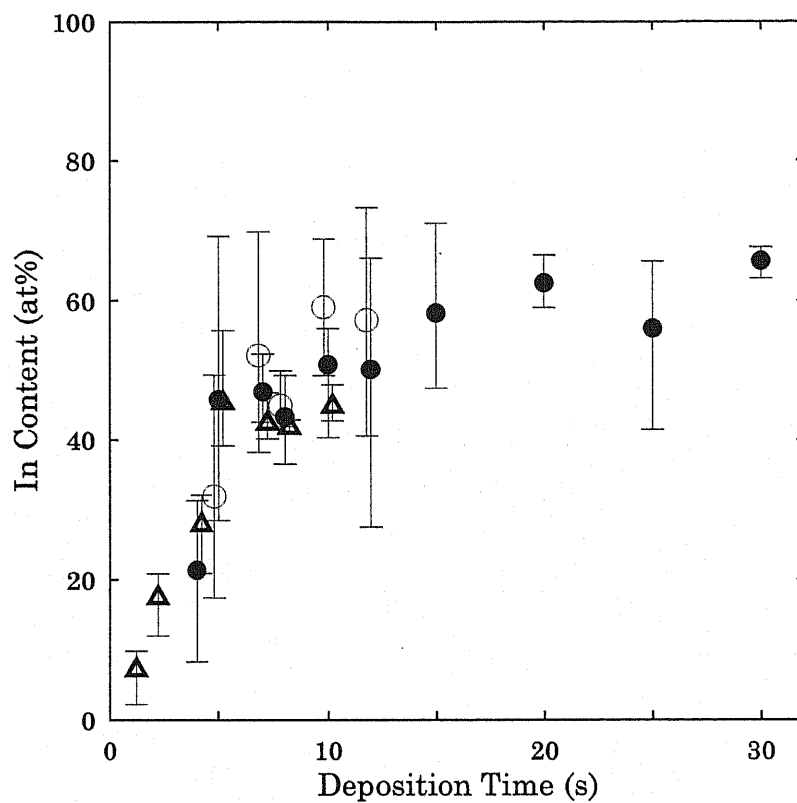


Fig.6.4 電着時間と膜中インジウム濃度の関係

電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度は $0.0125 \text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  は $0.025 \text{ mol/l}$ , pH 1.7  
電流密度 $20 \text{ mA/cm}^2$ .

○は●で示した試料と同一条件で電着した別の試料のEDSによる  
分析結果の平均値, エラーバーは測定場所による組成のばらつき  
を表している. △は●で示した試料をWDSにより再測定した結果を  
示している.

バーは測定場所による組成のばらつきを表している。白抜きの三角△は●で示した試料をWDSにより再測定した結果を示している。

Fig.6.5にインジウム及びIn-Se電着中の作用極の電位変化を示す。電着液濃度は(a)InCl<sub>3</sub>が0.025 mol/l, (b) SeO<sub>2</sub>が0.0125 mol/l及びInCl<sub>3</sub>が0.025 mol/lで, pHは共に1.7である。参照電極にはAg/AgCl電極を使用した。電流密度は(a)が10 mA/cm<sup>2</sup>, (b)が20 mA/cm<sup>2</sup>とした。なお, (a)の電流密度を10mA/cm<sup>2</sup>にしたのは, In-Se電着時の電流密度の半分がインジウムの析出に使用されると仮定したからである。図中, TP及びTVはそれぞれチタン電極を使用した場合の作用極の電位及び作用極と対極の電位差を, SP及びSVはそれぞれセレンにパッシベーションされたチタン電極を使用した場合の作用極の電位及び作用極と対極の電位差を示している。チタン電極のセレンパッシベーションは-0.8 V vs. Ag/AgClで10分間定電位電着することによりおこなった。

Fig.6.3(a)より, チタンスパッタ膜は約100 nmの粒子Aからなっていることがわかる。Fig.6.3(b)より, In-Seを1秒間堆積した電極表面は約100 nmの粒子からなる比較的平坦な部分(下層)と, その上に成長した白く見える粒子Bからなることがわかる。この膜の反射電子像(Fig.6.3(b'))では下層は黒く, 粒子Bは白く見える。反射電子像(組成像)では, 質量が大きい原子ほど多くの電子を後方散乱するために白く見えるが, 凹凸の大きな試料では突出した部分も平坦な部分より白く見える。すなわち, Fig.6.3(b')では下層の粒界部は黒, 約100 nmの粒子は灰色, 粒子Bは白に見えるが, 反射電子像で白く見えるからといって必ずしもインジウム濃度が高いと結論づけることはできない。

Fig.6.5(a)よりInCl<sub>3</sub>が0.025 mol/lでpH 1.7の電着液を用いてチタン電極上にインジウムを電着する場合の表面電位(Fig.6.5(a): 曲線TP)は電圧印加後約0.1秒で約-1.6 V vs. Ag/AgClになり, 電圧印加後約0.3秒後には約-1.5 V vs. Ag/AgClで一定になることがわかる。一方, Fig.6.5(b)より, インジウムとセレンを同時に電着する場合の作用極の電位(Fig.6.5(b): 曲線TP)は, 電圧を印加した直後は約 -1.3V vs. Ag/AgClであるが, セレンを電着する場合と同様に電位の絶対値は時間と共に徐々に大きくなり, 約0.5秒後に約-1.6 V vs. Ag/AgClになった後, 約-1.5 V vs. Ag/AgClに減少し一定になる。したがって, インジウムとセレンを同時に電着する場合における電圧印加直後のゆっくりとした電位変化はセレンによりチタン表面がパッシベーションされるためであり, Fig.6.3(b)のチタン粒子の表面もセレンのパッシベーション膜に覆われていると考えられる。

Fig.6.4より, 電着時間1秒では膜中の平均インジウム濃度が約 7.2 at%しかないのに対し,

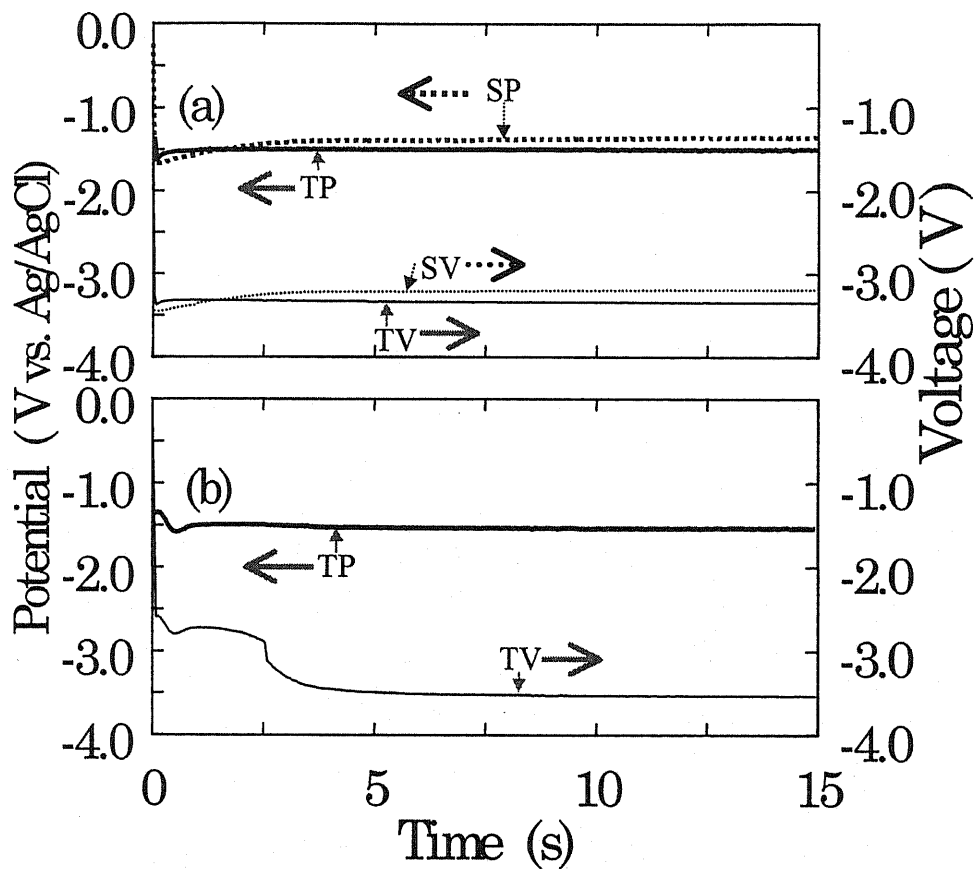


Fig.6.5 電着中の作用極表面の電位と両電極間の電圧変化  
 (a)  $\text{InCl}_3$  濃度  $0.025 \text{ mol/l}$ , 電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$   
 (b)  $\text{InCl}_3$  濃度  $0.025$ ,  $\text{SeO}_2$  濃度  $0.0125 \text{ mol/l}$ , 電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$   
 pH は共に  $1.7$   
 TP) チタン電極・電位, TV) チタン電極・電圧  
 SP) セレン膜電極・電位, SV) セレン膜電極・電圧  
 を示す.

2秒では約17.4 at%に増加していることがわかる。また、電着時間が2秒の試料の二次電子像 (Fig.6.3(c)) では、電着時間1秒の試料に比べ、粒子Bが増加しているが、チタン表面の形状に変化は認められない。したがって、一見、粒子Bの増加により膜中の平均インジウム濃度が増加したように見える。しかしながら、すべての粒子B内のインジウム濃度が一定と仮定した上で Fig.6.3(b)とFig.6.3(c)における粒子Bの面積比から電着時間1秒と2秒の膜におけるインジウム濃度比を見積もると約0.25となり、WDSから求めた値に比してかなり大きい。したがって、粒子Bはインジウムからなる粒子ではないことが判る。

Fig.6.6にFig.6.3(c)と同一試料の表面 (Fig.6.6(a)) 及び、この膜をpH 1.7の塩酸に3分間浸しインジウムを溶解させた膜表面 (Fig.6.6(b)) のSEM写真を示す。(a')及び(b')はそれぞれ(a)及び(b)の反射電子像である。なお、スケールバーは100 nmである。Fig.6.6(b)より、塩酸にインジウムを溶解させることによりFig.6.3(c')では灰色の物質に覆われていた部分に粒界が明確に現れるが、粒子Bの大きさや数には殆ど変化は認められないことがわかる。更に、セレンによりパッシベーションされたチタン電極上に、 $\text{InCl}_3$ の酸性水溶液 (0.025 mol/l , pH1.7) からインジウムを  $10 \text{ mA/cm}^2$  で電着したところ、粒界が不鮮明になり、電着時間が長くなるとともに反射電子像で白く不鮮明に見える領域は粒界からセレンにパッシベーションされたチタン粒子表面へ広がっていくことがわかった。また、そのときの電極間電圧の変化を測定したところ電流を流し始めた直後は約-3.4 Vであったが、やがて約-3.3 Vで一定に達した (Fig.6.5(a), 曲線TV)。この電位差の減少は粒界にインジウムが析出しチタン表面と接触することにより電流が流れやすくなったため、すなわち電極と電解液界面の抵抗が小さくなったためと考えられる。

これらの結果よりFig.6.3(b)及び6.3(c)で認められた粒子Bはインジウム濃度の高い粒子ではなくFig.6.1で認められた白い粒子と同様に赤色セレン粒子であり、インジウムは赤色セレンのように大きな粒子としては成長せず、極微粒子として粒界付近から析出し始め、セレンにパッシベーションされたチタン粒子表面へ広がっていくと考えられる。Fig.6.3(b')とFig.6.3(c')を比較すると、Fig.6.3(b')では下層の粒界がはっきりと認められるのに対し、Fig.6.3(c')では不鮮明になるとともに明るくなっていることがわかる。事実、Fig.6.3(b')にも注意深く観察すると粒界が不鮮明になっている領域Cが認められる。この部分Cにはインジウムが析出していると考えられる。Fig.6.3(d)より電着時間が3秒になると膜形態が急激に変化し、膜は約50~100 nmの粒子Dからなることがわかる。また、電着時間2秒の膜に認められた赤色セレン粒子は認められない。

電着時間が5秒になると (Fig.6.3(e))、膜は比較的平坦で大きな粒からなることがわかる。反射電子像 (Fig.6.3(e')) を見ると、この比較的平坦な粒子内には表面形態に依存しない大きな

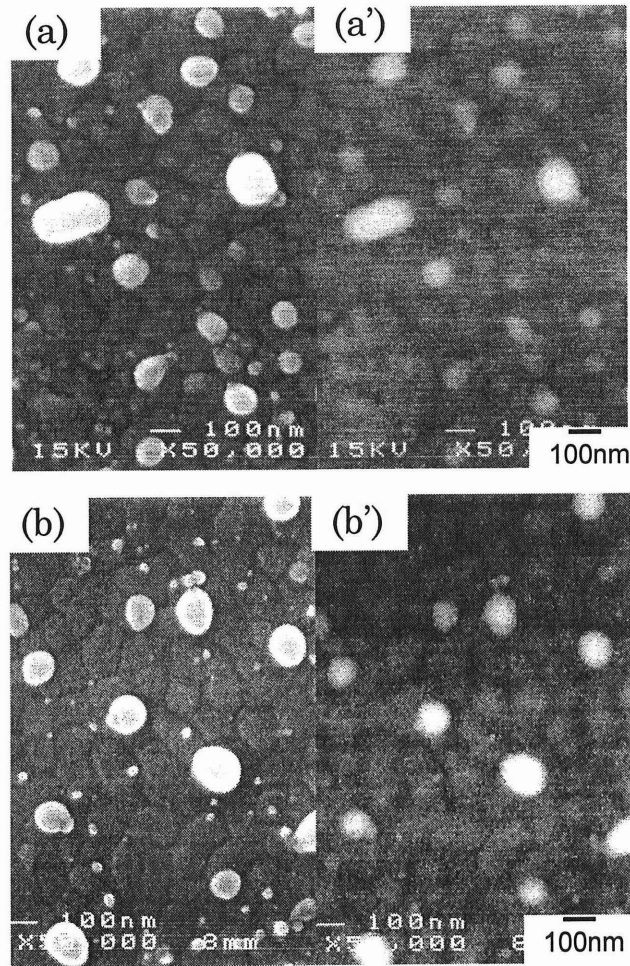


Fig.6.6 電着時間2秒の膜のインジウムの溶解による膜表面の変化  
 (a)エッチング前,(b)エッチング後  
 (a)はFig.6.3(c)と同一試料, インジウムはエッチング液に pH 1.7の塩酸を用い, 3分間エッチングすることにより溶解させた.



色の違いは認められないことから、インジウムもセレンも電極全体に分散して堆積していると考えられる。また、この膜の組成分布を確認するために、FE-SEMに搭載されたX線検出器を用い、X線二次元像(L<sub>α</sub>線像)を観察した。しかしながら、電着時間が5秒ではインジウムとセレンの堆積量が非常に少なく発生する特性X線の強度が非常に弱く両者を同定することはできなかった。

電着時間が8秒と10秒の二次電子像(Fig.6.3(f), 6.3(g))では、膜は粒子Eと、この粒子を覆うように成長した不定形部に別れて成長し、膜は隙間の多い構造になる。二次電子像では粒子Eは不定形部に比べ特に突出しているわけではないが、反射電子像では粒子Eは白く、不定形部は黒く見えることから粒子Eはインジウム濃度が高く、不定形部はセレン濃度が高いと考えられる。一方、サイクリックボルタンメトリー測定の結果、セレンはインジウム上には約-0.4 V vs. Ag/AgCl上に析出するが、セレン上には約 -0.8 V vs. Ag/AgClより負にならないと析出しなかった。したがって、セレンはセレン上よりもインジウム上に析出しやすく、インジウムの周りに集まるように堆積したものと考えられる。即ち、電着時間3秒～5秒では電極全体にインジウム濃度の高い微粒子が成長しているのでセレンも電極全体に分散して堆積するが、インジウム濃度の高い粒子が大きく成長し数が減少すると、セレンはこれらの粒子を包み込むように析出するので隙間の大きい構造になったものと考えられる。

Fig.6.7にセレンによりパッシベーションされたチタン電極上へのインジウムの析出の様子を調べた結果を示す。Fig.6.7(a)はセレンによりパッシベーションされたチタン電極の、Fig.6.7(b)～(f)はFig.6.7(a)と同一条件で作製したセレンによりパッシベーションされたチタン電極上へ、それぞれ1, 1.5, 2, 4, 10秒間インジウムを電着した試料表面のFE-SEM写真である。Fig.6.7(a')～(f')はそれぞれFig.6.7(a)～(f)の反射電子像である。セレンパッシベーション膜は、SeO<sub>2</sub>濃度が 0.0125 mol/lでpHが1.7の電着液を使用し、10mA/cm<sup>2</sup>で2秒間電着することにより作製した。インジウムを電着する場合にはInCl<sub>3</sub>濃度が0.025 mol/lでpH1.7の水溶液を使用し、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>で電着した。なお、スケールバーは100 nmである。図より、セレンにパッシベーションされたチタン電極にインジウムを電着すると、電着時間2秒まではインジウムは電極全体を覆うように析出することが判る(Fig.6.7(a)～(d))。電着時間が4秒を過ぎると、インジウム凝集しはじめ、粒状に成長することが判る。したがって、インジウムとセレンを同時に電着する場合に電着時間が長くなりインジウムが凝集し粒状に成長したのは、インジウムは電着法を用いた堆積では凝集し、粒状に成長し易いためと考えられる。また、Fig.6.5(f), 6.5(g)において膜の隙間からみえる下層の粒子はこれらの粒子に比して小さいことから、表面に見える粒子が成長し始める前段

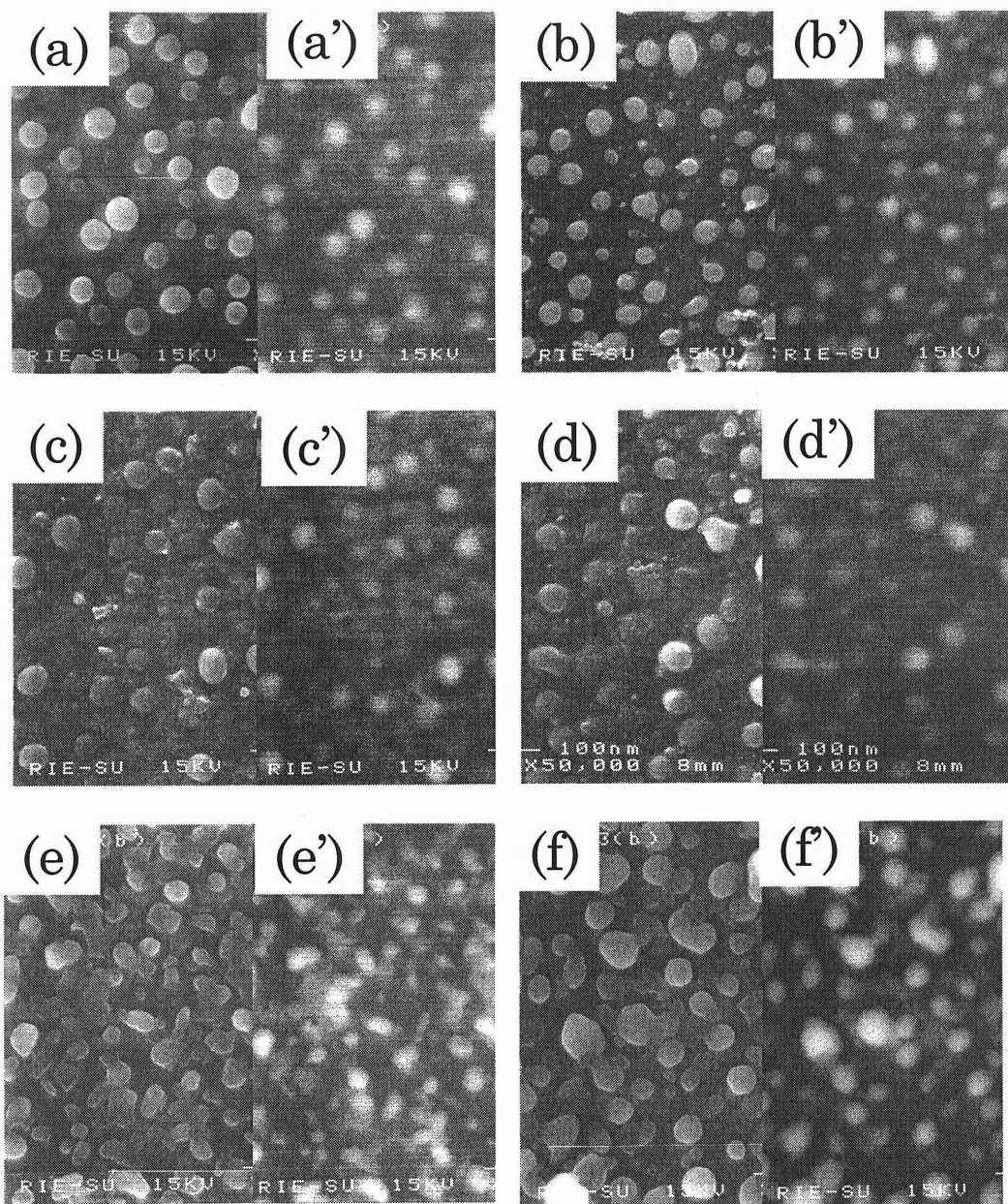


Fig. 6.7 Seパッシベーション膜上へのInの成長の様子

(a)Seパッシベーション膜, 電着時間(b)1秒, (c)1.5秒, (d)2秒, (e)4秒, (f)10秒  
 電着液濃度 $\text{InCl}_3$ :0.025 mol/l, pH 1.7, 電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>  
 Seパッシベーション膜は $\text{SeO}_2$ 濃度が0.0125mol/lの電着液を用い, 10mA/cm<sup>2</sup>  
 で2秒間電着することにより作製した。

階の粒子群と考えられる。

電着時間が20秒になると、粒子Eは電着時間8秒及び10秒の場合に比べ更に大きくなる (Fig.6.3(h))。Fig.6.8に電着時間20秒の膜表面の二次電子像 (Fig.6.8(a)) 及びインジウムとセレンのX線二次元像(L<sub>α</sub>線像: Fig.6.8(b), 6.8(c))を示す。これらの像はすべてFE-SEMを用い、加速電圧15 kVで観察した。スケールバーは100nmである。図より、二次電子像 (Fig.6.8(a)) で認められる粒子EはインジウムのL<sub>α</sub>線像 (Fig.6.8(b)) では白く、セレンのL<sub>α</sub>線像 (Fig.6.8(c)) では灰色に見えることからインジウム濃度が高い粒子であることがわかる。一方、不定形部Fは Fig.6.8(b)では灰色に、Fig.6.8(c)では白く見えることからセレン濃度が高いことがわかる。しかしながら、粒子Eからもセレン、不定形部Fからもインジウムが検出されているので、粒子Eや不定形部Fはそれぞれ完全にインジウムのみ、セレンのみから成っているわけではないこともわかる。また、二次電子像 (Fig.6.8(a)) において特に白く見える粒子Gは、Fig.6.8(b), 6.8(c)の比較よりセレン濃度が高い粒子であることがわかる。このことは、二次電子像では表面の突起も他の部分より白く見えるため、セレン濃度の高い粒子でも特に突出した部分は白く見えるため、特に突出した部分は二次電子像や反射電子像で白い球状に見えるからといってインジウム濃度の高い粒子と決めることはできないことを示している。

これらの結果より、定電流電着法を用い In-Se 膜を電着する場合には、電着初期にチタン電極表面はセレンによりパッシベーションされ、インジウムはパッシベーションの不完全なチタンの粒界に極微粒子として析出し、セレンパッシベーション膜上に広がることが判った。電着時間が3秒以上になると、インジウムとセレンは電極全体に堆積するが、電着時間が長くなりすぎるとインジウム濃度の高い粒子が大きく成長し、この周りにセレンも析出するために表面の粗い膜が成長することが判った。

#### 6.4 電着液中での膜の溶出

パルス法で電着する場合、基板に析出した In-Se がパルスインターバル中にどのように変化するかを調べるために、5秒間電着した In-Se 膜を電着終了後もそのまま電着液中に一定時間放置した後電着液からとり出し、試料の表面形態及び膜組成を調べた。Fig.6.9は5秒間電着した後にそのまま電着液中に放置する時間を変化させて取り出した In-Se 膜の FE-SEM による観察結果である。図中(a)~(d)は二次電子像を、(a')~(d')はそれぞれ同一箇所の反射電子像である。なお、Fig.6.9(a)~6.9(d)の放置時間は、それぞれ 0, 5, 10, 15 秒である。電着液には InCl<sub>3</sub> が 0.025, SeO<sub>2</sub> が 0.0125 mol/l で、pH が 1.7 の水溶液を使用し、電流密度は 20

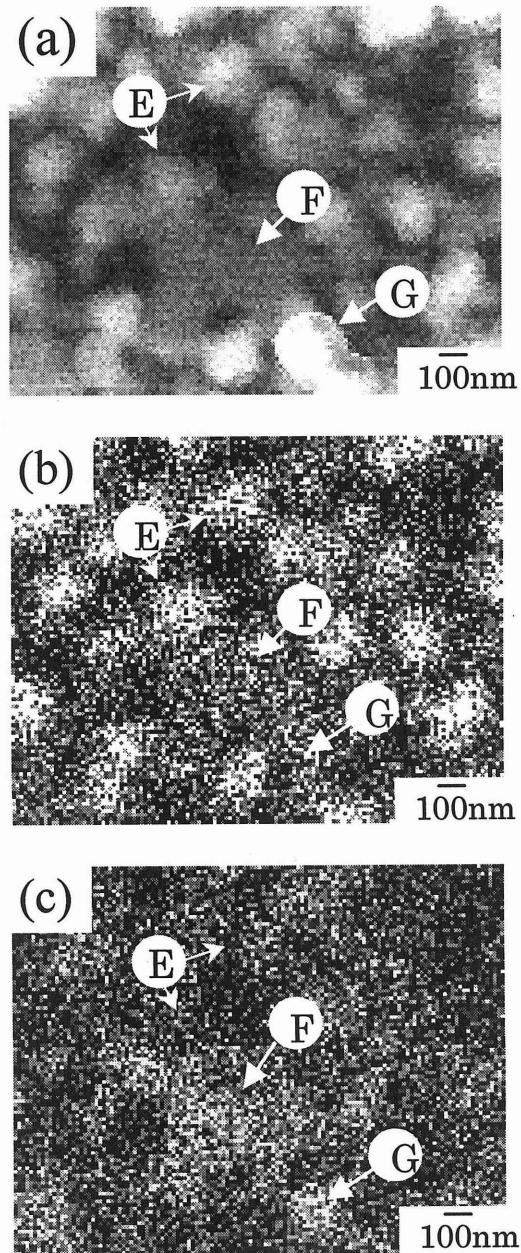


Fig.6.8 電着時間20秒のIn-Se膜表面の  
 (a) 二次電子像, (b) Inの $L_{\alpha}$ 線像, (c) Se  
 の $L_{\alpha}$ 線像 (Fig.6.3(h)と同一試料)

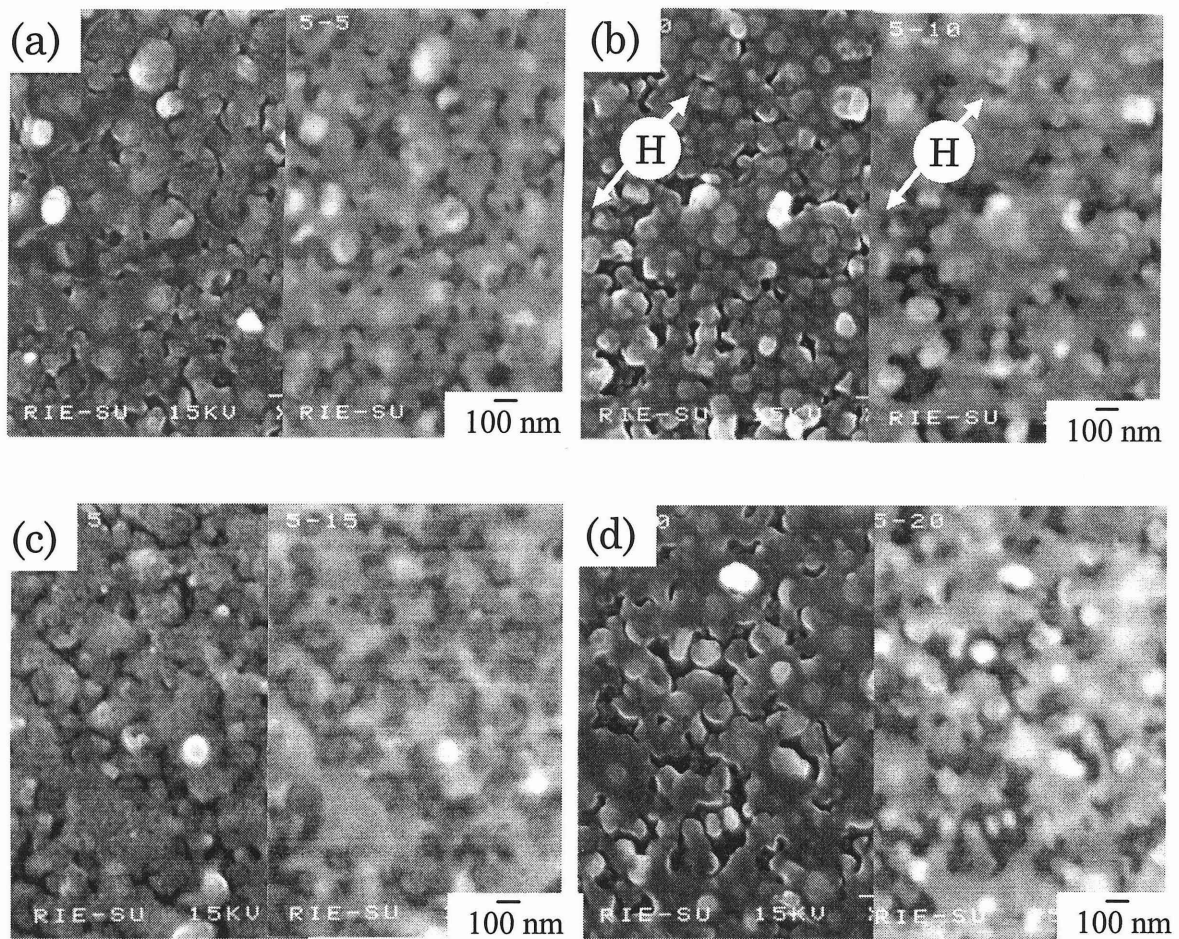


Fig.6.9 電着液から取り出すまでの時間と膜の表面形態の関係  
 放置時間(a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15秒, 電着時間5秒  
 電流密度 20 mA/ cm<sup>2</sup>

mA/cm<sup>2</sup>とした。SEM 観察は加速電圧 15 kV で行った。スケールバーは 100 nm である。

Fig.6.10(a)に電着停止後の電位変化を、Fig.6.10(b)に放置時間による試料中のインジウム濃度の変化の様子を示す。測定法及び図中の記号の意味はそれぞれ Fig.6.4 と同じである。

Fig.6.9 の二次電子像から放置時間 5 秒の試料 (Fig.6.9(b)) は電着直後の試料 (Fig.6.9(a)) に比べ、表面に小さな凹凸が見えるとともに大きい粒子間の隙間が大きくなっていることがわかる。一方、反射電子像 (Fig.6.9(b)) を見ると、大きい粒子内の濃度分布は二次電子像の凹凸を反映しているに過ぎず、全体的に見て電着直後の試料 (Fig.6.9(a')) と殆ど変わっていないが、一部にインジウムが溶出し他より黒く見える領域 H が認められる。また、Fig.6.10(b)からはインジウム濃度が電着直後の試料の約 90 at% に減少していること、及び Fig.6.10(a)からは電着終了後約 3 秒間は In-Se 基板表面の電位が急激に正方向にシフトしていることがわかる。以上の結果は、インジウムの溶解が始まり、急速に膜表面のインジウム濃度が低下したことを示している<sup>2)3)4)5)6)</sup>。即ち、Fig.6.9(b)に見られる小さい凹凸及び領域 H の発生は電着液に接しているインジウムが溶解した結果と考えられる。

放置時間が 10 秒 (Fig.6.9(c)) になると、インジウムの溶出が進んだ結果、大きい粒子の凹凸はますます大きくなっているが、粒表面の小さい凹凸は消えている。これは、インジウムの溶出が主に大きい粒子の淵の部分や表面の凸部から進み、インジウムの溶出とともに周りのセレンも溶出したためと考えられる。放置時間が 15 秒になると大きい粒子は更に小さくなり隙間の多い表面構造になるが、粒子内の色の分布、即ちインジウムとセレンの分布の様子は殆ど変化していない。これは、これらの反射電子像は表面組成を反映しているものではなく、表面形状を反映していたためと考えている。また、Fig.6.10 をみると放置時間が 20 秒以上になるとインジウム濃度と表面電位は殆ど変化しない。これは溶液に接していたインジウムがすべて溶出し、表面がセレンに覆われたためと考えられる。

これらの結果より、パルスインターバル中には電着膜表面付近のインジウムが溶解することがわかった。一方、パルス電着のモデルとして行われた Cu-Ni 合金のパルス電着に関する研究では、パルスインターバル中に卑な元素が溶解し、貴な元素が析出すると言われている<sup>7)8)</sup>。したがって、In-Se 系においてもインジウムの溶出と共にセレンの析出がおこっているかもしれないが、セレンの析出を確認することは出来なかった。ただし、インジウム電着膜を pH1.0 で SeO<sub>2</sub> 濃度が 0.025 mol/l の水溶液に 24 時間浸しておいたところ、インジウムの表面にセレンの析出が認められたことから、パルスインターバル中にセレンが析出する可能性は高いと考えている。

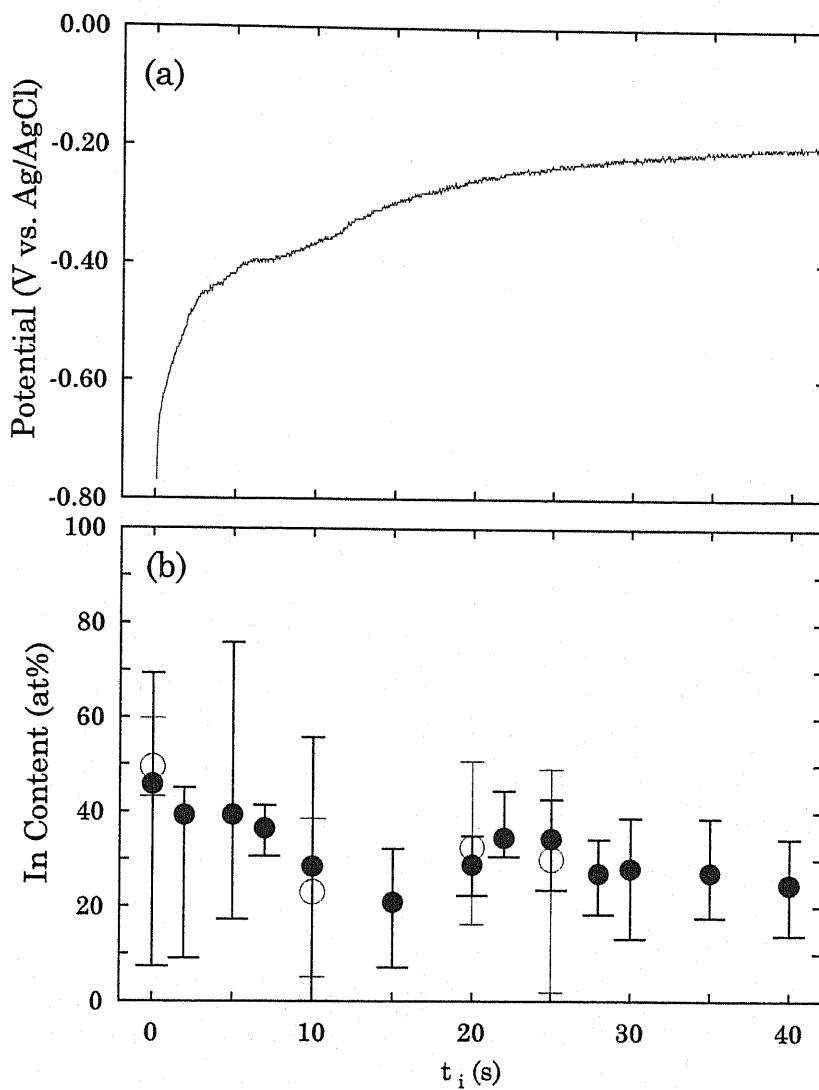


Fig.6.10 電着終了後の電極表面の電位変化(a)及び  
 放置時間と膜中インジウム濃度の関係  
 電着液組成 $\text{SeO}_2$ : 0.0125,  $\text{InCl}_3$ : 0.025 mol/l, pH 1.7  
 電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ , 電着時間5秒の膜をそのまま  
 電着液中に放置

## 6.5 パルスの繰り返し回数の影響

6.3, 6.4 節では定電流電着初期におけるインジウム及びセレンの析出の様子及び電着終了後に電着液中に放置された状態での膜組成及び表面形態の変化について述べた。一方、パルス法で電着する場合にはこの 2 つの過程が繰り返されるので膜成長の様相はパルスデュレーションスタート時、即ちパルスインターバル終了時の状態に依存すると考えられる。本節では、パルスの繰り返し回数と膜の表面形態や組成との関係を調べた結果について述べる。

Fig.6.11 はパルスの繰り返し回数を変化させ電着した In-Se 膜の FE-SEM による二次電子像、(a')~(f)は同一箇所の反射電子像である。なお、Fig.6.11(a)~(f)におけるパルスのくり返し回数は、それぞれ 1, 3, 6, 12, 18, 24 秒である。パルス波形は Fig.4.13 でインジウム濃度がほぼ 50 at%で組成むらの少ないの膜が得られた、パルスデュレーションが 5 秒、インターバルが 15 秒、パルスデュレーション時の電流密度が  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。これらの像は加速電圧 15kV で観察を行った。また、膜全体の変化を観察するために、Fig.6.1 や Fig.6.3 に比べ低倍率で観察した。スケールバーは  $1\mu\text{m}$  である。

Fig.6.12(a)に電着中の作用極の電位変化を、Fig.6.12(b)にパルスデュレーションの総和と膜中のインジウム濃度の関係を示す。パルス波形は Fig.6.11 と同じくパルスデュレーションが 5 秒、インターバルが 15 秒である。図中の記号の意味及び測定法は Fig.6.4 と同じである。ただし、Fig.6.12(b)中の白抜き四角(□)はパルスインターバルが 0 秒、すなわち定電流法で電着した試料の測定結果を示している。

Fig.6.11(a)よりパルスの繰り返し回数が 1 回の膜は、Fig.6.9(e)と同一試料であり、ほぼ一様にインジウムとセレンが分散しているように見える。しかしながら、パルスの繰り返し回数が 3 回になると(Fig.6.11(b))、インジウムの凝集が始まり、二次電子像では黒く見えているにもかかわらず、反射電子像では白く見える領域、即ちインジウムが多く含まれている領域 I が現れている。これは、インジウム上では  $-0.6\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$  より少しでも負であればインジウムが析出するために、パルスインターバルに溶けずに残ったインジウムを核にしてインジウム濃度の高い粒子が大きく成長したためと考えられる。

パルスの繰り返し回数が 6 回以上(Fig.6.11(c)~6.11(f))では、パルスの繰り返し回数が多くなるにしたがって、二次電子像でも反射電子像でも白く見える部分が大きくなり、その数も増加している。また、Fig.6.12 を見ると、パルス法を使用した場合の膜のインジウム濃度は、パルスの繰り返し回数が 8 回以下の場合には、パルスの繰り返し回数が多くなるに連れてインジウム濃度が上昇している。したがって、これらの白く見える部分は、周りの黒く見える部分に比べ突出



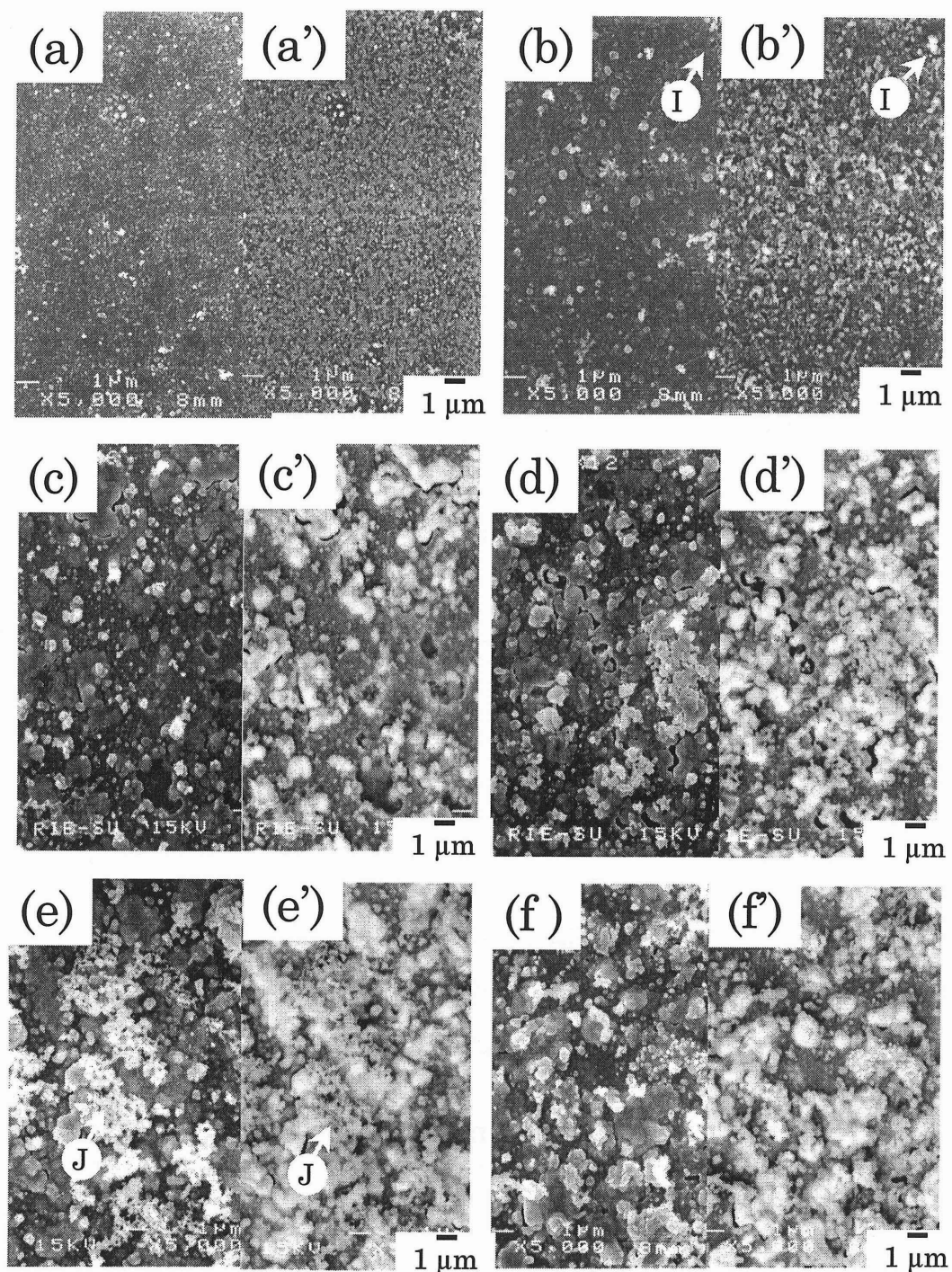


Fig.6.11 パルスの繰り返し回数による膜表面の変化  
 パルスの繰り返し回数 (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 12, (e)18, (f) 24回  
 パルスデュレーション5秒, パルスインターバル15秒  
 電流密度20mA/ cm<sup>2</sup>.

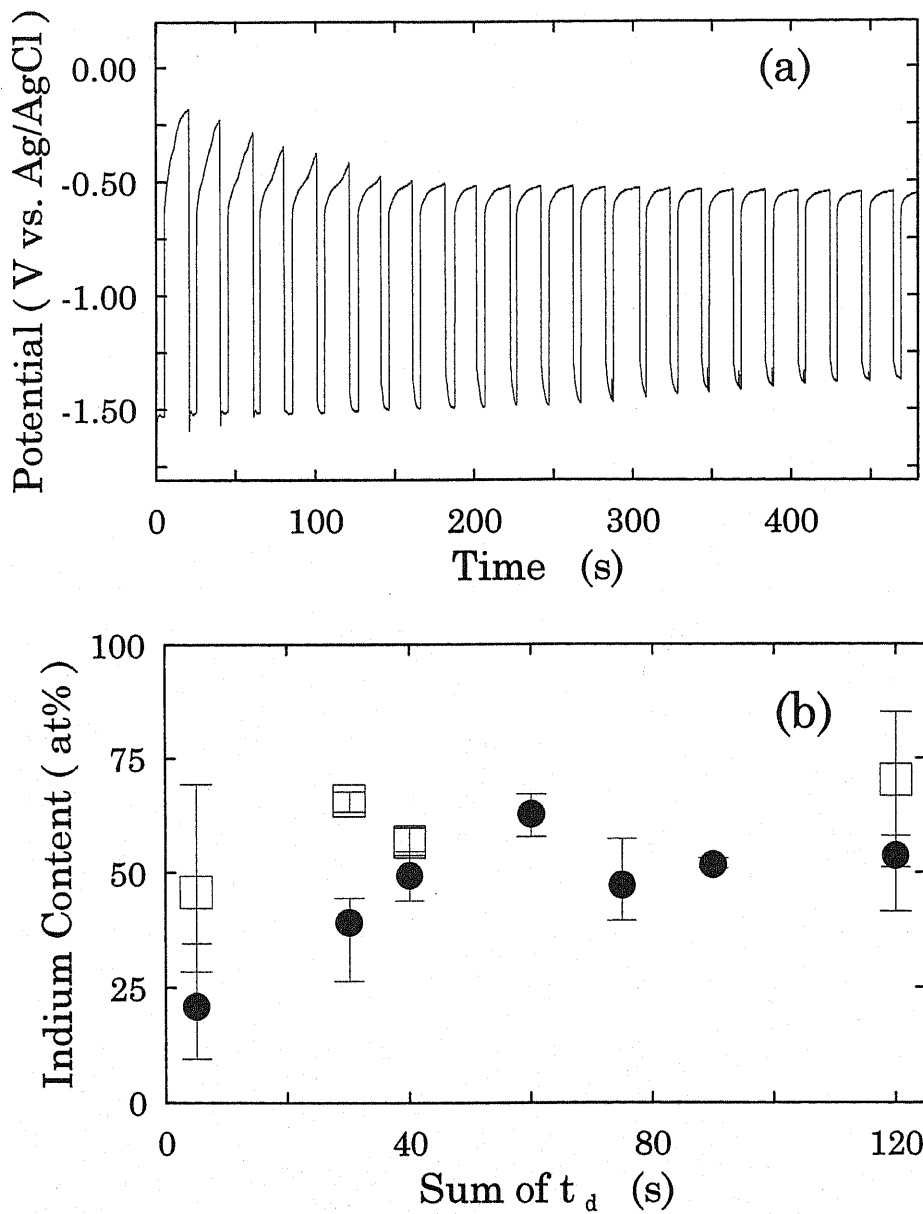


Fig.6.12 電着中の電位変化(a), 及びパルスの繰り返し回数と膜中インジウム濃度の関係(b).

パルスデュレーション5秒, インターバル15秒

電着液組成  $\text{SeO}_2$ : 0.0125,  $\text{InCl}_3$ : 0.025 mol/l, pH 1.7

電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$

□は同じ組成の電着液, 同じ電流密度を用い, 定電流電着した膜の測定結果を示す.

しているだけでなくインジウム濃度も高く、この粒子が増加することにより膜のインジウム濃度が増加したものと考えられる。また、パルスの繰り返し回数が 6 回以上になるとインジウム濃度は約 55 at%でほぼ一定になる。一方、二次電子像及び反射電子像を見ると、パルスの繰り返し回数が 6 回よりも多くなっても、パルスの繰り返し回数が多くなるに連れて白い部分の面積比が大きくなっている。これは、黒く見える部分は白く見える部分に比べ膜厚が薄くこの部分からの X 線発生量が少ないため、膜全体の組成は白い部分の組成の影響が強く反映されるためと考えられ、したがって、白い部分のインジウム濃度は約 55 at%と考えられる。また、パルスの繰り返し回数が 18 回の膜表面には白く見える樹枝状の物質 J が付着している。この物質 J を高倍率で観察したところ、この物質は小さな球状の物質が連なったものであった。また、EDS 測定の結果、この部分はセレンからなっていることが判った。したがって、この物質 J は表面に析出した赤色セレンと考えられる。

これらの結果より、パルス法を用い In-Se を電着する場合には、パルスインターバル中に溶け残ったインジウム濃度の高い粒子が周りに比べ速く成長するため、この部分が大きく成長し定電流法で電着した膜に比べ膜が粗くなることがわかった。したがって、平坦な膜を得るためには、小さな粒子が多く発生し、大きな粒子が成長しないような条件で電着すると良いと考えられる。

## 6.6 定電流パルス法への応用

ここまでの考察をもとに、膜成長初期の核発生を増やすために、電流密度を高くして In-Se 膜の電着を試みた。また、パルスの繰り返し回数は電流密度を増加させる分減少させて 15 回とした。パルスデュレーション中の電流密度を変化させ電着した In-Se 膜のパルスインターバルと膜のインジウム濃度の関係を Fig.6.13 に示す。パルスデュレーションは 5 秒、パルスデュレーション時の電流密度は(a)20 mA/cm<sup>2</sup>, (b)25 mA/cm<sup>2</sup> 及び(c)30 mA/cm<sup>2</sup>である。電着液の組成は SeO<sub>2</sub> が 0.0125 mol/l, InCl<sub>3</sub> が 0.025 mol/l, pH が 1.7 とした。なお、パルスの繰り返し回数は 15 回とした。熱処理は静アルゴンガス雰囲気中、400°C で 30 分間おこなった。図中●は as-grown 膜の、○は熱処理膜の平均インジウム濃度を、エラーバーは測定個所による組成のばらつきを示している。

図より、電流密度には関係なくパルスインターバル 10 秒まではパルスインターバルが長くなるにしたがって膜中のインジウム濃度が低くなり、パルスインターバルが 15 秒以上で組成は殆ど変化しないことがわかる。これは、Fig.6.10 で述べたように、パルスインターバルのインジウム

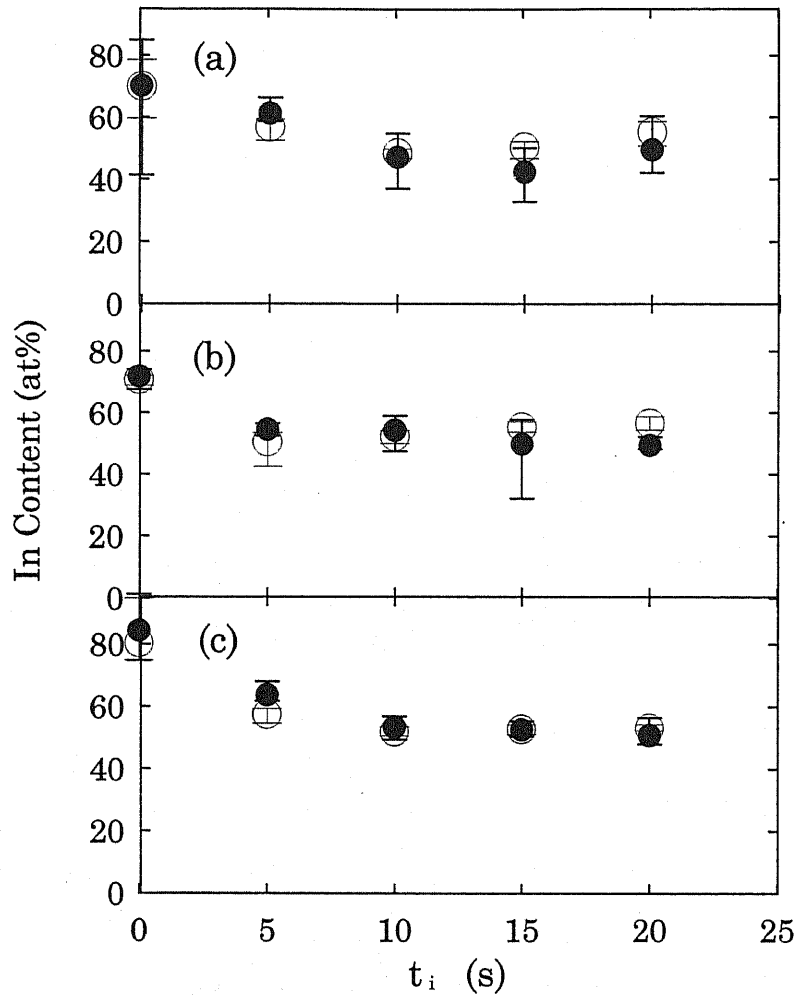


Fig.6.13 電流密度を変化させた場合のパルスインターバルとIn-Se電着膜のインジウム濃度の関係

電流密度(a) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 25 mA/cm<sup>2</sup>, (c)30 mA/cm<sup>2</sup>.

パルスデュレーション5秒, 電着液中のSeO<sub>2</sub>濃度は0.0125 mol/l, InCl<sub>3</sub> は0.025mol/l, pH は1.7. パルスデュレーションの総和75秒 ●はas-grown膜, ○は熱処理膜の分析結果を示す.

熱処理は静アルゴンガス中, 400°Cで30分間おこなった

の溶解は約 15 秒でほぼ完了するためと考えられる。また、この傾向はパルスの繰り返し回数が 24 回の場合とほぼ同じであり、パルスを繰り返した後もパルスインターバルのインジウムの溶解は約 15 秒で終了することを示している。また、パルスデュレーション時の電流密度を増加させると、パルスインターバルが 10 秒未満ではインジウム濃度が増加するが、10 秒以上になると殆ど変化しなくなる。これは、インジウム濃度が高いほどパルスインターバルのインジウムの溶解速度が速く、約 10 秒後にはインジウム濃度が変わらなくなるためと考えられる。

Fig.6.14 にパルスデュレーション時の電流密度が  $20 \text{ mA/cm}^2$  の場合のパルスインターバルが異なる電着膜表面の SEM 写真を示す。なお、パルスの繰り返し回数は 15 回、パルスインターバルは(a)5, (b)10, (c)15 及び(d)20 秒である。なお、これらの試料は Fig.6.13(a)で組成を示した試料と同じ物である。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。

図より、パルスインターバルが 5 秒の膜(Fig.6.14(a))は、 $0.5 \mu\text{m}$  以下の微粒子からなる領域と、その上に成長した二次元方向に広がった不定形粒子及び白く写った不定形の物質からなることがわかる。この構造は、定電流法で電着した膜(Fig.5.8(a))に近く、パルスインターバルが 5 秒ではパルスの効果が余り現れないと考えられる。Fig.6.14(b)より、パルスインターバルが 10 秒になるとパルスインターバルが 5 秒の膜に比べ不定形の粒子が電極全体に広がり、粒子間の隙間が狭くなることがわかる。しかしながら、パルスインターバルが 15 秒(Fig.6.14(c))、20 秒(Fig.6.14(d))になると、パルスの繰り返し回数が 24 回の場合と同じように、約  $1\sim 5 \mu\text{m}$  の粒子からなる膜が成長する。また、約  $1 \mu\text{m}$  以下の小さな粒子はパルスインターバルが 15 秒の膜に比べ 20 秒の膜の方が少ないが、これは先に述べたようにパルスインターバル中にはインジウムが電着液に溶解するので、パルスインターバルが長いほど粒成長の核になるインジウム濃度の高い粒子が減少し、大きな粒子が成長するためである。また、パルスインターバルが長いほど白く見える物質 K が増加しているが、この物質は EDS 測定の結果から赤色セレンと考えられ、この赤色セレンの増加はパルスインターバル中により多くのインジウムが溶解すると、インジウムが溶解するときに発生した電子によって還元されるセレンの量が増加するためと考えられる。

Fig.6.15 及び Fig.6.16 にパルスデュレーション時の電流密度がそれぞれ 25 及び  $30 \text{ mA/cm}^2$  の場合のパルスインターバルが異なる電着膜表面の SEM 写真を示す。パルスインターバルは(a)5, (b)10, (c)15, (d)20 秒である。なお、これらの試料は Fig.6.13(b), 6.13(c)に組成を示した試料と同じ物である。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。

Fig.6.15 より、パルスインターバルが 10 秒、電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$  の膜は、 $20 \text{ mA/cm}^2$  で電着した場合に比べ粒子 B 間の隙間が狭く、膜全体が平坦に成長していることがわかる。第 5 章

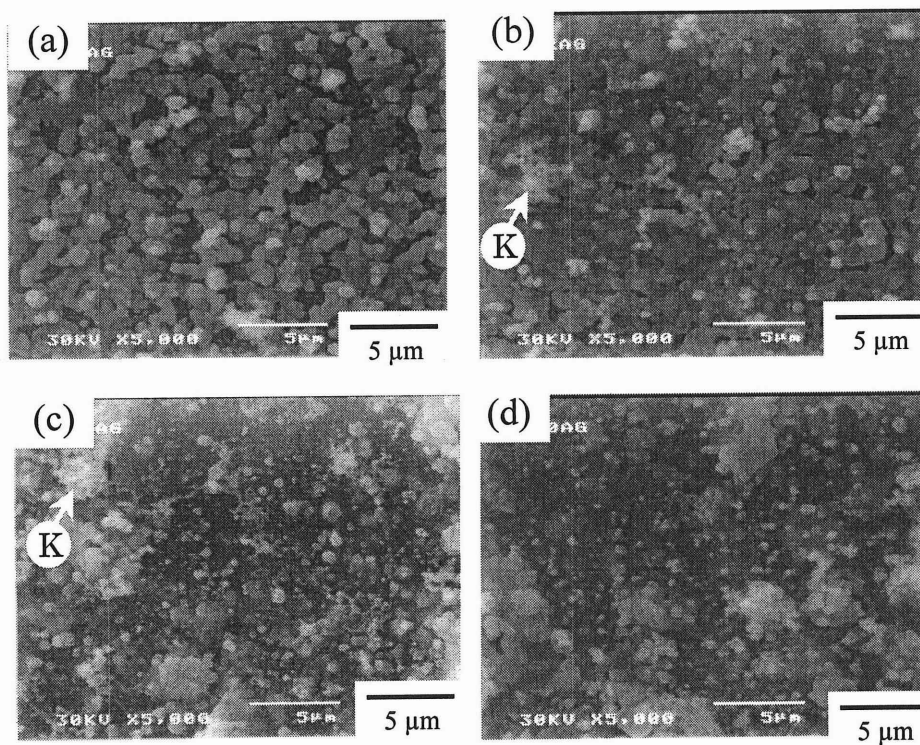


Fig.6.14 電流密度が $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合の電着膜表面のSEM写真  
 パルスインターバル (a) 5, (b) 10, (c) 15 or (d) 20秒.  
 パルスデュレーション 5秒, 繰り返し回数15回,  
 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度 $0.0125\text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  は $0.025\text{mol/l}$ , pH 1.7.

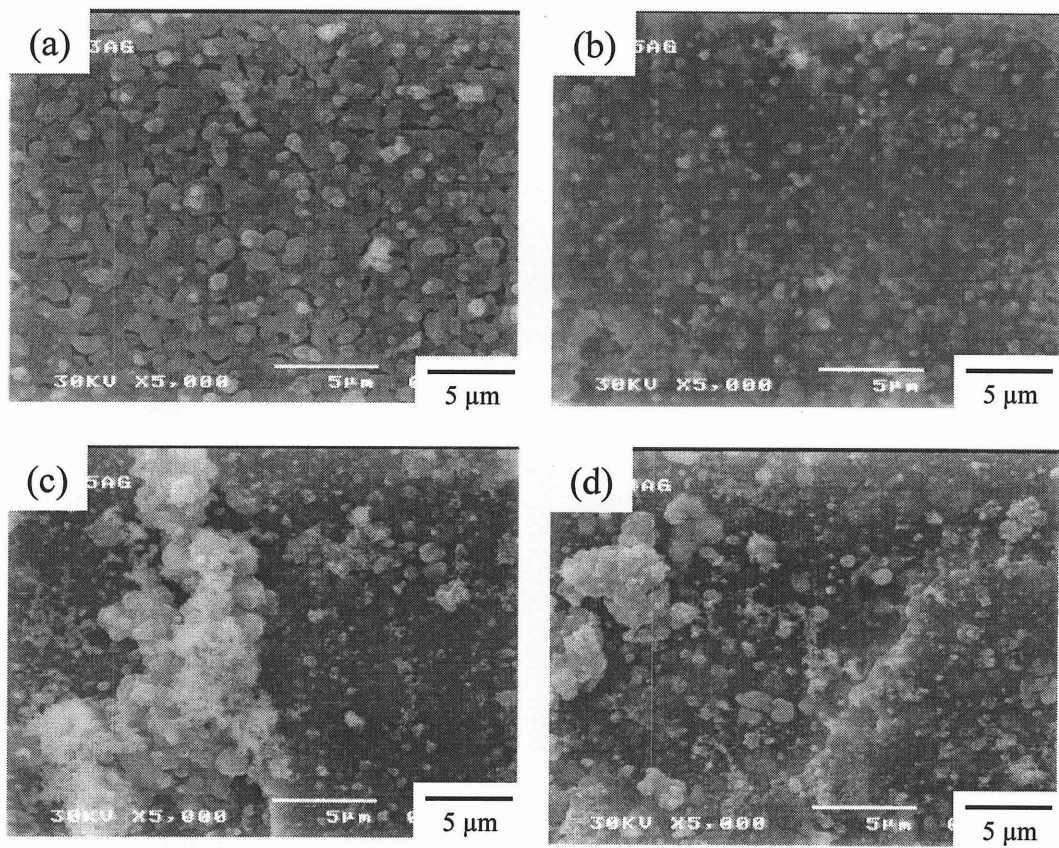


Fig.6.15 電流密度が $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合の電着膜表面のSEM写真  
 パルスインターバル (a) 5, (b) 10, (c) 15 or (d) 20秒.  
 パルスデュレーション 5秒, 繰り返し回数15回,  
 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度 $0.0125\text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  は $0.025\text{mol/l}$ , pH 1.7.

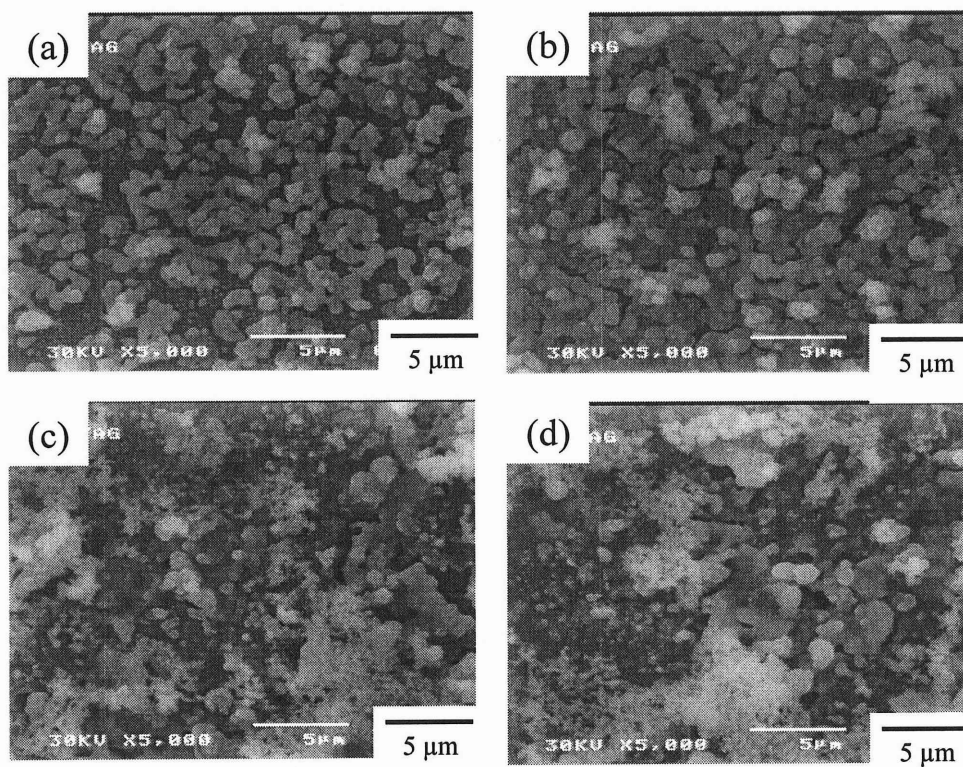


Fig.6.16 電流密度が $30\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合の電着膜表面のSEM写真  
 パルスインターバル (a) 5, (b) 10, (c) 15 or (d) 20秒.  
 パルスデュレーション 5秒, 繰り返し回数15回,  
 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度 $0.0125\text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  は $0.025\text{mol/l}$ , pH 1.7.



までにおいて電着した In-Se 膜は肉眼ではすべての試料表面が艶消しに見えたのに対し、Fig.6.15(b)に示した膜表面は非常に滑らかで光沢をもっていた。したがって、これまで得られている膜に比して表面形態がかなり改善されたと考えられる。これは、電流密度が高くなることにより、電着初期にチタン表面がセレンによりパッシベーションされる前に多くの成長核が発生したためと考えられる。しかしながらパルスインターバルが 15 秒より長くなると、20 mA/cm<sup>2</sup>の場合に比べ膜が粗くなるのがわかる。これは、パルスインターバルが長くなると、パルスインターバルに溶け残る粒子が少なくなり、溶け残った粒子は電流密度が大きくなった分パルスデュレーションに大きく成長するためと考えられる。また、Fig.6.16より電流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>では、電流密度 20 mA/cm<sup>2</sup>の場合に比べ膜が粗くなっていることが判る。これは、30 mA/cm<sup>2</sup>では電流密度が高すぎる、即ちパルスデュレーションの膜の成長速度が速すぎるためと考えられる。

Fig.6.17 に熱処理後の膜表面の SEM 写真を示す。パルスデュレーションは 5 秒、パルスインターバルは 10 秒である。パルスデュレーション中の電流密度は(a) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 25 mA/cm<sup>2</sup>, (c) 30 mA/cm<sup>2</sup>であり、それぞれ Fig.6.14(b), Fig.6.15(b), Fig.6.16(b)に示した膜を熱処理したものである。熱処理は 400°Cで 30 分間、アルゴンガス雰囲気中で行った。また、比較のために、Fig.6.17(d)にホットウオール蒸着法で作製した c 軸配向 InSe 膜表面の SEM 写真を示す。SEM 観察は加速電圧 30 kV でおこなった。

図より、電流密度 20 mA/cm<sup>2</sup>及び 30 mA/cm<sup>2</sup>の場合、熱処理後の膜の表面形態は、熱処理前の膜にくらべ粒子が大きくなり、平坦になっていることがわかる。これは、高温での熱処理により粒成長が起こったためと考えられる。しかしながら、黒く見える粒子間の隙間は熱処理前に比べ減少しているが、まだ残っている。一方、25mA/cm<sup>2</sup>で電着した膜(Fig.6.17(b))は、幅が約 1 μm 程度の凹凸が認められ、熱処理前に比べ凹凸が少し大きくなってはいるものの、粒子間の隙間は殆ど認められない。電着膜を太陽電池に使用する場合には、膜の上下を挟み込むように電極を作製しなくてはならないが、膜の中に特に薄い部分があると、その部分で上下の電極がショートするおそれがあるため、20 mA/cm<sup>2</sup>及び 30 mA/cm<sup>2</sup>の膜よりも 25mA/cm<sup>2</sup>で電着した膜の方が太陽電池には適していると考えられる。ホットウオール法で InSe 膜を蒸着すると(Fig.6.17(d))、膜は Fig.6.17(b)のような大きな凹凸はないものの、細かな粒子からなり、小さな隙間が非常に多い構造であった。したがって、定電流パルス法で電着した InSe 膜はホットウオール法で蒸着した InSe 膜に比べ、大きな凹凸はあるが小さなスケールではむしろ平坦であることが判る。

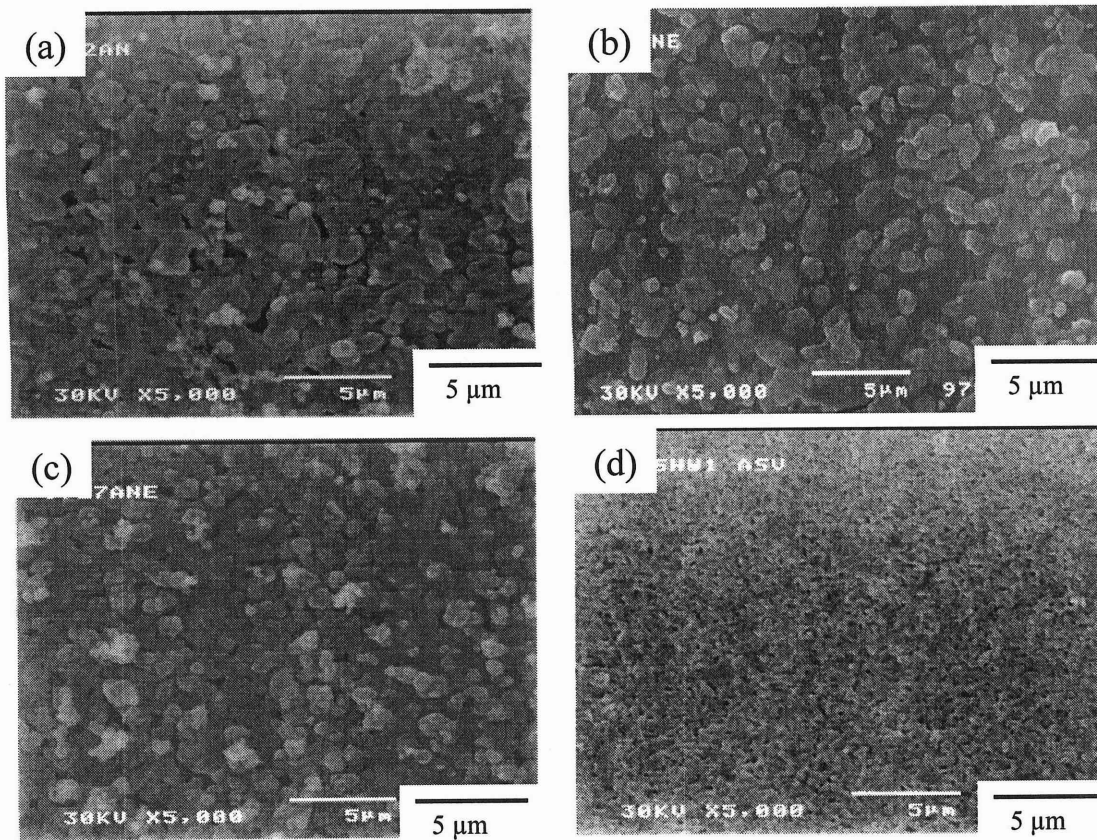


Fig.6.17 電流密度(a) 20, (b) 25, (c) 30 mA/ cm<sup>2</sup>の場合の熱処理膜表面のSEM写真, 及び(d) ホットウォール法で蒸着したInSe膜表面のSEM写真  
 (パルスデュレーション 5秒, パルスインターバル 10秒, 繰り返し15回 熱処理は静アルゴンガス中, 400°Cで30分間おこなった)

熱処理を行うことにより膜と基板の密着性が向上したので、Fig.5.12と同様に膜厚と表面粗さを測定した。Fig.6.18にパルスデュレーション時の電流密度が  $25 \text{ mA/cm}^2$  の場合の、熱処理後の膜の(a)表面粗さ( $R_a$ )、(b)膜厚( $d$ )、(c) $R_a$ を示す。パルスデュレーションは5秒、パルスの繰り返し回数は15回である。熱処理はアルゴンガス雰囲気中、 $400^\circ\text{C}$ で30分間おこなった。測定法及び図中の記号の意味はFig.5.12と同じである。図より、パルスインターバルが10秒までは、 $R_a$ は非常に小さい。例えば、パルスインターバルが10秒の膜の $d$ は  $0.62 \mu\text{m}$ 、 $R_a$ は  $0.005 \mu\text{m}$  である。パルスインターバルが15秒になると急激に  $R_a$ が大きくなり  $d$ も大きくなるのがわかる。また、パルスの繰り返し回数が24回から15回に減少していても、電着時の電流密度が  $20\text{mA/cm}^2$  から  $25\text{mA/cm}^2$  へ1.25倍になっているので、堆積物の量はFig.5.12で測定した試料に比して膜厚にして0.78倍まで減少しているだけと考えられる。しかしながら、パルスインターバル10秒の膜は  $d$ も  $R_a$ も非常に小さく、Fig.5.12に示した同じパルスインターバルの膜に比べ  $d$ は約0.53倍、 $R_a$ は約0.05倍まで小さくなっている。 $R_a$ がこれだけ小さくなると、計算の結果、粒子の隙間の平坦部に触針の先端が到達することが出来ると考えられ、 $d$ も  $R_a$ も実際に近い値であると考えられる。したがって、Fig.6.12(c)の膜はパルスを24回繰り返し電着した膜に比して非常に平坦であると考えられる。

Fig.6.19はFig.6.17(b)に示した試料のXRDパターンであり、基板のチタンのピーク以外にはInSeのピークしか認められない。また、Fig.6.17(a)、6.17(c)の膜のXRDパターンもFig.6.19とほぼ同じであった。したがって、これら膜は平坦だけでなく目的とするc軸配向したInSeの結晶構造を持っていることが判る。

これらの結果より、電着初期過程を観察し、電着条件を見直すことにより、定電流法や定電位法を用いた場合に比して膜の表面形態を大きく改善できることが判った。例えば、定電流パルス法を用い、パルスデュレーション時の電流密度が  $25\text{mA/cm}^2$ 、パルスデュレーション5秒、パルスインターバル10秒のパルスを使用すると、化合物半導体の電着膜としては非常に平坦で、真空蒸着法で作製したIn-Se膜に比べても大きな凹凸はあるが滑らかな表面を持っていた。

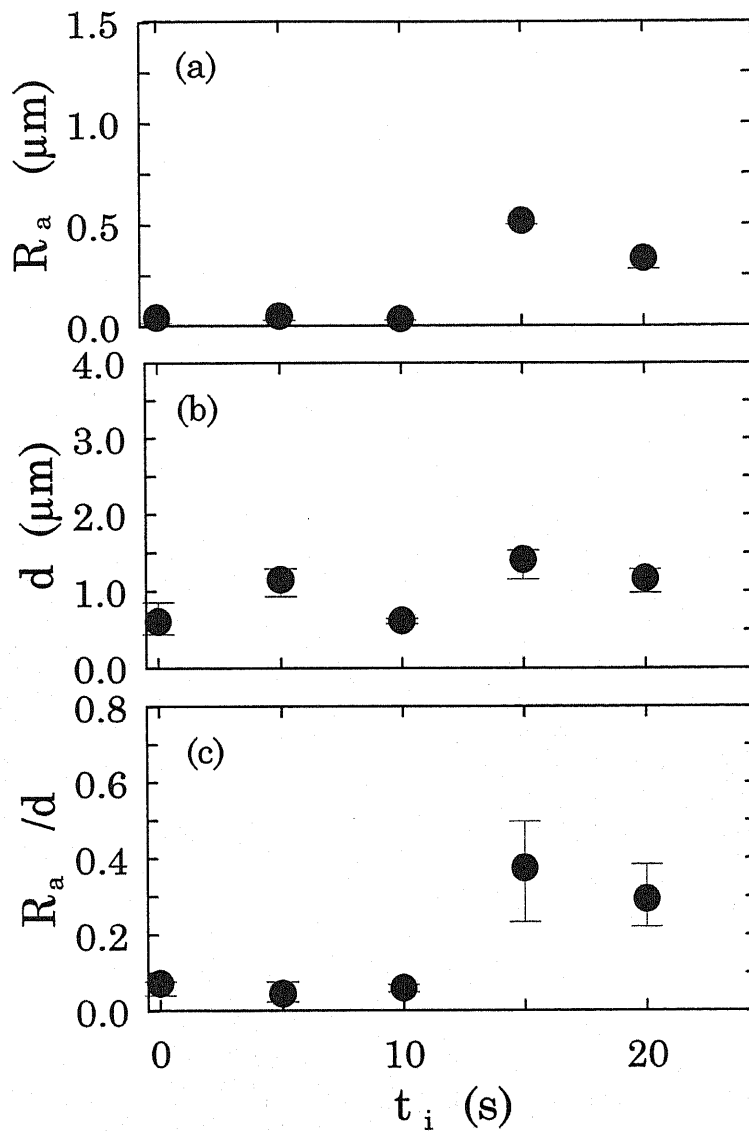


Fig.6.18 電流密度が $25\text{mA}/\text{cm}^2$ , パルスの繰り返し回数が15回の場合のパルスインターバル( $t_i$ )と(a)  $R_a$ , (b)  $d$ ,  $R_a/d$ の関係. (パルスデュレーションは5秒)  
パルスデュレーションの総和は75秒

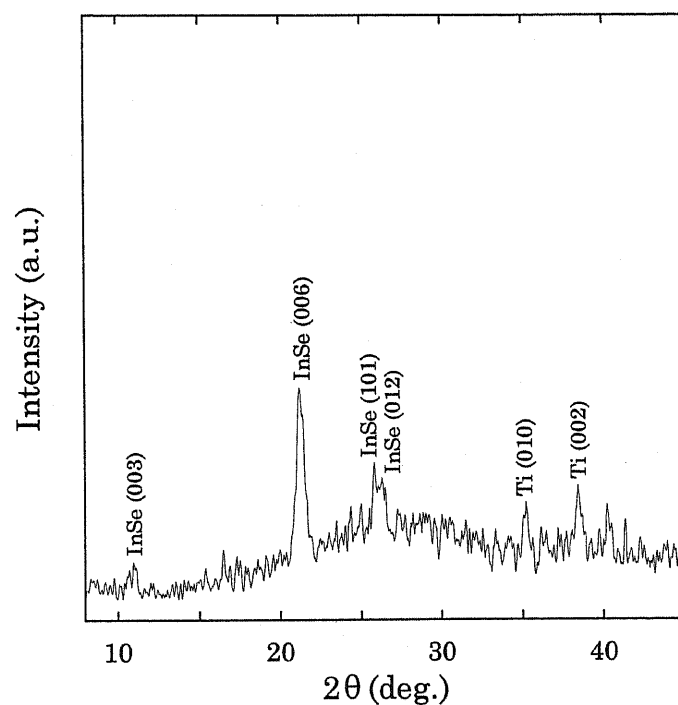


Fig.6.19 パルス法で電着した膜の熱処理後のXRDパターン  
 電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$ , パルスデュレーション5秒, インターバル10秒  
 電着液中の $\text{SeO}_2$ 濃度は $0.0125 \text{ mol/l}$ ,  $\text{InCl}_3$  は $0.025 \text{ mol/l}$ , pH は1.7.  
 熱処理は静アルゴンガス中,  $400^\circ\text{C}$ で30分間おこなった  
 (Fig.6.18 (b)と同一試料)

## 6.7 結論

電着膜の表面形態を向上させるために、電着初期における In-Se 膜の成長の様子を FE-SEM により観察した。その結果、チタン電極上に In-Se を電着する場合には、電着初期にチタン粒子表面にセレンのパッシベーション膜が成長し、インジウムはパッシベーションの不完全なチタンの粒界部に析出すること、及び電着初期に発生したインジウム濃度の高い粒子を核にして粒成長がおこることが判った。また、パルスデュレーション中には膜表面のインジウムが溶解することが判った。

これらの結果より、小さな粒子が電極全体に成長するような条件で電着をおこなえば平坦な膜が得られる可能性があり、この要求を満たす一つ的手段として、高電流密度でインターバルとデュレーションが短いパルスの使用が考えられる。実際にそのような条件、即ちパルスデュレーションが 5 秒、パルスインターバルが 10 秒、パルスデュレーション時の電流密度が  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  のパルスを 15 回繰り返して電着した In-Se 膜を熱処理することにより、太陽電池の光電変換部に使用できると考えられるほど平坦で c 軸配向した InSe 膜を得ることができた。

## 参考文献

1. Sylvie Massaccesi, Sylvie Sanchez and Jacque Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2540.
2. 電気化学便覧(新版), 電気化学協会編, 丸善, 1964.
3. 新しい電気化学, 電気化学協会編, 培風館, 1984.
4. 定量分析の化学, 田中元治, 中川元吉, 朝倉書店, 1987.
5. 現代電気化学, 田村英雄, 松田好晴, 培風館, 1977.
6. 新版電気化学概論, 高橋武彦, 槇書店, 1986.
7. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994)1509.
8. Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995)3021.

## 第7章 結言

c 軸配向性 InSe 薄膜を電着法及び熱処理により作製し、電着条件及び熱処理条件と得られた膜の特性について評価した。また、表面形態改善のために電着初期の膜の成長の様子を詳細に検討した。

本研究で明らかにされた結果は、以下のとおりである。

- ① In-Se 電着膜は電着条件に関係なくアモルファスのセレンとインジウムの微結晶からなることが判った。また、インジウム濃度が約 48~58 at%の電着膜を 400°Cで 30 分間静アルゴンガス中において熱処理することにより、目的とする c 軸配向性 InSe 膜が得られることが判った。
- ② 定電流電着法では電着中に電位が変化するため、実験をおこなった範囲では均質かつインジウム濃度が約 50%の膜は得られなかった。定電位法では  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125mol/l, pH が 1.3~1.7 の電着液を用い、-1.20~-1.30 V vs. Ag/AgCl で 10 分間電着することにより容易に c 軸配向 InSe 膜を得るために必要な組成であるインジウム濃度が約 48~58 at%の膜を得ることができた。また、定電流パルス法でも、適切なパルス波形で電着することにより、比較的容易にインジウム濃度が約 50%の膜が得られた。
- ③ 膜の表面形態は、電流密度、電位、電着時間、パルス波形、電着液の濃度及び pH によって変化した。定電流法で In-Se 膜を電着した場合には、20mA/cm<sup>2</sup> で最も一様な膜が得られたが、その膜は粒状であった。定電位法で In-Se 膜を電着した場合には、pH 1.7,  $\text{InCl}_3$  濃度が 0.025mol/l,  $\text{SeO}_2$  濃度が 0.0125mol/l, 電着電位-1.20V vs. Ag/AgCl のとき、最も一様かつ平坦な膜が得られたが、定電位法では電着が進むとともに電流密度が増加するために、実験を行った範囲では表面形態の優れた膜しか得られなかった。定電流、定電位の両者の性質を併せ持つ定電流パルス法で In-Se 膜を電着した場合、膜の表面形態はパルス波形に大きく依存することがわかった。また、パルスの効果はパルスインターバル中にパルスデュレーション時に成長したインジウム濃度の高い粒子の溶解に起因することが判った。ただし、第 5 章で述べた実験条件では、定電流法及び定電位法で電着した膜に比べ粗い膜しか得られなかった。



④ 電着初期の成長過程を FE-SEM を用い観察し、詳細に検討した。その結果、成長初期においてチタン電極表面がセレンによりパッシベートされパッシベートの不完全なチタンの粒界からインジウムが析出すること、及び電着初期にインジウムが凝集し粒成長の核になる粒子が発生するため、粗い膜が成長することが判った。また、パルスインターバルには粒成長の核になるインジウム濃度の高い粒子が電着液に溶解すること、パルスを繰り返すとパルスインターバルに溶け残ったインジウム濃度の高い粒子を核にして粗い膜が成長することが判った。したがって、小さなインジウム粒子が電極全体に成長するような条件で電着をおこなえば平坦な膜が得られる可能性があり、この要求を満たす一つ的手段として、高電流密度でパルスインターバルとデュレーションが短いパルスの使用が考えられる。実際にそのような条件、即ちパルスデュレーションが 5 秒、パルスインターバルが 10 秒、パルスデュレーション時の電流密度が  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  のパルスを 15 回繰り返し電着した In-Se 膜を熱処理することにより、太陽電池の光電変換部に使用できると考えられるほど平坦で c 軸配向した InSe 膜を得ることができた。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、静岡大学電子工学研究所伊ヶ崎泰宏助教授には、終始多大なる御指導と御鞭撻を賜りましたことを、深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、懇切に検討していただき、御意見と御助言を下さいました静岡大学工学部物質工学科金子正治教授、静岡大学電子工学研究所熊川征司教授、福田安生教授、村上健司助教授に深く感謝いたします。

常日頃御指導と御助言、御激励を頂きました静岡大学電子工学研究所眞田則明助手、鈴木佳子技官に深く感謝いたします。

SIMS 測定にあたり、ご協力いただきました静岡大学電子工学研究所早川泰弘助教授に深く感謝いたします。

電気炉の作製にご協力いただきました静岡大学電子工学研究所ガラス細工室の皆様にご深く感謝いたします。

静岡大学電子科学研究科、電子工学研究所の教職員の方々に大変お世話になりました。心から感謝いたします。

本研究に当たり、静岡大学電子工学研究所超伝導材料研究室の皆様、静岡大学工学部物質工学科金子研究室の董敦灼博士、その他大勢の方々に大変お世話になり、また励まして頂きました。心から感謝いたします。

最後に、いつも温かく見守って頂きました両親ならびに家族に深く感謝いたします。

## 研究業績一覧

### (A) 論文(学位論文を構成する論文)

- [1] The preparation of highly oriented InSe films by electrodeposition.  
Yasuhiro Igasaki and Takeshi Fujiwara  
Journal of Crystal Growth, vol. 158 (1996) 268  
第 3 章, 第 4 章, 第 5 章
- [2] Effects of the preparation conditions on indium content in as-grown In-Se films by electrodeposition.  
Takeshi Fujiwara and Yasuhiro Igasaki  
Proceedings of International symposium on surface and thin films of electronic materials.  
(1995) 109  
第 4 章, 第 5 章
- [3] In-Se 電着膜の成長－基板としての電極材料の影響  
藤原 武, 伊ヶ崎 泰宏  
静岡大学電子科学研究科研究報告第 18 号 (1997) 109  
第 3 章, 第 4 章, 第 5 章
- [4] The effects of pulsing the current in galvanostatic technique on the composition and surface morphology of In-Se films.  
Takeshi Fujiwara and Yasuhiro Igasaki  
Journal of Crystal Growth, vol. 178 (1997) 321  
第 3 章, 第 4 章, 第 5 章
- [5] In-Se 熱処理過程のX線回折分光法,アノーディックストリッピングボルタンメトリーによる評価  
藤原 武, 原田 正洋, 伊ヶ崎 泰宏  
真空第 40 巻第 3 号 (1997) 288  
第 3 章

(B) その他の論文

[1] 電着初期におけるセレンパッシベーション膜上のIn-Se粒成長

藤原 武, 伊ヶ崎 泰宏, 村上 健司

静岡大学電子工学研究所研究所報告第 32 号

第 6 章

[2] Preparation of CuInSe<sub>2</sub> films by hot-wall evaporation technique.

Yasuhiro Igasaki, Mituaki Maeda, Masahido Harada and Takeshi Fujiwara

Journal of Crystal Growth, vol. 167 (1996) 769

(C) 口頭発表

[1] 電着法による InSe 薄膜の作製(III)

藤原武, 伊ヶ崎泰宏

日本化学会第 68 秋季年会, 1994 年 9 月, 予稿集 p 529

[2] 電着法による InSe 薄膜の作製(IV)

日本化学会第 69 春季年会, 1995 年 3 月, 予稿集 p 197

藤原武, 伊ヶ崎泰宏

[3] 電着法による InSe のc軸配向膜の作製と評価

日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 1995 年 7 月, 要旨集 p. 41

藤原武, 伊ヶ崎泰宏

[4] Effects of the preparation conditions on Indium content in as-grown

In-Se films by electrodeposition.

International symposium on surface and thin films of electronic materials. Aug. 1995,

Program and abstracts T 28.

Takeshi Fujiwara and Yasuhiro Igasaki

[5] 電着法による InSe 薄膜の作製(V)

日本化学会第 70 春季年会, 1996 年 3 月, 予稿集 p. 4

藤原武, 伊ヶ崎泰宏

[6] In-Se 熱処理過程の XRD, ASV による評価

第 37 回真空に関する連合講演会, 1996 年 11 月, プロシーディングス p. 173

藤原武, 伊ヶ崎泰宏

[7] In-Se 電着膜の表面形態に及ぼすパルス波形の影響—SEM および表面粗さ計による観察

日本化学会第 72 春季年会, 1997 年 3 月, 予稿集 p. 166

藤原武, 伊ヶ崎泰宏