

博士論文要旨

「金属錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による機能性酸化物薄膜形成」

化学応用学専攻

呉 向容

薄膜は 1 μm 以下の厚さで、電気的機能や光学的機能などの多様な性質を材料表面に付与できることから、特に安定な金属酸化物が広く研究されている。薄膜を形成するには多様な方法があり、気相法と液相法に大別できる。前者は 1) 原子、分子レベルに分解した原材料を、2) 基板まで輸送し、3) 基板表面に堆積する 3 過程からなり、煩雑なメンテナンスを欠かせない高価な真空装置を要する一方、不純物や膜厚の制御、材料選択の自由度に優れており、半導体分野を中心に利用されている。一方、液相法は真空装置が不要で、より安価な製造装置によって、大面積基板や複雑な形状の表面に均一薄膜を形成可能である。

本論文で着目した液相法の一つである分子プレカーサー法は、安定な金属錯体のアルキルアンモニウム塩を含むプレカーサー溶液を用いる。その溶液を基板に塗布したのち乾燥させて、金属錯体を含有する非晶質のプレカーサー膜を形成する。そのプレカーサー膜を、空気または不活性ガス中で熱処理して結晶化した薄膜を形成する。分子プレカーサー法は、他の液相法と異なり、熱処理前のプレカーサー膜を基板から水洗除去できる点や塗布溶液の安定性などが大きな特徴である。

Blair らは、基板上に塗布した白金(II)アジ化メチル錯体を含む膜に紫外線を照射して、シリコン基板上への白金膜形成を 1994 年に報告した。この光化学反応による薄膜形成は、化学結合を切断できる高エネルギーな光の照射による有機物分解メカニズムによっている。この方法では、錯体膜への部分的な光照射で場所選択的に光化学反応させることができ、光で細線を描くりソグラフィーと同じように、パターンニング膜形成が容易である。また、光照射は低温でも可能なことから、耐熱性に乏しい基材上にも成膜できる。近年、液相法による塗布膜への紫外光照射で Pt 膜が形成され、また TiO_2 、 PbTiO_2 、 Cu_2O 、 GeO_2 、 LaMnO_3 、 AZrO_{3-x} ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$)、ITO、ZTO、 In_2O_3 、IZO、IGZO や Bi_2O_3 の金属酸化物膜が形成されているものの、酸化物膜の結晶化には熱処理が用いられてきた。

本論文では、254 nm に最大波長をもつ殺菌ランプを使用し、分子プレカーサー膜への光照射による金属酸化物薄膜形成を試みた。結果的に、銅(II)およびチタン(IV)錯体を含有する適切なプレカーサー溶液の調製と、その塗布・乾燥したプレカーサー膜の形成、および紫外光照射による変化過程を調べ、前者においてはパターンニングについても検討した。

本論文は、全六章からなる。第一章には、本研究の背景を記載した。第二章は、銅(II)錯体含有プ

レカーサー膜への紫外光照射による Cu_2O 多結晶膜の室温下での形成とパターンニングについて、また Cu_2O 多結晶膜の熱処理によって p 型半導体が得られることを実証して記載した。第三章は、熱処理を伴う典型的な分子プレカーサー法を用いて形成した Cu_2O 薄膜の p 型 TFT への応用可能性を探索して記載した。第四章は、石英ガラス基板上的チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による親水性の非晶質薄膜形成について、また形成薄膜への紫外光照射で超親水性を誘起できることについて記載した。第五章は、第四章と同じプレカーサー膜をポリカーボネート基板上に形成し、紫外光照射による超親水性非晶質薄膜の形成について記載した。第六章は、室温下での紫外光照射による金属酸化物薄膜の形成を総括し、今後の展開を記載した。

第二章 銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による Cu_2O 多結晶薄膜形成とパターン化

先に本研究室では、有機多座配位子の銅(II)錯体を含むプレカーサー溶液を石英ガラス基板上に塗布、乾燥して得たプレカーサー膜を一定流量の Ar を通じた管状炉内で熱処理し、 p 型 Cu_2O 薄膜の形成を報告した。本研究では、銅(II)のプロピルアミンとエチレンジアミンの混合配位子錯体を含む新たなプレカーサー膜への紫外光照射によって、 Cu_2O 多結晶薄膜形成を達成した。さらに、照射時にプレカーサー膜の一部は、紫外光が遮蔽されるようにしてパターン形成を試みた。その結果、遮光部分を水洗によって除去して、 Cu_2O 薄膜のパターン形成に成功した。これは、プレカーサー膜中の安定な錯体は、ゾル-ゲル法の原理である含金属イオン成分の加水分解せずに存在し、かつ水溶性を保っていることを利用したもので、パターンニングに水洗を用いた初めての例である。紫外光照射で形成した膜をさらに熱処理して得た Cu_2O 薄膜の電気抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度は、それぞれ $1.4(2) \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, $8(3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $0.9(3) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。

第三章 分子プレカーサー法による p 型 Cu_2O 薄膜の形成と薄膜トランジスタへの応用可能性

現在の液晶パネルの多くが使用している駆動素子は、半導体層にアモルファスシリコン (a-Si) を用いた薄膜トランジスタ (TFT) である。a-Si TFT はスイッチング特性に優れており、携帯電話などの小型ディスプレイから 30 型を超える大型液晶テレビまで幅広く応用されている。また、半導体層を a-Si から InGaZnO_4 (IGZO) にすると、電子の移動度が約 20~50 倍高くなることが 2004 年に発見され、酸化物半導体による TFT が活発に研究されている。そのほとんどは、電子帯が主に酸素の 2p 軌道からなる n 型酸化物半導体を用いた TFT である。その理由は、 p 型酸化物半導体の形成が難しいため、結果として金属酸化物を用いて CPU やメモリーに用いられる CMOS 回路 (n 型と p 型の両酸化物 TFT 半導

体層を相補的に配置した回路)を作成することも一般に困難である。CMOS 回路は、省電力で駆動する電子回路として重要なものの、その駆動には $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果移動度が必要であり、それ以上のホール移動度をもつ *p* 型酸化物薄膜が必須である。本章では、シリコン基板上に銅(II)錯体を含むプレカーサー膜を塗布、熱処理して *p* 型 Cu_2O -TFT の作成を試み、On-Off 比が 26.5 の TFT を得た結果を示した。また、デバイスの I-V 曲線が *p* 型 TFT の特性を示したので、現状をまとめて記載した。

第四章 チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による非晶質薄膜形成と超親水性

酸化チタンの光触媒反応と表面親水化が報告され、セルフクリーニングや防曇の機能について研究されている。本研究室でも、分子プレカーサー法を用いてチタン(IV)錯体を含むプレカーサー膜を熱処理し、高い光応答性をもつ酸化チタン薄膜の形成を先に報告した。

第二章で、銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による Cu_2O 多結晶薄膜形成を達成した。本章では、石英ガラス基板上に塗布したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜に 2~16 時間まで紫外光を照射して薄膜形成を試みた。得られた非晶質の薄膜は、160~170 nm の膜厚で、可視光領域で 80%以上の透過率を示した。また、鉛筆試験(ひっかき法)によって、薄膜の基板への密着性が 6H に達していることを確かめた。XPS による分析結果は、Ti に結合している O と Ti の比が 1.53 であることを示した。IR スペクトル(ATR 法)の経時変化から、紫外光は side-on 配位のペルオキシ基やシュウ酸イオン、アルキル基を含むプレカーサー膜を室温下で段階的に分解し、プレカーサー膜は 4 時間の照射で配位子のほとんどを失ったことが分かった。

形成薄膜に成膜時と同じ紫外光を 10 分間照射すると、膜表面と水の接触角は 4° 以下の超親水性を示し、暗所放置によって低下する親水性が紫外光の再照射で回復する機能も確認して記載した。さらに、超親水性の起源について、表面形態の観点から考察した。

第五章 非晶質酸素欠損チタニア薄膜によるポリカーボネート板の表面修飾

ポリカーボネート(PC)板は、高い耐衝撃性と可視光透過性をもつ安価な材料として多用されている。また、紫外線領域の光を吸収することから、紫外線カット材料として使用した例もあり、屋外での利用が多い。しかし、PC 板は、太陽光や紫外線を含む光を長時間照射すると劣化して変色する。第四章では、ガラス基板上に形成したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射が、ガラスに良く密着し、かつ可視光域で透明な一方、275 nm より短波長の紫外光を効率的に吸収する超親水性非晶質薄膜を室温下で形成するために有効なことが分かった。本章では、PC 板上にチタン(IV)錯体含有プレカーサー溶

液を塗布、乾燥した膜に紫外線を室温下で照射し、非晶質薄膜の形成による表面修飾を試みた。その結果、PC板に非晶質薄膜を形成した表面は、水滴との接触角が5°以下の超親水性を紫外光で誘起できることが分かった。さらに、紫外光を三日間連続照射しても、非晶質薄膜を形成したポリカーボネートは明確には変色しなかった。一方で、PC板単独の参照試料が黄変したことから、形成した薄膜はPC板の紫外光に対する保護膜として有効なことが分かった。

第六章 まとめ

各種デバイスが使用している気相法による薄膜は、欠陥が少なく高性能である一方で、高価で形成に際するエネルギー消費量も一般に大きい。液相法は、低廉で単純な方法なものの、基板への密着性や機能性に問題があった。従来の分子プレカーサー法はこれらのいくつかの問題を解決し、また他の液相法に比べて比較的低温で膜形成を可能とするものの、結晶化に際して熱処理が必要だった。

本研究は、プレカーサー膜への紫外光照射による薄膜形成を試みた。先にプレカーサー溶液中に含まれる銅(II)錯体を設計し、このプレカーサー膜への紫外光照射でCu₂O多結晶薄膜を形成した。これまでに、光照射のみで結晶性の酸化物薄膜を形成した例は無かった。また、分子プレカーサー法の特徴を活かして、遮光部分のプレカーサー膜を水洗し、薄膜のパターン化を達成した。形成したCu₂O薄膜の熱処理によって、p型半導体として期待される機能性薄膜材料を得ることができた。また、チタン(IV)錯体を含むプレカーサー膜への室温下での紫外光照射により、光誘起超親水性非晶質薄膜を形成した。4時間の紫外光照射で得た170 nm厚の薄膜は、高い可視光透過率と低屈折率、また石英ガラス基板への高密着性をもち、光誘起超親水性を示した。

本論文は、2種類の金属イオン種について、いずれも薄膜プレカーサー膜に含まれる金属錯体の電荷移動(CT)遷移を利用して、結晶性または非晶質の金属酸化物薄膜形成の研究を扱い、形成薄膜に優れた機能を発現させることができた。このように本研究は、室温下での紫外光照射による薄膜形成や水洗によるパターン化という従来の成膜概念を超える分子プレカーサー法の新たな特徴を開発できた。