樹脂の表面改質を利用する CdTe 化合物半導体薄膜の作製

縄舟秀美*, 石川俊輔**, 水本省三*, 清田 優***

*甲南大学ハイテク・リサーチ・センター (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)
**甲南大学大学院 自然科学研究科 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)
***日本リーロナール(株) (〒330-0031 埼玉県大宮市吉野町 2-269-4)

Formation of CdTe Semiconductor Film Using Surface Modification of Polyimide Resin

Hidemi NAWAFUNE*, Syunsuke ISHIKAWA**, Shozo MIZUMOTO* and Masaru SEITA***

*High Technology Research Center, Konan University (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)
**Graduate School of Sci., Konan University (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)
***LeaRonol Japan Inc. (2-269-4, Yoshino-cho, Ohmiya-shi, Saitama 330-0031)

Key Words : CdTe Semiconductor, Polyimide Resin, Surface Modification, Direct Metallization

1. 緒 言

一般的な化合物半導体は Si などの元素半導体に比べて電子の移動度が大きく、直接遷移型の半導体であることから、電子素子や発光受光素子としてエレクトロニクス産業において注目を集めている。この化合物半導体を材料とする素子の製造には、高温高圧などの結晶成長条件の困難さや、大規模で高価な装置を必要とすることから、環境に対応した安価で簡易な製膜法が要望され、電析法などが研究・開発されている¹⁾。特に、テルル化カドミウム(CdTe)は約 1.44 eV のバンドギャップをもつ化合物半導体であり、このバンドギャップが太陽光の電気エネルギーへの変換に適しているため、太陽電池材料として期待されている^{2),3)}。

本研究では、ポリイミド樹脂を表面改質(KOH 処理によるイミド環の開裂によるカルボキシル基の形成)し、金属イオンの吸着・還元により樹脂表面に機能性金属薄膜を析出させる Direct metallization 法を応用し⁴⁾、ポリイミド樹脂上に CdTe 化合物半導体薄膜を簡易に形成させる方法について検討した。

2. 実験方法

実験手順を図 1 に示す。ポリイミド樹脂は東レ・デュポン社製 カプトンフィルム 200-H を使用した。この樹脂を 5 mol/L KOH 50℃ に 5 min 浸漬することにより、イミド環を開裂させ、表面にカルボキシル基を形成させた⁴⁾。表面改質した樹脂を所定濃度の CdCl₂、TeCl₄ エタノール溶液に所定時間浸漬し、イオン交換反応により樹脂表面に Cd²⁺ および Te⁴⁺ イオンを吸着させた。Cd²⁺ および Te⁴⁺ イオンを吸着した樹脂を 0.05 mol/L NaBH₄ エタノール溶液中にて 5 min 還元処理を施すことにより、樹脂表面に Cd および Te を析出させた。Cd²⁺ および Te⁴⁺ イオンの吸着・還元処理を繰り返し増膜を行った後、真空中 300℃、5 h の熱処理を施すことにより、樹脂表面に CdTe 化合物半導体薄膜を形成させた。

薄膜の電気抵抗および結晶構造は、デジタルマルチメータおよび

び X 線回折装置により測定し、膜厚は走査型顕微鏡により確認した。また、薄膜の吸光係数は吸光度計を用い透過法による定量値から算出した。

3. 実験結果および考察

1.44 eV のバンドギャップをもつ CdTe 薄膜を生成するためには、Cd および Te を等量析出させる必要がある。しかし、Cd²⁺ および Te⁴⁺ イオンの吸着・還元処理の繰り返しにともない、Cd と Te の置換反応により薄膜中の Te 含有量の増大が生じる。このことを考慮し、金属塩濃度および浸漬時間を変化させることにより組成比を制御した。KOH 処理を施したポリイミド樹脂を 0.05 mol/L CdCl₂、0.01 mol/L TeCl₄ エタノール溶液

Fig. 1 Scheme of process.

Fig. 2 XRD patterns of Cd-Te films.

○ Cd □ Te ◆ CdTe × Compound

中に 10 min 浸漬し、0.05 mol/L NaBH_4 エタノール溶液中で還元した後、0.05 mol/L CdCl_2 、0.001 mol/L TeCl_4 エタノール溶液中に 5 min 浸漬および NaBH_4 エタノール溶液中での還元処理を 9 回繰り返すことにより、Cd および Te の総析出量が約 1400 nmol/cm²、Te 含有量 49.3 mol% の薄膜を得た。この薄膜を真空中で 300°C、5 h の熱処理を施すことにより、膜厚約 500 nm、電気抵抗約 10 MΩ の CdTe 薄膜を作製した。この薄膜は Cd-rich であることから p 型の半導体であると考えられる。また、Te-rich になれば n 型半導体の性質を示す。 Cd^{2+} および Te^{4+} イオンの吸着・還元条件を変化させることにより Te-rich の CdTe 薄膜を形成することも可能である。なお、素地であるカプトンフィルムの耐熱温度は 400°C である。

作製した Cd-Te 薄膜の熱処理にともなう X 線回折パターンの変化を図 2 に示す。300°C、2 h の熱処理を施すことにより、Cd および Te の回折ピークは減少し、 2θ が 23°、40° および 46° 付近にそれぞれ CdTe の (111)、(220) および (311) 面に由来する回折ピークが出現した。また、300°C、5 h の熱処理により、Cd および Te の回折ピークは完全に消滅し、ブロードではあるものの CdTe の閃亜鉛鉱構造の回折ピークのみを示した。なお、回折ピークは JCPDS Card (Cd 05-0674, Te 36-1452, CdTe 15-0770) により同定した。

バンドギャップは伝導帯の最低エネルギーと価電子帯の最高エネルギーの差であることから、光吸収スペクトルの解析からバンドギャップを求めることができる。作製した CdTe 薄膜の光子エネルギーに対する吸収係数 α のプロットを図 3 に示す。CdTe は直接遷移型の半導体であることから、バンドギャップは $\alpha^2 = 0$ となる点(吸収端)として導くことができる⁵⁾。プロットの接線から求めた吸収端は約 1.5 eV 付近にあり、この値は CdTe のバンドギャップ 1.44 eV に近い値を示した。

Fig. 3 Plot of $(E\alpha)^2$ vs. photon energy (E) for CdTe films. (1 eV = 1.60219×10^{-19} J)

4. 結 言

ポリイミド樹脂の表面改質(カルボキシル基の形成)、イオン交換反応による、 Cd^{2+} および Te^{4+} イオンの吸着・還元および真空中における熱処理のプロセスにより、樹脂表面に CdTe 薄膜を作製することができた。作製した CdTe 薄膜は結晶性が低いものの閃亜鉛鉱型の結晶構造を有し、バンドギャップも文献値の 1.44 eV に近い値を示した。

本法により作製した CdTe 薄膜は、結晶性など半導体としての物性に問題はあがるが、ポリイミド樹脂上への CdTe 膜の成膜は可能であり、簡易な製膜法の 1 つとして今後の用途展開が期待される。

(Received January 15, 2001; Accepted March 14, 2001)

文 献

- 1) 白川 二, 松本和久, 西根士郎, 龍見雅美; 化合物半導体—プロセスと化学—(大日本図書, 1994)
- 2) 高橋 誠, 魚崎浩平; 表面技術, 49, 7 (1998)
- 3) 北條伸彦, 本田 崇, 邑瀬邦明, 松原栄一郎, 平藤哲司, 栗倉泰弘; 表面技術協会第 100 回講演大会要旨集, 64 (1999)
- 4) 縄舟秀美, 西岡太郎, 辻 治雄, 水本省三, 清田 優; エレクトロニクス実装学会誌, 2, 390 (1999)
- 5) 河車田 隆; 半導体評価技術(産業図書, 1989)