

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04708

研究課題名(和文) 光電極エネルギー変換効率を革新する電位ステップ構造の創製

研究課題名(英文) Fabrication of potential step structures to improve energy conversion efficiency of photoelectrode

研究代表者

西川 雅美 (Nishikawa, Masami)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20622393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：窒素プラズマ中の前駆体膜にエキシマレーザー照射する低温窒化プロセスにおいて、窒素プラズマ中に水素を添加することで、薄膜により多くの窒素が導入されることを明らかにし、数at%の窒素がドーパされた金属酸化物膜を作製できた。これは水素による還元効果とNHラジカル生成によるものと考えられる。さらに、窒素の導入しやすさには、金属と酸素の結合解離エネルギー、酸化物および窒化物の標準生成ギブスエネルギーが関係していることが示された。特に結合解離エネルギーが小さい金属ほど、窒素が導入されやすいことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的に、金属酸化物に窒素ドーパするには、窒素もしくはアンモニア雰囲気中での高温熱処理が必要であるのに対して、本プロセスは低温で窒素ドーパ金属酸化物を成膜できることを明らかにした。本プロセスを用いることで、これまで困難であった耐熱性の低い材料(基材)にも窒素ドーパ金属酸化物を成膜することが可能となる。つまり、窒素ドーパ金属酸化物の応用が拡大する。今後は、本プロセスを用いて窒素ドーパ金属酸化物を種々の材料に積層させることで、電位ステップ構造を実現させ、光電極等の特性向上を実現していく。

研究成果の概要(英文)：In a low-temperature nitridation process in which a precursor film in nitrogen plasma is irradiated with an excimer laser, it was found that by adding hydrogen to the nitrogen plasma, more nitrogen was introduced into the thin film, and metal oxide films doped with several at% nitrogen were successfully fabricated. This is thought to be due to the reduction effect of hydrogen and the generation of NH radicals. Furthermore, it was shown that the ease of nitrogen incorporation is related to the bond dissociation energy between the metal and oxygen, and the standard Gibbs energy of formation of oxides and nitrides. In particular, it was found that the smaller the bond dissociation energy of a metal, the easier it is to introduce nitrogen.

研究分野：材料プロセス

キーワード：窒素ドーパ 金属酸化物 レーザ 低温結晶化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光電極は太陽光と水から水素を製造できるため、持続可能なエネルギー技術として注目されているが、実用化に向けて光エネルギー変換効率を向上させることが必須である。そこで、酸化物と窒化物は価電子帯および伝導帯の酸化還元電位が異なることを利用して、酸化物と窒化物の積層構造にすることで、光電極の深さ方向に電位ステップ構造を創製することが有効と考えた。この積層構造を実現するためには、酸化物上に窒化物を低温で作製する必要があり、窒素プラズマ中で前駆体膜にエキシマレーザを照射するプロセスに着目した。しかし、窒素プラズマ中エキシマレーザ照射プロセスは、低温で窒素は導入されるものの窒素導入量が少ないこと、また窒素が導入される因子は明らかになっていないため、これらの因子を明らかにしたうえで窒素の導入量を増やすことが必要であった。

### 2. 研究の目的

窒素プラズマ中で前駆体膜にレーザ照射する手法は、酸化と窒化が同時に進行することがわかっている。酸化を抑制するために、窒素プラズマ雰囲気中に水素を添加することで窒素導入量を向上させることを第一の目的とした。また、前駆体膜(レーザ照射前の膜)の種類により窒素の含有量が大きく異なるが、窒素が導入される因子は明らかになっていない。そこで、窒化反応の支配因子を明らかにすることで、窒素の含有量を向上させることを第2の目的とした。具体的には、前駆体膜は、金属膜と金属のカルボン酸塩(有機金属膜)の2種類とし、金属膜はTi、Cr、Ta、Si、Al、有機金属膜はTi、Ta、Zn、Inのカルボン酸塩を用いることで、金属-酸素間の結合解離エネルギー、酸化物および窒化物の標準生成ギブスエネルギー等の熱力学的な安定性が窒化反応に与える影響を調べた。

### 3. 研究の方法

まず、窒素プラズマ中に水素を混合した窒素水素混合プラズマ中で前駆体膜(金属膜と有機金属膜)にエキシマレーザ照射を行うことで、窒素導入量への水素の添加効果を調べた。金属膜(Cr、Ti、Ta、Si、Al)は、ガラス基板上にスパッタにより成膜した膜(高純度化学製)を用いた。有機金属膜(Ti、Ta、Zn、In)は、各金属のカルボン酸塩の溶液(高純度化学製)をガラス基板にスピコートにより塗布し、100℃で10分間乾燥させた後に、300℃で10分間仮焼成を行って得た。各前駆体膜は、プラズマ装置内に設置し、石英窓からエキシマレーザ(コヒレント製 KrF・波長 248 nm)を照射した。プラズマ装置はヤマトマテリアル製 PiPi を用い、雰囲気は、窒素ガス、窒素プラズマ、窒素(97%)・水素(3%)の混合ガス、窒素(97%)・水素(3%)の混合プラズマ、空気とし、全ての雰囲気は 43 Pa とした。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属膜を用いた場合

前駆体膜に Cr と Ti の金属膜を用いて、窒素水素混合プラズマ中でレーザ照射することにより、窒素導入量への窒素プラズマ中への水素添加効果を調べた。Cr 膜に各種ガス中でフルエンス 100 mJ/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数 10 Hz で 10 分間のレーザ照射を行った。XRD パターンより、レーザ照射前後で  $\alpha$ -Cr 相であり、レーザ照射によって結晶構造に大きな変化は見られなかった。レーザ照射前の Cr 膜に最表面に酸化被膜が形成されていたため、XPS による組成分析は、最表面と Ar イオンエッチングにより酸化被膜より下層(膜の内部)に対して行った。レーザ照射後は、レーザ照射前と比べて、最表面および内部のどちらも、酸素と窒素に起因する XPS のピークは増大した。このため、レーザ照射によって結晶構造に大きな変化がみられないものの、酸素と窒素が導入されていることがわかった。図 1 に N1s の XPS スペクトルを示す。最表面においては、Cr と結合した窒素(N-Cr)と酸素と結合した窒素(N-O)が見られた。定量分析の結果、これらの窒素種の量は、レーザ照射中の雰囲気中に大きく依存しており、窒素水素混合プラズマの中で作製した試料が最も多く、次に窒素プラズマ中で作製した試料が多かった。膜の内部では、N-O ピークが見られなくなったことから、この N-O ピークは酸化被膜上の酸素と結合した窒素と考えられる。内部では N-Cr のピークが主となり、Cr に結合した窒素の量は、最表面での結果と同様に、窒素水素混合プラズマ中で作製した試料が最も多く、次に窒素プラズマ中で作製した試料が多かった。窒素ガス、空気中でレーザ照射した試料は、それらの N-Cr のピーク強度はレーザ照射前の Cr 膜と同程度であったことから窒素は導入されていないことがわかった。窒素水素混合ガス中で作製した試料は、未照射の Cr 膜と比べて N-Cr のピークが若干大きいため、窒素はわずかに導入されていることがわかった。Ti 膜についても、Cr 膜と同様の結果が得られ、窒素水素混合プラズマ中でレーザ照射した試料が最も窒素の含有量が多かった。これらの結果から、窒素の導入には、レーザ照射雰囲気中に水素を添加することが有効であることがわかった。これは、水素が Cr 膜の最表面に存在する酸化被膜を還元することで窒素が内部へと拡散しやすくなったためと考えられる。また、プラズマにすることで、還元能と窒化能を併せ持つ NH ラジカルが生じたことも一因と考えられる。

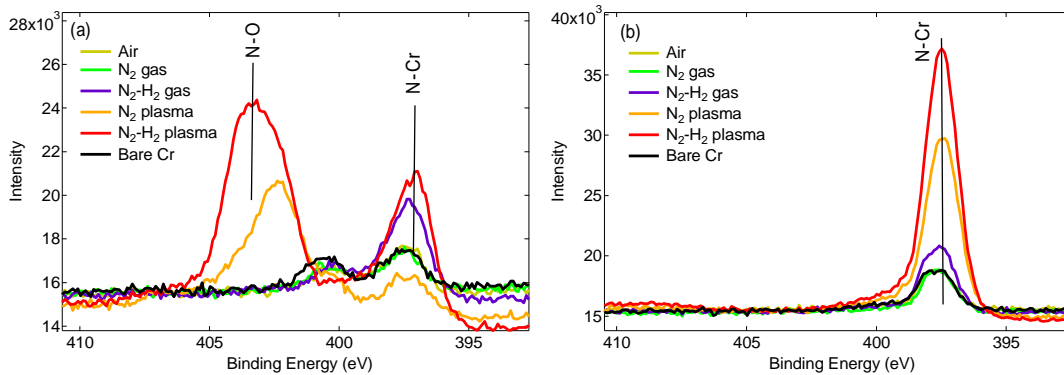


図1 種々の雰囲気中でのレーザー照射後のCr膜のN1sスペクトル  
(a)膜の最表面 (b)膜の内部(Arイオンエッチング後)

次にCr、Ti、Ta、Si、Alの金属膜を窒素水素混合プラズマ中でレーザー照射して、金属膜の種類による窒化導入量の違いを調べた。フルエンスは60~120 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で行い、繰り返し周波数は10 Hz、照射時間は10 minとした。XRD測定より、Ta膜はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相が生成したが、Cr、Si、AlはXRDパターンに大きな変化は見られなかった。Ti膜は、高フルエンスでレーザー照射した場合、低角度側へのピークシフトが見られた。表1にXPS結果から定量した薄膜内部に導入された窒素量を示す。この窒素導入量は、窒素が最も多く検出された条件で作製した試料のものであり、またレーザー照射前の金属膜に元々含まれていた窒素量を差し引いた値である。また、窒化と同時に酸化も進行するため、酸素の導入量も併せて示す。表1に示すように、Ta膜以外のすべて金属膜については窒素が導入されていることを確認したが、Ta膜には窒素が導入され

表1 窒素水素混合プラズマ中レーザー照射により薄膜内部に導入された酸素と窒素の量

	フルエンス (mJ/cm <sup>2</sup> )	窒素導入量 (at%)	酸素導入量 (at%)	窒素導入量/窒素と酸素の 合計導入量 (%)
Cr	120	6.91	13.01	34.7
Ti	120	2.79	26.16	9.6
Si	120	2.51	4.68	34.9
Al	60	3.17	28.87	9.9
Ta	100	ND	43.66	0

なかった。窒素の導入量はCrが最も多く、つぎにAl、Ti、Siであった。窒素と酸素の合計導入量に対する窒素導入量の割合をみると、CrとSiが高い割合を示した。

以上のように、金属の種類により、窒素の導入されやすさが異なっていることがわかり、窒素の導入しやすさには、金属と酸素の結合解離エネルギーと、窒化および酸化のギブスエネルギー変化の大きさが関係していることが考えられた。まず、金属-酸素の結合解離エネルギーに関して、KrFレーザーの光子エネルギーは5.0 eVであるのに対して、Cr-Oの結合解離エネルギーは、4.78 eVである。それ以外のすべての金属は、酸素との結合解離エネルギーは5.0 eVよりも大きく、最も大きいのはTa-Oの8.69 eVである。金属の最表面は酸化被膜が形成されているため、上述の通り、水素が酸化被膜の酸素を取り除き窒素が内部へと拡散するために有効となる。これに加えて、金属-酸素の結合解離エネルギーがエキシマレーザーの光子エネルギーよりも小さい場合は、レーザー照射によって結合が切断され(光化学的效果)結合の切断部位に活性窒素種が存在すれば、酸素から窒素へと置換する確率が向上する。つまり、この光化学的效果が生じるために、Cr膜は窒素が導入され易いことが考えられる。次に、酸化物標準生成ギブスエネルギーに関して、金属から酸化物を形成する(1 molの酸素が反応する)ときのギブスエネルギー変化は、負の値で最も大きいのは、Alであり、次にTi、Si、Ta、Crの順である。一方、金属から窒化物を形成する(1 molの窒素が反応する)ときのギブスエネルギー変化は、負の値で最も大きいのは、Tiであり、次にAl、Ta、Si、Crの順である。酸化物および窒化物標準生成ギブスエネルギーから、用いた金属の中では、Crは最も酸化されにくく、TiとAlは酸化され易い。そのため、表1に示すように、酸素導入量は、Crは少なく、TiとAlは多くなっている。一方、TiとAlは窒化もされやすいことを示している。そのため、TiとAlは酸素と窒素の導入量が同程度となっている。つまり、本プロセスは、窒化と酸化が同時に進行するため、酸化されにくい金属ほど、窒素が導入されやすいと考えられる。Taに窒素が導入されないことについては、酸化物と窒化物の標準生成ギブスエネルギーからは説明することができないため、前述した通り、

Ta-O の結合解離エネルギーが大きいことが関係していると考えられる。

(2) 有機金属膜を用いた場合

前駆体膜に Ti、Ta、Zn、In の有機金属前駆体膜を用いて、窒素プラズマ、窒素水素混合プラズマ中、窒素ガス、窒素水素混合ガス中で 80 mJ/cm<sup>2</sup>、10Hz で 10 分間のエキシマレーザー照射した結果、XRD 測定により、Ti と Ta、Zn、In はそれぞれ TiO<sub>2</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に結晶化したことを確認した。有機金属前駆体膜を用いると酸化物が形成されたのは、前駆体膜中に酸素が多く存在するためである。しかし、ZnO と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、回折ピークは小さく十分に結晶化しなかった。ZnO と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、大気圧下でレーザー照射を行うと十分に結晶化したことから、これらの酸化物は酸素が乏しい環境下で十分に結晶化しないのは、低酸素分圧下では不安定であることに起因していると考えられる。図 2 に得られた酸化物の N1s の XPS スペクトルを示す。これらは、薄膜内部への窒素の導入を確かめるために、Ar イオンエッチング後の N1s スペクトルである。全ての酸化物において、窒素プラズマ中と窒素水素混合プラズマ中でレーザー照射した場合、金属と結合した窒素のピークが確認された。また、窒素水素混合プラズマ中で作製した試料の方が、窒素プラズマ中で作製した試料と比べて、窒素のピークが大きい傾向が見られた。表 2 に、TiO<sub>2</sub> と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について、XPS 結果から定量した窒素の導入量を示す。窒素の導入量は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も多く 5.16 at% であり、次に TiO<sub>2</sub> は 2.57 at% であった。ZnO については、薄膜内部に取り込まれている窒素分子によるピークと Zn に結合している窒素のピークが重なっていたため、定量が困難であった。温度シミュレーションによると、レーザー照射によって ZnO は沸点以上に温度上昇していることがわかった。この温度上昇は数十ナノ秒オーダーの時間スケールであるため、膜は完全に蒸発するのではなく、局所的な蒸発が生じ、その一部が凝固する際に雰囲気中の窒素が取り込まれたと考えられる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については、Ta に結合している窒素のピークは見られたものの、Ta4p<sub>3/2</sub> のピークと重なっていたため、定量ができなかった。

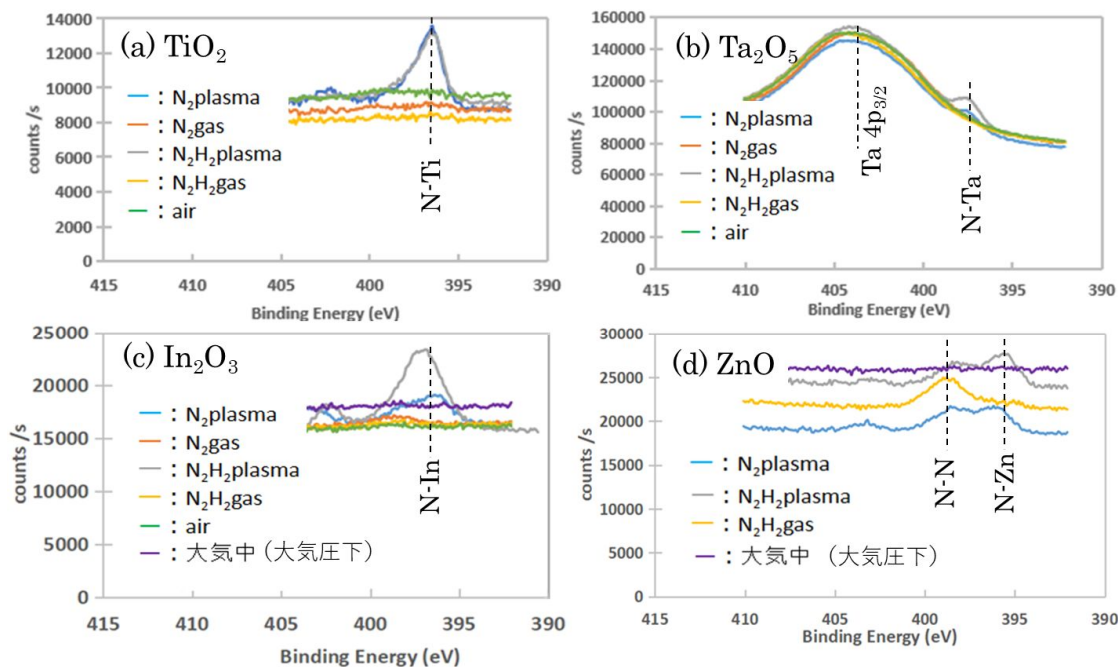


図 2 種々の雰囲気中でのレーザー照射後の各金属酸化物膜の N1s スペクトル (Ar イオンエッチング後)

表 2 各雰囲気中でのレーザー照射により薄膜内部に導入された窒素の量

	窒素水素混合 プラズマ	窒素プラズマ	窒素ガス	窒素水素混合 ガス	空気
TiO <sub>2</sub>	2.57	2.93	ND	ND	ND
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.16	0.15	ND	ND	ND

以上から、前駆体膜として金属膜を用いた場合と同様に、窒素の導入には、窒素プラズマに水素を添加することが有効であることがわかった。これは、金属膜の結果と同様に、水素による酸化物の還元および NH ラジカルが窒化反応を促進していることを示している。また、最も窒素が導入されやすいのは In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、窒素が導入されにくいのは Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であった。In-O と Zn-O の結合解離エネルギーは、それぞれ 4.8 eV と 2.6 eV であり、KrF レーザの光子エネルギーの



5.0 eV より小さい。このことから、これらの酸化物は、レーザー照射により、光化学的に酸素と金属の結合が切断され、活性窒素種が切断部位に結合することにより、窒素が導入されやすかったと推測される。一方、窒化物の標準生成ギブスエネルギーは、In と Zn は他の金属と比べると大きく（負の値は小さく）窒化しにくいことを示している。以上のことから、 $\text{In}_2\text{O}_3$  で最も窒素が導入されたことから、有機金属前駆体膜を用いたレーザー照射プロセスによる窒化反応は、金属と酸素の結合解離エネルギーがより支配的であることが推測される。 $\text{ZnO}$  ではあまり多くの窒素が導入されなかったのは、レーザー照射により薄膜の温度が沸点以上に到達してしまったため、取り込まれた窒素が放出されたためと考えられる。また、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  は金属と酸素の結合解離エネルギーが 5.0 eV よりも高いにも関わらず窒素が取り込まれているのは、レーザー照射前の有機金属前駆体膜の一部の金属は、有機配位子と配位結合しており、一般的にイオン結合よりも配位結合の結合解離エネルギーは小さく、その部位で光化学的効果が生じたためと考えられる。

そこで、Ti のカルボン酸塩の溶液を用いて、仮焼成温度を 300 から 200 および 450 に変えて、窒素導入量への影響を調べた。仮焼成温度が低いほど、有機配位子と結合している金属の量は増加する。図 3 に各仮焼成温度で作製した Ti の前駆体膜に窒素水素混合プラズマ中で 80 mJ/cm<sup>2</sup>、10Hz で 10 分間のレーザー照射をして得られた試料の N1s スペクトル (Ar イオンエッチング後) を示す。定量した窒素導入量も併せて示す。200 で仮焼成すると、それ以上の仮焼成温度で作製した試料と比べて窒素の導入量が増加し、4.52 at% の窒素が導入された。この結果は、窒素の導入には、レーザーが金属と酸素および有機配位子の結合を切断する光化学的効果が重要であることを支持している。

### (3) まとめ

以上から、窒素プラズマ中エキシマレーザー照射プロセスにより、低温でより多くの窒素を導入するには、水素を添加することが有効であることを明らかにした。さらに、窒素の導入しやすさには、金属と酸素の結合解離エネルギー、酸化物および窒化物の標準生成ギブスエネルギーが関係していることが示された。また、本プロセスは、低温で数 at% の窒素をドーピングすることが可能であることを明らかにした。一般的には、金属酸化物に窒素ドーピングする場合、窒素もしくはアンモニア雰囲気中での高温熱処理が必要である。本プロセスを用いると、耐熱性の低い様々な材料（基材）に窒素ドーピング金属酸化物を成膜することが可能となる。今後は、本プロセスを用いて窒素ドーピング金属酸化物を種々の材料に積層させ、光電極等の特性向上を実現していく。

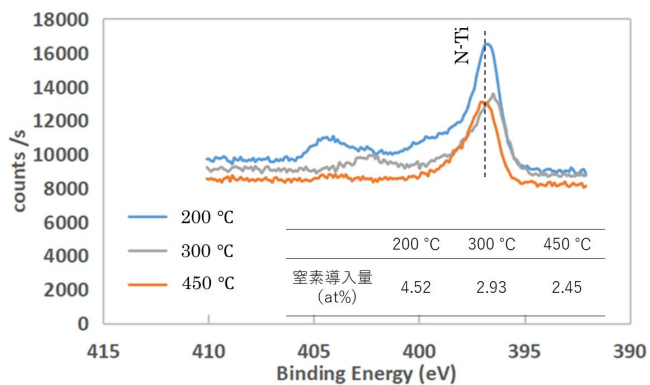


図 3 仮焼成温度の異なる前駆体膜に窒素水素混合プラズマ中レーザー照射した  $\text{TiO}_2$  膜の N1s スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 丸山俊也、土田元太、阿部竜大、西川雅美、石橋隆幸
2. 発表標題 窒素プラズマ中エキシマレーザ照射による各種金属薄膜への窒素ドーピングの検討
3. 学会等名 令和5年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大森丈弘、西川雅美、石橋隆幸
2. 発表標題 窒素プラズマ中エキシマレーザ照射プロセスによる窒素ドーピング金属酸化物膜の作製
3. 学会等名 令和5年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 袖山 和斗、西川 雅美、河原 正美、中島 智彦、土屋 哲男、石橋 隆幸
2. 発表標題 エキシマレーザ照射プロセスへの窒素プラズマ融合効果
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 袖山 和斗、西川 雅美、石橋 隆幸、中島 智彦、土屋 哲男
2. 発表標題 窒素プラズマ中エキシマレーザ照射による 金属窒化物の低温成膜の検討
3. 学会等名 2021年電子材料研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------