

電気化学的液相プロセスによるフロー環境での α -Fe₂O₃薄膜の堆積

日大生産工(院) ○高柳 充希
日大生産工 森 健太郎・大坂 直樹・山根 康平

1. 緒言

金属酸化物薄膜は、その多様な物性からエレクトロニクスやエネルギー分野で広く応用される。中でも α -Fe₂O₃(ヘマタイト)薄膜は、安価で化学的に安定なn型半導体であり、可視光応答性を有することから、太陽光による水分解用光触媒としての応用が特に期待されている¹⁾。こうした材料の性能は、薄膜の結晶性や表面形態といった膜質に大きく依存する。高品質な薄膜を得るには製膜プロセスの選択が重要である。薄膜作製法は大きく気相法と液相法に分類され、気相法は高品質な膜を形成できるが装置・運転コストが高い。一方、液相法は低成本で大面積化が容易だが、膜の均一性に課題がある。電気化学的製膜法は、比較的製膜速度が速く、低温・常圧プロセスが可能な液相法の一種である。一般的な α -Fe₂O₃の電気化学的製膜では、Fe²⁺イオンを含む溶液中で基板に正電圧を印加する。これにより、まず式(1)に示すように電極表面でFe²⁺がFe³⁺へと酸化される。生成したFe³⁺は式(2)のように速やかに加水分解反応を起こし、FeOOHとして基板上に析出する。



得られたFeOOH膜を熱処理することで、最終的に α -Fe₂O₃膜が得られる。この手法では精密な膜厚制御は可能だが、厚膜化に伴う膜質の低下が課題である²⁾。一方で、より精密な構造制御を実現する手法として、原料の吸着と反応の工程を分離し、一層ずつ膜を積層するSILAR法や液体ALD法³⁾が知られている。しかし、これらの手法は原子レベルでの膜厚制御に優れる一方、各工程に要する時間が長く、製膜速度が遅いという実用上の課題を抱えている。そこで本研究では、これらの手法に着想を得て、膜形成プロセスに電気化学的酸化反応を応用した新手法(以下、交互製膜法)を提案した。本手法は、Fe²⁺イオンの吸着と電気化学的酸化反応を交互に繰り返すことでFeOOHを一層ずつ積層する。反応は印加電圧によって高速に進行させることができたため、精密な膜厚制御と製膜速度の向上を両立できる可能

性がある。また、本研究ではこの手法をフロー型装置に適用し、製膜を行った。これにより常に新鮮な原料を反応部へ供給できるため、より均一で高品質な薄膜の作製が期待できる。

本研究の目的は、表面反応を精密に制御することで膜の平滑性と高い均一性を実現しつつ、従来のSILAR法や液体ALD法よりも製膜速度を向上させることである。

2. 実験操作

2.1 反応器

本研究では、Fig.1に示すフロー型の電気化学セルを反応器として使用した。作用極(陽極)にはFTOガラス(25×25 mm)を、対極(陰極)にはグラファイトシートを反応器内にそれぞれ配置し、FTOガラス基板上に薄膜を堆積させる構成とした。各溶液はポンプを用いて反応器に送液した。

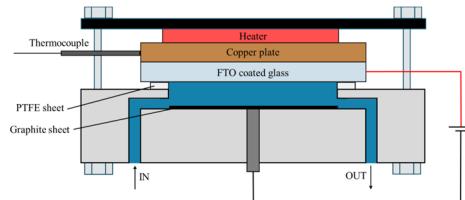


Fig.1 反応器断面図

2.2 フロー型プロセスでのアノード析出法

まずアノード析出法による薄膜作製を行った。使用した装置の概要図をFig.2に示す。本手法では、Fe源となる20 mM FeSO₄(aq.)を流速15 mL/hで反応器内に連続的に流しながら、作用極のFTOガラス基板に対し、室温にて1 Vの正電圧を30分間印加することで、基板上にFeOOHを堆積させた。その後、得られた膜を大気中、600°Cで1時間アニールし、目的物である α -Fe₂O₃薄膜を得た。

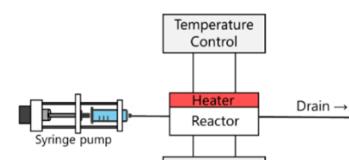


Fig.2 連続フロー型製膜装置の概要図

Deposition of α -Fe₂O₃ Thin Films in Flow Environment
by Electrochemical Liquid-Phase Process

Mitsuki TAKAYANAGI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

2.3 フロー型プロセスでの交互製膜

次に、交互製膜法を用いて室温下で薄膜を作製した。使用した装置の概要図を Fig.3 に示す。まず、Fe 源となる 20 mM FeSO₄(aq.)を反応器へ導入し、60 秒間静置することで FTO ガラス基板表面に Fe²⁺イオンを吸着させた。続いて、洗浄として 10wt% 2-Propanol(aq.)を導入した。その後、支持電解質である 3 M KCl(aq.)を導入し、基板に 1 V の正電圧を 60 秒間印加した。これにより、基板表面に吸着している Fe²⁺イオンが酸化され、加水分解反応を経て FeOOH が形成される。最後に、反応後の溶液を排出するため、再度 10wt% 2-Propanol(aq.)を導入した。この一連の操作を 1 サイクルとし、合計 30 サイクル繰り返すことでの FeOOH を積層した。得られた膜を大気中、600°C で 1 時間アニールし、目的物である α -Fe₂O₃ 薄膜を得た。

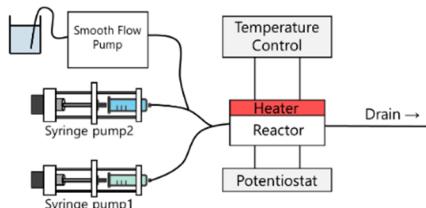


Fig.3 交互製膜装置の概要図

2.4 評価方法

作製した薄膜は、レーザーラマン分光光度計(日本分光製、NRS-5500)により物質の同定、走査型電子顕微鏡(SEM)(KEYENCE 製、VE-8800)により表面形態の観察を行った。

3. 結果および考察

作製した各薄膜の結晶構造をラマン分光法により評価した結果を Fig.4 に示す。 (a)アノード析出法、(b)交互製膜法のいずれのスペクトルにおいても、報告のある 225, 245, 291, 411, 500, 611, 661 cm⁻¹ 付近に α -Fe₂O₃ に帰属されるピークが観測された⁴⁾。これにより、両手法ともに目的物が形成されていると考えられる。なお、(a)のスペクトルでは FTO 基板由来のピークも観測された。

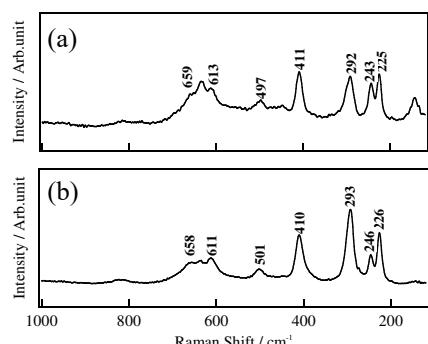


Fig.4 作製した薄膜のラマンスペクトル。
(a)アノード析出法、(b)交互製膜法

次に、各薄膜の表面形態を SEM で観察した結果を Fig.5 に示す。 (a)アノード析出法と(b)交互製膜法のいずれにおいても、基板全面が数十から数百 nm 程度の微細な多面体状の結晶粒によって緻密に覆われた膜が形成されていることが確認された。交互製膜法はより平滑な膜を形成すると期待されたが、今回の作製条件下では、両手法による薄膜の表面形態に顕著な差異は認められなかった。両手法の製膜メカニズムや成長過程の違いを明らかにするために、アニール処理前の膜表面を観察することに加え、レーザー顕微鏡などを用いて表面粗さを定量的に評価し、膜の平滑性を比較する必要がある。また、各手法における製膜速度を把握するため、膜厚の測定も今後の課題となる。

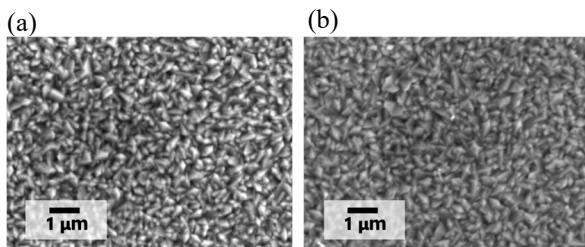


Fig.5 作製した薄膜の表面 SEM 画像
(a) アノード析出法、(b)交互製膜法

4. 結言

本研究では、イオンの吸着と電気化学的な反応工程を分離した新たな交互製膜法を提案し、フロー環境下における α -Fe₂O₃ 薄膜の作製を行った。ラマン分光測定および SEM 観察の結果から、本手法が従来の連続的なアノード析出法と同様に、基板全面を覆う緻密な α -Fe₂O₃ 薄膜の形成に有効であることが示された。

今後の展望として、まず本交互製膜の有用性を実証するため、製膜サイクル数と膜厚の関係を詳細に調査し、膜厚制御性を定量的に評価する。さらに、印加電圧や反応時間といった条件を最適化し、膜の品質の向上を目指す。

5. 参考文献

- 1) Mishra, M.; Chun, D.-M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2015**, *498*, 126–141.
- 2) Spray, R. L.; Choi, K.-S. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3701–3709.
- 3) Graniel, O.; Puigmartí-Luis, J.; Muñoz-Rojas, D. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6373–6381.
- 4) Hanesch, M. *Geophys. J. Int.* **2009**, *177*, 941–948.