アルカリ金属イオン添加によるヨウ化銅薄膜の湿式低温作製

Fabrication of CuI Thin Films Doped by Alkali Metal Ions by a Low-temperature Solution Process

山形大院理工 ○(M1)後藤 義智，石﨑 学，栗原 正人
Yamagata Univ. ○Yoshitomo Goto, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara
E-mail: s191310m@st.yamagata-u.ac.jp

近年、薄膜太陽電池や熱電変換素子など、クリーンなエネルギー生産プロセスの注目度が高まっている。20%を超える高い光電変換効率を有するペロブスカイト太陽電池は、実用化に向けて研究が盛んに進められている[1]。ペロブスカイト型太陽電池は、ペロブスカイト層を n 型半導体層（電子輸送層）及び p 型半導体層（ホール輸送層）で挟んだ構造を持ち、各半導体層の材料、作製手法の探索も重要な研究課題である。ここでは、p 型半導体薄膜について研究を進めた。現在、p 型半導体層として、溶液塗布可能な PEDOT/PSS を始めとする有機材料が使用される。しかし、有機材料は耐久性、コスト面に問題があり、安価で耐久性のある無機半導体が注目されている。一方で、無機半導体は結晶性が高く溶液塗布法ではボイドが形成し、乾式法に依る薄膜作製が主となり、デバイス応用に適した薄膜の作製は困難であった。

当研究室では、無機 p 型半導体である CuI の溶液塗布薄膜法を報告してきた[2,3]。CuI をアミン錯体化させアルコール類に溶解し、塗布、加熱(150℃)することで、優れた可視光域の透明性と高い導電性を有するボイドフリーCuI 薄膜の低温・溶液プロセスによる作製法を開発した。しかし、本手法の 150℃という加熱温度は、PET 等の汎用的なフレキシブル樹脂基板の耐熱温度を超える。本研究ではより低温での CuI のボイドフリー薄膜の作製を目指し、CuI-アミン錯体溶液にヨウ化カリウム(KI)を添加し、塗布後・焼成(120℃)を行った[4]。

120℃加熱で作製した基板の X 線回折(XRD)測定より、アルカリ金属イオン添加なしでは CuI 由来のシグナルが観測されず、CuI-アミン錯体のまま、CuI への分解が進んでいないことがわかる。シート抵抗を測定しても、導通は示さなかった。一方、アルカリ金属イオン添加膜では、120℃加熱であっても CuI 由来のシグナルが観測され、8.0 kΩ/□の抵抗を示した。走査型電子顕微鏡像より膜厚は 90 nm 程度であり、体積抵抗は 7.2×10^{-2} Ω・cm であった。添加したアルカリ金属によって、CuI の結晶化が促進され、低温での導体化に成功したと考えられる。

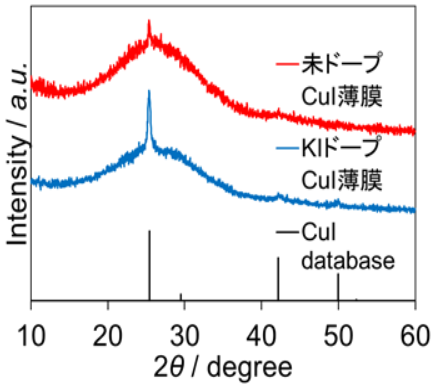

Fig. 1 XRD pattern of KI undoped/doped CuI thin film after heating at 120°C.

1) A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 3036-3103.
2) 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、溶液プロセスによる無機 p 型半導体薄膜の作製、山形大学、小屋尚輝、栗原正人,
3) 特開 2018-076220、栗原正人、金井塚勝彦、山形大学
4) 特願 2018-232936、栗原正人、石﨑 学、山形大学