

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06446

研究課題名(和文) 傾斜機能構造を有する透明導電膜のナノミスト堆積法による新規な作製技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of new technology by nano-mist deposition method for transparent conducting film that has functionally graded structure

研究代表者

關成之(Seki, Shigeyuki)

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：50449378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新奇2chナノミスト発生装置を作製し、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>薄膜作製用溶液の両ミストを所定の組成比で噴霧可能なソフトウェアを開発し、In及びSnの組成を制御したIn-Sn-O系薄膜の作製に成功した。

ついで、動的組成制御に関する成膜タイムチャートを作成し、基板上に120 nm厚のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を堆積させ、ミスト放出時混合方式により連続的に0から12 at.% Snまで組成を傾斜させた120 nm厚のIn-Sn-O系薄膜を積層させることが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this present study, we have fabricated a novel nano-mist CVD apparatus with two channels and developed a software that could be controlled the composition ratio of the both mist of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> thin films preparing solution, and also succeeded in preparing In-Sn-O system thin films controlled the composition of In and Sn.

Subsequently, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films of 120 nm thickness were deposited on the substrate along an original deposition time chart related to dynamic composition control. By this mixture method upon mist discharge, we succeeded in accumulating the 120-nm-thick In-Sn-O system thin film, with the composition gradually inclined from 0 to 12 at.% Sn, on this In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：ナノミスト堆積法 傾斜機能構造 組成制御 ミスト放出時混合 透明導電膜 スズ添加酸化インジウム 酸化インジウム 酸化スズ

1. 研究開始当初の背景

(1) 透明導電膜の一種であるスズ添加酸化インジウム (ITO) 薄膜は主としてスパッタ法で作られているが、化学的成膜法の一つであるスプレー法でもこれを得ることが可能である。1980年代のスプレー法はキャリアガスを要する二流体式のため原料溶液のミストサイズは大きく(推定、数十~数百 μm)、スパッタ法で得た ITO 薄膜 ( $2\sim 4\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ ) の後塵を拝することとなった。一方、申請者らは大気圧下での一流体式(キャリアガス不要)スプレー法について17年に及ぶ研究実績を有し、ミストサイズをより小さく(100 μm 以下)することで多結晶の ITO 薄膜でありながら単結晶 ITO 薄膜に匹敵する世界トップクラスの導電性 ( $9.5\times 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ ) を実現し、学会、国際会議、論文等で報告してきた。ミストを介する成膜法は、そのミストサイズをより小さくすることで得られる透明導電膜の導電性が向上していくことから、ナノミスト堆積法による技術革新への期待は非常に大きい。

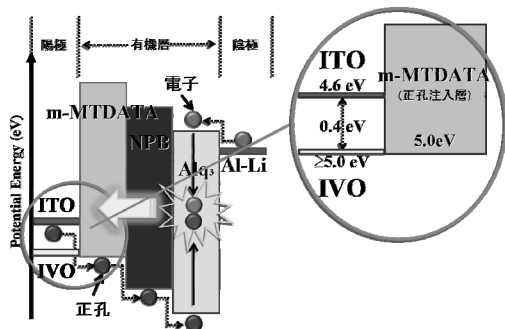


図1 作製した有機 EL 素子の構造とエネルギー準位

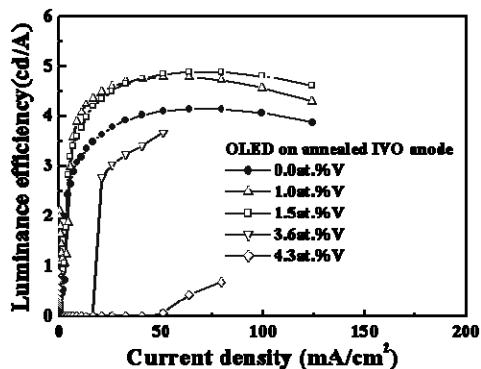


図2 有機 EL 素子の発光効率

(2) スプレー法のノウハウを活かして、バナジウム (V) を添加することによる In-Sn-O 系薄膜の高仕事関数化の研究に取り組んでいる。バナジウム添加酸化インジウム (IVO) 薄膜を陽極として用いた有機 EL 素子のエネルギー準位を図1に示す。ITO 陽極<sup>5)</sup>を IVO に代替することにより、陽極側の仕事関数  $\phi$  が 5.0 eV 以上となり、正孔注入層 (HIL) の一種である m-MTDATA の最高被占準位 (HOMO レベル) とのマッチングが得られ

る。図2に発光効率特性を示す。バナジウムの組成制御により、発光効率の向上を実現しており、省エネ効果が期待される。ただし、バナジウム添加は高仕事関数化の代わりに導電性を犠牲にしてしまうことが明らかとなった。そこで、この IVO 薄膜 ( $1.1\times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ) と同等の仕事関数を維持しつつ導電性を向上させるべく、スプレー法にて傾斜機能構造を有する ITVO 薄膜を作製した。この傾斜機能構造は申請者の独自技術を用い、単一の成膜工程中に In-Sn-V の組成を制御してノンストップで連続的に形成した。この ITVO 薄膜は抵抗率  $\rho=2.1\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\phi=5.3 \text{ eV}$ , 可視光透過率  $T=81\%$  の膜特性を実現しており、素子応用時の電力損失の低減に貢献する成果である。更なる技術革新のためには、ナノミスト堆積法に組成制御の付与は必須であり、素子応用への技術的展開を早急に果たさなければならない。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、従来のナノミスト堆積法に独自の改良を加えて金属元素の組成を制御可能とし、傾斜機能構造を有する透明導電膜の作製技術を確認してスマートウィンドウや有機 EL 素子に応用可能な透明電極を作製することを目的とする。

(2) 本研究で提案するナノミスト堆積法の改良は、①3種以上の金属元素の組成制御を前提とした、②高速成膜 (25 nm/min 以上) 及び③平坦性制御 (算術平均粗さ 1~200 nm) を実現することであり、傾斜機能構造がもたらす透明導電膜の高性能化は、(4)高導電性 (抵抗率  $5\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  以下)、(5)高透明性 (可視光透過率 80%以上)、(6)仕事関数制御 (4.6~5.2 eV) の鼎立を実現することである。

3. 研究の方法

(1) 簡易形ナノミスト発生装置による ITO 薄膜の作製

市販のナノミスト発生装置 (ティアラミスト MA-524, アイリスオーヤマ) を用いて ITO 薄膜を作製し、その諸特性を評価した。まず、ナノミスト堆積法で用いられる In-Sn-O 系薄膜作製用溶液を調製した。塩化インジウム (III) 四水和物及び塩化スズ (II) 二水和物を溶質とし、溶媒としてエタノールを用い、総金属イオン濃度が 0.1 mol/L となるよう希釈した。

ついで、無アルカリガラス (Eagle XG, Corning) を  $25\times 20\times 0.7 \text{ mm}^3$  に切り出し、中性洗剤を用いて洗浄後、超純水中で 5 min、アセトン中で 20 min、エタノール中で 10 min の超音波洗浄を順に施し、乾燥後に基板として用いた。

そして、ホットプレート上に洗浄済み基板を静置し、ガラスシリンダ (内径 10 cm、高さ 15 cm) を配置し、基板表面温度が 375°C となるよう設定した。ノズル-基板間距離が

15 cm となる直上から鉛直方向に噴霧した。噴霧時間 5 s 及びインターバル 5 s を 1 サイクルとし、堆積膜厚が約 240 nm に達するまで繰り返した。

(2) 1 ch ナノミスト発生装置の作製及び本装置による金属酸化物薄膜の作製

溶液調製時混合方式として用いられる 1 ch ナノミスト発生装置を設計し、熱溶解積層 (FDM) 方式の 3D プリンタによる造形で部品を作製し、超音波振動子及び多翼ファンを採用して組み上げた。

ついで、洗浄済みガラス基板の表面温度を 350°C に加熱し、ノズル-基板間距離が 3 cm となるよう配置した。多翼ファンにはパルス波 (12 V、周期 2.5 s、パルス幅 0.75 s) を印加して回転させ、ミストを間欠的に噴射させた。堆積膜厚が約 240 nm に達するまで間欠噴霧を続けた。

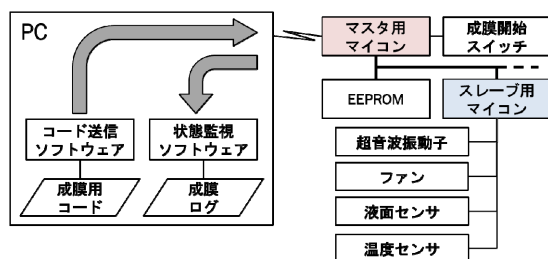


図 3 設計したシステムのブロック図

(3) 新規 2 ch ナノミスト発生装置の開発及び本装置による金属酸化物薄膜の作製

1 ch ナノミスト発生装置の知見を活かし、ミスト放出時混合方式での成膜を可能とする 2 ch ナノミスト発生装置を作製した。図 3 に設計したシステムのブロック図を示す。コンピュータ数値制御 (CNC) を導入し、自動制御のためのシステム設計を行った。マスターマイコンは EEPROM 及びスレーブ用マイコンに接続されており、成膜装置全体の動作管理をさせた。スレーブ用マイコンはチャンネルごとに一つずつ設置し、超音波振動子、多翼ファン、液面センサ、温度センサと接続させた。多翼ファンはスレーブ用マイコンからのパルス幅変調 (PWM) 信号に従い動作し、回転量の調整を可能とした。PC とマスターマイコンは ZigBee 規格により無線で接続しており、遠隔操作も可能とした。

まず、1 ch ずつの動作で  $\text{In}_2\text{O}_3$  及び  $\text{SnO}_2$  薄膜をそれぞれ作製した。ついで、2 ch 同時噴霧による組成均一及び組成傾斜を有する In-Sn-O 系薄膜を作製した。

4. 研究成果

(1) 簡易形ナノミスト発生装置による ITO 薄膜の評価

簡易形ナノミスト発生装置を用いて作製した ITO 薄膜の抵抗率のスズ添加量依存性を図 4 に示す。スズ添加量が 2~8 at.% にお

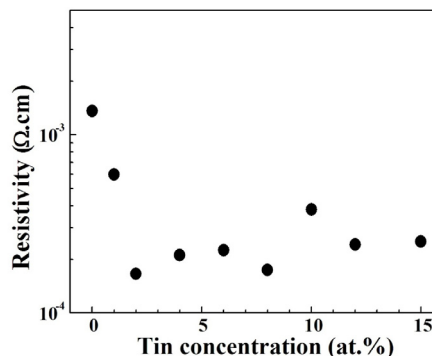


図 4 簡易形ナノミスト発生装置を用いて作製した ITO 薄膜の抵抗率のスズ添加量依存性

いて低い抵抗率の値を示した。4 at.% Sn では  $1.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  を示し、可視域 (380~780 nm) での平均透過率は 83.2% であった。

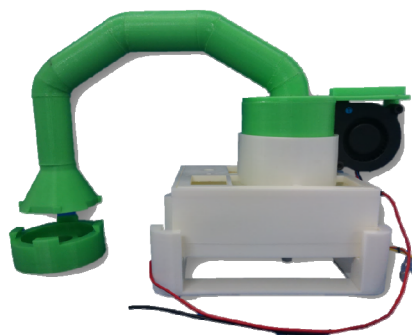


図 5 1 ch ナノミスト発生装置の外観

(2) 1 ch ナノミスト発生装置による金属酸化物薄膜の評価

作製した 1 ch ナノミスト発生装置の外観を図 5 に示す。装置の自動化により、ノズル-基板間距離を 3 cm に縮めることが可能となった。

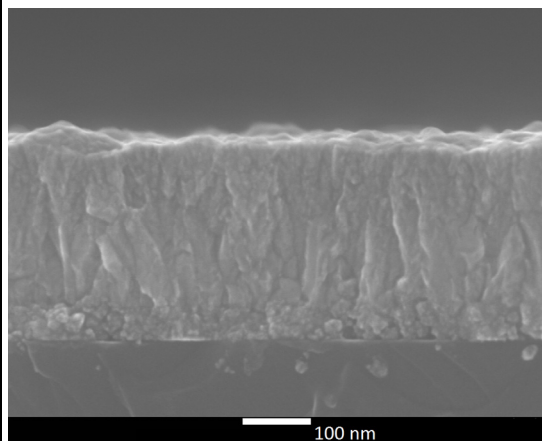


図 6 1 ch ナノミスト発生装置を用いて作製した  $\text{SnO}_2$  薄膜の断面 FE-SEM 像

1 ch ナノミスト発生装置を用いて作製した SnO<sub>2</sub> 薄膜の断面 FE-SEM 像を図 6 に示す。算術平均粗さ 7.5 nm の平坦性を実現し、堆積レート 30 nm/min の高速成膜が達成された。

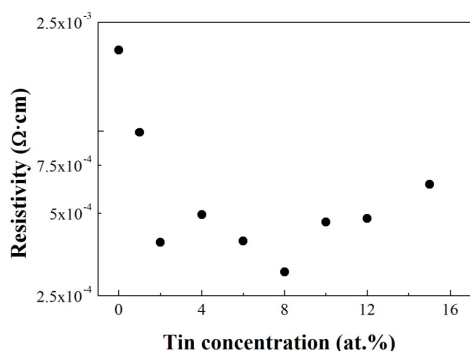


図 7 1 ch ナノミスト発生装置を用いて作製した ITO 薄膜の抵抗率のスズ添加量依存性

1 ch ナノミスト発生装置を用いて作製した ITO 薄膜の抵抗率のスズ添加量依存性を図 7 に示す。スズ添加濃度 8 at.% 時に、最低抵抗率 ( $3.05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) を示し、可視域での平均透過率は 89.5% であった。

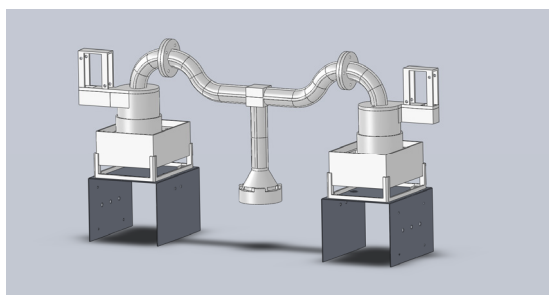


図 8 新規 2 ch ナノミスト発生装置の外観

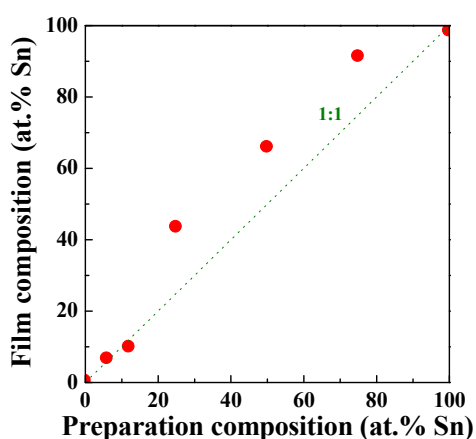


図 9 2 ch ナノミスト発生装置で作製した In-Sn-O 系薄膜の組成の仕込み組成依存性

(3) 新規 2 ch ナノミスト発生装置による金属酸化物薄膜の評価  
開発した 2 ch ナノミスト発生装置の外観

を図 8 に示す。本装置を用いてミスト放出時混合方式 (2 ch 同時噴霧) による組成均一の In-Sn-O 系薄膜の作製を試みた。

2 ch ナノミスト発生装置で作製した In-Sn-O 系薄膜の組成の仕込み組成依存性を図 9 に示す。仕込み組成と膜組成が概ね 1:1 となっており、ミスト放出時混合方式による組成制御が十分行えることが明らかとなった。

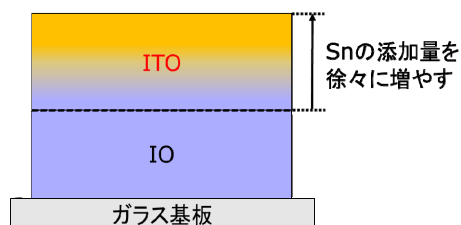


図 10 組成傾斜を有する In-Sn-O 系薄膜の模式図

ついで、成膜タイムチャートを作成し、ミスト放出時混合方式による動的組成制御を行い、図 10 に示すような組成傾斜を有する In-Sn-O 系薄膜を試作した。

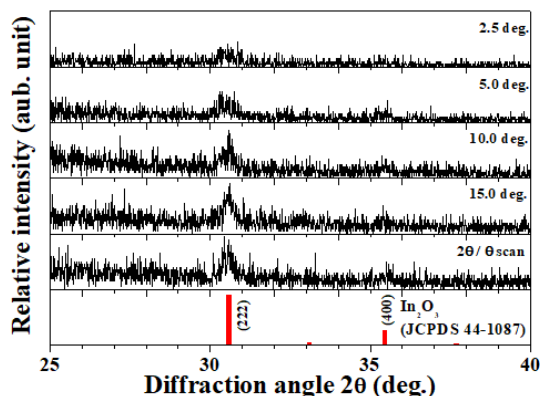


図 11 0~12 at.% Sn の範囲で組成傾斜を付けた In-Sn-O 系薄膜の X 線回折図形

0~12 at.% Sn の範囲で組成傾斜を付けた In-Sn-O 系薄膜の X 線回折図形を図 11 に示す。θ 角を低角に固定しながら 2θ スキャンを行った。比較として 2θ/θ スキャンの結果及び In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のリファレンスパターンを示した。ITO 薄膜はスズ添加濃度が高くなるにつれて格子定数が大きくなることが知られている。深さ方向に進むにつれ、31.5° 付近にある (222) 面のピークが広角にシフトしており、スズ添加濃度が傾斜的に低くなっていることを指示する結果が得られた。

以上より、ナノミスト堆積法による新規な作製技術として、ミスト放出時混合方式を確立した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ①H. Suzuki, S. Sato, K. Yamashiro, T. Shida, Y. Seki, T. Sasaki, K. Pak, S. Seki, T. Suenaga, K. Kumagai, T. Satoh, T. Uchida, “SnO<sub>2</sub> Electrodes Prepared by Mist Deposition Processes for Ag Deposition-Based Three-Way EC Device”, Proceedings of the 23rd International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2016, 査読有, 2016, 1167-1168
- ②H. Suzuki, W. Fujimoto, K. Suzuki, Y. Henmi, Y. Seki, T. Sasaki, K. Pak, S. Seki, T. Suenaga, K. Kumagai, T. Satoh, T. Uchida, “Flexible SnO<sub>2</sub> Electrodes Prepared by Spray Deposition Processes for Ag Deposition-Based Three-Way EC Device”, Proceedings of the 24th International Display Workshops 2017, 査読有, 2017, 1272-1273

[学会発表] (計 10件)

- ①鈴木勇人、關成之、末永貴俊、薄膜製造プロセスのための超音波噴霧システムの開発、計測自動制御学会東北支部第 297 回研究集会、2015
- ②鈴木勇人、柏真理実、關成之、末永貴俊、超音波噴霧装置の薄膜製造プロセスへの応用、応用物理学会東北支部第 70 回東北支部学術講演会、2015
- ③山田晃大、松本光平、志田共晶、柏真理実、鈴木勇人、佐々木匠、末永貴俊、佐藤友章、朴権英、關成之、市川正人、内田孝幸、携帯型超音波ミスト発生装置を用いた ITO 薄膜の作製と評価、第 10 回日本フラックス成長研究発表会、2015
- ④柏真理実、鈴木勇人、山田晃大、松本光平、志田共晶、佐々木匠、末永貴俊、佐藤友章、朴権英、關成之、内田孝幸、ナノミスト成膜装置の作製と透明導電膜の試作、第 10 回日本フラックス成長研究発表会、2015
- ⑤市川正人、關成之、菅亮太、横山拓実、志田共晶、山田晃大、谷忠昭、内田孝幸、透明 EC 素子における電圧制御、溶媒による多色表示の試み、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015
- ⑥鈴木勇人、關成之、末永貴俊、電子制御を可能にしたミスト CVD 成膜装置の設計、平成 28 年度東北地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム、2016
- ⑦H. Suzuki, S. Sato, K. Yamashiro, T. Shida, Y. Seki, T. Sasaki, K. Pak, S. Seki, T. Suenaga, K. Kumagai, T. Satoh, T. Uchida, “SnO<sub>2</sub> Electrodes Prepared by Mist Deposition Processes for Ag Deposition-Based Three-Way EC Device”, IDW/AD '16, 2016
- ⑧邊見祐馬、鈴木勇人、末永貴俊、關成之、佐藤友章、2ch ミスト CVD 装置を用いた ITO 薄膜の作製と評価、平成 29 年度東北地区

高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム、2017

- ⑨邊見祐馬、鈴木勇人、末永貴俊、關成之、佐藤友章、組成傾斜を作り出すミスト CVD 装置のマニュアル作成、平成 29 年度東北地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム、2017
- ⑩H. Suzuki, W. Fujimoto, K. Suzuki, Y. Henmi, Y. Seki, T. Sasaki, K. Pak, S. Seki, T. Suenaga, K. Kumagai, T. Satoh, T. Uchida, “Flexible SnO<sub>2</sub> Electrodes Prepared by Spray Deposition Processes for Ag Deposition-Based Three-Way EC Device”, IDW '17, 2017

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

關成之 (SEKI, Shigeyuki)  
仙台高等専門学校・総合工学科・准教授  
研究者番号：50449378

### (2) 研究分担者

末永貴俊 (SUENAGA, Takatoshi)  
仙台高等専門学校・総合工学科・准教授  
研究者番号：90380998

佐藤友章 (SATO, Tomoaki)  
仙台高等専門学校・総合工学科・教授  
研究者番号：70261584

内田孝幸 (UCHIDA, Takayuki)  
東京工芸大学・工学部・教授  
研究者番号：90380998