

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22096

研究課題名(和文) 発電する窓ガラス：ナノ粒子塗布による完全透明p-n接合デバイスのオンデマンド製造

研究課題名(英文) Solar power-generation window: on-demand preparation of fully transparent p-n junction devices by nanoparticle coating

研究代表者

蟹江 澄志(Kanie, Kiyoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60302767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ITOは、電子がキャリアとなる n-型の透明導電性金属酸化物(TCO)である。一方、ホールがキャリアとなるp-型のTCOに注目が集まりつつある。本研究では、世界に先駆けてp-型TCOナノ粒子の緻密サイズ・形態制御液相合成法を開発し、低抵抗かつ高透明性を両立するp-型TCO ナノインクの調製に取り組んだ。その結果、キャリア特性については、さらなる抵抗値の低減が必要不可欠であることが示された。n-型TCOについては、薄膜作成法および性能向上に取り組み、実用的な性能を示すナノ材料を開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ITOは薄膜テレビ、パソコン、モバイル機器などに欠かすことができないTCOであり、スパッタ成膜法により調製されている。本研究の遂行により、ナノ粒子塗布により高性能なITO薄膜が常温・大気圧下において調製できることが示されたことは意義深い。この手法をホールがキャリアとなるp-型TCOに適用する事ができれば、完全透明p-n接合デバイスの創製となり、電池分野などの活用が期待される。本研究では、p-型半導体特性を示すナノ粒子の開発に成功した。さらなる低抵抗化を継続することで、実用化が見込まれる材料を見いだせたことは、高い学術的・社会的意義を有すると考えている。

研究成果の概要(英文)：ITO is an n-type transparent conducting metal oxide (TCO) in which electrons are carriers. On the other hand, p-type TCOs, in which holes are carriers, are attracting attention. In this study, we developed liquid-phase synthesis methods for p-type TCO nanoparticles controlling in their size and shape. The nanoparticles were applied to prepare p-type TCO nano-ink with both low resistivity and high transparency. For n-type TCO, we succeeded in developing nanomaterials with practical performance by a novel the thin-film preparation method.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノ粒子 透明導電性酸化物 p-型半導体 液相合成 p-n接合 透明デバイス

1. 研究開始当初の背景

薄型テレビ、パソコン、モバイル機器や太陽電池に欠かすことのできない透明導電性金属酸化物 (TCO) 電極には、スパッタ製膜法による ITO 薄膜が使用されている。スパッタ製膜法は高透明性かつ低抵抗の ITO 薄膜を得る優れた手法であるものの、インジウム利用効率が低い手法である。また、ITO ターゲット、真空チャンバー等の大型化・更新など、膨大な設備投資を必要とすることが問題であると共に、フィルムの耐熱性の問題故に、フレキシブルフィルムへの直接の適用は困難である。よって、TCO 薄膜を製造する現行法に置き換わる根本的な技術革新が強く求められている。そのひとつとして、ITO ナノインク法が注目されている。この方法では、配線を基板に直接描画できるため、スパッタ法に比較して、製造工程が大幅に簡略化できる。また、エッチング工程も不要となることから、グリーンイノベーションに貢献できる。さらには、インジウムの使用効率をほぼ 100% に高められ、インジウムの流通コストも大幅に削減可能となる。このように、ナノインク配線技術は、数多くの利点を有する。しかしながら、特に ITO 使用量の多い液晶パネルの共通電極、画素電極用途においては、焼成温度が略々 200 °C 程度との制約がある。これに対して従来の ITO ナノインクを使用した膜では、焼成温度 200 °C ではほぼ絶縁膜となる。焼成温度を 250-350 °C に上昇としたとしても、抵抗値は良くても 10^0 – $10^1 \Omega \text{cm}$ 程度と、スパッタ製膜に比較してかなり劣る。この現実に対して代表者はこれまでに、経済産業省 希少金属代替材料開発プロジェクト「透明電極向けインジウム使用量低減技術開発」(H19-H23) において、独自技術である「液相からのサイズ・形態制御単分散ナノ粒子合成技術」を高品位 ITO ナノ粒子合成に適用することで、抵抗値 $10^2 \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗高品質 ITO ナノインクを開発してきた。さらに、平成 23 年度からは、NEDO「先導的産業技術創出事業 (若手研究 Grant)」において、透明導電パターンフィルム向け低温焼成ナノインクの開発に携わり、抵抗値 $10^3 \Omega \text{cm}$ 台を示す低抵抗ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) ナノインクを開発してきた。これらは、いずれも電子がキャリアとなる n-型の特性を示す。一方で近年、ホールがキャリアとなる p-型の TCO に注目が集まりつつある。その理由としては、p-型 TCO のバンドギャップが n-型のものに比べて広く、有機薄膜太陽電池等への応用に適することや、透明 p-n 接合の実現に伴う完全透明電子デバイスの実現に繋がる事が挙げられる。しかしながら現状では、透明かつ p-型特性を示す材料は極めて限られている。図 1 に、p-型 TCO の有効質量とバンドギャップとの関係を示す (*Nature Commun.*, 4, 2292 (2013)). いずれも有効質量が n-型 TCO に比べて高いことから、移動度が低く、低抵抗化が比較的困難であると理解できる。有効質量を下げる有効な手段としては、金属酸化物の酸素の 2p 軌道とドーピングイオンの $(n-1)d^{10}ns^2$ 軌道との混成が挙げられる。 Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} 等は、このような軌道を有することから、ドーピングイオンの候補となり得る。最近、図 1 の指針に基づいた p-型 TCO 材料開発に拍車がかかり、TCO に関わる国際会議においてもスパッタ製膜としての p-型 TCO 薄膜に関する報告が激増している。スパッタ製膜での低抵抗 p-型 TCO 薄膜の実現は、もはや目前にあると実感する状況にある。しかしながら現状では、ナノ粒子合成分野における p-型 TCO ナノ粒子の合成は皆無である。さらに、p-型 TCO ナノ粒子のインク化に関わる研究は未開拓の領域と位置づけである。

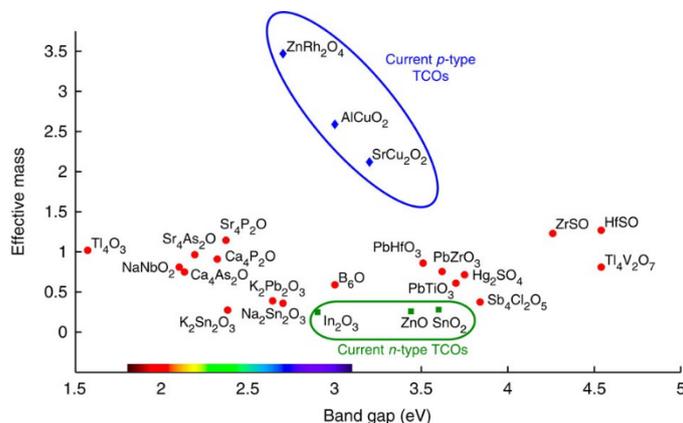


図 1. p-型 TCO の種類および有効質量とバンドギャップとの関係

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景に基づき、世界に先駆けて p-型 TCO ナノ粒子の厳密サイズ・形態制御液相合成法を開発し、低抵抗かつ高透明性を両立する p-型 TCO ナノインクを調製する。

さらには、**n-型 TCO ナノインクとの組み合わせ**、**p-n 接合型完全透明デバイス**、すなわち発電する窓ガラスを開発する。

3. 研究の方法

本研究における具体的な研究方法は以下の通りである。

・コバルト-亜鉛-ニッケル複合酸化物 (CZN) 系および GaCuO₂ 系ナノ粒子のサイズ・形態制御液相合成法開発とインク化

p-型 TCO ナノ粒子の合成では、粒度分布や形態を厳密に制御する必要があると共に高い結晶性を付与し、さらには高い溶媒分散性を付与することが重要である。この際、原料となる金属塩類は、あらかじめ**錯化し、複数の繊維金属イオン(Mtl)の加水分解速度を調整する**。このことで、溶液中での均一核形成・結晶成長を実現し、厳密なサイズ・形態制御に取り組む。初年度には、抵抗値 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 台、全光透過率は 90% 程度となる p-型ナノインクを開発する。

・ジルコン酸およびチタン酸塩系ナノ粒子を用いた p-型ナノインク開発

図 1 に示した通り、ジルコン酸およびチタン酸塩はバンドギャップが広く、透明性が高いことから、p-型 TCO として極めて有望な候補である。一方で代表者は、ペロブスカイト系ナノ粒子へのカチオンドーピング手法開拓に取り組み、**様々なカチオン種を超高濃度 (~30 mol%) までの範囲でドーピングできる手法を見出している**。これは、従来の固相法では不可能な領域である。これらを背景に、ジルコン酸およびチタン酸塩系ナノ粒子系 p-型 TCO ナノ粒子の液相合成法およびカチオンドーピング手法を開拓する。

・p-, n-型 TCO ナノインク併用によるデバイス適用性探索

p-型 TCO ナノインクの将来展望を得ることを目的とし、p-型 TCO ナノインクを用いたデバイス適用性探索を行う。この際、代表者の有する n-型 TCO ナノインクを用いる事で、完全塗布により p-n 接合素子を構築するプロセス開発を行う。ナノ粒子同士からなる p-n 接合の構築法は未開拓の領域であることから、特性について興味を持たれるところであり、発光ダイオード、フォトダイオード、太陽電池などへの展開可能性や、p-n 接合型完全透明デバイスや熱電変換素子へ適用した際のポテンシャルを探索する。

・カチオンドーピング最適化による抵抗値 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台 p-型ナノインク開発

p-型 TCO ナノインクの抵抗特性を向上する為には、有効質量を下げるのが必須である。代表者は、 Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} 等のドーピングこそが極めて有効な手段と捉え、その実現に取り組む。ドーピングの効果は、UV-vis-NIR 測定により、キャリア濃度と有効質量との比較評価により行う。ドーピングによる p-型 TCO 薄膜の特性向上は、スパッタ分野において盛んに行われつつある。これらの断片的な知見を活用し、ジルコン酸およびチタン酸塩系ナノ粒子系 p-型 TCO ナノ粒子へ反映させることで抵抗値 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台の p-型 TCO ナノインクを開発する。インクとしては、抵抗特性のみならず、全光透過率、ヘイズ特性、鉛筆硬度など、インク処方最適化が必須である。これまで培ってきた n-型 TCO ナノインク調製技術を最大限活用し、粒子粒度分布、バイнда、分散媒など、インク処方の最適化に取り組む。

・p-n 接合型完全透明デバイスとしての発電する窓ガラスの試作・実証と課題の明確化

代表者が開発した n-型 TCO ナノインク ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 台、全光透過率>98%) と本研究遂行により得られる $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 台の p-型 TCO ナノインクとから、フルインクプロセスでの p-n 接合型完全透明デバイス、すなわち発電する窓ガラスを試作し、その特性を評価する。

4. 研究成果

本研究ではまず、p-型 TCO ナノ粒子の液相合成に取り組んだ。CZO の液相合成では、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ をイオン交換水に溶解し、総金属イオン濃度が 0.40 M となるようにした。この水溶液 2.0 mL に 2.0 M テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液 5.0 mL を加えた。次に、pH を調整するために硝酸を加えた。続いて、イオン交換水を加え、全量が 10 mL (pH=7.5) となるようにした。その後、250 °C で 3 時間、水熱合成を行うことで沈殿を得た。得られた沈殿をエタノールおよびイオン交換水で洗浄した後、乾燥させ、CZO ナノ粒子を得た。

図 2 に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を使い、Zn-ドーピング Co_3O_4 ナノ粒子の合成結果を示す。Zn の仕込み量が 10 mol% の時には、Zn 無添加時と同様に、得られた粒子は立方体状であることがわかった。一方、Zn の仕込み量が 30 mol% の時には、不定形粒子が得られた。また、XRF 測定結果より、得られた粒子の組成は仕込み比と同程度であることがわかった。続いて、Zn 添加による透明性への影響を検討した。図 3 に Zn を添加して合成した粒子の UV-Vis-NIR スペクトルを示す。Zn 添加量の増大に伴い、738, 1326, 1499 nm 付近のピーク強度が低下した。これらのピークは Co^{2+} に関連するピークであることから、Zn は主に四面体サイト位置の Co^{2+} と置き換わったと推察される。また、可視光領域は、380-780 nm であるため、738 nm 付近のピークの減少は透明性向上に寄与すると考えられる。

次に、Zn 添加量が導電性に与える影響について検討した。図 4 に亜鉛を添加して合成した粒子

の熱処理後の圧粉体抵抗率測定結果を示す。Zn の仕込み量が 10% の時に、抵抗率は極小値である $3.3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。Zn 無添加時に比べ、抵抗率が減少したのは、一部の Zn^{2+} が八面体サイトの Co^{3+} と置き換わり、キャリアである正孔が増加したためであると推察される。一方、Zn の仕込み量が 20 mol% 以上の場合、Zn の添加量増加に伴い、抵抗率が増加した。Zn 量が増加したことで、 Co^{2+} 量が減少し、バンドギャップの狭い遷移が起きにくくなったためであると考えられる。続いて、Zn の仕込み量を 30 mol% に固定し、Ni 塩を添加して CZN 粒子の合成を行った。図 5 に Ni 塩を添加して合成した CZN 粒子の TEM 像を示す。Ni 添加量の増加に伴い、粒径の増大が確認された。また、XRF 測定を行ったところ、Co と Zn のみを添加した時と同様、得られた粒子の組成は仕込み比と同程度であることがわかった。続いて、得られた粒子の熱処理後の圧粉体抵抗率を測定したところ、Ni 仕込み量が 0, 1.0, 3.0 mol% の時に得られた粒子の抵抗率はそれぞれ $9.7 \times 10^3, 2.1 \times 10^3, 1.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがわかった。Ni 添加量の増加に伴い、抵抗率が減少したのは、 Co^{3+} が八面体サイトに入る傾向の強い Ni^{2+} に置換され、キャリアである正孔が増加したためであると推察される。一方、 GaCuO_2 系ナノ粒子の液相合成では、加熱時に Cu 金属の析出が観察され、複合金属酸化物の液相合成は極めて困難であることが示された。

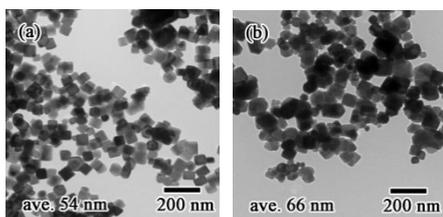


図 2. Zn を添加して合成した粒子の TEM 像
Zn 仕込み量 (a) 10, (b) 30 mol%.

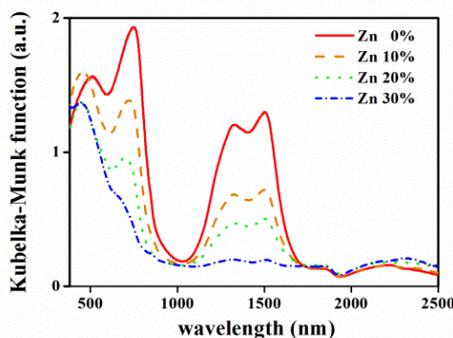


図 3. Zn を添加して合成した粒子の UV-Vis-NIR スペクトル.

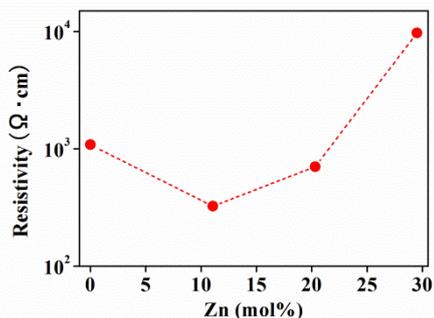


図 4. Zn を添加して合成した粒子の圧粉体抵抗率測定結果.

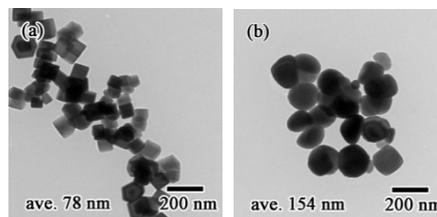


図 5. Ni を添加して合成した粒子の TEM 像仕込み Co : Zn : Ni 比 (a) 69 : 30 : 1.0 (b) 60 : 30 : 10.

本研究遂行では、p-型半導体ナノ粒子のみならず、n-型半導体特性を示す、スズドープ酸化インジウム (ITO) および ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) ナノ粒子等の液相合成法の開発および高性能薄膜の調製法開発が必要不可欠である。そこでまず、水に対して分散性および高い分散安定性を示す、低抵抗 ITO ナノ粒子の液相合成に取り組んだ。その結果、図 6 に示すように、表面形態を凹凸構造とすることで、界面活性剤無添加の状態でも水に高い分散性・分散安定性を示す ITO ナノ粒子が得られることを明らかとした。¹⁾ その特長を活用し、あらたな ITO 膜作成法である、「ミストデポジション法」により、ITO 薄膜をガラス基板およびフレキシブル基板に作成した。²⁾ 「ミストデポジション法」の概念図を図 7 に示す。ITO ナノ粒子を含む水分散液に超音波を照射することで水分散液をミスト状とし、ミストを基板に吹き付ける形で ITO 薄膜を調製する手法である。この手法によれば、常温・大気下での ITO 薄膜の調製が可能となり、従来の真空チャンバーを必須とするスパッタ法に比べ、極めて環境負荷の低いプロセスとなる。この方法は、建材ガラスへの p-n 完全透明デバイス構築を推し進める手法であると考えられる。

一方、ITO はインジウムが特定化学物質に指定されたことから、代替材料の開発も急務である。そこで、GZO ナノ粒子の液相合成法の開発および、「ミストデポジション法」による TCO 薄膜の調製にも取り組んだ。その結果、図 8 に示すように、ナトリウムメトキシドを塩基として用いることで、低抵抗・高透明性を両立する GZO ナノ粒子の液相合成法を確立した。さらに得られて GZO ナノ粒子は、「ミストデポジション法」により、ガラス基板に塗布することで、実用性に優れた TCO 薄膜となることが示された。³⁾

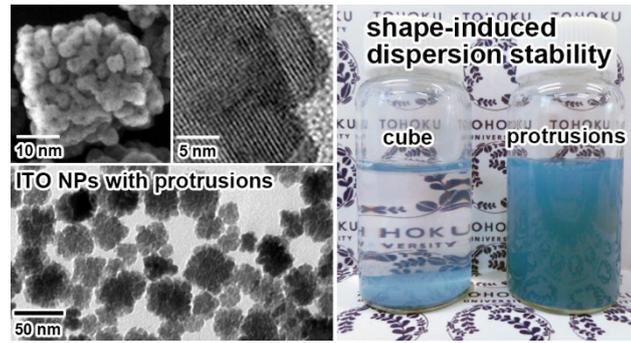


図 6. 表面に凹凸構造を有する ITO ナノ粒子の電子顕微鏡写真と水に対する分散安定性評価結果を示す写真.

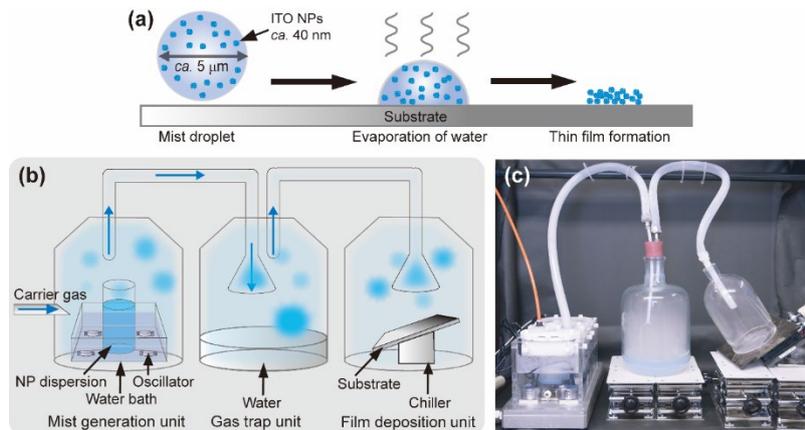


図 7. (a) ミストデポジション法による ITO ナノ粒子薄膜生成過程の模式図. (b) ミストデポジション法の装置構成模式図と (c) 写真.



図 8. ナトリウムメトキシドを塩基として用いて合成した GZO ナノ粒子, ナノ粒子インク, およびミストデポジション法により得られた GZO 薄膜.

発表論文

1. R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, **K. Kanie***; Single-Crystalline Protrusion-Rich Indium Tin Oxide Nanoparticles with Colloidal Stability in Water for Use in Sustainable Coatings; *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** (5), 4870-4879 (2020).
2. R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, **K. Kanie***; A Nanoparticle-Mist Deposition Method: Fabrication of High-Performance ITO Flexible Thin Films under Atmospheric Conditions; *Sci. Rep.*, **11**, 10584 (2021).
3. Y. Nishi, Y. Kasai, R. Suzuki, M. Matsubara, A. Muramatsu, **K. Kanie***; Gallium-Doped Zinc Oxide Nanoparticle Thin Films as Transparent Electrode Materials with High Conductivity; *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** (5), 9622-9632 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, and K. Kanie	4. 巻 3
2. 論文標題 Single-crystalline ITO Nanoparticles with Protrusions: Shape-induced Stable Dispersibility in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4870-4879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasutaka Nishi, Yuki Kasai, Ryoko Suzuki, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie	4. 巻 3
2. 論文標題 Gallium-Doped Zinc Oxide Nanoparticle Thin Films as Transparent Electrode Materials with High Conductivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9622-9632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01471	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, K. Kanie	4. 巻 11
2. 論文標題 A Nanoparticle-Mist Deposition Method: Fabrication of High-Performance ITO Flexible Thin Films under Atmospheric Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-90028-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 H. Imamura, Y. Kamikoriyama, A. Muramatsu, K. Kanie	4. 巻 11
2. 論文標題 A Mild Aqueous Synthesis of Ligand-free Copper Nanoparticles for Low Temperature Sintering Nanopastes with Nickel Salt Assistance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 24268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-03707-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 蟹江澄志
2. 発表標題 ナノ粒子の液相精密合成法に基づく 電子デバイス向けナノ材料開発
3. 学会等名 電子デバイス実装研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kiyoshi Kanie
2. 発表標題 Size- and Shape-controlled Liquid Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles and Application to Organic-inorganic Hybrid Materials
3. 学会等名 Australia Japan Colloids Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蟹江澄志
2. 発表標題 サイズ・形態制御無機ナノ粒子精密合成に基づく機能性材料創製
3. 学会等名 第4回熱電変換薄膜材料及びプロセス開発研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蟹江澄志
2. 発表標題 無機ナノ粒子のサイズ・形態制御液相合成法の開発とハイブリッドナノ材料への展開
3. 学会等名 先進セラミックス第124委員会 研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Kanie
2. 発表標題 Size- and Shape-controlled Nanoparticle-based Functional Nanoinks for Printed Electronics
3. 学会等名 ADVANCED DISPLAY MATERIALS & DEVICES (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Kanie
2. 発表標題 Liquid Phase Synthesis of Functional Nanoparticles Controlled in Size and Shape and their Application to Printed Electronics Technology
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Kanie
2. 発表標題 Liquid Phase Synthesis of Functional Nanoparticles Controlled in Size and Shape for Printed Electronics Technology
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演)
4. 発表年 2019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
---------	---------