

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04122

研究課題名(和文) 溶液作製ZnO層の導電性領域3次元化と透明フレキシブルLEDの創成

研究課題名(英文) 3D Conductive Area of Solution-Processed ZnO Layer and Transparent Flexible LED

研究代表者

松下 伸広 (Matsushita, Nobuhiro)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90229469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)： 溶液プロセスによって酸化亜鉛薄膜を作製し、紫外線(UV)照射で透明導電膜とすることに成功した。

UV-Aと波長380 nmのUVを照射したところ照射時間わずか1時間で導電性が発現した。UVレーザーを用いた回路描画では照射領域とそれ以外で3桁程度の抵抗率の違いがあることを確認した。pn接合ダイオードの形成ではp-Si基板上とp-GaN基板上でそれぞれ整流性が認められた。Mnイオンをドーピングしたところ最大磁化の 1.68×10^{-2} e.m.u/gを得た。

本研究は、100 以下の低環境負荷の溶液プロセスにより、透明性・導電性に加えて磁性を持つ薄膜を作製可能とした優れた成果といえる。

研究成果の概要(英文)： Solution-processed ZnO films could exhibit transparent conductivity after UV irradiation. The irradiation of UV-A and UV($\lambda = 380$ nm) only for 1 hour attained the conductivity. The transparent circuit was drawn by UV laser irradiation and the conductive area had 3 order lower resistivity than without irradiation area. The rectification property was obtained the ZnO films deposited on p-Si and p-GaN substrate. The Mn doped ZnO film exhibited the saturation magnetization of 1.68×10^{-2} emu/g.

It is a valuable result that the transparent conductive magnetic ZnO film could be fabricated by solution process.

研究分野：無機材料

キーワード：酸化亜鉛薄膜 透明導電性 溶液作製

1. 研究開始当初の背景

透明なワイドバンドギャップ半導体である ZnO 膜は、 Al^{3+} や Ga^{3+} のイオンドーピングにより透明導電性を示すことから、希少元素のインジウムを使うスズ置換インジウム酸化物 (ITO) 膜を代替する元素戦略材料として注目されている。

一般的に ZnO 膜は高真空プロセスで作製されるが、溶液プロセスで透明導電性 ZnO 膜をガラス基板上に直接作製した報告例はなかった。代表者の松下は、亜鉛イオン水溶液とクエン酸を加えたアンモニア水溶液を 100°C 以下に加熱したガラス基板にスプレーすれば、クエン酸のカルボキシル基の吸着により c 軸の異方成長が抑制されて透過率 80% 以上の透明な ZnO 膜となり、これにブラックライトを照射すると $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの低抵抗となることを見出した。

2. 研究の目的

溶液作製した ZnO 膜に紫外線レーザーをスキャン照射することで n 型導電性領域の 3 次元制御をめざす。これを透明プラスチック基板上でも可能にするとともに、紫外線レーザー照射によるマスクレスパターニングも目指す。この n 型 ZnO 層を用いた発光ダイオード (LED) の作製も試みることに加えて、後半には p 型 MgZnO 層の作製にも挑戦する。

3. 研究の方法

導入予定の波長 266 nm と 365 nm の紫外線レーザーと現有する X-Y ステージを組み合わせたスキャン照射システムを組み立てる。スプレー法によりガラス基板または透明プラスチック基板上に堆積した透明な ZnO 膜に x-y 方向の紫外線レーザーのスキャン照射を行い、導電性領域の 2 次元描画を試みる。

2 次元的な導電性の評価は原子間力顕微鏡 (AFM) のコンダクティブモードでマッピング測定する。レーザー照射前後の X 線回折装置 (XRD)、ラマン分光、光電子分光測定 (XPS)、

高速フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、ホール測定により各種物性を評価する。

波長 365 nm の紫外レーザーを用いて、時間・スポット径・強度等の条件を変えて照射を行い、導電性領域の深さ方向の制御を試みる。イオンビーム収束加工装置 (FIB) を駆使して断面観察用試料を作製し、AFM の混濁ティブモードで導電性領域を観察する。

亜鉛イオン水溶液とクエン酸を加えたアンモニア水溶液を 90°C に加熱した p 型 Si 基板や p 型 GaN 基板にスプレーして透明 ZnO 膜を堆積し、結晶性・透明性ならびに紫外線照射後に優れた導電性が得られる様に、原料溶液中の亜鉛イオン濃度、反応液中のアンモニア濃度とクエン酸濃度、基板温度等の最適化をはかる。

LED としての順方向および逆方向の I-V 特性等は I-V カーブトレーサを借りて測定する。p 型 Si 基板や p 型 GaN 基板上の ZnO 膜を作製し、LED として発光するかどうかを調べる。

ドライプロセスで作製した ZnO では Mn イオンや Co イオンなどの遷移金属イオン置換を行うことで、磁性をもつ透明半導体膜が形成できるとの報告がある。溶液プロセスで 100°C 以下の温度で透明磁性半導体膜を作製した報告例はなく、これに挑戦する。

透明プラスチック基板上に ZnO 膜を溶液作製し、その上に紫外光レーザーを照射することで回路描画を試みる。透明で屈曲性に優れるプラスチック基板はセラミックの ZnO 膜と比べて熱膨張係数が大きく、膜の白濁あるいは剥離が懸念されることから堆積条件の最適化をはかる。

4. 研究成果

まずはどの紫外波長領域が溶液作製した ZnO 膜の抵抗率を減少させるのに適当であるかを調べるために紫外線ランプとバンドパスフィルターを組み合わせた紫外線照射実験を行った。スピンスプレー法で 30 分間

堆積した ZnO 薄膜は厚さ約 1 μm であった。UV-VIS 測定の結果、可視光領域($\lambda=400\sim 800\text{ nm}$)において透過率 80%以上という透明導電膜として十分高い透過率を有しているが抵抗率は 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上と高抵抗であること、FT-IR により堆積後の膜中にはクエン酸由来と考えられるカルボキシル基が存在し、これらが紫外線照射後には消失するとともに、膜の導電性が3桁程度低下することを確認した。スピンスプレー法で堆積後の ZnO 膜に、バンドパスフィルタを用いて特定波長 λ が 340 nm, 365 nm, 370 nm, 380 nm の紫外線(バンド幅約 10 nm)を照射し、1 \rightarrow 3 \rightarrow 9 \rightarrow 24 時間経過後の抵抗率を測定した。抵抗率は

0.10 \rightarrow 0.08 \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.06 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、
0.25 \rightarrow 0.22 \rightarrow 0.21 \rightarrow 0.20 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、
0.39 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.21 \rightarrow 0.19 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、
0.61 \rightarrow 0.33 \rightarrow 0.23 \rightarrow 0.20 $\Omega\cdot\text{cm}$ と
いずれも時間経過とともに減少することを確認した。

波長 λ が 340 nm のときに最短の時間で且つ最も低い抵抗率に到達するものの、同波長のレーザーは高額であることから、十分に低抵抗化が図れて比較的安価な波長 $\lambda=365\text{ nm}$ の LED レーザを導入した。このレーザー(1000 mA 入力)を X-Y ステージ上に設置して、10 回繰り返し照射したところ、抵抗が 632 k Ω から 2桁程度低下できること、レーザー照射領域のみが低下することを確認し、導電性 2 次元パターンニングの可能性を見いだした。

バンドパスフィルターを用いて様々な波長の UV を照射し、波長依存性、強度依存性、時間依存性を評価した。結果として波長が 340 nm および 365 nm の場合には僅か 4 秒程度で $10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ オーダーの低抵抗となるものの、強度依存性も少なからずあることが分かった。UV レーザ照射をスキャンすることで低抵抗化された部分を回路状に描画するにも成功した。さらには、UV 照射によってクエンが分解された箇所で導電性が発現す

るメカニズムの検証を行い、これまでの膜中のクエン酸分解による多数の Defect 形成によるキャリア生成や C の膜中ドーブの効果に加えて、クエン酸による結晶成長抑制によって粒界の大きさが変化してポテンシャル障壁が小さくなる効果やクエン酸イオンがアクセプターとなってホールに酸化されて電子が長期安定化した可能性などが考えられる。

次に Conductive AFM を用いて膜断面方向の抵抗率変化を測定した。波長が UV-A と 380 nm の照射を行ったところ、いずれもわずか 1 時間の照射で膜厚 5 μm のほぼ全体に導電領域となった。紫外線レーザーを用いた回路描画では照射された領域とそれ以外の領域で 3桁程度の抵抗率の違いがあることを C-AFM 観察によって確認した。この C-AFM の結果は試料表面の凹凸の影響を大きく受けてしまうこと、膜断面の研磨が極めて重要であることを確認した。

次に p 型基板上に n 型 ZnO 膜を成膜する pn 接合ダイオードの形成を目指した。間接遷移型 p-Si 基板と直接遷移型 p-GaN 基板のそれぞれにおいて成膜を行った p-Si 基板では膜厚 5 μm で、p-GaN 基板ではクエン酸イオン濃度を 2 mM として ZnO 膜を作製したときにわずかに整流性が見られ、ダイオードが形成されたことを確認した。続いて p 型基板上に n 型酸化亜鉛膜を成膜する pn 接合ダイオードの形成を目指した。間接遷移型 p-Si 基板と直接遷移型 p-GaN 基板のそれぞれにおいて製膜を行い、膜厚制御と形態制御の 2 つの観点から、ダイオード形成のための最適条件を検討した。p-Si 基板では膜厚 5 μm で、p-GaN 基板ではクエン酸イオン濃度を 2 mM として ZnO 膜を作製した際に整流性が認められた。

さらには Mn イオンをドーブによる磁性半導体膜の作製にも挑戦した。溶液中の Mn イオンの 73%がドーブできることを確認するとともに、Mn/Zn 比が 2.5%の試料において最大磁化の $1.68 \times 10^{-2}\ \text{e.m.u/g}$ を得た。

これは溶液プロセスにより、透明性・導電性に加えて磁性を持つ薄膜を 100°C 以下の低温で作製可能とした優れた成果といえる。

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 8 件)

1. Jeongsoo Hong, Minjong Keum, Ken-Ichi Katsumata, Takashi Shirai, Nobuhiro Matsushita, and Kyunghwan Kim: Comparative Study of Crystallographic and Electrical Properties of Zinc Oxide Films Fabricated by Dry and Wet Processes; Science of Advanced Materials, 査読有, Vol. 9, pp.1678-1682, 2017.
<https://doi.org/10.1166/sam.2017.3176>
2. Jeongsoo Hong, Nobuhiro Matsushita, Takashi Shirai, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima and Ken-ichi Katsumata: Influence of Surface Morphology and Conductivity on Photocatalytic Performance of Solution-Processed Zinc Oxide Film; Chemistry-an Asian Journal, 査読有, Volume 12[18], pp. 2480-2485, 2017.
<https://doi.org/10.1002/asia.201700807>
3. J. S. Hong, K. Katsumata, N. Matsushita: "The Morphological Properties of Hetero structured Fe₃O₄/ZnO Film by Aqueous Solution Process", IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 査読有, Volume 52[5], 2,2600105, 2016.
DOI: 10.1109/TMAG.2015.2513740
4. JeongSoo Hong, Hajime Wagata, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita: "Low temperature Solution-Processed ZnO film on flexible substrate", Materials Science in Semiconductor Processing, 査読有, Volume 47, PP.20-24, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.02.010>
5. J.S. Hong, K. Katsumata, Nobuhiro Matsushita: "High-conductivity solution-processed ZnO films realized via UV irradiation and hydrogen treatment", Acta Materialia, 査読有, Volume103, pp. 844-849, 2016
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.013>
6. J.S. Hong, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita: "Fabrication of Al-Doped ZnO Film with High Conductivity Induced by Photocatalytic Activity", Journal of Electronic Materials, 査読有, Volume 45[10], pp. 4875-4880, 2016.
DOI:10.1007/s11664-016-4751-7
7. Taiki Ihara, Ken-ichi Katsumata, Tomoaki Watanabe, Kiyoshi Okada and Nobuhiro

Matsushita: "Nitrogen-doped ZnO Rods Synthesized from an Ammine-Hydroxo Zinc Complex", 査読有, Chemistry Letters, 44, NO.5, pp.651-653, 2015

<https://doi.org/10.1246/cl.141195>

8. Jeong Soo Hong, Hajime Wagata, Naoki Ohashi, Ken-ichi Katsumata, Kiyoshi Okada, Nobuhiro Matsushita: "Transparent ZnO Films Deposited by Aqueous Solution Process Under Various pH Conditions", Journal of Electronic Materials, 査読有, Volume 44[8], pp. 2657-2662, 2015
DOI: 10.1007/s11664-015-3670-3

[学会発表](計 20 件)

1. Retno Miranti, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano, Nobuhiro Matsushita: Solution-Processed Mn-doped Zinc Oxide Films with Magnetic-Transparent Properties, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2018 (CEMSupra 2018)(国際学会), 2018
2. Hwai En, Lin, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano and Nobuhiro Matsushita: Conductive area patterning on solution processed transparent ZnO films by UV irradiation, The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10)(国際学会), 2017
3. Hwai En, Lin, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano and Nobuhiro Matsushita: Direct conductive area patterning on solution-processed transparent zinc oxide, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会), 2017
4. Hwai En, Lin, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano and Nobuhiro Matsushita: The UV laser conductive area patterning technique applied on solution-processed transparent ZnO film, The 7th conference of The Ceramic Society of Japan Kanto Branch for young researcher(国際学会), 2017
5. Retno Miranti, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano, Nobuhiro Matsushita: Solution-Processed Mn-doped Zinc Oxide Films Having Magnetic and Transparent-Conductive Properties, International Conference on Advanced Materials 2017 of IUMRS (IUMRS-ICAM2017)(国際学会), 2017
6. Retno Miranti, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano, Nobuhiro Matsushita: Enhanced Photocurrent Generation in Solution-Processed Zinc Oxide Rod Array by Incorporating Al³⁺, The 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit(国際学会), 2017
7. Nobuhiro Matsushita, Toshiyuki Ikoma, Kensuke Kuroda, Mituso Niinomi, Takeshi

- Wada, Hidemi Kato, Tetsuya Kishi, Tetsuji Yano: Fabrication and Structure-Control of Nano-materials on Titanium alloy surface for Biomedical Applications, The 7th Nanoscience and Nanotechnology Symposium (NNS)(招待講演)(国際学会), 2017
8. Nobuhiro Matsushita, R. Kobayashi, Hajime Wagata, J.S. Hong, K. Katsumata, T. Kishi, and T. Yano: Solution-Processed ZnO Nano-Rod Array and Photocatalytic Properties, IUMRS-ICA 2017, (招待講演)(国際学会), 2017
 9. 米元謙太郎、清野裕斗、我田元、松下伸広：溶液プロセスで作成した透明 ZnO 膜の UV 照射による低抵抗化と波長依存性、平成 28 年電気学会全国大会、2016/3/16-18、東北大学、川内北キャンパス
 10. 米元謙太郎、岸哲生、矢野哲司、松下伸広：100°C 以下の低温プロセスによる透明導電性 ZnO 膜の作製と応用、無機材料合同研究会、2016/9/2、山梨大学、甲府市
 11. R.Miranti, T.Kishi, Y.Tetsuji and N. Matsushita: Aqueous process for depositing undoped and Mn doped zinc oxide on non seeded substrate at low temperature、無機材料合同研究会、2016/9/2、山梨大学、甲府市
 12. 小林亮介、片柳雄大、岸哲生、矢野哲司、松下伸広：可視光吸収 ZnO ナノロッドアレイの創製と光電流検出、無機材料合同研究会、2016/9/2、山梨大学、甲府市
 13. 米元謙太郎、岸哲生、矢野哲司、松下伸広：溶液作製した透明 ZnO 薄膜の紫外線照射による低抵抗化と応用、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016/9/7-9/9、広島大学、東広島市
 14. Retno Miranti, Tetsuji Yano and Nobuhiro Matsushita: A Novel Solution Process for Depositing Mn doped Zinc Oxide Film on Nonseeded Substrate at Low Temperature, MRS-ID Meeting 2016, 2016/10/24-26, Bandung Inst. of Tech., Indonesia
 15. Nobuhiro Matsushita: Solution-processed Ferrite Layers at Temperature below 100°C Applicable in Power and Signal Applications, MRS-ID Meeting 2016, Invited Talk, 2016/10/24-26, Bandung Inst. of Tech., Indonesia
 16. K. Yonemoto, J.S. Hong, H. Wagata, K. Okada, N. Matsushita: Influence of the UV irradiation on ZnO films deposited by Spin-Spray method, IUMRS-ICAM2015, Oct.25-29, 2015, Jeju Korea
 17. Y. Seino, J.S. Hong, K. Katsumata, N. Matsushita: Solution process to fabricate ZnO transparent conductive oxide film, STAC9, Oct 19-21, 2015, Tsukuba, Japan
 18. 清野裕斗、勝又健一、松下伸広：インジウムフリー透明導電膜を作製する新規水溶液プロセスの開発、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16-18 日、富山市
 19. 清野裕斗、勝又健一、松下伸広：新規溶液プロセスによる酸化亜鉛透明膜の低温作製、日本セラミックス協会第 31 回関東支部講演会、2015 年 9 月 7-8 日、長野市
 20. N. Matsushita, K. Katsumata, H. Wagata, M. Yoshimura, K. Okada: Solution-processed ZnO and their structure designs for various applications, Ceramic and Advanced Materials for Energy and Environment 2015, Dec. 14-17, 2015, Bangalore, India.
- 〔その他〕
- ホームページ等
- https://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key_rid=1000181745&lang=jp
- 6 . 研究組織
- (1)研究代表者
- 松下 伸広 (MATSUSHITA, Nobuhiro)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：90229469
- (2)研究分担者
- 我田 元 (WAGATA Hajime)
明治大学・理工学部・専任講師
研究者番号：40633722
- (3)連携研究者
- なし
- (4)研究協力者
- ホン ジョンス (Hong, Jeongsoo)