

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月20日現在

機関番号：32644

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656076

研究課題名（和文）資源豊富な元素で構成した透明導電性薄膜の創製

研究課題名（英文）Pioneering Development of Transparent Conductive Thin Films Consisted of Only a Resource-rich Element.

## 研究代表者

千葉 雅史（CHIBA MASAFUMI）

東海大学・開発工学部・教授

研究者番号：70236818

研究成果の概要（和文）：本研究は資源の少ない我が国が，世界に先駆け，元素戦略的に優位に立つことを目指して行った．標的とした透明導電材料は，液晶ディスプレイや太陽電池等に搭載される透明電極として広範な応用が見込まれ，現代社会に不可欠である．これ迄の材料は希少で高価な金属を必要としたが，本研究で開発に成功した新規材料は資源豊富な元素のみで合成可能である．基本特性を満足するとともに，導電メカニズムについても理論的に検証した．

研究成果の概要（英文）：At the nation of few resources like our country, it is one of the most important studies to promote the challenge about the element strategy. The focal targets of this study are the transparent conductive materials that are essential to modern society. That is widely used for variety of applications as the transparent electrode to be formed on a liquid crystal display, a solar cell, and so on. The existing material of the transparent conductivity, it was required a rare metal and was very expensive. The newest material was successfully developed through this study. It can be synthesized only in the resource-rich element. In addition to satisfying the basic characteristics, it was examined theoretically for the conduction mechanism.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：透明導電材料・レアメタルフリー・水酸化マグネシウム・機能性薄膜・ブルサイト層状化合物・電子状態・光学的特性・電気的特性

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は極めて新規性が高い着想に基づいており，希少で高価な元素を全く含まない

新しい透明導電性材料の創成を主眼とし，資源枯渇の心配が無い構成元素からなる新規材料の開発を目指して提案したものであり，

元素戦略的にも非常に意義深く、挑戦的取り組みに相応しい提案である。

本研究が主題とした透明導電材料は、液晶ディスプレイやタッチパネル、さらには太陽電池等に搭載される透明電極として広範な応用が考えられる。研究開始当初の実用透明導電膜は、インジウムスズ酸化物 (ITO : Indium Tin Oxide) であるが、それを構成する主要な元素のインジウムは近い将来に枯渇するとの予測もある。そこで、決定的な何らかのブレイクスルーが必要な時期であり、希少金属を全く使用せずに、導電性を有した透明な薄膜の探索が求められている。そこで本研究は、新規透明導電性薄膜に関する研究において、これ迄の予察結果を踏まえて企画・提案したものであり、本研究に直接競合する材料設計や研究は世界を見渡しても見当たらない。特に資源の少ない我が国では、枯渇の心配が全く無い、新しい透明導電膜の新展開が望まれていることから、本研究が成功すれば、元素戦略的にも世界に優位に立てるチャンスである。

そこで、本研究のまず第一歩として推進すべき課題は、出発試料の最適化と成膜後の処理条件の検討であり、この初期実験は本提案の根幹を築くものと位置づけてスタートさせることが望ましい。

## 2. 研究の目的

前述のように、本研究ではインジウム等の希少で高価な元素を全く含まない新規な透明導電性材料の創成を主眼として、その高特性化を目指すものである。

従来この種の材料は例外無く酸化物系であったが、本研究では、Mg のような資源枯渇の心配が無い構成元素からなる新規材料の開発を目的とした。

ここで、本研究の最終目標は、ア) 可視光波長領域において 90%以上の透過性と、イ) 抵抗率： $\rho \leq 10^{-3} \Omega \text{cm}$  を両立した、Mg の複合水酸化物の創成と電気伝導メカニズムを解明することである。まず、出発試料となる薄膜の組成比や成膜条件の最適化をはかり、続いて構造評価を行う。工学的に必要な特性制御に取り組むためには、伝導メカニズムを明らかにすることが必要であるが、電気伝導メカニズムの解明に関してはハートリー・フォック法に基づく分子軌道計算を併用し、実験事実とシミュレーションの相関を見ながら考察する。さらには将来のデバイス化に向けた見通しを得ることも目標とした。

## 3. 研究の方法

本研究でめざす材料の化学式は  $\text{M}(\text{OH})_a\text{-X}$  で示される。ここで、M には高クラーク数で、かつ安価な元素を準備する必要があるが、クラーク数：1.93 の Mg を中心として、スラー

ク数：7.56 の Al 等が視野に入る。予察実験と事前シミュレーションの結果、本実験で取り扱う新規材料の母相候補は、層状構造をした絶縁体の水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : Magnesium Hydroxide) を標的とした。一方、X としては、C (炭素)、B (ホウ素)、N (窒素)、Si (ケイ素) 等が候補材料となりうるが、ここでは、標的の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  に電気伝導性を付与するための元素として Mg と非固溶の関係にあるグラファイトカーボンを格子中に組み込ませることとした。

まず、金属 Mg と炭素原子を一旦非平衡な状態で化合した薄膜を作製し、これを出発試料として、様々な条件下で水酸化処理をして透明導電膜へと導く。実験に際しては、特に次の3点について重点的に展開する。

### (1) 新規透明導電材料の設計・創製と特性評価

非固溶系の関係にある Mg とカーボンが水酸化処理中に偏析しないような条件を選択することが重要である。具体的には、Mg 金属とカーボンを同時スパッタリング法で強制的に合金化し、準安定性結晶相を実現する。ここではキャノンアネルバ社の高周波マグネトロンスパッタ装置 SPC-350 を用いて基板回転させながら成膜した。次に、この準安定相を処理雰囲気中の水蒸気 (水酸基) と様々な条件下で反応させて高い透明性を維持した  $\text{Mg}(\text{OH})_a$  構造へと導くが、カーボン原子を  $\text{Mg}(\text{OH})_a$  格子中に偏析させないように格子中でネットワークを組ませた。

電気的特性評価には、(株)日電電機社のインピーダンス測定器 3522 LCR ハイテスタを用いて抵抗率の測定を行うとともに、ナノメトリクス・ジャパン(株)のホール効果測定装置 HL5500PC を用いてホール起電力を測定し、キャリア密度やホール係数を求めた。

### (2) 出発試料の組成比や成膜条件の最適化と構造評価

透明性を維持するカーボンの添加量を最適化することで、抵抗率の低下を試みる。そして出発試料の組成の最適化と水酸化処理条件の最適化を目指す。ここで、薄膜の組成調整方法については、各ターゲットへの印加電力密度を変化させる方法と、積層膜厚を変化させる方法の2通りがあるが、強制固溶を主眼としている今回の場合には、引加電力密度を変化させる方法を基準として、一部積層厚をパラメータとする方法も試みた。

得られた母相の構造解析を詳細に行い、添加元素であるカーボンの存在位置を明確にする。結晶構造解析にはマックスサイエンス社の X 線回折装置 (XRD) MXP3 を用いて行った。さらに、最終的な薄膜の透明性評価として、日本分光(株)の紫外可視分光光度計

V-570 を用いて透過率測定を行った。

### (3) 表面抵抗の影響を考慮し、水酸化処理後の電気伝導メカニズムを検討

ハートリー・フォック法に基づく分子軌道計算を併用して、実験事実とシミュレーションの相関を見ながら考察し、それらを総合して成膜実験へとフィードバックする。

まずここまでの実験により得られた結晶学的数値を元にして、構造モデリングを行う。そしてモデル化した化合物の電子状態を DV-Xa 法を用いて計算する。さらに表面抵抗の低下を図るために必要な条件とその状態を理論的に検討した上で有効なカーボン添加効果を見出す。

## 4. 研究成果

### (1) 透過率と抵抗率のカーボン添加量依存性

まず最初に透明導電材料として要請される最重要項目である透過率について検討する。各組成で成膜した Mg-C 系薄膜について、水酸化処理を施した後に透過率の測定を行った。波長領域を 200 nm~1.0  $\mu\text{m}$  として測定した結果を図 1 に示す。

C 濃度 45at%以上では低波長領域で透過率が低下しており、光の青色成分が吸収されることで膜はやや黄色がかった色彩に見える。一方、C 濃度が 40at%以下の薄膜は可視光領域で 90%を超える高い透過率を示すことがわかる。これは、添加する C 濃度の減少に伴い、光透過の妨げとなる C 原子の膜中含量が減少したためであると考えられる。

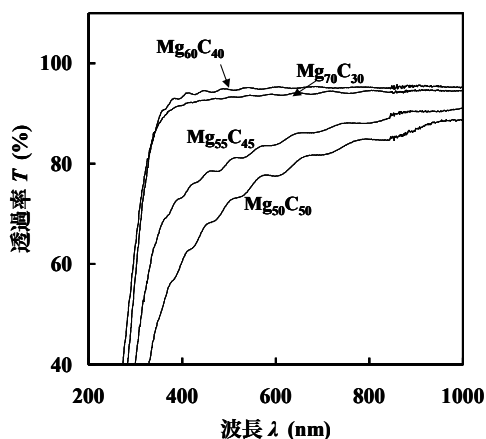


図 1 各種組成で作製した Mg-C 薄膜の水酸化処理後の透過率の波長依存性。

透過率の測定から C 濃度が 40at%以下で高い透過率が得られたことを受けて、抵抗率の測定では C 濃度 40at%以下の試料について検討を行った。図 2 は、各種組成で作製した Mg-C 系薄膜の水酸化処理時間と抵抗率の関

係を示したものである。

いずれの組成の Mg-C 薄膜も処理時間が長くなるにつれて抵抗率が上昇し、C 濃度により異なるが、ある時点で急激に抵抗率が上昇して絶縁体に近くなることがわかった。また C 濃度が減少するほど低い抵抗率を示す領域が長くなる傾向が見取れる。これは、成膜直後は金属状態である Mg-C 薄膜が、透明な Mg(OH)<sub>2</sub> 構造に変化して行くことで絶縁状態に近づいて抵抗率が上昇するためであると思われる。さらにその水酸化反応では C が触媒の役割を果たすことから、添加する C 濃度が少ない程 Mg-C 薄膜の金属状態を保持する時間が延伸されることが考えられる。また、組成を変化させたことで電気的特性の傾向に変化はほとんど見られなかった。

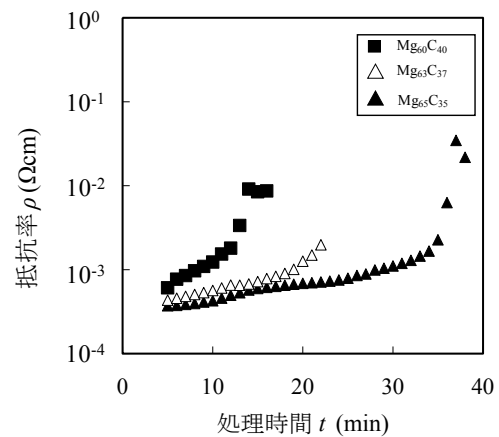


図 2 各種組成で作製した Mg-C 系薄膜の抵抗率の水酸化処理時間依存性。

### (2) 水酸化処理条件依存性

図 3 に各水蒸気量で水酸化処理を施した Mg<sub>60</sub>C<sub>40</sub> 薄膜の SEM による表面ならびに断面観察結果を示す。表面形状において、水蒸気量 4.6g/m<sup>3</sup> で処理をした薄膜に比べて、6.9g/m<sup>3</sup> で処理をした薄膜は結晶粒界が広がり、結晶粒径が小さくなっていることがわかる。さらに、9.2g/m<sup>3</sup> で処理をした薄膜では粒界が大きくなり、粒径の大きさにばらつきが見られた。また 13.8g/m<sup>3</sup> で処理をした薄膜では、粒界の幅が 9.2g/m<sup>3</sup> で処理をした試料に比べて小さくなった。断面形状からは水蒸気量が多くなるほど膜厚が増加していることが明らかである。以上の結果から、水酸化処理雰囲気中の水蒸気量が多くなると、膜に侵入する-OH 基が増加し、膜厚が増加したものと考えられる。しかし、6.9g/m<sup>3</sup> 以上の水蒸気量では-OH 基が過剰に侵入することで結晶配向性を乱し、結晶粒径や結晶粒界の大きさに影響を与えることがわかった。そこで次に、これらの微細構造

の差異が膜の透過率に与える影響を検討した。

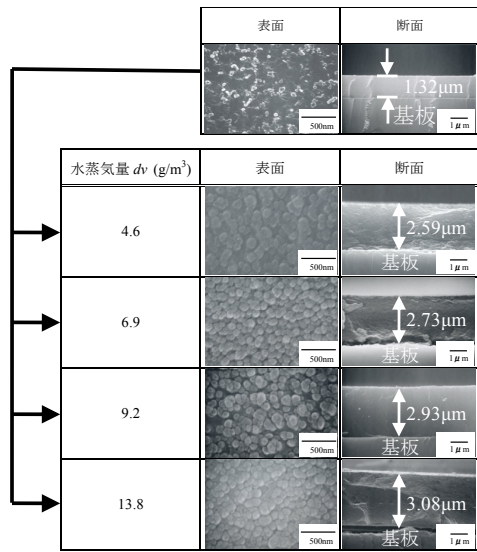


図3 処理雰囲気中の水蒸気量を変化させて水酸化した  $\text{Mg}_{60}\text{C}_{40}$  薄膜の表面ならびに断面SEM観察。

図4に各水蒸気量で水酸化処理を施した  $\text{Mg}_{60}\text{C}_{40}$  薄膜の透過率の波長依存性を示す。いずれの薄膜においても90%以上の高い透過率を示した。先に述べた結晶構造の結果と併せて薄膜の透過率に差が生じた原因について考察すると、水蒸気量  $6.9\text{g/m}^3$  以下の薄膜の結晶配向性が優れていたことから、光が透過する際の光の乱反射が抑えられたことが原因であると考えられる。

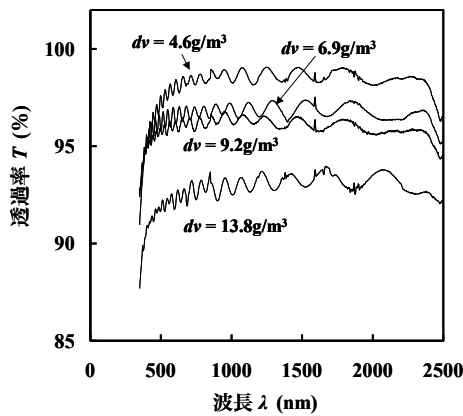


図4 処理雰囲気中の水蒸気量を変化させて水酸化した  $\text{Mg}_{60}\text{C}_{40}$  薄膜の透過率の波長依存性。

(3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  薄膜の構造と DV-X $\alpha$  法による電子状態計算

①  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  薄膜のモデル化

本化合物の構造の基本となる  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  および新規合成物の  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  のクラスターモデルを図5に示す。計算は単位格子 M12(図5(a))を元とし、より実測値に近づけるためにクラスターモデルを6倍に拡張したM45(図5(b))で行った。 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  と同じ Brucite 構造をとると予測し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  格子内の H を C に置き換えて  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  のクラスターモデルとした(図5(c))。置換する C の位置は対称性を考慮した。スパッタリング法で作製した膜を XRD で分析した結果をもとに、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は格子定数  $a=3.145\text{\AA}$ ,  $c=4.771\text{\AA}$  で、 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  は  $a=3.134\text{\AA}$ ,  $c=4.816\text{\AA}$  で計算を行った。また、DV-X $\alpha$  法では、Madelung Potential (マデルングポテンシャル) を考慮した計算を容易にすることができる。結晶を構成する組成と異なるクラスターを用いて結晶の電子状態を再現する場合、電荷数を形式電荷で与える。これは、MakeF05 の入力ファイル F01 で形式電荷を入力することで自動的に行われる。今回の場合、形式電荷はカーボンが状態次第で様々に変化するが、電気的中性条件を考慮に入れて、全体のチャージを打ち消すようにポテンシャルを指定するよう電荷の入力データを適宜変更して試した。

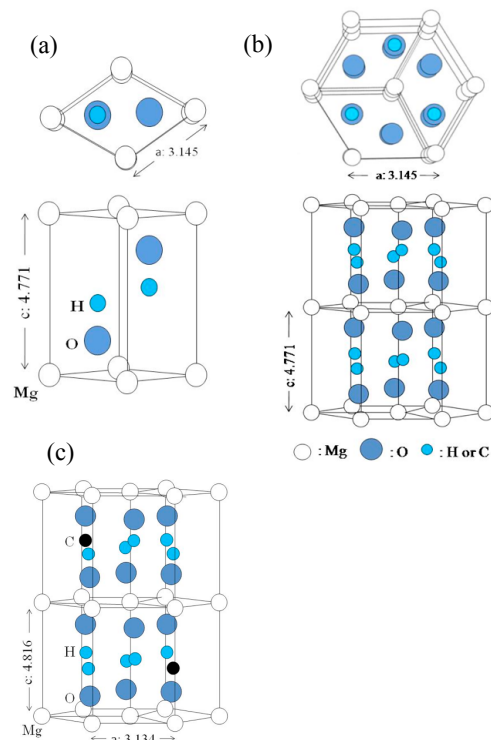


図5  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  のモデルクラスター。(a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  単位格子、(b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  M45、(c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}$  M45。

## ②エネルギー準位の計算と評価

先に示した M45 モデルクラスターを用いて計算したエネルギー準位を図 6 に示す。計算した物質の分子軌道のエネルギー準位を縦軸に、伝導帯は破線で、価電子帯は実線で、その間の空白は禁制帯としてそれぞれ表示した。C を置換したことにより新たな軌道が現れ、置換量が増すごとに C の軌道が明瞭になっていく。また、C で置換したことによりエネルギー準位が変化し、エネルギーギャップが小さくなっていることがわかる。

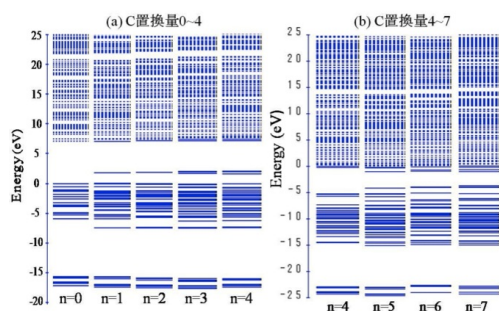


図 6 Mg(OH)<sub>2</sub>-C の C 置換量とエネルギー準位. (a) C 置換量 0~4, (b) C 置換量 4~7.

計算結果を取りまとめて図 7 に示す。横軸は Mg(OH)<sub>2</sub> の H を C に置換させた量を、縦軸はエネルギーギャップの大きさを表している。エネルギーギャップ量は、C 置換量が増えるごとに小さくなって行くことがわかる。また、置換量 0~1 と 4~5 ではエネルギーギャップに大きな変化があることがわかる。

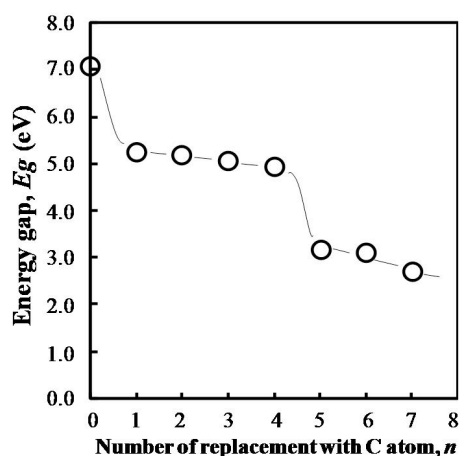


図 7 Mg(OH)<sub>2</sub>-C のエネルギーギャップと C 置換量の関係.

Mg(OH)<sub>2</sub> はエネルギーギャップが約 7eV と大きく、絶縁体であるが、C を 1 つ置換させることで約 5eV まで下がり、その後置換量 4 までは徐々に狭まっていくが、置換量 5 となるとさらにエネルギーギャップは大きく変化し、約 3eV まで下がることわかった。なお一般的には、エネルギーギャップが約 2.8~3.4eV 以上で透明になることがわかっており今回計算したほとんどの Mg(OH)<sub>2</sub>-C が透明性を持つと考えられる。ただし、DV-X $\alpha$  法では実際の数値より高めに計算結果が示されたため、実際に作製した場合、透明性を保ち、かつ電気導電性を保てると思われる Mg(OH)<sub>2</sub>-C は C 置換量が 1~4 付近になると考えられる。

## 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 3 件)

- ① M. Chiba, D. Endo, M. Maizono, M. Higashi, H. Kiyota “Electrical Properties of Magnesium Carbon Co-Sputtered Thin Films Applied Post Hydroxylation Treatment”, MRS Online Proceedings, **1406** (2012) z18-58-63. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.68>, 査読有
- ② 千葉雅史, 高橋良輔, 舞蘭三紀彦, 東幹晃, 清田英夫, “Mg-Ni 系合金薄膜の水中浸漬処理による構造変化と光学的特性” 東海大学紀要開発工学部, **20** (2011) 89-93. 査読有
- ③ M. Chiba, M. Higashi, H. Kiyota, M. Maizono, T. Kuji, “Optical Properties and Electrical Properties of Transparent Conductive Films of Magnesium Hydroxide Based Compounds” TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2011 Supplemental Proceedings, **3** (2011) 605-612. 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 遠藤大輔, 千葉雅史, 清田英夫, “Mg-C 交互積層膜の水酸化処理と電気的特性” 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, (2012. 03.) 早稲田大学(東京).
- ② M. Chiba, D. Endo, M. Maizono, M. Higashi, H. Kiyota “Electrical Properties of Magnesium Carbon Co-Sputtered Thin Films Applied Post Hydroxylation Treatment”, 2011 MRS Fall Meeting and Exhibit, (2011.11) Hynes Convention Center, Boston MA (USA).

- ③ 千葉雅史, 遠藤大輔, 舞蘭三紀彦, 久慈俊郎, 清田英夫, “Mg-C 系薄膜の水酸化反応過程と電気伝導特性” 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 講演大会, (2011. 11.) 沖縄コンベンションセンター・カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄).
- ④ 遠藤大輔, 舞蘭三紀彦, 千葉雅史, 久慈俊郎, 清田英夫, “Mg-C 系薄膜の電気的特性” 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, (2011. 09.) 山形大学(山形).
- ⑤ 千葉雅史, “レアメタルフリーな高機能薄膜の探索と合成” 第 2 回オープンイノベーション・マッチング 招待講演, (2011. 05.) 御殿場高原ホテル(静岡).
- ⑥ M. Chiba, M. Higashi, H. Kiyota, M. Maizono, T. Kuji, “Optical Properties and Electrical Properties of Transparent Conductive Films of Magnesium Hydroxide Based Compounds” 2011 The Minerals, Metals and Materials Society Annual Meeting and Exhibition, (2011. 02) San Diego Convention Center, San Diego, CA (USA).
- ⑦ 舞蘭三紀彦, 千葉雅史, 吉田勇太, 清田英夫, 本城貴充, 久慈俊郎, “Mg-C 薄膜の水酸化処理と光学的・電気的特性” 第 30 回表面科学学術講演会・第 51 回真空に関する連合講演会, (2010. 11.) 大阪大学(大阪).
- ⑧ 千葉雅史, 舞蘭三紀彦, 吉田勇太, 清田英夫, 本城貴充, 久慈俊郎, “Mg-C 薄膜の透明導電特性に与える水酸化過程の影響” 第 30 回表面科学学術講演会・第 51 回真空に関する連合講演会, (2010. 11.) 大阪大学(大阪).
- ⑨ 高橋良輔, 舞蘭三紀彦, 千葉雅史, 本城貴充, 久慈俊郎, “水中浸漬処理を施した MgNi 系合金薄膜の構造ならびに光学的・電気的特性電の評価” 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, (2010. 09.) 長崎大学(長崎).
- ⑩ 吉田勇太, 舞蘭三紀彦, 千葉雅史, 本城貴充, 久慈俊郎, “Mg<sub>60</sub>C<sub>40</sub> 薄膜の電気特性に及ぼす水酸化処理条件依存性” 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, (2010. 09.) 長崎大学(長崎).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

千葉 雅史 (CHIBA MASAFUMI)  
東海大学・開発工学部・教授  
研究者番号：7 0 2 3 6 8 1 8

### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
なし ( )

研究者番号：