

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360270

研究課題名(和文)水溶液プロセスによる透明導電性ZnO膜の実現と透明電子回路への挑戦

研究課題名(英文)Fabrication of transparent ZnO films by solution process and challenge for fabricating transparent circuit

研究代表者

松下 伸広 (Matsushita, Nobuhiro)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90229469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：亜鉛イオンを含む原料液とpH調整用のアンモニアに加えて酢酸3ナトリウムを入れた反応液を加熱基板上に噴霧して作製する透明酸化亜鉛膜の低抵抗化ならびに紫外線照射条件の最適化による透明電子回路の形成に挑戦した。紫外線処理前に水素雰囲気処理を行うことにより、これまでで最も低い $1.8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率の達成に成功した。また、プラスチック基板(PES)上でも透明導電性酸化亜鉛膜を作製した。最適の紫外線波長を調べた上で照射領域を限定し、酸化亜鉛膜中に透明電子回路を描画することに成功した。また、アンミン錯体を用いることにより、一液から透明導電性亜鉛膜を作製可能にするプロセスの確立にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The source solution containing Zn ion and the reaction solution containing NH_3 and trisodiumcitrate were sprayed on heated substrate to deposit transparent ZnO film. The deposited film treated by hydrogen treatment prior to UV irradiation exhibited the lowest resistivity of $1.8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. The transparent conductive ZnO films were successfully fabricated even on plastic substrate(PES), The transparent circuit could be drawn in solution-processed ZnO films by irradiating UV only in restricted area. The utilization of ammine complex enabled to develop a novel solution process in which only one solution was used for depositing transparent conductive ZnO films.

研究分野：機能性材料形成用溶液プロセスの開拓

キーワード：酸化亜鉛 溶液プロセス 透明導電膜 紫外線 水素還元雰囲気

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酸化亜鉛(ZnO)薄膜は、優れた光学特性や半導体特性をもち、紫外・赤外フィルター、発光ダイオード、フラットパネルディスプレイ等への応用が精力的に研究されている。また、希少元素を用いずに透明導電性が得られることから、インジウムを使うITO膜の代替材料として、**元素戦略**の視点からも極めて重要となっていた。

一般的にZnO膜はスパッタ法¹⁾、PLD法²⁾、イオンプレーティング法³⁾などの高温・高真空プロセスで作製されてきた。これに対して近年は、低温・低環境負荷・低コストの観点から、水熱法や電気化学堆積法^{4),5)}などの溶液プロセスによりZnO膜を作製し、色素増感型太陽電池などのデバイスに応用する研究⁶⁾が活発になっていた。

しかし、水溶液プロセスでZnO膜を作製した報告は数あれど、透明導電性を示す膜を絶縁性のガラス基板上に直接作製した報告は極めて少なかった。なぜなら、I)基板上での核形成にシード層が必要、II)ZnO結晶が成長異方性を示すために膜が針状粒子から構成されて透明性・導電性が得られない、III)ゾルゲルのシード層を使って緻密膜を作っても導電性を得るには400℃以上の加熱が必要、などの問題があったからである。

そこで我々は、溶液のスプレーと加熱された回転基板上での混合により、核形成の促進と不

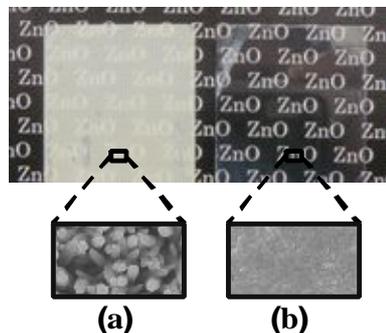


図1 基板温度90℃で作製したZnO膜の写真とSEM像：(a)クエン酸添加無し (b)クエン酸濃度10mM

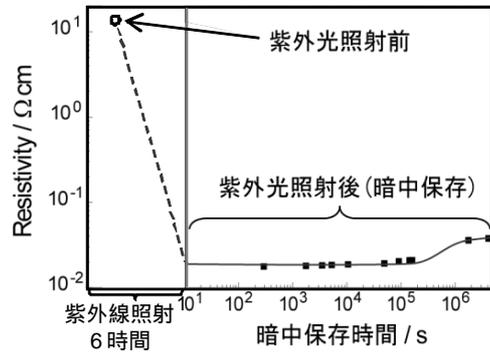


図2 紫外線照射による劇的な抵抗率の減少と暗中保存後の時間変化

要生成物の除去が可能な「スピンスプレー法」を用いた。この結果、シード層無し・基板温度90℃で、図1(a)の様に結晶化したZnO膜の作製に成功した。

次に、成長速度の速いZnOのab面に吸着するクエン酸イオンを含む溶液を用いることで、図1(b)の様な透明ZnO膜(透過率70%)を高速堆積(~100nm/min)することに成功した⁷⁾。

この膜は抵抗率が $> 10 \Omega \cdot \text{cm}$ と高いものの、図2に示した様に、ブラックライトによる紫外線照射(波長360nm、出力 2.0 mW/cm^2 、6時間)により、抵抗率が $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ まで激減するという興味深い結果を得た⁸⁾。紫外線照射後に約2ヶ月間の暗中保存をしても抵抗率の著しい増加が見られないことから、抵抗減少の原因は一時的に光励起されたキャリアではないと考えられた。赤外分光測定で膜中にクエン酸が確認されたことやホール測定でキャリア濃度が $3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と高いことから、ZnOの光触媒活性がクエン酸を分解し、格子中に何らかのキャリア(カーボンや水素)が導入されたと考えられた。

この様に、我々は100℃以下の極めて低温のプロセスによりAlやGa等のドーブ無しで透明導電性をもつZnO膜の作製に成功した⁸⁾。しかし、キャリアの担い手を含めた低抵抗化のメカニズムの解明が十分になされていない状況にあった。また、透明導電膜としての実用化に向けて、他金属イオンドーブによる低抵抗化

や安価で屈曲性をもつ透明プラスチック基板への堆積なども重要な研究テーマとなると考えられた。また、紫外線照射により膜中の有機物が分解して低抵抗化するのであれば、スポット径を絞った紫外レーザーを照射しながらスキャンすると、透明電子回路の描画が可能になると考えた。

2. 研究の目的

研究の目的は以下の5つとした。

- 1) スピンスプレー法により透明 ZnO 膜を作製する新たなプロセスの検討
- 2) 紫外線照射その他の条件による ZnO 膜の低抵抗化条件解明と最適化
- 3) Al イオン(Ga イオン)を含む溶液を用いたイオンドープによる低抵抗化とクエン酸以外のイオンを用いることによる透明導電性の獲得
- 4) 低耐熱性プラスチック基板に ZnO 膜を堆積する条件の確立
- 5) 透明電子回路の描画と抵抗の測定

3. 研究の方法

上記5つの目的に対して、それぞれ以下の方法により研究を進めた。

- 1) アンモニア濃度を過剰気味にすることで、亜鉛イオンをアンミン化したアミン錯体溶液を形成し、同液を吹き付けるだけで酸化亜鉛膜の作製を可能にする一液プロセスの確立にむけた条件最適化を行う。
- 2) UV-A(波長 320-380 nm)、UV-B(波長 280-340 nm)、UV-C(波長 260 nm)と波長が異なる3種類の紫外線ランプとUVカットフィルターの組み合わせにより、中心波長領域が異なる紫外線を、溶液作製した酸化亜鉛膜に照射する。また、紫外線処理に加えて水素雰囲気処理を行うことによって、キャリア密度と移動度を改善し、トータルでの低抵抗化を目指す。
- 3) 反応溶液中に Al イオンならびに Ga イオ

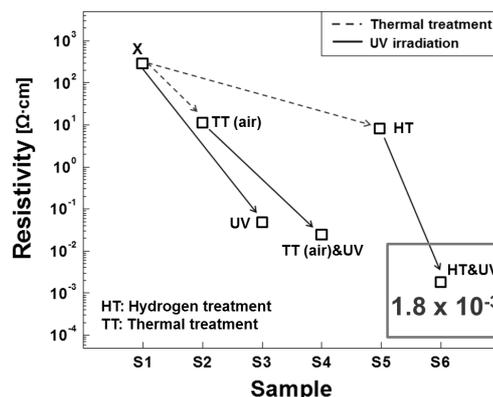
ンを含む溶液を用いた低抵抗化に加えて、クエン酸以外を用いた溶液からの膜作製による低抵抗化を目指すとともに、それぞれの抵抗率低下への寄与を検証する。

- 4) 透明プラスチックである PES を基板として酸化亜鉛膜を作製する。
- 5) 作製した ZnO 膜上にマスクを配置した状態で紫外線照射を行うことで、紫外線照射した場所のみの低抵抗化をはかる。

4. 研究成果

研究の方法 1)~5)に対応してそれぞれ得られた成果を次の 1)~5)にまとめる。

- 1) 亜鉛イオン濃度が 5mM、クエン酸 3 ナトリウムが 0.5~4 mM の溶液に、28%アンモニアを添加していく場合に、140 mM を越える濃度になるとアンミン錯体が形成されて溶液が透明になった。アンモニア濃度が 450 mM の時に 90%を超える高い透明性と UV 処理後の低い抵抗率を得ることに成功した。その抵抗率は $3.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と透明導電膜として実用化をはかるに十分低い値であった。
- 2) 酸化亜鉛膜の低抵抗化には UV-A の紫外



UV処理のみ	水素雰囲気処理後に紫外線処理
C = $9.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	C = $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$
M = $1.2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$	M = $11.2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$
R = $2.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$	R = $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

図3 熱処理(TT)、水素中熱処理(HT)、紫外線処理(UV)それぞれによる抵抗率の減少の様子。

光とフィルターにより、波長 360 nm 付近の紫外光を照射するのが最も適していること、溶液で作製した酸化亜鉛膜中に任意の形状・サイズにて透明回路が描画可能であること、より強い紫外光で長時間照射することにより、照射されていない部分と比べて 3 桁ほど低い抵抗値とできることが分かった。紫外線処理に先立って、水素雰囲気処理を行うことにより、移動度が $11.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と一桁程度上昇した。これによりこれまでで最も低い抵抗率の $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ を達成した。

- 3) Al ならびに Ga イオンを添加した反応液を用いて酸化亜鉛膜を作製したが、いずれの場合も各イオンがドーパされる量はわずかで膜の低抵抗化は図れなかった。その理由は Al イオン、Ga イオンがともに反応中にクエン酸錯体を形成し、膜中に取り込まれづらくなったためであると考えられた。クエン酸以外にカルボキシル基を持つ有機物として酢酸ナトリウム、リンゴ酸 2 ナトリウム、ETDA を用いた膜作製も行ったが、いずれも十分な透明性を持つ膜が得られなかった。一方、スルホン機をもつ PSS を用いた場合には透明性が高い膜が作製できた。
- 4) 透明プラスチック基板である PES 上にも透過率が 85%程度と高い結晶化膜が作製可能であると共に、紫外線処理により $\sim 3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と十分に低い抵抗率とすることに成功した。
- 5) クエン酸 3 ナトリウムを含む溶液から作製した ZnO 膜にマスクを施した上で紫外線照射を行うと、照射された部分の膜抵抗値が、それ以外に比べて ~ 10 倍ほど抵抗値が小さくなることが分かった。

<参考文献>

- 1) T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S35–44 (2005).
- 2) A. Suzuki et al., *Thin Solid Films*, 445, 263–267

(2003).

- 3) T. Yamamoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 051915 (2007).
- 4) X. Han et al., *J. Elect. Chem. Soc.*, 157(6), H593-597 (2010).
- 5) M Izaki, *J. Elect. Chem. Soc.*, 146(12), 4517-4521 (1999).
- 6) T. Yoshida et al., *Adv. Funct. Mater.* 19[1], 17-43(2009).
- 7) H. Wagata et al., *Crys Growth & Design*, 10, 4968-4975 (2010).
- 8) H. Wagata et al., *submitted in 2011*.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

1. Hajime Wagata, Naoki Ohashi, Ken-ichi Katsumata, Hiroyo Segawa, Yoshiki Wada, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Kiyoshi Okada, and Nobuhiro Matsushita: “An Aqueous Solution Process and Subsequent UV Treatment for Highly Transparent Conductive ZnO Films,” *J. of Mater. Chem.*, vol.22, pp.20706-20712, 2012. (査読有)
2. Hajime Wagata, Naoki Ohashi, Ken-ichi Katsumata, Kiyoshi Okada, Nobuhiro Matsushita, Shuji Oishi, and Katsuya Teshima: Effect of Illuminated Light Wavelength on Electric Resistance of Zinc Oxide Films Prepared by Spin-Spray Method; *J. of Flux Growth*, vol.7[2], pp.55-59, 2012. (査読有)
3. Takaaki Taniguchi, Kazuhiro Yamaguchi, Ayako Shigeta, Yuki Matsuda, Shinya Hayami, Tetsuya Shimizu, Takeshi Matsui, Teruo Yamazaki, Asami Funatsu, Yukihiro Makinose, Nobuhiro Matsushita, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto: “Enhanced and Engineered d^0 Ferromagnetism in Molecularly-Thin Zinc Oxide Nanosheets,” *Adv. Funct. Mater.*, vol.23[25], pp.3140-3145, 2013. (査読有)
4. J. Hong, N. Matsushita, K. Kim: "Effect of dopants and thermal treatment on properties of Ga-Al-ZnO thin films fabricated by hetero targets sputtering system," *Thin Solid Films*, vol.531, pp.238-242, 2013. (査読有)

5. J. Hong, H. Wagata, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita: "Effects of Thermal Treatment on Crystallographic and Electrical Properties of Transparent Conductive ZnO Films Deposited by Spin-Spray Method," Japanese Journal of Applied Physics, vol.52[11], pp. 110108, 2013. (査読有)
 6. J.S. Hong, N. Matsushita, K.H. Kim: "Investigation of the effect of oxygen gas on properties of GAZO thin films fabricated by facing targets sputtering system," Semiconductor Science and Technology, vol. 29[7], pp.050007, 2013. (査読無)
 7. T. Ihara, H. Wagata, T. Kogure, K. Katsumata, K.Okada, N. Matsushita: "Template-free solvothermal preparation of ZnO hollow microspheres covered with c planes", RSC Advances, vol. 4[48], pp.25148-25154, 2014. (査読有)
 8. J. S. Hong, T. Watanabe, H. Wagata, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita: "Fabrication of Heterostructured α -Fe₂O₃/ZnO Film for Photoelectrode by Aqueous Solution Process", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, vol.61[S1], pp.5324-5326, 2014. (査読有)
 9. J.S. Hong, N. Matsushita, K.H. Kim. Investigation of the effect of oxygen gas on properties of GAZO thin films fabricated by facing targets sputtering system, Semiconductor Science and Technology, Vol. 29, No. 7, Apr. 2014. (査読有)
 10. Taiki Ihara, Ken-ichi Katsumata, Tomoaki Watanabe, Kiyoshi Okada and Nobuhiro Matsushita: "Nitrogen-doped ZnO Rods Synthesized from an Ammine-Hydroxo Zinc Complex", Chemistry Letters, vol.44[5], pp.651-653, 2015. (査読有)
 11. 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, Volume 44[8], pp. 2658-2662, 2015. (査読有)
 12. Jeongsoo Hong, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita: "High-conductivity solution-processed ZnO films realized via UV irradiation and hydrogen treatment", Acta Materialia, Volume103, pp. 844-849, 2016. (査読有)
 13. JeongSoo Hong, Hajime Wagata, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita: "Low temperature Solution-Processed ZnO film on flexible substrate", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 47, pp. 20-24, 2016. (査読無)
 14. J. S. Hong, K. Katsumata, N. Matsushita: "The Morphological Properties of Heterostructured Fe₃O₄/ZnO Film by Aqueous Solution Process", IEEE Transactions on Magnetics, vol.52[5], pp.2600105, 2016. (査読有)
- 〔学会発表〕(計 37 件)
1. Nobuhiro Matsushita, Hajime Wagata, Jeong-Soo Hong, Ken-ichi Katsumata, Masanori Abe, Masahiro Yoshimura, Kiyoshi Okada: "Highly-Resistive Magnetic Films and Transparent Conductive Films Fabricated Spin-Spray Method", International Conference on Transitional and Advanced Ceramics (Invited Speaker, August 22-25, 2012, Bangkok, Thailand)
 2. Nobuhiro Matsushita, J. S. Hong, H. Wagata, K. Katsumata, N. Ohashi, Kiyoshi Okada: "Highly Conductive Transparent ZnO Films Prepared Below 100°C", 6th PCGMR-NCKU Symposium on "Nano-Technology/-Materials for Future Devices & Bio/Medical

Applications”
(Keynote Speaker, September 2-5, 2014,
Tainan, Taiwan)

3. Nobuhiro Matsushita, Ken-ichi Katsumata,
Masahiro Yoshimura, Kiyoshi Okada:
“Nanostructure Design of Functional
Ceramics by Solution Processes”,
C2014(27th International Microprocesses
and Nanotechnology Conference)
Invited Speaker, November 4-7, 2014,
Fukuoka, Japan)

上記の招待講演ほかに 34 件の発表あり

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称:「導電性酸化亜鉛膜の製造方法」

発明者: 松下伸広、我田元、大橋直樹、岡田清

権利者: 物質材料研究機構

種類:

番号: PCT/JP2012/000029

出願年月日: 2012 年 1 月 5 日

国内外の別: 国内および国外

○取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松下 伸広 (Matsushita, Nobuhiro)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 90229469

(2)研究分担者

我田 元 (Wagata, Hajime)

明治大学・理工学部応用化学科・講師

研究者番号: 40633722

勝又 健一 (Katsumata, Kenichi)

東京理科大学・光触媒国際研究センター・
准教授

研究者番号: 70550242

(3)連携研究者

()

研究者番号: