

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656373

研究課題名(和文)非平衡エネルギーを用いた非加熱形成による透明酸化亜鉛膜の創製

研究課題名(英文)Controlling the electrical properties of ZnO films by forming zinc and oxide bridges by a plasma and electron-assisted process

研究代表者

田中 泰光(Tanaka, Yasumitsu)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：50624003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では酸化亜鉛透明導電膜を湿式かつ非加熱で形成する新手法を確立した。ナノサイズ径酸化亜鉛粒子に亜鉛錯体を付与した塗料を作製し、亜鉛イオンを酸化亜鉛粒子周辺に添加した状態で湿式塗膜を形成する。当該塗膜にプラズマ及び電子線による非平衡反応場を付与することで亜鉛イオンを介した酸化亜鉛粒子同士の架橋化を促進する手法で非加熱型連続膜形成方法を見出すことに成功した。特に電子線照射エネルギーの制御により、半導体から半金属～金属状態へ導電性を制御することが可能になった。本プロセスにより、耐熱温度が低いプラスチック等材料への酸化亜鉛膜形成が可能になり、今後は透明性を確保したプロセスを確立する予定である。

研究成果の概要(英文)：A new method to produce electrically steady ZnO films without any heating process has been developed by using plasma and electron beams to facilitate bonding between the metallic component and the oxygen on coated ZnO films. Both plasma atmosphere and electron beams can function as sources of nonequilibrium bonding energy, forming bridges between the zinc present in the zinc complex and the oxygen in the ZnO particles to construct a zinc-oxide thin film. Our results confirm that it is possible to achieve low conductive characteristics by controlling the acceleration voltage of electrons used to irradiate the ZnO coating. The electrically steady films fabricated have various potential applications, being particularly well-suited to electrical devices on a plastic medium.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：挑戦的萌芽研究

キーワード：酸化亜鉛 非平衡反応場 亜鉛錯体 非加熱プロセス

1. 研究開始当初の背景

インジウム-チタン酸化物(ITO)に代表される透明導電膜はレアメタル価格の高騰もしくは埋蔵原資の枯渇により、代替材料による透明導電膜の構築研究が行われてきた。その代表的な材料が酸化亜鉛であり、当該材料はITO膜の構築研究とほぼ同時期から研究が開始されている。しかし、酸化亜鉛による透明導電膜は一般的にスパッタ等真空技術を用いて成膜する。酸化膜を合成するための酸素雰囲気及びプラズマ条件等の制約のために、その透明性及び導電性を確保するための成膜プロセスウィンドウが狭く、ごく限られた製法・条件でのみ透明導電膜が構築される。そのため、一般市場への上梓はITOと比べかなり限定されているのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究は湿式プロセスで構築した塗膜の非平衡反応場の応用による非加熱型酸化亜鉛透明導電膜の構築を目的とする。一般的に酸化亜鉛による透明導電膜の構築には、酸素雰囲気等の制御が必要不可欠であり、そのための製造設備として真空技術の制御が必須であった。酸化亜鉛透明導電膜の構築研究は従来多方面で展開されているが、本研究は従来の製法技術を踏襲せず、湿式塗布プロセスを用い非加熱による透明導電膜の構築を試みた。

3. 研究の方法

本研究はサブミクロン径酸化亜鉛粒子と亜鉛錯体を添加した塗料を作製し、湿式塗膜形成による非加熱型透明導電膜の形成を試みた。当該塗料による湿式成膜形成するために用いられたプロセスの流れを図1に表す。

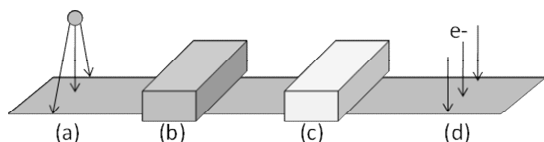


図1 湿式プロセス概略図

- (a) 塗料塗布
- (b) 塗膜空気乾燥
- (c) プラズマ照射
- (d) 電子線照射

我々は一様な塗布厚による成膜制御が可能なロール to ロールプロセスを採用している。非加熱による透明導電膜の成膜をめざし、当該塗料を高透過型プラスチックフィルム(ポリエチレン・テレフタル酸塩(PET)やポリカーボネート膜(PC)等)基板に採用した。また、塗料塗膜の際、塗布ロールから過剰な塗料を除去するドクターブレードを用い、塗膜膜厚を平均数 10 ミクロン程度かつ膜厚ばらつき ±5%以内で形成することが可能である。

プラスチック基板を溶かすことなく溶媒

を蒸発させるために、プラスチック軟化温度以下の温度(約50程度)で空気乾燥を行っている。空気乾燥後、酸化亜鉛粒子を保持するバインダーが残存するが、導通性を阻害しない程度にごく少量添加されており、塗膜の合成には殆ど影響しない。本塗膜は続いてプラズマ処理が行われる。

プラズマ処理後、タングステン・ワイヤーから安定的に放出される電子ビームを、塗膜に照射する。電子照射は、酸化亜鉛粒子同士の架橋反応を強化する反応場として期待されている。

本研究で使用された塗料は、バインダーとしてのポリエチレン、分散助剤としてのチオールと酸化亜鉛粒子を架橋反応するための合成の亜鉛錯体液(acetylacetonate (Zn (AcAc)2))を添加している。

また電子線照射はドーズ量を38kGyに保持し、電子線加速電圧を10、30、70、100、120kVにコントロールして照射試験を行った。

4. 研究成果

図2は、成膜処置後のPET基板上における酸化亜鉛湿式塗膜の断面SEMイメージを示している。下記図は、空隙の密度とサイズにより架橋性の違いを確認している。図2-(a)で示すように、各々の酸化亜鉛粒子は独立している。一方、一様な連続膜は形成されていないが、酸化亜鉛粒子間の結合性は図2-(b)より連続的になる現象を確認できた。

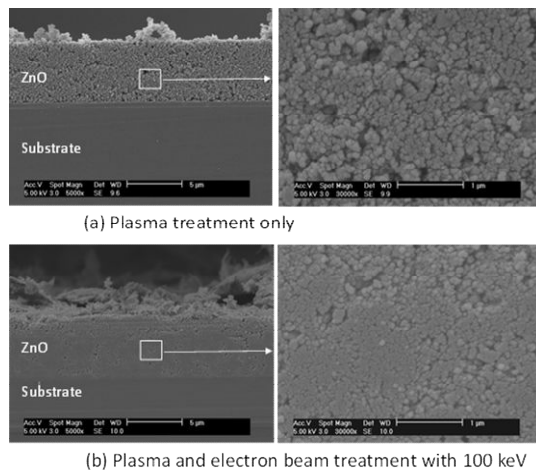


図2 SEM断面図 (a)プラズマ処理のみ(架橋反応が弱い) (b)加速電圧100kV電子線照射後(架橋反応が進んでいる)

図3は、XRDによる酸化亜鉛膜の電子線照射エネルギーと結晶性の関係を表している。本研究では、電子線照射エネルギーを電子線加速電圧で調整した。

プラズマ処置のみ(電子線照射なし)の場合、粒子間の架橋性はあまり発現されておらず、電子線照射により架橋化が推進されているのが判明した。さらに酸化亜鉛膜の結晶性は、電子放射線エネルギーによって最適化されることに成功した。なお、100と120keVの

電子線エネルギー場合、結晶性に違いは殆どなく、供給されるエネルギーによる飽和状態が確認されている。

なお、本プロセスは50の空気乾燥以外の加熱処理は施されておらず、プラズマ雰囲気と電子線照射による非平衡反応場の付与で酸化亜鉛粒子の架橋化を制御することができた。

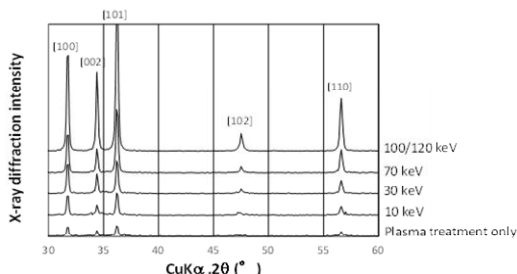


図3 電子線照射エネルギーの変化による結晶性 XRD 評価結果

上記非平衡反応場による架橋化処理によって形成された酸化亜鉛膜の電気抵抗特性を、四端子法によって評価した。図4の中の点線は、実験データの傾向を示している。酸化亜鉛膜に照射した電子線エネルギーを調節することにより、導電性を制御することが発見された。さらに高エネルギー電子線を照射された膜は、120keVで0.021Ωcmで最も低い電気抵抗を示した。

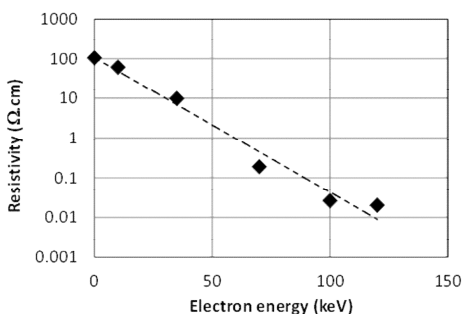


図4 電気抵抗 電子線照射エネルギー依存性

図5はフーリエ変換赤外線分光 (FT-IR) による、2-プロパノールと亜鉛錯体 Zn(AcAc)2の混合溶液のスペクトル表す。3段のデータに関して、最下段：2-プロパノールのみ、中段：2-プロパノールに亜鉛錯体 Zn(AcAc)2を添加した溶液、最上段：中段溶液に酸化亜鉛粒子を添加後、ろ過して残った溶液に関するスペクトルを表している。本スペクトルより、1200 - 1700 cm⁻¹ (図5中の白ぬき三角形で表示された波数ピーク) において、Zn(AcAc)2に起因するピーク群が表れている。しかし、酸化亜鉛粒子の添加・ろ過後の溶液では、亜鉛錯体に起因するピークが消滅しており、亜鉛錯体に含まれる亜鉛イオンが化学的に、酸化亜鉛粒子に吸着した金属複合体を

形成して酸化亜鉛粒子表面に残留していることが判明した。亜鉛イオンを含む金属複合体の酸化亜鉛粒子表面への吸着物質が酸化亜鉛間の架橋反応を促進する種になりうる可能性が示された。

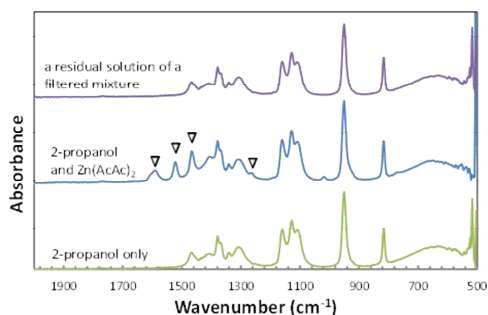


図5 FT-IR による下段：2-プロパノールのみ、中段：2-プロパノールに亜鉛錯体 Zn(AcAc)2を添加した溶液、上段：中段溶液に酸化亜鉛粒子を添加後ろ過して残った溶液にかんするスペクトル群

これらの結果から、酸化亜鉛膜の形成が亜鉛錯体と酸化亜鉛粒子表面への吸着後、非平衡反応場の付与が、非加熱による酸化亜鉛同士の架橋化の促進に寄与していることが推測される。今後は、さらなる架橋化メカニズムを解析し、透明導電膜の湿式成膜技術の確立を目指す。

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1件)

Norihiro Shimoi, Takamitsu Harada, Yasumitsu Tanaka, Shun-ichiro Tanaka. Controlling the electrical properties of ZnO films by forming zinc and oxide bridges by a plasma and electron-assisted process. AIP Advances, 2, 022167 (2012), doi: 10.1063/1.4732315. 査読あり

〔学会発表〕(計1件)

DOWA 若手研究者交流会 (DOWA エレクトロニクス株式会社) H24.7.5

下位法弘

酸化亜鉛の透明導電膜 湿式プロセスの研究開発

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称：機能性金属酸化物層及びその製造方法
発明者：下位法弘

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2013-092320

出願年月日：2012年11月17日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

URL：<http://www.tanaka-toba.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

田中 泰光 (TANAKA, Yasumitsu)
東北大学大学院・環境科学研究科・教授
研究者番号：50624003

(2)研究分担者

下位 法弘 (SHIMOI, Norihiro)
東北大学大学院・環境科学研究科・准教授
研究者番号：40624002

(3)連携研究者

()

研究者番号：