

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860031

研究課題名(和文) 酸化物メソクリスタル膜の作製とその透明導電膜への応用

研究課題名(英文) Preparation of Oxide Mesocrystal Films and Their Application to Transparent Conducting Films

研究代表者

我田 元 (WAGATA, Hajime)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：40633722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低環境負荷・高速成膜・低コストを達成する新しい成膜技術により、スズドーパド酸化インジウムの代替材料開発を念頭に、酸化物系結晶薄膜を低温成膜することを目標とする。水溶液法の一つであるスピンスプレー法を用い、適切な流量と回転数を選択して製膜し、可視光透過率70%以上、比抵抗 $5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の酸化亜鉛膜を作製できた。次に、水溶性高分子を使用した場合、クエン酸三ナトリウムと異なる結晶形状の変化が見られた。また、透過率・比抵抗ともにクエン酸三ナトリウム使用時よりも良好な結果は得られなかった。この結果より、吸着有機物や膜構造が紫外光照射時の比抵抗変化に大きく影響していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aim low-temperature fabrication of metal oxide crystal films for substitution of tin-doped indium oxide by a new film processing technique which can achieve low environmental load, high deposition rate, and cost effectiveness. ZnO films with visible-light transparency over 70 percents and electrical resistivity about $5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ were successfully fabricated by spin-spray method with controlling the flow rate of solution and rotation rate of table. When water-soluble polymer was used as an additive, the crystal shape was changed by different manner with trisodium citrate. The performance of ZnO films prepared by using water-soluble polymer was not improved compared with those prepared with trisodium citrate. The results indicated that the adsorbed organics and film structure strongly affected electrical properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：酸化亜鉛 水溶液法 透明導電膜 スピンスプレー法

1. 研究開始当初の背景

近年、低環境負荷、安価、安全・安心をキーワードにしたローテクものづくり技術に対する期待が増大している。中でも 100 以下の低温環境を利用する水溶液法は、ナノ結晶合成や様々な基材表面への材料形成という利点があり、注目を集めている。本研究ではこの水溶液法の一つである、スピンスプレー法による透明導電膜の作製とその応用を目指した。透明導電膜は FPD(フラットパネルディスプレイ)や太陽電池、タッチパネル等に大量に利用されている。通常、透明導電膜にはスパッタ成膜した ITO(スズドープ酸化インジウム)が使用される。しかし、ITO の原料であるインジウムは、2003 年以降の急激な価格高騰・下落もさることながら、クラーク数の小さい元素であり、一部の地域に産出が限定されるという問題がある。そのため、より低価格で安定的に供給される原料からの透明導電膜創成が熱望され、特に SnO₂(酸化スズ)、ZnO(酸化亜鉛)、TiO₂(酸化チタン)などのワイドバンドギャップ半導体をベースとした材料が精力的に開発されている。これらの材料は通常、物理蒸着法などの高温や高真空を必要とする工程で作製される。これに対し、低温・低環境負荷・低コストの観点から、100 °C 以下での水溶液プロセスによる材料合成が注目され、水熱法、電気化学堆積法、化学浴堆積法(Cheical Bath Deposition : CBD)等の成膜プロセスの研究が進んでいる。また、これらの低温プロセスを利用すれば、有機基板への成膜も可能となり、フレキシブルデバイスをはじめとする幅広い応用が拓ける。すなわち、水溶液プロセスは、資源、コスト、環境負荷の面だけでなく、低温合成という特長を活かした新規デバイスへの応用展開の観点からも魅力的な技術となる。

2. 研究の目的

本研究では低温・低環境負荷の水溶液プロセスの一つであるスピンスプレー法により ZnO 透明導電膜を作製することを目的とする。特に、膜を構成する個々の結晶が規則的に配列したメソクリスタル膜を作製することで性能の向上を目指した。スピンスプレー法とは加熱した回転する基板の上に亜鉛原料水溶液と pH 調整水溶液を同時に塗布し、酸化物膜を作製する手法である。水溶液プロセスの利点のほかにも、遠心力で不均一核生成した粒子を除去し、基板上での不均一核生成を促進させることから、シード層を使用しなくとも基板上に直接酸化物膜を作製できるなどの利点がある。また、TiO₂、SnO₂ などの成膜も試みる。

3. 研究の方法

回転速度、基板温度、溶液流量などのスピンスプレー条件を制御して ZnO 成膜を行うとともに、ZnO に特異的に吸着し得る官能基

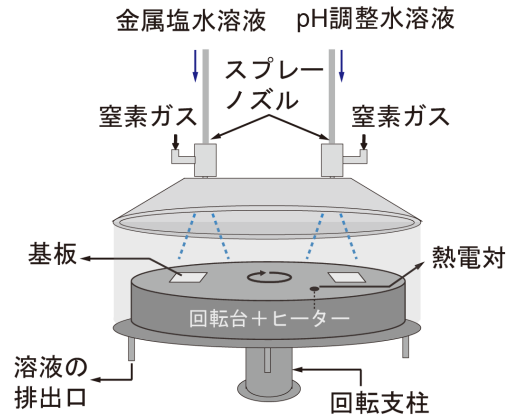


図 1. スピンスプレー法模式図

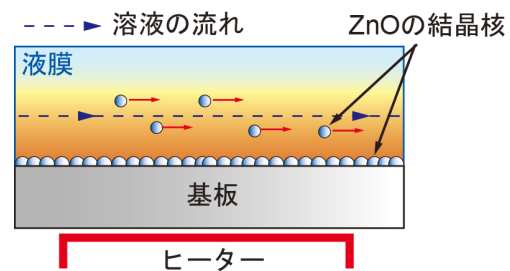


図 2. スピンスプレー法による基板上での成膜のイメージ図

を持つ水溶性高分子を使用し、メソクリスタル作製を試みる。具体的には原料水溶液に硝酸亜鉛水溶液を使用し、pH 調整水溶液にはアンモニア水を使用した。さらにクエン酸ナトリウムやスルホン酸基をもつ poly(p-styrenesulfonic acid) (PSS) などを pH 調整液に添加し、膜形状への影響などを調査する。

作製した ZnO 膜へ紫外光(UV)照射することによって、キャリア生成を試みた。UV 処理には中心波長 360 nm、出力 2 mW・cm⁻² の市販のブラックライトを用いた。UV 処理前に作製した ZnO 結晶層を 100 °C で 24 時間乾燥させた。乾燥した ZnO 結晶層に 72 時間 UV 照射した。

4. 研究成果

スピンスプレー実験条件のうち、水溶液流量、テーブル回転数、クエン酸ナトリウム濃度を制御し、成膜を試みた。まず、テーブル回転数 120rpm、水溶液流量 3.0 L・h⁻¹ において、クエン酸ナトリウム濃度を 0~10 mM まで制御することで、ZnO 膜の膜構造を制御できた。またクエン酸三ナトリウム未添加およびクエン酸三ナトリウム濃度 1 mM で作製した ZnO 結晶層は、002 の回折強度が著しく大きいことから c 軸に配向していることがわかる。一方で、クエン酸三ナトリウム濃度あるいは 10 mM で作製した ZnO 結晶層は、c 軸配向してい

なかった。これは多量のクエン酸ナトリウムを添加することにより、*c* 軸成長が抑制されたためと考えられる。また、膜表面の SEM 画像からクエン酸ナトリウム未添加のとき、多数の針状結晶を確認した。クエン酸ナトリウム濃度 1 mM のとき、表面が滑らかで隙間なく密に結晶層が形成された。クエン酸ナトリウム濃度 2 mM のとき、表面に凹凸がある結晶層が形成された。クエン酸ナトリウム濃度 4 mM のとき、1 mM と同様に表面が滑らかな結晶層が形成された。クエン酸ナトリウム濃度 10 mM のとき、作製された結晶層は表面が滑らかで結晶間に隙間が見

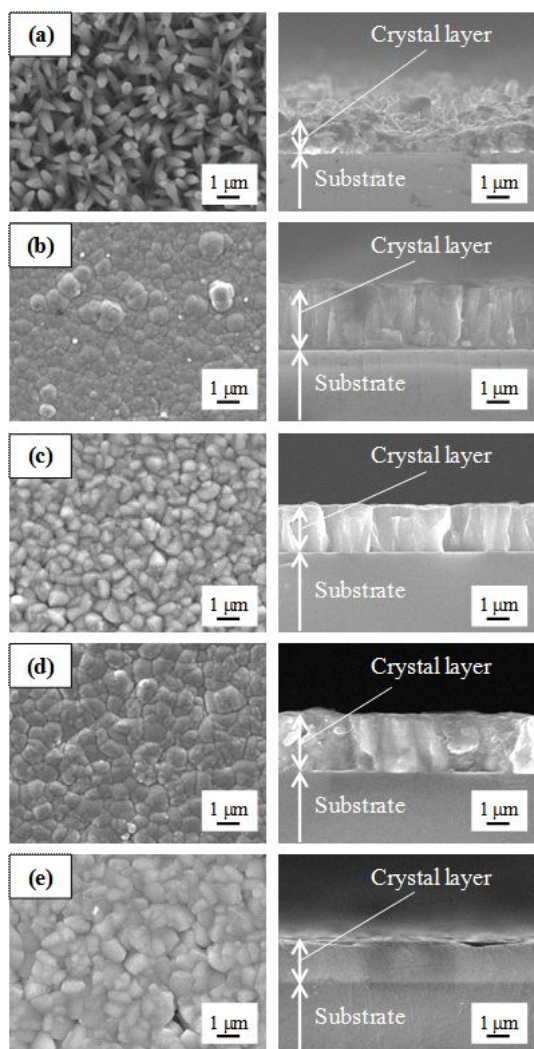


図 3 . クエン酸ナトリウム添加により作製した ZnO 膜の SEM 画像 , (a) 0 , (b) 1 , (c) 2 , (d) 4 , (e) 10 mM .

られた。可視光における透過率は 60 ~ 80 % , UV 処理後には比抵抗は $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となった。

また、適切な流量と回転数を選択することで、作製した酸化亜鉛膜の透過率を向上させることができた。特に流量 $3.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 回転数 180 rpm では可視光透過率 70% 以上を達成す

ることができた。また、紫外光照射後の比抵抗を四探針抵抗測定によって測定すると $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となった。次に、PSS を使用した場合、クエン酸ナトリウムと同様に酸化亜鉛結晶形状の変化が見られた。しかし、透過率はクエン酸ナトリウム使用時に比べ大きくは増加せず、また、紫外光照射後の比抵抗値もクエン酸ナトリウム使用時よりも減少しなかった。この結果より、吸着有機物や膜構造が紫外光照射時の比抵抗変化に大きく影響していることが示唆された。

ZnO 以外ではヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを原料水溶液に、アンモニアとホウ酸を pH 調整溶液に使用し、TiO₂ の成膜を試みた。その結果、低結晶性のチタン酸化物薄膜を得ることに成功している。そのため、今後は結晶性向上やドーピングによるキャリア濃度の向上を目指す。

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 3 件)

我田元 , 是津信行 , 手嶋勝弥 , 大石修治 , 低環境負荷溶液プロセスによる透明導電性酸化亜鉛膜の作製 , ケミカルエンジニアリング , 58 , 67-73 , (2013) . (査読無)

Hajime Wagata , Naoki Ohashi , Ken-ichi Katsumata , Kiyoshi Okada , Nobuhiro Matsushita , An aqueous Solution Process and Subsequent UV Treatment for Highly Transparent Conductive ZnO films , J. Mater. Chem. , 22 , 20706-20712 , (2012) . (査読有)

H. Wagata , K. Katsumata , N. Ohashi , K. Okada , N. Matsushita , S. Oishi , K. Teshima , Effect of Illuminated Light Wavelength on Electric Resistance of Zinc Oxide Films Prepared by Spin-Spray Method , J. Flux Growth , 7 , 55-59 , (2012) . (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

Naoya Harata , Hajime Wagata , Nobuyuki Zettsu , Shuji Oishi , Katsuya Teshima , Fabrication of transparent zinc oxide crystal layers by spin-spray method , The 1st International Conference on Surface Engineering , 18th Nov. 2013 , Korea .

我田元 , 大石修治 , 手嶋勝弥 , スピンスプレー形成された酸化亜鉛結晶層の光触媒活性および表面化学状態の解析 , 表面技術協会第 127 回講演大会 , 2013 年 3 月 18 日 , 埼玉 .

我田元 , 大石修治 , 大橋直樹 , 勝又健一 , 岡田清 , 松下伸広 , 手嶋勝弥 , スピンスプレー法による低温水溶液中での酸化

物結晶層の直接形成，日本結晶成長学会
第 42 回結晶成長国内会議(NCG42)，2012
年 11 月 9 日，福岡。

6．研究組織

(1)研究代表者

我田 元 (WAGATA, Hajime)
信州大学・工学部・助教
研究者番号：40633722