様 式 C－１９、F－１９、Z－１９ （共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ６ 月 １５ 日現在

機関番号：１３６０１
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2014～2015
課題番号：２６８２０２９３

研究課題名（和文）酸化物膜の精密微構造デザインを実現する新規水溶液プロセスの提案

研究課題名（英文）A proposal of a novel solution process for realization of precise design of oxide film structures

研究代表者
我田　元（WAGATA, Hajime）

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：４０６３３７２２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：水溶液プロセスとは従来の固相法や気相法と比較し、低温・低コスト・低環境負荷での材料作製が期待される手法である。本研究では，水溶液プロセスの一種であり、新しい成膜技術であるリアクティブスピンコート法を開発し，特に酸化物透明導電膜への応用を目指して、ZnO成膜を試みた。結果として、上記手法によるガラス基板上へのZnO結晶形成に成功した。さらに、これまでよりも精密に膜構造制御可能な添加剤を見出した。

研究成果の概要（英文）：Solution process is a promising technique for realizing low-temperature, low-cost, environmentally-friendly fabrication of materials compared to conventional solid-state-reaction method and vapor-phase method. In this study, reactive spin coating method, a new solution process, was developed and fabrication of ZnO films for the application to transparent conductive oxides were examined. As a results, we achieved fabrication of ZnO crystal on glass substrate by reactive spin coating method. Moreover, a new additive which can control the film structure precisely were found.

研究分野：無機材料工学、無機化学、結晶学

キーワード：水溶液プロセス　酸化亜鉛　透明導電膜　微構造制御

１．研究開始当初の背景

鉱物・エネルギー・食糧資源に乏しい我が国は、それらを輸入し、消費または加工することで経済発展を遂げてきた。しかし、近年の資源枯渇や価格高騰などの問題により、ものづくり分野でも、高価な希少原料から高性能な材料を創出するだけではなく、豊富に存在する原料を小さなエネルギーで有用化することが重要になっている。また、環境世紀と呼ばれる現在では、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。

本研究では、新しい成膜技術『リアクティブスピンコート法』を開発し、透明導電膜として汎用されるスズドープインジウム酸化物(ITO)代替となる酸化物系透明導電膜を作製することを目標とする。ITO の原料であるインジウムは、クラーク数の小さい元素であり、一部の地域に偏在す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透明導電膜を作製することが熱望され、SnO_2、ZnO、TiO_2 [1]などをベースとした材料が精力的に開発されている。これらの薄膜は、通常、物理蒸着法(PVD)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 以下で成膜できる水溶液プロセスをコアにした成膜技術が注目されている[2,3]。さらにこの手法では低温成膜となるため、耐熱性の低い有機基板等にも成膜が可能となる。したがって、フレキシブルデバイスをはじめとする幅広い分野での応用が拓ける。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

これまでに研究代表者は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 膜を作製してきた。しかし、導電性としては ITO の十分の１程度であり、さらに非常に高いキャリア濃度(～10^{20} cm^{-3})をもつものの、キャリア移動度は非常に低い(1.0～2.5 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)という問題があった。この原因は微細な結晶から成る膜構造(＝粒界の多い構造)のためと考えられる。また、流れ方向に生じる溶質濃度勾配による膜の不均一性(厚さ・微構造など)も顕在化している。これらの問題はスピンスプレー成膜原理そのものに由来すると考えられる。

上述の諸問題を解決するために、本研究では、新たな水溶液成膜法としてリアクティブスピンコート法を採用し、ZnO 成膜を行う(図1)。この方法では、基板を垂直に配置し、横方向から溶液供給する。その結果、粒子堆積を格段に低減できる。また、溶液供給量と回転速度を独立に制御できるため、結晶表面での核生成を抑制できると考える。これらの結果、膜を構成する個々の結晶が大きく成長し、キャリア移動度を大幅に増大できると考える。また、基板は常に溶液中に浸漬され、成長界面で水平方向に濃度勾配が存在しないため、結晶膜の均質性(構造や厚さなど)が向上すると期待できる。

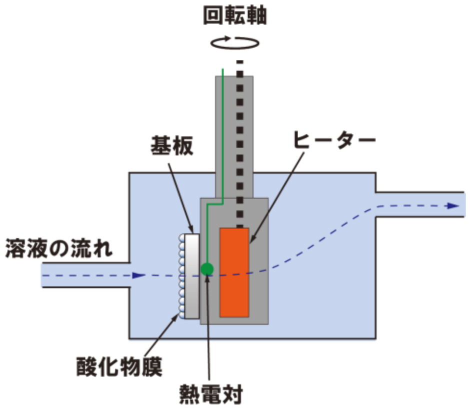

図 1.リアクティブスピンコート装置模式図

３．研究の方法

まず、リアクティブスピンコート装置を設計・製造し、ZnO 膜をモデルとして成膜条件を検討し、その成膜原理を確認する。従来のスピンスプレー法による ZnO 膜の作製では、硝酸亜鉛水溶液とクエン酸ナトリウムを添加したアンモニア水溶液を使用していた。そのため、まずはこの水溶液をベースとして成膜を試みる。そのほかの成膜条件としては、温度、溶質濃度、pH、フローレート、回転速度があり、これらを最適化する。その後、Zn 源としては硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛などの水溶性亜鉛塩を、pH 調整にはアンモニア、有機アミン、水酸化ナトリウムを検討する。また、界面活性剤等を添加し、膜構造に与える影響を調査する。今回の報告では、基板としてガラス基板、前駆体水溶液としては硝酸亜鉛 5 mM およびアンモニア 0.45 M を含む水溶液を使用した。装置内は事前に蒸留水で満たしており、成膜開始までに基板を 150 rpm で回転させながら加熱した。基板が所定の温度に到達後、上記の水溶液を 6.0 L / h でダイヤフラムポンプを使用して装置内に流入させ、加熱された基板近傍に導入することで成膜を行った。

一方、リアクティブスピンコート装置の導入前は従来のスピンスプレー装置を使用して、成膜条件の ZnO 膜構造への影響を調査した。特に今回の報告では、原料溶液として 10 mM 硝酸亜鉛水溶液、pH 調整溶液として 0.89M アンモニア水溶液を使用した。ガラス基板を使用し、回転台上に固定した後、蒸留水をスプレーで吹きかけながら所定の温度まで加熱した。その後、蒸留水を溶液に切り替えて成膜した。

４．研究成果
　作製したリアクティブスピンコート装置の外観写真を図２に示す。装置製作会社との協議の結果、装置内の溶液流れや基板固定角度・場所について当初の設計図に変更を加える必要があり、装置完成が遅延した。また、装置完成後も回転数の仕様の問題などから改良を重ね、結果として実験数が限られてしまった。

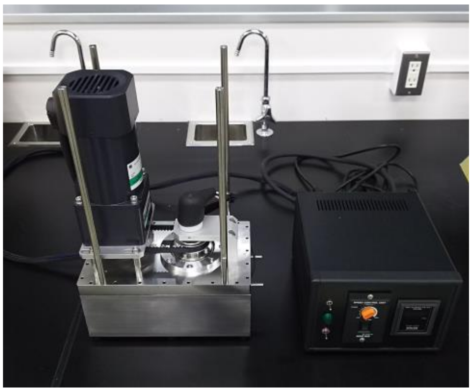

図2.リアクティブスピンコート装置外観（左：成膜チャンバー、右：回転制御ユニット）

　リアクティブスピンコート装置を利用し、これまでのスピンスプレー法での成膜条件を利用してZnO成膜を行った。得られた膜の外観は透明であったが、やや白濁して見えた。XRD パターンを確認すると、ZnO に起因する回折ピークが確認された。また、表面SEM(図3)から、ガラス基板上に六角柱状の結晶がまばらに生成しているとわかった。以上の結果から、リアクティブスピンコート法によりZnO 結晶を基板上へ作製することに成功したと言える。しかし、当初期待していた従 ZnO 緻密膜は未だ得られていない。従来のスピンスプレー法では溶液の薄い液膜が基板上に存在し、その中で成膜が進むのに対し、リアクティブスピンコート法では基板全体が大量の溶液に浸漬されているため、基板近傍の熱が除去され易く、溶存 Zn 種の加水分解反応が進行しにくくなる。したがって、基板近傍での ZnO 結晶成長が阻害され、膜形成しにくくなったと考えられる。今後は基板温度の上昇、Zn イオン濃度の上昇、回転数増大などを試み、基板上での結晶成長を促進させることで緻密膜形成を目指す。

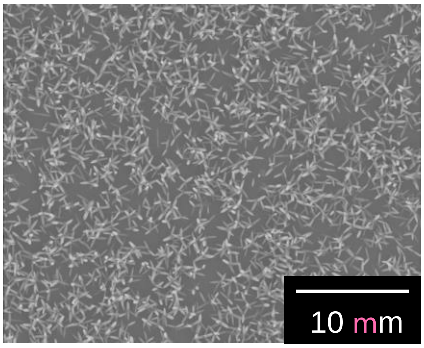

図 3 リアクティブスピンコーターにより基板表面に生成した ZnO 結晶のSEM画像

　上記のように、リアクティブスピンコーターの作製に時間がかかったことから、完成までの間に従来のスピンスプレー装置を用いて ZnO 成膜を行い、種々の添加剤を利用した場合の膜構造変化について調査した。特に平成 27 年度は従来のクエン酸では無く、trans-アコニット酸を利用して ZnO 膜の構造制御を試みた。その結果、trans-アコニット酸は ZnO 結晶形状に対して、クエン酸に比べ弱い構造変化の効果を示すことが分かった。具体的には、クエン酸では ZnO 緻密膜(無配向)が得られる濃度で、アコニット酸の場合は基板から六角柱状の ZnO ロッドが緻密に配列した構造(*002* 配向)が得られた(図 4)。すなわち、配向を制御しながら膜構造を変化させることが可能となった。trans-アコニット酸とクエン酸の分子構造を比較すると、trans-アコニット酸はクエン酸からヒドロキシル基を減らし、その部分の結合を隣接する炭素との二重結合に変更した構造となっている。クエン酸は ZnO 表面の亜鉛サイトと強い相互作用をもつと言われており、これはクエン酸の 3 つのカルボキシル基のうち 2 つとヒドロキシル基が亜鉛サイトを囲んで吸着するためだと考えられている。したがって、ヒドロキシル基が無くなることで表面吸着しにくくなり、形状に与える影響が低減されたと考えられる。今後は trans-アコニット酸の濃度を最適化し、高特性が期待される *002* 配向の透明導電性 ZnO 膜の作製を目指す。

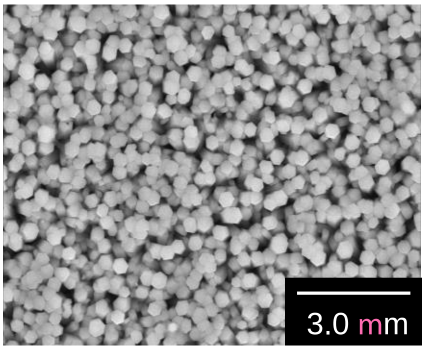

図 4 trans-アコニット酸を利用して作製した ZnO 膜の SEM 画像

<引用文献>
[1] T. Minami *et al.*、 *Semicon. Sci. Technol.*、 20、 S35-S44、 (2005)
[2] T. Yoshida *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*,

19, 17-43, (2009)
[3]M. Kokotov et al., J. Mater. Chem. 19, 3847-3854, (2009)

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）

〔学会発表〕（計　１　件）
An Aqueous Solution Process for Low-Temperature Fabrication of Transparent Conductive ZnO Films、 Hajime Wagata、 Thin Film 2016、 July、 2016、 Singapore ［発表決定］

６．研究組織
(1)研究代表者
我田　元（WAGATA, Hajime）
信州大学・学術研究院工学系・助教
研究者番号：40633722