

# ESD 法による透明導電膜成膜技術に関する研究 (第 1 報)

中村 聖名・古屋 雅章・阿部 治・山田 博之・尾形 正岐

## Research on the ESD Method for the Thin Film using Transparent Conductive Films

Masana NAKAMURA, Masaaki FURUYA, Osamu ABE, Hiroyuki YAMADA and Masaki OGATA

### 要 約

安価な装置構成、大面積化および積層化が期待できるエレクトロスプレーデポジション法により成膜した透明導電膜の試作評価を行った。資源面、価格面から注目されている酸化亜鉛 ZnO を主なターゲットとし、ZnO そのものと、ZnO にインジウム In、アルミニウム Al、マグネシウム Mg を不純物としてそれぞれ 5% 添加したものと、さらに酸化インジウム  $\text{In}_2\text{O}_3$  を成膜して評価し、良好な値が得られた ZnO に In を添加したものと Al を添加したものに対して、不純物割合を 10%、15%、20% にしたものを試作し、さらに評価を行った。その結果、ZnO に In を 5% 添加したものが抵抗率  $3.9\Omega \cdot \text{cm}$ 、Al を 5% 添加したものが抵抗率  $15.6\Omega \cdot \text{cm}$  が得られ、また、可視光透過率 80% 以上を得ることができた。

### 1. 緒 言

透明導電膜はフラットパネルディスプレイ (FPD) に使用されている液晶表示素子に不可欠だけでなく、自動読み取り式のコピー機の帯電防止用や電磁波遮蔽用、太陽電池の受光側の電極、プラスチックにコートしてタッチパネルとしても使われている。また、上記のような電気製品用途だけではなく、遠赤外線効果や耐摩耗用としてガラスで構成されているホットプレートに使用されたり、飛行機や新幹線の窓ガラスに透明導電膜をコートさせ、通電加熱することで曇り止めや凍結防止用として使われており、冷蔵庫のガラスドアや、浴室の窓・鏡などへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。

現在、電子デバイス用途に使用されている透明導電膜は、酸化インジウムスズ (ITO) 膜が広く用いられているが、インジウムは高価のみならず資源枯渇の問題も抱えており、他材料への転換が急務である。また、酸化亜鉛 (ZnO) は可視光領域における透過率 80% 以上であること、良好な導電性を持つなど、ITO と同様に透明導電膜としての性能を有している。また、ZnO は収れん作用を持っているため化粧品や医薬品で使われるなど人体に無害であること、原材料となる亜鉛 Zn は資源が潤沢であることなどの利点がある<sup>1)</sup>。

現在、透明導電膜の主要な作成技術はスパッタ法であり、成膜装置が研究開発用でも数百万以上と高価であり、真空にする必要があるため、成膜面積に制限が生じるなどの制約がある。

これまで、安価な装置構成、大面積化および良好な結

晶性を持った成膜が期待できる質量分析のイオン化法の 1 つであるエレクトロスプレー法を応用した薄膜形成技術 (以下 ESD 法と記す。) を適用し、太陽電池セルの研究開発を行ってきた<sup>2-5)</sup>。

そこで、本研究ではこの ESD 法を適用し、ITO 膜の代替として期待されている ZnO に着目して、低コストで実用に耐えられる透明導電膜の成膜技術の確立を目指した。

本報では ZnO を中心に、低抵抗率化が期待できる不純物材料を選定、その後、選定した材料について不純物割合の最適化を検討したので、報告する。

### 2. ESD 法による成膜方法

ESD 法<sup>6)</sup>とは、溶媒に溶かした成膜用組成物を、高電圧をかけたノズル先端に耐電液滴を形成させ、分裂、噴霧し、溶媒を蒸発させることで、基板に堆積、結晶生成し、成膜する方法である。図 1 に ESD 法の概要図を示す。

本研究における成膜方法は一定量の溶液をシリンジポンプでノズルに供給し、ノズルと基板間に、高電圧をかけることにより噴霧させる方法である。また、基板をホットプレートにより一定温度に保ちながら成膜した。図 2 に成膜装置を示す。シリンジポンプは BAS MICRO-DIALYSYS 社製 KDSscientific (IC3200) を、ホットプレートは FisherScientific 社製 Isotemp Hotplates を、高電圧電源は松定プレジジョン(株)製 HAR-30P1 を使用した。

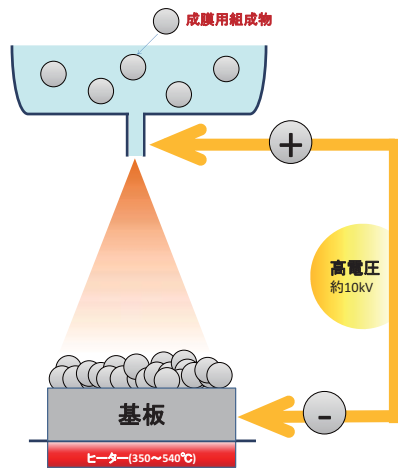


図1 ESD法の概要図

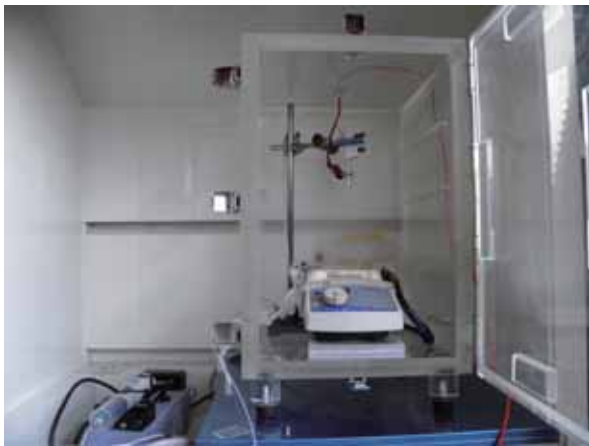


図2 成膜装置

### 3. 透明導電膜材料の検討

#### 3-1 実験条件

本研究では透明導電膜として、ZnO膜を中心に不純物としてIn, AlまたはMgを5%添加したものと、比較対象として酸化インジウム  $\text{In}_2\text{O}_3$  の5種類の透明導電膜を試作し、評価を行った。ZnO用溶液は塩化亜鉛  $\text{ZnCl}_2$  を中心に、不純物 In, Al, Mg はそれぞれ塩化インジウム  $\text{InCl}_3$ 、塩化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$ 、塩化マグネシウム  $\text{MgCl}_2$  を添加したものと、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 用溶液は  $\text{InCl}_3$  を使用し、溶媒中（純水とエタノールの混合液）に溶解し、マグネチックスターラで攪拌し作成した。

装置の条件は過去の研究で得られたものを基に、印可電圧 12kV、ノズルと基板との距離（以下電極間距離）70mm、シリンジポンプの液供給速度 8ml/h、液量 50ml、ヒータ温度 540°C、総金属モル濃度 0.006mol/l にて成膜を行った。

#### 3-2 結果および考察

成膜した薄膜の抵抗率を調べるため、抵抗率計（三菱化学(株)製 Loresta-GP MCP-T610）により測定した結果を

図3に示す。測定結果から ZnO に In を添加したものが  $3.9\Omega\cdot\text{cm}$ 、Al を添加したものが  $15.9\Omega\cdot\text{cm}$  と良好な結果を得ることができた。

次に、透過率を調べるため、紫外可視近赤外分光光度計（株）島津製作所製 SolidSpec-3700）により測定した結果を図4に、可視光領域 400nm~700nm の透過率平均値を表1示す。計測結果から  $\text{In}_2\text{O}_3$  を除いた ZnO については、どの不純物を添加しても、可視光領域において、透過率 80%以上となることがわかった。また、成膜した薄膜の結晶性を確認するため、X線回折装置（株）リガク製 Ultima IV）により測定した結果を図5に示す。ZnO の 100 面、002 面および 101 面のピークは三強線と呼ばれ、PDF カード番号 01-37-1451 によると回折角  $2\theta$  が  $31.77^\circ$ 、 $34.42^\circ$  および  $36.25^\circ$  にそれぞれ現れる。図5に示すとおり、不純物を添加した場合においても、強度は変わるものの ZnO の三強線と同じピークを有していることがわかった。

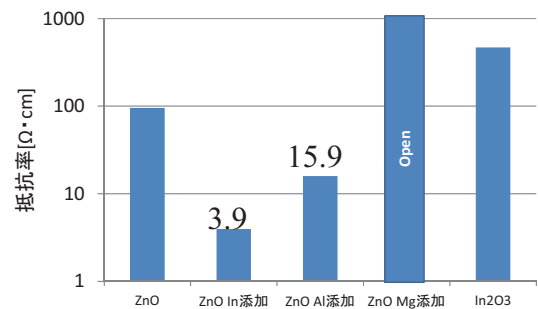


図3 抵抗率

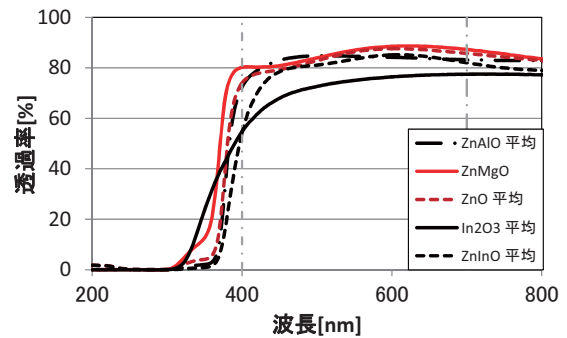


図4 透過率

表1 可視光領域（400nm~700nm）における透過率の平均値

サンプル	透過率（400~700nm平均値，単位：%）
$\text{In}_2\text{O}_3$	72.8
ZnO	84.0
ZnO In添加	80.9
ZnO Mg添加	85.4
ZnO Al添加	83.3

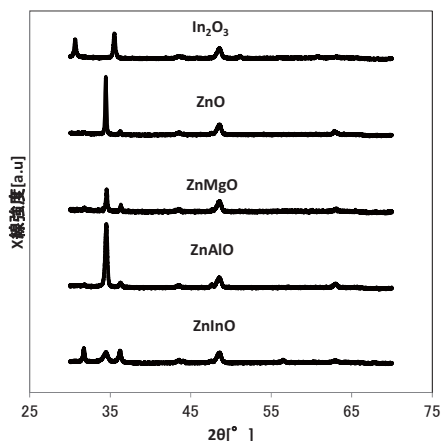


図5 X線プロファイル

#### 4. 不純物の割合の最適化

3章で述べたように、不純物として添加した場合に抵抗率が良好であった In と Al について、不純物割合を 5%~20%に変化させた透明導電膜を試作し、評価した。

##### 4-1 実験条件

3-1章と同じ条件で、抵抗率、透過率が良好であった In と Al について、不純物割合を 10%, 15%, 20%とした透明導電膜を成膜した。

##### 4-2 結果と考察

3-2章と同様に成膜した薄膜の抵抗率を測定した。その結果を図6に示す。結果から、In, Alともに5%の不純物添加の透明導電膜が良好であることがわかった。これは、不純物が過度に注入されると不純物散乱が起り、電子の移動度が下がるためであると考えられる。

次に、不純物割合の変化に対する透過率の変化を比較した。In および Al の不純物割合を変化させた場合の透過率スペクトルを、図7および図8にそれぞれ示す。また In および Al の不純物割合を変化させた場合の可視光領域（波長 400nm~700nm）の透過率の平均値を表2に示す。測定結果から、In については不純物割合を 20%にすると大きく透過率が減少し、Al については不純物割合が 10%, 15%, 20%の場合には透過率 80%未満であった。これは、抵抗率と同様に不純物が光の透過を遮るためと考えられる。

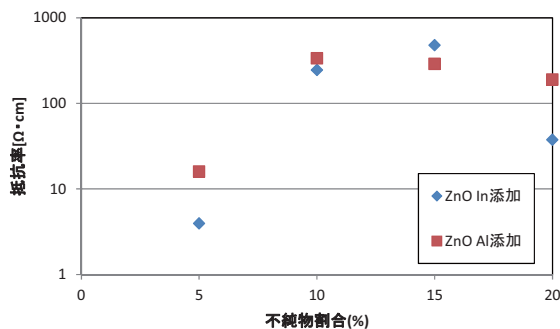


図6 不純物割合に対する抵抗率変化

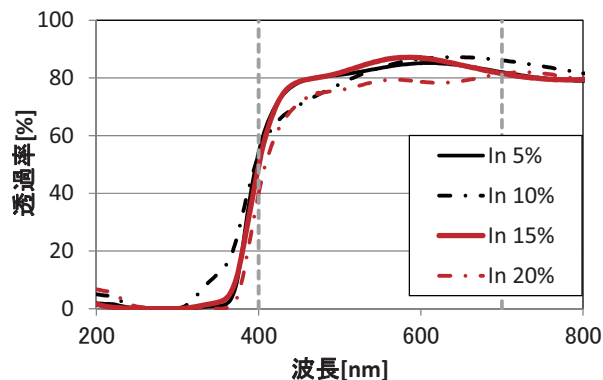


図7 不純物 (In) 割合を変えた場合の透過率スペクトル

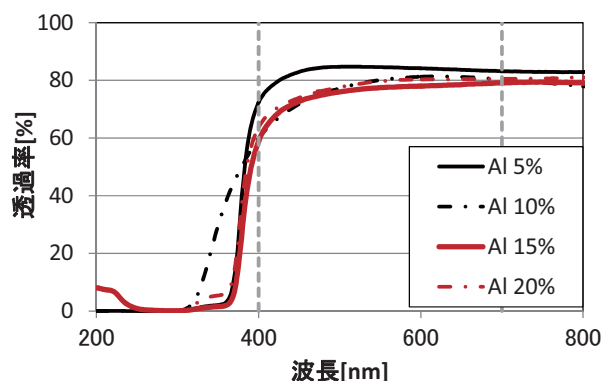


図8 不純物 (Al) 割合を変えた場合の透過率スペクトル

表2 不純物割合を変えた場合の可視光領域透過率

不純物割合	透過率 (波長400~700nmの平均値, 単位: %)	
	In	Al
5%	80.9	83.3
10%	79.8	77.2
15%	81.5	75.7
20%	74.9	77.6

また、不純物割合を変化させた場合の結晶性を確認するため、X線回折装置((株)リガク製 Ultima IV)により測定した。不純物として In を添加した場合および Al を添加した場合について、図9および図10にそれぞれ示す。図9から、In については 15%を超えると、ZnO の三強線の強度が減少し、半値幅が大きくなっていることから結晶性が損なわれていることがわかった。これは、不純物を添加すると結晶の格子定数が変化するため、不純物割合が大きくなると格子定数が大きく変化し、結晶性が損なわれるためだと考えられる。Al については、強度に違いは見られるが、半値幅に変化は見られないため、結晶性は損なわれていないと考えられる。

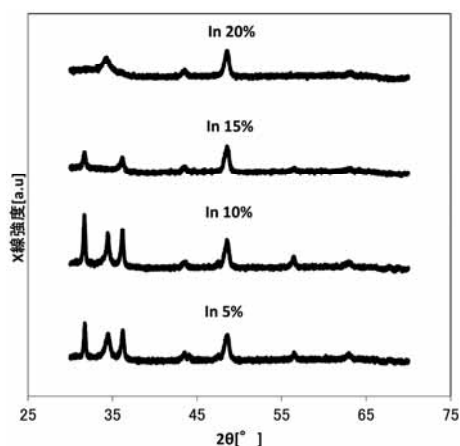


図9 不純物 (In) 割合を変化させた場合の X線プロファイル

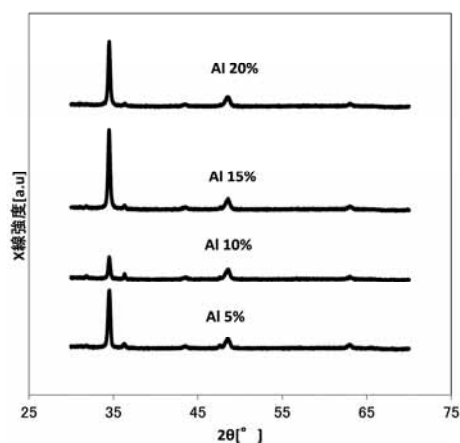


図10 不純物 (Al) 割合を変化させた場合の X線プロファイル

抵抗率および可視光透過率の結果から、本報で実験を行った不純物割合においては、ZnO に不純物として In を 5%添加した場合がもっとも透明導電膜として適していることがわかった。ただし、In は希少材料であるため、抵抗率は劣るものの汎用材料である Al を 5%添加した場合についても透明導電膜として有効であると考えられる。今後は、不純物割合を 5%以下にした場合についても検討する予定である。また抵抗率向上を目指し、新たな不純物材料の選定、サンプルを不活性雰囲気中で 600°C程度に加熱させる還元熱処理の導入など、さらなる最適化を行う必要があると考えられる。

## 5. 結 言

本報では、ESD 法を適用して、透明導電膜の成膜技術の確立を目指した。その結果、ZnO に In を 5%添加した薄膜において、可視光領域における透過率 80%以上に保ちながら、良好な抵抗率を得ることができた。また、抵抗率は劣るものの汎用材料である Al を ZnO に 5%添加し

た薄膜についても透明導電膜として有効な材料であると考えられる。しかしながら、抵抗率は他の報告で得られている  $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$  には至っていない。今後は、低抵抗率化をはかるため、不純物割合を 5%以下にした場合についての検討や、新たな不純物材料の選定、サンプルを不活性雰囲気中で 600°C程度に加熱させる還元熱処理を行うなど、さらなる最適化について検討する。

## 参考文献

- 1) 澤田豊：透明導電膜，シーエムシー出版(2005) P.1-5 (2005)
- 2) 吉村千秋，古屋雅章，早川亮，加藤孝正：化合物半導体多層太陽電池の開発，山梨県総合理工学研究機構研究報告書第 5 号，P.77-83 (2010)
- 3) 吉村千秋，古屋雅章，早川亮，加藤孝正：化合物半導体多層太陽電池の開発，山梨県総合理工学研究機構研究報告書第 6 号，P.21-32 (2011)
- 4) 古屋雅章，吉村千秋，阿部治，尾形正岐：化合物半導体太陽電池の開発，山梨県富士工業技術センター平成 23 年度業務・研究報告，P.36-41 (2012)
- 5) 古屋雅章，吉村千秋，阿部治，尾形正岐：ESD 法による太陽電池用薄膜の作成技術に関する研究，山梨県富士工業技術センター平成 24 年度業務・研究報告，P.68-72 (2013)
- 6) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y. : Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films, *Anal. Chem.* , Vol.7, No.1, P.1415-1420 (1999).
- 7) 澤田豊：透明導電膜 II ，シーエムシー出版，P.115-118 (2007)