

酸化亜鉛材料とゾル-ゲル法による低コスト透明導電膜の研究

村山正樹*, 井上幸司*

Study on Low-Cost Transparent Conductive Oxide by using ZnO Material and Sol-gel Method

Masaki MURAYAMA and Koji INOUE

1. はじめに

透明電極は、まるで金属のように電気を通しながら、ガラスのように光を透過させることができる性質を持つ(図1)。この性質により、液晶やプラズマ、有機ELなどのディスプレイに必須の部材である¹⁾。透明電極では、ガラス等の基板上に透明導電膜が成膜されている。透明導電膜の材料としては、バンドギャップの大きい酸化物(TCO:透明導電性酸化物)が用いられる。現在最もよく使用されているのが酸化インジウムをベースにしたITO膜($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)である。しかし、インジウムは資源の枯渇が懸念され、価格が高騰しつつある。第2のTCOとして、 SnO_2 をベースにしたFTO($\text{SnO}_2:\text{F}$)が実用化されているが、ITOに比べ抵抗が高いため、同じ導電度を得るためには膜厚を厚くする必要があり、透明度が犠牲になってしまう欠点がある。

そこで、第3のTCOとして酸化亜鉛(ZnO)が注目されている²⁻⁴⁾。亜鉛(Zn)は In や Sn に比べて地殻存在度が充分大きく、原料価格を抑えられるという利点がある。更に、成膜方法にゾル-ゲル法⁵⁾を用いることで、大掛かりな真空装置が不要になり、容易に大面積化が可能になるなどより一層の低コスト化が期待できる。しかしながら、一般にゾル-ゲル法で作製した透明導電膜は膜質が悪く、真空装置で作製したものより導電度が落ちる傾向にある^{4,6)}。

我々は、ゾル-ゲル法で高品質な透明導電膜を作製することを目指し、ゾルの組成や作製条件など各種

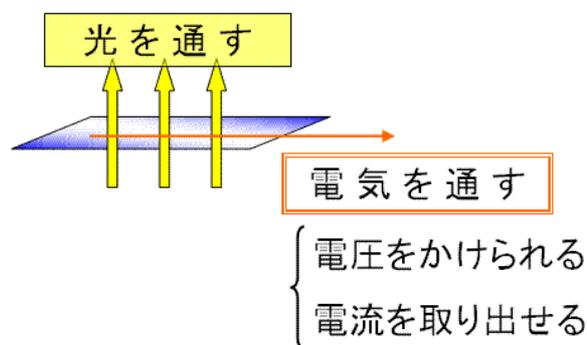


図1 透明電極の性質

のファクターが ZnO 透明導電膜の膜質にどのように影響するかを系統的に研究した。

2. 実験方法

2. 1 実験操作

2. 1. 1 前駆体溶液(ゾル)

ZnO 膜の前駆体溶液(ゾル)は、複合金属酸化物のためのゾルの還流による調製法^{7,8)}を ZnO に適用した既報⁹⁾に従い調製した。 Zn 濃度が 1.00mol/L (モル濃度,以下 M と略記する)になるよう, ZnCl_2 6.81g を丸底フラスコに分取し、2-メトキシエタノール 50.0mL を加えて窒素雰囲気下 124°C で3時間還流した。この調製方法を基本として、溶質である Zn 塩や濃度、還流の有無を変化させた。このように変化させた各種条件については2.2.2にて詳述する。

導電度を上げるためのドーパントとして、 Al を用いた。アルミニウム=トリ・i・プロポキシド($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) 0.408g をエタノール 10.0mL

* 電子・機械研究課

に溶かした Al 前駆体溶液(0.200M)を調製し, Zn:Al のモル比が 97:3 になるように Zn ゾルに混合した.

2. 1. 2 コーティングと焼成

上述のように調製したゾルを, 清浄な石英ガラス基板 (2×2cm) に, スピンコート法 (400rpm で 5 秒間の後 2,000rpm で 10 秒間) によりコーティングした. コーティング後に基板をホットプレートに移し, 3 分間仮焼した. 適切な厚さの膜を得るため, このコーティングおよび仮焼の一連のプロセスを 10 回繰り返した.

その後, 本焼成として電気炉にて大気雰囲気下, 3 時間焼成した. 仮焼および本焼成の加熱条件は 2.2.3 で述べる.

2. 2 実験条件

2. 2. 1 添加剤

Zn 前駆体溶液と Al 前駆体溶液を混合したゾルに, 更に, 各種の添加剤をそれぞれ個別に添加した. 使用した添加剤の種類と以下本論文中での略号を表 1 に示す. これら添加剤のうち MEA, DEA, Acac, Ain および mix については, 混合ゾル中に 1.00M になるように添加した. 分子量の大きい PEG, Sft, BC については, 1.00M という濃度の添加は不可能であるため, ゾル 5.00mL に対し 0.500g を添加した.

表 1 用いた添加剤の種類と略号

(non)	: 添加剤なし
MEA	: モノエタノールアミン
DEA	: ジエタノールアミン
Acac	: アセチルアセトン
Ain	: アセトイン
PEG	: ポリエチレングリコール(#600)
Sft	: 市販界面活性剤
BC	: ブロックコポリマー
mix	: MEA+Ain 1:1 混合

2. 2. 2 ゾル溶質

Zn 塩として $ZnCl_2$ の代わりに酢酸亜鉛 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), ジエトキシ亜鉛 ($Zn(OC_2H_5)_2$) を用いた. このうち酢酸亜鉛については, 還流を行わず 110°C で 3 時間攪拌することで調製したゾルも用いた. 溶質濃度はより低濃度 0.500M, 0.750M のものを調製した.

これらの条件をまとめると, 1.00M- $ZnCl_2$ 塩, 0.750M-酢酸 Zn 塩, 0.500M-酢酸 Zn 塩(還流せず), 0.500M-ジエトキシ Zn の 4 種である.

2. 2. 3 焼成

仮焼温度は, 溶媒である 2-メトキシエタノールの沸点を超える 140~400°C の範囲で変化させた.

本焼成の温度は, 400~900°C の間で変化させた. 昇温速度は 15°C/分および急速昇温(既定温度に熱した電気炉内に投入)の 2 パターンを使用した.

2. 2. 4 水素還元

一部の透明導電膜試料については, 2.0%- H_2 ガス (N_2 バランス) を流した管状炉で 3 時間焼成を行うことによる水素還元処理を行った.

2. 3 評価方法

透明導電膜の表面および断面の観察は, FE-SEM を用いて行った.

膜の導電度は, 導電材料分野の定法に則り抵抗率 [$\Omega \cdot cm$] で評価した. 抵抗率は導電率の逆数になるため, その値が小さい方がより導電度は高いということになる. 面抵抗をホール測定装置を用い 4 端子の van der Paw 法にて測定し, 上記 SEM 観察によって求めた膜厚を用いて抵抗率を算出した. 10 回コーティングした透明導電膜の膜厚はおおよそ 0.6~1.0 μm の範囲に入ったため, SEM による直接観察のない試料については最大限見積もった 1.0 μm の値を使用した.

膜の透過率スペクトルは, 200~800nm の範囲で分光光度計を用いて測定したが, 評価・解析における便宜上, 透過率を 1 つのスカラ値で表すため, 自然光(地表に届く太陽光)のピーク近傍の 500nm における値を用いた.

3. 結果と考察

3. 1 添加剤の効果

ゾルの溶媒に用いた 2-メトキシエタノールは, 石英基板に対する濡れ性が悪かった. そのため添加剤を用いないと図 2 のようにゾルをはじいてしまい, うまくコーティングできない. そこで 2.2.1 に示すような各種の添加剤を用い, その効果を検証した.

基本となる $ZnCl_2$ 塩を出発原料とした 1M ゾルを用い, 800°C 以下で本焼成した導電膜の FE-SEM 像を図 3~4 に示す. 添加剤を加えなかったゾルから作製した ZnO 膜は, 図 3a にみられるように島状の塊になってしまい, 断面も凹凸で連続した膜が得られていない(図 3b). そのため抵抗率も $>10^5 \Omega \cdot cm$ と高く, 透明電極としては使用できない. 一方, 添

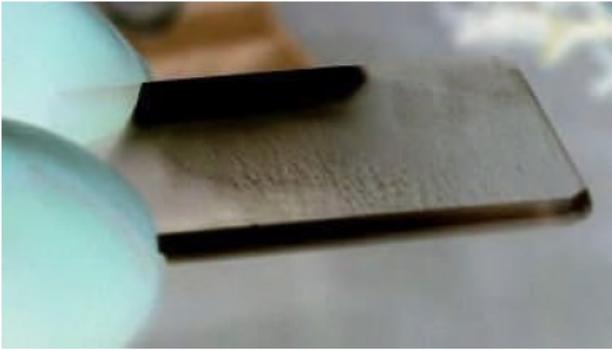
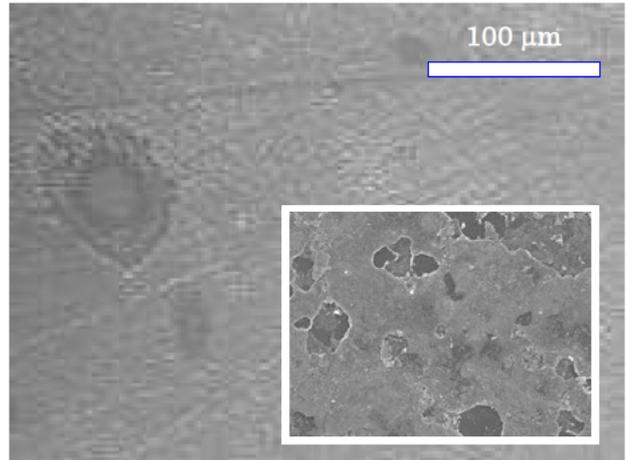
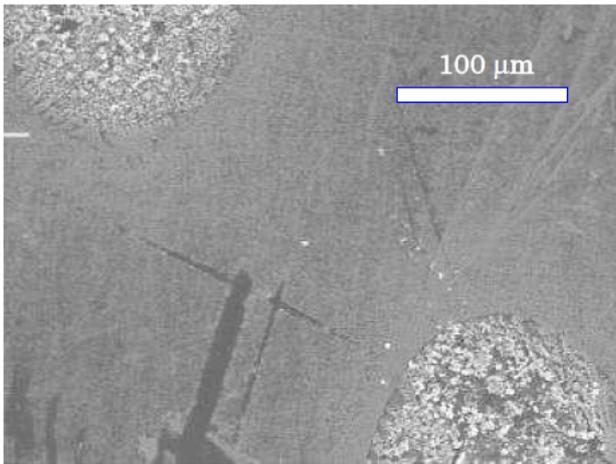


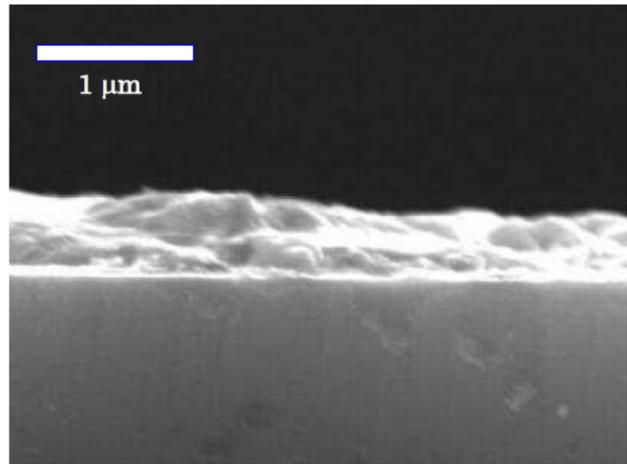
図2 コーティングしたゾルを基板がはじく様子
(添加剤なし, ネガポジ反転)



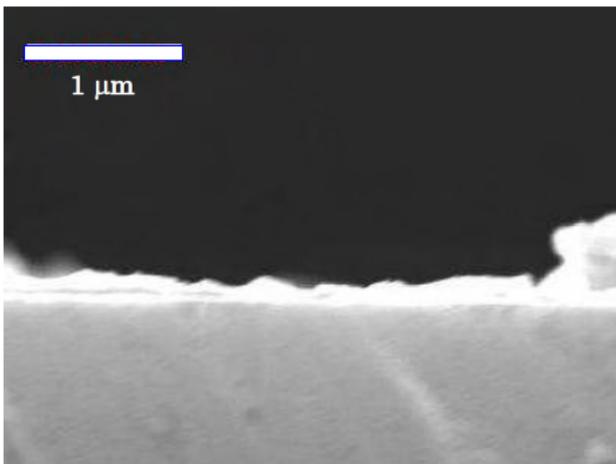
a) 表面 Acac 添加 (外側の大図) と MEA 添加 (内側の小図)



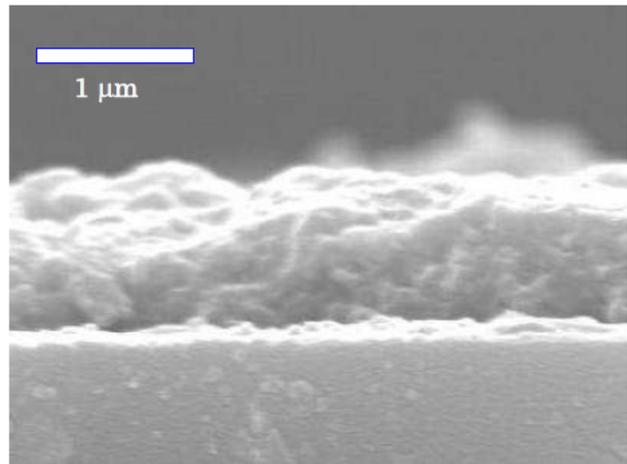
a) 表面



b) 断面 Acac 添加



b) 断面



c) 断面 MEA 添加

図3 添加剤なしのゾルから作製した
ZnO 膜の表面および断面の SEM 像

図4 添加剤入りゾルから作製した
ZnO 膜の表面および断面の SEM 像

加剤を加えたゾルから作製した膜は、図 4a に見られるように多少の凹部が存在するものの連続した膜となり、断面もほぼ一定の膜厚を保つ (図 4 b, c) . これらのことから、ゾル-ゲル法による ZnO 透明導電膜の作製において添加剤の必要性が示された。

図 4 に示した 2 種類の添加剤 (Acac および MEA) を使用した膜で、添加剤以外は同じ条件で焼成 (10 回コーティング, 800°C) しているにもかかわらず膜厚および膜形状が異なっていることから、添加剤の違いが膜質に与える影響が大きいと考えられる。このような添加剤の影響については、出発物質ならびにコーティング方法が異なるものの、大矢ら¹⁰⁾によっても指摘されている。彼らによるとエタノールアミン-ヒドロキシケトン系では、それぞれを単独で用いるより両者を混合して用いたものが表面が平滑で良い膜が得られるという結果が示されている。そこで本研究でも、Ain と MEA を混合した添加剤についてもその効果を検証した。

図 5 に、添加剤を変えて 800°C で焼成した透明導電膜の抵抗率および透過率を示す。MEA および DEA, 次いで上記混合添加剤 (mix) や PEG において抵抗率の改善が見られた。これら 4 種の添加剤を用いた導電膜のうち、透過率の点からは mix や PEG を用いたものが高く、改善が見られたものの中では抵抗率と透過率の間にトレードオフの関係が示唆された。

3. 2 ゾル溶質

図 6 に、ゾルの溶質である Zn 塩の種類を変えたときの得られた膜の抵抗率および透過率を示す。横

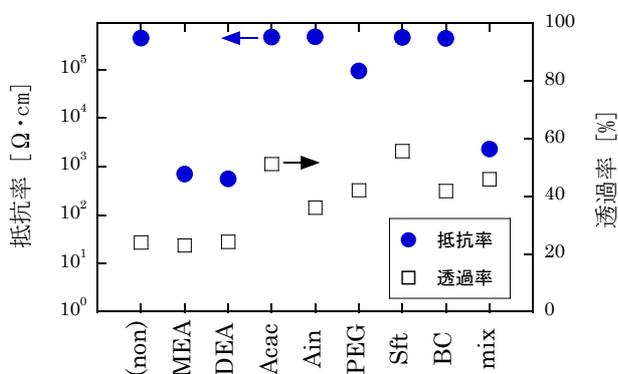
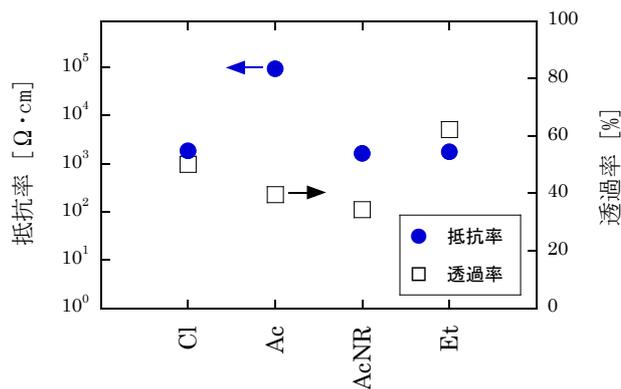


図 5 各種添加剤を入れたゾルから作製した ZnO 膜の抵抗率と透過率



Cl : 1.00M-ZnCl₂ 塩
 Ac : 0.750M-酢酸 Zn 塩
 AcNR : 0.500M-酢酸 Zn 塩 (還流せず)
 Et : 0.500M-ジエトキシ Zn

図 6 溶質を変えたゾルから作製した ZnO 膜の抵抗率と透過率

軸のゾルは溶質の濃度が小さくなる順に並べてある。ゾル-ゲル法による ZnO 膜の作製において一般的によく用いられる^{6,10-12)}酢酸 Zn であるが、本研究の範囲内では他の溶質と比べて抵抗率が悪かったり (0.75M Ac) 抵抗率は同程度でも透過率が悪かったり (0.5M AcNR) とあまり良い結果が得られなかった。

抵抗率の面では、上述の酢酸 Zn の一部を除いて溶質による差はほとんど見られなかった。一方、透過率の面では、ジエトキシ Zn を用いたものが高い透過率を示した。このことは、0.5M とゾル濃度が薄いことが透明度の高い膜につながった可能性もあるが、他の低濃度ゾルでは逆に透過率が低い (図 6) ことから、ジエトキシ Zn に特徴的な性質と考えられる。

3. 3 焼成

3. 3. 1 仮焼温度

仮焼温度を 300°C 以上にすると、図 7a に示すように添加剤入りの膜で黒化する現象が見られた。高温により添加剤が凝集して分解する途中でちょうど焦げたような状態になっていると思われ、斑点状の構造を作ってしまう連続的な ZnO 導電膜を得るうえで良くないと考えられる。添加剤は 3.1 で述べたように不可欠であることから、仮焼温度は 240°C 以下がよいと分かった。

3. 3. 2 本焼成温度

本焼成では、添加剤を分解・揮発させて純粋な ZnO を得るため、ある程度的高温が必要である。400°C程度の本焼成温度では、図 7b に示すようにやはり添加剤が黒く残ってしまう。そこで、焼成温度を 600°C以上とした上で、温度を変えて作製した ZnO 膜の抵抗率を図 8a に示す。ゾルは 1M-ZnCl₂、添加剤は MEA とした。中程度の 700°C前後で抵抗率が最大になったことから、より低温もしくはより高温での焼成が望ましいといえる。しかし透過率は 700°Cで最高になり、やはり抵抗率を改善しようとすると透明性が下がってしまうというトレードオフの関係がみられた。



a) 300°Cで仮焼後の膜
左：添加なし / 中：Sft 添加 / 右：BC 添加

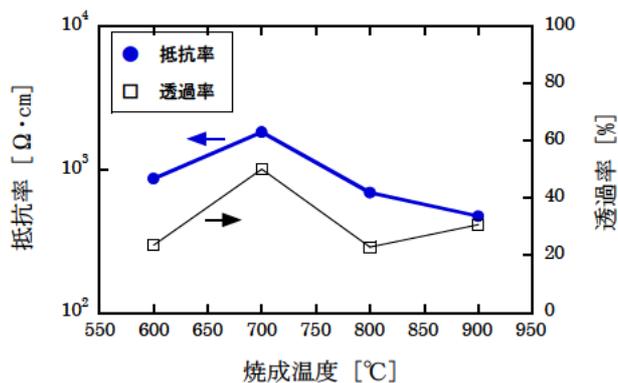


b) MEA 添加ゾルにて本焼成後の膜
左：400°C焼成 / 右：700°C焼成

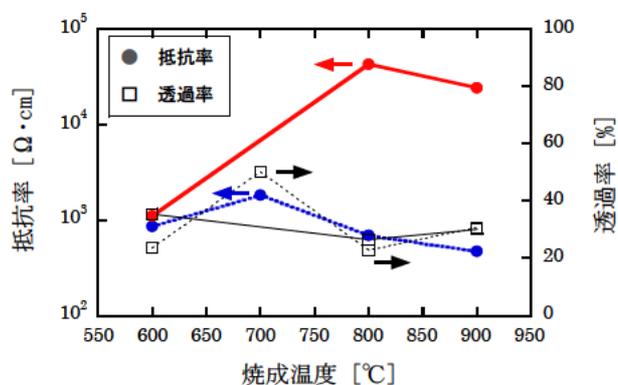
図 7 仮焼ならびに本焼成後の膜の様子
(基板の幅はいずれも 2cm)

3. 3. 3 昇温速度

昇温速度を 15°C/分の場合と急速昇温に変えた場合の各焼成温度における抵抗率と透過率を図 8 に示す。急速昇温により抵抗率は上がり、導電度が悪くなったことが分かる。特に急速昇温によって熱衝撃



a) 15°C/分で昇温



b) 上記+急速昇温

図 8 温度を変えて焼成した膜の抵抗率と透過率
(MEA 添加, 仮焼 240°C)

が大きくなる高温側においてその影響が大きい。しかし透過率については明確な傾向がみられなかった。

データは示さないが、0.5M エトキシ Zn ゾル・900°C焼成においても、やはり同様に急速昇温によって抵抗率が増加してしまう傾向が見られた。一方、酢酸 Zn を溶質に用いたゾルでは還流の有無に関わらず、700~800°C焼成において急速昇温の方が低い抵抗率を示した。酢酸 Zn 溶質系においては急速昇温により c 軸配向した平滑な膜ができるという報告¹⁰⁾もあり、ゾル溶質についてはまだ検討の余地があるといえる。

3. 4 水素還元

ZnO のような半導体において、還元雰囲気下で熱処理することによって酸素欠陥を増加させ、電気的な特性を制御することは一般に行われており、透明導電膜利用に際しても検討されている¹³⁾。そこで、

各種条件で作製した膜を、900℃で水素還元処理し、抵抗率の変化を調べた(図9)。水素還元によって抵抗率が比較的高い(=導電度が悪い)値に揃ってしまっている。水素還元した膜のSEM像(図10)によると、表面が凹凸で島状の塊構造が見られ、還元処理によって膜の一部が分解・揮発してしまったようにも見える。しかし最初から抵抗の高い膜では図9のように抵抗率の改善も見られた。今回は焼成温度より高い温度ということで900℃で行ったが、水素還元をするならより低い温度でも検討してみる必要がある。

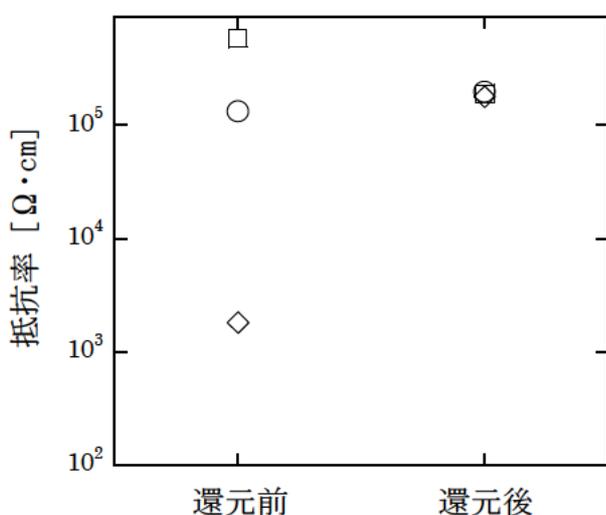


図9 各種膜の水素還元前後の抵抗率の変化

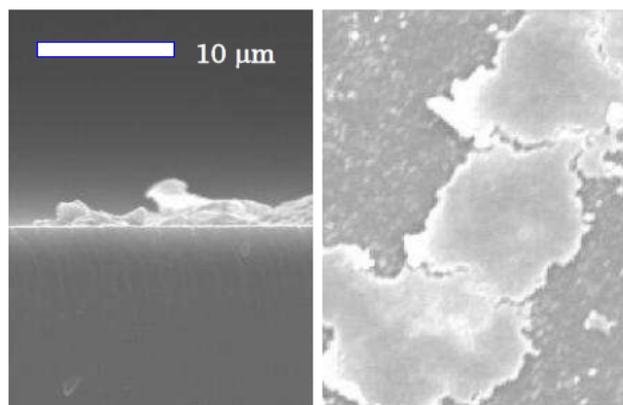


図10 水素還元後の膜の断面(左)および表面(右)のSEM像。10μmを示すバーは左右で共通

3.5 膜質と今後の課題

上記のような各種条件の検討を行い、得られた比較的良好な条件(MEA添加, 240℃仮焼, 800℃本焼成)で作製した膜について性能を評価した。図11は表面SEM像であり、ZnOの自形結晶が連続した多結晶膜になっていることが分かる。

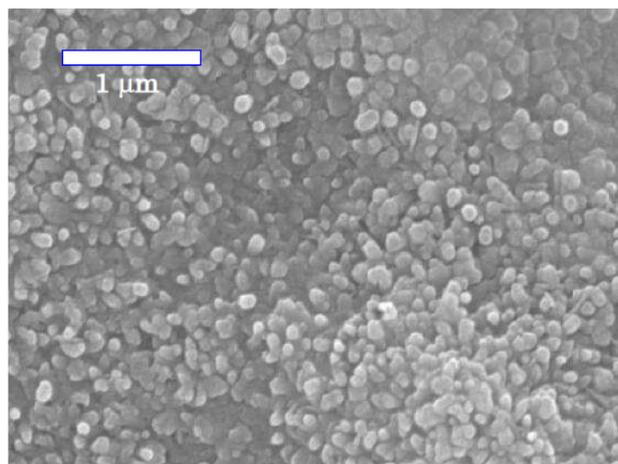


図11 ち密なZnO多結晶膜の表面SEM像

抵抗率としては、図8に示すように10²Ω·cm台のものが得られている。しかし、これはITOの代わりとなるための10⁴Ω·cm台には遠く及ばない。ゾル-ゲル法による低コスト膜は導電度が低いにしても、1μm厚さの電極で面抵抗が100Ω/sqとなる10²Ω·cm程度の低い抵抗率が必要であり、今後の改善が望まれる。また、透過率も50%程度と低く、抵抗率とともに透過率も向上させる必要がある。

以上のことより考えられる今後の課題としては、次のようなものがある。

- ・溶質およびゾル濃度について、よく用いられる酢酸Znとの比較で各種の条件を設定
 - ・添加剤について、濡れ性の付与の視点に加え、焼成時の安定性等の観点からその影響を系統的に解析
 - ・焼成温度については、仮焼は240℃に固定し、本焼成の温度として低温側の600℃前後および高温側の900℃付近を重点的に条件探索
 - ・水素還元については、900℃以下を検討
- 更に、今回は3%に固定したAl濃度についても、最適化を図る必要がある。

4. おわりに

ディスプレイをはじめとする光学電子デバイスに不可欠な透明電極として、枯渇が心配させる In より資源量が多い ZnO を材料として、より低コストで大面積化が容易なゾルーゲル法を用いた作製を検討した。

ゾルの組成、添加剤、焼成温度および水素還元処理の有無などの各種条件を検討した結果、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える高い抵抗率を $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 台まで下げることができた。しかしながら、ディスプレイデバイスに使用するにはまだまだ抵抗が高いうえに、透過率も低く、更なる透明導電性能の向上が求められる。そのための課題として、各種ファクターにおける改善の指針を得ることができた。更に、Al 濃度についても検討することで、より透明でより導電度の高い ZnO 膜の開発を目指したい。

参考文献

- 1) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編：“透明導電膜の技術 (改訂 2 版)”。オーム社。(2006)
- 2) 山本哲也ほか：“世界初、酸化亜鉛で透明導電膜の大型化に成功”。月刊ディスプレイ, p70-74 (2004)
- 3) 内海健太郎：“ITO 代替材料としての ZnO:Al 膜の開発”。月刊ディスプレイ, p67-72 (2005)
- 4) 技術情報協会編：“脱 ITO に向けた透明導電膜の低抵抗・低温・大面積成膜技術”。技術情報協会。(2005)
- 5) 作花済夫：“ゾルーゲル法の科学”。アグネ承風社。(1988)
- 6) T. Yasuda et al.：“Zinc oxide thin films synthesized by metal organic chemical reactions”. Phys. Stat. Sol. B, 241, p676-679 (2004)
- 7) K. Kato et al.：“Sol-Gel Route to Ferroelectric Layer-Structured Perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Thin Films”. J. Am. Ceram. Soc., 81, p1869-1875 (1998)
- 8) M. Shoyama et al.：“Dielectric properties of alkoxy-derived $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ thin films crystallized via rapid thermal annealing”. Appl. Phys. Lett., 75, p561-562 (1999)
- 9) 庄山昌志ほか：“ゾルーゲル法による高機能化ガスセンサ材料の低コスト製造技術に関する研究 (第 2 報)”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 26, p68-72 (2002)
- 10) Y. Ohya et al.：“Microstructure of Sol-Gel ZnO Thin Films Fabricated Using Ethanolamine and Hydroxyketone Modifiers”. J. Ceram. Soc. Japan, 113, p220-225 (2005)
- 11) S. Fujihara et al.：“Fluorine doping in transparent conductive ZnO thin films by a sol-gel method using trifluoroacetic acid”. J. Mater. Sci. Lett., 17, p781-783 (1998)
- 12) M. J. Alam et al.：“Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process”. J. Vac. Sci. Technol. A, 19, p1642-1646 (2001)
- 13) 守田要ほか：“スプレーCVD 法により作製した In ドープ ZnO 薄膜の表面評価”。第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集第 2 分冊, p977 (2007)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)