

## イメージングデバイス用酸化物透明電極の開発

### [1] 組織

代表者：村上 健司  
 (静岡大学大学院工学研究科)  
 対応者：早川 泰弘  
 (静岡大学電子工学研究所)  
 分担者：P.V.V. Jayaweera  
 (株式会社SPD 研究所)

### [2] 研究経過

液晶やプラズマディスプレイさらには有機ELなどのイメージングデバイスには透明電極が必須の部材である。透明電極は、通常ガラス等の基板の上に透明導電膜を製膜したものが用いられ、透明導電膜の材料として現在最もよく使用されているのがITO ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ) 膜である。しかしながら、ITOは温度特性に問題があるとともに、Inが希少資源であるため、 $\text{SnO}_2$ にF (フッ素) をドーピングしたFTO膜が注目されている。

本研究では、酸化スズの高い電子移動度に注目し、FTOの一次元ナノ構造化を検討し、FTO膜の課題の一つである抵抗をより低減化するために、スプレー法を用いてナノ構造FTO膜の形成を試みた。

まず、ガラス基板上にFTO一次元ナノ構造を形成するためのスプレー条件を確立するための実験を行った。その結果、原料溶液を基板表面に対して水平方向にスプレーする必要があることを見出し、図1に示すようなスプレー装置を組み立てた。併せて、原料溶液中の溶質を破砕効果により、より細粒化するためのアトマイザー室を設けた。また、スプレーは連続ではなく、基板温度を維持し基板表面反応を促すために、間欠的に行うのが効果的であることも見出した。

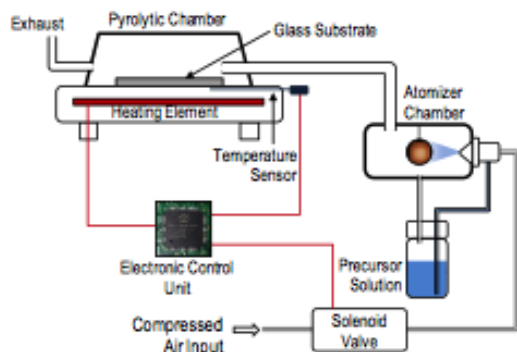


図1. 霧状スプレー熱分解装置

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

塩化スズおよびフッ化アンモニウムを蒸留水、アセトンおよび塩酸の混合溶液中で混合して原料溶液とした。ガラス基板温度は  $500^\circ\text{C}$  とし、2秒間のスプレーの後に13秒間待機するサイクルを繰り返した。その結果、形成されるFTO膜の特徴がスプレー時間により変化することが判明した。図2に形成されたFTO膜のSEM像を示す。

#### ①図2(a) スプレー正味時間4分 (全体で30分)

XRD測定の結果、形成膜は $\text{SnO}_2$ であることが確認された。XPS測定により、Sn、F、OとC以外に基板ガラスの成分であるNaとSiの存在が確認されるとともに、 $\text{O}_2$ の0.8%がFに置換され、Sn/Si比から基板の3/4がFTOに被覆されていることが判明した。このときのFTOは100nm粒状構造であり、市販のFTOに比べて小さい。また、図2(b)の断面SEM像より、膜厚は約200nmであった。

#### ②図2(c) スプレー正味時間6分 (全体で45分)

粒径が小さくなり、六角形の形状を持つようになってきている。膜厚は250nmに増加した。これは、基板に垂直な方向への成長が顕著になったためと思われる。

#### ③図2(d) スプレー正味時間8分 (全体で60分)

FTOナノチューブの成長が確認されている。チューブの形状は円筒ではなく、六角形の断面を持ち径は約80nmである。膜厚は約350nmに達している。これらのナノチューブは、全段階で形成された六角形の粒子周辺部の原子/イオンにより構築されていると考えられる。なぜならば、粒子周辺の原子/イオンは原子価を満たしていないので、粒子内部のものよりも動きやすいと考えられるからである。

また、XRD測定の結果、 $\text{SnO}_2$ 以外に $\text{SiO}_2$ も検出されたが、これは、基板温度  $500^\circ\text{C}$  でのスプレー時間が長くなり、ガラス基板の一部が結晶化したためと思われる。

#### ④図2(e) スプレー正味時間12分 (全体で90分)

FTO束状ナノチューブが観察されている。XPS測定の結果から、Sn、OおよびSiの組成比は図2(a)で観察された粒子と変化はなく、Cの割合が減少しFの割合が増加していることが判明した。この結果は、増加したFは $\text{O}_2$ と置換するのではなく、原子間位置

を占有していることを示唆している。また、Sn/Si比にも変化はなく、1次元FTOナノ構造が初期に形成されたFTO粒子を種結晶として成長していると考えられる。この時点での膜厚は420nmであった。

⑤図2(f) スプレー正味時間16分(全体で120分)

束状のFTOナノチューブの中空部が埋められナノロッドの形成が確認された。このことは、膜厚が420nmと図2(e)の場合と変化がないことから明らかである。

さらに、スプレー正味時間を24分(全体で180分)まで長くすると、図2(g)に示すように、無秩序に配列したFTOナノロッドが観察された。しかしながら、図2(h)の断面図から、膜内部にはほぼ垂直に配列したナノロッドが確認される。したがって、ナノチューブの内部が埋められナノロッドが形成されると、その後の1次元方向への成長が抑制され、膜表面にナノロッドが無秩序に形成されると考えら

れる。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトにより、霧状スプレー熱分解薄膜形成法を用いて、ソーダライムガラス基板上にナノ構造FTO膜が形成できることを確認した。また、スプレー時間により形成されるナノ構造が変化することが判明し、形成条件によるナノ構造の制御の可能性が示唆された。今後は、形成されたFTO膜の導電性を測定するとともに、用途に応じたFTOナノ構造の制御法を確立していく。これにより、簡便な方法で安価に、より高性能な透明導電膜を作製することが可能になり、色相増感太陽電池だけではなく、ディスプレイ等への応用が可能となると考えている。

[4] 成果資料

現時点では論文等の公開成果には至っていない。

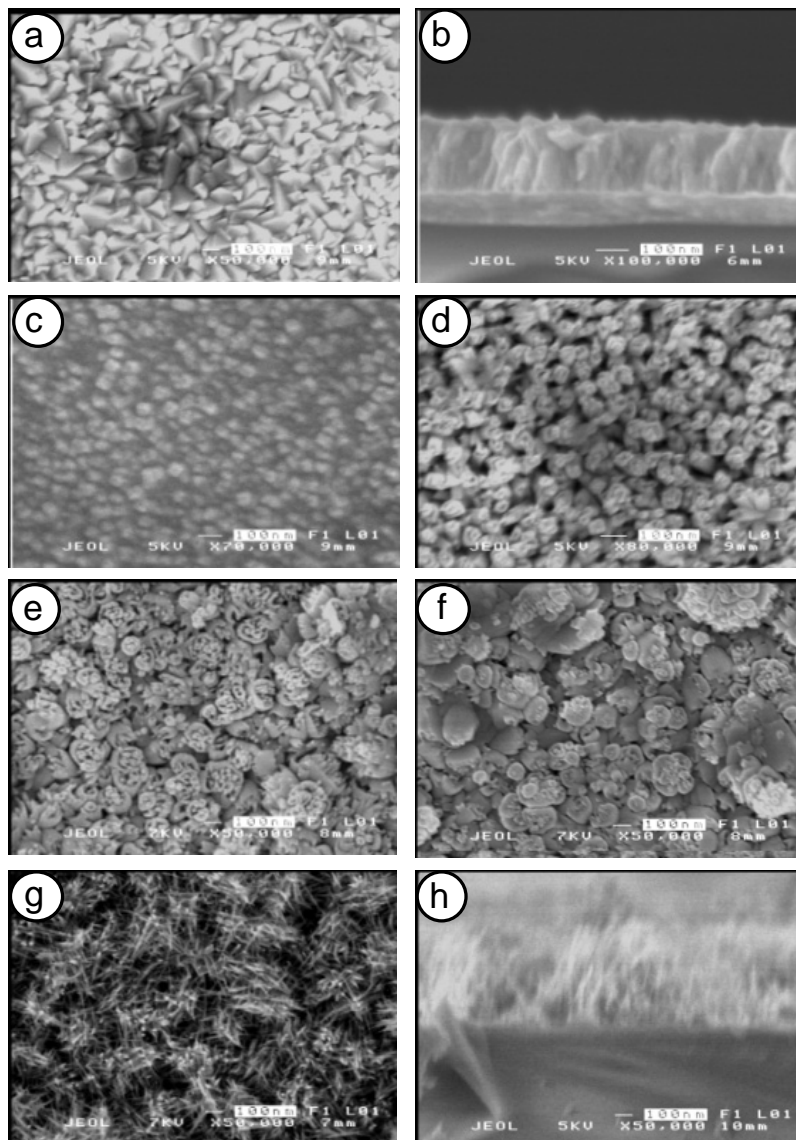


図2. スプレー時間を変えて形成したFTO膜のSEM像