

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：R.M.G. Rajapakse

(ペラデニア大学理学部化学科)

[2] 研究経過

平成 25 年度の共同研究においては、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た原料溶液を、500℃に加熱したガラス基板上に、基板に対して平行にスプレーすることにより、種々のナノ構造を持つフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 薄膜が作製できることを見出した。また、間欠スプレー (2 秒オン・13 秒オフの繰り返し) 時間により、①粒状構造 (間欠スプレー30分)、②ナノチューブ構造 (間欠スプレー45分) 及び③ナノロッド構造 (間欠スプレー60分) と形成されるナノ構造が変化することが判明した。

平成 26 年度においては、まず、ガラス基板上での形成薄膜の均一性を向上させるために、スプレーノズルが回転する回転式スプレー熱分解堆積装置を作製した。次に、作製した回転式装置を用いて、スプレーノズルと基板表面との角度及び距離と形成薄膜構造との関係を詳細に調べ、最適な形成条件を確立した。その後、最適な条件で各種ナノ構造薄膜の形成を試み、形成薄膜の形態、結晶構造、分子構造並びに光透過性を評価した。

[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。

図 1 に作製した回転式スプレー熱分解堆積装置の外観図を示す。スプレーノズルを接続した容器がホットプレート上を回転し、霧状溶液を容器内に滞留させるとともに、余分な溶液を容器とホットプレートとの隙間から排出させる。スプレー容器部の切断図を右図に示している。スプレーノズルと基板との角度を調節することが可能であり、基板との距離は全体を上下させて設定する。また、回転速度やスプレーの時間間隔も制御することが可能となっている。

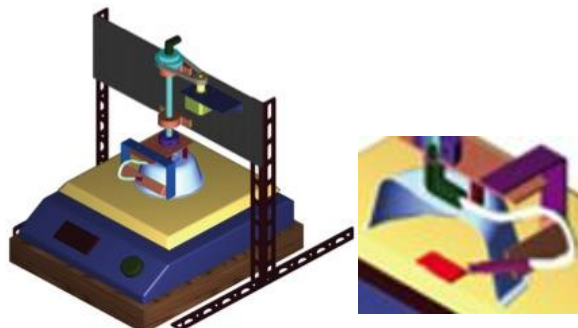


図 1. 回転式スプレー熱分解装置

新たに作製した回転式装置を利用して、薄膜形成の予備実験を行なった結果、スプレーノズルと基板との角度は約 10°で距離は約 5mm が薄膜形成の最適条件であることが判明した。

本装置を利用して、昨年度と同様に、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 480℃と少し低温化し、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。走査電子顕微鏡観察の結果から、スプレー時間により形成膜のナノ構造が変化することが再現されることを確認した。また、薄膜断面像を観察することにより、スプレー時間の増加とともに膜厚が増加することを確認した。さらに、ナノ粒子構造 (4 分の正味スプレー) からナノチューブ構造 (8 分) に変化する過程で、ナノ粒子が垂直方向に優先的に成長する様子を捕らえることができた (図 2)。

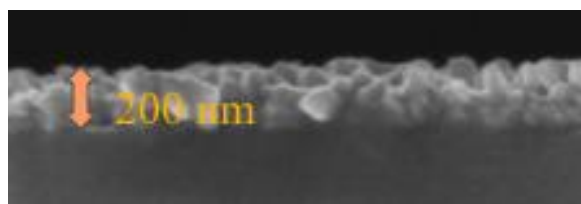


図 2. 6 分の正味スプレーで形成された薄膜

各スプレー時間で形成された薄膜の結晶性を X 線回折装置 (XRD) により測定した結果、図 3 に示すように、初期のナノ粒子構造の薄膜では、SnO₂ の各面からのピークが観察されるとともに、(110)面からのピーク強度が非常に強いことが判明した。これに対して、ナノチューブが形成された薄膜からは、図 4 に示すように、(101)面からのピークのみが検出され、この結果からも 1 次元構造が形成されている

ことが確認された。

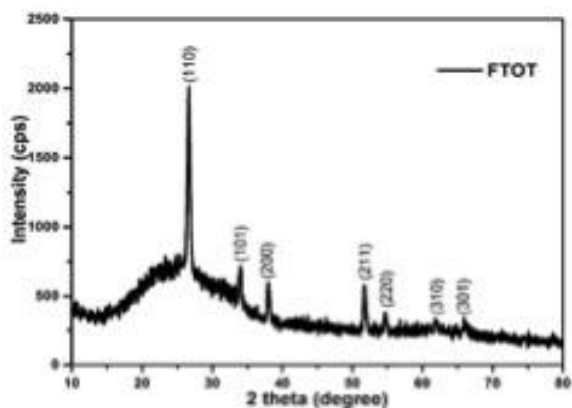


図3. ナノ粒子構造薄膜からのXRDプロファイル

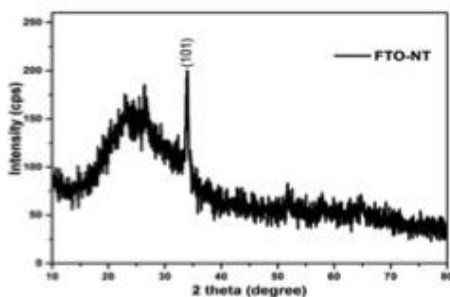


図4. ナノチューブ薄膜からのXRDプロファイル

図5は、形成薄膜にフッ素がドーピングされているかを確認するために行なわれた、フーリエ変換赤外吸収分光の結果である。ここでは、全反射測定法を利用している。F-Sn-F及びF-Snの伸縮振動に起因したピークが全ての形成膜で測定され、フッ素が確実にドーピングされていることが確認された。

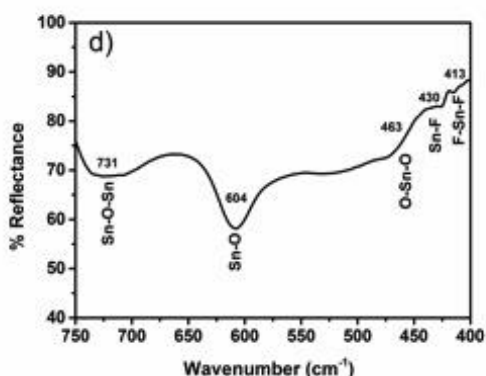


図5. 形成薄膜の赤外吸収スペクトル

最後に、各形成膜の光透過性を測定した結果、図6に示すように、ナノチューブが形成された薄膜に

おいても、可視光域で85%程度の透過性が確保され、ナノ粒子構造薄膜と同等であることが明らかとなった。ナノロッドが形成された薄膜では、75~80%に低下した。

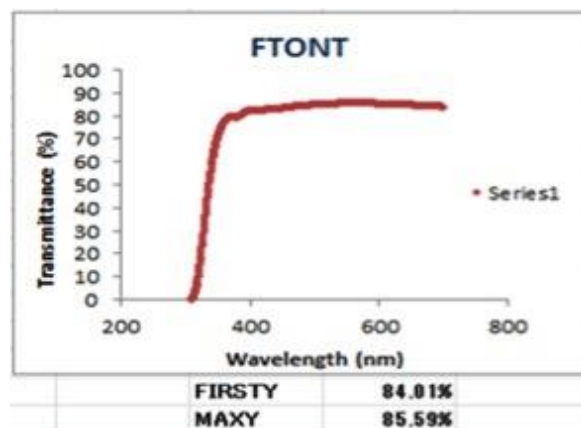


図6. ナノチューブ構造薄膜の光透過性

本年度の研究において、新たに作製した回転式スプレー熱分解堆積装置を用いることにより、より均一性の高いFTO薄膜を形成できることが明らかとなった。形成される薄膜のナノ構造は、昨年度の結果と同様に、スプレー時間を長くすることにより、ナノ粒子構造、ナノチューブ構造及びナノロッド構造と変化することも確認した。また、X線プロファイルの観察より、ナノ粒子構造は無配向であるが、(110)方向に優先的であり、ナノチューブやナノロッドが形成されると、(101)方向を持つ1次元構造になることを見出した。

(3-2) 波及効果と発展性など

本年度のプロジェクトにより、各種ナノ構造を有するFTO薄膜の結晶構造、分子構造並びに可視光域での光透過性が明らかとなったが、導電性については、全ての薄膜で十分ではないことが明らかとなった。1次元ナノ構造が形成されるとともにフッ素ドーピング量が増加する傾向にあったが、より多くのフッ素をドーピングするために仕込み量を増加する必要がある。また、1次元ナノ構造においては、FTOが形成されていないギャップが存在するため、ガラス基板とナノ構造との間に導電層を形成する必要がある。これにより、真に実用的な高性能透明電極を実現することが可能である。

[4] 成果資料

国際会議において、3件の招待講演及び1件の研究発表を行なった。国内会議においては、2件の研究発表を行なった。