

透明導電膜の製作

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班
2年 赤井怜音, 阿波佑弥, 今泉尊晶, 三田村雄彦

1. 透明導電膜とは

透明導電膜は、抵抗率 $\rho \leq 1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、可視域での平均透過率 $T_{\text{AVE}} (380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}) \geq 80\%$ と定義されている。「透明」かつ「導電性」を有する薄膜であり、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの応用に不可欠なものである¹⁾。現在は、主に In を用いてスパッタリングで製作されている。

2. 昨年までの研究及び今回の目的

昨年は粉末の酸化亜鉛と種々の金属を混合して加熱し、透明導電膜の製作を試みたが、成功しなかった。そこで今年は、ゾルゲル法を用いて透明導電膜を製作することにした。

今回の目的は、酸化亜鉛にアルミニウムまたは墨汁を混合することで、表面の抵抗値が小さい透明導電膜を製作することである。

3. 材料と方法

- ① 酢酸亜鉛・二水和物 5.50 g、2-メトキシエタノール 50.0 mL を混合し、ホットスターラーを用いて加熱、攪拌しながら還流する。これを Zn ゾルとする。
- ② アルミニウムイソプロポキシド 0.408 g、エタノール 10.0 mL を混合する。これを Al ゾルとする。
- ③ ①、②を混合する。
- ④ スライドガラスにコーティングし、電気炉で加熱する。
- ⑤最後に、最高 800°Cで合計 50 分間本焼成した。

コーティング方法は、次のいずれかを用いた。

I. スライドガラスにゾルを滴下して、遠心分離機に固定し 2000rpm で 10 秒間回転させる。

II. スライドガラスにゾルを滴下し、もう 1 枚重ねてゾルを延ばす。または、スライドガラスを傾け

てゾルを全体に延ばす。

抵抗値の測定は、デジタルマルチメータを用いる。テストリードの間隔は 1 mm である。透過率は、分光光度計を使って 325~1100 nm の波長の光に対する透過率を測定する。紙面の都合上、結果には 500 nm の波長の光に対する透過率を掲載した。

4. 仮説

実験条件を様々に変えて、最も良好な条件を組み合わせて製作すれば、可視光の透過率が高く、抵抗値の低い透明導電膜ができるのではないかと。

<影響すると考えた実験条件>

- ・ Zn ゾルのろ過の有無
- ・ Zn ゾルと Al ゾルの混合比
- ・ Zn ゾルの使用部分の違い
- ・ Zn ゾルと墨汁での混合比

5. 各条件における実験結果と考察

5-1. Zn ゾルのろ過の有無

<仮説> Zn ゾルのろ過をすれば沈殿が取り除かれ透過率が向上する。

<実験> Zn ゾルをろ過したものとしていないものを用意し、それぞれを用いて膜を製作した。

<結果> 2 回コーティングした。透過率は目視では向上した。

<考察> 透過率の観点からみると、Zn ゾルはろ過したほうがよい。

5-2. Zn ゾルと Al ゾルの混合比

<仮説> Al ゾルの割合が大きいほど、キャリア密度が大きくなり抵抗値が小さくなる。

<実験> Zn ゾルのみのゾル(条件 a, コーティング方法 I)と、Zn ゾルと Al ゾルの割合を体積比で 10:1(条件 b, I)、5:1(条件 c, I)、5:2(条件 d, I)にしたゾルを用意し、膜を製作した。

<結果> 透過率(表 1)

単位 %	条件 a	条件 b	条件 c	条件 d
1 回目	99.9	99.0	99.2	98.2
20 回目	95.0	83.4	88.8	83.5
本焼成	97.9	84.7	79.0	83.5

抵抗値を測定すると、デジタルマルチメータはオーバーレンジを表示した。

〈考察〉抵抗値が大きかった原因として、導電性がある粒子が十分に分散していなかったために、ゾルをろ過したことでそれが取り除かれた、コーティングする際に膜が薄くなりすぎた、の2つが考えられる。また、本焼成の時は高温にしたことで結晶構造が変化し、透過率も変化したと考えた。

5-3. Zn ゾルの使用部分の違い

〈仮説〉沈殿がある方が抵抗値が小さい。

〈実験〉ろ過していない Zn ゾルの、上澄み(条件 e, II)、沈殿(条件 f, II)を用い、膜を製作した。

〈結果〉3回コーティングで抵抗値を測定したところ、eは当日はオーバーレンジ、3日後には0.3~1.5 MΩを示した。fは当日と3日後に20~60 MΩを示した。

〈考察〉沈殿物を使った場合にはほとんど導電性がないといえる。数日後に抵抗値を示したのは、膜を保管することで十分にゲルが乾燥したためだと考えた。抵抗値の観点からみると Zn ゾルは上澄みを使用したほうがよいと考えた。

5-4. Zn ゾルと墨汁での混合比

〈仮説〉炭素が分散しているコロイド溶液である墨汁を膜の製作に用いることで、薄い黒鉛ができ低抵抗値を示す。

〈実験〉ゾルを調整し、膜を製作した(表2↓)。

Zn ゾル :	0:1:10000	0:1:10000	1000:1:0
墨汁 :	(条件	(条件	(条件
純水	g, II)	h, II)	i, II)

※iには、ゾルを少量かつ均一にコーティングするため少量のエタノールを混合した。

〈結果〉抵抗値は、1回コーティングで、g、h、iそれぞれ38 kΩ、144 kΩ、27 MΩを示した。透過率は、g:65.1%、h:31.7%、i:1.4%だった。

〈考察〉抵抗値は小さかったが、透過率が低かったため、より薄くコーティングすることで低抵抗値と高透過率を両立させられるのではないかと考えた。

6. まとめ

今回、ゾルゲル法を用いて、透明で導電性を持つ膜を製作できた。また、低抵抗値を達成するためにはろ過をしていない Zn ゾルの上澄みを用いればよい。一方、高透過率を達成するためには、ろ過をした Zn ゾルを用いればよいと分かったが、コーティング方法 I を改良(回転数を減らす等)することで、ろ過をしない Zn ゾルを使用できると考えられる。以上より、透明導電膜を製作するための最良の条件は、Zn ゾルのろ過をせずに、上澄みを使用することであると考えられる。

7. 課題

今回、還流の際に Zn ゾルの分散質が分散しきっていなかったのを改善することが課題である。また、墨汁を用いた膜の高透過率化と、墨汁へのドーピングも試みたい。

参考文献

- 1) 仁木栄, 松原浩二, 反保衆志, 中原健, 酸化亜鉛系透明導電膜, 日本真空協会 SP 部会第 97 回定例研究会での講演, 2006,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj/50/2/50_2_114/_pdf (2017.10.5 現在)
- 2) 村山正樹, 井上幸司, 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, 三重県科学技術センター工業研究部研究報告, 32, p62-68, 2008
- 3) 古川静二郎, 荻田陽一郎, 浅野種正, 電子デバイス工学第 2 版, 森北出版株式会社(2017)
- 4) 土谷敏雄, 西尾圭史, ゾル・ゲル法によるセラミックスの合成“有機-無機ハイブリッドイオン伝導材料”(2017.10.5 現在)
<http://www.hst.titech.ac.jp/~meh/Ceramics/hybrid/hybrid.htm>
- 5) 森實敏之, 酸化亜鉛薄膜の電気特性と光学特性, 高知工科大学卒業研究報告, 2006.2
- 6) 日立ハイテクノロジーズ, 「半導体の部屋」(2017.10.5 現在)
<http://www.hitachi-hightech.com/jp/products/device/semiconductor/properties.html>