

令和3年8月2日

報道機関 各位

東北大学マイクロシステム融合研究開発センター

透明な酸化亜鉛導電膜をペット樹脂に大面積形成 IoT 時代に向けウェアラブル型デバイスなどへの応用に期待

【発表のポイント】

- ・高結晶性単層カーボンナノチューブ^{注1}からなる平面状電界電子放出源を用いて大面積で均一な酸化亜鉛^{注2}膜の低温生成に成功しました。
- ・照射電子線エネルギーの最適化で酸化亜鉛結晶粒を配向配列させ、世界最高水準のキャリア密度、ホール易動度、導電性と透明性を確保できました。
- ・電子線励起された非平衡反応場での非加熱結合により低融点ペット樹脂^{注3}にも成膜でき、ウェアラブル型デバイスなどの実現に貢献します。

【概要】

電子機器のIoT (Internet of Things)化が急速に進んでいます。デバイスがインターネットで接続され高度化していくと、可搬性に富むウェアラブル型デバイスが必要になります。透光性導電回路にはインジウム・錫酸化物 (Indium-Tin Oxide: ITO) が多用されていますが、インジウム資源枯渇の懸念から酸化亜鉛 (ZnO) にシフトしていく傾向にあります。しかし良質の ZnO 薄膜が得られていない現状から、高い導電性と透明性に富む大面積 ZnO 薄膜の開発が求められていました。

東北大学大学院環境科学研究科下位法弘准教授 (現 東北工業大学工学部電気電子工学科教授)、東北大学田中俊一郎名誉教授 (東北大学マイクロシステム融合研究開発センター) の共同研究グループは、湿式塗布した ZnO 粒子群に、高結晶性単層カーボンナノチューブ (hc-SWCNTs) 製平面状電界電子放出源からのエネルギーが揃った電子線を照射することで、加熱することなく大面積で均一な電氣的・光学的に世界最高水準の ZnO 薄膜を得ることに成功しました。

本研究で得られた透明薄膜の非加熱形成技術は、省資源はもとより、ペット樹脂のような汎用高分子を用いた軽量安価な高性能ウェアラブルデバイスの実現に寄与することが期待されます。

本成果は 2021 年2月に Review of Scientific Instruments 誌に公開され、解説記事が 2021 年8月1日発行の、エレクトロニクス実装学会誌特集号に掲載されました。

【詳細な説明】

電子機器の IoT (Internet of Things)化が急速に進んでいます。デバイスがインターネットで接続され高度化していくと可搬性に富むウェアラブル型デバイスが必要になり、デバイス構成要素には、柔軟性・軽量・大容量・大面積化、機能的には透光性・導電性などが求められています。透光性導電性回路にはインジウム・錫酸化物 (Indium-Tin Oxide: ITO) が多用されていますが、インジウム資源枯渇の懸念から酸化亜鉛(ZnO)にシフトしていく傾向にあります。従来の ZnO 薄膜形成プロセスは、スパッタ、パルスレーザー蒸着、プラズマ蒸着、化学気相成長、湿式塗布などが試みられていますが、高い導電性と透光性に富む大面積 ZnO 薄膜を低温で安価に形成する方法は確立されていませんでした。

共同研究グループで行った研究開発の要点は、第一に非加熱で大面積薄膜形成が可能な手法の探索、第二に ZnO の導電性と透光性を改良する物理的因子の把握です。前者では、電子線励起反応場が非加熱形成に有効で、かつ高結晶性カーボンナノチューブ(hc-SWCNTs)からなる平面状電界電子放出源からのエネルギーが揃った電子線照射が大面積の ZnO 薄膜形成に効果的でした。本研究で用いた平面状電界電子放出源を図1に示します。図1(b)の配置で hc-SWCNTs からは(c)最大 15 mm 角の面積に 3000 nA/mm² の電子線照射が可能になりました。

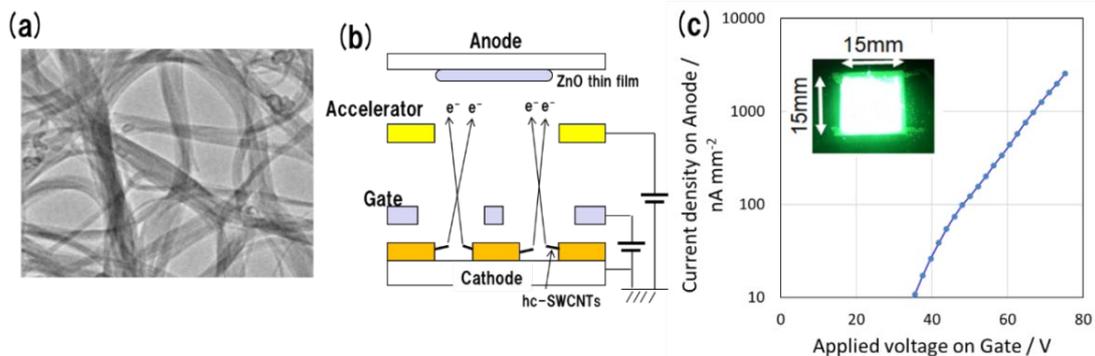


図 1. 平面状電界電子放出源となる結晶性単層カーボンナノチューブ

- (a) 透過電子顕微鏡像
- (b) 酸化亜鉛ナノ結晶膜を形成する高エネルギー平面状電界電子源
- (c) 平面状電界電子源の電界特性

ZnO 粒子は湿式法で塗布して平面状電界電子線放出源からの電子線照射を室温で行い、薄膜一体化しました。

後者では、ZnO の透光性向上や電気的特性にはc軸をそろえて結晶粒界での散

乱を抑え、イオン化不純物散乱を低減することが効果的であることがわかりました。c 軸をそろえるには、図2のように電子線エネルギーを 90-120 keV と最適化することが効果的であることを見出し、その結果、光の透過率は波長 550 nm で 78%、PET 樹脂に比較して 90%という高い透光性が達成されました(図3)。また電気的特性は最大キャリア密度 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、ホール易動度 $158.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電気抵抗 $8.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ という世界最高水準が達成できました。

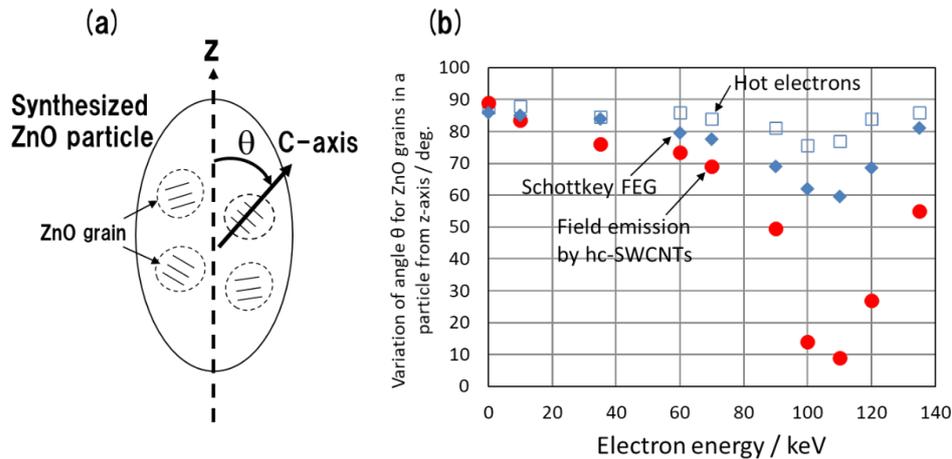


図2. 電子線照射により酸化亜鉛膜の電氣的・光学的特性を向上させる原理図
 (a) 酸化亜鉛結晶粒の c 軸をそろえて結合させることが効果的です。
 (b) 結晶性単層カーボンナノチューブ電子線源で照射する電子線エネルギーを 90-120 keV とすることで酸化亜鉛の c 軸をそろえることができます。

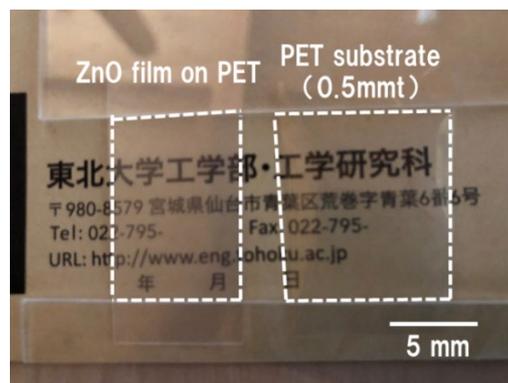


図3. 電子線照射でペット樹脂上に形成した酸化亜鉛膜の光透過性。波長 550 nm での光透過性はペット樹脂の 90%を達成。

共同研究グループでは、電子線励起反応場および平面電子源からの電子源照射の要素技術を各々すでに確立しておりましたが、今回両者を結合させ汎用樹脂上に電氣的にも光学的にも優れた大面積 ZnO 薄膜を形成することに成功した好例となりました。本成果は新しいボトムアップテクノロジーを提供するだけ

でなく、透明電極、太陽電池、記憶デバイス、バイオセンサーなどのデバイスに適用し、軽量安価なウェアラブルデバイスなど IoT 社会の実現に資すると期待されます。

【論文情報】

①タイトル：Nonthermal and selective crystal bridging of ZnO grains by irradiation with electron beam as nonequilibrium reaction field
著者：Norihiro Shimoi, Shun-Ichiro Tanaka
掲載誌：Rev. Sci. Instrum., Vol. 92, 023905, (2021)

②タイトル：電界電子放出型電子線を非平衡励起反応場^{注4}に用いた非加熱型酸化亜鉛薄膜の形成
著者：田中 俊一郎、下位 法弘
掲載誌：エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 24, No.5 (2021)

【用語解説】

注1. カーボンナノチューブ

すずの中から発見されたカーボンナノチューブ (CNT) は産業界での応用が広がっています。その一つに電界をかけて電子を取り出す電子源がありますが、下位らは結晶性単層カーボンナノチューブ電子源を平面状に並べて面内均一に電子放出する電子源素子の作成に成功し、非加熱大面積の電子線照射励起反応場を達成しました (N. Shimoi ら, *ACS Appl. Electronic Mater.* 1 (2019) 163-171)。

注2. 酸化亜鉛

ZnO の化学式でかける六方晶ウルツ鉱型結晶。資源的にも豊富で、バリスタなどの電子部品、ゴムの加硫や日焼け止めなど広く産業界で使われるだけでなく、バンドギャップが約 3.37 eV の化合物半導体としても有望である。高い導電性を活かした透明電極として資源枯渇が心配されるインジウム系 ITO 材料を代替する動きが加速しています。

注3. ペット樹脂

ポリエチレンテレフタレート (Poly Ethylene Terephthalate) で PET と略記され、飲料水ボトルなどに広く使われています。融点 253°C、ガラス転移点 70°C、結晶化温度 130°C と耐熱性は低いので、スパッタ・蒸着など温度を上げる通常の成膜法は使えません。

注4. 非平衡励起反応場

数百 keV 程度の中程度のエネルギーを持つ電子線やイオンを材料に照射する

と通常の加熱プロセスでは起こりにくい非平衡反応が励起されます。その結果、加熱することなく局所の粒子結合や特異なナノ構造をボトムアップ的に創成することが可能になり、「励起反応場」と名付けました。

詳細は、田中俊一郎、*まてりあ* 第53巻 (2014. 11) の特集号、電子線励起反応場での粒子操作は Shun-Ichiro Tanaka, *Quantum Beam Sci.* 2021, **5**(3), 23; <https://doi.org/10.3390/qubs5030023> を参照ください。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北工業大学工学部電気電子工学科 教授 下位 法弘

電話：022-305-3214

E-mail：n-shimoi@tohtech.ac.jp

東北大学名誉教授 田中 俊一郎

東北大学マイクロシステム融合研究開発センター

電話：022-229-4113

E-mail：shunichiro.tanaka.d2@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学マイクロシステム融合研究開発センター

マイクロシステム支援室長

電話：022-229-4113

E-mail：micro-shien@grp.tohoku.ac.jp