スプレー法および蒸発乾燥法による酸化亜鉛ナノ粒子層の形成と評価

Characterization of ZnO nano particle layers formed by spray and evaporation drying methods

島根大院総理工，○賀須井　渉，糸原　大貴，吉田 俊幸，藤田 恭久
Graduate school of Science and Engineering, Shimane Univ.
○Shou Kasui, Daiki Itohara, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita,
E-mail: s169604@matsu.shimane-u.ac.jp

【はじめに】

一般的に薄膜作製には高真空やレーザーなどを用いるが，プロセスが複雑になり機器コストも高くなってしまう．それに対して，ガラスなどの基板上に粒子を塗布するという方法が注目され，これは簡便かつ低コストで薄膜作製が可能であり，かつ従来では形成不可能な材料や表面形状を持つ基板（下地）材料へも形成可能となる．一方， ZnO は安価で資源が豊富であり，酸化物半導体であることから大気中や水中でも粒子表面が絶縁膜で覆われることが無いため扱いやすい材料である．当研究室では，窒素ドープ量を調整した ZnO ナノ粒子の作製を可能とし[1]，さらに一般的なエアブラシを用いたスプレー法により ZnO ナノ粒子層を形成し，ホール測定や試作した薄膜トランジスタ(TFT)の動作モードから，n 型および p 型の伝導層を再現性良く作り分けられることを示してきた[2]．

しかし，シート抵抗が非常に高く，試作した TFT 特性も実用化には程遠い結果となっている．そこで今回，新たに蒸発乾燥法を用いて ZnO ナノ粒子層の作製と評価を行ったので報告する．

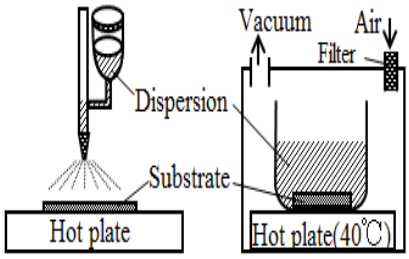
【実験と結果】

ZnOナノ粒子はガス中蒸発法により作製した．窒素原子を高濃度にドープする条件としてチャンバー圧150 Torr，アーク電流50 Aを，窒素原子のドープを抑制する条件として610 Torr，20 Aを選んだ．ここではそれぞれをp型，およびn型ZnOナノ粒子と呼ぶ．ZnOナノ粒子分散液の作製条件を以下に示す．n型およびp型ZnOナノ粒子0.2 gを純水20 mlに超音波ホモジナイザー(150 W，3 min)で分散させ，遠心分離機(3000 G，1 min)によりメジアン径約240 nmの分散液を作製した．また，高速振盪機を用いたビーズミル(2500 rpm，2 h)により，メジアン径約120 nmの分散液も作製した．粒子層はスプレー法及び蒸発乾燥法により形成した．

スプレー法(図1(a))では，エアブラシを用いてホットプレートで加熱した石英基板上に塗布することで粒子層を形成した．塗布は全量37.5 mlを5秒間隔で500回に分けて行った．塗布時の温度は，n型粒子層では500 ℃，p型粒子層では250 ℃とした．蒸発乾燥法(図1(b))では，成膜中の不純物混入を防ぐため，真空デシケータ中で行った．用いた分散液は150 ml，ビーカー底面積は約28.3 cm^2，乾燥時間は約48 hであった．成膜後，ホットプレートでアニール（大気中，200 ℃，15 min）した．

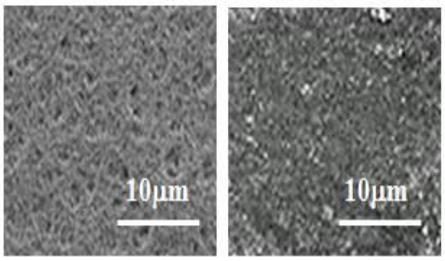
図2(a)，(b)に作製した粒子層表面の顕微鏡画像を示す．スプレー法と蒸発乾燥法のいずれも，石英基板表面には粒子層が形成されていることが分かる．また，図3にそれぞれのシート抵抗を示す．n型とp型をそれぞれ比べた場合，蒸発乾燥法の方がスプレー法よりシート抵抗の低い粒子層が得られることが分かった．これは，スプレー法では塗布された霧滴が瞬間的に固着することで粗な膜となりやすいが，蒸発乾燥法では液中で密に堆積するために粒子同士の密着性が上がり，低抵抗化したと思われる．図2からも，そのような様子が見て取れる．一方，粒径を小さくしてもスプレー法ではシート抵抗はあまり変わらなかったが，蒸発乾燥法ではp型は大きく減少し，n型では増加するという結果となった．今後，再現性や伝導メカニズムの違いなども含め検討を進めていく．

[1] Y.Fujita et al.,Phys. Status Solide C 11 1260 (2014).
[2] D.Itohara et al.,J. Nanomaterials 2016 8219326 (2016).



(a) Spray method　(b) Deposition method

Fig. 1 ZnO NP-layers' formation methods.



(a) Spray method　(b) Deposition method

Fig. 2 SEM images.

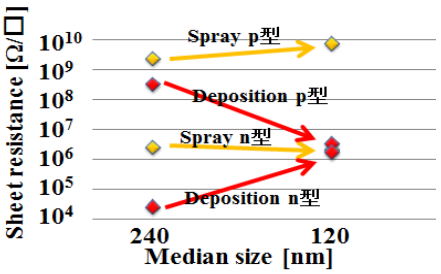


Fig. 3 Sheet resistances for sprayed and deposited NP-layers with different median sizes.