

SnO₂系透明導電膜のグルコン酸水溶液中での還元と、それを利用した新規パターニング法 A new patterning method using reduction of SnO₂-based transparent conductive films in gluconic acid aqueous solution

○小川大輔¹・並木宏允¹・宮下惟人¹（地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター¹）

○Daisuke Ogawa¹, Hiromasa Namiki¹, Yuito Miyashita¹ (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute¹)

要旨

- SnO₂系透明導電膜は希少金属を含まず、耐薬品性に優れるが、ウェットプロセスでのパターニングが困難である。
- グルコン酸水溶液中で電圧印加すると、SnO₂膜の表面から内部に向かってSnへの還元が進行する。
- Snは酸・塩基による溶解等で容易に除去できる。SnO₂膜のウェットプロセスでのパターニングが可能である。

研究背景

透明導電膜は太陽電池・液晶パネル・発光ダイオード等の透明電極に必要不可欠最も普及しているITOは希少元素のインジウムを含む

➔ SnO₂系透明導電膜はITOの代替材料として有力

- ・半世紀以上の実用化の歴史を持つ
- ・薄膜の成長方位を制御することで物質本来の高移動度（130 cm²V⁻¹s⁻¹）を達成可能 [1]

透明電極として使うにはパターニングが必須。ITOはエッチング液が市販され、リソグラフィと組み合わせたウェットプロセスで容易にパターニング可能

➔ SnO₂は耐薬品性が高く、ウェットプロセスでのパターニングが困難

SnO₂系透明導電膜をウェットプロセスでパターニングできれば、ITOの代替に向けて大きな前進となる

透明導電膜	SnO ₂ 系	ITO (In ₂ O ₃ -SnO ₂)
性能	○	◎
原料価格	○	×：インジウムを含む
耐薬品性	◎：ETC、屋外監視カメラ、成膜装置のビューポートなどで実用	×
パターニング	×：耐薬品性が高い ウェットプロセス：既報の手法は反応が激しく、制御が困難 ・亜鉛粉末と触れた状態で過剰量の塩酸と反応させる。[2] ・ヨウ化水素酸と反応させる。[3] ドライプロセス：スループットに劣る ・レーザー加工（高額） ・サンドブラスト（製品出荷後の割れが懸念される）	○：エッチング液が販売され、ウェットプロセスでパターニング可能

[1] M. Fukumoto et al., *Scientific Reports* 10, 6844 (2020). [2] G. Bradshaw and A. J. Hughes, *Thin Solid Films* 33(2), L5 (1976). [3] V. K. Gueorguiev et al., *Sensors and Actuators A* 24(1), 61 (1990).

実験：新たに開発したパターニング法

第一段階：SnO₂系透明導電膜のSnへの還元
(電圧：5-30 V、電極間距離：20 mm、時間：15秒～)

フッ素ドープSnO₂透明導電膜付きガラス
・ 50×50×1.1 mm³
・ シート抵抗10 Ω/□
・ アステラテック株式会社より購入

フォトレジスト (PMERP-LA900, 赤色) でマスクを作製した場合

第二段階：Sn除去
(酸・塩基での溶解)

還元後 (30 V、600秒)

塩酸でSnを溶解後

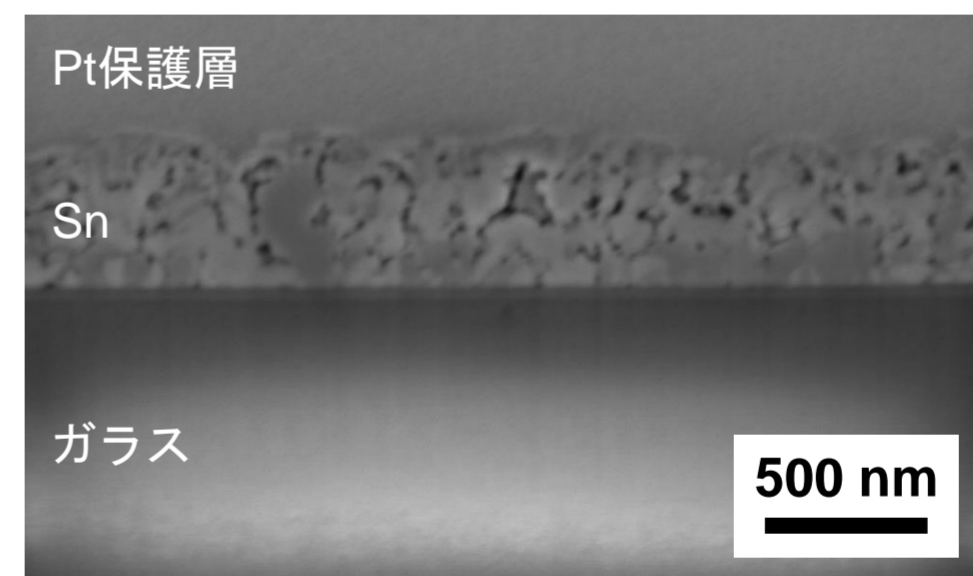
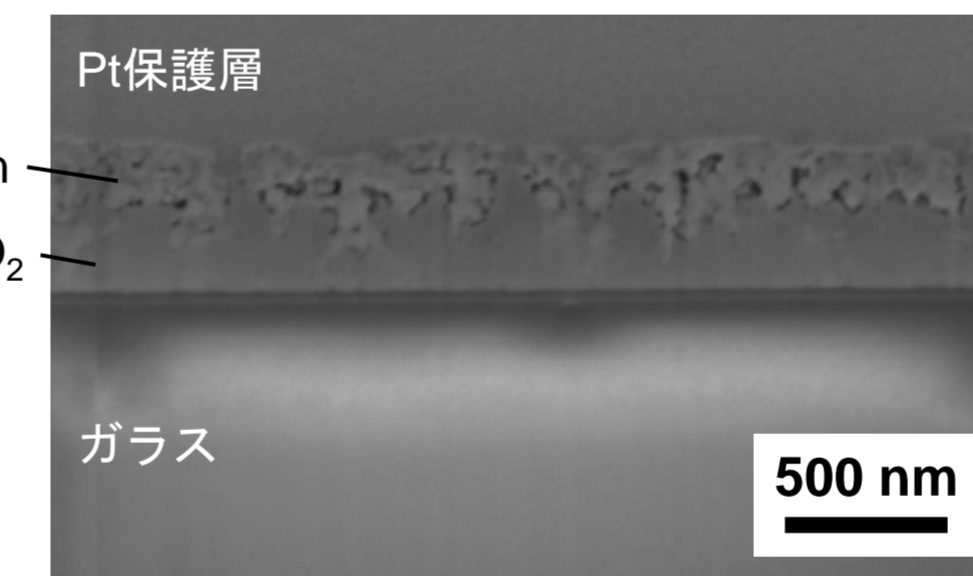
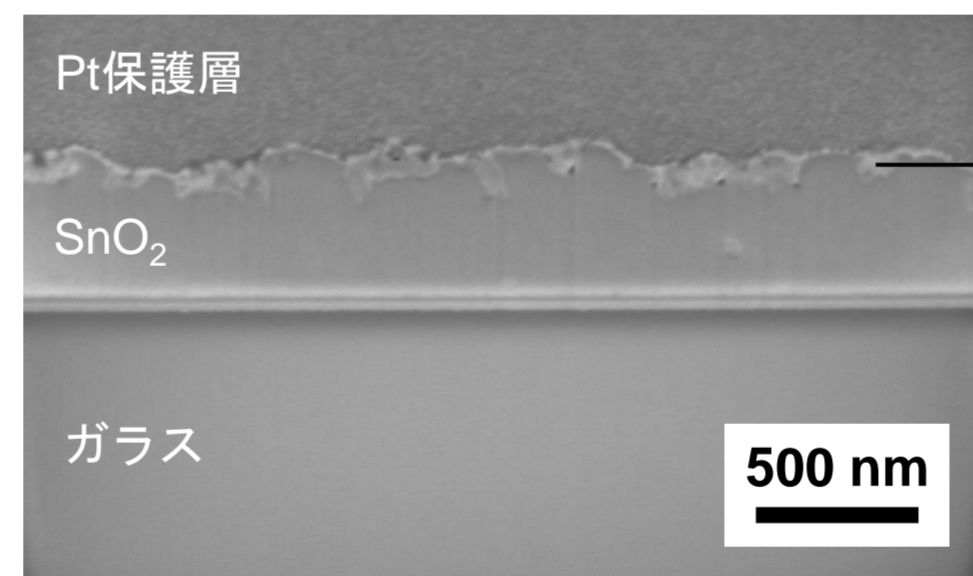
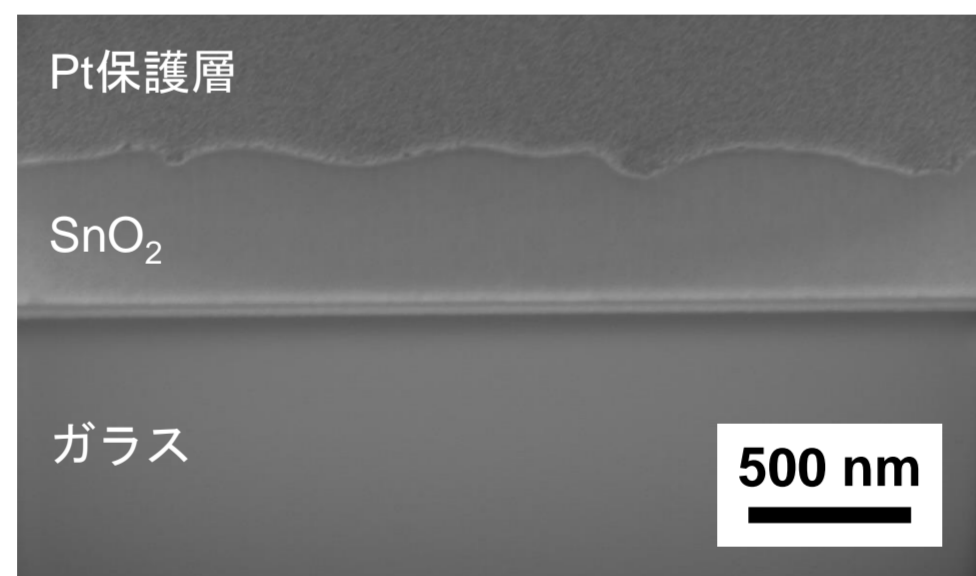
フォトリソグラフィで作製したマスクと組み合わせることで、ウェットプロセスによるμmスケールのパターニングが可能

- ・ SnO₂膜が少しずつ黒色化していく
- ・ 30 V印加時 (画像) でも水は穏やかに電気分解する (他の電解液の場合、電気分解で発生するガスでSnO₂膜やマスクがボロボロになり、Snの状態ととどめられない)

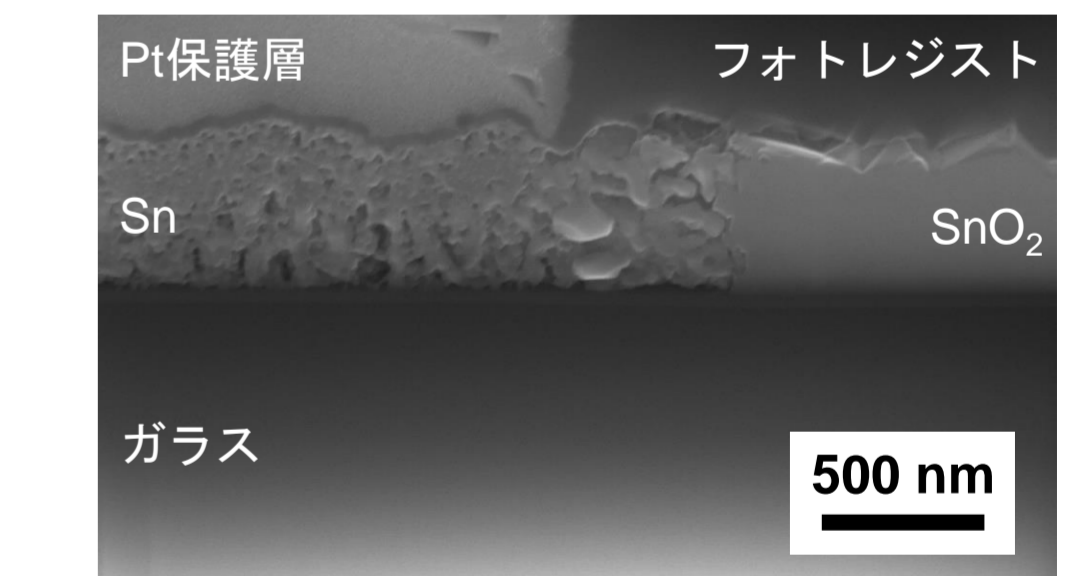
結果

断面SEM像 (FIB加工装置内で斜め54度方向から撮影)

電極間距離 20 mm
還元電圧 30 V
FIBによるPt保護層堆積・断面加工時の加速電圧 30 kV
SEM観察時の加速電圧 3 kV

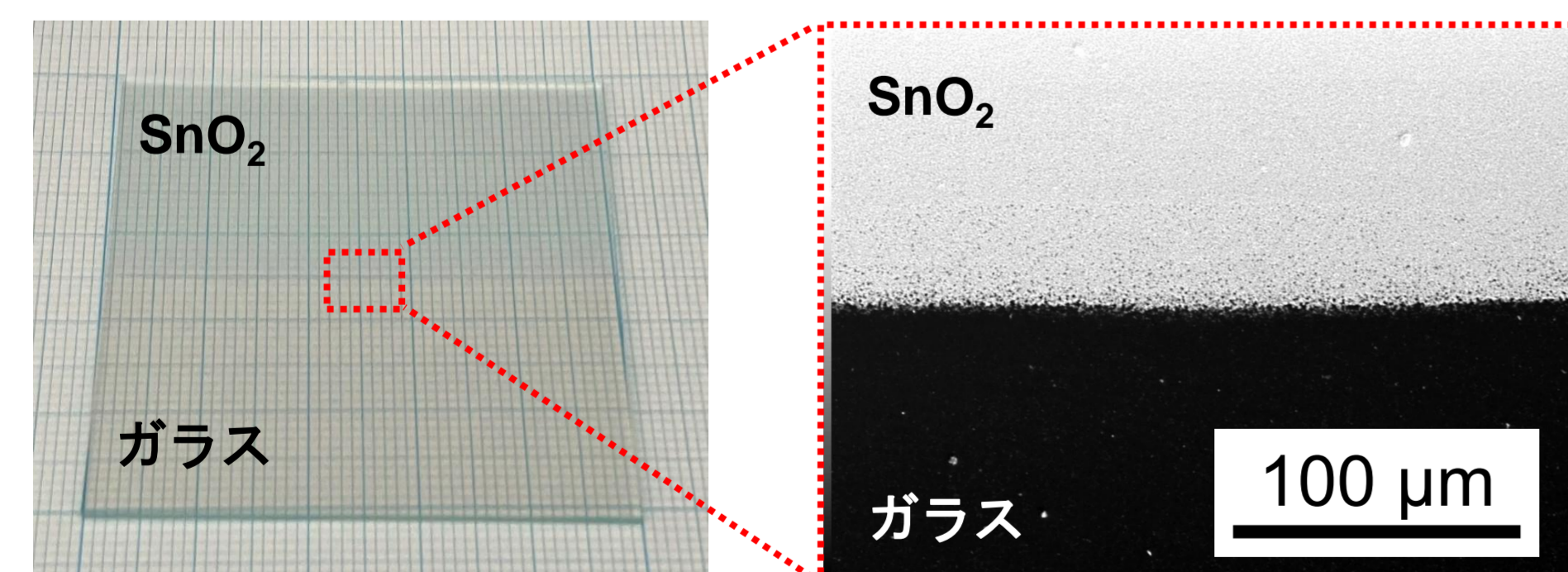


マスクありの場合

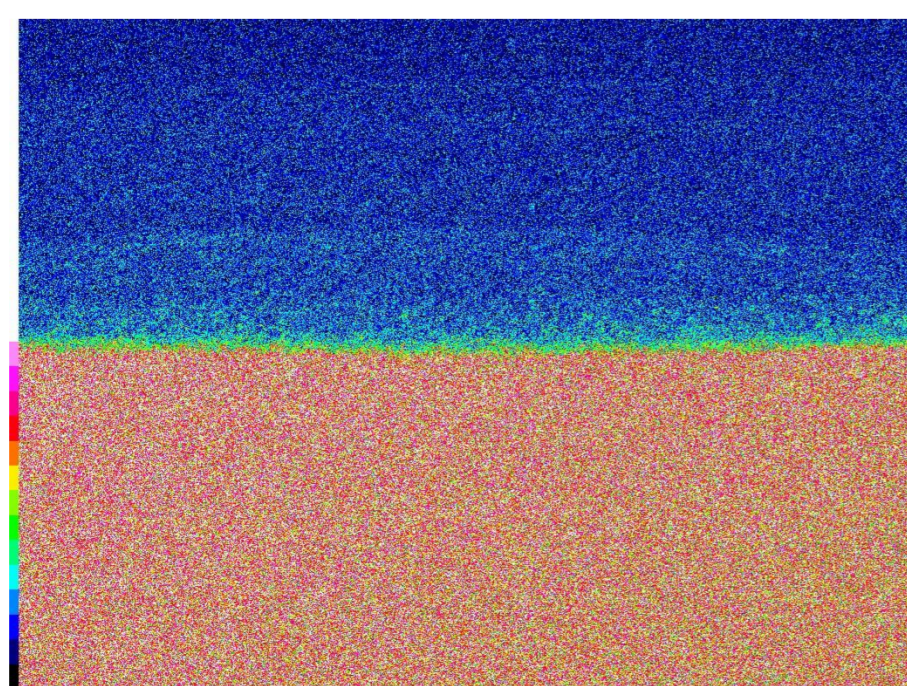
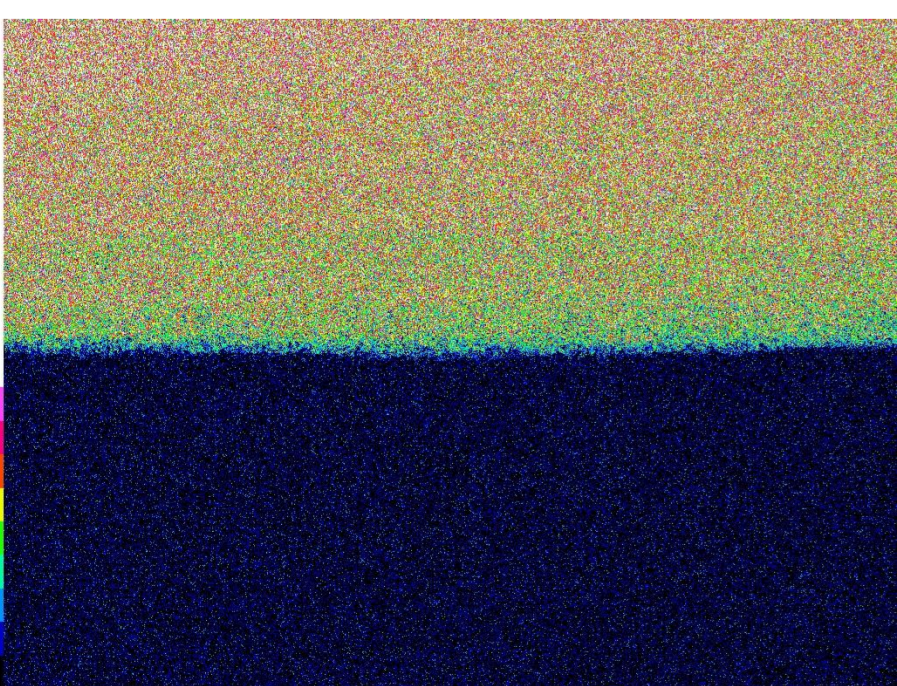


還元時間	0秒	90秒	300秒	600秒	390秒
膜厚 SnO ₂	600 nm	500nm	300	0	0
膜厚 Sn	0 nm	~ 100 nm	300 nm	600 nm	600 nm (横方向にも還元が進行)

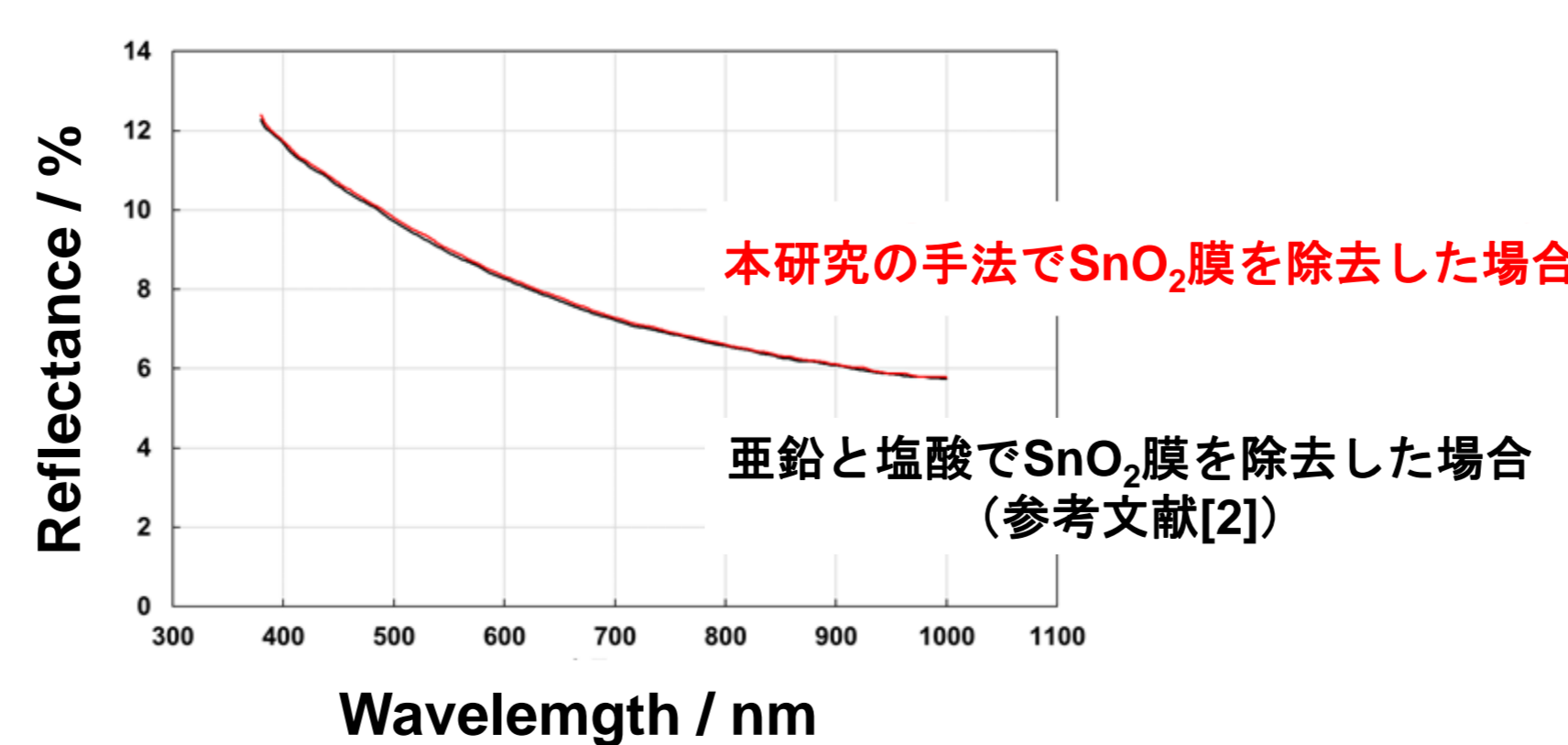
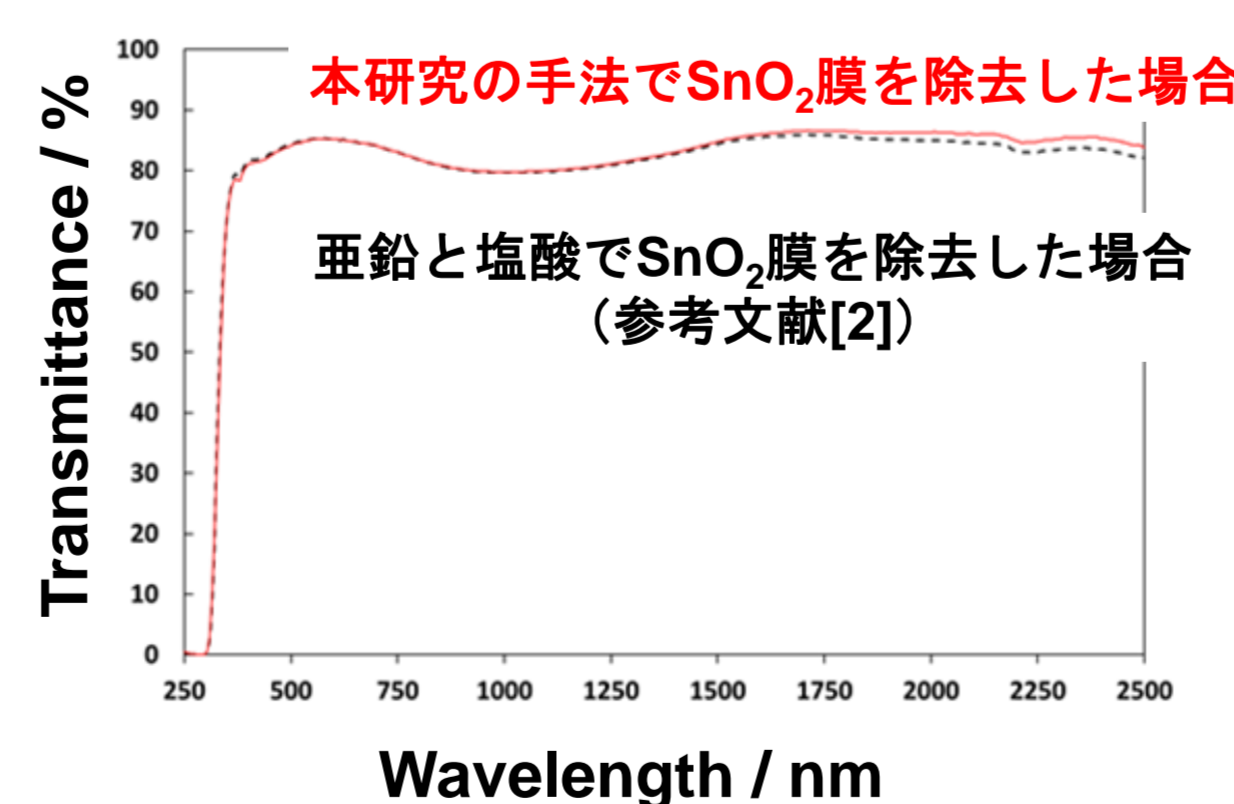
塩酸によるSn除去後のSEM-EDX (加速電圧15 kV)



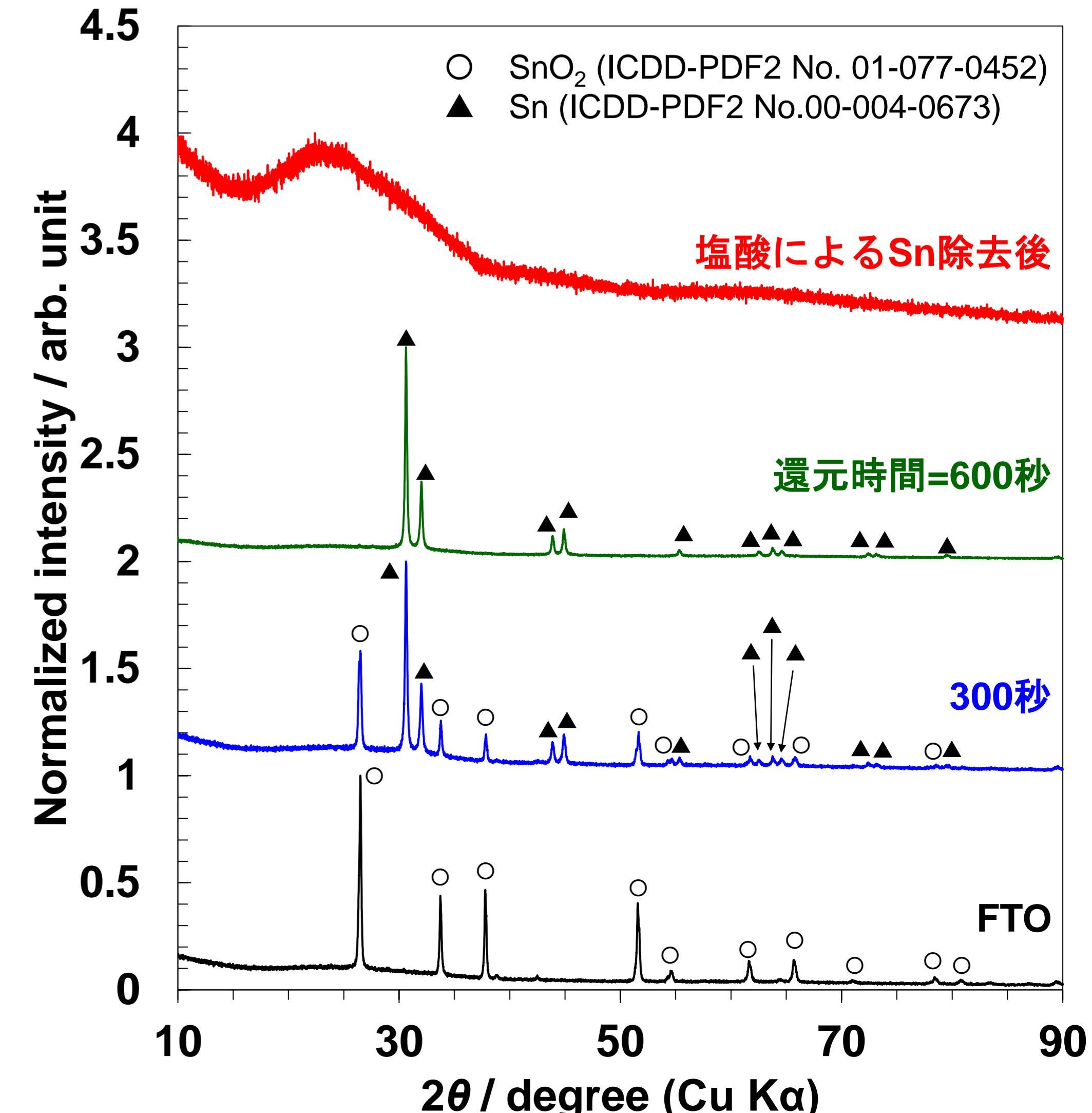
SEM image



透過・反射スペクトル



X線回折



- ・ SnO₂膜表面から内部へSnへの還元が進行 → SnO₂膜厚のコントロールが可能
- ・ Snは多孔質 (金属光沢がなく、黒く見えることと対応)
- ・ SnO₂膜を完全に除去可能 → ウェットプロセスでのパターニングが可能