

透明導電膜成膜用低原子価チタンドーブ酸化亜鉛焼結体の開発

藤吉 国孝*1 堀田 翔平*2 吉川 岳*2 中田 邦彦*2

Development of Low Valence Ti Doped ZnO Sintered Compact Used for Making Transparent Conductive Film

Kunitaka Fujiyoshi, Syohei Hotta, Gaku Yoshikawa and Kunihiro Nakata

ITOに代わる透明導電膜として、低原子価チタンドーブ酸化亜鉛に注目し、量産にも使用されているスパッタリング法に適用可能なターゲット用焼結体の作製方法について検討した。スパッタリング時の異常放電回数低減の観点から、焼結体の組織構造は微細であることが好ましく、低原子価酸化チタンをボールミルで粉砕してから使用する事が有効であった。また、ホットプレスを用いると相対密度の高い焼結体を作製でき、スパッタリング法にて成膜したところ、耐熱性に優れた透明導電膜を作製することができた。更に、作製した薄膜は、一般的な透明導電膜であるAZOよりも近赤外域で透過性に優れていた。

1 はじめに

透明導電膜は、透明性と導電性を両立した材料であり、その用途は、液晶ディスプレイ、太陽電池、自動車窓や建築用の熱線反射膜、帯電防止膜、冷凍ショーケース等における防曇用透明発熱体等、多岐に渡っている。現在、材料としては、透明で導電性に優れることから、錫ドーブ酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) が広く用いられている。一方、近年インジウムの枯渇による価格高騰が深刻化しており、しかも毒性を有し環境や人体に対して悪影響を及ぼす可能性があることから、新たな代替材料の開発が急務となっている。

そのような中、酸化亜鉛 (ZnO) 系透明導電膜が注目されており、その導電性能を高めるべく研究が進められている。また、太陽電池用の透明導電膜については、可視光域だけでなく、近赤外域の透過性にも優れた方がエネルギー変換効率上有利であり、可視光域ではITOと同等の透過性かつ近赤外域の透過性はITOより優れる材料として、Alドーブ酸化亜鉛 (AZO) が用いられている。しかし、AZOを含むZnO系材料は、耐溶剤性に難がありエッチング加工しにくく、また、保存安定性にも問題がある。

ここで、鈴木らは、低原子価TiドーブZnO (TZO) が可視光域の透過性はITO、AZOと同等かつ、近赤外域の透過性はAZOよりも優れ、耐溶剤性および保存安定性

に優れることを見出している。しかしながら、これまでは、酸化亜鉛と一酸化チタンの2種類のターゲットを同時に用い、両者へのレーザーの照射面積を制御しながら、パルスレーザーデポジション (PLD) 法で作製した薄膜について検討してきたが、量産に適した方法とは言い難かった。

そこで本研究では、ITO等の量産にも適用されているスパッタリング法で成膜可能な、TZO焼結体の作製について検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 試薬

酸化亜鉛 (ZnO) はハクスイテック製JIS規格酸化亜鉛1種、一酸化チタン (TiO) はフルウチ化学 (株) 製酸化チタン (II) を用いた。

2-2 酸化チタン (II) の微粒化

TiOはボールミルで処理することで微粒化した。具体的には、ポリエチレン製円筒容器中に、外径10 mmもしくは5 mmのジルコニアボール、TiO 320 gとエタノール380 gを投入した。その後、タナカテック製ボールミル架台RELD-1UTを用いて40 h粉砕を行い、スラリーを作製した。なお、ボールミル処理時の回転数は、参考文献1) から引用した式 (1) を用いて算出した。作製したスラリーを乾燥させて、TiO微粒子を得た。

$$\text{最適回転数} = \frac{37 - 3.3R}{\sqrt{R}} \quad (1)$$

*1 化学繊維研究所

*2 住友化学株式会社

2-3 焼結体の作製

2-3-1 管状炉を用いた焼結体の作製

ZnO粉とTiO₂粉を任意の割合で混合し、十分に攪拌した。混合粉を円筒形金型に充填し、直径80 mm、高さ5 mmの円板状に一軸プレス機により40 MPaの圧力でプレス成形した後、扇谷製真空置換式管状炉を用いて、昇温速度10 °C/min、1,200 °C×4hの条件で、大気中もしくはN₂気流中で熱処理を行い、焼結体を作製した。

2-3-2 ホットプレスを用いた焼結体の作製

ZnO粉とTiO₂粉を任意の割合で混合し、十分に攪拌した。混合粉を直径60 mmの円筒形ホットプレス用カーボン型に充填し、中外炉工業製15tfホットプレスG15×20MT-B-GP-HP15を用いて、Ar気流中で加圧しながら熱処理を行い、焼結体を作製した。

2-4 スパッタリング法を用いた成膜

作製した焼結体を研削した後表面を研磨し、直径59.8 mm、厚さ3 mmの円盤状に加工し、銅板をバックリングプレートとしてインジウムはんだで接着させることでスパッタリングターゲットを得た。このターゲットをキャノンアネルバエンジニアリング製DCスパッタリング装置E-200に装着し、Ar注入量12 sccm、圧力0.5 Pa、電力70 W、基板温度200 °Cの条件下で約3 hスパッタリングを行い、石英ガラス基板上に500 nmの膜厚を有する透明導電膜を形成した。

2-5 分析・評価

2-5-1 X線回折測定

スペクトリス製X'Pert PROを用い、Rh管球、45 kV、40 mAの条件で2θ/θ測定を行った。

2-5-2 粒度分布測定

ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置LS230を用いて、粉体の粒度分布及び平均粒子径の測定を行った。

2-5-3 走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光 (SEM-EDX) 分析

日立製作所製走査型電子顕微鏡 (SEM) S-4800 を用いて、焼結体の微細構造観察を行った。更に付属のアメリカ製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 Apollo 40+を用いて、組成分析 (ZAF 補正計算による半定量分析) 及びマッピング分析を行った。

2-5-4 焼結体の相対密度の測定

焼結体の密度 (D_m) はアルキメデス法により測定した。理論密度 (D_c) は、ZnO 密度 (D_{ZnO})、ZnO 混合重量比

(R_{ZnO})、TiO₂ 密度 (D_{TiO_2})、TiO₂ 混合重量比 (R_{TiO_2}) として、式 (2) から算出した。相対密度は式 (3) に示すように、焼結体密度の測定値 (D_m) と理論密度 (D_c) から、式 (3) を用いて相対密度を算出した。

$$D_c = D_{ZnO} \times R_{ZnO} + D_{TiO_2} \times R_{TiO_2} \quad (2)$$

$$\text{相対密度} = (D_m / D_c) \times 100 \quad (3)$$

2-5-5 シート抵抗測定

三菱化学製抵抗率計 LORESTA-GP、MCP-T610 を用いて、4 端子 4 探針法により比抵抗を測定し、膜厚で除することでシート抵抗を算出した。

2-5-6 透過率測定

日立製分光光度計 U-4100 を用い、薄膜の透過率を測定した。

3 結果と考察

3-1 市販TiO₂を用いた低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

ZnOとTiO₂をZn:Ti=95:5の割合で十分に混合し、錠剤成形した後、管状炉を用いて、昇温速度10 °C/min、1,200 °C×4hの条件で、大気中で熱処理を行った。焼結体のXRDパターンを測定したところ、ZnO及びZn₂TiO₄の回折パターンが確認された。

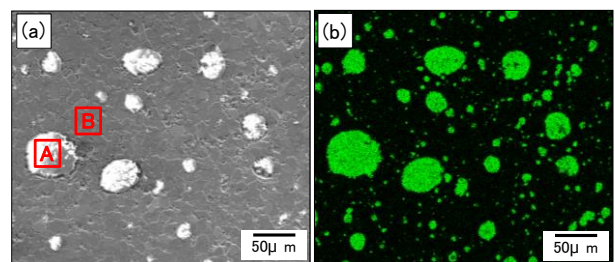


図1 焼結体の(a)SEM像及び(b)Tiマッピング像

焼結体の微細構造を解析するためにSEM観察を実施したところ海島構造が見られ (図1(a))、マッピング分析を行ったところ、島に対応する箇所Tiが多く検出された (図1(b))。更に、EDXを用いた海部分 (図1(a)B)、島部分 (図1(a)A) の原子数比の計算結果 (表1) 及びXRDの結果から、海部分はZnO、島部分はZn₂TiO₄であると考えられた。

表1 焼結体中の海部分と島部分のEDX分析結果

分析位置	組成 (at%)			原子数比 Zn : Ti : O	帰属
	Zn	Ti	O		
A	24	16	61	1.5 : 1 : 3.9	Zn ₂ TiO ₄
B	50	0.21	50	1:0.004:1.0	ZnO

3-2 TiO微粒化の検討

スパッタリングターゲット用焼結体の組織構造は、数μm程度の結晶粒径で均一に存在することが好ましい。これは、粗大な粒子が焼結体中に存在する場合、異常放電の基点となったり、膜の均一性を損ねる可能性があるためである。原料であるZnO粉末は、粒径が数十nm～数百μmまで各種市販されている。一方、TiOのような低原子価酸化チタンは数十μm以上の粉末しか市販されていない。これは、一般的に低原子価酸化チタンは、酸化チタンを還元雰囲気中で高温熱処理して合成するため、焼結して粒径が増大するためである。そこで、市販のTiOを微粒化する方法について検討した。

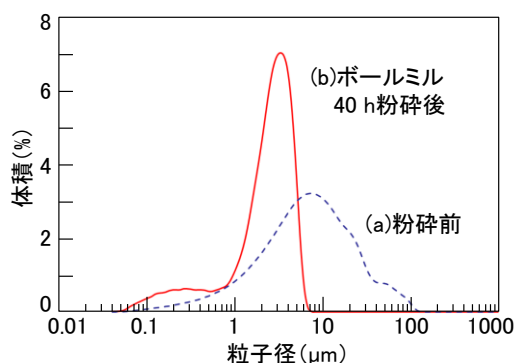


図2 ボールミル粉碎に伴う低原子価酸化チタン粉末の粒度分布の変化

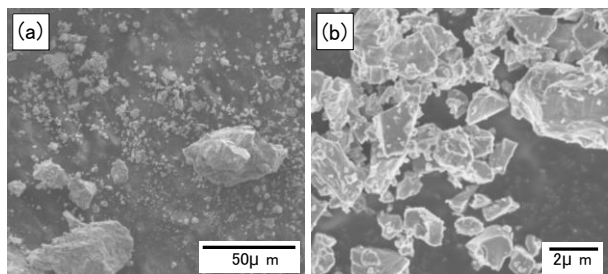


図3 TiO粉末のSEM像 ((a) 粉碎前, (b) ボールミル40 h 粉碎後)

TiOをボールミル粉碎し、粉碎前後の粒度分布測定およびSEM観察を行った。粉碎前は平均粒径13 μmであり (図2(a)), 50 μmを超える粗大粒子が多数含まれて

いた (図4(a))。そこで、目開き100 μmの篩を通過させて粗大粒子を除去した後、10 mm φのジルコニアボールでボールミル粉碎し、次いで5 mm φのジルコニアボールでボールミル粉碎したところ、平均粒径 2 μmまで微粒化することができた (図2(b), 図3(b))。

3-3 粉碎TiOを用いた低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

ボールミルで40 h粉碎したTiOを用いて3-1に記載したのと同様の方法で焼結体を作製し、XRDパターンを測定したところ、ZnO及びZn₂TiO₄の回折パターンが確認された。焼結体の微細構造を解析するためにSEM-EDX分析を実施したところ、Tiの粗大粒子はみられず、図1に比べて組織が微細化されていることが確認できた (図4)。この焼結体をターゲットとし、スパッタリングで成膜したところ、透明な薄膜が得られたが、シート抵抗が10万以上の絶縁膜であった。

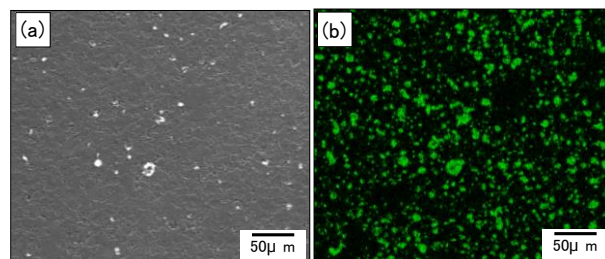


図4 焼結体の(a)SEM像及び(b)Tiマッピング像

3-4 管状炉を用いた不活性雰囲気焼成による低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

前節では大気中で焼成したが、低原子価チタンの酸化によって絶縁膜となったことが懸念されたため、不活性雰囲気中での焼成について検討した。前節と同様の条件でZnO:TiO=97:3の混合粉をプレス成形し、窒素気流下、10 °C/minで1,000 °Cまで昇温し、5 h保持してTZO焼結体を作製したところ、相対密度が84 %であった。作製したTZO焼結体を用いてスパッタリングにて成膜したところ、シート抵抗は $6.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の透明導電膜が得られた。

3-5 ホットプレスを用いた不活性雰囲気焼成による低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

前節では不活性雰囲気中で焼成することで透明導電膜作製のスパッタリングターゲットが作製できたが、焼結体の相対密度が低く、異常放電を起こす可能性があった。そこで、焼結密度を高めるために、ホットプ

レスによる焼結体の作製について検討することにした。前節と同様の条件でZnO:TiO₂=97:3の混合粉を作製し、ホットプレスを用いて、図5に示す条件で、Ar気流中にて加圧しながら熱処理を行い、焼結体を作製した。その結果、プレス圧を高めると相対密度が向上し、40 MPaの加圧で相対密度99.9%の焼結体を作製することができた(表2)。

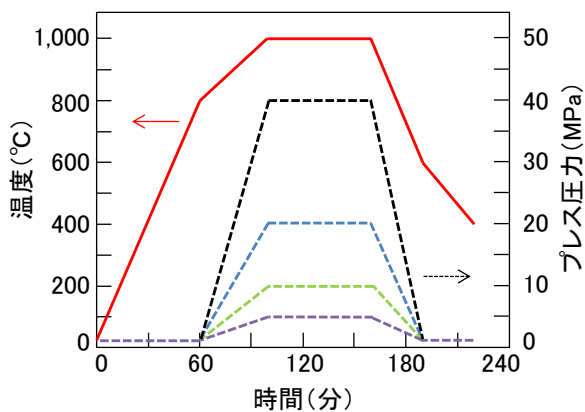


図5 ホットプレスでの焼成曲線

表2 焼成時のプレス圧と作製した焼結体の相対密度

プレス圧 (MPa)	5	10	20	40
相対密度 (%)	79	86	91	99.9

3-6 透明導電膜の作製・評価

前節で作製したTZO焼結体をターゲットとし、スパッタリングによって、石英基板上に厚さ500 nmのTZO膜を作製した。また、比較のために、フルウチ化学(株)製AZO焼結体を用いて同様に成膜を行い、成膜直後及び340 °C×30 min熱処理後のシート抵抗を測定した。

表3 熱処理に伴うシート抵抗の変化

材料	膜厚 (nm)	シート抵抗 (Ω/□)	
		成膜直後	熱処理後
AZO	500	11	249
TZO	500	14	15

その結果、成膜直後のシート抵抗はTZOの方が若干高かったが、TZOの方が熱処理に伴うシート抵抗の変化が少なく、耐熱性に優れていた(表3)。

更に、透過率を測定したところ、可視光域(400~800 nm)の透過性はAZO膜とTZO膜は同等であったが、

近赤外域(800~2,500 nm)では、TZO膜の方が透過性に優れていた(図6)。

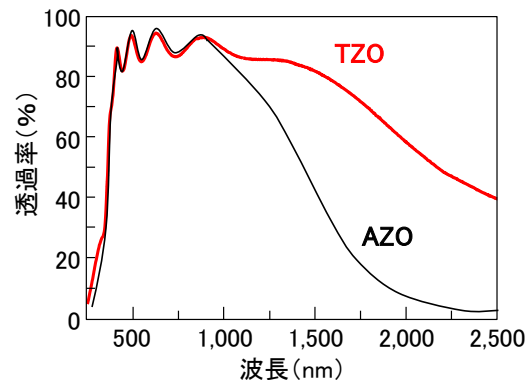


図6 スパッタ成膜した透明導電膜の透過スペクトル

4 まとめ

スパッタリングターゲット用低原子価チタンドープ酸化亜鉛焼結体の作製について検討したところ、以下の知見が得られた。

スパッタリング時の異常放電回数低減の観点から、焼結体の組織構造は微細であることが好ましく、低原子価酸化チタンをボールミルで粉碎してから使用することが有効であった。

ホットプレスを用いると、相対密度の高い焼結体を作製でき、量産も可能なスパッタリング法にて成膜したところ、耐熱性に優れた透明導電膜を作製することができた。更に作製したTZO膜は、一般的な透明導電膜であるAZOよりも近赤外域で透過性に優れていた。

謝辞

本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました、大阪産業大学の鈴木晶雄教授並びに関係各位に深く感謝致します。

5 参考文献

- 1) T. C. Patton: 塗料の流動と顔料分散, pp. 202-222, 共立出版(1971)