

〈一般研究課題〉 スズを含むリン酸塩ガラス系透明導電体に関する研究

助成研究者 中部大学 後藤 英雄



スズを含むリン酸塩ガラス系透明導電体に関する研究

後藤 英雄
(中部大学)

Research on the transparent conductive film based on the phosphate glass containing tin

Hideo GOTO
(Chubu University)

Abstract

The conductive and transparent Sn-doped phosphate glass is prepared by sol-gel method. The electrical conductivity of the prepared film is measured in use of a four-point probe method. The time response of the voltage and current is also measured under the DC voltage application to investigate the conduction mechanism. The potential at the midpoint between the electrodes decreased exponentially, just after the 5V application and saturated in a few seconds. The current also decreased exponentially and saturated. The decay time constant and the saturation current varied by the humidity, that is, 0.9 s, 1.3 μ A at 20% and 0.05 s, 5 μ A at 50%, respectively. The electrical conduction of the Sn-doped phosphate glass prepared by sol-gel method is originated from both ionic and electronic mechanism.

1. はじめに

透明導電体を使ったフラットパネルは、液晶TVや携帯電話だけでなく、住宅内の電気機器(給湯システム、インタフォンなど)の表示(タッチ)パネルなどに用いられて、生活に彩りを与えている。ところで、透明導電体材料として実用されている酸化インジウムスズ(ITO)に使われるインジウムは、希少金属で枯渇が懸念されており、希少金属を使わない透明導電材料の開発が世界的に求められている。一般にリン酸塩ガラスはプロトン伝導を示すために、水素燃料電池の電解質膜としての

実用化に向けて多くの研究がなされているが、低い耐水性がリン酸塩ガラスの電気材料としての実用化を阻んでいる。Sn添加リン酸塩ガラスは高湿度下に放置しても状態が変化せず、高い耐水性を示すことを見だし、これまでに、リン酸溶液に一酸化スズを添加したゾルをガラスに塗布・350℃で焼成した膜が、0.2 Ωmの電気伝導性を示し、耐湿性に優れた透明な膜となることを明らかにしている¹⁾。

我々は、リン酸塩ガラス系材料の多様な電気伝導性に着目し、スズを含むリン酸塩化合物が透明導電性材料の候補となることを理論的に予測し予備的研究を行っている。本研究では、リン酸塩ガラスの電子電導性に着目し、現在の透明導電膜に替わる抵抗率 10^{-6} Ωm以下のスズ添加リン酸塩ガラス系透明導電体の実現を目指している。スズ添加リン酸塩ガラス系透明導電体は低コストなゾル-ゲル法により作製できるために、抵抗率が0.01 Ωm以下になると透明な発熱性ガラスとしての実用化が見込まれる。そこで、透明な発熱性ガラスとしての実用化が見込まれる0.01 Ωmの抵抗率を持つスズ添加リン酸塩ガラス系透明導電体を実現するために、スズ添加リン酸塩ガラスの電気伝導特性について明らかにする。リン酸塩ガラスは透明で多様な導電機構を持ち、電極特性も電流-電圧特性に影響する。そこで、電気伝導度は電極の影響を受けにくい四探針法により測定した。電荷の蓄積効果を考慮して電気伝導機構を明らかにするために、電気伝導特性の時間依存性に関して評価した²⁾。

2. 実験方法

透明導電膜を作製するための原料として米山薬品工業(株)のリン酸水溶液(H_3PO_4) (含有量85.0%)と、和光純薬工業(株)製一酸化スズ粉末(SnO) (含有量99.9%)を用いた。リンとスズのモル比が1:0.2となるように、SnOを混合し、溶液を作製した。溶液は混合直後は黒色の液体で、10分後に発熱しながら白色のゾル溶液となる。ゾル溶液を66kPaに減圧したデシケータ内で1週間保存すると図1に示すように、透明な上澄み層と白色の沈殿層に分かれる。予備的実験としてそれぞれの溶液をカバーガラス基板上に塗布し、昇温速度5℃/min、焼成温度375℃、焼成時間6時間の条件で焼成した。沈殿層を塗布・焼成した膜は、絶縁性を示し耐湿性も劣っていた。一方、上澄み層を塗布した膜は、図2に示すように無色で白濁しているが、透明で耐湿性に優れ導電性を示した。本研究においては、上澄み層を出発原料として焼成した膜について電氣的評価を行った。

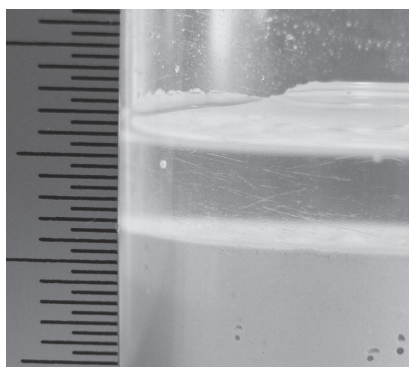


図1 一酸化スズを添加したリン酸ゾル溶液(一週間経過後)
一酸化スズ添加直後は、発熱して黒色の混濁液となる。

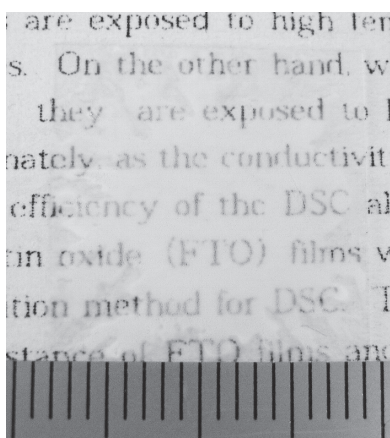


図2 焼成後のスズ添加リン酸塩ガラス

四探針法による電氣的評価のために、試料表面に4本のタングステン針を等間隔に直線状に配置した。両外側の端子に電流を流し、内側の針間で電圧を測定した。電気伝導特性の時間応答特性を評価するために、図3に示すような電極配置により、電圧-電流特性の時間応答を測定した。膜内の電荷の移動をポテンシャル変化によって調べるために、電極間にタングステン針により電極2と3を配置し、電極14間に5Vのステップ電圧を印加した。電極24間の間隔を2mm、電極34間の間隔を0.5mmとした。電位分布の時間変化を得るために電極4を基準電位として電極3-4間の電圧 V_{34} 、電極2-4間の電圧 V_{24} と電流 I を測定し、電荷の移動に関して評価した。リン酸塩ガラスの諸物性は湿度の影響を受けるために、湿度を20%から50%まで10%毎に変化させて電圧-電流特性、電圧分布特性の時間応答性の湿度依存性について評価した。

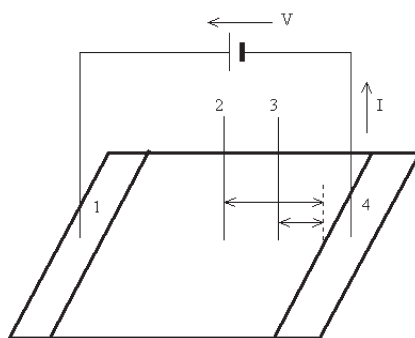


図3 電流-電圧特性の時間応答測定のための電極配置
電極1と電極4は、金を蒸着した。電極2と電極3は試料表面にタングステン針を接触させた。

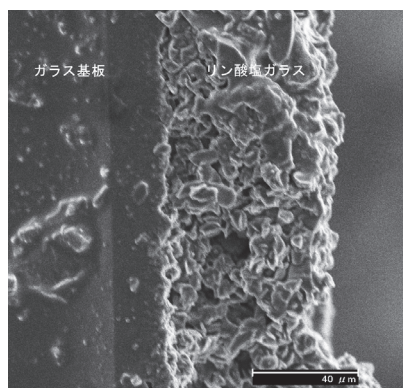


図4 断面のSEM像

3. 実験結果

焼成後の膜は、図2に示すように白濁が見られるが無色で透明な膜になった。この膜の断面SEM写真を図4に示す。膜厚は、50 μm で、表面は粒状の構造である。ゾル-ゲル法で焼成した膜は、EDXによれば、ガラス基板からリン酸塩ガラスへのSiの拡散が認められ、膜表面の粒構造はX線回折により SiP_2O_7 の多結晶であることが確認された。上澄み層のSnの濃度は4%で、焼成後のリン酸塩ガラスにも同濃度のSnが含まれると考えられる¹⁾。

3-1. 電圧と電流の時間応答

図3に示す端子2-4間の電圧 V_{24} について5Vのステップ電圧印加時の時間応答を図5に示す。 V_{24} は電圧印加直後ステップ状に上昇した後、指数関数的に変化し、数秒後に一定となる。図6に示すように電流の時間応答も電圧印加直後ステップ状に上昇し、その後、指数関数的に減衰した。電圧印加直後の電圧のピーク値は、湿度に依存しないで1.7Vであったが、電流のピーク値は湿度の増加に対して大きくなり、十分な時間経過後の飽和電流値は、湿度に対して20%で1.3 μA 、50%で4 μA と増加する傾向がある。 V_{24} の時間応答の湿度に対する変化は、イオンの移動に伴うポテンシャル分布の変化を反映していると考えられる³⁾。図5に示される電圧応答より得られる減衰時定数は、湿度の増加により小さくなるのがわかる。 V_{24} および V_{34} の減衰時定数の湿度依存性を図7に示す。 V_{24} の減衰時定数が20%のときは0.87秒、50%で0.05秒、 V_{34} の減衰時定数が20%のときは0.58秒、50%で0.01秒で変化し、 V_{24} より V_{34} が速く減衰することがわかる。電極34間のほうが電極間距離が短いため、イオンの移動によるポテンシャル変化が速く起こると考えられる。電圧印加直後には、イオンの移動と電子の移動による電流が存在するが、十分な時間経過後の定常状態ではイオンの移動は起こらないと考えられるので、飽和電流は電子をキャリアとする電流によると考えられる。

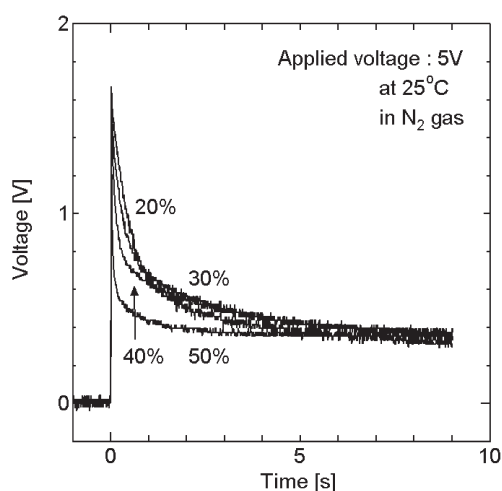


図5 5Vのステップ電圧印加時の端子2の電圧応答特性

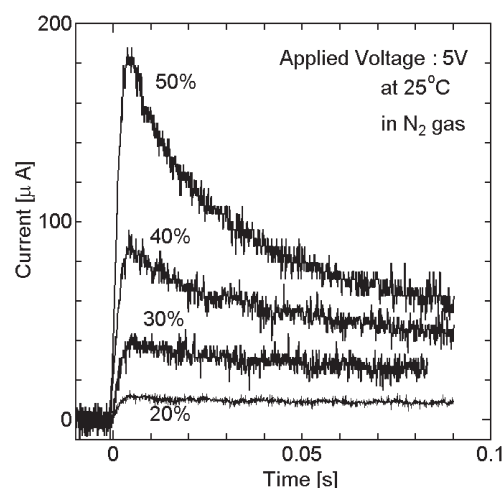


図6 5Vのステップ電圧印加時の電流の応答特性

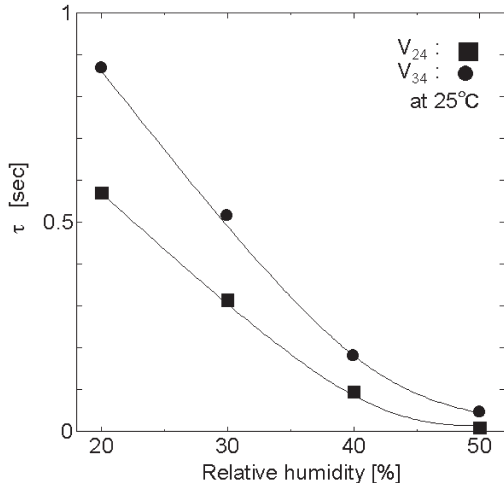


図7 端子2と端子3の電圧の時間応答時定数の湿度依存性

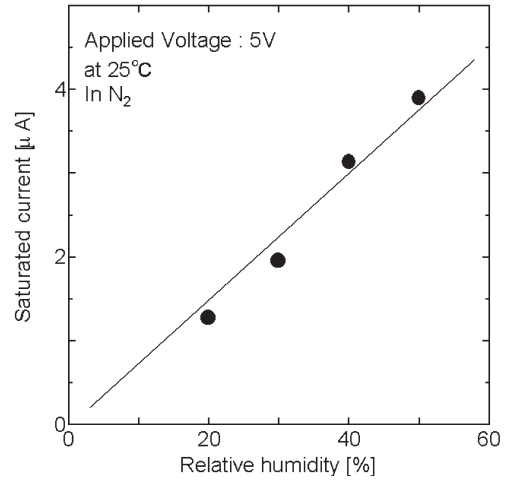


図8 飽和電流値の湿度依存性

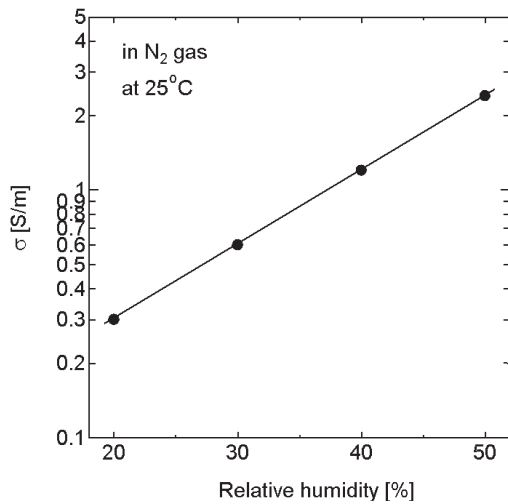


図9 四探針法により得られる導電率の湿度依存性

3-2. 飽和電流と導電率の湿度依存性

電子伝導特性を明らかにするために、電子電流が支配的であると考えられる十分な時間経過後の飽和電流について湿度依存性を評価した。図8に示すように飽和電流は湿度に対して比例して増加することがわかる。リンガラス系材料の電気伝導は、ホッピング伝導で支配されているが⁴⁾、飽和電流が湿度に比例していることから、本実験で作製したリン酸塩ガラスでは、吸着した水分により電位障壁が低下し電流が増加したか、或いは、吸着した水分がキャリア電子を供給していると考えられる。また、図9に示すように四探針法により求められる導電率は湿度に対して指数関数的に増加する。導電率は、電極間に配置したプローブ間の電位差と電流密度によって与えられることから、ポテンシャル分布が一樣であれば導電率と電流の湿度依存性は一致するはずである。このような不一致は、電圧印加による十分な時間経過後のイオンの分布が膜内で一樣でなく、ポテンシャル分布が不均一となっていることによると考えられる。

4. まとめ

ゾル-ゲル法で作製したSn添加リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気伝導特性を明らかにした。四探針法において、5Vのステップ電圧印加直後の電圧と電流は指数関数的に減衰し、数秒後に一定値となった。減衰時定数および飽和電流値は湿度により変化し、20%で0.9秒、1.3 μ A、50%で0.05秒、4 μ Aとなった。この現象から、キャリアにはイオンと電子が存在することが明らかとなった。電子電流が支配的であると考えられる十分な時間経過後の飽和電流について湿度依存性を評価し、飽和電流は湿度に対して比例して増加するが、導電率は湿度に対して指数関数的に増加することが明らかとなった。リン酸塩ガラスに吸着した水分により、電子キャリアが供給される、或いは、電位障壁が低下することにより、電気伝導が増加したと考えられる。今回報告した膜の導電率は湿度50%で3S/mが最大であったが、湿度と同様の効果をもたらす第三の元素を添加することにより、湿度などの環境の影響を受けないさらなる低抵抗の膜が得られると考える。

参考文献

- 1)川地裕矢：2008年度修士論文 ゾル-ゲル法によるリン酸塩ガラス系透明導電膜の作製、中部大学、pp.1-2 (2008)
- 2)市村和也, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之：リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気特性評価、総合工学, Vol.22, pp.38-41. (2010).
- 3)Masayuki Nogami, Ritsuko Nagao, Cong Wong, Toshihiro Kasuga, and Tomokatsu Hayakawa : High Proton Conductivity in porous P₂O₅-SiO₂ Glasses, J.Phys.Chem., Vol.103, pp.9468-9472 (1999)
- 4)Cong WANG, Yoshihiro ABE, Toshihiro KASUGA and Masayuki NOGAMI : Role of P₂O₅ on Protonic Conduction in Sol-Gel-Derived Binary Phosphosilicate Glasses, Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.107, pp.1037-1040 (1999)