HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ディップコーティング法による機能性酸化物薄膜の作製に関する研究
Author(s)	古崎, 毅
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4966号
Issue Date	1996-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3112156
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51343
Type	doctoral thesis
File Information	000000297347.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ディップコーティング法による機能性酸化物薄膜の作製に関する研究

古崎　毅

①

ディップコーティング法による機能性酸化物薄膜の作製に関する研究

１９９６年

古　崎　　毅

目　次

第１章　序　論　1

1.1　はじめに　1

1.2　薄膜の作製方法の概要　3

1.2.1　物理的製膜法　4

1.2.1.1　真空蒸着法　4

1.2.1.2　スパッタリング法　4

1.2.2　化学的製膜法　5

1.2.2.1　CVD法　5

1.2.2.2　スプレー法　8

1.2.2.3　ディップコーティング法　8

1.3　ディップコーティング法の概説と課題　１３

1.3.1　コロイドゾルを用いた方法　１５

1.3.2　溶液を用いた方法　１６

1.4　本研究の目的　２１

1.5　本研究の構成と概要　２３

1.6　参考文献　２５

第２章　コロイドゾルを用いたSnO_2薄膜の作製　２８

2.1　はじめに　２８

2.2　実験方法　２９

2.2.1　コロイド粒子および塗布液の調製　２９

2.2.2　SnO_2薄膜およびバルク体試料の作製　３０

2.2.3　コロイド粒子およびSnO_2薄膜の評価　３２

2.3 結果と考察 34
2.3.1 コロイド粒子の性質 34
2.3.2 成膜助剤と膜厚制御 35
2.3.3 SnO_2薄膜の生成 42
2.3.4 加熱に伴うバルク体の脱水過程
および微細構造の変化 47
2.3.5 SnO_2薄膜の電気的性質 53
2.3.6 SnO_2薄膜の光学的性質 56
2.4 まとめ 60
2.5 参考文献 61

第3章 コロイドゾルを用いたＩＴＯ薄膜の作製 63
3.1 はじめに 63
3.2 実験方法 64
3.2.1 コロイド粒子および塗布液の調製 64
3.2.2 ＩＴＯ薄膜およびバルク体試料の作製 66
3.2.3 コロイド粒子およびＩＴＯ薄膜の評価 68
3.3 結果と考察 69
3.3.1 コロイド粒子の性質 69
3.3.2 コロイド粒子の分散およびゲル化の抑制 73
3.3.3 ＩＴＯ薄膜の生成に及ぼす
塩化インジウムの添加効果 75
3.3.4 ＩＴＯ薄膜の膜厚と微細構造 84
3.3.5 ＩＴＯ薄膜の電気的性質 89
3.3.6 ＩＴＯ薄膜の光学的性質 96
3.4 まとめ 96

3.5　参考文献　98

第４章　金属石鹸を用いたＩＴＯ薄膜の作製　100

4.1　はじめに　100

4.2　実験方法　101

4.2.1　塗布溶液の調製および
ＩＴＯ薄膜の作製　101

4.2.2　ＩＴＯ薄膜の評価　102

4.3　結果と考察　102

4.3.1　金属石鹸の熱分析　102

4.3.2　ＩＴＯ薄膜の生成　105

4.3.3　ＩＴＯ薄膜の電気的性質　110

4.3.4　ＩＴＯ薄膜の光学的性質　113

4.4　まとめ　115

4.5　参考文献　116

**第５章　金属アルコキシドおよび金属有機酸塩
を用いたCd_2SnO_4薄膜の作製　117**

5.1　はじめに　117

5.2　実験方法　118

5.2.1　塗布液の調製および
Cd_2SnO_4薄膜の作製　118

5.2.2　Cd_2SnO_4薄膜の評価　119

5.3　結果と考察　119

5.3.1　塗布液の調製およびその熱分析　119

5.3.2　Cd_2SnO_4薄膜の生成　122

5.3.3　Cd_2SnO_4薄膜の電気的性質　125
5.3.4　Cd_2SnO_4薄膜の光学的性質　127
5.4　まとめ　130
5.5　参考文献　131

第6章 金属アルコキシドを用いた
$LiTaO_3$薄膜の作製　133
6.1　はじめに　133
6.2　実験方法　135
6.2.1　塗布液の調製および
$LiTaO_3$薄膜の作製　135
6.2.2　$LiTaO_3$薄膜の評価　136
6.3　結果と考察　138
6.3.1　$LiTaO_3$薄膜の生成　138
6.3.2　$LiTaO_3$薄膜の誘電特性　142
6.3.3　$LiTaO_3$薄膜の光学的性質　143
6.4　まとめ　146
6.5　参考文献　147

第7章　結　論　149
7.1　はじめに　149
7.2　各章の結論　149
7.3　総括　153

発表論文　155
謝　辞　157

第1章　序　論

1.1　はじめに

近年，エレクトロニクス，自動車，航空・宇宙などの産業の発達に伴って，より優れた機能と信頼性を備えた材料としてセラミックスが注目されてきた．セラミックス材料は，単結晶，多結晶体，非晶質体，多孔体，繊維，薄膜などさまざまな形態で用いられている．最近ではデバイスの小型化，軽量化，極薄化が追求されており，エレクトロニクス分野を中心にセラミックス材料の薄膜化が盛んに行われている．薄膜化にはデバイスの軽薄短小化に加え種々の機能を持った薄膜を複数組み合わせることによって斬新なデバイスを作製できるという利点がある．この一例が，コンピューターの末端表示装置に用いられているエレクトロルミネッセンス素子である．この素子は，ガラス基板上にＩＴＯ膜（透明電極）－Y_2O_3薄膜やSi_3N_4薄膜（絶縁膜）－ＭｎやＬｎを添加したＺｎＳ膜（発光層）－Y_2O_3薄膜やSi_3N_4薄膜（絶縁層）－Ａｌ薄膜（電極）を積層することによって作製されている．また，バルク体を用いた場合ではデバイスへの応用が困難なセラミックス材料も，薄膜化することによりそれが可能になる場合がある．その一例が，電子レンジオーブンの温度センサーとして用いられているＳｉＣ薄膜サーミスターである．ＳｉＣは機械的強度，耐熱性，耐食性に優れた半導体であり，高温用サーミスターに適した材料である．しかし，高い硬度を有するためバルク体を精密加工することは非常に困難である．マスキングなどのパターン形成法と薄膜化技術を組み合わせることにより精密加工されたＳｉＣ薄膜を作製す

ることができ，バルク体より熱応答速度が速く高精度・高信頼性を有するサーミスターの作製が可能になった．また，ある物質の持つ機能を利用するとき，薄い膜で十分にその機能を得ることができる場合があり，少量の原料から付加価値の高い機能性材料を作製できる．この例としては，ビデオテープやカセットテープに用いられている磁性体薄膜や液晶表示素子の透明電極として用いられているＩＴＯ薄膜などがある．さらに，Ｃｄ，Ｐｂ，Ｃｒなどを含む有害な化合物あるいは貴金属や希土類元素のような資源の乏しい材料を用いる場合，それらの使用を表面の被覆に限定し母材には無公害で資源の豊富な材料を用いると，資源の消費を最小限度にすることができる．また，「原材料 → 加工 → 使用→ 廃棄」という製品のライフサイクルに付随して発生する公害を最小限度にすることもできる．したがって，薄膜化は，これまで述べてきたようなデバイスの軽薄短小化，斬新なデバイスの作製，少量の原料からの高付加価値材料の作製といった利点を有することに加え，省資源および公害防止の観点からも非常に重要である．

セラミックス材料の持つ優れた熱的，機械的，化学的，光学的，電磁気的性質を利用して，エレクトロニクス分野を始め，太陽エネルギーの有効利用，切削工具の長寿命化，触媒の開発など幅広い分野でセラミックス薄膜が応用されている．セラミックス薄膜の持つ機能を大別すると，**保護機能**，**光学機能**，**電磁気機能**および**触媒機能**になる．以下に，それぞれの機能について簡単に説明する．

化学的あるいは機械的保護機能：基板表面に製膜して基板の耐アルカリ性・耐酸化性・耐熱性・耐摩耗性を向上させることを目的とする．この例としては，ガラスの耐アルカリ性の向上を目的としたSiO_2-TiO_2膜[1]やSiO_2-ZrO_2膜[2]，ステンレス鋼板の耐酸性や耐酸化性の向上を目的としたZrO_2膜[3]，長寿命の切削工具の作製を目的と

したＴｉＣ膜[4]などが挙げられる．

光学機能：薄膜材料が特定波長の光を透過したり反射する光学的特性を利用する．この例としては，太陽電池の効率の向上や核融合レーザーの光学系でレーザー光の損失を防ぐことを目的としたＴｉO_2-ＳｉO_2膜[5]やＳｉO_2膜[6]，可視光を透過し赤外線を反射して省エネルギーを行うことを目的としたＩＴＯ膜[7]などが挙げられる．

電磁気機能：薄膜材料の持つ導電性，圧電性，焦電性，磁性などの電磁気的特性を利用する．具体的な例としては，液晶表示素子用透明電極に用いられているＩＴＯ膜[8]，カラーＴＶ用映像中間波フィルターに用いられているＺｎＯ膜[9]，赤外線センサーを目的としたＰｂＴｉO_3薄膜[10]，一酸化炭素用薄膜ガスセンサーに用いられているＳｎO_2膜[11]，太陽電池に用いられているアモルファスＳｉ膜[12]などが挙げられる．

触媒機能：固体触媒を用いた場合，化学反応は触媒の表面で進行する．このため，担体表面に触媒能のある物質をコーティングすることによって触媒を作製できる．この例としては，オレフィンの水素化触媒を目的としガラスビーズ上にコートしたＴｉO_2膜[13]が挙げられる．

このように，保護機能・光学機能・電磁気機能あるいは触媒機能を持つセラミックス薄膜の作製およびその性質に関する研究が盛んに行われている．

1.2　薄膜の作製方法の概要

薄膜を作製する方法は，一般に**物理的製膜法**と**化学的製膜法**に大別されている．物理的製膜法は真空中での蒸着によって薄膜を作製する方法であり，蒸着のプロセスの違いから真空蒸着法とスパッタリング法に

分けられる．一方，化学的製膜法は熱分解，加水分解－重縮合などの化学反応を利用して薄膜を作製する方法であり，ＣＶＤ法，スプレー法およびディップコーティング法が挙げられる．以下に，それぞれの薄膜作製法について簡単に説明する．

1.2.1　物理的製膜法

1.2.1.1　真空蒸着法

この方法では，1×10^{-4} Pa 以下の真空槽（ベルジャー）中で薄膜を形成しようとする材料を高融点金属（Ｗ，Ｔａなど）のヒーターに載せ電流を流して加熱蒸発させ，基板上に沈着させて薄膜を作製する．抵抗加熱法は，金属薄膜の作製によく用いられる．セラミックスは蒸発温度が高いので，電子線を照射して加熱する方法（電子線加熱法）が一般に用いられる．また，セラミックスは真空中での加熱により分解することが多いので，薄膜材料の組成と得られた薄膜の組成が必ずしも一致しない．このため，低真空中で蒸発しやすい物質（例えば，金属やＳｉＯ，ＴｉＯなど）を低酸素圧下で蒸着したり金属薄膜を作製した後酸化あるいは窒化して，目的とするセラミックス薄膜を作製する．

1.2.1.2　スパッタリング法

この方法では，真空に保ったベルジャー内で陽イオン（多くの場合，Ar^+イオン）を薄膜材料（ターゲット）に衝突させ，叩き出された（スパッタリングされた）原子や分子を基板上に沈着させて薄膜を作製する．イオンによって薄膜材料をスパッタリングするのでその対象材料にほとんど制限がなく，蒸気圧の低い化合物の薄膜も容易に作製できる．スパッタリング法は，印加電源の種類，放電プラズマの発生方法などにより，

直流スパッタリング法，高周波スパッタリング法およびマグネトロンスパッタリング法などに分けられる．**図１－１**に，一例として工業的に最もよく用いられてるマグネトロンスパッタリング装置の概略図[14)]を示す．この装置では，放電空間に電場に加えソレノイドコイルを用いて磁場を同時にかけてターゲットから放出される二次電子をターゲット表面近傍に拘束できるので，イオンの生成効率を向上できる．このため，直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法よりも大きな薄膜形成速度が得られ，半導体工業や機械工業などの分野での薄膜作製に広く用いられている．

1.2.2　化学的製膜法

1.2.2.1　ＣＶＤ法

この方法では，薄膜材料の有機金属化合物，ハロゲン化物，硫化物，水素化物などの比較的蒸気圧の高い化合物を８００°～１０００℃の高温で熱分解，酸化，還元などの反応をさせた後，その生成物を基板上に沈着させて薄膜を形成する．薄膜作製に高温を要するため使用できる基板が限られるが，雰囲気や反応系を変えることにより複雑な組成を持つ化合物の薄膜を作製できる．また，近年ではプラズマ励起を利用して低温減圧下で製膜するプラズマＣＶＤ法がしばしば用いられている．**図１－２**[15)]に，プラズマＣＶＤ装置の概略図を示す．キャリアーガスによって反応容器に導入された原料ガスは誘導コイルを用いて発生させたプラズマ中で励起され，気相反応して目的の化合物となり，基板上に沈着して薄膜が形成される．この方法により，ＶＬＳＩの絶縁，保護，パッシベーションを目的としたSi_3N_4薄膜や太陽電池用アモルファスＳｉ薄膜などが作製されている．

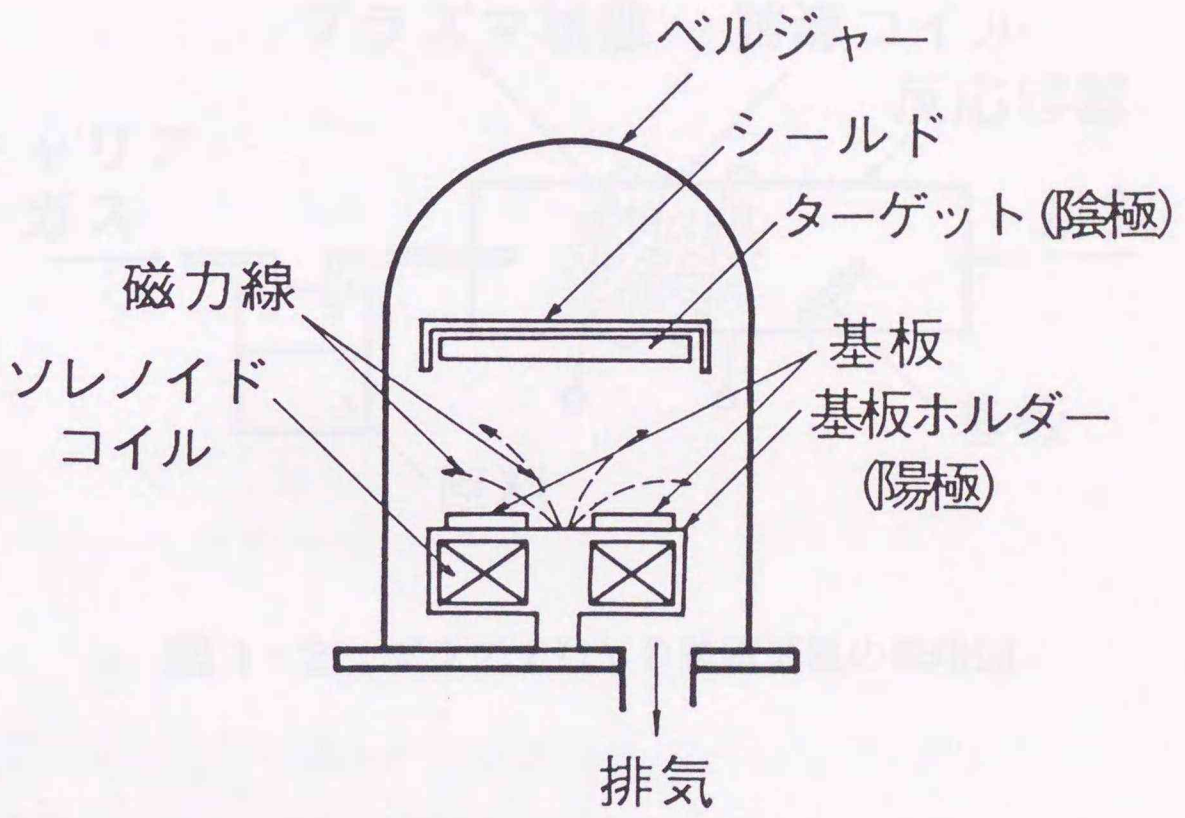


図 1 - 1　スパッタリング装置の概略図

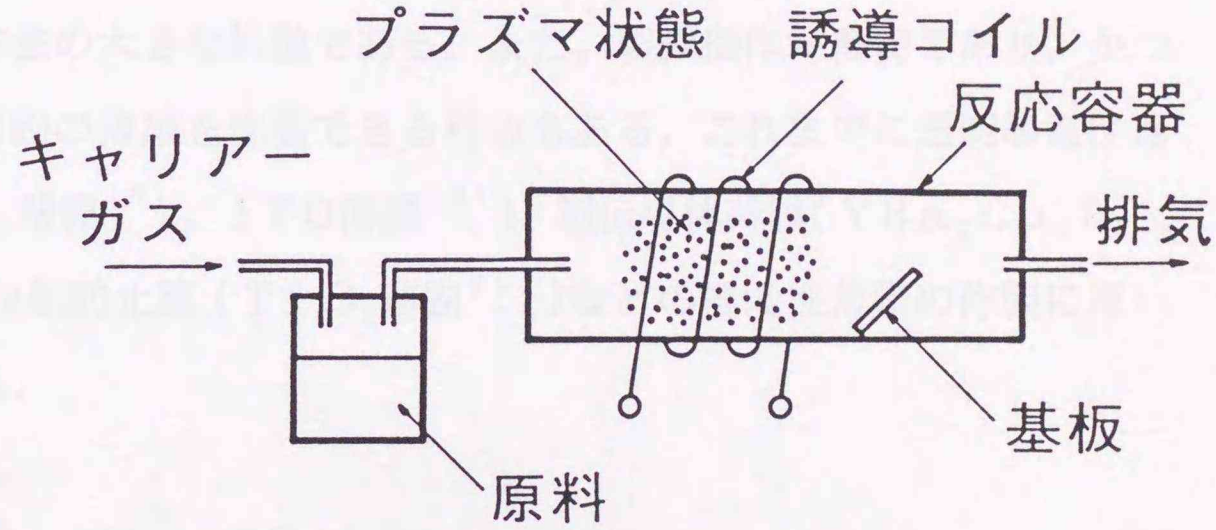


図１-２　プラズマＣＶＤ製膜装置の概略図

1.2.2.2　スプレー法

図1-3に，スプレー製膜装置の概略図[16]を示す．この方法では，薄膜材料のハロゲン化物や硝酸塩などの水溶液あるいはアルコール溶液をホットプレート上で加熱された基板に吹き付け（キャリアーガスには空気や窒素などが用いられる），原料の熱分解により薄膜を作製する．真空蒸着法，スパッタリング法およびプラズマＣＶＤ法のように真空装置を必要としないので製膜装置が安価であり，低コストで製膜できることがこの方法の大きな特徴である．また，製膜操作が簡便であり，かつ短時間で目的の薄膜を作製できる利点もある．これまでに透明導電性薄膜（SnO_2薄膜[17]，ＩＴＯ薄膜[18]），超伝導体薄膜（$YBa_2Cu_3O_{7-x}$[19]），光反射防止膜（TiO_2薄膜[20]）などの機能性薄膜の作製に用いられている．

1.2.2.3　ディップコーティング法

この方法では，図1-4[21]に示すように金属石鹸や金属アルコキシドなどの出発原料を含む塗布液中に基板を浸漬した後，一定速度で基板を引き上げ塗布液を基板上に均一に塗布する．その後，塗布膜は乾燥によって溶媒が除去されるとともに出発原料の加水分解や重縮合反応が生じてゲル膜になる．これを所定の温度に保持した電気炉中で焼成することにより均一な膜厚を有し均質性に優れた薄膜を作製できる．この方法では，基板の引き上げ速度によって容易に薄膜の膜厚を制御できる．このように，ディップコーティング法では，「塗布液の塗布→乾燥→焼成」といった簡単な操作によって薄膜を作製できる．製膜操作が簡便でありかつ図1-4のような引き上げ装置と電気炉によって薄膜を作製できることから，スプレー法と同様，低コスト製膜が可能である．表1-1[22]に，

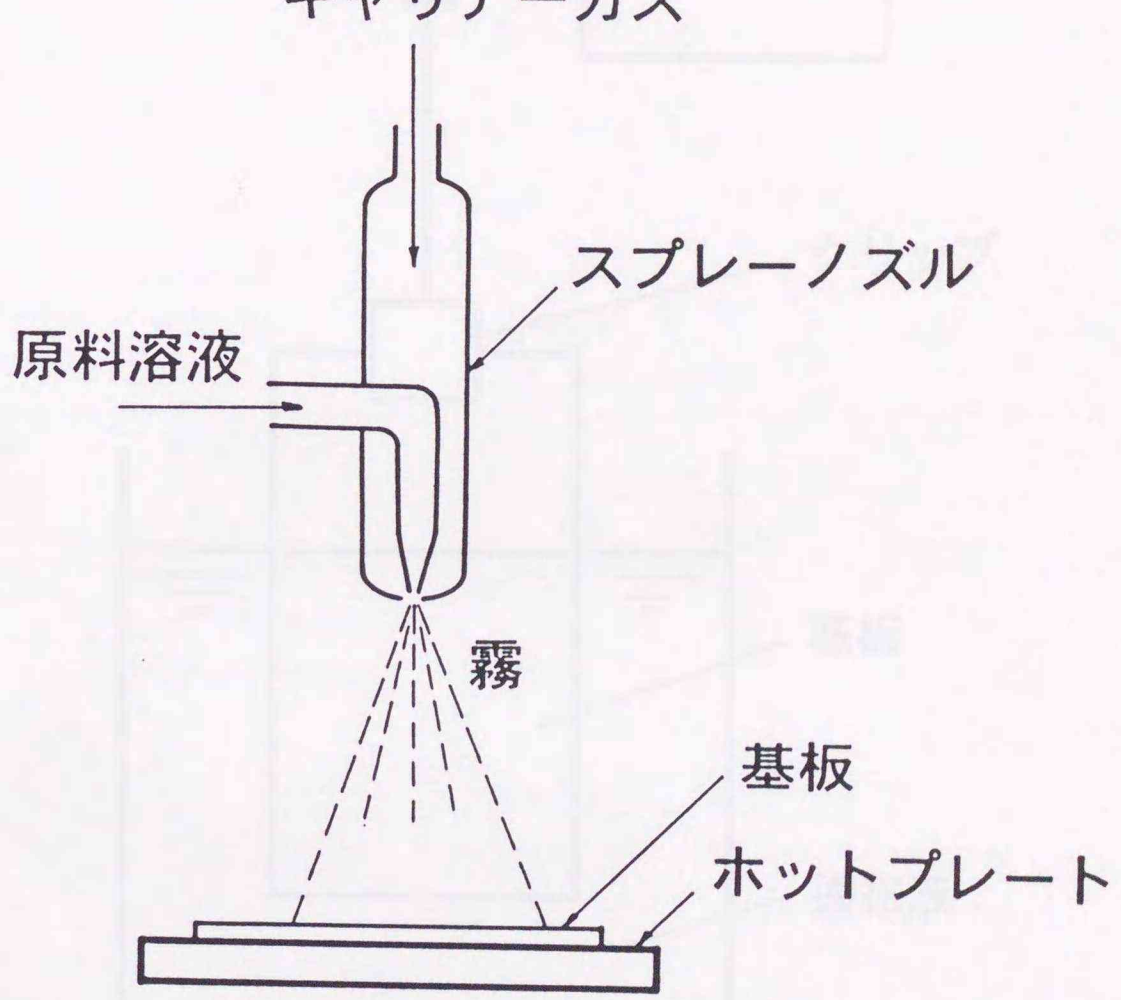


図１－３　スプレー製膜装置の概略図

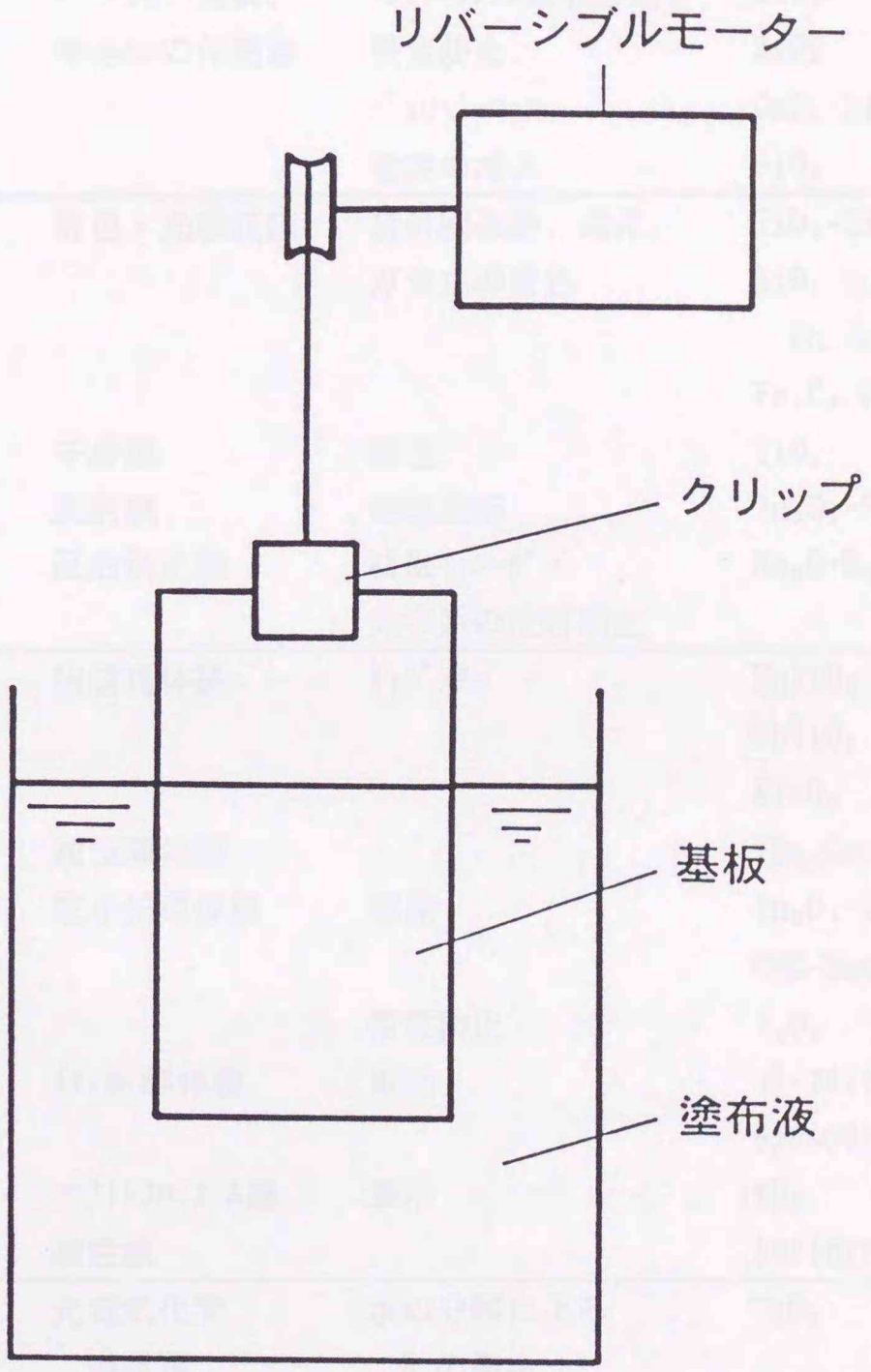


図 1 - 4　ディップコーティング製膜装置の概略図

表１－１　ディップコーティング法により作製した機能性薄膜

機　　能	例	用　　途	組　　成
化学的，機械的	ガラス，金属，	ｱﾙｶﾘｲｵﾝの拡散防止，	SiO_2
保護機能	半導体の保護膜	侵食防止，	ZrO_2
		ﾊﾟｯｼﾍﾞｰｼｮﾝ，	GeO_2-SiO_2
		強度の増大	SiO_2
光学機能	着色・光吸収膜	紫外線遮断，遮光，	TiO_2-SiO_2
		ガラスの着色	SiO_2-R_mO_n(R=Ti, V, Cr Mn, Fe, Ni, Co, Cu)
			Fe_2O_3, Cr_2O_3, CoO
	干渉膜	着色	TiO_2
	反射膜	熱線遮断	In_2O_3-SnO_2
	反射防止膜	核融合ﾚｰｻﾞｰ	Na_2O-B_2O_3-SiO_2
		光学系の反射防止	
電磁気機能	強誘電体膜	ｷｬﾊﾟｼﾀｰ	$BaTiO_3$
			$PbTiO_3$
			$KTaO_3$
	超伝導体膜		$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
	電子伝導体膜	電極	In_2O_3-SnO_2
			CdO-SnO_2
		帯電防止	V_2O_5
	ｲｵﾝ伝導体膜	電池	β-ｱﾙﾐﾅ
			ﾘﾁｳﾑｼﾘｹｰﾄ
	ｴﾚｸﾄﾛｸﾛﾐｽﾞﾑ膜	表示	WO_3
	磁性膜		ﾎｳｹｲ酸ｶﾞﾗｽ-Fe_2O_3
触媒機能	光電気化学	水の分解による	TiO_2
	触媒膜	H_2の発生	
	触媒担体膜		Al_2O_3:Pt
			SiO_2, TiO_2, Al_2O_3

これまでにディップコーティング法により作製された種々の機能性薄膜をまとめた．ガラスの耐アルカリ性向上を目的としたSiO_2-TiO_2薄膜[1)]，熱線反射膜としてのＩＴＯ薄膜[7)]，一酸化炭素用薄膜センサーとしてのSnO_2薄膜[11)]などの機能性薄膜が作製されている．また，ディップコーティング法には，スパッタリング法，ＣＶＤ法，スプレー法など前述した薄膜作製法にはみられないつぎのような特徴がある．

・基板の大きさや形状を問わない．このため，大面積や複雑な形状を有する基板への製膜が可能である．

・印刷技術と組み合わせることにより，希望するパターンの薄膜を基板上に直接製膜できる．このため，製膜工程を簡素化（エッチングによるパターニング工程の省略 ）できる可能性がある．

このように他の方法にはみられないような特徴があること，および低コスト製膜が可能であることを考慮すると，ディップコーティング法は工業的に非常に有用な製膜法である．

現在では，保護機能，光学機能，電磁気機能および触媒機能を有した多くのセラミックス薄膜が種々の分野で応用されている．そのような状況下において，大面積を有する基板上への製膜技術の確立や製膜コストの低減が強く求められてきている．このような要望に対して，これまで述べたような特徴を有した**「ディップコーティング法」**が有望視されている．製膜技術の確立に向けてこれまでに多くの研究がなされてきているが，まだ多くの課題がある．そこで，ディップコーティング法による薄膜作製に関してのこれまでの経緯を概説し，ディップコーティング法の抱えている課題をつぎに述べる．

1.3　ディップコーティング法の概説と課題

ディップコーティング法による薄膜作製は半世紀以上の前からドイツを中心に行われていた．当時は古代・中世のガラスなどの美術品の保護を目的とし，シリコンアルコキシド（$Si(OR)_4$，R：アルキル基）の加水分解反応を利用してSiO_2薄膜が作製されていた．その後，1939年にドイツのショット社がディップコーティング法により作製したSiO_2薄膜を反射膜として使用するパテントを取得して以来[23]，機能性薄膜の作製法としてディップコーティング法が注目されるようになった．シリコンアルコキシドは容易に入手可能であり加水分解および重縮合反応によりゲル化するため，当初の研究はこれから得られるSiO_2膜およびSiO_2をベースにした化合物の薄膜について行われていた．その後，金属有機化合物の合成技術の発展により，現在では**図1－5**(a)に示したような多くの金属について金属アルコキシドが合成されている．これらの金属アルコキシドの多くは非常に高価であるが，ディップコーティング法によって少量の原料から高い付加価値を有する薄膜を得ることができる．また，全ての出発原料が塗布液中に均一に溶解しているので分子レベルでの均一な混合が達成され，「塗布 → 乾燥 →焼成」の簡単な操作により均質な組成を有する薄膜を作製できる可能性がある．このようなディップコーティング法の特徴を利用して，**表1－1**[22]に示したような種々の酸化物薄膜の作製およびその性質に関する研究が盛んに行われている．

ディップコーティング法で用いる出発原料には，つぎのことが求められる．

・溶媒に溶解あるいは均一に分散して塗布液を調製できること

・塗布液の基板への濡れがよく，均一な塗布が可能であること

・乾燥によりゲル膜を形成すること

・ゲル膜を加熱することにより，剥離やクラックがなく基板に対して

（a）金属石鹸

ⅠA	ⅡA											ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA		Ⅷ			ⅠB	ⅡB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

（b）金属アルコキシド

ⅠA	ⅡA											ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA		Ⅷ			ⅠB	ⅡB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図１－５　これまでに金属石鹸(a)と金属アルコキシド(b)の合成が報告されている金属元素（網掛けした元素が合成済）

強固に付着した酸化物薄膜が生成すること

これらの条件を満たしている出発原料としては，先に述べた金属アルコキシドに加え金属石鹸，金属キレート化合物などの金属有機化合物あるいは酸化物や水酸化物のコロイド粒子が挙げられる．コロイド粒子を用いた場合ではそれを均一に分散したゾルが塗布液として用いられる．また，金属有機化合物を用いた場合ではそれを溶解した溶液が塗布液として用いられる．したがって，ディップコーティング法による薄膜の作製は，**「コロイドゾルを用いた方法」**と**「溶液を用いた方法」**に大別できる．

1.3.1　コロイドゾルを用いた方法

水酸化物や酸化物のコロイド粒子は，塩化物，硝酸塩，硫酸塩などの水溶液にアンモニア水や水酸化アルカリの水溶液を添加することによって，あるいはオキソ塩化物を加水分解することによって調製される．これらのコロイド粒子が均一に分散したゾルを基板に塗布し乾燥後焼成することにより目的とするセラミックス薄膜を作製できる．この方法の大きな利点は，コロイド粒子調製用の原料化合物が非常に安価なので，製膜コストを低減できることである．しかし，この方法は，これまでにステンレス鋼ワイヤーの酸化防止を目的としたSiO_2-CeO_2薄膜[24]，無反射コーティング膜としてのSiO_2とAl_2O_3の積層膜[25]などの作製が報告されているが，その他の機能性薄膜の作製にほとんど用いられていない．その理由にはつぎのようなことが考えられる．この方法では，塗布液中でコロイド粒子の凝集や沈降が生じると基板への均一な塗布が困難になり薄膜を作製することができない．このため，長期間にわたって安定なコロイドゾルを調製することが薄膜を作製するために不可欠である．しかし，コロイド粒子の分散性は粒子表面の化学的性質，粒子の

粒径や形状などの物理的性質に大きく依存する．したがって，用いるそれぞれのコロイド粒子に対して最適な分散条件（コロイド粒子の調製時のｐＨ値，解膠剤添加の必要性など）を明確にする必要がある．また，塗布液を基板上に塗布後乾燥してゲル膜を作製する際，一般に膜の収縮が起こって膜内に応力が生じる．ゲル骨格の強度が十分でないとクラックが発生したり基板からの剥離が起こる．塗布膜中に有機物が存在すると膜が収縮する際に生じる応力を有機物の鎖が伸縮することによって緩和し，クラックの生成を防ぐことができることがある[26]．したがって，クラックや剥離のない薄膜を作製するために塗布液に適当な有機物を**成膜助剤**として添加することを検討する必要がある．また，コロイドゾルを用いた方法による製膜の報告が非常に少ないので，薄膜の生成過程はほとんど明確にされていない．この方法により作製した薄膜の微細構造や電気的・機械的・光学的特性などを制御する上で，薄膜の生成過程を知ることはきわめて重要である．

このように，コロイドゾルの調製条件や成膜助剤の検討，薄膜の生成過程などを明確にすることにより，コロイドゾルを用いた方法をより多くの機能性薄膜の作製に応用できると考えられる．

1.3.2　溶液を用いた方法

この方法の出発原料には，金属と有機鎖が酸素を介して結合した金属有機化合物である金属石鹸や金属アルコキシドなどが用いられる．金属石鹸は炭素原子数７～２２個の一塩基酸（脂肪酸，樹脂酸，ナフテン酸など）の金属塩であり，$M(RCOO)_n$の一般式で表される．Ｍはアルカリ金属以外の金属元素，ＲＣＯＯは有機酸基，ｎは金属元素の酸化数である．一方，金属アルコキシドは$M(RO)_n$の一般式で表される．ただし，Ｍはアルカリ金属を含む金属元素であり，ＲＯはアルコキシル基，ｎは

金属元素の酸化数である．溶液を用いた方法では，これらの出発原料が塗布液中に溶解しているので分子レベルでの均一な混合が達成される．このため，「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって均質な組成の薄膜をスプレー法より低温で作製できる可能性を秘めている．

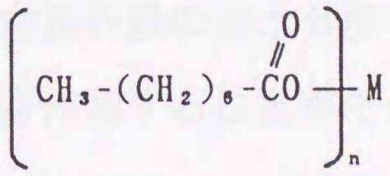
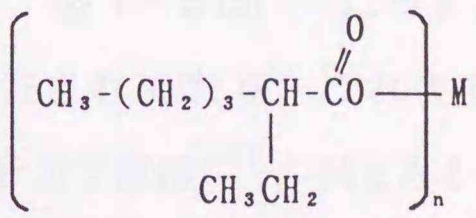
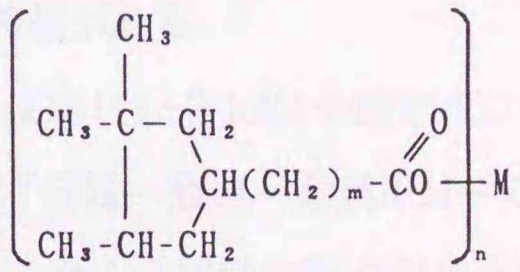
金属石鹸 ($M(RCOO)_n$) は，**図 1－5 (b)**[27, 28] に示すように，これまで約３０種の金属元素について合成されている．薄膜を作製する出発原料としては，**表 1－2** に構造式を示すようなカプリル酸塩や２－エチルヘキサン酸塩などのオクチル酸塩およびナフテン酸塩などが一般的に用いられている．これらは粘稠な液状化合物であり，ベンゼンやアルコールなどの溶媒で希釈することにより適度な粘性を有した塗布液を調製できる．金属石鹸を用いてこれまでに，SnO_2薄膜[29]，ZnO薄膜[30]，V_2O_5薄膜[31]，PbO薄膜[32]，さらに$BaTiO_3$薄膜[33]，PZT薄膜[34]，$Ba_2YCu_3O_{7-x}$薄膜[35] などの複合酸化物薄膜が作製されている．

金属石鹸には，つぎのような特徴がある．

- 空気中の水分によって徐々に加水分解して酸化物と脂肪酸になる性質を有する．しかし，金属アルコキシドのように急激に加水分解しないので空気中で取り扱うことができる．
- 有機溶剤に対する溶解性がよい．
- 多くの場合粘稠な液体であり，増粘剤を添加しなくても溶剤で希釈して適度な粘度を有した塗布液を調製できる．
- 比較的安価な化合物である．

金属石鹸を出発原料に用いた場合，薄膜の成膜性は塗布膜を乾燥している際の金属石鹸の加水分解の程度に大きく影響される．カプリル酸スズを用いてSnO_2薄膜を作製する場合では，塗布膜の乾燥中にカプリル酸スズが加水分解して非晶質SnO膜が生成し塗布膜は固化する．これを焼成すると有機物の熱分解とSnOの酸化およびSnO_2の結晶化が進行

表１－２　カプリル酸塩，２－エチルヘキサン酸塩
およびナフテン酸塩の構造式

カプリル酸塩	
2-エチルヘキサン酸塩	
ナフテン酸塩	

してSnO_2薄膜が生成する[29]．ただし，乾燥時にカプリル酸スズの加水分解が十分に進行していないと，基板に強固に付着したSnO_2薄膜を得ることはできない．一方，ナフテン酸亜鉛を用いてZnO薄膜を作製する場合においても，SnO_2薄膜と同様の過程を経ることが報告されているが[30]，ナフテン酸亜鉛の加水分解が過度に進行すると粉末化して薄膜は生成しない．また，金属が同じであってもカルボキシル基が異なる場合では，金属石鹸の加水分解速度もまた異なる．したがって，金属あるいはカルボキシル基の種類によって金属石鹸の加水分解を適時制御することにより，金属石鹸を用いて薄膜を作製することができると考えられる．

一方，金属アルコキシド($M(RO)_n$)は，**図1-5(a)**[36]に示すように約60種の金属元素について合成が報告されており，これまでに，$LiNbO_3$薄膜[37]，ZrO_2薄膜[38]，PZT薄膜[39]，$MgAl_2O_4$薄膜[40]など多くの薄膜の作製に用いられている．

金属アルコキシドには，つぎのような特徴がある．

・加水分解反応((1-1)式)および脱水反応((1-2)式)や脱アルコール反応((1-3)式)により縮重合し，「金属－酸素－金属(M－O－M)」の結合を持つ非晶質の無機重合体(金属酸化物前駆体)が生成する．これを焼成するとその結晶化が進行し，目的とする酸化物薄膜が得られる．

$$M(RO)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(RO)_{n-x} + xROH \quad (1\text{-}1)$$

$$2M(OH)_x(RO)_{n-x} \rightarrow (RO)_{n-x}MOM(RO)_{n-x} + H_2O \quad (1\text{-}2)$$

$$M(OH)_x(RO)_{n-x} + M(RO)_n \rightarrow (RO)_{n-x}MOM(RO)_n + ROH \quad (1\text{-}3)$$

・二種類以上の金属アルコキシドの反応((1-4)式)により複合アル

コキシド（複合酸化物前駆体）を合成できる．このため，均質な組成の複合酸化物薄膜を作製できることがある．

$$M(OR)_m + M'(OR)_n \rightarrow MM'(OR)_{m+n} \qquad (1\text{-}4)$$

・金属アルコキシドの高純度化が比較的容易なため，高純度薄膜を作製できる．

金属アルコキシドは一般に加水分解しやすく，その加水分解速度は金属やアルコキシル基の種類によって大きく異なる．とくに，二種以上の金属アルコキシドを組み合わせる場合には，特定の金属アルコキシドが選択的に他の金属アルコキシドより速く加水分解する可能性がある．そこで，複合酸化物を作製するために(1-4)式のような金属アルコキシド間の反応を利用して複数の金属を含む複合アルコキシドを調製することがしばしば行われる．その一例としては，$LiNbO_3$薄膜[37]の作製が挙げられる．この場合，リチウムエトキシドとニオブエトキシドをエタノール中に溶解した後７８.５℃で２４時間還流して複合アルコキシド（$LiNb(OC_2H_5)_6$）を調製する．これに複合アルコキシドと当量の水（エタノールで希釈してある）を加えさらに２４時間還流して複合アルコキシドの加水分解および縮重合反応を進行させ，７cPの粘度を有した塗布液を調製する．この塗布液を基板上に塗布し，乾燥後，水蒸気－酸素雰囲気中４００℃以上で焼成すると，$LiNbO_3$薄膜を得ることができる．また，複合アルコキシドを調製する方法以外に，二種類以上の金属アルコキシドが溶解している溶液中に適当な加水分解抑制剤（グリコール類[38]やエタノールアミン類[39,40]）を添加して金属アルコキシドの加水分解速度をコントロールすることも行われる．これは，グリコール類やエタノールアミン類と金属アルコキシドとのアルコール交換反応によるグリコラートの生成あるいはグリコールの水酸基やジエチレングリコールのエーテル酸素のキレート配位効果によると考えられて

いる[38]．このような加水分解抑制剤を用いた例として，ＰＺＴ薄膜[39]の作製が挙げられる．チタンイソプロポキシド，ジルコニウム-n-プロポキシドおよび酢酸鉛をジエタノールアミン（ＤＥＡ）を添加したイソプロパノールに溶解して塗布液を調製する．このＤＥＡの添加により，チタンとジルコニウムのアルコキシドの加水分解が抑制され，全ての原料が塗布液中に均一に溶解する．この塗布液を基板に塗布し乾燥後，６００℃以上で焼成するとＰＺＴ薄膜を得ることができる．また，カドミウムアルコキシドのように金属アルコキシドの合成が困難な場合や銅アルコキシドのように適当な溶媒に溶解しない場合には，酢酸塩，蓚酸塩などの金属有機酸塩やアセチルアセトネートのようなキレート化合物を出発原料に用いなければならない．多くの場合，これらの化合物は加水分解しないので，これらと金属アルコキシドを組み合わせる場合においても，出発溶液に金属アルコキシドの加水分解抑制剤（エタノールアミン類[40]）を添加することが行われる．このように，金属アルコキシドを出発原料に用いた場合には，その加水分解速度をコントロールすることにより種々の機能性薄膜を作製できる．

1.4　本研究の目的

近年，液晶ディスプレーの大型化に伴って大面積基板上へ透明導電性薄膜（ＩＴＯ薄膜やSnO_2薄膜）を作製する技術の確立が求められており，ディップコーティング法に大きな期待が寄せられている．先に述べたように，コロイドゾルを用いたディップコーティング法はステンレス鋼ワイヤーの酸化防止膜[24]や無反射コーティング膜[25]の作製に用いられてきたが，他の機能性薄膜の作製にはほとんど用いられていない．この方法により薄膜を作製するためには，コロイド粒子を長期間にわたって均一に分散した塗布液を調製することが必要条件である．また，この

方法による製膜の報告が少ないこともあって薄膜の生成過程は明らかにされていない．そこで，本研究では，機能性薄膜として透明導電性を有するSnO_2薄膜およびＩＴＯ薄膜に注目し，これらの薄膜をコロイドゾルを用いたディップコーティング法により作製することを第一の目的とし，安定な塗布液の調製条件（コロイド粒子調製時のｐＨ値，解膠剤添加の必要性など）を明確にし，かつこれらの薄膜の生成過程を詳述する．

溶液を用いたディップコーティング法は，金属石鹸，金属アルコキシドなどを出発原料として用い，これまでに酸化防止膜[3)]，強誘電体膜[35,37)]，導電性薄膜[29)]など多くの機能性薄膜の作製に用いられていた．この方法では，全ての出発原料が塗布液中に溶解しており分子レベルでの均一な混合が達成される．このため，均質な組成を有する薄膜を作製できる可能性がある．そこで，まず金属石鹸（２－エチルヘキサン酸インジウムおよび２－エチルヘキサン酸第一スズ）を用いて透明かつ導電性を有するＩＴＯ薄膜を作製し，その微細構造や電気的性質などをコロイドゾルから作製したＩＴＯ薄膜と比較検討する．ＩＴＯ薄膜やSnO_2薄膜と同様に透明導電性を有する物質にはCd_2SnO_4がある．また，近年，$LiNbO_3$薄膜[44)]，ＰＺＴ薄膜[45)]などの強誘電体薄膜が表面弾性波素子，赤外線センサーなどへの応用と関連して研究されており，これらの酸化物と同様に焦電性や圧電性に優れた強誘電体として$LiTaO_3$がある．この薄膜は赤外線センサーや光導波路への応用が期待されている．Cd_2SnO_4薄膜および$LiTaO_3$薄膜はこれまでにスパッタリング法[41,42)]やスプレー法[43)]で作製されているが，均質な薄膜を得ることが困難である．そこで，均質な組成を持つ薄膜を作製できる可能性があるディップコーティング法により複合酸化物薄膜を作製することを目的とし，スズアルコキシドと酢酸カドミウムからCd_2SnO_4薄膜，金属アルコキシドから$LiTaO_3$薄膜をそれぞれ作製することを試みる．

1.5 本研究の構成と概要

本研究は，7章から構成されている．

第1章「序論」では，代表的な薄膜作製方法である真空蒸着法，スパッタリング法，CVD法，スプレー法およびディップコーティング法について概説し，ディップコーティング法の有する特徴および利点を明確にする．さらに，ディップコーティング法をコロイドゾルを用いた方法と溶液を用いた方法に分類してそれぞれの特徴や利点を詳述し，本研究の目的を示す．

第2章「コロイドゾルを用いたSnO_2薄膜の作製」では，塩化スズから調製したコロイド粒子を均一に分散した塗布液の調製条件を明らかにし，透明導電性を有するSnO_2薄膜を作製する．また，調製したコロイド粒子の性質，SnO_2薄膜の生成過程および得られたSnO_2薄膜の性質を詳述する．

第3章「コロイドゾルを用いたITO薄膜の作製」では，インジウムの硝酸塩と硫酸塩から調製した粒径や形状などの大きく異なるコロイド粒子を均一に分散するための条件（解膠剤の添加など）を明らかにし，透明導電性を有するITO薄膜を作製する．また，コロイド粒子の性質および得られたITO薄膜の性質を詳述する．さらに，ITO薄膜を作製するためにはコロイド粒子の解膠剤である塩化インジウムの添加が不可欠であったので，その役割を含めたITO薄膜の生成過程を明確にする．

第4章「金属石鹸を用いたITO薄膜の作製」では，透明導電性を有するITO薄膜を金属石鹸（2－エチルヘキサン酸インジウムおよび2－エチルヘキサン酸第一スズ）を用いて作製し，得られた薄膜の電気的・光学的性質をコロイドゾルを用いて作製したITO薄膜と比較検討する．

第５章「金属アルコキシドおよび金属有機酸塩を用いたCd_2SnO_4薄膜の作製」では，溶液を用いたディップコーティング法により均質な組成を持つ複合酸化物薄膜を作製することを目的として，金属アルコキシド（スズエトキシド）と金属有機酸塩（酢酸カドミウム）を用いて透明導電性を有するCd_2SnO_4薄膜を作製し，得られた薄膜の電気的性質および光学的性質を明らかにする．

第６節「金属アルコキシドを用いた$LiTaO_3$薄膜の作製」においても，溶液を用いた方法により均質な組成を持つ複合酸化物薄膜を作製することを目的とする．金属アルコキシド（リチウムエトキシドおよびタンタルエトキシド）を用いて強誘電性を有する$LiTaO_3$薄膜を作製し，得られた薄膜の電気的性質および光学的性質を明らかにする．

第７章「結論」では，第６章までに得られた知見を総括する．まず，スズやインジウムの無機塩にアンモニア水を添加して調製したコロイド粒子を用いることにより，透明かつ優れた導電性を有するSnO_2薄膜やＩＴＯ薄膜を作製できること，またこれらの薄膜の生成過程およびその電気的・光学的性質を要約する．また，溶液を用いたディップコーティング法により，「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって種々の酸化物薄膜，とくにCd_2SnO_4や$LiTaO_3$の複合酸化物単一相薄膜を容易に作製できること，またこれらの薄膜の電気的・光学的性質を要約する．

1.6 参考文献

1) 野上正行・守屋喜郎，窯協，**85**，59(1977).

2) 野上正行・守屋喜郎，窯協，**85**，448(1977).

3) M.Atik and M.A.Aegerter, *J. Non-cryst. Solids*, **147** & **148**, 813(1992).

4) P.F.Bunshah, A.H.Shabaik, R.Nimmagadda and J. Cory, *Thin Solid Films*, **45**, 453(1977).

5) P.Hinz and H.Dislich, *J. Non-cryst. Solids*, **82**, 411(1986).

6) B.E.Yoldas, *Sol-gel Optics*, **1328**, 296(1990).

7) N.Arfsten, J.R.Kaufmann and H.Dislich, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Wiley-interscience Pub., (1984)p.189.

8) 勝部能之・勝部倭子，応用物理，**49**，2(1980).

9) 和佐清孝・早川 茂，応用物理，**50**，580(1981).

10) K.Kusao, K.Wasa and S.Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 437(1968).

11) 白鳥昌之・酒田敬喜・平木英朗，東芝レビュー，**39**，670(1984).

12) 仁田昌二，固体物理，**15**，435(1980).

13) G.Carturan, G.Facchin, G.Navazio, V.Gottardi and G.Cocco, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Wiley-interscience Pub., (1984)p.197.

14) 早川 茂・和佐清孝，"薄膜化技術"，共立出版，(1983)p.117.

15) 早川 茂・和佐清孝，"薄膜化技術"，共立出版，(1983)p.20.

16) D.R.Biswas, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2217(1986).

17) J.Melsheimer and D.Z.Ziegler, *Thin Solid Films*, **129**, 35(1985).

18) J.C.Manifacier and J.P.Fillard, *Thin Solid Films*, **77**, 67(1981).

19) A.Derraa and M.Sayer, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1401(1990).
20) H.J.Hovel, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 983(1978).
21) 高橋康隆 他, “ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術”, 技術情報協会, (1994)p.107.
22) 作花済夫, “ゾルーゲル法の化学”, アグネ承風社, (1988)p.97.
23) W.G.effcken and E.Berger, Deutsches Reichspatent 736411, May 6, 1939, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.
24) R.L.Nelson, J.D.F.Ramsay, J.L.Woohead, J.A.Cairns and J.A.A.Crossley, *Thin Solid Films*, **81**, 329(1981).
25) H.Floch, J.J.Priotton and I.M.Thomas, *Thin Solid Films*, **175**, 173(1989).
26) H.Schmidt, G.Rinn, R.Nass and D.Sporn, “Better Ceramics Through Chemistry”, C.J.Brinker, D.E.Clark and D.R.Ulrich (Eds), Materials Research Society, Pittsburgh, (1988)p.743.
27) 油脂化学製品編集委員会編, “油脂化学製品便覧”, 日刊工業新聞社, (1963)p.621.
28) 日本油脂化学協会編, “油脂化学便覧”, 丸善, (1971)p.524.
29) 松下 徹・関谷 忠, 日化誌, **1972**, 880(1972).
30) 福島 純・小平紘平・綱島 群・松下 徹, 窯協誌, **83**, 535(1975).
31) 関谷 忠・松下 徹, 窯協誌, **85**, 481(1977).
32) 福島 純・小平紘平・綱島 群・松下 徹, 窯協誌, **83**, 204(1975).
33) J.Fukushima, K.Kodaira and T.Matsushita, *Ceram. Bull.*, **55**, 1064(1976).
34) J.Fukushima, K.Kodaira and T.Matsushita, *J. Mater. Sci.*, **19**, 595(1984).

35) 熊谷俊弥・近藤和吉・横田 洋・南上英博・水田 進,
セラミックス論文誌, **97**, 454(1989).
36) 一ノ瀬昇・尾崎義治・賀集誠一郎, "超微粒子技術入門",
オーム社, (1988)p.127.
37) S.Hirano and K.Kato, *J. Non-cryst. Solids*, **100**, 538(1988).
38) 高橋康隆・丹羽勝弘・小林啓佑・松木理悌,
窯協誌, **95**, 942(1987).
39) Y.Takahashi, Y.Matsuoka, K.Yamaguchi, M.Matsuki and
K.Kobayashi, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3960(1990).
40) Y.Takahashi and K.Yamaguchi, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1950(1990).
41) G.Haacke, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 622(1976).
42) G.Haacke, W.E.Mealmaker and L.A. Siegel,
Thin Solid Films, **56**, 67(1978).
43) G.Haacke, H.Ando and W.E.Mealmaker,
J. Electrochem. Soc., **124**, 1923(1977).
44) K.Nashimoto and M.J.Cima, *Mater. Lett.*, **10**, 348(1991).
45) K.Nashimoto and S.Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*,
33, 5147(1994).

第２章　コロイドゾルを用いたSnO_2薄膜の作製

2.1　はじめに

酸化スズ（SnO_2）薄膜は化学的に安定でありかつ機械的にきわめて丈夫な薄膜である．また，少量の酸化アンチモンを固溶させると，その導電性は著しく向上する．これらの優れた性質を利用して，SnO_2薄膜は液晶やＥＬなどの表示素子用透明電極，防風ガラスの曇り止め，ガラス器具表面に傷を付きにくくするための保護膜などへ応用されている．さらに，熱線反射膜としても用いられている．

SnO_2薄膜は，一般にスプレー法[1-3]やＣＶＤ[4,5]法などにより作製されている．これらの方法では，SnO_2が化学的に安定であるため，薄膜を作製した後にエッチングして希望するパターンを作製するのが非常に困難である．一方，ディップコーティング法は任意のパターンを有する薄膜を容易に作製できるため，この方法によるSnO_2薄膜の作製が試みられてきた．出発原料としては塩化スズ[6]や金属石鹸[7]が一般に用いられており，コロイドゾルを用いてSnO_2薄膜を作製した報告は見あたらない．

スズの無機塩水溶液にアルカリ性溶液（アンモニア水や水酸化アルカリ水溶液など）を添加して調製したコロイド粒子が水に容易に分散してゾルになりやがてガラスの破片のような外観を呈したゲルになることは，古くから見い出されていた．本章では，このコロイドゾルがゲル化することに着目し，塩化第二スズ水溶液にアンモニア水を添加して調製した

コロイド粒子を蒸留水中に均一に分散した塗布液の調製条件をまず明らかにする．また，このコロイド粒子の粒径，比表面積などの物理的性質や生成相を検討する．さらに，ディップコーティング法により透明導電性SnO_2薄膜を作製し，SnO_2薄膜の生成過程および得られたSnO_2薄膜の電気的・光学的性質を詳述する．

2.2　実験方法

2.2.1　コロイド粒子および塗布液の調製

塩化第二スズ（$SnCl_4 \cdot 5H_2O$；キシダ化学製）の0.1M水溶液に五塩化アンチモン（$SbCl_5$；キシダ化学製）を塩化第二スズに対して0～16mol%になるように添加した後，2Mアンモニア水を2 $mlmin^{-1}$の滴下速度で所定のpH値（6，7，8，9）になるまで徐々に加えてコロイド粒子を調製した．これを洗浄後の上澄み液に塩化物イオンが検出されなくなるまで(塩化物イオンの検出は硝酸銀を用いて行った)デカンテーションにより蒸留水で洗浄した．その後，遠心分離（久保田製作所製，KC-70D：6500rpm－20分間）して捕集したコロイド粒子を蒸留水中に超音波分散して透明なゾルを調製した．なお，コロイド粒子を調製した後の上澄み液の原子吸光分析を行ない，出発溶液（塩化第二スズ－五塩化アンチモン水溶液）中のスズとアンチモンがコロイド粒子として全て析出したことを確認した．ゾルに成膜助剤としてポリビニルアルコール（PVA；関東化学製，平均重合度：約2000）を添加して塗布液とした．塗布液中のコロイド粒子の濃度は，SnO_2に換算して5～15wt%である．

2.2.2　SnO_2薄膜およびバルク体試料の作製

基板には，石英ガラス（大興製作所製）およびソーダ石灰ガラス（市販の顕微鏡用スライドガラス）を用いた．ソーダ石灰ガラスを用いる場合，焼成中にガラスに含まれるNa^+イオンのようなアルカリイオンが薄膜中に拡散してアクセプター準位を形成し，ドナーが補償されて得られた薄膜の導電性を低下させることがある[8]．そのため，ソーダ石灰ガラス表面にあらかじめSiO_2薄膜をコートして使用した．なお，SiO_2薄膜は，アトロンＮＳｉ－５００（日本曹達製）をソーダ石灰ガラスに塗布後５５０℃で２０分間焼成して作製した．SiO_2薄膜の膜厚は約５０nmである．

図２－１に，SnO_2薄膜およびバルク体試料の作製手順を示す．ガラス基板を塗布液中に浸漬した後，2.5～２７$cmmin^{-1}$の速度で引き上げ，室温および１１０℃でそれぞれ３０分間乾燥してゲル膜とした．これを３００°～９００℃の温度に保持した電気炉中に直接挿入し，３０分間焼成してSnO_2薄膜を作製した．厚い膜厚を有するSnO_2薄膜を作製する場合には，「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作を繰り返し行った．

バルク体試料は，ＰＶＡを添加していないゾルを撥水コート(スーパーレインＸ（Unelko 製）を塗布）したシャーレに流し込み，室温で乾燥・ゲル化させて作製した．この試料については，３００°～８００℃（昇温速度：2.5$℃min^{-1}$）で３０分間熱処理し，ＢＥＴ法により比表面積，アルキメデス法により嵩密度を測定した．

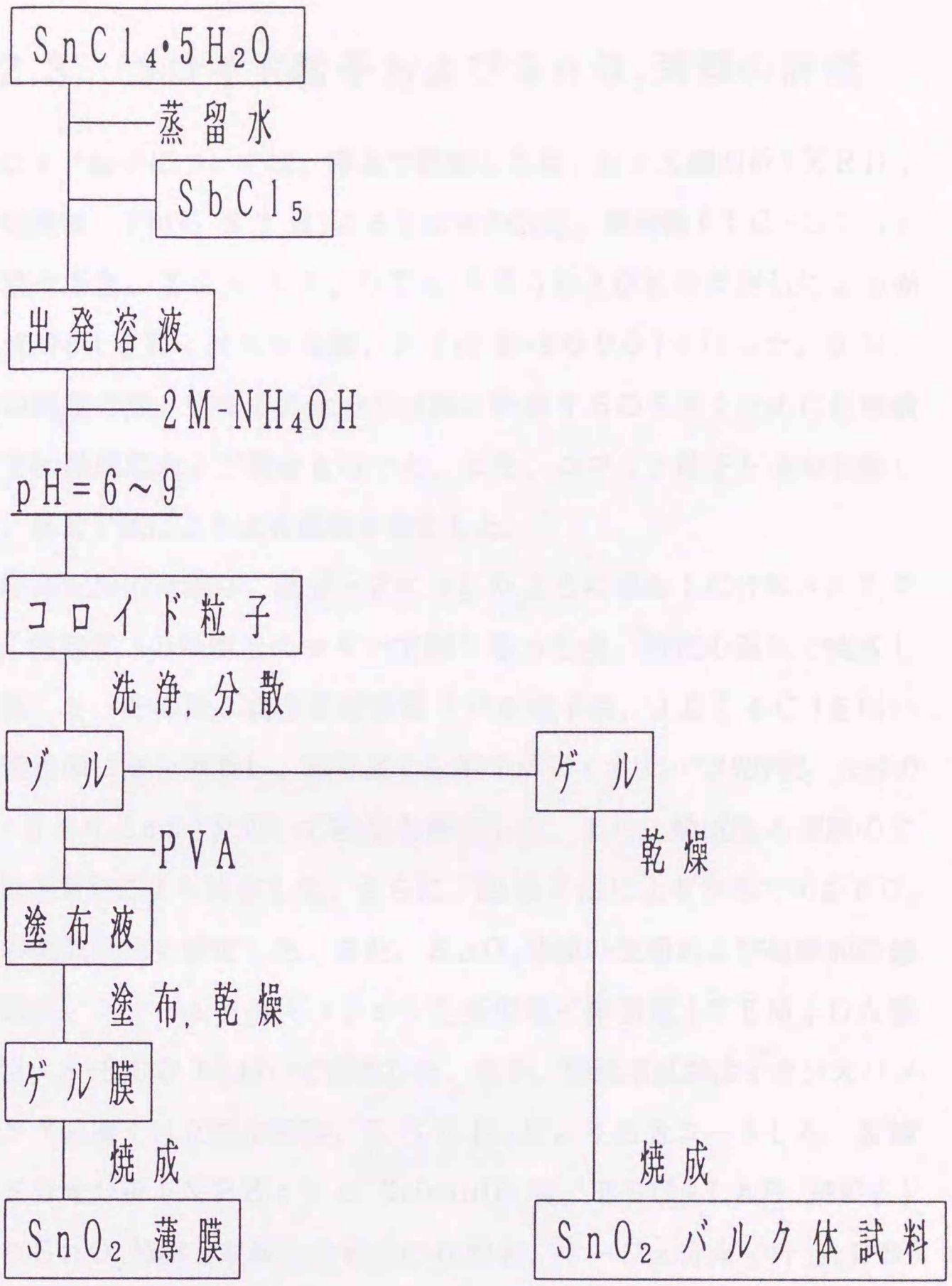


図２－１　SnO_2薄膜およびバルク体試料の作製手順

2.2.3　コロイド粒子およびSnO_2薄膜の評価

コロイド粒子については，室温で乾燥した後，粉末X線回折（ＸＲＤ；理学電機製，ＰＭＧ-Ｓ２）による生成相の同定，熱分析（ＴＧ-ＤＴＡ；島津製作所製，ＴＧＡ-５０，ＤＴＡ-５０）および拡散反射法による赤外分光分析（ＩＲ；日本分光製，ＦＴ/ＩＲ-８０００）を行った．なお，ＩＲの測定の際，空気中の水分が試料に吸着するのを防ぐために乾燥酸素中で加熱処理および測定を行った．また，コロイド粒子を凍結乾燥した後，ＢＥＴ法により比表面積を測定した．

膜厚測定用の薄膜は，**図２－２**に示したように基板上に作製されたゲル膜（斜線部）の両端をカッターで削り取った後，所定の温度で焼成して作製した．その後，真空蒸着装置（日本電子製，ＪＥＥ４Ｃ）を用いて薄膜表面に銀を蒸着し，繰り返し反射干渉計（オリンパス光学製，光源の波長：５４６.1nm）を用いて膜厚を測定した．また，焼成後の薄膜の生成相はXRDにより同定した．さらに，四端子法により室温でのSnO_2薄膜の電気抵抗を測定した．また，SnO_2薄膜の表面および破断面の微細構造は，フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ；日立製作所製，Ｓ-８００）を用いて観察した．なお，観察用試料はイオンスパッタリング装置（日立製作所製，Ｅ-１０２）により白金コートした．Ｘ線光電子分光分析（ＸＰＳ；V. G. Scientific 製，ＥＳＣＡＬＡＢ　ＭＫ２）によりSnO_2薄膜と基板との界面の状態を，オージェ分光分析（ＡＥＳ）によりSnO_2薄膜中の塩素および炭素を分析した．さらに，分光光度計（日立製作所製，３００）を用い，２００～２０００nmの波長領域におけるSnO_2薄膜の光透過率を測定した．なお，光透過率測定用の試料は石英ガラス基板上に作製した．

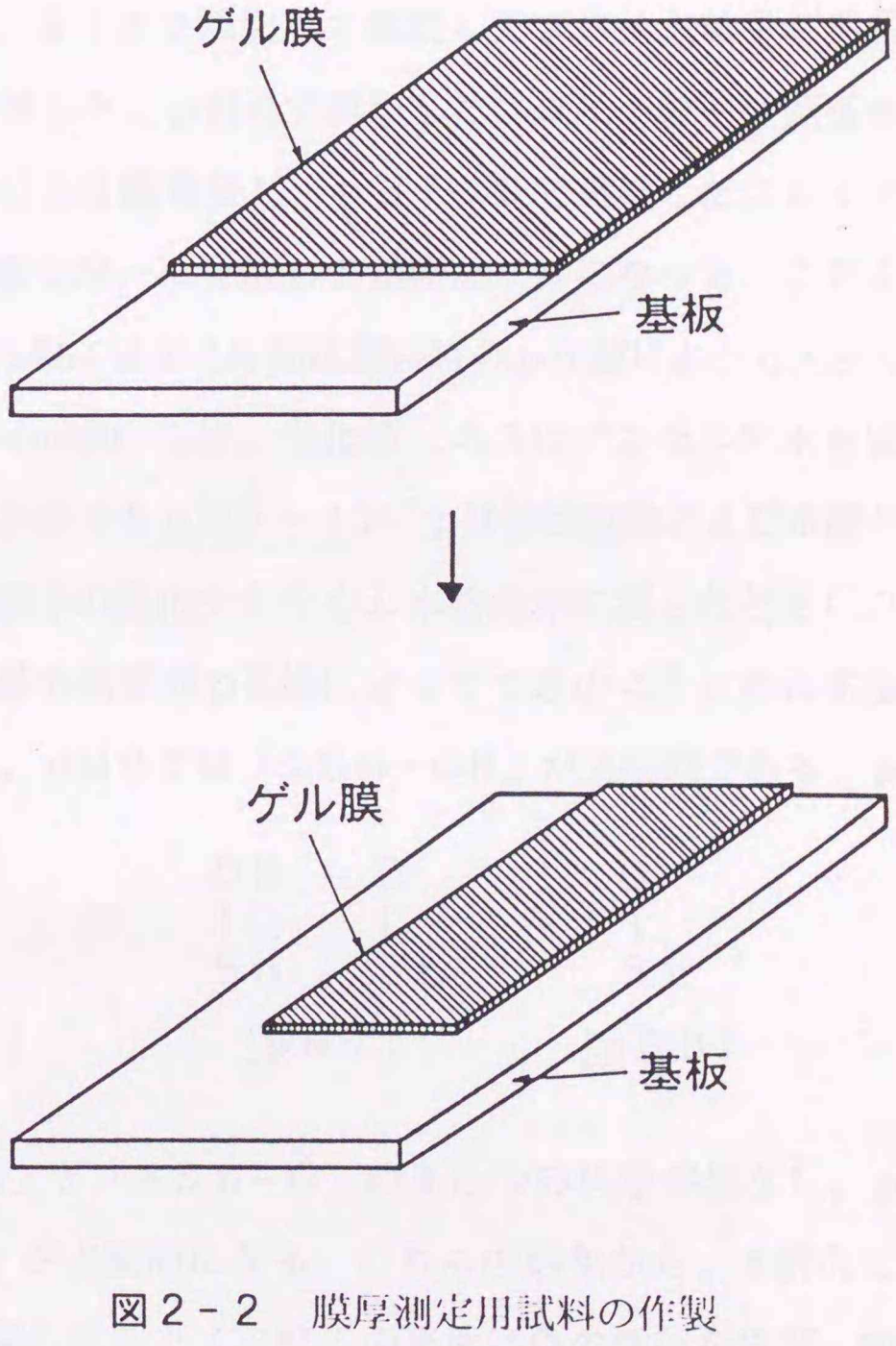
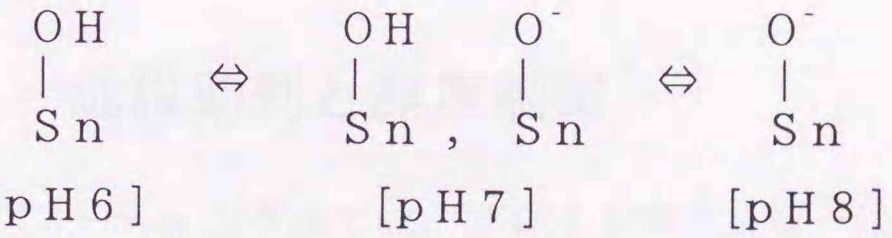


図２－２　膜厚測定用試料の作製

2.3　結果と考察

2.3.1　コロイド粒子の性質

コロイドゾルを用いたディップコーティング法により薄膜を作製するためには，第一にコロイド粒子が長期間均一に分散したゾルを調製することが不可欠である．そこで，まず出発溶液にアンモニア水を所定のｐＨ値（６，７，８，９）まで添加して調製したコロイド粒子の蒸留水に対する分散性を検討した．ｐＨ６で調製したコロイド粒子は蒸留水中に均一に分散するのに３日間程要し，ｐＨ７～９で調製したコロイド粒子は３～１２時間程度で均一に分散して透明なゾルになった．このように，コロイド粒子の分散に要する時間は調製時のｐＨ値によって大きく異なった．Jaffrezic-Renault らは，塩化第二スズにアンモニア水を添加して調製したコロイド粒子をｐＨ０～１２（ｐＨ値は塩酸および水酸化ナトリウムを用いて調節）の塩化ナトリウム水溶液中に浸したときにコロイド粒子表面の水酸基の状態がｐＨ値によってつぎのように変化することを報告している[9)]．ｐＨ６では「≡Ｓｎ－ＯＨ」が支配的である．ｐＨ７で



は「≡Ｓｎ－ＯＨ」と「≡Ｓｎ－Ｏ⁻」のふたつの状態が混在し，ｐＨ８では「≡Ｓｎ－Ｏ⁻」が支配的になる．これらの結果から，本研究においてｐＨ７以上で調製したコロイド粒子の表面は負の電荷を帯び，粒子間で反発が生じて粒子同士が強く凝集していなかったため比較的短時間で分散してゾルになったと推察される．

しかし，ｐＨ８およびｐＨ９で調製したコロイド粒子は洗浄中に解膠

し，遠心分離（６５００rpm － ２０分間）による捕集が困難であった．したがって，コロイド粒子の収率と分散性を考慮すると，ｐＨ７でコロイド粒子を調製するのが適当であると考えられる．

塩化第二スズ水溶液に水酸化アルカリの水溶液やアンモニア水などを添加して得られたコロイド粒子はα－スズ酸（オルトスズ酸）として知られており[10]，$SnO_2 \cdot nH_2O$の化学式で一般に表される．水分量が一定ではなく，水が化学的に結合しているのか，あるいは単に水和した酸化スズ(Ⅳ)なのかは明らかにされてはいないが，α－スズ酸のＸ線回折図形が酸化第二スズのそれと一致することは報告されている[10]．本研究においてｐＨ７で調製したコロイド粒子の粉末Ｘ線回折を行った結果，**図２－３**(a)に示すように非常にブロードではあるが，その回折ピークは市販のSnO_2（キシダ化学製）の回折ピーク（**図２－３**(b)）の位置と一致した．これより，本研究で調製したコロイド粒子はα－スズ酸であろうと思われる．ＢＥＴ法により求めたコロイド粒子の比表面積は約１４０m^2g^{-1}と大きく，粒子の形状を球と仮定してSnO_2の密度（6.92gcm^{-3}）を用いて求めた比表面積径は約６nmであった．

2.3.2　成膜助剤と膜厚制御

ディップコーティング法では，コロイド粒子が均一に分散したゾル中に基板を浸漬し，それを一定の速度で引き上げて基板上に塗布液を塗布する．**図２－４**に，塗布液から基板を引き上げる際の塗布膜の形成過程を模式的に示す[11]．塗布液中に浸漬した基板を引き上げると，重力により溶媒の一部が塗布液に戻るとともにコロイド粒子が基板表面に引き寄せられ，粒子間の引力によって凝集およびゲル化が生じる．さらに，溶媒の蒸発により膜が収縮して多孔質の塗布膜になる．これを乾燥すると，さらに膜の収縮およびゲル化が進行してゲル膜が生成する．この膜

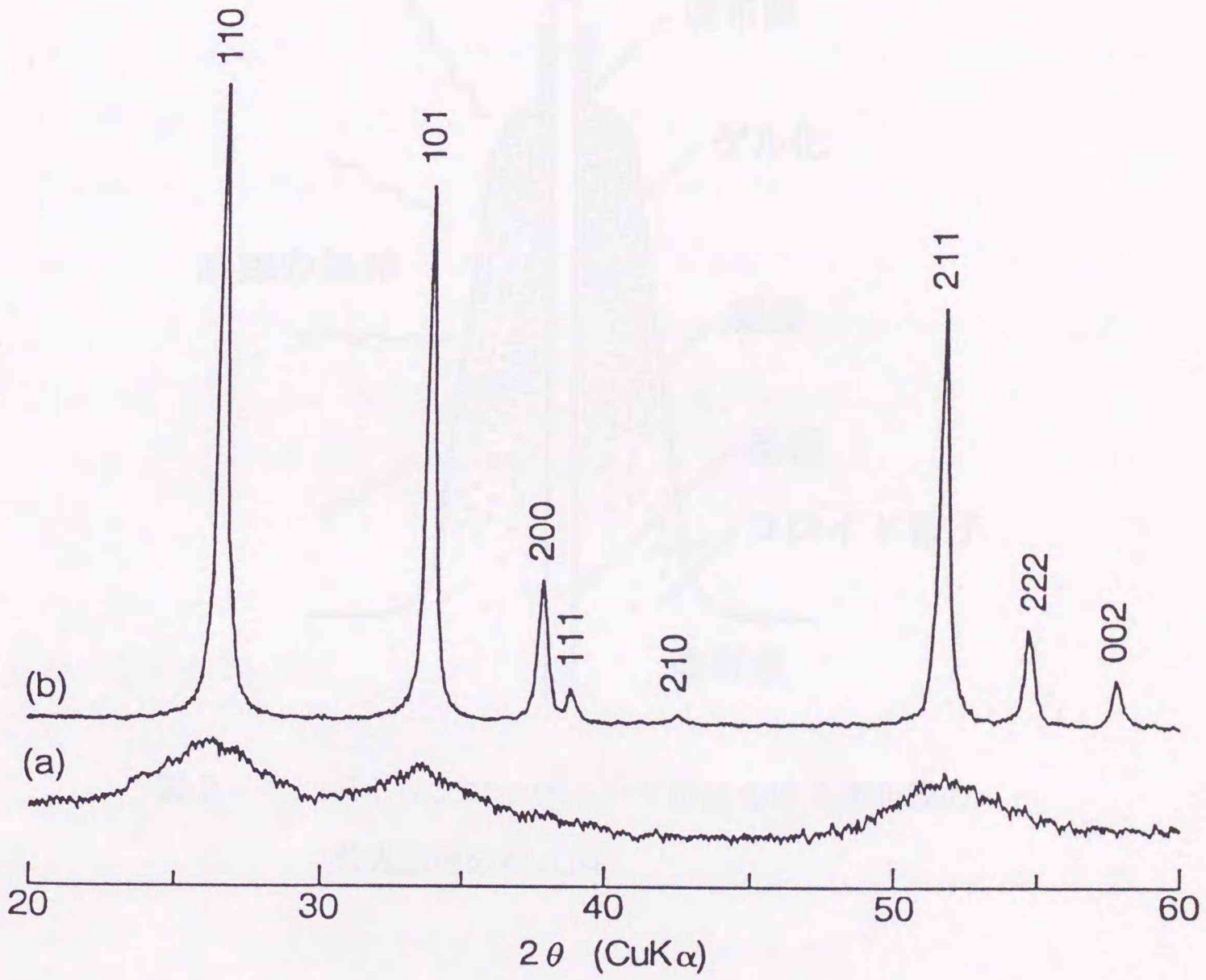


図２－３　コロイド粒子 (a) および酸化スズ (b) の
X線回折図形

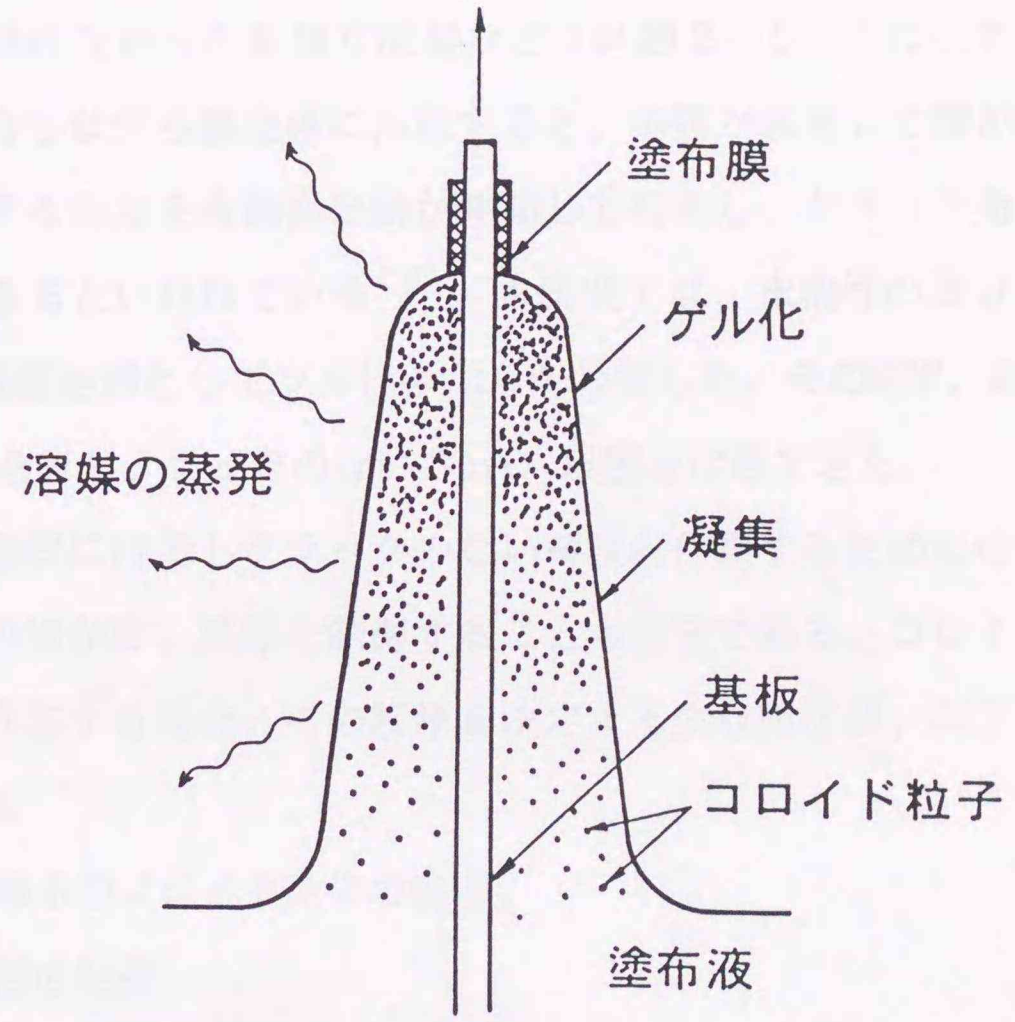


図２－４　ディップコーティング法における塗布膜の形成過程の模式図

の収縮の際に，膜内に引っ張り応力が生じる．ゲル膜の骨格の強度が十分に強いときには膜中に微細な気孔が生成し，その強度が弱いときには膜にクラックが発生したり膜が基板から剥離する．ディップコーティング法では，膜厚が数百nm以下のゲル膜にはクラックが一般に発生しにくいと報告されている[12]．また，塗布膜中に有機物（成膜助剤や乾燥により取り除けなかった有機官能基など）が**図2－5**[13]に示すように弱く交差結合しながら膜全体に存在すると，溶媒が蒸発して膜が収縮する際に発生する応力を有機物の鎖が伸縮して緩和し，クラック発生を防ぐことができるといわれている[13]．本研究では，水溶性の高分子であるＰＶＡを成膜助剤としてゾルに0.3wt%添加した．その結果，最大２４０nmの膜厚を有しクラックのないSnO_2薄膜を作製できた．

基板に強固に付着しクラックのない薄膜を作製するためには，成膜助剤の添加のほかに，膜厚を制御することも重要である．コロイドゾルから薄膜を作製する場合，その膜厚を決定する主な因子は，以下のようなものである[14]．

・塗布液中のコロイド粒子の濃度，

・塗布液の粘度，

・基板の引き上げ速度

このため，適度なコロイド粒子濃度あるいは粘度を有する塗布液を調製し基板の引き上げ速度を調節すると，薄膜の膜厚は制御できる．本研究では，SnO_2薄膜の膜厚が２４０nmより厚くなるとクラックが生成したり剥離が生じた．このため，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作で得られるSnO_2薄膜の膜厚を２４０nm以下にする必要があった．そこで，SnO_2薄膜の膜厚に対する塗布液中のコロイド粒子の濃度および基板の引き上げ速度の影響について検討した．その結果を**図2－6**に示す．なお，SnO_2薄膜の作製条件は５５０℃－３０分間である．

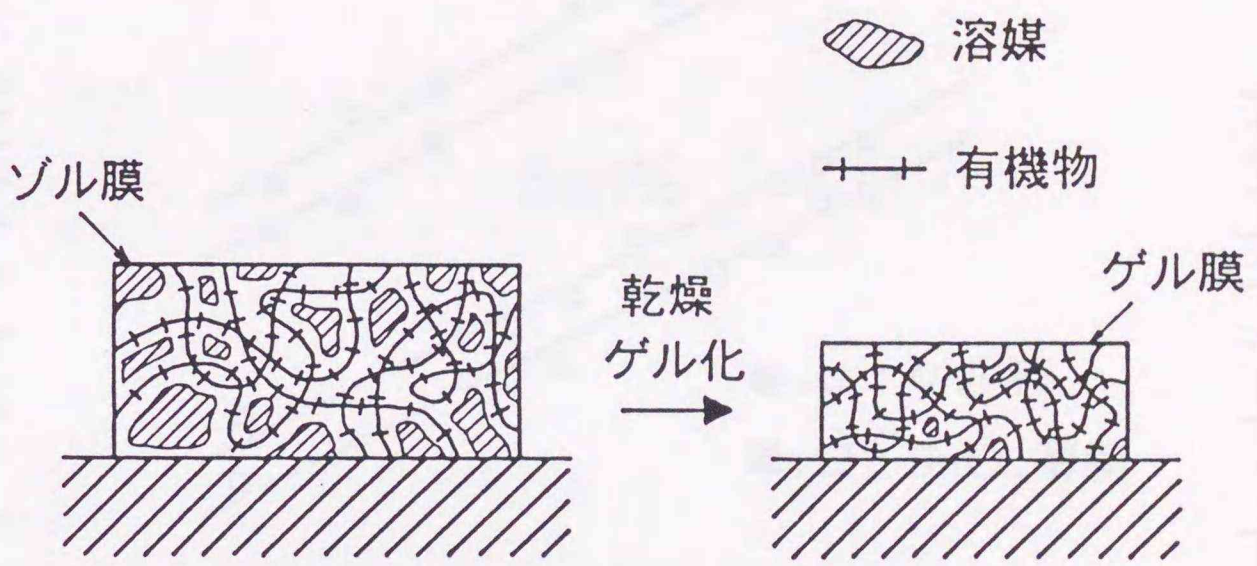


図２－５　有機物添加による塗布膜のクラック抑制の模式図

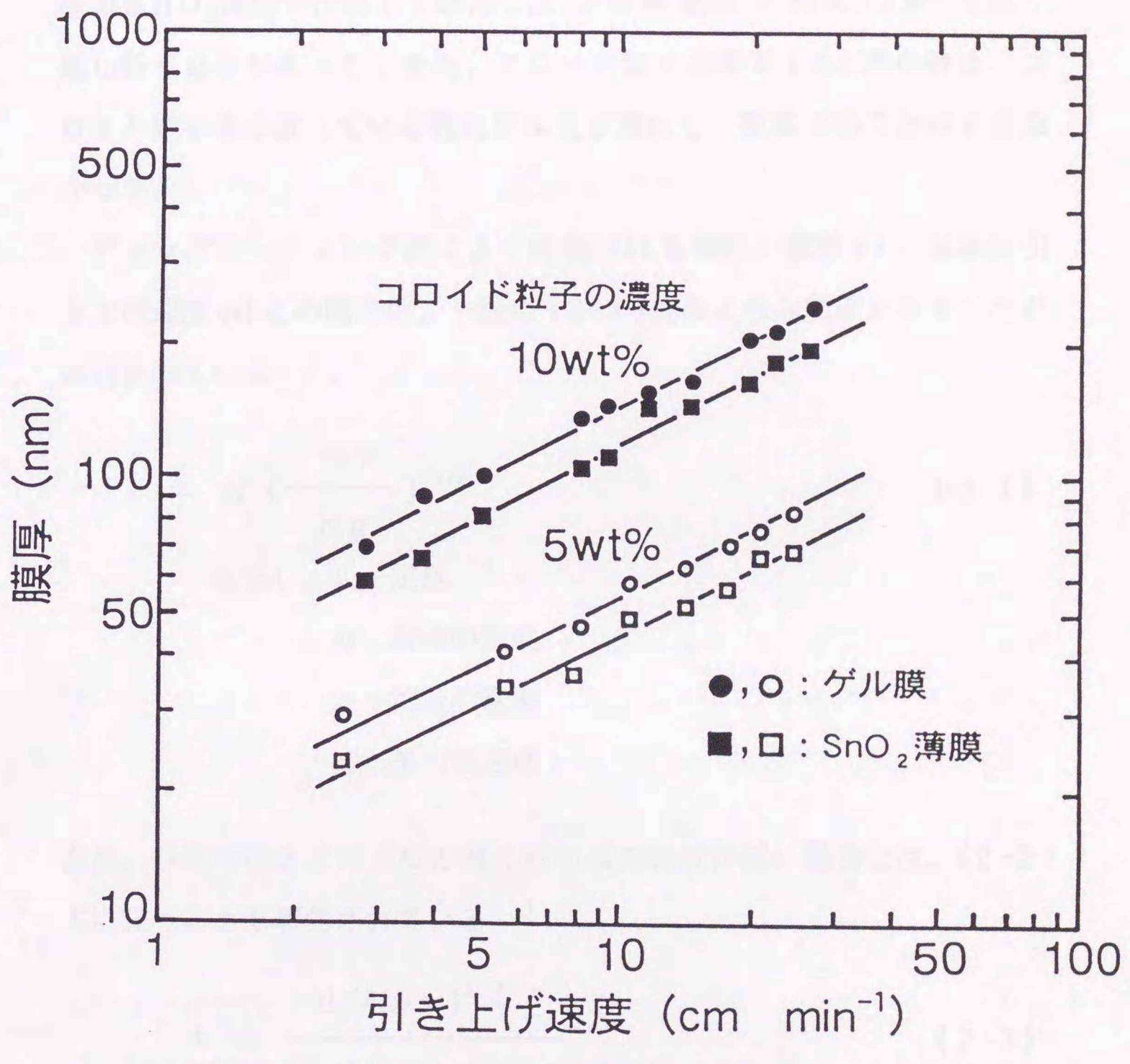


図２－６　基板の引き上げ速度とゲル膜（●，○）および
SnO_2薄膜（■，□）の膜厚の関係

塗布液中のコロイド粒子濃度がSnO_2に換算して10wt%のとき，2.5～27cmmin^{-1}の引き上げ速度を用いて60～200nmの膜厚を持つSnO_2薄膜を作製できた（図中■）．コロイド粒子濃度が5wt%のときでは，同一の引き上げ速度で20～70nmの膜厚が得られ（図中□），より厚い膜厚のSnO_2薄膜を作製する場合には「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作を繰り返し行う必要があった．また，コロイド粒子濃度が15wt%の時は，コロイド粒子を分散している間にゲル化が進行し，製膜することはできなかった．

ディップコーティング法により作製される薄膜の膜厚 (t) と基板の引き上げ速度 (v) との間には，一般に（2-1）式のような関係があることが報告されている[11]．

$$t = K\left(\frac{\eta v}{\rho g}\right)^{1/2} \qquad (2\text{-}1)$$

ただし，K：定数

η：溶液の粘度

ρ：溶液の密度

g：重力加速度

また，基板の引き上げ速度が遅く塗布液の粘度が低い場合には，（2-2）式に従うことも報告されている[11]．

$$t = \frac{0.94(\eta v)^{2/3}}{\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \qquad (2\text{-}2)$$

ただし，γ：気－液界面の表面張力に対する粘性抵抗

異なる粘度を有するシリカゾルを用いて（2-1）式および（2-2）式の関係が確認されており，logt～logvプロットの勾配は0.53～

0.64の値になる[11]．本研究のスズ酸コロイド分散系では，図2-6から明らかなように，コロイド粒子濃度に関係なく2.5～27cmmin^{-1}の引き上げ速度の範囲内では，ゲル膜（図中●，○）およびSnO_2薄膜（図中■，□）の膜厚の対数値と引き上げ速度の対数値との間には直線関係があり，その勾配を最小二乗法により求めた結果いずれも0.53であった．これより，本研究で作製したSnO_2薄膜の膜厚はコロイド粒子の濃度および基板の引き上げ速度を調節することにより容易に制御でき，膜厚(t)と基板の引き上げ速度(v)との間には，

$$t \propto v^{0.53} \qquad (2\text{-}3)$$

の関係が成り立っていることが明らかになった．また，図2-6から550℃で焼成すると膜は厚さ方向に17～19%収縮することも明らかになった．

2.3.3 SnO_2薄膜の生成

ゲル膜を450°～900℃で30分間焼成すると，基板に対して強固に付着した透明な薄膜を作製できた．図2-7に，一例として550°～900℃－30分間で作製したSnO_2薄膜（8mol%Sb）のX線回折図形を示す．500℃以下で焼成した薄膜には明確な回折ピークはなく，550℃での焼成によりSnO_2相の回折ピークが認められた．焼成温度の上昇に伴って薄膜の結晶性は向上した．また，図2-8に，550℃および800℃で作製したSnO_2薄膜（0mol%Sb）の表面および破断面のSEM写真を示す．なお，これらの薄膜は一枚の基板上に作製したゲル膜を四分割しそれぞれの温度で焼成した試料であり，焼成前の膜厚は同じである．550℃で作製したSnO_2薄膜（図2-8 (a) および (b)）は10～20nm程度の粒径のそろった球状粒子からなり，800℃（図2-8 (c) および (d)）では粒径の増大（30～40nm）が認められた．

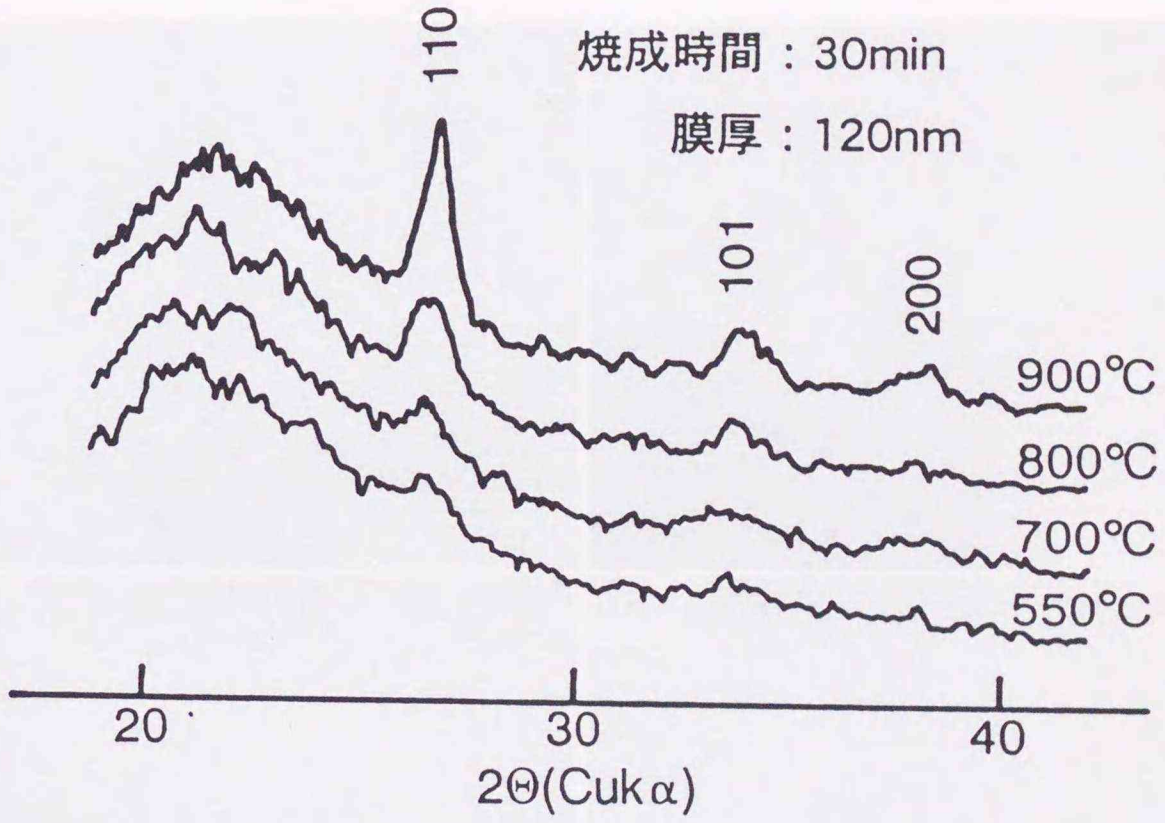


図２－７　SnO_2薄膜（８mol%Sb）のＸ線回折図形

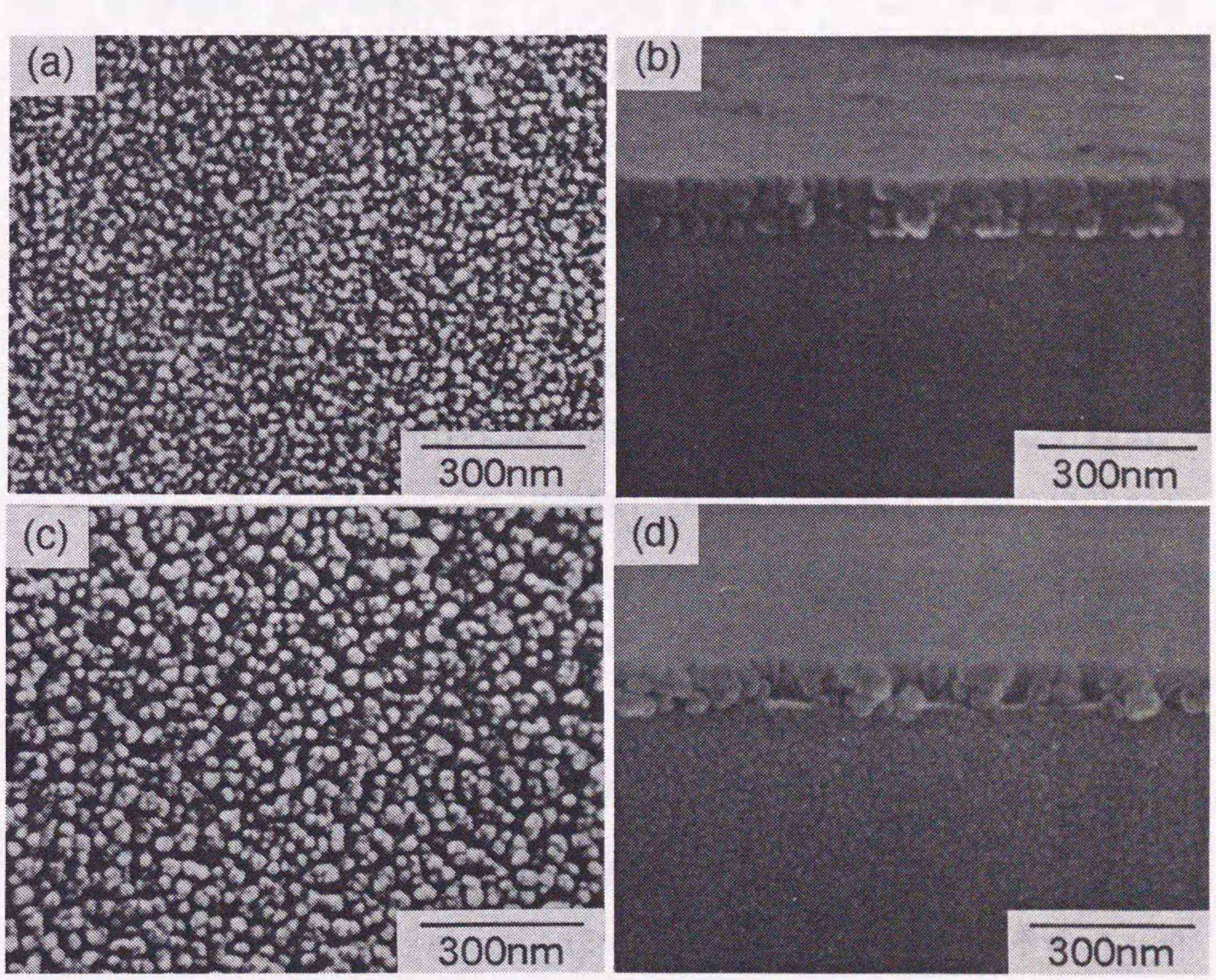


図２－８　SnO_2薄膜の表面および破断面のＳＥＭ写真

(a), (b)：５５０℃－３０分間

(c), (d)：８００℃－３０分間

ＭＯＣＶＤ法（作製温度：５００℃）[15]およびスプレー法（作製温度：５２０℃）[16]によって作製されたSnO_2薄膜はそれぞれ１００～１５０nm，１５０nm程度の粒子からなっており，本研究で作製したSnO_2薄膜はこれらの薄膜より微細な粒子によって形成されていた．薄膜表面のＳＥＭ写真より，８００℃で焼成すると粒子間の空隙が５５０℃より大きくなることが認められた．一方，破断面のＳＥＭ写真から，SnO_2薄膜は数個の粒子が積み重なって形成されていることがわかる．また，８００℃で作製したSnO_2薄膜が５５０℃の薄膜より収縮している．しかし，粒子間の空隙が大きくなっていることを考慮すると，焼成温度の上昇により薄膜の緻密性はそれほど向上していないように思われる．

SnO_2薄膜では高い導電性が求められるが（SnO_2薄膜の電気的性質については２.３.５で詳述する），薄膜と基板との反応[4, 17]や薄膜中の不純物[6, 16]が薄膜の導電性に悪い影響を及ぼす要因として挙げられる．まず，５５０℃および８００℃で作製したSnO_2薄膜（８mol%Sb）を膜の厚さ方向にＡｒガスでエッチングしながらＸＰＳにより基板と薄膜の界面の状態を分析した．**図２－９**にその結果を示す．なお，基板には石英ガラスを用い，Ｓｎ($3d_{5/2}$)とＳｉ(2p)のスペクトルに注目して分析した．５５０℃－３０分間で作製したSnO_2薄膜では（**図２－９**中の実線），Ｓｎ($3d_{5/2}$)のスペクトルの強度は２５００秒から４０００秒にかけて急激に減少した．一方，Ｓｉ(2p)のスペクトルの強度はそのエッチング時間に増加し４０００秒以上でほぼ一定となった．８００℃で作製したSnO_2薄膜（**図２－９**中の破線）においても同様の傾向があり，焼成温度の違いによるＳｎ($3d_{5/2}$)とＳｉ(2p)のＸＰＳディプスプロファイルには顕著な差異が認められなかった．したがって，SnO_2薄膜と基板との界面においてＳｎとＳｉの拡散はなく，SnO_2薄膜は石英ガラス基板と反応していないことが判明した．

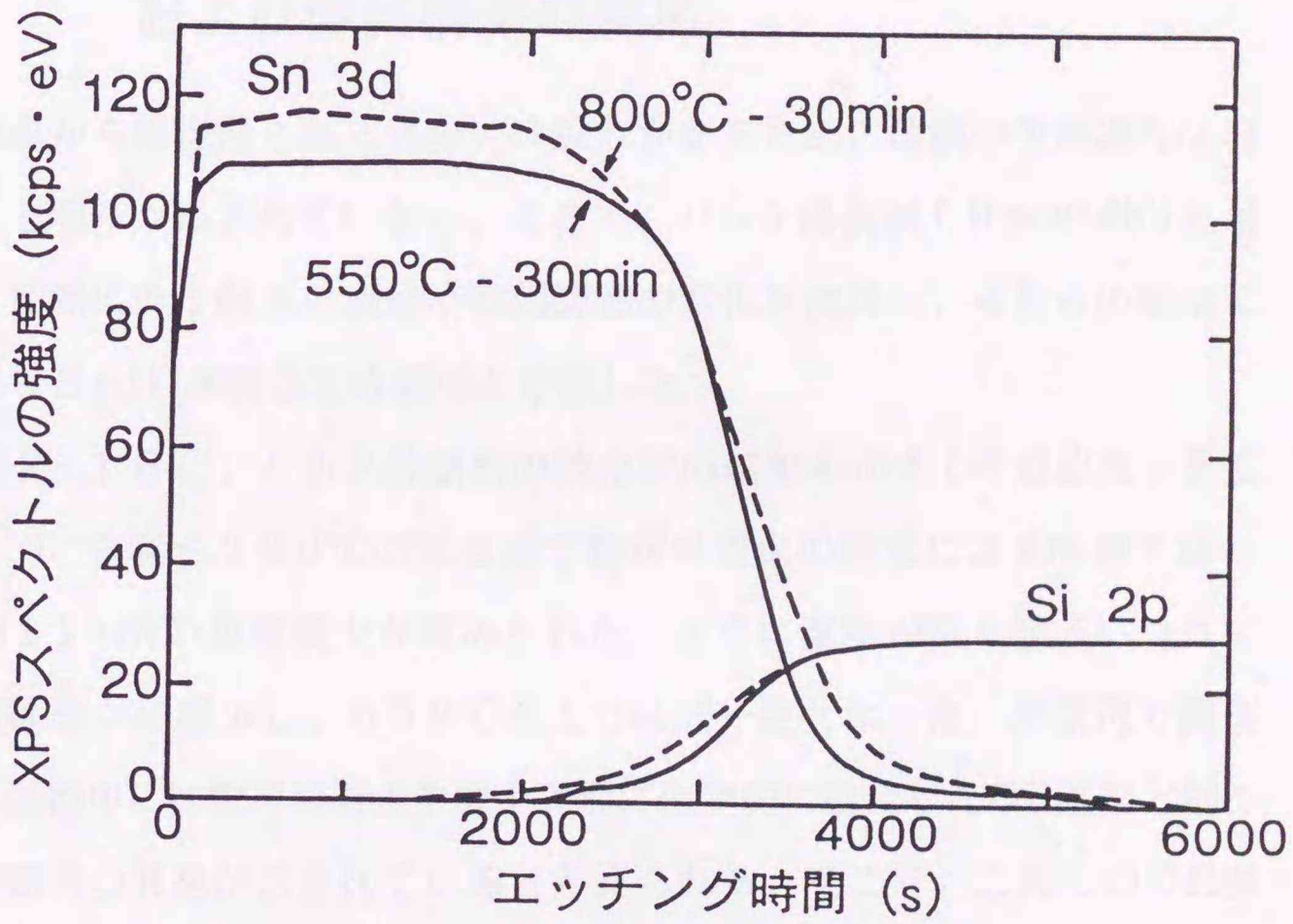


図２－９　SnO_2薄膜のＸＰＳディプスプロファイル

（——）：５５０℃－３０分間

（－－）：８００℃－３０分間

つぎに，出発原料および成膜助剤（ＰＶＡ）からの塩素や炭素が不純物として薄膜中に残留している可能性がある．３５０°～４５０℃で３０分間焼成して作製したSnO_2薄膜（８mol%Sb）をＡｒガスで１０分間エッチングした後，ＡＥＳで分析した．その結果，４００℃以上で作製したSnO_2薄膜には炭素および塩素は全く検出されなかった．

2.3.4 加熱に伴うバルク体の脱水過程および微細構造の変化

薄膜から直接得られる情報には限りがあるため，薄膜の生成過程はほとんど明らかにされていない．そこで，バルク体試料（０mol%Sb）を用いて加熱に伴う脱水の過程や微細構造の変化を検討し，それらの結果に基づきSnO_2薄膜の生成過程を考察した．

図２－１０に，バルク体試料の熱分析の結果を示す（昇温速度：５℃min^{-1}）．室温～２００℃の温度域で物理吸着水の脱水による吸熱を伴った約１１wt%の重量減少が認められた．さらに温度が高くなるにつれて重量は徐々に減少し，５５０℃以上でほぼ一定となった．本研究で調製した試料中には物理吸着水や粒子表面に化学的に結合したOH基など種々の形態のＯＨ基が含まれていると考えられる．そこで，これらのＯＨ基がどのような温度域で脱離するのかをＩＲにより検討した．その結果を**図２－１１**に示す．室温で乾燥しただけのバルク体試料では，３８００～３０００cm^{-1}の領域にＯＨ基の伸縮振動による非常にブロードな吸収帯に加え，１６２０cm^{-1}に物理吸着水の変角振動による吸収ピークが認められた．Hiramatsu ら[18]もスズ酸（塩化第二スズにアンモニア水をｐＨ１，５および１１になるまで添加して調製）のＩＲスペクトルには，いずれも３７００～２５００cm^{-1}にＯＨ基の伸縮振動によるブロードな吸収帯と１６００cm^{-1}に物理吸着水の変角振動による吸収ピークが認めら

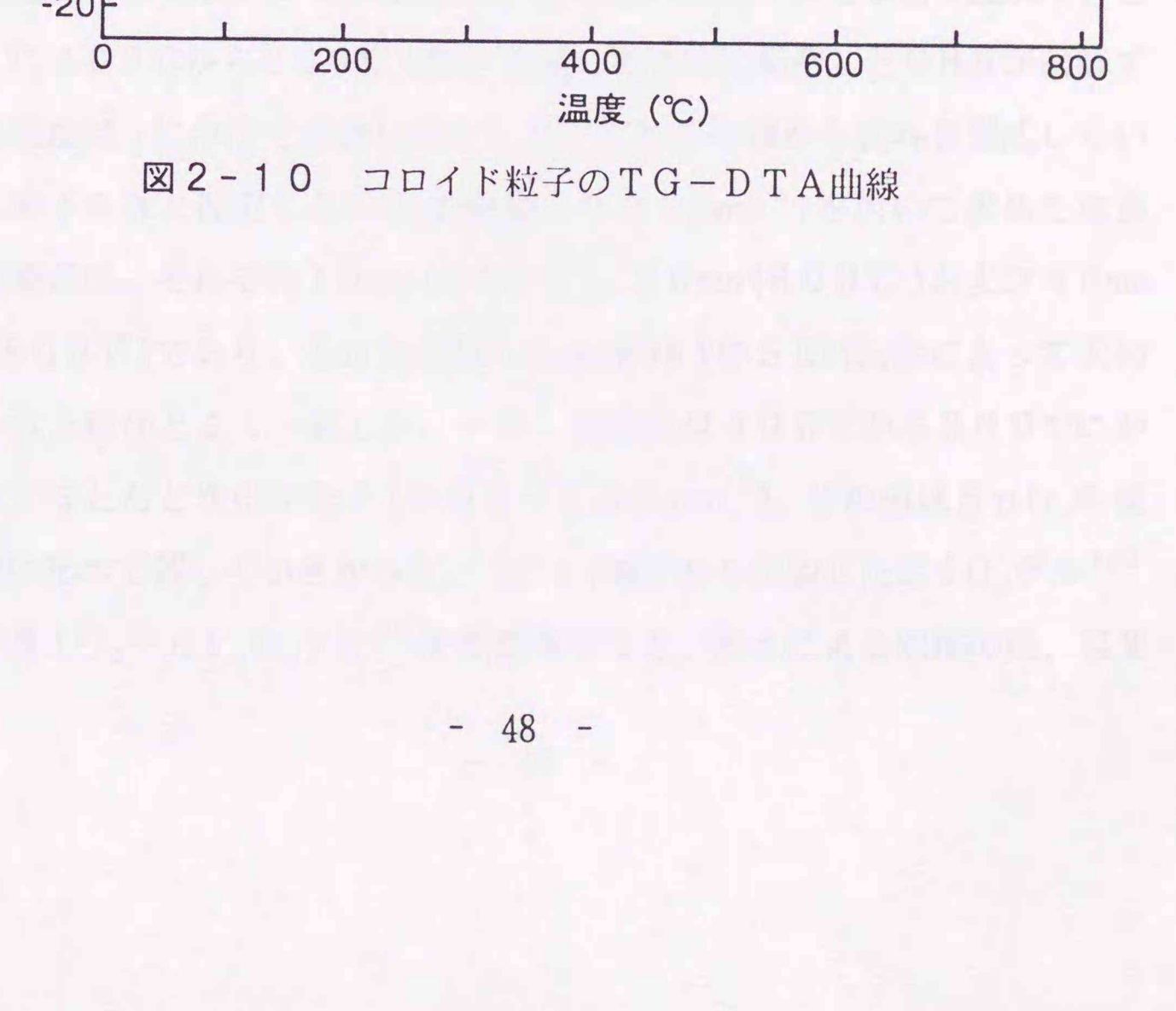


図２－１０　コロイド粒子のＴＧ－ＤＴＡ曲線

れることを報告している．本研究では１６２０cm^{-1}の吸収ピークは３００℃の加熱処理後にほぼ認められなくなった．これに対して，３８００～３０００cm^{-1}の領域の吸収帯は４５０℃の熱処理後でも認められ，５５０℃の熱処理により消失した．これより，ほとんどの物理吸着水がなくなる３００℃で熱処理した試料と４５０℃で熱処理した試料において観察される３８００～３０００cm^{-1}の広範な吸収帯は粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の伸縮振動によると思われる．また，**図２－１０**の２００℃から５５０℃にかけて生じている重量減少はおもにこのＯＨ基の脱離によると考えられる．

図２－１２に，加熱に伴うバルク体試料の収縮挙動を調べた結果を示す（昇温速度：５℃min^{-1}）．その曲線は，室温から２００℃までの急激な収縮，さらに引き続いて４００℃付近までの大きな収縮とその後のゆっくりとした収縮に分けられた．熱分析（**図２－１０**）の結果を考慮すると，バルク体試料は物理吸着水や粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離に伴って大きく収縮した．また，**図２－１３**に，４００°～８００℃で３０分間熱処理したバルク体試料の比表面積および嵩密度を示す（昇温速度：５℃min^{-1}）．比表面積は，熱処理の温度が高くなるに連れて，とくに４００℃から６００℃（粒子表面に化学的に結合したＯＨ基が脱離する温度域）にかけて急激に減少した．これらの値から試料を形成している粒子を球と仮定しSnO_2の密度（６.９２gmin^{-3}）を用いて求めた比表面積径は，それぞれ１０nm（４００℃），３０nm（６００℃）および４０nm（８００℃）であり，SnO_2薄膜（０mol%Sb）のＳＥＭ観察によって求められた粒径とよく一致した．一方，嵩密度は４００℃から８００℃にかけてほとんど変化がなく（3.９８～4.０２gcm^{-3}），その値はSnO_2の密度に比べて著しく小さかった．コロイド粒子から作製したSiO_2ゲル[19]や$SiO_2-Al_2O_3$ゲル[20]を熱処理すると，脱水による収縮の後，温度

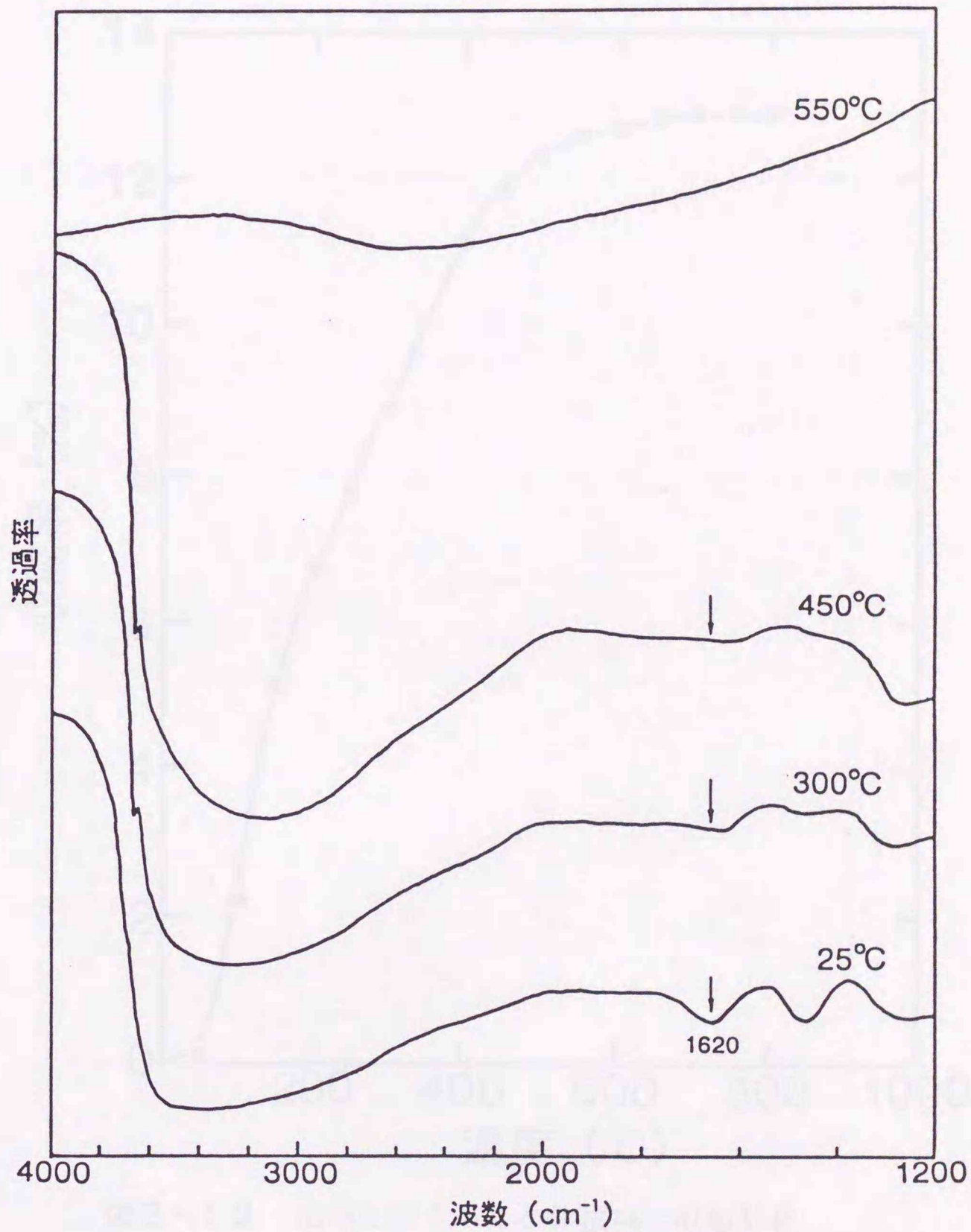


図２－１１　バルク体試料のＩＲスペクトル

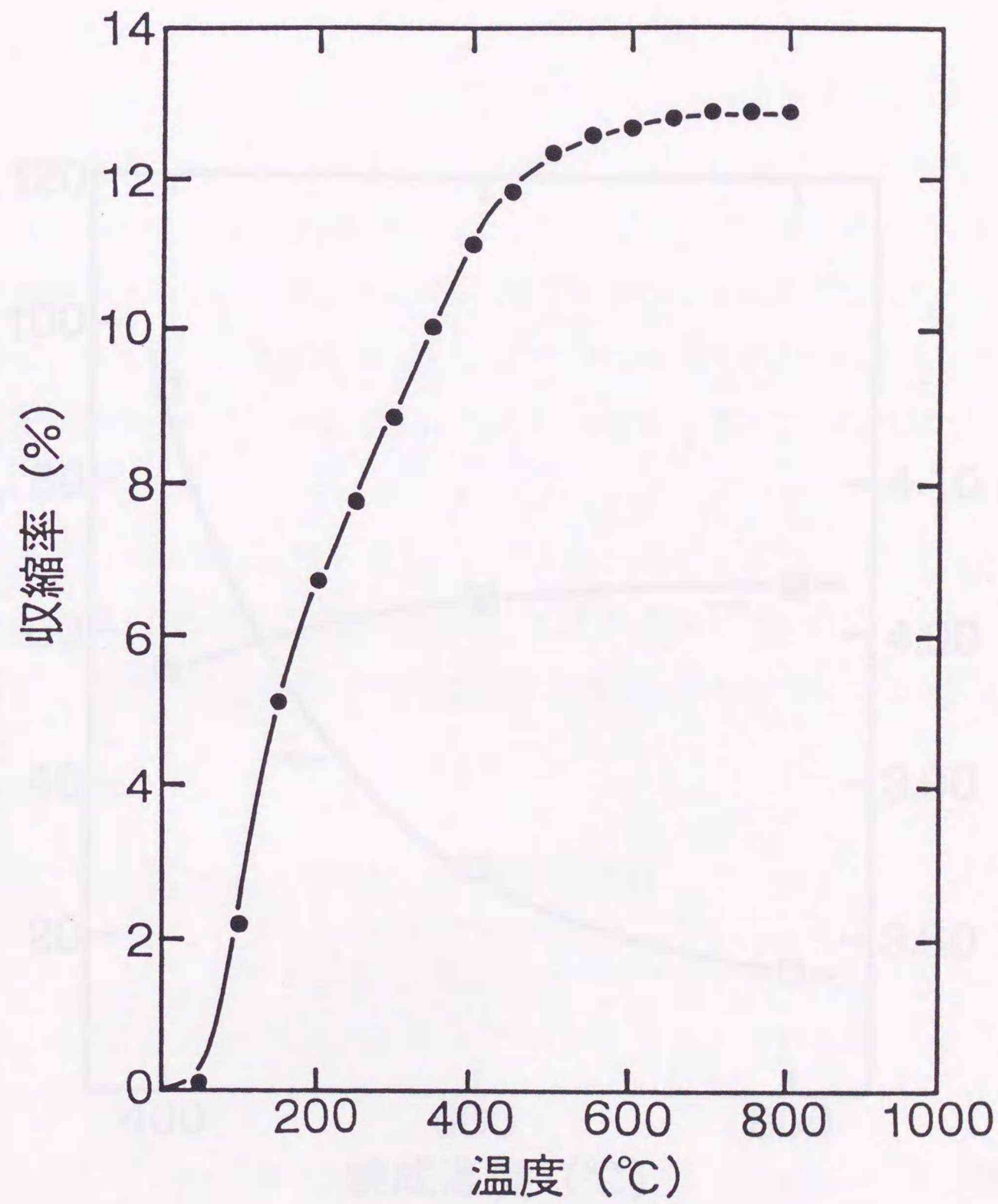


図２－１２　加熱に伴うバルク体試料の収縮挙動

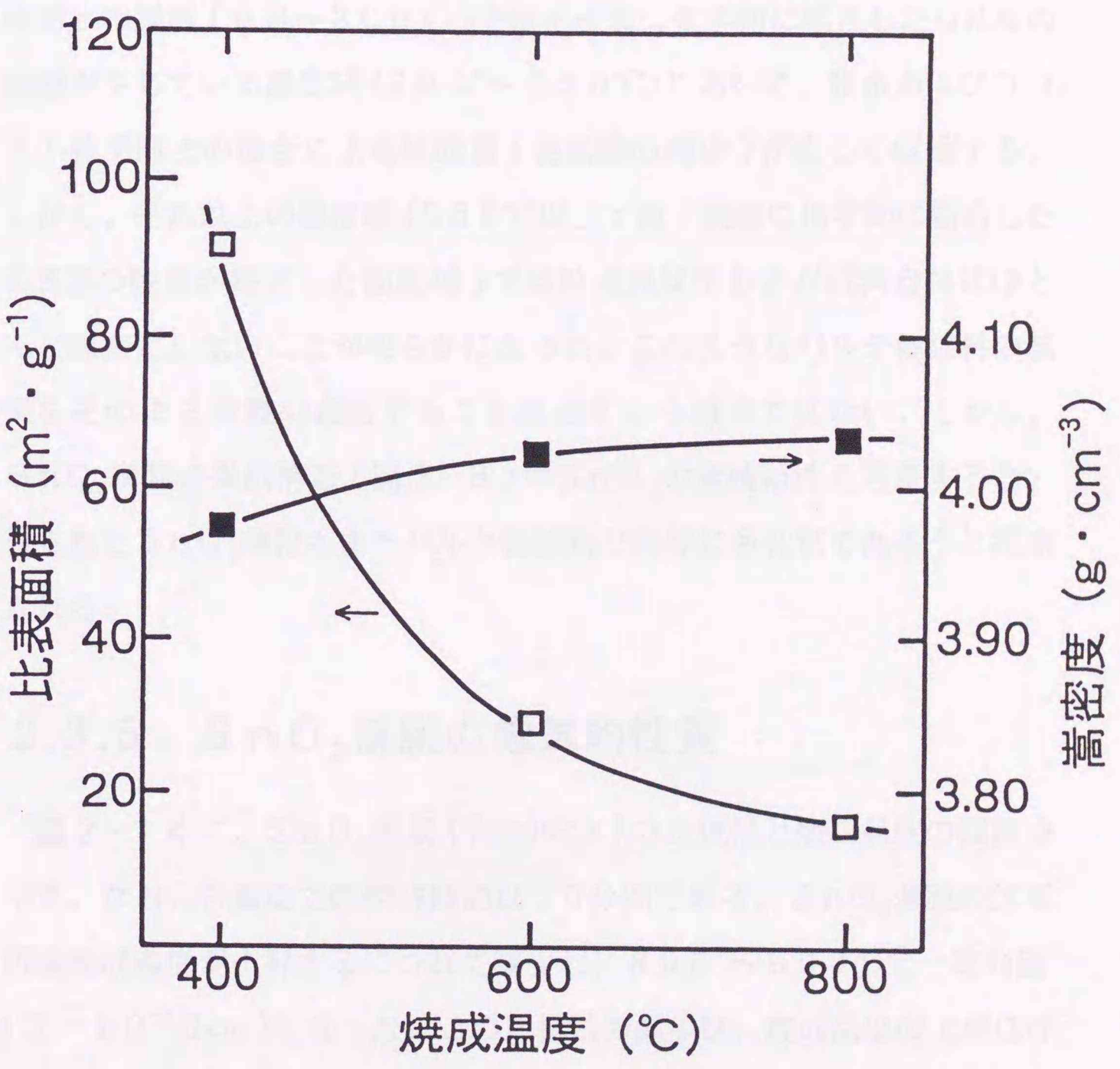


図２－１３　加熱に伴うバルク体試料の比表面積（□）
および嵩密度（■）の変化

の上昇に伴って焼結による緻密化が起こって急激に収縮することが報告されている．しかし，本研究では脱水による収縮の後に焼結による緻密化は認められなかった．これは，SnO_2が難焼結性であることに起因すると考えられる[21]．

これらの結果から，α-スズ酸を用いて作製したバルク体試料は，物理吸着水の脱離（室温～２００℃）や粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が生じている温度域（２００°～５５０℃）において，脱水およびコロイド粒子同士の接合による粒成長（表面積の減少）が生じて収縮する．しかし，それ以上の温度域（５５０℃以上：粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が終了した温度域）では粒成長は生じるが試料自体はほとんど緻密化しないことが明らかになった．このようなバルク体試料の結果をそのまま薄膜の適用することは必ずしも適当ではない．しかし，SnO_2薄膜の微細構造（**図２－８**）やSnO_2の難焼結性を考慮すると，得られたSnO_2薄膜もまたバルク体試料と同様に多孔質であろうと推察される．

2.3.5　SnO_2薄膜の電気的性質

図２－１４に，SnO_2薄膜（7 mol%Sb）の比抵抗と焼成温度の関係を示す．なお，各温度での焼成時間は３０分間である．SnO_2薄膜の比抵抗は焼成温度が上昇するにつれて減少し，８００°～９００℃で一定の値（$3\times10^{-3}\ \Omega cm$）になった．この比抵抗の減少は，焼成温度の上昇に伴うSnO_2薄膜の結晶性の向上（**図２－７**）およびSnO_2へのSb_2O_5の固溶反応の促進によると考えられる．

図２－１５に，SnO_2薄膜の比抵抗とアンチモンの添加量の関係を示す．なお，SnO_2薄膜の作製条件は８００℃－３０分間である．SnO_2薄膜の比抵抗はアンチモンを添加すると急激に減少し，４～８mol%の添

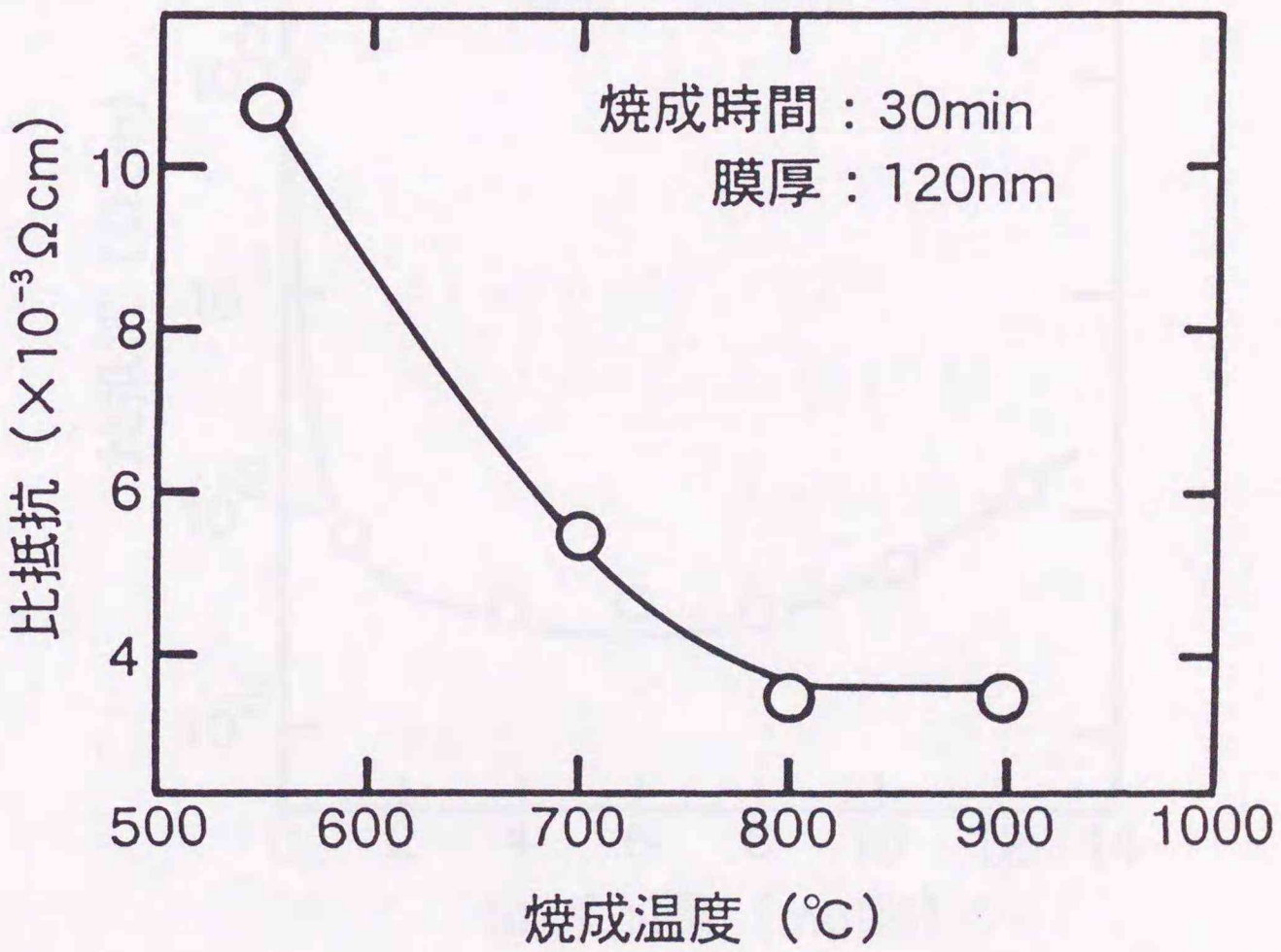


図２－１４　焼成温度とSnO_2薄膜の比抵抗の関係

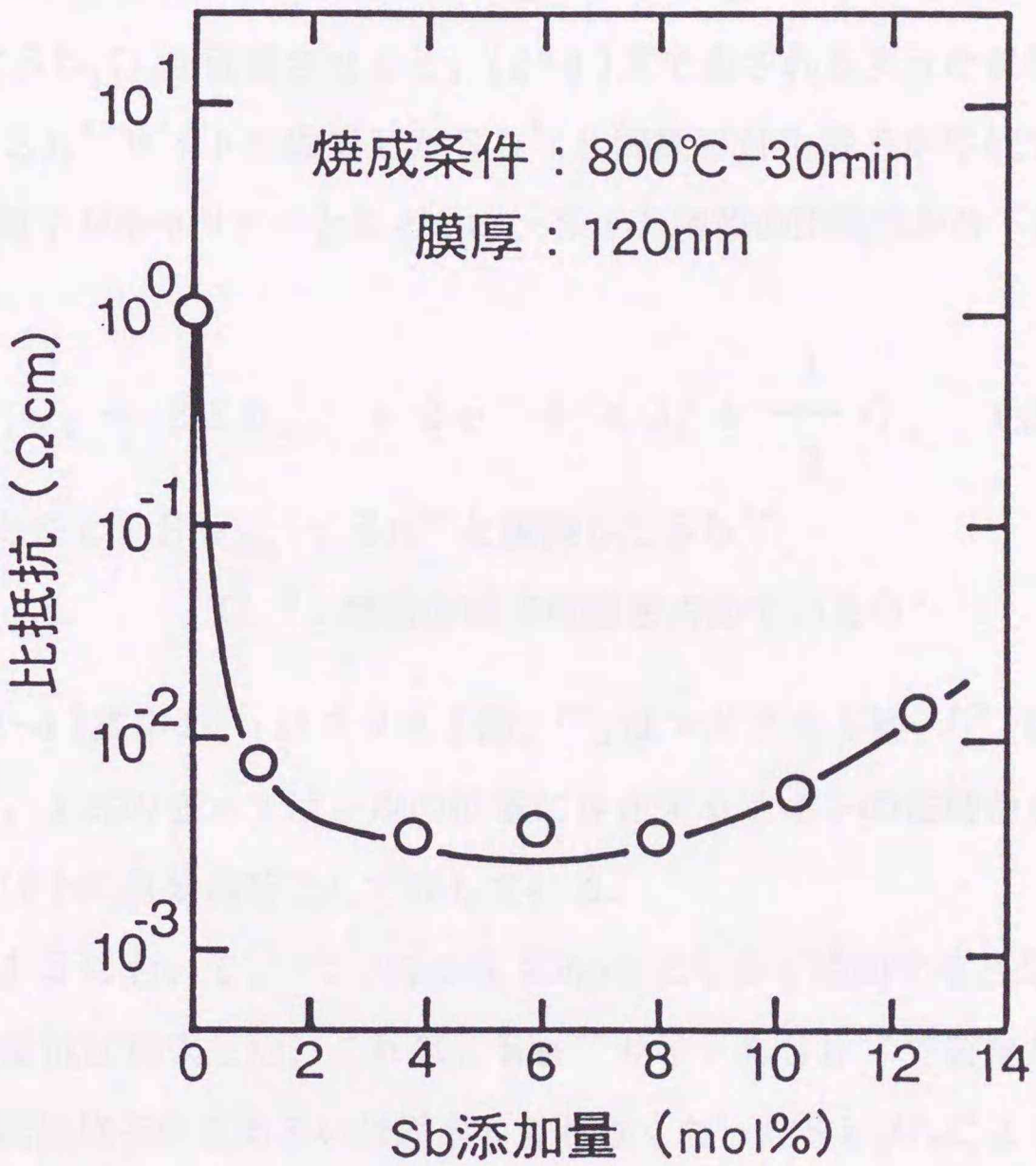


図２－１５　Ｓｂ添加量とＳｎＯ$_2$薄膜の比抵抗の関係

加量で最小の比抵抗３×１０$^{-3}$Ωcmとなった．この値は，スパッタリング法[22, 23]，スプレー法[1-3]やＣＶＤ法[4, 5]によって作製されたＳｎＯ$_2$薄膜の比抵抗（１０$^{-3}$～１０$^{-4}$Ωcm）に匹敵あるいは一桁ほど高かった．また，アンチモンの最適添加量は，スパッタリング法で作製した場合[20, 22]とほぼ同じ（５～７mol%Sb）であった．アンチモン添加による比抵抗の減少は，原子価制御の原理[24]に基づいてつぎのように考えられる．ＳｎＯ$_2$にＳｂ$_2$Ｏ$_5$を固溶させると，(2-4)式で表されるような置換反応が生じ，Ｓｎ$^{4+}$サイトを置換したＳｂ$^{5+}$と同数の自由電子が生成する．この自由電子がキャリアーとなるため，ＳｎＯ$_2$薄膜の比抵抗が低下する．

$$Sb_2O_5 \rightarrow 2Sb_{Sn}^{\cdot} + 2e' + 4O_O^{x} + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}4)$$

ただし，$Sb_{Sn}^{\cdot}$：Ｓｎ$^{4+}$と置換したＳｂ$^{5+}$

O_O^{x}：酸素の格子位置を占めているＯ$^{2-}$

なお，(2-4)式中の「$^{\cdot}$」はプラス１価，「$'$」はマイナス１価，「^{x}」は中性を意味し，上式の表示では正規の位置に存在するイオンの電荷からのずれを見掛け上の有効電荷として表している．

図２－１５において，アンチモンを８mol%より多く添加するとＳｎＯ$_2$薄膜の比抵抗は増大した．これは，Ｓｎ$^{4+}$サイトをＳｂ$^{5+}$で置換したことによる結晶格子の歪あるいは固溶しきれなくなったＳｂ$_2$Ｏ$_5$によるキャリアーの散乱（不純物散乱）が生じたためではないかと思われる[24]．

2.3.6 ＳｎＯ$_2$薄膜の光学的性質

図２－１６に，８００℃－３０分間で作製したＳｎＯ$_2$薄膜（7 mol%Sb）の光透過率曲線を示す．なお，このＳｎＯ$_2$薄膜の膜厚は３１０nmであり，基板には石英ガラスを用いた．可視領域における光透過率は９０%以上で

あり，スパッタリング法などで作製した薄膜の光透過率（８５～９０％）より高い値であった．また，近赤外領域での光透過率の減少は，キャリアー電子による光吸収のためと考えられる．

直接遷移に対するバンドギャップ（E_g）と吸収係数（α）との間には，

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (2\text{-}5)$$

ただし，h：Planck 定数

ν：振動数

の関係があり[25, 26]，α^2～hνプロットからE_gを求めることができる．なお，αは(2-6)式を用いて算出される[25, 26]．

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (2\text{-}6)$$

ただし，t：薄膜の膜厚

T：光透過率

図２-１６の光透過率曲線をもとにα^2～hνプロットした結果を図２-１７に示す．α^2～hνプロットにおける直線部分を外挿し$\alpha^2 = 0$の時の光子エネルギーが直接遷移のバンドギャップになる[25, 26]．図２-１７より，本研究で作製したSnO_2薄膜のバンドギャップは４eVであり，Sanonら[25]の報告している値（3.93eV）とほぼ同じであった．

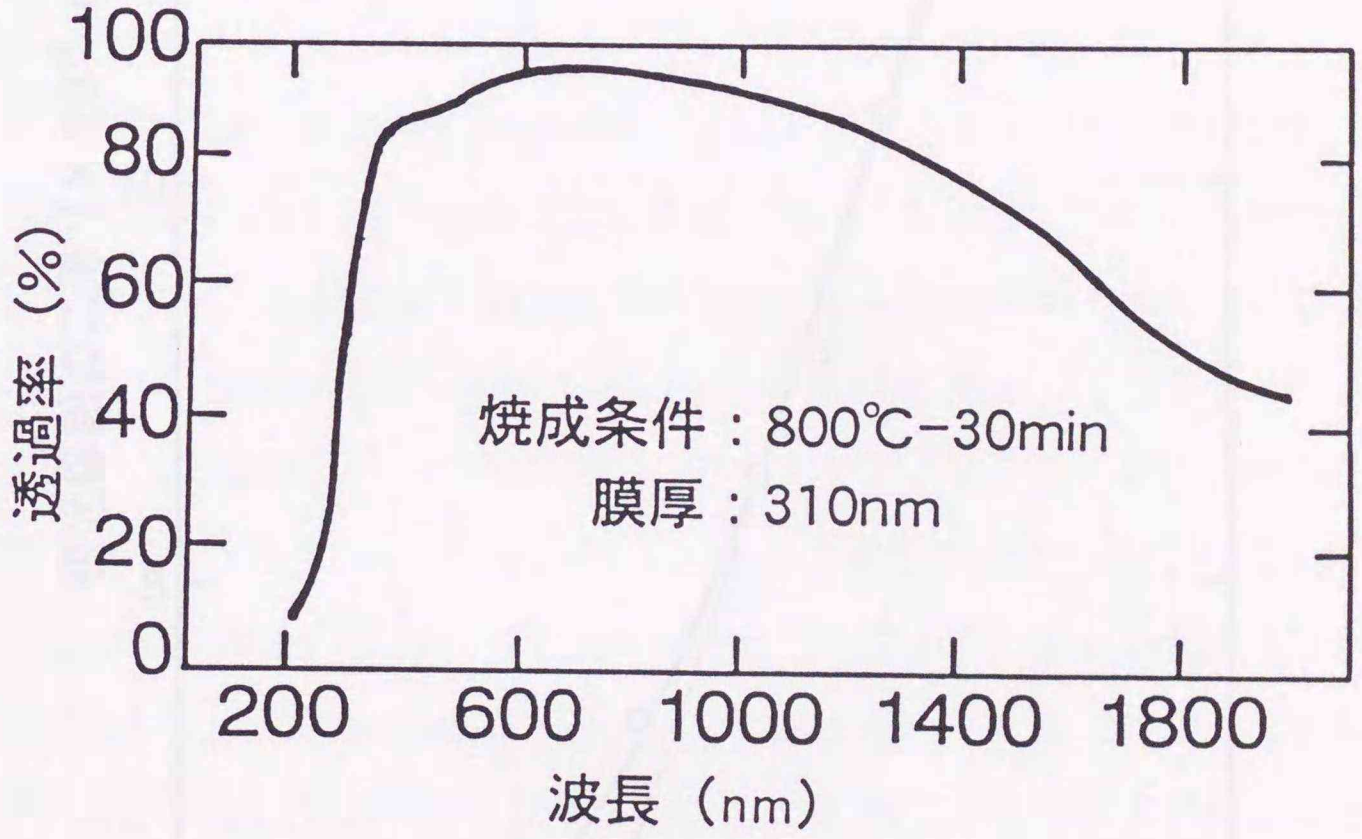


図２－１６　SnO_2薄膜の光透過率曲線

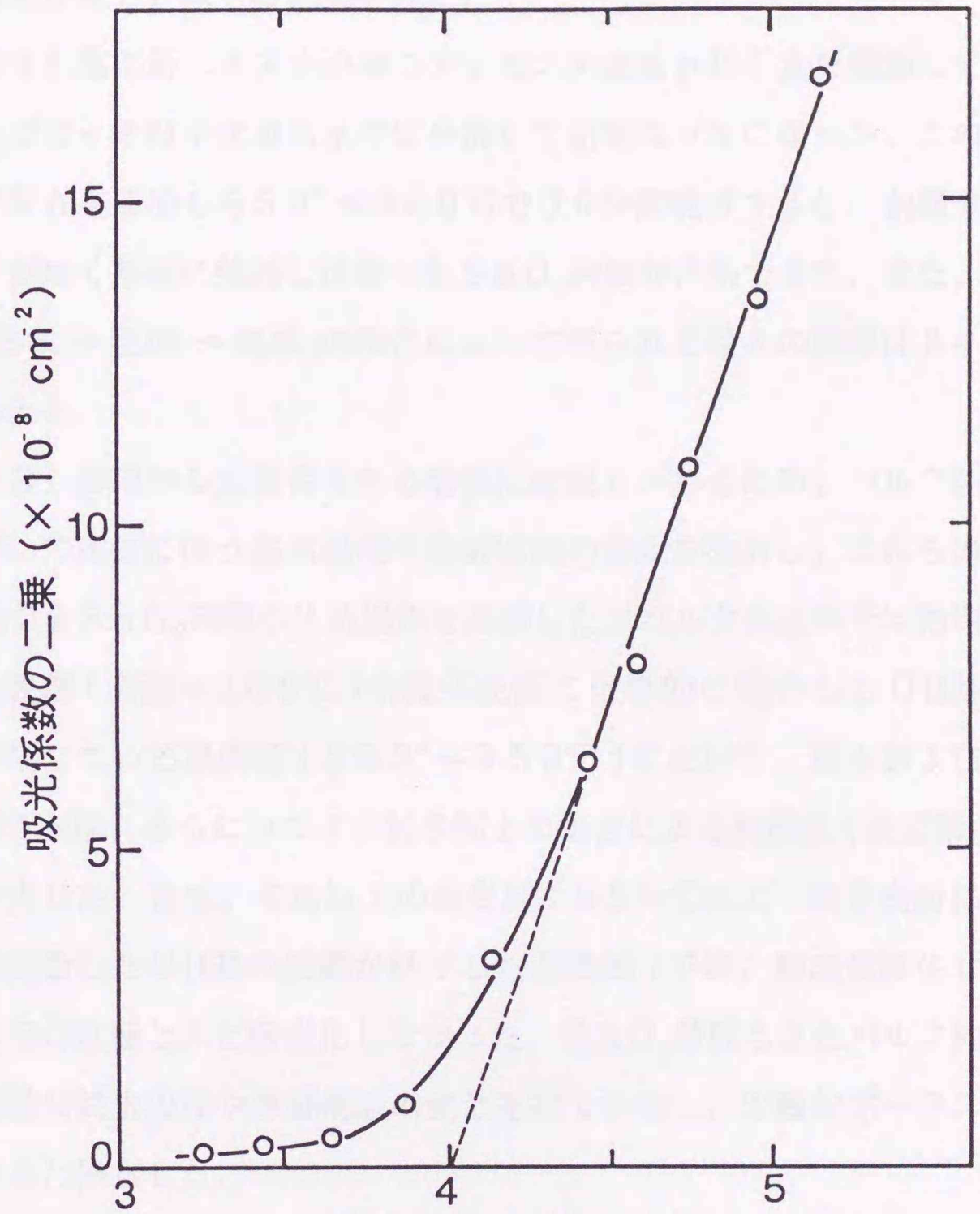


図２－１７　SnO_2薄膜の吸光係数の二乗と
光子エネルギーの関係

2.4 まとめ

スズ酸コロイドゾルを用いたディップコーティング法によりSnO_2薄膜を作製し，以下の結論を得た．

（1）塩化第二スズ水溶液にアンモニア水をｐＨ７まで添加して調製したコロイド粒子は蒸留水中に分散して透明なゾルになった．このゾルにＰＶＡを添加し５５０°～９００℃で３０分間焼成すると，剥離やクラックがなく基板に強固に付着したSnO_2薄膜が作製できた．また，一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作によって得られる最大の膜厚は２４０nmであった．

（2）薄膜から直接得られる情報には限りがあるため，バルク体試料を用いて加熱に伴う脱水過程や微細構造の変化を検討し，これらの結果に基づきSnO_2薄膜の生成過程を推察した．バルク体試料では物理吸着水の脱離（室温～２００℃）や粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が生じている温度域（２００°～５５０℃）において，脱水およびそれに伴う収縮，さらにコロイド粒子同士の接合による粒成長（表面積の減少）が生じた．また，それ以上の温度域（５５０℃以上：粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が終了した温度域）では，粒成長は生じるが試料自体はほとんど緻密化しなかった．SnO_2薄膜もまたバルク体試料と同様な脱水過程や微細構造の変化を経て生成し，比較的ポーラスな膜であると推察した．

（3）SnO_2薄膜の比抵抗は焼成温度の上昇（結晶性の向上およびSnO_2へのSb_2O_5の固溶反応の促進）によって減少した．最小の比抵抗（$3\times10^{-3}\Omega cm$）を有したSnO_2薄膜は，アンチモンを６～８mol%添加し８００°～９００℃で３０分間焼成することにより得られた．また，この薄膜の可視領域における光透過率は９０%以上であった．

2.5 参考文献

1) J.P.Marton and D.A.Lepic, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 234(1976).

2) E.Shanthi, A.Banerjee and K.Chopra, *Thin Solid Films*, **88**, 93(1982).

3) J.C.Manifacier, J.P.Fillard and J.M.Bind, *Thin Solid Films*, **77**, 67(1981).

4) J.Kane, H.P.Schweizer and W.Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1144(1975).

5) R.Muto and S.Furuuchi, *Oyo Butsuri*, **41**, 134(1972).

6) 土谷敏雄・小泉 淳, セラミックス論文誌, **98**, 1011(1990).

7) 松下 徹・関谷 忠・山井 巌, **1972**, 880(1972).

8) 日本学術振興会薄膜第131委員会編, “薄膜ハンドブック”, オーム社, (1983)p.496.

9) N.Jafferzic - renault, N.Karisa and D.H.Trang, *J. Radioanal Chem.*, **72**, 515(1982).

10) 柴田雄次・木村健次郎, “無機化学全書 XⅡ-1-1 スズ”, 丸善, (1963)p.210.

11) C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Schunk and C.S.Ashley, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 862(1991).

12) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, (1988)p.87.

13) H.Schmidt, G.Rinn, R.Nass and D.Sporn, “Better Ceramics Through Chemistry Ⅲ”, C.J.Brinker, D.E.Clark and D.R.Ulrich (Eds), Materials Research Society, Pittsburgh, (1988)p.743.

14) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, (1988)p.93.

15) Y.Takahashi and Y.Wada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 865(1987).

16) A.Raccanelli and A.Maddalena, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 425(1976).

17) J.Kane, H.P.Schweizer and W.Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 270(1976).

18) R.S.Hiratsuka, S.H.Pulcinelli and C.V.Santilli, *J. Non-cryst. Solids*, **121**, 76(1990).

19) M.Nogami and S.Moriya, *J. Non-cryst. Solids*, **37**, 191(1980).

20) 野上正行・長　山・守屋 聡, セラミックス論文誌, **98**, 93(1990).

21) 高橋順一・山井 巌・斉藤 肇, 窯協, **83**, 362(1975).

22) H.W.Lehmann and R.Widmer, *Thin Solid Films*, **27**, 359(1975).

23) 鈴木巧一・水橋 衛・坂田浩伸, 真空, **21**, 158(1978).

24) 河口武夫, “半導体の化学”, 丸善, (1974)p.37.

25) G.Sanon, R.Rup and A.Mansingh, *Thin Solid Films*, **190**, 287(1990).

26) W.Spence, *J. Appl. Phys.*, **38**, 3767(1967).

第３章　コロイドゾルを用いた
ＩＴＯ薄膜の作製

3.1　はじめに

第２章で述べたように，コロイドゾルを用いたディップコーティング法により薄膜を作製するためには，まず第一にコロイド粒子の安定な分散が必要条件となる．コロイド粒子の分散性はその表面の化学的性質および粒径や形状などの物理的性質に大きく依存し，無機塩からコロイド粒子を調製する場合出発原料の塩の種類を変えるとこれらの性質は一般に大きく異なる．このため，個々のコロイド系に対して最適な分散条件（コロイド粒子の調製時のｐＨ値，解膠剤添加の必要性など）を決定する必要がある．また，生成した薄膜の微細構造や電気的特性などは用いたコロイド粒子の化学的性質および物理的性質に強く影響を受けると思われるが，コロイドゾルを用いた薄膜作製の報告が少ないため，これらの関係は明確ではない．本章では，硝酸インジウムおよび硫酸インジウムから調製されたコロイド粒子を用い透明導電性ＩＴＯ薄膜を作製するために，まずコロイド粒子を均一に分散した塗布液の調製条件を明らかする．また，それぞれのインジウム塩から調製したコロイド粒子の生成相，粒径や形状などの物理的性質，さらにこれらのコロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の電気的・光学的性質を詳述する．さらに，ＩＴＯ薄膜を作製するにはコロイド粒子の解膠剤として塩化インジウムの添加が不可欠であったので，その役割を含めたＩＴＯ薄膜の生成過程を明らかにする．

3.2　実験方法

3.2.1　コロイド粒子および塗布液の調製

(A) 硝酸インジウムからの調製

図３－１に、コロイド粒子の調製手順を示す．硝酸インジウム（$In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$；キシダ化学製）0.14M水溶液に塩化第二スズ（$SnCl_4$；和光純薬工業製）を硝酸インジウムに対して０～１６mol%になるように添加した後，２Mアンモニア水を２$mlmin^{-1}$の滴下速度で所定のｐH値（７，８，８.５，９）になるまで徐々に加えコロイド粒子を調製した．なお，硝酸インジウムから調製したコロイド粒子を，以後Ｎ－コロイド粒子と記述する．デカンテーションにより十分に洗浄後，遠心分離（久保田製作所製，ＫＣ-７０Ｄ：６５００rpm－２０分間）したコロイド粒子を０.２８M塩化インジウム水溶液中あるいは０.８４M塩酸水溶液中に超音波分散してゾルを調製した．なお，ゾル中のN-コロイド粒子の濃度はIn_2O_3に換算して約１６wt%である．このゾルにゲル化抑制剤として酢酸を２.７Mとなるように加えた後，ＰＶＡ（塗布液中でＰＶＡが０.３wt%となるように添加）を成膜助剤として添加し塗布液を調製した．

(B) 硫酸インジウムからの調製

コロイド粒子および塗布液の調製は，**図３－１**に準じて行った．硫酸インジウム（$In_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$；キシダ化学製）0.4M水溶液に硫酸第二スズ（$Sn(SO_4)_2$；和光純薬製）を硫酸インジウムに対して０～２０mol%になるように添加した後，２Mアンモニア水を２$mlmin^{-1}$の滴下速度で所定のｐＨ値（７，８，８.５，９）になるまで徐々に加えコロイド粒子を調製した．なお，硫酸インジウムから調製したコロイド粒子を，以後Ｓ－コロイド粒子と記述する．これを(A)の場合と同様の方法で洗浄・分離し，ゾル中のコロイド粒子の濃度がIn_2O_3に換算して約９wt%に

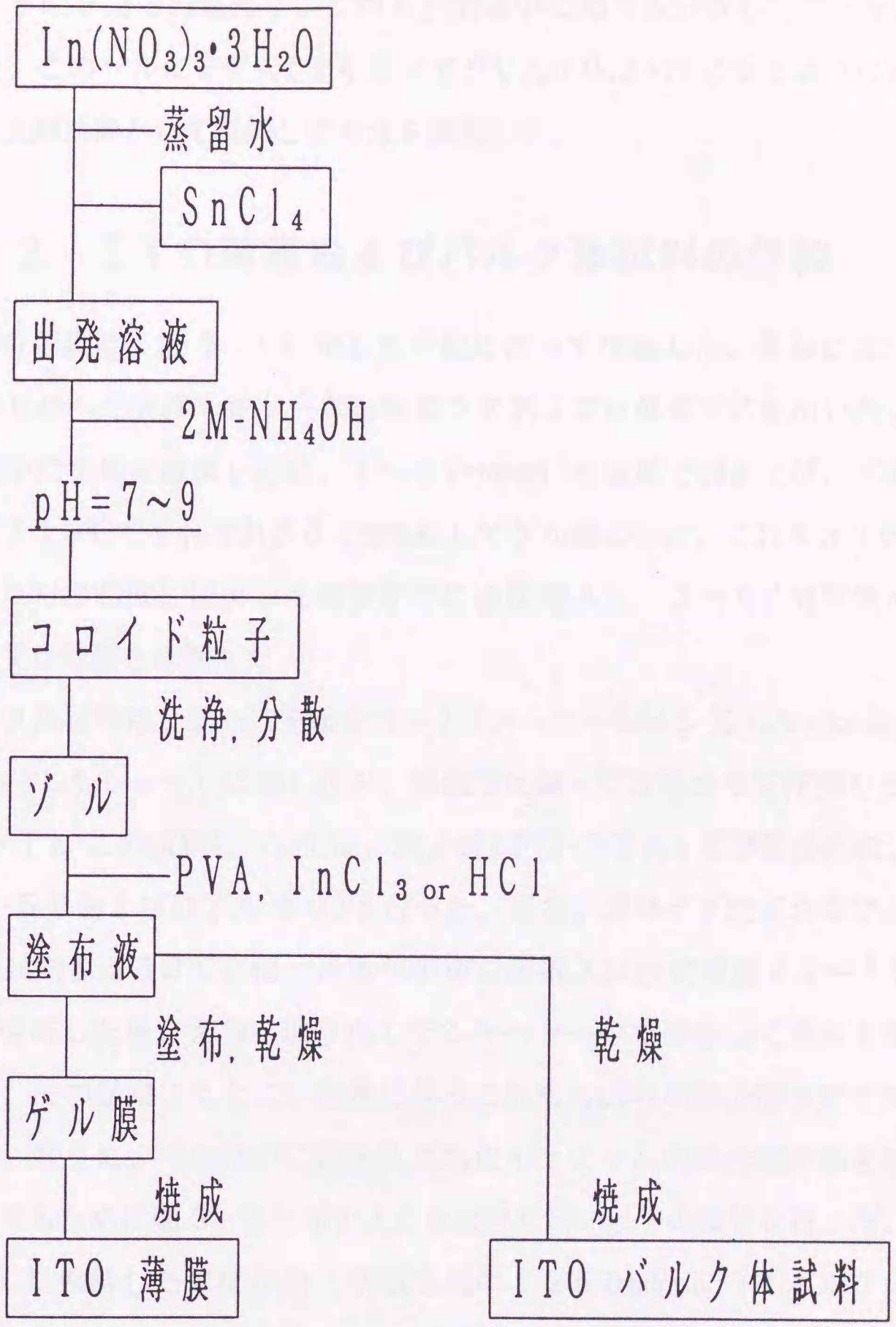


図３－１　塗布液の調製およびＩＴＯ薄膜の作製の手順

なるように0.22M塩化インジウム水溶液中に超音波分散してゾルを調製した．このゾルにＰＶＡ(塗布液中でＰＶＡが0.3wt%となるように添加)を成膜助剤として添加し塗布液を調製した．

3.2.2　ＩＴＯ薄膜およびバルク体試料の作製

ＩＴＯ薄膜は，**図3-1**に示した手順に従って作製した．基板には，あらかじめ十分洗浄したソーダ石灰ガラスおよび石英ガラスを用いた．塗布液中に基板を浸漬した後，１～２７cmmin^{-1}の速度で引き上げ，室温および１１０℃でそれぞれ３０分間乾燥してゲル膜とした．これを３００°～８００℃の温度に保持した電気炉中に直接挿入し，２～６０分間焼成してＩＴＯ薄膜を作製した．

バルク体試料は，塗布液を撥水コート(スーパーレインＸ(Unelko製)を塗布)したシャーレに流し込み，室温で乾燥・ゲル化させて作製した(**図3-1**)．この試料については，熱分析(ＴＧ-ＤＴＡ；島津製作所製，ＴＧＡ-５０およびＤＴＡ-５０)を行った．また，コロイド粒子およびバルク体試料を５５０℃に保った電気炉中に直接入れ所定時間(１～１５分間)焼成した後，炉外へ取り出しデシケーター中で冷却して重量を測定した．その結果をもとに，加熱に伴うこれらの試料の熱分解挙動を検討した．さらに，塗布液中に含まれる塩化インジウムの熱分解挙動を明らかにするために**図3-2**に示すような装置を用い以下の操作を行った．５５０℃に保持した管状炉内（空気気流中：２５０mlmin^{-1})にバルク体試料を入れ，系外に排出される気体を硝酸銀水溶液中に導入した．これにより，塩化インジウムの熱分解によって生成した塩素ガスが塩化銀として硝酸銀水溶液中に補集される．２分毎に硝酸銀水溶液を取り替えて析出した塩化銀の乾燥重量を測定して塩素ガスの生成量の経時変化を調べた．

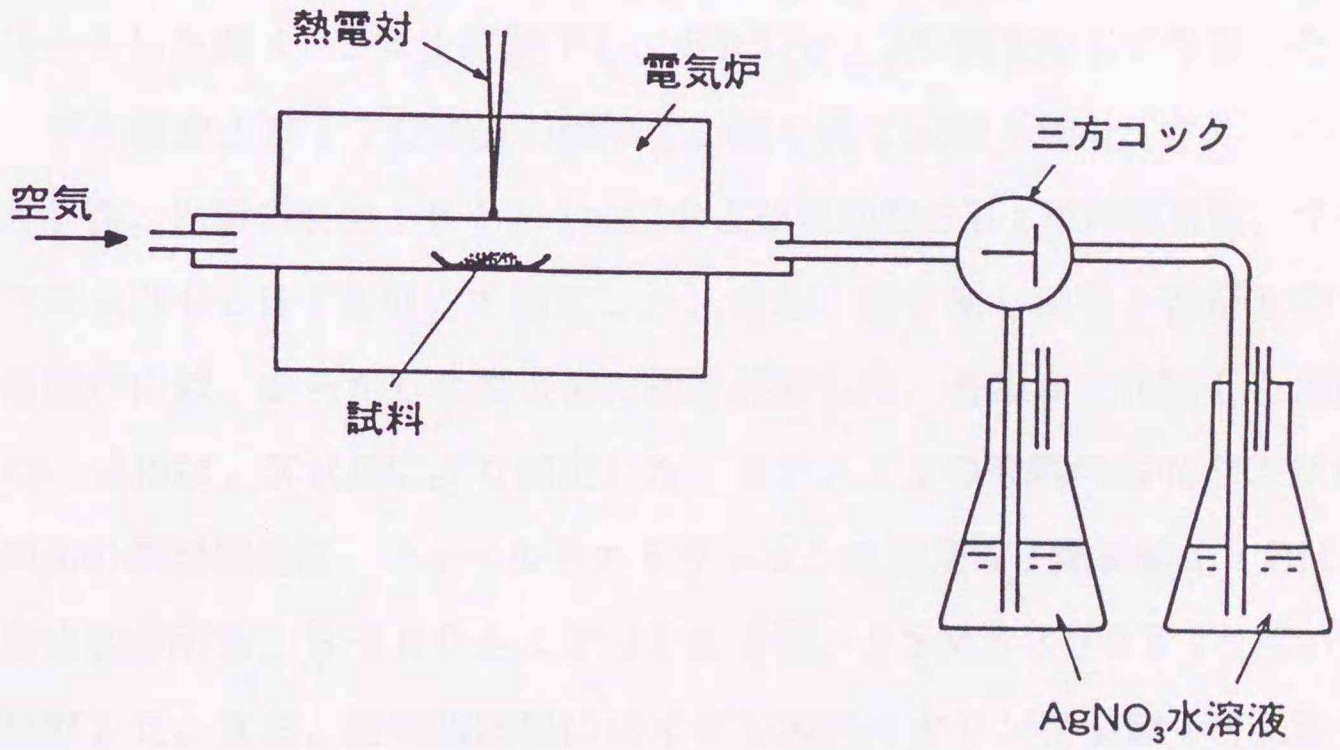


図３－２　塩化インジウムの熱分解挙動を推察するための
実験装置の概略図

3.2.3　コロイド粒子およびＩＴＯ薄膜の評価

コロイド粒子については，室温で乾燥した後，粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ；理学電機製，PMG-Ｓ２）による生成相の同定および熱分析（ＴＧ-ＤＴＡ；島津製作所製，ＴＧＡ-５０およびＤＴＡ-５０）を行った．また，凍結乾燥した後，ＢＥＴ法により比表面積を測定した．さらに，コロイド粒子の形状および粒径を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ；日立製作所製，H-７００Ｈ）を用いて観察した．なお，ＴＥＭ観察用試料は，コロイド粒子を蒸留水中に超音波分散した後，コロジオン膜およびカーボン膜をコートした銅メッシュ上に滴下し，５０℃で１２時間乾燥して作製した．

ゲル膜およびＩＴＯ薄膜の膜厚は，繰り返し反射干渉計（オリンパス光学製，光源の波長：５４６.1nm）および表面粗さ計（東京精密製，サーフコム３００Ｂ）を用いて測定した．なお，繰り返し反射干渉計を用いる場合には，あらかじめ膜表面に銀を蒸着した．各温度で作製した薄膜の生成相は，ＸＲＤにより同定した．また，ＩＴＯ薄膜の表面および破断面の微細構造は，フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ；日立製作所製，S-８００および日本電子製，ＪＳＭ６３００Ｆ）を用いて観察した．なお，観察用試料にはイオンスパッタリング装置（日立製作所製，E-１０２）を用いて白金コートした．さらに，分光光度計（日立製作所製，３００）を用い，２００～２０００nmの波長領域におけるＩＴＯ薄膜の光透過率を測定した．オージェ分光分析（ＡＥＳ）によりＩＴＯ薄膜中の塩素の分析を行った．また，ＩＴＯ薄膜の屈折率をエリプソメーター（溝尻光学工業所製，ＤＶ-３６；光源の波長：６３２.8nm）を用いて測定した．

3.3　結果と考察

3.3.1　コロイド粒子の性質

図３－３に，ｐＨ８.５で調製したＮ－コロイド粒子およびＳ－コロイド粒子(いずれも０atm%Sn)のＸ線回折図形を示す．Ｎ－コロイド粒子(図３－３(a))では，水酸化インジウム($In(OH)_3$)相の回折ピークが認められた．これに対して，Ｓ－コロイド粒子(図３－３(b))では，明確な回折ピークは認められなかった．また，図３－４に，これらのコロイド粒子のＴＥＭ写真を示す．Ｎ－コロイド粒子(図３－４(a))は微細な粒子が５０nm程度の大きさに凝集した二次粒子であり，その比表面積は８２m^2g^{-1}であった．粒子が球であると仮定して求めた比表面積径は約１６nmであり，ＴＥＭ写真で観察された粒径より小さな値であった．これに対して，Ｓ－コロイド粒子(図３－４(b))では，Ｎ－コロイド粒子のように粒子として識別できるような凝集はなく，むしろ非常に微細な粒子が互いに連結した状態であった．このコロイド粒子の比表面積は１８８m^2g^{-1}とＮ－コロイド粒子よりも大きく，その比表面積径は約７nmと小さかった．Ｓ－コロイド粒子が明確なＸ線回折ピークを示さなかったのは(図３－３(b))，この粒子が凝集しない非常に微細な粒子であることに起因すると思われる．

図３－５に，ｐＨ８.５で調製したＮ－コロイド粒子の熱分析結果(昇温速度：１０℃min^{-1})を示す．室温～１５０℃付近の温度域で物理吸着水の脱水により重量が約４wt%減少した．１５０°～３００℃の温度域では吸熱ピークを伴う１４～１５wt%の重量が減少し，それ以上の温度で一定となった．また，Ｎ－コロイド粒子を３５０℃-３０分間熱処理すると，ブロードではあるがIn_2O_3相の生成が認められた．水酸化インジウムの熱分解((3-1)式)では，計算上１６.３wt%の重量減少が生じる．

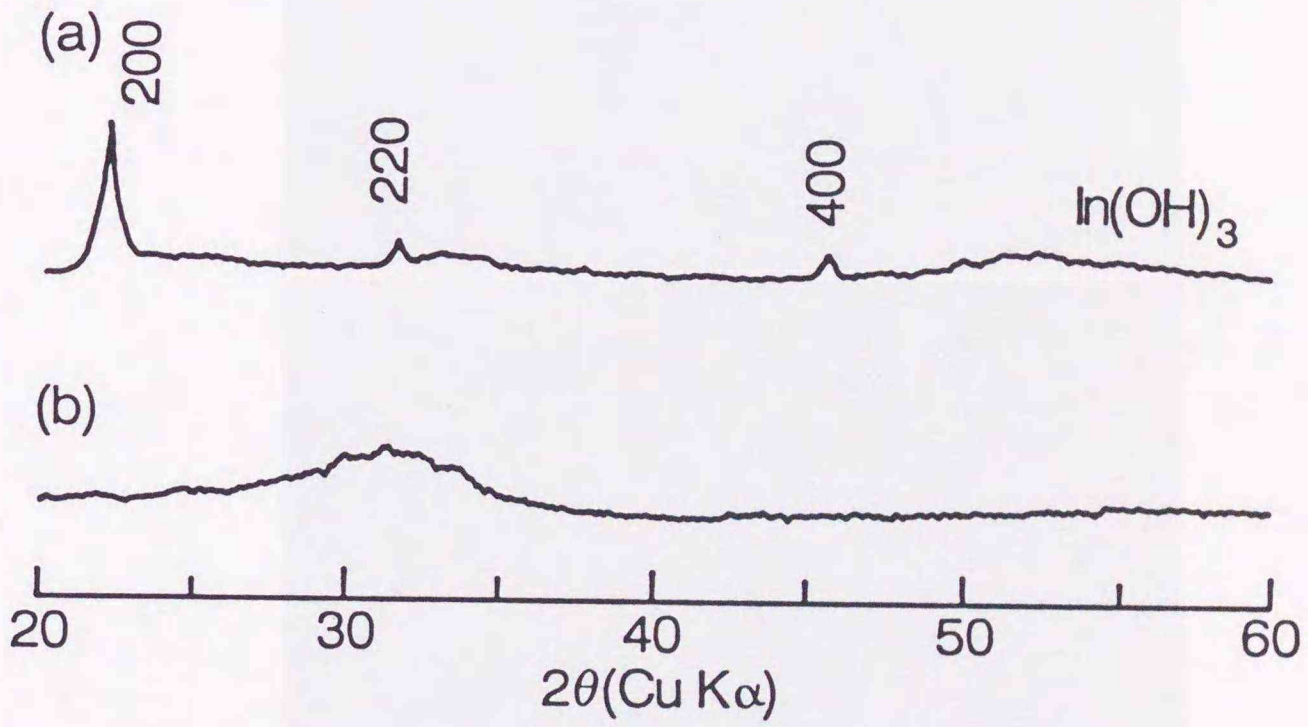


図３－３　Ｎ－コロイド粒子 (a) およびＳ－コロイド粒子 (b) のＸ線回折図形

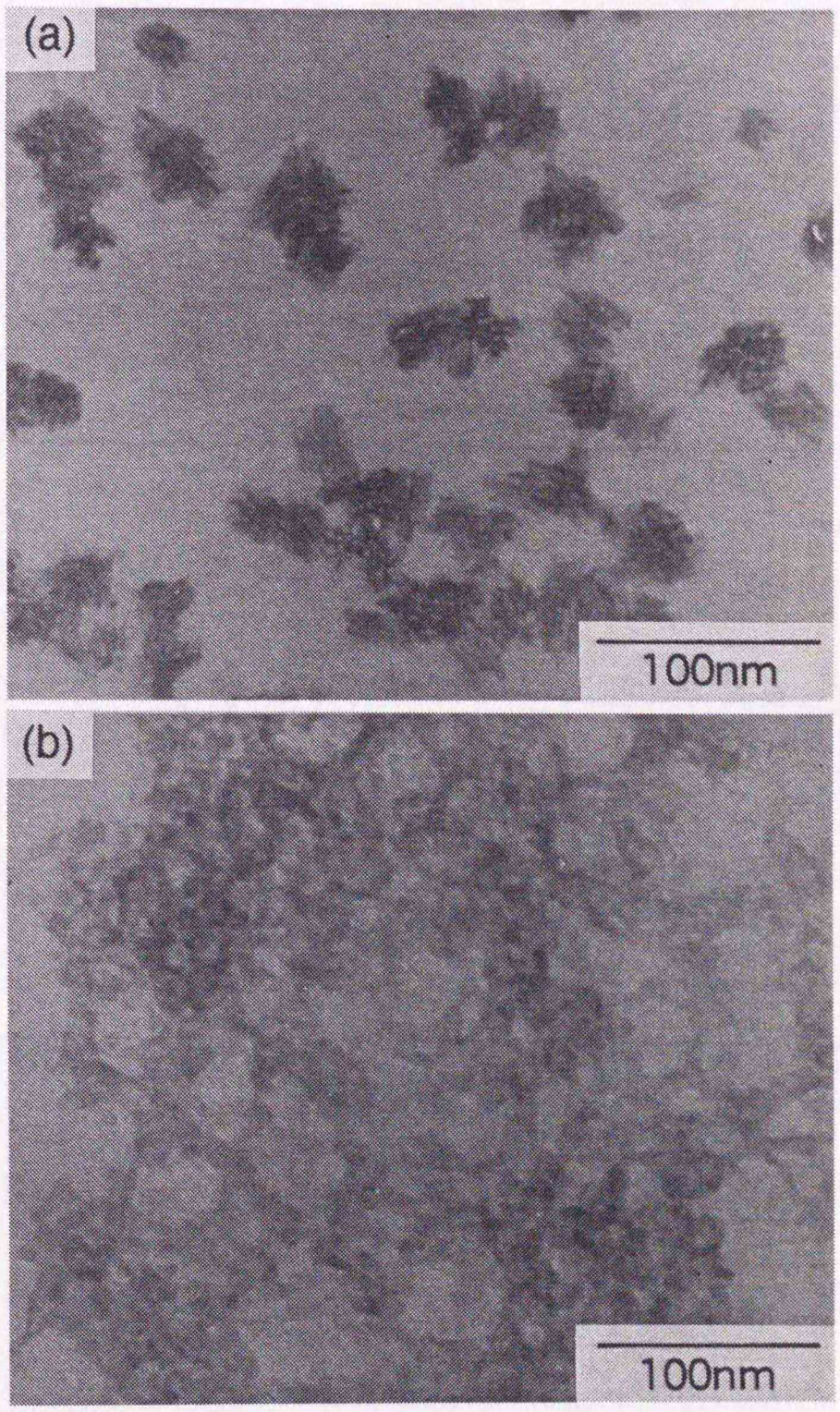


図３－４　Ｎ－コロイド粒子 (a) およびＳ－コロイド粒子 (b) のＴＥＭ写真

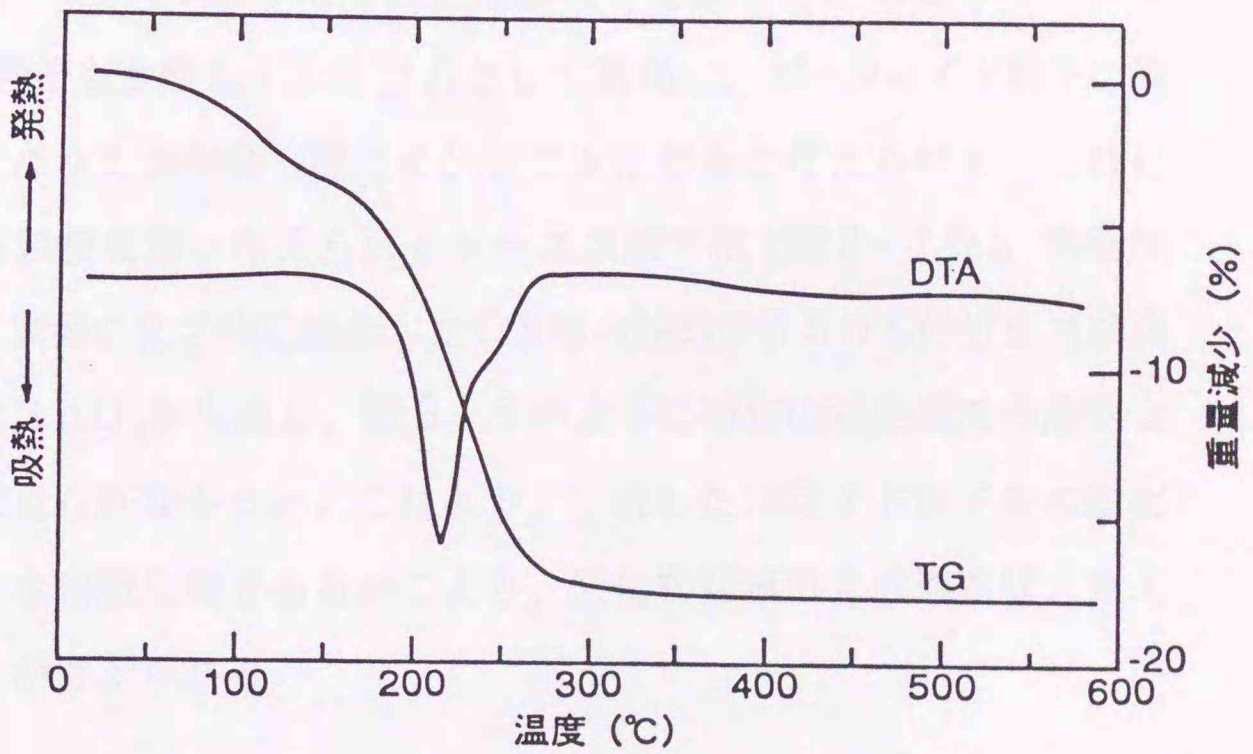


図３－５　Ｎ－コロイド粒子の熱分析

この値が図３－５の１５０°～３００℃での重量減少量とほぼ一致したこと，および３５０℃での熱処理によってIn_2O_3相が生成したことを考慮すると，この温度域で水酸化インジウムの熱分解が生じていると考えられる．

$$In(OH)_3 \rightarrow \frac{1}{2} In_2O_3 + \frac{3}{2} H_2O \qquad (3\text{-}1)$$

図３－３(b)で明確な回折ピークを示さなかったＳ－コロイド粒子の熱分析結果もＮ－コロイド粒子のそれとほぼ同一であった．したがって，Ｓ－コロイド粒子も水酸化インジウムとして析出し，Ｎ－コロイド粒子と同様，加熱によって熱分解し酸化インジウムになると考えられる．これに対して，水和酸化物と考えられるα－スズ酸では(図２－１０)，物理吸着水や粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が５５０℃付近まで徐々に進行してSnO_2が生成し，図３－５のように特定の温度域での急激な重量減少は見られなかった．これより，生成したコロイド粒子が水酸化物であるか水和酸化物であるかにより，酸化物薄膜の生成過程は大きく異なることが考えられる．

3.3.2　コロイド粒子の分散およびゲル化の抑制

塩化第二スズからコロイド粒子を調製する場合では，調製時のｐＨ値が粒子の分散性に大きな影響を及ぼした(第２章)．これに対し，ｐＨ７～９で調製したＮ－コロイド粒子およびＳ－コロイド粒子はいずれも超音波分散を行っても蒸留水には分散しなかった．このため，適当な解膠剤を添加した溶液を分散媒として用いる必要があった．水酸化鉄のコロイド粒子に対しては塩化第二鉄水溶液が用いられている[1)]．これは，水酸化鉄粒子にFe^{3+}イオンが吸着し粒子表面が正に帯電して分散するた

めと考えられている[2)]．Fe^{3+}イオンのような金属イオンの他に水素イオンも解膠作用をすることが知られており，水和酸化チタンのコロイド粒子に対しては塩酸水溶液[3)]が用いられている．そこで分散媒に塩化インジウムおよび塩酸の水溶液を用いた結果，pH8.5および9で調製したS－コロイド粒子とN－コロイド粒子はこれらの水溶液に分散した．しかし，pH値が7～8で調製したコロイド粒子はいずれの水溶液にも容易に分散しなかった．

つぎに，塗布液中の解膠剤の最適濃度は，塩化インジウムを用いた場合ではN－コロイド粒子に対しては0.28M，S－コロイド粒子に対しては0.22Mであった．これらの塗布液ではインジウムとスズの比がコロイド粒子調製時の比と異なるので，以後記述するスズの添加量は塗布液中に含まれる全てのインジウムとスズの原子比で表すことにする．一方，塩酸を用いた場合の最適濃度は，いずれのコロイド粒子に対しても0.84Mであった．

N－コロイド粒子を用いて調製した塗布液では，室温で2週間程静置している間にゲル化が徐々に進行し，塗布液の粘性が増大した．このため，適当なゲル化抑制剤を添加する必要があった．市販のアルミナゾルでは，ゲル化を抑制するために酢酸をゾルに添加している．本研究においても塗布液中に酢酸を添加（塗布液中の酢酸の濃度は2.7M）すると，6ヶ月以上経過してもほとんど一定の粘性を有した塗布液を調製できた．一方，S－コロイド粒子を用いて調製した塗布液は，室温で静置してもゲル化しなかった．

3.3.3　ＩＴＯ薄膜の生成に及ぼす塩化インジウムの添加効果

Ｎ－コロイド粒子（7 atm%Sn）を塩化インジウム水溶液あるいは塩酸水溶液に分散して調製した塗布液から作製したＩＴＯ薄膜（焼成条件：５５０℃－３０分間）の生成状態は，用いた解膠剤により全く異なった．塩酸を用いた場合では，薄膜は生成しなかった．これに対して塩化インジウムを用いた場合には，透明かつ基板に対して強固に付着したＩＴＯ薄膜を作製できた．また，Ｓ－コロイド粒子を用いた場合でも，同様に塩化インジウムを用いた塗布液から基板に対して強固に付着したＩＴＯ薄膜が得られた．これより，解膠剤として用いた塩化インジウムはコロイド粒子を解膠するだけではなく，薄膜の成膜性や薄膜と基板との付着力などに対しても重要な役割を果たしていることが推察された．

Ｎ－コロイド粒子(6 atm%Sn)を用いた場合を例に取り，塩化インジウムの役割を含めたＩＴＯ薄膜の生成過程を検討した．**図３－６**に，ゲル膜および５５０℃で２～３０分間焼成して作製した薄膜の生成相を示す．ゲル膜では明確な回折ピークは認められなかった．５５０℃で２分間焼成すると酸化インジウム相の回折ピークが認められ，焼成時間が増すにつれてその結晶性は向上した．1 cmmin^{-1}の引き上げ速度で作製したゲル膜を二分割して一方を５５０℃で２分間焼成し，これらの膜の破断面をＳＥＭによって観察した．**図３－７**に，そのＳＥＭ写真を示す．５５０℃－２分間の焼成により膜は約１/２に収縮し，焼成時間が増大してもそれ以上の膜の収縮は認められなかった．また，基板の引き上げ速度を変えて種々の膜厚を有するゲル膜を作製し，それらを５５０℃－２分間で焼成した時のゲル膜とＩＴＯ薄膜の膜厚の関係を調べたが，ゲル膜の膜厚に関係なく焼成によって膜は約１/2に収縮した．膜の収縮は約２分間の焼成で終了しているが，その間に①溶媒の蒸発，②コロイド粒子

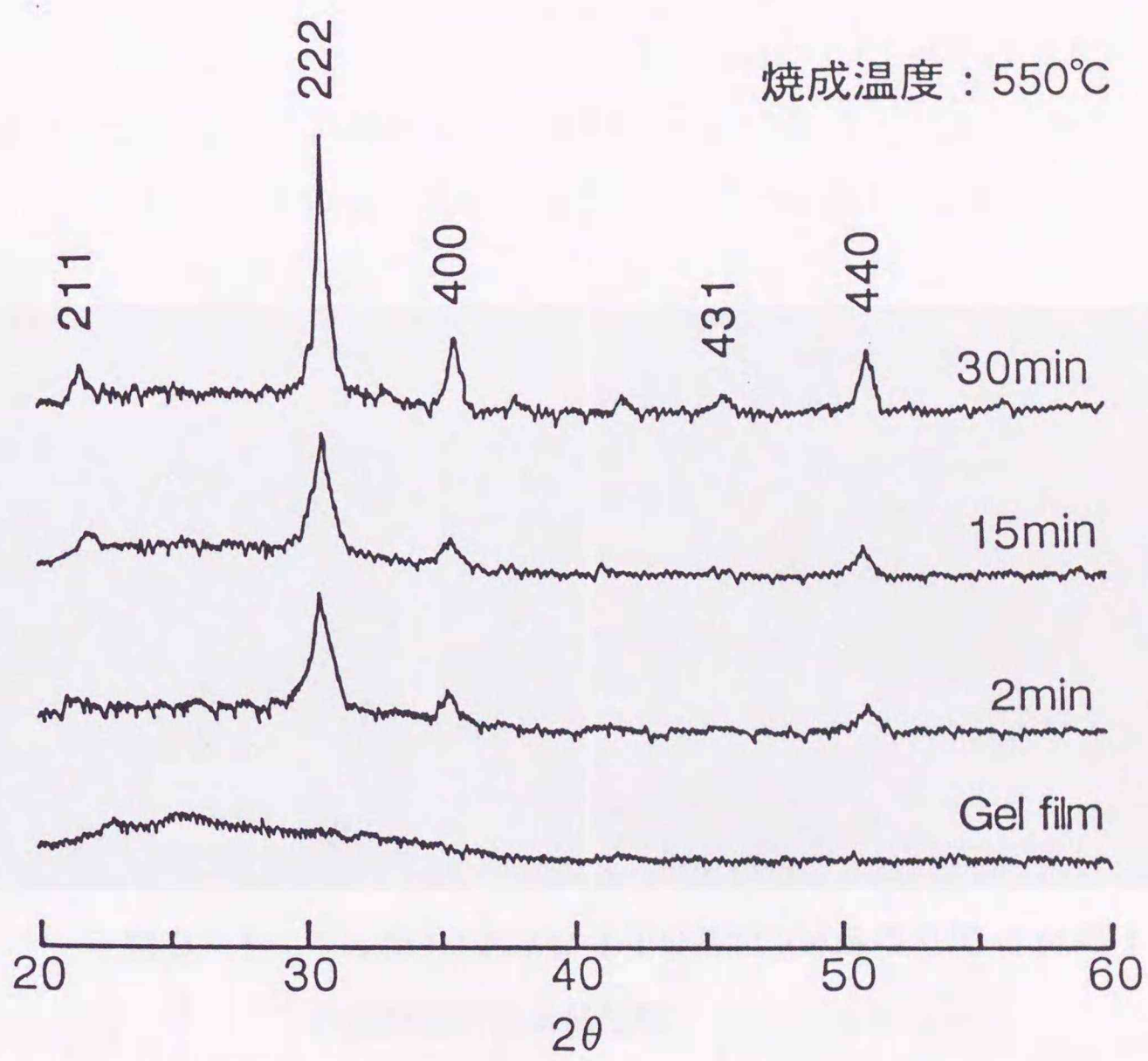


図３－６　ＩＴＯ薄膜のＸ線回折図形

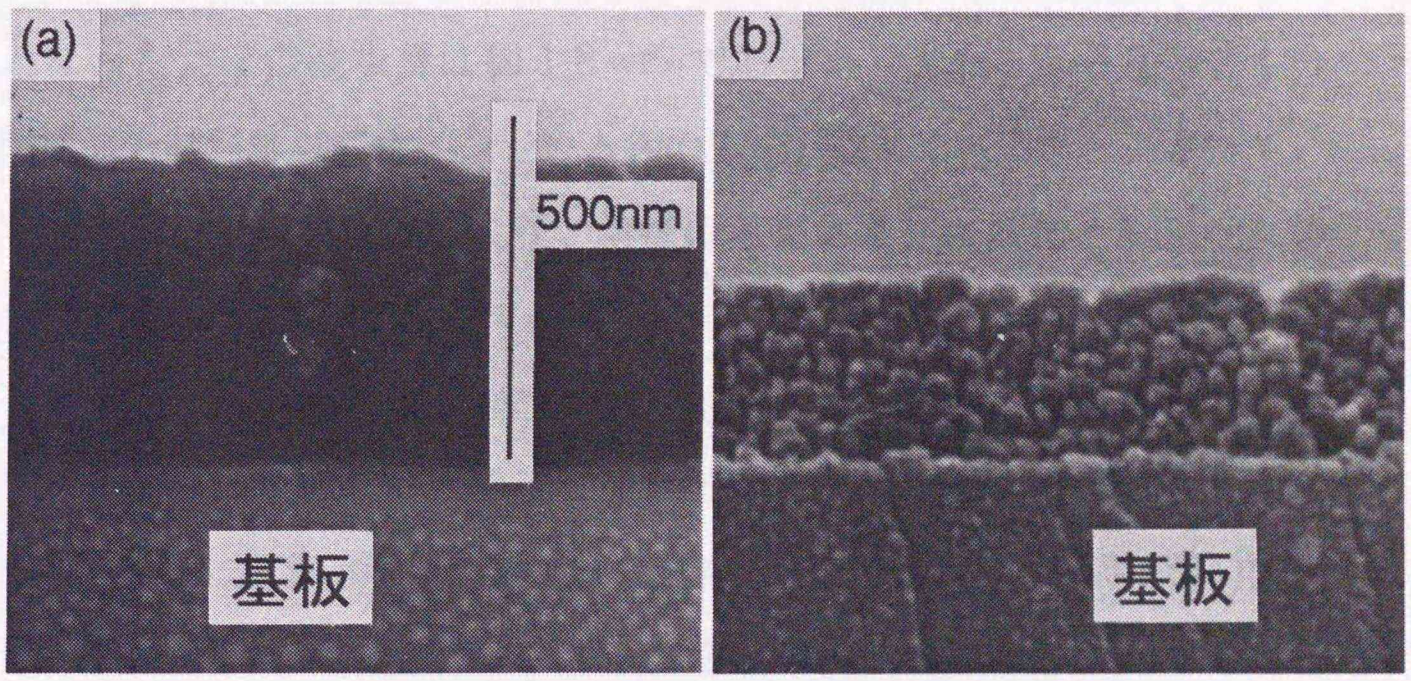


図３－７　ゲル膜(a)およびＩＴＯ薄膜((b):５５０℃-２分間）
の破断面のＳＥＭ写真

(水酸化インジウム)の熱分解，③ＰＶＡの熱分解および④塩化インジウムの熱分解が同時に進行することになる．そこで，バルク体試料を用いて，これらの反応がどのように進行しているかを検討した．まず，室温で乾燥したＮ－コロイド粒子だけ，およびＮ－コロイド粒子，塩化インジウム，ＰＶＡを含む塗布液を乾燥して作製したバルク体試料を薄膜作製時と同一条件下(５５０℃－１～１２分間)で焼成し，それぞれの試料について焼成時間と重量減少量の関係を調べた．その結果を**図３－８**に示す．Ｎ－コロイド粒子だけの場合(**図３－８**中の曲線(a)；●)では，重量は１～２分間の焼成時間の内に急激に減少し，４分間以上でほぼ一定となった．その減少量は約１８wt%であった．また，５５０℃で４分間焼成した試料では酸化インジウム相の生成が認められた．したがって，５５０℃－４分間の焼成により，溶媒の蒸発および水酸化インジウムの熱分解が終了すると考えられる．これに対して，塗布液から作製したバルク体試料(**図３－８**中の曲線(b)；■)では，溶媒の蒸発および水酸化インジウムの熱分解が終了していると思われる４分以降でも重量減少が続き，８分間の焼成の後一定の重量となった．バルク体試料中のＰＶＡ量は塗布液中の濃度から概算すると３wt%程度であり，有機物であることを考慮すると焼成の初期段階で短時間のうちに熱分解するであろうと推測される．一方，バルク体試料に含まれている塩化インジウムは水溶液から五水塩($InCl_3 \cdot 5H_2O$)として析出することが知られている．**図３－９**に，塩化インジウム水溶液から調製した五水塩の熱重量分析(昇温速度：１０℃min^{-1})の結果を示す．１７０°～２２０℃にかけて生じる二段の急激な重量減少は結晶水の脱水に対応し，その後３００℃から５００℃までに続く重量減少は，

$$InCl_3 \xrightarrow[-Cl_2]{+O_2} In_2O_3$$

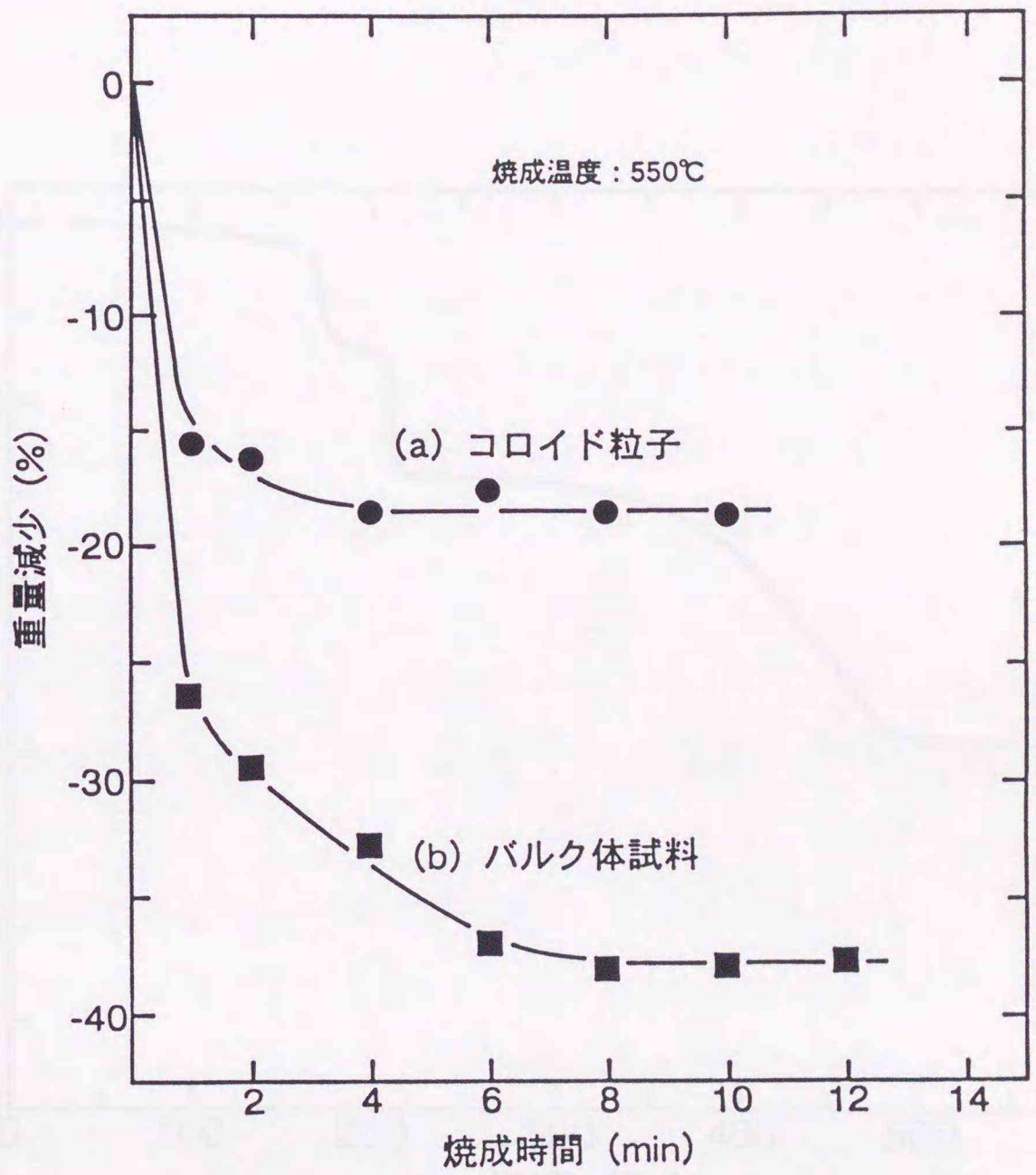


図３－８　加熱に伴うＮ－コロイド粒子 (a) および塗布液から 調製したバルク体試料 (b) の重量減少

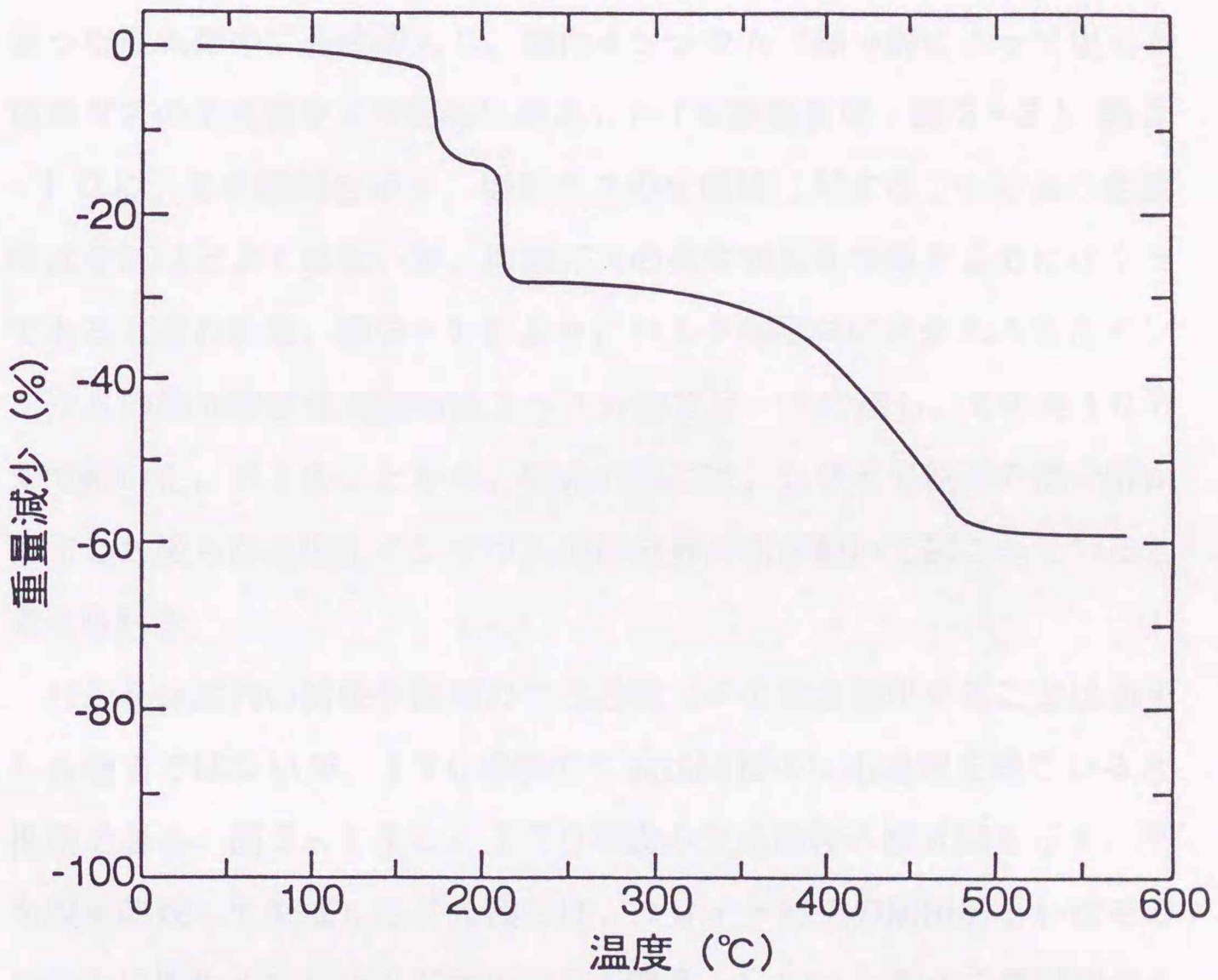


図３－９　塩化インジウム五水和物の熱分析

のような塩化インジウムの熱分解に相当する．これらの結果から，解膠剤として加えられた塩化インジウムはコロイド粒子の水酸化インジウムよりもかなり高温域で酸化物になることが明らかになった．つぎに，急速加熱時に生じる塩化インジウムの熱分解挙動を以下の方法により検討した．すなわち，塗布液を乾燥して作製したバルク体試料を５５０℃に保った電気炉中に直接挿入し，塩化インジウムの熱分解によって生じる塩素ガスの生成量を２分間毎に測定した（実験装置図：**図３－２**）．**図３－１０**に，その結果を示す．塩素ガスの生成量に対するこの方法の定量性はそれほどよくはないが，塩素ガスの発生状況を判断するのには十分であると思われる．**図３－１０**より，バルク体試料に含まれる塩化インジウムの熱分解は焼成開始後２～４分間でピークに達し，その後１０分まで続いた．以上のことから，焼成の際には，コロイド粒子の熱分解が終了した後もなお塩化インジウムの熱分解が引き続いて起こっていると考えられる．

バルク体試料の結果を薄膜の生成過程にそのまま適用することは必ずしも適当ではないが，ＩＴＯ薄膜の生成は同様の反応過程を経ていると推察できる．**図３－１１**に，ＩＴＯ薄膜の生成過程の模式図を示す．塗布膜を乾燥して生成したゲル膜では，コロイド粒子の間隙あるいはその表面上に塩化インジウムが析出する（**図３－１１**(a)：図中の●が塩化インジウム）．これを焼成すると，まずコロイド粒子（水酸化インジウム）が熱分解して酸化インジウムになり（**図３－１１**(b)：図中の○が酸化インジウム），それに引き続いて塩化インジウムの熱分解も起こる．最終的には塩化インジウムから生成した酸化インジウム粒子自体の粒成長やコロイド粒子から生成した酸化インジウム粒子との接合などにより目的とするＩＴＯ薄膜が生成する（**図３－１１**(c)）．このように，塩化インジウムの熱分解から生成した酸化インジウムが薄膜を形成している粒子

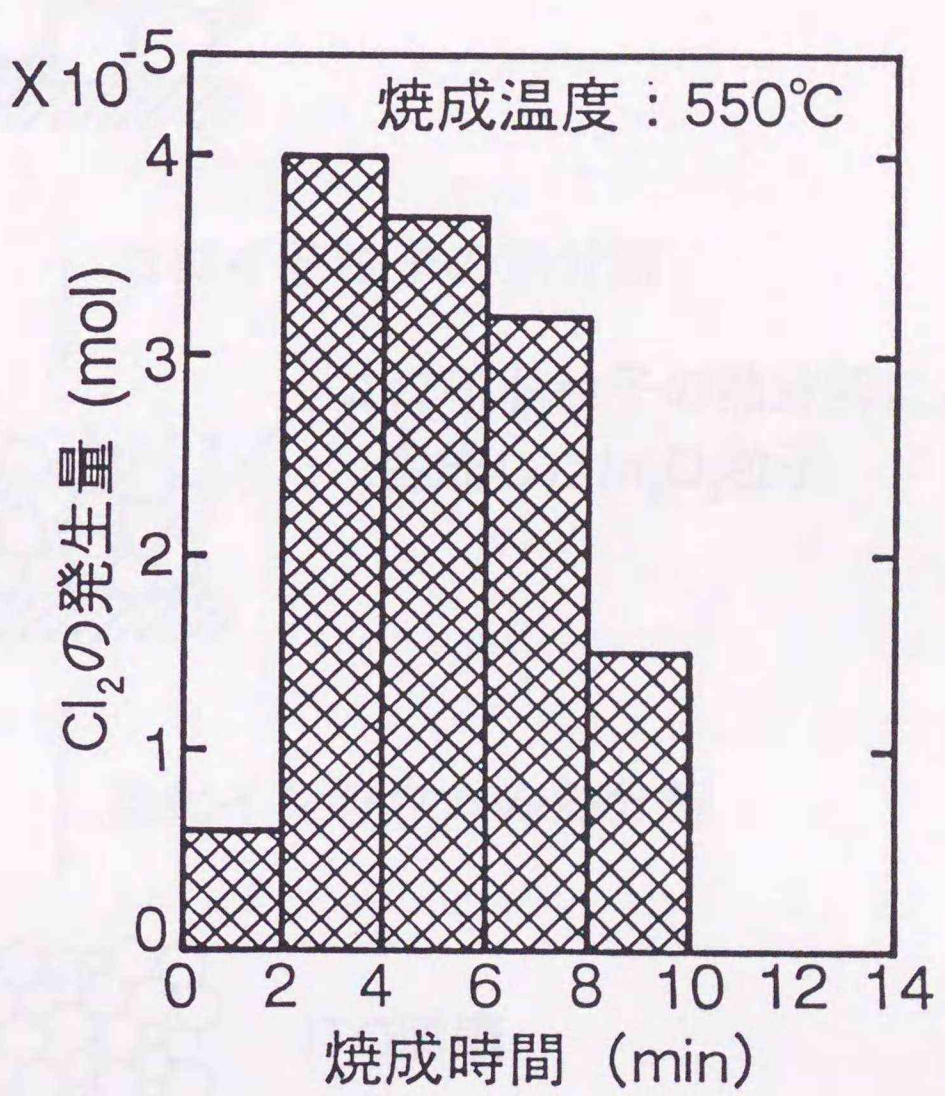


図３－１０　塗布液から調製したバルク体試料に含まれる
塩化インジウムの熱分解挙動

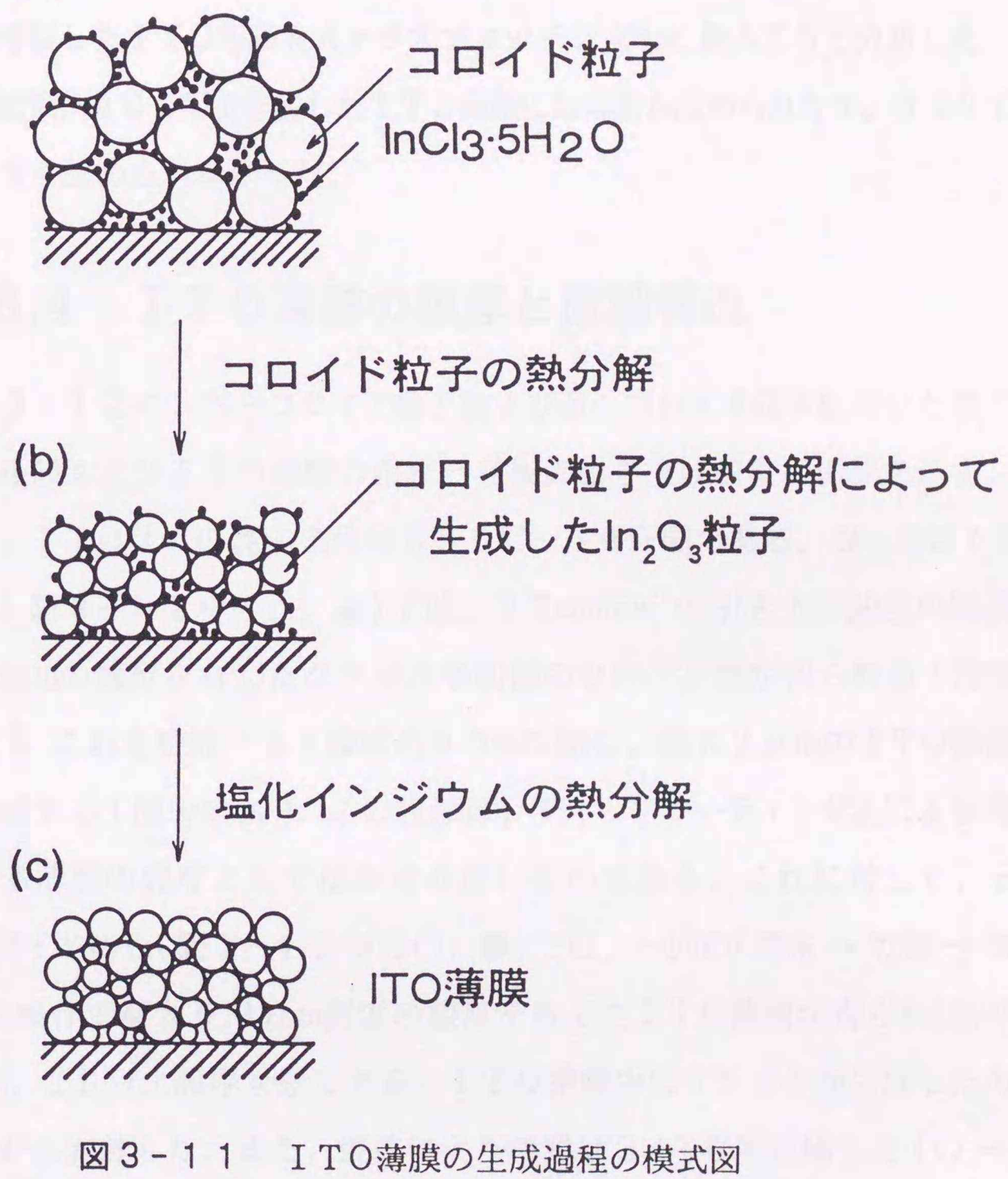


図３－１１　ＩＴＯ薄膜の生成過程の模式図

や粒子と基板とをつなぎ合わせるような役割を果たし，基板に対して強固に付着したＩＴＯ薄膜が生成すると推察される．なお，塩化インジウムの熱分解によって生成した塩素が薄膜中に残留している可能性がある．このため，Ｓ－コロイド粒子を用いて４００°～５５０℃で３０分間焼成して作製したＩＴＯ薄膜をＡｒガスでエッチングした後ＡＥＳで分析した．その結果，４００℃で作製したＩＴＯ薄膜には塩素が認められたが，５５０℃では全く認められなかった．

3.3.4　ＩＴＯ薄膜の膜厚と微細構造

図３－１２に，Ｎ－コロイド粒子およびＳ－コロイド粒子を用いた場合のゲル膜およびＩＴＯ薄膜の膜厚と基板の引き上げ速度の関係を示す．なお，ＩＴＯ薄膜の焼成条件は５５０℃－３０分間である．Ｎ－コロイド粒子（**図３－１２**中の△，▲）では，２７$cmmin^{-1}$の引き上げ速度の時最大４μmの膜厚を有したクラックや剥離のないゲル膜が得られる（図中の△）．これを焼成すると膜は約５０％収縮し，最大２μmのＩＴＯ薄膜が生成する（図中の▲）．この膜厚は，ディップコーティング法により得られる薄膜の膜厚としてはかなり厚いものである．これに対して，Ｓ－コロイド粒子（**図３－１２**中の○，●）では，一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作で最大０.２μm程度の膜厚を有したＩＴＯ薄膜が得られ(図中の●)，これ以上膜厚を厚くするとＩＴＯ薄膜中にクラックが生成したり基板から剥離した．また，焼成により薄膜は２４％程度収縮した（○→●）．このように，用いたコロイド粒子により得られる最大の膜厚や焼成時の収縮率に大きな違いが生じた．焼成時の膜の収縮はおもに溶媒の蒸発による膜内の細孔の収縮によって起こる．膜を構成している粒子が二次粒子である場合，その粒子内にある細孔の収縮も生じる．このために，Ｎ－コロイド粒子を用いたＩＴＯ薄膜の方がより大きく収縮したと

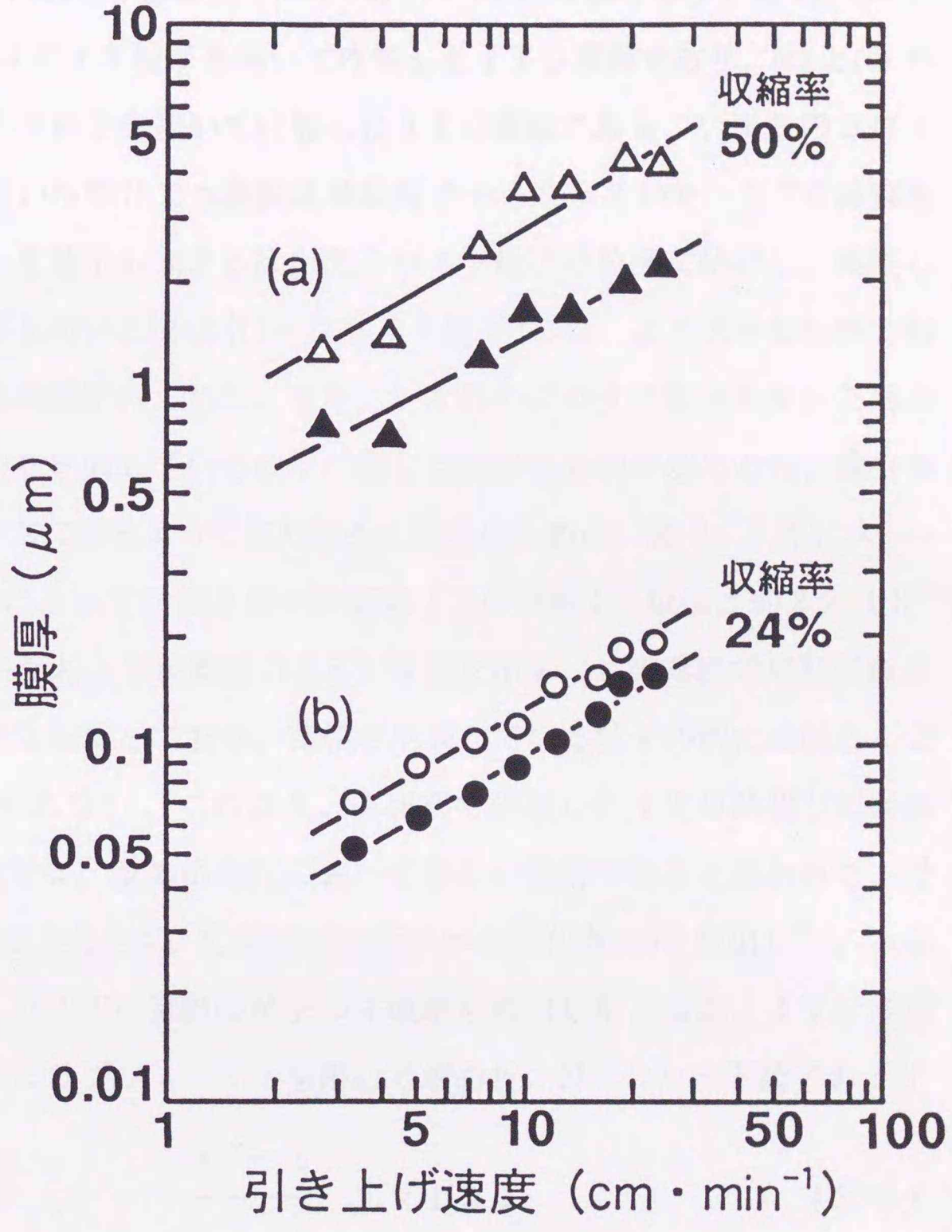


図３－１２　Ｎ－コロイド粒子(a)およびＳ－コロイド粒子(b)
を用いて作製したゲル膜（△,○）およびＩＴＯ
薄膜(▲,●)の膜厚と基板の引き上げ速度の関係

考えられる．

図３－１３に，Ｎ－コロイド粒子（６atm%Sn）およびＳ－コロイド粒子（５atm%Sn）を用いて，５５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の表面（(a)，(c)）および破断面（(b)，(d)）のＳＥＭ写真を示す．なお，(a)と(b)がＮ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜であり，(c)と(d)がＳ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜である．いずれのコロイド粒子を用いた場合でも薄膜は球状粒子からなっていた．ＩＴＯ薄膜を構成している粒子の大きさは出発コロイド粒子の粒径に依存し，凝集した二次粒子を用いた場合(Ｎ－コロイド粒子)では，より大きな粒径の粒子からなる薄膜が得られた．また，いずれのコロイド粒子を用いた場合でも，薄膜を形成している粒子の間に空隙があるのが認められ，膜全体ではポーラスであるように思われる．比較のために，**図３－１４**にスパッタリング法によって作製された市販のＩＴＯ薄膜（比抵抗：約2×10^{-4}Ωcm）の表面および破断面のＳＥＭ写真を示す．この薄膜では柱状粒子が非常に密に充填しており，薄膜を形成している粒子の間にはほとんど空隙は見られない．これより，本研究で作製したＩＴＯ薄膜と市販のＩＴＯ薄膜では，膜の緻密性において著しい差異があると思われた．そこで，(3-2)式を用いて薄膜の屈折率から気孔率(P)を算出し[5]，本研究で作製したＩＴＯ薄膜の粒子の充填率を検討した．なお，ＩＴＯ薄膜の屈折率はエリプソメーターを用いて求めた．Ｎ－コロイド粒子および

$$P = \left(1 - \frac{n_p^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100 \qquad (3\text{-}2)$$

ただし，n_d：緻密な物質（例えば，単結晶）の屈折率

n_p：疎な物質の屈折率

Ｓ－コロイド粒子を用い５５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の屈折率はいずれも約1.7であり，コロイド粒子の粒径や形状の違い（**図３**

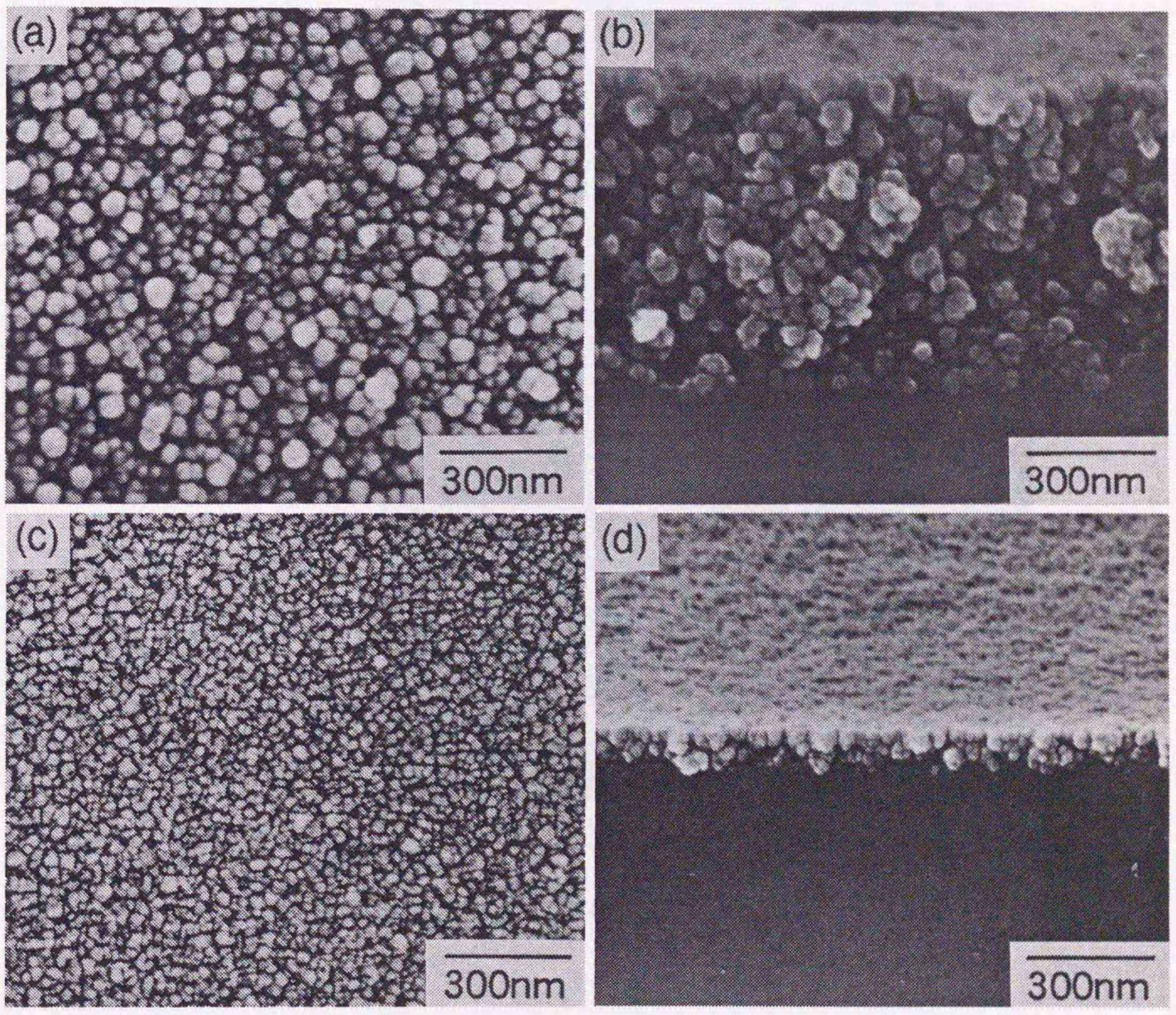


図３－１３　Ｎ－コロイド粒子(a,b)およびＳ－コロイド粒子(c,d)を用いて作製したＩＴＯ薄膜の表面および破断面のＳＥＭ写真（５５０℃－３０分間）

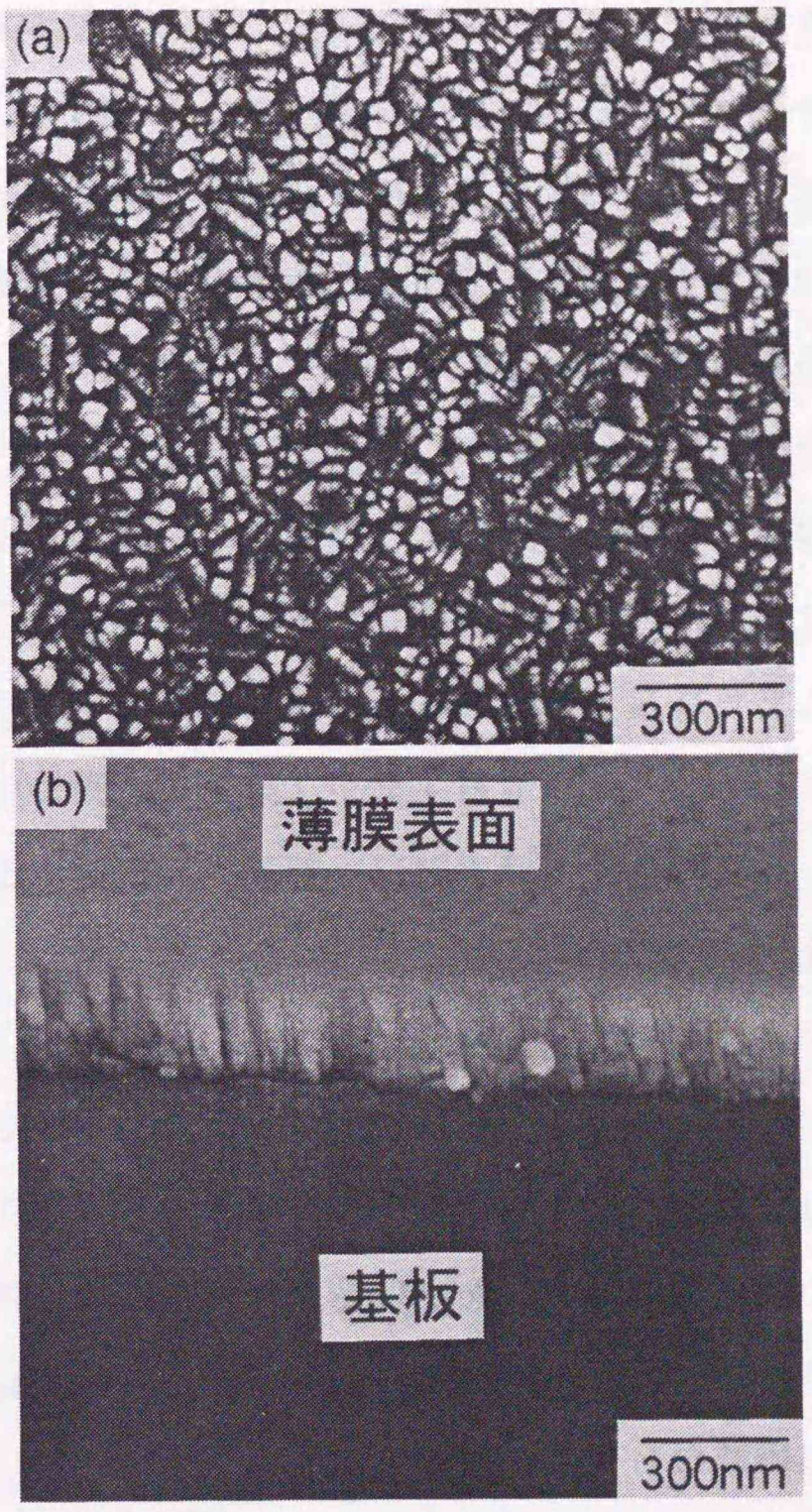


図３－１４　スパッタリング法によって作製したＩＴＯ薄膜の
表面および破断面のＳＥＭ写真

-４)による屈折率の差異は認められなかった．Staritzki [6] によって報告されているIn_2O_3単結晶の屈折率の値(2.08)をn_dに用いて算出した結果，これらのＩＴＯ薄膜の気孔率は約４４%であった．本研究で作製したＩＴＯ薄膜は微粒子が密に充填して形成されているように思われたが(**図３-１３**)，薄膜全体では比較的多孔質であると推察される．また，高温(～８５０℃)で焼成してもＩＴＯ薄膜はほとんど緻密化していなかった．一方，スパッタリング法によって作製したＩＴＯ薄膜(屈折率：2.05[7])の気孔率は約４%であり，本研究で作製した薄膜より緻密であった．このように製膜方法によって薄膜の緻密性には著しい差異が認められた．スパッタリング法では，多くの場合，スパッタされたターゲット物質は基板上に到達後凝集してまず核を形成し，その後その核が三次元的に成長する過程を経て薄膜が形成される．このため，得られる薄膜は比較的緻密になる．これに対して，本研究の場合では，ゲル膜を焼成することにより，まずコロイド粒子（水酸化インジウム）が熱分解して酸化インジウムとなり，それに引き続いて塩化インジウムの熱分解が起こる．この塩化インジウムの熱分解によって生成した酸化インジウムがコロイド粒子の熱分解によって生成した酸化インジウム粒子やそれと基板とをつなぎ合わせるような役割を果たしてＩＴＯ薄膜が生成すると推察される．このため，本研究で作製したＩＴＯ薄膜は多孔質になったと考えられる

3.3.5　ＩＴＯ薄膜の電気的性質

ＩＴＯ薄膜の導電性は結晶性[8-10]やIn^{3+}サイトへのSn^{4+}の固溶[11]などに大きく影響されるので，実用的な導電性を有するＩＴＯ薄膜を作製するためにはある程度の焼成時間が必要と考えられる．**図３-１５**に，Ｎ－コロイド粒子（７atm%Sn）を用い５５０℃で焼成した場合での焼成

時間とＩＴＯ薄膜の比抵抗の関係を示す．ＩＴＯ薄膜の比抵抗は焼成時間が増すにつれて減少し，２０分間以上でほぼ一定の値（５～６×１０$^{-2}$Ωcm）になった．この比抵抗の減少は薄膜の結晶性の向上（**図３－６**）とよく対応しており，良好な導電性を有したＩＴＯ薄膜を作製するためには２０分間以上の焼成時間が必要であった．

図３－１６に，Ｎ－コロイド粒子（図中の曲線(a)：■，６atm%Sn）およびＳ－コロイド粒子（図中の曲線(b)：●，５atm%Sn）を用いて作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗と焼成温度（焼成時間:３０分間）の関係を示す．スズの添加量がコロイド粒子によって異なっているが，後述するようにこれらの値はそれぞれのコロイド粒子のスズの最適添加量である．いずれのコロイド粒子を用いた場合でもＩＴＯ薄膜の比抵抗は焼成温度が高くなるにつれて減少し，８５０°～９００℃でほぼ一定の値となった．また，Ｓ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の方が一桁ほど低い比抵抗（Ｎ－コロイド粒子；約２×１０$^{-2}$Ωcm ⇔ Ｓ－コロイド粒子；約３×１０$^{-3}$Ωcm）を有しており，用いたコロイド粒子によってＩＴＯ薄膜の導電性は大きく異なった．導電性に影響する要因として結晶性やＩｎ$^{3+}$サイトへのＳｎ$^{4+}$の固溶に加え，薄膜内の粒子の充填率や粒子同士の接触面積が考えられる．８５０℃で作製したこれらのＩＴＯ薄膜の微細構造は**図３－１３**のそれらとほぼ同じであった．また，これらの薄膜の気孔率はいずれも約４４％と同じであり，薄膜内の粒子の充填率にはほとんど差異はなかった．薄膜中での粒子の充填率が同じ場合，小さい粒子の方がより多くの接触点を持ち，膜全体での接触面積は大きくなる．したがって，Ｓ－コロイド粒子から調製したＩＴＯ薄膜の比抵抗の方がより低くなったと考えられる．なお，比抵抗ではＳ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の方がＮ－コロイド粒子を用いた場合より一桁ほど低かったが，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られる最大

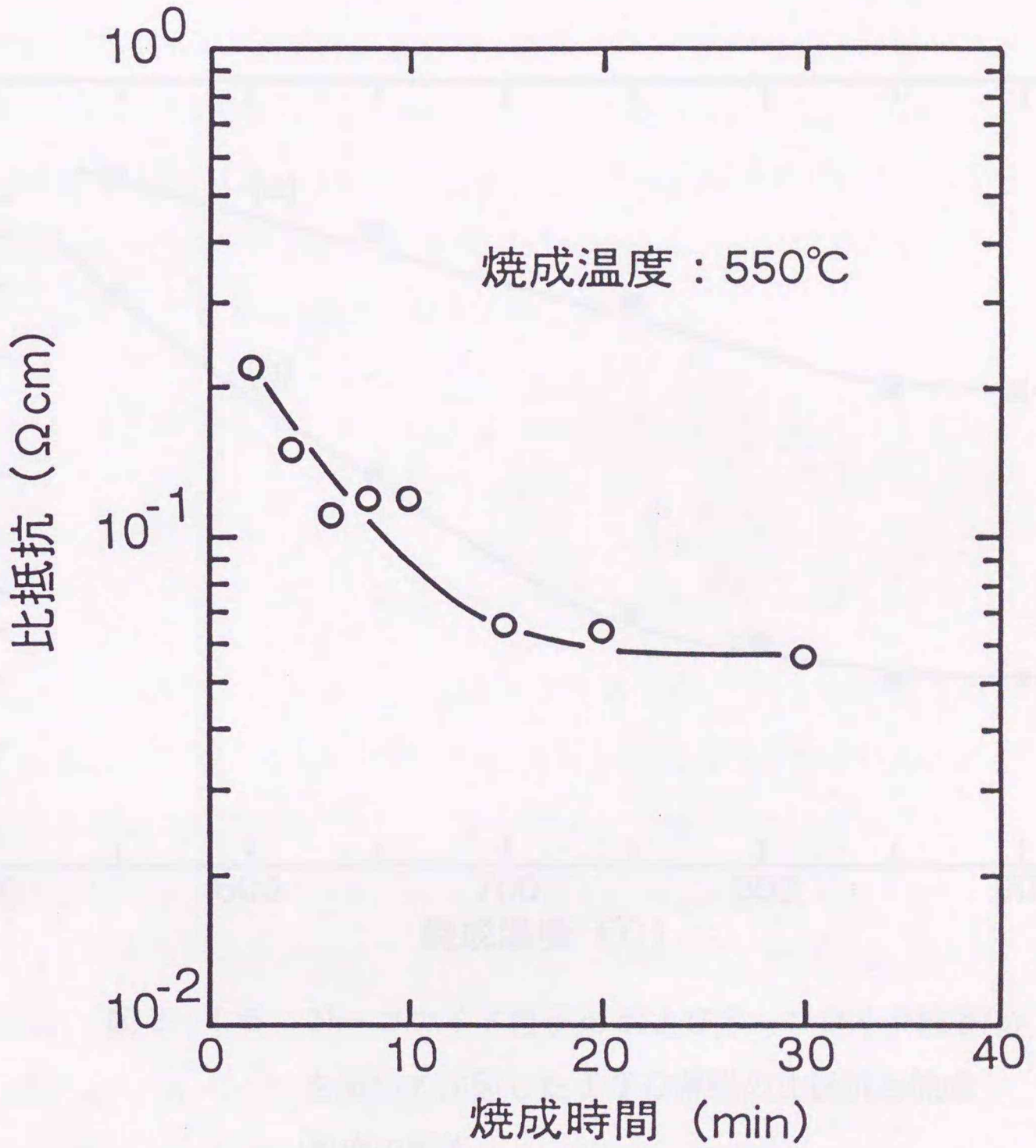


図３－１５　Ｎ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗と焼成時間の関係

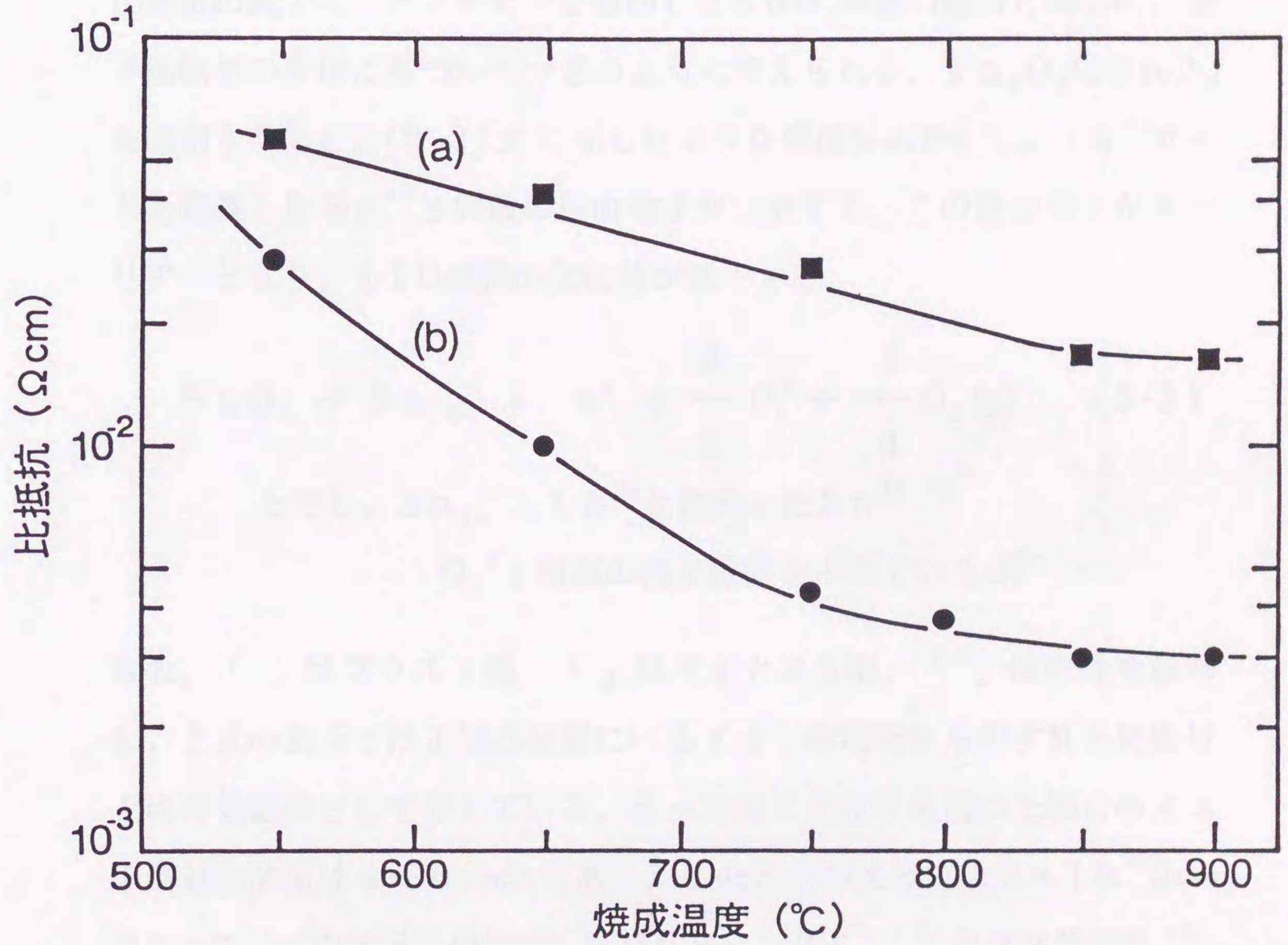


図３－１６　Ｎ－コロイド粒子(a) およびＳ－コロイド粒子(b) を用いて作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗と焼成温度の関係

の膜厚はＮ－コロイド粒子を用いた方が一桁ほど厚い（図３－１２）．このため，いずれのコロイド粒子を用いた場合でも，得られる最低の表面抵抗には顕著な差異はなく，２００～３００Ωcm^{-2}程度であった．

図３－１７に，Ｓ－コロイド粒子を用い８５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗とスズの添加量との関係を示す．スズ添加による比抵抗の減少は，アンチモンを添加したSnO_2薄膜の場合と同様に，原子価制御の原理に基づいてつぎのように考えられる．In_2O_3にSnO_2を固溶させると，(3-3)式に示したような置換反応が生じ，In^{3+}サイトを置換したSn^{4+}と同数の自由電子が生成する．この自由電子がキャリアーとなり，ＩＴＯ薄膜の比抵抗が減少する．

$$SnO_2 \rightarrow Sn_{In}^{\cdot} + e' + \frac{3}{2}O_o^x + \frac{1}{4}O_2(g) \qquad (3\text{-}3)$$

ただし，$Sn_{In}^{\cdot}$：In^{3+}と置換したSn^{4+}

O_o^x：酸素の格子位置を占めているO^{2-}

なお，「$^{\cdot}$」はプラス１価，「$'$」はマイナス１価，「^{x}」は中性を意味し，上式の表示では正規の位置にいるイオンの電荷からのずれを見掛け上の有効電荷として表している．Ｓ－コロイド粒子を用いた場合のスズの最適添加量は４～６atm%であり，このときの比抵抗は3×10^{-3}Ωcmであった．この比抵抗の値は，スパッタリング法[8,12]や真空蒸着法[13]で作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗の値（$1\sim3\times10^{-4}$Ωcm）に比べて一桁ほど高い値であった．この導電性の差異は薄膜を形成している粒子の充填率の違いに起因すると考えられる．図３－１７において，スズを６atm%より多く添加するとＩＴＯ薄膜の比抵抗は増大した．これは，In^{3+}サイトをSn^{4+}が置換したことによる結晶格子の歪，あるいは固溶しきれなくなった酸化スズによるキャリアーの散乱が生じたためではないかと考えられる．以上は，Ｓ－コロイド粒子を用いた場合の結果で

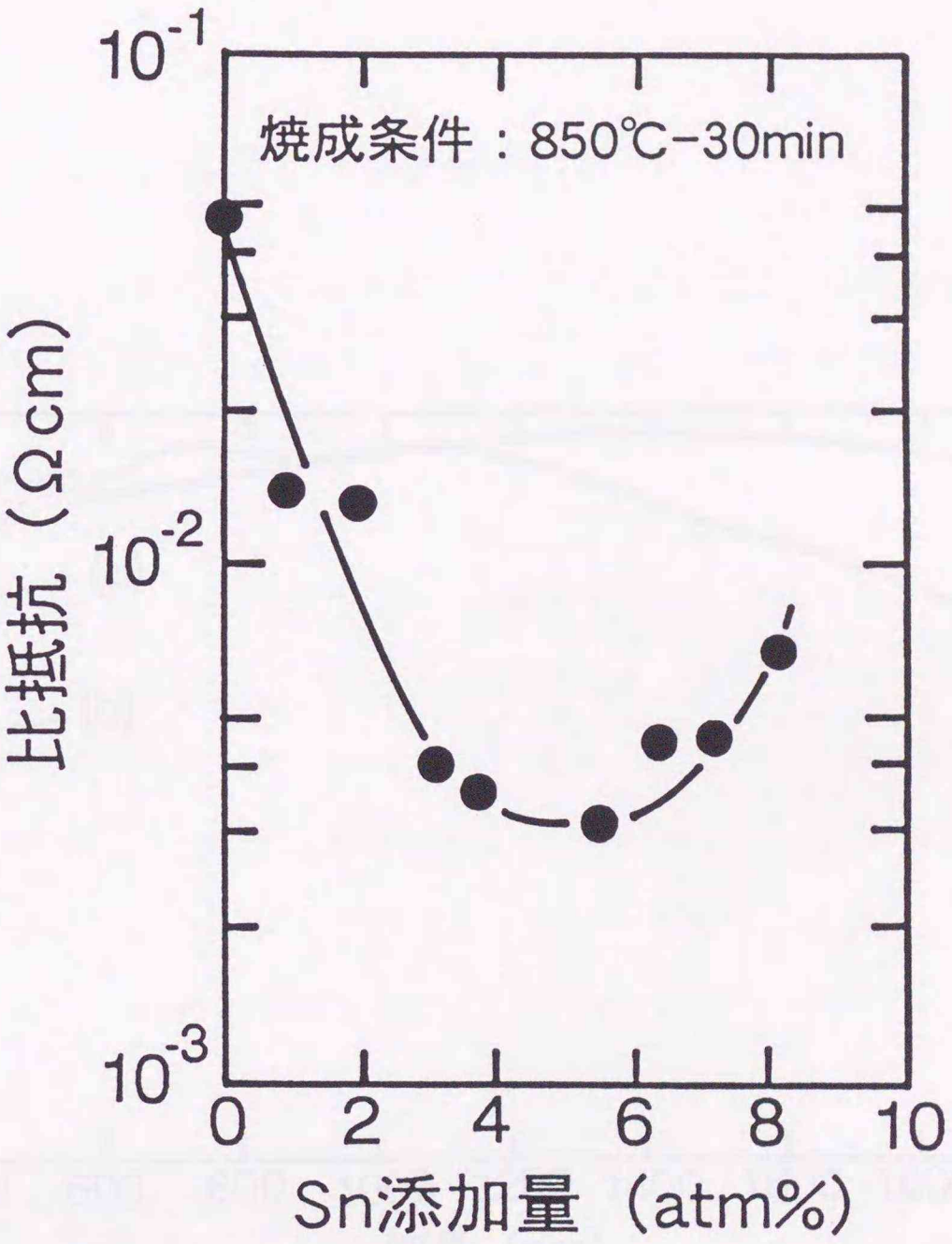


図３－１７　Ｓ－コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗とＳｎ添加量の関係

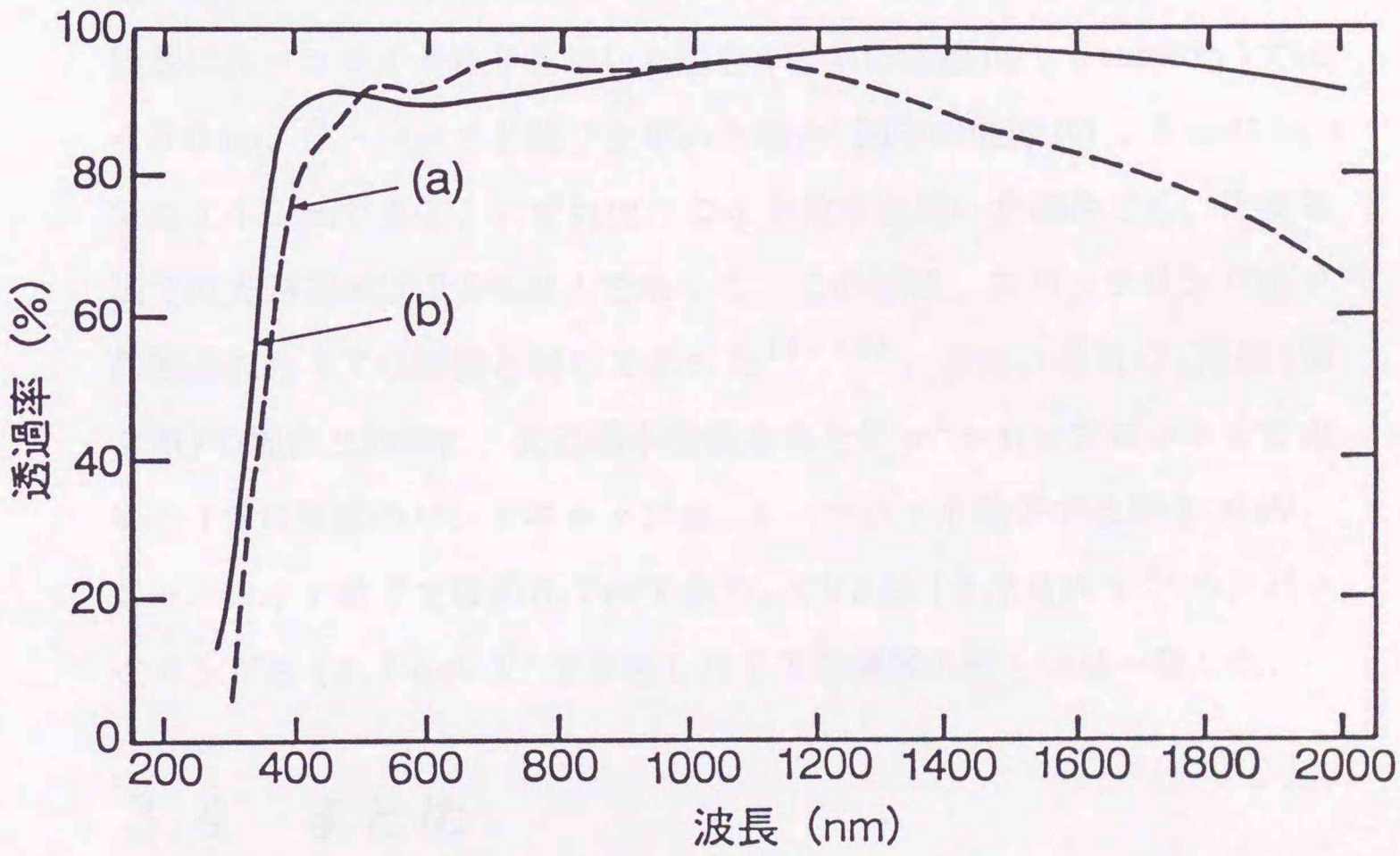


図３－１８　Ｎ－コロイド粒子(a)およびＳ－コロイド粒子(b)
を用いて作製したＩＴＯ薄膜の光透過率曲線

あったが，Ｎ－コロイド粒子を用いた時でも比抵抗とスズの添加量との間には同様の傾向が認められ，スズの最適添加量は５～７atm%とＳ－コロイド粒子とほぼ同じであった．また，このときに得られた比抵抗の値は$2\times10^{-2}\,\Omega$cmであった．

3.3.6　ＩＴＯ薄膜の光学的性質

図３-１８に，８５０℃で３０分間焼成して作製したＩＴＯ薄膜の光透過率曲線を示す．基板には石英ガラスを用いており，それぞれの薄膜の膜厚はＮ－コロイド粒子を用いた場合（図中の曲線(a)：６atm%Sn）では４５０nm，Ｓ－コロイド粒子を用いた場合(図中の曲線(b)：５atm%Sn)では１４０nmである．いずれのコロイド粒子を用いた場合でも，可視領域での光透過率は９０%以上であった．この値は，スパッタリング法で作製されたＩＴＯ薄膜と同じであった[14, 15]．また，SnO_2薄膜(第２章)の場合と同様に，光透過率曲線をもとに$\alpha^2\sim h\nu$プロットして求めたＩＴＯ薄膜のバンドギャップは，Ｎ－コロイド粒子では約３.６eV，Ｓ－コロイド粒子では約3.7eVであり，ＣＶＤ法（3.78eV）[16]やスパッタリング法（3.74eV）[7]で作製したＩＴＯ薄膜の値とほぼ一致した．

3.4　まとめ

硝酸インジウムおよび硫酸インジウムから調製した水酸化インジウムのコロイド粒子を用い，ディップコーティング法によりＩＴＯ薄膜を作製し，以下の結論を得た．

（１）硝酸インジウム水溶液にアンモニア水をｐＨ8.5まで添加して調製したコロイド粒子（Ｎ－コロイド粒子）は微細な粒子が５０nm程度の大きさに凝集した二次粒子であった．一方，硫酸インジウム水溶液にア

ンモニア水をｐＨ８.５まで添加して調製したコロイド粒子（Ｓ－コロイド粒子）は非常に微細な粒子であった．これらのコロイド粒子を均一に分散しかつ基板に対して強固に付着したＩＴＯ薄膜を作製するためには，解膠剤として作用する塩化インジウムの添加が不可欠であった．

（２）５５０℃－２分間の焼成によりＩＴＯ薄膜が生成する．その生成過程において，まずコロイド粒子の熱分解が瞬時に終了し，その後引き続き塩化インジウムが熱分解して酸化インジウムになることが明らかになった．塩化インジウムの熱分解によって生成した酸化インジウムは，ＩＴＯ薄膜を形成している粒子同士や基板と粒子とをつなぎ合わせるなど，成膜性に対して非常に重要な役割を果たした．また，薄膜の収縮などは２分間程度の短い焼成時間内にほぼ終了するが，実用的な導電性を有したＩＴＯ薄膜を作製するためには２０分間以上の焼成が必要であった．

（３）一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作により得られる最大の膜厚は，Ｎ－コロイド粒子を用いた場合では２μm，Ｓ－コロイド粒子の場合では０.２μm程度であった．これらのコロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の光透過率は，可視光領域において９０％以上であり，また気孔率は約４４％であった．最小の比抵抗を有するＩＴＯ薄膜はいずれも８００°～９００℃－３０分間の焼成条件で得られ，Ｎ－コロイド粒子（５～７atm%Sn）の場合では約$2\times10^{-2}\,\Omega$cm，Ｓ－コロイド粒子（４～６atm%Sn）の場合では$3\times10^{-3}\,\Omega$cmの比抵抗が得られた．

3.5 参考文献

1) 伊藤征司郎・田中睦浩・桑原利秀，日本化学会誌，**1989**，1062(1989).

2) 日本化学会編，“コロイドとその応用”，大日本図書，(1963)p.69.

3) 伊藤征司郎・田中睦浩・白金一浩・桑原利秀，色材，**57**，305(1984).

4) 作花済夫，“ゾルーゲル法の科学”，アグネ承風社，(1988)p.87.

5) B.E.Yoldas, *Sol-Gel Optics*, **1328**, 298(1990).

6) E.Staritzki, *Analyt. Chem.*, **28**, 553(1956).

7) J.Szczyrbowski, A.Dietrich and H.Hoffmann, *Phys. Stat. Sol.* (a), **78**, 243(1983).

8) J. Dutta and S.Ray, *Thin Solid Films*, **162**, 119(1988).

9) T.Suzuki, T.Yamazaki, M.Takizawa and O.Kawasaki, *J. Mater. Sci.*, **24**, 187(1989).

10) P.Nath, R.F.Bunshah, B.M.Basol and O.M.Staffsud, *Thin Solid Films*, **72**, 463(1980).

11) M.Fujinaka, *Thin Solid Films*, **101**, 7(1983).

12) J.C.C.Fan and F.J.Bachner, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1719(1975).

13) Z.Ovadyahu, B.Ovryn and H.W.Kraner, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 917(1983).

14) S.Ray, R.Banerjee, N.Basu, A.K.Batabyal and A.K.Barua, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497(1983).

15) J.F.Smith, A.J.Aronson, D.Chen and W.H.Class, *Thin Solid Films*, **72**, 469(1980).

16) L. A. Ryabova, V. S. Salun and I. A. Serbinov, *Thin Solid Films*, 92, 327(1982).

第４章　金属石鹸を用いた
ＩＴＯ薄膜の作製

4.1　はじめに

ディップコーティング法によるＩＴＯ薄膜の作製には，これまでに金属アルコキシド[1)]や金属キレート化合物[2)]が出発原料として用いられてきた．金属アルコキシドを用いた場合では，それをエタノールに溶解した後金属アルコキシド１molに対して1.9molの水を添加して加水分解し，適当な粘度を持つ塗布液が調製される．金属アルコキシドの濃度が高すぎると短期間で塗布液のゲル化が進行して均一な塗布が困難になるため，塗布液中のインジウムアルコキシドの濃度は酸化インジウムに換算して１wt%程度にする必要がある[1)]．一方，キレート化合物（インジウムニトリルアセチルアセトナート）はアセチルアセトンやアセトンなどの溶媒への溶解性が低い（酸化インジウムに換算して約２wt%）．また，塗布液の粘度も比較的低いため一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られるＩＴＯ薄膜の膜厚が３０～５０nmと薄い[2)]．このため，数百Ωcm^{-2}以下の低い表面抵抗を得るためには「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作を何度も繰り返す必要があった．これらの化合物に対して，金属石鹸は有機溶剤への溶解性がよく，多くの場合粘稠な液体なので溶剤で希釈して適当な粘度を持つ塗布液を調製できる．さらに比較的安価な化合物であるなど，金属アルコキシドや金属キレート化合物などにはない利点がある．薄膜作製用の出発原料としてはオクチル酸塩，ナフテン酸塩など

の金属石鹸が一般に用いられている.

本章では，オクチル酸塩の一種である２－エチルヘキサン酸インジウムおよび２－エチルヘキサン酸第一スズを出発原料に用いて透明かつ導電性を有したＩＴＯ薄膜を作製し，得られた薄膜の電気的・光学的性質を明らかにする.

4.2　実験方法

4.2.1　塗布液の調製およびＩＴＯ薄膜の作製

２－エチルヘキサン酸インジウム（$In(C_7H_{15}COO)_3$，神東塗料製）および２－エチルヘキサン酸第一スズ（$Sn(C_7H_{15}COO)_2$，和光純薬工業製）を出発原料に用いた．**表４－１**にこれらの金属石鹸の化学式，金属含有率を示す．これらの化合物に含まれるインジウムは約２１wt%，スズは約２９wt%であり，いずれも粘稠な液状の化合物である．これらについては，熱分解が終了する温度を調べるために熱重量分析（ＴＧ；島津製作所製，ＴＧＡ-５０）を行った.

塗布液は，２－エチルヘキサン酸インジウム１５wt%ベンゼン溶液（酸化インジウムに換算して約４wt%）に２－エチルヘキサン酸第一スズを２-エチルヘキサン酸インジウムに対して０～２０atm%添加して調製した.

基板にはあらかじめ十分洗浄したソーダ石灰ガラスを用いた．また，光透過率測定用の試料の作製には，石英ガラスを基板に用いた．基板を塗布液中に浸漬後２０cmmin^{-1}の速度で引き上げ，４５℃あるいは真空デシケーター中（室温下）で３０分間乾燥した．その後，４００°～５５０℃に保持した電気炉中に直接挿入し２～６０分間焼成してＩＴＯ薄膜を作製した.

4.2.2　ＩＴＯ薄膜の評価

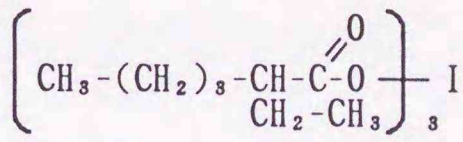
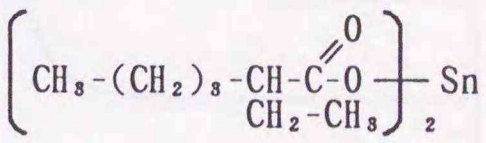
作製した薄膜の生成相は，Ｘ線回折（ＸＲＤ；理学電機製，ＰＭＧ-Ｓ２）により同定した．薄膜の膜厚は，真空蒸着機（日本電子製，ＪＥＥ４Ｃ）を用いて銀を薄膜表面に蒸着した後，繰り返し反射干渉計（オリンパス光学製，光源の波長：５４６.1nm）を用いて測定した．また，四端子法により室温でのＩＴＯ薄膜の抵抗測定を行った．ＩＴＯ薄膜の表面の微細構造は，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ；日本電子製，ＪＳＭ-３５ＣＦ）を用いて観察した．なお，観察用試料にはイオンコーター（エイコー工学製，１Ｂ-３）を用いて金コートした．Ｘ線光電子分光分析装置（ＸＰＳ；V.G. Scientific 製，ＥＳＣＡＬＡＢ ＭＫ２）を用いて薄膜中の炭素を分析した．また，分光光度計（日立製作所製，３００）を用い，２００～２０００nmの波長領域における光透過率を測定した．

4.3　結果と考察

4.3.1　金属石鹸の熱分析

２－エチルヘキサン酸インジウムおよび２－エチルヘキサン酸第一スズは，**表４－１**に示したように，いずれも大量の有機物成分を含んでいる．そこで，これらの化合物の熱重量分析（昇温速度：１０℃min^{-1}）を行い，熱分解が終了する温度を調べた．**図４－１**に，その結果を示す．２－エチルヘキサン酸インジウム（**図４－１**曲線(a)）の重量は１５０°～３５０℃の温度域で約７４wt%減少し，それ以上の温度では一定となった．一方，２－エチルヘキサン酸第一スズ（**図４－１**曲線(b)）の重量は２８０°～４００℃で約６０wt%減少し，それ以後一定となった．また，熱分析した後の試料について生成相を調べた結果，それぞれIn_2O_3相とSnO_2相が生成していた．これらの金属石鹸が熱分解して有機物成分

表４－１　２－エチルヘキサン酸インジウムおよび
２－エチルヘキサン酸第一スズの構造式と
金属含有率

	２-エチルヘキサン酸 インジウム	２-エチルヘキサン酸 第一スズ
構造式		
金属含有率 （wt%）	２１．１	２９．３

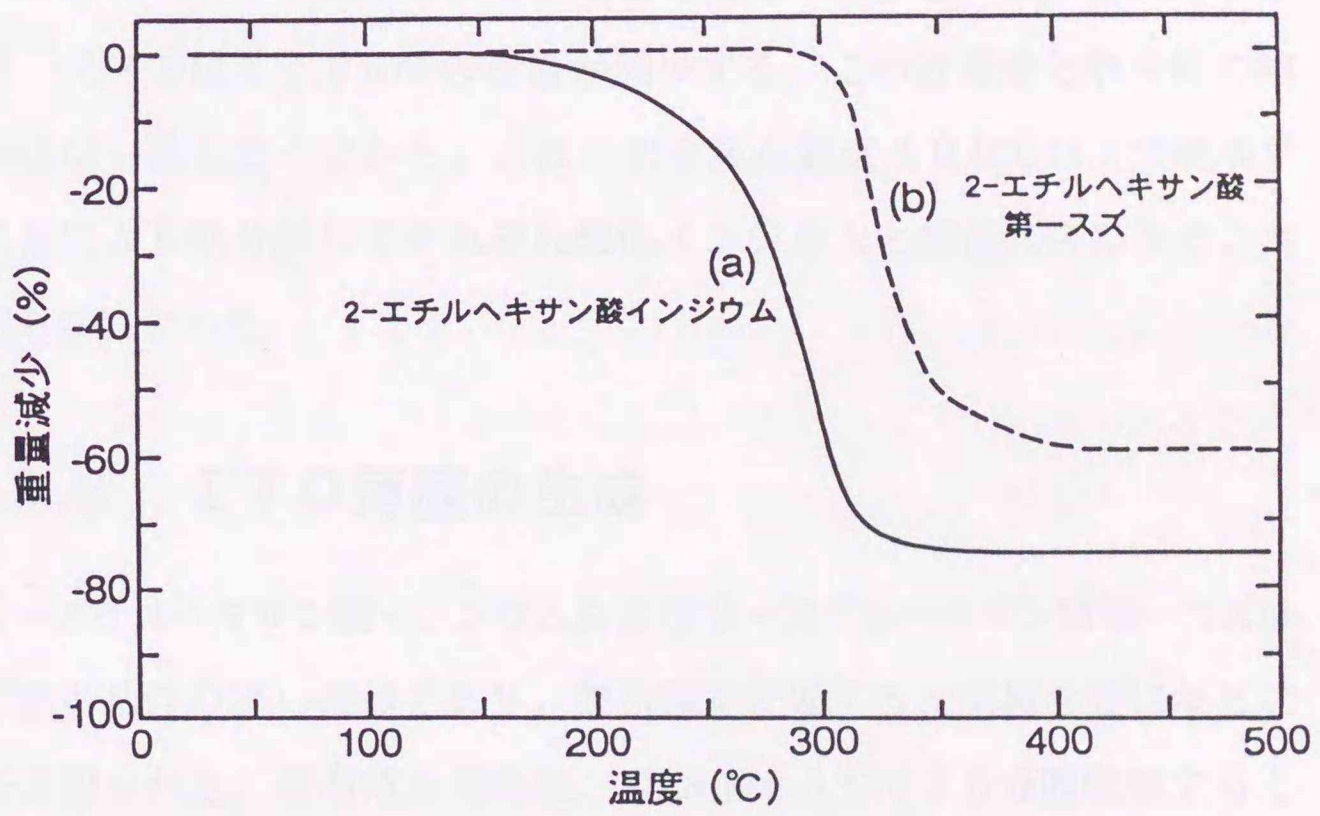


図４－１　２－エチルヘキサン酸インジウムおよび
２－エチルヘキサン酸第一スズの熱重量変化

が燃焼すると，計算上では（4-1）式および(4-2)式のように，

$$In(C_7H_{15}COO)_3 + O_2 \xrightarrow[-74.5wt\%]{-CO_2,\ -H_2O} In_2O_3 \quad (4\text{-}1)$$

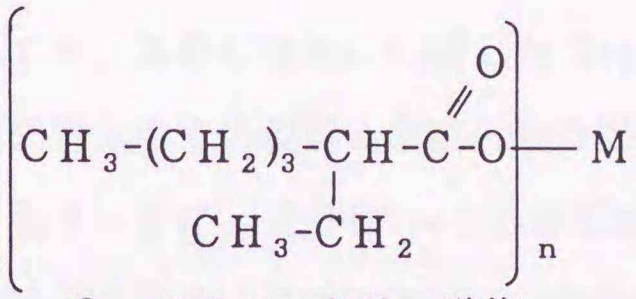
$$Sn(C_7H_{15}COO)_2 + O_2 \xrightarrow[-62.6wt\%]{-CO_2,\ -H_2O} SnO_2 \quad (4\text{-}2)$$

2－エチルヘキサン酸インジウムでは74.5wt%，2－エチルヘキサン酸第一スズでは62.8wt%の重量が減少する．この計算値と熱分析の結果がほぼ一致したことから，これらの金属石鹸は400℃以上で焼成することにより熱分解してそれぞれ酸化インジウムと酸化スズになることが明らかになった．

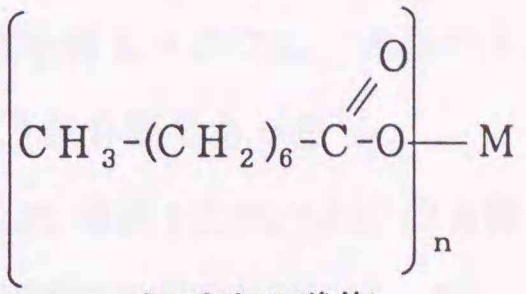
4.3.2　ＩＴＯ薄膜の生成

2－エチルヘキサン酸インジウムおよび2－エチルヘキサン酸第一スズはいずれも粘性の高い液体であり，塗布膜を乾燥すると粘稠な膜になることが予想された．塗布液を塗布後，空気中45℃で30分間乾燥すると固化した透明な膜になり，真空デシケーター中で乾燥すると粘稠な膜となった．金属石鹸は空気中の水分によって徐々に加水分解して酸化物と脂肪酸になる性質を持つことが新井[3]によって報告されている．また，福島[4,5]は，紫外分光分析および赤外分光分析の結果をもとに，ナフテン酸亜鉛を室温および110℃で1時間乾燥するとその一部が加水分解して非晶質ZnOとナフテン酸が生成（ナフテン酸亜鉛に帰属される吸収ピークに加え，1700cm^{-1}付近にカルボン酸のC＝Oの伸縮振動による吸収ピークが新たに出現）することを報告している．一方，真空中で乾燥した場合ではZnOやナフテン酸の生成は認められなかった[4,5]．さらに，

松下らは[6)]，カプリル酸スズの塗布膜を１１０℃で１時間乾燥するとカプリル酸スズの一部が加水分解して固化した透明な非晶質ＳｎＯ膜が生成することを報告している．２－エチルヘキサン酸塩とカプリル酸塩は，次ページに化学式を示したようにいずれもオクチル酸塩（$(C_7H_{15}COO)_nM$）の一種であり，性質的にも類似している．



２－エチルヘキサン酸塩



カプリル酸塩

金属石鹸が空気中の水分によって徐々に加水分解される性質を持つこと[3)]および福島ら[4, 5)]と松下ら[6)]の報告を考慮すると，本研究においてもインジウムおよびスズの２－エチルヘキサン酸塩の一部が乾燥中に徐々に加水分解し，(4-3)式および(4-4)式に示したように２－エチルヘキサン酸とインジウムやスズの非晶質の酸化物あるいは水酸化物の膜が生成し，固化した膜が得られたのではないかと推察される．また，加水分解によって生成したと思われる２－エチルヘキサン酸は，４５℃での蒸気圧が

$$2(C_7H_{15}COO)_3In + 3H_2O \rightarrow 6C_7H_{15}COOH + In_2O_3 \text{ or } In(OH)_3 \qquad (4\text{-}3)$$

$$(C_7H_{15}COO)_2Sn + 2H_2O \rightarrow 2C_7H_{15}COOH + SnO \text{ or } Sn(OH)_2 \qquad (4\text{-}4)$$

1mmHg以下なので[7)]，乾燥中にはほとんど蒸発していないと思われる．

４５℃で３０分間乾燥した膜（金属石鹸の一部が加水分解して固化した膜）を４００℃以上の温度で３０分間焼成すると，基板に強固に付着した透明な薄膜を作製できた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作で得られる最大の膜厚は約３００nmであった．これに対して，真空デシ

ケーター中で乾燥した膜（金属石鹸が加水分解していない粘稠な膜）を焼成すると，粉末化して薄膜は生成しなかった．このように，基板に対して強固に付着した薄膜を作製するためには乾燥時に空気中の水分によってインジウムとスズの２－エチルヘキサン酸塩を加水分解させることが不可欠であった．カプリル酸スズを用いてSnO_2薄膜を作製する場合においても，基板に強固に付着したSnO_2薄膜を得るためには，本研究と同様に空気中での乾燥（金属石鹸の加水分解）が必要であった[6]．

図４－２に，４００°～５５０℃で作製した薄膜（3atm%Sn）のＸ線回折図形を示す．４００℃で３０分間焼成した薄膜では明確な回折ピークは認められなかった(**図４－２**(a))．５００℃で３０分間焼成するとIn_2O_3相が生成した（**図４－２**(b))．また，５５０℃-2 分間の焼成により，コロイド粒子を用いた場合（第３章）と同様にIn_2O_3相が生成した(**図４－２**(c))．しかし，この薄膜は褐色を呈しており，有機物の熱分解はまだ完了していなかった．５５０℃で１０分間以上焼成すると透明なＩＴＯ薄膜が得られた．また，焼成時間が増すにつれて薄膜の結晶性は向上した(**図４－２**(d))．カプリル酸スズからSnO_2薄膜を作製する場合では，焼成により有機物成分の熱分解とともに金属石鹸の加水分解により生成した非晶質ＳｎＯ膜が酸化および結晶化してSnO_2薄膜が生成すると考えられている[6]．本研究においても，それと同様に焼成中に有機物の熱分解と非晶質膜の結晶化が進行しＩＴＯ薄膜が生成すると推察される．

図４－３に，５５０℃-３０分間で作製したＩＴＯ薄膜（3atm%Sn)の表面のＳＥＭ写真を示す．金属石鹸を用いて作製したＩＴＯ薄膜は平滑な表面を有しており，非常に微細な粒子によって形成されていた．コロイド粒子を用い，同じ焼成条件で作製したＩＴＯ薄膜は，約３０～５０nm（Ｎ－コロイド粒子[8]）あるいは約２０～３０nm（Ｓ－コロイド粒子[9]）の粒子から形成されており，その粒子間には空隙が認められた(**図３－１４**).

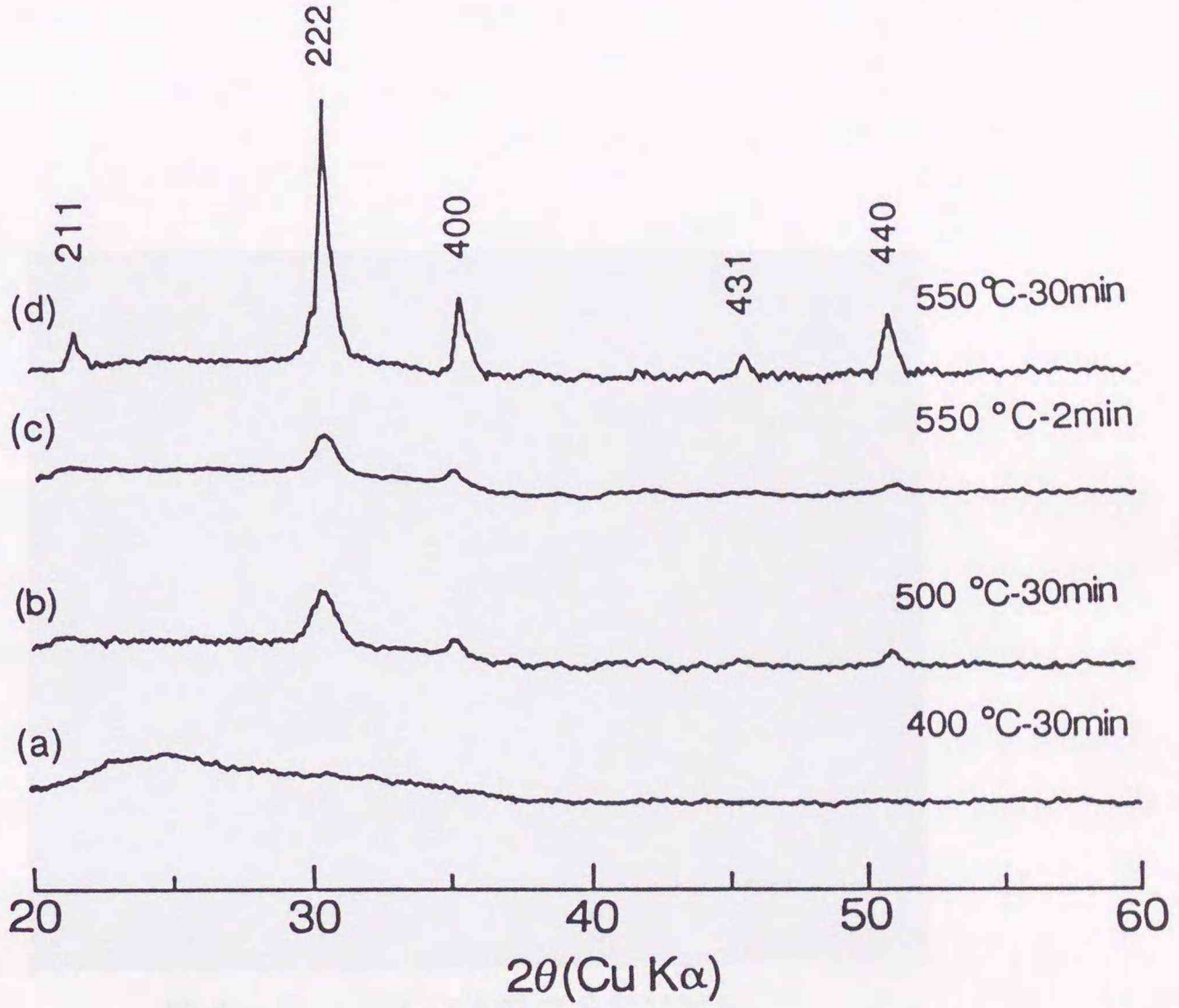


図４－２　ＩＴＯ薄膜のＸ線回折図形

(a)４００℃－３０分間，(b)５００℃－３０分間

(c)５５０℃－２分間，　(d)５５０℃－３０分間

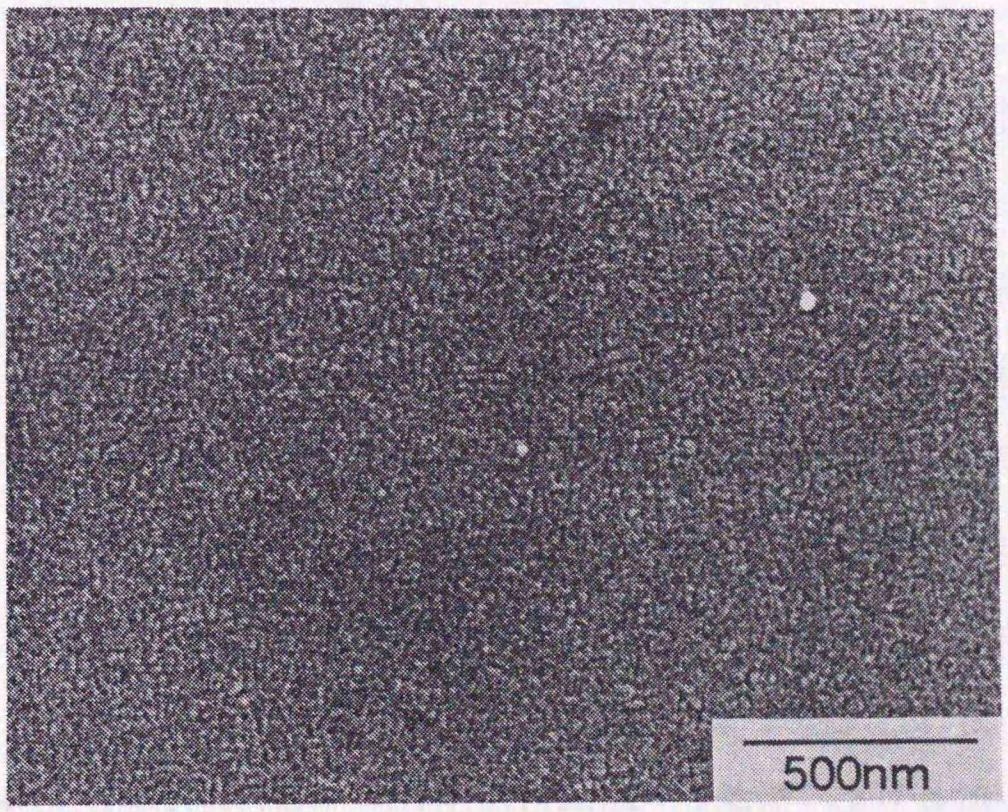


図４－３　ＩＴＯ薄膜のＳＥＭ写真

これらのＩＴＯ薄膜の微細構造と比較すると，金属石鹸を用いて作製したＩＴＯ薄膜の方が粒子がより密に充填しているように思われる．

金属石鹸には**表４－１**に示したように大量の有機物（２－エチルヘキサン酸インジウム：約７９wt%，２－エチルヘキサン酸第一スズ：約７１wt%）が含まれているので，炭素が薄膜中に残留している可能性がある．５５０℃で３０分間焼成して作製したＩＴＯ薄膜をＸＰＳで分析した結果，炭素はＩＴＯ薄膜から取り除かれていた．

4.3.3　ＩＴＯ薄膜の電気的性質

５５０℃－２分間の焼成によりIn_2O_3相が生成したが（**図４－２(c)**），その結晶性は低く，また有機物の熱分解はまだ完了していなかった．ＩＴＯ薄膜の導電性は薄膜の結晶性やIn^{3+}サイトへのSn^{4+}の固溶反応に大きく影響される．このため，優れた導電性を得るためには，ある程度の焼成時間が必要と思われる．**図４－４**に，５５０℃における焼成時間と得られたＩＴＯ薄膜(2 atm%Sn)の比抵抗の関係を示す．比抵抗は２分間の焼成ではまだ大きく，焼成時間が増すにつれて減少し，１０分間以上の焼成時間でほぼ一定の値($7\times10^{-3}\Omega$cm)となった．これより，２－エチルヘキサン酸インジウムと２－エチルヘキサン酸第一スズを用い５５０℃で高い導電性を有したＩＴＯ薄膜を作製するためには，１０分間以上の焼成が必要であった．

図４－５に，５５０℃-３０分間の焼成条件下におけるスズの添加量とＩＴＯ薄膜の比抵抗の関係を示す．スズの添加量が０atm%では比抵抗は約$2\times10^{-1}\Omega$cmと大きな値であった．スズを添加すると比抵抗は急激に減少し，１～５atm%の添加量で比抵抗($7\times10^{-3}\Omega$cm)となった．スズの添加による比抵抗の減少は，In_2O_3にSnO_2が固溶してキャリアー濃度が増大したことによると考えられる[10]（3.3.5参照）．この比抵抗

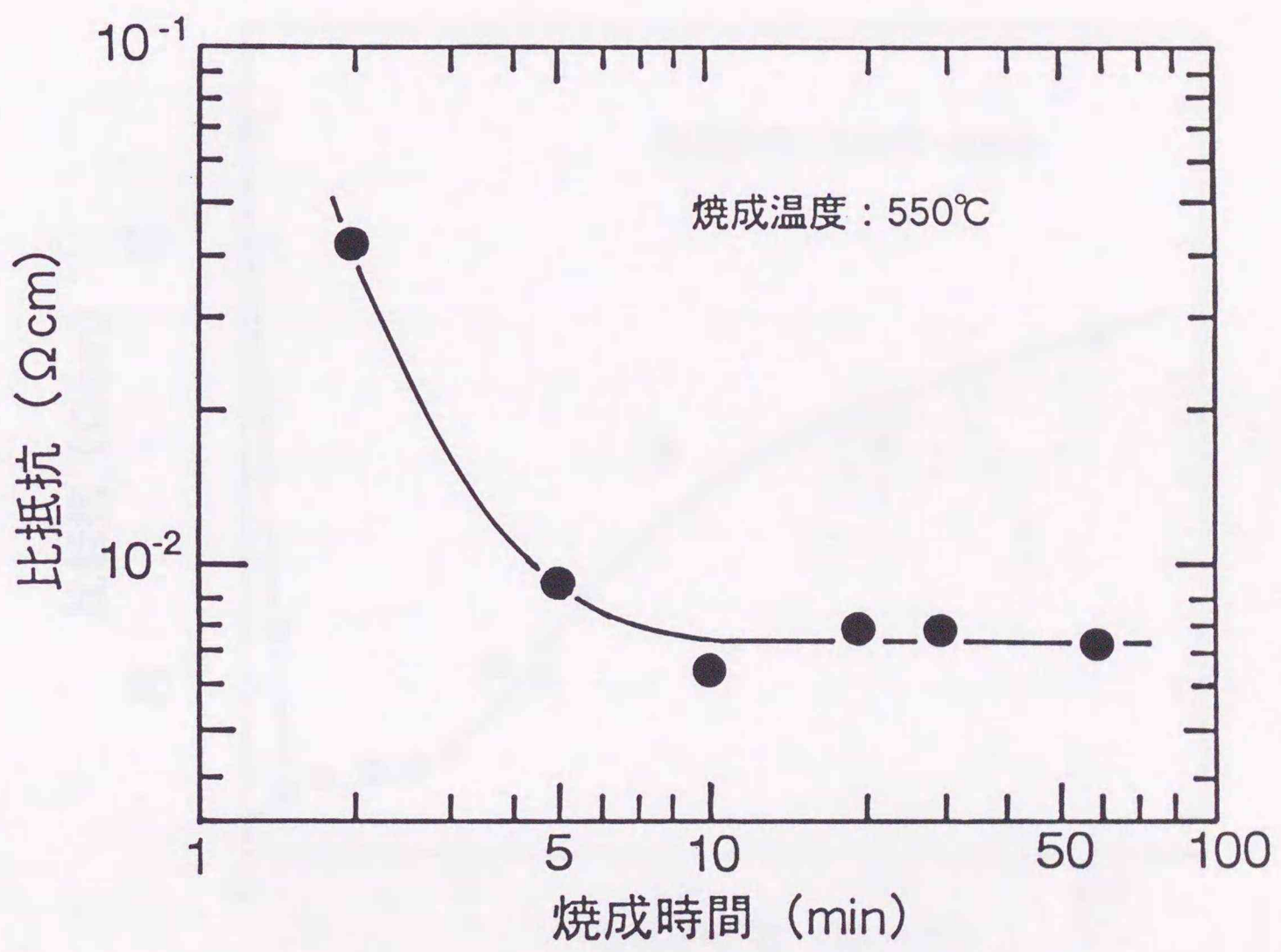


図４－４　ＩＴＯ薄膜の比抵抗と焼成時間の関係

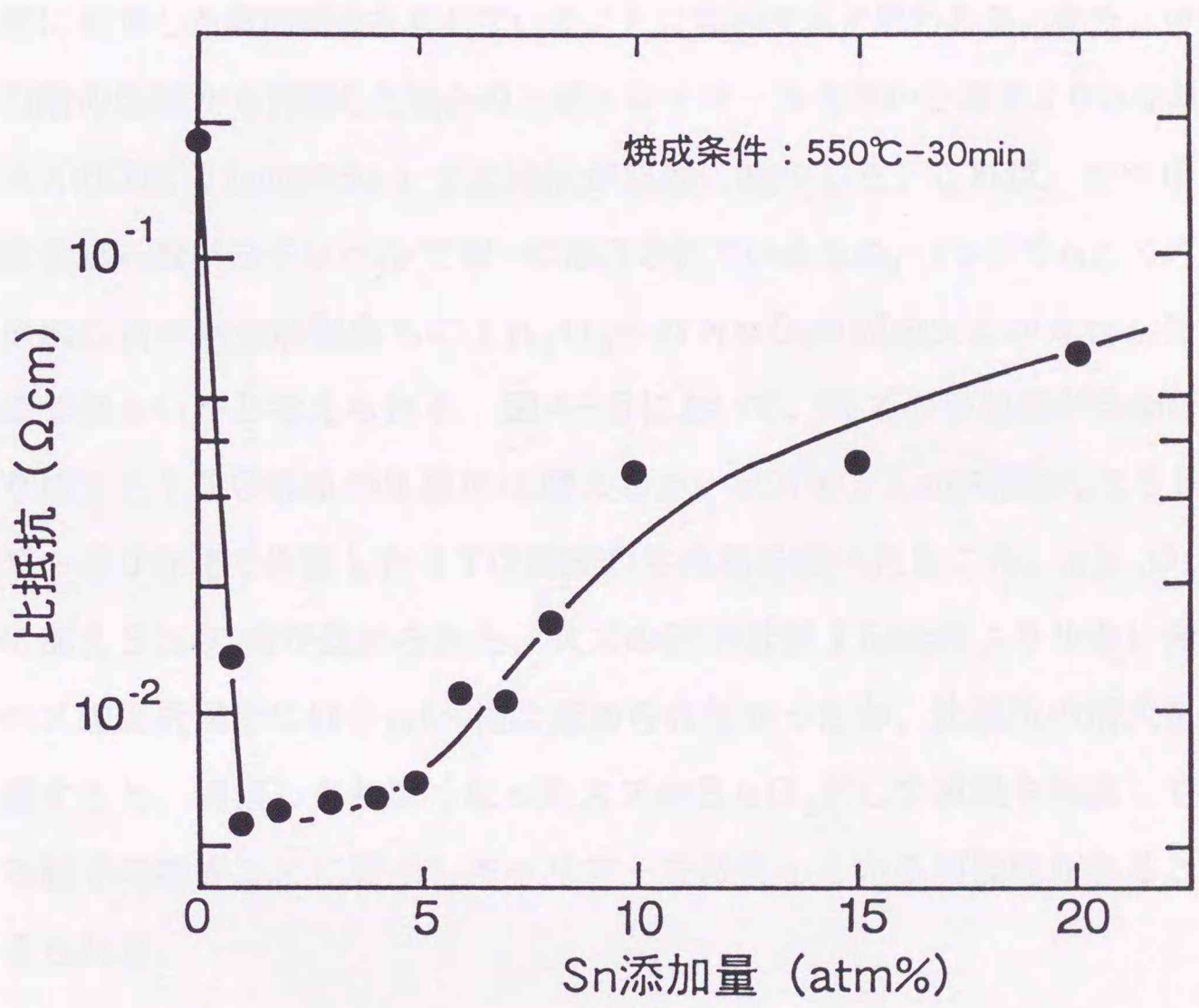


図４－５　ＩＴＯ薄膜の比抵抗とＳｎ添加量の関係

の値は，金属アルコキシドや金属キレート化合物を用い５００°～５２０℃で作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗とほぼ同じ値（７～９×１０$^{-3}$Ωcm）[1, 2]であった．コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗（５５０℃－３０分間，２×１０$^{-2}$Ωcm：**図３-１７**）より低い値であった．これは，原料の分子レベルでの均一な混合によってより均質な組成を持つ薄膜が生成したことおよび金属石鹸を用いて作製したＩＴＯ薄膜が粒子がより密に充填した微細構造を有していたことに起因すると思われる．また，金属石鹸の溶液から作製した場合の方がコロイドゾルを用いた場合よりも少量のスズの添加（１atm%Sn）で比抵抗が急激に減少した．これは，溶液中では金属石鹸が分子レベルで均一に混合されているため，インジウムとスズの金属石鹸が熱分解後直ちにIn_2O_3へのSnO_2の固溶反応が進行したためではないかと考えられる．**図４-５**において，スズの添加量が５atm%より増すとＩＴＯ薄膜の比抵抗は増大した．スズを１５atm%添加して５５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の生成相を調べたところ，In_2O_3相に加えSnO_2相が認められた．スズの添加量が１５atm%より少ない薄膜のＸ線回折図形にはSnO_2相は認められなかったが，比抵抗の増大を考慮すると，固溶しきれなくなったスズがSnO_2として薄膜を形成している粒子の粒界などに析出しキャリアーを散乱している可能性があると考えられる．

４.３.４　ＩＴＯ薄膜の光学的性質

図４-６に，スズを２atm%添加し５５０℃で３０分間焼成して作製したＩＴＯ薄膜の光透過率曲線を示す．なお，ＩＴＯ薄膜の膜厚は１５０nmであり，基板には石英ガラスを用いた．可視領域における光透過率は９０%以上であり，コロイド粒子[8, 9]，金属アルコキシド[1]および金属キレート化

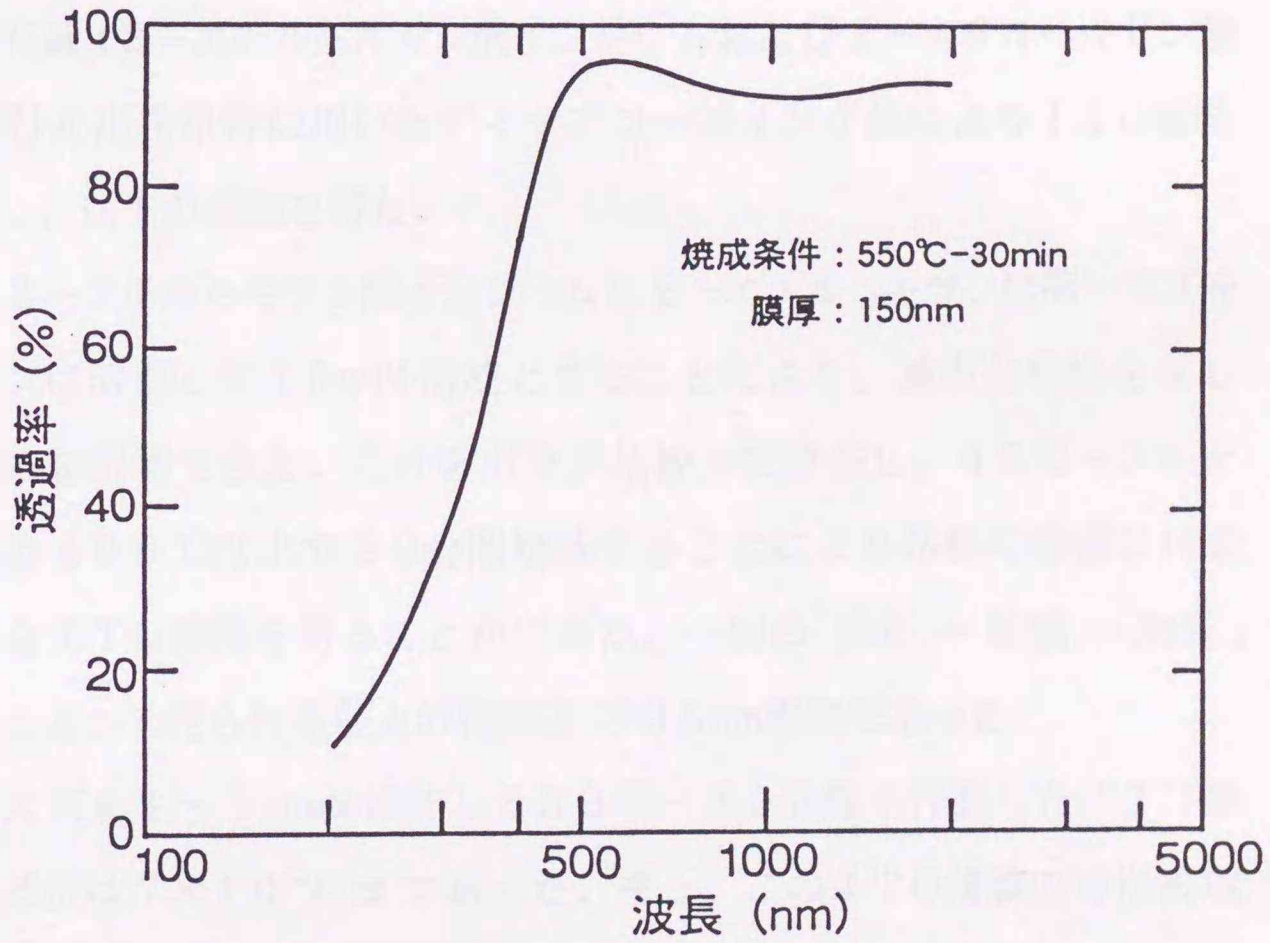


図４－６　ＩＴＯ薄膜の光透過率曲線

合物[2)]を用いて作製したＩＴＯ薄膜の光透過率の値とほぼ同じであった．また，第２章のSnO_2薄膜および第３章のＩＴＯ薄膜と同様に，この光透過率曲線をもとにα^2～hνプロットして求めたＩＴＯ薄膜のバンドギャップは約3.6eVであり，コロイド粒子を用いて作製したＩＴＯ薄膜（3.6～3.7eV），ＣＶＤ法[11)]（3.78eV）およびスパッタリング法で作製したＩＴＯ薄膜[12)]（3.74eV）の値とほぼ同じであった．

4.4　まとめ

金属石鹸（２－エチルヘキサン酸インジウムおよび２－エチルヘキサン酸第一スズ）を出発原料に用いたディップコーティング法によりＩＴＯ薄膜を作製し，以下の結論を得た．

（１）２－エチルヘキサン酸インジウムと２－エチルヘキサン酸第一スズをベンゼンに溶解して１５wt%溶液とすることにより，適当な粘性を有した塗布液を調製できた．これをガラス基板上に塗布し，４５℃－３０分間乾燥後４００℃以上で３０分間焼成することにより基板に強固に付着し透明なＩＴＯ薄膜を得ることができた．一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られる最大の膜厚は ３００nm程度であった．

（２）スズを１～５atm%添加し５５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗は$7\times10^{-3}\Omega$cmであった．また，このＩＴＯ薄膜の可視領域における光透過率は９０%以上であった．

4.5　参考文献

1) D.M.Mattox, *Thin Solid Films*, **204**, 25(1991).

2) 荻原 覚・衣川清重・中山宗雄，日化誌，**1980**，1345(1980).

3) 新井洋吉，“金属石鹸”，工業図書，(1939)p.81.

4) 福島 純・小平紘平・綱島 群・松下 徹，窯協，**83**，535(1975).

5) 福島 純，北海道大学大学院工学研究科 修士論文，(1972).

6) 松下 徹・関谷 忠・山井 巌，日化誌，**1972**，880(1972).

7) 有機合成化学協会編，“溶剤ポケットブック”，オーム社，(1976)p.595.

8) T.Furusaki and K.Kodaira, “High Performance Ceramic Films and Coating”, Elsevier Science Pub., Amsterdam, (1991)p.241.

9) 古崎 毅・高橋順一・小平紘平，*J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 200(1994).

10) 河口武夫，“半導体の化学”，丸善，(1974)p.37.

11) L.A.Ryabova, V.S.Salun and I.A.Serbirov, *Thin Solid Films*, **92**, 327(1982).

12) J.Szczyrbowski, A.Dietrich and H.Hoffmann, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **78**, 243(1983).

第５章　金属アルコキシドおよび金属有機酸塩を用いたCd_2SnO_4薄膜の作製

5.1　はじめに

第２章，第３章および第４章では，透明導電性酸化物薄膜（SnO_2薄膜[1,2]およびＩＴＯ薄膜[3-5]）の作製について述べてきた．これらの酸化物と同様に光透過性と導電性を兼ね備えた物質として，複合酸化物であるスズ酸カドミウム（Cd_2SnO_4）がある．この薄膜は，これまでにスパッタリング法[6,7]やスプレー法[8]によって作製されている．スパッタリング法では，Cd_2SnO_4相に加えＣｄＯ相や$CdSnO_3$相が生成しCd_2SnO_4単一相を得るために製膜後熱処理が施される[7]．また，スプレー法では，Cd_2SnO_4単一相を得るために８００℃以上の基板温度で製膜されている[8]．これらの方法に対して，溶液を用いたディップコーティング法では，全ての出発原料が塗布液中に溶解しているので分子レベルでの均一な混合が達成される．このため，「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作により組成の均質な薄膜を作製でき，またスプレー法よりも低温で製膜できる可能性がある．ＣｄＯが高い揮発性を有していることを考慮すると，低い温度で製膜できることは組成を抑制するうえで大きな利点である．

溶液を用いたディップコーティング法では，金属石鹸の他に金属アル

コキシドが出発原料としてしばしば用いられる．しかし，カドミウムアルコキシドは合成が困難なため，本研究では出発原料に酢酸カドミウムとスズエトキシドを用いた．本章では，ディップコーティング法によって複合酸化物薄膜を作製することを目的とし，これらの出発原料を用い透明導電性を有するCd_2SnO_4薄膜を作製し，得られたCd_2SnO_4薄膜の電気的・光学的性質を明らかにする．

5.2　実験方法

5.2.1　塗布液の調製およびCd_2SnO_4薄膜の作製

酢酸カドミウム（$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$；和光純薬工業製）とスズエトキシド（$Sn(C_2H_5O)_4$；高純度化学研究所製）を出発原料として用いた．これらをCd_2SnO_4に換算して0.2Mになるように7.7vol%エチレングリコールを添加したエタノールに溶解して塗布液とした．なお，塗布液の調製は，空気中の水分によるスズエトキシドの加水分解を防ぐために乾燥窒素雰囲気中で行った．塗布液および酢酸カドミウム，エチレングリコールについては，熱分解が終了する温度を明らかにするために，熱分析（TG-DTA：島津製作所製，TGA-50，DTA-50）を行った．なお，スズエトキシドは空気中の水分により急激に加水分解したので熱分析できなかった．

基板には，あらかじめSiO_2膜をコートしたソーダ石灰ガラスおよび石英ガラスを用いた．また，赤外分光分析用の試料を作製する場合にはシリコンウェハーを基板として用いた．塗布液中に基板を浸漬し，25 $cmmin^{-1}$の速度で引き上げた後，50℃で15分間乾燥してゲル膜とした．これを耐火レンガで作製した支持台に固定し，カドミウム成分の蒸発による組成の変動を最小限にするために坩堝をかぶせ，あらかじめ400°

～７５０℃に保持した電気炉に直接挿入し，１時間焼成してCd_2SnO_4薄膜を作製した．

5.2.2　Cd_2SnO_4薄膜の評価

得られた薄膜の生成相は，薄膜Ｘ線回折装置（ＸＲＤ；日本電子製，ＪＤＸ-３５００)を用いて同定した．また，明確なＸ線回折ピークを示さない試料の生成相はラマン分光分析（Spex製，ＲＡＭＡＬＯＧ-１０）により同定した．なお，この測定には基板上に作製した薄膜を削り取った粉末を用いた．薄膜の膜厚は，真空蒸着機（日本電子製，ＪＥＥ４Ｃ）を用いて銀を蒸着した後，繰り返し反射干渉計（オリンパス光学製，光源の波長：５４６.1nm)を用いて測定した．Cd_2SnO_4薄膜の微細構造は，フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ；日本電子製，ＪＳＭ-６３００Ｆ)を用いて観察した．なお，ＳＥＭ観察用試料には，イオンスパッタリング装置（日本電子製，ＪＵＣ-５０００)を用いて白金コートした．また，四端子法により室温下におけるCd_2SnO_4薄膜の抵抗測定を行った．さらに，分光光度計（日立製作所製，Ｕ-２０００)を用い３００～１１００nmの波長領域における光透過率を測定した．

5.3　結果と考察

5.3.1　塗布液の調製およびその熱分析

酢酸カドミウムとスズエトキシドをエタノールだけに溶解した場合，スズエトキシドは酢酸カドミウムの結晶水によって徐々に加水分解され，沈殿が生じた．このため，スズエトキシドの加水分解を抑制する必要があった．金属アルコキシドの加水分解は，グリコール類やエタノールアミン類を塗布液に添加することにより抑制できる[9-12)]．本研究では，

エチレングリコールをエタノールに対して7.7 vol%添加することによりスズエトキシドの加水分解を抑制でき，安定な塗布液を調製できた．また，この塗布液中でスズエトキシドや酢酸カドミウムがエチレングリコールと反応してグリコラートやキレート化合物を生成していることが考えられたので，塗布液の赤外分光分析を行った．その結果，塗布液のＩＲスペクトルの全ての吸収ピークはスズエトキシド，酢酸カドミウム，エチレングリコール[13]およびエタノール[14]の吸収ピークに帰属でき，ピーク位置のシフトも認められなかった．したがって，塗布液中でグリコラートやキレート化合物は生成していないと思われる．なお，スズエトキシドのＩＲ測定については，試料の加水分解を防ぐために乾燥空気中で測定用ペレットの作製およびその測定を行った．

図５－１に，塗布液(a)，酢酸カドミウム(b)およびエチレングリコール(c)の熱分析の結果を示す（昇温速度：１０℃min^{-1}）．塗布液（**図５－１**(a)）の重量は，エタノールの蒸発により１００℃付近まで約７０%減少した．さらに，温度が高くなるにつれて重量は徐々に減少し，４００℃以上でほぼ一定となった．熱分析後の試料にはCd_2SnO_4相が認められた．また，塗布液を３５０℃（４００℃付近にピークを持つ発熱反応が起こる前の温度）まで加熱した後（昇温速度：１０℃min^{-1}），急冷して取り出した試料ではＣｄＯ相とSnO_2相が認められた．これより，４００℃付近にピークを有する発熱は，ＣｄＯとSnO_2が反応し結晶化したことに起因すると思われる．また，このSnO_2はスズエトキシドの熱分解により生成したと考えられる．酢酸カドミウム（**図５－１**(b)）の重量は３１０℃以上で一定となり，熱分析後の試料にはＣｄＯ相が認められた．エチレングリコール(**図５－１**(c))は２２０℃までに蒸発した．以上のことより，酢酸カドミウムの熱分解によって生じたＣｄＯとスズエトキシドの熱分解によって生じたSnO_2が反応してCd_2SnO_4相が生成すると推察される．

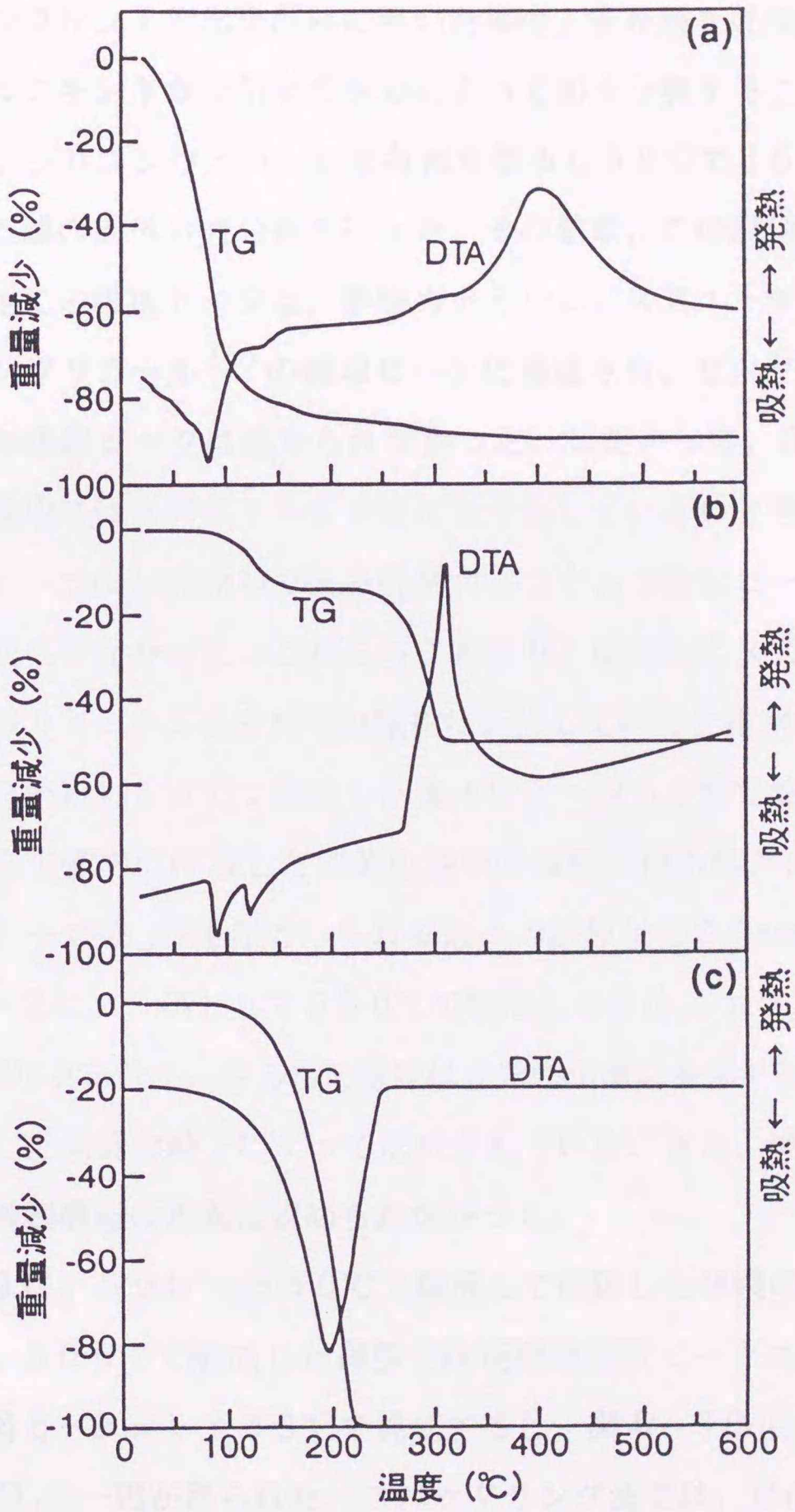


図 5 - 1　塗布液 (a)，酢酸カドミウム (b) および
エチレングリコール (c) の熱分析

5.3.2　Cd_2SnO_4薄膜の生成

金属アルコキシドを出発原料に用いた場合，塗布膜を乾燥している間に金属アルコキシドが空気中の水分によって加水分解することが考えられたので，シリコンウェハーに塗布液を塗布し５０℃で１５分間乾燥して得られた膜の赤外分光分析を行った．その結果，この試料のＩＲスペクトルの全ての吸収ピークは，酢酸カドミウム，スズエトキシド，およびエチレングリコール[11]の吸収ピークに帰属され，ピーク位置のシフトや新たな吸収ピークは認められなかった．したがって，５０℃－１５分間の乾燥中にはスズエトキシドは加水分解していないと考えられる．一方，もう一つの出発原料である酢酸カドミウムの吸収ピークの強度や位置にも変化がなかった．これらのことより，乾燥後にスズエトキシドおよび酢酸カドミウムはそれぞれ膜中に析出していると推察される．

塗布液を塗布し５０℃で乾燥した後４００°～７５０℃で焼成すると，基板に対して強固に付着した淡黄色透明の薄膜が得られた．一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作で得られる最大の膜厚は２００nm程度であった．**図５－２**に，一例として５５０℃で焼成したCd_2SnO_4薄膜の破断面のＳＥＭ写真を示す．得られた薄膜は非常に平滑な表面を有しており，密に充填した微細な粒子によって形成されていた．また，焼成温度による薄膜の微細構造の差異は認められなかった．

図５－３に，５００°～６５０℃で焼成して作製した薄膜のＸ線回折図形を示す．５００℃で焼成した薄膜では明確な回折ピークは認められなかった（**図５－３**(a)）．５５０℃で焼成すると，**図５－３**(b)に示すようにCd_2SnO_4単一相が得られた．スパッタリング法では，Cd_2SnO_4相に加えＣｄＯ相や$CdSnO_3$相も生成し[6,7]，Cd_2SnO_4単一相を得るために製膜後６５０°～６７０℃で熱処理が施される[7]．また，塩化スズと塩化カドミウムの水溶液を用いたスプレー法では，Cd_2SnO_4単

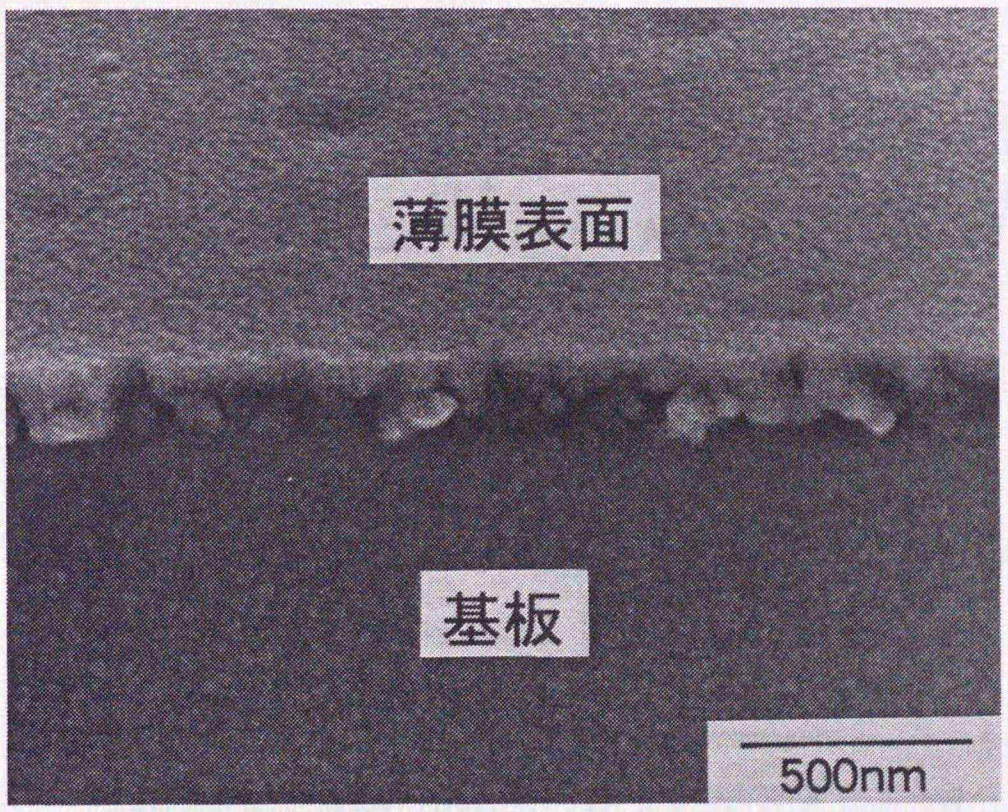


図５－２　Cd_2SnO_4薄膜のＳＥＭ写真

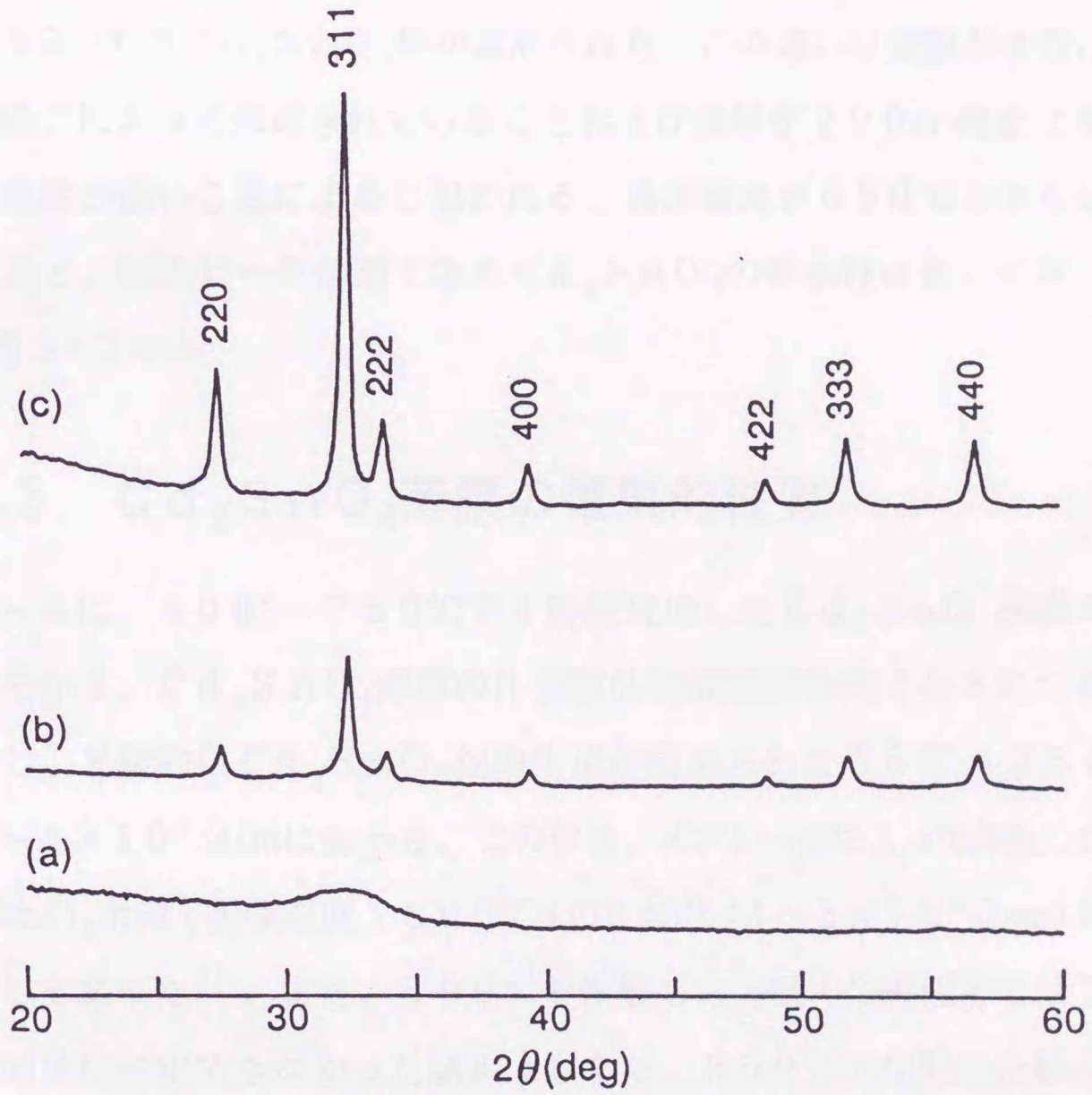


図 5 - 3　Cd_2SnO_4薄膜のX線回折図形

(a) 5 0 0℃－1時間，(b) 5 5 0℃－1時間

(c) 6 5 0℃－1時間

一相を得るために８００℃以上の基板温度で薄膜が作製される[8]．これらの方法に対し，溶液を用いたディップコーティング法では「塗布 → 乾燥 → 焼成 (５５０℃)」の操作でＸ線的にCd_2SnO_4の単一相からなる薄膜を作製できた．なお，塗布液の熱分析では（**図５－１(a)**），４００℃にCd_2SnO_4の結晶化に相当する発熱ピークが認められたのに対し，薄膜では５５０℃でCd_2SnO_4相が認められた．この違いは薄膜が非常に微細な粒子によって形成されていることおよび膜厚が２００nm程度と薄く回折強度が弱いことによると思われる．焼成温度が６５０℃とさらに高くなると，回折ピークは鋭くなりCd_2SnO_4の結晶性は著しく向上した(**図５－３(c)**).

5.3.3　Cd_2SnO_4薄膜の電気的性質

図５－４に，４００°～７５０℃で１時間焼成したCd_2SnO_4薄膜の比抵抗を示す．Cd_2SnO_4薄膜の比抵抗は焼成温度が高くなるにつれて減少し，Ｘ線的にCd_2SnO_4相の生成が認められた５５０°～７５０℃で$2\sim4\times10^{-3}\,\Omega$cmになった．この値は，スプレー法によって作製したCd_2SnO_4薄膜（製膜温度：８００℃）の比抵抗（$1\sim2\times10^{-3}\,\Omega$cm）とほぼ同じであった[8]．また，５００℃で作製した薄膜（Ｘ線回折では生成相を明確に同定できなかった試料）もまた，５５０℃で作製した結晶質薄膜に匹敵した導電性（$7\sim8\times10^{-3}\,\Omega$cm)を有していた．ＩＴＯ薄膜の導電性は結晶性や$In^{3+}$サイトへの$Sn^{4+}$の固溶反応に大きく影響され，非晶質膜の比抵抗は結晶質のそれより一桁程高い[15]．これに対して，本研究で作製したCd_2SnO_4薄膜は，Ｘ線的に結晶質でなくても高い導電性を有していた．ゲル膜内の酢酸カドミウムとスズエトキシドが均一に混合された状態にあること，および塗布液の熱分析結果(**図５－１(a)**，４００℃にCd_2SnO_4の結晶化による発熱ピークがある)を考

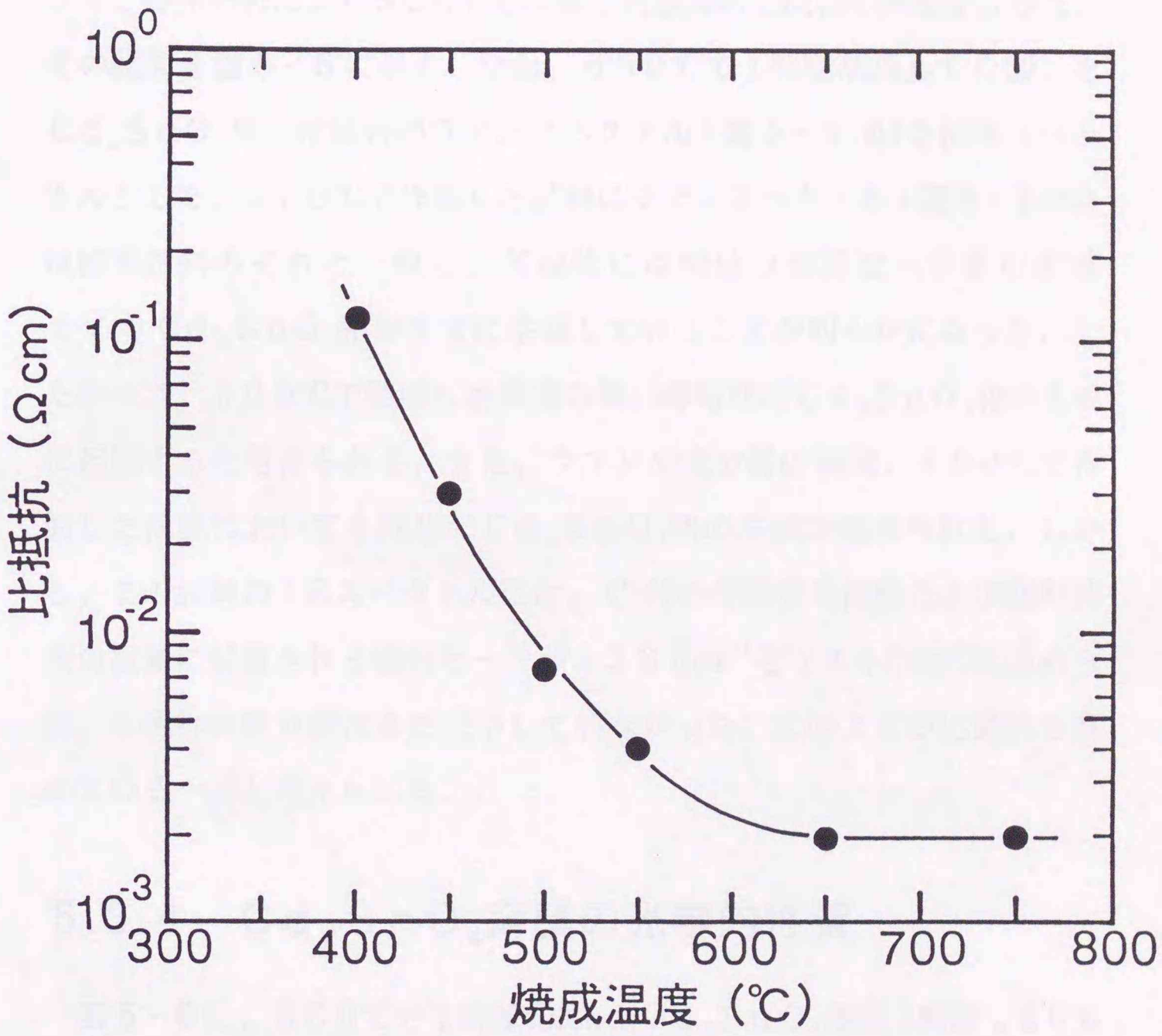


図 5-4　Cd_2SnO_4薄膜の比抵抗と焼成温度の関係

慮すると，これらが熱分解した後直ちに反応し，明確なX線回折ピークを示さなくてもCd_2SnO_4相が生成している可能性がある．そこで，ラマン分光分析により５００℃で作製した試料の生成相の同定を行った．その結果を**図５－５**に示す．なお，６５０℃で１時間焼成して作製したCd_2SnO_4単一相試料のラマンスペクトル（**図５－５**(a)）を標準スペクトルとした．５００℃で作製した試料のラマンスペクトル（**図５－５**(b)）は標準試料のそれと一致し，X線的には明確な回折ピークを示さなくてもCd_2SnO_4相がすでに生成していることが明らかになった．したがって，５００℃で焼成した薄膜の高い導電性はCd_2SnO_4相の生成に起因すると考えられる．また，ラマン分光分析の結果，４００℃で作製した薄膜においても同様にCd_2SnO_4相の生成が認められた．しかし，この試料のＩＲスペクトルには，C-Hの対称変角振動および逆対称変角振動に帰属される吸収ピークが１３５０cm^{-1}と１４４０cm^{-1}に認められ，有機物の熱分解はまだ完了していなかった．このことが比抵抗を高めている一因と考えられる．

5.3.4　Cd_2SnO_4薄膜の光学的性質

図５－６に，５５０℃で１時間焼成したCd_2SnO_4薄膜（膜厚：２００nm）の光透過率曲線を示す．この薄膜の光透過率は，５５０～１１００nmの波長領域において８０％以上であり，スパッタリング法[6]やスプレー法[16]で作製されたCd_2SnO_4薄膜の透過率とほぼ同じであった．また，SnO_2薄膜やＩＴＯ薄膜の場合と同様に，これらの光透過率曲線をもとにα^2～hνプロットして求めたCd_2SnO_4薄膜のバンドギャップは約2.9eVであり，スパッタリング法（2.9eV）[5]やスプレー法[16]（2.8eV）によって報告されている値と同じであった．

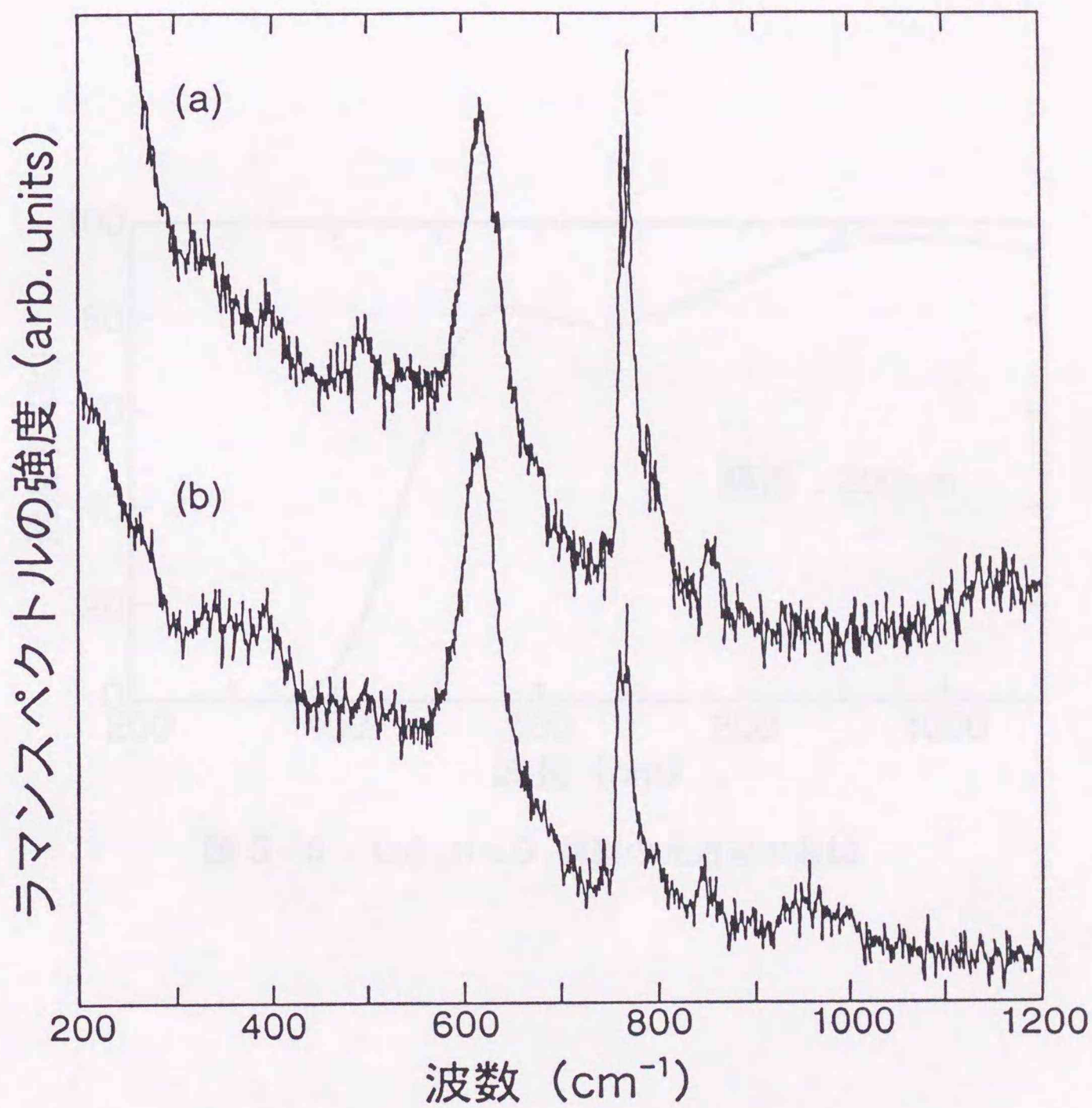


図5-5　Cd_2SnO_4粉末試料のラマンスペクトル

(a) 650℃－1時間，(b) 500℃－1時間

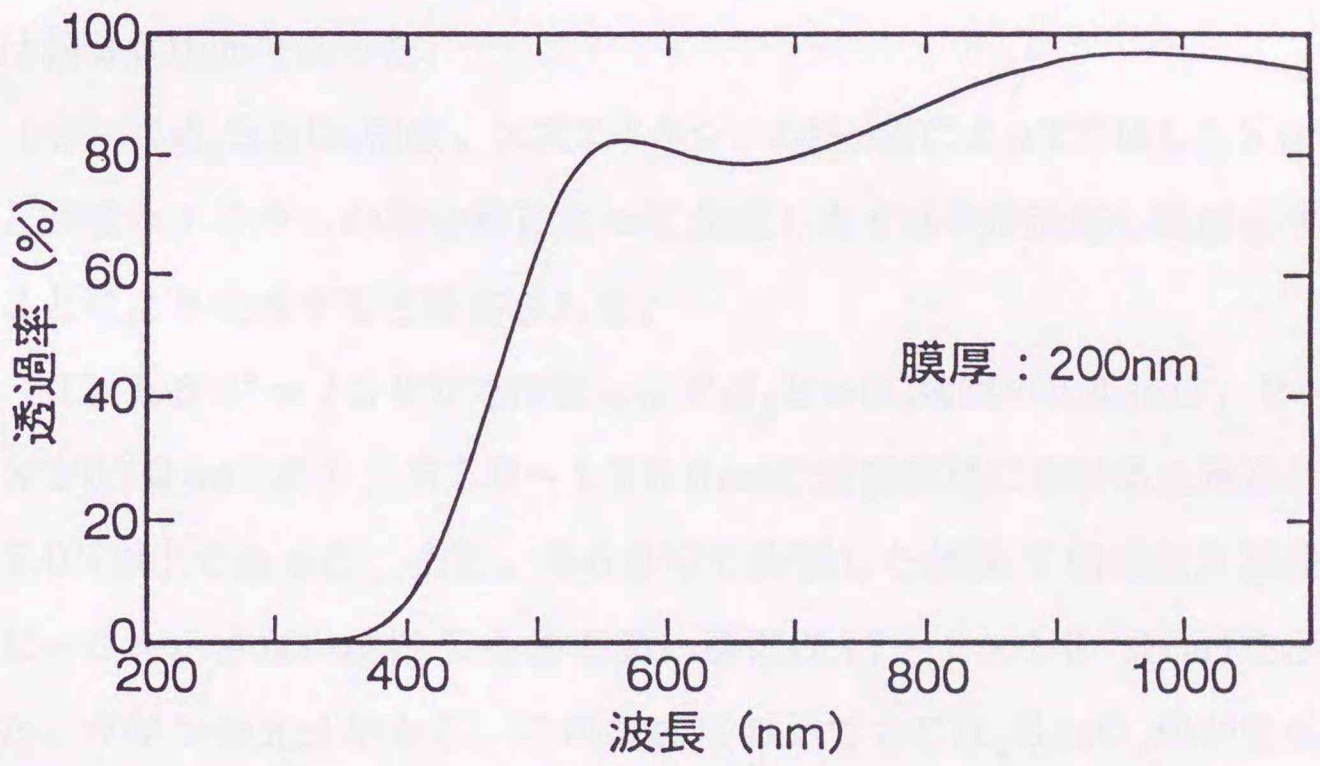


図 5-6　Cd_2SnO_4薄膜の光透過率曲線

5.4　まとめ

酢酸カドミウムとスズエトキシドを出発原料に用いたディップコーティング法により，複合酸化物のCd_2SnO_4薄膜を作製し，以下の結論を得た．

（1）５５０℃で１時間焼成することにより，基板に対して強固な付着力を有しX線的にCd_2SnO_4の単一相からなる薄膜を作製できた．この薄膜は平滑な表面を有し，密に充填した微細な粒子からなっていた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られる最大の膜厚は約２００nmであった．

（2）Cd_2SnO_4相は，スズエトキシドの熱分解によって生成したSnO_2と酢酸カドミウムの熱分解によって生成したCdOが反応し結晶化することにより生成すると推察された．

（3）５５０°～７５０℃で作製したCd_2SnO_4薄膜の比抵抗は，2～4×10^{-3}Ωcmであり，５５０～１１００nmの波長領域における光透過率は８０%以上であった．また，５００℃で作製した薄膜（明確なX線回折ピークを示さない試料）もまた高い導電性(7～8×10^{-3}Ωcm)を示した．ラマン分光分析から，この薄膜においてもCd_2SnO_4相が生成していることが確認された．

5.5 参考文献

1) K.Kodaira, M.Sohma and T.Furusaki, *Ceramic Transactions*, **11**, 301(1990).

2) 古崎 毅・鷹羽 寛・高橋順一・小平紘平, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 451(1993).

3) T.Furusaki and K.Kodaira, "High Performance Ceramic Films and Coating", Elsevier Sceince Publishers, Amsterdam, (1991)p.241.

4) 古崎 毅・高橋順一・小平紘平, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 200(1994).

5) T.Furusaki, K.Kodaira, M.Yamamoto, S.Shimada and T.Matsushita, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 803(1986).

6) G.Haacke, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 622(1976).

7) G.Haacke, W.E.Mealmaker and L.A.Siegel, *Thin Solid Films*, **55**, 67(1978).

8) G.Haacke, H.Ando and W.E.Mealmaker, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1923(1977).

9) Y.Takahashi and Y.Wada, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 267(1990).

10) 高橋康隆・丹羽勝弘, 窯協, **95**, 942(1987).

11) 高橋康隆・永縄晴美, 窯協, **95**, 1107(1987).

12) Y.Takahashi and Y.Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2259(1988).

13) Sadtler Standard Spectra, No.2166, Sadtler Research Laboratories, Inc., (1959).

14) Sadtler Standard Spectra, No.188, Sadtler Research Laboratories, Inc., (1965).

15) P.Nath, R.F.Bunshah, B.M.Basol and O.M.Staffusd, *Thin Solid Films*, **72**, 463(1980).

16) O.P.Agnihotri, B.K.Gupta and A.K.Sharma, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4540(1978).

第６章　金属アルコキシドを用いた $LiTaO_3$ 薄膜の作製

6.1　はじめに

$BaTiO_3$，$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$，$LiNbO_3$などの強誘電性酸化物は圧電性，焦電性および電気光学特性を有している．このため，これらの薄膜化[1-5]が，表面弾性波素子[6]，赤外線センサー[7]，光変調器や光スイッチ[8]などへの応用と関連して近年盛んに研究されている．これらの酸化物と同様，優れた焦電特性や圧電特性を持つ強誘電性酸化物として$LiTaO_3$がある．$LiTaO_3$は，**表6-1**[9]に示したように三方晶系のイルメナイト型結晶構造を持つ．$LiTaO_3$単結晶の焦電係数は同形の$LiNbO_3$の焦電係数（$0.4 \sim 0.5 \times 10^{-8}$ $Ccm^{-2}K^{-1}$）に比べて大きいため，高感度で温度安定性のよい防犯機器用および調理器用の焦電形赤外線センサーに実用されている．また，伝搬路での減衰が少なく経時変化の少ない表面弾性波用基板などにも用いられている．一方，$LiTaO_3$薄膜は光導波路および光変調器などへの応用と関連して研究されている．$LiTaO_3$薄膜はこれまでにスパッタリング法によって作製されているが[10, 11]，組成の均質な薄膜を得ることが困難である．溶液を用いたディップコーティング法では出発原料を分子レベルで均一に混合できるため，組成の均質な薄膜を比較的容易に作製できる可能性がある．$LiTaO_3$と同形の$LiNbO_3$に関しては，リチウムとニオブのアルコキシドを用いディップコーティング法により均質な$LiNbO_3$

表６－１　$LiTaO_3$の結晶構造および諸性質[9)]

結晶構造	イルメナイト型構造
融　　点	１６５０℃
キュリー点	６１８℃
比誘電率	４３～５４
焦電係数	$1.8\sim2.3\times10^{-8}Ccm^{-2}K^{-1}$

薄膜が作製されているが[12-14]，$LiTaO_3$薄膜についての報告は見当たらない．

金属アルコキシドを用いて複合酸化物を作製する場合，金属アルコキシドの種類によってその加水分解速度が大きく異なるため，特定の金属アルコキシドが選択的に加水分解する可能性がある．このため，複合アルコキシド化がしばしば行われる[12-16]．しかしながら，第４章第２節で述べたように，複合アルコキシド化をしないで出発原料を溶解しただけの溶液を「塗布 → 乾燥 → 焼成」することによって単一相の複合酸化物薄膜を作製できることがある．本節では，リチウムとタンタルのエトキシドをエタノールに溶解しただけの溶液を塗布液に用いて強誘電性を有する$LiTaO_3$薄膜を作製し，得られた$LiTaO_3$薄膜の誘電特性および光学的性質を明らかにする．

6.2　実験方法

6.2.1　塗布液の調製および$LiTaO_3$薄膜の作製

タンタルエトキシド($Ta(OC_2H_5)_5$, Rare Metallic製)およびリチウムエトキシド($LiOC_2H_5$, Rare Metallic製)を，$LiTaO_3$に換算して0.57Mになるようにエタノールに溶解し塗布液とした．

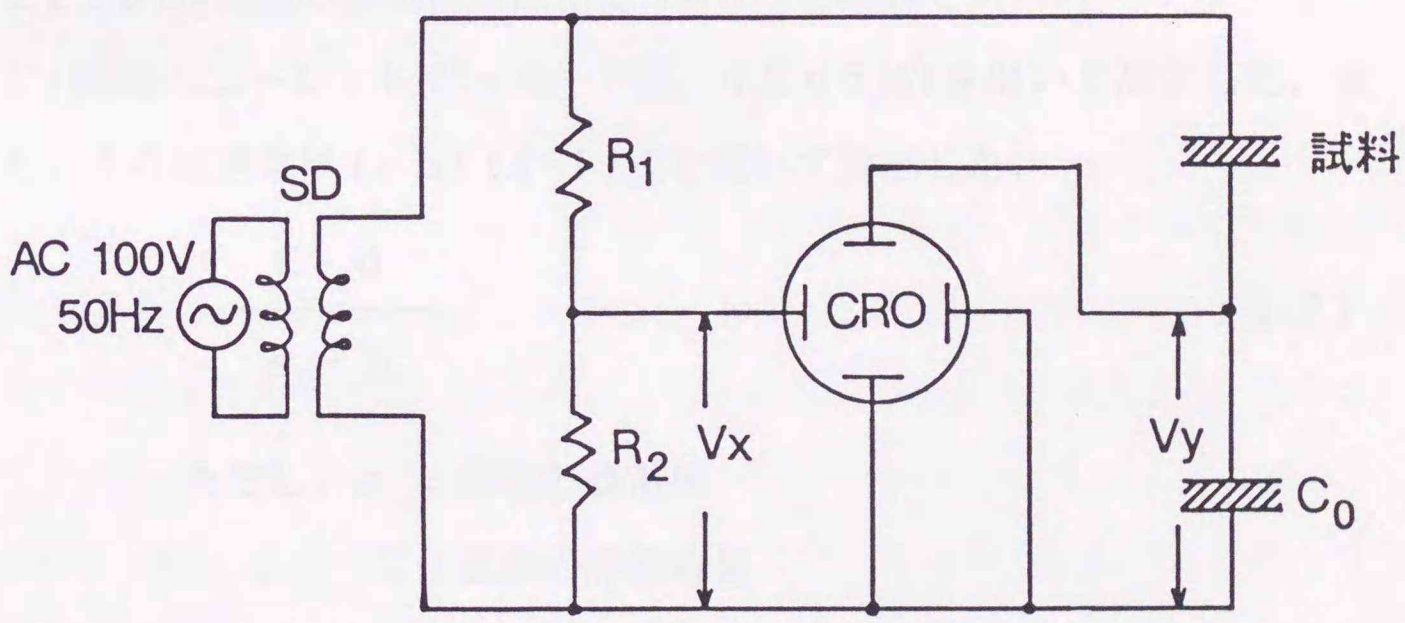
基板には，白金板および石英ガラスを用いた．塗布液中に基板に浸漬した後，13cmmin^{-1}あるいは26cmmin^{-1}の速度で引き上げ，室温下で５分間乾燥した．リチウムとタンタルのエトキシドの加水分解を避けるために，上述した塗布液の調製および塗布は乾燥窒素を満たしたグローブボックス中で行った．乾燥窒素中での乾燥後，空気中４５℃で１０分間乾燥して透明なゲル膜とした後，あらかじめ５００°～９００℃に保持した電気炉中に直接挿入し，３０分間焼成して$LiTaO_3$薄膜を作製し

た．なお，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作で得られる膜厚は，１３cmmin^{-1}の引き上げ速度では約５０nm，２６cmmin^{-1}の引き上げ速度では約１００nmであった．

膜厚が１μmより薄い場合，強誘電体薄膜の比誘電率や残留分極値は膜厚の増加に伴って増加することが報告されている[17-19]．このため，本研究では「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作を繰り返し（１３cmmin^{-1}では２０回，２６cmmin^{-1}では１０回），１μmの膜厚を有する薄膜を作製した．

6.2.2 $LiTaO_3$薄膜の評価

得られた薄膜の生成相は，Ｘ線回折装置（ＸＲＤ；理学電機製，ＰＭＧ-Ｓ２）を用いて同定した．薄膜の表面の微細構造は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ；日本電子製，ＪＳＭ-３５ＣＦ）を用いて観察した．なお，観察用試料にはイオンコーター（エイコー工学製，１Ｂ-３）を用いて金コートした．薄膜の膜厚は繰り返し反射干渉計（オリンパス光学製，光源の波長：５４６.１nm）および薄膜の断面のＳＥＭ観察により測定した．誘電率の測定やＤ－Ｅヒステリシスループの観察用試料は電極を兼ねた白金板上に作製し，その薄膜の表面に電極として金を蒸着した．この試料の厚さ方向に電場をかけ，静電容量の測定やＤ－Ｅヒステリシスループの観察を行った．$LiTaO_3$薄膜のＤ－Ｅヒステリシスループは室温５０Hzの周波数で**図６－１**に示すようなソーヤ・タワー回路[20]により観察した．得られたＤ－Ｅヒステリシスループの Ｘ軸および Ｙ軸の読みV_x，V_yから(４-５)式および(４-６)式を用いて抗電界(E_c)と残留分極(P_r)を求めた．



SD：スライダック

CRO：オシロスコープ

C_o：標準コンデンサー

R_1,R_2：抵抗

図 6-1　ソーヤ・タワー回路[20)]

$$E_c = \frac{R_1 + R_2}{R_2} \cdot \frac{V_x}{d} \qquad (4\text{-}5)$$

$$P_r = \frac{C_0}{S} \cdot V_x \qquad (4\text{-}6)$$

ただし，R_1，R_2：抵抗値（R_1＝１０kΩ，R_2＝１００kΩ）

d：膜厚

C_0：標準コンデンサーの静電容量

S：電極の面積

$LiTaO_3$薄膜の静電容量は室温1kHzの周波数でユニバーサルブリッジ（横河･ヒューレット･パッカード製，４２６５B）を用いて測定した．また，その比誘電率（ε）は（4-7）式を用いて算出した．

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \qquad (4\text{-}7)$$

ただし，ε_0：真空の誘電率

C：試料の静電容量

２００～２０００nmの波長領域における$LiTaO_3$薄膜の光透過率は分光光度計（日立製作所製，３００）を用いて測定した．また，その光透過率曲線から可視光に対する屈折率を概算した．

6.3　結果および考察

6.3.1　$LiTaO_3$薄膜の生成

５００°～９００℃－３０分間の焼成条件で「塗布 → 乾燥→ 焼成」の操作を繰り返して作製した薄膜は，基板に強固に付着していた．図６－２に，

５００°～８００℃－３０分間の焼成条件で石英ガラス基板上に作製した薄膜(膜厚：１μm)のＸ線回折図形を示す．なお，これらの薄膜は１３cmmin^{-1}の引き上げ速度を用い「塗布→乾燥→焼成」の操作を２０回繰り返して作製した．５００℃で作製した薄膜では明確な回折ピークはなく，褐色を呈していた．５５０℃ではＬｉＴａＯ$_3$相の回折線が認められた．この薄膜は淡褐色を呈しており，焼成温度が５５０℃以下では有機物成分の熱分解がまだ完了していなかった．６００°～８００℃ではＬｉＴａＯ$_3$単一相からなる無色透明な薄膜が得られ，この温度域で得られた薄膜の結晶性には顕著な差異はなかった．これより，リチウムエトキシドとタンタルエトキシドをアルコールに溶解しただけの溶液を基板上に塗布し６００°～８００℃で３０分間焼成することにより，透明なＬｉＴａＯ$_3$単一相薄膜を作製できることが判明した．

図６－３に，１３cmmin^{-1}の引き上げ速度を用い８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜(a)，１３cmmin^{-1}の引き上げ速度を用い９００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜(b)および２６cmmin^{-1}の引き上げ速度を用い８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜(c)の表面のＳＥＭ写真を示す．１３cmmin^{-1}の引き上げ速度を用い８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜の表面は非常に平滑であり，１００nm程度の粒径の粒子が緻密に充填していた．焼成温度が高くなると薄膜は白濁し，粒成長(約３００～４００nm)やクラックの生成が認められた(**図６－３**(b))．これらが光の散乱を引き起こし，薄膜が白濁したと考えられる．また，引き上げ速度を速くし（一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作で得られる膜厚が１００nm) ８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜の表面には，微小なクラック（**図６－３**(c)中の矢印）が点在していた．ディップコーティング法によってＬｉＮｂＯ$_3$薄膜を作製する場合にも，同様に，一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作で得られる膜厚が３０nmより厚くなると薄膜表面にクラックが生成することが

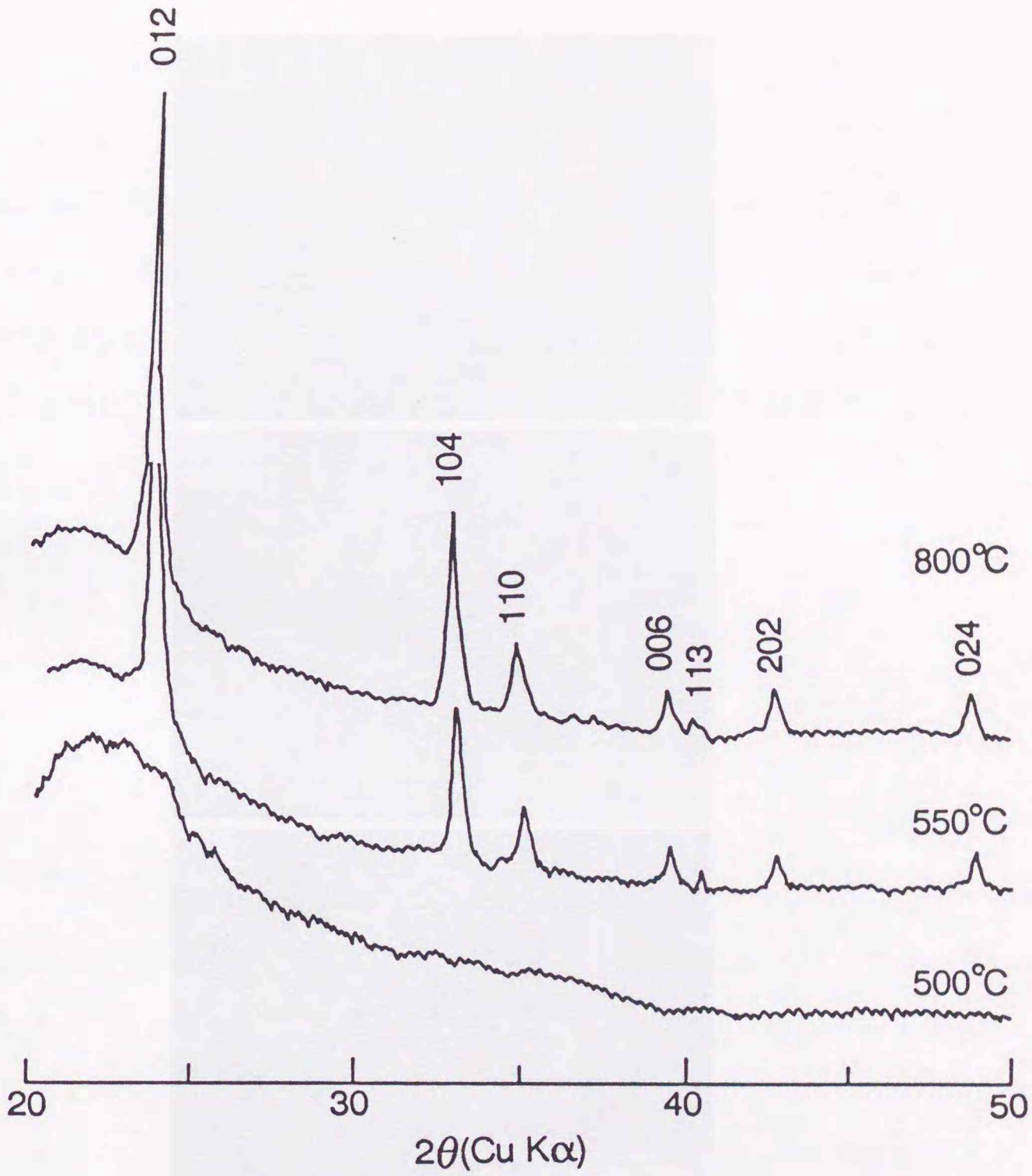


図 6-2　$LiTaO_3$薄膜のX線回折図形

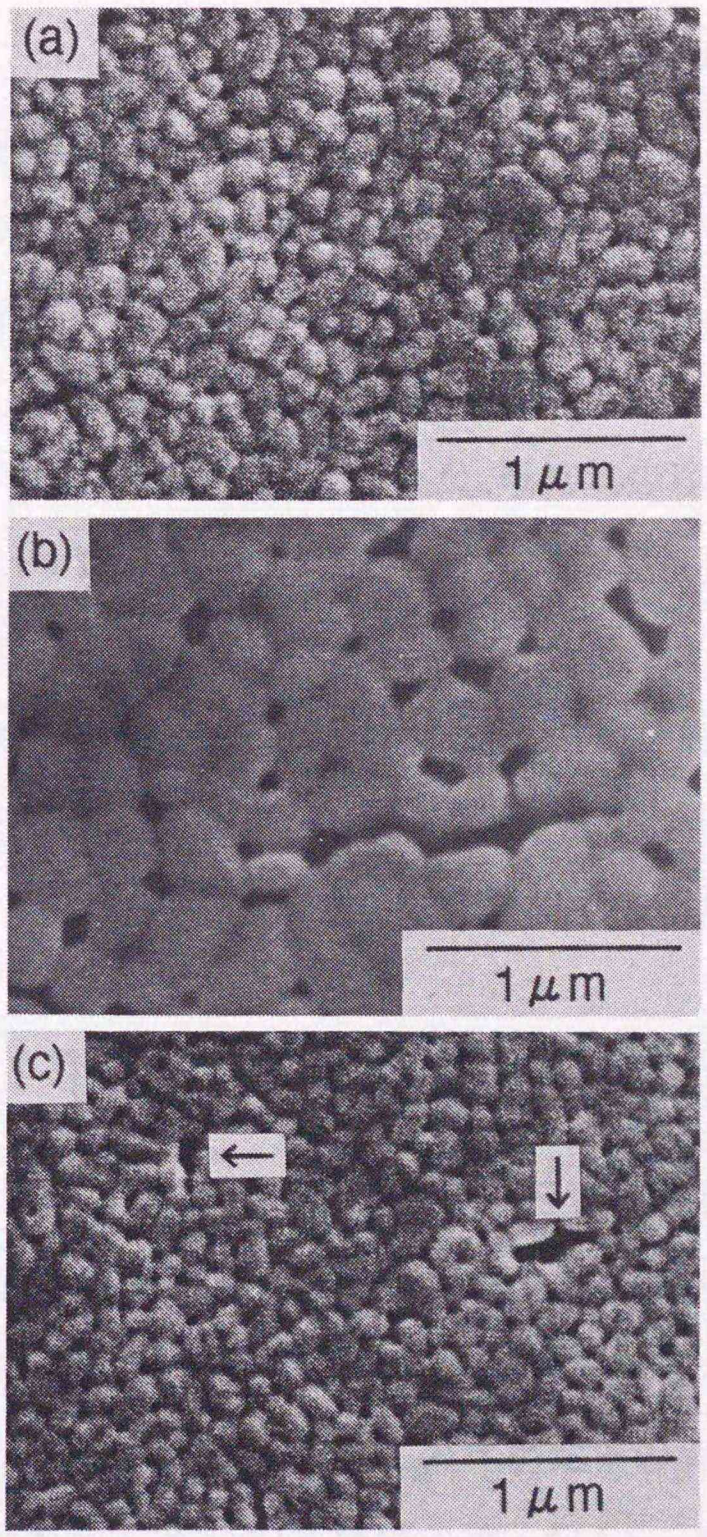


図６－３　ＬｉＴａＯ$_3$薄膜表面のＳＥＭ写真

(a) ８００℃－３０分間（１３cmmin^{-1}）

(b)９００℃－３０分間（１３cmmin^{-1}）

(c)８００℃－３０分間（２６cmmin^{-1}）

報告されている[14]．したがって，一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作で得られる膜厚は薄膜の緻密性に大きく影響し，緻密な$LiTaO_3$薄膜を作製するためには一回の操作あたりの膜厚を５０nm以下（１３$cmmin^{-1}$以下の引き上げ速度）にすることが必要であった．

薄膜の屈折率から(3－2)式を用いて気孔率を算出し(3.3.4参照)，１３$cmmin^{-1}$の引き上げ速度を用い８００℃で作製した$LiTaO_3$薄膜の緻密性を検討した．この$LiTaO_3$薄膜の屈折率は約2.1(屈折率の測定は6.3.3で記述する)であり，$LiTaO_3$単結晶の屈折率の値（n_o＝２．１７６[21]）を用いて算出したこの$LiTaO_3$薄膜の気孔率は約９％であった．また，比較的緻密な薄膜が得られるスパッタリング法によって作製した$LiTaO_3$薄膜(屈折率：2.08[11])の気孔率は，約１１％であった．したがって，本研究で作製した$LiTaO_3$薄膜は，スパッタリング法によって作製した$LiTaO_3$薄膜に匹敵する緻密な膜であった．

6.3.2　$LiTaO_3$薄膜の誘電特性

１３$cmmin^{-1}$の引き上げ速度を用い８００℃で作製した$LiTaO_3$薄膜（膜厚：１μm)の比誘電率および誘電損失を求めた．なお，その測定は室温下１kHzの周波数で行った．この薄膜の比誘電率は４５～５５，誘電損失は0.０４～0.０６であった．この比誘電率の値は，スパッタリング法により作製された$LiTaO_3$薄膜の値（約１０，膜厚：１μm，製膜温度：３００℃)[11]より大きく，$LiTaO_3$単結晶の値（４３～５４）[22]に匹敵した．また，１３$cmmin^{-1}$の引き上げ速度を用い６００°～７００℃で作製した$LiTaO_3$薄膜の比誘電率および誘電損失の値も８００℃で作製した薄膜とほぼ同じ値であった．この焼成温度域で作製した$LiTaO_3$薄膜の結晶性に顕著な差異がないことがその一因と思われる．

図６－４に，１３$cmmin^{-1}$の引き上げ速度を用い８００℃で作製し

たＬｉＴａＯ$_3$薄膜のＤ－Ｅヒステリシスループを示す．なお，この測定は室温下５０kHzで行った．ＬｉＴａＯ$_3$薄膜のＤ－Ｅヒステリシスループは，ＰＺＴ薄膜[23,24]やＢａＴｉＯ$_3$薄膜[1]などの強誘電体薄膜で見られるのと同様に対称形を有し分極も飽和値に達していた．このヒステリシスループから求めた抗電界(E_c)は約６０kVcm^{-1}，残留分極値(P_r)は約０．４μCcm^{-2}であった．

6.3.3　ＬｉＴａＯ$_3$薄膜の光学的性質

図６－５に，石英ガラス基板を用い８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜(膜厚：１μm)の２００～２０００nmの波長領域における光透過率曲線を示す．可視光領域での光透過率はおよそ６０～８０％であり，スパッタリング法によって作製されたＬｉＴａＯ$_3$薄膜[10]の光透過率(８０％，製膜温度：６００℃)とほぼ同じであった．

薄膜の屈折率は，第３章で記述したようにエリプソメーターを用いてしばしば測定される．このような方法とは別に，**図６－５**の光透過率曲線のように干渉による波形が観測される場合，(4-8)式を用いて光透過率曲線から薄膜の屈折率を概算できる[25,26]．**図６－５**の光透過率曲線をもとに，算出した可視領域における平均屈折率は約２.１であり，スパッタリング法で作製されたＬｉＴａＯ$_3$薄膜の値(２.０８)[11]とほぼ同じであった．

$$2nd = \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)^{-1} \qquad (4\text{-}8)$$

ここで，λ_1, λ_2：干渉波形の隣り合う山のそれぞれの波長

d：膜厚

n：λ_2～λ_1の波長間における平均屈折率

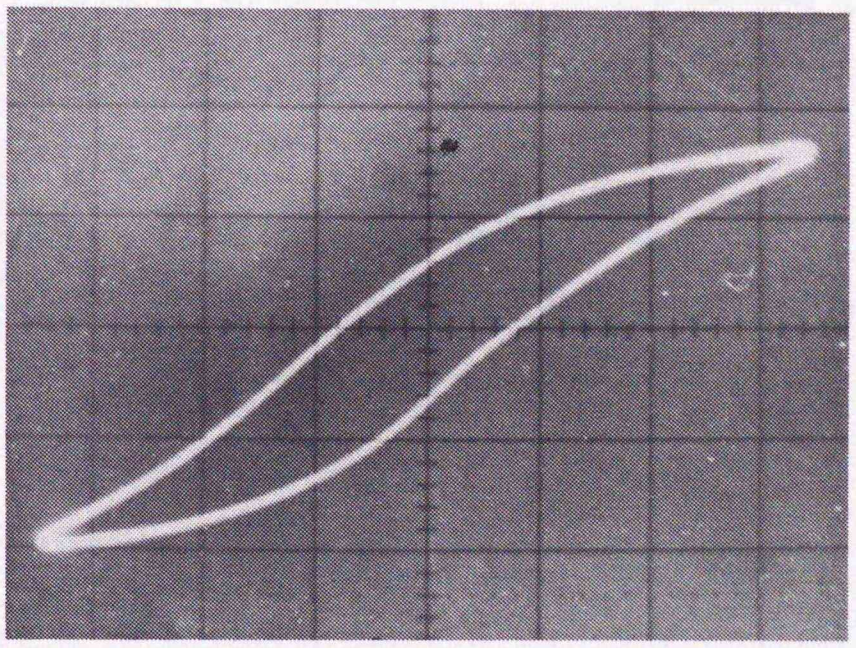


図６－４　ＬｉＴａＯ$_3$薄膜のＤ－Ｅヒステリシスループ

水平軸：１５kVcm^{-1}div^{-1}

垂直軸：０.１２μCcm^{-2}div^{-1}

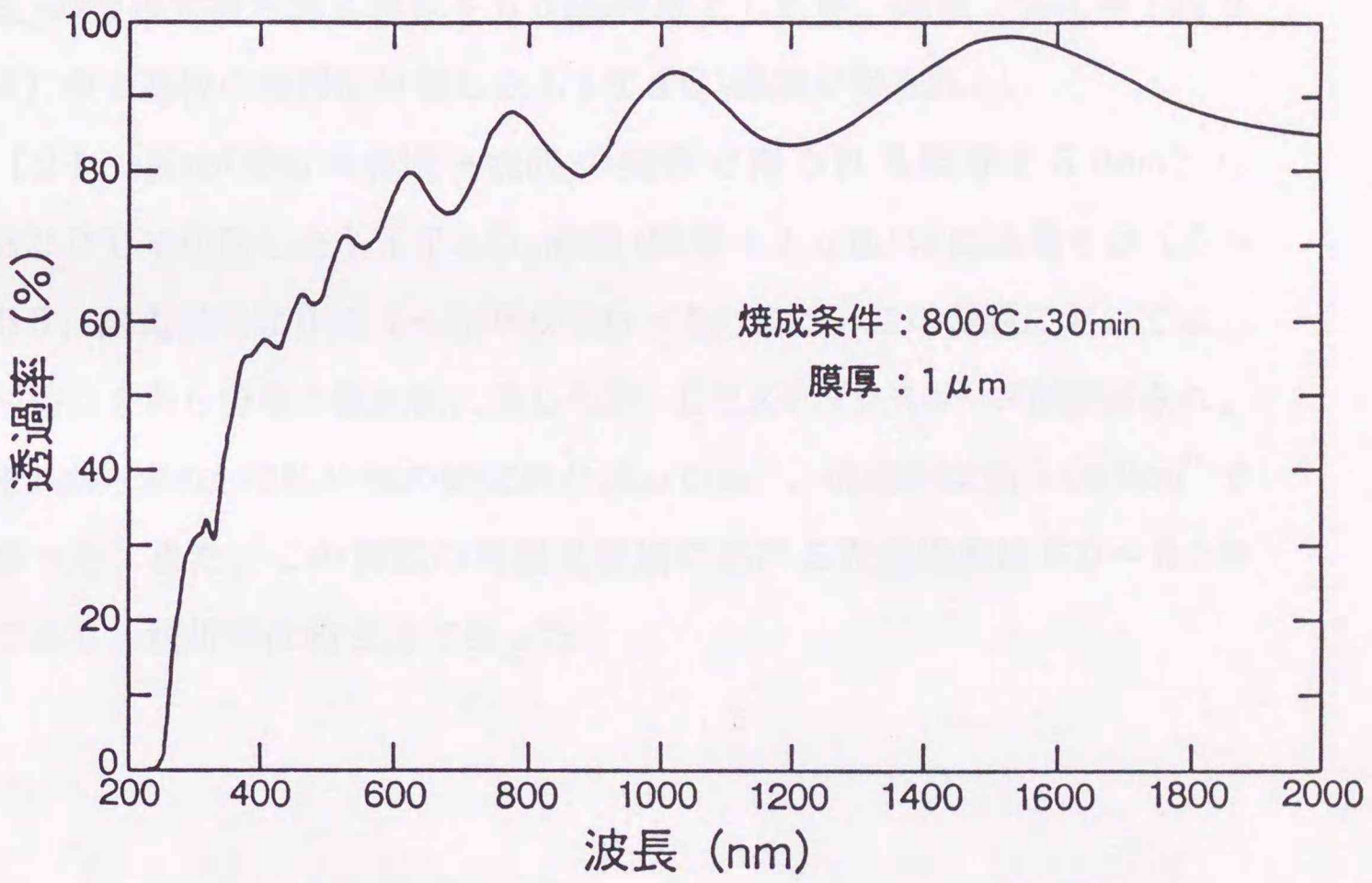


図 6-5　$LiTaO_3$薄膜の光透過率曲線

6.4　まとめ

リチウムエトキシドおよびタンタルエトキシドを用いたディップコーティング法により$LiTaO_3$薄膜を作製し，以下の結論が得られた．

（1）リチウムとタンタルのエトキシドをアルコールに溶解しただけの溶液を基板上に塗布し６００°～８００℃で３０分間焼成することにより，透明な$LiTaO_3$薄膜を作製できた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作で得られる膜厚を５０nm程度とした時，緻密（気孔率：約９％）かつ基板に強固に付着した$LiTaO_3$薄膜が得られた．

（2）一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作で得られる膜厚を５０nmとし８００℃で作製した$LiTaO_3$薄膜(膜厚：１μm)の比誘電率は４５～５５，誘電損失は0.０４～0.０６であった．また，この薄膜においては，対称形を有し分極が飽和値に達したＤ－Ｅヒステリシスループが観察され，それから求めた残留分極の値は約0.4μCcm^{-2}，抗電界は約６０$kVcm^{-1}$であった．また，この薄膜の可視光領域における光透過率は６０～８０％であり，屈折率は約2.1であった。

6.5 参考文献

1) T.Hayashi, N.Oji and H.Maiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5277(1994).

2) T.Hayashi, N.Oji, K.Hirohara, T.Fukunaga and H.Maiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4092(1994).

3) K.Nashimoto and S .Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5147(1994).

4) T.Takusagawa, N.Yamada, T.Kato, H.Hattori and T.Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5151(1994).

5) K.Nashimoto and M.J.Cima, *Mater. Lett.*, **10**, 348(1991).

6) H.Adachi, T.Mitsuya and K,Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 121(1985).

7) M.Okuyama, Y.Matsui, H.Seto and Y.Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 465(1983).

8) T.Kawaguchi, H.Adachi, K.Setsune, O.Yamazaki and K.Wase, *Appl. Optics*, **23**, 2184(1984).

9) 一ノ瀬 昇, “電子セラミクス”, オーム社, (1985)p.60.

10) Y.Saito and T.Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2240(1991).

11) D.P.Gia Russo and C.S.Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 229(1973).

12) S.Hiranoa and T.Kato, *J. Non-cryst. Solids*, **100**, 538(1988).

13) 平野眞一, エレクトロニク・セラミクス, **22**, 20(1991).

14) M.I.Yanovskaya, E.P.Turevskaya, A.P.Leonov, S.A.Ivanov, N.V.Kolganova, S.Y.Stefanovich, N.Y.Turova and Y.N.Venevtsev, *J. Mater. Sci.*, **23**, 395(1988).

15) D.A.Chang, Y.H.Chon, W.F.Hsieh, P.Lin and T.Y.Tseng, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6691(1993).

16) Y.Shimizu, K.R.Udayakumar and L.E.Cross,
J. Am. Ceram. Soc., **74**, 3023(1991).
17) Y.Sakashita and H.Segawa, *J. Appl. Phys.*, **73**, 7875(1993).
18) K.Amanuma, T.Mori, T.Hase and T.Sakuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4150(1993).
19) H.Funakubo, T.Hioki, M.Otsu, K.Shinozaki and N.Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4175(1993).
20) C.B.Sawyer and C.H.Tower, *Phys. Rev.*, **35**, 269(1929).
21) 宮澤信太郎, "光学結晶", 培風館, (1995)p.73.
22) K.Sameshima, T.Nakamura, K.Hoshiba, Y.Nakao, A.Kamisawa, T.Atsuki, N.Soyama and K.Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4141(1993).
23) Y.Nakao, T.Nakamura, K.Hoshiba, K.Sameshima, A.Kamisawa, K.Abe, N.Soyama and K.Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4144(1993).
24) V.Ramaswamy and R.D.Standly, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 10(1975).
25) 国府田隆夫・柊 元宏, "光物性測定技術 (物理工学実験13)", 東京大学出版, p.19.
26) 奥山雅則・浜川圭弘, エレクトロニク・セラミクス, **1**, 25(1980).

第７章　結　論

7.1　はじめに

本研究では，コロイドゾルを用いたディップコーティング法および金属石鹸や金属アルコキシドなどが溶解した溶液を用いたディップコーティング法により機能性薄膜を作製することを目的とした．コロイドゾルを用いた方法では，スズやインジウムの無機塩の水溶液にアンモニア水を添加して調製したコロイド粒子を用い透明導電性を有するSnO_2薄膜およびＩＴＯ薄膜を作製し，これらの薄膜の生成過程やその電気的・光学的性質を明らかにした．また，溶液を用いた方法では，金属石鹸を用いてＩＴＯ薄膜を作製した．さらに，この方法を複合酸化物薄膜の作製に応用することを目的とし，金属有機化合物と金属アルコキシドを用いて透明導電性を有するCd_2SnO_4薄膜，金属アルコキシドを用いて強誘電性を有する$LiTaO_3$薄膜を作製し，これらの薄膜の電気的・光学的性質を明らかにした．以下に，得られた知見を要約する．

7.2　各章の結論

第２章「コロイドゾルを用いたSnO_2薄膜の作製」の結論

塩化第二スズ－五塩化アンチモン水溶液にアンモニア水をｐＨ７まで添加して調製したスズ酸コロイド粒子は蒸留水中に分散して透明なゾルになった．このゾルにＰＶＡを添加し５５０°～９００℃で３０分間焼成することにより，剥離やクラックがなく基板に強固に付着したSnO_2薄

膜を作製できた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られる最大の膜厚は約２４０nmであった．

薄膜から直接得られる情報には限りがあるため，ゾルを室温で乾燥・ゲル化させて作製したバルク体試料を用い加熱に伴う脱水過程や微細構造の変化を検討した．その結果，物理吸着水の脱水（室温～２００℃）や粒子表面に化学的に結合したＯＨ基の脱離が生じている温度域（２００°～５５０℃）では脱水に伴う収縮とコロイド粒子同士の接合により粒成長（表面積の減少）が起こり，それ以上の温度域（５５０℃以上）では粒成長は生じるが試料は緻密化しなかった．本研究で作製したSnO_2薄膜もバルク体試料と同様の過程を経て生成し，比較的ポーラスな膜であると推察された．

SnO_2薄膜の比抵抗は焼成温度の上昇（結晶性の向上およびSnO_2へのSb_2O_3の固溶反応の進行）によって減少した．最小の比抵抗（$3 \times 10^{-3}\ \Omega cm$）を有した$SnO_2$薄膜は，アンチモンを６～８mol%添加し８００°～９００℃で３０分間焼成することにより得られた．また，この薄膜の可視領域における光透過率は９０%以上であった．

第３章「コロイドゾルを用いたＩＴＯ薄膜の作製」の結論

硝酸インジウム－塩化第二スズ水溶液にアンモニア水をｐＨ8.5まで添加して調製した水酸化インジウム（Ｎ－コロイド粒子）は微細な粒子が５０nm程度の大きさに凝集した二次粒子であった．これに対して，硫酸インジウム－硫酸第二スズ水溶液にアンモニア水をｐＨ８.5まで添加して調製した水酸化インジウム（Ｓ－コロイド粒子）は非常に微細な粒子であった．これらのコロイド粒子は塩化インジウム水溶液中に均一に分散してゾルになった．このゾルにＰＶＡや酢酸を添加することによって塗布液が調製された．これを基板に塗布し，５５０°～８００℃で焼成することにより，基板に対して強固に付着したＩＴＯ薄膜を作製できた．

塗布液を乾燥・ゲル化して作製したバルク体試料を用いＩＴＯ薄膜の生成過程を検討した．その結果，焼成の際コロイド粒子の熱分解反応は瞬時に終了し，また塩化インジウムの熱分解はその後も引き続いて進行し酸化インジウムになることが明らかになった．また，塩化インジウムの熱分解によって生成した酸化インジウムは，ＩＴＯ薄膜を形成している粒子同士や基板と粒子とをつなぎ合わせるなど，成膜に対して非常に重要な役割を果たすことが明らかになった．５５０℃－２分間の焼成により，薄膜の収縮がほぼ終了し酸化インジウム相が生成したが，実用的な導電性を有したＩＴＯ薄膜を作製するためには２０分間以上の焼成が必要であった．

一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」によって得られる最大の膜厚は，Ｎ－コロイド粒子を用いた場合では約２０００nm，Ｓ－コロイド粒子では約２００nmであった．これらのコロイド粒子を用い５５０℃で３０分間焼成して作製したＩＴＯ薄膜の気孔率は約４４％と同一であり，また可視領域での光透過率は９０％以上であった．最低の比抵抗を有するＩＴＯ薄膜は８００°～９００℃－３０分間の焼成条件で得られ，Ｎ－コロイド粒子(５～7atm%Sn)を用いた場合では約$2\times10^{-2}\,\Omega$cm，Ｓ－コロイド粒子(４～6atm%Sn)では$3\times10^{-3}\,\Omega$cmであった．

第４章「金属石鹸を用いたＩＴＯ薄膜の作製」の結論

２－エチルヘキサン酸インジウムと２－エチルヘキサン酸第一スズをベンゼンに溶解して１５wt%溶液とすることにより，適度な粘性を有した塗布液を調製できた．これをガラス基板上に塗布後４５℃－３０分間乾燥することにより，インジウムおよびスズの２－エチルヘキサン酸塩の一部が加水分解し，固化した膜となった．これを５００℃以上で３０分間焼成することにより，基板に対して強固に付着し透明なＩＴＯ薄膜を得ることができた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によっ

て得られる最大の膜厚は約３００nmであった．

スズを１～5atm%添加し５５０℃－３０分間で作製したＩＴＯ薄膜の比抵抗は$7\times10^{-3}\Omega$cmであった．また，このＩＴＯ薄膜の可視領域における光透過率は９０%以上であった．

第５章「金属アルコキシドおよび金属有機酸塩を用いたCd_2SnO_4薄膜の作製」の結論

酢酸カドミウムとスズエトキシドをエチレングリコールを添加したエタノールに溶解することにより，スズエトキシドの加水分解を抑制でき，長期間にわたって安定な塗布液を調製できた．これを基板に塗布し，５５０℃で１時間焼成することにより，基板に対して強固な付着力を有しＸ線的にCd_2SnO_4の単一相からなる薄膜を得ることができた．この薄膜は平滑な表面を有し，密に充填した微細な粒子からなっていた．また，一回の「塗布 → 乾燥 → 焼成」の操作によって得られる最大の膜厚は約２００nmであった．

Cd_2SnO_4相は，スズエトキシドの熱分解によって生成したSnO_2と酢酸カドミウムの熱分解によって生成したＣｄＯが反応し結晶化して生成すると推察された．

５５０°～７５０℃で作製したCd_2SnO_4薄膜の比抵抗は２～４×$10^{-3}\Omega$cmであり，５５０～１１００nmの波長領域における光透過率は８０%以上であった．また，５００℃で作製した薄膜(明確なＸ線回折ピークを示さない試料)もまた高い導電性（$7\sim8\times10^{-3}\Omega$cm）を示した．ラマン分光分析から，この薄膜においてもCd_2SnO_4相が生成していることが確認された．

第６章「金属アルコキシドを用いたＬｉＴａＯ$_3$薄膜の作製」の結論

リチウムエトキシドとタンタルエトキシドのアルコール溶液を基板に塗布し，６００°～８００℃で３０分間焼成することにより，透明なＬｉＴａＯ$_3$薄膜を作製できた．また，一回の「塗布→乾燥→焼成」の操作によって得られる膜厚を５０nm程度とすることにより，緻密（気孔率：約9％）かつ基板に強固に付着したＬｉＴａＯ$_3$薄膜を作製できた．

８００℃で作製したＬｉＴａＯ$_3$薄膜（膜厚:1 μm）の比誘電率は４５～５５，誘電損失は0.０４～0.０６であった．また，この薄膜においては，対称形を有し分極が飽和値に達したD-Eヒステリシスループが観察され，それから求めた残留分極の値は約 0.4 μCcm^{-2}，抗電界は約６０kVcm^{-1}であった．また，この薄膜の可視光領域における光透過率は６０～８０％であり，光透過率曲線から求めた屈折率は約２.１であった．

7.3　総　括

コロイドゾルを用いたディップコーティング法は，これまでに無反射コーティング膜やステンレス鋼の酸化防止膜などの作製に用いられている程度であり，他の機能性薄膜の作製にはほとんど用いられていなかった．本研究の結果より，この方法が透明導電性を有するＳｎＯ$_2$薄膜およびＩＴＯ薄膜の作製に有効であることを見いだした．また，これらの薄膜は比較的ポーラスな膜であったことから，透明導電性膜としての用途に加え薄膜ガスセンサーへの応用も期待できると思われる．

金属石鹸や金属アルコキシドの溶液を用いたディップコーティング法では，緻密で均質性に優れたＩＴＯ薄膜，Ｃｄ$_2$ＳｎＯ$_4$薄膜およびＬｉＴａＯ$_3$薄膜を作製できることが明らかになった．とくに，この方法では出発原料が分子レベルで均一に溶解しているので，組成の均質な複合酸化物薄

膜の作製に適した製膜法であると思われる．

現在，機能性薄膜の作製法としてはスパッタリングやＣＶＤ法などがおもに用いられているが，大面積基板への製膜技術の確立や製膜コストの低減化の要望に対してディップコーティング法がきわめて有望であり，今後機能性薄膜の応用分野の拡大に伴ってこの方法が大いに利用されるものと期待する．

発表論文 （[] 内は本論文中の所在）

1．T.Furusaki, K.Kodaira, M.Yamamoto, S.Shimada and T.Matsushita, "Preparation and Properties of Tin-doped Indium Oxide Thin Films by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds", *Mat. Res. Bull.*, **21**, 803-806(1986).
[第4章]

2．古崎 毅・丁 剛洙・小平紘平・嶋田志郎・松下 徹，"塗布法による$LiTaO_3$薄膜の作製とその性質"，窯業協会誌，**95**，209-213(1987).
[第5章]

3．K.Kodaira, M.Shoma and T.Furusaki, "Preparation and Properties of SnO_2 Thin Films by Dip-Coating Method", *Ceramic Transactions*, **11**, American Ceramic Society, Westerville, (1990)p.301-306.
[第2章]

4．T.Furusaki and K.Kodaira, "Preparation and Properties of In_2O_3 Thin Films by the Sol-Gel Method", High Performance Ceramic Films and Coatings, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991)p.241-247.
[第3章]

5．古崎 毅・鷹羽 寛・高橋順一・小平紘平，“ゾルゲル法によるSnO_2薄膜の生成過程”，日本セラミックス協会学術論文誌，**101**，451-455(1993).
[第２章]

6．古崎 毅・高橋順一・小平紘平，“ゾル・ゲル法によるＩＴＯ薄膜の作製”，日本セラミックス協会学術論文誌，**102**，200-205(1994).
[第３章]

7．古崎 毅・東 伸一・高橋順一・小平紘平，“ディップコーティング法によるCd_2SnO_4薄膜の作製”，
日本セラミックス協会学術論文誌，**103**，653-655(1995).
[第６章]

謝　辞

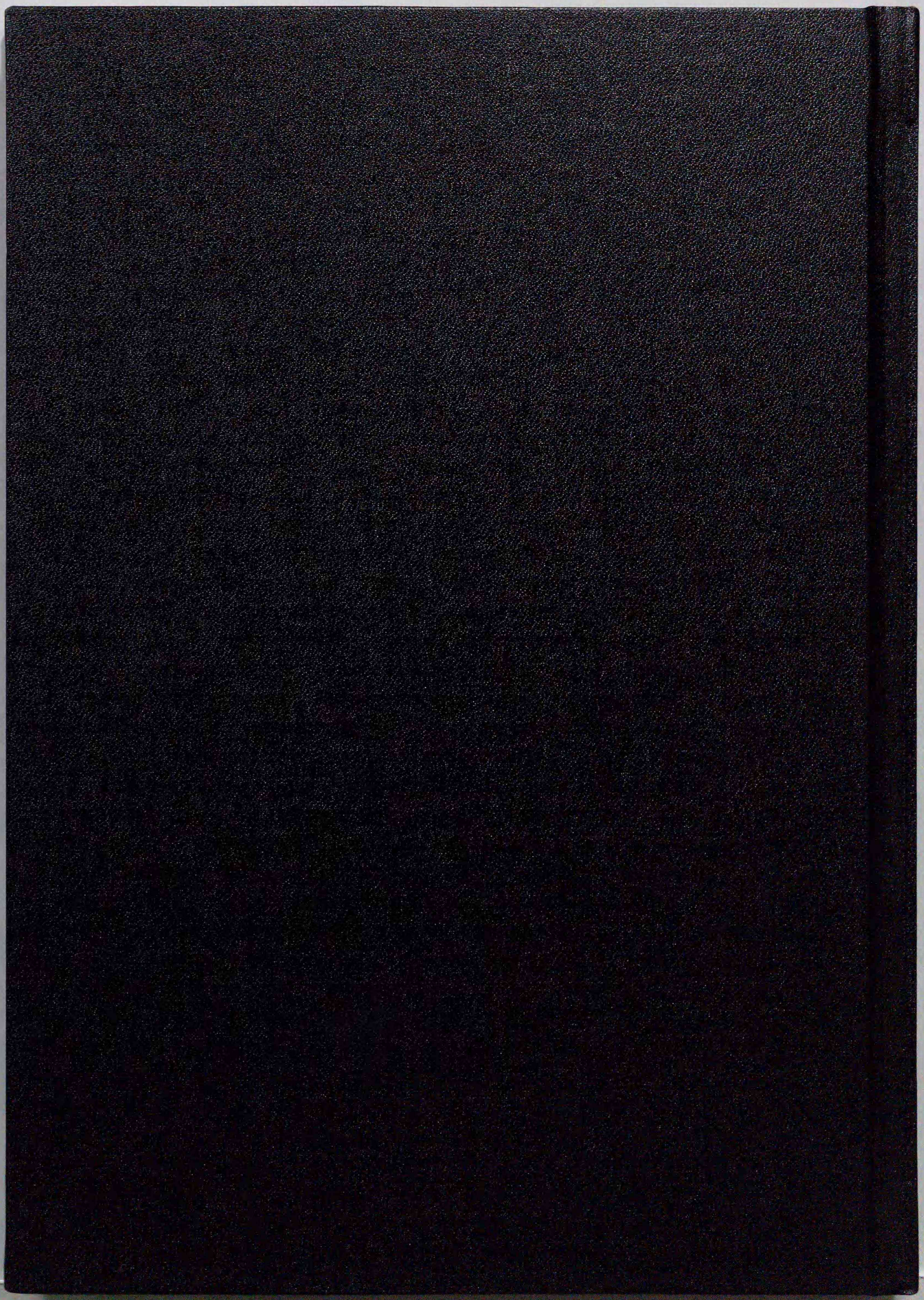
本論文をまとめるにあたって，終始ご指導ご鞭撻を賜り，また多大なご尽力を戴きました北海道大学工学部・小平紘平教授に深く感謝の意を表します．

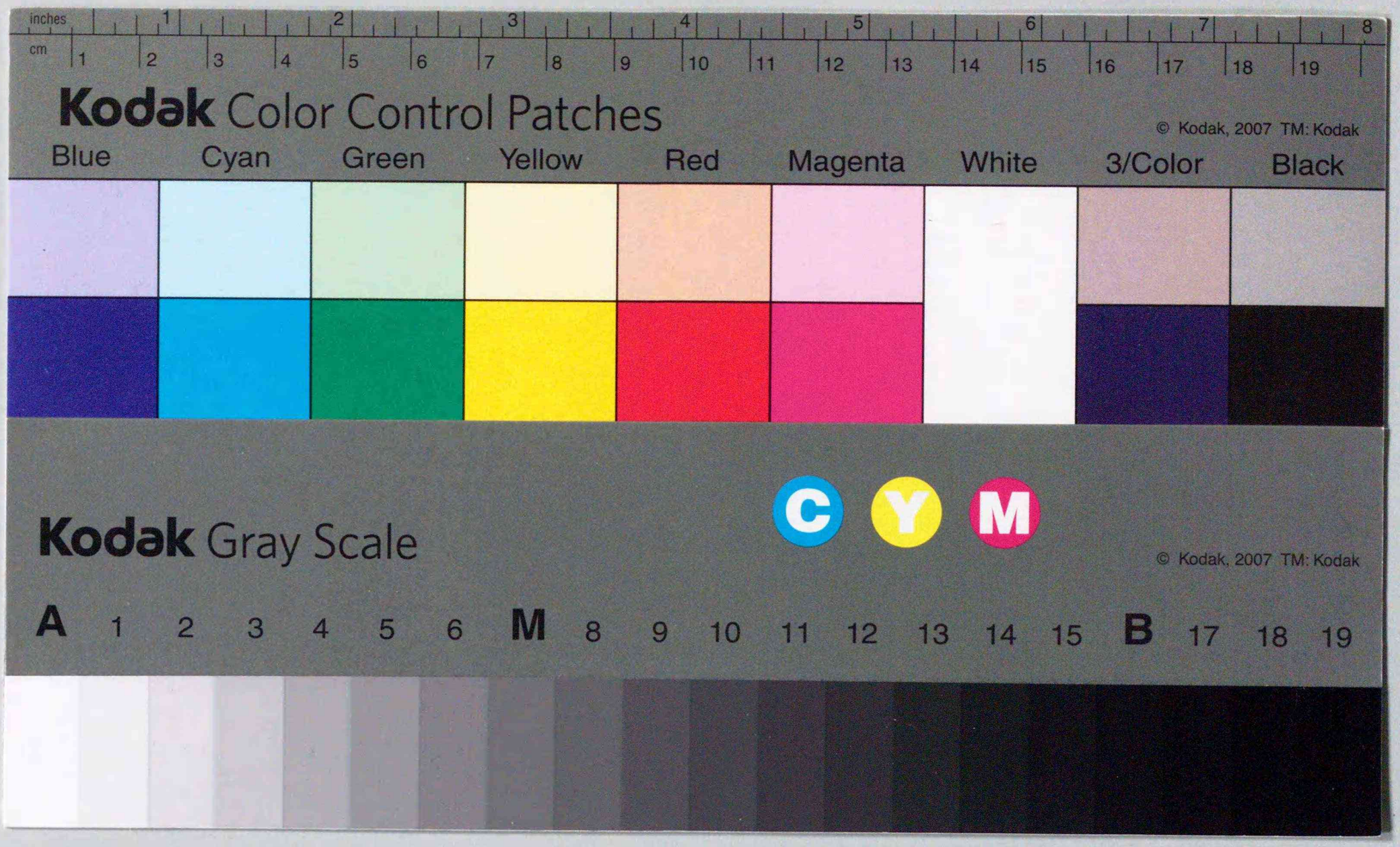
本研究を遂行するにあたり，有益なご助言およびご尽力を賜りました北海道大学名誉教授・熊本工業大学・松下 徹教授，北海道大学工学部・高橋順一助教授，樋口幹雄助手，名古屋工業大学・鵜沼英郎助教授，北海道立工業試験場・赤澤敏之氏に深く感謝致します．

さらに，研究を行う上で多大なご協力を戴きました山本雅章氏（古河電気工業㈱），丁 剛洙氏（東北大学工学部），相馬 貢氏（通産省工業技術院物質工学工業技術研究所），山木孝博氏（㈱日立製作所）および北海道大学工学部物質工学専攻機能材料化学講座の学生諸氏にお礼申し上げます．

１９９６年　３月

古崎　毅




inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19