

リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気特性評価

市村和也*, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之

Electrical Property of the Transparent Conductive Film based on the Phosphate Glass

Kazuya Ichimura*, Masahiro Tahashi, Hideo Goto and Toshiyuki Ido

Abstract: The Sn-doped phosphate glass is prepared by sol-gel method. The phosphate glass is tinged with white, but it is transparent and showed electrical conduction. The electrical properties of the prepared film are investigated in use of a four-point probe method. The time response of the voltage and/on the current is measured by the DC voltage application. The potential at the midpoint between the electrodes decreased exponentially, just after the 5V application and saturated in a few seconds. The current also decreased exponentially and saturated. The decay time constant and the saturation current varied by the humidity, that is, 0.9 s, 1.3 μ A at 20% and 0.05 s, 5 μ A at 50%, respectively. There were both ionic and electronic conduction in the Sn-doped phosphate glass prepared by sol-gel method.

Keywords : Phosphate glass, Electrical properties, Transparent conductive film

1. はじめに

近年, 透明導電膜の需要が拡大し, 酸化インジウムスズ (ITO) に含まれる In の枯渇が懸念され, ITO を代替する材料の開発が急がれている¹⁾. リン酸塩ガラスは, 透明で多様な導電機構を持つことから, 透明導電膜の代替材料として期待できる材料である. しかし, 一般にリン酸塩ガラスは耐水性が低いといわれている. ギャルゲル法を用いて作製した Sn 添加リン酸塩ガラスは高湿度下に放置しても状態が変化せず, 高い耐水性を示す¹⁾. 本報告では Sn 添加リン酸塩ガラスについて四探針法を用いて電気的特性の評価をした.

2. 実験方法

透明導電膜を作製するための原料として米山薬品工業(株)のリン酸水溶液(H_3PO_4)(含有量 85.0%)と, 和光純薬工業(株)製一酸化スズ粉末(SnO)(含有量 99.9%)を用いた. リンとスズのモル比が 1:0.2 となるように, SnO を混合し, 溶液を作製した. 溶液は混合直後は黒色の液体で, 10 分後に発熱しながら白色のゾル溶液となる. ゾル溶液を 66kPa に減圧したデシケータ内で 1 週間保存すると透明な上澄み層と白色の沈殿層に分かれる. それぞれの溶液をカバーガラス基板上に塗布し, 昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 焼成温度 375°C , 焼成時間 6 時間の条件で焼成した. 沈殿層を塗布, 焼成した膜は, 絶縁性を示した. 上澄み層を塗布し

* 中部大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

た膜は白色を帯びているが、透明で導電性を示したため、上澄み層を出発原料として焼成した膜について電気的評価を行った。

図 1 に電気的特性を評価するための電極配置を示す。試料表面に電極として直径 1mm、電極内側距離 4mm で Au をスパッタ蒸着した。四探針法による電気的特性を評価するために、タングステン針により端子 2 と 3 を配置した。オシロスコープにより電極 1-4 間に印加時の電圧と電流の時間応答を測定した。また、湿度依存性を評価するために湿度を 20% から 50% まで 10% 毎に変化させて測定した。

3. 実験結果

3.1. 電圧と電流の時間応答

図 1 に示す端子 2-4 間の電圧 V_{24} について 5V のステップ電圧印加時の時間応答を図 2 に示す。 V_{24} は電圧印加直後ステップ状に上昇した後、指数関数的に変化し、数秒後に一定となる。図 3 に示すように電流の時間応答も電圧印加直後ステップ状に上昇し、その後、指数関数的に減衰した。電圧印加直後の電圧のピーク値は、湿度に依存しないで 1.7V であったが、電流のピーク値は湿度の増加に対して大きくなり、十分な時間経過後の飽和電流値も図 5 に示すように電流の湿度に対して 20% で $1.3\ \mu\text{A}$ 、50% で $4\ \mu\text{A}$ と線形に増加した。 V_{24} の時間応答の湿度に対する変化は、イオンの移動に伴うポテンシャル分布の変化を反映していると考えられる²⁾。湿度の増加により図 2 に示すように電圧の減衰が速くなることがわかる。減衰時定数の湿度依存性を図 4 に示す。 V_{24} の減衰時定数が 20% のときは 0.87 秒、50% で 0.05 秒、 V_{34} の減衰時定数が 20% のときは 0.58 秒、50% で 0.01 秒で変化し、 V_{24} より V_{34} が速く減衰することがわかる。電極 34 間のほうが距離が短いために、イオンの移動によるポテンシャル変化が速く起こると考えられる。電圧印加直後には、イオンの移動と電子の移動による電流が存在するが、十分な時間経過後の定常状態ではイオンの移動は起こらないと考えられるので、飽和電流は電子をキャリアとする電流によると考えられる。

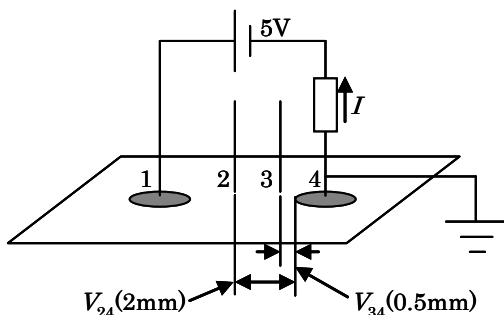


図 1 電極形状と端子配置

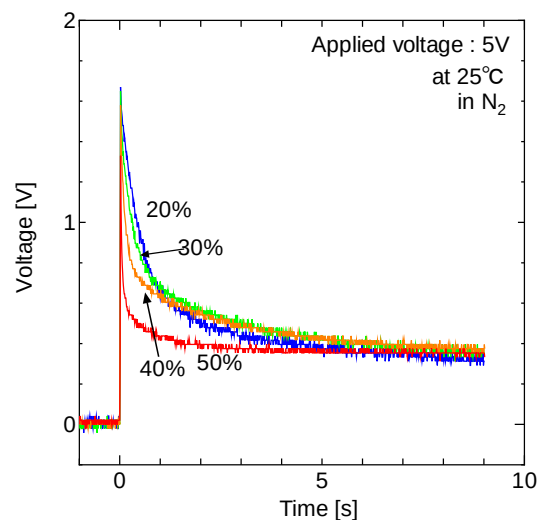


図 2 端子 2-4 間の電圧の時間応答

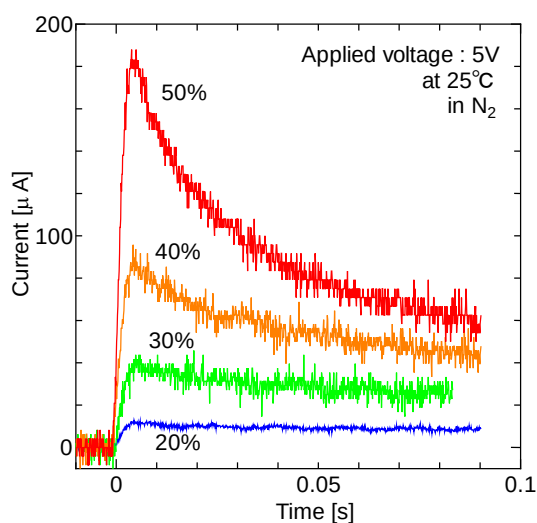


図3 電流の時間応答

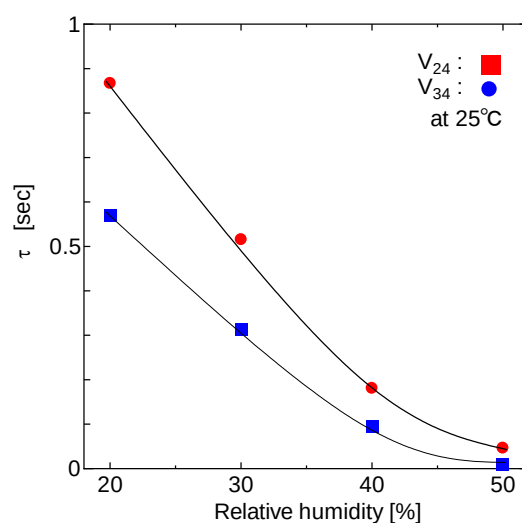
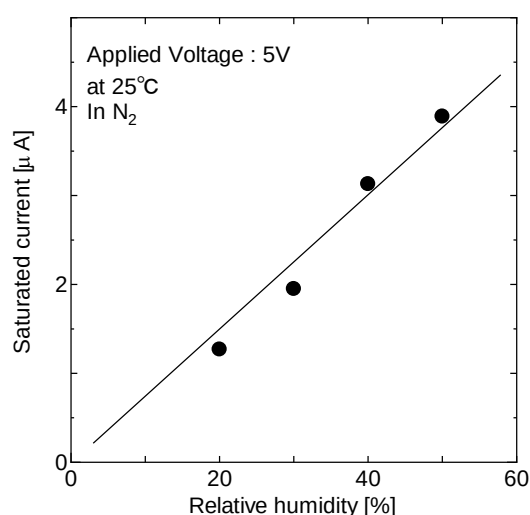
図4 電圧 V_{24} および V_{34} の減衰時定数の湿度依存

図5 飽和電流の湿度依存性

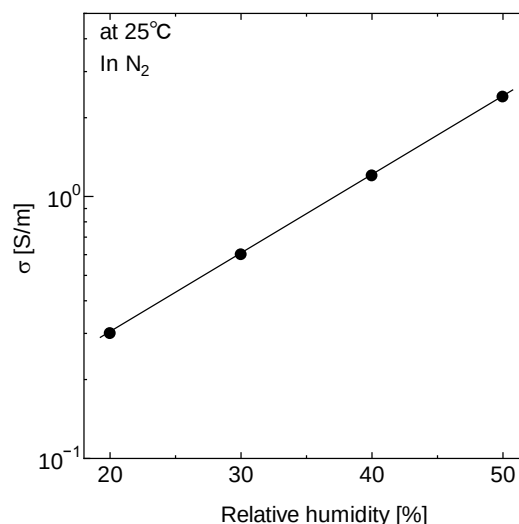


図6 導電率の湿度依存性

3.2. 飽和電流と導電率の湿度依存性

電子伝導特性を明らかにするために、電子電流が支配的であると考えられる十分な時間経過後の飽和電流について湿度依存性を評価した。図5に示すように飽和電流は湿度に対して比例して増加することがわかる。リンガラス系材料の電気伝導は、ホッピング伝導で支配されているが³⁾、飽和電流が湿度に比例していることから、本実験で作製したリン酸塩ガラスでは、吸着した水分により電位障壁が低下し電流が増加したか、或いは、吸着した水分がキャリア電子を供給していると考えられる。また、図6に示すように四探針法により求められる導電率は湿度に対して指数関数的に増加する。導電率は、電極間に配置したプローブ間の電位差と電流密度に与えられることから、ポテンシャル分布が一樣であれば導電率と電流の湿度依存性は一致するはずである。このような不一致は、電圧印加による十分な時間経過後のイオンの分布が膜内で一樣でなく、ポテンシャル分布が不均一となっていることによると考えられる。

4. まとめ

ゾル-ゲル法で作製した Sn 添加リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気伝導特性を明らかにした。四探針法において、5V のステップ電圧印加直後の電圧と電流は指数関数的に減衰し、数秒後に一定値となった。減衰時定数および飽和電流値は湿度により変化し、20%で 0.9 秒、1.3 μA 、50%で 0.05 秒、4 μA となった。この現象から、キャリアにはイオンと電子が存在することが明らかとなった。

電子電流が支配的であると考えられる十分な時間経過後の飽和電流について湿度依存性を評価し、飽和電流は湿度に対して比例して増加するが、導電率は湿度に対して指数関数的に増加することが明らかとなった。この膜では電圧印加によるイオンの分布が膜内で一様でなく、ポテンシャル分布に不均一が生じていると考えられる。リン酸塩ガラスに吸着した水分により、電子キャリアが供給される、或いは、電位障壁が低下することにより、電気伝導が増加したと考えられる。

本研究は、中部大学総合工学研究所 平成 20 年度～平成 21 年度 第 4 部門の援助および、独立行政法人科学技術振興機構の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 川地裕矢：2008 年度修士論文 ゾル-ゲル法によるリン酸塩ガラス系透明導電膜の作製，中部大学，pp.1-2(2008)
- 2) Masayuki Nogami, Ritsuko Nagao, Cong Wong, Toshihiro Kasuga, and Tomokatsu Hayakawa : High Proton Conductivity in porous $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Glasses, J.Phys.Chem., Vol.103, pp.9468-9472 (1999)
- 3) Cong WANG, Yoshihiro ABE, Toshihiro KASUGA and Masayuki NOGAMI : Role of P_2O_5 on Protonic Conduction in Sol-Gel-Derived Binary Phosphosilicate Glasses , Journal of Ceramic Society of Japan , Vol.107, pp.1037-1040 (1999)