

超音波スプレー法による透明セラミック薄膜の合成

浅香 隆

Synthesis of Transparent Ceramic thin-films by an Ultrasonic Spraying Process

by

Takashi ASAKA

Abstract

Zinc oxide (ZnO) and titanium oxide (TiO₂) transparent ceramic thin-films have been synthesized by an ultrasonic spraying process. This process includes in three steps as follows, (1) an ultrasonic nebulizer generates a finer aerosol of raw materials, (2) nano-sized particles obtained by thermal decomposition of aerosol, (3) particles deposited and grain growth on substrate, resulting ceramic thin-films were obtained. Optical transmissivity of ZnO and TiO₂ thin-films throughout VIS region (400-800nm) were around 75%. Optical band-gap (E_{opt}) of 3.2eV was calculated by absorption edge of absorption spectra at UV region (300-400nm). X-ray diffraction patterns indicate preferential orientation on c-axis at ZnO thin-film. Film thickness was about 800nm, determined by SEM observation of cross-section of thin-films. Film thickness increasing with increase raw materials concentration and deposition time. Electric conductivity of ZnO thin-film was about $6.55 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, determined by DC-four probe method.

Keywords: Ceramic thin-films, Ultrasonic Spraying, Optically transparent, Electrically conductive.

1. 緒言

メガネの紫外線吸収・硬質・防曇コーティングや反射防止・熱線吸収ガラスをはじめ、ハードディスクなどの製品には様々な薄膜ならびにその技術が利用されており、これら光学・電気・磁気などの特性を付与した薄膜は機能性薄膜と呼ばれている。

特にインジウムとスズの複合酸化物である ITO (Indium Tin Oxide) は導電性ならびに可視光透過性という機能を有し、液晶やプラズマディスプレイの透明電極に多用されている。

しかし、インジウムは資源的に乏しく高価であることから代替材料の探索ならびに薄膜形成技術の研究が進められており、なかでも酸化亜鉛 (ZnO) は導電性ならびに可視光透過性を有する他、様々な電子デバイスとして利用・注目されている材料の一つである¹⁾。

一方、光触媒効果による水の分解や抗菌効果を期待して、酸化チタン (TiO₂) 系の材料が注目されているが、n型半導体である TiO₂ の電気的特性は絶縁体に近く導電性が非常に低いため、TiO₂ 単独での電子デバイスへの応用は少なく、他元素の添加等により電気的特性の向上が図られている²⁾。

本研究では、機能性を有するセラミック薄膜をデスクトップスペースで合成可能な超音波スプレー法を利用して、薄膜合成装置ならびにプロセスの基礎研究を行った。

工学部応用化学科助教授

2. 超音波スプレー成膜システム

本研究では成膜方法に超音波スプレー法を採用した。Fig. 1には超音波スプレー成膜システムの概略を示す。

まず、ポリ塩化ビニリデン膜で隔離されたネブライザー中に薄膜原料溶液を一定量注入する。続いてネブライザーを超音波発振器からの振動伝達を兼ねた冷却水槽中に挿入、超音波振動 (約 16.9MHz) を与えると原料溶液の微細なエアロゾル (霧) が生成する。

発生したエアロゾルはキャリアガスにより電気炉内に設置された反応管へと導入されるが、粗大なエアロゾルを分離しエアロゾルの粒径を揃えることを目的に、ネブライザーと反応管との間にミストセパレータを挿入した。

エアロゾル中の溶媒は加熱された反応管内で脱離した後、薄膜原料が熱分解することで無機超微粒子が生成する。この微粒子が同じ反応管内に設置・加熱された基板上に堆積・結晶成長することにより、最終的にセラミック薄膜が合成できる。

この超音波スプレー法は真空蒸着法やスパッタリング法のような物理気相成長 (PVD) 法および熱やプラズマを利用した化学気相成長 (CVD) 法の中間に位置する成膜プロセスであり、また PVD 法や CVD 法のような高価かつ特殊な装置は不要であるため、本研究の目的であるデスクトップスペースの装置構成が可能である。

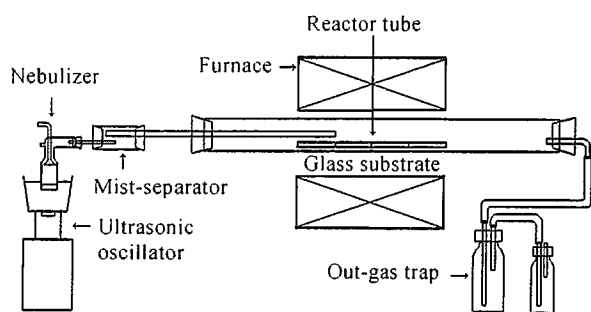


Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic spraying system.

3. 透明セラミック薄膜の合成

3.1 成膜条件の決定

ZnO ならびに TiO₂ 透明セラミック薄膜の合成は超音波スプレー成膜システムを利用して行った。

ZnO 薄膜の合成には出発原料としてアセチルアセトン亜鉛(以降 Zn(acac)₂ と略す)ならびに酢酸亜鉛(以降 Zn(ac)₂ と略す)を、また TiO₂ 薄膜の場合にはアセチルアセトンチタン(以降 TiO(acac)₂ と略す)をそれぞれ用いた。

まず、示差熱・熱重量分析(DTA-TG)により出発原料の熱分解温度を調査した結果、Zn(acac)₂ と Zn(ac)₂、そして TiO(acac)₂ の熱分解温度はそれぞれ 200℃ と 350℃、そして 460℃ であることが判明した。なお、これら原料はエタノール中に溶解あるいは懸濁して利用することから、溶媒であるエタノールの蒸発潜熱の影響を考慮して成膜温度は 500℃ とした。

原料溶液濃度は Zn(acac)₂ ならびに TiO(acac)₂ の場合は 0.05~0.2M (=mol/L: エタノール溶液) としたが、Zn(ac)₂ はエタノールにわずかに溶解しないため、溶解度限界である 0.035M とした。なおキャリアガスには N₂ (流量: 0.5~2L/min) を、また成膜用基板には松波硝子製プレクリンスライドガラスを用いた。

3.2 成膜結果および考察

調製した原料溶液を用いて成膜を行った結果、Zn(ac)₂ を原料に用いた場合には再現性良く薄膜が生成しないことが判明した。この原因は Zn(ac)₂ の溶解度・濃度が低く、微粒子が基板上に堆積・結晶粒成長する機会が低いこと、また結晶粒成長に長時間を要することが考えられる。さらにキャリアガスの気流と共に微粒子が基板上に堆積・結晶粒成長する前に反応管外へと排出されてしまう可能性も否めない。

一方、原料に Zn(acac)₂ ならびに TiO(acac)₂ を原料に用いて成膜を行った場合、全ての濃度範囲において成膜後の基板には薄膜の生成による干渉縞が確認できた。特にキャリアガス流量の増加と共に成膜面積が拡大することが判明した。

しかし、原料溶液濃度が 0.1M を越えると得られた薄膜が失透することが判明した。さらに TiO₂ 薄膜の場合のみ TiO(acac)₂ 濃度が 0.1M を越えると茶褐色の被膜が生成した。これは TiO(acac)₂ の熱分解温度が 460℃ であるために熱分解されなかった有機残分の一部が炭化し、基板表面に付着したと考えた。

よって TiO₂ 薄膜の場合では TiO(acac)₂ 濃度を 0.1M とした。

得られた ZnO ならびに TiO₂ 透明薄膜について粉末 X 線回折法(XRD)による分析を行った結果、得られた薄膜は ZnO ならびにアナターゼ型の TiO₂ とそれぞれ同定できた。特に ZnO 薄

膜の場合、若干ながら c 軸方向に優先配向する傾向が判明した。

同様に、得られた透明薄膜について紫外-可視分光光度計による透過率測定を行った結果、可視光領域(400~800nm)における透過率は平均して 75% 以上であった。また、原料溶液濃度ならびに成膜時間の増加と共に透過率が低下することから、原料溶液濃度ならびに成膜時間の増加と共に膜厚が増加すると考えられる。なお、紫外域における吸収端より求めた光学的バンドギャップ $E_{(opt)}$ は ZnO、TiO₂ 共に約 3.2eV と、従来報告されている値とほぼ一致することを確認した。

今回合成した薄膜のうち、ZnO は導電性を示すはずであるが、直流四探針法による電気抵抗測定結果より導電性を示した試料は少なく、最小で $6.55 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示す試料が得られた。

Fig.2 には Zn(acac)₂ ならびに TiO(acac)₂ 原料濃度 0.1M、成膜温度 500℃、キャリアガス流量 2L/min の条件で得られた薄膜の破断面組織の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を示す。

Fig.2(a)は ZnO の結果であるが、鉛直方向に針状の結晶粒が成長していることがわかる。これより、XRD 分析結果で判明した c 軸方向に若干ながら優先配向する原因は結晶粒の配列によることが明らかとなった。なお膜厚は約 800nm であった。

Fig.2(b)は TiO₂ の結果であるが、Fig.2(a)と比較して柱状の結晶粒が鉛直方向に成長しているものの、粗大な結晶粒も存在することがわかる。なお膜厚は約 900nm であった。

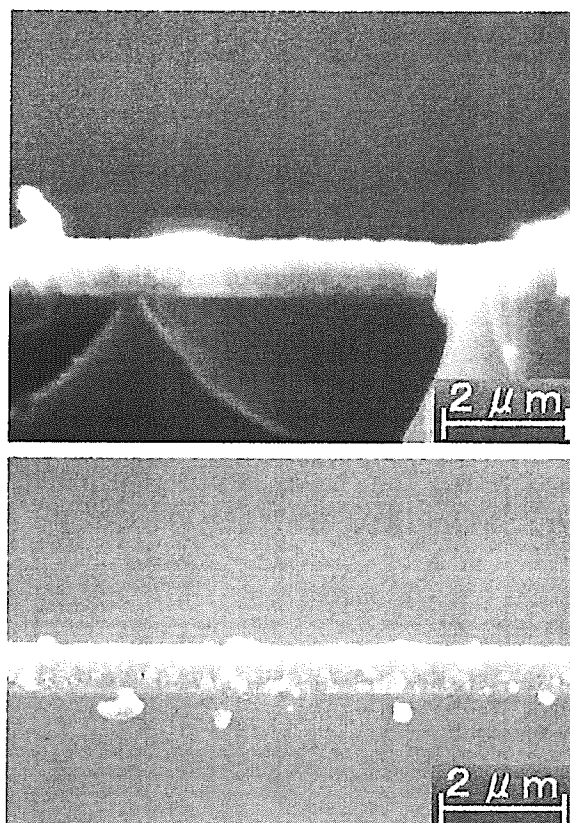


Fig.2 SEM photos of cross-section of (a)ZnO and (b)TiO₂ as-deposited thin-films.

なお、原料濃度や成膜時間と共に膜厚が増加すること、また成膜後に継続して大気中 500℃、1h アニール処理を行った場合、特に ZnO ではランダムな方向に結晶粒成長することを SEM 組織観察ならびに XRD 分析の結果より確認した。

4. まとめ

以上の結果より、超音波スプレー法により ZnO および TiO₂ 透明薄膜が合成できることを確認した。また、現状における最適成膜条件は原料溶液濃度 0.1M, キャリアガス流量 2L/min, 成膜温度 500°C, 成膜時間 10~20min であった。

今後、装置の改良や成膜条件（熱処理方法や他元素の添加など）の検討を行い、導電性の向上を図る。また、TiO₂系では導電性を付与するための研究を進める予定である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり工学部研究教育補助金の交付を受けました。ご援助に対して深謝致します。また、装置作製に関してご協力を賜りました、未来科学技術共同研究センター技術共同管理室 田島 一夫 上級技術員、川本 罔雄 技術職員、元教育支援センター技術支援課 佐藤 清 技師補に御礼申し上げます。さらに分析等でご便宜を賜りました教養学部人間環境学科自然環境課程 内田 晴久 教授、未来科学技術共同研究センター技術共同管理室 宮本 泰男 室長、教育支援センター技術支援課 平方 和則 技師補に篤く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Lee, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2423-2428(2001).
- 2) Y. R. Park and K. J. Kim, *Solid State Communications*, 123, 147-150(2002).