

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

ディップコーティング法では、水酸化物や水和酸化物のゾルあるいは金属アルコキシドなどの金属有機化合物の溶液から比較的容易に酸化物薄膜が作製できる。ゾルを用いる場合には、塗布液中でコロイド粒子の凝集や沈降が生じない安定なゾルを調製することが不可欠である。一方、金属有機化合物の溶液を用いた方法では、分子レベルでの原料の均一な混合が可能であるが、二種類以上の金属有機化合物を組合わせると、それぞれの加水分解速度や熱分解温度が異なり均質な組成を持つ薄膜を得るのが困難となるので、適切な溶媒等を用いてそれらを制御する必要がある。

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例はこれまでに報告されているが、さまざまな出発原料を使用して薄膜を作製し、それらを系統的に整理して生成機構まで明らかにしているものはない。本研究では SnO_2 薄膜およびITO (Indium Tin Oxide) 薄膜を無機塩および金属塩の溶液から作製するとともに、その生成機構ならびに性質を比較検討し、それぞれの特徴を明確にした。さらに、ディップコーティング法を均質な組成を持つ Cd_2SnO_4 および LiTaO_3 複合酸化物薄膜の作製に応用しその有効性を確かめた。

SnO_2 薄膜を作製するために、まず SnCl_4 - SbCl_5 水溶液にアンモニア水を滴下して得られた水和酸化スズコロイド粒子を蒸留水中に超音波分散してゾルを調製した。これにポリビニルアルコール(PVA)を添加すると、膜の乾燥の際クラックの発生を抑制でき、その後の焼成により基板に強固に密着した SnO_2 薄膜を作製できた。800℃、30分の焼成により得られた薄膜の可視領域における光透過率は90%であり、比抵抗は約 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ に達した。また、 SnO_2 薄膜は550℃付近までに物理吸着水およびコロイド粒子表面に化学的に結合したOH基の脱離に伴う膜の収縮と粒成長により生成した。

ITOの場合、出発原料の塩の種類によって得られた水酸化インジウムコロイド粒子の性状が大きく異なっていた。すなわち、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ - SnCl_4 水溶液から調製したコロイド粒子(N-コロイド粒子)は微細な粒子が約50nmの大きさに凝集した二次粒子であるのに対して、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液からのコロイド粒子(S-コロイド粒子)は凝集せず微細な粒子が網目状に連結していた。これらのコロイド粒子から安定なゾルを調製するためには、いずれも塩化インジウム水溶液中に分散する必要があった。 SnO_2 薄膜の場合と同様に、ゾルへのPVAの添加は乾燥時のクラックの生成を防ぎ、焼成により基板に強固に密着した透明導電性を有するITO薄膜の作製を可能にした。800℃、30分の焼成により得られた薄膜は可視領域で90%以上の光透過率を示し、比抵抗はN-コロイド粒子では約 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、S-コロイド粒子では約 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。1回の塗布-焼成で得られる最大の

膜厚はN-コロイド粒子を用いた場合では約 $2\ \mu\text{m}$ 、S-コロイド粒子では $0.2\ \mu\text{m}$ であり、コロイド粒子の性質に大きく依存していた。水酸化インジウムコロイド粒子は所定の温度に達して数分以内に熱分解を終了し、ひき続き分散剤として加えた塩化インジウムが徐々に熱分解してそれぞれ酸化インジウムになることがわかった。また、この塩化インジウムから生成した酸化インジウムはコロイド粒子から生成した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重要な役割を果たすことを明らかにした。

金属有機化合物溶液を用いた ITO 薄膜の作製では、金属石鹼（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）のベンゼン溶液を基板に塗布し 550°C 以上で焼成すると、透明導電性を有する ITO 薄膜が得られた。 550°C 、30分の焼成で得られた ITO 薄膜の比抵抗は $7 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ であり、同じ焼成条件でゾルを用いて作製した ITO 薄膜のそれ（ $2 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ ）より優れていた。金属石鹼の熱分解により生じた ITO 粒子は非常に微細であり、粒子がより密に充填した薄膜の作製には有効であることが示唆された。

複合酸化物薄膜については、酢酸カドミウムとスズエトキシドのエタノール溶液を用いて透明導電性を有する Cd_2SnO_4 薄膜、さらにリチウムエトキシドとタンタルエトキシドのエタノール溶液を用いて強誘電性の LiTaO_3 薄膜をそれぞれ作製できた。酢酸カドミウムとスズエトキシドをエタノールのみに溶解すると、スズエトキシドが選択的に加水分解するので、エチレングリコールを添加してスズエトキシドの加水分解を抑制し安定な塗布液を調製した。これを基板に塗布し 550°C 以上で焼成すると、 $2\text{--}4 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ の比抵抗を有する Cd_2SnO_4 薄膜が作製でき、その生成機構も明らかにした。一方、 LiTaO_3 薄膜は、リチウムエトキシドとタンタルエトキシドをエタノールに溶解した溶液を基板に塗布し、 550°C 以上で焼成することにより作製できた。得られた LiTaO_3 薄膜は強誘電体に特有の D - E 履歴曲線を示した。

以上、ディップコーティング法では、無機塩から得られた水和酸化物や水酸化物のコロイド粒子が安定に分散したゾルから SnO_2 および ITO 等の導電性薄膜が、また金属有機化合物溶液からは組成の均質性に優れた Cd_2SnO_4 や LiTaO_3 などの複合酸化物の薄膜が容易に得られることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	小 平 紘 平
副 査	教 授	稲 垣 道 夫
副 査	教 授	嶋 田 志 郎
副 査	助教授	高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

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

近年エレクトロニクス技術の発展にともない、機能性薄膜に対するその需要が高まってきた。薄膜を作製する方法は数多くあるが、中でもディップコーティング法は、水酸化物や水和酸化物のゾルあるいは金属有機化合物などの溶液を簡単な操作で比較的容易に薄膜化できる特徴がある。この方法による機能性酸化物薄膜の作製に関する研究は最近盛んになってきているが、多くの酸化物薄膜を作製しその生成機構から性質までを系統的に整理し明らかにした例はまだない。

本論文は、ディップコーティング法により機能性酸化物薄膜を得ることを目的として、その新しい作製法を確立するとともに、 SnO_2 薄膜およびITO (Indium Tin Oxide) 薄膜を無機塩および金属石鹼の溶液から作製した。また、その生成機構ならびに性質を比較検討し、それぞれの特徴を明確にした。さらに、ディップコーティング法を均質な組成を持つ Cd_2SnO_4 および LiTaO_3 複合酸化物薄膜の作製に応用しその有効性を確かめた。

SnO_2 薄膜を作製するために、 SnCl_4 - SbCl_5 水溶液にアンモニア水を滴下して得られた水和酸化スズコロイド粒子を蒸留水中に超音波分散してゾルを調製した。これにポリビニルアルコール (PVA) を添加すると、膜の乾燥の際クラックの発生を抑制でき、その後の焼成により基板に強固に密着した SnO_2 薄膜を作製できた。800℃、30分の焼成により得られた薄膜の可視領域における光透過率は90%であり、比抵抗は約 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ になることを明らかにした。

ITO の場合、出発原料の塩の種類によって得られた水酸化インジウムコロイド粒子の性状が大きく異なっていた。すなわち、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ - SnCl_4 水溶液から調製したコロイド粒子 (N-コロイド粒子) は微細な粒子が約50nmの大きさに凝集した二次粒子であるのに対して、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液からのコロイド粒子 (S-コロイド粒子) は凝集せず微細な粒子が網目状に連結していた。これらのコロイド粒子から安定なゾルを調製するには、いずれも塩化インジウム水溶液中に分散する必要があった。 SnO_2 薄膜の場合と同様に、ゾルへのPVAの添加は乾燥時のクラックの生成を防ぎ、焼成により基板に強固に密着した透明導電性を有するITO薄膜の作製を可能にした。800℃、30分の焼成により得られた薄膜は可視領域で90%以上の光透過率を示し、比抵抗はN-コロイド粒子では約 $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 、S-コロイド粒子では約 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。1回の塗布-焼成で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 $2 \mu\text{m}$ 、S-コロイド粒子では $0.2 \mu\text{m}$ であり、コロイ

ド粒子の性質に大きく依存していた。分散剤として加えた塩化インジウムから生成した酸化インジウムはコロイドから生成した粒子同士や基板と粒子とをつなぎ合わせるなど重要な役割を果たしていることを明らかにした。

金属有機化合物溶液を用いた ITO 薄膜の作製では、金属石炭酸 (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) のベンゼン溶液を基板に塗布し 550℃ 以上で焼成すると、透明導電性を有する ITO 薄膜が得られた。550℃、30 分の焼成で得られた ITO 薄膜の比抵抗は $7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であり、同じ焼成条件でゾルを用いて作製した ITO 薄膜のそれ ($2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$) より優れていた。金属石炭酸の熱分解により生じた ITO 粒子は非常に微細であり、粒子がより密に充填した薄膜の作製には有効であることが示唆された。

複合酸化物薄膜については、酢酸カドミウムとスズエトキシドのエタノール溶液を用いて透明導電性を有する Cd_2SnO_4 薄膜、さらにリチウムエトキシドとタンタルエトキシドのエタノール溶液を用いて強誘電性の LiTaO_3 薄膜をそれぞれ作製できた。酢酸カドミウムとスズエトキシドをエタノールのみに溶解すると、スズエトキシドが選択的に加水分解するので、エチレングリコールを添加してスズエトキシドの加水分解を抑制し安定な塗布液を調製した。これを基板に塗布し 550℃ 以上で焼成すると、 $2-4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の比抵抗を有する Cd_2SnO_4 薄膜が作製でき、その生成機構も明らかにした。一方、 LiTaO_3 薄膜は、リチウムエトキシドとタンタルエトキシドをエタノールに溶解した溶液を基板に塗布し、550℃ 以上で焼成することにより作製できた。得られた LiTaO_3 薄膜は特有の D-E 履歴曲線を示し、強誘電体であることを明らかにした。

以上、ディップコーティング法では、無機塩から得られた水和酸化物や水酸化物のコロイド粒子が安定に分散したゾルから SnO_2 および ITO 等の導電性薄膜が、また金属有機化合物溶液からは組成の均質性に優れた Cd_2SnO_4 や LiTaO_3 などの複合酸化物の薄膜が容易に得られることを実証している。

これを要するに、著者は、酸化物薄膜および複合酸化物の薄膜の作製にディップコーティング法を適用し、実用に供することができる SnO_2 、ITO、 Cd_2SnO_4 および LiTaO_3 薄膜の作製を可能にするとともに、その作製方法に新しい知見を得ており、エレクトロセラミックス技術の進歩に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。