

若手研究 Grant 研究価値創造

NEDO

New
Energy & Industrial Technology
Development
Organization

産業技術研究助成事業
若手研究 Grant 成果実例集 2009

東日本編



二酸化チタン透明導電体をプラスチック上に成膜することに成功

希少金属であるインジウムの代替材料として期待される二酸化チタン (TiO₂) 透明導電体を、透明プラスチックフィルム上に300℃以下の低温プロセスで形成することに成功しました。二酸化チタン透明導電体の持つ、高い屈折率や化学的安定性というユニークな特徴を、透明なプラスチックフィルム上でも発揮させることができます。

- 二酸化チタンを用いて、透明性と電気伝導性を併せ持つ透明導電膜を実現することに成功しました。
- 従来の二酸化チタン透明導電体は、ガラス基板上でのみ透明導電性が得られましたが、本技術によってプラスチックフィルム上でも透明導電体を容易に形成できます。

競合技術への強み

	抵抗率	屈折率	還元雰囲気下での耐熱性	プラスチックフィルム上への成膜
酸化インジウムスズ (ITO) ^(注1) (従来技術)	○ (ガラス上) 2×10 ⁻⁴ Ωcm程度 非常に低抵抗である	△ 2.0程度 高屈折率を必要とする用途には向かない	× 還元処理すると白濁し、抵抗率が高くなる	○ 室温成膜でも低抵抗薄膜が得られる
酸化スズ (SnO ₂) (従来技術)	△ (ガラス上) 5×10 ⁻⁴ Ωcm程度 やや高抵抗だが、厚さを制御してシート抵抗を減らし、太陽電池に利用されている	△ 2.0程度 高屈折率を必要とする用途には向かない	○ 還元雰囲気下に傷れ、太陽電池用電極として使われている	× プロセス温度が高い
二酸化チタン (TiO ₂) (本技術)	△ (ガラス上) 6×10 ⁻⁴ Ωcm程度 現状ではやや高抵抗だが、今後、低抵抗化する可能性がある	○ 2.4程度 高屈折率であり、他の透明導電体には無い特徴である	○ 化学的に安定な物質であり、還元雰囲気にも傷れる。水素1気圧中、600℃でも劣化しない	○ 本研究により、透明プラスチック基板上でも透明導電体を得られることを実証

▲透明導電体に関する従来技術と本技術との比較

①省資源・低環境負荷：地球上に豊富にあるチタン (Ti) を活用するので、二酸化チタン透明導電体は、希少金属であるインジウム (In) を代替する材料になります。

②透明導電体以外への展開：透明性にこだわらなければ、高い化学的安定性のために、腐食に強い電極などへの応用が期待されます。

③高屈折率：既存の透明導電体を凌ぐ、2.4程度の屈折率を有しています。

成果の概要

二酸化チタンは、従来から透明性が高く、典型的な半導体と考えられてきました。しかし、我々はアナターゼ型二酸化チタン^(注2)にニオブ (Nb) をドーピングすることにより、金属状態になることを見いだしました。その後直ちにこの材料の実用化を目指して、ガラス上に二酸化チタン透明導電体を形成する技術開発に着手しました。その結果、ガラス上において透明導電膜を得ることに成功しましたが、プロセス温度が400℃程度と高く、透明プラスチックフィルム上には透明導電膜を形成することができませんでした。

そこでシード層^(注3)を導入し、透明プラスチックフィルム上にも形成することに成功しました。このプロセスでは、プラスチックフィルム上にアモルファスをまず形成し、それをアニール (焼きなまし) して結晶化させることによって低抵抗薄膜を得ます。この時にシード層を導入すると、結晶化温度が250℃まで下がり、プラスチックフィルムが耐える温度でも結晶化します。シード層自体も二酸化チタン透明導電体ですが、成膜時の酸素分圧を異なるようにするのが鍵です。このようにしてプラスチックフィルム上に二酸化チタン透明導電体を実現し、フレキシブルエレクトロニクス^(注4)や低コストエレクトロニクスデバイスなどへの応用先が飛躍的に拡大すると考えています。

さらに、成膜技術が確立するにつれ、薄膜物性評価も進み、二酸化チタン透明導電体ならではの物性が明らかになってきています。これを最大限活用して、実用化を図りたいと考えています。

ブレイクスルーのポイント

当初、二酸化チタンの強磁性に関して、東京大学・長谷川哲也先生のグループと共同研究を行っていました。その研究の一環として、2004年に「キャリア濃度を変化させることにより磁性制御ができない

か」という視点で、古林寛先生 (現：金沢工大) とともにニオブ (Nb) をアナターゼ型二酸化チタンにドーピングしたところ、透明性を維持しつつ導電性を示すことに気が付きました。

ただし、このままではエピタキシャル薄膜 (単結晶基板上に成長した、結晶軸がそろった薄膜) であり、実用化には向きません。そこで、ガラス上に多結晶薄膜を形成する技術の開発に取り組みました。その初期には、複数の先生から「異方的なd電子系だから多結晶では電気伝導性が実現できないのではないか」という指摘を頂戴しました。

しかし、我々は試行錯誤の末、ガラス基板を非加熱にして室温近くに保ったまま、まずアモルファス (非晶質) 薄膜を堆積し、それをアニールすることにより10⁻⁴Ωcm台の導電性を持つ多結晶薄膜が容易に得られることを見いだしました。さらに今回、山田直臣博士 (神奈川科学技術アカデミー研究員) らとともに、シード層を導入する技術を開発し、透明プラスチックフィルム上に成膜することに成功しました。

今後の展開 (研究面について)

今回開発した透明導電材料については、さらに高い透過率と、さらに低い抵抗率が要求されます。また、従来より用いられているITOやSnO₂、ZnO系透明導電体との差別化が重要です。それらの材料には見られない特徴を二酸化チタン透明導電体に求める必要があります。その物性探索は始まったばかりで、思いがけない特徴が発見されることも期待されます。

成膜プロセスの簡易化、低コスト化という面では、まだ不十分です。スパッタ法^(注5)を用いずに (ゾル-ゲル法^(注6)などの) 液相から作製するプロセスの開発も必要でしょう。この材料については、応用を見据え、必要な特性をチューニングしていくという段階に入っています。耐熱性やアニールする雰囲気、屈折率、抵抗率などを制御することができるようになってきています。

産業応用の可能性

【これまでの企業との共同研究歴】

- 二酸化チタン透明導電体をガラス上に形成する技術について旭硝子と共同研究を行いました。
- 高い屈折率であることを活用したアプリケーションとして白色LED (Light Emitting Diode、発光ダイオード) への応用を検討しています。現在、豊田合成と共同研究を推進しています。また、太陽電池への応用も考えています。



Taro Hitosugi

◀写真1
ポリイミドプラスチックフィルム上に成膜した二酸化チタン透明導電膜



◀写真2
ガラス上に作製した二酸化チタン透明導電膜。光干渉により、様々な色に見える。



◀写真3
テスターにて抵抗測定した例。86.1Ωを示している。

- その他、スパッタ成膜用ターゲットを作製しているメーカーなどと情報交換を行っています。
- 【これから応用展開の可能性を探索してみたい業界・企業】
- 透明導電体を活用する業界・分野。
- 高い化学的安定性を有する電極が必要な分野。たとえば、燃料電池や太陽電池などの電極を検討している企業。

産業界へのアピール

私自身、以前は企業に勤めておりました。自分の産み出した技術が社会で役に立つというのは私の一つの夢です。二酸化チタンは、環境や人体に影響が少ない物質です。地球上に多く存在し、コスト面でも有利になることも期待されます。これまでの研究により、この材料の特性を用途に合わせてチューニングすることが可能になってきました。まずご相談いただければ、必要な特性を目指して我々がチューニングいたします。気軽にご連絡ください。

- (注1) Indium Tin Oxideの略で、化学組成はIn₂O₃・SnO₂である。透明電極用の代表的材料。
- (注2) 二酸化チタンの有名な結晶構造としてアナターゼ型とルチル型の2種類がある。二酸化チタンは白色の着色料として、食品、化粧品、塗料などに広く用いられている。アナターゼ型は、光触媒効果が高く、応用が進んでいる。
- (注3) シード層とは、基板の第一層目に成膜する層で、その後堆積する薄膜の結晶性や結晶化温度を制御する役割を持つ。
- (注4) 樹脂フィルムなどの柔軟性のある材料に電子回路を形成して電子機器を構成する技術。配線 (ハーネス) やフレキシブル・ディスプレイなどがある。印刷と共通する技術が使われるため、プリンテッド・エレクトロニクスなどとも呼ばれる。
- (注5) 薄膜にする材料に、アルゴンガス粒子を衝突させてはじき飛ばし (sputter)、材料を基板上に付着させる手法。基板に強く付着した薄膜が形成できる。
- (注6) 溶液から出発し、最終的に加熱することにより固体 (薄膜) を得る方法。スパッタなど真空を用いるプロセスに比べ、安価なプロセスである。



プロジェクトID・研究テーマ名・年度
06A24508d「二酸化チタン系透明導電体の応用に関する研究」(平成18年度第2回公募)

代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名
一杉 太郎 東北大学
原子分子材料科学高等研究機構 准教授