

# 透光性多孔質ガラス導電体の創成

産業技術総合研究所環境化学技術研究部門

神 哲 郎

## Preparation of Translucent-Conductive Porous Glass

Tetsuro Jin

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry

### 1. はじめに

現在、太陽電池やフラットパネルディスプレイ (FPD) 研究の活発化に伴って、ITO やネサガラス、酸化亜鉛膜の透明導電体が注目を集めている。これは、スパッタ法や CVD 法で比較的容易に合成できる導電膜であるが、その使用用途により各社ノウハウがあり、現在でもその技術革新が続けられている状況である。

一方、シャープな細孔分布と大きな比表面積 (平板状ガラスの表面積を 1 としたとき、例えば細孔径 50 nm の多孔質ガラスのそれはおよそ 100) を有する多孔質ガラスは、これまで主に分離膜としての展開が検討されてきた。これの特性と応用に関しては、本誌でもすでに連載で紹介されている (「多孔質ガラスの特性とその応用」矢澤哲夫, NEW GLASS, Vol. 18 (1-3), (2003)) ので、興味ある諸兄はバックナンバーを熟読されたい。この多孔質ガラスは比較的容易に細孔径を制御でき、50 nm 程度まで透光性を有する。この表面を透光性と細孔を損ね

ること無く導電化できれば、光と電子に関連する様々な機能性材料の高機能化が期待できる。例えば、色素増感太陽電池の場合、担持されるチタニア粒子は自ずとナノ粒子となり、適当な色素を含有する電解液を細孔内に充填すれば小さな体積でありながら大きな集積度を有するセルを構築することが可能となる。また、これまで 2 次元的に取り扱われてきた光センサーあるいは各種フラットパネルディスプレイもまた 3 次元化することができ、従来品と比べてかなりの高機能化ができる。つまり、細孔というナノ空間をチタニアや蛍光体等の担持空間とするばかりではなく、電解液やプラズマ、低速電子発生などの空間としても利用し、加えてガラスの透光性 (透明性) によって光を取り入れたり取り出したりするわけである。

しかしながら、図 1 に多孔質ガラス表面の AFM 像を示すが、鏡面研磨してもこのように凹凸の激しい表面となっている。したがって、通常の CVD やスプレー法、あるいはレーザーアブレーション法では容易に細孔内部まで反応性原料を導入するのは困難であるばかりでなく外表面でさえ導電膜を生成することはできなかった。

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31  
産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門  
TEL 072-751-9642  
FAX 072-751-9627  
E-mail: tetsu-jin@aist.go.jp

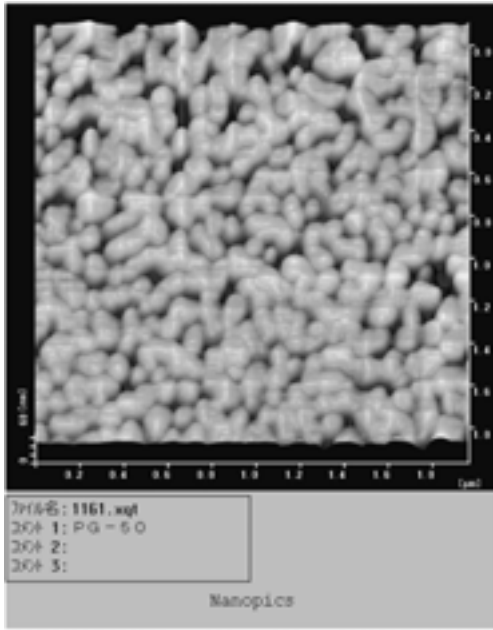


図1 細孔径 50 nm を有する多孔質ガラス表面の AFM 像

## 2. MOCVD 法による透光性多孔質ガラス導電体の作製

本研究で用いた金属有機錯体は昭和電気㈱製の純度 99% 以上の各種ジピパロイルメタナト (DPM) 錯体である。In(DPM)<sub>3</sub> に対し Sn(DPM)<sub>2</sub> を少量添加して、図 2 に示す装置で反応を行った。本研究の前段研究で ITO 原料として塩化物やアルコキシドを用いたが反応性が高すぎて基材表面に膜すら生成しなかった。この反省から、比較的反応性を制御しやすい金属有機錯体を用いたわけである。この装置では、真空ポンプに接続されている下流側と、グラファイトの治具で反応管にタイトに密着した多孔質ガラスを境にして金属錯体を置いている上流側に分かれている。上流側でフローガスとしてアルゴンならびに酸素を所定流量で流し下流側を真空にすることで、高温下で気化した金属 DPM 錯体が多孔質ガラスの細孔に強制的に導入される仕組みになっている。基材は主

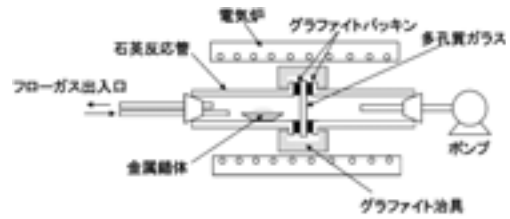


図2 本研究で用いた MOCVD 装置の概略図

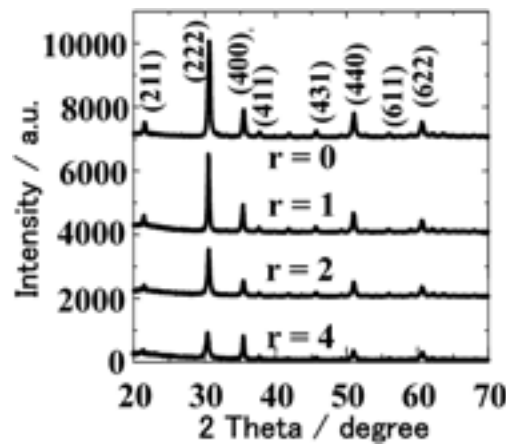


図3 透光性多孔質ガラス導電体の X 線回折パターン

に 50 nm の細孔を有する多孔質ガラスを用いた。MOCVD 処理した後の基材は各種雰囲気中 500°C で加熱処理した。

## 3. 透光性多孔質ガラス導電体の特性

図 3 および図 4 に得られた導電体の X 線回折 (XRD) パターンおよび紫外可視透過スペクトルを各々示す。アルゴンに対する酸素の割合 (酸素比)  $r$  を種々変化して合成した。まず、XRD では、酸素比が増大するに従って ITO の生成する割合が減少していった。これと対照的に紫外可視透過スペクトルでは、多孔質ガラスの透光性は酸素比が増大するに従って増大していった。これは酸素比が低い場合に優先的に気化した金属有機錯体が基材表面に取り付いて結

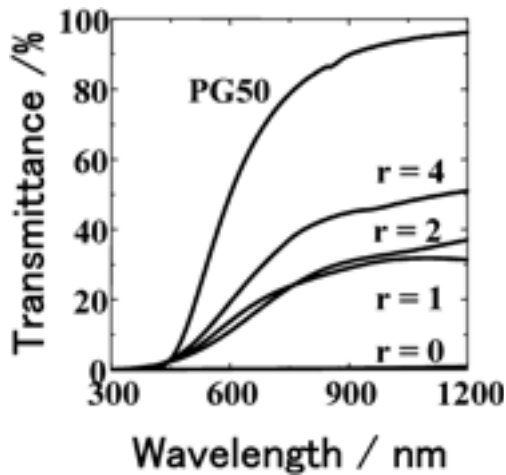


図4 透光性多孔質ガラス導電体の紫外可視透過スペクトル

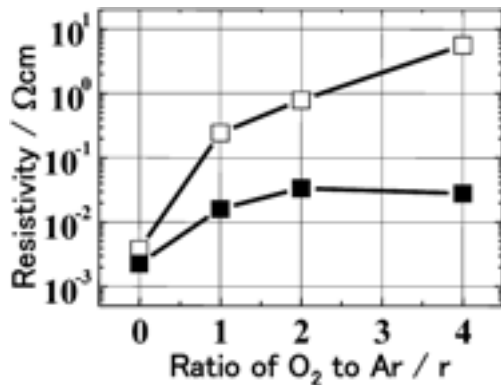


図5 透光性多孔質ガラス導電体抵抗率の導入酸素比依存性 (上: 空気中のみで加熱処理したもの, 下: 空気中で加熱処理した後窒素中で加熱処理したもの)

晶化し、比較的大きな結晶粒が乱反射するため透光性を損ねたと思われる。酸素比が高い場合、反応性原料ガスが基材に到達する前に酸化されてフローガス中で酸化物結晶となって基材の手前で落下してしまうようである。

これら導電体の抵抗率を測定した結果を図5に示す。単に空気中で処理した場合比べて窒素のような不活性気体中で処理を加えた導電体の抵抗値が低かった。導電体 (r=4) の場合でも

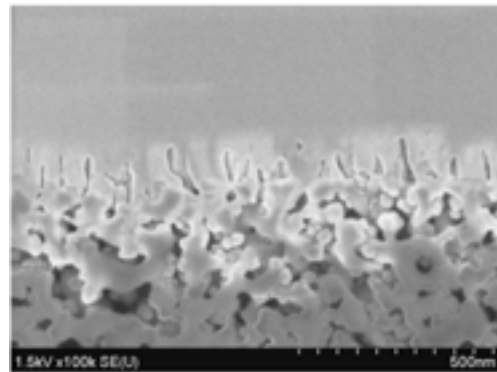


図6 MOCVD処理した透光性多孔質ガラス導電体断面のFE-SEM像

$10^1 \Omega\text{cm}$  からおよそ  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  まで低下させることができた。これは、酸素欠陥が加熱処理段階で増大したためであろう。還元力の強い水素を含有した窒素で処理すればさらなる抵抗率低下が望めることがわかった。

一方、図6に示すように得られた導電体 (r=4) 断面のFE-SEMから、ITOは主に多孔質ガラス外表面に堆積していることがわかった。さらによく観察するとこの外膜には無数の細孔を有しており、図らずも多孔質導電体が基材の外側のみに生成していることが確認された。水銀ポロシメーターによる細孔分布の測定では、反応前後における細孔分布の差異は無かったことから、反応性気化金属錯体は主に多孔質ガラス外表面で生成し、気流の生じている細孔前面ではこれの堆積が無かったため、多孔化したと考えられる。

#### 4. 多孔質ガラス基材細孔内への気化金属有機錯体の導入

前述したように、図2で示した反応装置では、気化した金属有機錯体は異方的に(一方向のみから)多孔質ガラス基材に当てられるわけだから、基材外表面に優先的にITOが堆積するのは当然である。そこで、多孔質ガラスを真

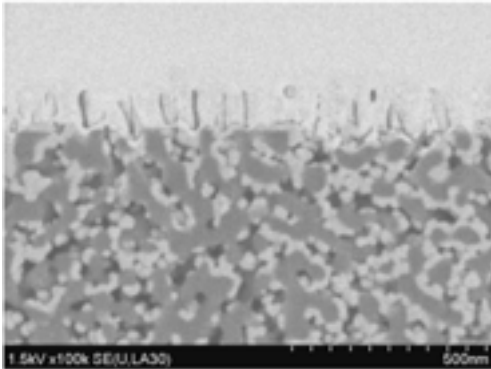


図7 MOCVI 処理した透光性多孔質ガラス導電体断面のFE-SEM 像

空状態の反応室に置き、ここへ気化した金属有機錯体を低濃度かつ瞬間的に導入する。この反応室は電気炉で適宜加熱する。反応室内にある未反応の錯体を真空引きして排除して還元ガスを導入して加熱処理する。この操作を複数回繰り返せば複雑な表面上で薄膜が徐々に成長するはずである（MOCVI 法）。この処理で得られた導電体断面のFE-SEM 像を図7に示す。EDXの結果から黒っぽい部分がガラスで白い部分がITOであることがわかっている。図6と比較してわかるように、多孔質ガラス基材外表面にも大きくITOが堆積しているが、細孔内部にもほぼ連続的に堆積していることがわかる。多孔質ガラスの細孔は「蟻の巣」状に展開していることから、これの断面にあるITOの像がまだらになっていると思われる。加えて、水銀ポロシメーターで細孔分布を測定した結果を図8に示す。本処理前は約48nmであったのが導電処理後は細孔径が若干小さくなった。このことから基材細孔内壁に薄膜が徐々に担持していったことが裏付けられた。この導電体の透光性は処理前に比べると40%程度だが、積分球による散乱光の量を測定したところ、入射した紫外可視域の光は90%以上ガラスを通過していることがわかった。さらに表面-裏面間の抵抗率は、現在のところ $10^{-2}$ - $10^{-1}$

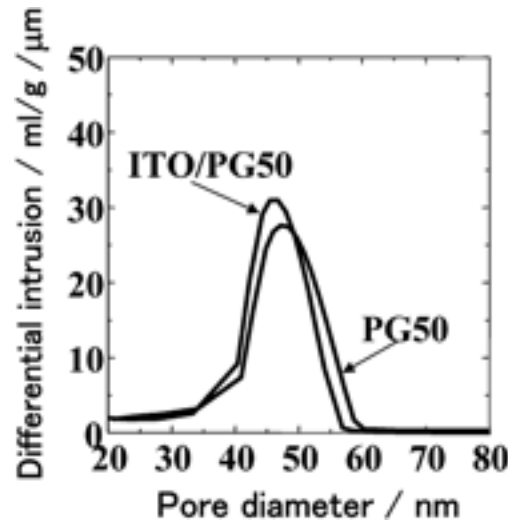


図8 MOCVI 処理した透光性多孔質ガラス導電体および未処理基材の細孔分布

$\Omega\text{cm}$  である。この値は実験条件の最適化によってさらなる向上が期待できる。

## 5. 導電体の完成度向上と他技術のコラボレーション

MOCVD ならびに MOCVI 法を併用することで、MOCVI で薄く付けた導電膜の外側に MOCVD 法で厚く透明電極を付けることでさらに効果的に導電率を向上させることができる。しかしながら、無理に表裏間に導通を出さなくても、ある程度の深さで多孔質ガラス内部を導電化し、透光性をなるべく維持するのが一番賢明なやり方であると考えている。その意味において、本方法はすでに相当完成度が高い技術である。

これまで、特に最終的な応用を念頭に置いた目標値の設定はしてこなかった。なぜならば、例えばグレッツェル型太陽電池を例にとっても、用いる色素の種類によって様々な条件設定が必要であるし、その最終製品のために多孔質ガラス導電体のチューンが絶対が必要となるからである。今後は太陽電池やセンサー等

の専門家とのコラボレーションで更なる高機能化を実現していくことになる。特に通常の方法では出せないアウトプットも当該導電体を用い

れば出るかもしれないという、「埋もれた」技術を発掘できれば、その価値はさらに向上しよう。

### 日本の近代硝子工場の跡

#### 官営品川硝子製造所跡地の記念碑



明治9年設立の官営工場は、現在明治村に保存されています。写真の記念碑は、品川区の三共製薬から提供いただいた敷地に立てられています。京浜東北線の大井町と品川の間、線路脇にあります。