

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14410

研究課題名（和文）高い透明電子伝導性を有する新たなバルクガラスの創製

研究課題名（英文）Materialization of Bulk Glasses Exhibiting High Conductivity and Transparency

研究代表者

山口 拓哉（Yamaguchi, Takuya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：00896706

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000 円

研究成果の概要（和文）：無容器溶融法は酸化物のガラス化範囲を大きく拡張する手法であり、この手法により優れた物性を有する新しいガラスが続々と開発されている。本研究では高い電子伝導性を有するバルクガラスの実現を目指し、結晶状態で金属並みの高い電子伝導性を示すSnO₂やIn₂O₃を主成分とするガラスの開発に取り組んだ。SnO₂やIn₂O₃は昇華性物質であるうえガラス形成能が低いため、これらを主成分（>40mol%）とするガラスの作製は困難であったが、In₂O₃/2濃度20mol%のガラスを作製し、水素含有雰囲気での加熱により僅かではあるものの電子伝導性が発現することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、アモルファスSiの10倍以上という高い移動度を有するIn-Ga-Zn-O系アモルファス（IGZO）を使用した薄膜トランジスタの登場によりアモルファス酸化物伝導体への関心が高まっている。しかし、これまでは薄膜状の物質に限られており、バルクガラスでの報告は無かった。本研究ではIn₂O₃を含有するガラスの開発により、伝導性は非常に低いもののバルクガラス伝導体の実現可能性を示した。バルクガラス伝導体の研究の進展により例えば透明電極のガラス基板への堆積プロセスが不要になるなど、半導体デバイスの分野において新技術を開拓するポテンシャルを有している。

研究成果の概要（英文）：The containerless melting greatly extends the glass formation range of oxides, which enables to realize glasses with new physical properties. In this study, to materialize bulk glasses with high electronic conductivity, development of glasses mainly composed of SnO₂ and In₂O₃, which exhibit in the crystalline state high electronic conductivity comparable to metals, was attempted. Glasses containing SnO₂ or In₂O₃ as main component (>40mol%) could not be developed because of sublimation with laser heating and poor glass formation ability of SnO₂ and In₂O₃. However, a composition with In₂O₃/2-concentration of 20 mol% successfully vitrified, and exhibited slight electronic conductivity by heating in hydrogen-containing atmosphere.

研究分野：無機材料

キーワード：ガラス アモルファス 無容器溶融法 電子伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、無容器溶融法によりこれまでの常識を打ち破る優れた物性を持つ酸化ガラスが続々と合成されている。無容器溶融法はガスで浮遊させた原料焼結体をレーザー加熱により溶解し超急冷する手法であり(図1)、無容器であることから不均一核生成が極限まで抑制され非常に大きな過冷却度が得られる。これによりガラス化する組成域が大きく拡張されるとともに、従来の溶融急冷法では結晶化する組成のガラス化も可能となる。しかしながら今のところ無容器溶融法は屈折率や靱性の向上など、従来のガラス機能の改善への応用に留まっており、新たな物性の発現に取り組んだ研究例は無い。

古くから V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 などの遷移金属酸化物を含有するガラスは半導性を示すことが知られていたが、電子伝導度は高いものでも 10^{-3} Scm^{-1} 程度であった。これは、伝導電子の入る d 軌道が特定方向に広がる局在性の強い軌道であるため、電子の伝導パスが繋がりにくく移動度が低いことに由来する。一方、s 軌道は球対称であるためガラスのようなランダムな構造であっても軌道の重なりが大きく(図2)、高い電子の移動度が期待できる。よって、s 軌道の電子が伝導電子と成り得る SnO_2 , In_2O_3 などを主成分とするガラスが作製できれば、高い電子伝導性が発現する可能性が極めて高い。 SnO_2 , In_2O_3 は通常の溶融急冷法によるガラス化は不可能であるが、ガラス骨格の形成に参加する中間成分に分類されるので、無容器溶融法を使えばガラス化する見込みがある。中でも SnO_2 や In_2O_3 は、結晶状態では金属並みの高い電子伝導性を示す透明電極に用いられることから、これらを主成分とするガラスは高い電子伝導性の発現が期待できる。

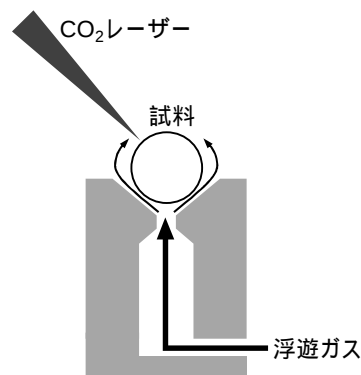


図1 無容器溶融法

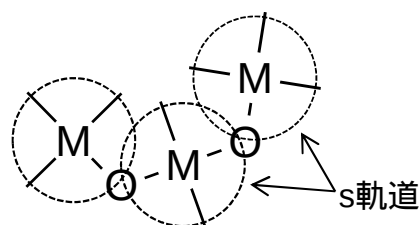


図2 伝導帯底部を形成する s 軌道の模式図 (M は Sn, In, などを表す)

2. 研究の目的

高い電子伝導性を有するバルクガラスの開発を目的とした。研究期間内においては、 SnO_2 , In_2O_3 などを主成分としかつガラス化する組成を探索するとともに、並行してガラスに電子伝導性を付与する手法についても検討した。

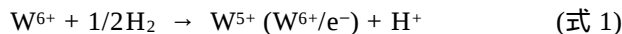
3. 研究の方法

(1) SnO_2 , In_2O_3 などを主成分としかつガラス化する組成の探索

メノウ乳鉢で混合した原料粉末を一軸プレスによりペレット状に成型した後 1200~1300 °C で5時間焼結し、得られた焼結体を軽く粉碎し 20~30mg 程度の小片試料とした。それを図1に示した装置にセットし、浮遊ガスとして酸素を流しながら CO_2 レーザーを照射することで試料を加熱した。融解しかつ安定に浮遊したのについてはレーザーの出力を瞬時に切ることで急冷操作を行いガラス化するかどうかを評価した。

(2) ガラスに電子伝導性を付与する手法の検討

WO_3 を含有するガラスでは、 H_2 含有雰囲気での加熱により次式が進行し、ガラスに電子伝導性が付与される。



WO_3 以外を主成分としたガラスについてもまずは同様の方法で電子伝導性が付与されるかどうかを検討した。得られたガラスをディスク状に研磨し両面に Pd 電極を堆積し、ガラス転移点以下で保持しながら直流二端子法により電気伝導度を測定し、Ar 雰囲気から H_2 含有雰囲気への切り替えに伴う伝導度の変化を観察した。

4. 研究成果

(1) SnO_2 , In_2O_3 などを主成分としかつガラス化する組成の探索

SnO_2 や In_2O_3 は昇華性物質であるため、レーザー加熱により融解するには第2成分の添加により融点を低下させる必要がある。 SnO_2 に関しては、第2成分としてアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を添加し融解を試みたが、いずれの組成も昇華が激しく試料を完全に融解することは困難であった。一方 In_2O_3 に関しては、 $EuO_{3/2}-InO_{3/2}$, $SrO-InO_{3/2}$, $BaO-InO_{3/2}$ 系などの融解に成功し、特に塩基性の高い BaO の添加により昇華が大幅に抑制され容易に融解可能であったことから、 $BaO-InO_{3/2}$ 系をベースにガラス化する組成の探索を行うこととした。

まずは BaO-InO_{3/2} 二元系において BaO 濃度が 20~60mol% の範囲でガラス化するか否かを検討したが、いずれも融液の急冷過程で結晶化しガラス化するものは無かった。そこでガラス化を補助する成分として、1 価成分 (NaO_{1/2}, KO_{1/2}, CsO_{1/2})、2 価成分 (MgO, CaO, SrO, ZnO)、3 価成分 (LaO_{3/2}, EuO_{3/2}, AlO_{3/2}, GaO_{3/2})、4 価成分 (GeO₂)、5 価成分 (NbO_{5/2}, TaO_{5/2}) などの種々の成分を添加した。なお、電子伝導を担うべき InO_{3/2} の濃度はできるだけ高い方が好ましいため、InO_{3/2} を 40 mol% 以上含有する組成を中心に検討した。検討した三元系組成の一例を図 3 に示す。三元系のみならず四元系、五元系まで成分数を拡張したものの、InO_{3/2} 濃度 ≥ 40mol% の条件のもとではガラス化する組成を見つけることはできなかった。これは、In₂O₃ のガラス形成能力が低いことを表している。研究期間内において唯一ガラス化した組成は網目形成成分の GeO₂ を多量に添加し、かつ InO_{3/2} 濃度を低減した 40BaO-20InO_{3/2}-40GeO₂ 組成のみであった。

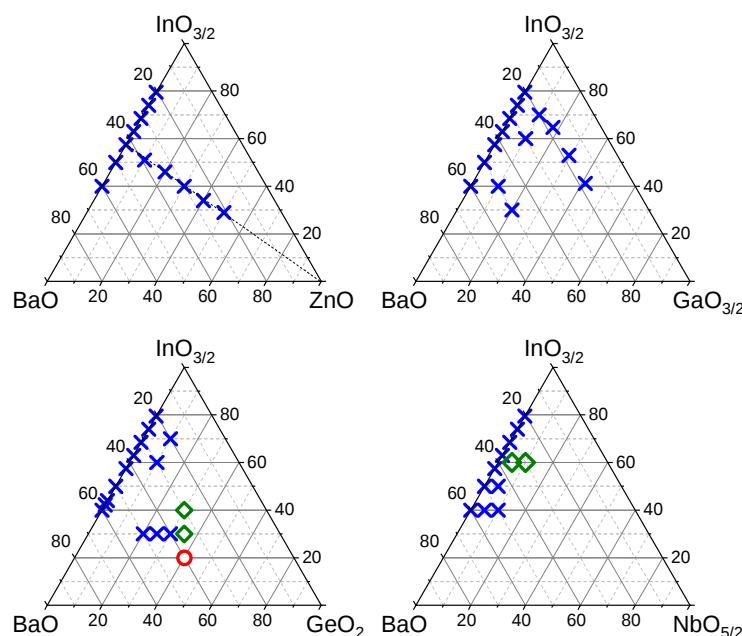


図 3 検討した組成の一例。○ はガラス化した組成、× は結晶化した組成、は昇華が激しく融解が困難であった組成をそれぞれ示す。

(2) ガラスに電子伝導性を付与する手法の検討

(1) と並行しガラスに電子伝導性を付与する手法の検討も進めた。まずはモデル材料として、既にガラス化が報告されている 30LaO_{3/2}-70TiO₂ ガラス [Kaneko et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 (2012) 79] に対して dry H₂ 中での熱処理を施し、電子伝導性が付与されるか否かを検証した。このガラスのガラス転移点は約 800 °C であり、それより約 100 °C 低い 700 °C で熱処理を施した。雰囲気気を Ar から H₂ へと切り替え電気伝導度の変化を観測したところ、伝導度は 0.08 S cm⁻¹ へと大幅に増大した (図 4)。このガラスにおいては Ti⁴⁺ の還元に伴い d 軌道に入った電子が伝導に寄与していると推察される。このことは、W⁶⁺ だけでなく他の易還元性元素においても H₂ 還元に伴い伝導電子が生成し得ることを示している。

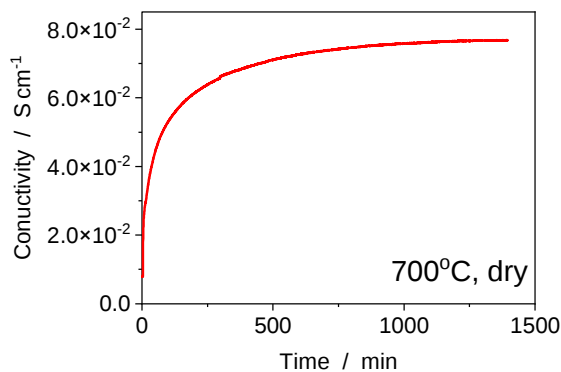


図 4 30LaO_{3/2}-70TiO₂ ガラスの dry Ar から dry H₂ へのガス切り替え ($t=0$) に伴う電気伝導度変化

そこで次に (1) で得られた 40BaO-20InO_{3/2}-40GeO₂ ガラスに対しても H₂ 中での熱処理を施し電子伝導性の付与を試みた。ガラス転移点は約 716 °C であり、それより 66 °C 低い 650 °C において dry H₂ 中で熱処理を施したところ、転移点以下であるにもかかわらず試料は黒く失透し結晶化した。本研究で使用した H₂ 中の酸素分圧は 10⁻³⁰ atm 程度であり、In₂O₃ の生成反応 (2In + 3/2O₂ → In₂O₃) の平衡酸素分圧 (4×10⁻²⁴ atm [H.E. Schoeller, Thesis BSME, State University of New York at Binghamton, pp. 5–14 (2005)]) に比べ約 6 桁低い。In₂O₃ の活量はガラス中で十分下がっていないと思われるので、低酸素分圧の dry H₂ 中での加熱により In₂O₃ が金属状態まで強く還元され、それに伴いガラスが結晶化した可能性がある。そこで雰囲気気を還元性を弱めた 0.3%H₂-2.0%H₂O-97.7%Ar ($p_{O_2}=9 \times 10^{-22}$ atm) へと変更し、In 金属への還元を防

止することで結晶化の抑制を試みた。その結果、dry H₂ 中とは異なりガラスは結晶化せず、さらに H₂ 含有雰囲気への切り替えにより伝導度が増大した (図 5)。このことは In₂O₃ 含有ガラスにおいても伝導電子が生成したことを示唆しており、やはり H₂ 含有雰囲気での熱処理がガラスへの電子伝導性を付与する手法として有効であることが明らかとなった。伝導度の増大は $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度とごく僅かであったが、これはガラス中の InO_{3/2} 濃度が低いことに由来すると推測される。CdO-GeO₂ アモルファス膜においてイオン注入による伝導性付与が試みられているが [N. Kikuchi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 22]、CdO 濃度が約 50mol%以上では伝導度増大が認められるのに対し、それ以下の濃度では認められていない。これは CdO 濃度の小さい組成では Cd-Cd 間の平均距離が大きく s 軌道同士の重なりが小さいことに由来すると理解されている。In₂O₃ 含有ガラスにおいても同様に、InO_{3/2} 濃度が低く In 同士の s 軌道の重なりが小さいために伝導度の増大がごく僅かであったと考えられる。よって伝導度を向上するには InO_{3/2} 濃度を高めることが不可欠であるが、既に述べたように In₂O₃ のガラス形成能は低く InO_{3/2} 濃度 $\geq 40\text{mol}\%$ の条件のもとではガラス化する組成は皆無であった。

以上の通り、ガラスに電子伝導性を付与する手法は確立できたものの、SnO₂ や In₂O₃ を主成分とするガラスの作製は困難であることが明らかとなった。金属並みの高い伝導度を実現するには、SnO₂, In₂O₃ 以外の s 軌道の電子が伝導電子と成り得る酸化物 (ZnO, Ga₂O₃, Sb₂O₅, PbO₂ など) を主成分とするガラス組成を探索する必要がある。

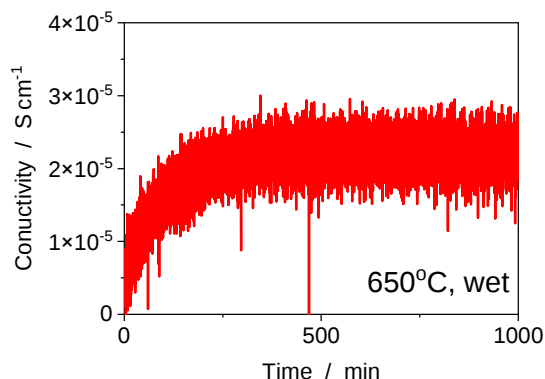


図 5 40BaO-20InO_{3/2}-40GeO₂ ガラスの wet Ar から 0.3%H₂-2.0%H₂O-97.7%Ar へのガス切り替え (t=0) に伴う電気伝導度変化

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1 . 発表者名 松尾蘭太郎、石山智大、山口拓哉、小俣孝久
2 . 発表標題 プロトン伝導性リン酸塩ガラスを電子ブロッキング電極とした中温域でのHxW03のプロトン伝導度測定
3 . 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4 . 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------