

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5317033号
(P5317033)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G 23/04	(2006.01)	CO1G	23/04 C
HO1B 5/14	(2006.01)	HO1B	5/14 A
HO1B 1/08	(2006.01)	HO1B	1/08
C23C 14/08	(2006.01)	C23C	14/08 E

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2008-173787 (P2008-173787)	(73) 特許権者	504155293 国立大学法人島根大学 島根県松江市西川津町1060
(22) 出願日	平成20年7月2日(2008.7.2)	(74) 代理人	100116861 弁理士 田邊 義博
(65) 公開番号	特開2010-13309 (P2010-13309A)	(72) 発明者	久保 衆伍 島根県松江市西川津町694-1
(43) 公開日	平成22年1月21日(2010.1.21)	(72) 発明者	山田 容士 島根県松江市西持田町338-11
審査請求日	平成23年6月29日(2011.6.29)	(72) 発明者	北川 裕之 島根県松江市菅田町267-1
		審査官	磯部 香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アナターゼ型酸化チタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホウ素のドーピング量を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした、抵抗値が $10^{-3} [\cdot \text{cm}]$ 以下である透明導電性アナターゼ型酸化チタン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホウ素をドーピングしたアナターゼ型酸化チタンに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、PDP（プラズマディスプレイパネル）やELパネルなどに適用するために、透明電極の研究開発が進んでいる。実際、ITOやZnOの研究開発が進められITOを用いたものは製品化されている。

【0003】

また、Nb（ニオブ）をドーピングした酸化チタンも透明導電性を有することが知られている（非特許文献1）。

【0004】

【非特許文献1】一杉太郎ほか「ガラス状におけるNbドーピング二酸化チタン薄膜の透明伝導性」セラミックス 42(2007)No.1 pp32~36

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の技術では以下の問題点があった。

すなわち、ITOを用いたパネルが盛んに製造されているが、Inが希少金属であり、資源枯渇問題が深刻化しつつある。また、Inの健康への影響も指摘されている。すなわち、ITO代替の素材が求められている。

【0006】

ここで、ITOは 10^{-4} [$\Omega \cdot \text{cm}$]のオーダーの導電性があるため、代替素材は、これ以上の導電性を持つことが一つの要求値とされる。しかしながら、非特許文献1に記載のNbドープチタニアでは透明性は確保されるものの、ニオブはイオン化エネルギーが小さいためイオン化しやすく、均質な膜形成の点において必ずしも拡散性が十分でない可能性がある。

10

【0007】

また、たとえば、透明電極の応用例として、太陽電池の配線があるが、太陽電池は種々の環境で用いられるため、要求性能が厳しい。ここで、ZnOは、耐湿性が劣るため代替素材が求められている。また、ZnOは、透明電極形成の上で汎用技術であるウェットエッチを採用しがたく、また、電極の微細化により耐湿性の観点から耐久性に限界が生じるという製造上および採用上の問題点がある。同様に、薄膜として用いる場合も、100nm程度の要求値の場合では、耐湿性・耐久性に問題が生じやすい。

【0008】

本発明は上記に鑑みてなされたものであって、均質性が期待でき、耐湿性の高い、新規導電体を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の酸化チタンは、ホウ素のドーパ量を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした、抵抗値が 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$]以下である透明導電性アナターゼ型酸化チタンである。ここで、 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$]以下とは、 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$]のオーダー $\sim 10^{-4}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]のオーダーの抵抗値を含むものである。

【発明の効果】

30

【0010】

本発明によれば均質性が期待でき、耐湿性の高い、新規導電体を提供可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

ニオブの原子半径は 0.145 nm であり、チタンの原子半径(0.140 nm)とほぼ同じである。このため非特許文献1のように酸化チタンへのニオブドーパは技術的にも十分可能であると予見でき、また、得られたものを物性評価するのは自然な流れといえる。

【0012】

一方、ホウ素の原子半径が 0.085 nm でありチタンの原子半径と著しく相違し価数も異なるため、ドーパが実現しないと予想される。本願発明者らは、あえてホウ素の酸化チタンへのドーパをスパッタ法により試みた。すると、予想に反して、ホウ素がドーパされ、驚くべきことに高い導電性を有する薄膜であった。

40

【0013】

より詳細な製法を説明する。ここでは、RFマグネトロンスパッタ法で石英ガラス基板上に薄膜形成を試みた。ターゲットは、直径 100 mm の酸化チタン(TiO_2)とし、この上に 5 mm 角のホウ素(B)チップを均一に配置した複合ターゲットとし、スパッタリングガスとしてArガス(またはAr-10体積% O_2 ガス)を 5 Pa に固定して、次の条件でおこなった。

【0014】

50

RF周波数： 13.56MHz

プレート電圧： 200V

RF電力： 200W

なお、アナターゼ型の結晶を形成することを試み、基板は加熱しなかった（ただし、成膜中は80℃程度まで基板温度が上昇した）。

【0015】

得られた結晶を、X線回折により測定したところ、図1に示すように、アナターゼ型を示す結晶構造であることを確認した。

【0016】

また、ホウ素（B）のドーブ量は、SIMS（二次イオン質量分析）により定量分析したところ、Bが $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ドーブされていることが確認できた。また、四端子法を用いて、電気抵抗を調べたところ、350Ωにおける抵抗率が $1.5 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であった。なお、膜厚は、200nm～300nmであった。

10

【0017】

このほか、種々条件を変え、ホウ素（B）をドーブしたアナターゼ型酸化チタンを形成した。この結果、ホウ素のドーブ量を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ としたアナターゼ型酸化チタンである場合に、透明性および導電性のある、良好な素材が得られることを確認した。導電性の目安としては、 $10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下であり好ましくは $10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ オーダーである。ただし、Bを多くすると導電性の観点からは好ましいが、透明性の観点からはBが少ない方が好ましいので、要求される膜厚の仕様から、適宜ドーブ量を決定すればよい。

20

【0018】

なお、ホウ素の薄膜中での定量分析は、難しく、微量である場合には特に難しい。そこで、SIMS（二次イオン質量分析）により定量分析した結果を、Bチップ面積と残りのTiO₂ターゲット面積を一つの指標とし、横軸をB/TiO₂面積比、縦軸を 1 cm^3 を単位体積としたBの個数として、プロットし、この点と原点とを結んだ線を検量線として比定することとした。すなわち、均一に配置するBチップの配置量（載置数量）を異ならせ、B/TiO₂面積比に対して、検量線に基づいて単位体積中のB数を決定した。

【0019】

なお、比較のためにホウ素がドーブされたルチル型酸化チタンをガラス基板上に成膜した。成膜条件は、基板温度を400℃として、他の条件は同様とした。

30

【0020】

得られたものは、ホウ素のドーブ量は $1 \sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であり、電気抵抗率は $10^{-1} \sim 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ オーダーであり、アナターゼ型の方が透明電極素材としては好適であることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0021】

膜質を向上させるために、DCスパッタを用い、また、基板を後熱処理（ポストアニール）することにより、更に低抵抗化し、実用性を向上させる方法を採用できる。

【0022】

得られた新規導電体を適用して、以下の透明導電薄膜、すなわち、均質性が期待でき、耐湿性の高い新規透明導電薄膜を提供可能となる。

40

1) ホウ素のドーブ量を $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ としたアナターゼ型酸化チタンを用いた透明導電薄膜。

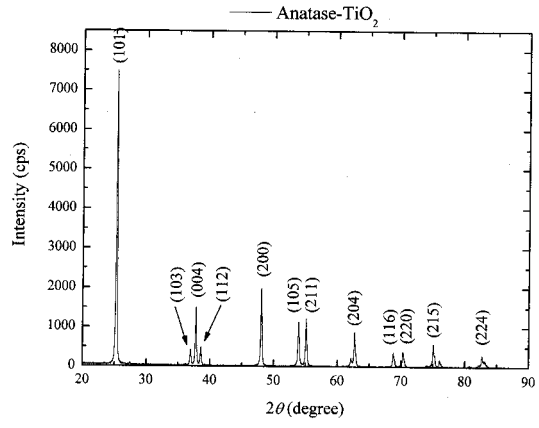
2) 抵抗値が $10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下である、ホウ素がドーブされたアナターゼ型酸化チタンを用いた透明導電薄膜。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】アナターゼ型の結晶構造を確認したX線回折図である。

【 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-331450(JP,A)
特開2000-140636(JP,A)
特表2004-535922(JP,A)
特開2008-057045(JP,A)
Adriana ZALESKA, et al., Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, Appl. Catal. B Environ., NL, 2008年 1月17日, Vol.78, No.1-2, p.92-100
上灘真史他, BドーブTiO₂の電気的特性 Electrical characteristics of B-doped TiO₂, 第68回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 Vol.2, 日本, 2007年 9月 4日, p.626
笹瀬雅人他, TiO₂の表面電子物性に及ぼす照射イオン種(B+,C+,N+,O+,F+,Ne+)効果, 表面科学, 日本, 1993年 8月, Vol.14, No.6, p.319-323
上灘真史他, BドーブTiO₂の電気的特性 Electrical characteristics of B-doped TiO₂, 第68回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 Vol.2, 日本, 2007年 9月 4日, p.626

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 23/04
C23C 14/08
H01B 1/08
H01B 5/14
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)