

塑性加工を利用した ZnO 透明導電性膜の新しい成形手法の確立

東北大学 流体科学研究所

助教 武田 翔

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018049-C2)

キーワード：粉体成形，酸化亜鉛，圧縮せん断法

1. 研究の背景と目的

酸化亜鉛(ZnO)は古くからゴムへの添加材や顔料，医薬品，化粧品など様々な分野で利用されてきた。近年，その透明かつ導電性を有するという特性から，主に希少元素を含む酸化インジウムスズ (ITO) 透明電極の代替材料として液晶ディスプレイ等に実用化されている。また，半導体としての特性も併せ持つことから，太陽電池用材料としての急激な需要増が見込まれている⁽¹⁾。しかし，その成形手法はスパッタ法（多結晶薄膜），水熱合成法（単結晶バルク材）が主であり，いずれも高度で化学的安定性の高い成形技術が求められるため，より簡便な成形手法が望まれている。

一方で粉末を製造することは比較的容易であり，現在生産されている酸化亜鉛の多く（国内生産で5～6割）が粉末としてゴムへの添加材に用いられている。そこで申請者は，粉末冶金的技術に塑性変形を応用した手法による酸化亜鉛粉末の薄板材への成形を提案する。

我々の研究グループで近年開発された粉体成形手法に，圧縮せん断法がある（図1）⁽²⁾。圧縮せん断法は，粉末冶金法では加熱処理により接合していた粉末を，二軸の加圧により粉末材料を塑性変形させ，粉末同士の間で摩擦を生じさせることで接合し，一枚の薄板形状に成形する手法である。圧縮せん断法では，アルミやチタンといった純金属材料であれば常温で固化成形できるなど，従来の粉末冶金法と比較して低温域での粉体成形が可能である⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。従って，高温処理に伴う材料の変質を低減でき，化学的安定性に優れている。先行研究では主に金属材料の成形手法として研究がなされてきたが，粉体であれば金属に留まらず非金属材料も成形可能であることが明らかになっており，木材や紙，半導体ではSiの固化成形に成功している⁽⁷⁾。また近年開発された加熱システムにより，常温だけでなく数百℃までの温度域での温間プロセスを行うことが可能になった⁽⁸⁾ため，ZnOのような金属材料と比較して硬質な材料でも材料表面を活性化させることによる成形性の向上が期待できる。また，ZnOの透明性などの性能は結晶の

配向性に左右されるため，従来，熱処理やイオン衝撃によりその結晶性を制御していた。圧縮せん断法においては，成形過程でせん断を加えることにより材料が結晶の配向することから，ZnOの結晶配向性を成形プロセス中に制御できると考えられる。更に，圧縮せん断法では一度の成形に用いる粉末量を調整することで様々な大きさの成形体を成形できる。従って，薄膜からバルク材までのスケールのZnO材料を圧縮せん断法だけで成形可能になることが期待される。

本研究では，ZnO導電性薄板の成形を目的とし，圧縮せん断法を用いてその粉末から薄板材への固化成形を試みる。特に本研究課題では(1) ZnO粉末の固化成形，(2) 透明性・導電性の発現，(3) サイズ制御の三つを段階的な目標とする。また，得られた成形体の接合状態を硬さ試験，結晶性をX線回折により評価する。また透明性と成形サイズに関しては外観観察，導電性に関しては四探針法によって評価する。

2. 実験方法

本研究では，酸化亜鉛にアルミニウムを添加した，アルミニウムドーピング酸化亜鉛粉末（ハクスイテック株式会社）を原料として用いた。図2，図3に原料粉末の透過型電子顕微鏡(TEM)像と走査型電子顕微鏡(SEM)像をそれぞれ示す。1次粉末粒径は図2のように120～250nmであるが，図2のように粉末は5～10μmの大きさに凝集していることがわかった。

本研究では，加工温度が成形体に与える影響を明らかにするため，常温での加工と温間での加工の2種類を行った。常温での加工プロセスは以下のとおりである。(1)固定板と呼ばれる金型の上に原料粉末を設置する。(2)その後，移動板と呼ばれる金型を粉末の上に設置し2枚の金型を通して粉末に圧縮応力を付与する。(3)この圧縮応力を保持した状態で移動板を一定の速度で一定方向に変位させることで，粉末にせん断ひずみを付与し，これらの工程に

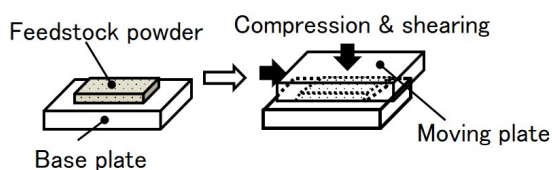


図1 圧縮せん断法の概念図

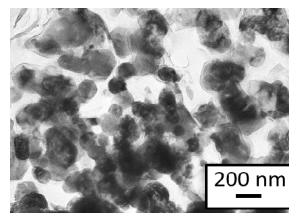


図2 酸化亜鉛粉末の TEM 像

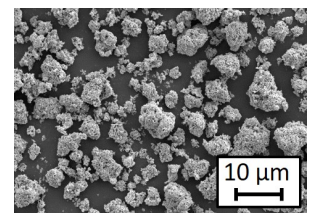


図3 酸化亜鉛粉末の SEM 像

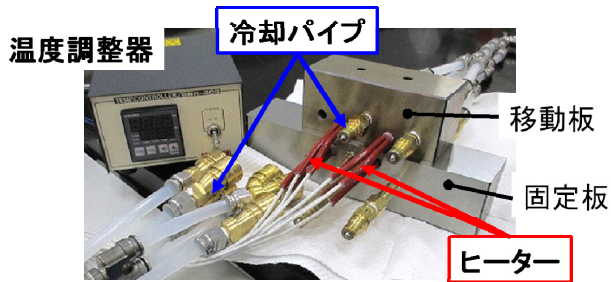


図4 温間システムの外観写真

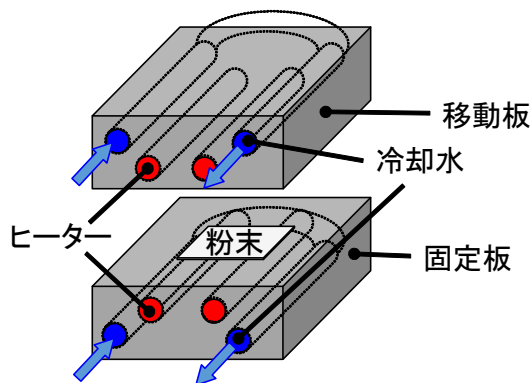
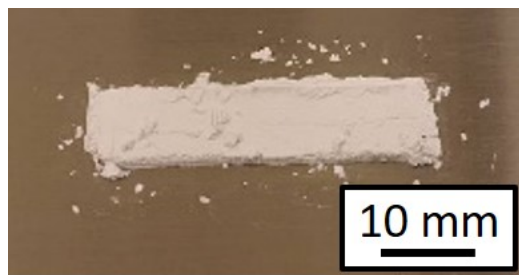


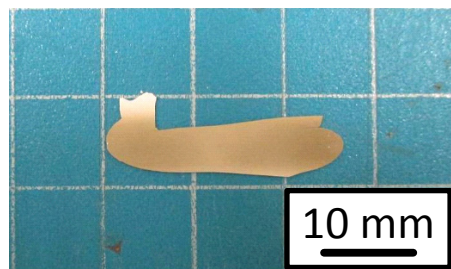
図5 温間システムの概念図

より粉末から薄板材への成形を行う。温間での加工では、このプロセスの(2)において圧縮を粉末に付与した段階でいったん圧縮応力を除荷し、図4、図5に示される温間システムによって金型を加熱する。所望の温度まで加熱した後に圧縮を再開し、その後は常温と同じように(3)のプロセスにより圧縮応力とせん断ひずみを同時に付与することで成形を行う。加熱温度は300℃とした。また、常温での加工においては、付与するせん断ひずみが成形に及ぼす影響を明らかにするため、単軸圧粉体と移動板を2.0 mm 変位させた場合との2種類の試験片を作製した。温間での加工においては、せん断距離が2.0 mm の試験片のみを作製した。すべての条件において、成形する薄板材の目標形状を40×10×0.25 mm³、付与する圧縮応力を1000 MPa、せん断速度を1.0 mm/min で一定とした。

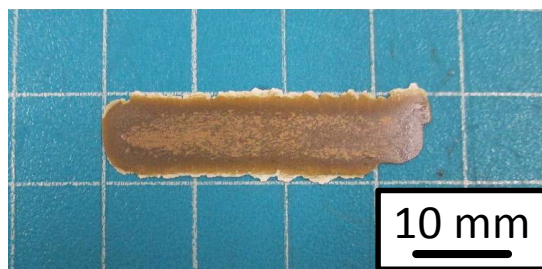
試験片の成形性を評価するため、インデンテーション硬さ試験により試験片の押し込み硬さを測定した。試験装置には ELIONIX 社製 ENT-1100b を用いた。圧子形状は Berkovich であり、最大押し込み荷重と保持時間をそれぞれ 800 mN と 5 秒間で一定とし測定を行った。また、試験片の結晶性を調べるため、試験片表面に対して X 線回折分析を行った。X 線回折装置には、Bruker 社製 D8 DISCOVER を用いた。導電率測定には、Loresta GP, MCP-T610(三菱ケミカルアナリテック)を用いた四探針法試験により試験片の体積抵抗率測定を行った。電圧を90 V、常温、大気雰囲気中で測定を行った。



(a) 圧縮前の粉末



(b) 圧粉体



(b) 圧縮せん断試験片

図6 常温下で作製したの成形体の外観写真

3. 実験結果

3・1 常温での成形結果

図6に試験片の外観写真を示す。図6(a)に示されるように粉末は白色だが、図6(b)に示されるように単軸圧粉をすることで試験片が黄土色に近い色合いに変化することがわかる。この状態の試験片にさらにせん断ひずみを加えることで試験片の色は図6(c)に示されるように濃く、茶色に近くなることが分かった。また、単軸圧粉試験片は脆く、一枚の板材としてハンドリング可能なサイズが図6(b)に示す部分のみであったが、せん断ひずみを付与した試験片は図6(c)のように殆ど目標形状に近い大きさに成形できた。この結果から、せん断ひずみを付与することで ZnO 試験片の成形性は向上することがわかった。

図7にインデンテーション硬さ試験の結果を示す。試験片はせん断ひずみを付与することで、圧粉体に比べ押し込み硬さが2倍以上の高い値を示した。従って、単軸圧縮に加えてせん断ひずみを付与することで ZnO 粉末粒子の接合状態がより強固なものになると考えられる。この成形性

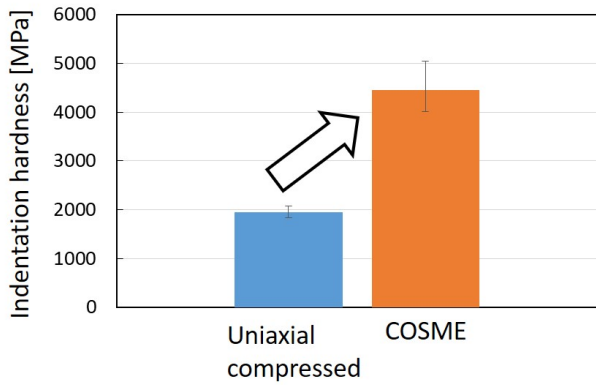


図7 インデンテーション硬さ試験結果

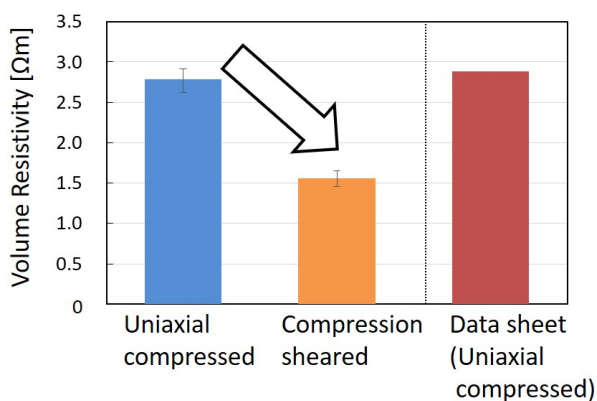


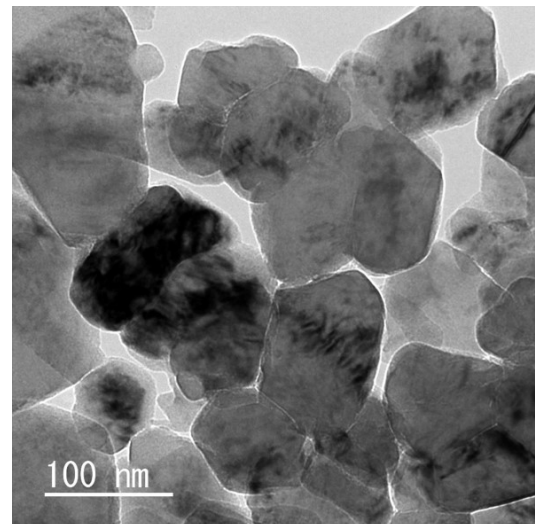
図8 試験片の体積抵抗率

の向上は、前述したように単軸圧粉体と圧縮せん断試験片の、一枚の薄板形状に成形できたサイズに差異があったこととも一致する。

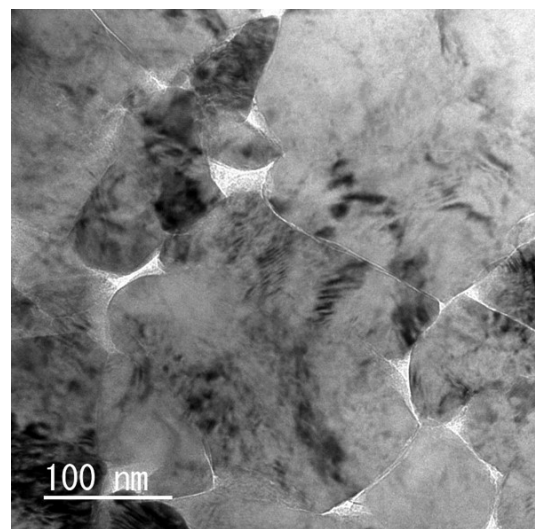
図8に試験片の体積抵抗率の測定結果を示す。圧粉体の体積抵抗率は $2.8 \Omega\text{m}$ だが、圧縮せん断を行うことで $1.5 \Omega\text{m}$ にまで低下する。即ち導電率が圧縮せん断を行うことで向上することが明らかになった。これは、圧縮せん断加工による粉末粒子の接合や結晶性の変化が影響していると考えられる。

図9(a)、図9(b)に圧粉体試験片と圧縮せん断試験片の断面TEM像をそれぞれ示す。単軸圧粉体では粒子の一部は接合しているが、大部分では粒子の境界が確認できる。圧縮せん断試験片では逆にほとんどの粒子が接合している様子が確認できる。図9(c)に、圧縮せん断試験片の粉末粒子界面の拡大像を示す。粉末粒子が強固に接合している様子が確認できる。このように圧縮せん断プロセスにより粉末粒子が接合するため、圧縮せん断試験片は高い強度と導電率を示したと思われる。

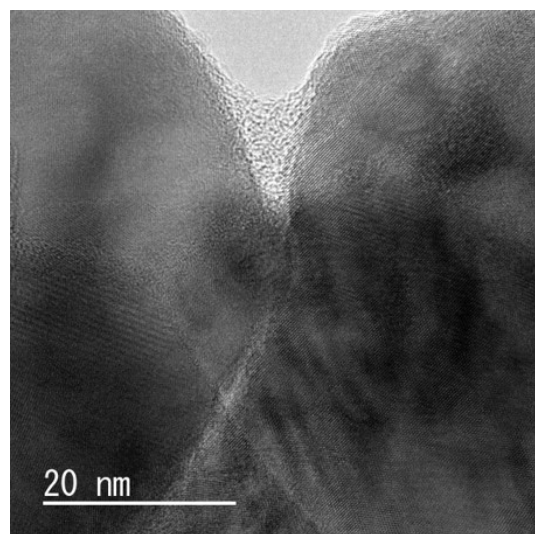
図10にX線回折結果を示す。ZnOの結晶構造は六方最密構造であるため、すべり面は(0001)面、即ち図5では(002)面に対応する。圧粉体試験片に比べ圧縮せん断試験片ではこのすべり面のピーク強度が強く出ていることから、せん



(a) 単軸圧粉体



(b) 圧縮せん断試験片



(c) 圧縮せん断試験片における粉末粒子接合界面
図9 試験片の断面TEM像

断ひずみを付与することで結晶がせん断方向に配向することが示された。したがって、せん断距離などの成形条件を変化させることで ZnO 試験片の結晶性、特に結晶配向性を制御し、試験片の透明度を向上できる可能性が示唆された。

これらの結果から、先に示した第一の目標である「ZnO 粉末の固化成形」は達成できたと言える。また、導電性についても良い傾向が得られた。一方で透明性に関しては十分ではないと思われるため、温間での成形を試みた。

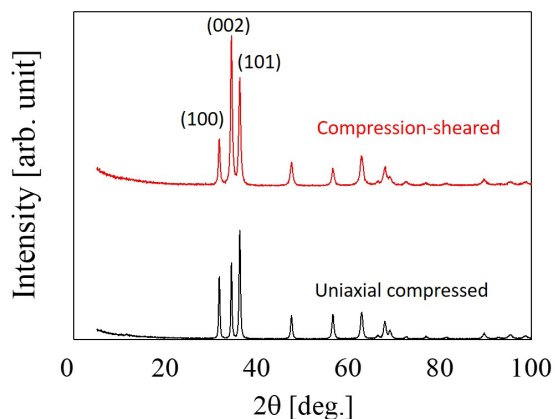
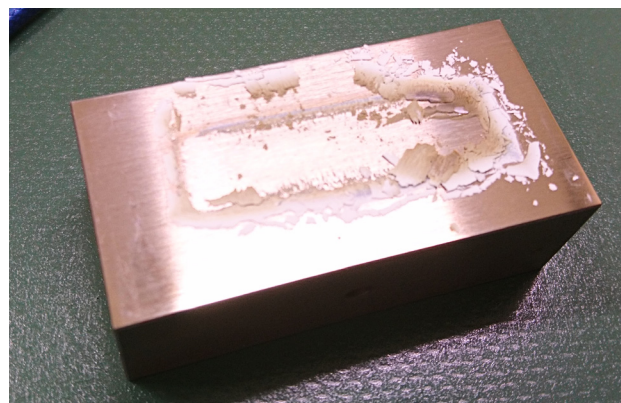


図 10 X線回折結果



(a) 移動板



(b) 固定板

図 11 温間圧縮せん断試験片外観写真

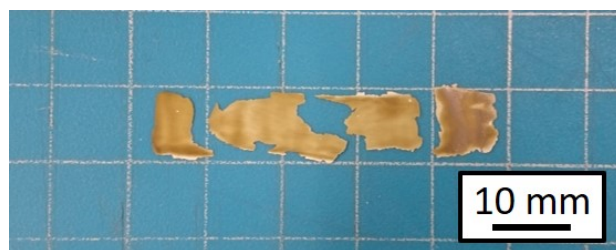
3・2 温間での成形結果

続いて 300°Cの温間で成形した試験片の外観写真を図 11 に示す。固化には成功したが、金型に張り付いてしまい一枚の薄板材料として取り出すのが困難であった。これは、温度を上げたことによって金型と粉末との濡れ性が向上したためだと考えられる。一方で、金型に張り付いてしまった試験片の成形性自体は向上しているように見受けられた。従って、温間で成形をすることで試験片の成形性が向上することが明らかになった。

更なる性能向上のためには、より高い温度で制御しつつ金型への張り付きを減らす必要がある。試験片の張り付きを防ぐためには金型の一部に離型剤を塗布することが考えられる。また、現状の装置では 300°Cが温度の上限だが、装置や治具の耐熱性や保温性を向上させることで、より高い温度での成形が可能になると考えられる。

3・3 サイズ制御の検討

最後に、試験片のサイズ制御を試みた。充填する際の粉末量を減らすことで、薄い試験片の作製を試みた。これまでの実験では目標形状を $40 \times 10 \times 0.25 \text{ mm}^3$ としていたが、使用する粉末量を減らすことで厚さの目標値を $45 \mu\text{m}$ として成形した。図 12 に目標厚さ $45 \mu\text{m}$ の試験片外観写真を示す。一枚の大きな薄板形状には成形できなかったが、 $5.0 \times 5.0 \text{ mm}^2$ 程度の大きさの断片として試験片を得ることが出来た。また、図 12(b)に示すように透明性を発現させるほどに薄くはできなかったが材料表面にはこれまでは見られなかった光沢が見られ、成形条件を精査することで透明性を高められる可能性が示唆された。



(a) 上面図



(b) 斜めから撮影した外観写真

図 12 目標厚さ $45 \mu\text{m}$ 試験片外観写真

4. まとめ

本研究では、ZnO 導電性薄板の成形を目的とし、圧縮せん断法を用いてその粉末から薄板材への固化成形を試みた。得られた成形体の接合状態を硬さ試験、結晶性を X 線回折により評価した。また透明性と成形サイズに関しては外観観察、導電性に関しては四探針法によって評価した。その結果、以下について明らかになった。

1. 圧縮せん断法により酸化亜鉛粉末の薄板材への固化成形に成功した。また、せん断ひずみを付与することで試験片の色に変化が見られることがわかった
2. せん断ひずみを付与した試験片は圧粉体試験片に比べ、2 倍以上の押し込み硬さを示し、導電率も 2 倍近く向上することがわかった。また、せん断ひずみを付与することで、試験片の結晶がせん断方向に配向することがわかった。
3. TEM 観察により、せん断ひずみを付与することで粉末粒子の接合が進むことが明らかになった。
4. 温間での成形により成形性が向上することが示唆される一方で、金型との凝着に関して注意する必要があることがわかった。
5. 使用する粉末量を調整することで、45 μm の厚さの試験片の作製に成功した。またこの試験片にはこれまでの成形体には見られない光沢が見られた。

これらの結果から、酸化亜鉛粉末が圧縮せん断法により薄板材へ固化成形が可能であることが明らかになった。また、せん断距離（ひずみ）や温度、粉末量などの成形条件を変化させることで、酸化亜鉛試験片の透明度の向上が見込めることが示唆された。特に本研究課題で目標とした (1) ZnO 粉末の固化成形、(2) 透明性・導電性の発現、(3) サイズ制御の三つに関しては、(1)については固化成形に成功し、(2)と(3)についてはそれぞれ今後の明確な研究方針が得られた。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2018 年度奨励研究助成（若手研究者）(AF-2018049-C2) の助成を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 山本哲也, 宋華平, 野本淳一, 牧野久雄, 岸本誠一, 長田実: ZnO 透明導電膜: 極限機能材料へのスマートプロセス, スマートプロセス学会誌, 第 2 巻, 第 5 号, (2013), 236-244.
- 2) H. Miki, N. Nakayama, H. Takeishi: Dynamic Molding of Powder Particles at Room Temperature, Materials Science Forum, 706-709 (2012), 1955-1960.
- 3) M. Horita, N. Nakayama, N. Saito, H. Miki, T. Miyazaki, H. Takeishi: Effect of Shearing Strain on Mechanical Properties of Titanium Thin Plate by Compression Shearing Method at Room Temperature, Proceeding of the 14th International Conference on Metal Forming (2012), 803-806.
- 4) S. Takeda, H. Miki, H. Takeishi, T. Takagi: Cu-Based MoS₂-Dispersed Composite Material Formed by the Compression Shearing Method at Room Temperature, Tribology Online, 12, 2 (2017), 29-36.
- 5) S. Takeda, H. Miki, J. Fontaine, H. Takeishi, T. Takagi: Role of MoS₂ Addition in the Consolidation of Metal from Powder to Plate by the Compression Shearing Method at Room Temperature, Tribology Online, 13, 1 (2018), 15-19.
- 6) S. Takeda, H. Miki, J. Fontaine, M. Guibert, H. Takeishi, T. Takagi: Interparticle Bonding of Cu Powder under Repetitive Unidirectional Friction, Tribology Online, 13, 2 (2018), 43-49.
- 7) 国立大学法人信州大学, 有限会社田村製作所, 中山昇, 田村光雄, 橋本佳男, 堀田将臣: シリコン成形体の製造方法, 特開 2014-152096, 2014-8-25.
- 8) 中越一輝, 長井峻, 武田翔, 三木寛之, 高木敏行: 強ひずみ温間プロセスによる Cu/Zn 合金化技術の開発, 機械学会東北学生会第 48 回学生員卒業研究発表講演会, 2018 年 3 月 7 日.