研 究

均一液相法による ZnO-In₂O₃ 系透明導電物質の低温合成吉川 信一^{☆1}, 金崎 裕志^{☆1}, 高橋 昌男^{☆1}, Kalyan Adhikary^{☆1}, 廣田 健^{☆2}, 山口 修^{☆2}^{☆1}大阪大学産業科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1. ^{☆2}同志社大学工学部, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.Low Temperature Preparation of Transparent Conducting Material in ZnO-In₂O₃ System by Homogenous Aqueous Solution MethodShinichi Kikkawa^{☆1}, Hiroshi Kanasaki^{☆1}, Masao Takahashi^{☆1}, Kalyan Adhikary^{☆1}, Ken Hirota^{☆2} and Osamu Yamaguchi^{☆2}^{☆1}ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047. ^{☆2}Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321.

Received September 17, 1998

SYNOPSIS

Formation of both $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ solid solution and $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ compound was investigated by firing the precipitates through mixed aqueous solution of Zn and In nitrates. The solid solution range was enlarged to 15% by its gel formation adding citric acid. The homologous $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ compound ($m>12$) with very long interlayer distance precipitated around 650°C by heating the homogenous solid solution. It gradually decomposed to the compounds with $m<12$ and finally crystallized as a compound with the corresponding starting m -composition. Its thin film was prepared by dip coating method using diethylene glycol as a solvent. The film fired at 600°C was transparent in a wavelength range longer than 400nm. Its electrical resistivity gradually decreased to ca. 0.01Ωcm with the amount of doped In.

KEY WORDS

transparent conducting film, layered compound, sol-gel, mixed oxide, dip coating

1 結 言

標記の酸化物二成分系においては、微量の In₂O₃ を含む固溶体と、 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ の一般式で表される複酸化物の存在することが知られている¹⁾。この複酸化物は ZnO と In₂O₃ が交互に積層した六方格子の結晶構造をとり、 $m=2\sim7$ の整数値をもつ結晶相の存在が報告されている。m 値が増すとともにその格子定数は、Table 1 に示すように a 軸長は次第に短くなり、c 軸長は ZnO 層の厚みが増すために著しく長くなる。この複酸化物は 1000~1550°C の高温における固相反応によって合成されてきた。様々な混合組成の原料を 1100°C で焼成した試料を X 線回折および高分解能電子顕微鏡で観察すると、In₂O₃ の多い組成域では $4\leq m\leq 11$ に対応する上記のホモガスな化合物、少ない組成域では In₂O₃ 層が無秩序に存在する不定比組成相の存在する事が報告された²⁾。最近になって焼結体に関する熱電特性が報告された³⁾。また基板温度 350°C でスパッタ析出した Sn をドーブした Zn₂In₂O₅ 薄膜は透明導電性に優れる事が報告された⁴⁾。ZnO-In₂O₃ の 1100°C 以上の高温における固相反応によって作製した $m=3\sim 15$ 組成の焼結体に関して、ごく最近に

なってその相関係、透光性および導電性について報告された⁵⁾。

複酸化物系の機能性セラミックスは、これまでは主として成分酸化物の固相反応によって合成されてきた。最近水溶液中にて均一に混合した La-Ca-Cu の酢酸塩水溶液に対して、酒石酸を加えてゲル化したのちに低温焼成すると、長い積層間隔をもち準安定な La₂Ca₂Cu₃O₈ および La₂Ca₃Cu₄O₁₀ の生成する事を見出した⁶⁾。またゾル-ゲル法など液相からの合成法によると、通常の固相反応に比べて固溶体における固溶組成範囲の広がる事が知られている。

本研究ではクエン酸を水溶液のゲル化剤として用いる液相法により ZnO-In₂O₃ 系の合成を行うことによって、ZnO に対して In³⁺ を置換固溶できる組成範囲について調べた。さらにホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 、特に長い c 軸長をもつ化合物の析出について検討した。また粘性の高い溶媒であるジエチレングリコールの溶液を用いたディップコート法によって作成した薄膜について透明導電性を調べた。

2 実験方法

ナカライテスク(株)製の試薬特級 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 一級 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を原料とした. Zn^{2+} と In^{3+} の濃度が等モル濃度で, 塩の総濃度が 0.15M になるように特級ジエチレングリコールに溶かした溶液を 40ml 作った. 十分に攪拌しながら 250°C にて加熱しタール状の物質を得た. これについて真空理工(株)製の示差熱天秤 TGD9500 によって, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら変化の挙動を調べた. 各温度における結晶構造については(株)リガク製強力 X 線発生装置を用いた X 線回折計で調べた.

また硝酸塩等モル混合水溶液 (総塩濃度 0.05M) 100ml に対して, 特級のクエン酸 $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 0.1M 濃度となるように加え, 攪拌しながら約 100°C にて濃縮した. 生成したゲルを管状炉中にて (内径 70mm, 長さ 1m), 350°C で 30 分間焼成したのち上記と同様に調べた. 溶液および生成物の化学組成について, 蛍光 X 線分析装置 Philips PW2400 によって調べた. その後は総塩濃度を 0.1M とし, 100ml の水溶液に対してクエン酸濃度を 0.05M になるように様々な Zn/In 原料組成に調製した. 300°C で 2 時間仮焼した生成物の焼成温度依存性を上記と同様の手法によって調べた. また得られた粉体は日立走査電子顕微鏡 S-2150 によって形態を観察した. さらにエタノール中にて超音波分散したのちカーボンメッシュにすくって, 日立分析電子顕微鏡 H-600FE にて電子線回折を行った. また 350°C における仮焼粉について, SPring-8 の放射光 BL01-B1 において In の K 端に関する X 線吸収スペクトル (In-K XANES) を測定した.

さらに硝酸塩のジエチレングリコール溶液に, $10 \times 20 \times 0.5\text{mm}$ の石英ガラス基板をディップし乾燥したのち, 所定の温度で 10 分間焼成するプロセスを 10 回繰り返し, 最後に 1 時間焼成して酸化物薄膜を成膜した. ナノスコープによって膜厚は約 $0.1\mu\text{m}$ と判断した. 日本分光 UV/VIS670 分光器にて透過スペクトルを測定するとともに, 東陽テクニカ製 ResiTest8300 にて比抵抗測定を行った.

3 実験結果と考察

ジエチレングリコール法により硝酸塩の等モル混合物を出発物質とした場合には, 900°C で 60 時間焼成しても In_2O_3 と ZnO の混合物であった. $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ の溶解度が $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ に比べてかなり小さいために, ジエチレングリコール溶液を濃縮し

た際にそれぞれの硝酸塩が個別に析出したと考えられた. この様子は In_2O_3 と ZnO を原料として, 固相反応法によって 1100°C で 60 時間焼成した場合と同じであった. 次に等モル混合硝酸塩水溶液にクエン酸を添加してゲル化したのちに仮焼した試料について TG-DTA を測定すると, 800°C までの昇温加熱によって既に $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ が生成した. このことから上記のジエチレングリコール法の場合とは異なり, クエン酸によるゲルを利用することによって, 水溶液中における硝酸塩の均一な混合状態が保たれたまま酸化物に転換している可能性が考えられた.

次にクエン酸法によって原料組成をモル比で $\text{Zn}/\text{In}=5/2$ に調製して 350°C で仮焼すると, Fig.1 に示すように X 線回折では結晶性の低い ZnO が見られた. この仮焼粉について TG-DTA にて 1400°C まで昇温すると, $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ($m=5$) が十分に結晶化していた. 900°C まで昇温した試料では, まだ線幅が広いものの $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 化合物における c 面の形成に特徴的な一連の回折線が現れた. また 900°C における 110 回折線は, TG-DTA 測定前の ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ からなる仮焼粉に比べて低角度側にシフトして結晶化する様子が見られた. ホモロガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ において, m 値が小さくなって In の含有量が多くなるにつれて, 六方晶の a 軸長が次第に長くなる事が知られているところから, 固溶限界を越えて既に過剰な In が偏析しているために, 原料組成よりも In 含有量の多い化合物 ($m < 5$) が先ず析出していると考えられた^{1,2,5}. $\text{Zn}/\text{In}=7/2$ および $9/2$ の原料組成の場合にも, 1400°C ではそれぞれ $m=7$ および 9 の化合物が生成し, それ以下の温度域では上記の場合と類似した現象が現れた.

350°C での仮焼粉では低結晶性の ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ の析出が見られ, In 含有量が増すに連れて結晶性の低下する事が分った. 102, 110, 103 回折線から六方晶の格子定数を見積もると, Fig.2 のように In モル比が 15% 付近までは a , c 軸長ともに膨らみ, それ以上の化学組成域においてはほぼ一定になることが分かった. 過剰な In は何らかの酸化物として

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the fired powder products prepared through citric acid route at starting composition of $\text{Zn}/\text{In}=5/2$.

Table 1 Lattice parameters of $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ in literature^{1,2)}.

m	Composition	a/nm	c/nm
2	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$	0.3376	2.3154
3	$\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$	0.3356	4.2515
4	$\text{Zn}_4\text{In}_2\text{O}_7$	0.3339	3.3520
5	$\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$	0.3327	5.8114
7	$\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}$	0.3313	7.3620

析出していると思われるが、結晶性が低く同定は出来なかった。スプレーパイロリシス法で得られているInの固溶限界は2%程度であり⁷⁾、今回のように低温で焼成すると(Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2}固溶体におけるInの固溶限界は、15%程度まで広がる事が明らかになった。Zn/In=5/2原料組成の各温度までTG-DTAにて昇温した試料について、SEM観察した。仮焼粉の粒径は0.1μm以下で形状も整っていない。1100°Cまで昇温すると、板状の結晶形態(板面~0.3μm、厚さ~0.05μm)がはっきりと観察された。1400°Cでは1μm以上に著しく粒成長し、粒が互いにネック成長して焼結している様子が観察された。透過電子顕微鏡で観察すると、1100°Cまで昇温した試料では層状の結晶格子が観察された。なお1400°Cの試料は著しく粒成長しており、電子線が透過しなかった。また900°C以下の試料はチャージアップし易く電顕観察できなかった。

350°Cにおける仮焼粉について、測定したIn-K XANESのEXAFS振動部をFourier展開した。Fig.3に示すようにInに関する最近接原子である酸素との結合距離は、Zn/In=5/2に相当する固溶限界を超えたx=0.29組成の場合には、比較のために測定したIn₂O₃に関するスペクトルと似て0.21nm程度であっ

た。しかし固溶限界よりもInの含有量が少ないx=0.05および0.10の化学組成においては、0.20nm程度であった。In₂O₃は希土類c型の結晶構造を取り、この構造中においてInは酸素によって6配位されている。しかし(Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2}固溶体中において、Inは4個の酸素によって4配位される。In³⁺のイオン半径は4配位の場合には0.062nm、6配位の場合には0.080nmである事が知られている⁸⁾。0.14nmである酸素のイオン半径と足しあわせると4配位のIn³⁺-O間の結合距離は約0.20nmとなり、x=0.05および0.10の化学組成においては(Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2}固溶体の形成されている事がこのEXAFSからも確認された。

次に上記の固溶限界よりもIn含有量の少ない原料組成の仮焼粉について、TG-DTAにおいて各温度まで昇温焼成した試料を粉末X線回折法によって調べた。Zn/In=12/2に相当する原料組成の場合にはFig.4に示すように、650°C以上の温度域において(Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2}固溶体から(ZnO)_mIn₂O₃化合物が結晶化し始め、1400°Cにて始めて原料組成に見合ったm=12の化合物になった。しかし110回折線の焼成温度による変化は、固

Fig.2 Lattice parameters of (Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2} solid solution powder products against In content.

Fig.3 Fourier transform for In K-EXAFS of (Zn_{1-x}In_x)O_{1+x/2} solid solution. (a) x=0.29, (b) x=0.05, (c) =0.10, (d) In₂O₃. Solid and dotted lines represent real and imaginary parts, respectively.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the fired powder products prepared through citric acid route at starting composition of Zn/In=12/2.

溶限界以上にInを多く含む原料組成の場合とは大きく異なった。つまりまず650°C付近から高角度側にシフトしたピークが現れて $m > 12$ な化合物を析出した後、1100°Cにて $m < 12$ の化合物に相当するもう1本の回折線が低角度側に顕著に現れた。その後1400°Cにて $\text{Zn}_{12}\text{In}_2\text{O}_{15}$ の110回折線のみが見られた。1100°Cの試料をTEM観察すると粉末X線回折の結果に対応して、ストリークを引いた回折の中に $m=17$ および9のc面間隔にそれぞれ相当する部分が見られた。 $\text{Zn}/\text{In}=20/2$ の原料組成についても、類似した挙動が観察された。

これらの実験結果からInに関する固溶限界以下の化学組成範囲においては、 ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ を昇温加熱するに連れて、固溶体中に均一に分散された In^{3+} は次第に凝集して In_2O_3 様の層状クラスターを形成すると考えられた。さらに650°C以上の温度域まで加熱すると、先ず層間隔が長く m 値がより大きなホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ が析出した。1100°Cよりも高温に加熱するに連れて、先に析出した準安定な $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ が分解して、より層間隔が短く小さな m 値をもつホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ に変化した。これらの挙動は吉川らが銅酸化物系について既に報告しているように、ホモガス化合物系においては高温ではよりエントロピーが大きな短いc軸長をもつ化合物に変化して行く傾向に一致している⁹⁾。しかし固溶限界を超えたIn過剰な化学組成域では、ホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ の析出挙動は既に述べた固溶限界内における化学組成の場合とは異なっていた。つまりIn含有量の多い酸化物アモルファスを核として、In含有量が多く短いc軸長をもつホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ が、900°C以下の温度域で先ず析出した。その後1100°C以上の温度域においてIn含有量の少ない ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ と再度反応して、原料組成に対応する化学組成をもつホモガス化合物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ が生成した。

ジエチレングリコールを溶媒としたディップコーティング法によって、 $\text{Zn}/\text{In}=5/2$ に相当する出発組成について石英ガラス基板上に淡黄色の薄膜を作製した。薄膜X線回折によると焼成温度が600°Cまではアモルファスであり、900°Cでは $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 様の化合物の析出する事が分った。しかし1100°Cでは基板と反応して In_2O_3 のみが観測され、膜は白濁した。電気伝導性を測定すると600°Cで焼成した薄膜が最も高い値を示した。以後は出発原料組成を変化させた実験においても600°Cで焼成する事とした。

原料中の Zn/In 組成を変化させて作製した薄膜について、薄膜用のX線回折計にて回折図を測定した。 ZnO に対して置換固溶したIn量が増すにつれて、 ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ の結晶性が低下した。その格子定数は上記の粉体における値とほぼ同じで、In含有量とともに大きくなった。 ZnO 様固溶体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ の固溶限界を遙かに越えた $\text{Zn}/\text{In}=5/2$ に相当する $x=0.29$ では、X線回折法では完全にアモルファスであり何ら回折線が観測されなかった。さらにIn含有量が増すと In_2O_3 が析出した。可視紫外部における透過スペクトルを測定すると、Inをドーブすると ZnO 薄膜に比べてやや長波長まで吸収波長

Fig.5 Electrical resistivities of $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ thin film against In content. Zn/In in the figure stands for atomic ratios in starting composition.

域が延びるが、 ZnO のスペクトルと大差は無かった。また電気伝導性はFig.5に示すように、 ZnO に対してInを少量でも置換固溶すると2桁程度も導電性が増し、固溶限界組成まで更に導電性の向上が見られた。固溶限界を超えると過剰なInが共存するため、更に次第に電気抵抗値は小さくなった。

4 ま と め

硝酸亜鉛および硝酸インジウム混合水溶液にクエン酸をゲル化剤として加えることによって、水溶液中における均一な混合状態を保ったまま Zn-In 系酸化物粉体が得られた。350°Cにて仮焼した粉体では、 ZnO 様の $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ 固溶体が $x \leq 0.15$ 付近まで得られた。1400°Cまでの昇温過程における $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ の析出挙動は、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ 固溶体の固溶限界の前後で異なった。粘性の高いジエチレングリコールを溶媒として用いたディップコート法によって、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ 固溶体および $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 化合物の薄膜(膜厚約0.1 μm)を作製できた。600°Cで焼成した $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_{1+x/2}$ 固溶体薄膜は、約400nmよりも長波長の光を透過した。電気抵抗値はX値とともに0.5 Ωcm 程度まで減少し、固溶限界を超えて更にIn量が増すとともに0.01 Ωcm 程度まで減少した。

謝 辞

透過電子顕微鏡観察でお世話になった大阪大学産業科学研究所石橋武氏に感謝します。本研究は文部省科学研究費基盤研究(B)(2)および財団法人日本宇宙フォーラム宇宙環境利用に関する公募地上研究などの研究助成のもとで行った。

文 献

- 1) H.Kasper: "Neuartige Phasen mit wurtzitähnlich Strukturen im System $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ ", Z. Anorg. Allg. Chem., 349(1967)113-123.
- 2) P.J.Cannard and R.J.D.Tilley: "New Intergrowth Phases in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ System", J. Solid State Chem., 73(1988)418-426.

- 3) H.Ohta, W.Seo and K.Koumoto: "Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in the ZnO-In₂O₃ System", J. Am. Cer. Soc., 79(1996)2193-2196.
- 4) T.Minami, T.Kakumu and S.Takata: "Preparation of Transparent and Conductive In₂O₃-ZnO Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A14(1996)1704-1708.
- 5) T.Moriga, D.D.Edwards, T.O.Mason, G.B.Palmer, K.R.Poeppelmeier, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf and I.Nakabayashi: "Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System", J. Am. Ceram. Soc., 81(1998)1310-1316.
- 6) S.Kikkawa, N.Taya and F.Kanamaru: "Soft Chemical Preparation and Electrochemical Oxygen Doping of La₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}", J. Mater. Res., 13(1998)812-815.
- 7) D.J.Goyal, C.Agashe, M.G.Takwale and B.R.Marathe: "Development of Transparent and Conductive ZnO Films by Spray Pyrolysis", J. Mater. Sci., 27(1992)4703-4708.
- 8) R.D.Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Cryst., A32(1976)751-767.