コランダム型結晶構造の ITO 透明導電性粉体

澤田 豊*

1. はじめに

透明導電性粉体を語るためには最初に透明導電膜について簡単に述べるのが適切と思われる。透明導電膜に関してはすでにいくつかの解説¹⁻⁴⁾があるので詳細は割愛するが、文字通り透明かつ電気を通すセラミックス（金属酸化物）製の薄い膜で、液晶表示素子や太陽電池の透明電極として広く使用されている。透明導電膜の主な応用例を表-1に示す。これらの用途の大部分は古くから予想されたものであるが、実用化には多くの時間を要してきた経緯がある。

表-1 透明導電膜の応用例

用途分類	具 体 例	備 考
光電変換	太陽電池・光センサ	反射防止膜を兼ねる
表示素子	液晶 (LCD)・プラズマディスプレイ (PDP) など	パターン形成が不可欠・液晶の場合はカラーフィルター (プラスチック) 上に製膜
赤外線遮蔽	窓 (建物・自動車などの low-E window)・白熱電球・複写機・調理オーブンの窓・炉の覗き窓	透明導電膜には赤外線遮蔽機能がある
透明ヒーター	窓 (航空機・自動車・電車) や冷蔵庫ガラスドアの防曇	感電防止のために合わせガラスにする必要がある
電磁遮蔽	CRT・窓	必要に応じて端部をアース
タッチパネル	CRT など	フレキシブル (プラスチック) 基板を使用・パターン形成が必要
帯電防止	クリーンルーム・メーター・CRT 内部	導電性が悪くても良い
半導体素子	透明太陽電池・紫外線ダイオードなど	N 型と P 型の透明導電膜を接合
可視光の変色遮光	窓 (建築・自動車)・自動車用ミラー	液晶やエレクトロクロミック素子を利用して

平成 13.6.26 受理

ITO Transparent Conducting Powders with Corundum Type Crystal Structure
Yutaka SAWADA* 東京工芸大学工学部応用化学科
神奈川県厚木市飯山 1583 (〒243-0297)

透明導電膜中には自由に動くことができる電子が存在して、これ (キャリア電子ともいう) が動くことによって金属の場合と同様に導電性が発現する。ちなみに、金属独特の光沢は、金属の自由電子と可視光 (電磁波) の相互作用の結果である。透明導電膜の場合には、自由電子の密度 (単位体積あたりの数) が金属の場合にくらべて低いので可視光を反射することはなく、より長波長の電磁波 (赤外線) を反射する。つまり、透明導電膜は可視光を透過して赤外線を反射する性質がある。世界トップクラスの特性の透明導電膜の分光特性を図-1に示す。波長が長いほど反射率が高い。また、反射が開始する波長付近で、自由電子と電磁波の相互作用で吸収が起こる。

このように透明導電膜は赤外線を反射または吸収して遮蔽する性質があるので、透明導電膜を住宅の窓ガラスにコートすると、太陽からの可視光のみを透過して赤外線を遮蔽するので、夏季であっても極端には暑くならず冷房電力を節約する効果がある。また、冬季には人体等から放射した遠赤外線が室外に逃げるのを防ぐので、暖房電力を節約することができる。こういった窓は low-E windows (E は emission または energy の略といわれる) として注目を浴びている。

日本は透明導電膜の研究・開発・生産に関して世界をリードする立場にあるが、最近では欧米や韓国等の追い上げが目だってきた。

代表的な透明導電材料としては、酸化インジウム系、酸化スズ系、酸化亜鉛系が知られている。今回の主題は酸化インジウム系で、通常 In_2O_3 にスズ Sn を添加したもので、indium-tin-oxide 略して ITO (アイ・ティー・オー) と呼ばれる。ITO は、インジウムが希少元素のために高価であるが、比較的安易に高い導電性が得られるので液晶表示素子などに用いられている。酸化スズ系は、通常 SnO_2 にアンチモン Sb またはフッ素 F を添加したものが用いられ、透明性と化学的安定性に優れているが、導電性が ITO にくらべて劣る。酸化亜鉛系は、 ZnO にアルミニウム Alなどを添加したもので、ITO 並の導電性が得られる場合もあるが製膜条件の最適化が容易ではなく、化学的安定性がやや劣る。こ

〔氏名〕 さわだ ゆたか

〔現職〕 東京工芸大学工学部応用化学科
教授

〔趣味〕 読書

〔経歴〕 1979 年、東京工業大学理工学研究
科博士課程修了、(株)豊田中央研究所
入社

1986 年より東京工芸大学勤務

図-1 良好な透明導電膜の分光特性

れらはn型の酸化物半導体であるが、近年はp型の透明導電材料⁵⁾に関心が高まり、n型とp型を積層したデバイスたとえばダイオード⁶⁾、透明太陽電池や紫外線発光素子⁷⁾などの研究が注目されている。

本稿の主題は、透明導電性粉体で、これは通常プラスチック中に分散させて使用し、電気抵抗（体積抵抗率）は薄膜にくらべて高いが、帯電防止用としては十分で、電磁遮蔽、赤外線遮蔽などにも応用可能な場合があり、コーティング工程が室温または室温近傍温度で可能な長所もあって、需要が順調に増加している。応用に際しては、透明導電性粉体の微粒子をそのまま使用する場合と、透明な絶縁性無機化合物（硫酸バリウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウムなど）の粒子（含 ホイスカ）の表面に透明導電膜をコートして使用する場合がある⁸⁾。

あまり知られていないことであるが、ITOには2種類の結晶構造が存在する。ここでは、最初に通常のITO（立方晶系 bixbyite 型、C-rare earth oxide 型ともいう）について簡単に解説し、つぎに珍しいコランダム型結晶構造のITOについて文献情報を整理して解説する。コランダム型（菱面体晶系、六方晶系）のITOは、新規な透明導電材料として実用的に有望だけでなく、透明導電膜の導電機構解明の上で学術的にも興味ある物質である。コランダム型ITOは粉体のみが報告されており、薄膜、焼結体、単結晶の報告がなく、今後の研究が期待される。

2. 立方晶系 ITO

ITOに関する報告は、膜に関するものがそれ以外のものにくらべて圧倒的に多い。ITOが登場してから約30年が経過しているが、その基本となる In_2O_3 - SnO_2 系化合物の状態図（Enokiら⁹⁾）が報告されたのは比較的近年のことである。そこでは以下の3種類の化合物が報告されている。

- ① ITO (In_2O_3 に Sn が固溶したもの)
- ② $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ に代表される高温相¹⁰⁻¹³⁾
- ③ SnO_2 に In が固溶したもの

上記の①が通常知られているITO（立方晶系）である。上記②はバルクの場合に1300°C以上の高温でのみ生成するが、スパッタリング法で作製した膜では300~400°C程度で生成することが報告されている^{14,15)}。一般にスパッタリング膜の場合には比較的低温で非平衡相（高温相）が得られる事がある。Enokiらが実験したのは1200から1600°Cの温度範囲であるが、通常の薄膜作製や熱処理の温度領域（数百°C以下）における情報としては、FrankとKöstlin¹⁶⁾によるスプレー膜の熱処理結果（熱処理温度500°C）がほとんど唯一の系統的なデータであった。しかしながら近年、大矢ら¹⁷⁾が製膜原料（塗布法用）を用いた結果を報告している。

立方晶系ITOの結晶構造と欠陥構造に関しては以前に解説している^{18,19)}ので、ここでは簡単に述べる。酸化インジウム In_2O_3 の結晶構造（bixbyite、C-rare earth oxide 型）は立方晶系で、螢石（ CaF_2 ）型結晶構造（立方晶系）の単位格子に良く似たサブユニットを8個寄せ集めたものである。図-2に酸化インジウム In_2O_3 を構成するサブユニットを示す。すなわち、螢石（ CaF_2 ）の陽イオンサイトに In^{3+} を配置し、陰イオンサイトの3/4に O^{2-} を配置し、全体として In^{3+} と O^{2-} を2対3の割合で配置して電気的中性を保っている。陰イオンサイトの1/4には通常は O^{2-} が存在しない。この欠損部分のことをquasi anion siteと呼んで□で示すと、このサブユニットは $\text{In}_4\text{O}_6\text{□}_2$ と表現される。

酸化インジウム In_2O_3 における陽イオンと陰イオンの位置関係を図-3に示す。陽イオンに配位する陰イオンの数をくらべると、螢石の場合は8個（8配位）であるが、 In_2O_3 の場合は6配位である。つまり、 In_2O_3 の場合には In^{3+} に対して2個の酸素欠損（quasi anion site）が配位していることになるが、配位の仕方にはつぎの2種類がある。

①ふたつの酸素欠損が互いに In^{3+} の反対側（対角線方向）に位置する場合たとえば「右上と左下に配位する場合」（body-diagonally-opposite corners, b site と呼び図-3ではbと表記）

図-2 立方晶酸化インジウム In_2O_3 を構成するサブユニット
 小球：陽イオン (CaF_2 ならば Ca^{2+} , In_2O_3 ならば In^{3+})
 大球：陰イオン (CaF_2 ならば F^- , In_2O_3 ならば O^{2-})

図-3 酸化インジウム In_2O_3 における陽イオンと陰イオンの位置関係
 大球： O^{2-}
 小球： In^{3+}
 球が存在しない格子点：quasi anion site

②そうでない場合、たとえば「右上と右下に配慮する場合」(face-diagonally-opposite corners, d site と呼び図-3 では d と表記)

In_2O_3 の場合に、 In^{3+} のサイトは上記①と②に対応して 2 種類ある。これらに相当するサブユニット 8 個を系統的に組み合わせたものが In_2O_3 の単位格子で、その格子定数は $1.0118 \text{ nm}^{20)}$ で、立方晶 ZrO_2 (蛍石型結晶構造 $0.509 \text{ nm}^{21)})$ の約 2 倍である。このことを利用して、 ZrO_2 単結晶 (厳密には Y 添加 ZrO_2 単結晶) を基板としてエピタキシャル ITO 膜が作製されている²²⁻²⁴⁾。なお、スズを添加した場合には一般に Sn^{4+} が In^{3+} のサイトを置換すると考えられている。

3. コランダム型 ITO

上述のように立方晶系 In_2O_3 は quasi anion site つまり酸素原子の存在しない隙間がある訳で、高压下ではさらに高密度の結晶構造に転移することが予想され、事実 6.5 GPa , 1100°C , 1 時間でコランダム (Al_2O_3) 型菱面体晶系 (六方晶系) の In_2O_3 が得られたという報告²⁵⁾がある。コランダム型結晶構造から計算した密度は 7.311 g/cm^3 で、立方晶系型の密度 7.120 g/cm^3 よりもわずかに高い。コランダム型の X 線回折図形は瞬間的な加圧 ($15 \sim 25 \text{ GPa}$, 100 K) においても得られる²⁶⁾。さきに述べたように In_2O_3 の結晶構造 bixbyte 型) は C-rare earth oxide 型 (C 型希土類金属酸化物) ともいわれている。C 型希土類金属酸化物は、高压下においては A または B-rare earth oxide 型構造となる。一方、インジウムイオンは希土類金属イオンにくらべて僅かにイオン半径が小さいので、高压下においてコランダム型構造をとると Christensen と Broch²⁷⁾は解釈している。彼らは、 In_2O_3 - D_2O - Na_2O 系 (すなわちアルカリ中) の水熱合成 (390°C 約 43.5 MPa あるいは 369°C 約 25 MPa) によってコランダム型 In_2O_3 単結晶を合成して結晶構造を解析している。彼らはコランダム型と立方晶型に関して In-O 原子間距離の比較を試みたが、コランダ

ム型の測定誤差が大きかったので、最短の場合 (2.07 ± 0.05 対 $2.13 \pm 0.01 \text{ \AA}$) も最長の場合 (2.27 ± 0.05 対 $2.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$) も同程度であるとした。

コランダム型 ITO と立方晶 ITO の粉体混合物の X 線回折図形²⁸⁾を図-4 に示す。これは当研究室で合成した例で、残念ながらコランダム型 ITO の純粋相は得られなかった。X 線回折ピークを見て簡単にコランダム型 ITO の存在を確認する方法は ($\text{CuK}\alpha$ の場合であるが) コランダム型²⁹⁾ならば 22.4° 付近に、立方晶²⁰⁾ならば 21.5° 付近にピークが出現する点に注目するのが良い。 30° 付近のピークは、立方晶 (30.6° 付近, 222 回折線) とコランダム型 (31.0° 付近, 104 回折線) の両方の場合に認められる。コランダム型の場合には 32.6° 付近に比較的強いピーク (相対強度 95%, 110 回折線) が認められる、この付近にあらわれる立方晶のピークは比較的弱い (33.1° 付近に相対強度 5% の 321 回折線)。さらに高角のピークは強度が低いものが多いので判別に役立たない場合が多い。

Frank ら²⁹⁾はインジウムとスズの水酸化物共沈物を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で熱分解 (10 時間) するとコランダム型の ITO 粉末が生成することを報告している。この解釈として Parent ら³²⁾は In^{3+} よりも小さな Sn^{4+} が高密度の結晶構造を誘導したとしている。Varfalomeev ら^{31,32)}は同様の方法で $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_5$ を報告しており、この X 線回折図形は、彼らは晶系を決定していないが、コランダム型の In_2O_3 と酷似しており、合成に際しては共沈物を 900°C 加熱後に $600 \sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理している。これらの報告ではコランダム型 ITO の導電性や光学特性 (色調) に関する記述がない。

林ら³³⁾はコランダム型 ITO 粉体に関する特許において詳細な製法と粉体の性状を記載しており、とくに注目すべきことは、ゼーベック係数からコランダム型 ITO 粉体は n 型半導体であると述べている。すなわち、粉体をプレス成形したペレットの両端に温度差を設け、それに起因する起電力を測定して半導体が n 型

図-4 コランダム型 ITO と立方晶 ITO の粉体混合物の X 線回折図形
 無印：立方晶 ITO, ▽；コランダム型 ITO, ▼；
 SnO₂

か p 型かを確認している。

4. In-Sn 系共沈ゲル

酸化物固溶体や複酸化物を作製する際に良く用いられる手法として、2 種類の金属塩たとえば塩化インジウムと塩化スズを水に溶解し、この水溶液にアルカリたとえばアンモニア水を加えて水酸化物ゲルの状態でインジウムとスズを共沈して、これを熱分解することによって酸化物固溶体たとえば ITO を作製する。今回報告するコランダム型 ITO 粉体の製法はいずれも水酸化物共沈法である。長岡ら³¹⁾は、In および Sn 系水酸化物の溶解度と pH の関係について熱力データを用いて検討し、In-Sn 系共沈水酸化物を得るには溶液を中性近傍の pH に保つ必要があると合成の指針を述べている。林ら³³⁾はコランダム型 ITO を得るためには共沈時の pH を 6.8~7.5 の範囲に制御する必要があると数値で詳細に示している。

Frank ら²⁹⁾はコランダム型 ITO の生成率 (X 線回折ピーク強度の比で判断) は共沈物のスズ濃度と溶液温度に依存すると報告しており、スズ無添加ではコランダム型が生成せず、10 at.% Sn かつ 50°C のときコランダム型のみが得られたという。彼らのデータを見ると、溶液温度が高い場合 (90°C) には、コランダム型の最高生成率が 70% 程度に下がり、最適スズ濃度が 15 at.% と高濃度側に移行していると思われる。

Frank ら²⁹⁾は、共沈物はゲルであると報告しており、したがって水酸化インジウム In(OH)₃ 結晶に相当する X 線回折図形³⁵⁾は認められなかった訳である。Frank らはこのゲルを約 200°C に加

熱すると Christensen らの報告する InO(OH)^{25,27)} になるとしている。InO(OH) は、酸化物 (oxide) In₂O₃ と水酸化物 (hydroxide) In(OH)₃ の中間的な化合物 (oxyhydroxide) を意味する表記であるが詳細は定かではない。しかしながら、Roy と Shafer³⁶⁾は In₂O₃-H₂O 系の水熱合成において、In(OH)₃ の生成温度域 (約 300°C 以下) と In₂O₃ の生成温度域 (約 400°C 以上) の中間温度域において InOOH が生成することを報告している。

林らの特許³³⁾によると、立方晶 ITO の場合には共沈物を加熱した場合の減量が 15~16% 程度であり、この値は In(OH)₃ が In₂O₃ になる際の理論減少率 (16.28%) におおむね一致するが、コランダム型 ITO の場合には減量が 7.9% であって、この値は InO(OH) が In₂O₃ になる際の理論減少率 (12.04%) よりも少ない。林らの場合に乾燥 (温度は不明) に際して共沈物の一部が熱分解したのかもしれないが詳細は不明である。古い文献であるが Weiser ら^{37~41)}は水酸化インジウムゲルに関して多数の報告をしているが、スズ添加の場合に関しては検討していない。

5. コランダム型 ITO の加熱変化

Christensen と Broch²⁵⁾は、水熱合成で作成したコランダム型 In₂O₃ を 995°C に加熱したところ立方晶 In₂O₃ の X 線回折ピークを検出し、1205°C に加熱したところ立方晶 In₂O₃ のみになったと報告している。

コランダム型 ITO を作製する際の焼成条件は、Frank²⁹⁾らの場合は 500~600°C 10 時間大気中、林ら³³⁾の場合は 600~700°C 大気中と報告している。コランダム型 ITO は常圧では非平衡相の可能性があるが、700°C 以下の加熱では相転移や分相は認められないと解釈される。Varfalomeev ら^{31,32)}が In₂Sn₂O₅ と報告した化合物は前述のようにコランダム型 ITO と思われるが、この化合物を 1000°C で熱処理すると In₂O₃ と SnO₂ に分相したと報告している。

林ら³³⁾はコランダム型 ITO を還元雰囲気中 350~450°C で熱処理すると導電性が向上することを報告しており、これはコランダム型 ITO が n 型半導体であることを示している。しかしながら現時点ではコランダム型 ITO の欠陥機構は不明で、酸化還元変化に関する定量的なデータも見あたらない。

6. 終わりに

コランダム型 ITO の存在は古くから知られていたが、これが導電性を有することが確認されたのは比較的最近のことである。現状で得られるコランダム型 ITO は、水溶液中で特殊な条件下で作製したゲルを熱分解して得た粉体に限られており、薄膜、焼結体、単結晶の報告がないので、物性評価が進んでいない。

一方、立方晶 ITO は多くの応用分野において現状では最も優れた透明導電材料であり、この多形であるコランダム型 ITO の導電性が大いに注目されるとともに薄膜化技術の確立が切望される。しかしながら、コランダム型 ITO を薄膜化する具体策に関しては現時点ではまったく見通しが立っていない。コランダム型の透明導電物質は他に例がないので、欠陥構造、キャリア電子の発生機構ならびに散乱機構に関しても新たな実例を提供すると予想され、種々の透明導電材料 (n 型酸化物半導体) を包括的に理解する手がかりとして興味深い存在といえる。

文 献

- 1) Radhouane Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi : *J. Appl. Phys.*, **83**(5) 2631 (1998).
- 2) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編：透明導電膜の技術，オーム社 (1999).
- 3) 澤田豊監修：透明導電膜の新展開，シーエムシー (1999).
- 4) 澤田豊：機能材料，**3**, 50 (1990).
- 5) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono : *Nature*, **389**, 938 (1997).
- 6) A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano : *Appl. Phys. Lett.*, **75**(18) 2851 (1999).
- 7) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono : *Appl. Phys. Lett.*, **77**(4) 475 (2000).
- 8) 笠原暢順：機能材料，**14**, 75 (1994).
- 9) H. Enoki, J. Echigoya, H. Suto : *J. Mater. Sci.*, **26**, 4110 (1991).
- 10) J. Labmert Bates, C. W. Griffin, D. D. Marchant, J. Garner : *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **65**[4], 673 (1986).
- 11) H. Enoki, J. Echigoya : *phys. stat. Sol.*, **a132**, K 1 (1992).
- 12) 渡辺弘：ニューセラミックス，[4], 19 (1996).
- 13) N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot : *J. Solid State Chem.*, **135**, 140 (1998).
- 14) T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, T. Kakumu : *Thin Solid Films*, **308/309**, 13 (1997).
- 15) T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata : *Thin Solid Films*, **317**, 318 (1998).
- 16) G. Frank, H. Köstlin : *Appl. Phys.*, **A27**, 197 (1982).
- 17) 大矢豊，伊藤智和，金子昌弘，伴隆幸，高橋康隆 : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**(9) 803 (2000).
- 18) 澤田豊：月刊ディスプレイ，[9], 33 (1996).
- 19) 澤田豊：ニューセラミックス，[12], 33 (1992).
- 20) JCPDS 44-1087.
- 21) JCPDS 30-1468
- 22) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono : *Appl. Phys. Lett.*, **76**(19) 2740 (2000).
- 23) M. Kamei, T. Yanagi, S. Takaki, Y. Gesato : *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2712 (1994).
- 24) N. Taga, H. Odaka, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kamei, T. E. Haynes : *J. Appl. Phys.*, **80**, 978 (1996).
- 25) JCPDS 22-336.
- 26) T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, Y. Syono : *J. Solid State Chem.*, **89**, 378 (1990).
- 27) A. N. Christensen, N. C. Broch : *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1046 (1967).
- 28) 松岡研，東京工芸大学工学部工業化学科卒業論文 (2000/3).
- 29) G. Frank, R. Olazcuaga, A. Rabenau : *Inorg. Chem.*, **16** 1251 (1977).
- 30) Ph. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon, J.-M. Grimal : *J. Electrochem. Soc.*, **139**[1], 282 (1992).
- 31) M. Varfalomeev, A. S. Mironova, F. Kh. Chiboreva, V. E. Plishev : *Inorg. Mater. (English Translation)*, **11**, 1926 (1975).
- 32) JCPDS 32-458.
- 33) 特開平 11-157837
- 34) 長岡茂，好本昭洋，岡崎直美，原田孝，真嶋宏：表面技術，**47**[4], 338 (1996).
- 35) JCPDS 16-161
- 36) R. Roy and M. W. Shafer : *J. Phys. Chem.*, **58**, 372 (1954).
- 37) H. B. Weiser : "Inorganic Colloid Chemistry, Vol. II", p. 121, Jhon Willey and Sons, Inc. (1935).
- 38) H. B. Weiser and W. O. Milligan : *J. Phys. Chem.*, **40**, 1 (1936).
- 39) O. Milligan and H. B. Weiser : *J. Phys. Chem.*, **40**, 1095 (1936).
- 40) H. B. Weiser and W. O. Milligan : *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 358 (1936).
- 41) O. Milligan and H. B. Weiser : *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1670 (1937).