

Accounts of Materials & Surface Research

Recent Studies on Synthesis of Transparent Conductive Oxides Nanoink

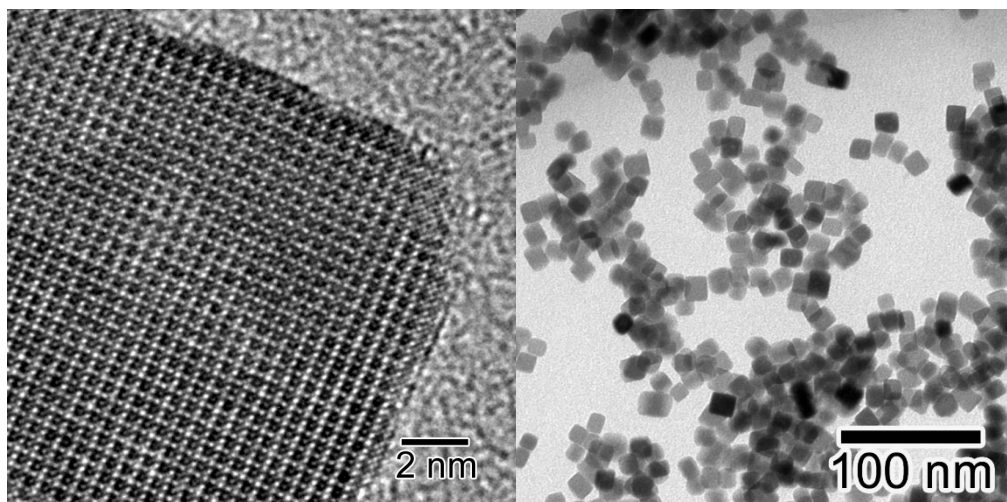
Atsushi Muramatsu* and Kiyoshi Kanie,

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.

Katahira 2-1-1, Aoba-ku Sendai 980-8577, Japan

mura@tohoku.ac.jp

Indium Tin Oxide (ITO) is well known as one of Transparent Conductive Oxides (TCOs) materials, applied for electric devices, such as flat-panel display, smartphone, tablet PC, etc. In 2007, indium crisis has evoked in Japan, because of the close on Toyoha mine near Sapporo, which has equipped indium metal with the highest production in the world. Hence, the reduction in In use and the alternative technology have been investigated in Japan. In this regard, this article will be focused on the preparation of ITO and the other TCO nanoparticles (NPs) as a substitute material to In and then the synthesis of nanoink for their printing to form thin film. The reduction of the conductivity of particle itself can be attained by the precise control in size and shape synthesized in nonaqueous solutions. As a result of this study, monodispersed ITO NPs with a cubic shape were formed with quaternary ammonium hydroxide-assisted metal hydroxide organogels as a precursor. These NPs have perfect uniformity in size with beautiful shape, and perfect single crystalline structure including Sn. As we were attempted to make thin film with ITO nanoink, it was successfully fabricated below 200 nm in thickness and the resistivity was drastically decreased below $1.0 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ after heat treatments. GZO nanoink as substitute of ITO has also been developed.



Keyword: *indium tin oxides, transparent conductive oxide, monodispersed particles.*

Atsushi Muramatsu, Prof. Dr., Director of Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.

1983 Graduated from the University of Tokyo, 1988 Doctor of Engineering of the University of Tokyo

1988 Research Associate of Tohoku Univ., 2001 Full Professor of Tohoku Univ.



透明導電性酸化物ナノインク合成の最前線

村松淳司、蟹江澄志

東北大学多元物質科学研究所

1. ITO 透明導電膜

タブレット PC やスマートフォンなど、最新の情報機器類には多くの透明導電性セラミックスが使われている。指の動きに合わせて画面がスクロールし、拡大する。こうした技術の背景にあるのは、ナノレベルで精密制御されたセラミックス材料合成技術の驚くべき進展によるものである。

Indium Tin Oxide (ITO)は、スズ(Sn)を 10 atm%程度添加した酸化インジウム(In_2O_3)のことであり、その導電性は、 In_2O_3 への Sn ドープおよび酸素欠陥に起因する自由電子により発現する。一方透明性については、ITO のバンドギャップがおよそ 3.75 eV であること、およびプラズマ周波数(プラズマ振動の周波数)に対応する波長が近赤外領域に存在することから、可視光(波長が 380 ~ 760 nm、エネルギーで 1.6~3.3 eV)に対する吸収、反射および散乱を示さず、高い透明性を示す。表1に示すように、透明導電膜に使われる材料として、ITO 以外にも酸化スズ、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛等が研究されているが、高い透明性、導電性、そしてガラスへの付着力やエッチング特性などの加工性において ITO が最も優れている。

この ITO の主原料のインジウムは世界的な希少金属である一方、現状の ITO 薄膜製造法である

表1 主な透明導電性酸化物の特性と特徴

ターゲット	抵抗値	透過度	エッチング特性	耐アルカリ特性	コスト	実績 FPD)
ITO	◎	○	○	◎	△	◎
IZO	◎	○	○	○	△	○
AZO	○	○	△	×	○	×
ATO	△	○	×	○	○	×

PVD 法(スパッタ法)は、現状では最大でも 40%程度の使用効率しか達成できていない多量消費型のプロセスであり、省インジウム資源の観点からも大きな問題がある。今後の需要増加に対応するためにもインジウムロスの大きいスパッタ法に置き換わる省インジウム技術の開発が強く求められている。

2. 塗布型の長所と短所

スパッタ法に代わる新たな省インジウムプロセスとして、緻密に事前設計された液相における合成法で得たナノ粒子を利用したインク塗布法による薄膜作製技術が挙げられる。この方法は、ナノ粒子をインク化し、基板上に塗

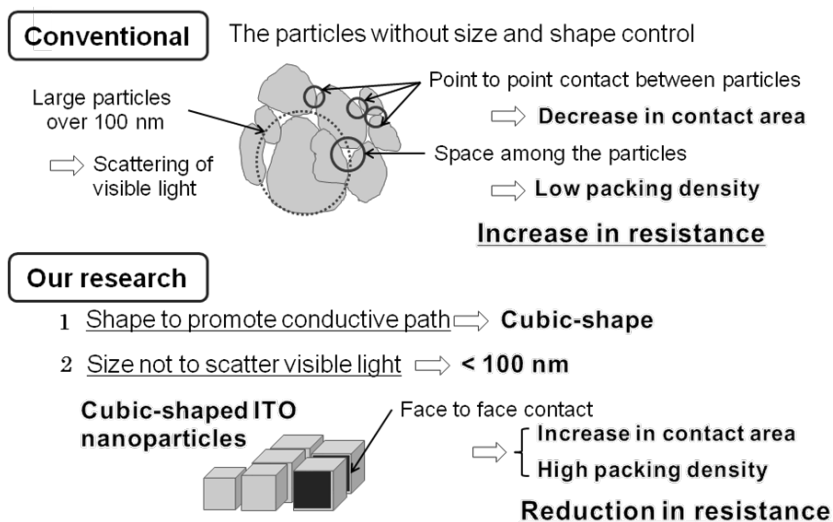


Figure 1. Concept and design to synthesize ITO nanoparticles to be applied to the transparent conductive oxide electrodes.

布、焼成することによって製膜、配線化を行い、必要な部分にのみ ITO インクが塗布されるので、使用効率をほぼ 100%にまで高めることができ、大幅なインジウム使用量削減が可能になる。また、真空装置を使用せず、エッチング処理を必要としないため、エネルギーやコストの削減が可能となる。このようなインク塗布法による ITO 薄膜の作製に関する報告がこれまでにいくつかなされているが¹⁻³⁾、いずれの報告においても、インク塗布法によって作製された電極膜の抵抗値は、 $10^1 \sim 10^2 \Omega \text{ cm}$ 程度であり、スパッタ法薄膜の抵抗値 ($10^4 \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$) よりも 2 桁から 3 桁高いのが現状である。ナノインク用 ITO ナノ粒子は、低抵抗化・高透過率・低濁度(ヘイズ)の観点から、微粒子化、高い分散性を兼ね備えること、使用される基板がガラスや樹脂基板であることを想定すると低温焼結性を兼ね備えること、大量生産に適した製法で合成することが望まれる。低抵抗化には、ITO ナノ粒子の接触抵抗低減と内部抵抗低減が必要である。特に、塗布用途である ITO ナノ粒子の場合は、接触抵抗を低減させることが重要であり、そのためには、粒子の接触面積の増大および接触面積間の化学的な結合を取ることが必要と考えている。Figure 1 のように、粒子の接触面積を増大させるためには、粒子の高分散性、最密充填に適した粒度分布の制御、および、接触が容易に得られる形態制御が必要である。また、粒子同士は、ただ接触しているだけでなく、粒子同士が、化学的な結合をもつことが重要である。さらに、高透過率を得るためには、一次粒子径の低減が必要であり、ヘイズの低減には 2 次粒子径の低減が必要である。それぞれ 50 nm を越えたあたりから特性の悪化が顕著になること、また、ミリング装置や界面活性剤による分散は粒子表面

の結晶性低下や界面活性剤の吸着により接触抵抗を著しく増加させることから、50 nm 以上の粗粒子および凝集体を含まないよう粒度分布の精密制御を直接合成で実現させることが必要とされる。

このようにスパッタ法に代わる、ITO ナノインクの画素用透明導電膜への実用化についてインク塗布の実際を考慮に入れると、下記のような基本的な考え方ができる。

- 1) ナノサイズ(数 nm)の粒子ははなはだしい凝集を起こすことが知られていて、その懸濁液は凝集物(フロック)の性質に依存する。加えて数 nm サイズの粒子ではその高い表面活性のために、ほとんど球形となり、事実上形態制御は不可能である。したがって、凝集物を形成せず形態制御可能なサイズ制御が必要である。
- 2) 分散剤を使用すると焼結の際にそれが残存し、接触抵抗が高くなり、良好な導電性を保てなくなる。したがって、分散剤を使用するのではなく、等電点を詳細に制御した最適の溶液条件の設定による表面電荷の制御が必要である。ITO の等電点は表面のインジウムとスズの構成比で連続的に変化することから、分散性の決め手となる表面電荷の制御は表面組成の制御で可能となる。
- 3) 焼結性能は単粒子層にきれいに並べることによって大きく影響することが予想される。粒子同士は同電荷により反発するため、粒子と基板

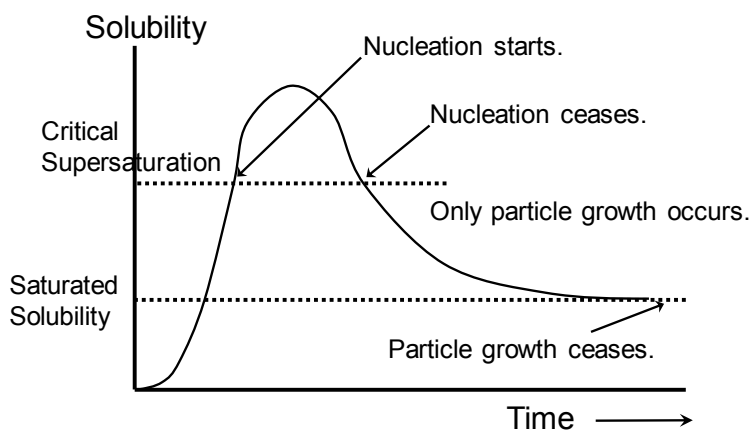


Figure 2. LaMer model

が異電荷を有すれば、粒子は基板上にきれいにヘテロ凝集して単粒子配列させることが可能となる。そのためには粒子の表面電荷制御が必要不可欠である。

3. 単分散粒子合成法

単分散 ITO ナノ粒子の大量合成には、まず Figure 2 の LaMer モデル^{4,5)}と Sugimoto らの考察^{6,7)}を基にした単分散粒子調製の 5 指針にしたがってサイズの単一化を行う必要がある。すなわち、1) 平衡論的に目的生成物が得られる条件であること、2) 速度論的に副生成物が生成しない条件にすること、3) 核生成と粒子成長が明確に分離されていること、4) 粒子成長中の凝集・凝結が防止されていること、5) 系内に目的生成物を得るためのモノマー蓄積機構があること、となる。熱力学的に生成しえないものを合成することはできないので、当然 1) 2) は粒子合成反応設計の段階で考慮すべきである。

3) の条件について、Figure 2 に粒子の直接的な前駆体モノマー濃度の時間変化を示す。時間とともにモノマー濃度が上昇し、臨界過飽和度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなる。一方、核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、モノマー濃度はやがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う。

また、サイズの均一性を得るためには、粒子間の凝集を徹底的に抑制しないと行けない。これが 4) の条件である。5) の条件は、核生成と成長の段階を速度論的に制御するためには、粒子生成系の中に、前駆体ガリザープされる何らかのシステムが構築されている必要がある。

4. 機能性粒子の大量水熱合成

単分散粒子生成は成長中の著しい粒子同士の凝集を防止するために、希薄溶液系を採用せざるを得ず、実用的な手法とはいえない状況であった。例えば、ゾルーゲル法によるシリカ粒子合成において、溶質濃度が大きくなると、粒子分散系、すなわちゾル状態では停まらず、ゲル状態、すなわち粒子同士が激しい凝集を起こし、もはや粒子と識別できない状態まで進行する。

近年、Sugimoto らによって開発されたゲルーゾル法^{8,9)}は、 $0.1\sim 1.0\text{ mol dm}^{-3}$ の濃厚溶液からの単分散粒子合成法である。濃厚ゲルが成長する粒子を固定化し、たとえ平衡論的に凝集条件となっても、固定化された粒子同士のブラウン運動による凝集ができなくなるため、本手法では粒子凝集防止が可能である、つまり、凝集速度を成長速度よりも相対的に非常に遅くさせて、粒子成長を終わらせるというものである。

ゲルーゾル法 ITO ナノ粒子合成¹⁰⁾の特徴は、ゲル化条件下、第 2 金属塩を添加したところにある。すなわち、非晶質水酸化インジウムゲルを出発物質にして最終的に結晶性ゾルを得るものである。ところが、この場合、最終粒子の構造には水酸化物が多量に混入することがわかっており、一段階合成で ITO 粒子は合成することは困難である。そのため、最初、非晶質水酸化インジウムゲルを合成し、これを水熱合成条件に供することにより、結晶性単分散水酸化インジウム粒子を得、その後スズを添加して焼成処理して、最終的に ITO 粒子を得る。この反応では、ゲル状非晶質物質から経時変化により立方体状の結晶性粒子(水酸化インジウム)が生成する。得られた粒子を、酸化スズ粒子とともに熱処理することにより同じサイズの ITO 粒子となる。

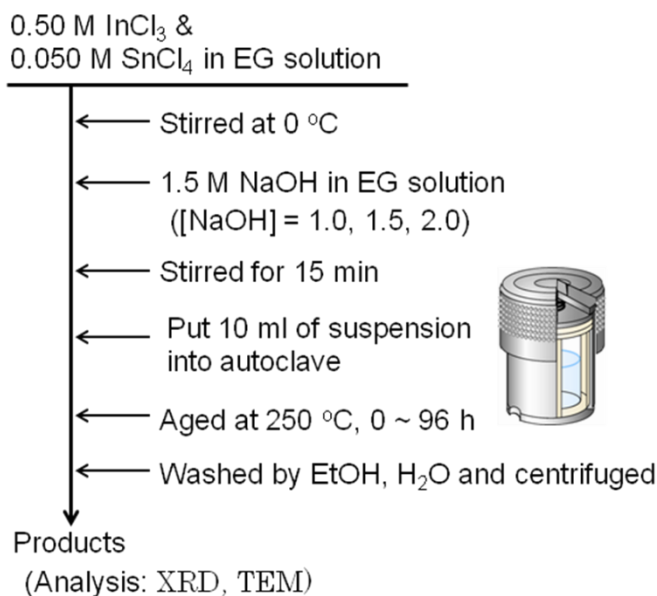


Figure 3. Schematic drawing of the direct preparation of ITO nanoparticles by the solvothermal method with using ethylene glycol (EG) as a solvent.

しかし、焼成による粒子同士の凝集、融着が生じ、単分散性の高い微粒子群を得ることは難しい^{10, 11)}。これまでも水溶媒中で一旦インジウムスズ水酸化物を合成し、それらを有機溶媒中に分散させ、熱処理してスズを酸化インジウム結晶骨格内に置換する手法が検討

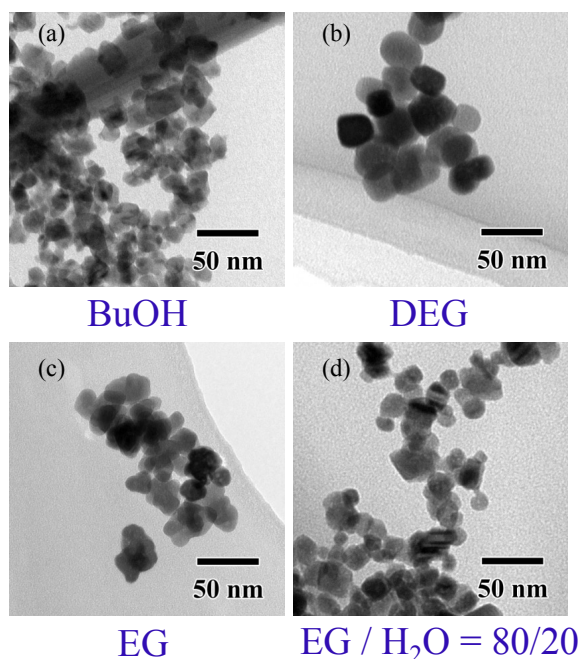


Figure 4. TEM images of particles obtained in (a): BuOH; (b): DEG; (c): EG; (d): 80 wt% EG aqueous solution.

されてきた^{12, 13)}。このように、水熱合成の一段合成で ITO が得られないのは、液相法における粒子合成の最大の障壁である速度論的限界に起因する。一旦熱力学的に安定な結晶性の含水酸化物や水酸化物相が生成すると、それが再度溶解して別の結晶として再析出することがない。このようなことから、ITO ナノ粒子の液相一段階合成では、酸化物の酸素のリザーバーである水を限界まで少なくして、非水溶媒中で加水分解を行わせる、ソルボサーマル法を採用し、そこにゲルゾルの概念を入れる、新たな手法を開発した。

5. 有機溶媒を用いるソルボサーマル法

ITO ナノ粒子の合成はインジウムとスズのエチレングリコール混合溶液に、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液を添加し、得られたゾルを 200~250°C のオートクレーブ中で数日間加熱経時することにより行った¹⁵⁾ (Figure 3)。

溶媒を変化させて合成した粒子の TEM 写真と XRD パターンを、それぞれ Figure 4 と 5 に示した。EG (エチレングリコール) と DEG (ジエチレングリコール) では、いずれも酸化インジウム結晶であるが、水を入れた EG あるいはブタノール (BuOH) では、いずれも含水酸化物となり最終生成物は得られなかった。従って、溶媒としてはアルコールではなく、ポルオール系の溶媒を用いることが必須である。なお、EG や DEG で得られた粒子は濃い青色を示していた。これは、EG や DEG の還元性により酸素欠陥が増加したためと考えられる。

また、 $[\text{In}^{3+}]:[\text{OH}^-]$ 比を変えることにより、段階的な粒径制御が可能であることがわかった。サイズ制御の要因は、酸化物の前駆錯体と考えられる水酸化物錯体の生成速度が $[\text{OH}^-]$ 濃

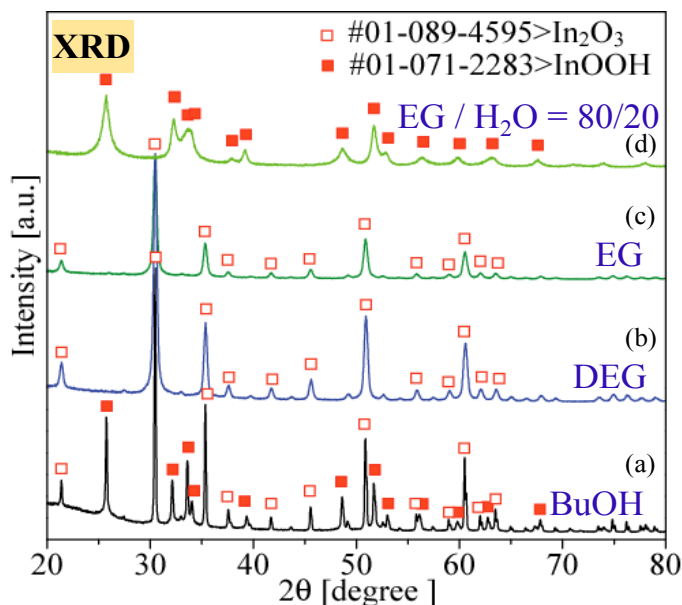


Figure 5. XRD patterns of particles obtained in (a): BuOH; (b): DEG; (c): EG; (d):80 wt% EG aqueous solution.

度に依存するためである。前駆体濃度が高いほど、臨界過飽和度に速く達し、核生成が活発になり、生成核数が多くなり、それゆえ(全体の物質量は一定なので)粒子サイズは小さくなったと考えられる。得られた ITO ナノ粒子は、高分解能透過型電子顕微鏡像から高い結晶性を有することが明らかとなり、フーリエ変換では強いストリークが観察されることから、

均一にスズや酸素欠陥を有していることが示唆された。制限視野電子線回折からこの粒子が(100)に囲まれた単結晶の立方体状 ITO 粒子であることがわかった。

しかしながら、これらの粒子は Figure 4 のように、サイズと形態があまりそろっていないことが分かる。これはゲル化が十分に行われず、成長時に粒子同士の凝集が起こったためと推測される。つまり、ゲルゾル法の最大のメリットである、高粘度ゲル中に成長する粒子を確実に補足できなかったのである。

そこで、最初のゲル化が十分に生成される条件を探索して、攪拌 0℃にある 0.50 M InCl₃ と 0.050 M SnCl₄ のエチレングリコール(EG)溶液へ、Figure 6 にあるように、NaOH の代わりに 4 級アンモニウム

塩であるトリメチルアンモニウム水酸化物 (TMAH)を使用することとした¹⁶⁾。この EG 溶液を同量滴下し、攪拌後、反応溶液をオートクレーブへ移し、250℃で 96 h 加熱することで、初期にゲル中に粒子が固定化され、凝集が防止され単分散粒子が生成した。

このゲルゾル変化をマクロスコピックに見たのが、Figure 7 である。最初にゲル状物質

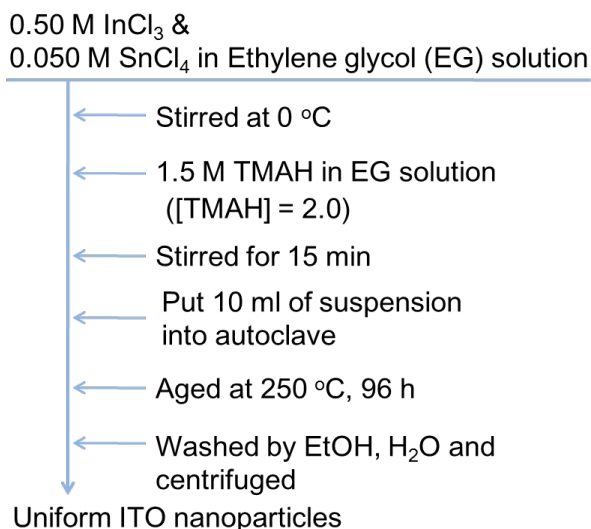
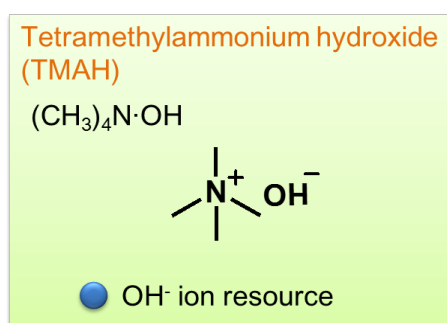


Figure 6. Schematic drawing of the direct preparation of ITO nanoparticles by the combination of the solvothermal and Gel-Sol method with use of ethylene glycol (EG) as a solvent and TMAH as an alkaline reagent.

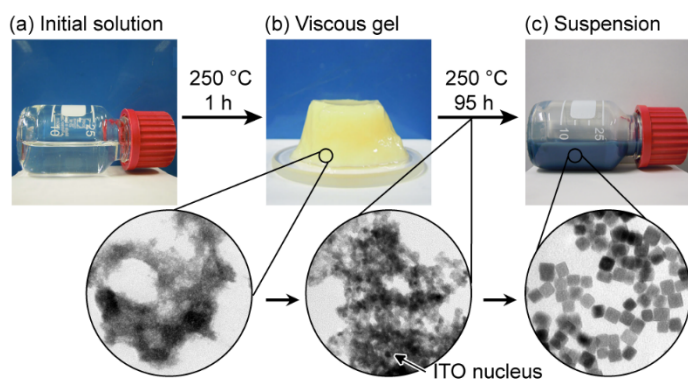


Figure 7. A schematic illustration of time change of reaction solution at 250 °C in 1.0 M TMAH. (a) A transparent precursor solution of the ITO NP synthesis. (b) A pale yellow viscous gel formed by aging for 1 h at 250 °C. (c) A blue-colored ITO NP sol obtained by the present method.

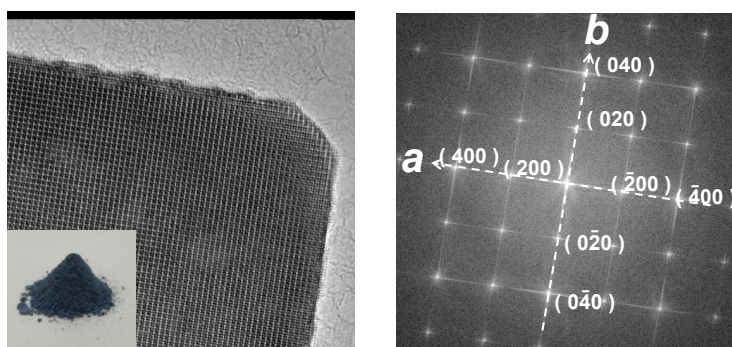


Figure 8. (a) A HRTEM image of an ITO NP; (b) A magnified and a FT images (inset) of the ITO NP exhibited in Fig. 7.

ができ、それが消費されて結晶性の立方体型粒子が生成していることが分かる。最終的に得られた ITO ナノ粒子の粒子サイズは 14.0 ± 1.6 nm (標準偏差 11.4%) となり、サイズ形態が揃った単分散粒子であることが分かる。ゲル中に粒子が固定化され、凝集防止できたためと考えられる。

得られた粒子の高分解能 TEM 像と FT イメージを Figure 8 に示した。非常に結晶性の良い粒子となっていることが分かる。別途、EDX 等で確認すると、Sn/In は仕込み通りの比で入っていることが分かった。FT イメージでは、ストリークが確認できるが、これは Sn 交換や酸素欠陥によるものと推察され、導電性の発現に寄与している構造を示している。

この粒子の圧粉体の導電性を計測したとこ

ろ、市販の ITO 粒子より1桁低い値である、 $5.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ を記録した。さらに、これを有機溶媒に分散剤とともに分散して得られた、約 20wt% 固体濃度の ITO ナノインクを作成し、それを用いて厚さ 500 nm 程度の ITO 薄膜を作製し、導電性 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 台の透明導電膜を得た。いよいよスパッタリングに代わる高導電性薄膜の、ITO ナノインクのプリントによる実用化が現実のものとなってきている。

6. ITO ナノ粒子のインク化

この ITO ナノインクは、さらに、次世代の太陽電池パネルの導電膜として利用される可能性が高い。より薄く、より高導電性で、インジウム資源を無駄に使うことなく、高い機能を有するナノ薄膜が実用化され、電子ペーパーなどに応用されるだろう。未来の電子新聞が、みんなの手元に届くのもそう遠くはないかもしれない。これらの ITO ナノ粒子のインク

化研究は、企業によって開発研究中であり、非水溶媒の中に極めて良好に分散したナノインクがサンプル出荷される環境が整いつつある¹⁷⁾。

7. 謝辞

本研究は、経済産業省プロジェクト「希少金属代替材料開発プロジェクト」(2006-2011)などの成果によるものである。

参考文献

- 1) M.-K. Jeon, M. Kang, Mater. Lett. 2008, 62, 676.
- 2) M. A. Aegerter, N. Al-Dahoudi, J. Sol- Gel Sci. Technol. 2003, 27, 91.
- 3) C. Goebbert, R. Nonninger, M. Aegerter, H. Schmidt, Thin Solid Films 1999, 351, 79.

- 4) V. K. LaMer and R. Dineger: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), 4847.
- 5) V. K. LaMer: Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 1270.
- 6) T. Sugimoto, in “Monodispersed Particles,” p.187, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- 7) T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, (1987), 65.
- 8) 杉本忠夫: 工業材料 44(13), 110, 1996.
- 9) T. Sugimoto, “Monodispersed Particles,” Elsevier, 2001. T. Sugimoto ed.: Fine Particles, in Surfactant Science Series 92, Marcel Dekker, New York, 2000. 村松淳司: “粉碎・分級と表面改質 -第7章 ビルドアップ法との比較”, (有)エヌジーティー, 203 (2001). A. Muramatsu and Y. Waseda: “ Morphology Control of Materials and Nanoparticles -Advanced Materials Processing and Characterization-, Series: Springer Series in Materials Science, Vol. 64,” Waseda, Yoshio; Muramatsu, Atsushi (Eds.), pp.129-152 (2004).
- 10) 遠藤 瑤輔, 酒井 洋, 蟹江 澄志, 村松淳司, 佐藤 王高: 第60回コロイドおよび界面化学討論会 (2007、松本) P041; 特願 2007-60558.
- 11) D. Yu, D. Wang, J. Lu and Y. Qian: Inorganic Chemistry Communications 5, 475 (2002).
- 12) . E. Song, D. K. Lee, H. W. Kim, Y. I. Kim and Y. S. Kang: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 257, 539 (2005).
- 13) J. E. Song, H. W. Kim and Y. S. Kang: Current Applied Physics 6, 791 (2006).
- 14) H. Xu and A. Yu: Materials Letters 61, 4043 (2007).
- 15) A. Muramatsu, T. Sasaki, Y. Endo, Y. Doi, K. Kanie: Advances in Science and Technology, 62, 50 (2010).
- 16) K. Kanie, T. Sasaki, M. Nakaya, A. Muramatsu; Chem. Lett., 42, 738 (2013).
- 17) A. Muramatsu, K. Kanie, T. Sasaki, M. Nakaya: Kona Powder Particle Journal, 33, 340 (2016).