

(様式第5号)

**実施課題名** X線吸収分光による錫ドープ酸化インジウム結晶の局所構造解析  
Local structure analysis of tin-doped indium oxides by X-ray absorption spectroscopy

著者・共著者 氏名 蟹江澄志, 西堀麻衣子, 真木祥千子, 二宮翔, 瀬戸山寛之  
Kiyoshi Knie, Maiko Nishibori, Sachiko Maki, Sho Ninomiya, Hiroyuki Setoyama

著者・共著者 所属 東北大学, 九州大学, 九州シンクロトロン光研究センター  
Tohoku University, Kyushu University, Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

## 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

「インク塗布法」により ITO 薄膜を調製する上では、ITO ナノ粒子の低抵抗化が必要不可欠である。本研究では、i) スズドープ量の異なる ITO ナノ粒子および ii) サイズ・形態制御により得た抵抗値の異なる ITO ナノ粒子 について、X線吸収分光によるスズドープ酸化インジウム結晶の局所構造解析を行った。その結果、スズドープ量を変化させても In および Sn の価数に大きな変化は見られず、抵抗値の低下は他の要因であることが示された。

### (English)

Introduction of low resistivity into ITO nanoparticles is essential for the preparation of ITO thin films by the ink-coating method. In this study, local structure analysis of tin-doped indium oxide (ITO) crystals was performed by X-ray absorption spectroscopy for i) ITO nanoparticles with different amounts of tin doping and ii) ITO nanoparticles with different sizes and morphologies. As a result, there was no significant change in the valence of In and Sn even for the samples with different Sn doping amounts, indicating that the decrease in resistance was due to other factors.

## 2. 背景と目的

現在、薄型テレビ、パソコン、モバイル機器や太陽電池には欠かすことのできない透明電極には、低抵抗性・高透過率や化学的安定性の観点からスパッタ製膜法による ITO (スズドープ酸化インジウム) 薄膜が広く使用されている。一方、フレキシブルフィルムや電子ペーパーへの適用を考慮すると、スパッタ法に置き換わる根本的な技術革新が必要不可欠である。その一つとして、ITO ナノ粒子を基板上に塗工する「インク塗布法」に注目が集まっている。「インク塗布法」の問題点としては、用いる ITO ナノ粒子の抵抗値がスパッタ成膜に比べて高いことが挙げられる。代表者らはこれまでに、「ナノ粒子のサイズ・形態制御液相合成法」により、低抵抗 ITO ナノ粒子の合成に取り組んできた。その結果、従来の ITO ナノ粒子に比べ、二桁以上抵抗値が低いナノ粒子の合成に成功している。<sup>1)</sup> しかしながら、スパッタ法に対抗するには、さらに一桁以上抵抗値を下げるのが必須である。この際、さらなる低抵抗の発現には、ドーパントとしてのスズのナノ粒子結晶中での状態、すなわち、酸素欠陥の分布を詳細に解明することが必要不可欠である。具体的には、i) スズドープ量の異なる ITO ナノ粒子および ii) サイズ・形態制御により得た抵抗値の異なる ITO ナノ粒子 について、X線吸収分光によるスズドープ酸化インジウム結晶の局所構造解析を行う事を目的としている。TEM 観察, X線構造解析, 抵抗特性評価, スズドープ量測定, 比表面積測定, および UV-vis-NIR 測

定など、多岐にわたる各種比較分析を行った材料について局所構造解析を行うことは、多角的な解析となり、より精密な構造解析を行う際の対象としても好適な材料であると考えられる。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1に、測定に用いた立方体型形状 ITO ナノ粒子および突起型形状 ITO ナノ粒子<sup>2)</sup>の透過型電子顕微鏡像を示す。この際、Sn のドーブ量は、In に対して 10 もしくは 15 mol% とした。また、XAFS 測定に際し、ITO 粉を水素雰囲気下で還元熱処理することにより、処理前後の効果を検証することとした。ITO 粉は、乳鉢を用いて窒化ホウ素粉に混合・希釈後、ペレット成形することで測定サンプルとした。室温での XAFS スペクトルの吸収端は、Sn-K (29.2 keV), In-K (27.9 keV) とし、透過法にて測定を行った。得られた吸収スペクトルの解析は、Athena により行った。

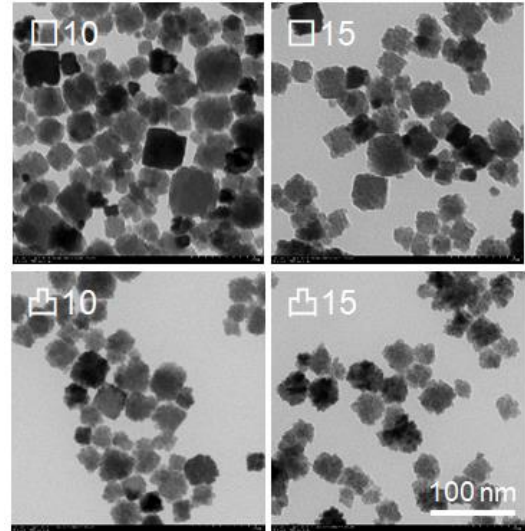


図 1. XAFS 測定に用いた Sn ドープ量 10 mol% の立方体型形状 ITO ナノ粒子 □10 (左上), 15 mol% の立方体型形状 ITO ナノ粒子 □15 (右上), 10 mol% の突起型形状 ITO ナノ粒子凸10 (左下), 15 mol% の突起型形状 ITO ナノ粒子凸15 (右下) の TEM 像。

### 4. 実験結果と考察

図 2 および図 3 に、還元熱処理を施した立方体および突起状 ITO ナノ粒子の In-K edge および Sn-K edge の XANES 測定結果をそれぞれ示す。標準サンプルとして用いた In Foil に比べ、吸収端が高エネルギー側へシフトしていることから、ITO ナノ粒子中の In は  $\text{In}^{3+}$  の状態であると理解できる (図 2)。この際、粒子の形状および Sn のドーブ量の違いによるスペクトル形状およびエッジ位置に変化が見られなかったことから、これらのサンプル間においては In の価数変化はないと理解できる。また、Sn-K edge XANES 測定結果から (図 3)、標準サンプルとして用いた Sn Foil に比べ、吸収端が高エネルギー側へシフトしていることから、ITO ナノ粒子中の Sn は  $\text{Sn}^{4+}$  の状態であると理解できる (図 3)。この際、In の結果と同様、粒子の形状および Sn のドーブ量の違いによるスペクトル形状およびエッジ位置に変化が見られなかったことから、これらのサンプル間においては Sn の価数変化はないと理解できる。4月の測定の際には、突起形状を有する ITO ナノ粒子は、立方体型の ITO 粒子の吸収端よりわずかながら低エネルギーシフトしている様子が見られた。今回の測定では、より正確にスペクトル補正を行っており、今回の結果が正しい評価であることを確認した。これらの結果から、XANES 領域の測定のみで ITO ナノ粒子の低抵抗化の要因を解明することは困難であり、さらなる多角的な解析が必要不可欠であることが示された。

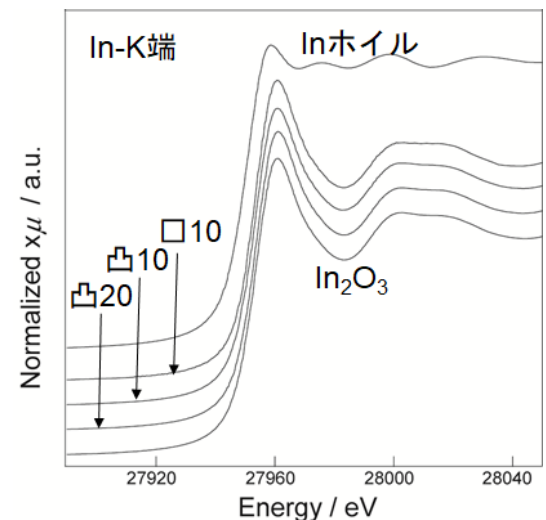


図 2. ITO ナノ粒子の In-K edge XANES 測定結果。

### 5. 今後の課題

今回の測定では、前回4月の XANES 測定に引き続き、X線吸収分光法により、In および Sn の価数変化および局所構造変化について解析を行った。その結果、前回の測定では、Sn の価数変化がわずかに観察されていたが、これは、解析の際の reference を正しく評価していなかったことに由来することが明らかとなった。一方で、抵抗値の異なる ITO ナノ粒子の ZANES 領域における解析では、In, Sn 共に、価数に関する変化は特に観察されず、ITO ナノ粒子の抵抗値の実現においては、価数の効果以外の別の効果が支配的であろうことが示された。今後、精密結晶構造解析などの併用によ

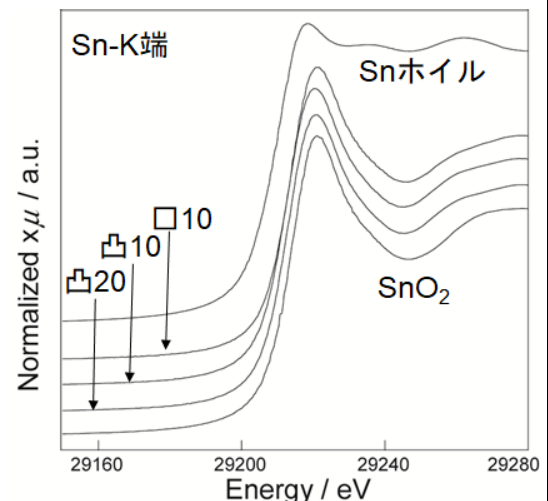


図 3. ITO ナノ粒子の Sn-K edge XANES 測定結果。

るさらなる解析が必要であると考えられ、さらなる解析により、低抵抗化の指針を導く予定である。

## 6. 参考文献

- 1) Quaternary Ammonium Hydroxide-assisted Solvothermal Synthesis of Monodispersed ITO Nanoparticles with a Cubic Shape: **K. Kanie\***, T. Sasaki, M. Nakaya, and A. Muramatsu; *Chemistry Letters*, **42**, 738-740 (2013).
- 2) Single-Crystalline Protrusion-Rich Indium Tin Oxide Nanoparticles with Colloidal Stability in Water for Use in Sustainable Coatings: R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, and **K. Kanie\***, *ACS Applied Nano Mater.* **3** (5), 4870-4879 (2020).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) Direct Synthesis and Size Control of Highly Crystalline Cubic ITO Nanoparticles in Concentrated Solution System: Y. Endo, T. Sasaki, **K. Kanie\***, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **37**, 1278-1279 (2008).
- 2) One-step Solvothermal Synthesis of Cubic-shaped ITO Nanoparticles Precisely Controlled in Size and Shape and their Electrical Resistivity: T. Sasaki, Y. Endo, M. Nakaya, **K. Kanie\***, A. Nagatomi, K. Tanoue, R. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8153-8157 (2010).
- 3) Quaternary Ammonium Hydroxide-assisted Solvothermal Synthesis of Monodispersed ITO Nanoparticles with a Cubic Shape: **K. Kanie\***, T. Sasaki, M. Nakaya, and A. Muramatsu; *Chemistry Letters*, **42**, 738-740 (2013).
- 4) Direct Hydrothermal Synthesis of Size-Controlled  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocubes under Highly Condensed Conditions: **K. Kanie\***, Y. Tsujikawa, A. Muramatsu, *Materials Transactions*, **58**, 1014-1019 (2017).
- 5) Liquid Phase Synthesis of Functional Inorganic Nanoparticles Controlled in Size and Shape and Application to Hybrid Materials by the Surface Modification: **K. Kanie\***, A. Muramatsu, *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth*, **44**, 66-73 (2017).
- 6) Mechanochemically Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn-substituted MFI-type Silicates: **K. Kanie\***, M. Sakaguchi, F. Muto, M. Horie, M. Nakaya, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19**, 545-553 (2018).
- 7) Ambient Aqueous-Phase Synthesis of Copper Nanoparticles and Nanopastes with Low-Temperature Sintering and Ultra-High Bonding Abilities: Y. Kamikoriyama, H. Imamura, A. Muramatsu, **K. Kanie\***, *Scientific Reports*, **9**, 899 (2019).
- 8) Single-Crystalline Protrusion-Rich Indium Tin Oxide Nanoparticles with Colloidal Stability in Water for Use in Sustainable Coatings: R. Suzuki, Y. Nishi, M. Matsubara, A. Muramatsu, and **K. Kanie\***, *ACS Applied Nano Mater.* **3** (5), 4870-4879 (2020).

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ナノ粒子, 錫ドーパ酸化インジウム, X線吸収分光

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2021年 3月)