



東北大学

平成 21 年 5 月 14 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

透明導電膜用高結晶性 ITO 単分散ナノ粒子の一段階大量合成
～ソルボサーマル・ゲルゾル法による Sn ドープ酸化インジウム粒子の直接合成～

(説明)

多元物質科学研究所の村松淳司教授、蟹江澄志准教授(ともに専門は材料科学)と DOWA エレクトロニクス(株)の研究グループは、次世代液晶ディスプレイ用透明導電膜材料として注目される、インジウムスズ酸化物(ITO)ナノ粒子の大量合成法の開発研究を進めているが、今回、熟履歴を経ず、原子レベルで Sn が酸化インジウム中にドーピングされた高結晶性 ITO 単分散粒子の一段階合成に世界で初めて成功した。

同グループは、すでに2年前、従来困難とされていた、サイズと形態の精密制御技術を実現する、新しい大量液相合成法を開発したが、最終段階で水酸化物から酸化物への転換に熱処理を行う必要があったため、薄膜にする前に、ナノ粒子同士の凝集や凝結が起り、また粒子によっては不均一な組成になることが、問題であった。また、その主元素である In は希少金属であり、今後の継続的な需要の増大に応えるには、In 多量消費型の、スパッタ薄膜化法に置き換わる省 In プロセスの開発が必須であり、その有望な手法としては ITO ナノインク塗布法が注目されてきた。今回は、ソルボサーマル・ゲルゾル法による ITO 粒子の大量合成を世界で初めて開発するとともに、粒子を一層で均一に塗布する技術も開発した。これにより、薄膜焼結後非常に緻密な構造体を作ることができ、ITO ナノインクとしての実用化が一気に進むものと期待される。

(概要説明)

1. ITO ナノ粒子の合成は、ソルボサーマル・ゲルゾル法によって合成した。すなわち、高濃度 (0.5 mol/L 以上) のインジウムとスズ(Sn/In=0.1 モル比)の塩をポリオール溶媒 (エチレングリコールやジエチレングリコール等) に混合溶解し、これに別途水酸化ナトリウムを溶解した同じ溶媒の溶液を、よく混合し、オートクレーブに入れ、250°C程度で数日経時させることにより、立方体状単分散 ITO ナノ粒子が得られる。この際、水酸化ナトリウム濃度によって粒子サイズを、任意に制御できる。来春にはサンプル出荷開始予定。
2. 得られた粒子は超高分解能電子顕微鏡によって、原子レベルで Sn が In_2O_3 (酸化インジウム) 中にドーピングされていることを確認した (写真1)。
3. 合成した ITO ナノ粒子を適宜な溶媒 (水やアルコール) に分散させた塗料は、通常の攪拌等の容易な操作で、非常に安定に高分散した。これを単粒子層に塗布させたところ、安定な薄膜を形成した (写真2)。
4. この粒子の圧粉成型体の抵抗値は市販品よりも優れている (関連資料参照)。
5. 本プロジェクトにより出願・出願予定特許数は、国内1件、国外1件である。
6. 本詳細については5月26日に東北大学片平さくらホールで開催される「透明電極向けインジウム使用量低減技術に関する国際シンポジウム」で報告される。

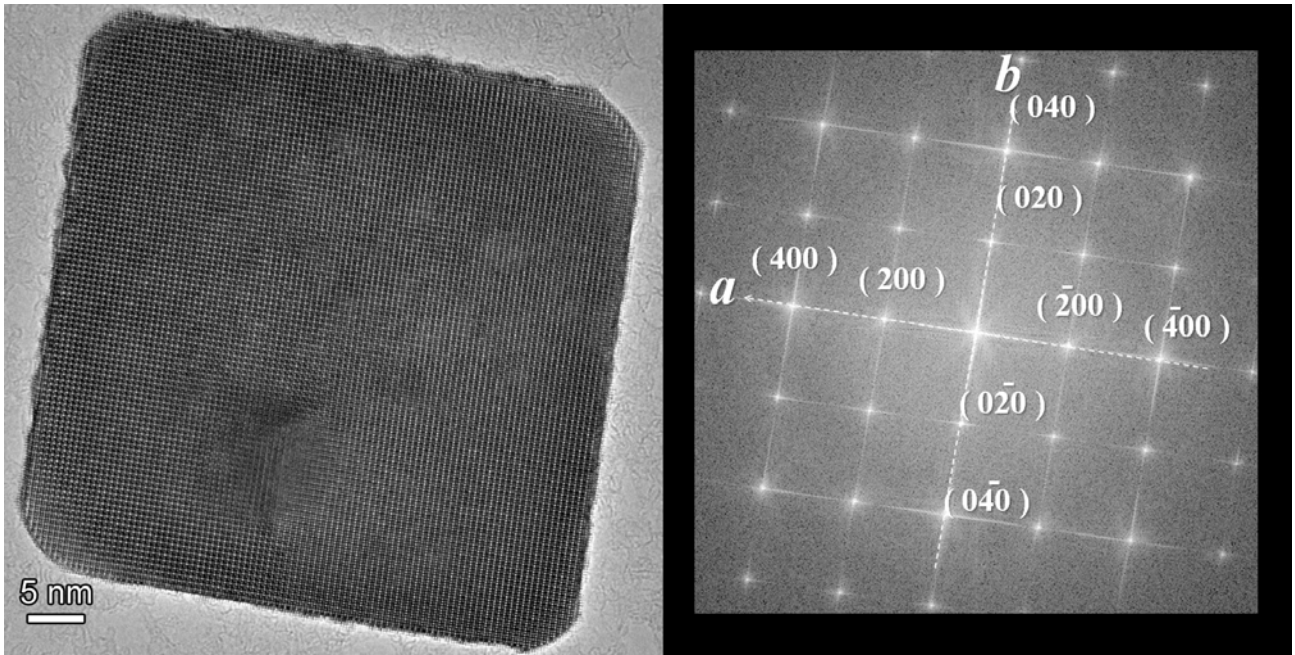


写真1 高分解能電子顕微鏡 (TEM) で撮影した ITO ナノ粒子。左側が高分解能 TEM 実イメージで、原子が規則配列し、非常に高い結晶性であることを示している。右側は左写真のフーリエ変換像で、明確なストリークがあること (星がまたたいているように見えること) から完全な In_2O_3 ではなく、In の代わりに一部異原子 Sn が置換していることがわかる。
 (協力： 東北大学百万ボルト電子顕微鏡室)

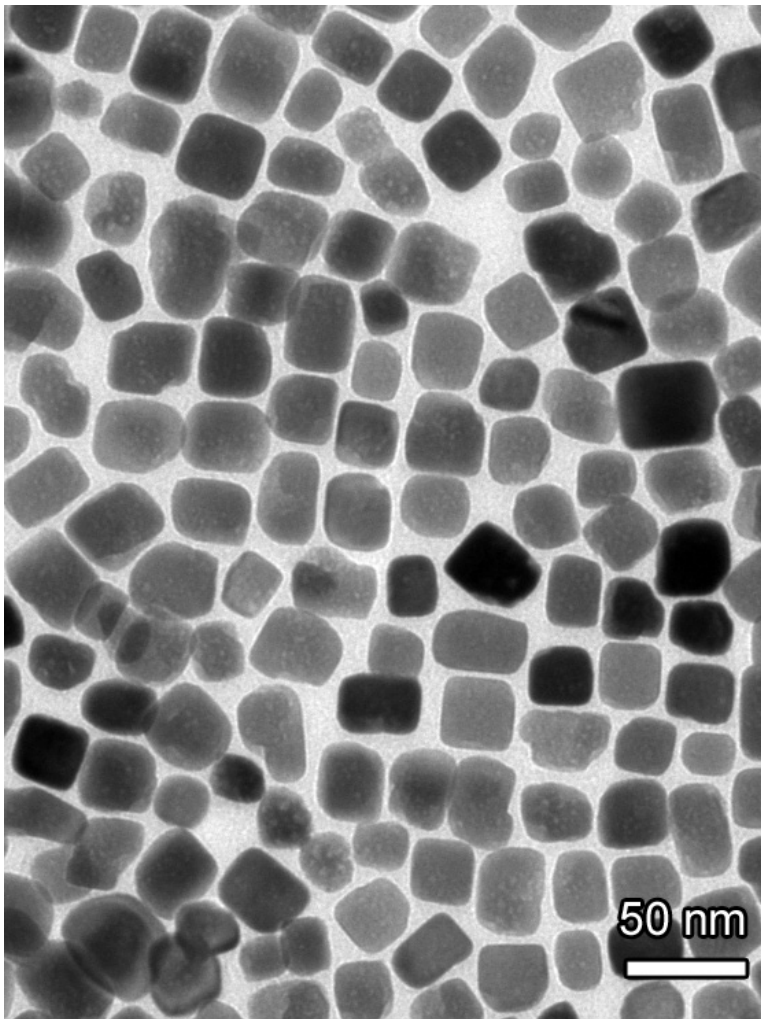


写真2 約 30~50 nm の厚さに ITO ナノ粒子を単粒子層で配列した、ITO ナノ薄膜。

◆インジウムスズ酸化物(ITO)

一般に電子機器の回路や電極には、金属が用いられる。金属は非常に多くの自由電子を持ち、高い電気伝導性を示す。一方、金や銀、銅など金属はいずれも可視光を通さない。金属が光沢を持っていることから知られるように、むしろ金属は光を反射してしまう。可視光は金属を通り抜けられず、人の目で見る限りでは、金属は透明ではない。金属は高い導電性を持っているが、電子ディスプレイの電極や回路としては利用できないのである。液晶(LCD)やプラズマ(PDP)、有機ELなどを電子ディスプレイとして使うには、透明な電極や回路が必要である。画面上の電極や回路が画像のじゃまになったり、着色しては困るからである。これを解決するために、可視光に透明でかつ電気を通す材料が開発されてきた。現在、もっとも広く用いられている透明電極、すなわち透明導電膜材料は、インジウムスズ酸化物(ITO)である。

◆透明導電膜

透明導電膜は、可視光透過率が高く透明で、また導電性の高い薄膜である。今日では、ITO(Indium Tin Oxide)膜が用いられている。ITOは金属、絶縁体と比較すると、自由電子の数が適度であるため、電導度がある程度高く、しかも可視光を透過させるという機能がある。ITOは、 In_2O_3 (酸化インジウム)に SnO_2 (酸化スズ)をおよそ10wt%混ぜた半導体セラミックスであり、2つの物質は固体のまま溶け合っている。ITOは、電気をよく通し、丈夫で加工(エッチング)がしやすく、透明度が高い材料である。

◆スパッタ薄膜化法

電子ディスプレイの表示側の基板材料にはガラス基板を用いる。ガラス基板上へのITOの成膜法は、ITOターゲット材とアルゴンのスパッタガスを用いた「スパッタリング法」が多く用いられている。スパッタリング法は、陽極に基板を置き、陰極に金属や金属化合物のターゲット材料を置いて、電極間に高電圧を加えるとプラズマが発生する。このプラズマを電界と磁界で保持しながら、不活性ガスのイオンを材料に高速で衝突させる。するとターゲット材料表面から原子や分子が叩き出され、基板に飛び散って付着、堆積して薄膜を形成する仕組みである。「スパッタ」は“叩きつける”という意である。不活性ガスのイオンを衝突させる金属や金属化合物材料は「スパッタリングターゲット材」と呼ばれる。この成膜法は、成膜時のガラス基板の加熱温度が比較的低温で、ガラス基板への影響が小さいこと、塗布法や印刷法による成膜法に比べ導電性に優れたITO膜が得られ、膜厚を薄くできる。ただし、この方法の最大の問題点は堆積して薄膜を形成する際に、基板以外に堆積するなど、多量の無駄なITOが消費されることにあり、およそ80%のインジウムが無駄となる。

◆省インジウム

平成22年度におけるインジウムの予想国内需要量は、同年の予想国内供給量(現状供給量に大きな変化はないことから、平成18年3月の豊羽鉱山閉山に伴う国内生産量の減少分は特に勘案していない)の1.86倍と想定されることから、これを補うためにはインジウムの代替材料開発等に係る施策目標を消費量削減率50%にすることが必要である。実際は、液晶モニター等の大型化や新規用途開拓が予想以上に進展することも想定され、さらに厳しい供給不足に陥ることも予想される。

◆ナノインク

ナノ粒子(金属、セラミックス問わず)をバインダーや樹脂に混ぜたもので、ITOナノインクは主にインクジェット法等の塗布法導電膜作製に使用される。

◆インクジェット法

射出孔から吐出した微粒子化インクをデジタルに描画する印刷技術。染料インクなどの液体をはじめ、微細化したナノ顔料(固体)分散液でも可能である。プリンターやコピーの他、種々の配線、パターン化技術で使用されている。

◆ソルボサーマル・ゲルゾル法

東北大学多元物質科学研究所の杉本忠夫名誉教授、村松淳司教授が開発した、全く新しい微粒子合成法、ゲルゾル法(金属水酸化物ゲルを直接前駆体とする液相からの超濃厚系微粒子合

成法で、ゲルが粒子のブラウン運動を抑制して凝集を防ぎ、ゲル網から供給される前駆体により粒子は成長する方法)を、有機溶媒系に拡張した合成法。なお、ソルボサーマル法とは、高温、高圧の溶媒中での溶解、分解、結晶化等の化学反応をいう。特に溶媒を水に絞った場合を水熱反応という。ソルボサーマル・ゲルゾル法とは、上記ゲルゾル法の考え方を有機溶媒を使った加水分解反応のソルボサーマル法に拡張したもの。

◆単分散粒子

サイズ、形態、構造等が均一な粒子群のことを言い、それらが揃っていることから指向性の高い性質が出現する。

(お問い合わせ先)

東北大学多元物質科学研究所

担当者： 所長補佐／教授 村松淳司

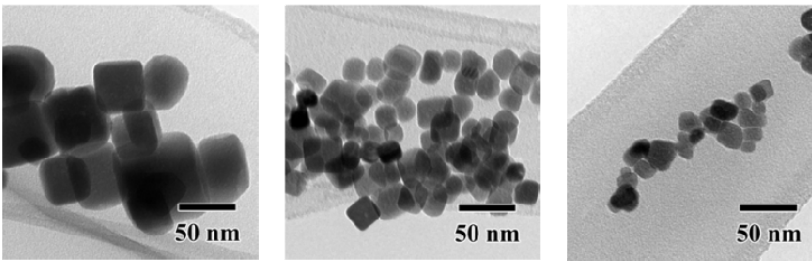
mura@tagen.tohoku.ac.jp

Tel : (022)217-5163, 5165

不在の場合は、蟹江 澄志 准教授

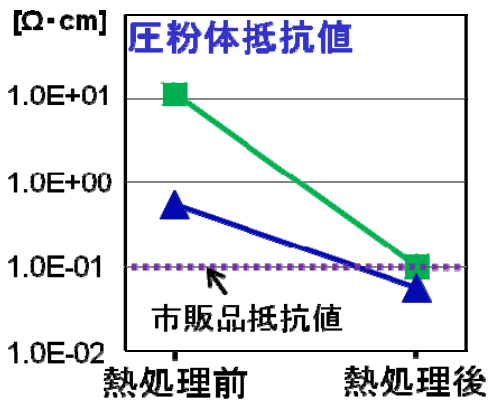
(関連資料)

● 合成条件 $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{In}^{3+} : \text{OH}^{-} = 1 : 2 \sim 4$



ここで熱処理とは、残留溶媒除去のために、加熱処理をしていることを指している。
サイズの小さいものよりも、サイズの大きいものの方が抵抗値が小さいのは、立方体状の形状が粒子同士の接触性をよくし、良好な伝導パスを形成するためである。

← 粒子サイズ →



■ 19 nm 4 days
キュービク状

■ 41 nm 4 days
キュービク状