

放射光 X 線回折による  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  系セラミックスの構造的な研究山下 勲<sup>†</sup> (6722), 永山 仁士 (18846), 津久間 孝次 (18865)

東ソー株式会社 東京研究所, 神奈川県綾瀬市早川 2743-1

## 1. はじめに

高導電かつ可視光透過性を有する Indium Tin Oxide (ITO) 薄膜は、太陽電池用電極、フラットパネルディスプレイ (FPD) 等の透明導電電極として広く使用されている。ITO 薄膜は、スプレー熱分解法、CVD 法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等によって製造されており、大面積への均一成膜が容易であることからスパッタリング法が主流となっている。一般的なスパッタリング法では、 $\text{SnO}_2$  含有量 10 wt% 程度の  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  セラミックスをターゲット材として使用されている。

実用的な重要性から、ITO 薄膜に関する基礎研究は数多く行われているが[1]、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  バルクセラミックスに関する研究は、ほとんどなされていない。 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  セラミックスでは固溶した Sn は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶 (母相) の In サイトに置換固溶し、固溶限界以上では中間化合物相 ( $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ) が微量析出することが知られている。

ターゲット性能向上のためには、母相および中間化合物相の結晶学的変化の把握が重要であるが固溶に伴う母相の格子定数変化は極めて小さく、また微量析出した中間相のメインピークは、母相と重畳することから、実験室系 XRD によって母相、中間化合物相の結晶学的知見を得ることは極めて困難である。

本研究では、 $\text{SnO}_2$  組成、焼成雰囲気、結晶構造に与える影響を考察する目的で高輝度放射光 XRD 測定を実施し、種々の条件が結晶構造に与える影響を議論した。

## 2. 実験

出発原料として  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  を用い、両者をエタノール中でボールミルにより湿式混合し、エバポレーターで乾燥して得られた混合粉末を金型成型、冷間静水圧加圧し成形体を作製した。成形体は焼結温度：1500 °C、保持時間：3 h の条件で酸

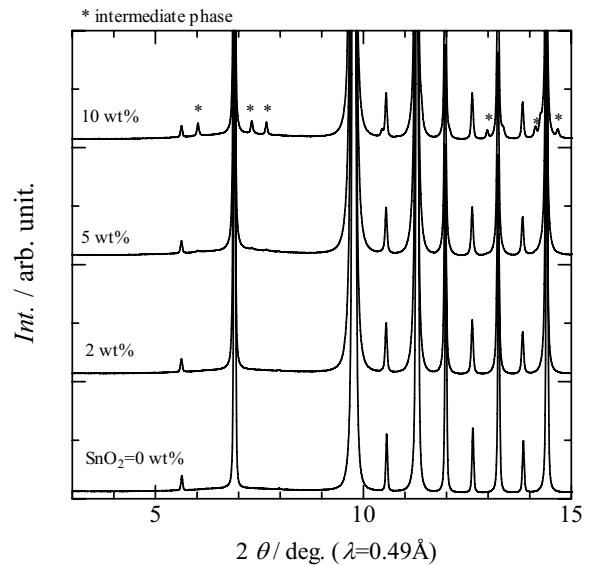


Fig. 1. Synchrotron XRD profile of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ceramics.

素中、窒素中で焼成し、メノウ乳鉢にて粉碎後、エタノール中で沈降分散させ微細粉末を得た。得られた粉末を 0.3 mm のガラスキャピラリーに充填して測定用試料とした。

粉末回折実験は SPring-8 BL02B2 における大型デバイセラーカメラにおいて測定波長：0.49 Å、測定時間：10 分、測定温度：室温の条件で実施した。なお測定波長の決定は、 $\text{CeO}_2$  を用いて行った。

## 3. 結果

酸素雰囲気中で焼成した試料についての測定結果を図 1 に示す。それぞれの試料の結晶性は非常に高く IP フィルムの飽和時間は約 10 分程度であった。またいずれにおいても不純物、未反応  $\text{SnO}_2$  は観測されなかった。

$\text{SnO}_2=5$  wt% 以下では、 $\text{In}_2\text{O}_3$  構造 (母相) に起因する回折線のみが観測されたが、10 wt% 試料では母相の他に中間化合物相に起因するピークが明

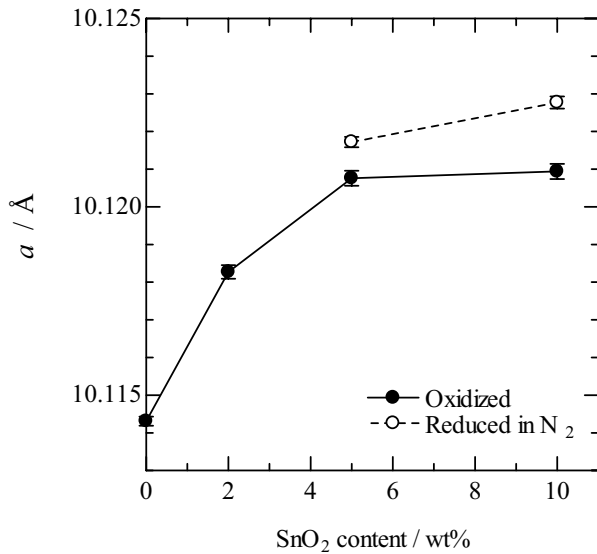


Fig. 2. Lattice parameter of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> ceramics.

瞭に観測された. 図2に母相の格子定数を示す. 5 wt%程度までは単調に増加したが5 wt%以上では, ほぼ一定となった.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造の模式図を図3に示す. 母相は空間群 Ia<sub>3</sub> (Cubic  $a=10.116$  Å,  $Z=16$ ) の Bixbite 型であり, 8b, 24d サイトには In<sup>3+</sup>, 48e サイトには O<sup>2-</sup>が占有する. Sn<sup>4+</sup>は 8b, 24d サイトに置換固溶し, 電荷補償のために本来空孔である 16c サイトに O<sup>2-</sup>が侵入固溶する. In<sup>3+</sup>と Sn<sup>4+</sup>のイオン半径は, In<sup>3+</sup>: 0.81 Å, Sn<sup>4+</sup>: 0.71 Å であり, 単純にイオン半径から考えると, Sn<sup>4+</sup>の固溶により格子定数は低下すると思われる. しかしながら電荷補償に起因する 48e サイトへの進入酸素の増加により格子定数は増加する. SnO<sub>2</sub>量の増加に従い5 wt%程度まで単調に格子定数が増加することから, SnO<sub>2</sub>の固溶限界は5 wt%程度と考えられる.

窒素中で焼成したものは, 酸素焼成したものと比較すると格子定数が増加することがわかった. 窒素中での還元により酸素欠損が生成し, 電荷欠乏状態となり In<sup>3+</sup>同士が静電反発したことに起因すると考えられる.

更なる構造的知見を得るために Rietveld 解析を試みた. 初期構造として N. Nadaud[2]が報告したモデルを用い Rietan-2000 を用いて解析を行った. 5 wt %酸素焼成試料について精密化した結果, 信頼度因子  $R_{wp}=14$  %程度と非常に高い値となり, 個々の反射強度に関して不一致が観測された.

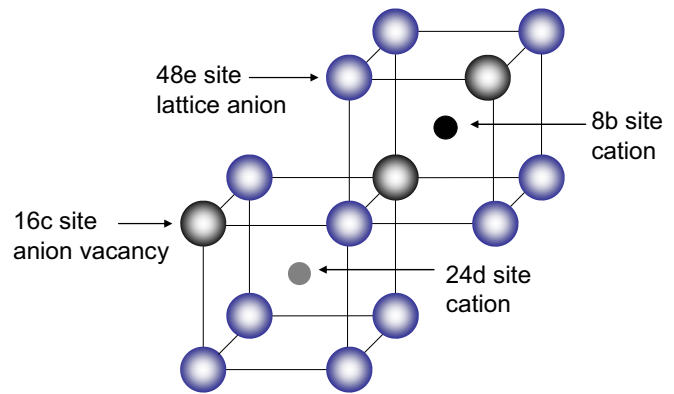


Fig. 3. Crystal structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (Bixbite stype structure).

現在種々のモデルを用いて検討を行っているが, 陽イオンサイト, 陰イオンサイトにおける占有率の変化, ディスオーダーなどが考えられる.

これまでの報告 [2-4] においても高温焼成試料では比較的高い  $R$  因子が報告されていることから, 何らかのディスオーダーが存在する可能性も高い. 更なる検討が必要である.

## 謝辞

SPring-8 での実験およびデータ解析においてサポートして頂いた広島大学理学部 黒岩芳弘教授, 森吉千佳子助手, 博士後期課程学生 寺戸良博氏に感謝いたします.

## 参考文献

- 1) 例えば 内海ら, *東ソー研究・技術報告*, **47**, 11-20 (2003).
- 2) N. Nadaud et. al., *J. Solid State Chem.*, **135**, 140-148 (1998).
- 3) Y. Ohya et al., *J. Ceram Soc. Jpn.*, **108** [9] 803-806 (2000).
- 4) G. B. Gonzales et al., *J. Appl. Phys.* **86-88**, [2], 3912-3920 (2004).