

博士論文題目

液相法による新規層状錫化合物
の合成とその評価

**Liquid Phase Synthesis and Characterization of
Novel Layered SnO_x Compounds**

2014年3月

東京農工大学大学院

生物システム応用科学府

生物システム応用科学専攻

鈴木 健司

Tokyo University of Agriculture and Technology
Thesis for Doctor Philosophy in Engineering

Liquid Phase Synthesis and Characterization of
Novel Layered SnO_x Compounds

Kenji SUZUOKA
2014.3

Graduate School of Bio-Application and Systems Engineering
BASE, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

目次

第 1 章 序論

1-1. 緒言	1
1-2. 透明導電酸化物	3
1-2-1. 研究開発の歴史	3
1-2-2. 透明導電材料の問題点	5
1-2-3. 印刷法による透明導電膜および配線の形成	7
1-3. 錫酸化物粒子	8
1-3-1. 錫酸化物粒子の既往の研究例	8
1-3-2. 低抵抗酸化錫の材料設計	10
1-4. 本研究の目的	12
参考文献	13

第 2 章 層状錫化合物の調整と構造評価およびその

電気特性

2-1. 緒言	18
2-2. 実験方法	20
2-2-1. 層状錫化合物の合成	20
2-2-2. 合成粉末の評価	21
2-3. 結果と考察	23
2-3-1. 生成粒子の構造解析	23
2-3-2. 層状錫化合物の熱処理温度と XRD 構造 および電気抵抗率の関係	30

2-4. まとめ	34
参考文献	35

第 3 章 層状錫化合物の析出状態と電気特性に及ぼす

合成諸条件の影響

3-1. 緒言	38
3-2. 実験方法	39
3-2-1. 層状錫化合物の合成	39
3-2-2. 合成粉末の評価	40
3-3. 結果と考察	42
3-3-1. 合成温度、pH、PVA 添加の有無などの諸条件が 得られる粉末の構造に及ぼす影響	42
3-3-2. 層状錫化合物の構造評価	51
3-3-3. $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 相の酸化処理条件と抵抗率の関係	54
3-4. まとめ	58
参考文献	59

第 4 章 ハロゲンを含有した層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$

から調整した SnO_2 粒子の電気抵抗率とその粉 体特性

4-1. 緒言	60
4-2. 実験方法	63
4-2-1. 塩化第一錫を合成原料とした層状錫化合物 の合成	63

4-2-2.	フッ化第一錫を合成原料とした $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の合成	63
4-2-3.	合成粉末の評価	65
4-3.	結果と考察	66
4-3-1.	層状化合物の熱処理条件と XRD 構造の関係	66
4-3-2.	$\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の熱処理条件と XRD 構造の関係	67
4-3-3.	層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の熱処理温度と粉末電気抵抗率および比表面積の関係	69
4-3-4.	SnO_2 構造中のハロゲン量と電気抵抗率の関係	73
4-3-5.	低抵抗 SnO_2 粒子の TEM 観察像と代表物性値	74
4-4.	まとめ	75
	参考文献	77

第 5 章	総括	79
--------------	-----------	-----------

第 1 章 序論

1-1. 緒言

近年、温室効果ガス〔二酸化炭素、メタン、窒素酸化物、HFCs(ハイドロフルオロカーボン類)、PFCs(パーフルオロカーボン類)、SF₆(六フッ化硫黄)〕濃度の上昇による地球温暖化が指摘されており、その対策が急務となっている。地球温暖化による自然界の生態系に悪影響を及ぼす恐れがあることを人類共通の問題と捉え、国際的な取り組みとして 1995 年に第 1 回目の気候変動枠組条約締約国会議 (COP1) がドイツ・ベルリンで開かれた。最近では 2013 年にポーランド・ワルシャワで COP19 が開催されており、大気中の温室効果ガス濃度の安定化と気候保護を目的とした活動が継続されている。

地球温暖化防止の具体的な取り組みの 1 つとして、温室効果ガス発生原因である化石燃料をエネルギー源としない再生可能エネルギーの利用拡大が挙げられる。代表的なものに太陽光発電があり、そのキーマテリアルの 1 つである透明導電電極には、太陽光を反射吸収しないワイドバンドギャップの低抵抗な材料が使用されている。現在、最も多く使用されているのは Indium Tin Oxide (ITO) であるが、今後も太陽光発電の普及に伴い透明導電酸化物材料の使用量は拡大すると見込まれている。

また、透明導電材料は図 1-1 に示すように、2007 年の iPhone や 2010 年に発売された iPad に代表されるタッチパネル機能を有したディスプレイを持つ多機能携帯端末や、日本においては 2011 年の地上アナログ放送の終了に伴い急激に普及した FPD の電極として多量に使用されており、更に今後の BRICs や東南アジア諸国の経済成長に伴ってその使用量は拡大の一途を辿ると考えられる¹⁾。

透明導電材料は、図 1-2 に示すように電気伝導性に着目した用途以外にも、伝導電子のプラズマ反射に由来した熱線反射防止膜のような光学特性を利用した用途もあり、主に膜や配線として成型・加工され、様々な用途に応用されている²⁾。ITO を配線材料として使用するためには、ターゲットの蒸着操作により膜を形成し、フォトリソ法を利用して所望の形状パターンにエッチング加工するのが一般的である。しかし、本法で配線を形成すると材料の利用率が 3% と非常に低い³⁾。そこで近年ではインクジェットに代表される印刷法を利用して、高分散のナノインクを必要な箇所に必要な量だけ印刷する方法が検討されている⁴⁾。ナノインクの原料として使用される透明導電材料のナノ粒子に求められることは、低抵抗と高透明性の観点から単分散の微粒子でなければならないことである。

本章では、導電性酸化物に関するこれまでの研究開発の流れと、本研究で取り扱う錫化合物粒子に着目した既往の合成調整法の概観をまとめ、本研究の目的を示した。

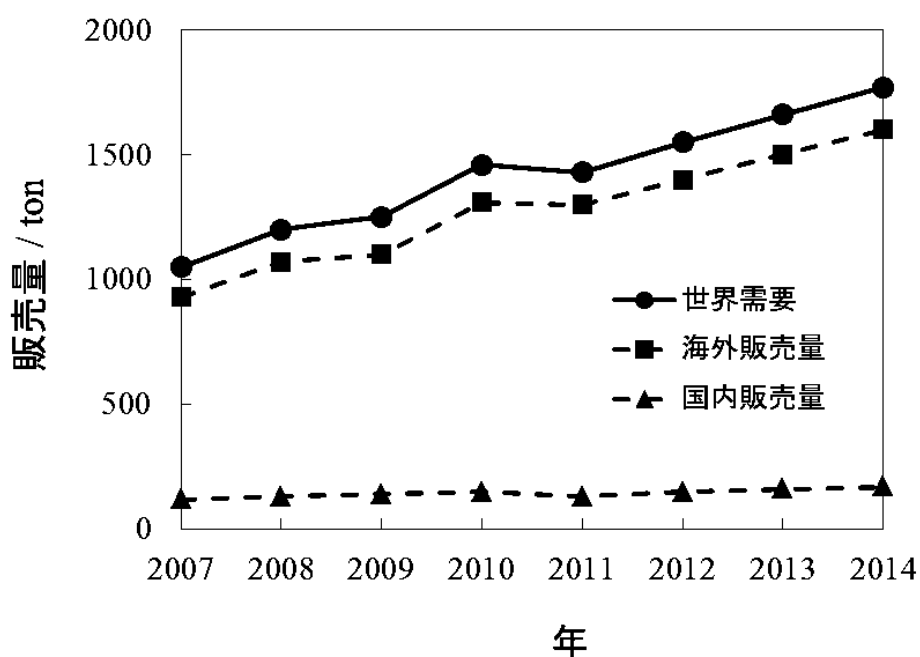


図 1-1 ITO ターゲット市場の推移¹⁾

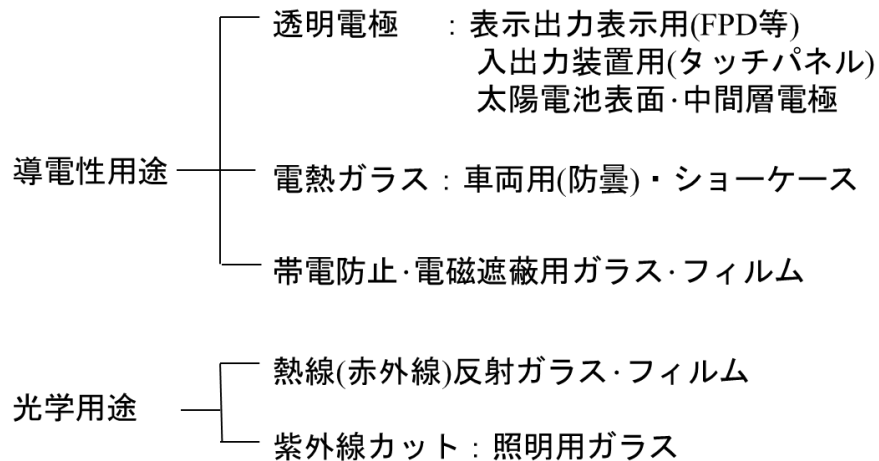


図 1-2 透明導電膜の電気・光学用途

1-2. 透明導電酸化物

1-2-1. 研究開発の歴史⁵⁾

粒子の電気抵抗率は、内部抵抗だけではなく粒界の抵抗が大きく寄与するため、蒸着等で形成した均一膜の電気抵抗率と比較して 2 桁程度高くなる。このような理由から、透明導電酸化物に関する既往の研究例は、均一薄膜を作製して材料の物性評価を行ったものが多い。表 1-1 に代表的な透明導電膜に関する研究例をまとめる。

現在、透明導電膜として最も多く使用されている ITO の母材である In_2O_3 が導電性を示すことが初めて明らかにされたのは、1954 年の G. Ruppert の論文⁶⁾である。金属 In を石英ガラス基板上に真空蒸着後、空气中 700~1000°C でアニールしたものは、 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。その 14 年後、1968 年 Philips 社の H. J. J. van Boort と R. Groth により $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ という低い抵抗率を示すことが報告された⁷⁾。これは、1946 年に開発され当時よく知られていた SnCl_4 と SbCl_3 をガラス基板に噴霧し熱処理したネサ膜と比較してほぼ 1 桁比抵抗が小さいことが

表 1-1 透明導電膜に関する既往の研究例

	種類	製法	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
In ₂ O ₃ 系	ITO ⁷⁾	スプレー膜	2×10^{-4}
	ITO ¹¹⁾	スパッタ膜	1×10^{-4}
ZnO系	AZO (Al:ZnO) ¹³⁾	スパッタ膜	2×10^{-4}
	AZO (Al:ZnO) ¹⁴⁾	ゾルゲル膜	7×10^{-4}
SnO ₂ 系	SnO ₂ ¹⁵⁾	スパッタ膜	2×10^{-3}
	ATO (Sb:SnO ₂) ¹⁶⁾	CVD膜	9×10^{-4}
	FTO (F:SnO ₂) ¹⁷⁾	CVD膜	2×10^{-4}

わかり、研究者が In₂O₃ に集中する契機となった。1970 年代から液晶表示を対象とした研究が登場し始め、液晶に電圧を印加するための透明電極材料にも関心が向けられるようになった。比抵抗の値に関しては、1980年にカリフォルニア大の P. Nath と R. F. Bunshah が $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ⁸⁾、1983年にインドの S. Ray らが同じく $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ⁹⁾、I. A. Rauf. が $4.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ¹⁰⁾を公表したが、他の研究者による再現が取れず、再現が取れる抵抗値は $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である¹¹⁾。

ITO 以外にも 1980 年代から ZnO が検討され、Al が有効なドーパントとなることが明らかになった¹²⁾。資源の豊富さという観点では In と比べて桁違いに多く存在し、Sn と同じくらい資源的に問題のない材料である。電気抵抗率は、ITO よりは若干劣るが $3 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。使用上の問題点は ZnO が酸とアルカリの溶液に極めて弱いことであり、普及を拒む要因となった。

1990 年ごろからはアモルファス Si 太陽電池の透明導電基板として、化学的に非常に安定な理由から、SnO₂ の利用が始まった。製膜プロセスの 1 つにモノシラン (SiH₄) を水素ガスで希釈したプラズマ中で使

用される部分があり、透明導電膜が強烈な還元状態に曝されるために ITO の透過率が 85 % から 20 % まで低下するのに対し、 SnO_2 であれば 70 % 程度で耐え得る。ドーパントとしては、ネサ膜で使用されていた Sb より F の方が低抵抗であり、膜組成は $\text{F}:\text{SnO}_2$ (Fluorine-doped Tin Oxide = FTO) となっている。また、比抵抗は $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を示すことが解っている¹⁷⁾。

1-2-2. 透明導電材料の問題点

上述のように、透明かつ高導電性を有する代表的物質には In と Zn および Sn の酸化物が挙げられる。その 2010 年における産出量とクラーク数を表 1-2 にまとめる。In、Zn および Sn のクラーク数は、それぞれ 0.1 ppm、40 ppm、40 ppm であり、資源量が多いのは Zn と Sn であるが、ZnO は工業上使用する上で耐候性と耐薬品性が著しく劣るといふ致命的な欠点があり、そのための材料開発が必要となっている。また、In についても二つの大きな問題があり、一つは供給安定性についてである。図 1-3 に透明導電材料となる金属の価格推移を示している。In 資源は地球上に偏在する代表的物質で、現在その大部分が中国で生産されている。そのため、供給の動きは中国の資源運用と価格政策に大きく左右され、加えて In は投機の対象にもなっており価格が安定し難い側面を持っている。さらに、In は Zn 鉱石中にわずかしき含まれない金属のため、Zn の需要が伸びない限り In 供給量も増えにくいというのが現状である。二つ目は安全性に関することで、近年 In の毒性が指摘されており¹⁸⁾、日本では 2012 年にインジウム化合物に係る労働者の健康障害防止対策を強化することを目的として、労働安全衛生法施行令の 1 部を改正する政令と省令が公布された。2013 年 1 月から施行されており、ITO は特定化学物質に指定されて取り扱いが厳しく

表 1-2 透明導電材料資源の産出量とクラーク数

元素	2010年産出量 (千ton)	クラーク数 (ppm)
In	0.57	0.1
Zn	12,000	40
Sn	261	40

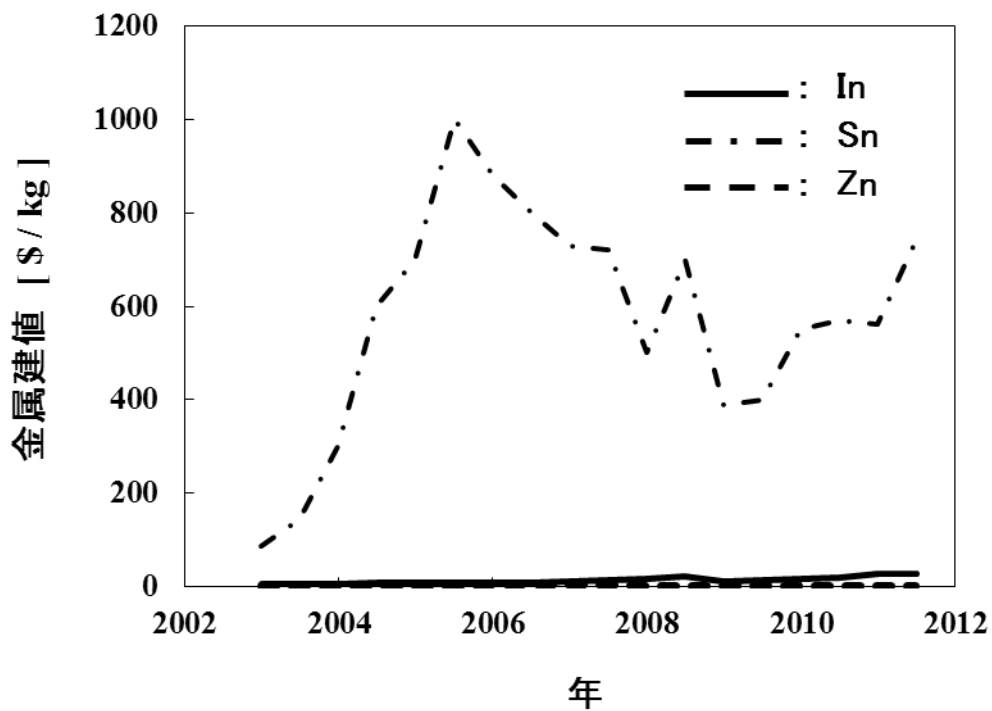


図 1-3 金属価格の推移

なった。

一方、Sn 資源は地球上に広く分布しており、量も比較的豊富であることから価格が安定している。SnO₂ はワイドバンドギャップ (3.6 eV) の材料で可視光域における透明性が優れており、また耐候性と化学的安定性は ITO より優れている。さらに SnO₂ は伝導電子を比較的容易

に注入することができる n 型半導体の代表的物質であり、高い導電性を発現できる等の理由から、ITO 代替材料候補の 1 つとして有望視されている。

1-2-3. 印刷法による透明導電膜および配線の形成

太陽電池や FPD 等の透明電極として使用される ITO 薄膜は、主としてターゲット材料からの蒸着操作を行うことにより作製する。しかし、このターゲット材料は全量使用できるわけではなく、蒸着操作による消耗により不均一が生じるため、例えば ITO ターゲットの場合に 70 % は未使用となる。また、20 % は成膜装置内に付着し、5 % は回路形成などのためエッチングで溶解する。なお、不良品パネルは 2 % 程度であり、製品パネル中に使用されている ITO は、わずか 3 % に過ぎない³⁾。また、ターゲット製造時にも、仕様に合った均一平滑なターゲットを作製するために研磨粉や切削粉が発生している。更に、効率的に蒸着を行うためには、装置の大型化や高真空が必要となる。

このような蒸着操作による成膜法の欠点を解決するために、ナノ粒子をインク化し基板上の必要な箇所のみ直接印刷して、乾燥または焼成により成膜配線化する技術が注目されている^{4,19)}。特に、導電性粒子を含むナノインクでインクジェット印刷機により配線を基板に直接描画できれば、従来のフォトリソやエッチングの工程が不要で工程が大幅に簡略化できるメリットがある。このようなインクとして使用するための透明導電ナノ粒子に求められることは、低抵抗化、高透過率、低濁度の観点から、微粒子で単分散性を兼ね備えていることが必要である。ナノインクの一例を図 1-4²⁰⁾と図 1-5²¹⁾に示す。

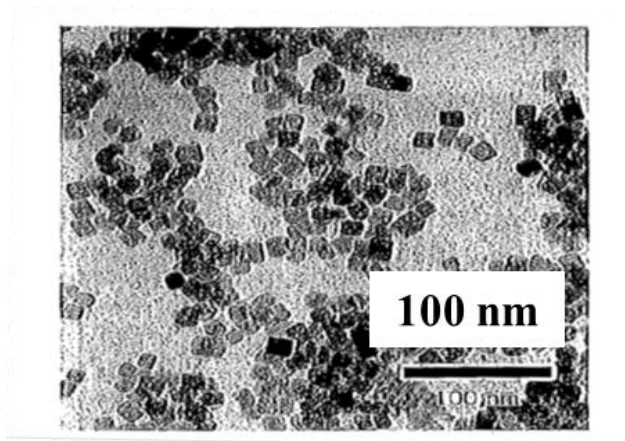


図 1-4 ITO インクの報告例²⁰⁾

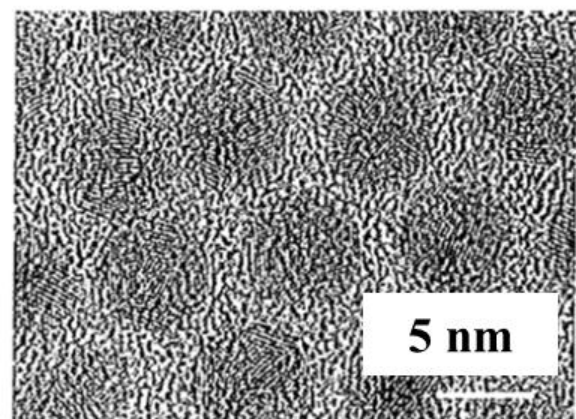


図 1-5 Ag インクの報告例²¹⁾

1-3. 錫酸化物粒子

1-3-1. 錫酸化物粒子の既往の研究例

SnO_2 は電子伝導性とワイドバンドギャップに起因した可視光領域の透明性および化学的安定性に優れており、透明導電材料^{22~25)}の他にもガスセンサー^{26~29)}やリチウムイオン二次電池用負極活物質^{30~33)}の原料として従来から広く検討されており、一部は実用化されている。

SnO_2 粒子の調整としては、ゾルーゲル法^{34~39)}、加水分解法^{40,41)}、CVD 法^{42,43)}、燃焼法^{44,45)}、熱分解法^{46,47)}、マイクロ波法^{48,49)}など数多くの合成法が報告されている。透明導電材料として使用するためのナノ粒子は、膜としての平滑性を確保し透明性を得るためや、インクやペースト中で高分散し印刷安定性を維持するために小粒径化が求められている。同時に、これらの特性を維持したまま低抵抗化を達成するためにナノ粒子のロッドやファイバー状形状への形態制御が検討されている。 SnO_2 粒子についても、ナノ粒子^{50~52)}、ナノロッド⁵³⁾、ナノワイヤー^{54~56)}等が検討されており、その一例を図 1-6 に示す。表 1-3

にはこれまでに検討された SnO_2 粒子形状とその合成手法をまとめているが、このような機能性粒子を合成するためには、水熱合成^{51,52,57)}、有機溶媒を使用した高温下での合成⁵⁴⁾、および不活性ガス流通下での反応⁵⁰⁾等、煩雑な条件下での合成が必要となる。経済的な水溶液中常圧下での合成例もあるが、湿式合成でのみで得られた粒子の電気抵抗率は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 台と高い⁵⁸⁾。一方、低抵抗化のために SnO_2 粒子への他元素ドーパが検討されているが、水系での湿式合成後 700°C 以上の高温での熱処理が必要であり、ナノ粒子として得ることができない⁵⁹⁾。従って、In や Sb 等の劇物を使用せず且つ高温焼成を行うことなく、水溶液中での簡便な合成のみで低抵抗な錫化合物を合成できるプロセスの開発が求められている。

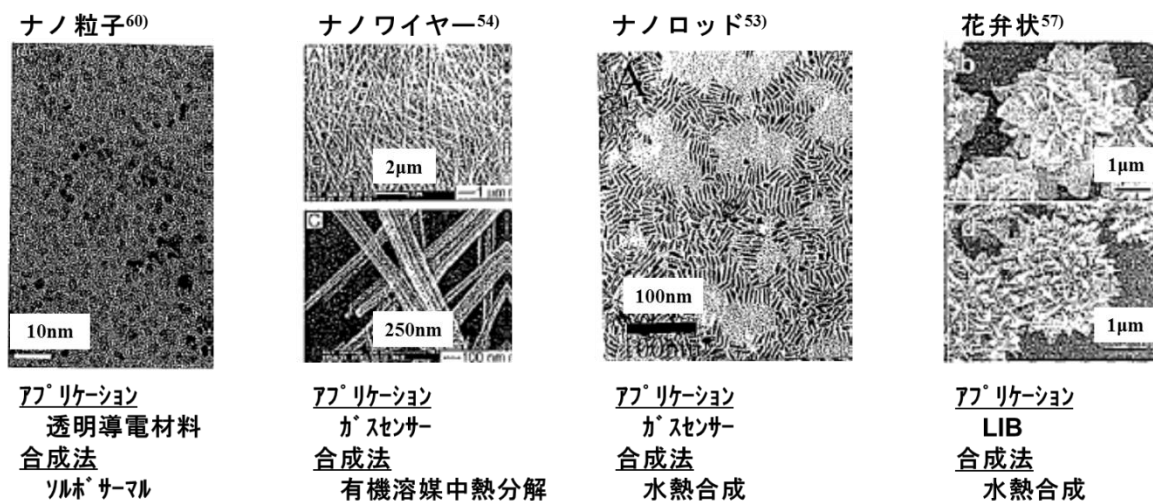


図 1-6 SnO_2 粒子形状の検討例

表 1-3 SnO₂ 粒子形状とその合成手法

相	合成法	組成	粒子形状	アプリケーション	文献例
液相合成	ゾル-ゲル法	SnO ₂ (rutile)	記載なし	透明導電材料	Y. Kurachi et al., <i>Konica Tech. Rep.</i> , 9 , 93(1996) ⁵⁸⁾
	有機溶媒中熱分解	SnO ₂ (rutile)	ナノワイヤー	ガスセンサー	Y. Wang et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 125 , 16176(2003) ⁵⁴⁾
	ゾル-ゲル法	Sb:SnO ₂ (ATO)	球形ナノ粒子	透明導電材料	T. G. Conti et al., <i>J. Am. Ceram. Soc.</i> , 93 , 3862(2010) ⁶⁰⁾
	ゾル-ゲル法	SnO ₂ (rutile)	ナノワイヤー	ガスセンサー	X. Xu et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 130 , 12527(2008) ²⁷⁾
	水熱合成	SnO ₂ (rutile)	ナノシート	リチウムイオン二次電池負極活物質	C. Wang et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132 , 46(2010) ³²⁾
	水熱合成	SnO ₂ (rutile)	ナノロッド	ガスセンサー	B. Cheng et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 126 , 5972(2004) ⁵³⁾
	水熱合成	SnO ₂ (rutile)	花卉状	リチウムイオン二次電池負極活物質	H. B. Wu et al., <i>J. Phys. Chem.</i> , 115 , 24605(2011) ⁵⁷⁾
気相合成	火炎法	SnO ₂ (rutile)	ナノワイヤー	発光材料	J. Lu et al., <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 50 , 5584(2011) ⁵⁶⁾
	噴霧熱分解	SnO ₂ (rutile)	ナノ粒子 (50~350nm)	リチウムイオン二次電池負極活物質	S.H.Ju et al., <i>J. Ceram. Soc. Jpn.</i> , 117 , 922(2009) ⁶¹⁾

1-3-2. 低抵抗酸化錫の材料設計

電気抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)は式(1-1)で表される。

$$1/\rho = \sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1-1)$$

σ は電気伝導率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 n はキャリア密度(cm^{-3})、 e は電子の電荷($1.6 \times 10^{19} \text{ C} = 1.6 \times 10^{19} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \Omega^{-1}$)、 μ は移動度($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)を表す。電気抵抗率を低下させる (=電気伝導率を上昇させる) ためには、キャリア密度または移動度を増加させる必要がある。一方、キャリア電子の密度は、プラズマ周波数 ω_p と式(1-2)の関係があり、 ω_p よりエネルギーの低い光は全て反射されてしまう。

$$\omega_p^2 = n \cdot q^2 / (\varepsilon \cdot m^*) \quad (1-2)$$

q はキャリアの電荷、 ε は誘電率、 m^* は電子の有効質量である。キャリアの有効質量と比誘電率に典型的な透明導電材料の代表値⁶²⁾ $m^*=0.3 m_0$ と $\varepsilon=9$ を代入して、可視光の長波長側の閾値 $\lambda = 800 \text{ nm}$ でのキャリア密度を計算すると $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる⁵⁾。つまり、ワイドバンドギャップの半導体が無色透明を保つために必要なキャリア密度の上限は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、この値は ITO や導電性の SnO_2 で測定されるキャリア密度とほぼ同等である⁵⁾。従って、さらなる低抵抗化を達成するためには、キャリアの移動度を上昇させる必要がある。

Sn に代表される 12 族から 16 族の重金属カチオンから成る化合物は、伝導体の最低準位が等方的に大きく広がった s 軌道で、キャリア移動度が高い物質となる可能性がある^{5,63,64)}。例えば、層構造物質であれば、化学結合が密でカチオン間の距離が短い面が存在し電子雲の重なりが大きくなって電子伝導性に優れた半導体になることが期待できる^{65,66)}。

これまでの研究でこのような材料設計による高移動度半導体の代表的な例として、 $\text{InGaO}_3 \cdot \text{ZnO}$ (IGZO) がある⁶⁷⁾。一方、錫酸化物の場合は構造制御に関する報告例は少なく、Donaldson らは格子定数が $a_0 = 5.00 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.72 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 11.12 \text{ \AA}$ である斜方晶 SnO 粒子の合成について報告したが、常温大気下で不安定であり易分解性の粒子であった⁶⁸⁾。また、Ning らはオレイルアミンとオクタデセン中で $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ を合成し、水を添加して様々な 2 次粒子形態の SnO を合成⁶⁹⁾しているが、電気伝導性を向上させるために構造制御を行った例は見当たらない。

1-4. 本研究の目的

錫化合物粉末の低抵抗化に関する既往の研究例は、5 価以上の陽イオンである Sb や 1 価の陰イオンである F をドーピングするものが多く、構造制御による低抵抗化への取り組みは見当たらない。そこで、In や Sb 等の劇物を使用せず、且つ高温焼成など製品化の際の高コスト化の要因となる特殊な操作を行なうことなく、水溶液中での簡便な合成法による低抵抗な錫化合物の合成法を検討した。

この検討の過程で、反応場の粘度上昇による中和沈殿反応の速度制御と析出核の凝集を防止し生成粒子のナノ粒子化を目的に添加したポリビニルアルコール (PVA) 共存下、塩化第一錫水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を接触させることにより錫化合物を合成した。その結果、特異な層状構造を有する粒子であることが、XRD 測定結果より示唆された。本研究では、TEM 観察など詳細な微細構造観察を行い、特異な構造を有する層状錫化合物であることを実証することを第一の目的とした。第二に、本化合物の合成系において PVA 有無、 H_2O_2 処理条件および合成時の pH や温度が、得られる粒子の構造と電気伝導性に及ぼす効果について明らかにすることを目的とした。

また、層状錫化合物は大気中 300℃までは構造を維持できる物質であるが、それ以上の温度では rutile 型の SnO_2 となる。そこで本層状錫化合物は、電気伝導性が高い n 型半導体である SnO_2 の前駆体であることが期待される。大気中 600℃までの熱処理温度や、出発原料である Sn 塩をフッ化第一錫に変更することによる合成沈殿物の構造や、粉末電気抵抗率に代表される粉体物性への影響を系統的に調査した。

参考文献

- 1) 「2011年微粉体市場の現状と将来展望」富士キメラ総研社(2011)
- 2) T. Yamamoto, H. Song, H. Makino and N. Yamamoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 625(2012)
- 3) 西田 秀來, 月刊ディスプレイ, **8**, 36(2005)
- 4) M. Nakamoto, *Ceramics*, **46**, 582(2011)
- 5) 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・改訂 2 版」オーム社(2006)
- 6) G. Rupprecht, *Z. Phys.*, **139**, 504(1954)
- 7) H. J. J. van Boort and R. Groth, *Philips Teck. Rev.*, **29**, 17(1968)
- 8) P. Nath and R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **69**, 63(1980)
- 9) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and K. Barna, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497(1983)
- 10) I. A. Rauf, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1902(1993)
- 11) S. Maniv, C. J. Miner and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A1**,1370(1983)
- 12) T. Minami, *IONICS*, **15**, 97(1989)
- 13) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. Appl. Phys.*, **23**, L280(1984)
- 14) W. Tang and D. C. Cameron, *Thin Solid Films*, **238**, 83(1994)
- 15) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. Appl. Phys.*, **27**, L287(1988)
- 16) H. Kaneko and K. Miyake, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3629(1982)
- 17) C. Agashe and S. S. Major, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 497(1996)
- 18) 田中 昭代, 平田 美由紀, 九州大学中央分析センターニュース, **25**, 5(2006)
- 19) K. Murata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 801(2010)
- 20) J. Muramatsu, *Material Stage*, **12**, 45(2012)

- 21) K. Suganuma et al., *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 795(2010)
- 22) M. Okuya, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 349(2012)
- 23) S. M. Kong, Y. Xiao, K. H. Kim, L. W. In and C. W. Chung, *Thin Solid Films*, **519**, 3173(2011)
- 24) M. Kambe, N. Taneda, A. Takahashi and T. Oyama, *Res. Rep. Asahi Glass Co., Ltd.*, **60**, 7(2010)
- 25) Y. S. He, J. C. Cambell, R. C. Murphy, M. F. Arendt and J. S. Swinnea, *J. Mater. Res.*, **8**, 3131(1993)
- 26) S. Nam and J. Boo, *J. Nonosci. Nanotechnol.*, **12**, 1559(2012)
- 27) X. Xu, J. Zhuan and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12527(2008)
- 28) R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De and A. Licciulli, *Thin Solid Films*, **304**, 339343(1997)
- 29) J. Liu, F. Meng, Y. Zhong and J. Liu, *J. Mater. Res.*, **25**, 1992(2010)
- 30) H. Li, J. Huang, X. Li, J. Liu and Y. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **63**, 569(2012)
- 31) Y. X. Yin, S. Xin, L. J. Wan, C. J. Li and Y. G. Guo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 2581(2012)
- 32) C. Wang, Y. Zhou, M. Ge, X. Xu, Z. Zhang and J. Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 46(2010)
- 33) U. Lafont, S. Waichman, M. Valvo and E. M. Kelder, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 4273(2010)
- 34) H. Yang, S. Han, L. Wang, I. J. Kim and Y. M. Son, *Mater. Chem. Phys.*, **56**, 153(1998)
- 35) O. K. Varghese, L. K. Malhotra and G. L. Sharma, *Sens. Actuators B*, **55**, 161(1999)
- 36) A. Diegues, A. R. Rodrigues, J. R. Morante, J. Kappler, N. Barasan

- and W. Gopel, *Sens. Actuators B*, **60**, 125(1999)
- 37) S. V. Manorama, C. V. G. Reddy and V. J. Rao, *Nanostruct. Mater.*, **11**, 643(1999)
- 38) C. H. Shek, J. K. L. Lai and G. M. Lin, *Nanostruct. Mater.*, **11**, 887(1999)
- 39) Z. Jiao, S. Wang, L. Bian and J. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 741(2000)
- 40) A. B. Mohamad, S. E. Iyuke, W. R. W. Daud, A. A. H. Kadhum, Z. Fisal, M. F. A. Khatib and A. M. Shariff, *J. Mole. Sturuct.*, **550-551**, 511(2000)
- 41) A. Kawahara, K. Yoshihara, H. Katsuki, Y. Shimizu and M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **65**, 17(2000)
- 42) J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, D. Koziej and B. Adamowicz, *Thin Solid Films*, **391**, 198(2001)
- 43) T. Maosong, D. Guorui and G. Dingsan, *Applied Surf. Sci.*, **171**, 226(2001)
- 44) L. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. W. D. Reza, *Nanostruct. Mater.*, **11**, 311(1999)
- 45) Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, Y. Zhan and G. Wang, *J. Crystal Growth*, **233**, 8(2001)
- 46) R. Ayouchi, F. Martin, J. R. R. Barrado, M. Martos, J. Morales and L. Sanchez, *J. Power Sources*, **87**, 106(2000)
- 47) V. Brizari, G. Korotcenkov and V. Golovanov, *Thin Solid Films*, **391**, 167(2001)
- 48) A. Cirera, A. Vila, A. Cornet and J. R. Morante, *Mater. Sci. Eng. C*, **77**, 33(2000)
- 49) J. J. Zhu, J. M. Zhu, X. H. Liao, J. L. Fang, M. G. Zhou and H. Y.

- Chen, *Mater. Lett.*, **53**, 12(2002)
- 50) V. Juttukonda, R. L. Paddock, J. E. Raymond, D. Denomme, A. E. Richardson, L. E. Slusher and B. D. Fahlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 420(2006)
- 51) T. Yumak and A. Sinag, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 9039(2011)
- 52) S. Gnanam and V. Rajendran, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**, 555(2010)
- 53) B. Cheng, J. M. Russell, W. Shi, L. Zhang and E. J. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5972(2004)
- 54) Y. Wang, X. Jiang and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16176(2003)
- 55) S-W. Choi, S-H. Jung, J. Y. Park and S. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 1526(2012)
- 56) J. Liu, Y. Hu, F. Gu, J. Ma and C. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5584(2011)
- 57) H. B. Wu, J. S. Chen, X. W. D. Lou and H. H. Hng, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 24605(2011)
- 58) Y. Kurachi and K. Yamanaka, *Konica Tech. Rep.*, **9**, 93(1996)
- 59) S. Nagaoka, A. Yoshimoto N. Okazaki, T. Harada and H. Majima, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, 87(1997)
- 60) T. G. Conti, A. J. Chiquito, R. O. D. Silva, E. Longo and E. R. Leite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3862(2010)
- 61) S. H. Ju, H. C. Jang and Y. C. Kang, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 922(2009)
- 62) J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 263(1992)
- 63) H. Kawazoe, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono and T. Tanoue, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7935(1994)

- 64) 細野 秀雄, 神谷 利夫, 「透明金属が拓く驚異の世界」ソフトバンク クリエイティブ社(2006)
- 65) 柳 博, 神谷 利夫, セラミックス, **42**, 37(2007)
- 66) T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1036(1998)
- 67) M. Orita, H. Ohta, M. Hitano, S. Narushima and H. Hosono, *Phil. Mag.*, **81**, 501(2001)
- 68) J. D. Donaldson, W. Moser and W. B. Simpson, *J. Acta Crystallogr.*, **16**, A22(1963)
- 69) J. Ning, T. Jiang, K. Men, Q. Dai, D. Li, Y. Wei, B. Liu, G. Chen, B. Zou and Z. Zou, *J. Phys. Chem.*, **113**, 14140(2009)

第 2 章 層状錫化合物の調整と構造評価およびその電気特性

2-1. 緒言

透明導電材料は、ディスプレイや太陽電池の透明電極およびフィルムとして、現代では欠かすことのできない重要な構成材料の一つになっている。現在は、電気伝導性が高く電極配線加工が容易である ITO (Indium Tin Oxide) が最も多く使用されているが、In は資源が偏在しており価格が不安定で、また最近では In 化合物の毒性も指摘され始め、その代替材料の開発が広く検討されている。錫酸化物は電気伝導性とワイドバンドギャップに起因した可視光領域における透明性が優れる材料であり、化学的安定性もよいことから、ITO 代替透明導電材料^{1~4)}としての期待がもたれるだけでなく、ガスセンサー^{5~8)}やリチウムイオン二次電池用負極活物質^{9~12)}の原料として従来から広く検討されており、一部は既に実用化されている。

錫酸化物を透明導電材料として応用する際には、まずその比抵抗のさらなる低下法の開発が課題となっている。既往の研究例としては、CVD プロセスにより Sb のような 5 価の陽イオン¹³⁾、もしくは F に代表される 1 価の陰イオン¹⁴⁾をドーピングすると、ITO¹⁵⁾とほぼ同等の $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の比抵抗を示すようになると報告されている。

さらに、近年ではコスト削減と省資源化の課題にも対応するため、導電性ナノ粒子を溶媒中に高度に分散させたインクやペーストをインクジェット印刷やスクリーン印刷などで電極やフィルムに形成するプロセス^{16~18)}が検討されている。印刷法で利用するナノ粒子に対しては、インクやペースト中で高分散し印刷安定性を維持できることや、膜としての平滑性を確保し透明性を得るために小粒径化が求められている。同時に、これら特性を維持したまま低抵抗を達成するために、ナノ粒

子のロッドやファイバー状形状への形態制御が検討されている。SnO₂ 粒子についても、ナノ粒子^{19~21)}、ナノロッド²²⁾、ナノワイヤー^{23~25)} 等が検討されており、このような機能性粒子を合成するためには、水熱合成^{20,21,26)}、有機溶媒を使用した高温下での合成²³⁾、および不活性ガス流通下での反応¹⁹⁾等、煩雑な条件下での合成が必要となる。経済的な水溶液中常圧下での合成例もあるが、湿式合成のみで得られた粒子の電気抵抗は高い²⁷⁾。

In、Sn、Sbなどに代表される12族から16族の重金属カチオンから成る化合物は、伝導体の最低準位が等方的に大きく広がったs軌道となり、キャリア移動度が高い物質となる^{28~30)}。特に、層構造物質であれば、化学結合が密でカチオン間の距離の短い面が存在し、電子導電性に優れた半導体になることが期待できる^{31,32)}。そこで、我々はInやSb等の劇物を使用せず、且つ高温焼成など製品化の際の高コスト化要因となる特殊な操作を行うことなく、水溶液中での簡便な合成による低抵抗の錫化合物が合成法を検討した。

Saitoらは、プラズマ溶液法によるSn₆O₄(OH)₄の析出過程において、ポリビニルアルコール(PVA)を介在させると、Sn₆O₄(OH)₄の水酸基とPVAの水酸基間の水素結合によりSn₆O₄(OH)₄上にPVAがキャッピングされ、粒子形態の制御が可能であることを報告している³³⁾。そこで、我々は水溶液中での反応でもPVAの水酸基と錫の水和イオンが相互に作用して、錫が規則的に配列した低抵抗物質の析出が期待できること、および反応場の粘度上昇による中和沈殿反応の速度制御と析出核の凝集を防止し生成粒子の微粒子化を目的にPVA共存下での合成を検討した。具体的には、PVAを添加した塩化第一錫水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加する簡便な液相反応により、既存のXRDデータベースと一致しない、同一結晶面に起因する回折ピークのみを有する

層状構造錫化合物が得られた³⁴⁾。

本章では、本層状錫化合物の TEM 観察など詳細な微細構造観察を行い、それが特異な構造を有する層状錫化合物であることを実証することを目的とした。さらに、熱処理温度と XRD 構造及び電気抵抗率などの機能性に関する評価を実施した。

2-2. 実験方法

2-2-1. 層状錫化合物の合成

塩化第一錫（和光純薬工業株式会社，1 級，97%） 12.9 g と平均重合度 400～600 の完全けん化型ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社，1 級，96 mol%） 5.00 g を純水 482 g に溶解してガラス製の 1 L 丸底フラスコに充填し、液温を 90℃に調整した。この原料溶液に 0.95 wt%水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社，特級，97%）水溶液を 5 mL/min の速度でフィードしながら直径 80 mm のハドル翼で混合攪拌し、pH=4.3 まで上昇させた。合成温度は 90℃で保持した。その後、必要に応じ H₂O₂ 水（特級，和光純薬工業株式会社，特級，30%）による処理を行なった。H₂O₂ 水による処理は、合成後のスラリー中へ 6 wt% の H₂O₂ 水を H₂O₂ の物質量が Sn と等量になるまで添加したのち、10 分間保持した。

このようにして得た沈殿物は、純水によるデカンテーション洗浄により上澄み液の電気伝導率が 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下になるまで繰り返し分離、洗浄を行った。洗浄後のスラリーは、減圧濾過後、大気中 120℃で 3 時間乾燥した。その後、必要に応じて大気中 200～400℃の熱処理を 3 時間行った。乳鉢で十分に解砕して目開き 75 μm の SUS メッシュで分級したものを評価サンプルとした。合成フローを図 2-1 に示す。

2-2-2. 合成粉末の評価

粉末の結晶構造の同定は、予め Si の外部標準試料で調整した X 線回折装置（リガク社製，RINT-TTRⅢ）を用い、試料を専用のガラスホルダーに充填し、50 kV－300 mA の電圧－電流を印加して発生させた Cu K α 線（ $\lambda=1.5406$ Å）により、サンプリング角 0.02° 、走査速度 $4.0^\circ/\text{min}$ の条件で測定し行った。ピーク位置より面間隔 d （Å）を算出する場合は、ステップ角を 0.01° 、ステップ時間 1 秒の Fixed Time（FT）法により精密測定を行った。得られた測定データからバックグラウンドを除去し、K α_1 と K α_2 分離を行なってから、ピークトップ法でピーク位置（ 2θ ）を特定した。これらのピーク位置から、式(2-1)に示す Bragg の式で面間隔 d （Å）を算出した。

$$d = n \cdot \lambda / 2 \sin \theta \quad (2-1)$$

n は反射次数、 λ は X 線の波長 (Cu K $\alpha=1.5406$ Å)、 θ は回折角である。さらに、結晶構造を詳細に調べる目的で、財団法人高輝度光科学研究センターの大型放射光施設 SPring-8 を利用した粉末 XRD 測定を行った。測定に用いた X 線の波長は $\lambda=0.501326$ Å であり、測定試料は粉末が配向しないように注意しながらキャピラリー径 0.3 mm のガラス管にルーズに充填した。露光時間は 10 分間とし、回折線はデバイシェラーカメラを用いて記録し 2θ と強度に変換した。

合成粒子の構成元素は、粉末を塩酸水溶液に溶解して ICP（SII SPS-3500DD）で定性分析した後、検出された元素については定量分析を実施した。さらに、ICP で評価できない合成原料に含まれる炭素と塩素については、以下の方法で定量分析を行った。炭素はガス分析装置（Horiba EMIA-920V）を用いて、酸素気流中で試料を加熱酸化さ

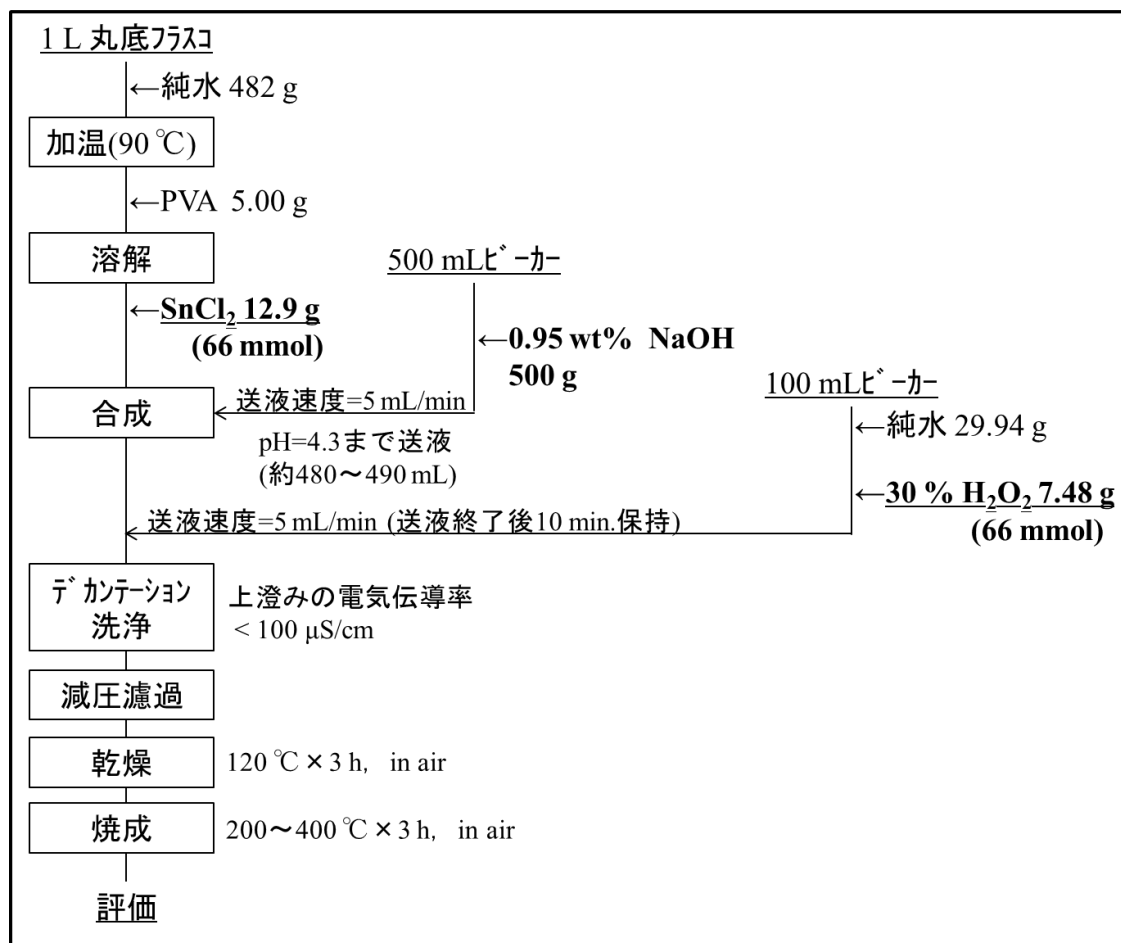


図 2-1 層状錫化合物合成フロー

せ、試料中の炭素を二酸化炭素と一酸化炭素とし、赤外線検出器に導入して定量した。塩素は、塩素イオンを含んだ硝酸酸性溶液に硝酸銀を加えて生成する塩化銀の濁りを比濁法にて測定した。

粒子の形状と微細構造観察は、FE-TEM（日本電子 JEM-ARM200F）により行った。観察試料の調整は、FIB（日立ハイテクノロジーズ FB-2100A）を用いたマイクロサンプリング法で、一辺が数 μm 角の厚さ約 100 nm のブロックに試料を切り出し、更にイオンミリング（FISCHIONE MODEL-1010）で厚さ約 40 nm まで薄片化したものを

観察した。

層状錫化合物中の Sn の価数分析は、 ^{119}Sn メスバウアー分光法(透過法)[^{119}Sn Transmission Mossbauer Spectroscopy = TMS]により測定した。試料 70mg を少量の高純度ポリエチレン粉末と混合して錠剤成形機にて加圧成型 ($150 \text{ kg f}\cdot\text{cm}^{-2}$) したものを測定サンプルとし、23.8 keV の ^{119}Sn ($^{119\text{m}}\text{Sn}/\text{CaSnO}_3$) を γ 線源として室温常圧下で測定した。速度軸の検量は、Sn 測定と同じ線源と試料配置にて ^{57}Fe を用いて室温での純鉄箔を測定することにより行った。得られたスペクトルは、非線型の最小二乗法によりローレンツ曲線としてフィティングし、 Sn^{2+} と Sn^{4+} の面積比を組成比とした。

錫化合物の粉末電気抵抗率は、粉末 1.00 g を直径 20 mm の円筒に充填し $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の荷重を掛けながら四探針法で測定した（三菱化学アナリテック MCP-PD51）。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 生成粒子の構造解析

図 2-2 に H_2O_2 処理前後の粉末 XRD パターンを示す。 H_2O_2 処理前の XRD パターンは、非常に強いシャープな 5 本のピークと、拡大図に示す弱いピークの 2 種類から成る。合成原料に含まれる Sn、Cl、Na、C、O、H のいずれかが含まれる物質を指定し、これらのピークの同定を ICDD(International Centre for Diffraction Data) と ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)のデータベースを用いて行った結果、弱いピークは $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (JPCDS 55-0838)と同定されたが、それ以外の強い 5 本のピークはデータベース中のいずれの物質とも一致しなかったため新規な物質として取り扱うこととした。

5 本の未知ピークのうち最も底角側に出現するピークは $2\theta=9.370^\circ$ であり、式(2-1)の Bragg の式から求めた面間隔 d は 9.430 \AA となった。

同様にその他のピークから求めた面間隔を表 2-1 に示しているが、これらの値は 9.430 Å を整数 $n(n=2,3,5,6)$ で割った値 (d/n) にほぼ等しかった。すなわち、この 5 本の未知ピークは全て同一結晶面に起因する反射の可能性があり、特異な層状構造を有する粒子であることが XRD 測定結果より示唆された。しかし、それ以外の面に由来するピークが観察されず、現状では構造に関する議論がこれ以上できない。

本物質は層状構造であることが示唆されたため、低抵抗な物質である可能性があり、粉末電気抵抗率を測定したところ、 $> 1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。これは不純物の $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ が高抵抗成分であるためであり、 H_2O_2 水溶液により $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を n 型半導体の SnO_2 に酸化させ、粉末の電気抵抗を改善することができないか検討した。 H_2O_2 処理後の XRD パターンを見ると、弱い $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のピークが消失しブロードな XRD ピークを有する SnO_2 (JPCDS 41-1445) に変化させることに成功した。また未知物質の XRD ピークは、 H_2O_2 水溶液による処理で変化しなかった。この粉末を大気中 120°C で乾燥させて電気抵抗率を測定したところ $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、 H_2O_2 水処理により低抵抗することが明らかとなった。

図 2-3 は、SPring-8 を利用した短波長の X 線 ($\lambda = 0.501326 \text{ \AA}$) による粉末 XRD 測定結果である。●で示すピークが、図 2-2 で観察された未知物質のピークに相当する。C 面反射以外と考えられるピークも多数観察され、結晶構造を求めるためのフィティングを行ったが、未知物質相と不純物相のピークを分別できなかったために、精度が高い結晶系を求めることができなかった。今後、未知物質相と不純物相の分離を行って精度の高い測定を行い、構造を明らかにしていく予定である。

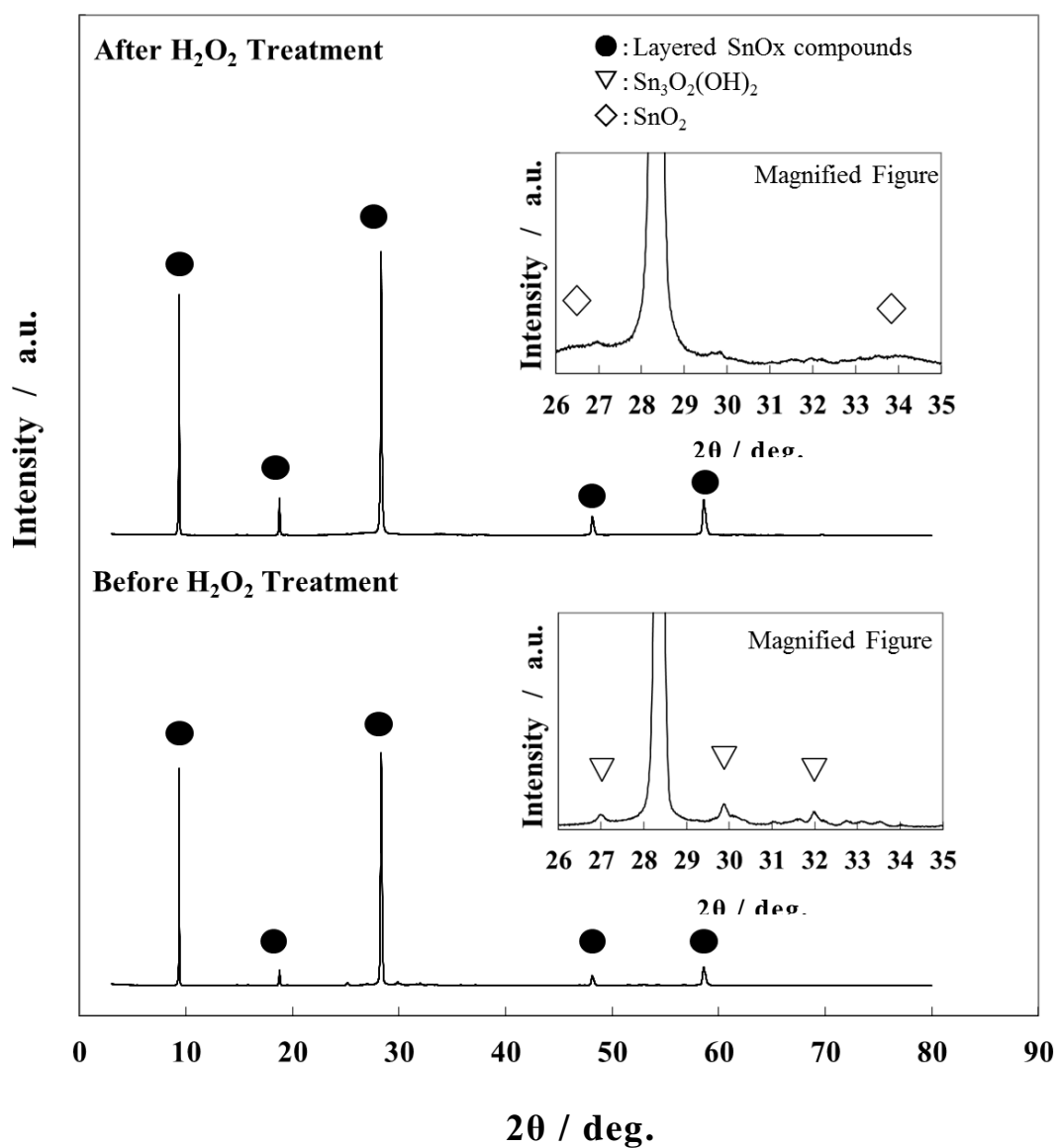


図 2-2 H₂O₂ 処理前後における合成生成物の XRD パターン比較

表 2-1 未知物質の XRD ピーク位置と Bragg の式から求めた面間隔

2θ (deg. / CuKα)	d (Å)
9.370	9.430
18.800	4.716
28.340	3.146
48.150	1.888
58.600	1.574

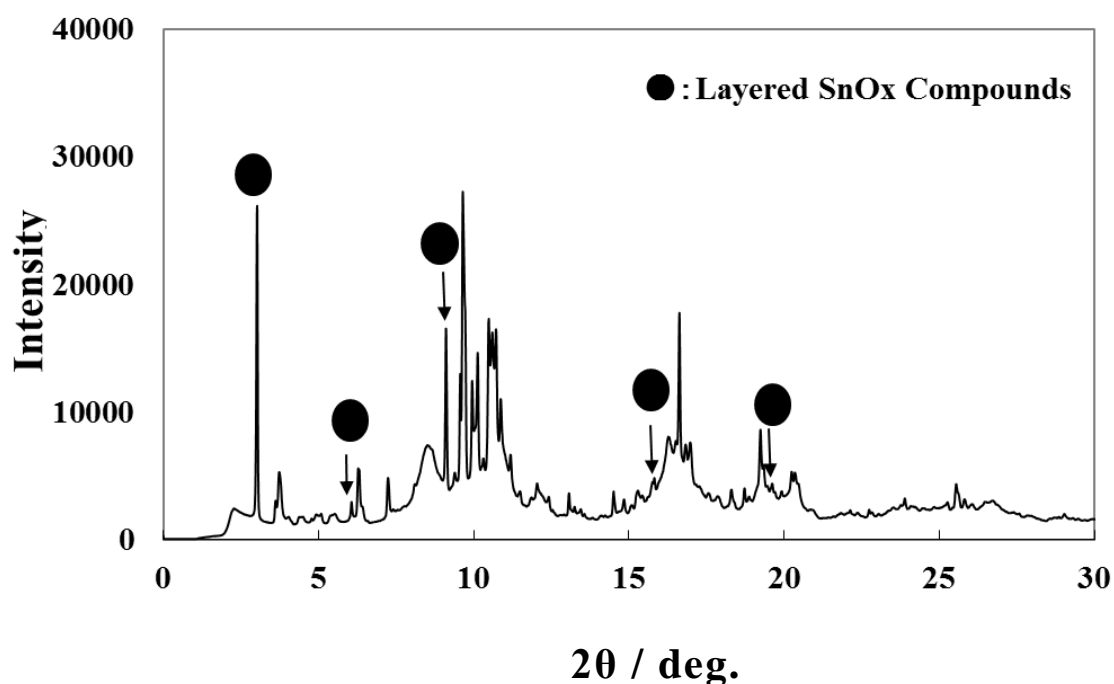


図 2-3 SPring-8 を利用した粉末 XRD 測定結果

H₂O₂ 水溶液処理後の粉末の化学分析を行ったところ、Sn = 78 wt%、C = 0.96 wt%、Cl = 2.8 wt% が含有されており、Sn が主成分の化合物であった。100 wt% に満たない部分は、水溶液中での中和反応で得られた粒子であるので、主に水素と酸素で構成されていると考えられる。

H₂O₂ 水溶液処理後の粉末のメスバウアー測定を行い Sn の価数について調査したところ、Sn²⁺ が 21 mol%、Sn⁴⁺ が 79 mol% 検出された。測定したスペクトルの結果を図 2-4 に示す。大部分の Sn が 4 価であるが、本物質中には SnO₂ も存在するので、この結果のみで層状と考えられる錫化合物中の Sn が 2 価で存在するか、または 4 価で存在するか、あるいは混在しているのか等、これ以上議論できない。

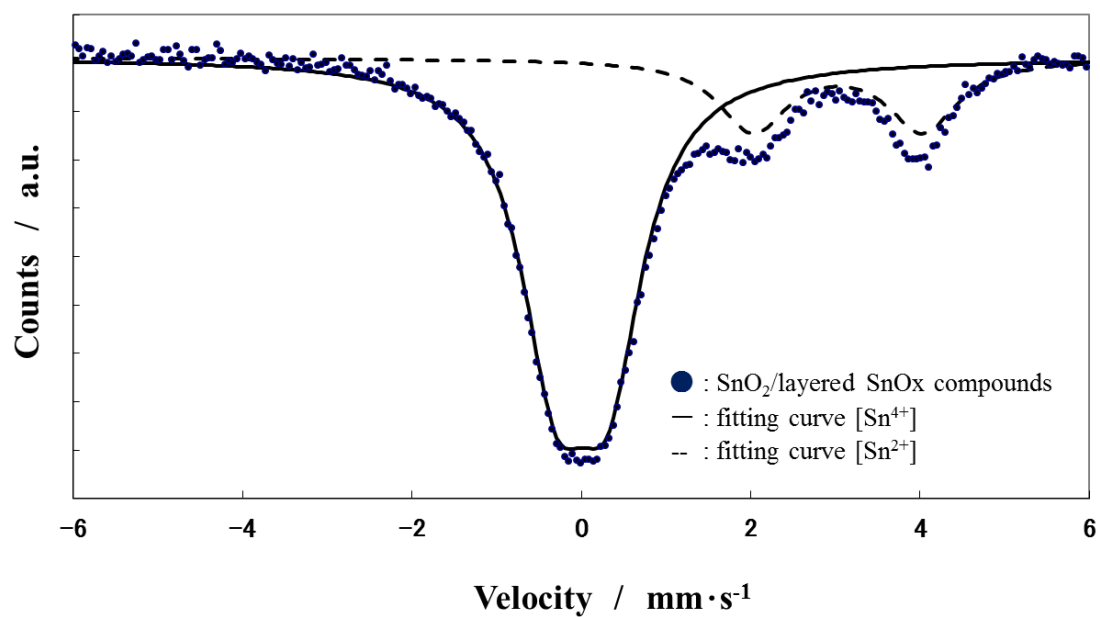


図 2-4 メスバウアー分光スペクトル

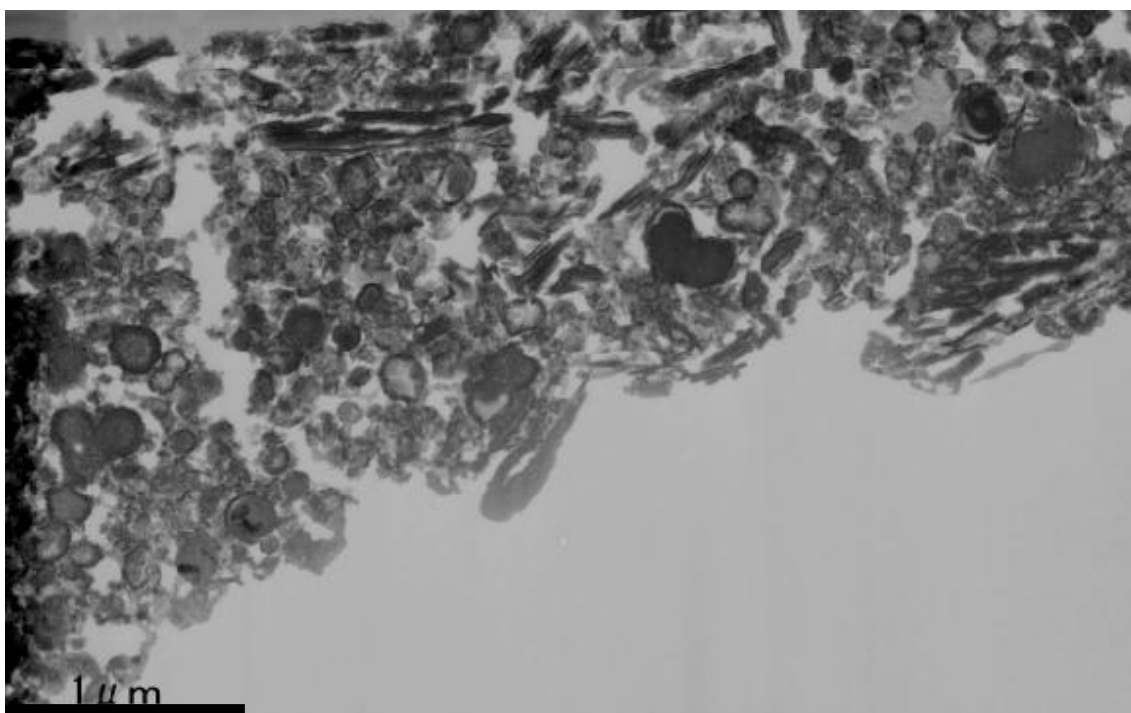


図 2-5 生成粒子の TEM 観察像

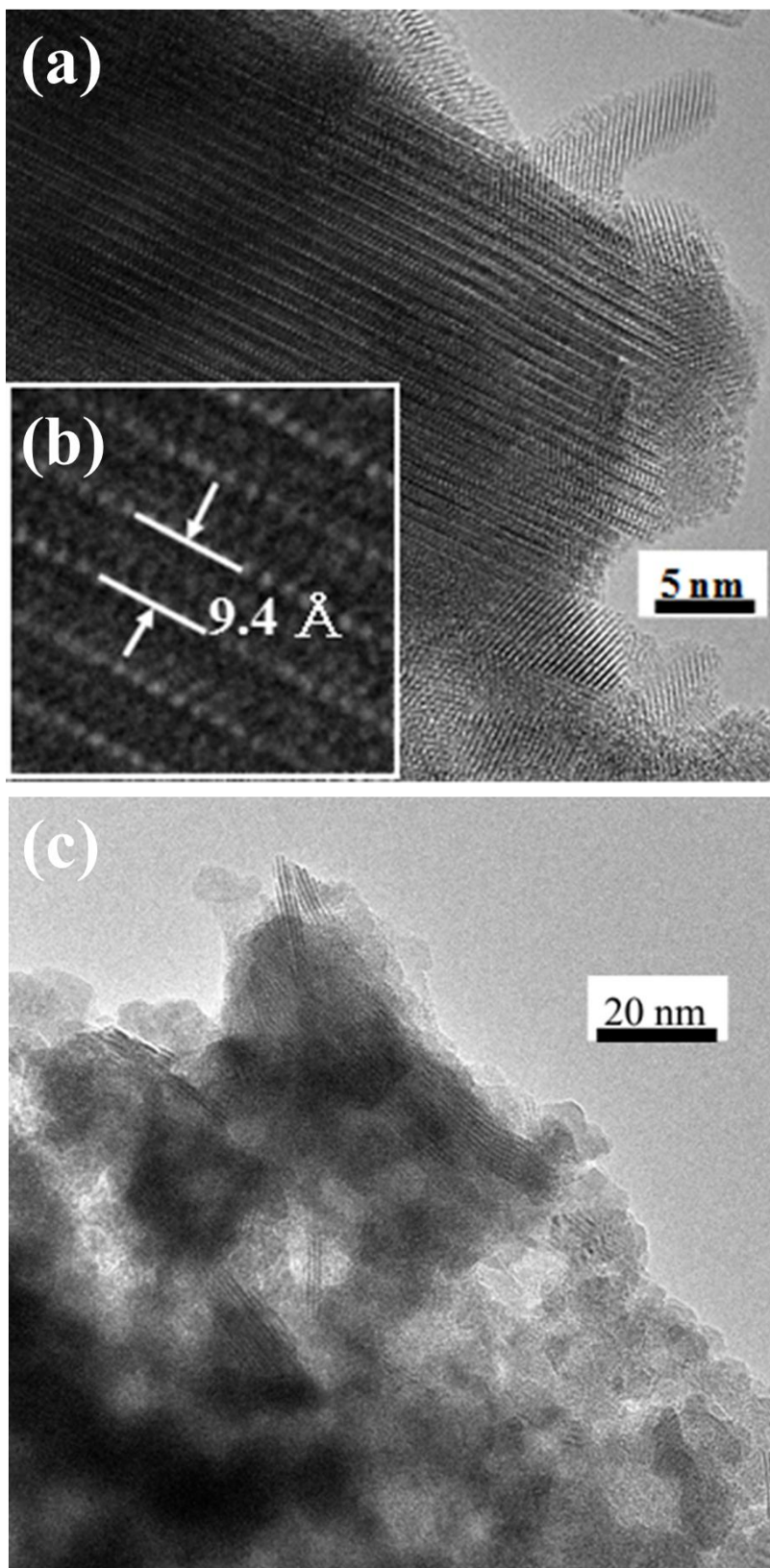


図 2-6 生成粒子の典型的な FE-TEM 観察像

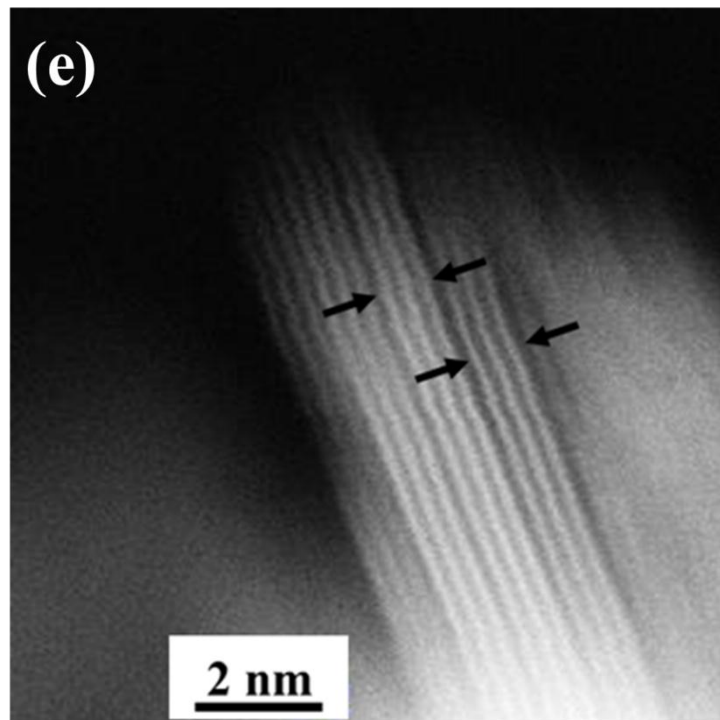
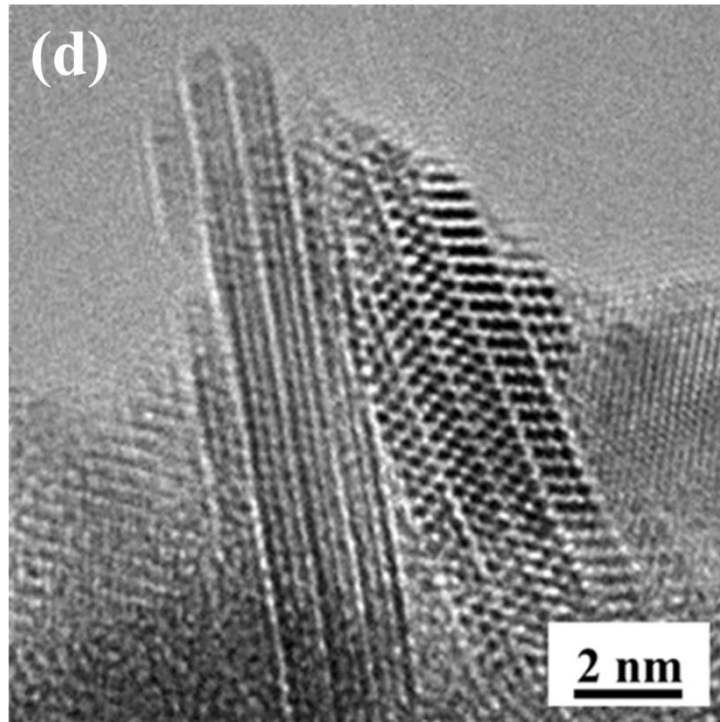


図 2-6 生成粒子の代表的な FE-TEM 観察
〔結晶性粒子の TEM 観察像で、
(e)は(d)と同じ視野の HAADF 像〕

図 2-5 は、 H_2O_2 水溶液で処理した粉末の TEM 観察像である。本粒子群は、層状粒子とアモルファス状の球形または不定形の粒子から構成されていた。この観察像から定量的なことは言えないが、層状粒子よりもアモルファス状粒子の生成量が多いように見える。また、アモルファス状粒子の一部には、コアシェル状の粒子が存在した。

図 2-6 の(a)と(c)は合成粒子を高倍率で観察した TEM 像であり、本粒子群は縞状に見える結晶性物質(a)と、アモルファス状の物質(c)が混合した粒子で構成されている。(a)の縞状の構造の一部を拡大したものが(b)である。この規則的に配列している原子列の層間距離を計測したところ 9.4 \AA であり、XRD から求めた面間隔と一致した。(c)の像では、粒子径が 10 nm 程度であるアモルファス状の SnO_2 と考えられる粒子が主に観察された。さらに、この粒子群を詳細に観察すると、アモルファス状の粒子の他にも、層状の結晶性物質が多数観察され、その 1 つを拡大したものが(d)である。(e)は、(d)の HAADF(High-Angle Annular Dark-Field)像である。白く見える線状の部分は Sn と考えられ、3 層が強く結合している層状物質と考えられる。

H_2O_2 水処理後の粒子は XRD パターンの解析と TEM による詳細観察の結果から、Sn が規則的に配列した 3 層が強く結合している層状錫化合物と、粒子径 10 nm 程度の SnO_2 ナノ粒子から構成されていることが明らかとなった。

2-3-2. 層状錫化合物の熱処理温度と XRD 構造および電気抵抗率の関係

図 2-7 には H_2O_2 水で処理した層状錫化合物粉末の大気中での熱安定性を XRD で検討した結果を示している。乾燥温度が高くなるに従い層状錫化合物の XRD ピークは減少したが、他の層が出現することはなか

った。しかし、乾燥温度が高くなるに従って rutile 型の SnO_2 (JPCDS 41-1445) のピーク強度が次第に高くなり、ついには 400°C で完全に rutile 型の SnO_2 へ転移した。今回合成した層状錫化合物は、乾燥温度の上昇につれて SnO_2 へ転移し、大気中 300°C までは層状錫化合物のピークが確認できるが、それ以上の温度では rutile 型の SnO_2 となることがわかった。

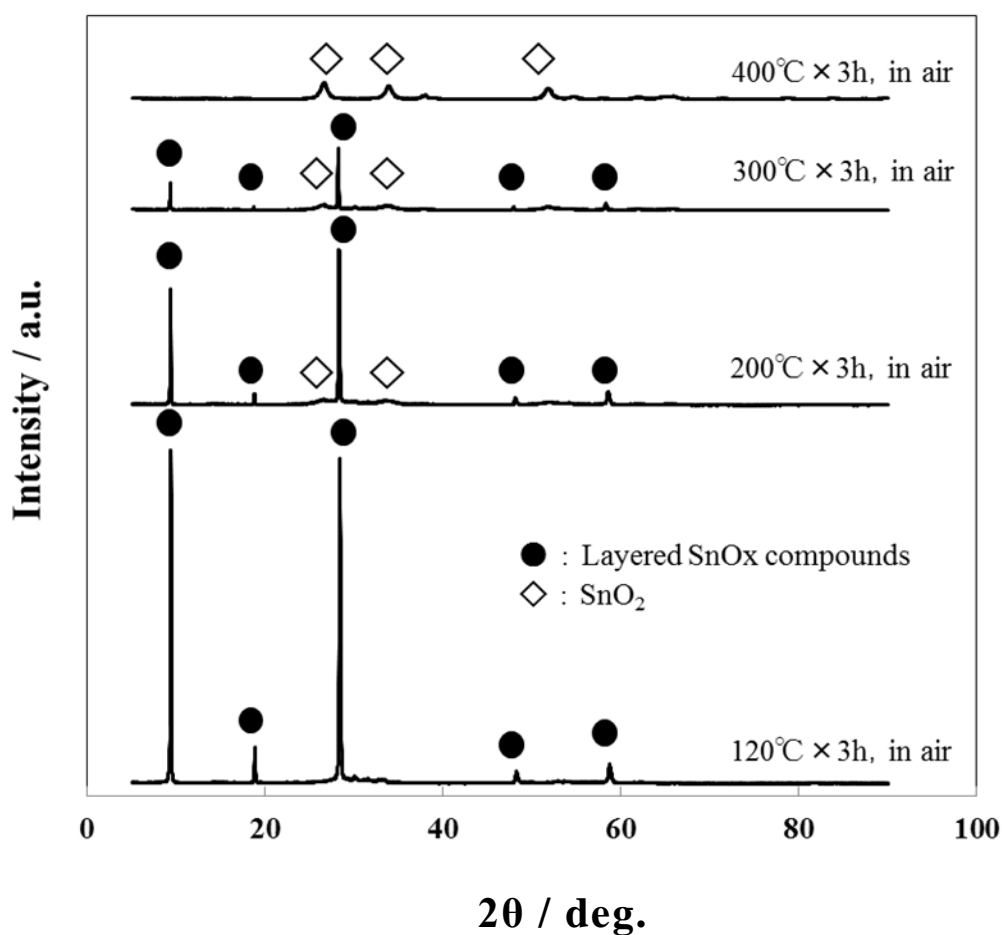


図 2-7 層状錫化合物の大気下における熱処理温度と XRD 結晶構造の関係

図 2-8 は H_2O_2 水で処理した層状錫化合物複合粉末を窒素ガス流通下で熱処理した粉末の XRD 測定結果である。層状錫化合物は大気中であれば 400°C で完全に SnO_2 へ転移したが、窒素ガス流通下では 400°C でも層状錫化合物のピークが確認できた。また、窒素ガス流通下 300°C と 400°C での熱処理では SnO のピークが見られ、 500°C では SnO と層状錫化合物のピークが完全に消失し SnO_2 と Sn メタルに変化した。酸素が遮断された窒素ガス流通下 400°C までの熱処理においては、層状錫化合物は徐々に SnO へ変化し、 500°C になると SnO_2 と Sn へ不均化反応を起こしていると考えられる。 SnO_2 のピーク強度上昇は、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水処理で生成した SnO_2 が熱処理により高結晶化したものと考えられる。

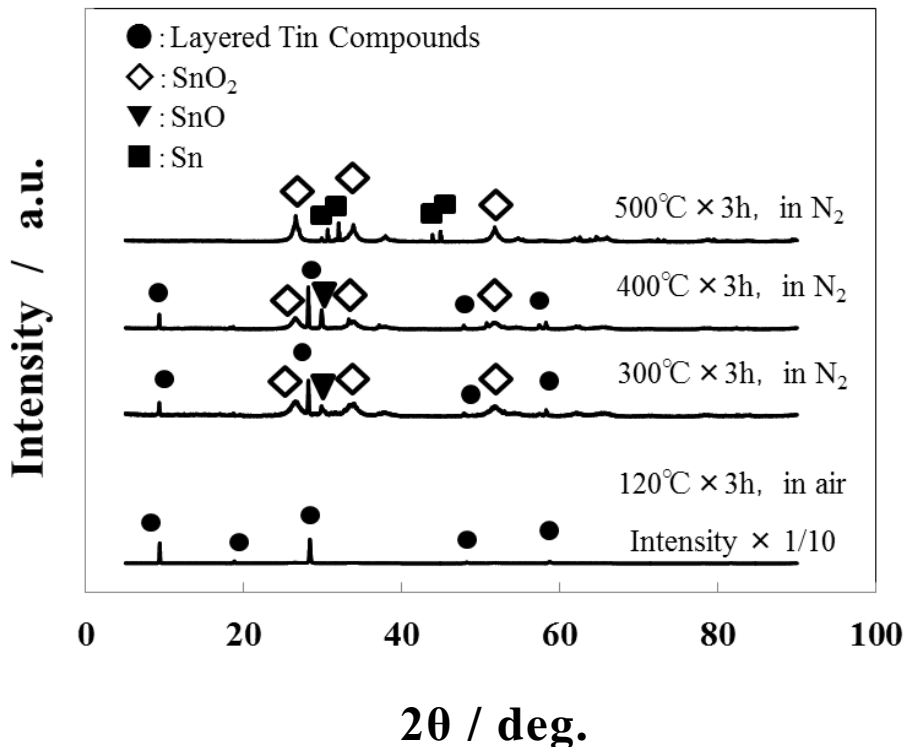


図 2-8 層状錫化合物の窒素流通下での熱処理温度と XRD パターンの関係

図 2-9 には合成した層状錫化合物の大気下における熱処理温度と粉末電気抵抗率の関係を示している。比較として、市販の SnO_2 試薬（高純度化学研究所社，4N グレード）の比抵抗(□)と文献値(Δ)²⁷⁾を示す。文献値は SnCl_4 水溶液を煮沸し得られた沈殿物を水で洗浄後、大気下の室温で乾燥した SnO_2 ナノ粒子の粉末である。合成した層状錫化合物粉末の電気抵抗率は、乾燥温度が高くなるに従って低下し、120°C 乾燥時において $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、300°C 乾燥においては $7.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。120°C から 300°C のいずれの温度範囲においても、市販の SnO_2 試薬および文献値と比較して 2~3 桁低い粉末電気抵抗率を示し、低抵抗物質であることが示唆された。

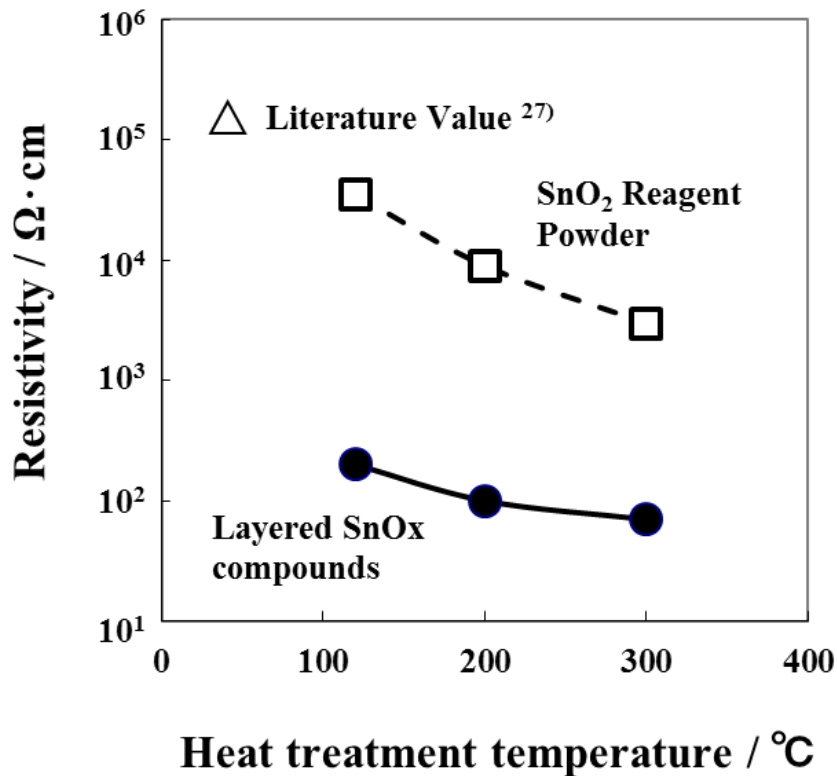


図 2-9 層状錫化合物の熱処理温度と粉末電気抵抗率の関係

2-4. まとめ

合成温度を 90°C とし、PVA を添加した塩化第一錫水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を接触させる簡便な液相反応により錫化合物を合成した。その結果、既存の XRD データベースと一致しない同一結晶面に起因する XRD 回折ピークのみを有する特異な層状構造の粒子が得られた。FE-TEM により微細構造観察を行って構造を明らかにし、層状錫化合物への H₂O₂ 処理条件と熱処理条件が XRD 構造と粉末電気抵抗率に及ぼす影響を系統的に調査した結果、次の点が明らかとなった。

- 1) XRD で観察された面間隔 9.4 Å と同じ層間を有する構造が TEM 観察により確認され、Sn が規則的に配列した層状錫化合物であることが明らかとなった。
- 2) 層状錫化合物を変化させることなく、H₂O₂ 水処理により高抵抗不純物の Sn₃O₂(OH)₂ を n 型半導体の SnO₂ へ変化させる処理が可能であった。
- 3) 層状錫酸化物の XRD ピークは大気中 300°C まで確認することができ、120°C から 300°C のいずれの温度範囲においても、市販の SnO₂ 試薬および文献値と比較して 2~3 桁低い粉末電気抵抗率を示し、120°C 乾燥時において $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、300°C 乾燥においては $7.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質であることが明らかとなった。
- 4) 窒素ガス雰囲気下の熱処理では、層状錫化合物の XRD ピークを 400°C まで確認することができ、500°C になると SnO₂ と Sn へ不均化反応を起こした。

参考文献

- 1) M. Okuya, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 349-352(2012)
- 2) S. Kong, M., Y. Xiao, K. H. Kim, L. W. In and C. W. Chung, *Thin Solid Films*, **519**, 3173-3176(2011)
- 3) M. Kambe, N. Taneda, A. Takahashi and T. Oyama, *Res. Rep. Asahi Glass Co., Ltd.*, **60**,7-12(2010)
- 4) Y. S. He, J. C. Cambell, R. C. Murphy, M. F. Arendt and J. S. Swinnea, *J. Mater. Res.*, **8**, 3131-3134(1993)
- 5) S. Nam, and J. Boo, *J. Nonosci. Nanotechnol.*, **12**, 1559-1562(2012)
- 6) X. Xu, J. Zhuan and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12527-12535(2008)
- 7) R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De and A. Licciulli, *Thin Solid Films*, **304**, 339343(1997)
- 8) J. Liu, F. Meng, Y. Zhong and J. Liu, *J. Mater. Res.*, **25**, 1992-2000(2010)
- 9) H. Li, J. Huang, X. Li, J. Liu and Y. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **63**, 569-572(2012)
- 10) Y. X. Yin, S. Xin, L. J. Wan, C. J. Li and Y. G. Guo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 2581-2585(2012)
- 11) C. Wang, Y. Zhou, M. Ge, X. Xu, Z. Zhang and J. Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 46-47(2010)
- 12) U. Lafont, S. Waichman, M. Valvo and E. M. Kelder, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 4273-4278(2010)
- 13) H. Kaneko and K. Miyake, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3629-3633(1982)
- 14) C. Agashe and S. S. Major, *J. Materials Science Lett.*, **15**, 497-499(1996)

- 15) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3356-3364(1992)
- 16) T. Sasaki, Y. Endo, M. Nakaya, K. Kanie, A. Nagatomi, K. Tanoue, R. Naramura and A. Muramatsu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8153-8157(2010)
- 17) K. Suganuma and M. Nogi, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 795-800(2010)
- 18) K. Murata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 801-805(2010)
- 19) V. Juttukonda, R. L. Paddock, J. E. Raymond, D. Denomme, A. E. Richardson, L. E. Slusher and B. D. Fahlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 420-421(2006)
- 20) T. Yumak and A. Sinag, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 9039-9041(2011)
- 21) S. Gnanam and V. Rajendran, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**, 555-559(2010)
- 22) B. Cheng, J. M. Russell, W. Shi, L. Zhang and E. J. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5972-5973(2004)
- 23) Y. Wang, X. Jiang and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16176-16177(2003)
- 24) S. W. Choi, S. H. Jung, J. Y. Park and S. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 1526-1529(2012)
- 25) J. Liu, Y. Hu, F. Gu, J. Ma and C. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5584-5588(2011)
- 26) H. B. Wu, J. S. Chen, X. W. D. Lou and H. H. Hng, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 24605-24610(2011)
- 27) Y. Kurachi and K. Yamanaka, *Konica Tech. Rep.*, **9**, 93-96(1996)
- 28) 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・改訂 2 版」オーム社(2006)

- 29) H. Kawazoe, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono and T. Tanoue, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7935(1994)
- 30) 細野 秀雄, 神谷 利夫, 「透明金属が拓く驚異の世界」ソフトバンク クリエイティブ社(2006)
- 31) 柳 博, 神谷 利夫, セラミックス, **42**, 37(2007)
- 32) T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1036(1998)
- 33) G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota and T. Akiyama, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 2455-2459(2012)
- 34) K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya, *RSC Adv.*, **3**, 22931-22934(2013)

第 3 章 層状錫化合物の析出状態と電気特性に及ぼす

合成諸条件の影響

3-1. 緒言

第 2 章では、PVA を添加した塩化第一錫水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加する簡便な液相反応により錫化合物を合成したところ、既存の XRD データベースと一致しない、同一結晶面に起因する回折ピークのみを有する層状構造と考えられる粒子が得られることを報告した。このように、水溶液中の合成において無機粒子の形態を制御した例としては、図 3-1 に示すニオブ化合物の合成において、アニオン系の界面活性剤を添加し合成 pH を制御して、ラメラ構造と六角柱状粒子の析出を制御した報告がある¹⁾。アルカリ性領域では界面活性剤のミセルの曲率が大きく無機物層と界面活性剤層がほぼ平面に積層したラメラ構造が形成され、酸性領域ではミセルの曲率が小さく六角柱状粒子が析出する。この他にも、界面活性剤と金属イオンが相互に作用し、TiO₂ 粒子にメソ孔を形成させた例²⁾や、有機分子介在下においてリン酸カルシウムやシリカなどを異方成長させた例³⁾がある。錫化合物粒子の合成においても、Saito らがプラズマ溶液法による Sn₆O₄(OH)₄ の析出過程において、PVA を介在させると、Sn₆O₄(OH)₄ の水酸基と PVA の水酸基間の水素結合により Sn₆O₄(OH)₄ 上に PVA がキャッピングされ、粒子形態の制御が可能であることを報告している⁴⁾。本層状錫化合物の合成においても、有機分子の官能基と錫が相互に作用して析出した可能性が考えられる。

層状錫化合物の TEM 観察では、XRD ピークから求めた面間隔 9.4 Å に対応した層状構造が認められ、大気中 300 °C までは XRD ピークが確認でき、不純物として存在する Sn₃O₂(OH)₂ を H₂O₂ 水で SnO₂ へ変化

させると、大気中 120℃乾燥で $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、300℃乾燥時は $7.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ の粉末電気抵抗率を示す低抵抗な物質が得られることを見出した。一方、PVA の添加の有無、pH や合成温度などの諸条件が得られる錫化合物構造やその電気特性に及ぼす影響は明らかになっていない。

本章では、この層状錫化合物の合成系において PVA の有無、 H_2O_2 処理条件および合成時の pH や温度が、得られる粒子の構造と電気伝導性に及ぼす効果について明らかにすることを目的とした。

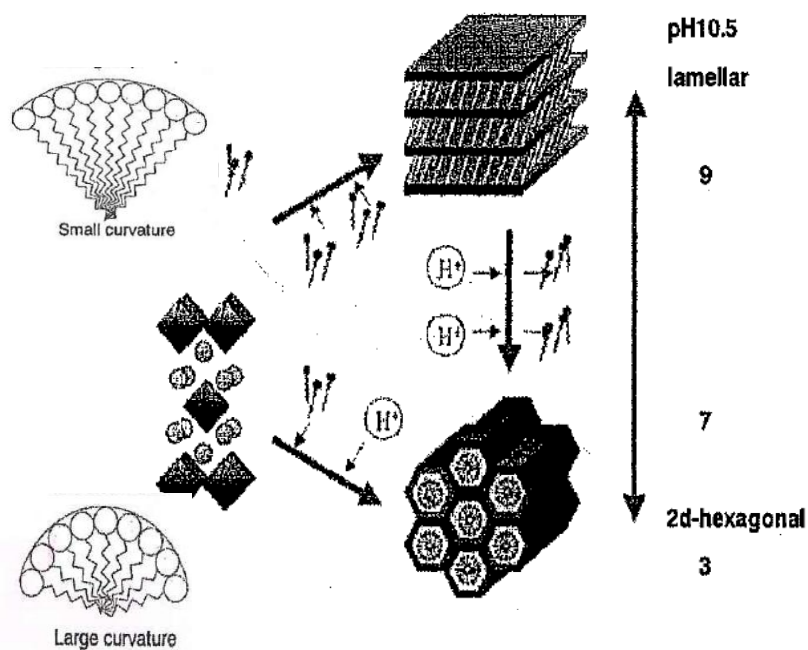


図 3-1 有機分子存在下における無機粒子の合成例¹⁾

3-2. 実験方法

3-2-1. 層状錫化合物の合成

塩化第一錫（和光純薬工業株式会社、1級、97%） 12.9 g と平均重合度 400～600 の完全けん化型ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社、1級、96 mol%） 5.00 g を純水 482 g に溶解してガラス製の 1 L

丸底フラスコに充填し、液温を 90℃に調整した。この原料溶液に 0.95 wt%水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社、特級、97%）水溶液を 5 mL/min の速度でフィードしながら直径 80 mm のハドル翼で混合攪拌し、pH を上昇させた。任意の pH で析出した沈殿物の構造を分析するため、pH を上昇させる過程で沈殿物をサンプリングした。合成温度は、25℃、50℃および 90℃とした。その後、必要に応じ H₂O₂ 水（特級、和光純薬工業株式会社、特級、30%）による処理を行なった。H₂O₂ 水による処理は、合成後のスラリー中へ 6 wt% の H₂O₂ 水を H₂O₂ の物質量が Sn と等量になるまで添加したのち、10 分間保持した。

このようにして得た沈殿物は、純水によるデカンテーション洗浄により、上澄み液の電気伝導率が 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下になるまで繰り返し分離、洗浄を行った。洗浄後のスラリーは、減圧濾過後、大気中 120℃で 3 時間乾燥した。乳鉢で十分に解砕して目開き 75 μm の SUS メッシュで分級したものを評価サンプルとした。

本章で実施した合成フローを図 3-2 にまとめた。

3-2-3. 合成粉末の評価

粉末の結晶構造の同定は、予め Si の外部標準で調整した X 線回折装置（リガク社製，RINT-TTRⅢ）を用い、試料を専用のガラスホルダーに充填し、50 kV－300 mA の電圧－電流を印加して発生させた Cu K α 線（ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ）により、サンプリング角 0.02°、走査速度 4.0°/min の条件で測定し実施した。ピーク位置より面間隔 d （ \AA ）を算出する場合は、ステップ角を 0.01°、ステップ時間 1 秒の Fixed Time (FT) 法により精密測定を行なった。得られた測定データからバックグラウンドを除去し、K α_1 と K α_2 分離を行なってから、ピークトップ法でピーク位置（ 2θ ）を特定した。これらのピーク位置から Bragg の式で面

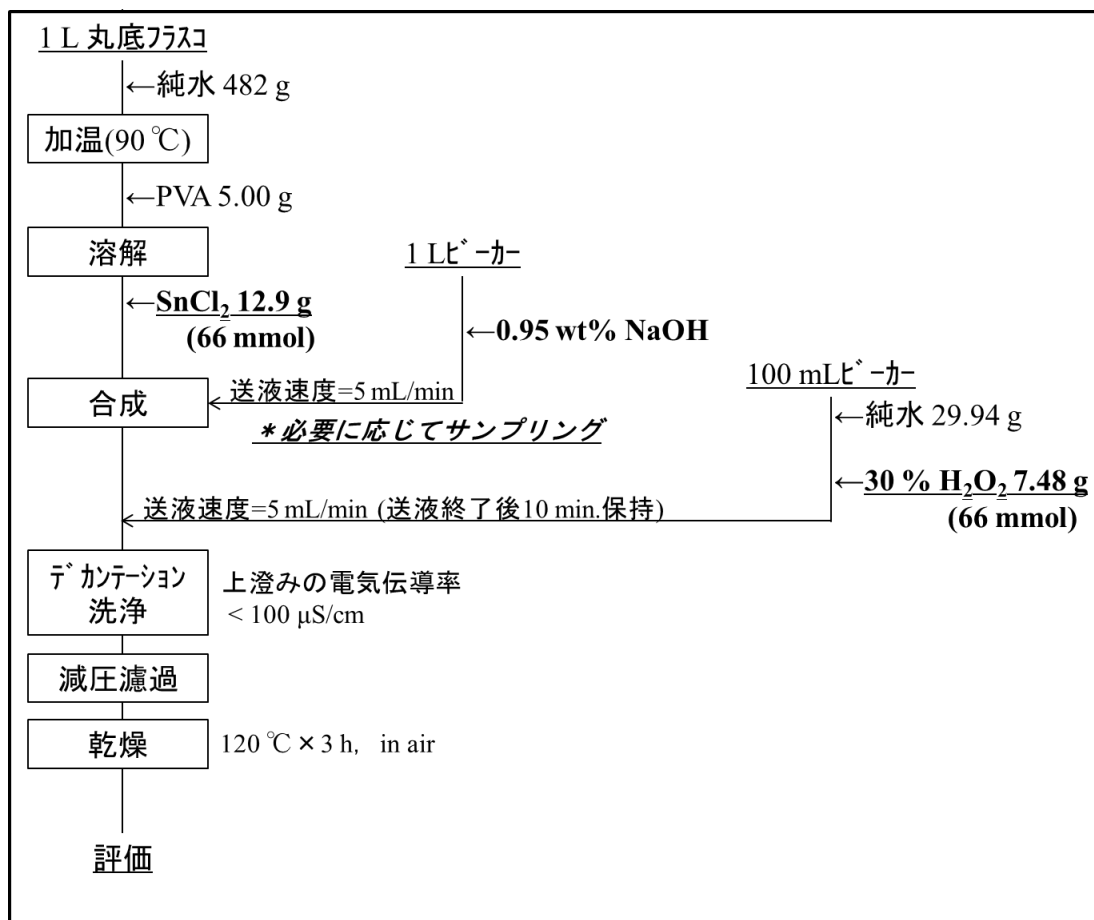


図 3-2 合成フロー

間隔 d (Å) を算出した。

フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製, Nicolet iN10MX/iZIO) により、粒子と PVA の状態を拡散反射法で評価した。

粒子の形状および微細構造観察は、FE-TEM(日本電子 JEM-ARM200F) により行った。観察試料の調整は、FIB (日立ハイテクノロジーズ FB-2100A) を用いたマイクロサンプリング法で、一辺が数 μm 角の厚さ約 100 nm のブロックに試料を切り出し、更にイオンミリング (FISCHIONE MODEL-1010) で厚さ約 40 nm まで薄片化したものを

観察した。

合成した錫化合物粉末の電気伝導性は、粉末 1.00 g を直径 20 mm の円筒に充填し、 $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の荷重を掛けながら四探針法で測定した(三菱化学アナリテック MCP-PD51)。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 合成粉末の生成相および結晶性に及ぼす調整条件の影響

図 3-3 には、合成時に PVA を共存させ、 $\text{pH}=2.4$ の条件で回収した粒子について、合成温度が生成相およびその結晶性に及ぼす影響を評価した結果を示す。 90°C で得られた粒子については、第 2 章で示した PVA を介在させて $\text{pH}=4.3$ 、 90°C の条件で調製した粒子と類似した、層状錫化合物特有の非常に強いシャープな 5 本のピークが観察された。最も低角側に現れるピーク位置は $2\theta=9.370^\circ$ であり、Bragg の式から求めた面間隔 d は 9.430 \AA に相当した。また、不純物として $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (JPCDS 55-0838) のピークが、 $2\theta=25.1^\circ$ 、 29.9° および 32.0° 付近に僅かに確認された。一方、 25°C と 50°C 合成時において層状錫化合物起因のピークは僅かに確認できるのみであり、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のピークが観察された。

粒子の合成温度と pH 条件が得られる析出物の生成状態に及ぼす影響を明確にするために、合成温度を 90°C に固定し PVA を共存させた条件において、 pH を上昇させた過程でサンプリングした粒子の粉末 XRD 結果を図 3-4 に示す。 $\text{pH}=2.0$ においては明確なピークが観察されずハローピークが見られたため、アモルファス相のみが析出したと考えられる。一方、 $\text{pH}=2.4$ では層状錫化合物が主成分として析出した。更にアルカリを加え pH を上昇させると、 $\text{pH}=4.2$ までは層状錫化合物が主

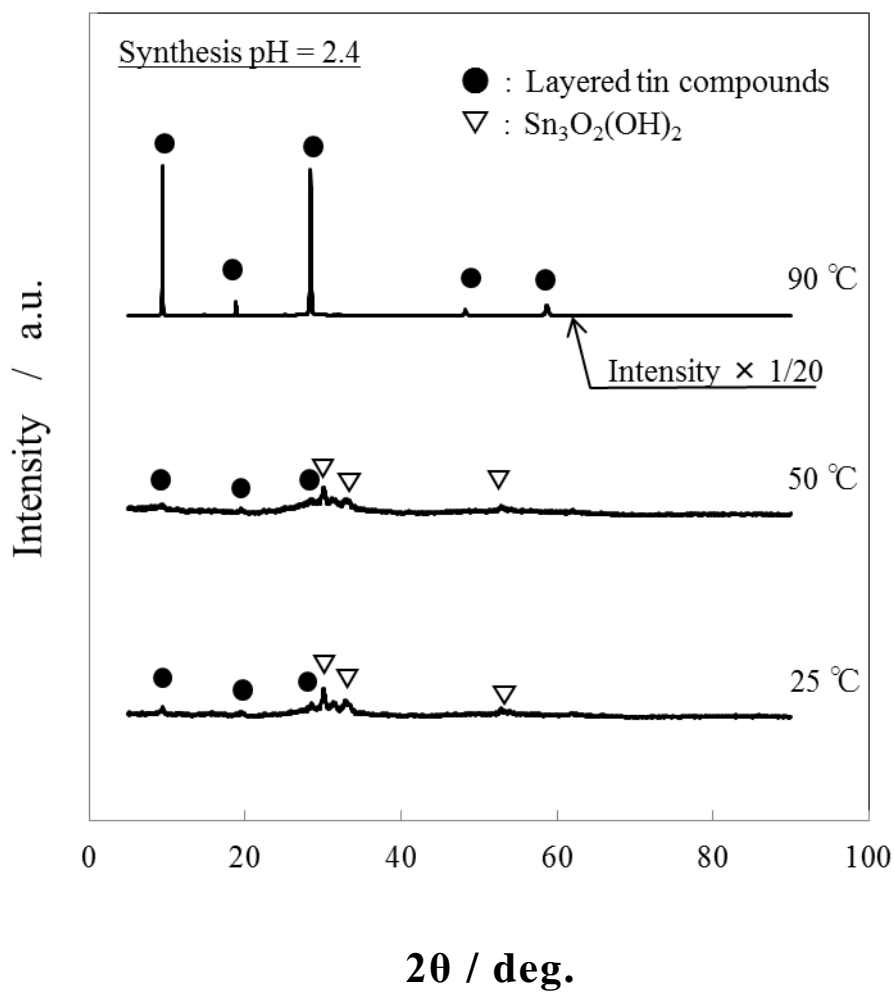


図 3-3 合成温度と XRD 結晶構造の関係 [合成 pH=2.4]

成分として析出したが、pH が増加するにつれて層状錫化合物に起因するピーク強度が減少する傾向が観察された。特に、中和点以降では層状錫化合物に起因するピーク強度が僅かに確認できる程度まで減少した。また、中和点以降では pH の増大に伴って $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のピークが明瞭となる傾向も観察された。

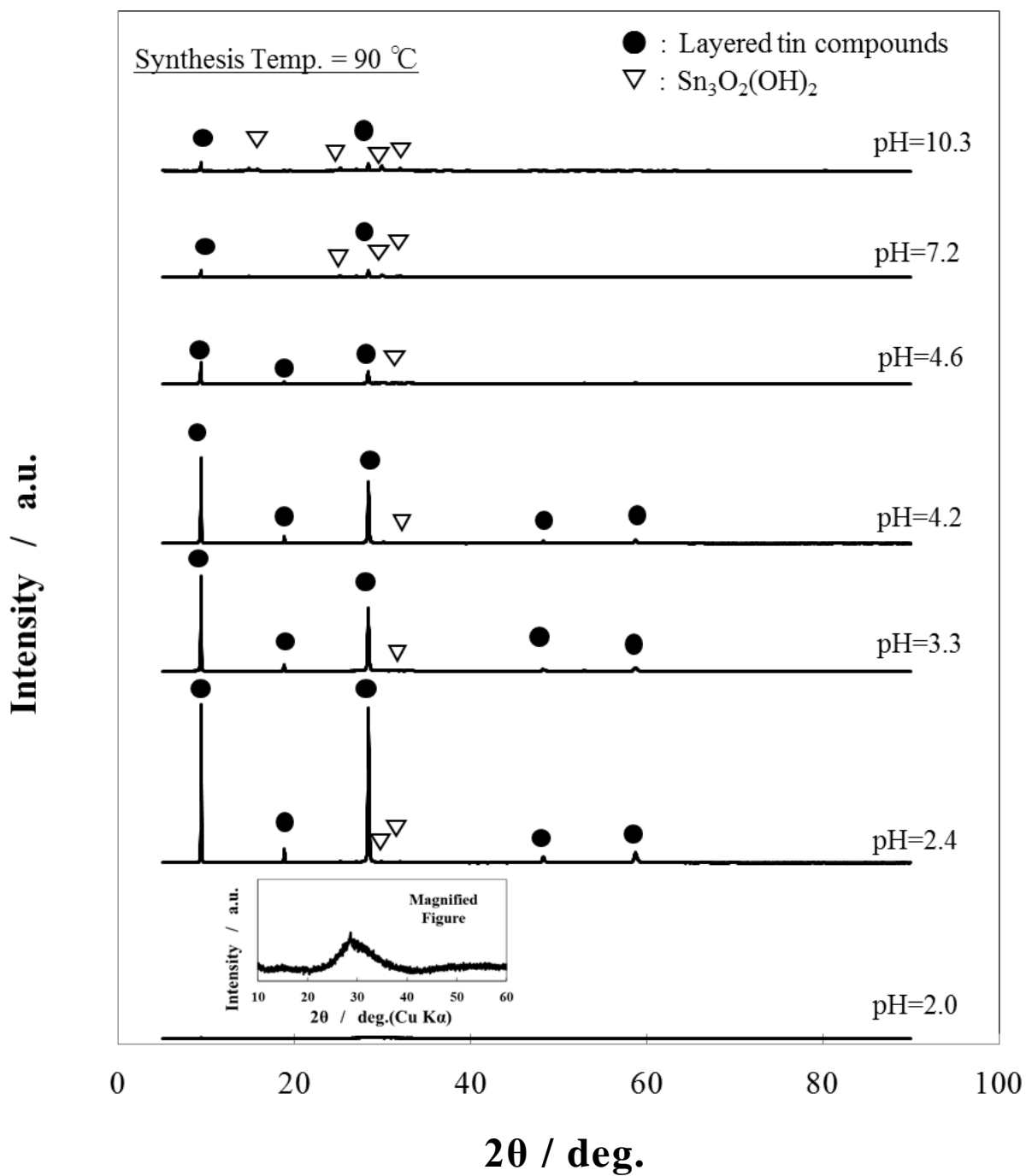


図 3-4 合成 pH と XRD 結晶構造の関係 [合成温度=90°C]

これらの結果をもとに各温度条件と pH 条件において得られた生成相とその状態を同一図上にまとめたものを図 3-5 に示す。図中の記号は生成した相を示しており、特に層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の混合物を表す○と◇および△は、XRD のピーク強度が析出物の生成量に関係があるものとし、以下の基準に従い図示した。層状錫化合物に特有な XRD 回折ピークのうち最も低角側、すなわち $2\theta=9.37^\circ$ 付近に現れるピーク強度を I_{layer} 、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の $2\theta=29.9^\circ$ 付近に現れる (202) 面のピーク強度を I_{oxy} として、 $I_{\text{layer}}/I_{\text{oxy}}$ を求めた。○は $I_{\text{layer}}/I_{\text{oxy}}$ が 20 より大きい値を有し、層状錫酸化物がほぼ単相で析出していることを示す。◇はピーク強度比が 1 より大きく 5 未満で層状錫化合物が主成分として存在し、△はピーク強度比が 0.5 未満であり $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ が主成分であることを示す。この図より、合成温度が 25°C および 50°C の温度条件では、 $\text{pH}=2.4$ においてわずかに層状錫化合物が生成する一方で、 $\text{pH}=3.3$ より高い pH 条件下では全く層状錫化合物が生成せず、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のみが得られることが明らかとなった。また、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のみが得られる $\text{pH}=3.3$ の条件で得られた粉末の $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の XRD ピーク強度は、層状錫化合物が混在する $\text{pH}=2.4$ で得られた粉末の $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の強度より強くなっていた。以上より、層状錫化合物をほぼ単相で得るには、合成温度を 90°C の条件とし $\text{pH}=2.4\sim 4.2$ の範囲に制御する必要があることが認められた。

図 3-6 は、合成水溶液中の PVA の効果について検討するため、PVA を添加せず各 pH 条件下で得られた粒子の粉末 XRD 測定結果を示す。合成温度は PVA 共存下であれば層状錫化合物がほぼ単相で析出することが確認されている 90°C に固定した。 $\text{pH}=2.0$ では、PVA 添加系と同様にアモルファス相が析出した。 $\text{pH}=2.2\sim 5.1$ の条件では、層状錫化合物相の生成も観察されたが、常に $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ と SnO (JPCDS 55-0837)相が

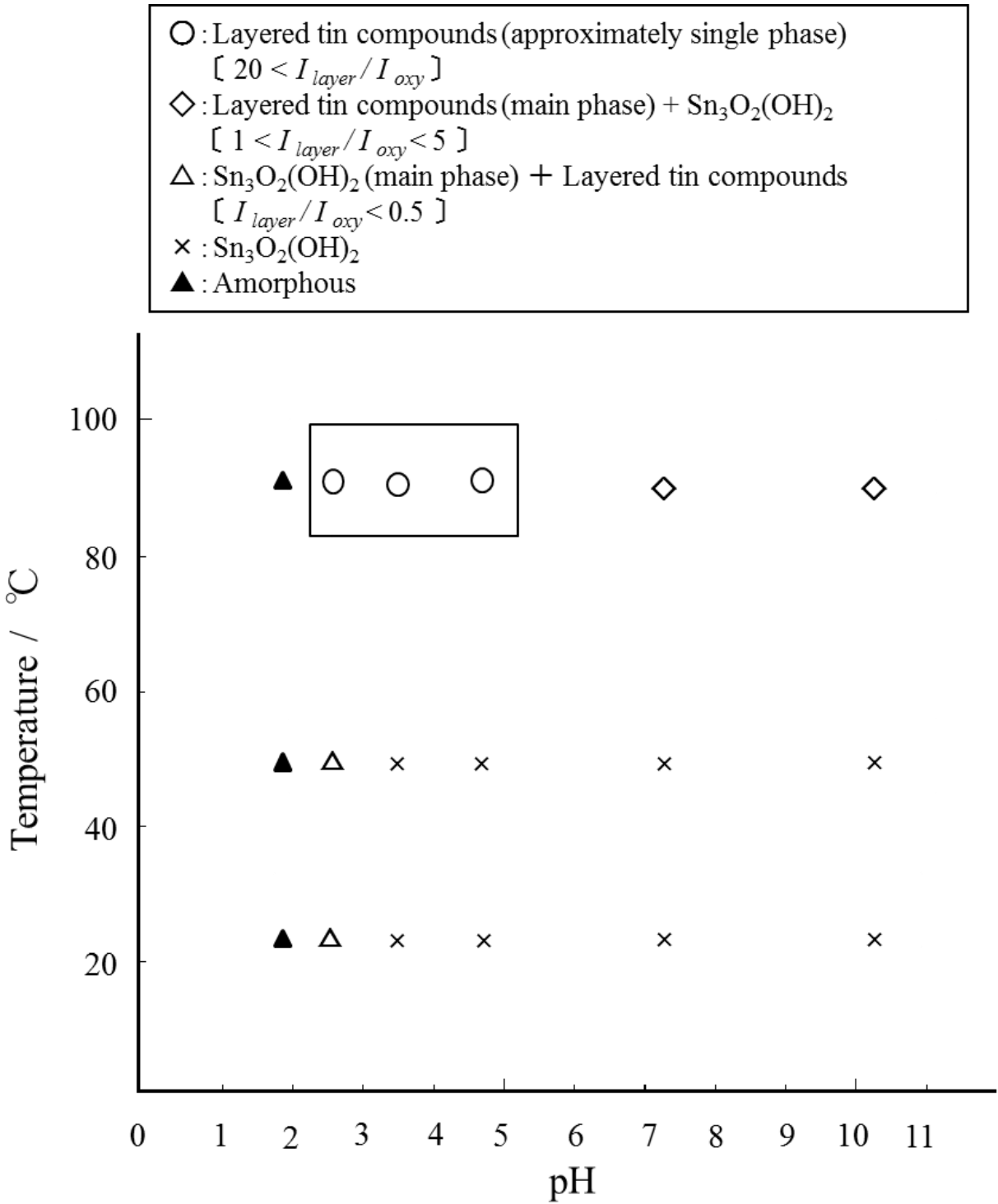


図 3-5 合成温度と合成 pH が生成粒子の構造に及ぼす影響

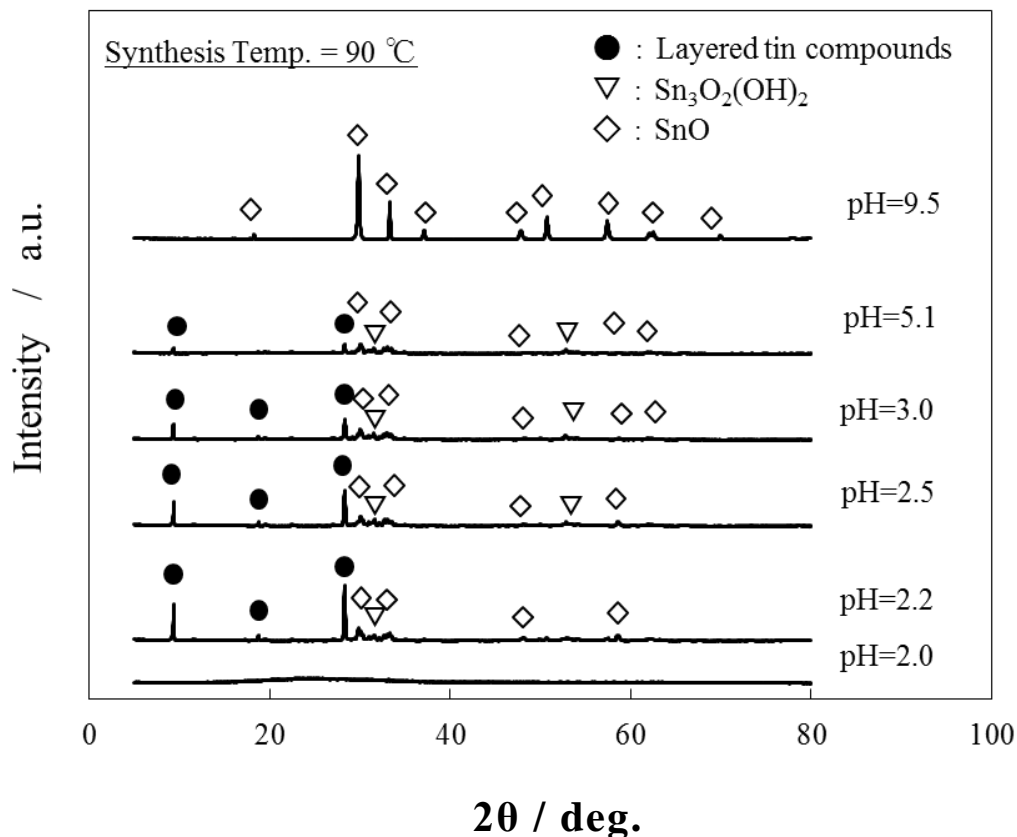


図 3-6 PVA 無添加における合成 pH と XRD 結晶構造の関係
〔合成温度=90°C〕

混在しており、層状化合物がほぼ単層で得られた PVA 添加系とは異なる結果となった。得られた層状錫化合物の XRD ピーク強度も PVA 添加系より顕著に低く、pH=5.1 の条件では $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の強度とほぼ同じ程度まで減少した。更に、中和点を超えて水酸化ナトリウム水溶液を添加すると、析出物がすべて SnO となった。PVA 無添加の条件でも本層状錫化合物の結晶相の生成は認められたが、どの pH 条件でも異相が混在しており、層状錫化合物をほぼ単相で得るには PVA の添加が重要であることが確認された。

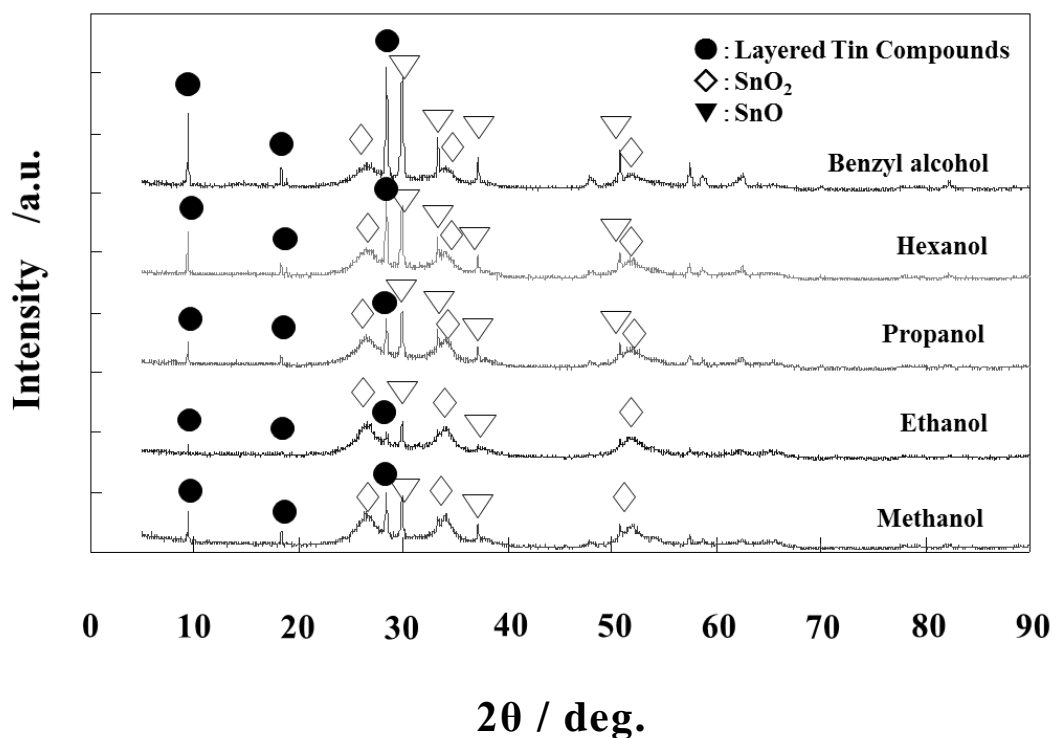


図 3-7 アルコール添加合成による析出粒子の XRD 結晶構造
〔合成温度=90℃〕

図 3-7 は、合成水溶液中における有機分子中の水酸基の効果について検討するため、PVA を添加せず代表的なアルコールを添加して得られた粒子の H₂O₂ 水処理後の XRD 測定結果である。H₂O₂ 水による処理は合成した粒子を低抵抗化する目的で行い、高抵抗成分である Sn₃O₂(OH)₂ を n 型半導体である SnO₂ に変化させるために行った⁵⁾。各種アルコールの添加量は PVA と同じ 5.00 g とし、合成温度は PVA 共存下であれば層状錫化合物がほぼ単相で析出する 90℃ に固定して、合成 pH=4.0 とした。いずれのアルコールを添加しても PVA 無添加合成

と同じく、層状錫化合物のピークの他に、 SnO_2 [$\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ が H_2O_2 水で変化したもの]と SnO が混在した。層状錫化合物をほぼ単相で得るためには、有機分子中の水酸基が必須であるわけではなく、PVAの存在が重要であることがわかった。

PVAが層状錫化合物の生成メカニズムに及ぼす影響については未だ明らかになっていないが、例えばポリビニルピロリドン (PVP) を介在させてAg粒子を合成した例では、PVPが表面エネルギーの高い(100)面に吸着して当該方向の成長を阻害した結果、(111)面方向に優先成長してロッド状の粒子になることが報告されている⁶⁾。また、ポリカルボン酸を介在させた酸化鉄の水熱合成では、粒子の成長過程で高分子が吸着することにより準安定相が析出することも報告されている⁷⁾。本層状錫化合物の生成においても同様に、PVAの特定面への吸着による異方性粒子化や準安定相の析出が想定される。今後、合成過程における継続的なサンプリングを行い、分光分析やXPSなどを利用してPVAと析出粒子の相互作用を明らかにするとともに、TEMによる微構造観察によって層状化合物の生成メカニズムを明らかにしていく予定である。

図3-8は、PVA共存下、 $\text{pH}=2.4$ で合成した粒子を H_2O_2 水で処理した粒子とPVA粉末の拡散反射法によるFT-IR測定結果である。合成粒子のスペクトルからは水酸基由来の吸収と、PVA由来の吸収である 2940cm^{-1} 付近(メチレン基C-H伸縮振動)と $1430\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 付近(メチレン基C-H変角振動)および 1100cm^{-1} 近傍(C-O伸縮振動)^{8,9)}が見られ、粒子と共存するPVAが観察された。また、高分子の官能基が金属元素と相互作用を起こすとピークシフトすることが知られており^{10,11)}、合成粒子とPVA粉末のスペクトルを比較した結果、合成粒子に観察されるPVA由来のピークが低波数側にシフトしていることがわ

かった。これは PVA の官能基が錫化合物粒子を構成する元素と相互作用を起こし分子振動が鈍くなったためと考えられる。このことから、PVA と錫イオンが相互作用を起こしながら析出していると考えられる。

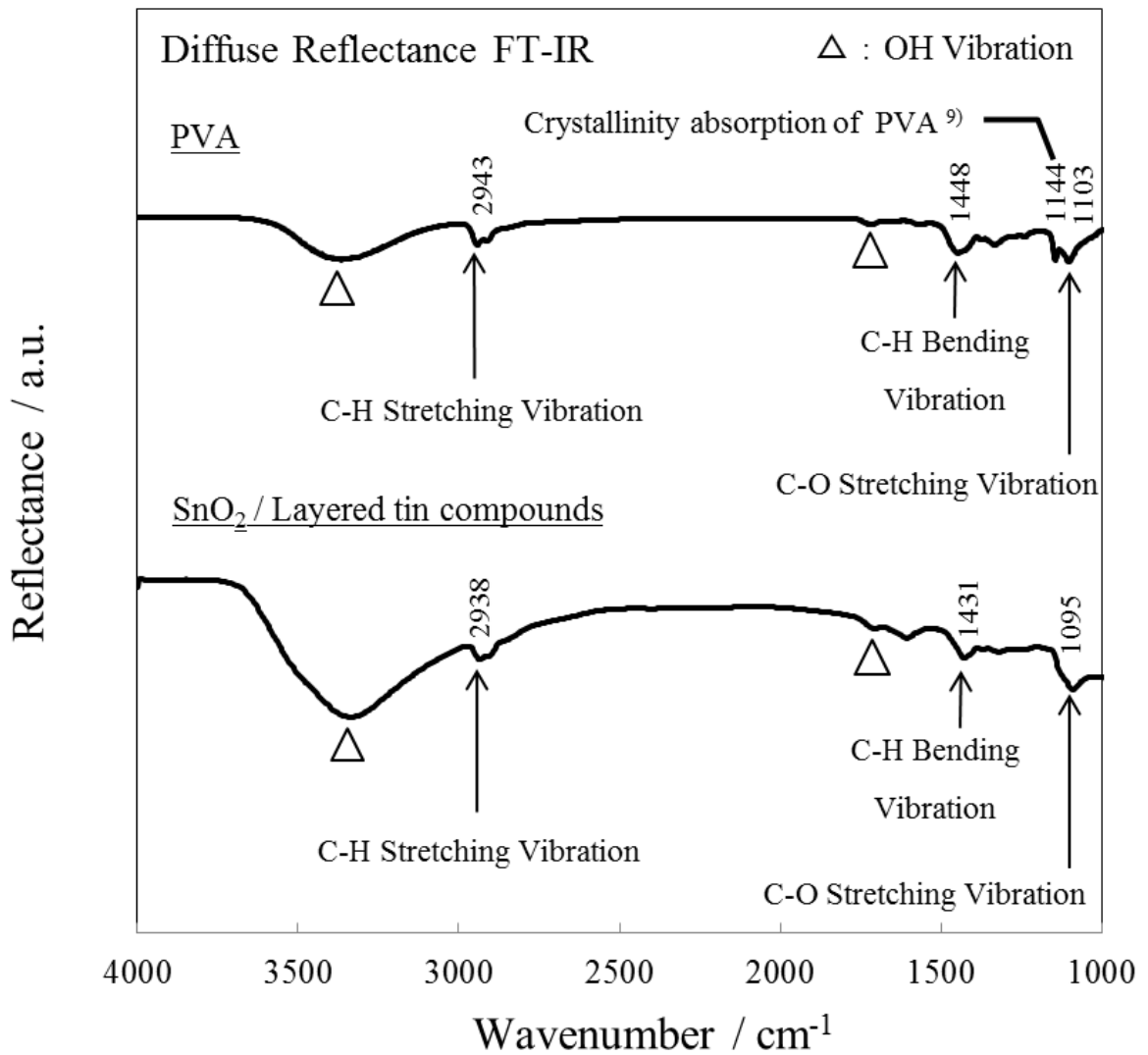


図 3-8 層状錫化合物粒子の FT-IR スペクトル (拡散反射法)

3-3-2. 層状錫化合物の構造評価

図 3-9～図 3-12 に、pH=2.4 で合成した粒子を H₂O₂ 水で処理した粒子の FE-TEM 観察像を示す。図 3-9 と図 3-10 は代表的に観察される像であり、本粒子群はアモルファス状の物質(図 3-9)と、縞状に見える結晶性物質(図 3-10)が混在したもので構成されている。図 3-9 の像では、粒子径が 10 nm 程度であるアモルファス状の粒子が主に観察された。更に、その粒子群を詳細に観察すると、アモルファス状の粒子の他にも層状の結晶性物質が観察される。図 3-11 は層状粒子の HAADF 像であり、図 3-12 は図 3-11 の白枠を拡大し層状に見えるラインを紙面水平になるように右回りに回転させたものである。図 3-11 と図 3-12 の白く見える部分は重金属である Sn 原子と考えられ、図 3-11 の黒い矢印で示す層間距離を計測したところ 9.4 Åであった。これは XRD から求めた面間隔と一致し、pH=4.3 で調製した第 2 章と同じ結果が得られた。さらに、各層付近における原子の詳しい配列構造の観察を試みたところ、図 3-12 に示すように各層間にも Sn 原子が規則性をもって存在していることが明らかとなった。例えば、A で示す層間の①と②の線上には、Sn 原子が 3 個 1 組で周期的に配列しており、①に対し②の Sn 列は約 0.5 個分左側に配置がずれていた。また、B 層間の③と④の線上にも Sn 原子が 3 個 1 組で周期的に配列しており、③に対し④の Sn 列は約 1.5 個分左側にずれていることが観察され、Sn の原子配列が隣り合う層で異なる規則性を有していた。

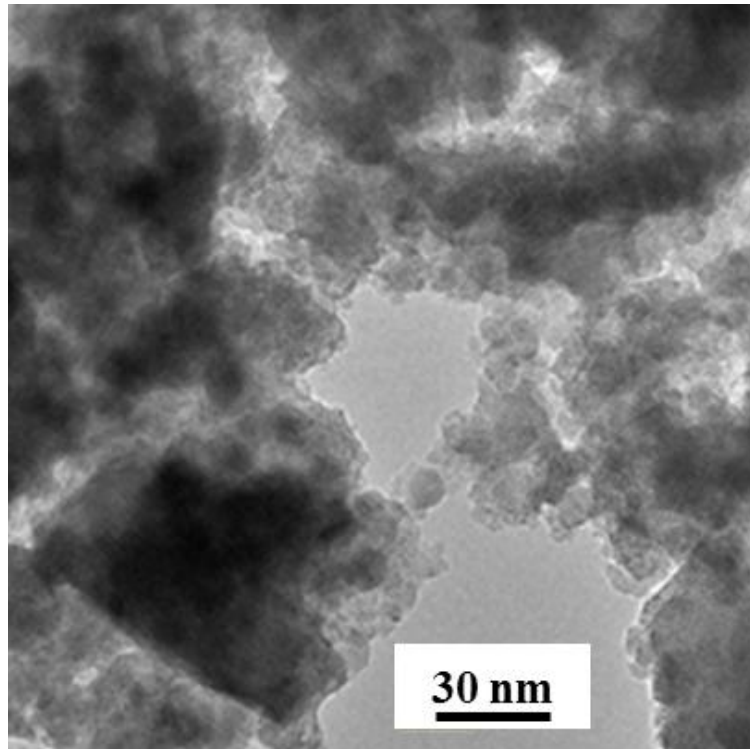


図 3-9 TEM 観察像〔アモルファス物質〕

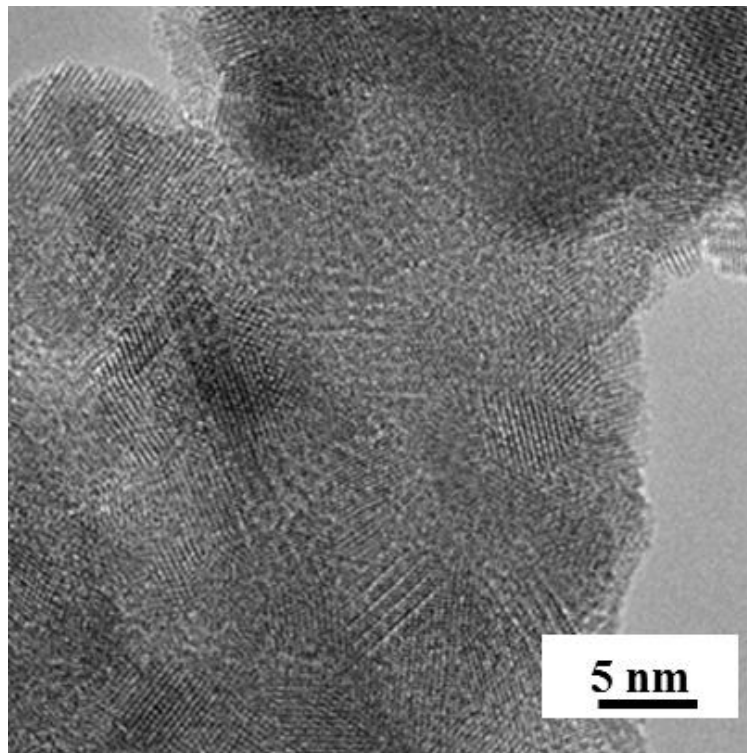


図 3-10 TEM 観察像〔結晶性物質〕

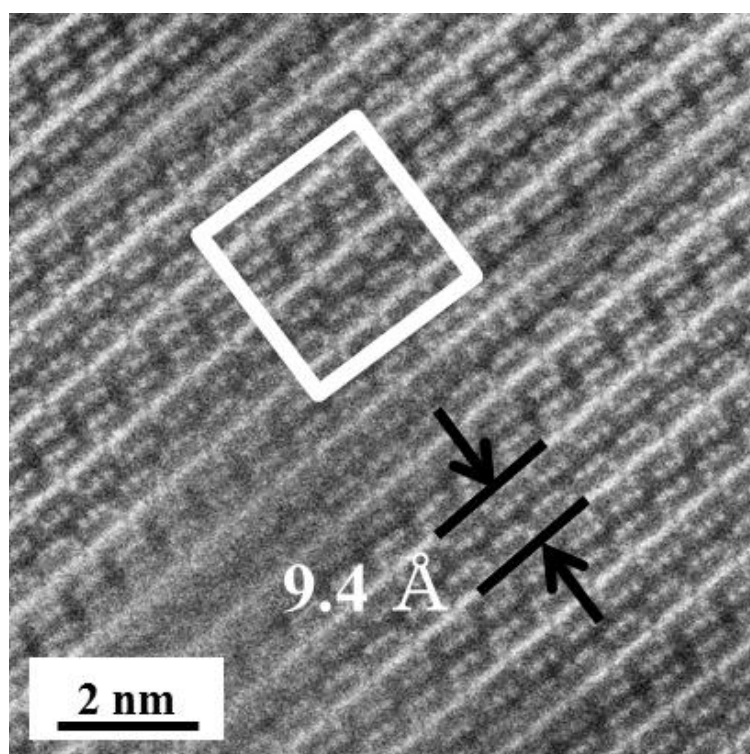


図 3-11 TEM 観察像 [HAADF 像]

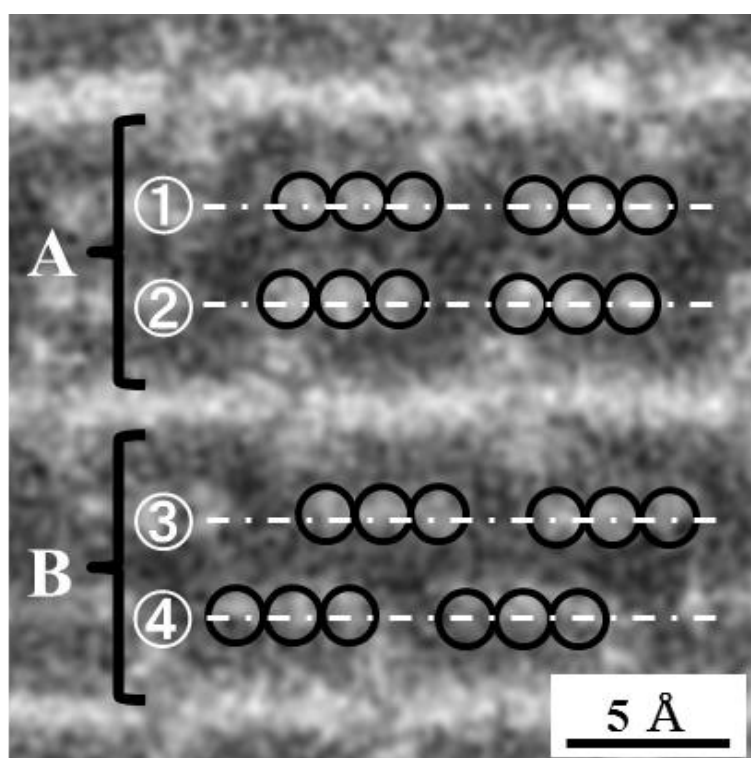


図 3-12 TEM 観察像 [図 3-11 の拡大像]

3-3-3. H₂O₂ 水による酸化処理と粉末の抵抗率変化

図 3-13 に pH=2.4 で合成した粉末に H₂O₂ 水の添加量を [H₂O₂]/[Sn]=0、0.5、1 (molar ratio) と変化させて酸化処理を施した粉末の XRD 測定結果を示す。層状錫化合物の XRD パターンは処理の前後で変化しなかった一方で、Sn₃O₂(OH)₂ は H₂O₂ 処理後に SnO₂ (JPCDS 41-1445) と同じ位置にブロードな XRD ピークを有する物質に変化することが確認された。新しく生成したブロードな XRD ピーク強度は、H₂O₂ 水の添加量が多いほど増大しており、H₂O₂ の添加量増大によって Sn₃O₂(OH)₂ の酸化脱水反応が進行し、Sn³⁺ が共存した酸素不足型の SnO_{2-x} へ変化したと考えられる。

図 3-14 に pH=2.4 で合成した粉末への H₂O₂ 水添加量と電気抵抗率の関係を示す。乾燥温度は大気中 120℃とした。H₂O₂ 水を添加するに従い電気抵抗率が減少し、[H₂O₂]/[Sn]=1 (molar ratio) 近傍で最小値を示した。Fig.6 の XRD パターンと比較すると、Sn₃O₂(OH)₂ のピークが減少し、SnO_{2-x} のブロードなピークが確認できるようになると低抵抗化することが明らかとなった。H₂O₂ 無添加時における高抵抗の原因は、Sn₃O₂(OH)₂ の存在によるものと考えられる。

Sn₃O₂(OH)₂ の酸化脱水処理で得られた SnO_{2-x} と層状錫化合物の混合粉末について、層状錫化合物と SnO_{2-x} の生成状態が粉末の電気抵抗率に及ぼす影響を考察するために、層状錫化合物と SnO_{2-x} の生成比が様々な混合粉末について、層状錫化合物起因の XRD ピーク強度 (I_{layer}) と電気抵抗率との関係を図 3-15 にまとめた。ピーク強度 (I_{layer}) は、図 3-5 と同じ $2\theta=9.370^\circ$ に出現するピークの強度とした。各混合粉末を得るための温度と pH 条件は同図中に示した。SnO_{2-x} に対する層状錫化合物の生成比を示すにあたり、本来は、SnO_{2-x} の第二相との相対的強度比で示すべきであるが、この第二相は結晶性が低く強度比を求め

るのが困難であったため、本報では層状錫化合物の XRD ピーク強度で示すこととした。比較として SnO₂ 試薬（高純度化学研究所社製）の粉末電気抵抗率を示している。まず、Sn₃O₂(OH)₂ の酸化脱水処理で得られた SnO_{2-x} の電気抵抗率について考察する。pH=3.3、合成温度=50℃ の条件で Sn₃O₂(OH)₂ のみが得られた粉末に対して Sn と等モルの H₂O₂ 水で処理して得た試料の電気抵抗率を測定したところ 1.0×10⁴ Ω・cm を示し、市販の SnO₂ 試薬の電気抵抗率 3.5×10⁴ Ω・cm より低い電気抵抗率を示した。このことから、H₂O₂ による Sn₃O₂(OH)₂ の酸化脱水処理では、Sn₃O₂(OH)₂ の Sn²⁺ が H₂O₂ 水により Sn⁴⁺ に全て酸化しているのではなく Sn³⁺ も含んでいる可能性がある。XRD 構造的には SnO₂ であるが、酸素欠損などを有した SnO_{2-x} となって低抵抗化していると考えられる。次に、層状錫化合物の生成が粉末の電気抵抗率に及ぼす影響を考察する。層状錫化合物が僅かしか混在しない pH=7.2 で合成した粉末の電気抵抗率は 2.5×10³ Ω・cm であり、SnO_{2-x} の電気抵抗率より低い値を示した。また、層状錫化合物の XRD ピーク強度の上昇に従って低抵抗化が進行し、層状錫化合物の生成量が最も多い pH=2.4 で合成した粉末の電気抵抗率は 1.0×10² Ω・cm を示し、市販の SnO₂ 粉と比較して 2 桁以上低い値を示した。これらのことから、層状錫化合物は SnO_{2-x} よりもさらに低抵抗な物質と考えられる。

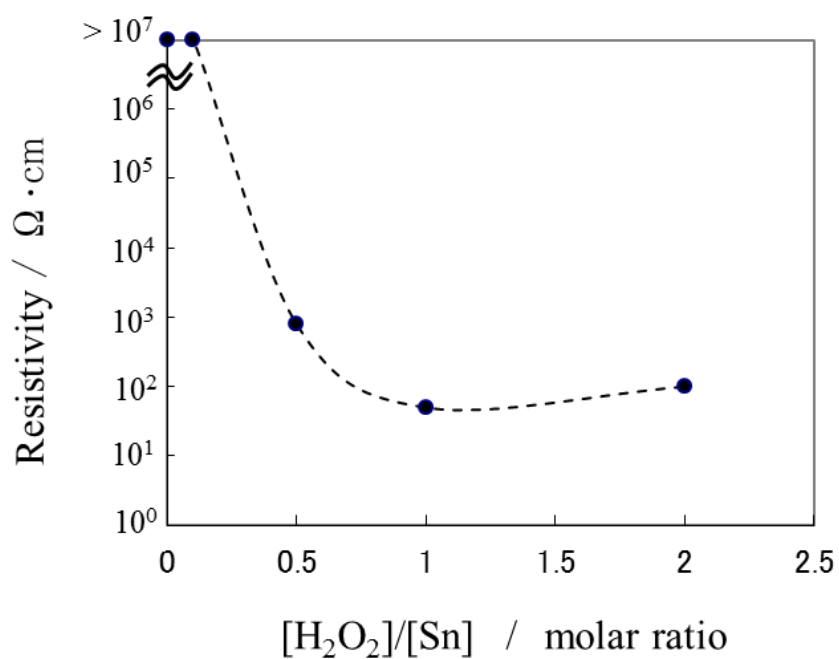


図 3-14 H₂O₂ 添加量と電気抵抗率の関係

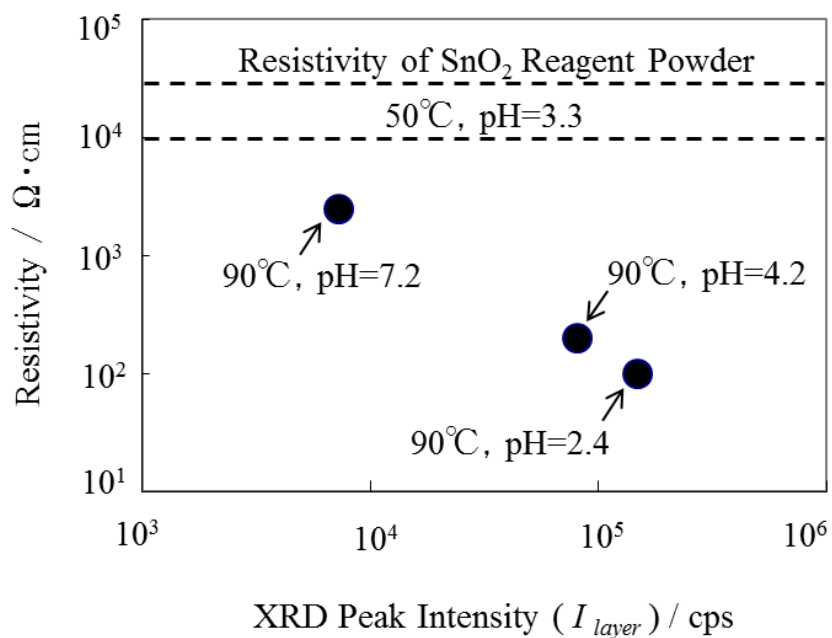


図 3-15 層状錫化合物の XRD ピーク強度と電気抵抗率の関係

3-4. まとめ

PVA 共存下で、塩化第一錫水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を反応させることで得られる層状錫化合物を主成分とする複合粉末について、その析出条件と、生成相とその結晶性および電気抵抗率との関係を体系的に調査した結果、次に示す点が明らかとなった。

- 1) PVA 共存下、合成温度 90°Cにおいて pH を 2.4~4.2 に調整すると同一結晶面に起因すると考えられる XRD 回折ピークのみを有する層状錫化合物が主成分として析出した。
- 2) 第二相として析出した $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水で処理することにより、複合粉末の電気抵抗率は大きく減少し、 $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Sn}] = 1.0$ の近傍において最小値を示した。
- 3) PVA 共存下、合成温度を 90°Cとし pH = 2.4 で調整した層状錫化合物が主成分の複合粉末を H_2O_2 水処理したところ、最も小さな電気抵抗率 = $1.0 \times 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。
- 4) 得られた層状化合物の層間構造を詳細に TEM 観察したところ、層間中にも Sn 原子が規則性を持って 2 列存在していることが解かり、層間中の Sn の原子配列の規則性が隣り合う層間で異なっていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) M. Ogasawara, T. Akaogi, A. Ono, H. Tsukidate, K. Marutsugi, S. Kato, Y. Moriya, F. Yagi and S. Nakata, *Scientific and Technical Reports Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University*, **26**, 9-20(2005)
- 2) M. Inada and K. Mizue, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 819-822(2009)
- 3) T. Sakamoto, A. Araki, K. Shimizu, T. Nishimura and T. Kato, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **47**, 285-290(2012)
- 4) G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota and T. Akiyama, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 2455-2459(2012)
- 5) K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya, *RSC Adv.*, **3**, 22931-22934(2013)
- 6) H. Ochi and M. Suzuki, *J. Network Polymer Jpn.*, **28**, 220-229(2007)
- 7) M. Iijima, Y. Yonemochi, M. Tsukada and H. Kamiya, *J. Colloid and Interface Sci.*, **298**, 202-208(2006)
- 8) A. M. Semsarzadeh and B. Ghalei, *J. Membr. Sci.*, **432**, 115-125(2013)
- 9) H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza and A. A. P. Mansur, *Materials Science and Engineering*, **C28**, 539-548(2008)
- 10) S. Inagaki, *Adsorption News*, **23**, 14-19(2009)
- 11) Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure and T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 5681-5686(1993)

第4章 ハロゲンを含有した層状錫化合物および $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ から調整した SnO_2 粒子の抵抗率とその粉体物性

4-1. 緒言

透明導電材料は、ディスプレイや太陽電池の透明電極およびフィルムとして、重要な構成材料となっている。この用途で使用するためには、まず電気抵抗率が低い必要があり、その他にも可視光領域における透明度の高さと、適度な耐薬品性、および電気化学的安定性が求められる。

SnO_2 は電気伝導性とワイドバンドギャップに起因した可視光領域における透明性および化学的安定性がよいことから、アモルファス太陽電池形成用の透明導電基板¹⁾等として既に実用化されている。しかし、さらなる比抵抗低減方法の開発が大きな課題となっている。既往の研究例としては、CVD法やスプレー法で形成した薄膜において5価の陽イオンである $\text{Sb}^{2,3)}$ 、または1価の陰イオンである $\text{F}^{4\sim 6)}$ をドーピングして、ITO^{7,8)} (Indium Tin Oxide) と同等の $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の比抵抗を示すことが報告されている。また、近年ではコスト削減と省資源化の課題に対応するため、導電性ナノ粒子を溶媒中に高度に分散させたインクやペーストをインクジェット印刷やスクリーン印刷などで、基板やフィルムに必要な箇所に必要な量だけ直接配線形成するプロセス^{9\sim 11)} が検討されている。印刷法で利用するナノ粒子に対しては、低抵抗粒子であること以外に、インクやペースト中で高分散し印刷安定性を維持できることや膜としての平滑性を確保し透明性を得るために、小粒径化が求められている。しかし、ナノ粒子として得るためには、低抵抗化のためにドーパントを構造中に固定化するための熱処理ができず、粉末抵抗率が高くなる¹²⁾。低抵抗化のために SnO_2 粒子への Sb ドープ

(Antimony-doped Tin Oxide = ATO) が検討されているが、やはり 700°C 程度の高温焼成が必要でナノ粒子が得られない¹³⁾。このような理由から、SnO₂ 粉末として小粒径化と低抵抗化を両立した文献が見当たらない。粉末の電気抵抗率を議論した特許について表 4-1 にまとめたが、主に 1 価の陰イオンである F をドーピングした検討例が多い

(Fluorine-doped Tin Oxide = FTO)。しかし、フッ素添加による低抵抗化のためには熱処理時の水蒸気分圧を制御する方法^{14,16,18)}や、取扱いに注意を要するフッ素ガス流通下¹⁵⁾、またはフッ素化合物を混合した粒子の焼成^{14,16~20)}など煩雑な操作が必要となる。特に特許文献²⁰⁾では、SnO₂ 粒子と F 化合物を混合焼成し 10⁻² Ω・cm 台の低抵抗粒子を得ているが、粒子径に関する記述は一切なく、簡便な大気中での低温焼成で微粒化と低抵抗化の両立を明確に記述した報告例はない。

第 2 章と第 3 章で検討した層状錫化合物は大気中 300°C までは安定であり、ドーパントを添加していない錫化合物としては粉末電気抵抗率=5.0×10¹ Ω・cm を示し、非常に低抵抗な物質であった。しかし、SnO₂ にドーパントを添加した透明導電性物質として一般的に知られている ATO¹³⁾や FTO²⁰⁾の粉末電気抵抗率=10⁻²~10⁻¹ Ω・cm 台までは低下できていない。また 300°C より高い温度では、錫酸化物として大気中で最も安定な rutile 型の SnO₂ に変化する。

そこで既往の報告例にあるような煩雑な操作を行うことなく、簡便な水溶液中での湿式合成と大気中での低温熱処理だけで低抵抗な錫化合物微粒子が調整できれば、工業的に実用性の高い原料となることが期待される。本章では、塩化第一錫と水酸化ナトリウムを接触して得られる層状錫化合物を大気中 120~600°C の範囲で熱処理し、その XRD 構造と粉末の電気抵抗率を測定した。さらに、出発原料である Sn 塩を

表 4-1 低抵抗 SnO₂ 粉末に関する特許調査結果

No.	特許番号	出願人	権利対象	F含有量	比抵抗	粒径	EP方法	焼成方法	備考
14)	特許第5224160号	三菱ケミカル 三菱ケミカル電子化成	FTO	0.3～0.5wt%	≦ 1E+01Ω・cm	D ₅₀ ≒ 2μm ^{*1)}	Sn(OH)xスラリーにSnF ₂ 混合	50%水蒸気存在下 窒素雰囲気 350～800℃	
15)	特許第2605855号	三菱ケミカル	FTO	記載なし	2E+02Ω・cm	記載なし	SnO ₂ 粒子を10～40vol%F ₂ /N ₂ ガス雰囲気中で焼成	F ₂ ガス接触温度 RT～600℃	
16)	特許第5062520号	三菱ケミカル 三菱ケミカル電子化成	KTiO ₃ コート FTO	0.1～5wt%	≦ 1E+04Ω・cm	記載なし	SnCl ₄ 加水分解粒子スラリーにSnF _x 混合	水蒸気存在下 窒素雰囲気 400～900℃	
17)	特許第5181322号	三菱ケミカル 三菱ケミカル電子化成	N含有FTO	0.1～3wt%	≦ 1E+01Ω・cm	D ₉₀ ≦ 5μm ^{*1)}	SnO ₂ スラリーにNH ₄ Fを混合し乾燥	窒素雰囲気 450～550℃	結晶サイズ 50～200Å
18)	特許第5071621号	三菱ケミカル 三菱ケミカル電子化成	TiO ₂ or KTiO ₃ コートFTO	0.1～5wt%	≦ 2E+02Ω・cm	記載なし	SnCl ₄ 加水分解粒子スラリーにSnF _x 混合	水蒸気存在下 窒素雰囲気 400～900℃	
19)	特許第3256570号	(財)生産開発科学研究所 大塚化学 エフサ	FTOコート 無機粒子	記載なし	1E+00～ 4E+03Ω・cm	記載なし	SnCl ₄ +NH ₄ OHで析出したSnO ₂ 粉末とNH ₄ Fを混練乾燥	大気中 300℃	
20)	特許第2992572号	(財)生産開発科学研究所 大塚化学 エフサ	FTO	記載なし	3.3E-02Ω・cm	記載なし	SnO or Sn(OH) ₂ をNH ₄ OHやSnF ₂ と 混合	大気中 500℃	灰白色

*1) レーザー一回折式粒度分布計測定装置による測定

フッ化第一錫に変更して合成沈殿物の構造に及ぼす影響を検討し、熱処理温度と XRD 構造および粉末電気抵抗率の関係を検討した。

4-2. 実験方法

4-2-1. 塩化第一錫を合成原料とした層状錫化合物の合成

第 2 章と同様の手順で層状錫化合物を合成した。但し、 H_2O_2 水による酸化脱水処理は行わない試料で検討した。塩化第一錫（和光純薬工業株式会社、1 級、97%）12.9 g と平均重合度 400~600 の完全けん化型ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社、1 級、96 mol%）5.00 g を純水 482 g に溶解してガラス製の 1 L 丸底フラスコに充填し、液温を 90°C に調整した。この原料溶液に 0.95 wt% 水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社、特級、97%）水溶液を 5 mL/min の速度でフィードしながら直径 80 mm のハドル翼で混合攪拌し、 $\text{pH}=4.3\sim 4.5$ まで上昇させた。合成温度は 90°C で保持した。

このようにして得た沈殿物は、純水によるデカンテーション洗浄により上澄み液の電気伝導率が $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下になるまで繰り返し分離、洗浄を行った。洗浄後のスラリーは、減圧濾過後、大気中 120°C で 3 時間乾燥した。その後、大気中 $320\sim 600^\circ\text{C}$ の熱処理を 3 時間行った。乳鉢で十分に解砕して目開き $75 \mu\text{m}$ の SUS メッシュで分級したものを評価サンプルとした。

合成処方を表 4-2 に、合成フローを図 4-1 にまとめた。

4-2-2. フッ化第一錫を合成原料とした $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の合成

出発原料の塩化第一錫をフッ化第一錫に変更した以外は、層状錫化

表 4-2 前駆体合成処方

目的とする合成物		Layered tin compounds	$\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$
母液	Sn原料	SnCl_2 12.9g (66mmol)	SnF_2 11.5g (66mmol)
	PVA	5.00g	5.00g
	純水	482g	483g
フィード液	0.95wt% NaOH	4.75g	5.44g
合成終点		pH=4.3~4.5	pH=4.3~4.5

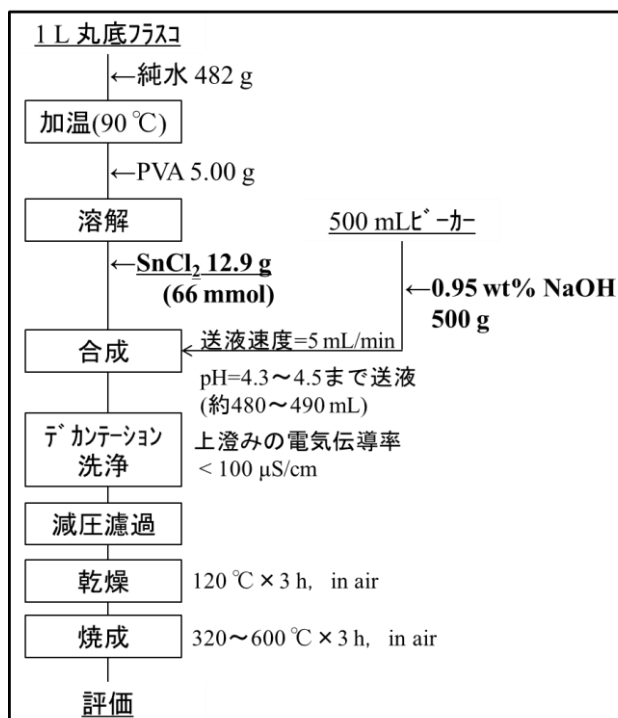


図 4-1 層状錫化合物前駆体合成フロー

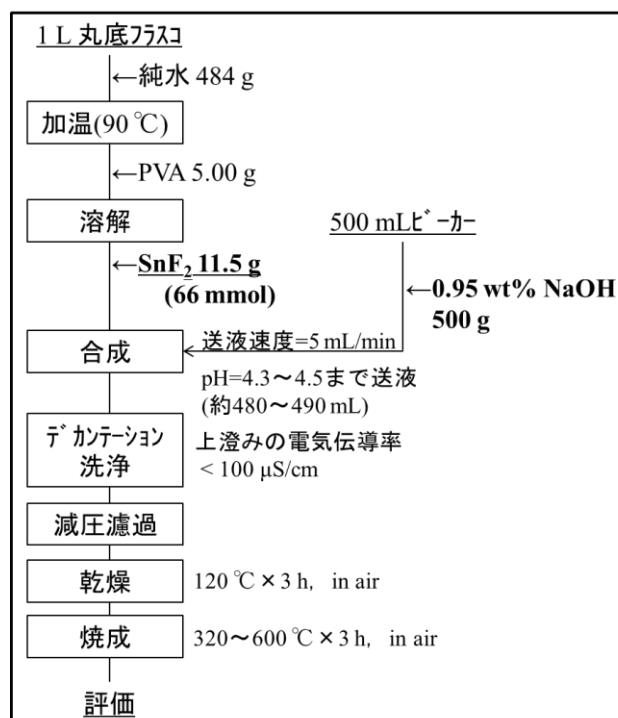


図 4-2 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 前駆体合成フロー

化合物の合成系と同様に操作し $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を合成した。前節と同様、 H_2O_2 水による酸化脱水処理は行わないで検討した。フッ化第一錫（和光純薬工業株式会社、化学用、90%） 11.5 g を使用し、他のプロセスは、4-2-1 と同じプロセスで検討した。

合成処方を表 4-2 に、合成フローを図 4-2 にまとめた。

4-2-3. 合成粉末の評価

粉末の結晶構造の同定は、予め Si の外部標準試料で調整した X 線回折装置（リガク社製、RINT-TTRⅢ）を用い、試料を専用のガラスホルダーに充填し、50 kV－300 mA の電圧－電流を印加して発生させた Cu K α 線（ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ）により、サンプリング角 0.02° 、走査速度 $4.0^\circ/\text{min}$ の条件で測定し実施した。得られた SnO_2 粉末の結晶子サイズは、XRD パターンの $2\theta=26.6, 33.9, 51.8^\circ$ 付近に現れる(110)、(101)、(211)面に起因するピークから Scherrer の式により算出した。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4-1)$$

ここで、 D は(hkl)面に垂直方向の結晶子の大きさ (\AA)、 λ は X 線の波長 (CuK $\alpha=1.5406 \text{ \AA}$)、 β は回折線幅 (rad)、 K は定数で β に半価幅 $\beta_{1/2}$ を用いると 0.9、積分幅 β_i を用いると 1 であり、今回は 0.9 を代入した。

粒子の形状観察は、FE-TEM（日本電子 JEM-ARM200F）により行った。粒子の比表面積は、測定試料 0.3 g を計り取り窒素ガス中で $120^\circ\text{C} \times 10$ 分間の脱気処理を行い、窒素吸着法を利用した比表面積測定装置（島津製作所 フローソープ 2300）で BET1 点法により測定した。合成した錫化合物の粉末電気抵抗率は、粉末 1.00 g を直径 20 mm の円筒に

充填し $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の荷重を掛けながら四探針法で測定した（三菱化学アナリテック MCP-PD51）。

粉末中のハロゲンは以下の方法で定量分析した。F は、イオンクロマトグラフ用の前処理装置である試料燃焼装置（三菱化学アナリテック AQF-2100H）を用い、Ar キャリアーガス中で試料を熱分解後 O_2 で燃焼させフッ化物イオンとし、これら成分を水溶液中に捕集してイオンクロマトグラフ（DIONEX ICS-2100）で定量した。Cl は、Cl イオンを含んだ硝酸酸性溶液に硝酸銀を加えて生成する塩化銀の濁りを比濁法にて測定した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 層状錫化合物の熱処理条件と XRD 構造の関係

図 4-3 に塩化第一錫原料から合成した層状錫化合物を H_2O_2 水処理せず、大気中 $120\sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理した後の XRD パターンを示す。 120°C で乾燥したサンプルの XRD パターンからは、層状錫化合物に特有の 5 本のシャープなピーク²¹⁾と、僅かに不純物として生成する $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ （JPCDS 55-0838）のピークが観察された。 120°C で乾燥したサンプルをさらに 320°C 、 450°C および 600°C で熱処理したサンプルの XRD パターンからは、rutile 型の SnO_2 （JPCDS 41-1445）のみが観察された。この結果より、層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ は 320°C で SnO_2 へ変化し、少なくとも 600°C までは SnO_2 の構造を取る。層状錫化合物に着目すると、層状錫化合物を H_2O_2 水で処理した粉末を熱処理した第 2 章の結果と一致し、 H_2O_2 水処理の有無にかかわらず層状錫化合物は 300°C までは安定であるが、それより高い温度では rutile 型の SnO_2 に変化してしまうことが解った。

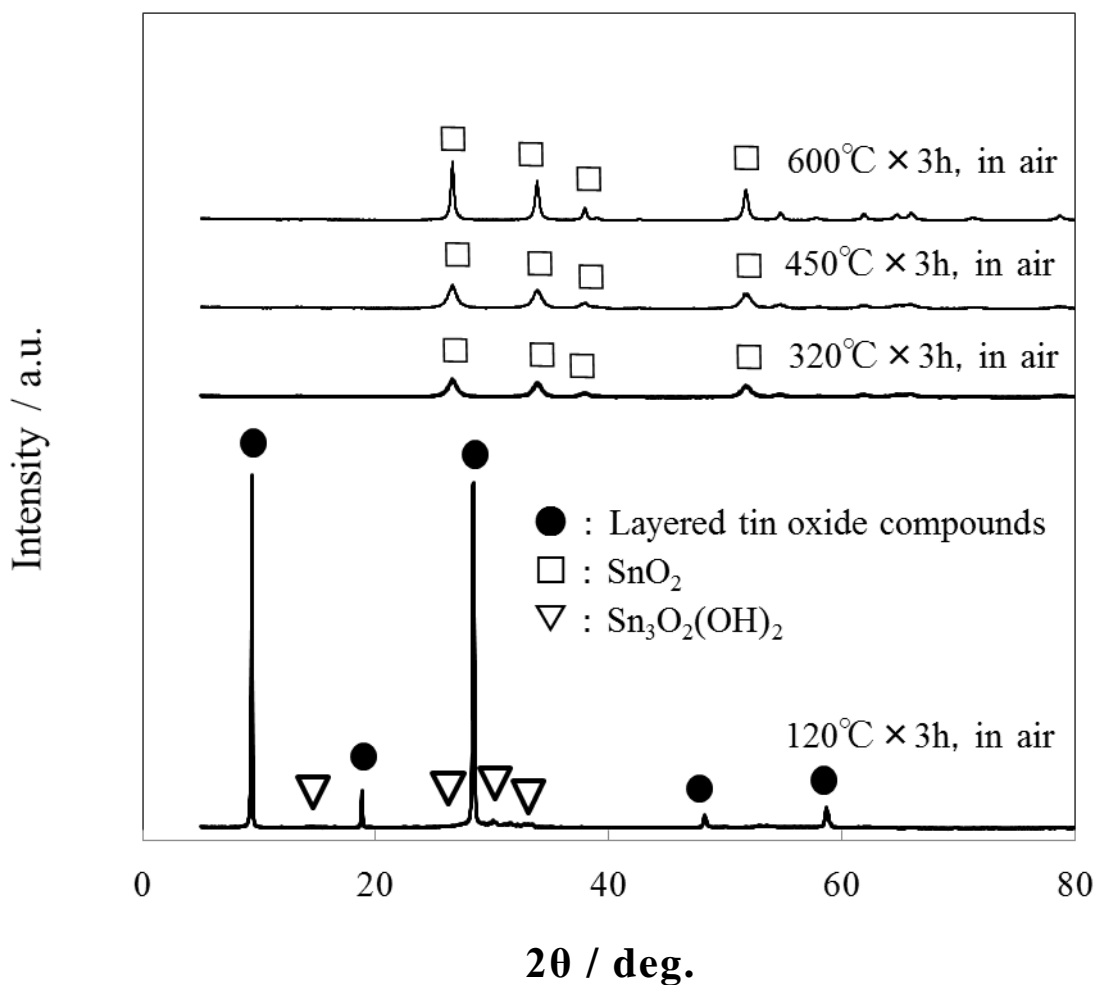


図 4-3 層状錫化合物の熱処理条件と XRD パターンの関係

4-3-2. Sn₃O₂(OH)₂ の熱処理条件と XRD 構造の関係

図 4-4 には Sn の出発原料をフッ化第一錫とし合成した錫化合物を H₂O₂ 水処理せず、大気中 120~600°C で熱処理した後の XRD パターンを示す。120°C で乾燥したサンプルの XRD パターンからは、層状錫化合物に由来するピークは全く確認できず、Sn₃O₂(OH)₂ のピークのみが観察された。層状錫化合物は、塩化第一錫を原料としたときのみ析出

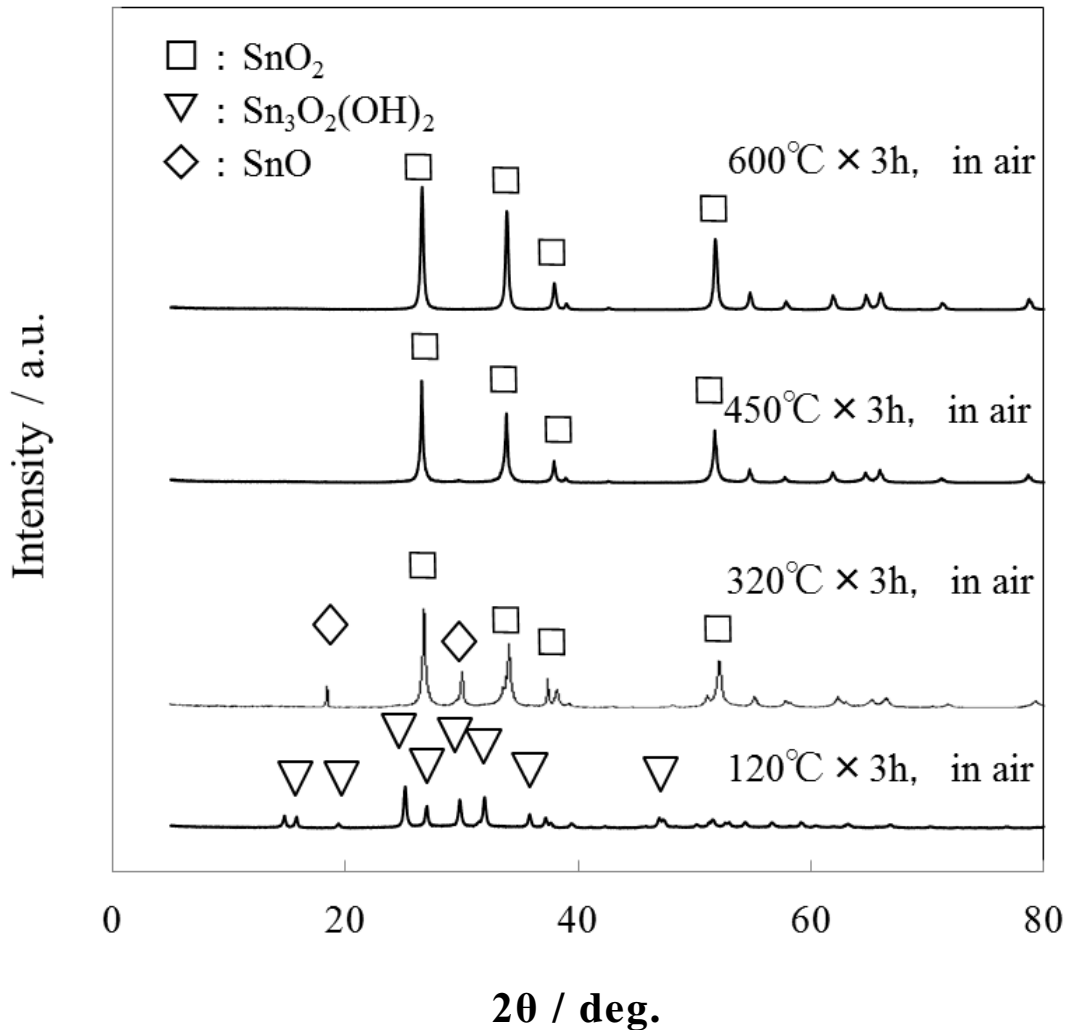


図 4-4 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の熱処理条件と XRD パターンの関係

する特異な構造であることが解かった。320°Cで熱処理したサンプルの XRD パターンからは、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ のピークは観察されず、 SnO (JPCDS 55-0837) と SnO_2 のピークが観察された。さらに 450°C以上で熱処理すると SnO のピークが消失し、rutile 型 SnO_2 のピークのみとなった。これらの変化から、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ が大気中の熱処理で SnO_2 へ変化する一連の反応は、式(4-2)と式(4-3)のように考えられる。



320°C×3h の条件では、式(4-3)の反応が完全に進行しておらず、SnO と SnO₂ が共存したものと考えられる。4-3-1 で示した層状錫化合物と共存する Sn₃O₂(OH)₂ も、式(4-2)と式(4-3)に従い反応が進行していると考えられるが、生成量が少ないため XRD だけでは詳細に観察することができなかった。

4-3-3. 層状錫化合物と Sn₃O₂(OH)₂ の熱処理温度と粉末電気抵抗率 および比表面積の関係

塩化第一錫原料から得られる層状錫化合物と、フッ化錫原料から得た Sn₃O₂(OH)₂ の粉末を大気中で 120~600°C までの熱処理を行い、粉末電気抵抗率の測定結果を図 4-5 に示す。比較として ITO 粉末(△)²²⁾と ATO 粉末(◇)¹³⁾の文献値を示している。120°C で乾燥したのみのサンプルは、不導体の Sn₃O₂(OH)₂ がどちらのサンプルにも存在するため高い比抵抗値を示す。図 4-3 と図 4-4 の XRD パターンから Sn₃O₂(OH)₂ のピークが消失する 320°C の熱処理を行うと一気に低抵抗化し、熱処理温度の上昇につれて電気抵抗率は減少した。塩化第一錫を原料として得た層状錫化合物の場合は大気中 450°C×3 h の熱処理で 1.0×10¹ Ω・cm の粉末電気抵抗率を示し、フッ化第一錫を原料とした Sn₃O₂(OH)₂ では大気中 500°C×3 h の処理で 9.0×10⁻² Ω・cm を示した。いずれのサンプルも、これ以上の温度での熱処理を施すと高抵抗化した。

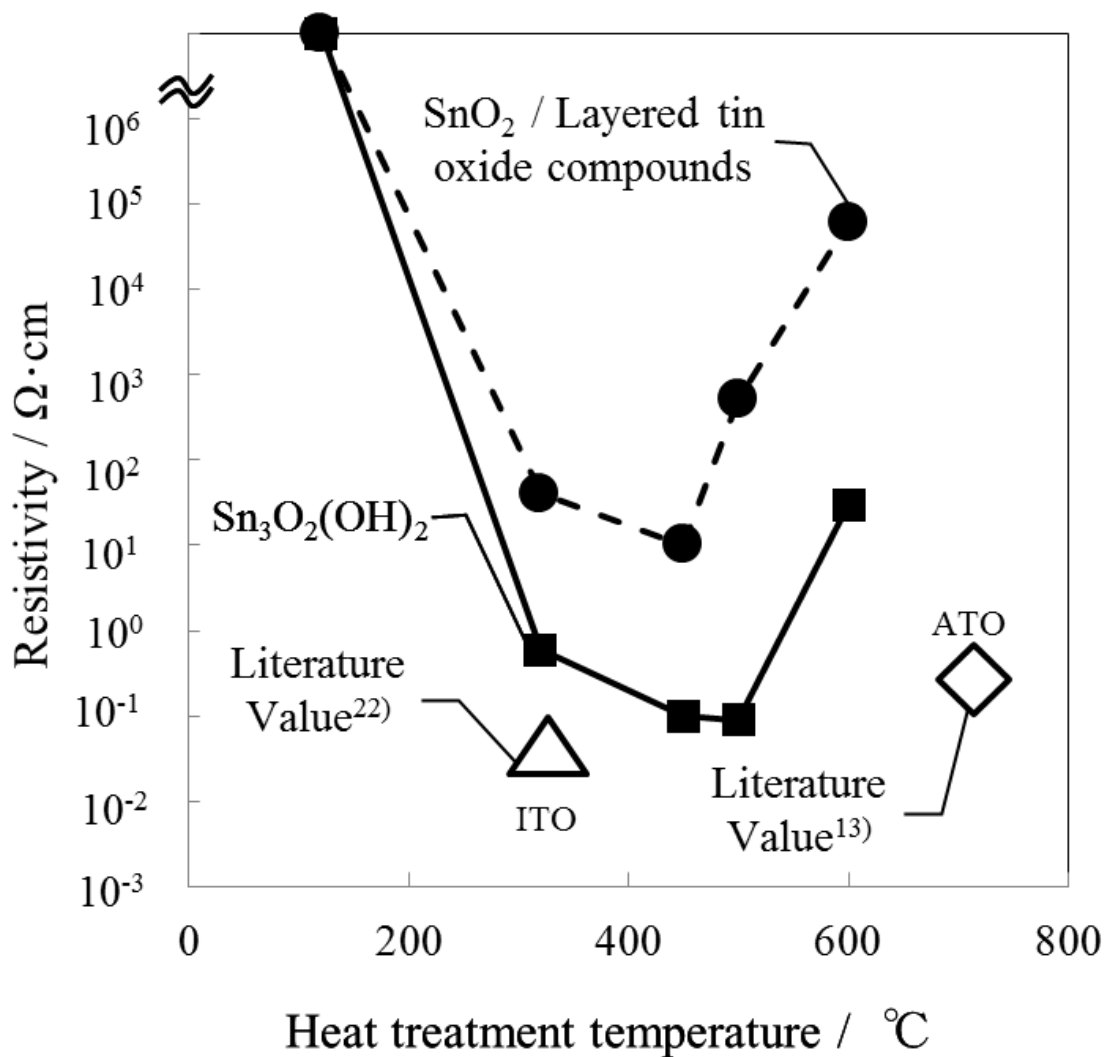


図 4-5 熱処理温度と粉末電気抵抗率の関係

比較として示した ITO の実測値²²⁾は、前駆体粒子をエチレングリコール中で高温高压処理後さらに 1% H₂/N₂ 流通下において 300°C の熱処理を行っており、このような複雑な処理を経て $5.0 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を示した。ATO の値¹³⁾は大気中の焼成のみであるが 700°C の熱処理後に $5 \times 10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。本試験では別途にドーパントを添

加することなく大気中 500℃以下の熱処理において、既往の ATO¹³⁾より低抵抗で、且つ ITO²²⁾と同じ $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 位の粉末電気抵抗率を有する SnO₂ 粉末が得られた。

図 4-6 には、H₂O₂ 水処理後の層状錫化合物を 120 °C で乾燥した粉末の熱分析結果を示している。本粉末は、PVA 起因と考えられるカーボンを 1 wt% 程度含有しているが、その燃焼ピークは 365℃ 付近に現れている。その他に顕著な DTA ピークは見られず、TG は徐々に減少するのみであった。図 4-5 に示した粉末の電気抵抗率は、PVA が燃焼分解する 365℃ よりも低い温度で低抵抗化している。すなわち、PVA の分解により残存したカーボン等で低抵抗化としているわけではなく、本物質自体が高い電子伝導性を示すと考えられる。

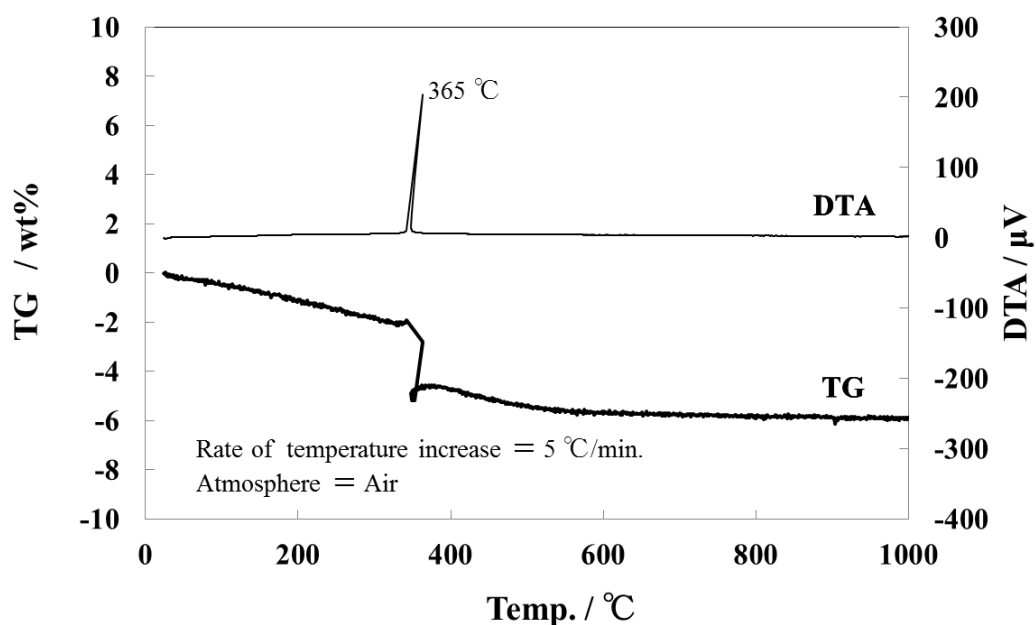


図 4-6 層状錫化合物粉末の TG-DTA 測定結果

図 4-7 に熱処理温度と比表面積の関係を示した。層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を熱処理した場合で比表面積の処理温度に対する変化傾向が異なっている。層状錫化合物の場合、 320°C の熱処理で比表面積が 120°C 処理の $5 \text{ m}^2/\text{g}$ から $18 \text{ m}^2/\text{g}$ に増大している。これは層状錫化合物が SnO_2 へ変化する際に、構造が崩壊して微粒化したためと考えられる。 320°C より高い熱処理を施すと一転、焼結によると考えられる比表面積の低下が観察された。一方、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の場合、 120°C から 320°C に熱処理温度を上昇させると、比表面積が $21 \text{ m}^2/\text{g}$ から $24 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、 600°C の熱処理後も $17 \text{ m}^2/\text{g}$ を維持した。層状錫化合物を熱処理した場合に比べ、温度による比表面積の変化傾向は抑制されている。

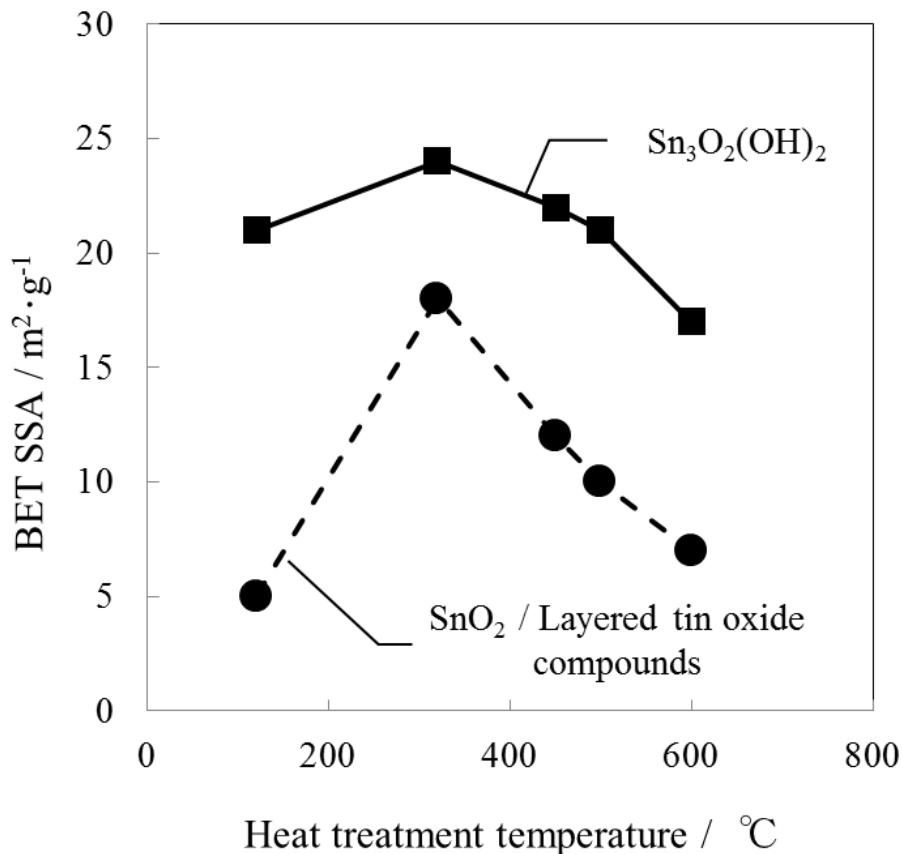


図 4-7 熱処理温度と比表面積の関係

4-3-4. SnO₂ 構造中のハロゲン量と電気抵抗率の関係

第2章で検討したように一般的な SnO₂ 粉末は、10⁴~10⁵ Ω・cm 台の電気抵抗率を示す。層状錫化合物と Sn₃O₂(OH)₂ に大気中の熱処理を行い、別途にドーパントを添加することなく SnO₂ に変化させることで 10⁻²~10¹ Ω・cm 台に低抵抗化する原因を考察した。表 4-3 にハロゲンの定量結果を示す。120℃で乾燥したサンプルには、層状錫化合物の場合 2.7 wt% の Cl が、Sn₃O₂(OH)₂ の場合 0.9 wt% の F が含まれていた。熱処理するといずれの物質もハロゲン含有量は減少するが、320℃から最も低抵抗な値を示す 450℃付近まで 0.3~0.4 wt% とほぼ一定の含有量を示した。高抵抗な値を取る 600℃においては 0.1~0.2 wt% と含有量が減少し、320℃以上の熱処理によるハロゲン含有量の低下と、図 4-5 で示した粉末電気抵抗率の上昇と対応している傾向がある。

表 4-3 ハロゲン含有量の測定結果

熱処理温度	120℃	320℃	450℃	600℃
Cl (wt%) (層状錫酸化物)	2.7	0.4	0.3	0.1
F (wt%) (Sn ₃ O ₂ (OH) ₂)	0.9	0.4	0.4	0.2

熱処理により低抵抗物質となる原因として、1 価の陰イオンであるハロゲンが SnO₂ 構造中の 2 価の陰イオンである酸素と置換し、伝導電子を 1 個放出して低抵抗化している可能性が考えられる。

F を含有した Sn₃O₂(OH)₂ の熱処理から得られた SnO₂ 粉末中の O がどの程度の F に置換していれば、その電気抵抗率が 9×10⁻² Ω・cm を示すかを試算した。電気抵抗率 ρ (Ω・cm) は、式(4-5)で表される。

$$1/\rho = \sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (4-5)$$

σ は電気伝導率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 n はキャリア密度(cm^{-3})、 e は電子の電荷($1.6 \times 10^{19} \text{ C} = 1.6 \times 10^{19} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \Omega^{-1}$)、 μ は移動度($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)を表す。今、 SnO_2 の移動度を $20(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ とすると²³⁾、 $9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を示すために必要なキャリア密度は、 $n = 3.5 \times 10^{18}(\text{cm}^{-3})$ となる。このとき、1個のFが置換すると1個の伝導電子が放出されるものとする。Fの原子量=19.00と SnO_2 の比重= $7.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ から、 $9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示すのに必要なFの置換量は0.16 wt%となる。定量分析値より実際には0.4 wt%のFが存在しているので置換量としてのオーダーは合っており、存在しているFの35%が利用されていれば実測値である $9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を示すことになる。

4-3-5. 低抵抗 SnO_2 粒子の TEM 観察像と代表物性値

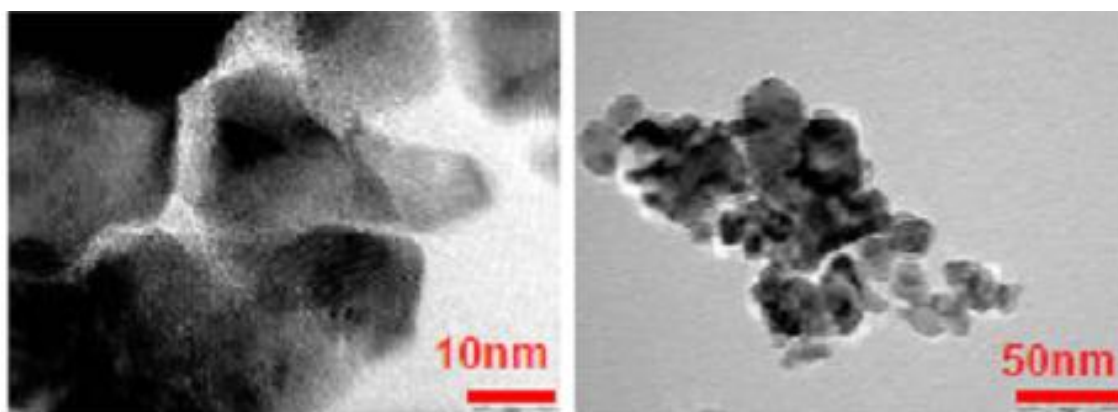


図 4-8 低抵抗 SnO_2 粒子の TEM 観察像

表 4-4 低抵抗 SnO₂ 粒子の代表物性値

項目	物性値
TEM径	30~40 nm
比表面積	24 m ² ·g ⁻¹
比表面積換算径	36 nm
XRDから求めた結晶子サイズ	180 Å
粉末電気抵抗率	9 × 10 ⁻² Ω·cm

図 4-8 に SnF₂ 原料から合成した Sn₃O₂(OH)₂ を最も低抵抗となる大気中 500℃ で 3 時間熱処理した SnO₂ 粒子の TEM 観察像を示し、表 4-4 にはその代表物性値をまとめている。TEM 像から一次粒子径は約 30 ~40 nm と認められた。窒素吸着法で測定した比表面積は 24 m²·g⁻¹ で、この比表面積から換算した粒子径は 36 nm であり TEM 像とほぼ一致した。XRD の半価幅から求めた結晶子サイズは 180 Å であった。

簡便な湿式合成で得られる F を含有した Sn₃O₂(OH)₂ 粒子を大気中 500℃ で熱処理することにより、粉末電気抵抗率=9 × 10⁻² Ω·cm を示すナノ粒子の合成方法を見出した。

4-4. まとめ

塩化第一錫とフッ化第一錫を錫塩の出発原料とし、水酸化ナトリウム水溶液を接触させることで得られる層状錫化合物と Sn₃O₂(OH)₂ を大

気中で熱処理を行うことにより、粉末の電気抵抗率が減少することが明らかとなった。その熱処理条件と結晶構造および電気抵抗率に代表される機能性に与える影響を検討した結果、次の点が明らかとなった。

- 1) Cl を含有した層状錫化合物粒子を大気中 450℃で熱処理すると XRD 構造が rutile 型の SnO_2 となり、粉末電気抵抗率が $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質となった。
- 2) F を含有した $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を大気中 500℃で熱処理して得られた SnO_2 粉末の電気抵抗率は $9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ITO 粉末¹⁸⁾と同じ $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台まで低抵抗化しており、TEM 観察と比表面積換算径からその粒子径は 30~40 nm の粒子であることがわかった。

参考文献

- 1) (社)日本セラミックス協会・編, 「太陽電池材料」日刊工業新聞社(2006)
- 2) H. Kaneko and K. Miyake, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3629-3633(1982)
- 3) J. Kane, H. P. Schweizer and W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 270-277(1976)
- 4) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1615-1621(1982)
- 5) C. Agashe and S. S. Major, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 497-499(1996)
- 6) T. Ishida, O. Tabata, J. Park, S. H. Shin, H. Magara, S. Tamura, S. Mochizuki and T. Mihara, *Thin Solid Films*, **281-282**, 228-231 (1996)
- 7) Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Thin Solid Films*, **259**, 255 (1979)
- 8) S. Maniv, C. J. Miner and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A1**, 1370(1983)
- 9) T. Sasaki, Y. Endo, M. Nakaya, K. Kanie, A. Nagatomi, K. Tanoue, R. Naramura and A. Muramatsu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8153-8157(2010)
- 10) K. Suganuma and M. Nogi, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 795-800(2010)
- 11) K. Murata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 801-805(2010)
- 12) Y. Kurachi and K. Yamanaka, *Konica Tech. Rep.*, **9**, 93-96(1996)
- 13) S. Nagaoka, A. Yoshimoto, N. Okazaki, T. Harada and H. Majima, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, 87-92(1997)
- 14) 室田 正道, 吉住 素彦, 日本国特許第 5224160 号(2013)
- 15) 吉住 素彦, 平田 寛樹, 日本国特許第 2605855 号(1997)

- 16) 梅田 洋利, 室田 正道, 吉住 素彦, 佐々木 鈴夫, 日本国特許第 5062520 号(2012)
- 17) 梅田 洋利, 室田 正道, 吉住 素彦, 佐々木 鈴夫, 山口 浩史, 日本国特許第 5181322 号(2013)
- 18) 室田 正道, 吉住 素彦, 日本国特許第 5071621 号(2012)
- 19) 森本 琢郎, 赤松 伸, 鈴江 正義, 晴山 幸哉, 小山 潔, 日本国特許第 3256570 号(2001)
- 20) 森本 琢郎, 赤松 伸, 鈴江 正義, 晴山 幸哉, 小山 潔, 岸本 健二郎, 日本国特許第 2992572 号(1999)
- 21) K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya, *RSC Adv.*, **3**,22931-22934(2013)
- 22) T. Sasaki, Y. Endo, M. Nakaya, K. Kanie, A. Nagatomi, K. Tanoue, R. Nakamura and A. Muramatsu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8153-8157(2010)
- 23) 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・改訂 2 版」オーム社(2006)
- 24) 志田 正二・編, 「化学辞典 (普及版)」森北出版社(1987)

第 5 章 総括

錫化合物粉末の低抵抗化に関する既往の研究例は、5 価以上の陽イオンである Sb や 1 価の陰イオンである F をドーピングするものが多く、構造制御による低抵抗化への取り組みは見当たらない。そこで、In や Sb 等の劇物を使用せず、且つ高温焼成など製品化の際の高コスト化の要因となる特殊な操作を行なうことなく、水溶液中での簡便な合成法による低抵抗な錫化合物の合成法を検討した。

この検討の過程で、高分子の官能基と錫の水和イオンが相互に作用して錫が規則的に配列した低抵抗物質の析出と、反応場の粘度上昇による中和沈殿反応の速度制御と析出核の凝集を防止し生成粒子の微粒子化を目的にポリビニルアルコール (PVA) 共存下での合成を検討した。具体的には、PVP 共存下、塩化第一錫水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を接触させることにより錫化合物の合成を行ったところ、特異な層状構造を有する粒子であることが XRD 測定結果より示唆された。

本論文では、TEM 観察などを利用した微細構造の解析を行い、特異な構造を有する層状錫化合物を実証することを第一の目的とした。第二に、本化合物の合成系において PVA 有無、 H_2O_2 処理条件および合成時の pH や温度が、得られる粒子の構造と電気伝導性に及ぼす効果について明らかにすることを目的とした。さらに今回得られた層状錫化合物を電気伝導性が高い n 型半導体である SnO_2 の前駆体として検討し、熱処理条件と粉末電気抵抗率に代表される粉体特性を系統的に調査した。

以下それぞれの章で得られた成果をまとめ本論文の総括を行い、今後の課題についてまとめた。

第 1 章では、透明導電材料の研究開発の歴史を概観し、現状の問題点を抽出して、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、FE-TEM により微細構造観察を行って層状錫化合物の構造を明らかにし、 H_2O_2 処理条件と熱処理条件が XRD 構造と粉末電気抵抗率に及ぼす影響を系統的に調査した。まず、TEM で観察された層間距離が、XRD で算出した面間隔 9.4 \AA と一致し、また Sn が規則的に配列した層状錫化合物であることが明らかとなった。本粉末の電気抵抗率を測定したところ、 120°C 乾燥時において $2.0 \times 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 、 300°C 乾燥においては $7.0 \times 10^1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質であることがわかった。

第 3 章では、層状錫化合物の合成析出条件と結晶構造および電気抵抗率に代表される機能性への影響を体系的に調査した。その結果、層状錫化合物は、PVA 共存下、合成温度 90°C において pH を $2.4 \sim 4.2$ に調整すると主成分として析出することが明らかとなった。pH = 2.4 で調整した層状錫化合物が主成分の複合粉末を H_2O_2 水処理し大気中 120°C で乾燥したところ、最も小さな電気抵抗率 = $1.0 \times 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。

第 4 章では、塩化第一錫とフッ化第一錫を金属塩の出発原料とし、水酸化ナトリウム水溶液を接触させることで得られる層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を大気中で熱処理を行うことにより、粉末の電気抵抗率が減少することが明らかとなった。Cl を含有した層状錫化合物粒子を大気中 450°C で熱処理すると XRD 構造は rutile 型の SnO_2 となるが、粉末電気抵抗率が $1 \times 10^1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示し低抵抗物質となった。特に、F を含有した $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を大気中 500°C で熱処理して得られた SnO_2 粉末の電気抵抗率は $9 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少した。TEM 観察と比表面積換算径から、その粒子径は $30 \sim 40 \text{ nm}$ のナノ粒子であることがわかった。

以上、本論文では新規な層状錫化合物の構造を XRD と TEM による微細構造解析によって明らかにした。また合成諸条件と電気抵抗率に代表される機能性の関係を系統的に調査できた。しかし、層状錫化合物が析出するメカニズムや、PVA が果たす役割について明らかにすることができなかった。

今後の課題

1. PVA の役割と層状錫化合物の析出メカニズムの解明

PVA の OH 基と Sn イオンが相互に作用して Sn が規則的に配列した物質の析出に寄与し、さらに反応場の粘度上昇による中和沈殿反応の速度制御と析出核の凝集を防止しナノ粒子を得る目的で PVA を添加したが、その役割は一切明らかにすることができなかった。層状錫化合物の析出条件は明らかにすることができたが、析出メカニズムについては不明のままである。

2. 層状錫化合物の物性把握

現状、層状錫化合物は単相で得ることができず、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ または SnO_2 との混合物である。よって層状錫化合物の組成、真の電気抵抗率など未知な部分が多い。

3. 本合成手法の他元素への展開

PVA を添加した本合成系によりあらゆる元素を層構造物質として析出制御できれば、イオン伝導体、電子伝導体等の機能性粒子として利用できる可能性があり、今後の研究に期待する。

研究業績

論文

1. K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya, “Composite Powders with SnO₂ Crystals and Layered SnOx Compounds and their Electrical Properties”, *RSC Adv.*, **3**, 22931-22934(2013)
2. K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya, “Effect of Synthesis Condition on The Structure and Electric Property of Layered Tin Oxide Compounds”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**(7), (2014)

特許

1. 米国特許：US8,491,822 B2
発明の名称：“TIN OXIDE PARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME”
発明者：K. Kato, A. Modeki, K. Suzuoka, Y. Tabira, I. Yashima
2. 国際公開特許：WO 2012 / 098948 A1
発明の名称：「酸化スズ粒子及びその製造方法」
発明者：加藤和彦、鈴岡健司、田平泰規、八島勇
3. 出願番号：特開 2012-193071
発明の名称：「フッ素ドーパ酸化スズ粒子及びその製造方法」
発明者：茂木暁、加藤和彦、鈴岡健司、田平泰規、八島勇
4. 出願番号：特願 2011-058411
発明の名称：「塩素ドーパ酸化スズ粒子及びその製造方法」
発明者：茂木暁、加藤和彦、鈴岡健司、田平泰規、八島勇

発表

1. The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology(2013年6月)

ポスター題目：Preparation of SnO₂ / layered SnO_x compound composites and their electrical properties

発表者：K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima and H. Kamiya

参考

1. 日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム(2011年9月)

発表題目：新規層状錫酸化物の合成と粉体特性

発表者：鈴岡健司、加藤和彦、田平泰規、八島勇、神谷秀博

2. 粉体工学会 2012年度春季研究発表会(2012年5月)

発表題目：機能性層状錫化合物の構造設計とその材料物性

発表者：鈴岡健司、加藤和彦、茂木暁、田平泰規、八島勇、神谷秀博

謝辞

はじめに、本研究を行うにあたってその機会を与えてくださり、3年間、終始変わらず懇切丁寧にご指導とご鞭撻を頂きました東京農工大学大学院生物システム応用科学府 教授 神谷秀博先生に心から感謝し、深くお礼を申し上げます。

また、本研究のデータを解釈し論文としてまとめるにあたって、熱心なご指導とご教授を頂きました横浜国立大学大学院環境情報研究院 講師 飯島志行先生に厚くお礼申し上げます。

本論文の審査にあたっては、教授 中田宗隆先生、准教授 錢衛華先生、准教授 Wuled Lenggoro 先生、准教授 富永洋一先生に、惜しみない数々の有益なご助言とご指導を頂くことができ、本論文をよりよいものへと仕上げることができました。心から感謝し深くお礼申し上げます。

在学中の3年間、神谷研究室の岡野様をはじめ、学生の皆様にもたいへんお世話になり、心から感謝いたしております。

私にとってこの3年間は、研究開発の奥深さや、得られた結果から論理立てて真理を追究していくことを学ぶ貴重な時間となりました。今後の企業での生活、また人生を過ごしていく上で誠に有益な経験をさせて頂きました。ありがとうございました。

社会人として大学に行く機会を与えてくださいました三井金属鉱業株式会社 総合研究所 築城修治所長、八島勇副所長に心から感謝いたしております。ありがとうございました。また、本研究は私一人で遂行できたものではなく、合成試験の実施にあたっては研究センターの加藤和彦様に、微細構造観察は機能材料開発センター 田平泰規センター長、評価解析技術センター 和田充弘センター長補佐、茂木暁研究員、

前田知志研究員に一方ならぬご協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。特に、八島副所長と田平センター長には本物質発見の足掛かりを作って頂いた上に、試験データの解釈にあたって非常に有益なご指導を仰ぐことができ、誠に感謝しております。

最後に、私のわがまを許し、研究に集中できる環境や精神面の支えとなり応援してくれた家族に心から感謝しています。

2014年3月