

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13280

研究課題名(和文) プリントドエレクトロニクスを指向した金属酸化物ナノ結晶の超低温結晶成長/接合

研究課題名(英文) Low-temperature crystal growth/connection of metal-oxide nanocrystals toward printed electronics

研究代表者

栗原 正人 (KURIHARA, MASATO)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50292826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：低温溶液プロセスで製膜できるペロブスカイト層を光電変換層とするペロブスカイト太陽電池が急激な進化を遂げている。そのため、これに利用されるn、p型無機半導体ナノ薄膜においても低温溶液プロセスによる作製法の開発が重要なキーテクノロジーになっている。本研究では、独自に開発した低温フラックス法によるn型半導体である酸化亜鉛ナノ結晶の低温(150℃)結晶成長/界面接合とそのメカニズムを明らかにした。また、p型半導体であるヨウ化銅及びチオシアン酸銅のクラック・ボイドレスナノ薄膜の低温(150℃)溶液プロセス法の開発に成功した。本方法は、アルコール溶剤を用いた前駆体溶液の作製を特徴としている。

研究成果の概要(英文)：Perovskite solar cells have drastically progressed with respect to the photocurrent quantum efficiencies of more than 20%. Moreover, the perovskite layers have been advantageously prepared via low-temperature solution processes. Toward all solution-processed solar cells, solution-processed n- and p-type inorganic semiconductor thin-films controlled by nanometer thickness become a crucial key technology. In this study, mechanism on the low-temperature (150 °C) crystal growth/interfacial connection of ZnO (n-type semiconductor) nanocrystals using a low-temperature flux has been elucidated. Crack and void-less nano-films of CuI and CuSCN (p-type semiconductor) have been successfully fabricated via a low-temperature (150 °C) solution process. In this process, alcohol solvents are utilized to prepare the precursor solutions of CuI and CuSCN.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：無機半導体 金属酸化物 金属ハライド 低温・溶液プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルからサブナノメートルの膜厚で制御された機能性薄膜の低温・溶液塗布プロセスによる作製法の確立は、グリーンイノベーションを先導する基盤技術としてその開発競争が世界的に進んでいる。その理由は、従来の乾式作製法に比べ、その溶液塗布プロセスでは、製造設備を簡素化した連続工程により多様な基板に機能性薄膜を作製することができる。同時に、省エネルギー・省資源で薄膜作製が可能となる。このように溶液プロセス薄膜作製は技術的ハードルが低いため、小規模な化学系研究室レベルの開発において、優位性を発揮する。例えば、ペロブスカイト太陽電池の発見とその後の光電変換効率 20%を超える急激な進化は、ペロブスカイト( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )結晶層が簡便な低温・溶液プロセス(スピコート法と低温加熱)で作製できることにも依拠している⇒化学を中心とする研究者層の爆発的な拡大に繋がっている。

表面修飾(改質)し溶剤に高濃度で安定分散するナノ結晶(ナノ微粒子)が、溶液プロセス薄膜作製のための **building block** として利用できる。一方で、溶剤に分散させるための表面修飾が薄膜を構成する個々のナノ結晶同士を絶縁してしまう深刻な問題が生じる。「プリンテッドエレクトロニクスに欠かせない低温・溶液塗布金属配線技術において、栗原らは、室温でも融着し電気伝導性が発現する銀ナノ微粒子を発明し、実用段階の超微細配線技術開発に繋がった。ここでは、ナノ微粒子の「溶剤への安定分散」と「低温融着」のトレードオフの関係を克服する表面修飾構造の発明により、ナノ微粒子どうしが室温で自発融着する現象が初めて見出された。

しかしながら、大きな格子エネルギーからなるイオン結合性・共有結合性ナノ結晶は、金属ナノ微粒子のような低温自発融着(=ナノサイズ効果)は望めない。そのため、これら物質個々の特徴を整理することで、 $150^\circ\text{C}$ ⇒さらに  $120^\circ\text{C}$ 以下での加熱工程による溶液プロセス薄膜作製技術、例えば、ナノ結晶では超低温結晶成長/界面接合技術が新たに必要とされる。この技術が確立されれば、PETなど汎用透明樹脂基板を用いたプリンテッドエレクトロニクス・デバイスへの新たな展開が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、独自に開発した酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )の  $150^\circ\text{C}$ での低温フラックス結晶成長法<sup>2)</sup>を発展させ、 $n$ 型半導体として機能する  $\text{ZnO}$ の低温・溶液プロセス薄膜化(⇒低温結晶成長/界面接合)に繋げ、プリンテッドエレクトロニクス・デバイスに向けた基盤技術の獲得を当初の研究目的とした。

他方で、研究背景に記載したように、低温・溶液プロセスによるペロブスカイト薄膜太陽電池の急激な進化は、その実用化段階に

向けて、その上下に配置される電子( $n$ 型半導体)やホール( $p$ 型半導体)輸送/注入層のナノ薄膜作製においても低温・溶液プロセス技術開発を加速化する必要がでてきた<sup>3)</sup>。これまで、特に  $p$ 型半導体層においては、低温・溶液プロセス化が容易な有機系薄膜が用いられてきたが、環境耐久性・ガスバリア性などの観点から  $p$ 型無機系半導体への転換への要望が急激に高まっている。

ここでは、低温・溶液プロセス  $p$ 型無機半導体薄膜研究に対する急激な環境変化とその要望に迅速に対応するため、当初の計画を発展的に拡大することとした。特に、数少ない  $p$ 型無機半導体薄膜として期待されている金属(銅)ハライド・擬ハライド系ナノ薄膜の低温( $150^\circ\text{C}$ 以下)・溶液プロセス技術の開発を重点的に実施した。

具体的には、ヨウ化銅( $\text{CuI}$ )とチオシアン酸銅( $\text{CuSCN}$ )に着目した。 $\text{CuI}$ 及び  $\text{CuSCN}$ は  $\text{Cu(I)}$ イオンが連続した配位結合で連結された配位高分子結晶であり、また、ワイドバンドギャップ  $p$ 型無機半導体で、無色透明な薄膜を作製できる利点がある。一方で、これらは多くの無機半導体物質に共通して、溶剤に不溶性であることが課題である。そのため、溶液プロセス薄膜作製法において、ナノ結晶分散液、あるいは、その前駆体溶液の開発が必要である。本研究では、 $\text{ZnO}$ はナノ結晶分散液、 $\text{CuI}$ と  $\text{CuSCN}$ は前駆体溶液を用いて、その低温・溶液プロセス薄膜作製法の開発を進めた。

$\text{CuI}$ 結晶は、乾式プロセス(蒸着法など)でナノ薄膜の作製が行われ、最も低い体積抵抗率で  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ に到達する高い電気伝導性がある。一方で、その体積抵抗率は膜製法によって大きく異なる。 $\text{CuI}$ と  $\text{CuSCN}$ の溶液プロセス薄膜は、それらがアセトニトリルやチオエーテルに微溶である特徴を使って作製されてきた。溶液プロセスでの結晶性無機半導体薄膜作製技術における課題を次にまとめた。

- (i) 低温プロセス化( $150^\circ\text{C}$ 以下)が難しい。
- (ii) (i)の低温化が達成しても結晶化が不十分である場合、半導体機能が低下することがある。
- (iii) (i)で結晶成長が十分に進めば進むほど、薄膜にクラックやポイドが生じやすくなり、半導体機能が低下する。
- (iv) 例えば、ペロブスカイト太陽電池といった薄膜デバイスで用いる場合、膜厚を可能な限り薄くしたい(例えば、 $50 \text{ nm}$ 以下)。体積抵抗率が低い材料では更に膜厚を薄くすること必要がある。このように膜厚をより薄くすると(iii)でポイドが生じやすく、それが致命的な欠陥になることがある。

$\text{CuI}$ と  $\text{CuSCN}$ の溶液プロセス薄膜において、アセトニトリルでは(iii)の問題が生じる。チオエーテルでは(ii)に問題があるが、 $\text{CuI}$ や  $\text{CuSCN}$ 薄膜はペロブスカイト太陽電池では

高機能を示すことが報告されている<sup>4)</sup>。しかし、チオエーテルは高価な試薬であることや、これを溶剤として利用した場合、臭気の問題、人体への影響が未知数であることなどから、その代替溶剤が求められている。

本研究では、チオエーテルの代替溶剤として汎用性の高いアルコールを用い、(i)~(iv)の課題を克服するCuIとCuSCNの溶液プロセス薄膜技術の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 汎用性溶剤（アルコール）を用いたCuI及びCuSCNの低温・溶液プロセス薄膜化

アルコール系溶剤を用いた低温・溶液プロセス薄膜の作製に関するHiratoらの論文<sup>5)</sup>による方法を改良し、研究目的で示した課題(i)~(iv)を解決に導いた。

#### (2) ZnOの低温・溶液プロセス薄膜化（低温結晶成長/界面接合）

独自に開発したアルキルアンモニウム硝酸塩の低温フラックス中でのZnOナノ結晶の低温成長メカニズムについて調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 汎用性溶剤（アルコール）を用いたCuI及びCuSCNの低温・溶液プロセス薄膜化

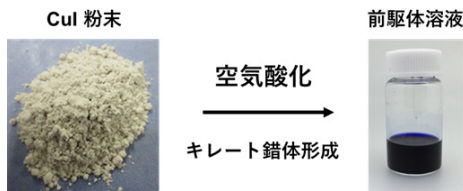


図1 CuI 前駆体溶液（アルコール）の作製。

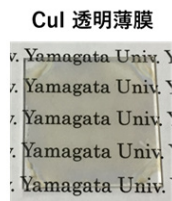


図2 ガラス基板上で作製したCuI薄膜。

アミノアルコール系分子とCuIをメトキシエタノールやエトキシエタノール中で反応させると、無色のCuIが高濃度で溶解し、青色の溶液を得ることができた(図1)。Cu(I)にアミノアルコールがプロトン脱離し配位することで、空気酸化されCu(II)に変化し、青色溶液となる。この青色溶液を前駆体溶液として、ガラス基板にスピコートすると、青色薄膜が形成される。この薄膜を150°Cで加熱すると、青色から無色透明な薄膜に変化した(図2)。薄膜を走査電子顕微鏡(SEM)像で観察すると、Hiratoらの方法では、膜厚が100nmのナノ薄膜が作製できるが、ガラス基板が露出したボイドが見られ、(iii)の課題が残る(図3)。また、ボイド欠陥の発生が原因

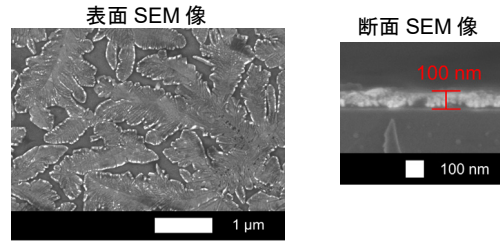


図3 Hiratoらの方法で作製したCuI薄膜のSEM像。

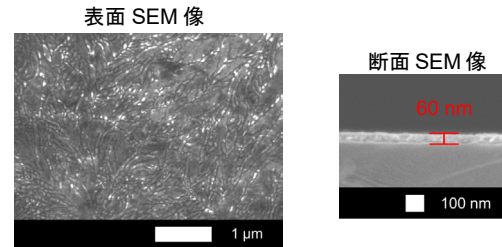


図4 本研究の方法で作製したCuI薄膜のSEM像。

で、体積抵抗率は $10^0 \sim 10^{-1} \Omega\text{cm}$ に留まり、電気導通に対してそのナノ薄膜では再現性が乏しい結果となった。一方、本研究での改良法では、膜厚60nmのナノ薄膜でありながら、ボイド欠陥は見られない。結果、体積抵抗率は $6 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ に達した。また、体積抵抗率は $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 前後で変動するものの、電気導通は再現できる(図4)。表面SEM像から、複雑な結晶粒界模様が観察されるが、結晶成長は進んでおり、課題(i)~(iii)は解決した。(iv)で示した膜厚を50nm以下に制御した膜については、今後の課題として取り組む計画である。本研究で作製したCuI薄膜の紫外・可視域の透過率を示した(図5)。400nm付近の鋭い吸収帯は、CuIのバンドギャップに由来している特徴的な直接遷移である。また、可視域では80%以上の透過率を示しており、透明性が高い薄膜が形成されている。また、粉末x線回折(XRD)パターンから、低温結晶相の $\gamma$ -CuIが形成されている。本研究で作製した前駆体溶液(図1)を用いて、PET樹脂基板上にCuI薄膜を形成させた(図6)。樹脂を曲げても導電性を損なうことがないフレキ

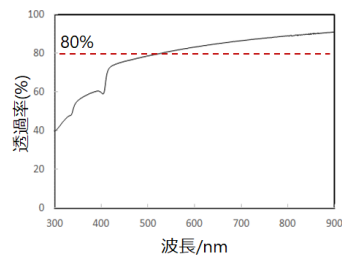


図5 本研究の方法で作製したCuI薄膜の紫外可視域の透過率。



図6 PET基板上に作製したCuI膜。

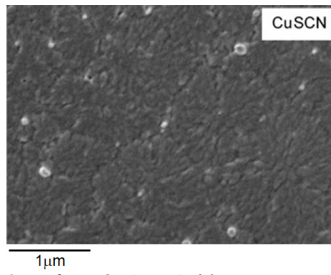


図7 本研究の方法で作製した CuSCN 薄膜の表面 SEM 像。

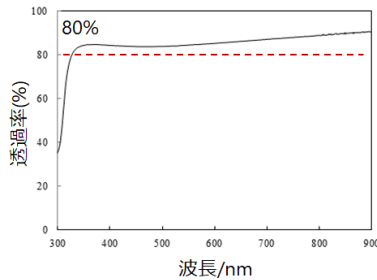


図8 本研究の方法で作製した CuSCN 薄膜の紫外可視域の透過率。

シンプル性を有している。また、本方法では、ガラス・PET・ポリアミド樹脂など、多様な基板に固着したナノ薄膜を形成させることができる。

CuSCN ナノ薄膜も CuI と同様な方法で作製できる (SEM 像、図 7)。CuI 膜と同様に、ナノ薄膜でありながら、ポイド欠陥は見られない。CuSCN はもともと電気伝導性が小さい物質である。本研究で作製した CuSCN 膜も電気伝導性は極めて小さいため、共和理研のシート抵抗測定装置では、その抵抗値は、測定範囲外だった。紫外・可視域の透過率は、CuI ナノ薄膜よりも高く、透明性においてより優れた機能を示している (図 8)。

### (2) ZnO の低温・溶液プロセス薄膜化 (低温結晶成長/界面接合)

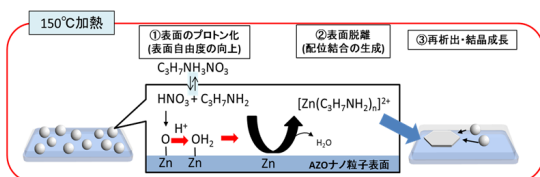


図9 低温フラックス中での ZnO の結晶成長メカニズム。

プロピルアミンと硝酸から作製できるプロピルアンモニウム硝酸塩は 150°C で溶解状態にある低温フラックスとして利用することができる。我々は、この低温フラックス中で混合された ZnO ナノ結晶が、ZnO の溶出・析出を繰り返すことで結晶成長するメカニズムを提案している (図 9) <sup>2)</sup>。プロピルアンモニウム硝酸塩は低温フラックス中でプロトンが発生し、ZnO 結晶界面で Zn<sup>2+</sup>イオンを溶出させ、同時にプロピルアミンは Zn<sup>2+</sup>イオンに配位することで安定化させる。一方で、プロピルアミン Zn<sup>2+</sup>錯体は、水分子と反応して、再び、ZnO が結晶界面に析出する。これ

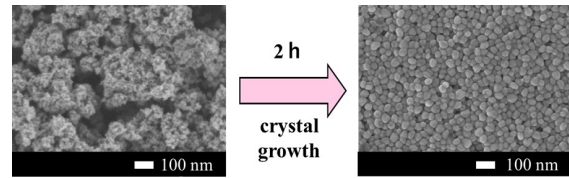


図 10 低温フラックス中での ZnO の結晶成長 (SEM 像)。

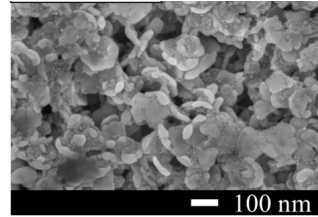


図 11 低温フラックス中での ZnO の結晶成長における Al<sup>3+</sup>イオンの添加効果 (SEM 像)。

を繰り返すことで、ガラス基板上で、ZnO の結晶成長が起こり、低温フラックスを加熱除去することで、ナノからミクロンサイズの膜厚を有する ZnO 薄膜をガラス基板上で簡単に作製することができた。この機構は結晶成長を、SEM 観察、XRD による経時変化により追跡した結果、オストワルド熟成によるものであることが分かった (図 10)。一方で、ガラス基板上で、薄く展開した低温フラックス中での ZnO の結晶成長とサンプル管中での結晶成長の経時変化は異なっていた。ガラス基板上の方が、ZnO の結晶成長が促進されることも分かった。

ZnO の結晶成長におけるイオン添加効果を調べたところ、Al<sup>3+</sup>や Fe<sup>3+</sup>といった 3 価の金属イオンにおいて、結晶成長の促進効果が高いことが明らかとなった (図 11)。図 11 では、ZnO の六角板状結晶が多く観察され、また、その結晶同士はお互いに接合されている。更に、条件を最適化することで、ミクロンサイズを超える六角板状の ZnO 結晶を低温フラックス中で作製することも分かった。

### (3) まとめ

我々が開発した低温フラックスを用いれば、ZnO ナノ結晶粒子どうしがお互いに低温接合した多孔性薄膜を容易に作製できる。この多孔性薄膜を ITO あるいは FTO 上で作製し、その電気物性を調べたところ、*n* 型半導体として機能した。現在、この多孔質性と半導体特性の両方の機能を活用した電気化学触媒基板としての応用研究を開始している。

*p* 型無機半導体、中でも、CuI 及び CuSCN 薄膜の低温・溶液プロセス作製法について研究した。膜厚 50 nm 程度のナノ薄膜でありながら、クラック・ポイドレスで平滑性の高い CuI 及び CuSCN 薄膜の作製に成功した。ペロブスカイト太陽電池の急激な進化に呼応して、CuI 及び CuSCN 薄膜の報告が最近になって増え始めている。特に、CuI 薄膜は、PEDOT:PSS に迫る良好な比抵抗を有し、且つ、仕事関数が PEDOT:PSS に近いことから、ペロブスカイト太陽電池、ペロブスカイト LED、



有機LEDで使用するPEDOT:PSSの代替膜としての研究が進められている。本研究成果は、特許出願に繋がり、現在、産学で複数の共同研究を実施し、その実用化に向けた取り組みを開始している。

#### (4) 謝辞

ZnOの低温・溶液プロセス薄膜化(低温結晶成長/界面接合)の研究において、東北大学・多元物質科学研究所の村松淳司教授と蟹江澄志准教授に多大なる研究協力とご助言を頂いた。ここに感謝申し上げます。

#### <引用文献>

- ① T. Yamada, K. Fukuhara, K. Matsuoka, H. Minemawari, J. Tsutsumi, N. Fukuda, K. Aoshima, S. Arai, Y. Makita, H. Kubo, T. Enomoto, T. Togashi, M. Kurihara, T. Hasegawa, *Nat. Communications*, 7, 11402 (2017).
- ② H. Kaneko, T. Togashi, T. Naka, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Sakamoto, M. Kurihara, *CrystEngComm*, 16, 10539 (2014).
- ③ Y. Yang, J. You, *Nature* 554, 155 (2010).
- ④ W. Sun, S. Ye, H. Rao, Y. Li, Z. Liu, L. Xiao, Z. Chen, Z. Bian, C. Haung, *Nanoscale*, 8, 15954 (2016). W. Luo, C. Zen, X. Du, C. Leng, W. Yao, H. Shi, X. Wei, C. Du, S. Lu, *J. Mater. Chem. C*, 6, 4895 (2018). N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 358, 5655 (2017).
- ⑤ S. Inudo, M. Miyake, T. Hirato, *Phys. Status Solidi A*, 210, 2395 (2013).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計5件)

- ① 小屋尚輝、石崎学、栗原正人、溶液プロセスによる無機p型半導体薄膜の作製、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年、福岡国際会議場
- ② 平原真菜、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、Solution-processed CuI thin films and orientation of phthalocyanine molecules、日本化学会 第97春季年会、2017年、慶應義塾大学
- ③ 渡辺成希、金子大貴、富樫貴成、金井塚勝彦、栗原正人、金属ドーパント酸化物鉛ナノ微粒子の低温結晶成長、ナノ学会第13回大会、2015年、東北大学

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：ハロゲン化銅(I)又は疑ハロゲン化銅(I)を含む薄膜の作製用前駆体溶液、ハロゲン化銅(I)又は疑ハロゲン化銅(I)を含む薄膜の作製用前駆体溶液の調製方法、ハロゲン化銅(I)又は疑ハロゲン化銅(I)を含む薄膜の成膜方法、及び、ハロゲン化銅(I)又は疑ハロゲン化銅(I)を含む薄膜

発明者：栗原正人、金井塚勝彦

権利者：山形大学

種類：特許願

番号：2016-211556

出願年月日：平成28年10月28日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kurihara/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗原 正人 (KURIHARA MASATO)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50292826