

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656505

研究課題名(和文)酸化亜鉛薄膜の低温水熱合成

研究課題名(英文)Low temperature synthesis of ZnO films

研究代表者

西山 憲和(Nishiyama, Norikazu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：10283730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：次世代透明性導電薄膜および太陽電池における半導体材料として、酸化亜鉛の応用に期待が高まっており、これまでに多くの合成例が報告されている。本研究では、100℃以下の低温で比較的簡便な水熱合成法により、酸化亜鉛系ナノロッド薄膜を合成する手法を開発した。さらに、亜鉛/界面活性剤の複合体を種として、水エタノール混合溶液を溶媒とした成長溶液を用いて平坦な表面を持つ酸化亜鉛の一体化薄膜を合成することに成功した。また、無機有機複合体を前駆体として低温で酸化亜鉛薄膜を合成する手法を考案した。複合体に含まれる有機体を鋳型としてメソ構造を有する酸化亜鉛の合成手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：ZnO is a promising material for ultraviolet optoelectronics, transparent electrodes, light emitting diodes, solar cells and so on. In this study, we have developed a simple synthesis method for ZnO nanorods without any calcination processes. This method enables the use of various substrates with low thermal stability.

First, zinc oxide nanorods were synthesized by using the zinc/sodium dodecyl sulfate composite seed. Second, the morphology of the zinc oxide was controlled with the difference by using various alcohols as a solvent. The sheet-like ZnO films were synthesized when ethanol was used as a solvent. The ZnO nanosheet films had higher transparency and conductivity than that of ZnO nanorods. Third, mesoporous zinc oxide films were synthesized by using a triblock copolymer (Pluronic F127: E0106P070E0106) as a soft template agent. Al or b-doped mesoporous ZnO films show high transparency and low sheet resistance (0.017 ohm cm).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：酸化亜鉛 水熱合成 透明電極 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

次世代透明性導電薄膜および太陽電池における半導体材料として、酸化亜鉛の応用に期待が高まっており、これまでに多くの合成例が報告されている。しかし、スパッタリング法やMOCVD法など、スケールアップが困難な手法が大きい。酸化亜鉛の利点である経済性を活かすためには、より簡便な手法で酸化亜鉛の合成を可能にする必要がある。

2. 研究の目的

酸化亜鉛からなる透明性導電薄膜を低温水熱合成により簡便に合成する手法を考案し確立することを目的とする。本研究では無機有機複合体を前駆体として低温で酸化亜鉛薄膜を合成する手法を開発する。さらに、複合体に含まれる有機体を鋳型としてメソ構造を有する酸化亜鉛の合成手法を確立する。

3. 研究の方法

無機有機複合体を種層として用いた低温水熱合成手法を確立するために無機有機複合体の構造と無機種の分散性、また、無機種の分散性と核形成・結晶成長の関係について調べた。また、これまで水熱合成法では例のなかった低温合成、形状制御、異種元素の導入に取り組んだ。

酸化亜鉛結晶に高い外表面積が要求される場合には、ナノロッド型の酸化亜鉛薄膜が、また、導電性膜の作製のためには結晶粒界のない板状の酸化亜鉛薄膜が必要となる。そこで、水熱合成溶液中の亜鉛種およびアンモニアの濃度を変化させ、結晶成長の方位を制御する手法の確立に取り組んだ。また、導電性向上のため、アルミニウムなど異種元素を導入し、膜の組成・構造と導電性の関係について検討した。

4. 研究成果

2.1 亜鉛/SDS複合体を種層として用いた酸化亜鉛ナノロッドの低温合成

従来法には、配向性の高い酸化亜鉛の小さな結晶を種として成長させることによって配向性の高い酸化亜鉛ナノロッドを合成する手法があるが、結晶成長させるためにはCVD法などが必要となる。本研究では酢酸亜鉛($Zn(OAc)_2$)とドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を溶かした水溶液を基板上にスピコートし、乾燥させることで得られる無機有機複合体(Zn/SDS複合体)を種層として用いた。この複合体を水熱合成法で成長させることによって配向性の高い酸化亜鉛ナノロッドを90℃という低温で合成することが可能であることを見出した。

種層の状態では酸化亜鉛の結晶構造に由来するピークが見られず、酸化亜鉛は生成していなかった。成長後は基板表面に対してc軸が垂直方向を向いている配向性の高い酸化亜鉛ナノロッドが合成されたことを確認した。

水熱合成後の酸化亜鉛ナノロッドのSEM像では、基板に対してc軸配向した酸化亜鉛ナノロッドが見られ、XRD測定の結果と一致している。ナノロッドの径は50-100 nm、長さは2 μmであった。

Zn/SDS複合体およびSDS粉末のXRDパターンより、Zn/SDS複合体は層状構造をしており、その層間隔は、SDSのみからなる層状構造体の層間よりも小さいことが分かった。SDSのNaイオンがZnイオンと交換することにより複合体を形成していると考えられる。また、SDSに含まれるNaイオン2つがZnイオン1つと交換し、さらにZnイオンのサイズがNaイオンに比べ小さいことから、層間の狭い複合体が形成されたと考えられる。複合体を形成する事によって亜鉛は基板全体に均一に分散していると考えられ、このため酸化亜鉛ナノロッドが基板全体に均一に合成されたと考えられる。

2.2 無機有機複合体を種層として用いた酸化亜鉛ナノロッドの形態制御

Zn/SDS複合体を種層として、結晶成長を行う際の水熱合成の条件を変化させて酸化亜鉛ナノロッドの形態制御を行い、その結果をもとに酸化亜鉛の形成メカニズムについて考察した。

まず、成長溶液中の亜鉛濃度を増加させてナノロッドを合成したところ、濃度に比例してナノロッドが長くなった。一方、アンモニア濃度を変化させた場合、アンモニア濃度が0.1 mol/L以下、および0.5 mol/L以上で酸化亜鉛が成長しないことが分かった。酸化亜鉛の合成反応は、以下に示すような反応式で進んでいることを示していると考えられる。

溶液中のアンモニア濃度が小さい場合は(1)の反応による錯体の形成が行われず、酸化亜鉛が合成されない。また、アンモニア濃度が高い場合は合成された酸化亜鉛が再びアンモニアと反応して錯体を形成し、再溶解する。したがって酸化亜鉛の合成に適したアンモニア濃度が存在すると考えられる。

XAFS測定結果より、Zn/SDS複合体に含まれる亜鉛が20~30分で酸化亜鉛となっていることがわかった。溶液中のpH、亜鉛濃度、温度および合成された酸化亜鉛ナノロッドの長さの時間変化から、酸化亜鉛ナノロッドは反応開始30分から成長し始めることがわかり、これはXAFS測定によって酸化亜鉛のピークが検出され始める時点と一致している。種層に含まれる亜鉛が酸化亜鉛となることが酸化亜鉛の成長反応の始点となっていると考えられる。酸化亜鉛の成長開始後は溶液内の亜鉛濃度はほぼ一定でありオストワルト成長が起こっていると考えられる。ナノロッドの直径(50-100 nm)から判断すると基板上的酸化亜鉛は非常に小さな粒子ではあるが、複体内に存在する亜鉛の分散性が高いため、高分散かつ均一な酸化亜鉛の結晶核が生成したものと考えられる。

3. 無機有機複合体を利用した酸化亜鉛ナノシートの低温合成

酸化亜鉛は不定比化合物であり, ZnとOの比が1対1になりにくい性質を持っている. 特に酸素欠損によるキャリア濃度の増加が起りやすく, 半導体でありながら導電性を有している他, Alなどのドーブによるn型伝導を起しやすいという特徴を持つ. また, バンドギャップエネルギーが高く, 吸収波長が紫外領域(=368 nm)であることから透明であるという特徴を持っている. これらの特徴から, 透明電極の材料として利用することができる. 同じ透明電極材料としてはスドーブ酸化インジウム(ITO)がすでに実用化されているが, 近年, インジウムの資源問題が顕在化しており, 安価な材料として酸化亜鉛が注目されている. しかし, 従来のようなスパッタリング法やパルスレーザー堆積といった方法では十分な導電性を持つ酸化亜鉛の合成にコストがかかるという問題がある. 本研究では無機有機複合体を利用した透明酸化亜鉛薄膜の低温合成の手法を確立した. 成長溶液の溶媒としてアルコールと水の混合溶液を用いた. メタノール(ZnO-M1), エタノール(ZnO-E1)および1-プロパノール(ZnO-P1)と水の混合溶液を溶媒として合成した酸化亜鉛のFE-SEMおよびTEM像から, メタノールからプロパノールへとアルコールの種類が変わることによって合成された酸化亜鉛の密度が低くなっていくことがわかる. さらに, エタノールとプロパノールを用いた場合は溶液中に均一核発生する酸化亜鉛合成がほとんど確認できなかった. 溶液中の酸化亜鉛の成長反応において中間体として生成される錯体が非極性であるため, より低極性のアルコールを溶媒として用いた場合, 錯体が安定化し, 酸化亜鉛の生成反応が進みにくくなったことが原因と考えられる. エタノールを用いた酸化亜鉛は平滑な表面を持ち, 全体として一体化した薄膜が得られていた. 膜厚は500 nmであり, 溶媒以外は同じ条件で合成した酸化亜鉛ナノロッドの4分の1の膜厚であったことからエタノール溶媒中での酸化亜鉛生成速度の低下が確認できる. 酸化亜鉛結晶は一体化しており, 平滑な表面を持つことから, 可視光領域において90%以上の高い透明性を持っていることを紫外可視吸光測定により確認した. また, 合成した酸化亜鉛ナノシートのシート抵抗を測定したところ, 573 k / という値であった. 一方, 前節の酸化亜鉛ナノロッドは一体化していないため粒界抵抗が大きく抵抗測定を行うことはできなかったため, ナノロッドと比較して抵抗率が減少していることがわかった. また, 成長溶液中の亜鉛濃度を高くすることによって膜厚を制御することができた. シート抵抗は膜厚が大きくなるにつれ減少し, 膜厚5 μm の膜で210 k / まで低下した. さ

らに, Al元素のドーブによってシート抵抗は100 k / となり, ドーブ前と比較して1桁下がっていた. これは低温の水熱条件においても酸化亜鉛の結晶構造中にAlをドーブすることができたということを示している.

4. トリブロックコポリマーを有機鋳型としたメソポーラス酸化亜鉛の合成

前述のとおり酸化亜鉛の導電性を決定するキャリア濃度は酸素欠損の量に比例する. この酸素欠損は酸化亜鉛の結晶表面に局在しているため, 酸化亜鉛の比表面積を増やすことによって導電性の制御を行うことができると考えられる. そこで細孔構造を持つ酸化亜鉛は高い導電性を持つと考えられている. しかし, 細孔構造を持つ酸化亜鉛の合成は1000 °C以上の高温で亜鉛や酸化亜鉛の粉末を焼結させる方法が多く, 均質な膜を得ることが課題となっている. 一方, 有機無機複合体を用いたポーラス材料の大面積合成法はメソポーラスシリカの合成によって確立されており, 複合体を用いることで均質な膜の合成が容易となっている. 本研究ではこのメソポーラスシリカの合成法を参考にしてメソポーラス酸化亜鉛の合成手法を開発した.

有機鋳型としてトリブロックコポリマーであるPluronic F127 (E0106P070E0106)を用いた. 酢酸亜鉛(ZnAc_2)を亜鉛源として用いた. 調整した前駆溶液を基板に滴下し, スピンコーティング後に180 °Cで加熱し Zn/F127複合体を調整した. その後この複合膜を500 °Cで焼成してF127を除去してメソポーラス酸化亜鉛を合成した.

合成した酸化亜鉛膜は10-20 nmの結晶が集まる多結晶体であり, 膜の厚みは150~200 nm程度であった. これまでに合成したナノロッド(2 μm)やナノシート(600 nm)と比べて薄い膜が合成された. Zn/F127複合体中ではF127の親水部分(E0基)に水と溶媒和した亜鉛分子が結合しており, これが結晶化することで酸化亜鉛が得られる. その後, F127が熱分解することによってF127の疎水基部分が細孔として得られる. XRDパターンから, 規則的な構造を持つ酸化亜鉛薄膜が合成されたことを確認した. XRDのピークから算出したd-spaceは12.8 nmであり, FE-SEM像で見られる粒子サイズと同等であった. この細孔はZn/F127複合体の中でF127分子の疎水基(P0基)が占めていた部分であり, その分子長ともほぼ一致している. F127に対する亜鉛の量を増やすと平滑であった表面が荒くなっていくことがFE-SEM観察の結果からわかった. 亜鉛とF127の比を変えて合成したメソポーラス酸化亜鉛の紫外可視吸光測定を行った. 透明性の指標として550 nmの波長の透過率を用いた. 透明導電膜に求められる透過率は85%以上であるが, F127に対する亜鉛の比を大きくするにしたがって透明性が損なわれる結果となった. 上述の通り, 薄

膜表面が平滑でないため薄膜表面で光の散乱が起こっていると考えられる。F127の浸水部であるE0に対する亜鉛の比が0.5を超えたサンプルは透明性が落ちていることから、E0と亜鉛は2:1の比で反応しており、亜鉛が過剰になると複合体中に含まれない亜鉛が膜表面に堆積し、その結果表面が荒くなったと考えられる。

また、不純物としてA1およびBをドーブした際の透明性および導電率を測定した。不純物のドーブにより透明性に変化は確認できなかった。一方で体積抵抗率には変化が見られた。加えた不純物の量に対して変化した体積抵抗率は極小値を持っており、不純物のドーブに伴って導電キャリア密度の増加による導電性の向上と構造欠陥による抵抗上昇の2つの効果でトレード・オフの関係があると考えられる。今回合成したサンプルで最も低い抵抗率を示したのはBを0.5%ドーブした薄膜で、抵抗率は $1.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これまで前節の酸化亜鉛($>30 \Omega \cdot \text{cm}$)より高い導電性が得られた。このことから、有機鋳型による高表面積化が酸化亜鉛の導電性向上に有効であることがわかった。

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)

〔雑誌論文〕(計 3件)

Naoyuki Ueno, Akinobu Yamamoto, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Norikazu Nishiyama, "Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanosheet using organic/inorganic composite as seed layer", *Mat. Lett.*, 86, 65–68 (2012)

Naoyuki Ueno, Kouji Nakanishi, Toshiaki Ohta, Yasuyuki Egashira, Norikazu Nishiyama, "Low-temperature synthesis of ZnO nanorods using organic-inorganic composite as seed layer", *Thin Solid Films*, 520, 4291–4296 (2012)

Naoyuki Ueno, Bram Dwijaya, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Norikazu Nishiyama, "Synthesis of mesoporous ZnO, AZO, and BZO transparent conducting films using nonionic triblock copolymer as template", *Mat. Lett.*, 100, 111–114 (2013)

〔学会発表〕(計 3件)

上野直遵, 江頭靖幸, 西山憲和
酸化亜鉛ナノ薄膜の低温水熱合成
化学工学会第43回秋季大会
2011年9月16日

名古屋工業大学(愛知県)

上野直遵, 内田 幸明, 江頭 靖幸, 西山 憲和
導電性ポラス酸化亜鉛薄膜の合成

化学工学会第77年会

2012年3月15日

工学院大学(東京都)

上野直遵, 江頭靖幸, 西山憲和
酸化亜鉛ナノ薄膜の低温水熱合成

化学工学会第43回秋季大会

2011年9月16日

名古屋工業大学(愛知県)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山憲和(大阪大学大学院基礎工学研究科・教授)

研究者番号: 10283730

(2) 研究分担者

なし