

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289245

研究課題名(和文)レアメタルフリー透明導電性薄膜用粉体材料の創製と新規機能性集約

研究課題名(英文) Synthesis and new functionality development of powder materials for the rare metal-free transparent conductive thin film

研究代表者

殷 しゅう(YIN, SHU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40271994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：ITOには、希少金属のInが利用されており、今後予想される継続的な需要の急拡大に対応する安定的供給が懸念されている。金属薄膜は透明性が低いことが課題である。そのため、ITO等のスパッタ薄膜化法に置き換わる薄膜合成プロセスの開発及び希少元素Inを使わない安価な導電性物質群の開発が急務とされている。本研究は、90-200C程度の溶液プロセスを用い、混合原子価状態タンゲステン化合物の合成に成功すると共に、溶液プロセスにより、直接ガラス基板上に導電性酸化亜鉛薄膜を成長させ、c-軸方向に配列成長をさせることによって、透明性と導電性を共に向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Until now, ITO or metal thin films are mainly utilized. The ITO consists of rare metal element Indium, so the stable supplement that corresponds to the rapid expansion of the ongoing demand in the future has been worried. Usually, metal thin films show a low transparency. Therefore, the development of an inexpensive conductive thin film material consists of In-free elements, a novel synthesis process to replace the sputtering thin film method is an urgent topic. In the present research, by using a solution process of about 90-200oC, we have successfully synthesized the mixed-valence state tungsten compound, and also successfully precipitated the conductive zinc oxide thin film directly on a glass substrate. By controlling the orientated growth of ZnO along c- axis direction, the great improvement on both transparency and conductivity was successfully realized

研究分野：無機材料化学

キーワード：レアメタルフリー 透明導電性 薄膜 新規機能性 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

材料機能の向上を実現すると共に、希少資源を代替できる新規資源の開発、環境負荷の少ないソフト的な材料合成プロセスの採用は、その重要性和緊急性が高まっている。透明導電膜は、ITO (Indium Tin Oxide) 膜が用いられていることが殆どである。ITO は高い可視光透明性と電導性を有すると同時に、熱線吸収材料としての応用もでき、Low-E と呼ばれている熱効率の良い窓ガラス、熱線反射ガラス、電磁気シールドガラス等として応用できる。ITO の組成は、酸化インジウム (In)90wt%、酸化スズ 10wt% のものが最も良く使用されている。しかしながら、In は希少金属 (レアメタル) であり、今後の継続的な需要の急拡大が予想され、安定的供給が懸念されている。また、ガラス基板上への ITO の成膜法は、「スパッタリング法」が有効で、多く用いられているが、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 ITO が無駄に消費されることにある。そのため、ITO のスパッタ薄膜化法に置き換わるプロセスの開発及び希少元素 In を使わない安価な導電性物質群の開発が急務とされている。これまでに、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が導電性を示す他、不純物をドーパした酸化物、スピネル型化合物 (CaGaO_4)、窒化物 (TiN , ZrN , HfN)、ホウ化物 (LaB_6) 等も研究され、不純物をドーパした ZnO は透明導電性材料として有望な候補の一つとされているが、酸性溶液に弱い等の安定性問題の他、導電性が依然不十分である。このため、新規なレアメタルフリーな導電性物質群の開発が必要とされる。

一方、材料の物理化学特性はナノ粒子の形状によって変化することが知られている。例えば金ナノロッドは、特定波長光をカットする機能を有し、金ナノロッドのアスペクト比を制御することで、可視光から近赤外線までの任意の特定波長をカットすることが可能である。酸化亜鉛について、そのナノワイヤとナノベルトが生成されて以来、ナノレベルでの微細構造・形態・次元制御は大変注目され、 ZnO を高温キャリアガスによって温度の低い基板上に沈着させ、固相熱昇華法と呼ばれる手法で様々な形態を有する単結晶 ZnO が合成されたが、同じ基板上に生成したものは同じ形態とは限らない問題点がある。2006年6月、 ZnO ナノワイヤの圧電性を利用したナノ発電機の開発について Science 誌に報告され (Science, **312**, 242-246, 2006)、酸化物のユニークな形態に由来する新しい機能性についての研究価値が益々高まってきた。我々は ZnO 薄膜の表面構造を精密制御によって、粒子形状を変化させるだけで、超撥水性或は超親水性の様な正反対的な性質を持つ薄膜の合成に初めて成功した。電気導電性酸化物材料は環境雰囲気等の刺激によって、抵抗が変化するため、ガス、光、微量生体物質応答

性を持つ環境センサー等として、幅広い応用が期待される。

2. 研究の目的

導電性関連材料を創製するため、液体溶媒を利用する溶液反応プロセスが有力な手法である。溶媒のイオン積や誘電率は、温度、圧力、溶媒の種類により大きく変化し、水と比較し誘電率の小さな有機溶媒を用いると高結晶化度の微粒子の合成が可能である。また、反応系の pH 制御、溶媒の種類や表面修飾剤の選択により、結晶成長方向 (形態) の精密制御も可能である。本研究では溶液反応を用い、異なる溶媒の利用、種々の界面活性剤による表面修飾、反応条件の精密制御によって、タングステンブロンズ M_xWO_3 (M =アルカリ金属 Li, Na, K, Rb, Cs) ナノ・マクロ粒子の形態制御を行い、異なった結晶面成長を制御し、優れた可視光透明性と導電性を有するレアメタルフリー新規透明導電性薄膜用粉体材料の創製および材料の新規機能性集約を行うことが本研究の目的である。

本研究では、溶液反応を用い、新規導電性物質の合成・化合物の形態とナノ構造を精密に制御する手法を開発することが一つの目的としている。上記パラメーターの影響について詳細に検討を行い、導電性を有する物質群 M_xWO_3 (M =アルカリ金属) を創製し、異なる形態を有する化合物の選択的合成を行い、物理化学特性の形態依存性、結晶構造等との関連を明らかにし、異なる結晶面に由来する指向性の高い性質の実現に向け、ITO と同程度の導電性の実現を目指す。さらに、新規温熱治療用材料としての応用を確立し、材料の先進機能性集約を実現する。

3. 研究の方法

タングステンブロンズ M_xWO_3 (M =アルカリ金属 Li, Na, K, Rb, Cs) 物質群の合成について、代表的な反応条件として、 WCl_6 のエタノール溶液に MOH (M =Cs, K) を添加し均一な溶液が得られた後、10ml の酢酸と共に、100ml のテフロン内張りステンレス製耐圧封管に封入し、溶液組成を $\text{M}:\text{W}=0.33:1$, $[\text{W}^{6+}]=0.015\text{M}$ とし、電気炉中 235°C で 20 時間加熱した。得られた粉体を遠心分離によって回収し、水およびアルコールで数回洗浄を行い、 60°C で真空乾燥を行った。また、タングステンベースナノ粒子を 980nm の赤外線照射による温度上昇効果、薄膜の赤外遮蔽特性、導電性等について、評価を行った。ナノ粒子の細胞への取込を円滑に行うため、PEG-silane シランカップリング剤を用いた粒子表面親水性処理を行った。タングステンベースナノ粒子の細胞毒性評価を行うとともに、980nm の赤外線照射による温度上昇効果を実証し、温熱効果による癌細胞の死滅について、検証を行った。

また、酸化亜鉛配向膜について、種結晶を

利用し、溶液中における配向成長を試みた。酢酸亜鉛二水和物 14 mM 及び水酸化リチウム一水和物 10 mM のエタノール溶液を 70 °C で 2 時間攪拌することによって酸化亜鉛種結晶を作製した。種結晶を含む溶液をガラス基板上にスピコートで塗布を行い(3000 rpm, 30 s)、100 °C で 30 分間乾燥することで、種結晶薄膜を得た。次に、酢酸亜鉛二水和物及びヘキサメチレンテトラミン(HMT)の水溶液(1:1)に種結晶塗布ガラス基板を導入し、95 °C、3 時間成長させることによって、配向性 ZnO 薄膜を調製した。XRD, FE-SEM 及び UV-vis 等を用いて、特性評価を行った。

4. 研究成果

$M_xWO_{3+x/2}$ ($M=K, Na$) は赤外吸収能力を示さなかったが、 M_xWO_3 は優れた赤外吸収能力が確認された。 $M_xWO_{3+x/2}$ は自由電子を有しないため赤外吸収性能は持たないが、水素還元することで、タングステンブロンズ構造が生成され、伝導電子(自由電子)密度が向上し、ITO と同様に自由電子のプラズモンにより赤外光を遮蔽することができる。均一なナノワイヤ状ナノ粒子によって、優れた可視光透明性を示すと共に、<300nm の紫外領域及び 780-2700nm の広範囲な赤外領域に渡って、優れた光遮蔽特性が確認された。合成された M_xWO_3 は導電性材料としての応用も可能であり、圧粉抵抗 0.03-0.96 ($\Omega \cdot cm$) を実現した。イオン半径の大きな Cs を用いた場合、タングステンブロンズのトンネル構造に Cs が入りやすく、水熱法で合成した Cs のタングステンブロンズは $M_xWO_{3+x/2}$ ($M=K, Na$) と同じ六方晶であるにもかかわらず、粒子形態に秩序の乱れが出やすく、不均一な形態でサイズの大きな粒子となり、大きな粒子による光の散乱が激しく、優れた光化学特性を有する薄膜の合成は困難であった。

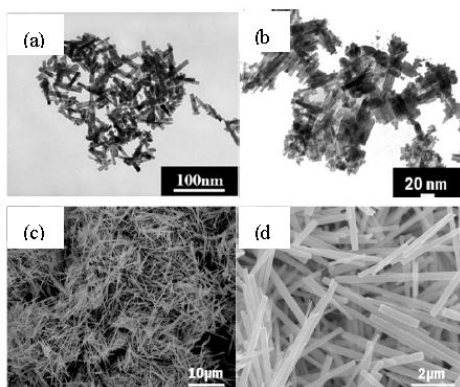


Fig.1 溶液プロセスによって次元と形態・サイズが制御された混合原子価状態タングステン系ナノ粒子。(a) $Cs_{0.33}WO_3$ ナノロッド; (b) $Rb_{0.33}WO_3$ ナノロッド; (c) (d) $Na_{0.33}WO_3$ ナノワイヤ。

これに対し、我々は、エタノール-酢酸混合溶媒のエステル化反応により粒子成長に大きく影響を与える水分子をゆっくり放出

できる新規ソルボサーマルプロセス (Water Controlled-Release Process (WCRP)) を開発した。この手法を用い、均一なロッド状 Cs_xWO_3 ナノ粒子の合成に成功し(Fig.1)、優れた可視光透明性と、<300nm の紫外領域及び 780-2700nm の広範囲な赤外領域に渡る優れた光遮蔽特性を発現させることに成功した(Fig.2)。

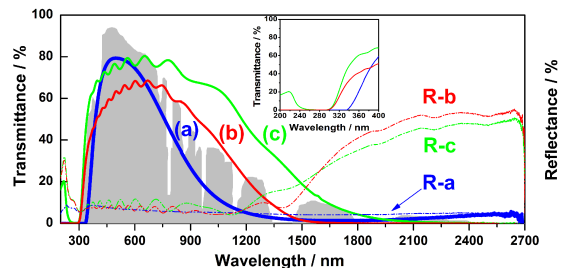


Fig.2 様々な薄膜の透過スペクトル(a,b,c)と反射スペクトル(R-a, R-b, R-c). 本法で合成した Cs_xWO_3 ; (b) ITO ガラス(5 μm /); (c) ITO ガラス(10 μm /). バックグラウンド: 太陽光のエネルギー波長分布。

尚、アルカリ金属を含まない還元状態酸化タングステン $W_{18}O_{19}$ も同様の優れた赤外光遮蔽特性を示すことが確認された。ハロゲンランプ照射による温度上昇測定では、石英ガラス或は ITO ガラスに比べ、 Cs_xWO_3 ナノ粒子薄膜は、優れた温度上昇抑制効果を示し、スマートウィンドウ材料としての応用が期待される。更に、タングステンブロンズとグラフィン(rGO)との複合による物理化学特性の向上についても検討した。

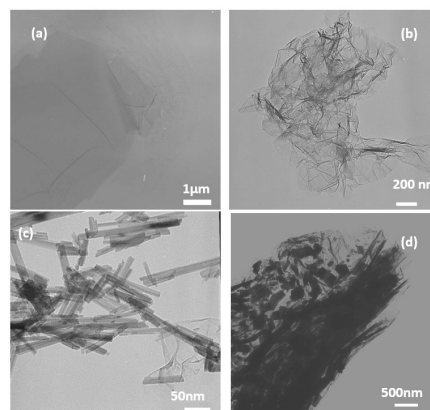


Fig.3 サンプルの TEM イメージ。(a) GO; (b) rGO; (c), (d) 水素処理前後の 15 wt.% GR/KWO コンポジット。

Fig.3 にはグラフィン及びグラフィンを複合したサンプルの TEM 写真を示す。グラフィンオキシド及びグラフィンは薄い層状構造が確認でき、タングステンブロンズと複合化を行い、水素処理前後ではコンポジットの複合構造が確認できる。**Fig.4** にはグラフィン及び M_xWO_3 との複合体の圧粉抵抗を示す。化学還元法によるグラフィン(rGO)は酸素官

能基及び欠陥が多く生成されるため、その導電率は、グラフィン本来の導電率より低くなることが多い。しかしながら、グラフィンと混合原子価状態タングステンブロンズ M_xWO_3 と複合させ、薄膜を合成した際、「並列抵抗」の様なシナージ効果により、電気抵抗を低下（導電性を向上）させることに成功した。タングステンブロンズナノ粒子は、優れた可視光透明性と、 $<300\text{nm}$ の紫外領域及び $780\text{-}2700\text{nm}$ の広範囲な赤外領域に渡る優れた光吸収特性を示している。赤外線照射による温度上昇効果はバイオ温熱治療に利用することを提案できる。

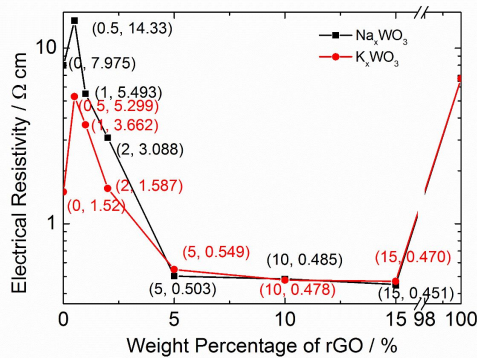


Fig.4 rGO/ $M_x\text{WO}_3$ コンポジットの圧粉抵抗組成依存性.

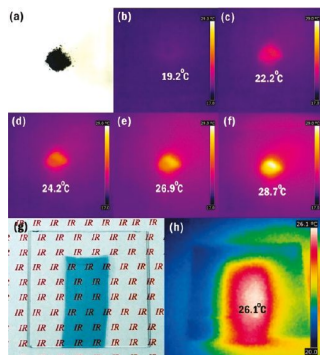


Fig.5 50W ハロゲンランプ照射による K_xWO_3 ナノ粒子(a)及び薄膜(g)の温度変化サーモグラフィックイメージ。照射時間：(b) 0s, (c) 3s, (d) 5s, (e) 10s, (f) 20 s; (g) 20 s.

Fig.5に K_xWO_3 ナノ粒子及び薄膜にハロゲンランプの光を照射した場合の温度上昇サーモグラフィックイメージを示す。赤外線照射によって、明らかに温度上昇が確認できる。癌細胞は通常の細胞に比べ、熱に弱い特性を有する。タングステンナノ粒子を癌細胞に導入し、生体浸透力の高い赤外光を照射する場合、癌細胞のみが選択的に加熱され、死滅することが期待できる。様々なタングステンブロンズが赤外線照射による温度上昇効果を示したが、粒子を癌細胞に選択的に導入するため、20-100nm の単分散ナノ粒子が望まれる。上記 WCSP プロセスによるナノ粒子は、均一なナノロッドであるため、有力な候補と思わ

れる。PEG-silane シランカップリング剤を用い、タングステンブロンズナノ粒子の表面に親水性処理を行い、癌細胞に効率よく導入することに成功した。還元状態タングステン系化合物は優れた赤外線遮蔽効果を有し、スマートウィンドウとして応用できると共に、導電性材料、光触媒材料及びバイオ治療材料等様々な応用が期待できることが明らかにした。

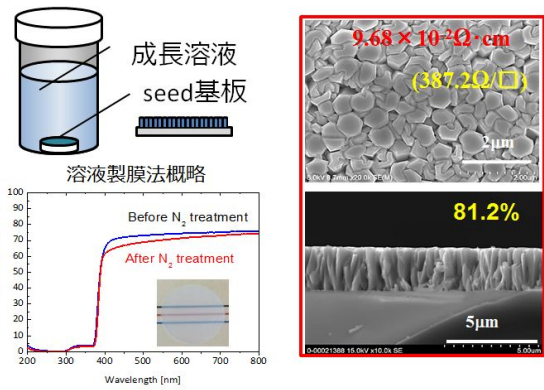


Fig.6 配向性酸化亜鉛薄膜の調製法イメージ及び得られた薄膜の透過率・表面・断面 SEM イメージ。

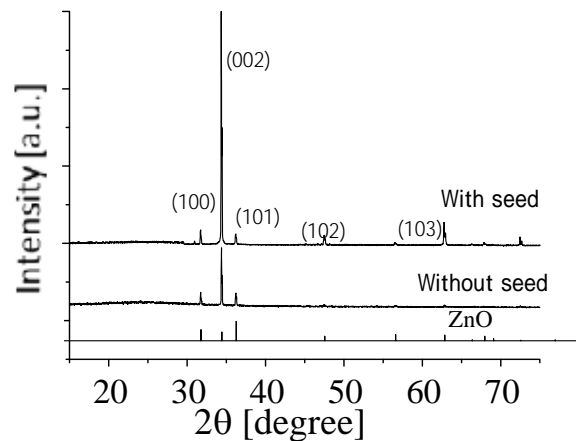


Fig.7 酸化亜鉛薄膜の XRD パターン

一方、酸化亜鉛配向膜の調製についても検討を行った。Fig.6 は薄膜合成法の概略及び得られた酸化亜鉛薄膜の透過率、表面と破断面の SEM イメージを示す。XRD では酸化亜鉛のピークが観察された。予めガラス基板に種結晶を塗布することによって、(002)面の強い配向性が得られた(Fig.7)。塗布する種結晶は、薄膜の配向性及び粒子の基板への付着性等に、大きく影響を与えていることが示唆された。薄膜は六方晶ロッド状粒子で構成され、可視光領域での透過率は膜厚及び配向性等に依存し、59.1%- 81.2%の透過率を有する薄膜の合成に成功した。粒子が基板に対し垂直に成長し、(001)面が露出した比較的平滑な表面構造によって、光の透過率の向上に繋

がると思われる。尚、種結晶粒子濃度の減少に伴い、薄膜粒子の粒径が増大した。Zn イオン濃度の増大に伴い、薄膜粒子の粒径および膜厚増加し、高濃度条件においては、粒子間の隙間が減少し、緻密な構造を形成することが確認できた。透過性の優れた酸化亜鉛薄膜の作製には、垂直方向への粒子成長および緻密で、優れた(001)面配向性が必要であると考えられる。更に、後処理雰囲気についても検討を行い、空気中での熱処理を繰り返したことで、結晶中の酸素欠陥が減少し、キャリア移動度の低下に繋がり、導電性が低下したが、窒素雰囲気下焼成を行うことによって、導電性の低下は解消され、良好な可視透明性を示すと共に、 $2.95 \times 10^{-2} [\cdot \text{cm}]$ と良好な導電性値を示した。濃度増加に伴い薄膜を構成する粒子の粒径が増大し、粒界抵抗が減少、キャリア移動度が増大したことに起因すると考えた優れた薄膜導電性を実現した。

以上、アルコールと酢酸のエステル化による水の生成反応を巧みに利用する新規な溶液プロセスを利用など、結晶成長に大きく影響を与える水分子をゆっくりかつ精密に放出させることによって、単分散且つ均一なタングステンブロンズナノ結晶を効率よく合成することが可能となった。更に、種結晶を利用し、酸化亜鉛配向膜を効率良く合成することにも成功した。得られた機能性無機ナノ材料は、高性能紫外線・赤外線遮蔽材料、透明導電性電極等への応用の他、赤外線による温熱治療に利用可能な新規癌治療材料としての応用も可能な高次機能性材料であり、希少金属 In の使用量削減に大きく貢献できると共に、様々な新規高次新機能材料の創製が期待される。

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 18 件)

1. S.YIN*, Creation of Advanced Optical Responsive Functionality of Ceramics by Green Processes, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, **123**, 823-834 (2015). 査読あり、doi:10.2109/jcersj2.123.823
2. B.LIU, S.YIN*, X.WU, Y.WANG, Y.HUANG, T.SEKINO, J.MATSUSHITA, S.W.LEE, M.KOBAYASHI, M.KAKIHANA, and T.SATO, Graphene / $M_x\text{WO}_3$ ($M=\text{Na}, \text{K}$) Nanohybrids with Excellent Electrical Properties, *Carbon*, **94**, 309-316, (2015) . 査読あり、doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.072
3. C.GUO, S.YIN*, H.YU, S.LIU, Q.DONG, T.GOTO, Z.ZHANG, Y.LI, and T.SATO, Photothermal Ablation Cancer Therapy using Homogeneous Cs_xWO_3 Nanorods with Broad

Near-infrared Absorption, *Nanoscale*, **5**, 6469-6478, (2013). 査読あり、doi:10.1039/c3nr01025b

[学会発表](計 59 件,うち招待講演 21 件)

4. (招待講演, Invited)S.YIN, S.FUKUI, X.WU, and T.SATO, Soft Chemical Synthesis and Characterization of ZnO Thin Film and its Composite, 2016 International Conference on Composite Materials and Engineering (ICCMME2016). Bangkok, Thailand, Mar.10, 2016
5. (招待講演, Keynote)S.YIN, S.FUKUI, X.WU, and T.SATO, Synthesis of ZnO Based Transparent Thin Film on Glass Substrate, 17th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2016), Haikou, China, Jan. 9, 2016.
6. (招待講演, Invited)S.YIN, B.LIU, X.WU, and T.SATO, Synthesis of Graphene / $M_x\text{WO}_3$ Composite with Excellent Electrical Properties, Collaborative Conference on Crystal Growth (EMN 3CG 2015), Hongkong, China, Dec.14, 2015.
7. (招待講演, Invited)S.YIN, X.WU, Y.HUNAG, J.WU, and T.SATO, Synthesis of Oxide Thin Films for Novel Environmental Applications, The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2015), ICC, Jeju, Korea, Nov.17, 2015.
8. (招待講演, Keynote) S.YIN, B.LIU, and T.SATO, Solvothermal Synthesis of Indium-free Conductive Nanomaterials and Their Novel Applications, The 8th International Conference on Advanced Materials Processing (ICAMP8), July 29, Gold Coast, Australia.2014.

6. 研究組織

(1)研究代表者

殷 しゅう (YIN Shu)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：40271994

(2)研究分担者

佐藤 次雄 (SATO Tsugio)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90091694

(3)研究分担者

董 強 (DONG Qiang)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00643230