

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656457

研究課題名（和文） レアメタル代替酸化物結晶薄膜のプロセスイノベーション

研究課題名（英文） Process Innovation of Oxide Crystal Layers for Alternatives of Rare Metals

研究代表者

手嶋 勝弥 (TESHIMA KATSUYA)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：00402131

研究成果の概要（和文）：本研究では、レアメタル代替となる導電性酸化物（ZnO など）結晶薄膜などを作製する環境調和プロセスとして、フラックスコーティング法を提案する。特に、塩化物混合フラックスとシード層（保護層）を用いることで、ZnO 結晶層をガラス表面に直接形成できることを見出した。また、低共晶点溶媒を用いることで、100℃よりもはるかに低い温度で緻密な ZnO 結晶層を作製できた。さらに、外部エネルギーとして大気圧プラズマ照射を活用したフラックス法にて ZnO 結晶層を形成することも成功した。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is the fabrication of transparent conductive oxide films by environmentally-friendly flux coating method. In particular, highly crystalline, densely-packed zinc oxide (ZnO) layers were successfully fabricated using a mixed-chloride flux and a seed layer. Additionally, ZnO crystal layers were also prepared by irradiating a high-density atmospheric N₂ pressure plasma.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：溶射・コーティング・粒子積層プロセス

1. 研究開始当初の背景

ものづくりが高度発達した 20 世紀に、われわれの生活は格段の進化を遂げた。その反面、21 世紀に入るとさまざまな地球環境問題が表出し始めた。地球温暖化問題がその最たるものであり、資源問題、水・食糧・人口問題などがある。資源の乏しい我が国では、豊富に存在する原料を環境負荷の小さな技術で“もの”に変えることが重要となっている。そのため、希少金属材料のリサイクルやそれらの代替材料の開発は、特に注目を集めている。また、環境世紀と呼ばれる今世紀、低環境負荷、安価、安全をキーワードにしたローテクものづくり技術に対する期待が増大している。

本研究の基盤技術は、溶液からの結晶育成手法の一種である“フラックス法”である。通常はるつぼなどの容器内で結晶を育成する。これまでに、塩化物、フッ化物あるいは硝酸塩系混合フラックスを用いることで、PO 系、ZnO 系、CoO 系、MnO 系結晶を 500℃以下の低温で育成できている。たとえば、ZnO 系、SnO 系、CaAl₂ 系酸化物(C12A7)などの透明導電膜の作製方法に関しては、加熱法、レーザーアブレーション、イオンプレーティングや化学気相法(CVD)などのドライプロセス、あるいは水溶液法、スプレー熱分解法、ゾルゲル法などのウェットプロセスをはじめとするさまざまな成膜方法が提案されている。しかし、ほとんどは多結晶薄膜であるか、ある

いは単結晶薄膜であったとしてもきわめて環境負荷の高い成膜方法(高価な装置、高度に制御された成膜雰囲気)が採用されている。資源の乏しい我が国では、技術が最大の資源であり、最先端テクノロジーを駆使すれば、クラック数の大きな物質による代替材料の提案は容易であろう。しかし、現在の透明導電膜の市場を見据えると、大面積成膜をきわめて安価な方法で達成しなければ、高性能を実現できても、代替技術には成りえない。

現在、グリーンエネルギーデバイスでは、透明導電層、イオン伝導体層、光電変換層、波長変換層、熱電変換層などが使用され、高品質な酸化物系結晶薄膜が求められている。目的に応じた組成や構造制御のみならず、低環境負荷・高速成膜に対する要求はきわめて高い。そのため、上記デバイスに多用される金属酸化物系結晶薄膜の新規形成技術確立は、喫緊の課題である。本研究は、高品質な結晶薄膜を高速・低環境負荷(低温)成膜できる技術の提案である。そのため、産業的メリットはきわめて大きく、社会に対するインパクトは計り知れない。申請者は、フラックス分野を先導している。さらに、フラックスコーティング技術は、他に例を見ない独自性の高い結晶薄膜形成技術である。

2. 研究の目的

本研究では、塗って・エネルギーを供給するだけのきわめて簡便な方法(フラックスコーティング法)で、高品質な酸化物系結晶薄膜を低温成膜し、グリーンエネルギーデバイス(レアメタル代替)に応用することをめざした。特に、高品質な結晶を液相から育成する技術であるフラックス概念をコーティング法に導入することで、高結晶性、無欠陥、高配向性などの特長をもつ高品質な結晶薄膜を作製できることが特長である。

本研究で提案するフラックスコーティング法では、ディップ、バーコート、スクリーン印刷あるいはインクジェットなどのウェットコーティング装置と 500°C 程度に加熱できる熱源があれば、高品質な透明導電膜を作製できる。そのため、初期設備投資費用が少額で済む。フラックスコーティングによる結晶薄膜形成では、フラックス(溶媒)への溶質成分の溶解と、目的基板表面での核形成・成長制御がきわめて重要となる。そのため、基板表面の初期組成や形状を制御することで、結晶薄膜の諸特性に多大なる影響を及ぼす核生成を制御した。また、出発原料組成や加熱条件などを制御することで、核形成後の成長も制御し、成膜メカニズムの解明をめざした。その際、育成実績のある ZnO や LiMn_2O_4 などをモデル物質とし、他の物質(Si 系や Ti 系など)に展開した。

具体的には、500°C 以下の低温で、フラッ

クス(溶媒)と溶質(目的薄膜の原料)を混合した試料(ペーストや溶液状態)を塗布し、加熱(あるいは外部エネルギーを供給)するきわめて簡便な技術で、高品質な酸化物系結晶薄膜を作製した(以下3つのアプローチ)。フラックス法では、溶液の過飽和度変化を利用して結晶を析出させる。溶質の融点よりもはるかに低温で溶質成分を溶解できるため、低温で目的結晶薄膜を作製できる。本研究では、加熱以外に“プラズマや光”エネルギーの照射による、溶液化・結晶化を試みた。

- (1) 加熱を利用した酸化物系結晶薄膜のフラックスコーティング
- (2) 酸化物系結晶薄膜の組成・表面形状制御と成長メカニズム解明
- (3) プラズマや光照射によるさまざまな結晶薄膜のフラックスコーティング

3. 研究の方法

薄膜作製研究はきわめて多岐にわたる。そのため、萌芽研究として提案するためには、全く新しい材料系や成膜技術の提案が不可避である。本研究では、レアメタル代替材料となる酸化物系結晶薄膜のグリーン成膜プロセス(図1)を提案した。本研究の特長は、①フラックス概念の導入により、きわめて高品質な結晶薄膜を低温成膜できること、②結晶核や表面状態制御により、成長メカニズムを解明すること、さらに社会普及をめざし、③大面積・高速成膜を可能にするエネルギーを開発(探索)することである。



図1 フラックスコーティング法

はじめに、ZnO 系(透明導電)や MnO 系結晶薄膜(二次電池)をターゲットに据え、新技術の妥当性を証明した[課題(1)]。つぎに、得られた成果をもとに、結晶膜研究の根幹をなす成長メカニズム解明[課題(2)]をめざすとともに、社会普及を見据えた応用的挑戦課題解決[課題(3)]にも取り組んだ。

(1) ZnO 系および MnO 系結晶薄膜の低温フラックスコーティング: 硝酸リチウム、ナトリウムあるいはカリウムなどを複数混合すると、その熔融温度を 500°C よりもはるかに低くできる。また、硝酸塩と塩化物を組み合わせても、500°C 以下の熔融温度となる。そこで、混合硝酸塩系フラックスなどを用いて、500°C 以下の低温で、ガラスやポリマー基板

表面に ZnO 系あるいは MnO 系結晶薄膜を形成することを試みる。フラックスとしては、硝酸塩や塩化物の混合試料を用い、成膜方法としては、本研究で提案するフラックスコーティング法を用いた。また、作製した ZnO 系や MnO 系結晶薄膜を、それぞれ透明導電膜や二次電池用正極層として応用するため、純度(単一性)、結晶性、緻密性、配向性あるいは膜厚などを制御する条件を調査した。さらに、結晶薄膜創成で最も重要となる薄膜-基板界面を詳しく観察し、その状態に影響を及ぼす因子を探った。

(2) ZnO 系結晶薄膜の成長制御, 成長メカニズム解明と他材料系への展開: 上記課題 (1) を展開し, ZnO 系透明導電性結晶薄膜の成長制御を試みるとともに, その成長メカニズムの解明をめざした。また, その結果を考慮し, 他の化学組成(ドーパント添加型 ZnO, MnO 系やその他化合物系)をもつ機能性酸化物結晶薄膜の作製も試みた。メカニズムを解明するためには, フラックス(溶媒)中で生じる現象を確認する必要があり, 特に核形成(界面状態)の観察に注力した。そのため, 超短時間加熱(課題 3 のプラズマ照射含め)を実施し, さまざまな基板表面で生じる現象を観察した。さらに, 核形成に影響を及ぼす因子を確認し, その結果をもとに基板表面を改質することで, 核形成と核成長を制御した。具体的には, 基板表面へのコーティング試料の塗布状態の向上(濡れ性制御など)や結晶核と基板界面をつなぐ官能基の導入などがキーワードとなる。また, 結晶薄膜の機能に影響を及ぼす“粒界”を制御するために, Layer-by-Layer 成長を促すフラックス成分構成(粘性や溶解性制御できる環境など)を用いた。また, 粒界が存在してしまう場合には, 成膜後の化学的処理(フラックス添加や外部エネルギー供給による再結晶化促進)なども試みた。

(3) プラズマや光照射による ZnO 系結晶薄膜のフラックスコーティング: 上記課題 (2) と並行して, 外部エネルギー源を変更したより特徴的な方法で, 高性能な酸化物系結晶薄膜を作製した。外部エネルギーとしてプラズマ照射を利用する場合, 高密度なエネルギーを供給できるため, きわめて短時間(1 秒から数秒)で高品質な結晶を形成できることが最大の特長である。さらに, プラズマ照射条件(ガス種や照射エネルギー・時間など)を制御することで, 結晶組成(ドーパント導入), 結晶性, 膜厚などの結晶膜条件を簡単に制御でき, 大規模・高速成膜が可能なることも魅力である。まず, 大気圧プラズマ照射をフラックスコーティングに応用した。

4. 研究成果

薄膜(二次元表面)は, グリーンエネルギーデバイスに欠かすことができない材料形態である。本研究では, 低環境負荷, 高速成膜, 低コストを達成する新しい成膜技術によりレアメタル代替材料開発を念頭に, 高品質な酸化物系結晶層を低温作製することを目標とした。特に, 溶液法の一つであるフラックス法の概念を導入したコーティング法による ZnO 結晶層の形成に注力し, 新しいプロセス提案をめざした。3 つの当初課題に対する成果を個々に記す。

(1) ZnO 系および MnO 系結晶薄膜の低温フラックスコーティング

本研究では, 硝酸塩-塩化物の混合フラックスを用いて, ガラス基板にダメージを与えない温度で ZnO 結晶層の作製を試みた。このとき, 500°Cにてガラス表面に ZnO 結晶層をフラックスコーティングすることに成功した(図 2)。しかし, フラックスとして用いた塩化物がガラスを一部侵してしまい, 副産物としてケイ酸塩結晶が共生することも, X 線回折(XRD)分析からわかった。そこで, ガラス層からの不純物の混入を防ぐために, ZnO シード層を導入した。このシード層は, フラックスコーティング形成する ZnO 結晶層のエピタキシャル成長を引き起こすことも期待した。シード層は, ドライプロセスにて作製し, その膜厚は約 100 nm である。

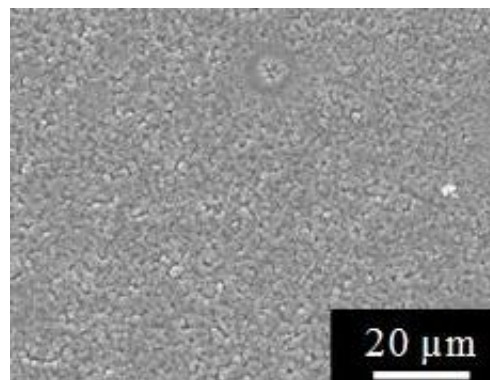


図 2 硝酸塩-塩化物混合フラックスから育成した ZnO 結晶層

その結果, 上述のシード層を用いなかった場合と同じフラックスコーティング条件にて, 自形の発達した ZnO ナノ結晶からなる結晶層を作製できた。この場合は, シード層を導入しない場合に生成したケイ酸塩結晶の共生は見られず, ZnO が単一相として得られた。また, 個々の六角柱状 ZnO 結晶がシード層を起点に, 放射状に成長する様子も確認できた(図 3)。ただし, 放射状に成長するため, いくぶん空隙のある結晶層となった。比較のため, フラックス未添加で ZnO 結晶層の作製

を試みたところ、高品質な ZnO 結晶層は得られなかった。このため、ZnO 結晶成長に対するフラックスの優位性が確認できた。

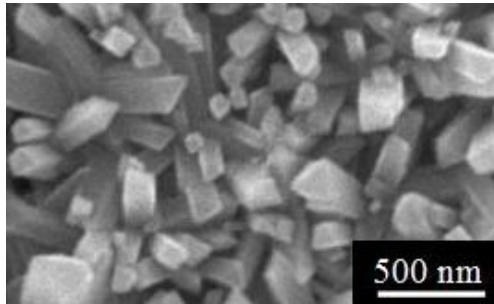


図 3 硝酸塩-塩化物混合フラックスから育成した ZnO 結晶層(シード層あり)

さらに、より緻密な ZnO 結晶層の形成をめざし、溶質(ZnO)に対する溶解力の大きなフラックスとして考えられる塩化物混合フラックスを用いた結晶層形成を実施した。特に、KCl-LiCl 混合フラックスを用いることで、高結晶性で緻密な ZnO 結晶層を単一相として得ることに成功した(図 4)。また、結晶層-基板界面の状態を薄膜 XRD 分析や各種顕微鏡観察にて評価し、シード層の有効性も確認できた。さらに、MnO 系結晶層作製の可能性を見出した。

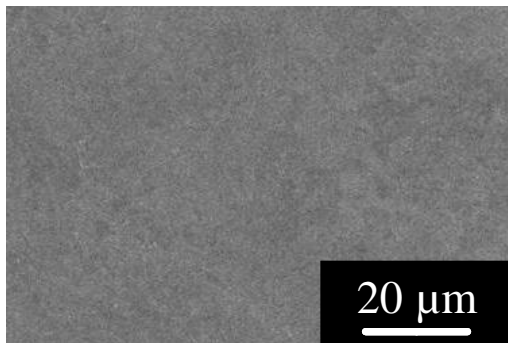


図 4 混合塩化物フラックスから育成した ZnO 結晶層(シード層あり)

(2) ZnO 系結晶薄膜の成長制御、成長メカニズム解明と他材料系への展開

ZnO 系結晶薄膜の成長メカニズムを解明するためには、課題(1)よりも更なる低温成膜が求められる。また、成長初期過程を把握するためには、シード層を用いない結晶成長を実施しなければならない。そこで、ZnO 結晶成長メカニズム解明をめざし、フラックスとして低共融点溶媒を選択した。特に、ほかの酸化物をほとんど溶解せず、ZnO の溶解度が

大きい塩化コリン系溶媒を用いた。その結果、シード層なしで、ガラス表面に緻密な ZnO 結晶層を形成することに成功した(図 5)。シード層を用いないため、ZnO 結晶成長の初期過程も観察できた(図 6)。また、中間化合物の存在も判明し、ZnO 成長モデルを形状や組成面から考察できた。

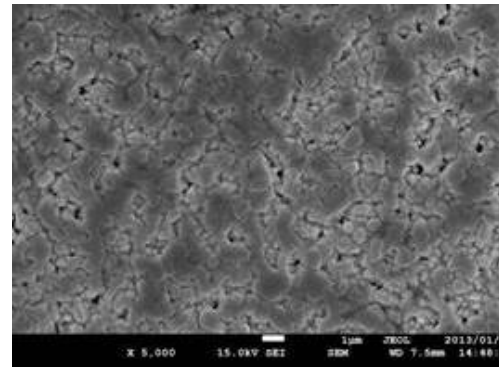


図 5 緻密な ZnO 結晶層

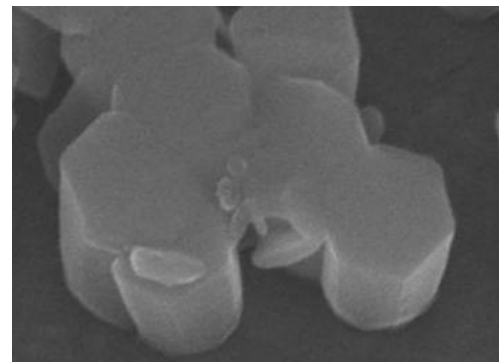


図 6 基板表面から直接成長する ZnO 結晶

(3) プラズマや光照射による ZnO 系結晶薄膜のフラックスコーティング

本研究では、外部エネルギーとして大気圧プラズマに焦点を当てた。溶質として硝酸亜鉛を、フラックスとして共晶組成の KCl-LiCl 混合物(共晶温度 355°C)を用いた。課題(1)と同様にシード層(ガラス基板)も用いた。このシード層上に原料水溶液(Zn 濃度 1~50 mol%)をスピコートし、大気圧窒素プラズマを 30~120 秒照射した。その結果、Zn 濃度 10 mol%のときはフラックスによるガラス基板へのダメージが確認された。Zn 濃度を 30 mol%に増大したところ、ガラス基板へのダメージが無く、花状の ZnO 結晶からなる結晶層が単一相として得られた(図 7)。フラックス未添加の場合、自形の発達の乏しい粒子からなる層であり、フラックスの優位性を確認で

きた。このように、新規なエネルギー源として、将来的な量産工程も見据えた大気圧プラズマ利用の可能性を見い出した。

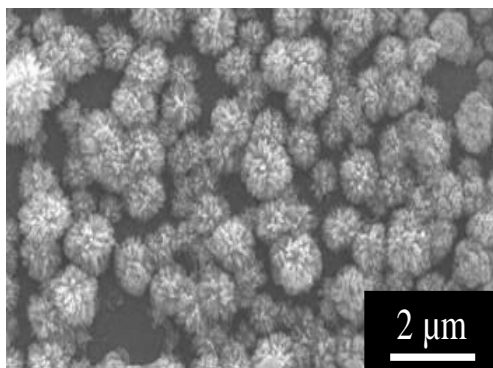


図 7 プラズマアシストフラックス法により作製した ZnO 結晶層

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 4 件)

- ①我田元, 手嶋勝弥 他, 塩化コリンー尿素 DES フラックス熱分解法による酸化亜鉛結晶の育成, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 19 日, 東京.
- ②Kosuke Shimizu, Katsuya Teshima et al., Flux fabrication of high-quality SrSnO₃ crystals and crystal layers, International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials 2012, 25th Sep. 2012, Yokohama, Japan.
- ③Kosuke Shimizu, Katsuya Teshima et al., Environmentally friendly flux growth of perovskite-type strontium stannate crystals, 15th International Conference on Thin Films 2011, 10th Nov. 2011.
- ④Masahiro Oishi, Katsuya Teshima et al., Fabrication of transparent conducting ZnO crystal layers by flux coating concept, 15th International Conference on Thin Films 2011, 10th Nov. 2011.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 積層体及びその製造方法
発明者: 手嶋勝弥
権利者: 国立大学法人信州大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-008198
出願年月日: 平成 25 年 1 月 21 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 積層体及びその製造方法
発明者: 手嶋勝弥
権利者: 国立大学法人信州大学
種類: 特許
番号: 第 5257963 号
取得年月日: 平成 25 年 5 月 2 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~oishi/ilaab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

手嶋 勝弥 (TESHIMA KATSUYA)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 00402131