

ZnO ナノ結晶の低温生成法とその応用

Low temperature preparation method of ZnO nanocrystal and these application

仙台高専 地域イノベーションセンター ○羽賀 浩一, 金子 義生, 瀧澤 義浩

東北大学金研 湯蓋 邦夫, 穴戸 統悦

RIC, Sendai National College of Tech., ○Koichi Haga, Yoshinari Kaneko, Yoshihiro Takizawa

IMR, Tohoku Univ. Kunio Yubuta, Toetsu Shishido

E-mail: haga@sendai-nct.ac.jp

【はじめに】アセチルアセトン亜鉛有機金属錯体 ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) は環境に優しく、大気中で安定、安価であることから MO-CVD の出発原料として利用されてきた[1]。また、この原料を昇華・再結晶化することによりファイバー形状の $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ に変化し、これを 130°C 程度の水蒸気環境下で熱水分解するとナノ結晶 ZnO へ構造が変化し、800°C の熱処理でナノ単結晶 ZnO が得られる[2]。このような製法で得られたナノ単結晶は結晶粒界のバンド屈曲効果で可視光動作光触媒が得られる。ナノ結晶は単独で多くの興味深い物性を発現するが、ナノ結晶の粒界には高い電位障壁が存在し、その障壁が電気特性を低下させることも知られている。バリスタのように高い障壁を活用したデバイスも市販されているが、非常に特殊な利用方法である。

本発表では、低温で生成したナノ結晶 ZnO の極表面をアセチルアセトン有機溶媒に溶解させた懸濁液を準備し、その塗布膜を熱水分解することによりナノ結晶同士の接合が確認されたので、その結果について報告する。

【実験方法】ナノ結晶 ZnO の作製は、真空容器中で市販の $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 粉体を蒸発させ、それを再結晶化してファイバー形状の $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を準備し、水蒸気を導入した減圧容器(100-140°C)中でこの $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を熱水分解してナノ結晶 ZnO へと構造変化させる。ナノ結晶 ZnO とエタノールで希釈したアセチルアセトン溶液をガラス容器に導入し、それを超音波洗浄器内で攪拌させ、懸濁液を準備する。この懸濁液を RF プラズマ処理で表面を親水処理したガラス基板に塗布・乾燥させて測定試料を準備した。この試料に熱水分解処理を加え、ナノ結晶 ZnO の極表面に存在する $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ をバインダーとしてナノ結晶同士を接合した。試料の物性評価には、構造解析に XRD 及び熱分析、組成分析に XPS、外観の確認に SEM を用いた。

【結果】図 1 は熱水分解処理後のナノ結晶 ZnO の XRD 測定結果である。熱水分解温度 T_w が 110°C ですでに酸化亜鉛固有の回折ピークが見られる。ファイバー形状の $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ の XRD スペクトルは 2θ が 30° 以下で多数の回折ピークが存在するが、図 1 ではそれらが確認されないことから、低温の熱水分解処理で $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ が ZnO へ構造変化しているものと考えられる。図 1 では T_w の上昇に従って回折ピークが鋭くなっていることも確認された。

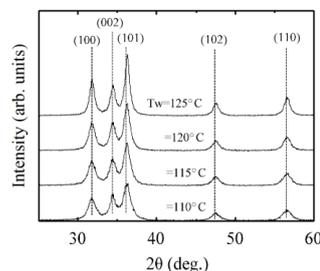


図 1 XRD 測定結果

図 2 は T_w が 110°C と 120°C における SEM 写真である。 $T_w = 110^\circ\text{C}$ では 30 μm 程度の $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ のファイバー形状が明確に確認できるが、 T_w が 10°C 上昇しただけで外観が変化し、ファイバーがさらに細かい短冊状へと変化している。(b)の括弧内はその短冊を拡大した様子である。短冊の直径は 1 μm に減少し、短冊の表面には粒状のナノ結晶が確認できる。SEM 写真から、10°C の T_w の変化で 30 μm のファイバーからアセチルアセトンが噴出し、その衝撃で(b)のように細かい短冊状へと変化したものと考えられる。

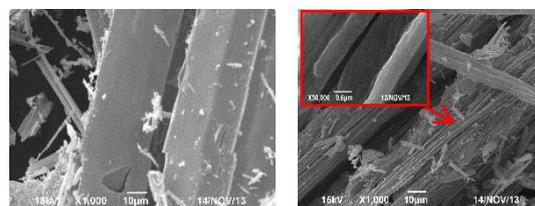
(a) $T_w = 110^\circ\text{C}$ (b) $T_w = 120^\circ\text{C}$

図 2 SEM 写真

熱水分解で得られた短冊状の ZnO にエタノール溶液を入れ、超音波洗浄器で攪拌することにより短冊が破壊され、図 2(b)の拡大写真に見られた粒状のナノ結晶 ZnO を含む懸濁液が得られた。この懸濁液にナノ結晶の極表面が溶解して $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ バインダーとなるアセチルアセトン溶液を添加し、ガラス基板に塗布する懸濁液が完成する。この懸濁液を乾燥させ XRD 測定を行うと ZnO と $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ が混在した XRD ピークは確認された。塗布膜の詳細については紙面の関係から当日発表する。

[1] K. Haga, M. Sakuma, Y. Takizawa and S. Seki, Characteristics of ZnO thin film transistor prepared by two different methods, Phys. Status Solidi C7, 1715-1717 (2010).

[2] T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye and K. Haga, Synthesis of zinc oxide fibers from precursor bis(acetylacetonato)zinc: Tracking the mineralization process and micro- and nano-structural changes, Journal of Alloys and Compounds, 439, 227-231 (2007).