

# 水溶液プロセスによる

酸化亜鉛ナノロッドアレイの製膜

# 1. はじめに

微細な針状結晶(ナノ~マイクロメートルサイズ)が基板か ら垂直に成長した1次元構造体は、ナノロッドアレイやナ ノワイヤアレイと呼ばれており、生け花の剣山のような形態 である.このようなナノ構造体は比表面積が大きく、さら に、外部からナノ構造体界面へのアクセスが垂直方向に揃っ ている特徴をもつ.これまで様々な無機・有機材料での作製 が報告されており、なかでもn型透明半導体である酸化亜 鉛(ZnO)の1次元構造体がよく知られている.六方晶ウルツ 鉱構造を有するZnOは自発的なc軸優先成長方位をもち、 その結晶は六角柱状に成長しやすいため、鋳型を使用しなく てもナノロッド構造体の作製が比較的容易である.また ZnO は室温紫外発光や大きな電子移動度、圧電性など優れ た物性を併せ持つため、オプトエレクトロニクスやエネルギ ー関連デバイスでの活用が期待されている.

ZnO ナノロッドアレイの主な製膜法を図1に示す.真空 雰囲気下での気相成長法には,化学蒸気輸送・凝縮法 (Chemical vapor transport and condensation)<sup>(1)</sup>,パルスレ ーザー堆積法(Pulsed laser deposition)<sup>(2)</sup>,化学的気相成長 法(Chemical vapor deposition)<sup>(3)</sup>があり,水溶液をベースと した液相成長法には,水熱合成法(Hydrothermal synthesis)<sup>(4)(5)</sup>,電解析出法(Electrodeposition)<sup>(6)(7)</sup>,無電 解析出法(Electroless deposition)<sup>(8)(9)</sup>がある.製膜温度は, 気相成長法で500~900°C,液相成長法で50~100°Cであり, 両者の製膜環境が大きく異なることがわかる.また一般的に 水熱合成法では,高温(300°C以上)や真空プロセスでZnO 微 結晶をシード層としてあらかじめ基板に付与する必要があ り,また製膜環境は密閉容器中(高圧雰囲気)となる.一方,



品

Ш

劔\*

図1 ZnO ナノロッドアレイの製膜法.

電解析出法と無電解析出法は、大気圧雰囲気,90℃以下で ZnOナノロッドアレイを製膜できる数少ない非真空・低温 プロセスとなっている.本稿では、硝酸亜鉛水溶液を用い た、この二つの液相成長プロセス(電解析出法と無電解析出 法)による ZnO ナノロッドアレイの製膜について、筆者の研 究を中心に紹介する.

\* 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森之宮センター電子材料研究部;研究主任(〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50) Growth of Zinc Oxide Nanorod Arrays by Aqueous Solution Processes; Tsutomu Shinagawa (Electronic Materials Research Division, Morinomiya center, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, Osaka) Keywords: *ZnO nanorod, electrodeposition, electroless deposition, solution process, nano-structures* 2017年7月3日受理[doi:10.2320/materia.57.5]

# 2. 析出原理

硝酸亜鉛水溶液を用いた電解析出法と無電解析出法による ZnOの析出では,基本的に同じ化学反応(式(1)~(3))を 経ると考えられている.

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	(1)
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	(2)

 $Zn_{2}^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_{2} \rightarrow ZnO + H_{2}O$ (3)

硝酸亜鉛水溶液中に存在する溶存酸素や硝酸イオンの還元反応を基板上で起こすと水酸化物イオンが生成し(式(1), (2)), 亜鉛イオンと反応することで水酸化亜鉛が基板上に 析出する.このとき水溶液の温度が約50℃以上あれば水酸 化亜鉛の脱水反応が進行し,ZnO結晶が成長する(式 (3)).このように水酸化物イオン生成による基板近傍での pH上昇がZnO析出の鍵となっているが,この鍵反応(還元 反応)を起こす駆動力として電解析出法では外部電源を使用 し(図2(a)),無電解析出法では還元剤(ジメチルアミンボラ ン;DMAB)を添加している(図2(b)).

外部電源を使用する電解析出法では、硝酸亜鉛水溶液(60 ~90℃)に導電性のある基板と対極(亜鉛や白金)を浸漬して 電流を印加(基板がカソード側)するとZnOが析出し、製膜 速度と膜厚は電流値と通電量でそれぞれ制御できる.一方, 無電解析出法では Pd 触媒粒子を付与した基板(導電性基板 だけでなく、ガラスや樹脂などの絶縁性基板も使用可能)を 硝酸亜鉛とDMABを含む水溶液(60~90℃)に浸漬すると ZnO が析出する. 基板に付与した Pd 粒子は DMAB の酸化 反応(式(4))の促進(放出された電子は式(1),式(2)で消 費される)とZnO 析出時のシード層の二つの役割を果たして おり, Sn, Ag, Pd をそれぞれ含む三種類の水溶液に室温で 基板を順次浸漬するだけで付与できる. 製膜速度は主に DMAB の酸化反応速度に依存するため、電解析出法のよう に精度よく制御することは困難であるが、製膜速度はほぼ一 定であるため、浸漬時間で膜厚を制御することができる.こ のように電解析出法と無電解析出法では, ZnO の析出反応 が基板上でのみ進行するため、製膜中も水溶液は透明なまま

であり、溶液全体が白濁する水熱合成法と異なる.

 $(CH_3)_2NHBH_3 + H_2O \rightarrow HBO_2 + (CH_3)_2NH_2^+ + 5H^+ + 6e$ (4)

このような電解析出法と無電解析出法,それぞれにおける ZnOナノロッドの形状制御の方法を次節以降に紹介する.

# 3. 電解析出法

#### (1) 析出形態の硝酸亜鉛濃度依存性

電解析出法による ZnO の製膜では,水溶液中の硝酸亜鉛 濃度([Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])を変えることで,得られる ZnO の析出形 態を緻密な膜状構造からナノロッド構造まで比較的容易に作 り分けることができる<sup>(10)</sup>.これは析出初期の ZnO 結晶粒径 が硝酸亜鉛濃度に大きく依存すること,およびその後の結晶 成長に大きな形状異方性(柱状構造をとる)があり,初期核形 成以降の結晶成長過程で粒径サイズはあまり変化しないため である.硝酸亜鉛濃度以外の析出条件(析出電流密度や通電 量など)を一定にして,導電性のフッ素ドープ酸化スズ膜付 ガラス基板(FTO 基板)上に製膜した ZnO の電子顕微鏡 (FESEM)像を図3に示す<sup>(11)</sup>.硝酸亜鉛濃度が 50 mM(M = mol/L)のとき,緻密な ZnO 膜が得られるが,濃度の減少と ともに粒子の先端が細くなり,硝酸亜鉛濃度を 0.5 mM 以下 に薄めると初期核の発生密度と初期核サイズが十分小さくな ってナノロッドが形成する.

種々の硝酸亜鉛濃度から得られた ZnO の X 線回折(XRD) パターンを図4に示す.FTO 基板由来のピークで強度を規 格化しているが,0.5 mM 以下の硝酸亜鉛濃度から析出した ZnO の回折ピークが極端に小さくなっている.これは,硝 酸亜鉛濃度を希薄にすると,ZnO の析出効率(電流効率)が 著しく低下し,析出量が減少しているからである.ZnO の 析出量と通電量(クーロン量)から析出効率を見積もると,硝 酸亜鉛濃度 50 mM のときの析出効率は87%であるが,0.5 mM の濃度では17%に減少する結果となった.このよう に,電解析出法で ZnO ナノロッドアレイを容易に製膜でき る一方で,析出効率が悪く,ロッド長の長い ZnO の作製に 時間がかかることや,粒径(ロッドの幅)のコントロールが難



図2 電解析出法(a)と無電解析出法(b)による硝酸亜鉛水溶液からのZnO析出の模式図.

解

しいなどの課題があった.

# (2) 添加剤の効果

上記のような課題に対し、筆者らは硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)を添加すると、ZnO ナノロッド形成時の析出効率 が改善することを見出している<sup>(11)</sup>. 硝酸亜鉛濃度 0.5 mM



図3 種々の硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO基 板上に得られた ZnOの FESEM 像(左側:断面 像,右側:表面像). スケールバーは1μm.



図4 種々の硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO 基 板上に得られた ZnO の XRD パターン.

の水溶液に硝酸アンモニウムを1~20 mM 添加して電解析 出した ZnO ナノロッドの FESEM 像を図5,形状変化を図 6に示す.硝酸アンモニウムを1 mM 加えた場合,粒径0.2 µm,長さ2µmのZnO ナノロッドが得られ,析出効率は約 60%に向上した.硝酸アンモニウム濃度に依存してナノロ ッド形状は大きく変化し,硝酸アンモニウム濃度20 mM で は,粒径0.9µm,長さ4.5µmのナノロッドが得られてい る.また,基板単位面積あたりのナノロッドが得られてい る.また,基板単位面積あたりのナノロッドの本数(成長密 度)も大きく変化しており,14本/µm<sup>2</sup>(硝酸アンモニウム濃 度1.0 mM)から0.3本/µm<sup>2</sup>(硝酸アンモニウム濃度20 mM) まで減少した.一方,形状および成長密度から算出した析出 効率は,硝酸アンモニウムの濃度にあまり依存せず,60~ 70%の高い値を示している.

このように硝酸アンモニウムの添加によって ZnO ナノロ ッドの析出効率が向上すると同時に,添加量に依存して析出 形態が大きく変化する理由として,硝酸アンモニウムの pH 緩衝作用が考えられる.強酸(硝酸)と弱塩基(アンモニア)の 塩である硝酸アンモニウムは水溶液中で弱酸性(pH 5~6)を 示し,アンモニウムイオンは,水酸化物イオンを中和する機

[NH4NO₃] 0 mM	ZnO. VIII) FTÓ glass —	
1.0 mM		
5.0 mM		
10 mM		
20 mM		

図5 硝酸アンモニウムを添加した硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO 基板上に得られたZnOナノロッドのFESEM像(左側:断面像,右側:表面像).スケールバーは1μm.



図 6 硝酸アンモニワムを添加した硝酸亜鉛水溶液か ら電解析出法で FTO 基板上に得られた ZnO ナ ノロッドの形状変化.

能をもつ(NH<sup>4</sup> + OH<sup>-</sup> ↔ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, pKa = 9.3). 硝酸亜鉛 濃度が 0.5 mM 以下の希薄な溶液を用いた ZnO 電解析出で は, Zn<sup>2+</sup> イオンの拡散律速状態にあり, 基板近傍では未反 応の水酸化物イオンが溶液沖合へ拡散し, 基板から離れたと ころで Zn<sup>2+</sup> イオンと反応してしまい, 基板への Zn<sup>2+</sup> イオ ンの供給を抑制する. これが析出効率を低下させる要因と考 えられる. 硝酸アンモニウムはこうした未反応水酸化物イオ ンを未然に中和することで Zn<sup>2+</sup> イオンの基板への供給がス ムーズになり, 析出効率が改善したと言える. 一方で硝酸ア ンモニウムの pH 緩衝作用は, ZnO ナノロッドの初期核成 長速度にも影響する. 硝酸アンモニウム濃度が高いほど初期 核成長速度が遅くなり, 成長密度が疎で粒径の大きなナノロ ッドが得られたと考えられる.

図5,図6で示した電解析出では硝酸アンモニウム濃度を 変化させ、通電量(クーロン量)は一定(2.0 C/cm<sup>2</sup>)にしてい るが、クーロン量を変えると、ナノロッド長さを制御できる (このとき、ナノロッド径や成長密度はほとんど変化しな い).たとえば、硝酸アンモニウムを5.0 mM 添加した硝酸 亜鉛水溶液からの電解析出において、クーロン量を2.0から 3.4 C/cm<sup>2</sup> に増やすとナノロッド長さは2 µm から3.1 µm に増加する.この時のナノロッドの成長速度は約11.5 nm/ min と見積もられた.

# 4. 無電解析出法

### (1) 析出形態の硝酸亜鉛濃度依存性

無電解析出法においても電解析出法と同様に,ZnOの析 出形態は水溶液中の硝酸亜鉛濃度に大きく依存する<sup>(9)</sup>. 還元 剤 DMAB(3.3 mM)と硝酸亜鉛を 50, 30, 15, 5.0, 1.5 mM 含 む80℃の水溶液にPd 粒子を付与したガラス基板を 3 h 浸漬



図7 種々の硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガ ラス基板上に得られた ZnO ナノロッドの断面 FESEM 像.



図8 種々の硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガラ ス基板上に得られた ZnO ナノロッドの XRD パ ターン.

して得られた ZnO の FESEM 像を図7に示す.いずれの濃 度においても柱状のZnO 粒子がガラス基板上に密に析出し ており、その形状は濃度の減少に伴って細長くなっている様 子がわかる.図8にこれらのサンプルのXRDパターンを示 す.いずれのサンプルも $\langle 001 \rangle$ 優先配向を有するウルツ鉱構 造のZnO に帰属されており、大気圧下80℃というマイルド な化学溶液プロセスで結晶性ZnO がガラス基板上に成長し ていることがわかる.2 $\theta$ =34.4°付近の002回折強度は、硝酸 亜鉛濃度の減少に伴って弱くなっているが、これは後述する



ように ZnO の析出量が減少していることが一因である.図 7の FESEM 像から見積もったナノロッドの形状変化を硝酸

亜鉛濃度に対してプロットした(図 9)<sup>(9)</sup>.ナノロッドの粒径 は硝酸亜鉛濃度に対して 60~120 nm の範囲で直線的に増加 し、ナノロッド長さは1~0.5 µm の範囲で減少曲線を示し ている.ナノロッドの粒径は初期核形成時の粒子サイズを反 映しているため、硝酸亜鉛濃度に比例して変化したと考えら れる. 一方, 成長密度は45~55本/µm<sup>2</sup>の範囲でやや凸状に 変化しているものの,硝酸亜鉛濃度が5~30 mM ではおよ そ一定となっている.このZnOナノロッドの成長密度は単 位面積当たりの Pd 粒子の付着数とほぼ一致しており, Pd 粒子が ZnO 結晶成長のシード層の役割を果たしていること を示唆している.以上のナノロッド形状と成長密度から算出 した析出体積は、硝酸亜鉛濃度に対して直線的に増加してお り、図8のXRDパターン結果と一致する.

## (2) 析出形態の析出時間依存性

ZnOナノロッドの析出時間に対する形状変化を5.0 mM の硝酸亜鉛水溶液を用いて調べたところ,1時間から6時間 の間にナノロッド径は 64 nm から 85 nm に,長さは 0.5 µm から1.35 µm にそれぞれ直線的に変化した(図10)<sup>9)</sup>.ナノロ ッド径の変化よりも長さの変化が40倍大きく, ZnO の結晶 成長に大きな異方性があることを示している. ナノロッド長 さの成長速度は、析出初期(0~30分程度)が約11 nm/min と電解析出法と同等であるのに対し、その後は約3nm/min と1/4程度に低下し一定となる. 析出初期においては, 基 板上に付与した Pd 粒子が DMAB の酸化反応を促進するが, Pd 粒子が ZnO で被覆されると、ZnO が酸化反応の触媒作 用を担うことになる. Pd と比較して ZnO の触媒活性は低い ため析出速度が低下すると考えられる、図9と図10で示し



上に得られた ZnO ナノロッド形状の析出時間依 存性.

たように、ナノロッドの径と長さは硝酸亜鉛濃度と析出時間 に対してそれぞれ直線的に変化することから, ZnO ナノロ ッドの径と長さを個別にカスタマイズ可能である.

#### PET 基板への製膜

1.5

この無電解析出法による ZnO ナノロッドの製膜は,真 空・高温プロセスを含まないマイルドな条件であるため、低 融点材料である樹脂基板へも適用できる.筆者らは飲料用ボ トルのプラスチック素材としてよく知られているポリエチレ ンテレフタレート(PET) 基板への ZnO ナノロッド製膜を行 っている<sup>(9)</sup>.先述したように Pd 粒子の基板への付与は,水 溶液プロセスであり、基板全体に均一な Pd 粒子を形成する ためには、基板表面が十分な親水性をもつことが求められる. PET 基板に親水性を付与するため、10%水酸化ナトリウム 水溶液(60℃)に5分間浸漬した後,UV/オゾン洗浄装置で 10分間処理した. Sn/Ag/Pd を含む水溶液に順次浸漬して 触媒を付与し、15 mMの硝酸亜鉛を含む水溶液に浸漬して 得られた ZnO ナノロッドアレイの FESEM 像と XRD パタ ーンを図11に示す.ガラス基板上のZnOナノロッドとほぼ 同様のサイズと成長密度,結晶配向をもつナノロッドが PET 基板上にも製膜できている. これは ZnO 結晶成長のシ ード層として作用する Pd 粒子がガラス上と同様の粒径と密 度で PET 上に均一に付与されているためである. このよう に十分な親水性を基板に付与し、均一な Pd 粒子を形成でき れば、ガラスや PET 以外の種々の基板上にも図11と同様の 形態をもつ ZnO ナノロッドを製膜可能である.

#### (4) **ZnO** ナノロッドの発光特性

ZnOは紫外光(波長約380 nm)に相当する3.3 eVのバン ドギャップエネルギーと室温のエネルギー(約26 meV)より も大きな 69 meV の励起子束縛エネルギーをもつ直接遷移型 半導体であることから,室温で紫外発光を示す.しかし, ZnO 結晶中に欠陥や不純物が多く含まれると、バンドギャ ップ間に不純物準位が形成され、これらの準位に基づいた可



図11 硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法で PET 基板上 に製膜した ZnO ナノロッドの表面 FESEM 像 (上)とXRD パターン(下).

視光発光を示すことから,発光スペクトルの評価は,結晶品 質を調べる有力な手段となっている.無電解析出法を用いて, 15 mMの硝酸亜鉛水溶液からガラス基板上に製膜した ZnO ナノロッドアレイの光励起発光(フォトルミネッセンス)スペ クトルを図12に示す<sup>(9)</sup>. 波長 394 nm(約 3.2 eV に相当)の紫 外光と可視光域にブロードな発光が観測された. 前述のよう に,紫外光はバンド間に由来しており,可視光は主に格子間 酸素イオンが形成する欠陥準位に由来している.通常,スパ ッタリングなど真空製膜法では、酸素空孔欠陥が形成されや すいが、格子間酸素イオンは溶液プロセスで製膜した ZnO によく見られる欠陥である.紫外光と可視光の強度を比較す ると、紫外光の方が約5倍高く、真空・高温プロセスを含 まないマイルドな条件でも品質の良い ZnO が得られている といえる.

#### 5. おわりに

本稿では電解析出法と無電解析出法による硝酸亜鉛水溶液 からのZnOナノロッドの製膜について筆者らの研究を中心 に紹介した. 電解析出法では導電性基板, 無電解析出法では Pd 粒子付与基板をそれぞれ用いる必要があるが、いずれも 大気圧下,90℃以下というマイルドな条件でZnO結晶を成 長できる. またこのような水溶液プロセスは、低環境負荷で あるだけでなく、複雑な形状や微細パターンを有する基板上



図12 硝酸亜鉛水溶液(15 mM)から無電解析出法でガ ラス基板上に製膜した ZnO ナノロッドの室温発 光スペクトル.

にも均一なナノロッドを形成しやすいことも気相法と比較し て有利な点である.硝酸亜鉛濃度や析出時間を変えること で、ナノロッド形状を比較的容易に制御できる点も大きな特 徴と言え, ZnO ナノロッドを応用した新規なデバイスの開 発が期待される.

#### 文 献

- (1) M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang: Adv. Mater., 13(2001), 113-116.
- (2) Y. Sun, G. M. Fuge and M. N. Ashfold: Chem. Phys. Lett., 396 (2004), 21-26.
- (3) J.-J. Wu and S.-C. Liu: Adv. Mater., 14(2002), 215.
- (4) L. Vayssieres: Adv. Mater., 15(2003), 464–466.
- (5) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai and P. Yang: Nano Lett., 5(2005), 1231-1236.
- (6) S. Peulon and D. Lincot: Adv. Mater., 8(1996), 166-170.
- (7) M. Izaki and T. Omi: Appl. Phys. Lett., 68(1996), 2439.
- (8) M. Izaki and T. Omi: J. Electrochem. Soc., 144(1997), L3–L5.
- (9) T. Shinagawa, S. Watase and M. Izaki: Cryst. Growth Des., 11 (2011), 5533-5539.
- M. Izaki, T. Shinagawa and H. Takahashi: J. Phys. D: Appl. (10)Phys., **39**(2006), 1481–1484.
- (11) T. Shinagawa and M. Izaki: RSC Adv., 4(2014), 30999–31002.



\*\*\*\*\*\* 1999年 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了 1999年信越化学工業株式会社研究員, 2002年大阪市 立工業研究所研究員,同研究主任を経て2017年4月 より現職. 京都大学博士(工学) 専門分野:無機薄膜材料 ◎湿式法を用いた酸化物ナノ構造体形成および酸化物 太陽電池の開発に従事. \*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

品川 勉