

# 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

品 川 勉\*

### 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(CVTC)、パルスレーザー堆積法(PLD)、化学的気相成長法(CVD)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)、電解析出法(Electrodeposition)、無電解析出法(Electroless deposition)がある。製膜温度は、気相成長法で500～900℃、液相成長法で50～100℃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℃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る、また製膜環境は密閉容器中(高圧雰囲気)となる。一方、

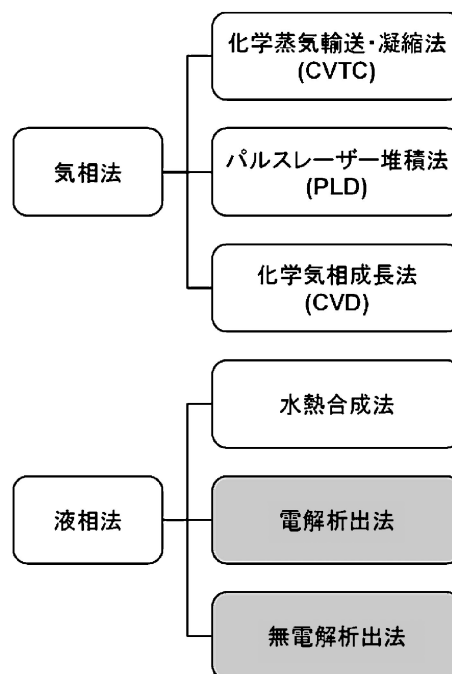


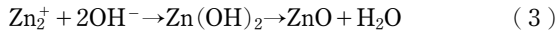
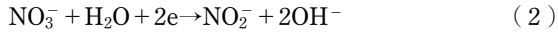
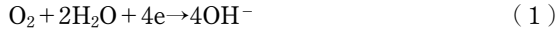
図1 ZnO ナノロッドアレイの製膜法。

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

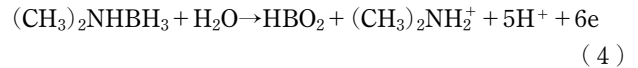
硝酸亜鉛水溶液を用いた電解析出法と無電解析出法による ZnO の析出では、基本的に同じ化学反応(式(1)~(3))を経ると考えられている。



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°C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°C)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°C)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。



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

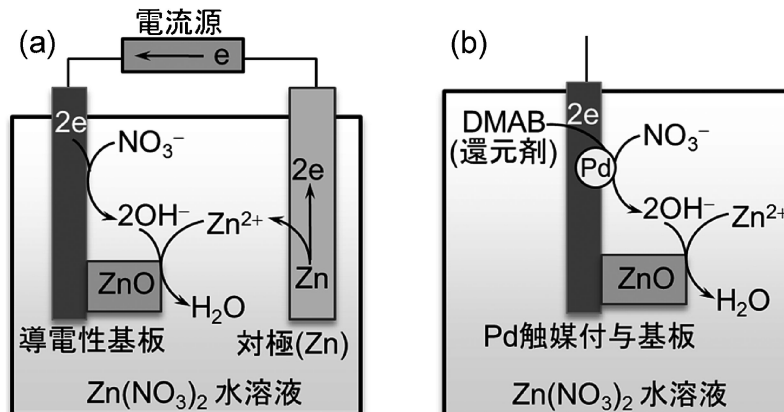


図2 電解析出法(a)と無電解析出法(b)による硝酸亜鉛水溶液からの ZnO 析出の模式図。

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 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 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

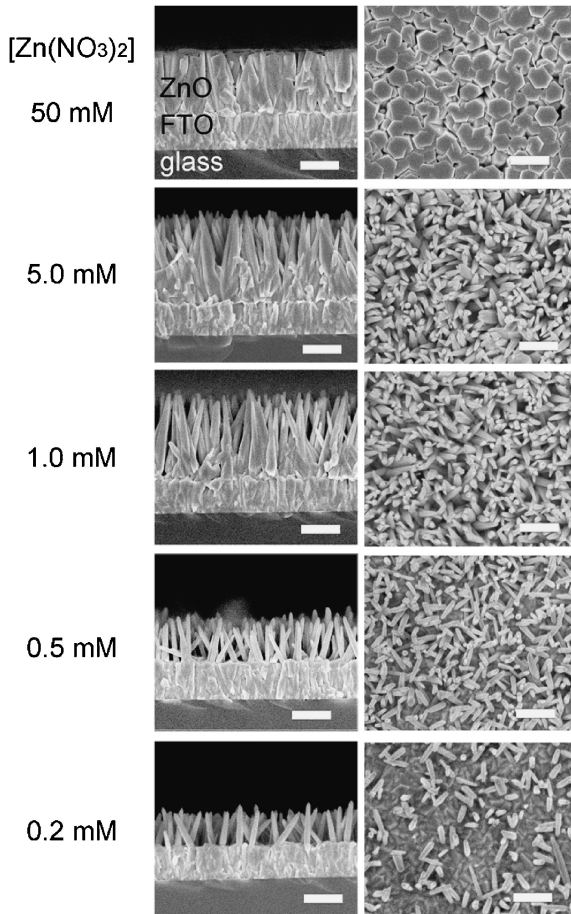


図3 種々の硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO基板上に得られたZnOのFESEM像(左側:断面像, 右側:表面像)。スケールバーは1  $\mu\text{m}$ 。

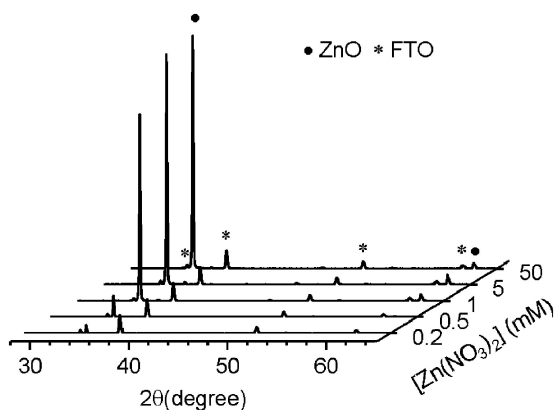


図4 種々の硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO基板上に得られたZnOのXRDパターン。

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  $\mu\text{m}$ , 長さ 2  $\mu\text{m}$  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 0.9  $\mu\text{m}$ , 長さ 4.5  $\mu\text{m}$  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/ $\mu\text{m}^2$ (硝酸アンモニウム濃度 1.0 mM)から0.3本/ $\mu\text{m}^2$ (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, 水酸化イオンを中和する機

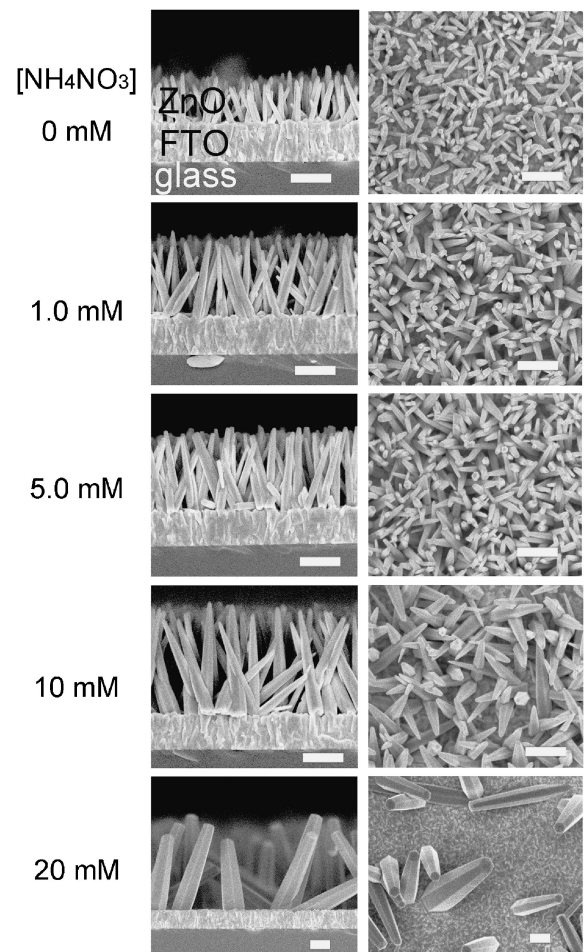


図5 硝酸アンモニウムを添加した硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO基板上に得られたZnOナノロッドのFESEM像(左側:断面像, 右側:表面像)。スケールバーは1  $\mu\text{m}$ 。

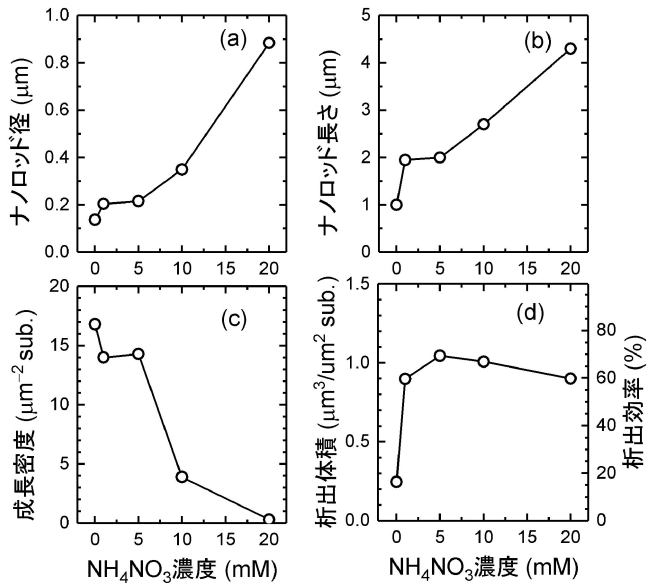


図6 硝酸アンモニウムを添加した硝酸亜鉛水溶液から電解析出法でFTO基板上に得られたZnOナノロッドの形状変化。

能をもつ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pK}_a = 9.3$ )。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、 $\text{Zn}^{2+}$ 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 $\text{Zn}^{2+}$ イオンと反応してしまい、基板への $\text{Zn}^{2+}$ 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 $\text{Zn}^{2+}$ 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°Cの水溶液にPd粒子を付与したガラス基板を3 h浸漬

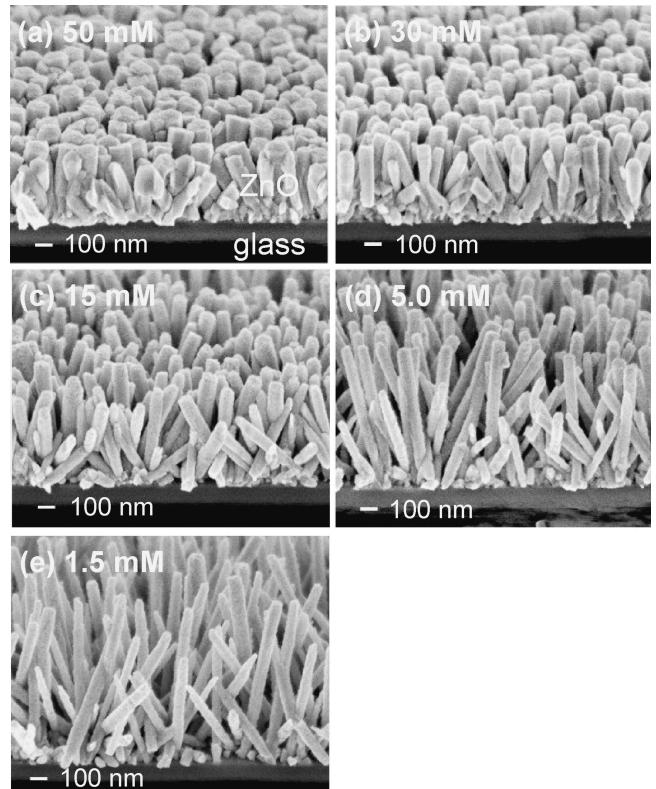


図7 種々の硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガラス基板上に得られたZnOナノロッドの断面FESEM像。

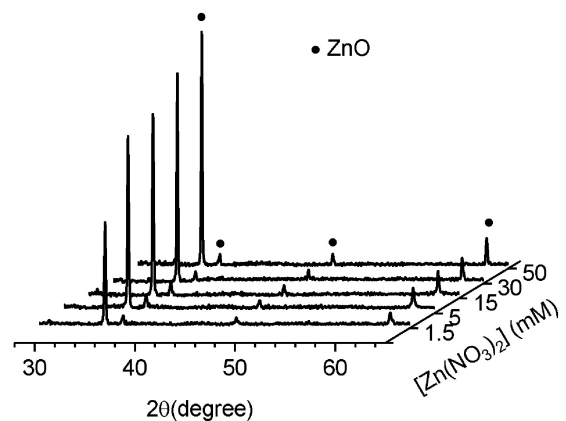


図8 種々の硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガラス基板上に得られたZnOナノロッドのXRDパターン。

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<001>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°C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。2θ=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

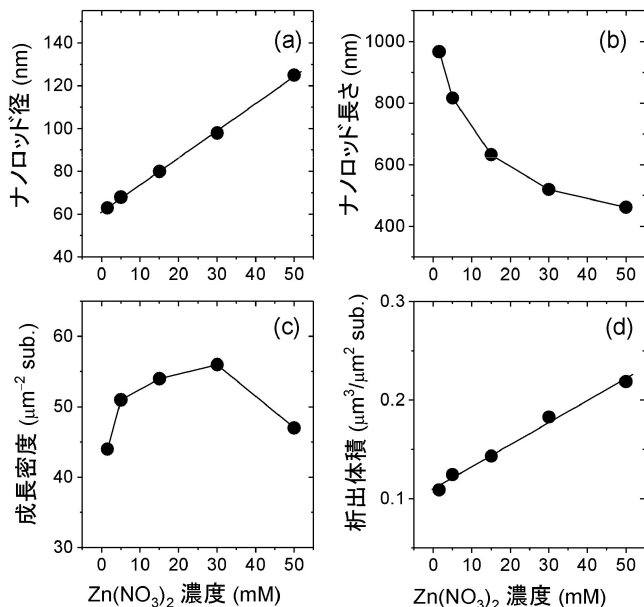


図9 種々の硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガラス基板上に得られた ZnO ナノロッドの形状変化.

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 3 nm/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

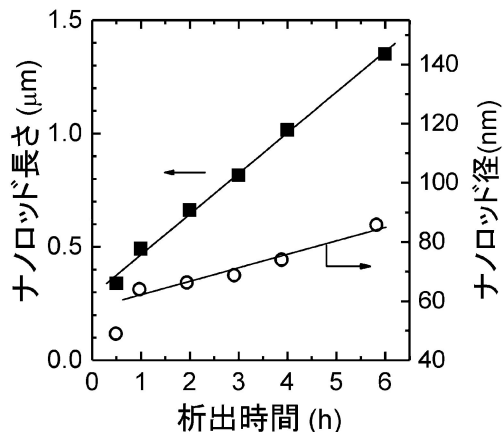


図 10 硝酸亜鉛水溶液から無電解析出法でガラス基板上に得られた ZnO ナノロッド形状の析出時間依存性.

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．

## (3) PET 基板への製膜

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°C)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 ナノロッドとは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

