13102

金属酸化物微粒子の室温合成プロセスの開発

Development of Room Temperature Synthesis
Process of Metal Oxides

研究代表者 Research leader: 飯村 健次 Kenji IIMURA

兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Associate Professor

E-mail: iimura@eng.u-hyogo.ac.jp

抄録

金属酸化物酸化物の室温合成は研究者にとっても産業にとっても非常に魅力的である。しかしながら、室温ゆへの反応性の低さから通常は酸化物を室温で合成することは極めて難しい。本課題では強い酸化力を持つことはよく知られているものの、金属酸化物を合成する試みはほとんど報告されていないオゾンに着目し、酸化亜鉛を対象として室温合成の可能性を検討した。結論として、オゾンの援用により酸化亜鉛の室温合成を達成した。また、オゾンを援用した場合に得られる酸化亜鉛は昇温による合成物と異なる物性を有し、XRD 測定から結晶性の高い ZnO の合成が可能であることが分かった。また、PL 測定結果からオゾン処理が酸素欠陥を抑制する効果を持ち合わせていることが明らかとなった。

ABSTRACT

Room temperature synthesis of metal oxides is quite attractive for not only researchers but industry. However, that is quite difficult due to the low energy level of room temperature. This work proposes the potential of ozone which is known to be strong oxidizer to via synthesis of zinc oxide. As a result, room temperature synthesis of zinc oxide was possible with ozone assist. With ozone assist, the properties of product were different form that by elevation of temperature. From the XRD analysis, it was clarified that crystallinity of zinc oxide was higher as for ozone assist system. And, it was also clarified that ozone could reduce the amount of oxygen defects and loading of impurities.

研究背景および目的

産業革命以降の科学技術の急速な発達に伴い、我々人類の生活が便利で豊かなものになる一方、先進国の経済発展に伴う大量生産・大量

消費・大量廃棄の経済活動により資源・エネルギーを大量に消費することで地球環境に対して多大な負荷を与えてきた。今後も発展途上国での人口の増加と経済成長を背景に、環境負荷がよりいっそう増大することが予想される。これ

からは、自然環境を保全しつつ人類が豊かに生活を営めるよう環境保全に配慮した持続可能な社会を目指す必要がある。材料合成プロセスが目指すべき方向は極めてシンプルであり、環境に負荷がなく豊富で安価な原料でより良い特性を引き出すこと、ならびに環境負荷を低減した合成法の開発であろう。

本課題では特に、酸化亜鉛 (ZnO) を対象として室温合成を検討した。酸化亜鉛を取り巻く状況として、古くから半導体材料として研究開発が行われており、化粧品、電子写真用感光体、ガスセンサーなど身近な製品に用いられ、これらの多くは現在でも広く実用されている。また、近年アルミニウム (Al) もしくはガリウム (Ga) 添加 ZnO (AZO , GZO) の ZnO 系透明導電膜をフラットパネル・ディスプレイ等の透明電極として採用することに注目が集まっている。そのような背景には、現在主流となっている ITO の主原料の希少金属インジウム (In) の持つ資源環境的問題と高価さゆえ、安定供給が困難であるがあげられる。近年の In の需要拡大とあいまって訪れた In の価格高騰を契機に、ITO の代替材料が積極的に検討されている。安価でエコフレンドリーな透明導電膜材料を考えた場合、ITO に代替可能な材料は ZnO 以外には存在しない。

上述した透明導電膜のような需要が高い製品を製造するうえで、コストパフォーマンス（費用対効果）は重要なファクターであり、より簡単に低コスト、低エネルギーでの合成方法を開発することが求められている。そこで重要となるのが、製品を製造する際の温度である。しかしながら、低温プロセスでの高品質金属酸化物の形成は容易ではなく、一般的に強力な酸化剤が必要となる。そこで本研究ではオゾン (O_3) に着目した。オゾンを利用した技術は広く軸ヨウ化されており、例えば水中に微量存在するだけでも殺菌などの効果がることから、古くは上水道の浄化に利用され、近年では遊泳用プールの浄化などに用いられるなどオゾンの強力な酸化効果はすでに立証済みである。オゾンはフッ

素 (F) に次ぐ強力な酸化剤であり、少量であっても金属や半導体の酸化膜形成や有機物の分解などの様々な酸化プロセスに利用できることに加え、最終副生成物が酸素であることから環境への負荷が小さいという特長を持つため広い分野にわたる応用が期待される。しかしながら、オゾンを用い酸化物を合成する試みはほとんど報告されていない。

以上の観点から、本研究ではオゾンを用いることで広範な用途に適応が可能な高品質 ZnO を低温且つ簡便なプロセスで合成することを目的として実験を行い、得られた ZnO の応用性について検討を行った。

実験方法

2.1 合成法

試薬は断らない限りすべてキシダ化学製のものを用いる。0.15 M に調製した酢酸亜鉛二水和物溶液 50 ml に、1.5 M に調製した NaOH 溶液 50 ml を加え攪拌することで原料溶液を調製した。酢酸亜鉛二水和物溶液に NaOH 溶液を加えた時点では溶液が白濁するものの、暫時攪拌することで錯体を形成し透明な溶液を得る。ガラス容器の底にあらかじめスライドガラス基板を置き、容器内に調製した溶液を注ぐ。ウォーターバスを用いて溶液を所定の温度 (20, 40 ~ 60°C) で所定の時間 (1 ~ 3 h) 加熱することで粒子の合成を試み、合成条件について検討を行った。

オゾンがもたらす効果を明らかにする目的で、溶液に対してオゾン発生装置 (株式会社ハマネツ製 SO-03UN-OX) により酸素を一部オゾンに変換することで発生させたオゾンガスを、気泡拡散器を介して 5.0 L/min の流量で一定時間吹き込むことでオゾン処理の有無による影響について検討した。

2.2 物性評価

得られた膜に関して、構造を X 線回折装置 (Rigaku 社製 Mini Flex II 型) を用いてスキャ

ン速度 5.0 deg/min, サンプリング幅 0.02 deg で測定を行い分析し, オゾンが及ぼす影響について結晶構造の差異, 結晶性について加熱温度, オゾンの有無の観点から比較検討を行った. また, 得られた粒子が有する形態を走査型電子顕微鏡 (SEM; KEYENCE 製 VE-8800) を用いて観察しを行った. さらに, 結晶内部に含まれる酸素欠陥を定量することを目的とし, 蛍光分光光度計 (日本分光 6200) を用いて得られた粒子の蛍光スペクトルを励起波長 365 nm に設定し測定した.

研究成果

3.1 生成物の結晶学的性質と形態

3.1.1. 非オゾン援用系

2.1 節において, オゾンを用いずに 40 ~ 60°C の温度で実験を行った場合においても粒子膜を得ることができた. 各温度で 2 時間経過時に得られたそれぞれの粒子の XRD スペクトルを Fig. 1 に示す. また, それぞれの 2 時間経

Fig. 1 XRD patterns of products obtained without ozone assist after 2 h at 60°C, 50°C and 40°C.

過時の SEM 画像を Fig. 2 (a)-(c) に示す. Fig. 1 中, 20° 付近の鋭いピーク, ならびに 27° 付近のピークは水酸化物由来であり, 32° ~ 37° 付近の 3 つの一連のピークはそれぞれ酸化亜鉛の (10-10) 面, (0002) 面, (10-11) 面の回折ピークをそれぞれ示す. Fig. 1 から 60°C では純粋な ZnO が合成できていることが確認でき, Fig. 2 (a) より, 粒子が特徴的な花卉状の構造を持つことを観察した. この花卉状の形態は温度には大きく依存せずいずれの温度においても確認された. しかしながら, 温度が低くなるにつれ無定形に近づくことが観察された. 50°C では, 若干の α -Zn(OH)₂ が混在していることが Fig. 1 より確認できた. さらに, 40°C になると, ZnO の生成は確認できず, ピーク強度の高い α -Zn(OH)₂ が生成する結果となった. 以上より今回用いた系では, 60°C 以上で ZnO の単相を合成することが可能であると結論付けられる. また, 40°C では α -Zn(OH)₂ が主に生成することが分かった.

Fig. 3 XRD pattern of product particle synthesized with ozone assist under 20°C.

Fig. 2 SEM images of product synthesized at different temperatures (a) 60°C, (b) 50°C and (c) 40°C without ozone assist.

Fig. 4 SEM image of product synthesized at 20°C with ozone assist.

Fig. 6 SEM image of product synthesized at 60°C with ozone assist.

Fig. 5 XRD patterns for products synthesized with and without ozone assist at 60°C.

Fig. 7 Photoluminescence spectra of commercially available ZnO powder and products synthesized at 60°C with and without ozone assist system.

Table 1 Peak position and FWHM for products synthesized with and without ozone assist at 60°C

Miller indices	Without ozone assist system		With ozone assist system	
	Peak position 2θ (deg)	FWHM (deg)	Peak position 2θ (deg)	FWHM (deg)
(1,0,-1,0)	32.6	0.589	31.7	0.497
(0,0,0,2)	35.2	0.445	34.4	0.220
(1,0,-1,1)	37.1	0.49	36.2	0.502

3.1.2. オゾン援用系

加熱温度を 20°C とし、非オゾン援用系ならびにオゾン援用系について粒子の合成を試みた。得られた粒子堆積膜の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。試料の回折ピークから、オゾン処理せずに実験を行った場合は α -Zn(OH)₂ が生成するのに対し、オゾン処理した場合には 20°C といった低温で ZnO の合成に成功していることがわかる。粒子の形態については、Fig. 4 に示す通り不定形であり前節とは大きな差が

みられた。

加熱温度 60°C において同様にオゾン援用系でも合成を行い、前節で得られた非オゾン援用系実験結果との比較を行った。60°C における非オゾン援用系、オゾン援用系のそれぞれの生成物の XRD 測定結果を Fig. 5 に示す。サンプルの回折ピークから、それぞれの粒子がウルツ鉱型六方晶 ZnO であることが分かり、得られた粒子はいずれも ZnO 単相であることが確認できる。オゾン援用系において得られた粒子の

SEM 観察結果を Fig. 6 に示す。図より 60°C においては ZnO 粒子が前節同様、花卉状の形態を有していることが見て取れる。Table 1 に非オゾン援用系ならびにオゾン援用系試料に関する ZnO の (1,0,-1,0) 面, (0,0,0,2) 面, (1,0,-1,1) 面に相当するピーク位置ならびに半値全幅 (FWHM) の値を示す。各ピークにおいてシェラー式より得られた結晶子サイズの平均値が非オゾン援用系粒子では 17.7 nm であるのに対し、オゾン援用系では 39.2 nm であることから、オゾン処理が結晶性を向上させる効果があることが分かった。ピーク位置についても、ICDD データベース [00-000-6512 (JICST)] の ZnO のピーク位置 [(1,0,-1,0) 面 = 31.8(deg), (0,0,0,2) 面 = 34.4(deg), (1,0,-1,1) 面 = 36.3(deg)] とを比較

すると、ピークのずれが小さくなっており、不純物混入もしくは酸素欠陥による結晶歪の低減に対し有効であることが分かった。

3.2 PL スペクトル測定

非オゾン援用系ならびにオゾン援用系実験において 60°C で得られた ZnO と市販 ZnO の PL スペクトルを蛍光分光光度計により測定した結果を Fig. 7 に示す。図から、オゾン処理した試料では市販の ZnO ならびにオゾン処理なしの試料に比べ 520 nm 付近に存在する ZnO 特有の酸素欠陥由来の蛍光強度が大幅に減少していることが確認でき、オゾン処理が酸素欠陥を減少させるのに有用であることが確認できた。

外部発表成果

口頭発表

1. Iimura K., Imamura R., Kikuchi T., Satone H. and Suzuki M., "Room Temperature synthesis of Zinc Oxide", The 6th Asian Particle Technology

Symposium, OP01-3, September 15-18, 2015 (Seoul, Korea).

2. Iimura K., Satone H. and Suzuki M., "Novel low temperature synthesis of ceramics using ozone", The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, EL-1, November 18-21, 2015 (Nagaoka, Japan) (Invited).