ナフテン酸亜鉛の熱分解による ZnO 薄膜の 生成とその性質

福島 純・小平紘平・綱島 群・松下 徹

(北海道大学 工学部 応用化学科)

Preparation and Properties of ZnO Thin Film by Thermal Decomposition of Zinc Naphthenate

By

Jun FUKUSHIMA, Kohei KODAIRA, Atsumu TSUNASHIMA and Toru MATSUSHITA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Polycrystalline zinc oxide film was prepared as follows. Zinc naphthenate was coated on a glass or fused silica substrate. The coated zinc naphthenate was decomposed thermally by calcining at 300°C in vacuum or air to form amorphous zinc oxide. On calcining zinc naphthenate at 400°C for 1 h, the decomposition was completed and a transparent and uniform film was obtained. However, the amorphous zinc oxide produced by hydrolysis of zinc naphthenate in the presence of small amounts of water (17.5 mmHg) crystallized rapidly at 200°C. Consequently, no uniform film was observed, and fine powder of zinc oxide deposited on the substrate. Thus, the uniformity of the film is closely related to the crystallization temperature of amorphous zinc oxide.

The thickness attained to 2 μ on repeating the coating and calcining procedures. Preferred orientation with *c*-axis perpendicular to the film surface developed with an increase in the thickness.

The electrical resistivity of the film having the thickness of 1 μ was 10⁵ Ω -cm at room temperature. The temperature dependence resistivity had a minimum at 280~290°C and a maximum at 420~430°C.

[Received March 20, 1975]

1. 緒 言

酸化物半導体である酸化亜鉛は、光導電性および圧電性を有しており、その薄膜は電子写真材料や圧電変換素子などに用いられている。

酸化物薄膜の製法については、数多くの報告があるが、塗布法を用いた例は少ない^{1),2)}。著者は錫および鉛の有機酸塩(カプリル酸錫およびナフテン酸鉛)を原料として塗布法により、酸化錫および酸化鉛の透明な薄膜を生成したが、その結果についてはすでに報告した^{3),4)}。これらの場合、酸化錫薄膜の生成に関しては、低温におけるカプリル酸錫の加水分解によって非晶質膜が生成し、それが加熱によって結晶性膜に変化するという過程を、また酸化鉛に対しては、生成した PbO 粒子が基板と反応することによって透明な膜となるという過程を推察した。

本研究では、塗布法によって酸化亜鉛薄膜の生成を試み、その生成過程および生成膜の 2, 3 の性質を調べた。

結果について報告する。

2. 実験方法

原料には、播磨化成工業(株)製溶液状ノーデックス亜鉛(ナフテン酸亜鉛 Zn : 8 wt%)を使用した。基板には市販のスライドガラスおよび透明石英板を、前報⁴⁾と同様の方法で洗滌して用いた。原料をよく溶解する *n*-プロピル、*n*-ブチルおよび *n*-アミルの各アルコール、ベンゼン、キシレンおよびテトラリン(いずれも特級)などを溶剤とした場合の生成膜の均一性を比較し、最も秀れていた *n*-ブタノールを以下の実験に使用した。

薄膜の生成手順を 図-1 に示す。試料濃度としては、5~50 wt% の範囲で濃度を変化させて、一回の塗布一乾燥一焼成によって透明でかつ最大の膜厚が得られる濃度 20 wt% を用いた。

一般に、金属石鹸(重金属の高級脂肪酸塩)は空気中の水分で加水分解する性質があること⁵⁾、また前報³⁾の

Fig. 1. Schematic procedure for preparing ZnO thin films.

酸化錫薄膜の場合にも、薄膜の生成に加水分解が大きな影響を与えていることが考えられた。そこで、本研究では水分を除去した無水ブタノール（金属ナトリウムによって脱水後蒸留したもの）を溶剤として用い、大気中、高湿度（水蒸気圧 17.5 mmHg）の空气中または真空中で乾燥および焼成を行って薄膜の生成を試みた。また、各焼成温度（200～500°C）における有機物の分解過程と生成相について調べ、水分の影響について検討した。

乾燥—焼成による基板上生成物の変化については、粉末X線回折（東芝 GD-3 H型）、IR スペクトル（日立 EPI-2 型）および UV スペクトル（日立分光器 124型）で測定した。

生成した酸化亜鉛膜については、膜厚を繰り返し反射干渉計（オリンパス MBI）で測定し、表面状態は電子顕微鏡（日立 HS-7 型）で観察した。また、生成膜を基板から剝離しないままX線回折を行い、得られた回折ピークから膜の配向性の有無について調べた。生成膜の電気抵抗は、試料表面に銀ペーストを約 0.5 cm の間隔で塗布して端子とし、アルミニウム箔をリード線として横河製ホイートストンブリッジで測定した。なお、測定中はできるだけ光を遮断した電気炉中で昇温（5°C/min）しながら室温から 450°C までの抵抗を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 薄膜の生成に対する水分の影響

ナフテン酸亜鉛からの薄膜の生成過程としては、熱分解または加水分解により ZnO が生成する二つの場合が考えられ、加水分解が主体となっている場合には、雰囲気中の水分が大きな影響を与えるものと思われる。そこで雰囲気中の水分の量を変化させた条件下で乾燥—焼成

し、基板上の生成物の変化、有機物の分解過程および生成膜の表面状態などを調べた。これらの結果から薄膜の生成過程ならびに薄膜の生成におよぼす水分の影響について以下検討した。

3.1.1 各種雰囲気下での薄膜の生成状態 真空中または大気中で乾燥—焼成を行うと 500°C 以上の焼成で、干渉色を示す透明な薄膜が生成した。しかし、高湿度雰囲気中の場合には、500°C 以上で焼成しても生成膜の一部または大部分が白濁し、均一な薄膜とはならなかった。

Fig. 2. Electron micrographs of the films calcined at 500°C for 30 min.

a) in vacuum, b) in air, c) in high humidity.

図-2(a)～(c)に、各雰囲気中で 500°C 1時間焼成した試料の表面状態を示した。真空中 (a)、大気中 (b) の場合には、非常に滑らかな表面状態を示しているが、高湿度中 (c) で焼成したものには径約 0.1 μm の粒子が点在しているのが観察され、これが白濁の原因となっているものと考えられる。

3.1.2 各焼成温度に対する基板上生成物および有機物の分解過程 図-3 に各雰囲気中で焼成（200～600°C）した場合の生成物のX線回折図形を示した。これら

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products calcined at various temperatures from 200 to 600°C.

a) in vacuum, b) in air, c) in high humidity.

の結果から、雰囲気中の水分の量によって ZnO が結晶化する温度に差が生じていることが確認された。すなわち、真空中で乾燥焼成した場合には、400°C から ZnO によるブロードな回折線を示し、以後焼成温度の上昇とともに回折強度はさらに増加した (図-3(a))。一方、高温湿度中の場合には、200°C の焼成でも ZnO による回折線を示し、焼成温度の上昇とともに回折強度は急激に増大した (図-3(c))。また、上記の中間の湿度にあたる大気中の場合には、300°C での ZnO の微弱な回折ピークが現われ、400°C 以上の焼成の場合には真空中の場合とほぼ同様の回折強度を示した (図-3(b))。

各雰囲気中において種々の温度で焼成した試料の赤外線吸収スペクトルから、ナフテン酸亜鉛の分解は、大気中および真空中の場合 300°C から始まり 500°C で完全に終了しており、高温湿度中の場合には 200°C で始まり 400°C で終了していることが確認された。また、高温湿度中 200°C で焼成した試料の赤外線吸収スペクトルには、遊離酸中の C=O 伸縮振動に起因すると考えられる 1700 cm^{-1} の吸収ピーク⁷⁾ が認められ、加水分解反応が起こって遊離酸と ZnO が生成したことを示している。これらの結果と X 線回折の結果から、大気中および真空中で乾燥焼成した場合には、300°C の焼成で有機物の分解が始まり、400°C 以上でそれが急激となり、ほぼ 500°C で終了していることがわかる。さらに、500°C 以上で ZnO の結晶化が進み ZnO のみからなる均一な膜になるものと考えられる。一方、高温湿度中の場合には、低温から加水分解によって結晶性の ZnO 粒子が生成し、以後の焼成によっても均一な薄膜とはならないものと思われる。

つぎに、各焼成温度に対する生成物の UV スペクトルの結果を図-4(a)~(c) に示した。Mickelsen ら⁸⁾ によると、無定形 ZnO に対する吸収ピークは、210 nm 付近に現われ結晶性 ZnO のそれは 380 nm 付近に吸収端を持つ幅広い吸収を示し、両者は明瞭に区別できると報告している。

図-4(a) は、真空中の場合であるが、室温および 110°C

Fig. 4. UV-spectra of the products calcined at various temperatures from room temperature to 500°C.

a) in vacuum, b) in air, c) in high humidity.

乾燥では ZnO による吸収ピークは現われず、300°C 焼成の試料には 210 nm 付近に無定形 ZnO によるピークが現われた。400°C および 500°C の焼成試料は、380 nm 付近に鋭い吸収端を示した。したがって、この場合には、300°C 付近からナフテン酸亜鉛が熱分解して、無定形の ZnO が生成し始めると考えられる。また、無定形 ZnO の結晶化は 400°C 以上で急激に進行することになり、これらの結果は X 線および IR スペクトルの結果とも良く一致している。

一方、図-4(b) の大気中の場合には室温および 110°C 乾燥でも無定形 ZnO による弱い吸収が認められ、一部加水分解が起こっているものと考えられる。しかし、300°C 以上の場合には真空中の場合とほとんど同様であった。図-4(c) の高温湿度中の場合には、室温および 110°C での乾燥試料でも 210 nm における強い吸収が認められたので、大気中の場合よりも低温での加水分解がはるかに進行するものと考えられる。

3.1.3 薄膜の生成機構 真空中で乾燥焼成を行うと基板上的ナフテン酸亜鉛は、300°C 付近から分解し無定形の ZnO を形成し始める。また、400°C から無定形 ZnO が結晶化し、500°C で均一で透明な薄膜となる。一方、高温湿度中の場合には室温および 110°C の乾燥段階で雰囲気中の水分により、塗布膜の一部が加水分解を

起こし比較的多量の無定形 ZnO を低温で生成する。この無定形 ZnO は、有機物が分解する以前に結晶化して粒子化するので、薄膜にはならなかったものと考えられる。

大気中の場合には水分が極く微量であるために、低温での加水分解はわずかしき起こらず、ZnO の粒子化はほとんど進行しないものと思われる。したがって真空中の場合とほぼ同様の結果が得られたものと推察される。

以上に考察したように、本実験で生成した ZnO 膜はナフテン酸亜鉛の熱分解によるものであり、加水分解反応は低温での ZnO の粒子化を促進し、均一な膜の生成を妨げている。この結果は、前報⁹⁾のカプリル酸錫からの酸化錫膜の生成の場合とは異なっているが、この差異は両者の水分に対する安定性および非晶質からの結晶化速度の差などによるものと考えられる。結晶化速度の差の原因は明らかではないが、SnO₂ では Sn が 4 価でその電気陰性度が 1.8⁹⁾ と大きいので、非晶質の状態が比較的安定と考えられるのに対して、ZnO では Zn が 2 価でその電気陰性度は 1.5⁹⁾ であるために、SnO₂ と比べて非晶質状態が不安定で結晶化が起こりやすいことによるものと思われる。

したがって、金属の有機酸塩を用いて塗布法により薄膜を生成するためには金属の種類によって加水分解の程度を適宜制御する必要があるものと思われる。

なお、以後の実験では、大気中で焼成して得られた薄膜を用いることとした。

3.2 塗布-焼成回数に対する膜厚、配向性および表面状態の変化

一回の塗布-焼成で得られた薄膜の厚さは約 2000 Å であり、その回数を増すとともに膜厚は約 2000 Å ずつ増加し、10 回の繰り返しで膜厚約 2 μ の透明な酸化亜鉛膜が得られた。しかし、さらに回数を増加すると膜は徐々に白濁し始め、13 回の塗布で完全に白濁した。

生成膜の表面状態も、塗布-焼成回数によって顕著な変化を示した。一回の塗布-焼成では図-2(b)に示したように、非常に平滑な面であるが、さらに塗布回数を増すと図-5 (1.4 μ 500°C) のように凹凸の激しい特異な表面状態を示した。膜が白濁化する 13 回の塗布-焼成で生成した膜の表面は図-6 のように径約 0.1 μ の大きな ZnO 粒子が析出しており、これが白濁の原因となっているものと思われる。

図-7 に、3, 5, 10, 13回の塗布-焼成 (500°C 30分) で得られた膜につき、基板に付着したまま測定した X 線回折図形を示した。図のように、塗布-焼成回数の増加とともに ZnO の (002) 面の回折ピークが増大した。したがって、塗布-焼成を繰り返すにつれて、ZnO の c 軸方向が基板面に垂直な方向に配向する傾向が著しくなることを示している。この傾向は、Nobbs ら¹⁰⁾ および

Fig. 5. Electron micrograph of the film having the thickness of 1.4 μ.

Fig. 6. Electron micrograph of the film having the grain of about 0.1 μ.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the film showing preferred orientation.

Hada ら¹¹⁾ によるガラス基板上に生成した酸化亜鉛膜の場合と一致する。しかし、この配向性は塗布-焼成回数が 7 回以上になると逆に徐々に減少する傾向を示し、さらに回数を増した 10 回以上からは、急激に減少した。このように無定形基板上での生成膜に配向性が現われる原因は、ナフテン酸亜鉛が室温又は 110°C での乾燥段

階で、溶媒が揮発する際に、基板上である一定の方向に配向し、その後有機物が分解しても、ZnO がそのままある規則性をもって結晶化するためではないかと思われる。

3.3 ZnO 膜の電気抵抗

図-8 に、500～700°C の各温度で 30 分間焼成して、石英基板上に生成した ZnO 膜（膜厚約 1 μ ）に対する比抵抗の温度依存性を示した。

ZnO の電気伝導について¹²⁾ は、一般に ZnO 中の過剰亜鉛がその因子となっていると考えられている。すなわち、過剰の金属亜鉛が次式のように解離し、放出された電子が ZnO 中の電気伝導にあずかるのである。

三種の焼成温度によって得られた薄膜の抵抗の温度特性曲線には、比抵抗の極小および極大がそれぞれ 280～290°C および 420～430°C にある。Stöckman ら¹³⁾ および小寺ら¹⁴⁾ の報告によると、蒸着 ZnO 膜では、極小が約 300°C に、極大が 470°C にある。本実験の場合と比較すると極小は一致しているが、極大の温度は本実験の方が約 50°C ほど低い。この極小および極大は、測定中の加熱のために、約 300°C から約 430°C にわたって ZnO 中の過剰亜鉛が酸化されてその濃度が減少するためによるものと考えられる。再度同試料について、室温～450°C まで測定を繰り返すと抵抗値は高くなり、極小および極大をほとんど示さなくなった。したがって、ZnO 膜の比抵抗の温度依存性は、膜の製法および測定の方法（昇温速度、雰囲気など）によって、かなり異な

Fig. 8. Temperature dependence curve of the electric resistivity of the film having the thickness of 1 μ .

った結果となる可能性があり、極大のずれも十分起こり得ると考えられる。

本実験で生成した ZnO 膜は、いずれも室温での比抵抗が $10^9 \Omega\text{-cm}$ 以上であり、ほぼ絶縁体と考えられ、他の製法によるもの^{10), 11)} よりかなり高い。しかし、280～290°C の極小においては、 $10^3 \sim 10^4$ となり、室温の値よりも 5～6 桁低下している。また、焼成温度の高い試料ほど比抵抗が高い傾向を示しているが、これは高温で焼成するほど電気伝導にあずかる過剰亜鉛の濃度が減少するためと考えられる。

4. 総 括

ナフテン酸亜鉛の 20 wt% ブタノール溶液をガラスあるいは透明石英基板上に塗布して後乾燥焼成することによって、透明な ZnO 薄膜が得られたので、その生成過程と生成膜の均一性に対する乾燥—焼成雰囲気中の水分の影響および生成膜の 2, 3 の性質について調べ考察した結果を以下にまとめる。

- 1) 透明な ZnO 膜は、ナフテン酸の熱分解（約 300°C）にともなって生成する無定形 ZnO が、400～500°C の焼成によって結晶化して生成する。
- 2) 乾燥—焼成雰囲気中の水分は、低温（～110°C）でのナフテン酸亜鉛の加水分解をひき起こし、ZnO が粒子化する原因となる。
- 3) 大気中程度の水分ならば、均一な薄膜の生成を妨害しない。
- 4) 一回の塗布—焼成によって得られる膜厚は、約 2000 Å であるが、塗布—焼成を繰り返すことによって最大 2 μ の透明な薄膜が得られた。
- 5) 膜厚が、6000 Å 以上になると生成膜は c 軸方向に配向する傾向を示し、それとともに表面状態も特異な凹凸を示すようになった。
- 6) 膜厚約 1 μ の薄膜（500～700°C 焼成）の室温における比抵抗は、 $10^9 \Omega\text{-cm}$ 以上で、絶縁体に近かった。
- 7) 抵抗の温度特性曲線は、極小（280～290°C）と極大（420～430°C）を示した。

文 献

- 1) R.J. Rockhart, J. Magder, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 299 (1966).
- 2) P.D. Payne, U.S.P., 3005731 (Oct. 24 1961).
- 3) 松下 徹, 山井 巖, 関谷 忠, 日化 **1972**, 880.
- 4) 福島 純, 小平紘平, 網島 群, 松下 徹, 窯協 **83**, 204 (1975).
- 5) 新井洋吉, 「金属石炭」, 産業図書 (1939).
- 6) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆, 分析化学 **16**, 1050 (1967).
- 7) 松浦良平, 日化 **86**, 560 (1965).
- 8) R.A. Mickelsen, W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.* **37**, 3541 (1966).

- 9) W. Gordy, W.J.O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **24**, 2139 (1956).
- 10) J. Mck. Nobbs, *J. Phys. Chem. Solids.* **28**, 205 (1967).
- 11) T. Hada, *Thin Solid Films* **7**, 135 (1971).
- 12) 柳田博明, 窯協 **78**, 111 (1970).
- 13) G. Heiland, E. Mollow, F. Stöckmann, "Solid State Physics" Vol. 8, Ed. F. Seitz, D. Turnbull, p. 248 (1959) Academic Press London.
- 14) 小寺嘉秀, 宮山昭洋, 東工試報告 **68**, 168 (1973). (3/20/1975 受付)

銅フェライト焼結体の接合によるモデル 粒界の形成とその性質

田 村 秀 夫・吉 田 哲 郎

(慶応義塾大学 工学部 応用化学科)

Formation of Model Grain Boundary by Bonding Two Surfaces of Sintered Cu-ferrites and its Properties

By

Hideo TAMURA and Tetsuro YOSHIDA

(Dept. of Appl. Chem., Fac. of Eng., Keio-gijuku Univ.)

To elucidate the microstructure, sintering process and development of second phase at the grain boundary, model grain boundary was prepared and observed, by contacting two polished surfaces of sintered spinel $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4+x}$ and annealing. Because the sintered specimen was grown its grains extremely (above several hundreds microns diameter), little grain growth and little boundary migration occurred during annealing for bonding. Therefore, the bonded part could be cleaved again along the new grain boundary, and the both sides of boundary surface were observable.

The oxygen content of the specimen was controlled by previous annealing, and the bonding was carried out between 1100°C and 1180°C. The bonding was nearly complete at the conditions, in which specimen was oxidized and the bonding was little when it was reduced (Fig. 1, 4). It was confirmed that the new grain boundary was not different from the grain boundary of the inner part of sintered body (Fig. 2, 3).

The crystallographic orientation of the grains at the bonded boundary was determined by measuring the orientation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystallites, which developed in the spinel crystals by oxidation. Various step configurations were observed at the cleaved boundary surfaces (Fig. 5, 6). The relation between step configuration and crystallographic orientation of the grains at the boundary was plotted in the stereographic projection diagram (Fig. 7). It is confirmed that the (111) plane is one constituent of the step, and it seems to be stable at the grain boundary (Fig. 8).

The process of developing $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or CuFeO_2 crystallites at the grain boundary of spinel was observed, when specimen was oxidized or reduced. It was confirmed from the observation of the cleaved boundary surfaces that the both crystallites developed along the (111) plane of spinel. The various configurations of developed crystallites were related to the orientation of the spinel crystal grains at the boundary (Fig. 9, 10).

[Received April 15, 1975]

1. 緒 言

焼結体の結晶粒界は、焼結現象、焼結体の物性などに大きな影響を与えるが、その詳細については未だ明らかでない点が多く残されている。これは結晶粒界に影響を

与える因子が多く、研究を行う上で取り扱いが難しい点にもある。そこで、ある程度の条件が押えられるモデル的な結晶粒界を作り、それについて研究することが考えられる。金属^{1),2)}やアルカリハライド³⁾については、2