

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-297168

(P2008-297168A)

(43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>C01G</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C01G	9/02	A	4G047		
<b>C30B</b>	<b>29/62</b>	<b>(2006.01)</b>	C30B	29/62	D	4G077		
<b>B82B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B82B	1/00				

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-146232 (P2007-146232)  
 (22) 出願日 平成19年5月31日 (2007.5.31)

(出願人による申告) 経済産業省「平成18年度 戦略的技術開発委託費(高感度環境センサ部材開発に係るもの)」産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (74) 代理人 100102004  
 弁理士 須藤 政彦  
 (72) 発明者 胡 秀ラン  
 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
 (72) 発明者 増田 佳丈  
 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

最終頁に続く

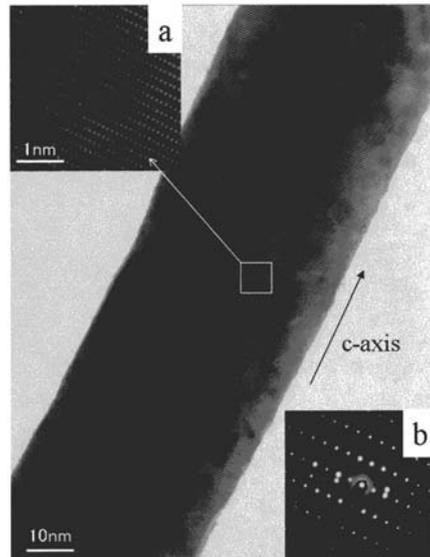
(54) 【発明の名称】 ZnOウィスカー膜及びその作製方法

(57) 【要約】

【課題】 ZnOウィスカー膜とその作製方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成されたZnOウィスカー膜であって、ZnO結晶を主成分(モル比50%以上)としており、アスペクト比が2以上のウィスカー形状粒子集積膜であり、高い比表面積と高い導電率を両立させたナノ構造体であり、基板上に形成したZnOウィスカー膜である、ことからなるZnOウィスカー膜、酸化亜鉛が析出する反応溶液系で、原料濃度、温度及び/又はpHを調整してZnO結晶を析出させ、基板上にZnOウィスカー膜を形成させることからなるZnOウィスカー膜の製造方法及びその電子デバイス材料。

【選択図】 図5



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板上に形成された ZnO ウィスカー膜であって、1) ZnO 結晶を主成分 (モル比 50% 以上) としている、2) アスペクト比が 2 よりも大きいウィスカー形状粒子集積膜である、3) 高い比表面積と高い導電率を両立させたナノ構造体である、4) 基板上に形成した ZnO ウィスカー膜である、ことを特徴とする ZnO ウィスカー膜。

**【請求項 2】**

ZnO シード層の上に形成した ZnO ウィスカー膜である、請求項 1 に記載の ZnO ウィスカー膜。

**【請求項 3】**

ウィスカー形状粒子が、ひげ状粒子、針状粒子、棒状粒子、又はロッド状粒子である、請求項 1 に記載の ZnO ウィスカー膜。

**【請求項 4】**

基板が、FTO、ガラス、シリコン、金属、セラミックス又はポリマー基板である、請求項 1 に記載の ZnO ウィスカー膜。

**【請求項 5】**

基板の形体が、平板、粒子、繊維又は複雑形状である、請求項 1 に記載の ZnO ウィスカー膜。

**【請求項 6】**

酸化亜鉛が析出する反応溶液系で、原料濃度、温度及び / 又は pH を調整して ZnO 結晶を析出させ、基板上に ZnO ウィスカー膜を形成させることを特徴とする ZnO ウィスカー膜の製造方法。

**【請求項 7】**

反応溶液系に、ヘキサメチレンテトラアミン、エチレンジアミン若しくはアンモニア、及び / 又はポリエチレンジアミン、アミノ基を有するポリマー若しくはアミノ基を有するモノマーを配合する、請求項 6 に記載の ZnO ウィスカー膜の製造方法。

**【請求項 8】**

平坦基板又は凹凸基板を用いることにより、ZnO ウィスカーを基板に垂直又は非垂直に成長させる、請求項 6 に記載の ZnO ウィスカー膜の製造方法。

**【請求項 9】**

基板上に ZnO 結晶のシード層を作製し、該 ZnO シード層の上に ZnO ウィスカー膜を形成する、請求項 6 に記載の ZnO ウィスカー膜の製造方法。

**【請求項 10】**

反応溶液系の溶液条件又はシード層の緻密化の程度を調整することにより、単位基板面積当たりのウィスカーの数を調整する、請求項 6 又は 9 に記載の ZnO ウィスカー膜の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の高比表面積と高導電率を両立させたナノ構造体の ZnO ウィスカー膜からなることを特徴とする電子デバイス材料。

**【請求項 12】**

請求項 11 に記載の電子デバイス材料を用いて構成された電子デバイスであって、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー又は色素増感型態様電池の電子デバイスであることを特徴とする電子デバイス。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ZnO ウィスカー膜及びその作製方法に関するものであり、更に詳しくは、ZnO 結晶を主成分 (モル比 50% 以上) とするアスペクト比が 2 以上のウィスカー形状粒子集積膜とその作製方法に関するものである。本発明において、ウィスカー状粒子とは

10

20

30

40

50

、ひげ状粒子、針状粒子、棒状粒子、ロッド状粒子であり、アスペクト比が2以上の異方性粒子を指す。アスペクト比とは、長さ/直径の比のことで、球状粒子や立方体粒子では1、針状粒子や棒状粒子やウィスカー状粒子では1以上となる。本発明は、例えば、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサーや色素増感型太陽電池等の電子デバイスとして有用なZnOウィスカー膜を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛(ZnO)は、様々な分野において幅広く利用されてきたが、近年、特に、色素増感型太陽電池、分子センサーへの用途や、蛍光特性、透明導電性等への関心が高まっている。また、低環境負荷プロセスへの移行や形態制御能の高さから、ZnO結晶を作製する方法として、溶液プロセスによるZnO結晶の合成も活発に推進されている。また、これまでに、六角柱状ZnO粒子、楕円体ZnO粒子、多針体ZnO粒子の合成が報告されている(非特許文献1)。

10

【0003】

また、本発明者らは、これまでに、ZnOウィスカー、ZnOウィスカー膜及びそれらの作製方法(特許文献1)、酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜及びそれらの作製方法(特許文献2)、高c軸配向高比表面積ZnO結晶自立膜及びその作製方法(特許文献3)、を開発している。

【0004】

これらの先行技術では、例えば、50の酢酸亜鉛水溶液にアンモニア(28%水溶液)を加え、攪拌しながら50にて保持して、ZnO粒子が作製されている。溶液中の酢酸亜鉛濃度、アンモニア濃度は、それぞれ15mM(酢酸亜鉛)、30,60又は90mM(アンモニア)であり、それらのモル比は、( $[NH_3]/[Zn]=2.0, 4.0$ 又は6.0)に調整されている。

20

【0005】

また、これら3条件でのpHは、それぞれ、 $pH=7.04, 7.50$ 又は $8.93$ であった。また、これまでに、ZnOウィスカー粒子の合成及びZnOの形態制御が報告されている。しかし、ZnOウィスカーのFTO基板への固定化及び配向ZnOウィスカー膜の水溶液プロセスによる形成は、報告例がない。

【0006】

30

【特許文献1】(特願2007-072248)

【特許文献2】(特願2006-263562)

【特許文献3】(特願2007-001141)

【非特許文献1】Y. Masuda, N. Kinoshita, F. Sato, K. Kumoto, Crystal Growth & Design 2006, 6, 75

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、高い比表面積と高い伝導率を有するZnOウィスカー膜を形成することを可能とするZnOウィスカー膜の形成方法及びその製品を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、溶液プロセスを利用することで、高い比表面積と高い導電率を両立させたナノ構造体からなるZnOウィスカー膜を作製することができるとの新規知見を得て、本発明を完成するに至った。本発明は、溶液プロセスにより作製した高比表面積及び高導電率を両立させたナノ構造体からなるZnOウィスカー膜及びその作製方法を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1)基板上に形成されたZnOウィスカー膜であって、1)ZnO結晶を主成分(モル比50%以上)としている、2)アスペクト比が2よりも大きいウィスカー形状粒子集積

50

膜である、3)高い比表面積と高い導電率を両立させたナノ構造体である、4)基板上に形成したZnOウィスカー膜である、ことを特徴とするZnOウィスカー膜。

(2)ZnOシード層の上に形成したZnOウィスカー膜である、前記(1)に記載のZnOウィスカー膜。

(3)ウィスカー形状粒子が、ひげ状粒子、針状粒子、棒状粒子、又はロッド状粒子である、前記(1)に記載のZnOウィスカー膜。

(4)基板が、FTO、ガラス、シリコン、金属、セラミックス又はポリマー基板である、前記(1)に記載のZnOウィスカー膜。

(5)基板の形体が、平板、粒子、繊維又は複雑形状である、前記(1)のZnOウィスカー膜。

(6)酸化亜鉛が析出する反応溶液系で、原料濃度、温度及び/又はpHを調整してZnO結晶を析出させ、基板上にZnOウィスカー膜を形成させることを特徴とするZnOウィスカー膜の製造方法。

(7)反応溶液系に、ヘキサメチレンテトラアミン、エチレンジアミン若しくはアンモニア、及び/又はポリエチレンジアミン、アミノ基を有するポリマー若しくはアミノ基を有するモノマーを配合する、前記(6)に記載のZnOウィスカー膜の製造方法。

(8)平坦基板又は凹凸基板を用いることにより、ZnOウィスカーを基板に垂直又は非垂直に成長させる、前記(6)に記載のZnOウィスカー膜の製造方法。

(9)基板上にZnO結晶のシード層を作製し、該ZnOシード層の上にZnOウィスカー膜を形成する、前記(6)に記載のZnOウィスカー膜の製造方法。

(10)反応溶液系の溶液条件又はシード層の緻密化の程度を調整することにより、単位基板面積当たりのウィスカーの数を調整する、前記(6)又は(9)に記載のZnOウィスカー膜の製造方法。

(11)前記(1)から(5)のいずれかに記載の高比表面積と高導電率を両立させたナノ構造体のZnOウィスカー膜からなることを特徴とする電子デバイス材料。

(12)前記(11)に記載の電子デバイス材料を用いて構成された電子デバイスであって、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー又は色素増感型態様電池の電子デバイスであることを特徴とする電子デバイス。

#### 【0009】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、上記従来の事情を鑑みてなされたものであり、ZnOウィスカー膜を提供し、かつ、この作製方法を提供することを解決すべき課題としている。本発明の手法では、例えば、ZnOシードをもとに、ZnO結晶をウィスカー形状へと異方結晶成長させ、基板に垂直方向にZnOウィスカーが配向成長したZnOウィスカー膜を形成する。

#### 【0010】

本発明において、ZnOウィスカー膜は、高い比表面積、高い導電率、ウィスカー間空間制御性を両立させることのできるナノ構造体であり、例えば、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー、色素増感型太陽電池において、電子デバイスとして、高い特性を発現できるものと期待される。

#### 【0011】

また、本発明は、水溶液プロセスを用いてZnOウィスカー膜の形成を実現しているため、低耐熱性基板や複雑形状固体表面へのZnOウィスカー膜の形成、低温・低消費エネルギープロセス、開放系装置でのZnOウィスカー膜の合成、等の利点を有している。

#### 【0012】

本発明は、基板上に形成されたZnOウィスカー膜であって、ZnO結晶を主成分(モル比50%以上)としており、アスペクト比が2以上のウィスカー形状粒子集積膜であり、高い比表面積と高い導電率を両立させたナノ構造体であり、基板上に形成したZnOウィスカー膜であること、を特徴とするものである。

#### 【0013】

また、本発明は、上記ZnOウィスカー膜を製造する方法であって、酸化亜鉛が析出す

10

20

30

40

50

る反応溶液系で、原料濃度、温度及び/又はpHを調整してZnO結晶を析出させ、基板上にZnOウイスキー膜を形成させること、を特徴とするものである。

【0014】

本発明では、反応溶液系に、ヘキサメチレンテトラアミン、エチレンジアミン若しくはアンモニア、及び/又はポリエチレンジアミン、アミノ基を有するポリマー若しくはアミノ基を有するモノマーを配合すること、また、基板上にZnO結晶のシード層を作製し、該ZnOシード層の上にZnOウイスキー膜を形成すること、また、反応溶液系の溶液条件又はシード層の緻密化の程度を調整することにより、単位基板面積当たりのウイスキーの数を調整すること、を好ましい実施の態様としている。

【0015】

本発明は、ZnOシード層及びZnO結晶の異方成長を用いて、ZnOウイスキー膜を水溶液中において合成することを最も主要な特徴としている。シード層形成のための亜鉛含有溶液には、後記する実施例の酢酸亜鉛溶液の他、硝酸亜鉛溶液等の亜鉛含有溶液を用いることができる。また、亜鉛を含む溶液であれば、各種水溶液も用いることができる。

【0016】

亜鉛あるいは亜鉛イオンを含む物質を基板表面に付着させることができるプロセスであれば、溶液の付着にとどまらず、硝酸亜鉛粉末を吹き付ける等の処理も用いることができる。溶液によるコーティングの場合、ディップコーティングやスピンコーティングの他、溶液を基板表面に付着させることができるプロセスであれば、引き上げ法や噴霧法など、各種の手法を用いることができる。

【0017】

本発明では、亜鉛含有溶液の加熱処理(約350 )は、結晶化可能な加熱条件で結晶化を行うために用いており、温度や雰囲気・処理時間等の条件の変更も可能である他、結晶化をもたらす処理であれば、光処理や溶液処理も用いることができる。亜鉛含有溶液の加熱によるZnOシード層の形成の他、亜鉛結晶を基板上に付着させることのできる処理であれば、水溶液からのZnO結晶の析出処理も用いることができる。ここで、ZnOシード層とは、ZnOウイスキーの形成を促進する層を意味する。

【0018】

結晶化ZnOシード層に代えて、アモルファスZnOや、酢酸亜鉛等の亜鉛含有物質あるいはそれらの混合物を用いることもできる。結晶化ZnOシード層に代えて、単結晶ZnO層を用いることもできる。すなわち、結晶化ZnOシード層に代えて、単結晶ZnO層などを用いることで、ZnOウイスキーを同一方向に傾斜させたり、配向させたりすることができる。

【0019】

結晶化ZnOシード層に代えて、亜鉛を含まない他のシード層を用いることもできる。溶液条件によって、結晶化ZnOシード層に代えて、疎水性表面や親水性表面を用いることもできる。溶液条件によって、シード層を使用しないことも可能である。

【0020】

基板としては、FTO基板以外に、ガラス、シリコン、金属、セラミックス、ポリマー等の種々の基板を用いることができる。また、平板状基板以外に、粒子基材、繊維基材、複雑形状基材等も用いることができる。ZnOウイスキー膜の形成のための亜鉛含有水溶液には、後記する実施例の酢酸亜鉛溶液の他、酢酸亜鉛溶液等の亜鉛含有水溶液を用いることができる。

【0021】

また、酸化亜鉛が析出する反応系であれば、有機溶液等の、非水溶液反応系も用いることができる。酸化亜鉛が析出する反応系であれば、水熱反応も用いることができる。また、反応溶液系に配合するヘキサメチレンテトラアミンに代えて、エチレンジアミンやアンモニアを用いることができる。

【0022】

また、ヘキサメチレンテトラアミン等を添加せず、温度や原料濃度、pHを変化させて

10

20

30

40

50

、ZnO結晶を析出させることもできる。ポリエチレンイミンに代えて、アミノ基を有するポリマー、モノマー等の有機分子を用いることができる。また、ポリエチレンイミン等を添加せず、温度や原料濃度、pHを変化させて、ZnO結晶を析出させることもできる。

#### 【0023】

温度も、原料濃度、添加剤、pH等に合わせて、水溶液の凝固点以上かつ沸点以下（およそ0 - 99）の範囲で用いることができる。ZnOウイスキー膜の作製の際、FTO基板以外に、ガラス、シリコン、金属、セラミックス、ポリマー等の種々の基板を用いることができる。また、平板状基板以外に、粒子基材、繊維基材、複雑形状基材も用いることができる。

10

#### 【0024】

図4(c)に見られるように、ZnOウイスキーの下部に、緻密な層などの層を形成することもできる。この層により機械的強度が向上する。図4aに見られるように、ZnOウイスキーの下部に、緻密な層などの層を形成しないこともできる。緻密な層がないことにより、ZnOウイスキー下部まで、連続孔を形成することができる。

#### 【0025】

平坦状の基板を使用することにより、ZnOウイスキーを基板に垂直に成長させることができる。また、凹凸状の基板を使用することにより、ZnOウイスキーを基板に非垂直に成長させることができる。このことにより、ウイスキー膜内での開気孔を増加させることもできる。基板の表面形状の調整により、基板に垂直なウイスキーと非垂直なウイスキーを混合して成長させることができる。

20

#### 【0026】

溶液条件の調整やシード層の緻密化などで、単位基板面積当たりのウイスキーの数を増やすことができる。図4(b)では、ウイスキーの数は100本/ $\mu\text{m}^2$ である。溶液条件の調整やシード層の緻密化などで、ウイスキー膜ではなく、連続した緻密膜とすることができる。

#### 【0027】

溶液条件の調整やZnOシードをまばらに配置させるなどの手法で、ウイスキー膜を粗な膜にしたり、ウイスキー1本だけを形成させることもできる。ウイスキーの数の密度は、図4(b)では、100本/ $\mu\text{m}^2$ である。溶液条件の調整やシード層の緻密化、まばら配置などで、ウイスキーの数の密度を、1 - 1000本/ $\mu\text{m}^2$ で制御可能である。

30

#### 【0028】

また、数の密度の測定が困難なウイスキー連続体あるいは連続膜とすることも可能であり、多孔質膜や緻密膜も形成することもできる。溶液条件の調整などで、ウイスキーではなく、多針体ウイスキーや、螺旋、放射状粒子、などの様々な形の固体を析出あるいは付着させることができる。

#### 【0029】

本発明のZnOウイスキー膜の代表的な作製方法を例示すると、例えば、ZnOシード層の作製方法としては、FTO基板上に、酢酸亜鉛溶液をスピンコーティング、あるいは滴下した後、無水エタノールで洗浄し、例えば、60にて10分間、大気乾燥を行う。滴下によるコーティングでは、このコーティングプロセスを4回繰り返す。その後、例えば、350にて20分間、大気加熱を行い、ZnO結晶のシード層を作製する。

40

#### 【0030】

ZnOウイスキー膜の作製方法としては、硝酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラアミン、ポリエチレンイミンの混合水溶液を調整し、ZnOシード層を形成したFTO基板を垂直に浸漬して、例えば、88に加熱し、2時間保持する。これにより、ZnOシード層の上にZnOウイスキー膜を形成する。ウイスキー膜は、高い比表面積と高い導電率を両立させることのできるナノ構造体であり、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー、色素増感型太陽電池において、電子デバイスとして、高い特性を発現できるものである。

#### 【発明の効果】

50

## 【0031】

本発明により、次のような効果が奏される。

(1) 液相プロセスにおけるZnOシード層の形成と、ZnO結晶の異方成長を利用して、ZnOウイスキー膜を反応溶液中において合成することができる。

(2) 気相プロセスを用いていないため、簡便な装置で、低コストにて、平板及び複雑形状の固体表面にZnOウイスキー膜を作製することができる。

(3) 水熱処理や高温・長時間のZnO結晶化の処理を経ることなく、ZnOウイスキー膜を得ることができる。

(4) 本発明のウイスキー膜は、高い比表面積及び高い導電率と、ウイスキー間の空間制御性を両立させることのできるナノ構造体であり、例えば、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー、色素増感型太陽電池の電子デバイスにおいて、高い特性を発現できるものとして有用である。

(5) また、蛍光デバイス、圧電デバイス、熱ルミネセンスデバイス、高熱伝導利用デバイス(ヒートシンク等)、熱電材料等としても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0032】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例】

## 【0033】

以下の実施例では、ZnOシード層を用いて、ZnOウイスキー膜を作製した。

(1) ZnOシード層の作製方法

酢酸亜鉛(zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 99%))を無水エタノール中に溶解した。酢酸亜鉛濃度は、0.01M(mol/L)であった。

## 【0034】

洗浄したFTO基板上に、酢酸亜鉛溶液をスピンコーティング、あるいはディップコーティングした後、無水エタノールで洗浄し、60℃にて10分間、大気乾燥を行った。ディップコーティングでは、このコーティングプロセスを4回繰り返した。その後、350℃にて20分間、大気加熱を行い、ZnO結晶のシード層を作製した。

## 【0035】

(2) ZnOウイスキー膜の作製方法

硝酸亜鉛(zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99%))0.025M、ヘキサメチレントetraアミン(hexamethylenetetramine (HMT,  $C_6H_{12}N_4$ , 99%))0.025M、0.005Mのポリエチレンイミン(polyethylenimine (PEI, ( $C_2H_5N$ )<sub>n</sub>, branched mean molecular weight of 600, 99%))の混合水溶液を200ml調製した。

## 【0036】

84℃のオイルバス中に、反応溶液の入ったビーカーを設置し、84℃にて30分間保持した。その後、ZnOシード層を形成したFTO基板を、溶液に垂直に浸漬し、無攪拌にて保持した。反応溶液を88℃に加熱し、2時間保持した。加熱過程において、透明な水溶液は、徐々に白濁した。

## 【0037】

また、ZnOシード層の効果を検証するため、ZnOシード層を形成していないFTO基板を350℃にて加熱処理し、同様に硝酸亜鉛水溶液中に浸漬した。浸漬後、基板を、脱イオン水及びエタノールにて繰り返し洗浄し、室温にて大気乾燥を行った。

## 【0038】

結晶構造は、XRD(XRD; RINT-2100V, Rigaku)にて評価した。結晶形態及び微細構造は、FE-SEM(FE-SEM; JSM-6335FM, JEO

10

20

30

40

50

L Ltd.)にて観察した。

【0039】

(3) 評価

“FTO基板上に堆積させたZnO”(図1a)及び“ZnOシード層形成FTO基板上に作製したZnOウィスカー膜”(図1b)のXRDパターンを図1に示す。いずれのXRDパターンにおいても、FTO基板表面のSnO<sub>2</sub>由来の回折線が見られる。

【0040】

また、いずれの析出物由来ピークも、ZnOに帰属された(JCPDS card(36-1451) for the typical wurtzite-type ZnO crystal(hexagonal, P6<sub>3</sub>mc))。しかし、それぞれのZnOにおける回折線の相対強度は異なるものであった。

【0041】

“FTO基板上に堆積させたZnO”(図1a)においては、10-11の回折線強度は、0002よりも強く、10-10の強度も0002と同程度であった。一方、“ZnOシード層形成FTO基板上に作製したZnOウィスカー膜”(図1b)においては、ごく弱い10-10及び10-11の回折線と、強い0002回折線が観察された。

【0042】

これは、“ZnOシード層形成FTO基板上に作製したZnOウィスカー膜”(図1b)において、c軸方向に成長したZnOウィスカーが、基板に垂直方向に直立して配光成長していることを示している。図2に、FTO基板及びZnOシードレイヤー形成後のFTO基板表面のFE-SEM像を示す。

【0043】

未処理FTO基板表面は、SnO<sub>2</sub>層によって被覆されているが、その表面は数十nm~数百nmの凹凸を有していた。また、ZnOシード層形成処理により、その凹凸に沿って、表面を20nm以下のZnO粒子にて被覆した。

【0044】

シード層を形成しているZnOナノ粒子量がごくわずかであるため、シード層形成後のFTO基板のXRDからは、ZnOの回折線は観察されなかった。シード層を形成したFTO基板を、硝酸亜鉛水溶液に浸漬した後のSEM写真を示す(図3)。

【0045】

直径30-150nmのZnOウィスカーが基板に垂直方向に成長し、FTO表面を緻密に被覆している(図3a, b)。また、そのウィスカー長(ウィスカー膜の膜厚)も均一である(図3a, b)。拡大像からは、ウィスカーが六角形の断面形状を有することが示されている(図3c)。

【0046】

これは、ZnOが六方晶の結晶構造を有すること及び生成したZnOが単結晶であることに起因している。図4に、ZnOウィスカー膜の断面像及び傾斜像を示す。図4a, bはディップコーティング、図4cはスピンコーティングにより、シード層を形成した。

図4bにおける、単位基板面積当たりのウィスカーの数(数密度)は、100本/μm<sup>2</sup>であった。

【0047】

長さの揃ったZnOウィスカーがFTO表面から成長し、緻密なウィスカー膜を形成している様子が示されている。また、FTO表面の凹凸に依存し、傾斜を持って成長しているウィスカーも多く見られる。断面SEMより見積もられるウィスカーの長さは、約900nmであった。

【0048】

また、ディップコーティングに代えて、スピンコーティングによりZnOシード層の形成を行うことで、ZnOウィスカーの直径を揃えることにも成功した(図4c、濃度0.1M、2時間浸漬)。また、溶液濃度0.025Mでは直径30-80nmのウィスカーが生成し、濃度0.1Mでは直径0.9-1.5μmのウィスカーが生成した。

10

20

30

40

50

## 【0049】

この様に、広範囲の濃度条件においてZnOウィスカー膜を形成させることが可能であり、溶液濃度の増加に伴いZnOウィスカーのサイズを増加させることも可能である。また、ZnOシード層を用いることにより、FTO、ITO、アモルファスガラス、シリコン等の様々な基板上にZnOウィスカー膜を形成させることができる。

## 【0050】

高分解能TEM観察(図5、図5a)及び電子線回折像(図5b)からは、ZnOウィスカーが単結晶ZnOであることが示された。また、ウィスカーはc軸方向( $(0001)$ 方向)に異方成長していることも示された。TEM像より見積もられた格子間隔は0.26nmであり、ZnOの $(0002)$ 面間隔と一致していた(図5a)。

10

## 【0051】

SEM観察から見られる様に、ZnOウィスカー膜は、ナノサイズの開気孔を多く有していた。また、そのウィスカーは、TEM観察から見られる様に、c軸方向に異方成長した単結晶ZnOであった。

## 【0052】

これらの単結晶ZnOは、非極性面で囲まれており、ZnO粉末においては、非極性面 $(-1010)$ はCOガスに対して高い吸着特性を示すことが報告されている(文献: Scarno, D.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Lamberti, C. Surf. Sci. 1992, 276, (1-3), 281-298)。

20

## 【0053】

このことから、ZnOウィスカーも高い吸着特性を有すると考えられる。更に、単結晶であり、ウィスカー膜領域に粒界が存在しないことから、粒界による抵抗増加を回避することに成功している。ZnOウィスカー膜の有する、ナノサイズの開気孔、高表面積、高導電率、高吸着特性により、色素増感センサーあるいは色素増感型太陽電池としての高い特性が期待される。

## 【0054】

## (4) 結晶成長メカニズム

ZnOウィスカーは、とがった先端と、平坦な六角形面を、6枚の長方形でつないだ形状を有している。ウィスカー膜においては、基板から遠ざかるに従い、ウィスカー形は徐々に細くなり、針状の形状に近づいて行く。

30

## 【0055】

一般的に、ウルツ鉱型ZnO結晶は六方晶系の結晶構造を有し、6つの非極性 $(10-10)$ 面と、極性酸素面 $(000-1)$ 及び極性亜鉛面 $(0001)$ により構成されている。表面に分極を有する極性面は、非極性面に比べて、熱力学的に安定性が低い。そのため、結晶の表面エネルギーを減少させるために、再配列が行われ、結晶成長速度が速くなる傾向がある。

## 【0056】

良く知られている様に、結晶成長速度の速い結晶面は、より速く消失することになる。そのため、結晶は、遅い成長速度の結晶面で覆われた形態を示すことになる。

40

## 【0057】

水熱条件下における各結晶面の成長速度は、以下の様に報告されている。 $V(0001) > V(-101-1) > V(-1010) > V(-1011) > V(000-1)$ (文献1: Zhang, H.; Yang, D.; Ji, Y. J.; Ma, X. F.; X., J.; Que, D. L. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 3955-3958、文献2: Laudies, R. A.; Ballman, A. A. J. Phys. Chem. 1960, 64, 688-691)。

## 【0058】

そのため、最も安定な形態は、c軸方向に延長した六角柱状である。本反応系の添加剤であるPEIは、その長い分子鎖の中に、多くのアミノ基を有している。これらのアミノ

50

基は、特定結晶面に選択吸着して表面自由エネルギーや結晶成長速度に大きな影響を及ぼすことが知られている（文献：Sousa, V. C.; Segadaes, A. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. Int. J. Inorg. Mater. 1999, 1, (3-4), 235-241）。そのため、本反応系においても、PEIが非極性面に吸着して結晶成長を抑制したことにより、極性面である(0001)と(000-1)の成長速度が高くなったものと考えられる。

【0059】

また、ZnOシード層上でのウィスカー成長の場合、シード層により不均一核生成が促進されてZnOシード上でのZnOウィスカー形成が行われ、その後、基板と接触している極性面は成長できないため、基板に垂直方向に異方成長が進行したものと考えられる。そのため、ZnOシード層と接触している面は、六角形面を呈し、成長端であるウィスカー先端は、とがった先端を有しているものと考えられる。

10

【産業上の利用可能性】

【0060】

以上詳述したように、本発明は、ZnOウィスカー膜及びその作製方法に係るものであり、本発明により、液相プロセスにおけるZnOシード層の形成及びZnO結晶の異方成長を利用して、ZnOウィスカー膜を反応水溶液中において合成することができる。本発明では、気相プロセスを用いていないため、簡便な装置で、低コストにて、平板及び複雑形状の固体表面にZnOウィスカー膜を作製することができる。また、水熱処理や高温・長時間のZnO結晶化の処理を経ることなく、ZnOウィスカー膜を得ることができる。本発明のウィスカー膜は、高い比表面積及び高い導電率と、ウィスカー間の空間制御性を両立させることのできるナノ構造体であり、例えば、分子センサー、ガスセンサー、溶液センサー、色素増感型太陽電池の電子デバイスにおいて、高い特性を発現できるものとして有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】FTO基板上に形成したZnOウィスカー膜のXRDパターンを示す。(a)はFTO基板の上に堆積させたZnO。(b)はZnOシード層形成FTO基板の上に作製したZnOウィスカー膜。

【図2】(a)FTO基板及び(b)FTO基板の上に形成したZnOシード層のFE-SEM像を示す。

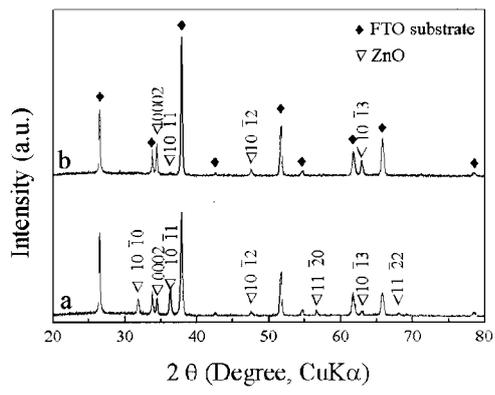
30

【図3】ZnOウィスカー膜のFE-SEM像(a)及びその拡大像(b, c)を示す。

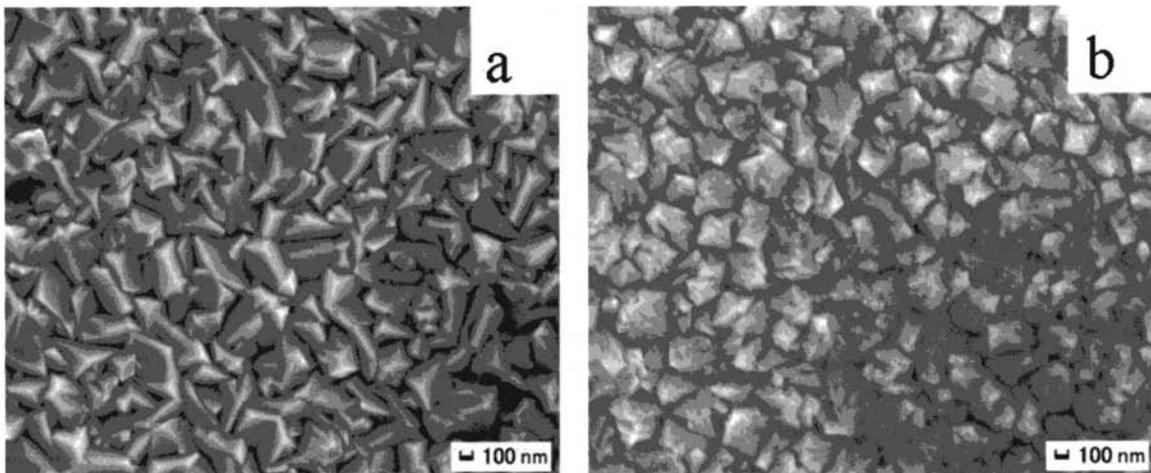
【図4】ZnOウィスカー膜のFE-SEM像を示す。(a)は断面像(濃度0.025M溶液のディップコーティングにてZnOシード層形成)。(b)は傾斜像(濃度0.025M溶液のディップコーティングにてZnOシード層形成)。(c)は断面像(濃度0.1M溶液のスピンコーティングにてZnOシード層形成)。

【図5】ZnOウィスカーの高分解能TEM像及び電子線回折像を示す。

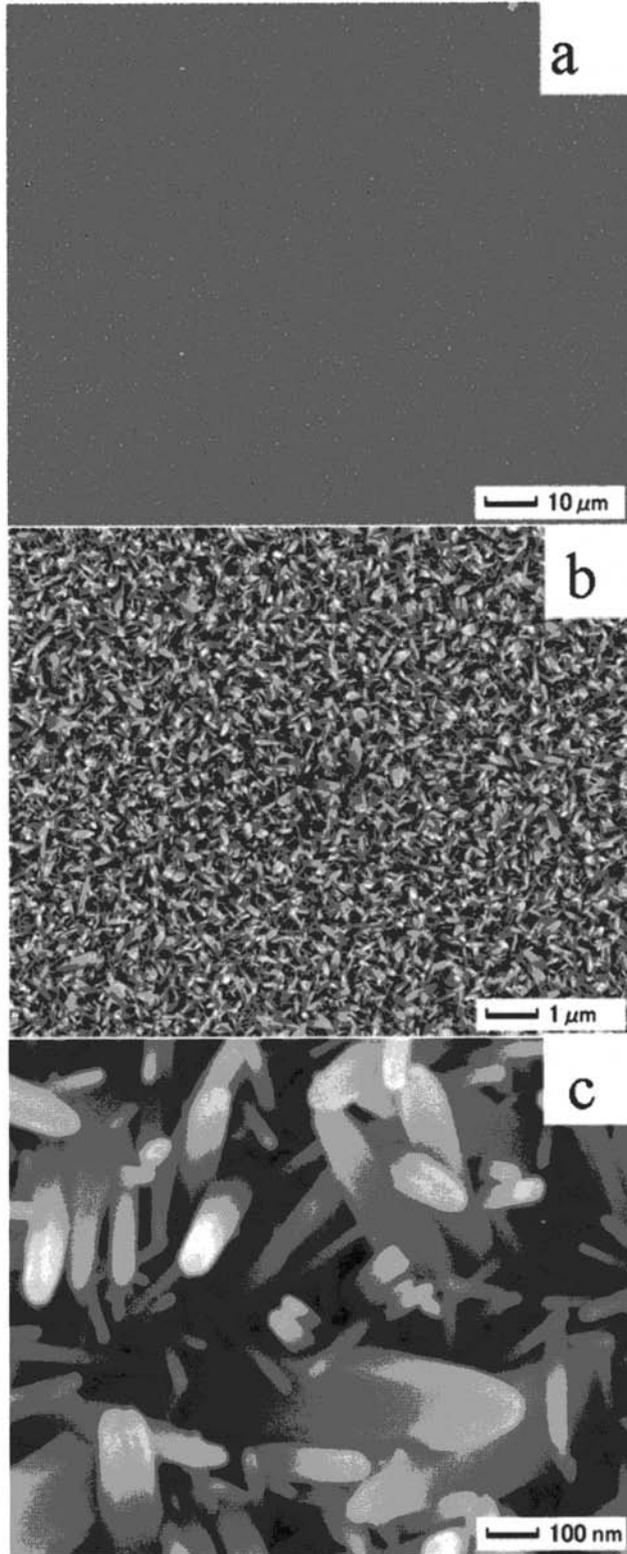
【 図 1 】



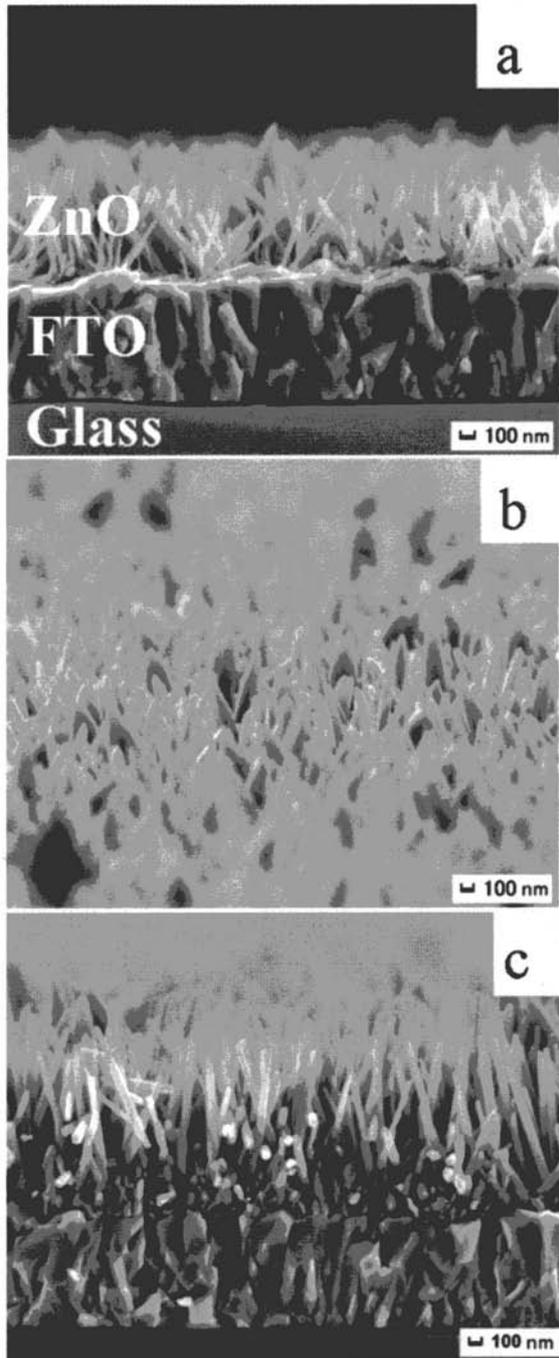
【 図 2 】



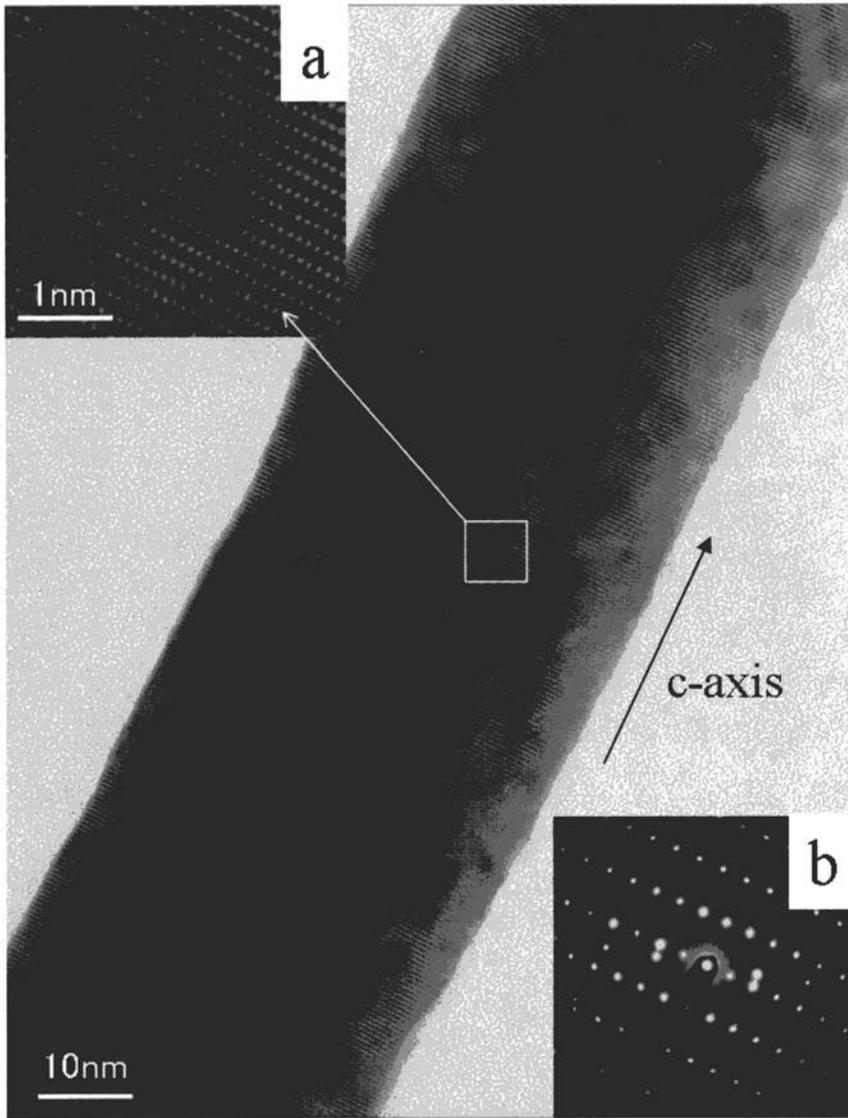
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 一実

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内

Fターム(参考) 4G047 AA02 AB02 AC03 AD02 AD04

4G077 AA04 AB09 CB04 ED05 ED06 HA05