

論文内容要旨（和文）

平成 23 度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物質生命化学 分野

氏 名 金子 大貴

印

論 文 題 目 湿式・低温溶融塩法による酸化亜鉛薄膜の作製と評価

本研究では、様々な形で我々の生活を支える材料であり、多くの製品に利用され、その応用研究も盛んである金属酸化物を簡便にエレクトロニクス材料として利用できる応用性の高い新たな湿式法による製膜法の開発を目的とした。

第一章では金属酸化物材料とその利用、および、これまで開発されてきた様々な製膜法について述べ、その問題点と課題を明らかにしたうえで、本研究でいかにしてそうした問題の解決に取り組むかについて述べた。乾式法では、高品質な膜が得られるが、エネルギーとコストがかかり、また製膜サイズに制約がある。この問題を解決すべく、コストおよび製膜サイズに制約の少ない湿式法による製膜法について多くの研究がなされている。一部の湿式法では乾式法と同等の高い特性を持つ金属酸化物膜の作製に成功しているが、高温加熱や低濃度の金属塩を何度も繰り返し塗布をしなくてはならないなどの問題がある。そこで本研究では金属酸化物ナノ粒子分散液と有機系溶融塩に着目した。ナノ粒子分散液を用いた製膜はプリンテッドエレクトロニクスに適合する低温ソリューションプロセスでの製膜法として注目されおり、溶媒量が少なく済み、製膜も簡便であるというメリットがある。しかし、金属ナノ粒子異なり低温では金属酸化物ナノ粒子が結晶成長しにくいことが予測されるためその解決に有機系溶融塩を今回の製膜法では用いる。具体的な手法として、金属酸化物ナノ粒子を低温加熱で融解した有機系溶融塩中に分散させ、その中の低温加熱により結晶成長させ、その粒子を基板上に堆積させることで金属酸化物膜を作製する方法(低温溶融塩法)を提案した。典型的な金属酸化物として様々な応用例のある Al を添加した酸化亜鉛(AZO)および有機溶融塩として硝酸イソプロピルアノニウムを用い AZO を原料とした透明導電膜を作製し、この製膜法を評価することとした。

第二章では、AZO 膜を作製する準備として AZO ナノ粒子の合成とその評価を行った。硝酸亜鉛と硝酸アルミニウムの混合アルコール溶媒へイソプロピルアミンを加えるという非常に簡便な手法で収率 99.8%かつアルコールに対して分散性を持つ AZO ナノ粒子が合成できた。この AZO ナノ粒子分散液を用い、目的とするような湿式法による AZO 膜を作製することとした。

第三章では、第二章で作製した AZO ナノ粒子分散液および有機系溶融塩である硝酸イソプロピルアノニウムを用い AZO 膜の作製を行った。実験においては、AZO ナノ粒子分散液と AZO ナノ粒子分散液に硝酸イソプロピルアノニウムを加えた場合による製膜の両方を検討・比較し、本製膜法における有機系溶融塩の有用性を調べた。基板上へ AZO ナノ粒子分散液のみを塗布した場合は、低温加熱

ではほとんど粒子が結晶成長せず、ガラス基板上にそのまま AZO ナノ粒子が堆積した白濁した膜が形成されるだけであった。一方、硝酸イソプロピルアンモニウムを含む AZO ナノ粒子分散液を基板上に塗布し、段階的な加熱により硝酸イソプロピルアンモニウムを溶融、除去したところ透明な AZO 膜が得られた。これは、本研究では AZO ナノ粒子を有機系溶融塩中に分散させ、150°C で加熱すると AZO ナノ粒子の急激な結晶成長が起こり、この結晶成長した AZO 粒子が基板上に堆積し AZO 膜を形成したためであることがわかった。これまで、AZO ナノ粒子のような金属酸化物ナノ粒子を結晶成長させ、膜を作製するためには高温加熱が必要があったが、本研究では AZO ナノ粒子を有機系溶融塩中に分散させ、150°C という低温で加熱するだけと非常に簡単な手法で結晶成長させ AZO 膜を作製することに成功した。最終的には 450°C で加熱することで膜厚 1000 nmにおいて体積抵抗 $49 \Omega \text{ cm}$ 、可視光透過率良好な特性を有する 83% という AZO 膜を作製できたが、まだ導電性では十分とはいえず、その改善を図る必要があった。

第四章では第三章で作製した AZO 膜の電気特性の改善を Al 添加量の最適化と水素焼成の二つの手法行った。最適な Al の添加量を検討したところ、添加量 2.0 mol% が最適であった。さらに、この Al 添加量 2.0 mol% の AZO 膜を水素焼成したところ、キャリア密度は 12.9 倍、移動度は 61.4 倍という大幅な改善が見られ、AZO 膜は 3 ケタ以上シート抵抗値が低下し、最終的にシート抵抗値 $3.34 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ (体積抵抗値 $3.34 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) および可視光透過平均率 83.8 % と良好な特性を示した。これにより、AZO ナノ粒子分散液および有機系溶融塩を用いる湿式・低温溶融塩分解法で透明導電膜の作製に成功した。

第五章では四章で作製した AZO 膜を応用の一例として色素増感太陽電池の電極および半導体層に用い、その有用性を量子収率によって評価した。様々な色素 AZO 膜に吸着させ検討した結果、Eosin Y を吸着させたとき紫外領域では 30 %、Eosin Y の極大吸収波長である 520 nm では 25% と高い量子収率が得られ、色素増感太陽電池向け電極および半導体層としての利用が期待できることを示した。

第六章では総括としてこの AZO ナノ粒子分散液と有機溶融塩である硝酸イソプロピルアンモニウムを用いた低温溶融塩法の結果をまとめ、その新規性、進歩性や発展性について考察し締めくくった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 2 月 10 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査	栗原 正人	印
副査	金井塙 勝彦	印
副査	北浦 守	印
副査	-----	印
副査	-----	印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 地球共生圈科学専攻・物質生命化学分野 氏名 金子 大貴		
論文題目	湿式・低温溶融塩法による酸化亜鉛薄膜の作製と評価		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 27 年 1 月 28 日～ 平成 27 年 2 月 9 日
論文公聴会	平成 27 年 2 月 9 日	場所	理学部 12 番教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 27 年 2 月 9 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

プリンテッドエレクトロニクスに資する基盤材料として、溶剤に高濃度分散するナノ微粒子インクの開発競争が進んでいる。PET など汎用樹脂基板を用いたプリンテッドエレクトロニクスでは、その耐熱性から、ナノ微粒子塗布後、150°C 以下の「超低温結晶成長技術」が必要とされる。例えば、金属ナノ微粒子では、金属結合に由来した表面原子の自由度に基づく「融点降下」により、超低温結晶成長が容易に起こる。一方で、金属酸化物はナノ粒子化してもその表面原子は大きな格子エネルギーに束縛されるため「融点降下」は望めない。そのため、新しい原理・機構に基づく超低温結晶成長法が、金属酸化物ナノ微粒子を基盤材料とするプリンテッドエレクトロニクスを牽引するブレークスルー技術に繋がる。申請者は、溶融アルキルアミン硝酸塩 (150°C で溶融する硝酸イソプロピルアンモニウム) を低温フラックスとして用いた金属酸化物ナノ結晶の新規結晶成長法を開発、具体的には、酸化亜鉛系 (アルミニウムドープ酸化亜鉛) ナノ微粒子を 150°C の超低温でナノからサブミクロンサイズへと結晶成長させることに成功した。

本博士論文は、序論 (第 1 章) から総括 (第 6 章) を含めて 6 章で構成された。第 2 章では、酸化亜鉛系ナノ微粒子の高収率合成とその分散インクの作製法、第 3 章では、硝酸イソプロピルアンモニウムを用いた低温フラックスによる酸化亜鉛系ナノ微粒子の結晶成長法とそのメカニズム、第 4 章では、酸化亜鉛系薄膜 (塗布焼結膜) の電気伝導特性、第 5 章では、酸化亜鉛系薄膜を電極とする色素吸着・光電流応答、について纏められた。

申請者は、将来、トランジスター(TFT)活性層としても活用できる透明半導体結晶薄膜作製に向け、ユビキタス材料である酸化亜鉛を中心、誰もが困難に直面している金属酸化物ナノ微粒子の湿式塗布法による「超低温結晶成長」法の開発を進めた。本論文の主たる研究成果である「低温フラックスによる低温結晶成長法」は、結晶関連の国際化学専門誌(CrystEngComm (The Royal Society of Chemistry))において高く評価され、Hot article に選出、その表紙を飾ることとなった。

審査員 3 名による本学位論文の内容に関する議論がなされ、審査基準を十分に満たしていることが認められた。特に、「研究テーマの新規性・獨自性」について、上記のように高く評価され、合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(60 分)、当該論文内容に関連した幅広い分野(材料化学、分析化学、結晶学、応用物理)に対する口頭試問(30 分)により実施された。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき研究背景・目的が正しく述べられ、実験から研究結果において論理的展開がなされ、明確な結論へと導いた。口頭試問では、的確且つ論理的に回答がなされた。また、先端的研究の発展に貢献しようとする意欲、高度な専門知識、高い研究遂行能力に加え、プレゼンテーション・ディスカッション能力を十分に備えているものと判断され、合格と判定した。