

ガリウムドープ酸化亜鉛ナノ粒子のソルボサーマル合成とその導電性評価

(東北大多元研¹・トヨタ自動車(株)²) ○竹谷 俊亮¹・蟹江 澄志¹・
前川 諒介²・石切山 守²・村松 淳司¹

【緒言】透明導電性酸化物 (TCO) 薄膜作製手法のひとつとして、近年、インク塗布法に注目が集まっている。インク塗布法は、ナノ粒子をインク化し、基板上に塗布することにより薄膜を作製する手法であり、薄膜作製の高効率化・低コスト化が可能である。インク塗布法による TCO 薄膜作製を実用化するためには、高い導電性を有する TCO ナノ粒子をインクとする必要がある。当研究グループではこれまで、代表的な TCO 材料であるスズドープ酸化インジウム (ITO) ナノ粒子のソルボサーマル合成を行い、その粒径や形態が導電性に及ぼす影響について検討してきた^{1) 2)}。しかしながら、ITO は主原料であるインジウムがレアメタルであることから、代替材料の開発が行われている。そこで本研究では、主原料である亜鉛が安価であるガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) に着目し、そのナノ粒子をソルボサーマル合成することにより、ドープ濃度が形態および抵抗率に及ぼす影響を検討した。

【実験】GZO ナノ粒子の合成は以下の手順で行った。まず、15 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と a mol% $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($a = 0, 2.5, 5.0, 10, 15$) のメタノール溶液 50 mL を 90 mmol NaOH のメタノール溶液 50 mL と混合し、室温で 10 min 攪拌した。攪拌後の混合溶液を 23 mL 容オートクレーブへ 10 mL ずつ分注し、200 °C で 72 h 加熱した。得られた生成物は、エタノールおよびイオン交換水でそれぞれ 2 回遠心洗浄した後、60 °C で乾燥させ ZnO および GZO ナノ粒子を得た。その後、得られたナノ粒子に対して、 H_2 または 1% H_2/N_2 雰囲気下、400 °C での熱処理を 1 h 行った。

【結果と考察】仕込み Ga 濃度 2.5–15 mol% で合成した GZO ナノ粒子の TEM 像を Figure 1 に示す。ガリウムのドープにより、GZO ナノ粒子の粒径は未ドープの ZnO と比較して大きく低下した。粒子の形態は不定形であったが、仕込み濃度を増加させることにより、不定形に加えてエリプソイド型の粒子が生成した。GZO ナノ粒子の電気抵抗率は熱処理によって著しく減少し、その最小値は 1% H_2/N_2 雰囲気下、仕込み Ga 濃度 5 mol% において $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台であった。これは、還元雰囲気下での熱処理を行うことにより、GZO ナノ粒子中の酸素欠陥が増加したためであると考えられる。

【参考文献】1) T. Sasaki, Y. Endo, M. Nakaya, K. Kanie, A. Nagatomi, K. Tanoue, R. Nakamura, and A. Muramatsu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8153–8157 (2010). 2) K. Kanie, T. Sasaki, M. Nakaya, and A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, in press.

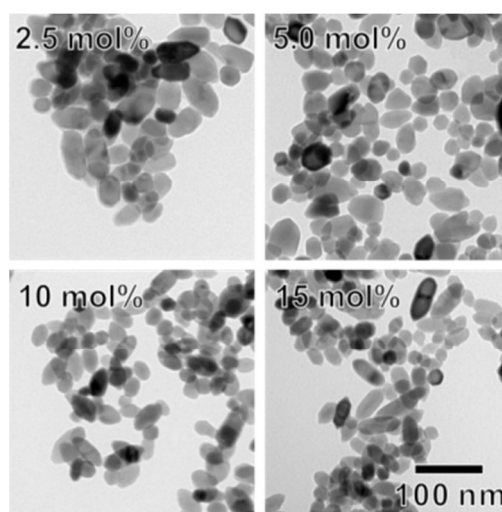


Figure 1 TEM images of as-obtained GZO nanoparticles with different initial Ga concentrations.

Solvothermal Synthesis of Gallium-Doped Zinc Oxide Nanoparticles and their Electrical Conductivity

S. TAKEYA, K. KANIE, R. MAEKAWA, M. ISHIKIRIYAMA, A. MURAMATSU (IMRAM, Tohoku Univ. & Toyota Motor Corporation; kanie@tagen.tohoku.ac.jp & mura@tagen.tohoku.ac.jp)

Recently, ink-coating method has been attracted as one of promising tools to obtain transparent conductive oxide (TCO) electrodes. Gallium-doped zinc oxide (GZO) is an indium-free TCO. In this study, solvothermal synthesis of GZO nanoparticles has been developed applicable to ink-coating method. Electrical resistivity of these GZO nanoparticles with different Ga-doping concentration was also investigated.