

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05853

研究課題名（和文）電解析出を利用した有機無機ハイブリッドダイオードの開発

研究課題名（英文）Development of organic-inorganic hybrid diodes using electrochemical deposition

研究代表者

渡辺 充（Watanabe, Mitsuru）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：70416337

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：Au/MoO<sub>3</sub>/LbL/TiO<sub>2</sub>/ITOという構造の積層体を、両端の電極以外は溶液プロセスのみで形成してそれがダイオードとして作用することを見出した。また、そのダイオード特性を向上させることを目的として、TiO<sub>2</sub>膜やMoO<sub>3</sub>膜の電解析出条件について精査を行い、膜厚や表面の粗さを適切に制御することに成功した。作製したダイオードの整流比は400程度、遮断周波数は約10 kHzであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水を溶媒として用い、安価で簡便な装置で行うことができる電解析出法や、高分子電解質の交互積層法（LbL法）などを主とした溶液プロセスを、ダイオード、有機薄膜太陽電池、有機EL素子などのデバイス作製の工程に取り入れることを目的とし、有機物の薄膜を挟んだp-i-n接合を溶液プロセスのみで形成し、ハイブリッドダイオードとすることを試みたのが本研究である。溶液プロセスで形成した積層体がダイオードとして作用することを見出したことから、目的はある程度達成できたと考えている。

研究成果の概要（英文）：Layered structure, i.e. Au/MoO<sub>3</sub>/LbL/TiO<sub>2</sub>/ITO was fabricated by solution process other than the electrodes in the both side, which was confirmed to work as a diode. In order to optimize the diode characteristic, deposition conditions for TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> were investigated and fine tuning of their thickness and roughness were achieved. The rectification ratio of the diode was up to 400 and the cutoff frequency was about 10 kHz.

研究分野：電気化学

キーワード：金属酸化物 電解析出 積層構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオン水溶液からの電解析出による半導体膜の析出は、安価で簡便な装置で行うことができる上に省エネルギーなプロセスであることから、新しい半導体膜の作製方法として有望である。例えば、有機薄膜太陽電池のホールブロック層として電解析出で形成した ZnO 膜が利用されている例が挙げられ、本研究代表者らも  $\text{MoO}_3$  の電解析出膜が電子ブロック層として有効に機能することを見出している。このように、電解析出によって形成される半導体膜は、電子デバイスの素材として十分に利用可能な電気的特性を持つことが明らかとなっている。

一方で、有機薄膜太陽電池や有機 EL 素子においては、電荷分離による発電や、電荷結合による発光などの最も重要な機能を担う部分は有機物で構成されており、必然的に無機物/有機物/無機物のサンドイッチ構造となっている。このような構造において、これまでは有機層の上に電解析出を行うことは全く想定されてこなかったため、少なくとも片側については真空プロセスなどの方法で製膜する必要があった。

研究代表者は、高分子電解質の交互積層法 (LbL 法) によって形成した高分子薄膜上に金属酸化物膜を析出可能であって、結晶性や配向性、光学特性などでより高い物性をしめすことを明らかにしていた。

### 2. 研究の目的

本課題では、無機層/有機層/無機層のサンドイッチ構造をもつダイオードを溶液法のみで作製することを試みる。

電解析出法による半導体膜の形成は、大規模な設備を必要としないため経済的で省エネルギーなプロセスである。基板がフレキシブルなポリマーである場合や、有機物の機能性膜が要素となるような素子では、高温による焼成などができないため、電解析出の利点は多い。本課題は、その利点を最大限に生かし、電解析出法の応用範囲を広げることが目的とする。これが成功すれば、ダイオード、有機薄膜太陽電池、有機 EL などのデバイスの作製において高コストな真空プロセスを 1 ~ 2 段階減らすことが可能となり、社会への貢献が期待できる。

### 3. 研究の方法

p ないしは n 型の半導体膜を電解析出により基板上に作製し、有機層を塗布ないしは浸漬法により形成したのちに、逆の電気特性を示す n ないし p 型の半導体膜を再度電解析出により形成するという方法でダイオードの作製を目指した。ダイオードとして機能する組み合わせを見出したのちに、その性能の向上のために各層の析出・塗布条件を検討した。

### 4. 研究成果

検討の結果、Au/ $\text{MoO}_3$ /LbL/ $\text{TiO}_2$ /ITO という構造のセルでダイオード特性が発現することを見出した。 $\text{TiO}_2$  膜はチタン乳酸アンモニウム錯体水溶液を電析することで得られ、 $\text{MoO}_3$  膜はモリブデン酸ナトリウム水溶液の電析、LbL 膜はポリジアルリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA) とポリスチレンスルホン酸 (PSS) の 1% 水溶液に交互に積層して得られたものである。 $\text{MoO}_3$  膜の上からマスク蒸着を行うことによって 5 mm 角の電極を作製し、I-V 特性を評価した。各層の膜厚 (電解析出膜は通電量、LbL 膜は交互浸漬回数) を適切に調整した結果、ダイオードの電流密度は最大で  $128 \text{ mA/cm}^2$ 、整流比は 118 であった (Fig. 1)。また、遮断周波数は 10 kHz 程度であった (Fig. 2)。

今回作製したダイオードを構成する二つの酸化物膜の中で、構造や性質のよくわかっていない  $\text{MoO}_3$  膜について詳しく調べた。モリブデン酸ナトリウム水溶液から析出する膜は、AFM で測定される表面粗さが約 3 nm の非常に平滑な膜であり、膜の析出速度は  $2.1 \text{ nm/mC/cm}^2$  であった。また、この膜の抵抗率は  $2.1 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  であった。XRD による回折がみられないことから、析出したまま (As Depo) の状態ではアモルファスである。XPS での解析によると Mo と O

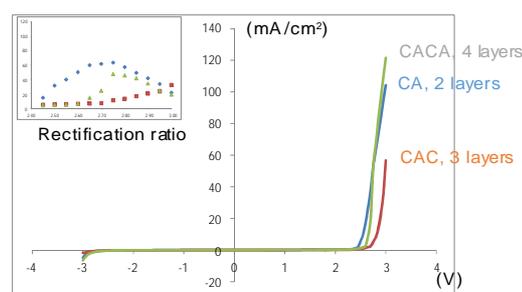


Fig. 1 Optimized diode cell (2017)

(50 mC/cm<sup>2</sup>) (2~4 layers) (3 C/cm<sup>2</sup>)

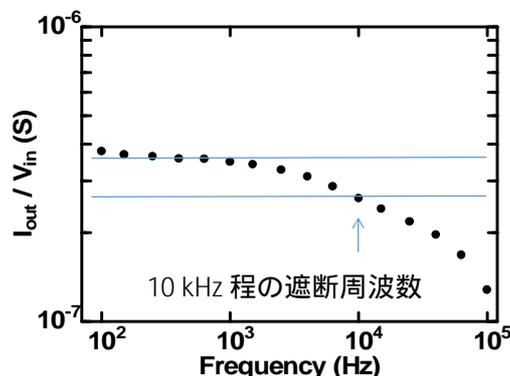


Fig.2 電流実効値の周波数特性

の比率は 1:2.5 で Mo が多く、300 °C 以上の加熱により結晶化する。その結晶は<010>の方位に強く配向しており、MoO<sub>3</sub>の層状結晶が基板に対して平行である (Fig. 3)。しかしながら、結晶化によって膜表面が粗くなることから、結晶化した MoO<sub>3</sub>をダイオードの構成要素とする試みは成功していない。

もうひとつの酸化物膜である TiO<sub>2</sub> についても詳しく検討を行った。TiO<sub>2</sub> 膜は Fig. 4a に示すように、MoO<sub>3</sub> 膜と比較して表面が粗く、このために TiO<sub>2</sub> 膜の上に形成する層への影響があると考えられる。この問題を解決するため、表面がより平滑な膜を得るための検討と、TiO<sub>2</sub> 膜そのものの組成や構造についての解析を行った。

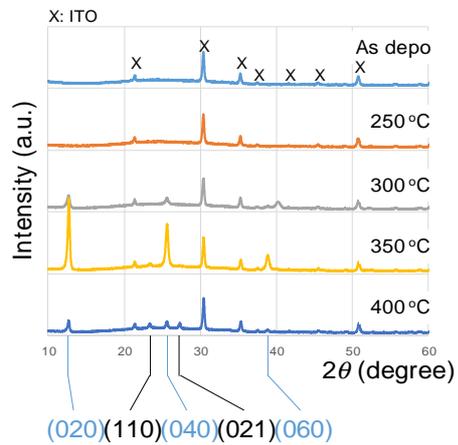


Fig. 3 MoO<sub>3</sub>膜の加熱によるXRDの変化

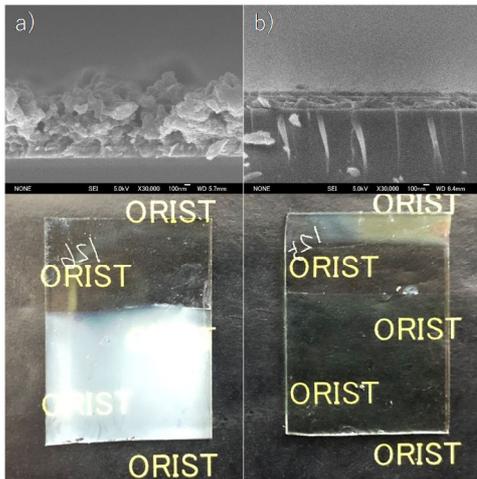


Fig. 4 TiO<sub>2</sub>膜析出条件 a)最適化前、b)最適化後

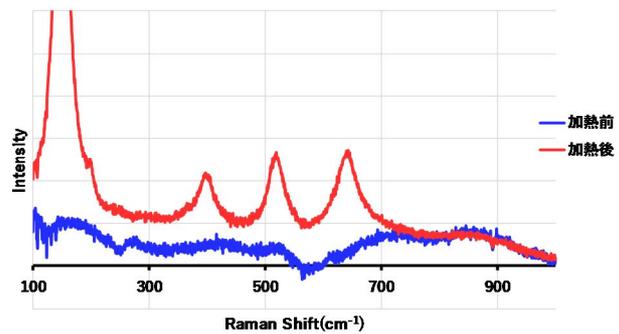


Fig. 5 形成された酸化チタン膜のラマンスペクトル

析出条件を調整することで、Fig. 4a に示したような白濁し、粗かった状態から、Fig. 4b のような透明で平滑な膜を形成できるようになった。全光線透過率が 72%から 84%に、Haze 値は 65%から 0.3%にそれぞれ改善した。表面粗さも 6 nm 前後となった。この膜も As Depo では MoO<sub>3</sub> 膜の場合と同様にアモルファスであり、乳酸と思われる有機物を含んだ膜であることが赤外分光から明らかとなった。また、450 °C の加熱によってアナターゼ型が得られることがわかった (Fig. 5)。このアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 膜は、全光線透過率や Haze 値が加熱前からほとんど変化せず、透明かつ平滑で非常に薄いアナターゼ薄膜を得る方法として有用であると思われる。

このように検討した新たな析出条件に基づいて TiO<sub>2</sub> 膜と MoO<sub>3</sub> 膜を作製したダイオードの性能を調べた。また、LbL 層作製のための高分子電解質の種類も種々検討した結果、カチオン性の高分子としてポリアリルアミン塩酸塩 (PAA) を用いたときにより特性が得られることがわかった。平滑な TiO<sub>2</sub> 膜を用いることでダイオード層の厚みは非常に薄くなり、整流比は 151 に向上した。興味深いことに、多層の LbL 層を導入する場合やそれが全くない場合と比較して、PAA 一層を挟む場合でもっとも高い性能となった。多層の LbL 層の場合は抵抗層として作用してしまうことが考えられるが、全くない場合よりも一層の処理で向上する原因は今のところ明らかでない。PAA のイオン性が MoO<sub>3</sub> 層の密着性や析出の様式に影響があるか、界面における電子・ホール輸送に影響しているものと考えられ、今後も詳しい検討を継続する予定である。

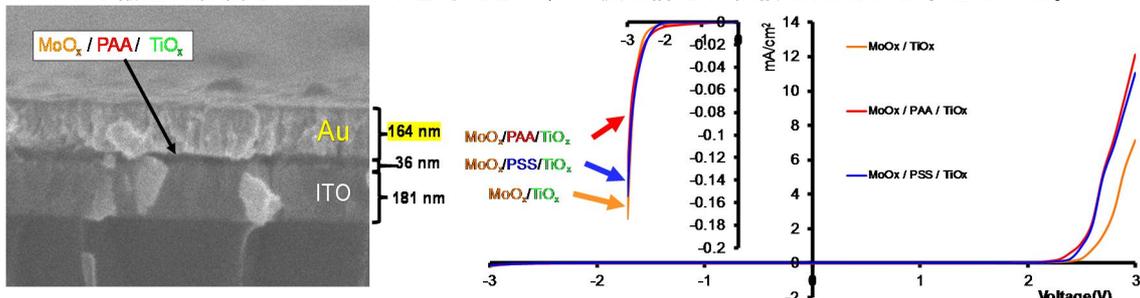


Fig. 6 平滑なTiO<sub>2</sub>を用いたダイオードの断面構造およびそのI-V 特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡辺 充、玉井聡行、加藤駿弥、内藤裕義
2. 発表標題 TiO <sub>2</sub> とMoO <sub>3</sub> の電解析出で作製した積層ダイオードの特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺 充、玉井聡行、末永 悠、内藤裕義
2. 発表標題 TiO <sub>2</sub> とMoO <sub>3</sub> の電解析出による積層ダイオードの形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺 充、玉井聡行、末永 悠、内藤裕義
2. 発表標題 電解析出したMoO <sub>3</sub> 膜の特性と応用
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺 充、玉井聡行、中原佳夫、矢嶋摂子
2. 発表標題 p-n界面にLbL膜を有するダイオードの電解析出法による形成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 築山佳幸、渡辺 充、玉井聡行、渡瀬星児、榎本博行
2. 発表標題 酸化チタンの電解析出における表面粗さの制御
3. 学会等名 第23回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	玉井 聡行  (Tamai Toshiyuki)  (50416335)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究部長    (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------