

機関番号：84421  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20750159  
 研究課題名（和文）官能基相互作用を利用した、電解析出による無機酸化物の結晶性・配向性制御  
 研究課題名（英文）Electrodeposition of Orientation and Quality Controlled Inorganic Oxides Using Functional Group Interactions  
 研究代表者  
 渡辺 充（WATANABE MITSURU）  
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員  
 研究者番号：70416337

研究成果の概要（和文）：高分子電解質を交互吸着法（LbL法）によって吸着させたITO基板に対して酸化亜鉛の電解析出を行うことで、酸化亜鉛結晶の配向が制御できることを見出した。酸化亜鉛結晶は強いc-軸配向性を示したことから、LbL膜表面のスルホン酸基と酸化亜鉛(001)面の亜鉛原子が相互作用することで配向が揃ったことが考えられる。配向の制御された酸化亜鉛薄膜は、通常の方法で作製したものと比較して、透明性と発光効率が向上することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Crystal orientation of zinc oxide was efficiently controlled by the electrodeposition onto the modified ITO substrates, on which polymeric electrolyte adsorbed by layer-by-layer method. The zinc oxide crystals showed highly c-axis selectivity. The interaction between zinc atom on (001) face of zinc oxide crystal and sulfonic acid group on the surface of the LbL film would be responsible to the c-axis selective deposition. Thus obtained zinc oxide film exhibited higher transparency and photoluminescence efficiency than that of conventional electrodeposited zinc oxide films.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料デバイス

キーワード：表面・界面物性、結晶成長、太陽電池、ソフト溶液プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

化合物系太陽電池や発光素子等のデバイスの作成においては、異種の化合物を積層する必要があり、その際の結晶品質・配向・膜厚の制御を精密に行うことが最大の課題である。そのために、CVDやCBDなどの方法が用いられることが多い。この場合でも結晶の配向を制御することは最も難しく、異種化合物の配向選択的な積層のためには、ヘテ

ロエピタキシャル成長を行う必要があるため、この方法では基板および析出する化合物の組み合わせが限られてしまうという欠点がある。

申請者らは最近、表面にスルホン酸基が提示されている高分子微粒子を電極表面に吸着させた後に、水溶液電解法で酸化亜鉛の析出を行ったところ、高分子微粒子表面から放射状に酸化亜鉛が成長している構造体を得

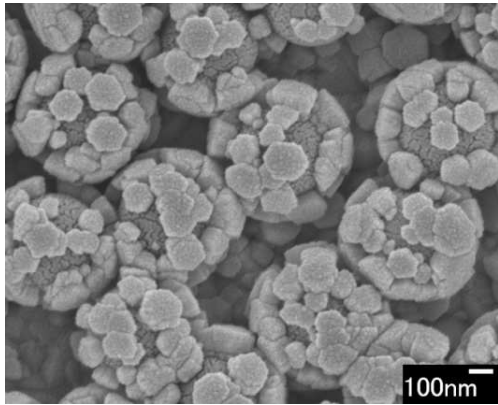


Figure 1. 高分子微粒子状に放射状に析出した酸化亜鉛結晶

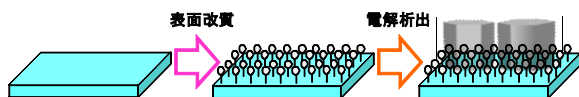
た(Figure 1)。これは、高分子微粒子表面のスルホン酸基と亜鉛イオンの相互作用によって、微粒子表面に沿ってウルツ鉱構造である酸化亜鉛の結晶核が(001)面を微粒子表面に沿うようにして選択的に形成されたことを示唆している。

一方、LB-膜をはじめ、高分子電解質の吸着、シランカップリング剤処理、表面を開始点とするリビング重合など、基板の表面に望む官能基を配置する技術は、表面を解析する手段の発展とともに、近年、格段の進歩を遂げている。このふたつの技術を組み合わせれば、種々の官能基が提示された界面を容易に作成することができ、これを機能性無機化合物のための配向制御膜として利用できると思われる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、スルホン酸基、カルボニル基、アンモニウム基、アミノ基等の官能基が提示された界面における各種の機能性無機化合物の溶液電解法による結晶核生成・成長挙動をあきらかとし、これを機能性無機化合物のための配向制御膜として利用できるようにすることである(Scheme 1)。これによ

Scheme 1



り、接着性がよく、結晶配向の揃った無機化合物膜を、ヘテロエピタキシャル成長等の煩雑な方法によらずにソフト溶液プロセスによって形成することが可能となる。このような無機化合物の、ソフト溶液プロセスにおける基板界面上での結晶核生成挙動および接着に関する知見は、化合物系の太陽電池・発光素子等の積層デバイスを、安全・安価なソフト溶液プロセスで効率よく形成することに応用できると考えられる。

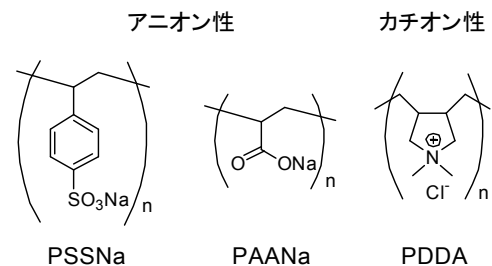
## 3. 研究の方法

まず、表面処理技術を用いて種々の官能基で修飾された電極基板に対する、様々な化合物の電析を行い、それらの化合物が電極表面の官能基とどのような相互作用を持ち、どのような様式で析出するのかを調査する。修飾する官能基としては、スルホン酸基、カルボニル基、アンモニウム基、アミノ基等を考えており、修飾の方法としては、シランカップリング剤処理と、表面を開始点とするリビング重合、または電解質高分子の交互積層法(レイヤー・バイ・レイヤー法)により行う。また、電解析出させる化合物としては、容易に水溶液から析出可能な酸化物である、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化チタン等のn-型半導体、酸化銅、亜酸化銅、酸化銀等のp-型半導体を考えている。また、擬エピタキシャル的に結晶配向が揃うことが望ましいため、このような析出様式を示す官能基・化合物およびその電析条件を検討する。さらに、この方法による化合物の配向選択的な積層を試み、p-n接合を形成して、化合物系の薄膜太陽電池用のブロック層などの部材としての応用を図る。

## 4. 研究成果

まず、表面修飾基として、高分子微粒子において酸化亜鉛結晶の配向性に影響のあったスルホン酸基を検討することとした。SAM法、および表面開始ATRP法によって、スルホン酸基をITO表面に吸着させ、酸化亜鉛の水溶液電析させたところ、結晶析出の密度が均一でなく、結晶の配向にも有意な変化が見られなかった。このことから、これら二つの方法では、スルホン酸基を高密度かつ均一にITO表面に修飾することが容易ではないことがわかった。

そこで次に、レイヤー・バイ・レイヤー法(LbL法)による表面修飾を検討した。交互吸着させる高分子電解質として、アニオン性のものであれば、スルホン酸基を含むポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa)と、カルボン酸基を含むポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)を選択した。また、カチオン性のものであれば、ポリジアルリルジメチルアンモ



ニウムクロリド (PDDA) を使い、これらの組み合わせ、水溶液の濃度、および交互吸着の回数等の検討を行い、それに酸化亜鉛を析出させた表面の観察を行った。その結果、PDDAとPSSNaの5%水溶液を用いて、3回交互吸着を行った場合に、酸化亜鉛の析出量の増加とともに結晶の配向が揃うことが確認できた。Figure 2にITOの表面処理を行わずに析出させた場合と、この条件で表面処理を行った後に析出させた場合の析出初期段階(100 mC/cm<sup>2</sup>)におけるFE-SEM画像を示す。

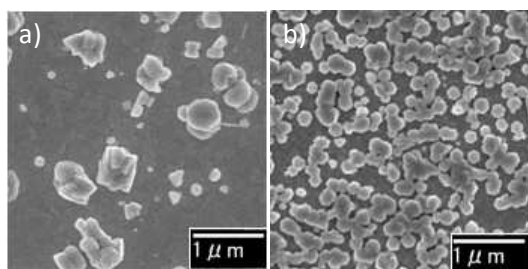


Figure 2. 析出初期段階(100 mC/cm<sup>2</sup>)のFE-SEM像。a)未処理ITO上の酸化亜鉛、b)LbL処理したITO上の酸化亜鉛

FE-SEM画像から、LbL処理することで酸化亜鉛結晶の数が増え、なおかつそのほとんどが六角形の(001)面を上に行っていることからc軸配向していることが明らかとなった。未処理ITOでも続けて電解を行えば均一な膜になるが、LbL処理を行った電極は電析の初期段階

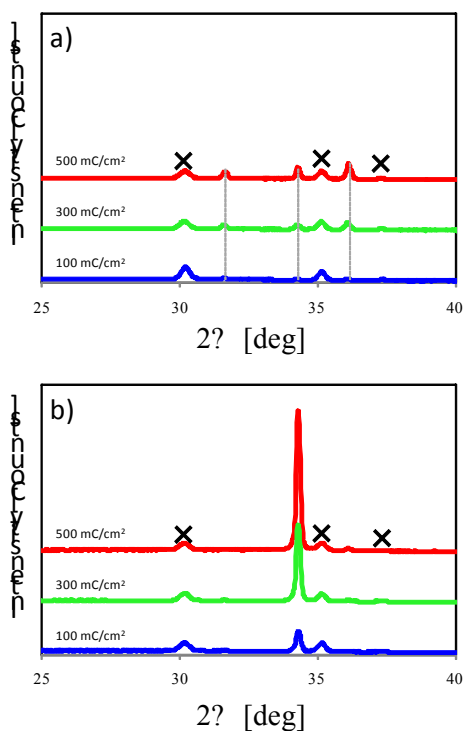


Figure 3. 酸化亜鉛膜のXRD。a)未処理ITO上の酸化亜鉛、b)LbL処理したITO上の酸化亜鉛

においても、配向が制御されていることは注目に値する。

このことは、XRDの測定からも確かめられる(Figure 3)。すなわち、未処理ITO上では反応初期には、ほとんどITO由来のピークしか見られず、膜厚が増えても(100)由来の32°、および(002)に由来する34°、(101)に由来する37°のピークがそれぞれみられることから、酸化亜鉛の配向はランダムに近い状態で析出しているものと考えられる。それに対して、LbL処理をしたITOに析出させた場合には、析出の最初期の段階から(002)のピークのみが観察され、結晶が十分に成長して膜になったのちも、その他の結晶面に帰属されるピークがほとんど見られないことから、LbL処理したITOに酸化亜鉛の電析析出を行うと、強いc軸配向性が見られることが確認された。

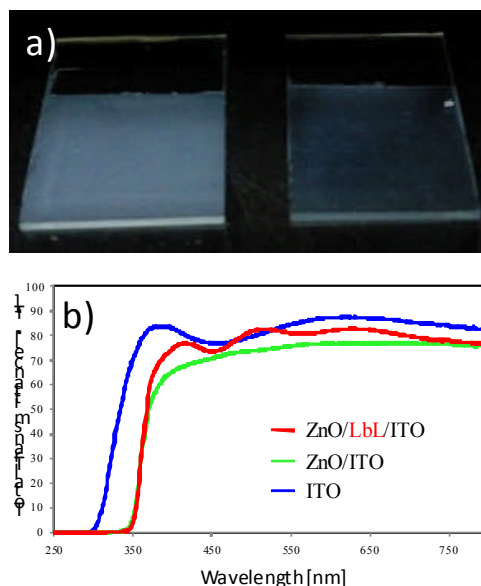


Figure 4. a)酸化亜鉛膜の外観(左)LbL処理なし、(右)LbL処理あり。b)UV-Vis吸収スペクトル

次に、得られた酸化亜鉛膜の外観写真および、全光線透過スペクトルをFigure 4に示す。LbL未処理基板では、外観から容易にわかるほど白濁しているのがわかる。それに対してLbL処理した基板では、透過スペクトルで干渉波形がみられることから均一性が高いことがわかる。また、透明度の指標であるHaze値の測定を行ったところ、未処理基板では29.5%だったのに対し、LbL処理基板では3.4%と高い透明性が確かめられた。

結晶性が良く品質の高い酸化亜鉛は室温で紫外発光することが知られているため、今回作製した酸化亜鉛膜の発光スペクトルの測定を行った(Figure 5)。励起波長300 nm、室温下で測定を行ったところ、370 nmと579 nmに発光のピークがあらわれた。これはそれぞれ

、酸化亜鉛のバンド間と不純物準位間の遷移

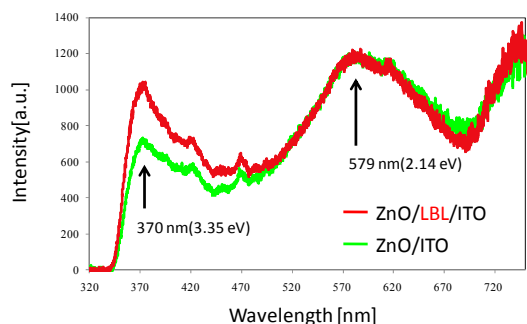


Figure 5. 酸化亜鉛膜の発光スペクトル

に帰属される発光である。不純物準位に基づく発光はLbL処理にかかわらず同程度であったのに対して、バンド間発光の強度はLbL処理を行った基板の方が明らかに大きかった。これはLbL処理を行った基板の方がc-軸配向性が高いため、結晶成長に伴う結晶同士の歪みが少ないためではないかと考えられる。

さらに、このようにして得られた酸化亜鉛膜上にp-型半導体を積層し、p-n接合素子を作成したところ、良好なダイオード特性を示すことがわかったが、現在のところ、酸化亜鉛結晶の配向性が向上したことによる顕著なダイオード特性の向上は見られていない。これは、LbL膜そのものの抵抗値が比較的高いため、配向が揃うことによる特性の向上を上回ってしまっているものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

I. Yamaguchi, M. Watanabe, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki, "Preparation of Core/Shell and Hollow Nanostructures of Cerium Oxide by Electrodeposition on a Polymer Sphere Template", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1070-1075 (2009).

[学会発表] (計4件)

渡辺 充、千金正也、山口一平、品川 勉、玉井聡行、田坂明政、伊崎昌伸、“高分子微粒子を用いた無機酸化物ナノ構造薄膜の作製と応用”、第15回高分子ミクروسフェア討論会、2008年11月、神戸大学

渡辺 充、“高分子微粒子を用いた無機酸化物ナノ構造体の形成”、第58回高分子学会年次大会(若手招待講演)、2009年5月、(学会中止)

中村雄治、渡辺 充、品川 勉、玉井聡行、西岡 昇、松川公洋、“酸化亜鉛の電解析出における LBL による電極表面改質の効果”、

日本化学会第90春季年会、2010年3月、近畿大学

渡辺 充、“無機酸化物の電解析出における高分子界面との相互作用”、第59回高分子学会年次大会(若手招待講演)、2010年5月、パシフィコ横浜

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 充 (WATANABE MITSURU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：70416337