

氏名（本籍）	市瀬 圭吾（長野県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 405 号
学位授与日付	平成 23 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	酸化亜鉛の電解製膜における精密構造制御 (Precise structural control in electrodeposition of zinc oxide thin films)
学位論文審査委員	(主査) 教授 野々村 修一 (副査) 准教授 杉浦 隆 准教授 吉田 司

論文内容の要旨

亜鉛塩水溶液中の溶存酸素の電解還元を利用して得られる酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜は、電解電位や構造規定剤 (SDA) の添加など、電析条件を種々制御することによって、薄膜の結晶配向性、多孔度など、構造制御を容易に行うことができる。その結晶成長においては、電極の反応速度による影響、核形成の起こり方など、構造を決定する因子が各段階で存在すると見込まれるが、それらについては研究報告例が少ない。ZnO 薄膜の積極的かつ精密な構造制御を実現するためには、その制御因子の解明が必要である。そこで本研究では、ZnO の構造を決定する各段階の支配因子の解明を行った。

まず、結晶方位に異方性がなく、多結晶体であるフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 膜付き導電性ガラス基板を用いて、電極反応速度が ZnO の核形成に及ぼす影響について調べた。基板の前処理による酸素還元反応 (ORR) に対する電極活性、およびそれぞれの基板へ析出した ZnO 薄膜の構造を調べたところ、ORR に対する活性の高い電極ほど、電極表面の ZnO の高い過飽和状態を実現し、高密度で核形成を行うことができ、高密度な核形成を実現した電極であるほど、緻密で、*c* 軸配向性が高く、光学透明性の高い ZnO 薄膜を得ることが可能であることが分かった。また ZnO 核形成は、前処理に寄らず instantaneous nucleation であることがわかり、電解初期の基板上への核生成状態を整えることが、ZnO の結晶構造の制御に重要であることがわかった。

次に ORR に対する活性の制御が、ZnO のエピタキシャル成長に及ぼす影響について明らかにした。基板として、ZnO と同じウルツ鉱型六方晶であり、*a*, *c* 軸の格子ミスマッチも極めて小さい窒化ガリウム (GaN) の (0001) 面のバルク単結晶を用い、様々な前処理を施した GaN 基板上での ORR に対する電極活性の分析と、ZnO の電析、およびそのエピタキシーの評価を行った。その結果、より高い活性の基板表面であるほど、得られる ZnO 薄膜のエピタキシーが高いということがわかり、ZnO のエピタキシャル成長においても基板の ORR に対する活性を高めることが有効であるということがわかった。

さらに、GaN が ZnO と極めて近い結晶構造をしていることを活かして、GaN (0001) 面だけではなく、(1-100), (11-20), (10-11), (10-12), および (10-13) バルク単結晶基板に対しての ZnO のエピタキシャル電析についても試みた。各結晶面に対して ORR に対する活性を調べたところ、 $\text{GaN}(10-11) > \text{GaN}(1-100) \geq \text{GaN}(11-20) > \text{GaN}(10-12) > \text{GaN}(10-13) \gg \text{GaN}(0001)$ であることがわかり、極性面 GaN (0001) よりも非極性面の方がはるかに ORR に対する活性が高いことがわかった。またそれぞれの GaN 結晶面に電析した ZnO 薄膜のエピタキシーを評価したところ、 $\text{GaN}(1-100) \gg \text{GaN}(10-11) \geq \text{GaN}(10-13) > \text{GaN}(11-20) > \text{GaN}(10-12) > \text{GaN}(0001)$ という序列であることがわかり、ほぼ ORR に対する活性の系列と同じであることがわかった。その序列が完全に ORR に対する活性と一致しないのは、基板自体の mosaic spread や格子ミスマッチがその要因であると考えられる。

また、電極表面での反応速度と ZnO のエピタキシーについての関係についても明らかにした。電極の反応速度は、電解過電圧 (η) や電極活性 (i^0) を高めることにより向上するが、両者を高めると高密度の核形成を実現できる一方で、 η が大きいとその核の乱雑さが増し、ZnO のエピタキシーが低下することがわかった。したがって、ZnO のエピタキシー向上には i^0 の高い電極を用いることが最も有効であることが明らかになった。

そして、ZnO の結晶配向性の制御においては、SDA により薄膜の多孔度は変化するものの、基板による結晶方位が決定する効果の方が、SDA による効果よりも大きいことがわかった。このことから、SDA により結晶配向が変化するの、優先成長する結晶核を選択することに基づくということがわかった。

したがって、ZnO の精密構造制御においては、基板上への ZnO 核形成をどのように行うかが最も重要であって、その核形成を制御する因子は、基板結晶方位、電極の ORR に対する活性などの電極表面での反応速度であるということが明らかになった。また、SDA による ZnO の構造制御は、結晶配向性制御については基板結晶方位による効果に準ずるものの、ナノ構造 (多孔度などの形状) 制御に有効であるということが本研究で明らかになった。

論文審査結果の要旨

本研究論文は、水溶液からの酸化亜鉛薄膜電解析出における精密な構造制御を目的として、実験的見地からの検討及び考察をまとめたものである。溶存酸素の電解還元を利用した酸化亜鉛の析出では、用いる電極基板の酸素還元活性や結晶構造に依存した核形成過程や析出物表面に化学吸着することによる結晶成長に異方性を生じる構造規定剤(SDA)の存在により、得られる薄膜の結晶配向性や緻密度が影響を受ける。本研究では初期的な核形成過程に影響を及ぼす因子と得られる膜構造との関連を明らかにしている。

第二章では、太陽電池等のデバイスに用いる際に用いられるフッ素ドープ酸化スズ(FTO)膜付き導電性ガラス基板上への酸化亜鉛電析について、基板の表面状態が膜形成に及ぼす影響を調べている。一般的な硝酸処理による表面の親水化では酸素還元活性が十分ではなく、塩化カリウム水溶液中で酸素還元反応を継続的に行う処理により活性を向上させると亜鉛塩を添加した際の酸化亜鉛結晶核形成密度が向上して薄膜の緻密化と高レベルの結晶配向性を達成できることを見出している。回転電極を用いた Koutecky-Levich 解析により、酸素還元反応の動力学因子の定量評価を果たした他、Scharifker-Hills モデルの適用から、酸化亜鉛電解析出が instantaneous nucleation 機構に従うことを明らかにした。その他、短時間高過電圧下で電解して金属亜鉛核を強制的に形成する手法も薄膜の緻密化に有効な手段であることを示した。

第三章では導電性のバルク GaN 単結晶(0001)面を用いた酸化亜鉛のヘテロエピタキシャル電析を試み、これに成功した。第二章で得られた知見をもとに、GaN 電極の酸素還元活性を電解処理によって向上させることにより、単結晶性のより高い酸化亜鉛薄膜のヘテロエピタキシャル電析が可能となることを明らかにした。また、結晶型が同一で格子定数が近い ZnO と GaN では X 線回折ピークの重なり合いが起こるが、 ω スキャンピークを分離して半価幅から Mosaic Spread を定量する手法を確立した。

第四章では、種々の結晶面に対してカットされたバルク GaN 単結晶電極について、回転電極を用いた電気化学分析による酸素還元反応活性評価を行い、動力学定数が $\text{GaN}(10\text{-}11) > \text{GaN}(1\text{-}100) \geq \text{GaN}(11\text{-}20) > \text{GaN}(10\text{-}12) > \text{GaN}(10\text{-}13) \gg \text{GaN}(0001)$ の序列にあり、極性面よりも非極性面の活性が大幅に高いことを初めて明らかにした。さらに、(0001)面では Ga 終端面のみが酸素還元活性を示し、N 終端面は全く不活性であるという興味深い結果を得ている。各 GaN 電極について界面インピーダンス測定の Mott-Schottky 分析も行い、各結晶面での酸素還元活性の相違が表面準位の分布の相違に基づくことを明らかにしている。

第五章では各 GaN 結晶面上への ZnO 薄膜の電解析出を行い、全方位的なヘテロエピタキシャル電析が可能となることを見出した。ZnO と同じウルツ鉱型六方晶であり、 a , c 軸の格子ミスマッチも極めて小さい GaN はどの結晶面に対しても原子の幾何学的配置が ZnO と同一であり、そのミスフィットも小さくなる。X 線回折 ω スキャンによる分析から ZnO 薄膜のエピタキシーを評価したところ、 $\text{GaN}(1\text{-}100) \gg \text{GaN}(10\text{-}11) \geq \text{GaN}(10\text{-}13) > \text{GaN}(11\text{-}20) > \text{GaN}(10\text{-}12) > \text{GaN}(0001)$ という序列であることがわかり、ほぼ酸素還元活性の序列と同じであることを明らかにした。序列が一部不一致となるのは、格子ミスフィット及び各結晶面の Mosaic Spread の大きさに依存することを考察している。

これらの成果は化合物半導体薄膜の電解析出の学術基礎を構築するものとしてその意義は高い。実験の精密さとその考察結果は詳細で妥当と考えられるので博士論文として合格であると判断した。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

この論文の主要な部分は論文として発表済みであり、この論文が学位論文として完成された内容である事を確認した。また、審査付きジャーナル誌に発表および掲載可となった第一著者の論文を 2 報、および参考論文としてジャーナル誌に 2 報発表している。これらの業績が博士号授与のための基準を満たしていることを確認した。

(2) 修得単位

指定された単位を修得している事を確認した。

(3) 公聴会

公聴会を開催して審査を行った。学位審査委員会にて審査を行い、最終試験に合格と判断した。