

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月7日 (07.12.2006)

PCT

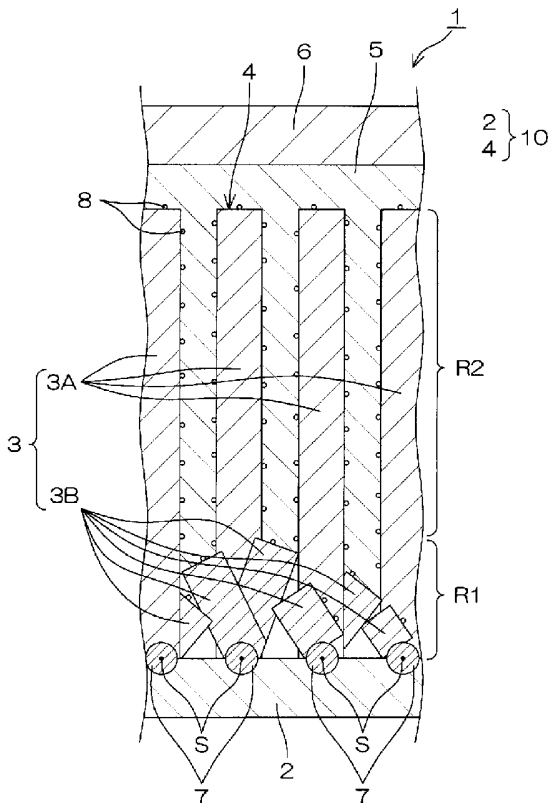
(10) 国際公開番号
WO 2006/129650 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/62 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310758
- (22) 国際出願日: 2006年5月30日 (30.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-160703 2005年5月31日 (31.05.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 吉川 遼 (YOSHIKAWA, Susumu) [JP/JP]; 〒5630029 大阪府池田市五月丘2丁目6-2 9 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒浪 順次 (ARANAMI, Junji) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 稲岡 耕作, 外 (INAOKA, Kosaku et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号 サンマリオンNBFタワー21階 あい特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: COMPLEX CONTAINING ARRAY OF ACICULAR CRYSTAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, LIGHT EMITTING ELEMENT AND CAPACITOR

(54) 発明の名称: 針状結晶の配列体を含む複合体およびその製造方法、ならびに光電変換素子、発光素子およびキャパシタ



(57) Abstract: A complex of a substrate and an array of acicular crystal formed on the surface of the substrate in which the substrate side and the opposite side of the array can be separated well. The complex (10) comprises a transparent electrode (2) constituting the substrate, and an array (4) of acicular crystal (3) formed thereon. The acicular crystal (3) comprises zinc oxide, for example. The array (4) includes a first region R1 on the transparent electrode (2) side, and a second region R2 on the side opposite to the transparent electrode (2) with respect to the first region R1, wherein the ratio of cross-section of acicular crystal (3) to a plane parallel with the surface of the transparent electrode (2) is lower in the second region R2 than in the first region R1, and the surface of the transparent electrode (2) is substantially covered with the acicular crystal (3) in the first region R1.

(57) 要約: 基体とこの基体表面に形成された針状結晶の配列体との複合体であって、配列体に対して基体側と基体の反対側とを良好に分離できる複合体を提供する。この複合体10は、基体をなす透明電極2と、その上に形成された針状結晶3の配列体4を含む。針状結晶3は、たとえば酸化亜鉛からなる。配列体4は、透明電極2側の第1領域R1と、第1領域R1に対して透明電極2と反対側の第2領域R2とを含み、透明電極2の表面に平行な面に占める針状結晶3の断面の割合は、第1領域R1よりも第2領域R2で低く、透明電極2の表面は、第1領域R1において、針状結晶3により実質的に覆われている。

WO 2006/129650 A1



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

針状結晶の配列体を含む複合体およびその製造方法、ならびに光電変換素子、発光素子およびキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、針状結晶の配列体を含む複合体およびその製造方法、ならびに、この複合体を用いた光電変換素子、発光素子およびキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子、発光素子、キャパシタなどは、2種類の材料が接触または近接配置されていることにより生じる現象を利用した素子である。たとえば、光電変換素子および発光素子は、p型半導体とn型半導体との接触界面における、受けた光の光量に応じた電子正孔対の発生、または電子と正孔との再結合による光の発生という現象を利用している。キャパシタにおいては、一対の電極に挟まれた誘電体の分極を利用している。

[0003] これらの素子において、2種類の材料の接触面積または対向面積を増やすことにより、素子の特性を向上させることができる。たとえば、光電変換素子においては、p型半導体とn型半導体との界面の面積を増やすことにより、発生する電子正孔対の量すなわち、光電流(光起電力)の大きさを大きくすることができ、発光素子においては、発生する光の光量を大きくすることができる。また、キャパシタにおいては、誘電体と電極との接触(対向)面積を増やすことにより、静電容量を大きくすることができる。

[0004] 2種類の材料の接触面積または対向面積を大きくするため、これらの素子に、表面積(比表面積)が大きい針状結晶の集合体を用いることが試みられている。

たとえば、下記特許文献1には、透明電極と、この透明電極の上に形成された一方電荷輸送層をなす針状結晶と、この針状結晶と接する(対向する)ように設けられた他方電荷輸送層とを備えた光電変換素子が開示されている。

[0005] また、下記特許文献2には、多結晶シリコンからなる平坦なストレージノードと、このストレージノード上に形成され、ゲルマニウムなどの導電性を有する材料からなる複数の針状結晶と、この針状結晶の表面を覆うように設けられ酸化シリコンからなるキャ

パシタ用絶縁膜(誘電体)とを備えたキャパシタが開示されている。

下記特許文献3には、ヘキサメチレンテトラミンのようなアミンやポリエチレンイミン、および亜鉛イオンを含む溶液中で、基板(基体)を加熱することで、針状結晶の配列体を製造する方法と、この製造方法によって製造された針状結晶の配列体を用いたデバイスとが開示されている。このようなデバイスとしては、色素増感太陽電池(p型の物性を有する半導体としてこの針状結晶の配列体を用いた色素増感太陽電池)、および発光ダイオードが開示されている。下記特許文献3には、さらに、酸化亜鉛針状結晶の配列体を用いたFET(電界効果トランジスタ)の電流-電圧特性も開示されている。

[0006] 下記特許文献3の製造方法では、基体側の領域において、配列体で基体を密に(実質的に完全に)覆うことができないため、デバイスを形成する際、配列体からの基体の露出部を介した電流リークを防止する手段として、配列体の針状結晶の隙間に電子ブロック層(絶縁体)が設けられる。

また、下記非特許文献3では、酸化亜鉛針状結晶の配列体を用いた発光ダイオードの製造方法および特性が開示されている。ここで、酸化亜鉛針状結晶の配列体は、電着によって形成される。しかし、基体側の領域において、配列体で基体を密に(実質的に完全に)覆うことができないため、針状結晶の間隙に絶縁体が備えられて、電流のリークを防ぐようにされている。

[0007] 下記特許文献3および下記非特許文献3では、リーク電流が生じるのを防ぐための絶縁体として、ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンのような絶縁ポリマーなどが用いられている。これらの絶縁体は、酸化亜鉛針状結晶を覆うように形成された後、この酸化亜鉛針状結晶の先端部にある部分が、UV照射、プラズマ照射などで除去されて、酸化亜鉛針状結晶の間隙に絶縁体が残るようにされる。

[0008] 下記非特許文献4には、酸化亜鉛からなる下地層上に、酸化亜鉛の針状結晶の配列体は無電解めっきによって製造する方法が開示されている。この方法では、酢酸亜鉛2水和物とモノエタノールアミンとを溶解した2-メトキシメタノール溶液を基体上に塗布し、60°Cで24時間乾燥したものが、下地層として用いられている。下地層の厚さは、100nm程度である。めっき液の亜鉛濃度が0.01モル/リットルの場合、め

つき時のめっき液のpHは9から13までとされて、酸化亜鉛針状結晶の配列体が得られている。

[0009] 下記非特許文献5には、ガラス基板上に、スパッタ法によって酸化亜鉛薄膜を形成し、この酸化亜鉛薄膜を核として酸化亜鉛針状結晶の配列体を形成する方法が開示されている。この方法により、一般的な液相成長により得られる針状結晶と比べて、方位の揃った針状結晶が得られるとされている。

特許文献1:特開2002-356400号公報

特許文献2:特開平6-252360号公報

特許文献3:米国特許出願公開第2005/0009224号明細書

非特許文献1:Michael H. Huang他8名、“Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers”, SCIENCE vol.292 p.1897-1899 (8 June 2001)

非特許文献2:Masanobu Izaki他1名、“Transparent zinc oxide .lms prepared by electrochemical reaction”, Appl. Phys. Lett. 68(17), (22 April 1996)

非特許文献3:R. Konenkamp他2名、“Ultraviolet Electroluminescence from ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes”, Nano Letters, vol.5 p.2005 (17 September 2005)

非特許文献4:Satoshi Yamabi他1名、“Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions”, J. Mater. Chem., 12, 3773, (2002)

非特許文献5:R. B. Peterson他2名、“Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions”, Langmuir, 20, 5114, (2004)

非特許文献6:日本表面科学会編、「改訂版・表面化学の基礎と応用」、エヌ・ティー・エス(NTS)社

非特許文献7:A.Fujishima他1名、“Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode” Nature, 238, 37 (1972)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] ところが、上記特許文献1の光電変換素子では、各針状結晶は、透明電極(基体)の表面に対してほぼ垂直に延びており、かつ隣接する針状結晶は、互いに間隔をあ

けて配置されているため、透明電極が針状結晶の配列体に完全に覆われておらず、針状結晶の配列体からの透明電極の露出部と他方電荷輸送層とが接触している。このため、透明電極と他方電荷輸送層との間でリーク電流が流れ、光電変換素子としての効率が低下する。

[0011] 針状結晶を用いたこの光電変換素子の構造を発光素子に適用することも考えられるが、そのような発光素子では、光電変換素子の場合と同様に、透明電極と他方電荷輸送層との間でリーク電流が流れ、発光素子の発光効率が低下する。

また、上記特許文献2のキャパシタにおいても、各針状結晶は、ストレージノードの表面に対してほぼ垂直に延びており、かつ隣接する針状結晶は、互いに間隔をあけて配置されているため、ストレージノードが針状結晶の配列体に完全に覆われておらず、針状結晶の配列体からのストレージノードの露出部とキャパシタ用絶縁膜とが接触している。すなわち、キャパシタ用絶縁膜は、電気的物性が異なる材料であるストレージノードと針状結晶との双方に接触している。

[0012] このため、キャパシタ用絶縁膜に均一に電圧を印加することができず、このキャパシタでは、静電容量のロスが発生する。また、キャパシタ用絶縁膜に電圧が印加されているとき、ストレージノードと針状結晶との界面に電気二重層が形成されるため、電位の損失が発生し電荷貯蔵のロスが生じる。

針状結晶を用いたこのキャパシタの構造を、電気二重層キャパシタに適用することも考えられる。この場合、キャパシタ用絶縁膜の代わりに電解質溶液を用い、針状結晶には分極性電極として機能するものを用いればよい。しかしながら、この場合でも、電解質溶液とストレージノードに相当する基体とが直接接触する。電解質溶液は、内部抵抗低減のための支持塩を含んでおり、基体と電解質溶液との接触によりリーク電流が生じることになる。

[0013] また、上記特許文献3および上記非特許文献3に開示されたデバイスでは、リークを防ぐための絶縁体が、長期使用における劣化、および熱や光による劣化により、着色して不具合を生じたり、当該絶縁体を用いることに起因する不純物のデバイス中への拡散により、特性(たとえば、電気抵抗)の不具合が発生する。さらに、針状結晶の配列体を用いることの利点は、その実効表面積が大きいことであるにもかかわらず、

針状結晶の配列体の間隙に絶縁体ポリマーを設けることで、その実効表面積が低減されてしまう。

[0014] また、上記非特許文献4の製造方法では、下地層にピンホールがあると、このピンホールを介して下地層から露出している基体を針状結晶の配列体で覆うことができない。このため、下地層を厚くして、下地層にピンホールが形成されないようにする必要がある。ところが、下地層を厚くすると、針状結晶の配列体が基体から剥がれて、基体の一部が露出してしまうという不具合が発生しやすくなる。

[0015] 上記非特許文献5の製造方法では、基体に垂直な方向に揃って延びる(基体とのなす角度の範囲が小さい)針状結晶が得られてしまうため、針状結晶の間隙を確保して、針状結晶の実効表面積を高めようとすると、基体が露出してしまうという問題があった。針状結晶が基体に垂直な方向に揃って延びるのは、下地層をなすスパッタによって形成された酸化亜鉛薄膜が配向膜であり、下地層において針状結晶の成長の起点となる部分の結晶方位が揃っていることが原因であった。

[0016] そこで、この発明の目的は、基体とこの基体表面に形成された針状結晶の配列体との複合体であって、配列体に対して基体側と基体の反対側とを良好に分離できる複合体およびその製造方法を提供することである。

この発明の他の目的は、絶縁体を用いずに、配列体に対して基体側と基体の反対側とを良好に分離できる複合体およびその製造方法を提供することである。

[0017] この発明のさらに他の目的は、基体から針状結晶の配列体が剥がれ難い複合体の製造方法を提供することである。

この発明のさらに他の目的は、高効率の光電変換素子および発光素子を提供することである。

この発明のさらに他の目的は、静電容量を向上できるキャパシタを提供することである。

[0018] この発明のさらに他の目的は、リーク電流を低減できるキャパシタを提供することである。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明の第1の局面に係る複合体は、基体と、前記基体の表面に形成され酸化物

からなる複数の針状結晶の配列体とを備えており、前記配列体は、前記基体側の第1領域と、前記第1領域に対して前記基体と反対側の第2領域とを含み、前記基体の表面に平行な面に占める前記針状結晶の断面の割合が、前記第1領域よりも前記第2領域で低く、前記基体の表面は、前記第1領域において、前記針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする。

[0020] また、本発明の第2の局面に係る複合体は、基体と、前記基体の表面に形成され酸化物からなる複数の針状結晶の配列体とを備えており、前記配列体は、前記基体側の第1領域と、前記第1領域に対して前記基体と反対側の第2領域とを含み、前記第1領域は、前記第2領域に比べて前記針状結晶の配向性が低く、前記基体の表面は、前記第1領域において、前記針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする。

[0021] これらの複合体において、第1領域において、基体の表面が針状結晶により、実質的に完全に覆われている。換言すれば、基体表面の全面が、針状結晶により覆われている。このため、この複合体は、針状結晶の配列体に対して、基体側と基体の反対側とを良好に分離できる。

第1の局面に係る複合体において、たとえば、単位体積あたりの針状結晶の本数が、第1領域より第2領域で少なくなっていることにより、基体の表面に平行な面に占める針状結晶の断面(面積)の割合が、第1領域よりも第2領域で低くなってもよい。

[0022] 第2の局面に係る複合体において、第1領域における針状結晶は、様々な方向に延びていることにより、効率的に基体の表面を覆っているものとすることができる。第1領域における針状結晶の配向性が、第2領域における針状結晶の配向性より低いことは、たとえば、配列体を基体から剥がし、配列体において基体が存在していた側(第1領域)と、その反対側(第2領域)とのそれぞれについて、X線回折分析を行うことにより確認することができる。たとえば、ある測定例では、第2領域のX線回折パターンは、(002)面および(100)面のピークのみ示すが、第1領域のX線回折パターンは、これらのピークに加えて、(101)面のピークを示す。

[0023] また、複合体が、針状結晶の基体と反対側の端部から、針状結晶の配列領域外に

延びる複数の外部針状結晶(詳細は、後述)を多く備えている場合は、X線回折分析では、第1領域と第2領域とにおける配向性の差異を確認できない場合がある。しかし、このような場合でも、EBSP(Electron Back Scatter Pattern)の観察により、第1領域が第2領域に比べて針状結晶の配向性が低くなっていることを確認することができる。針状結晶の配向性に関する情報として、X線回折では、測定対象の配列体の測定面全域の平均的なものが得られるのに対し、EBSPでは、測定面内の各領域ごとに情報(面方位)が得られるからである。

[0024] ただし、配列体の第2領域側のほぼ全域が外部針状結晶で覆われている場合(たとえば、走査型電子顕微鏡を用いて針状結晶の配列体の第2領域側を観察すると、外部針状結晶のみが確認されるような場合)、配列体における第1領域側と第2領域側との針状結晶の配向性の違いを、EBSPで確認することができない。

このような場合は、機械研磨、化学機械研磨などにより、測定用試料の外部針状結晶側から、針状結晶の配列体(第2領域)が露出するまで研磨して、その配列体の第1領域側および第2領域側をEBSPで観察すればよい。これにより、配列体の第1領域側および第2領域側それぞれにおける針状結晶の配向性を確認することができる。この場合、測定用試料の研磨に先立って、針状結晶の配列体の隙間を樹脂などで埋めておくことが好ましい。

[0025] 本発明の第3の局面に係る複合体は、基体と、前記基体の表面に形成され酸化物からなる複数の針状結晶の配列体とを備えており、前記針状結晶は、前記基体の表面上に互いに離間して位置している複数の起点の各々から前記基体の表面とのなす角度が所定の角度範囲内に入るような方向に延びる第1針状結晶と、各起点から前記所定の角度範囲を含むより広い角度範囲内に入るような方向に延び前記第1針状結晶より短い第2針状結晶とを含み、前記基体の表面の前記第1針状結晶からの露出部が、前記第2針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする。

[0026] この複合体において、基体の表面の第1針状結晶からの露出部は、第2針状結晶により実質的に(完全に)覆われている。換言すれば、基体の表面は、針状結晶(第1および第2針状結晶)により、実質的に完全に覆われている。このため、この複合体は、針状結晶の配列体に対して、基体側と基体の反対側とを良好に分離できる。

本発明の第1ないし第3の局面に係るいずれの複合体においても、実質的に針状結晶のみにより、基体側と基体の反対側とが良好に分離されているので、この分離のために、絶縁体で補助的に基体を覆う必要もない。すなわち、この発明の複合体は、絶縁体を用いずに、配列体に対して基体側と基体の反対側とを良好に分離できる。

[0027] このような絶縁体を針状結晶の間に設ける必要がないことにより、針状結晶の実効表面積を大きくすることができる。

また、この複合体は、配列体に対して基体側と基体の反対側とを良好に分離するための絶縁体を用いる必要がないことにより、この複合体を用いたデバイスにおいて、当該絶縁体の劣化および着色による不具合や、当該絶縁体を用いることに起因する不純物のデバイス中への拡散が生じることはない。

[0028] ここで、配列体とは、針状結晶の集合体であって、基体表面と各針状結晶とのなす角度の頻度が、特定の角度(たとえば、 90°)で多くなるものをいう。前記所定の角度範囲(基体表面と第1針状結晶の長手方向とのなす角度の分布範囲)は、たとえば、 45° ないし 90° である。基体表面と第2針状結晶の長手方向とのなす角度の分布範囲は、たとえば、 0° (基体表面と平行)ないし 90° (基体表面に垂直)であってもよい。

[0029] ここで、針状結晶とは、いわゆるウィスカーであり、結晶のアスペクト比が、たとえば、5以上のものをいう。針状結晶のアスペクト比は、好ましくは10以上であり、より好ましくは100以上である。また、針状結晶の横切断面(長手方向に垂直な断面)の重心を通る最小長さは、500nm以下であることが好ましく、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。

[0030] なお、このような複合体は、その針状結晶を、電池(リチウムイオン電池、燃料電池などの化学的にエネルギーを貯蔵する装置)の電極や、電子放出装置の電子源として用いることもできる。これらの場合には、上記針状結晶のアスペクト比は高い方がよい(たとえば、10以上であることが好ましい)。

針状結晶には、欠陥の無い針状単結晶や、螺旋転位を有するものが含まれ、多結晶や非晶質の部分の有していてもよい。また、針状結晶の外形は、円柱、円錐、六角柱または円錐で先端が平坦なもの(円錐台)や、円柱で先端が尖っているものや先端

が平坦なものなどを含む。さらに、針状結晶の外形は、三角錐、四角錐、六角錐、それ以外の多角錐状やその多角錐の先端が平坦なもの、また三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状、または先端が尖った三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状やその先端が平坦なものなども含み、さらに、これらが屈曲したものも含む。

[0031] ここで、酸化物は、Zn, Ti, Zr, Hf, Ni, Fe, Co, Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Snのうち少なくとも1種類の元素と、酸素とからなる化合物であってもよく、ドーパント、または酸素を一部置換する元素として、B, C, N, S, P, F, Clのうち少なくとも1種類を含んでもよい。

[0032] ここで、基体とは、針状結晶の少なくとも成長後に、針状結晶(配列体)を保持するものであり、基体の表面は、平坦面、凹凸を有する面、球面などであってもよい。基体の材質、厚さ、形状、光学特性は、要求される耐久性や意匠性などに応じて適宜設計できる。たとえば、ガラス基板、透明導電膜を塗布したガラス基板、プラスチック、耐水性を付与した紙、セラミック、金属板、成形した金属板などを適宜用いることができる。

[0033] 前記所定の方向と前記針状結晶のc軸とは、一致していてもよく、この場合、針状結晶の長手方向が、所定の方向に配向していてもよい。この場合、針状結晶は、当該所定の方向に関してc軸配向している。

この場合、針状結晶の結晶系が、たとえば、六方晶系であると、少なくとも第2領域においては、上記所定の方向に垂直な面内方向の光学特性が均一になる。これにより、複屈折の程度などの結晶方位に起因する光学特性のムラが無くなり、たとえば、この複合体を発光素子に適用した場合、均一な光の取り出しができるようになる。また、この場合、第2領域においては、上記所定の方向に垂直な面内方向で、電気的な特性も均一となり、この複合体を発光素子に適用した場合の発光ムラの低減や、光電変換素子に適用した場合の変換効率の安定を図ることができる。

[0034] この複合体は、前記針状結晶の前記基体と反対側の端部から、前記針状結晶の配列領域外に延びる複数の外部針状結晶をさらに含んでもよい。

たとえば、この複合体が光電変換素子に用いられる場合であって、基体が透明電

極であり、針状結晶がpn接合体の一部である場合、光を基体側からpn接合体に入射して光電変換することができる。この場合、一旦針状結晶の配列領域を通過した光を、外部針状結晶により反射(散乱)して、pn接合体に導き、光電変換効率を高めることができる。

[0035] 前記複数の外部針状結晶は、前記配列体と干渉しない角度範囲内において、ランダムな向きに伸びていてもよい。すなわち、外部針状結晶は、前記針状結晶の配列領域外において、複数軸方向に向かって成長したものであってもよい。この場合、たとえば、上記光電変換素子への応用例において、針状結晶の配列領域を通過した光を、外部針状結晶により、pn接合体に向けて効率的に反射させることができる。また、外部針状結晶を設けることにより、複合体の比表面積を増加させることができる。

[0036] 前記針状結晶は、酸化亜鉛からなるものであってもよい。

前記配列体と前記基体との界面付近には、結晶方位がランダムな複数の微小領域が存在していてもよい。

針状結晶を成長させる際、核(シード)となる粒子から針状結晶を成長させてもよく、この場合、核となる粒子の少なくとも一部が、針状結晶の成長終了後に上記微小領域として残存することがある。この微小領域により、針状結晶と基体との密着性を向上させることができる。微小領域は、針状結晶と同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。また、微小領域は、蛍光体であってもよく、適当な導電率の導電性を有するものであってもよい。これらの場合、複合体に適当な光学的または電気的特性を付与することができる。

[0037] この発明の光電変換素子は、前記複合体を備えている。前記複合体の前記配列体は一導電型であり、この光電変換素子は、前記針状結晶の表面と対向する逆導電型の半導体部をさらに備えている。

一導電型および逆導電型とは、p型およびn型的一方および他方を意味する。この光電変換素子は、一導電型の配列体と逆導電型の半導体部とによるpn接合により、光電変換することができる。基体の表面は配列体(第1および第2針状結晶)により実質的に完全に覆われているので、逆導電型の半導体部と基体とは良好に分離され、接触面積が低減されている。したがって、逆導電型の半導体部と基体との間のリーク

(漏洩)電流を低減することができ、変換効率を高めることができる。

[0038] また、逆導電型の半導体部とは、一導電型の配列体に対して実質的に逆導電型となる箇所であり、一導電型の半導体部とショットキー接合を形成する導電体であつてもよい。この場合、前記導電体は、前記半導体部の導電型(一導電型)であるp型およびn型の一方に対して、他方の導電型として導電できる。

ここで、光電変換素子には、有機EL素子、太陽電池、フォトディテクター等が含まれる。基体は、金属電極であつてもよく、前記一導電型(配列体と同じ導電型)の半導体からなるものであつてもよい。

[0039] この光電変換素子は、一導電型の配列体と逆導電型の半導体部との間(界面付近)に、光吸収層である色素が設けられた、いわゆる色素増感光電変換素子(太陽電池)であつてもよい。

ここで、光電変換素子は、光のエネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーで化学反応を進行させる光触媒を含んでもよい。

[0040] 光触媒が光励起によって蓄えた電気エネルギーを、その光触媒表面での化学反応に用いることで、たとえば有機物、水などの分解を進行させることができる。光触媒反応は光電気化学反応に分類される。光電変換素子の応用例として、光触媒反応を生じるものがある(上記非特許文献7参照)。

本発明における針状結晶の配列体は、光触媒からなる(光触媒を含む)ものであつてもよく、この場合、この配列体を光触媒電極として用いることができる。本発明における針状結晶の配列体は、その表面積が大きいので、光触媒からなる(を含む)この針状結晶(配列体)の反応効率は高い。

[0041] また、本発明における針状結晶の配列体を光触媒電極として用いた場合、配列体が電子および正孔の一方を介した化学反応(たとえば、酸化反応)を進行させ、基体から電子および正孔の他方を輸送して、別の系で異なる反応(たとえば、還元反応)を進行させることができる。ここで、別の系とは、たとえば、基体と電氣的に接続された対極(たとえば、白金からなるもの)を含む系であつてもよい。

[0042] 従来、反応場である光触媒の表面の面積を増大させるため、微粒子状の光触媒が用いられていた。この微粒子状の光触媒は、系の中で分散され、光照射される。この

ようにすることで、実効表面積を高めることが可能である。ただし、それぞれ異なる反応を進行させる電子と正孔とが、同一の光触媒内部に存在するため、電子と正孔との再結合が進行しやすい。また、この系では、光触媒同士が接触し得ることによっても、電子と正孔との再結合が進行しやすい。

[0043] 本発明における複合体では、複数の針状結晶が電気的に接続された状態とすることができ、上述のように配列体を含む系と他の系とで、それぞれ電子および正孔の一方および他方を介した反応を生じさせることができる。すなわち、電子と正孔との反応場を隔離した状態で化学反応を進行させることができるため、電子と正孔との再結合が発生しにくい。また、針状結晶が基体を実質的に覆っているため、基体まで輸送された電子または正孔が、正孔または電子と再結合する確率も低い。

[0044] 従来、半導体からなり平板状の光触媒が電極として用いられることもあった。このような平板状電極をなす光触媒でも、電子と正孔とが再結合する確率を少なくすることができる。しかし、その電極形状より、実効表面積を大きくすることができないので、反応効率は低い。

本願発明において、配列体が光触媒を含む場合、実効表面積を大きくして反応効率を高くすることと、電子と正孔との再結合を少なくすることとを両立できる。

[0045] 光触媒用途として、配列体にドーピングを行う、または配列体中の一部の酸素を窒素などに置換することで、吸収端波長などを調整することができる。たとえば、酸化亜鉛配列体の一部にガリウムをドーピングし、アンモニア雰囲気中で焼成することで、ドーピングしたガリウムを窒化させる(酸化亜鉛配列体中の酸素を窒素に置換する)ことができる。このような材料は、可視光領域の光エネルギーを用いて水を分解できることが明らかにされている。

[0046] この発明の発光素子は、前記複合体を備えている。前記複合体の前記配列体は、一導電型であり、この発光素子は、前記針状結晶の表面と対向する逆導電型の半導体部をさらに備えている。

ここで、発光素子には、半導体発光素子(フォトダイオード)、半導体レーザー等が含まれる。基体は、金属電極であってもよく、前記一導電型(配列体と同じ導電型)の半導体からなるのであってもよい。

- [0047] この発光素子は、一導電型の配列体と逆導電型の半導体部とによるpn接合部に適当な電圧を印加することにより、電子と正孔との再結合による光を生じさせることができる。基体の表面は配列体により実質的に完全に覆われているので、逆導電型の半導体部と基体とは良好に分離され、接触面積が低減されている。したがって、逆導電型の半導体部と基体との間のリーク電流を低減することができ、発光効率を高めることができる。
- [0048] この発明の光電変換素子および発光素子において、一導電型の配列体および逆導電型の半導体部は、受光材料(光電変換素子の場合)および発光材料(発光素子の場合)として機能するものであってもよい。また、この発明の光電変換素子や発光素子は、バンドの受光/発光材料、または光学的特性を変化させるためにドーピングした受光/発光材料を、たとえば、一導電型の配列体と逆導電型の半導体部との間に備えていてもよい。
- [0049] ここで、受光/発光材料とは、バンドギャップを利用して光を電気に変換する材料、または電気を光に変換する材料であり、有機色素、顔料、蛍光体、半導体が用いられる。光電変換または発光の機能が発現するものであれば、結晶質、非晶質、単分子、会合体等の形態を問わない。
- この発明の一局面に係るキャパシタは、前記複合体を備えている。前記複合体の前記配列体は第1の電極として機能するものであり、このキャパシタは、前記第1の電極に対向する第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に介在する誘電体とをさらに備えている。
- [0050] ここで、キャパシタとは、電荷を物理的に貯蔵する装置をいう。
- 基体の表面は配列体により実質的に完全に覆われているので、誘電体と基体とは良好に分離され、接触面積が低減されている。すなわち、誘電体は、第2電極と反対側では、実質的に第1電極(配列体)にのみ接触している。したがって、針状結晶が単一の材料(酸化物)からなる場合は、誘電体に均一に電圧を印加することができ、また、基体と配列体との間に電気二重層が形成されることもない。このため、このキャパシタは、静電容量を向上させることができる。
- [0051] この発明の他の局面に係るキャパシタは、前記複合体を備えている。前記複合体

の前記配列体は第1の分極性電極として機能するものであり、このキャパシタは、前記第1の分極性電極に対向する第2の分極性電極と、前記第1の分極性電極と前記第2の分極性電極との間に介在する電解質溶液とをさらに備えている。

このキャパシタは、第1および第2の分極性電極と電解質溶液との界面付近に電気二重層が形成される、いわゆる電気二重層キャパシタであってもよい。基体の表面は配列体により実質的に完全に覆われているので、電解質溶液と基体とは良好に分離され、接触面積が低減されている。したがって、基体が電極の一部をなす場合であっても、満充電後のリーク電流を低減することができ、無駄な電力の消費を回避することができる。

[0052] また、急速充電に対応した電気二重層キャパシタでは、電解質溶液は過剰な電解質を含んでおり、満充電の状態でも電解質溶液中に電解質が存在する。電解質溶液が、一方の電極としての基体と接触していると、満充電後に残存する電解質を介して両電極間に電流(リーク電流)が流れ、無駄な電力を消費することになる。一方、本発明のキャパシタのように、電解質溶液が基体(電極)と接触していない場合は、このような電流を抑えることができる。無論、充電後、電圧を印加しない状態(放電中)においても、無駄な電力消費である、逆電子移動を抑えることができる。

[0053] ここで、電解質溶液(電解液)は、非水溶媒系の溶液および水系の溶液のいずれであってもよい。非水溶媒系電解質溶液は、有機溶媒に電解質を溶解したものであり、有機溶媒としては、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-ブチレンカーボネート、スルホラン、 γ -ブチラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメキシエタンなどを用いることができる。これらの二種以上の混合物も使用することができる。

[0054] 非水溶媒系電解質溶液の電解質としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PCF}_3\text{SO}_3$ 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などを用いることができる。水系電解質溶液の電解質としては、 NaCl 、 NaOH 、 HCl 、 H_2SO_4 、 Li_2SO_4 などを使用することができる。またはこれらに高分子物質を加えたポリマー型電解質溶液などを使用することができる。

[0055] この発明の一局面に係る複合体の製造方法は、 X^1OH (式中、 X^1 は、 Na 、 K および

Csのいずれかを表す。)、 $X_2^2CO_3$ (式中、 X^2 は、H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種のアリカリを含み、かつpH 13以上のめっき液を用いた無電解めっき法により、複数の結晶粒であって、結晶方位がランダムである結晶粒からなる下地の上に、前記針状結晶を形成する工程を含むことを特徴とする。

[0056] この発明の他の局面に係る複合体の製造方法は、 X^1OH (式中、 X^1 は、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)、 $X_2^2CO_3$ (式中、 X^2 は、H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種のアリカリを含み、かつpH 13以上のめっき液を用いた無電解めっき法により、表面が親水性かつ非晶質の下地の上に、前記針状結晶を形成する工程を含むことを特徴とする。

[0057] 針状結晶は、 X^1OH (式中、 X^1 は、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)、 $X_2^2CO_3$ (式中、 X^2 は、H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種のアリカリを含み、かつpH 13以上のめっき液を用いた無電解めっき法により、表面が親水性で樹脂からなる下地の上に形成されてもよい。

室温において、上記のアリカリがめっき液中で電離する／させることで、めっき液中には、水酸化物イオンが存在しているものとすることができる。

[0058] 本願発明に係る製造方法により、前記複合体を製造することができる。すなわち、この製造方法によれば、下地上の起点から、基体表面と様々な角度をなして成長する複数の針状結晶を形成できるとともに、下地上の成長の起点を密にすることができる。また、この製造方法によれば、1つの起点から多数の針状結晶を成長させることができる。

これに対して、めっき液のアリカリとして上記所定のものを用いなかった場合、および／または、pHが13未満のめっき液を用いたときは、針状結晶の成長の仕方は大きく異なり、下地上の成長の起点が粗になったり、成長方向が揃ってしまい、針状結晶(配列体)で、基体を実質的に完全に覆うことができない。

[0059] また、下地として上記所定の要件を満たすものを用いなかった場合、たとえば、結晶質の下地であって、この下地の各部の結晶方位が揃っているものを用いた場合は、針状結晶の成長方向が揃ってしまい、やはり、針状結晶(配列体)で、基体を実質

的に完全に覆うことができない。

針状結晶のうち、基体の表面とのなす角度が所定の角度範囲内に入るような方向に伸びるもの(たとえば、基体表面とのなす角度が直角に近いもの)は、長く成長して第1針状結晶となる。一方、針状結晶のうち、基体の表面とのなす角度が、前記所定の角度範囲外のもの(たとえば、基体表面となす角度が直角から離れているもの)や、前記所定の角度範囲内のものの一部は、隣接する他の起点から成長した針状結晶に阻まれて長く成長することができず、基体表面において第1針状結晶からの露出部を実質的に完全に覆う第2針状結晶となる。

[0060] 上記のめっき液を用いることにより、表面に水酸基を有する物質を触媒として針状結晶を成長させることができる。ここで、表面に水酸基を有する物質とは、構造式中にOH基を含有する物質、または水などに接触した際に表面にOH基(表面水酸基)を形成する物質であり、Zn, Ti, Zr, Hf, Ni, Fe, Co, Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Eu, Y, La, Gd, Tb, Ce, Nd, Sm, RbおよびCsのうちの少なくとも1種類の元素と、酸素とからなる無機化合物や、ポリビニルアルコールやポリビニルアルコールの共重合体などをはじめとする有機化合物を用いることができる。表面に水酸基を有する物質が無機化合物からなる場合、この無機化合物は、ドーパントとしてB, C, N, S, P, FおよびClのうちの少なくとも1種類を含んでいてもよい。表面に水酸基を有する物質は、結晶質、非晶質を問わない。

[0061] ここで、無電解めっき法とは、電気分解でなく、化学的、熱的に反応を進行させ、析出する目的物をめっきする方法をいい、基体をめっき液に含浸(浸漬)し、めっき液の温度を所定の温度に設定することでめっきを進行させる方法である。

ここで、めっき液とは、水、有機溶媒、またはこれらの混合物を溶媒とし、めっきする物質の原料を少なくとも一種以上を溶質として含み、溶液中の添加物によって無電解めっきを促進させる溶液である。本願発明において、添加物には、めっき液のpH値を調整するためのアルカリが、少なくとも含まれる。

[0062] ここで、表面水酸基とは、水分子の吸着などによって物質表面に存在する水酸基のことで、吸着サイトとして機能するのみでなく、ハロゲン化、エステル化、塩の精製、シラノールの生成など、種々の反応サイトとしても作用することが知られている(上記

非特許文献6参照)。酸化物、窒化酸化物などの表面水酸基や、OH基、ケトン基、カルボキシル基などに起因する表面水酸基が存在し、これらは、反応サイトまたは吸着サイトとして機能していると考えられる。

[0063] ここで、有機溶媒としては、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセチルアセトン、アセトニトリル、エチレングリコール、ベンゼン等の芳香族などを挙げることができる。

ここで、めっきする物質の原料としては、金属の化合物であり、たとえば、金属硝酸塩、金属酢酸塩、金属塩酸塩、金属シュウ酸塩、金属アルコキッド、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属水酸化物の少なくとも一種類の塩を挙げることができる。ここで、金属は、Zn, Ti, Zr, Hf, Ni, Fe, Co, Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Eu, Y, La, Gd, Tb, Ce, Nd, Sm, RbおよびCsのいずれかであってもよい。また、めっきする物質の原料は、安定な物質を用いるために水和物の形態を有していてもよい。

[0064] ここで、溶液中の添加物としては、たとえば、金属水酸化物、金属炭酸水酸化物、金属塩化物、金属硝酸塩、金属酢酸塩、金属炭酸塩、金属アルコキッド、金属硫酸塩、金属シュウ酸塩、界面活性剤を挙げることができる。ここで、添加物中の金属は、Zn, Ti, Zr, Hf, Ni, Fe, Co, Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Eu, Y, La, Gd, Tb, Ce, Nd, Sm, RbおよびCsのいずれかであってもよい。ここで、界面活性剤とは、非イオン、カチオン、アニオン、およびカチオンとアニオンとを併せ持つ両性のいずれかに分類できる界面活性剤であり、これらの界面活性剤をめっき液に添加し無電解めっきを行なえば、酸化亜鉛からなる針状結晶の径の細化や高アスペクト化の効果が発現する。

[0065] 前記下地は、前記基体の表面部分を含んでもよい。

また、この発明の製造方法は、前記基体の表面に、粒子を配置する工程をさらに含んでもよく、この場合、前記下地が、前記基体の上に配置された前記粒子を含んでもよい。この場合、針状結晶は、前記粒子を核として成長する。

基体の表面が、上記下地の要件を満たさない場合、すなわち、複数の結晶粒であって、結晶方位がランダムである結晶粒からなること、および表面が親水性かつ非晶

質であることのいずれの要件も満たさない場合は、基体表面から直接針状結晶を成長させようとする、針状結晶の結晶方位、すなわち成長方向が揃ってしまうことがある。

[0066] このような場合でも、基体の上に配置された粒子が、上記下地の要件を満たせば、粒子(表面水酸基を有する物質)から成長する針状結晶の結晶方位をランダムにすることができる。ランダムに成長した針状結晶は、お互いが立体障害となるため、結合し、その結果、針状結晶の配列体の第1領域において基体を実質的に覆うことができる。

粒子を配置する工程は、当該粒子(微粒子)を溶液中に分散しコロイド溶液とし、このコロイド溶液を基体にディップコート、スプレーコート、スピコートまたは滴下する工程を含んでいてもよく、必要に応じて乾燥および/または焼成を施す工程を含んでいてもよい。

[0067] これらの方法により、結晶性を示し、かつランダムな結晶方位を有する粒子、または非晶質の粒子を、基体の表面に容易に配置することができる。

前記粒子は、前記微小領域と同じ材料からなってもよい。

前記粒子を配置する工程は、前記基体上に、前記粒子で構成され平均厚さが50nm以下の薄膜を形成する工程を含んでもよい。

[0068] これにより、針状結晶(配列体)を基体から剥がれにくくすることができる。

前記粒子を配置する工程は、前記基体上に、前記粒子で構成され平均厚さが20nm以下の薄膜を形成する工程を含むことが好ましい。

これにより、針状結晶(配列体)を基体から、より剥がれにくくすることができる。

薄膜の平均厚さは、たとえば、針状結晶が成長する際、前記粒子が針状結晶に取り込まれることにより、薄くなり得る。上記薄膜の平均厚さは、針状結晶の成長開始時において、50nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましい。

[0069] 前記粒子で構成された薄膜は、基板上に均一に粒子が存在するものであり、ポイドを有していてもよく、表面に凹凸を有していてもよい。

めっき液が、0.001モル濃度～2モル濃度の上記アルカリを含有していると、成長起点となる粒子で構成された薄膜の厚さが小さくても、基体を実質的に完全に覆った

針状結晶の配列体が得られる。本願発明のように、めっき液のpHが13以上であれば、めっき液中の亜鉛濃度を高くすることにより、上記薄膜にピンホールがあった場合でも、酸化亜鉛からなる針状結晶により基体を実質的に完全に覆うことができる。

[0070] このような現象を生ずるメカニズムは明らかではないが、アルカリ濃度により、めっき液の電気的な特性や熱伝導率、表面水酸基の触媒活性、水酸基の酸性度、表面エネルギーなどが変化し、これにより、針状結晶の成長速度や基体との濡れ性、結晶自形等の形状などが変化することが考えられる。

前記粒子を配置する工程は、前記基体上に、前記粒子を構成する物質の前駆体を配置する工程と、前記前駆体を分解して前記粒子を形成する工程とを含んでもよい。

[0071] たとえば、粒子を配置する工程は、前記粒子を形成する所望の化合物の前駆体を溶媒に分散し、この溶媒を基体にディップコート、スプレーコート、スピコートまたは滴下する工程と、前記前駆体を乾燥および／または焼成して熱分解することで所望の前記粒子を基体上に配置する工程とを含んでもよい。

ここで、分解の例としては、熱分解、加水分解、脱水縮合、およびプラズマ照射による分解を挙げることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0072] 以下では、この発明の実施の形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。

図1は、本発明の第1の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

この光電変換素子1は、基体をなす透明電極2と、透明電極2の上に形成された複数の針状結晶3の配列体4とを含む複合体10を備えている。透明電極2は、たとえば、ふっ素(F)をドーピングした酸化スズ(SnO_2)からなり、たとえば、ガラス基板の上に、平坦な膜状に形成されたものとすることができる。

[0073] 針状結晶3は、透明電極2の表面上に互いに離間して位置している複数の起点Sの各々から、透明電極2の表面とほぼ 90° の角度をなして(透明電極2の表面に垂直に)延びる第1針状結晶3Aと、各起点Sから、透明電極2の表面に垂直な方向を含むより広い角度範囲(たとえば、透明電極2の表面とのなす角度が 0° ないし 90°)内の方向に延び、第1針状結晶3Aより短い第2針状結晶3Bとを含む。第1および

第2針状結晶3A, 3Bにおいて、長手方向とc軸とは一致している。第1針状結晶3Aは、ほぼ同じ長さを有している。

[0074] 1つの起点Sからは、単数または複数の第1針状結晶3A、および単数または複数の第2針状結晶3Bが伸びている。隣接する2つの第1針状結晶3Aの間には、間隙がある。任意の起点Sから伸びる第2針状結晶3Bの先端(透明電極2と反対側)は、その起点Sに隣接する他の起点Sから伸びる第1針状結晶3Aまたは第2針状結晶3Bの側面に当接または近接している。

[0075] 透明電極2の表面の第1針状結晶3Aからの露出部は、第2針状結晶3Bにより、実質的に(完全に)覆われている。すなわち、透明電極2の表面は、針状結晶3(第1および第2針状結晶3A, 3B)により、ほぼ完全に覆われている。換言すれば、透明電極2の表面の全面が、針状結晶3により覆われている。したがって、この配列体4に対して、透明電極2と、透明電極2と反対側とは、良好に分離されている。

[0076] 第2針状結晶3Bは、透明電極2の表面に垂直な方向に関して、透明電極2の表面付近の領域(以下「第1領域」という。)R1に存在し、針状結晶3の配列領域内で第1針状結晶3Aの先端側の領域(以下、「第2領域」という。)R2には存在していない。このため、透明電極2の表面に平行な面に占める針状結晶3の断面(面積)の割合は、第1領域R1よりも第2領域R2で低くなっている。針状結晶3の配向性は、第2領域R2に比べて第1領域R1の方が低い。針状結晶3は、全体として(少なくとも第2領域R2では)、c軸配向している(c軸が特定の方向(透明電極2の表面に垂直な方向)に沿うものの頻度が高い)。

[0077] 針状結晶3は、たとえば、ガリウムがドーピングされた酸化亜鉛からなり、n型半導体である。

透明電極2と配列体4との間(主として、起点S付近)には、酸化亜鉛の結晶からなる複数の微小領域7が存在している。各微小領域7の結晶方位は、ランダムであり、針状結晶3の結晶方位とは必ずしも一致していない。

[0078] 透明電極2とほぼ平行に対向し、配列体4(第1針状結晶3Aの先端)とわずかな間隔をあけて、対向電極6が設けられている。対向電極6は、たとえば、ニッケルと金の積層電極からなる。

配列体4と対向電極6との間の空間(隣接する第1針状結晶3Aの間隙、および第1針状結晶3Aの先端と対向電極6との間隙を含む。)を埋めるように、p型半導体部5が設けられている。p型半導体部5は、たとえば、窒素がドーピングされた酸化亜鉛や、硫化スズからなる。透明電極2の表面が、第1および第2針状結晶3A、3Bで、ほぼ完全に覆われていることから、p型半導体部5と透明電極2との接触面積は低減されている。

[0079] n型半導体である針状結晶3とp型半導体部5とによりpn接合が形成されている。針状結晶3(n型半導体)とp型半導体部5との間(界面付近)には、光吸収材料である色素の粒子8が設けられている。

この光電変換素子1において、透明電極2側からpn接合部に光が入射されると、pn接合部で電子正孔対が発生し、正孔および電子は、それぞれ対向電極6および透明電極2へと移動する。これにより、光電流(光起電力)が発生する。この際、色素の粒子8は、活性層(針状結晶3およびp型半導体部5)の光吸収を補うように作用する。これにより、素子内に導かれた光を効率的に吸収することができる。

[0080] 針状結晶3を用いていることにより、第1および第2針状結晶3A、3Bの基体(透明電極2)への投影面積に対する実表面積は大きい。このため、針状結晶3(n型半導体)とp型半導体部5との界面の面積は大きくなっており、大きな光電流(光起電力)を得ることができる。この場合、針状結晶3(n型半導体)およびp型半導体部5は、受光材料として機能する。

[0081] また、p型半導体部5と透明電極2との接触面積が低減されていることにより、逆電子移動やリーク電流は低減されているので、この光電変換素子1の変換効率は高い。

さらに、第1針状結晶3Aが透明電極2の表面にほぼ垂直であり、かつ第1針状結晶3Aの長手方向とc軸とが一致していることから、針状結晶3の結晶系が、たとえば六方晶系である場合などは、第2領域R2においては、透明電極2の表面に平行な面内方向における光学および電気化学的特性が均一になり、複合体10の透明電極2表面に直交する方向に関して光学的に透明性が高くなる。

[0082] 微小領域7は、光を散乱できる粒子として機能するものであってもよい。この場合、

素子内部での光散乱の効果から、光閉じ込め効果による光電変換効率の向上を図ることができる。また、微小領域7は、導電性微粒子であってもよい。この場合、透明電極2と配列体4との電気的な接合を補助することができる。さらに、微小領域7は、波長変換機能を有する蛍光体粒子であってもよい。この場合、光電変換素子1が吸光感度を持たない波長の光を、微小領域7(蛍光体粒子)によって波長変換することにより、光電変換素子1が吸収できるようにすることができ、光電変換効率を向上させることができる。微小領域7は、なくてもよい。

[0083] この光電変換素子1の構造を、発光素子に適用することができる。この場合、透明電極2と対向電極6とにより、n型の配列体4とp型半導体部5とによるpn接合部に適当な電圧を印加することにより、電子と正孔との再結合による光を生じさせることができる。このとき、針状結晶3がc軸配向していることにより、各針状結晶3に均一に電子を注入することができる。

[0084] また、このような発光素子において、透明電極2の表面は配列体4により実質的に完全に覆われているので、p型半導体部5と透明電極2とは良好に分離され、接触することはない。したがって、p型半導体部5と透明電極2との間のリーク電流を低減することができ、発光効率を高めることができる。

発光素子の場合、微小領域7が光を散乱できる粒子として機能するものであれば、素子内部での光散乱の効果から、たとえば、当該素子と空気との界面に入射する光の角度を変換することができるために外部量子効率が向上する。

[0085] 配列体4に対して、基体をなす透明電極2と、透明電極2の反対側とは、実質的に配列体4(針状結晶3)のみにより、良好に分離されており、針状結晶3の間には、この分離のための絶縁体は設けられていない。これにより、針状結晶3の実効表面積は大きくなっている。

また、透明電極2側と透明電極2の反対側とを分離するための絶縁体を用いられていないことにより、この光電変換素子(または発光素子)1において、当該絶縁体の劣化および着色による不具合や、当該絶縁体を用いることに起因する不純物のデバイス中への拡散が生じることはない。

[0086] 図2は、本発明の第2の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

図2において、図1に示す各部に対応する部分には、図1と同じ参照符号を付して説明を省略する。

この光電変換素子1Aでは、複合体20は、特定の(一部の)第1針状結晶3Aの先端から延びる複数の第3針状結晶(外部針状結晶)3Cを備えている。先端から第3針状結晶3Cが延びていない第1針状結晶3Aも存在する。第1針状結晶3Aのうち、先端から第3針状結晶3Cが延びているものは、たとえば、10000本~50000本に1本の割合で存在する。第3針状結晶3Cは、第1針状結晶3Aの配列領域外に延びている。また、第3針状結晶3Cは、配列体4と干渉しない角度範囲内において、ランダムな向き(複数軸方向)に延びている。

[0087] 第3針状結晶3Cが存在することにより、図1に示す光電変換素子1の場合と比べて、第1ないし第3針状結晶3A~3Cの透明電極2への投影面積に対する実表面積が大きくなっている。したがって、第3針状結晶3Cがn型半導体(好ましくは、第1針状結晶3Aと同じ材料)からなる場合は、図1に示す光電変換素子1の場合と比べて、pn接合界面の面積を大きくすることができ、発生する光電流を増大させることができる。

[0088] また、この光電変換素子1Aにおいては、複数軸方向に成長した第3針状結晶3Cが光を散乱させる効果を奏することができる。このため、図2に矢印Lで示すように、透明電極2側から入射され、pn接合界面で吸収されず、一旦配列体4を通り抜けた光を、第3針状結晶3Cにより反射して、pn接合部へと導き、光電変換素子1Aの変換効率を向上させることができる。

[0089] 第3針状結晶3Cは、必ずしもn型半導体でなくともよい。この場合、pn接合界面の面積増大による光電流増大の効果は得られないが、配列体4を通り抜けた光をpn接合界面へ反射することによる変換効率増大の効果は得られる。

この光電変換素子1Aの構造を、発光素子に適用することができる。この場合、pn接合界面付近から、透明電極2と反対側に放たれた光を、第3針状結晶3Cにより反射(散乱)して、透明電極2側へと導くことができるので、生じた光の外部取り出し効率を向上させることができる。

[0090] 図3は、本発明の第3の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

図3において、図1に示す各部に対応する部分には、図1と同じ参照符号を付して説明を省略する。

この光電変換素子11では、配列体4に対し透明電極2と反対側の空間において、針状結晶3の表面は、色素を含む受光層9で覆われている。透明電極2の表面が針状結晶3でほぼ完全に覆われていることにより、受光層9と透明電極2との接触面積は低減されている。受光層9は、隣接する第1針状結晶3Aの間の空間を埋め尽くさない厚さを有している。

[0091] 受光層9の表面(針状結晶3の表面と反対側の面)は、p型半導体部5で覆われている。隣接する第1針状結晶3Aの間の空間は、受光層9およびp型半導体部5により、ほぼ完全に埋められている。

この光電変換素子11は、受光層9で吸収した光により、光電流を生じさせることができる。受光層9と透明電極2との接触面積が低減されていることにより、リーク電流を低減できる。すなわち、受光層9が透明電極2に接触していた場合は、受光層9から一定の確率で透明電極2に正孔が与えられる。一方、針状結晶3からは、電子が透明電極2に与えられる。このため、透明電極2における電子と正孔との再結合確率が高くなってしまい、発光効率が低下する。受光層9と透明電極2との接触面積を低減することにより、このような事態を回避することができる。

[0092] 図4は、本発明の第1の実施形態に係るキャパシタの構造を示す図解的な断面図である。

このキャパシタ21は、基体をなす平板状のストレージノード22と、ストレージノード22の上に形成された複数の針状結晶23の配列体24とを含む複合体30を備えている。ストレージノード22および針状結晶23は、いずれも導電性を有しており、キャパシタ21の一方のキャパシタ電極をなしている。ストレージノード22および針状結晶23は、たとえば、アルミニウムのドーピングにより導電化された酸化亜鉛からなる。

[0093] 針状結晶23は、ストレージノード22の表面上に互いに離間して位置している複数の起点Sの各々から、ストレージノード22の表面とほぼ90°の角度をなして(ストレージノード22の表面に垂直に)延びる第1針状結晶23Aと、各起点Sから、ストレージノード22の表面に垂直な方向を含むより広い角度範囲(たとえば、ストレージノード22

の表面とのなす角度が 0° ないし 90°)内の方向に延び、第1針状結晶23Aより短い第2針状結晶23Bとを含む。第1および第2針状結晶23A, 23Bにおいて、長手方向とc軸とは一致している。第1針状結晶23Aは、ほぼ同じ長さを有している。

[0094] 1つの起点Sからは、単数または複数の第1針状結晶23A、および単数または複数の第2針状結晶23Bが延びている。隣接する2つの第1針状結晶23Aの間には、間隙がある。任意の起点Sから延びる第2針状結晶23Bの先端(ストレージノード22と反対側の端部)は、その起点Sに隣接する他の起点Sから延びる第1針状結晶23Aまたは第2針状結晶23Bの側面に当接または近接している。

[0095] ストレージノード22の表面の第1針状結晶23Aからの露出部は、第2針状結晶23Bにより、実質的に完全に覆われている。すなわち、ストレージノード22の表面は、針状結晶23(第1および第2針状結晶23A, 23B)により、ほぼ完全に覆われている。換言すれば、ストレージノード22の表面の全面が、針状結晶23により覆われている。したがって、この配列体24に対して、ストレージノード22側と、ストレージノード22の反対側とは、良好に分離されている。

[0096] 第2針状結晶23Bは、ストレージノード22の表面に垂直な方向に関して、ストレージノード22の表面付近の領域(以下「第1領域」という。)R21に存在し、針状結晶23の配列領域内で第1針状結晶23Aの先端側の領域(以下、「第2領域」という。)R22には存在していない。このため、ストレージノード22の表面に平行な面に占める針状結晶23の断面(面積)の割合は、第1領域R21よりも第2領域R22で低くなっている。針状結晶23の配向性は、第2領域R22に比べて第1領域R21の方が低い。針状結晶23は、全体として(少なくとも第2領域R22において)、c軸配向している。

[0097] ストレージノード22と配列体24との間(主として、起点S付近)には、酸化亜鉛の結晶からなる複数の微小領域27が存在している。各微小領域27の結晶方位は、ランダムであり、針状結晶23の結晶方位とは必ずしも一致していない。

配列体24に対しストレージノード22と反対側の空間において、針状結晶23の表面は、誘電体からなる保護膜(絶縁膜)25で覆われている。ストレージノード22の表面が針状結晶23でほぼ完全に覆われていることにより、保護膜25とストレージノード22との接触面積は低減されている。保護膜25は、隣接する第1針状結晶23Aの間の空

間を埋め尽くさない厚さを有している。保護膜25は、たとえば、ノドープの酸化亜鉛からなる。

[0098] 保護膜25の表面(針状結晶23の表面と反対側の面)は、セルプレート26で覆われている。セルプレート26は、導電性を有し、他方のキャパシタ電極をなしている。セルプレート26は、たとえば、アルミニウムがドープされた酸化亜鉛からなる。隣接する第1針状結晶23Aの間の空間は、保護膜25およびセルプレート26により、ほぼ完全に埋められている。セルプレート26の表面(保護膜25の表面と反対側の面)は、保護膜(絶縁膜)28で覆われている。保護膜28は、たとえば、ノドープの酸化亜鉛からなる。

[0099] 以上のように、このキャパシタ21は、一方のキャパシタ電極である針状結晶23(およびストレージノード22)と他方のキャパシタ電極であるセルプレート26との間に、誘電体である保護膜25が挟まれた構造を有している。このキャパシタ21は、ストレージノード22とセルプレート26との間に電圧を印加することにより、針状結晶23と保護膜25との界面付近およびセルプレート26と保護膜25との界面付近に電荷を貯蔵することができる。保護膜25が針状結晶23の表面に沿う形状を有していることから、保護膜25と針状結晶23およびセルプレート26との界面の面積が大きくなっているため、このキャパシタ21の静電容量は大きい。

[0100] また、保護膜25は、ストレージノード22とほとんど接触しておらず、保護膜25に対してセルプレート26と反対側では、実質的に針状結晶23の配列体24にのみ接触している。したがって、針状結晶23が単一の材料(酸化物)からなる場合は、保護膜25に均一に電圧を印加することができ、また、ストレージノード22と配列体24との間に電気二重層が形成されることもない。このため、このキャパシタ21は、静電容量を向上させることができる。

[0101] さらに、針状結晶23が全体としてc軸配向していることにより、少なくとも第2領域R22において、その配向方向に垂直な面内方向に関して、電気的特性が均一になっている。

上記のように、このキャパシタ21は、ストレージノード22から保護膜28に至るまで、ドーピングの有無だけを変えた酸化亜鉛により形成することができる。無論、ストレージ

ジノード22から保護膜28に至る各部(一部または全部)は、酸化亜鉛以外の材料からなってもよい。

[0102] 図5は、本発明の第2の実施形態に係るキャパシタの構造を示す図解的な断面図である。図5において、図4に示す各部に対応する部分には、図4と同じ参照符号を付して説明を省略する。

このキャパシタ31は、いわゆる電気二重層キャパシタであり、集電体となる基板(基体)32と、針状結晶23(図4参照)と同様の形態を有し、基板32とともにキャパシタ31の一方の分極性電極をなす針状結晶33の配列体34とを含む複合体40を備えている。針状結晶33は、第1針状結晶23Aと同様の形態の第1針状結晶33A、および第2針状結晶23Bと同様の形態の第2針状結晶33Bを備えており、基板32の表面は、針状結晶33(第1および第2針状結晶33A, 33B)により、実質的に完全に覆われている。

[0103] 第1針状結晶33Aの先端と適当な間隔を開けるようにして、集電体となる他方の分極性電極をなす基板36が、基板32と対向配置されている。基板36は、基板32と同様の材料からなる。

配列体34と基板36との間の空間(隣接する第1針状結晶33Aの間の空間、および第1針状結晶33Aの先端と基板36との間の空間を含む。)は、電解質溶液35で満たされている。基板32の表面が、針状結晶33により実質的に完全に覆われていることにより、電解質溶液35と基板32との接触面積は低減されている。

[0104] このキャパシタ31は、1対の基板32, 36の間に電圧を印加することにより、基板32, 36と電解質溶液35との界面付近に電気二重層が形成され、これにより、電荷を貯蔵することができる。

一方の分極性電極として針状結晶33が用いられていることにより、電気二重層が形成される針状結晶33と電解質溶液35との界面の面積が大きくなっており、キャパシタ31の静電容量が大きくなっている。隣接する第1針状結晶33Aの間は、幅が2nm~50nm程度のメソ細孔となっていることが好ましく、これにより、電荷の貯蔵量を増やすことができる。また、電解質溶液35と基板32との接触面積が低減されていることにより、電解質中の支持塩に起因するリーク電流は生じない。すなわち、このキャパ

シタ31は、リーク電流が低減されている。

- [0105] さらに、従来の電気二重層キャパシタにおいては、分極性電極として、微粒子の集合体の形態の活性炭が用いられていたが、粒界の影響等により電気抵抗が高かった。一方、このキャパシタ31では、分極性電極として針状結晶33、すなわち、大部分が単結晶であるものが用いられているので、粒界の影響はほとんどなく、分極性電極(針状結晶33)の導電性は高い。針状結晶33の導電率は、ドーピング量を制御することにより制御できる。
- [0106] 基板36からは、針状結晶33と同様の針状結晶が、基板32側へ向かって伸びていてもよい。この場合、基板36からの針状結晶と基板32からの針状結晶33とを、互いに接触しないように、対向配置することができる。これにより、基板36側においても、電解質溶液35と分極性電極(基板36から伸びる針状結晶)との界面の面積を大きくすることができ、キャパシタの静電容量を大きくすることができる。
- [0107] 次に、複合体10, 20, 30, 40の製造方法について説明する。複合体10, 20, 30, 40は、 X^1OH (式中、 X^1 は、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)、 $X^2_2CO_3$ (式中、 X^2 は、H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリを含み、かつpH13以上のめっき液(以下、「所定のめっき液」という。)を用いた無電解めっき法により、基体となる透明電極2、ストレージノード22、または基板32上に、針状結晶3, 23, 33を成長させて得ることができる。
- [0108] この場合、針状結晶3, 23, 33は、表面に水酸基を有する物質を触媒として成長する。
- 針状結晶3, 23, 33成長の下地は、複数の結晶粒であって、結晶方位がランダムである結晶粒からなること、および表面が親水性かつ非晶質であることのいずれかの要件を満たすものである。結晶粒と結晶粒との間には、非晶質のマトリクスが存在していてもよい。これらのいずれかの要件を、基体の表面部分自体が満たしている場合は、この基体の表面部分を下地として針状結晶3, 23, 33を成長させることができる。
- [0109] 無電解めっきを行う前に、基体の表面に、上記いずれかの要件を満たす下地としての粒子、たとえば、微小領域7, 27と同じ材料からなる粒子を配置するようにしてもよい。この場合、無電解めっきを行う工程において、前記粒子を核(シード)として、針

状結晶3, 23, 33が成長する。したがって、この場合、配置する粒子の密度によって、成長する針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34の密度を制御できる。

[0110] このような粒子を基体の表面に配置せずに無電解めっきを行う場合は、基体自体が表面に水酸基を有する物質（構造式中にOH基を含有する物質であるか、水などに接触した際に表面にOH基を形成する物質であるかを問わない。）である必要がある。一方、前記粒子を基体表面に配置してから、無電解めっきを行う場合は、前記粒子が表面に水酸基を有する物質であればよく、基体は、表面に水酸基を有する物質でなくてもよい。

[0111] このような製造方法により、従来にない高い密度で針状結晶3, 23, 33が形成された複合体10, 20, 30, 40を製造することができる。第1針状結晶3A, 23A, 33Aの先端側から撮影した走査電子顕微鏡写真により測定した第2領域R2, R22における針状結晶3, 23, 33の密度（すなわち、第1針状結晶3A, 23A, 33Aの密度）は、たとえば、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の投影面積あたり1000本以上である。

[0112] 無電解めっき法により、複雑な表面形状を有する基体にも均一な針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34を形成するとともに、基体に導電性が無くても配列体4, 24, 34を形成できる。このため、電解めっきと比較して様々な基体利用できるから、この製造方法の応用範囲は広い。

また、無電解めっきによる針状結晶3, 23, 33の形成温度は、 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ であり、化学気相成長法やパルスレーザー堆積法の場合のように、基体を高温で保持する必要がない。このため、プラスチックのような、高温での反応に使用することができない材料を、基体として使用することができる。

[0113] さらに、この製造方法によれば、針状結晶は、基体表面上の起点（この製造方法が基体表面に前記粒子を配置する工程を含む場合は、この粒子が起点となる。）から、様々な方向に針状結晶3, 23, 33が成長する。これは、たとえば、化学気相成長法（たとえば、上記非特許文献1参照）や、電析法（たとえば、上記非特許文献2参照）などの従来の針状結晶の製造方法では、大部分の針状結晶が、基体表面に対してほぼ垂直な方向に成長することと比べて、顕著な特徴である。

[0114] 針状結晶成長の複数の起点が、基体表面上に互いに離間して位置していると、基

体表面は、基体表面にほぼ垂直に成長した針状結晶から露出する。一方、本発明の製造方法によれば、基体表面にほぼ垂直に(基体表面とのなす角度が所定の角度範囲内になるように)成長した針状結晶(第1針状結晶3A, 23A, 33Aにほぼ相当)からの基体表面の露出部は、基体表面に垂直な方向から離れた方向に成長する針状結晶(第2針状結晶3B, 23B, 33Bにほぼ相当)により、実質的に完全に覆われる。

[0115] すなわち、本発明の製造方法により、配列体4, 24, 34に対して、基体側と基体の反対側とを良好に分離できる複合体10, 20, 30, 40を製造できる。この分離のために、補助的に絶縁体を用いる必要もない。

針状結晶3, 23, 33が成長する方向は、針状結晶3, 23, 33が成長する起点となる部分の結晶方位または結晶性にも依存する。たとえば、基体が水酸基を有する場合は、基体を成長起点とすることもできるが、基体の結晶方位が揃っている場合は、針状結晶3, 23, 33の成長時の結晶方位が揃ってしまうことがある。たとえば、スパッタ法によって形成された酸化亜鉛薄膜を核として、酸化亜鉛針状結晶の配列体を形成する場合(上記非特許文献5参照)は、酸化亜鉛薄膜の各部で結晶方位が揃っていることによって、酸化亜鉛針状結晶の向きが揃いやすい。

[0116] このため、針状結晶3, 23, 33が成長する起点となる部分は、結晶性を示し、かつランダムな結晶方位を有するか、または結晶性を示さないことが好ましい。たとえば、微小領域7, 27と同じ材料からなる粒子(表面水酸基を有する物質)が、結晶性を示し、かつランダムな結晶方位を有するもの、または結晶性を示さないものである場合、核となる粒子から成長する針状結晶3, 23, 33の結晶方位をランダムにすることができる。ただし、核となる粒子が結晶性を有していても、ある粒子の結晶方位と、当該粒子から成長する針状結晶3, 23, 33の結晶方位とは、必ずしも一致しない。

[0117] この場合、針状結晶3, 23, 33は、ランダムな方向に成長し、お互いが立体障害となるために結合し、その結果、針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34の第1領域R1, R21において、基体を実質的に覆うことができる。

基体の表面に粒子を配置する際、たとえば、針状結晶成長3, 23, 33成長の起点となる粒子(微粒子)を分散したコロイド溶液を、基体にディップコート、スプレーコート

、スピコートまたは滴下すると、通常、当該粒子の結晶方位が揃うことはない。すなわち、これらの方法により、基体上に、結晶方位がランダムな粒子を配置することができる。

[0118] また、本発明の製造方法において、任意の起点から、基体表面に垂直な方向から離れた方向に成長する針状結晶3, 23, 33は、隣接する他の起点から成長する針状結晶3, 23, 33に阻まれて、長く成長することができず、一方、基体表面にほぼ垂直な方向に成長する針状結晶3, 23, 33は、他の針状結晶3, 23, 33に阻まれることなく長く成長できる。このようにして、全体として、針状結晶3, 23, 33の長手方向の向きが揃う。したがって、たとえば、針状結晶3, 23, 33の長手方向とc軸とが一致している場合は、針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34は、c軸配向することになる。

[0119] 基体を針状結晶3, 23, 33で実質的に覆うには、成長の起点がある程度密に存在することが必要である。以下、成長の起点が粒子(微粒子)であるとする。

酸化亜鉛からなる針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34を形成する場合、成長起点となる粒子(酸化亜鉛からなる微粒子)は、たとえば、酢酸亜鉛2水和物(酸化亜鉛の前駆体)を溶解したエタノール溶液を基体表面にスピコートし、この基体を加熱(焼成)し、酢酸亜鉛を熱分解することによって形成することができる。加熱温度により、非晶質の酸化亜鉛からなる微粒子、および/または、結晶質かつ結晶方位がランダムである酸化亜鉛からなる微粒子が得られる。また、結晶質かつ結晶方位がランダムである酸化亜鉛からなる微粒子の間に、酸化亜鉛からなる非晶質のマトリクスが存在する状態も生じ得る。

[0120] この場合、エタノール溶液中の酢酸亜鉛2水和物の濃度を、約0.001モル/リットル～約0.1モル/リットルとすることにより、成長すべき針状結晶3, 23, 33が基体を実質的に覆う程度に、酸化亜鉛からなる微粒子が密に存在(たとえば、薄膜を構成するように存在)するようにすることができる。

エタノール溶液中の酢酸亜鉛2水和物の濃度が低すぎる場合、基体表面に形成される微粒子の密度が低くなりすぎ、針状結晶3, 23, 33が基体を実質的に覆わない。ただし、スピコートおよび熱分解の実施回数を増やすことで、上記濃度が0.001モル/リットル以下でも、針状結晶3, 23, 33が基体を密に覆う程度に、針状結晶3,

23, 33の成長起点となる微粒子が密に存在するようにすることができる。

[0121] しかし、この場合、微粒子が部分的に凝集し、凝集した微粒子の上に針状結晶3, 23, 33が形成され、基体と針状結晶3, 23, 33(配列体4, 24, 34)との密着強度を高くすることができない。このために、針状結晶3, 23, 33の剥がれなどにより、基体が露出する場合がある。このため、スピコート回数は、好ましくは1回～5回である。

[0122] 一方、濃度が0.1モル/リットル程度より大きい場合、凝集した微粒子上に針状結晶3, 23, 33が形成されてしまう。

ここで、酸化亜鉛からなる針状結晶3, 23, 33が成長する際、酸化亜鉛からなる微粒子は、当該針状結晶3, 23, 33に取り込まれる。このため、針状結晶3, 23, 33の成長開始時において針状結晶と基体とが、直接接触していない場合であっても、針状結晶3, 23, 33の成長が完了するまでには、針状結晶3, 23, 33と基体表面とが直接接触し得る。そして、針状結晶3, 23, 33の成長が完了した時点では、針状結晶3, 23, 33と基体とが直接接触している面積がある程度大きいと、基体と針状結晶3, 23, 33との密着強度を高くすることができる。

[0123] 上述のように、凝集した微粒子上に針状結晶3, 23, 33が形成される場合、針状結晶3, 23, 33の成長が完了した時点において、基体と配列体4, 24, 34との接触面積が小さくなるか、基体と配列体4, 24, 34とが接触しない。その結果、基体と針状結晶3, 23, 33との密着強度が低くなり、針状結晶3, 23, 33の剥がれが発生する。そのため、基体が露出してしまい、針状結晶3, 23, 33の配列体4, 24, 34で実質的に基体を覆うことができない。

[0124] スピコート後の加熱の温度は、180℃～500℃であれば、酸化亜鉛からなる微粒子が得られた。この温度範囲でも、低い温度で加熱する場合は、酸化亜鉛からなる微粒子を得るため、加熱時間を長くする必要がある。

用いた塩(前駆体)が分解して、目的の材料からなる粒子が得られるのであれば、熱分解(マイクロ波加熱によるものを含む。)の代わりに、加水分解、脱水縮合、プラズマ照射などを行なってもよい。

[0125] 針状結晶3, 23, 33は、複数回の無電解めっきにより、繰り返し成長させてもよい。この場合、全ての回の無電解めっきで、同一の物質(組成)からなる針状結晶3, 23,

33を成長させる必要はなく、各回の無電解めっきごとに、異なる物質(組成)からなる針状結晶3, 23, 33を成長させてもよい。たとえば、アルミニウム供給源を含むめっき液を用いて、アルミニウムをドーブした針状結晶3, 23, 33を、複数回の無電解めっきにより成長させることができる。この場合、後の回の無電解めっきほど、めっき液中のアルミニウム供給源の濃度を低くして、針状結晶3, 23, 33のアルミニウムドーブ量が低くなるようにしてもよい。

[0126] このようにして形成した配列体4, 24, 34は、光電変換素子に用いるのに適している。なぜなら、第2領域R2側で針状結晶3のアルミニウムドーブ量が少ないことにより、逆方向飽和電流密度が小さく、また、第1領域R1側で針状結晶3のアルミニウムドーブ量が大きいことにより、抵抗値が小さいからである。

また、繰り返し成長により針状結晶3, 23, 33を形成する場合、すべての回の無電解めっきを、上記所定のめっき液を用いて行う必要はなく、基体が針状結晶3, 23, 33(配列体4, 24, 34)で実質的に覆われた後であれば、その後の針状結晶3, 23, 33の成長は、上記所定のめっき液以外のめっき液(たとえば、NaOHなど上記所定のアルカリを含まないめっき液)を用いた無電解めっきによって行なってもよい。

[0127] たとえば、本発明によって得ることのできる複合体10, 20, 30, 40の配列体4, 24, 34を核とし、ヘキサメチレンテトラミンを含むめっき液(所定のめっき液の要件を満たさないめっき液)を用いた無電解めっき法、電着法、気相成長法などによって、針状結晶3, 23, 33をさらに成長させることもできる。このようにすることで、アスペクト比が高く、かつ、第1領域R1, R21で基体を実質的に覆った複合体10, 20, 30, 40を形成することができる。

[0128] また、この製造方法が、基体表面に前記粒子を配置する工程を含む場合は、針状結晶3, 23, 33の成長完了後、前記粒子の一部が、微小領域7, 27として残ることがある。この場合、微小領域7, 27により、針状結晶3, 23, 33と基体との密着性を向上させることができる。無電解めっきに先立って基体表面上に配置する前記粒子の密度により、基体と配列体4, 24, 34との密着強度を制御することができる。配列体4, 24, 34の形成後、基体から配列体4, 24, 34を剥離させることを意図して、基体と配列体4, 24, 34との密着強度を低くすることも可能である。

[0129] 本発明の製造方法において、たとえば、無電解めっきを行う時間を制御することにより、針状結晶3, 23, 33の長さや密度を制御することができる。これにより、得られた複合体10, 20, 30, 40をキャパシタに応用する場合、その静電容量を容易に制御できる。

本発明の実施形態の説明は以上の通りであるが、本発明は他の形態でも実施できる。たとえば、以上の実施形態では、第1針状結晶3A, 23Aは、いずれも基体(透明電極2、ストレージノード22、基板32)の表面とほぼ90°の角度をなして延びているが、より広い角度範囲、たとえば、基体とのなす角度が45°ないし90°になるように延びていてもよい。このような第1針状結晶を有する複合体は、たとえば、基体上に配置する核となる粒子の密度を小さくして針状結晶を成長させることにより製造することができる。

[0130] その他、特許請求の範囲に記載された事項の範囲で種々の変更を施すことが可能である。

実施例

[0131] 以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、なんら実施例に限定されることはない。

<例1>

基体と、この基体表面に無電解めっきにより形成された酸化物の針状結晶の配列体とを備えた複合体を作製した例について説明する。

[0132] ガラス基板を用意し、これを基体とした。基体の一方表面(以下、「表面」という。)に硝酸亜鉛水溶液(0.001モル/リットル)を塗布し、この基体を1500回転/分で回転させることにより、基体表面にこの硝酸亜鉛水溶液をスピコートし、さらに、この基体を室温で乾燥後、260°Cで焼結して、表面に、酸化亜鉛微粒子(針状結晶成長の下地)が配置された基体を得た。

[0133] 次いで、この微粒子が配置された基体を、テフロン(登録商標)製の反応容器(耐圧容器)内で、無電解めっき液中に浸漬させた。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウム(NaOH)であった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.06モル/リットルであり、めっき液中の水酸化

ナトリウムの濃度は、0.75モル／リットルであった。めっき液のpHは13.2であった。この反応容器中でめっき液を85℃で1時間加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。

[0134] なお、図6に示すように、基体124をめっき液123に浸漬させているとき(加熱中を含む。)は、支持体125を用いて、基体124の表面(針状結晶を成長させる側の面)が反応容器121, 122の底面に向き合う(下方を向く)ような姿勢で、基体124を支持した。このようにすることで、図2に示す第3針状結晶3Cのように、基体から直接成長した針状結晶の先端から複数軸方向に成長する針状結晶の密度が小さくなり、光透過性に優れた配列体を得ることができる。

[0135] なお、無電解めっきではなく、電解めっきによる製造方法を採用する場合は、基体は導電性を有する物質に限られる。そのため、本実施例のようなガラス基板に針状結晶の配列体を形成するのは困難である。また、意匠物など、複雑な形状を有する基体に針状結晶の配列体を形成する場合などにも、電解めっきの場合は、電界集中の制御が困難であるが、無電解めっきであれば製造装置は簡便なままで、容易に均一な配列体を形成できる。さらに、大型の基体に針状結晶の配列体を形成する場合も、無電解めっきでは、本質的に溶媒、触媒および温度さえ同条件であれば、針状結晶の成長速度は基体のどの箇所でもほぼ同じとなるため、均一な厚さの配列体が容易に得られる。

[0136] 図7Aに、本実施例により得られた配列体の走査型電子顕微鏡像(基体を垂直に見下ろす方向(上)および基体に平行な方向(下)から撮影)を示す。この針状結晶の径は約80nmであり、この針状結晶の長さは約1.4 μ mであった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約1800本であった。

図7Bは、この配列体を基体から剥がし、基体が存在していた側からこの配列体を撮影した走査型電子顕微鏡像である。この配列体において、基体と反対側(第2領域;図7A参照)と比べて、基体側(第1領域;図7B参照)で針状結晶が密に存在していた。

[0137] 比較のため、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度を0.005モル／リットルとすることにより、めっき液のpHを11.6とした以外は上記実施例と同様の条件で、表面に酸

化亜鉛微粒子が配置された基体をめっき液中に浸漬した。得られた基体の表面には、針状結晶は観察されず、基体に酸化亜鉛の粒子が部分的に付着していた。酸化亜鉛粒子の平均粒径は約25nmであった。

[0138] また、比較のため、めっき液を、硝酸亜鉛6水和物を0.06モル/リットル、ヘキサメチレンテトラミンを0.75モル/リットルの濃度で含む溶液(以下、「比較例に係るめっき液」という。)とした以外は上記実施例と同様の条件で、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体をめっき液中に浸漬した。比較例に係るめっき液のpHは、pH試験紙で確認したところ、7.0付近であった。

[0139] 得られた基体の表面を、基体に垂直な方向から走査型電子顕微鏡で観察すると、針状結晶の配列体から基体が露出していた。

基体をめっき液に1時間浸漬した後の針状結晶の長さは、上記実施例によるめっき液(水酸化ナトリウムを含み、pHが13.2であるもの)を用いた場合が、 $1.4\mu\text{m}$ であるのに対し、上記比較例に係るめっき液を用いた場合は、200nm程度であった。上記実施例に係るめっき液を用いた場合と比べて、上記比較例に係るめっき液を用いた場合は、針状結晶の成長速度が遅いことがわかる。

[0140] <例2>

無電解めっきにより基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体を形成し、これをn型半導体として用いた色素増感太陽電池を作製した例について説明する。

ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に硝酸亜鉛水溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この硝酸亜鉛水溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。

[0141] この微粒子が配置された基体を、反応容器中で、無電解めっき液に浸漬した。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.06モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度で含むものであった。めっき液のpHは13.5であった。反応容器としては、テフ

ロン(登録商標)製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。

[0142] この反応容器中でめっき液を85°Cで1時間加熱したところ、基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。この無電解めっきを3回繰り返した後の配列体の走査型電子顕微鏡像(基体を垂直に見下ろす方向から撮影)を、図8Aに示す。この針状結晶の径は約80nmであり、この針状結晶の長さは約5.2 μ mであった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約1700本であった。

[0143] 図8Bは、この配列体を基体から剥がし、この配列体の基体が配置されていた側(第1領域)および基体と反対側(第2領域)について測定したX線回折パターンを示す図である。

第1領域では、(002)、(101)および(100)のピークが得られた。一方、第2領域では、(002)および(101)のピークが得られたが、(100)のピークは得られなかった。また、(101)のピークは、第1領域と比べて、第2領域で極めて小さかった。すなわち、第1領域における針状結晶の配向性は、第2領域における針状結晶の配向性より低かった。

[0144] 次に、Ru錯体を溶解したエタノール溶液を40°Cに保持し、この溶液に配列体を15分浸漬することで、配列体表面にRu色素を吸着させた。透明導電膜(配列体の基体)の対極として、ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が12 Ω /□のFドーパSnO₂)上に白金を1000オングストローム蒸着したものを用いた。この対極と基体とを、その間にスペーサーを介在させることにより、対極と基体との間に微小空間が形成された状態とし、この微小空間に電解質溶液を注入した。電解質溶液としては、アセトニトリルにヨウ化リチウムおよびヨウ素を溶解した溶液を用いた。このようにして、色素増感太陽電池を得た。

[0145] この色素増感太陽電池は、酸化亜鉛からなる針状結晶の代わりに酸化亜鉛微粒子を用いた色素増感太陽電池と比較して、同じ色素量のもので比較すると、電流量が25%向上した。

<例3>

無電解めっきにより、複数軸方向に成長した酸化亜鉛からなる針状結晶の集合体

を備えた配列体を形成し、これをn型半導体として用いた色素増感太陽電池を作製した例について説明する。

- [0146] ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\ \Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に硝酸亜鉛水溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この硝酸亜鉛水溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。
- [0147] この微粒子が配置された基体を、反応容器中で無電解めっき液に浸漬した。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.04モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度で含むものであった。めっき液のpHは13.4であった。反応容器としては、テフロン(登録商標)製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。
- [0148] この反応容器中でめっき液を 85°C で1時間加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。この無電解めっきを3回繰り返した後の配列体(第1のサンプル)の走査型電子顕微鏡像を図9に示す。この針状結晶の径は平均で約65nmであり、この針状結晶の長さは約 $2.1\ \mu\text{m}$ であった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μm あたり約1800本であった。配列体の上には、複数軸方向に成長した酸化亜鉛からなる針状結晶(外部針状結晶)の集合体がまばらに存在していた。この集合体の密度は、100平方 μm あたり約0.03個であった。
- [0149] 次に、外部針状結晶の集合体が高い密度で形成された配列体(第2のサンプル)を調製した。まず、ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\ \Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に硝酸亜鉛水溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この硝酸亜鉛水溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。

[0150] この微粒子が配置された基体を、反応容器中で無電解めっき液に浸漬した。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.04モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度で含むものであった。めっき液のpHは13.5であった。反応容器としては、テフロン(登録商標)製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、基体表面を反応容器の底面と反対側を向くような姿勢でめっき液に浸漬した。このようにすることで、複数軸方向に成長した針状結晶の集合体の密度が大きくなり、光散乱性に優れた配列体を得ることができる。

[0151] この容器中でめっき液を85°Cで1時間加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。この無電解めっきを3回繰り返した後の配列体の走査型電子顕微鏡像を、図10に示す。この針状結晶の径は平均で約65nm前後であり、この針状結晶の長さは約3.5 μ mであった。この配列体(基板上に直接成長した針状結晶)の上には、複数軸方向に成長した針状結晶(外部針状結晶)の集合体が、第1のサンプルより高い密度で(配列体のほぼ全面に)形成されていた。

[0152] このときの基体上に直接成長した針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約1800本であった。また、外部針状結晶の集合体の密度は、100平方 μ mあたり約9個であった。

次に、この2つの配列体(第1および第2のサンプル)に色素を吸着させた。まず、Ru錯体を溶解したエタノール溶液を40°Cに保持し、この溶液に配列体を15分含浸することで、配列体表面にRu色素を吸着させた。透明導電膜(配列体の基体)の対極として、ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が12 Ω /□のFドープSnO₂)上に白金を1000オングストローム蒸着したものを用いた。この対極と基体とを、その間にスペーサーを介在させることで、対極と基体との間に微小空間が形成された状態とし、この微小空間に電界質溶液を注入した。電界質溶液は、アセトニトリルにヨウ化リチウムおよびヨウ素を溶解した溶液を用いた。これにより、第1および第2のサンプルをそれぞれ用いた色素増感太陽電池を得た。

[0153] 第2のサンプルを用いた色素増感太陽電池は、第1のサンプルを用いた色素増感太陽電池と比べて、単位色素量あたり電流量が30%高かった。また、第2のサン

ルは第1のサンプルと比べて、色素吸着量が2倍であり、これを用いた色素増感太陽電池の変換効率も2倍となった。

<例4>

有機-無機ハイブリッド固体太陽電池を作製した例について説明する。本実施例では、無電解めっきにより基体表面にn型半導体の酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体を形成し、p型電荷輸送層および受光体としてポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いた。

- [0154] ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\ \Omega/\square$ のFドープ SnO_2)を用意し、これを基体とした。ガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に硝酸亜鉛水溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この硝酸亜鉛水溶液をガラス基板にスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で焼結して表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。
- [0155] この微粒子が配置された基体を、反応容器中で無電解めっき液に浸漬した。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.06モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度で含むものであった。めっき液のpHは13.4であった。反応容器としては、テフロン(登録商標)製の耐圧容器を用いた。
- [0156] この容器中でめっき液を 85°C で1時間加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。走査型電子顕微鏡にて確認したところ、この針状結晶の径は平均で約65nm、この針状結晶の長さは約 $1.3\ \mu\text{m}$ であった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μm あたり約1700本であった。
- なお、基体は、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢でめっき液に浸漬した。
- [0157] 透明導電膜(配列体の基体)の対極として、ガラス基板上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\ \Omega/\square$ のFドープ SnO_2)上に金を1000オングストローム蒸着したものをを用いた。前記酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体と前記対極と対向させ、その間にスペーサーを介在させることで、配列体と対極との間に微小空間が形成された

状態とした。この微小空間にポリ-3-ヘキシルチオフェンをクロロベンゼンに溶解した溶液を注入し、80℃で乾燥する工程を繰り返すことで、その微小空間にポリ-3-ヘキシルチオフェンを備えた。

- [0158] 上記のようにして得られた、酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体を備えたポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いた場合、この配列体の代わりに酸化亜鉛微粒子を用いた場合と比較して、光電変換効率が50%向上した。

<例5>

プラスチックを基体とし、無電解めっきにより基体表面に針状結晶の配列体を形成した例について説明する。

- [0159] 平板状に加工したポリビニルアルコールを用意し、これを基体とした。次に、微粒子酸化亜鉛を、次のようにして調製した。まず、40ミリリットルのメタノールに、酢酸亜鉛2水和物を0.01モル/リットルの濃度になるように加え、60℃に加熱して溶解させ、第1の溶液を得た。また、20ミリリットルのメタノールに、水酸化カリウムを0.03モル/リットルの濃度になるように加え、第2の溶液を得た。そして、第2の溶液を60℃に加熱し、攪拌しながらゆっくりと第1の溶液に滴下した。得られた混合溶液を60℃で8時間保持すると、この混合溶液中に、平均粒径10nm程度の酸化亜鉛微粒子が得られた。

- [0160] この混合溶液を冷却した後、この混合溶液にメタノールを添加し、その混合溶液を攪拌により十分混合した。その後、3000回転/分程度の回転速度で遠心分離して、酸化亜鉛微粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた。以上のメタノールの添加から上澄みを捨てるまでのプロセスを5回繰り返すことにより、酸化亜鉛微粒子を洗浄した。

得られた酸化亜鉛微粒子を、再度、メタノールに分散させたものを、前記基体を1500回転/分で回転させることにより、前記基体上にスピコートし、室温で乾燥することで、基体表面に酸化亜鉛微粒子を配置させた。この、酸化亜鉛微粒子が配置された基体を、反応容器中で無電解めっき液に浸漬した。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、水溶液中にそれぞれ0.06モル/リットルおよび0.25モル/リットルの濃度で含むものであった。めっき液のpHは13.1であった。反応容器としては、テフロン(登録商標)製の耐

圧容器を用いた。なお、基体は、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢でめっき液中に浸漬した。

[0161] この反応容器中でめっき液を80℃で30分加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。走査型電子顕微鏡にて確認したところ、この針状結晶の径は約80nm前後であり、この針状結晶の長さは約0.6 μmであった。このときの針状結晶の密度は、1平方μmあたり約1500本であった。

なお、上記実施例1～5では、酸化亜鉛針状結晶の原料となる硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.04モル/リットルまたは0.06モル/リットルとしてあるが、0.01モル/リットル～2モル/リットルであれば針状結晶の配列体は得られ、好ましくは、0.03モル/リットル～0.07モル/リットルの濃度で、針状結晶を成長させることができる。また、水酸化ナトリウムの濃度は、上記実施例1～5では、0.75モル/リットルまたは0.25モル/リットルとしてあるが、0.1モル/リットル～1モル/リットルであれば針状結晶の配列体は得られた。

<例6>

無電解めっきにより基体表面を実質的に覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体、および基体が露出するように形成された酸化亜鉛針状結晶の配列体を、それぞれn型半導体として用いた色素増感太陽電池を比較した例について説明する。

[0162] 一方表面上に、透明導電膜(シート抵抗が12Ω/□のFドープSnO₂)が形成されたガラス基板を用意した。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に酢酸亜鉛エタノール溶液(0.03モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この酢酸亜鉛エタノール溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、260℃で焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子からなる薄膜が形成された基体を得た。得られた薄膜の平均厚さ(原子間力顕微鏡で測定)は、7nmであった。

[0163] この微粒子(薄膜)が配置された基体を、反応容器中で、無電解めっき液に浸漬して無電解めっきを行なった。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムであった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.06モル/リットルであり、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度は、0.75モ

ル／リットルであった。反応容器としては、ポリプロピレン製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。

[0164] この反応容器中でめっき液を80℃で1時間加熱したところ、基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成された。この無電解めっきを2回繰り返した。

得られた針状結晶の径は約65nmであり、この針状結晶の長さは約3.2 μ mであった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約1000本であった。このようにして、基体を密に(実質的に)覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体を形成した。

[0165] 比較として、基体の一部が露出するように形成された針状結晶の配列体を作製した。一方表面上に、透明導電膜(シート抵抗が12 Ω /□のFドープSnO₂)が形成されたガラス基板を用意した。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に、酸化亜鉛微粒子が分散されたイソプロパノール溶液をディップコートした後、室温で乾燥し、150℃に加熱した。これらのディップコート、乾燥および焼結の工程を3回繰り返して、基体表面に酸化亜鉛微粒子からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の平均厚さは70nmであった。

[0166] この微粒子(薄膜)が配置された基体を、反応容器中で、無電解めっき液に浸漬して無電解めっきを行なった。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛および水酸化ナトリウムであった。めっき液中の硝酸亜鉛の濃度は、0.06モル／リットルであり、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度は、0.75モル／リットルであった。反応容器としては、ポリプロピレン製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。

[0167] この反応容器中でめっき液を80℃で1時間加熱したところ、基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成された。この無電解めっきを2回繰り返したところ、得られた針状結晶の径は約80nmであり、この針状結晶の長さは約3.0 μ mであった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約900本であった。このようにして、基体を密に覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体を形成した。

[0168] この配列体の一部は、次の工程(Ru色素を吸着させる工程)を実施する前に、基体

から剥離し、配列体から基体が露出する部分が生じた。

続いて、Ru錯体を溶解したエタノール溶液を40℃に保持し、この溶液に上記2種類の配列体が形成された基体をそれぞれ15分浸漬することで、配列体表面にRu色素を吸着させた。それぞれの配列体のRu色素の吸着量は同じになるようにした。

[0169] 次に、透明導電膜(配列体の基体)の対極として、ガラス基板の一方表面に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドープ SnO_2)上に、白金を1000オングストロームの厚さで蒸着したものを用意した。この対極と、配列体(表面にRu色素が吸着されたもの)の基体との間にスペーサーを介在させることにより、対極と配列体との間に微小空間が形成された状態とし、この微小空間に電解質溶液を注入した。電解質溶液としては、アセトニトリルにヨウ化リチウムおよびヨウ素を溶解した溶液を用いた。このようにして、色素増感太陽電池を得た。

[0170] 図11に、得られた色素増感太陽電池について、擬似太陽光照射下で測定した電流(電流密度)－電圧特性を示す。曲線b1は、基体の一部が露出した酸化亜鉛針状結晶の配列体を用いた色素増感太陽電池の特性を示し、曲線b2は、基体を実質的に覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体を用いた色素増感太陽電池の特性を示す。

基体を実質的に覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体を用いた色素増感太陽電池は、基体の一部が露出した酸化亜鉛針状結晶を用いた色素増感太陽電池と比べて、変換効率が約2.5倍高かった。

<例7>

針状結晶の配列体で基体を実質的に完全に覆われた複合体(以下、「基体被覆型複合体」という)、および針状結晶の配列体から基体が露出した複合体(以下、「基体露出型複合体」という。)を作製し、それぞれの複合体について、配列体の電流－電圧特性を測定した。

[0171] 基体被覆型複合体の作製条件は、以下の通りである。

ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドープ SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に酢酸亜鉛エタノール溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることによ

り、この酢酸亜鉛エタノール溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、260°Cで焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。

[0172] 次いで、この微粒子が配置された基体を、テフロン(登録商標)製の反応容器(耐圧容器)内で、無電解めっき液中に浸漬させた。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムであった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.04モル/リットルであり、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度は、0.75モル/リットルであった。めっき液のpHは13.6であった。この反応容器中でめっき液を80°Cで1時間加熱したところ、基体表面には、酸化亜鉛からなり、基体表面を実質的に覆う針状結晶の配列体が形成されていた。

[0173] 基体露出型複合体の作製条件は、以下の通りである。

ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に酢酸亜鉛エタノール溶液(0.001モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この酢酸亜鉛エタノール溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、260°Cで焼結して、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。

[0174] 次いで、この微粒子が配置された基体を、テフロン(登録商標)製の反応容器(耐圧容器)内で、無電解めっき液中に浸漬させた。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛6水和物およびヘキサメチレンテトラミンであった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.04モル/リットルであり、めっき液中のヘキサメチレンテトラミンの濃度は、0.06モル/リットルであった。めっき液のpHは8であった。この反応容器中でめっき液を80°Cで1時間加熱したところ、基体表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。針状結晶の配列体からは、基体表面が露出していた。

[0175] 基体被覆型複合体および基体露出型複合体とも、針状結晶(配列体)は半導体である。配列体が基体を被覆しているか否かは、断面SEM像により確認した。

図12に、基体露出型複合体および基体被覆型複合体の電流—電圧特性を示す。測定に際し、配列体において基体と反対側(第2領域側)を覆うように金を蒸着するこ

とにより、金電極を形成した。図12に示す電流－電圧特性は、暗所で、金電極と基体をなす透明電極との間に電圧を印加し、両電極間に流れる電流を測定することにより得た。

[0176] 基体露出型の複合体では、曲線a1のようなオーミックな特性を示し、2つの電極間が短絡していることがわかる。一方、基体被覆型の複合体では、曲線a2のような非線形(非オーミック)な電流－電圧特性を示し、2つの電極間が短絡していないことがわかる。

<例8>

針状結晶成長の核として、3種類のものを用いて配列体の形成を行なった。いずれの場合も、針状結晶は、無電解めっきにより基体表面に形成した。本実施例ではガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドープ SnO_2)を用意し、これを基体とした。

[0177] このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に、2-メトキシメタノール溶液をスピコートし、 60°C で24時間乾燥し、空气中 500°C で1時間焼成することで、平均膜厚が90nmの酸化亜鉛微粒子からなる薄膜(1種類目の核)を基体表面に形成した。2-メトキシメタノール溶液は、酢酸亜鉛2水和物を0.01モル/リットル、モノエタノールアミンを0.01モル/リットルの濃度で溶解したものを用いた。

[0178] また、ガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に、純度99.9%の酸化亜鉛をターゲットに用いたスパッタリングによって酸化亜鉛薄膜(2種類目の核)を形成した。この酸化亜鉛薄膜の平均膜厚は50nmであった。

さらに、ガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、基体を1500回転/分で回転させながら、この表面に酢酸亜鉛エタノール溶液(0.03モル/リットル)をスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で2時間焼成し、表面に酸化亜鉛微粒子からなる薄膜(3種類目の核)が形成された基体を得た。このようにして得た薄膜の平均膜厚は、原子間力顕微鏡で評価したところ、約8nmであった。

[0179] 続いて、これらの3種類の核が設けられた基体を、反応容器中で、無電解めっき液

に浸漬して、無電解めっきを行なった。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質は硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムであった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.06モル/リットルであり、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度は、0.75モル/リットルであった。めっき液のpHは、13.2であった。反応容器としては、ポリプロピレン製の耐圧容器を用いた。

[0180] なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。これを80°Cで1時間加熱後、めっき液を新しいものに取り替えて再度80°Cで1時間加熱して、針状結晶の配列体を形成した。

1種類目の核を用いて形成した針状結晶の配列体の平均厚さは、3.6 μm であった。この配列体を、結晶成長完了直後(洗浄前)に目視観察したところ、配列体により基体を実質的に覆われていた。しかしながら、その後、配列体(複合体)を取り扱う際、配列体の一部が基体から剥離し、走査型電子顕微鏡を用いて確認したところ、配列体の一部にクラックや剥がれが確認され、配列体で基体を覆うことができていなかった。

[0181] 2種類目の核を用いて形成した針状結晶の配列体の平均厚さは、3.3 μm であった。この配列体を走査型電子顕微鏡を用いて確認したところ、基体の表面とのなす角度が所定の角度範囲内に入るような方向に延びる第1針状結晶と、前記所定の角度範囲を含むより広い角度範囲内に入るような方向に延び前記第1針状結晶より短い第2針状結晶とが確認された。基体と第2針状結晶とがなす角度の範囲は狭く、基体は配列体で覆われていなかった。

[0182] 3種類目の核を用いて形成した針状結晶の配列体の平均厚さは、約3.4 μm であった。この配列体を走査型顕微鏡を用いて確認したところ、めっきを施した基体表面全体において配列体が基体を覆っており、配列体の剥がれも発生していなかった。

<例9>

例1と同じ条件で、基体の上に酸化亜鉛からなる針状結晶の複合体を作製した。

[0183] 得られた酸化亜鉛針状結晶の配列体は、図2に示す配列体4と同様の構造を有し、一部の第1針状結晶の先端から、複数の第3針状結晶(外部針状結晶)が延びていた。

図13Aおよび図13Bは、この酸化亜鉛針状結晶の配列体を基体から剥がし、それぞれ、第1領域側および第2領域側から観察したEBSPを示す図である。図13Aおよび図13Bでは、001面と大きな角度をなす面ほど、薄い(白に近い)色で示されている。

[0184] 第1領域側から観察したEBSP(図13A)から、酸化亜鉛針状結晶の配列体の第1領域側の面付近では、酸化亜鉛針状結晶の方位がばらついていることがわかる。

一方、酸化亜鉛針状結晶の長手方向に沿う面は001面に垂直であるから、第2領域側から観察したEBSP(図13B)から、酸化亜鉛針状結晶の配列体の第2領域側の面付近では、酸化亜鉛針状結晶は全体的にc軸配向していることがわかる。

[0185] 図13Bにおいて、一部、針状結晶の配向が乱れた(他の領域と配向性が異なる)領域(図13Bに、符号c1で示す。)が存在する。この配向が乱れた領域は、外部針状結晶(図2の第3針状結晶3C参照)が存在する領域に相当し、この領域を除いて、図13BのEBSPでは、針状結晶の配列体は001方向に配向している(図13Bに、酸化亜鉛針状結晶がc軸配向している領域を、符号c2で示す。)

[0186] このように、針状結晶の配列体のEBSPを確認することで、外部針状結晶の影響を避け、針状結晶の配列体の第1領域および第2領域の配向性の違いを確認することができる。

図14Aおよび図14Bは、それぞれ図13Aおよび図13Bに示すEBSPを解析して得た、酸化亜鉛針状結晶の面方位の度数分布である。横軸は、観察領域の面が001面となす角度を表しており、縦軸は、その角度をなす面の度数(面積基準)を表している。

[0187] 第1領域側(図14A参照)では、001面からの傾斜角度が0度から90度まで全ての面方位の面が確認された。これに対して、第2領域側(図14B参照)では、001面に近い角度範囲に度数が集中していた。傾斜角度が90度に近い領域も確認されたが、この領域は外部針状結晶に該当する領域であった。

<例10>

無電解めっきにより基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体を形成し、これをn型半導体として用いた色素増感太陽電池を作製した例について説明する。

- [0188] ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\ \Omega/\square$ のFドーパ SnO_2)を用意し、これを基体とした。このガラス基板の透明導電膜が形成された面(導電性を有する面)を表面とし、この表面に酢酸亜鉛エタノール溶液(0.03モル/リットル)を塗布した。そして、ガラス基板を1500回転/分で回転させることにより、この酢酸亜鉛水溶液をガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、 260°C で焼結し、表面に酸化亜鉛微粒子が配置された基体を得た。
- [0189] この微粒子が配置された基体を、反応容器中で、無電解めっき液に浸漬して無電解めっきを行なった。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質として、硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.04モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度で含むものであった。反応容器としては、ポリプロピレン製の耐圧容器を用いた。なお、基体は、例1と同様、基体表面を反応容器の底面に向き合わせるような姿勢で、めっき液中に浸漬した。
- [0190] この反応容器中でめっき液を 85°C で1時間加熱したところ、基体表面に酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。すなわち、針状結晶は配向していた。この針状結晶の径は約45nmであり、この針状結晶の長さは約 $1.8\ \mu\text{m}$ であった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μm あたり約1000本であった。
- 次に、比較として、ランダムな向きの針状結晶を含む薄膜(第1の薄膜)を作製した。反応溶液と、成長核としての酸化亜鉛粒子と、テフロン(登録商標)で表面を覆った攪拌子とを、ポリプロピレン製の耐圧容器中に入れて蓋をし、800回転/分の回転速度で磁気攪拌しながら、 85°C で1時間加熱して、針状結晶を得た。
- [0191] 反応溶液は、溶媒として水、溶質として硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウムを、それぞれ水溶液中に0.04モル/リットルおよび0.75モル/リットルの濃度となるように含んでいるものを用いた。用いた反応溶液の量は、40ミリリットルであった。酸化亜鉛粒子の平均粒径は20nmであり、酸化亜鉛粒子の添加量は0.01グラムであった。
- [0192] このような方法により、酸化亜鉛針状結晶が分散した反応溶液が得られた。この反応溶液を1万回転/分で10分間、遠心分離することによって上澄みと沈殿とに分離し、上澄みを捨てて蒸留水を加える操作を、上澄みのpHが7程度になるまで繰り返し

た。得られた沈殿を40℃で乾燥し、アセチルアセトン、ポリエチレングリコールおよび蒸留水とともに湿式混練し、酸化亜鉛針状結晶を含むペーストを得た。

[0193] このペーストを、ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)に塗布し、130℃で乾燥後、450℃で1時間焼成する操作を3回繰り返し、ランダムな向きの酸化亜鉛針状結晶を含む第1の薄膜を得た。第1の薄膜の膜厚は、 $4.7\mu\text{m}$ であった。

さらに、比較として、酸化亜鉛微粒子からなる薄膜(第2の薄膜)を作製した。平均粒径20nmの酸化亜鉛微粒子を、アセチルアセトン、ポリエチレングリコールおよび蒸留水とともに湿式混練し、酸化亜鉛微粒子のペーストを得た。これをガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)に塗布し、130℃で乾燥後、450℃で1時間焼成する操作を3回繰り返し、ランダムな向きの酸化亜鉛微粒子を含む第2の薄膜を得た。第2の薄膜の膜厚は、約 $4.5\mu\text{m}$ であった。

[0194] 上記配列体、第1の薄膜および第2の薄膜を用い、次のような手順で色素増感太陽電池を作製した。

まず、Ru錯体を溶解したエタノール溶液を40℃に保持し、この溶液に、上記配列体ならびに上記2種類の薄膜の各々を、基体をなす透明導電膜が形成されたガラス基板とともに15分浸漬することで、配列体および薄膜のそれぞれの表面にRu色素を吸着させた。そして、透明導電膜(配列体の基体)の対極として、ガラス基板の一方表面上に形成された透明導電膜(シート抵抗が $12\Omega/\square$ のFドーピング SnO_2)上に白金を約1000オングストロームの厚さで蒸着したものをを用いた。

[0195] この対極と基体とを、その間にスペーサーを介在させることにより、その間に微小空間が形成された状態とし、この微小空間に電解質溶液を注入した。電解質溶液としては、アセトニトリルにヨウ化リチウムおよびヨウ素を溶解した溶液を用いた。このようにして、色素増感太陽電池を得た。

このようにして作製した色素増感太陽電池を、発電面積が約2平方センチメートル、色素吸着量が約95ナノモル/平方センチメートルとなるような条件で比較した。その結果、単位色素量あたりの変換効率、上記配列体(本発明による酸化亜鉛針状結

晶配列体)を備えた色素増感太陽電池を用いたもので最も大きく、上記第1の薄膜(ランダムな向きの酸化亜鉛針状結晶を含む薄膜)を用いたもので最も小さかった。

[0196] これらの色素増感太陽電池の発電量は、上記第1の薄膜を用いたものを基準とすると、上記配列体を用いたものは210%高く、上記第2の薄膜を用いたものは80%高かった。

次に、上記配列体ならびに上記2種類の薄膜(試料)のインピーダンス測定を行い、電気化学的な特性を評価した。測定は3極測定により、白色光の照射下で行なった。アルミホイルが接続された測定対象の試料を作用電極とし、白金からなるカウンター電極、および銀からなる参照電極を用いた。電解質はヨウ素を0.05モル/リットル、ヨウ化リチウムを0.1モル/リットル含むアセトニトリル溶液を用いた。

[0197] 測定は交流インピーダンス法で行なった。電圧を印加しない状態で光照射下で1分間保持し、安定した電圧を印加電圧とした。測定の周波数範囲は100キロヘルツから100ミリヘルツまでとした。

得られた結果を、図15に、ボード線図として示す。図15において、曲線g1が、配向している針状結晶(配列体)を測定したもの、曲線g2が、配向していない酸化亜鉛針状結晶からなる薄膜(第1の薄膜)を測定したもの、曲線g3が、酸化亜鉛微粒子からなる薄膜(第2の薄膜)を測定したものである。配向している針状結晶(配列体)は、他の試料と比べて応答速度が速いことが分かる。

<例11>

基体と、この基体表面に無電解めっきにより形成された酸化物の針状結晶の配列体とを備えた複合体を作製した例について説明する。

[0198] ガラス基板(いわゆるソーダガラスからなるもの)を用意し、これを基体とした。この基体の一方の面にカプトンテープ(登録商標)を貼り付けてマスクとし、このテープが貼り付けられた面を裏面、テープを貼り付けていない面を表面とした。

次いで、この基体を、テフロン(登録商標)製の反応容器(耐圧容器)内で、無電解めっき液中に浸漬させた。用いた無電解めっき液は、溶媒が水であり、溶質が硝酸亜鉛6水和物および水酸化ナトリウム(NaOH)であった。めっき液中の硝酸亜鉛6水和物の濃度は、0.06モル/リットルであり、めっき液中の水酸化ナトリウムの濃度は

、0.75モル／リットルであった。めっき液のpHは13.2であった。この反応容器中でめっき液を85℃で3時間加熱したところ、基体の表面には酸化亜鉛からなる針状結晶の配列体が形成されていた。

[0199] なお、基体をめっき液に浸漬させているとき(加熱中を含む。)は、<例1>と同様に、支持体を用いて基体の表面(針状結晶を成長させる側の面)が反応容器の底面に向き合う(下方を向く)ような姿勢で、基体を支持した。このようにすることで、基体から直接成長した針状結晶の先端から複数軸方向に成長する針状結晶の密度が小さくなり、光透過性に優れた配列体を得ることができる。

[0200] 電子顕微鏡で確認すると、得られた複合体は、針状結晶の配列体により基体を実質的に覆われていた。針状結晶の径は、最も太いもので約750nm、最も細いもので約60nmであり、これらの針状結晶の長さは3 μ m前後であった。このときの針状結晶の密度は、1平方 μ mあたり約18本であった。

なお、無電解めっきではなく、電解めっきによる製造方法を採用する場合は、基体は導電性を有する物質に限られる。そのため、本実施例のようなガラス基板に針状結晶の配列体を形成するのは困難である。また、意匠物など、複雑な形状を有する基体に針状結晶の配列体を形成する場合などにも、電解めっきの場合は、電界集中の制御が困難であるが、無電解めっきであれば製造装置は簡便なままで、容易に均一な配列体を形成できる。さらに、大型の基体に針状結晶の配列体を形成する場合も、無電解めっきでは、本質的に溶媒、触媒および温度さえ同条件であれば、針状結晶の成長速度は基体のどの箇所でもほぼ同じとなるため、均一な厚さの配列体が容易に得られる。

[0201] 本実施例のように、直接ガラス基板から針状結晶を成長させる場合でも、上記電解めっきと比較した無電解めっきの効果(例1参照)を奏することができる。

図面の簡単な説明

[0202] [図1]本発明の第1の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

[図2]本発明の第2の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

[図3]本発明の第3の実施形態に係る光電変換素子の図解的な断面図である。

[図4]本発明の第1の実施形態に係るキャパシタの図解的な断面図である。

- [図5]本発明の第2の実施形態に係るキャパシタの図解的な断面図である。
- [図6]無電解めっき時における反応容器内での基体の姿勢を示す断面図である。
- [図7A]実施例1による配列体の走査型電子顕微鏡像である。
- [図7B]図7Aに示す配列体を基体から剥がし、基体が存在していた側からこの配列体を撮影した走査型電子顕微鏡像である。
- [図8A]実施例2による配列体の走査型電子顕微鏡像である。
- [図8B]図8Aに示す配列体の基体が配置されていた側(第1領域)および基体と反対側(第2領域)について測定したX線回折パターンを示す図である。
- [図9]実施例3による配列体(第1のサンプル)の走査型電子顕微鏡像である。
- [図10]実施例3による配列体(第2のサンプル)の走査型電子顕微鏡像である。
- [図11]針状結晶の配列体から基体が露出した基体露出型の複合体、および針状結晶の配列体で基体を実質的に覆った基体被覆型の複合体の電流—電圧特性を示す図である。
- [図12]基体の一部が露出した酸化亜鉛針状結晶の配列体、および基体を実質的に覆った酸化亜鉛針状結晶の配列体をそれぞれ用いた色素増感太陽電池の電流—電圧特性を示す図である。
- [図13A]酸化亜鉛針状結晶の配列体を第1領域側から観察したEBSPを示す図である。
- [図13B]酸化亜鉛針状結晶の配列体を第2領域側から観察したEBSPを示す図である。
- [図14A]酸化亜鉛針状結晶の第1領域側における面方位の度数分布である。
- [図14B]酸化亜鉛針状結晶の第2領域側における面方位の度数分布である。
- [図15]針状結晶配列体、配向していない酸化亜鉛針状結晶からなる薄膜、および酸化亜鉛粒子からなる薄膜のインピーダンス測定により得られたボード線図である。

符号の説明

- [0203] 1, 1A, 11 光電変換素子
 2 透明電極
 3, 23, 33 針状結晶

- 3A, 23A, 33A 第1針状結晶
- 3B, 23B, 33B 第2針状結晶
- 3C 第3針状結晶(外部針状結晶)
- 4, 24, 34 配列体
- 5 p型半導体部
- 7, 27 微小領域
- 10, 20, 30, 40 複合体
- 21, 31 キャパシタ
- 22 ストレージノード
- 25 保護膜
- 32 基板
- 35 電解質溶液
- 123 めっき液
- 124 基体
- R1, R21 第1領域
- R2, R22 第2領域
- S 起点

請求の範囲

- [1] 基体と、前記基体の表面に形成され酸化物からなる複数の針状結晶の配列体とを備えた複合体であって、
前記配列体は、前記基体側の第1領域と、前記第1領域に対して前記基体と反対側の第2領域とを含み、
前記基体の表面に平行な面に占める前記針状結晶の断面の割合が、前記第1領域よりも前記第2領域で低く、前記基体の表面は、前記第1領域において、前記針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする複合体。
- [2] 基体と、前記基体の表面に形成され酸化物からなる複数の針状結晶の配列体とを備えた複合体であって、
前記配列体は、前記基体側の第1領域と、前記第1領域に対して前記基体と反対側の第2領域とを含み、
前記第1領域は、前記第2領域に比べて前記針状結晶の配向性が低く、前記基体の表面は、前記第1領域において、前記針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする複合体。
- [3] 前記基体の表面に平行な面に占める前記針状結晶の断面の割合が、前記第1領域よりも前記第2領域で低いことを特徴とする請求項2記載の複合体。
- [4] 基体と、前記基体の表面に形成され酸化物からなる複数の針状結晶の配列体とを備えた複合体であって、
前記針状結晶は、前記基体の表面上に互いに離間して位置している複数の起点の各々から前記基体の表面とのなす角度が所定の角度範囲内に入るような方向に延びる第1針状結晶と、各起点から前記所定の角度範囲を含むより広い角度範囲内に入るような方向に延び前記第1針状結晶より短い第2針状結晶とを含み、
前記基体の表面の前記第1針状結晶からの露出部が、前記第2針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする複合体。
- [5] 前記針状結晶は、前記基体の表面上に互いに離間して位置している複数の起点の各々から前記基体の表面とのなす角度が所定の角度範囲内に入るような方向に延びる第1針状結晶と、各起点から前記所定の角度範囲を含むより広い角度範囲内

- に入るような方向に延び前記第1針状結晶より短い第2針状結晶とを含み、
前記基体の表面の前記第1針状結晶からの露出部が、前記第2針状結晶により実質的に覆われていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の複合体。
- [6] 前記針状結晶において、長手方向とc軸の方向とが一致しており、前記針状結晶の長手方向が所定の方向に配向していることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の複合体。
- [7] 前記針状結晶の前記基体と反対側の端部から、前記針状結晶の配列領域外に延びる複数の外部針状結晶をさらに含むことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の複合体。
- [8] 前記複数の外部針状結晶が、前記配列体と干渉しない角度範囲内において、ランダムな向きに延びていることを特徴とする請求項7記載の複合体。
- [9] 前記針状結晶が酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の複合体。
- [10] 前記配列体と前記基体との界面付近に、結晶方位がランダムな複数の微小領域が存在していることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の複合体。
- [11] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体を備え、
前記複合体の前記配列体が一導電型であり、
前記針状結晶の表面と対向する逆導電型の半導体部をさらに備えたことを特徴とする光電変換素子。
- [12] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体を備え、
前記複合体の前記配列体が一導電型であり、
前記針状結晶の表面と対向する逆導電型の半導体部をさらに備えたことを特徴とする発光素子。
- [13] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体を備え、
前記複合体の前記配列体が第1の電極として機能するものであり、
前記第1の電極に対向する第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に介在する誘電体とをさらに備えたことを特徴とするキャパシタ。
- [14] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体を備え、

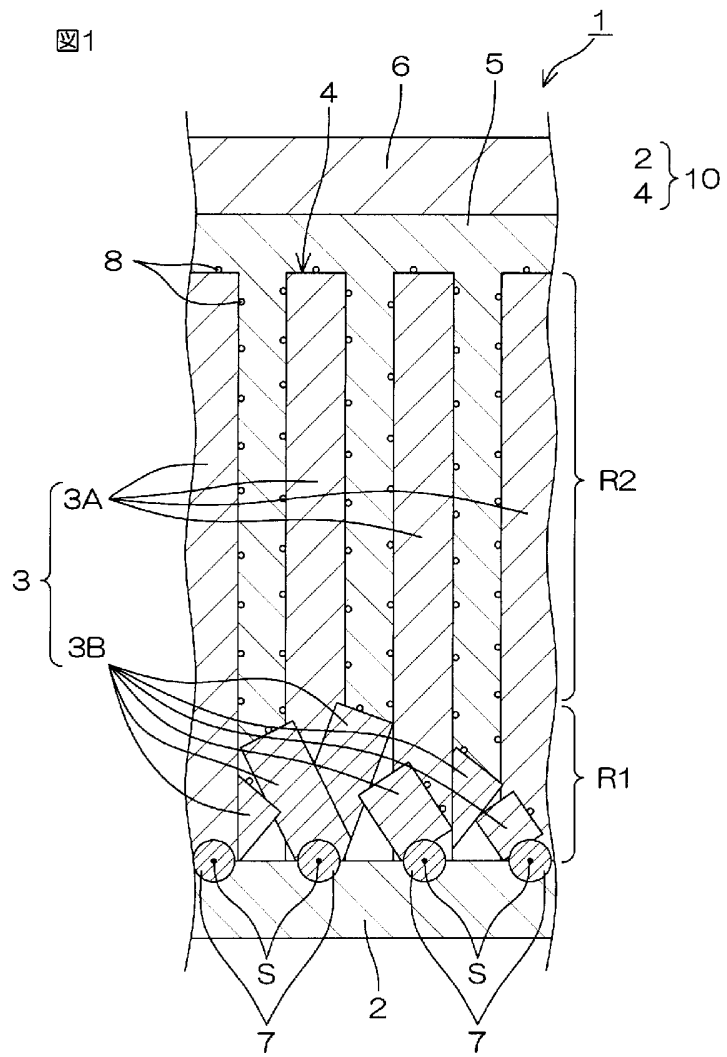
前記複合体の前記配列体が第1の分極性電極として機能するものであり、
前記第1の分極性電極に対向する第2の分極性電極と、前記第1の分極性電極と
前記第2の分極性電極との間に介在する電解質溶液とをさらに備えたことを特徴とす
るキャパシタ。

- [15] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体の製造方法であって、
 X^1OH (式中、 X^1 は、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)、 $X^2_2CO_3$ (式中、 X^2 は、
H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少な
くとも1種のアルカリを含み、かつpH13以上のめっき液を用いた無電解めっき法によ
り、複数の結晶粒であって、結晶方位がランダムである結晶粒からなる下地の上に、
前記針状結晶を形成する工程を含むことを特徴とする複合体の製造方法。
- [16] 請求項1ないし10のいずれかに記載の複合体の製造方法であって、
 X^1OH (式中、 X^1 は、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)、 $X^2_2CO_3$ (式中、 X^2 は、
H、Na、KおよびCsのいずれかを表す。)ならびに NH_3 からなる群から選ばれる少な
くとも1種のアルカリを含み、かつpH13以上のめっき液を用いた無電解めっき法によ
り、表面が親水性かつ非晶質の下地の上に、前記針状結晶を形成する工程を含む
ことを特徴とする複合体の製造方法。
- [17] 前記下地が、前記基体の表面部分を含むことを特徴とする請求項15または16に
記載の複合体の製造方法。
- [18] 前記基体の表面に、粒子を配置する工程をさらに含み、
前記下地が、前記基体の上に配置された前記粒子を含むことを特徴とする請求項
15ないし17のいずれかに記載の複合体の製造方法。
- [19] 請求項10に記載の複合体の製造方法であって、
前記粒子が、前記微小領域と同じ材料からなることを特徴とする請求項18に記載
の複合体の製造方法。
- [20] 前記粒子を配置する工程が、前記基体上に、前記粒子で構成され平均厚さが50n
m以下の薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項18または19に記載の
複合体の製造方法。
- [21] 前記粒子を配置する工程が、前記基体上に、前記粒子で構成され平均厚さが20n

m以下の薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項18または19に記載の複合体の製造方法。

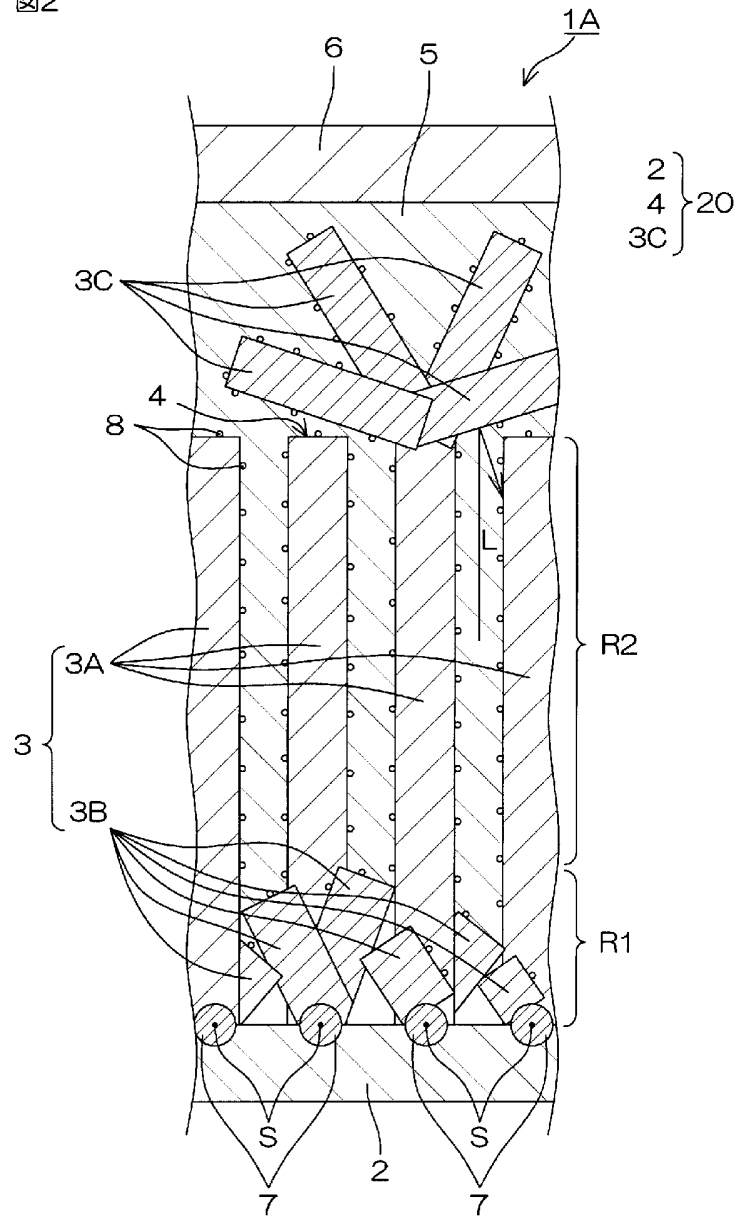
- [22] 前記粒子を配置する工程が、前記基体上に、前記粒子を構成する物質の前駆体を配置する工程と、
前記前駆体を分解して前記粒子を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項18ないし21のいずれかに記載の複合体の製造方法。

[図1]



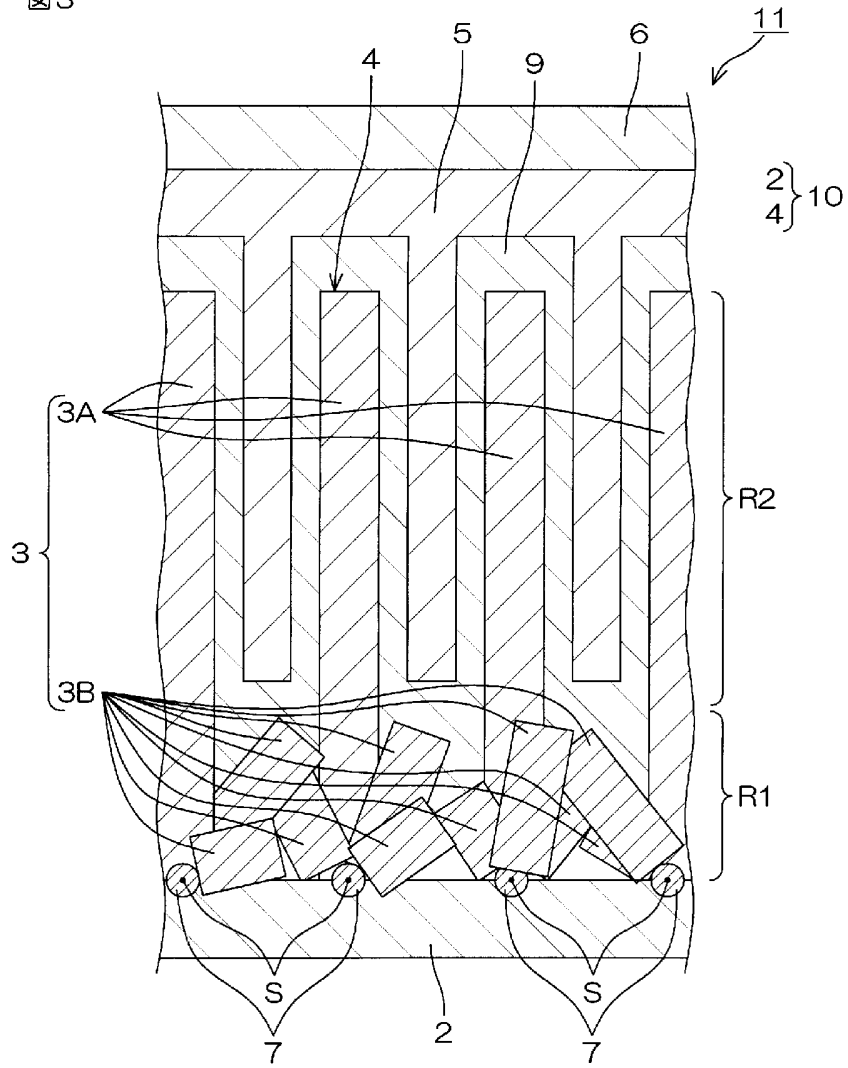
[図2]

図2

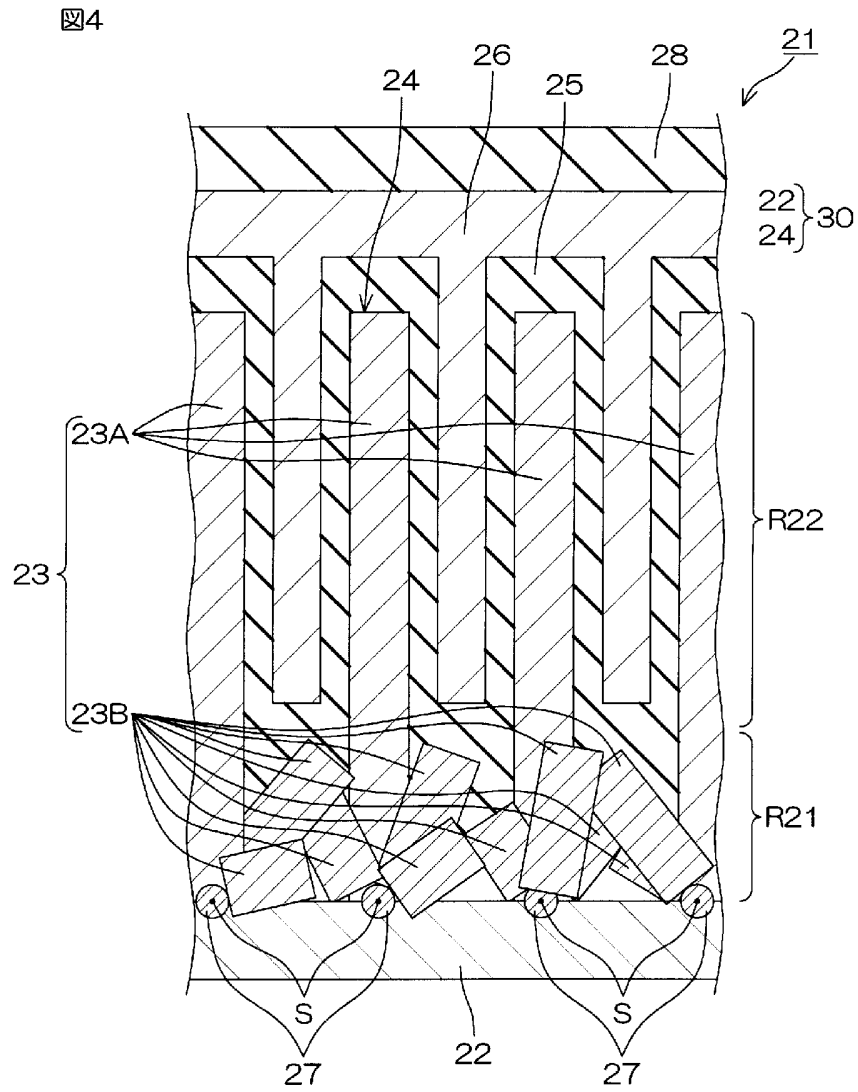


[図3]

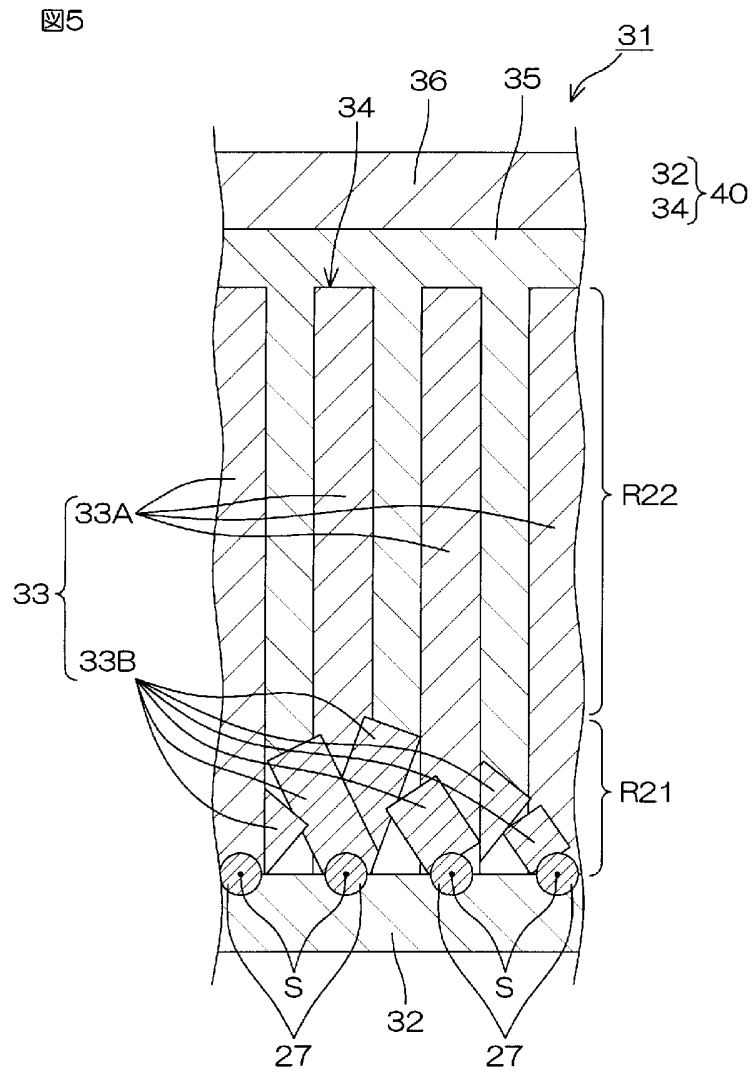
図3



[図4]

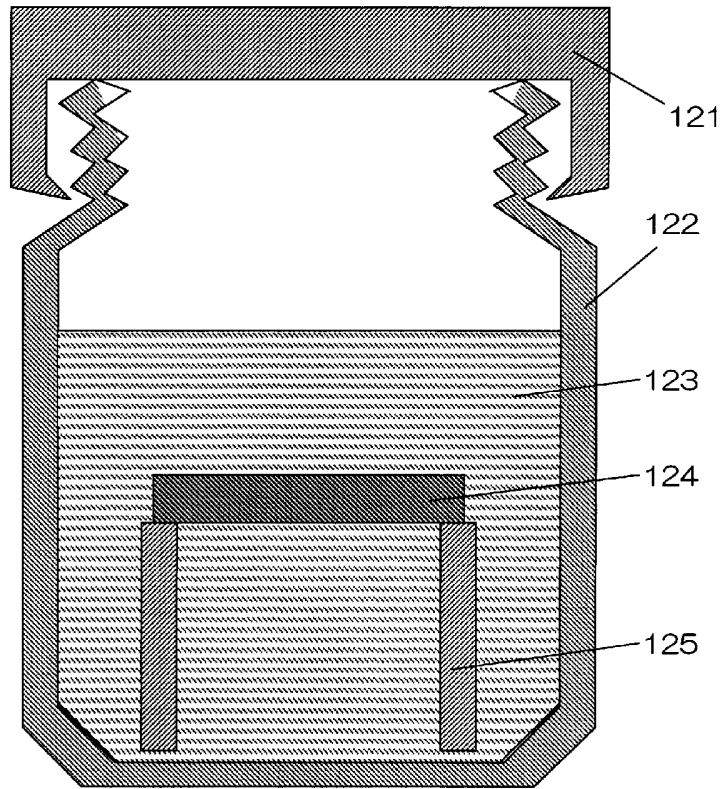


[図5]



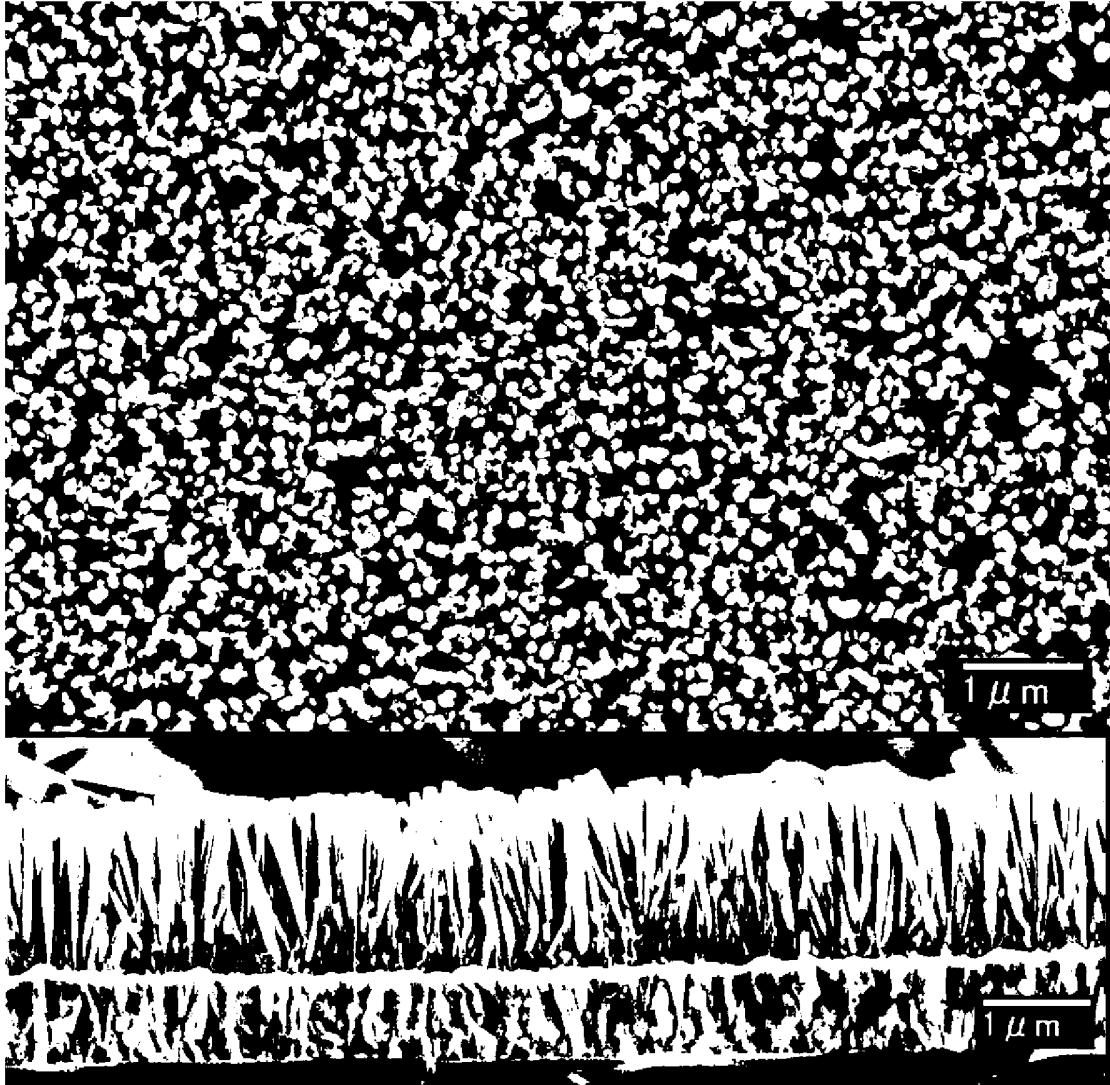
[図6]

図6



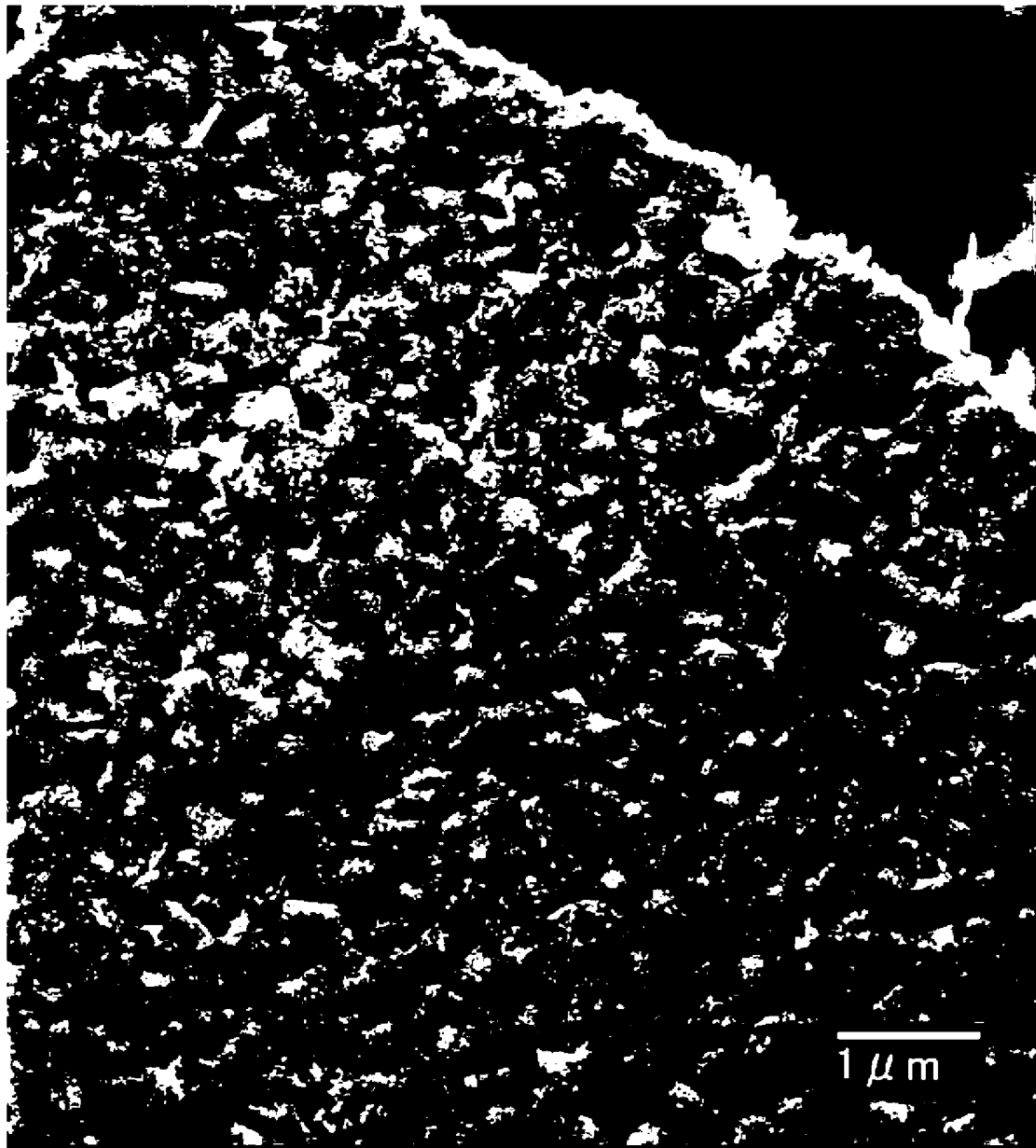
[図7A]

図7A



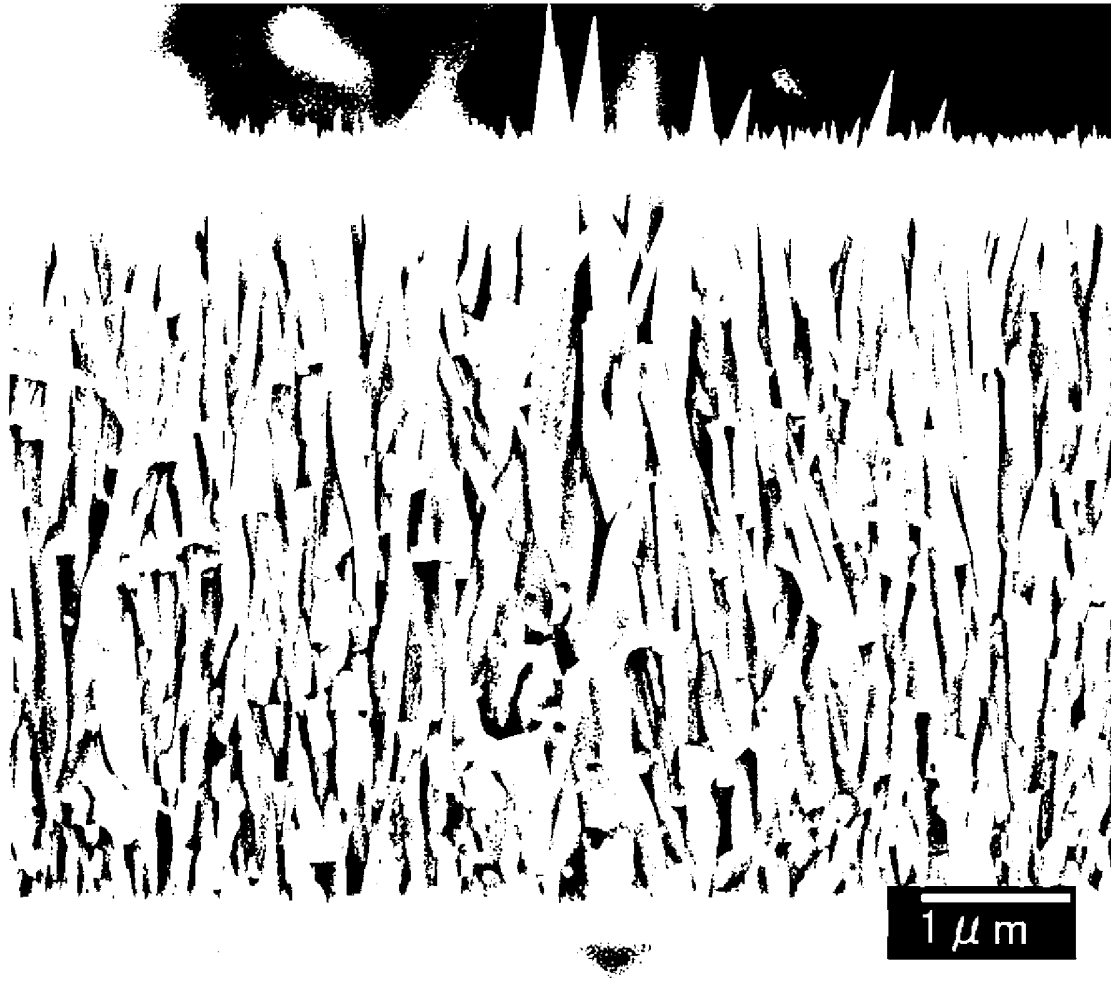
[図7B]

図7B



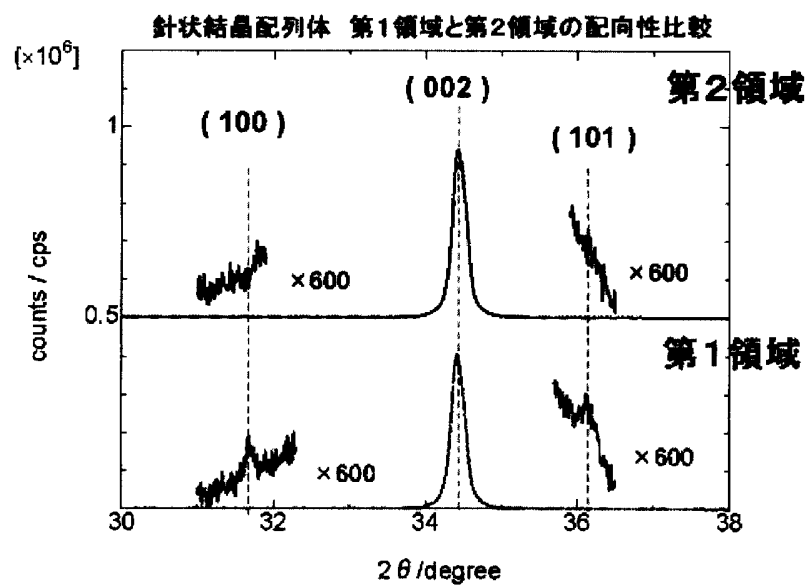
[図8A]

図8A



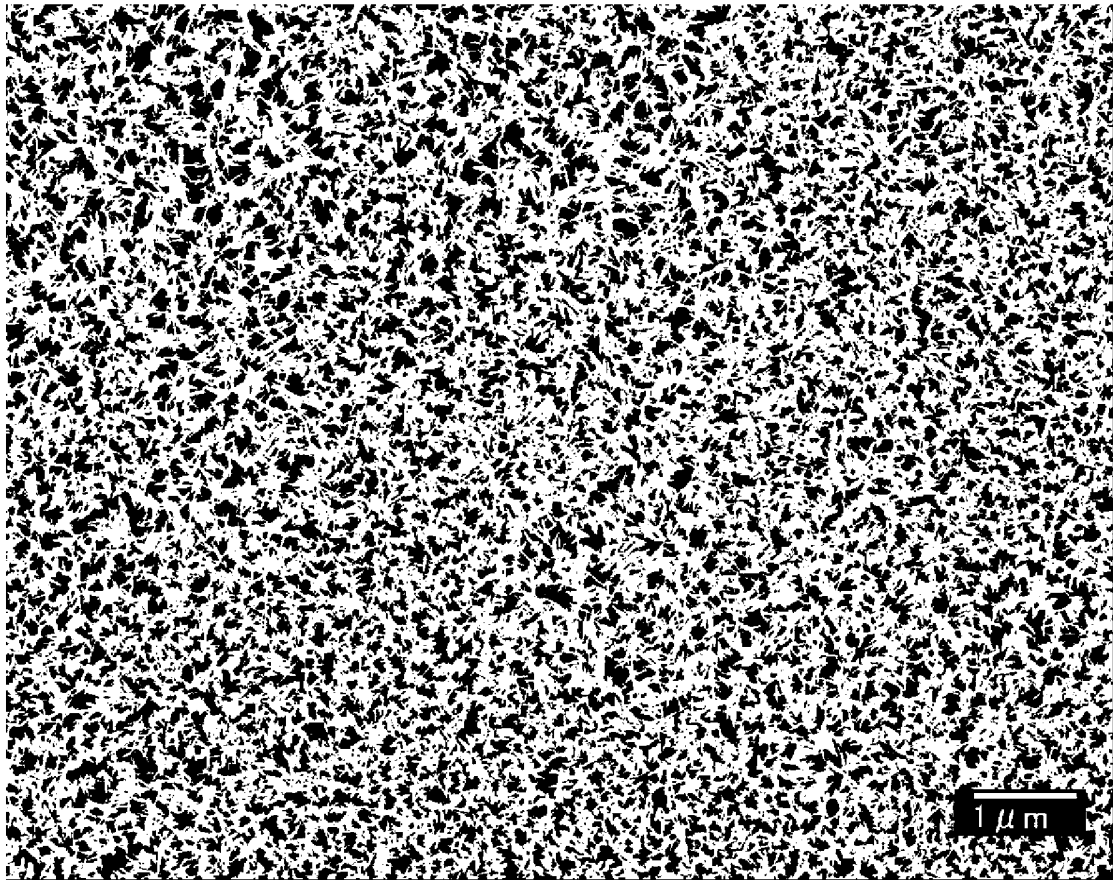
[図8B]

図8B



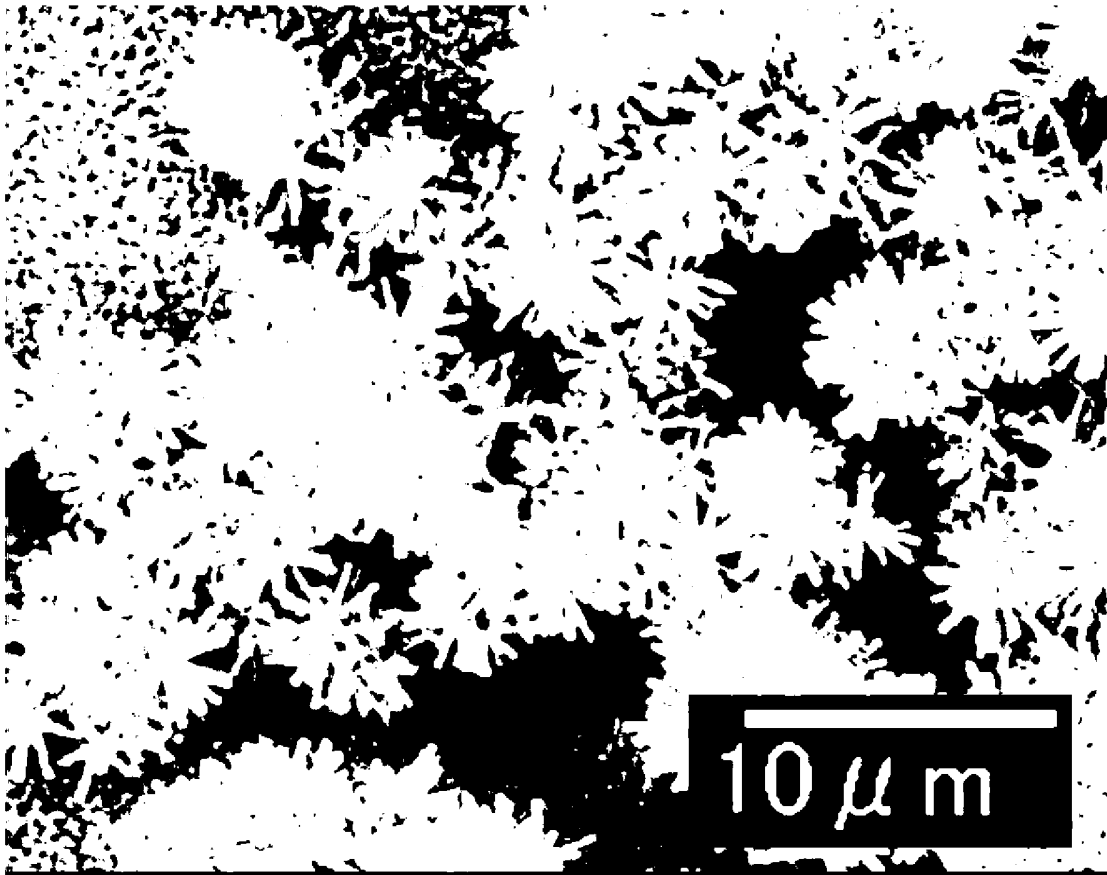
[図9]

図9



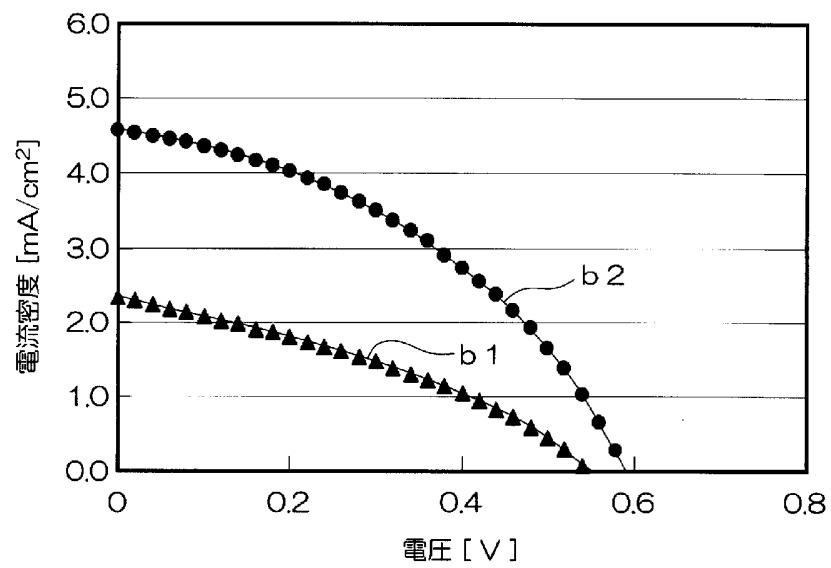
[図10]

図10



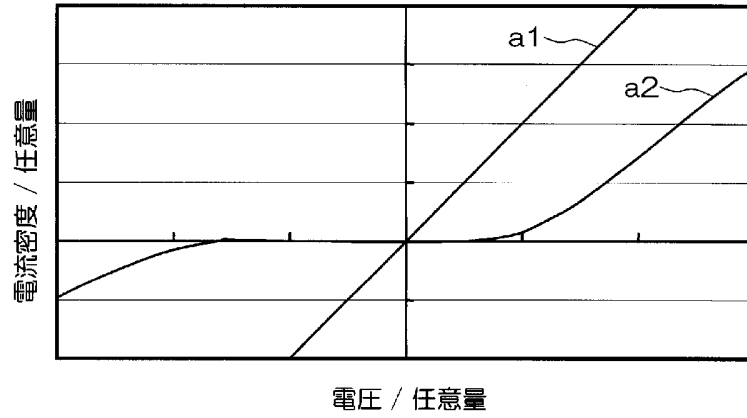
[図11]

図11



[図12]

図12



[図13A]

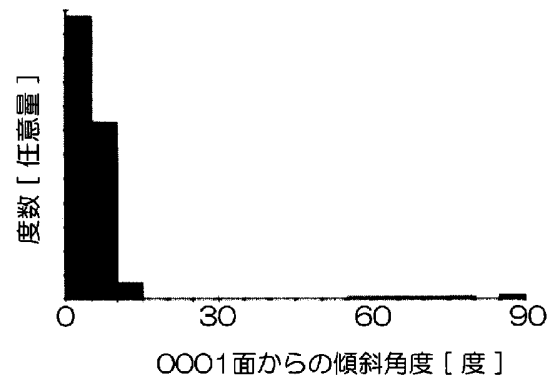
図13A



0um=500nm

[図14B]

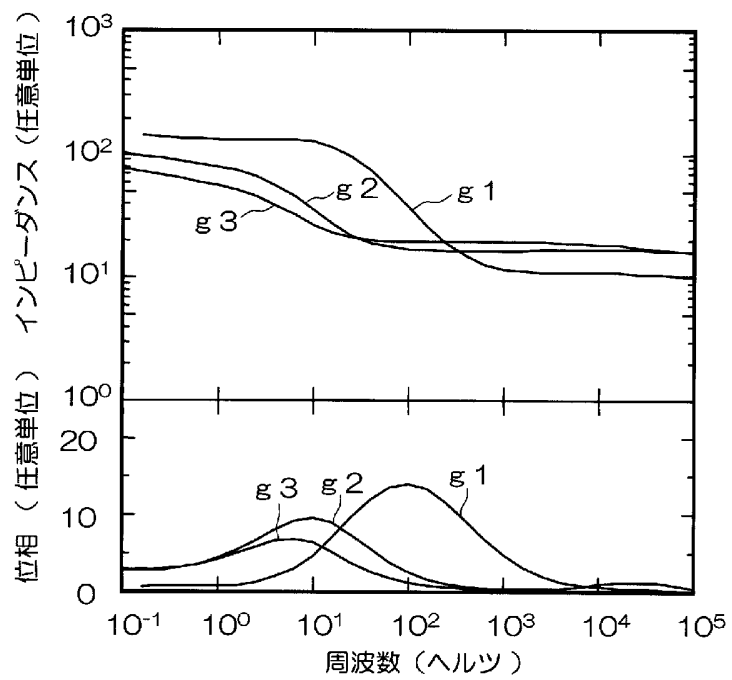
図14B



第2領域側

[図15]

図15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310758

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C30B29/62(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C30B1/00-35/00, B82B3/00, C01G9/02, H01G9/058, H01L31/10, H01L33/00, H01M14/00</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus(JDream2), Science Citation Index Expanded (Web of Science)</i></p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2005/0009224 A1 (The Regents of the University of California), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text & WO 2005/017957 A2</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Satoshi YAMABI et al., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2002, Vol.12, No.12, pages 3773 to 3778</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Renee B. Peterson et al., Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH Solutions, LANGMUIR, 2004, Vol.20, No.12, pages 5114 to 5118</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 2005/0009224 A1 (The Regents of the University of California), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text & WO 2005/017957 A2	1-22	A	Satoshi YAMABI et al., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2002, Vol.12, No.12, pages 3773 to 3778	1-22	A	Renee B. Peterson et al., Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH Solutions, LANGMUIR, 2004, Vol.20, No.12, pages 5114 to 5118	1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US 2005/0009224 A1 (The Regents of the University of California), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text & WO 2005/017957 A2	1-22												
A	Satoshi YAMABI et al., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2002, Vol.12, No.12, pages 3773 to 3778	1-22												
A	Renee B. Peterson et al., Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH Solutions, LANGMUIR, 2004, Vol.20, No.12, pages 5114 to 5118	1-22												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search 31 July, 2006 (31.07.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 15 August, 2006 (15.08.06)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-321299 A (Canon Inc.), 11 November, 2003 (11.11.03), Full text (Family: none)	1-22
A	JP 2003-243053 A (Canon Inc.), 29 August, 2003 (29.08.03), Full text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B29/62(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i,
 H01L31/10(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B1/00-35/00, B82B3/00, C01G9/02, H01G9/058, H01L31/10, H01L33/00, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus(JDream2), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2005/0009224 A1 (The Regents of the University of California) 2005.01.13 全文, & WO 2005/017957 A2	1-22
A	Satoshi YAMABI et al., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2002, Vol.12, No.12, p.3773-3778	1-22

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31.07.2006	国際調査報告の発送日 15.08.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	9278
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Renee B. Peterson et al., Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH Solutions, LANGMUIR, 2004, Vol.20, No.12, p.5114-5118	1-22
A	JP 2003-321299 A (キヤノン株式会社) 2003.11.11 全文, (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2003-243053 A (キヤノン株式会社) 2003.08.29 全文, (ファミリーなし)	1-22