

# 修士論文

フレキシブルな色素増感太陽電池に応用する

**ZnO** ナノロッド電極の作成と評価

Synthesis and characterization of ZnO nanorods as electrodes

applying for flexible dye-sensitized solar cells

---

報告者

学籍番号: 1245064

氏名: 森本 雅也

---

指導教員

李 朝陽 教授

---

令和4年2月18日

高知工科大学大学院工学研究科  
基盤工学専攻電子・光工学コース

## 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 色素増感太陽電池(DSSC)の特性.....	1
1.3 DSSCのフレキシブル化のメリットと課題.....	2
1.4 研究目的.....	3
第2章 実験方法と評価装置.....	3
2.1 実験方法.....	3
2.1.1 RFマグネトロンスパッタリング法による成膜.....	3
2.1.2 化学浴析出(CBD)法による酸化亜鉛ナノロッドの合成.....	4
2.2 評価装置.....	5
2.2.1 走査型電子顕微鏡(SEM).....	5
2.2.2 X線回折装置(XRD).....	6
2.2.3 抵抗率計.....	7
2.2.4 分光光度計.....	7
2.2.5 I-V測定.....	8
第3章 Glass基板上へのAZO導電膜の成膜と評価.....	9
3.1 Glass基板上のAZO薄膜の成膜温度による依存性評価.....	9
3.1.1 構造特性評価.....	9
3.1.2 光学特性評価.....	11
3.1.3 電気特性評価.....	11
3.1.4 考察.....	12
第4章 PEN基板上への導電膜の成膜及びZnOナノロッドの合成と評価.....	12
4.1 PEN基板上へのGZOの成膜.....	12
4.1.1 構造特性評価.....	13
4.1.2 光学特性評価.....	14
4.1.3 電気特性評価.....	14
4.1.4 考察.....	15

4.2	CBD法によるGZO/PEN基板上へのZnOナノロッドの合成.....	15
4.2.1	構造特性評価.....	15
4.2.2	光学特性評価.....	17
4.2.3	考察.....	18
4.3	CBD法によるAZO/PEN基板上へのCBD溶液濃度の依存性評価.....	18
4.3.1	構造特性評価.....	19
4.3.2	光学特性評価.....	21
4.3.3	考察.....	21
4.4	CBD法によるGZO/PEN基板上へのCBD成長時間の依存性評価.....	21
4.4.1	構造特性評価.....	22
4.4.2	光学特性評価.....	24
4.4.3	考察.....	24
第5章	色素増感太陽電池の作製と評価.....	24
5.1	色素増感太陽電池の作製.....	24
5.2	I-V測定.....	25
5.3	考察.....	28
第6章	結論.....	29
	謝辞.....	30
	参考文献.....	31

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

現在に至るまで私たち人間は、エネルギーに依存して生活をしてきた。しかし、日本では2018年度では85.5%が化石燃料に依存しており、エネルギー自給率は11.8%となっている。[1]また、日本だけでなく世界でも、エネルギー資源の枯渇、火力発電による地球温暖化が問題視され、CO<sub>2</sub>を排出しない再生可能エネルギーの普及・拡大及び開発が求められている。

太陽光発電は太陽光が照射すれば発電できるため、他の再生可能エネルギーと比較して、設置する地域に制限がなく導入しやすい。しかし、太陽光発電のセルとなる太陽電池は導入コストが高いという問題があり、より普及させるために低コスト化に向けた技術開発が課題である。今回はこのような課題解決のために、既存のシリコン型太陽電池よりも低コストで製造可能かつ幅広い応用が期待されている色素増感太陽電池(DSSC: dye-sensitized solar cells)に注目した。

### 1.2 色素増感太陽電池(DSSC)の特性

色素増感太陽電池は光透過性をもたせることが可能であるため、窓に取り付けることができ、シリコン型太陽電池にはない応用が可能である。図1は酸化亜鉛を用いた時の色素増感太陽電池の原理図である。色素増感太陽電池の電極は酸化チタンが主流とされている。[2]現在の色素増感太陽電池の最高変換効率はスイス連邦工科大学ローザンヌ校が開発した酸化チタンの電極を用いたもので15%である。[3]DSSCでは高い値であるが、結晶シリコン太陽電池の26%と比較すれば、まだ低い値である。[4]

酸化チタンはナノ構造の形成が難しく、配向性が低いため、基板の透過率を下げる要因となる。また、酸化チタンは電子の移動度が0.1~4[cm<sup>2</sup>/Vs]と低い。それに対しての電子の移動度は200~1000cm[cm<sup>2</sup>/Vs]と高い。[5]また、CBD(Chemical Bath Deposition)法によって95℃という低温下で容易にナノ構造を合成することが出来る。そのため、低温プロセスで色素増感太陽電池の作製が可能であることから、酸化亜鉛はフレキシブル化に適した電極素材だと言える。また、コスト面でも酸化亜鉛は酸化チタンと比較して安価である。本研究ではこのような酸化亜鉛のメリットが色素増感太陽電池の電極に適していると考えたため、酸化亜鉛を用いた。

図1に色素増感太陽電池の模式図を示す。図1のZnOナノロッドが成長した透明電極側から太陽光が入射する。太陽光が透明電極を透過し、酸化亜鉛ナノロッド表面の色素が光を受ける。光を受けた色素の電子は光励起し、電子がZnOナノロッド表面を通過して透明導電膜へ移動する。電子は透明導電膜から外部回路を通過して対極表面の透明導電膜へ移動する。電極間は電解液で満たされているため、電子は電解液中のヨウ素( $I_3^-$ )に渡され、ヨウ化物イオン( $3I^-$ )が生成される。ヨウ化物イオンは、光を吸収して酸化した色素に電子を渡すことで色素が還元される。また、ヨウ化物イオンは電子を失ったことにより元のヨウ素に戻る。

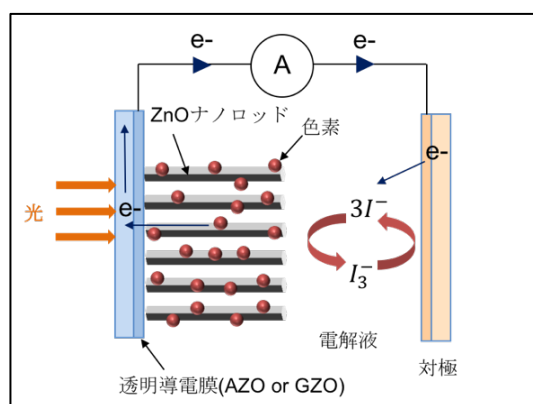


図1. ZnO ナノロッド電極を用いた色素増感太陽電池の模式図

### 1.3 DSSC のフレキシブル化のメリットと課題

DSSC は基板に薄いプラスチックを用いることで、フレキシブル化することが可能である。シリコン型太陽電池などセルに硬い基板を用いているものは、重く割れやすいという問題点がある。また、屋根などの高所に設置したセルが割れて落ちた際に、事故につながる危険性がある。プラスチックを用いた DSSC は他の太陽電池よりも軽量であり、割れにくく破損した際も比較的安全というメリットがある。また、DSSC を軽量化及びフレキシブル化することで、曲面への設置や携帯電話の背面への取り付け、衣類への取り付けなどの応用が可能である。また、人体に取り付けて通信を送るウェアラブルデバイスへの応用も可能である。[6]

DSSC をフレキシブル化するためには、プラスチック基板やフィルム基板を用いる必要がある。その場合、基板の耐熱温度以下で電極を合成する必要がある。室温下での合成は特性が劣る場合が多く、室温で作製した DSSC の変換効率は

8%が世界最高水準だと言われている。[7]そこで、本研究では 95°C という低温で、ZnO ナノロッドを長く成長できる CBD 法により、電極の合成を行う。

#### 1.4 研究目的

本研究では色素増感太陽電池のフレキシブル化のため、PEN(polyethylene naphthalate)基板上に高い配向性、高い結晶性を有する ZnO ナノロッドの合成を目指す。

作成した ZnO ナノロッド電極を用いて色素増感太陽電池の試作を行うことで、太陽電池特性を調べ、変換効率を測定し評価を行う。また、色素吸着面積を増加させるために、表面積が大きく長い酸化亜鉛ナノロッドを成長させ、変換効率の向上を目指す。

## 第 2 章 実験方法と評価装置

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 RF マグネトロンスパッタリング法による成膜

図 2 に本研究で使用したキャノンアネルバ社製の RF マグネトロンスパッタリング装置(E-200S)を示す。スパッタリング法とは、真空中のチャンバーの中で、ターゲットと呼ばれる導体や半導体に陽イオンを衝突させることで飛散した粒子を基板に堆積させる成膜方法である。

RF マグネトロンスパッタリングは、ターゲットの裏側に磁石を配置し、基板(+側)とターゲット(-側)間に高周波の電圧を印加する方法である。電圧印加により、Ar 原子はイオン化され、高い運動エネルギーを持つ。加速された Ar イオンは-側へ引き寄せられ、効率よくターゲット表面に衝突し、ターゲットの粒子は弾き飛ばされる。粒子は基板側に向かって飛び、基板表面に成膜される。

[8]

本研究では、13.56MHz の高周波電源を使用した RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、Glass 基板と PEN 基板上に酸化亜鉛にアルミニウムをドーピングした AZO (ターゲット: ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al:5at%))、ガリウムをドーピングした GZO (ターゲット: ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ga:5at%)) を成膜した。

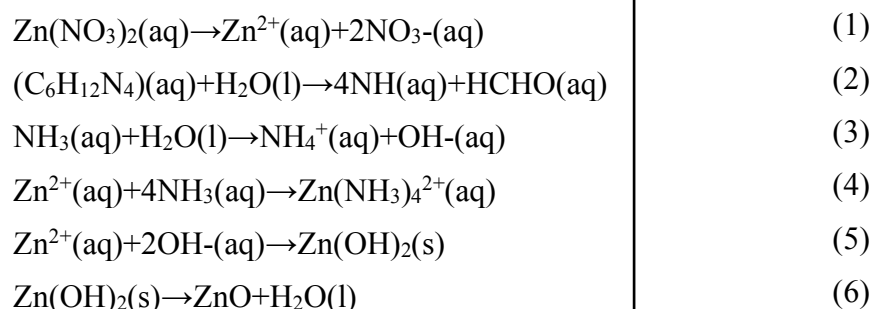


図2. 本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置(ANELVA E-200S)

### 2.1.2 化学浴析出(CBD)法による ZnO ナノロッドの合成

図3に CBD 法を行う時の写真を示す。CBD 法は、薄膜の原料を溶解させた溶液に基板材料を入れ、原料が基板の表面に析出する現象を利用して、薄膜を形成する方法である。

本研究では、スパッタリング後の (AZO 又は GZO) TCO/Glass or PEN 基板を硝酸亜鉛六水和物 ( $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) とヘキサメチレンテトラミン: HMTA( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) を混合した水溶液中に浸すことで、基板表面に ZnO ナノロッドを成長させている。その化学反応過程を以下に示す。



溶液は  $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 1.48745g(0.025[mol/L])、HMTA を 0.350475g(0.0125 [mol/L])と超純水を 200ml 入れ、攪拌させた。 $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と HMTA のモル比は、ZnO ナノロッドの成長に影響を及ぼす。本研究では、高い結晶性をもつ ZnO ナノロッドが成長するモル比 2:1 ( $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が 2 に対して HMTA が 1) で溶液を作成した。[5]図3のように、フラスコの中に溶液を入れ、基板を接着させたナットを溶液に入れる。また、基板は太陽電池化する際に、外部回路と接続するための透明導電膜を残す必要がある。そのため、CBD 法で ZnO ナノロッドを成長させる際に、基板の下端を幅 5mm の銅のテープで覆っておく。

ヒーターで 95°C に保ったシリコンオイルの中にフラスコを置き、条件の時間放置することで基板表面に ZnO ナノロッドが成長する。条件時間の経過後、基板を取り出した際に、表面に硝酸亜鉛六水和物が残るため、超純水に基板を浸し、超音波発生装置を用いて洗浄する。

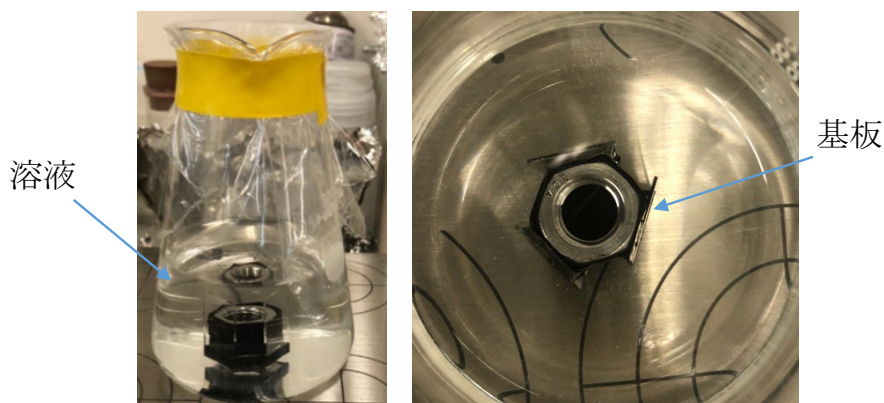


図 3. CBD 法の溶液と基板設置のイメージ（左：溶液、右：基板）

## 2.2 評価装置

### 2.2.1 走査型電子顕微鏡(SEM)

図 4 に本研究で使用した日立ハイテック社製の走査型電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope : FE-SEM( SU-8020))を示す。走査型電子顕微鏡は、電子線を試料に当てて表面を観察する、電界放出形電子銃を用いた電子顕微鏡である。[9]

電子銃から電子線を発生させ、加速電圧により電子線を加速させる。加速させた電子線を集光レンズと対物レンズにより集束させ試料上に照射する。照射した電子線を試料上で走査させ、試料から放出される二次電子像及び反射電子像を検出することで像を得ることが出来る。また、電子の発生量は試料表面の凹凸で変化するため、試料の表面構造が観察することが出来る。本研究では加速電圧を 5kV とし、作成した基板の表面図と断面図の観察に用いた。[10]





図 4. 本研究で使用した FE-SEM (HITACHI SU-8020)

### 2.2.2 X 線回折装置(XRD)

図 5 に本研究で使用したリガク社製の全自動多目的 X 線回折装置(Smart Lab)を示す。X 線回折装置は、試料に X 線を照射することで物質の結晶性や結晶軸の方向などの状態や物性を解析している。本研究では、得られた  $2\theta$  パターンのピーク強度が強く、半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)が小さいほど結晶性が高いものとする。この X 線回折(X-ray Diffraction : XRD)で用いられる X 線は、原子の間隔と同程度になるように設計されており、この X 線が物質に入射すると、配列された原子の電子によって X 線が散乱される。それぞれ散乱された X 線は干渉し合い、散乱強度を解析することで、物質特有の散乱スペクトルが得られる。 [11][12]



図 5. 本研究で使用した XRD (Rigaku Smart Lab(9kW))

### 2.2.3 抵抗率計

図 6 に本研究で使用した三菱ケミカル社製の低抵抗率計(MCP-T610)を示す。本低抵抗率計は四探針理論を搭載し、スプリングコンタクト方式の MCP プローブを用いて、押し付け圧力、ピン間距離、接触面積を一定化し、接触抵抗、リード線の抵抗、コネクタ部の抵抗を取り除いた測定が可能である。TCO 基板の抵抗率の測定に使用した。[13]

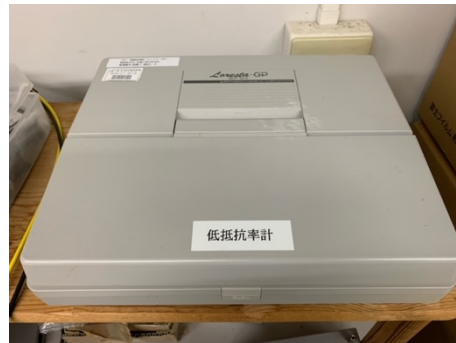


図 6. 本研究で使用した低抵抗率計(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION MCP-T610)

### 2.2.4 分光光度計

図 7 に本研究で使用した日立製作所製の分光光度計(U-4100)を示す。分光光度計は、紫外領域(200nm~380nm)の光と可視領域(380nm~780nm)の光を試料に照射することにより、試料の透過スペクトルや反射スペクトルを測定する分析装置である。本研究では、薄膜と ZnO ナノロッドの透過スペクトルを測定するために使用した。

光源から測定に用いる波長の光を回折格子によって単色光に分光し、試料に入射させる。試料を透過した光の強度を光電子増倍管やシリコンフォトダイオード等の検出器で検出する。一般に固体試料の測定時に透過率を、溶液試料の測定時に吸光度を使用する。透過率(% $T$ )は試料への入射光強度を  $I_0$ 、試料を透過した光の強度を  $I$ とした時、 $\%T = (I/I_0) \times 100$  で求められる[14]。



図 7. 本研究で使用した分光光度計 (HITACHI U-4100)

### 2.2.5 I-V 測定

図 8 に DSSC の変換効率を測定するために使用した、I-V 測定のシステムを示す。本研究では、ペクセル・テクノロジーズ社製のソーラーシミュレータ (PEC-L01) を使用した。ソーラーシミュレータは、自然太陽光スペクトルと同程度のスペクトルをもつ擬似太陽光を照射できる装置である。I-V 測定には評価する上での必要条件 AM1.5G (air mass 1.5G)、1SUN (100mW/cm<sup>2</sup>)、25°C が定められており、本研究ではそれらを満たすように実験を行った。[15]

ソーラーシミュレータにより擬似太陽光を照射しながら、バイアス電圧を 0V から変化させて電流を測定する。生じた電流を電圧に対してプロットすることにより I-V 曲線が得られる。得られた電流値と電圧値の積が最大になる点が太陽電池の最大出力を示す。また、この最大出力を入射光強度で割ることで太陽電池の変換効率が得られる。よって、変換効率  $\eta$  [%] は、最大出力  $P_{max}$  [W]、放射強度  $E$  [W/m<sup>2</sup>]、受光面積  $A$  [m<sup>2</sup>] とした時、以下の式で求められる。

$$\eta = \frac{P_{max}}{E \times A} \times 100 \text{ [%]} \quad (7)$$

また、太陽電池の面積を大きくせずに太陽電池の性能を向上するためには、以下の式で示す最大出力  $P_{max}$  と短絡電流  $I_{sc}$  と開放電圧  $V_{oc}$  を用いて求められる曲線因子  $FF$  を 1 に近づけることが重要である。また、標準的な I-V 曲線を描く太陽電池における  $FF$  は 0.7 程度である。[16]

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (8)$$



図 8. I-V 測定のシステム(ソーラーシミュレータ : Peccell PEC-L01)

### 3 章 Glass 基板上への導電膜の成膜と評価

本研究にて使用した PEN 基板の耐熱温度は 150°C とされている。そのため、低温による電極の作成方法が求められる。本章では Glass 基板上への導電膜の成膜を行い、成膜温度による依存性を評価した。その結果から、低温下における導電膜成膜の影響を調べた。

#### 3.1 Glass 基板上の AZO 薄膜の成膜温度による依存性評価

表 1 に AZO の成膜条件を示す。RF マグネトロンスパッタリング法により、表 1 の成膜条件で Glass 基板上に AZO 薄膜を 500nm 成膜した。以下項目において、サンプル 1~3(S1-26°C、S2-150°C、S3-180°C)を ZnO NR(Nanorods)/ AZO/Glass 基板の AZO 成膜を、26°C、150°C、180°Cで行ったサンプルとする。

表 1. Glass 基板上への AZO 成膜条件

条件 サンプル	成膜温度 (°C)	Arガス (sccm)	圧力 (Pa)	出力 (W)	成膜速度 (nm/min)
S1	26	30	1	80	6.74
S2	150				
S3	180				

##### 3.1.1 構造特性評価

図 9 に Glass 基板上に成膜した AZO 薄膜の SEM 像を示す。表面図からは、すべての AZO 薄膜が均一に成膜されていることが確認できた。表面図から確認できる粒子の直径を測定した。その結果、粒子の直径は S1-26°C が 22nm、S2-150°C

が 61nm、S3-180°Cが 62nm となった。このことから、成膜温度の上昇により、粒子の直径が大きくなることが分かった。

断面図からは、すべての AZO 薄膜が 500nm 成膜されていることを確認できた。また、(a-2)と(c-2)から AZO 薄膜が Glass 基板に対して垂直方向への柱状構造が確認できたが、(b-2)では斜め方向への柱状構造を確認した。

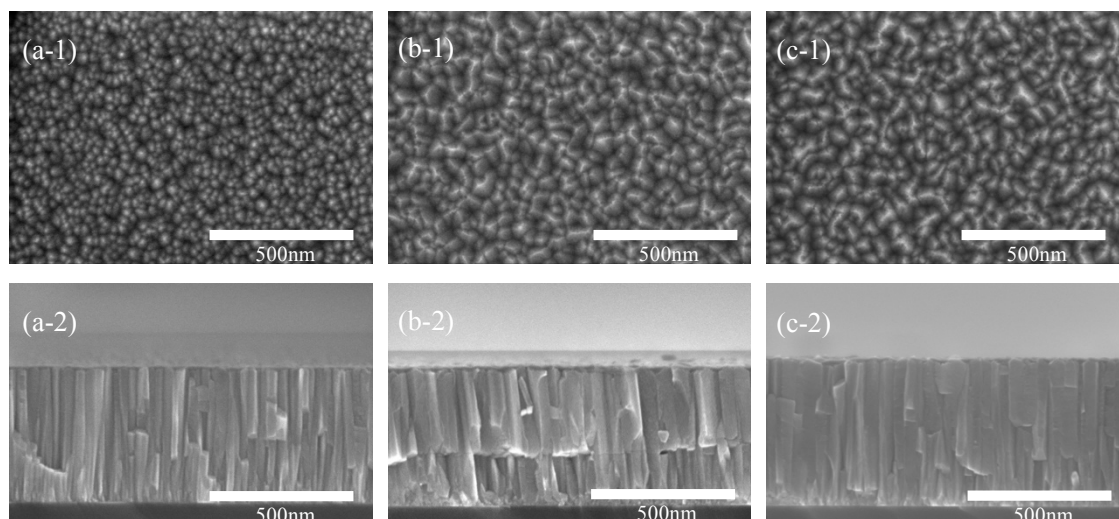


図 9. 異なる成膜温度による Glass 基板上的 AZO 薄膜の SEM 像 ((1)表面図、(2)断面図、(a) S1-26°C、(b) S2-150°C、(c) S3-180°C)

図 10 に AZO 成膜温度による Glass 基板上的 AZO 薄膜の XRD の  $2\theta$  パターンを示す。3 つの AZO 薄膜にみられる  $34.42^\circ$  に近い値の強い回折ピークは、ウルツ鉱型 ZnO (JCPDS36-1451) の格子面(002)によるものだと確認できた。[17] 格子面(002)に強いピークを示していれば、基板に対して垂直な(0001)の方向に成長することを意味する。そのため、AZO 薄膜は基板に対して垂直な方向に強く配向していることが分かる。また、これらの 3 つの温度で成膜した AZO 薄膜は成膜温度の上昇により、格子面(002)のピーク強度は強くなった。FWHM は S1-26°C が  $0.201^\circ$ 、S2-150°C が  $0.232^\circ$ 、S3-180°C が  $0.229^\circ$  となった。

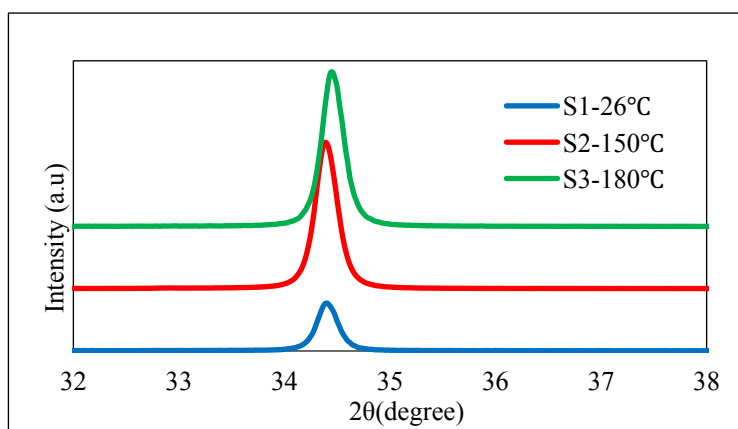


図 10. Glass 基板上の AZO 薄膜の XRD の 2θ パターン

### 3.1.2 光学特性評価

図 11 に異なる成膜温度による AZO/Glass 基板の透過率の結果を示す。各透過率は波長 500nm の可視光の時、成膜温度 26°C（室温）から 180°Cまで、76%から 84%に増加となった。このことから、成膜温度が高い方が高透過率であると言える。

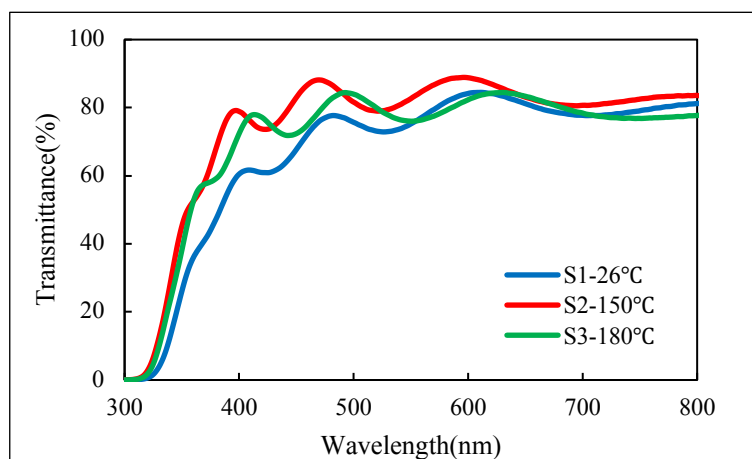


図 11. 異なる成膜温度による AZO/Glass 基板の透過率

### 3.1.3 電気特性評価

各 AZO 薄膜の抵抗率は、S1-26°Cが  $4.678 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、S2-150°Cが  $1.889 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、S3-180°Cが  $1.757 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$  となり、成膜温度が高い方が抵抗率は低くなった。

### 3.1.4 考察

成膜温度が高い方が AZO の結晶性と透過率は高く、抵抗率は低くなった。これは成膜温度が高い方が、スパッタリング中の薄膜内の原子の移動が容易であることが関係していると考えられる。原子の移動が容易だと、凝集状態からエネルギーの低い状態にすることができる。[18]そのため、空孔のない薄膜を成膜でき、結晶性や透過率、抵抗率が改善されたと考えられる。また、成膜温度が高い方がピーク強度は高くなったのは、薄膜の空孔が無くなったことにより、結晶の量が増加したからだと考えられる。そのため、同じ膜厚でピーク強度が高い方が、結晶性は高くなる。よって、成膜温度が高い方が結晶性は高くなると考えられる。

室温で成膜した AZO も強く c 軸に配向していること、透過率は 76% であること、抵抗率は  $4.678 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$  と低い値を示した。このことから、室温で成膜した AZO 薄膜は、フレキシブルな DSSC に応用する ZnO ナノロッドを成長させるためのシード層への適用が可能だと考えた。

## 第 4 章 PEN 基板上への導電膜の成膜及び ZnO ナノロッドの合成と評価

3 章の実験にて、Glass 基板上に室温での成膜で、高い結晶性を持つ導電膜の成膜が出来ることを確認した。4 章では PEN 基板上に室温で導電膜の成膜及び ZnO ナノロッドの合成を行い、評価を行った。

### 4.1 PEN 基板上へ GZO の成膜

表 2 に基板上への GZO 成膜条件を示す。本実験では、RF マグネトロンスパッタリング法により、PEN 基板上に表 2 の条件で GZO の成膜を行い、評価した。また、Glass 基板上においても同様の条件で GZO の成膜を行い、PEN 基板と Glass 基板上での GZO 薄膜の特性を比較した。PEN 基板には帝人社の Q65H-125、厚さは  $125 \mu\text{m}$ 、耐熱性は  $150^\circ\text{C}$  以下、吸水性が低く水蒸気や酸素に対するバリア能が高いものを使用した。

表 2. 基板上への GZO 成膜条件

条件 基板	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	Arガス (sccm)	圧力 (Pa)	出力 (W)	成膜速度 (nm/min)
Glass	26	30	1	80	6.99
PEN					

#### 4.1.1 構造特性評価

図 12 に各基板上に成膜した GZO 薄膜の SEM 像を示す。表面図からは、すべての GZO 薄膜が均一に成膜されていることが確認できた。粒子の直径は PEN が約 30nm、Glass が約 45nm となった。このことから、PEN 基板よりも Glass 基板を用いた GZO 薄膜の方が、粒子の直径は大きくなることが分かった。

断面図から GZO 薄膜は、Glass 基板上では 500nm、PEN 基板上では 430nm 成膜されていることを確認した。また、すべての GZO 薄膜において、基板に対して垂直方向への柱状構造が確認できた。

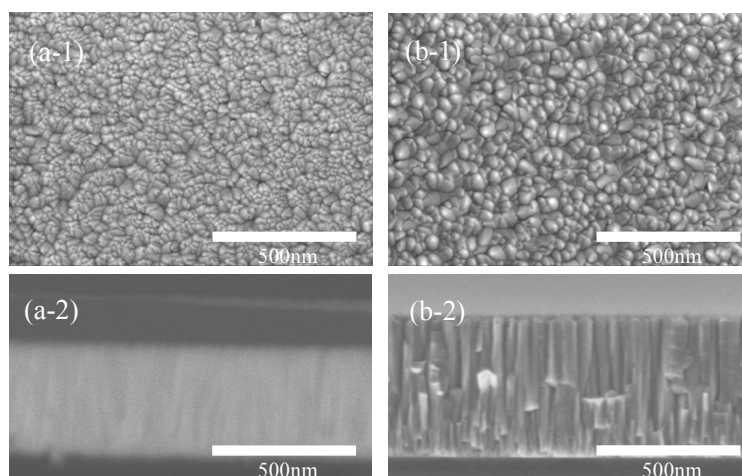


図 12. 各基板上の GZO 薄膜の SEM 像 ((1)表面図、(2)断面図、(a) GZO/PEN (b) GZO/Glass)

図 13 に各 GZO 基板の XRD の  $2\theta$  パターンを示す。2つの GZO 薄膜にみられる  $34.42^\circ$  に近い値の強い回折ピークは、ウルツ鉱型 ZnO (JCPDS36-1451) の格子面(002)によるものだと確認できた。また、各 GZO 薄膜のピーク位置は PEN が  $34.18^\circ$ 、Glass が  $34.28^\circ$  となり、ZnO の格子面(002)の  $34.42^\circ$  からシフトしていた。この時の格子面間隔  $d$  は、PEN が  $2.623 [\text{\AA}]$ 、Glass が  $2.616 [\text{\AA}]$  となった。PEN 基板よりも Glass 基板上の GZO 薄膜の方が、格子面(002)のピーク強度は強くなった。FWHM は PEN が  $0.244^\circ$ 、Glass が  $0.200^\circ$  となった。ピーク強度と FWHM から、PEN 基板よりも Glass 基板上の GZO 薄膜の方が結晶性は高いと言える。



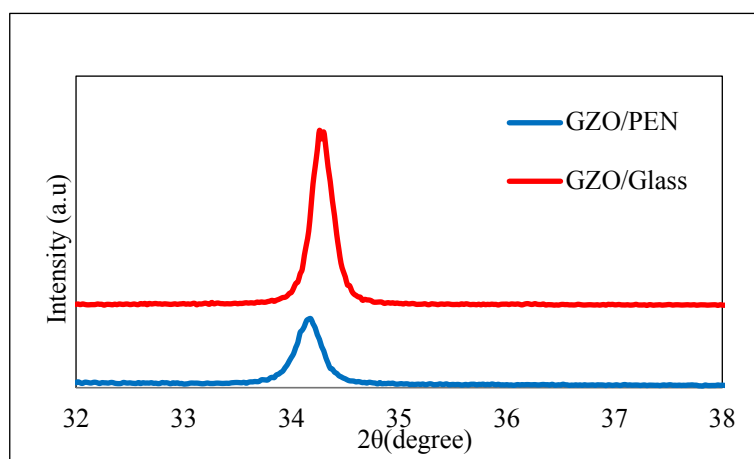


図 13. 各 GZO 基板の XRD の 2θ パターン

#### 4.1.2 光学特性評価

図 14 に各 GZO 基板の透過率の結果を示す。波長 500nm の可視光における透過率は PEN が 75%、Glass が 69% となった。PEN 基板と Glass 基板を用いた GZO 基板は、同等の透過率を示した。

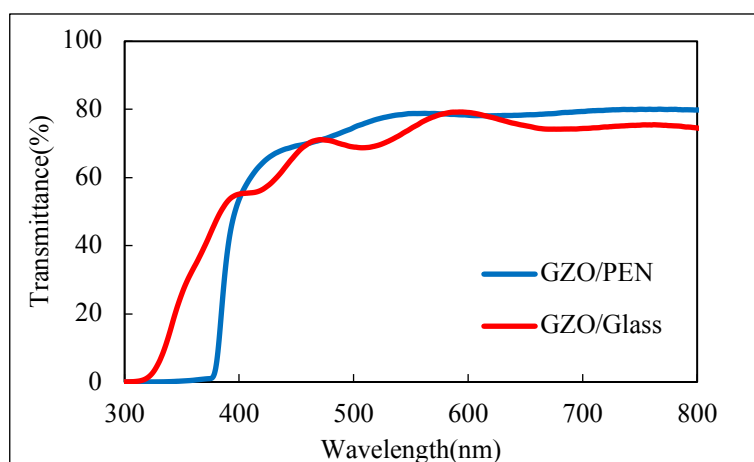


図 14. 各 GZO 基板の透過率

#### 4.1.3 電気特性評価

各基板の抵抗率は、PEN 基板では  $8.288 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、Glass 基板では  $4.079 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、となり、Glass 基板を用いた方が、抵抗率は低くなった。SEM 像の結果から、PEN 基板上の GZO 薄膜の膜厚が 430nm と低くなったことが影響していると考えられる。

#### 4.1.4 考察

ピーク位置が ZnO の格子面(002)の 34.42° からマイナス方向にシフトしていたことについて考察する。次式により、格子面間隔  $d$  から残留応力  $\sigma$  を求める。

[5]

$$\sigma = E \times \frac{d - d_0}{d_0} \quad (9)$$

酸化亜鉛の格子面 (002)の無歪み格子面間隔  $d_0$  は 2.603[Å]であり、ヤング率  $E$  は-453.6[GPa]である。これらに基づいて計算すると、応力は PEN が-3.485[GPa]、Glass が-2.265[GPa]となり、GZO 薄膜は大きな圧縮応力を有していることがわかる。また、ピークのシフト量は格子面間隔の変化量に比例するため、マイナス方向へのシフトは圧縮応力を示していると言える。

#### 4.2 CBD 法による GZO/PEN 基板上への ZnO ナノロッドの合成

表 3 に GZO 基板上への CBD 成長条件を示す。CBD 法により、4.1 節で作成した GZO/PEN 基板上に表 3 の 5 時間の条件で ZnO ナノロッドを合成し、評価した。また、ガラス基板上でも同様の処理を施すことで、PEN 基板と Glass 基板上での ZnO ナノロッドの特性を比較した。

表 3. GZO 基板上への CBD 成長条件

条件 基板	時間 (h)	温度 (°C)	溶液濃度 (%)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (mol/L)	HMTA (mol/L)	mol比	超純水 (ml)
GZO/Glass	5	95	60	0.015	0.0075	2:1	200
	15						
GZO/PEN	25						

##### 4.2.1 構造特性評価

図 15 に各基板上の ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。表面図から酸化亜鉛の六方晶ウルツ型構造を確認することが出来た。表面図からおおよその平均的なサイズの ZnO ナノロッドをもとに直径を算出した。また、表面図の 1 μm × 1 μm の面積中の ZnO ナノロッドの本数を密度とした。各 ZnO ナノロッドの直径は PEN が約 65nm、Glass が約 62nm となった。各 ZnO ナノロッドの密度は PEN が 141 [本/1 μm<sup>2</sup>]、Glass が 161 [本/1 μm<sup>2</sup>]となった。これらのことから、PEN 基板

と Glass 基板を用いた ZnO ナノロッドは同等の直径、本数で成長することが分かった。

各 ZnO ナノロッドの長さは PEN が 650nm、Glass が 1610nm となり、PEN 基板よりも Glass 基板を用いた ZnO ナノロッドの方が長く成長する結果となった。また、基板に対して斜め方向に成長している ZnO ナノロッドも見られた。

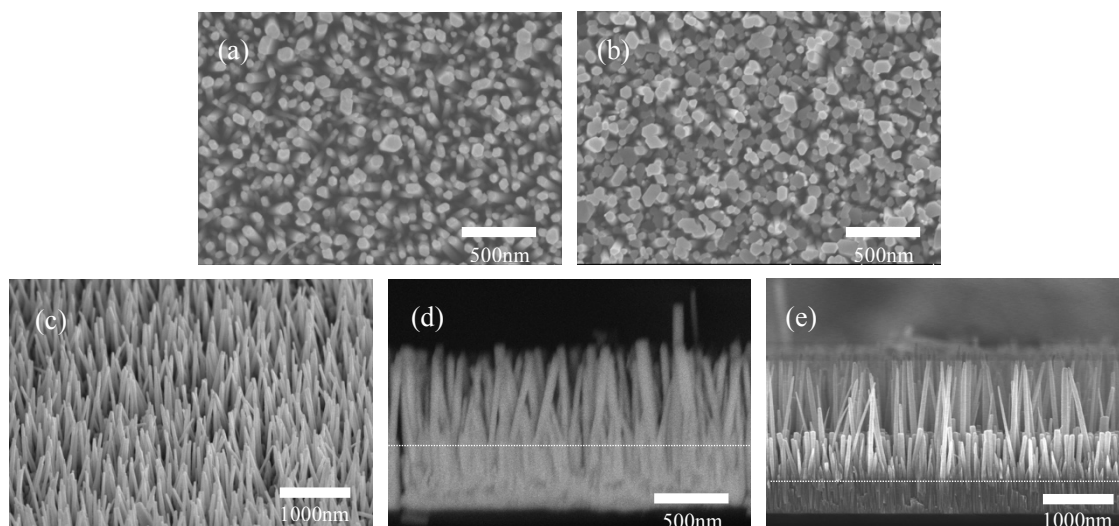


図 15. 各基板上的 ZnO ナノロッドの SEM 像 ((a) ZnO NR/GZO/PEN の表面図、(b) ZnO NR/GZO/Glass の表面図、(c) ZnO NR/GZO/PEN の 45°で観察した図、(d) ZnO NR/GZO/PEN の断面図、(e) ZnO NR/GZO/Glass の断面図)

図 16 に各基板上的 ZnO ナノロッドの XRD の  $2\theta$  パターンを示す。各 ZnO ナノロッドのピーク位置は PEN が  $34.54^\circ$ 、Glass が  $34.52^\circ$  となった。ZnO ナノロッドにみられる  $34.42^\circ$  に近い値の強い回折ピークは、ウルツ鉱型 ZnO(JCPDS36-1451)の格子面(002)によるものだと確認できた。また、これらの ZnO ナノロッドは、ピーク位置とピーク強度から基板に対して垂直方向に強く配向していることが分かる。PEN 基板より Glass 基板を用いた方が、格子面(002)のピーク強度は強くなった。FWHM は PEN が  $0.146^\circ$ 、Glass が  $0.144^\circ$  となった。PEN 基板よりも Glass 基板を用いた方が、僅かにピーク強度は高くなり、FWHM は小さくなった。

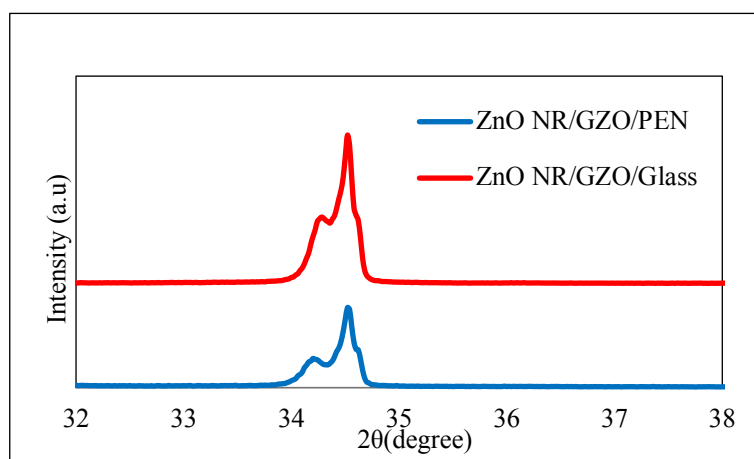


図 16. 各基板上的 ZnO ナノロッドの XRD の 2θ パターン

#### 4.2.2 光学特性評価

図 17 に各基板の ZnO ナノロッド電極の透過率の結果を示す。波長 500nm の可視光における透過率は、PEN 基板では 49%、Glass 基板では 58% となり、PEN 基板より Glass 基板を用いた方が透過率は高くなることが分かった。これは Glass 基板よりも PEN 基板を用いた方が、ZnO ナノロッドが基板に対して斜め方向に成長したことが影響していると考えられる。

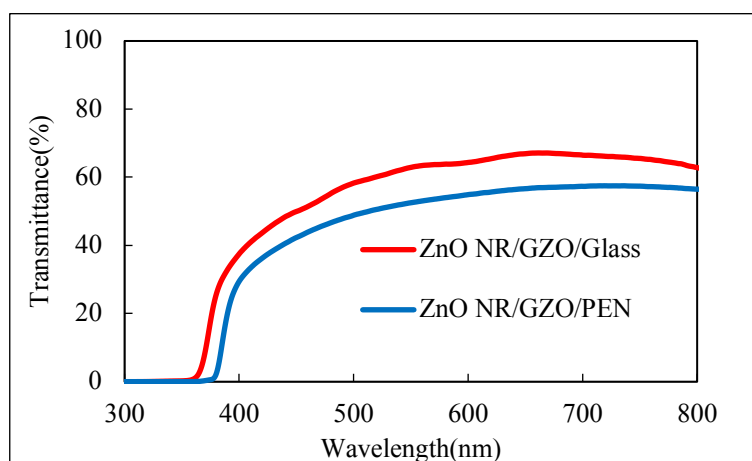


図 17. 各 ZnO ナノロッド電極の透過率

### 4.2.3 考察

ZnO ナノロッドが基板に対して斜め方向に成長したのは、4.1 節の XRD における導電膜のピーク位置が影響していると考えられる。ZnO ナノロッドはシード層である導電膜が堆積した上に成長する。格子面(002)に強いピークを示していれば、基板に対して垂直な(0001)の方向に成長することを意味する。これは ZnO の結晶成長が(0001)の方向の結合エネルギーが他の方向の結合エネルギーよりも低いことが影響している。[19]しかし、今回成膜した GZO 薄膜のピーク位置は、PEN が  $34.18^\circ$ 、Glass が  $34.28^\circ$  と、本来の格子面(002)の  $34.42^\circ$  からシフトし、大きな圧縮応力を有している。圧縮された格子面(002)は正六角形にならず、不規則な六角形になる。その結果、不規則な GZO 薄膜の表面に ZnO ナノロッドが成長したため、斜め方向に成長したと考えられる。

PEN 基板と Glass 基板を用いた時の ZnO ナノロッドのピーク強度について分析する。Glass 基板を用いた時にピーク強度が強くなったのは、ZnO ナノロッドが長く成長したからだと考えられる。そのため、PEN 基板と Glass 基板を用いた時の、XRD のピーク位置や FWHM が近い値になったことから、ZnO ナノロッドの結晶性は、同程度だと考えられる。

### 4.3 CBD 法による AZO/PEN 基板上への CBD 溶液濃度の依存性評価

図 18 に AZO/Glass 基板上に CBD 溶液濃度 100%で成長させた ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。超純水 200mL を溶媒として、 $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $0.025[\text{mol/L}]$ 、HMTA を  $0.0125[\text{mol/L}]$ 溶かし合わせた溶液の濃度を 100%としている。この濃度を基準に、溶媒（超純水）に対する溶質（ $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と HMTA）の割合を変化させて溶液濃度 20%や 60%としている。過去の研究から CBD 法により、溶液濃度 100%で成長させた ZnO ナノロッドは、図 18 のように直径が大きく、高密度になることが分かっている。ZnO ナノロッドが高密度に成長した場合、ZnO ナノロッド側面への色素吸着が出来なくなり、変換効率低下の原因になる。また、透過率低下の原因になる。そのため、ZnO ナノロッドを低密度に成長させる必要がある。本節では、CBD 溶液濃度の依存性を評価し、CBD 法における最適な溶液濃度を調べた。

以下項目において、サンプル 1~3(S1-20%、S2-60%、S3-100%)を ZnO NR(Nanorods)/ AZO/PEN 基板の ZnO ナノロッドの成長を CBD 溶液濃度 20%、60%、100%で行ったサンプルとする。

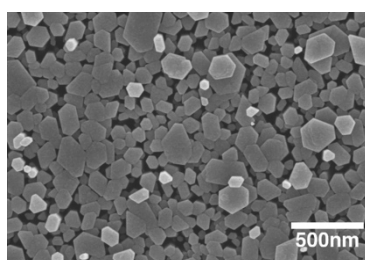


図 18. AZO/Glass 基板上的の ZnO ナノロッドの SEM 像

表 4 に AZO/PEN 基板上的への CBD 成長条件を示す。本節では、AZO 薄膜の成膜に図 2 の装置とは別に、2 チャンバー式の RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。また、ターゲットには、AZO の Al ドープ量 2% のものを使用した。PEN 基板上的に AZO 薄膜を 500nm 成膜した。その後、CBD 溶液濃度の依存条件として表 4 のように濃度 20%、60%、100% の溶液を用いて CBD 法を 5 時間行った。

表 4. AZO/PEN 基板上的への CBD 成長条件

条件 サンプル	溶液濃度 (%)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (mol/L)	HMTA (mol/L)	時間 (h)	温度 (°C)	mol比	超純水 (ml)
S1	20	0.005	0.0025	5	95	2:1	200
S2	60	0.015	0.0075				
S3	100	0.025	0.0125				

#### 4.3.1 構造特性評価

図 19 に CBD 溶液濃度による AZO/PEN 基板上的の ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。表面図から酸化亜鉛の六方晶ウルツ型構造を確認することが出来た。表面図からおおよその平均的なサイズの ZnO ナノロッドをもとに直径を算出した。また、表面図の 1 μm × 1 μm の面積中の ZnO ナノロッドの本数を密度とした。各 ZnO ナノロッドの直径は S1-20% が 38nm、S2-60% が 86nm、S3-100% が 142nm となった。各 ZnO ナノロッドの密度は S1-20% が 235[本/1 μm<sup>2</sup>]、S2-60% が 111[本/1 μm<sup>2</sup>]、S3-100% が 89[本/1 μm<sup>2</sup>] となった。これらのことから、CBD 溶液濃度の低下により、ZnO ナノロッドの直径は小さくなり、密度が減少することが分かった。

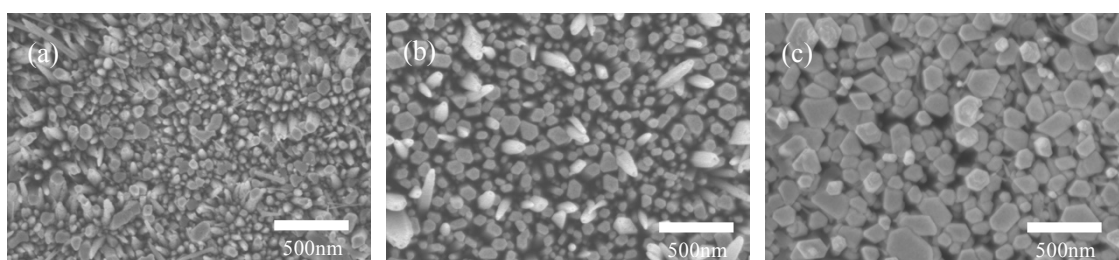


図 19. CBD 溶液濃度による AZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの表面図の SEM 像 ((a) S1-20% (b) S2-60% (c) S3-100%)

図 20 に CBD 溶液濃度による AZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの  $2\theta$  パターンを示す。各 ZnO ナノロッドのピーク位置は S1-20% が  $34.40^\circ$ 、S2-60% が  $34.52^\circ$ 、S3-100% が  $34.48^\circ$  となった。これらの 3 つの ZnO ナノロッドにみられる  $34.42^\circ$  に近い値の強い回折ピークは、ウルツ鉱型 ZnO (JCPDS36-1451) の格子面(002)によるものだと確認できた。S1-20% に表れた 2 つのピークは、 $34.40^\circ$  が ZnO ナノロッドによるもの、 $34.58^\circ$  が AZO 薄膜によるものである。ピーク位置とピーク強度から ZnO ナノロッドは、c 軸が基板に対して、垂直方向に強く配向していることが分かる。溶液濃度の上昇により、格子面(002)のピーク強度は強くなった。FWHM は S1-20% が  $0.33^\circ$ 、S2-60% が  $0.20^\circ$ 、S3-100% が  $0.15^\circ$  となり、CBD 溶液濃度の低下によりピーク強度が減少し、FWHM が増加することが分かった。これらのことから、CBD 溶液濃度は高い方が ZnO ナノロッドの結晶性が高いと言える。

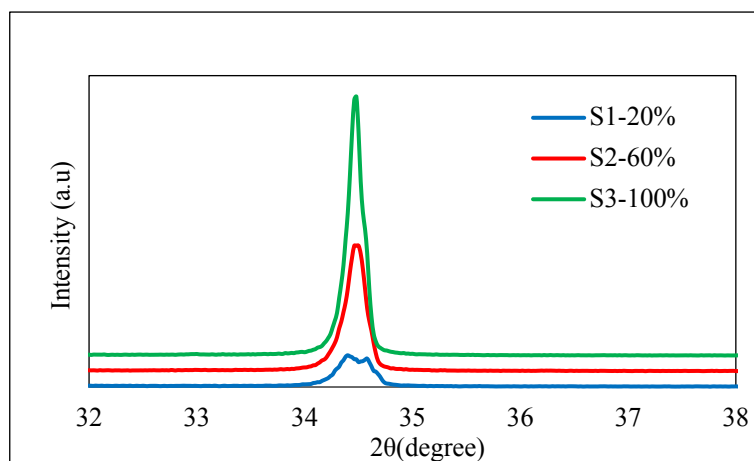


図 20. AZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの XRD の  $2\theta$  パターン

### 4.3.2 光学特性評価

図 21 に CBD 溶液濃度による ZnO NR/AZO/PEN 基板の透過率の結果を示す。透過率は溶液濃度 20%から 100%まで、68%から 53%に減少した。CBD 溶液濃度の低下により、透過率が高くなることが分かった。

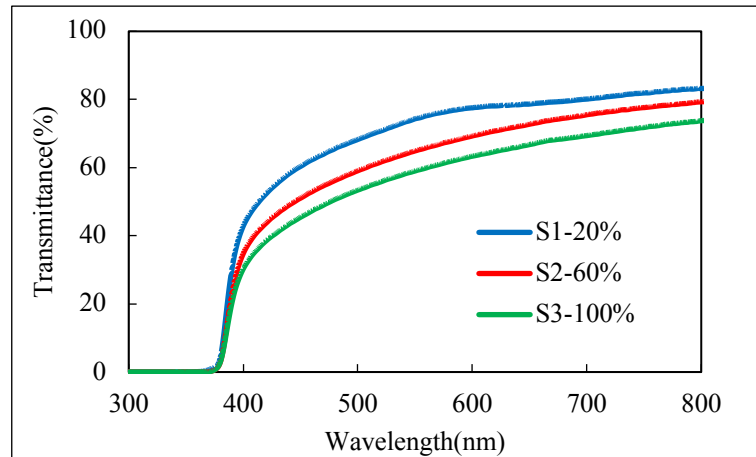


図 21. ZnO NR/AZO/PEN 基板の透過率

### 4.3.3 考察

CBD 溶液濃度の低下により、ZnO ナノロッドの直径は小さくなり、透過率が高くなった。透過率が高くなったのは、CBD 溶液濃度の低下により、ZnO ナノロッドの直径及び密度の減少が起因していると考えられる。ただし、溶液濃度が高い方が結晶性は高くなった。そのため、密度と結晶性のバランスが良い CBD 溶液濃度 60% で CBD 法を行った ZnO ナノロッドが、DSSC の電極に最適だと考えた。

### 4.4 CBD 法による GZO/PEN 基板上への CBD 成長時間の依存性評価

本節では、4.1 節の表 2 の成膜条件で成膜した GZO/PEN 基板上に、4.2 節の表 3 の条件で CBD 法を 5 時間、15 時間、25 時間行い、CBD 成長時間による依存性を評価した。PEN 基板は SEM 用にカットする際に断面に大きな負荷がかかり、基板の湾曲や薄膜の剥離が起こり、断面図の観察が困難である。そのため、Glass 基板上にも同様の条件で CBD 法を行い、GZO/Glass 基板上の ZnO ナノロッドを観察した。以下項目において、サンプル 1~3(S1-5h、S2-15h、S3-25h)を ZnO NR(Nanorods)/ GZO/PEN 基板の ZnO ナノロッドの成長を CBD 成長時間 5h、15h、25h で行ったサンプルとする。



#### 4.4.1 構造特性評価

図 22 に GZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。また、図 23 に GZO/Glass 基板の上に同様の条件で成長させた ZnO ナノロッドの断面図の SEM 像を示す。表 5 に ZnO ナノロッドのパラメータを示す。（※ZnO ナノロッドの長さは GZO/Glass 基板における数値である。）表面図から酸化亜鉛の六方晶ウルツ型構造を確認することが出来た。また、CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドの直径は増加し、 $1\mu\text{m}^2$  あたりの ZnO ナノロッドの本数が減少することが分かった。

基板に対して  $45^\circ$  から観察した図からは、CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドが長く成長することが分かった。また、(c-2)の SEM 像から S3-25h では、ZnO ナノロッドが 3000nm 以上成長していると推測した。図 23 から GZO/Glass 基板では CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドが長く成長し、25h では 5000nm 成長した。

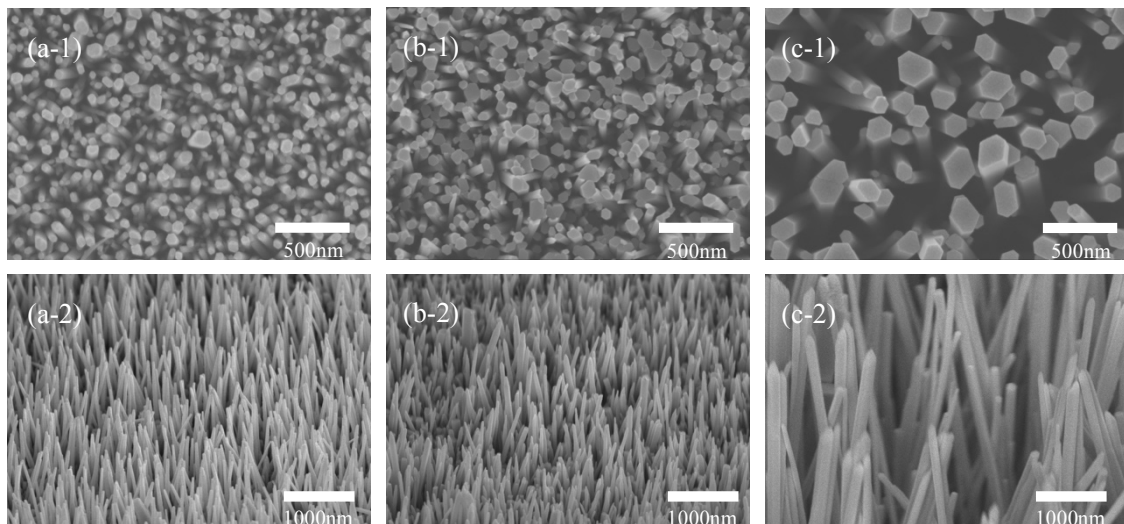


図 22. CBD 成長時間による GZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの SEM 像  
((1)表面図、(2) $45^\circ$  から観察した図、(a) S1-5h、(b) S2-15h、(c) S3-25h)

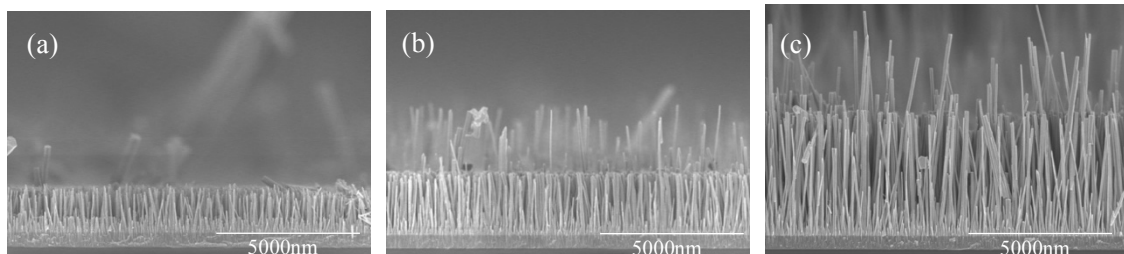


図 23. CBD 成長時間による GZO/Glass 基板上的 ZnO ナノロッドの断面図の SEM 像 ((a) Glass-5h、(b) Glass-15h、(c) Glass-25h)

表 5. ZnO ナノロッドのパラメータ

結果 サンプル	直径 (nm)	密度 (本/1 $\mu\text{m}^2$ )	長さ※Glass (nm)
S1-5h	65	141	1610
S2-15h	77	101	2300
S3-25h	163	27	5000

図 24 に CBD 成長時間による ZnO ナノロッドの  $2\theta$  パターンを示す。各 ZnO ナノロッドのピーク位置は S1-5h が  $34.54^\circ$ 、S2-15h が  $34.54^\circ$ 、S3-25h が  $34.52^\circ$  となった。これらの 3 つの ZnO ナノロッドにみられる  $34.42^\circ$  に近い値の強い回折ピークは、ウルツ鉱型 ZnO (JCPDS36-1451) の格子面(002)によるものだと確認できた。また、 $34.18^\circ$  付近に表れた回折ピークは GZO 薄膜によるものである。FWHM は S1-5h が  $0.146^\circ$ 、S2-15h が  $0.169^\circ$ 、S3-25h が  $0.154^\circ$  となった。CBD 成長時間の増加により、格子面(002)のピーク強度は強くなった。

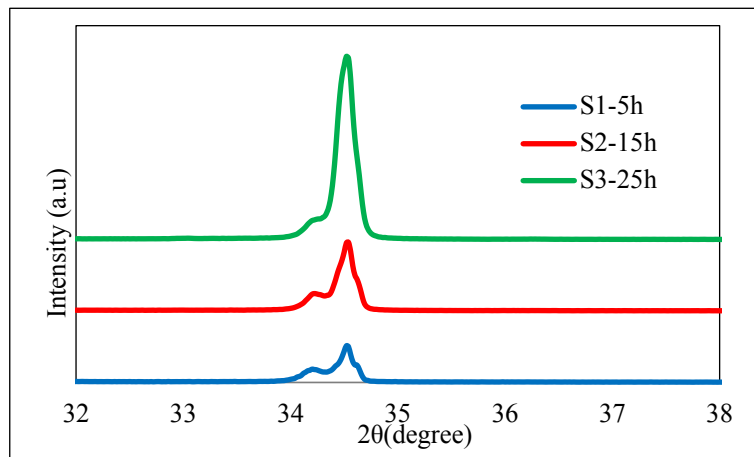


図 24. GZO/PEN 基板上的 ZnO ナノロッドの XRD の  $2\theta$  パターン

#### 4.4.2 光学特性評価

図 25 に CBD 成長時間による ZnO NR/GZO/PEN 基板の透過率の結果を示す。透過率は S1-5h から S3-25h まで、49%から 31%に減少した。CBD 成長時間の増加により透過率が減少することが分かった。

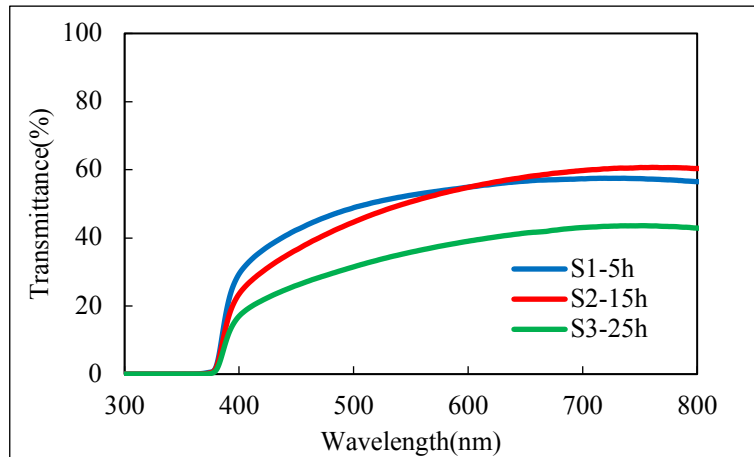


図 25. CBD 成長時間による ZnO NR/GZO/PEN 基板の透過率

#### 4.4.3 考察

CBD 成長時間の増加により、格子面(002)のピーク強度は強くなったことについて考察する。XRD のピーク強度は結晶相の定量を表している。[11]そのため、CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドが長く成長したことで、ピーク強度が強くなったと考えられる。

### 第 5 章 色素増感太陽電池の作製と評価

#### 5.1 色素増感太陽電池の作製

図 26 に色素吸着後の ZnO ナノロッド電極のイメージ図と実際に作成した電極を示す。ZnO ナノロッドを成長させた基板に色素(N719)を吸着させる。基板をシャーレに置き、色素を注ぐ。その後、色素が乾燥しないようにシャーレをビニールで覆い、ビニールテープで塞いだ。また、ビニールで覆った後、アルミホイルで包み、光が入らないようにした。この状態を 48 時間保ち、ZnO ナノロッドに色素を吸着させた。48 時間経過後は、図 26 の右図のように染色される。



図 26. 色素吸着後の ZnO ナノロッド電極（左：イメージ図、右：実物）

図 27 に作製した DSSC のイメージ図を示す。色素吸着後の ZnO ナノロッド電極と対極の ITO 基板を接着して、図 27 のようなサンドウィッチ構造にする。対極には ITO を成膜した Glass 基板に、Au をコーティングしたものを使用した。図 26 の左図のように切り抜いた融着用のプラスチックフィルムを基板間に挟み込み、150°C に温めたヒーターに当てることで、フィルムを溶かし融着させる。この時、フィルムには事前に切れ込みを入れておき、電解液の注入口を作っておく。その後、注射器を用いて注入口から電解液を注入し、接着剤を用いて注入口を塞いだ。電解液はヨウ素とヨウ化リチウムを、溶媒としたアセトニトリルに溶かし作成した。

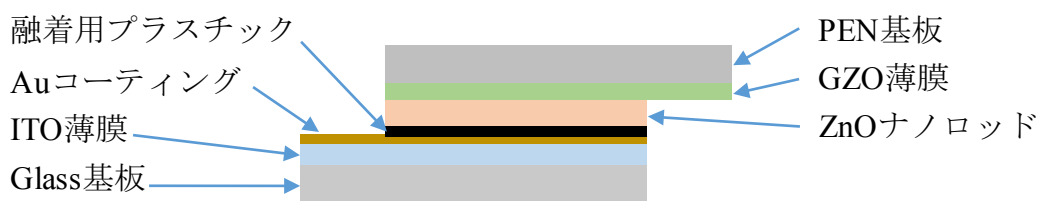


図 27. 作製した DSSC のイメージ図

## 5.2 I-V 測定

図 28 に DSSC の測定風景を示す。4.4 節で作成した ZnO NR/GZO/PEN 基板と Glass 基板を用いて、色素増感太陽電池の作製を行った。作製した DSSC とデジタルマルチメータを図 27 のようにワニ口クリップで繋ぐ。この時、+側を ITO 基板、-側に ZnO ナノロッド電極を接続する。その後、ソーラーシミュレータに

より、擬似太陽光を照射することで太陽電池特性を測定した。また、擬似太陽光の有効照射面積は  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  で行い、国際規格である基準太陽光 AM1.5G、温度  $25^\circ\text{C}$ 、放射照度  $100 \text{ mW/cm}^2$  を満たして、測定を行った。

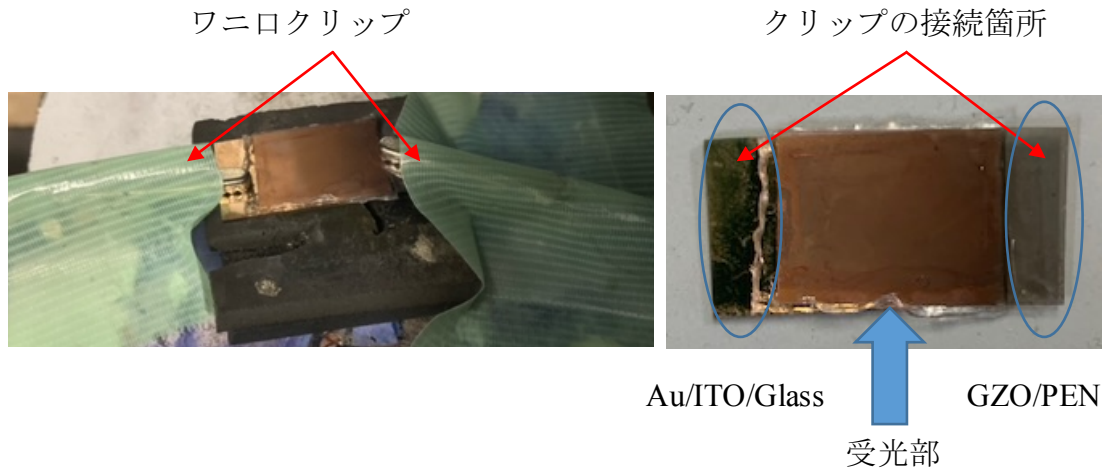


図 28. DSSC の測定風景 (左：測定の様子、右：測定した DSSC)

図 29 に ZnO NR/GZO/Glass 基板を用いた時の I-V 特性を示す。表 6 にその I-V 測定の結果を示す。変換効率は出力が最大となる時の値である。その時の電圧は Glass-5h が  $0.11[\text{V}]$ 、Glass-15h が  $0.08[\text{V}]$ 、Glass-25h が  $0.08[\text{V}]$  となった。太陽電池特有の I-V 曲線とならず、 $0\text{V}$  から  $0.2\text{V}$  間で電流密度が急激に減少した。変換効率は低い、CBD 成長時間の増加による変換効率の上昇がみられた。曲線因子は CBD 成長時間の増加により減少した。

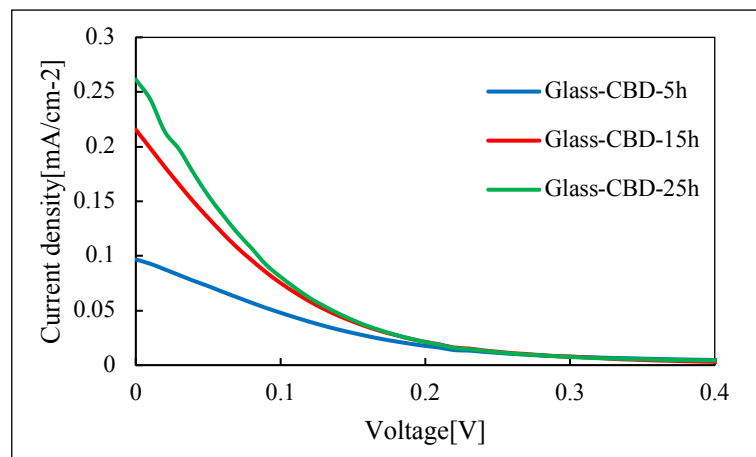


図 29. ZnO NR/GZO/Glass 基板を用いた時の I-V 特性

表 6. ZnO NR/GZO/Glass 基板を用いた時の I-V 測定の結果

結果 サンプル	短絡電流密度Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	開放電圧Voc [V]	曲線因子FF	変換効率 [%]
Glass-5h	0.097	0.738	0.067	0.0048
Glass-15h	0.216	0.539	0.066	0.0077
Glass-25h	0.261	0.749	0.044	0.0085

図 30 に ZnO NR/GZO/PEN 基板を用いた時の I-V 特性を示す。表 7 にその I-V 測定の結果を示す。変換効率は出力が最大となる時の値である。その時の電圧は PEN-5h が 0.21[V]、PEN-15h が 0.09[V]、PEN-25h が 0.09[V] となった。Glass 基板を用いた時と同様に、0V から 0.2V 間で電流密度が急激に減少した。CBD 成長時間の増加による変換効率の上昇傾向がみられた。変換効率は、PEN-15h の 0.0111% が最も高い値となった。曲線因子は CBD 成長時間の増加により減少した。

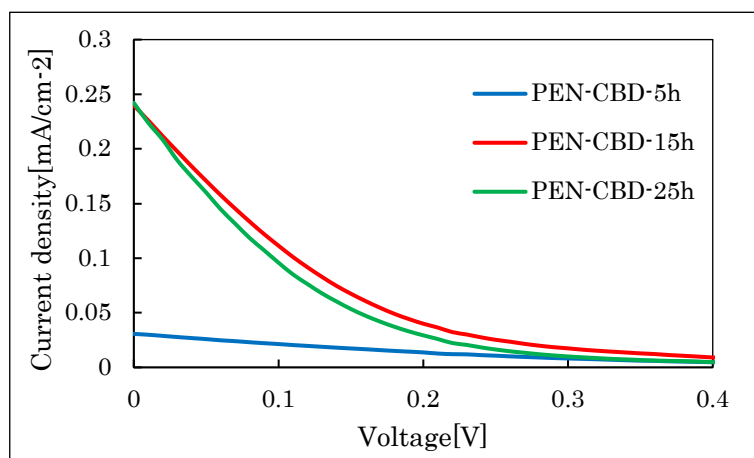


図 30. ZnO NR/GZO/PEN 基板を用いた時の I-V 特性

表 7. ZnO NR/GZO/PEN 基板を用いた時の I-V 測定の結果

結果 サンプル	短絡電流密度Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	開放電圧Voc [V]	曲線因子FF	変換効率 [%]
PEN-5h	0.031	0.637	0.151	0.0029
PEN-15h	0.239	0.516	0.089	0.0111
PEN-25h	0.242	0.662	0.060	0.0097

### 5.3 考察

図 29 と図 30 から本研究で作製した DSSC の I-V 特性は、直線的であることが分かった。太陽電池特有の I-V 曲線にならなかった理由について考察する。DSSC を測定する際には、直列抵抗が I-V 曲線に大きく影響し、直列抵抗が大きいと直線的なグラフになる。この直列抵抗は電荷移動抵抗、基板の抵抗、配線の抵抗などが挙げられる。開放電圧付近の直線部分の傾きは、オームの法則により以下のように表される。

$$\frac{I}{V} = \frac{1}{R} \quad (10)$$

即ち、傾きは直列抵抗の逆数であることが言える。そのため、直列抵抗が大きいほど、開放電圧付近の傾きは小さくなる。[20]本研究では基板の抵抗、配線の抵抗が大きいと考えられ、直線的な I-V 特性になったと考えられる。また、色素の吸着不足、導電膜の抵抗、デジタルマルチメータとの接続部の接触不良などによる影響が挙げられる。ZnO ナノロッドの密度が高い場合、側面への色素吸着が出来なくなる。その場合、励起する電子は少なくなり、電流が小さくなっていると考えられる。GZO 薄膜の抵抗率は、PEN 基板では  $8.288 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、Glass 基板では  $4.079 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$  であり、低抵抗率であると言える。しかし、これは成膜直後の値である。その後の CBD 法の行程で薄膜層を残すために銅テープで覆い、ZnO ナノロッドを成長させないようにする。CBD 法の後、このテープを剥がす際に、薄膜が剥離している可能性が考えられる。電極の接続部の面積は、 $5\text{mm} \times 15\text{mm}$  であり、図 28 のようにワニ口クリップとの接触面積が狭く、接触不良となっている可能性が考えられる。

DSSC の変換効率が低くなった原因として、並列抵抗が影響していると考えられる。並列抵抗とは、DSSC の正極と負極の絶縁性に関わり、並列抵抗が低いと電極間の絶縁性の低さを意味する。主に漏れ電流によるものであり、電解液の漏れなどによる影響が挙げられる。電解液が漏れ出た際に、電極同士が導通している可能性が考えられる。[21]本研究では、正極と負極の間にプラスチックフィルムを挟み溶かすことで、電極どうしを接合している。電極間の接合面が電解液の漏れに関係していると考えられる。DSSC に負荷を加えていない状態では安定しているが、測定時に図 28 のようにワニ口クリップで電極を挟んだ際に各電極に大きな力が加わる。その力が電極の接合面に影響し、電解液の漏れにつながっていると考えられる。また、透過率の低下が変換効率に影響を及ぼして

いると考えられる。電極の透過率が低い場合、ZnO ナノロッドに吸着している色素が十分な光を受けられず、光励起することができない。色素が励起しなければ、電子の移動が起きず電流は流れない。透過率を下げる原因は、主に ZnO ナノロッドの配向性や密度であり、基板に対して斜め方向に成長した ZnO ナノロッドが透過率を下げ、変換効率が低くなったと考えられる。

## 第 6 章 結論

### ・Glass 基板上の AZO 薄膜の成膜温度による依存性評価

成膜温度の上昇により、粒子の直径が大きくなることが分かった。また、室温で成膜した AZO 薄膜は、成膜温度 150°C、180°C の時と同様の c 軸配向性を確認できた。

### ・PEN 基板上への GZO 成膜及び ZnO ナノロッドの合成

PEN 基板上に Glass 基板と同様に、室温下で均一な GZO 薄膜を成膜することができた。また、高透過率かつ低抵抗率な GZO 薄膜を成膜することができた。GZO/PEN 基板上に Glass 基板と同様に、ZnO ナノロッドを合成することができた。そのため、PEN 基板を用いて CBD 法を行い、ZnO ナノロッド電極を合成することは可能だと言える。

### ・CBD 法による AZO/PEN 基板上への CBD 溶液濃度の依存性評価

CBD 溶液濃度の低下によって、ZnO ナノロッドの直径が減少し、低密度に成長したことで透過率が向上した。ただし、溶液濃度が高い方が結晶性は高くなったので、CBD 溶液濃度 60% で CBD 法を行った ZnO ナノロッドが、DSSC の電極に最適だと考えた。

### ・CBD 法による GZO/PEN 基板上への CBD 成長時間の依存性評価

CBD 成長時間の増加によって、ZnO ナノロッドの直径が増加し、 $1\mu\text{m}^2$  あたりの ZnO ナノロッドの本数が減少することが分かった。また、Glass 基板を用いて CBD 法を 25 時間行った時、ZnO ナノロッドの長さは 5000nm と長く成長させられた。また、GZO/PEN 基板上においても、CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドが長く成長していると推測した。このことから、CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドの表面積を大きくすることができた。

### ・色素増感太陽電池のフレキシブル化への応用

I-V 測定の結果、ZnO ナノロッド電極を用いた DSSC は、最も高い変換効率は 0.0111% で、GZO/PEN 基板を用いて CBD 法を 15 時間行った電極を使用した



DSSC となった。CBD 成長時間の増加により、変換効率は上昇し、曲線因子は減少する傾向がみられた。フレキシブルな PEN 基板を用いて、Glass 基板を用いた時と同等な性能を持つ DSSC を作製できた。DSSC の並列抵抗や直列抵抗を改善すれば、変換効率向上の可能性は見込める。

## 謝辞

本研究を進めていく上で、適切なお指導をして頂きました李朝陽教授に心よりお礼を申し上げます。

お忙しい中、Au コーティングの方法を教えて頂いた、古田 寛教授の研究室の沢田さんにお礼を申し上げます。

最後に私のこれまでの学士課程及び修士課程を支えて頂いた教授方、家族、友人全ての方々に心より感謝致します。

## 参考文献

- [1] 日本のエネルギー2020 年度版 | 経済産業庁資源エネルギー庁  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2020/001/#section1>
- [2] 色素増感太陽電池の仕組み | ペクセル・テクノロジーズ株式会社  
<http://www.peccell.com/shikiso.html>
- [3] Ecole Polytechnique Federale de Lausanne | 日本経済新聞  
[https://www.nikkei.com/article/DGXNASFK1601J\\_W3A710C1000000/](https://www.nikkei.com/article/DGXNASFK1601J_W3A710C1000000/)
- [4] 株式会社カネカ | 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
[https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_100635.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100635.html)
- [5] Development of a Novel High Efficiency Dye-sensitized Solar Cell Using ZnO Based Electrodes | Shengwen Hou
- [6] 研究者の横顔 | 村田製作所  
[https://corporate.murata.com/ja-jp/more\\_murata/techmag/metamorphosis16/researcher](https://corporate.murata.com/ja-jp/more_murata/techmag/metamorphosis16/researcher)
- [7] 室温プロセスによるフィルム型色素増感太陽電池 | 積水化学工業株式会社  
[https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064\\_29186.html](https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064_29186.html)
- [8] スパッタ装置、マグネトロンスパッタの原理 | 株式会社真空デバイス  
<https://www.shinkuu.co.jp/the-principle-of-magnetron-sputtering/>
- [9] 走査電子顕微鏡 (SEM) の原理と応用 | 日本分析機器工業会  
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>
- [10] FE-SEM の原理 | イビテンエンジニアリング株式会社  
<http://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/x0032/>
- [11] X線回折装置の原理と応用 | 日本分析機器工業会  
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [12] X線回折法の原理 | イビテンエンジニアリング株式会社  
<https://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/x0004/>
- [13] 抵抗率計シリーズ | 三菱ケミカル株式会社  
<https://catalog.orixrentec.jp/pdf/15013900.pdf?k=bc8bba7fade7c97ce3281781d5e27f03d4595954>
- [14] 紫外可視分光光度計の原理と応用 | JAIMA 日本分析機器工業会  
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [15] 太陽光発電技術 | 国立研究開発法人産業技術総合研究所  
[https://unit.aist.go.jp/rpd-envene/PV/ja/about\\_pv/output/measure.html](https://unit.aist.go.jp/rpd-envene/PV/ja/about_pv/output/measure.html)

- [16] I-Vカーブ特性 | 日本ソーラーサポート株式会社  
<http://solar-support.co.jp/i-v.html>
- [17]酸化亜鉛薄膜の電気的特性と光学的特性 (2002) | 下野 功  
[https://www.techakodate.or.jp/center/information/report/h14/report2002\\_007.pdf](https://www.techakodate.or.jp/center/information/report/h14/report2002_007.pdf)
- [18] スパッタリング成膜における薄膜構造制御 | 菊地 直人  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj/50/1/50\\_1\\_15/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj/50/1/50_1_15/_pdf)
- [19] Z.L. Wang. J. Phys. Condens. Matter, 16 (2004) R829.
- [20] 光電気化学関連分野での応用(2) 色素増感太陽電池 | 池上 和志
- [21] 第7章 太陽電池 | 山形大学大学院理工学研究科廣瀬研究室  
<http://fhiroseyz.yamagata-u.ac.jp/img/taiyoudenchi4.pdf>