

卒業研究報告書

題目

ミスト CVD 法による酸化チタン薄膜の合成及び
酸化亜鉛ナノロッドコーティングの時間依存性分析

報告者

学籍番号: 1240085

氏名: 平 実奈

指導教員

李 朝陽 教授

令和 6 年 2 月 16 日

高知工科大学 システム工学群 エネルギー工学専攻

目次

第1章 序論

1. 1	研究背景	1
1. 2	色素増感太陽電池	
1. 2. 1	色素増感太陽電池の特性	2
1. 2. 2	酸化チタン電極の特性	3
1. 2. 3	酸化亜鉛電極の特性	4
1. 2. 4	色素太陽電池に使用されている光電極について	4
1. 3	研究目的	5

第2章 実験方法及び評価装置

2. 1	成膜装置	
2. 1. 1	化学溶液析出法 (CBD 法)	6
2. 1. 2	ミスト CVD 法	7
2. 2	評価装置	
2. 2. 1	走査電子顕微鏡 (SEM)	8
2. 2. 2	ラマン分光装置	8
2. 2. 3	X 線回折装置 (XRD)	9
2. 2. 4	分光光度計	10
2. 2. 5	抵抗率計	11

第3章 CBD 法で GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッドの成長制御

3. 1	GZO 薄膜の特性評価	12
3. 2	GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッド合成方法と特性評価	
3. 2. 1	実験内容	13
3. 2. 2	構造特性評価 (SEM)	13
3. 2. 3	構造特性評価 (XRD)	13
3. 2. 4	光学特性評価	14
3. 2. 5	電気特性評価	14
3. 3	まとめ	15

第4章 ガラス基板上に酸化チタン膜の合成

4. 1	実験内容	16
4. 2	ガラス基板上の酸化チタン膜の評価	
4. 2. 1	構造特性評価 (Raman Spectroscopy)	17
4. 2. 2	構造特性評価 (SEM)	18

4. 2. 3	光学特性評価	20
4. 2. 4	電気特性評価	20
4. 3	まとめ	20
第5章 酸化亜鉛ナノロッド表面に酸化チタンのコーティング効果		
5. 1	実験内容	21
5. 2	酸化チタンコーティングによる時間依存評価	
5. 2. 1	構造特性評価 (Raman Spectroscopy)	21
5. 2. 2	構造特性評価 (XRD)	22
5. 2. 3	構造特性評価 (SEM)	23
5. 2. 4	光学特性評価	24
5. 3	まとめ	25
第6章 結論		
		26
謝辞		27
参考文献		28

第1章 序論

1. 1 研究背景

日本は2025年にカーボンニュートラルを目標に掲げており、CO₂の排出量を実質ゼロにする取り組みを達成するために次世代太陽電池に力を入れている。また、2023年度の国際エネルギー機関（IEA）の調査結果では、2023年のクリーンエネルギーへの投資が化石燃料投資を大きく上回るとの予測を示している。図1-1では、世界の発電に対する年間投資額を表しており、再生可能エネルギーは発電への投資においても年々高まっていることがわかる。特に太陽光発電については他のエネルギーと比べ投資額の増加が著しく、10億米ドル以上が投資されると予測されている。太陽電池は、太陽光が照射されることで発電ができる方法であり、設置場所が限られないため年々太陽電池の年間設備容量は増加傾向にある。現在はシリコン型太陽電池が最も多く使用されているが、課題点として導入コストが高く、リサイクルできず環境に影響を及ぼすことが挙げられる。この問題を解決するためにも低コストで製造でき、リサイクルが可能である色素増感太陽電池の研究が行われている[1]。

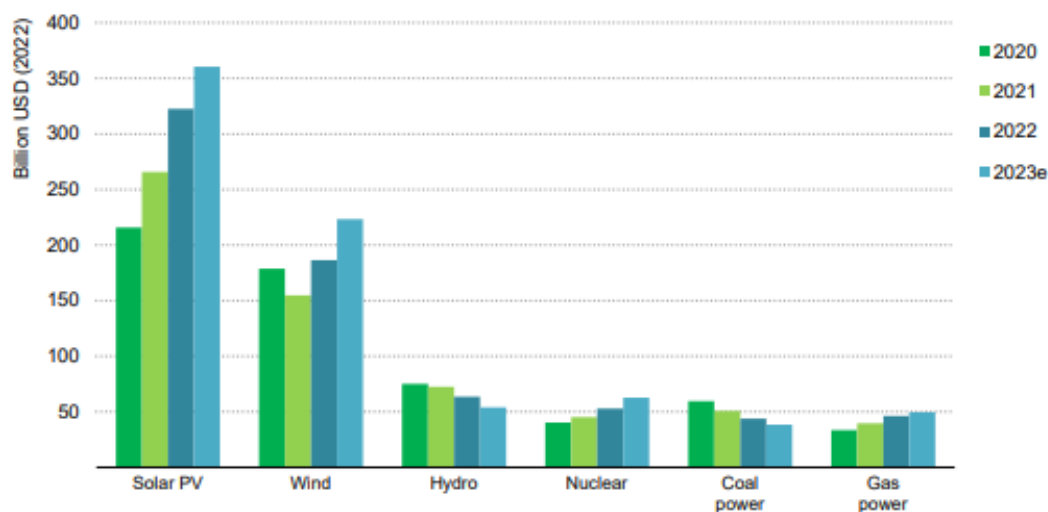


図 1-1 発電別投資額の変化[2]

1. 2 色素増感太陽電池

1. 2. 1 色素太陽電池の特性

色素増感太陽電池は、主に酸化チタンのナノ多孔膜を電極としている。使用されている酸化チタンは、太陽光のうち紫外線領域の光のみを吸収する。より効率を上げるため可視光領域を吸収できるように、薄膜表面に色素吸着させる色素増感の現象を用いた電池のことを色素増感太陽電池という。色素増感太陽電池は太陽光の入射角や光量にも影響を受けないため、天候が曇っていても太陽電池として作動する。また、色素の色を変化させることができるためデザイン性にも期待でき、屋根だけでなく窓や壁などにも応用することも可能になる。しかし、最も使用率の高いシリコン太陽電池と比較すると、変換効率や発電効率が低いため実用化はまだ難しい。

色素増感太陽電池の発電の模式図を図 1-2 に示す。酸化チタン多孔膜は丸状であり、対面電極と対極の間の電解液にはヨウ素やヨウ化物が用いられている。酸化チタン多孔膜の表面に色素が付着しており、色素は光を吸収する役割を持つ。光によって色素の電子が光励起し、酸化チタンへ注入後、透明電極へと移動し外部回路を通り対極にまで達する。そこで表面上で電解液のヨウ素 (I_2) が対極に達した電子を受け取り、ヨウ化物イオン (I^-) ができる。さらにヨウ化物イオン (I^-) は光を吸収して酸化した色素へ電子を渡すと酸化還元反応を起こし、ヨウ化物イオン (I^-) はヨウ素 (I_2) へと戻ることで、サイクルが繰り返され、光エネルギーを電気エネルギーに変換する。酸化チタンは多孔質の構造であり、表面積が拡大し光吸収率を増加することが可能であるが、ナノ構造の形成が難しく配向性が低いという課題がある[3]。

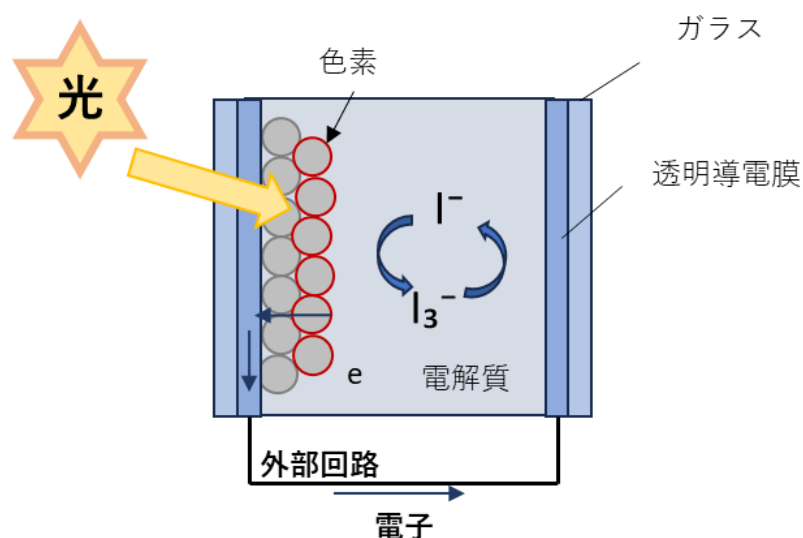


図 1-2 色素増感太陽電池の発電模式図

1. 2. 2 酸化チタン電極の特性

酸化チタンは化学的に安定しており、薬品に侵されにくく熱に対しても強く、反射率が非常に高いことから、顔料やセラミックス原料に使用されており、光触媒として多く使用されている。また低コストであり簡単な構造であること、さらに多孔質の構造を持つため表面積が格段に大きくなり、多くの色素を吸着させることができる利点を持つことから太陽電池にも広く応用されている。

酸化チタンの結晶構造は、「ルチル型」「アナターゼ型」「ブルッカイト型」の種類があり性質が異なる。最も安定している構造がルチル型であり、アナターゼ型とブルッカイト型は、高い温度になるとルチル型に結晶構造が変化する。ブルッカイト型は学術的に取り上げられるだけで、工業面での使用はされていない。ルチル型とアナターゼ型の物性特性を表 1-1、結晶構造を図 1-3 に示す。ルチル型とアナターゼ型のバンドギャップは 3.0eV、3.2eV であるため、酸化還元力はアナターゼ型の方が強く、アナターゼ型の方が微粒子を得られやすい[4-7]。

表 1-1 酸化チタン物性特性[4]

物性	Anatase	Rutile
結晶系	正方晶	正方晶
ユニットセルの体積 ($\text{\AA}^3$)	136.1	62.4
Ti-O の平均原子間距離 ($\text{\AA}$)	1.946	1.959
比重	3.9	4.2
バンドギャップ(eV)	3.2	3.0
誘電率	31	114
融点	高温でルチルに転移	1858℃

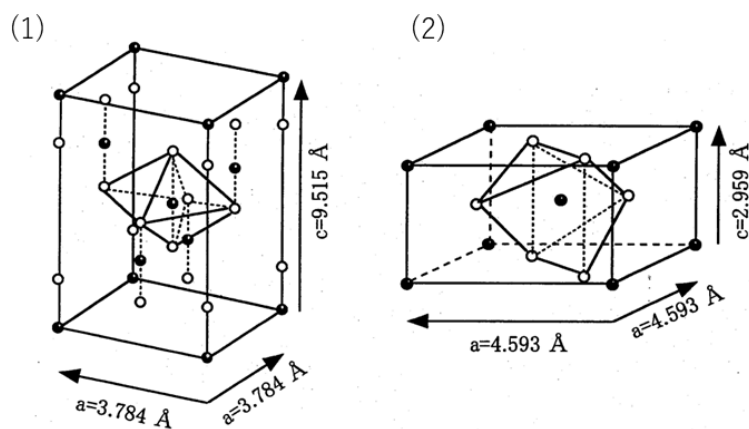


図 1-2 酸化チタン結晶構造[4]

(1) アナターゼ型 (2) ルチル型

1. 2. 3 酸化亜鉛光電極の特性

酸化亜鉛は 3.37[eV]のワイドバンドギャップの特性を持っており、光を透過する性質から透明電極に利用されている。酸化亜鉛の結晶構造は六方晶ウルツ鉱型を有し、合成条件の制御により様々なナノ構造形態を有する。このナノ構造を形成するため高い配向性による高透過率を実現することが可能であり、酸化チタンに比べ高い導電率と移動度を持つ。また低温での成膜が可能であり、安価に作成することができることも利点としてあげられる[8]。

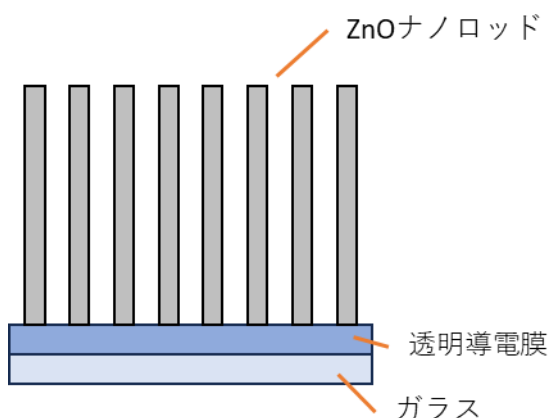


図 1-4 酸化亜鉛電極の模式図

1. 2. 4 色素太陽電池に使用されている光電極について

現在主流として使用されている酸化チタン電極と本研究で取り上げる酸化亜鉛電極について比較する。酸化チタン電極と酸化亜鉛電極はどちらも環境負荷が少なく、有機色素の脱離も可能でありリサイクル可能である。また、バンドギャップはアナターゼ型の酸化チタンと酸化亜鉛共にワイドバンドギャップであり、導電対準位、価電子帯準位は近い。しかし、酸化亜鉛の伝導帯準位は酸化チタンよりも若干高く、酸化チタンよりも高い電圧を得ることが期待できる。価格の面では酸化チタンに比べ酸化亜鉛の方が安価である。

表 1-2 酸化亜鉛と酸化チタンの特性

化学式	ZnO	TiO ₂
分子量[g/mol]	81.39	79.87
バンドギャップ[eV]	3.37	3.0~3.2
波長[nm]	368	388~413
密度[g/cm]	5.61	3.90~4.27
融点[℃]	1975	1825
屈折率	1.9~2.0	2.52~2.72
モース強度[mohs]	4~5	5.5~7.5
結晶構造	六方晶ウルツ鉱結晶構造	ルチル型 アナターゼ型 ブルッカイト型

1. 3 研究目的

本研究では、光電極として GZO(Ga:5 at%)導薄膜上に高配向の酸化亜鉛をナノロッドによる透過率の増加させること,また、酸化亜鉛ナノロッドに酸化チタンコーティングにより表面積の増加や化学安定性を向上させることを目的にする。

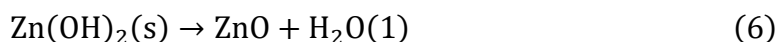
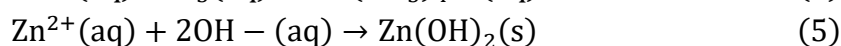
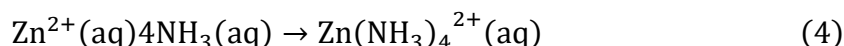
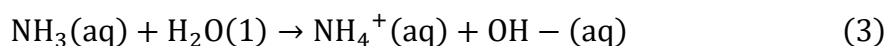
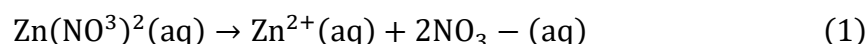
第2章 実験方法及び評価装置

2. 1 成膜装置

2. 1. 1 化学溶液析出法 (Chemical Bath Deposition : CBD 法)

化学溶液析出法は、高価な成膜装置を使用せず、安価かつ簡単に低温でのナノロッドを成長させることができることから将来フレキシブルな素材への応用が期待されている成膜方法である。実験の模式図を図 2-1 に示す。CBD 法は、結晶となる原料を溶解させた水溶液に基板材料を入れ、一定の温度で長時間おくことで、原料が基板に沈着する現象を利用して、結晶を形成することができる方法である。

CBD 法の実験風景を図 2-2 に示す。本研究では硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とヘキサメチレンテトラミン($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$:HMTA)を混合した水溶液中に、スパッタリング法によって成膜した GZO 薄膜の基板を浸すことで、基板表面に酸化亜鉛ナノロッドを合成した。酸化亜鉛ナノロッド合成の化学反応式を式(1-6)に示す。



硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンと超純水を混合した水溶液は、結晶性の高い酸化亜鉛ナノロッドが合成できるモル比 2 : 1 で作製した[9]。

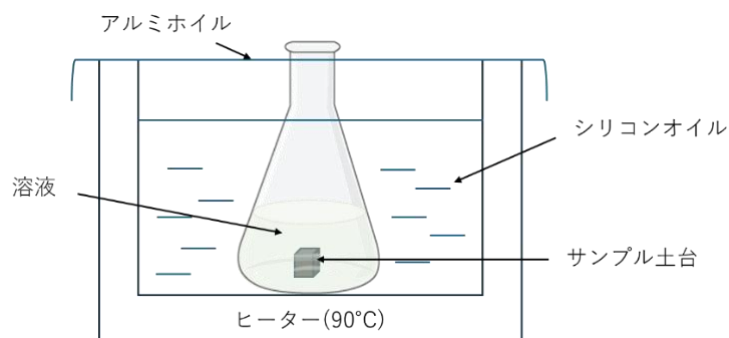


図 2-1 CBD 法模式図



図 2-2 実験風景

2. 1. 2 ミスト CVD 法

ミスト CVD 法とは、溶液を噴霧し、キャリアガスによって反応チャンバーにおくり、熱した基板に成膜を行うというプロセスからなる手法で、特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成での成膜が可能であり、プラズマ等の高エネルギーを扱わず、危険な揮発ガスなども使用しないため低コストで省エネルギーな成膜法である[10]。

ミスト CVD 法では、溶液を噴霧する方法として超音波を用いる。超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面に無数の毛細表面波やキャビアテーション（空洞現象）が発生し、液の表面張力よりも振動が大きくなることで溶液の分裂が起こり、液体が噴霧するといった原理である。本研究では大面積な薄膜に適しているファインチャンネル（Fine channel：FC）方式を用いた。ファインチャンネル方式は、成膜効率を上げるため、溶液ミストの基板への押しつけ効果を狙い基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。反応空間が狭いことで、気体が効率よく加熱され反応温度に達し、高い反応効率を達成できる。ファインチャンネル方式の装置図や内部構造を図 2-3 で示す。



図 2-3 実験風景（ファインチャンネル方式）

本研究におけるファインチャンネル方式では、成膜空間を 1mm 程度開けた狭差二平版構造を有する成膜装置を用いた。噴霧された原料ミストガスを細い反応路に導入し、反応基板上に来る際に原料ミストガスは、整流部で整流され細い反応炉に導入される。基板上にくるとき溶液ミストは、整流部で整流された後急激に狭くなった反応空間に導入されるため、流体の圧力降下によって運動エネルギーが減少し、速度を失ったミストは重力方向へ沈下する。このため原料の基板への押しつけ効果が期待できる。

2. 2 評価装置

2. 2. 1 走査電子顕微鏡 (SEM)

本研究で使用した走査型電子顕微鏡（FE-SEM SU-8020、HITACHI）を図 2-4 に示し、構造を図 2-5 に示す。走査型電子顕微鏡は試料基板に電子線を当てることで放出される反射電子や 2 次電子、X 線を検出することで試料の表面や断面を観察する電界放出型電子銃を用いた電子顕微鏡である。測定原理は、電子銃から短波長の電子線（1 次電子）を発生させ、印加電圧によって電子線を加速し、集束レンズと対物レンズにより試料上に電子スポットとして集束される。このとき走査コイルは集束された電子スポットを探針として試料上を移動させている。その後、電子走査の際に電子線照射点から発生した電子信号（2 次電子）を検出器によって検出し、信号電子の量を処理することで得られる各点の明るさとして SEM 像が表示され、試料の表面の凹凸構造を観測することができる。



図 2-4 走査型電子顕微鏡

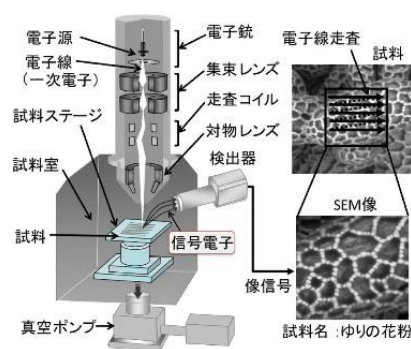


図 2-5 SEM の構造[11]

2. 2. 2 ラマン分光装置

本研究で使用したラマン分光装置（HORIBA、LabRAM HR800）を図 2-6 に示す。ラマン分光装置はラマン分光法を用いた測定装置であり、入射光と異なった波長を持つ光（ラマン散乱光）の性質を調べることで、物質の分子構造や結晶構造を解析することが可能である。

ラマン分光装置の原理は、励起光源として単色光のレーザーを使用し、試料から散乱される光を分光器に通すことでラマンスペクトルが検出できる。ラマンスペクトルは、ラマン散乱光を波長毎に分けると入射光の波長と等しいレイリー散乱光が強く検出され、両側にラマン散乱光が検出される。分光された各波長は波数に換算され、入射光の波数との差を算出する。この波長差は物質が持つ分子振動のエネルギー分に相当し、この波数の差を横軸に、強度を縦軸にプロットしたものである。横軸からは分子の振動情報、縦軸からは活性の強さを読み取ることが可能である[12]。



図 2-6 ラマン分光光度計

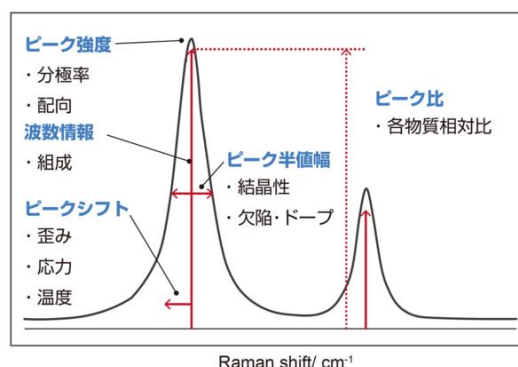


図 2-7 ラマンスpekトルの読み取り図[12]

2. 2. 3 X線回折装置 (XRD)

図 2-8 に X 線回折の原理図と図 2-9 に本研究で使用した XRD 装置 (Rigaku Smart Lab 2028A202) を示す。原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長($0.5\text{\AA}\sim 3\text{\AA}$)の X 線が物質に入射すると配列された原子の電子は散乱体対となり X 線が散乱される。それぞれ散乱した X 線は干渉し合い、特定の方向で強め合う現象のことを X 線回折という。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

式(2.1)はブラッグの式という。 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 2θ は回折角(入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角)である。

第一格子面で散乱される X 線と、第二格子面で散乱される X 線の行路差は $2d \sin \theta$ となる。この行路差が入射 X 線の波長(λ)の整数(n)倍のときに重なり合い強め合う。これにより、式(2-1)を満たす方向でのみ回折 X 線が観測される。

X 線回折装置では、既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射させ、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、X 線回折パターンを得ることが可能であり、非破壊的に物質の結晶性や結晶軸の方向などの状態や物性を解析する。

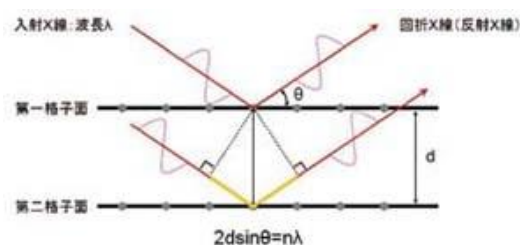


図 2-8 X 線回折の原理図[13]

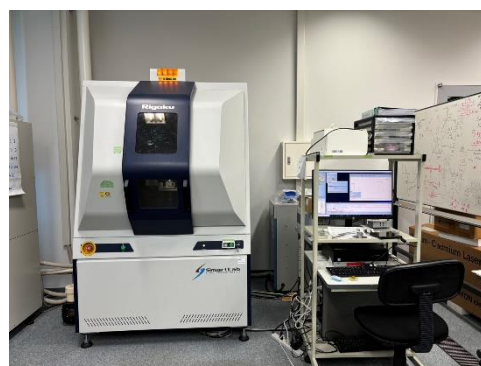


図 2-9 本研究で使用した XRD

2. 2. 4 分光光度計

分光光度計の原理図を図 2-10 に示し、本研究で使用した分光光度計 (HITACHI U-4100) を図 2-11 に示す。分光光度計は、200nm～380nm の紫外線領域の光と 380nm～780nm の可視領域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分析する分析装置である。本研究では GZO 導電膜と酸化亜鉛ナノロッドの透過率、さらに酸化チタン膜や酸化チタンコーティング後の試料の透過スペクトルを測定するために使用した。

分光光度計の測定原理は、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。このときの光強度を I_0 とする。試料を透過した光の強度 I 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。検出結果を透過率もしくは吸光度に演算されたものが結果として表示される。一般に固体試料における透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、溶液試料における定量分析や光の波長ごとの吸光度の吸収スペクトルを測定する。

透過率を算出する式(2-2)に示し、吸光度 A と試料濃度 c の関係を式(2.2-2.3)で示す。

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl \quad (2.3)$$

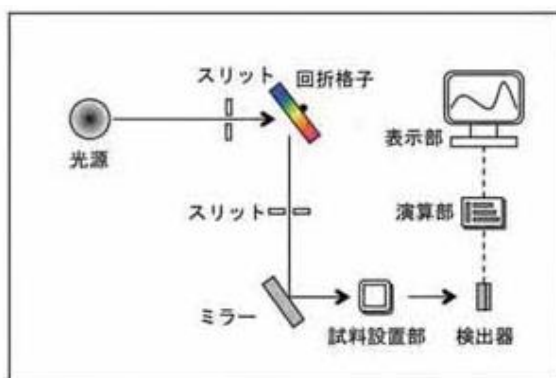


図 2-10 分光光度計原理図[14]



図 2-11 使用した分光光度計

2. 2. 5 抵抗率計

本研究では成膜した試料を、高抵抗率(ロレスタ-UP)と低抵抗率(ロレスタ-GP)の 2 種類の抵抗率計で測定した。それぞれの装置を図 2-12、図 2-13 に示す。低抵抗率計は、4つの端子を活用した四端子法が用いられており、測定方法は定電流印加法である。界面減少により発生する接触抵抗の影響で生じる電圧降下を排除し、試料の体積抵抗率を正確に求めることが可能である。そのため抵抗率 $10^{-6}[\Omega]$ 以下の範囲が測定可能である。

高抵抗率計は、導電性試料の抵抗率を 2 重リング法によって測定する分析装置であり、同様に測定法は低電圧印加法である。そのため抵抗率は $10^6[\Omega]$ 以上の範囲が測定可能である[15]。



図 2-12 高抵抗率計



図 2-13 低抵抗率計

第3章 CBD 法で GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッドの成長

3. 1 GZO 薄膜の特性評価

今回 RF スパッタリング法でガラス基板上に GZO 導電膜を成膜した基板を用意した。成膜条件は表 3-1 で示す。

表 3-1 GZO 成膜条件

	膜厚(nm)	Ar(sccm)	温度(°C)	圧力(Pa)	出力(W)
GZO/Glass	300	30	150	1	60

GZO 導電膜の SEM 像を図 3-1 に示す。図 3-1(1)表面図より、基板全体に成膜ができていることが確認でき、均一な粒子であることも確認できた。また、図 3-1(2)断面図より、約 300nm 成膜ができていることも確認できた。

図 3-2 に GZO 導電膜の XRD の 2θ パターンを示す。1つのピーク位置は 34.48° であり、(002)ピークを確認して C 軸配向に結晶性がよい成膜ができた。

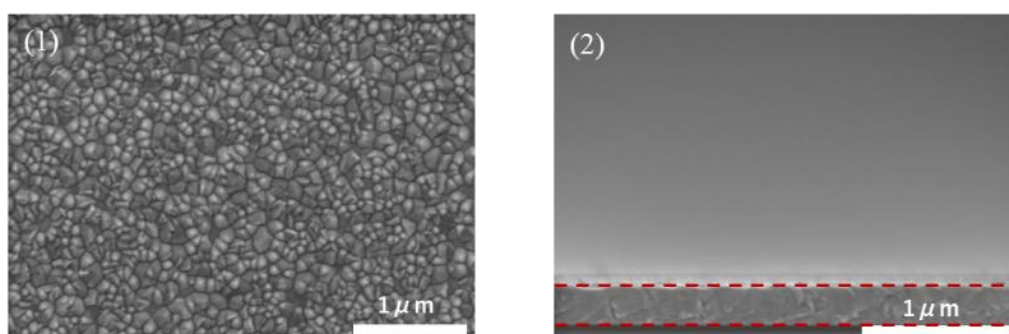


図 3-1 GZO 導電膜 SEM 像 (1)表面図 (2)断面図

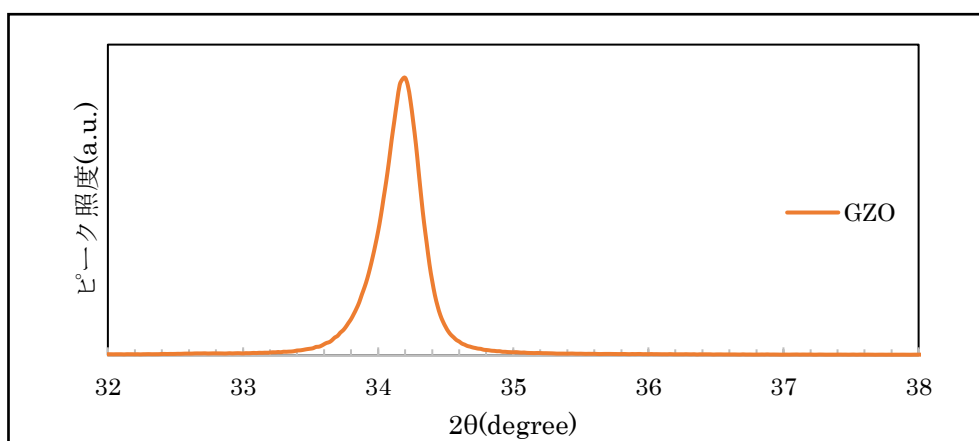


図 3-2 GZO 導電膜の XRD の 2θ パターン

3. 2 GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッド合成方法と特性評価

3. 2. 1 実験内容

3. 1 の GZO 導電膜 (300nm) 上に CBD 法を用いて酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。合成条件を表 3-2 に示す。

表 3-2 CBD 法による酸化亜鉛ナノロッド成長条件[16]

	時間	温度	溶液濃度	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	HMTA	mol 比	超純水
	[h]	[°C]	[%]	[mol/L]	[mol/L]		[ml]
GZO/Glass	5	95	60	0.016	0.0075	2:1	200

3. 2. 2 構造特性評価 (SEM)

図 3-3 に GZO 導電膜上に酸化亜鉛ナノロッドを成長させた SEM 像を示す。図 3-3(1)の表面図より、酸化亜鉛の特徴である六方晶ウルツ鉱型を確認でき、ナノロッドの直径約 175 nm。図 3-3(2)の断面図からは柱状ナノロッドが GZO 導電膜に対して垂直方向に成長できていることを確認でき、ナノロッドの長さは 1.6 μm という結果となった。

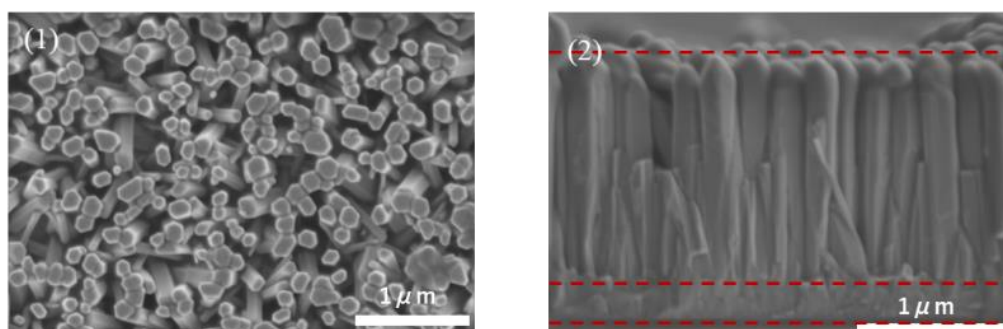


図 3-3 酸化亜鉛ナノロッド SEM 像 (1)表面図 (2)断面図

3. 2. 3 構造特性評価 (XRD)

図 3-4 に酸化亜鉛ナノロッド成長させた基板の 2θ パターンを示し、表 3-3 では XRD 解析結果を示す。図 3-4 より、一つピーク位置が 34.30° のところで強い回折ピークが確認できた。これは酸化亜鉛ナノロッドが格子面(002)面に配向し、C 軸方向に成長できている結晶であることを確認できた。(002)ピークの半値全幅は 0.10° であり結晶性が良い試料を作ることができた。残留応力は 0.5681 GPa であり引っ張り応力が働いていた。C 軸の結晶サイズは 75.74 nm であり、C 軸の格子定数は、0.52 nm と格子面(002)面に成長したときの C 軸の格子定数に一致した。

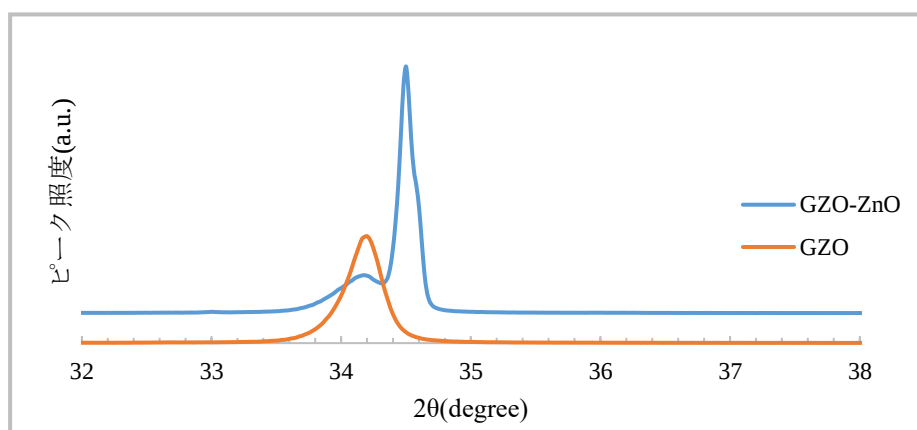


図 3-4 XRD の 2 θ パターン

3. 2. 4 光学特性

図 3-5 には、GZO 導電膜と GZO 導電膜上に成長させた酸化亜鉛ナノロッドの透過率測定結果を示す。GZO 導電膜は透過率が約 85%と高く、ナノロッド成長後は約 70%と透過率が減少した。

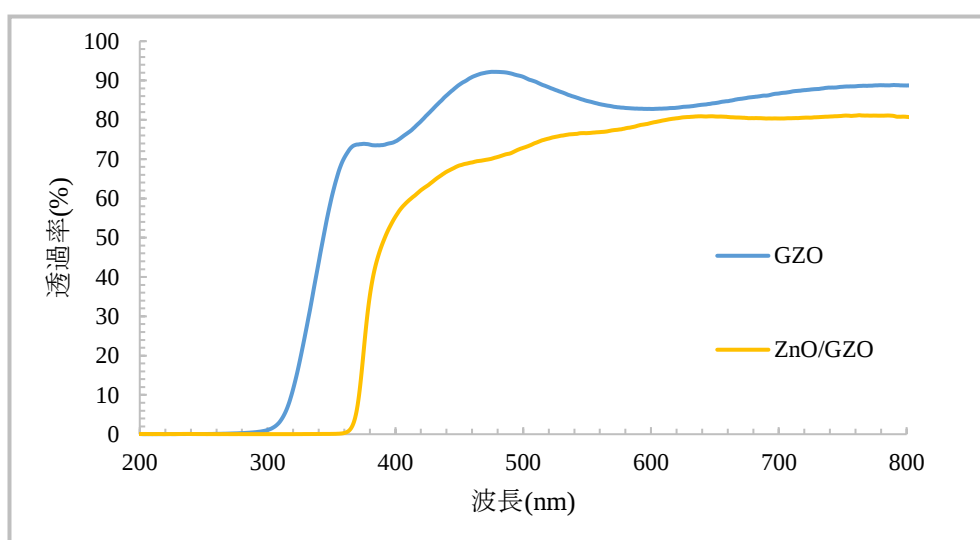


図 3-5 透過率の測定結果

3. 2. 5 電気特性評価

GZO 導電膜の抵抗率は $5.26 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であり、GZO 導電膜上に酸化亜鉛ナノロッドは $4.24 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であった。

3. 3 まとめ

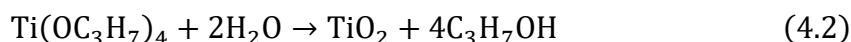
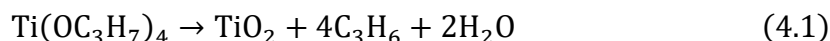
本研究では、CBD 法を用いて GZO 導電膜上に酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。SEM 像の表面図から酸化亜鉛ナノロッドの特徴である六方晶ウルツ鉱型を確認でき、断面図から柱状のナノロッドは垂直方向に成長できたことが確認できた。XRD 測定結果では 34.30° のところに強い(002)回折ピークが見られ、C 軸方向に成長できていることがわかった。さらに半値全幅小さく、結晶性が高いナノロッドを成長できたことが確認できた。

第4章 ガラス基板上に酸化チタン膜の合成

4.1 実験内容

ミスト CVD 法を用いてガラス基板上に酸化チタン膜を 10 nm、30 nm、50 nm、100 nm の膜厚で成膜し、ガラス基板上における酸化チタン膜の膜厚依存性の分析を行った。

ミスト CVD 法を用いて蒸着させるプロセス中、化学反応は温度によって依存することがわかっており、使用した溶媒である TTIP の反応は熱分解(4.1)と加水分解(4.2)の反応に分けることができる。



加水分解(Kh)とミスト CVD による熱分解(Kp)の速度定数はアレニウスの式(4.3)より計算され、A は周波数係数、 E_a は反応の活性化エネルギー、R は普遍気体定数、T は反応温度である。計算の中で、熱分解と加水分解の活性化エネルギーは 185kJ/mol と 86kJ/mol と設定した。その結果、Kp と Kh どちらも温度が上がるにつれて増加することがわかった。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

図 4-1 に温度変化による反応速度変化について示す。反応速度は、温度が 274.56°Cを超えたときに Kp は Kh よりも高くなり、均一性の良いアナターゼ型酸化チタンを得るにはそれ以上の十分な温度で成膜することが必要である[17]。

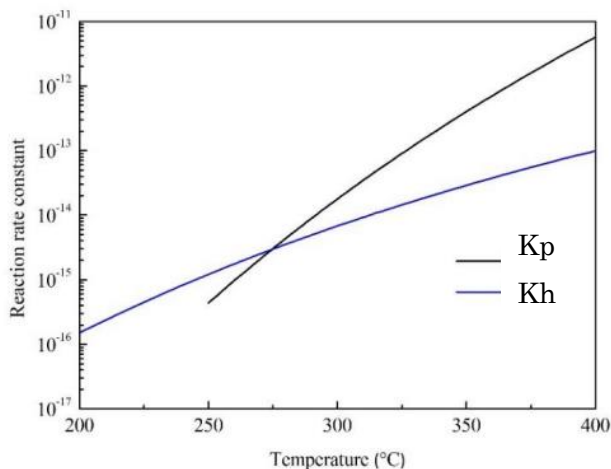


図3 反応速度分布[17]

本実験は、均一性のあるアナターゼ型酸化チタンの成膜を目指すため、温度を 400℃に設定した。表 4-1 に酸化チタン膜の成膜条件を示す。今回は、キャリアガスと希釈ガスに Air を用いている。これは、酸素濃度が 20%になるように酸素ガスをキャリアガスと希釈ガスに混ぜ合わせ、人工的な空気をつくった。

表 4-1 酸化チタン膜合成条件[18]

溶質	Titanium tetraisopropoxide(TTIP)
溶媒	Methanol
基板	Glass
モル濃度(mol/L)	0.05
キャリアガス、流量(L/min)	Air,2.5
希釈ガス、流量(L/min)	Air,4.5
成膜温度(℃)	400
膜厚(nm)	10,30,50,100

酸化チタン薄膜の評価では構造特性評価と光学特性評価を行い、評価方法として、構造特性評価に SEM、ラマン分光装置、光学特性評価に分光光度計を用いた。

4. 2 ガラス基板上の酸化チタン膜の評価

4. 2. 1 構造特性評価（ラマンスペクトル測定）

ガラス基板上に成膜した酸化チタン膜のラマン分光装置での測定結果を図 4-2 に示す。膜厚 30 nm、50 nm、100 nm では 3 つのピークが確認でき、ピーク 398 cm^{-1} と 638 cm^{-1} はそれぞれアナターゼ型の B_{1g} , E_g モードに対応していた。 514 cm^{-1} のピークはアナターゼ型酸化チタン膜の A_{1g} モードと B_{1g} モードに対応している。これらすべてのピークはアナターゼ型酸化チタンに対応し、ルチル型やブルッカイト型の酸化チタン薄膜のピークが見られなかったことから、成膜された 3 条件は純粋なアナターゼ型の酸化チタン膜であることを示している。

膜厚 10 nm ではピークが確認できなかったのは成膜が非常に薄く、測定に不十分な膜厚だった可能性がある。そのため、アナターゼ型酸化チタンのピークを確認することができなかった。

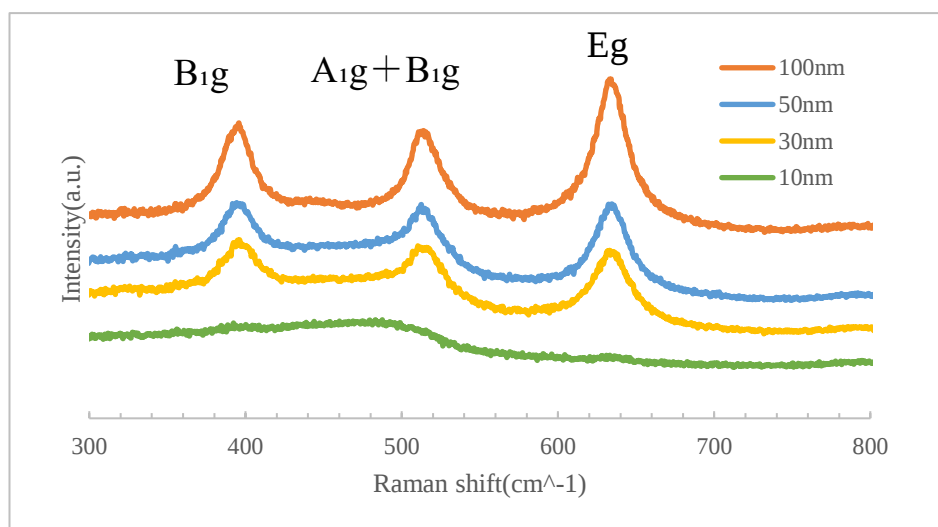


図 4-2 酸化チタン膜 ラマン測定結果

4. 2. 2 構造特性評価 (SEM)

異なる膜厚である酸化チタン膜の SEM 画像を図 4-3 に示す。表面図より、ガラス基板上全体に均一性のある酸化チタン膜をつくることができた。粒子サイズは膜厚 30 nm のときは 50 nm であり、膜厚 50 nm のときは 55 nm、膜厚 100nm のときは 150 nm であった。酸化チタン膜の膜厚が厚くなるにつれ、粒子サイズは大きくなった。

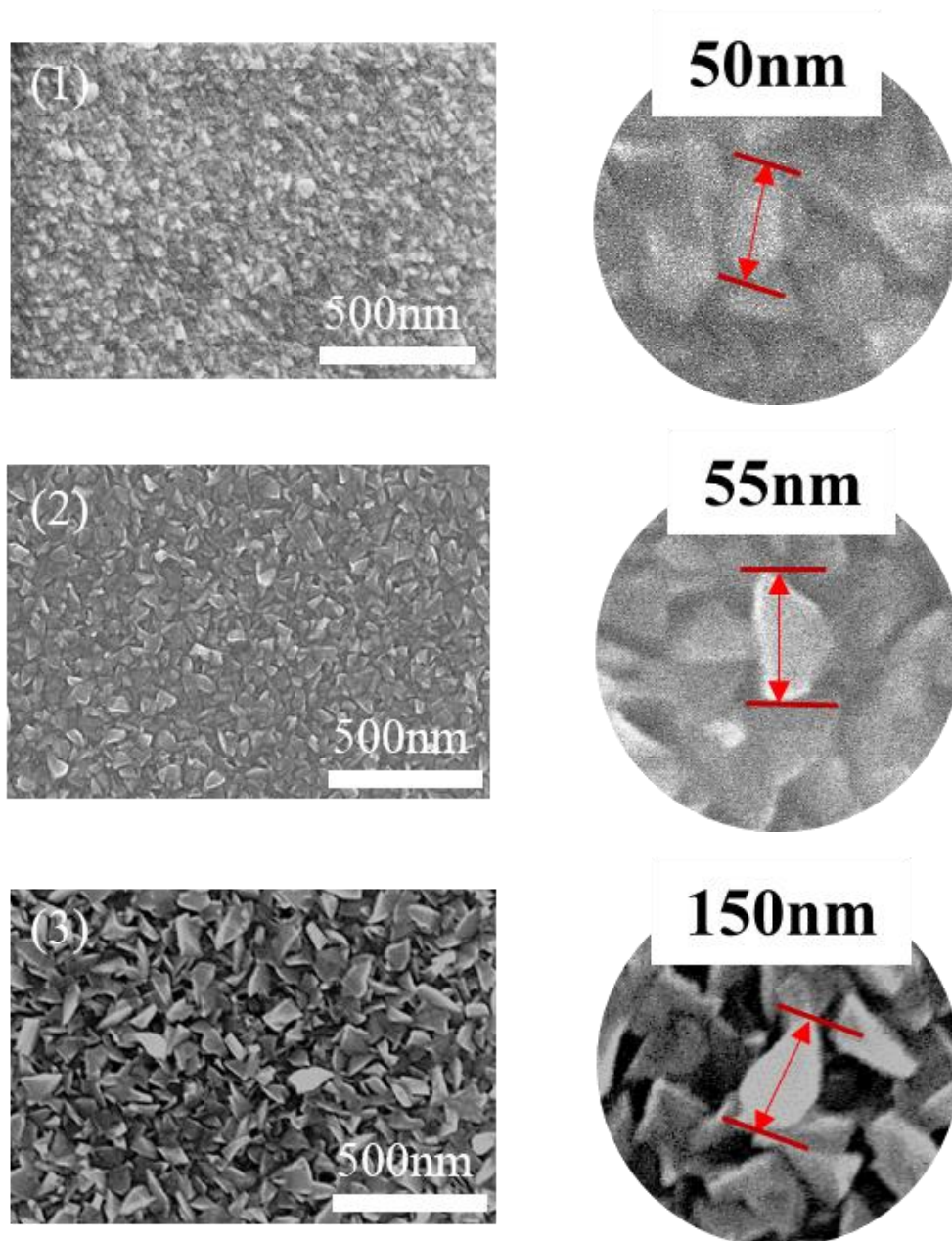


図 4-3 酸化チタン膜 SEM 像表面図
(1)30 nm (2)50 nm (3)100 nm

4. 2. 3 光学特性評価

膜厚の異なる酸化チタン膜の透過率測定の結果を図 4-4 に示す。もっとも高かった透過率である 30 nm の透過率は約 80% であり、50nm、100nm では約 70% と透過率が減少していることが確認できた。ミスト CVD で酸化チタン膜の成膜後の基板は半透明に薄黒くなり、膜厚が厚くなるにつれて色の深さも増すためであると考えられる。

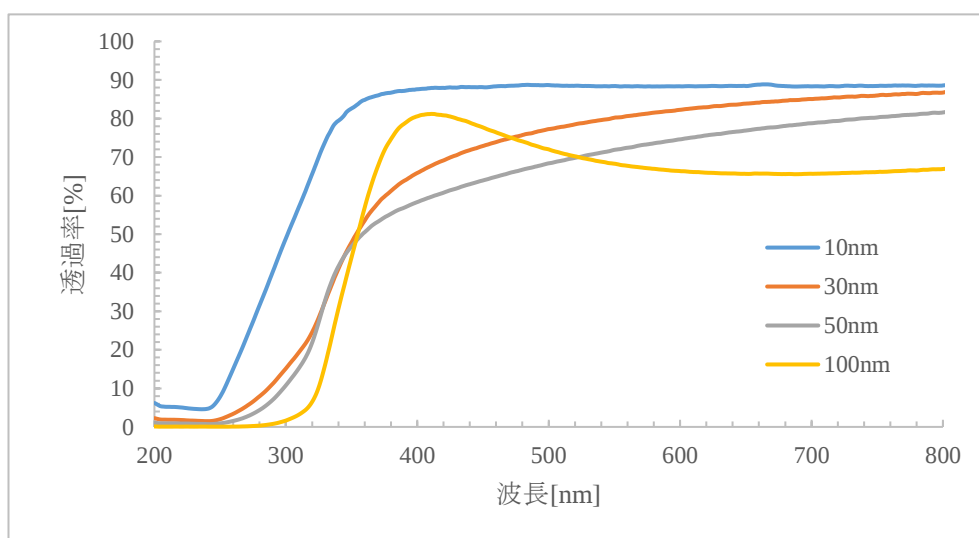


図 4-4 酸化チタン膜 透過率結果

4. 2. 4 電気特性評価

膜厚 10 nm を成膜した酸化チタン膜は $3.022 \times 10^{11} [\Omega/\square]$ 、膜厚 30nm 成膜した酸化チタン膜は $4.46 \times 10^{12} [\Omega/\square]$ 、膜厚 50nm 成膜した酸化チタン膜は $7.79 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ 、膜厚 100nm を成膜した酸化チタン膜は $2.050 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ であり、膜厚が高くなるにつれシート抵抗が高くなった。

4. 3 まとめ

膜厚 30~100nm の均一性のある純粋なアナターゼ型酸化チタン膜をミスト CVD 法により成膜することができた。粒子サイズは膜厚が大きくなるにつれ、増加することがわかった。透過率では、膜厚 30 nm のときが 80% と最も高く、膜厚が大きくなるにつれ透過率は減少した。電気特性評価では、膜厚が高くなるにつれ抵抗率も高くなった。

第5章 酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンのコーティング効果

5. 1 実験内容

酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンをコーティングすることで、表面積が大きくなり、多くの色素を吸着させることができることから、発電効率が高まることが期待できる。本研究のコーティング実験条件について表 5-1 に示す。

本実験では、酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンのコーティングを行った。基板は、第3章で作成した GZO 導電膜上に酸化亜鉛ナノロッドを成長させたものを用いる。この基板にミスト CVD 法を用いて、時間を 5 分、10 分、15 分、20 分の 4 条件で酸化チタン成膜した。

評価として構造特性評価と光学特性を行った。構造特性として XRD と SEM、光学特性評価では分光光度計を用いた。

表 5-1 酸化チタンコーティング条件

溶質	Titanium tetraisopropoxide(TTIP)
溶媒	Methanol
基板	Glass
モル濃度(mol/L)	0.05
キャリアガス、流量(L/min)	Air,2.5
希釈ガス、流量(L/min)	Air,4.5
成膜温度(°C)	400
成膜時間(min)	5,10,15,20

5. 2 酸化チタンコーティングによる時間依存評価

5. 2. 1 構造特性評価（ラマンスペクトル測定）

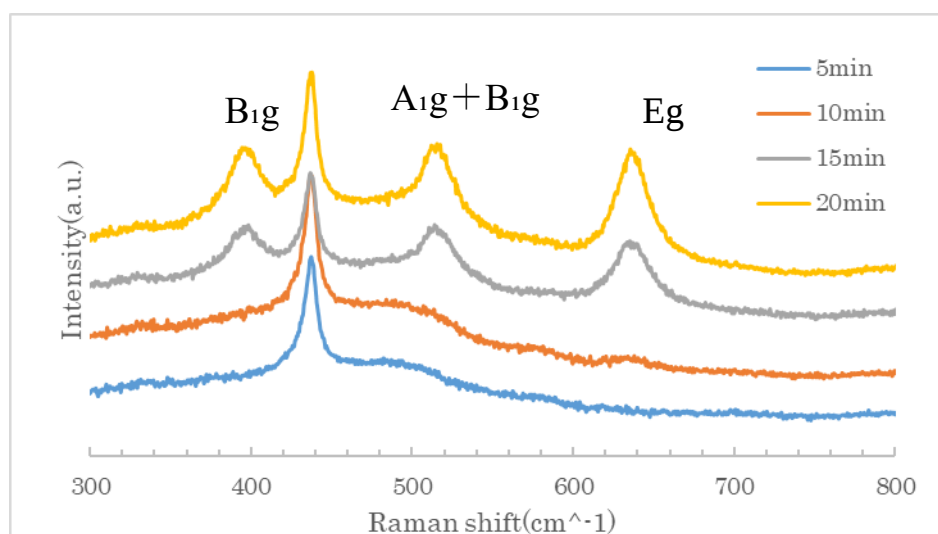


図 5-1 酸化チタンコーティングラマンスペクトル測定結果

酸化亜鉛ナノロッド成長後に酸化チタンをコーティングした基板のラマン分光装置での測定結果を図 5-1 に示す。設定時間 15 分、20 分では 3 つのピークが確認でき、ピーク 398cm^{-1} と 638cm^{-1} はそれぞれアナターゼ型酸化チタンの B_{1g} , E_g モードに対応していた。 514cm^{-1} のピークはアナターゼ酸化チタンの A_{1g} モードと B_{1g} モードに対応していた。4 条件すべてにみられる 440cm^{-1} のピークは、酸化亜鉛ナノロッドによるピークだと考えられる。これらすべてのピークは純粋なアナターゼ型酸化チタンであることを示している。しかし、成膜時間 5 分、10 分の時にはピークが確認できなかった。これは測定に不十分なコーティング量であるためだと考えられる。

5. 2. 2 構造特性評価 (XRD)

図 5-2 に酸化チタンコーティングの 2θ パターンと表 5-2 に解析結果を示している。 34.30° のところで強い回折ピークが確認できた。これは酸化亜鉛ナノロッドを示している。格子面(002)面に配向した結晶であることを示し、C 軸に配向性の良い結晶であることを示している。さらに半値全幅を見ると 0.902° と非常に鋭く、結晶性が良いことが確認できる。最も高いピーク強度は設定時間 20 分の時である。

4 条件とも 72° 付近に小さなピークがみられる。これは酸化チタンの(215)面のピークであることが分かった。

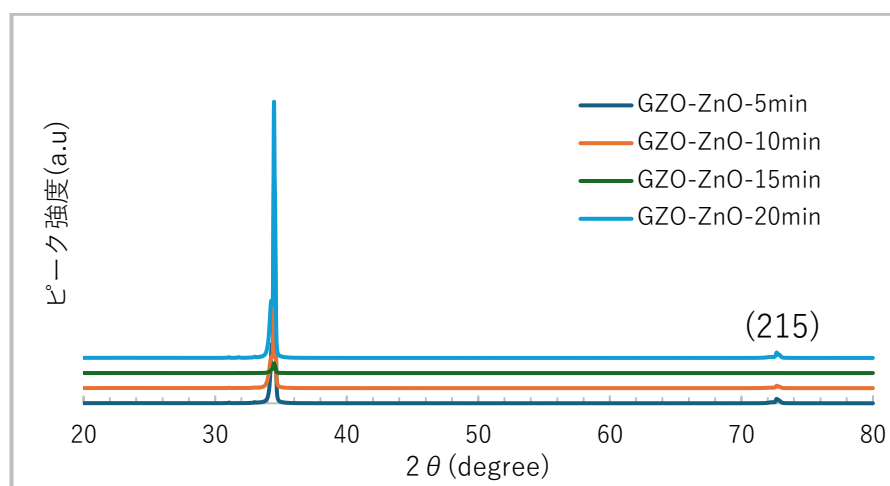


図 5-2 酸化チタンコーティングの XRD の 2θ パターン

5. 2. 3 構造特性評価 (SEM)

図 5-3 は酸化チタンコーティングの SEM 像を示している。時間が増加するほど酸化亜鉛ナノロッド上の酸化チタン膜は厚くなった。表面図より、図 5-3(1) の 5 分コーティングは表面に少量の酸化チタンの粒子が散らばっている状態であり、図 5-3(2) の 10 分コーティングは、酸化チタンが最も薄くコーティングされていることが確認できた。15 分、20 分に関しては、ナノロッドが見えないほど酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンが厚く成膜されていることが確認できた。

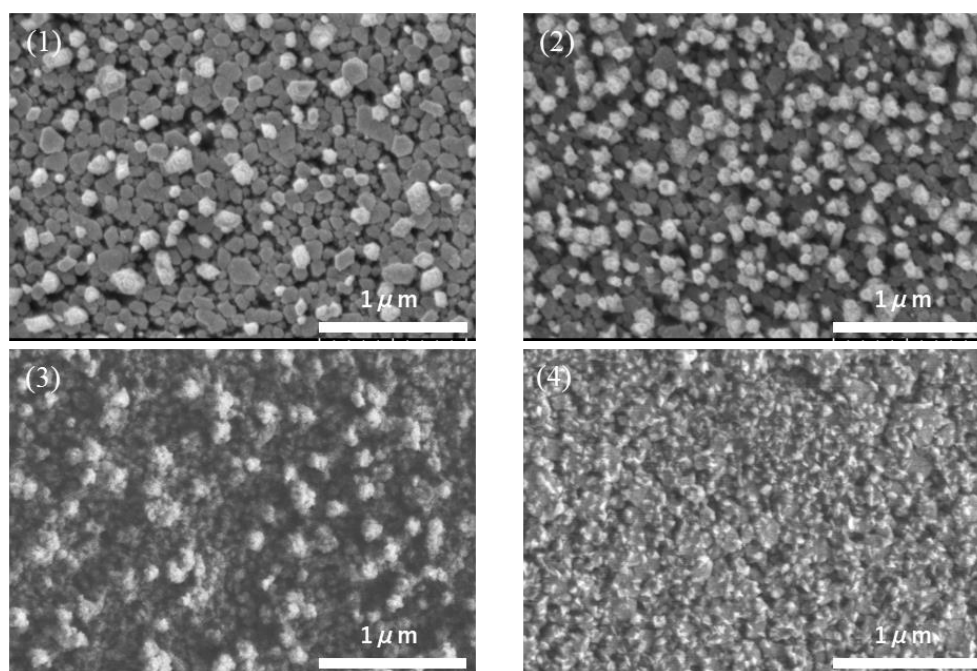


図 5-3 酸化チタンコーティング SEM 像表面図

(1)5 分 (2)10 分 (3)15 分 (4)20 分

図 5-4 は酸化亜鉛ナノロッドに酸化チタンコーティングを行った断面図を示している。成膜時間 5 分、10 分ではナノロッドの隙間にも薄くコーティングがされていることが確認できた。成膜時間 10 分では、ナノロッドの側面および表面に均一に成膜されていることが確認できた。しかし、15 分、20 分と膜厚が厚くなるとナノロッドの隙間に厚く成膜されたことにより、ナノロッド同士の隙間が埋まっていることが確認できる。酸化チタンにより隙間が埋まった後、さらにナノロッドの上部分に積もってしまったと考えられる。

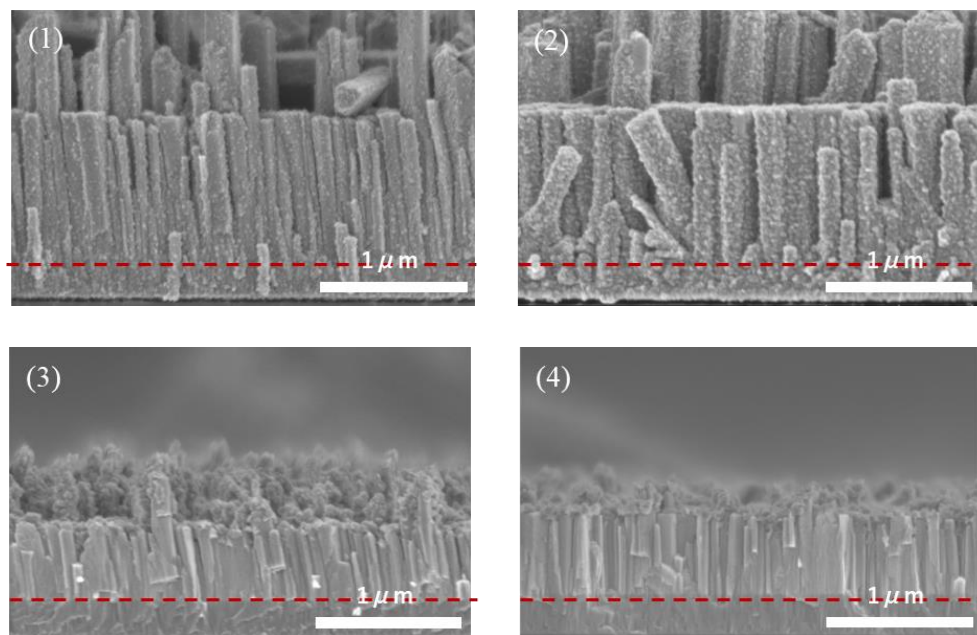


図 5-4 酸化チタンコーティング SEM 像断面図

(1)5 分 (2)10 分 (3)15 分 (4)20 分

5. 2. 4 光学特性評価

酸化チタンコーティングの透過率測定結果を図 5-5 に示す。4 条件すべてにおいて、70%前後の透過率を確認することができた。その中でも微小ではあるが、5 分の時が最も透過率が高かった。酸化チタンをコーティングしても透過率に影響がみられなかった。

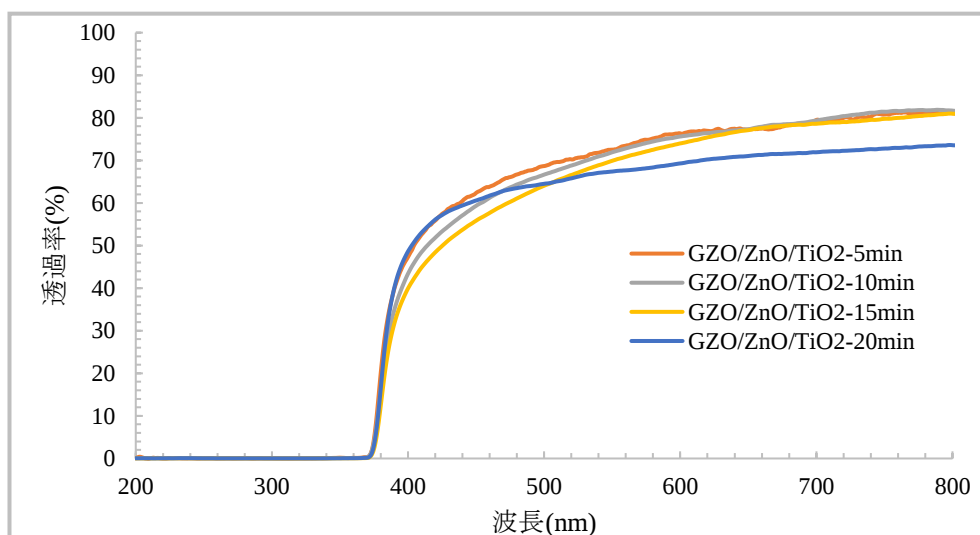


図 5-5 酸化チタンコーティング透過率結果

5. 3 まとめ

酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンコーティングにおける時間依存分析について、ラマンスペクトル測定より、設定時間 10 分、15 分、20 分のときに 3 点のピークが確認でき、それらすべてがアナターゼ型酸化チタンに対応していることが確認できた。ナノロッドの結晶性は、成膜時間によらず格子面(002)面で強い回折ピークを確認でき、C 軸配向性の大きなナノロッドの合成ができていたことが確認できた。コーティング厚さは成膜時間増加に伴い増加傾向であり、成膜時間 15 分、20 分になると、ナノロッドの隙間が酸化チタンで埋まり、ナノロッド上部に積もってしまっていることが確認できた。成膜時間によらず透過率は全条件で約 70%の結果が得られた。

すべての結果から、ナノロッド間に均一に酸化チタンをコーティングすることができており、成膜時間 10 分が最も良い結果であると考えられる。

第 6 章 結論

CBD 法で酸化亜鉛ナノロッド合成方法と特性評価では、酸化亜鉛の特徴である六方晶ウルツ鉱型を確認でき、GZO 導電膜に対して垂直方向に成長できていることが確認できた。また XRD 結果では、格子面(002)面に配向し、C 軸方向に成長できている結晶であることが確認できた。透過率としては、GZO 導電膜は透過率が約 85%と高く、ナノロッドの成長後は約 70%と減少した。

ガラス基板上に酸化チタン膜の合成では、膜厚 30nm、50nm、100nm では純粋なアナターゼ型酸化チタンの合成ができた。また、ガラス基板上全体に均一性のある酸化チタン膜を作ることができ、透過率は 30nm では約 80%、50nm と 100nm では約 70%という結果になった。

ミスト CVD 法を用いた酸化亜鉛ナノロッド上に酸化チタンのコーティングの時間依存分析については、成膜時間が長いほどラマンスペクトルのピーク強度は高かった。成膜時間が増加するほど酸化チタン膜は厚くなり、ナノロッド表面に薄く均一にコーティングできた時間は 10 分だった。透過率測定では、条件すべてにおいて約 70%もの透過率を確認することができた。

謝辞

本研究を行うにあたりたくさんのご指導いただき心より感謝申し上げます。李朝陽教授には、研究に対する意識や研究の楽しさを教えていただきました。太陽電池の研究において基本的な知識や解析についてのサポートをしていただいた田口瑞基さんと山下竜生さん、ミスト CVD 法についてのレクチャーや条件設定などについてサポートしていただきました寺倉大貴さん、生田智也さんありがとうございました。また、より楽しく研究生生活を送るための環境づくりをしてくださった岡林優さんありがとうございます。同期の小松慎一郎さん、松崎峻平さんとは厳しい時にはお互いに励ましあい、ともに成長できた仲間です。2人は進学しますが、進学後もよりよい研究生生活ができますよう心から祈っています。

李研究室での生活は、研究生生活もプライベートでもお世話になり、大学生活の青春だったように思います。李研究室の皆さんに心より感謝申し上げます。

最後にこれまで大学生活を支えていただいた家族へ心より感謝しております。

参考文献

- [1] 小坂翔太, 西野智路, “酸化亜鉛を用いた色素増感太陽電池に関する基礎的研究”, 平成 20 年 11 月.
- [2] IEA, “World Energy Investment 2023”.
<https://www.iea.org/reports/world-energy-investment-2023>
- [3] ペクセル・テクノロジーズ株式会社, “色素増感太陽電池の仕組み”.
色素増感太陽電池の仕組み / ペクセル・テクノロジーズ (peccell.com)
- [4] 名古屋工業大学学術機関リポジトリ, “色素増感 TiO₂ 太陽電池に関する研究”.
- [5] 日本酸化チタン工業会, “酸化チタン (ナノ酸化チタンを含む) の安全性等について”, 2014 年 7 月.
- [6] Anders Hagfeldt, Michael Gratzel, “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems”.
- [7] 和歌山県工業技術センター, “特集色素増感太陽電池”, 技術情報誌テクノリッジ, 2014.
- [8] 山本哲也, 宋華平, 牧野久雄, 山本直樹, “酸化亜鉛透明導電膜の構造, 電気および光学特性”.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/itej/66/7/66_555/_pdf
- [9] 森本雅也, “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”, 高知工科大学, 令和 4 年.
- [10] 川原村敏幸, “ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究”, 京都大学, 2007 年度大学院博士課程博士学位論文, 2007 年.
- [11] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会, “走査電子顕微鏡(SEM)の原理と応用”.
- [12] HORIYA グループ, “ラマン分光の原理”.
<https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>
- [13] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会, “X 線回折装置の原理と応用”.
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [14] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会, “紫外可視分光光度計の原理と応用”.
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [15] 株式会社ダイアインスツメンツ, “三菱化学の低抵抗計シリーズ”.
- [16] 田口瑞基, “低温で酸化亜鉛とナノロッドの合成と特性評価”, 高知工科大学, 令和 5 年
- [17] Qiang Zhang, “Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films Synthesized by Mist CVD for Applications in Metal Oxide Thin Film Gas Sensors”, 26, 2020

[18] 松本卓, “ミスト CVD 法による酸化亜鉛の合成とその光触媒効果の評価”, 高知工科大学, 修士論文, 令和 4 年