

博士学位論文

ナノポーラス TiO<sub>2</sub>電極を有する光電変換素子の研究

平成 20 年 3 月

九州工業大学大学院生命体工学研究科

藤 本 誠

## 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	本研究の目的及び本論文の構成	4
第 2 章	光電変換素子の理論と原理	6
2.1	色素増感太陽電池	6
2.2	有機 EL(Organic Light Emitting Diode : OLED)	9
2.3	電気化学発光(Electrochemiluminescence : ECL)	13
2.3.1	電気化学発光の原理	13
2.3.2	金属錯体	16
2.3.3	蛍光と燐光	18
2.3.4	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> の合成	20
2.3.5	構成材料	22
2.4	測定	25
2.4.1	輝度測定	25
2.4.2	発光スペクトル測定	27
2.4.3	界面抵抗測定 (交流インピーダンス測定)	28
第 3 章	光電変換素子の作製及び評価	30
3.1	色素増感太陽電池の評価	30
3.1.1	エレクトロスプレディポジション法	30
3.1.2	色素増感太陽電池特性	34
3.2	電気化学発光素子の評価	37
3.2.1	ECL 素子の作製	37

## 目次

---

3.2.2	ECL 素子構造 .....	39
3.2.3	発光挙動 .....	41
3.2.4	交流印加 ECL の設定 .....	48
3.2.5	電解液の選定 (誘電率) .....	51
3.2.6	電解液の擬固体化 (ゲル化) .....	53
第 4 章	ナノポーラス TiO <sub>2</sub> 電極の改良と電気化学発光の効率化 .....	56
4.1	ナノポーラス TiO <sub>2</sub> の有効性 .....	56
4.2	ナノポアからの電気化学発光素子の効率化 .....	58
4.3	TiO <sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜を用いた電気化学発光素子 .....	63
4.3.1	TiO <sub>2</sub> nanohole arrays の作製 .....	63
4.3.2	EPMA による TiO <sub>2</sub> nanohole arrays の定性分析 .....	70
4.3.3	XRD による TiO <sub>2</sub> nanohole arrays の結晶性分析 .....	72
4.3.4	FT-IR による TiO <sub>2</sub> nanohole arrays 内の不純物分析 .....	73
4.3.5	輝度特性 .....	74
4.4	酸化物半導体電極の導電率と輝度 .....	78
4.4.1	Nb ドープナノポーラス TiO <sub>2</sub> 電極 .....	79
4.4.2	ITO 含有ナノポーラス TiO <sub>2</sub> 電極 .....	83
第 5 章	結論 .....	87
	参考文献 .....	90
	謝辞 .....	94
	学会発表 .....	95
	論文発表 .....	96

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

現在、一般的な太陽電池の材料としてシリコン(Si)が用いられている。Si型太陽電池の発電効率は単結晶Si太陽電池で20%以上、多結晶Si太陽電池で15%以上、アモルファスSi太陽電池でも10%以上を達成している<sup>1)</sup>。環境問題への意識から、自然エネルギーを利用した太陽光発電の需要は益々大きくなると予想される。近年、Si型太陽電池に代わり色素増感太陽電池が注目を浴びている<sup>2,3,4)</sup>。1991年にO'ReganとGraetzelがポリピリジンRu錯体で表面修飾したTiO<sub>2</sub>電極を用い、それまでの報告を大きく上回る光電変換効率を達成した<sup>5)</sup>。色素増感太陽電池は、原材料の資源的節約が少なく製造費が安価に作製できる。発電原理は電解液中のヨウ素イオンの酸化還元反応に基づく電気化学的なものである。色素増感太陽電池は1993年に7.9%<sup>6)</sup>、1998年には10.0%<sup>7)</sup>というアモルファスシリコンに迫る光電変換効率が報告されている。また、理論効率は結晶Si太陽電池と同等以上の高い光電変換効率を得られる可能性を有している。色素増感太陽電池の光電変換効率の向上には、太陽電池セルの耐久性・安定性・増感色素の光吸収特性・電解液特性など様々な因子が絡んでいる。その中でも、光吸収を十分に行うことができる多孔質な高表面積のナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極の開発・作製は光電変換効率の向上に重要である。工業的観点からも大面積基板への薄膜作製及び大量生産システムの確立が不可欠である。その為には、ナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極の表面形態をナノスケールで制御する必要がある。

色素増感太陽電池は電荷の分離による電気化学的な原理であり、ナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極が広大な電極面積を有していることで高い効率を得ている。そこで、この広大な電極面積を色素増感太陽電池の逆反応つまり、電荷の再結合により発光する電気化学発光素

子への応用も試みた。表示素子の果たすべき役割は極めて重要であり、既存の各種表示素子が産業分野において広範囲に使用されている。同時に、近年本格化してきたユビキタス社会のニーズに適合する超薄型・軽量ディスプレイの様な新しい表示素子は国内外問わず多くの研究者によって常に激しい開発競争の渦中にあり、キーデバイスとされている。発光とは簡単に言えば外部から与えられたエネルギーを物質内で光エネルギーに変換して放出することである。しかし、その種類や原理を分類すると様々な物に分けることができる。代表的な発光の種類を表 1-1 に示す。

表 1-1 発光素子の種類

Device	Applied Voltage/V		Emitting Species
Cathode Ray Tube	10000		ZnS
Plasma Display	90	250	Ne, Xe
Electroluminescent Display	110	220	ZnS:Mn, ZnS:Cu,Cl
Vacuum Fluorescent Display	12	40	ZnO:Zn, ZnS:AuAl+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Light Emitting Diode	2	5	Ga(AsP), GaP, GaN
Electrochemiluminescence	2	30	Aromatic hydrocarbon Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>

近年の半導体技術の急速な進歩による各種電子装置の小型・軽量化及びコンピュータを軸とする多種多様な情報処理装置の発展によりフラットパネル型表示素子への社会的ニーズが急増し、プラズマディスプレイパネル(PDP)と液晶ディスプレイ(LCD)が家庭用テレビの覇権を争いしのぎを削っている。薄型ディスプレイ産業においては、有機EL(OLED)等の電界発光素子が次世代型ディスプレイとして有力視され社会的ニーズも急増している。しかしながら、プラズマディスプレイや電界発光素子は動作電圧が高く、発光ダイオードでは発光面積が小さい等の問題点がある。そこで、我々は動作電圧が低

く発光面積も広いといった利点を持つ電気化学発光(Electrochemiluminescence:ECL)の研究を行った。ECLとは、その名の通り EL と CL を組み合わせたような発光原理を有した発光のことである。(ELとは主に半導体中において電界を印加することによって得られるルミネセンスを指す。CLとは化学反応によって励起された分子が基底状態に戻る際エネルギーを光として放出する現象である。)ECLは直流・交流両方の駆動が可能な為、有機 EL に指摘される直流駆動に起因する低寿命を克服できると期待されている。また、低電圧での発光が可能な為、低電圧駆動発光素子としての可能性もあると考えられる。このことから、ECLは次世代の超薄型・軽量ディスプレイとしての可能性を秘めているといえる。

## 1.2 本研究の目的及び本論文の構成

本研究は、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いた光電変換素子の高効率化を目的とする。本論文では、色素増感太陽電池と電気化学発光素子についてそれぞれ述べる。前者は、電荷の分離による発電であり、後者は電荷の再結合による発光である。

第一章は序論としてそれぞれのテーマの研究背景、目的、意義について詳細に記述した。

第二章は色素増感太陽電池と電気化学発光の理論についてそれぞれ詳細に記述した。色素増感太陽電池は作用電極/電解液/対向電極で構成され、電解液中のヨウ素イオンの酸化還元反応に基づく電気化学的な太陽電池である。また、理論効率は結晶シリコン太陽電池と同等以上の光電変換効率を得られる可能性を有している。電気化学発光は発光種に Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を用いている。発光は各電極において酸化還元された一価と三価の Ru イオンが液体電解液中で再結合することによる励起三重項からの燐光であり、約 610nm の橙色発光を示す。また、交流駆動が可能である為、有機 EL に見られる直流駆動に起因する劣化を克服できる。

第三章は色素増感太陽電池と電気化学発光の高効率化についてそれぞれ詳細に記述した。色素増感太陽電池はエレクトロスプレイディポジション法を用いたナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の作製方法を新たに提案し、さらに限界電流値を測定することにより詳細に検討した。その結果、エレクトロスプレイディポジション法で作製したナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極は良好な電子パス及びイオンパスの形成がなされ、従来の電極作製方法よりも高い光電変換効率を得ることを見出した。電気化学発光は発光挙動及び電解液溶媒について詳細に検討した。交流矩形波を素子に印加することで極性変化の直後に確認された発光は電極界面近傍での発光であり、極性変化の約 0.2 秒後に観測された発光は液体電解液

中を Ru イオンが拡散し起こる発光と帰属された。また、電極の仕事関数の位置が発光種の HOMO/LUMO 準位のどちらかに大きく片寄っている場合、電子もしくは正孔の注入がなされず発光を得られないことを見出した。さらに、高誘電率の電解液溶媒は高輝度を示した。このことにより、効率良く素子の分極を引き起こし各電極で多量の Ru イオンを生成することが高輝度化につながることを見出した。これらのことにより、光電変換素子の高効率化の指針が得られた。

第四章はナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の改良と高効率化について詳細に記述した。ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の導電率とナノ細孔の存在が電気化学発光及ぼす影響についてそれぞれ詳しく検討した。その結果、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の導電率が高いと高輝度化につながることを見出した。また、直線状のナノホール細孔を有する TiO<sub>2</sub> 電極を用いると、ナノ細孔内で Ru イオンの再結合確率が向上し高輝度が得られることを見出した。このことにより、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の電子拡散と形状を改善することで光電変換素子の高輝度化につながる指針が得られた。

第五章は結論としてナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を有する色素増感太陽電池及び電気化学発光素子についてそれぞれまとめた。色素増感太陽電池及び電気化学発光について学び、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を素子へ応用したことで、高効率化の指針が得られた。



## 第2章 光電変換素子の理論と原理

### 2.1 色素増感太陽電池

本節では色素増感太陽電池の原理について記述する。図 2.1 に色素増感太陽電池の基本構造を示す。太陽光が色素増感太陽電池の作用電極であるナノポーラス  $\text{TiO}_2$  表面に化学的に吸着されている Ru 増感色素に照射されることにより、増感色素である Ru 色素が基底状態から励起状態へと遷移し、TiO<sub>2</sub> 層へ電子が注入される。この際の電子移動については、Ru 色素の分子中に存在するカルボキシル基が TiO<sub>2</sub> 表面の水酸基とエステル結合による化学結合により TiO<sub>2</sub> 表面に担持されている為、電子供与体である Ru 色素と電子授与体である TiO<sub>2</sub> への電子移動は非常に速く進行する。実際に増感色素から TiO<sub>2</sub> への電子注入速度は 50fs 程度であり、TiO<sub>2</sub> 中に注入された電子の寿命は  $\mu\text{s}$  ~ ms オーダーの寿命であることから光電変換に寄与する正反応電子移動過程が無理なく進んでいる。また、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極は非常に多孔質（ラフネスファクター：約 1000）である為、光電荷分離機能を示す Ru 色素分子が TiO<sub>2</sub> 表面に結合してそれぞれの電荷分離は、緑色植物の光合成におけるチラコイド膜中のクロロフィル分子とその電子移動と同様に非常に効率の良い光捕集機能と電荷分離システムをナノ細孔中に兼ね備えていることと同じである。このことにより、10  $\mu\text{m}$  程度のナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極層においても高い光電変換効率を達成できる。一方、TiO<sub>2</sub> 内へ注入された電子が再び基底状態の Ru 色素やヨウ素レドックスの  $\text{I}_3^-$  へ再結合する逆反応過程も存在する。しかし、基底状態への再結合極稀であることと、 $\text{I}_3^-$  へ再結合する速度は 100ms 程度<sup>8)</sup>である為、非常に効率良く正反応過程が進行する。

TiO<sub>2</sub>中に注入された電子は、TiO<sub>2</sub>表面に存在する多くの表面準位のうち低い準位間をトラップ・デトラップして移動する機構（ランダムウォーク機構）で拡散していき、導電性基板上の透明導電膜（FTO等）に到達し、外部回路を介し対極へと移動する。Ru色素を還元する為にI<sup>-</sup>からI<sub>3</sub><sup>-</sup>へと酸化されたヨウ素イオンは対極側へ拡散していき、Pt対極からの電子供与によりI<sup>-</sup>へと還元される。I<sup>-</sup>は再び作用極側へ拡散し、酸化状態の増感色素を還元する。この際に電解液の粘度等によりヨウ素イオンの拡散状態が変化し、光電変換効率に大きな影響を与える。これら一連の過程が色素増感太陽電池の発電機構である。

### 正反応過程

- (a) 励起状態の色素からTiO<sub>2</sub>への電子注入
- (b) 酸化色素の再還元
- (c) TiO<sub>2</sub>内での電子拡散
- (d) TiO<sub>2</sub>から透明導電極への電子移動
- (e) 透明導電極から酸化還元対への電子授与
- (f) 酸化還元対中でのイオン輸送

### 逆反応過程

- (a) 励起状態の色素の緩和
- (b) TiO<sub>2</sub>中の電子と酸化色素の再結合
- (c) TiO<sub>2</sub>中の電子と酸化還元対の再結合
- (d) 透明導電面中の電子と酸化還元対の再結合

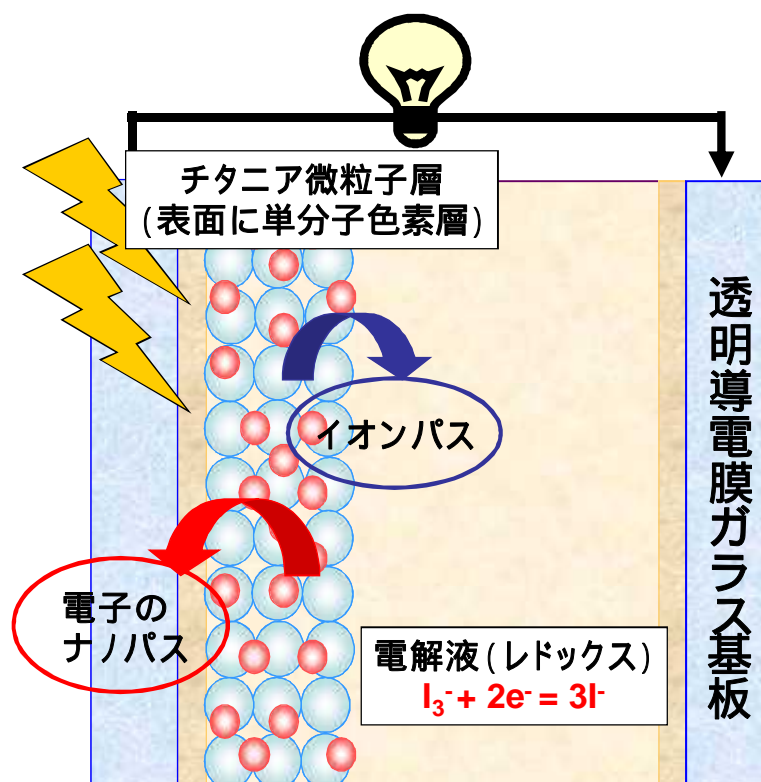


図 2.1 色素増感太陽電池の基本構造

色素増感太陽電池において取り出すことの出来る最大起電力は、 $\text{TiO}_2$  のフェルミ準位と酸化還元対の酸化還元順位の差である。 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  を酸化還元対とした場合に得られる理論上の最大起電力は 0.9V 程度と見積もられている。色素増感太陽電池には増感色素・電解液・ $\text{TiO}_2$  電極・導電性ガラス基板等の様々な性能向上因子があるが、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の作製技術は高効率を示す為に重要な役割を担っている。色素増感太陽電池に用いられる  $\text{TiO}_2$  の多くは直径 10nm から 30nm でアナターゼ型のものである。また、電解液は電子や正孔の運び手を担っている為、高効率化にはナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極が電解液に対して良好なイオンパスを形成することが重要となる。

## 2.2 有機 EL(Organic Light Emitting Diode : OLED)

本節では有機 EL の発光原理について記述する。エレクトロルミネッセンスは、材料の発光現象の一種である。一般に材料の発光現象は、高温の物質が光を放射する現象とルミネッセンスに大別できる。このうちルミネッセンスとは、材料が過剰なエネルギーを光として放出して安定な状態に戻る現象である。過剰なエネルギーの授与には光・化学・熱・電気があり、エレクトロルミネッセンスは電気的エネルギーを与えることにより発光する現象である。そして、エレクトロルミネッセンスを起こす材料が有機材料であるデバイスを有機 EL と呼ぶ。発光有機層を 2 つの電極で挟んだ構造が有機 EL デバイスの基本構造である。この構造は発光ダイオード (Light Emitting Diode : LED) に類似している為、OLED (Organic Light Emitting Diode) とも呼ばれる。発光有機層の光を外に取り出す為に、電極の片方は ITO 等の透明電極が使われる。各電極から注入された正孔と電子が移動し再結合することで有機材料中にエネルギーが与えられルミネッセンスが生じる。有機 EL の基本的な素子構造 (5 層構造) を図 2-2 に示す。



図 2-2 有機 EL の素子構造 (多層型)

こうしたサンドイッチ状の構造はヘテロ構造と呼ばれ、電子と正孔をそれぞれ別の層に閉じ込めることにより効率的な反応を起こすことができる。それぞれの層にはジアミン・アントラセン・金属錯体などの有機物が使われている。有機 EL の歴史をみるとその構造は単層型から多層型へと移ってきたが、電極間の各層の厚さは数ナノメートルから数百ナノメートルであり、多層構造にしても全体で  $1\mu\text{m}$  以下程度の厚さしかない。

次に、有機 EL の特徴について述べる。有機 EL 素子の主要部は発光層であるが、その発光層に使用される発光材料には様々な材料が試されてきた。それらは大きく高分子と低分子のどちらかに分けられる。ポリマー状の分子を用いたものが高分子材料であり、それ以外の分子を用いたものが低分子材料である。その他に中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子である dendrimer を用いた種類もあるが一般的ではない。

高分子材料は、それをインクとした印刷技術の応用により大量・安価・大型な有機 EL デバイスが容易に生産できる為、次世代の材料として日本国内の大手印刷会社・化学企業・電気家電メーカー等で研究開発が盛んに続けられている。しかし、高分子材料で有機 EL 素子を作製する場合には層間の材料同士が溶解し易く、有機 EL に不可欠なヘテロ構造を持たせることが非常に困難である。その為、単層ないし少数の層の素子構造しか出来ず、多くの機能をこれら単数または少数の層及び材料に持たせる必要がある。したがって高分子材料の分子設計への要求は低分子材料に較べて非常に高くなり、低分子材料に較べて高分子材料の開発は大幅に遅れている。

低分子材料は、アルミニウム錯体などを蒸着により薄膜化・積層化することによりデバイスを作製している。発光は原理により蛍光材料と燐光材料に大別できる。蛍光材料は一重項発光を利用した材料で、光の三原色となる赤・緑・青色ともコスト・寿命・耐久性・成膜性に十分な要件を持った材料が揃っている。2007年11月にはSONYより、蛍光材料を使った有機 EL テレビが発売された<sup>9),10)</sup>。燐光材料は三重項発光を利用した

材料であり、原理的に蛍光材料よりはるかに発光効率が良い。しかし、光の三原色となる赤・緑・青色のうち青色では適当な条件を満たす材料が開発されておらず、実用化に至っていない。各社が青色燐光材料の開発競争を続けている状況である。又、低分子材料の欠点として製造技術が上げられる。デバイスを作製する際、薄膜製造には透明のガラス基板やプラスチック基板に蒸着させる方法が一般的である。その為、基板が大きくなればなるほど斑無く蒸着するのは困難であり、将来有機 EL ディスプレイが大型化になるにつれ不利である。高分子と同様に塗布する製造方法も研究開発されているが少数であり、現状の有機 EL ディスプレイが小型のものに限られるのはその為である。

有機 EL の応用用途は、厚さが数  $\mu\text{m}$  サイズの超薄型ディスプレイや照明等へ応用できる。現在、携帯電話等の携帯機器に使われており、今後は薄型テレビ（液晶やプラズマディスプレイ等）に代わる次候補のディスプレイとして、2012 年には市場規模が数千億円から 1 兆円を超えとも言われており<sup>11),12),13)</sup>、各国（主に日本・韓国・ドイツ）の化学・電気家電・印刷の企業を中心に積極的に実用化に向けた開発が進められている。

有機 EL ディスプレイの特徴は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等との対比で語られることが多い。応答速度については、液晶ディスプレイは液晶の分子の方向を変えることで輝度を変えている為、応答速度が鈍く動画再生などで問題になる。それに対し有機 EL は励起子の発光時間が非常に早く電流を変化させれば輝度が瞬時に変化するので、非常に応答速度が速い。又、液晶ディスプレイでは応答速度が環境温度に依存し、低温では応答速度がさらに遅くなる。しかし有機 EL ディスプレイは低温でも応答が変わらないという特徴を有する。表示方法は、液晶ディスプレイのようにバックライトをカラーフィルタに通して色を出すのではなく、色の付いた光を直接出せる（自発光型）為エネルギー変換効率が高い。又、プラズマディスプレイのような放電発光ではない為、有機半導体内の励起子により発光するので発光そのものに必要な電圧も数 V

程度と低い。薄型・小型からの観点からみると有機 EL ディスプレイは、液晶ディスプレイで使用するバックライトが不要な為、薄型化が可能とされる。発光層の保護の為に封止層が課題であるが無機および有機の薄膜を用いたベタ封止方式が開発され、これにより将来は封止層が必要無くなるともいわれている。寿命については、発光体の有機物は通電及び酸素や湿気の影響により徐々に劣化して輝度が低下する。これは、主に直流駆動のみの動作となる為であると考えられている。しかし、この問題についても、発光体の研究と空気から遮断する封止技術により急速に改善されてきており、最新の各社製品では 50000 時間以上といったモバイル機器には十分な寿命を確保できる水準に達してきている。最後にコストの点から述べると、原理的には液晶ディスプレイより単純な構造が可能である為、液晶ディスプレイより製造コストが下がる事が期待されている。現在はアクティブ駆動用バックプレーンとして低温多結晶シリコンが製品として用いられているが低コスト化・大画面化の為にアモルファスシリコンや微結晶シリコン等の代替技術を用いた方法が提唱されている<sup>14),15)</sup>。

## 2.3 電気化学発光(Electrochemiluminescence : ECL)

### 2.3.1 電気化学発光の原理

本節では電気化学発光の原理について記述する。前節において有機 EL は直流でしか駆動できない為、片方の電極に不純物が蓄積し短寿命であるという避けがたい問題が指摘されている<sup>16)</sup>ことをのべたが、そこでこの問題を回避する為、直流だけでなく交流でも駆動可能な電気化学発光 (Electrochemiluminescence : ECL)<sup>17)-24)</sup>が、注目を浴びるようになった。ECL は液晶や有機 EL ディスプレイと比較してシンプルな構造であり、さらに液晶ディスプレイと同様な既存の製造プロセスを利用できるという利点がある。ECL のデバイスは、厚さが数  $\mu\text{m}$  の発光溶液で構成される液体発光型のデバイスである。発光溶液に数 V の電圧が印加されることで発光する。有機 EL と同様の特徴に加えて交流駆動も可能な為、有機 EL に見られる短寿命の問題もないと考えられている。現在の ECL の短寿命の原因としては、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を発光種として用いた素子の場合、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  のカウンターイオンとしての  $\text{PF}_6^-$  は伝導率が低い為、カウンターイオンの再分布に時間がかかり連続発光寿命が長い。したがって、電圧の供給により一度陽極側に引き寄せられた  $\text{PF}_6^-$  が発光層全体に再分布するのに時間がかかるためだと示唆されている<sup>25)</sup>。又、動画表示ができるディスプレイには、電圧を印加してから十分な発光が得られるまでの時間が短いこと、すなわち、応答速度が速いことが望まれる。液晶ディスプレイでは数 ms、有機 EL は数  $\mu\text{s}$  が実現されており、ECL ディスプレイでも応答速度が速い ECL 材料の探索が必要とされている。東芝の水野らはルブレン<sup>26),27)</sup>とポリフルオレン化合物である PBDOHF(Poly [9,9'-bis (3,6-dioxahexyl) fluorine-2-7-diyl])<sup>28)-31)</sup>について応答速度を調べている。ルブレンは低分子 ECL 材料として有名であり、黄色発光する。一方、PBDOHF はフルオレン環の9位にエーテル置換基を持つ化合物 BDOHF の単独重合体で



あり、青色発光する高分子 ECL 材料として近年報告が多い。交流矩形波を印加した場合、電圧印加に対する発光の応答速度は、低分子のルブレンよりも高分子の PBDOHFの方が速いといった報告がされている<sup>32)</sup>。

電気化学発光の歴史は古く、1950年代にアントラセンやアントラセン誘電体<sup>33)</sup>を用いた研究が行われた。1960年代には、R. E. Visco が交流駆動による発光効率の改善<sup>34)</sup>を、Bard は芳香族炭化水素の他に Ru 錯体やポルフィリン<sup>35)</sup>を用いた直流駆動による連続発光及び反応機構の解明を行った。又、本研究では、前述しているが配位子を変えることにより発光色を選定できること、ビニルピリジン等を用いることにより高分子化が容易であるなどの特徴を持つ Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> [tris(bi-pyridyl)ruthenium salts] を発光材料として用いた。これまでに Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> は Rubner らにより研究されており<sup>36),37)</sup>、現在最も多く研究されている発光材料の1つである。これまでに研究された主な発光体と発光の極大波長を表 2-1 に示す。

表 2-1 ECL の発光材料

Emitting species	Emission Maximum
Anthracene	457nm
Rubrene	567nm
9,10-diphenylanthracene	429nm
Pyrene	393nm
Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	607nm

前節で発光は外部からのエネルギーを光エネルギーに変換することで起こることを述べたが、以下に ECL 素子中で実際に起こる現象を述べる。ECL は EL と CL<sup>38),39)</sup>にその原理を分けることができる。つまり発光が起こるまでに電子的なプロセスと化学的なプロセスを経ているということである。図 2-3 に直流印加 ECL 素子の断面図と素子中での発光プロセスについて示す。今回、我々が研究を行った ECL 素子の基本構造は、

50  $\mu\text{m}$  スペースを介し 2 枚の透明導電膜付きガラス基板電極(ITO,FTO)を対向させた構造とした。電極間には、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を有機溶媒等に溶解させた電解液を満たしている。

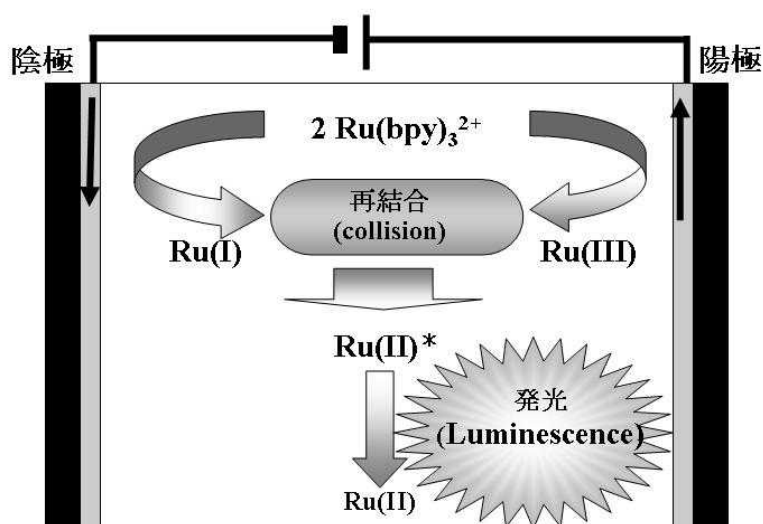
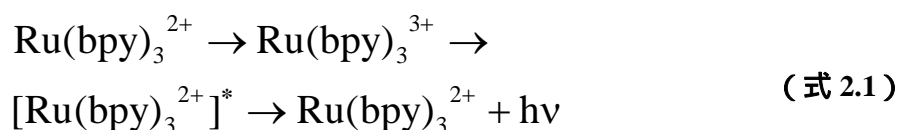


図 2-3 直流印加 ECL の発光原理

$\text{Ru}$  錯体は、電圧を印加していない状態では、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [ $\text{Ru}(\text{II})$ ] で安定している。電極間に電圧を印加するとそれぞれの電極で、 $\text{Ru}$  錯体の酸化 [ $\text{Ru}(\text{III})$ ] と還元 [ $\text{Ru}(\text{I})$ ] が起こる。その後  $\text{Ru}(\text{I})$  と  $\text{Ru}(\text{III})$  は電解液中を拡散し衝突する。この衝突を再結合と呼ぶ。再結合した  $\text{Ru}(\text{I})$  と  $\text{Ru}(\text{III})$  は電子の授受を行い、励起状態の  $\text{Ru}(\text{II})^*$  となる。しかし、励起状態の  $\text{Ru}(\text{II})^*$  はきわめて不安定な為、もとの安定な基底状態に戻ろうとし、その際に光エネルギーを放出する。これが ECL 素子内で行なわれる ECL の原理である。このサイクルを繰り返すことで連続的に発光が起こる。反応式 (式 2.1) で示すと、



となる。

### 2.3.2 金属錯体

金属錯体を有機ELやECLの発光種として用いた報告は多数ある。本報告においても、発光種として  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を使用している。本節では、金属錯体について、詳しく述べる。

錯体とは、配位結合や水素結合によって形成された分子性化合物の総称である。狭義には、金属原子を中心として、周囲に配位子が結合した構造を持つ化合物（金属錯体）を指す。ヘモグロビンやクロロフィルなど生理的に重要な金属キレート化合物も錯体である。また、中心金属と酸化数と配位子の電荷が打ち消しあっていないイオン性の錯体は錯イオンと呼ばれる。金属錯体は、有機化合物・無機化合物のどちらとも異なる多くの特徴的性質を示すため、現在でも非常にさかんな研究が行われている物質群である。

金属錯体においてよく研究されるのは、光（吸光・発光）・電気・磁気・触媒などの特性である。近年ではこれらの性質を複合した機能錯体（例えば、光電子移動・光磁性制御・電気化学触媒など）の研究も盛んである。

金属錯体の模式図を図 2-4 に示すように分子の中心に金属イオン(無機)を置き、その周りに有機物(配位子)を結合させた物質である。金属錯体の特徴は、熱・酸素・水に対する化学的安定性があること、有機媒体との親和性に優れていること、成膜性に優れていること、様々な構造を作ることができる等が挙げられる。

多くの金属錯体は特有の美しい色を持つが、これは金属原子の d 軌道が配位によって分裂し、このエネルギー差が可視光領域の光エネルギーと一致するためである。又、この色は金属の価数や配位環境を反映して様々な色に変化する。ある種の金属錯体は、配位環境によって、光学活性体となり、キラルな化合物となる。錯体は特有の色を持つことが多い為、反応の進行は UV-Vis スペクトルで確認することが多い。厳密な錯体の構造決定は通常 X 線構造解析によって行われる。又、必要に応じて赤外分光法・核磁気共鳴・電子スピン共鳴なども利用される。

色素増感型太陽電池においては、光吸収層色素としてルテニウムのピピリジン錯体 (N3,N719,Black Dye 等)やその誘導体が主に用いられている。主な金属錯体としては、アンミン錯体-テトラアンミン銅錯体： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ・シアノ錯体-ヘキサシアノ鉄錯体： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ・ハロゲン錯体-テトラクロロ鉄錯体： $[\text{FeCl}_4]^-$ ・ヒドロキシ錯体-アルミン酸： $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ などがある。古典的な錯体とは若干異なる、超分子と呼ばれる物質群がナノテクノロジーの材料のひとつとして注目されている。

金属錯体は励起光を照射することにより、電子の遷移が起こるといった特徴も有している。一重項基底状態にある電子は外部からの励起光を受けて一重項励起状態に励起される。励起された電子は無放射遷移過程を経て基底状態に戻る。又、一部の電子は蛍光を発生しながら遷移する。その他励起された電子のうち一重項励起状態から項間交差を経て三重項励起状態に遷移するものがある。これは無放射遷移過程または燐光を発生して基底状態に戻る。

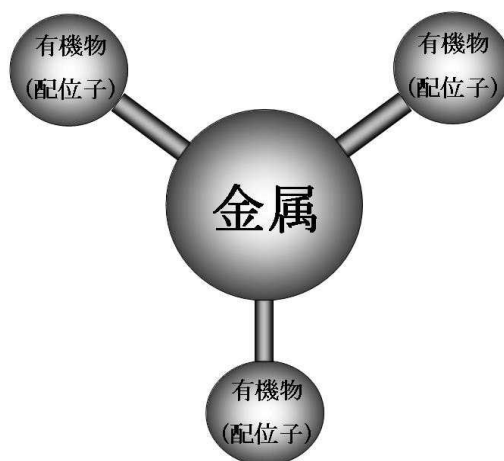


図 2-4 金属錯体の構造

### 2.3.3 蛍光と燐光

前述で、何度も蛍光と燐光について述べているが、本節では蛍光と燐光について詳しく述べる。ルミネッセンスは、厳密には蛍光と燐光に分類できる。現象的には励起を止めた後に直ちに発光も止まるものを蛍光、励起を止めた後も残光が見られるものが燐光と定義される。最近ではより正確に、蛍光は励起状態のうち一重項励起状態と呼ばれる状態から基底状態に降りるときの発光であるとされている。一方、一重項励起状態が極めて不安定な為、持っているエネルギーを熱や光エネルギーとして消費して、安定な基底状態に早く降りるが、励起状態には、もっと安定な三重項励起状態があり、一重項から三重項に移れば、もっと長く励起状態に留まることができる。しかしながら、三重項も基底状態に比べれば不安定な為、エネルギーを失って基底状態に降りる。このときの光が燐光であるとされる。図 2-5 に蛍光と燐光の違いを示す。

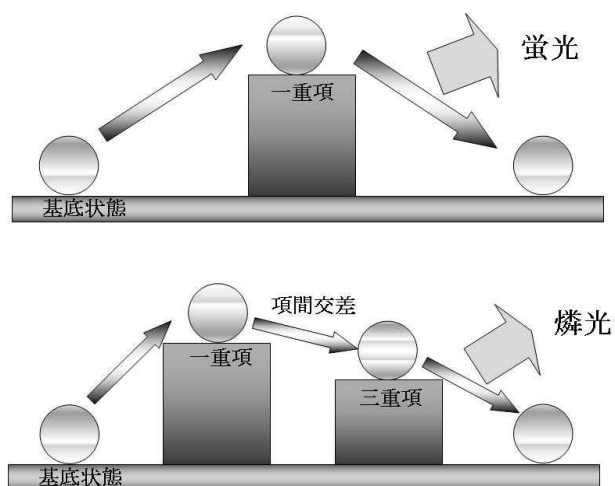


図 2-5 蛍光と燐光の違い

燐光は、三重項にいる時間が長いので、光の照射を止めても燐光が見られる。しかしながら、場合によっては燐光の寿命もマイクロ秒程度と非常に短いこともあるので、蛍光と燐光を寿命の違いで分類することはあまり本質的ではない。燐光は原理的には、すべての励起状態を利用することが可能であり、最高 100% の内部量子効率も理論的には可能である。蛍光と燐光を正確に区別するためには、電子の励起過程に注目する必要がある。蛍光と燐光の違いはどこにあるのかについては、励起状態の電子スピンの多重度に注目しなくてはならない。分子が電子的に基底状態から励起状態に移るとき、基本的には電子スピンの向きは保存される。したがって、遷移後は図 2-6 の  $S_0$  のようなスピン配列なる。この電子スピンの向きが半平行になっている状態、励起一重項状態( $S_1$ )と呼ばれる。 $S_1$  から  $S_0$  に戻るときに、差分のエネルギーが蛍光として放出される。一方、 $S_1$  から項間交差が起こると、スピンの向きが変わり電子スピンの向きが平行になることがある。このような状態を励起三重項状態( $T_1$ )と呼ばれる。 $T_1$  から  $S_0$  へ戻るときに、差分のエネルギーが燐光として放出される。

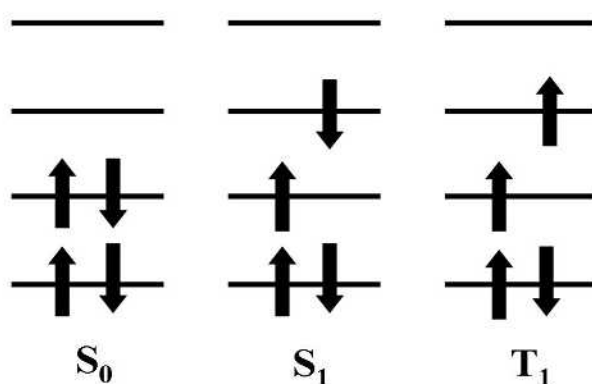


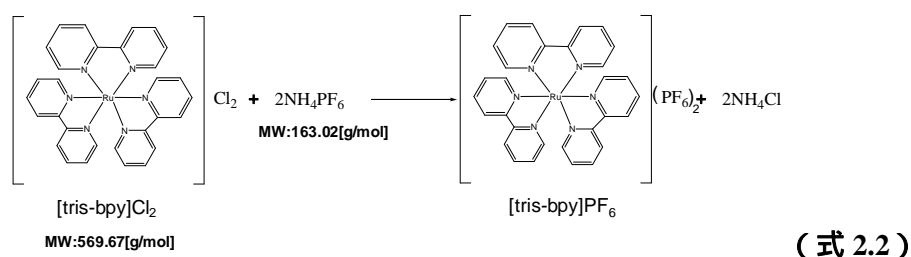
図 2-6 電子スピン

しかしパウリの排他律原理<sup>40),41)</sup>によると、2つの電子が同じ軌道を占有するときは電子スピンの対になっていなければならない。その為  $T_1$  から  $S_0$  へ電子がそのまま入ることができず、その過程でスピンの向きが変わらなければならない。このため、分子が  $T_1$  から  $S_0$  へ一気に戻ることができず、燐光もゆっくりと漏れ出すということになる。これが燐光の寿命が比較的に長い理由である。

### 2.3.4 Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成

本節では、今回我々が合成した Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> について述べる。Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> は ECL を示す代表的な発光性材料の一つである。本研究の発光種の中心材料として用いた。本研究で用いた Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> は強い酸化還元力、可視部に金属-配位子電荷移動に由来する強い吸収、光化学反応を起こしにくい等の特徴を有している。Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> の発光は励起三重項からの発光であり、610nm の燐光を発生し基底状態に戻る。以下に、合成プロセスを示す。

- ； Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 及び NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> をそれぞれ超純水で溶解させた。
- ； Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O と NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> の水溶液混合し、1 時間攪拌した。
- ； 反応が進行するにつれイオン交換が進むと Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の沈殿が観られた。
- ； 溶液を濾過し Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を得た。
- ； 得られた Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を再結晶化（アセトン・水）により精製した。
- ； 精製した Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を乾燥させた後、遮光状態で保存した。



初期材料として  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた。カウンターアニオンには、 $\text{NH}_4\text{PF}_6$  を用いた。しかし、前述したように、 $\text{PF}_6^-$  は、伝導率が低い為、カウンターイオンの再分布に時間がかかり、連続発光寿命が長い。電圧の供給により一度陽極側に引き寄せられた  $\text{PF}_6^-$  が発光層全体に再分布するのに時間がかかる。その為、発光輝度が低下するとされている。しかしながら、輝度の観点からみると  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  を用いた ECL は高い輝度を示す。図 2-7 に  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  の構造を示す。

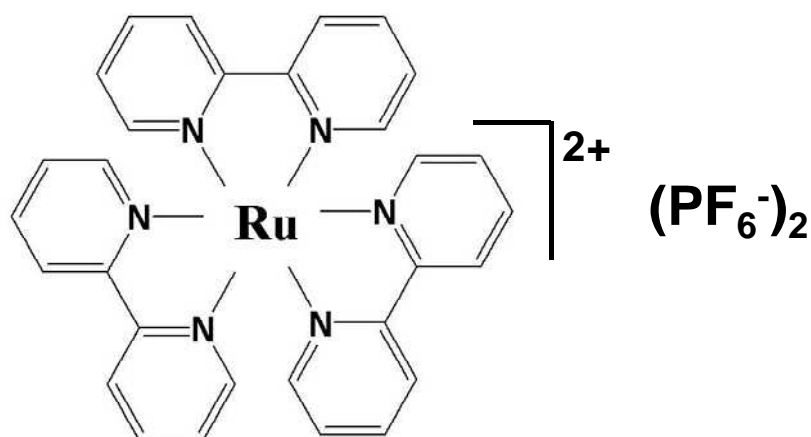


図 2-7 Ru 錯体の構造

図 2-8 に合成した  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  における ECL の電子移動プロセスを示す。イオンとして安定している  $\text{Ru}(\text{II})$  の状態では荷電子帯の電子軌道に電子が存在する。電子はパウリの排他率原理により 1 つの電子軌道中に 2 つしか存在できず、また 2 つの電子のスピンは逆向きになる。電極を通じて強制的に  $\text{Ru}(\text{II})$  の酸化還元が行なわれると陽極では荷電子帯から電子が一つ奪われ  $\text{Ru}(\text{III})$  となり、陰極では伝導体に電子が一つ与えられ  $\text{Ru}(\text{II})$  となる。与えられた電子のスピンの向きは上向きの場合もあるし、下向きの場合もある。



Ru(II)及びRu(III)が電解液中を拡散し、Ru(II)とRu(III)が再結合すると、Ru(II)の伝導体にあった電子がRu(II)へ移動し、それぞれRu(II)とRu(II)\*となる。Ru(II)\*の伝導体の電子はやがて荷電子帯へ遷移しRu(II)になる。その差のエネルギーが光エネルギーとなって放出される。これが電子移動の観点から見たECLの一連のプロセスである。

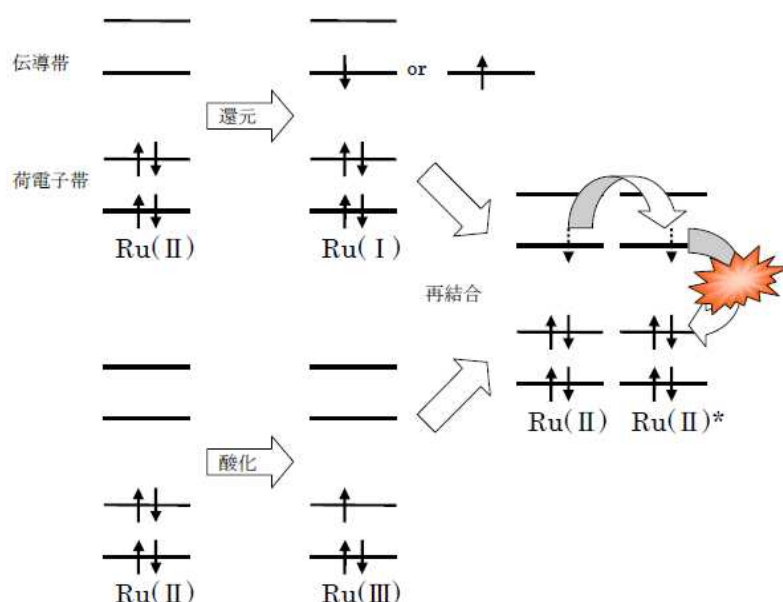


図 2-8 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の電子移動プロセス

### 2.3.5 構成材料

ECL 素子は発光素子であるので、構成材料は放射光を遮ってはならない。よって電極にも透明性が必要である。透明電極にはFTO ガラス基板とITO ガラス基板を付けた透明導電膜付きガラス基板電極がよく用いられる。FTO ガラス基板は、

- ITO ガラス基板に比べシート抵抗が高い。
- ITO ガラス基板に比べ加熱による抵抗増加が小さい。
- ITO ガラス基板に比べ耐熱性が優れている。

- ・ 表面に微細な凹凸加工がなされている。
- ・ 主に Si 型太陽電池用に生産されている。

等の特徴を有する。又、ITO ガラス基板は、

- ・ FTO ガラス基板に比べシート抵抗が低い。
- ・ FTO ガラス基板に比べ加熱により抵抗が増加しやすい。
- ・ 表面が平滑・主にディスプレイ用に生産されている。

等の特徴がある。

次に電解液であるが、電解液は固体である前述した  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を溶媒に溶解させた発光性電解液を用いた。我々の研究室ではこれまでに多種の溶媒を用いた ECL 素子が試作され、現在は直流印加の場合はアセトニトリルが、交流印加の場合はプロピレンカーボネートを溶媒として用いて高輝度発光を示している。電圧駆動の違いにより電解液溶媒が異なる理由は、直流印加の場合は Ru イオンが電極中央付近まで拡散する必要がある為に粘度と誘電率が低い溶媒の方が拡散し易い為であると推測している。交流印加の場合は電極付近で発光が起こる為、電極付近に Ru イオンを留め易い粘度と誘電率が高い溶媒が拡散を起こさせにくく、その為高輝度に繋がっていると推測している。表 2-2 に、アセトニトリル及びプロピレンカーボネートの溶媒の諸特性を示す。

表 2-2 アセトニトリル及びプロピレンカーボネートの諸特性

	融点[°C]	沸点[°C]	誘電率	粘度[mPa・S]
Acetonitrile (DC 用電解液)	-49	82	37	0.3
Propylene Carbonate (AC 用電解液)	-49	242	65	2.5

封止材にはエポキシ系強力接着剤であるハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製 Araldite を用いた。電解液注入後の隙間をこの封止材で封止した。エポキシ系封止材は水分や酸素の侵入を完全に防ぐことはできず、それ自身もデバイスの劣化に寄与しているという懸念もあるが、液体状で扱い易いためこの封止材を用いた。

ナノポーラス酸化物半導体の製膜には、まず代表的な  $\text{TiO}_2$  粒子である P25(日本アエロジル社)、水、エタノールを混合し、 $\text{TiO}_2$  粒子を分散させたペーストを作製した。次に作製したペーストをスキージ法で FTO ガラス基板上に塗布し、450 で 30 分焼成することでナノ  $\text{TiO}_2$  粒子積層膜を得た。ITO ガラス基板は加熱により抵抗が増加しやすい為、基板の焼成過程を必要とする素子には用いなかった。

## 2.4 測定

### 2.4.1 輝度測定

本研究では、直流印加 ECL 及び交流印加 ECL について輝度特性を検討した。本節では、直流印加 ECL 及び交流印加 ECL の測定法を示す。まず、図 2-9 に直流印加 ECL の測定モデルを示す。

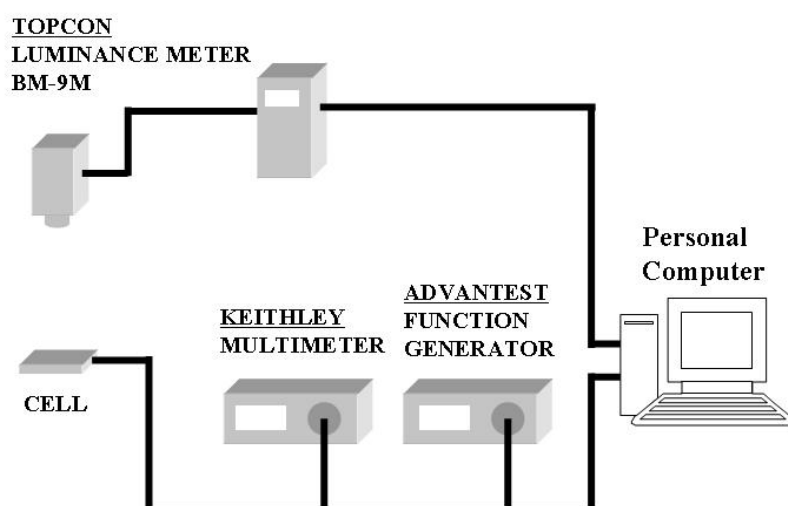


図 2-9 直流印加 ECL の測定モデル

Personal Computer に 0.1V/sec で電圧を上昇させるプログラムを組み入力した。印加電圧は、FUNCTION GENERATOR(ADVANTEST 社)でステップ状に上げていくことにより、各電圧に対する輝度を LUMINANCE METER:BM-9(TOPCON 社)で測定した。電流値は MULTIMETER(KEITHLEY 社)で測定した。

次に図 2-10 に交流印加 ECL の測定モデルを示す。

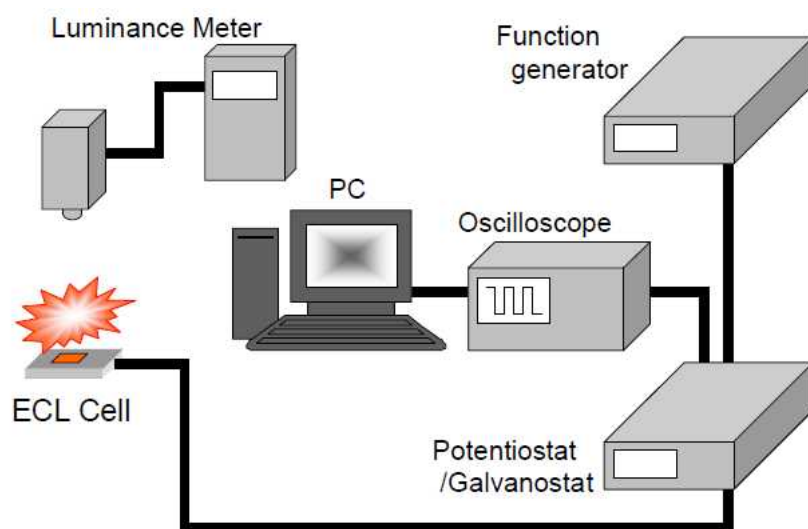


図 2-10 交流印加 ECL の測定モデル

まず、ARBITRARY FUNCTION GENERATOR AFG310(SONY Tektronix 社) に、印加電圧・印加波形・周波数を入力し、POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-151(HOKUTO DENKO 社) を介し ECL 素子に電圧を印加した。その後得られる ECL を LUMINANCE METER BM-9 で観測した。電流値は、TWO CHANNELDIGITAL STRAGE OSCILLOSCOPETDS 2012(SONY Tektronix 社) を通じて測定波形を Personal Computer に取り込み測定した。

## 2.4.2 発光スペクトル測定

図 2-11 に発光スペクトル測定モデルを示す。

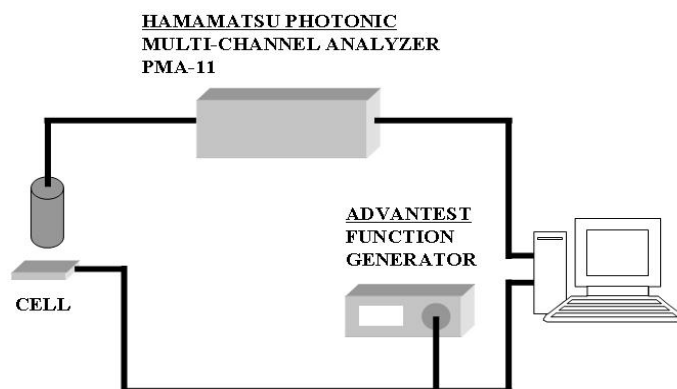


図 2-11 発光スペクトル測定モデル

MULTI-CHANNEL ANALYZER:PMA-11( HAMAMATSU PHOTONIC 社)で発光スペクトルを測定した。本研究で得られた、発光スペクトルの一例を図 2-12 に示す。最大発光波長は 610nm 程度となった。

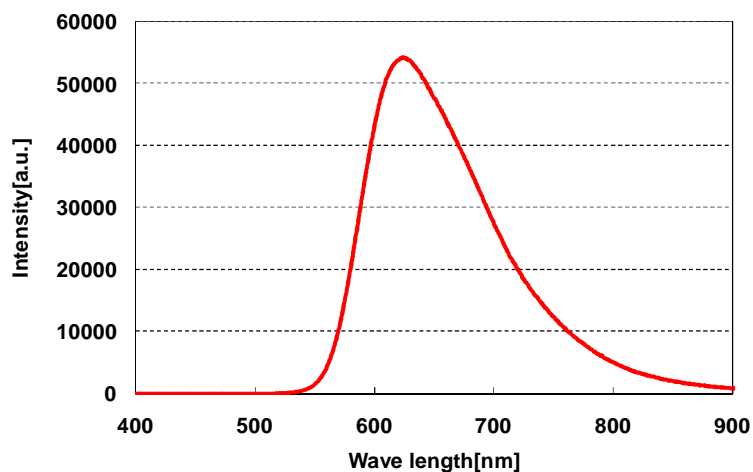


図 2-12 ECL の発光スペクトル

### 2.4.3 界面抵抗測定（交流インピーダンス測定）

素子の抵抗値の検討には交流インピーダンス測定を用いた。交流インピーダンス測定は、素子内部インピーダンスを測定する方法である。簡易的な素子内部のインピーダンス図 2-13 に示す。素子全体の等価回路はこの回路の直列抵抗になる。大きく分けると溶液抵抗  $R_{sol}$  と電気二重層容量  $C_d$  に並列に存在する電荷移動抵抗  $R_{ct}$  に大別できる。複素インピーダンスプロットから簡単に  $R$  が求めれば良いのだが難しい。そこで、電気回路の成分を使って等価回路を作る<sup>42)-44)</sup>。等価回路でよく使う組み合わせは RC 回路で、 $R$  は抵抗、 $C$  はコンデンサーを意味する。コンデンサーの  $C$  は、緩和時間を意味する。それぞれの抵抗成分は固有の応答時間を有している。その電場変化に対応する緩和時間をコンデンサー成分で代用している。コンデンサーのキャパシタンス  $C$  が大きいほど、電流を流す前にコンデンサーで電荷を溜めてくれるからその分だけ応答が遅くなる。この  $C$  は抵抗成分固有の応答時間に対応する。応答時間で代用しない理由は、キャパシタンス  $C$  は温度に対してほぼ一定である為である。緩和時間は温度に対して指数関数的に変化してしまうので使いにくい。

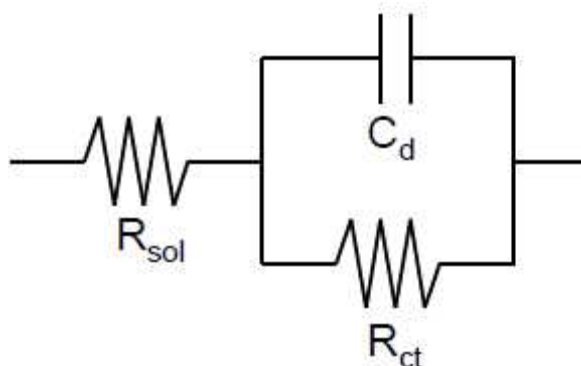


図 2-13 簡易等価回路

交流インピーダンス測定によって得られたデータは、測定周波数、インピーダンスの実部  $Z'$ 、虚部  $Z''$  の3つデータが得られる<sup>45),46)</sup>。実数成分を横軸に、虚数成分を縦軸にプロットした複素インピーダンスプロットを示す。その場合、必ず実軸と虚軸の値のサイズは同じにしなければならない。素子の負荷電流に重畳する交流電流周波数を変化させながら、素子の等価回路となる内部インピーダンスを実数部と虚数部に分けて測定した結果をプロットすると、図 2-14 のように溶液抵抗分（円弧の左端）と、電荷移動抵抗および電気二重層容量分（円弧の右端）が得られる。

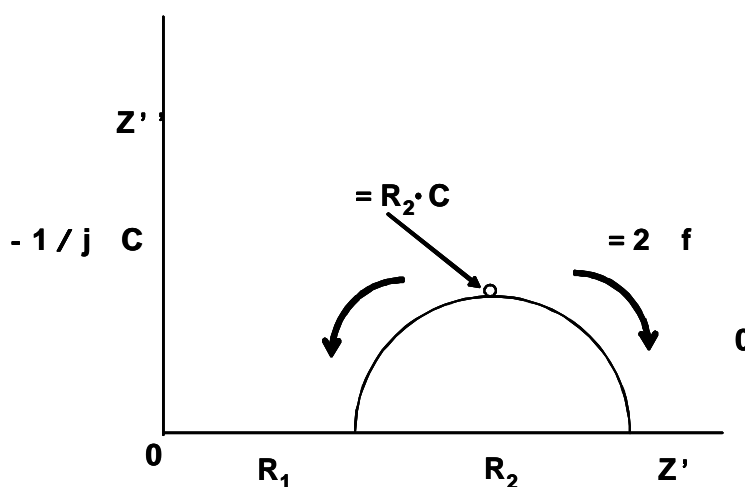


図 2-14 複素インピーダンスプロット

本研究では Solar simulator YSS-50A(山下電装株式会社)とロックインアンプ Model5210(PerkinElemer 社)、Potentiostat/Galvanostat(セイコーEG&G 社)を用い、解析には PowerSuite、Zsimpwin(PerkinElemer 社)を用いた。測定は、バイアス電圧 2.5V、周波数 100kHz から 5mHz で行い、入力電流と出力電流の位相差と振幅の差より素子内の界面抵抗測定を行った。



## 第3章 光電変換素子の作製及び評価

### 3.1 色素増感太陽電池の評価

#### 3.1.1 エレクトロスプレーディポジション法

##### ( Electro-Spray Deposition : ESD )

良好なイオンパスを形成できるナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の開発・作製が光電変換効率の向上に重要であることは前述したが、工業的観点からも大面積基板への薄膜作製及び大量生産システムの確立が不可欠である。その為には、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の表面形態をナノスケールで制御する必要がある。又、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極は色素から励起された電子が効率良く伝達出来るものが良い。そこで TiO<sub>2</sub> 薄膜光電極の作製にエレクトロスプレーディポジション法 ( Electro-Spray Deposition : ESD ) を用いて検討を行った。ESD 法は、噴霧粒子に高電圧を印加しアースした透明導電膜付ガラス基板に噴霧する方法である。誘電体であるナノ TiO<sub>2</sub> 粒子が静電相互作用により葡萄の房状態に積層し良好な電子パスとイオンパスを形成することを期待した。一般には、エレクトロスプレーニング法(ES 法)として幅広い分野で用いられている。ES 法とはシリンジに入った高分子溶液とターゲット電極間に高電圧を印加することで、シリンジから押出された溶液が電荷を帯び、細かな繊維となってターゲットに付着する微小繊維製造方法である。この方法によりサブミクロンからナノオーダーの直径を持つ繊維を製造することが出来る。この方法は 1930 年代に報告<sup>47)</sup>された技術ではあるが、最近になりナノテクノロジーの台頭とともに注目を浴びてきている紡糸技術である。ES 法により作製されたナノ繊維は各種用途に展開が可能であり、現状では医療用材料やフィルター資材として応用展開されている。又、繊維の機能向上を目的とし同一方向に並んだ繊維の製造についての報

告<sup>48)-50)</sup>がされている。

本研究では、ES法でTiO<sub>2</sub>ナノワイヤーを作製し色素増感太陽電池への応用も試みた。

作製したTiO<sub>2</sub>ナノワイヤーのSEM画像を図3-1に示す。

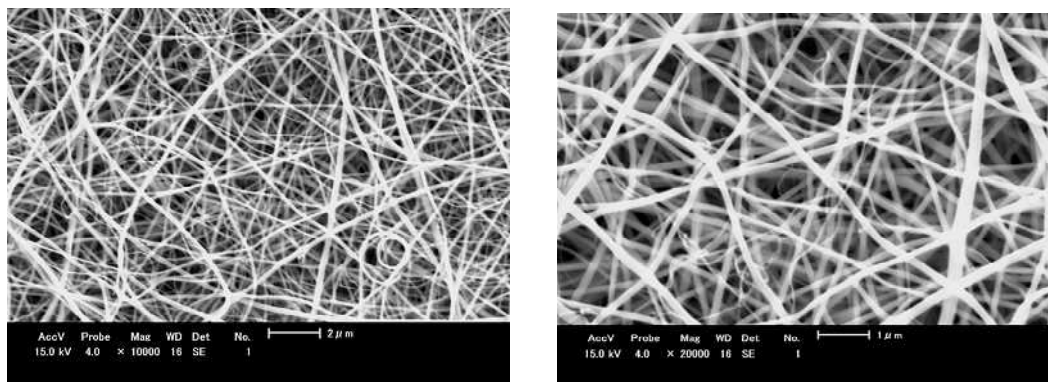


図3-1 TiO<sub>2</sub>ナノワイヤー(ES法)

直径約200nm程度のTiO<sub>2</sub>ナノワイヤーの作製に成功した。しかしながら、電極を焼成・焼結する際にガラス基板との密着性が保たれず、現在研究段階にある。そこで、高分子ではなくTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を噴霧する方法で色素増感太陽電池への応用を試みた。本報告では、ESD法を用いたTiO<sub>2</sub>薄膜光電極の作製方法の検討を行い、ESD法を用いた色素増感太陽電池の評価結果を比較、検討して効率向上のメカニズムを提案する。

ESD法について詳しく述べる。高圧電源(ARb SERIES; 松定プレジジョン株式会社)には正電圧源を使用している為、噴霧される酸化物粒子は負に印加されることになる。キャピラリと透明導電膜の距離は4cmとした。滴下するキャピラリ液の溶媒にはエタノールを用いた。エタノールを用いた理由は、噴霧最中に揮発することを狙った為である。図3-2に装置モデルを示す。

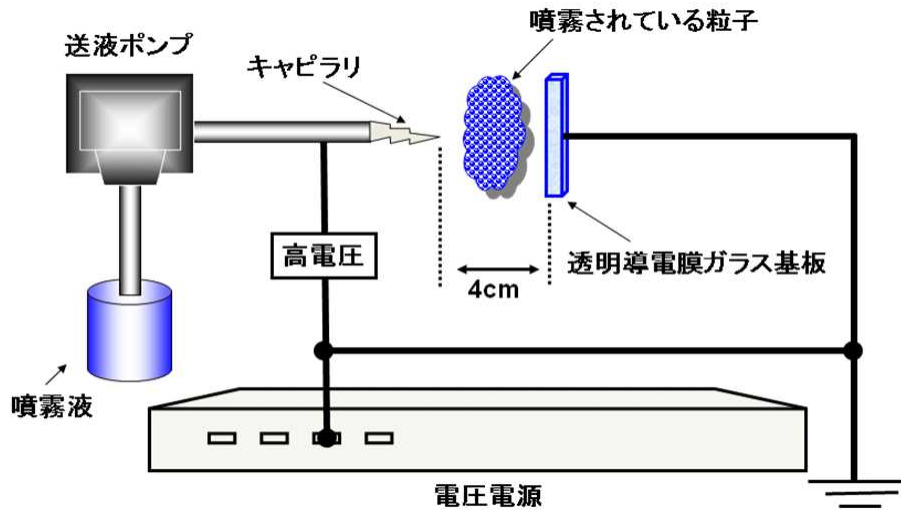


図 3-2 ESD 装置モデル

上記の装置構成で酸化物半導体を噴霧し電極の形成を試みた。まず、静電相互作用により酸化物半導体が特徴的な積層をするか確認する為、テトラポット型 ZnO (パナテトラ: 松下産業情報機器株式会社製) を噴霧し積層させ作製した薄膜を SEM で観察した。図 3-3 に示す。ESD 法で作製した薄膜の ZnO 粒子は、透明導電膜付きガラス基板に ZnO 粒子が立っている状態が確認できた。又、ZnO 粒子は、お互いに規則性を持ち積層した。このことから、ESD 法で噴霧すると静電相互作用により酸化物半導体の特徴的な積層することを確認した。(図 3-4)

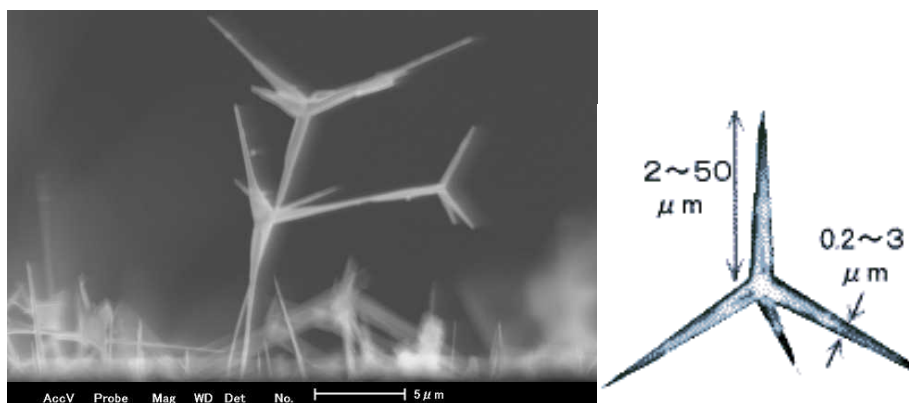


図 3-3 ZnO 膜状態

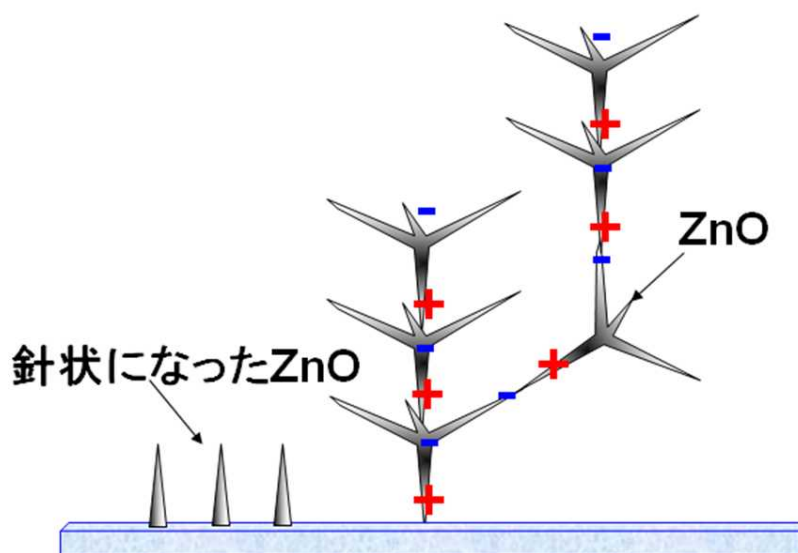


図 3-4 配向性モデル図(パナテトラ)

### 3.1.2 色素増感太陽電池特性

本節では、ESD法で作製した色素増感太陽電池と従来の塗布法で作製した色素増感太陽電池特性の比較を行う。TiO<sub>2</sub>ナノ粒子をESD法で噴霧しナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極を作製した。I-V特性を図3-5に示す。

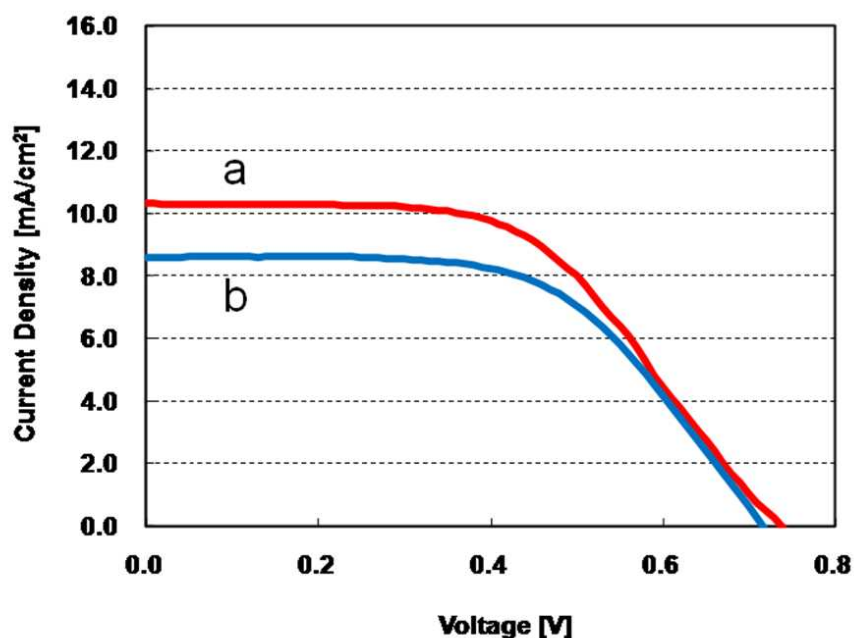


図3-5 I-V特性

a:ESD法, b:塗布法

結果、開放端電圧にはほとんど変化が見られなかった。しかし、ESD法でTiO<sub>2</sub>薄膜を作製した素子が塗布法と比較し、短絡電流の増加が見られた。短絡電流の増加に伴って光電変換効率の増加も確認できた。

短絡電流値の増加の原因を探るため、限界電流を測定し解析を行った。限界電流とは、太陽電池内の電解液に流れることが可能な限界の電流であり、電解液のみの性能を考えた場合、どの程度の性能が期待できるかを判断する為に重要な測定である。測定方法は、

セルを両極とも同じ電極で作製し、内部に測定対象である電解液を注入し両電極対称素子とする。測定原理は、素子に電圧(-1V~1V程度)を印加し本来光照射によって起こる光電変換原理の正反応過程を電解液のみに人工的に作り出し、電極からの電子の授受及び電解液での電子の移動(電子拡散)を発生させ、このときの印加電圧に対する電流値を測定する方法である。電極からの電子の授受(電子の注入及び正孔の注入)は連続的に飽和状態になることなく保つことが出来るが、注入された電子および正孔は電解液の電子の拡散により作用電極から対極へと移動する。したがって、電解質の電子の拡散が限界になったとき印加電圧の上昇とともに電流値が増加することはなく、ある一定の電流値になる。このときの電流値が電解質の限界電流である。図3-6に限界電流値の比較を示す。

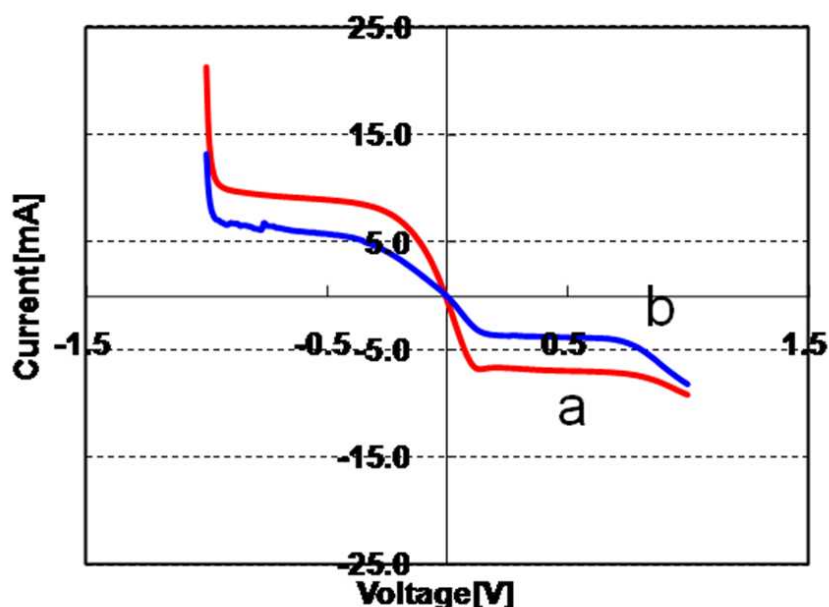


図 3-6 限界電流の比較

a:ESD 法, b: 塗布法

塗布法の限界電流値は-3.79mAでありESD法の限界電流値は6.89mAとなった。ESD法で作製したナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極を作製した場合の限界電流が増加した。このことから、出力特性で得られたTiO<sub>2</sub>薄膜作製にESD法を用いた太陽電池の短絡電流値増加は、限界電流値が増加したことが原因と考えられた。

これらの結果より、ESD法を用いてナノポーラスTiO<sub>2</sub>電極を作製すると、限界電流値の増加により、TiO<sub>2</sub>電極が良好なイオンパスを形成しており、電解液の拡散を妨げにくい構造となっていると推測された。又、細孔分布測定を行った結果、塗布法では数100nmの細孔が多数存在することに対し、ESD法では数10nm~100nmの細孔が多数存在していた。このことから、ESD法で作製した電極は塗布法とは異なる電極膜状態になっていると推測される。

又、色素増感太陽電池の大面积化への応用として100mm×100mmまでの膜作製も可能であった。作製した電極の写真を図3-9に示す。

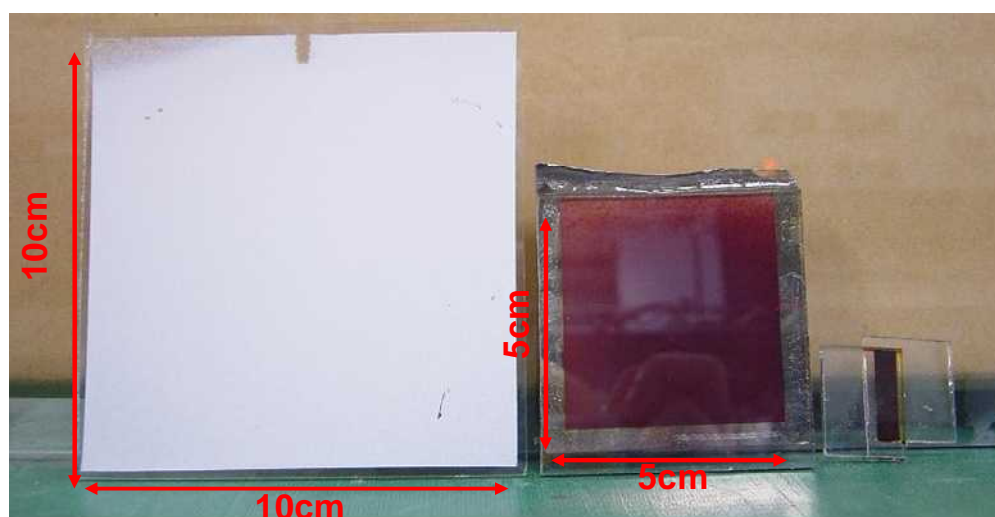


図 3-9 大面积への応用

## 3.2 電気化学発光素子の評価

### 3.2.1 ECL 素子の作製

本節ではナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いた ECL について記述する。ECL は色素増感太陽電池の逆反応といえる。色素増感太陽電池がナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の有する広大な比表面積による電荷分離であることに対し、ECL は電荷の再結合によるものである。Gratzel と Hagfeldt は、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いた色素増感太陽電池において、10% を越える高い光電変換効果を報告している<sup>5)-7)</sup>。彼らはこの成果をナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の広い電荷分離面積によるものだと説明している。ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極は、この点において効率的な電子デバイスの作製に有用である。我々は近年、ECL デバイスにナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いることを試みた。それによりナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を有する ECL 素子へ直流印加を行なった際、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を有さない場合に比べ電気化学発光が増加することを報告している<sup>51),52)</sup>。

作製方法について述べる。電子注入型デバイスにとって電極表面の有機性汚れ・水分・ホコリは性能に大きな悪影響を与える。よって入念な洗浄が必要である。電極基板の洗浄には湿式洗浄と光洗浄の組み合わせが良く用いられる。以下にその手順を述べる。まず FTO ガラス基板を必要なサイズにダイヤモンドカッターなどを使って切り出す。これをガラス製の容器に入れ、中性洗剤入り蒸留水、蒸留水、アセトン中でそれぞれ 30 分程度超音波洗浄する。これによって基板表面の有機性汚れ（油汚れ）や無機性汚れ（ホコリ）をある程度除去することができる。次に、UV オゾン洗浄を行なう。UV オゾン洗浄では超音波洗浄では除去し切れなかった汚染膜を単分子層以下（<1nm）まで洗浄することができる。UV オゾン洗浄法は、短波長 UV 光を利用した感光酸化プロセスである。このプロセス中でフォトレジスト・樹脂・シリコンオイル・フラックス等



の有機汚染物質は、短波長の UV 照射光を吸収することにより分解される。酸素分子は 184.9nm でオゾンになり、オゾンは 253.7nm の波長で分解され、同時に活性酸素を生成する。253.7nm の UV 光はほとんどが hidrocarbon とオゾンによって吸収される。この汚染分子の分解による生成物は活性酸素と反応しよりシンプルな揮発性分子となり、基板表面から脱離する。184.9nm と 253.7nm の両波長が存在する時、酸素原子が発生し続けオゾンとなり分解される。オゾンはフッ素に次ぐ強力な酸化作用があり、殺菌・ウイルスの不活化・脱臭・脱色・有機物の除去などに用いられる。UV オゾン洗浄後、基板は真の表面を露出している。しかし、UV オゾン洗浄後 30 分から 1 時間で基板表面は再汚染されてしまうので洗浄後すぐにデバイスを作製する必要がある。

次に、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の作製方法について述べる。ECL 素子はシンプルな作製プロセスが利点である。大気中で作製が可能であり、Si デバイスに見られるような 1000 以上の高温プロセスを必要としない。図 3-10 に電極にナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いる場合の ECL 素子の作製プロセスを示す。

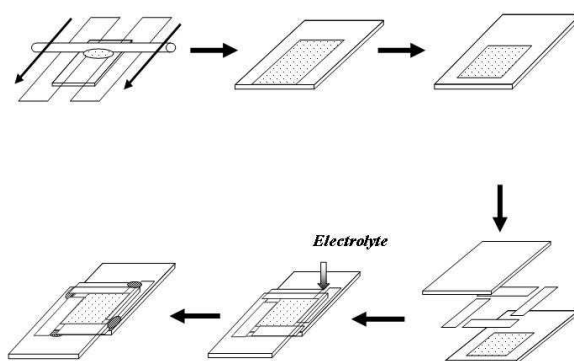


図 3-10 ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の作製

まず、洗浄工程を経た FTO ガラス基板に  $\text{TiO}_2$  ペーストを塗布した。その後、450 で 30 分間焼成し膜厚約  $10\ \mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  電極を作製した。ギャップ材と封止材の役割を果たす厚さ  $50\ \mu\text{m}$  のスペーサー(ハイミラン)を熱圧着し、電極間に発光電解液を注入した。最後に電解液を注入した隙間をエポキシ樹脂で封止し ECL 素子とした。ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極を用いない場合には、透明導電膜付きガラス基板どうしをスペーサーを介して対抗させただけの素子構造である。この場合には、焼成プロセスが必用ない為、ITO 導電膜付きガラス基板が使用可能である。実際に、FTO ガラス基板同士と ITO ガラス基板同士をそれぞれ対抗させた ECL 素子を比較すると、ITO ガラス基板の方が、シート抵抗が小さい為、高い輝度が得られた。その為、高温焼成に耐えうる ITO ガラス基板の作製は、高輝度化に向けて重要である。又、陽極酸化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を用いた ECL 素子と  $\text{TiO}_2$  nanohole arrays (TNA) 薄膜電極を用いた ECL 素子作製時は、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極を形成する代わりに作製した各薄膜を挟み込み ECL 素子とした。このように ECL 素子は、非常に簡単な工程で作製することができた。

### 3.2.2 ECL 素子構造

図 3-11 にナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極を用いた ECL 素子の断面図を示す。FTO ガラス基板を用いた素子との違いは一方の電極表面にナノ  $\text{TiO}_2$  粒子積層膜を塗布法で形成していることである。スペーサーを用いない場合 2 枚の FTO ガラス電極と  $\text{TiO}_2$  電極が接触するため、 $\text{TiO}_2$  電極を介して FTO 電極間に短絡が起こり発光は起こらない。又、Gratzel と Hagfeldt は、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極を用いた 10% を越える高い光電変換効果の色素増感太陽電池を報告している<sup>5)</sup>。彼らは、この成果をナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の広い電荷分離面積によるものだと説明している。ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極は、この点において効率性の良い電子デバイスの作製に有用であることは前述したが、輝度向上の

詳細なメカニズム解析は行なわれていない。我々は輝度向上の理由をナノ TiO<sub>2</sub> 粒子が形成するナノポア内での Ru イオンの再結合確立向上と TiO<sub>2</sub> 電極による電子注入効率向上であると推測し検証を行なった。輝度向上のメカニズム解析を行なうことでさらに輝度を向上させる指針が見えてくると思われる。

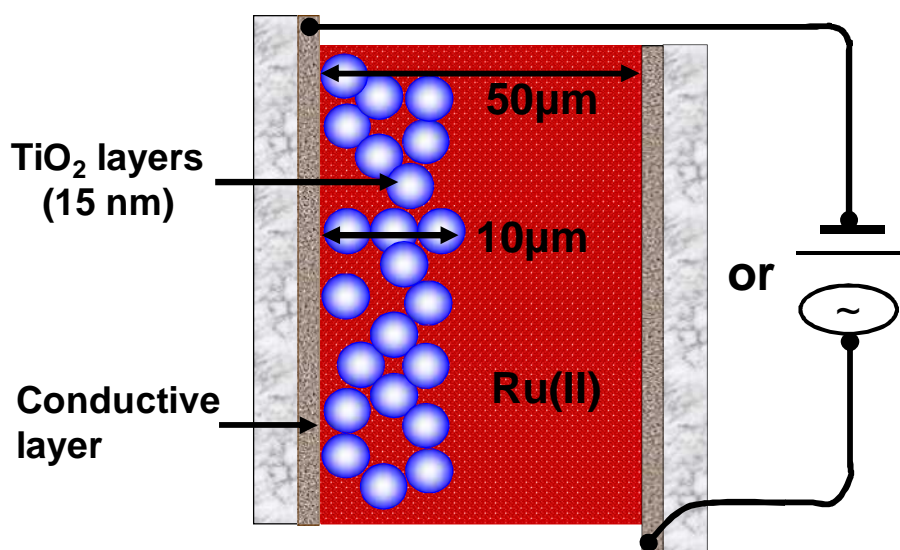


図 3-11 素子構造図 (断面図)

### 3.2.3 発光挙動

動画表示ができるディスプレイへの応用を考慮すると、電圧を印加してから十分な発光が得られるまでの時間が短いこと、応答速度が速いことが望まれる。液晶ディスプレイでは数 ms、有機 EL では数十  $\mu\text{m}$  が実現されている。ECL ディスプレイにおいても応答速度が速い ECL 材料や ECL 構造の探索が必要である。その為、ECL の研究を行うにあたっては、発光挙動の解析は、とても重要な解析要素である。本研究の発光挙動解析は交流印加 ECL(周波数: 1Hz)で行った。この解析結果をもとに、本研究で用いた ECL 素子の応答特性及び発光箇所の検討を行った。図 3-12 に発光挙動測定モデルを示す。

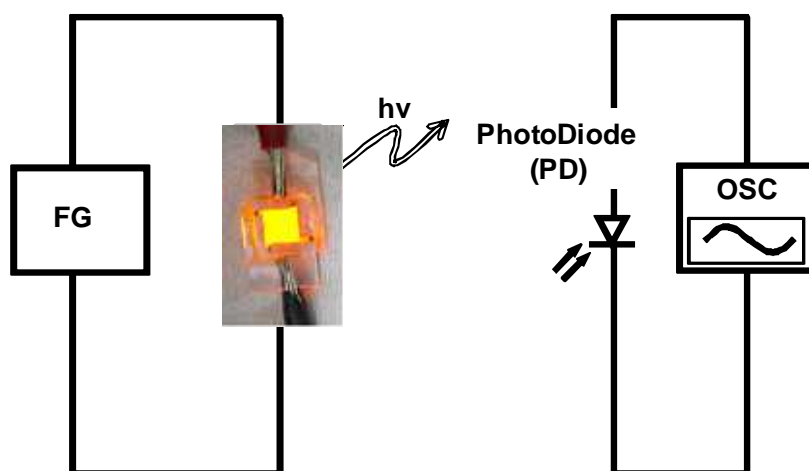


図 3-12 発光挙動測定モデル

ECL 素子に電源電圧値、入力波形（矩形波）、周波数を印加し発光を得る。その時の ECL をフォトダイオードで電流値に変換しオシロスコープで観測し Personal Computer に記録して解析を行なった。フォトダイオードは pn 接合となっており、十分なエネルギーを持った光子がダイオードに入射した際に、電子を励起し、自由電子と自由正孔を生成する。もし、光子の吸収が接合部の空乏層で生じるか、空乏層から拡散距離内で生

じる場合、これらのキャリアは空乏層のビルトインポテンシャルにより接合部から移動し光電流が流れる。図3-13に1Hz, 6Vの交流矩形波を印加した場合の発光挙動を示す。

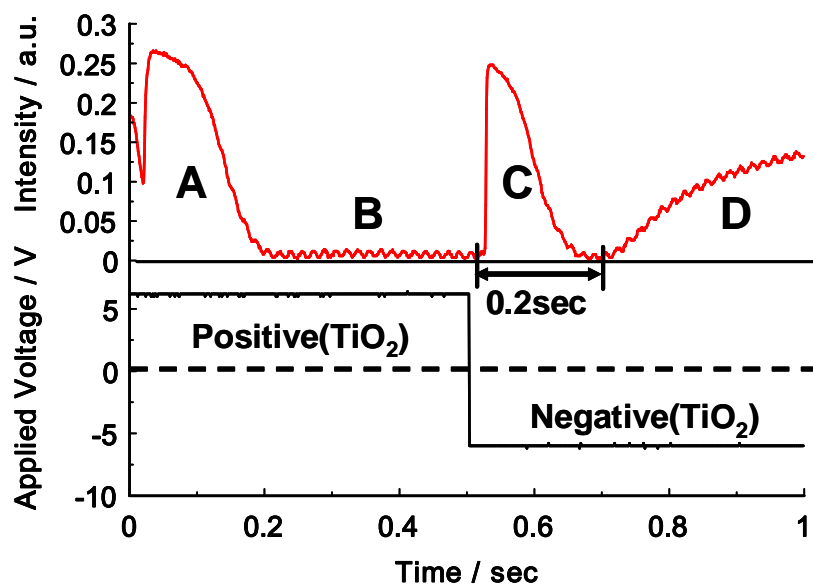


図 3-13 発光挙動特性(AC;1Hz,6V)

電解液には Ru( )を Acetonitrile に 0.16M 溶解したものをを用いた。印加電圧極性が変わった直後に観察される発光(A, C)はポーラス TiO<sub>2</sub> 薄膜内部で発生した Ru( )と Ru( )の衝突による発光であり、0.2 秒程度遅れて観測される発光(D)は、TiO<sub>2</sub> 電極で発生した Ru( )と対極で発生した Ru( )が拡散し衝突して発生した発光であると帰属した。このことから、発光(A,C)は交流駆動に起因する発光であり、発光(D)は直流駆動に起因する発光であると考えられた。

図 3-14 及び図 3-15 に再結合モデルを示す。

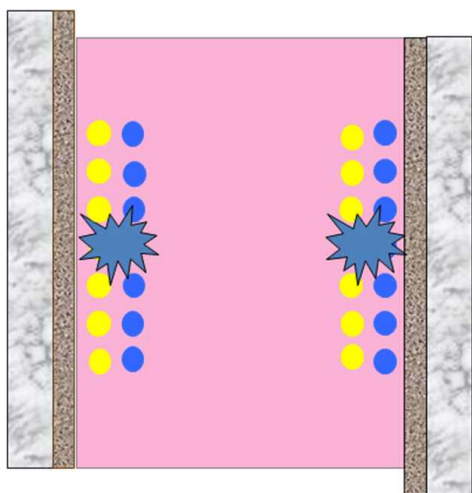


図 3-14 電極近傍での発光モデル(A,C)

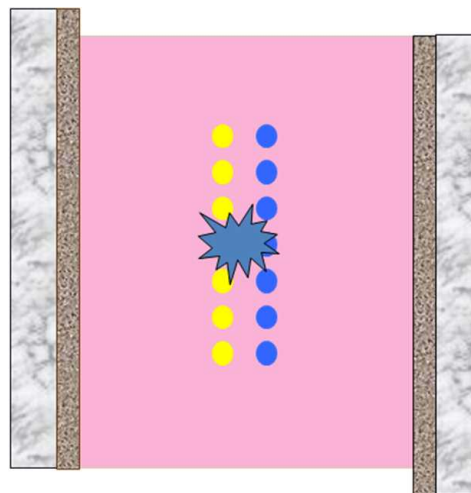


図 3-15 拡散による発光モデル(D)

このことより、直流印加 ECL の発光は Ru イオンの拡散によるものである為、直流印加 ECL はアノードとカソードを近接して対向させ、Ru イオンの拡散距離を短くすることが ECL の高輝度化につながると推測された。又、交流印加 ECL の発光は電極界面近傍で Ru イオンの衝突による発光と推測された為、各電極で生成される Ru イオンの生成量を増加させることが ECL の高輝度化につながると推測された。

次にナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極をアノードとした場合に図 3-13 で観測された発光(B)はほとんど ECL を示さなかった。このことを考察する為に電極の仕事関数と Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> の HOMO/LUMO 準位から電子注入と正孔注入について検討を行った。電極の仕事関数や有機色素の検討は、有機 EL では電極材料や有機材料の選択を行う際に、色素増感太陽電池においては増感色素の開発において光電変換効率の向上に大きく関わるとされている<sup>57)</sup>。

ここで、有機 EL 素子の陽極から有機層への正孔注入を考えると図 3-16 に示すように、正孔は陽極材料の HOMO 準位から有機層の HOMO 準位へと移動するので、これらの軌道のエネルギー差が注入障壁となる。したがって、有機 EL 素子の陽極材料の仕事関数と有機材料のイオン化ポテンシャルとの差が注入障壁となる。この為、電極材料の仕事関数や有機材料のイオン化ポテンシャルを考慮する必要がある。

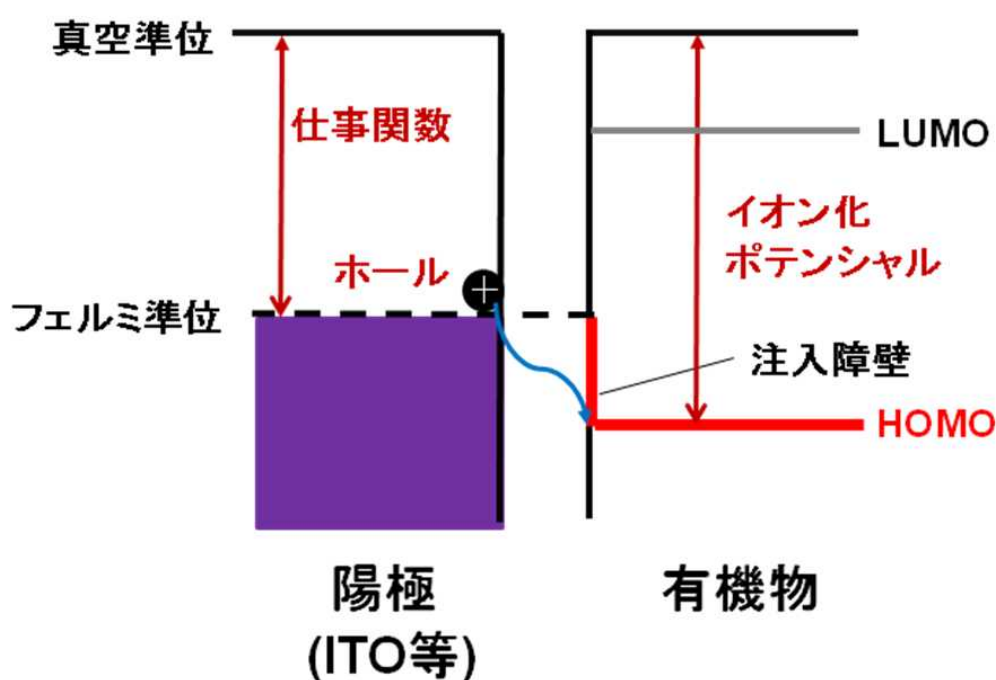


図 3-16 有機 EL の正孔注入モデル

図 3-16 の考察から、ほぼ同じ原理で発光する ECL も仕事関数とイオン化ポテンシャルを考慮する必要があると考えられた。検討した電極は ITO 電極・TiO<sub>2</sub> 電極・Al 電極・Ag 電極・Ti 電極・W 電極・Ni 電極・Cu 電極とした。又、有機色素を Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> としイオン化ポテンシャルの検討を行った。

まず、各電極の仕事関数と ECL 発光輝度の相関を図 3-17 に示す。用いた素子構成は Cell 2 の構造であり、片方を FTO 電極として固定した。もう片方の電極の材用を変えて測定したわけである。

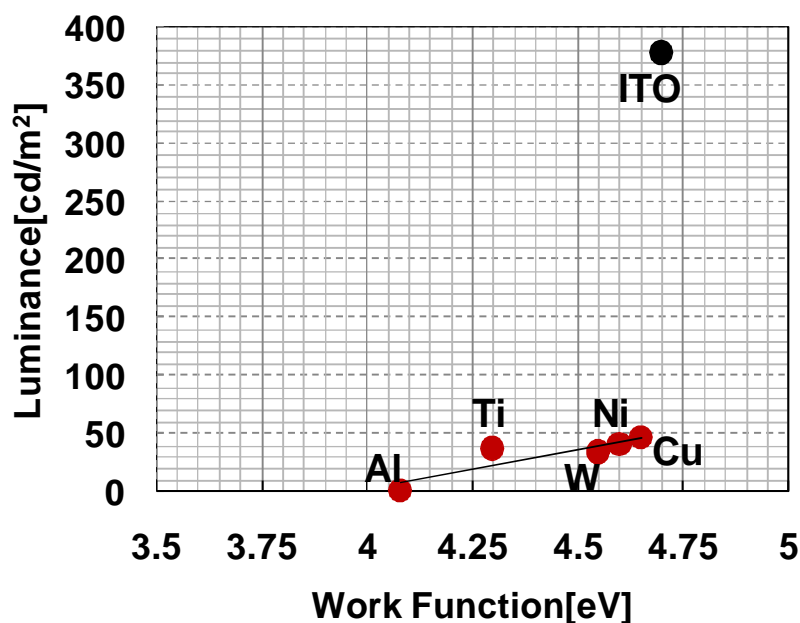


図 3-17 輝度-仕事関数特性

次に  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位についても検討しなければならない。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位は、大気中光電子分光装置 (AC-2; 理研計器株式会社) で測定した。測定結果 HOMO 準位は  $-5.57\text{eV}$  であった。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の LUMO 準位は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の吸収末端のエネルギーを eV に換算した値を HOMO 準位から引いて求めた。図 3-18 に  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の吸収波長を示す。この結果、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の吸収末端は  $580\text{nm}$  であることが示された。その為、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の LUMO 準位は  $-3.62\text{eV}$  であることが分かった。これらの結果をふまえ、図 3-19 に電極の仕事関数と  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位の関係を示す。



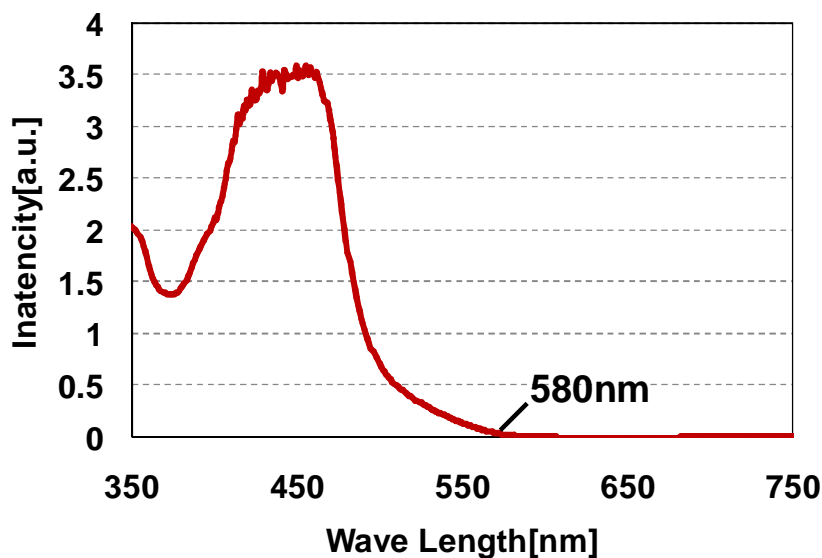


図 3-18 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の吸収波長

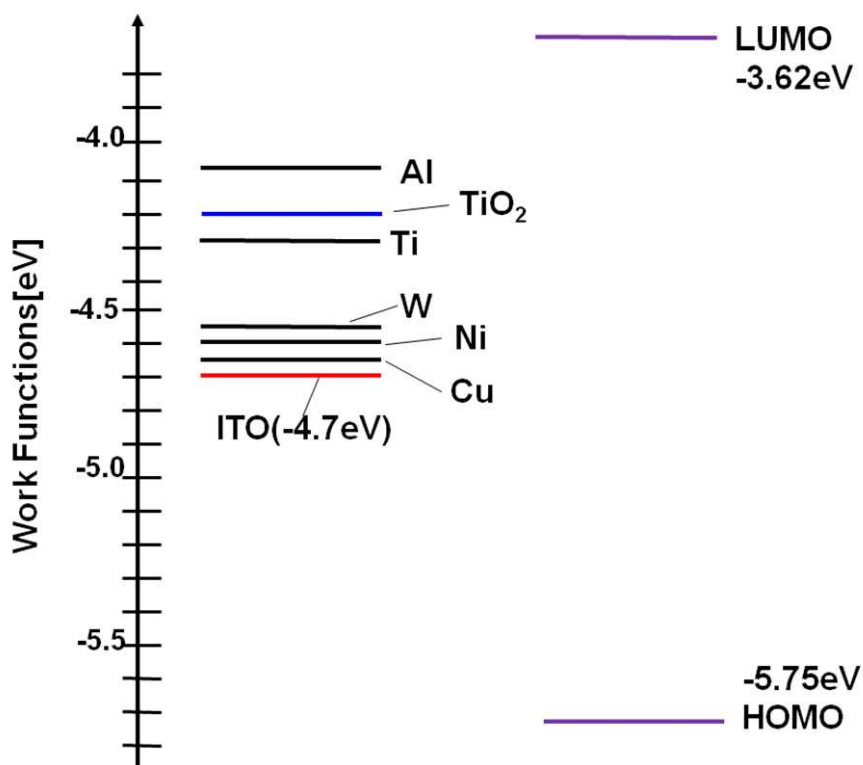


図 3-19 電極の仕事関数と Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の HOMO/LUMO 準位の関係

図 3-19 の結果、 $\text{TiO}_2$  の仕事関数は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の LUMO 準位側に大きく偏っている。正孔は  $\text{TiO}_2$  の HOMO 準位から  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO 準位へと移動する際の注入障壁が大きくなっている。したがって  $\text{TiO}_2$  から  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO 準位に効率の良い正孔注入ができないと推測された (図 3-20)。その為、図 3-13 に示された発光(B)は ECL を示し難いと考えられた。又、今回の検討結果より、ITO の仕事関数が  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位の中間程度に位置していることより、電子注入・正孔注入どちらのバランスも取れていると考えられる。又、 $\text{TiO}_2$  を用いる場合には、対極に仕事関数の大きな電極を用いることにより各電極で効率の良い電子注入と正孔注入が生じ、ECL の輝度増大に繋がると推測された。その場合、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を発光種とした ECL 素子では  $\text{TiO}_2$  電極をカソードに Pt 等の仕事関数の大きな電極をアノードに用いると良いと推測された。

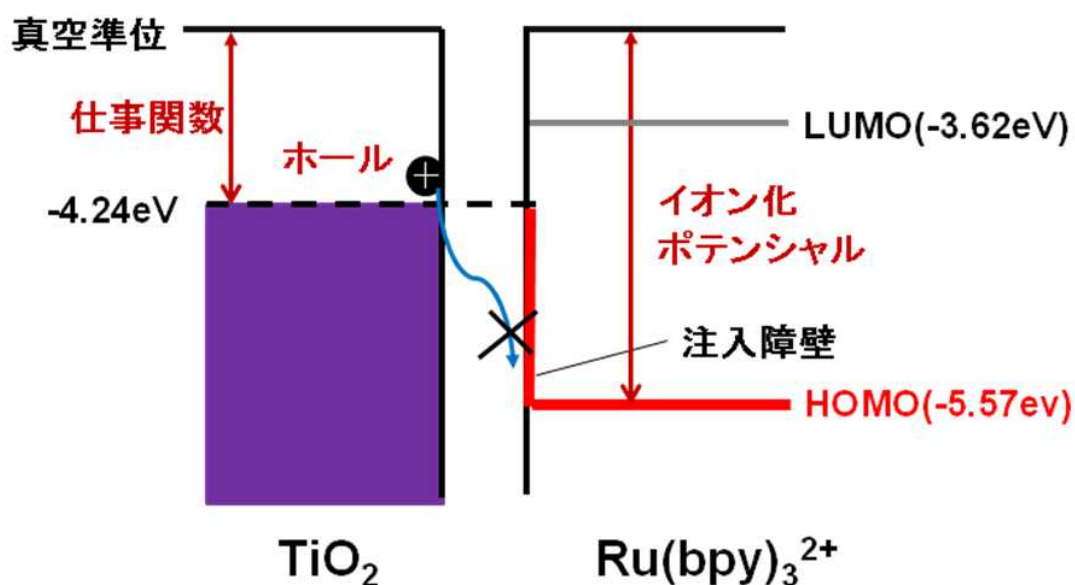


図 3-20 ECL の正孔注入モデル

### 3.2.4 交流印加 ECL の設定

前節で、交流印加 ECL において発光挙動解析を行ったが、本節では、交流印加 ECL の詳細な高輝度化の為の実験条件の検討を示す。まず、交流矩形波と交流正弦波について輝度特性を図 3-21 に示す。交流波形を正弦波、矩形波とし測定した結果、緩やかな極性変化である正弦波に比べ、瞬間的に極性の変化が起こる矩形波を用いた方の発光強度が増大していることが確認できた。このことは、極性が変わる瞬間に、矩形波の方が多くの電荷を蓄積することができ、多くの Ru 錯体が衝突できることを示していると考えられた。

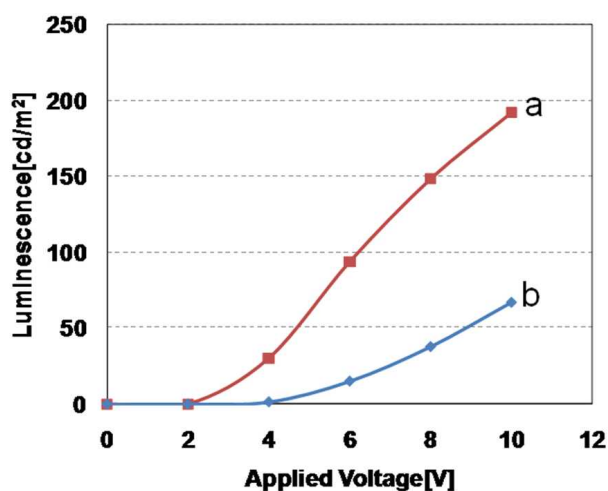


図 3-21 交流波形と ECL 特性の関係

a:交流矩形波, b:交流正弦波

次に、周波数による輝度特性の推移について図 3-22 及び図 3-23 に示す。周波数が高くなるにしたがって輝度の低下を確認した。これは、極性変化が早くなるにつれ、極性変化に Ru イオンの拡散が追いつかなくなること、又は、周波数が高くなると、Ru( ) 及び Ru( ) が十分に生成できていない為と考えられる。その結果、輝度の低下が見られると考えられた。

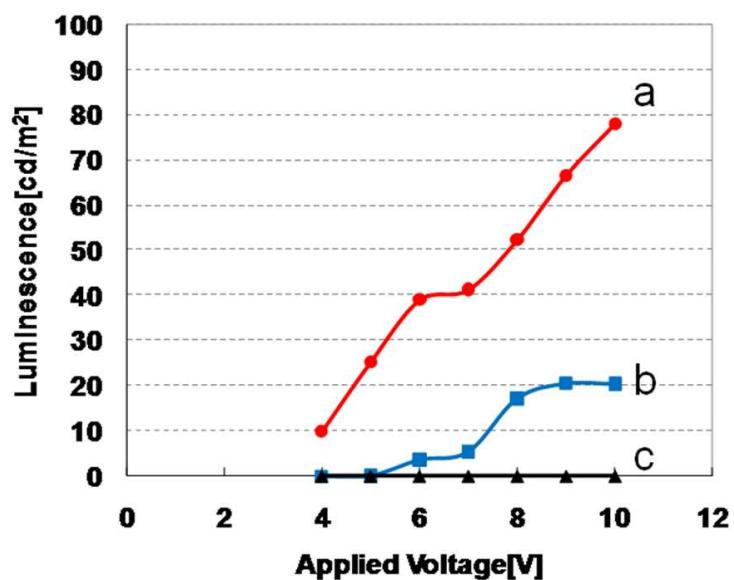


図 3-22 周波数の選定 L-V 特性

a:50Hz, b:250Hz, c:1000Hz

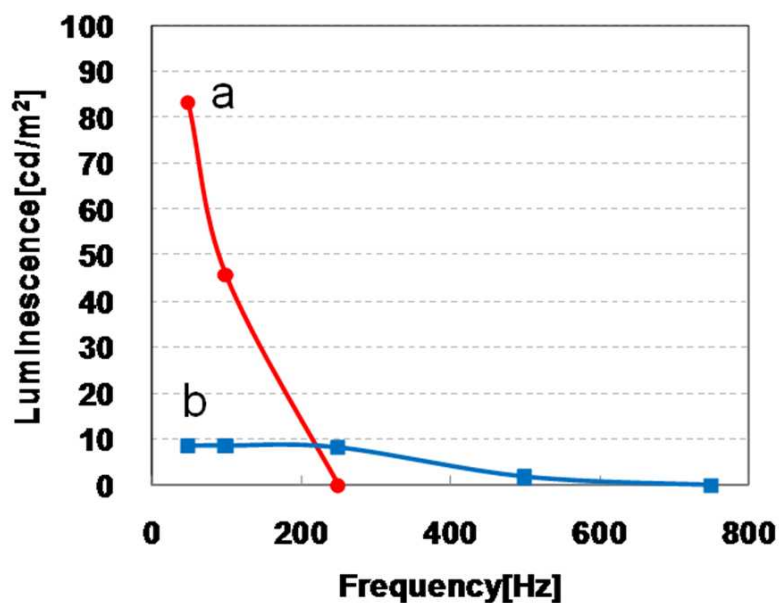


図 3-23 周波数の選定 L-F 特性 (50-750Hz)

a: ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極有

b: ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極無

また、10Hz から 100Hz までの輝度特性を図 3-24 に示す。10Hz から 100Hz までは、ほぼ同程度の輝度特性を示した。その為、本論文では、家庭用電源と同一である 60Hz を次節より用いる。

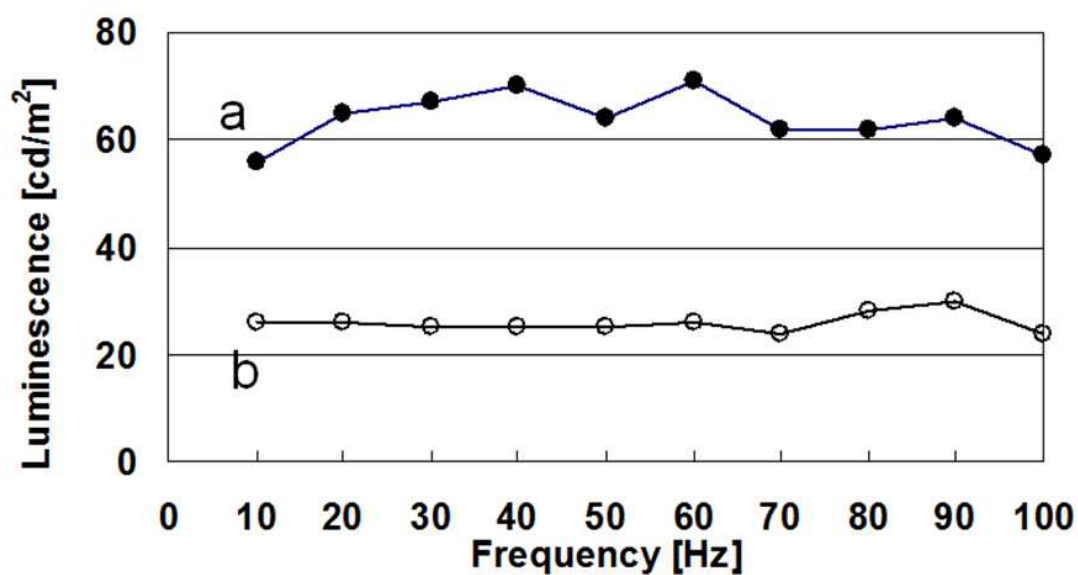


図 3-24 周波数の選定 L-F 特性 (10-100Hz)

a: ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極有

b: ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極無

### 3.2.5 電解液の選定（誘電率）

誘電率(permittivity)は物質内で電荷とそれによって与えられる力との関係を示す係数である。各物質は固有の誘電率をもち、この値は外部から電場を与えたとき物質中の原子(あるいは分子)がどのように応答するか(誘電分極の仕方)によって定まる。コンデンサーにおいては、電気容量を大きくするパラメーターとなる。誘電率が大きい物質内では、分極が大きくなる。ここではその分極に着目した。ECL素子において、誘電率が大きい電解液溶媒を用いると分極し易くなる為、電極近傍でより多くの電荷が蓄積され、より多くの Ru イオンが生成されると考えられる。多くの Ru イオンが生成されれば Ru イオン再結合確率が増え、ECLの輝度が向上すると考えられる。表 8-1 に本研究で検討した電解液溶媒とその誘電率を示す。

表 3-1 電解液溶媒とその誘電率

使用溶媒	誘電率
$\gamma$ -Valerolactone	6.32
$\gamma$ -Butyrolactone	39.00
Sulfolane	43.36
Dimethyl sulfoxide	47.24
Propylene carbonate	65.00
Ethylene carbonate	95.30
1,3-Propane Sultone	100.00

これらの電界液溶媒を用いて、それぞれの ECL 輝度特性を検討した。図 3-25 に ECL 輝度特性を示す。

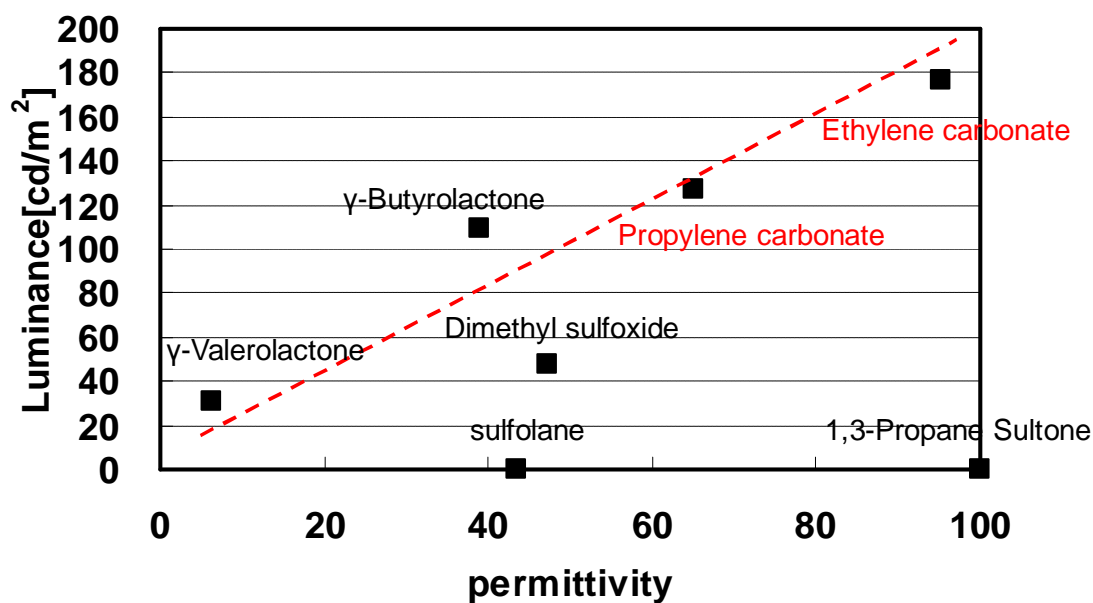


図 3-25 溶媒による輝度変化

誘電率の異なる電解液溶媒を用いて輝度測定を行った結果、Sulfolane、1,3-Propane Sultone 以外の溶媒ではおおよそ増加傾向にあることが確認できた。Sulfolane、1,3-Propane Sultone の輝度が低下していることについては、原因は定かではないが、電解液溶媒の粘性や印加電圧に耐えられるだけの耐久性を持ち合わせていない為と考えられた。又、沸点の高い溶媒を用いると輝度特性が低下するという事も、過去に見出している。しかしながら、図 3-25 の結果から、誘電率の高い溶媒を電解液に用いることは、ECL の輝度特性を向上させることにおいて有用だと考えられた。

### 3.2.6 電解液の擬固体化（ゲル化）

本節では、電解液の擬固体化（ゲル化）について述べる。現在、表示素子として有機ELに比べECLがあまり注目されていない原因の一つに素子の耐久性の問題がある。寿命から考えると液体は短い。実用化に向けて耐久性の問題は避けては通れない必須課題である。そこで、我々は、電解液のゲル化を検討した。粘土状の擬固体電解質はスクレーバ等で塗り広げることが可能であり、量産工程にも適用可能である。現在、電解液中に少量のナノ粒子を添加させ、擬固体型電解質を作製する報告が既にある。本研究では、電解液中に $\text{SiO}_2$ ナノ粒子を15wt%添加させ図3-26に示すような擬固体型電解質を作製した。

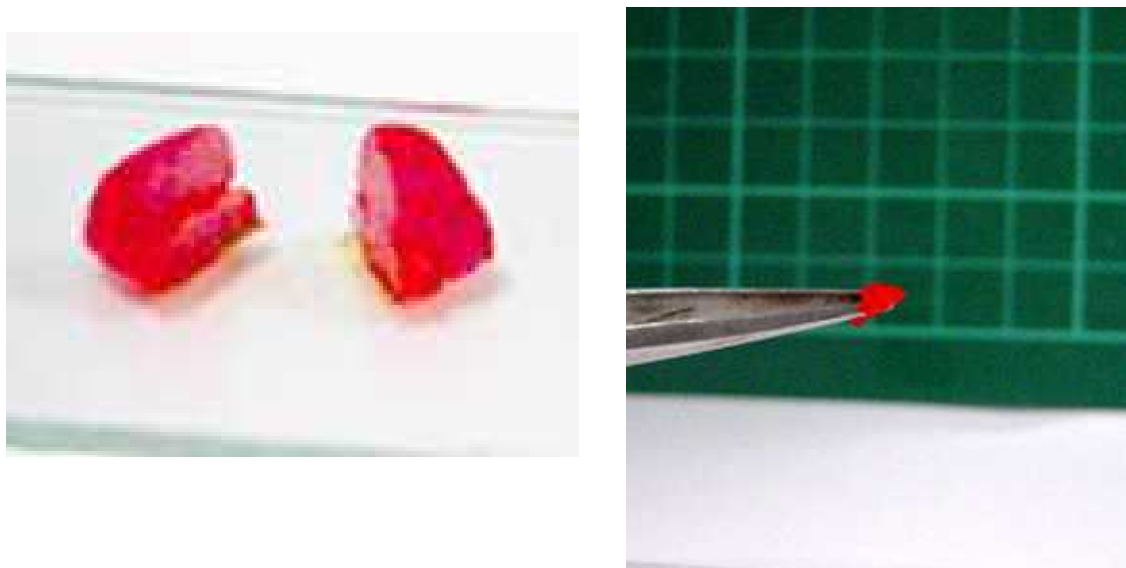


図 3-26 擬固体型電解質

Electrolyte :Rubpy,Si 300 ( Nippon aerosil ) in propylene carbonate 0.25M



この電解質を用いた ECL 輝度特性を図 3-27 に示す。比較として、 $\text{SiO}_2$  ナノ粒子を添加していない電解液を示す。

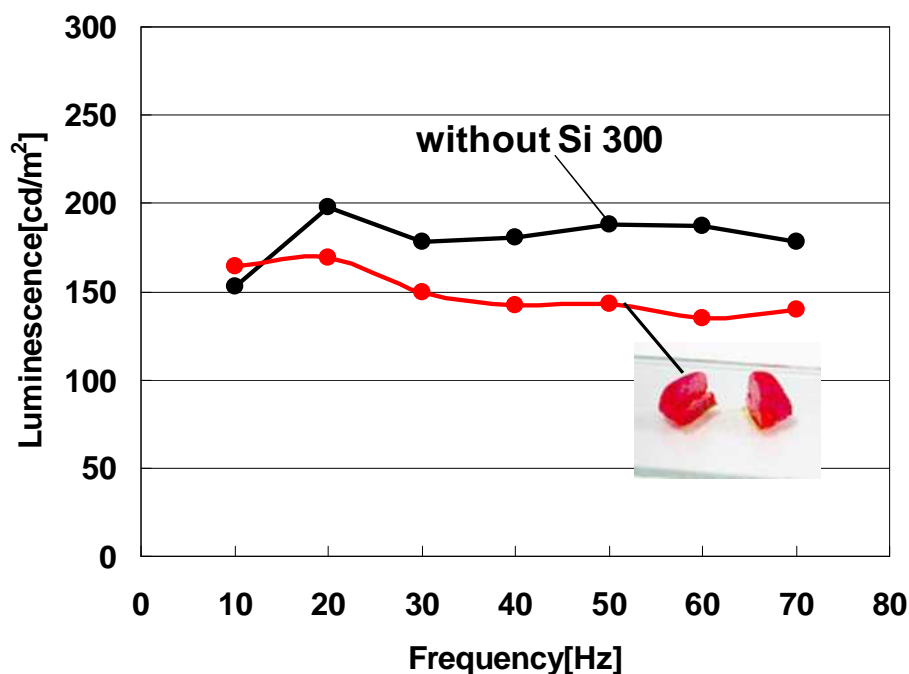


図 3-27 ゲル電解質の ECL 輝度特性

without Si 300 :  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in propylene carbonate 0.25M

ゲル電解質 : Si 300 in [ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in propylene carbonate 0.25M] 15wt/%

輝度特性より、擬固体化前の  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子を添加していない電解液と比較し 20%の輝度低下は見られるものの、ECL 特性を示すことを確認した。

次にゲル電解質 ECL の発光挙動を図 8-4 に示す。比較としてゲル化前の発光挙動も図 3-28 に示す。挙動については、ゲル化前とほぼ変わらないという結果になった。又、拡散による発光挙動化見られないことから、ゲル電解質 ECL は交流発光に有用である指針を得た。

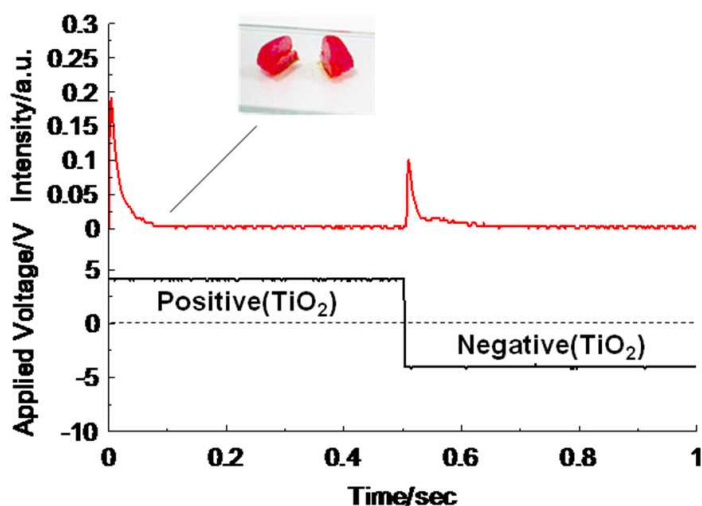


図 3-28 ゲル電解質 ECL の発光挙動

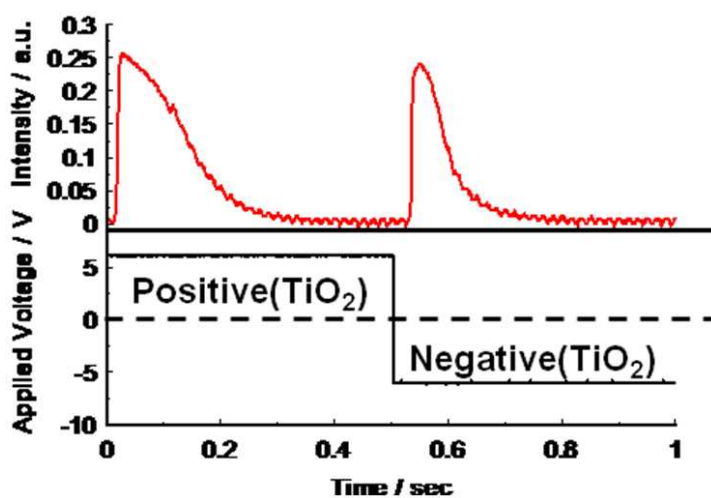


図 3-29 ゲル化前の発光挙動

## 第4章 ナノポーラス TiO<sub>2</sub>電極の改良と電気化学発光の高効率化

### 4.1 ナノポーラス TiO<sub>2</sub>の有効性

本節では、酸化物半導体電極を用いた ECL において輝度が向上したることについて詳しく述べる。図 4-1 に酸化物半導体電極を有する ECL 素子構造(Cell 1)を、図 4-2 に酸化物半導体電極を有しない ECL 素子構造(Cell 2)を示す。

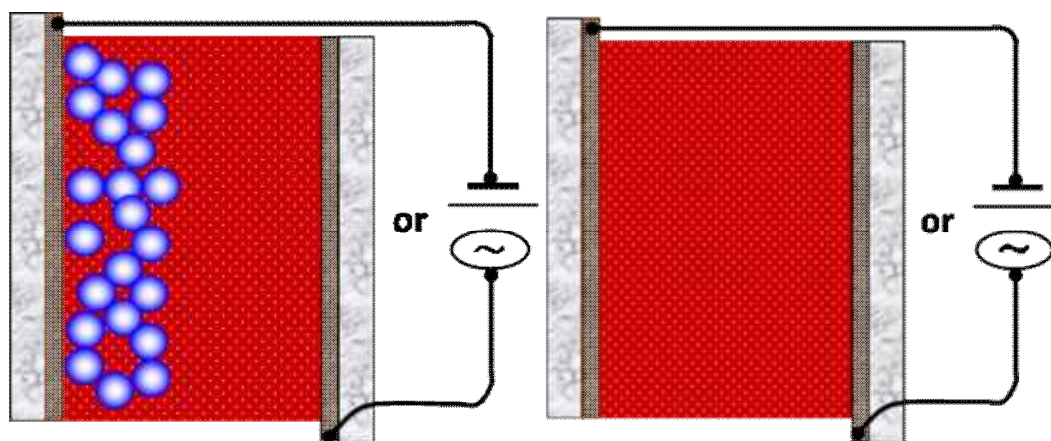


図 4-1 ECL 素子構造 Cell 1

図 4-2 ECL 素子構造 Cell 2

本報告では、酸化物半導体の中でも優れた光電効果のある TiO<sub>2</sub> を主に用いナノポーラス TiO<sub>2</sub>半導体電極とした。前述しているがナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の ECL 素子への応用についてはナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の有する広大な電極面積を有する為であり、電荷再結合に有利ではないかと推測される為である。

近年我々は、直流印加時に Cell 1 と Cell 2 の輝度特性を比較した際、Cell 1 が高い輝度を示すことを確認した。(図 4-3)

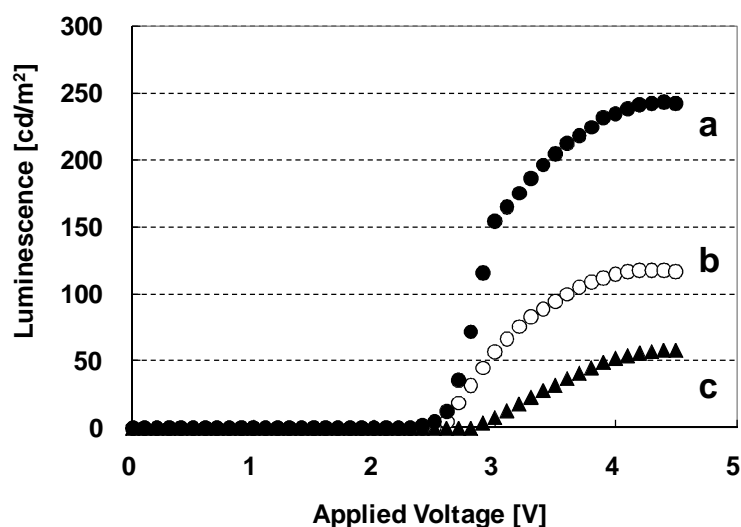


図 4-3 ECL 輝度特性 (DC 印加)  
a:porous TiO<sub>2</sub>, b:porous SiO<sub>2</sub>, c:flat

Cell 1 は Cell 2 と比較し大きな ECL を示した。又、Cell 1 はナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極をカソードすると大きな発光が見られたが、逆にアノードとすると発光の増大は見られなかった。(図 4-3 の輝度特性はナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極及びナノポーラス SiO<sub>2</sub> 電極をカソードとしている。)このことは、前節の ECL 発光挙動の挙動(B)からも解析できた。ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極及びナノポーラス SiO<sub>2</sub> 電極をアノードとすると、電極から Ru( ) へ正孔の注入が効率的に行われない為であると考えられた。

これらの実験結果より、発光の増大は TiO<sub>2</sub> 表面からの均一な電子の注入とナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極のナノポア内において Ru( ) と Ru( ) の衝突確率が増大している為であると推測した。ナノポーラスな絶縁膜を形成するナノ SiO<sub>2</sub> 粒子 (Si300; 日本アエロジル社) を用いた ECL 素子透明導電膜基板に形成しても、発光の増大が認められることから後者が推定出来た。これらのポーラス絶縁膜の場合、ガラス電極のみの電子注入となる為、注入電流量は減少したが、発光は増大したと考えられた。

## 4.2 ナノポアからの電気化学発光素子の高効率化

### (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL 素子)

酸化物半導体電極を用いた ECL 素子の輝度は、それが無い場合と比較し発光輝度が向上することは前節までに述べ、その理由をナノポア内での Ru イオンの再結合確率増加に起因すると推測した。そこで、我々は ECL 素子におけるナノポアの効果を検証する為、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の代わりに絶縁体であるナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク (Anodisc:Whatman International Ltd.) を用い、ナノポアが発光輝度にもたらす効果を観測した。この薄膜は Al 基板の陽極酸化により作製され、ほぼ単一の細孔径の直線状細孔が形成されている。陽極酸化された Al 基板は表面に酸化膜が形成されるため絶縁体となる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを用いた理由は、絶縁体である為に電子注入がナノポアの影響を明確に判断できると考えた為である。図 4-4 に陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を示す。細孔径は 200nm で深さは約 65 $\mu$ m である。

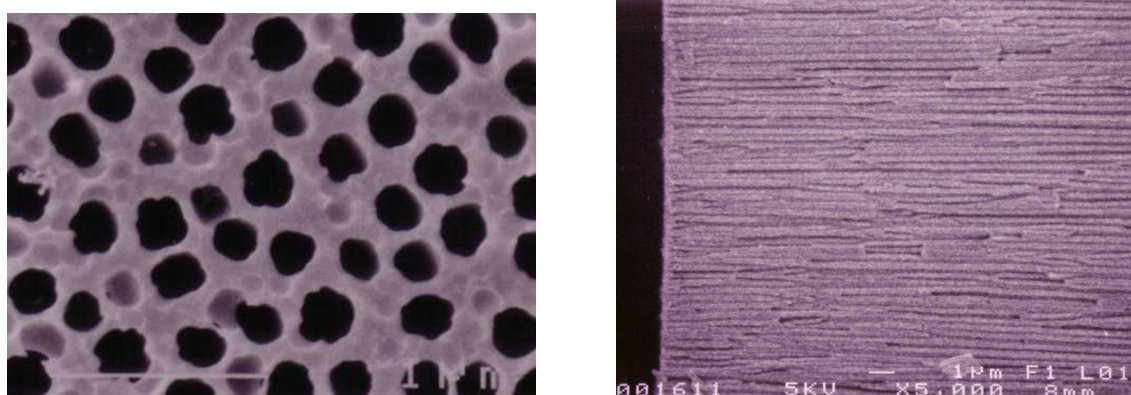


図 4-4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク (細孔径:200nm)

図 4-5 に素子構造を示す。FTO 導電性ガラス基板 2 枚を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを仲介し対向させ、電解液:Ru( ) in propylene carbonate 0.25M を注入したものとした。この素子では絶縁体の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜自体が FTO ガラス電極間のギャップ材となるのでスペーサーを用いる必要はない。検討した細孔径は 20nm、100nm、200nm とした。

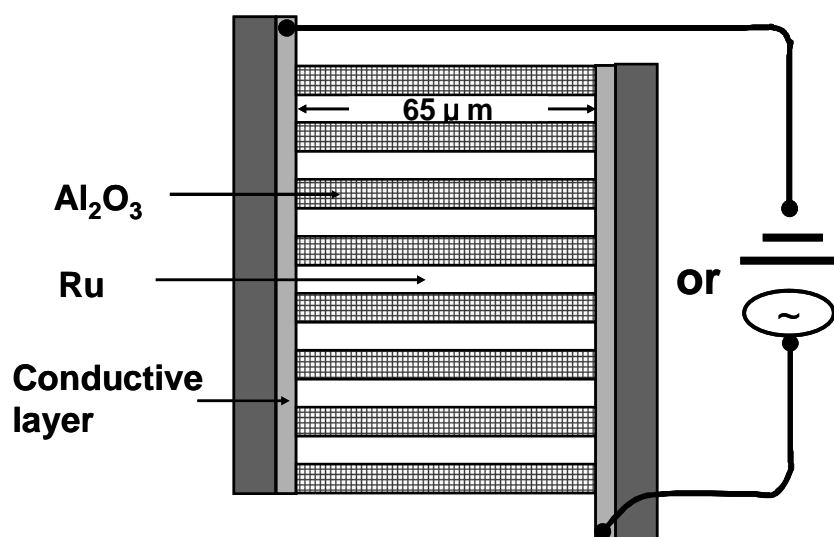


図 4-5 ECL 素子構造(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,200 nm)

次に、図 4-6 に ECL 輝度特性を示し、図 4-7 に I-V 特性を示す。又、これらの結果より、図 4-8 に発光効率を示す。その結果、ナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを仲介させた素子(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL)は、その細孔径に関わらずそれがない素子と比較し約 60%輝度が向上するという結果が得られた。発光効率については、電流値に大きな差が見られない為に、電子の注入量に大きな差はないと考えられたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL は輝度が高い為、発光効率は約 45%程度の向上を示した。

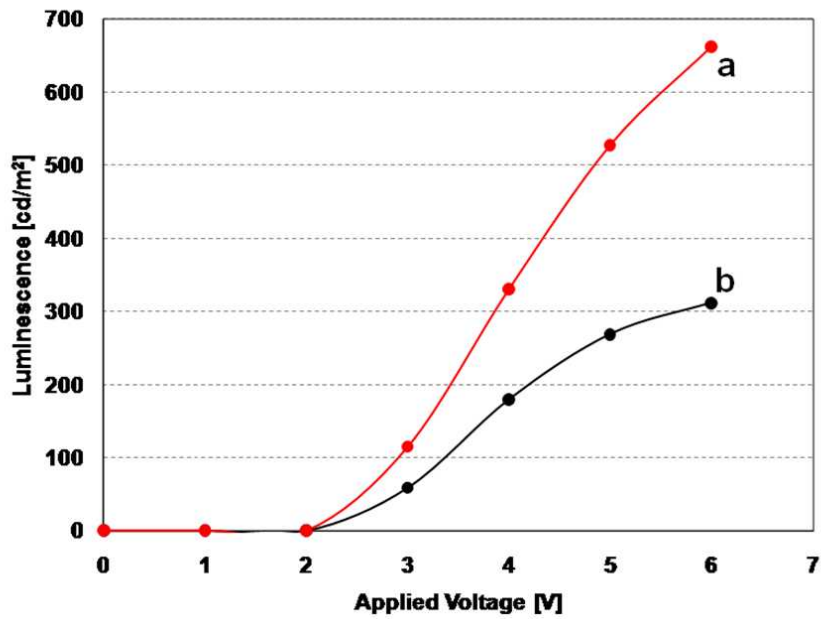


図 4-6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた素子の輝度特性

a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク(200nm), b:Flat

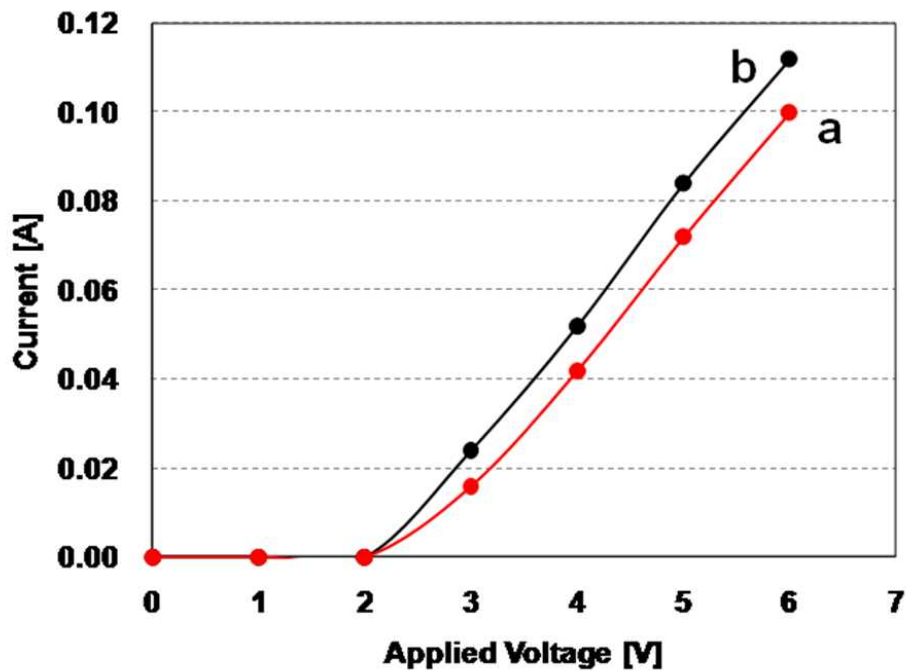


図 4-7 I-V 特性

a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク(200nm), b:Flat

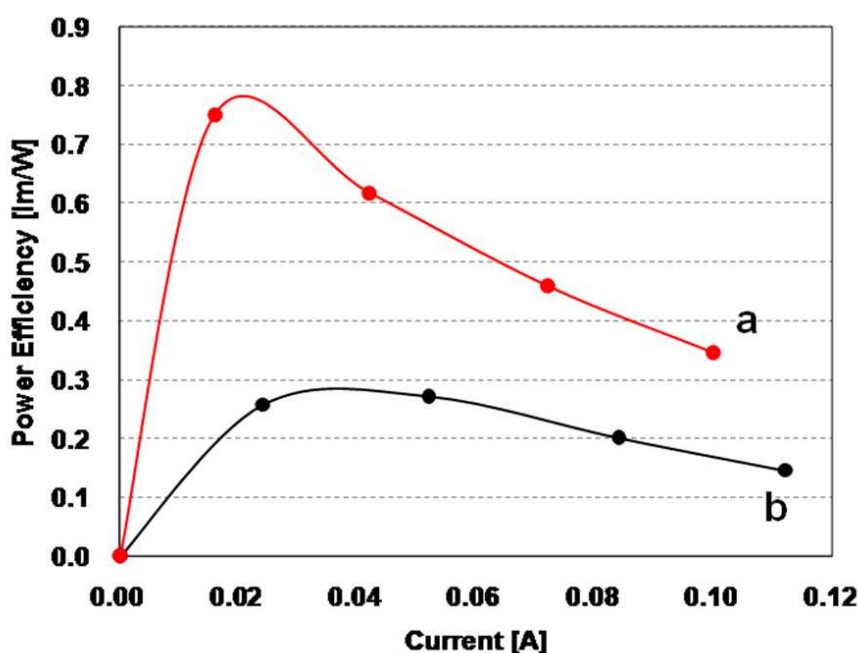


図 4-8 発光効率

a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク(200nm), b:Flat

次に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL の発光挙動を図 4-9 に示す。比較として、図 4-10 にアルミナナノ細孔を有しない ECL 素子(Cell 2)の発光挙動を示す。その結果、印加電圧の極性が変わった直後に観察される発光が 2 つのピーク(ダブルットピーク)を有するという結果となり、早い発光成分の増大が確認された。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 細孔内では 2 種類の発光が起きると推測された。まず、立ち上がりの早い発光(A)は電極界面での Ru( )と Ru( )の衝突による発光であり、0.1 秒程度遅れて観測された発光(B)は電極近傍で、Ru( )と Ru( )が拡散し衝突して発生した発光であると帰属した。

これらの結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク内はそれが無い素子と比較し電解液の拡散範囲が制限され、閉鎖的になると考えられる。その為、Ru( )と Ru( )の衝突確率が高くなると考えられた。そのことが、輝度向上していることに起因すると推測された。



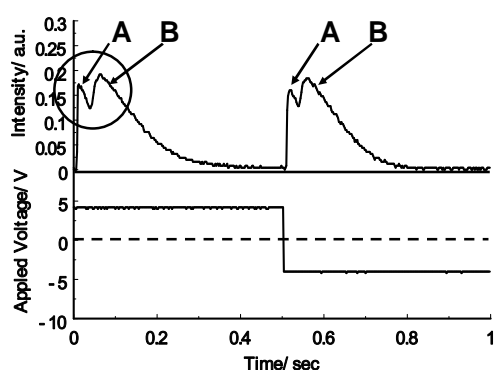


図 4-9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL の発光挙動

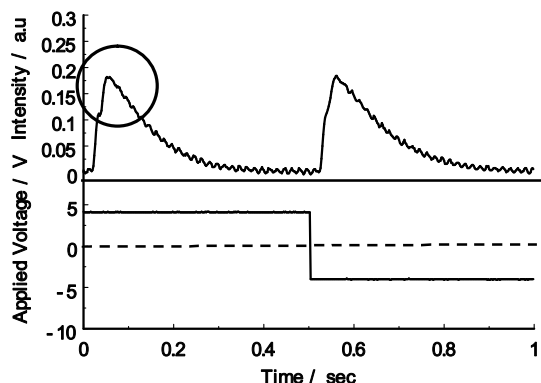


図 4-10 Cell 2 の発光挙動

以下に、電極近傍での発光モデルを図 4-11 に示す。この結果より、発光強度の増大の要因の1つは、ナノポアに起因していると推測された。今回我々が検討を行った ECL は、Ru(III)と Ru(I)の再結合により起こる。そのため、ナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ECL 素子では、ナノポアという制限された空間が多く存在し、ポアが直線状である為、Ru(III)と Ru(I)の再結合確率が増え、発光輝度向上につながったと考えられた。

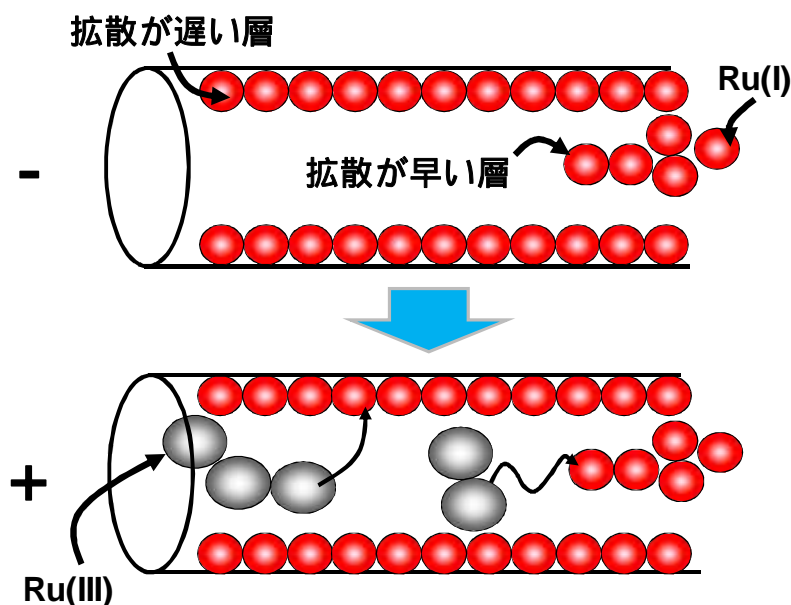


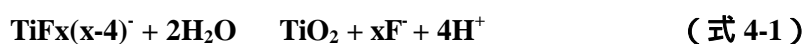
図 4-11 電極近傍での発光モデル

### 4.3 TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜を用いた電気化学発光素子

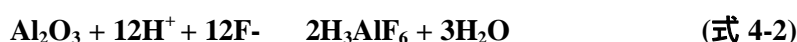
#### 4.3.1 TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の作製

発光輝度向上に重要である因子は、電極による Ru( )の酸化還元量増加と Ru( )と Ru( )の衝突確率の増大と推測される。そこで、我々は酸化還元量の発光輝度に及ぼす影響の検討の為、前節で用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクに LPD 法（液相析出法：Liquid phasedeposition method）を用い、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays (TNA)薄膜を作製し、ECL 素子への応用を検討した。LPD 法は水溶液中における金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した酸化物薄膜を水溶液から基板上に直接合成する方法である。そして、大気中での反応である為高真空・高温等の環境が不要・反応種の平均自由行程が非常に短く基板追従性が良い・大面積化が容易・薄膜材料への組成制御が比較的容易・成膜後の加熱焼成処理の必要がない等の利点がある。これら多くの利点を有している為、シンプルな作製プロセスが利点の ECL 素子の作製に有用であると考えられる。陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた反応の概要は次の化学反応式で示すことができる。

#### 析出平衡反応



#### 析出駆動反応



上記の(1)式で示される水溶液中での金属フルオロ錯体 TiF<sub>x(x-4)</sub><sup>-</sup>の加水分解平衡反応(配位子交換反応)が主反応である。この反応系に F<sup>-</sup>と容易に反応し、より安定な化合物を生成する Al<sup>3+</sup> を添加することにより(2)式の反応が起こる。この反応でより安定な錯体

を形成させることにより、遊離 F を消費させ、質量作用保存の法則(化学平衡が成立しているとき、反応物質の各濃度比と生成物質の各濃度比は温度・圧力が一定の場合一定になるという法則)に従い(式 4-1)式の反応を金属酸化物析出の方向へシフトさせる。これにより自然に(式 4-2)式の反応が進行し、浸漬した基板上に金属酸化物薄膜が形成される。実験を行った際の条件を以下に示す。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (Aldrich) を蒸留水に溶解させ 0.1M の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 水溶液を作製した。

0.1M の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 水溶液中に陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を浸漬した。

(陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜には裏表の構造の違いがわずかにあるので条件を合わせる為、陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を浸漬させる向きを統一した。)

浸漬後取り出し、蒸留水とアセトン中で超音波洗浄機を用いてリンスした。

その後必要に応じて加熱焼成を行い TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜を得た。

図4-12に鋳型の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と液相析出法で TiO<sub>2</sub> nanohole arrays が成長していく過程の薄膜表面の表側の SEM 画像を示す。倍率は 50000 倍である。A は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、B ~ F は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を液相堆積法で 30, 60, 90, 120, 150[*min*]それぞれ処理した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の表側の表面の SEM 画像である。

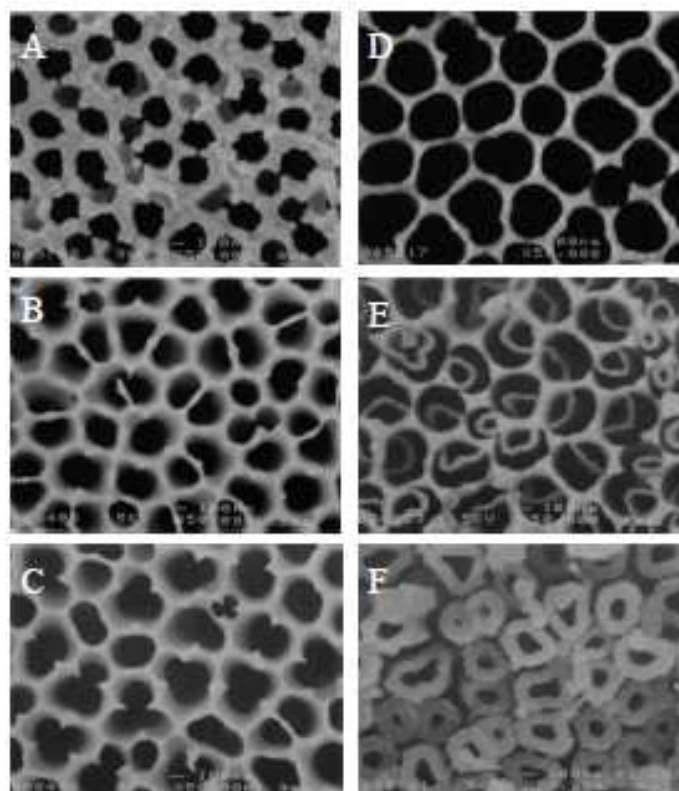


図 4-12 陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜(A)、

TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(B ~ F, 30, 60, 90, 120, 150*min* 浸漬)

B(30*min*)から D(90*min*)にかけて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面が溶解している様子が観測された。E(120*min*)では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のナノポアの奥からチューブ状の TiO<sub>2</sub> が成長してきている様子が観測された。F(150*min*)では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほぼ完全に溶解しチューブ状の TiO<sub>2</sub> 同士をつなぐ役割を果たす棒状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と完全なチューブを形成した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の様子が観測された。

図4-13に鋳型の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と液相析出法で TiO<sub>2</sub> nanohole arrays が成長していく過程の薄膜表面の裏側の SEM 画像を示す。倍率は50000倍である。Aは陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、B~Fは陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を液相堆積法で30, 60, 90, 120, 150分それぞれ処理した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の裏側の表面の SEM 画像である。

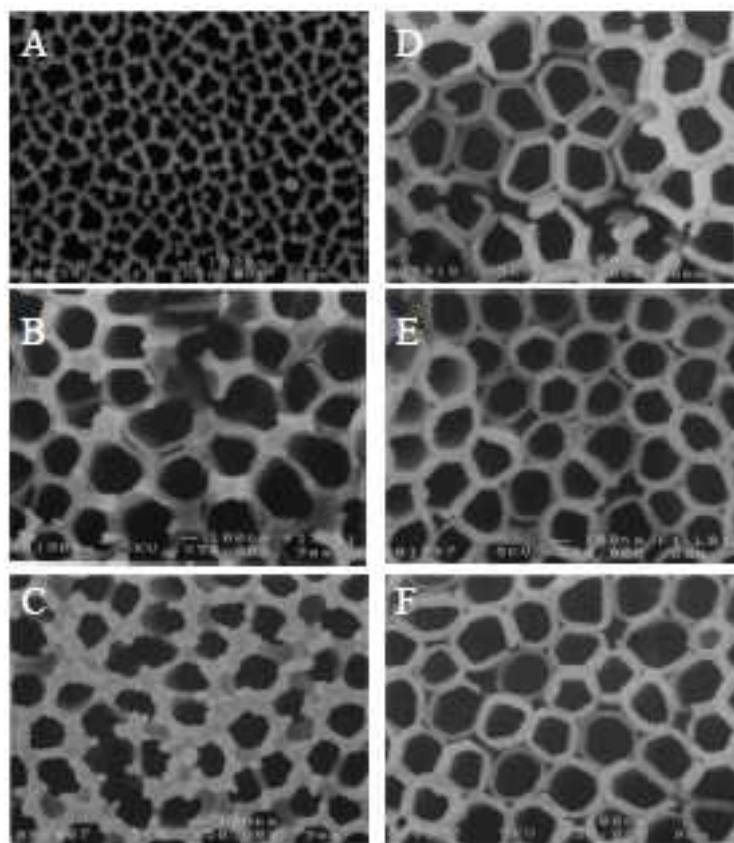


図4-13 陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜(A)、

TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(B~F, 30, 60, 90, 120, 150min 浸漬)

表側とは違い B(30min)からすでにチューブ状の TiO<sub>2</sub> が成長してきている様子が観測された。この TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の成長速度の違いは非常に重要であり興味深い結果である。薄膜の裏側の表面は FTO 電極と接して電極として作用し、表側の表面は絶縁層として基板間の短絡を防ぐ機能を有していると思われる。

図4-14に鋳型の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と液相析出法で TiO<sub>2</sub> nanohole arrays が成長していく過程の薄膜断面の表側の SEM 画像を示す。倍率は 10000 倍である。A は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、B ~ F は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を液相堆積法で 30, 60, 90, 120, 150[min]それぞれ処理した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の表側の表面の SEM 画像である。

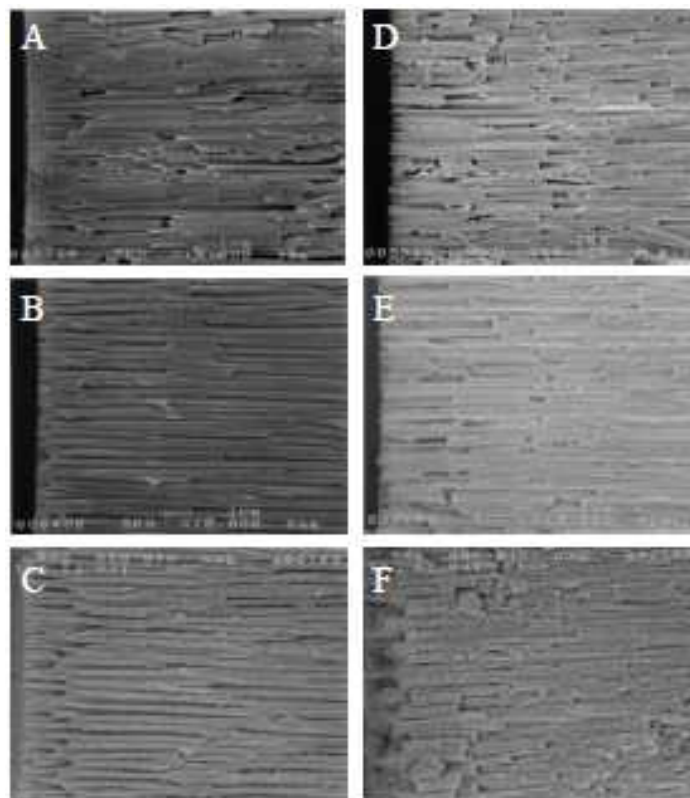


図 4-14 陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜(A)、

TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(B ~ F, 30, 60, 90, 120,150min 浸漬)

A(0min)から D(90min)にかけてはナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観測された。E(120min)では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のナノポアの右半分にチューブ状の TiO<sub>2</sub> が成長してきている様子が観測された。F(150min)では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほぼ完全に溶解しチューブ状の TiO<sub>2</sub> 同士をつなぐ役割を果たす棒状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と完全なチューブを形成した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の様子が観測された。これは表面観察の結果と同じ傾向である。

図4-15に鋳型の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と液相析出法で TiO<sub>2</sub> nanohole arrays が成長していく過程の薄膜断面の裏側の SEM 画像を示す。倍率は 10000 倍である。A は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、B ~ F は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を液相堆積法で 30, 60, 90, 120, 150[min]それぞれ処理した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の裏側の表面の SEM 画像である。

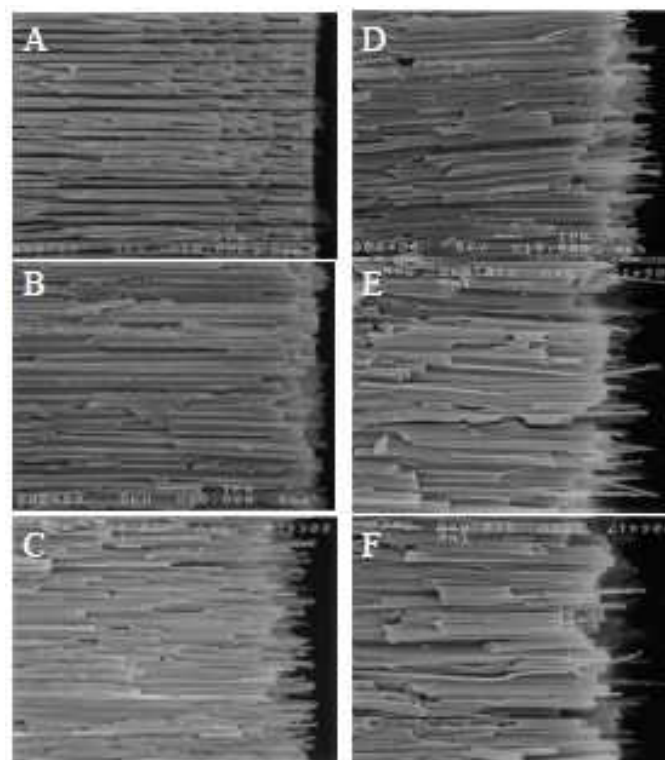


図 4-15 陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜(A)、

TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(B ~ F, 30, 60, 90, 120,150min 浸漬)

A(0min)から B(30min)にかけてはナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観測された。C(60min)から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほぼ完全に溶解しチューブ状の TiO<sub>2</sub> 同士をつなぐ役割を果たす棒状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とチューブを形成した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の様子が観測された。これは表面観察の結果とほぼ同じ傾向である。表面観察の場合と同じく、この TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の成長速度の違いは非常に重要であり興味深い結果である。薄膜の裏側の表面は FTO 電極と接して電極として作用し、表側の表面は絶縁層として基板間の短絡を防ぐ機能を有している。

図4-16に鋳型の陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と液相析出法で TiO<sub>2</sub> nanohole arrays が成長していく過程の薄膜断面の中心部分の SEM 画像を示す。倍率は 10000 倍である。A は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、B ~ F は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を液相堆積法で 30, 60, 90, 120, 150[min]それぞれ処理した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の中心部分側の表面の SEM 画像である。

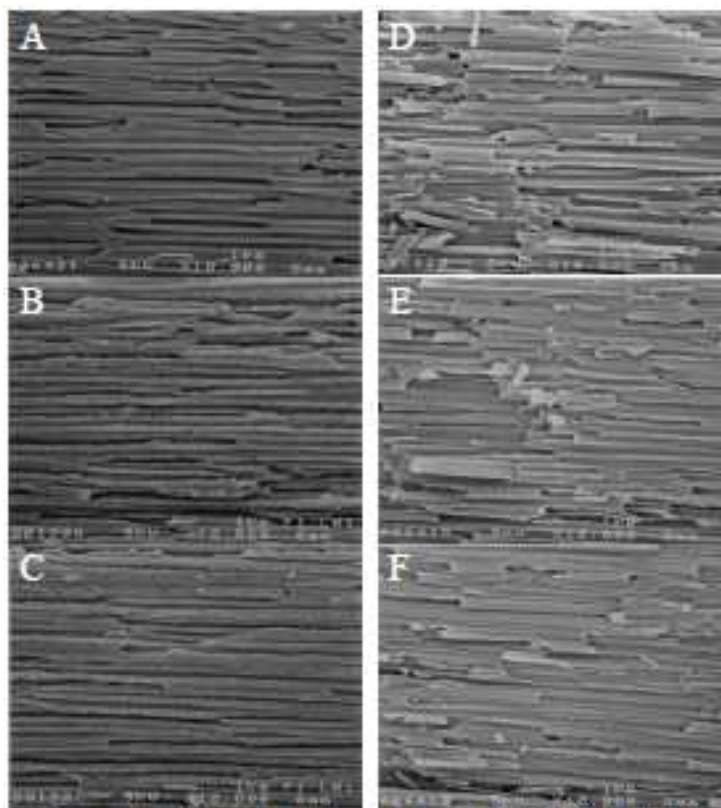


図 4-16 陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜(A)、

TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(B ~ F, 30, 60, 90, 120,150min 浸漬)

A(0min)から C(60min)にかけてはナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観測された。D(90min)からナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とチューブ状の TiO<sub>2</sub> が混在している様子が観測された。中心部分は薄膜表面に比べチューブの成長が緩やかであった。



### 4.3.2 EPMA による TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の定性分析

線分析は図 4-17 に示す方向で行い、距離が短い方をオモテ側、距離が遠い方をウラ側と合わせて行なった。

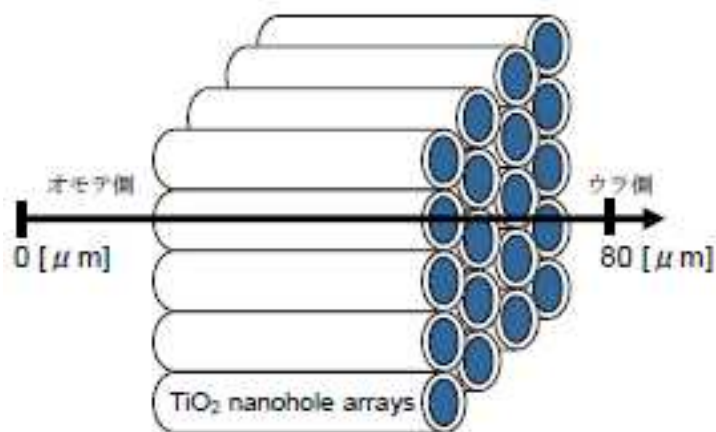


図 4-17 EPMA 測定線分析のイメージ

図 4-18 に TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜に含まれる Al と Ti の関係を示す。A~E はそれぞれ液相析出法により 30, 60, 90, 120, 150[ $\mu\text{min}$ ]処理された薄膜の EPMA 解析の線分析の結果である。縦軸は元素の強度を示しており、これが強いほど多くの元素が含まれていることになる。横軸は測定始点からの距離を示している。

線分析の結果、Al の強度は液相析出法の処理時間が長くなるほど減少していった。これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解していることを示している。ここで特徴的なのは表側がなかなか溶解しないのに対し、裏側は溶解が容易に進んでいることである。次に Ti の強度に着目すると、Ti はまず 30 分で薄膜の裏側にピークを示している。処理時間が長くなるにつれ、表側にもピークが現れるが、裏側より弱く、表側の表面部にはほとんど Ti の強度がない。中心部は表面部に比べて強度が弱く、中心部では TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の形成が遅いことを示唆する。これらの現象により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる絶縁層が形成された TiO<sub>2</sub>

nanohole arrays 薄膜が形成されたと思われる。この現象の解析を試みたがまだ明らかではなく、非常に興味深い現象である。

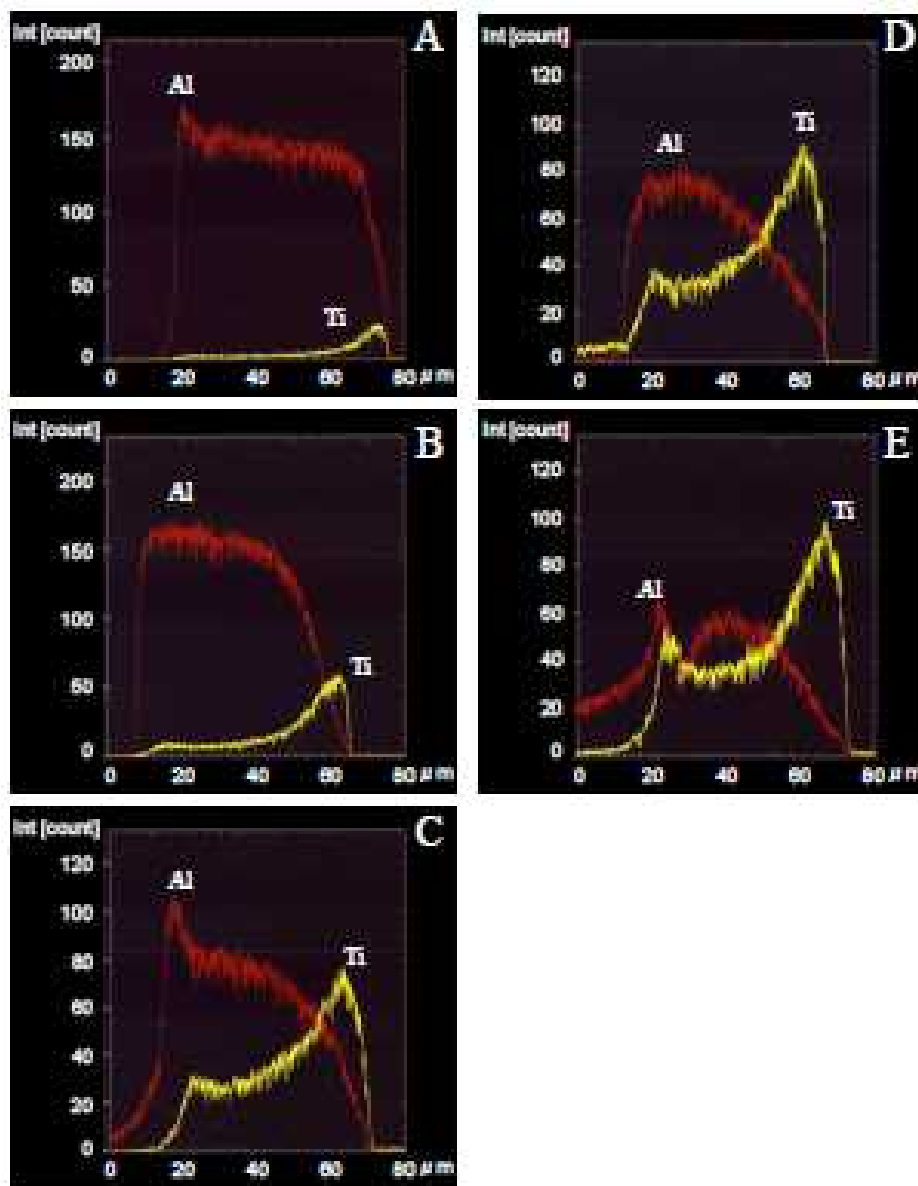


図 4-18 TiO<sub>2</sub> nanohole arrays(A ~ E, 30, 60, 90, 120,150min 浸漬)薄膜

に含まれる Al と Ti の関係

### 4.3.3 XRD による TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の結晶性分析

液相堆積法で作製したTiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜を100, 300, 500[ ]で加熱処理し、XRDを用いて結晶性を分析した。液相堆積法の浸漬時間は90[min]とした。図4-19にXRDを用いたTiO<sub>2</sub> nanohole arrays の結晶性分析の結果を示す。

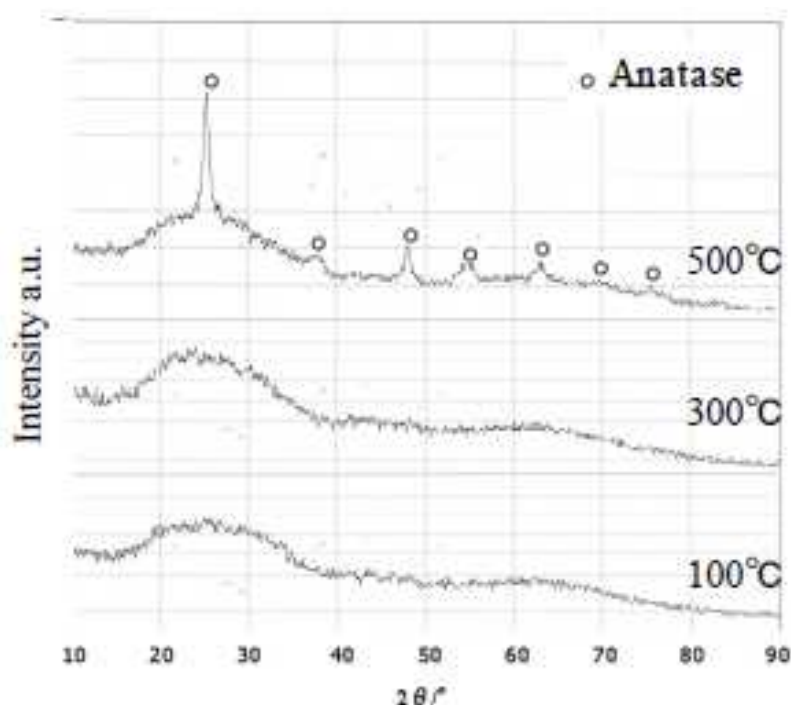


図 4-19 TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の結晶性

100[ ]、300[ ]で焼成した際はアモルファスであるが、500[ ]で焼成した際はアナターゼのピークが観測された。焼成温度が高いほど結晶性が向上していることを示していると考えられた。

4.3.4 FT-IR による TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 内の不純物分析

図 4-20 に FT-IR 測定によって得られた TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜内の不純物の分析結果を示す。

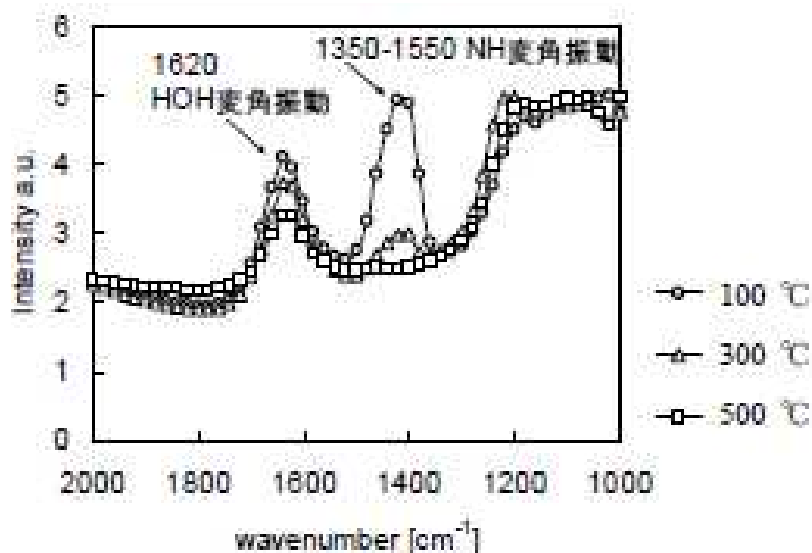


図 4-20 FT-IR 測定による TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 内の不純物分析

XRD 測定時と同様に液相析出法によって得られた TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜を 100,300,500[ ]でそれぞれ加熱処理し透過法によって測定を行なった。1350 ~ 1550[cm<sup>-1</sup>]に現れる NH 変角振動と 1620[cm<sup>-1</sup>]に現れる HOH 変角振動に着目し分析を行なった。NH 変角振動によるピークは液相析出法に用いる原料の一つである(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> に起因する。HOH 変角振動は液相析出法に用いる H<sub>2</sub>O に起因し、物理吸着水や水和物の形で存在していると考えられる。これらのピークは TiO<sub>2</sub> 内に含まれる不純物を示しており TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 電極の抵抗値を上昇させ電極機能を阻害すると考えられる。この測定の結果、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜の加熱処理温度が高いほど不純物によると思われるピークが減少する結果が得られた。

### 4.3.5 輝度特性

作製した TiO<sub>2</sub> nanohole arrays は、n 型半導体であり、直線状細孔を多数有している為、ECL の輝度向上に重要である電極での Ru( )の酸化還元量の増加及びナノポア内での Ru( )と Ru( )の再結合確率の向上の両方が同時に期待できると考えられた。我々は、この TiO<sub>2</sub> nanohole arrays を用いて ECL 素子の検討を行った。

図 4-21 に TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜電極を用いた ECL 素子の断面図を示す。TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 薄膜は陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を鋳型に作製されており、よってそれと同じくほぼ単一の細孔径の直線状細孔が形成されている。作製条件の検討により、細孔径は 200nm で深さは約 60 $\mu$ m と陽極酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜のそれに統一している。

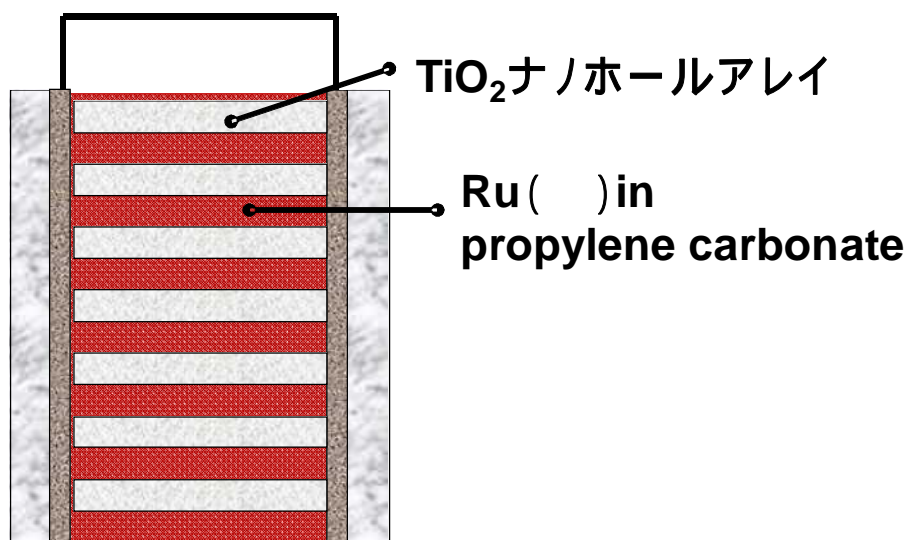


図 4-21 TNA を用いた ECL 素子構造図

薄膜全体が半導体であると、ナノ TiO<sub>2</sub> 粒子積層膜電極を用いた ECL 素子の場合のように FTO ガラス電極間の短絡を招くと考えられる。しかし、作製条件の検討により薄膜表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が残留することが分かった。この絶縁層により、スペーサー無しで ECL 素子を作製することが可能となった。

交流矩形波電圧印加時の発光輝度特性を図 4-22 に示す。ここでは、比較として Flat 電極、P25 (TiO<sub>2</sub> 薄膜電極)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを仲介させた ECL 素子の輝度特性も同時に示す。又、発光効率を図 4-23 に示す。

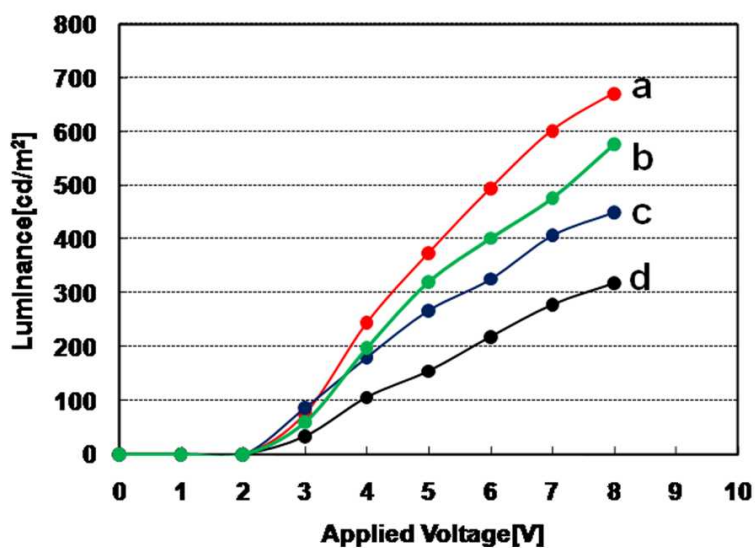


図 4-22 輝度特性

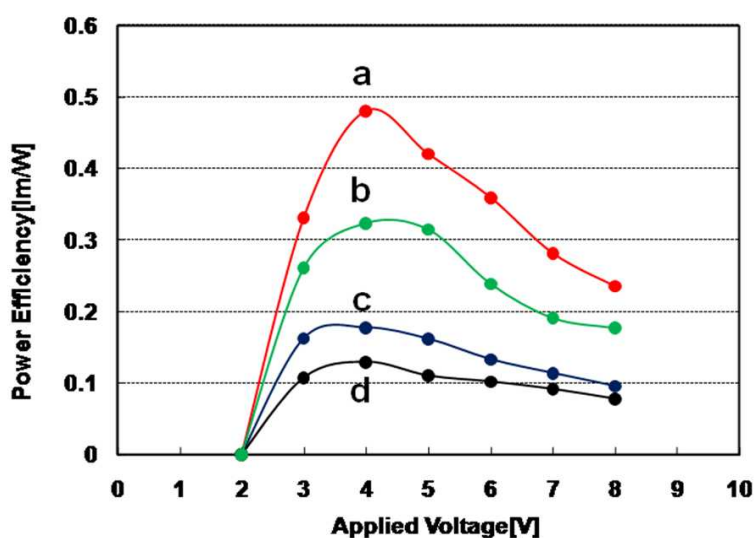
a:TNA, b:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク, c:TiO<sub>2</sub>, d:Flat

図 4-23 発光効率

a:TNA, b:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク, c:TiO<sub>2</sub>, d:Flat

結果、発光輝度は、Flat < P25 < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク < TiO<sub>2</sub> nanohole arrays 電極の順に増加するという結果となった。又、発行効率においても TiO<sub>2</sub> nanohole arrays を ECL 素子に用いたものが大幅な効率の向上を示した。

次に、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays の発光挙動を図 4-24 に示す。比較として、ナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを仲介させた ECL 素子の発光挙動を図 4-25 に示す。

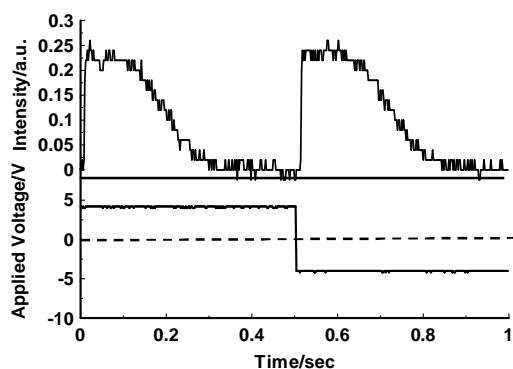
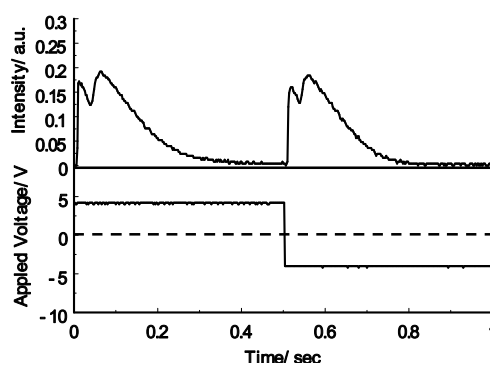


図 4-24 TNA

図 4-25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスク

結果、電極界面付近で Ru( ) と Ru( ) が衝突して起こる発光は、ほぼ同じ挙動であるが、電極近傍で Ru( ) と Ru( ) が拡散し衝突して発光すると推測される挙動が、0.1 秒程長くなった。このことは、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays を用いたことにより、電子注入が ECL 素子内の幅広い場所で効率良く行われ、Ru( ) の酸化還元が効率良く行われるため、発光部分が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較して大幅に広がり、輝度の向上につながったと考えられた。又、良好な直線状のナノポアが形成されていることも輝度向上につながったと考えられた。今回、我々は、ナノポア内での発光挙動の解析を行い、ナノポアでは 2 種類の発光が起きていると推測した。1 つは、電極界面での Ru( ) と Ru( ) の衝突による発光と帰属し、それから、0.1 秒程度遅れて観測された発光は、電極近傍で Ru( ) と Ru( ) が拡散し衝突して発生した ECL と帰属した。ナノポーラス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ディスクを仲介させた素子では、ナノポアという制限された空間が多く存在し、ポアが直線状である為、Ru(III) と Ru(I)

の再結合確率が増え、発光輝度向上に繋がったと考えられた。又、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays を仲介させた ECL 素子は、電極近傍で Ru( )と Ru( )が衝突して発光すると推測される挙動が、0.1 秒程長くなったことから、TiO<sub>2</sub> nanohole arrays を用いたことにより、電子注入が ECL 素子内の幅広い場所で効率良く行われることと、良好な直線状ナノ細孔を有していることから、輝度向上につながったと推測された。



#### 4.4 酸化物半導体電極の導電率と輝度

我々は、透明導電膜ガラス基板のシート抵抗が低いほど、発光輝度特性の向上につながることを過去に見出している。図 4-26 に示す。素子構造は Cell 2 である。

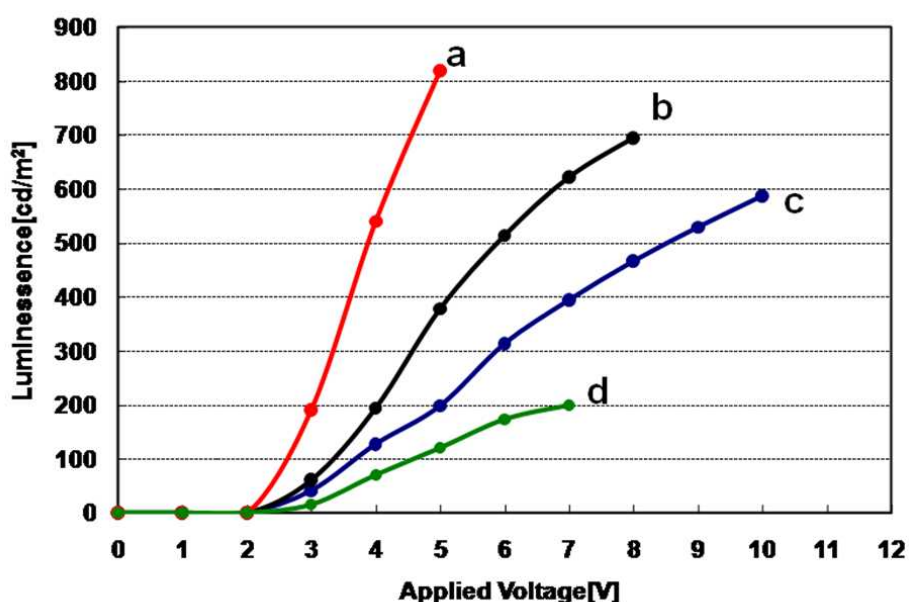


図 4-26 シート抵抗による発光の推移

a:8 Ω/cm<sup>2</sup>, b:15 Ω/cm<sup>2</sup>, c:25 Ω/cm<sup>2</sup>, d:50 Ω/cm<sup>2</sup>

このことは、電極からの電解液に対する電子注入量が増加したためであり、その為 Ru( )がより多くの Ru( )と Ru( )にイオン化できると考えられた。この結果を受け、我々は TiO<sub>2</sub> 電極自体の導電率を向上させることにより電極の抵抗を低下させることが輝度向上につながるのではないかと推測した。そこで、本節では、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の導電率が発光輝度に及ぼす影響について述べる。

#### 4.4.1 Nb ドープナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子結晶構造は周りの電子を共有して結合している。この状態で外部からエネルギーを与えると、結晶に携わっている電子が飛び出る。そこで、TiO<sub>2</sub> 構造に Nb 粒子を混ぜて人工的に不純物半導体を作製した。Nb 原子の周りを TiO<sub>2</sub> 原子が取り囲んだような構造となる。Nb 原子は価電子数が 5 個なので結晶中で電子が 1 個余った状態となる。この状態の電子は原子の束縛から離れやすい状態となっている。その為、TiO<sub>2</sub> 粒子だけの結晶と比較して、自由電子が Nb 原子を混ぜた状態の結晶の方が多い。その為、電子を通し易い構造をとる。つまり、TiO<sub>2</sub> だけの結晶には、ある程度のエネルギーを加えなければ、電子は流れないが、Nb 粒子を混ぜた結晶は、そこに与えるエネルギーが少なくても電子が流れる。その為、人工的に電気を通し易い TiO<sub>2</sub> を作製できる。つまり、この不純物半導体を用いることで、ECL 素子電極の導電率を高く出来る。したがって、電極の抵抗を下げる事ができると考えられる。素子構造は Cell 1 と同様とした。図 4-27 に輝度特性を示す。又、図 4-28 に発光効率を示す。

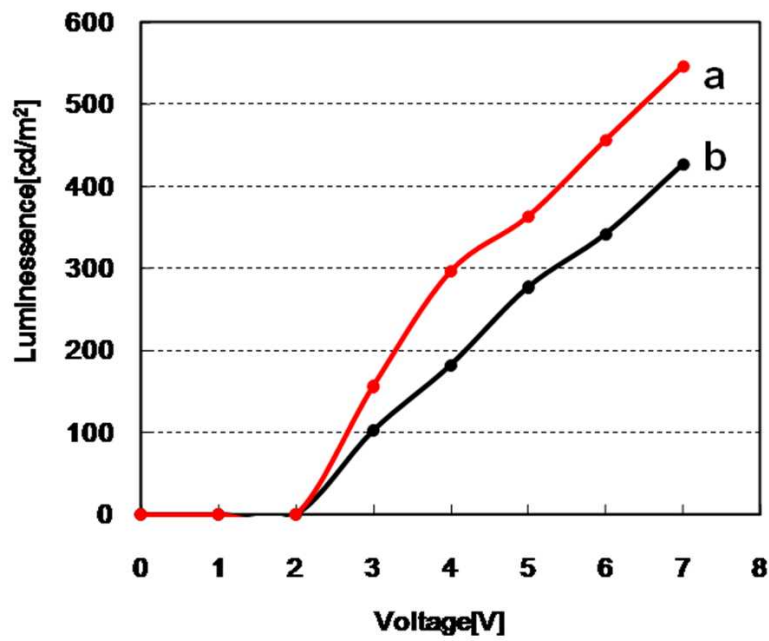


図 4-27 輝度特性

a: Nb ドープ TiO<sub>2</sub>, b: TiO<sub>2</sub>

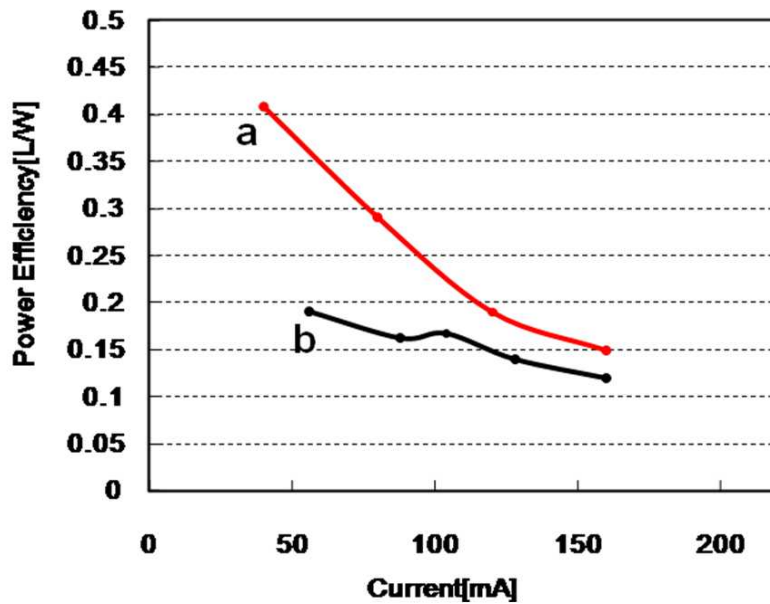


図 4-28 発光効率

a: Nb ドープ TiO<sub>2</sub>, b: TiO<sub>2</sub>

Nb 粒子をドーブした TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を電極に用いた ECL 素子は、Nb をドーブしていない TiO<sub>2</sub> 電極の ECL 素子と比較し、大きな発光輝度の増大が得られた。

この結果より、Nb 粒子をドーブしたナノ TiO<sub>2</sub> 電極は ECL 素子の輝度向上に有用であると考えられた。このことは、Nb 粒子をドーブしたナノ TiO<sub>2</sub> 電極は Nb 粒子をドーブしていない電極と比較し、電極から電解液に対する電子注入量が増加し、Ru( )を Ru( )と Ru( )とにイオン化し易くしている為であると考えられた。

そこで、どの程度の、Nb ドーブ量が最適値であるかを検討した。図 4-29 に導電率と発光輝度の相関を示す。

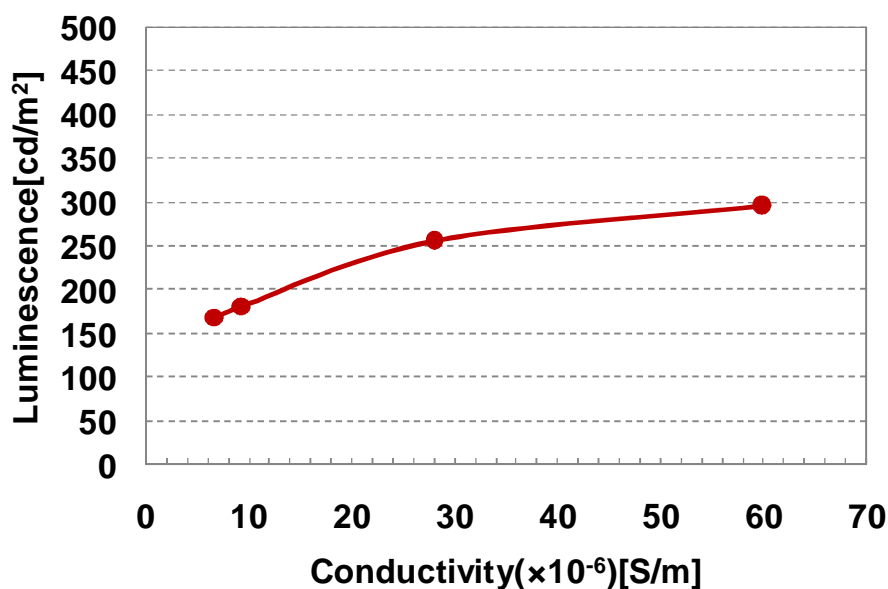


図 4-29 導電率と輝度の相関

結果、導電率が高くなればなるほど大きな発光輝度を得られた。その結果、ECL の輝度向上には、ECL 素子電極からの電解液に対する効率良い電子注入及びナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極が有するナノ細孔が必要であると推測された。

次に、Nb 粒子をドーブしたナノ TiO<sub>2</sub> 電極が高輝度を示す原因を解析する為、交流インピーダンス測定を行なった。交流インピーダンス測定を用いて電解液部の抵抗値を調べることで電解液の拡散のしやすさを見積もった。図 4-30 に交流インピーダンス測定の結果を示す。

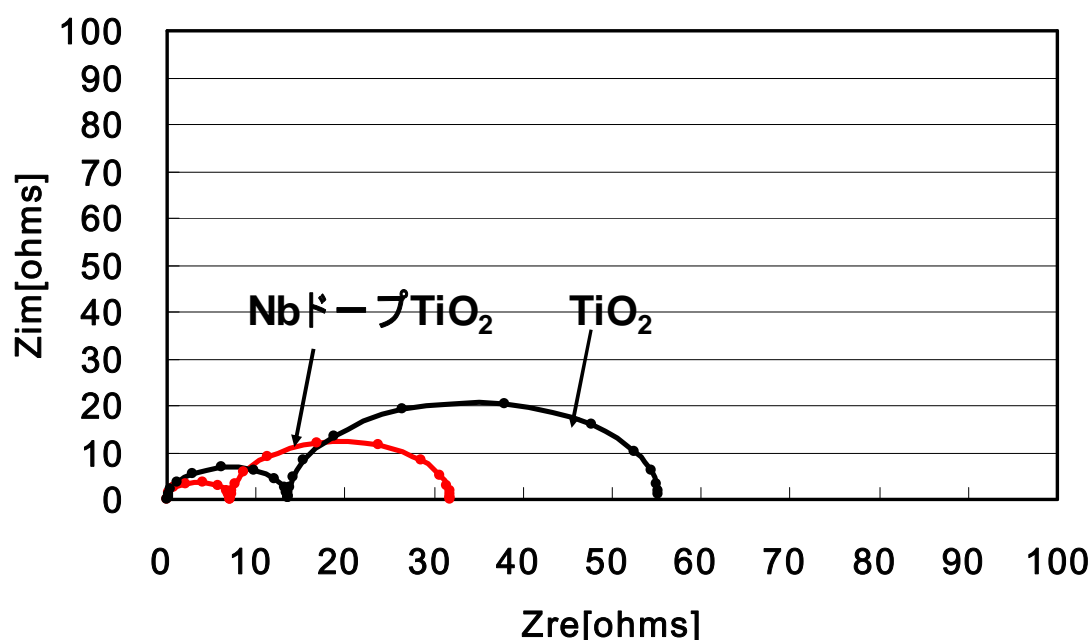


図 4-30 交流インピーダンス測定

大きな円弧の右側は電解液の抵抗を示し、左側は電極部の抵抗を示している。結果、電極の抵抗値が大幅に減少している。このことから電極の導電電性が向上していることが推測できた。又、電解液部についても抵抗値が大幅に低下している。このことは電極から電解液に対する電子注入量が増加し、Ru( )を Ru( )と Ru( )とにイオン化し易くし、電解液内部での拡散及び衝突の割合が増加している為ではないかと考えられる。これら 2 つの要因により輝度向上につながったと推測できた。

#### 4.4.2 ITO 含有ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極

本節では、前節の Nb ドープ電極の結果を受け、同じように TiO<sub>2</sub> 薄膜の導電性を上げるため、ITO 微粒子を TiO<sub>2</sub> ナノ粒子に混合し電極を作製した。ITO 粒子は TiO<sub>2</sub> 粒子より電極の抵抗が小さいと考えられる。その為、TiO<sub>2</sub> 粒子に ITO 粒子を含有させると電極抵抗が低下すると考えられる。素子構造を図 4-31 に示す。素子構造は、前節まででも述べているが、Cell 1 とほぼ同じである。膜圧を 10 μm とした。

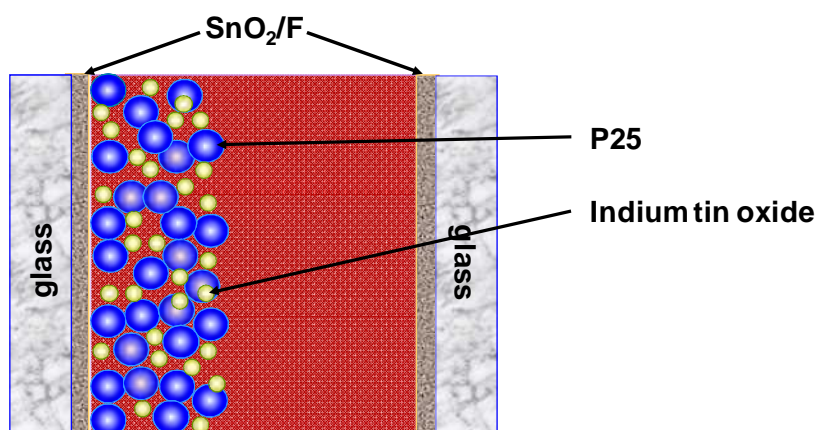


図 4-31 素子構造図

輝度特性を図 4-32 に示し、発光効率を図 7-33 に示す。結果、Nb ドープ時と同様に大きな ECL の増大が見られた。

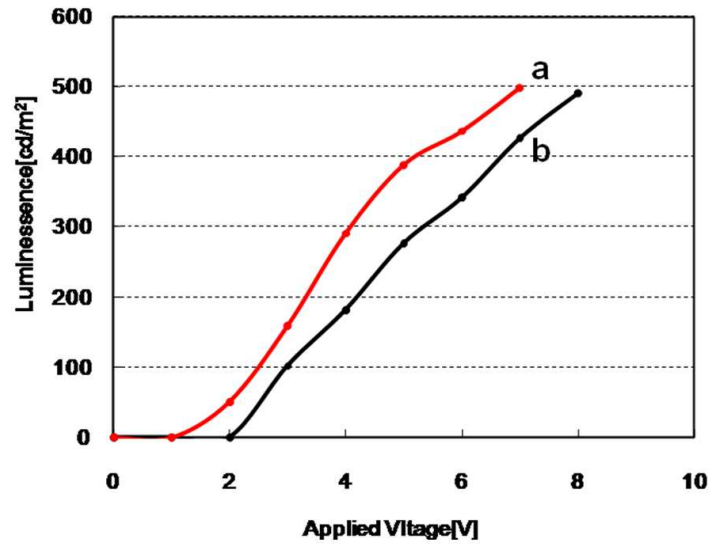


図 4-32 輝度特性

a: ITO 含有 TiO<sub>2</sub>, b: TiO<sub>2</sub>

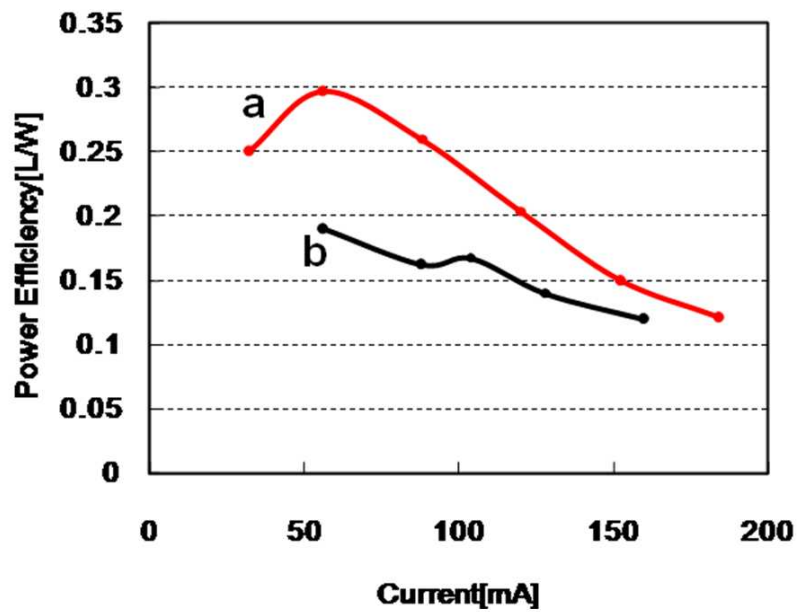


図 4-33 発光効率

a: ITO 含有 TiO<sub>2</sub>, b: TiO<sub>2</sub>

この結果より、ITO 粒子を含有したナノ TiO<sub>2</sub> 電極は ECL 素子の輝度向上に有用であると考えられた。このことは、ITO 粒子を含有したナノ TiO<sub>2</sub> 電極は ITO 粒子を含有していないナノ TiO<sub>2</sub> 電極と比較し、電極から電解液に対する電子注入量が増加し、Ru( )を Ru( )と Ru( )とにイオン化し易くしている為であると考えられた。

そこで、どの程度の、ITO 含有量が最適値であるかを検討した。図 4-34 に ITO 粒子を含有量と発光輝度の相関を示す。

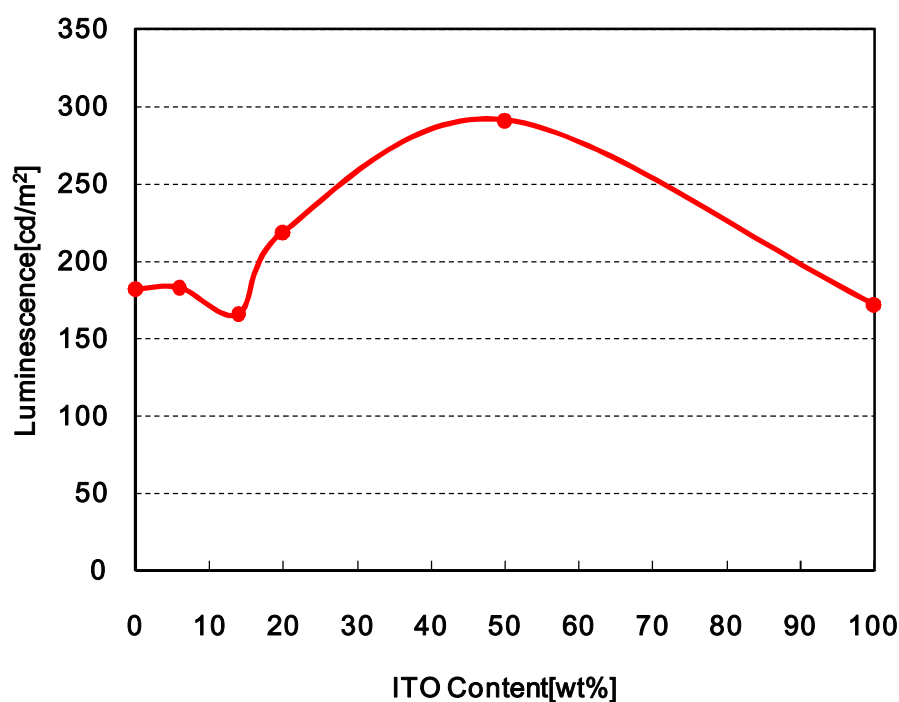


図 4-34 ITO 含有量と発光輝度の相関

結果、ITO 添加量 50%程度で、大きな発光輝度を示すことを確認した。また、Nb ドープ電極と同様に、ITO の添加量を増やしていくと、発光輝度の低下が見られた。このことは、金ナノ粒子を電極として用いた ECL 発光素子は輝度の低下が見られることが報告されているため、酸化物半導体が ECL 発光素子に有用であることが推測出来た。



次に、ITO を含有したナノ TiO<sub>2</sub> 電極が高輝度を示す原因を解析する為、交流インピーダンス測定を行なった。交流インピーダンス測定を用いて電解液部の抵抗値を調べることで電解液の拡散のしやすさを見積もった。図 4-35 に交流インピーダンス測定の結果を示す。

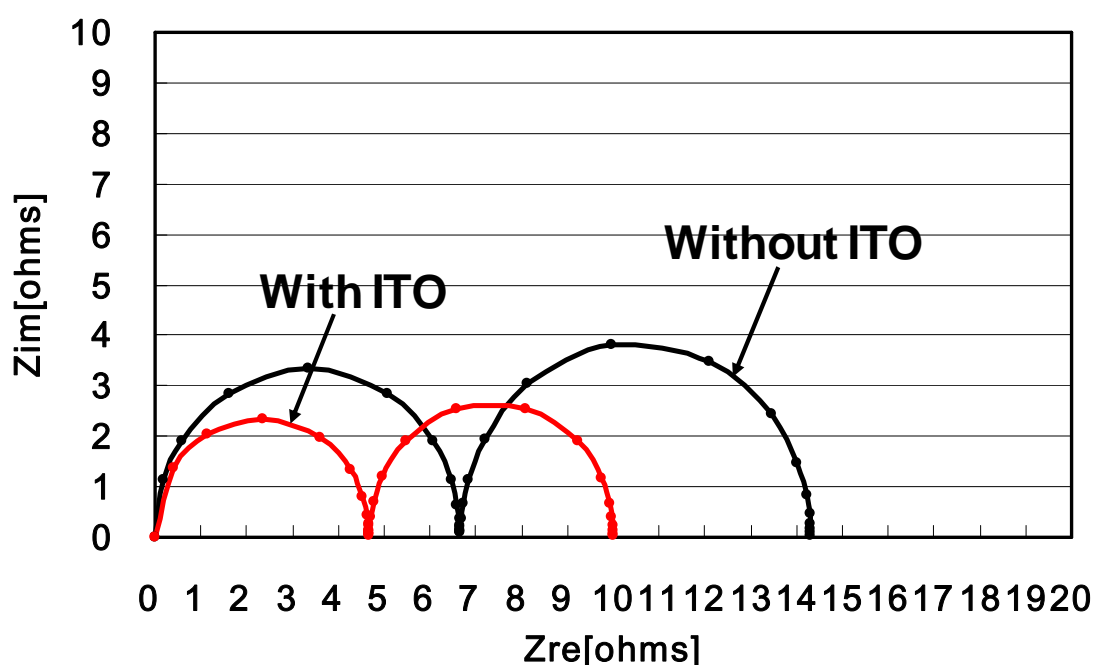


図 4-35 交流インピーダンス測定

大きな円弧の右側は電解液の抵抗を示し、左側は電極部の抵抗を示している。結果、電極の抵抗値が大幅に減少している。このことから、前節で述べた Nb 粒子をドープしたナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極同様に、電極の導電電性が向上していることが推測できた。又、電解液部についても、抵抗値が大幅に低下している。このことは電極から電解液に対する電子注入量が増加し、Ru( )を Ru( )と Ru( )とにイオン化し易くし、電解液内部での拡散及び衝突の割合が増加している為ではないかと考えられる。これら 2 つの要因により、輝度向上につながったと推測できた。

## 第 5 章 結論

本報告ではナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いた光電変換素子の高効率化について詳細に記述した。色素増感太陽電池及び電気化学発光素子の変換効率の向上をそれぞれ目的とし詳細に検討した。

第 3 章は色素増感太陽電池と電気化学発光の高効率化についてそれぞれ詳細に記述した。色素増感太陽電池はエレクトロスプレイディポジション法を用いたナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極の作製方法を新たに提案し、さらに限界電流値を測定することにより詳細に検討した。その結果、エレクトロスプレイディポジション法で作製したナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極は良好な電子パス及びイオンパスの形成がなされ、従来の電極作製方法よりも高い光電変換効率を得ることを見出した。又、テトラポット型の ZnO を噴霧し、作製電極膜の配向性を確認した。このことから、ESD 法は異方性を有する誘電体の配向薄膜作製に有効であることが分かった為、ナノ酸化物半導体チューブ・ナノ酸化物半導体ロッドと組み合わせ新しい研究分野を開拓することが可能である。

電気化学発光は発光挙動及び電解液溶媒について詳細に検討した。交流矩形波を素子に印加することで ECL は 2 種類の発光挙動を示した。印加電圧の極性が変わった直後に観察される発光は電極界面で発生した Ru( ) と Ru( ) の衝突による発光であり、極性変化後、約 0.2 秒程度遅れて観測される発光は、TiO<sub>2</sub> 電極で発生した Ru( ) と対極で発生した Ru( ) が拡散し衝突した発光であると帰属した。直流印加 ECL の発光は Ru イオンの拡散によるものであり、交流印加 ECL は電位が逆転する度に同一電極上で Ru( ) と Ru( ) の生成が交互に起こり、電極近傍で発光することを示した。又、電極の仕事関数による ECL の輝度向上を目的とし、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> の HOMO/LUMO 準位と ITO 電極・Al 電極・Ag 電極・Ti 電極・W 電極・Ni 電極・Cu 電極の各仕事関数との相関が ECL

輝度特性に及ぼす影響を検討した。その結果、仕事関数が  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位の中間程度に位置し、効率良く電子と正孔を注入できる ITO 電極が最も高い ECL 輝度特性を示した。その結果、電極の HOMO 準位と  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の HOMO/LUMO 準位の注入障壁を小さくすることで輝度の向上につながることを示され、 $\text{TiO}_2$  電極に正電位を印加した場合には発光強度が低くなることも確認できた。電解液溶媒の検討においては、誘電率が  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の解離度に大きな影響を及ぼし、誘電率の高い溶媒を用いることで素子の分極化を促し Ru イオンの生成量が増加し、ECL 輝度向上につながることを示した。その結果、誘電率の高い溶媒を電解液に用いることは、ECL の輝度特性を向上させることにおいて有用だと考えられた。又、電解液の擬固体化（ゲル化）についても示した。輝度特性より、擬固体化前の  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子を添加していない電解液と比較し 20% の輝度低下は見られるものの、ECL 特性を示すことを確認した。発光挙動については電極界面での発光が支配的であり、ゲル化前とほぼ変わらないという結果になった。拡散による発光挙動が見られないことから、ゲル電解質は交流印加 ECL に有用である。

第 4 章はナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の改良と高効率化について詳細に記述した。ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の導電率とナノ細孔の存在が電気化学発光及ぼす影響についてそれぞれ詳しく検討した。その結果、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の導電率が高いと高輝度化につながることを見出した。又、直線状のナノホール細孔を有する  $\text{TiO}_2$  電極を用いると、ナノ細孔内で Ru イオンの再結合確率が向上し高輝度が得られることも見出した。このことにより、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極の電子拡散と形状を改善することで光電変換素子の高輝度化につながる指針が得られた。ECL の輝度向上には、ECL 素子電極からの電解液に対する効率良い電子注入及びナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極が有するナノ細孔が必要であることが確認された。そのどちらも達成できれば、高輝度 ECL 素子の達成に近づくと考えられた。

---

本報告では、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を有する色素増感太陽電池及び電気化学発光素子についてそれぞれまとめた。色素増感太陽電池及び電気化学発光について学び、ナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を素子へ応用したことで、高効率化の指針が得られた。

---

## 参考文献

- 1) 柳田祥三 (編), *技術教育出版社*, (2001)
- 2) 荒川裕則 (編), *株式会社シーエムシー*, (2001) .
- 3) 藤島昭, 橋本和仁 (編) . *技術教育出版社* , (2002)
- 4) 寺本巖, *培風館*, (1995)
- 5) B. O'Regan and M Graetzel, *Nature*, **353**, 737, (1991)
- 6) Brian O'Regan and Michel Graetel, *Nature*, **353**, 737-739, (1993).
- 7) Christophe J.Barbe, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Franke Lenzemann, Varelly Shklover, and Michel Graetel, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(12), 3157-3171, (1997).
- 8) Anders Hagfeldt and Michel Graetel, *Chem. Rev.* **95**, 49-68, (1995).
- 9) 日経新聞, *NIKKEI NET*, (2007)
- 10) 読売新聞, *YOMIURI ONLINE*, (2007)
- 11) J.-K. Lee, D. Yoo, E. S. Handy and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1686, (1982)
- 12) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl.Phys.Lett.* **55**, 1489, (1989)
- 13)日経エレクトロニクス, *Tech-On*, (2007)
- 14) T. Tsujimura et al., *SID Digest*, **34**, 6-9, (2003)
- 15) F. Templier et al., *ID MC2006 Digest*, 1705, (2006)
- 16) Andreoni, W. et. Al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, (1997)
- 17) P. McCord and A. J. Barad, *J. Electroanal Chem.* **318**, 91, (1991)
- 18) N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. J. Hemingway and A. J. Bard:  
*J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6582, (1973)
- 19) J. D. Luttmmer and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **85**, 1155, (1981)
- 20) K. Ito and K. Honda, *Chem. Lett.* **99**, (1979)

- 
- 21) N. E. Tokel-Takvoryan and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2862, (1972)
- 22) R. Igarashi, Y. Nosaka, H. Miyama, M. Kaneko and M. Yokoyama:  
*J. Electrochem. Soc.* **135**, 2987, (1988)
- 23) J. G. Velasco, *J. Phys. Chem.* **92**, 2202, (1988)
- 24) H. D. Abruma and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 264, (1982)
- 25) 新川 剛史, ルテニウム錯体の合成および固体発光デバイスへの応用
- 26) H. Brilmyer and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 104, (1980)
- 27) D. M. Hercules, R. C. Lansbury and D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4578, (1966)
- 28) Yang Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416-7417, (1996)
- 29) Yang Y., et al., *J. Phys. Chem.* **104**, B11650-11655, (2000)
- 30) Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3922, (1996)
- 31) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Science*, **269**, 1086, (1995)
- 32) Y. Mizuno, N. Saito and S. Enomoto, *TOSHIBA REVIEW*, **60**(9), (2005)
- 33) Weidong Cao, Xiaohong Zhang and Allen J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **566**(2),  
409-413 (2004)
- 34) R. E. Visco and E. A. Chandross, *Electrochimica Acta.* **13**(5), 1187-1196, (1968)
- 35) Hartmut Rudmann, Satoru Shimada, and Michael F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **124**,  
4918-49219, (2002),
- 36) H. Rudmann and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **90**, 4338-4345, (2001)
- 37) Eric S. Handy, Amlan J. Pal, and Michael F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **121**,  
3525-3528 (1999)
- 38) Fakhr Eldin O. Suliman, Mohammed M. Al-Hinai, Salma M.Z. Al-Kindy and  
Salama B. Salama, *Talanta*, **74**(5), 1256-1264, (2008)
-

- 
- 39) Ming Li and Sang Hak Lee, *Talanta*, **74**(2), 265-270, (2007)
- 40) Paul A. Benioff, *Nuclear Physics*, **31**, 494-506, (1962)
- 41) I. Hamamoto and A. Molinari, *Physics Letters B*, **26**(11), 649-651, (1968)
- 42) Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba, and Takehito Mitate, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2433-2435, (2004)
- 43) Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba, Ashraful Islam, Ryoichi Komiya, Nobuhiro Fuke, Atsushi Fukui, and Ryohsuke Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005)
- 44) Liyuan Han and Naoki Koide, *応用物理*, **75**, 982-987, (2006)
- 45) Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, Germa Garcia-Belmonte, Gerrit Boschloo, and Anders Hagfeldt, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **87**, 117-131, (2005)
- 46) Anneke Hauch, and Andreas Georg, *Electrochimica Acta*. **46**, 3457-3466, (2001)
- 47) A. Formhals, *U.S. Patent 1*, **975**, 504, (1934)
- 48) 小滝雅也, 稲井龍二, S. Ramakrishna, *繊維学会予稿集 2006*, **61**(1), 148, (2006)
- 49) D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater*, **16**, 361-366, (2006)
- 50) Juthawan Sutasinpromprae, et al., *Polym Int*, **55**, 825-833, (2006)
- 51) S. Okamoto, K. Soeda, T. Iyoda, T. Kato, T. Kado and S. Hayase:  
*J. Electrochem. Soc.* **152**, A1677, (2005)
- 52) T. Kado, M. Takenouchi, S. Okamoto, W. Takashima, K. Kaketo and S. Hayase:  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8161, (2005)
- 53) Qing Wang, Jacques-E. Moser, and Michael Graetzel, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 14945-14953, (2005)
- 54) R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochimica Acta*. **47**, 4213-4225, (2002)

- 
- 55) Toyohisa HOSHIKAWA, Ryuji KIKUCHI, Kazunari SASAKI, and Koichi EGUCHI,  
*Electrochemistry*, **70**,675-680, (2002)
- 56) M. Radecka, M. Wierzbicka, M. Rekas, *Physica B*. **351**, 121–128, (2004)
- 57) H. Derouiche and V. Djara, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**(13), 1163-1167,  
(2007)



## 謝辞

本研究は、九州工業大学大学院生命体工学研究科において行われたものであり、終始懇切新味な御指導と御鞭撻を賜りました、九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬修二教授に心から感謝致します。

本研究を学位論文としてまとめるにあたり御指導、御助言を賜りました、九州工業大学大学院生命体工学研究科 金藤敬一教授、安田隆准教授、高嶋授准教授ならびに九州工業大学工学部 白土竜一准教授に心より謝意を表します。

さらに、本研究にご協力頂きました加藤岳仁氏、門孝氏に感謝致します。また、同研究室の坂口昇平氏、別府貴幸氏、尾込裕平氏、吉田頼司氏、幸後健氏及びその他の方々の御協力を深く感謝致します。

最後に著者の研究活動を終始暖かく見守って頂きました祖父母、両親に深く感謝致します。

本研究は、多くの方々の御支援、御協力の下に行われたものであり、諸氏に改めて感謝の意を表します。

## 学会発表

1. 加藤岳仁, 藤本誠, 岡本清一, 坂口昇平, 門孝, 高嶋授, 金藤敬一, 早瀬修二, 白土竜一, 野上暁一, “ゲル化を阻害しない塩基性剤添加による擬固体太陽電池の性能向上”
2. 藤本誠, 加藤岳仁, 岡本清一, 坂口昇平, 小杉大資, 門孝, 高嶋授, 金藤敬一, 白土竜一, 野上暁一, 早瀬修二, “擬固体色素増感太陽電池の性能向上をもたらすゲル電解質組成に関する研究” 日本化学会第 84 春季年会, 2004
3. 藤本誠, 門孝, 高嶋授, 金藤敬一, 早瀬修二, “エレクトロスプレー法を用いた色素増感太陽電池”, 化学会九州大会, 2005
4. 藤本誠, 門孝, 金藤敬一, 高嶋授, 早瀬修二, “ESD 法を用いたチタニア薄膜光電極の作製の検討”, 化学会西日本大会, 2005
5. 藤本誠, 早瀬修二 他, “エレクトロスプレー法でチタニアナノ粒子を積層させた色素増感太陽電池”, 電気化学会春季大会, 2005
6. 藤本誠, 井手謙一, 佐藤順平, 白石剛之, 増本龍一, 門孝, 早瀬修二, “陽極酸化ポーラスアルミナ膜を使ったナノ発光素子アレイの発光増大” 応用物理学会, 2006
7. 藤本誠, 早瀬修二 他, “ナノポアからの電気化学発光素子の高効率化”, 日本化学会第 86 春季年会, 2006
8. 藤本誠・井手謙一・早瀬修二, “電気化学発光素子に用いる TiO<sub>2</sub> nanoholearrays の最適作製条件の検討”, 日本化学会第 87 春季年会, 2007
9. Makoto Fujimoto, Kenich Ide, Jyunpei Satho, Takashi Kado, Shuzi Hayase, “Enhancement of electrochemiluminescence from nano-TiO<sub>2</sub> array”, The 2<sup>nd</sup> Korea-Japan Bilateral Joint workshop on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, KIST, Seoul, Korea, 2007, 8/30-31

---

## 論文発表

- 1) Makoto Fujimoto, Takashi Kado, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto and Shuzi Hayase  
Dye sensitized solar cells fabricated by electro-spray coating using TiO<sub>2</sub> nano-crystal dispersion solution.

*J. Electrochem. Soc.* **153**, A826-A829, (2006)

- 2) M.Fujimoto, T.Kado, T.Kato, S.Sakaguchi, D.Kosugi, R.Shiratsuchi, S.Hayase  
Improvement of Energy Conversion Efficiencies for Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cells.

*Proceedings for 205th Meeting of The Electrochemical Society*, San Antonio, USA, 137-149, (2006)

- 3) T.Kato, M.Fujimoto, T.Kado, S.Sakaguchi, D.Kosugi, R.Shiratsuchi, W.Takashima, K.Kaneto, and S. Hayase  
Additives for Increased Photoenergy Conversion Efficiencies of Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells.

*J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1105-A1108, (2005)