

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560102

研究課題名（和文）ナノ切削金型を用いた微小転写加工の高機能色素増感太陽電池開発への応用

研究課題名（英文）Application of micro-transcription by using nano-cutting mold to development of high-functional dye-sensitized solar cell

研究代表者

山本 武幸 (YAMAMOTO Takeyuki)

茨城大学・工学部・技術職員

研究者番号：40396594

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノ・マイクロ振動援用切削と陽極酸化加工を組合せ利用して、微小表面構造転写用金型を製作した。製作した微小表面構造転写用金型を用い、導電性透明樹脂電極表面に、金型に施された微小凹凸構造を転写加工した。そして、製造した微小凹凸構造付き導電性透明樹脂電極の性能を評価するため、色素増感太陽電池に適用した。発電性能評価実験の結果、試作した色素増感太陽電池における発電効率の向上が確認された。

研究成果の概要（英文）：In the present study, mold for surface micro-textures transcription was fabricated by using the combination of the vibration assisted nano/micro-cutting and the anodic oxidation. Numerous surface micro-structures were duplicated on a conductive transparent resin electrode surface by using fabricated micro-texture mold, and its performance was evaluated by applying it to the dye-sensitized solar cell. As a result, an improvement in the electric power generating efficiency was confirmed in the fabricated solar cell.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：ナノ・マイクロ加工

科研費の分科・細目：生産工学・加工学

キーワード：表面微細構造，切削，振動，透明電極，転写，色素増感太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

酸化チタンの光触媒作用は「本田・藤嶋効果」とも呼ばれ、世界初の光による水の分解を達成した。1991年には“湿式太陽電池”と呼ばれる新型の太陽電池としてグレッツェル教授らが提案した、酸化チタン粒子を用いる色素増感型太陽電池の研究が始まった。

色素増感太陽電池は、シリコン半導体を用いずに、半導体である酸化チタンの表面に色素を沈着させることによって光を吸収させる方法に基づいており、ヨウ素溶液を介した電気化学的なセル構造を持つのが特徴である。材料も安価であり、作製に従来のシリコン系のような巨大設備を要さないため、低コスト

の太陽電池として期待も大きい。

文献調査によると、色素増感太陽電池における光エネルギーの最大変換効率は、11%程度となっている。理論上の最高効率は33%とされているが、これは単一の光吸収色素を用いた話であり、複数の色素をうまく組み合わせれば、さらなる性能向上が見込まれる。長期安定性に関しては、液漏れの観点から従来のシリコン太陽電池にはまだ及ばないため、今後の課題となっている。

色素増感太陽電池の発電効率は、導電性ガラスないし樹脂電極表面に塗布した酸化チタンのナノ粒子（直径数十 nm）およびそれに沈着した色素の形態や透明電極の光の透過が発電効率を大きく左右し、そこでは電極表面性状が重要な因子となる。しかしながら、導電性透明電極の表面性状に対する検討は、国内外を合わせてもなされていない。

一方、表面微細構造の作製法として、ナノインプリントへの期待が高まっている。それは nm~ $\mu\text{m}$  の凹凸パターンが施されたモールドを用い、熱や光硬化性樹脂やガラス等にパターン転写する技術である。現在、マイクロレンズアレイなどの大量生産にも利用されつつあり、実用が拡大している。インプリント加工は、MEMS プロセスに比べ、大掛かりな設備を必要とせず、低コストである利点を持ち、樹脂等の材料の表面微細加工には好適な手法である。

色素増感太陽電池の透明樹脂電極表面における反射防止等の問題解消にナノインプリント加工（ロール・トゥ・ロールに展開すれば極めて有効）を利用することは、将来的な高機能色素増感太陽電池の量産化において、大変有意義である。

## 2. 研究の目的

本研究は、色素増感太陽電池に利用される、導電性透明樹脂電極表面に対し、微細熱転写加工によるナノ（サブミクロン）ないしミクロンオーダーの表面凹凸構造を創成し、太陽光の散乱ないし反射低減および酸化チタン膜の吸着力と吸着量を増大させることなどによって、太陽光発電効率の向上を目指す。そのために、導電性透明樹脂電極の転写加工用モールドをナノ・マイクロ切削と陽極酸化加工によって製造し、本研究にて開発予定の転写加工装置を用い、導電性樹脂表面にナノ（サブミクロン）ないしミクロンオーダーの表面凹凸構造を転写加工する。そして、得られた表面微小凹凸構造付き透明電極を用いて色素増感太陽電池を製作・評価し、平坦な透明電極を用いた場合よりも高い発電効率を実現させる。

## 3. 研究の方法

以下に示す研究方法をとる。

- (1) 図1の微小切削装置概要と振動切削方式、工具に示したように、FTS（ファスト・ツール・サーボ）を利用して、切込み深さ方向に工具を振動させる方法による、高周波微小振動切削を利用して、数百 nm ~ 数 $\mu\text{m}$  規模の微小凹凸が数 $\mu\text{m}$  周期で無数に並ぶ表面構造をアルミニウム板上に製造する。微小硬度計に用いられている単結晶ダイヤモンド圧子を切削工具として利用する。
- (2) (1)によって無数の周期的な微小凹凸が設けられたアルミニウム板に対し、図2の概要に示した方法によって陽極酸化加工を施し、アルマイト処理による硬化と耐摩耗性向上をもたらすと同時に、約 500 nm 規模の無数のオレンジピール構造を設け、複雑な微小表面構造を有する転写加工用金型を製造する。
- (3) 図3に示したように、導電性透明樹脂電極用の両面同時熱転写加工装置を製作し、上述の(2)より得られたモールドを用いて実転写加工を施し、透明電極表面に無

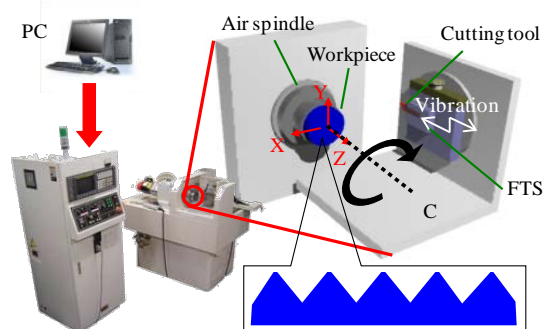


図1 微小振動切削加工装置と加工の概要

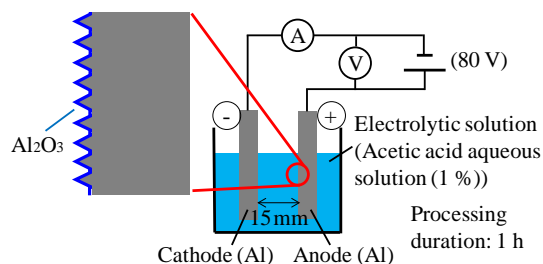


図2 陽極酸化加工の概略

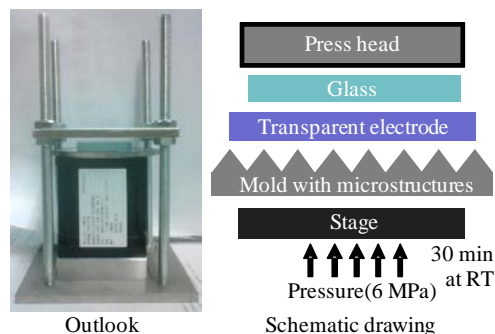


図3 転写加工装置と方法の概要

数のナノ（サブミクロン）およびミクロンオーダーの表面凹凸を有する導電性透明樹脂電極を製造する。

- (4) (3)によって得られたナノ（サブミクロン）およびミクロンオーダーの表面凹凸をもつ導電性透明樹脂電極を利用して、色素増感太陽電池を製作し、表面未加工の導電性透明樹脂電極を用いた場合と性能を比較する。そして、開発した色素増感太陽電池の高性能性を明らかにする。

#### 4. 研究成果

##### (1) 微小振動切削による表面微小構造創成

一例として、工具の稜をすくい面とし、平均押し込み深さ  $9\ \mu\text{m}$ 、切削速度  $40\ \text{mm/s}$ 、振動周波数  $900\ \text{Hz}$ 、振幅  $6\ \mu\text{m}$ 、送り  $44\ \mu\text{m/rev}$  の条件で工具を押し込み深さ方向に振動させながら切削した結果について述べる。

図 4 に、微小振動切削により得られた表面微小構造のレーザ顕微鏡観察結果を示す。この結果より、逆三角錐形の無数の圧痕から成り立っているような切削溝の形成が確認できる。各溝は、幅  $44\ \mu\text{m}$ 、最大高低差は約  $24\ \mu\text{m}$  になっている。最大押し込み深さ（振動による伸び  $6\ \mu\text{m}$  時） $15\ \mu\text{m}$  に対し、塑性盛り上げの影響が大きいことがわかる。これは、溝周囲に形成された塑性盛り上げが互いに干渉し合って盛り上げ高さを増大させたことによる。こういった現象は、実表面積を増大させる効果をもたらす。

##### (2) 陽極酸化による硬化とナノ構造創成

図 4 に示した微小構造付きアルミニウム板を陽極酸化して得られた、転写用金型表面のレーザ顕微鏡観察結果を図 5 に示す。

図 5 からも、図 4 でみられたマイクロ表面凹凸構造が確認できる。陽極酸化前の工作物表面は金属光沢が観察できたのに対し、陽極酸化後は白く曇ったことから、アルマイト処理され最表面は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変質・硬化されていることが確認されている。これは、金型の耐久性向上につながるものである。また、ナノ凹凸構造（ $500\text{nm}$  程度の規模のオレンジピール構造）の創成も確認され、このようなナノ凹凸構造による表面積の増大も明らかになっている。

##### (3) 導電性透明樹脂電極への表面構造転写

図 6 は、図 5 に示した微小凹凸構造付き金型によって、透明樹脂電極の導電面に微小テクスチャを転写した後の CCD 顕微鏡による表面観察結果を示している。

転写された各微小構造の形状・寸法に多少のばらつきはみられるものの、ほぼ的確に金型の構造が転写されている。離型剤不使用であったものの、離型は円滑であった。

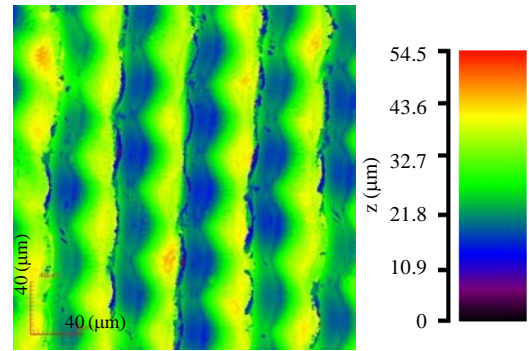


図 4 微小振動切削後のアルミニウム板表面のレーザ顕微鏡像

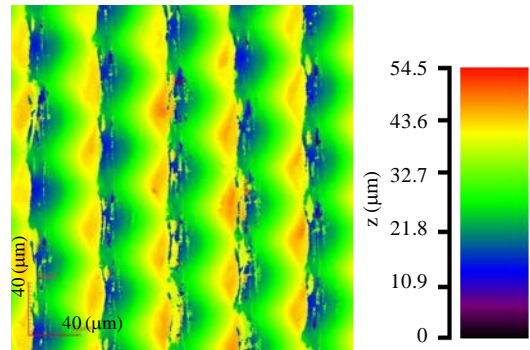


図 5 陽極酸化後の微小凹凸付き  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面のレーザ顕微鏡像

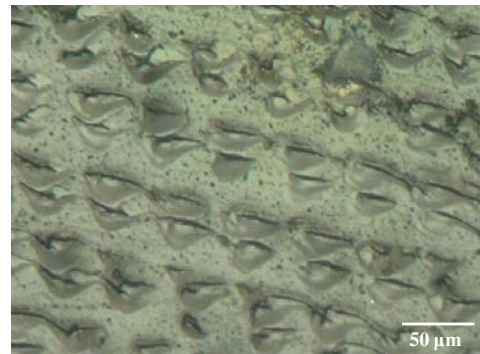


図 6 製作した微小凹凸構造付き金型により転写加工された導電性透明樹脂電極表面の顕微鏡写真

##### (4) 色素増感太陽電池の製作と性能評価

図 7 に、色素増感太陽電池の概要および試作品の外観を示す。

本研究では、安価かつ環境に配慮した材料として、ハイビスカスのエタノール抽出色素、イソジン電解液を要素の一部として利用した。また、厚さ  $200\ \mu\text{m}$  の透明樹脂電極の電極面（入光面の反対）に、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  程度の酸化チタンナノ粒子（粒径  $50\ \text{nm}$  程度）の層を塗布したものを色素増感太陽電池の陽極に用い、対極はアルミ板とした。表面微小凹凸構造を導入したものと、しないものを用い、電流計、電圧計、可変抵抗、蛍光灯などから構成され

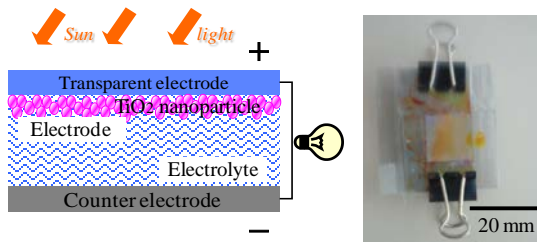


図 7 色素増感太陽電池の概略および外観

表 1 色素増感太陽電池の発電効率における透明電極表面への微小凹凸付与の効果

	Max. power $P_{max}$	Efficiency $\mu$
W/o texture	0.0366 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	0.748 %
With texture	0.0415 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	0.848 %

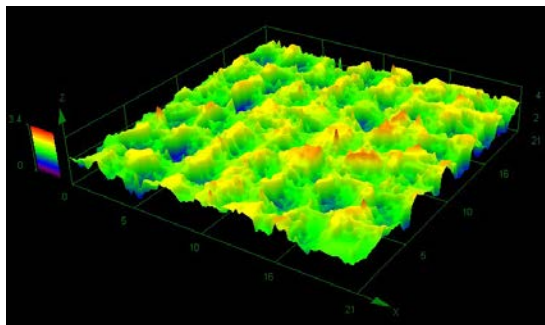


図 8 改良のため製造したナノ（サブミクロン）オーダー凹凸構造を有する金型表面のレーザ顕微鏡像

る評価システムによってI-V特性を測定し、その近似曲線式から、最大出力 $P_{max}$ 、さらには変換効率 $\mu$ などを算出し、発電性能を比較評価した。

出力の処理結果の一部を表 1 に示す。出力からみると構成要素は適切とはいえないため、変換効率はかなり低くなっているものの、微小テクスチャを導入した透明樹脂電極を用いた色素増感太陽電池の方が最大出力電力および変換効率ともに高くなっていることがわかる。これは、透明電極の光入射面において微小凹凸によって光の分散が起こり、酸化チタン電極に効率よく光が入射することによるものと考えられる。

よって、微小凹凸構造を透明電極表面へ導入することが色素増感太陽電池の発電効率の向上につながるという事実が判明した。

また、表面凹凸構造のさらなる微小化は、色素増感太陽電池のさらなる発電効率の向上につながると思われるため、その試みを継続している。そして、図 8 に示すように、平均高低差 $<1 \mu\text{m}$ 、周期  $3 \mu\text{m}$  の表面微小構造金型の製造も達成しており、これまで同様に色素増感太陽電池製作やその性能評価に展開していく。

〔研究成果のまとめ〕

機械加工による表面微小テクスチャ製造用金型の開発およびその応用を目指し、 $\mu\text{m}$ オーダーの微小振動を工作物表面に対して垂直に付加しつつ切削することにより、無数の微小凹凸構造を有する表面の創成を試み、さらにそれを陽極酸化することにより金型を製造した。また、その金型によって透明樹脂電極へ表面テクスチャを転写し、色素増感太陽電池に利用し、その発電効率を評価した。その結果、数十 $\mu\text{m}$ 規模の三次元構造を無数に有する金型の転写による表面微細構造付き透明電極を用いた色素増感太陽電池における発電効率の向上がみられた。

さらに、発電効率向上により有利とされる、より微細な表面構造を有す金型製作を目指し、平均高低差 $<1 \mu\text{m}$ 、周期  $3 \mu\text{m}$  の表面微小構造金型の製造に成功し、色素増感太陽電池のさらなる性能向上に展開しつつある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 8 件）

- ① W. Hang, L. Zhou, J. Shimizu, J. Yuan, 『A robust procedure of data analysis for micro/nano indentation』, Precision Engineering, Vol.37, pp.408-414, 2013.1, 査読有, 10.1016/j.precisioneng.2012.11.003
- ② J. Shimizu, L. Zhou, T. Yamamoto, 『Molecular Dynamics Simulation of Energy Dissipation Process in Atomic-scale Stick-slip Phenomenon』, Tribology Online, Vol.8, pp.38-43, 2013.1, 査読有, 10.2474/trol.8.38
- ③ K. Uezaki, J. Shimizu, L. Zhou, T. Onuki, H. Ojima, 『Molecular Dynamics Simulation of Metal Cutting with Local Hydrostatic Pressure Field Formation』, Key Engineering Materials, Vols.523-524, pp.167-172, 2012, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.167
- ④ W. Hang, L. Zhou, J. Shimizu, T. Yamamoto, J. Yuan, 『Study on micro/nano-indentation of typical soft-brittle materials』, Key Engineering Materials, Vols.523-524, pp.7-12, 2012.11, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.7
- ⑤ J. Shimizu, G. Kobayashi, N. Hasegawa, T. Yamamoto, H. Ojima, T. Onuki, L. Zhou, 『Influence of Surface Micro Texture on Photocatalytic Function of Titanium Dioxide Film』, Materials Science Forum, Vols.706-709, pp.2646-2651, 2012.1, 査読有,

10.4028/www.scientific.net/MSF.706-70  
9.2646

- ⑥ W. Ohsone, J. Shimizu, L. Zhou, H. Ojima, T. Onuki, T. Yamamoto, H. Huang, 『Mold Fabricated by Nanoscratching for Nanoimprint Lithography』, Advanced Materials Research, Vols.126-128, pp.843-848, 2010.9, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/AMR.126-128.843
- ⑦ J. Shimizu, L. Zhou, K. Takamori, H. Ojima, T. Yamamoto, H. Huang, 『Enhancement of Photocatalytic Reaction of Titanium Dioxide Film by Surface Texturing』, Materials Science Forum, Vols.654-656, pp.1784-1787, 2010.8, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1784
- ⑧ J. Shimizu, L. Zhou, T. Yamamoto, H. Huang, 『Molecular Dynamics Simulation of Rubbing Phenomena in Ultra-Precision Abrasive Machining』, Key Engineering Materials, Vol.443, pp.417-422, 2010.6, 査読有, 10.4028/www.scientific.net/KEM.443.417

[学会発表] (計9件)

- ① 清水 淳, 『微小テクスチャ金型の開発とその応用(第2報)ー振動切削の高周波化によるテクスチャの微小化ー』, 精密工学会春季大会, 2013.3.13, 東京工業大学(大岡山)
- ② 清水 淳, 『原子スケールのスティックスリップ現象を伴う摩擦におけるエネルギー散逸過程の分子動力学解析』, 日本機械学会第4回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2012.10.24, 北九州国際会議場
- ③ 山本武幸, 『微小テクスチャ金型の開発とその応用ー振動切削による金型製造と透明電極への適用ー』, 精密工学会秋季大会, 2012.9.14, 九州工業大学(戸畑)
- ④ 清水 淳, 『掘起しを利用した微小テクスチャ加工に関する研究』, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2012.5.16, 国立オリンピック記念青少年総合センター
- ⑤ J. Shimizu, 『Nanomold Fabrication by Scratching and Its Application to Nanoimprint Lithography』, 6th Int'l Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 2011.11.9, 大宮ソニックシティ
- ⑥ J. Shimizu, 『Molecular Dynamics

Simulation of Energy Dissipation Process in Atomic-scale Stick-slip Phenomenon』, Int'l Tribology Conference 2011, 2011.11.1, 広島国際会議場

- ⑦ 山本武幸, 『微小切削テクスチャによる光触媒機能の向上に関する研究』, 精密工学会秋季大会, 2011.9.21, 金沢大学(角間)
- ⑧ J. Shimizu, 『Development of Electrodes with Micro Ploughing Patterns for MEMS Applications』, International Tribology Congress (ASIATRIB 2010), 2010.12.7, Hyatt Regency Perth (Australia)
- ⑨ 周 立波, 『Wavelet変換によるSiウエハ評価に関する研究(第1報)』, 砥粒加工学会学術講演会, 2010.8.26, 岡山大学工学部

[その他]

ホームページ

<https://sites.google.com/site/nlabibarakiuni/v/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山本 武幸 (YAMAMOTO Takeyuki)

茨城大学・工学部・技術職員

研究者番号: 40396594

### (2)研究分担者

周 立波 (ZHOU Libo)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号: 90235705

清水 淳 (SHIMIZU Jun)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号: 40292479

小貫 哲平 (ONUKEI Teppei)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号: 70400447

尾畷 裕隆 (OJIMA Hirotaka)

茨城大学・工学部・講師

研究者番号: 90375361