

論文の要約

報告番号	乙 第 244 号	氏 名	小堀 稔文
学位論文題目	構造最適化による塗布型有機薄膜太陽電池の特性向上		
<p>論文の要約</p> <p>※「目的・問題提起・考察・まとめ」のように論文の構成に沿ったかたちでまとめられたもので、論文の中身が分かるもの</p> <p>世界的なエネルギー・資源問題や環境問題を背景に、昨今、再生可能エネルギーに大きな注目が集まっており、中でも太陽光は膨大なエネルギー量を誇ることから、これをいかに有効利用するかが問題解決のカギになると考えられている。太陽光エネルギーの最も一般的な利用方法は太陽電池による発電であり、太陽電池はシリコン（Si）や銅-インジウム-ガリウム-セレン（CIGS）、カドミウム-テルル（CdTe）などの材料を用いた無機系太陽電池が古くから研究開発されてきて、その主流となっている。それに対して、p型有機半導体（ドナー）とn型有機半導体（アクセプター）からなる光電変換層を持つ有機薄膜太陽電池（OPV: Organic photovoltaic cells）は、薄膜・軽量、フレキシブル、カラフル、印刷などの低コストプロセスが適用可能ななどの特長から次世代の太陽電池として期待され、近年、研究開発が活発に行われている。特に、ドナーとなる導電性高分子材料の開発が主な駆動力となり、OPVの光電変換効率（PCE: Photo conversion efficiency）は大きく向上し、10%を超えるまでに至っている。</p> <p>一方で、依然としてOPVの実用化には至っていない現状を打破するためにも更なるPCEの向上が望まれており、そのためにはドナーとアクセプターの光電変換層材料の開発だけでなく、それらの材料に即した素子構成やプロセス条件などの検討及び最適化が必要である。さらに、PCEの向上に加えて耐久性や生産性などより実用面に即した検討や、薄膜・軽量、フレキシブルといったOPVの特長を活かした素子開発も課題とされている。これらの現状を鑑み、本研究ではOPVの更なる特性向上と実用化に向けた課題解決を目的として、塗布型OPVを構成する各層及び全体の条件検討と最適化を行った。OPVの構成要素と特性に関する基礎的な技術・知見を得るために、塗布方法には最もシンプルかつ実績のある手法としてスピンコート法を選択した。</p> <p>1. 順型構造における正孔輸送層の検討</p> <p>光電変換層と正/負極それぞれの間に配置される正孔/電子輸送層は、光電変換層で発生した電荷をそれぞれの電極へスムーズに受け渡すために非常に重要な役割を果たすため、OPVの特性向上には必要不可欠である。正孔輸送層の材料として最も一般的な導電性高分子材料であるPEDOT:PSSは、優れた正孔輸送性を示す一方で、素子の耐久性に悪影響を及ぼす懸念が指摘されている。本検討では、PEDOT:PSSの代替材料として研究が進められている金属酸化物、特にMoO_xに着目し、glass/ITO/MoO_x/低バンドギャップポリマー:PC₇₁BM/LiF/Alの順型構造OPVにおいて、その正孔輸送層に適用したMoO_xの熱アニール処理の効果について調べた。</p> <p>MoO_xに160℃/5 minの熱アニール処理を施すことにより、PCPDTBT、PTB7、PTB7-Th、いずれのポリマーを用いた素子においても、短絡電流密度（J_{sc}）や曲線因子（FF）などの光起電力特性パラメータが改善し、PCEは向上した。それと同時に、熱処理なし（as-depo）のMoO_x層が表面に多くの酸素空孔を有し、MoO_x層に熱アニール処理を施すことでその酸素空孔が充填されることを、XPSスペクトル測定により明らかにした。これらの結果は、MoO_x正孔輸送層への熱アニール処理が電荷輸送・注入の障害となるMoO_x層表面の酸素空孔を減少させることで、MoO_x層/有機光電変換層界面での電荷の受け渡しをスムーズにし、OPVの光起電力性能の改善に寄与したことを示している。以上のように、本検討により、光電変換層に低バンドギャップポリマーを用いたOPVの性能向上に効果的かつシンプルな技術及びその知見を得た。</p>			

2. 逆型構造における電子輸送層の検討

ITOに代表される透明電極が負極、銀 (Ag) や金 (Au) に代表される高仕事関数の金属を用いた上部電極が正極となる逆型構造は、順型構造に比べて高い光起電力性能と優れた長期安定性を示し、より実用的な素子構造として近年盛んに検討されている。逆型構造OPVの電子輸送層としては、酸化亜鉛 (ZnO) などの金属酸化物薄膜が広く用いられているが、ZnO層の表面状態や結晶構造が素子性能に及ぼす影響については、これまでほとんど報告されていない。本検討では、glass/ITO/ZnO/ドナーポリマー:PC₆₁ or 71BM/MoO_x/Agの逆型構造OPVにおいて、その電子輸送層に適用したZnOゾル-ゲル膜の熱処理温度と素子の光起電力性能との関係について調べた。

ドナーポリマーとしてP3HT、PTB7、PTB 7-Th、いずれを用いた場合でも、ZnOゾル-ゲル膜の熱処理温度が125℃を超えるとOPV性能は劇的に向上し、150～200℃で性能のピークに達した。一方、250℃を超える高温のアニールではFFが低下した。それと共に、ZnO膜の表面形態及び膜中の残留有機成分やZnOの結合状態が変化しており、これらがOPV特性のアニール温度依存性の原因となっていることが示唆された。特に、OPV特性が良好なアニール温度150～200℃では、ZnO前駆体溶液由来の有機成分がZnO膜中に適度に残っている状態で、このいわば有機-無機ハイブリッドZnO膜が電子輸送層として重要な役割を果たしていることが分かった。本検討によって、150℃という比較的低温のプロセス温度で実用的な逆型構造OPVの作製が可能であることを示した。

3. 光電変換層の厚さ検討

OPVの光電変換層の厚さはOPVの特性に大きな影響を及ぼす。光電変換層の膜厚が厚くなると、光吸収量の増加に伴い発生する光電荷量は増加するが、一方で、電荷トラップによるキャリア再結合確率も増加するため、電荷輸送の効率は一般的に低下する。また、光電変換層内における入射光の光電場強度分布もOPVの特性を左右する重要な要素の一つである。本検討では、OPV性能をさらに向上させるために必要不可欠な、光電変換層の厚さとOPV性能との関係について、PTB7-Th:PC₇₁BM混合膜を光電変換層に用いた順/逆型構造OPV素子内の光電場強度分布に注目して調査した。

J_{sc} は、光電変換層の厚さが増加するにつれて単調には増加しなかった。光電変換層の厚さの変化に伴う入射光の強度分布の変化を光学シミュレーションにより解析した結果、 J_{sc} と入射光強度分布の光電変換層膜厚依存性は、良好に一致することが示された。また、FFは、PTB7-Th:PC₇₁BM膜厚が増加するにつれて連続的に減少した。さらに、この膜厚増加に伴うFFの減少は、200 nmを超える厚さでは、逆型に比べて順型でより緩慢になった。この結果についても、光学シミュレーションを用いて見積もった光電変換層内の光強度分布の素子構造による違いによって説明することができる。それぞれの素子構造で光電変換層内の光強度分布が適正となる膜厚の下で、順型OPVで9.25% (膜厚: 116 nm)、逆型OPVで10.4% (膜厚: 76 nm) の高いPCEを実現した。

4. フレキシブル有機薄膜太陽電池の作製と評価

上述の検討も含め、OPVの研究報告例の多くはガラス基板を用いたものであり、柔軟性や薄さなどのOPVの特長を最大限活かせる基板とは言い難い。樹脂フィルムなどのフレキシブル材料を用いたOPVの報告例も幾つかあるが、そのPCEはガラス基板上OPVと比較して低い値に留まっている。本研究ではPENフィルムを基板に用いて、PEN/ITO/電子輸送層/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO_x/AgのフレキシブルOPVを作製し、その特性を評価した。

電子輸送層にZnOゾル-ゲル膜を用いた素子において、PEN基板上素子のPCEはガラス基板上素子と比べて低下した。その要因は、基板自体の光透過率及びOPVの電荷輸送性能の低さであり、また、PEN基板上では光照射によって光起電力特性、特にFFが改善する、Light soaking effect (LSE) が観察された。基板の種類によりZnOゾル-ゲル膜の表面形状が異なることや、電子輸送層をZnOナノ粒子やPFNなどへ変更することで特性が改善されたことなどから、PEN基板上のZnOゾル-ゲル膜がOPVの電荷輸送性に悪影響を及ぼしていると推定される。電子輸送層にPFN膜を用いた場合、PCEは最高で8.71%に達した。さらに、フレキシブルOPVの素子面積の拡大や耐久性改善を行った。これらの検討では、素子面積の拡大に伴うITO電極の抵抗成分増加による光起電力特性低下を抑えるためには、素子幅が短くなるようにITOパターン形状を設計することが、素子の大气中放置による劣化を軽減するためには、封止構造、片面二枚ずつのフィルムによる二重封止が、それぞれ有効であることを示した。