

氏名	Qiming Liu
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 979 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Optical anisotropy of conjugated polymer PEDPT:PSS and its effect on Photovoltaic performance of crystalline-Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells (導電性高分子 PEDOT:PSS の光学異方性と結晶 Si/PEDOT:PSS ヘテロ接合太陽電池性能)
論文審査委員	委員長 教授 白井 肇 委員 教授 酒井 政道 委員 准教授 神島 謙二 委員 准教授 上野 啓司

論文の内容の要旨

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonic acid)(PEDOT:PSS) has attracted considerable attention as a conducting polymers because of its high electrical conductivity, transparency, structural stability, and other desirable properties. They have been applied for organic thin-film solar cells (OPV) and electroluminescent (EL) devices. Several attempts have been made to further improve the conductivity of PEDOT:PSS by adding polar solvents such as water, methanol (MeOH), dimethyl sulfoxide (DMSO), or ethylene glycol (EG). These solvents modify the fine structure of the random PEDOT:PSS coils. In optical point of view, PEDOT:PSS also exhibits strong uniaxial optical anisotropy, i.e., the ordinary refractive index n_o and extinction coefficient k_o indicate metallic behavior, while the extraordinary refractive index n_e and extinction coefficient k_e indicate a more dielectric behavior. Recently, solar cells based on a crystalline Si (c-Si)/PEDOT:PSS heterojunction structure have been reported to have a power conversion efficiency η of 11-13%. However, the effect of uniaxial optical anisotropic character on the photovoltaic performance of c-Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells remains an open question.

In this work, we demonstrate the effect of uniaxial optical anisotropy on the carrier transport properties and photovoltaic performance of c-Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells fabricated by spin coating using either a MeOH solvent alone or MeOH and EG as cosolvents.

One-side-polished n-type c-Si(100) wafers with a resistivity of 1-5 Ω -cm and a thickness of 300 μ m were used as substrates. DMSO (5 wt%) was added to filtered (pore size 0.45 μ m) PEDOT:PSS (Clevios PH1000) to render it conductive. Blended solutions were then prepared using MeOH alone or MeOH/EG cosolvents with different weight ratios. Thin films were formed by spin coating these solutions onto the c-Si substrates at 1000 rpm for 60 s, followed by thermal annealing at 140°C for 30 min.

Through systematic structural, optical and electrical characterizations, it was found that the use of the cosolvents

led to an increase in n_c that promoted densification of the PEDOT:PSS network. The depth profile of PEDOT to PSS and optical anisotropy depend on polar solvent and guest molecule such as MoO₃, graphene, and ferroelectric polymer. PEDOT:PSS shows metallic property in-plane, whereas dielectric property out-of-plane, which degree can be controlled by polar solvent and guest molecule. These characteristics is a origin that c-Si/PEDOT:PSS single heterojunction works as a photovoltaic device without using p-n junction and transparent conductive layer such as indium tin oxide. An addition of polar solvent in PEDOT:PSS resulted in an increase in carrier mobility in the films. A solar cell fabricated using such a film exhibited a relatively large η of 11.2%, with a J_{sc} of 28.8 mA/cm², a V_{oc} of 0.55 V, and an FF of 0.71.

論文の審査結果の要旨

本論文審査委員会は、提出された学位論文に係る発表会を平成26年12月11日(木)18時より公開で開催し、詳細な質疑応答を含む論文審査を行った。その結果、本提出された学位論文を博士(工学)の学位論文として合格と判定した。以下に審査結果の内容を示す。

現在太陽電池デバイスの構成材料は半導体シリコン(Si)を中心として薄膜Si, 化合物半導体, 有機・高分子, 色素増感等多岐にわたる。また最近では無機・有機ハイブリッドペロブスカイト薄膜太陽電池による高効率化が盛んに検討されている。結晶Si系太陽電池は効率23~24%で高効率であるがpn接合の形成に900℃以上の温度を必要とする。またGaAs等の化合物半導体系太陽電池も効率30~40%であるが高品質結晶の作製にはMOCVDやMBE等の低圧プロセスを必要とする。更に結晶Si/水素化アモルファス(a-Si:H)接合(HIT)太陽電池は、SiH₄のプラズマCVD法で基板温度200℃で結晶Siウエハ両面に水素化アモルファスSi(a-Si:H)層で終端することで効率25%が達成されているが、価電子制御, バンドオフセットの精密な制御が要求される。一方有機系薄膜太陽電池は材料の選択性が広く、軽量フレキシブル素子の実現が期待され、且つ大気圧塗布法が利用できることから現在分子設計を中心に活発な研究が実施され、変換効率は10%に達している。本研究では、HIT太陽電池性能を越える性能を塗布法で実現することを目標に半導体Si/有機接合特性の理解と高効率太陽電池設計を目指した。具体的には、半導体Siの優れた光吸収能・キャリア輸送特性と正孔輸送層として優れた性能を有する導電性高分子Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)との簡単な素子構造からなる無機・有機ハイブリッド太陽電池の動作原理の理解と性能決定因子の解明を通じてSi/有機接合太陽電池のポテンシャルを実証することを目的とする。本論文は5章から構成されており、各章を要約すると以下のようになる。

第1章「序論」では、太陽電池構成材料の背景として、太陽電池の基礎科学, 結晶・多結晶Si系, 薄膜Si系, 化合物半導体系, 有機・高分子系, 色素増感系太陽電池の太陽電池に関する研究動向と性能とそれらの特徴について述べている。また本研究の目的、論文構成について述べている。

第2章「Si/導電性高分子PEDOT:PSS接合太陽電池」では、疎水性結晶Si上に親水性PEDOT:PSSの均一塗布を実現するため、界面活性剤をPEDOT:PSSに添加し、スピコートすることで均一塗布を実現した。この成果によりスピコートSi/PEDOT:PSS接合太陽電池構造で変換効率11%を達成した。またPEDOT:PSSの光学異方性の溶媒および外部印加電圧に対する影響と微細構造および太陽電池性能因子と関連を調査した。一般にPEDOT:PSSは一軸光学異方性を有し、面内と基板面に垂直方向の屈折率が異なることが報告されている。また溶媒や外部因子によりその度合は制御可能である。これらの物性は、例えばPEDOT/PSS組成比の膜の深さ方向プロファイルの制御によりSi/PEDOT:PSS接合特性を制御できることを示唆する。実際スピコートや霧化塗布法による気相成長時に印加する直流電圧によりPEDOT/PSS組成比の制御が可能であることを当研究室で実証している。これらの光学物性(光学定数:常光・異常光成分の屈折率, 消衰係数, 複素誘電率, キャリア濃度・移動度)のスピコート時の溶媒に対する影響を分光エリプソメトリー, X線回折, X線光電子分光法により考察している。その結果2溶媒(エチレングリコール(EG)+メタノール(MeOH))で形成した膜では、1溶媒(MeOH, EG)で作成した膜に比較して異常光成分の屈折率の増大に伴いキャリア移動度が増大し、その結果太陽電池性能因子の向上することを明らかにした。

第3章「ゲスト分子の添加によるSi/PEDOT:PSS接合素子性能の向上」では、素子性能のより一層の向

上を目的に紫外領域の外部量子効率 (EQE) の向上および Si/PEDOT:PSS 界面の局所電界強度の増大を目指している。前者の紫外領域の EQE の向上では、紫外領域の光吸収能が高く、且つ PEDOT:PSS に替る正孔輸送層として期待される 3 酸化モリブデンウム (MoO_3) 薄片を選択し、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ サイズの薄片の添加濃度または薄片サイズの制御を通じて PEDOT:PSS に添加または Si/PEDOT:PSS 界面に挿入することで微細構造および素子性能に及ぼす効果を考察している。微細構造評価では MoO_3 薄片内に PEDOT:PSS がインターカレーションすることを明らかにし、また添加濃度の調整により無添加の素子の EQE に比較して、 $300 \sim 450\text{nm}$ 領域の EQE が $10 \sim 20\%$ 増大できることを明らかにした。更には薄片サイズの微細化により赤外領域の EQE の低減を抑制しつつ紫外領域の EQE の向上に有効であることを実証した。

後者の Si/PEDOT:PSS 界面電場のより一層の増大に対する検討では、強誘電性高分子 P(VDF-TeFE) の Si 上への数分子層塗布とその後の直流電圧によるポーリング処理で残留分極を最大限に利用することで素子性能が 11% から 12.3% まで向上できることを明らかにした。一般に Si/PEDOT:PSS 接合はショットキー接合として理解されているが、半導体 PN 接合に比較して拡散電位が低く、pn 接合のそれに比較して小さい。その為太陽電池の開放電圧の向上には限界があるとされていた。即ち Si/PEDOT:PSS 構造太陽電池のポテンシャルを実証するためには、より一層の拡散電位および素子の開放電圧増大が必須である。これらの問題に対して、ポリビニリデン四弗化エチレン [P(VDF-TeFE)] の分子層レベルでの界面への挿入をスピコート法、ラングミュア - ブロジェット (LB) 法により行い、その後の直流電圧によるポーリング処理を施すことで、分子鎖に対して垂直方向に水素とフッ素を配向させ、永久双極子モーメントによる残留分極による界面の局所電界強度の増大を検討している。特に直流電圧の極性、挿入有無の効果、膜厚に対する影響を系統的に調べている。キャパシター構造による膜厚と容量成分、赤外吸収分光による分子配向の評価、電流 - 電圧特性評価から、数分子層の挿入およびその後の直流電圧印加によるポーリングが素子性能向上に有効であることを初めて実証した。その結果変換効率 12.3% までの性能向上に成功した。

第 4 章「高効率多結晶 Si/PEDOT:PSS 接合太陽電池」では、高価な結晶 Si からキャスト法で製造された n 型多結晶 Si を基盤とした素子の高効率化を検討した。特に多結晶 Si 基盤の前処理による欠陥の抑制および多結晶 Si 上の PEDOT:PSS の均一塗布技術に着目した。具体的には、多結晶 Si のバルクおよび表面欠陥の終端を目的に高圧水蒸気処理を検討した。その結果粒界および表面の欠陥終端に有効であることを光導電性、容量 - 電圧特性から明らかにした。更に多結晶 Si 上の PEDOT:PSS 均一塗布を目的に帯電ミストを利用した気相成長法 (霧化塗布法) を利用して凹凸基板表面への均一塗布を検討した。その結果変換効率 9.7% を達成した。

第 5 章「結論」では、本研究で得られた結果の要点を述べている。

以上本論文では、スピコート法による Si/PEDOT:PSS 接合の簡単な素子構造からなる高効率太陽電池のポテンシャルを実証するため溶媒、ゲスト分子添加の効果を系統的に調査している。本研究は日本では当研究室のみで実施され、これまで幾つかの実績を上げている。特に PEDOT:PSS の膜厚と AR コートにより通常の結晶 Si 系太陽電池性能に迫る変換効率 15.4% を実現している。さらに本研究に関する発表論文: 12 報 (First author 論文 7 報, 他 5 報), 国際会議発表 6 件の実績がある。

以上当審査会は本学位論文が博士 (工学) の学位授与に値する十分な研究内容であると判断され、合格と判定した。