

氏 名	小堀 稔文
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学位記号番号	博理工乙第244号
学位授与年月日	平成30年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当
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
論文審査委員	委員長 教授 鎌田 憲彦 委員 教授 白井 肇 委員 准教授 石丸 雄大 委員 准教授 本多善太郎

## 論文の内容の要旨

有機薄膜太陽電池（OPV: Organic photovoltaic cells）は、薄膜・軽量、フレキシブル、低コストなどの特長から次世代の太陽電池として期待されている。一方、実用化には光電変換効率（PCE: Photoconversion efficiency）の更なる向上が必須であり、そのためには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。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コート法を選択した。

### 1. 順型構造における正孔輸送層の検討

正孔輸送層材料である PEDOT:PSS の代替として研究が進められている  $\text{MoO}_x$  に着目し、glass/ITO/ $\text{MoO}_x$ /低バンドギャップポリマー:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al の順型構造 OPV において、 $\text{MoO}_x$  の熱アニール処理の効果について調べた。 $\text{MoO}_x$  に 160°C /5 min の熱アニール処理することにより、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、 $\text{MoO}_x$  層が表面に多くの酸素空孔を有し、アニリングにより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、 $\text{MoO}_x$  正孔輸送層への熱アニリング処理が電荷輸送・注入の障害となる表面の酸素空孔を減少させることで、 $\text{MoO}_x$  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。

### 2. 逆型構造における電子輸送層の検討

Glass/ITO/ZnO/ドナーポリマー:PC<sub>61 or 71</sub>BM/ $\text{MoO}_x$ /Ag の逆型構造 OPV において、その電子輸送層に適用した ZnO ゼル-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、PTB7-Th、いずれを用いた場合でも、ZnO ゼル-ゲル膜の熱処理温度が 125°C を超えると OPV 性能は劇的に向上し、150 ~ 200°C で性能のピークに達した。一方、250°C を超える高温のアニリングでは 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°C 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。

### 3. 光電変換層の厚さ検討

光電変換層の厚さと OPV 性能との関係について、PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM 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。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、良好に一致した。また、FF の光電変換層膜厚増加に伴う連続的な減少は 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り、その要因も光電変換層内の光強度分布の違いにあることを明らかにした。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

PEN/ITO/電子輸送層/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>x</sub>/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 ゴル - 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 ゴル - 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 ゴル - 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、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、素子の大気中放置による劣化を軽減するためには、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。

## 論文の審査結果の要旨

p 型ドナーと n 型アクセプターを光電変換膜とする有機薄膜太陽電池 (Organic Photovoltaic Cell, OPV) は、軽量・フレキシブル、カラフル、低コストプロセスといった可能性から、研究開発が活発に行われている。その一方、実用化には光電変換効率 (Photoconversion efficiency, PCE)、信頼性の向上が必須であり、材料に即した素子構成やプロセス条件の検討及び最適化が必要である。本論文はこうした OPV の特性向上と課題解決を目的として、塗布型 OPV 構造の検討と最適化を行っている。

「1. 順型構造における正孔輸送層の検討」では、正孔輸送層材料である PEDOT:PSS の代替として  $\text{MoO}_x$  に着目し、ガラス基板 /ITO/ $\text{MoO}_x$ /PC71BM/LiF/Al の順型構造でのアニール効果を調べた。PCPDTBT、PTB7、PTB7-Th、いずれの光電変換膜でも、 $160^\circ\text{C}$  /5 min の熱アニールにより短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) や曲線因子 (FF) などの特性パラメータが改善し、PCE は向上した。これは  $\text{MoO}_x$  層表面の酸素空孔がアニールで充填されるためであることを XPS スペクトル測定により明らかにした。

「2. 逆型構造における電子輸送層の検討」では、ガラス基板 /ITO/ $\text{ZnO}$ /ドナーポリマー:PC61 (or 71) BM/ $\text{MoO}_x$ /Ag の逆型構造 OPV において、電子輸送層である  $\text{ZnO}$  ゴル-ゲル膜のアニール温度と素子性能の関係について調べた。ドナーポリマー P3HT、PTB7、PTB7-Th のどの場合でも、 $\text{ZnO}$  ゴル-ゲル膜の熱処理温度が  $125^\circ\text{C}$  を超えると OPV 性能は大幅に向上し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$  で性能のピークに達した。 $250^\circ\text{C}$  を超える高温アニールでは FF が低下した。この時  $\text{ZnO}$  膜の表面形態及び膜中の残留有機成分や  $\text{ZnO}$  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であることが示唆された。OPV 特性が良好なアニール温度  $150 \sim 200^\circ\text{C}$  では、 $\text{ZnO}$  前駆体溶液由来の有機成分が  $\text{ZnO}$  膜中に適度に残っている有機-無機ハイブリッドの状態であり、比較的低温 ( $150^\circ\text{C}$ ) 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」では、PTB7-Th:PC71BM を光電変換層とする順/逆型構造 OPV 素子内の入射光電場強度分布をシミュレーションし、光電変換層の厚さに依存して単調増加ではない  $J_{sc}$  のふるまいを解明した。また FF の光電変換層膜厚増加に伴う連続的な減少は  $200 \text{ nm}$  以上では逆型に比べて順型でより緩慢になり、その要因が光電変換層内の光強度分布の違いであることも明らかにした。各構造で光電変換層内の光強度分布が適正な膜厚では、順型 OPV で 9.25% (膜厚:  $116 \text{ nm}$ )、逆型 OPV で 10.4% (膜厚:  $76 \text{ nm}$ ) の 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」では PEN フィルムを基板とし、PEN 基板 /ITO/電子輸送層 /PTB7-Th:PC71BM/ $\text{MoO}_x$ /Ag のフレキシブル OPV を作製し特性を検討した。基板自体の低い透過率、光照射による光起電力特性 (特に FF) の変動 (Light soaking 効果) 等の問題に加えて、PEN 基板上の  $\text{ZnO}$  ゴル-ゲル膜が OPV の電荷輸送性に悪影響を及ぼすと推測し、 $\text{ZnO}$  ナノ粒子や PFN への変更によって特性改善を実証した。PCE は PFN 膜の使用で 8.71% であった。加えてフレキシブル OPV の素子面積拡大のため、ITO パターン形状を素子幅が短くなるよう設計し、劣化軽減には片面二枚ずつのフィルムによる二重封止が有効であることを示した。

以上より、有機薄膜太陽電池の構造、プロセスと素子特性との対応関係を実験的に示し、各部の最適化を通して PCE、信頼性向上の指針を提示した。

論文、国際会議等発表リストは以下の通りである。

#### 原著論文

- [1] T. Kobori, N. Kamata, and T. Fukuda, Effect of annealing-induced oxidation of molybdenum oxide on organic photovoltaic device performance, *Org. Electron.* 37 (2016) 126-133.
  - [2] T. Kobori, N. Kamata, and T. Fukuda, Effect of Optical Intensity Distribution on Conversion Efficiency of Inverted Organic Photovoltaic Cell, *IEICE Trans. Electron.* E100-C (2017) 114-117.
  - [3] T. Kobori, T. Fukuda, A. Takahashi, A. Toda, N. Kamata, and Y. Uratani, Influence of Annealing Temperature for ZnO layer on Photoconversion Efficiency of Organic Devices., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, In Press.
  - [4] T. Kobori, T. Fukuda, Effect of optical intensity distribution on device performances of PTB7-Th:PC71BM- based organic photovoltaic cells., *Org. Electron.* 51 (2017) 76-85.
  - [5] T. Kobori, N. Kamata, and T. Fukuda, Impedance Spectroscopy for Annealing-Induced Change of Molybdenum Oxide in Organic Photovoltaic Cell, *Appl. Mater. Phys. Chem*, 7 (2017) 323-333.
- この他に T. Kobori, T. Fukuda, and N. Kamata, フレキシブル基板上有機薄膜太陽電池における電子輸送層の検討, *IEEJ Trans.* (minor revision, 再投稿済み) .  
がある。

#### 国際学会における発表

- [6] Toshifumi Kobori, Norihiko Kamata, Takeshi Fukuda, Influence of active layer thickness of normal and inverted organic photovoltaic cells, 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2016), p.12, Niigata, Japan (O3-1) .
- [7] Toshifumi Kobori, Yudai Uratani, Norihiko Kamata, Takeshi Fukuda, Influence of Annealing Temperature for ZnO layer on Photoconversion Efficiency of Organic Devices, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016 (KJF-ICOME2016)*, Fukuoka, Japan, p.56 (2016) (Y-11).
- [8] Toshifumi Kobori, Takeshi Fukuda, Norihiko Kamata, Analysis of annealing effect for molybdenum oxide layer on the organic photovoltaic cell using impedance spectroscopy, 12th International Conference on NanoMolecular Electronics, Kobe, Japan, p73 (2016) (S2-O-4).

#### 国内学会における発表

- [1] 小堀 稔文, 高比良 和也, 福田 武司, 鎌田 憲彦, 順型, 逆型有機薄膜太陽電池における活性層膜厚の影響, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 13p-P9-4 (2016.9.13).
- [2] 小堀 稔文, 戸田 明日来, 鎌田 憲彦, 福田 武司, 有機薄膜太陽電池における酸化モリブデンの熱処理効果, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 13p-P9-3 (2016.9.13).

上記の査読付き学術論文、国際会議講演を行っている。高効率ドナー・アクセプター分子の開発と合わせて効率改善・信頼性向上を図る可能性が拓かれ、応用面で有益な研究成果と認められる。審査委員の全員一致で学位論文として十分な内容と判定した。