

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | 石川 良  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（理学）  |
| 学位記号番号     | 博理工甲第 895 号   |
| 学位授与年月日    | 平成 25 年 3 月 22 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     | Increasing efficiency and characteristics analysis of organic photovoltaic cells fabricated by solution process<br>(塗布形成有機薄膜太陽電池の高効率化と動作特性解析) |
| 論文審査委員     | 委員長 准教授 上野 啓司<br>委員 教授 鎌田 憲彦<br>委員 教授 白井 肇<br>委員 准教授 坂本 章   |

## 論文の内容の要旨

近年、地球温暖化防止などの観点から再生可能エネルギーが注目されており、太陽光エネルギーは再生可能エネルギー源の中で最も潜在資源量が多い。太陽電池は太陽光から直接発電する素子であり、現在の主流は結晶シリコンを用いたものである。有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池には軽量かつ折り曲げられる電池が作製しやすいという、結晶シリコン太陽電池にはない特徴を持っており、さらに塗布成膜のみで太陽電池が作製可能であり、シリコン太陽電池より低エネルギー・低コストで太陽電池が作製可能になると期待され、近年盛んに研究が行われている。現在、有機薄膜太陽電池の中では光電変換層として p 型半導体（ドナー）と n 型半導体（アクセプター）を混合した層を用いたバルクヘテロ接合型が、広い電荷分離界面を有し、効率的に電荷分離が可能な事から最も盛んに研究が行われている。バルクヘテロ接合型太陽電池ではカソードと光電変換層間に電子輸送層（ETL）、アノードと光電変換層間に正孔輸送層（HTL）を挿入することによりリーク電流を抑えるとともに、エネルギー障壁を軽減することにより高性能化が図られている。簡便、低コストに成膜可能な塗布型バッファー層は、適切なエネルギー準位を有する事、塗布成膜時に下層に対して損傷を与えずかつ均一に成膜可能であり、上層の成膜時に損傷を受けないことなど、複数の要求項目を同時に満たす必要がある。本研究では塗布型バッファー層を用いてバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の高性能化を図った。

### I フッ素系界面活性剤を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化

極薄の LiF が有機薄膜太陽電池の電子輸送層として良く用いられているが、これはカソードと光電変換層界面に界面双極子を形成することにより電子取り出し障壁を低減するという働きをしている。今回、界面双極子または電子輸送性に優れた  $\text{AlO}_x$  の形成が期待できる非イオン性のフッ素系界面活性剤 Zonyl® FS-300 を電子輸送層として使い、性能向上を試みた。ドナーとして狭バンドギャップポリマーの一つである PCDTBT、アクセプターとして可溶性  $\text{C}_{70}$  フラーレン誘導体 [70]PCBM を使い、glass/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:[70]PCBM/ Zonyl® FS-300/Al 構造の太陽電池を作製し、AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> の疑似太陽光照

射下で性能を評価した。Zonyl を用いていないデバイスのエネルギー変換効率 PCE=3.53% に対して、0.02wt% Zonyl 溶液を塗布したデバイスでは全てのパラメータが向上し PCE=4.76% となった。原子間力顕微鏡 (AFM) とオージェ電子分光 (AES) を測定したところ 0.02wt% の Zonyl 溶液から成膜した膜は島状である事が判明した。

## II 塗布型酸化モリブデン正孔輸送層を用いた有機薄膜太陽電池

PEDOT:PSS は優れた導電性、高い透明性・仕事関数を有しており、有機薄膜太陽電池の正孔輸送層として標準的に用いられている。しかしながら、PEDOT:PSS は強酸性・吸湿性を示すため、これに代わる正孔輸送層が求められている。

酸化モリブデンは高い仕事関数を有するワイドバンドギャップな物質であり、安定・無毒性なため PEDOT:PSS 代替の正孔輸送層として注目されているが、通常は高コストな真空蒸着で成膜されている。本研究では、難溶性の三酸化モリブデンの水溶液を高温下で加熱攪拌することにより三酸化モリブデンを溶解させ、この溶液をスピコートするのみという簡便な手法により酸化モリブデンを成膜し、正孔輸送層として用いた。成膜した試料は AFM, AES ならびに X 線光電子分光 (XPS) により評価した。ドナーとして P3HT, アクセプターとして [60]PCBM を用いた系と、PCDTBT:[70]PCBM の 2 つの系を光電変換層として用いた太陽電池を作製した。XPS の測定より Mo の価数は +6 であることが明らかになった。また AES と AFM の測定結果を照らし合わせると酸化モリブデンは ITO 表面を完全に被覆していない事が判明した。

しかしながら、酸化モリブデン層を挿入することにより P3HT:[60]PCBM を光電変換層とする太陽電池の並列抵抗, PCE は向上し、PEDOT:PSS を正孔輸送層として用いた素子に匹敵する性能を示した。光電変換層を PCDTBT:[70]PCBM とし、Zonyl を電子輸送層として用いた系では PCE は 4.02% まで向上した。

## III 逆型有機薄膜太陽電池の作製と評価

金や銀などの仕事関数が高く安定な金属電極をアノード、透明電極側をカソードとする逆型有機薄膜太陽電池は高い耐久性が報告されている。逆型有機薄膜太陽電池の電子輸送層としてはゾルゲル法で形成された酸化亜鉛や酸化チタンが主に用いられているが、200℃以上の高温での加熱が必要である。今回、火炎噴霧法により合成された酸化亜鉛と酸化チタンのナノ粒子水分散液を用いて低温で簡便に電子輸送層を形成し、逆型有機薄膜太陽電池を作製・評価した。ITO コートガラス基板上に、酸化亜鉛ナノ粒子水分散液を用いて膜厚 80nm の電子輸送層を形成し、続いて P3HT:[60]PCBM 光電変換層を形成した。光電変換層上に塗布法により酸化ニッケル, PEDOT:PSS (Zonyl 添加), 酸化モリブデン溶液のいずれかの正孔輸送層を成膜し、最後に金電極を蒸着して素子を作製した。均一に微粒子が分散した形態をしていた MoO<sub>x</sub> を用いた素子が最も高い性能を示した。酸化亜鉛の膜厚を 40 nm に減少させると、酸化亜鉛による短波長側での吸収が減少した為、外部量子効率 (EQE) が特に短波長側で改善しており短絡電流密度が向上した。また酸化亜鉛の表面荒さが減少した為、開放電圧, 曲線因子も改善しており、PCE=2.84% と通常型の PCE=2.79% と同等以上の性能を示した。さらに無封子で大気中に放置した場合、5 日後でも初期の 82% の PCE と高い耐久性を示した。また、電子輸送層をより平坦な酸化チタンナノ粒子とし光電変換層を PCDTBT:[70]PCBM とした系で PCE=2.97% が得られている。

## 論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 25 年 1 月 29 日（火）に公開で開催した。発表会においては、研究成果の発表、および学位論文の内容についての質疑応答が行われた。その結果、研究成果が国際的水準に達していること、および申請者の本学問分野における理解度が十分であることが確認された。よって審査委員会は、本学位論文の申請者が博士（理学）の学位授与にふさわしいと判断し、全会一致で「合格」と判定した。以下に、本学位論文の要旨を示す。

近年、地球温暖化防止などの観点から再生可能エネルギーが注目されており、太陽光エネルギーは再生可能エネルギー源の中で最も潜在資源量が多い。太陽電池は太陽光から直接発電する素子であり、現在の主流は結晶シリコンを用いたものである。有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池には軽量かつ折り曲げられる電池が作製しやすいという、結晶シリコン太陽電池にはない特徴を持っており、さらに塗布成膜のみで太陽電池が作製可能であり、シリコン太陽電池より低エネルギー・低コストで太陽電池が作製可能になると期待され、近年盛んに研究が行われている。現在、有機薄膜太陽電池の中では光電変換層として p 型半導体（ドナー）と n 型半導体（アクセプター）を混合した層を用いたバルクヘテロ接合型が、広い電荷分離界面を有し、効率的に電荷分離が可能な事から最も盛んに研究が行われている。バルクヘテロ接合型太陽電池ではカソードと光電変換層間に電子輸送層（ETL）、アノードと光電変換層間に正孔輸送層（HTL）を挿入することによりリーク電流を抑えるとともに、エネルギー障壁を軽減することにより高性能化が図られている。簡便、低コストに成膜可能な塗布型バッファ層は、適切なエネルギー準位を有する事、塗布成膜時に下層に対して損傷を与えずかつ均一に成膜可能であり、上層の成膜時に損傷を受けないことなど、複数の要求項目を同時に満たす必要がある。本研究では塗布型バッファ層を用いてバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の高性能化を図った。

### [1] フッ素系界面活性剤を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化

極薄の LiF が有機薄膜太陽電池の電子輸送層として良く用いられているが、これはカソードと光電変換層界面に界面双極子を形成することにより電子取り出し障壁を低減するという働きをしている。今回、界面双極子または電子輸送性に優れた  $\text{AlO}_x$  の形成が期待できる非イオン性のフッ素系界面活性剤 Zonyl® FS-300 を電子輸送層として使い、性能向上を試みた。ドナーとして狭バンドギャップポリマーの一つである PCDTBT、アクセプターとして可溶性  $\text{C}_{70}$  フラーレン誘導體 [70]PCBM を用い、glass/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:[70]PCBM/ Zonyl® FS-300/Al 構造の太陽電池を作製し、AM1.5G, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の疑似太陽光照射下で性能を評価した。Zonyl を用いていないデバイスのエネルギー変換効率  $\text{PCE}=3.53\%$  に対して、0.02wt% Zonyl 溶液を塗布したデバイスでは全てのパラメータが向上し  $\text{PCE}=4.76\%$  となった。原子間力顕微鏡 (AFM) とオージェ電子分光 (AES) を測定したところ 0.02wt% の Zonyl 溶液から成膜した膜は島状である事が判明した。

### [2] 塗布型酸化モリブデン正孔輸送層を用いた有機薄膜太陽電池

PEDOT:PSS は優れた導電性、高い透明性・仕事関数を有しており、有機薄膜太陽電池の正孔輸送層として標準的に用いられている。しかしながら、PEDOT:PSS は強酸性・吸湿性を示すため、これに代わる正孔輸送層が求められている。

酸化モリブデンは高い仕事関数を有するワイドバンドギャップな物質であり、安定・無毒性なため PEDOT:PSS 代替の正孔輸送層として注目されているが、通常は高コストな真空蒸着で成膜されている。

本研究では、難溶性の三酸化モリブデンの水溶液を高温下で加熱攪拌することにより三酸化モリブデンを溶解させ、この溶液をスピコートするのみという簡便な手法により酸化モリブデンを成膜し、正孔輸送層として用いた。成膜した試料はAFM, AESならびにX線光電子分光(XPS)により評価した。ドナーとしてP3HT, アクセプターとして[60]PCBMを用いた系と、PCDTBT:[70]PCBMの2つの系を光電変換層として用いた太陽電池を作製した。XPSの測定よりMoの価数は+6であることが明らかになった。またAESとAFMの測定結果を照らし合わせると酸化モリブデンはITO表面を完全に被覆していない事が判明した。

しかしながら、酸化モリブデン層を挿入することによりP3HT:[60]PCBMを光電変換層とする太陽電池の並列抵抗、PCEは向上し、PEDOT:PSSを正孔輸送層として用いた素子に匹敵する性能を示した。光電変換層をPCDTBT:[70]PCBMとし、Zonylを電子輸送層として用いた系ではPCEは4.02%まで向上した。

### [3] 逆型有機薄膜太陽電池の作製と評価

金や銀などの仕事関数が高く安定な金属電極をアノード、透明電極側をカソードとする逆型有機薄膜太陽電池は高い耐久性が報告されている。逆型有機薄膜太陽電池の電子輸送層としてはゾルゲル法で形成された酸化亜鉛や酸化チタンが主に用いられているが、200℃以上の高温での加熱が必要である。今回、火炎噴霧法により合成された酸化亜鉛と酸化チタンのナノ粒子水分散液を用いて低温で簡便に電子輸送層を形成し、逆型有機薄膜太陽電池を作製・評価した。ITOコートガラス基板上に、酸化亜鉛ナノ粒子水分散液を用いて膜厚80nmの電子輸送層を形成し、続いてP3HT:[60]PCBM光電変換層を形成した。光電変換層上に塗布法により酸化ニッケル、PEDOT:PSS (Zonyl添加)、酸化モリブデン溶液のいずれかの正孔輸送層を成膜し、最後に金電極を蒸着して素子を作製した。均一に微粒子が分散した形態をしていたMoO<sub>x</sub>を用いた素子が最も高い性能を示した。酸化亜鉛の膜厚を40nmに減少させると、酸化亜鉛による短波長側での吸収が減少した為、外部量子効率(EQE)が特に短波長側で改善しており短絡電流密度が向上した。また酸化亜鉛の表面荒さが減少した為、開放電圧、曲線因子も改善しており、PCE=2.84%と通常型のPCE=2.79%と同等以上の性能を示した。さらに無封子で大気中に放置した場合、5日後でも初期の82%のPCEと高い耐久性を示した。また、電子輸送層をより平坦な酸化チタンナノ粒子とし光電変換層をPCDTBT:[70]PCBMとした系でPCE=2.97%が得られている。

以上の研究成果は原著論文として、1報が*Applied Physics Express*誌に掲載され、他2報が作成中である。いずれも石川氏が筆頭著者である。また共著者として太陽電池関連の参考論文8報が原著論文として掲載済みである。さらに国際学会における英語での口頭・ポスター講演も複数回行っている。本研究で得られた成果は、有機薄膜太陽電池の高機能化、実用化に向けた重要な知見であり、本分野の発展に貢献しているといえる。以上を総合し、審査委員会は本論文が博士論文として十分な価値があるものと判断し、「合格」と判定した。