

Title	Studies on p-i-n Junction Type Organic Solid-State Solar Cells
Author(s)	末森, 浩司
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46875
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	末 森 浩 司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19744 号
学位授与年月日	平成 17 年 7 月 13 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Studies on p-i-n Junction Type Organic Solid-State Solar Cells (p-i-n 接合型有機固体太陽電池に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 横山 正明 (副査) 教授 福住 俊一 太陽エネルギー化学研究センター教授 松村 道雄 教授 金谷 茂則 教授 宮田 幹二 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 青野 正和

論文内容の要旨

本論文は、p 型と n 型の有機半導体の混合膜（共蒸着膜）を用いた有機太陽電池の高効率化を目的に、共蒸着膜中の微細構造の制御、高効率の電荷分離ならびに電荷輸送のための最適デバイス構造の探索、および、有機膜の pn 制御と金属電極/有機膜接合に関する研究を行った成果をまとめたものである。

第 1 章では、共蒸着膜作製時の基板温度を変化させることで、共蒸着膜内部の微細構造を制御した結果、共蒸着膜が発生する光電流を大幅に向上させることに成功した。

第 2 章では、2 種類の有機半導体薄膜を基板と平行な方向にナノメートルオーダーで配列した、直立有機多層膜を作製し、その光電変換特性を調べた。基板と平行に、層幅 5-10 nm の各半導体層が交互に並んだ構造が、光電変換に理想的な構造であることを明らかにした。

第 3 章では、金属電極蒸着時の金属粒子の有機膜への侵入により、2 枚の電極がショートする問題を解決するため、電極間に非常に厚いナフタレン誘導体保護層を挿入した太陽電池を作製した結果、素子特性を全く低下させずに、ショートを防止することに成功した。このため、セルの面積化が可能になった。

第 4 章では、第 1 章の方法を用いて微細構造を制御した共蒸着膜を p 型と n 型の有機半導体で挟んだ、3 層構造の太陽電池を作成した結果、非常に大きな光電流と高い光電変換効率 (2.5%) を観測した。

第 5 章では、有機半導体にオーミック接合を形成する方法を探索した。ペリレン単結晶/電極界面に臭素ドーピングを行い、ペリレンを p 型化することでホールに対するオーミック接合を、また、ナトリウムドーブによりペリレンを n 型化することで電子に対するオーミック接合を形成することに成功した。

第 6 章では、第 5 章で用いた、ペリレン単結晶に代えて、実際のデバイスに応用しやすい、有機蒸着膜にオーミック接合を形成することを試みた。ナフタレン誘導体の蒸着膜に、白金、又はナトリウムをドーブすることで、ホール、電子双方に対するオーミック接合を形成することに成功した。また、不揮発性の白金が有機半導体にアクセプター性のドーパントとして働くことを見出した。

第 7 章では、第 6 章で開発した技術を用いて、陰極界面に電子に対するオーミック接合を持つ 3 層型太陽電池を作成した結果、光電変換効率が大幅に向上することを見出した。

第8章では、実用化を視野に入れて、3層型太陽電池の長期安定性を評価した。大気中の水や酸素からセルを隔離することで、長期にわたって安定に動作させることも可能であることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、p型とn型の有機半導体を用いた固体型有機太陽電池の高効率化を目的に、p、n両有機半導体の混合によるi層形成のための共蒸着膜中の微細構造の制御、高効率の電荷分離ならびに電荷輸送のための最適デバイス構造の探索、および有機膜のpn制御と金属電極/有機膜接合に関する研究成果をまとめたものであり、序論、本論8章および総括から構成されている。

序論では、有機半導体を用いた固体型有機太陽電池に関する研究開発の現状とそれが抱える未解決課題をまとめ、本研究の位置づけと意義について述べている。

第1章では、共蒸着膜作製時の基板温度を変化させることで共蒸着膜内部の微細構造制御に成功し、その微細構造制御によって光電流を大幅に向上できることを見出している。

第2章では、2種類の有機半導体薄膜を基板と平行な方向にナノメートルオーダーで配列した直立有機多層膜構造を提案し、その光電変換特性を検討した結果、基板と平行に層幅5-10nmの各半導体層が交互に並んだ構造が光電変換に最適な構造であることを明らかにしている。

第3章では、有機薄膜デバイスにおける金属電極蒸着時の金属粒子の有機膜への侵入によるショート問題を解決するため、新しく厚膜ナフタレン誘導体(NTCDA)保護層を挿入した太陽電池を提案し、これにより素子特性を全く低下させずにショートを防止することに成功するとともにセルの面積化を可能にしている。

第4章では、第1章の方法を用いて微細構造を制御した共蒸着膜i層をp型とn型の有機半導体で挟んだp-i-n3層構造の太陽電池を検討し、非常に大きな光電流と高い光電変換効率(2.5%)を得ることに成功している。

第5章では、有機半導体/金属電極接合におけるオーミック接合形成法を探索し、ペリレン単結晶/電極界面への臭素ドーピングならびにナトリウムドーピングによって、それぞれホールならびに電子に対するオーミック接合が形成できることを実証している。

第6章では、実際のデバイスに応用される有機蒸着膜におけるオーミック接合形成に関しても検討を行い、ナフタレン誘導体(NTCDA)の蒸着膜に白金又はナトリウムをドーブすることで、ホール、電子双方に対するオーミック接合形成に成功している。また白金が有機半導体に対してアクセプター性のドーパントとして働くことをはじめて見出している。

第7章では、第6章における成果に基づいて、陰極界面に電子に対するオーミック接合を持つ3層型太陽電池において実際に光電変換効率が大幅に向上することを示している。

第8章では、実用化を視野に入れて、3層型太陽電池の長期安定性を評価を行い、大気中の水分ならびに酸素からセルを隔離することで長期にわたって安定に動作させることが可能であることを示している。

最後に、本研究で得られた成果を総括している。

本論文において得られた成果を要約すると次の通りである。

(1)p-i-n固体型有機太陽電池における共蒸着膜(i層)の作製時に基板温度を変化させることで共蒸着膜内部の微細構造制御が可能であり、これによって光電流を大幅に向上できること、さらに微細構造を制御した共蒸着膜i層をp型とn型の有機半導体で挟んだp-i-n3層構造の太陽電池が高い光電変換効率(2.5%)を示すことを明らかにしている。

(2)2種類の有機半導体薄膜を基板と平行な方向にナノメートルオーダーで配列した全く新しい直立有機多層膜構造を提案し、基板と平行に層幅5-10nmの各半導体層が交互に並んだ構造が光電変換に最適な構造であることを明らかにしている。

(3)有機薄膜デバイスが抱える金属電極蒸着時の金属粒子の有機膜への侵入によるショート問題の解決法として、厚

膜ナフタレン誘導体 (NTCDA) 保護層の挿入が素子特性を全く低下させずにショートを回避できることを見出し、これによってセルの面積化を可能にしている。

(4)有機半導体/金属電極接合におけるオーミック接合形成に関して、ペリレン単結晶/電極界面への臭素ドーピングならびにナトリウムドーピングによるホール、電子双方に対するオーミック接合形成を実証し、さらに実際のデバイスに応用される蒸着膜においても、ナフタレン誘導体 (NTCDA) 蒸着膜に白金、又はナトリウムをそれぞれドーピングすることでオーミック接合形成に成功している。また白金が有機半導体に対してアクセプター性のドーパントとして働くことを見出している。

(5)陰極界面に電子に対するオーミック接合を持つ3層型太陽電池において実際に光電変換効率が大幅に向上することを明らかにしている。

(6)3層型有機太陽電池において、大気中の水分や酸素からセルを隔離することによって長期にわたって安定に動作させることが可能であることを示している。

以上のように、本論文は、従来のシリコン系太陽電池に替わる、低温プロセスで面積化が可能な太陽電池として大きな期待が寄せられている有機半導体を用いた固体型有機太陽電池の性能向上のための課題に対して、有機蒸着膜中の微細構造の制御、高効率の電荷分離ならびに電荷輸送のための最適デバイス構造、および有機膜の pn 制御と金属電極/有機膜接合における有機半導体のデバイス化技術を提案し、それを実証することで大幅な効率向上と実用化に向けた多くの知見を得ており、有機半導体の材料物性化学、デバイス化技術の発展に寄与するところが極めて大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。