



Title	有機薄膜太陽電池におけるミクロ相分離構造の形態制御に関する研究
Author(s)	堀, 哲郎
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59955
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	堀 哲 郎
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 6 2 3 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電気電子情報工学専攻
学 位 論 文 名	有機薄膜太陽電池におけるマイクロ相分離構造の形態制御に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 尾崎 雅則 (副査) 教 授 大森 裕 准教授 藤井 彰彦 教 授 伊藤 利道 教 授 森 勇介 教 授 片山 光浩 教 授 栖原 敏明 教 授 近藤 正彦 教 授 八木 哲也

論 文 内 容 の 要 旨

近年、安価で柔軟などといった付加価値のある太陽電池デバイスとして、有機薄膜太陽電池が盛んに研究されている。有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率に寄与する重要な要素に、活性層のドナー分子とアクセプタ分子によるマイクロ相分離構造の形成がある。適切にマイクロ相分離構造の形態を制御することが、より良い光電変換特性を有する有機薄膜太陽電池の作製に繋がる。

本博士論文では、活性層に用いる有機半導体分子の選択や作製手法によって、有機薄膜太陽電池の活性層におけるマイクロ相分離構造の形態制御を行い、有機薄膜太陽電池の高効率化を目的とした。以下に、各章の内容を要約する。

第1章では、太陽電池における有機薄膜太陽電池の位置付け、有機薄膜太陽電池における開発動向やマイクロ相分離構造の重要性、本博士論文の構成や目的について述べた。

第2章では、可溶性と液晶性を有するフタロシアニン誘導体 (C6PcH₂) を用いて、塗布法によってバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。その結果、適切な条件で作製した太陽電池素子において、C6PcH₂の励起子拡散長と同等の結晶子サイズを得ることができ、すなわち適切なマイクロ相分離構造が形成され、高いエネルギー変換効率3.4%を達成した。

第3章では、液晶性フタロシアニン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池の活性層材料について検討した。C6PcH₂とその他のC_nPcH₂ (n = 7, 9, 10) とで電子状態や分子配向性が大きく異なることを見出し、C6PcH₂を用いた太陽電池素子において、電荷輸送経路が確立されマイクロ相分離構造が形成されることを見出した。また、フラーレン誘導体を検討することによって、0.97 Vの単層素子としては非常に高い開放電圧が得られることを明らかにした。

第4章では、高分子、特にポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用いたバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池へのフタロシアニン誘導体の混合効果について検討した。結果として、P3HTとC6PcH₂を適切な混合比率で混合した時に、幅広い吸収を有し、かつP3HTとC6PcH₂がそれぞれの結晶領域を有するマイクロ相分離構造が形成された活性層を作製可能であることを見出した。長波長領域における外部量子効率が増大し、短絡電流密度は1.4倍、エネルギー

ー変換効率が1.3倍向上した。

第5章では、理想的な活性層のマイクロ相分離構造に近い活性層構造を直接的に作製可能な、相互浸透型有機薄膜太陽電池に注目し、解析手法やデバイス構造、及び作製手法の検討を行った。X線光電子分光法とアルゴンイオンエッチングを併用することにより、相互浸透構造は、理想的なマイクロ相分離構造に近い、ドナー－アクセプター界面を有することを見出した。相互浸透型有機薄膜太陽電池に、酸化亜鉛陰極バッファ層と酸化モリブデン(VI)陽極バッファ層が共に挿入された相互浸透型有機薄膜太陽電池素子において、著しく光電変換特性が向上することを明らかにした。また、溶媒蒸気処理を施すことによって、P3HT薄膜の結晶性が向上し、それに伴ってその電気的特性が向上することを明らかにし、相互浸透型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上に成功した。

第6章では、第2章から第5章までの検討により得られた知見をまとめ、総括とした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指し、活性層のマイクロ相分離構造の形態制御に関する研究を行い、その成果をまとめたものであり、以下の6章より構成されている。

第1章では、本研究の背景を述べたのち、本論文の目的と意義を明らかにし論文の構成を述べている。

第2章では、液晶性フタロシアニン誘導体(CnPcH_2)をドナー材料、フラレーン誘導体(PCBM)をアクセプター材料に用いることによりバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池を作製し、その構造解析および太陽電池特性評価を行っている。その結果、ヘキシル基を側鎖に持つ C6PcH_2 を用いて、塗布プロセスによりバルクヘテロ接合構造薄膜が実現できることを示すとともに、活性層のマイクロ相分離構造の形態制御の重要性に着目して素子作製条件等の最適化を行い、3.4%のエネルギー変換効率ECEを達成している。さらに、光吸収波長範囲の拡大による高効率化をめざして、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)をドナー材料として用いた活性層とのタンデム構造の検討も行っている。

第3章では、第2章で良好な太陽電池特性を示した液晶性フタロシアニンのアルキル側鎖長の異なる同族体を用いてバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池を作製し、それらのアルキル側鎖長の違いによる活性層の高次構造の違いと太陽電池特性の相関について検討を行っている。その結果、何れの同族体を用いた場合もマイクロ相分離構造は形成されるものも、ヘキシル基を側鎖に持つ C6PcH_2 では、高温域の液晶秩序構造を反映した構造が結晶相においても保持された結果、キャリア輸送特性の優れた活性層が形成されていることを明らかにしている。さらに、アクセプター材料として最低空準位の異なるフラレーン誘導体を採用することにより、0.87Vの開放電圧を達成している。

第4章では、P3HTとPCBMからなるバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池に、P3HTとは吸収波長域が相補関係にある C6PcH_2 を導入することにより、吸収波長範囲の拡大によるECEの改善を実現している。また、ヘプチル基を側鎖にもつ C7PcH_2 との比較検討により、 C6PcH_2 が混合膜中でカラム構造を形成してマイクロ相分離構造を構成していることが、電荷の取り出しを可能としエネルギー変換効率の増大に寄与していることを明らかにしている。

第5章では、 C_{60} 膜表面にP3HTを溶液状態から塗布することにより形成されるドナーアクセプター相互浸透構造の成膜条件の最適化と導入するバッファ層の検討を行っている。その結果、 ZnO と MoO_3 をそれぞれ陰極および陽極バッファ層に用いることにより、ECEを3倍に改善している。さらに、X線光電子分光法により活性層の断面組成解析を行い、相互浸透構造の形成を確認している。

第6章では、第2章から第5章までで得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

以上のように、本論文は、有機薄膜太陽電池の高効率化において、マイクロ相分離構造の形態制御が重要であり、液晶性フタロシアニンのカラム構造形成制御、相互浸透構造の実現により、高いエネルギー変換効率が実現できることを示している。それにより高効率有機薄膜太陽電池の開発における指針を与えており、電気電子情報工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。