



Study on organic photovoltaic cell utilizing thin film of novel porphyrinoids

Saeki, Hiroyuki

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-09-25

(Date of Publication)

2015-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第5942号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005942>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 佐伯 宏之専 攻 応用化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Study on organic photovoltaic cell utilizing thin filmof novel porphyrinoids(新規ポルフィリノイド薄膜を用いた有機薄膜太陽電池
に関する研究)指導教員 石田 謙司

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

ポルフィリンは光合成において光を吸収するためのアンテナとして機能し、自然界で重要な役割を果たしている。また類似化合物であるフタロシアニンは鮮やかな青色を呈し、化学的安定性と耐光性に優れ、古くから有機顔料として確固たる地位を築いている。これらポルフィリノイドの優れた光・電気特性および堅牢性に着目し、近年、有機薄膜太陽電池の光活性層材料として応用しようとする試みが盛んになっている。

有機薄膜太陽電池は p 型半導体と n 型半導体を組み合わせた光活性層とそれを挟む陽極・陰極で構成される。高効率化のためには光吸収領域を拡大することに加え、 pn 界面を増加させることが重要である。 pn 界面面積の増加を目的とし、ドライプロセスでは共蒸着法が、ウェットプロセスでは pn 両有機半導体の混合溶液をスピコートする手法が広く用いられている。しかしポルフィリノイドは低分子であるため、これら手法により成膜した場合、伝導チャンネルが分断されて効率向上には限界がある。変換効率を最大化するためには、 pn 界面をナノレベルで混合しつつ、高速かつ連続的な伝導チャンネルを形成することが必要であり、ポルフィリノイド薄膜の凝集状態および分子配向を積極的に制御できる手法の開発が喫緊の課題となっている。

これらの背景をもとに本研究では、ドライプロセスとして化学気相成長法により生成するオクタシアノフタロシアニンに、ウェットプロセスとしては前駆体法により生成するベンゾポルフィセンに注目し、有機薄膜太陽電池の作製および評価に取り組んだ。両成膜法を有機半導体薄膜の作製手法として確立すべく、薄膜形態および薄膜形成メカニズムを詳細に評価し、モデル化を行った。作製した薄膜の半導体物性を明らかにすると共に、有機薄膜太陽電池へ実装し、高効率化への指針を得ることを目指した。

本論文は全 7 章から構成される。

第 1 章「Introduction」では、本研究の背景としてこれからのエネルギーのあり方を踏まえ、有機薄膜太陽電池について概説し、現状と課題について述べた。次に、取り扱う有機半導体材料群「ポルフィリノイド」について概略した。また、ポルフィリノイド薄膜の主な作製手法である真空蒸着法、スピコート法にふれた後、本研究で取り扱う前駆体法および化学気相成長法に関する研究の意義について述べた。以下、本研究の目的および構成について述べた。

第 2 章「Current-Voltage Characteristics of Organic Photovoltaic Cells Following Deposition of Cathode Electrode」では有機薄膜太陽電池の光電変換層の構造制御および評価に先立ち、重要な光電変換特性の決定因子の一つである電極—有機半導体界面に注目して、カソード電極蒸着直後の光電変換特性を評価した。蒸着チャンバー上部にソーラーシミュレーターを配し、温度モニター、電流・電圧 (I - V) トレーサーを組み込んだ装置を独自開発した。これにより蒸着直後の光電変換特性を水分や酸素、温度の影響を排除して評価することを可能にした。素子構成は Indium tin oxide/ poly(3,4-ethylenedioxy-

thiophene):poly(styrenesulfonate/Benzoporphyrin/ [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester/ Al)であり、Al蒸着直後からの電流密度—電圧 ($J-V$) カーブを評価した。 $J-V$ カーブは蒸着直後から30分で変化し、その後は変化しないことを確認した。この変化は界面の構造緩和によるものであると結論づけられ、ヘテロ界面の緩和現象を世界に先駆けて評価した。また、これまで特性に変化を及ぼさないとされてきたチャンパーに不活性ガスを導入して大気圧にまで戻す作業も光電変換特性に影響を与え、本系においては約24%変換効率が向上することを確認した。変換効率の向上メカニズムとしてAlの酸化膜の形成によるものと考察し、カソード電極の設計指針について述べた。

第3章「Evaluation of Vacuum Deposited Benzoporphycene Thin Film as Photoactive Layer」では、第2章で用いたベンゾポルフィリンの構造異性体である「ベンゾポルフィセン」に着目し、まずベンゾポルフィセン蒸着膜を用いてその光吸収特性、分子配向および光電変換能について検討した。紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定からベンゾポルフィセンはベンゾポルフィリンよりも幅広い吸収を有することがわかった。また光電子収量分光 (PYS) 測定から最高被占軌道 (HOMO) のエネルギー準位を5.1 eVと決定し、 p 型半導体であることを明らかにした。ベンゾポルフィセンは有機薄膜太陽電池には不利とされるエッジオン配向をとっていたが、太陽電池セルは約1.0%の変換効率を示し、良好な光電変換材料であることがわかった。

第4章「Fabrication of Phase-separated Benzoporphycene/[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester Films for Use in Organic Photovoltaic Cells」では、熱転化型ベンゾポルフィセン前駆体の転化および結晶化挙動を調べた。実験ではUV-vis吸収スペクトル測定と原子間力顕微鏡 (AFM) による観察から転化のダイナミクスについて調べた。転化後の薄膜はまばらにBPc結晶が存在し、平坦膜は得られなかった。転化の過程を詳細に検討することにより、不連続膜の形成は前駆体の凝集に起因するものであることが明らかになった。一方、フラーレン誘導体の混合により、前駆体の凝集が抑えられ、膜質の向上と良好な結晶性を両立できることを見出した。重ね塗り時の結晶成長についても検討し、転化後のベンゾポルフィセン分子は下地のベンゾポルフィセン結晶を種結晶としてホモエピタキシャル成長することを発見した。そして転化温度が及ぼす薄膜構造への影響についても調べ、固体薄膜中で起こる結晶成長を実験的に明らかにした。

第5章「Dimethyl Fused Benzoporphycene Precursor and Its Application to Organic Photovoltaic Cells」では、新規に開発した脱離分子がイソブテンとなる熱転化型ベンゾポルフィセン前駆体について検討し、脱離基の立体障害により前駆体分子の凝集が抑えられ、転化後の薄膜の平坦性が著しく改善されることを見出した。転化膜を用いた有機薄膜太陽電池の変換効率は約1.5%と蒸着膜の特性を上回り、前駆体法の有用性を示した。また幅広い熱処理温度領域において転化膜は平坦性およびエッジオン配向を維持し、

結晶性のみが変化することを見出した。この特徴を利用して今まで困難であった結晶性と光電変換特性の相関について詳細に解析した。結晶性の向上は移動度向上をもたらし、その結果、短絡電流密度が向上することを見出した。結果、変換効率は約2.5倍になり、変換効率に対する結晶性向上の重要性を明らかにした。

第6章「Fabrication and Semiconducting Properties of Monodisperse n -Type Phthalocyanine Nanograss」では、第4、5章の知見を活かし、フェイスオン配向をとるオクタシアノフタロシアニン錯体結晶に注目し、ナノグラスへの構造制御および有機薄膜太陽電池への実装を試みた。オクタシアノフタロシアニン錯体結晶はテトラシアノベンゼンを原料とした化学気相成長法により生成する。透過型電子顕微鏡 (TEM) によりオクタシアノフタロシアニンの初期の結晶生成過程を、走査型電子顕微鏡 (SEM) によりロッド成長を観察・解析し、条件を最適化することで垂直ナノグラスへの構造制御に成功した。オクタシアノフタロシアニン錯体結晶についてもPYS測定を行うことで、HOMOを5.8 eVと決定し、 n 型半導体性を示すことを明らかにした。最適化された垂直ナノグラス薄膜を n 型有機半導体層として用いると変換効率はバルクヘテロ型の約4倍に向上することを見出し、連続したキャリアパスの形成が変換効率を向上させることを実証するだけでなく、化学気相成長法により作製した薄膜が半導体性薄膜であることを裏付けた。これらのことから世界で初めて n 型有機半導体ナノロッドの作製と素子駆動に成功した。

第7章にて本論文を総括し、結論を述べた。

以上のように本論文では、前駆体法において薄膜形成メカニズムを系統的に解明しただけでなく、良製膜性を付与するための前駆体設計指針を示した。また、化学気相成長法により世界で初めて n 型有機半導体ナノグラスの作製に成功し、新たな半導体薄膜形成手法として提案した。これらナノ構造制御手法を基に、結晶性や pn 界面の配置、有機半導体—電極界面が有機薄膜太陽電池の変換効率に及ぼす影響という、有機薄膜太陽電池の基礎原理を明らかにした。

氏名	佐伯 宏之		
論文題目	Study on organic photovoltaic cell utilizing thin film of novel porphyrinoids (新規ポルフィリノイド薄膜を用いた有機薄膜太陽電池に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	准教授	石田 謙司
	副査	教授	森 敦紀
	副査	教授	西山 覚
	副査	教授	山田 容子
	副査		印

要旨

世界のエネルギー需要は人口増加や新興国の経済成長を背景に急増することが予測されている。現在の主たるエネルギー源は化石燃料であるが、資源枯渇や地球温暖化の問題から新規エネルギーの開発が切望されている。太陽光発電はクリーンで再生可能なエネルギー源として近年急速に普及が進んでおり、その中心的存在はシリコン半導体を用いた無機系太陽電池であるが、現在、軽量で柔軟な大面積シート状太陽電池を低コストで生産可能な有機薄膜太陽電池が注目されている。

有機薄膜太陽電池は、*p*型有機半導体と*n*型有機半導体を組み合わせた光活性層と、それを挟む陽極・陰極で構成される。光キャリア生成源となる*pn*界面の面積増加のため、ドライプロセスでは共蒸着法が、ウェットプロセスでは*p*型・*n*型有機混合溶液のスピコート成膜が広く用いられているが、それら有機半導体の凝集状態と分子配向を独立制御することは難しく、また有機半導体薄膜の構造解析も詳細には行われていない。有機薄膜太陽電池光電変換効率の最大化には、*p*型・*n*型有機半導体をナノレベルで混合しつつ、電極に向けて連続的な伝導チャネルを形成することが必要であり、有機半導体薄膜の凝集状態、分子配向を積極的に制御する手法の開発が喫緊の課題となっていた。一方、ポルフィリンは光合成プロセスにおける光収集アンテナとして機能し、その類似化合物であるフタロシアニン類は優れた光学特性と耐久性から有機顔料として確固たる地位を築いている。近年、これらポルフィリノイド分子群の光・電気特性と化学的安定性から有機薄膜太陽電池の光活性層材料として期待されているが、一般的な有機溶媒に溶けにくいため成膜性が悪く、凝集構造の制御も困難であることが問題であった。

本論文では、化学的に構造転化するポルフィリノイド系分子群に注目して、電極/有機半導体および*p*型/*n*型有機半導体界面の構造・電気特性、薄膜凝集構造・配向特性と光電変換特性との相関を詳細解析することで、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた指針を得ることを目的としている。特に可溶性前駆体法により生成した非対称性共役環状分子ベンゾポルフィセンの構造転化プロセスと光吸収特性、薄膜結晶性とホール移動度、光電流特性について明らかにしている。また化学気相成長法により4量化反応を経て生成したオクタシアノフタロシアニンのナノロッド形成と*n*型半導体特性についても詳細解析している。総じて、転化型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の構造・配向特性と発電特性との関連について検討している。

本論文は全7章から構成され、第1章では、太陽電池分野における有機薄膜太陽電池の位置づけ、現状と課題、および研究目的について論じている。また、本論文で研究対象とする有機半導体材料群「ポルフィリノイド」の特徴、有機半導体の代表的な成膜手法、並びに本研究で採用する前駆体法および化学気相成長法について概説している。

第2章では、有機薄膜太陽電池の光電変換特性の決定因子の1つである電極/有機半導体界面に注目して、カソード電極蒸着直後の光電変換特性を、大気暴露なく in-situ 評価することに取り組んでいる。蒸着装置にソーラーシミュレータ、温度モニター、電流・電圧トレーサを組み込んだ装置を独自開発し、蒸着直後の光電変換特性を水分や酸素、温度の影響を排除して評価している。

氏名	佐伯 宏之
Indium tin oxide / poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate/Benzoporphyrin / [6,6]-Phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester / Al 素子の電流密度—電圧 (<i>J-V</i>) 特性は、蒸着直後から30分まで変化し、それ以降は変化しないことを示した。この変化は界面の構造緩和によるものと結論づけ、これまで不明であったヘテロ界面の緩和現象の評価を世界に先駆けて成功している。また、従来は影響しないと考えられてきた不活性ガスも光電変換特性に影響を与え、本系では約24%変換効率が向上することを見出した。この変換効率向上メカニズムとしてAl酸化膜形成を提案し、カソード電極の設計指針を示している。	
第3章では、ベンゾポルフィリンの構造異性体であるベンゾポルフィセン(BPc)に着目し、BPc蒸着膜の光吸収特性、分子配向および光電変換能について検討している。共役環状構造に非対称性を導入したBPcは、350nm~750nm領域において対称構造をもつベンゾポルフィリンよりも幅広い光吸収特性を示した。また光電子収量分光(PYS)測定から最高被占軌道(HOMO)エネルギー準位を5.1eVと決定し <i>p</i> 型半導体と結論している。BPcは膜中でエッジオン配向し、この膜を実装した有機薄膜太陽電池は大気中で約1.0%の変換効率を示すことからBPcが良好な光電変換材料であると結論している。	
第4章では、加熱によりBPcへ転化反応する可溶性BPc前駆体に注目し、スピコート法による可能性BPc薄膜の形成、成膜後のBPc熱転化および結晶化挙動についてUV-vis吸収スペクトル、原子間力顕微鏡(AFM)測定から検討している。前駆体の強い凝集性が原因となり、熱転化後の薄膜は不連続なBPc結晶から形成されるが、 <i>n</i> 型フラーレン誘導体との混合により前駆体の凝集が抑えられ膜平滑化と結晶性を両立できること、重ね塗りにした際には下地BPc結晶を種結晶としてホモエピタキシャル成長することを明らかにしている。また、熱処理温度と薄膜構造との関係性を調査し、第3章で得られたBPc蒸着膜との比較を通して、高温・短時間処理することで過剰な結晶成長を抑制しつつ、微細な <i>p</i> 型/ <i>n</i> 型有機半導体の相分離構造を形成できることを論じている。	
第5章では、第3章、第4章で得たBPc膜に関する構造的、機能的知見をもとに、新たな前駆体を用いた有機薄膜太陽電池の構造・機能評価に取り組んでいる。良溶解性と低凝集性を意図して分子設計、合成されたジメチル基導入BPc前駆体について検討し、脱離基(イソブテン)の立体障害により前駆体の凝集が抑えられ、転化後の薄膜の平坦性が著しく改善されることを見出している。転化後の薄膜を用いた有機薄膜太陽電池の変換効率は約1.5%とBPc蒸着膜の特性を上回ることを実証し、前駆体法の有用性を示した。またBPc転化膜は幅広い熱処理温度領域において平坦性およびエッジオン配向を維持し、結晶性のみが変化することを明らかにしている。結晶性の向上はホール移動度の特性改善をもたらし、その結果、短絡電流密度が向上して光電変換変換効率が約2.5倍に達すると結論している。	
第6章では、 <i>n</i> 型半導体オクタフタロシアニン(OcPc)のナノロッド構造形成と有機薄膜太陽電池特性の評価に取り組んでいる。化学気相成長法によりテトラシアノベンゼンを4量化反応させてオクタフタロシアニン(OcPc)を生成し、基板上でフェイスオン配向をとるOcPcナノロッドの作製に成功している。PYS測定からOcPcのHOMOを5.8eVと決定し、 <i>n</i> 型半導体性と結論した。垂直配向したOcPcナノロッド膜を <i>n</i> 型有機半導体層として用いると変換効率はバルクヘテロ型の約4倍に向上することを見出し、連続したキャリアパス形成が光電変換効率を向上させることを実証したのみならず、世界で初めて <i>n</i> 型有機半導体ナノロッドの作製と素子駆動を実証している。	
第7章では、本研究を総括し、各章にて得られた学術的、技術的な知見についてまとめ、今後の課題・展望について述べている。	
以上のように本論文では、可溶性前駆体法および化学気相成長法を用いて、これまで困難であった有機半導体の結晶性と光電変換特性との相関性の解明に成功し、有機薄膜太陽電池材料の発電特性と素子耐久性の向上指針について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の佐伯宏之は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	