

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Jae-hyeong, Lee (李、在衡)
論文題目	Studies on Coating Process for Organic/Inorganic Thin-Films for Photovoltaics (光電変換用有機/無機薄膜塗布プロセスに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、従来の薄膜製造プロセスのもつ大面積化や大量生産での限界を改善するため、新しいスプレー塗布プロセスを開発することを目的とし、ポリチオフェン (ドナー) とフラレン誘導体 (アクセプター) を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜太陽電池作製に応用し、膜厚の調節、ドナー/アクセプターの混合比率の最適化、活性層内部のマイクロドメイン構造の制御について、作製した膜自身の解析および作製した膜を用いて組み立てた光電変換素子の特性評価を行い、多くの有益な知見を得た結果をまとめたもので、6章から構成されている。</p> <p>第1章は序論である。有機薄膜太陽電池は、無機半導体を用いた素子と対比して軽量かつ加工性に優れている。多彩な用途へ展開するためには、大面積化や大量生産に適した薄膜作製プロセスの開発が重要である。スプレー塗布プロセスは、膜厚の調節、ドナー/アクセプター混合比率の制御、活性層内部のマイクロドメイン構造の制御を行ないながら、光電変換特性に優れた有機/無機混合層の薄膜作製に重要な因子の探索が可能となる。</p> <p>第2章では、スプレー塗布法を用い、ポリチオフェンとフラレン誘導体を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜を作製した。光電変換に関して最適の膜厚と、その原因を検討した。スプレー塗布法では、粒子間の空隙が厚膜化するにつれて連続して蓄積するため、発生電流の損失に直結するこの空隙を埋める必要のあることが判明した。この特異な内部構造から生まれる光吸収量の増大や電荷移動距離の短縮化の効果が、スピコート法などの他の塗布法で見られる厚膜化による光電変換効率の低下を相殺すると考えられる。</p> <p>第3章では、第2章で述べたスプレー塗布法では避けられない粒子間の空隙を、溶媒のみをスプレー塗布するという簡単な追加プロセスを通して可能な限り無くし、光電変換特性を向上させる手法を検討した。光活性層のスプレー塗布後低蒸気圧のジクロロベンゼン溶媒を追加噴射し、表面の平坦化、ポリマーとフラレンの孤立状態の内部配置の変化を図ったところ、塗布後熱処理でポリチオフェンの結晶化とフラレンの凝集が進み、光電変換効率が増大した。</p> <p>第4章では、超音波噴霧装置を作製し、従来のスプレー塗布法に代わる非真空下での気相薄膜形成手法として、ポリチオフェンとフラレン誘導体を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜に関して、ドナー/アクセプター間の最適配合比率を見出すためにミスト法を実施した。ドナー/アクセプター両物質の混合量をリアルタイムで正確に制御できると共に、一回の薄膜作製操作でドナー/アクセプターの配合比率を変化させた一枚の傾斜薄膜が作製でき、光電変換特性についての配合比率の最適化を簡便に行うことが可能となった。</p> <p>第5章においては、前章で検討したミスト法の展開として、ポリチオフェンとフラレン誘導体を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜作製のみならず、酸化亜鉛の前駆</p>			

体を超音波噴霧させる有機/無機混合型の薄膜塗布プロセスについて検討した。さらに有機層、無機層、有機/無機混合層を塗布して組合せる手順を系統的に検討した結果、薄膜作製時の加熱温度と加熱時間調整で薄膜内部の酸化亜鉛の結晶性とポリチオフェンの結晶性を高めることにより、素子の光電変換特性が向上すると考えられる。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、スプレー塗布プロセスを薄膜製造プロセスとして開発し、ポリチオフェン(ドナー)とフラレン誘導体(アクセプター)を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜太陽電池作製に応用し、膜厚の調節、ドナー/アクセプターの混合比率の最適化、活性層内部のマイクロドメイン構造の制御について、作製した膜自身の解析および作製した膜を用いて組み立てた光電変換素子の特性評価を行い、多くの有益な知見を得た結果をまとめたものであり、主な内容は以下のとおりである。

1. スプレー塗布法では、粒子間の空隙が厚膜化するにつれて連続して蓄積するため、発生電流の損失に直結する空隙を埋める必要があり、この特異な内部構造から生まれる光吸収量の増大や電荷移動距離の短縮化の効果が、スピコート法などの他の塗布法で見られる厚膜化による光電変換効率の低下を相殺すると考えられる。
2. 光活性層のスプレー塗布後低蒸気圧のジクロロベンゼン溶媒を追加噴射し、表面の平坦化、ポリマーとフラレンの孤立状態の内部配置を変化させ、塗布後の熱処理でポリチオフェンの結晶化とフラレンの凝集が進み、光電変換効率が増大した。
3. ポリチオフェンとフラレン誘導体を光電変換の活性層とするバルクヘテロ接合の薄膜の作製をミスト法で実施すると、ドナー/アクセプター両物質の混合量をリアルタイムで正確に制御でき、ドナー/アクセプターの配合比率を順次変化させた一枚の傾斜薄膜が作製可能であり、最適混合比を迅速に求めることが可能となった。
4. 有機層、無機層、有機/無機混合層をミスト法により塗布して組合せる手順を系統的に検討した結果、薄膜作製時の加熱温度と加熱時間調整で薄膜内部の酸化亜鉛の結晶性とポリチオフェンの結晶性を高めることにより、素子の光電変換特性が向上すると考えられる。

以上、本論文では、スプレー塗布法のもつ空隙の問題を低減し、さらに超音波噴霧装置を開発して有機層、無機層、有機/無機混合層の薄膜を作製する場合に、高い光電変換特性を発現し得る必須の要因を明らかにしたもので、光電変換用薄膜作製に関わる学術領域および技術開発に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月24日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：平成26年6月24日以降