（ 続紙 １ ）

京都大学	博士（ 工 学 ）	氏名	増 田 幸 治
論文題目	Design and Fabrication of Nanostructures by Layer-by-Layer Assembly for Organic Photovoltaic Devices (交互吸着法による有機薄膜太陽電池のナノ構造の設計と構築)		

（論文内容の要旨）

本論文は、電子機能性材料の溶液を用いたウェットプロセスにより、ナノメートルスケールの積層構造を合理的に設計・構築するとともに、作製された有機薄膜太陽電池の光電変換特性をナノ構造と関連づけて解析している。これにより、光電変換過程を支配する構造因子や素子の動作原理を解明し、高効率化のための構造設計の指針を得ることを目的に行った研究の成果をまとめたものである。本論文は、序論を含めて６章からなっている。

第１章は序論であり、本研究の背景と目的、ならびに概要について述べている。

第１部は、第２章と第３章の２章から構成されており、n 型半導体を用いた交互吸着膜の構造と電子輸送能を調べている。

第２章では、n 型有機半導体として重要な材料であるフラーレンを用いて水溶性フラーレン誘導体を合成し、ウェットプロセスである交互吸着法により薄膜化することに成功した。水溶性フラーレン誘導体の水中での粒径分布と表面電荷を測定した結果、このフラーレン誘導体は水中で多数の表面電荷をもったベシクルを形成しており、静電吸着に基づく交互吸着法を適用できることを示した。実際に、交互吸着操作によって平滑なフラーレン薄膜が製膜され、吸着回数に比例してナノメートルスケールの精度で膜厚を制御することができた。得られた薄膜の電気的測定をした結果、膜厚方向の導電経路が確保されていることを示し、作製した交互吸着膜が有機薄膜太陽電池に供することができる十分な導電性と電子移動度を有することを明らかにした。

第３章では、水に安定に溶解している酸化チタン前駆体を用いて交互吸着膜を作製し、製膜後に熱アニールによって前駆体を酸化チタンに変換することにより、ナノメートルの精度で膜厚の制御が可能な電子輸送性薄膜を作製することに成功した。この前駆体の水中での粒径は数ナノメートルであり、かつ単分散であった。酸化チタン前駆体の交互吸着膜を熱アニールして得られた酸化チタン薄膜の厚さと、水中での酸化チタン前駆体の粒径がほぼ一致したことから、酸化チタンは水中での前駆体が分散状態からそのまま表面に吸着したのち薄膜化することが分かった。また作製した交互吸着膜が有機薄膜太陽電池に供することができる十分な導電性と電子移動度をもつことを明らかにした。このようにして作製された酸化チタン交互吸着膜を電子受容性材料として電子輸送層に用い、poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 交互吸着膜を電子供与性材料として正孔輸送層に用いた素子が優れた太陽電池特性を示すことを明らかにした。

氏　名	増　田　幸　治

第２部は第４章から第６章までの３章で構成されている。ウェットプロセスで作製したPPV 交互吸着膜を光捕集層として用いることにより、有機薄膜太陽電池の構造設計と構築を可能にした。素子を構成する各層の膜厚を最適化することにより、光電変換特性の向上に成功している。

第４章では、ポリカチオンとして PPV の前駆体(pre-PPV)を、ポリアニオンとして poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) を用いて、交互吸着法により PPV の光捕集層を作製した。ナノメートルの精度で PPV 層の膜厚を変化させた試料を用いて、光電変換の各素過程の効率を評価した。一方、光吸収過程の効率は光干渉効果を考慮した光学シミュレーションによって評価した。励起子拡散過程の効率は単一光子計数法で得た測定結果をもとに１次元拡散モデルで解析した。このようなモデル計算の結果は、実際に作製された薄膜素子の外部量子収率の測定結果とよく一致し、約 7 nm の膜厚で変換効率が最大になることを示した。光吸収量や励起子拡散・消光効率のモデル計算と、ナノ層構造をもつ素子性能とを関連付けて解析を行うことにより、効率最適化のための構造設計の指針を得ることに成功した。

第５章では、ポリアニオンとして、光学的にも電気的にも不活性な PSS に代えて、PPV 誘導体である poly(2-methoxy-5-propyloxysulfonate-1,4-phenylenevinylene) (MPS-PPV) を用いることにより、PPV 成分だけで構成された交互吸着膜を作製した。薄膜内の PPV 濃度を増加させ、光吸収量と導電性を向上させることにより、高効率な電池素子にすることを試みた。MPS-PPV の光吸収ならびに発光強度は、DMSO の混合溶媒中では、水溶液中と比較して増大することが分かった。また混合溶媒の MPS-PPV 溶液を用いて交互吸着膜を作製した場合でも、平滑な薄膜が形成されることを明らかにした。このように交互吸着に用いる溶媒を適切に選択することにより、共役高分子の分子特性を変化させ、有機薄膜太陽電池として優れた光捕集能と電荷輸送能ともつ素子を作製できることを示した。

第６章では、バルクヘテロ接合型素子に、光捕集層として膜厚を最適化した PPV 交互吸着膜を挿入したハイブリッド型素子を設計し、高効率な光電変換能をもつ有機薄膜太陽電池の作製を試みた。その結果、参照素子であるバルクヘテロ接合型素子に比べて、ハイブリッド型素子の光電流と開放電圧が向上することを見出した。外部量子効率の分光スペクトルの測定から、光電流の増加は PPV 交互吸着膜による光吸収量増加の寄与であることを明らかにした。また素子を構成する電子機能性材料のエネルギー準位の比較から、開放電圧の向上は PPV 交互吸着膜により素子内の整流性が向上したためであることを示した。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

（続紙 ２ ）

氏　名	増　田　幸　治

（論文審査の結果の要旨）

電子素子を共役高分子や芳香族結晶のような導電性有機物で構築する試みが盛んに行われている。本論文は、有機エレクトロニクスの応用分野の一つとして有機薄膜太陽電池に着目し、電子機能性材料のナノ積層構造を、溶液を用いたウェットプロセスで構築することにより、光電変換過程を制御するとともに、その基礎過程と動作原理を理解することを目的として行った研究の成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章からなっており、得られた主な成果は次のように要約される。

(1) 水溶性フラーレン誘導体を用いた交互吸着膜を作製し、ナノメートル精度の膜厚制御が可能な電子輸送膜を開発した。このフラーレン誘導体は水中で多数の表面電荷をもつベシクルを形成しており、吸着操作により平滑な数ナノメートルの厚さをもつ膜が作製でき、さらにこの薄膜が有機薄膜太陽電池に適した導電性と電子移動度をもつことを明らかにした。

(2) 酸化チタン前駆体を用いて交互吸着膜を作製し、後に熱アニールによって酸化チタンに変換することにより、ナノメートル精度の膜厚制御が可能な電子輸送膜の作製に成功した。この交互吸着膜が高い導電性と電子移動度をもち、薄膜中での電子輸送経路が確保できていることを明らかにした。さらに酸化チタン交互吸着膜をアクセプター層に、poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)交互吸着膜をドナー層に用いた素子が優れた太陽電池特性をもつことを示した。

(3) ポリカチオンとして PPV の前駆体(pre-PPV)を、ポリアニオンとして poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)を用いて、交互吸着法により PPV の光捕集層を作製し、ナノメートル精度で膜厚を変化させた。光電変換の各素過程の効率を、光干渉効果を考慮した光学シミュレーション、蛍光消光測定、さらに励起子拡散過程の 1 次元拡散モデルによる解析、外部変換効率の測定等から明らかにした。また光捕集層として PPV 成分のみで構成された交互吸着膜を作製して、高い光捕集能と電荷輸送能とを併せもつ素子の作製に成功した。

(4) バルクヘテロ接合型素子に光捕集層としてPPV交互吸着膜を挿入したハイブリッド型素子を設計した。その結果、参照素子であるバルクヘテロ接合型素子に比べて、ハイブリッド型素子の光電流と開放電圧が向上することを見出した。このようにウェットプロセスで作製した PPV 交互吸着膜を用いて有機薄膜太陽電池の多様な構造設計を行い、電池特性の構造最適化と変換効率の向上に成功した。

以上要するに、本論文は、高分子材料を用いたナノスケールの構造設計、構造構築の有用性を、有機薄膜太陽電池という具体的応用例に展開して、光電変換過程の制御と動作原理を検証した研究であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 6 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。