

京都大学	博士（工学）	氏名	池之上 卓己
論文題目	超音波噴霧法による薄膜形成と有機薄膜太陽電池への応用に関する研究		
（論文内容の要旨） 本論文は、軽量でフレキシブルを特徴とする有機薄膜太陽電池を念頭に置き、安全で省エネルギーの成膜技術として超音波噴霧法によるデバイス作製を達成し、省エネルギーと創エネルギーの両立を通じて持続可能社会への貢献をなすことを目的に行った研究成果をまとめた全 6 章からなっている。 第 1 章は序論であり、太陽電池の中での有機薄膜太陽電池の特徴とその成膜技術に求められる条件について概観し、本研究の目的を述べている。有機薄膜太陽電池が軽量、フレキシブルで意匠性に富むデバイスとして広い応用分野が期待されること、さらにその作製技術として安全、省エネルギー、Roll-to-Roll システムに展開可能な成膜技術が必要なことを述べ、溶液を原料とし非真空のプロセスである超音波噴霧法が有用なことを説明している。 第 2 章では、本研究で成膜技術として用いた超音波噴霧法の原理と装置について説明し、その特徴を述べている。超音波噴霧法は気相法と液相法の間隔的な特徴を持つ安全で省エネルギーの技術であることを述べ、とくにスプレー法と比較しながら、成膜の制御性に優れた技術であることを強調している。また自作した装置の構成と成膜パラメータの概略を示している。 第 3 章では、有機薄膜太陽電池の下部電極として用いられる透明導電性酸化物薄膜を超音波噴霧法により成膜し、その特性と成膜機構について述べている。透明導電性酸化物には、酸化亜鉛 (ZnO) と酸化インジウム錫 (ITO) を選択している。成膜温度をパラメータとした成膜特性の変化から、これら薄膜の成膜機構が化学的気相反応によることを明確にし、また原料に用いたアセチルアセトナト塩の熱質量分析結果をふまえ、アセチルアセトナト基が熱分解する機構を述べている。ZnO については、結晶粒の配向性により抵抗率の変化がもたらされることを示し、最適条件でドナとしてガリウムのドーピングを行うことで、抵抗率の最低値として $2.36 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ が得られたことを述べている。ITO については、インジウム原料と錫原料の分解温度の差により組成とドーピング効率の変化がもたらされ、最適条件により抵抗率の最低値として $1.40 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られたことを述べている。これら透明導電膜の特性は、ガラス基板上に形成される有機薄膜太陽電池下部電極として十分な特性であることを強調している。			

第 4 章では、有機薄膜太陽電池のホール輸送層として用いられる導電性高分子 PEDOT:PSS 薄膜を超音波噴霧法により成膜し、その特性と成膜機構について述べている。PEDOT:PSS 薄膜の成膜機構は第 3 章で述べた透明導電性酸化物薄膜における化学的気相反応とは異なり、溶媒の蒸発により溶質が析出する過程であることを述べ、これを踏まえた成膜パラメータを議論している。膜厚は成膜時の基板速度で制御可能で、広い成膜条件のもとで導電率 300-400 S/cm が得られることを示している。従来の一般技術であるスピンコート法により成膜された膜と比較すると、同等の導電性を得られるとともに、表面平坦性が優れ、またハードマスクを用いてリソグラフィレスでパターン形成ができるという特徴を明確にしている。

第 5 章では、有機薄膜太陽電池の活性層として用いられる P3HT:PCBM 薄膜を超音波噴霧法により成膜し、第 4 章で得られた PEDOT:PSS 層とあわせ、有機薄膜太陽電池に応用した場合の効果について述べている。有機薄膜太陽電池における PEDOT:PSS 薄膜を超音波噴霧法で成膜した場合、従来の一般技術であるスピンコート法を用いて太陽電池を作製した場合に比べ、大きな短絡電流と高い変換効率が得られることを示し、これが PEDOT:PSS 薄膜の表面平坦性の向上による結果であると説明している。また P3HT:PCBM を超音波噴霧法により成膜した場合には、大きな短絡電流と高い変換効率が得られことを示すとともに、フィルファクタが低下していることから薄膜中における P3HT と PCBM の混合状態を最適化する必要性を提言している。また、以上の研究成果を踏まえて、超音波噴霧法を用いることで、有機・無機を問わない幅広いデバイスに対し Roll-to-Roll システムのような連続成膜プロセスに応用可能なことを提言し、その例としてガラス基板上に ZnO 透明導電膜、ZnMgO 半導体膜、PEDOT:PSS 膜をすべて超音波噴霧法により連続堆積し、かつハードマスクパタニングを行うことで、紫外線検出器の作製を実証している。この紫外線検出器は最大 36%の外部量子効率を得て、デバイス応用における超音波噴霧法の特徴と有用性を明確にしている。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、研究成果の波及効果および今後の展開について提言を行っている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、軽量でフレキシブルを特徴とする有機薄膜太陽電池を念頭に置き、安全で省エネルギーの成膜技術として超音波噴霧法によるデバイス作製を達成し、省エネルギーと創エネルギーの両立を通じて持続可能社会への貢献をなすことを目的に行った研究成果をまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

1. 太陽電池の中での有機薄膜太陽電池の特徴とその成膜技術に求められる条件について概観し、安全、省エネルギー、Roll-to-Roll システムに展開可能な成膜技術として、超音波噴霧法が有用なことを提案した。
2. 超音波噴霧法により、抵抗率 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 台の酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜および抵抗率 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の酸化インジウム錫 (ITO) 薄膜の作製を達成し、成膜過程や薄膜の特性と原料の分解温度との関連を考察した。これら透明導電膜の特性は、ガラス基板上に形成される有機薄膜太陽電池下部電極として十分な特性である。
3. 有機薄膜太陽電池のホール輸送層として用いられる導電性高分子 PEDOT:PSS の成膜を行い、従来の一般技術であるスピncコート法により成膜された膜と同等の導電性を得るとともに、表面平坦性の優れた膜が得られた。さらにハードマスクを用いてリソグラフィレスでパターン形成ができるという特徴を実証した。
4. 有機薄膜太陽電池の活性層として用いられる P3HT:PCBM の成膜を実証した。本研究で実現した透明導電膜、有機薄膜を用いた有機薄膜太陽電池を試作し、それぞれの層を従来の一般技術であるスピncコート法を用いて太陽電池を作製した場合に比べ、大きな短絡電流と高い変換効率が得られることを示した。
5. ガラス基板上に ZnO 透明導電膜、ZnMgO 半導体膜、PEDOT:PSS 膜をすべて超音波噴霧法により連続堆積し、かつハードマスクパタニングを行うことで、最大 36% の外部量子効率を持つ紫外線検出器の作製を実証した。これにより、有機・無機を問わない幅広いデバイスに対し、今後の Roll-to-Roll システムのような連続成膜プロセスへの展開に超音波噴霧法が有用なことを示した。

以上、本論文は、超音波噴霧法の透明導電膜および有機薄膜への適用を達成し、有機薄膜太陽電池の作製技術として優れたものであることを実証するとともに、有機・無機薄膜からなるデバイス作製に広い応用が可能なことを示したものであり、学術上、實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 24 年 2 月 17 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。