

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Improvement of Photovoltaic Properties of Solar Cells with Organic and Inorganic
Films Prepared by Meniscus Coating Technique (メニスカス塗布技術で作製した
有機及び無機フィルムを用いた太陽電池光電変換特性の改良)

申請者 Anusit Kaewprajak (アヌシット カウパラジャク)

最終学歴 平成 31年 3月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
(研究指導認定見込)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平 俊之

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Anusit Kaewprajak
論文題目	Improvement of Photovoltaic Properties of Solar Cells with Organic and Inorganic Films Prepared by Meniscus Coating Technique(メニスカス塗布技術で作製した有機及び無機フィルムを用いた太陽電池光電変換特性の改良)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、メニスカス塗布技術の一つである対流沈着法を有機及び無機フィルムの作製に適用し、2種類の太陽電池である有機薄膜太陽電池とペロブスカイト型太陽電池へ応用したもので、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子の改良に繋がるバルクヘテロ接合の核密度、固化の方向、ミクロ相分離構造、均質化度及び表面形状の制御を検討すると共に、紫外領域から可視領域での光電流発生効率の向上や素子の光電変換効率の増大をもたらす成膜条件を調査したもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、太陽電池を設計する場合に選択する半導体材料の特性及び素子作製の条件と技術的課題を整理し、とりわけ有機薄膜太陽電池とペロブスカイト型太陽電池の開発動向と意義を明示し、本論文の背景と取り組んだ技術的課題及び研究の目的を示した。</p> <p>第2章では、有機薄膜太陽電池の活性層として、導電性ポリマーの poly[<i>N</i>-9'-heptadecanyle-2,7-carbazole-<i>alt</i>-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) とフラーレン誘導体の[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester (PC₇₁BM)からなるバルクヘテロ接合を成膜する際に、PCDTBT と PC₇₁BM のジクロロベンゼン溶液に 1,3,5-trichlorobenzene (135-TCB)を固化剤として添加した対流沈着法を行った。固化剤添加量と作製した薄膜の光学特性、表面形状、ホール輸送特性、及び素子の光電変換特性を調査した結果、PCDTBT と PC₇₁BM がミクロ相分離し、ポリマーの繊維状構造体ドメインの大きさが最適化された場合には、薄膜の表面粗さが小さくなり、最大のホール移動度 $1.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が観測されると同時に吸光度も増大して外部量子収率も向上し、短絡電流密度と曲線因子の増加に伴い、固化剤未添加の素子と対比して光電変換効率が 30%上昇することを明らかにした。</p> <p>第3章では、有機薄膜太陽電池の活性層を対流沈着法で成膜する際、導電性ポリマーの poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl) thiophen-2-yl)benzo [1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-<i>alt</i>-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothiopheno [3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)] (PTB7-Th)とフラーレン誘導体 PC₇₁BM のジクロロベンゼン溶液に、1,8-ジヨードオクタン (DIO) と 135-TCB を同時に添加剤として加えた場合の薄膜の物性及び素子の特性を検討した。DIO は導電性ポリマーの結晶化を優先的に促進させる作用があり、一方、135-TCB はポリマーとフラーレンのいずれの固化も促進する作用があるため、二成分を同時に添加して PTB7-Th:PC₇₁BM フィルムを成膜すると、ポリマーの結晶面方位が面外方向に揃うと共に、ポリマーとフラーレンの相分離ドメインの大きさが小さく、膜内に均質に分布することがわかった。その結果、漏れ電流が小さく、整流比 (51.7×10^3) が大きい最適なダイオード特性が得られ、最小の直列抵抗と最大の並列抵抗が得られると共に、無添加 (3.0%) の場合や DIO のみを添加した場合 (6.9%) と対比し</p>			

て優れた光電変換効率 7.4% を実現した。

第 4 章では、ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層を作製するために、酸化チタン TiO_2 前駆体溶液に AgInS_2 量子ドット (AgInS_2 QDs) を添加して対流沈着法を実施した。その結果、 AgInS_2 QDs の添加により薄膜の表面粗さが低減すると共に、電子移動度が未添加 ($1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と対比して $2.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に増大した。外部量子収率は、 AgInS_2 QDs の吸収に由来する 300 nm から 450 nm の領域で増大すると同時に、ペロブスカイト層から TiO_2 層への電荷移動効率改善に起因する 450 nm から 750 nm の領域においても増大し、光電変換効率は AgInS_2 QDs 未添加 (11.9%) と対比して AgInS_2 QDs 添加後は 13.8% に増大した。ガラス封止後の素子の室温暗所下 200 日後の光電変換効率は、 AgInS_2 QDs 未添加 (初期値との相対値 92%) と対比して AgInS_2 QDs 添加後は 111% であることがわかり、電子輸送層への量子ドットの添加は耐久性の向上にも寄与することが示された。

第 5 章においては、 TiO_2 前駆体溶液に AgInS_2 QDs を添加した $\text{TiO}_2:\text{AgInS}_2$ QDs 層を、 TiO_2 層上に積層させた二層構造の $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2:\text{AgInS}_2$ QDs 電子輸送層を対流沈着法で成膜し、平面ヘテロ接合のペロブスカイト型太陽電池に適用した。ペロブスカイト層と $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2:\text{AgInS}_2$ QDs 電子輸送層との良好な接合により、ペロブスカイト層の発光ピークの消光促進が観測されると共に、第 4 章で得られた $\text{TiO}_2:\text{AgInS}_2$ QDs 単層の場合よりも高い曲線因子 0.77 と光電変換効率 17.5% 達成を実現した。また、 AgInS_2 QDs による光捕集効率向上とペロブスカイト層から電子輸送層への電荷移動効率向上が反映し、外部量子収率は 300 nm から 750 nm の領域で $\text{TiO}_2:\text{AgInS}_2$ QDs 単層の場合よりも上回ることもわかった。

第 6 章は結論であり、第 2 章から第 5 章までの研究成果を総括し、結論として要約すると共に、将来の展望について述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、メニスカス塗布技術の一つである対流沈着法を有機及び無機フィルムの作製に適用し、有機薄膜太陽電池とペロブスカイト型太陽電池へ応用した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 有機薄膜太陽電池の活性層として、導電性ポリマーとフラーレン誘導体の混合溶液からバルクヘテロ接合を成膜する際に固化剤を添加して対流沈着法により作製する場合、固化剤添加量を変えることにより作製した薄膜の光学特性、表面形状、ホール輸送特性が最適化され、素子の光電変換特性が上昇することを明らかにした。
2. 有機薄膜太陽電池の活性層を対流沈着法で成膜する際、導電性ポリマーとフラーレン誘導体の混合液に、導電性ポリマーの結晶化を優先的に促進させる作用を持つ添加剤と前章で用いた固化剤を同時に添加して成膜した場合の薄膜の物性及び素子の特性を検討した結果、ポリマーの結晶面方位が面外方向に揃うと共に、ポリマーとフラーレンの相分離ドメインの大きさが小さく、膜内に均質に分布することがわかった。さらに、その結果、漏れ電流が小さく、整流比が大きい最適なダイオード特性が得られ、無添加の場合や一方の添加剤のみを加えた場合と対比して優れた光電変換効率を実現した。
3. ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層を作製するために、酸化チタン前駆体溶液に硫化銀インジウム量子ドットを添加して対流沈着法を実施した結果、薄膜の表面粗さが低減すると共に電子移動度が増大し、外部量子収率は量子ドットの吸収に由来する波長領域で増大すると同時に、ペロブスカイト層から酸化チタン層への電荷移動効率改善に起因する波長領域においても増大し、光電変換効率は量子ドット未添加に対比して増大した。ガラス封止後に量子ドットを添加した素子の室温暗所下 200 日後の光電変換効率は、量子ドット未添加に対比して初期値を上回ることがわかり、電子輸送層への量子ドットの添加は耐久性向上に寄与することが示された。
4. 酸化チタン前駆体溶液に硫化銀インジウム量子ドットを添加した層を、酸化チタンのみの層上に積層させた二層構造の電子輸送層を対流沈着法で成膜し、平面ヘテロ接合のペロブスカイト型太陽電池に適用した結果、ペロブスカイト層と電子輸送層との良好な接合により、ペロブスカイト層の発光ピークの消光促進が観測されると共に、前章で得られた電子輸送層単層の場合よりも高い曲線因子と光電変換効率を実現した。また、量子ドットによる光捕集効率向上とペロブスカイト層から電子輸送層への電荷移動効率向上が反映し、外部量子収率は電子輸送層単層の場合よりも上回ることがわかった。

本研究を通して得られたこれらの知見は、太陽電池以外にも、薄膜トランジスタや発光素子等、他のデバイスへの展開も可能であり、効果的な新規材料と素子構成に関する新たな指針を提言し、基礎から応用に至る広範囲での多大な貢献が期待できる。

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31年2月22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： 年 月 日以降