

報告番号	甲 第 14075 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 金属フタロシアニン・フラーレン二層ヘテロ接合型有機薄膜の光電変換素過程に関する研究
(A study on the elemental processes of photo-electric conversion for metal phthalocyanine/C₆₀ bilayer heterojunction thin films)

氏 名 加藤 雅洋

論 文 内 容 の 要 旨

高度情報化社会へと発展していく中、必要とされる電力量の増大に伴う化石燃料への依存、エネルギー資源の価格の高騰や温室効果ガスの排出量の増加などのエネルギーおよび環境問題が深刻化している。この問題の解決策として、再生可能エネルギーの一つである太陽光を電力に変換する太陽電池の研究開発が盛んに行われている。既存のシリコン (Si) や化合物半導体などの無機太陽電池にはない軽量・フレキシブル・シースルー・低コストなどの利点を有する有機薄膜太陽電池 (OPVs) は、携帯型電子機器、自動車などの曲面への搭載および窓ガラスに機能性フィルムとして貼り付けるなど、無機太陽電池とは異なる用途での利用が期待されている。しかしながら、OPVs のエネルギー変換効率 (PCE) は現在 18% を超えているものがあるものの各光電変換素過程 (①光吸収による励起子生成、②励起子の拡散、③電荷分離、④キャリア輸送、⑤キャリアの捕集) が明らかになっておらず、さらなる性能向上のためには素過程を解明することが重要である。

本研究では、特に素過程①に着目し、ドナー (D) およびアクセプター (A) 分子薄膜の結晶構造制御による二層ヘテロ接合薄膜の光学特性と外部量子効率 (EQE) との相関関係の解明に取り組んだ。典型的な D 分子として金属フタロシアニン MPc (M = Zn, Pb) および A 分子としてフラーレン C₆₀ から構成される二層ヘテロ接合層を酸化インジウムスズ (ITO) を陽極、アルミニウム (Al) を陰極として挟んだ [ITO/MPc/C₆₀/Al] OPVs を基本素子構造として、well-defined な有機薄膜構造が、D および A 層の光学特性・表面形状に与える影響並びに OPVs の EQE との相関関係を調べた。以下に論文内容を要約する。

第1章 序論

第1章では、現代および未来社会におけるエネルギー・環境問題の解決手段として太陽電池に着目し、太陽電池の中でも本研究の対象となる軽量・フレキシブル・低コストといった既往の無期太陽電池にはない利点を有する有機薄膜太陽電池(OPVs)の特徴を述べた上で、OPVsの研究開発の現状と解決すべき課題を挙げた。以上の内容を包括し、本研究の目的を述べた後、本論文の構成を記載した。

第2章 実験手法

第2章では、本研究で用いた有機薄膜およびOPVsの作製方法、本研究室で開発したOPVsのEQE計測システムの概要および本研究で用いた実験手法の概要をそれぞれ述べた。また、実験結果を解析するために行った量子化学計算手法に関する概要を述べた。

第3章 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C₆₀)ヘテロ接合二層薄膜の光電変換素過程と外部量子効率

ZnPc薄膜はOPVsのD層としてよく用いられているが、薄膜構造とZnPc薄膜の光学特性およびOPVsのEQEとの相関関係は未だよく分かっていない。その理由として、室温で真空蒸着法により成膜されるZnPc薄膜は、準安定な結晶構造のドメインで構成され、成膜速度、温度、膜厚や基板の条件(平坦度・反応性)などの薄膜成長の条件によって分子配向やドメインサイズなどが大きく変化するため、ZnPc薄膜を用いたOPVsのPCEとEQEの値が論文ごとに異なる。そのため、well-definedな構造と物理化学的特性が対応したZnPc薄膜を作製することにより、ZnPcの構造と光学特性およびOPVsのEQEとの相関関係を解明することが重要となる。

第3章では、ZnPcの準安定結晶相(α 相)と安定結晶相(β 相)の2つの結晶相を正確に制御し、ZnPcの結晶相がドメイン構造・光吸収・発光および励起子寿命に与える影響を調べた。また、結晶相を制御した[ITO/ZnPc/C₆₀/Al]OPVsのEQEを調べることで光電変換素過程に与える影響を調べた。その結果、アニール処理することによりZnPc薄膜の構造相転移を誘起し、平坦で大きなドメインを有する β -ZnPc薄膜の作製に成功した。 β -ZnPc薄膜は基板の法線ベクトルに対するZnPc分子の角度が α -ZnPc薄膜よりも大きいことから、 β -ZnPc薄膜の吸光度が α -ZnPc薄膜のそれよりも約2倍に向上した。次に、[ITO/ β -ZnPc/C₆₀/Al]OPVsのEQEを計測したが、吸光度の期待に反して[ITO/ α -ZnPc/C₆₀/Al]OPVsのEQEと比べて約半分程度となった。この原因を解明するため、時間分解発光分光から励起子の平均寿命を調べた結果、 α -ZnPc薄膜には非輻射緩和過程が多く存在するが、 β -ZnPc薄膜に構造相転移すると非輻射緩和が大幅に減少することで励起子の寿命が短くなり、その結果[ITO/ β -ZnPc/C₆₀/Al]OPVsのEQEが小さくなったことを明らかにした。

第4章 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C₆₀) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率に対する光重合効果

有機半導体ポリマーは、ポリマー骨格に沿った分子内および π - π スタッキング骨格間の経路によるキャリア移動度の増大のため、OPVs に応用することでキャリアの再結合の抑制やキャリア輸送効率の向上が期待されている。典型的なA分子であるC₆₀は、紫外可視光を照射することでC₆₀分子同士がポリマー化することが知られていることから、C₆₀ポリマー(P-C₆₀)薄膜をOPVs に応用することができれば、半導体ポリマーの利点を活かすことができる。

第4章では、P-C₆₀薄膜をOPVsのA層に応用した。その結果、P-C₆₀薄膜では重合による分子間電荷移動型遷移の増加により400–450 nmの吸光度が増大したことで、[ITO/ZnPc/P-C₆₀/Al] OPVsのEQEも同じ波長域において向上することがわかった。さらに、[ITO/ZnPc/C₆₀/Al] OPVsと比較して、[ITO/ZnPc/P-C₆₀/Al] OPVsの電気抵抗が重合による分子間距離の縮小により2桁減少した。この効果により、OPVsのA層の膜厚がEQE低下のボトルネックとなる場合において、EQEが向上することを明らかにした。一方で、時間分解発光測定によりP-C₆₀薄膜内に発生する励起子の寿命を調べたところ、P-C₆₀薄膜内でC₆₀分子同士が重合したことで励起子同士の衝突による消滅が発生しやすくなることから、C₆₀薄膜と比べて励起子の寿命が短くなることを明らかにした。

第5章 鉛フタロシアニン(PbPc)を用いたフラーレン(C₆₀)ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率における近赤外領域の改善: ZnPc/C₆₀ヘテロ接合二層薄膜との比較

太陽光スペクトルの光子数強度は、800 nm付近に極大値を示すことから、近赤外(NIR)波長光を吸収するD層を利用することで高いEQEを得ることが期待される。真空蒸着によって成膜できるPbPc薄膜は、膜厚の制御や適切なアニール処理により単斜晶のH相(H-PbPc)と三斜晶のJ相(J-PbPc)の2つの結晶相に制御することができ、2つの結晶相で吸収波長域が大きく変化する。特に、J-PbPcはNIR領域の900 nmに強い吸収が現れることから、PbPc薄膜の構造を詳細に調べた上で構造を制御することでOPVsのNIR領域のEQEを向上させることが期待できる。

第5章では、PbPc薄膜における結晶相の構成と光学特性を実験と理論の両方から調べた結果、膜厚20 nmのPbPc薄膜はH-PbPcで構成され、膜厚が40 nmに厚くなるとH-PbPcとJ-PbPcが混在していることが示唆され、J-PbPcの光吸収に由来する900 nm付近にピークが現れた。このPbPc薄膜の構造と光吸収の帰属を理論計算により調べたところ、これまで報告されていたQ帯のH-PbPcおよびJ-PbPcに由来する吸収の帰属とは異なるアモルファス相が存在すること、Q帯の短波長側にもJ-PbPc薄膜由来の吸収が大きく関与していること、を初めて明らかにした。次に、[ITO/ZnPc/C₆₀/Al] OPVsと[ITO/PbPc/C₆₀/Al] OPVsを作製し、これら素子のEQEを比較した。[ITO/PbPc/C₆₀/Al] OPVsのEQEでは、J-PbPcによるNIR光の吸収によってNIR領域に光電流が発生していることが確認された。また、

[ITO/PbPc/C₆₀/Al] OPVs の Q 帯の EQE は [ITO/ZnPc/C₆₀/Al] OPVs よりも非常に大きく、その原因が D/A 界面の凹凸構造に起因することがわかった。以上のことから、OPVs の EQE には光吸収と励起子拡散だけでなく D/A 界面の構造も極めて重要な要素であり、原子レベルで平坦な理想的 D/A 界面を前提に光電変換素過程を考えることができないことを明らかにした。

第 6 章 結論

第 6 章では、本研究により得られた結果をまとめ、本論文の結論と今後の展望について述べた。

本研究により、[ITO/MPc/C₆₀/Al] OPVs を基本素子構造として、well-defined な有機薄膜構造が光学特性（吸収・発光・励起子寿命）に与える影響および OPVs の EQE との相関関係を明らかにした。本研究で得られた有機薄膜の構造制御による光吸収・発光特性・励起子寿命と OPVs の EQE との相関関係の知見は、MPc/C₆₀ 系のみならず多くの D および A 分子薄膜に適用でき、OPVs の光電変換素過程の制御に関する指針を与え、OPVs の PCE 向上に貢献することが期待できる。