バッファー層による有機薄膜太陽電池の高性能化に関する研究

平成28年　3月

九州工業大学大学院　工学府　物質工学専攻

応用化学分野　機能触媒創製工学研究室

濱田　圭祐

目次

第1章　序論

1. 1 緒言

　現在我々が生活していく上で消費しているエネルギーのそのほとんどは、石油、石炭、天然ガスをはじめとした化石燃料を燃焼することで得られている。日本はその化石燃料の供給のほとんどを依存していることからエネルギー自給率は4.4%と主要先進国の中でも非常に低い水準となっている (Fig. 1) [1]。電力を化石燃料に依存する状況は以前より続いているものであり、これまでも主要な化石燃料の供給源である中東地域の政情不安を原因としたオイルショックなどによって、我が国は多大な影響を受けてきた。この状況を打開し、エネルギー供給の安定化を図るために注目されたのが原子力発電である。原子力発電は核分裂反応により得られた膨大な熱を利用した発電方法であり、化石燃料を利用した発電方法よりも少ない原料で多くのエネルギーを得ることができ、化石燃料の燃焼により生じる二

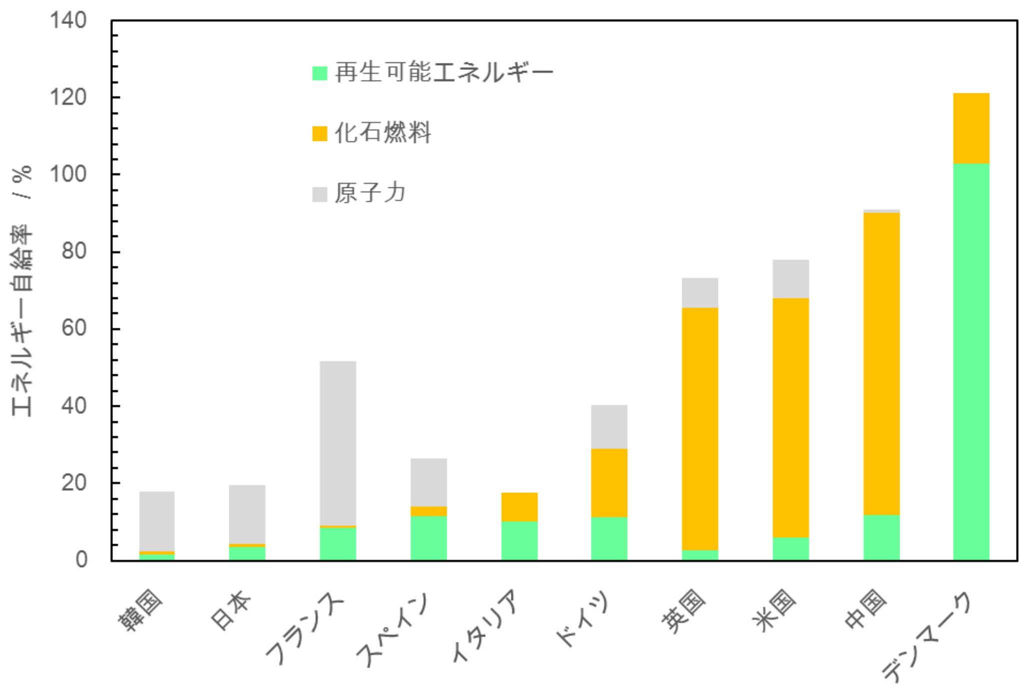

Fig. 1 各国のエネルギー自給率　(2010 年度)

NEDO 再生可能エネルギー技術白書　第 2 版より作成

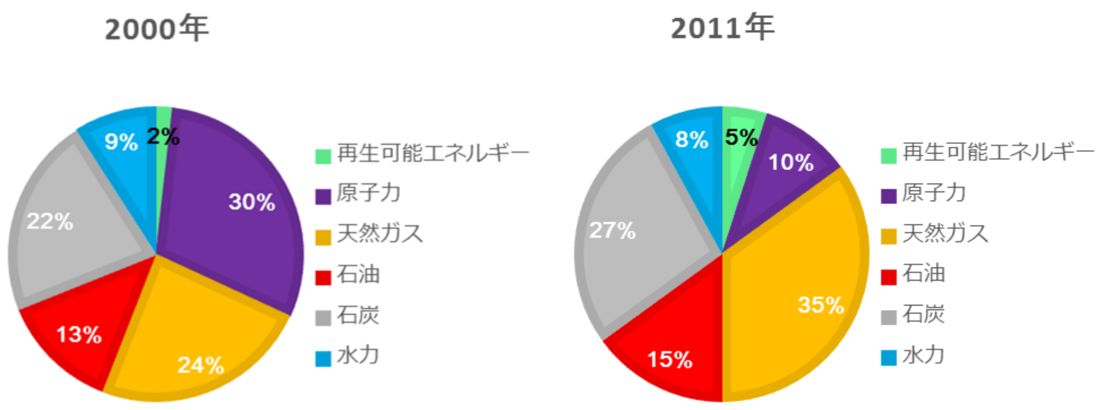

Fig. 2 近年における日本の電力供給源の推移

NEDO 再生可能エネルギー技術白書　第 2 版より作成

酸化炭素 (CO_2) や窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) といった環境に負荷を与える気体を生じないといった利点を有する。このことから、原子力発電は化石燃料を原料とする従来の発電に替わる基幹電源として、その導入が促進され、2000年には全発電量の30%を占めるまでになった (Fig. 2)。しかし、2011年に発生した福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電の発電時に放射性物質を用いていることが非常に問題視され、原子力発電の信頼が揺らぐこととなった。これにより安全基準が見直され、原子力発電所のほとんどが長期停止の状態となっている。この原子力発電が停止した分のエネルギーを補うために、化石燃料の利用が拡大しており、再び化石燃料に依存する状態となりつつある。また化石燃料を燃焼した際に生じるCO_2の温室効果が地球温暖化をもたらすとして問題視されており、気候変動枠組条約などを基に世界各国でCO_2排出量の削減目標値を定める動きが活発になっている。この世界的なCO_2削減の流れに対して、我が国では化石燃料への依存度を高め、CO_2排出量を増加させるという状態に陥っている。そこで原子力発電に替わるエネルギー源として、再生可能エネルギーが注目されている。再生可能エネルギーとは水力、地熱、波力、風力、太陽光などの自然界に存在するエネルギーのことを指しており、化石燃料とは異なり短時間でのエネルギー源の補充が可能であり、また発電原理上CO_2をほとんど排出しないという利点を有している。水力、地熱発電などはエネルギー源の関係から設置場所が限定されるが、太陽光をエネルギー源とし、太陽電池を用いて光エネルギーを電気エネルギーへ変換す

る太陽光発電は場所の制限というものがほとんどないことから注目されている。そして全世界的にもエネルギー自給そして温出効果ガス排出の観点から太陽光発電が注目されており、太陽電池に関する研究開発が盛んに行われている。

1. 2. 太陽電池について

太陽電池の原理は物質に光が照射されることで発生する光起電力効果によるものである[2]。1839年フランスの物理学者A. E. Becqueralが塩化銀水溶液に2つの白金電極を浸した湿式セルを作製し、そのセルに光を照射した際電圧が発生するという報告により光起電力効果は発見された。また1873年にはSmithが固体のセレンに光を照射することで導電性が変化するという報告し、太陽電池の基本特性の1つである光導電性が発見された。そして1873年AdamsとDayによりセレンと金属との点接触面における固体物質の光起電力効果を初めて報告された。これが現在の太陽電池に近い形で光から電気が発生することが確認された初めての報告である。この点接触型のセルを面接触型にした光起電力セルが1883年Frittにより開発された。このセルはセレンに薄い金の膜を接合したものであり、セレン光電池と呼ばれ1960年代半ばまでの約80年間光センサとして広く応用された。そして1953年PearsonがFullerの方法を用いて作成したシリコン整流器に光を照射した際に強い光起電力効果を見出した。そしてセレン光電池の研究を行っていたChapinの協力のもと改良を重ね1954年に太陽電池の初めての報告がなされた。結晶シリコンを用いた太陽電池はその後改良を重ね、現在ソーラーパネルとして全世界的に電力供給が行われている。日本における太陽光発電に関する本格的な技術開発は、1973 年のオイルショック後の「サンシャイン計画」から始まった。その後の様々な計画により、太陽電池開発が推進された結果、2000年代初頭には生産量、導入量ともに世界トップシェアを有するまでに至った。しかし、他の電力源と比較して、発電コストが高いといった課題が未だ存在しており、この課題を克服すべく様々な種類の太陽電池において高効率化、量産性向上に向けた研究が行われている。様々な種類の太陽電池の特徴や現状をまとめたものをFig. 3に示す[1]。現在ソーラーパネルとして最も用いられているのがシリコンを用いた太陽電池であり、近年少しずつ普及し始めたのが化合物系太陽電池、そして研究段階にある有機系太陽電池である。ここでは各太陽電池の特徴について述べる。

シリコン系太陽電池

シリコン系太陽電池では、結晶を用いている太陽電池では変換効率が高い一方で、製造コストが高くまたモジュール自体が非常に重たいことから設置場所も限られ、また設置にかかるコストも高いという欠点も存在する。

種類		特徴	変換効率 (モジュール)	開発段階
シリコン系	単結晶	・単結晶シリコン基板を使用 ・高い性能と信頼性 ・高コスト	～20%	実用化
	多結晶	・多結晶の基板を使用 ・単結晶よりも安価 ・単結晶よりも性能が低い	～15%	実用化
	薄膜系	・アモルファスシリコンなどの薄膜を基板上に形成 ・大面積での量産可 ・性能が低い	～9%	実用化
化合物系	CIS系	・Cu, In, Seなどを原料とする薄膜型 ・省資源,量産可能,高性能の可能性 ・インジウムの資源量	～14%	実用化
	CdTe系	・Cd,Teを原料とする薄膜型 ・量産可能,低コスト ・Cdの毒性	～13%	実用化
	III-IV族系	・III族,IV族の元素から構成され、他接合化 ・高性能 ・低コスト化が課題	～38% (セル効率)	研究段階
有機系	色素増感	・色素を光吸収に用いる新しいタイプ ・低コスト化の可能性 ・性能と耐久性向上が課題	～14% (セル効率)	研究段階
	有機薄膜	・有機半導体の塗布形成で作成可能 ・低コスト化の可能性 ・性能と耐久性向上が課題	～12% (セル効率)	研究段階

Fig. 3 太陽電池の種類と特徴

NEDO 再生可能エネルギー技術白書　第 2 版より作成

・単結晶シリコン太陽電池

単結晶のシリコンを原料として用いているため、シリコン系太陽電池では最も変換効率が高い。近年、単結晶太陽電池にアモルファスシリコン層を取り入れ、キャリアの再結合損失を抑制することが可能となったHIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 型太陽電池において変換効率向上が達成されている。しかし、単結晶を原料として用いていることから、製造コストが高くなることが欠点である。

・多結晶シリコン太陽電池

多結晶シリコン太陽電池は多結晶のシリコンを用いた太陽電池である。多結晶を用いているため、粒界などの影響により単結晶シリコン太陽電池より変換効率は低下するが、コストパフォーマンスに優れているという特徴を有している。

・アモルファスシリコン太陽電池

アモルファスシリコン太陽電池は結晶を用いたシリコンの太陽電池とは製造過程が根本的に異なる。結晶のシリコンを用いた太陽電池ではシリコンのインゴットをスライスして用いるのに対して、アモルファスシリコン太陽電池ではシラン（SiH_4）などの原料ガスからプラズマ CVD 法にて基板上に直接アモルファスシリコン薄膜を作製し、用いる。この手法によりシリコン使用量は結晶系の 100 分の 1 程度にまで削減できるため製造コストの軽減が可能となる。また結晶化の必要がないことから250℃以下の低温プロセスで製膜できるため、フレキシブル基板の利用が可能となり、設置コストの低減も見込まれる。一方で、シリコン原子の配列は、不規則なアモルファス状態になっているため電子の流れが悪くなり、結晶系シリコン太陽電池と比較すると変換効率が落ちるという欠点を抱えている。

化合物系太陽電池

化合物太陽電池は薄膜でかつ低温で作製が可能であることから、省資源かつ大量生産が可能であるという利点を有する。一方で希少元素を用いているという欠点を有している。

・CIS系太陽電池

CIS 系（または CIGS 系）太陽電池は、シリコンの代わりに銅（Cu）、インジウム（In）、

ガリウム（Ga）、セレン（Se）などからなる化合物半導体を使用する太陽電池である。シリコンと比べ高い吸光係数を有していることから、薄膜でも高い変換効率が得られるという利点を有している。実際に研究室レベルで20%超の変換効率が報告されている。またアモルファスシリコン太陽電池同様にインゴットを用いない蒸着法などのプロセスで作製可能であるため、フレキシブル基板上に素子を作製することが可能である。しかし、希少金属であるInやGaを用いているために、資源的な制約がかかることが指摘されている。そこで近年、InやGaを資源的に豊富な亜鉛 (Zn) やスズ (Sn) に置換したCZTS太陽電池の開発が積極的に行われている。

・CdTe系太陽電池

CdTe太陽電池はテルル化カドミウム (CdTe) を光吸収層に用いた太陽電池である。CdTeの多結晶膜を比較的低温で成膜可能であることや高い吸光係数を有した材料であることから20%近い変換効率が報告されている。米国の First Solar 社が主に生産しており、欧米で実用化されている。しかし、毒性の高いCdを用いていることや希少元素であるTeを用いていることが問題とされている。実際、First Solar 社は原料から寿命を迎えたモジュールまでを管理する試みを行うことで、CdTe太陽電池を普及させている。

・Ⅲ-Ⅴ系太陽電池

Ⅲ-Ⅴ系太陽電池は単セルでは30%程度の理論変換効率に対してそれに近い値が報告されている。主にⅢ-Ⅴ系太陽電池では光吸収を積層した幾つもの光吸収層で分割して行うタンデム構造が採用されている。このタンデム構造を採用した素子において30%以上の変換効率が達成されている。しかし、単結晶基板を用いていることやタンデム構造の構築により製造コストが非常に高いといった課題が存在しているため、現在は宇宙用など限られた用途でのみ用いられている。

有機系太陽電池

有機系太陽電池はいずれも希少金属を用いず、塗布形成可能であるといった利点を有していることから、軽量かつフレキシブルな素子の大量生産が期待されている。一方で変換効率・耐久性などに課題を有しており、未だに研究段階にある。

・色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、透明基板に色素と酸化チタンからなる負極と、対極である正極との間に電解液を注入したシンプルな構造をとっている。発電メカニズムも従来の太陽電池と異なり、酸化チタンの表面に吸着した色素が光エネルギーを吸収し、励起した電子が酸化チタンに移動する原理で発電する。色素によって光の吸収効率を大幅に高めているため、色素増感太陽電池と呼ばれている。この太陽電池は非常にシンプルな構造を採っているため、大幅な製造コストダウンが期待されている。また色素の構造をチューニングすることにより、吸収波長をコントロールできることからカラフルな素子を作製可能であるという魅力も有している。また課題として、高い性能を得るために光吸収用の色素に希少元素であるRuを用いた錯体が必要であるということが挙げられていたが、近年ADEKA、群馬大学のグループがRuレス色素の開発により、世界最高値であるPCE = 14.3%を報告する [3] など著しい進歩が見られている。しかし、液体型素子で揮発しやすい有機溶媒を電解液に用いていることから、電解質の固体化が現在最も大きな課題となっている。

・ペロブスカイト型太陽電池

ペロブスカイト型太陽電池は$XPbY_3$ ($X = CH_3NH_2$, $Y = Cl, Br, I$) の構造を採るペロブスカイト化合物を光吸収層として用いる太陽電池である。当初は色素増感型太陽電池の１種として検討が行われていたが、ペロブスカイト化合物が電解液に溶出するなどの理由から低い変換効率となっていた。そこで電解液を固体の電解質に変更したところ、10%超の変換効率を記録した [4]。従来の色素増感型太陽電池では電解質の固体化の際、変換効率が低下するという課題を抱えていたが、この報告により、高い変換効率の全固体型素子が報告されたことで全世界的に研究が活発になった。現在、急激な変換効率の向上が見られ、最高で20%超の変換効率が報告されている。また色素増感型太陽電池では色素の吸着量を増大させるために、透明電極上に多孔質の酸化チタン層が必要となっていたが、ペロブスカイト型太陽電池では透明電極上に平滑な酸化チタン層やホール取出し層を採り入れることでも高い変換効率を得ることが可能である。ハロゲン化メチルアンモニウムとハロゲン化鉛を混合した溶液を基板上に塗布した後、低温で熱処理を行うことで高い結晶性を有するペロブスカイト化合物を得ることが可能である。このため、フレキシブル基板上への素子作製も容易であ

り、製造コストも大幅に抑えられる可能性が考えられている。しかし、毒性の強い鉛を用いることや、ペロブスカイト化合物の安定性、そして素子特性を評価する際の電位掃引方向で特性が大きく変化するヒステリシス現象が発生するなどの課題も多く存在する。

・有機薄膜太陽電池

本研究テーマである有機薄膜太陽電池には低分子型と高分子型が存在する。低分子型はp型の有機半導体にフタロシアニンなどの低分子有機半導体を、n型の有機半導体にフラーレンを用いた素子であり、主に蒸着法などで作製される。一方の高分子型素子はp型の有機半導体に共役系ポリマーを、n型の有機半導体にフラーレン誘導体と有機溶媒に可溶性の高い材料を用いている。よって、2 種類の有機半導体を混ぜて溶かした液を、電極の付いた基板上に塗布して光吸収層を形成するという、簡易な製造方法で太陽電池を作製することができるため、ロール・トゥ・ロール法などによりフレキシブル基板上に素子を大量生産可能であるという利点を有している。本論文で検討しているのは高分子型の素子である。また他の有機系太陽電池と比較し、固体型素子であり、有害な元素を含まないという利点を有する。一方で、他の有機系太陽電池同様に変換効率と耐久性に課題がある。詳細については次に述べる。

1. 3. 有機薄膜太陽電池について

初めての有機薄膜太陽電池は、1985年Tangによって、初めて報告されたp-nヘテロ接合型素子である [6]。その後、1991年Hiramotoらにより、低分子を用いたp-i-n構造型素子が報告された [7]。このi層は共蒸着により形成され、p型,n型材料が混在し、p-n接合を形成していることから、世界初のバルクヘテロ接合型素子として知られている。従来の太陽電池ではp-nヘテロ接合が用いられているが、p-nヘテロ接合型有機薄膜太陽電池では光吸収を担う有機半導体材料の励起子拡散長が最大でも数十nm [8-12] と非常に小さいことから、電荷分離が生じるp-n接合界面から数十nm以内の励起子しか利用できず、得られる光電流並びに電力変換効率 (PCE) は非常に低い値であった。一方、バルクヘテロ接合 (Fig. 4 (a)) を用いた場合、ミクロ相分離で飛躍的に広くなったp-n接合界面により、生成した励起子が失活する前に電荷分離できるようになり、結果として光電流並びにPCE向上へとつながっている。このバルクヘテロ接合型素子は現在に至るまで主流な素子構造として利用されている。その後、

電子供与体（ドナー）材料として、poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、電子受容体（アクセプター）材料である[6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester ($PC_{61}BM$) を組み合わせたバルクヘテロ接合型素子において、PCE = 2.8%が報告され、以後P3HT:$PC_{61}BM$の組み合わせは有機薄膜太陽電池の標準材料として多くの研究者達が用いてきた8) (Fig. 4 (b))。しかし、P3HTの吸収端が650 nmであり、可視領域における光吸収ロスが存在していたことやドナー・アクセプター分子のエネルギー準位によって決まる開放電圧 (Voc) が最大0.6 Vであったことから、PCEも最大4-5%が限界であった [13,14]。そこで更に多くの光を吸収できるナローバンドギャップポリマー材料 [15-20] やVoc向上をもたらす新規フラーレン誘導体材料 [17,21] の開発が進み、近年急速にPCEの向上が見られ、現在単接合素子で最大PCE = 10.8%を記録している [17]。一方、もう1つの性能向上の戦略として、素子の直列積層 (タンデム) 構造が検討されている。素子を直列に接続することで、理論的に2つの素子分の電圧を得ることができる。しかし、2つの素子を直列に接合した素子において、単接合素子と同等の光電流を得るには、2倍量のキャリアが必要となることがネックであった。だが、前述したナローバンドギャップポリマーの登場により、利用できる波長領域が広がったこと

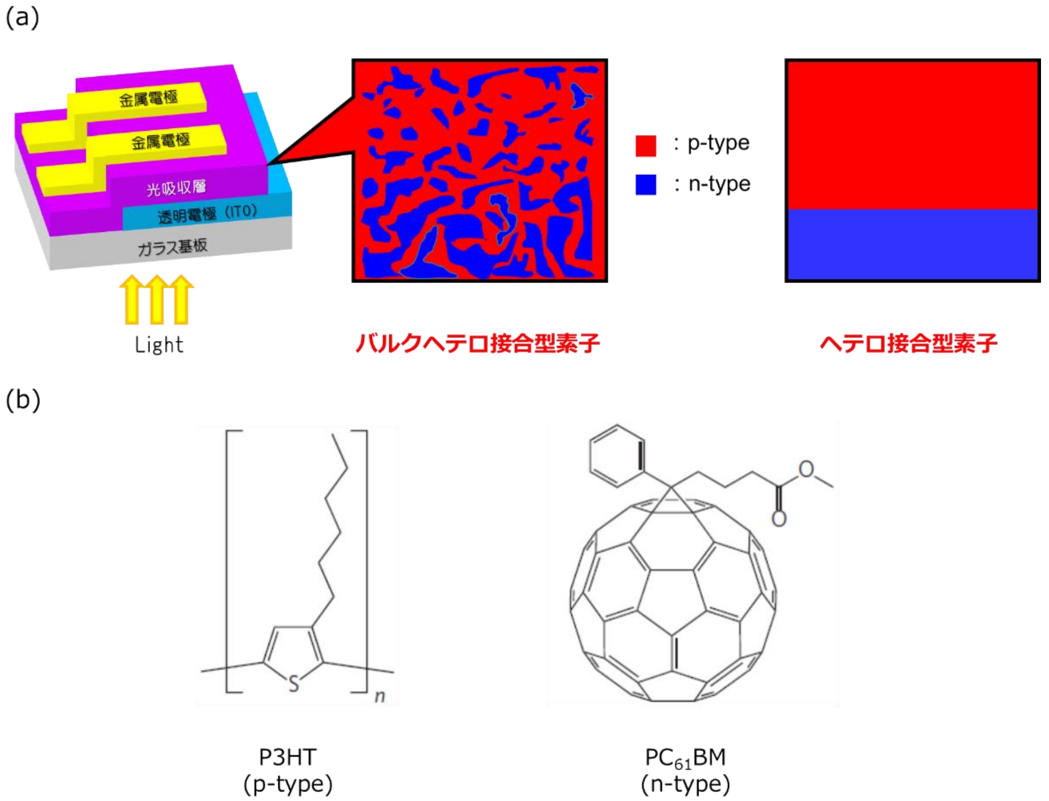

Fig. 4 (a) 有機薄膜太陽電池の素子構造
(b) P3HT, $PC_{61}BM$ の構造式

で、タンデム素子の性能も向上し、現在2接合素子で最大PCE = 10.6% [19]、3接合素子で最大PCE = 11.6% [20]を記録している。

また一方で、有機薄膜太陽電池の課題の1つである素子の安定性を向上させる研究も盛んになってきている。これまで有機薄膜太陽電池の標準的な素子はPoly(3,4-ethylenedioxy thiophene):poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (Fig. 5 (a)) で修飾された透明電極からホールを取り出し、仕事関数の低いAl電極より電子を取り出す順構造型素子を用いてきた(Fig. 5 (b))。しかし、反応性の高いAl電極が大気中で酸化されることや強酸性材料であるPEDOT:PSSによるITO電極の腐食 [22,23] などが要因で、素子の安定性が非常に低いという問題があった。そこで、透明電極の修飾材料と上部電極を安定な材料に置換した素子構造(Fig. 5 (c)) が考案された [24]。素子性能の低下をもたらす要因としては、他にも様々な可能性が考えられているが、素子構造の改良により大気中における素子の安定性は非常に向上した [25]。この新たな素子構造では、透明電極より電子を、高い仕事関数を有するAu電極からホールが取り出されることから逆構造型素子と呼ばれている。そのため、現在実用化

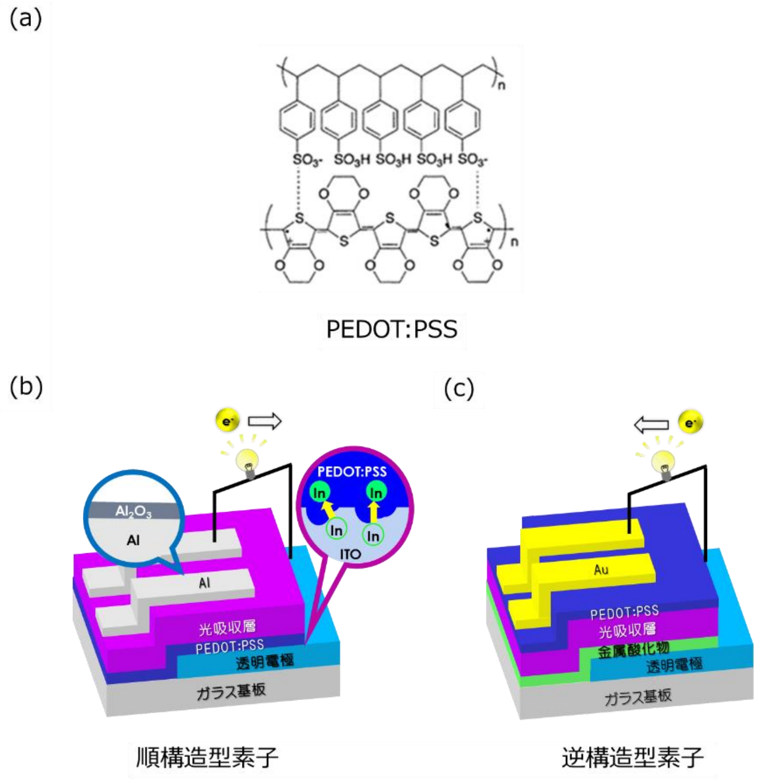

Fig. 5 (a) PEDOT:PSS の構造式
(b) 順構造型素子の模式図
(c) 逆構造型素子の模式図

へ向けた理想的な素子構造として盛んに研究が行われている。本研究においても検討を行うのはこの素子構造である。

1. 4. バッファー層について

有機薄膜太陽電池の駆動メカニズムをFig. 6に示す。太陽電池において高い変換効率を得るためには光を吸収し励起子を発生させる過程、発生した励起子が電荷分離する過程、電荷分離した各キャリアが外部回路へと移動する過程がいずれも効率よく進行することが求められる。有機薄膜太陽電池においては、まず生成した励起子が電荷分離する前に失活してしまうという課題に対して、バルクヘテロ接合の導入によりpn接合界面を飛躍的に増大させ、光吸収のロスという課題に対しては新規ドナー・アクセプター材料の開発といったアプローチが行われ、これが近年のPCEの急激な向上に繋がっている。そして、PCEの急激な向上に伴い、発生したキャリアを取り出す過程も重要となっている。有機薄膜太陽電池の素子構造の大半において用いられているバルクヘテロ接合はp型,n型半導体をミクロ相分離させることで発生した励起子の電荷分離を促進し、性能向上をもたらす。一方で、電極との界面付近においてもこの混在状態が形成されているため、電極/有機層界面などでキャリア再結合が起こりやすくなっているとされる。太陽電池において高い変換効率を得るためには光を

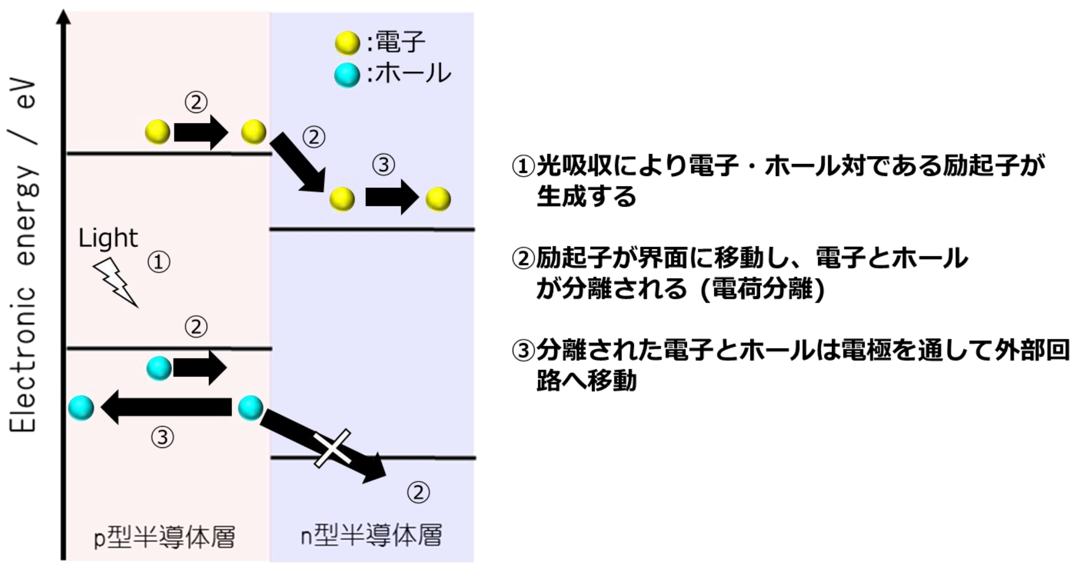

Fig. 6 有機薄膜太陽電池駆動のメカニズム

吸収し励起子を発生させる過程、発生した励起子が電荷分離する過程、電荷分離した各キャリアが外部回路へと移動する過程がいずれも効率よく進行することが求められる。そのため、キャリアが失活しやすい状況においては高い変換効率を得るのは難しい。よって、発生したキャリアを失活させずに外部回路へ効率よく取り出せるかが高い変換効率を得るカギとなる。そこで電極/有機層界面にキャリア選択性を有するバッファー層を導入することで、再結合によるキャリアの失活が抑制され、効果的なキャリアの取り出しが起こり、結果としてPCE向上という結果がもたらされている。またバッファー層のキャリアの選択性により、キャリアの取出し方向も変化する。有機薄膜太陽電池の素子構造は前述したように順構造型、逆構造型素子という2種類存在する。この素子構造の主な違いとして、キャリアの流れる方向が異なることが挙げられるがこの要因として、電極/光電変換層界面に位置するバッファー層の影響が考えられる。順構造型素子ではホール捕集材料であるPEDOT:PSSが透明電極を修飾していることから、光電変換層からの電子の流入が防がれ、透明電極側からホールが取り出される。一方で逆構造型素子では金属酸化物である電子捕集材料が透明電極を修飾していることで光電変換層からのホールの流入が防がれ、透明電極側から電子が取り出される。このようにバッファー層の特性により素子内のキャリアの流れは変化する。そしてバッファー層は素子寿命にも大きな影響を及ぼす。順構造素子において、素子寿命が短い要因の1つとしてホール捕集層であるPEDOT:PSSの影響が挙げられている。これは強酸性を有するPEDOT:PSSが透明電極材料を腐食させ、その金属イオンが光電変換層内に拡散するためとされている [22,23]。これは電子捕集材料である安定な金属酸化物で透明電極を修飾した逆構造型素子により抑制され、素子の安定性向上につながっている。そして、素子構造の改良により素子安定性は向上したもののPEDOT:PSSの強酸性・吸湿性といった特性は光電変換材料などの劣化など素子の長期的な安定性に影響を及ぼす [26] とされており、現在PEDOT:PSSと同等に高い仕事関数を有する安定な金属酸化物 (酸化モリブデン、酸化バナジウムなど) による置換が検討されている [27]。

　一方、バッファー層にも様々な課題が存在する。その１つはバッファー層材料に求められる条件が明確になっていないことが挙げられる。酸化亜鉛はゾルゲル法により層の形成が可能であるため、多くの研究者が電子捕集材料として良く用いられているが、その焼成条件は一様ではなく、結晶性と素子性能との相関性も明らかとなっていない。ホール捕集材料には導電性高分子材料であるPEDOT:PSSが従来用いられてきたが、前述したようにその特性

が長期的な素子の安定性に影響を及ぼすとされており、比較的安定な材料である金属酸化物に代替する試みが行われている。しかし、ホール捕集材料として機能する材料は高い仕事関数を有する材料が適しているということはすでに明らかとなっているものの材料の適切な酸化状態については明らかになっていない。また電子構造についてもp型, n 型半導体それぞれの構造が提案されており、これがホール伝導機構を理解する上での障害となっている。一方で、素子において照射された光からキャリアを生成するのは基本的に光電変換層であり、電極/光電変換層間に位置するバッファー層には光電変換層が主に吸収する可視光領域における高い透過性が求められている。

またバッファー層形成に関しても様々な課題が存在する。そして有機薄膜太陽電池の利点である塗布形成可能といった点は、バッファー層形成に関しても求められる。しかし、ホール捕集材料については現在真空プロセスでの成膜法が主流であり、より簡便な塗布プロセスでの成膜法の開発が期待されている。さらにバッファー層成膜には低温での形成が求められる。その理由として素子を構成するや光電変換層や基板材料の耐熱性が挙げられる。光電変換層はp型,n型半導体がミクロ相分離して混在したバルクヘテロ接合で構成されている。この相分離構造は塗布後の乾燥により大きく変化することが知られており、P3HT:$PC_{61}BM$系では約150 ºCの熱処理で最適な相分離構造が形成され、高いPCEにつながっている [28]。そして、更なる高温での熱処理でPCE低下が見られることから、約150 ºCでの熱処理が最適であるとされている。よって、光電変換層上にバッファー層を形成する場合には150 ºC以下での熱処理条件で形成することが求められる。また現在のラボスケールでの素子の特性評価を行う際には、ほとんどの場合、ガラス基板をベースとした素子が作成されている。一方、量産化という点で考えるとロール・トゥ・ロール法などによりフレキシブル基板上に素子を作成することが予想される。この際用いられるフレキシブル基板としてプラスティック基板が想定されている。しかし、一般的にプラスティック基板を用いた場合、材料のガラス転移温度が比較的低い (ポリエチレンナフタレートの場合113 ºC) [29] ことから、ガラス転移温度以下での素子作成が求められ、バッファー層形成の際にも同様の条件が要求される。

1. 5. 本論文の目的

以上の研究背景から、本研究では、金属酸化物から構成されるバッファー層による逆構造型有機薄膜太陽電池の性能向上 (Fig. 7) を目指し、バッファー層の技術的課題について検討を行った。

その詳細について本論文の構成と共に以下に述べる。

本章で序論として本研究テーマの研究背景や目的について詳細に述べてきた。

第2章では代表的な電子捕集材料である酸化亜鉛に着目し、その焼成温度がどのように素子性能へ影響を及ぼすかを解析した。酸化亜鉛の物性が素子性能へ及ぼす影響を解析したところ、非晶質の状態においてもキャリアの再結合抑制に寄与していることが示唆された。

第3章では前章で得られた非晶質材料が電子捕集層として機能することを踏まえて非晶質金属酸化物材料の検討を行い、低温での電子捕集層形成を目指した。

第4章では逆構造型素子におけるホール捕集層として、ゾルゲル法により作成した酸化バナジウム層の検討を行った。逆構造型素子におけるホール捕集層は光電変換層上に位置することから、低温での層形成が求められる。そこでまずバッファー層の比較的高温での熱処理が可能な順構造型素子を作成し、バッファー層の熱処理温度と素子性能との関係性を検討した。その後、逆構造型素子におけるホール捕集層としての有用性を議論した。

第5章では更なる性能向上のためにバンドギャップが広く透過性が高い酸化モリブデンについて、ゾルゲル法による層形成を検討し、酸化バナジウム同様に逆構造型素子におけるホール捕集層としての有用性を議論した。

第6章では総括として本研究の結果と今後の課題について述べる。

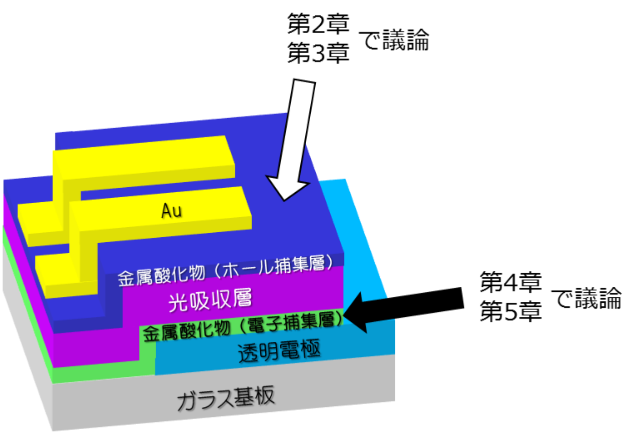

Fig. 7 本研究で検討した逆構造型素子の模式図

第2章 電子捕集材料としての酸化亜鉛の検討

2. 1. 概要

電極/光吸収層間において効率的な電子移動を実現するためには、ホールをブロックし、電子のみを電極へと移動させる必要がある。電極と光吸収層内のアクセプター材料間でオーミック接触が形成されることが望ましい。電子捕集材料として酸化亜鉛が良く用いられている。酸化亜鉛は資源的に豊富なZnを用いており、かつ安価で毒性の低い材料である。また約3.3 eVのバンドギャップを有する直接遷移半導体で、単結晶においてにおいて200 $cm^2/V\cdot s$ 程度の非常に高い電子移動度 [30] などの優れた電気的特性を有することから資源の枯渇が懸念される酸化インジウムすず (ITO) にかわる透明導電膜として盛んに研究が行われている。有機薄膜太陽電池においても、2006年Whiteらが酢酸亜鉛 (ZnAc) を原料としたゾルゲル法により得た酸化亜鉛層を電子選択層として用いたInverted型素子でPCE = 2.6%を報告している [31]。この報告において、スパッタリング法などよりも簡便な方法であるゾルゲル法により作製した酸化亜鉛層が電子捕集層として性能向上に寄与することが示され、様々な研究グループによりゾルゲル法により作製した酸化亜鉛を電子捕集層として用いた素子が報告されている。しかし、成膜後の熱処理条件については、各研究グループによりばらつきがあり、酸化亜鉛の結晶性と素子性能との関係性については明らかになっていない [31-33]。そこで本章では酸化亜鉛の熱処理条件を変化させることで、酸化亜鉛の結晶化度が素子性能へ与える影響について議論した。

2. 2. 実験方法

・酸化亜鉛層の形成

酸化亜鉛層はゾルゲル法により形成した。まず酢酸亜鉛・2水和物 ($ZnAc_2$・H2O) と安定化剤としてモノエタノールアミンをモル比1:1で2-メトキシエタノールに溶解させ、常温で1日撹拌させることにより前駆体溶液を得た。その後透明導電膜であるフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 付きガラス基板上にスピンコートし、電気炉で任意の温度で1 h焼成することで酸化亜鉛層を得た。

・酸化亜鉛層の評価

酸化亜鉛の結晶化度はＸ線回折装置 (Rigaku, Smart Lab)により評価した。また石英基板上に酸化亜鉛層を形成した試料の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計 (Shimadzu, UV-2600) により測定することで酸化亜鉛のバンドギャップを算出した。そして酸化亜鉛層の詳細な化学状態をX線光電子分光装置 (XPS, Shimadzu, Kratos Axis Nova) によりまた三極式セル (Fig. 8) を作成し、電気化学アナライザー (BAS, ALS604D) を用いた電気化学測定により、酸化亜鉛の伝導帯下端の準位を算出した。酸化亜鉛の表面形態については走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL, JSM-6701) または原子間力顕微鏡 (SII, SPM 3800N) により測定した。

・逆構造型素子作製及びその特性の評価

P3HTと$PC_{61}BM$を重量比5:4で混合し、クロロベンゼン溶液に溶解させた溶液を、窒素雰囲気下のグローブボックスでFTO/酸化亜鉛基板上にスピンコートした後、ホットプレートで150 ^{o}C, 10 min熱処理を行うことにより光吸収層を形成した。次にホール捕集材料であるPEDOT:PSS溶液にTritonX-45を体積比で9:1の割合で混合した溶液を大気雰囲気下で光吸収層上にスピンコートし、ホットプレートで100 ^{o}C, 10 min熱処理を行うことによりホール捕集層を形成した。最後に真空蒸着法を用いて、ホール捕集層上にAu電極を形成すること

により、素子を作製した。太陽電池の素子は、シャドーマスクで受光面積を2.5 mm×2.5 mmに制限した後、光量調整用シリコンセル (Peccell, PEC-SI01) で校正したソーラーシミュレーターを用いて疑似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2}) を照射し、リニアスウィープボルタメトリーにより得られた電流密度-電圧特性から性能評価を行った (Fig. 9)。

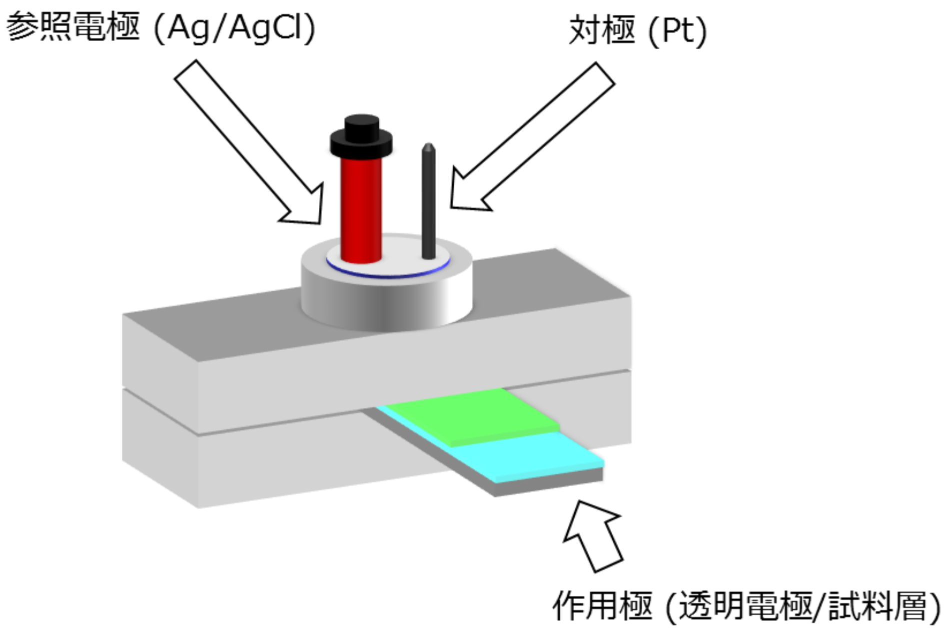

Fig. 8 電気化学測定で用いた 3 極式セルの模式図

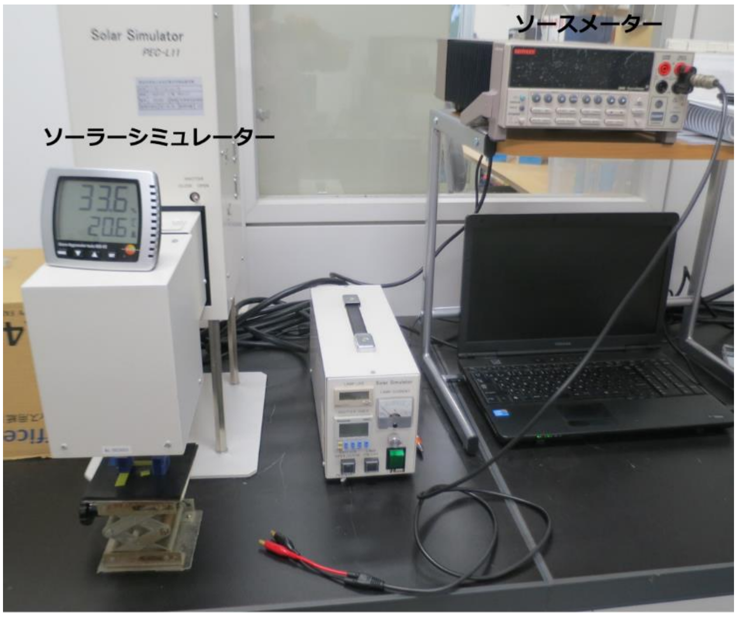

Fig. 9 太陽電池素子の性能評価系の光学画像

・電子構造の解析について

電子構造を見積る方法は主に二種類存在する。主流な方法としては光電子分光を用いた方法が挙げられる。光電子分光 (Photoelectron spectroscopy (PES)) を用いた電子構造の解析で価電子帯の上端の準位 (E_{VBM}) が見積られる。そして、光電子分光はX線を照射して試料から飛び出てきた光電子を観測するXPSまたはUVを照射して試料から飛び出てきた光電子を観測するUPSと逆に照射する光の波長を変化させながら試料表面より飛び出してきた光電子を観測する方法に分かれる。前者ではモノクロ光源の照射により様々な運動エネルギーを有した光電子が放出される。この運動エネルギーの関係式を式 (1) に示す。

$$E_B = \mathrm{h\nu} - \mathrm{E}_k - \mathrm{WF} \quad (1)$$

E_Bが束縛電子の結合エネルギー、hvはモノクロ光源の波長、E_kは光電子の運動エネルギー、WFが分光器の仕事関数をそれぞれ示している。光電子の運動エネルギーから束縛電子の結合エネルギーが算出されるが、この値は各元素の結合状態や酸化状態で固有の値を示すことからスペクトルより、材料の酸化状態を知ることができる。運動エネルギーが異なる光電子は電場を印加することで速度選別し、分離して計測する。またモノクロ光源のエネルギーにより得られる情報も変化する。エネルギーの高いX線を用いた場合は、原子核に近い深い準位の光電子を取り出すことができ、一方比較的エネルギーが低いUV光源を用いた際は価電子帯付近など浅い準位の情報を取り出すことができる。この方法により価電子帯上端の準位を見積ることが可能である。実際のスペクトルをもとに詳細を説明する。Fig. 14にAuのUPSスペクトルを示す。AuのUPSスペクトルにおいて、結合エネルギーを基準にして考えると高エネルギー側で強度の高いピークが確認される。このピークは特定の束縛電子に起因するものではなく、モノクロ光により生じた光電子が薄膜内で非弾性散乱することで生じた２次電子に起因するものであり、試料の真空準位に対応している。一方で低エネルギー側において、Auのフェルミ端が確認され、その中点がフェルミ準位 (Binding Energy = 0 eV) に相当する (Fig. 14 (b))。そして２次電子のカットオフとフェルミ準位との差 (W) からAuの仕事関数 (E_{WF}) を算出することができる (式 (2))。

$$E_{WF} = \mathrm{h\nu} - \mathrm{W} \quad (2)$$

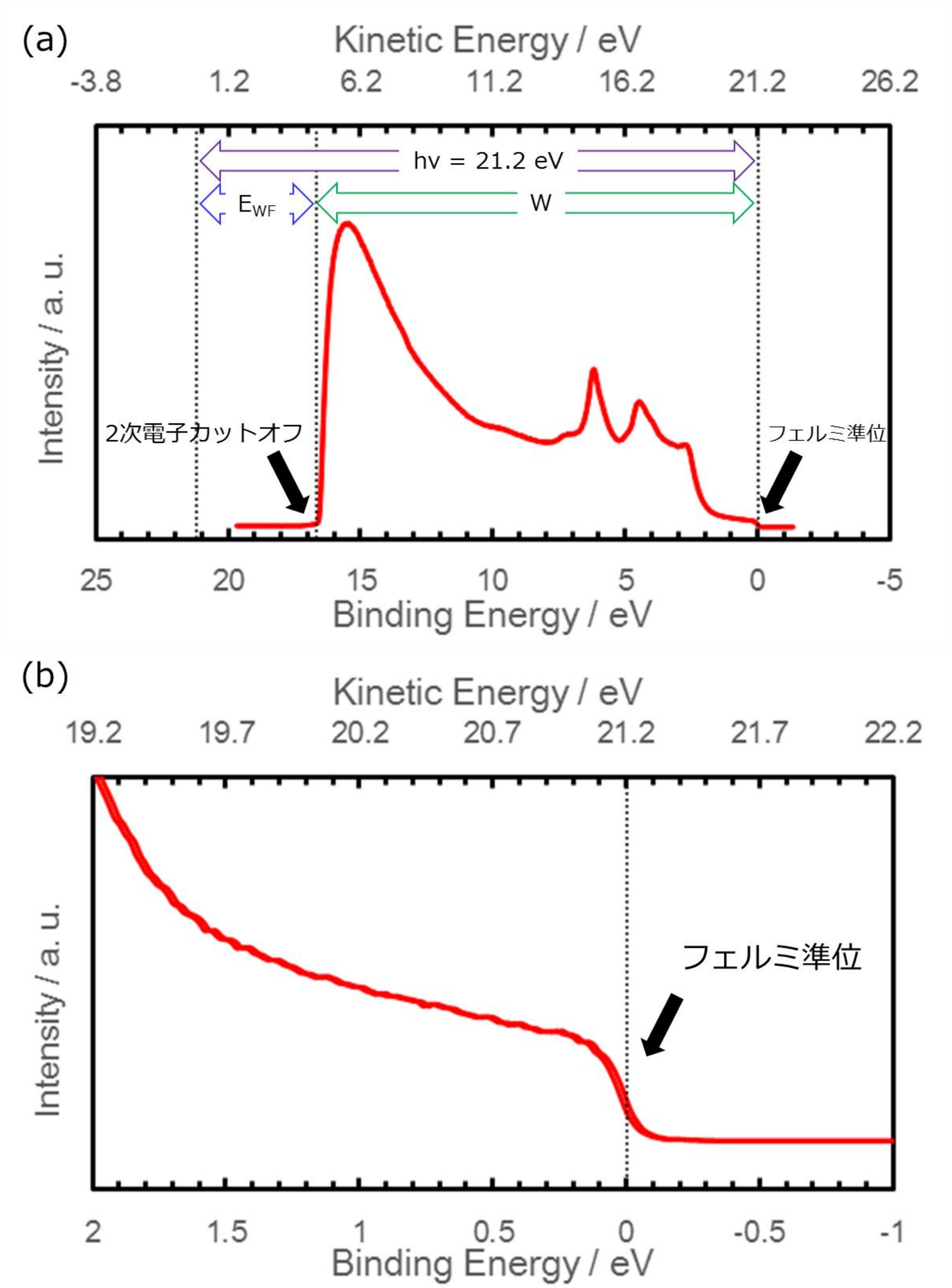

Fig. 14 Au 薄膜の UPS スペクトル
(a) フルスケール
(b) フェルミ準位近傍

また運動エネルギーを基準として考えた際には、運動エネルギーの立ち上がりがE_{WF}に相当するため、運動エネルギーの立ち上がりからE_{WF}を算出していることもある。また半導体材料においても薄膜の試料であれば、フェルミ準位を同様に求めることが可能である。そして、半導体材料ではフェルミ準位よりも少し深い準位には価電子帯上端 (有機半導体材料の場合は最高被占分子軌道 (HOMO) 準位) が存在する。よって、この立ち上がりと2次電子のカットオフの差 (W') からイオン化ポテンシャル (IP) が算出可能である (式 (3))。

$$IP = \mathrm{hv} - \mathrm{W}' \quad (3)$$

また材料間の界面におけるエネルギー準位の接続を調べることができる。異なる材料が接触するとフェルミ準位が同じになるようにエネルギー準位が変化する。そして、有機半導体の場合、UPSスペクトルにおいて2次電子カットオフの位置のシフトとして現れる。これは界面に生じる電気二重層によるものと考えられており、有機半導体材料のエネルギー準位の接続を理解する上で重要な知見となる [34,35]。この測定法の欠点としては、試料表面の状態に敏感であることや高真空を必要とするなどが挙げられる。一方で、照射する波長を変化させながら、光電子を測定する方法では光電子検出の閾値にあたる照射光のエネルギーが価電子帯上端に相当することから、価電子帯上端の準位を見積ることができる。この方法の利点としては大気中で測定が可能な点が挙げられる。飛びだした光電子を酸素に捕捉させ、イオン化した酸素を計測するといった原理で光電子を計測していることから、この方法は大気中光電子分光 (PESA) と呼ばれている。またXPSやUPSと違い光電子を速度選別せず、光電子の量を計測していることから光電子収量分光 (PYS) とも呼ばれている。一方で、大気中で高いエネルギーの光を照射していることから、有機材料などでは材料の劣化が起こることや光電子を速度選別していないことから、XPSやUPSと比較して得られる情報は少ないことが欠点として挙げられる。

もう１つの電子構造を見積る方法として、電気化学測定が用いられる。光電子を用いた測定では価電子帯上端の準位の絶対値を得ることができるが、電気化学測定では参照電極を基準とした材料のエネルギー準位を知ることができる。電気化学測定の利点としては、光電子分光装置のように高価な装置を必要としない点や大気中で測定できる点が挙げられる。

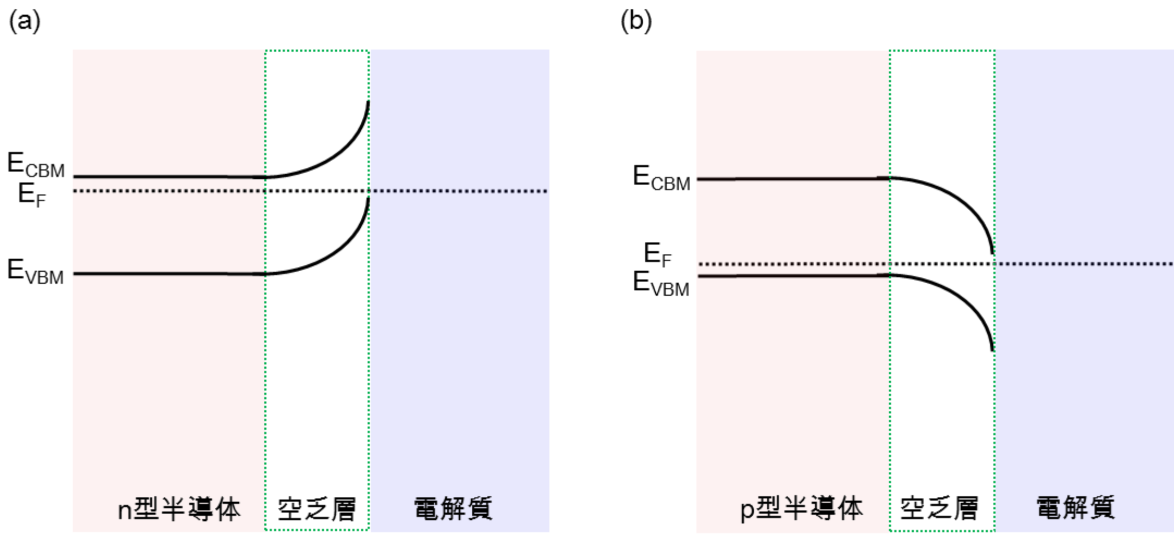

Fig. 15 半導体/電解質界面でのバンドベンディング
(a) n 型半導体/電解質
(b) p 型半導体/電解質

このことから光触媒材料の電子構造解析などにこれまでよく用いられてきた [36,37]。半導体材料と電解質が接触した際、電解質の酸化還元電位と半導体材料のフェルミ準位が一致するようにバンドベンディングが生じる (Fig. 15)。この状態は金属と半導体の接触で生じるショットキー型障壁に近い状態であり、バンドベンディングにより半導体の界面付近では空乏層が形成される。一方、バンドベンディングを生じない電位はフラットバンド電位 (E_{FB}) として知られている。このE_{FB}はn型半導体の場合は伝導帯下端の電位 (E_{CBM})、p型半導体の場合はE_{VBM}に相当するとされていることから、E_{FB}を求めることで材料の電子構造を知ることが可能である。そして、空乏層内の電荷 (C_{sc})とE_{FB}の間には式 (3) の関係式が成り立つ。

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{eN_d\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e}\right). \qquad (4)$$

ここでのe, N_d, ε_0, ε_r, E, k, Tはそれぞれ電子素量，キャリア濃度，真空の誘電率，材料の比誘電率，印加した電圧，ボルツマン定数，温度をそれぞれ示している。交流回路の解析によりC_{sc}を測定し、Eに対して$1/C_{SC}^2$をプロットした際のプロットと横軸の交点がE_{FB}となる。このプロットは一般的にMott-Schottky plotと呼ばれており、以後この呼称を用いて議論を行う。また得られたE_{FB}が参照電極であるAg/AgClに対しての電位であることや、電極電位が

ネルンストの式より-0.059×ΔpH程度変化することを考慮して補正を行い、標準水素電極基準でのフラットバンドポテンシャル ($E_{FB\,(NHE)}$) を求め、最後に式 (5) により真空準位基準でのフラットバンドポテンシャル ($E_{FB\,(ABS)}$) が算出される。

$$E_{FB\,(ABS)} = E_{FB\,(NHE)} + 4.44 \ \ (at\ 298.15\ K). \qquad (5)$$

・太陽電池特性の評価について

　太陽電池素子の性能は一般的に疑似太陽光 (AM 1.5G, 100mW cm^{-2}) 照射により得られた電流密度-電圧 (J-V) 曲線により評価される。Fig. 16にJ-V曲線の例を示す。電圧を印加していない状態 (V = 0 V) での電流密度が短絡電流密度 (J_{sc}) であり、素子に順方向電圧を印加していき、J_{sc} = 0 mA cm^{-2}となる際の電圧が開放電圧 (V_{oc}) である。そして理論的な最大出力はJ_{sc} × V_{oc}で求められるが、実際に得られる最大出力 (P_{max}) はそれを下回り、J_{max} × V_{max}で与えられる。そして曲線因子 (FF) は式 (6) により定義される。

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \qquad (6)$$

そして電力変換効率 (PCE) は照射された光強度 (P_{in} = 100 mW cm^{-2}) に対して、素子で実際に得られた出力の割合で定義され、式 (7) で算出される。

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 = J_{sc} \times V_{oc} \times FF \qquad (7)$$

よって、高いPCEを得るためにはJ_{sc}, V_{oc}, FFのいずれも高い値を得ることが必要となる。J_{sc}は入射した光子が電子に変換され、外部回路へ取り出される効率を示す量子効率に起因する。そのため、光電変換材料に大きく依存するため、材料の選択により得られるJ_{sc}には限界がある。しかし、発生したキャリアを外部回路へ効率的に取り出すことも求められるのでバッファー層で素子のキャリアの流れを制御することが必要である。

V_{oc}についても光電変換材料に大きく依存する。そして、本研究で取り扱うP3HT:PC_{61}BM系

においては0.6 V程度が限界であるとされている。ただこの値は光電変換層と電極間でオーミック接触が形成されている際の値であり、界面でエネルギー障壁が存在する場合や、キャリアの蓄積または再結合により低下するとされている。よってバッファー層によりキャリアの蓄積・再結合を抑制することや光電変換層間でオーミック接触形成することにより、向上させることができる。FFについては素子からのキャリアの取り出し効率に依存する。これはバルクヘテロ構造内のドナー・アクセプター分子の相分離構造にも影響を受けるが、光電変換層/電極界面でのキャリアの取り出し効率向上によっても改善できるため、バッファー層により大幅な改善が期待される。

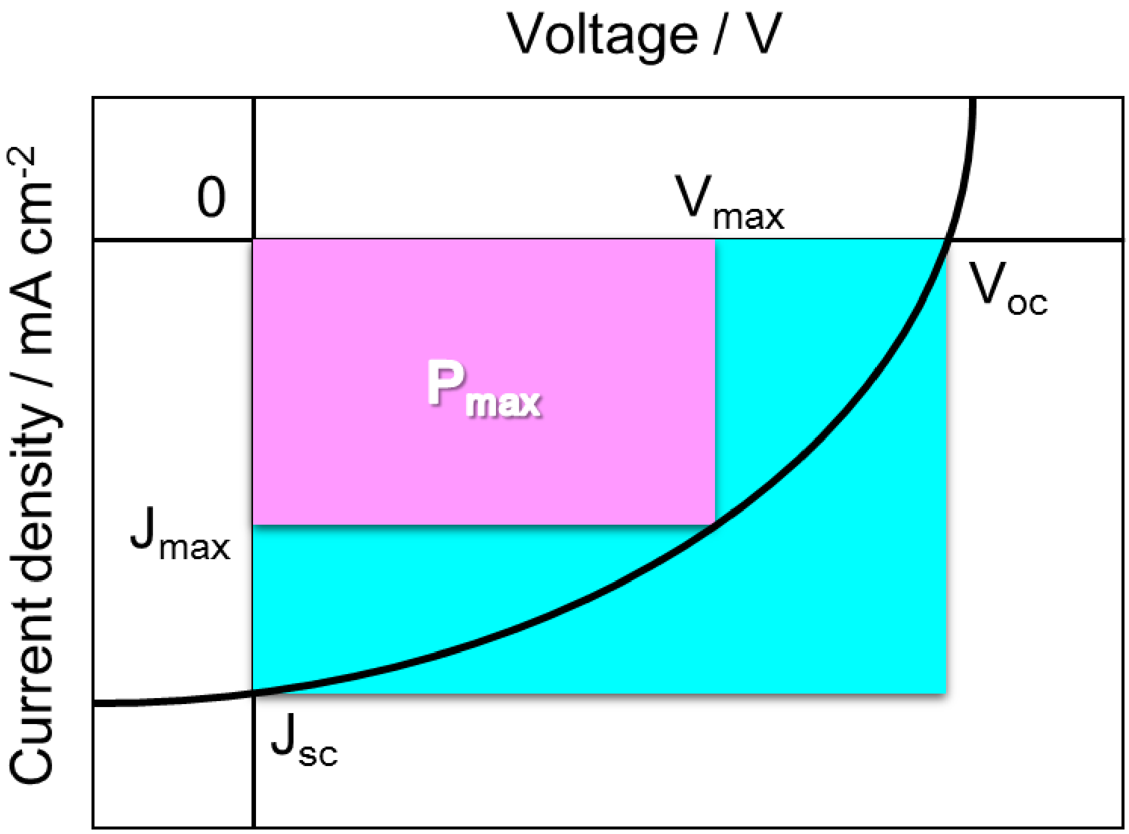

Fig. 16 J-V 曲線と各性能パラメーターの定義

2. 3. 酸化亜鉛層の物性評価

まず各温度で熱処理を行った酸化亜鉛層のXRDパターンをFig. 10に示す。200 ºCで焼成した試料については下地の基盤である酸化スズ（SnO_2）に起因するピークのみ確認された。一方250 ºC以上で焼成処理を行った試料では、SnO_2のピークに加え、ウルツ鉱型酸化亜鉛に起因するピークが確認され、250 ºC以上の熱処理により酸化亜鉛が結晶化することが示された。そして、熱処理温度の増加に伴い、酸化亜鉛のピーク強度の増大が見られ、熱処理により結晶性が向上することが示された。また前駆体であるZnAc・2H2OのTG-DTAの結果からも同様の傾向が確認された（Fig. 10)。TG-DTAの低温領域で質量減少及び吸熱反応は水の脱離に起因するものと考えられる。180 ºC以降顕著に確認される質量減少及び吸熱反応は前駆体の分解や残存する有機成分などの分解に起因するものとされる。それ以降の質量変化を伴わない発熱反応は酸化亜鉛の結晶化によるものと考えられる。

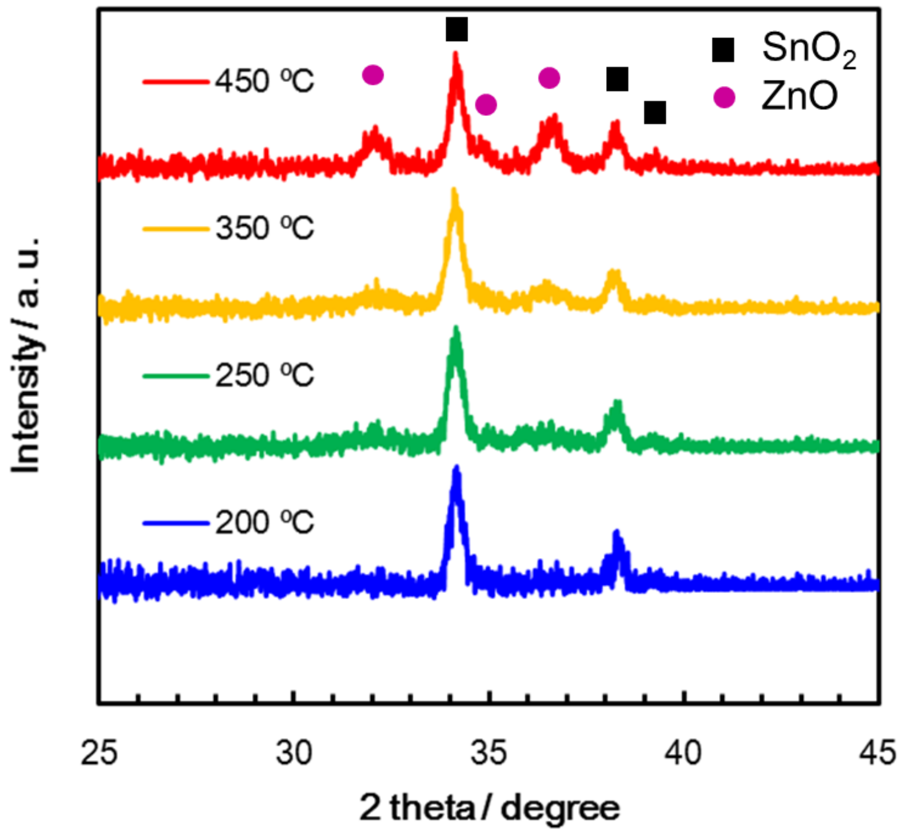

Fig. 17 異なる焼成温度で作成した酸化亜鉛層の XRD パターン

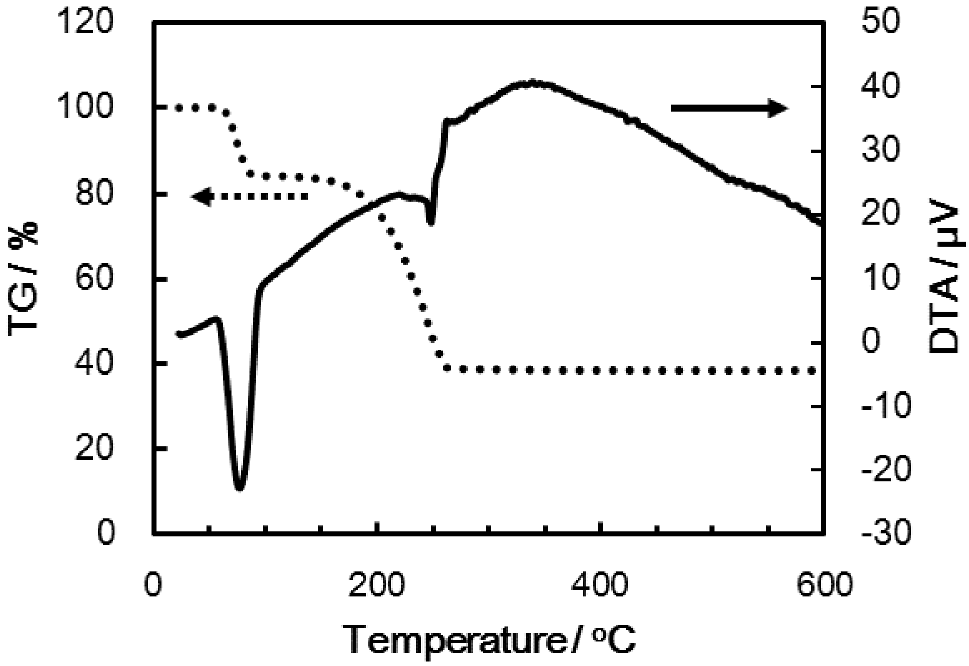

Fig. 18 ZnAc・ $2H_2O$ の TG-DTA カーブ

また酸化亜鉛層の化学状態を XPS により評価した。Fig. 12(a) は各酸化亜鉛層の Zn 2p スペクトルである。いずれもメインピークが 1021.6 eV に確認された。この値は結晶性の酸化亜鉛の値と一致した [39]。そして O1s スペクトルに着目するといずれの試料も 530.3 eV のピークをメインとして、531.2 eV, 532.2 eV の計 3 つのピークから構成されていることが確認された。まずメインピークについては Zn-O 結合に起因するものと考えられる。そして 532.2 eV のピークは水酸基や酸素欠損に起因するものと考えられる。そして高エネルギー側のピークに関しては表面に吸着している化学種 (O_2, H_2O など) に起因するものと思われる [40]。Zn 2p スペクトルと O 1s スペクトルが Zn-O 結合のピークで主に構成されていることから、非晶質である 200 °C で焼成した試料もと結晶性の酸化亜鉛と類似した化学状態を有していることが示唆される。そして、吸着種のピークを除去した O 1s スペクトルにおける Zn-O と-OH の割合をまとめたものを Table 1 に示す。この結果、焼成温度の増大に伴い、Zn-O 結合由来のピークの割合が増大していることが示された。この結果は焼成温度の増大に伴い、水酸基や酸素欠損が減少し、Zn-O の規則的な構造が構築されていることを示唆している。

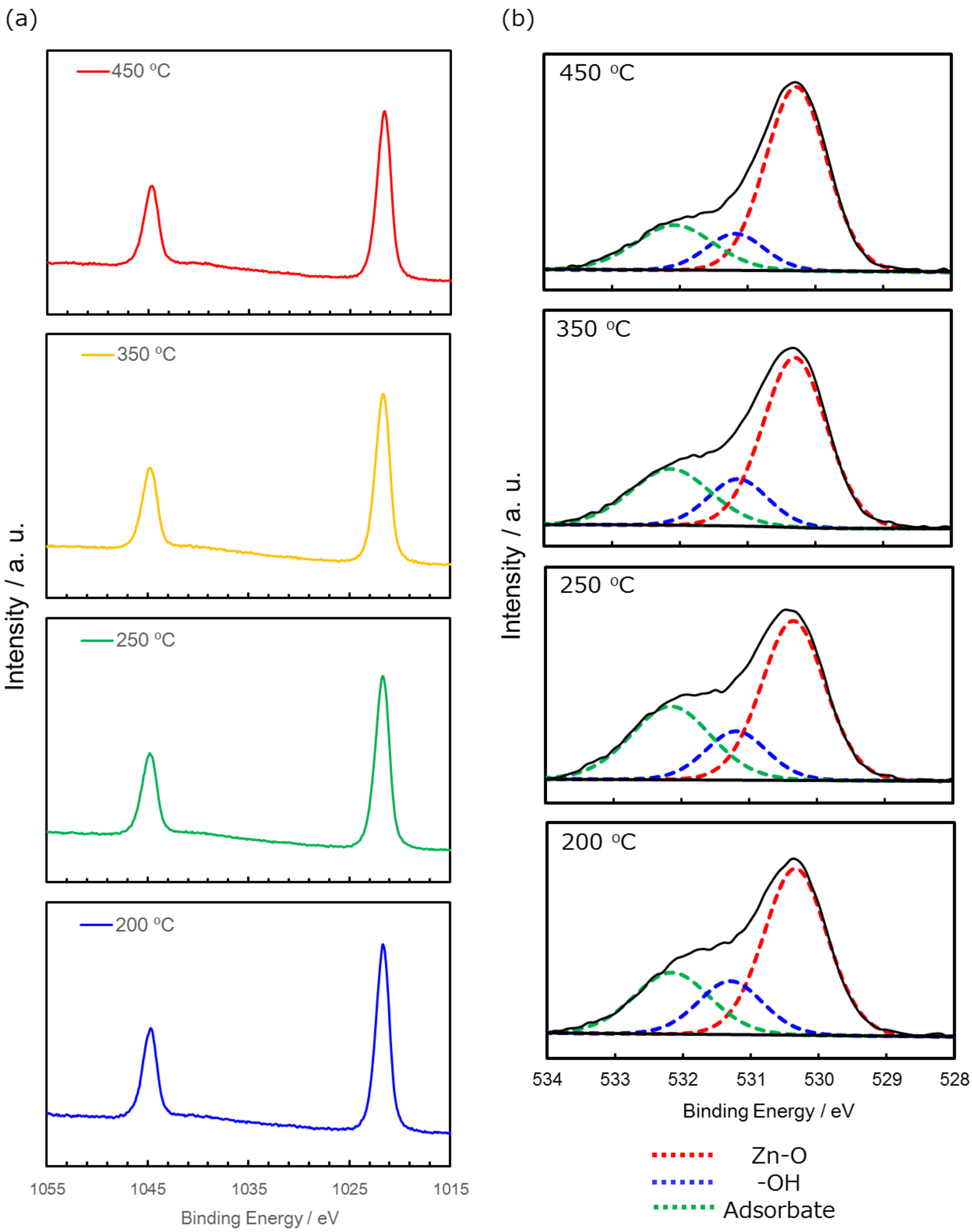

Fig. 19 各酸化亜鉛層の XPS スペクトル
(a) Zn 2p
(b) O 1s

Table 1 O1s スペクトルにおけるピーク比
※OH は酸素欠陥由来も含む

	OH	:	Zn-O
200 ºC	1	:	3.1
250 ºC	1	:	3.4
350 ºC	1	:	3.8
450 ºC	1	:	5.3

次に得られた各酸化亜鉛層の表面形状を FE-SEM により評価した。Fig. 12 に SEM 画像を示す。Fig. 12 (a) は酸化亜鉛を形成していない FTO の表面画像である。SnO_2 の結晶からなる多結晶で構成されていることが示されている。一方に酸化亜鉛層が形成された試料については多少クラック等があるものの酸化亜鉛層により FTO 電極が被覆されていることが確認された。クラックは前駆体に含まれる成分が分解、蒸発する過程において形成されたものと考えられる。250 ºC で焼成した酸化亜鉛層においてポーラス状の形状が見られるのも同様の理由であると考えられる。ゾルゲル法により形成した酸化亜鉛層の表面形状は塗布後の熱処理条件により変化することがよく知られている [41]。これは前駆体溶液に含まれる前駆体成分の分解、蒸発過程に起因すると考えられており、TG-DTA の結果から、250 ºC 付近で前駆体の分解や残存する有機成分などの分解反応が終結していることから。また焼成温度の上昇に伴い、結晶化が進行し、酸化亜鉛の微粒子が成長していくことが確認された。また断面 SEM 画像から酸化亜鉛層の膜厚は約 70 nm であることが示された。一方で、AFM により各酸化亜鉛層の表面形状および粗さなどについて解析を行った。表面形状についての測定結果は FTO 表面が酸化亜鉛層で覆われており、焼成温度の上昇に伴い、結晶化が進行し、酸化亜鉛の微粒子が成長していくことが確認され、SEM の結果を裏付けるものとなった。自乗平均面粗さ (RMS) を測定した所、いずれの酸化亜鉛層は多少のクラックが存在するものの RMS 値が FTO 表面よりも低下していたことから、酸化亜鉛層が FTO 表面を覆っていることがこの結果からも裏付けられた。

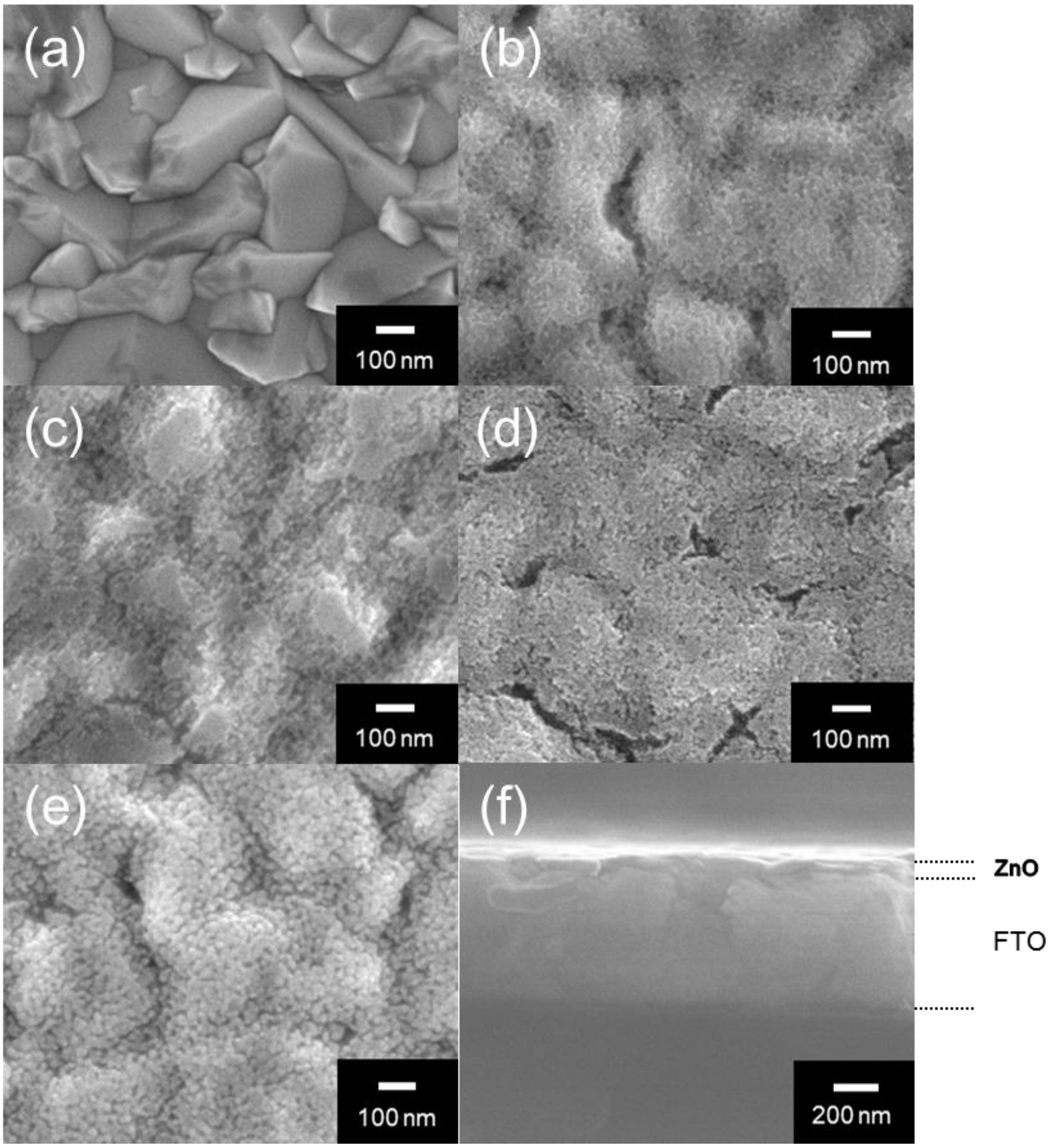

Fig. 20 酸化亜鉛層の SEM 画像
(a) FTO 表面 (b) 200 ºC (c) 250 ºC
(d) 350 ºC (e) 450 ºC (f) 450 ºC (断面)

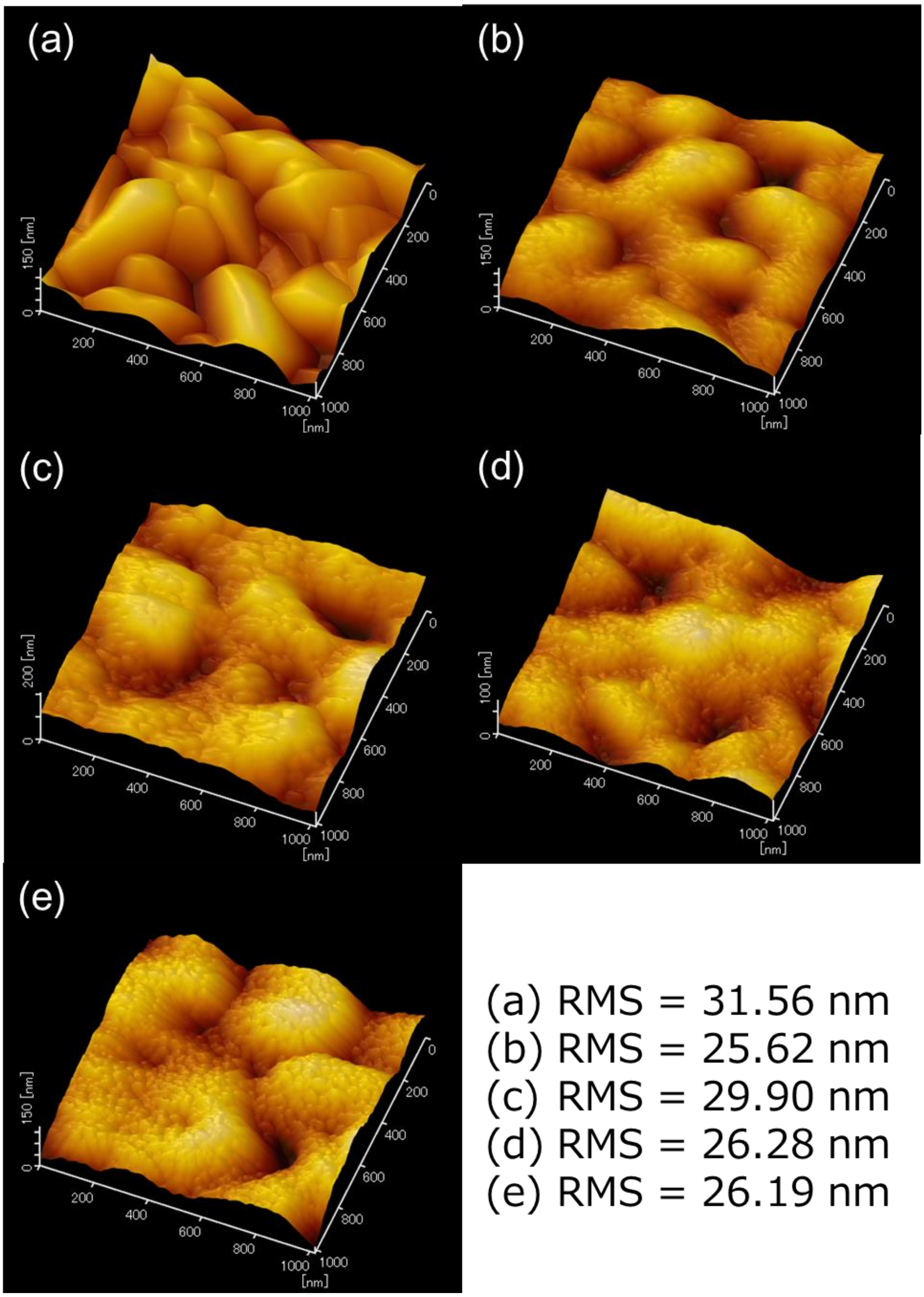

Fig. 21 酸化亜鉛層の AFM 画像
(a) FTO 表面 (b) 200 °C (c) 250 °C
(d) 350 °C (e) 450 °C

そして、酸化亜鉛層の電子構造を見積るために電気化学測定と吸収スペクトル測定を行った。それに先立ちFTOと光電変換材料であるP3HTと$PC_{61}BM$の電子構造の解析をUPSと吸収スペクトルにより行った。各材料ともに論文により電子構造がバラバラであることから、エネルギーダイヤグラムによるキャリア移動のメカニズムを考える上で正確な情報が必要となる。まずは光電変換層であるP3HT,$PC_{61}BM$のバンドギャップを算出するために吸収スペクトルを測定した (Fig. 22)。この結果、P3HTは可視領域に強い吸収を有していることが示され、バンドギャップが1.9 eVであることが示された。$PC_{61}BM$も可視領域での光吸収が見られ、バンドギャップは2.0 eVであった。これらの値については他研究グループの報告と一致するものであった [42]。$PC_{61}BM$も可視領域での光吸収があるもののP3HTの方が高いモル吸光係数を有することから、光電変換層内の可視領域での光吸収は基本的にP3HTによって行われるものと考えられる。一方で各材料のUPSスペクトルをFig. 23に示す。この結果からFTOの仕事関数は4.5 eV, PEDOT:PSSの仕事関数は5.2 eV, P3HTのHOMO準位は4.3 eV, $PC_{61}BM$のHOMO準位は5.7 eVであることが判明した。Auについては前述の測定で4.7 eVの仕事関数を有することが示された。これらの値も他グループの報告とほぼ一致することが確認された。以後の議論はこの値を参考に行う [42-45]。

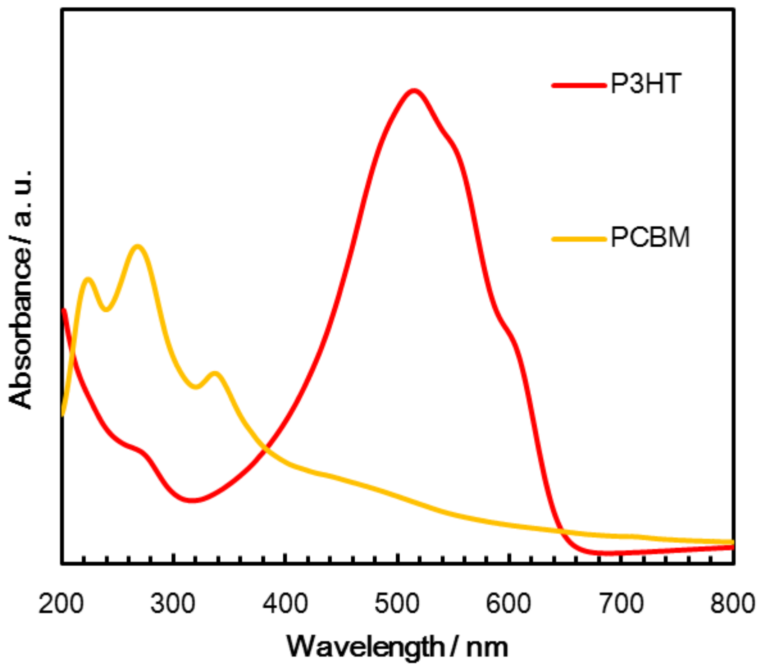

Fig. 22 P3HT, $PC_{61}BM$ の吸収スペクトル

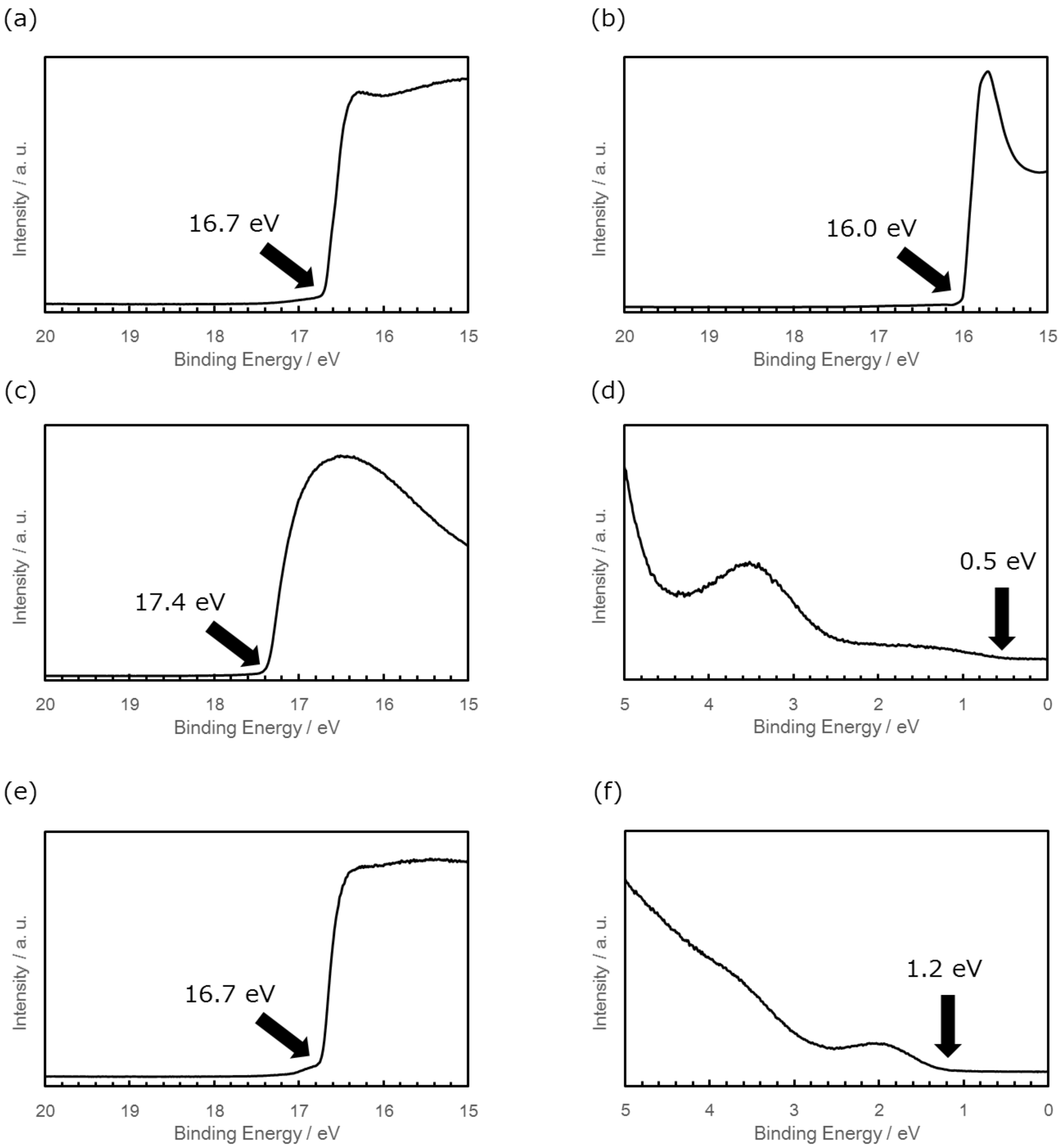

Fig. 23 各材料の UPS スペクトル
(a) FTO (b) PEDOT:PSS
(c) (d) P3HT　(e) (f) $PC_{61}BM$

続いて各酸化亜鉛について、電気化学測定により得られたMott-schottky plotをFig. 24に示す。いずれの試料もAg/AgCl基準で-0.7～0.8 Vにフラットバンド電位を有していることが明らかとなった。そして周波数を変化させた際の結果もほぼ変わらず一定の値を示したこと

から、plotにより求めた電位がフラットバンドに起因するものと考えられる。またこのフラットバンドポテンシャルを真空準位基準の電位に換算したところ、4.2～4.3 eVとなった。これは結晶化した酸化亜鉛のE_{CBM}値に相当することから各酸化亜鉛におけるフラットバンド電位は伝導帯下端の準位に相当するものと考えられる。次にE_{VBM}を求めるために各酸化亜鉛層の吸収スペクトルを測定した (Fig. 25)。その結果、いずれの試料も約390 nm付近から光吸収が見られた。そしてバンドギャップを求めると約3.2 eVであった。いずれの試料も可視領域における吸収がほとんど無いことから光電変換層へ入射する光のロスを防ぐことができる。バンドギャップとE_{CBM}からE_{VBM}を見積ったところ、結晶性に関係なく、酸化亜鉛が同じような電子構造を有していることが示された。

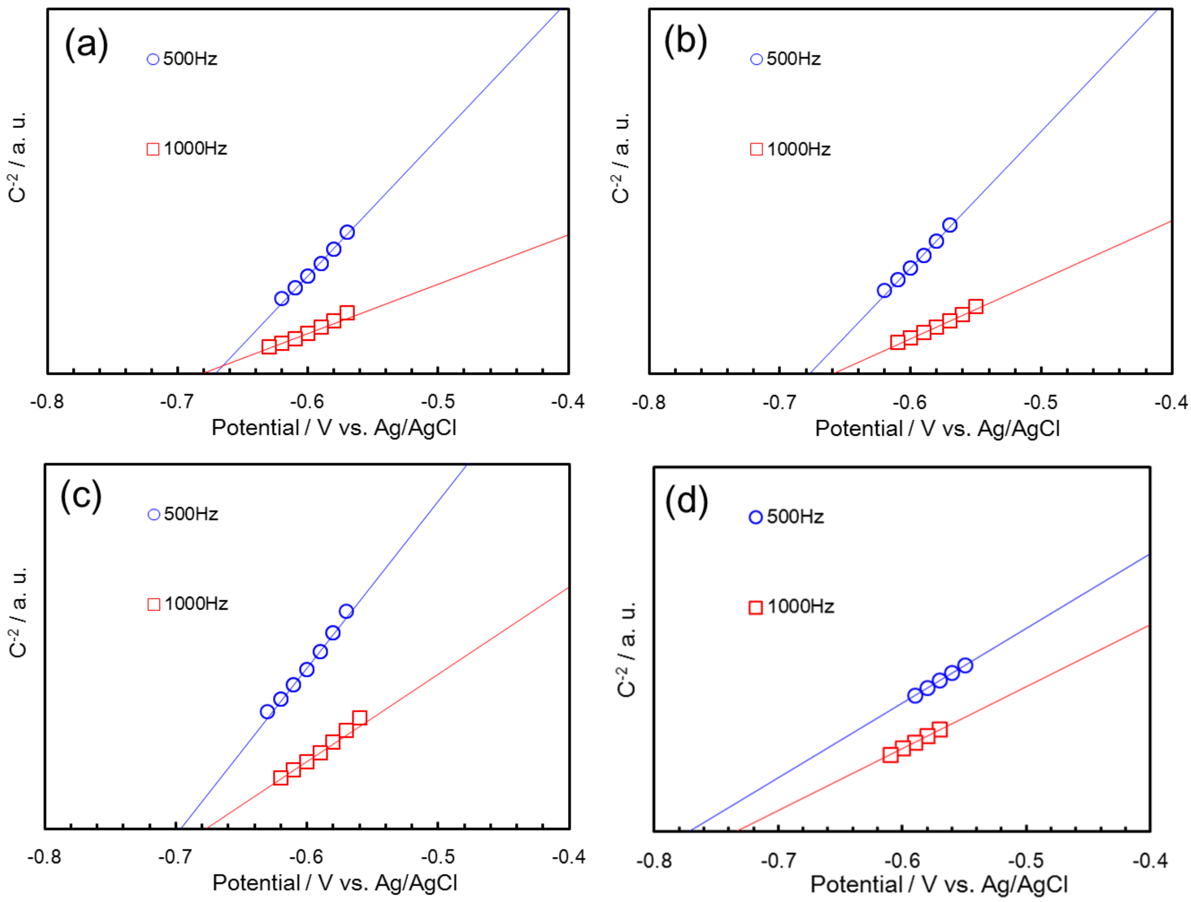

Fig. 24 酸化亜鉛の Mott-schottky plot
(a) 200 °C (b) 250 °C
(c) 350 °C (e) 450 °C

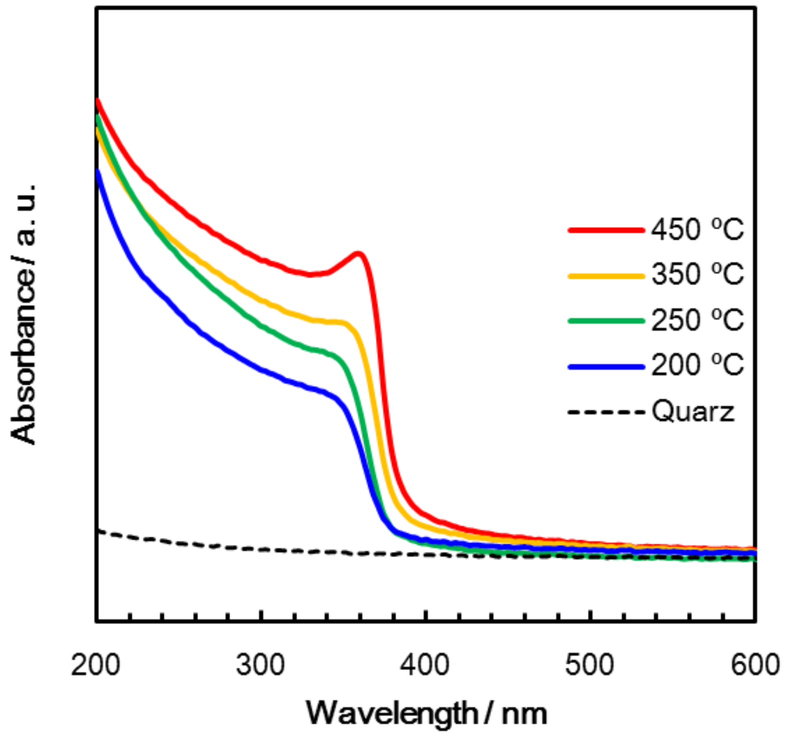

Fig. 25 酸化亜鉛の吸収スペクトル

Table 2 各酸化亜鉛のエネルギー準位

	E_{CBM} / eV	E_{VBM} / eV
200 ºC	4.3	7.5
250 ºC	4.3	7.5
350 ºC	4.3	7.4
450 ºC	4.2	7.4

2. 4. 酸化亜鉛の焼成温度が素子特性に与える影響

次に各酸化亜鉛層を用いた逆構造型素子を作成し、性能評価を行った。性能評価により得られたJ-V曲線をFig .26、性能パラメーターをTable 3に示す。この結果、酸化亜鉛を用いた素子のいずれにおいても電子捕集層を入れていない (Without ECL) 素子と比較して、各パラメーターの向上が見られ、PCEが向上した。この要因についてエネルギーダイヤグラムをもとに考察する (Fig. 27)。光吸収において生じた電子・ホールはそれぞれ$PC_{61}BM$のLUMO準位、P3HTのHOMO準位に存在している。その後各電極へ移動するが、ECLが存在しない場合、FTO側では両キャリアが流入しやすい状況にあり、これがキャリアの再結合に寄与しているものと考えられる。一方、酸化亜鉛を電子捕集層として光電変換層とFTO間に挿入すると酸化亜鉛のE_{CBM}が$PC_{61}BM$のLUMO準位よりも低い準位にあることから電子を受け取りやすい状態で、深いE_{VBM}を有しているため、P3HTのHOMO準位からのホールの流入に対して大きなエネルギー障壁となることが示される。その結果、キャリアの選択性が生じ、キャリアの再結合が抑制されたことで性能向上につながったのではないかと考えられる。一方で、焼成温度の増加に伴い、Jsc, FFの向上が見られた。これは光電変換層からFTOへの電子移動が促進されたためと考えられ、酸化亜鉛の結晶性向上によるものと推測される。

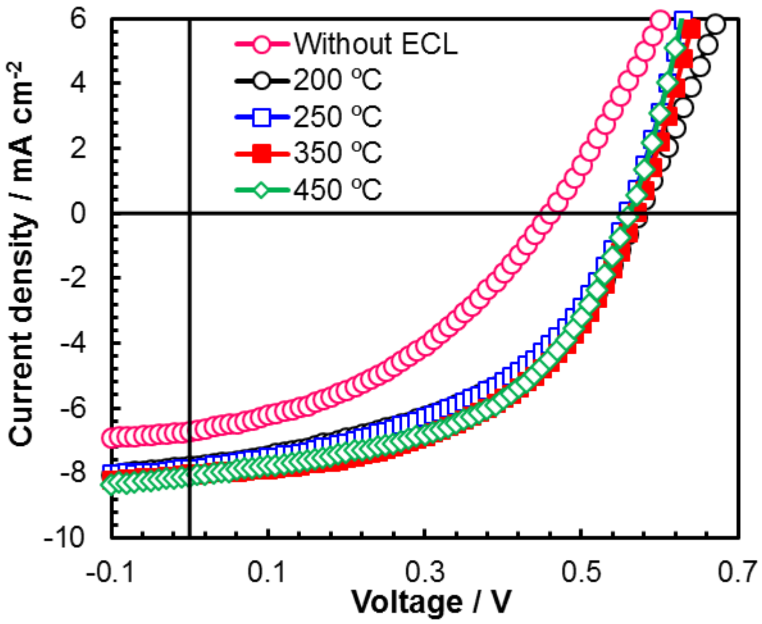

Fig. 26 各逆構造型素子の J-V 曲線

Table 3 各素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
Without ECL	6.08	0.48	0.38	1.10
200 ºC	7.30	0.56	0.45	1.83
250 ºC	7.69	0.56	0.52	2.24
350 ºC	8.39	0.56	0.53	2.49
450 ºC	8.47	0.56	0.55	2.64

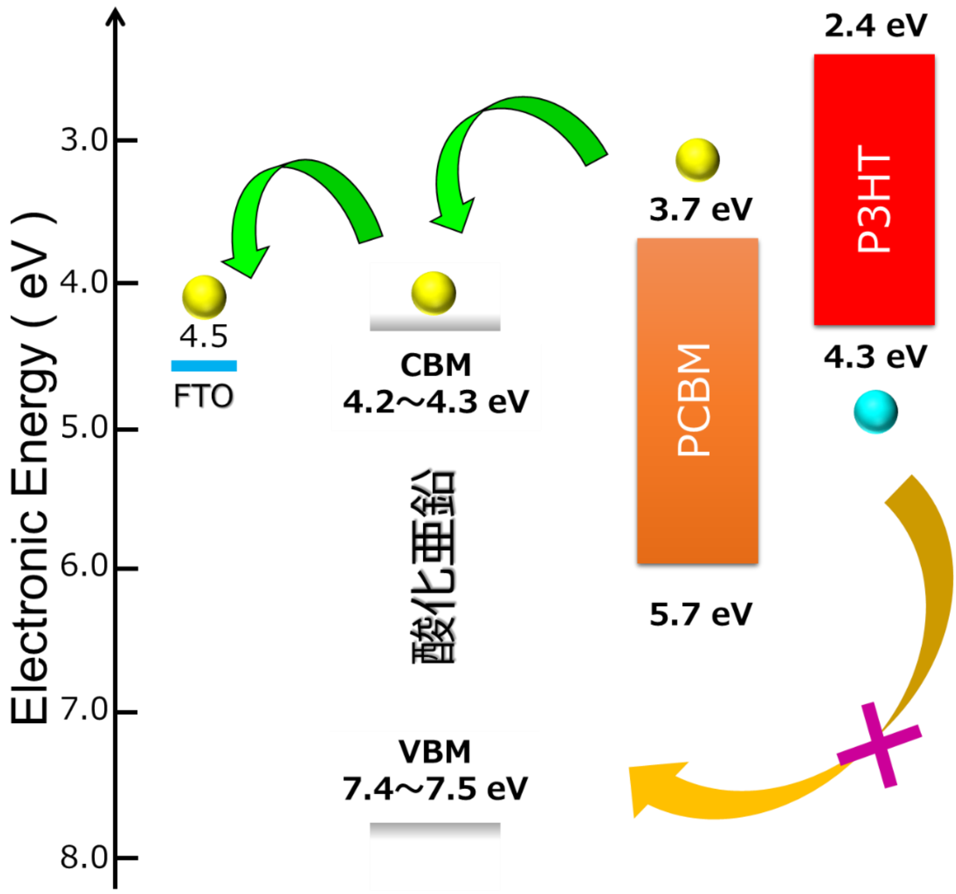

Fig. 27　酸化亜鉛を用いた逆構造型素子のエネルギーダイヤグラム

2. 5. 結論

本章では代表的な電子捕集材料である酸化亜鉛について、その焼成温度が素子性能へ及ぼす影響を様々な手法を用いて解析した。酸化亜鉛については250 ºC以上の熱処理で結晶化することが示された。一方で、電子構造の解析や光学特性については焼成温度でほとんど差は見られなかったことやXPSによる解析から、200 ºCで焼成した非晶質の酸化亜鉛が結晶性の酸化亜鉛に近い電子構造を有し、化学状態であることが示された。そして、逆構造型素子を作成し、素子の評価を行った結果、結晶性にかかわらず、素子性能の向上が確認された。エネルギーダイヤグラムをもとに考察したところ、いずれの酸化亜鉛も光電変換層で生成したホールの流入を防ぐことができる深い価電子帯準位を有し、一方で電子を取り出すことが可能な伝導帯準位を有していることから、光電変換層/電極界面においてキャリアの選択性が生じ、結果としてキャリアの再結合の抑制、電子取り出し効率の向上につながったと考えられる。また焼成温度の増加に伴い、キャリア取り出しの向上に起因する性能向上が見られた。これらの結果より、電子捕集材料において、結晶性は必須の要素ではなく、適切な電子構造を有することが重要であり、低温成膜した電子捕集材料による性能向上のために高いキャリア取り出し効率が必要であるとことが示された。

第3章 電子捕集材料としての非晶質金属酸化物の検討

3. 1. 概要

第2章では非晶質の状態においても酸化亜鉛が光電変換層のアクセプター材料のLUMO準位より低い伝導帯下端の準位とドナー材料のHOMO準位よりも深い価電子帯上端の準位を有していることから、電極/光電変換層界面におけるキャリア再結合が抑制され、性能パラメーターの向上に寄与したという結果が得られた。これにより、非晶質材料の電子捕集材料としての有用性が示唆されたが、酸化亜鉛は前駆体溶液に安定化剤であるモノエタノールアミン (沸点170 ºC) を含むことから、熱処理による安定化剤の除去が必要となる。そこで酸化亜鉛に替わる代替材料として、酸化チタンが挙げられる。酸化チタンは色素増感太陽電池において色素から電子を取り出す電極として機能することが知られている。そして、色素増感太陽電池と同様に電子構造が類似している透明電極側から電子を取り出す逆構造型素子において、酸化チタンは有望な電子捕集材料として知られている。実際これまで、非晶質酸化チタンが電子捕集層として機能することはいくつものグループから報告されている[42,46]。しかし、熱処理温度についてはほとんど検討されていない。そこで本章ではまず異なる熱処理温度 (室温 (RT) ～ 150 ºC) で作成非晶質酸化チタンの検討を行い、低温での電子捕集層の形成を検討した。そして酸化亜鉛、酸化チタンと類似した電子構造を有する酸化ニオブについて、電子捕集材料としての可能性を検討した。また材料の電子構造と素子性能の関係性について詳細な知見を得るために高い伝導帯電位を有する酸化ガリウム、酸化ジルコニウムを用い、素子性能に与える影響を検討した。

3. 2. 実験方法

・非晶質酸化チタン層の形成

非晶質酸化チタン層はゾルゲル法により形成した。チタン源はチタンテトライソプロポキシドとし、エタノールで0.1 Mに調整した溶液を酸化インジウムスズ (ITO) 付きガラス基板上に2000 rpmでスピンコートし、その後任意の温度に設定したホットプレートで1 hアニールし、非晶質酸化チタン層を得た。

・非晶質酸化ニオブ層の形成

非晶質酸化ニオブ層はゾルゲル法により形成した。ニオブ源はニオブペンタエトキシドとし、エタノールで0.1 Mに調整した溶液を酸化インジウムスズ (ITO) 付きガラス基板上に2000 rpmでスピンコートし、その後任意の温度に設定したホットプレートで1 hアニールし、非晶質酸化ニオブ層を得た。

・非晶質酸化ガリウム層の形成

非晶質酸化ガリウム層はゾルゲル法により形成した。ガリウム源はガリウムエトキシドとし、エタノールで0.1 Mに調整した溶液を酸化インジウムスズ (ITO) 付きガラス基板上に2000 rpmでスピンコートし、その後200 °Cに設定したホットプレートで1 hアニールし、非晶質酸化ガリウム層を得た。

・非晶質酸化ジルコニウム層の形成

非晶質酸化ジルコニウム層はゾルゲル法により形成した。ジルコニウム源はジルコニウムブトキシドとし、2-メトキシエタノールで0.1 Mに調整した溶液を酸化インジウムスズ (ITO) 付きガラス基板上に2000 rpmでスピンコートし、その後200 °Cに設定したホットプレートで1 hアニールし、非晶質酸化ジルコニウム層を得た。

・非晶質金属酸化物層の評価

各材料の結晶化度はＸ線回折装置により評価した。また石英基板上に各材料層を形成した試料の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計により測定することでバンドギャップを算出した。そして各材料の詳細な化学状態をXPSによりまた三極式セル (Fig. 8) を作成し、電気化学アナライザー (BAS, ALS604D) を用いた電気化学測定により、非晶質酸化チタン、酸化ニオブの伝導帯下端の準位を算出した。非晶質酸化ガリウム、酸化ジルコニウムについてはUPSにより価電子帯上端を見積った。層の表面形態については走査型電子顕微鏡 AFMにより測定した。

・逆構造型素子作製及びその特性の評価

第２章に詳細を述べていることからここでは省略する。

3. 3. 非晶質酸化チタンの検討

まずは非晶質酸化チタンの物性の評価を行った。Fig. 28に非晶質酸化チタン層のXRDパターンを示す。この結果から、基板材料であるITOに起因するピークしか確認されず、酸化チタン層が非晶質の状態であることが示された。一方、前駆体のTG-DTA解析の結果 (Fig. 29 (a)) からも450 °Cで結晶化に起因するピークが確認され、前駆体のゲルを焼成したところ、450 °C以上の熱処理でアナタース相の酸化チタンが生成することが示された (Fig. 29 (b))。よって、今回検討した熱処理条件ではいずれも非晶質の酸化チタンが生成しているものと考えられる。次にXPSにより化学状態の解析を行った (Fig. 30)。

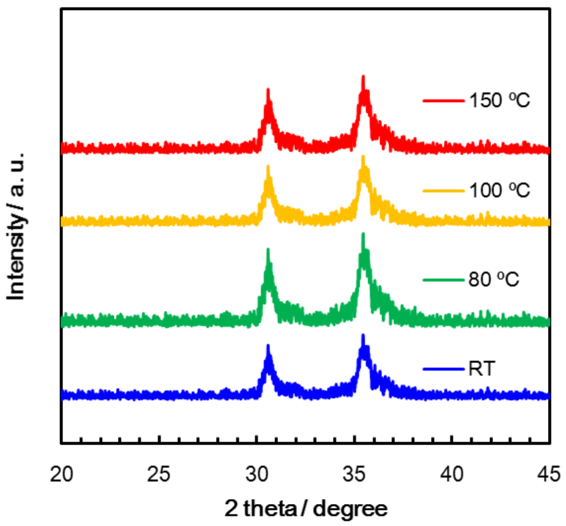

Fig. 28 酸化チタン層の XRD パターン

(a) (b)

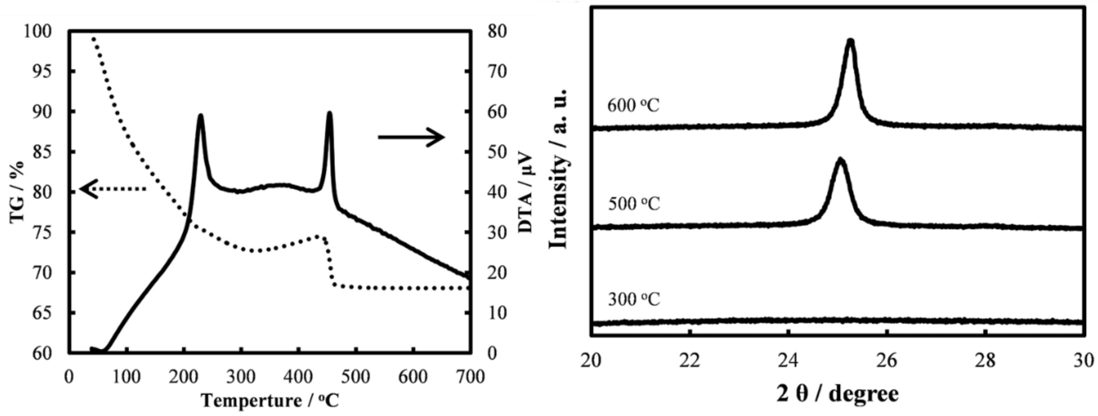

Fig. 29 (a) 酸化チタン前駆体ゲルの TG-DTA カーブ
(b) 酸化チタン前駆体ゲル焼成後の XRD パターン

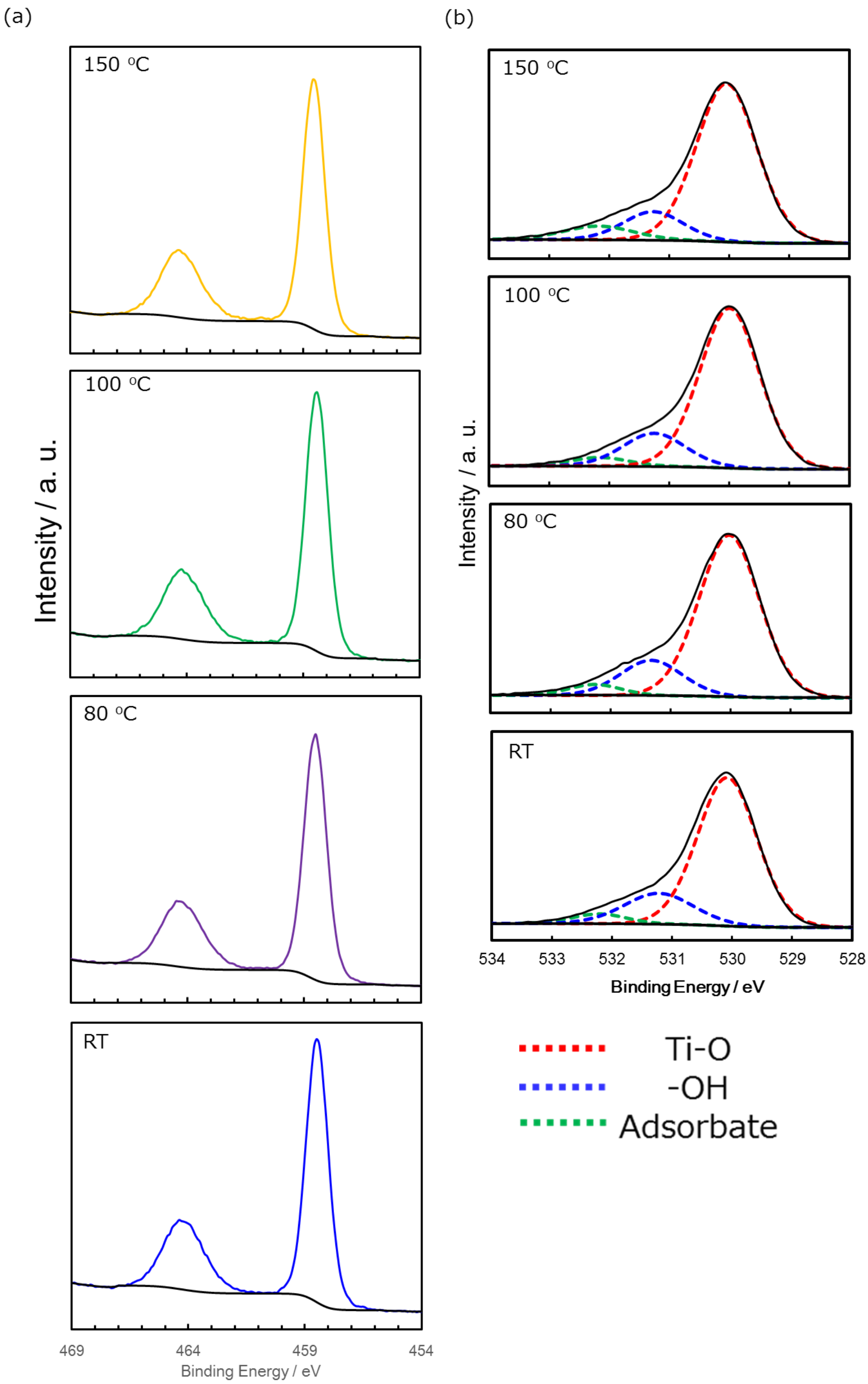

Fig. 30 各酸化チタン層の XPS スペクトル
(a) Ti 2p
(b) O 1s

Table 4 O1s スペクトルにおけるピーク比
※OH は酸素欠陥由来も含む

	OH	:	Ti-O
RT	1	:	4.2
80 ºC	1	:	4.5
100 ºC	1	:	4.6
150 ºC	1	:	5.6

Fig. 30 (a) は各酸化チタン層のTi 2pスペクトルである。いずれもメインピークが458.5 eV付近に確認された。この値はTi^{4+}に起因するものと考えられる [47]。そして他の価数に由来するピークの存在がほぼ確認されないことから、この酸化チタン層はいずれもTiO_2に近い状態にあることが推測される。そしてO1sスペクトルに着目するといずれの試料も計3つのピークから構成されていることが確認された。まずメインピークについてはTi-O結合に起因するものと考えられる。そして531.3 eVのピークは水酸基や酸素欠損に起因するものと考えられる [48]。そして高エネルギー側のピークに関しては酸化亜鉛同様に表面に吸着している化学種 (O_2, H_2Oなど) に起因するものと思われる。Ti 2pスペクトルとO 1sスペクトルがTi^{4+}またはTi-O結合のピークで主に構成されていることから、非晶質であるにも関わらず、結晶性の酸化チタンと類似した化学状態を有していることが示唆される。そして、吸着種のピークを除去したO 1sスペクトルにおけるTi-Oと-OHの割合をまとめたものをTable 4に示す。この結果、焼成温度の増大に伴い、Ti-O結合由来のピークの割合が増大していることが示された。この結果は焼成温度の増大に伴い、水酸基の脱水縮合が進行していることを示している。

次に電子構造の解析を行った。まず電気化学測定により得られたMott-schottky plotをFig. 31に示す。いずれの試料も周波数を変化させた際の結果もほぼ変わらず一定の値を示したことから、plotにより求めた電位がフラットバンドに起因するものと考えられる。またフラットバンド電位については、熱処理温度の増大に伴いAg/AgCl電極基準でポジティブシフトしていることが明らかとなった。これはOH基が脱水縮合していく上でTi-O結合が増大し、バンド構造が形成されていることが可能性として考えられる。そしてまたこのフラットバンドポテンシャルを真空準位基準の電位に換算したところ、3.8～4. 2 eVとなった。これは結晶化した酸化チタンのE_{CBM}値に近い値 [49] であることから、各酸化チタンにおけるフラットバンド電位は伝導帯下端の準位に相当するものと考えられる。次にE_{VBM}を求めるために各酸化チタン層の吸収スペクトルを測定した (Fig. 32)。その結果、いずれの試料も約360

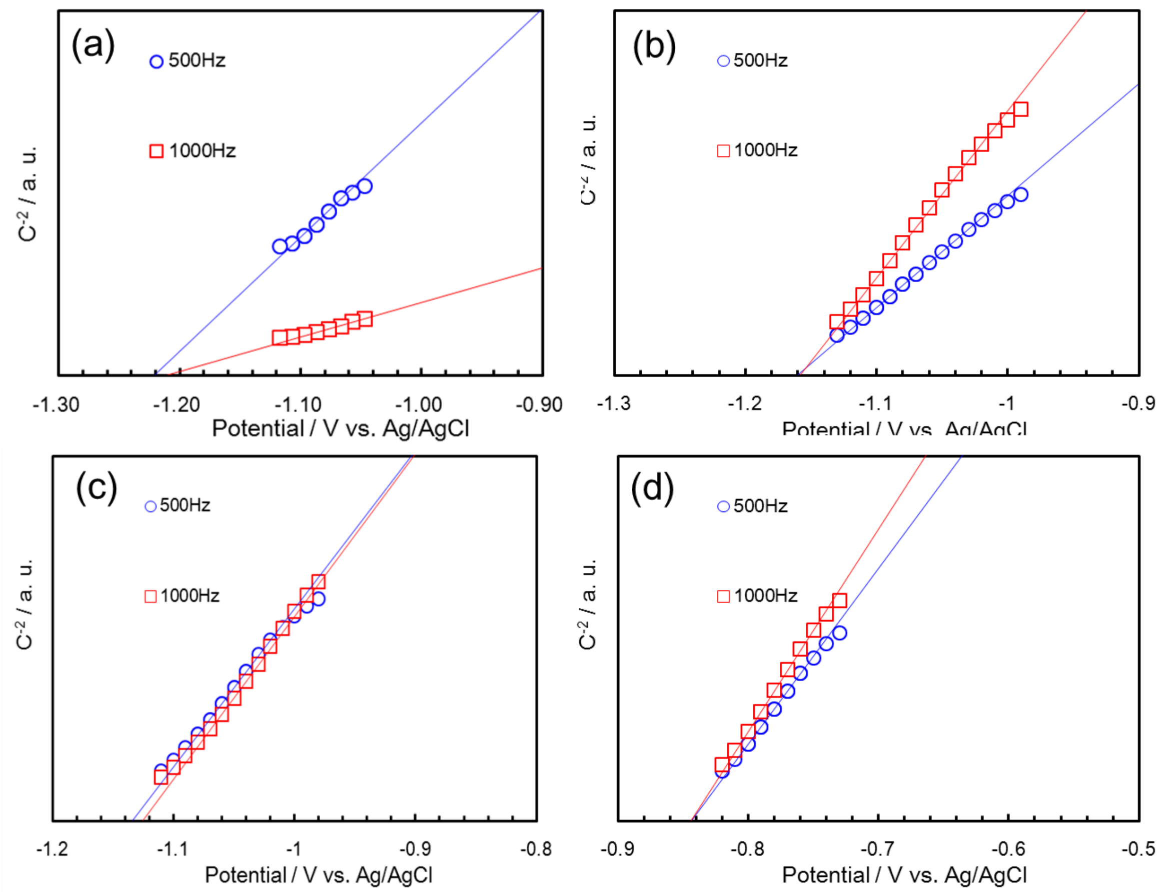

Fig. 31 酸化チタンの Mott-schottky plot
(a) RT (b) 80 °C (c) 100 °C (d) 150 °C

nm付近から光吸収が見られた。そしてバンドギャップを求めると約3.4～3.5 eVであった。いずれの試料も可視領域における吸収がほとんど無いことから光電変換層へ入射する光のロスを防ぐことができる。バンドギャップとE_{CBM}からE_{VBM}を見積ったところ、いずれもホールブロックに有効な深い価電子帯を有し、電子取り出しに適切な伝導帯準位を有していることが示された (Table 5)。一方で、フラットバンドポテンシャルのシフト量に対して、バンドギャップの変化が小さいことから、バンド形成によるシフト以外の要因が寄与していることが示唆された。

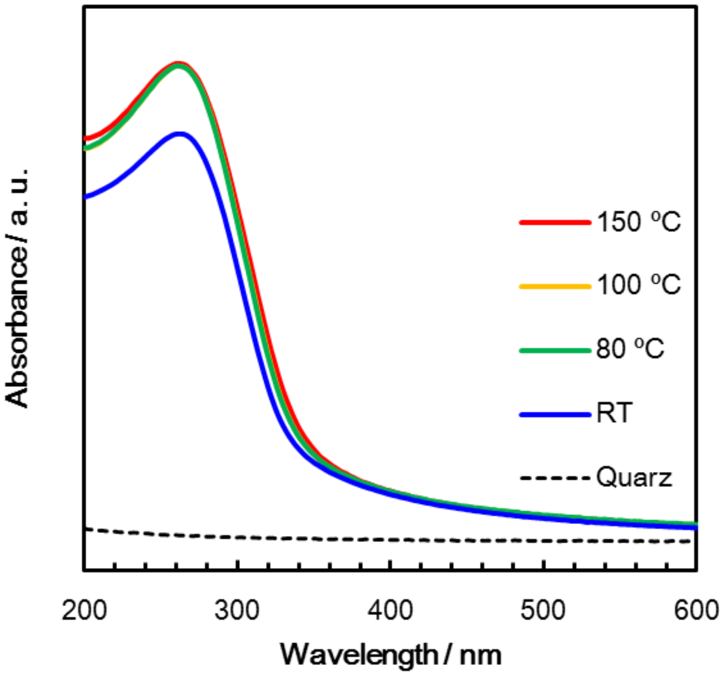

Fig. 32 酸化チタンの吸収スペクトル

Table 5 各酸化チタンのエネルギー準位

	E_{CBM} / eV	E_{VBM} / eV
RT	3.8	7.3
80 °C	3.8	7.3
100 °C	3.9	7.3
150 °C	4.2	7.6

また酸化チタン層の表面形状をAFMにより観察した。いずれの酸化チタン層も表面形状は下地であるITOの結晶形状に近いものとなっている。しかし、表面粗さ解析を行ったところ､酸化チタン層を形成したいずれの試料においてもITO基板と比較してRMS値が低下していることから、酸化チタン層がITO表面を覆い、表面を平滑にしていることが示された。そして、熱処理温度の変化に伴い、RMSと表面形状について顕著な変化が見られないことから、熱処理によるモルフォロジーの変化は起こっていないと考えられる。

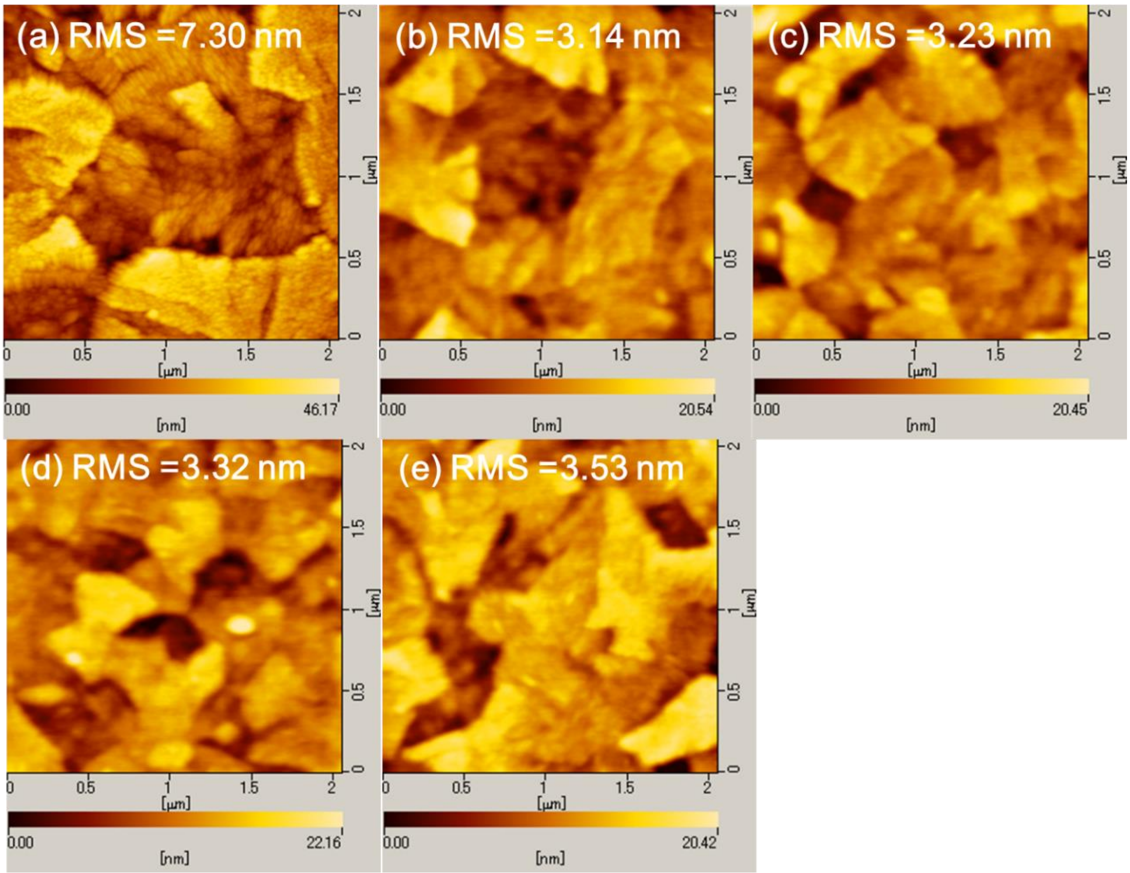

Fig. 33 酸化チタン表面の AFM 画像
(a) ITO (b) RT (c) 80 °C
(d) 100 °C (e) 150 °C

最後に酸化チタン層を電子捕集層とした逆構造型素子を作成し、太陽電池評価を行った。性能評価により得られたJ-V曲線をFig .34、性能パラメーターをTable 6に示す。この結果、酸化チタンを用いた素子のいずれにおいても電子捕集層を入れていない (Without ECL) 素

子と比較して、各パラメーターの向上が見られ、PCEが向上した。この要因については酸化亜鉛同様に酸化チタンのE_{CBM}がPC$_{61}$BMのLUMO準位よりも低い準位にあることから電子を受け取りやすい状態で、深いE_{VBM}を有しているため、P3HTのHOMO準位からのホールの流入に対して大きなエネルギー障壁として機能した結果、キャリアの選択性が生じ、キャリアの再結合が抑制されたことで性能向上に至ったと考えられる。一方で、熱処理温度の増加に伴い、Jsc, FFの向上が見られた。これは光電変換層からITOへの電子移動が促進されたためと考えられる。よって、低温焼成した電子捕集層でさらに高いPCEを得るためにはJsc, FFの向上が必要となる。

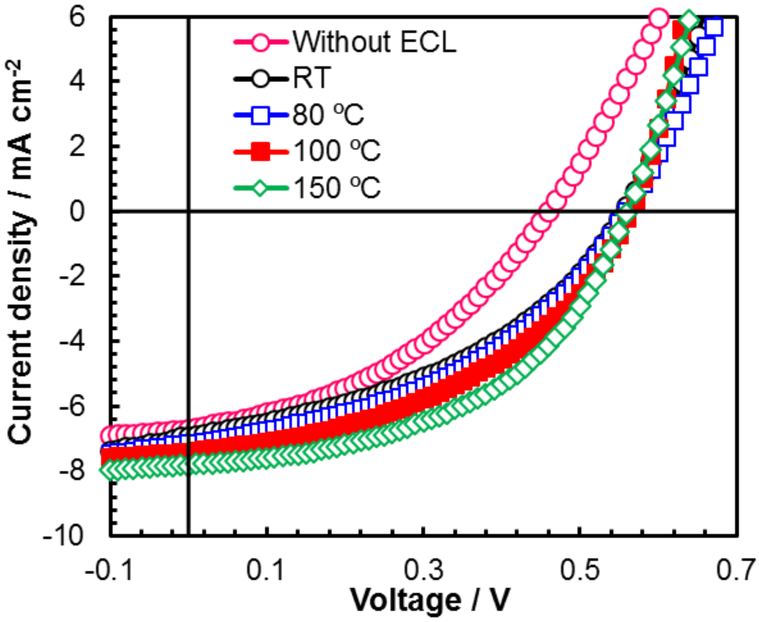

Fig. 34 各逆構造型素子の J-V 曲線

Table 6 各素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
Without ECL	6.69	0.46	0.40	1.23
RT	6.95	0.56	0.41	1.60
80 ºC	7.13	0.56	0.43	1.70
100 ºC	7.40	0.56	0.44	1.83
150 ºC	7.84	0.56	0.49	2.14

3. 4. 非晶質酸化ニオブの検討

低温焼成したバッファー層が素子性能へ与える影響についてさらに詳しい知見を得るために、酸化亜鉛と酸化チタン同様の電子構造を有する酸化ニオブに着目し、非晶質材料としての検討を行った。まず結晶性についてXRDによる評価を行った。その結果をFig. 35に示す。いずれの試料においてもITO由来のピークしか確認されなかった。よって、低温の熱処理で得られた酸化ニオブは非晶質であることが示された。一方、前駆体のTG-DTA解析の結果 (Fig. 36 (a)) からも550 ºCで結晶化に起因するピークが確認され、前駆体のゲルを焼成したところ、550 ºC以上の熱処理でアナタース相の酸化チタンが生成することが示された (Fig. 36 (b))。よって、今回検討した熱処理条件ではいずれも非晶質の酸化ニオブが生成しているものと考えられる。次にXPSにより化学状態の解析を行った (Fig. 37)。

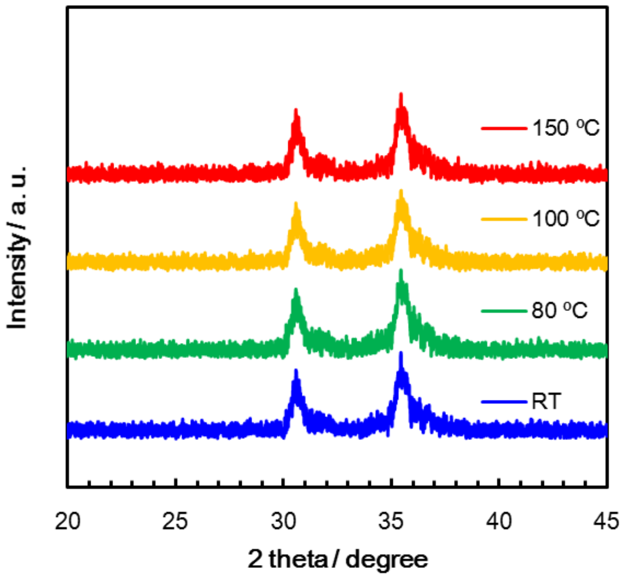

Fig. 35 酸化ニオブ層の XRD パターン

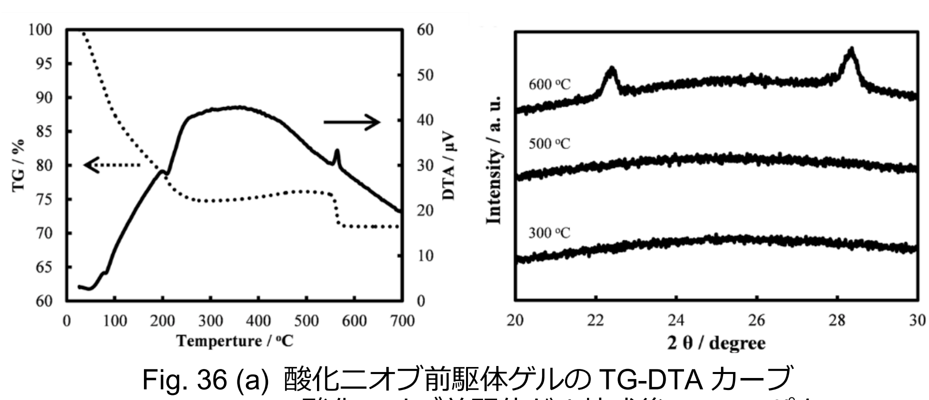

Fig. 36 (a) 酸化ニオブ前駆体ゲルの TG-DTA カーブ
(b) 酸化ニオブ前駆体ゲル焼成後の XRD パターン

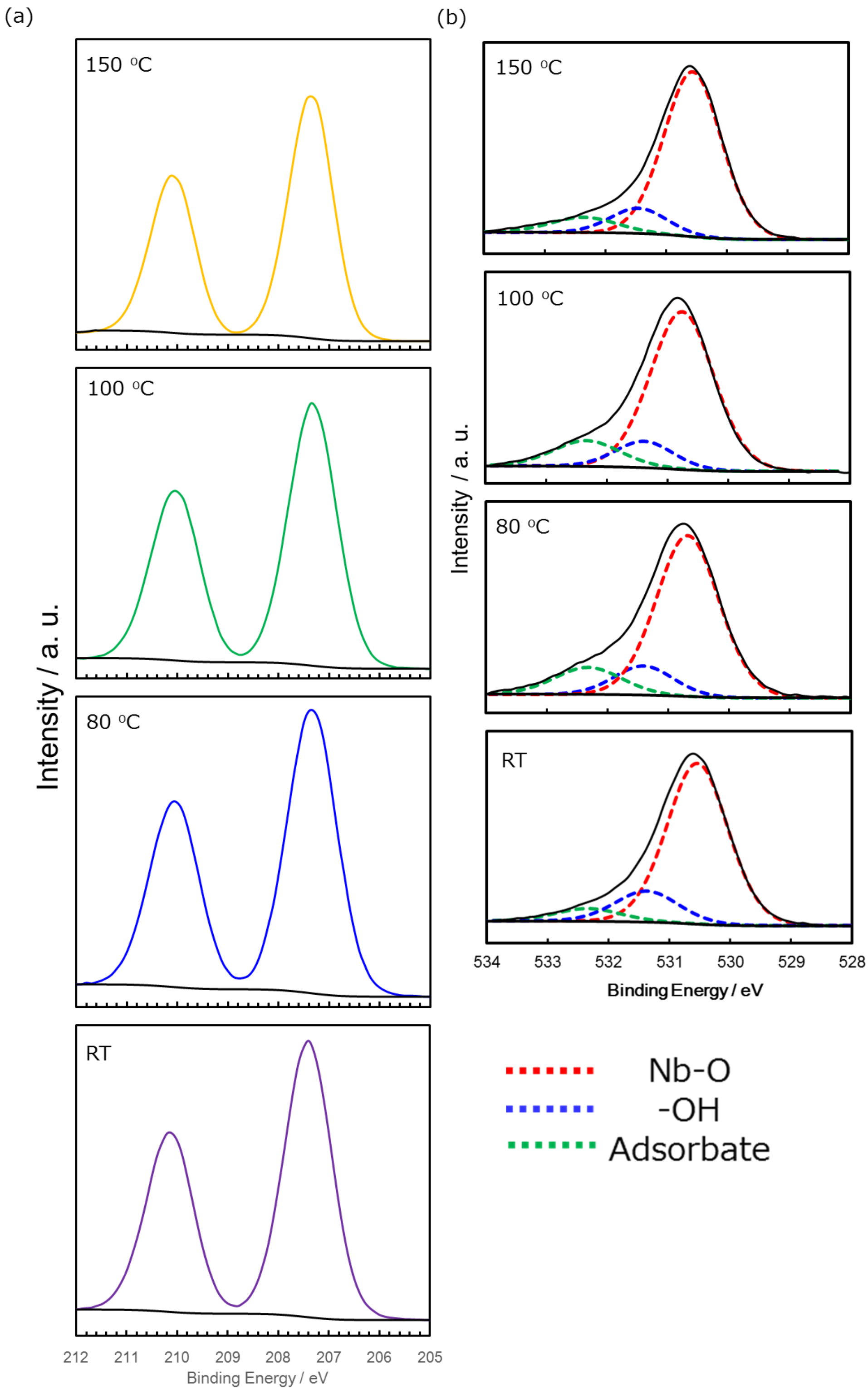

Fig. 37 各酸化ニオブ層の XPS スペクトル
(a) Nb 3d
(b) O 1s

Fig. 37 (a) は各酸化ニオブ層のNb 3dスペクトルである。いずれもメインピークが207.3 eV付近に確認された。この値はNb^{5+}に起因するものと考えられる [50]。そして他の価数に由来するピークの存在がほぼ確認されないことから、この酸化チタン層はいずれもNb_2O_5に近い状態にあることが推測される。そしてO1sスペクトルに着目するといずれの試料も計3つのピークから構成されていることが確認された。まずメインピークについてはNb-O結合に起因するものと考えられる [51]。そして531.4 eVのピークは他の酸化物においても類似するピークが確認されることから、水酸基や酸素欠損に起因するものと推測される。そして高エネルギー側のピークに関しては他の酸化物同様に表面に吸着している化学種 (O_2, H_2Oなど) に起因するものと思われる。Nb 3dスペクトルとO 1sスペクトルがNb^{5+}またはNb-O結合のピークで主に構成されていることから、非晶質であるにも関わらず、結晶性の酸化チタンと類似した化学状態を有していることが示唆される。そして、吸着種のピークを除去したO 1sスペクトルにおけるNb-Oと-OHの割合をまとめたものをTable 1に示す。この結果、酸化チタンの場合と異なり、焼成温度の増大に伴う、Nb-O結合由来のピーク比が増大は比較的小さく、80 ºCで熱処理を行った試料においてもNb-O結合が多く形成されていることが示唆される。この結果は低温での熱処理においても、水酸基の脱水縮合が進行していることを示している。

Table 7 O1s スペクトルにおけるピーク比
※OH は酸素欠陥由来も含む

	OH	:	Nb-O
RT	1	:	5.1
80 ºC	1	:	5.8
100 ºC	1	:	6.6
150 ºC	1	:	6.6

次に電子構造の解析を行った。まず電気化学測定により得られたMott-schottky plotをFig. 38に示す。いずれの試料も周波数を変化させた際の結果もほぼ変わらず一定の値を示したことから、plotにより求めた電位が交流回路の他の成分によるものではなくフラットバンドに起因するものと考えられる。またフラットバンド電位については、熱処理温度の増大に伴う変化はほとんど見られずほぼ一定で推移した。これはOH基の脱水縮合が低温で進行し、Nb-O結合が形成されているためと考えられる。そしてまたこのフラットバンドポテンシャルを真空準位基準の電位に換算したところ、約4.1 eVとなった。これは結晶化した酸化ニオブのE_{CBM}値に近い値 [52, 53] であることから、各酸化ニオブにおけるフラットバンド電位は伝導帯下端の準位に相当するものと考えられる。次にE_{VBM}を求めるために各酸化ニオブ層の吸収スペクトルを測定した (Fig. 39)。その結果、いずれの試料も約360 nm付近から光吸収が見られた。そしてバンドギャップを求めると約3.4～3.5 eVであった。いずれの試料

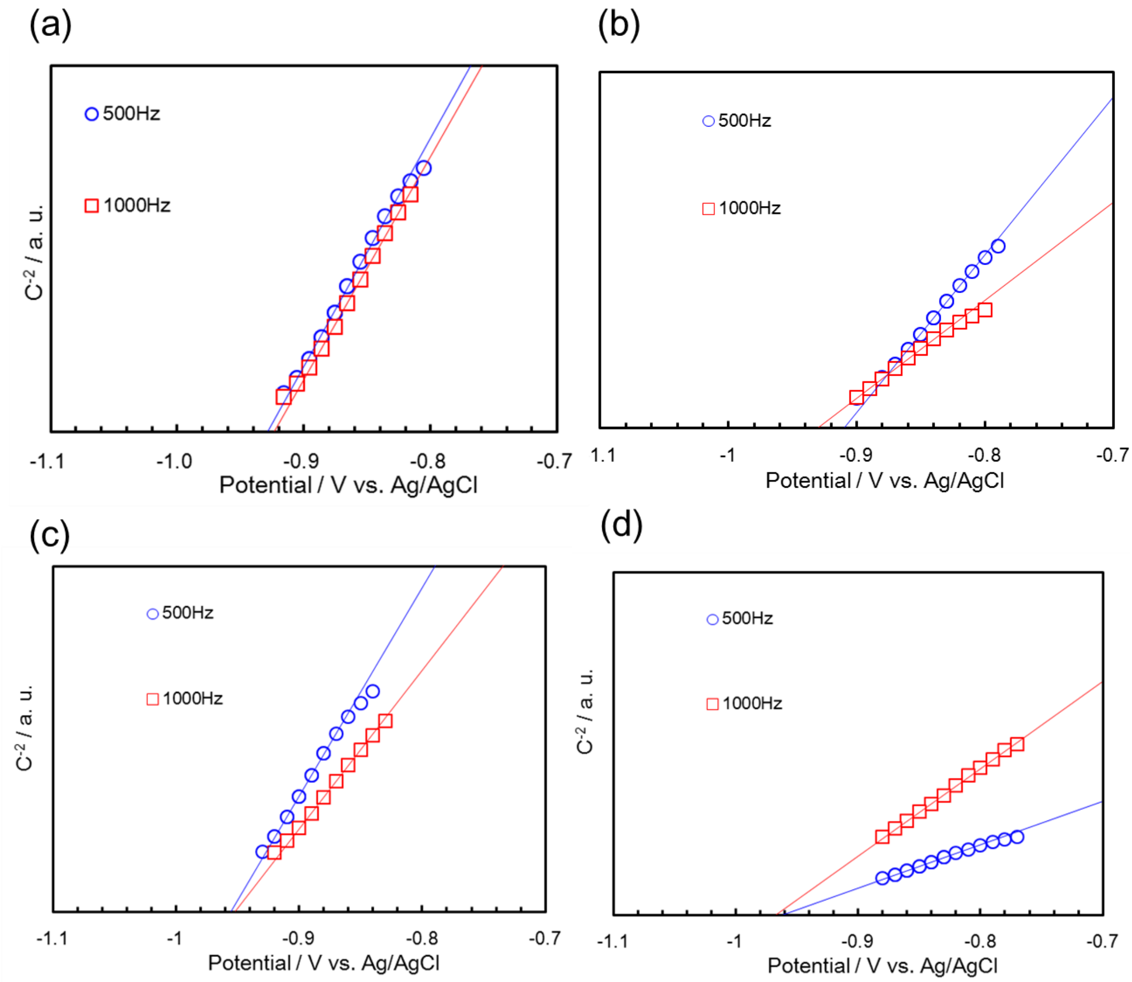

Fig. 38 酸化ニオブの Mott-schottky plot
(a) RT (b) 80 ^{o}C (c) 100 ^{o}C (d) 150 ^{o}C

も可視領域における吸収がほとんど無いことから光電変換層へ入射する光のロスを防ぐことができる。バンドギャップとE_{CBM}からE_{VBM}を見積ったところ、いずれもホールブロックに有効な深い価電子帯を有し、電子取り出しに適切な伝導帯準位を有していることが示された (Table 5)。一方で、フラットバンドポテンシャルのシフト量に対して、バンドギャップの変化が小さいことから、バンド形成によるシフト以外の要因が寄与していることが示唆された。

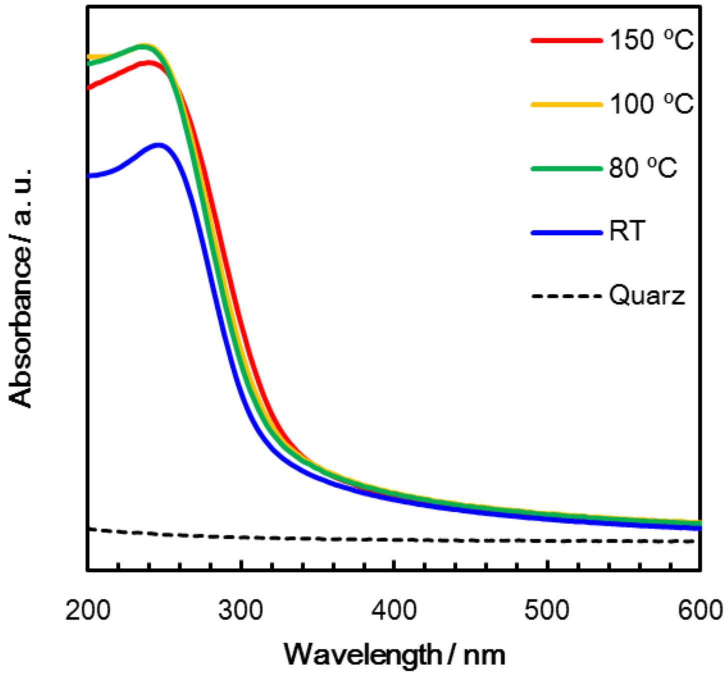

Fig. 39 酸化ニオブ層の吸収スペクトル

Table 8 各酸化ニオブのエネルギー準位

	E_{CBM} / eV	E_{VBM} / eV
RT	4.1	7.8
80 °C	4.1	7.8
100 °C	4.1	7.8
150 °C	4.1	7.7

また酸化ニオブ層の表面形状をAFMにより観察した。いずれの酸化ニオブ層も表面形状は下地であるITOの結晶形状に近いものとなっている。しかし、表面粗さ解析を行ったところ､酸化ニオブ層を形成したいずれの試料においてもITO基板と比較してRMS値が低下していることから、酸化チタン層がITO表面を覆い、表面を平滑にしていることが示された。そして、熱処理温度の変化に伴い、RMSと表面形状について顕著な変化が見られないことから、熱処理によるモルフォロジーの変化は起こっていないと考えられる。

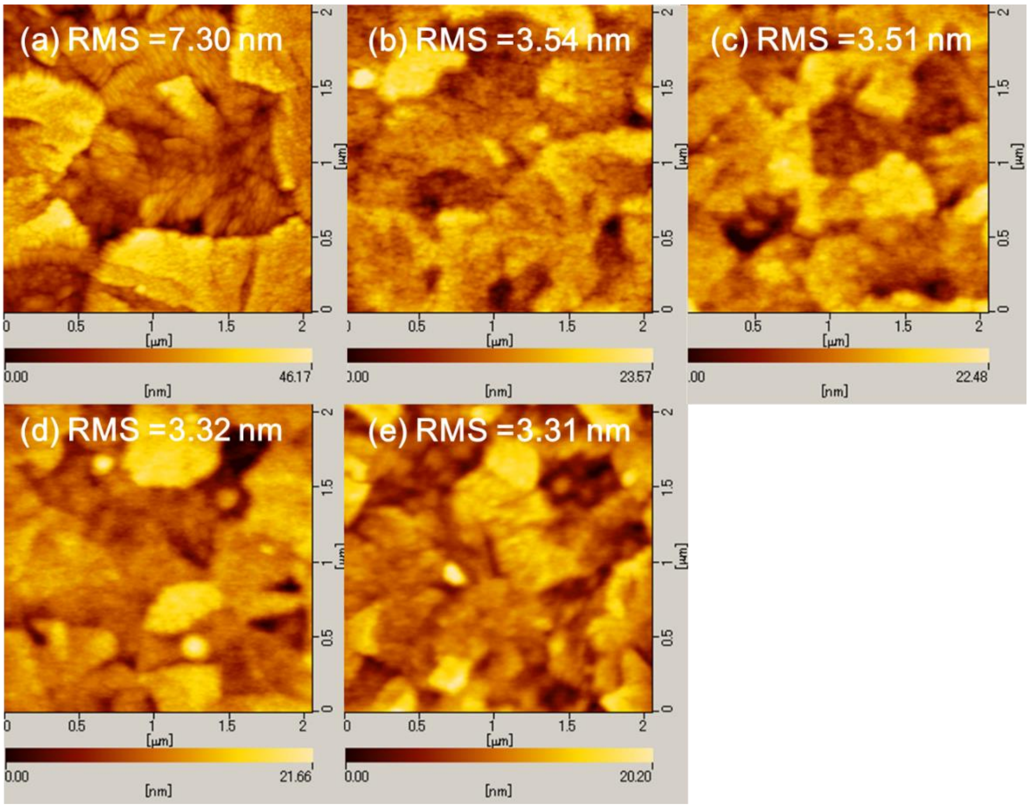

Fig. 40 酸化ニオブ層表面の AFM 画像
(a) ITO (b) RT (c) 80 °C
(d) 100 °C (e) 150 °C

最後に酸化ニオブ層を電子捕集層とした逆構造型素子を作成し、太陽電池評価を行った。性能評価により得られたJ-V曲線をFig .41、性能パラメーターをTable 9に示す。この結果、酸化チタンを用いた素子のいずれにおいても電子捕集層を入れていない (Without ECL) 素子と比較して、各パラメーターの向上が見られ、PCEが向上した。この要因については酸化亜鉛、酸化チタン同様に酸化ニオブのE_{CBM}が$PC_{61}BM$のLUMO準位よりも低い準位にあるこ

とから電子を受け取りやすい状態で、深いE_{VBM}を有しているため、P3HTのHOMO準位からのホールの流入に対して大きなエネルギー障壁として機能した結果、キャリアの選択性が生じ、キャリアの再結合が抑制されたことで性能向上に至ったと考えられる。一方で、低温での熱処理温度にかかわらず、比較的高いJsc, FFを示した。これはOH基の脱水縮合が低温で進行し、Nb-O結合が形成されているためと考えられる。実際、O 1sスペクトルの結果からも酸化ニオブが酸化チタンと比較して、比較的低温で多くの金属-酸素結合が形成されている。よって、低温で高いJsc,FFを得るためには低温で多くの金属-酸素結合を形成させる必要がある。そして、酸化ニオブを用いることで、PCEを向上させる電子捕集層が低温で形成できることを見出した。

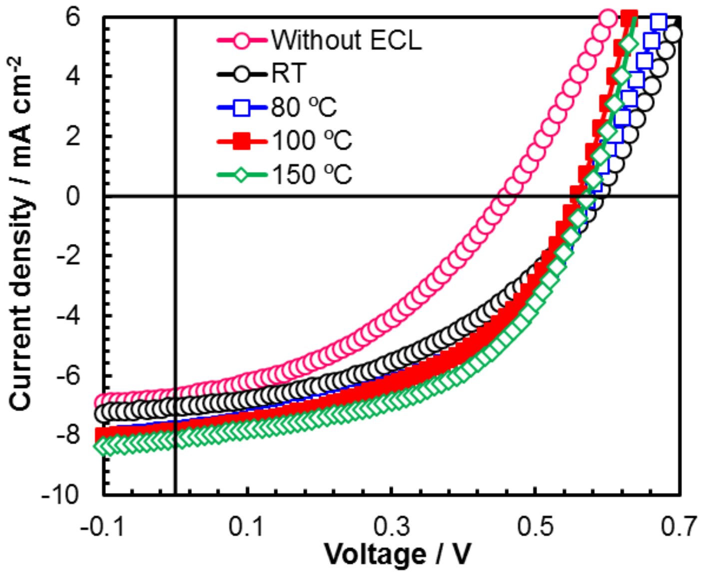

Fig. 41 酸化ニオブ層を用いた各逆構造型素子の J-V 曲線

Table 9 各素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
Without ECL	6.69	0.46	0.40	1.23
RT	7.00	0.57	0.43	1.72
80 ºC	7.77	0.57	0.47	2.08
100 ºC	7.85	0.57	0.48	2.13
150 ºC	8.02	0.57	0.50	2.28

3. 5. 高い伝導帯電位を有する非晶質金属酸化物の検討

ここまで電子捕集材料に必須の条件として、材料のE_{CBM}が$PC_{61}BM$のLUMO準位よりも低い準位にあり電子を受け取りやすい状態であること、そしてP3HTのHOMO準位からのホールの流入に対して大きなエネルギー障壁と成り得るだけの深いE_{VBM}を有していることが判明した。しかし、他の研究グループからは非常に高いE_{CBM}を有する酸化ジルコニウムが電子捕集層として機能するという報告例 [54] が挙げられている。そこで電子捕集層に求められる条件を明確にするために、高いE_{CBM}を有する酸化ジルコニウムそして酸化ガリウムの電子捕集材料としての検討を行った。まずUPSによりE_{VBM}を求めた結果 (Fig. 42)、酸化ジルコニウムと酸化ガリウムそれぞれE_{VBM}が7.4, 8.2eVといずれもP3HTからのホールをブロック可能な準位を有していることが示された。次に吸収スペクトルよりバンドギャップを見積った (Fig. 43)。酸化ジルコニウムと酸化ガリウムのバンドギャップはそれぞれ5.0, 4.8 eVであった。

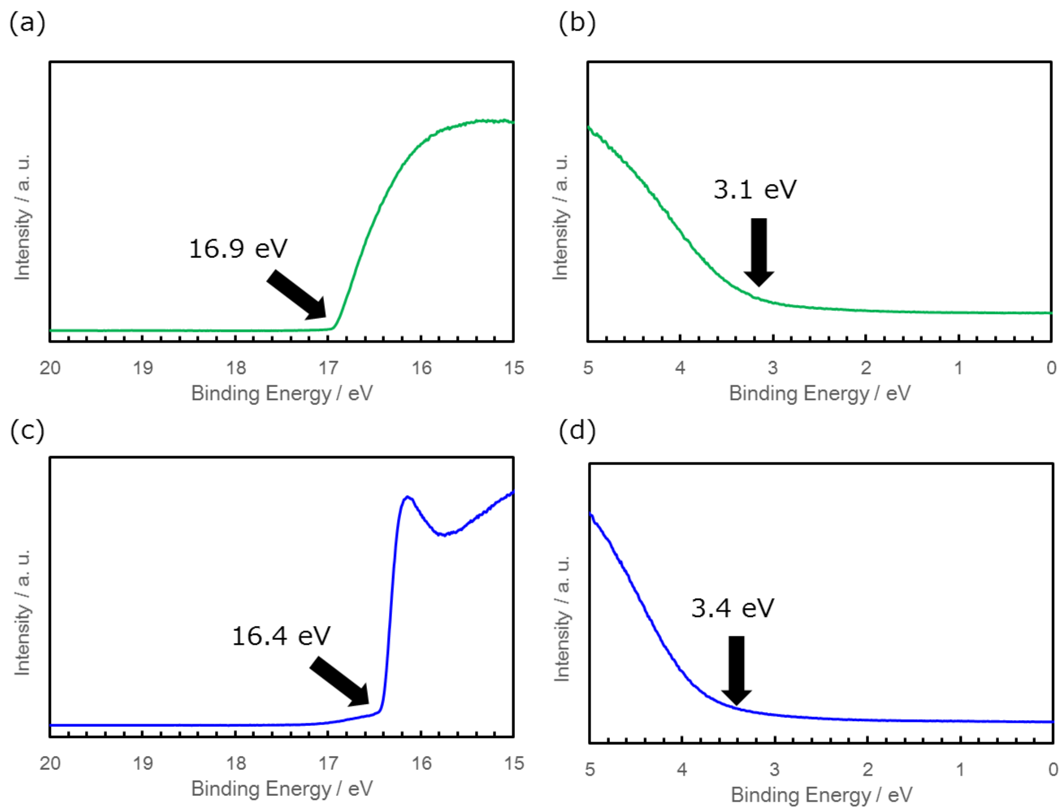

Fig. 41 各材料の UPS スペクトル
(a) (b) 酸化ジルコニウム
(c) (d) 酸化ガリウム

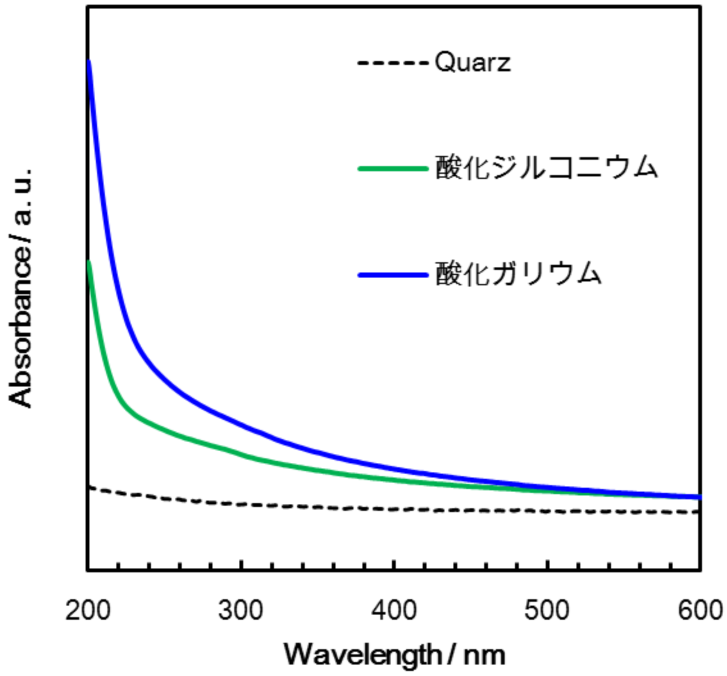

Fig. 43 各材料の吸収スペクトル

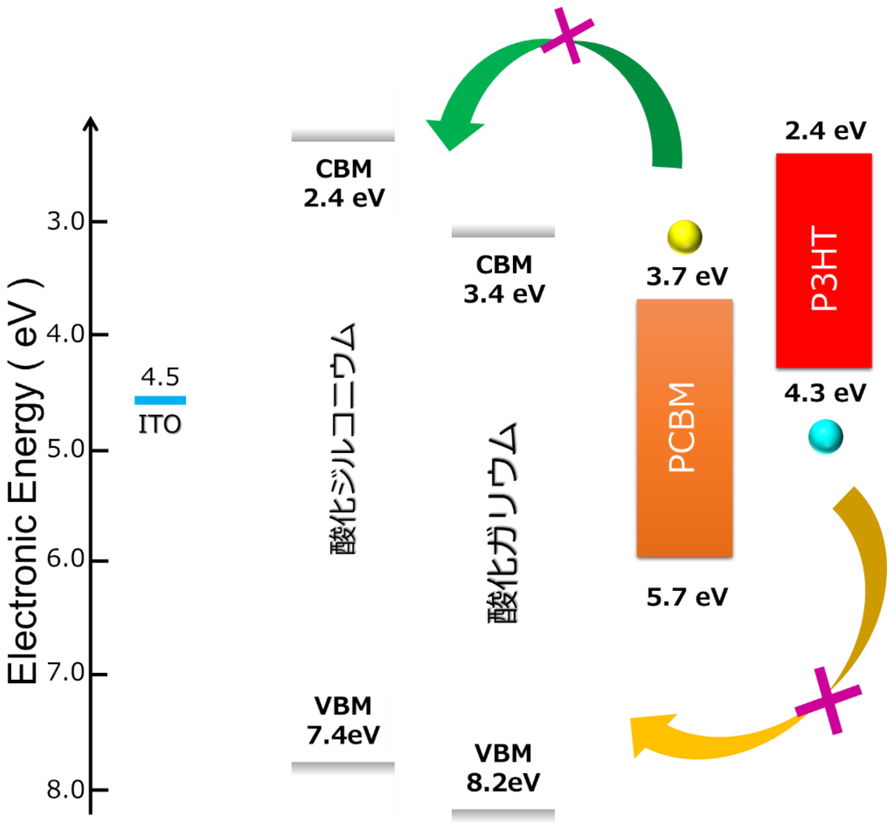

Fig. 44 酸化ジルコニウム、酸化ガリウムを用いた素子のエネルギーダイヤグラム

そしてこれらの情報をもとにエネルギーダイヤグラムを作成したところ、これらの材料はホールをブロックするだけではなく、電子の流入に対してのエネルギー障壁として機能することが示された。よって、キャリア選択性をもたらすバッファー層としては機能しないことが示唆された。そして実際に電子捕集層として検討を行った結果、S字状のJ-Vカーブが得られ、電子捕集層を入れない素子よりも性能が低下することが示された。このようなJ-Vカーブはキャリアの蓄積によって生じること [55] が知られており、これもエネルギーダイヤグラムから説明できる。よって、高いE_{CBM}を有する材料は電子捕集層として機能しないことが示された。

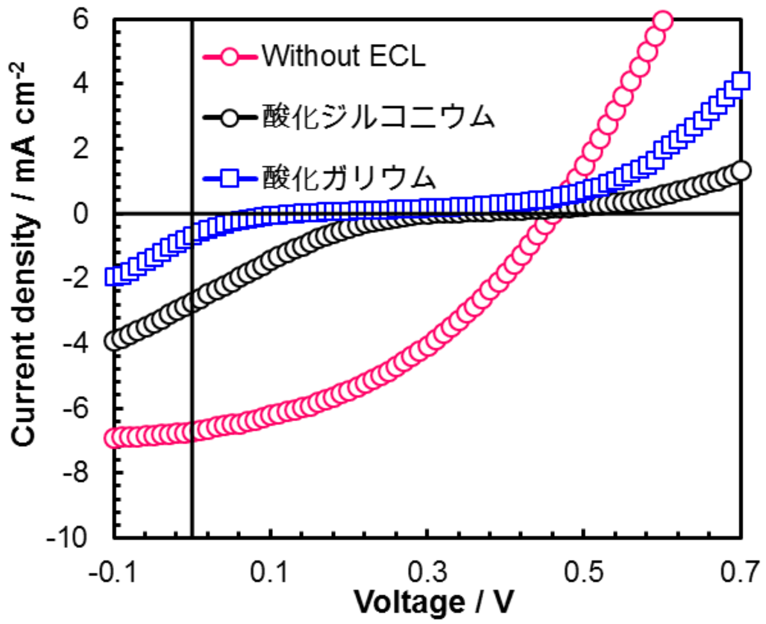

Fig. 45 酸化ジルコニウム、酸化ガリウムを用いた素子の J-V 曲線

3. 6. 結論

本章の結論としては、酸化亜鉛と電子構造が近い酸化チタン酸化ニオブの非晶質材料が電子捕集層として機能することが明らかとなった。そして、これらの材料はいずれも $PC_{61}BM$のLUMO準位から電子を受け取りやすいE_{CBM}と、P3HTのHOMO準位からのホールの流入に対して大きなエネルギー障壁となる深いE_{VBM}を有しているため、光電変換層と電極界面におけるキャリアの再結合を抑制し、Voc向上に寄与していることがしめされた。また低温で成膜した電子捕集層において高いJsc,FFを得るためには低温で金属-酸素結合を多く形成することが必要であることが示され、その材料として非晶質の酸化ニオブが有望であることを見出した。そして、$PC_{61}BM$のLUMO準位よりも高いE_{CBM}を有する材料は電子、ホールのいずれもブロックし、電子捕集層として機能しないことが明らかとなった。

第4章 ホール捕集材料としての酸化バナジウムの検討

4. 1. 概要

ホール捕集層として、高い仕事関数や塗布形成可能であるといった利点を有するPoly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) がよく用いられてきた。このPEDOT:PSSで修飾したITOよりホールを取り出す素子構造はConventional型素子と呼ばれ、有機薄膜太陽電池の基本的な素子構造としてよく用いられている。しかし、PEDOT:PSSが強酸性材料であることや吸湿性を有していることから、ITOなどの腐食をもたらすとして安定性が低いことが指摘されている。そこでPEDOT:PSSをより安定な材料への代替することが検討されている。その代替材料として高い仕事関数を有する酸化バナジウム (VO_x)、酸化モリブデン (MoO_x) などが検討され、真空蒸着法で作成されたこれらの層をホール捕集層として用いた素子において、PEDOT:PSSを用いた素子と同等以上の性能を示すことが報告されている。しかし、現在成膜法としては真空蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスが主流であり、製造コストなどの観点からより簡便な溶液法での層形成が期待されている。そこでまずはこれらの材料で資源的に豊富なVO_xについてのゾルゲル法での層形成を試み、ホール捕集層としての検討を行った。また一般的に有機半導体と金属または無機半導体との接触界面での状態はあまり解明されていない [27,56]。特に有機エレクトロニクスの分野において酸化バナジウム、酸化モリブデンなどがホール取り出しまたは注入層として優れているのかについては未だにはっきりしていない。そこで材料設計の指針を明確にするためにホール捕集材料と有機半導体との界面での相互作用を解析する。

4. 2. 実験方法

・酸化バナジウム層の形成

酸化バナジウム層はゾルゲル法により形成した。バナジウム源はバナジウム（V）トリエトキシドオキシドをエタノールに溶解させた溶液を用いた。ITO付きガラス基板上にスピンコートし、ホットプレートで任意の温度で10 min焼成することで酸化バナジウム層を得た。

・酸化バナジウム層の評価

酸化バナジウムの結晶化度はＸ線回折装置により評価した。また石英基板上に酸化バナジウム層を形成した試料の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計により測定することで酸化バナジウムのバンドギャップを算出した。そして酸化バナジウム層の詳細な化学状態をXPSにより酸化亜鉛の価電子帯上端または仕事関数を算出した。酸化バナジウムの表面形態についてはAFMにより測定した。

・順構造型素子作製

ホール捕集層を形成したITO付きガラス基板上にP3HTと$PC_{61}BM$を重量比5:3で混合し、クロロベンゼン溶液に溶解させた溶液を、窒素雰囲気下のグローブボックスでITO基板上にスピンコートした後、真空蒸着法を用いて、Al電極を形成し、ホットプレートで150 ^{o}C, 10 min熱処理を行うことで素子を作製した。

・逆構造型素子作製

P3HTと$PC_{61}BM$を重量比5:4で混合したクロロベンゼン溶液を、窒素雰囲気下のグローブボックスでITO/酸化ニオブ基板上にスピンコートした後、ホットプレートで150 ^{o}C, 10 min熱処理を行うことにより光吸収層を形成した。次にホール捕集材料であるPEDOT:PSS溶液またはバナジウム前駆体溶液を光吸収層上にスピンコートし、ホットプレートで100 ^{o}C, 10 min熱処理を行うことによりホール捕集層を形成した。最後に真空蒸着法でホール捕集層上にAu電極を形成することにより、素子を作製した。

4. 3. 順構造型素子への検討

まず順構造型素子を作成し、ゾルゲル法により作成した酸化バナジウム層のホール捕集層としての有効性を検討した。そして、逆構造型素子への利用を目指し、熱処理温度により酸化バナジウム層が素子性能へ与える影響を調べた。まず、表面形状をAFMにより調べた。いずれの酸化バナジウム層においても加水分解により生じた微粒子が形成されていることが確認される。しかし、表面粗さについてはほとんど近い値を有し、ＩＴＯよりも粗さが軽減されていることから、ITO表面を酸化バナジウム層が被覆していることが示された。

次に結晶性の評価を行ったところ、基板であるITOのピーク以外確認されなかった。よって酸化バナジウム層は非晶質であることが示唆された (Fig. 47)。

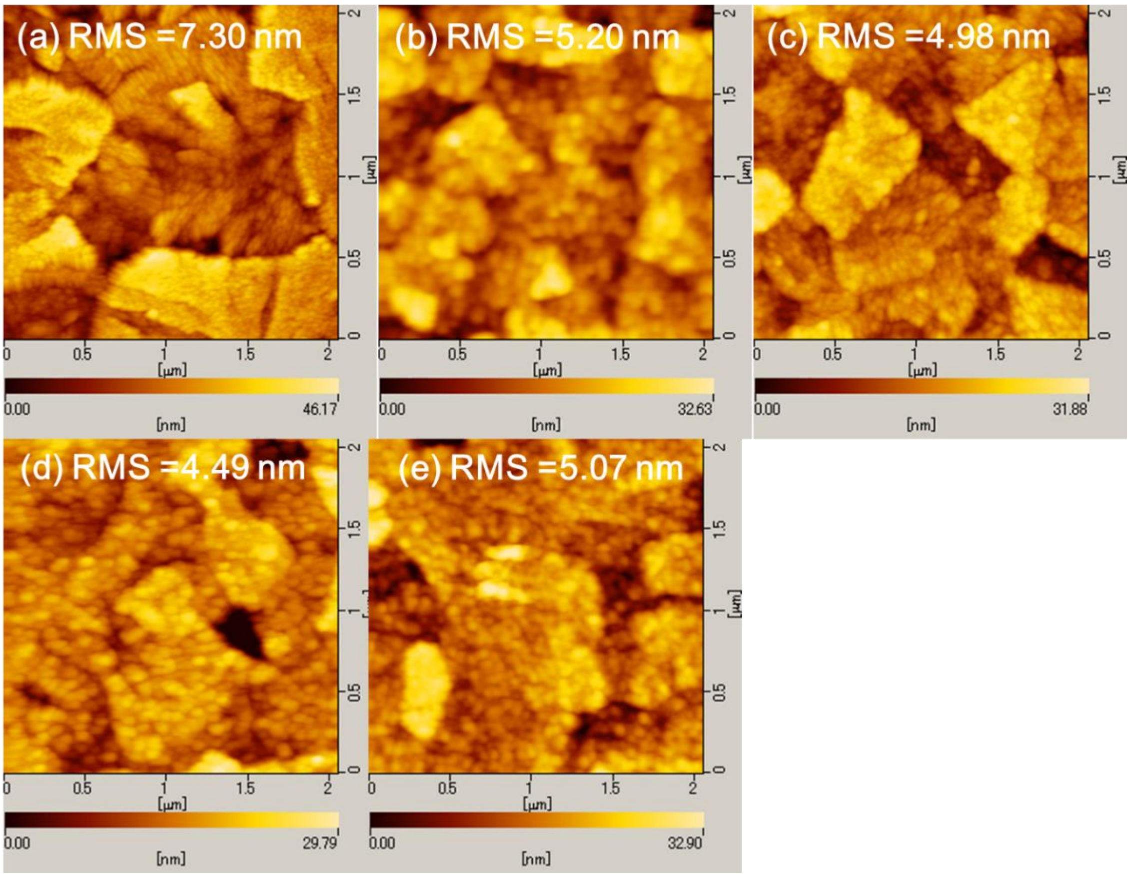

Fig. 46 酸化バナジウム層表面の AFM 画像
(a) ITO (b) RT (c) 80 ^{o}C
(d) 100 ^{o}C (e) 150 ^{o}C

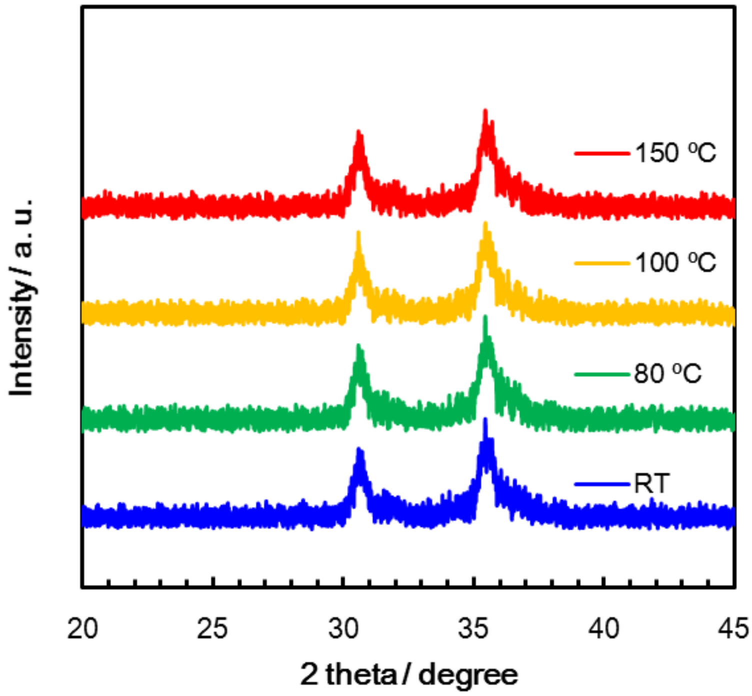

Fig. 47 酸化バナジウム層の XRD パターン

そして、XPSにより酸化バナジウムの酸化状態を調べ、その結果をFig. 48に示す。いずれの酸化バナジウムもV^{5+}とV^{4+}の化学種から構成されていることがわかった。そしてその比率はV^{5+} : V^{4+}=80:20程度であったことから、酸化バナジウムの電子構造はV_2O_5に近いものではないかと予想される。そして電子構造を明らかにするために、UPSスペクトルを測定した (Fig. 49)。そのさい、室温 (RT) で処理を行った試料については、表面に前駆体成分の一部と思われるコンタミネーションが多く確認されたことから、測定を行わなかった。そのため、それ以外の条件で作成した酸化バナジウム層においてUPSスペクトルを測定した。その結果、いずれも5.1～5.2 eVの仕事関数を有することが示された。この結果は高い仕事関数を有するV_2O_5と電子構造が近いことを示唆している [57]。また価電子帯に着目すると約2.5 eV付

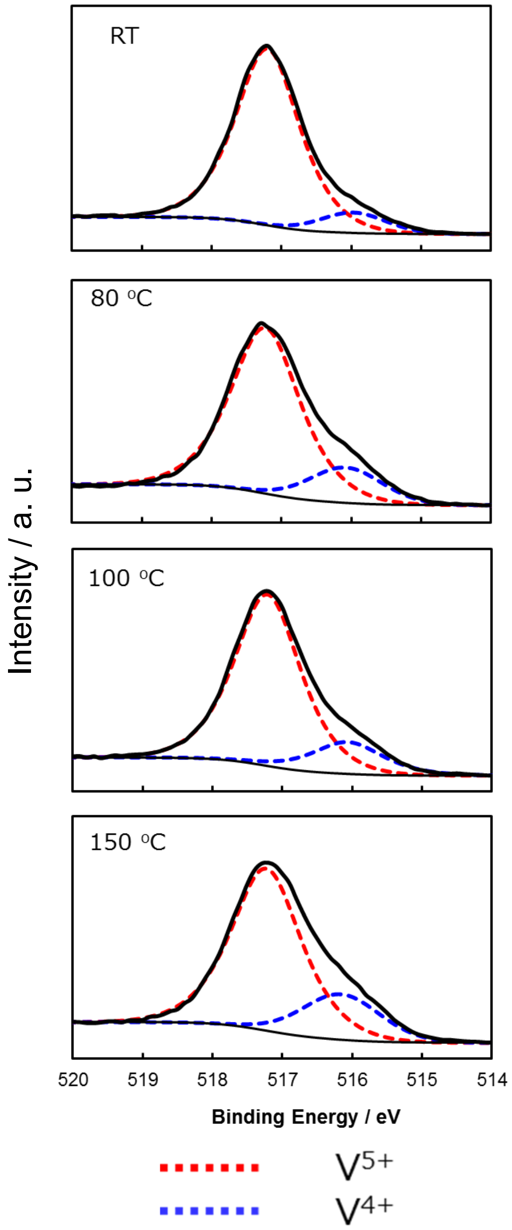

Fig. 48 酸化バナジウム層の XPS V $2p_{3/2}$ スペクトル

近で価電子帯の立ち上がりが確認された。これはO 2p軌道に起因するものと考えられ、V_2O_5も同様の傾向が見られる。よって、ゾルゲル法により作成した酸化バナジウム層はV_2O_5とほとんど変わらない電子構造を有していることが示された。一方で価電子帯よりも低エネルギー側に価電子帯のピークとは異なるブロードなピークが確認された。このピークはGap stateと呼ばれており、酸素欠損由来の電子が空のV 2p軌道に充てんされて生じるものとされている。今回の酸化バナジウム層ではV^{4+}が含まれていることから、同様にV 2p軌道が充

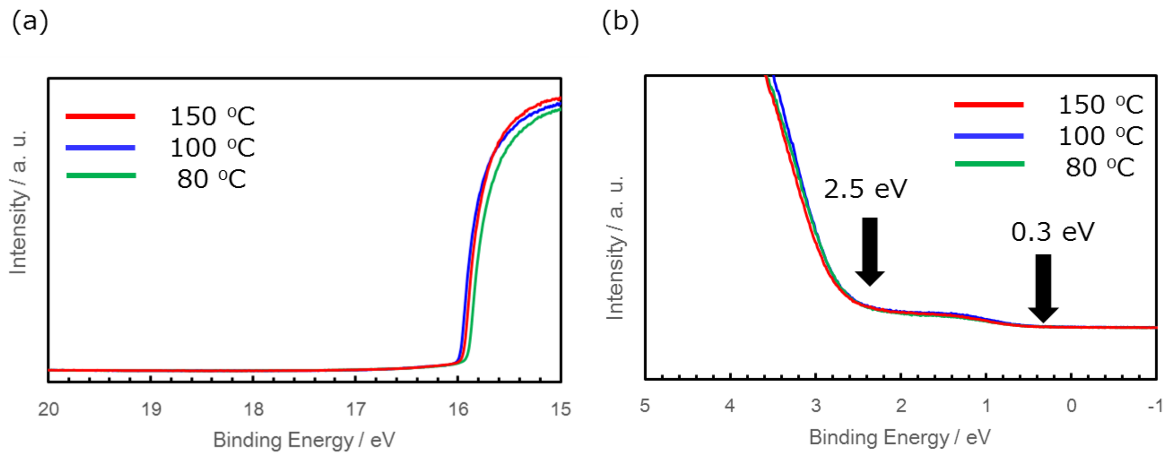

Fig. 49 酸化バナジウム層の UPS スペクトル
(a) 二次電子カットオフ
(b) 価電子帯領域

てんされているものと考えられる [58]。以上の結果から熱処理温度で酸化バナジウム層の表面形状、電子構造はほとんど変化しないことが示された。

次に順構造型素子において、酸化バナジウム層のホール捕集層としての有効性を検討した。性能評価により得られたJ-V曲線をFig .50、性能パラメーターをTable 10に示す。この結果、80 °C以上で熱処理を行った酸化バナジウム層を用いた順構造型素子において従来のホール捕集層であるPEDOT:PSSを用いた素子と同等以上のPCEを得た。RTの素子で低いPCEを示した要因としては、表面に残存するコンタミネーションがホール取り出しの際の抵抗となっていることなどが考えられる。そして、熱処理温度でPCEがほとんど変化しないことは、先ほどの酸化バナジウム層の評価結果と一致する。よって、ゾルゲル法で作成した酸化バナジウム層が80 °C以上の熱処理でホール捕集層として機能することが示された。そして、酸化バナジウム層がホール捕集層として駆動するメカニズムを理解するために、酸化バナジウムとホールのドナーとなるP3HTとの界面での相互作用を解析した。UPSスペクトルをFig. 51に示す。UPSスペクトルよりP3HTのＨＯＭＯに起因するピーク [59] が確認されたことから、P3HTが酸化バナジウム層上に形成されていることが確認された。そして、HOMO準位の立ち上がりが0.1 eVであることからフェルミ準位付近に準位が存在することが示された。通常であればHOMO準位は4.3 eV, 酸化バナジウムのフェルミ準位は5.2 eVという位置にあることを考慮すると酸化バナジウムとP3HTの接触によってP3HTのエネルギーレベルが1.0 eV低下していることが示唆される。一方、真空準位の基準となる2次電子カ

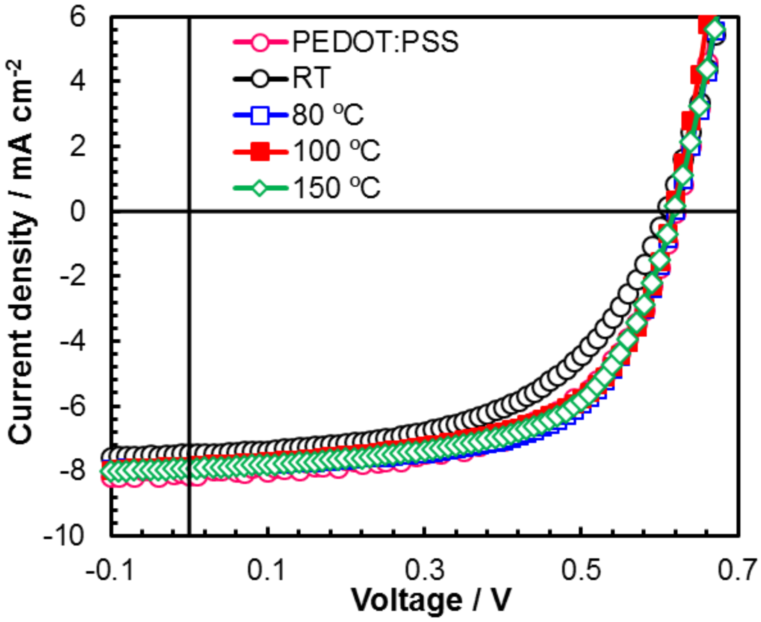

Fig. 50 酸化バナジウムを用いた素子の J-V 曲線

Table 10 各素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
PEDOT:PSS	8.13	0.62	0.59	2.96
RT	7.46	0.61	0.54	2.43
80 ºC	7.86	0.62	0.62	3.01
100 ºC	7.83	0.61	0.60	2.89
150 ºC	7.92	0.62	0.61	2.95

ットオフにおいても1.0 eVのエネルギーシフトが発生していることから、P3HTのエネルギーレベルが酸化バナジウムとの接触によって、1.0 eV低下したしたことが示された。これらの情報をもとにエネルギーダイヤグラムを作成した (Fig. 52)。

エネルギーダイヤグラムよりＰ３ＨＴからVO_xへホールが移動するには深い価電子帯準位が存在し、エネルギー障壁となり、ホールが移動しない。一方、対極から流れてきた電子がITOに到達するとVO_x内のGap stateへ電子が移動し、P3HT内にあるホールもエネルギー障壁の低いへ移動し、Gap stateで再結合を起こす。これによって、P3HT内のホールは消費される。これが実質的に光電変換層からのホール取り出し効果となり、素子の高いFFをもたらしているものと考えられる。そして、このホール取り出しスキームにおいてGap stateの存在は欠かすことができない。Gap stateがある一定数存在すればするほど、キャリアの再結合サイトが増加し、FF向上につながるものと考えられる。よって、Gap stateが形成さ

れる準量論比の状態がホール捕集材料において適している状態にあることが示唆された。

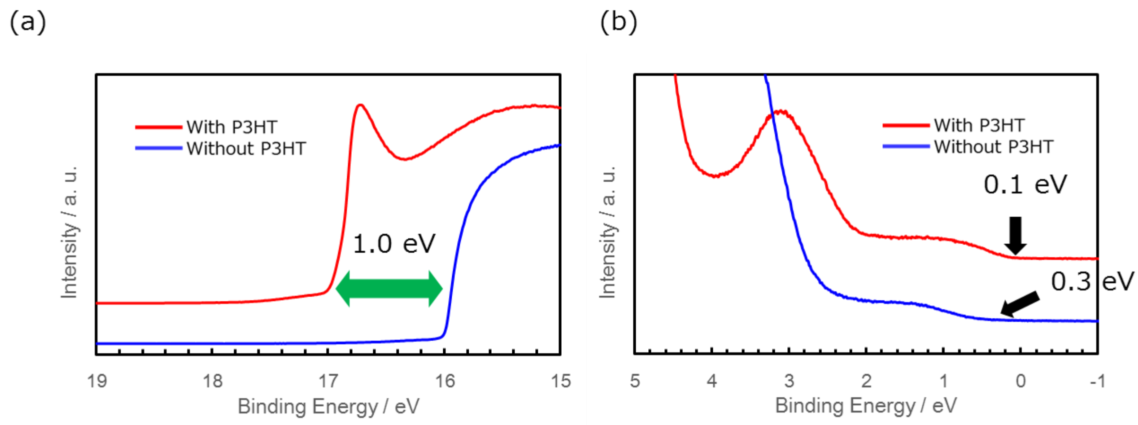

Fig. 51 酸化バナジウム/P3HT の UPS スペクトル
(a) 二次電子カットオフ
(b) 価電子帯領域

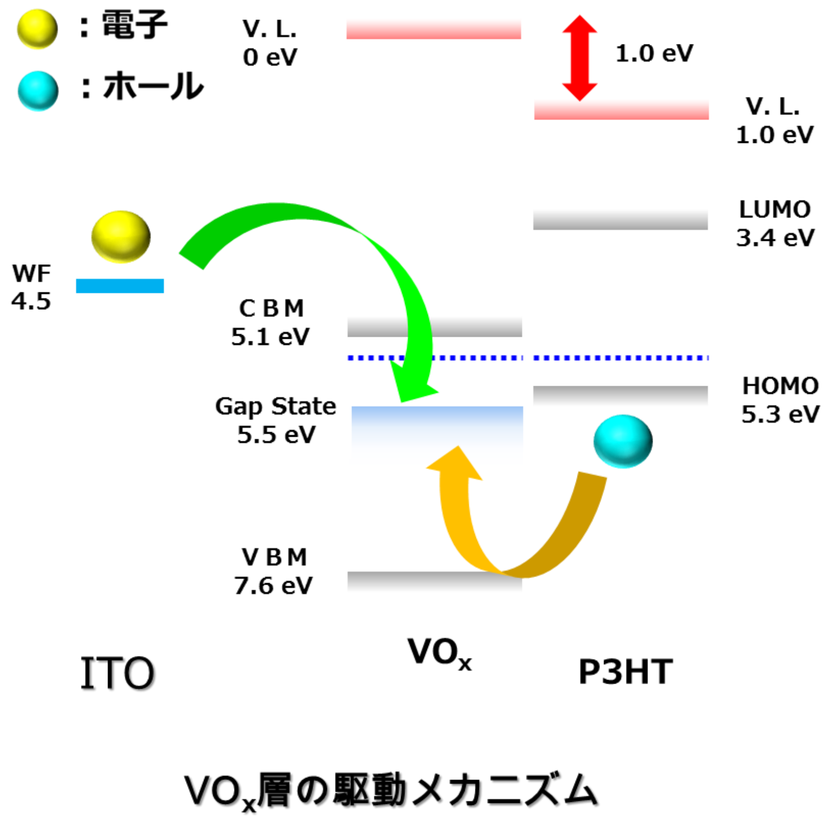

Fig. 52 酸化バナジウム (VO$_x$)/P3HT 界面のエネルギーダイヤグラム

4. 4. 逆構造型素子への検討

順方向素子において、ゾルゲル法により低温で成膜した酸化バナジウム (VO_x) 層の有効性が明らかとなった。そこで本研究の目的である逆構造型素子におけるホール捕集層の検討を行った。まずは有機層上へVO_x層が形成可能かどうかを前駆体の濃度を変化させ、表面をAFMで観察することで、膜形成過程を確認した。Fig. 51に前駆体濃度を変えて有機層上に成膜したVO_x層のAFM画像を示す。

ＡＦＭ画像より、前駆体溶液の濃度を増加させることで、徐々に光電変換層上にVO_x層が形成されていくことが確認され、10 mMの濃度で完全な層が形成されていることが確認された。そして、このVO_x層を用いて作成した逆構造型素子の性能評価を行った。その結果をTable 11に示す。性能評価の結果、VO_xを用いて作成した逆構造型素子の方が高いPCEを記録した。この要因としては高いFFが挙げられる。FFが高い要因としてはVO_xがPEDOT:PSSよりも効率よく光電変換層からホールを取り出していることが考えられる。また電子捕集層として酸化ニオブ層を取り入れた逆構造型素子において同様の評価を行ったところ、先ほど同様にVO_xを用いた素子の方が高いFFを記録したことからも、VO_xがPEDOT:PSSよりも光電変換層からのホールの取り出しに有効であることが示された。

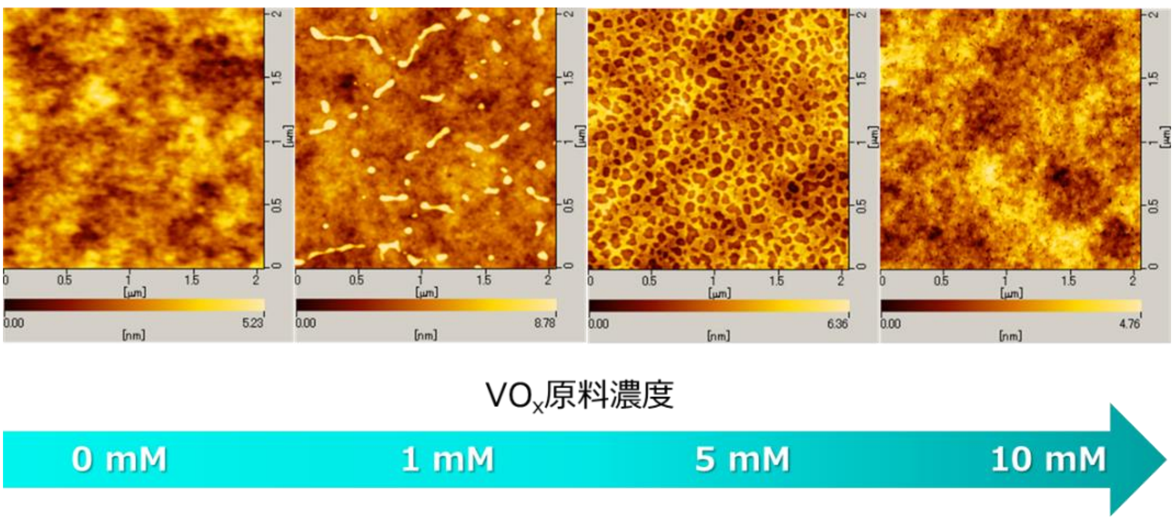

Fig. 51 前駆体溶液の濃度を変化させ作成した VO_x 層の AFM 画像

Table 11 異なるホール捕集層を用いて作成した逆構造型素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
PEDOT:PSS	7.85	0.52	0.43	1.75
VO_x	8	0.51	0.48	1.96

Table 12 異なるホール捕集層を用いて作成した逆構造型素子の性能パラメーター
(酸化ニオブ電子捕集層導入後)

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
PEDOT:PSS	8.02	0.57	0.50	2.28
VO_x	7.98	0.57	0.59	2.70

4. 5. 結論

バナジウム（V）トリエトキシドオキシドを前駆体とした酸化バナジウム層は熱処理温度によらず安定な状態を保ち、80 ºCという比較的低温で作成した酸化バナジウム層においても順方向型素子において従来のホール捕集材料であるPEDOT:PSSと同等以上のホール捕集層として機能することが示された。一方、本研究の目的である逆構造型素子におけるホール捕集層生成においても今回検討した酸化バナジウム層が従来材料であるＰＥＤＯＴ：ＰＳＳよりも素子に高いＦＦをもたらし、素子性能向上をもたらした。また酸化バナジウム/Ｐ3HT界面の解析によりGap stateが光電変換層からのホール取り出しに寄与していることが示唆された。順方向型素子よりも逆構造型素子において性能向上に寄与した理由としては従来あまり良好でなかった光電変換層と上部電極とのコンタクトを酸化バナジウムが改善したためではないかと考えられる。

第5章 ホール捕集材料としての酸化モリブデンの検討

5. 1. 概要

酸化モリブデン (MoO_x) は酸化バナジウム同様にホール捕集材料として機能することが知られ、ホール捕集層として用いられている。その理由としては酸化バナジウムよりもバンドギャップが広いため、光電変換層への光吸収を妨げないといったことが挙げられており、多くの研究者がホール捕集材料としての検討を行っている。成膜方法は酸化バナジウムと同様に真空蒸着法などの真空プロセスが主流であるが、このプロセスは成膜雰囲気のコントロールが求められ、また大量生産には適していないことから、より簡便な溶液プロセスでの成膜法の開発が活発になっている。2011年にMuraseらはアンモニウム塩を水に溶解させた溶液を塗布し、熱処理を行うことにより得たMoO_3層を用いた素子において、真空蒸着により成膜したMoO_3を用いた素子と同等以上の性能が出ることを報告している [60]。一方で、アセチルアセトナート塩 [61,62]などを用いた成膜法なども開発されている。しかし、これらの検討は順構造型素子における検討がほとんどであり、逆構造型素子へ向けたMoOxの塗布プロセス開発はあまり進んでいないのが現状である。そこで、本研究では逆構造型素子の更なる性能向上を目指し、MoO_xの塗布形成法を検討した。

5. 2. 実験方法

・ペルオキソモリブデン溶液によるMoOx層形成

1 MのMoO_3/H_2O_2溶液を調整後、室温で１日撹拌することで、黄色の透明溶液を得た。その溶液をイソプロパノールにより希釈し0.1 Mの前駆体溶液を調整した。ITO付きガラス基板上に前駆体溶液を塗布し、200 °Cで熱処理を行うことで、MoO_x層を得た。

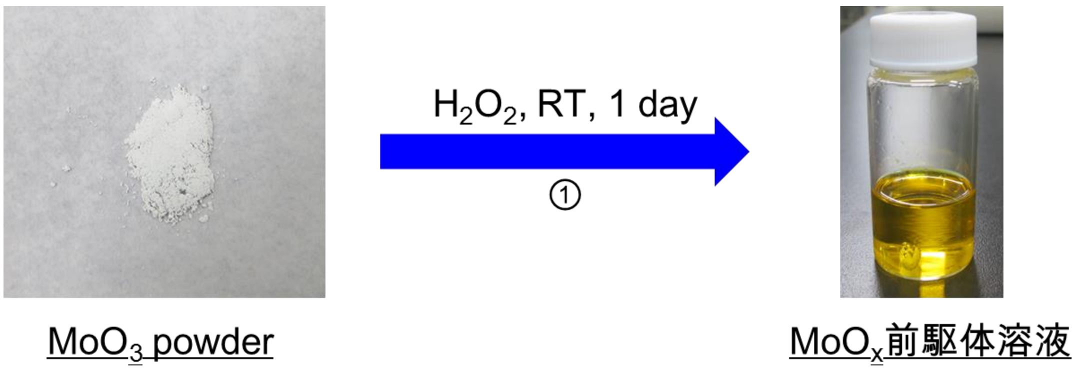

Fig. 52 ペルオキソモリブデン前駆体溶液の調整法

・ソルボサーマル法による新規前駆体の合成

先ほど得たペルオキソ前駆体溶液を蒸発乾固して得た粉末 (MoO2(OH)(OOH)) をエタノールと共にテフロン容器に投入し、それをステンレスジャケットに入れ、ソルボサーマル合成 (120 °C, 6 h)を行った。最後に室温で真空乾燥させることで目的物を得た。

Fig. 53 ソルボサーマル法の模式図

・順構造型素子作製法及び逆構造型素子作製

前章で詳細を述べていることから前章-実験方法を参照

5. 3. ペルオキソモリブデン溶液を前駆体に用いたMoO_xの検討

逆構造型素子におけるMoO_x層形成を目指し、まずは順構造型素子において塗布プロセスによるMoO_x層形成を検討した。最初にペルオキソモリブデン溶液によるMoO_x層形成を検討した。前駆体溶液を塗布後、窒素雰囲気で任意の温度で10 min熱処理を行い。層の変化を解析した。その結果、150 °C以上の熱処理でMoO_x層が青色に変化することが確認された。

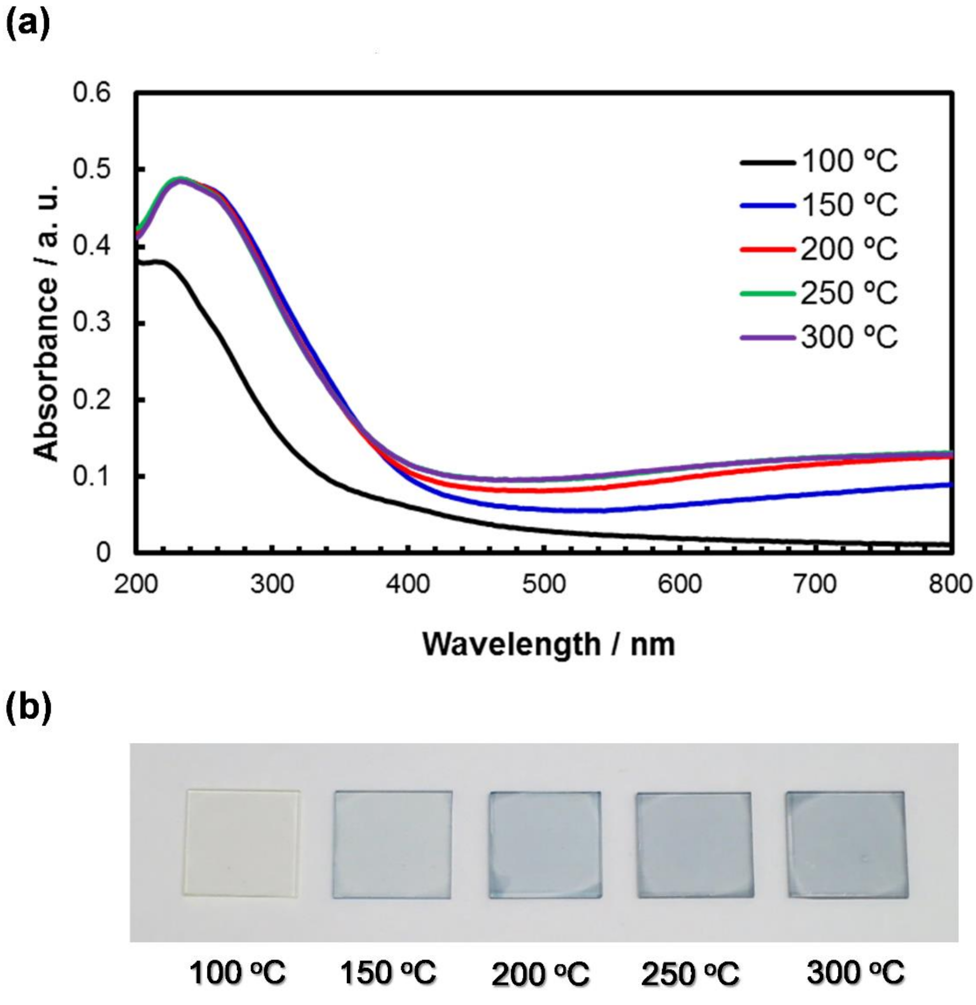

Fig. 54 (a) 異なる温度で焼成した MoO_x 層の吸収スペクトル
(b) 異なる温度で焼成した MoO_x 層の光学画像

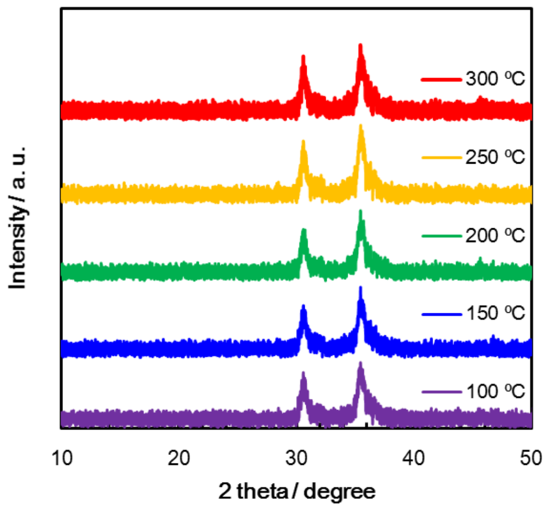

Fig. 55 異なる温度で焼成した MoO_x 層の XRD パターン

層の吸収スペクトルを測定した (Fig. 54) ところ、150 ºC以上の熱処理を行った試料のバンドギャップは3.0～3.1 eVであることが示された。これはバルクのMoO_3に近い値 [63]であることから、MoO_xがMoO_3に近い電子構造を有していることが示された。それとは別に長波長側にブロードなピークが存在し、熱処理温度の増加に伴い、吸収が強くなることが示された。この吸収はクロミックを示すMoO_3においても同様なピークが観測される [64]。そのことから、Moの酸化還元が起こっている可能性が示唆された。一方で、100 ºCで熱処理を行った試料に関しては他の試料と比較して明らかに吸収スペクトルが異なるため、前駆体が完全に変化していないことが示唆される。またXRDによりMoO_x層の結晶性を確認した (Fig. 55) ところ、いずれもITO基板に起因するピークしか確認されず、MoO_x層がいずれも非晶質であることが示された。そして、このMoO_x層を用いて順方向型素子を作成した結果をFig. 56, Table 13に示す。100 ºCで熱処理を行った用いた素子は、一般的なダイオード曲線とは異なる形状のS字状J-V曲線を示した。これは前述したようにキャリアの蓄積によるものとされている。よって、このMoO_x層はホール捕集層として機能していないことが示唆される。一方、熱処理温度を増加させた場合、S字曲線は消滅し、一般的なダイオード曲線の形状に変化していった。この際、FFの劇的な改善が見られ、それに伴い、性能が改善された。よって、150 ºC以上の熱処理で光吸収層からホールを選択的に取り出すことができる電子構造が構築されていることが示唆される。そして、200 ºCで熱処理を行ったMoO_x層を用いた場

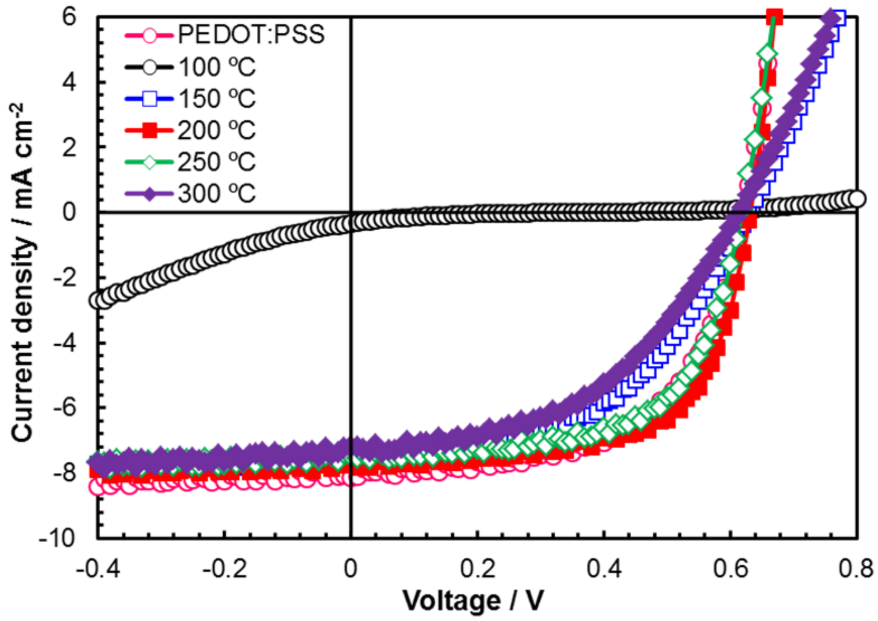

Fig. 56 異なる温度で焼成した MoO_x 層を用いた順構造型素子の J-V 曲線

Table 13 異なる温度で焼成した MoO_x 層を用いた順構造型素子の性能パラメーター

熱処理温度	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
PEDOT:PSS	8.13	0.62	0.59	2.96
MoO_x-100 °C	0.33	0.34	0.12	0.01
MoO_x-150 °C	7.51	0.63	0.51	2.40
MoO_x-200 °C	7.70	0.63	0.66	3.19
MoO_x-250 °C	7.48	0.62	0.63	2.94
MoO_x-300 °C	7.20	0.62	0.48	2.15

合、最も高いPCE=3.19%を記録した。この要因としては非常に高いFFが考えられ、光電変換層からのホールの取り出しが効率よく行われていることが示唆される。そして、従来のホール捕集材料であるPEDOT:PSSそして前章で開発したVO_xを用いた場合よりも高いPCEを達成した。この要因について解析するためにXPSスペクトルを測定した。その結果をFig. 57に示す。XPSスペクトルより、いずれのMoO_x層もMo^{6+}から構成されており、150 °C以上の熱処理によりMo^{5+}への還元が進行することが確認された。このMo^{5+}の存在による影響を

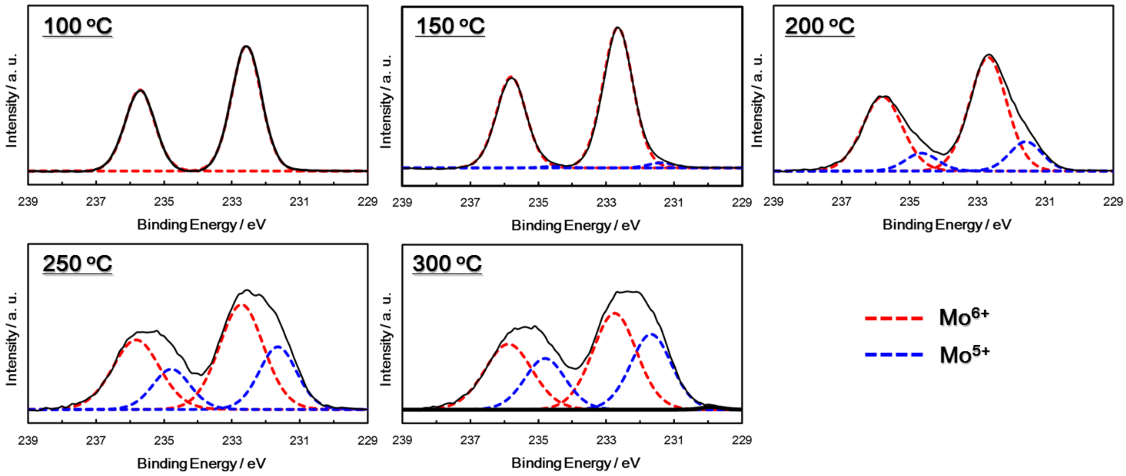

Fig. 57 異なる温度で焼成した MoO_x 層の XPS スペクトル (Mo 3d)

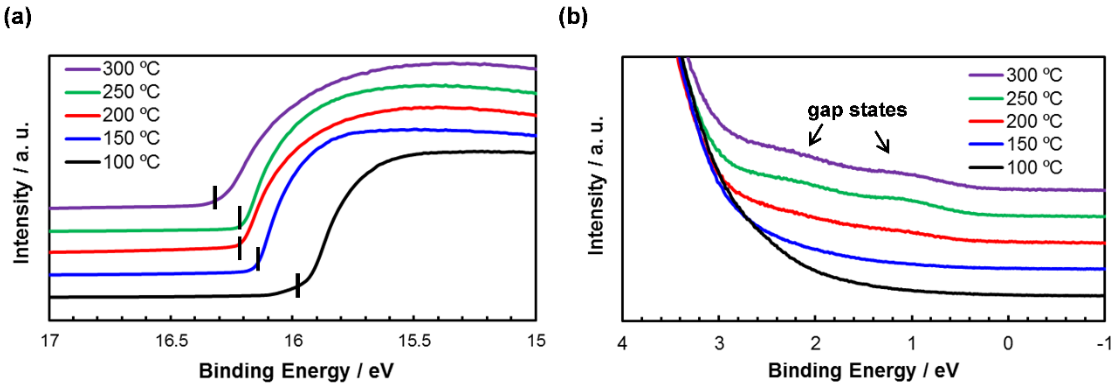

Fig. 58 MoO_x 層の UPS スペクトル
(a) 二次電子カットオフ
(b) 価電子帯領域

詳しく解析するために、UPSスペクトルによる電子構造の解析を行った (Fig. 58)。UPSスペクトルから、いずれのMoO_x層もMoO_3同様にO 2p軌道で価電子帯が主に構成されていることが確認された。そして、Mo^{5+}が生成される150 °C以降において価電子帯よりも低エネルギー側つまり禁制帯内に新たな準位が生成されていることを確認した。この準位は通称Gap state [65] と呼ばれ、禁制帯内に存在する空のMo 3d軌道に相当するとされており、酸素欠損などにより生じるとされている。よって、MoO_x層において生成した酸素欠損により生成した電子が空のMo 3d軌道に充てんされていると考えられる。そしてこのGap stateの存在がホール取り出しに寄与していることが示唆された。このホール取り出しメカニズムの解析は後程議論する。

5. 4. ソルボサーマル法によるMoOx前駆体の合成及び評価

先ほどペルオキソモリブデン溶液を前駆体溶液とした方法で作成したMoO_x層で、200 ^{o}C以上で熱処理を行ったものをホール捕集材料として用いた順構造素子で従来のホール捕集層であるPEDOT:PSSとVO_xを用いた場合よりも高いPCEを記録した。しかし、窒素雰囲気化で200 ^{o}Cの熱処理が必要であることやペルオキソモリブデン溶液の安定性などの問題から逆構造型素子のホール捕集層形成に適応させるのは困難である。一方で、Mo^{6+}とMo^{5+}が混在した状態が適しているという解析結果より、新規前駆体の開発を検討した。従来のペルオキソモリブデン前駆体を用いた場合は、層の還元を進行させるために、成膜後の熱処理などが必要であったことが問題点であると考え、還元種を含むMoO_x前駆体の合成を試みた。新規前駆体の合成として電子ドナーとなる犠牲剤材料とソルボサーマル法に着目した。光触媒材料において触媒表面に助触媒金属を担持させる際、犠牲剤というものが用いられる。光触媒は光照射により生成された電子・ホールをもとに酸化還元反応を引き起こすが、その反応を利用した助触媒担持法がよく利用されている。例えば、金属の助触媒を担持させる際には、金属イオンが入った溶液に光触媒を分散させ、励起光を照射することで生成した電子が触媒表面で金属イオンの還元へ用いられ、金属助触媒が光触媒表面へと担持される。その際、触媒内のホールの蓄積を抑制するために電子ドナーとなる犠牲剤が用いられる。そして今回、電子ドナーとして犠牲剤を利用することでMo^{6+}の還元を試みた。犠牲剤には安全性や反応後の溶媒の除去を考慮して、エタノールを選択した。超純水とエタノールをそれぞれ溶媒として高温高圧合成 (120 ^{o}C, 6h) して得られた試料のXRDパターンをFig. 59に示す。この結果、超純水を溶媒とした試料においてはペルオキソモリブデン前駆体が全てMoO_3に変化していることが示された。一方、エタノール溶媒を用いて合成した試料については原料であるペルオキソモリブデン前駆体由来のピークが消失し、ブロードなピークが確認される。このことから、前駆体がエタノールにより反応し、変化したことが示された。一方で、得られた試料の吸収スペクトル (Fig. 60) のエタノールで合成した試料において長波長の吸収が見られた。この吸収は還元されたMoO_xにおいても確認されていることから、モリブデンの還元生成物が生成していることが示唆された。そして、XPSスペクトルの結果から、Mo^{6+}とMo^{5+}から構成されていることが確認された (Fig. 61)。

この新規前駆体を用いて順構造型素子におけるホール捕集層の検討を行った。その結果をTable 14に示す。素子性能評価の結果、新規前駆体を用いて作成したMoO_x層をホール捕集材料として利用した場合は、80 °Cの熱処理で作成したMoO_xがホール捕集層として機能することが示された。そして、100 °Cで熱処理を行ったMoO_xを用いた際、従来法で200 °Cの熱処理により得られたMoO_x層を用いた素子と同等の性能を示すことが明らかとなった。

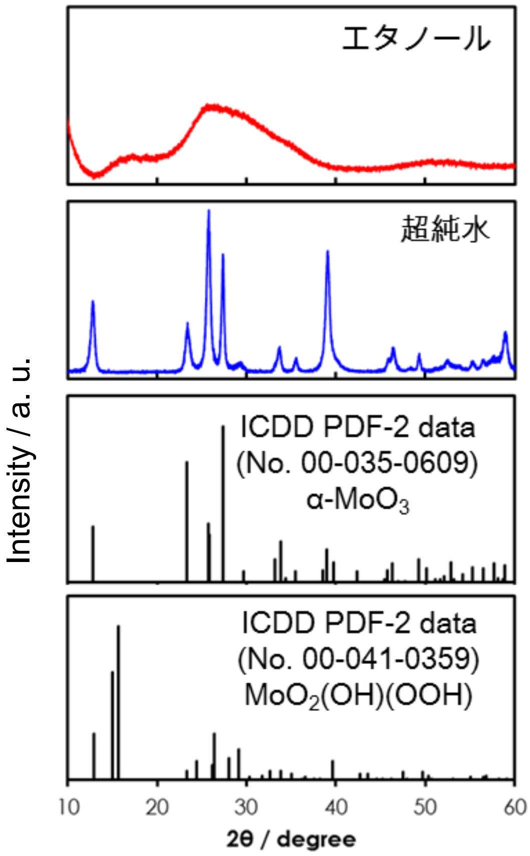

Fig. 59 異なる溶媒で高温高圧合成を行った試料の XRD

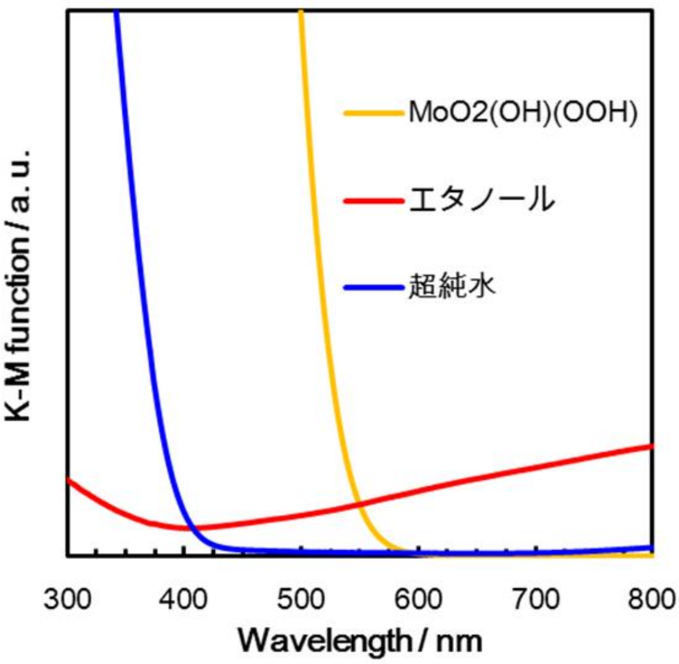

Fig. 60 エタノール溶媒で高温高圧合成を行った試料の吸収スペクトル

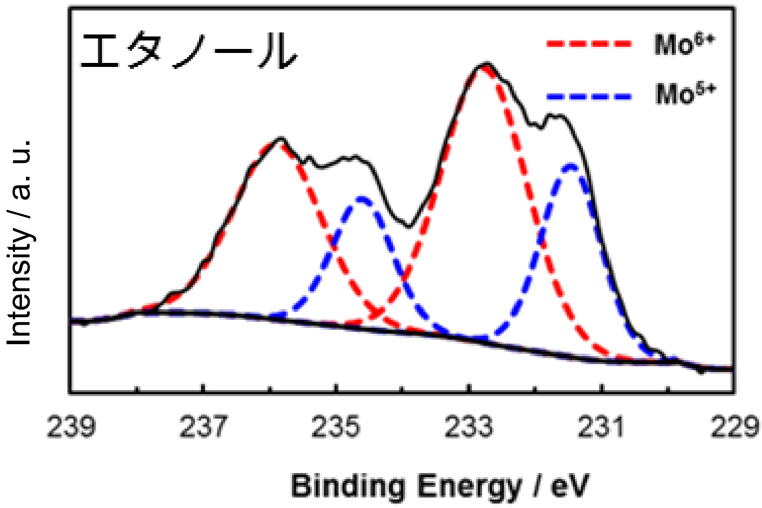

Fig. 61　エタノールで合成した試料の Mo 3d XPS スペクトル

Table 14 新規前駆体により作成した MoO_x 層を用いた順構造型素子の性能パラメーター

HCL	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
80 °C	7.65	0.63	0.58	2.80
100 °C	7.91	0.62	0.65	3.18
150 °C	7.92	0.62	0.63	3.09
200 °C	8.01	0.61	0.60	2.93

そして、新規前駆体より得られたMoO_x層についてホール捕集層として機能する要因を明らかにするために、UPSとXPSによるMoO_x層の解析を行った。UPSスペクトル (Fig. 62) において価電子帯近傍の状態を確認するといずれのMoO_x層においてもGap stateに起因する占有準位が存在することが確認された。また価電子帯はO 2p軌道から構成されていたことから、新規前駆体を用いて合成したMoO_x層が従来の方法で作成したMoO_x層と同じくMo^{6+}とMo^{5+}から構成されていることが示唆された。そしてXPSの結果からも、MoO_xがMo^{6+}と

Mo^{5+}から構成されていることが確認された (Fig. 63)。

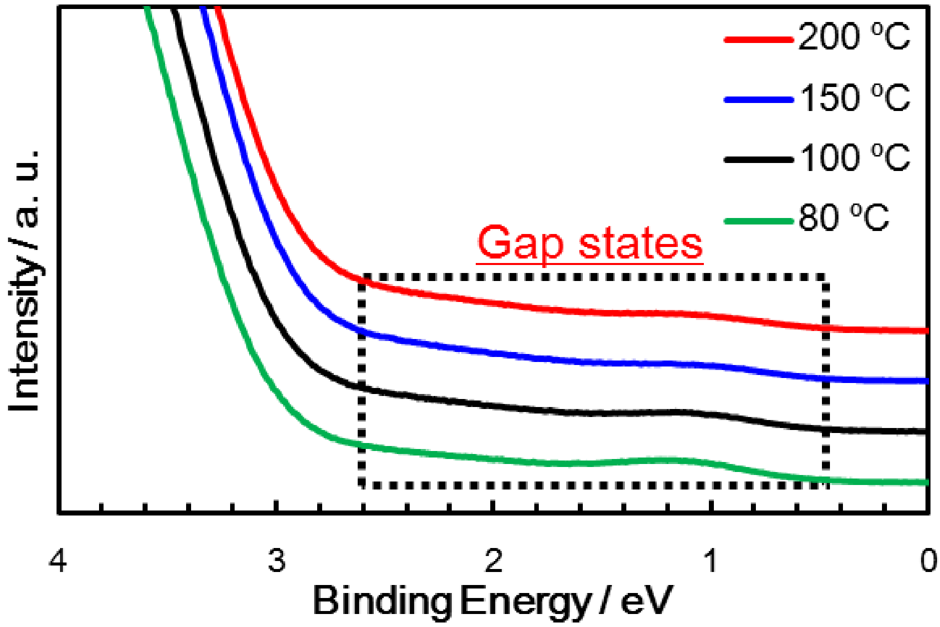

Fig. 62 新規前駆体を用いて生成した MoO_x 層の UPS スペクトル

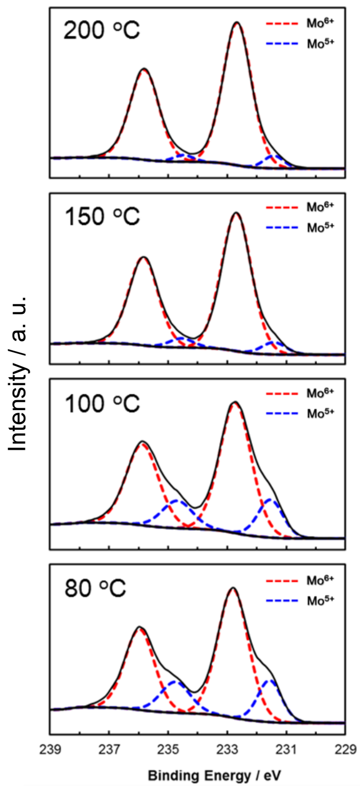

Fig. 63 新規前駆体から生成された
MoO_x 層の Mo 3d XPS スペクトル

次にMoO_xの光電変換層からのホール取り出しメカニズムを解明するために、MoO_xとホールのドナーとなるP3HTとの界面での相互作用を解析した。UPSスペクトルをFig. 64に示す。UPSスペクトルよりP3HTのHOMOに起因するピークが確認されたことから、P3HTがMoO_x層上に形成されていることが確認された。そして、HOMO準位の立ち上がりが0.2 eVであることからフェルミ準位付近に準位が存在することが示された。通常であればHOMO準位は4.3 eV, MoO_xのフェルミ準位は5.1eVという位置にあることを考慮すると酸化バナジウムとP3HTの接触によってP3HTのエネルギーレベルが1.0 eV低下していることが示唆される。一方、真空準位の基準となる2次電子カットオフにおいても1.0 eVのエネルギーシフトが発生していることから、P3HTのエネルギーレベルがMoO_xとの接触によって、1.0 eV低下したしたことが示された。これらの情報をもとにエネルギーダイヤグラムを作成した (Fig. 65)。エネルギーダイヤグラムよりP3HTからMoO_xへホールが移動するには深い価電子帯準位が存在し、エネルギー障壁となり、ホールが移動しない [66]。一方、対極から流れてきた電子がITOに到達するとMoO_x内のGap stateへ電子が移動し、P3HT内にあるホールもエネルギー障壁の低いGap stateへ移動し、Gap stateで再結合を起こす。これによって、P3HT内のホールは消費される。これが実質的に光電変換層からのホール取り出し効果となり、素子の高いFFをもたらしているものと考えられる。そして、このホール取り出しスキームにおいてGap stateの存在は欠かすことができない。Gap stateがある一定数存在すればするほど、キャリアの再結合サイトが増加し、FF向上につながるものと考えられる。よって、Gap stateが形成される準量論比の状態がホール捕集材料において適している状態にあることが示唆

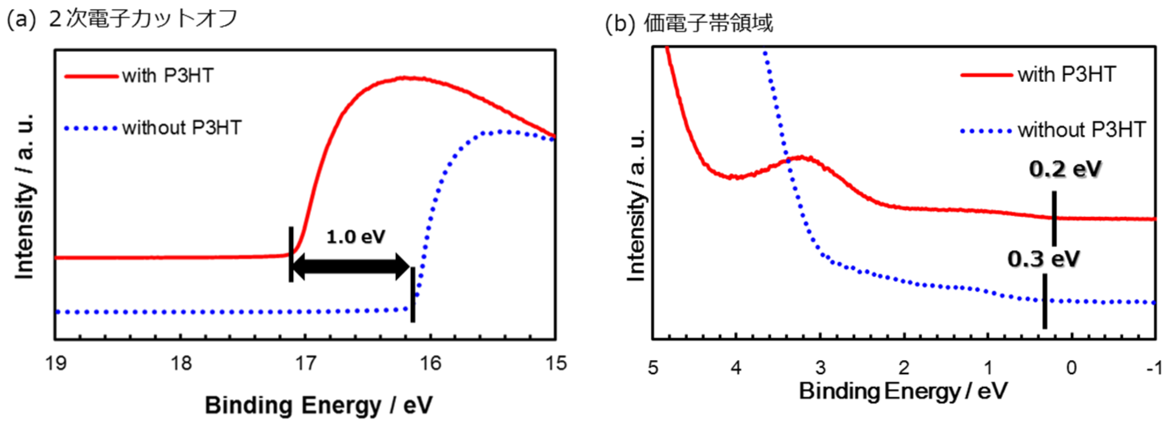

Fig. 64 MoO_x/P3HT の UPS スペクトル
(a) 2次電子カットオフ
(b) 価電子帯領域

された。そして従来の前駆体、新規前駆体でMo^{5+}の割合が素子性能へ及ぼす影響をFig. 63に示す。MoO_x層を用いた素子ではいずれも高いFFが性能向上をもたらしていた。そして、MoO_xが光電変換層からの高いホール取り出しを果たしていたのはGap stateによるキャリア再結合に起因することが示唆された。また従来の前駆体、新規前駆体から生成したMoO_x層をホール捕集層として用いた素子においてMoO_x層中のMo^{5+}の割合と素子のPCEとPCE向上に寄与しているFFの関係性をFig. 66に示す。この結果、Mo^{5+}の割合が約5～35 %の際に、高いFFそしてPCEを示すことが明らかとなった。よって、Mo^{5+}の割合は一定量の範囲で存在することが望ましいことが示された。Mo^{5+}が約5%より少ない場合はMo^{5+}により形成されるGap stateも少ないことが予測される。よって、Gap stateがP3HTのホールの再結合中心となることが推測されるため、Gap stateが少ない場合、P3HTのホールの消費が進まず、結果として比較的低いFFにつながっているものと考えられる。一方、Mo^{5+}の割合が高い場

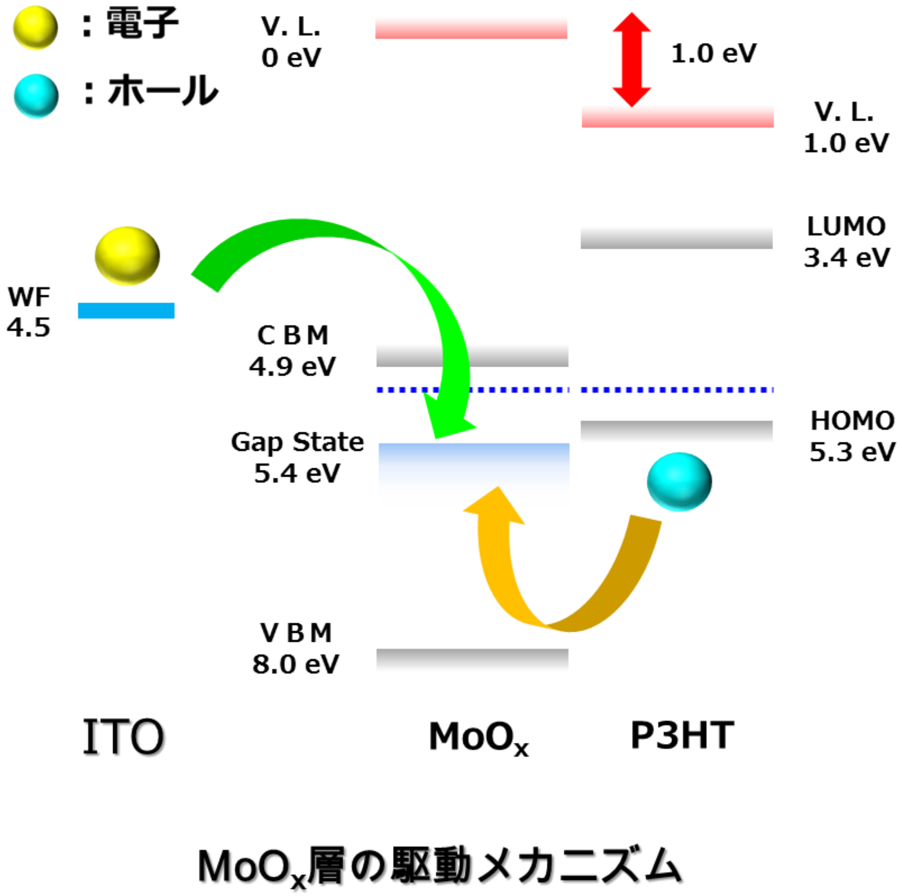

Fig. 65 MoO_x/P3HT 界面のエネルギーダイヤグラム

合、性能低下が生じる理由としてはMo^{5+}からMo^{4+}の還元が要因として考えられる。Mo^{4+}が生成する際、電子構造が大きく変化すること [67] が知られており、実際、過剰に還元処理を行ったMoO_x層を用いた順構造型素子において、Mo^{4+}の生成に起因する性能低下が報告されている。よって、P3HTのホールを効率的に消費するために必要なMoO_xの条件として、MoO_3に近い電子構造を有し、P3HTのホールの再結合中心となるGap stateが十分形成可能なMo^{5+}を有することが求められる。

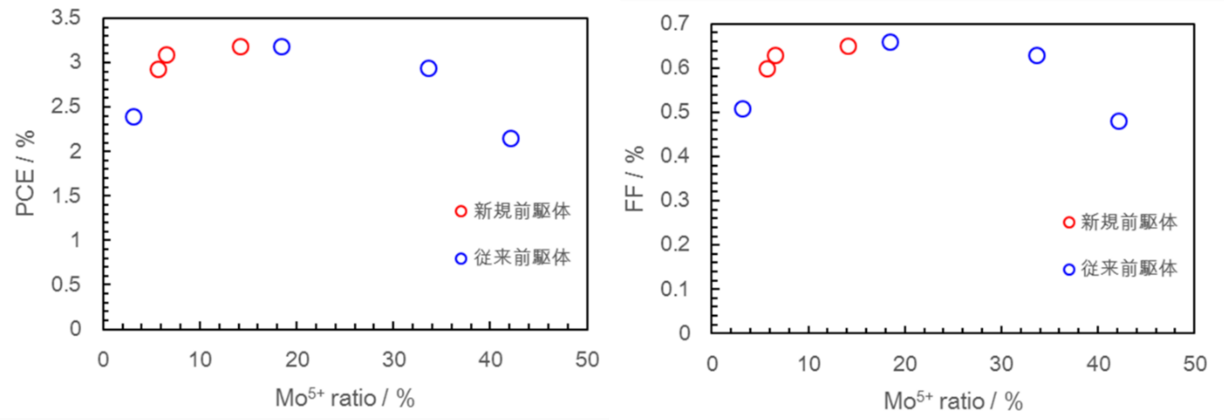

Fig. 66 MoO_x層におけるMo^{5+}の割合と PCE, FF の関係性

5. 6. 逆構造型素子への検討

順方向素子において、ソルボサーマル合成により生成した前駆体を用いて作成したMoO_x層が低温で成膜したにも関わらず素子のFF, PCE向上に有効であることが明らかとなった。そこで本研究の目的である逆構造型素子におけるホール捕集層としてMoO_x層の検討を行った。まずは有機層上へMoO_x層が形成可能かどうかを検討したところ、有機層表面の粗さが軽減されていることから、有機層上にMoO_x層が形成されたことが確認された (Fig. 67)。次に逆構造型素子におけるホール捕集層としての有効性を確認するため、素子性能の評価を行った (Table 15)。その結果、MoO_x層をホール捕集層として用いた場合、従来のホール捕集材料であるPEDOT:PSSそして前章で作成したVO_xをホール捕集層として用いた素子よりもPCEが向上することが示された。この要因として、Jsc,FFの向上が考えられ、MoO_x層が他のホール捕集材料よりもP3HTのホール取り出し効率が高いことが示された。逆構造型素子におけるホール捕集層としてのMoO_x層の有効性が実証された。

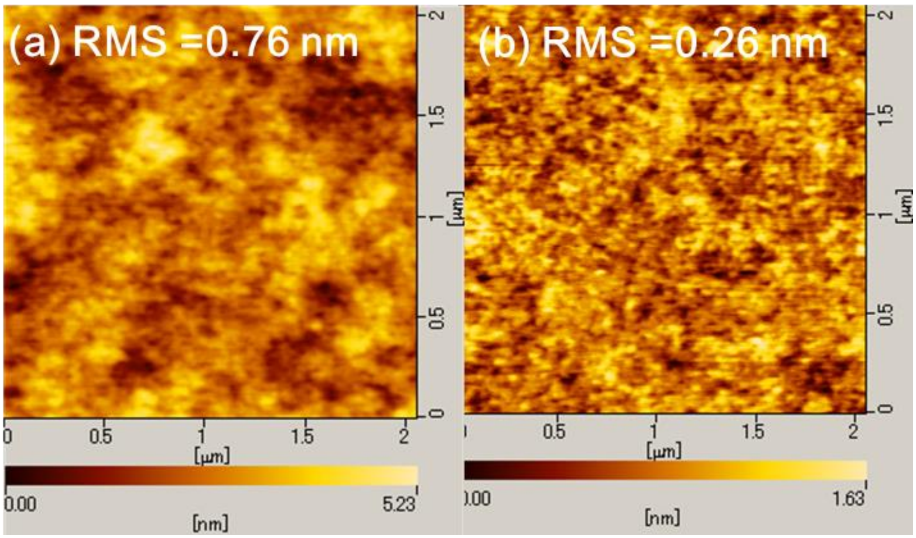

Fig. 67 有機層表面の AFM 画像
(a) 有機層表面 (b) MoO_x 層形成後

最後に各ホール捕集材料を用いた素子の大気中、暗所保存における素子の安定性をPCEの経時変化の測定により確認した (Fig. 68)。その結果、素子寿命低下をもたらす要因が除去されていない順構造型素子において、素子寿命の著しい低下が確認された。一方、逆構造型素子においては、素子構造の改良に伴う従来の素子寿命低下の要因が除去されているため、いずれの素子においても高いPCE維持率を有している。しかし、PEDOT:PSSを用いた素子では徐々にPCEが低下する傾向が見られた。これは大気中の水分を吸収することにより光吸収層もしくはPEDOT:PSSが変化しているためではないかと考えられる [68]。一方で、金属酸化物をホール捕集層として用いた素子においてはいずれもPEDOT:PSSと比較して高いPCE維持率を示した。これは金属酸化物を用いたホール捕集層が大気中の水分や酸素などの光吸収層への侵入を抑制したためであると考えられる。この結果、ホール捕集材料において金属酸化物が素子の耐久性向上に寄与することが示された。

Table 15 各ホール捕集層を用いた逆構造型素子の性能パラメーター

	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	PCE / %
PEDOT:PSS	8.02	0.57	0.50	2.28
VO_x	7.98	0.57	0.59	2.70
MoO_x	8.12	0.57	0.61	2.80

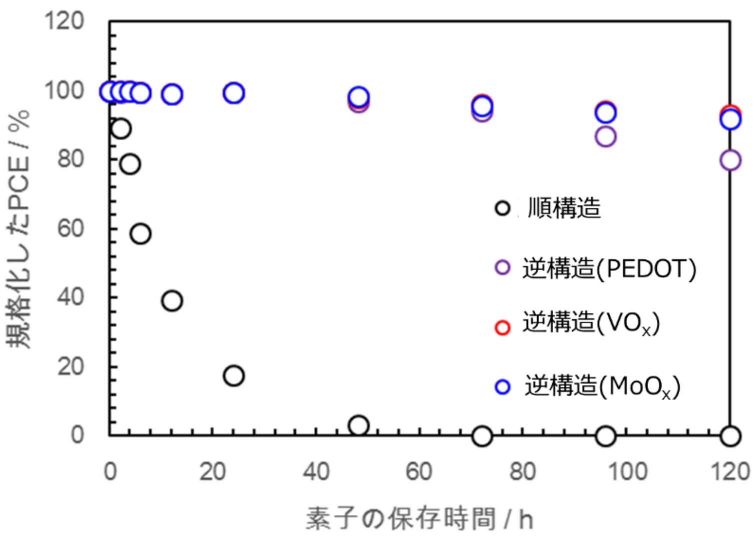

Fig. 68 各素子の PCE の経時変化

5. 7. 結論

ゾルゲル法から作成した酸化モリブデン層が従来のホール捕集材料であるPEDOT:PSSと同等以上のホール捕集層として機能することが示された。ペルオキソモリブデン化合物を前駆体として用いて作成した酸化モリブデン層から、Mo^{5+}の存在が高いFF, PCEに関係していることが明らかとなり、ソルボサーマル法により合成した新規前駆体によって、100 ºCという比較的低温で素子のFF,PCE向上をもたらす酸化モリブデン層が形成できることが確認された。また酸化モリブデン/Ｐ3HT界面の解析によりGap stateが光電変換層からのホール取り出しに寄与していることが示唆された。一方、本研究の目的である逆構造型素子におけるホール捕集層生成においても今回検討した酸化モリブデン層が従来材料であるＰＥＤＯＴ：ＰＳＳよりそして酸化バナジウムよりも素子に高いＦＦをもたらし、素子性能向上をもたらすことから、P3HT内のホールを効率よく消費していることが確認された。そして素子の安定性についてもPEDOT:PSSを用いた逆構造型素子よりも酸化モリブデン、酸化バナジウムをホール捕集層として用いた逆構造型素子では高いPCE保持率を示し、これらの金属酸化物が素子の安定性向上に有効であることが示された。

第6章 総括

本論文では、逆構造型有機薄膜太陽電池の性能そして耐久性向上をめざし、金属酸化物から構成されるバッファー層の検討を行った。バッファー層には材料と素子性能などの関係性が明らかになっていないことやバッファー層形成時に塗布形成および低温での形成が求められるなど課題が多く存在する。そこで本研究ではこれらのバッファー層に関する技術的な課題の解決を検討した。

電子捕集層に関しては代表的な材料である酸化亜鉛を用いて、結晶性と素子性能との関係性を検証した。この結果、電子捕集層に求められるホールブロック効果、電子取り出し効果は結晶性に関わらず、適した電子構造を有する非晶質材料でも発現されることが示された。一方で、キャリアの移動については結晶性と関連性があることが示された。そして、低温での電子捕集層形成も目指し、非晶質材料の検討を行ったところ、酸化亜鉛同様に有機層からの電子の取り出し、ホールの流入を防ぐことができる電子構造を有する酸化チタン、酸化ニオブの非晶質材料が電子捕集層として有効であることが示された。しかし、キャリアの移動に関しては低温で熱処理を行い生成した非晶質材料であることから、低くなる傾向が見られた。しかし、非晶質酸化ニオブを用いることで低温での熱処理に関わらず、金属と酸素間の結合が多く形成可能であることが見出され、有機層からのスムーズな電子移動をもたらす電子捕集層が低温形成可能となった。

またホール捕集に関してはこれまで真空プロセスによる成膜が主流で、塗布形成プロセスが確立されていないという課題に対して、ゾルゲル法によるホール捕集層の形成の兼用を行った。そしてゾルゲル法により酸化バナジウムと酸化モリブデン層形成を検討したところ、いずれの材料においても低温で塗布形成した層を用いた素子が、従来のホール捕集層材料であるPEDOT:PSSを用いた素子と同等以上の性能を示すことが明らかとなり、低温での塗布形成が求められている逆構造型素子におけるホール捕集層形成が可能となった。そして、逆構造型素子において、低温で塗布形成したホール捕集層を用いて評価を行ったところ、いずれのホール捕集層も従来のPEDOT:PSSを用いた素子と比較して、高いキャリア取り出し効率に起因する性能向上をもたらすことが確認され、素子の耐久性向上についても低温で塗布形成した金属酸化物層が有効であることが示された。

本論文では逆構造型素子におけるバッファー層の検討を行い、バッファー層材料の化学

状態と素子性能との関係性を明らかにすることができ、低温かつ塗布形成によるバッファー層形成法を確立した。これらの結果から、低コストかつ高効率な有機薄膜感太陽電池素子の開発が可能になったと言える

参考文献

[1] NEDO 再生可能エネルギー技術白書　第 2 版

[2] 桑野 幸徳, 応用物理, 第 82 巻 第 1 号 69 (2013)

[3] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa and M. Hanaya, Chem. Commun., 51, 15894-15897 (2015)

[4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, Science, 338, 643-647 (2012)

[5] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Science, 348, 1234–1237 (2015).

[6] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)

[7] M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 58, 1062 (1991)

[8] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 93, 3693 (2003)

[9] Y. Terao, H. Sasabe and C. Adachi, Appl. Phys. Lett., 90, 103515 (2007)

[10] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman and Olle Inganäs, J. Appl. Phys., 86, 487 (1999)

[11] P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, Adv. Mater., 20, 3516 (2008)

[12] S. Cook, A. Furube, R. Katoh and L. Han, Chem. Phys. Lett., 478, 33 (2009)

[13] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, Nat. Mater., 4, 864 (2005).

[14] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang and T. J. Marks, Proc. Natl. Acad. Sci., 105, 2783 (2008)

[15] N. Blouin, A. Michaud and M. Leclerc, Adv. Mater., 19, 2295 (2007)

[16] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray and L. Yu, Adv. Mater., 22, E135 (2010)

[17] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin,H. Ade and H. Yan, Nat. Commun., 5, 5293 (2014)

[18] V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya and H.Murata, Nat. Photon., 9, 403 (2015)

[19] J.B. You, L.T. Dou , K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.C. Chen,

J. Gao, G. Li and Y. Yang, Nat. Commun., 4, 1446 (2013)

[20] A.R. bin Mohd Yusoff, D. Kim, H.P. Kim, F.K. Shneider, W.J. da Silva and J. Jang, Energy Environ. Sci., 8, 303 (2015)

[21] Y. He, H.Y. Chen, J. Hou and Y. Li, J. Am. Chem. Soc., 132, 1377 (2010)

[22] M.P. de Jong, L.J. van IJzendoorn and M.J.A. de Voigt, Appl. Phys. Lett., 77, 2255 (2000)

[23] K.W. Wong, H.L. Yip, Y. Luo, K.Y. Wong, W.M. Lau, K.H. Low, H.F. Chow, Z.Q. Gao, W.L. Yeung and C.C. Chang, Appl. Phys. Lett., 80, 2788 (2002)

[24] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis and C. J. Brabec, Appl. Phys. Lett., 89, 233517 (2006)

[25] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi and K. Takahashi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 92, 1476 (2008)

[26] C. P. Chen, Y. D. Chen and S. C. Chuang, Adv. Mater., 23, 3859 (2011)

[27] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.W. Chu and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., 88, 073508 (2006)

[28] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater., 15, 1617 (2005)

[29] 安達千早矢ら、有機半導体デバイスー基礎から最先端材料・デバイスまで, 332 (2010)

[30] H. Kaga, Y. Kinemuchi, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, K.Uematsu and K. Watari, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L1212 (2006)

[31] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis and D. S. Ginley, Appl. Phys. Lett., 87, 143517 (2006)

[32] Z. Liang, Q. Zhang, O. Wiranwetchayan, J. Xi, Z. Yang, K. Park, C. Li, and G. Cao, Adv. Funct. Mater., 22, 2194 (2012)

[33] C. Zhang, H. You, Z. Lin and Yue Hao, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 082302 (2011)

[34] K. Kanai, K. Koizumi, S. Ouchi, Y. Tsukamoto, K. Sakanoue, Y. Ouchi and K. Seki, Org. Electron., 11, 188 (2010)

[35] T. A. Papadopoulos, J. Meyer, H. Li, Z. Guan, A. Kahn and Jean-Luc Brédas, Adv. Funct. Mater., 23, 6091 (2013)

[36] W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen, J. Phys. Chem. B., 107, 1798 (2003)

[37] K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y.

Abe and H. Sugihara, J. Phys. Chem. B., 110 11352 (2006)

[38] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6716

[39] P. Kundu, N. Singhania, G. Madrasb and N. Ravishankar, Dalton Trans., 41, 8762 (2012)

[40] M Chen, X Wang, YH Yu, ZL Pei, XD Bai, C Sun, Appl. Surf. Sci., 158, 134 (2000)

[41] S. Shiratori and K. Muraguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 095803 (2012)

[42] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. H. Park and K. Lee, J. Appl. Phys., 111, 114511 (2012)

[43] M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, W. M. Tang and Z. H. Lu, J. Vac. Sci. Technol. A, 29, 011019 (2011)

[44] A. Tada, Y. Geng, Q.Wei, K. Hashimoto and K. Tajima, Nat. Mater., 11, 450 (2011)

[45] T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 1, 2107 (2009)

[46] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi and K. Takahashi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 92, 1476 (2008)

[46] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi and K. Takahashi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 92, 1476 (2008)

[47] E. Fisicaro, M. Visca, F. Garbassi and E. M. Ceresa, J. Phys. Chem., 74, 4160 (1970)

[48] R. Sanjines, H. Tang, F. Berger, F. Gozzo, G. Margaritonto and F. Levy, J. Appl. Phys., 75, 2945 (1994)

[49] J. Bandara, K. Shankar, C. A. Grimes and M. Thelakkat, Thin Solid Films, 520, 582 (2011)

[50] M. K. Bahl, J. Phys. Chem. Solids., 36 485 (1975)

[51] N. Ozer, T. Barreto, T. Buyuklimanli and C.M. Lampert, Solar Energy Mater. Solar Cell, 36, 433 (1995)

[52] H.L. Luo,W.J. Song, P.G. Hoertz,K. Hanson, R. Ghosh, S. Rangan, M.K. Brennaman, J.J. Concepcion, R.A. Binstead, R. Bartynski, R. Lopez, T.J. Meyer, Chem. Mater., 25, 122, (2013)

[53] P. Guo and M. A. Aegerter, Thin Solid Films, 351, 290 (2011)

[54] Z. A. Tan, S. S. Li, F. Z. Wang, D. P. Qian, J. Lin, J. H. Hou and Y. F. Li, Sci. Rep., 4, 4691 (2014)

[55] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel and V. Dyakonov, Phys. Rev. B, 82, 115306 (2010)

[56] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky and A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 95, 123301 (2009)

[57] I. Hancox, L. A. Rochford, D. Clare, M. Walker, J. J. Mudd, P. Sullivan, S. Schumann, C. F. McConville and T. S. Jones, J. Phys. Chem. C., 117, 49 (2013)

[58] M. Heber and W. Grunert, J. Phys. Chem. B., 104, 5288 (2013)

[59] K. Kanai, T. Miyazaki, H. Suzuki, M. Inaba, Y. Ouchi and K. Seki, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 273 (2010)

[60] S. Murase and Y. Yang, Adv. Mater., 24, 2459 (2012)

[61] J. J. Jasieniak, J. Seifter, J. Jo, T. Mates and A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater., 22, 2594 (2012)

[62] K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost and T. Riedl, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 1164 (2012)

[64] S.A. Tomás, M.A. Arvizu, O.Z. Angel, P. Rodríguezet, Thin Solid Films 518 (2009) 1332–1336

[65] M.T. Greiner, L. Chai , M.G. Helander , W.M. Tang , Z.H. Lu, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 4557–4568

[66] K. H. Wong, K. Ananthanarayanan, J. Luther and P. Balaya, J. Phys. Chem. C, 116, 16346 (2012)

[67] A. Soultati, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, L. C. Palilis, J. M. Feckl, S. Gardelis, M. Fakis, S. Kennou, P. Falaras, T. Stergiopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis and M. Vasilopoulou, Adv. Energy Mater., 4, 1 (2014)

[68] M. Jorgensen , K. Norrman and F. C. Krebs , Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 92,686 (2008)

研究業績

・研究論文 (国際論文誌　筆頭２報)

1) Solution-processed amorphous niobium oxide as a novel electron collection layer for inverted polymer solar cells, Keisuke Hamada, Naoya Murakami, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, Chemical Physics Letters, 586, 81-84 (2013). **査読有**
2) Low-temperature preparation of a molybdenum oxide hole collection layer by using a peroxo precursor for polymer solar cells, Keisuke Hamada, Sunao Kamimura, Toshiki Tsubota, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, Solar Energy Materials and Solar Cells, in press (2015). **査読有**

・国際会議ポスター発表 (筆頭３件、非筆頭１件)

1) Development of Inverted Organic Photovoltaic Cells Using Amorphous Niobium Oxide as Electron Collection Layer, Keisuke Hamada, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, October 2012
2) Inverted Organic Photovoltaic Cells Using Solution-processed Vanadium Oxide as Hole Collection Layer, Keisuke Hamada, Hiroto Nakano, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, 20th International Conference on Conversion and Storage of Solar Energy, July 2014
3) Performance Evaluation of Organic Thin Film Solar Cells using Amorphous Vanadium Oxide as a Hole Transport Layer, Hiroto Nakano, **Keisuke Hamada**, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, 20th International Conference on Conversion and Storage of Solar Energy, July 2014
4) Inverted Polymer Solar Cells Using Solution-processed Vanadium Oxide as Hole Collection Layer, Keisuke Hamada, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, International Union of Materials Research Societies -International Conference in Asia 2014, August 2014

・国際シンポジウム口頭発表 (筆頭３件)

1) Development of inverted organic photovoltaic cells using amorphous niobium oxide as electron collection layer, Keisuke Hamada, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, The 2th Student Organizing Joint Engineering Workshop between Yangzhou University and Kyushu Institute of Technology, March 2013
2) Inverted Polymer Solar Cells Using Solution-processed Vanadium Oxide as Hole Collection Layer, Keisuke Hamada, Hiroto Nakano, Daiki Murakami, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, The 3th Student Organizing Joint Engineering Workshop between Yangzhou University and Kyushu Institute of Technology, March 2014
3) Solution Processed Molybdenum Oxide as Hole Collection Layer for Polymer Solar Cells, Keisuke Hamada, Sunao Kamimura, Toshiki Tsubota, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, PNU and Kyutech Joint Symposium on Recent Development of Chemistry, January 2015

・国際シンポジウムポスター発表 (筆頭１件)

1) Enhanced performance of inverted organic photovoltaic cells with amorphous niobium oxide as electron collection layer, Keisuke Hamada, Naoya Murakami, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, The fifth Japan-Korea joint symposium on bio-microsensing technology, October 2012

謝辞

本論文は、九州工業大学大学院 工学研究院 物資工学研究系　横野照尚　教授の丁寧なご指導のもと作成したものであり、多くのご意見やご指導を受け賜りましたことを深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、九州工業大学大学院　工学府 物資工学研究系　植田和茂准教授、坪田敏樹　准教授、そして九州工業大学大学院　工学府 電気電子研究系　白土竜一　教授、九州工業大学大学院　生命体工学研究科　村上直也　准教授には多大なご指導、そして適切なご意見、ご助言を賜りました。ここで厚く御礼申し上げます。

特に横野照尚　教授につきましては、学部4年生時から6年間、基本的な実験操作やプレゼンテーションの行い方、研究者としての心構えなどを様々な熱心にご指導して頂きました。そして、研究を進めていく上で必要な器具や試薬等を不自由なく準備して頂いただけではなく、国内外問わず様々な学会に参加する機会を与えて頂きました。これらの多大な協力を頂きましたことから、本研究を進めることができました。

そして、村上直也　准教授、坪田敏樹　准教授におきましては横野照尚教授と共にこれまで検討会、文献会などを通して、6年もの間多大なご指導、そして適切なご意見、ご助言を賜ってまいりました。ここで深く感謝申し上げます。

また本研究を進める上で様々な面で、ご指導を賜り、そして様々な相談に真摯に対応して頂きました上村直　助教に深く感謝申し上げます。

機器の利用に関しましては、TG-DTA測定において多大なご助言を頂きました清水陽一教授、高瀬聡子助教、そして真空蒸着装置を利用させて頂きました九州工業大学大学院　工学府 基礎科学研究系　中尾　基　教授に深く感謝いたします。また様々な材料の分析について、多大な協力をして頂きました九州工業大学　機器分析センターの皆様に感謝申し上げます。

そして、本研究を進めるにあたって多くの議論を重ね、研究に惜しみない協力をしてくださった横野研究室ならびに坪田研究室の皆様に深く感謝いたします。また両研究室を修了・卒業された皆様にもこれまで多大なご指導、ご協力をして頂き、厚く御礼申し上げます。

最後にこれまで長きにわたる学生生活を経済面、健康面、精神面などあらゆる点から支えてくださった家族一同に感謝を申し上げます。