

(報告書様式)

2019年 1月 13日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

## 第1回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属	新学術創成研究機構
職 名	教授
ふりがな	たいまつや
氏 名	當摩哲也

## 研究実施報告書

### (1) 研究テーマ名

ナノスケールのテンプレートを用いたロール連続作製可能な太陽電池の開発

### (2) 研究の目的および要旨

有機薄膜太陽電池は、色素やポリマーなどの有機分子で光を受光し電荷を発生することで駆動する厚さ 100nm の太陽電池である。現在、電子ドナー分子（光を受けて電子を放出する）の p 型半導体ポリマーと電子アクセプター分子（電子を受け取り電極まで運ぶ）の n 型半導体分子を混合する「バルクヘテロ構造」が高性能化をもたらすとして主流になっている。これは、ドナー・アクセプター界面が増えることで、“電荷分離”が増えて光電流が大きくなり高性能化する。しかしながら、バルクヘテロ構造の構築には、分子自体の凝集性・相分離性を利用しており、人為的な制御は全くとられていない。そのため、再現性（歩留り）が悪く、実用化技術としては不向きである。この問題を解決するには、簡単に作製できかつ高性能な新規構造が必要である。本研究では、n 型半導体膜をナノテンプレート（金型）化し、このナノテンプレート膜と p 型半導体ポリマー膜を転写により張り合わせることで、理想的な相互貫入型ドナー・アクセプター界面構造を作り出すことを目的とする。さらに、張り合わせ行程をローラーで連続化する技術を確認することで、超低コスト・高性能・高歩留りの有機薄膜太陽電池作製技術の確立を目指す。

### (3) 採択されてからの研究の進捗状況

若手研究者奨励賞受賞後、研究を開始するとともに、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の戦略的省エネルギー技術革新プログラム/省エネルギー技術開発事業の重要技術に係る周辺技術・関連課題の検討（平成 27 年度第 2 回）に応募し、「ナノロードテンプレートのロール張り合わせによる有機デバイスの創出」として採択された。この NEDO プロジェクトは、平成 27 年度と 28 年度に渡って遂行され、終了した現在も研究自体は継続している。

### (4) 研究の成果

圧着（張り合わせ）装置の概要図を図 1 に示す。圧着装置は真空ベルジャー（写真中央）と温度コントローラーで構成されている。真空ベルジャーは、油回転ポンプにより真空度 200 Pa まで減圧されている。このベルジャー内部に、ホットプレート型の圧着機が上下で挟む構造となっている。この圧着に必要な圧力はネジ式になっており、具体的な圧力を計測することができないが、ねじの巻き数により、再現性よく圧力をかけられるようになっている。圧着の温度は室温から 800 °C まで自由に設定できる。

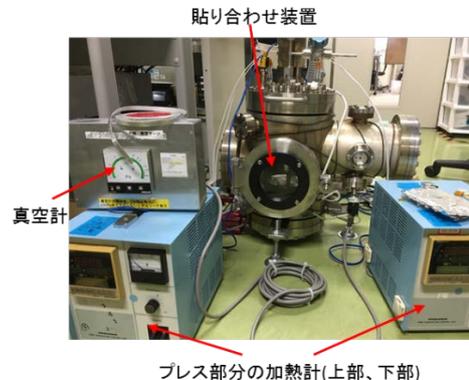


図 1 圧着装置の概要図

今回 C60 ナノ結晶膜と、ナノ粒子ペロブスカイト膜の 2 種類をナノテンプレート層として用い、

対極側の基板として P3HT/Au 基板を用いた。P3HT 成膜条件 は濃度を 12.5、25、50、75 mg/mL in Chlorobenzene で条件を検討した。スピンの回転数は 2000 rpm で 60 sec とした。それぞれの膜厚は 100、200、400、800 nm であり、濃度が濃くなると膜厚が熱くなる。この条件検討は、P3HT 側の基板がナノ構造膜の受け側となるため、その膜厚が密着性に寄与すると考え、P3HT 膜厚を濃度により制御し割り振った。さらに、圧着時の温度条件を割り振った。P3HT 融点は 238°C なので、C60 素子の時、温度を、室温、100 °C、200 °C、250 °C とした。また、ペロブスカイト粒子を用いたデバイスにおいても、温度を室温、100 °C、130 °C とした。温度が P3HT とペロブスカイトで異なるのは、ペロブスカイトの分解温度が 140 °C であるためである。

ナノ粒子ペロブスカイト膜の AFM 像を図 2 に示す。用いたナノテンプレートの作製法は、C60 蒸着膜に溶媒処理することでナノテンプレート化したものを用いた（参考文献: 野尻耕平, 桑原貴之, 高橋光信, 當摩哲也, “溶媒処理によりナノ結晶化された C60 薄膜の作製及び評価”, 信学技報, 2015, 115(163), 53-58, (2015)）。ペロブスカイトナノ粒子はイオン液体添加によるナノ粒子化の手法を用いた（参考文献: Shahiduzzaman M., Yamamoto K., Furumoto Y., Kuwabara T., Takahashi K., Koshin, Taima T.,” Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells” *RSC Advances*, 5, 77495-77500 (2015)）。ナノ粒子のサイズは C60 では 80~150nm 程度で、ペロブスカイトでは 500nm 程度であり、このナノ粒子を P3HT 高分子膜に圧着により差し込むことを目的としている。

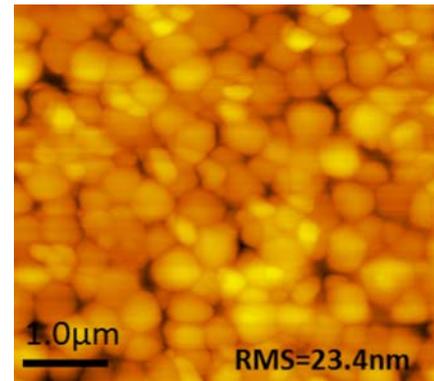


図 2 ナノ粒子ペロブスカイト膜の AFM 像

図 3 に光照射時の電流電圧特性を示す。C60 では太陽電池駆動することは無かった。一方のペロブスカイトでは、わずかながらではあるが、太陽電池特性を発現する素子を確認することができた。ナノ粒子ペロブスカイト膜/P3HT 膜の圧着接合により電荷輸送経路が確保されたと考えられる。また、剥がした後の P3HT 膜の AFM 像から、ペロブスカイトナノテンプレート圧着による表面の凹凸のようなものは確認できなかった。圧着後に膜をはがすと、P3HT 膜とナノ粒子ペロブスカイト膜にそれぞれ剥がれ、膜が転写される様子などは見られなかったため密着性が高く無いと考えられる。

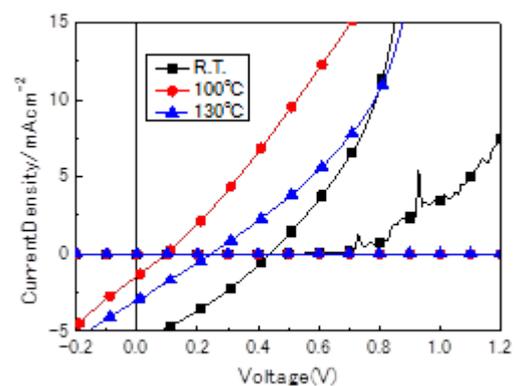


図 3 ナノ粒子ペロブスカイト膜/P3HT 太陽電池の光照射時の電流電圧特性

以上、貼り合わせによる高効率高性能な有機薄膜太陽電池の作製はできなかったが、貼り合わせ技術により作製した素子において、C60 素子ではわずかながら p-n 接合による整流性特性が、ペロブスカイト素子では、わずかながら太陽電池特性を確認することができた。C60 素子では C60/P3HT 界面にて電荷分離が起き電流が流れるため、この界面の密着性が非常に重要になってくると思われる。ま

たペロブスカイト素子では、ペロブスカイト層自身が発電層となるため、今回この様な違いが見られたと考えられる。また P3HT の融点に近い温度の 250 °C で圧着した際には、圧着後取り出すと P3HT が融解しており、冷めるとまた薄膜に戻る。一度融解しているため密着性が向上したかのように思えたが、基板は C60 基板側と P3HT 基板側に、それぞれ剥がれるため、膜が転写されることはなかった。

今回、貼り合わせによる有機デバイスの創生を試み、わずかながら太陽電池特性、p-n 接合による整流性特性の発現を確認することができた。この張り合わせ転写技術は、材料にあった膜厚や、圧力、温度条件を任意で変えることができ、溶媒や大規模装置を使わないため、有機膜を侵食することなくナノテンプレート層を有機デバイスに応用できる手法であり、簡便かつ低コストで製膜できる技術である。

#### (5) 今後の研究の推進方策

今後の展開として、ガラス基板が固く圧力が均一に加わらない可能性が高く、ガラス基板からプラスチック基板への変更を検討している。さらに、より密着性を高めるためにポリマー/ポリマーでの圧着も試みる予定である。

#### (6) 研究発表（平成 27 年度、28 年度）

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016年2月13日	SPIE OPTO symposium, Photonics West 2016（アメリカ、国際会議招待講演）	Planer heterojunction type perovskite solar cells based on TiOx compact layer fabricated by chemical bath deposition	Tetsuya Taima, M. Shahiduzzaman*, Kohei Yamamoto, Yoshikazu Furumoto, Takayuki Kuwabara, and Kohshin Takahashi,
2016年2月27日	Proc. of SPIE Vol. 9749, Oxide-based Materials and Devices VII, 97491G-1(2016);doi:10.1117/12.2217737.	Planer heterojunction type perovskite solar cells based on TiOx compact layer fabricated by chemical bath deposition	Tetsuya Taima*, M. Shahiduzzaman*, Kohei Yamamoto, Yoshikazu Furumoto, Takayuki Kuwabara, and Kohshin Takahashi
2016年3月24日	日本化学会第96春季年会アドバンスト・テクノロジー・プログラム(ATP)	プラナーヘテロ接合型ペロブスカイト太陽電池の耐久性の検討	山本晃平、 <u>當摩哲也</u>

英語論文	Organic Electronics, 38, Pages 107–114 (2016)	Interpenetrating heterojunction photovoltaic cells based on C60 nano-crystallized thin films	Kohei Nojiria, Md S hahiduzzaman, Kohei Yamamoto, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi, <u>Tetsuya Taima</u> ,
------	---	--	--

(7) その他顕著な成果  
特になし