

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山形大学 大学院 理工学研究科	准教授	久保田 繁

### 研究テーマ

3次元屈折率ナノ制御による有機太陽電池の超高効率光閉じ込め技術の開発

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

地球環境を守りながら持続的な社会の発展を実現するために、再生可能エネルギーの利用を促進することが長期的な課題となっている。様々な再生可能エネルギーの中でも、太陽光発電は家庭用の小規模発電から太陽光発電所のような大規模発電まで、必要な電力エネルギーを場所を選ばずに供給することができるため、生活に身近なエネルギー源として幅広い活用が期待されている。ただし、太陽光発電では、太陽電池を製造する際のコストが高く、火力発電等の他の発電方式と比較して発電の総コストが数倍程度かかることがさらなる普及を妨げる要因となっている。このため、安価な材料及びプロセスを用いて太陽電池の製造コストを下げることで、太陽光発電の普及をさらに広げていくことが必要と考えられる。

有機薄膜太陽電池は、低コストでかつ大面積化、フレキシブル化が容易であるといった特徴を併せ持つ次世代の発電デバイスとして注目されている。電子供与体と電子受容体の2種類の有機半導体を混合したバルクヘテロ型有機太陽電池は近年盛んに研究されており、その発電効率は急速に増加している。しかし、現状では、有機太陽電池の発電効率は従来のシリコン太陽電池に比べてやや低いことから、効率をさらに改善することが商業利用に向けた課題となっている。有機太陽電池では、有機半導体中の電子及びホールキャリア移動度が低く、キャリア取り出しを効率化するために非常に薄い(100 nm程度)発電層が使用される。このため、薄い発電層に入射光を閉じ込めて、太陽光のエネルギーを最大限に利用するための優れた反射防止構造の開発が重要となっている。そこで、本研究では、ナノ加工技術を応用してデバイスの屈折率分布を調節し、有機太陽電池内部の光伝搬を精密に制御することにより、幅広い波長での光の吸収を効率的に行うための反射防止技術を開発することを目指す。

#### 2. 研究成果および考察

有機薄膜太陽電池のデバイス表面にはガラス基板が存在するため、入射光はガラス基板を通過して太陽電池本体に到達する。このため、ガラス基板の前面と後面で屈折率の不連続変化による強い反射が発生し、発電層での光吸収の減少を通じて発電電流を抑制する要因となる。そこで、本研究では、

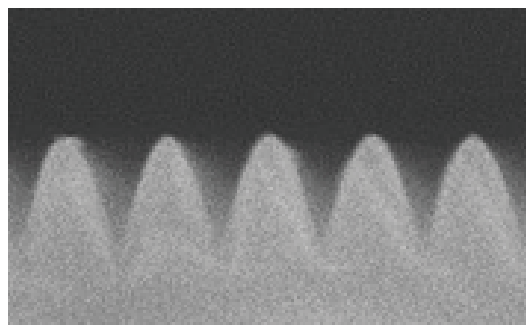


図1 モスアイ構造の電子顕微鏡写真

ガラス基板の前面における反射を抑制するために、数百ナノメートルの周期及び高さを有する円錐を平面状に配置したモスアイ（ナノテクスチャ）構造を導入する（図1）。モスアイ構造は、蛾の眼の表面で観察されるナノオーダーの突起を再現したものであり、近年のナノ加工技術の進歩により工学的な応用が可能となっている。入射光の波長と比較して短い周期をもつモスアイ構造では、有効媒質近似が成立するため、その有効屈折率は光軸に沿ってナノオーダーで連続的に変化すると考えられる。従って、モスアイ構造をデバイス表面に設置することで、空気とデバイスとの間の屈折率の不連続な変化をなくすことで、反射光を著しく低下させることができる。モスアイを有機太陽電池に導入する際には、テクスチャ構造の使用が、有機太陽電池の長所である低コスト、大面積といった特徴とマッチングしていることが必要である。そこで、大面積のナノ構造を安価に製造可能なナノインプリント法を用いてモスアイを作成する。ナノインプリント法は、基板の上に樹脂を塗布した後、モールドを押し当てた状態でUV照射による樹脂の硬化を行いナノ構造を構築する技術であり、数ナノメートルの高い精度でテクスチャパターンを形成できる。また、有機太陽電池のガラス後面での反射を低減するために、ガラス基板の屈折率を一般的な値(約 1.5)より高くすることを検討する。有機太陽電池本体を構成する酸化インジウムスズ (ITO)、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) : [6, 6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) といった材料は、通常のガラスに比べて高い屈折率を有しているため、太陽電池の多層薄膜とガラス基板との間の光学アドミッタンスのミスマッチが、強い反射を誘発する要因となる。そこで、高屈折率ガラス基板を用いてガラス後面での反射を抑制することにより、表面モスアイとの相乗効果を通して反射を低減して、発電電流を増強できると期待される。

反射防止システムの光学解析を行うため、有機薄膜太陽電池に含まれる ITO、酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>)、P3HT:PCBM、アルミニウム (Al) 等の材料の光学パラメータ（屈折率及び消衰係数）を、分光エリプソメトリにより調査した。エリプソメトリ解析では、各材料を1層ずつ基板に積層して、サンプル表面で光の反射が起きた時の偏光状態の変化を調べて、光学モデルによる解析結果とのフィッティングを行うことで、光学パラメータの波長依存性を推定した。P3HT:PCBM のような吸収性の材料の場合には、偏光状態の変化に加えて透過率の計測データを合わせたフィッティングを行って光学パラメータの推定精度を向上させた。モスアイ構造の光学特性を調査するため、ナノインプリントによりガラス基板上に作成したモスアイの断面の電子顕微鏡写真（図1）を取得して円錐の形状を数学的に表現し、モスアイテクスチャの幾何学的モデルを作成した。また、円錐の中心軸に沿ったモスアイの材料の空間比率の変化を算出して、有効媒質近似を適用して有効屈折率を求めることでモスアイ構造の光学モデルを構築した。有機太陽電池及びモスアイを多層薄膜としてモデル化することにより、有機太陽電池デバイス全体は、ガラス基板が2種類の多層薄膜に挟み込まれた構造として数理モデルにより表現で

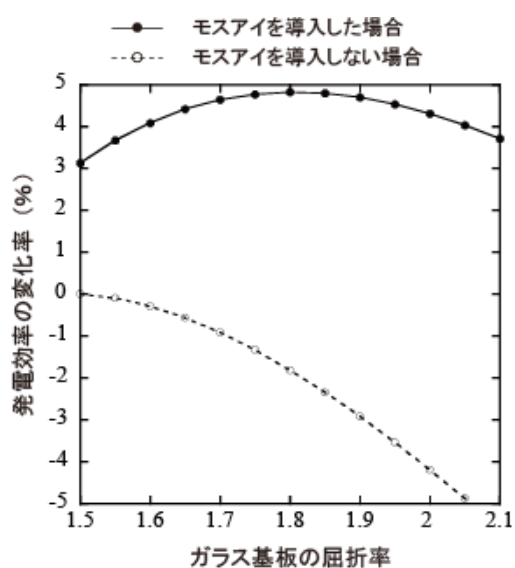


図2 ガラス基板の屈折率に対する発電効率の変化

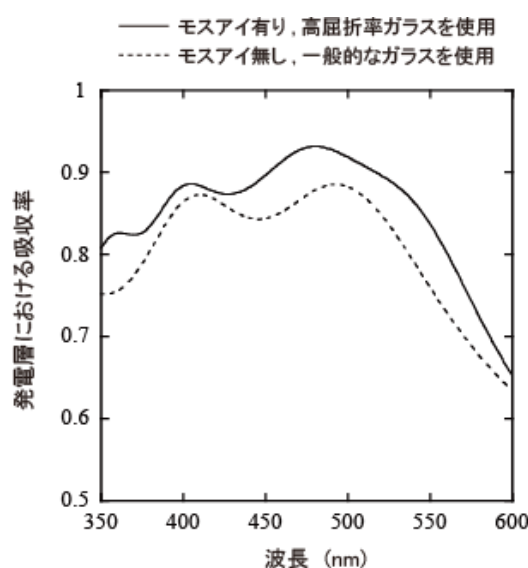


図3 発電層における光エネルギー吸収率のスペクトル特性

きる。このモデルに特性マトリクス法を適用することにより、有機太陽電池内の光伝搬をシミュレートして発電層での光吸収率を算出した。特性マトリクス法は、多層薄膜の光伝搬をシミュレートするために、マクスウェル方程式を複素行列を利用して解く手法であり、精度のよい解を高速に求めることができる。入射光の波長より大幅に厚いガラスの内部では光のコヒーレンスな性質が失われるため、ガラス内で繰り返し反射を起こす光波のエネルギーの加算を考慮した。P3HT のバンドギャップエネルギーに対応した波長より短い全波長域に渡って、発電層における吸収率と太陽光の照射スペクトルとの畳み込み積分を行うことにより発電電流を算出した。図2に、このような方法で求められた発電効率の変化率を、モスアイ構造を導入した場合と導入しない場合の双方について、ガラス基板の屈折率の関数として示した。この図より、モスアイを導入しない場合には、高屈折率ガラスの使用は発電性能を低下させるのに対し、モスアイを導入した場合には、屈折率を 1.8 程度に調節した高屈折率ガラスの使用により、発電性能が著しく向上することが分かる。この結果は、高屈折率ガラスとモスアイを同時に使用することで、これらの相乗効果によりガラス基板の前後面の反射を抑制することが性能の改善に重要であることを示している。また、高屈折率ガラスとモスアイを使用した有機太陽電池の発電層では、幅広い波長域で光吸収率が增加することも明らかとなった(図3)。

有機太陽電池を試作してモスアイの効果を調べた実験では、ナノインプリントによりモスアイを堆積したガラス基板と、別のガラス基板上に作成した有機太陽電池デバイスとを組み合わせた。有機太陽電池本体の作成においては、ITOを成膜したガラス基板上に、ホール輸送層としての役割を持つ $\text{MoO}_3$ 層を蒸着した。その上に、P3HT:PCBM混合液をスピコート法を用いて堆積してから、アルミニウム電極の蒸着を行った。モスアイ構造を作成する際は、スピコート法によりガラス基板上にUV硬化樹脂を堆積した後、モスアイモールドを押し当てることでナノインプリントを行った。モスアイテクスチャを積層したガラス基板と、有機太陽電池を堆積したガラス基板との間に空気の層が挟まれることで光反射が増加することを防止するために、2つのガラス基板の間に、屈折率をガラスと同じ値となるよう調節した接触液を挟み込んだ。このように接触液を使用することで、有機太陽電池を繰り返し利用して複数の反射防止の条件で発電性能を計測できるため、試作評価を効率よく行うことが可能である。本実験により、モスアイテクスチャを導入することで500 nm付近の広い波長域で有機太陽電池の外部量子効率が顕著に増加することが観察されるとともに、それに伴って発電効率が改善することが明らかとなった。外部量子効率は、太陽電池に入力された光子数に対する発電電流として外部に取り出された電子数の割合を表す量であり、この値を各波長で算出することで、発電性能のスペクトル特性を調べることができる。外部量子効率の上昇が観察された500 nm付近の波長は、P3HT:PCBM型有機太陽電池が最も効率的に発電を行うことができるスペクトル領域であると共に、太陽光にも十分な照射エネルギーが含まれている領域であり、発電性能を改善する上で重要な波長域であると考えられる。ナノインプリントにより作成したモスアイ構造は低コスト、大面積といった有機太陽電池の持つ特徴とも適合しており、本研究の結果は有機太陽電池のための実用的な反射防止技術に関する新しい知見を提供するものである。

### 3. 将来展望

本研究によって、屈折率ナノ制御を用いた有機薄膜太陽電池のための光反射防止技術に関する数多くの知見が得られた。将来的に、この成果をさらに発展させることで、デバイス全体の屈折率分布を精密に制御する技術を確立して、発電性能を大幅に改善することが期待される。ナノ構造を応用した光制御法は、有機太陽電池のための光閉じ込め機能を実現する上で高いポテンシャルを有していると考えられる。この技術を応用発展させることで、有機太陽電池のさらなる性能向上を図って商業利用へと結びつけることが期待される。

### 4. 研究発表

- (1) S. Kubota, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose, "FDTD analysis for light passing through glass substrate and its application to organic photovoltaics with moth eye antireflection coating", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 29: 209-214, 2016.