

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05001

研究課題名(和文) 屈折率ナノ制御による有機太陽電池の高効率光閉じ込め技術の創製

研究課題名(英文) Development of light trapping technique for organic photovoltaics using nano-order refractive index control

研究代表者

久保田 繁 (Kubota, Shigeru)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60396588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池の発電効率の向上を目的として、3次元ナノ構造を応用してデバイス全体の屈折率分布を制御する新たな光制御技術の開発を行った。ナノオーダーの円錐を周期的に配置したモスアイ構造と高屈折率ガラスを組み合わせた統合デバイスに関する研究では、光学シミュレーションと実験の双方から多角的な検討を行い、幅広いスペクトル域で高い光閉じ込め効果が得られることを実証した。また、モスアイ表面に機能修飾のための多層膜を積層した独自の構造の光学解析により、光学性能の安定化と高い反射防止効果を両立するための機能性コーティングに関する技術的基盤が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の主な成果は、有機太陽電池の発電層に光を効率的に閉じ込めることで、発電性能を大幅に改良するための光制御法を明らかにしたことである。この成果は、次世代の低コスト太陽電池として注目される有機太陽電池の実用化に大きく資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：To improve the efficiency of organic photovoltaics, a light management technology by which the spatial distribution of refractive index is controlled with 3-dimensional nanostructures has been developed. In the study concerning a device that integrates a moth-eye nanostructure and high-refractive-index glass, it has been demonstrated from both optical simulations and experiments that a highly efficient light trapping has been achieved in a wide spectral region. In addition, a functional multi-layer coating on a moth-eye surface has been numerically examined to obtain a basis of the technique for enhancing the stability of antireflective performance.

研究分野：有機エレクトロニクス、数理工学

キーワード：有機太陽電池 ナノ構造 光閉じ込め 光学シミュレーション

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの利用を拡大することが社会的な課題となっており、太陽光発電の低コスト化を目指して、材料や製造コストが安価な有機薄膜太陽電池の研究開発が活発に進められている。しかも有機太陽電池はフレキシブル化、軽量化が可能であることから、これまで太陽電池の導入が困難であった曲面形状の部品や、重量制限の観点から設置できなかった工場の屋根等への導入も期待される。さらに、有機半導体材料の化学合成によって色彩を調整した発電デバイスも作成できるため、意匠性が要求される鞆や服、家屋の壁面などへの設置や、建物の窓への半透明太陽電池の導入も可能である。このように、有機薄膜太陽電池の開発は、太陽光エネルギーの低コスト化のみならず、将来的には今までにない新しい太陽電池の需要の創出を通じて、関連する産業の育成にも結び付くと期待される。

### 2. 研究の目的

今後、有機薄膜太陽電池の性能をさらに改良し近い将来の実用化を目指す上で、開発上の一つのボトルネックとなる問題が、有機半導体材料のキャリア移動度が低いことである。有機材料の低い移動度は発電層からの電子やホールの取り出しを困難にするため、効率を向上させるには発電層の厚さを通常 100 nm 程度まで薄くしなければならない。しかしこの値は、太陽光に含まれる波長 (300 nm ~ ) に比べてさえ小さいものであり、光を発電層内で吸収するのに必ずしも十分ではない。そこで、薄い発電層に光を閉じ込めて光の吸収を強化することを可能とする、新たな発想の光制御技術の開発が重要となっている。そこで本研究では、有機薄膜太陽電池の発電層における高効率の光閉じ込めを実現するため、3次元ナノ構造を用いた屈折率制御法に関する多角的な検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 3次元ナノ構造と高屈折率ガラスを組み合わせた統合デバイスの開発

従来の光制御技術では、屈折率の異なる複数の薄膜を 1 次元的に積層した多層膜が主に使用されてきた。光が多層膜に入射すると、異なる材料間の界面で反射した光波が重なり合って干渉するため、多層膜の膜厚を適切に決定して光波の干渉を制御することにより表面反射を抑制できる。一方、最近の研究の主流である 3次元ナノ構造は、デバイス表面にナノメートルオーダーの凹凸を設けた構造であり、光の流れをより緻密に制御することが可能である。ナノ構造のパターン周期を光の波長と同程度とした場合には、強い回折を生じさせることで光閉じ込め効果が得られることも知られている。3次元ナノ構造の中でも、数百ナノメートルの高さの円錐を多数

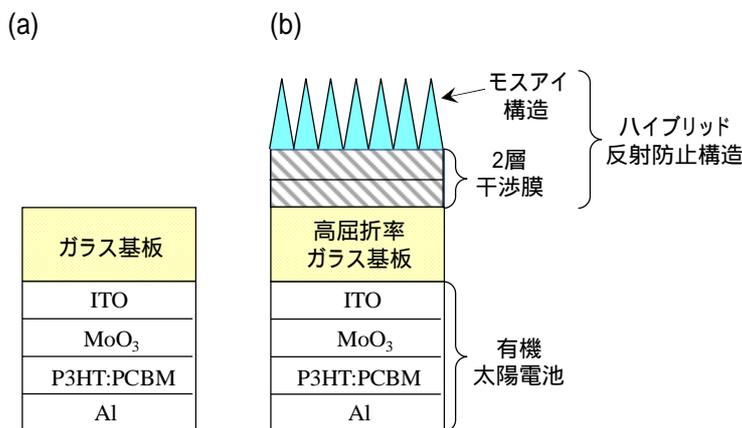


図1 解析に使用した有機太陽電池デバイスの光学モデル。(a)は通常の有機太陽電池、(b)は統合デバイスを示す。

配置した構造をモスアイ（蛾の眼）構造と呼び、特に優れた光閉じ込め効果を有することが知られている。

本研究では、光の干渉と回折を同時に高い自由度で制御するため、多層干渉膜とモスアイ構造を接続した独自の構造である、ハイブリッド反射防止構造を利用した。さらに、ガラス基板と有機太陽電池本体との間の光学的ミスマッチを抑制することを目的とし、一般的なガラスより屈折率の高い高屈折率ガラス基板を併用した。このようにハイブリッド反射防止構造と高屈折率ガラスを組み合わせた統合デバイス（図1）の光学解析により、デバイス前面から発電層に至るまでの屈折率分布を最適に制御する手法に関して幅広く検討を行った。

光学解析では、多層薄膜のための代表的な電磁界解析法である特性マトリクス法を使用した。この方法により、複素行列計算を利用して電界と磁界の伝搬状態を高速に算出できるため、計算コストを抑えて効率的な解析を行うことが可能となる。また、モスアイ構造の光学特性は有効媒質近似理論を適用してモデル化した。モスアイのような極小な構造では、空気と材料のミクロな体積比に基づいて、有効媒質近似に従って有効屈折率が決定されることが知られている。この性質を利用すると、モスアイ構造の特性を有効屈折率が連続的に変化する多層膜として記述できるため、特性マトリクス法を適用することが可能である。さらに、有機太陽電池に使用する各材料の屈折率、消衰係数をエリブソメトリ測定により推定することで、太陽電池デバイス全体の光学モデルを構築した。

また、光学シミュレーションで得られた予測を検証するために、太陽電池デバイスを実際に試作して評価実験を行った。高屈折率ガラス基板上に有機太陽電池を構築したデバイスと、ナノインプリント法を用いてモスアイ表面を形成したガラス基板を屈折液を挟んで組み合わせることで、統合デバイスと光学的に等価なデバイスを作成した（図2）。ナノインプリントは、基板上にUV硬化樹脂を塗布した後、モールド（型）を押し当てた状態でUV照射を行うことでナノ構造を成形する手法であり、安価に大面積ナノ構造を作成できる実用的な手法である。実験では、各波長での外部量子効率を計測し、太陽光、LED、蛍光灯の各光源スペクトルによる発電電流を算出して、シミュレーション結果と比較した。

## (2)モスアイの機能性コーティングに関する光学解析

モスアイの反射防止性能をさらに向上させるために、モスアイの表面に1層または2層の薄膜による機能性コーティングを導入する手法について、光学シミュレーションによる解析を行った。特に、最外層にTiO<sub>2</sub>膜を利用することで、光触媒による自己浄化機能を付与して性能の長期安定性を図ることを想定し、この場合の光学特性について検討した。

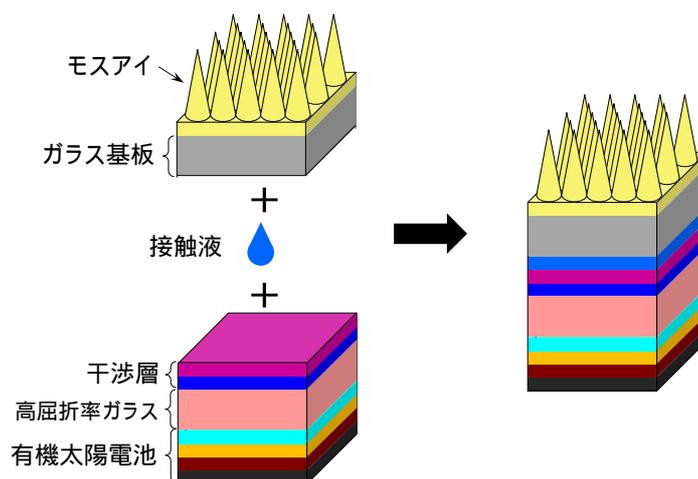


図2 検証実験で使用したデバイスの作成法。有機太陽電池及び干渉層を積層した高屈折率ガラスとモスアイ基板を接触液を挟んで組み合わせることで、統合デバイスと光学的に等価なデバイスを作成。

シミュレーションでは、モスアイと機能性コーティング膜を合わせた有効屈折率を有効媒質近似理論によって算出することで、多層膜のモデルを構築して特性マトリクス法を適用した。

#### 4. 研究成果

##### (1)3次元ナノ構造と高屈折率ガラスを組み合わせた統合デバイスの開発

統合デバイスの光学特性を、高屈折率ガラスを使用した他のデバイス構成と比較することで、統合デバイスの有効性について検討した。ここでは、a)反射防止無しの場合、b)ハイブリッド反射防止構造を使用した場合、c)多層干渉膜を使用した場合、d)モスアイ構造を使用した場合のそれぞれについて、ガラス基板の屈折率に対する発電性能の変化を調べた。その結果、a)の反射防止無しの場合には、ガラス基板の高屈折率化は反射率の増大を引き起こして発電性能を低下させるのに対し、b)、c)のようにハイブリッド反射防止あるいは多層干渉膜を使用した場合には、ガラスの高屈折率化に伴って反射率が低下して発電性能は向上した。一方、d)のモスアイを使用した場合には、ガラス基板の屈折率が中間的な値の時に反射率が極小となって性能が改善するのに対し、さらにガラスの屈折率を増加させるとかえって性能が低下することが判明した。

このように、ガラス基板の高屈折率化が発電性能の向上に有効に作用するか否かが、デバイス全体の反射防止の構成に大きく依存する理由を探るため、ガラス両面での繰り返し反射の影響を考慮した光学解析を行った。その結果、高屈折率ガラスを使用することで性能を向上させるには、ガラス前面での反射をガラス後面での反射に比べて十分低く抑える必要があることが明らかとなった。また、このようにガラス両面での反射強度の比を適切に制御するために、本研究で提案する統合デバイス化が非常に有効であることが明らかとなった。

さらに、光が斜めから入射する場合についても、統合デバイスの光学特性について、他のデバイス構成との比較を行った(図3)。その結果、統合デバイスとd)のモスアイ構造を使用したデバイスが、斜入射の光に対して同程度に優れた性能を示すことが分かった。また、統合デバイスに含まれるモスアイ構造の高さを増加させると、より斜めからの光に対して高い性能が維持できることも明らかとなった。モスアイ構造内では、有効屈折率が光軸に沿って徐々に変化するため、斜入射の場合でも高い反射防止性能を発揮できることが報告されており、ここで得られた結果は、統合デバイスがモスアイ構造の持つ優れた斜入射特性を受け継いでいることを示唆している。

有機太陽電池が、室内用デバイスとしても注目されていることから、太陽光に加えてLEDや蛍光灯から光を受けた時の発電性能についても解析した。その結果、どの光源スペクトルに対しても、斜入射の場合も含めて統合デバイスが優れた性能を発揮することが示された。これは、統合デバイス化によって、各種光源に含まれる幅広いスペクトル域で光閉じ込め効果が増強されるためであり、提案するデバイス構造が様々な光学環境においてロバストに高い性能を示すこと

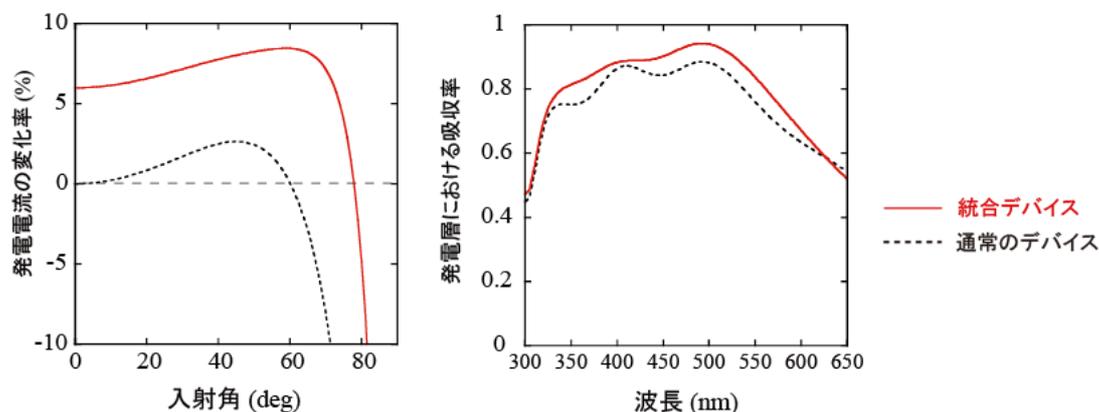


図3 光学解析により予測された(a)入射角に対する発電電流の変化、(b)発電層における吸収率のスペクトル。黒線は通常の有機太陽電池デバイスの場合、赤線は統合デバイスの場合を示す。

を意味している。

シミュレーション結果の妥当性を検証するための実験では、統合デバイスと光学的に等価なデバイスを試作して各波長での外部量子効率を計測した。その結果、統合デバイス化によって可視光の幅広いスペクトル域で外部量子効率が増加することが明らかとなった。また、太陽光、LED、蛍光灯の各光源スペクトルを使用した場合について、外部量子効率から発電電流を算出した結果、いずれの光源の場合にも統合デバイス化による顕著な発電電流の増加が観察された。実験的に計測された発電特性の定量的な変化は、特性マトリクス法によるシミュレーション結果とよく符合しており、光学シミュレーションの妥当性が十分に裏付けられた。

## (2)モスアイの機能性コーティングに関する光学解析

モスアイの表面に  $\text{TiO}_2$  をコートした場合の解析では、 $\text{TiO}_2$  の膜厚が増加するにつれて発電電流が低下することが示された。また、機能性コーティングで使用する材料の屈折率を増加させた場合にも性能の低下が見られた。これらの結果は、 $\text{TiO}_2$  のような高い屈折率の材料を、相対的に屈折率の低いモスアイ表面にコートした場合には、光学的なミスマッチが生じて反射が増加することを意味している。一方、 $\text{TiO}_2$  の内側に別の材料を堆積した2層の機能性コーティングを施した場合には、 $\text{TiO}_2$  によるコーティングで生じる性能低下を補って、性能を一定程度回復できることが明らかとなった。また、モスアイの隣り合う円錐の間に隙間がある場合にも、この隙間の存在による有効屈折率のずれを機能性コーティングによって補償することができ、発電性能が回復することが明らかとなった。これらの結果は、ナノ構造表面の機能性コーティングにより屈折率ナノ制御の自由度が高められることで、性能の長期安定化やモスアイの理想形状からのずれの影響の緩和といった、幅広い意味での性能向上が期待できることを示唆している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Kubota, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose	4. 巻 7
2. 論文標題 FDTD optical simulation for organic solar cells incorporated with antireflection nanostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Simulation in Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 82-88
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Kubota, K. Hiraga, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose	4. 巻 33
2. 論文標題 Efficient light trapping structures for organic photovoltaics fabricated by nanoimprint lithography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 103-109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Kubota, Y. Harada, T. Sudo, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose	4. 巻 14
2. 論文標題 An integrated antireflection design using nanotexture and high-refractive-index glass for organic photovoltaics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Coatings Technology and Research	6. 最初と最後の頁 1209 ~ 1224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11998-017-9914-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 久保田 繁, 平賀健太, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 ナノインプリントを用いた有機薄膜太陽電池のための実用的な光閉じ込め構造の開発
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤 惇, 吉田一樹, 齋藤健太郎, 鹿又健作, 三浦正範, 有馬ボシールアハンマド, 久保田 繁, 廣瀬文彦
2. 発表標題 P3HT:PCBM有機太陽電池のホール輸送層製造条件の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 涼, 有馬ボシールアハンマド, 廣瀬文彦, 久保田 繁
2. 発表標題 斜入射における有機薄膜太陽電池用反射防止膜の設計法について
3. 学会等名 情報処理学会東北支部研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Kubota, Y. Harada, T. Sudo, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose
2. 発表標題 Optical design of organic photovoltaic devices combining nanostructure and high-refractive-index glass
3. 学会等名 Optics and Photonics International Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kubota, Y. Harada, T. Sudo, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose
2. 発表標題 Light trapping of organic photovoltaics with improved refractive index profile and surface nanostructure
3. 学会等名 E-MRS 2019 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平賀健太, 久保田 繁, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 有機太陽電池用反射防止ナノテクスチャに関する実験検討
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗原弘幸, 久保田 繁, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 廣瀬文彦
2. 発表標題 有機太陽電池のためのモスアイ反射防止膜の機能性コーティング
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保田 繁, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 FDTD解析による有機太陽電池用反射防止ナノ構造の最適化
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平賀健太, 久保田 繁, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 廣瀬文彦
2. 発表標題 ナノインプリントによるモスアイ構造作成法に関する評価実験
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 義晴, 野口雄祐, 鹿又健作, 三浦正範, 有馬ボシールアハンマド, 久保田 繁, 廣瀬文彦
2. 発表標題 ALD法を用いたフレキシブルフィルム上へのゼオライト薄膜の試作とイオン吸着特性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kubota, Y. Harada, T. Sudo, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose
2. 発表標題 A novel optical design of organic solar cells integrating high index glass substrate with nanotextured surfaces
3. 学会等名 International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Kubota, Y. Harada, T. Sudo, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, F. Hirose
2. 発表標題 Efficiency enhancement of organic solar cells with antireflection nanotexture
3. 学会等名 International symposium on Energy (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久保田 繁, 原田佳宜, 須藤健成, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 表面ナノ構造と高屈折率ガラスを組み合わせた有機太陽電池のための複合反射防止構造
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久保田 繁, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 包絡線法を用いたFDTDアルゴリズムの有機太陽電池の光学解析への応用
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Kubota, K. Hiraga, K. Kanomata, B. Ahmmad, J. Mizuno, and F. Hirose
2. 発表標題 Development of optimized moth eye structure with UV-nanoimprint process for thin-film organic photovoltaics
3. 学会等名 E-MRS 2021 Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田 繁, 平賀健太, 鹿又健作, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦
2. 発表標題 モスアイ表面を用いた有機太陽電池の光閉じ込め技術
3. 学会等名 電子情報通信学会ソサイエティ大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊池颯, 有馬ボシールアハンマド, 廣瀬文彦, 久保田 繁
2. 発表標題 モスアイ反射防止を導入した有機太陽電池の斜入射特性の解析
3. 学会等名 情報処理学会東北支部研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学 久保田研究室  
http://www.matheng.yz.yamagata-u.ac.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	廣瀬 文彦  (Hirose Fumihiko)  (50372339)	山形大学・大学院理工学研究科・教授    (11501)	
研究分担者	水野 潤  (Mizuno Jun)  (60386737)	早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員(研究院教授)    (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------