

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655176

研究課題名(和文) 局在プラズモン共鳴にもとづく有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) Organic thin-film solar cell based on localized surface plasmon resonance

研究代表者

益田 秀樹 (Masuda, Hideki)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：90190363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は新たな太陽電池として注目されているが、活性層の膜厚はナノメートルからミクロンスケールと薄く光吸収の効率は低い。本申請課題では、金属ナノ構造配列からなる光アンテナの光捕集効果にもとづいた光吸収効率の改善による有機薄膜太陽電池の高効率化を目的とし、研究を実施した。検討の結果、変換効率の低いセルに対し光アンテナを導入することで変換効率が改善される場合があることが観察された。

研究成果の概要(英文)：Organic thin-film solar cell has drawn attention as one of next-generation solar cells. However, the photoelectric conversion efficiency of the organic thin-film solar cell is still low. As one of the reasons, the efficiency of light absorption in the solar cell is insufficient because the thickness of the active layer of the cell is thin. In this proposal, it had been studied that the improvement of the photoelectric conversion efficiency of the organic thin-film solar cells by applying the light antenna consisting of the metal nanostructure array. As the results, it was observed that the photoelectric conversion efficiency of the organic thin-film solar cell was increased when the light antenna was incorporated in the inefficient solar cell.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、軽量化、フレキシブル化、高スループット形成などの様々な利点が期待できることから、新たな太陽電池として注目されている。しかし、光電変換効率は未だ低く、その改善は大きな課題となっている。光電変換効率が低い原因の一つに、活性層の膜厚がナノメートルからサブミクロンスケールと非常に薄く、光吸収効率が低いことが挙げられる。そこで、金属ナノ構造からなる光アンテナを適用し、光を効率的に捕集する手法が提案されている。金属ナノ構造体に光を入射する際、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)にもとづき効率的な光捕集を可能とし、変換効率の改善を図る試みである。効率的な光捕集の実現には、金属ナノ構造体の幾何学形状を精密制御することが重要である。しかし、形状および配列が精密制御された金属ナノ構造体を大面積に配置し、変換効率を検討した例は報告されていない。

2. 研究の目的

本申請課題では、光アンテナである金属ナノ構造体のLSPRによる光捕集効果にもとづいた有機薄膜太陽電池の変換効率の向上を目的として、以下の項目に関し検討を行った。

- (1) 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた幾何学形状が精密制御された金属ナノ構造配列の形成とLSPR特性の評価。
- (2) 光捕集アンテナによる有機薄膜太陽電池の高効率化。
- (3) 効率的な光捕集を可能にする高次光捕集システムの構築。

3. 研究の方法

有機薄膜太陽電池の光吸収効率の改善には、光アンテナの光捕集特性の最適化が重要である。LSPRにもとづいた金属ナノ構造配列の光捕集特性は、金属ナノ構造体の形状および配列に依存することから、太陽電池の変換効率向上には金属ナノ構造の幾何学形状を制御することが重要となる。本研究では、陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた幾何学形状が精密制御された金属ナノ構造配列の形成手法に関して検討を行った。そして、金属ナノ構造配列からなる光アンテナの適用による有機薄膜太陽電池の変換効率向上に関して検討を行った。

陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとして、金属ナノ構造配列の形成を行った。陽極酸化ポーラスアルミナは、Alを酸性電解液中にて陽極酸化することで形成されるナノポーラス材である。陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとして用いる利点の一つに、ポーラスアルミナの細孔形状の制御性が挙げられる。陽極酸化条件を適切に変化させることで、ナノ細孔の直径および配列をナノメートルスケールで制御可能である。加えて、陽極酸化を施すAlの面積を拡大するこ

とで、ポーラスアルミナの形成領域を容易に拡大することが可能である。得られた陽極酸化ポーラスアルミナを透明電極(ITO)上に配置し、ポーラスアルミナを蒸着マスクとしてAuを蒸着することで、Auナノドットアレーを形成した。Auナノドットアレーの幾何学形状は、蒸着マスクである陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学形状とAuの蒸着条件を変化させることで、精密に制御した。

Auナノドットアレーを形成した基板上に、活性層、バッファ層、金属電極を形成し、光アンテナであるAuナノドットアレーを備えた有機薄膜太陽電池を形成した。活性層は、p-n接合型、および、バルクヘテロ型の場合についてそれぞれ検討を行った。

作製したAuナノドットアレーおよび有機薄膜太陽電池の幾何学形状は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。Auナノドットアレーの光アンテナ特性は、分光光度計を用い、消光スペクトルを測定することで評価した。光電変換効率は、キセノンランプを光源とし、IV曲線を測定することで評価した。

4. 研究成果

陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとすることで、幾何学形状が精密に制御されたAuナノドットアレーの形成が可能であった。Auナノドットアレーの直径は、蒸着マスクであるポーラスアルミナのナノ細孔の直径と一致しており、60nmであった。また、ドットの高さはAuの蒸着量を変化させることで、5~30nmの範囲で制御した。Auナノドットアレーの消光スペクトル測定の結果、波長660nm付近にLSPR由来の消光ピークが観察された。

図1には、Auナノドットアレーを含むp-n接合型有機薄膜太陽電池の断面SEM観察像を示す。活性層中に、Auナノドットが形成されている様子が観察された。

作製したp-n接合型太陽電池のIV曲線の測定を行った。比較のために、Auナノドットアレーを備えていない場合についても測定を行った。測定結果より、Auドットアレー

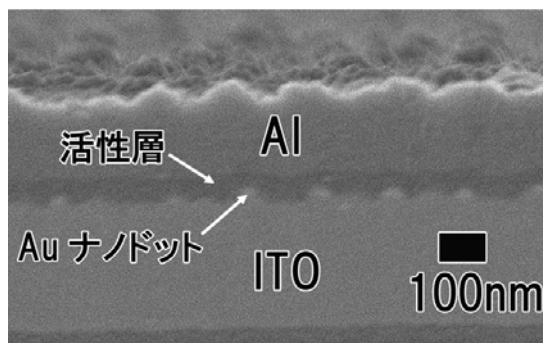


図1 Auナノドットアレーからなる光アンテナを備えたp-n接合型有機薄膜太陽電池の断面SEM観察像

一を備えていない場合の変換効率は、ばらつきが見られたが、約0.02%であった。一方、Auナノドットアレーを導入した場合の変換効率は0.05%と、備えていない場合の約2.5倍であった。バルクヘテロ型太陽電池の場合では、変換効率が低いセルにAuナノドットアレーを導入した場合に、光電変換効率が改善される傾向が観察された。

有機薄膜太陽電池の活性層は、主に可視光に光吸収を示し、赤外光にはほとんど応答しない。太陽光の約40%を占める赤外光の利用が可能となれば、光電変換の高効率化が期待される。そこで、Auナノドットアレーの幾何学形状を制御し、赤外光に応答を示す光アンテナの構築に関して検討を行った。

ナノ細孔の開口形状が長方形の陽極酸化ポーラスアルミナを形成し、それを蒸着マスクとすることで、Auナノロッドアレーの形成を行った。SEM観察の結果、ナノロッドの短軸および長軸長さはそれぞれ、70nm、170nmであった。消光スペクトル測定の結果、ナノロッドの短軸および長軸方向に対して、波長650nm、690nmに消光ピークが観察された。

近赤外光に対して応答する光アンテナの形成をめざし、より高アスペクト比のナノロッドアレーの形成に関して検討を行った。アルミナマスクを配置した基板に対して斜めからAuを蒸着し、マスクの開口部に対応した基板の一部にのみAuを堆積させることで、より高アスペクト比のAuナノロッドの形成を行った。Auナノロッドのアスペクト比は、2~6で制御可能であった。アスペクト比4の場合の消光スペクトル測定の結果、波長1900nm（長軸方向）にピークが観察された。陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとする本手法によれば、近赤外光に光応答を示すAuナノロッドアレーを広い領域に形成可能であった。

効率的な光捕集系の構築をめざし、Auナノロッドの3次元配列の形成に関して検討を行った。長方形の開口を有する陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとして、AuとSiO₂を交互に蒸着することで、Au層とSiO₂層の積層構造の形成が確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計2件）

- ① T. Kondo, H. Masuda, K. Nishio, “SERS in Ordered Array of Geometrically Controlled Nanodots Obtained Using Anodic Porous Alumina”, J. Phys. Chem. C, 査読有, 117, 2013, 2531-2534.
- ② T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, “High-Throughput Fabrication of Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements Based on Nanoimprinting Process Using Anodic Porous Alumina”, Appl. Phys. Express,

査読有, 6, 2013, 102401-1-4.

〔学会発表〕（計8件）

- ① T. Kondo, K. Nishio, and H. Masuda, “Fabrication of Metal Nanowires by Mechanical Deformation Using Anodic Porous Alumina and its SERS Property”, 2013 MRS Fall Meeting, 2013年11月26日, Boston.
- ② H. Masuda, T. Kondo, T. Yanagishita, K. Nishio, “Dependence of SERS intensity on Geometrical Structures of Metals Formed Using Anodic Porous Alumina”, PIERS 2013年8月13日, Stockholm.
- ③ H. Masuda, T. Kondo, T. Yanagishita, K. Nishio, “Fabrication of Ordered Metal Nanostructures for Plasmonic Devices Using Anodic Porous Alumina”, 223st ECS Spring Meeting, 2013年5月15日, Tronto.
- ④ 近藤敏彰, 鈴木健也, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹, 「微細構造が精密制御された基板上への有機薄膜太陽電池の形成」, 2013年春季第60回応用物理学関係連合講演会, 2013年3月28日, 神奈川.
- ⑤ T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, “SERS on Geometrical-Controlled Metal Nanodot Arrays Prepared Using Anodic Porous Alumina”, 2012 MRS Fall Meeting, 2012年11月26日, Boston.
- ⑥ T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, “Localized Surface Plasmon Devices Using Ordered Anodic Porous Alumina”, PRIME 2012, 2012年10月7日, Hawaii.
- ⑦ 鈴木健也, 近藤敏彰, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹, 「アスペクト比が制御された微細構造を有する基板上への有機薄膜太陽電池の形成」, 2012年秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 2012年9月11日, 愛媛.
- ⑧ T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, “SERS Measurements on Metal Nanodot Arrays Prepared Using Anodic Porous Alumina Mask”, Yamada Conference LXVI, 2012年5月7日, Tokyo.

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/masuda/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
益田 秀樹 (Masuda Hideki)
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号：90190363
- (2) 研究分担者
近藤 敏彰 (Kondo Toshiaki)
首都大学東京・都市環境科学研究科・特

任助教

研究者番号： 20513716