

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390025

研究課題名(和文) 屈折率3次元ナノ制御による超低反射表面構造の創製と有機太陽電池への応用

研究課題名(英文) Development of low-reflection surface structure and its application to organic photovoltaics

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は、フレキシブル化や大面積化が容易な次世代の低コスト発電デバイスとして、近年非常に注目されている。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、さらなる発電効率の改善が開発における課題となっている。本研究では、最新のナノ加工技術を応用することで、有機太陽電池内部の光伝搬を制御することにより、入射光を効率よく発電層に吸収させるための反射防止技術を開発した。太陽電池デバイスの光学シミュレーションと評価実験を通じて、発電性能を顕著に向上させるための新たな技術的知見が数多く得られた。

研究成果の概要(英文)：Thin-film organic photovoltaics (OPVs) have been receiving high attention due to their potential for low-cost, flexible, and large-area electrical production devices. Since the power conversion efficiency of OPVs is lower than that of conventional silicon-based solar cells, the improvement of efficiency is important in the development of OPVs. In this study, we developed the antireflection technique for OPVs by which the light propagation is controlled and the incident light is efficiently absorbed in the active layer, by applying recent nanoengineered technology. Through the optical simulation and experiment, we obtained a lot of important insights to significantly improve the solar cell performance.

研究分野：数理工学

キーワード：有機太陽電池 太陽光発電 反射防止 ナノテクスチャ 光学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を防止しながら社会の持続的な発展を目指すために、化石燃料への依存を減らして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。すでに様々な再生可能エネルギーが提案されているが、その中でも太陽光は場所を選ばずに発電に利用できる上に、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、経済規模に合わせた電力エネルギーを供給可能であるという優れた特徴を持っている。ただし、太陽光発電のコストは火力発電等の他の電力源に比べて数倍程度高く、このことが利用促進を妨げる要因となっている。従って、クリーンなエネルギー源としての太陽光発電のさらなる普及に向けて、発電コストの低減が求められている。

有機薄膜太陽電池は、有機半導体を発電に利用した次世代の低コスト発電デバイスとして、近年非常に注目されている。また、印刷技術を用いて大面積デバイスを容易に製造できること、デザイン性を高めるためのフレキシブル化や着色・半透明化も可能であることから、有機太陽電池の実用化により太陽電池の新たな需要が創出できると期待されている。しかし、現状では、有機太陽電池の発電効率は10%強であり、従来のシリコン太陽電池に比べてやや低いことから、さらなる発電効率の改善が開発における主な課題となっている。

2. 研究の目的

有機太陽電池の効率を制限している原因の1つは、発電を担う有機半導体の移動度が小さいために、キャリア取り出しを効率化する上で発電層の厚さを100 nm程度まで薄くしなければならないことである。そのため、薄い発電層に光を閉じ込めて、光を十分に吸収するための新しい反射防止技術が必要となっている。そこで、本研究では、最新のナノ加工技術を応用することで、有機太陽電池デバイス内部の光伝搬を精密に制御して入射光を高効率で発電に利用するための光学技術を開発することを目指す。

3. 研究の方法

(1)モスアイテクスチャの形状パラメータの最適設計

モスアイテクスチャをデバイス表面に配置した場合の有機太陽電池の発電電流を増加させるように、モスアイの形状パラメータの最適設計を行った。モスアイ構造は、数百ナノメートルの高さの円錐を、周期的に配置した構造であり、蛾の眼の表面で観察される同様の構造を模擬したものである(図1)。モスアイ構造では、光軸に沿って材料の空間比率が徐々に変化するため、有効媒質近似を適用することで、等価屈折率が連続的に変化するとみなすことができる。このため、モスアイ構造を用いることで、不連続な屈折率変

化に伴う反射を抑えて、幅広い波長域で発電性能を顕著に向上させることが可能である。

解析手法として、有限差分時間領域法(FDTD法)による光学シミュレーションを用いた。FDTD法はマクスウェル方程式の代表的な数値解法であり、3次元空間をグリッド状に分割して、グリッドの各点における電磁界の常微分方程式を数値積分により解くことで、光伝搬をシミュレートすることができる。また、モスアイ構造の形状パラメータ(円錐の直径及び高さ)の最適設計を行うために、単純グリッドサーチとパターンサーチを組み合わせた最適化法を使用した。本アルゴリズムでは、始めに単純グリッドサーチにより、パラメータ空間を大域的に探索した後、単純グリッドサーチで得られた解の精度を向上させるためにパターンサーチを適用した。

有機太陽電池のように、光がガラス基板を通過してデバイスに入射する場合には、FDTD法では、波長に依存した強い振動的な電界応答が生じる。この振動応答は、太陽電池本体に比べて厚いガラス基板の前面と後面で反射する光が干渉することで生じるものであり、実際のデバイスでは生じないという意味で人工的と言える現象である。FDTD応答からこの振動成分を除去するために、包絡線法と呼ばれる計算アルゴリズムを構築した。このアルゴリズムでは、振動応答の上下の包絡線を求めた後に、それらの平均を算出する。この手法を適用して各波長における発電層内部の吸収エネルギーを算出した後、これを波長に対して積分することで、発電電流の算出を行った。

(2)モスアイと多層干渉膜を組み合わせた反射防止構造の検討

ナノテクスチャに使用する材料の屈折率が、テクスチャに接する材料の屈折率と異なる場合、屈折率が不連続に変化することによって光反射が誘発されると考えられる。この場合、テクスチャに多層干渉層を接続することで、材料間の光学的なミスマッチの影響を減少させて、反射を抑制することができる。そこで、ナノインプリント法で積層したモスアイと多層干渉膜を合わせた複合的な反射防止構造を、有機太陽電池を構成する透明導電膜(酸化インジウムスズ;ITO)の表面に配置した場合について、反射防止構造の最適化シミュレーションを行った。ナノインプリント法は、モールド(型)

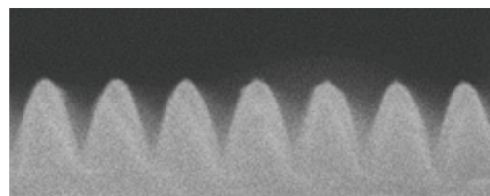


図1 モスアイ構造の電子顕微鏡写真

と基板で樹脂を挟み込んだ後、樹脂を紫外線で硬化させて精密パターンを形成するナノ加工技術であり、数ナノメートルの解像度で樹脂成形ができる。ナノインプリントで使用する樹脂の屈折率はITOに比べて低いため、樹脂とITOとの光学的なミスマッチの影響を低減させることが性能改善に効果的であると考えられる。

また、この目的のために、以下の～で表される最適化アルゴリズムを構築した。このアルゴリズムでは、多層干渉膜を除いて、モスアイ構造のみを導入した場合について単純グリッドサーチとパターンサーチによる形状パラメータの最適化を行う。～で得られたモスアイの最適形状を用いて、多層干渉膜の膜厚を制御パラメータとして単純グリッドサーチを適用することで、膜厚に関する局所最適解を全て見つける。～で得られたモスアイの最適形状と～で得られた局所最適解に対応した膜厚を組み合わせた状態を探索の初期点とすることで、全ての形状パラメータを同時にパターンサーチにより局所的に最適化する。～のアルゴリズムにより、比較的少ない評価回数で大域的最適解に到達できるため、FDTD解析と組み合わせることで、反射防止構造の光学設計を効率的に行うことが可能になる。

(3)高屈折率ガラスとモスアイ構造の導入に関する光学解析

有機太陽電池本体に含まれるITO、poly(3-hexylthiophene) (P3HT): [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)等の材料の屈折率は、一般的なガラスの屈折率より高いため、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ずれが強い反射を引き起こす要因となる。そこで、高屈折率ガラス基板と表面モスアイを導入することで、デバイス内部の屈折率分布の制御を通じて発電性能を改善する方法

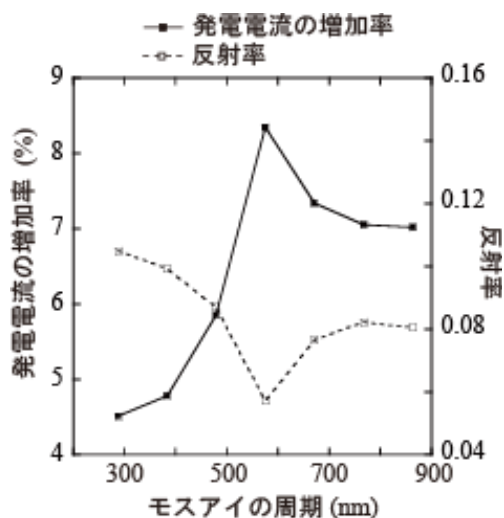


図2 モスアイの周期に対する発電電流と反射率の変化

について、光学シミュレーションによる検討を行った。

光学シミュレーションでは、特性マトリクス法をベースとした解析手法を用いた。特性マトリクス法は、平面波解の重ね合わせにより境界条件を満足するマクスウェル方程式の解を算出する手法であり、多層薄膜の光学特性を高速に求めることができる。モスアイの光学的性質を数学的に表現するために、ナノインプリント法により作成したモスアイの電子顕微鏡写真から、モスアイの形状パラメータを算出した。光軸に沿ったモスアイの空間比率を算出し、有効媒質近似を適用することで、モスアイ構造に相当する多層薄膜の光学モデルを作成した。

(4)モスアイコーティングを導入した場合の発電性能の評価実験

有機太陽電池を試作して発電性能を計測した実験では、ITOを成膜したガラス基板に、ホール輸送層としての機能を持つ酸化モリブデン(MoO₃)の真空蒸着を行った。次に、P3HT:PCBM溶液をスピコートにより積層した後、アルミニウム電極の真空蒸着とアニリングを実施した。モスアイ構造の作成では、ガラス基板上にUV硬化樹脂をスピコートにより堆積した後、モスアイパターンのモールドを用いてナノインプリントを行った。有機太陽電池にモスアイテクスチャを導入したデバイスの評価実験では、モスアイを堆積したガラス基板と、有機太陽電池を堆積したガラス基板の間に空気の層が形成されることを防ぐことを目的として、ガラス基板と同じ屈折率を持つように調整した接触液を、2枚のガラス基板の間に挟み込んで使用した。

4. 研究成果

(1)モスアイテクスチャの形状パラメータの最適設計

FDTD解析と最適化法を組み合わせることで、有機太陽電池の発電電流を増加させるためのモスアイテクスチャの形状パラメータの最適設計を行った(図2)。その結果、モスアイパターンの周期が、P3HTのバンドギャップエネルギーに相当する波長と同程度に大きい場合に、発電電流が最大化することが判明した。また、本研究で提案した包絡線法により、FDTD応答に現れる人工的な振動成分を除去して、電界応答の効率的な計算が可能になることも明らかとなった。さらに、包絡線法を別の2つの方法(単純平均化、フーリエ変換による方法)と比較した結果、包絡線法は主要なパラメータの変化に対して最もロバストであると共に、最も精度よく電界応答を算出できることも分かった。

(2)モスアイと多層干渉膜を組み合わせた反射防止構造の検討

ナノインプリントにより積層したモスアイ構造と2層の干渉膜を接続した反射防止構

造に関する解析を行った(図3)。単純グリッドサーチとパターンサーチを合わせた最適化アルゴリズムによりモスアイの形状パラメータと干渉膜の各層の膜厚を最適化した。その結果、モスアイ形状の最適設計の場合と同様に、P3HTのバンドギャップに相当する波長程度に長いモスアイの周期を使用することが、発電性能の向上に大きく貢献することが分かった。最適形状を有する反射防止構造を導入した場合の有機太陽電池の発電層の電界強度分布を解析した結果、反射防止により、発電層全体の電界が強められることで光吸収が促進されることが明らかとなった。また、最適解から各パラメータの値が変化した場合の発電電流への影響を調べた結果、モスアイの周期が及ぼす影響が最も大きいことが明らかとなった。

(3)高屈折率ガラスとモスアイ構造の導入に関する光学解析

ガラス基板の屈折率に対する発電電流の変化を、特性マトリクス法に基づくシミュレーションにより解析した。その結果、反射防止を導入しない場合には、高屈折率ガラス基板の使用は、発電電流を低下させるのに対し、表面モスアイを導入した場合には、高屈折率ガラスを使用することで発電性能が大幅に向上することが明らかとなった。この結果は、高屈折率ガラスと表面モスアイの相乗効果が、屈折率分布の制御を通じてデバイス全体の反射を抑えるのに貢献することを示唆しており重要である。

(4)モスアイコーティングを導入した場合の発電性能の実験結果

有機太陽電池デバイスの表面に、ナノインプリントにより作成したモスアイ構造を導入して発電性能を評価した。その結果、500 nm付近の広い波長域で外部量子効率が増加したことが明らかとなった。

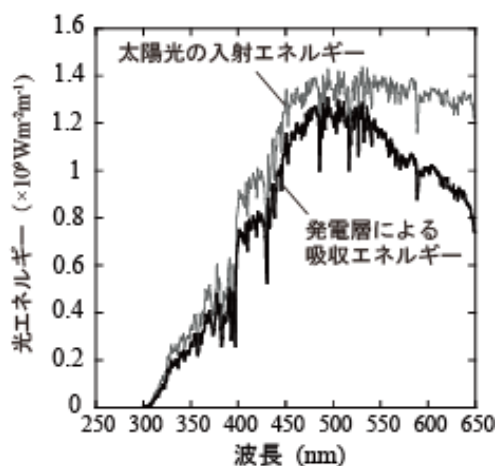


図3 モスアイと多層干渉膜を組み合わせた反射防止構造を導入した時の吸収エネルギースペクトル

昇することが明らかになると共に、発電効率も向上することが判明した。外部量子効率は、太陽電池に入射した光子の数に対する外部に取り出された電子の数の割合を表しており、この値を波長毎に算出することで、発電電流のスペクトル特性が得られる。外部量子効率の増加が観察された500 nm付近の波長域は、P3HT:PCBM有機太陽電池が最も効率的に発電可能なスペクトル領域であると同時に、太陽光にも多くの照射エネルギーが含まれているスペクトル領域であり、発電性能の決定に大きな影響を持つ。ナノインプリントにより積層したモスアイテクスチャは、低コストでかつ大面積化が容易であるといった有機太陽電池の長所とも適合しており、実用性の高い反射防止構造であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmmad, Jun Mizuno, Fumihiko 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. (査読有り)(DOI 10.2494/photopolymer.29.209)

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmmad, Jun Mizuno, Fumihiko Hirose, Optimized design of moth eye antireflection structure for organic photovoltaics, Journal of Coatings Technology and Research, 13: 201-210, 2016. (査読有り)(DOI 10.1007/s11998-015-9745-5)

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Takahiko Suzuki, Bashir Ahmmad, Fumihiko Hirose, Hybrid antireflection structure with moth eye and multi-layer coating for organic photovoltaics, Journal of Coatings Technology and Research, 12: 37-47, 2015. (査読有り)(DOI 10.1007/s11998-014-9614-7)

〔学会発表〕(計10件)

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, ナノテクスチャと高屈折率ガラスを応用した有機薄膜太陽電池の光学設計に関する研究, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 2016年12月13日, 京都大学, 京都.

Shigeru Kubota, Yoshiki Harada, Takenari Sudo, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmad, Jun Mizuno, Fumihiko Hirose, Performance improvement of organic solar cells by the integrated antireflection system with moth eye surface and high-refractive-index glass, Program of PRiME 2016, p.126, Hawaii Convention Center, Honolulu, 4 Oct, 2016.

原田佳宜, 久保田 繁, 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, モスアイと多層干渉膜を用いた複合反射防止構造による有機太陽電池の性能向上, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 2016年4月22日, 山形大学, 米沢.

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmad, Jun Mizuno, Fumihiko Hirose, FDTD analysis for devices with glass substrates and its application to antireflection coating on organic solar cells, Program of 227th ECS Meeting, p.167, Chicago, 27 May, 2015.

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmad, Jun Mizuno, Fumihiko Hirose, Light trapping of organic solar cells by nanotextured surfaces, Proceedings of International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference, p.428-431, Kyoto, 16 Apr, 2015.

辻岡壮季, 久保田 繁, 有馬ボシールアハンマド, 水野 潤, 廣瀬文彦, 有機太陽電池用反射防止膜の最適設計の高速化, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 2015年4月16日, 東北大学電気通信研究所, 仙台.

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, FDTD法による有機太陽電池用ハイブリッド反射防止構造の光学解析, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 2014年9月4日, 山形大学, 米沢.

Shigeru Kubota, Kensaku Kanomata, Takahiko Suzuki, Fumihiko Hirose, Optimization of hybrid antireflection structure integrating surface texturing and multi-layer interference coating, In Proceedings of SPIE, Vol. 9177, 91770K, San Diego, 18 Aug, 2014.

久保田 繁, 鹿又健作, 鈴木貴彦, 廣瀬文彦, モスアイと多層干渉膜を用いたハイブ

リッド反射防止構造の最適設計法, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 2014年4月17日, 山形大学, 米沢.

永瀬拓人, 久保田 繁, 廣瀬文彦, P3HT:PCBM型有機太陽電池の発電層及び透明導電膜の物理特性の影響について, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 2014年4月17日, 山形大学, 米沢.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.matheng.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

廣瀬文彦 (HIROSE, Fumihiko)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50372339

(3) 研究分担者

水野 潤 (MIZUNO, Jun)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・教授

研究者番号: 60386737