

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655168

研究課題名(和文)革新的有機半導体埋め込み技術開発による有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名(英文)Studies to improve conversion efficiency of thin film organic photovoltaic cells via development of novel filling process of organic semiconductor materials

研究代表者

百瀬 健 (Momose, Takeshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10611163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン太陽電池並みのエネルギー変換効率が期待できる有機薄膜太陽電池として、p型/n型有機半導体がナノスケールで櫛歯状に相互貫入した3次元ナノ櫛歯構造が提案されているが、ナノ櫛歯構造への有機分子充填技術がなく実現されていない。本研究では、研究代表者が独自に開発した、超臨界流体を用いた有機分子充填技術(TSFD)を発展させ、3次元ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池形成プロセスの構築を目指した。本手法は超臨界流体及び基板の温度制御が肝要であり、これらを独立して制御できる製膜容器を新たに作製し、基板温度や流量など各種依存性を検討した。最終的には、開口幅1 μm 、深さ10 μm の深遠な構造への充填に成功した。

研究成果の概要(英文)：An "ideal" structure for thin film organic photovoltaic cell (OPVC) is proposed to achieve high energy conversion efficiency comparable with silicon-base cells, in which two types of organic semiconductors are interdigitated in an ordered fashion. In this research, I applied temperature-driven supercritical fluid deposition (TSFD), which has been developed by myself, to make a complete filling of organic semiconductors to nano-scale 3-dimensional features. After the fundamental studies including dependence of deposition behavior on substrate temperature, flow rate, etc., an organic photovoltaic material, anthracene was successfully filled onto Si trenches (1- μm -width and 10- μm -depth).

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：超臨界流体 ナノ充填技術 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

地球規模のエネルギー問題が深刻化する中、製造コストが低く、軽量でフレキシブルな有機薄膜太陽電池が将来の発電技術として注目されている。実用化への一番の課題は光電変換効率であり、デバイスの3次元化による光吸収面積(p型, n型有機分子の接合界面面積)の拡大が提案されている。現在は, p型, n型分子を混合し, 数十nmのドメイン(分子塊)を積み上げるバルクヘテロ構造を使っ

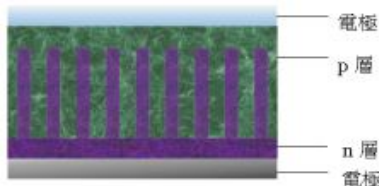


Fig.1 Interpenetrating structure of thin film organic photovoltaic cells (OPVCs).

2. 研究の目的

研究代表者は過去に, 超臨界流体を活用し有機分子の製膜を行う Temperature-driven supercritical fluid deposition (TSFD) を開発してきた。本手法は膜堆積だけでなく, μm スケールの深遠な溝に有機分子を充填できることも見出してきた。本研究では TSFD を発展させ, 3次元ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池形成プロセスへと昇華させることを目的とした。最終的には, p型・n型いずれもが有機分子からなる櫛歯構造が目標であるが, 埋め込み技術以外の開発要素も多いため, 本研究ではシリコントレンチを用いた有機/無機ハイブリッド3次元ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池を対象とする。また, 喫緊の課題はナノ充填プロセスの開発であるため本研究では光吸収効率の高い有機分子の設計は行わず, 埋め込みプロセスの開発に注力する。

3. 研究の方法

TSFD は高温の超臨界流体中に製膜物質を飽和溶解させたのちに冷却された基板表面に供給することにより製膜する手法である。基板近傍にて冷却された流体は溶解度低下

を引き起こし, 基板上に原料物質の堆積を促す。これまではアイデア検証のために円筒形製膜容器の下半分を冷却する簡易的な装置を用いて検討を行ってきたが, 基板だけでなく製膜容器下部の広い範囲に温度分布が形成されてしまい, プロセス構築に向けた定量的な知見を得ることが難しかった。本研究では, Fig.2 に示すように, 基板のみを局所的に冷却することが可能な製膜容器を新たに作製しプロセス特性の把握に努めた。本手法の要諦は原料物質溶解度の温度依存性であるが, 超臨界流体中における有機半導体材料の溶解度データは十分ではない。そのため, 溶解度データの豊富なアントラセンをモデル物質に選定し検討を行った。これまでのアイデア検証では 15MPa の圧力下にて製膜を行ってきたが, 溶解度データを文献ベースで複数収集し再度条件を見直し, 小さな温度変化でより大きな溶解度差を得ることが可能な 20MPa にて製膜を行うこととした。また, 今度の展開を睨み, 候補物質の溶解度測定も行った。溶解度の測定は円筒形の高圧容器の両端にサファイア窓の付いたモニタセルを用い, UV 可視光の吸収挙動から推定した。超臨界流体中の溶解度は一般に高圧(高密度)ほど高い傾向があるため, 一定量の有機物質をセル内に充填し, CO_2 により加圧していくと, ある圧力において飽和溶解し, それ以降は吸光度が変動しない条件を見つけることができる。これにより飽和溶解度を推定した。

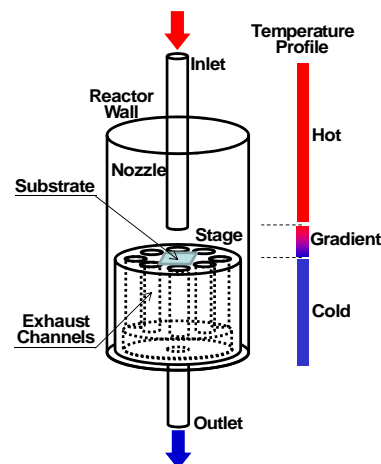


Fig.2 Schematic of deposition chamber for TSFD.

4. 研究成果

新たな製膜装置を用いて, 過飽和度の依存性から検討を始めた。本手法では, 基板表面に核が生成した後にこれらが成長し, 癒着・連続膜化することにより薄膜が形成されるため, 核密度及び核形状から評価を行った。Fig.3(a)に示すように, 高過飽和度条件(>0.8)では低過飽和度条件(<0.4)に比べ核密度が2桁向上した(10^{3-4} - 10^{5-6} 個/ cm^2)。こ

これは古典的核生成理論に則ると、過飽和度の増加に伴う臨界半径の低下により核生成が促進されたと考えられる。また、過飽和度の増加と共に結晶形態が dendritic 状から板状へと多形変化が観察された。これはアントラセンの各結晶面の成長に必要な過飽和度のしきい値が存在し高過飽和度ではその値が高い結晶面も成長したことによると考えられる。Dendritic 状は最終的に連続膜とならないため、高過飽和度による高密度核生成と板状成長が連続膜形成に望ましいと結論づけられる。続いて、Fig. 3(b) に示すように流量依存性を検討したところ、核密度、結晶形状ともに大きな変化は見られなかったことから、滞留時間の影響は少ないといえる。基板近傍で溶解度が低下することにより製膜物質が過飽和状態となるが、直後に基板表面に付着させなければ、流体中で紛体として析出することを懸念したが、この影響は見られなかった。なお、流量を過剰に増加させた場合には、高温流体が基板表面に多量に供給された結果、基板の冷却が追いつかず、適切な実験とはならなかった。このことから、現実的な実験条件内では懸念された製膜物質の紛体生成は考慮しなくてよいと言える。続いて、Fig. 3(c) に示すように過飽和度を固定し基板温度の依存性を調べた。基板温度を 100 から 120 に変更すると、結晶による基板の被覆率が低下した (40% 30%)。結晶の形態に変化はなかった。これは基板温度の上昇に伴い付着したアントラセン分子が再度流体中に脱離し再溶解する製膜の逆現象が促進されたためだと考えられる。以上より、連続膜形成には高過飽和度・低流量・低基板温度が望ましいという結論に至った。

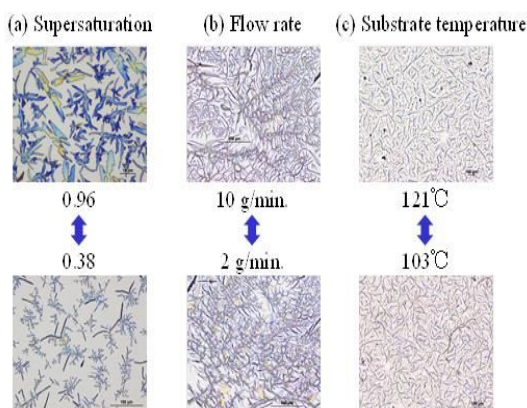


Fig.3 Plain view images of deposited anthracene after TSFD

また、シリコンウェハ表面に形成した微細溝への埋め込み性を評価したところ、開口幅 $1\ \mu\text{m}$ 、深さ $10\ \mu\text{m}$ の深遠な構造への埋め込み性に成功した。このようにプロセスの全容を掴みつつあり、高い埋め込み性も確認できた (Fig. 4)。

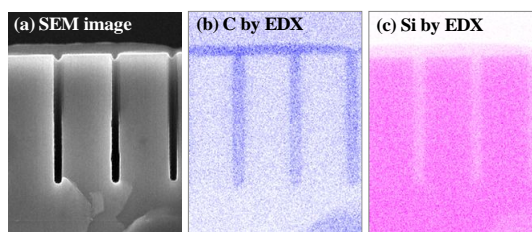


Fig.4 Cross-sectional SEM and EDX images of Si trenches after TSFD.

上記により従来の有機バルクヘテロ型構造では達成できなかった高効率電荷分離と広接合面積による高変換効率の期待できる有機薄膜太陽電池の形成に向け大きく前進した。当該研究期間は終了となるが、以後も研究を継続する予定であり、製膜挙動のノズル基板間距離、冷却領域などの製膜への影響を引き続き検討した上で、流体シミュレーション (CFD) を併用することにより、製膜機構の理論的解明と制御手法の確立を図る。またシリコン基板表面に形成したナノトレンチ構造へ有機半導体分子の埋め込みを行い、エネルギー変換効率を評価する。将来的には、電気特性をプロセスにフィードバックし、変換効率の向上を図るとともに、電荷輸送特性と 3 次元構造寸法に関する相関関係を明らかにする予定である。

今回はモデル物質として超臨界流体中における溶解度データの豊富なアントラセンを用いてプロセス構築を行ったが、将来的には、高い半導体特性の期待される物質の製膜・充填に移行する予定であり、候補物質の溶解度データの取得にも努めた。本手法には溶解度の温度依存性が大きいことだけでなく、溶解度の絶対値が高いことも重要であり、候補物質のスクリーニングから始めた。具体的には、候補物質として Terthiophene, Quaterthiophene, Didodecyl-quaterthiophene を選定し、これらの溶解度を測定したところ (Fig. 5), Terthiophene の溶解度が他に比べ数倍から一桁程度高く、本手法に適していると判断した。今後は本物質の溶解度データを取得し、有機薄膜太陽電池の形成に向けた溶解度データベースの構築を急ぐ。

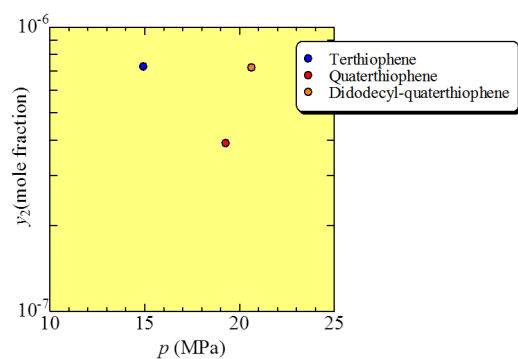


Fig.5. Solubility of thiophene compounds in supercritical CO₂.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

豊倉 祥太・高原 梢江・近藤 愛子・百瀬 健・内田 博久・霜垣 幸浩, "超臨界流体の温度変化を利用した新規アントラセン製膜技術", 第16回化学工学会学生発表会, 2014年3月1日, 東京工業大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

百瀬 健 (MOMOSE, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 10611163