

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888023

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Fabrication of carbon nanotube hybrid films as transparent electrodes for organic photovoltaic cells

研究代表者

周英 (Zhou, Ying)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：80738071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、塗布法によりCuI薄膜をCNT薄膜の上に作製した。これに数100マイクロ秒のパルス幅の光を照射することにより、CuIのナノ粒子を薄膜内で移動させ、CNT複合膜を開発した。CNT複合膜は光透過率85%でシート抵抗 $60 \Omega/\square$ を達成し、導電率の優れた耐久性も示した。ITOに代わり、CNT複合膜を透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換効率が約3%になり、ITO上で同様に作製された素子に匹敵する性能が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, I used a photonic curing process to prepare a novel CNT hybrid film as a transparent electrode. This film exhibited an extremely durable sheet resistance of $60 \Omega/\square$ at 85% transmittance. Organic photovoltaics were fabricated on the stable CNT hybrid film by evaporating small molecules. The optimum cell exhibited a power conversion efficiency of 3.0%, which was very close to the OPV cell on commercial indium-tin-oxide.

研究分野：デバイス関連化学

キーワード：カーボンナノチューブ透明導電膜 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、予見される安価な製造コスト、軽量化や柔軟性の付与も可能といった特徴を持っていることがよく知られている。ここ数年、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた研究が盛んに行われており、光電変換効率が12%を達成したため、クリーンな発電方法として世界中からますます注目が高まっている。しかし、これまでのほとんどの有機薄膜太陽電池は、ボトム電極の透明導電膜 ITO とトップ電極の金属膜で有機半導体を挟んだサンドイッチ構造となっていた。特に、高性能を達成した太陽電池では透明導電膜 ITO と金属電極は真空プロセスで製膜されていた。これはコストが高く、しかも真空プロセスにおいては使用可能な基板や素材の種類が限られているため、素子の柔軟性が達成されていない。また、研究代表者の2014年に配属の研究室で性能の良いCNT透明導電膜ができていたが、まだ高性能の太陽電池の電極として用いるためには性能は足りなかった。つまり、有機分子の最大の利点である柔軟性を活用していないのが現状であった。

研究代表者は、透明導電膜 ITO の上に、有機・無機のナノロッドシートをテンプレートに利用することで、有機薄膜太陽電池の高性能化に向けた研究開発に携わってきた。その中で、有機分子の構造制御が太陽電池の高性能化に重要であることを実証してきた。ラフな ITO 表面を取り入れ、無機・有機のナノロッドシートを形成することで、有機分子の結晶性、配向、モルフォロジーを自由に制御できることを見出していた。研究代表者は ITO 基板のラフな表面を利用した有機分子の精密制御技術を開発し、そして実際の太陽電池に適用し、これまでない高性能を達成してきた。しかし、有機分子の利点である低コスト・柔軟性を本当に活かせるために、基板も選ばず、材料も選ばず、究極な分子制御技術が必要である。そこで、これらの技術と知見を踏まえ、本研究では、ナノロッドシート構造を構築することで、CNT 膜およびその上に成長した有機発光層の構造を精密に制御する着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、ITO 透明導電膜の代わりに、CNT 透明導電膜を導入することにより、有機分子の最大の利点である低コスト・柔軟性が活かせる、ITO を超える CNT 型有機薄膜太陽電池の製造基盤技術の確立を目的にした。具体的には、(1)CNT と金属ナノ粒子のハイブリッドを用い、ITO を超える世界トップレベルの高性能透明導電膜の開発、(2)理想的な電荷輸送が実現する界面の構築、(3)CNT 膜の上に無機・有機ナノロッドシートを構築し、高品質な有機薄膜の成長技術の開発、(4)CNT 透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池の開発を行う予定であった。

3. 研究の方法

(1) CNT 透明導電膜の作製

有機高分子のセルロースの一種であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を分散剤として用い、単層カーボンナノチューブ (eDIPS) を分散し、粘度が高い CNT 分散液を作製した。その後、遠心処理を行うことにより、CNT 分散液を精製した。ドクターブレードを用い、精製した CNT 分散液をガラスもしくはプラスチック上に塗布法により製膜した。

(2) CNT 透明導電膜の後処理

HPC は絶縁体であるため、短パルス光照射および2-プロパノールの浸漬処理により HPC を除去し、CNT 透明導電膜を形成した。CNT 膜の導電性を向上するため、濃硝酸の浸漬処理を10分間で行った。また、硝酸処理の代わりに、銅のハロゲン化物を CNT の上に製膜し、短パルス光照射によるドーピング処理を行った。

(3) CNT 膜の電気測定

CNT 膜の上に金電極を蒸着し、4端子法で CNT のシート抵抗を測定した。また、環境に対し、導電率の安定性も評価した。

(4) 太陽電池の作製と評価

真空蒸着装置にて、低分子積層型 (CNT-CuI/PEDOT:PSS/DIP/DBP/C60/BCP/Al) 太陽電池を作製した。その素子に $100\text{mW}/\text{cm}^2$ のソーラーシミュレーターを照射し、太陽電池の特性を評価した。また、CNT 及び複合膜の微細構造について AFM、XPS、XRD、RAMAN など様々な分光装置と電子顕微鏡を用いて詳しく解析した。

4. 研究成果

(1) CNT 透明導電膜の導電率と安定性を両立するドーピング技術を開発

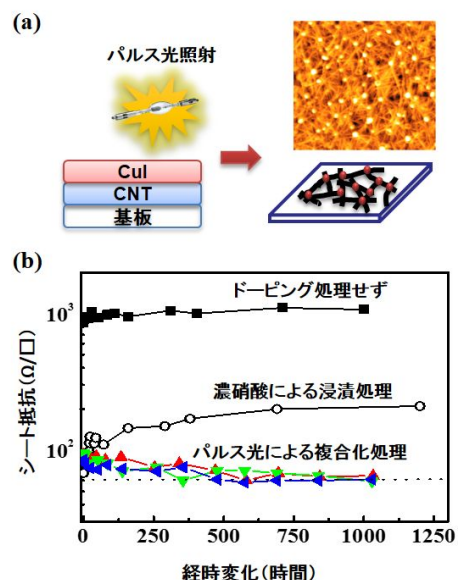


図1. (a)パルス光照射による CNT ハイブリット構造の作製模式図と AFM 像、(b) CNT 膜のシート抵抗の経時変化。

CNT は極めて高い導電性を示すことが知られているが、CNT 薄膜の導電率は単独の CNT に比べると大幅に劣る。これは、CNT と CNT 間の接触抵抗が CNT 薄膜の導電率に大きく影響しているためであると考えられている。CNT 薄膜の導電性を高めるためには、硝酸を少量加える「ドーピング」という方法がよく用いられるが、耐久性が課題になっていた。本研究では、CNT に硝酸をドーピングするかわりに、ヨウ化銅などの金属ハロゲン化物の薄膜を CNT 薄膜の上に作製した(図 1(a))。これに数 100 マイクロ秒のパルス幅の光を照射して薄膜の温度を急激に上昇・降下させることによって、金属ハロゲン化物を薄膜内で移動させ、CNT 膜の修飾処理を行った。パルス光照射前と照射後の CNT 薄膜の AFM 観察から、パルス光照射により、金属ハロゲン化物のナノ粒子が成長すると同時に CNT のネットワークの中に移動し、ナノ粒子が CNT 同士の接触を強める“インターコネクト”構造を形成することによって高い導電性を保持している可能性が示された。その結果、透過率 85% に対してシート抵抗 60 Ω という、CNT 透明導電膜としては世界最高レベルの透明性と導電性を示した。さらに、図 1(b)に示すように、室温、大気中で保管した際の導電性の経時変化を測定すると、硝酸でドーピングした従来の CNT 透明導電膜では、作製直後に急激なシート抵抗の上昇がみられ、その後も徐々に値が上昇するが、今回開発した透明導電膜では作製直後のシート抵抗の値を長期間保持し、導電性の長期安定性を改善することができた。

(2)各種のドーピング法のメカニズムを解明
ハロゲン化銅(CuI)だけでなく、CNT 薄膜のドーピングによく知られている硝酸浸漬やヨウ素蒸気により CNT のドーピング処理を行い、CNT 極薄膜の構造及び電気特性に与える影響を調べた。硝酸やヨウ素によるドーピング処理では、CNT にドーパント分子を物理的に付着させ、charge transport によるドーピング効果はそれぞれ FTIR と RAMAN 分光法で確認された。また、いずれのドーパントはアクセプターとして CNT に p-type のドーピング効果が確認された。硝酸やヨウ素によるドーピング処理では、CNT の酸化を進め、CNT にダメージを与えられた。一方、CuI を用いたドーピングでは最も強いドーピング効果を示す、CNT の酸化を防ぐ機能も分かった。その結果、CuI をドーピングした CNT は、ヨウ素や硝酸のドーピング法に比べ、最も高い導電率(10^4 S/m)を示した。また、真空加熱・冷却を行いながら、CNT 膜の電気特性を評価したところ、CuI をドーピングした CNT は、真空や温度などの環境に対して優れた安定性を示し、CNT 薄膜の実用化に向けて有望なドーピング法であることを示唆されていた。

(3)CNT 透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電

池を開発

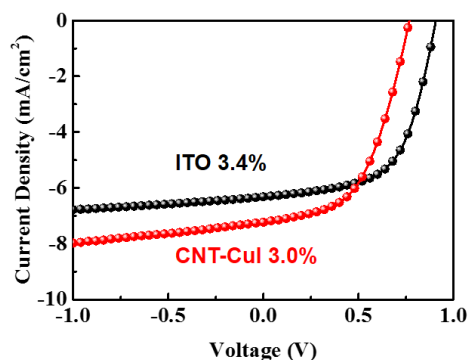


図 2 CNT 透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池の I-V 特性

CNT と CuI を複合した透明導電膜を用い、真空蒸着法で低分子積層型有機薄膜太陽電池を作製した。図 2 に太陽電池の I-V 特性を示す。ITO 上で同様に作製された素子に比べ、CNT 透明導電膜を用いた素子は、開放電圧や曲線因子が低下したが、短絡電流密度が増加し、光電変換効率が約 3% になった。つまり、高性能かつ高耐久性を両立した CNT 複合膜を開発したことにより、ITO を用いた有機薄膜太陽電池に匹敵する光電変換効率が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

- 1) Y. Zhou, Z. Wang, T. Saito, T. Miyadera, M. Chikamatsu, S. Shimada, R. Azumi, Fabrication of carbon nanotube hybrid films as transparent electrodes for small-molecule photovoltaic cells, RSC Advances, 2016, 6 (30), 25062-25069 (査読あり) DOI: 10.1039/c6ra01674j
- 2) F. Sasaki, H. Mochizuki, Y. Zhou, Y. Sonoda, R. Azumi, Optical pumped lasing in solution processed perovskite semiconducting materials: Self-assembled microdisk lasing, Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55 (4S), 04ES02 (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.55.04ES02
- 3) Y. Shibata, T. Taima, Y. Zhou, N. Ohashi, T. Kono, Y. Yoshida, Morphological analysis of co-evaporated blend films based on initial growth for organic photovoltaics, Applied Surface Science, 2015, vol. 355, 1261-1266. (査読あり) DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.018
- 4) Y. Zhou, S. Shimada, T. Saito, R. Azumi, Understanding the doping effects on the structural and electrical properties of ultrathin carbon nanotube networks, Journal of Applied Physics, 2015, vol. 118

(21), 215305 (査 読 あ り) DOI: 10.1063/1.4937137
5) Z. Wang, Y. Uemura, Y. Zhou, T. Miyadera, R. Azumi, Y. Yoshida, M. Chikamatsu, Understanding device-structure-induced variations in open-circuit voltage for organic photovoltaics. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, vol. 7 (20), 10814-10822. (査読あり) DOI: 10.1021/acsami.5b01723
6) Y. Zhou, S. Shimada, T. Saito, R. Azumi, Building interconnects in carbon nanotube networks with metal halides for transparent electrodes. 2015, Vol. 87, 61-69. (査 読 あ り) DOI: 10.1016/j.carbon.2015.01.031
7) Z. Wang, T. Miyadera, A. Saeki, Y. Zhou, S. Seki, Y. Shibata, T. Yamanari, K. Matsubara, Y. Yoshida, Structural influences on charge carrier dynamics for small-molecule organic photovoltaics, Journal of Applied Physics, Vol. 2014, 116, pp.013105. (査 読 あ り) DOI: 10.1063/1.4887076

〔学会発表〕(計9件)

1) 周英, 斎藤毅, 宮寺哲彦, 近松真之, 島田悟, 阿澄玲子, カーボンナノチューブ透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年03月20日, 東京
2) 周英, 當摩哲也, 阿澄玲子, ナノ構造制御による有機薄膜太陽電池及びカーボンナノチューブ透明導電膜の開発, 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会3月研究会, 2016年03月18日, 東京(招待講演)
3) Y. Zhou, Y. Yokoda, S. Shimada, R. Azumi, Fabrication of carbon nanotube transparent conductive film with long term stability, 2015 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME 2015) 2015年09月08日, 韓国(invited)
4) F. Sasaki, H. Mochizuki, Y. Zhou, Y. Sonoda, R. Azumi, Optical pumped lasing in solution processed perovskite semiconducting materials: Self-assembled microdisk lasing, SSDM2015, 2015年09月29日 札幌.
5) 佐々木史雄, 周英, 園田与理子, 阿澄玲子, 望月博孝, Nguyen Van Cao, 柳久雄 ペロブスカイト系有機半導体の光励起レーザー発振: 溶液プロセスによるファブリペロー微小共振器形成, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年09月14日, 名古屋
6) 望月博孝, 園田与理子, 佐々木史雄, 阿澄玲子, 周英, 高密度励起下でのジスチリルベンゼン誘導体の発光挙動, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年09月13日, 名古屋
7) 望月博孝, 園田与理子, 佐々木史雄, 阿

澄玲子, 周英, ビススチリルベンゼン誘導体のミリメートルサイズの結晶形成と発光挙動, レーザー学会第486研究会, 2015年12月08日, 東京

8) 園田与理子, 周英, ジチエニルヘキサトリエンの固体光物性, 第26回基礎有機化学討論会 2015年09月25日, 松山

9) 園田与理子, 周英, 藤内謙光, ジチエニルヘキサトリエンの結晶構造と発光特性, 日本化学会第96春季年会, 2016年03月24日, 京都

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: カーボンナノチューブ複合膜及び該複合膜の製造方法
発明者: 周英, 島田悟, 阿澄玲子
権利者: 産業技術総合研究所
種類: 特許権
番号: 特願 2014-212191
出願年月日: 2014/10/17
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者
周 英 (Ying ZHOU)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員
研究者番号: 80738071

(2) 研究分担者
該当しない

(3) 連携研究者
該当しない