

ナノメンブレン太陽電池デバイスの創製

Nanomembrane solar cell

2171010



研究代表者

東京農工大学 大学院

准教授

久保 若 奈

【研究の目的】

総膜厚 300 nm 以下の極薄のフレキシブル太陽電池デバイスの実現を目標とした。薄膜の電子デバイスを実現にするのは、基板として用いる厚み数十 nm のナノメンブレンである。薄膜の光電変換デバイスが有する本来の薄さ・軽量を最大限に活かし、皮膚厚 (40 μm) よりも薄い、装着感が極めて低減されたウェアラブルデバイスへの展開を目指した。

【研究の内容, 成果】

生体センシングやバーチャルリアリティなどの需要が高まる今日において、ウェアラブルデバイスの重要性は高まる一方であり、更なる軽量化・軽負担化が急務と言える。薄膜太陽電池や薄膜トランジスタといった薄膜の電子デバイスは従来から存在しているが、通常それらのデバイスに用いる基板は、電子デバイスの厚みに対して 200 倍以上に厚い基板を用いるため、これまでは電子デバイスの薄さを十分に発揮していたとは言えなかった。

本研究は、極薄・超軽量のウェアラブル電子デバイスを実現するために、デバイスを支える基板の軽量化に着目をした。デバイスを支持する基板自体を薄くそして軽量にすれば、装着感が極限まで低減されたウェアラブルデバイスの

創製が可能になる。そこで本研究が用いたのはナノメンブレンである。ナノメンブレンとは、ナノメートルオーダーの膜厚を持ちながら数センチ角サイズの膜を自己支持的に保つ、強固でフレキシブルな薄膜である。ナノメンブレンの物理的・化学的性質は出発物質に応じて設計可能である。実際、関連研究においてナノメンブレンの浸透作用やセンサーなどへの応用が報告されている。このように、ナノメンブレンは設計の自由度も高く注目を集める材料であるが、これまでにデバイスや素子の基板として利用された例はない。

そこで本研究はナノメンブレンを電子デバイスの基板として展開するために、ナノメンブレン上に薄膜太陽電池を形成してデバイス特性を評価するとともに、ナノメンブレン太陽電池が極薄・超軽量のウェアラブルデバイスとして機能するか、検証を行った。

ナノメンブレンデバイスの作製においては、まずナノメンブレンを固体支持基板上に作製し、デバイスが完成した段階でナノメンブレンデバイスを固体支持基板から剥離した。まずは固体支持基板として用いたガラス基板上に犠牲層となる有機薄膜を形成した。犠牲層には poly (4-hydroxystyrene) (PHS, $M_w=8000$) を用いた。その上に高架橋エポキシ樹脂, Poly [(o-creyl glycidyl ether) -co-formaldehyde] (PCGF, $M_w=870$) と 3-aminopropyl trietho-

xyasilane (APS) で構成されるナノメンブレン膜をスピコート法によって形成した。

ナノメンブレンの薄膜を形成した後は、エポキシ樹脂の架橋を進めるために 120 度で 3 時間、加熱を行った。ナノメンブレン基板上に形成する太陽電池は、有機薄膜太陽電池の代表的な材料として知られる poly (3- hexylthiosphene-2,5-diyl) : [6, 6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (P3HT : PC₆₁ BM) を用いた。P3HT : PC₆₁BM 太陽電池の形成においては、ナノメンブレン基板の表面をプラズマ処理によって親水化処理をした。

その上に正孔輸送層として機能する poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly (4-styrene-sulfonate) (PEDOT : PSS) (Aldrich, Orgacon S315) 層、光電変換層として機能する P3HT : PC₆₁BM 層、そして電極層となるフッ化リチウム (LiF) とアルミニウム (Al) 層を形成した。ナノメンブレン, PEDOT : PSS, P3HT : PC₆₁ BM, および LiF+Al 層のそれぞれの膜厚は、(176±6.5), (118±3.6), (95±2.7), and (94±1.0) (測定点 n=5) であった。

実測したナノメンブレン太陽電池の総厚みは 484 nm であり、人体でもっとも薄いまぶたの

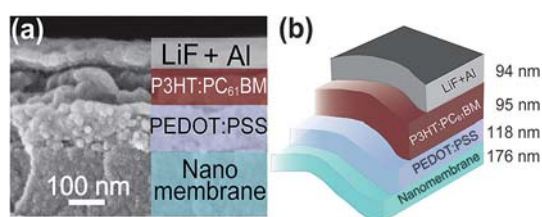


図1 (a) ナノメンブレン太陽電池の断面電子顕微鏡図と、(b) ナノメンブレン太陽電池の模式図

皮膚 (500 μm) と比較して 1000 分の 1 以下の薄さを有することが判明した。図 1(a) には形成したナノメンブレン太陽電池の断面電子顕微鏡 (SEM) 図を、また図 1(b) にはその模式図を示す。図 1(a) からはナノメンブレンと太陽電池の各層が積層されて形成している様子を確認した。

ナノメンブレン太陽電池をエタノールに浸漬し、犠牲層である PHS 層を溶解して、自己支持性を示すナノメンブレン太陽電池を実現できるか、確認を行った。図 2(a) は、PHS 層が溶解し、エタノール溶液に浮遊する $3.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$ サイズのナノメンブレン太陽電池の写真である。目視による観察では、ナノメンブレン太陽電池の破損や分裂は確認されなかった。

総厚み 500 nm の極薄のデバイスにもかかわらず破損等が観察されなかった理由は、高架橋エポキシ樹脂で形成されるナノメンブレンが、巨大なサイズの薄膜デバイスを支持する上で十分な強度を有しているためと結論した。さらにエタノールに浮遊したナノメンブレン太陽電池を指ですくったところ、接着剤を使用せずとも

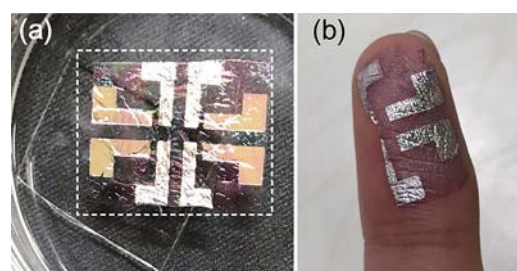


図2 エタノール溶液に浮かぶナノメンブレン太陽電池 ($3.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$) の写真および、(b) 指に付着させたナノメンブレン太陽電池の写真

表1 ナノメンブレン太陽電池および PET (1.4 μm) 太陽電池の厚みと重量の比較

Material	Thickness (nm)	Density (g cm^{-3})	Weight (g m^{-2})
Al	89	2.70	0.24
LiF	5	2.64	0.01
P3HT : PC ₆₁ BM	95	2.22 ^{*1}	0.21
PEDOT : PSS	118	1.01	0.12
Nanomembrane	176	0.98	0.17
PET film (1.4 μm)	1400	1.38	—
Nanomembrane solar cell	484	—	0.75
PET solar cell	1707	—	19.9

ナノメンブレン太陽電池が指に密着する様子を確認した (図2(b))。

薄膜のナノメンブレンが十分な柔軟性を有することから、指の微小な凹凸に対し十分な表面積で接触することができ、物理的な密着性をもたらしたと推測した。

PCGF と APS の密度値より算出したナノメンブレンの平均密度は 0.946 g cm^{-2} であった。また $2 \times 2 \text{ cm}^2$ サイズのナノメンブレンの重量は 0.07 mg 、つまり 0.17 g cm^{-2} に相当する。またナノメンブレン太陽電池の重量は 0.30 mg 、 0.75 g cm^{-2} に相当すると算出した。厚さ $1.4 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) 膜上に作製した P3HT:PC₆₁BM 太陽電池の 1 平米あたりの概算密度値は 19.9 g cm^{-2} であるため、ナノメンブレン太陽電池は PET 太陽電池に対して 96% の軽量化を達成したといえる。 0.75 g cm^{-2} という密度値はこれまでに報告された最軽量デバイスに匹敵する値である。

1 平米当たりにおけるナノメンブレン太陽電池と PET 太陽電池の重量の差は軽微であるが、仮にそれらの太陽電池が家の壁や温室、飛行機の尾翼などの大面積箇所に利用されたときに大きな問題となる。例えばナノメンブレン太陽電池と PET 太陽電池の、10 m 四方における重量を比較するとそれぞれ、75 g と 1990 g となり、軽視できない重量差となると推測した。

ナノメンブレン太陽電池の電池発電特性を調査した。表2にはガラス基板上に形成したナノメンブレン太陽電池の発電特性を示す。ガラス基板から剥離する前に測定したナノメンブレン太陽電池の発電特性は図3に示すように、P3HT:PC₆₁BM 太陽電池の典型的な電流-電圧 (J-V) 特性を示した。変換効率は $(1.85 \pm$

0.16) % (n=5) で、これは過去に報告された、PEDOT:PSS 電極を用いた P3HT:PC₆₁BM 太陽電池の発電効率と同程度であった。この結果はナノメンブレンが P3HT:PC₆₁BM 太陽電池の発電特性に影響を及ぼすことはなく、太陽電池の支持基板として十分に役割を果たしていることを示唆している。

ナノメンブレン太陽電池をエタノール溶液に 12 時間浸漬し、犠牲層である PHS 層を溶解してナノメンブレン太陽電池をガラス基板から剥離した。剥離したナノメンブレン太陽電池の特性を評価したところ、開放電圧値および短絡電流値ともに劇的に低下し、太陽電池特性が著しく劣化したことを確認した。(表2および図3) デバイス特性が劇的に劣化した理由として、ナノメンブレン太陽電池が長時間にわたって空気、エタノール、および水に暴露されて活性層が劣化したことが考えられた。

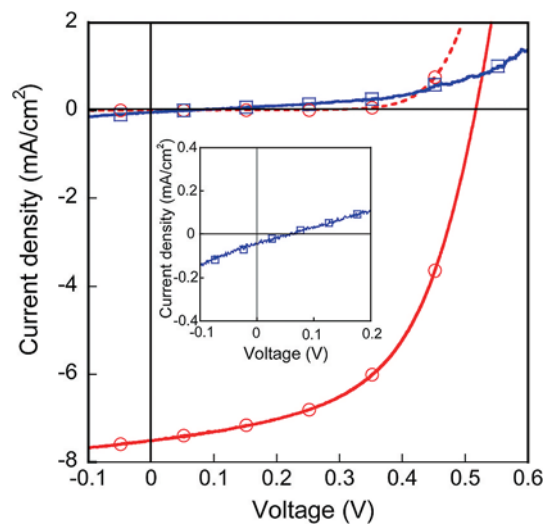


図3 剥離前 (赤実線) と剥離後 (青実線) におけるナノメンブレン太陽電池の電流-電圧 (J - V) 特性。赤点線は剥離前のナノメンブレン太陽電池の、暗状態で測定した J - V 特性を示す

表2 剥離前後におけるナノメンブレン太陽電池のデバイス特性

Nanomembrane solar cell	Short-circuit current $J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	Open-circuit voltage $V_{oc} \text{ (V)}$	Fill Factor $FF \text{ (%)}$	Power conversion efficiency $PCE \text{ (%)}$
Before immersion in ethanol (n=5)	-7.26 ± 0.15	0.46 ± 0.0	54.8 ± 2.8	1.88 ± 0.16
After immersion in ethanol (n=2)	-0.05 ± 0.0	0.05 ± 0.0	34.1 ± 0.9	0.001 ± 0.0

有機薄膜太陽電池の活性材料は酸素と水に対する耐性に乏しいことが知られている。実際、透明電極上に作製した P3HT : PC₆₁BM 太陽電池でも数時間空气中に暴露するだけでデバイス特性が低下することが実験的に確認されている。この結果は、ナノメンブレン太陽電池の剥離過程の最適化の必要性を示唆している。

例えば、固体基板から剥離した後のナノメンブレン上に太陽電池を形成する、または別の剥離過程を適用するなどのデバイス形成過程または剥離過程の最適化が、駆動するウェアラブルナノメンブレンデバイスを実現するにあたって不可欠であるといえる。同時に、現時点の課題は剥離過程にあり、ナノメンブレンの薄膜デバイスの基板としてのポテンシャルには疑いの余地はない。

[今後の研究の方向, 課題]

このように、現時点ではナノメンブレン太陽電池の剥離過程に問題があるため、人体に着用

した状態でのナノメンブレンデバイスの特性を得ることはできなかった。ただし、ナノメンブレンデバイスを固体基板から剥離して人体に装着できたこと、および固体基板上に形成されたナノメンブレン太陽電池は妥当なデバイス特性を示したことを鑑みると、本研究を通じて薄膜電子デバイスの基板としての、ナノメンブレンのポテンシャルを十分に確認できたといえる。

ナノメンブレンデバイスの形成・剥離過程の最適化を達成できれば、今後、ナノメンブレンの電子・光学基板としての可能性がさらに拓けると期待する。

[成果の発表, 論文等]

1. K. Hirata, H. Watanabe, W. Kubo*, Nanomembranes as a substrate for ultra-thin lightweight devices, Thin solid films, 676, 8-11, 2019.
2. T. Isegawa, T. Okamoto, M. Kondo, S. Katsumata, and W. Kubo*, P3HT : PC₆₁BM solar cell embedding silver nanostripes for light absorption enhancement, Opt. Commun., 441, 21-25, 2019.