

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19110

研究課題名（和文）超バルクヘテロ接合有機太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of Organic Solar Cells Having Super-bulkhetero Junctions

研究代表者

平本 昌宏（Hiramoto, Masahiro）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20208854

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：将来の太陽電池として期待されている有機太陽電池において、これまで2種類の有機半導体を混合した層が用いられてきたが、電子とホールを輸送するルート形成が技術的に困難で効率向上の障害になっていた。本研究で、電子とホールを、基板に対して水平方向に取り出す「水平交互多層接合」という新しいコンセプトに基づいて有機太陽電池を設計・作製し、ルート形成の問題を本質的に解決する方法を示した。この新コンセプト有機太陽電池は、垂直方向の膜厚を限りなく厚くでき、太陽光スペクトルの大部分をフル活用して、20%程度の効率向上が望める。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「水平交互多層接合」は、混合接合を超える設計コンセプトで学術的オリジナリティーが非常に高い。垂直方向膜厚は輸送に無関係で限りなく厚くできるため、有機分子の吸収の多様性を活かして太陽光スペクトルの大部分を細かく分割して活用することで、20%以上の高効率化が望める。なお、電極間距離は1.8 cmまで可能で、金属マスクで簡便に大面積モジュールを製造できる。有機太陽電池の効率は着実に向上しており、フレキシブル、カラフル、軽量、塗布可能、安価、等の利点を活かして、近い将来、太陽電池の主役となると考えている。

研究成果の概要（英文）：Bulkheterojunctions (blended junctions) are indispensable for organic solar cells. However, the fabrication of electron and hole transport routes in bulkheterojunction remains quite challenging. Here, a lateral alternating multilayered junction having an ability to collect both excitons and carriers almost completely, which can be regarded as an alternative bulkheterojunction, is successfully demonstrated. The present new concept paves the way to exceed the conversion efficiency of organic solar cells above 20%.

研究分野：有機半導体の光電物性と有機太陽電池応用

キーワード：水平多層交互接合 超バルクヘテロ接合 超高速移動度 飛程 横取り出し 励起子収集 キャリア収集

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池のバルクヘテロ接合(ブレンド接合)(**図1(a)**)は、1991年に平本が発明し、有機太陽電池の世界標準になっている[1]。これは、電子受容性(アクセプター性)と電子供与性(ドナー性)の有機半導体分子を混ぜ合わせたブレンド膜で、アクセプター分子とドナー分子の間にかかる電子移動を利用して、光電流を発生できる。ただ、バルクヘテロ接合は、電子とホールを途切れずに輸送するルート形成が技術的に非常に難しいという弱点があり、世界中で、新しい有機半導体分子を合成してはそれをブレンドして性能を評価するという、トライアンドエラーに頼らざるを得ない状況が研究開始当初も続いていた。また、太陽光全てを吸収利用できる、1ミクロン程度のブレンド厚膜を作製することが困難である。私は、バルクヘテロ接合の原理そのものが内包する、この欠点について、発明当初から問題意識を持ち続けてきた。

例えば、**図1(b)**のような、縦型超格子理想構造を作製できたとすると、電子とホールの取り出しの障害がなくなり、1ミクロン程度の膜厚も可能になると予想できる[2]。しかし、この構造においては、電子、ホール輸送層の幅を、プラス電荷とマイナス電荷が結びついた励起子が拡散できる10ナノメートル(0.01ミクロン)程度にすることが必要で、1ミクロンの厚膜を作るには、アスペクト比が100にも達し、現在の技術では作製できない。

この問題を根本的に解決するために、今回の研究で、私たちは、電子とホールを、基板に対して水平方向に取り出す「水平交互多層接合」(**図2(a)**)という新しいコンセプトに基づいて有機太陽電池を設計・作製し、バルクヘテロ接合を超える方法を示した[3]。

2. 研究の目的

本研究は、励起子の捕捉とキャリアの横取り出しを両立して100%の効率で行える、「水平交互多層接合」(**図2(a)**)の動作を実証し、実際に効率向上することを目指す。

3. 研究の方法

1日目: 「超バルクヘテロ接合」を構成する最小単位は、(1) ホールを横方向に取り出すホールハイウエー、(2) 電子を横方向に取り出す電子ハイウエーの2つである。まず、ホールハイウエーと電子ハイウエーを、別々に作製して、ホール、電子をミリメートルオーダーの距離で、横方向に取り出せることを実証する。その結果に基づいて、「水平交互多層接合」が作製できることを示す。超高速の電子、ホール移動度有機単結晶のモデル材料として、PTCDI-C8(**図3(b)**)とC8-BTBT(**図3(a)**)を用いる。

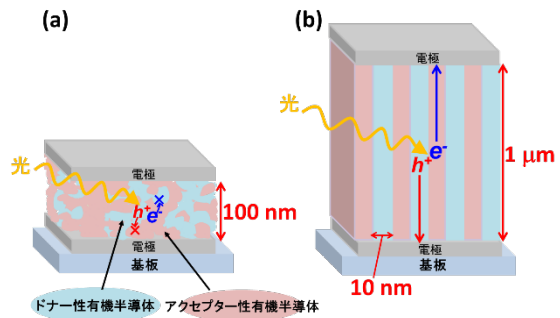


図1 (a) バルクヘテロ接合有機太陽電池。(b) 縦型超格子理想構造。

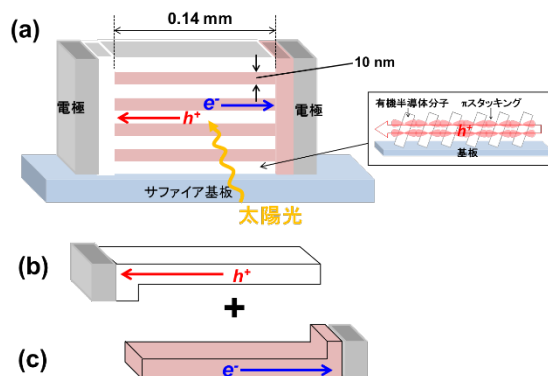


図2 (a) 水平交互多層接合。(b) ホールハイウエー。(c) 電子ハイウエー。

2年目：PTCDI-C8/C8-BTBT 交互積層構造を持つ超バルクヘテロ接合の動作を実証し、励起子捕捉効率、キャリア取り出し効率を定量的に求め、「全励起子捕捉」と「全キャリア取り出し」が両立できることを証明する。その成果を発展させ、光の全吸収利用を実現させ、光電流量を飛躍的に増大させ、効率 15% 以上を目指す。

4. 研究成果

(1) 水平交互多層接合の作製・評価

コンセプト

「水平交互多層接合」の構造を (図 2 (a)) に示す。これは、(図 1 (b)) の縦型超格子理想構造を 90 度回転させた構造にあたる。キャリアを、基板に平行な水平方向に取り出すことが、本セルの本質である [4]。この接合は、2つの大きな特長を持つ。

* 水平方向に電子とホールを取り出すため、垂直方向の膜厚は輸送に無関係となり、無制限に積層して、全ての太陽光を吸収利用して、光電流を極限まで増大できる。

* 膜厚をオングストローム精度で制御できるので、理想構造を自由に設計、作製できる。

「水平交互多層接合」(図 2 (a)) においては、ホールと電子を、それぞれの電極まで、基板に水平な方向に取り出さなければならない。このようなマクロな距離の電荷輸送の可能性を検討できるようになったのは、最近、100 cm²/Vs に近い超高速移動度が、有機半導体において報告されるようになったためである。シリコンの移動度が 1000 cm²/Vs 程度であるので、その約 10 分の 1 に達している。

ホールハイウエー

本セルは、ホール輸送ユニット (ホールハイウエー) (図 2 (b)) と電子輸送ユニット (電子ハイウエー) (図 2 (c)) の最小単位から成る。そこで、まず、ホールハイウエーと電子ハイウエーを、それぞれに作製して、ホール、電子をミリメートル程度の距離で、水平方向に取り出せるかを調べた。

ホールハイウエーには、バンド伝導性で 43 cm²/Vs の超高速移動度を示す C8-BTBT を用いた (図

3 (a)) [5]。図 2 (a) (右) に、超高速ホール移動度を示す、有機半導体 (C8-BTBT) の構造を模

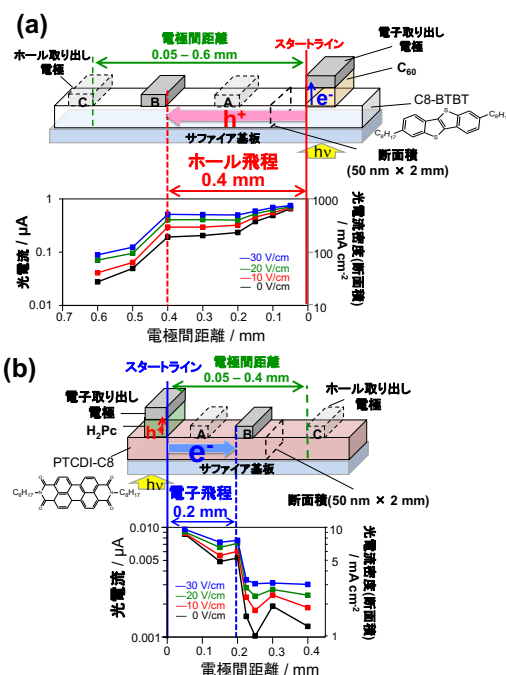


図 3 (a) ホールハイウエーセルと光電流の電極間距離依存性。スタートラインから 0.4 mm で急減し、ホール飛程が 0.4 mm であることがわかる。(b) 電子ハイウエーセルと光電流の電極間距離依存性。スタートラインから 0.2mm で急減し、電子飛程が 0.2 mm であることがわかる。

式的に示してある。基板に水平に、強固な π スタッキングが形成され、水平方向に非常に高いホール移動度を示す。

1 対の電極を距離 L (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mm) 離して、薄膜表面に設けた。アクセプター (A) として働く C_{60} をドナー (D) として働く C8-BTBT と電子収集電極との間に挟んだ。D/A 界面で光生成した励起子が電子とホールに解離する。電子は、 C_{60} 薄膜厚さ 50 nm のみ膜厚方向に移動するだけで取り出される。一方、ホールは水平方向に輸送されて取り出されるので、移動距離は電極間距離 L に等しくなり、最小でも 0.05 mm となる。ホールは電子に比べて、1000 倍の輸送距離があるため、ホールハイウエーセルの特性は横方向のホール輸送に支配される。電子収集電極の左端がホールのスタートラインになる (赤実線)。ここで、ホールが輸送できる距離を示す飛程 (L_h) は、

$$L_h = \mu_h \tau_h E \quad (1)$$

で表される。ここで、 μ_h : ドリフト移動度 τ_h : ホールの寿命、 E : 電界、である。電極間距離 L がホール飛程 L_h よりも短い場合 ($L < L_h$)、ホールはホール収集電極に収集される。しかし、 L が L_h よりも長い場合 ($L > L_h$)、ホールは電極に収集されない。このため、光電流は、 $L = L_h$ の付近で急減する。逆に言うと、 L_h の値を光電流の突然の減少から決定できる。

一定電界 (E) 下における、光電流の L 依存性 (図 3 (a)) から、全ての E で光電流の急減が $L = 0.4$ mm で起こることが分かった。このことから、ホール飛程 (L_h) は 0.4 mm であると結論した。ホールが 0.4 ミリメートルのマクロの長距離動ける結果は、これまで 1 ミクロン以下の距離しか動けないのが常識とされてきたことを考えると、驚くべき結果と言える。なお、ホール移動度が $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低いホール輸送材料 NPD の場合、 $L = 0.05$ mm でも光電流は全く観測されなかった。0.4 mm という、ホール飛程は、C8-BTBT の高移動度に由来する。C8-BTBT の膜厚 (50 nm) と幅 (2 mm) から、膜の断面積は $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ となり、断面積あたりの電流密度は -30 V/cm の低電界で 0.75 A/cm^2 に達する (図 3 (b)、右側縦軸)。C8-BTBT は、非常に高性能のホール輸送ユニットとして働いている。

電子ハイウエー

電子飛程 (L_e) も同様に決定できる (図 3 (b))。この場合は、電子輸送層として、 $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い電子移動度を有する PTCDI-C8 を用いた [6]。ドナー (D) として働くフタロシアニン (H_2Pc) を、アクセプター (A) として働く PTCDI-C8 との間に挟んだ。電子輸送ユニットセルにおいては、 $L = 0.2$ mm で、光電流の急激な減少が観測され、電子飛程 (L_e) を 0.2 mm と決定できた。断面積あたりの電流密度は 10 mA/cm^2 (図 3 (b)) で、PTCDI-C8 は、高性能の電子輸送ユニットとして働いている。

水平交互多層接合の特性

ホール飛程 0.4 mm、電子飛程 0.2 mm が得られたので、「水平交互多層接合」を両者の動ける距離 (飛程) 以内の 0.14 mm に設定して作製した (図 2 (a))。セルの作製にはカスタムメイド精

密マスクシステム (エピテック社製) を用いて、ホールハイウエーと電子ハイウエーをそれぞれ選択的に、ホール取り出し電極、電子取り出し電極に接続した。なお、トータル膜厚を 100 nm で固定し、交互積層数を 2 層、4 層、10 層と増大、すなわち、D/A 界面の数を増加させた (図 4

(c)。10層の場合、1層の厚さは10 nm(0.01 ミクロン)となり、図1(b)の理想構造を水平にしていることになる。

このセルは、キャリアを0.14 mm以上長距離輸送しているにも関わらず、明瞭な光起電力特性を示した(図4(a))。開放端電圧0.88-1.0 V、曲線因子0.36-0.48が観測された。光電流密度は、25から500 mW/cm²の間で擬似太陽光強度に比例した。交互多層膜の断面積当たりの光電流密度は、0.4 A/cm²に達した(図4(a)、右縦軸)。このように、「水平交互多層接合」による太陽電池の動作を実証できた。

また、積層数を増やすことで光電流が急激に増大した(図4(a))。内部量子効率(IQE)は、それに伴って増大した(図4(b))。C8-BTBTは透明であるため、励起子はPTCDI-C8で生成している。IQE増大は、D/A界面の増加に伴い励起子がD/A界面に捕獲される効率(η_{ED})が増大するためである。IQEとPTCDI-C8膜厚を片対数プロットすると直線になり、その傾きから励起子拡散距離12 nmが得られた。これから、各層膜厚が10 nm(5分子のPTCDI-C8に相当)の場合(図4(c)、右端)、励起子がD/A界面に捕獲される効率(η_{ED})は79%に達する。また、キャリア収集効率(η_{CC})が100%である光電流の飽和領域との比から、短絡状態で94%と非常に高いことが分かった。これは、これまでバルクヘテロ接合でしかできなかった、励起子収集とキャリア収集の両立が、水平交互積層接合においても可能であることを証明する結果である。すなわち、励起子をD/A界面に高効率に捕獲し、かつ、途切れないルートによってキャリア収集を高効率で行なう、バルクヘテロ接合では両立が困難な課題を、キャリア横取り出し交互積層接合の構造設計によって、ミリメートルオーダーのマクロな大ききで実現できた。

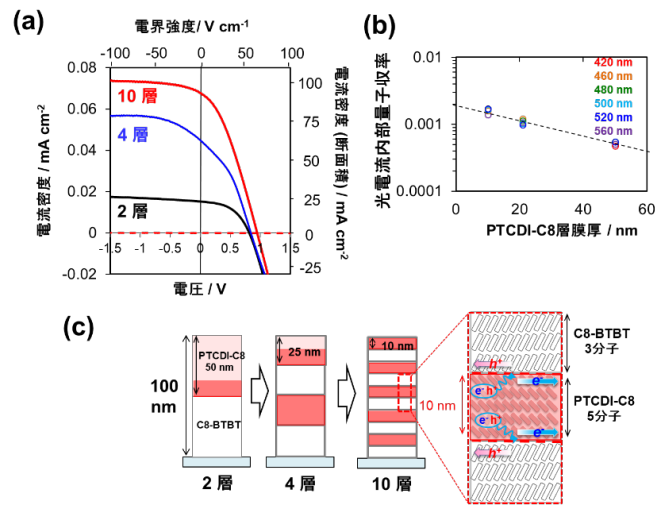


図4 (a) 水平交互多層接合を持つ有機太陽電池の光電流-電圧特性。(b) 光電流量子収率のPTCDI-C8膜厚依存性。(c) 水平交互多層接合(2層、4層、10層)の模式図。トータル膜厚100 nm。10層において1層の当たりの膜厚は10 nmでPTCDI-C8の5分子に相当。

参考文献

- [1] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062 (1991).
- [2] M. Hiramoto, T. Yamaga, M. Danno, K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213105 (2006).
- [3] M. Kikuchi, M. Hirota, T. Kunawong, Y. Shinmura, M. Abe, Y. Sadamitsu, A. M. Moh, S. Izawa, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, *ACS Appl. Ener. Mater.*, **2**, 2087-2093 (2019).
- [4] M. Kikuchi, K. Takagi, H. Naito, M. Hiramoto, *Org. Electron.*, **41**, 118-121 (2017).
- [5] C. Liu, T. Minari, X. Lu, A. Kumatani, K. Takimiya, K. Tsukagoshi, *Adv. Mater.*, **23**, 523 (2011).
- [6] R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. Filho, J. L. Bredas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19281 (2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mitsuru Kikuchi, Masaki Hirota, Thidarat Kunawong, Yusuke Shinmura, Masahiro Abe, Yuichi Sadamitsu, Aye Myint Moh, Seiichiro Izawa, Masanobu Izaki, Hiroyoshi Naito, Masahiro Hiramoto	4. 巻 2
2. 論文標題 Lateral Alternating Donor/Acceptor Multilayered Junction for Organic Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2087 ~ 2093
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.8b02135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Masahiro Hiramoto, Mitsuru Kikuchi, Seiichiro Izawa	4. 発行年 2019年
2. 出版社 NOVA Science Publishers, Inc.	5. 総ページ数 35
3. 書名 Lateral Junction for Single Crystalline Organic Solar Cells	

1. 著者名 平本 昌宏、菊地 満、伊澤誠一郎	4. 発行年 2019年
2. 出版社 月刊「クリーンエネルギー」、日本工業出版（株）	5. 総ページ数 7
3. 書名 水平交互多層接合による新概念有機太陽電池の開発	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考