

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710132

研究課題名（和文） 垂直 p-n 界面制御による新規太陽電池セル構造の実現

研究課題名（英文） Development of vertical p-n junction solar cells

研究代表者

白井 康裕 (SHIRAI YASUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・太陽光発電材料ユニット・主任研究員

研究者番号：40465969

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機半導体薄膜内での p-n 界面の配向制御をナノスケールで実現することにより、有機薄膜太陽電池の大幅な発電効率アップが可能な新規薄膜作製手法を探究した。この一環として、高分子ナノワイヤのテンプレート合成方法を開発するに至った。また、テンプレートサイズが小さい程、導電率が向上することが分かった。すなわち、テンプレートサイズをナノオーダーまで縮小することにより、高分子配向制御の可能性を示唆する結果が得られた。これらの結果を応用することにより、高分子が基板垂直方向に配向した有機薄膜太陽電池の実現が可能である。

研究成果の概要（英文）：We have explored the possibility of the new p-n vertical junction type organic thin-film solar cells. The new vertical p-n junction structure was constructed using polymer nanowires, and at the beginning, we have explored the possibility of controlling morphology of polymer chains in the polymer nanowires. Electrical measurements on the individual nanowires revealed that the template size will affect the resistivity of resulting nanowires. We will apply the templated synthesis of nanowires to other polymeric materials such as P3HT and ladder type conjugated polymers, and try to construct organic thin-film solar cells using the developed synthesis methodology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ構造作製、有機薄膜太陽電池、ナノワイヤ、高分子合成

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、真空プロセス等の製造コスト高の要因を削減でき、容易な大面積化の可能性もあり、その他の Si 系太陽電池等に比べて大幅なコストダウンが期待できる。

ただし、現状ではその変換効率は報告されている最高値でも 6% 程度しかない、寿命が短い、といった課題があり、その実用化は難しい。

2. 研究の目的

本研究では、有機半導体薄膜内での p-n 界面の配向制御をナノスケールで実現することにより、将来的には有機薄膜太陽電池の大幅な発電効率アップが可能な新規薄膜作製手法を研究する。

3. 研究の方法

これまでの研究で高い光電変換効率を得られている有機薄膜太陽電池の薄膜構造は、主にバルクヘテロ型である(図1, 2参照)。ただし、理論的にはこのバルクヘテロ型が最も適した構造とは言えない。図1~2に示す有機薄膜太陽電池の動作原理に基づいて考えると、より精密な p-n 界面構造の構築が必要なのは明白であり、実際、これまでにバルクヘテロ型に代わる様々な新規薄膜構造は提案されて来たが、実現には至っていない。問題はいかに有機薄膜の内部構造制御をナノスケールのサイズで達成するかにある。本研究では、有機半導体の p-n 界面の配向制御をナノスケールで実現することにより、バルクヘテロ型に代わる新規薄膜構造の作製を目指す。

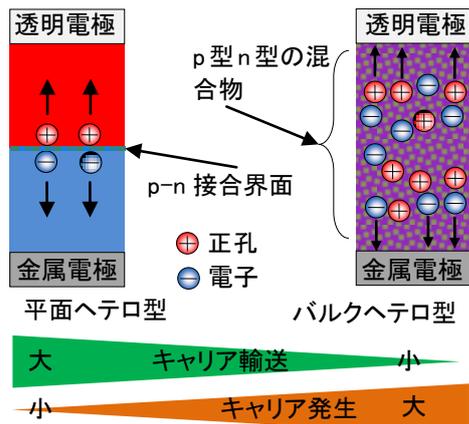


図1 p-n 界面でのキャリアの発生と輸送

図1に p-n 接合部の詳細構造を示す。Si 系半導体の p-n 接合と同様に、接合界面に光電変換層(空乏層)が形成される。しかし、Si 系の光電変換層がミクロンオーダーであるのに対して、有機半導体の場合は数ナノメートル程度でしかない。

したがって、光によって有機半導体中に生成された励起子のうち、電子と正孔に分離されてキャリアになれるのは界面近傍の数ナノメートルに生成した励起子のみであり、それ以外の励起子は p-n 接合界面に到達する前に再結合等により消滅する。この問題を回避するために、現在ではバルクヘテロ型が提案されている(図1右側)。溶液中で p 型と n 型の材料を混合した後に製膜し、p-n 接合界面

を増やす方法である。p 型と n 型の混合物が得られるので、p-n 接合界面は有機半導体層のあらゆる場所に存在し、平面ヘテロ型(図1左側)と比較してキャリアの発生効率は向上する。

ただし、キャリアの発生と輸送の両方が達成されて、始めて光エネルギーを電流として外部に取り出せる。バルクヘテロ型の場合、キャリアは p 型と n 型材料の混合物中を移動するので、その大部分は電極まで到達する前に再結合等により消滅してしまうなど、キャリア輸送能力が犠牲となる。したがって、有機薄膜太陽電池の高効率化において、キャリアの発生と輸送を高度に両立する新規構造の開発が必要不可欠である。本研究では、次の図2に示す新デバイス構造(垂直 p-n 接合)を実現することにより、これらの問題の根本的な解決を目指す。

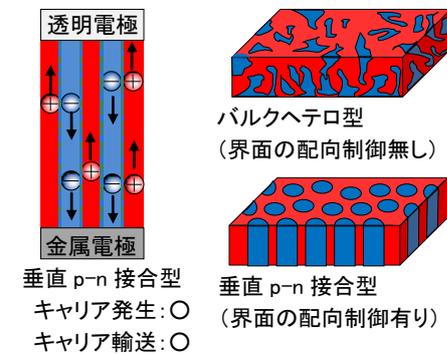


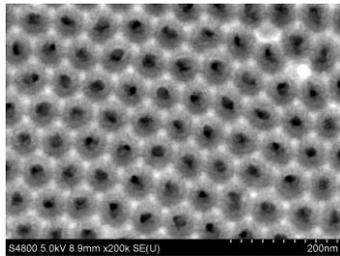
図2. 垂直 p-n 界面制御の概念

本研究グループは、これまでにポーラスアルミナ(図3)と呼ばれるナノサイズの構造を用いて、有機半導体の分子配向制御に関する研究を展開してきた。今回、このポーラスアルミナ構造を有機薄膜作製に応用できれば、図2に示すような垂直 p-n 接合構造をナノオーダーの精度で実現可能なことに注目した。図2に示すような薄膜構造は過去にも提案されているが、高効率化の実現には至っていない。問題はいかに図2に示すような有機材料の形状制御をナノメートルサイズで達成するかにある。励起子の拡散長の問題があるので、この構造をミクロンサイズで達成しても意味がない。そこで本研究では、図3に示すポーラスアルミナを用いて、p 型 n 型有機半導体の配向制御を真のナノスケールで実現する。

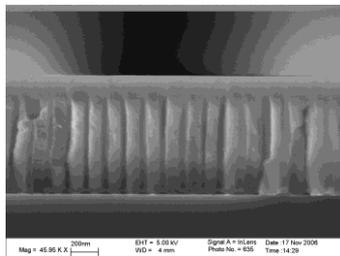
4. 研究成果

高分子を用いた有機薄膜太陽電池の薄膜構造は、デバイス基板上にポリマーを含む有機溶媒を塗布・乾燥・熱処理することにより通常は作製される。この場合、高分子主鎖は基

板に対して水平方向に配向した状態で結晶化しやすい。実際、電荷キャリアの移動度を基板水平方向と垂直方向で比較すると異なり、水平方向の移動度が高いことが確認されている。しかし、太陽電池の場合、電荷キャリアは基板垂直方向に移動する必要があるため、この薄膜堆積手法はベストでは無い。基板垂直方向に配向した高分子膜の合成手法が必要である。



(自己組織的に形成された細孔)



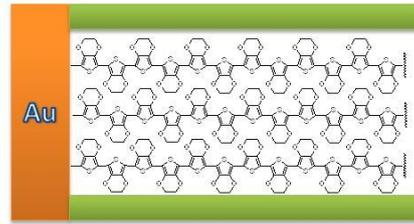
(細孔構造の断面 SEM 像)

図3 ポーラスアルミナの構造 アルミ表面を陽極酸化することにより、ナノサイズの細孔が有る程度規則正しく並んだアルミナ (Al_2O_3) 膜が形成される。細孔のサイズは、直径 10nm～400nm、長さ(アルミナ膜厚)100nm～数十 μm の範囲で自在に制御することができる。

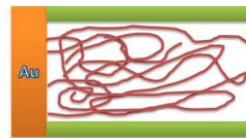
本研究グループは、ポーラスアルミナ構造 (図3) をテンプレートに用いた電解重合により、基板に対して垂直方向に伸びる高分子ナノロッドの合成を試みた (図4)。さらに、この高分子ナノロッド単体を基板上に取り出し、その電気特性を測定したところ、テンプレートサイズが小さい程、導電率が向上することが分かった。すなわち、テンプレートサイズをナノオーダーまで縮小することにより、高分子配向制御の可能性を示唆する結果が得られた (図5)。

得られたナノワイヤの物性を EDX およびラマン分光により詳細に分析したところ、図5に示す導電率の変化は、ナノワイヤの移動度が向上することに起因する現象であることが明らかとなった。すなわち、本手法を用いてポリマーを合成することにより、配向が基板垂直方向に揃った構造を得る事が可能

である。



ポーラスアルミナ細孔内部で PEDOT の電解重合を実施。細孔がテンプレートとなり、ナノロッド又はナノチューブ状の高分子集合体を得られる。



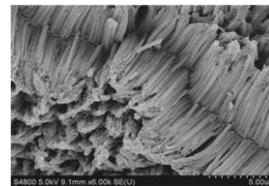
細孔サイズ大：よりバルクに近い構造が得られる。



細孔サイズ小：バルクとは異なる分子配向の揃った構造が得られる。



↓ アルミナ除去



基板垂直方向に伸びた
高分子ナノロッドの SEM 像

図4. ポーラスアルミナのテンプレートを用いた高分子の電解重合 ナノサイズのテンプレートにより、高分子の配向を細孔長軸方向に揃えて制御する。下側 SEM 像はテンプレート除去後の基板表面。ここで、テンプレートの除去後、支えを失ったナノロッドは一部倒れてはいるが、基板にしっかり接続した状態を維持して基板垂直方向に伸びている。

これらの結果を有機薄膜の作製に応用することにより、高分子が基板垂直方向に配向した有機薄膜太陽電池の実現が可能である。垂直 p-n 接合構造 (図2) を有する有機薄膜の作成プランを図6に示す。テンプレート電解重合により、基板垂直方向への配向制御と移動度の向上を図る。

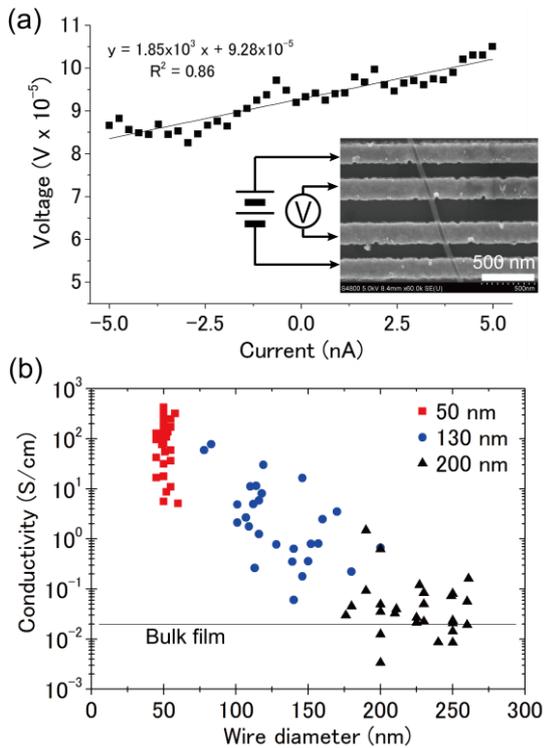


図5.合成されたナノワイヤの電気特性測定結果。ナノワイヤの太さにより単位体積当たりの電気抵抗が変化する。

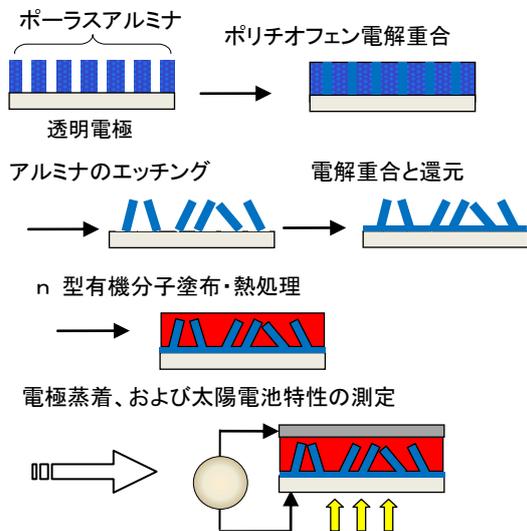


図6. 垂直 p-n 接合型有機薄膜太陽電池の作製プロセス 透明電極 (ITO) 上にポーラスアルミナを形成し、電解重合により高分子ナノロッド(垂直配向ポリマー)を合成する。次にテンプレートを除去後、通常の電解重合を短時間実施し、電極表面を薄く高分子で覆う。この後、最終的な高分子のドーブ量は電気化学的に還元して調節する。高分子ナノロッド間の隙間は C60 誘導体を塗布・熱処理して充填し、垂直 p-n 接合を形成する。最後にメタル電極を蒸着して太陽電池を構成する

図6に示す作製プロセスにおいて、p-n 接合サイズ (ナノロッドの直径・長さ・間隔) をポーラスアルミナのサイズ制御性(図3)を生かして制御することを試みた結果、ナノロッドの直径と長さを 100nm 未満のサイズで作製することに成功した。また、10nm 前後の制度でナノロッドの直径を制御する事も可能である事を見出した (図7)。

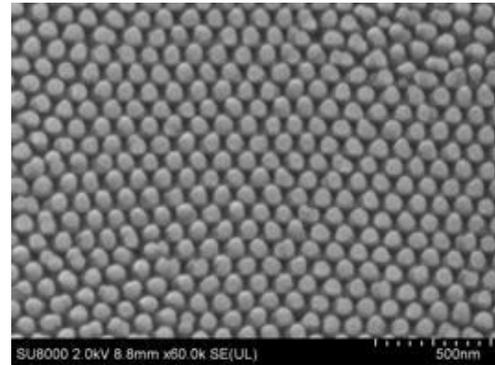


図7. 基板上に並んだナノロッド。直径は約 80nm、長さは約 100nm。

これまでに図7に示すナノロッドにフラーレンを蒸着して作成した太陽電池において、1%未満程度の変換効率を得る事ができた。今後はさらに作製プロセスの最適化等を行い、この構造本来の機能・性能を確認する必要がある。

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1件)

① Shirai, Y.; Takami, S.; Lasmono, S.; Iwai, H.; Chikyow, T.; Wakayama, Y. "Improvement in Carrier Mobility of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanowires Synthesized in Porous Alumina Templates" *J Polym Sci Pol Phys* 2011, *49*, 1762-1768. (査読有)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井 康裕 (SHIRAI YASUHIRO)
物質・材料研究機構・太陽光発電材料ユニット・主任研究員
研究者番号：40465969

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし