

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04807

研究課題名(和文)共蒸発分子誘起結晶化と有機薄膜太陽電池

研究課題名(英文)Co-evaporant induced crystallization and organic photovoltaic cells

研究代表者

嘉治 寿彦(Kaji, Toshihiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90463794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来は厚膜化に不利とされていた低分子ドナー：フラーレン系の標準的な材料であるZnPc:C60の光電変換層を結晶化することで確認した、高分子系の最適値より厚い500 nm以上の膜厚において、定在波を利用するよりも高い電流密度と量子収率を得られる現象、を様々な材料系に適用し、より高い光電変換効率を示す材料でも実証することを目的とした。その結果、従来より高い電流密度は得られなかったものの、多くのドナー材料で同様の傾向を確認した。また、今後この手法を適用するための新規低分子系アクセプター材料を選定できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の開始時の背景としては、有機薄膜太陽電池の研究開発において、低分子真空蒸着系と高分子塗布系で報告されていた光電変換効率の最高値は同程度であった。その後、高分子塗布系においては、非フラーレンアクセプターの新規合成により急激に光電変換効率の向上が報告されている。本研究成果においては、低分子真空蒸着系の有機薄膜太陽電池において、光電変換効率の向上こそは得られなかったものの、多くのドナー材料において厚膜化が可能であることや低分子真空蒸着系に用いることのできるアクセプター材料を見出したことは、今後、低分子真空蒸着系においても高分子塗布系と同様の光電変換効率の向上を見込めることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have confirmed the phenomenon of obtaining higher current density and quantum yield than using standing waves at a film thickness of 500 nm or more, which is thicker than the optimum value for polymer systems, by crystallizing the photoelectric conversion layer of ZnPc:C60, a standard material bends for small molecule donor:acceptor systems, which was conventionally considered disadvantageous for thicker films than 100 nm. The main purpose of this study was to apply this phenomenon to various material systems, and to demonstrate it even for materials that exhibit higher photoelectric conversion efficiency. As a result, although higher current densities could not be obtained, similar trends were confirmed for many donor materials. In addition, we were able to select new small molecule-based acceptor materials for future application of this technique.

研究分野：有機半導体エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 有機薄膜 薄膜成長 結晶成長 有機半導体エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、安価で軽く、フレキシブルな次世代の太陽電池として注目を集めている。その作製法と材料系は主に、湿式印刷(溶液の塗布)による高分子ドナー：フラレン系と真空印刷(真空蒸着法)による低分子ドナー：フラレン系に分けられる。

研究開始当初の背景として、例えば国内では、三菱化学が湿式印刷で作製した窓用シースルー有機太陽電池フィルムを出荷予定であったり(2015.8.7付ニュースリリース)、国外ではドイツの産学官連携によるベンチャー企業の Heliatek 社が真空印刷により 13.2%の当時世界最高効率を報告する(2016.2.8付ニュースリリース)とともにシンガポール政府とも共同し、高層ビルの壁面やガスプラント、遊歩道の屋根などの広大な面積で実証実験をおこない、年間100万m<sup>2</sup>の大量生産に向け、本年9月にも€8000万ユーロ(約80億円)を投資して、生産設備を拡大している状況であった。(2016.9.21付ニュースリリース)

2. 研究の目的

例えば、上記の Heliatek 社の最高効率は主に、広い波長領域の光を吸収し高い開放端電圧も示す材料を用いること、及び、定在波の利用による光学最適化で実現されていた。

ちょうど定在波の腹に光電変換層を配置するのは、低分子ドナー：フラレン系の真空印刷では、光電変換層の最適膜厚が高分子ドナー：フラレン系よりも一桁小さい40nm程度とされ、それ以上厚くすると短絡電流密度とフィルファクターが低下し、それらと開放端電圧の積である光電変換効率も低下するからである。

一方、この膜厚制限の抜本的な解決策として研究代表者は既に、共蒸発分子誘起結晶化法を提案・報告していた。(T. Kaji et al., Adv. Mater., 23, 3320-3325 (2011).)そしてさらに、不利な低分子ドナー：フラレン系の標準的な材料であるZnPc:C<sub>60</sub>の光電変換層をこの方法で結晶化し、電極界面も改良することで、高分子系の最適値より厚い500nm以上の膜厚において、定在波を利用するよりも高い電流密度と量子収率を得られることの再現よい実証に成功していた(図1)。そこで本研究では、この手法を確立して様々な材料系に適用し、より高い光電変換効率を示す材料でも実証することを目的とした。

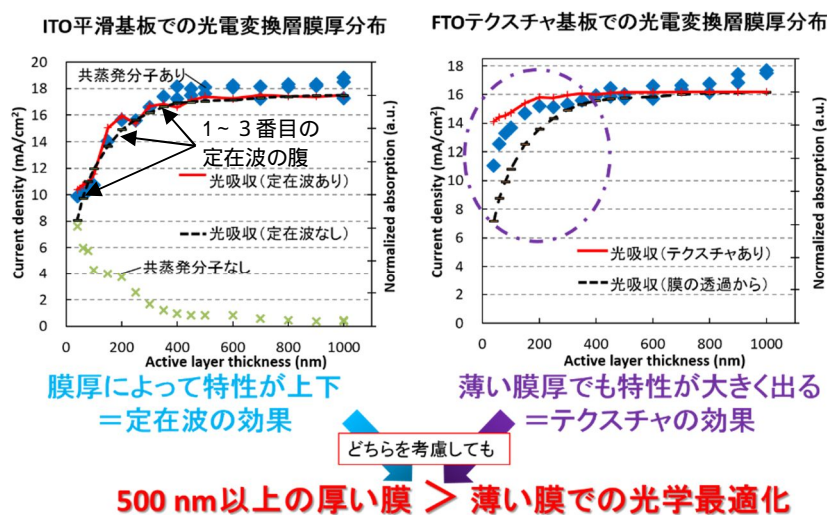


図1. 定在波(実線の吸収の波打ち部)の影響ない光電変換層の膜厚(横軸)500 nm以上までの短絡電流密度( )の様子

### 3. 研究の方法

本研究の目的である「500 nm 以上の膜厚において定在波を利用するよりも高い電流密度と量子収率を得られる」現象は、応募者が考案した共蒸発分子誘起結晶化法を用いて、低分子ドナー系の標準的な材料である亜鉛フタロシアニン (ZnPc): フラーレン (C<sub>60</sub>) を光電変換層として作製した素子でのみ実証できていた。そのため、同様に共蒸発分子誘起結晶化法を用い、広い波長領域の光を吸収する材料・高い開放端電圧を示す材料において、太陽電池素子を作製し実証をおこなった。

特に、亜鉛フタロシアニン (ZnPc) 以外のフタロシアニン系などの従来から知られる材料系と、ヘリアテックと同様のチオフェン系など有機薄膜太陽電池のために合成された材料から開始した。

### 4. 研究成果

研究初年度は、上記の目的とした現象を既の実証できていた ZnPc:C<sub>60</sub> 系において、その様々な特性をより詳細に検討するとともに、最も類似の材料系である ZnPc:C<sub>70</sub> 系においてこの現象の再現を試みた。また特に、上記の ZnPc 以外のフタロシアニン系でも多くの場合に同様の現象が起きることを確認し、さらに、フタロシアニンと同様に数十年前から有機半導体分野で既知でかつ安価な材料系や、有機薄膜太陽電池の高効率化のために合成された材料系、従来から知られる高開放端電圧材料系、ニッケル錯体などの従来から知られる近赤外吸収材料系も加えて、「500 nm 以上の膜厚において定在波を利用するよりも高い電流密度と量子収率を得られる」現象の実証を開始した。

2年度目は、前年度に引き続き、上記目的の現象を既の実証できている ZnPc:C<sub>60</sub> 系において、その様々な特性をより詳細に検討するとともに、類似の材料系である ZnPc:C<sub>70</sub> 系において、この現象が生じにくい原因を追究し、C<sub>70</sub> の純度に起因する低い電子輸送性が原因となり、現象の再現が困難であることを確認した。

また、前年度開始した様々な材料系における検証においても、順次材料系を増やして、特に、緑色吸収材料と励起子分裂材料について、この現象の実証準備のための薄膜成長・素子作製方法の検討をおこなうとともに、C<sub>60</sub> 薄膜の薄膜成長の検討もおこなった。

3年度目も、引き続き、これらの検討を続け、その結果、特にフラーレン系を用いてドナーを変更した場合には、光電変換効率は高くできなかったものの、多くのドナー分子でフタロシアニン系と同様の傾向を確認した。その一方、アクセプターとしてフラーレンの代わりに採用したサブフタロシアニンにおいては、電子輸送がフラーレンより圧倒的に不利であり、やはり同様の現象の再現は困難であることがわかった。

そこで4年度目はフラーレンとサブフタロシアニンにおける知見を基に、新規アクセプターの採用や有機無機ハイブリッド太陽電池への適用の検討や、作製した厚膜素子の光応答速度の測定もおこなった。

当初、3年度目の予定通り、新規アクセプター材料の選定をおこない、選定した材料で結晶化による性能向上の検証を行う予定であったが、選定した輸入試薬の追加実験分の納期が新型コロナ蔓延下の国際情勢に起因して繰り返し大幅に遅延して入手不可能となったため実施できなかった。そのため、最終的に計画を変更し、安価で入手性の高い有機顔料の中から新規アクセプター材料の選定をおこなったところ、有機薄膜太陽電池においてアクセプター性を明確に示す材料を複数以上確認できた。これは、今後、さらに上記の現象を追求するために重要な成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|  |                        |
|--|------------------------|
| 1. 著者名<br>Katayama Mikimasa, Kaji Toshihiko, Nakao Satoru, Hiramoto Masahiro   | 4. 巻<br>8              |
| 2. 論文標題<br>Ultra-Thick Organic Pigment Layer Up to 10 $\mu\text{m}$ Activated by Crystallization in Organic Photovoltaic Cells | 5. 発行年<br>2020年        |
| 3. 雑誌名<br>Frontiers in Energy Research   | 6. 最初と最後の頁<br>4-1-4-12 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.3389/fenrg.2020.00004  | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-              |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Enokido Fuka, Katayama Mikimasa, Kaji Toshihiko                         | 4. 巻<br>57                    |
| 2. 論文標題<br>Organic photovoltaic cell using near-infrared absorbing nickel complex | 5. 発行年<br>2018年               |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics                                     | 6. 最初と最後の頁<br>03EJ05 ~ 03EJ05 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.7567/JJAP.57.03EJ05                                 | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 11件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦, 森承宇, 余語正輝, 榎戸風花       |
| 2. 発表標題<br>低濃度型有機薄膜太陽電池の開放端電圧の結晶化による変化 |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会       |
| 4. 発表年<br>2022年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦, 関直人, 島崎七海                     |
| 2. 発表標題<br>共蒸発分子誘起結晶化法で作製したペンタセン：フラレン混合層の励起子分裂 |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会               |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshihiko Kaji   |
| 2. 発表標題<br>Co-evaporant induced crystallization in vacuum for growth and crystallinity control of organic thin film devices |
| 3. 学会等名<br>ICFPE2021 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>辻亮汰, 嘉治寿彦            |
| 2. 発表標題<br>両極性受光素子材料の探索         |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会2021年ソサエティ大会 |
| 4. 発表年<br>2021年                 |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Michihiro Nakayama, Tetsu Katayama, and Toshihiko Kaji   |
| 2. 発表標題<br>Suppression of Grain Density by the Introduction of liquids during Vacuum Deposition of C60 Thin Films |
| 3. 学会等名<br>KJF-ICOME2021 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦                        |
| 2. 発表標題<br>有機半導体を結晶化する新奇薄膜成長法と太陽電池応用   |
| 3. 学会等名<br>兵庫県立大学「フォトンサイエンスセミナー」(招待講演) |
| 4. 発表年<br>2021年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦, 榎戸風花, 森承宇, 余語正輝, 阿部優樹, 片山美樹雅 |
| 2. 発表標題<br>結晶化した低分子型有機薄膜太陽電池の暗電流のダイオード解析      |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会              |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Shotaroh Nakamura, Toshihiko Kaji  |
| 2. 発表標題<br>Exploration of Lead-Free Organic Inorganic Halide Material for Photovoltaic Applications |
| 3. 学会等名<br>ISOME2020 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦, 角田智亮, 林和輝, 中村翔太郎, 石橋浩伸            |
| 2. 発表標題<br>CsSnI <sub>3</sub> ペロブスカイトの酸化における混合物の影響 |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会2020年ソサエティ大会                    |
| 4. 発表年<br>2020年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Tetsu Katayama, Toshihiko Kaji  |
| 2. 発表標題<br>Variations of the crystal grain density by liquid-introduction during vacuum deposition of thin films |
| 3. 学会等名<br>M&BE10 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tsukasa Komagome, Toshihiko Kaji   |
| 2. 発表標題<br>Relationships between thin film growth and incident angle on substrate surface |
| 3. 学会等名<br>M&BE10 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshihiko Kaji   |
| 2. 発表標題<br>Co-evaporant induced crystallization for extremely thick vacuum-deposited organic photovoltaic cells |
| 3. 学会等名<br>ThinFilms2018 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yuki Abe, Mikimasa Katayama, Toshihiko KAJI  |
| 2. 発表標題<br>Fullerene separation by sublimation and its influence on the performance of organic photovoltaic cells |
| 3. 学会等名<br>SSDM2018 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>榎戸風花, 余語正輝, 片山美樹雅, 嘉治寿彦     |
| 2. 発表標題<br>低ドナー濃度有機薄膜太陽電池における高電圧化の決定要因 |
| 3. 学会等名<br>第79回応用物理学会秋季学術講演会           |
| 4. 発表年<br>2018年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>片山 哲, 嘉治寿彦                     |
| 2. 発表標題<br>共蒸発分子誘起結晶化法によるフラーレン薄膜の結晶粒密度の変化 |
| 3. 学会等名<br>第79回応用物理学会秋季学術講演会              |
| 4. 発表年<br>2018年                           |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦                     |
| 2. 発表標題<br>有機薄膜太陽電池の結晶化と太陽電池特性への影響  |
| 3. 学会等名<br>平成30年電気学会 電子・情報・システム部門大会 |
| 4. 発表年<br>2018年                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>牛久結貴, 嘉治寿彦                       |
| 2. 発表標題<br>キナクリドンを用いた緑色光吸収有機薄膜太陽電池          |
| 3. 学会等名<br>電気学会電子材料研究会「フレキシブル電子材料とデバイス作製技術」 |
| 4. 発表年<br>2018年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>片山 哲, 嘉治寿彦                       |
| 2. 発表標題<br>フラーレン薄膜真空蒸着中の液体導入による結晶粒密度の変化     |
| 3. 学会等名<br>電気学会電子材料研究会「フレキシブル電子材料とデバイス作製技術」 |
| 4. 発表年<br>2018年                             |



|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦  |
| 2. 発表標題<br>真空蒸着中の液体導入による薄膜成長制御と混合膜の結晶化   |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「ドライとウェットを繋ぐ薄膜成長・デバイス作製プロセス技術」～有機ELから太陽電池まで～（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦                                     |
| 2. 発表標題<br>10 $\mu$ mを越える膜厚の有機薄膜太陽電池                |
| 3. 学会等名<br>第8回 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2017年                                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦                            |
| 2. 発表標題<br>有機太陽電池材料とその真空蒸着時の液体導入による結晶化     |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2017年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshihiko Kaji  |
| 2. 発表標題<br>$\mu$ M-THICK VACUUM DEPOSITED PHTHALOCYANINE:C60 PHOTOVOLTAIC CELLS UTILIZING CO-EVAPORANT INDUCED CRYSTALLIZATION |
| 3. 学会等名<br>PVSEC27（国際学会）   |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Fuka Enokido, Masateru Yogo, Mikimasa Katayama, Toshihiko Kaji   |
| 2. 発表標題<br>The research on the principle of high VOC in Schottky type organic photovoltaic cells with low concentrated donors |
| 3. 学会等名<br>SSDM 2017 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshihiko Kaji, Mikimasa Katayama, Satoru Nakao, Ching W. Tang, and Masahiro Hiramoto                      |
| 2. 発表標題<br>Organic photovoltaic cells with active layer thickness beyond optical optimizations up to 10 $\mu\text{m}$ |
| 3. 学会等名<br>13th International Symposium on Functional -Electron Systems (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Fuka Enokido, Mikimasa Katayama, and Toshihiko Kaji                             |
| 2. 発表標題<br>Organic photovoltaic cell using near-infrared absorbing nickel complex          |
| 3. 学会等名<br>9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦   |
| 2. 発表標題<br>真空蒸着中の液体導入による 結晶化と有機系太陽電池 への応用                                   |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会2018年電子情報通信学会総合大会チュートリアル「近未来の電子情報社会を支える次世代蓄電・発電デバイスの新展開」 |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>余語政輝, 榎戸風花, 片山美樹雅, 嘉治寿彦         |
| 2. 発表標題<br>低濃度混合ショットキー接合型有機薄膜太陽電池への共蒸発分子導入 |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会           |
| 4. 発表年<br>2017年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>嘉治寿彦, 片山美樹雅                           |
| 2. 発表標題<br>ピグメントグリーンを用いた有機薄膜太陽電池の検討              |
| 3. 学会等名<br>有機エレクトロニクス・バイオエレクトロニクスに関する見学会および研究討論会 |
| 4. 発表年<br>2017年                                  |

〔図書〕 計2件

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>Toshihiko Kaji   | 4. 発行年<br>2020年 |
| 2. 出版社<br>Springer Nature  | 5. 総ページ数<br>13  |
| 3. 書名<br>「OPV with a crystalline organic pigment active layer up to 10 $\mu\text{m}$ 」 『Organic solar cells』 Chapter 4 |                 |

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>嘉治寿彦  | 4. 発行年<br>2020年 |
| 2. 出版社<br>(株)シーエムシー出版   | 5. 総ページ数<br>8   |
| 3. 書名<br>「10 $\mu\text{m}$ 超の有機顔料半導体層でも動作する結晶化有機薄膜太陽電池」 『機能材料』7月号 |                 |

〔出願〕 計1件

|                                |                   |                     |
|--------------------------------|-------------------|---------------------|
| 産業財産権の名称<br>光電変換膜及び光電変換素子      | 発明者<br>嘉治寿彦, 牛久結貴 | 権利者<br>国立大学法人東京農工大学 |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2019-32045 | 出願年<br>2019年      | 国内・外国の別<br>国内       |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

嘉治寿彦准教授がPVSEC-27「Young Researcher Paper Award」を受賞  
[https://www.tuat.ac.jp/NEWS/winning/20171222\\_01.html](https://www.tuat.ac.jp/NEWS/winning/20171222_01.html)

辻 亮汰さんがエレクトロニクスサイエティ学生奨励賞を受賞  
<https://www.ieice.org/es/jpn/award/student.php>

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関       |  |  |
|---------|---------------|--|--|
| 中国      | 香港科技大学(HKUST) |  |  |