

## 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14日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550170

研究課題名（和文） ナノインプリント技術を用いた有機薄膜太陽電池のデバイス化と高効率化

研究課題名（英文） Development of Efficient organic thin film solar cells using nanoimprint technology

研究代表者

迫村 勝（SAKOMURA MASARU）

横浜国立大学・工学研究院・講師

研究者番号：20235237

研究成果の概要（和文）：ナノ構造界面を有する有機薄膜太陽電池のデバイス化については、パターンの微細化は十分なレベルではなかったものの、その手法は確立できた。高効率化については、やはり微細化が十分ではないため期待された効果は得られなかったが、フラット型デバイスとほとんど同等の効率が観測されたことから、P3HT:PCBM系のデバイスでは、電極とアクティブ層との界面形状にその性能が左右されないという興味深い性質が示された。このような性質は、将来的にデバイス製造の低コスト化を実現するためにも重要と考えられる。また、電荷収集過程がバッファ層による影響を受けにくいなど、ナノ構造界面型デバイス独自のユニークな性質を示すこともできた。

研究成果の概要（英文）：The organic photovoltaic devices (OPVs) with nanostructured interfaces were successfully fabricated. However, the expected effect of the nanostructured interface could not be observed probably due to the insufficiency of the pattern size. The observed performance of photoelectrical conversions of nanostructured OPVs were almost same as that of normal flat type OPVs. This result indicates that the device performance of the P3HT:PCBM system is insensitive to the interface structure between active layer and top electrode, which is important for future low-cost and large-area fabrication of the OPVs. Our studies also suggest the unique property of the nanostructured electrode with which carrier collection through a thick buffer layer is possible.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は環境諸問題解決の為に有効なクリーンエネルギーであり、住宅用ソーラーパネルなどへの普及拡大も見込まれてお

り、液晶に続く我が国の基軸産業として期待が寄せられている。一般にはSi系太陽電池が使用されているが、有機系太陽電池も選択肢の一つとして注目をあつめつつある。国内で

は以前より多孔性 TiO<sub>2</sub> 電極を用いた色素増感型太陽電池の研究が盛んに行われていたが、有機物半導体による p-n 接合型有機薄膜太陽電池についても、その研究が国内外で活発化しつつあり、本研究でもこのタイプのデバイスをターゲットとしている。

## 2. 研究の目的

本研究は、10nm 程度の解像度を有する次世代微細加工技術として注目されているナノインプリント技術による、安価で高効率な有機薄膜太陽電池の製造を究極の目的としている。有機薄膜太陽電池の原理上最大のボトルネックは、バルクから界面に向けた励起子及びキャリアのアクセス不良にある。電極及び p-n 接合界面のナノ構造化で、このアクセス性を改善し、更には、将来的なロール・ツー・ロール製造プロセスを意識したデバイス化技術を確立し、革新的なナノインプリント太陽電池を実現する。

その、有機薄膜太陽電池の原理上最大のボトルネックとは、光吸収後生成した励起子が p-n 接合界面まで拡散、到達するまでのステップにある。励起子はその寿命内に拡散可能な距離は、一般的な条件では数十Å程度と見積もられており、p-n 接合面からその距離を超える場所で光吸収し励起子が発生しても、その励起子は接合面には原理的に到達できない。従って、p、n 各層の膜厚を励起子拡散距離以上に増やしても意味がない。ところが太陽光を無駄なく吸収するためには各層で、励起子拡散距離の十倍程度の膜厚が必要とされている。この励起子拡散距離と膜厚のミスマッチを解消する為に、現在多くのグループで検討されているのが、バルクヘテロ接合によるデバイスである。これは p と n の二成分を混合してバルクヘテロ層とすることで接合界面を立体的に増加させて、吸収も電荷分離も同時に稼ぐ手法である。フタロシアニン色素など低分子材料の場合は共蒸着で、高分子色素の場合はブレンドポリマーによるスピコートでバルクヘテロ層は形成される。実際に有機薄膜太陽電池の最高レベルの変換効率（5%以上）は、このタイプのデバイスで報告されている。しかしバルクヘテロ型の場合 p-n 接合界面の無秩序な配置に起因する以下の重大な欠点が考えられる。

- i) アノードへ向かう正孔とカソードへ向かう電子が錯綜して再結合する
- ii) 内部に孤立し、電極へのアクセスが閉ざされた発電ドメインが存在する

従って、バルクヘテロ接合界面のナノレベルの構造制御が、これらの欠点を解消し、更なる高効率を実現する決め手となる。有機薄膜太陽電池の高効率化の鍵を握るこの接合界面の問題に、本研究では、ナノインプリント技術を駆使することで斬り込む。励起子及

びキャリアの界面へのアクセス性を改善し、太陽電池の高性能化を目指す。更には低コスト・高効率なデバイス化技術への展開も見据えたモデル構築までを実施し、革新的デバイスとしての「ナノインプリント太陽電池」を提案する。

## 3. 研究の方法

本研究でのキーテクノロジーはナノインプリント法とラミネート法である。これら手法のブラッシュアップを進めながら、バルクヘテロ型太陽電池の電極界面のナノ構造化、及び、ナノ構造化プロセスとの一体化を目指したデバイス封止プロセスについて検討を行った。

ナノインプリント法については、プリントパターンを決定する専用モールドの作製をメーカーに依頼するには、多大なコストがかかるため、安価な DVD-R を用いた手法についても検討を行った。スタンプの作成には一般的なエラストマー素材として入手可能なポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。スタンプ表面の状態及び、ナノインプリントを行った有機層表面の状態は AFM により確認した。ITO 上にナノ構造表面を持った有機層をインプリントした後、上部電極として Al を蒸着することでデバイス化を行った。得られたデバイスについては、I-V 特性で発電機能の評価を行った。

ラミネート法については、まず低分子系（亜鉛フタロシアニンフラーレン系など）のフラット型のデバイスについて、ラミネート電極の作成条件の検討を行い、次いでバルクヘテロ型を含むポリマー系デバイスへの適用について調査を行った。ラミネート電極には PDMS を基剤として用いた。これをシリコン基板、またはカバーガラスの平らな面上で固化させることで得たエラストマー基板上に銀を蒸着することでカソード側電極を作成。ITO 上に有機層を蒸着、またはスピコートしたアノードパーツ上にラミネート電極をコンタクトさせることでデバイス化を行った。得られたデバイスについては、ナノ構造デバイスと同様に、I-V 特性での評価を行った。

## 4. 研究成果

①ナノ構造化電極表面による有機薄膜太陽電池の電荷収集過程の改善について検討をおこなった。

一般的な積層型有機薄膜太陽電池は、光電変換層（有機層）に平滑な p-n 界面を持つ平面ヘテロ接合型と呼ばれる構造を持つ。一方、平面ヘテロ接合型素子の発展型であるバルクヘテロ接合型と呼ばれる素子では、p-n 界面が立体的に入り組んだ構造を持つため、より多くの電荷の発生が可能となると考

えられている。本研究ではバルクヘテロ接合型太陽電池の更なる高効率化を目的として、金属と有機層界面のナノ構造化を検討した。

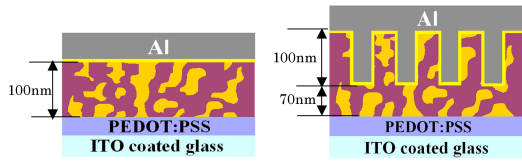


図1. 通常バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池(左)とカソード電極界面のナノ構造化を行ったデバイス(右)

バルクヘテロ接合型太陽電池では、光を吸収したアクティブ層内で、電子及び正孔がランダムな分布で生成するため、電荷収集が行われる電極から遠い位置や孤立したドメイン内で生成した電荷は発電に寄与せず、再結合してしまう可能性が高い。そこで本研究ではアクティブ層内の電荷の電極へのアクセスを改善するためにナノインプリント法を用いて、図1のような、電極と有機層界面を立体的に拡大したデバイスを作製し、通常バルクヘテロ接合型デバイスとの比較を行った。

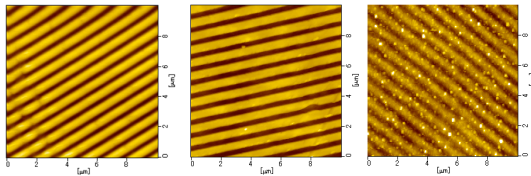


図2. ナノインプリントに用いたPDMSモールド表面(左)、ナノインプリントを行った有機層表面(中央)、有機層表面にBCP及びAlを蒸着したカソード電極表面(右)。

ナノインプリント用のPDMSスタンプ作成には、市販のDVD-Rから保護層及び、記録層を取り除いたポリカーボネート基板によるパターンをモールドとして用いた。アノードとなるITOガラス基板上に導電性高分子 poly(3,4-ethylene dioxy thiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) をスピコートし、ナノインプリント法によってPDMSモールドの表面構造を転写し右図のようなアノード極界面のナノ構造化を行った。この上に p 型有機半導体 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型有機半導体 [6,6]-phenyl-C61-butyrac methyl ester (PCBM) を混合したクロロホルム溶液をスピコートし、有機層を形成、アニール処理の後、bathocuproine (BCP) 及び Al の真空によりデバイス化を行った。

ナノインプリントに用いたPDMSモールドと、ナノインプリントを行った有機層表面

及び、Al電極表面のAFM像を図2に示す。真空蒸着法で蒸着される分子は、主に垂直方向の運動成分を持って被蒸着表面に到達することが考えられるため、Al上(図2右)にもナノ構造が反映されている。Alカソード表面に見られる粒子状の物質はAlの結晶と考えられる。

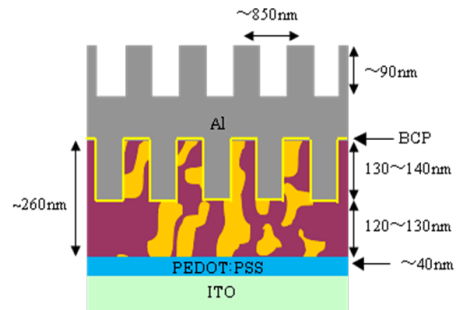


図3. ナノ構造化デバイスの形状とサイズ

これらの観測から、ナノインプリントを行った有機層表面にはラインピッチ 840~850nm、深さ 130~140nm のラインパターンが形成されていることが分かった。また Alカソード表面にはラインピッチ約 840nm、深さ約 90nm のラインパターンが確認できた。

ITO上にスピコートした有機層の厚さは、膜の一部をシリッジ針の先端で除去した時の高低差をAFMで実測することによって、見積もった。ナノ構造化後の膜厚についても、同様の方法で見積もることができた。これらの結果から見積もられた、ナノ構造化デバイスの形状と各部分のサイズを図3に示す。

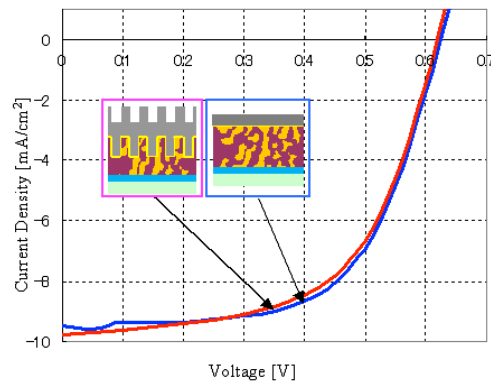


図4. ナノデバイス及びフラットデバイスのI-V特性

ナノ構造化デバイスとフラット型デバイスのI-V特性の比較を図4に示す。アニール等、デバイス作製条件の最適化を行った結果、ナノ構造化デバイスで3.51%の変換効率を達成することが出来た。しかし、わずかなが

らフラット型デバイス (3.62%) を下回る結果となり、目的としていたナノ構造化の効果を得ることは出来なかった。DVD-R をモールドとしたパターンでは、構造の微細化が十分ではなかったことが考えられる。

表1. フラット及びナノデバイスの性能

	FLAT	NANO
$V_{oc} / V$	0.63	0.62
$J_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.43	9.75
FF / -	0.61	0.58
PCE / %	3.62	3.51

興味深いことに、ナノ構造型デバイスもフラット型デバイスも表1に示すとおり、全てのパラメータでほぼ同等のパフォーマンスが得られる結果となった。P3HT:PCBM 系については数多くのグループで検討がなされ、アクティブ層の厚さが 100~300nm の広い範囲で、高いレベルの変換効率が再現性良く得られることが報告されている。このようにデバイスのパフォーマンスが厚さの変化に影響を受けにくいことは、ローコストの太陽電池の開発、製造を実現するためにも重要である。本実験の結果から、P3HT:PCBM 系デバイスでは、厚さのみならず、表面の形状にもそのデバイスパフォーマンスが左右されにくいということが示された。このことは製造のローコスト化の実現にあたっては、同様に注目すべき特性である。

② ナノ構造化電極表面を有する有機薄膜太陽電池と通常のフラット型デバイスとの比較を行い、バッファ層に用いる bathocuproine (BCP) の膜厚に対する挙動の違いを見いだした。

本研究でのフラット及びナノ構造デバイスでは、上部電極の蒸着時に金属蒸着による有機層へのダメージを低減するために bathocuproine (BCP) によるバッファ層の蒸着を行っている。この場合、BCP 層の膜厚が大きすぎると電極への電荷収集が阻害されるために、一般的には5~10nm程度の膜厚が使用されることが多い。しかしナノ構造化デバイスの場合は、図5に示した絵のように、電極の凹凸構造の側面部分にはBCP層があまり付着しないため、膜厚を大きくしても凹凸側面からの電荷収集が可能であると考えられる。そこでフラットデバイスとナノ構造化デバイスのBCP層の膜厚依存性について調査を行った。

5nm、10nm、20nmの三つの異なるBCP層の厚さについてフラット型デバイスとナノ構造デバイスとをそれぞれ作成し、I-V 計測を

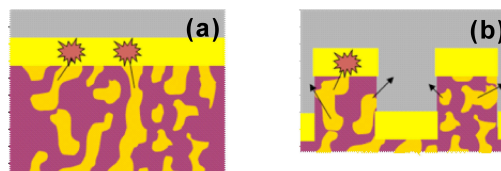


図5. フラットデバイス(a)及び、ナノ構造化デバイス(b)でのバルクヘテロ層/BCP層/電極層の積層構造

を行い、そのパフォーマンスについて調べた。使用したBCPの膜厚に対して、得られた開放電圧(a)、短絡電流密度(b)、フィッファクター(c)、エネルギー変換効率(d)をプロットしたグラフを図6に示す。BCPの膜厚10nmまではフラット型デバイス、ナノ構造化デバイスともに同じような挙動を示したが、膜厚が20nmになるとフラットデバイスでは、予想通り変換効率が大きく落ち込んだのに対して、ナノ構造化デバイスでは10nmと同等レベルのパフォーマンスが維持できることが示された。当初目的とした電荷収集の高効率化以外にもナノ構造化電極にはこのようなユニークな特性が見いだされた。バッファ層の有無にかかわらず、アクティブ層と電極とのコンタクトを確保できるため、今後、様々な応用、展開が可能な有用な手法と考えられる。

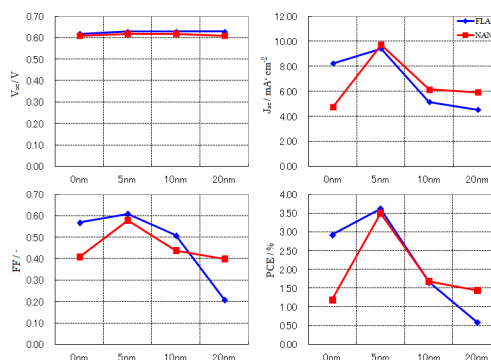


図6. フラット及びナノ構造化デバイス機能の BCP 膜厚への依存性

## 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)

[学会発表] (計 13 件)

- ① B. Delgertsetseg, K. Sarangerel, C. Ganzorig, K. Ueda, M. Sakomura, Thermal annealing effect on the photovoltaic properties of organic solar cells based on ZnPc/C60 and SubPc/C60 heterojunctions,

- International Symposium on Surface Science, Tower Hall Funabori, Funabori, Tokyo, Japan, December 14, 2011.
- ② 新保樹・迫村勝, 有機薄膜太陽電池の高効率化のための Langmuir-Blodgett 膜修飾による電極仕事関数の制御, 日本化学会 第5回関東支部大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2011年8月31日.
- ③ 横倉優矢・迫村勝, 有機薄膜太陽電池の有機層/電極界面のナノ構造化, 日本化学会 第5回関東支部大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2011年8月31日.
- ④ K. Kimura, Y. Yokokura, K. Nam, M. Sakomura, Nanostructured electrode/organic active layer interfaces in bulk hetero-junction solar cells, 6<sup>th</sup> International Symposium on Organic Photochromism, Yokohama, October 21, 2010.
- ⑤ 木村佳・迫村勝・横倉優矢, 有機薄膜太陽電池の有機層/電極界面のナノ構造化, 日本化学会 第4回関東支部大会, 筑波大学筑波キャンパス, 2010年8月30日.
- ⑥ 酒井麻里子・迫村勝・鶴見和磨, 1,6-二置換ピレン活性剤のポリイオンコンプレックス型LB膜内での蛍光消光, 日本化学会 第4回関東支部大会, 筑波大学筑波キャンパス, 2010年8月30日.
- ⑦ 吉田有希・濱口峻・南官祐・迫村勝, p-n 接合界面へ電荷移動中間層を導入した有機薄膜太陽電池の光起電力特性, 日本化学会 第4回関東支部大会, 筑波大学筑波キャンパス, 2010年8月30日.
- ⑧ 鈴木貴士・金丸恭子・迫村勝, ナノインプリント法を用いた有機薄膜太陽電池の p-n 接合界面のナノ構造化, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月4日.
- ⑨ 洞ヶ瀬朝達・迫村勝, Langmuir-Blodgett 膜修飾 ITO 電極を用いた有機薄膜太陽電池, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月4日.
- ⑩ 吉田有希・迫村勝・秋山泰彦, ラミネート法を用いた有機薄膜太陽電池の上部金属電極の検討, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月4日.
- ⑪ 堀江一樹・迫村勝・酒井麻里子・木下千鶴, ポリイオンコンプレックス型 Langmuir-Blodgett 膜内での面内光電荷拡散の促進, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月4日.
- ⑫ 金丸恭子・木村佳・横倉優矢・鈴木貴士・迫村勝, ナノインプリント法を用いたバルクヘテロ接合型太陽電池の金属/有機

層界面のナノ構造化の検討, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月5日.

- ⑬ 木村佳・迫村勝・金丸恭子, ナノ構造化電極表面を用いたバルクヘテロ接合型有機太陽電池のデバイス化の検討, 日本化学会 第3回関東支部大会, 早稲田大学理工キャンパス, 2009年9月4日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

迫村 勝 (SAKOMURA MASARU )  
 横浜国立大学・工学研究院・講師  
 研究者番号：20235237

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：