

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 25 年 6 月 11 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360123

研究課題名（和文） 高起電力有機薄膜太陽電池のための新奇ナノ材料開発と構造制御

研究課題名（英文） Improvement of open-circuit voltage in organic solar cells by the insertion of ultra-thin carrier selective layers and new types of self-organized organic semiconductors

研究代表者

伊東 栄次（ITO EIJI）

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：50303441

研究成果の概要（和文）：本研究では有機太陽電池の発電時の電圧ロスを無くして高起電力化するための材料やデバイス構造を検討した。バルクヘテロ接合型太陽電池の発電ロスを減らすための積層構造に、酸化チタンナノシートと酸化モリブデン等のキャリア選択層を上下に配置したナノハイブリッド構造により界面が改善され起電力や曲線因子が大幅に向上した。積層型や新規開発した液晶性フタロシアニンを p 型層とした素子でもキャリア選択層の効果が得られた。内部光電子放出法や極低温での実験から低温で理論限界に近い起電力も得られ、新材料や構造制御の重要性が明らかとなった。また、液晶性フタロシアニンの分子カラムの配向制御（ホメオトロピック配向）条件も検討した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed the multilayered solar cells fabricated by both vacuum and solution processes. The open-circuit voltage increases with the insertion of carrier selective layers and with the increase in ionization potential (IP) of donor materials. The contributions of ultrathin titania nanosheet (TN) crystallites were also studied in both an inverted bulk-heterojunction (BHJ) cell in indium tin oxide (ITO)/titania nanosheet (TN)/poly(3-hexylthiophene)(P3HT): phenyl-C61-butyric acid methylester (PCBM) active layer/ MoO₃/Ag and a conventional BHJ cell in ITO/ MoO₃/ P3HT:PCBM active layer/ TN/ Al multilayered photovoltaic devices. The ultra-thin TN film decreased the leakage current and increased the open circuit voltage (V_{OC}), fill factor (FF), and power conversion efficiency (η). We also developed the new-types of discotic liquid crystals for the spontaneous perfect homeotropic alignment. .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2011 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2012 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気工学

キーワード：電気・電子材料

(半導体、誘電体、磁性体、超誘電体、有機物、絶縁体、超伝導体など)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池の研究は、1990 年代以降

に発案された pin 型有機薄膜太陽電池やバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の登場と、n 型のフラーレン誘導体や p 型のポルフィリ

ンやフタロシアニン系材料及び新規導電性高分子等の新材料開発により飛躍的な性能向上を果たしている。

印刷法で製造エネルギーが少なくできる有機薄膜太陽電池はエネルギーペイバックタイムが短く、軽量、柔軟、製造コストが安い等の利点があり効率と寿命さえ改善すれば、携帯品や窓やカーポートの屋根等の小型発電等で実用化の可能性は十分ある。現在、代表的単セル構造のバルクヘテロ接合型(BHJ)有機薄膜太陽電池で例えばフラーレン誘導体(PCBM)と可溶性ポリチオフェン(P3HT)や類似材料を用いた系で5%近い効率が報告されているが、これをさらに2倍にして効率10%にするための鍵は、

- (1) 起電力(開放端電圧)を1V以上に増加すること(PCBM/P3HT系では0.6V程度)
- (2) キャリア輸送・取り出し効率を改善しフィルファクター(FF)を高くする(0.7 - 0.8)こと、及び
- (3) 可視光だけでなく近赤外光を有効利用して光電流を増加する

ことなどが挙げられる。(1)の起電力1V以上を得るには、有機薄膜太陽電池のp型半導体(ドナー)の価電子帯に対応するHOMO準位とn型半導体(アクセプター)の伝導帯に対応するLUMO準位のエネルギー差 ΔE が1eV以上となる材料の組合せや新材料開発が必要である。ただしこれだけでは不十分である。有機半導体は単体ではキャリアを持たない誘電体のようにふるまい、Siのpn接合における拡散電位に相当する電圧を電極の仕事関数差によるビルトインポテンシャル V_{bi} で図1のように補う必要がある。特に、ワイドギャップで仕事関数が小さな「電子取り出し用」と仕事関数が大きな「正孔取り出し用」のバッファー層を用いれば V_{bi} が大きくなってキャリア輸送性が向上し、逆方向に移動するキャリアや励起子のブロック層としても機能し、(2)の FF も向上するなど効率の一層の向上が見込める。従来のキャリア取り出し層は高抵抗で欠陥があり後処理も必要だが、欠陥が無い極薄のナノ酸化膜が得られれば起電力と FF の両者を大幅に向上できると考えた。(3)の光電流の増加は、既存の有機半導体の多くが可視光を吸収するので近赤外光も吸収するローギャップ材料が有効である。同時に高い起電力と FF を得るには、HOMO準位が深く、キャリア輸送性にも優れた新材料開発が必要であり、最適化した新奇ナノ構造と新規半導体材料が高性能化の鍵である。

2. 研究の目的

本研究はナノ酸化膜を用いた新奇ナノ構造と半導体で太陽電池の起電力や FF 向上を行う。

- (1) 有機半導体やキャリア取り出し層の組み合わせを変えて ΔE と V_{bi} と起電力の関係を明らかにし、起電力1Vを超える高起電力有機薄膜太陽電池を実現する。
- (2) 酸化チタン「ナノシート」を有機薄膜太陽電池のキャリア取り出し層に用いた新奇ナノ構造で起電力と FF をさらに向上する。
- (3) フタロシアニンとフラーレンの超分子構造の液晶半導体を有機薄膜太陽電池用に分子設計し、デバイス評価を行い、究極のバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池実現の可能性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 高起電力化に向けた検討

有機薄膜太陽電池の起電力の最大の鍵はn型半導体(アクセプター)のLUMO準位とp型半導体(ドナー)のHOMO準位のエネルギー差 ΔE がpn接合のヘテロ界面の実質的なエネルギーギャップとなるため、イオン化ポテンシャル(IP)が異なるp型半導体の材料を用意し、これとn型半導体であるフラーレンとの積層膜や混合膜における起電力を比較検討した。 ΔE を増加するためにp型半導体のHOMO準位位置(IP相当)を深くするとITOとp型半導体の界面に電位障壁が形成されるため、酸化ニッケルや酸化モリブデンの極薄膜を挿入し接触抵抗の改善と実質的な V_{bi} 値の増加を試み、比較検討した。

また、起電力は温度上昇とともに低下し効率低下要因となることから ΔE と V_{oc} を温度を40~350Kのあいだで変えて評価した。特に温度と起電力及び、材料やキャリア選択層、特に正孔取り出し層の影響について調べた。また、作製した有機薄膜太陽電池のヘテロ接合の実界面におけるHOMO-LUMO準位差を評価するために内部光電子放出法を用いて量子効率を高感度に調べた。

(2) ナノシートをキャリア取り出し層に有する塗布型有機薄膜太陽電池の研究

酸化チタンナノシートは1層あたりの膜厚が約1nmの二次元シート状の極薄n型半導体である。本研究では水に分散した酸化チタンナノシートとカチオン系の高分子材料を交互に積層する交互吸着法により製膜した。ITO付きガラス基板上に酸化チタンナノシートを製膜し、その上に典型的なバルクヘテロ接合型太陽電池の活性層であるpoly(3-hexyl thiophene)(P3HT)と可溶性のフラーレン誘導体であるPCBMの混合膜を塗布し、その上に酸化モリブデンとAg薄膜を蒸着した逆構造型のバルクヘテロ接合型太陽電池とした。ナノシートの厚さの最適化やカチオン系高分子依存性や、下部電極の仕事関数による違いについても検討を行った。

また、ITO電極上に正孔取り出し層、活性

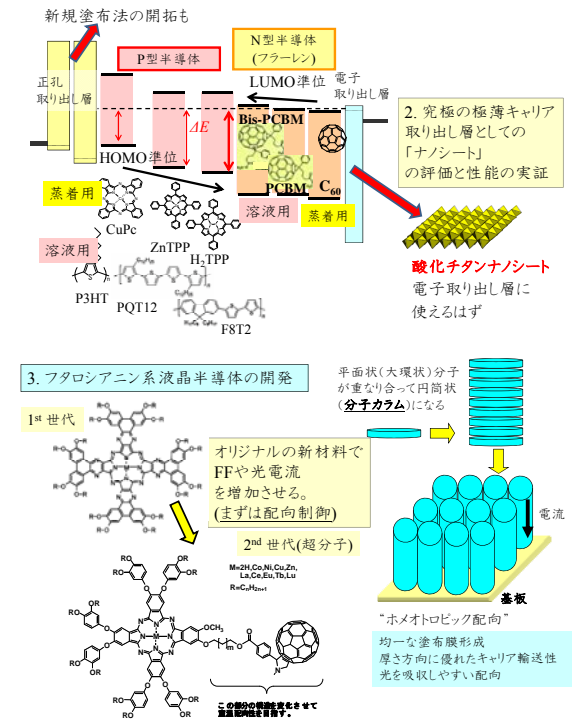
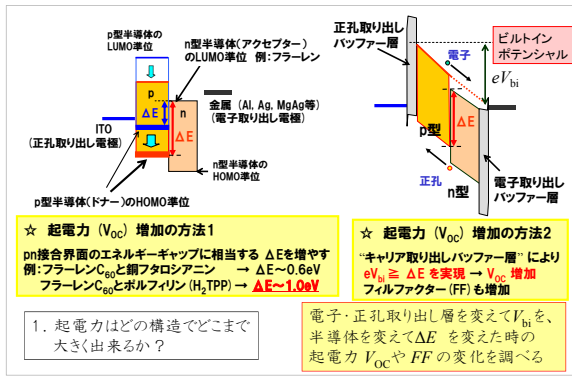


図1 研究計画・方法の概要

層を堆積後、酸化チタンナノシートと Al 電極を積層した順構造型のバルクヘテロ接合型素子についても検討を行った。

(3) 液晶半導体を用いた新規有機薄膜太陽電池開発に向けた基礎的研究

フタロシアニンは有機半導体の中で耐熱性や耐候性、耐薬品性に優れた例外的な化合物であり、可視光から近赤外域に高い光吸収係数を有するため有機薄膜太陽電池開発初期より精力的な研究が行われている。有機薄膜太陽電池の効率向上には高いキャリア輸送能と励起子拡散長が短いことを補完するために界面の比表面積を大きくするか、分子配列制御により励起子拡散長を長くする必要があるのである。そこで、液晶半導体に着目し、信州大学繊維学部の太田と有機太陽電池に向けた材料開発を行うこととした。特に、太田が先駆的に開発した液晶性フタロシアニンは円盤状のフタロシアニン分子が自己組織化によりスタッキングして分子カラムを

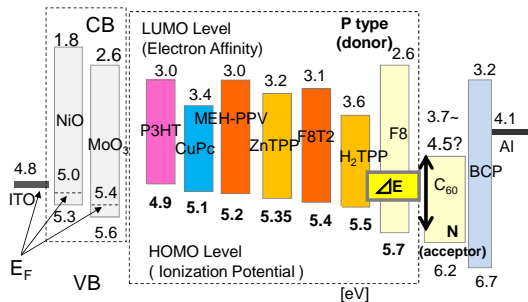
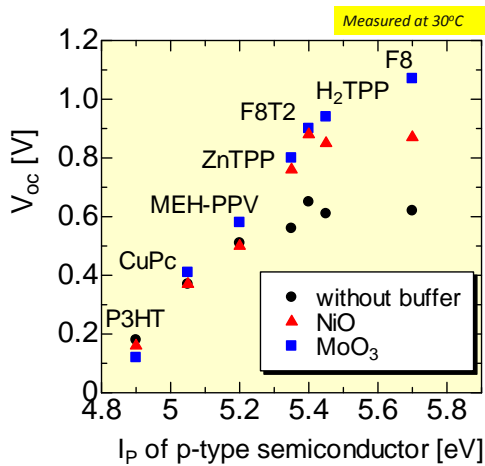
形成する。この分子カラムを図1のように基板に垂直な方向に配列できれば高いキャリア輸送能が得られると予想されることから、液晶性フタロシアニンの開発と併せて、同材料を有機溶剤に溶かして薄膜形成するための製膜条件の検討を行った。液晶性フタロシアニンの側鎖にフラーレン誘導体を共有結合させた超分子の開発と製膜条件の検討を行った。本研究では主に液晶性フタロシアニンの開発と薄膜化による有機薄膜太陽電池応用を中心に進め、超分子については新規材料の合成と製膜、特に配向制御性の可能性の検討までを行うこととした。

4. 研究成果

(1) 高起電力化に向けた検討

図2に本研究で作製した積層型有機薄膜太陽電池の素子構造と各材料のエネルギーダイアグラムを示す。光電変換特性の測定は真空中にて行った。温度依存性はクライオスタットにて40から350Kの範囲でAM1.5相当の白色光をITO電極側から照射しながら行った。光電流スペクトルの測定は150Wのハロゲンランプの光を短波長カット用の光学フィルタとモノクロメータにより単色化して同じ計測チャンバー内で測定した。

各種積層型素子の室温(30°C)における起電力とp型半導体(ドナー)のイオン化ポテンシャル(IP)の関係を調べたところIPの増加に伴い、起電力は増加しており、ドナーのHOMO準位とアクセプタのLUMO準位のエネルギー差 ΔE が起電力の上限を決定することがわかる。IPが小さなドナー材料を用いた場合、バッファ層の有無による起電力の差は殆ど見られないが、IPが大きなドナーを用いた場合は酸化膜バッファ層が無いと $IP > 5.2\text{eV}$ では起電力が0.6~0.7V付近で飽和した。ITOとAl電極の仕事関数差に着目すると図から約0.7eVと見積もられこの差が起電力の上限となったと考え、NiOや MoO_3 層を薄く挿入すると ΔWF が増加し、NiOでは $IP > 5.4\text{eV}$ で0.9~1Vで飽和し、 MoO_3 では1Vを超える起電力が得られ、目標とした1V以上を得た。図3に本研究で用いた代表的な積層型、及びバルクヘテロ接合型素子の起電力の温度依存性を示す。特に積層型素子における起電力の温度変化が著しく、CuPc/ C_{60} の素子では350Kでは約0.3Vであった起電力が40Kでは0.8~0.85Vとなった。バルクヘテロ接合型素子では積層型素子ほどの温度変化は得られなかったが、やはり低温になるほど起電力が増加し、P3HT/PCBMでは約0.2Vの温度変化が得られた。 ΔE が大きい方が起電力の変化は若干少ないようである。低温では $V_{ocMAX} \sim IP - 4.5$ [V]を大きく上回る起電力が積層型構造素子において得られたので、内部光電子放出法を用いて入射光のエネルギー



Energy Diagram

Both ΔE and the built-in potential V_{bi} across the film are important for V_{oc} !

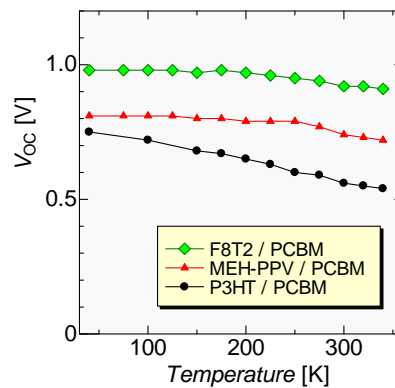
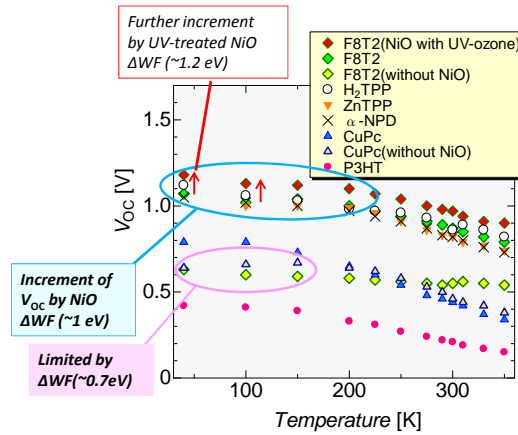
Without buffer : $V_{bi} \sim 0.6-0.7\text{eV}$
 With NiO : $V_{bi} \sim 0.9\text{eV}$
 With MoO₃ : $V_{bi} \sim 1.3\text{eV}$

図2 積層型有機薄膜太陽電池の起電力とp層のイオン化ポテンシャル(IP)の関係及び、正孔取り出しバッファ層挿入効果(@30°C)

しきい値から ΔE を見積もった結果、しきい値エネルギーは温度を変えても殆ど変化せず HOMO-LUMO 準位の主たる位置は変わっていないと考えられる。ドナーの HOMO 準位位置が温度によって変わらないとして、IP からエネルギーしきい値を差し引いた値をフラーレンの LUMO 準位位置と仮定すると C60 は 4.1eV, PCBM は 4.0eV と見積もられた。すなわち、起電力は低温では ΔE にかなり近づくと考えて良い。詳細については今後継続して検討していくべき課題と考えている。

(2) ナノシートをキャリア取り出し層に有する塗布型有機薄膜太陽電池の研究

順構造型セルについて TN 層の挿入効果や対極側に配置した正孔選択層の効果について検討した。図 4(a), (b) に暗状態及び光照射時における順構造型セルの電流-電圧特性と TN 層の堆積回数、及び正孔選択層による違いを示す。順構造型セルにおいては Al 電極の仕事関数が小さいため、電子選択層を挿入



Temperature dependence of V_{oc} in IBHJ cell (ITO/ TiO_2 /BHJ/ MoO_3 /Ag devices)

図3 (上) 積層型有機薄膜太陽電池の光(AM1.5)照射時の起電力の温度依存性とNiO層の効果 (下) バルクヘテロ接合型太陽電池(塗布型)における起電力の温度依存性

しなくても暗電流には比較的良好な整流特性が得られている。しかし 0V 付近では漏れ電流が大きく影響しており、大気中で製膜したこともあってか V_{oc} や FF は小さいことがわかる。結果的に表 1 に示すように V_{oc} は 0.35V, 電力変換効率率は 1.27% と逆構造型セルと比べると低い結果となった。次に、PEDOT-PSS を正孔選択層(正孔注入・取り出しバッファ層)とした素子において、TN 層の堆積回数を 1 回(1L), 2 回(2L), 3 回(3L) と増やしていくと、順バイアスと逆バイアス共に漏れ電流が低減していくことがわかる。3 層堆積すると TN 層によりほぼ完全に有機層が覆われて性能が向上した。同図(b) の光電流を比較すると 0 層に比べて TN 層を 1 層入れただけでも V_{oc} が増加しているが、3 層とすることでさらに V_{oc} と FF が共に増加した結果効率が向上していることがわかる。なお、さらに TN 層を厚くすると性能の向上はみられずむしろ低下した。TN 層の直列抵抗の影響と考えている。また、PEDOT-PSS の代わりに酸化モリブデンを正孔選択層とした素子においては、短絡光電流は殆ど増加しないかむしろ若干低下したが、FF や V_{oc} がわずかに増加し、効率が 3% を超えた。

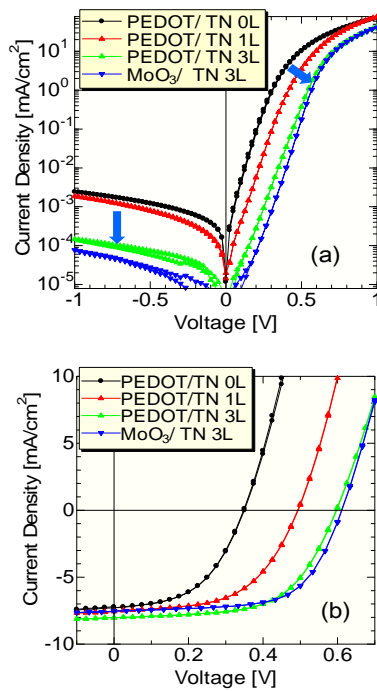


図4 ITO/ PEDOT-PSS (or MoO₃)/ P3HT: PCBM/ TN (0, 1, 3L) MoO₃/ Ag 構造の逆構造型セルの電流-電圧特性 (a) 暗状態、(b) 光照射時

水の接触角から撥水性であった有機活性層表面がわずか3層（厚さ 3-4nm）の TN 層により親水性となった。断面 TEM 像からナノシートが無い場合には金属電極が有機活性層中に蒸着時に侵入し不明瞭な界面となり漏れ電流の原因となったことが判明した。ナノシートがあると界面が明瞭になり、金属原子の侵入が抑制され漏れ電流の抑制や性能向上につながった。ITO 上に TN 層の厚さ（層数）を変えて作製した逆構造型セルに

表 1 TN 層を電子選択層とした順構造型セルの太陽電池特性パラメータ

TN層数	ホール 選択層	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η(%)
without TN (0L)	PEDOT:PSS	7.28	0.35	0.50	1.27
1 L	PEDOT:PSS	7.53	0.49	0.55	2.04
3 L	PEDOT:PSS	8.03	0.60	0.60	2.86
3 L	MoO ₃	7.83	0.61	0.63	3.01

においても酸化チタンナノシート(TN)を1層挿入するだけで漏れ電流は大きく減少し 1V における整流比が 10 万倍以上となった。TN 層を挿入すると1層でも起電力が改善されるが短絡光電流は低下せず性能が向上した。TN 層を2層にすると V_{oc} とフィルファクター-FFが増加し効率が 0.8%から 1.8%となったが光電流に S 字カーブとなった。下部電極の仕事関数を小さくすることで電極と TN 界面

の電子注入障壁が低下し FF と効率が増加した。しかし、電極をアナターゼ相の TiO₂ 膜にするには 500℃の高温プロセスを要するため、TN 形成時に組み合わせる高分子を電子輸送性の高分子半導体に変えて熱処理を行いダイポール層の形成を試みた結果、接触抵抗が大幅に低下し、高温処理を行うことなく効率を 2.4%まで増加することが出来た。これらの詳細な検討にはインピーダンス解析その他が必要となってくると考えられる。これらは今後の課題と考え、p 及び n 型半導体の新規開拓を含めて引き続き継続的な研究を進めている。

(3)液晶半導体を用いた新規有機薄膜太陽電池開発に向けた基礎的研究

本研究では有機半導体の中でも例外的に優れた耐熱・耐候性を有するフタロシアニンの誘導体に着目した。可溶化するために用いる置換基の配置や構造を制御し、フタロシアニン環（円盤状分子）がスタッキングして形成する分子カラムの配向方向を自己組織化により制御することを目指し、新規材料の合成と薄膜の配向状態の評価・解析を行った。

太陽電池では分子カラムを基板面に垂直に並べたホメオトロピック配向が理想（図 1 参照）と考えられる。しかし、研究開始当初の段階ではディスコティック（円盤状）分子自体の開発が世界的にみても進んでおらず、手探りの中で新規合成した分子の薄膜化と太陽電池の試作を目指した。このため、太陽電池としての実証に関しては十分な成果を得る段階までは到達しなかったがカラムを図 5 のように窒素や酸素原子を有する可溶性置換基を持つ液晶性フタロシアニンにおいてホメオトロピック配向可能であることを初めて見出した。また、図 6 に示すフライングシード型の液晶半導体は 400℃を超える驚異的な耐熱性と可溶性を併せ持つ新概念の半導体である。この他にもフタロシアニンとフラーレンの超分子の合成も行いホメオトロピック配向することも見出した。最終年度でようやくこれらの新規材料を合成できたことで新たな有機太陽電池の開発と新しい学術領域が展開可能となったと考えている。現在は、これらの極薄膜の作製技術の検討を行っており、太陽電池特性も得られ始めている。今後は、太陽電池に用いる 100nm 以下の薄膜化が課題となる。継続的な研究と、高効率・高耐久性の太陽電池応用に向けた検討を進めていく予定である。

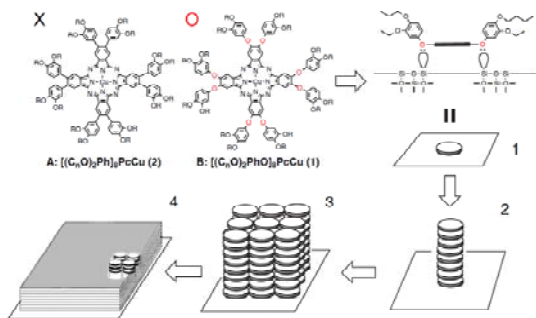


図5 新規合成した液晶性フタロシアニンの分子構造例 (成果)と分子カラムの配向(ホメオトロピック配向)の概念図

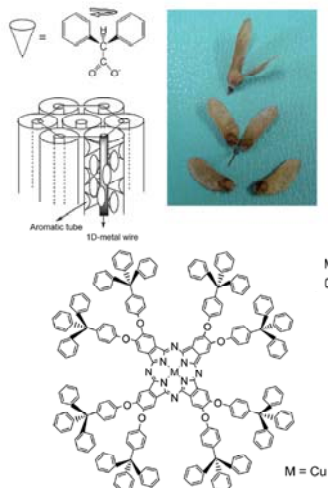


図6 新概念のフライングシード型液晶性半導体

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 3 件)

- 1) E. Itoh, Y. Maruyama, and K. Fukuda, "Photovoltaic properties of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cell with Ultrathin Titanium Oxide Nanosheet as Electron Selective Layer", Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 04CK05. 査読有 DOI: 10.7567/JJAP.52.04CK05
- 2) T. Kamei, T. Kato, E. Itoh and K. Ohta, "Discotic liquid crystals of transition metal complexes 47: synthesis of phthalocyanine-fullerene dyads showing spontaneous homeotropic alignment", J. of Porphyrins and Phthalocyanines 16 (2012) 1261-1275. 査読有 DOI:10.1142/S1088424612501349
- 3) Y. Takagi, K. Ohta, S. Shimosugi, T. Fujii, and E. Itoh, "Flying-seed-like liquid crystals 2: unprecedented guidelines to obtain liquid crystalline compounds", J. Mater. Chem. 22 (2012) 14418. 査読有 DOI: 10.1039/C2JM32284F.
- 4) E. Itoh and T. Shirotori, "Relationship between Work Function of Hole Collection Electrode and Temperature Dependence of Open-Circuit Voltage in Multilayered Organic Solar Cells",

Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 02BK14.

査読有 DOI:10.1143/JJAP.51.02BK14

- 5) E. Itoh, Y. Maruyama and K. Fukuda, "Fabrication of Inverted Bulk-Heterojunction Solar Cell with Ultrathin Titanium Oxide Nanosheet as an Electron-Extracting Buffer Layer", Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 02BK13. 査読有 DOI: 10.1143/JJAP.51.02BK13

[学会発表] (計 4 6 件)

- 1) 丸山恭剛, 福田勝利, 伊東栄次, "酸化チタンナノシートを用いたバルクヘテロ接合有機太陽電池の高起電力化に向けた検討", 平成 24 年応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 16p-C-8, 2012 年 11 月 16 日, 富山県民会館 (発表奨励賞)
- 2) 伊東栄次, 奥原健太, 白鳥俊樹, "有機薄膜太陽電池の高起電力化に向けた取り組みと内部光電子放出法による HOMO-LUMO 界面エネルギー差の評価", 第 73 回応用物理学会学術講演会 11p-PB1-9, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学
- 3) E. Itoh, Y. Maruyama, and K. Fukuda, "Hybrid Bulk-Heterojunction Solar Cells with Ultra-thin Titania Nanosheet as an Electron Buffer Layer", 2012 MRS Spring Meeting Symo. J, J10.38, 2012 年 4 月 11 日, 米国サンフランシスコモスコ国際会議場.
- 4) E. Itoh, Y. Maruyama, and K. Fukuda, "Fabrication of the Inverted Bulk-Heterojunction Organic Solar Cell on Ultra-thin Titania Nanosheet", 2011 MRS Fall Meeting, Symo. H, H9. 40, 2011 年 11 月 30 日, 米国ボストン ハイネス会議場.
- 5) 白鳥俊樹, 伊東栄次, "積層型有機太陽電池の起電力の温度依存性と正孔取り出し電極の仕事関数の関係", 第 72 回応用物理学会学術講演会, 1a-L-15, 2011 年 9 月 1 日, 山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 栄次 (ITOH EIJI)
信州大学・工学部・准教授
研究者番号: 50303441

(2) 研究分担者

太田 和親 (OHTA KAZUCHIKA)
信州大学・総合工学系研究科・教授
研究者番号: 70160497

(3) 連携研究者

福田 勝利 (FUKUDA KATSUTOSHI)
京都大学・産学連携本部・特定准教授
研究者番号: 80504331