高効率有機薄膜太陽電池

平本 昌宏

分子科学研究所

要旨

有機太陽電池の基礎原理と p-i-n 接合の概念について解説する。変換効率向上の方法として、共蒸着 i 層のナノ構造設計、有機半導体の超高純度化技術、フタロシアニン J 凝集体による近赤外利用技術等を紹介し、5%を越える変換効率が得られることを述べる。

1. はじめに

固体型有機太陽電池の歴史は古く(図1)、1958年の M. Calvin の研究までさかのぼる が、大きなブレイクスルーは、1986年に C. W. Tang が、銅フタロシアニン(CuPc)とペリ レン顔料の有機半導体2層セルにおいて1%の変換効率を報告したことである¹⁾。その後、 有機半導体分野の研究者が有機電界発光(EL)ディスプレイの研究に集中したために顧みら れなかった時期が続いた。しかし、2000年以降、変換効率の向上が著しく²⁻⁴⁾、低コスト、 軽量、フレキシブル、塗布可能性、資源的制約なし、などの特徴をあわせ持つため、シリ コン系セルの次にくる、より安価な次世代太陽電池の最も有力な候補となりつつある。

2006 年度から、固体型有機太陽電池が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NED0)国家 プロジェクトとして初めて取り上げられ、数年内に変換効率7%、セル面積1 cm²、長期動 作 100 時間以上の目標値が設定されている。有機太陽電池には、有機電界発光 (Electroluminescence : EL) と同じく、低分子蒸着薄膜系とポリマー(高分子)系²⁻⁴⁾が あるが、本稿では前者を例に解説する。

2. 有機太陽電池の基礎

本節では、固体型有機太陽電池の基礎的事項を述べる。クーロンの法則

 $F = (1/4\pi \epsilon \epsilon_0) (q_1 q_2/r^2) には、分母に比誘電率(\epsilon)が入っている。 \epsilon_0 は絶対誘電率、q_1 、$ $q_2 は電荷、r は電荷間の距離である。よって、 <math>\epsilon$ が小さい媒体中ではプラスとマイナス電 荷は大きな引力を感じ、 ϵ が大きい媒体中ではプラスとマイナス電荷は比較的小さな引力 を感じる。無機半導体は ϵ が大きく、例えば、GaAs では ϵ は約 13 で、光励起によってで きたプラス-マイナス電荷対(励起子)は 16 nm もの大きな軌道半径を持つ(図 2)。これ は、室温の熱エネルギーで容易に自由なプラス、マイナス電荷に解離し、即座に光電流が 発生する。

ところが、有機半導体の ϵ は約4 で、励起子軌道半径は1 nm と非常に小さく、一つの分 子に局在しているのに近い状態で、室温の熱エネルギーでは自由なプラス、マイナス電荷 に解離できない(図2)。よって、分子性固体においては、励起子が解離せず、すぐに失活 し、キャリア生成効率が非常に低くなる(図3(a))。これが、Tang 以前の有機太陽電池が nA, μ A という微小な光電流しか示さなかった理由である。

最高被占分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO)-最低空分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO)の位置関係が平行にずれた、電荷分離型 のエネルギー構造を持つ異種分子を接合するか混合すると、光励起によって電荷移動が起 こり、プラスとマイナスが隣接分子に分離された電荷移動型(Charge Transfer : CT)励起 子ができる(図3(b))。これは、自由な電子と正孔に比較的簡単に分離することができ、 大きな光電流が発生できる。これが、ドナー・アクセプター増感である。有機太陽電池に おいては、この異種分子接合、混合による光キャリア生成増感を利用しなければ、事実上、 大きな光電流を発生させることができない。

p-n ヘテロ接合型太陽電池(図4)¹⁾は、上記の原理を利用しているが、大きな問題が残 されている。それは、有機半導体中の励起子の移動可能距離が数 nm 以下と非常に短く、 自由キャリアを発生できる異種分子接合に到達できる励起子は異種界面に近接した約 10 nm内の領域で光生成したものに限られることである。有機膜が厚く、遠いところで発生し た励起子は界面に到達できず、光を吸収するのみで光電流を発生せず、その領域はすべて 不活性層となってしまう。ところが、10 nm の領域だけでは、すべての太陽光を到底吸収 することができない。これは、深刻な状況である。すなわち、大きな光電流を得るには、 (i)非常に薄い活性層のみで光吸収し、かつ、(ii)すべての太陽光を吸収するという、厳 しく相反する要請を同時に満たさねばならない。この要請を満たすために導入されたのが、 共蒸着中間イントリンシック(Intrinsic : i)層を持つ p-i-n 接合セルである。

3. p-i-n 接合型有機太陽電池

1991年に、平本は、p型とn型の有機半導体を共蒸着等によって混合することで、膜全体に pn 異種分子接触が存在するようにして、全体が活性層で、かつ、太陽光全てを吸収できる数百 nm の厚い膜を作製するという、p-i-n 接合セルという概念を提出した^{5,6)}(図5)。この有機版 p-i-n 接合は、混合接合層を持つという観点から、世界初のバルクヘテロ接合型電池であるとの位置づけがなされており(図1)、低分子系、ポリマー系を問わず、現在の固体型有機太陽電池の最も基礎的な構造となっている²⁻⁴⁾。共蒸着 i 層は、湿式の色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell: DSC)における多孔質層と本質的に同じで、その固体版と見なすことができる。

4. ナノ構造制御技術

現在、最も大きな光電流を発生できる有機半導体の組み合わせには、アクセプター分子 としてフラーレン(C₆₀)、ドナー分子としてフタロシアニン(Pc)が使用されている。ここで は、C₆₀:Pc 共蒸着膜を例にとって、共蒸着膜のナノ構造制御について考える。

C₆₀:Pc 膜を共蒸着する時の基板温度を+80℃に加熱すると、共蒸着膜中に、約 20 nm 程度の大きさのPc 微結晶がアモルファス(非晶質) C₆₀に取り囲まれた、結晶-アモルファスナノ複合構造(図 6 (a))が形成され、発生できる光電流が大きく増大する⁷⁾。多くの有機半導体の組み合わせにおいて、この構造が光電流発生に最適であることを確認している。この構造では、異種分子接触が膜全体に存在し、かつ、電子と正孔を輸送するための経路が形成されている。このように、光キャリアの生成と輸送の両方を高効率で実現して初めて大きな光電流を発生できる。次節で述べる、非常に高効率の p-i-n セルは、この結晶-アモルファス共蒸着膜を i 層として組み込んでいる。

図6(a)を理想化したナノ構造は、直立超格子構造(図6(b))である。最近、直立超格 子をミクロトームを用いて作製し、意図的に2nm程度までの理想ナノ構造を自在に設計 する方法が開発された⁸⁾。この理想ナノ構造は、結晶-アモルファス構造より光電流発生能 力が格段に大きい。ただ、作製を多層薄膜断面を露出させる方法で行っているため、非常 に微小な面積しか作製できない。図6(b)のような理想ナノ構造を、パーコレーションの ような偶然に頼らず、大規模(大面積)に設計・製作する技術を確立できれば、本質的な ブレイクスルーとなり、効率10%も視野に入ってくると考えられる。

5. 有機半導体の超高純度化技術の重要性

有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので、その真の性質、機能を見いだして実用 デバイスに利用するには、精製によって、シリコンで言われるイレブンナイン (99.9999999%)並みに、超高純度化する技術が欠かせない。通常、有機半導体の精製は、 温度勾配電気炉を用いたトレインサブリメーション法⁹によって行われる(図7(a))。精 製したい有機半導体粉末を高温部分に置いて適切な温度勾配下で昇華させると、材料によ って決まった温度部分に精製された有機半導体が析出し、軽い不純物は低温側に、重い不 純物は高温部分に分離して析出するので、これを繰り返せば、有機半導体をどんどん高純 度化することができる。

通常、トレインサブリメーションは減圧下で行われ、有機半導体は粉末の状態で析出する⁹⁾。それに対して、1気圧のガスを流しながら同様の操作を行うと、炉心管内に対流が発生するために、有機半導体を数 mm から1 cm 角の大きさに達する単結晶(分子結晶)の形で析出させることができ¹⁰⁾、精製効率を格段に向上できる。図7 (b)に、この方法で得た C_{60} 単結晶の写真を示す。サイズは数ミリ角に達し、2次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy : SIMS) 測定によって、純度はセブンナイン (99.99999%) 以上であることを確認した。

図8(a)(b)に、セブンナイン C_{60} を組み込んだ、p-i-n 接合セル(図10(a))の短絡光 電流(J_{sc})と曲線因子(Fill Factor: FF)の C_{60} :H₂Pc 共蒸着 i 層膜厚依存性をそれぞれ示す。 驚くべきことに、FF の値は1ミクロンという厚さでも低下せず一定値を示した。それに伴 って、 J_{sc} は増加し続け、20 mA/cm²に近い値が得られた。これまでの減圧下昇華精製法に よる低純度有機半導体を用いた p-i-n セルでは、共蒸着 i 層をあまり厚くすると、セルの 内部抵抗が増大して、深刻な FF, J_{sc} の低下が起き、100 nm を越えて厚くすることが困難 であった。その結果、セルは緑色透明(図9(a))で、入射した太陽光のかなりの部分を吸 収できずに捨ててしまっていた。それに対して、1ミクロンの共蒸着層膜厚では、セルは 黒茶色で(図9(b))、可視領域の太陽光をほぼ 100%吸収利用でき、p-i-n 接合(図5)の 真価を初めて発揮できるようになった。そのため、20 mA/cm²近い J_{sc} が得られた。

シリコン太陽電池の示す J_{sc} が太陽光照射下で 20 mA/cm²台であるから、有機太陽電池の J_{sc} の値は、現時点で、ほぼ無機系太陽電池に追いついている。なお、1 mm の C_{60} :H₂Pc 共蒸 着層を持つセルの変換効率は 5.3%であった (図10(b))。これは、単一セルの値としては、 世界的に見ても最高値である。以上の結果は、有機半導体の電子材料レベルの高純度化が、 セル性能の本質的な向上にいかに重要であるかを示している。

6. 開放端電圧の増大

固体型有機太陽電池は、開放端電圧(V_{oc})を、p型、n型有機半導体分子のHOMO-LUMOエネ ルギー位置関係で制御できるという大きな利点を持つ。図11に、n型有機半導体である C_{60} のLUMOレベルと種々のp型有機半導体のHOMOレベルのエネルギー差と、それらを組み 合わせた pn 接合セルにおいて観測された V_{oc} との関係を示す。両者の関係は、おおよそ、 傾き1の直線となる。この結果は、pn 接合界面で光生成した自由な電子と正孔は、 C_{60} の LUMOと p型有機半導体のHOMOのエネルギー位置までそれぞれ安定化するのであるから、 それらのHOMO-LUMOエネルギー差よりも大きな V_{oc} は発生し得ない、すなわち、それが V_{oc} の上限を決めていると考えれば理解できる(図12)。 このことは、HOMO-LUMO エネルギー差の大きな組み合わせを使用すれば、 V_{oc} の上限値が 大きくなることを意味している。実際、ルブレンと C_{60} の組み合わせでは、0.9 V という非 常に大きな V_{oc} が観測された(図11)。以上の考え方は、p 型と n 型有機半導体を混合し た共蒸着膜でも同様であり、本質的に同じ結果が得られている。

本稿で述べた、C₆₀とフタロシアニンの組み合わせでは、V_{oc}は 0.5 V 程度が上限であり、 これが最終的な変換効率の限界を決めると予想される。しかし、多種多様な n 型と p 型の 有機半導体の組み合わせの中から、1 V 程度の V_{oc}を示す組み合わせを探索し、その系にお いて、J_{sc}を無機半導体程度に向上できれば、無機半導体系太陽電池の変換効率を越える可 能性も開けると考えている。

7. 近赤外に感度を持たせる方法

有機薄膜太陽電池の利用波長は可視光域に限られ、太陽光に含まれる近赤外光での光電 変換の報告は限られている。このため、近赤外に感度を持つセルの開発が、今後の効率向 上に不可欠であると言える。

私たちは、鉛フタロシアニン(PbPc)に注目した。PbPcは、中心金属が大きいため、フタ ロシアニン共役平面がピラミッド状に歪んだシャトルコック型と呼ばれる形をしている。 そのため、結晶は特異なスタッキング構造をとり、近赤外に吸収を持つ。今回、PbPcを用 いて、p-i-n型有機薄膜太陽電池を作製し、1050 nmまでに近赤外に感度を持たせることに 成功した。近赤外での外部量子収率は40%を越えた。

図13に、セル構造を示す。光電流を発生するi層は、ドナー性のPbPcとアクセプター 性のC₆₀を共蒸着して作製した。i層中のPbPcの割合を変化させて吸収スペクトル及びXRD 解析を行い、PbPc結晶状態とセル特性との関係を調べた。

最適な p 層材料と i 層中の PbPc:C60 比率の割合を検討した結果、p 層に亜鉛フタロシア ニン(ZnPc)を用い、i 層の PbPc の割合を 65-75%にしたとき、最も良い特性が得られること が分かった。このセルの外部量子収率と電流-電圧(J-V)特性を、図14、図15に示す。 セルは、700 nm から 1050 nm までに近赤外領域に感度を有し、860 nm で 43%の外部量子収 率が観測された。この近赤外域での光電変換により短絡光電流(J_{sc})11.2 mA/cm² が得られ、 変換効率は 2.3%に達した。

最もよい特性を示したセルのPbPc: C_{60} 共蒸着 i 層の吸収スペクトルを、図16(c)に示す。 i 層中の PbPc による吸収スペクトルは 650 nm と 860 nm に 2 つのピークを持つことが分か った。XRD で、これらのピークに対応する結晶状態の解析を行った結果、650 nm のピーク は PbPc 分子がπスタッキング方向に一列にならんだ H 凝集体(図16(a))、860 nm のピー クは PbPc 分子が互い違いに並んだ J 凝集体(図16(b))と呼ばれる構造であることが分 かった^{11,12)}。

最良のセル特性は、H凝集体の割合が大きく、J凝集体の割合が小さい場合に観測された。 その一方で、光電流は主に近赤外に吸収を持つJ凝集体によって発生していることが分かった(図14)。

以上の結果から、図17に示す光電流の発生メカニズムを推定した。共蒸着層は、H-PbPe 微結晶とアモルファスC₆₀から成る、結晶-アモルファスナノ複合体構造を持ち、そのところどころに比較的少量のJ-PbPc 微結晶が点在している。このJ 微結晶が近赤外でのキャリア発生サイトとなり、生成したホールと電子がキャリア輸送能の高い H-PbPc と C₆₀によって各電極に輸送される。

このように、フタロシアニン J 凝集体の利用が、有機太陽電池において、近赤外感度を 持たせる有力な方法であることを示すことができた。

8. むすび

有機太陽電池において効率10%以上を達成するには、有機薄膜への酸素、水の侵入を 阻止することも含めた、有機半導体の超高純度化技術の確立が必要である。また、共蒸着 i層(バルクヘテロ接合層)の理想ナノ構造の作製技術の確立も望まれる。

今回は触れなかったが、上記の他にも大事な課題が残されている。低分子系有機太陽電池の曲線因子(FF)は、0.6 が限度でそれ以上の値は報告されていない。これは、セル抵抗と関係しているが、筆者は、これはセルに必ず2つ存在する金属/有機接合の界面抵抗が大きな原因であると考えている。有機/金属接合の性質には、ブラックボックスの部分があまりにも多く、その解明が必要である。

また、開放端電圧(V_{oc})向上には、新たな有機半導体の組み合わせの探索が必要であるし、 短絡光電流(J_{sc})向上には、赤外領域に感度をもつ有機半導体の開発が必要である。有機 EL においても、赤緑青3原色を実現するために多くの努力が払われ、利用できる有機半導体 の種類が大きく増えて、大きく発展した時期があった。現在、有機太陽電池もその段階に 入っていると考えられ、今後、利用できる有機半導体の種類が増えて、これらの課題は解 決されていくのではないかと思う。

なお、これらの課題は、低分子系だけでなく、ポリマー系有機太陽電池においても共通 して重要であることを指摘しておきたい。

有機太陽電池の変換効率は、5年で10%程度に達する可能性がある。10%を越える と住宅設置の可能性が開ける。固体型有機太陽電池は、シート状で軽く、数ミリの薄さで フレキシブル、多くの色彩で用途によってはステンドグラスのように透明な、有機太陽電 池シートの形で使用できる。これまでのシリコン太陽電池のような架台等が不必要で、屋 根、窓等に簡便に貼付けて使用できるため、非常に低価格で、これまでのシリコン系太陽 電池の概念を根本から変えて、広範に普及できると考えている。

文献

- 1) C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48, 183 (1986).
- "Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices", a book edited by S. -S. Sun and N. S. Sariciftci published by CRC Press (Taylor & Francis), New York, March 15 (2005).
- 3) H. Spanggaard, F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 83, 125 (2004).
- 4) H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.*, **19**, 1924 (2004).
- 5) M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, J. Appl. Phys., 72, 3781 (1992).
- 6) M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 58, 1062 (1991).
- 7) K. Suemori, T. Miyata, M. Yokoyama, M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063509 (2005).
- 8) M. Hiramoto, T. Yamaga, M. Danno, K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213105 (2006).
- 9) H. J. Wagner, R. O. Loutfy, C. Hsiao, J. Mater. Sci., 17, 2781 (1982).
- 10) R. A. Laudise, Ch. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist, *J. Crystal Growth*, 187, 449 (1998).
- 11) 木下、電子写真学会技術委員会 1991 年度第3回研究会要旨集 22。
- 12) K. Ukei, J. Phys. Soc. Jpn., 40, 140 (1976).





























図13 近赤外に感度を持つセルの構造。シャトルコッ ク型フタロシアニンの構造もあわせて示してある。



図14 外部量子収率と吸収スペクトル



図15 電流-電圧(J-V)特性





図17 3元系機能分離ナノ構造。J凝集体微結晶が近赤外 光キャリア生成サイトとなり、H凝集体がホール輸送、アモル ファスC₆₀が電子輸送を担う。