

研究報告書

「交互分子積層により結晶性を制御した高性能太陽電池の研究開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 當摩 哲也

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池の性能向上の大きな要因として、バルクヘテロ接合構造の導入が挙げられる。低分子系有機薄膜太陽電池では、p 型半導体と n 型半導体を同時に真空蒸着することで、相分離した混合層を形成しバルクヘテロ構造を作り出す。バルクヘテロ構造により、p-n 接合界面面積が増加することで電流値が増えることで、高性能化する。この簡便な作業で手軽に高性能化することは画期的であり有機ならではの効果である。ところが、このバルクヘテロ構造も万能ではない。このバルクヘテロ構造というものは、膜内部構造分子が持っている凝集性・相分離性を利用しており、人為的な制御は全くとられていない。また、理想的に相分離できればいいが、材料によっては、まったく相分離せずにただ単純に混ざってしまったり、凝集したりしてしまう。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことである。その多様性に対処するためにはバルクヘテロに代わる新しく分子を制御できる構造が必要である。本研究では、バルクヘテロ構造を用いずに、これと同等以上の効率を得られる“分子配向制御を用いた新しい構造の創出”に挑戦する。分子配向制御は、有機-有機、有機-無機の相互作用や、界面での結晶成長制御により達成される。この配向制御を用いることで、単純に無機層、p 型半導体層、n 型半導体層などの積層により高性能太陽電池を可能にする。

2. 研究成果

(1) 概要

研究計画としてテーマを3つに大別し、さらに成果結集プロジェクトとしてペロブスカイト太陽電池の研究開発を加えた。研究テーマ A として、【結晶・凝集成長のメカニズムと凝集過程の観察】を行った。これは、有機分子の蒸着中に電子線回折 (RHEED) と光測定 (IR-RAS) を用いて結晶性の評価を行い、結晶成長・凝集の様子を直接 in situ 観察することで、有機材料ごとの結晶・凝集性を把握することを目的とした。次に、研究テーマ B として、【積層技術の確立】を行った。これは、先の有機材料ごとの結晶・凝集性を把握した知見をもとに、分子配向制御技術の確立を試みる研究である。具体的には、下地 (透明電極や有機半導体膜) の影響を観察し、その影響による結晶・凝集成長を観察することで配向制御を検討する。最終的には、この技術を太陽電池へ展開することであり、研究テーマ C として、【分子配向制御・積層技術を用いた有機薄膜太陽電池の作製】を行った。これは、分子配向制御・積層技術を実際の有機薄膜太陽電池への応用を図るのを目的とする。有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体材料は大気中で半導体性能を十分に発現しないため、大気暴露を防ぐ必要がある。各種大気中でのハンドリング (デバイス加工) を行うためグローブボックス (GB) を真空系に接続

しさらにデバイス作製に必要な金属電極蒸着装置も連携させることで太陽電池作製を行った。最後に成果結集プロジェクトとして、研究テーマ D の【ペロブスカイト太陽電池: 成果結集プロジェクト】を加える。これは、結晶性を高める基板加熱や無機有機の配合の選択、膜厚の制御を行い、高効率デバイスの再現・実証実験を行うことを目的としている。また、サンプルは物性評価チームにも送付し、高効率化の原因調査などを共同して行うことで研究の進展を試みた。

(2) 詳細

1) 研究テーマ A【結晶・凝集成長のメカニズムと凝集過程の観察】

目的: 有機分子の蒸着中に電子線回折(RHEED)と光測定(IR-RAS)を用いて結晶性の評価を行い、結晶成長・凝集の様子を直接 in situ 観察することで、有機材料ごとの結晶・凝集性を把握すること。

結果: 電子線回折(RHEED)と 赤外反射吸収分光(IR-RAS)にて、in situ での蒸着膜成長過程の観察を試みた。赤外分光法では、通常は反射率の高い金属を基板として用いる。しかし、特殊な環境である金属上の有機分子の配向を同定しても実際のデバイスとは異なるため相関を得ることができない。一方、本研究では実デバイスで使用する ITO 基板上での反射や電子線回折を評価するため、in situ の上ダイレクトに分子配向を評価することができる。実際に、結晶性が低く XRD ではアモルファス性を示す Fig.1 の tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) の分子配向を評価することに成功した。結晶性の高くワイドギャップで平板剛直なペリレン誘導体 diindenoperylene(DIP)と無機半導体バッファ層で亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の分子配向をITO上では立った配向を示すのに対し、寝た状態に配向制御できるヨウ化銅(CuI)の積層による配向の変化の検討を行った。各積層状態での DBP の分子配向 (Fig.2) や DIP の分子配向を IR-RAS で評価したところ、結晶性の高い DIP は ZnPc と同様に CuI 上で寝た分子配向を示すことが分かった。寝た配向の DIP 上の DBP の分子配向に影響はなかったが、Fig.3 の膜成長中の分子配向を評価したところ CuI 上の DBP は無機-有機界面の近傍で寝た分子配向を取る分子が優勢になることがわかり、数ナノオーダーでの成長過程を把握することに成功した(成果: 国内学会1、論文 4、論文 5)。

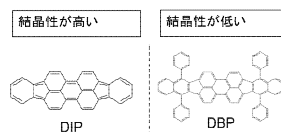


Fig.1 DIPとDBPの分子構造

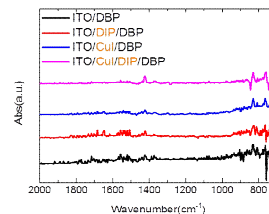


Fig.2 各下地上のDBPのIRスペクトル

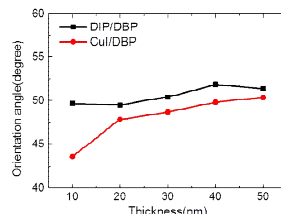


Fig.3 各下地上のDBPの配向角の違い

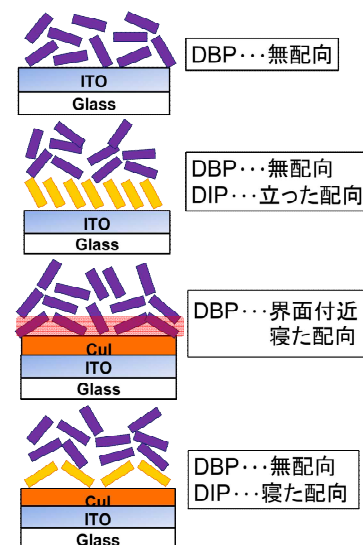


Fig.4 各下地上のDBPの分子配向のイメージ図

(2) 研究テーマ B【積層技術の確立】

目的: 有機材料ごとの結晶・凝集性を把握した知見をもとに、分子配向制御技術の確立を試みる研究である。具体的には、下地(透明電極や有機半導体膜)の影響を観察し、その影響による結晶・凝集成長を観察することで配向制御を検討する。

結果: 下地(透明電極や有機半導体膜)による分子配向の制御および異種半導体膜の多重積層という手法について説明する。研究テーマAでも使用したヨウ化銅(CuI)無機半導体は、分子配向を制御する無機バッファ層として用いられている。p型半導体 ZnPc は通常 ITO 基板では分子が立って配向(垂直配向)するのに、無機半導体 CuI 上では寝た状態で配向(平行配向)する。分子スタックが密となりキャリアの移動が良くなることに加え、 π 電子への光相互作用が大きくなるため光吸収も増す効果が期待できる。本研究ではこの分子配向制御をもたらす CuI を斜め蒸着によりナノドット化することで有機層が理想的な山谷構造を目指した。CuI ナノドットシートは Fig.5 に示す斜め蒸着法(GLAD法)により作製した。Fig.6 のAFM像は斜め蒸着時の蒸着ビームの入射角依存をしめしており、入射が浅くなるほど粒子サイズが小さくなり、サイズ形状のコントロールが可能であることが分かる。さらに、この CuI のナノドットシートに ZnPc を積層すると Fig.7 の断面 SEM 像のように CuI ナノドットを ZnPc で覆った形状になることが分かった。CuI と ZnPc の結晶性を X 線回折(XRD)により評価したところ、Fig.8(b, d)の通り、CuI はナノドット化することで結晶性が高くなることが分かり、さらに CuI ナノドットシート上の ZnPc 膜は寝た状態で配向していることが確認された。ITO 上の ZnPc が立って配向した膜と今回の CuI ナノドットシート上の寝た状態で配向した膜の吸収スペクトルを Fig.9 にて比較したとこと、寝た配向の ZnPC は高い光吸収能を持つことが明らかになった。このように「無機半導体ナノドットシートをテンプレートとする単純多重積層型太陽電池」の研究に取り組んだ(成果:論文 2)。

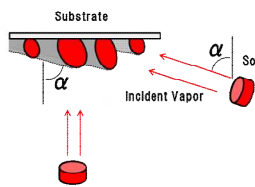


Fig. 5 斜め蒸着 (GLAD) 法.

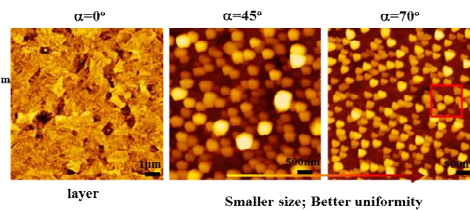


Fig. 6 斜め蒸着によるCuIナノドットシートの形成.

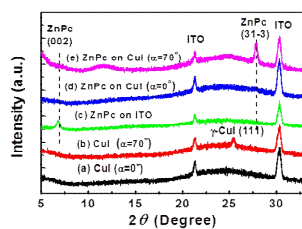
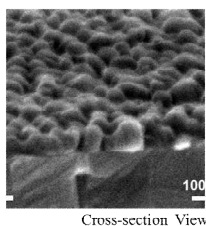


Fig. 7 ナノドットシートにZnPcを製膜.Fig. 8 CuIとZnPcのXRD測定.

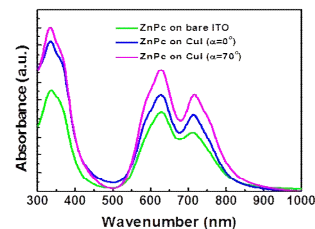


Fig. 9 配向制御による光吸収の増大.

さらに、有機半導体多重積層技術も開発した。有機半導体分子は分子構造により結晶性が大きく異なる。例えばワイドギャップで平板剛直なペリレン誘導体 DIP は、分子スタック性が高く結晶性に優れている高性能半導体であるが、ワイドギャップであるため光吸収が短波長領域しかなく、吸収係数も小さいため太陽電池応用には向かない。一方、基本骨格は同様の

平板であるがフェニル置換基のため分子構造がかさ高いことによりアモルファス性をしめす DBP は、DIP よりバンドギャップが小さいため長波長に大きな吸収も持つうえ吸光係数も DIP の 10 倍程度大きく、HOMO 準位も深いため大きな Voc を発現することで優秀な太陽電池材料として知られている。今回、ITO 上に DIP の結晶性の高い薄膜をテンプレートとし、その上に DBP/C60 を積層する「有機半導体をテンプレートとする単純多重積層型太陽電池」の検討を行った(成果:論文 1)。

(3) 研究テーマ C【分子配向制御・積層技術を用いた有機薄膜太陽電池の作製】

目的: 分子配向制御・積層技術を実際の有機薄膜太陽電池への応用を図るのを目的とする。有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体材料は大気中で半導体性能を十分に発現しないため、大気暴露を防ぐ必要がある。各種大気中でのハンドリング(デバイス加工)を行うためグローブボックス(GB)を真空系に接続しさらにデバイス作製に必要な金属電極蒸着装置も連携させることで太陽電池作製を行った。

結果: ここでは太陽電池性能のみを紹介する。本研究では、大気暴露無のシステムを構築することと、上記の配向制御・多重積層技術により高性能な太陽電池の作製に成功した。これは、当初の目的である従来のバルクヘテロを超える新構造の提案を達成するとともに、バルクヘテロ構造を凌ぐ構造を達成したことであり、本研究の目的を満足する結果である。具体的には、CuI を斜め蒸着によりナノドット化の研究においては、斜め蒸着により結晶性の高い CuI ナノロッドが形成され、その上に製膜される p 型有機半導体層 ZnPc は光吸収効率のよい基板に平行な配向で結晶化されており、この効果によって太陽電池特性が大きく向上していることが分かった。さらに最適化で、ITO/3.5 nm n-rod CuI(70°)/40nm ZnPc/50nm C60/8nm BCP/Al で J_{sc} :11.10mA/cm²、Voc:0.57V、FF:0.65 で 4.08%とバルクヘテロ構造を導入しない単純多重積層 p-n で高性能化を達成することができた。これは、CuI ナノロッドを導入しないリファレンスでは J_{sc} :5.4mA/cm²、Voc:0.52V、FF:0.55 で 1.55%であり、3 倍近く性能が向上したことになる。また、従来のバルクヘテロ構造を導入したリファレンス(同時製膜同一材料で同条件)は J_{sc} :9.13mA/cm²、Voc:0.52V、FF:0.49 で 2.35%であり、今回開発した手法は共蒸着によるバルクヘテロ構造の導入よりも高い電流を発現することが分かった(成果:論文 2)。

さらに、有機半導体多重積層技術として開発した ITO/DIP テンプレート/DBP/C60/BCP/Al 素子では、DIP がワイドギャップであるため励起子の再結合が抑えられて向上した効果と考えられる。最終的には、太陽電池性能は、従来の ITO 基板上に直接 DBP/C60 を製膜した素子では、変換効率が 2.8%、Voc が 0.90V、 J_{sc} が 4.88mA/cm²、そして FF が 0.64 であったが、ITO./DIP テンプレート/DBP/C60 の素子では変換効率が 5.0%、Voc が 0.92V、 J_{sc} が 7.48mA/cm²、そして FF が 0.72 と大幅な性能向上が観測された(成果:論文 1)。

(4) 研究テーマ D【ペロブスカイト太陽電池: 成果結集プロジェクト】

目的: 結晶性を高める基板加熱や無機有機の配合の選択、膜厚の制御を行い、高効率デバイスの再現・実証実験を行うことを目的としている。また、サンプルは物性評価チームにも送付し、高効率化の原因調査などを共同で行うことで研究の進展を試みた。

結果: 本研究では、ペロブスカイト層製膜技術の構築として、蒸着によるペロブスカイト太陽電池の作製を試みた。本研究により、メチルアンモニウムが真空蒸着時にガス化して、膜厚のコントロールが不可能再現よく製膜することは困難で、共蒸着によるペロブスカイト膜を作製し

でも再現(得られて1%程度)難しいことが分かった。そこで、新たな製膜法として、2段階製膜法を開発した。それは、ヨウ化鉛層を製膜した後に、メチルアンモニウム塩のガスに真空中で暴露することで、メチルアンモニウム塩がヨウ化鉛膜に浸透(インターカレーション)してペロブスカイト層が構築できることが分かった。

さらに、従来、コンパクト酸化チタン層としてゾルゲルにより製膜されていたが、本研究では金沢大学高橋・桑原研が開発した逆型有機薄膜太陽電池用化学浴酸化チタン膜をペロブスカイトに導入した。このプロセスは 150℃程度の温度で製膜が可能であり、ゾルゲルの 500℃程度の高温プロセスを必要としない。その結果大気暴露なしのシステムを用いて、変換効率 5%のペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。さらに、本研究のシステムにより、製膜ステップでの大気暴露の影響を調べたところ、大気暴露なしの素子が最も性能が高く、メチルアンモニウムがペロブスカイト表面に析出している場合に大きく劣化することが分かった。

3. 今後の展開

XRDでは対応できないアモルファス性の有機半導体膜分子配向の in situ 測定の確立や、無機・有機バッファ層による分子配向制御を通して、従来のバルクヘテロを打ち破る単純多重積層型太陽電池の開発を行った。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことである。本研究では、まだまだ対応できる半導体に限りがある。したがって、今回の手法が汎用性のあるバルクヘテロに代わる新しく分子を制御できる構造とは言い切れない。今後、各種有機半導体への展開や、新たな分子配向制御材料の開発を行う予定である。そして、本研究はまだまだ低分子・蒸着系の枠の中に収まっており、有機薄膜太陽電池の本流である高分子・塗布系への展開はしていない。現在、高分子・塗布系での界面制御への取り組みを開始した段階で、今後、本研究で培った技術と知見を高分子・塗布系に展開する予定である。さらに、新しい太陽電池であるペロブスカイト太陽電池にも展開することで、従来のバルクヘテロを打ち破る夢をさらに突き詰めていきたいと思う。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・XRDでは対応できないアモルファス性の有機半導体膜分子配向の in situ 測定の確立や、無機・有機バッファ層による分子配向制御を通して、従来のバルクヘテロを打ち破る単純多重積層型太陽電池の開発という点では、目標を十分達成できた。研究実施体制についても、2012年の産総研から金沢大学への移籍という大きなイベントがあったが、領域事務所やJSTの御協力によりスムーズに移行することができた。研究執行状況においても、in-situ 測定という特殊な測定装置と製膜装置を組み合わせる試みは機能するのにか心配であったが、十分な成果と新たな知見を与えてくれ、今後の研究のメインテーマとして活用していきたい。

社会への波及効果としては、テーマとしては掲げていなかったが、この分子配向技術や単純多重積層技術を本流である高分子・塗布系に展開することで、さらに有機薄膜太陽電池分野への貢献ができるのではないかと思う。今後高分子・塗布系への展開に取り組むとともに、この技術をペロブスカイト太陽電池にも展開したいと考える。例えば、本研究の成果である蒸

着法によるペロブスカイト太陽電池の2段階製膜は、この研究に携わってきたから生まれたアイデアであり、このようなオリジナリティのある研究を展開していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、交互積層という新たな概念を導入し、有機薄膜太陽電池の高性能化に最適な製膜方法において、高品質化を目指し、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の結晶性と素子特性の向上に成功している。さらに、ヨウ化銅(CuI)の斜め蒸着によりナノロッド化することで素子特性を従来の共蒸着より大幅に向上させることに成功しており、この手法の原理を解明して、他の系(ドナー/アクセプタ系)に適用できることを実証し、学問分野を開拓するような成果につないでいくことが期待される。そこで、3年経過の中間評価の時点で、当初計画の交互分子積層の設計指針の検証を含め、新たな視点を取り込みつつ、研究を進めることで合意した。

當摩研究者は、低分子系の積層型有機薄膜太陽電池において、低速電子線回折(RHEED)や赤外反射吸収分光法(IR-RAS)を用いて、結晶成長を直接観察できる手法を開発し、有機分子の配向状態を明らかにすることができた。また、その知見を基に高効率化に繋がる有機半導体の多層積層技術を確立できた。具体的には、CuIナノロッドシート上に低分子系有機半導体ZnPcを積層することにより、高い光吸収能を持つZnPc膜を作製することができた。このような有機膜の相構造制御技術は、太陽電池の高効率化に向けて重要な知見となり、高く評価できる。また、産業技術総合研究所から金沢大学への昇任、異動という大きな変化があったにもかかわらず、着実に成果を出したことは、特筆に値する。得られた研究成果を積極的に論文発表し、論文5件が掲載され、特許2件が出願されており、評価できる。

一方、得られた太陽電池の変換効率は5%以下であり、最終目標の高効率化には至っていない。対象の有機薄膜太陽電池に対して変換効率は上昇しているものの、CuIナノロッド/ZnPc系で4.08%、ITO/DIPテンプレートを用いたDBP/C60系で5.0%であり、高効率化を達成することができなかった。太陽電池作製過程の地道な解析で成果を上げており、今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出してもらいたい。さきがけプロジェクト「ペロブスカイト太陽電池」においても高効率化、耐久性改善の観点から蒸着法による今後の展開が期待されており、是非、新たな素子構造を提案していただきたい。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことであるので、今回の研究成果をさらに発展させて効率の高い新しいタイプの有機太陽電池を創成することを期待する。今回、薄膜作製において、新しい概念を確立している。将来挑戦する広い分野において、このような新しいコンセプトを自らのアイデアに基づいて、どんどん提出でき、その結果として、新しい分野を形成できる、その分野の学問を牽引できる研究者として大成してほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Zhou Y., Taima T, Kuwabara T, Takahashi K., “Efficient Small-Molecule Photovoltaic Cells Using a Crystalline Diindenoperylene Film as a Nanostructured Template”, Advanced

| |
|--|
| Materials, 25 42, pp. 6069–6075 (2013). |
| 2. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Glancing Angle Deposition of Copper Iodide Nanocrystals for Efficient Organic Photovoltaics” Nano Letters, 12, pp. 4146–415(2012). |
| 3. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Phase separation of co-evaporated ZnPc:C60 blend film for highly efficient organic photovoltaics”, Applied Physics Letters,100, pp. 233302 (2012). |
| 4. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Structural modifications of zinc phthalocyanine thin films for organic photovoltaic applications “, Journal of Applied Physics. 111, pp. 103117 (2012). |
| 5. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Shibata Y., Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Controlled Growth of Dibenzotetraphenylperiflanthene Thin Films by Varying Substrate Temperature For Photovoltaic Applications ”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95–10, pp. 2861–2866(2011). |

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(内1件は非公開)

1.

発 明 者: 當摩哲也、周英、吉田郵司

発明の名称:「有機薄膜太陽電池並びに有機薄膜太陽電池の製造方法」

出 願 人:独立行政法人産業技術総合研究所

出 願 日: 2012/1/20

出 願 番 号: 特願 2012-009718

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国内学会 1:岡本 宏樹, 桑原 貴之, 高橋 光信, 當摩 哲也, “低分子 p 型半導体材料における赤外分光を用いた分子配向の評価”第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌、北海道), 2014 年 9 月 17 日プレスリリース:2012 年 7 月 24 日: JST・金沢大学、「ナノロッドシートを用いた高効率有機太陽電池を開発」