

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書

ー平成28年度終了研究課題ー

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 2件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「太陽光と光電変換機能」領域に設けた選考委員 14 名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。
 - ・面接選考において、「提案する研究が、将来の太陽電池のどの部分に、どのように貢献できるか、具体的に説明できるかどうか」を重要な選考基準とした。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー14 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ3 課題を推薦した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			12件	内訳	3年型	10件(2件)
対象数	105件	29件			5年型	2件(0件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1)以下を今年度の事後評価対象とする。

・黒川康良研究者、但馬敬介研究者（平成 23 年度採択）

研究期間が5年で、今年度終了するため。

5. 研究実施期間

平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月(5年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:1回

成果報告会(評価会):1回

サイトビジット:2回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 29 年 2 月 課題事後_研究報告書作成

平成 29 年 2 月 評価会開催、アドバイザー評価集計

平成 29 年 2 月 研究総括による課題事後評価

平成 29 年 3 月 被評価者への結果通知、総括評価確定

平成 29 年 3 月 領域活動・評価報告書作成

8. 事後評価項目

(1)研究課題等の研究目的の達成状況

(2)研究実施体制及び研究費執行状況

(3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

9. 評価結果

1. 黒川 康良 研究者「量子ナノ構造を利用した新型高効率シリコン太陽電池の開発」

(5年型)

評価結果

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

大挑戦テーマとして目標達成が難しいと考えられたが、シリコン単結晶からシリコンナノワイヤーを作製し、ナノワイヤーに基づく光電変換機能を確認しており、プロセス、解析、光電変換素子作製を含めて、十分な

研究量をこなしており、本研究の初期目標は達成している。更なる効率向上の試みが必要であるが、どこが最も効率向上を阻害しているかを明確にして研究を進めてもらいたい。本研究が研究者としての飛躍につながった点としては、助教から准教授へと昇任したこと、およびさがけ研究の次の段階である ALCA プロジェクトに研究代表者として採択されたことである。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

さがけは個人研究が基本であるが、研究を推進するにあたり、関連研究者と議論しながら進めている。ただし、組織だった研究実施体制に関する発表、記載はない。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の目的は高効率シリコン系太陽電池を実現するための基礎研究であり、本研究が完成した場合には、タンデム型シリコン太陽電池として、太陽光発電電力コストの低減に貢献できる。本研究はその目的基礎研究であり、実現にはいくつかのバリアをクリアしなければならない。

2. 但馬 敬介 研究者「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」

(5年型)

評価結果

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

有機薄膜太陽電池の高効率化を達成するための要素研究を界面構造、界面ダイポール、分子配向等の観点から、貼り付け工程を有する独自のデバイス作製プロセスを駆使し、実行した。その結果、上記のそれぞれの項目が太陽電池の性能を左右することを実証できた。界面制御と太陽電池性能の関係を詳細に議論しており、その観点からは研究の目標を達成している。これらの要素技術を使い更なる高効率化が実証できればさらにインパクトの高い研究となる。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

界面解析等で本さがけ研究領域内の研究者と共同研究を実施している。これらの結果を社会貢献できるようにするためには企業研究者との共同研究体制が必要である。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の成果は塗布型の有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献できる。高効率を実証するためには企業等との共同研究が必要である。社会貢献としてはシリコン系太陽電池とは異なる環境発電という分野での実用化が期待できる。二次電池と太陽電池を組み合わせた孤立電源システムとして室内発電分野で実用化が期待できる。

9. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

阿澄 玲子 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長

安達 千波矢 九州大学 未来化学創造センター・教授
 岡田 至崇 東京大学 先端科学技術研究センター・教授
 櫛屋 勝巳 昭和シェル石油(株)ソーラー事業本部・担当副部長
 小長井 誠 東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
 近藤 道雄 産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター・研究センター長
 清水 正文 エネルギー・環境研究所 代表
 瀬川 浩司 東京大学 先端科学技術研究センター・教授
 中嶋 一雄 京都大学 大学院エネルギー科学研究科・客員教授
 錦谷 禎範 JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー
 韓 礼元*1 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長
 平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
 藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授
 吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究科・特任教授
 *1 平成22 年5 月から委嘱開始
 *2 平成 24 年 1 月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成 28 年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	19	19
口 頭	48	50	98
その他	15	9	24
合 計	63	78	141

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
1	0	1

(3)受賞等

・研究論文賞, 三洋クリーンテクノロジー財団, 黒川康良 2012 年 12 月

・イノベティブ PV 奨励賞 黒川康良, 2012 年 6 月

平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 但馬 敬介

(4)招待講演

国際 12件

国内 8件

別紙

「太陽光と光電変換機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成29年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
黒川 康良 (兼任)	量子ナノ構造を利用した新型 高効率シリコン系太陽電池の 開発 (東京工業大学、名古屋大学)	名古屋大学大学院工学研究科 講師 (東京工業大学大学院理工学研究科 助教)	100
但馬 敬介 (兼任)	光電変換過程の高効率化を目標した有機界面の精密制御 (理化学研究所、東京大学)	理化学研究所創発物性科学研究センター創発機能高分子研究チーム チームリーダー (東京大学大学院工学系研究科 講師)	98

研 究 報 告 書

「量子ナノ構造を利用した新型高効率シリコン系太陽電池の開発」

研究期間：平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究タイプ：通常型

研 究 者：黒川 康良

1. 研究のねらい

本研究が目指す太陽電池は、オールシリコン積層型太陽電池であり、理論的な変換効率は約 30%を見込むことができる。元素戦略上有利なシリコンのみを発電層として用いて積層型太陽電池を作製するにはシリコンのバンドギャップを制御する必要があり、ここではシリコンナノワイヤ (SiNW) を用いた量子閉じ込め構造を採用することによりこれを実現する。SiNW を用いた太陽電池はいくつかの研究機関にて、数年前から発表がなされ始めたが、光散乱効果を利用する役割が強く、量子効果を積極的に利用したバンドギャップ制御材料としての研究は行われてこなかった。本研究では、SiNW の直径を数ナノメートル以下まで制御し、量子サイズ効果を発現させ、バンドギャップ制御の可能な新概念材料として用いることを目的とする。

また、現行の技術との融合として結晶シリコン太陽電池にて用いられているパッシベーション技術を SiNW の高品質化に利用する。現行の SiNW 太陽電池は pn 接合が SiNW 表面に直接形成されており、表面再結合を低減するような構造になっていない。これが SiNW 太陽電池の効率が向上しない主な原因の一つである。本研究では、結晶シリコン太陽電池作製に用いられているパッシベーション技術を用いて SiNW を埋めることで表面再結合速度を低減し、SiNW の高品質化を実現する。

さらに、SiNW を太陽電池に応用する際に量子サイズ効果を積極的に利用するという研究例はこれまでなかった。従って、量子サイズ効果が発現した場合の電流-電圧特性が通常の場合と比較してどのように変化するのか、理論的に計算する必要がある。そこで、SiNW 太陽電池作製と並行して、量子効果を取り入れたデバイスシミュレータを用いて、SiNW 太陽電池構造の電気伝導特性の理論予測を行い、発電層としての SiNW アレイの最適構造を探索する。これらの要素技術を結集することで SiNW 太陽電池を作製し、結晶シリコン太陽電池の積層構造を想定した場合に変換効率 30%を達成できるような変換効率を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

大面積化が可能で安価にシリコンナノワイヤ (SiNW) アレイを作製できる Metal assisted chemical etching 法を改良し、ナノシリカ粒子を用いることで SiNW の大きさと密度を制御可能な独自の SiNW アレイの作製方法を確立し、直径 30nm の SiNW アレイを作製することに成功した。作製された SiNW アレイは強い光閉じ込め効果を有しており、同じ膜厚のバルクシリコンと比較しても非常に大きい吸収を有していることがわかった。その原因が SiNW の凝集による波長と同じスケールの構造で起こる光散乱によるものであり、特に長波長側の光散乱に大きく寄与している知見を得た。SiNW アレイは表面積が大きいため、表面再結合による太陽電池特性の劣化が危惧されるが、原子層堆積法による酸化アルミニウムパッシベーション膜の堆積により、アス

ペクト比の高い SiNW の表面においても隙間なく被覆することに成功し、表面再結合を十分に低減できることを実証した。量子サイズ効果を得るための SiNW の細線化技術の開発では、リン酸酸化法を導入し、ライフタイムを劣化させることなく、先端部の直径を 30nm から 5nm 程度まで低減することに成功した。カソードルミネッセンス測定の結果から SiNW の細線部にてバンドギャップ 1.2eV 程度の発光が確認でき、量子サイズ効果を示す結果を得ることができた。細線化後の SiNW アレイを用いて太陽電池構造を作製し、極細 SiNW においても光起電力・光電流を確認することができた。量子デバイスシミュレーションでは、結晶シリコン太陽電池との積層構造にて最高効率が得られるとされる $E_g=1.7\text{eV}$ を得るには、3~4nm 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことを明らかにした。また、そのような極細の SiNW アレイを太陽電池に応用する際にはヘテロ接合型とすることが高効率を得るために重要であることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A 「シリコンナノワイヤ (SiNW) アレイの作製と評価」

非真空にてシリコンナノワイヤ (SiNW) アレイを作製可能な Metal assisted chemical etching (MACE) 法を改良した Metal assisted chemical etching with silica nanoparticles (MACES) 法 (図1) による SiNW アレイの作製を行った。従来の方法では直径制御はできなかったが、MACES 法ではシリカ粒子と同じ直径 30nm を有する SiNW の作製に成功した。電子線回折パターンより、SiNW の中心部分だけでなく表面部においても完全な結晶 Si を維持していることがわかった (図2)。このことは、SiNW にて結晶シリコンと同等の電子輸送特性を得ることができる可能性を示唆するものである。樹脂を用いて、作製した SiNW アレイの引き剥がしを行い、SiNW アレイそのものの光学特性の測定を試みた。700nm~1000nm の波長範囲で SiNW の吸収係数は結晶 Si を上回っていることがわかった (図3)。これは、SiNW が高い光閉じ込め効果を有していることを示す結果と言える。

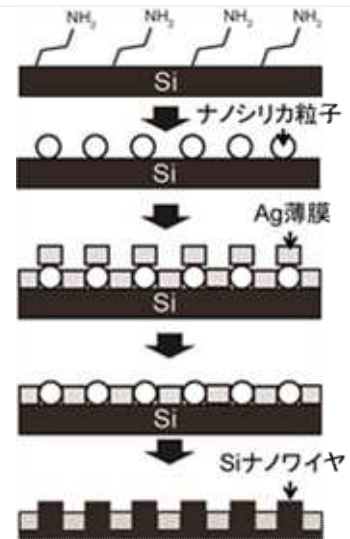


図1 MACES 法のプロセスフロー

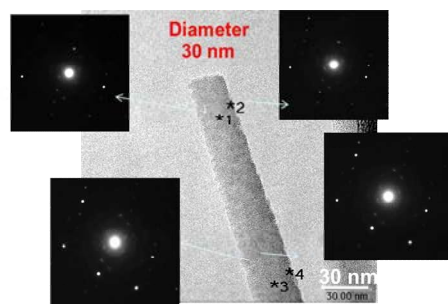


図2 MACES 法により作製した SiNW の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターン

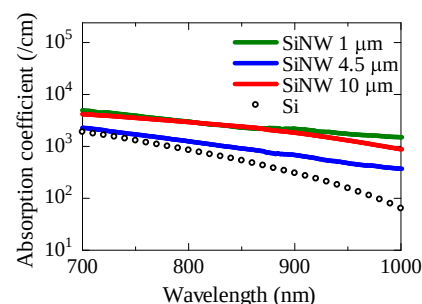


図3 剥離後の SiNW アレイの見かけの吸収係数

研究テーマ B 「SiNW アレイの細線化技術の構築」

リン酸を使用した酸化と HF を用いたエッチングにより、SiNW を細線化し、量子サイズ効果の発現を確認することを試みた。SiNW アレイのキャリアライフタイムは、エッチング回数に対して、10~20μsec の間でおおよそ一定であり、細線化プロセスによる大幅なライフタイムの劣化は見られないことがわかった。細線化後の構造を断面 TEM 像 (図4) により確認したところ、最先端では 5nm ほどになっていることを確認した。細線化に成功したので、そのバンドギャップを評価するため、カソードルミネッセンス測定を行った。電子線を SiNW アレイに対して垂直方向から照射

し、先端から根元まで 1 μm 毎に測定を行った。図5に示すように近赤外領域において、ブロードなピークが根元部分ほど強く見られ、Si 基板のバンド端発光が、SiNW アレイ先端に近づくにつれ短波長側にシフトしていることがわかった。これは SiNW の細線化に伴う量子サイズ効果によるものであると考えられ、ピークの波長から、先端から 8 μm の部分のバンドギャップは、およそ 1.2eV であると予測される。これは、SiNW 細線化によるバンドギャップチューニングの可能性を示す重要な成果である。

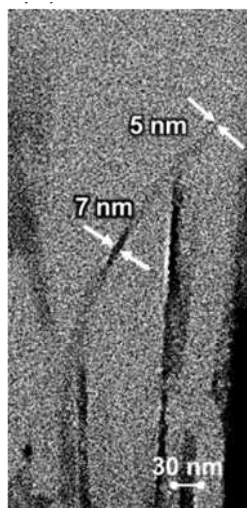


図4 細線化後(エッチング回数:10 回)の SiNW アレイの断面 TEM 像

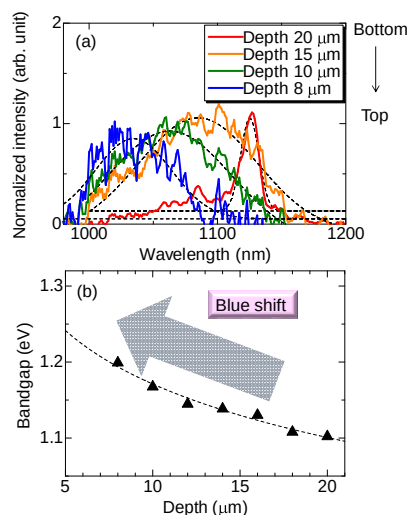


図5 SiNW 深さごとの(a)CL スペクトルと(b) 発光ピーク位置

研究テーマ C 「パッシベーション膜の作製とライフタイム評価」

SiNW アレイの表面に原子層堆積法 (ALD 法) を用いて、パッシベーション膜として、 Al_2O_3 および SiO_2 をそれぞれ製膜した。製膜後、フォーミングガス下にてアニール処理を施した。図6は Al_2O_3 の製膜後の電子顕微鏡像であるが、SiNW の表面を隙間なく Al_2O_3 が被覆していることがわかる。少数キャリアライフタイム評価を行ったところ、 Al_2O_3 の場合、パッシベーション膜形成前には、数 $\cdot\text{sec}$ 台のキャリアライフタイムが、パッシベーション膜の形成およびアニール処理により、n 型 SiNW、p 型 SiNW とともに大幅に増加した。特に n 型 SiNW では、アニール後、100 $\cdot\text{sec}$ という比較的高いライフタイム値が得られた(図7)。 Al_2O_3 においては、負の固定電荷量がアニール前 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、アニール後 $2.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ が得られている。このことから、SiNW アレイのパッシベーションには電界効果パッシベーションが非常に有効であり、 Al_2O_3 にて高いキャリアライフタイムが得られた理由と考える。

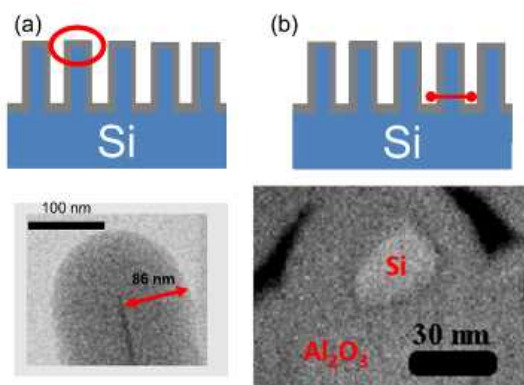


図6 Al_2O_3 パッシベーション膜堆積後の (a)SiNW アレイ先端部の断面 TEM 像および (b)SiNW アレイ下部の HAADF-STEM 像

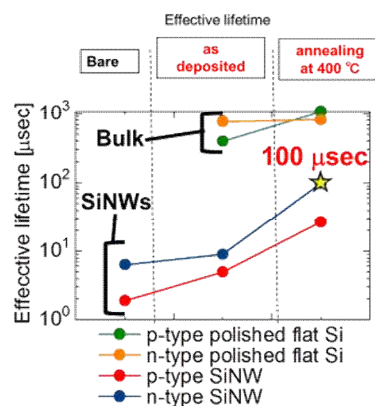


図7 Al_2O_3 パッシベーション膜堆積後およびアニール後の有効キャリアライフタイム

研究テーマD「太陽電池構造の作製と評価」

シミュレーション結果を踏まえて、図8に示すようなヘテロ接合型 SiNW 太陽電池の作製を行った。シリコン基板上に MACES 法により、長さ $10 \cdot \mu\text{m}$ 程度の SiNW アレイを作製した。次に、SiNW アレイの表面に ALD 法を用いて、パッシベーション膜として、660nm 厚の Al_2O_3 を SiNW 表面に製膜した。パッシベーション膜製膜後、少数キャリアライフタイム向上のため、 400°C で熱アニール処理を行った。SiNW アレイの上部の Al_2O_3 を HF 溶液によりエッチングし、SiNW 上部の Al_2O_3 を除去した。プラズマ CVD 法により、SiNW アレイ側に p-type a-Si:H 膜を、裏面側に n-type a-Si:H 膜をそれぞれ製膜し、最後に Indium tin oxide (ITO) を p-type a-Si:H 上に RF sputtering system によって作製し、裏面に Al 電極を蒸着した。作製した太陽電池の電流電圧特性をソーラーシミュレータを用いて AM1.5G 下にて行った。図9は細線化プロセス前後の電流電圧特性を比較したものである。細線化前後でともに整流性を有する Dark I-V 特性を得ることができた。また、光照射下では短絡電流 9.76 mA/cm^2 (エッチング回数 5 回)、 6.80 mA/cm^2 (エッチング回数 10 回) を得た。エッチング回数で短絡電流値が減少している理由は、エッチングにより、SiNW と p 層のコンタクト形成条件がエッチング前と異なってきており、SiNW 先端に残存する Al_2O_3 膜厚が増加し、直列抵抗が増加したものと考えられる。 Al_2O_3 エッチング条件の再検討が必要であるが、細線化プロセス後の極細 SiNW アレイを用いた太陽電池にて太陽電池特性を得ることができ、 10 mA/cm^2 程度の光電流が得られたことは SiNW 太陽電池のポテンシャルを示す重要な成果である。今後は、現状の課題を克服し、さらなる効率の向上を目指していく。

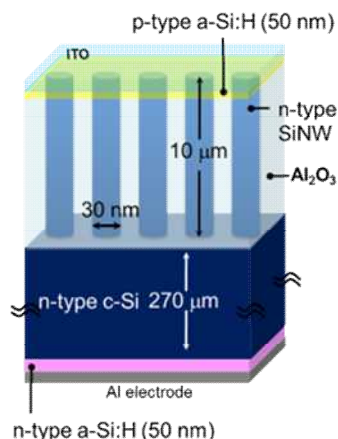
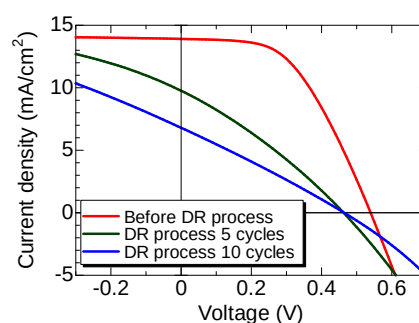


図8 作製された SiNW 太陽電池の構造



DR process	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	Eff (%)
No DR process	13.90	539	0.501	3.7
DR process 5 cycles	9.76	463	0.297	1.34
DR process 10 cycles	6.80	464	0.267	0.84

図9 細線化前後のシリコンナノワイヤ太陽電池の I-V 特性

研究テーマE「量子デバイスシミュレータによるデバイス設計」

図10で示すような SiNW の2次元および3次元量子デバイスシミュレーションを行った。結晶シリコン太陽電池との積層構造にて最高効率が得られるとされる $E_g=1.7\text{eV}$ を得るには、 $3\sim 4\text{nm}$ 程度の直径を有する SiNW アレイを作製すれば良いことを明らかにした(図10)。また、そのような極細の SiNW アレイを太陽電池に応用する際にはヘテロ接合型とすることが高効率を得るために重要であることがわかった。SiNW 太陽電池の開放電圧の計算では、量子サイズ効果により開放電圧が増加していくことを示した。SiNW の長さが長いほど SiNW 内の多数キャリア濃度が減少し、曲線因子悪化の原因となるが、SiNW そのものは光吸収係数が大きいので、SiNW の長さを $10 \cdot \mu\text{m}$ 程度に設定すれば、SiNW 太陽電池のパフォーマンスには影響を与えずに済むことを明らかにした。

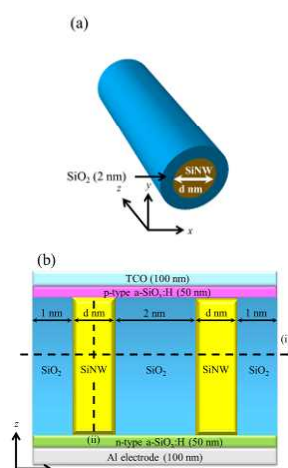


図 10 (a) SiNW の 3D モデル (Schrödinger 方程式計算用) (b) SiNW 太陽電池構造(2D モデル)

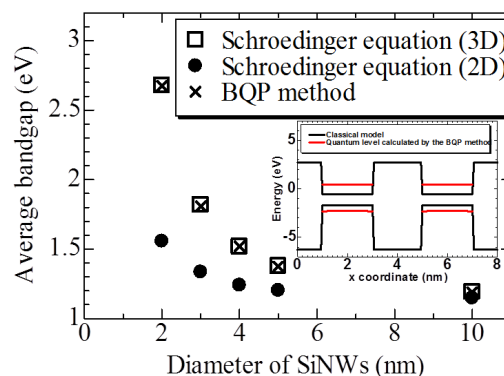


図 11 細線化前後のシリコンナノワイヤ太陽電池の I-V 特性

3. 今後の展開

本研究にて開発した MACES 法で作製されたシリコンナノワイヤ(SiNW)アレイは先端部の直径制御に成功しているが、末端部の直径が設計よりも大きくなり、SiNW がテーパ形状になるという問題があることがわかった。これにより、細線化プロセスを行った際に、量子サイズ効果が SiNW 先端部のみでしか得られない状態にある。これは、エッチング時に触媒金属の体積が減少することが原因として考えられ、現在、それを抑制する方策を試行中であり、ある一定の成果をあげ始めている。今後はこの技術を用いて、量子サイズ効果が SiNW 先端から末端まで発現した状態で電気的特性を確認する。現状の SiNW 太陽電池は、細線化プロセス後に、SiNW 先端の電気的コンタクトの作製が不十分であり、 J_{sc} や FF の劣化につながっている。また、先端部のパッシベーションに関しても不十分であると考えられ、 V_{oc} を制限している。これらの課題を克服することで、さらなる高効率化を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

(A)シリコンナノワイヤ(SiNW)アレイの作製と評価 (進捗度 ◎)

独自の SiNW アレイの作製方法(MACES 法)を開発し、直径と密度の制御を可能とした。直径 30nm、長さ 10 μ m の SiNW を作製することに成功した。SiNW のみを引き剥がし、SiNW そのものの光学的特性を測定することに成功した。SiNW 特有の散乱現象を確認した。SiNW の直径制御技術は太陽電池応用のみならず、SiNW の様々なデバイスへの応用を進める非常に重要な技術である。

(B)SiNW アレイの細線化技術の構築 (進捗度 ◎)

リン酸酸化および HF エッチング処理を施すことで SiNW 直径を 5nm まで細線化することに成功した。細線化時の品質の劣化を抑制できた。カソードルミネッセンス測定により、

SiNW のバンドギャップが 1.2eV まで増加している知見を得た。これは量子サイズ効果により SiNW のバンドギャップがチューニングできることを示す重要な成果である。

(C)パッシベーション膜の作製とライフタイム評価（進捗度 ◎）

原子層堆積法により Al_2O_3 膜を堆積することで、SiNW 全体をパッシベーション膜で被覆することに成功し、SiNW 構造としては比較的高い $100 \cdot \text{sec}$ の少数キャリアライフタイムを達成した。このような極めてアスペクト比の高い構造へのパッシベーションに ALD による Al_2O_3 が極めて有効にはたらくことを示したことは、SiNW のその他電子デバイスへの応用につながる重要な知見と考える。

(D)太陽電池構造の作製と評価（進捗度 ○）

直径 30nm の SiNW アレイを用いたヘテロ接合型 SiNW 太陽電池にて、変換効率 3.7%を得ることに成功した。また、先端部を 5nm 程度まで低減し、量子効果の発現した状態で、SiNW 太陽電池からの発電 ($\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$)を確認することができた。このような極細 SiNW 太陽電池にて大きな光電流を生み出すことができることを示したことで、SiNW 太陽電池の可能性を見出すことができた。

(E)量子デバイスシミュレータによるデバイス設計（進捗度 ◎）

SiNW にてバンドギャップ 1.7eV を得るためには SiNW の直径を 3-4nm 程度に制御することが必要であることを明らかにした。また、ヘテロ接合型 SiNW 太陽電池構造が高い変換効率を得る上で適していることを示した。SiNW の長さが曲線因子に大きく影響することがわかり、 $10 \cdot \mu\text{m}$ 程度の長さで設計することが重要であるという指針を得た。

(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)

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

大挑戦テーマとして目標達成が難しいと考えられたが、シリコン単結晶からシリコンナノワイヤーを作製し、ナノワイヤーに基づく光電変換機能を確認しており、プロセス、解析、光電変換素子作製を含めて、十分な研究量をこなしており、本研究の初期目標は達成している。更なる効率向上の試みが必要であるが、どこが最も効率向上を阻害しているかを明確にして研究を進めてもらいたい。本研究が研究者としての飛躍につながった点としては、助教から准教授へと昇任したこと、およびさがけ研究の次の段階である ALCA プロジェクトに研究代表者として採択されたことである。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

さがけは個人研究が基本であるが、研究を推進するにあたり、関連研究者と議論しながら進めている。ただし、組織だった研究実施体制に関する発表、記載はない。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の目的は高効率シリコン系太陽電池を実現するための基礎研究であり、本研究

が完成した場合には、タンデム型シリコン太陽電池として、太陽光発電電力コストの低減に貢献できる。本研究はその目的基礎研究であり、実現にはいくつかのバリアをクリアしなければならない。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kurokawa, S. Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Numerical Approach to the Investigation of Performance of Silicon Nanowire Solar Cells Embedded in a SiO₂ Matrix," Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(11), 11PE12.
2. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Metal-Assisted Chemical Etching Using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array," Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51(2), 02BP09.
3. S. Kato, Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y. Watanabe, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Improvement of carrier diffusion length in silicon nanowire arrays using atomic layer deposition," Nanoscale Research Letters (2013) 8(1), 361.
4. S. Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, "Optical assessment of silicon nanowire fabricated by metal assisted chemical etching," Nanoscale Research Letters (2013) 8, 216.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 山田明, 黒川康良, 加藤 慎也, 太田 最実, 丹羽 勇介, 福本 貴文

発明の名称: 太陽電池およびその製造方法

出 願 人: 国立大学法人東京工業大学, 日産自動車株式会社

出 願 日: 2012/06/04

出 願 番 号: 特願 2012-127359

(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)

主要な学会発表

- ① **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, Shinya Kato, Yuya Watanabe, Akira Yamada, Makoto Konagai, Yoshimi Ohta, Yusuke Niwa, Masaki Hirota, "Silicon nanowire solar cells prepared by metal assisted chemical etching with silica nanoparticles", 8th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo, Japan, Mar. 2012.
- ② **【招待講演】** 黒川 康良, "シリコン量子構造を利用した新概念太陽電池の開発の現状", 日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会」平成 25 年度 第 3 回研究会「太陽電池研究の最前線」, Tokyo, Japan, Nov. 2013
- ③ **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, Yasuharu Yamada, Shinya Kato, Akira Yamada, "Silicon nanowire solar cells for the application to the third generation photovoltaics", EMN Fall Meeting 2013, Orlando, USA, Dec. 2013.
- ④ Yasuyoshi Kurokawa, Eiichi Ishida, Yasuharu Yamada, Akira Yamada, "Diameter Reduction of Silicon Nanowires Using Ozone Oxidation Method for the Application to the

All-Silicon Tandem Solar Cells”, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1BV.7.45, Sep. 2014.

- ⑤ **[Invited]** Yasuyoshi Kurokawa, “Silicon nanowire solar cells for the application to the next generation photovoltaics”, 11th China SoG Silicon and PV Power Conference, Hangzhou, China, Nov. 2015.
- ⑥ Yasuyoshi Kurokawa, Mitsugu Yano, Shinsuke Miyajima, and Akira Yamada, “Bandgap Tuning of Silicon Nanowire Arrays for the Application to All Silicon Tandem Solar Cells”, International Conference on Solid State Devices and Materials 2016, Tsukuba, Japan, J-4-04, Sep. 2016.

受賞

- ① **研究論文賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明, 三洋クリーンテクノロジー財団ソーラーエネルギー論文コンクール 2012, “シリコンナノワイヤアレイへのパッシベーション膜の作製とライフタイム評価”, 2012 年 12 月 9 日
- ② **イノベティブ PV 奨励賞**, 加藤慎也、渡邊裕也、黒川康良、山田明、太田最実、丹羽勇介、廣田正樹, “Atomic Layer Deposition (ALD)を用いたシリコンナノワイヤアレイのパッシベーション膜の作製”, 2012 年 6 月 1 日

著作物

- ① 黒川 康良、“薄膜多接合・量子ドット・ナノワイヤ型太陽電池”、技術予測レポート 2023 (下)低炭素社会の実現を目指す日本の技術編, 株式会社日本能率協会総合研究所, pp. 19-35, 2013 年 12 月
- ② 黒川 康良、“第 11 章 第三世代太陽電池”、太陽電池技術ハンドブック、小長井誠・植田譲共編、オーム社、pp. 341-355、2013 年 5 月
- ③ 黒川 康良、“図解:応用物理学会の未来予測 量子ナノ構造を有する高効率シリコン系太陽電池の開発”、応用物理、第 84 巻、8 号、pp. 727、2015 年 8 月
- ④ 黒川 康良、“ナノワイヤ太陽電池の開発”、工業材料、第 63 巻、10 号、pp. 56-60、2015 年 10 月
- ⑤ 黒川 康良、“太陽光と光電変換機能一異分野融合から生まれる次世代太陽電池一”、シーエムシー出版、pp.269-277, 2016 年 1 月

研究報告書

「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 但馬 敬介

1. 研究のねらい

有機物を用いた薄膜太陽電池は、塗布などによる製造が可能であるため、原理的にはシリコン太陽電池に比べて劇的に製造コストが下がる可能性を秘めている。また軽量化できる、大面積化やフレキシブル化が可能であるなど多くの利点を持っており、近年非常に注目を集めている。ここ数年の有機材料開発の発展には目覚ましいものがあり、最近になって太陽光変換効率が 10% を超える太陽光変換効率が報告されてきている。

現在高い効率が報告されている有機薄膜太陽電池の構造は、ほぼ例外なくドナー／アクセプターの混合によるバルクヘテロ接合構造である。この構造の利点としては、ドナー／アクセプターの接合界面が大きくなるために光誘起電荷分離するサイトの数が増大し、限られた界面を持つ二層積層型のデバイスに比べて光電流が大きく増加することが挙げられる。しかし、薄膜中における光電変換過程は分子としての性質だけでは決定されず、ドナー／アクセプター分子が薄膜中での配置、すなわち空間的な距離や配向が重要になっているはずである。これらは、生体内での光エネルギー変換過程においては当然のように分子レベルで精密制御されており、また電荷分離界面が明確な色素増感太陽電池では多くの情報があり、詳細な研究の対象となっている。しかし混合バルクヘテロ接合中では、ドナー／アクセプターの配置についての情報は全くといってよいほど分かっていない。そのためこの観点からの研究は全く進んでおらず、材料のエネルギーレベルを制御する観点からの単純なアプローチに留まっているといえる。

このような状況で現在の効率の限界を打破するためには、原理に立ち返ってより精密な分子レベルでの界面構造制御を行い、光電変換の素過程の可能性を限界まで追求する必要があると考える。本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて、研究者独自の実験的な手法によって明らかにする。そのために新規なポリマー材料を合成し、電荷分離中心となりうる構造を界面に選択的に導入する。また再結合を抑制するための空間的、エネルギー的な設計を行う。これらによって、これまでのアプローチでは到達不可能であった有機薄膜太陽電池における究極の理想的構造の構築を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて明らかにすることを目的としている。そのために必要な手法として、有機半導体薄膜の界面構造を維持しながら二層型ヘテロ接合を構築する実験手法(薄膜転写法)、および

有機半導体薄膜表面にフッ素化アルキル基の単分子膜を形成する方法論(表面偏析単分子膜)については、研究開始までにある程度確立させていた。これらの手法のさらなる発展も含めて、関連する以下の研究項目について検討を行った。

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

有機薄膜太陽電池で見られる電流と電圧のトレードオフ関係を打破するための有機界面構造について検討した。この結果、①薄い絶縁層＋色素分子のドーピングという「電荷移動中心」の界面への導入、および②界面での単分子エネルギーカスケード層の導入という異なる2種類の界面制御によって、これを達成できることを示した。また、界面で分子混合が新たな再結合経路を開き電圧を低下させることを明らかにした。

2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

有機半導体ポリマーの表面偏析現象を利用することで、薄膜表面での分子配向を単分子膜中で制御することが可能となった。特に、ポリマー末端に低表面エネルギー部位を導入することで、半導体ポリマーを表面で垂直に配向するというユニークな現象を見出し、その特異な光学的特性についても明らかにした。

3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転

ドナー／アクセプター界面の分子双極子モーメントが、電場によって反転することで、薄膜太陽電池の開放電圧が可逆に変化するという現象を見出した。メモリー効果を持つ光電変換素子の一種としての応用が考えられる。

4. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

表面偏析単分子膜のコンセプトを応用し、有機半導体表面を単分子層の官能基で修飾することに成功した。有機電子デバイスを用いた化学センサーなどに適用できる可能性がある。

5. 電子アクセプター分子 PCBM の薄膜中の結晶化とそのエネルギー構造の変化

フルoren化合物 PCBM の薄膜中での熱による結晶化と、それにとまうエネルギー変化について初めて明らかにした。また、結晶化した PCBM 薄膜との界面からの薄膜中エピタキシャル結晶成長という新規な現象を発見した。

(2) 詳細

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

(a) 絶縁層と電荷分離中心を用いたアプローチ

ドナー／アクセプター界面の構造と太陽電池性能の相関を調べるために、これまでに様々な修飾を施した二層型ヘテロ接合を作成し、太陽電池性能との相関を調べてきた。本研究ではまず、ドナー／アクセプター間の分子間距離に対するデバイス性能の依存性を調べるために、界面に薄い絶縁層を挿入することを行った。その結果、絶縁層の厚みに応じて、デバイスの J_{sc} は単調に減少するのに対して、 V_{oc} は 1–1.5 nm 付近で極大値を示す事が明らかになった(図 1)。暗所下電流－電圧曲線の温度可変測定と等価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電

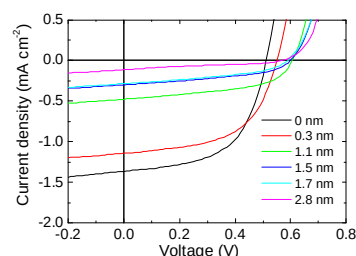


図 1 ドナー／アクセプター界面に絶縁層を有する二層型ポリマー薄膜太陽電池の電流－電圧曲線(AM1.5 照射下)。

定と等価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電

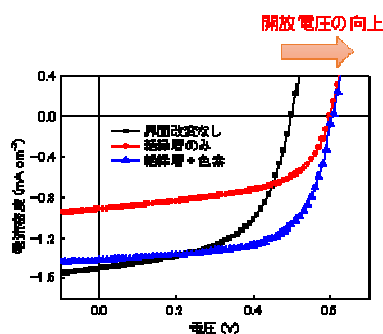


図 2 二層型有機薄膜太陽電池の電流－電圧特性曲線。色素を添加（ドーピング）した絶縁層をドナー／アクセプター界面に挟むことによって、電流の損失なく電圧が増加していることがわかる。

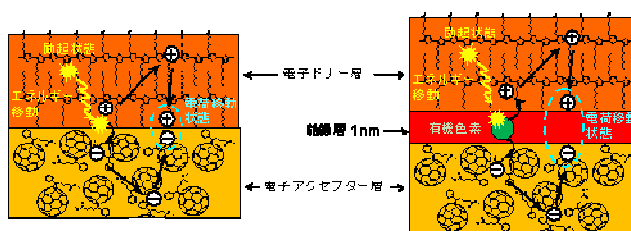


図 3 二層型有機薄膜太陽電池における従来のドナー／アクセプター界面構造（左）と絶縁層と有機色素を配置した界面構造（右）の模式図。従来の界面構造（左）では、光による電荷発生は効率的に起こるが、同時に界面での安定な電荷移動状態を介して再結合も起こりやすく、電圧の低下が起こると考えられる。今回用いた界面構造（右）では、光吸収によって生成した励起状態が、エネルギー移動によって有機色素に収集され、効率よく電荷を発生する。さらに、界面における電荷の再結合は絶縁層によって抑制され、またドナー／アクセプター層の距離が遠くなるため界面電荷移動状態のエネルギーも高くなり、その結果として電圧が向上する。

荷移動 (CT) 状態が安定化する効果と、界面での再結合が抑制される効果の両方を反映しているが、特に前者の効果が大きいことが明らかになった。

さらに、この絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、 V_{oc} の増加を維持しつつ J_{sc} の低下を抑制することが可能であった（図 2）。この結果は、ポリマー層の光吸収によって生成した励起子が拡散する際に、界面色素へのエネルギー移動が起こり、色素が一種の「電荷分離中心」として働いていることを示している（図 3）。同時に絶縁層が上記と同様に再結合の抑制と CT 状態の不安定化を引き起こしたと考えられる。このように、界面構造を制御することによって、太陽電池の電流の低下の抑制しつつ、電圧を向上できることを実験的に示した（*Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301332）。

(b) エネルギーカスケード構造を用いたアプローチ

近年、界面付近で電子ドナー、アクセプターのエネルギーギャップが広がり、エネルギー準位がカスケード構造となることが、高効率な電荷分離が達成するための重要な鍵であるとの報告がある。しかし、ドナー／アクセプター界面は薄膜の内部に存在しており、そのエネルギー準位を直接観察することや、最適な界面構造を探索することは困難である。

本研究では、接触転写法を用いた二層型薄膜太陽電池の作成とフッ素化アルキル基の表面偏析効果を組み合わせ、エネルギーレベルの異なるフラーレン誘導体をアクセプター薄膜の表面に偏析させることで、ドナー／アクセプター界面の第一層のみエネルギー準位の異なる太陽電池を作成した。界面のエネルギー準位接続の変化が、FF、 V_{oc} など太陽電池性能との関係を調べた。界面のエネルギー準位接続を制御するため、エネルギー準位の異なるフラーレン誘導体である PCBM と bisPCBM を用いた。これらを表面偏析させるため、フッ素化アルキル基をエステル交換反応で結合させ、FC₈、bisFC₈ を合成した。それらのフラーレン誘導体の混合溶液をスピンコートし、FC₈/PCBM、bisFC₈/PCBM、FC₈/bisPCBM、bisFC₈/bisPCBM の 4 種類の薄膜を

作成した(図4)。その薄膜構造をXPSで分析し、エネルギー準位をUPS、CVを用いて測定した。この4種類のアクセプター薄膜上に、接触転写法を用いドナー層(PTB7)を積層し、バイレイヤー太陽電池を作成し、その特性を調べた。混合溶液をスピコートすることで作製した FC_8/PCBM , $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$, $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$, $\text{bisFC}_8/\text{bisPCBM}$ の4種類の薄膜をArエッチングにより、XPSで深さ方向分析を行ったところ、フッ素化アルキル基が表面近傍にのみ存在していることがわかった。またXPS角度可変分析により、フッ素化アルキルフラーレン誘導体は薄膜表面で単層膜を形成していることがわかった。CVから、 bisPCBM のLUMOのエネルギーレベルはPCBMより0.12 eV高いことがわかった。更に薄膜のUPSの結果から、イオン化ポテンシャルは bisPCBM , PCBM でほぼ等しいことがわかった。これらの薄膜にドナー層を積層しバイレイヤー太陽電池を作成することで、図4のようにD/A界面の第一層のみエネルギーレベルの異なる4種類のデバイスを作成することができた。

これらのデバイスの測定結果を図5に示す。まず Donor/ FC_8/PCBM と Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$ のデバイスを比較すると、Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$ のデバイスで、FFが0.44から0.67まで大きく向上し、 V_{oc} も0.66から0.78まで増加したことがわかった。特にFFの大幅な増加は、カスケード構造のエネルギー準位をD/A界面に導入することで、電荷再結合が大きく抑制されたことを示している。次に Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{bisPCBM}$ と Donor/ $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$ のデバイスを比較すると、Donor/ $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$ のデバイスで、FFが0.49から0.22まで大きく減少し、 V_{oc} も0.88から0.72まで低下したことがわかった。特にFFの大幅な減少は、トラップとなるエネルギー準位をD/A界面に導入することで、電荷再結合が促進されたことを示している。これらの結果から、D/A界面の第一層のエネルギーレベルは電荷生成・再結合に大きく影響することがわかり、さらにD/A界面のエネルギー準位を精密に制御することで電荷生成過程をコントロールすることができた。この結果は、現在の混合バルクヘテロ接合構造の限界を超えて J_{sc} と V_{oc} を向上させるためには、界面でのエネルギーカスケード構造が有用であることを示唆している(Adv. Mater., 2015, 27, 3025)。

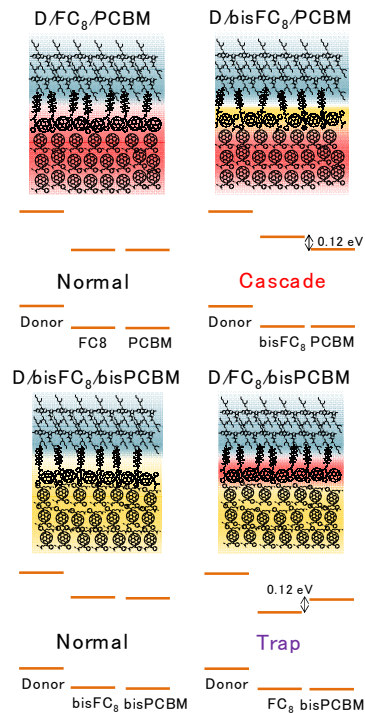


図4 作成した4種類のドナー／アクセプター界面の模式図とエネルギー準位図。

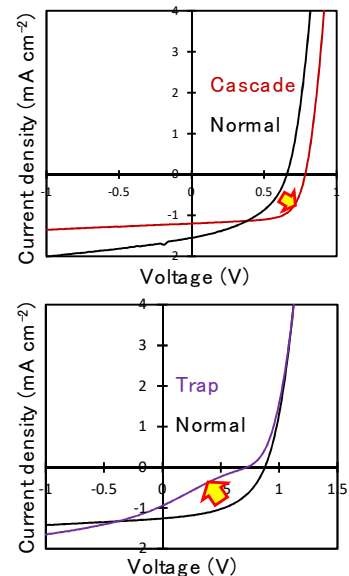


図5 作成した4種類のドナー／アクセプター界面を持つ二層型ヘテロ接合太陽電池の電流—電圧特性。

(c) ドナー／アクセプター界面での分子混合の影響

有機薄膜太陽電池は 10%を超える変換効率が報告されている。その構造は有機ドナーと有機アクセプターがランダムに混合されたものであり、ドナー・アクセプター接合界面で発電が起こることは、基本的な動作機構としてコンセンサスが得られている。しかしながら、有機半導体の基礎物性（低い比誘電率、局在化した電荷）から考えると、内部量子収率 100%近い効率的な電荷生成が実際に起こることは、既存の理論では説明がつかず、これまで考慮されてこなかった重要なファクターが隠れている可能性がある。

近年、高効率な電荷生成の理由として、ドナー・アクセプター界面における、意図しない混合界面層の存在が指摘されている。そこで、数 nm の有機混合界面層

をドナーとアクセプター層の間に意図的に実現し、その存在とエネルギー構造が電荷生成機構に与える影響明らかにすることで、前述の疑問に答えることを目標とした。

これまでに本研究で用いてきた薄膜転写法は、有機半導体薄膜上に界面を乱すことなく別の有機半導体薄膜を積層する手法である。この手法を発展させ、1.4~10.0nm の極薄膜を積層することに成功した。また、適切な温度で熱処理を加えたり、薄膜転写プロセスを繰り返したりすることで、界面層中の分子混合も制御できることを見出した(図 6)。この結果、ドナー・アクセプター界面に非常に薄い様々な界面構造を自在に実現することが可能となった。

高効率電荷生成の理由の一つとして考えられている界面構造の一つに、界面層のエネルギー構造がドナーとアクセプターの間に位置するカスケード界面層がある。階段状のエネルギー構造は理論的に、電荷移動を効率化することが考えられるため、この構造を実現することを検討した。最終的に2つの高分子材料を用いることで、ドナー・アクセプター界面にカスケード構造を挿入することに成功し、かつカスケード層の厚みをコントロールできることを見出した。P3HT/PCBM の界面に挿入された2種類のカスケード層のうち、PTB7 の中間層は素子の J_{sc} を増加させ、RRa-P3HT の中間層は減少させた。この違いはカスケード層のエネルギーギャップに由来することを突き止めた。すなわち、ドナー層で吸収された光エネルギーは、電気エネルギーに変換されるためにはアクセプター層との界面までエネルギー移動する必要があるが、エネルギーギャップの広いカスケード層がこのエネルギー移動をブロックするため、得られる電流値が減少する。電流値を増加させたカスケード層は、ドナーのエネルギーギャップよりも小さなギャップを有しており、ドナーからのエネルギー移動を妨げることなく、電荷生成に寄与することができる。

どちらのカスケード層も素子の V_{oc} を最大で 80%向上させた。素子内部からの EL を測定し、結

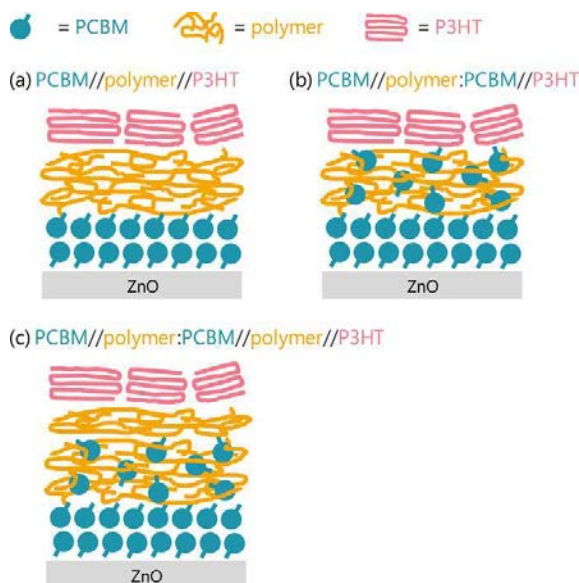


図 6 (a)純粋なポリマー界面層、(b)混合した界面層、及び(c)一部のみ混合した界面層を持つ PCBM/P3HT の平滑界面を持つヘテロ接合の模式図。

果として、カスケード層の持つ深いイオン化ポテンシャルが、素子内部の電荷移動状態のエネルギーを変化させた結果、開放電圧が向上したことが明らかになった。興味深いことに、カスケード層中にアクセプター分子が拡散し、分子混合を起こすと、この効果が失われることが見出された。このことも素子内部の電荷移動状態のエネルギーから説明することができた。すなわち、分子混合状態では2つの電荷移動状態が考えられるが、よりエネルギーの小さい状態が安定なため、そちらが支配的となり、結果として電圧が減少する。言い換えると、ある種の電流漏れが素子内部に存在するため、電池の両端の電圧が小さくなってしまう。

以上のことから、高効率な電荷生成に重要な界面構造は、1. カスケードエネルギー構造で、2. エネルギーギャップがドナーよりも小さく、3. 分子混合が起こっていないこと、という結論を得た。カスケード層の膜厚を変化させた結果から、最も効率的に電荷生成するのは、4 nm 前後のカスケード層を挿入したときであることも、実験的に明らかになった。これらの知見は、有機薄膜太陽電池中における理想界面構造を示唆するものであり、次の課題はいかにしてこういった構造をドナー・アクセプターのランダムな混合薄膜の中で安定的に実現するかということである (*Sci. Rep.* **2016** 6, 29529, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, 29, 533.)。

2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

(a) 有機半導体ポリマーの構造と表面偏析の相関

当研究チームでは以前、可溶化フラレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することによって低表面エネルギーを持たせ、溶液からの塗布中に液膜の表面に偏析させることで、フラレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発した。我々はこれを「表面偏析単分子膜 (Surface Segregated Monolayer: SSM)」と名づけた。このコンセプトを半導体高分子にも展開することができれば、様々な有機半導体デバイスに応用できると期待される。

本研究チームでは、フッ素化アルキル基とアルキル基の側鎖を交互に持つポリ(3-アルキルチオフェン)を合成し、表面偏析単分子膜への応用を行った。その結果、表面に形成する双極子モーメント層によって、有機半導体薄膜のイオン化エネルギーが +1.8 eV も変化することがわかった。これは、

金属表面に形成する自己組織化単分子膜 (SAM) の影響に匹敵する大きさであり、SAM と同じように有機／有機または有機／無機界面のエネルギーレベルを変化させる手法として幅広く使うことが期待できる。本研究では、さらに P3DDFT のフッ素化アルキル基の側鎖への置換パターンを変えて合成することで、その表面偏析現象への影響を明らかにした。交互共重合体である *alt*-P3DDFT に加えて、対応するランダム共重合体 *stat*-P3DDFT を合成し、P3HT 薄膜上での表面偏析について比較した (図 7)。その結果、フッ素化アルキル側鎖を交互に導入することは、高い密度の表面偏析単分子膜を形成するために必須な設計であることを示した。すなわち、側鎖に素化アルキル基の側鎖をランダムに挿入したポリマーを合成して用いた場合には、交互共重合体に比べて不規則な表面構造を与え、結果として小さな双極子モーメント層しか形成すること

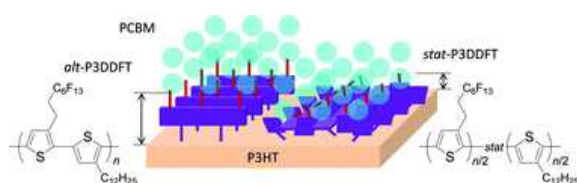


図 7 フッ素化ポリマーアルキル基を交互に導入したポリマー (左) とランダムに挿入したポリマー (右) の構造式と、表面偏析した構造の模式図。

が出来無いことが明らかとなった。これは、ポリ(3-アルキルチオフェン)が薄膜中および表面で edge-on 配向を取りやすいことと合致しており、表面エネルギーを考慮した精密な分子設計によって、界面での分子配向を制御することが可能であることを示唆している (*J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11867)。

(b) 有機半導体ポリマーの表面垂直配向

ポリマー分子は一次元的にモノマーが繋がった長い紐のような形状をしている。しかし半導体ポリマーは π 共役平面を持っており、またより剛直な構造をしているので、細長いリボンのような形状と言える。薄膜中ではこれらの分子が色々な方向を向いて凝集しており、またポリマーによっては結晶化する場合もある。ポリマー鎖の向きにそった電気伝導が速いため、分子の向きを薄膜中で一方向に揃えることで、薄膜中の電気特性が向上することが知られている。これらのポリマー鎖を薄膜の表面(あるいは基板)と平行に並べることは比較的容易だが、しかし薄膜に対して垂直方向に並べることは実現されていなかった。

本研究では、低い表面エネルギーを持つフッ素化アルキル基が、気/液界面に自己集積する表面偏析現象を利用して、この垂直配向を達成することに成功した(図 8)。フッ素化アルキル基を前項のような側鎖ではなく、末端に持つ半導体ポリマーを合成し、通常の半導体ポリマーとの混合溶液からスピコートすることで、フッ素化アルキル基を持つポリマーが表面で垂直に配向する事がわかった。更に、薄膜内部の通常のポリマーも表面から

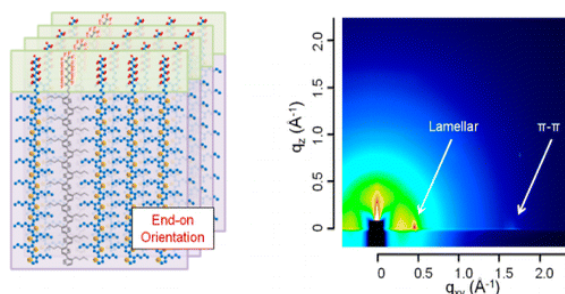


図 8 薄膜表面に形成した垂直(End-on)配向を持つ半導体ポリマー構造の模式図および SPring-8 で測定した薄膜の斜入射 X 線回折パターン(右)。最表面は、ポリマー末端に結合したフッ素化アルキル基で覆われている。半導体高分子部分が膜表面に対して垂直に配向して、高い結晶性を有していることを示している。

の結晶化の影響で同様の垂直配向が誘起されることが明らかになった。この結果として、空間電荷制限電流(SCLC)によって測定した薄膜の垂直方向の電荷移動度は約 30 倍程度向上した。

また、基板表面上の半導体ポリマー-SAM 膜と SSM を組み合わせることでさらにバルク中の配向性を高めることが可能であることを明らかにし、その結果として垂直方向の電荷移動度は $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで向上した。また、表面に偏析したポリチオフェンの薄膜は光学的に大きな異方性を示し、同時に表面偏析単分子膜中でポリチオフェン同士が強い H 会合体を形成するという、特異な現象を明らかにした。特異な分子配向を可能にする本手法はその他の結晶性半導体ポリマーにも応用できる可能性があり、さまざまな有機電子デバイスの性能向上が期待できる (*Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1326, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9644, *Chem. Commun.*, **2014**, 50,

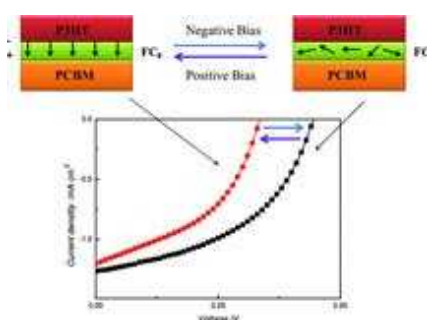


図 9 界面での双極子モーメントの電場による反転の模式図(上)と、それに伴う太陽電池性能の変化。このスイッチング過程は可逆であり、一種のメモリ機能を持つフォトダイオードと見ることできる。

3627, *Adv. Mater.*, **2015**, 39, 6014)。

3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転

通常は有機電子デバイスの有機物質界面の構造は変わらないものと仮定しているが、もし外部からの刺激によって構造が変化すれば、それに応じて電子デバイスの特性が変化することが予想される。特に有機薄膜太陽電池のドナー／アクセプター界面の場合、電荷の生成や再結合が起こる場所であるためにその変化がより劇的であることが期待される。太陽電池特性と界面の相関に関する基礎的な知見が得られるだけでなく、センサーなどの用途に展開できる可能性がある。

我々は、二層型有機薄膜太陽電池の界面に導入した分子双極子層が、外部の電場と相互作用してその向きを変え、その結果としてダイオードや太陽電池の特性が大きく変化することを発見した(図 9)。またその変化は電場の向きによって可逆的にスイッチすることができた。メモリ機能をもったフォトダイオードなどといった新たな機能を持ったデバイスへの展開が期待される(*Adv. Mater.* **2013**, 25, 1071, *J. Photopolym. Sci. Tech.* **2013**, 26, 181)。

4. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

金属や金属酸化物の表面修飾法には自己組織化単分子膜(SAM)などの方法があるが、有機膜表面は化学的相互作用を制御することが困難なため、汎用な表面修飾法が無いという問題点がある。また上述のフッ素化アルキル基を用いた表面修飾は表面の疎水化などにのみに用いられ、多様な官能基修飾はできなかった。本研究では、有機半導体の表面を様々な官能基で修飾するための一般的手法として、当チー

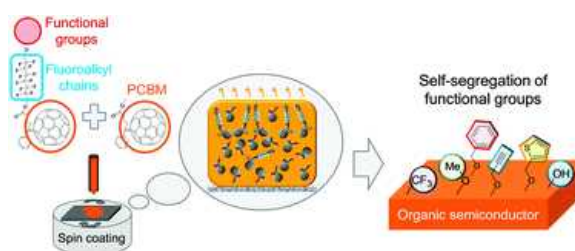


図 10 末端に官能基を有するフッ素化アルキル基を結合した有機半導体分子(フラーレン誘導体)の表面偏析の模式図。得られた薄膜の表面に、様々な官能基を配置することができる。

ムで開発した SSM を発展せることを目的とした。表面エネルギーの低いフッ素化アルキルの両末端に芳香環やヒドロキシル基、アルキニル基などの各種官能基と、ベース分子であるフラーレン誘導体で修飾した分子を合成した。この修飾分子とベース分子との混合液を塗布すると、混合膜においてフッ素化アルキル基末端の各種官能基が自発的に薄膜最表面に偏析することが、XPS 深さ方向分析、XPS 角度可変測定、接触角測定などにより明らかになった。この結果、有機半導体薄膜表面の官能基修飾を行うことができた(図 10)。本手法は汎用性の高い有機薄膜の新たな表面修飾法として有用であると考えられる(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 16383)。

5. フラーレン誘導体の結晶化に伴うエネルギー準位の変化の解明

有機半導体高分子をドナーとする有機薄膜太陽電池において、[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)は最も広く用いられている電子アクセプターである。高効率な系で一般的に用いられる混合バルクヘテロ接合においては、有機材料の結晶化は薄膜中の混合状態や電荷の分離、再結合および輸送の効率に大きな影響を与えることが知られている。したがって、PCBM の薄膜中での構造と基礎物性を明らかにすることは、関連する研究を進める上で極めて

重要である。

本研究では、PCBM 薄膜の熱処理によるエネルギー準位の変化を紫外光電子分光法(UPS)、X線光電子分光法(XPS)および低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)によって検討した。斜入射 X線回折(GIXRD)の結果から、薄膜を 150 ° C で熱処理することで、PCBM は薄膜中で配向して結晶化することが分かった。同時にイオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の両方が減少し、バンドギャップが 0.1 eV 縮小することが明らかになった

(図 11)。これらの変化は、結晶化に伴う 2.54%の膜厚減少と密度増加に伴うものであった。これらの結果を総合することで、結晶化による分極エネルギーの変化などを見積もることができた(*J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 23, さきがけ研究者・千葉大学・吉田弘幸教授との共著)。

次に、これらの変化が、二層型薄膜太陽電池性能に及ぼす影響について検討を行った。PCBM 薄膜を加熱処理して結晶化した薄膜上に、ドナーとなる poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']bithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) を、我々が開発した薄膜転写法によって転写し、その後電極を蒸着することによって二層型太陽電池を作成した。その結果、加熱した PCBM 薄膜を用いた場合には、加熱していない場合に比べて V_{OC} が 0.12 V 向上したが、一方で J_{SC} は約 2/3 程度に減少した。PCBM 薄膜の処理温度を変えて作成したところ、150 ° C で不連続に V_{OC} と J_{SC} が変化していることから、これらの変化が PCBM の結晶化に由来するものであると考えられた。以上のことから、結晶化によるエネルギー準位の変化と、薄膜太陽電池性能の間には良い相関があることがわかった。

さらに興味深いことに、結晶化した PCBM

薄膜上に PTB7:PCBM の混合薄膜を転写して加熱することで、通常は PCBM が結晶化しないバルクヘテロ接合中においても、結晶化を誘起できることが明らかになった(図 12)。このような界面によって誘起される結晶化の手法を用いることで、構造制御の困難な混合バルクヘテロ接合中での凝集状態を変えることができ、PCBM 結晶性と太陽電池性能との相関を更に探ることが可能になると考えられる(*J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3335)。

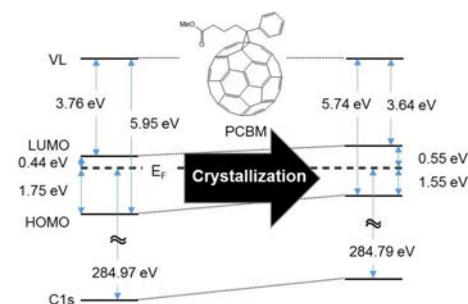


図 11 PCBM 薄膜の結晶化に伴うエネルギー準位変化の模式図。

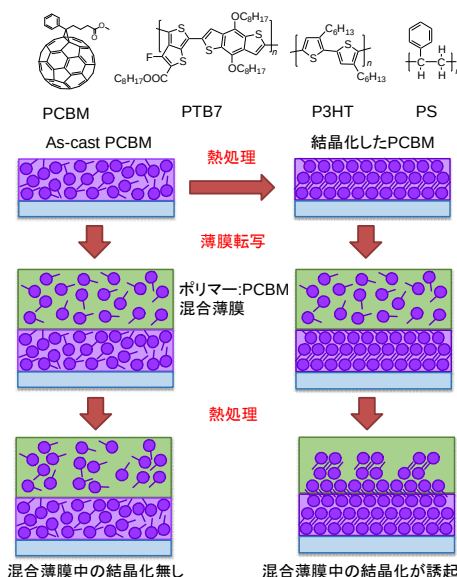


図 12 結晶化した PCBM 薄膜との界面から誘起される、ポリマー:PCBM 薄膜中の結晶化の模式図(右)。PCBM 薄膜が結晶化していない場合には、このような結晶化は誘起されない(左)。

3. 今後の展開

本研究の成果により、ドナー／アクセプター界面構造が光電変換過程に支配的な影響をあたえること、また界面構造をデザインすることで、光による電荷の効率的な発生と、界面再結合の抑制を両立させることが可能であることを示すことができた。今後は、このような界面構造をより効率的なバルクヘテロ接合構造に組み込み、さらなる効率化を達成することを目的とする。そのためには、自己組織化による薄膜中ナノ構造制御の手法を確立することが必須である。また、本研究で開発した様々な精密界面制御の手法を用いて、センサーやメモリーなどの太陽電池以外の新しい有機光電子デバイスへの展開の可能性についても視野に入れて研究を進める。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

絶縁層の挿入と電荷分離中心の導入の組み合わせ、および単分子層によるカスケードエネルギー構造の導入という、2つの異なる新しいコンセプトを用いることで、有機薄膜太陽電池の電流密度を落とさずに電圧を向上できることを実験的に示すことができた。そのため、有機薄膜太陽電池の効率化のための優れた界面構造を見出すという本研究の当初の目標は十分に達成することができたと考える。また、現在この研究分野で議論になっている界面での電荷発生・再結合過程に関する非対称性について、優れた実験モデル系を提供したという点で価値が大きいと考えている。またその他の研究項目についても、有機半導体の界面や配向構造制御、有機半導体分子の結晶化制御などの様々な観点から基礎的に重要な新しい発見と知見を得ており、有機薄膜太陽電池のみならず他の有機電子デバイス研究への波及効果が大きいと考えている。一方で反省点としては、制御された二層型界面構築手法の強みをより活かして、界面における分光学的な手法を専門とする研究者との共同研究をより推進すべきだったという点があり、これについては現在進行中の共同研究も含めて今後積極的に可能性を追求していく。また、本研究の成果を高効率薄膜太陽電池に適用するためには、分子自己組織化に関する基礎的な知見・方法論の確立が必要であり、これを今後の研究の課題としていきたい。

(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)

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

有機薄膜太陽電池の高効率化を達成するための要素研究を界面構造、界面ダイポール、分子配向等の観点から、貼り付け工程を有する独自のデバイス作製プロセスを駆使し、実行した。その結果、上記のそれぞれの項目が太陽電池の性能を左右することを実証できた。界面制御と太陽電池性能の関係を詳細に議論しており、その観点からは研究の目標を達成している。これらの要素技術を使い更なる高効率化が実証できればさらにインパクトの高い研究となる。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

界面解析等でさきがけ内の研究者と共同研究を実施している。これらの結果を社会貢献するためには企業研究者との共同研究体制が必要である。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の成果は塗布型の有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献できる。高効率を実証するためには企業等との共同研究が必要である。社会貢献としてはシリコン系太陽電池とは異なる環境発電という分野での実用化が期待できる。二次電池と太陽電池を組み合わせた孤立電源システムとして室内発電分野で実用化が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Nakano K.; Suzuki K.; Chen Y.J.; Tajima K.; Roles of Energy/Charge Cascades and Intermixed Layers at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Solar Cells, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 29529.
2. Zhong Y.F.; Suzuki K.; Inoue D.; Hashizume D.; Izawa S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; Interface-induced Crystallization and Nanostructure Formation of [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) in Polymer Blend Films and Its Application in Photovoltaics, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3335–3341.
3. Wang F.; Hashimoto K.; Tajima K.; Optical Anisotropy and Strong *H*-Aggregation of Poly(3-Alkylthiophene) in a Surface Monolayer, *Adv. Mater.*, **2015**, *39*, 6014–6020.
4. Izawa S.; Nakano K.; Suzuki K.; Hashimoto K.; Tajima K.; Dominant Effects of First Monolayer Energetics at Donor/Acceptor Interfaces on Organic Photovoltaics, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 3025–3031.
5. Zhong Y.F.; Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Koganezawa T.; Yoshida H.; Crystallization-Induced Energy Level Change of [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Film: Impact of Electronic Polarization Energy, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 23–28.
6. Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Surface Functionalization of Organic Semiconductor Films by Segregated Monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 16383–16387.
7. Zhong Y.F.; Tada A.; Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Enhancement of V_{OC} without Loss of J_{SC} in Organic Solar Cells by Modification of Donor/Acceptor Interfaces, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301332.
8. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; Enhanced Vertical Carrier Mobility in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films Sandwiched with Self-assembled Monolayer and Surface-segregated Layer, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3627–3630.
9. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; End-On Orientation of Semiconducting Polymers in Thin Films Induced by Surface Segregation of Fluoroalkyl Chains, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9644–9647.
10. Geng Y.F.; Ma J.S.; Wei Q.S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Effects of Side Chain Sequence on Surface Segregation of Regioregular Poly (3-alkylthiophene) and Interfacial Modification of Bilayer Organic Photovoltaic Devices, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11867–11873.
11. Ma J.S.; Geng Y.F.; Hashimoto K.; Tajima K.; Synthesis and Characterization of

End-Functionalized Poly(3-butylthiophene) with Semifluoroalkyl Chains, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1326–1331.

12. Zhong Y.F.; Ma J.S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Electric Field-Induced Dipole Switching at the Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1071–1075.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(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)

1. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals in 2016 (ICSM2016), Guangzhou, China 2016/6/30(招待講演)
2. 但馬敬介,「分子自己組織化による有機半導体の界面構造制御」、第16回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、つくば、2015/10/27(招待講演)
3. 但馬敬介,「太陽電池のしくみ」、第5回 CSJ 化学フェスタ2015、東京、2015/10/13(チュートリアル講演)
4. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, 14th Bayreuth Polymer Symposium (BPS '15), Bayreuth, Germany, 2015/9/22(招待講演)
5. 但馬敬介,「半導体高分子を用いた電子デバイスの界面・ナノ構造の精密制御」、第64回高分子学会年次大会、札幌、2015/5/28(招待講演)
6. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, WCPEC-6 Satellite Meeting on Organic Photovoltaic Cells, Kyoto, 2014/11/22(招待講演)
7. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Organic Solar Cells”, 2014 International Symposium on Organic Photovoltaics (OPV-2014), Hsinchu, Taiwan, 2014/9/1(招待講演)
8. Tajima K., “Control of Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells”, Asian European Symposium on Organic Optoelectronics, Beijing, China, 2013/12/09(招待講演)
9. K. Tajima, Y. Zhong, Y. Geng, J. Ma, A. Tada, Q. Wei, K. Hashimoto, “Control of Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Busan, Korea, 2013/8/31(招待講演)
10. Tajima K., “Material Design for Polymer Solar Cells”, The 13th International Meeting on Information Display (IMID2013), Deagu, Korea, 2013/8/27(招待講演)
11. Tajima K., “Donor/acceptor morphology control for efficient and stable photovoltaic cells by using semiconducting diblock copolymers”, SPIE Optics + Photonics 2012, San Diego, California, 2012/3/12(招待講演)
12. Tajima K., “Nanostructure control in organic photovoltaic devices by molecular self-organization”, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, California, 2012/3/25(招待講演)
13. K. Tajima, A. Tada, Y. F. Geng, Q.S. Wei and K. Hashimoto, “Control of Interfacial Properties in Bilayer Organic Solar Cells”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012), Atlanta, Georgia, 2012/7/12(招待講演)

14. K. Tajima, K. Hashimoto, “Material Design for Polymer Solar Cells”, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, 2012/12/13(招待講演)
15. Tajima K., “Control of Surface and Interfacial Properties in Organic Electronic Devices by Self-Organization”, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, Massachusetts, 2011/11/30(招待講演)
16. プレスリリース「有機薄膜太陽電池の界面構造制御により電圧向上と電流維持の両立に成功」2013 年 10 月 22 日 <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131022/>
17. 平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞