

有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 —新解析手法による有機太陽電池の高効率化へ—

JST 課題達成型基礎研究の一環として、筑波大学 数理物質系の丸本 一弘 准教授は、有機薄膜太陽電池^{注1)}の高効率化につながる分子レベルの新しい解析手法を、世界で初めて開発しました。

有機薄膜太陽電池は、現在主流の結晶シリコン系太陽電池よりも製造が簡単で低コストな環境に優しい次世代太陽電池として注目されていますが、変換効率が低く（10%以下）、有機材料を用いることから特性（光電変換効率や耐久性）の劣化が大きな課題です。太陽電池の発電部を担う素子^{注2)}の内部構造の電荷の形成と蓄積は、特性に悪い影響を与えるため、それを回避し高特性素子を作製するために、素子中の電荷のミクロな評価は不可欠です。しかし、これまでの研究手法では、素子内部構造中の電荷状態や分子配向などを精度良く観測することは不可能で、そのため、素子を形成している積層のどの分子層に構造欠陥があって劣化が起こるのか、ということ精度良く特定する方法はなく、太陽電池高効率化の妨げとなっていました。

今回、技術上の障害の多さのために、太陽電池の計測には用いることは不可能と考えられてきた電子スピン共鳴（ESR法）^{注3)}を用いて、太陽電池内部の構造欠陥が起こる部位を測定できる「ミクロな解析測定手法」の開発に成功しました。この測定法の有利な点は、内部構造の電荷状態や分子配向などを精度良く観察できることです。その新手法によって、素子の初期特性に悪影響を与える電荷が、素子の正電荷（正孔）取り出し層とベンゼン環が連なったペンタセン層^{注4)}との界面に形成されることが分かり、その電荷形成の原因を取り除くことで、素子特性の向上が可能であるという分子レベルの観点からの明確な指針が与えられました。

本手法の確立によって、太陽電池素子作製の初期段階で素子の潜在能力を検討し、高効率化を目指せるデバイスを取捨選択できるようになります。さらに、既存・新規の太陽電池素子について、構造欠陥部位を分子レベルで測定・解明し、改善を図ることで、さらなる特性の向上及び高効率化を目指すことが可能となり、有機薄膜太陽電池の発展に大きく寄与することができます。

この手法は、低コストで軽量な有機薄膜太陽電池の実用化を加速し、太陽光発電の普及による環境エネルギー問題にも貢献すると期待されます。ESRは、有機トランジスタ^{注5)}の高特性化でも実績があり、今後は、有機EL^{注6)}や燃料電池、有機メモリーなどにも応用することで、幅広い有機デバイスの開発にも役立つものと考えられます。

研究成果は、2012年3月1日（ドイツ時間正午）に独国科学雑誌「Advanced Energy Materials」のオンライン速報版で公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 さきがけ（個人型研究）

研究領域：「太陽光と光電変換機能」

（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）

研究課題名：「有機薄膜太陽電池の劣化機構のミクロ解明と耐久性向上」

研究者：丸本 一弘（筑波大学 数理物質系 准教授）

研究実施場所：筑波大学 数理物質系

研究期間：平成21年10月～平成25年3月

この研究領域では、化学・物理・電子工学など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、次世代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標として、理論研究から実用化に向けたプロセス研究に渡る広域な研究を対象とするものです。

<研究の背景と経緯>

有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブルといった物理的な特性のみならず、印刷プロセス^{注7)}により従来の太陽電池に比べて、はるかに安価に大量生産が可能という特長を持つため、次世代の太陽電池として世界中で研究されています。さらに太陽電池素子内のナノスケール構造を制御することにより、近年、光電変換効率が10%を超える報告もあり、注目を集めています。太陽電池素子中の電荷キャリアの解析は変換効率や太陽電池の耐久性の向上に有用であることが知られています。特に、トラップされた電荷キャリアの形成と蓄積の解析は非常に重要です。これらの電荷は太陽電池素子内の電場分布に影響を与え、変換効率などの太陽電池特性を低下させるためです。電荷キャリア解析の研究として、従来、熱刺激電流^{注8)}、光電子分光^{注9)}、インピーダンス分光^{注10)}などの手法が用いられていました。しかし、これらの手法は、太陽電池素子の全体の平均値、いわゆるマクロな量を測定するものであり、太陽電池内の内部状態を分子レベルのミクロな観点で測定することはできませんでした。そのため、素子に問題があることは分かるものの、具体的に素子を形成している積層の構造欠陥がどの分子層にあって、効率や耐久性を得られないのか、ということ精度良く特定する方法はなく、結果的に素子特性の向上のためには、試行錯誤で場当たりに素子を測定するしか方法がなく、太陽電池高効率化の妨げとなっていました。

最近、有機トランジスタに電子スピン共鳴法（ESR）を適用する新しい研究手法が丸本准教授らにより開発され、有機トランジスタの微視的な性質が明らかにされています。ESR法は、有機材料を高感度高精度に分子レベルで観察できる特長を持ちます。この手法を有機薄膜太陽電池素子に適用し、太陽電池素子内の電荷キャリアのトラップや分子配向などのミクロな情報を得ることは有用であると考えられていました。これらのミクロな情報は、太陽電池素子特性に非常に影響を与えるためです。しかし、通常の有機薄膜太陽電池素子では電極や配線に由来する導電性のために誘電損失が生じて測定感度が低下し、共鳴信号の観測が難しい問題があり、また、太陽電池素子のサイズが測定試料管に入らない問題や、基板材料が出すノイズの共鳴信号の問題などの技術上の障害が多く、従来は有機薄膜太陽電池素子のESR測定は不可能と考えられ、研究が進んでいませんでした。

<研究の内容>

今回、ESR法を改良して、太陽電池素子内部構造中の欠陥部位を分子レベルで測定できる「ミクロな解析測定手法」の開発に成功しました。

実際の測定では、低ノイズと高感度測定を両立するために短冊状の細長い石英ガラス基板（幅3mm、長さ20mm）を用い、また、電池構造の電極や配線を工夫して誘電損失を極限まで抑え、ESR信号の高精度測定に成功しました（図1）。そのほか、ESR装置の小さな光学窓から疑似太陽光を大面積で太陽電池に照射し、高精度な光誘起信号の検出を可能とするように、専用の疑似太陽光照射装置および光学系を新たに開発しました。この開発が疑似太陽光を大面積で照射可能にし、困難を解決しました。

本研究では、p型有機半導体ペンタセン、n型有機半導体フラレンC₆₀、正電荷（正孔）取り出し層（PEDOT:PSS）を用いて積層型の太陽電池素子構造を作製しました。太陽電池素子作製過程で正孔取り出し層を素子に挿入すると、高分子を用いた太陽電池では特性が上がりますが、今回の低分子を用いた積層型では特性が下がり、その理由はこれまで分かっていませんでした。今回、素子のESR測定を行った結果、正孔取り出し

層の挿入により、明瞭なESR信号が観測されることが分かりました(図2)。その信号を解析したところ、信号の起源がペンタセン分子に由来していることが同定されました。この信号強度は太陽電池素子へ加えた電圧に依存することから、運動可能なトラップされた電荷キャリアに由来することが確認されています。そして、電荷キャリアのトラップ場所を同定するために、正孔取り出し層とペンタセン層の積層試料の測定を行いました。その結果、正孔取り出し層とペンタセン層との界面において、ペンタセン層から正孔取り出し層へ電子移動が生じ、そのため、ペンタセンに正孔が生成されていることが分かりました。この電子移動による電荷生成は、正孔取り出し層とペンタセンとの相対的なエネルギー準位差で説明することが可能です。つまり、この電荷生成が太陽電池素子内の電場分布に影響を与え、変換効率などの太陽電池素子特性を低下させていることが分子レベルで解明されました。この電荷生成は、正孔取り出し層の選択に大きく依存することがエネルギー準位図からも理解出来ます。よって、本手法の結果に基づいて電荷生成が生じないように適切な有機材料を選択すれば、太陽電池素子の初期特性の向上が可能となります。

この手法の確立により、太陽電池素子作製の初期段階で実際に動作させなくても太陽電池素子の潜在能力が検討できるため、高効率化を目指せるデバイスを早期に取捨選択できるようになります。また、構造欠陥部位を分子レベルで測定・解明し、その改善を図ることで、さらなる特性の向上や高効率化を目指すことが可能となり、有機薄膜太陽電池の発展に大きく寄与することができます。

<今後の展開>

本研究は、次世代の有機薄膜太陽電池を開発するための効率的でミクロな観点での設計指針を与えるものであり、低コストで軽量の太陽電池の実用化を加速し、太陽光発電の普及による環境エネルギー問題にも貢献すると期待されます。ESRは、有機トランジスタの高特性化にも実績があり、今後は有機ELや燃料電池、有機メモリーなどに応用することで、幅広い有機デバイスの開発にも役立つものと考えられます。

<参考図>

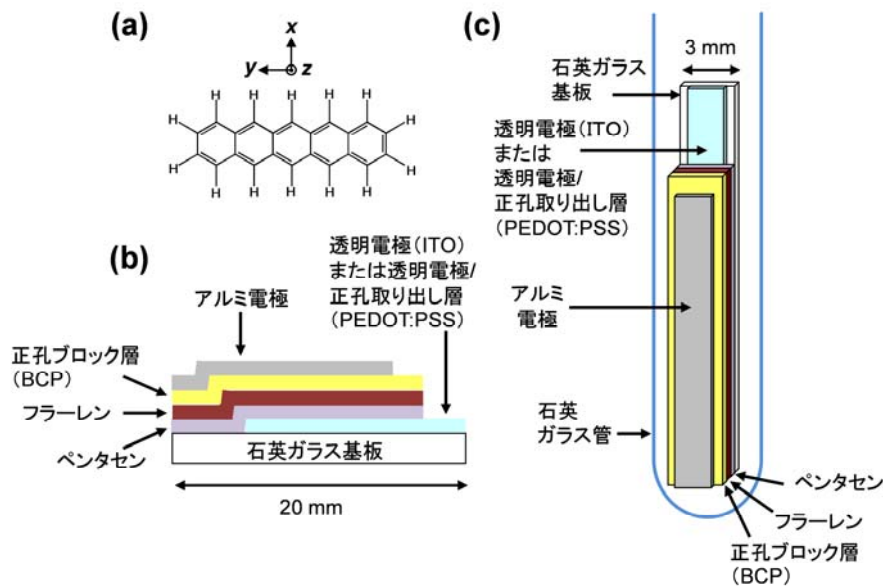


図1 電子スピン共鳴測定用の有機薄膜太陽電池素子構造

- (a) ペンタセンの化学構造。図中には、分子配向解析に用いるパイ電子の水素核超微細相互作用の主軸も示す。
- (b) 測定で用いた素子構造の断面の概要図。素子構造は透明電極（ITO）／正孔取り出し層（PEDOT:PSS）／ペンタセン／フラレーン／正孔ブロック層（BCP）／アルミ電極。
- (c) ESR測定用の試料管中の素子構造の概要図。

低ノイズと高感度測定を両立するために、短冊状の細長い石英ガラス基板を用いて素子面積の大面积化と内径3.5mmのESR試料管に挿入可能な素子構造を工夫し、電池構造の電極や配線を工夫して誘電損失を極限まで抑え、ESR信号の高精度測定に成功した。

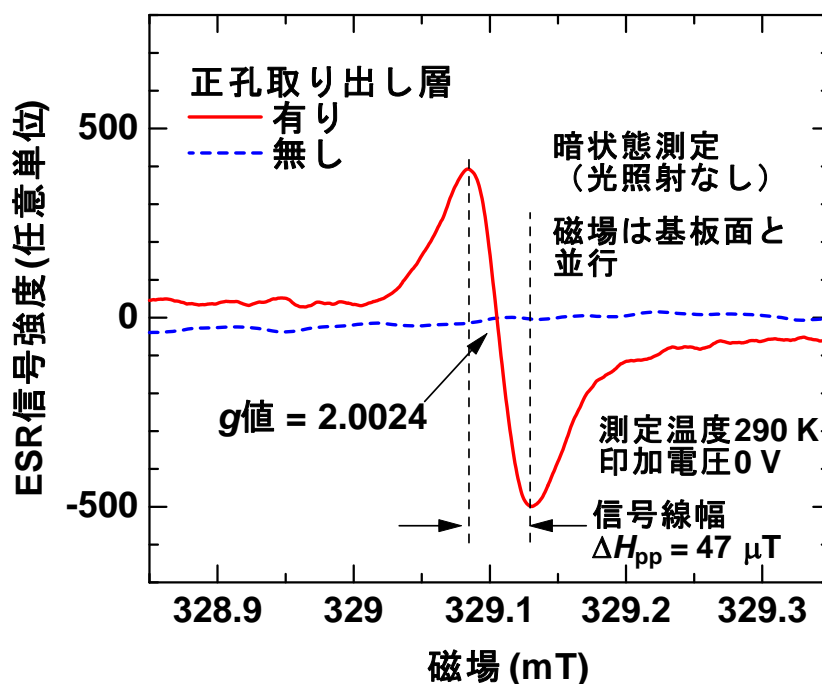


図2 有機薄膜太陽電池素子のESR信号

赤実線：正孔取り出し層（PEDOT：PSS）有りの場合の素子のESR信号。
 青実線：正孔取り出し層（PEDOT：PSS）無しの場合の素子のESR信号。

有機薄膜太陽電池素子のESR信号測定を行った所、素子特性の良い素子（正孔取り出し層の無い素子）ではESR信号が観測されないが、素子特性の悪い素子（正孔取り出し層のある素子）では明瞭なESR信号が観測された。この信号の解析により、ペンタセンに由来する信号であることが同定された。図3と図4の説明で示されるように、正孔取り出し層とペンタセン層との界面での電子移動により、ペンタセン層に形成された正孔がこの信号の起源となる。正孔形成は、太陽電池素子内の電場分布に影響を与え、変換効率などの太陽電池特性を低下させる。つまり、今回の正孔形成が素子特性の低下を引き起こしていることが実証された。

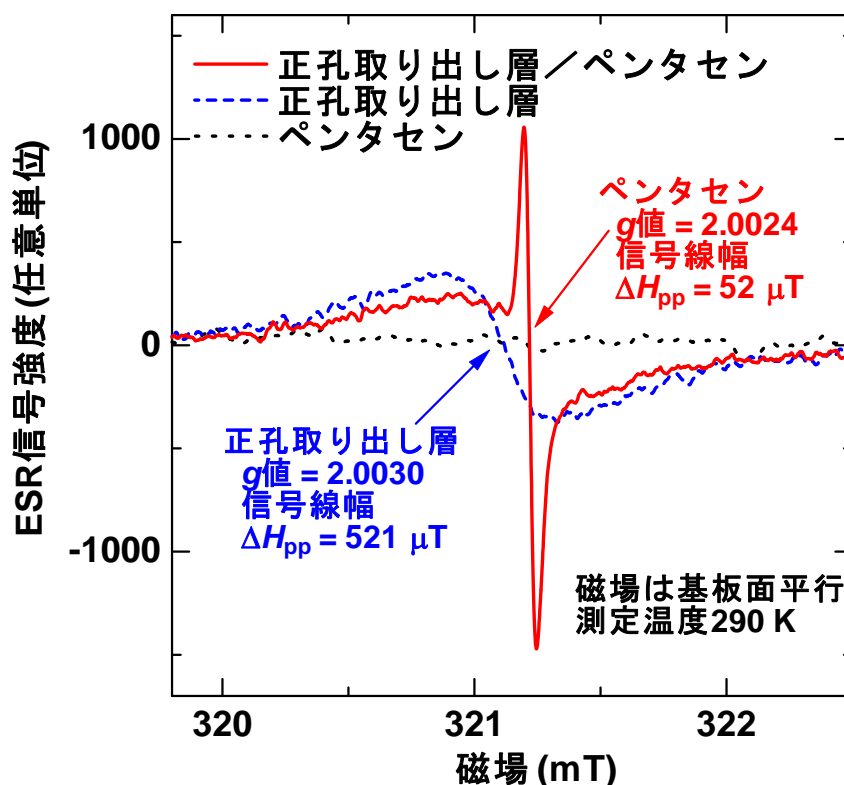


図3 素子に使用されている有機積層膜のESR信号

赤実線：正孔取り出し層／ペンタセン積層膜のESR信号。

青破線：正孔取り出し層膜のESR信号。

黒点線：ペンタセン膜のESR信号。

ペンタセンの単層（黒点線）ではESR信号は観測されず、また、正孔取り出し層（PEDOT:PSS）単層（青破線）では、信号線幅の広いESR信号（ $g = 2.0030$ 、 $\Delta H_{pp} = 521 \mu\text{T}$ ）のみが観測されている。一方、正孔取り出し層／ペンタセン積層膜では、信号線幅の狭いペンタセン由来のESR信号（ $g = 2.0024$ 、 $\Delta H_{pp} = 52 \mu\text{T}$ ）が明瞭に観測され、また、正孔取り出し層のESR信号強度も減少していることが観測される。この結果より、正孔取り出し層とペンタセン層との界面において、ペンタセン層から正孔取り出し層へ電子移動が生じ、そのため、ペンタセンに正孔が生成されていることが立証される。

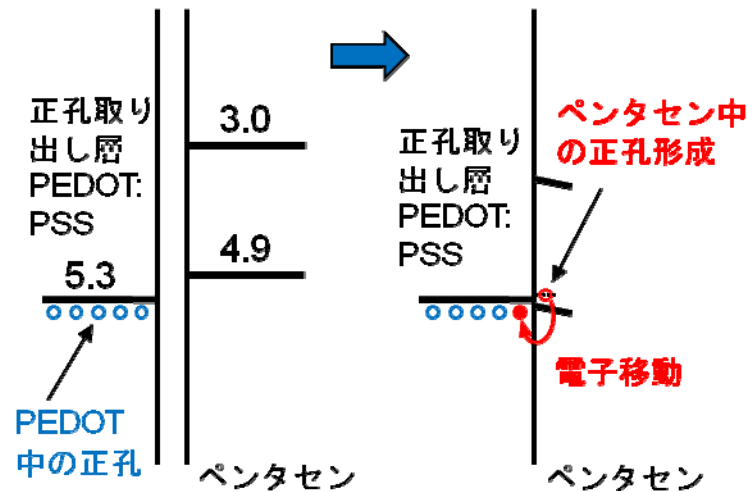


図4 暗状態での素子作製における正孔形成とエネルギー準位図

左図：ペンタセンを正孔取り出し層の上に成膜する前の、正孔取り出し層（PEDOT:PSS）とペンタセンのエネルギー準位図。エネルギー値は近似値で、真空準位を基準にeVで表されている。正孔取り出し層では、下のエネルギーから5.3eVまで電子が満たされ、また、5.3eVのエネルギーにPEDOT中の正孔が存在している。一方、ペンタセンでは、下のエネルギーから4.9eVまで電子が満たされており、正孔は存在していない。

右図：ペンタセンを正孔取り出し層上に成膜する際に、ペンタセンの4.9eVに存在する電子のエネルギーが、正孔取り出し層の5.3eVのエネルギーよりも高いため、ペンタセンから正孔取り出し層へ電子移動が生じ、その結果、ペンタセン膜中に正孔が形成されている。

左図ではペンタセン中に正孔は存在しないが、ペンタセンを正孔取り出し層上に成膜するとペンタセンに正孔が形成され、この正孔が太陽電池素子内の電場分布に影響を与え、変換効率などの太陽電池特性を低下させている。

<用語解説>

注1) 有機薄膜太陽電池

有機薄膜を用いた太陽電池の総称。印刷プロセスによる大量生産が適用できるため、安価な太陽電池として注目を集めている。

注2) 素子

一般には装置の機能発現に関わる最少構成単位を指す。ここでは、太陽電池の発電部を担う単位で、有機層と電極から構成される。

注3) 電子スピン共鳴 (ESR)

電子の持つ自転の自由度 (スピン) を用いた磁気共鳴現象を指し、スピんに磁場と電磁波を加えた場合に生じる。核磁気共鳴 (NMR) の電子版である。分子が電荷を持つとスピン (フリーラジカル) を生じる場合が知られており、そのスピんに磁場を加えて電子エネルギーを分裂させ、その分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波 (マイクロ波) が吸収される現象を利用している。従来は材料の評価に用いられていた。

注4) ペンタセン層

ペンタセンはベンゼン環が直線状に5個ならんだ構造を持ち、今回の素子では、ペンタセン層はp型半導体層の役割を持っている。

注5) 有機トランジスタ

有機半導体に絶縁層を用いた電界効果により電荷を注入し、有機半導体を流れる電流を制御するスイッチ素子を指す。

注6) 有機EL

有機化合物に正電荷と電子を注入し、両者が再結合することによって熱をほとんど出さずに発光する現象を指す。電気エネルギーを光に変換する光電変換素子であり、光を電気エネルギーに変換する太陽電池とは逆のプロセスにより機能する。多くのメーカーによってディスプレイや電子ペーパーへの応用が進行している。

注7) 印刷プロセス

印刷技術を用いて大面積な薄膜素子を高速で作製する方法。

注8) 熱刺激電流

試料に電界を加えることにより試料内部に分極や電荷トラップを発生させ、昇温過程での脱分極電流、分極電流、自発分極電流を測定する実験手法。

注9) 光電子分光

固体に一定エネルギーの電磁波をあて、光電効果によって外に飛び出してきた電子 (光電子とよばれる) のエネルギーを測定し、固体の電子状態を調べる実験手法。

注10) インピーダンス分光

有機半導体に交流電流を流し、その抵抗の実数成分と虚数成分を交流周波数の関数として測定し、有機半導体中の電荷の挙動に関する情報を得る実験手法。

<論文名>

“Charge formation in pentacene layers during solar-cell fabrication: direct observation by electron spin resonance”

(太陽電池作製におけるペンタセン層での電荷形成：電子スピン共鳴による直接観測)

<発表者>

筑波大学 数理物質系 丸本 一弘 (マルモト カズヒロ) 准教授