



平成 24 年 7 月 24 日
科学技術振興機構 (JST)
Tel : 03-5214-8404 (広報課)
金 沢 大 学
Tel : 076-264-5024 (広報戦略室)

ナノロッドシートを用いた高効率有機太陽電池を開発

ポイント

- 有機薄膜太陽電池の効率向上に不可欠な従来構造は高コストや材料面で限界
- 斜め蒸着で形成したナノロッドシートの新構造で、従来を越える効率が実現
- 高効率化、簡便・安価で材料を選ばない新構造の有機太陽電池界全般の応用に期待

JST 課題達成型基礎研究の一環として、金沢大学 理工研究域附属 サステナブルエネルギー研究センターの當摩 (タイマ) 哲也 准教授、周 英 (ツオウ イン) 博士研究員らは、有機薄膜太陽電池^{注1)}で既存のバルクヘテロ構造^{注2)}を越える新しい構造を開発し高効率化に成功しました。

有機薄膜太陽電池は、光が当たると電子を放出するドナー材料と、放出された電子を受け取って電極まで運ぶアクセプター材料の2種類の半導体材料で構成されています。近年、それらを単純積層するのではなく、2種類の材料を混合し、接合界面の増加によって、効率的に電荷分離を起こす「バルクヘテロ構造」が開発され、変換効率の大幅な向上が図られています。ところが、この構造も万能ではなく、半導体材料によっては分子同士が重なり合ってしまう凝集^{注3)}が起こるなど適応できないものがあり、また混合層の作製には手間とコストがかかるという実用化に向けた課題を抱えています。

今回、研究者らは、バルクヘテロ構造を用いずに、これと同等以上の効率が得られる新しい構造の創出に挑戦しました。まず、デバイスの基板上に斜め蒸着を用いて、CuI (ヨウ化銅) をナノメートルサイズ (ナノは10億分の1) の棒状粒子 (ナノロッド) の形で散りばめた、山谷構造を持つシートを形成します。その上に、ドナー材料の亜鉛フタロシアニン (Pc) とアクセプター材料フラーレン (C60) を単純積層すると、それらもナノロッドの山谷構造に合わせて成長するため、平坦な基板に比べて結晶性は高くなり、2つの材料間の接触界面も増加します。これは、ナノロッドの作製には、高価な平坦透明電極基板よりも、安価で表面が荒れた基板が適するというコスト面の有用性を示唆します。さらに、研究者らがこれまでに発見したヨウ化銅と亜鉛Pcの相互作用による分子の配向制御によって、光吸収が増加しました。それらの相乗効果の結果、ナノロッドシートを用いた新構造太陽電池の効率は、単純積層型に比べて3倍の値 (4.1%) を示し、従来のバルクヘテロ型太陽電池を越えるものでした。

これまで有機太陽電池効率化の唯一の選択肢であったバルクヘテロ構造に代わる、材料を選ばず、簡便・安価に作製できる新デバイス構造が開発されました。このナノロッドシートは、亜鉛Pcに限らず、他の半導体でも効率向上が確認されており、有機太陽電池全般への応用が期待できます。本研究の要素技術は、すでに国内で特許出願されており、今後、企業などとの共同研究によって、早期の実用化の加速を目指します。

本研究成果は米国化学会誌「NANO LETTERS」のオンライン版で近く公開されます。

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 個人型研究 (さががけ)

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 : 「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」

研究者 : 當摩 哲也 (金沢大学 テニユア・トラック准教授)

研究実施場所 : 金沢大学 理工研究域附属 サステナブルエネルギー研究センター

研究期間 : 平成21年10月~平成27年3月

この研究領域では、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、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＞

太陽電池に代表される再生可能エネルギーの利用は、今後ますます重要性を増しています。太陽電池としては、シリコンで作られる結晶（多結晶）シリコン太陽電池やアモルファスシリコン太陽電池などが市販されており、最近では化合物半導体を用いたCIGS太陽電池なども登場しており、市場の拡大とともに低価格で高性能な太陽電池が求められています。有機薄膜太陽電池はまだ市販化されていませんが、色素やポリマーを原料とするため材料費は安く、いわゆる塗布による印刷工程で太陽電池の作製が可能であるため、大幅な低コスト化が可能であると注目されています。ただし、現状で市販化されていない理由として、光電変換特性が低いことや量産化に最適な生産方法が確立していないことが挙げられます。これらの事項が解決されることで、世界のエネルギー問題を解決する糸口となることが期待されています。

近年、有機薄膜太陽電池の性能は大きく向上していますが、単純にドナー材料であるp型半導体とアクセプター材料であるn型半導体を混ぜるだけで性能が向上するバルクヘテロ層の開発がきっかけとなっています（図1）。p型半導体とn型半導体が混合することにより接触面積（p-n接合界面^{注4)}）が増えることで効率的に電荷分離を起こすことができ、大きな光電流を得ることで性能が向上します。p型半導体のフタロシアニン（Pc）の場合は、真空中でn型半導体フラーレン（C60）と同時に加熱昇華させて基板に混合膜を形成（共蒸着^{注5)}）することでバルクヘテロ層を形成します。近年、このバルクヘテロ構造にも限界が見えてきました。例えば、結晶性の高いp型半導体を導入すると凝集膜ができて均一膜の形成が困難になるなど、適応できない材料も出現しました。バルクヘテロ構造が適応できない場合は、単純にp層とn層を積層したデバイスを作ることになりますが、この場合p-n接合界面の面積が小さいため、大きな電流値を得られません。また、バルクヘテロ構造は混合に手間とコストがかかることが実用化に関して問題でした。そこで、研究者らはバルクヘテロ構造以外の手段で電流値を向上させるために以下の方法を検討しました。

- 1) 凝集を抑えて結晶性を上げることで電流がスムーズに流れるようにする。
- 2) 分子の配向や構造を制御して光をよく吸収して電流を増やす。
- 3) バルクヘテロ構造と同様にp-n界面の面積を増大させる。

1) の凝集を抑えて結晶性を上げるには、清潔で超平滑な基板に、有機半導体をゆっくりと蒸着することで結晶性を上げることができます。しかし、汎用の透明電極ITO基板は表面が荒く、この基板では結晶性を高めることは不可能でした。2) の分子の配向制御は無機バッファ層^{注6)}にヨウ化銅（CuI）を用いることによって可能となります。ヨウ化銅は、Pc分子と相互作用があり、ヨウ化銅の膜上にPcを製膜すると、通常なら基板に対し分子が立った方向に成長しますが、ヨウ化銅上では分子が寝た状態で成長することができ（図2）、その結果光をよく吸収することができました。

研究者らは、これまでにITO透明電極基板を超平滑に加工し、その上にヨウ化銅の連続膜を形成することで、その上に形成される有機バルクヘテロ層の結晶化と分子の配向制御を行い、高性能化を達成してきました。しかし、この手法では従来と同様バルクヘテロ構造を使っていること、および実用化を考えると大面積化・低コスト化が難しい超平滑基板を使っているという問題があります。実用化と高性能化のためには、バルクヘテロ構造なしで電流が向上し、かつ汎用の荒れた表面の透明電極基板上で形成できる技術が必要となりました。

＜研究の内容＞

今回、研究者らは、CuI（ヨウ化銅）をナノメートルサイズ（ナノは10億分の1）

の棒状粒子（ナノロッド）にして、基板上にシートを形成し、その上にp型とn型半導体層を単純に積層することで高性能になる有機薄膜太陽電池の開発に成功しました。ナノロッドに加工するために斜め蒸着の手法を用いました（図3（a））。斜め蒸着とは、従来では垂直に蒸着源を設置してそのまま垂直方向に蒸着することで製膜していましたが、それを浅い角度から蒸着し膜構造を制御する手法として知られています。今回、斜め蒸着を太陽電池デバイス作製の手法に初めて応用しました。

まず、基板に蒸着物が付着して核ができます。通常の蒸着の場合、核に蒸着物が供給され均一に成長するため平坦な膜が成長します。一方の斜め蒸着では、核の裏側は影となり蒸着物が供給されません。そのため、成長が異方的^{注7)}となり、ロッド状に成長します（図3（b））。そのナノロッドシートの基板上に亜鉛Pcを蒸着したところ（図3（c））、ナノロッドシートの形状に応じて亜鉛Pc層もナノロッド状になることが、表面形状像（AFM像^{注8)}）の観察により分かりました（図4（b）～（g））。さらに電子線顕微鏡観察（SEM^{注9)}）の断面観察により、ナノロッドに亜鉛Pcをコーティングしたような形状になることも分かりました（図4（h））。ナノロッドシートの山谷構造に応じて、亜鉛Pc層も山谷構造で成長するため、バルクヘテロ構造と同様に、平坦な基板に比べてp-n接合界面面積の増大が起こればと考えられます。

評価のために、20～50nmのヨウ化銅ナノロッドシート上に40nmの亜鉛Pc層を蒸着し、その上に50nmのフラーレンを蒸着して積層し、金属電極を製膜して作製しました（図5（a））。ナノロッドシートの導入前の単純積層型太陽電池（1.4%）に比べ得られた性能は4.1%と3倍の性能向上に成功しました。これは、従来のバルクヘテロ構造の太陽電池（3.6%）よりも大きな値となっており、バルクヘテロ構造を超える新しいデバイス構造の開発に成功しました。

性能向上の効果は下記の様に分類されます。

- 1) 斜め蒸着によりヨウ化銅（CuI）ナノロッドの結晶性が高くなり、その上の有機層の結晶性も上がった。
- 2) ヨウ化銅ナノロッド上の亜鉛は分子が寝るため光吸収が大きくなった。
- 3) ヨウ化銅ナノロッドシートが山谷構造のため有機層も転写され山谷となりp-n接合面積が増えた。

このように、電流値が向上する全ての要素を複合的に活用することで高性能化が達成できました。さらに、透過型電子顕微鏡観察（TEM^{注10)}）を行ったところ、ナノロッドシートはITO基板の荒れたところに核ができ、そこから結晶性の高いナノロッドが形成され、さらにその上に成長する亜鉛Pc層も結晶性が高まることが分かりました（図5（b）（c））。つまり、斜め蒸着によるナノロッドの成長には、超平滑な表面よりもむしろ汎用のITO基板のように荒れた表面の方が良好なナノロッド粒子が形成されることが分かりました。

本技術は、バルクヘテロ構造なしで電流が向上し、かつ大面積化可能な汎用透明電極基板に適用できる技術であるといえます。バルクヘテロ構造が効かないp型半導体の塩化アルミニウムやジベンゾテトラフェニルペリフランテンでも、ナノロッドシートの導入により2倍から3倍の性能向上が確認できており、この技術の応用性が示されています。

<今後の展開>

将来の低コスト化を考えると、印刷のような塗布による製膜が重要になります。斜め蒸着によるナノロッドシートを塗布による低分子もしくは高分子製膜に応用できるように研究する予定です。最終的には、大面積かつ低コストな汎用透明電極にこの技術を応用して、

低コスト・大面積・高性能な有機太陽電池パネルの開発を目指します。本研究の要素技術は、すでに国内で特許出願されており、今後は、企業などとの共同研究を積極的に進め、各種技術を融合し、研究を加速することで、早期実用化の実現を目指します。

<発表雑誌>

雑誌名：NANO LETTERS

論文タイトル：

Glancing Angle Deposition of Copper Iodide Nanocrystals for Efficient Organic Photovoltaics (斜め蒸着によるヨウ化銅ナノ結晶を導入した高性能有機薄膜太陽電池の開発)

著者：

Ying Zhou (周英) Tetsuya Taima (當摩哲也) Tetsuhiko Miyadera (宮寺哲彦)
Toshihiro Yamanari (山成敏広) Michinori Kitamura (喜多村 行典) Kazuhiro Nakatsu
(中津 和弘) Yuji Yoshida (吉田郵司)

<参考論文>

“Phase Separation of Co-Evaporated Znpc:C60 Blend Film for Highly Efficient Organic Photovoltaics”

2012 年 6 月 5 日に米国物理学会誌「Applied Physics Letters」のオンライン速報版で公開

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

當摩 哲也 (タイマ テツヤ)

金沢大学 理工研究域附属サステナブルエネルギー研究センター (RSET) 准教授
〒920-1192 石川県金沢市角間町

Tel : 076-264-6279

E-mail : taima@se.kanazawa-u.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

原口 亮治 (ハラグチ リョウジ)、木村 文治 (キムラ フミハル)、川添 菜津子 (カワゾエ ナツコ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2063

E-mail : presto@jst.go.jp

<その他>

リリースに掲載している画像、當摩准教授の写真、プロフィールが必要な場合は、金沢大学広報戦略室までお問い合わせください。

Tel : 076-264-5024

E-mail : koho@adm.kanazawa-u.ac.jp

<参考図>

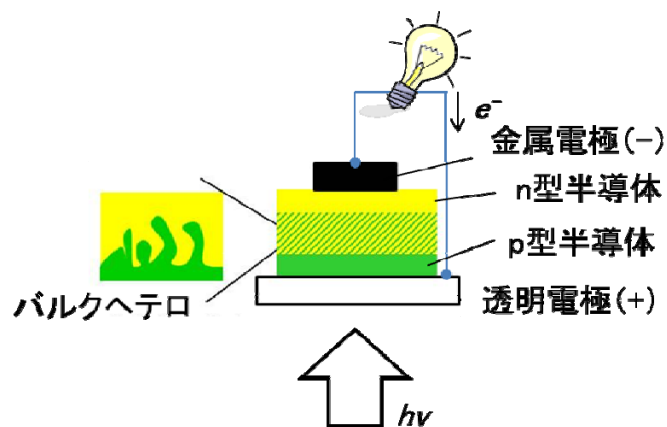


図1 従来のバルクヘテロ構造の概念図とそれを用いた有機薄膜太陽電池のデバイス構造

p型半導体とn型半導体が混合することによりバルクヘテロ構造ができる。バルクヘテロ構造により、接触面積（p-n接合界面）が増えることで効率的に電荷分離を起こすことができ、大きな光電流を得ることで性能が向上する、有機薄膜太陽電池の鍵となる技術となっている。

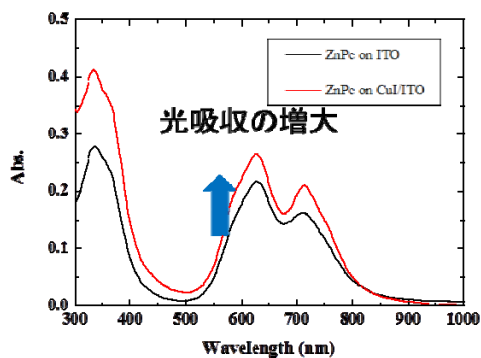
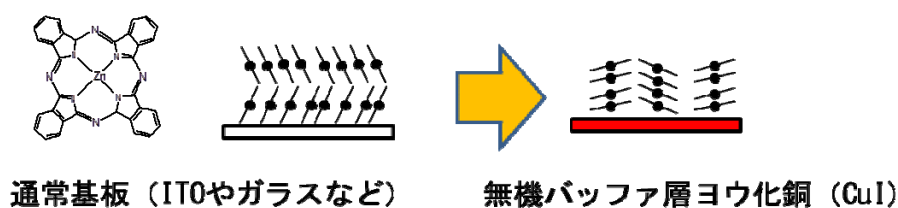


図2 亜鉛フタロシアニン（Pc）の分子構造と基板による配向の変化と吸収スペクトルの変化

蒸着された分子は、基板の種類によって基板に垂直に並んだり、平行に並んだりする。有機薄膜太陽電池は光を吸収して発電するので、分子が寝た状態の平行に並んだ方が光吸収が増えて有利である。実際に分子を寝かせるだけで光吸収が大きくなるのが分かった。

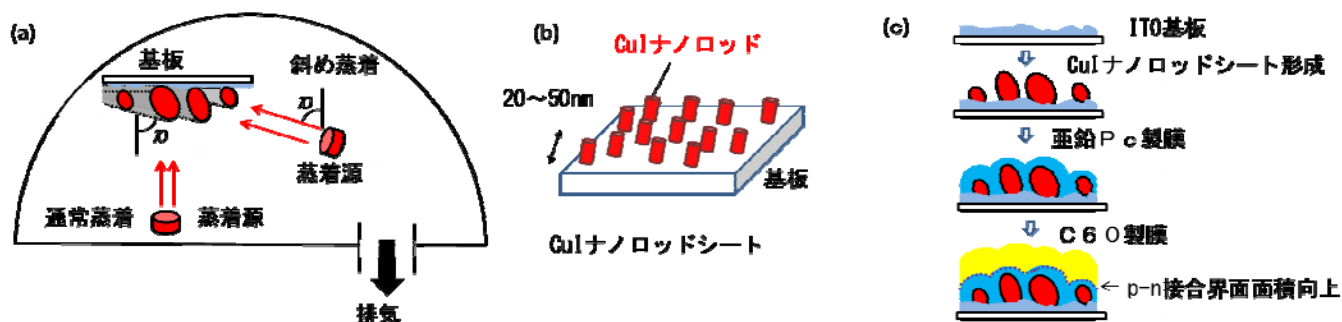


図3 斜め蒸着・ヨウ化銅（CuI）ナノロッドシート概念図とナノロッドを用いた新構造の作製プロセス

(a) 斜め蒸着の概念図

(b) CuIナノロッドシートのイメージ

(c) CuIナノロッドシートへの有機層の製膜プロセス

斜め蒸着により蒸着膜は通常蒸着の均一な膜ではなくナノサイズの棒状粒子（ナノロッド）に成長し、基板上に散りばめられたナノロッドが山谷構造となる。この山谷構造の上に亜鉛Pc層とC60（フラーレン）層を製膜すると、ナノロッドの山谷構造にあわせてp-n接合界面（点線部分）も山谷構造になり、p-n接合界面面積が向上する。

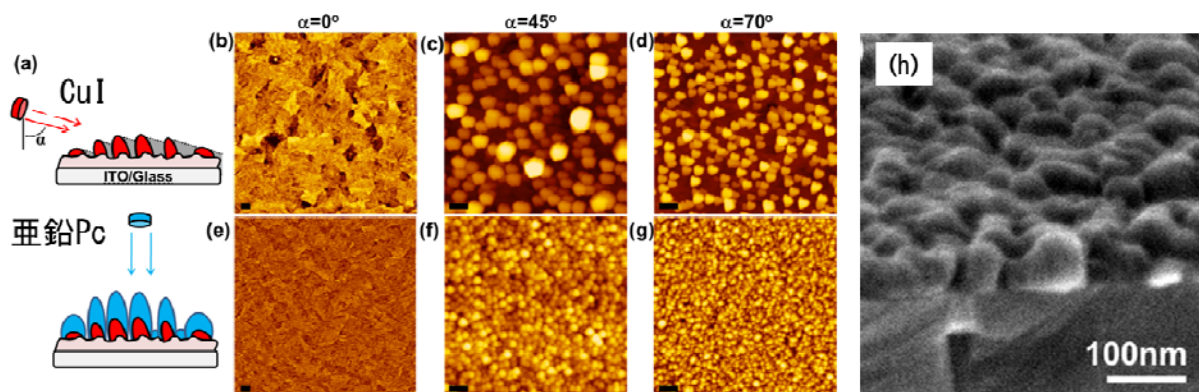


図4 CuIナノロッドシートとその上に製膜した亜鉛Pcの表面と断面像

(a) CuIと亜鉛Pcの蒸着法

(b)～(d) CuIの蒸着角度を変えた時の表面形状像（AFM像）

(e)～(g) CuI膜上に積層した亜鉛Pc層のAFM像

(h) 断面電子顕微鏡像（SEM像）

斜め蒸着によりCuIの蒸着膜は連続膜からナノロッド状に変化する。その上に通常の蒸着法で製膜した亜鉛PcもCuIの構造に従って山谷構造をとることが分かった。

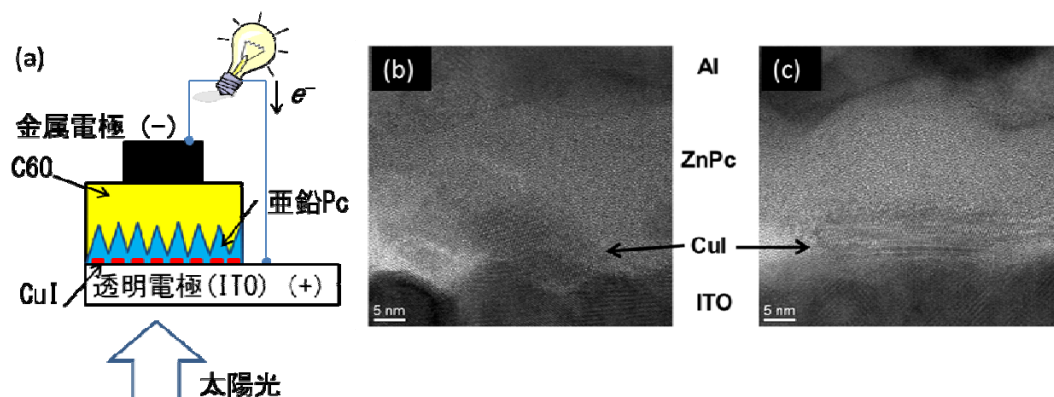


図5 今回開発した有機薄膜太陽電池のデバイス構造とナノロッドの比較

- (a) CuI ナノロッドシートを導入した有機薄膜太陽電池のデバイス構造
- (b) 荒れた基板上に成長したCuI ナノロッドおよび亜鉛Pc膜の透過型電子顕微鏡像 (TEM像)
- (c) 比較的平坦な基板上 (透明電極ITO) に成長したCuI ナノロッドおよび亜鉛Pc膜のTEM像

荒れた基板の上 (b) と比較的平坦な基板の上 (c) ではCuI ロッドの形状が異なり、(b) では斜めに成長した柱状となり高い結晶性で成長していることが分かる (矢印で示したCuI が等間隔に配列した格子模様が結晶性の高さを表している)。これは、荒れたITOの突起部分にCuIの核が形成され、それが斜め蒸着により異方的に成長し、理想的なナノロッド形状になったと考えられる。

＜用語解説＞

注 1) 有機薄膜太陽電池

有機太陽電池は色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池に大別される。有機薄膜太陽電池の製法は真空蒸着による低分子半導体と塗布による高分子半導体のものが開発されており、どちらも低コスト化が期待されている。

注 2) バルクヘテロ構造

ドナー材料と、アクセプター材料の 2 種類の半導体材料を混合した層。接触面積が大きくなることで効率的に電荷分離を起こすことができ、大きな光電流を得ることで性能が向上する。真空中でドナー材料とアクセプター材料を同時に加熱昇華させて基板に混合膜を形成する。P I N 構造とも呼ばれる。

注 3) 凝集

分子同士が重なり合い大きな塊となること。太陽電池でこれが起こると性能が低下する。

注 4) p - n 接合界面

p 型半導体層と n 型半導体層が接触する界面で、電子とホールに電荷分離される界面。

注 5) 共蒸着

真空中で、2 種類の低分子有機半導体を 2 つのるつぼに置いて加熱し、同時に昇華・蒸発させることで 2 種類の半導体が混合した層を形成する手法。

注 6) 無機バッファ層

有機薄膜太陽電池において、電荷の捕集や整流性の向上のために導入される無機半導体層。酸化チタンや酸化モリブデンなどが導入されている。

注 7) 異方的（異方性）

物体の物理的性質が方向によって異なることで、結晶の場合は成長が方向により異なるため、分子由来の結晶形状を取ること。

注 8) A F M

原子間力顕微鏡。試料と探針の原子間に働く力を検出してサンプル表面の顕微画像を得る。

注 9) S E M

走査型電子顕微鏡。電子ビームをサンプルに照射し、対象物から放出される 2 次電子などを検出することで対象の顕微像を得る。

注 10) T E M

透過型電子顕微鏡。サンプルに電子線を当て、それを透過した電子が作り出す干渉像を拡大して顕微像を得る。