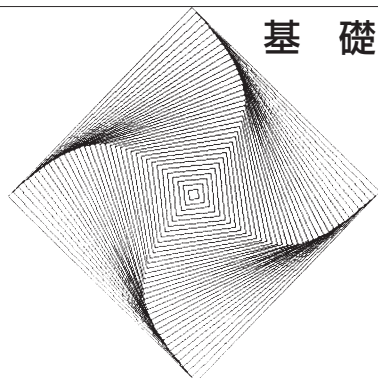


〈基礎編〉



基礎講座

〈有機分子エレクトロニクスの基礎と応用〉

有機太陽電池

平 本 昌 宏

有機太陽電池の基礎原理と pin 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などを紹介し、5 %を超える変換効率が得られることを述べる。

Keywords : organic solar cell, pin junction, nanostructure design, high-purification, very thick i-layer

1. ま え が き

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, 大きなブレークスルーは 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 (Electroluminescence: 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, などの特徴を併せ持つため, シリコン系セルの次に来る, 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 (NEDO) 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, 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。

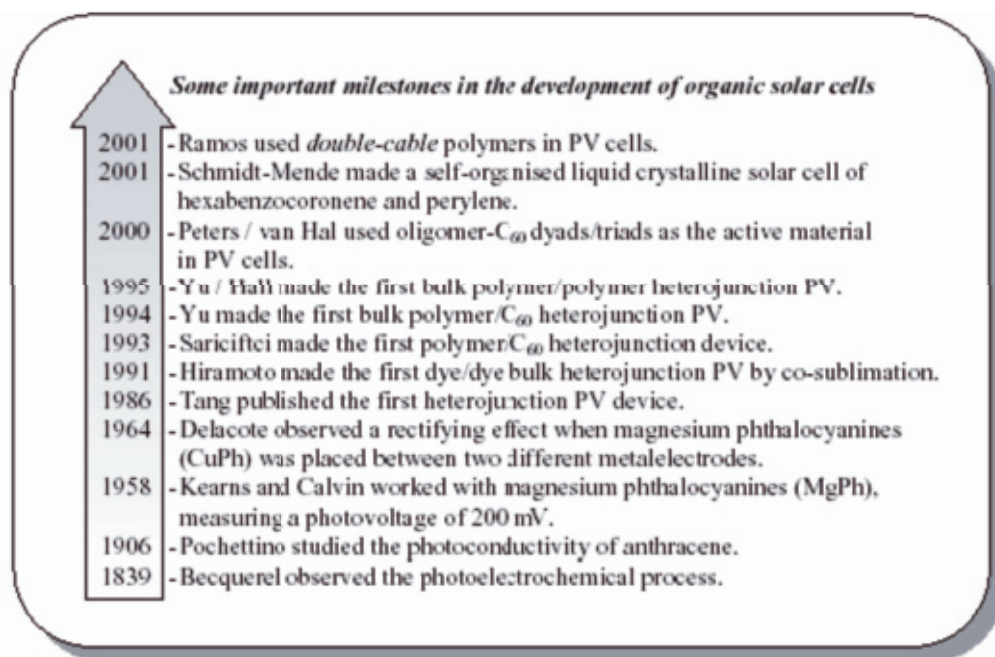


図 1 固体型有機太陽電池研究の歴史。総説 [“A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, H. Spanggaard and F. C. Krebs : Sol. Energy Mater. Sol. Cells **83**, 125 (2004)] に掲載。

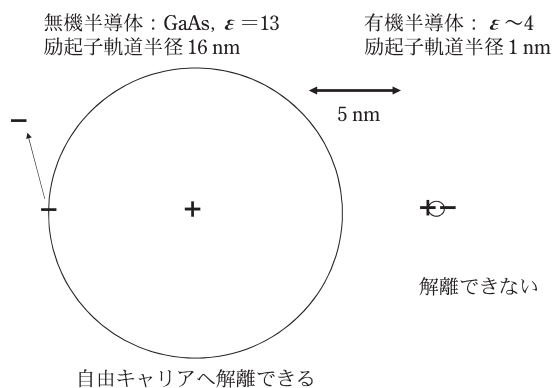


図2 無機半導体 (GaAs) と有機半導体の励起子軌道半径。前者はプラス-マイナス電荷がゆるく結合したワニ型で、自由キャリアにすぐ解離できる。後者はプラス-マイナス電荷が強く結合したフレンケル型で、自由キャリアにほとんど解離しない。

2. 有機太陽電池の基礎

本章では、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(ϵ)が入っている。 ϵ_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、 ϵ 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、

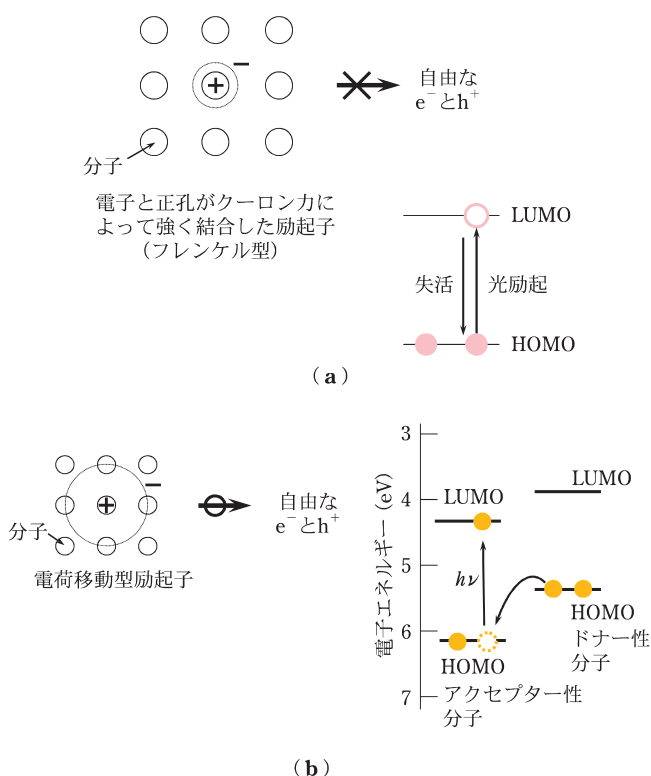


図3 有機半導体におけるキャリア生成。(a)単独の分子性固体における光キャリア生成。(b)異種分子混合によるキャリア生成増感。e⁻ と h⁺ は電子と正孔を示す。

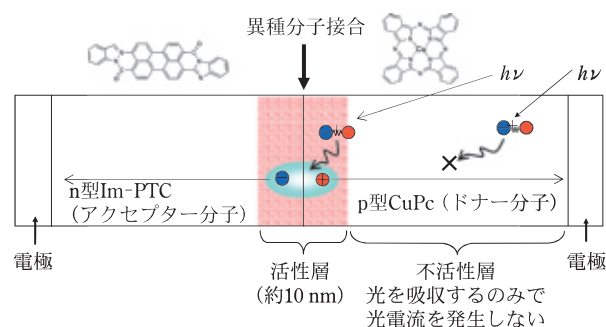


図4 2層セルの模式図。接合近傍の活性層でしか光電流は発生せず、残りの余分な部分はすべて不活性層となってしまう。Im-PTC はペリレン顔料 (化学式は図中に示してある)、 $h\nu$ は光子を示している。

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もつ (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も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、大きな光電流を発生できる。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。

pn 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

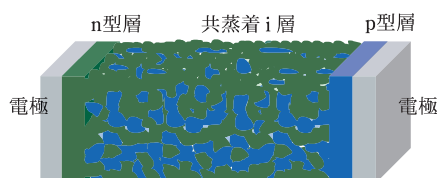


図5 pin 接合セルの概念. p 型と n 型の有機半導体を共蒸着によって混合した i 層が, p 型, n 型層で挟まれた構造をもつ. i 層バルク全体に, 光キャリア生成の活性サイトとなる pn 異種分子接触が存在するため, 非常に大きな光電流を発生できる.

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trinsic (Intrinsic: i) 層をもつ pin 接合セルである.

3. pin 接合型有機太陽電池

1991 年に, 筆者は, p 型と n 型の有機半導体を共蒸着など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, 太陽光すべてを吸収できる数百 nm の厚い膜を作製するという, pin 接合セルという概念を提出した^{5,6)} (図 5). この有機版 pin 接合は, 混合接合層をもつという観点から, 世界初のパ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 (C_{60}), 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 C_{60} :Pc 共蒸着膜を例にとりて, 共蒸着膜のナノ構造制御について考える.

C_{60} :Pc 膜を共蒸着するときの基板温度を $+80^{\circ}\text{C}$ 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) C_{60} 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. 次章で述べる非常に高効率の pin 接合セルは, 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, 直立超格子をマイクロトームを用いて作製し, 意図的に 2 nm 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-

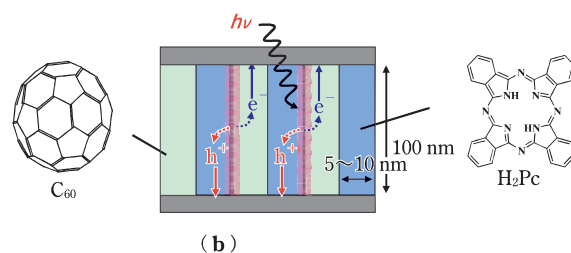
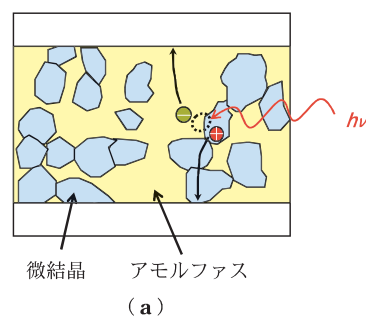


図6 共蒸着 i 層におけるナノ構造制御. (a) 結晶-アモルファス極微細構造における光電流発生メカニズム. 微結晶の大きさは 20 nm 程度. (b) 理想ナノ構造である直立超格子構造. 二つの有機半導体界面での高効率の電荷分離, および電子と正孔の空間的に分離された輸送を両立できる.

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・製作する技術を確認できれば, 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, シリコンでいわれるイレブンナイン (99.99999999%) 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レーション法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, トレインサブレーションは減圧下で行われ, 有機半導体は粉末の状態では析出する⁹⁾. それに対して, 1 気圧の N_2 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 mm 角

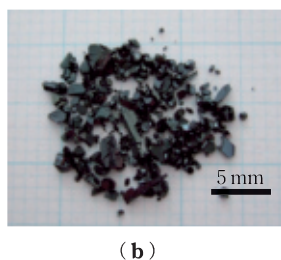
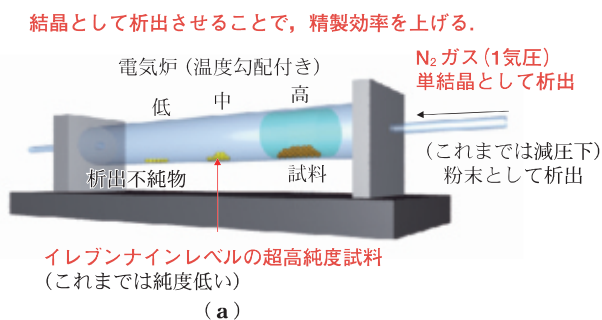


図7 有機半導体の超高純度化技術。(a)温度勾配電気炉による有機半導体の超高純度化。(b)結晶析出昇華精製によって得られたC₆₀単結晶。

に達し、二次イオン質量分析 (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C₆₀を組み込んだpin接合セルの短絡光電流 (J_{sc}) と曲線因子 (Fill Factor: FF) の、C₆₀: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 μ m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pin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を超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

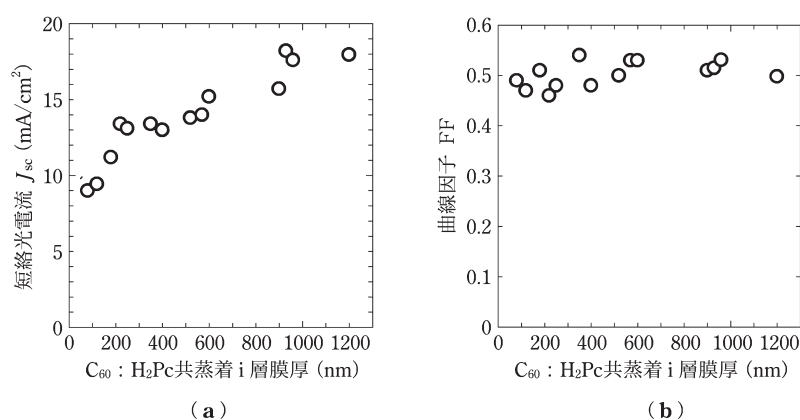


図8 セブンナインC₆₀を組み込んだpin接合セルの短絡光電流 (J_{sc}) (a)と曲線因子 (FF) (b)のC₆₀:H₂Pc共蒸着i層膜厚依存性。共蒸着i層膜厚が1 μ mを超えても、FFの減少が見られず、 J_{sc} は共蒸着i膜厚とともに増大して20 mA/cm²近くに達した。

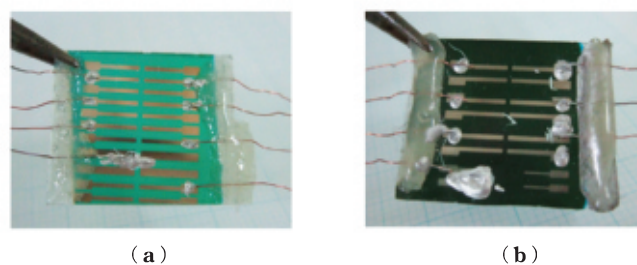


図9 pin接合セルの写真。(a)i層:250 nm, セルは緑色透明で、入射した太陽光のかんりの部分を吸収できずに捨てることになる。(b)i層:1 μ m, セルは黒茶色で、可視領域の太陽光をほぼ100%吸収利用できる。

陽光のかん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 μ mの共蒸着i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%吸収利用できる。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、ほぼ無機半導体系太陽電池に迫っている。なお、1 μ mのC₆₀:H₂Pc共蒸着i層をもつセル(図10(a))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みても最高値である。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ん重要であることを示している。

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もつ。図11に、n型有機半導体であるC₆₀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¹¹⁾。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、C₆₀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C₆₀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。

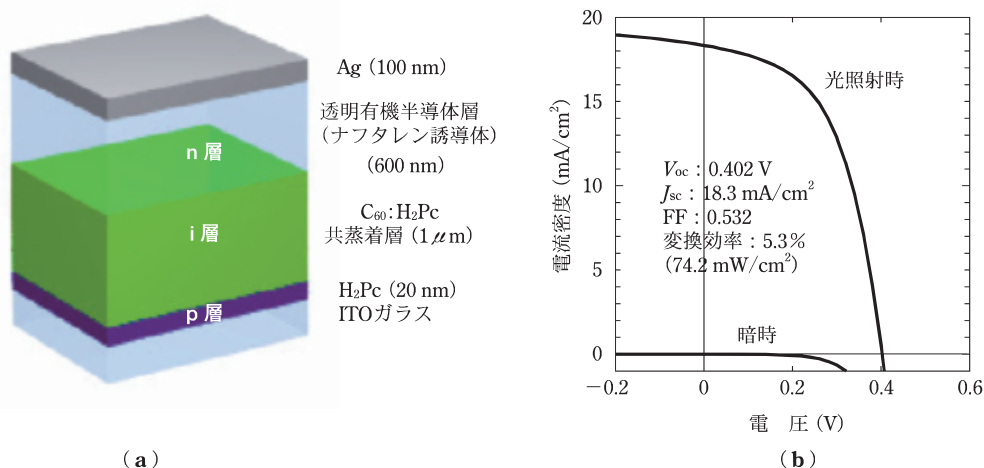


図10 C₆₀:H₂Pc 共蒸着 i 層厚が 1 μm の pin 接合セルの構造 (a) と電流-電圧特性 (b). セブンナイン C₆₀ を用いている. 変換効率 5.3 % は, 単一セルの値としては世界的にみても最高値である.

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超える可能性も開けると考えている.

7. お 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, 上記のほか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, これはセルに必ず二つ存在する金属/有機接合の界面抵抗が大きな原因であると考えている. 金属/有機接合の性質にはブラックボックスの部分がありにも多く, 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, 赤緑青の三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% を超えると, 住宅設置の可能性が開ける.

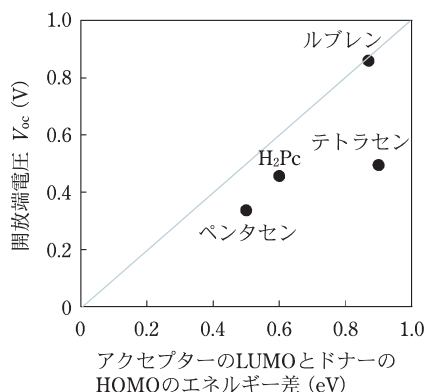


図11 n 型有機半導体である C₆₀ の LUMO レベルと種々の p 型有機半導体の HOMO レベルのエネルギー差と, それらを組み合わせた pn 接合セルにおいて観測された V_{oc} との関係. ほぼ傾き 1 の関係が成り立っている.

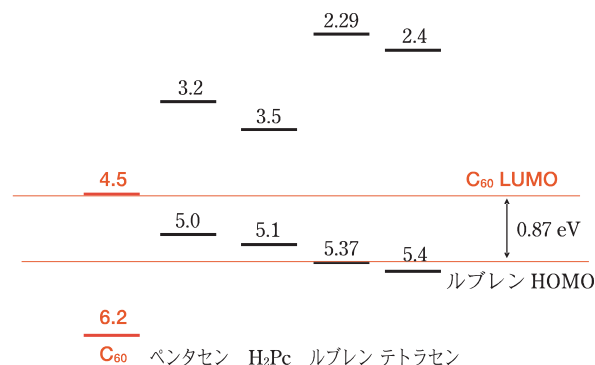


図12 C₆₀, ペンタセン, H₂Pc, ルブレン, テトラセンのエネルギーダイアグラム. C₆₀ の LUMO とルブレンの HOMO のエネルギー差は約 0.9 V で, ほぼ同じ大きさの V_{oc} が観測された.

固体型有機太陽電池はシート状で軽く、数 mm 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などが不必要で、屋根、窓などに簡便に張りつ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。

謝 辞

SIMS による有機半導体の純度決定を行っていただいた、大阪市立工業研究所の伊崎昌伸先生、大野敏信先生に感謝いたします。

文 献

- 1) C. W. Tang : Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- 2) S.-S. Sun and N. S. Sariciftci, ed.: *Organic Photovoltaics : Mechanisms, Materials and Device* (CRC Press, New York, 2005).
- 3) H. Spanggaard and F. C. Krebs : Sol. Energy Mater. Sol. Cells **83**, 125 (2004).
- 4) H. Hoppe and N. S. Sariciftci : J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).

- 5) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama : J. Appl. Phys. **72**, 3781 (1992).
- 6) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama : Appl. Phys. Lett. **58**, 1062 (1991).
- 7) K. Suemori, T. Miyata, M. Yokoyama and M. Hiramoto : Appl. Phys. Lett. **86**, 063509 (2005).
- 8) M. Hiramoto, T. Yamaga, M. Danno, K. Suemori, Y. Matsumura and M. Yokoyama : Appl. Phys. Lett. **88**, 213105 (2006).
- 9) H. J. Wagner, R. O. Loutfy and C. Hsiao : J. Mater. Sci. **17**, 2781 (1982).
- 10) R. A. Laudise, Ch. Kloc, P. G. Simpkins and T. Siegrist : J. Cryst. Growth **187**, 449 (1998).
- 11) Y. Matsumura, M. Yokoyama and M. Hiramoto : Jpn. J. Appl. Phys. (2007) 投稿中.

(2008 年 1 月 11 日 受理)



ひらもと まさひろ
平本 昌宏

1984 年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系博士課程中退。同年、分子科学研究所文部技官。88 年大阪大学工学部助手、97 年大阪大学大学院工学研究科准教授、08 年より分子科学研究所教授。専門は有機半導体の光電物性と太陽電池、デバイス応用。