

研究報告書

「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 丸本 一弘

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池はプリンタブル・フレキシブルな次世代太陽電池として注目され、近年光エネルギー変換効率も大幅に向上し、その実用化が期待されている。しかし、素子性能の低下機構や、光生成電荷キャリアのトラップなどによる素子の光劣化機構などについては未解明の問題も多く、特に、微視的な観点からの研究はほとんど行われていない。

本研究では、高感度高精度かつ分子レベルでマイクロ評価が可能な電子スピン共鳴(ESR)の解析手法と、有機薄膜太陽電池の作製技術の異分野融合による革新的技術により、有機薄膜太陽電池研究で大きな問題の一つとなっている素子の劣化機構をマイクロな観点から解明する。素子劣化機構の原因の一つとして、素子動作中の電荷トラップによる電荷蓄積が考えられている。その素子劣化機構を解明するため、ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池を作製し、素子特性評価を行うと共に、同一素子を用いて ESR 特性を評価する。そして、電荷蓄積に起因した材料固有な ESR 信号の観測により、電荷蓄積に伴い素子劣化が生じている箇所を分子レベルで特定する。それにより、素子構造中の電荷キャリア状態や分子状態などのマイクロ特性と素子特性との相関を調べ、それらの光照射下での経時変化を明らかにする。その結果を用いて有機薄膜太陽電池の電荷蓄積に伴う素子劣化機構を解明する。さらに、この劣化機構に基づいて素子構造の改良を行い、素子特性の向上を確認するとともに、耐久性の大幅な向上を目指し、有機薄膜太陽電池の実用化に貢献する。

2. 研究成果

(1) 概要

ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池の素子開発を行った。真空下で ESR 試料管に封入・配線し、酸素や水分等の外因的な要因を排除した。暗状態や疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を、同一素子を用いて室温で行った。比較のため、素子構造に用いられている有機積層膜についても暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。

初めに、低分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/pentacene/C₆₀/BCP/Al)の結果を述べる。この太陽電池では正孔バッファ層 PEDOT:PSS を素子の陽極に挿入すると、短絡電流や開放電圧は低下する。その理由が不明であり、ESRによるマイクロ評価を行った。その結果、ESR 信号が PEDOT:PSS 層の挿入に依存することが分かり、暗状態でも PEDOT:PSS 層の挿入により素子中に電荷形成が生じていることを見出した。そして、ESR 信号の解析から、この信号はペンタセンに起因することを分子レベルで同定した。さらに、有機積層膜の ESR 研究により、この電荷形成は PEDOT:PSS とペンタセンとの有機界面で生じていることを明らかにした。これはペンタセンから PEDOT:PSS への電子移動に起因している。この電荷形成が素子の初期特性の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。

次に、高分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al)の結果を述べる。高分子太陽電池では、光照射下での素子特性劣化の原因の一つとして、光生成電荷キャリアのトラップが考えられていたが、そのトラップ箇所を分子レベルで特定出来ていなかった。そこで、ESR と素子特性の同時測定を行い、電荷トラップ箇所のマイクロ解析を行った。その結果、疑似太陽光照射下で ESR 信号強度が単調に増加し、信号解析からその起源が高分子 P3HT 中にトラップされた正孔であると同定出来た。そして、電荷トラップ数は短絡電流や開放電圧と明瞭な相関を示した。さらに、電荷トラップ箇所を詳細に解明するために、有機積層膜の研究を行った。その結果、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT に深いトラップ準位が形成され、そこに光生成電荷キャリアがトラップされることが明らかになった。この電荷トラップが素子特性の劣化を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。

(2) 詳細

研究テーマ A「ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の作製技術の確立」

ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池(活性面積 0.2 cm^2)を作製した。真空下で ESR 試料管に封入・配線し、酸素や水分等の外的な要因を排除した。図1は低分子材料を用いた例を示す。暗状態や疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を、同一素子を用いて室温で行った。ESR 信号の g 値と強度は、標準試料 Mn^{2+} マーカーを用いて校正した。比較のため、素子構造に用いられている有機積層膜についても暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。この技術については特許出願(1-4)を行い、学会発表(6)で報告した。

研究テーマ B「素子作製時の有機界面での電荷形成解析:初期特性の低下要因」

低分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/pentacene/ C_{60} /BCP/Al)で得られた成果を説明する。通常、高分子太陽電池では正孔バッファー層である導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)を素子の陽極に挿入すると、短絡電流などの素子特性が向上する。しかし、この低分子太陽電池では、曲線因子は向上するものの、短絡電流や開放電圧は逆に低下し、その理由が不明であった。そこで、ESR 測定可能な特殊な形状の素子構造の作製を行い(図 1 参照)、素子の ESR 評価を行った。その結果、ESR 信号が PEDOT:PSS 層の挿入に依存することが分かり、暗状態でも PEDOT:PSS 層の挿入により素子中に電荷形成が生じていることを明らかにした(図 2 参照)。図 2 で定義される ESR 信号の g 値($g=2.0024$)とピーク間 ESR 線幅 ΔH_{pp} の値($\Delta H_{pp}=47 \mu\text{T}$)や、それらの外部磁場方向への異方性から、この信号はペンタセンに起因することを分子レベルで同定した。さらに、有機積層膜の ESR 研究により、この電荷形成は PEDOT:PSS とペンタセンとの有機界面で生じていることを明らかにした(図 3 参照)。これはペンタセンから PEDOT:PSS への電子移動に起因している。この電荷形成が短絡電流や開放電圧の初期特性の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。この成果については、論文発表(2, 3)、学会発表(2, 3)、著作物(1, 2)、プレスリリース(1-3)、新聞掲載(1-5)で報告した。

研究テーマ C「光照射時の有機界面での電荷トラップ解析:素子劣化要因」

高分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al)で得られた成果を

説明する。高分子太陽電池では、不活性雰囲気下でも光照射下で素子特性の低下が報告されている。そして、熱処理によりその低下した素子特性が可逆的に復活することから、素子中の光生成電荷キャリアのトラップが考えられていた。しかし、そのトラップ箇所を分子レベルで特定出来ていなかった。そこで、疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を行い、電荷トラップ箇所のマイクロ解析を行った。ESR 測定は連続波法で行っているため、電荷トラップが生じていれば、その信号の検出が期待できる。測定の結果、疑似太陽光照射下で ESR 信号強度が単調に増加することが分かった。光照射下の ESR 信号から暗状態下の ESR 信号を差し引いて光誘起 ESR (LESR) 信号を求めた。その LESR 信号の疑似太陽光照射時間依存性を図 4 に示す。得られた信号の g 値 ($g = 2.0022$) と ΔH_{pp} の値 ($\Delta H_{pp} = 0.25$ mT) から、信号の起源が高分子 P3HT 中にトラップされた正孔であると同定した。さらに、その信号から計算される電荷トラップ数の時間依存性は、素子特性の短絡電流や開放電圧の時間依存性と良い相関を示した(図 5,6)。つまり、光照射時間が増加するにつれて電荷トラップ数は単調に増加し、それに付随して短絡電流や開放電圧が単調に減少した。この結果から、P3HT 中の電荷トラップが素子特性の低下を引き起こしていることが分かった。その電荷トラップの素子中の箇所を解明するために、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 等の有機積層膜の LESR 信号を研究した。その結果、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT に深いトラップ準位が形成され、そこに光生成電荷キャリアがトラップされることが明らかになった。この電荷トラップが光照射状態下での短絡電流や開放電圧の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。この成果については、論文発表(1, 4)、学会発表(2-6)、著作物(3)で報告した。また、プレスリリースも行う予定である。

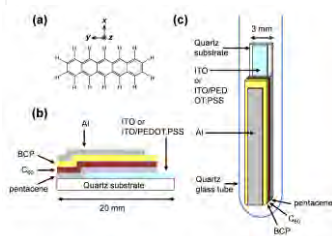


図 1 ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の素子構造

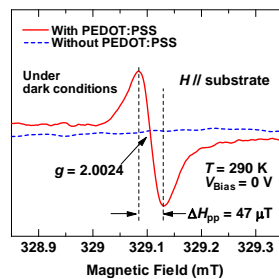


図 2 低分子有機薄膜太陽電池の ESR 信号

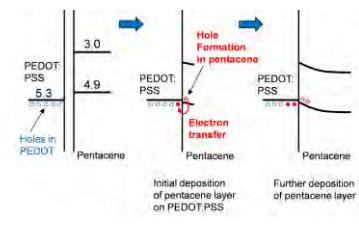


図 3 暗状態で生じる低分子有機薄膜太陽電池の有機界面における電荷形成

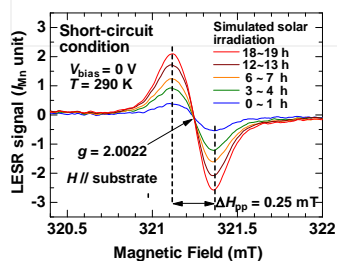


図 4 高分子有機薄膜太陽電池の光誘起 ESR 信号

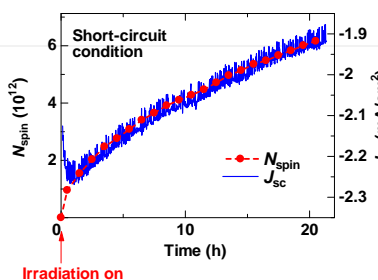


図 5 電荷トラップ数の増加と短絡電流の減少との相関

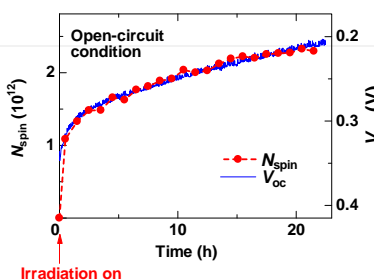


図 6 電荷トラップ数の増加と開放電圧の減少との相関

3. 今後の展開

我々はヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池 ITO/PEDOT:PSS/pentacene/C₆₀/BCP/Al を作製し、ESR 研究を暗状態、室温で行った。その結果、暗状態で作製された素子内でも、ペンタセン層における電荷キャリア(正孔)の存在を ESR 法により明らかにした。そして、これらの電荷は、PEDOT:PSS 上にペンタセン分子を蒸着した際に、PEDOT:PSS/ペンタセン界面に形成されることが分かった。これらの電荷は素子特性を低下させる。従って、素子特性を向上させるためには、PEDOT:PSS/ペンタセン界面の改良が必要である。

また、バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al を作製し、光誘起 ESR 研究を室温で行った。その結果、疑似太陽光照射下での素子特性の劣化と光誘起 ESR 信号強度の増加との間に明瞭な相関を観測し、それが PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT での電荷キャリア(正孔)のトラップに由来していることを立証した。従って、素子の耐久性を向上させるためには、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 界面の改良が必要である。

今後、他の太陽電池についても、本研究や今後の ESR 研究により得られた微視的な性質に基づいて、素子作製時や素子動作時における素子内の電荷形成と電荷蓄積を減少させることにより、素子の変換効率や耐久性などの素子特性の向上を行えると考えられる。

4. 自己評価

さきがけ研究期間で得られた研究成果により、有機薄膜太陽電池の劣化機構の一つである素子中の電荷蓄積をミクロな観点から解明するために必要な、ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池の素子作製法を確立出来た。そして、素子特性と ESR 特性を、同一素子を用いた同時計測により評価する手法も確立できた。それにより、電荷蓄積に起因した材料固有な ESR 信号の観測に成功し、電荷蓄積に伴い素子劣化が生じている箇所を分子レベルで特定出来た。さらに、素子構造中の電荷キャリア状態や分子状態などのミクロ特性と素子特性との相関を調べ、それらの光照射下での経時変化を明らかできた。よって、低分子太陽電池と高分子太陽電池の典型的な例に対してではあるが、有機薄膜太陽電池の電荷蓄積に伴う素子劣化機構を解明するというさきがけ研究のねらいは、ある程度達成されたと考えられる。課題として、この劣化機構に基づいた素子構造の改良と、素子特性の向上の確認、および、耐久性の大幅な向上をさきがけ研究期間では十分に行えなかった点が挙げられる。今後、これらの課題を十分に研究し、有機薄膜太陽電池の実用化に貢献することが必要と考えている。

5. 研究総括の見解

本研究では、高感度高精度かつ分子レベルでミクロ評価が可能な電子スピン共鳴(ESR)の解析手法と、有機薄膜太陽電池の作製技術との異分野融合により、電荷蓄積に伴う素子の劣化機構をミクロな観点から解明し、この劣化機構についての知見に基づいて素子構造を改良し、特性を評価するとともに、耐久性の大幅な向上を目指している。

これまでに、ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の作製技術を確立し、次いで素子作製時の有機界面での電荷形成を解析し、さらに光照射時の有機界面での電荷トラップ解析を通して、素子劣化要因を明らかにした。このように有機太陽電池の劣化機構として電荷トラップを ESR で特定し、劣化機構の解明に繋がっており、有機系太陽電池の素子の安定性向上に関し

て、この測定法ならではのメッセージを出すことができ、Adv.Mat.等のインパクトファクターの高い論文に研究成果が掲載されており、十分な成果が得られている。しかしながら、この劣化機構に基づいた素子構造の改良と、素子特性の向上の確認、および、耐久性の大幅な向上にまでは、さきがけ研究期間で十分に行えなかった。また、劣化機構を解明できたのが特定の材料のセルにとどまっており、より統一的な劣化機構のコンセプトの提出が望まれる。また、劣化機構に関する解析を熱刺激電流測定法等による報告があり、これらの他の検証法との比較検討を行い、劣化機構をより確かなものとして欲しい。初期的な劣化と年単位の長期劣化の双方に対しても、劣化抑制の方法の原理の提出を希望する。今後、ESR 測定装置を有効に駆使し、電荷蓄積がない有機薄膜太陽電池の設計と実際の作製、さらに競争力のある変換効率達成につながる研究を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. T. Nagamori and K. Marumoto. "Direct Observation of Hole Accumulation in Polymer Solar Cells during Device Operation using Light-Induced Electron Spin Resonance". Advanced Materials. 2013, in press. |
| 2. K. Marumoto, T. Fujimori, M. Ito and T. Mori. "Charge Formation in Pentacene Layers During Solar-Cell Fabrication: Direct Observation by Electron Spin Resonance". Advanced Energy Materials. 2012, 2(5), 591-597. (DOI: 10.1002/aenm.201100774) |
| 3. M. Ito and K. Marumoto. "Charge transfer at the interfaces between poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and pentacene as investigated by ESR". Chemistry Letters. 2012, 41(7), 696-698. (DOI: 10.1246/cl.2012.696) |
| 4. K. Marumoto and T. Nagamori. "Evaluation of Microscopic Properties of Organic Solar Cells by Light-Induced Electron Spin Resonance". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, 51(10), 10NE08-1-10NE08-3. (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE08) |
| 5. K. Marumoto, Y. Yamaki, T. Fujimori and T. Mori. "Improved Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Thin-Film Solar Cells by Adding Glycerol to PEDOT:PSS Solutions for Fabricating Buffer Layers". Journal of the Japan Institute of Energy. 2011, 90(5), 461-465. (DOI: 10.3775/jie.90.461) |

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件

1.

発明者:丸本一弘

発明の名称:電子スピン測定装置及び測定方法

出願人:筑波大学

出願日:2009.10.2

出願番号:特願2010-532792



2.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.4.6
出願番号：US 13/122,819

3.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.5.6
出願番号：EP 09818933.5

4.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.5.6
出願番号：KR 10-2011-7010305

(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. K. Marumoto. “ Charge transport and ESR spectroscopy in organic semiconductors” <Invited>. OFET 2012: an International Symposium on Fundamental Electronic Processes in Organic Semiconductors and Functional Interfaces. Princeton, New Jersey, USA, October 30, 2012.
2. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の ESR によるトラップ状態の評価」(招待講演). 日本学術振興会 アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 117 回研究会「有機薄膜太陽電池の評価法」、弘済会館、東京、2012 年 10 月 5 日.
3. 丸本一弘. 「光誘起 ESR 法による有機薄膜太陽電池の電荷キャリアトラップ機構のマイクロ評価」(招待講演). 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会、シンポジウム「薄膜シリコン太陽電池と有機薄膜太陽電池のサイエンス」、16a-F7-6、早稲田大学、東京、2012 年 3 月 16 日.
4. 丸本一弘. 「Electron Spin Resonance (ESR)法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」(招待講演). 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「有機半導体薄膜の機器分析」、産業技術総合研究所臨海副都心センター、東京、2011 年 11 月 11 日.
5. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」(招待講演). 高分子学会関東支部主催 第43回茨城地区・第25回群馬・栃木地区合同活動講演会、筑波大学、つくば、2010 年 11 月 5 日.
6. 丸本一弘. 「有機デバイスのマイクロ特性評価用の電子スピン測定装置」(招待講演). JST 筑波大学新技術説明会、科学技術振興機構 JST ホール、東京、2011 年 7 月 19 日.
7. K. Marumoto. “Improved efficiency of bulk-heterojunction organic thin-film solar cells by



modifying buffer layers” <Invited>. Renewable Energy 2010 International Conference, Yokohama, Japan, June 28, 2010.

著作物

1. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明と特性向上」. 化学工業. 2012, 第 63 巻第 11 号, 6-12. (ISSN 0451-2014)
2. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」. 月刊ディスプレイ. 2012, 第 18 巻第 6 号, 29-35. (ISSN 1341-3961)
3. 丸本一弘. 「Electron Spin Resonance (ESR)法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」. 有機半導体薄膜の機器分析. 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 2011, 41-50 頁. (ISBN978-4-86348-209-8)
4. S. Kuroda and K. Marumoto. “Electron Spin Resonance of Organic Devices”. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (second edition). American Scientific Publishers, 2011, Vol. 13, Pages 481-496.

プレスリリース

1. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 一新解析手法による有機太陽電池の高効率化へー」、科学技術振興機構(JST)プレスリリース、2012年3月1日.
2. 「筑波大学など、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、日本経済新聞(プレスリリース)、2012年3月1日.
3. 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 一新解析手法による有機太陽電池の高効率化へー」、記者会見、筑波大学、つくば、2012年3月2日.

新聞掲載

1. 「有機薄膜太陽電池 筑波大、解析手法開発 性能向上へ足掛かり」、日刊工業新聞、2012年3月2日、朝刊、全国版17面.
2. 「有機太陽電池内、細かく観察 効率阻害の要因特定 筑波大」、日経産業新聞、2012年3月2日、朝刊、全国版9面.
3. 「有機薄膜太陽電池 初期劣化原因を解明 積層界面の電荷が影響 筑波大」、化学工業日報、2012年3月2日、朝刊、全国版.
4. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構 筑波大 分子レベルで解明」、科学新聞、2012年3月23日、朝刊、全国版4面.
5. 「有機薄膜太陽電池 新たな調査方法を開発 実用化へ貢献」、筑波大学新聞、2012年4月9日、第299号、2面.