

# 研 究 報 告 書

## 「ヘテロエピタキシーを基盤とした高効率単結晶有機太陽電池」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長無／増額無)

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 宮 寺 哲 彦

### 1. 研究のねらい

次世代のエレクトロニクスには、持続可能な社会の基盤となる環境配慮型の電子デバイスが求められる。本研究の対象となる有機薄膜太陽電池は抜本的な低コスト化が狙える太陽光発電システムの実現を可能とし、次世代のエネルギー源としての重要な役割を果たす。しかしながら有機薄膜太陽電池は作製技術や動作原理に関する基盤的な研究が開拓途上である。

そこで本研究では有機薄膜の新規結晶化手法を開拓し、発電層の精密制御による高効率化を目指す。このことにより、これまで経験則や総当たりで頼っていた薄膜作製条件の設定を精密に制御して行うことができるため、分子設計を基本とする材料開発と薄膜構造制御を基本とする素子開発の研究を独立・相乗的に行うことが可能となり、有機薄膜太陽電池の研究サイクルが一気に加速される。下記に示す有機ヘテロエピタキシー法を基盤とした先駆的な有機薄膜太陽電池作製プロセスを開拓する。

#### ① 単結晶電極形成による有機太陽電池の結晶構造制御

規則構造をもつ透明電極上での有機ヘテロエピタキシーおよび、自己組織化を利用した単結晶電極形成手法を新規に開拓する。本手法により結晶構造の制御された有機太陽電池を作製するプロセスを確立する。

#### ② エネルギーバンド制御・励起子拡散制御

精密に制御された有機ヘテロ界面に対する物性解析や太陽電池動作原理の解明を行う。これをもとにエネルギーバンド制御や励起子拡散の制御による高効率電荷輸送・取り出しを実現する。有機太陽電池の素子設計指針を確立し、高効率太陽電池に発展させる。

素子作製手法の確立と、有機半導体の基礎メカニズムの解明により高効率有機薄膜太陽電池を実現する。表面科学からデバイス物理にわたる融合領域として本研究を遂行し、基盤となる技術や理論を確立する。これにより、世界最高効率の有機薄膜太陽電池を実現するとともに、将来にわたって有機太陽電池を発展させる礎を築く。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

有機薄膜太陽電池はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる構造が主流であるが、ランダムな構造[図1(a)]をとるため、励起子・電荷輸送が阻害され、効率向上の妨げになってきた。本研究ではヘテロエピタキシー法を用いた結晶構造制御手法を駆使して制御された構造を構築

し、太陽電池特性を向上させる手法を開拓した。

まず、グラフェンや自己組織化テンプレート層上に有機薄膜を成長させることで構造制御された有機薄膜を構築する手法を検討した。亜鉛フタロシアニン为例に挙げるとグラフェン上では分子は寝た状態で配向し、ビフェニルビチオフェン自己組織化テンプレート(BP2T)上では分子が立って配向することが分かった。さらに BP2T 上での成長様式を詳細に観察すると、テンプレートのない基板上への成長様式( $\alpha$ 相)とは異なり、安定な $\beta$ 相で結晶成長し、針状の大きな結晶を形成することを明らかにした。

BP2Tを用いた構造制御手法を太陽電池素子作製に適用した。BP2Tテンプレート層上に亜鉛フタロシアニン/ $C_{60}$ 積層構造の素子[図1(b)]を構築する事で素子特性が向上することを明らかにした。大阪大学佐伯さきがけ研究者との共同研究を行い、マイクロ波分光法および過渡電流測定を行ったところ、素子特性の向上はトラップの減少による電荷寿命の増大に起因することを明らかにした。

次に、BP2Tテンプレート層上に亜鉛フタロシアニン: $C_{60}$ 共蒸着構造を構築したところ、ドナー／アクセプター相分離構造と高結晶化を同時に実現することに成功した[図1(c)]。構造制御された理想的なバルクヘテロジャンクション構造が構築され、太陽電池特性を向上させることに成功した。

以上のように有機結晶成長手法の開拓から素子作製、解析までを一貫して行うことで、従来困難であった有機薄膜太陽電池の薄膜構造制御に成功した。特に理想的なバルクヘテロジャンクションの構築は当初計画を超えた成果であるといえる。

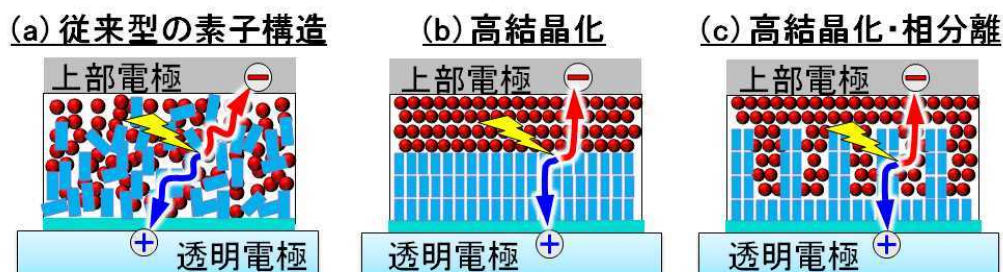


図1: 共蒸着ヘテロエピタキシーによる有機発電層の構造制御と太陽電池特性の向上

## (2) 詳細

### 研究テーマA「ヘテロエピタキシーによる結晶配向制御」

有機薄膜太陽電池に導入可能な、透明で規則構造を持つテンプレート層の探索を行い、テンプレート上で有機薄膜の結晶成長を試みた。ビフェニルビチオフェン(BP2T)、グラフェンをテンプレート層とすることで有機薄膜の構造制御を実現可能であることを見出した。BP2T上に亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を成長させることでテンプレートのない基板上への成長様式( $\alpha$ 相)とは異なり、安定な $\beta$ 相で結晶成長し、針状の大きな結晶を形成することが明らかとなった。グラフェンテンプレート層上にZnPcを成長させたところ、分子面が基板と並行となるLyingモードで成長することが明らかとなった。結晶相やオリエンテーションの異なる有機結晶が構

築され、結晶構造が有機薄膜太陽電池特性に与える影響を評価する基盤が整ったと言える。

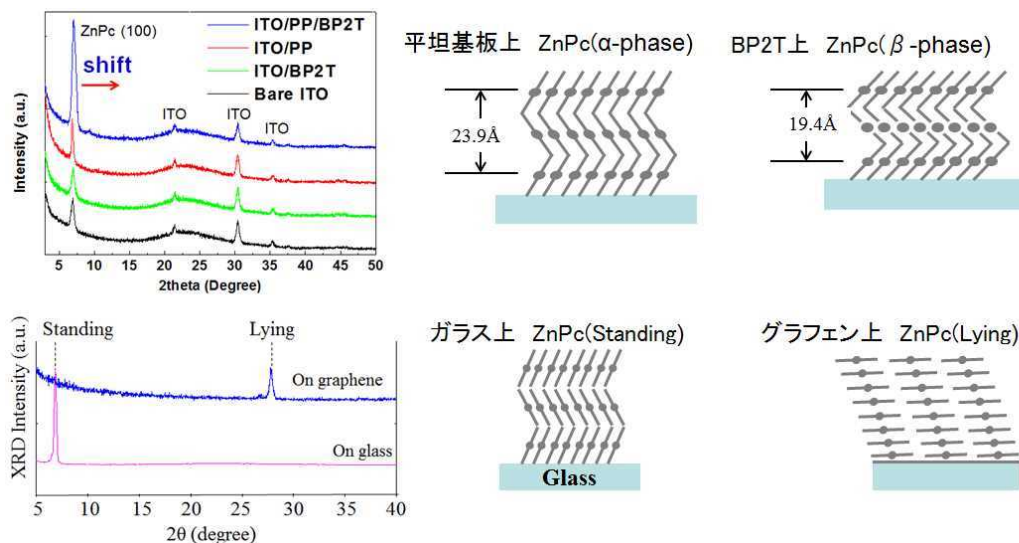


図2: 各テンプレート上での ZnPc 分子の結晶成長様式の相違

#### 研究テーマ B 「結晶構造の制御されたプラナー型素子の開発」

テンプレート層を用いた結晶成長手法の中で特に BP2T 上への結晶成長制御に注目し、結晶構造が太陽電池特性へ与える影響を評価した。

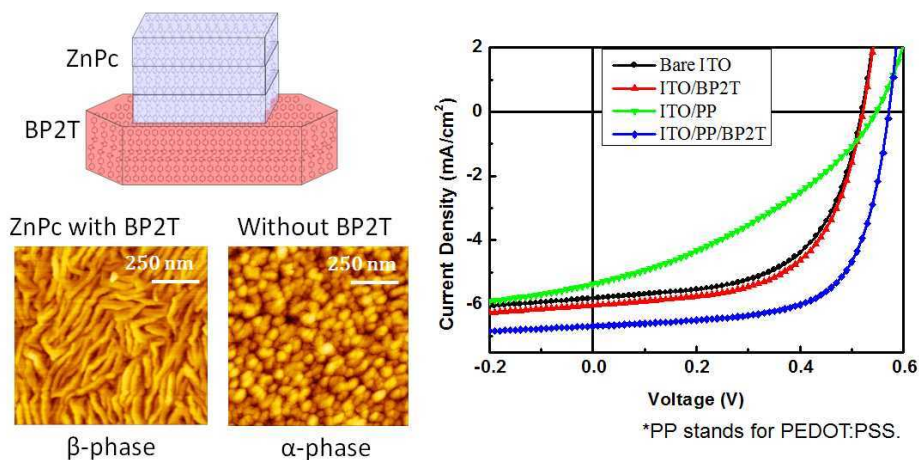


図3: BP2T テンプレートを用いた ZnPc 結晶相制御と太陽電池特性評価

亜鉛フタロシアニン/ $C_{60}$  積層構造の素子に対し、ホール輸送層である PEDOT:PSS の有無、BP2T テンプレート層の有無の影響を調べた。PEDOT:PSS によりホール輸送性だけでなく、構造平坦性にも寄与し、成長した BP2T や ZnPc 薄膜の構造にも影響を与えることを明らかにした。PEDOT:PSS および BP2T の両方を挿入することで平坦で構造制御されたテンプレート層が構築され、針状で結晶サイズの大きな ZnPc  $\beta$  相結晶が得られた。この条件において太陽電池特性が最も高いことを確認し、構造制御により素子特性を向上させることが可能であることを実証した。素子内での電荷輸送メカニズムを解明するため、大阪大学佐伯さきがけ研究者との共同研究を行い、マイクロ波分光法および過渡電流測定を行ったところ、素子特性の

向上はトラップの減少による電荷寿命の増大に起因することを明らかにした。[論文2]

#### 研究テーマ C 「結晶性および相分離構造の制御されたバルクヘテロ型素子の開発」

BP2T テンプレート層が有機薄膜太陽電池の薄膜構造制御に有用であることが実証されたため、2成分共蒸着での有効性を検証した。BP2T テンプレート層上に ZnPc : C<sub>60</sub> 共蒸着構造を構築したところ、ZnPc はテンプレート上に、C<sub>60</sub> は結晶粒界に成長し、さらに ZnPc は高い結晶性を持つことが示され、構造制御された理想的なバルクヘテロジャンクション構造の構築に成功した。本手法を用いて太陽電池を作製したところ、素子特製の向上と再現性の向上が確認された。[論文1]

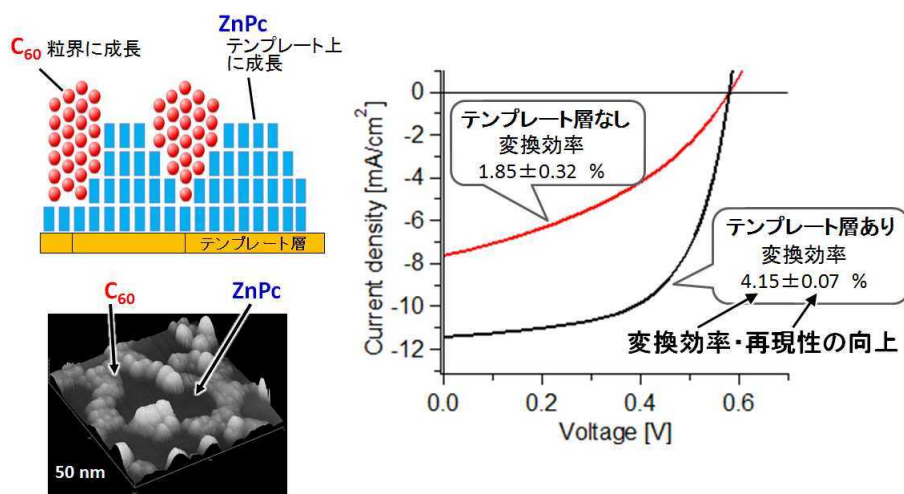


図4:BP2T テンプレートを用いた ZnPc : C<sub>60</sub> バルクヘテロ膜の制御と太陽電池特性評価

#### 研究成果結集プロジェクト

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

成果結集プロジェクトにて、本さがけ研究で導入したレーザー蒸着手法を活用してペロブスカイト薄膜の構造制御を試みた。本手法により PbI<sub>2</sub> と CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I を組成制御して共蒸着させることに成功した。

### 3. 今後の展開

結晶成長の検討においてはグラフェンおよび BP2T テンプレートの両方で結晶成長制御を実現した。一方で、素子作製及び評価に関しては BP2T テンプレートを用いた検討のみ行っているのが現状である。これはグラフェンを透明電極として用いることに技術的な困難があるためであるが、今後はグラフェンを透明電極として用いる技術を開拓して太陽電池素子を作製し、これまでに確立した構造制御手法を基に薄膜構造が素子特性に与える影響を評価する。



また、BP2T テンプレートを用いることで理想的なバルクヘテロ構造を構築することに成功しているため、さらなる高効率化を実現すべく、様々な新規有機半導体材料を用いて構造制御を実現させる。そのためのツールとして、レーザー蒸着システムを開発する。これまでにレーザー蒸着法により蒸着の制御性や材料の汎用性の高さに関して端緒を見出しており、当該手法を発展させることであらゆる有機材料で構造制御を実現し、高効率有機薄膜太陽電池を実現する。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

###### (研究者)

本研究課題では、ヘテロエピタキシー技術を用いた先進的な結晶成長技術の開拓により新規有機薄膜太陽電池作製プロセスの開拓と太陽電池の高効率化を目指した取り組みを行った。その結果、テンプレート層上での結晶構造制御と、開発した技術を用いた太陽電池の素子構造制御で成果を挙げた。

大挑戦型の挑戦目標として、これまでにない新しい結晶成長技術による有機薄膜太陽電池の素子構造精密制御を目指した。その結果、世界で初めて共蒸着ヘテロエピタキシーを実現し、構造制御された発電層によって有機薄膜太陽電池の特性を向上させた。この成果は高結晶化のみを狙っていた研究計画の当初目標を超え、ドナー／アクセプターの相分離構造（混ざり具合）も同時に制御することができたため、挑戦目標を超える成果が得られたと言える。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果の観点では、本研究で得られた手法は蒸着系有機薄膜太陽電池の構造制御手法として汎用性のあるものであり、実用化の際には主要な技術となると考えられる。今後、有機薄膜太陽電池を実用化させるためには高効率化が不可欠となるが、本研究では材料の制約を受けるため、効率は4.15%であった。それに対し、本研究遂行過程で導入したレーザー蒸着法を用いることで、適用可能な材料を拡張させることができることを示してきている。本研究で確立した技術を基に、様々な新規有機半導体材料で結晶構造制御による高効率化を実現していくことで、有機薄膜太陽電池の実用化が推進されていく。

(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)

有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、有機半導体の相構造制御が重要となり、特に高結晶性の有機薄膜ではエキシトン拡散長の問題をクリアできるため、大変興味深い。宮寺研究者はデバイス作製技術、解析技術に高い能力を有している。規則性構造を有する電極にエピタキシー成長させた有機単結晶を用いたALL単結晶太陽電池の提案は、これまでのバルクヘテロジャンクションと異なる攻め口の提案としてブレイクスルーの可能性がある。

本研究では、有機ヘテロエピタキシー法を基盤とした先駆的な有機薄膜太陽電池作製プロセスの開拓を目指して、有機ヘテロエピタキシー法を用いた活性層の相構造制御により、高効率化のアイデア検証に成功した。具体的には、BP2T（ビフェニルビオチオフェン）、ZnPc（亜鉛フタロシアニン）のヘテロエピ結晶成長における、基板の影響を明らかにし、素子構造作製に成功し、優れた研究成果を挙げた。BP2T テンプレート層を用いて ZnPc:C60 型太陽電池を作製する

ことにより、変換効率 4.15%を達成できた。これは、テンプレート層なしの太陽電池に比較して 2 倍以上変換効率が上昇している。レーザー蒸着法による有機薄膜形成手法の開発から、蒸着法によるヘテロエピ素子設計評価まで着実に研究を進展させ、学術的には興味深い成果が得られた。

一方、興味深い基礎的知見は得られているものの、結果的には高効率化は達成できていない。従来の有機太陽電池の性能を超える性能が得られていないので、今後は、これまで得られた知見を検討し、新しいアイデアを創出して、低効率に留まっているメカニズムの解明が進むことを期待している。有機単結晶薄膜積層デバイスの構築は長期的な研究活動が必須であり、引き続き様々な検討を進めて頂きたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、有機ヘテロエピタキシー法を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機半導体材料の単結晶エピタキシー技術は将来のエレクトロニクス分野で今後益々重要になると考えられ、今後の展開が期待される。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Z. Wang, T. Miyadera, T. Yamanari, Y. Yoshida “Templating effects in molecular growth of blended films for efficient small-molecule photovoltaics” ACS Applied Materials and Interfaces, (2014) 6 (9), p.6369
2. Z. Wang, T. Miyadera, A. Saeki, Y. Zhou, S. Seki, Y. Shibata, T. Yamanari, K. Matsubara, Y. Yoshida, “Structural influences on charge carrier dynamics for small-molecule organic photovoltaics”, (2014) J. Appl. Phys. 116, 013105.
3. T. Miyadera, Z. Wang, T. Yamanari, K. Matsubara, Y. Yoshida “Efficiency limit analysis of organic solar cells: model simulation based on vanadyl phthalocyanine/C<sub>60</sub> planar junction cell”, Jap. J. Appl. Phys. (2014) 53, 01AB12.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件(但し、非公開)

### (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)

#### 【招待講演】

1. T. Miyadera, Z. Wang, T. Yamanari, Y. Yoshida, “Organic photovoltaics with highly controlled organic crystals”, Energy Materials Nanotechnology East Meeting, Beijing, China, 2014/5/12-15
2. 宮寺 哲彦, 他, 平成 25 年度顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会オープン研究会 ～先端プローブ顕微鏡と共用プラットフォーム・有機材料解析の最近の展開～, NIMS, 2014 年 3 月
3. T. Miyadera, “Organic photovoltaics with well-controlled organic crystals”, Faculty seminar of Michigan University. Ann Arbor. Sep, 2013.

4. 宮寺 哲彦, 大橋 昇, 山成 敏広, 吉田 郵司「有機薄膜デバイスの電場・光変調解析」  
第二回 有機太陽電池ワークショップ, 金沢大学, 2013 年 1 月.
5. 宮寺哲彦, 大橋昇, 當摩哲也, 山成敏広, 吉田郵司, 「単結晶を用いた有機太陽電池」  
エネルギー変換の物性科学, 東京大学, 2011 年 11 月.
6. T. Miyadera, “Organic photovoltaic cells - use of single crystal and  
modularization”, Faculty seminar of Soochow University. SuZhou. Oct, 2011.

#### 【著書】

宮寺哲彦, 吉田郵司「単結晶太陽電池の作製」第 6 章, 『有機太陽電池の研究最前線』, CMC  
出版, (2012) .

#### 【プレスリリース】

2014 年 5 月 8 日 「結晶成長制御により理想的な構造の有機薄膜太陽電池を実現」