

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」  
平成 20 年度採択研究代表者

吉川 暹

京都大学 エネルギー理工学研究所・教授

有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

## 1. 研究実施の概要

本研究では、二酸化炭素排出削減に直結する、軽量・安価なプラスチック太陽電池を開発することを目的としている。そのために、セルの構成要素である、フラーレン誘導体、導電性高分子、色素超分子を新たに調製し、吸収波長領域を広げたハイブリッドタンデムセル(異種の構造を含む複合構造をもつセル)を開発して効率向上を図る。すなわち、6 年間の研究において、年度ごとの段階的な項目を、大略、設計、創製、評価、解析、最適化、製品化の6つのカテゴリーでくり、3年後の中間目標変換効率7%、最終目標変換効率10%を目指す。我々は、すでに高分子バルクヘテロ接合素子で効率 4.1%、100 時間の耐久性(京都大学 吉川)を、低分子バルクヘテロ接合素子で効率 5.3%、耐久性 1,000 時間(分子科学研究所 平本)を実現している。また、新規フラーレンPCBM誘導体で開放端電圧 0.8V 以上を実現した(大阪市立工業研究所 大野)。このような実績をもとに、本研究では、(1)セルの各構成要素で取り扱う化合物の純度を高め、(2)励起子輸送材料を新たに導入し、(3)吸収波長領域を広げたタンデムセルを開発することにより、10%の効率を実現する。当該年度は、高分子ハイブリッドセルに関しては、バルクヘテロ構造の最適化、高分子ハイブリッドセルの作製に関する材料の選択と設計を行った。低分子ハイブリッドセルについては、超高純度化によるセル効率の向上と低分子ハイブリッドセルの作製に関して、超高純度化条件の探索とハイブリッド化に適用可能な材料のバンド設計を進めた。また、有機半導体の創製に関しては、アクセプター分子の設計に着手し、さらにドナー分子との会合特性を誘発させ得る分子集合体の設計・構築を検討した。

## 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

### (1) 高分子ハイブリッドセルの開発

#### 1. 1 バルクヘテロ接合の最適化

バルクヘテロ接合をもつ有機薄膜太陽電池の効率を高めるために重要な因子として、デバイス構造、組成比および膜厚、アニール温度と時間、溶媒の種類(溶解度、沸点)、高分子の純度、電極の材質、電極と高分子との間に挿入するバッファ層の種類などがあり、いずれのパラメ

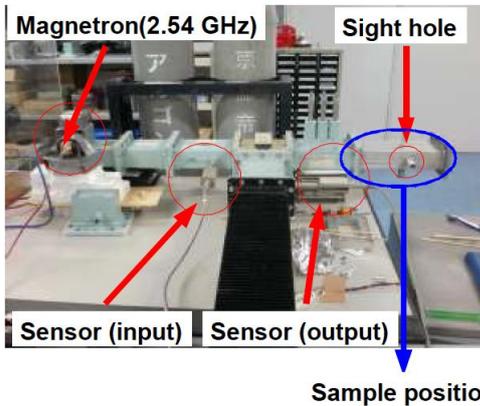


図1 シングルモードマイクロ波照射装置

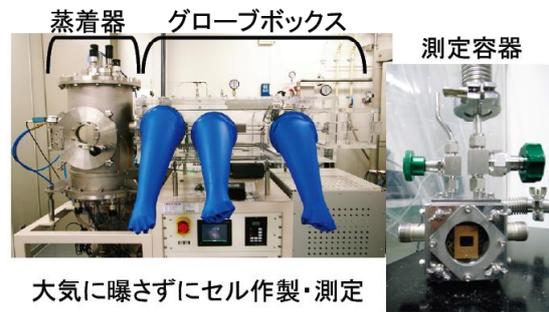
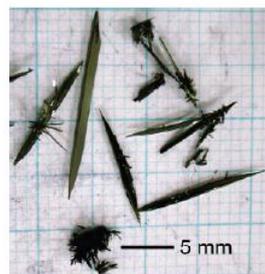
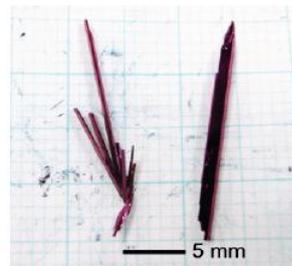


図2 セル作製中の雰囲気制御



ペリレン顔料



メタルフリーフタロシアニン

図3 有機単結晶の写真

ータもセルの特性に何らかの影響を及ぼしている。今年度は、とりわけマイクロ波アニーリング(図1)による温和な条件下でのモルフォロジー制御を検討した。その結果、シングルモードマイクロ波加熱により、通常の 150 °C 熱アニーリングと同等のセル特性改善効果、すなわち、短絡電流密度の2倍弱の向上と、曲線因子の 1.5 倍近い増大、を見出すことができた<sup>2)</sup>。

## 1.2 高分子ハイブリッドセルの作製

高分子ハイブリッドセル用の電極として、これまでに、多結晶  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZnO}$  のナノアレイ開発に成功している<sup>1)</sup>が、今年度は、弱塩基成分の添加により、基板から直接成長した単結晶  $\text{TiO}_2$  ナノアレイの合成にも成功した。

## (2) 低分子ハイブリッドセルの開発

### 2.1 有機半導体の超高純度化技術の確立

#### 2.1.1 嫌気性蒸着システムの作製

今年度の申請設備として計上した、超高純度窒素を循環できるグローブボックスシステムを、真空蒸着装置に連結し、低分子セル作製、評価の段階で、大気にさらさない嫌気性システムを製作した(図2)。大気からの水、酸素は、不純物として、決定的な影響をセル特性に及ぼしており、これにまったく影響されない、セル作製、測定方法の確立を現在行っている。

## 2. 1. 2 結晶析出昇華精製の種々の有機半導体への応用

結晶析出昇華精製を、これまで行ってきたC<sub>60</sub>だけでなく、メタルフリーフタロシアニン、ペリレン顔料、亜鉛フタロシアニン、等の、種々の有機半導体に適用した。なお、これらの有機半導体の精製は、水素雰囲気下の結晶析出昇華精製技術を確立して行い、精製効率をもう一段引き上げた。

図3に、水素下結晶析出昇華精製によって作製した、1 cm 以上の大きさを持つ、単結晶の写真を示す。

## 2. 2 低分子ハイブリッドセルの作製

### 2. 2. 1 近赤外域の利用

有機薄膜太陽電池の効率向上には近赤外光の利用が不可欠である。今回、近赤外に吸収を持つ鉛フタロシアニン(PbPc)に注目し PIN 型有機薄膜太陽電池を作製した。この結果、近赤外に高い感度を持つセルが作製できた。

ドナーに PbPc、アクセプターに C<sub>60</sub> を用いて、図4の構造の PIN セルを作製し、擬似太陽光下での太陽電池特性と外部量子収率の波長依存性を測定した。

図5に、セルの外部量子収率と電流—電圧(J-V)曲線を示す。セルは 700~1050 nm までの近赤外に感度を有し、900 nm 付近で 40 %以上の量子収率が観測された。この近赤外での光電変換により短絡光電流(J<sub>sc</sub>)は 11 mA/cm<sup>2</sup>に達し、変換効率が 2 %を超える高い特性が得られた。

なお、このような高効率の近赤外利用はこれまで行われておらず、近赤外セルとしては、世界最高の効率である。

本セルの光電流は、PbPc:C<sub>60</sub>共蒸着i層で発生する。SEM 及びXRDによる詳細な解析の結果、近赤外光によるキャリア発生は PbPc の J 会合体で起こり、光生成したホールは PbPc の H 会合体、電子はアモルファスC<sub>60</sub>を通して輸送される、3元系機能分離ナノ構造となっていることが分かった。

以上のように、H20 年度の研究によって、有機半導体の超高純度化技術のレベルを大きく引き上げるとともに、近赤外光の利用が可能であることを実証できた。

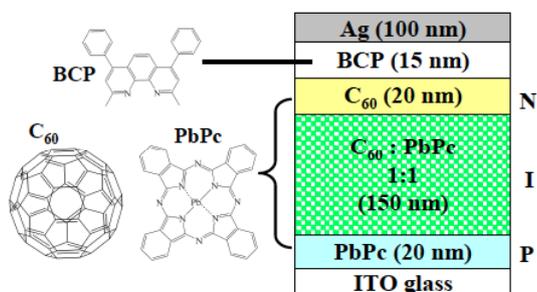


図4 近赤外セル

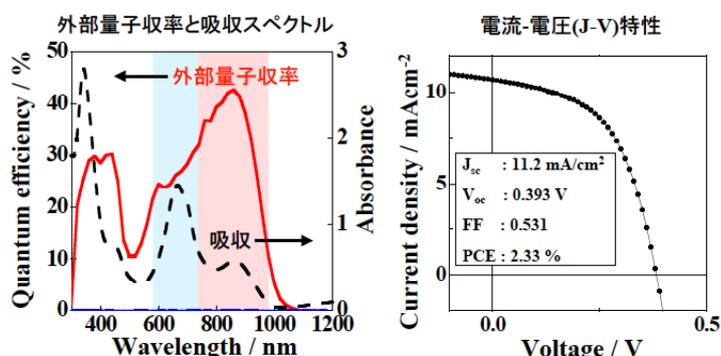


図5 1050 nm までの近赤外に感度  
(外部量子収率 43%)

### (3) 有機半導体の創製

#### 3.1 アクセプター分子の開発

ポリヘキシルチオフェン P3HT などの導電性高分子とフェニル基と酪酸エステル基を有するメタノフラレンPCBMの混合物をアルミニウムとITO透明電極でサンドイッチしたデバイスで3%を越える光電変換効率が報告されて以来、このシステムは有機薄膜太陽電池における一大潮流となった。PCBMは世界標準となっておりデバイス技術の改良により効率化が図られているものの、新アクセプター材料の開発による革新的効率向上を図る必要がある。

本研究では、メタノフラレン PCBM のカスタマイズならびに新たなフラレン誘導体の設計・合成を行い、 $C_{70}$  をベースとした新規アクセプターの提供による光電変換効率の大幅な改善を図ることをひとつの目的としている。

#### 3.2 分子集合体の設計・構築

緑色イオウ細菌中に含まれるバクテリオクロロフィル c(BChl c)を抽出して精製し、この BChl cドナーとフラレン誘導体 PCBM アクセプターを混合して成膜した薄膜に関して、その分子集合状態を調べた。とりわけ、BChl cのロッド状分子集合体の配向構造の変化と電荷移動錯体形成をFT-IRスペクトル計測とUV-visスペクトル計測から分光学的に追跡することに成功し、ある特定の配向構造は、活性層内での効率的な電荷分離と電荷の再結合を効果的に阻止することにより、有機色素薄膜系では比較的高い外部量子収率 5%に達成することを見出した。

## 3. 研究実施体制

### (1)「吉川」グループ

①研究分担グループ長: 吉川 暹 (京都大学、教授)

#### ②研究項目

高分子ハイブリッドセルの開発

1. バルクヘテロ接合の最適化
2. 高分子ハイブリッドセルの作製

### (2)「平本」グループ

①研究分担グループ長: 平本 昌宏 (自然科学研究機構分子科学研究所、教授)

#### ②研究項目

低分子ハイブリッドセルの開発

1. 高純度化による高効率化
2. 低分子ハイブリッドセルの作製

### (3)「大野」グループ

①研究分担グループ長: 大野 敏信 (大阪市立工業研究所、研究主幹)

#### ②研究項目

有機半導体の創製

1. アクセプター分子の開発  
分子集合体の設計・構築

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表（原著論文）

1. T. Rattanaovoravipa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Efficient electron transfers in ZnO nanorod arrays with N719 dye for hybrid solar cells, *Solid-State Electronics*, 53, 176-180 (2009).
2. Yoshikawa, T. Sonobe, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Single mode microwave irradiation to improve the efficiency of polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative, *Appl. Phys. Lett.*, 94(8), 083301/1-3 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：1 件（CREST 研究期間累積件数：1 件）