

塗って作れる太陽電池で変換効率 10%を達成 —分子配向に合わせて有機薄膜太陽電池を高効率化—

要旨

北陸先端科学技術大学院大学の村田英幸教授、バルーン ボーラ博士研究員と理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発分子機能研究グループの尾坂格上級研究員、瀧宮和男グループディレクター、高輝度光科学研究センターの小金澤智之研究員らの共同研究チーム^{*}は、半導体ポリマー^[1]を塗布して作る有機薄膜太陽電池（OPV）^[2]のエネルギー変換効率（太陽光エネルギーを電力に変換する効率）を、10%まで向上させることに成功しました。また、変換効率の向上には、半導体ポリマーの分子配向^[3]に合った構造の OPV を作製することが重要であることを明らかにしました。

OPV は軽量で柔軟な上、半導体ポリマーを塗布することで作製できるため大面積化が可能です。このため、低コストで環境負荷が少ないプロセスで製作でき、現在普及しているシリコン太陽電池にはない特長を持つ次世代太陽電池として注目されています。OPV の研究開発では、変換効率 10%の達成が 1つの目標とされてきました。最近、国内大手企業や欧米のベンチャー企業が変換効率 10%の達成に成功していますが、その技術内容はほとんど公開されていませんでした。

今回、共同研究チームは、理研の研究チームが以前開発した結晶性の高い半導体ポリマーを発電層に用いた OPV 素子を改善することで、従来 6%程度であった変換効率を 10%まで向上させることに成功しました。また、大型放射光施設「SPring-8」^[4]にて、改善した発電層の X 線構造解析を行ったところ、OPV 素子の上部電極と下部電極付近で半導体ポリマーの分子配向が異なり、素子の上下方向で電荷の流れやすさが異なることが分かりました。さらに、この構造の素子では、光吸収により発生した電荷が流れやすい方向に合うように陽極と陰極が配置されており、これが効率向上の鍵であることを解明しました。

本研究により、OPV の変換効率 10%達成のために必要な半導体ポリマーの分子構造や物性、分子配向と素子構造との関係を解明することができました。この知見を基に半導体ポリマーを改良することで、実用化の目安とされる変換効率 15%達成に向けた研究が加速すると期待できます。

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）の研究領域「太陽光と光電変換機能」（研究総括：早瀬修二）研究課題名「高効率有機薄膜太陽電池を目指した新規半導体ポリマーの開発」（研究者：尾坂格）の一環として行われました。本成果は、英国の科学雑誌『*Nature Photonics*』オンライン版（5月25日付け：日本時間5月26日）に掲載されます。

※共同研究チーム

北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科
教授 村田 英幸 (むらた ひでゆき)
博士研究員 Varun Vohra (バルーン ポーラ)

理化学研究所 創発物性科学研究センター
超分子機能化学部門 創発分子機能研究グループ
上級研究員 尾坂 格 (おさか いたる)
グループディレクター 瀧宮 和男 (たきみや かずお)

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室
研究員 小金澤 智之 (こがねざわ ともゆき)

広島大学大学院 工学研究科
博士課程 川島 和彰 (かわしま かずあき)
修士課程 加々良 剛志 (かから たけし)

1. 背景

半導体ポリマーをp型半導体材料^[5]として用いる有機薄膜太陽電池(OPV)は、軽量で柔軟という特長を持ちます。さらに、半導体ポリマーを塗布することで作製できることから、低コスト、低環境負荷なプロセスで大面積化が可能なため、次世代の太陽電池として注目されています。OPVの実用化には、エネルギー変換効率の向上が最も重要な課題です。これまでは、すでに普及している変換効率20%以上のシリコン太陽電池の半分以下しか変換効率がありませんでした。最近、一部の国内大手企業や欧米のベンチャー企業などがエネルギー変換効率10%を達成していますが、変換効率向上の要となる半導体ポリマーの分子構造やOPVの素子構造など、重要な技術はほとんど公開されておらず、どのような技術を用いれば10%以上の変換効率を得られるのかを示すことが、重要な課題の1つでした。そこで、共同研究チームは独自に開発した半導体ポリマーを用いてOPVの変換効率向上と機構の解明に取り組みました。

2. 研究手法と成果

共同研究チームは、以前に理研のグループが開発した半導体ポリマー「PNTz4T」^{注)}という、従来のものに比べ結晶性の高い半導体ポリマーを用いたOPV素子の発電層や素子構造を改善することで、変換効率の向上を目指しました。

注) Journal of the American Chemical Society, 2012年134巻7号3498-3508頁。

その結果、半導体ポリマーとフラーレン誘導体^[6]を混合して作製した発電層の

厚さを、従来の約 150 ナノメートル (nm) から約 300nm と 2 倍に厚くすることで、電流密度が大幅に増大し、変換効率が約 6% から 8.5% 程度まで向上することが分かりました。続いて、従来の OPV 素子の陽極と陰極の配置を入れ替えた逆構造素子を適用することで、変換効率を 10% に向上させることに成功しました。図 1 に、エネルギー変換効率を算出するために必要な OPV 素子の電流・電圧特性を示します。

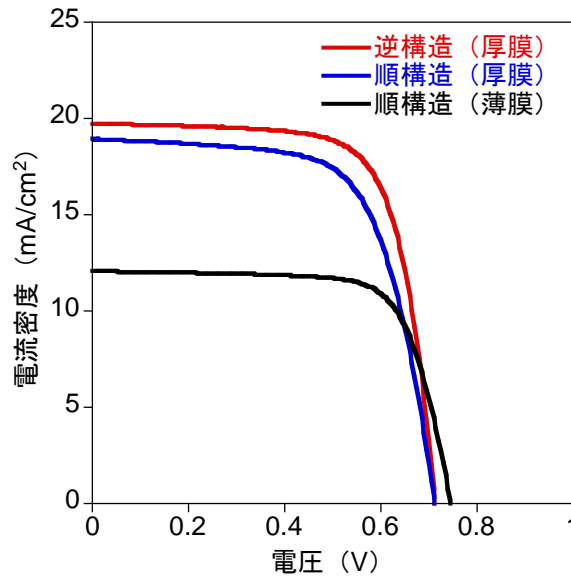


図 1 PNTz4T を発電層として用いた OPV 素子の電流・電圧特性
順構造素子の発電層を厚くし、さらに逆構造素子を用いることで、電流密度が増大し、変換効率が向上した。エネルギー変換率は、電流-電圧特性から短絡電流密度 (電圧 0 V での電流密度) と開放電圧 (電流密度 0 mA/cm² での電圧)、曲線因子 (最適動作点での出力 (最大出力)) を読み取り、これらを掛け合わせることで求められる。

太陽電池は発電層を厚くすると光吸収量が増えるため、電荷の発生量も増加しますが、一般的に半導体ポリマーはシリコンなどの無機半導体に比べてホール移動度^[7]が低いため、ホールが電極に到達する前に電子と再結合します。そのため電流として取り出すことが困難となり、変換効率は低下します。しかし、PNTz4T は従来の半導体ポリマーに比べて結晶性が高くホール移動度が高いため、発電層を厚くしてもホールが電子と再結合せずに電極まで到達できます。そのため、電流量が増大し、変換効率が向上したと考えられます。

一般的に半導体ポリマーは、ポリマー分子が基板に対して平行な「フェイスオン配向」と、基板に対して垂直な「エッジオン配向」という 2 つの異なる配向状態を形成します。OPV ではフェイスオン配向した分子の方が電荷を流しやすく、この割合が多い方が有利となります。大型放射光施設「SPring-8」のビームライン (BL46XU) で、発電層の詳しい X 線構造解析を行ったところ、PNTz4T の場合は、フェイスオン配向とエッジオン配向の分子が混合した状態にあることが分かりました。また、従来用いていた順構造素子と、今回用いた逆構造素

子の発電層中に含まれるフェイスオン配向の分子の割合を比べたところ、逆構造素子はフェイスオン配向分子が多いことが分かりました。さらに、どちらの素子構造でも、上部電極側にはフェイスオン配向、下部電極側にはエッジオン配向の分子の割合が多いことが明らかになりました。つまり PNTz4T は上部電極方向にホールを流しやすいといえます。順構造素子では、ホールを収集する陽極は下部電極として配置されているため、フェイスオン配向のメリットを十分に生かし切れていません。これに対して、逆構造素子ではホールを収集する陽極が上部電極として配置されているため、ホールの流れに合った構造となり、変換効率が向上したと考えられます (図 2)。

これまで、半導体ポリマーの分子配向様式を制御することが重要であることはよく知られていましたが、今回初めて、OPV 中において半導体ポリマーの配向様式に分布があること、さらにこれに合った素子構造に改善することが効率向上の鍵であることを明らかにしました。

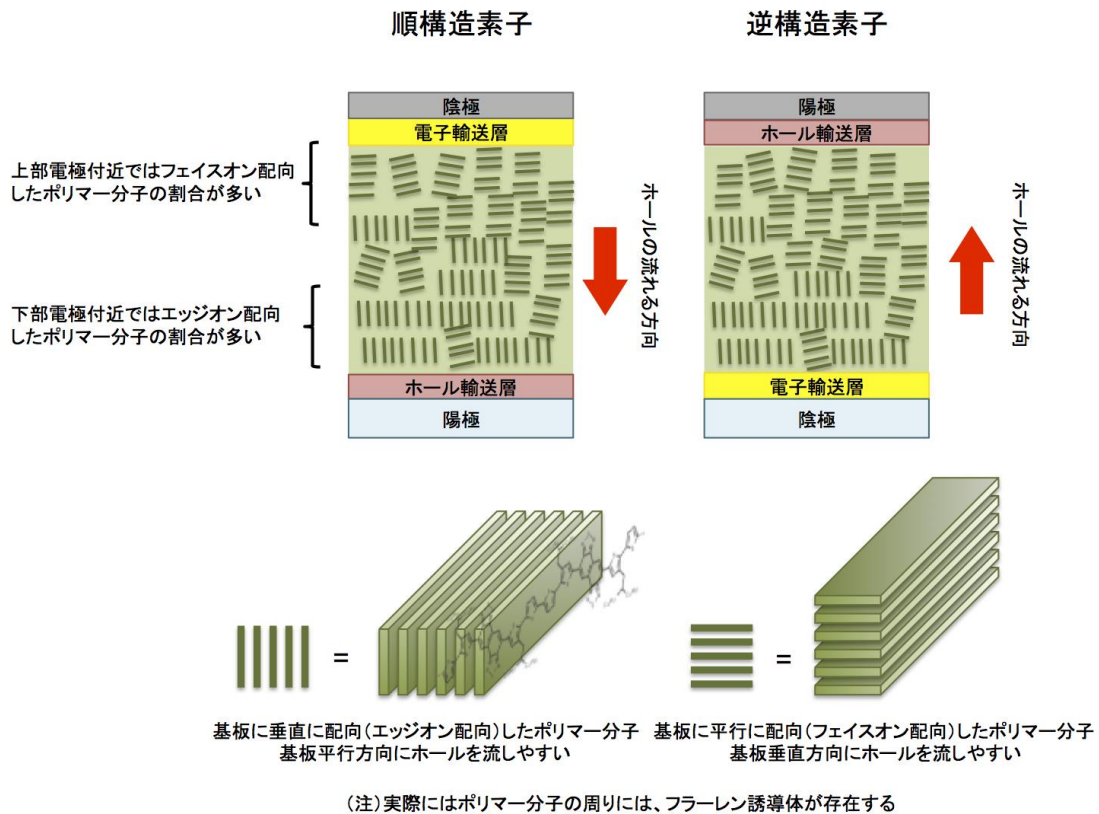


図 2 PNTz4T を発電層として用いた OPV 素子の模式図

順構造、逆構造どちらの素子においても、上部電極付近にフェイスオン配向のポリマー分子、下部電極付近にエッジオン配向のポリマー分子の割合が多い。逆構造素子では、ホールが上部電極(陽極)に向かって流れるため、よりホールを流しやすくなり、効率が向上する。

3. 今後の期待

今回、結晶性の高い半導体ポリマーPNTz4T を用いてポリマーの分子配向の分布に合った構造の素子を作製することで、電荷の捕集効率を高めることができ、

OPV の変換効率が 10%まで向上しました。これまで OPV の変換効率は 10%まで到達していたものの、技術の中身は不明でした。本研究によって、どのような半導体ポリマーを用いればよいか、またどのような点に着目すれば達成するのかを明らかにしました。本成果は、世界中の研究者が OPV の高効率化を目指す上で、非常に重要な知見となります。今後、PNTz4T に改良を加え、材料に適した素子構造を開発することで、実用化の目安とされるエネルギー変換効率 15%の到達に大きく近づくことが期待されます。

4. 論文情報

<タイトル>

Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation

<著者名>

Varun Vohra, Kazuaki Kawashima, Takeshi Kakara, Tomoyuki Koganezawa, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Hideyuki Murata

<雑誌>

Nature Photonics

<DOI>

10.1038/NPHOTON.2015.84

5. 補足説明

[1] 半導体ポリマー

半導体の性質を持つポリマー（高分子の有機化合物）材料。可視光を吸収することができ、有機溶剤に溶けるため、塗ることができる半導体として、有機薄膜太陽電池をはじめとした有機デバイスに応用されている。

[2] 有機薄膜太陽電池（OPV）

有機半導体を発電層として用いた薄膜太陽電池の総称。特に有機半導体の溶液を塗布して作製する有機薄膜太陽電池を塗布型 OPV と呼ぶ。有機半導体としては、通常、p 型半導体（正の電荷（=正孔、ホール）を輸送する半導体）である半導体ポリマーと n 型半導体（負の電荷（=電子）を輸送する半導体）であるフラーレン誘導体が用いられる。塗布プロセスによる大量生産が適用できると同時に、安価かつ軽量で柔らかいことから次世代の太陽電池として注目を集めている。OPV は、Organic PhotoVoltaics の略。

[3] 半導体ポリマーの分子配向

半導体ポリマーの配列の方向。基板上に半導体ポリマーの薄膜を形成すると、ポリマー分子は相互作用により分子同士が集まって配列する。

[4] 大型放射光施設「SPring-8」

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高エネルギーの放射光を生み出す理研の施設で、その運転管理と利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っ

ている。Spring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来している。放射光とは、電子を光速に近い速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する強力な電磁波のことである。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

[5] p 型半導体材料

正の電荷 (正孔=ホール) を輸送する半導体。

[6] フラーレン誘導体

フルーレンは炭素のみで構成される多面体分子の総称。炭素数 60 や 70 などいくつかの種類が存在する。特に炭素数 60 のフルーレンはサッカーボール型であることで有名。これらに化学修飾された分子をフルーレン誘導体と呼ぶ。フルーレンおよびフルーレン誘導体は、n 型半導体としても用いられる。

[7] ホール移動度

物質中においてホール (正の電荷) の移動し (流れ) 易さを示す値。

6. 発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせ下さい
理化学研究所 創発物性科学研究センター
超分子機能化学部門 創発分子機能研究グループ
上級研究員 尾坂 格 (おさか いたる)
グループディレクター 瀧宮 和男 (たきみや かずお)
TEL : 048-467-9753 FAX : 048-462-1473
E-mail : itaru.osaka@riken.jp (尾坂) , takimiya@riken.jp (瀧宮)

北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科
教授 村田 英幸 (むらた ひでゆき)
博士研究員 Varun Vohra (バルーン ボーラ)
TEL : 0761-51-1531 FAX : 0761-51-1149
E-mail : murata-h@jaist.ac.jp (村田)

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室
研究員 小金澤 智之 (こがねざわ ともゆき)
TEL : 0791-58-0924 FAX : 0791-58-0988
E-mail : koganeza@spring8.or.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
古川 雅士 (ふるかわ まさし)
TEL : 03-3512-3525 FAX : 03-3222-2063
E-mail : presto@jst.go.jp

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

TEL : 048-467-9272 FAX : 048-462-4715

E-mail : ex-press@riken.jp

北陸先端科学技術大学院大学 学長室 広報係

TEL : 0761-51-1030 FAX : 0761-51-1025

E-mail : kouhou@jaist.ac.jp

高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及啓発課

TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkocho@jst.go.jp
