

総 説

有機薄膜太陽電池の開発

中央技術研究所 化学研究所 エネルギー材料グループ うちだ そういち
内田 聡一



1. はじめに

有機薄膜太陽電池は、既存の結晶シリコン太陽電池等に比べ、高価な製造装置を必要とせず、簡便な塗布プロセスで製造できるため、低コスト太陽電池としての期待は高い。

本報では、有機薄膜太陽電池の開発動向をまとめると共に、当社の取り組みを紹介する。

2. 有機薄膜太陽電池の概要

有機薄膜太陽電池は発電層に導電性ポリマーやフラーレン誘導体などの有機半導体を使用した太陽電池である。現在主流の結晶シリコン太陽電池では発電材料として高純度のシリコンウェハーを使用しており、太陽電池を製造するための消費エネルギーが大きい。また、表面保護にガラス基板を用いるため重く、設置時にはそれを支えるための架台、さらには設置場所の十分な機械的強度が要求される。

一方、薄膜型の太陽電池は、基板材料にプラスチックフィルムなどを用いることで、軽量、フレキシブル化でき、従来の結晶シリコン太陽電池では設置が困難であった場所など用途の拡大が期待される。また、ロール to ロールの連続製膜プロセスを採用することで、製造コストの大幅な低減が可能であり、低コスト化が期待される。

さらに、有機薄膜太陽電池は、薄膜シリコンなどの無機薄膜太陽電池のような高温、高真空プロセスが不要で、有機半導体材料を塗布するだけで製造可能なため、さら

に消費エネルギーを低減できると共に、低コスト化が期待できる。一方、課題は現時点では発電効率が低いこと、長期耐久性が実証されていないことである。

有機薄膜太陽電池の構造とその動作原理を簡単に説明する。有機薄膜太陽電池は、図1のように、少なくとも片面が透明である1対の電極の間に、光を電気に変える発電層がはさまれた構造を基本としている。発電層では、図1のように「ドナー(D)」、「アクセプター(A)」という2種の異なる材料がマイクロ相分離構造を形成し、ドナー、アクセプターの界面(「ヘテロ接合」)が多数存在する。ここで、ドナーとは相対的にエネルギーレベルが高いHOMO(最高被占分子軌道)およびLUMO(最低空分子軌道)を有し、アクセプターは、エネルギーレベルが低いHOMOとLUMOを有する有機材料である(図2(a))。ドナーとしては一般的にポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)のようなチオフェン誘導体などの導電性高分子が、アクセプターとしてはフェニルC61醜酸メチルエステル(PCBM)のようなフラーレン誘導体を使用される。ドナーは光を吸収すると、ドナー内で電子がHOMOからLUMOへと励起されエキシトン(光励起状態)を形成する(図2(b))。この光励起されたドナーのLUMOからアクセプターのLUMOへと電子移動が起こり、ドナーがプラスの電荷(ホール)を持ち、アクセプターがマイナスの電荷(電子)を持った電荷分離状態が生成する(図2(c))。電荷分離後、ホールと電子はそれぞれドナーのHOMOとアクセプターのLUMOを伝達し外部に取り出され太陽電池として動作する(図2(d))。

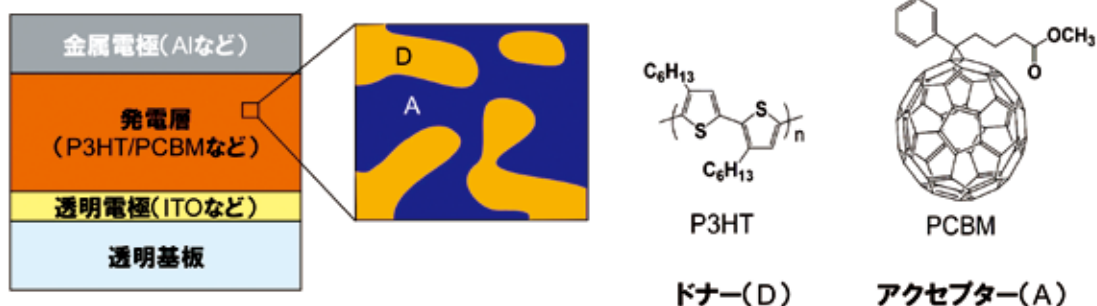


図1 有機薄膜太陽電池の構造

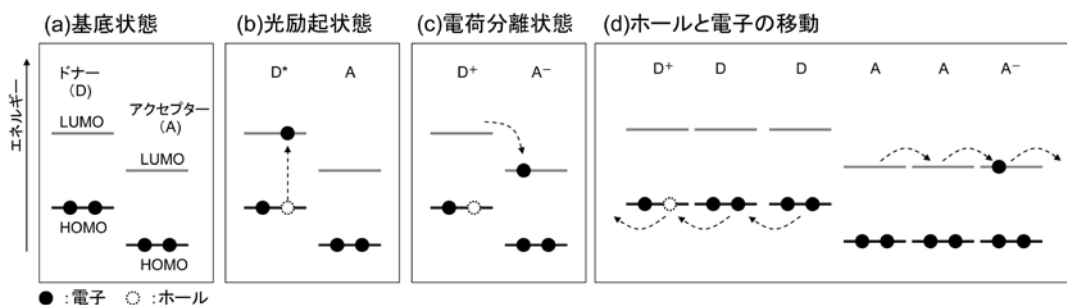


図2 有機薄膜太陽電池の発電機構

3. 有機薄膜太陽電池の開発動向

現時点での有機薄膜太陽電池開発の主な課題は、効率および耐久性の向上である。以下、これらの開発状況を概説する。

3.1 効率向上

図3に有機薄膜太陽電池の発電効率の変遷を示すが、近年急速に向上している。2012年に入ってからでも、住友化学-UCLAのグループが発電効率10.6%¹⁾、Heliatek(独)が10.7%²⁾とそれぞれ10%を大きく上回る効率を報告すると、三菱化学は11%の達成をアナウンスした³⁾。

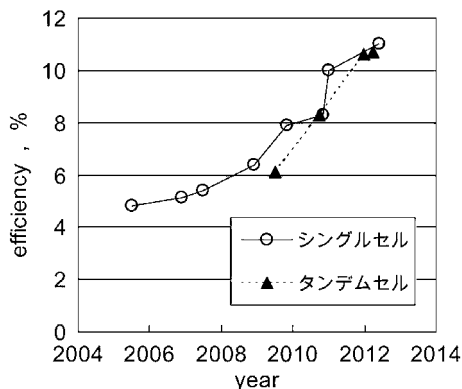


図3 有機薄膜太陽電池最高効率の変遷 (Prog. Photovol: Res. Appl. および各社発表データより抜粋)

太陽電池の効率向上は太陽光エネルギーをいかに無駄なく電力に変換できるかにかかっており、少なくとも太陽光を十分に吸収する必要がある。図4に太陽光のエネルギー分布と有機薄膜太陽電池の発電材料の吸収スペクトルのイメージを示す。今日までに有機薄膜太陽電池の発電材料として、最も研究されている、P3HTの吸収できる波長は、図4(I)のように400nmから650nm程度で、太陽光の多くは吸収できない。その結果、P3HTを用いた太陽電池の最高効率は5%程度である。よって、P3HTよりも高い発電効率を得るためには、より長波長の光吸収帯をもつ材料の開発が必要である。長波長域まで光吸収

帯を広げる手法として、ローバンドギャップ化とタンデム化という二つの方法を紹介する。

ローバンドギャップ化はポリマー材料の改良により吸収波長を広げるもので、例えば、図4(II)のように、P3HTに比べて吸収波長を広げることにより太陽光の吸収量を増し、利用効率を高めるものである。ローバンドギャップ化の研究開発は、P3HTのように1種類の基本骨格からなるポリマーから、2種類以上の基本骨格の組み合わせによる長波長化が行われている¹⁾(図5)。

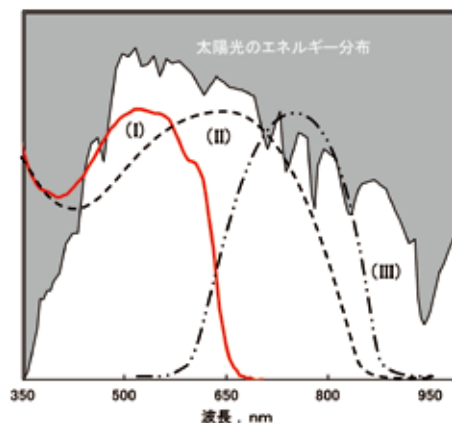


図4 太陽光のエネルギー分布、有機薄膜太陽電池に用いられるポリマー材料P3HT(I)と、長波長化した材料(II、III)吸収特性のイメージ

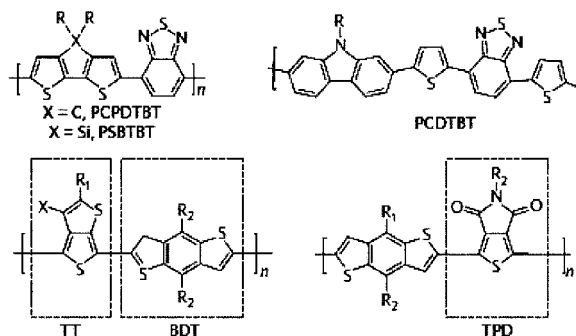


図5 ローバンドギャップポリマーの一例

次にタンデム化技術について説明する。図1のような通常の構造をシングルセルというのに対して、図6のように2種類以上の太陽電池を透明な中間電極を介して積層したものをタンデムセルという。前述の、Heliatek や住友化学-UCLAのグループがこの技術を利用して高効率を達成している。タンデム化は、2つのセルの吸収波長を変えることにより長波長化を達成する。たとえば、セル①が図4(I)の吸収を持ち、短い波長領域の光を吸収し電流へと変換する(図6)。続いて、最初のセル①で吸収されなかった光を図4(III)の吸収帯を持つセル②が吸収し、電流へと変換する。2つのセルは、電気的に直列接続された電池と同様に働くので、セル①とセル②の電圧を足し合わせた高電圧を得ることが可能になる。なお、理論的な最高効率はシングルセルよりタンデムセルの方が高くなるが、積層数が多く、複雑で、最適化にあたっては2つのセルの電流値を等しくする必要があるので、研究開発要素も多くなる傾向にある。

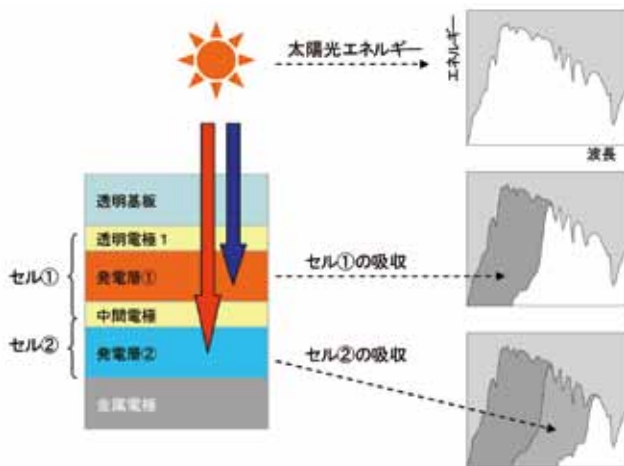


図6 タンデムセルによる光吸収量増大の概念図

3.2 耐久性向上

有機薄膜太陽電池の発電機構は、図2に示したように各素過程(①光励起状態の生成、②電荷分離状態の生成、③ホールと電子の移動によるキャリアの輸送と電極での取り出し)に分割することができるので、変換効率は各素過程の反応効率の積として表される。そして、劣化とは、熱や光で、化学的・物理的な変化を起こすことによって各素過程の反応効率が変化し、変換効率が低下する現象と捉えられる。このような変化は、有機薄膜太陽電池の構成材料であるドナー、アクセプター、電極などの材料自体や材料間の反応などによる「内的要因」と、素子の外部環境から侵入する酸素・水分などによる「外的要因」に大別でき、ここに、光、熱、力学的なストレスなどのエネルギーが加わることで、劣化反応が誘起・促進される。

内的要因に起因する劣化に対しては、構成材料の設計、選択や組合せ、また材料純度向上などにより反応を抑えることができる。一方、外的要因に起因する劣化に対しては、

主として外部から侵入する酸素、水分との反応が課題であり、それらとの反応性が低い材料の選択や、素子の封止による酸素、水分の侵入抑制が重要になる(表1)。

表1 耐久性低下におよぼす主な劣化原因

要因	劣化の原因	劣化の具体例
内的要因	材料自体の反応	材料自体の熱的、光化学的反応による材料の化学構造変化
	材料間の反応	材料間の化学および光化学反応による化学構造変化 熱、光による剥離、相分離構造などの物理的变化
外的要因	外部から侵入した不純物と各材料の反応	酸素、水分、封止材に含有する薬品など、外部から素子内部へ侵入した不純物との化学および光化学反応

劣化現象の解析と耐久性の改善に関しては総説にまとめられているので⁴⁾、いくつか代表的な事例を紹介する。内的要因のうち、化学変化に起因する事例では、金属対極として、銀よりもアルミニウムの方が、P3HTとの反応性が低いため、耐久性が高いとの報告がある(図7)⁵⁾。また、物理変化に起因する事例では、PCBM等の析出など相分離構造の変化が劣化要因として挙げられている^{6,7)}。ただ、これらの原因に対しては、材料の改良などを行うことで、真空や窒素下のような大気影響を排除した条件での劣化はほとんど生じないことも分かってきている。

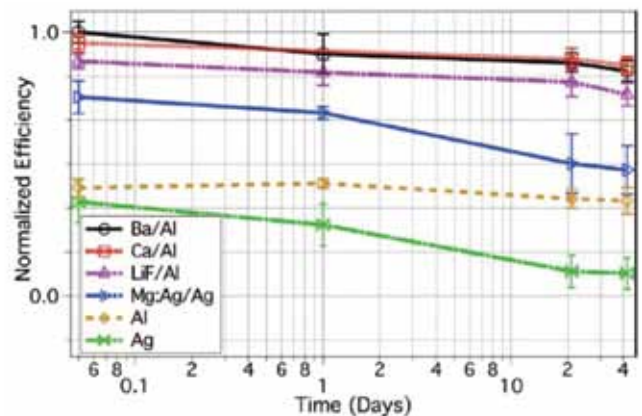


図7 種々のコンタクト層・対極を用いた素子の暗所放置での効率変化

一方、酸素・水分を中心とした外的要因に起因する劣化も数多く報告されている。次項で述べるが、当社の検討では、未封止の素子を大気下に放置すると暗所下でも24時間でほとんど光電変換特性は示さなくなった。また、発電層中のPCBMは、大気下での光照射で酸素付加体を形成すること⁸⁾や、透明導電膜である酸化インジウムスズ(ITO)中のインジウムは大気下では、ポリ(3,4-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)中に飽和濃度まで拡散すること⁹⁾が報告されている。

このように大気の影響は大きく、実用化のためには、大気中の水分、酸素の侵入に対して特に厳密な対策が必要である。具体的には、①酸素・水分の影響を受けにくい材料・素子構造の開発、②大気の侵入抑制効果の高い封止材・封止方法の開発、などが考えられる。②封止に関しては、次項で当社の取り組みに関して紹介する。

材料・素子構造面からの検討例としては、一般的に「Inverted」と呼ばれる素子構造での成果が報告されている¹⁰⁾。通常の有機薄膜太陽電池では、金属対極から電子を取り出すため、仕事関数が小さいカルシウムなどの大気安定性の低い材料を用いる必要があり、大気の影響を受けやすい。それに対して、金属対極側からホールを取り出す構造とすれば、金などの安定な金属を用いることができる。Hauらは¹¹⁾、対極に PEDOT:PSS / 銀、電子輸送層として種々の方法で作製した酸化亜鉛層を用いた Inverted 型素子で、大気下 40 日経過後も 80% 以上の初期効率を保持することを報告している (図 8)。

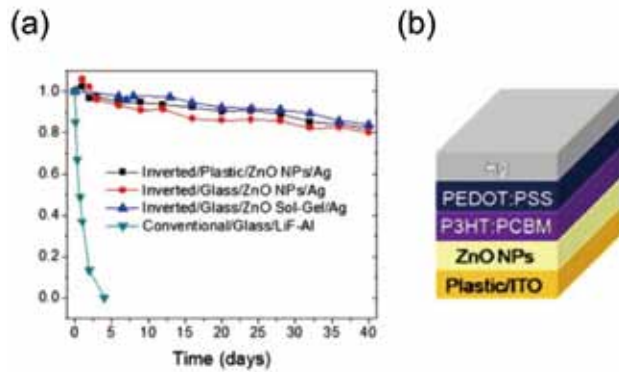


図 8 Inverted 構造素子の大気下での (a) 耐久性試験結果 (b) は素子構造

4. 当社の取り組み

当社では主に耐久性の改善に注力して研究開発を実施している。以下にその一端を紹介する。

実用的なデバイスの開発においては、酸素・水分から素子を保護するため、水分や酸素などが侵入しにくいガスバリア性のある材料での封止が有効である。当社では、まず市販封止材を中心に封止構造、封止材の選定を行なった。図 9 に封止形態ごとの、大気下暗所室温放置での効率変化を示す。封止なしの場合、24 時間ではほぼ発電特性を示さなくなったのに対し、周辺部だけにのみ封止する枠封止では約 400 時間で初期効率の 50% 程度の低下まで改善した。劣化素子の発電特性では、特にフィルファクター (FF) が減少しており、電流-電圧特性の解析から直列抵抗成分が大きく増大していることから、大気の侵入が抑えられていないと想定された。そこで、封止材を基板全面に配置する面封止により封止面積を増大すると、さらに性能低下は抑制され、1,000h 放置後もほとんど劣化しない素子を作製できた。

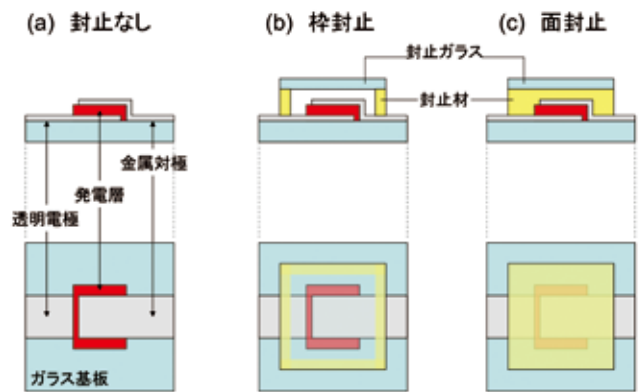
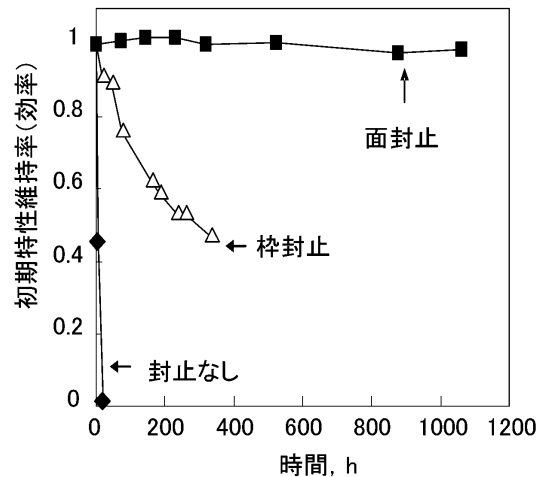


図 9 各種封止素子の大気下での室温暗所放置時の性能変化

次に、大気下暗所での 85℃ 耐熱試験の結果を図 10 に示す。アクセプター材料として PCBM を用いた素子では、耐熱試験で大幅に性能が低下した。P3HT:PCBM 素子の熱アニールによる PCBM クラスターの生成が懸念されたことから⁹⁾、各種アクセプター材料を検討した結果、改良したフルーレン誘導体で、85℃、1,000h 後においてもほとんど性能低下のない封止素子を作製できた。

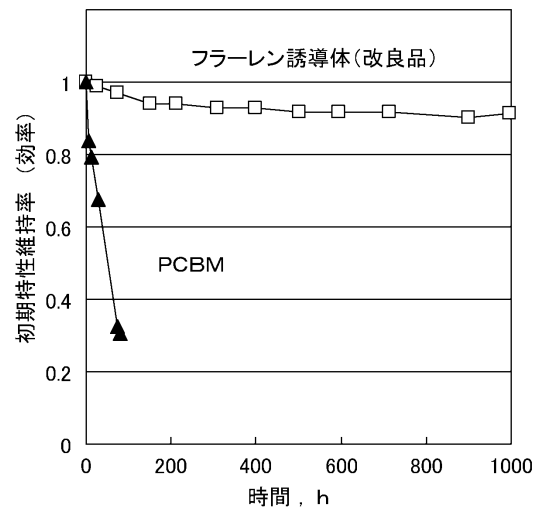


図 10 アクセプター材料の異なる素子の 85℃ 耐熱試験結果

次に耐光 (1 SUN 連続光照射) 試験の結果を図 11 に示す。上述したように、暗所下での安定性が向上した素子でも、耐光試験で、大幅に性能低下することが分かった。性能低下前後の素子内の組成分析の結果、図 12 のように発電層内へのリチウム (Li) の拡散が確認され、電極材料として使用しているフッ化リチウム (LiF) が劣化の原因であると推定された。そこで、LiF に代わる電極材料の探索を行った結果、図 13 のように高い発電効率を維持しつつ、性能低下が少ない電極材料の開発に成功した。本開発材料を使用した素子では、耐光試験 7,000h 後も性能低下は約 10% 程度という高い耐久性を維持することが確認できている。また、同様の材料系で図 14 のような集積構造モジュールを作製し、耐湿 (85°C 85%RH 暗所放置) および耐光試験を行った結果、耐湿試験では 6,000h 後もほとんど性能低下は確認されず、耐光試験でも、7,000h 経過後の性能低下は小型素子並の約 10% 程度という高い耐久性を確認できている。

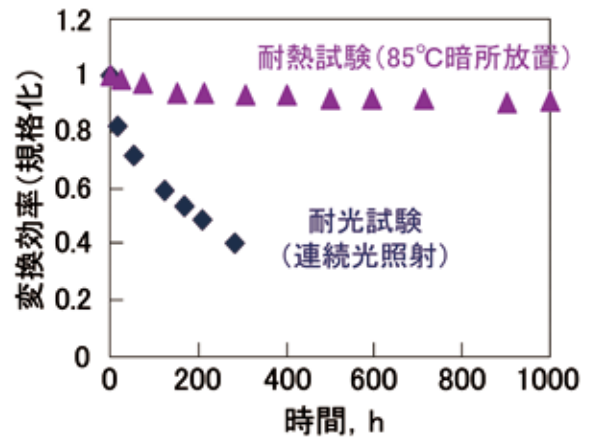


図 11 耐光試験結果

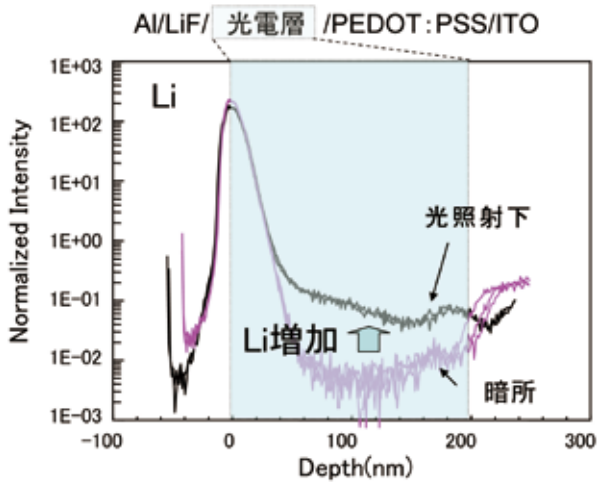


図 12 劣化前後の素子内部 Li 濃度分析結果

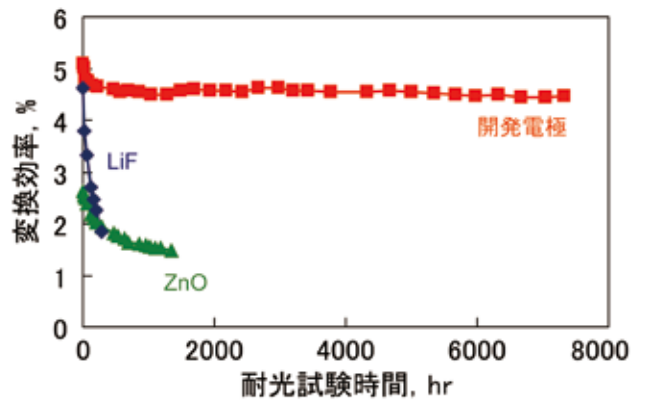


図 13 開発した電極材料を用いた素子の初期性能と連続光照射試験結果

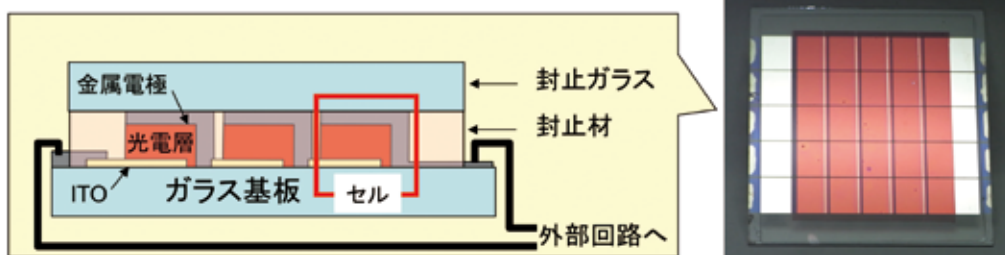
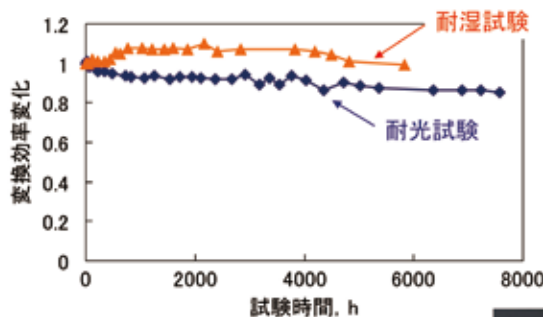


図 14 開発した電極材料を用いた集積構造モジュールの構造と各種耐久試験結果

5. おわりに

有機薄膜太陽電池では、発電効率に関しては10%を超える材料の報告がここ数年で相次いでなされ、実用レベルに近づいていると思われる。また、耐久性に関しても、屋外曝露での耐久性評価なども進んできており14ヶ月の屋外曝露試験においてもほとんど効率が変わらない例も報告されている¹²⁾。しかしながら、高い発電効率の材料系での耐久性評価はこれからといった段階で、高効率と高耐久の両立が次の課題である。今後、各種材料系での耐久性評価や、劣化機構の解明と封止材を含めた材料開発が進展することで、実用化に向けた耐久性の改善も着実に進展していくと期待される。

なお、本研究の一部は、最先端研究開発支援プログラムによる研究開発の結果得られたものである。

－ 引用文献 －

- 1) G. Li et al., Nature Photonics, 6 153 (2012)
- 2) Heliatek 社ウェブサイト (<http://www.heliatek.com>)
- 3) 三菱化学ウェブサイト (http://www.m-kagaku.co.jp/r_td/strategy/technology/topics/opv/index.html)
- 4) M. Jørgensen et al., Solar Energy Mater. Solar Cells, 92, 686 (2008) ; C. J. Brabec et al., Adv. Matter., 22, 3839 (2010) など.
- 5) M. O. Reese et al., Appl. Phys. Lett., 92, 053307 (2008).
- 6) X. Yang et al., Macromolecules, 37, 2151 (2004) .
- 7) S. Bertho et al., Solar Energy Mater. Solar Cells, 92, 753 (2008) .
- 8) M. O. Reese et al., Adv. Funct. mater., 20, 3467 (2010).
- 9) M. P. de Jong et al., Appl. Phys. Lett., 77, 2255 (2000).
- 10) 総説:L.-M. Chen et al., Adv. Mater., 21, 1434 (2009).
- 11) S. K. Hau et al., Appl. Phys. Lett., 92, 253301 (2008).
- 12) J. A. Hauch et al., Solar Energy Mater. Solar Cells, 92, 727 (2008) .