

相互浸透型有機薄膜太陽電池の開発 Development of Heterojunction Organic Thin-Film Solar Cell of Interpenetrating

落合 鎮康[†], 橋川 勝規^{††}
Shizuyasu Ochiai[†], Katunori Hasikawa^{††}

Abstract When preparing organic thin film solar cell, the wet processes, such as spin coating method and the drop casting method are generally used for the fabrication of organic thin film solar cell.

The spin coating and the drops casting methods are simple technique, the high-quality thin film and they are suitable for the system of mass production, such as roll to roll. On the other hand, by these methods, two or more layers preparing by the solvent of the same kind are very difficult, and need selection of the solvent which does not damage the organic thin film used as a lower layer. However, the organic semiconductor typically used by organic thin film solar cell have the hydrophobic property. Therefore, multilayer is difficult and the semiconductors used as an organic solar cell will be limited. In another, by using the spray coating method, the damage to lower layer films by solvent can be lessened. In this paper, organic thin film solar cells are prepared by spray coating method and evaluated the characteristics.

1. 緒言

ウェットプロセスで有機薄膜太陽電池を作製する際、有機薄膜の製膜にはスピコート法やドロップキャスト法等の製膜法が一般的に使用されている。スピコート法やドロップキャスト法は非常に簡便な製膜方法で且つ、高品位な薄膜を得ることができ、ロール・ツー・ロール等の大量生産の方式に適していると言える。一方でこれらの製膜法では、同種の溶媒を用いて作られた溶液での複数回の製膜は非常に困難であり、下層となった有機薄膜を傷つけない溶媒の選定が必要である。しかし、有機薄膜太陽電池で代表的に使用される有機半導体材料は親溶媒材料の性質を持っている。そのため、積層化が困難であり、有機太陽電池として使える材料の種類が限定されてしまう。一方、スプレーコート法を用いた製膜では溶液を細かい噴霧粒子を重ねていくため、スピコートで発生する遠心力等の物理的な下層膜へのダメージを少なく出来る¹⁾。

次に、現在主な研究がされている有機薄膜太陽電池の接合はバルクヘテロ接合を有している素子である²⁻³⁾。バルクヘテロ接合の素子ではp-nヘテロ接合の非効率な電荷分離を改善するために見出された接合方法だが、電子供与体と電子受容体がブレンドされているために電荷移動経路が複雑で電子供与体と電子受容体の相分離のコントロールが非常に難しい。その解決のため、電子供与体と電子受容体を相互に浸透させた相互浸透型接合が提案されている。

そこで本研究では、以上の2つの利点を実現させるために、スピコート法で製膜した電子供与体の上にスプレーコート法を用いて電子受容体を製膜し相互浸透型有機薄膜太陽電池を作製し、その評価・検討を試みた。

2. 使用材料

図1にp型有機半導体高分子として Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene

[†] 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

^{††} 日本電話施設 (株) (名古屋市)

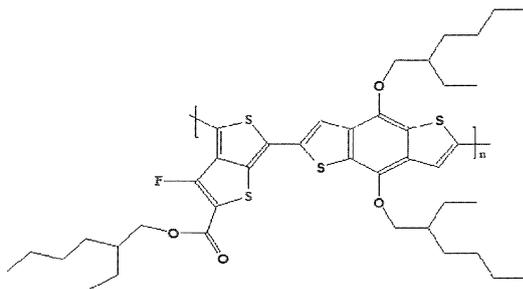


図1 PTB7の分子構造

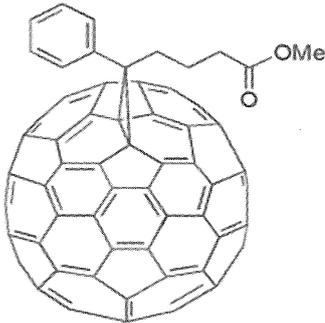


図2 PC71BMの分子構造

henediyl]]PTB7(1-material社製)と図2にn型有機半導体として[6,6]-Phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester [PC₇₁BM](American Dye Source, Inc.社製)を用いた。添加剤として1,8-Diiodooctane[DIO](東京化成工業株式会社製)を用いた。PTB7/PC₇₁BMクロロベンゼン混合溶液にDIO添加した。

3. 作製手順

基板としてITOガラス基板(朝日ガラス社製 25Ω)を用いた。ITOガラス基板の上にマスクを3mm幅に貼り付け、それをアノード電極として塩酸蒸気下で曝露した。その後、十分な流水で残留した塩酸を除去し、マスクを剥がした。基板の洗浄には超音波洗浄機を用い、中性洗剤、蒸留水、アセトン、エタノールの順に各10分間超音波洗浄を行った。

次に電子バッファ層として、PEDOT:PSS (Heraeus製 Clevis™ P AI4083)膜を膜厚が平均30nm程に製膜した。製膜に当たって基板との接触性を良好にするため、基板に対し真空紫外線を10分間照射し、親水性を高めた。その後スピコート法を用いて5000rpmで30秒間製膜し、120度のオーブンで過熱乾燥をした。

活性層にクロロベンゼンを溶媒としてPTB7及びPC₇₁BMをそれぞれ1wt%になるように溶かした。この実験では、それぞれのPTB7とPC₇₁BM溶液にDIOを1mlに対し3vol%添加した溶液及びDIO未添加溶液の計4種類の溶液を用意した。

まず、作製した添加または未添加DIOのPC₇₁BM溶液を滴下し、スピコート法を用いて1000rpm30秒間で製膜し、第1層とした。次に相互浸透型接合を実現するためにスプレーコート法(ノズル口径:0.2mm, 噴射

圧:0.05Mpa, キャリアガス:窒素を用いて添加または未添加DIOのPC₇₁BM溶液をスプレー噴霧時間20秒間とし相互浸透膜を製膜した。最後にカソード電極としてアルミニウムを真空蒸着法にて有効受光面積が9mm²になるように作製した。作製した有機薄膜太陽電池は、キセノンランプ光源をエアマスキングによりAM1.5 100mW/cm²に調整したソーラシミュレータ光で、電流-電圧特性を測定した。

4. UV/vis スペクトルによる評価

図3にDIO添加、未添加PTB7のUV/visスペクトル、図4にDIO添加、未添加PC₇₁BM単体のUV/visスペクトル、図5に添加、未添加、両添加PTB7/PC₇₁BM薄膜のUV/visスペクトルを示す。図3を見ると、PTB7にDIOを添加したUV/visスペクトルの変化は特に見られないが、図4を見るとPC₇₁BMにDIOを添加したUV/visスペクトルはピークがブルーシフトしていることが分かる。このことから、DIOがPC₇₁BMに対して凝集体の形成を阻害する作用があると考えられる。これは、DIO添加PC₇₁BMがPTB7薄膜中に一様分散すること、言い換えれば、PTB7:PC₇₁BM複合薄膜でヘテロ界面が増大することを示唆する。

次に、図5のグラフを見ると、PTB7にDIOを添加した薄膜と未添加のスペクトルに変化は見られない。一方、PC₇₁BMにDIOを添加したものは350nmから700nm付近までブロードな吸収があることから、太陽光の収集効率の増大が期待され、有機薄膜太陽電池の効率向上が期待できる。

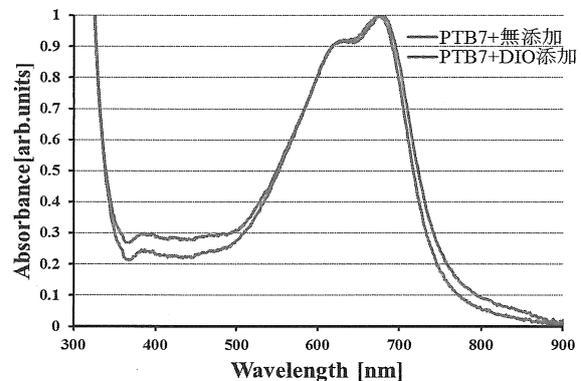
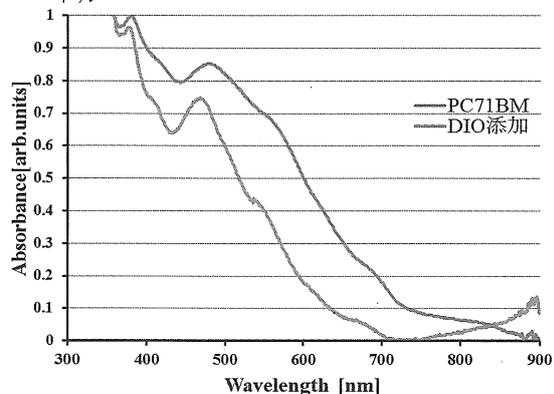


図3 DIO添加、未添加PTB7のUV/visスペクトル

図4 DIO添加、未添加PC₇₁BM単体のUV/visスペクトル

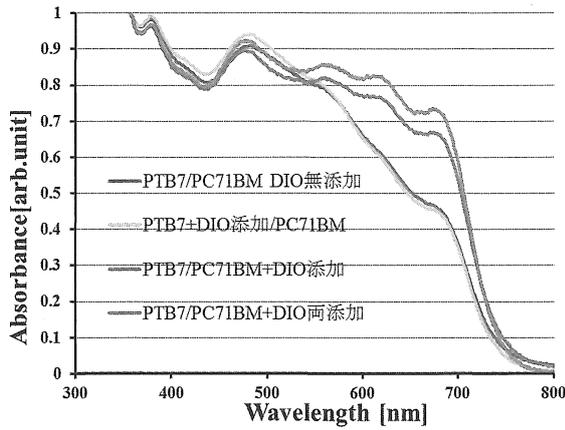


図5 添加、未添加、両添加 PTB7/PC₇₁BM 薄膜の UV/vis スペクトル

5. 原子間力顕微による各条件下で成膜した薄膜表面の観察

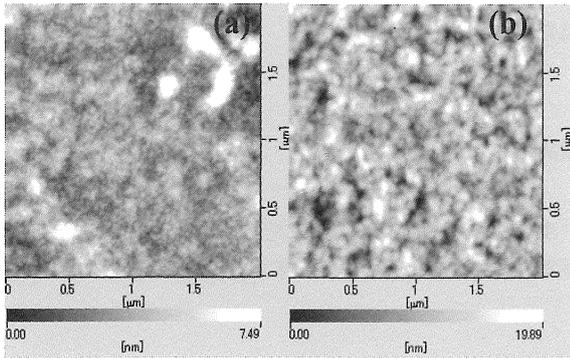


図6 PTB7 薄膜表面の AFM イメージ(a:DIO 未添加、b:DIO 添加)

表1 PTB 薄膜の表面パラメータ

	RMS[nm]	高低差[nm]
PTB7 DIO 未添加	1.17	11.1
PTB7+DIO 添加	3.12	24.2

表2 各 PTB7/PC₇₁BM 薄膜の表面パラメータ

作製溶液	自乗平均面粗さ [nm]	高低差[nm]
PTB7/PC ₇₁ BM DIO 無添加	2.16	22.6
PTB7 + DIO 添加 /PC ₇₁ BM	13.0	57.7
PTB7/PC ₇₁ BM + DIO 添加	3.19	23.7
PTB7/PC ₇₁ BM + DIO 両添加	3.23	26.5

表3 各薄膜の膜厚

	膜厚[nm]
PTB7 単体	70
PTB7 単体+DIO 添加	80
PTB7/PC ₇₁ BM DIO 未添加	150
PTB7+DIO 添加/PC ₇₁ BM	160
PTB7/PC ₇₁ BM+DIO 添加	160
PTB7/PC ₇₁ BM+DIO 両添加	170

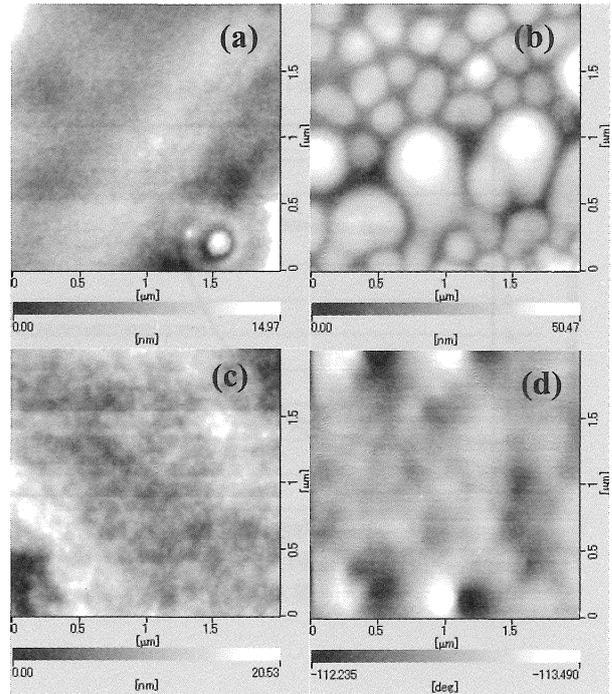


図7 各 PTB7/PC₇₁BM 薄膜の AFM イメージ(a:DIO 未添加、b:PTB7 にのみ DIO 添加、c:PC₇₁BM のみに DIO 添加、d:両方に DIO 添加)

図6に PTB7 単体膜の AFM イメージ、図7に各 PTB7/PC₇₁BM 薄膜の AFM イメージ、表1に PTB7 単体、表2に各薄膜の表面パラメータ、表3に各薄膜の膜厚を示す。

図6の AFM の形状象や表1の表面パラメータから、PTB7にDIOを添加したものはDIOを添加していないのに比べて、RMS 値並びに高低差が増大していることが分かる。このことから、PTB7のDIO添加はPTB7に微細なグレインの形成を促進しているのではないかと推察される。この微細なグレインが表1のRMSの微増に起因していると考えられる。また、図7の(b)のようにPTB7にのみDIOを添加した場合上部のPC₇₁BM層に大きなグレインが見られる。これは、下層であるPTB7層のグレインが上部のPC₇₁BMの表面AFMイメージに反映しているのではないかと示唆される。(c)及び(d)のようにPC₇₁BMにDIOを

添加した場合にはその凝集が見られない。このことは、DIO が PC₇₁BM に対して良溶媒として働き、噴霧による凹凸を滑らかにしているのではないかと考えられる。これは DIO を添加した PC₇₁BM 単体の UV/vis スペクトルの結果と一致する。

6. 各条件下で作製された PTB7/PC₇₁BM 相互浸透型有機薄膜太陽電池の J-V 特性

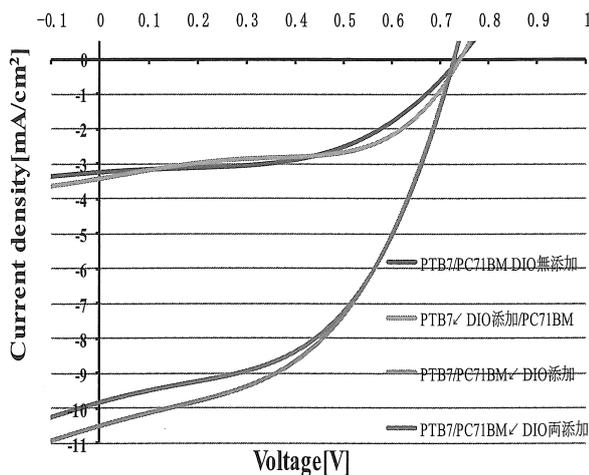


図 8 各条件下で成膜された PTB7/PC₇₁BM 相互浸透型有機薄膜太陽電池の J-V 特性

表 4 各 PTB7/PC₇₁BM 有機薄膜太陽電池の特性パラメータ電圧電流特性

各素子の DIO 添加の有無	開放電圧 Voc[V]	短絡電流密度 J _{sc} [mA/cm ²]	曲線因子 FF	光電変換効率 η[%]
PTB7/PC ₇₁ BM DIO 無添加	0.75	3.24	0.49	1.24
PTB7+DIO 添加/PC ₇₁ BM	0.76	3.43	0.48	1.24
PTB7/PC ₇₁ BM +DIO 添加	0.74	10.51	0.45	3.54
PTB7/PC ₇₁ BM +DIO 両添加	0.74	9.84	0.46	3.46

図 8 に各素子の J-V 特性、表 4 に各素子の諸特性を示す。DIO 未添加および PTB7 にのみ DIO を添加した太陽電池は、電力変換効率に大きな差はない。一方、PC₇₁BM に DIO を添加した場合効率が飛躍的に向上している。特に、短絡電流密度 J_{sc} の増大が著しい。このことから、DIO によって PC₇₁BM と PTB7 との相互浸透界面を増大させ励起子の生成量を増やしていると考えられる。DIO の沸点が

2mmHg の時 144℃ と高いことから PTB7 層に対して噴霧された PC₇₁BM が乾燥する時間が遅くなり PTB7 層に浸透する時間が長くなったのではないかと、また、PC₇₁BM 膜中、大きな界面グレインが形成されないことに密接に関係することが示唆される。

7. まとめ

本研究では、相互浸透型有機薄膜太陽電池を作製し、その特性を評価した。スピコート法で作製した p 層の上部にスプレーコート法で噴霧した n 層によって相互浸透界面を有する有機薄膜太陽電池を製作し、ウェットプロセスのみで作製出来ることを示した。これは、従来の真空蒸着(ドライプロセス)とスピコート法(ウェットプロセス)を用いて作製されていた相互浸透型有機薄膜太陽電池の脱真空、低温化によって大幅なコスト削減を意味する。また、PCDTBT に関わらず他の高分子材料にも適用可能であることを示す。さらに、無機太陽電池のような多堆積層構造を有する太陽電池の作製を有機薄膜太陽電池で発展・応用出来る可能性を示す。

謝辞

「本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 22 年～平成 26 年）により実施した」

参考文献

- 1) Sung-Eun Park, Jun-Young Hwang, Kangmin Kim, Buyoung Jung, Woonchul, Jungho Hwang.: Spray deposition of electrohydrodynamically atomized polymer mixture for active layer fabrication in organic photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 352
- 2) SSung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupre, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee, Alan j. Heeger.: Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nature Photonics*, 3, (2009) 297
- 3) Yougye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, Luping Yu, :For the bright Future – Bulk HeteroJunction Ploymer Soler Cells with Power conversion Efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.*, 22.(2010) 1