

PBDTTT-CF/PCBM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の特性評価 Characteristics evaluation of the organic thin film solar cell using a PBDTTT-CF/PCBM composite thin film

落合鎮康^{1†}, 古村達志^{2††}, 橋川 勝規^{3†††}
Shizuyasu Ochiai^{1†}, Tatsushi Komura^{2††}, Katunori Hasikawa^{3†††}

Abstract Solar energy is the most abundant and reliable source of energy and we have to provide for the multi-terawatt challenge we are facing. In recent years organic photovoltaics have become one of the most interesting research areas due to their potential towards a cheap and broad applicability. We report the optical and electrical properties of PBDTTT:PC₇₁BM bulk hetero-junction (BHJ) solar cell. The devices were prepared by spin coating technique with the device structure of Glass/ITO/PEDOT:PSS/Active layer/Al. The ratio of polymer donor and fullerene acceptor varied between 1:1 and 1:4. Optical absorption spectroscopy measurements of the films indicated absorption peaks in the range from 500-800 nm which are attributed to PBDTTT-CF. The surface morphology of the active layers deposited was examined using Atomic Force Microscopy. The current density (J)-voltage (V) characteristics of the PBDTTT: PC₇₁BM bulk hetero-junction solar cells are studied. The devices fabricated using the selective active layer show overall power conversion efficiency of 3%.

1. 緒言

近年、化石エネルギーの枯渇化や東日本大災害に伴う原子力発電の見直しから環境にやさしく、枯渇の心配が少ない再生可能エネルギーによる発電が期待されている。太陽エネルギーは1時間で全世界が消費するエネルギー1年分にもなる10京kcalのエネルギーと半永久的寿命を持っており、1954年ピアソンによって単結晶シリコン太陽電池が発明されて以来、太陽光発電の研究が盛んに行われている。¹⁾

太陽光発電に用いる太陽電池の種類として現在の主流

はシリコン系太陽電池であるが、近年製造コストや太陽光発電のさらなる普及のために新型太陽電池の必要性が論じられてきている。そこで、近年注目されてきているのがシリコン太陽電池に比し軽量、フレキシブル、低価格の有機薄膜太陽電池である。

有機薄膜太陽電池の活性層は有機溶媒に可溶で、室温で作製が可能であり、真空装置などの高価な装置を必要としない。それゆえ、有機薄膜太陽電池は低コストで作製が可能で、さらに、PET基板などフレキシブルな基板上に作製すればフレキシブル太陽電池の作製が可能である。

近年、狭バンドギャップを持った新規ドナー材料が多数開発され、有機薄膜太陽電池の電力変換効率は急激に進展した。最近、三菱化学が有機薄膜太陽電池の11%変換効率を達成した。この値はTangの有機薄膜太陽電池の1%電力変換効率に比べ著しい進展である。しかしながら、結晶シ

† 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

†† 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

††† NDS (株) サービス戦略企画部 (名古屋市)

リコン太陽電池の変換効率 25%にはいまだ程遠い状況である。さらに、有機薄膜太陽電池の劣化が早い問題もあり、実用化には至っていない。^{2,4)}

本研究は、有機薄膜太陽電池の実用化に向けて新規ドナー材料である Poly[4,8-bis(2-ethylhexyloxy)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-octanoyl-5-fluoro-thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate)-2,6-diyl] [PBDTTT-CF]と PC₇₁BM を用い、活性層を作製し、可視紫外分光法(UV-vis)、原子間力顕微鏡(AFM : Atomic Force Microscope)により評価し、高効率有機太陽電池素子の開発に向けて最適化を目指した。さらに、有機薄膜太陽電池を作製し、その特性評価も行った。

2. 使用材料

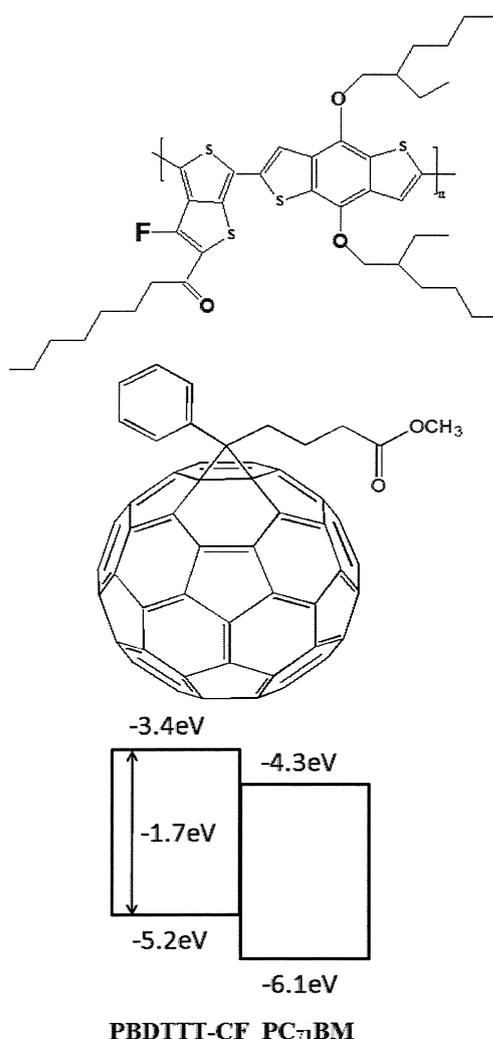


図 1 Poly[4,8-bis(2-ethylhexyloxy)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-octanoyl-5-fluoro-thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate)-2,6-diyl] [PBDTTT-CF]の分子構造と PBDTTT-CF/PC₇₁BM エネルギーバンド

図 1 は PBDTTT-CF と PC₇₁BM の分子構造とエネルギーバンド図である。最もエネルギーの高い軌道である HOMO (highest occupied molecular orbital; 最高被占軌道) が -5.2eV、電子によって占有されていない分子軌道のうち最もエネルギーの低い軌道である LUMO (lowest unoccupied molecular orbital; 最低空軌道) が -3.4eV で HOMO-LUMO ギャップが -1.7eV となる。従来の P3HT に比し狭バンドのため高い短絡電流が期待できる。⁵⁾

[6,6]-Phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester は、炭素原子 70 個がサッカーボール状の構造をした C₇₀ フラーレンに化学的修飾を施し、有機溶媒の可溶性を高めたものである。フルーレンは、炭素原子が球状のネットワーク構造をしたものの総称で、 π 電子共役系の球状分子であり基本的に高い安定性を持つが、化学修飾が可能でさまざまな官能基を導入できる。誘導体とする事によって、様々な有機溶媒や水、極性溶媒への溶解性を高める事ができる。さらに、導入した官能基を用いた様々な化学反応に用いる事が可能である。本研究では PC₇₁BM をアクセプター材料として用いた。

図 2 に PEDOT:PSS の分子構造を示す。PEDOT/PSS は下部電極と活性層の間の正孔輸送層として用いる。PEDOT/PSS は水分散液であり、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)[PEDOT]にポリスチレンスルホン酸[PSS]がドーブされ、イオン化ポテンシャルが調整されている。さらに、この水分散液を塗布すると、PSS が直径 30nm のコロイド状ナノ粒子であるため、PEDOT/PSS 層の表面が平坦に製膜される特徴がある。⁶⁾

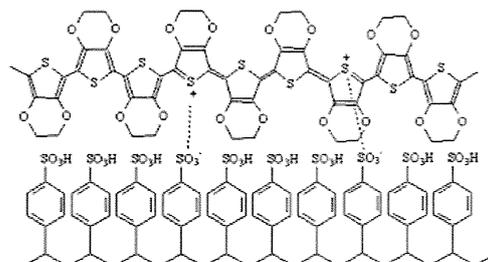


図 2 PEDOT:PSS の分子構造

1,8-Diiodooctane[DIO] は沸点が 332.5°C と高い高沸点溶媒である。DIO など高沸点溶媒を添加材として溶液にくわえ製膜した有機薄膜は電子顕微鏡観察により添加材により薄膜のモロフォロジーが変化する事が報告されている。さらに、DIO では、電子受容体の凝集体が溶解され、凝集体の形状が変化する事が報告されている。また添加材は、PC₇₁BM の形状変化により電子の経路形成に重要な役割をすることが報告されている。⁷⁾

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]thiophenediyl]] [PTB7]/PC₇₁BM の活性層に DIO を添

加すると素子の性能が大幅に向上する事が報告されている。⁸⁾そこで、PBDTTT-CF に DIO を添加すると同様な効果が得られるか確かめるため DIO を添加剤として用いた。図 3 に DIO の分子構造を示す。



図 3 DIO の分子構造

3. 実験方法

有機溶媒はクロロベンゼンを用いた。濃度 2wt% で PBDTTT-CF と PC71BM の混合比を 1:1 から 1:4 の 4 種類の溶液を作製し、全て DIO を 3[%/ml] 添加した。有機薄膜の製作手順は ITO 基板を中性洗剤、純水、アセトン、エタノールの順で洗浄し、真空紫外線照射後に PEDOT:PSS をスピコート法で製膜、乾燥し、活性層をスピコート法で製膜後、DIO の除去のため、真空下で乾燥を行った。その後、Al 電極を真空蒸着法で製膜した。有効受光面積は 25mm² である。

4. 実験結果および検討

図 4 に DIO を添加した PBDTTT-CF/PC71BM 複合膜の UV/vis スペクトルを示す。UV/vis スペクトルの吸光度は DIO の添加、未添加で影響されない。これは DIO が真空乾燥で薄膜から除去されたことを示唆する。

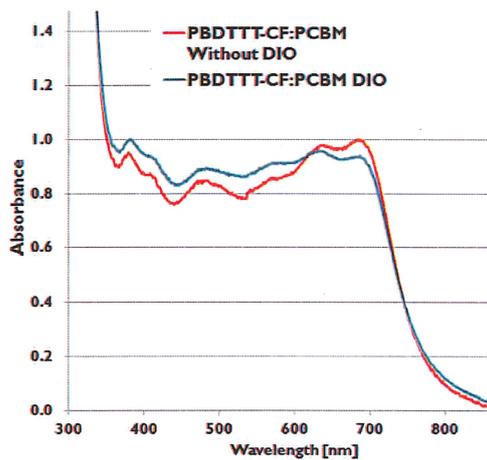


図 4 DIO を添加した PBDTTT-CF/PC71BM 複合膜の UV/vis スペクトル

5. AFM による表面観察

図 5, 7, 9, 11 は PBDTTT-CF/PC71BM(1:1), PBDTTT-CF/PC71BM(1:2), PBDTTT-CF/PC71BM(1:3),

PBDTTT-CF/PC71BM(1:4)膜の AFM の形状像を示す。PBDTTT-CF/PC71BM 膜の PC71BM の比率の増大に伴い凝集体が大きく成長している。これは PC71BM の自己凝集力に密接に関係していると考えられる。図 6, 8, 10, 12 は PBDTTT-CF/PC71BM 複合膜の混合比を変えて DIO を添加した AFM 像を示す。未添加で観察された凝集体が溶解している様子が観察される。表 1 に DIO 未添加と添加した PBDTTT-CF/PC71BM 複合膜の自乗平均面粗さと最大高低差を示す。これは、未添加よりも薄膜表面の

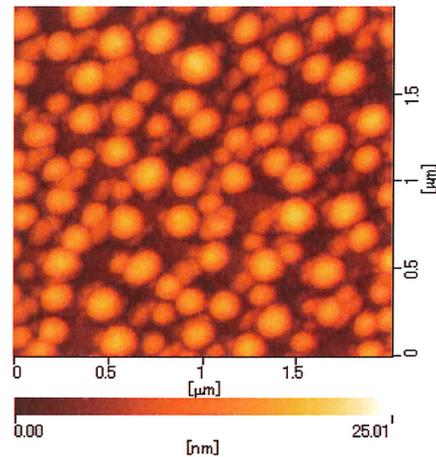


図 5 DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC71BM(1:1)膜表面の AFM 形状像

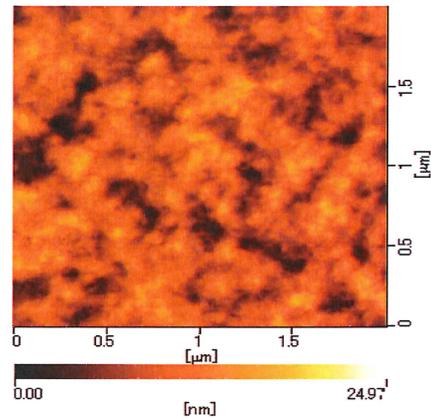


図 6 DIO 添加した PBDTTT-CF/PC71BM(1:1)膜表面の AFM 形状像

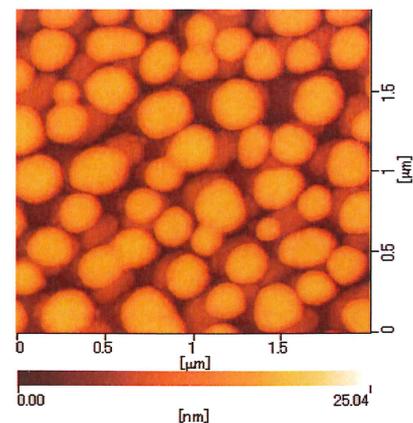


図 7 DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC71BM(1:2)膜表面の AFM 形状像

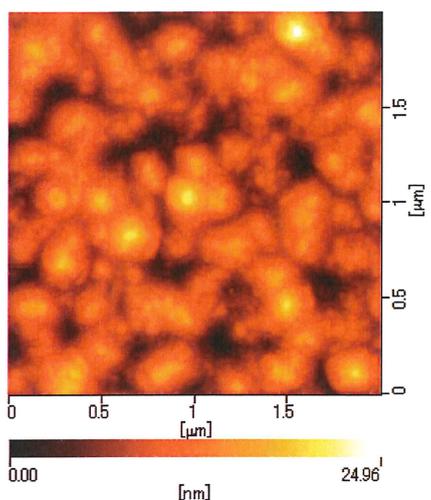


図 8 DIO 添加の PBDTTT-CF/PC71BM (1:2)膜表面の AFM 形状像

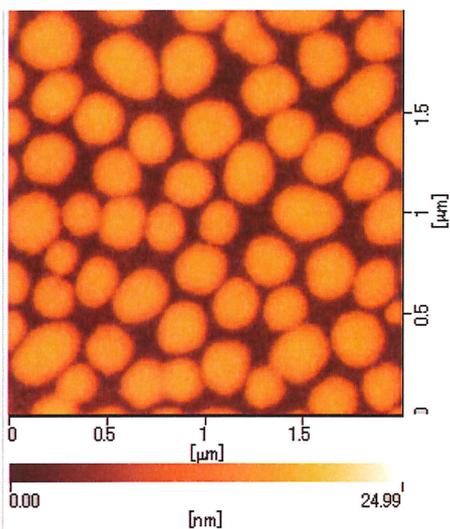


図 9 DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC71BM(1:3)膜表面の AFM 形状像

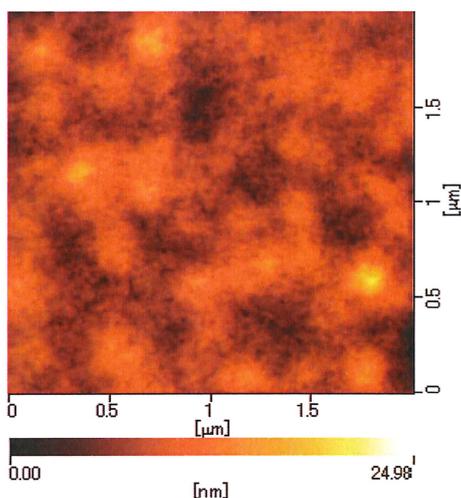


図 10 DIO 添加の PBDTTT-CF/PC71BM(1:3)膜表面の AFM 形状像

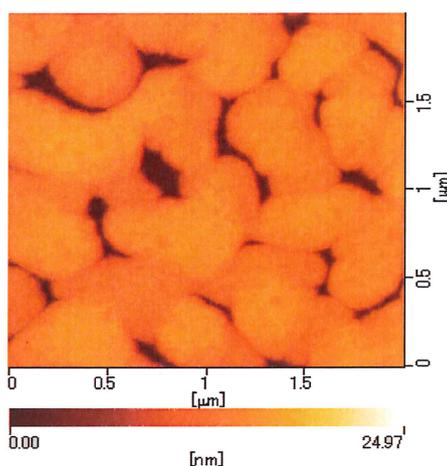


図 11 DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC71BM(1:4)膜表面の AFM 形状像

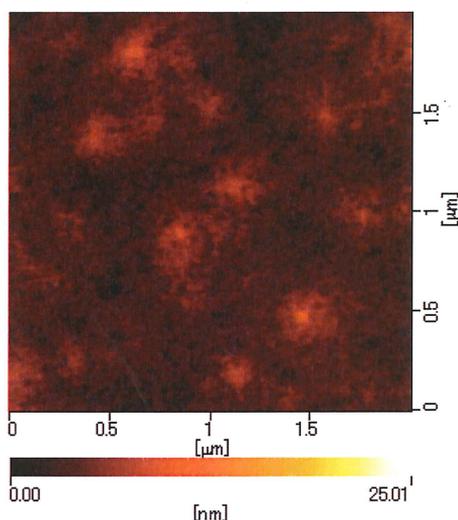


図 12 DIO 添加の AFM による BDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜の表面形状像

表 1. DIO 添加を添加した PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜の自乗平均面粗さと最大高低差

PBDTTT-CF/PC ₇₁ BM W/DIO	1:1	1:2	1:3	1:4
自乗平均面粗さ(RMS) [nm]	2.75	0.67	2.07	1.10
最大高低差[nm]	18.35	6.02	20.89	9.80

凹凸が減少し、自乗平均面粗さが小さくなったことを示す。これらは DIO 添加で PC₇₁BM 凝集体が溶解し、電極までの電子の輸送経路が改善されたことを示唆する。

PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜に DIO を添加した場合、未添加時に確認できた凝集体が溶解することが観察された。これは、未添加に比し、有機薄膜内部の電子経路がより改善されたことを示唆する。しかしながら、1:4 の比で、最大高低差が低下することは電極との接触抵抗を増大し、電力変換効率低下に繋がったと考えられる。

6. 太陽電池特性

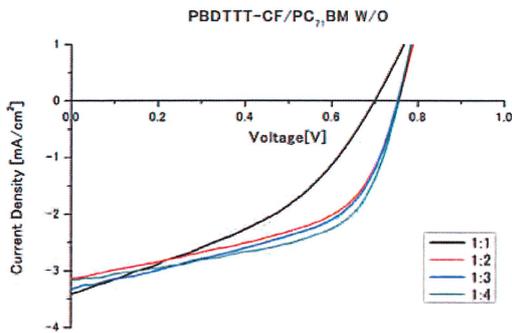


図 13 DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の J-V 特性

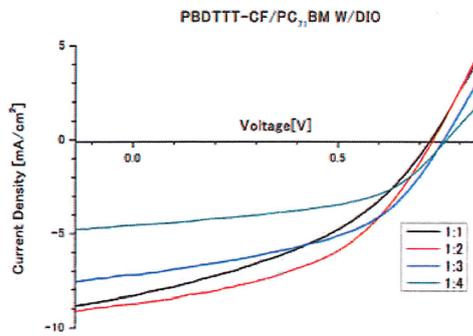


図 14 DIO 添加した PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の J-V 特性

表 2 DIO 添加時の PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の特性パラメーター

PBDTTT-CF/PC ₇₁ BM	1:1	1:2	1:3	1:4
開放電圧 V_{oc} [V]	0.73	0.73	0.76	0.77
短絡電流密度 J_{sc} [mA/cm ²]	8.33	8.74	7.21	4.56
曲線因子 FF	0.40	0.46	0.47	0.51
直列抵抗 R_s [Ω]	69.1	74.4	84.6	142.3
並列抵抗 R_{sh} [Ω]	826	1215	1243	2485
電力変換効率 η [%]	2.42	2.98	2.60	1.79

図 13 に DIO 未添加の PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の J-V 特性、図 14 に DIO 添加した PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の J-V 特性、表 2 に DIO 添加時の PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の特性パラメーターを示す。

DIO 未添加に比し短絡電流密度が大幅に向上している。さらに、混合比 1:2 では短絡電流密度が 8.74[mA]と改善され、それに伴い電力変換効率も 2.98[%]と大幅に向上した。要因としては、AFM 像にも見られた通り、DIO によって PC₇₁BM の凝集体が溶解し、電子輸送経路が改善されたためと考えられる。さらに、混合比 1:2 で、電力変換効率が最大を示した。これは AFM 像に示したように、表明の凹凸に密接に関係、言換えれば、素子の直列抵抗に関係することを示唆する。

7. 結語

PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜は広い吸収域を持つが凝集体が形成される。混合比によっては電子の輸送経路が妨げられる。しかし、DIO を添加することによって PBDTTT-CF/PC₇₁BM 複合膜の凝集体が溶解され、電子の輸送経路が改善され短絡電流が大幅に向上し、太陽電池の電力変換効率が改善された。

謝辞

本研究は「愛知工業大学と NDS (株) の共同研究。」と「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)」により実施された。

参考文献

- 1) 桑野幸徳 近藤道夫: 図解 最新太陽光発電のすべて、(株式会社 工業調査会,2009) p8-10
- 2) C. W. Tang, "Two - layer organic photovoltaic cell", Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986); <http://dx.doi.org/10.1063/1.96937> (3 pages)
- 3) Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, "Solar cell efficiency tables (version 33). Progress in Photovoltaics", **17** (2009) 85-94.
- 4) Hishikawa Y, "Revision of the reference solar spectrum: the influence on the PV performance measurements", Paper presented at Renewable Energy 2008, Busan, Korea, 13-17 (2008)
- 5) Chen, Hsiang-Yu; Hou, Jianhui; Zhang, Shaoqing; Liang, Yongye; Yang, Guanwen; Yang, Yang; Yu, Luping; Wu, Yue and Li, Gang, Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency Nature Photonics, **3**(11), (2009) p649
- 6) 福嶋 邦彦: 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久向上、(サイエンス&テクノロジー株式会社, 2009) 111
- 7) Lee, W.L.Ma, C.J.Brabec, J.Yuen, J.S.Moon, J.Y.Kim, K.Lee, G.C.Bazan, J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 3619-3623
- 8) Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu Soc., Adv Mater Vol.22 p135-138(2010)