

有機薄膜太陽電池の材料の違いと素子作製

[研究代表者] 森 竜雄 (工学部電気学科)

[共同研究者] 清家善之 (工学部電気学科)

研究成果の概要

ドナーポリマーとフラレン誘導体を組み合わせた有機薄膜太陽電池は次世代太陽電池として期待されている。しかしながら、可溶性修飾フラレンは無修飾フラレンより効果となるので、無修飾フラレンの利用が好ましい。我々はポリチオフェン誘導体 P3HT とフラレンを利用した有機薄膜太陽電池を作製したが、P3HT のメーカー・ロットによって薄膜特性が大きく異なり、それにより太陽電池特性も大きく異なった。その作製条件と素子特性について報告する。

研究分野：有機エレクトロニクス、電気電子材料

キーワード：有機薄膜、太陽電池、作製方法、ロット

1. 研究開始当初の背景

2002年、C. J. Brabec は P3HT (ポリ-3-ヘキシルチオフェン) と PCBM を組み合わせて、エネルギー変換効率 2.8% を達成した[1]。2003年、オーストリアの N. S. Sariciftci らは、熱アニールまたは外部電圧による印加でポリマーの結晶化が促進されることを報告し、エネルギー変換効率 3.5% を得たことを報告した[2]。P3HT と PCBM の組み合わせは、有機薄膜太陽電池の初期の標準材料となった。なお、現在は骨格にもドナー部位、アクセプタ部位を組み合わせた狭ギャップポリマーの開発が進み、変換効率は 10% を超えている材料が数多く報告されている[3,4]。

2013年に兵庫大学の多田は今まで有機薄膜太陽電池の素子作製に一般的に使用されていた可溶性修飾化されたフラレン PCBM とハロゲン化物のクロロベンゼンを用いらず、ドナー材料に P3HT、アクセプタ材料に無修飾フラレン物質の組み合わせで、非ハロゲン溶媒を用いた研究実験を行った。そして、変換効率 1.47% を達成した[5]。このような非ハロゲン溶媒の活用は環境にやさしい有機薄膜太陽電池の低コスト化として注

目されている[6]。我々のグループも追試をすると共に、C60 の凝集性を改善するために可溶性フラレン [6,6]-Phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) を添加し、その特性を評価した[7, 8]。

2. 研究の目的

ドナーポリマー材料として、poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) を用いて、その材料の違いについて検討した。当初 P3HT は標準的なドナーポリマーであったが、変換効率は 2-3 % 程度なので、残念ながら現在のドナー材料としては主ではなくなっている。しかしながら、他の材料に比べて安価であること、作製手法としてそれほど癖がないので本研究では利用した。用いた試薬は、中国・吉林奥来徳光電材料株式会社の Lot#20121010 と 201501001、東京化成工業株式会社の Lot#FAPMH-NE である。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

今回我々が作製した素子は、ITO(Indium-Tin-Oxide)

透明電極基板上にバッファ層、バルクヘテロ層、カソードを堆積させた構造になっている。用いた ITO 基板は Lumtec 製のものを使用した。バッファ層には PEDOT:PSS、バルクヘテロ層にはドナー材料には、溶媒は結果的にジクロロベンゼン (DCB) を用い Poly (3-hexylthiophene- 2,5-diyl) (P3HT) とアクセプター材料は C60 と PCBM を溶解した。カソードとして Al を真空蒸着して用いた。

(2) 特性評価

太陽電池素子の電流-電圧特性の測定系制御は株式会社サンライズの太陽電池測定プログラムを使用して行った。分光計器製ソーラーシミュレータ (Xe-S150) で擬似太陽光 (100 mW/cm^2 に調整) を素子に入射し、電源一体型電流測定装置 (KEITHLEY 2400) でバイアス電圧をかけ、電流値を測定した。分光光度計 (UV-2450、島津製作所) を用いて、可視紫外 (UV-vis) 吸収スペクトルの測定を行った。膜厚の測定は小坂研究所表面段差計 (SURFCODER ET200) を用いた。

4. 研究成果

図 1 は作製された活性層の光学顕微鏡像である。溶媒に DCB を用い DIO を 3 vol% 添加して、P3HT Lot#201501001 を用いて薄膜作製を行った。DCB 1 mL に対して、P3HT 10 mg+ PCBM 7 mg, P3HT 10 mg+ C60 4.9 mg +PCBM 2.1 mg である。

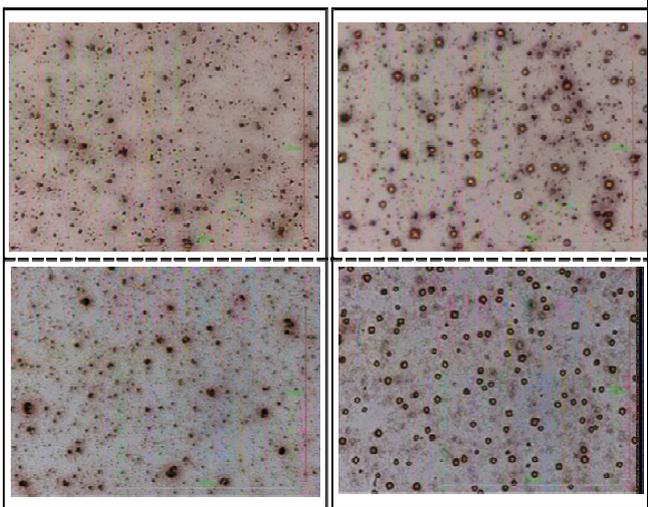


図 1 (左) P3HT + PCBM(右) P3HT + C60 +PCBM の光学顕微鏡写真 両方とも下の写真は超音波処理を 20 分行ったもの

C60 がメインである右写真では小さなだまに加えて大きなだまが認められる。大きなだまは C60 が十分に溶解していないことを示す。下の写真の超音波処理をした試料では、P3HT はあまり効果が認められないが、C60 のだまは小さく、C60 の溶解には超音波処理が有効であることが示唆される。このとき P3HT + PCBM の膜厚は 48 nm、P3HT + C60 +PCBM の膜厚は 32nm であった。

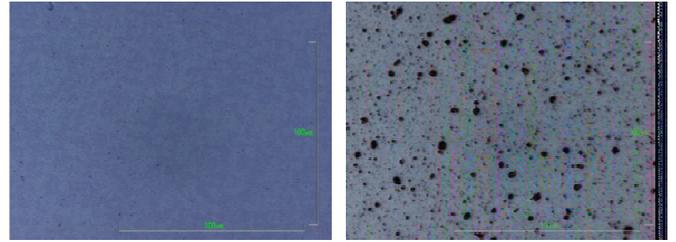


図 2 (左) Lot#20121010 と(右) Lot#201501001 による P3HT+PCBM 薄膜の光学顕微鏡写真

図 2 は(左)Lot#20121010 と(右) Lot#201501001 の P3HT+PCBM 薄膜の顕微鏡像である。溶媒として TMB 1 mL を用い、溶質は P3HT 10 mg, PCBM 7 mg である。Lot#20121010 では完全に溶解しており、ほぼ均質な薄膜が形成できていることがわかる。この状態で作製した太陽電池特性が文献[7,8]である。

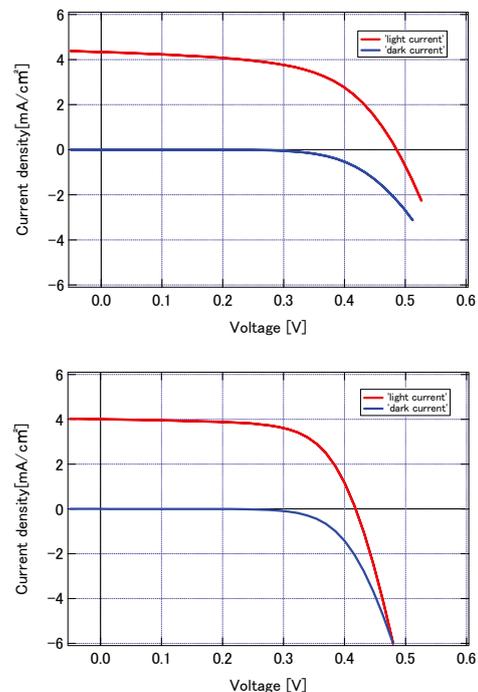


図 3 Lot#FAPMH-NE の P3HT を利用した有機薄膜太陽電池特性の比較 : (上)P3HT+PCBM (下)P3HT +C60+PCBM

図3はLot#FAPMH-NEのP3HTを利用した有機薄膜太陽電池特性である。上はDCB 1 mLにP3HT 10 mg +PCBM 7 mg、下はDCB 1 mLにP3HT 10 mg +C60 4.9 mg +PCBM 2.1 mgでPCBMを30 wt%とした試料である。太陽電池パラメーターを表1にまとめる。比較のため以前の結果も加えた。

表1 図3の太陽電池パラメーター

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
PCBM	4.33	0.486	0.570	1.20
C60+PCBM 30 wt%	4.00	0.418	0.659	1.10
C60+PCBM 20 wt%(前)	3.04	0.447	0.573	0.791
C60+PCBM 30 wt%(前)	2.62	0.463	0.590	0.723

DCBを利用したP3HTとPCBMの試料の特性は J_{sc} 8.1 mA/cm², V_{oc} 0.55 V, FF 0.48, PCE 2.2 %であったので[9]、今回のLot#FAPMH-NEの特性はそれには及ばない。しかしながら、C60をベースとしてPCBMを添加した試料の特性としては、Lot#FAPMH-NEを利用した試料の方が大きく特性が改善し、PCBM単独の試料に近づいたものと考えられる。しかしながら、全体的に見て変換効率を含めた特性が低いのは、混合条件が完全に不活性雰囲気だけに閉じていないためにフラレーンが劣化しているのではないかと考えられる。

Lotの影響を受けている原因が、分子量分布などに起因していると考えられるが、分子量分布などの測定は行っていないので、推測である。

参考文献

- [1] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1288 (2002).
 [2] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 85 (2003).
 [3] V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, and H. Murata, *Nature Photonics* 9 (2015) 403.
 [4] W.K. Kawashima, T. Fukuhara, Y. Suda, Y. Suzuki, T.

Koganezawa, H. Yoshida, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 10265.

[5] K. Tada, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108, 82 (2013).

[6] K. Tada, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 120, 136 (2014).

[7] 森、佐藤、江口、エゼ, 電気学会誘電絶縁材料研究会 DEI-16-082 (2016.)

[8] T. Mori, D. Sato, T. Egami, V. O. Eze, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 30, 581 (2017).

[9] T. Mori, N. Naito, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 28, 393 (2015).