

有機薄膜太陽電池の実用化に向けて

津田紀生 (愛知工業大学工学部電気学科)

1. 目的

近年、有機薄膜太陽電池の性能は効率が実用化の段階まで向上しており、2020 年の商品化が目指されている。そのため G2 では、今まで有機薄膜太陽電池の実用化に向けてメインである有機薄膜太陽電池の作成と有機薄膜のレーザ加工技術について研究を行った。その中で行われた有機ペロブスカイト太陽電池等の研究等、G2 の研究の一部は、新プロジェクトへ引き継がれている。そこでここでは、以前 G2 で行われた、その他の研究について報告する。

有機薄膜の実用化には、素子作製の高速化、大面積化に対応できるロールツーロールなどの作製法や素子の長寿命化が必要である。有機太陽電池の性能改善に対するバッファレイヤーとしての可溶性銅フタロシアニンナノ粒子の効果を評価した。研究では、poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]/[6,6]-phenyl-C₇₁-butyricacid(PCDTBT/PC₇₁BM) 活性層を有する有機太陽電池 (OSCs) のバッファレイヤーとして使用する簡単な溶液プロセスの銅フタロシアニンナノ粒子 (CuPc-NPs) を作製した。そのバッファレイヤーの光学吸収が UV-Vis で分析され、可視スペクトルの 300nm から 800nm の波長領域で吸収が観測された。表面と構造は、原子間力顕微鏡使用 (AFM) と X 線回折によって観察、評価された。XRD スペクトルは、CuPc-NP フィルムが安定した β 結晶相で形成していることを示した。AM1.5G の基準太陽光、100mW / cm² の放射照度の擬似太陽光を有するソーラシミュレータで、CuPc-NP バッファレイヤーを有する有機太陽電池の性能パラメータが評価された。現段階の OSC は、5.22%PCE、0.465FF、および 12.68mA / cm² Jsc を示した。得られた結果は PEDOT:PSS バッファレイヤーを用いた有機太陽電池より優れた性能を示した。

2. 実験の方法

有機太陽電池作製材料として、CuPc パウダー (Aldrich)、PEDOT:PSS (Clevios PH1000, H. C. Starck), PCDTBT (I-Material) と PC₇₁BM (American Dye Source) が用いられた。CuPc-NPs の作製には、硫酸 40ml 中、20mg の CuPc を溶かし、溶液を室温で 24 h 保持した。それから、CuPc/H₂SO₄ 混合溶液に 5℃ の蒸留水 500ml をゆっくり加えた。その時、所定の時間で CuPc ナノ粒子が急速に作製された。得られたナノ粒子は繰り返し室温水で洗浄し、乾燥した。さらに、5mg の CuPc-NP は 10ml のテトラヒドロフラン (THF) 溶媒に溶し、ガラス基板の上にナノ粒子を滴下した。スピコート法により基板の回転速度を 1000rpm とし、60 秒で CuPc-NP 薄膜を得た。さらに、大気下 30 分間 140℃、真空下 180℃ 30 分間で、CuPc-NP 薄膜を熱処理した。CuPc-NP 薄膜の表面形状、結晶構造が UV-Vis 紫外可視分光光度計、X 線回折 (XRD) 分析、フーリエ変換赤外線分光光度計 (FT-IR)、原子間力顕微鏡 (AFM) で分析した。

OSCs の作製は、ITO 基板 (旭硝子、253/㎡) を基板として用い、陽極としての ITO 上 5mm 幅のマスクを載せ、塩酸 (HCl) 蒸気に曝し作製した。ストライプ模様の下層は蒸留水により洗浄し、表面の残りの HCl を除去した。その後、下層を洗剤、水、アセトンにエタノールで 15min 超音波洗浄した。10 分間 UV/ オゾン照射後、PEDOT:PSS 層が ITO 電極上にスピコーティングで 5000rpm、30 秒で塗布し、空气中 10 分間 140℃ で乾燥した。PEDOT:PSS 層の膜厚は 340nm であった。CuPc-NP 薄膜では、45

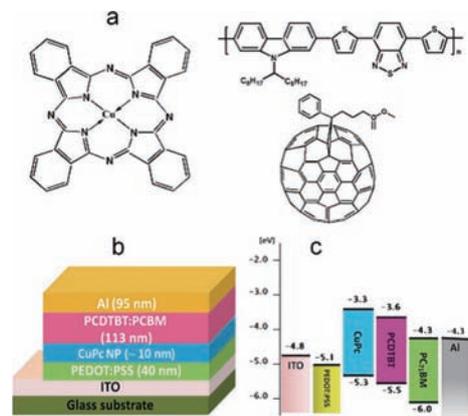


図 1. (a) CuPc、PCDTBT および PC₇₁BM の分子構造、(b) 有機太陽電池の構造図、(c) エネルギーバンド構造

秒間、3000rpm で、膜厚は 310nm であった。PCDTBT/ PC₇₁BM 重量比率 1:4 の 2wt% クロロベンゼン溶液が 60 秒間 1000rpm の回転で、PCDTBT/ PC₇₁BM アクティブ層を CuPc-NP 薄膜上に製膜した。アクティブ層の膜厚は約 113nm であった。最後に陰極電極（アルミニウム :395nm）が 1.3×10^{-4} Pa の高真空でアクティブ層上に蒸着された。作製した有機太陽電池の有効光照射面積は 0.25 cm² であった。比較のため、CuPc-NP バッファレイヤーなしのセルも作製した。作製した素子の J-V 特性をアドバンテスト R-644 AC sourcemeter と 100mW / cm²、AM1.5G の擬似太陽光を有するソーラシミュレータ（Newport Oriel）で測定した。CuPc-NP およびアクティブ層の紫外可視吸収スペクトルを UV-Vis 分光光度計（島津製作所 UV2450）で測定した。作製した CuPc 薄膜と CuPc-NP 薄膜の面外 XRD（島津製作所 XD-D1）と FTIR（島津製作所 FTIR-8400）を測定した。CuPc-NP バッファ層の表面形状を AFM（SPA400-SPI4000）で観測した。

一方、有機薄膜のレーザ加工の研究では、テラワットフェムト秒レーザを用い、有機薄膜中に微細な構造を構築するべく、有機薄膜へレーザ加工を行う事を研究目的とし有機薄膜の加工を行った。レーザパワーは ND フィルターで調整し、透過型回折格子等を用いて実験を行った。ターゲットの有機薄膜は、スピコート法で作成した PCDTBT 等を用いた。

3. 結果と検討

図 1 (a) は CuPc、PCDTBT、PC₇₁BM の分子構造と (b) に素子の ITO/PEDOT:PSS/CuPc-NP/PCDTBT:PC₇₁BM/Al 構造、(c) に素子のバンド構造を示す。CuPc と熱処理した CuPc-NP 薄膜の XRD スペクトルを図 2 (a) と 2 (b) 示し、熱処理前後で、CuPc-NP 薄膜が異なる結晶を持っていることが分かる。CuPc は結晶 I と II および準安定な結晶 III を有し 1、2)、ある有機溶媒 1) や高温度に保持した時、相 II に転移することが知られている。図 2 (a) の XRD は、強いピーク 2 (a) = 6.97° とピーク 2 (a) = 9.19° を持つ。CuPc はメタステーブル相の (002) 格子面間隔を持ち、(101) 面間隔の相 II が存在する。CuPc は相 I と相 II が同時に存在し、相 I が支配的である。図 2 (b) は熱処理された CuPc-NP フィルムの XRD スペクトルを示す。スペクトル、回折強度の明確な変化が見られる。2 (b) = 9.20° の高強度ピークは、相 II (101) 面に一致し、また、低強度ピーク 2 (b) = 6.97° は相 III の (002) の面間に一致している。相 III は、H₂SO₄ において準備された CuPc-NPs にも存在する。これは CuPc-NPs 由来として興味深い観察である。本方法では、CuPc-NPs は H₂SO₄ で大気中作製した。したがって、上述の相転移はナノ粒子と薄膜成長のサイズ制約による高い表面エネルギーに帰結される。回折は真空中 140°C と 180°C の薄膜について、回折強度の小さな変化を除いて、回折パターンは、それらの位置から変化しない。熱処理温度の上昇により、CuPc-NP のサイズ増大により、ホール移動が改善した可能性がある。これが電子-ホールの再結合を低減し、効率向上に繋がる可能性が高い。図 3 の (a) は PEDOT/PSS 層の表面を示し、約 80 - 100nm の直径の球形のグレイン構造を持ち、(b) は CuPc、未処理 CuPc-NP (c)、(d) と (e) に 140°C と 180°C で熱処理した CuPc-NP フィルム表面を示し、熱処理によりナノ結晶粒が大きくなることを

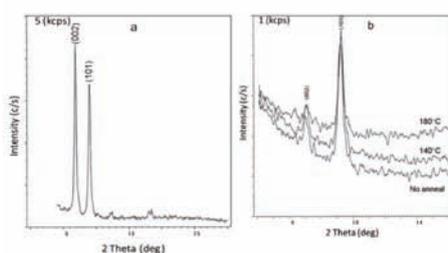


図 2. 石英基板上 (a) CuPc、(b) 室温、熱処理された CuPc-NP 薄膜の XRD スペクトル

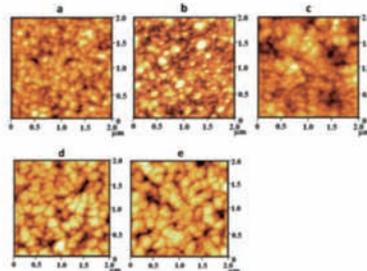


図 3 (a) PEDOT/PSS 表面 AFM 像、(b) 未処理 CuPc、(c) 未処理 CuPc-NP 薄膜、(d) CuPc-NP 薄膜の 140°C 熱処理、(e) CuPc-NP 薄膜の 180°C 熱処理

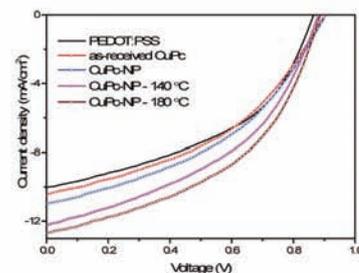


図 4 100mW / cm² の光強度で照射した CuPc-NP によって組み立てられた PCDTBT/PC₇₁BM 有機太陽電池の J-V プロット

示す。図 4 は $100\text{mW} / \text{cm}^2$ の光強度で照射した CuPc-NP によって組み立てられた PCDTBT/PC₇₁BM 有機太陽電池の J-V プロットを示す。CuPc-NP の熱処理は有機太陽電池の性能を改善する。

一方、レーザ加工の実験では、有機薄膜表面にレーザ光を集光照射する事で、有機薄膜表面への微細な加工を行った。その結果を図 5 に示す。図より、有機薄膜表面に干渉加工が出来ている事が分かる。加工の深さは約 100nm、干渉縞の間隔約 $2 \mu\text{m}$ 程度である。しかしながら、透過型回折格子を使う干渉加工は、ガラス板等への加工を行おうとすると、レーザ光のパワーで透過型回折格子がダメージを受けてしまう為レーザパワーを大きくできない。そこで、今後は透過型回折格子を使わず、分割したレーザ光の光路長を微調整することにより干渉加工を行う考えである。

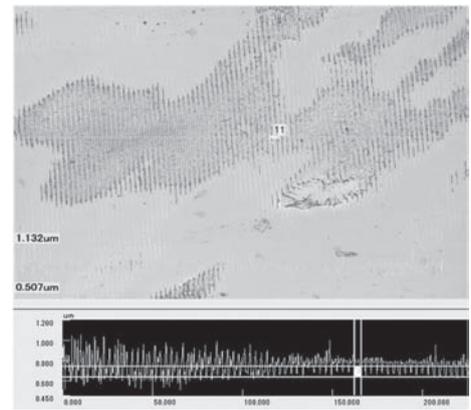


図 5 干渉加工のレーザ顕微鏡図

4. 参考文献

- 1) E. Jungyoon, S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha, and B. Friedman: Appl. Surf. Sci. 205 (2003) pp274-279.
- 2) M. D. Pirriera, J. Puigdollers, C. Voz, M. Stella, J. Bertomeu, and R. Alcubilla: J. Phys. D 42 (2009) 145102.