

バルクヘテロ接合型有機太陽電池の構造最適化による開放端電圧向上

木本, 祥紀

<https://doi.org/10.15017/1807078>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



博士論文

バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の 構造最適化による開放端電圧向上

九州大学大学院総合理工学府
量子プロセス理工学専攻
分子材料科学大講座
機能有機材料化学研究室（藤田研究室）
博士課程 3 年
木本 祥紀

目次

| | |
|--------------------------|------|
| 第 1 章 序論 | |
| 1-1 はじめに | … 2 |
| 1-2 研究背景 | … 5 |
| 1-3 研究目的 | … 14 |
| 第 1 章 参考文献 | … 15 |
| 第 2 章 有機薄膜太陽電池の動作機構 | |
| 2-1 有機太陽電池の発電原理 | … 23 |
| 2-2 素子の接合モデル | … 25 |
| 2-3 太陽電池の各パラメータ | … 30 |
| 2-4 素子の起電力モデル | … 36 |
| 2-5 素子の界面現象 | … 43 |
| 第 2 章参考文献 | … 49 |
| 第 3 章 有機薄膜太陽電池の作製法および評価法 | |
| 3-1 はじめに | … 54 |
| 3-2 有機薄膜太陽電池材料 | … 55 |
| 3-3 有機薄膜調製法 | … 62 |
| 3-4 素子作製法 | … 73 |
| 3-5 有機薄膜評価法 | … 76 |
| 3-6 素子の特性評価法 | … 80 |
| 第 3 章参考文献 | … 83 |

| | |
|---|-------|
| 第 4 章 三成分系有機太陽電池の開放端電圧の起源 | |
| 4-1 はじめに | … 87 |
| 4-2 BHJ 積層型素子の作製と評価 (1) | … 88 |
| 4-3 BHJ 積層型素子の作製と評価 (2) | … 97 |
| 4-4 第 4 章まとめ | … 103 |
| 第 4 章参考文献 | … 105 |
| 第 5 章 新規陰極バッファ材料の特性評価および動作機構解明 (1) | |
| — 新規フラーレン誘導体 C ₆₀ P-DC — | |
| 5-1 はじめに | … 110 |
| 5-2 可溶化フラーレン-エチレンジアミン付加体(C ₆₀ P-DC)の合成 | … 112 |
| 5-3 C ₆₀ P-DC を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製 | … 113 |
| 5-4 C ₆₀ P-DC を用いた電子オンリー素子の作製 | … 120 |
| 5-5 C ₆₀ P-DC の等価回路パラメータへの影響の調査 | … 124 |
| 5-6 本章まとめ | … 125 |
| 第 5 章参考文献 | … 126 |
| 第 6 章 新規陰極バッファ材料の特性評価および動作機構解明 (2) | |
| — イミダズリン含有ハイパーブランチポリマー HI-DVB — | |
| 6-1 はじめに | … 131 |
| 6-2 イミダズリン含有ハイパーブランチポリマー(HI-DVB)の合成 | … 132 |
| 6-3 HI-DVB を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製 (1) | … 133 |
| 6-4 HI-DVB を用いた電子オンリー素子の作製 | … 138 |
| 6-5 HI-DVB を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製 (2) | … 142 |
| 6-6 ITO/HI-DVB/Cu の仕事関数の評価 | … 145 |

| | |
|---|-------|
| 6-7 電極の仕事関数の差を考慮した等価回路パラメータの計算と検証 | … 149 |
| 6-8 本章のまとめ | … 153 |
| 第 6 章参考文献 | … 155 |
| | |
| 第 7 章 逆積み構造における新規陰極バッファの開発と特性評価 | |
| 7-1 はじめに | … 159 |
| 7-2 ITO/PEI/C ₆₀ および ITO/PEI/PCBM の作製と評価 | … 160 |
| 7-3 ITO/PEI/C ₆₀ および ITO/PEI/PCBM を用いた有機薄膜太陽電池素子の 作製と特性評価 | … 166 |
| 7-4 本章のまとめ | … 171 |
| 第 7 章参考文献 | … 172 |
| | |
| 第 8 章 総括 | |
| 8-1 本研究のまとめ | … 175 |
| 業績 | … 176 |
| 謝辞 | … 181 |

記号略称一覧

A: アクセプター(acceptor)

BHJ: バルクヘテロ接合(bulk hetero junction)

D: ドナー(donor)

E_f : フェルミ準位(fermi level)

E_{fn} : 電子の擬フェルミ準位(quasi-fermi level of electron)

E_{fp} : 正孔の擬フェルミ準位(quasi-fermi level of hole)

ff: フィルファクター(fill factor)

HOMO: 最高占有軌道(highest occupied molecular orbital)

J_0 : 逆方向飽和電流密度(reverse saturation current density)

J_d : ダイオード電流密度(diode current density)

J_{ph} : 光起電流密度(photo current density)

J_{sc} : 短絡光電流密度(short-circuit current density)

k: ボルツマン定数(Boltzmann constant)

LUMO: 最低非占有軌道(lowest unoccupied molecular orbital)

n: 理想因子(ideality factor)

PCE: 光電変換効率(power conversion efficiency)

q: 素電荷(elementary charge)

R_s : シリーズ抵抗(series resistance)

R_{sh} : ショント抵抗(shunt resistance)

T: 絶対温度(absolute temperature)

V_{bi} : ビルトインポテンシャル(built-in potential)

VL: 真空準位(vacuum level)

V_{oc} : 開放端電圧(open-circuit voltage)

WF: 仕事関数(work function)

材料名略称一覧

P3HT : poly(3-hexylthiophene)-2,5-diyl

PSBTBT : poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]

PCBM : phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester

PC₇₀BM : phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester

PEI : polyethyleneimine

PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)

ITO : インジウム-スズ複合酸化物(indium tin oxide)

第 1 章

序論

1-1 はじめに

エネルギーには光、熱、電気、位置、運動など様々な形態があり、中でも電気エネルギーは人類の近代的な生活に必要不可欠である。殆どの電力は石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料を用いた火力発電によって賄われているが、石油資源の枯渇問題やそれに伴う価格の上昇、二酸化炭素の排出を主要因とする地球温暖化等の環境問題から代替となるエネルギー源が模索されている。

第22回気候変動枠組条約締約国会議(COP22)では日本は2030年までに2013年比で26 %の二酸化炭素排出量の制限が目標として掲げられている^[1]。日本や欧米の先進国ではウラン燃料による原子力発電を代替エネルギーの代表として取り入れてきたが、特に国内では2011年3月に発生した東日本大震災における福島原子力発電所の事故から、原子力発電の安全性への疑問や不安感が広がっている。震災から5年以上経過した最近でも未だに原子力の利用に対する反対意見は根強い。そこで今まで以上に、再生可能エネルギーである風力、バイオマス、太陽光発電等が注目されている。

太陽光発電はエネルギー源から直接電力が得られる事、資源的制約がなくほぼ無尽蔵にエネルギーを得られる事、発電時に二酸化炭素(CO₂)等の温室効果ガスを排出しない事といった利点から活発に研究が進められている。現在市場に出ている太陽電池はシリコン系(単結晶型、多結晶型、アモルファス型)や、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)等の複合金属化合物(CIGS、CIS)等の無機太陽電池が主流である。

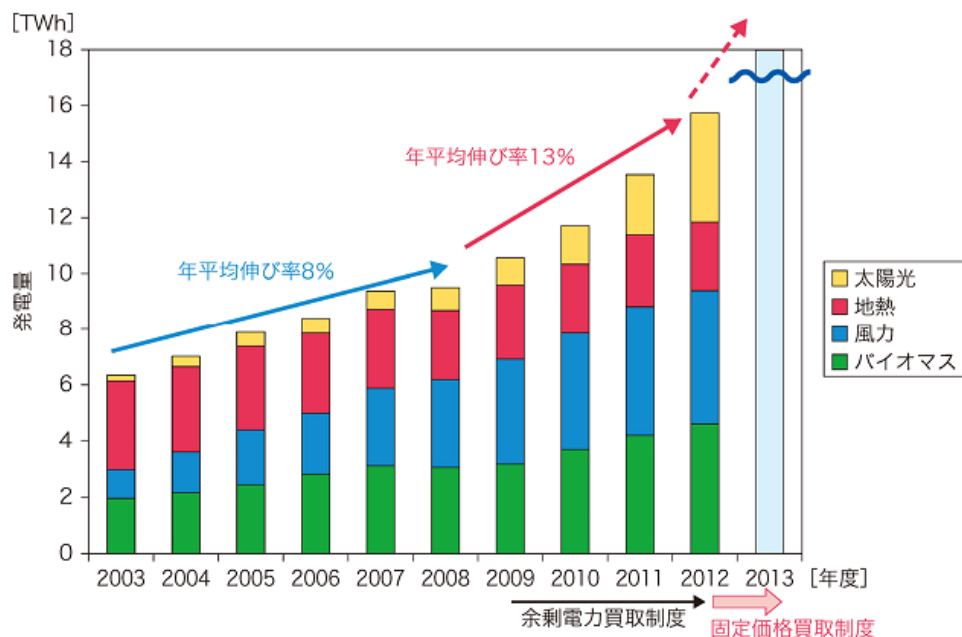


Fig.1-1 近年の日本における再生可能エネルギー導入割合の推移^[2]

Fig.1-1は、日本国内における再生可能エネルギー導入割合の推移である^[2]。特に太陽光エネルギーの導入量は近年急激に増大しており、今後より増加していくと予測される。

太陽電池の問題として他の電源と比べ発電コストの価格が高いことが挙げられる。

Fig.1-2に代表的な発電方式の発電コストを示す^[2]。太陽電池の発電コストは33.4～38.3円/kWhと試算されている。実用化以降も様々な研究がなされ高効率化と製造コストの削減がなされてきたが、火力発電や原子力発電の発電コスト(7円/kWh程度)に及ばないのが現状である。発電コストには製造、設置、運転、廃棄にかかるコストが含まれる。従来のシリコン型太陽電池の場合原料に高純度のシリコンを用いるため製造コストが高価であり、この点が一般家庭への普及の妨げとなっている。太陽光発電の更なる普及のためには、生産コストを大幅に低減させることが必要不可欠である。

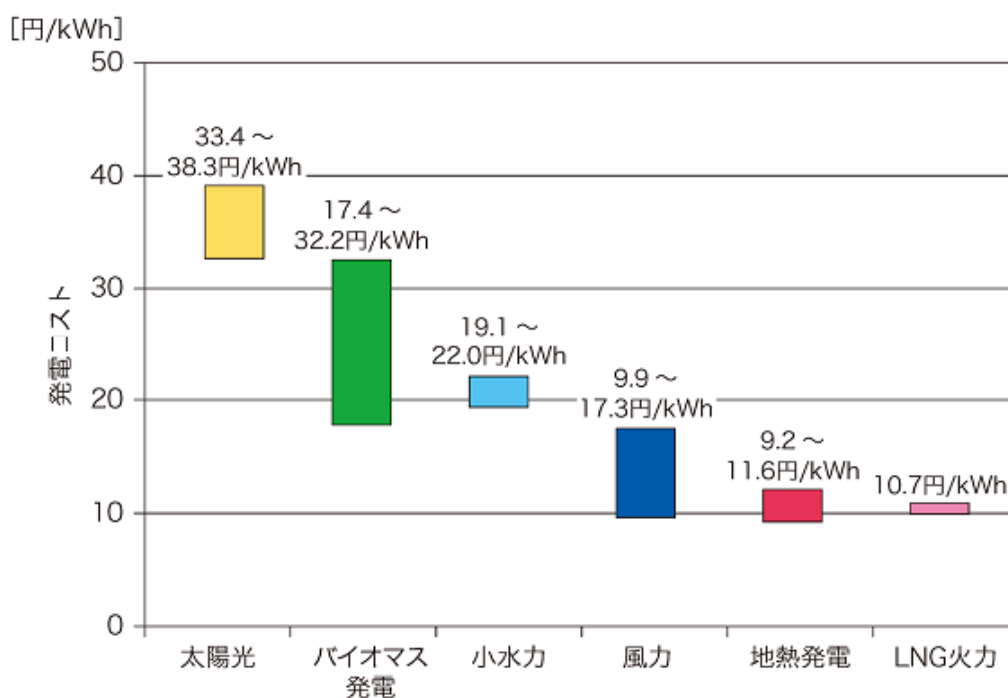


Fig.1-2 様々な発電方式とコストの比較^[2]

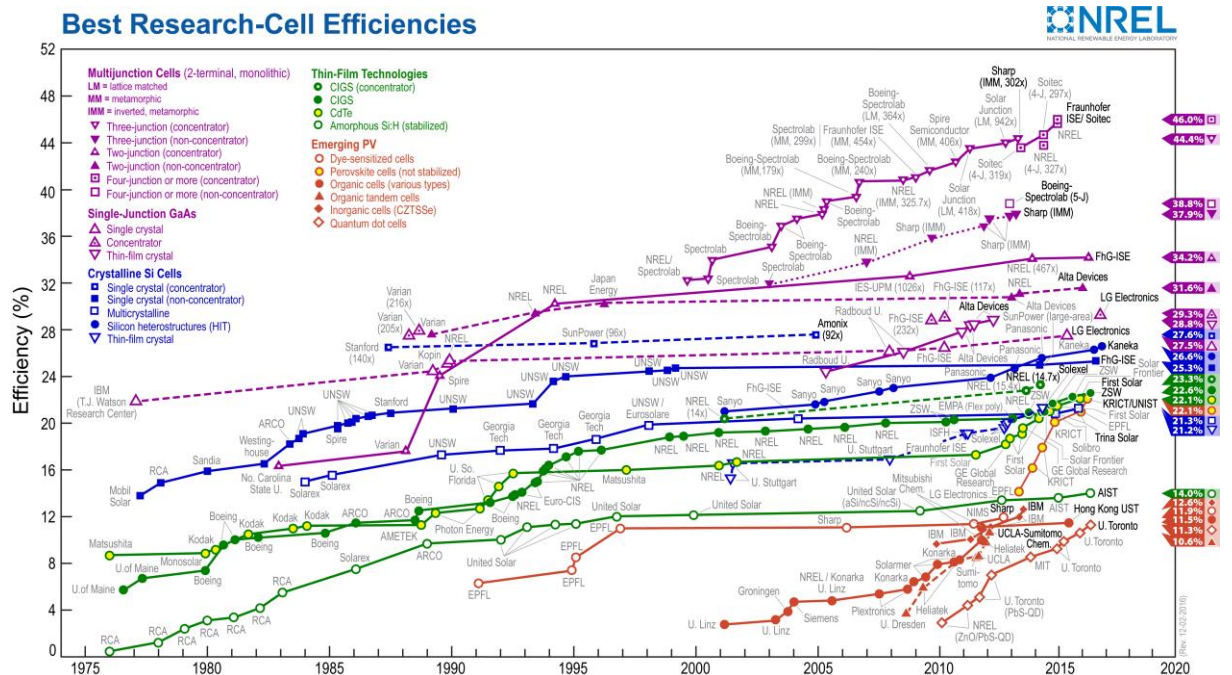
発電コストの問題を解決することができる次世代型太陽電池として、有機太陽電池が期待されている。有機太陽電池は有機系の持つ設計の自由度、軽量・安価・資源制約がないことに加えて、従来の無機半導体では困難な溶液からの作製も可能となり、インクジェット法やRoll to Roll法などの湿式プロセスを適用することで低コスト化が見込める。

また無機系太陽電池と比べてフレキシブル、意匠性等の様々な利点を有しており、特に低コスト・大面積化という点で無機太陽電池に比べて大きなアドバンテージを有している。

1-2 研究背景

有機系太陽電池はドナー-アクセプター(D/A)系薄膜型^[3]、色素増感型(Grätzel 型)^[4]、有機無機ハイブリッドペロブスカイト型^[5]の3種類に分類される。本研究では、全固体型を特徴とするD/A 薄膜型を取り扱う。この15年ほどの期間で、有機薄膜太陽電池の変換効率は、他の太陽電池系に比べ急速な速さで向上しており、最近では10%を越える素子が報告されている^[6,7]。ペロブスカイト太陽電池はそれを上回る速度で変換効率の記録を更新し続けており、20%を越える素子が報告されだしている。これは発電材料の持つポテンシャルが本質的に有機ドナー-アクセプター系よりも高く、加えて界面材料やキャリア輸送層の開発にこれまで有機半導体デバイスに用いられた知見が惜しみなく投入されていることが主な要因である。

問題点として、有機薄膜太陽電池は無機太陽電池と比較するとまだ効率が低いこと。ペロブスカイト太陽電池は歩留まりが悪く再現性が悪いことや耐久性が低いこと、鉛を用いているため環境負荷が大きいことなどが挙げられる。

Fig.1-3 各種太陽電池の変換効率の推移^[7]

1-2-1 有機薄膜太陽電池の研究の歴史

有機太陽電池の研究の歴史の中で、これまでにヘテロ接合の開発、バルクヘテロ接合の開発という2つのブレークスルーが起きている。本節ではブレークスルー以前の素子と、これら2つのブレークスルーによって組み込まれた様々な素子構造を説明する。

【Schottky 接合型素子】

初期の有機薄膜太陽電池は、有機色素などを電極でサンドイッチした Schottky 型 (Fig.1-4(a)) であり、p 型有機半導体/電極界面に形成される Schottky 接合電場による励起子の電荷分離を利用したものであった。1970～80 年代に種々の p 型有機半導体を用いた単層型素子が活発に検討され^[8]、Al/メロシアニン/Ag 素子において 0.7 % のエネルギー変換効率が報告されている^[9]が、1 % を超えることはなかった。無機物とは異なり、有機分子は励起子束縛エネルギーが大きい^[10]ため、界面接合電場では効率良く電荷分離が出来なかったのが主な原因と考えられる。

【ヘテロ接合型素子】

1986 年、Tang によって銅フタロシアニン(CuPc)とペリレン誘導体を積層し、有機ヘテロ接合(Fig.1-4(b))を持たせた変換効率 0.95 % の素子が報告された^[11]。有機薄膜型として初めて 1% 近い変換効率を示し、ブレークスルーとなるものであった。有機単層型素子に比べ、有機ヘテロ接合型素子の効率が向上した要因は3つ挙げられる。

- ① 吸収波長領域の異なる2つの材料を組み合わせたことによる光吸収量の増大
- ② pn 接合界面の形成による電荷分離効率の向上
- ③ フィルファクター(ff)の向上

この報告以降、pn ヘテロ接合型素子を主流とした研究が活発化する。1990 年代には、種々の金属フタロシアニン、ペリレン誘導体を用いた素子が研究された^[12,13]が、Tang の

素子を上回る変換効率は得られていない。これは同じ構造の素子を他グループが作製しても再現性が得られないという、効率の信頼性・再現性の低さを露呈した結果となり、現在でも有機太陽電池の問題点として挙げられる。

その後、積層構造に着目した素子特性の改善も報告されるようになった。2000年に、P. Peumans らにより有機薄膜/金属界面での表面プラズモンによる励起子失活を防ぐ励起子ブロッキング層を用いた素子^[14]が報告され、2002年に、活性層を2つ以上持たせたタンデム構造素子^[15]が報告された。また、新規材料としてアクセプターに C_{60} を用いた素子の報告がされ、変換効率 3.4 % を達成した^[16]。

後述のバルクヘテロ接合が開発されて以降は、研究の主流はバルクヘテロ接合へと移り変わっていき、純粋なヘテロ接合型素子への取り組みが少なくなった。しかし薄膜の積層から形成されるヘテロ接合という物理的追求に適した構造は、有機太陽電池の光起電力の原理を明らかにする上で有効な素子構造であり、その意義は非常に大きい。

【バルクヘテロ接合(BHJ)型素子】

有機太陽電池の更なる高効率化を考えた際、有機材料中の励起子拡散長の短さが大きな障害となり、有機/有機界面の領域に限られた平面ヘテロ接合ではこれ以上の高効率化は困難であるとされていた。そこで開発されたのが、もう1つのブレークスルーとして挙げられるバルクヘテロ接合(BHJ)型素子である^[17]。

BHJ とは、活性層中のドナー(D)分子とアクセプター(A)分子が三次元的に混合、または相互に入り組んだ構造を持ち(Fig.1-4(c))、電荷分離を行う D/A ヘテロ接合界面が活性層のバルク全体に分布した構造を持つ。励起子が D/A ヘテロ接合界面に到達するまでの距離を励起子拡散長よりも短くする事で、活性層全体で励起子がキャリアに解離される。BHJ 型では活性層の膜厚を増加させてもヘテロ接合型の場合に見られる励起子拡散長による制限を受けることがなく、光吸収効率とキャリア生成効率の両方を同時に上げるこ

とが可能となった。作製手法は非常に簡単で、溶液系の場合は材料を同じ溶媒に溶解させて成膜、蒸着系の場合は共蒸着によって製膜される。

一方、BHJ 層内では発生した電子と正孔の再結合が生じ、キャリアの電極への取り出し効率が減少する場合がある。BHJ 層内はヘテロ接合のように各電極までドナー分子やアクセプター分子が連続した構造を持たないため、界面にて生成されるキャリアの濃度勾配による化学ポテンシャルがない。また不連続相が多く、その境界がキャリアトラップとなる可能性がある。これらがキャリアの取り出し効率の低下に繋がっていると考えられ、BHJ 型では明確なキャリア輸送経路の形成とキャリア取り出し効率の向上が必要となる。このキャリア輸送経路を確立した入れ子型構造(相互貫入型) (Fig.1-4(d))が最も理想的とされているが、現在完全にそのような構造を形成したという例は報告されていない。

これ以前に低分子蒸着系ではドナー・アクセプタ分子の共蒸着により、BHJ のコンセプトは実現されていた^[18]が、有機太陽電池の効率を大きく向上させたことや、溶液プロセスで作製可能という特徴も含めて、1995 年の G. Yu らによって報告された高分子/フラーレンのブレンドによる BHJ 型素子がこのブレークスルーの代名詞となっている。

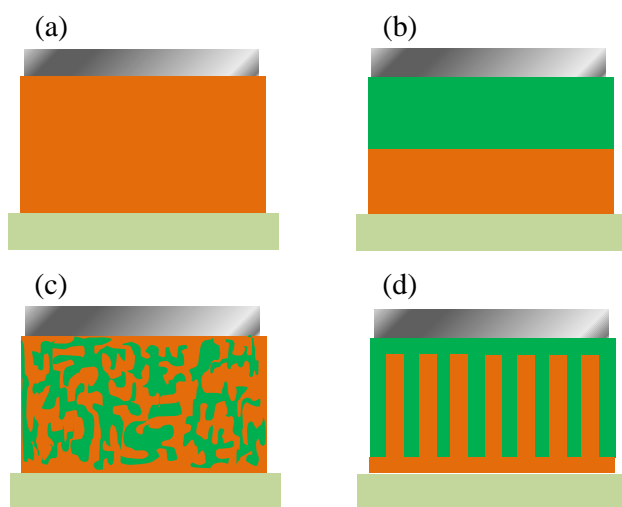


Fig.1-4 光電変換層の内部構造

1-2-2 有機薄膜太陽電池の高効率化への取り組み

近年着実に有機薄膜太陽電池の高効率化が進んでおり、ここ数年で立て続けに 10 % を越える高効率な素子が報告された。米 University of California, Los Angeles の Yang. Yang 教授が報告した長波長域を吸収できるポリマー(ローバンドギャップポリマー)を用いた 10.6 % の変換効率を持つタンデム型素子^[19]、三菱化学株式会社が報告した 11.0 % の変換効率をもつ塗布変換型素子^[20]が例としてあげられる。さらに、2016 年に入りドイツの Heliatek 社が 13.2 % の素子を報告した^[21]。認証記録としては東芝株式会社が 2015 年に報告した 11.2 % が世界記録となっている。

多くの研究者が様々な方面からアプローチを行っているが、その中でも特に高効率化のために有力視されているものを幾つか挙げる。

【ローバンドギャップ材料】

バルクヘテロ接合型高分子太陽電池の研究において最も広く用いられているのは poly-3(hexylthiophene)(P3HT)と呼ばれる材料である。P3HT はドナー性、結晶性、移動度、可溶性等の様々な特性に優れており、フラーレン誘導体 phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) との D/A 系は最も標準的な光電変換活性層として研究が行われている^[22]。

P3HT の欠点として、その吸収帯が可視光領域に限定されることが挙げられる。吸収帯は材料のエネルギーギャップ(HOMO-LUMO 間のエネルギー差) E_g によって決定される。P3HT の E_g は 1.91 eV であり、およそ 650 nm までの光を吸収する。しかしながら太陽光の波長領域はそれよりも遥かに広く、また太陽光エネルギーの約 50 % 程度が 750 nm 以降の長波長領域に含まれている。即ち半分以上の太陽光エネルギーが吸収されずロスとなってしまふ。そのため P3HT を活性層材料に用いた場合には最高でも 5 % 程度の変換効率しか報告されていない^[23]。

そこで提案されたのがローバンドギャップポリマーである。ローバンドギャップポリマーはその名の通り P3HT と比較して E_g が小さく、長波長領域の光まで吸収することができる。代表的な材料として、PSBTBT^[24]や PTB7^[25]が挙げられる。これらの材料は P3HT 系と比較して大きな J_{sc} を得られることや、HOMO 準位が深くなる分子設計を行っているため高い V_{oc} が得られることが特徴である。反面、溶解性が低いなど作製プロセスの面で素子の作成が困難なことが多い。

有機薄膜太陽電池の光電変換効率の多くはこの活性層材料に依存することが多く、Scharber らはその材料設計に向けた指針を示している^[26]。

【タンデム型素子】

タンデム構造素子とは、素子内に活性層を 2 つ以上持つ構造を指す。2 つの活性層を持つタンデム構造では、透明電極側を前部素子(フロントセル)、反射電極側を後部素子(バックセル)と呼び、活性層間にはキャリアを再結合する中間再結合層を必要とする^[27]。

この素子構造の利点として、素子全体の V_{oc} がフロントセルとバックセルの V_{oc} の和になり非常に高い V_{oc} を得られること、上下の活性層に吸収帯の異なる材料を用いることで太陽光の広い波長領域を吸収することができるということが挙げられる。最近では新規ドナーポリマーを合成しそれぞれをサブセルに用いて 10% を越える PCE を持つタンデム素子が報告されている(Fig.1-5)^[19,28]。Heliatek 社は低分子系 tandem 素子を開発し、変換効率 13.2 % を報告している。欠点として、素子全体の J_{sc} がサブセルの J_{sc} の最小値になることや、構造の複雑さから製造コストが高いという点である。

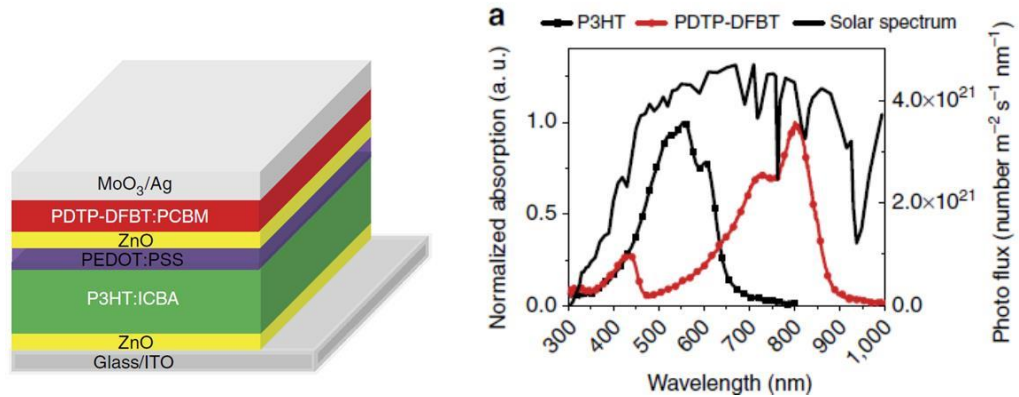
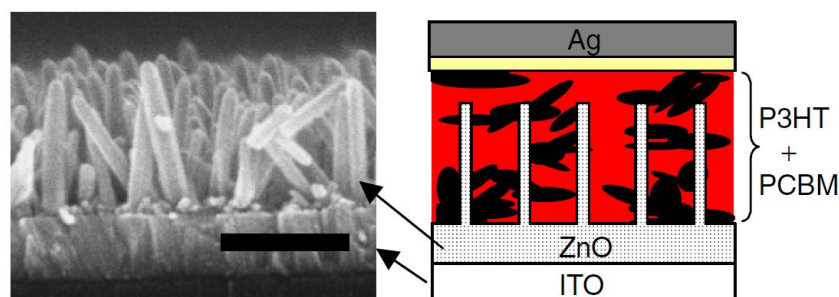


Fig.1-5 タンデム型構造とその吸収領域^[19]

【BHJ の構造制御】

BHJ は前述のとおり、活性層中に三次元的に D/A 界面を形成した状態である。バルクヘテロ接合活性層内の混合状態を制御する技術として、Processing Additive(PA)がある。これは活性層溶液に対して数%の溶媒添加物を加えることで、活性層薄膜のモルフォロジーを制御する方法である。結晶性の悪い材料に対して貧溶媒を添加することでドメインやキャリア輸送経路を形成する、逆に良溶媒を添加することでドメインサイズを小さくし、D/A 界面を増加させることで J_{sc} を向上させるといった手法がある^[29-34]。

また、バルクヘテロ接合層(i 層)を p 型半導体層と n 型半導体層でサンドイッチした p-i-n 構造(または p-i,i-n 構造)も高効率化に有力である。p-i-n 構造の構築には適切な材料・溶媒選択^[34]や特殊な製膜法^[35]が必要になることがあるが、ff を中心とした特性の改善に貢献できる。更に、活性層内のキャリア輸送経路を確立する手段として、電極をピラー上に形成する方法(Fig.1-6)^[36,37]や、熱変換型低分子を用いたカラム構造の形成^[38]による p-i-n 構造が開発されている。

Fig.1-6 ZnO ナノロッドの構築によるキャリアパスの形成^[36]

【バッファ層の導入】

バッファ層は活性層/金属電極間に挿入され、エネルギーレベルのアライメントによる電流ロスの改善やキャリアの選択的抽出/ブロッキングを行う層である。これらに加えて電極表面の平滑化による漏れ電流の抑制や電極蒸着時の有機層の保護などがあげられる。活性層と同様に光電変換効率に大きく影響をあたえる、非常に重要な役割を持つ層である^[39]。

材料系としてはアルカリ土類金属やフッ化アルカリ^[40,41]、遷移金属酸化物^[42]、フラーレンやその誘導体^[43,44]など多岐にわたり、各々が異なる機構でバッファ機能を発現していると考えられる。未だ不明瞭な点も多く、材料系ごとにそのメカニズムを解明し体系化することで今後の材料設計・開発に貢献することができる。

また、活性層と同様に低コスト、大面積化のために溶液プロセスによって製膜可能な材料が求められている。特に陰極バッファ層では真空蒸着法によって挿入した LiF がよく用いられているが、それに代わる湿式プロセス可能な材料として ZnO やフルオレン系ポリマー^[45]などが開発されている。

【逆積み構造】

有機薄膜太陽電池の欠点の一つに、耐久性が低いことが挙げられる。材料に有機物を用いていることが原因の一つであることは間違いないが、しばしば研究を行うにあたって問題となるのは、寧ろ電極部分にあるといえる。特に問題とされるのが、PEDOT:PSS による ITO 透明電極の酸化劣化である。PEDOT:PSS は光透過性、キャリア移動度、製膜性に優れ、ITO 表面の平滑化による漏れ電流の抑制などの役割を果たす非常に優れた材料である。しかしながら高い吸湿性を持ち、分子内のスルホン酸基によって ITO を酸化する^[46]。また PEDOT:PSS を ITO 側のバッファ層に用いる場合、エネルギー準位の問題から上部電極には仕事関数の低い Al を使うことが多い。こちらでも大気中で容易に酸化され、素子特性の劣化の要因となる。

このような問題を解決するために、逆型構造^[47,48]が提案されている。逆型構造は ITO を陰極とし、上部電極には高仕事関数金属である Ag や Au を用いることができる。そのため大気安定性に優れ、封止を行わなくても高い耐久性を示す。

1-3 研究目的

1-2-2 でも述べたように、有機薄膜太陽電池の高効率・高耐久・低コスト化のためには様々な方面からのアプローチが必要である。また基礎原理にも未解明な点が多く、その解明も必要不可欠であるが、複雑な構造やナノスケールでの現象のため、詳しい考察が行われていないという現状もある。

本研究では BHJ 型有機薄膜太陽電池の開放端電圧に着目し、これまで未解明であった 3 成分系素子の開放端電圧 V_{oc} の起源の解明および界面へのバッファ層の挿入による開放端電圧の向上と太陽電池の特性改善および等価回路パラメータへの影響の調査を目的として研究を行った。

第 4 章では $D_1/D_2/A$ 三成分系 BHJ 層を持つ素子の内部構造を ESDUS 法によって制御し、その素子構造と V_{oc} の相関について調査した。

第 5 章では有機太陽電池の陰極バッファ材料として新規フラーレン誘導体である $C_{60}P-DC$ を用い、素子特性に与える影響を調査した。

第 6 章では有機太陽電池の陰極バッファ材料として新規イミダゾリン含有ハイパーブランチポリマーである HI-DVB を用い、素子特性に与える影響を調査した。

第 7 章では有機太陽電池の陰極バッファ材料としてポリエチレンイミン/フラーレン二層膜を用い、素子特性に与える影響を調査した。

第1章 参考文献

- [1] http://www.jccca.org/trend_world/conference_report/cop22/
- [2] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO 再生可能エネルギー技術白書. 2014.
- [3] Etxebarria, I.; Ajuria, J.; Pacios, R. Polymer:Fullerene Solar Cells: Materials, Processing Issues, and Cell Layouts to Reach Power Conversion Efficiency Over 10%, a Review. *J. Photon. Energy* **2015**, 5, 057214-057214.
- [4] Sugathan, V.; John, E.; Sudhakar, K. Recent Improvements in Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 52, 54-64.
- [5] Song, Z.; Wathage, S. C.; Phillips, A. B.; Heben, M. J. Pathways Toward High-Performance Perovskite Solar Cells: Review of Recent Advances in Organo-Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Photon. Energy* **2016**, 6, 022001.
- [6] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (version 48). *Prog Photovoltaics Res Appl* **2016**, 24, 905-913.
- [7] <http://www.nrel.gov/pv/>
- [8] Chamberlain, G. A. Organic Solar Cells: A review. *Solar Cells* **1983**, 8, 47-83.

- [9] Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. High - Efficiency Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 495-497.
- [10] 平本昌宏, “有機太陽電池” 応用物理第 77 巻第 5 号 (2008)
- [11] Tang, C. W. Two - Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.
- [12] 森川 尚, 修士論文, 九州大学大学院総合理工学府 材料開発工学専攻 1989
- [13] 藤田 悦昌, 修士論文, 九州大学大学院総合理工学府 材料開発工学専攻 1991
- [14] Peumans, P.; Bulović, V.; Forrest, S. R. Efficient Photon Harvesting at High Optical Intensities in Ultrathin Organic Double-Heterostructure Photovoltaic Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650-2652.
- [15] Yakimov, A.; Forrest, S. R. High Photovoltage Multiple-Heterojunction Organic Solar Cells Incorporating Interfacial Metallic Nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1667-1669.
- [16] Peumans, P.; Forrest, S. R. Very-High-Efficiency Double-Heterostructure Copper Phthalocyanine/C₆₀ Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126-128.
- [17] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, 270, 1789-1791.

- [18] Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. Three - Layered Organic Solar Cell with a Photoactive Interlayer of Codeposited Pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1062-1064.
- [19] You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nat. Comm.* **2013**, 4, 1446.
- [20] 日刊工業新聞, 「三菱化学、変換効率 11% の有機薄膜太陽電池を開発」 2012/5/31
- [21] <http://www.heliatek.com/de/news/news/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-13.2-22.7>
- [22] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3597-3602.
- [23] Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. P-Type Semiconducting Nickel Oxide as an Efficiency-Enhancing Anode Interfacial layer in Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, 105, 2783-2787.
- [24] Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16144-16145.

- [25]Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135-E138.
- [26]Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells -Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
- [27]Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. Organic Tandem Solar Cells: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 347-363.
- [28]Zheng, Z.; Zhang, S.; Zhang, J.; Qin, Y.; Li, W.; Yu, R.; Wei, Z.; Hou, J. Over 11% Efficiency in Tandem Polymer Solar Cells Featured by a Low-Band-Gap Polymer with Fine-Tuned Properties. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 5133-5138.
- [29]Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3619-3623.
- [30]Guo, X.; Cui, C.; Zhang, M.; Huo, L.; Huang, Y.; Hou, J.; Li, Y. High Efficiency Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C₇₀ bisadduct with Solvent Additive. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7943-7949.

- [31]Jhuo, H.; Liao, S.; Li, Y.; Yeh, P.; Chen, S.; Wu, W.; Su, C.; Lee, J.; Yamada, N. L.; Jeng, U. The Novel Additive 1-Naphthalenethiol Opens a New Processing Route to Efficiency Enhanced Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 3094-3104.
- [32]Choi, H.; Tamilavan, V.; Lee, D. Y.; Kim, S.; Lee, J.; Jung, Y. K.; Oh, S.; Jeong, J.; Hyun, M. H.; Park, S. H.; Kim, K. Successful Incorporation of Optical Spacer and Additive Solvent for Enhancing the Photocurrent of Polymer Solar Cell. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2016**, 153, 131-137.
- [33]Jang, W.; Kim, Y. J.; Ahn, S.; Park, S.; Park, C. E.; Wang, D. H. Morphological Engineering via Processing Additive in Thin Film Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells: A Systematic Understanding of Crystal Size and Charge Transport. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, 16, 1424-1430.
- [34]Pei Cheng and Yongfang Li and,Xiaowei Zhan A DMF-assisted Solution Process Boosts the Efficiency in P3HT:PCBM Solar Cells up to 5.31%. *Nanotechnology* **2013**, 24, 484008.
- [35]川浪 明土, 修士論文, 九州大学大学院総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 **2012**
- [36]Takanezawa, K.; Hirota, K.; Wei, Q.; Tajima, K.; Hashimoto, K. Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7218-7223.

- [37] Kazuko Takanezawa, Keisuke Tajima and, Kazuhito Hashimoto Charge Separation Interfaces in Polymer Photovoltaic Devices Hybridized with ZnO Nanorod Arrays. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 8049.
- [38] Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. Columnar Structure in Bulk Heterojunction in Solution-Processable Three-Layered p-i-n Organic Photovoltaic Devices Using Tetrabenzoporphyrin Precursor and Silylmethyl [60]fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16048-16050.
- [39] Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Camaioni, N. The Role of Buffer Layers in Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 285-310.
- [40] Reese, M. O.; White, M. S.; Rumbles, G.; Ginley, D. S.; Shaheen, S. E. Optimal Negative Electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053307.
- [41] Ahlswede, E.; Hanisch, J.; Powalla, M. Comparative Study of the Influence of LiF, NaF, and KF on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163504.
- [42] Zilberberg, K.; Meyer, J.; Riedl, T. Solution Processed Metal-Oxides for Organic Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 4796-4815.

- [43] Gao, D.; Helander, M. G.; Wang, Z.; Puzzo, D. P.; Greiner, M. T.; Lu, Z. C₆₀:LiF Blocking Layer for Environmentally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5404-5408.
- [44] Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. Self-Organized Buffer Layers in Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2211-2216.
- [45] Zhao, Y.; Xie, Z.; Qin, C.; Qu, Y.; Geng, Y.; Wang, L. Enhanced Charge Collection in Polymer Photovoltaic Cells by using an Ethanol-Soluble Conjugated Polyfluorene as Cathode Buffer Layer. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2009**, 93, 604-608.
- [46] Kawano, K.; Pacios, R.; Poplavskyy, D.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. Degradation of Organic Solar Cells Due to Air Exposure. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2006**, 90, 3520-3530.
- [47] Kim, C. S.; Lee, S. S.; Gomez, E. D.; Kim, J. B.; Loo, Y. Transient Photovoltaic Behavior of Air-Stable, Inverted Organic Solar Cells with Solution-Processed Electron Transport Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 113302.
- [48] Kang, Y.; Lim, K.; Jung, S.; Kim, D.; Kim, J.; Kim, C.; Kim, S. H.; Kang, J. Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2012**, 96, 137-140.

第 2 章

有機薄膜太陽電池の動作機構

2-1 有機太陽電池の発電原理

有機太陽電池においては、有機物が光を吸収してからキャリアが電極に取り出されるまでに、以下の過程があるとされている^[1-3]。Fig. 2-1に、そのイメージを示す。

- (1) 光吸収による励起子生成 (η_A : 光吸収効率)
- (2) 励起子の拡散 (η_{ED} : 励起子拡散効率)
- (3) pn接合界面での励起子解離によるキャリア生成と輸送 (η_{CT} : 電荷輸送効率)
- (4) 各電極へのキャリア取り出し (η_{CC} : 電荷収集効率)

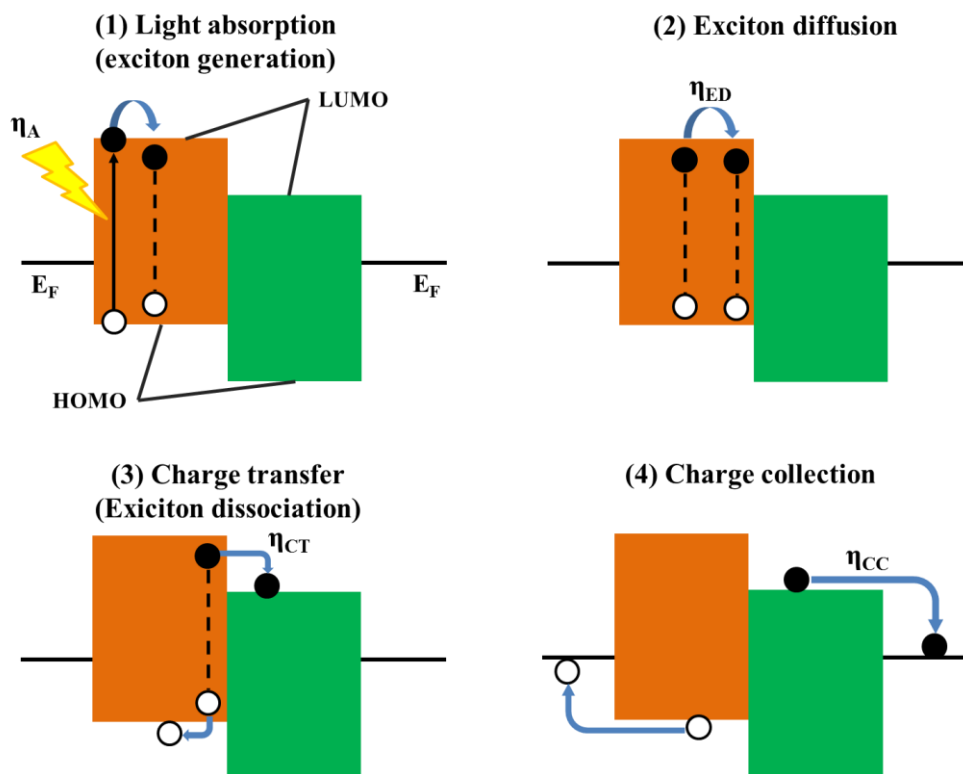


Fig.2-1 有機薄膜太陽電池の光電変換機構

有機太陽電池の高効率化を達成するために、上記の過程に焦点を当てて研究開発が行われている。有機薄膜太陽電池が無機系の太陽電池と大きく異なる点は、有機分子が光を吸収し、電子と正孔が対となった励起子が生成され、励起子のエネルギー移動により内部電界のあるドナー/アクセプター界面で電荷分離を起こすことである。ここで、有機太陽電池の変換効率が無機太陽電池に劣る要因として、励起子拡散長の短さが挙げられる。

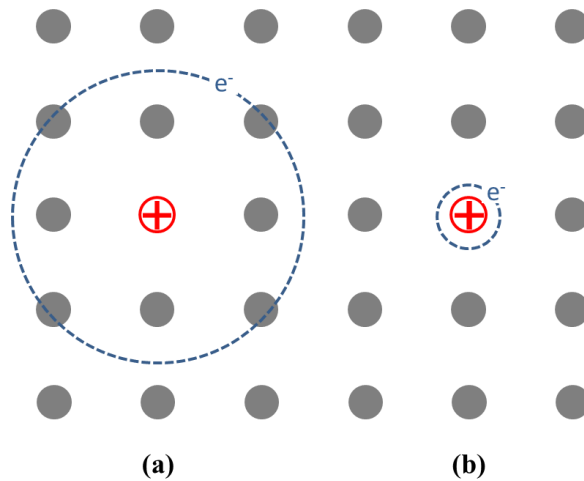


Fig. 2-2 (a) Mott-Wannier励起子、(b) Frenkel励起子

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \dots (2-1)$$

Fig. 2-2に無機半導体と有機半導体で生成される励起子の模式図を示す^[1,2]。クーロンの法則(式2-1)より、比誘電率 ϵ が小さい媒体中では正電荷と負電荷は大きな引力を受け、 ϵ が大きい媒体中では比較的小さな引力を受ける。無機半導体は比誘電率が高い(ex. GaAs : $\epsilon = 13$)ため、励起子軌道半径の大きいMott-Wannier励起子(Fig. 2-2(a))を形成するためキャリア同士の束縛が弱い。そのため室温程度の熱エネルギーで容易に解離し、キャリア生成が可能である。一方有機半導体は ϵ が小さいため、励起子軌道半径が約1 nm

と小さいFrenkel励起子(Fig. 2-2(b))が生成する。フレンケル励起子はクーロン力による束縛が強いため解離するためには内部電界が必要になり、仮に解離できても再結合しやすい。また有機半導体内を励起子がエネルギー移動できる距離(励起子拡散長)は10 nm程度であることも大きな問題である。つまり有機太陽電池の高効率化のためには、励起子とキャリアの輸送経路を如何に形成するかが重要である。

これまで光電変換素子の素子構造や新規有機材料の合成等、効率的な励起子発生やキャリア生成、キャリア輸送系の開発による素子性能の向上がなされてきたが、光起電力メカニズムに関する完全なモデルは解明されていないのが現状である。高効率化の為に基礎面の理解を深める研究も必要不可欠であると言える。

本章では、有機太陽電池素子の接合モデルに基づく素子構造(2-2 節)や、得られる素子特性値(2-3 節)、光起電力モデル(2-4 節)を通して、有機太陽電池の仕組みを述べる。

2-2 素子の接合モデル^[4]

【ショットキー接合】

金属と半導体を接触させた時に、界面に両者のフェルミ準位と仕事関数の差に相当する高さのショットキー障壁を生じる。これをショットキー接合という。金属の仕事関数 WF が n 型半導体のフェルミ準位 E_f より大きい場合、接触により界面における両者のフェルミ準位が一致し、平衡状態になるまで半導体から金属へ電子が移動する。これにより半導体表面には正孔、金属表面には電子が過剰になり、界面の両側に電気二重層を形成する。この電気二重層により、半導体から金属に向かって電界が発生し、電位差 V_d が生じる。なお、エネルギーバンド図(Fig.2-3)においては電界の存在を半導体のバンド

の曲がりで表現している。

光が照射された場合、内部電界が生じている領域に励起子が到達することで解離して自由キャリアが生成され、光起電力が発生する。有機物も一種の半導体とみなせるほど不純物由来のキャリアが内部に存在するとき、金属と接触させる事でショットキー接合を生じる。

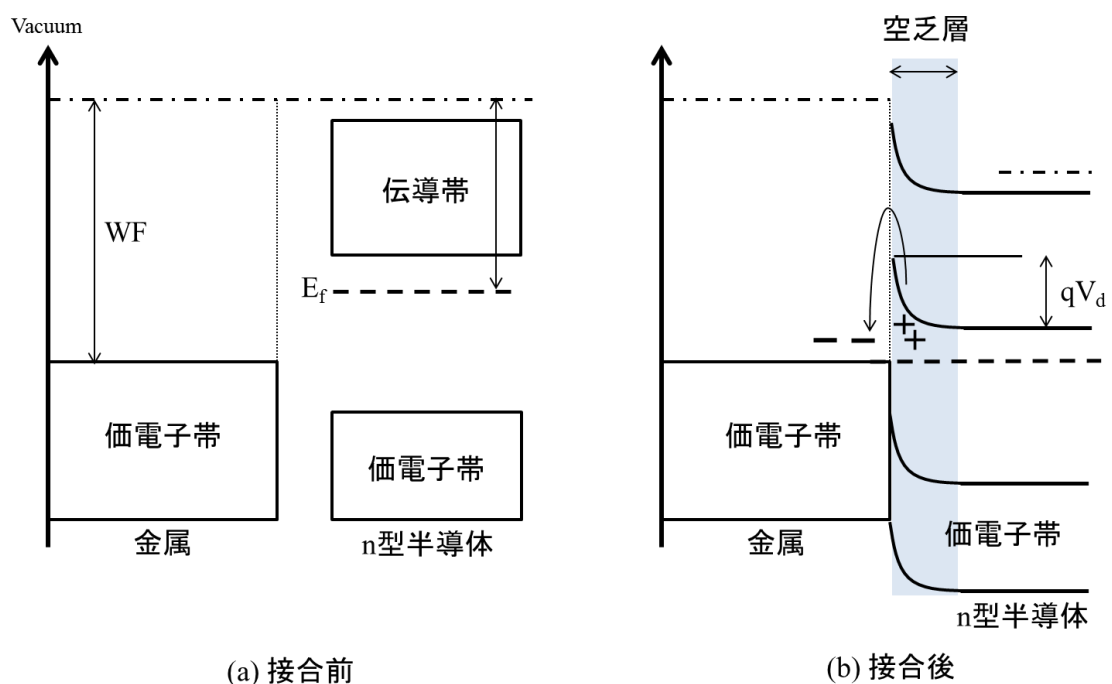


Fig.2-3 ショットキー接合のエネルギー準位図(金属/n 型半導体)

【pn 接合】

p 型、n 型半導体が単独に存在するとフェルミ準位は Fig. 2-4(a)に示されるようにそれぞれ価電子帯付近、伝導帯付近に存在している。この 2 つの半導体を接合すると、n 型領域中の電子は p 型領域へ、p 型領域の正孔は n 型領域へ移動し、両領域を通じてフェルミ準位が一定となるところで平衡状態となる(Fig. 2-4(b))。接合部には、p 型領域から n 型領域へ変化していく遷移領域(空乏層)が形成されている。

熱平衡状態では接合部の障壁を越えてキャリアは移動しているが、全体としてそれが釣り合っているため外部への電流値はゼロとなる。遷移領域の n 型領域付近では電子が移動するため陽イオンのドナーが取り残され、p 型領域付近では正孔が移動するため陰イオンのアクセプターが取り残される。この両イオンは電気二重層を形成し、正の空間電荷から負の空間電荷に向かって電界 E が形成され、電位差 V_d が生じる。この電位は拡散電位と呼ばれ、p 型領域より n 型領域の方がエネルギーの高い障壁ができる。電子のエネルギーはこの電位に $-q$ をかけたものである、エネルギー準位図（図 2-4(b)）では障壁の向きは逆となる。光照射によって、空乏層に発生した励起子が到達すると励起子が解離し、自由キャリアが生成する。正孔は p 型領域へ、電子は n 型領域へ移動し光起電力が発生するという原理である。

バンドを形成しない有機材料では分子軌道によるエネルギー準位をバンドとみなし、Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)準位と Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)準位をそれぞれイオン化ポテンシャル、電子親和力と対応させて議論が行われている。

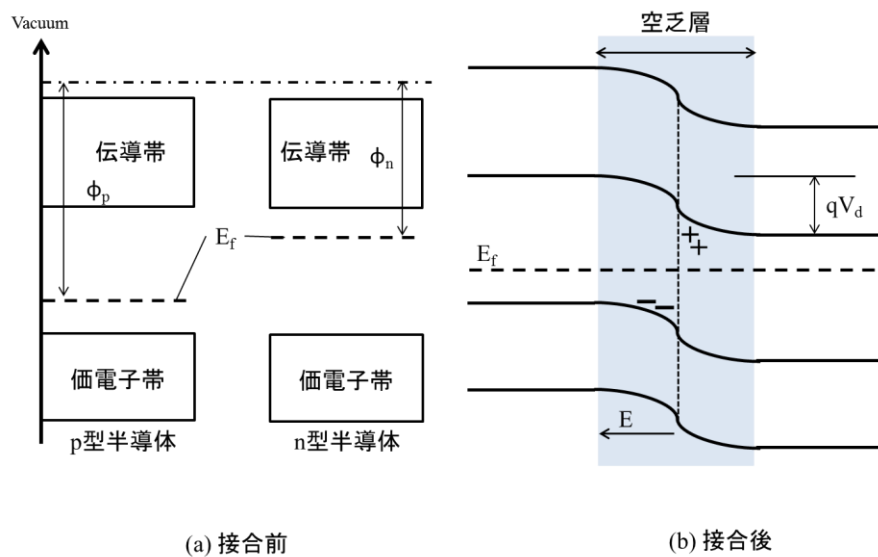


Fig.2-4 pn 接合のエネルギー準位図

【バルクヘテロ接合】

バルクヘテロ接合(BHJ)とは、p 型半導体材料と n 型半導体材料が 3 次的に混合し、両者が数 nm 以下の接触点を有する接合である。有機物の励起子拡散長の短さを克服可能であり、活性層全体に pn 接合を分布させることでキャリア生成効率を増大可能である^[5]。

活性層に光が照射されると、p 型半導体として用いられる π 共役系高分子内で生成された励起子と格子振動との相互作用によって格子を歪ませ安定化した励起子ポーラロンが高分子主鎖に沿って移動する。これが n 型半導体である PCBM(C_{60})にぶつかりと電子が C_{60} に捕捉され、励起子ポーラロンは解離する。電子を捕捉してイオンとなった C_{60} と電子交換が可能な距離に C_{60} の中性分子が存在するとキャリアの輸送が起こる。このキャリア輸送はホッピング型と考えられており、ホッピング過程は熱振動によって促進されるので、電気伝導率は温度の上昇と共に増大する。一方 π 共役系高分子に残った正孔は高分子の主鎖上を移動して光伝導に寄与する。これらが同時に起こることで、光伝導の増強が観測されることが考えられている。

しかし、3 次的に起こるナノオーダーでの現象の物理的解釈の困難さゆえ、BHJ の光電変換メカニズムの詳細については定まっておらず、現在もさまざまな研究者が議論している現状である。

バルクヘテロ接合の概念図とエネルギー準位図を Fig. 2-5,6 にそれぞれ示す。

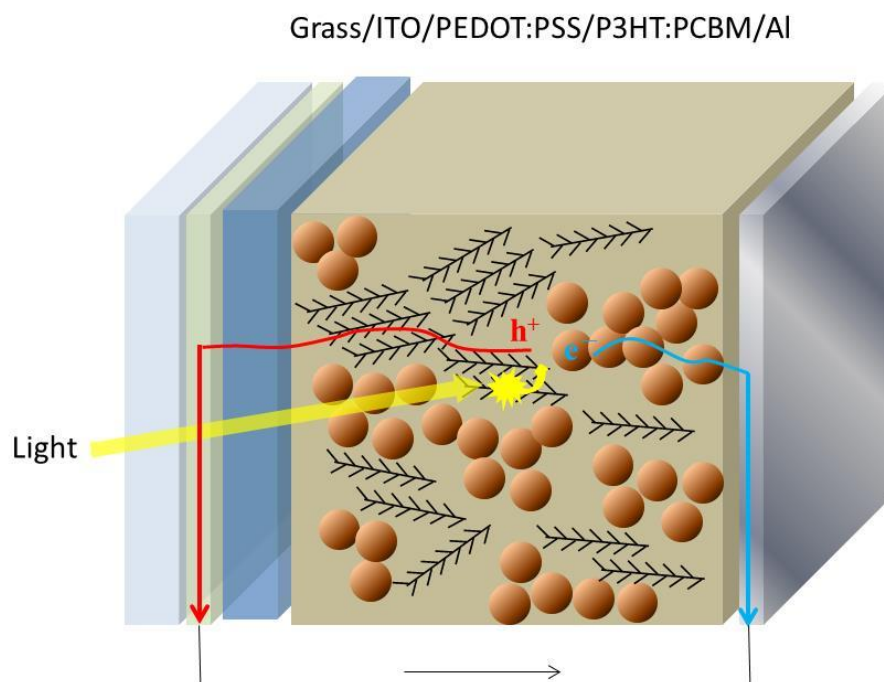


Fig.2-5 バルクヘテロ接合型素子の概念図

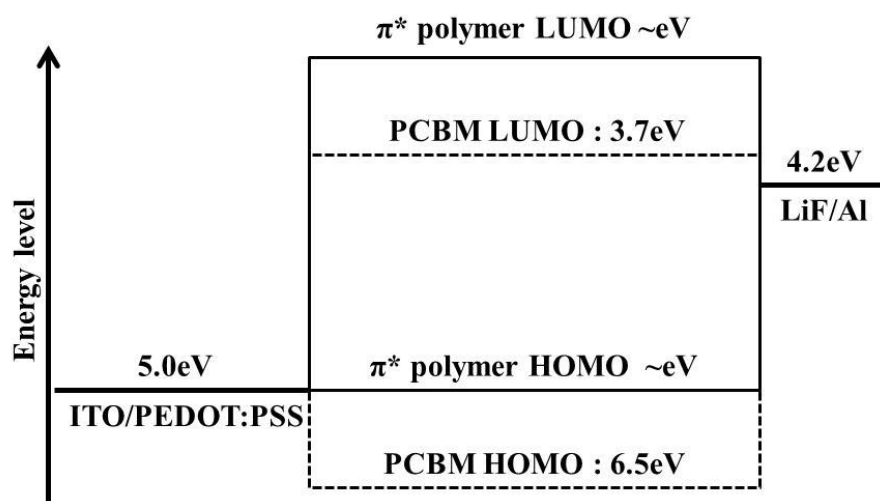


Fig.2-6 バルクヘテロ接合素子のエネルギーダイアグラム

バルクヘテロ接合型有機太陽電池は無機太陽電池の様に明確な pn 接合界面を持たないにも関わらず、順方向バイアスでのみ電流が流れる整流性が発現する。これには BHJ/電極界面に挿入するバッファ層が重要な役割を果たしている。詳細は本章中で後述するが、陽極バッファ層は正孔のフェルミ準位と陽極の擬オーミック接合の形成や電子ブロッキング、陰極バッファ層は電子のフェルミ準位と陰極の擬オーミック接合の形成や正孔ブロッキングの役割を持つ。逆バイアス電流の抑制と順バイアス電流の促進によって整流性が発現していると考えられる。実際、バッファ層を用いない素子では整流性を示さない。

2-3 太陽電池の各パラメータ^[6,7]

【太陽電池特性】

(1) 短絡光電流 (I_{sc} : short circuit photo current)

pn 接合に光を照射すると励起子(電子-正孔対)が形成される。この接合部で生成されたキャリアは再結合することなく空乏層領域に到達し、強い電界に引かれて電子は n 層に、正孔は p 層に流入する。この時、外部回路を短絡しておくと、入射光量に比例した光電流が外部回路に流れる。この電流を短絡光電流と呼ぶ。

短絡電流は、入射光強度に比例するので、次の式で表される。

$$I_{sc} = \int i_{sc}(\lambda) d\lambda = \int \{1 - R(\lambda)\} q F(\lambda) \eta_{coll}(\lambda) d\lambda \quad \dots (2-2)$$

ここで、 i_{sc} は単位波長での短絡電流、 $R(\lambda)$ は表面での反射率、 q は電子電荷、 $F(\lambda)$ は太陽光スペクトルのうち、波長が $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の範囲のフォトン数、 η_{coll} は単位波長での収集効率である。

光電変換素子に負荷抵抗 R を導入した回路を考える。素子に光が照射されると、外部回路に電流が流れる。負荷抵抗に毎秒 N 個/cm³ の電子が流入したとすると、負荷抵抗にかかる電位 V は次式で表される。

$$V = qN \cdot R = IR \quad \dots \quad (2-3)$$

この回路には他に電源が組み込まれていないので $V=IR$ の電圧が素子の接合部にかかり、接合部は順方向にバイアスされる。pn 接合が順方向にバイアスされると、通常のダイオード電流 I_d が流れる。

$$I_d = I_0 \{ \exp(qV/nkT) - 1 \} \quad \dots \quad (2-4)$$

このダイオード電流 I_d は光励起されたキャリアによる光電流 I_{ph} とは逆向きに流れる。したがって負荷抵抗に流入する電流は、次の式で表される。

$$I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_0 \{ \exp(qV/nkT) - 1 \} \quad \dots \quad (2-5)$$

I_0 は熱平衡状態において多数キャリアの拡散による電流を打ち消す少数キャリアによる逆方向飽和電流、 n はダイオード因子、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

負荷抵抗において、電子は 1 個当たり qV のエネルギーを失うこととなり、フォトンのエネルギー $h\nu$ が電気エネルギー qV に変換されたことになる。

また、発生した短絡光電流 I_{sc} を素子面積で割ったものを短絡光電流密度 J_{sc} (*short-circuit photo current density*) という。 J_{sc} は短絡状態における電流密度、即ち太陽電池デバイスが出力可能な単位面積あたりの最大の電流を表す。

(2) 開放端電圧 (V_{oc} : open-circuit voltage)

光電変換素子を開放状態にすると、光電流の大きさに対応して起電力が生じる。これ

が開放端電圧(V_{oc})である。即ち太陽電池の出力可能な最大の電圧を示す。(2-5)式にて、 $I=0$ として V について解くと、

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad \dots \quad (2-6)$$

となり、 $I_{sc} \gg I_0$ の範囲で、 V_{oc} は入射光強度の対数に比例する。

(3) 曲線因子 (ff : *fill factor*)

外部回路に最適負荷抵抗 R を接続したとき、負荷抵抗で消費されるエネルギー P_{out} は、

$$P_{out} = V \cdot I = V \cdot \{ I_{sc} - I_0 [\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1] \} \quad \dots \quad (2-7)$$

と表すことができる。最適負荷条件では、

$$\frac{dP_{out}}{dV} = 0 \quad \dots \quad (2-8)$$

が成り立つので、最適動作電圧 V_m は、

$$\exp \left(\frac{qV_m}{nkT} \right) \left(1 + \frac{qV_m}{nkT} \right) = \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \quad \dots \quad (2-9)$$

を満たし、この時の最適動作電流 I_m は、

$$I_m = \{ (I_{sc} + I_0) \cdot qV_m / nkT \} / \{ (1 + qV_m / nkT) \} \quad \dots \quad (2-10)$$

となる。ここにおいて、曲線因子 ff を次式のように定義する。

$$ff = V_m \cdot I_m / V_{oc} \cdot I_{sc} = (V_m / V_{oc}) / \left[1 - \{ \exp(qV_m / nkT) - 1 \} / \{ \exp(qV_{oc} / nkT) - 1 \} \right] \quad \dots \quad (2-11)$$

即ち ff は $J_{SC} \times V_{OC}$ の四角の内、最大出力点 $P_{max}(=J_m \times V_m)$ の四角が占める(fill) 割合を表す。 ff の具体的な意味については諸説あるが、後述のシリーズ抵抗 R_s が小さい、シャント抵抗 R_{sh} が大きいほど ff は大きくなることなどからデバイス内部での再結合の大小、ひいては素子のクオリティを表す値として扱われる。

(4) エネルギー変換効率 (η_{ext} : power conversion efficiency, PCE)

エネルギー変換効率は、外部回路に最適負荷抵抗 R を接続したときの最大エネルギー変換効率である。よって、エネルギー変換効率は、 P_{in} を素子への入射光強度とすると、次式のように表すことができる。

$$\eta_{ext} = P_{out} / P_{in} \times 100 = (V_m \cdot I_m / P_{in}) \times 100$$

$$(ff \cdot V_{OC} \cdot I_{SC} / P_{in}) \times 100 [\%] \quad \dots \quad (2-12)$$

標準的な Air Mass1.5(AM1.5)、100 mW/cm² の条件では単純に次式で表される。

$$\eta_{ext} [\%] = V_{OC} [V] \times J_{SC} [mA/cm^2] \times ff [-] \quad \dots \quad (2-13)$$

これらの値のグラフ上の見方については後述の太陽電池評価測定の項目に記す。

【等価回路パラメータ】

太陽電池の等価回路は一般的にシングルダイオードモデルが用いられる。実際のデバイスにおいてはオーミック接触抵抗やバルク抵抗などに起因する直列抵抗(R_s)、p-n 接合界面の不整合などにより表面を流れる漏れ電流に起因する並列抵抗(R_{sh})を考慮しなければならない。そこで、以下にシングルダイオード等価回路モデルに基づいた光電変換素子の基礎理論について述べる。

動作電圧 V_j に応じて発生するダイオード電流 I_d は、逆飽和電流 I_0 と理想因子 n から、

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \dots \quad (2-14)$$

と表される。漏れ電流 I_{sh} は動作電圧 V_j に比例して生じるため、並列抵抗 R_{sh} を用いて次式のように表すことができる。

$$I_{sh} = V_j / R_{sh} \quad \dots \quad (2-15)$$

したがって、出力電流 I は、

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad \dots \quad (2-16)$$

となる。動作電圧 V_j は、接合部の接合電圧に相当する。しかし、この値は並列抵抗 R_{sh} と負荷抵抗 R によって決まるので、直接観測することができない。そこで、等価回路において、直列抵抗 R_s の時、出力電圧 V は、

$$V = V_j - IR_s \quad \dots \quad (2-17)$$

と表すことができるので、光電変換素子の両端子で観測される出力電流 I と出力電圧 V の関係は、次式のようになる。

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad \dots \quad (2-18)$$

シングルダイオードモデル等価回路を Fig.2-7 に示す。有機薄膜太陽電池の性能を向上させるためには、直列抵抗 R_s を小さく、並列抵抗 R_{sh} を大きくすることが必要不可欠になる。したがって、これらのパラメータが光電変換素子の構成材料のどのような物性と関係づけることができるのかを等価回路理論から理解することは非常に重要である。

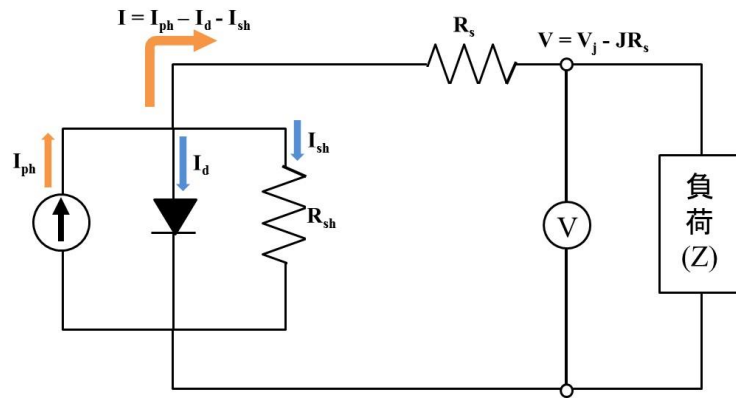


Fig. 2-7 シングルダイオードモデルの等価回路

(1) 理想ダイオード因子 (n : Ideality diode factor)

n はダイオードにおいては主となる電流が拡散電流($n = 1$)か再結合電流($n = 2$)かを表す指標であり、ひいてはダイオードの品質を示す。バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は通常のダイオードとは構造が大きく異なり、しばしば 2 を超える値も算出される。具体的にこのパラメータがどのような意味を持つかは未だ明確でなく、議論もあまりされていない。

(2) 逆飽和電流 (I_0 : Reverse saturation current)

ダイオード電流とも呼ばれ、逆バイアス時にダイオードを流れる電流値を表す。 n と合わせて暗電流から求める方法もあるが、本論文では他のパラメータと共に後述するカーブフィッティングによって算出した。特に n と J_0 は式 2-6 から分かるように V_{oc} を決定する重要な因子である。

(3) 直列抵抗 (R_s : Series resistance)

バルク抵抗や界面抵抗に由来する抵抗であり、小さいほど良い。 R_s が大きいと ff の低下を招き、更に大きいと J_{sc} 下させる。

(4) 並列抵抗 (R_{sh} : *Shunt resistance*)

電極間の漏れ電流に対する抵抗であり、大きいほど良い。膜質の悪化(被覆率の低下)等によって減少し ff の低下を招く。更に大きいと V_{oc} を低下させる。

(5) 光起電流 (I_{ph} : *Photocurrent*)

光照射によって生成した電流を表す。抵抗や漏れによるロスが殆どなければ、 $I_{sc} = I_{ph}$ となる。

これらの項目は、J-V 特性から素子の問題点を見出す際の手がかりとしても使える有効なパラメータであり、本研究での素子作製および構造探索における指針ともなる基礎概念である。本論文では等価回路パラメータをシングルダイオードモデルのものとして計算し取り扱うが、2 ダイオードモデルなど別のモデルでも議論されることがある^[52]。

2-4 素子の起電力モデル

デバイスにおける電子の電流密度 $J_n(x)$ は、

$$J_n(x) = qn(x)\mu_n \nabla U(x) + qkT\mu_n \nabla n(x) \quad \dots \quad (2-19)$$

と表される。ここで、 $n(x)$ は電子密度、 μ_n は電子の移動度、 $U(x)$ は電氣的ポテンシャルエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。光電変換素子に光が照射されて光電変換が行われるためには、電氣的ポテンシャルの勾配を生じさせた状態であるか、キャリア密度に変化が起こることが必要である。

一般に、ショットキー接合や pn 接合によって生じる内部電界は、ドリフト効果により光吸収によって発生した電子と正孔の密度分布の均衡を破り、起電力を発生させる効果を有し、発生した電流はドリフト電流と呼ばれる((2-19)式右辺第1項)。一方、キャリア密度の変化は、(2-19)式右辺第2項に寄与し、拡散電流と呼ばれる。

無機と有機の光電変換素子では、光電変換の仕組みに関して多くの異なる点が存在する。無機 pn 接合型光電変換素子では最大開放端電圧 V_{OCmax} は p 型半導体と n 型半導体のフェルミ準位差になる。暗状態においても空乏層以外のキャリア密度は高いため光照射によりキャリア密度が大きく変化せず、拡散電流((2.19)式の第2項)の寄与は小さい。一方、有機 pn 接合型光電変換素子においては最大開放端電圧 V_{OCmax} がどのようにして決定されるかは未解明な部分が多い。有機物はもともと絶縁性材料であり暗状態ではキャリアはほとんど存在していないため、光照射によりキャリア密度が大きく変化する。このため無機の場合に比べ拡散電流が光電変換に大きく寄与していると考えられる。

有機光電変換素子の性能向上のための指針を探る上でも、最大開放端電圧 V_{OCmax} が何に依存するのか明らかにすることは重要である。ここでは有機光電変換素子の最大開放端電圧 V_{OCmax} の決定機構としてこれまで提示されているモデルを示す。

(1) Metal-Insulator-Metal (MIM)モデル^[8,9]

無機のバンド理論に基づき、ファンデルワールス力によって凝集した分子性固体で構成される有機化合物について考えるならば、価電子帯とみなせる HOMO 準位と伝導帯とみなせる LUMO 準位の間にはバンドギャップが存在するため、有機化合物はほとんどの場合絶縁体である。

Fig.2-8にMIMモデルの概念図を示す。仕事関数の異なる金属電極で有機物を挟んだ構造(サンドイッチ構造)において両電極を短絡させるとキャリアが移動し、フェルミ準位が一致する。これによる有機層の準位は傾きを持った状態になる。有機層内部には、この傾きに伴った電界がかかることになる。この電界は両電極間の仕事関数の差であり、ビルドインポテンシャル V_{bi} と呼ばれる。

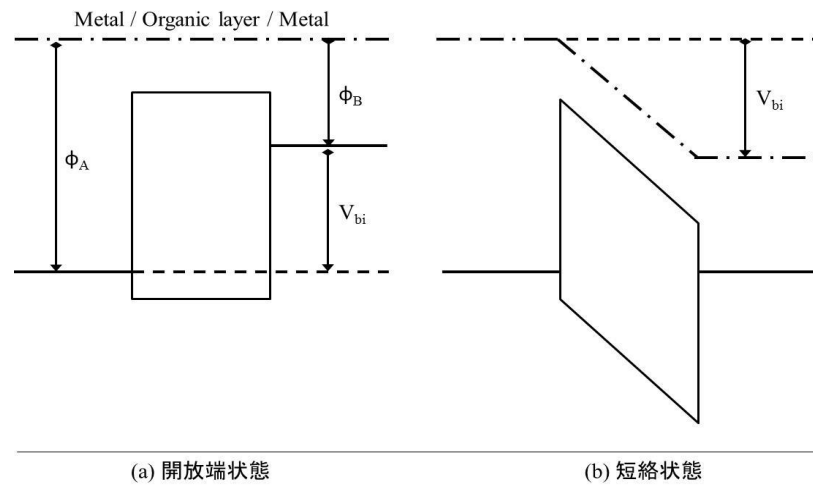


Fig.2-8 MIM モデル

光照射に伴い生成されるキャリアは、内部に生じた電界 V_{bi} に従って各電極に輸送され、光起電力となるため、 V_{OCmax} は次式で表すことが出来る。

$$qV_{OCmax} = qV_{bi} = WF_A - WF_B \quad \dots \quad (2-20)$$

ここで WF_A は陽極の仕事関数、 WF_B は陰極の仕事関数である。これがMIMモデルであり、主にバルクヘテロ接合素子を議論する際に用いられてきた。このモデルでは、有機太陽電池の V_{OC} に影響を与えるのは電極の仕事関数のみになる。しかし実際に素子においてはMIMモデルと一致しない結果になることが多い。例えばバッファ層の有無で V_{OC}

が変化すること^[10]、異なる活性層材料を用いることで V_{oc} が変化すること^[11]、タンデム構造では活性層の数に応じて V_{oc} が増加することが挙げられる。

V_{ocmax} に決定的な影響を及ぼすとは言えないが、素子内にかかる電界 V_{bi} がキャリア移動に影響していると考えられるため、重要なモデルである。

(2)pn 接合による内部電界モデル

Fig.2-9にpn接合モデルを示す。無機pn接合の場合と同様に有機活性層を半導体と捉え、p型半導体とn型半導体のフェルミ準位差により V_{ocmax} が決まるというモデルである^[12]。この場合バンド理論を用いるが、有機半導体が膜全体にわたってバンド状態を形成しているのか、有機半導体のフェルミ準位はどのように決定されるのか、有機pn接合部に空乏層が存在しているのか、など多くの点が未解明である。

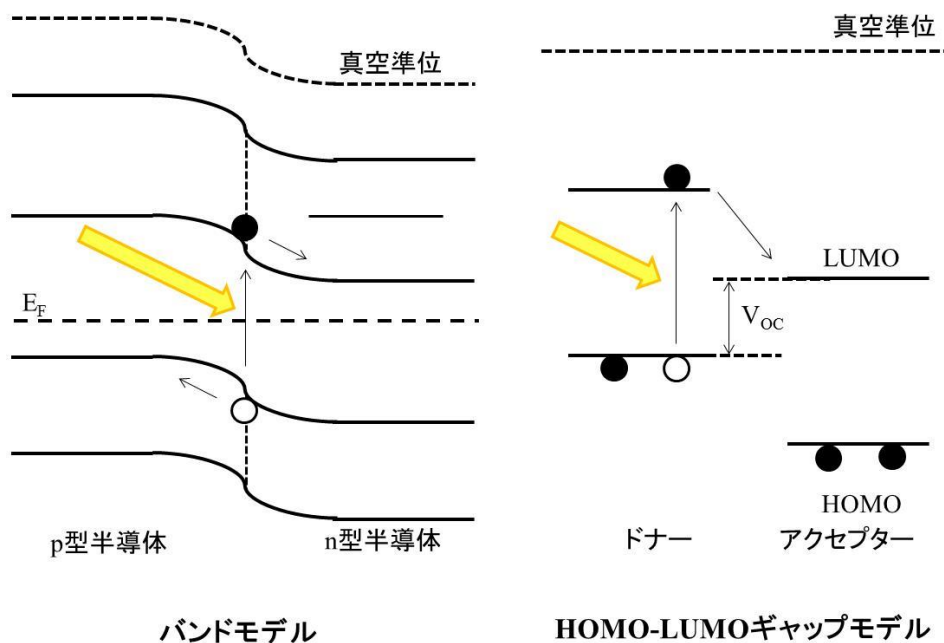


Fig.2-9 pn接合モデル

一方で有機活性層を一様なバンド状態で形成された半導体として捉えるのではなく、ドナー分子とアクセプター分子の分子間の光誘起電子移動によって V_{OCmax} が決定されるという考えもある^[13]。この場合、光照射時にドナー分子からアクセプター分子(or アクセプター分子からドナー分子)に光生成したキャリアが移動することで起電力が発生するため、 V_{OCmax} はドナー分子のHOMO準位とアクセプターのLUMO準位の差で決定される。2種類以上の有機半導体で形成される活性層を持つ場合、p型層のHOMO準位とn型層のLUMO準位の差 $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ が V_{OCmax} を決定するという考え方が現在最も有力である。

しかしバルクヘテロ接合型素子では活性層全体にpn界面が存在しているため、そこで生じる内部電界は向きが統一されず3次元的な広がりを持つと考えられる。加えてそれぞれの材料で一様なバンド状態を形成できているかも明らかではないため、一部解釈が難しい部分がある。

現在でも、このモデルが V_{OCmax} を決定付けるとは言えないが、異なるHOMOを持つドナーとPCBMの組み合わせを系統的に調査し^[14]、それ以外の組み合わせの結果も含めて考慮した結果、 V_{OC} の実験的な計算式として次式が提唱されている。

$$V_{OC} = \frac{1}{q} \left(\left| E_{HOMO}^{Donor} \right| - \left| E_{LUMO}^{Acceptor} \right| \right) - 0.3 \quad \dots (2-21)$$

(3)化学ポテンシャルモデル^[15]

光照射により生成されるキャリアの分布図をFig.2-10に示す。無機材料は光照射により直接キャリアを生成することができるため、光入射面付近でのキャリア分布が大きくなる。光が活性層内部に侵入するに従って生成するキャリアは少なくなるため、キャリア

分布の勾配に伴うキャリア移動は図中の矢印の方向になる。しかし無機材料には十分なキャリア濃度があるため光照射によって生成したキャリア濃度は無視でき、一般的に拡散電流の寄与は考慮しない(Fig.2-10(a))。一方、有機材料は光照射によってキャリアを生成するのではなく、pn接合界面による励起子解離を経てキャリア生成を行うため、接合界面に局在化したキャリア分布をもつと考えられる。元々有機材料中にはキャリアがほとんど存在しないため、pn接合界面に高濃度で発生したキャリアは化学ポテンシャルによって活性層を拡散し、電極に到達することで拡散電流による光起電力効果が得られる(Fig.2-10(b))。

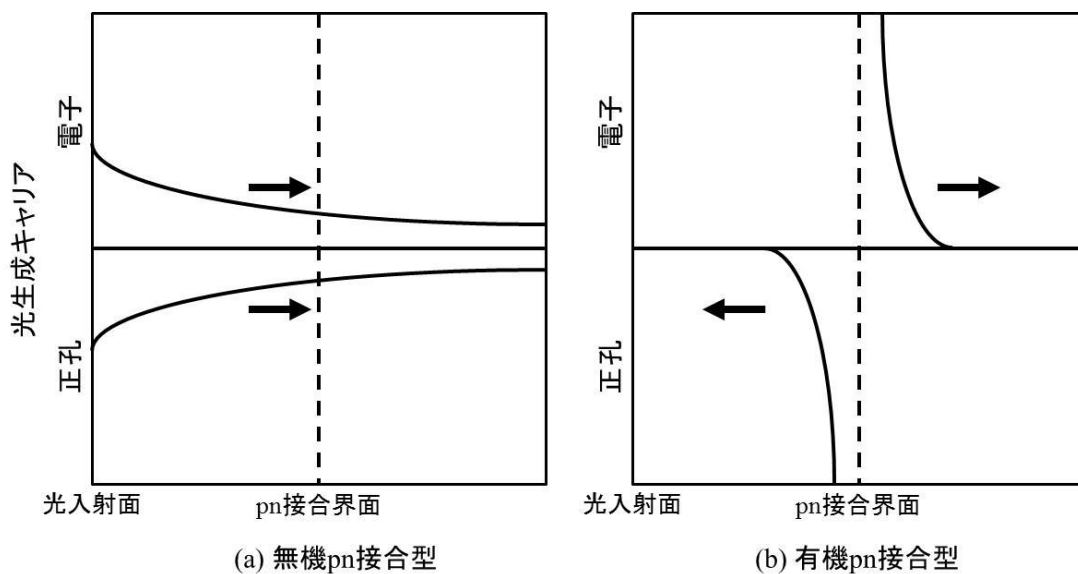


Fig.2-10 光照射によるキャリア分布図

光照射時の開放端状態は外部回路に流れる電流が0となるため、(2.5)式より拡散電流に釣り合うドリフト電流が流れているとみなすことができる。そのとき、

$$V_{OCmax} > V_{bi} \quad \dots \quad (2-22)$$

が成り立つ。Fig.2-11に化学ポテンシャルモデルを示す。

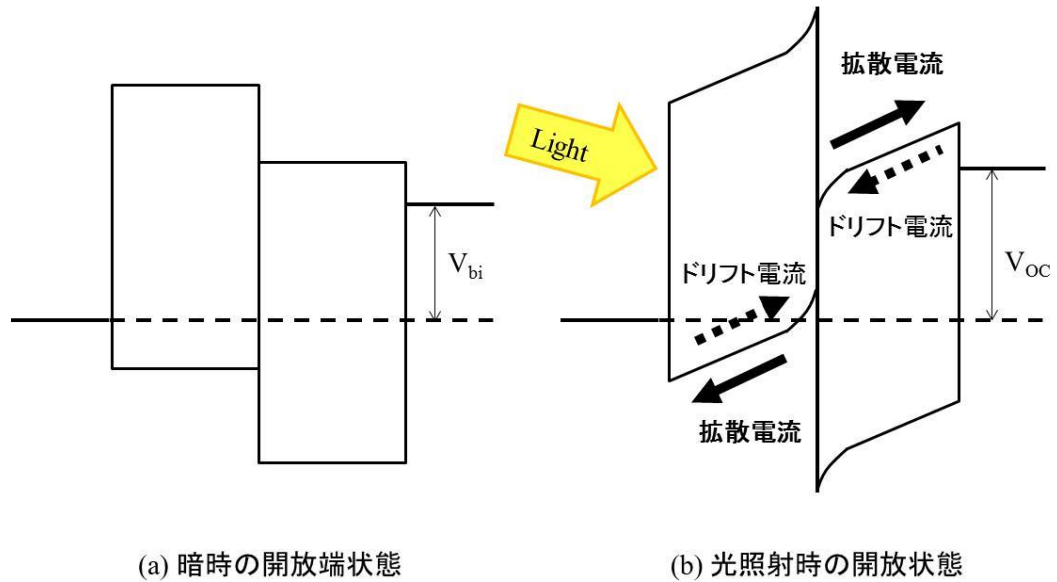


Fig.2-11 化学ポテンシャルモデル

バルクヘテロ接合型素子では活性層全体に **pn** 接合部が存在するため、あらゆる場所でキャリアが発生していると考えられる。そのため活性層内部のキャリアの濃度勾配による化学ポテンシャルのみで光起電力が得られるとは考えにくい。しかし、**p-i-n** 構造のようにキャリアの濃度分布をある程度コントロールできる構造にすることで、 V_{OCmax} の増加が見込めると考えられる。

2-5 素子の界面現象

有機薄膜太陽電池の開放端電圧 V_{oc} は 2-3 節のいくつかのモデルを複合させたようなものになると考えられるが、光電変換の原理的には(2-28)式のように材料系に大きく依存すると考えられる。これらのモデルで議論されているのはあくまでも得られうる最大の $V_{oc}(V_{ocmax})$ であるが、殆どの場合実際に V_{ocmax} ほどの値が得られたという例はない。実際、P3HT:PCBM 系であれば理論上は 1V の V_{oc} を得られるはずであるが、陰極バッファ層なしでは 0.4 V 程度の V_{oc} しか得られない。

この V_{oc} のロスの原因として考えられるのが、一つは D/A 界面での励起子解離に伴うエネルギーロス、もう一つが活性層/金属接合界面でのキャリア移動時のロスである。活性層/電極界面にバッファ層を挿入することで V_{oc} が向上することを考えると、バッファ層なしでは材料の持つポテンシャルを十分に発揮できていないことになる。本章ではこの接合と界面に着目し、本研究の要点であるバッファ層の役割とともに解説する。

【金属/半導体界面モデル】^[2,16,17]

半導体と金属の Schottky 接合を形成させると、その界面でフェルミ準位を一致させるために金属と半導体のフェルミレベルの差に相当するバンドベンディングが起こるということは 2-2 節で説明した。しかしながら有機半導体は無機半導体と比較してキャリア密度が小さいため、このようなバンドベンディングは起きないとする考えが一般的である(Fig.2-12(a))。

また、接合時に両者の真空準位(Vacuum level : VL)が一致することはあまりなく、接合時に界面に分極が生じることで電気二重層が形成されて界面にポテンシャルのズレが

生じ、真空準位シフトが起こることも多く報告されている(Fig.2-12(b))。この真空準位シフトの量(Δ)は材料によって異なるが、1eV を超えることも報告されている。有機半導体の HOMO-LUMO ギャップが 1.5-3.0 eV 程度であることを考えると、真空準位シフトの影響が実際のデバイスにおいても無視できないことが分かる。

この電気二重層の形成の起源には諸説あるが、金属-有機半導体間の化学結合の形成や電荷の移動によるものといった化学的効果と、鏡像効果や push back 効果、界面準位との電荷の授受や有機分子の永久双極子によるものといった物理的効果がある(Fig.2-13)。この他にも金属のフェルミレベルが有機物のイオン化エネルギーや電子親和力に近い場合に、HOMO や LUMO へ整数個の電荷移動が生じるという整数電荷移動モデルもある。

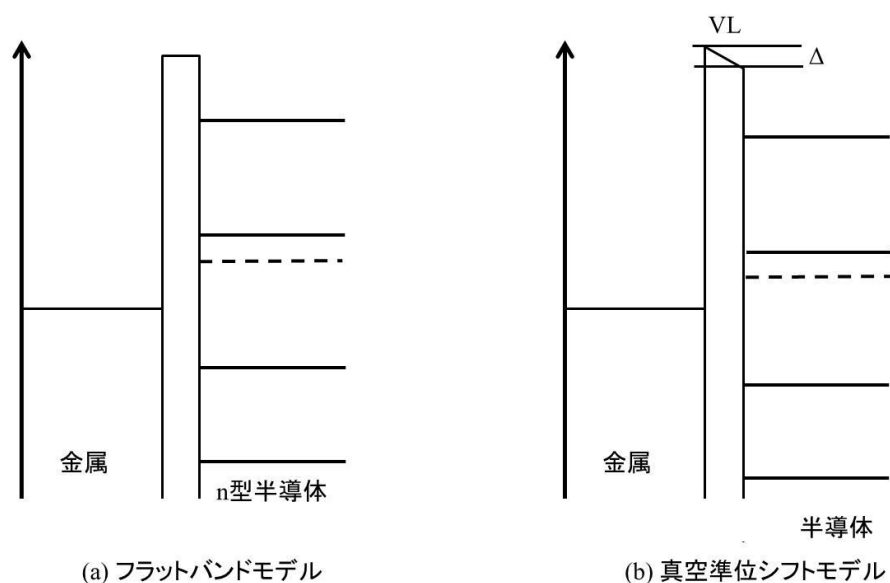


Fig.2-12 金属/半導体界面の電子構造

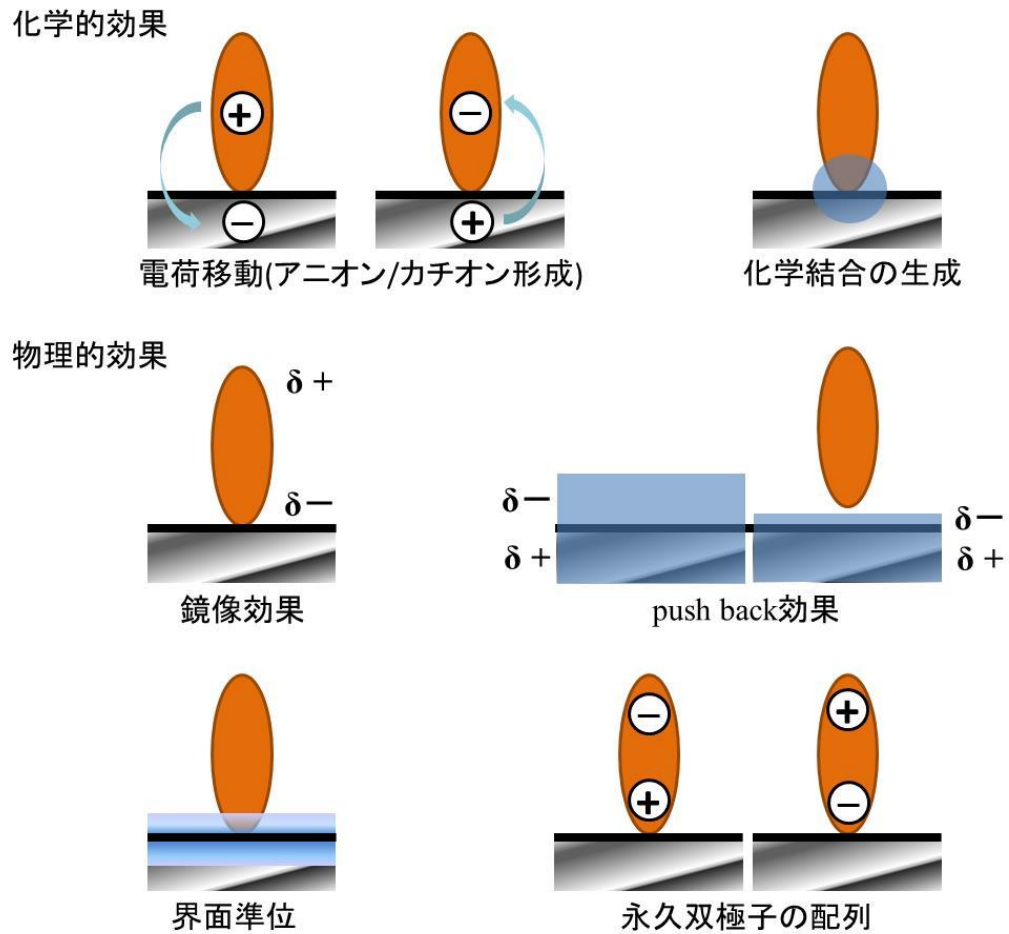


Fig.2-13 界面電気二重層の成因として提案されているもの^[64]

●バッファ層の役割

(1) エネルギーアライメント

有機薄膜太陽電池のキャリア輸送の時の活性層/金属電極界面に着目する。アクセプターの LUMO から金属陰極に電子が移動する時、殆どの場合にエネルギー準位の差(有機 EL における注入障壁)が存在する。電子はエネルギー準位の低い方へ移動していくため、

電子のポテンシャルは正孔のポテンシャルに近づく。これによって本来得られる V_{oc} からのロスが発生する(MIM モデルに近い考え方)。

そこで用いられているのが、エネルギーアライメント型バッファ層である。Fig.2-12 のフラットバンドモデルにおいて、前述のように電気二重層が存在すると真空準位のシフトが起こる。前述の電気二重層の説明では有機層の分子と金属の相互作用であるとしているが、ここではその界面に新たに材料を挿入することで電気二重層を発生させる。この時アクセプターの LUMO と金属の仕事関数の差は減少しており、結果として V_{oc} のロスは減少する。これをエネルギーレベルのアライメント(整合)と呼ぶ。このメカニズムによってバッファ機能が発現している例が絶縁性ポリマー^[18]や LiF ^[19]等の材料系である。例えばフッ素修飾 PCBM(F-PCBM)を活性層中に導入すると、界面に析出した F-PCBM が界面双極子を誘導し光電変換効率が向上することが報告されている^[20]。また陽極側ではドナーの HOMO、正孔、陽極の仕事関数から同様のメカニズムによるバッファ層が開発されている。本研究室の過去の研究成果で、ハイパーブランチポリスチレンで被覆した金ナノ粒子(HPS-Au)を ITO 上に積層することで Au に負電荷を、鏡像効果で ITO に正電荷を持つ電気二重層を形成し、 V_{oc} が向上したという報告がある(Fig.2-14)^[21]。また、Ca や Ba などの低仕事関数アルカリ土類金属を界面に挿入することで電極と合金を形成させ仕事関数を低下させ、真空準位シフトなしにアライメントを起こすものもある。これらは高い素子性能を示す反面、真空蒸着法によってしか作成できないことや大気安定性に劣るといった問題がある^[22]。

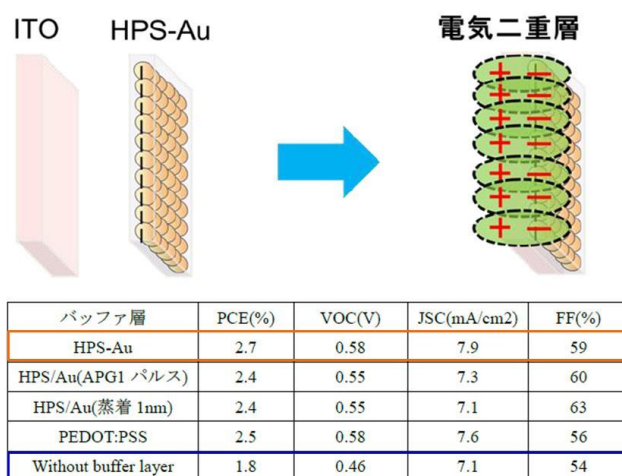


Fig.2-14 HPS-Au 陽極バッファによる V_{OC} の向上^[21]

(2) キャリアの選択的抽出/ブロッキング

J-V 特性は理想的にはダイオード電流(暗電流) J_d を光起電流 J_{ph} だけ負の方向にシフトした形になる。グラフおよび等価回路上では V_{OC} は J-V カーブと $J=0$ の交点であり、この逆方向飽和電流を抑制することができれば V_{OC} は向上する。これは式(2-6)からも明らかである。特にバルクヘテロ接合では活性層の表面でドナーとアクセプターが混在しており、逆方向飽和電流が流れやすい。実際バッファ層がない場合、暗電流の立ち上がりは低電圧領域で起こり、結果として V_{OC} はほとんど現れない。

そこで、特に深い HOMO 準位(VB)もしくは浅い LUMO 準位(CB)を持つ材料を活性層/電極界面に挿入することで J_d を抑制する材料を用いる。陰極側に配置されるものを電子抽出層もしくはホールブロッキング層(Fig.2-15)、陽極側に配置されるものを正孔抽出層または電子ブロッキング層と呼ぶ。

このメカニズムによってバッファ機能が発現している例が金属酸化物^[23]などである。例えば酸化チタン TiO_2 ^[24]や酸化亜鉛 ZnO ^[25]は活性層材料の HOMO と比較して非常に深い価電子帯準位を持っており、活性層から陰極側への正孔の輸送を妨げるホールブロッキング層として機能する。金属酸化物やその前駆体は活性層を溶解しない極性溶媒に可溶、かつ穏和な条件で製膜できるものも多く、上部バッファ層によく用いられている。下部バッファ層に用いる場合には高温での熱処理が可能であり、結晶性の高い薄膜が得られたり、結晶成長による構造制御を行ったりする^[26]。

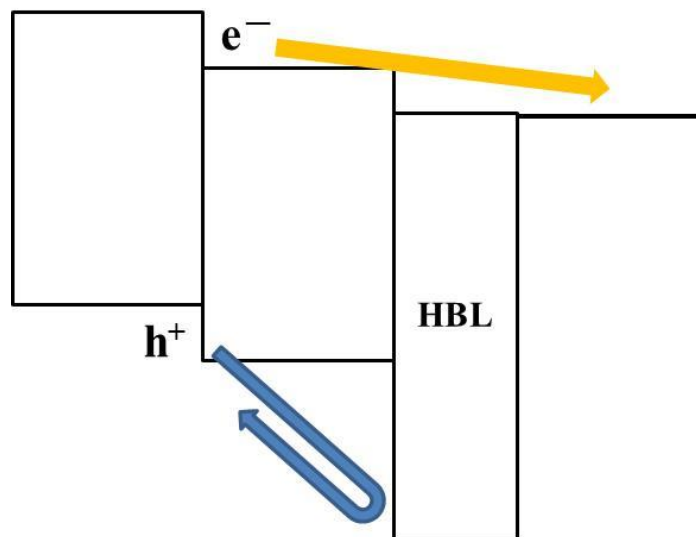


Fig.2-15 ホールブロッキング層の概念

第2章 参考文献

- [1] 平本昌宏, “有機太陽電池” 応用物理第 77 巻第 5 号 (2008)
- [2] 安達千波矢, “有機半導体のデバイス物性”, 講談社 (2012)
- [3] 松尾豊, “有機薄膜太陽電池の科学”, 化学同人 (2011)
- [4] 高橋清, “森北電気工学シリーズ 4 半導体工学”, 森北出版株式会社 (1975)
- [5] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, **1995**, 270, 1789-1791.
- [6] 宇佐美德隆、石原照也、中嶋一雄, “太陽電池の物理”, 丸善株式会社 (2010)
- [7] 高橋 清, '太陽光発電', 森北出版 (1980)
- [8] Parker, I. D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light - Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656-1666.
- [9] Li, G.; Chu, C. -.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 253503.

- [10]Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Camaioni, N. The Role of Buffer Layers in Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 285-310.
- [11]Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
- [12]Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. Three - Layered Organic Solar Cell with a Photoactive Interlayer of Codeposited Pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1062-1064.
- [13]Dyakonov, V. The Polymer-Fullerene Interpenetrating Network: One Route to a Solar Cell Approach. *Physica E* **2002**, *14*, 53-60.
- [14]Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells -Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- [15]Gregg, B. A.; Hanna, M. C. Comparing Oorganic to Inorganic Photovoltaic Cells: Theory, Experiment, and Simulation. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605-3614.
- [16]Ishii, H.; Hayashi, N.; Ito, E.; Washizu, Y.; Sugi, K.; Kimura, Y.; Niwano, M.; Ouchi, Y.; Seki, K. Kelvin Probe Study of Band Bending at Organic Semiconductor/Metal Interfaces: Examination of Fermi Level Alignment. *physica status solidi (a)* **2004**, *201*, 1075-1094.

- [17] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605-625.
- [18] Dekman, I.; Brener, R.; Frey, G. L. Thermal Metal Deposition Induces Segregation in Polymer Thin Films: A Demonstration on OPVs. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6522-6525.
- [19] Ahlswede, E.; Hanisch, J.; Powalla, M. Comparative Study of the Influence of LiF, NaF, and KF on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163504.
- [20] Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. Self-Organized Buffer Layers in Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2211-2216.
- [21] 行武 紀昭, 卒業論文, 九州大学工学部エネルギー科学科, **2012**
- [22] Reese, M. O.; White, M. S.; Rumbles, G.; Ginley, D. S.; Shaheen, S. E. Optimal Negative Electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053307.
- [23] Zilberberg, K.; Meyer, J.; Riedl, T. Solution Processed Metal-Oxides for Organic Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4796-4815.

- [24] Waldauf, C.; Morana, M.; Denk, P.; Schilinsky, P.; Coakley, K.; Choulis, S. A.; Brabec, C. J. Highly Efficient Inverted Organic Photovoltaics using Solution Based Titanium Oxide as Electron Selective Contact. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233517.
- [25] Yang, T.; Cai, W.; Qin, D.; Wang, E.; Lan, L.; Gong, X.; Peng, J.; Cao, Y. Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6849-6853
- [26] Takanezawa, K.; Hirota, K.; Wei, Q.; Tajima, K.; Hashimoto, K. Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7218-7223.

第 3 章

有機薄膜太陽電池の作製法 および評価法

3-1 はじめに

本章では第2章で学んだ有機太陽電池の仕組みを基に、実際に有機太陽電池素子を作製する上で必要な事柄について述べる。

3-2 節の有機太陽電池材料では、本研究で用いた材料について述べる。実際に作製する上で注意すべき点は勿論のこと、研究データを考察する際に参考になる情報を載せている。また、本研究で用いた新規材料については、それを用いた実験の章で説明する。

3-3 節の有機薄膜調製法及びESDUS法の概要では有機薄膜の作製法として用いられてきた手法を記述した。本論文で取り上げた手法は一般的なものであり、特に湿式法は今後発展し得るものばかりである。また本研究室独自の技術であるESDUS法についてその概要、製膜の注意点、得られる薄膜の特徴を述べる。

3-4 節の素子作成法では各章で共通する素子作成法(基板作製法および上部電極作製法)について述べる。活性層とバッファ層については各章の実験項で述べる。

3-5 節の有機薄膜物性評価法では紫外-可視吸収スペクトル(Ultraviolet-Visible : UV-Vis)測定、光電子収量分光(Photoelectron Yield Spectroscopy : PYS)測定、原子間力顕微鏡(Atomie Force Microscopy : AFM)観察について述べる。

3-6 節の素子特性評価法では電流-電圧測定および等価回路パラメータの算出法について述べる。

3-2 有機太陽電池材料

3-2-1 電極材料

● Indium tin oxide (ITO)、インジウム-スズ複合酸化物

酸化インジウム(In_2O_3)に数%の酸化スズ(SnO_2)を添加した化合物。高い導電率と広い波長域における透過率をもつため、液晶パネルや有機ELなどのフラットパネルディスプレイ向けの電極として多用されている。本研究ではガラス基板上にスパッタリング法で形成したITOを使用した。元々の仕事関数は4.6 ~ 4.8 eVであるが、UV光を照射することで、5.1 eV程度まで増加することが知られている^[1]。

有機太陽電池の分野ではその大きい仕事関数を活かして正極に用いられることが多いが、負極バッファ層と組み合わせて負極に用いられることもある。本研究で用いるITOガラス基板は、三谷真空工業製の膜厚150 nm、面抵抗10 Ω/sq 、波長550 nmの透過率85 %以上である。

● アルミニウム(Al)

仕事関数が小さく、比較的安定なため陰極材料に用いられる。仕事関数は4.2 eV程度である。紫外光から赤外光まで高い反射率を持ち、効率良く素子内部で光を吸収できる。真空蒸着する場合、有機層へのアルミニウム原子の侵入を防ぐため、蒸着レートに注意する必要がある。本研究では順積み素子の陰極および逆型素子の陽極として、ニラコ製の直径1 mm、純度99.95 %のものを用了。

3-2-2 バッファ材料

- poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)^[2]

陽極バッファ材料として広く知られ、分散水溶液の状態で使われる。PEDOT:PSSをITO上に塗布することでITOの突起部を覆い表面を平坦化することができ、有機層の密着性を向上させる効果がある。PEDOTおよびPSSの化学構造をFig. 3-1に示す。

ITO/PEDOT:PSS電極の仕事関数はおおよそ5.0 eVである。PEDOT:PSSは強酸であるスルホン酸を含み、また吸湿性ももつため素子の劣化を促すという報告もある^[3]。本研究では、PEDOT:PSS(Clevios: PVP AI 4083)を使用した。

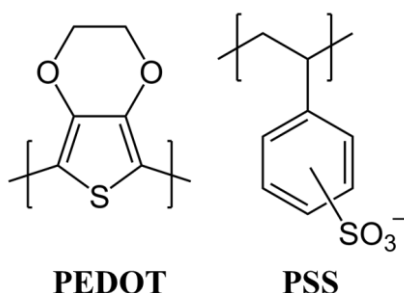


Fig.3-1 PEDOT および PSS の分子構造

- 三酸化モリブデン(MoO_3)^[4,5]

MoO_3 は有機 EL の陽極バッファ層材料として有名な材料であり、有機太陽電池でも陽極バッファ層として用いられる。 MoO_3 の真空蒸着膜中には酸素欠陥が存在し、厳密には MoO_{3-x} となっている。この酸素欠陥は Mo^{6+} を Mo^{+4} や Mo^{+5} に還元しており、自身はプラス電荷を持って存在している(V^{+2} 、 V^{+})。これらはバンドギャップ内に新規アクセプター準位を形成し、有機層と相互作用することで特性を向上させると言われている。本研究で用いる MoO_3 は三津和化学薬品製の純度 99.9999 %である。

● フッ化リチウム(LiF)

LiF は陰極バッファ層として用いられる。絶縁性の材料であるが、極薄膜として挿入することで変換効率を向上させることが報告されている^[6]。これは Li-F 間の分極が界面で真空準位シフトを発生させ、エネルギーアライメントを起こしている説が有力である。また活性層や陰極への Li ドーピングによるものという説もある。本研究では和光純薬工業製、純度 >98.0 % のものを用いた。

● ポリエチレンイミン (PEI)

PEI は逆型太陽電池の陰極バッファ材料として用いられる水溶性の高分子材料である。ITO と相互作用し、分子中のアミンが正に、ITO 表面が負に帯電することで界面に電気二重層を発生させることで仕事関数を減少させることが出来、ITO を陰極として用いることが可能である^[7]。本研究では和光純薬工業製、平均分子量 1800 のものを用いた。化学構造を Fig. 3-2 に示す。

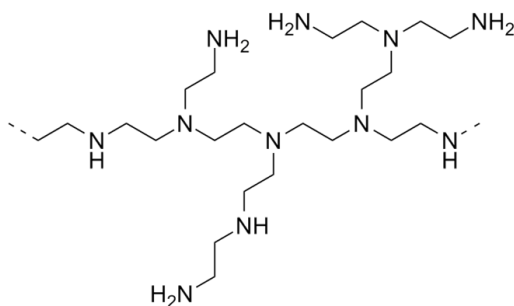


Fig. 3-2 PEI の化学構造

● フラーレン(C₆₀)

C₆₀は有機太陽電池のn型アクセプター材料として有名な材料であり^[8]、誘導体も含めると高効率な有機太陽電池には欠かせない材料と言える。炭素元素60個からなるサッカーボール型の π 共役系分子であり、トルエンの不完全燃焼法により工業的に生産されて

いる。Fig.3-5にC₆₀の化学構造を示す。LUMO = 4.5eV、HOMO = 6.2eVである。

C₆₀の特徴はその電子特性と光化学特性にある^[9]。電子特性として、C₆₀はドナーから電子を受け取ると返しにくい(逆電子移動(back electron transfer)が遅い)という特性を持つ。これはC₆₀が電子を受け取った際に60個の炭素原子が電子の非局在化を引き起こし、エネルギー的に安定となるためである。またサッカーボールのような構造のおかげで電子を受け取った際の構造変化も小さいため、再配列エネルギーが小さい。光化学特性としては、励起状態が三重項励起状態となることが挙げられる。C₆₀の高い対称性は一重項から三重項の項間交差をほぼ100%で起こす。そのため励起子寿命が長く、励起子拡散長は13 nmと非常に長い。本研究ではその深いHOMO準位からホールブロッキング効果を期待して用いた^[10]。本研究で用いるC₆₀はフロンティアカーボン製 nanom purple SUH(純度 99.5 %)である。

3-2-3 活性層材料

● Poly(3-hexylthiophene)-2,5-diyl (P3HT) ^[11]

ポリチオフェン類は有機太陽電池のp型ドナー材料として頻繁に用いられる。その中で最も用いられているのがP3HT である。P3HT はポリチオフェンの側鎖にヘキシル基を導入したものであり、多くの有機溶媒に溶け、塗布製膜が可能である。

P3HT にはチオフェン環の第3位が2箇所存在するため、2種類の重合形式が存在する。これらをHead-to-Head 型とHead-to-Tail 型と呼ぶ(Fig.3-3)。Head-to-Head 型の場合、隣り合うチオフェン環の側鎖が立体障害となるため、チオフェン環が回転し同一表面上に位置しない。一方、Head-to-Tail 型では側鎖は立体障害とならず、チオフェン環は同一平面上に位置することができる。単純にP3HT を合成した場合、Head-to-Head 型と

Head-to-Tail 型が均等に存在したRegiorandom なP3HT が得られる。Regiorandom P3HT ではHead-to-Head 型の部分で主鎖が折り曲がった構造をとる。一般的に導電性高分子の電気伝導は主鎖方向が支配的であるため、Regiorandom では電気伝導が抑制される。これに対しHead-to-Tail 型のみをP3HT をRegioregular と言い、現在ではP3HT と表記した場合はこれを指す。

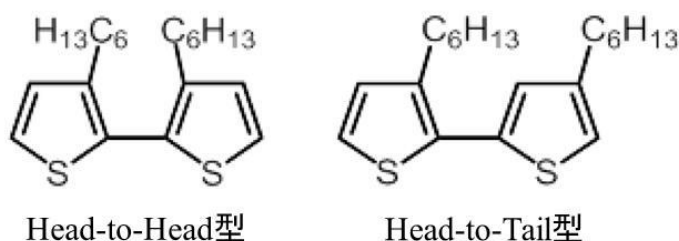


Fig.3-3 重合形式の異なるP3HT

P3HTのHOMO準位は4.9-5.0eV、LUMO準位は2.9-3.0eVであり、結晶性が高い。本研究で用いるRegioregular P3HT はRieke Metals 製をSigma Aldrich から購入した(Head-to-Tail結合 >98.5 %、Mn = 15000~40000)。

- poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl] (PSBTBT)

ローバンドギャップポリマーと呼ばれる材料の一種であり、P3HT と比較してバンドギャップが小さい。バンドギャップが狭く長波長域の光の吸収ができるため J_{sc} が大きく、また HOMO が深いため大きな V_{oc} が得られる材料である^[12]。

PSBTBT はジチエノシロール(dithienosilole)とベンゾジアゾール(benzothiadiazole)の共

重合体であり、ジエノシロールユニットのビス(トリメチルスタニル)誘導体と、ベンゾチアジアゾールユニットのジブロマイドの $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を用いた Stille カップリングにより重合反応は行われる。光学バンドギャップは 1.45 eV 程度であり、近赤外領域である 850 nm 付近に吸収端をもち、短波長側に吸収帯をもつ PC_{70}BM と組み合わせることで高い光電変換効率(5.1 %)が得られている。構造式を Fig. 3-4 に示す。LUMO = 3.5 eV、HOMO = 5.0-5.15 eV であり、非晶性である。

本研究で用いた PSBTBT は、台湾有機 EL 材料メーカー Luminescence Technology 社から購入した。Mn=10000~30000 と公表されている。

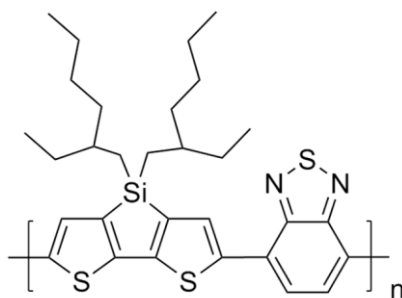


Fig. 3-4 PSBTBTの化学構造

● phenyl C_{60} -butyric acid methyl ester(PCBM)^[9]

PCBMはフラーレン誘導体の中で最もよく利用される材料である。 C_{60} はLUMOが深すぎることや有機溶媒に対する溶解度が低いという欠点を持ち、PCBMは溶解度を改善するために有機基を取り付けたフラーレン誘導体の代表格である。Fig.3-5にPCBMの化学構造を示す。LUMO = 3.7 eV、HOMO = 6.1 eVである。

PCBMは C_{60} とほぼ同等の電子、光化学特性を持ち、溶媒に可溶という優れた材料であるが、薄膜にした際に溶媒を取り除きにくいと言われている。例えば、クロロベンゼンやジクロロベンゼンに溶解させたPCBMを再結晶すると、結晶格子に溶媒分子を取り込むことがわかっている。膜内に残った溶媒は時間経過や使用条件によって蒸発し薄膜の

モルフォロジーに影響を与え、素子特性や耐久性を悪化させる要因となる。一般的な素子作製では、熱処理や真空蒸着時に高真空下に曝すため溶媒が残っていないと仮定しているが、今後全塗布型有機太陽電池を開発していくためには、何らかの対策を立てる必要がある。本研究で用いるPCBMはフロンティアカーボン製 anom spectra E100H(純度 99.5 %)である。

● phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester(PC₇₀BM)^[13]

PC₇₀BMはPC₆₀BMに比べ可視光域に大きな光吸収帯をもつため、長波長域を主に吸収するローバンドギャップポリマーと相性が良い。また、PC₇₀BMとPC₆₀BMのLUMOエネルギー準位は非常に近いため^[12]、PC₆₀BMの電子的特性を保持しながら、集光効率を改善できると言われている。構造式をFig. 3-5に示す。LUMO = 3.9 eV、HOMO = 6.1 eVである。

本研究で用いた PC₇₀BM はフロンティアカーボン製 nanom spectra E110(純度 99 %)である。



Fig.3-5 C₆₀、PCBM、PC₇₀BM の化学構造

3-3 有機薄膜調製法^[4,14]

有機半導体を有機ELや有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池へ応用する場合にはナノオーダーの薄膜形成技術が必要となる。薄膜形成には材料の物性に合わせて、様々な手法が用いられている。本節では、現在用いられている有機薄膜作製法について述べる。また本研究室で開発された新規薄膜作製法であるESDUS法についてその概要や特徴を述べる。

3-3-1 乾式法プロセス

有機薄膜を形成する方法は大きく分けて乾式プロセスと湿式プロセスの2つがあり、乾式プロセスは物理気相成長法(Physical vapor deposition, PVD)と化学気相成長法(Cheical vapor deposition)に分けられる。特長として、触媒や溶媒なしで緻密な膜を得ることができる点が挙げられる。欠点として、真空が必要であるためにコストが高く、また大面積化に不利であることが挙げられる。

本研究では真空蒸着を用いたので、それについて述べる。

● 真空蒸着法

10^{-4} ~ 10^{-5} Pa の真空中で蒸着物質を加熱することで昇華させ、上方に設置した基板上に堆積させる方法である。高分子などの熱分解を起こすものは分子量が低下してしまう等構造が変化するため製膜が困難であり、一般的には低分子の有機薄膜作製に用いられる。薄膜の厚みは内部に設置した膜厚センサーを用いて in-situ 測定可能であり、製膜速度と厚みを決定できる。Fig.3-6 に真空蒸着装置の概略図を示す。本研究ではエイコーエンジニアリング製蒸着装置 EO-6 を用いた。

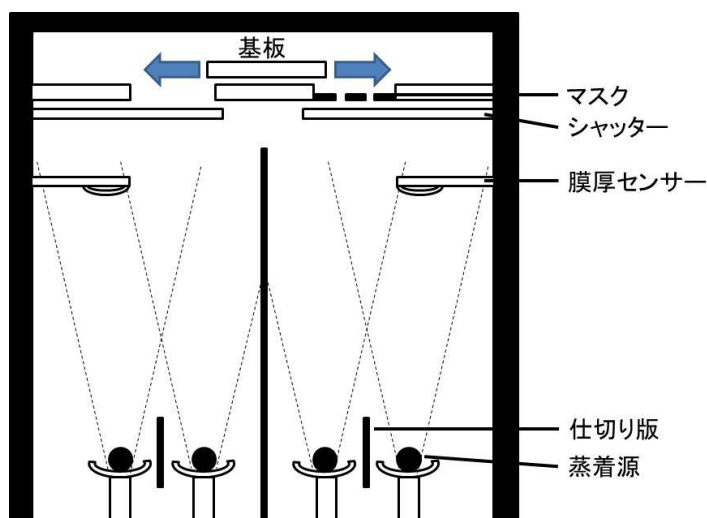


Fig.3-6 真空蒸着装置の概略図

3-3-2 湿式プロセス

湿式プロセスは材料を有機溶媒に溶解させた後基板上に塗布する塗布法と、溶液中で高分子を合成させながら基板上で高分子薄膜を形成する重合法に分けられる。湿式プロセスは乾式と比較してコストが小さい、材料の利用率が高い、大面積化やロールツーロールの大量生産が容易であると言った利点から工業的に期待されている。特に有機半導体デバイスの強みである低コスト性はこの湿式プロセスによるところが大きい。一方膜厚の均一化や高分子材料の連続積層、不純物の防止が困難であるといった実用化への課題もある。加えて有機溶媒、特にクロロホルムやオルトジクロロベンゼンといったハロゲン化溶媒の毒性も問題視されており、非毒性の代替溶媒の探索も行われている。湿式プロセスにはスピコート法、キャスト法、ドクターブレード法、ディップコート法、スプレー法、インクジェット法、ゾルゲル法、スクリーン印刷、電解重合法、電着法、電気泳動法、交互吸着法などがある。ここではこれまでに報告されている塗布プロセスのうち代表的なものおよび本研究に関連する方法について述べる。

● スピンコート法^[15,16]

高分子溶液を滴下した基板を回転させることで薄膜を形成する手法である。膜厚は溶液濃度やスピンの回転速度、溶媒の沸点(蒸発速度)に依存する。実験室レベルでは簡単に平坦な薄膜を得ることができ膜厚の制御も容易であるが、大面積化が難しいため実用的ではない。材料ロスが大きい、基板の濡れ性が悪いと製膜が不可能であるといった問題もある。スピンの概略図をFig. 3-7に示す。

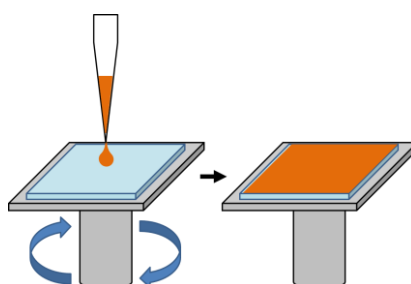


Fig.3-7 スピンコート法の概略図

● ディップコート法^[15]

溶液に基板を浸し、引き上げた際に基板上に残存した溶液を乾燥させ薄膜を形成する手法である。作製手順は塗布法の中で最も簡単であり、膜厚は溶液濃度と挿引速度に依存する。ピンホールが出来にくい手法であるが、基板全体を一定の膜厚にすることが困難である。また基板と材料の相互作用を利用する浸漬法や、気液界面で自己組織化した Langmuir – Blodgett(LB)膜を基板引き上げ時に吸着させる LB 法、金属アルコキシドを製膜した後水中で加水分解させ金属酸化物薄膜を形成する表面ゾルゲル法等などもある。本研究では自己組織化バッファの作製法として浸漬法を用いた。

● スプレーコート法

高分子溶液をガスと同時に送り込むことで、基板上に噴霧し、薄膜を形成する手法である。スプレー口の口径によって製膜箇所をある程度制御できる。膜厚は溶液濃度や溶媒の沸点、基板温度、噴霧速度、噴霧時間に依存する。一般的に塗り斑が大きいため実験室レベルでの研究には向かないが、コンピュータ制御によって大面積製膜が容易であり実用化に向けて精力的に研究されている手法である。後述するESDUS法もスプレーコート法の一つである。他にも基板を高温に加熱し、基板表面あるいは基板上方で材料を熱分解させて製膜するスプレー熱分解堆積(SPD)法なども報告されている。

● インクジェット法

高分子溶液をインクジェットノズルから基板に向けて吐出し、溶液が基板上を濡れ広がることで製膜する手法である。膜厚は溶液濃度に依存する。プリンタなどに応用されている確かな技術である上、高精細で大面積化も可能なため研究されている。

3-3-3 Evaporative Spray Deposition using Ultradilute solution (ESDUS)法^[17-21]

有機太陽電池の高効率化を達成するための問題点として、まず高分子材料の溶媒への溶解性が挙げられる。素子特性の向上のためには電荷移動度や耐久性の高い新規材料の開発が求められ、このような新規材料には π 共役系の発達した剛直な骨格や強い分子間相互作用を導入するような分子設計が必要となる。このような構造を持つ材料は溶解性に乏しいことが多く、従来の湿式法では数 wt%の溶液を用いる必要があるため実用が困難である。2つ目に高分子薄膜の積層構造の構築が困難であることが挙げられる。性質の異なる複数の材料を積層することは高効率化に欠かせない技術であるが、一般的に上層を積層する際に溶媒が下層を侵食するため多層膜構造の構築は困難である。

これらの問題を解決する、以下の2つの条件を満たす薄膜作製法を確立することができれば、有機デバイスの更なる高性能化と低コスト製が可能となる。

- ①高分子材料の超希薄溶液(質量比で数~十数 ppm)から素子に応用可能な薄膜の作製
- ②同種の溶媒に可溶な複数の高分子材料の積層が可能な薄膜作製

本研究室では、これらを満たす新規薄膜作製法を確立すべく ESDUS 法の開発を行っている。

● ESDUS法による製膜

Fig.3-7 に本研究で用いた ESDUS 装置の概略図を示す。高分子材料はテトラヒドロフラン(THF)に数 ppm オーダーで溶解させたものを使用する。この溶液は送液ポンプを用いて、2 μm のフィルターを通してチャンバー内にある噴霧器に供給される。溶液は N_2 キャリアガスと混合され、粒径 10 μm 程度のアエロゾルになる。温度調節されたチャンバー内で溶媒が気化されアエロゾルは急速に濃縮される。その後ノズルを通してセラミックヒーターで加熱された基板表面に吹き付けられ、付着・堆積し薄膜を形成する。

● ESDUS装置構成

[Nebulizer]

本装置の噴霧器には衝突型微霧発生ノズル（霧のいけうち製、AKI37）を用いた。これはノズル内部で不活性ガス的高速の流れを利用して微粒化した液滴同士をノズルより噴射、衝突させることで、さらに微細粒子を発生させることができるものである。このためエアロゾル（液滴）の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 程度まで小さくすることができ、さらに粒子径分布の幅の狭い均質なエアロゾルが得られる。

[First chamber]

発生したエアロゾルは効率よく基板に吹き付けられなければならない。そのため発生したエアロゾルがチャンバー壁面に直接付着しない程度の大きさが必要と考えられる。噴霧器より発生したエアロゾルはガス圧や液圧にもよるが、その噴霧幅はエアロゾル発生部分から50 cmの高さでは40 cm程度で100 cmの高さでも60 cm程度に抑えられている。本研究で使用した装置のチャンバーのエアロゾル生成箇所は底面内径が40 cm、高さが150 cmの筒状の形状をしている。またエアロゾル生成箇所の上部に底面内径40 cm、高さ30 cm、円錐角度90 度の円錐状のものを設け、配管を通してノズル部分にエアロゾルを導く構造をとっている。また、経路の途中を曲げることで比較的大きなエアロゾルをトラップし、基板に到達するエアロゾルの粒径分布の幅をさらに狭くしている。チャンバーはステンレス製で内面はテフロンコーティングがされている。

[Second chamber]

Second chamber は製膜室になっており、基板上で製膜を行う。パスボックスを経由して大気に晒すことなくグローブボックスに搬出することができる。

[Heater]

発生したエアロゾルに含まれる溶媒の揮発状態を制御するため、チャンバー、ノズルの外面にラバーヒーターを巻きつけている。また噴霧前の窒素ガスの流路にもヒーターを取り付けてガス温度も制御している。熱電対を数箇所に設け温度を $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ で制御することで膜の再現性を高めることができる。

[Nozzle]

ノズルは取り替え可能で、様々な形、口径のノズルを使用できる。本研究では丸穴ノズルおよびスリットノズルを使用した。基板への高分子の吸着率は基板直上でのキャリアガス線速度に依存するので、流速に応じてノズル口径を変える必要がある。また基板とノズル間の距離は任意に調整することができる。この距離を大きくしすぎると高分子の基板への付着量は減少してしまうが、短くしすぎると装置全体に圧力がかかりノズル部分で激しい乱流が生じ、膜表面が粗くなるか付着量が減少する。

[Ceramic heater]

基板上に付着したエアロゾルに残っている溶媒を瞬間的に揮発させることで、基板上での凝集を防ぐことができる。したがって高分子材料が熱分解しない温度であればできるだけ高いことが望ましい。

Ceramic heater はステージの上に設置され、その上に一辺 30 mm で厚さ 1.5 mm の銅板を置いて基板ステージを形成している。Ceramic heater (坂口電熱製、MS-1000) は 25 mm \times 20 mm の平板上で 89 W/cm² の能力を有している。熱電対は銅板側面に穴を開け、その中に端子を挿入している。

[X-Y stage]

製膜中にノズル下で稼働させることで基板への製膜範囲を拡げ、膜の均一性を高めることができる。

[Cold trap]

気化した有機溶媒を回収するため排気の経路に設けている。冷却装置稼働により、本研究では約40 %の溶媒回収率であった。

[Fan]

気化した溶媒を含む爆発性ガスの送風ができる送風機(大西電気工業製、ポータブルファン防爆ベビー)を設置し、溶液噴霧中に稼働させることで chamber 内の余分な溶液を排除した。

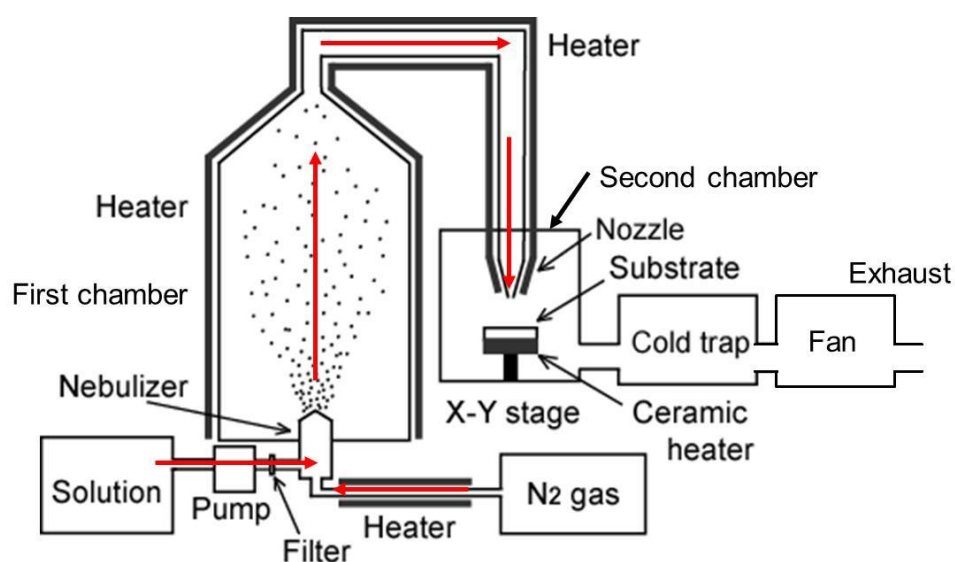


Fig.3-7 ESDUS 装置の概略図

● 均一な薄膜形成の概念

ESDUS法で均一な薄膜を形成するには、エアロゾルが含む溶媒の揮発を適切に行う必要がある。Fig.3-8にESDUS法で作製した膜の形態と温度の関係のイメージを、Fig.3-9にチャンバー温度と膜形態の変化を示す。

溶媒が過度に残ってしまうと下層を溶解してしまうだけでなく、コーヒーステイン現象が起きて材料が凝集してしまう。逆に乾燥しすぎると粒径の大きな高分子材料がそのまま堆積してしまうため、膜表面が粗くなる。これらを考慮して適切な温度設定をし、製膜中もそれを維持することが重要である。また添加溶媒量やその沸点も膜質に影響を与える。

さらに溶液やガスの流量などのパラメータも適切な値に設定して製膜しなければならない。また、噴霧時間が長時間になりすぎると温度調節が難しくなるだけでなく、溶媒雰囲気になるため膜表面が溶けやすくなることにも注意したい。

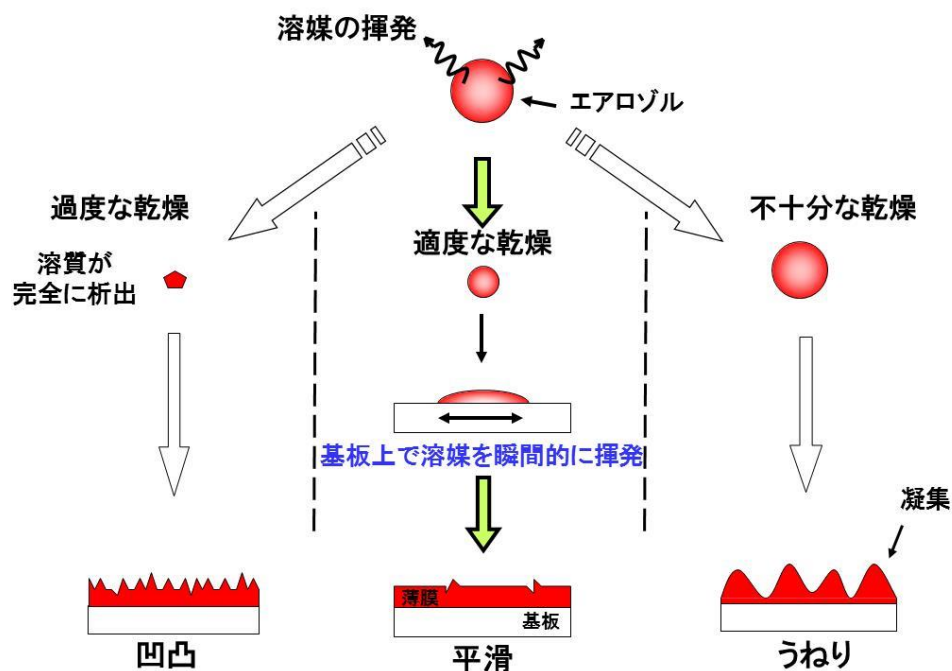


Fig.3-8 ESDUS法による膜形成の概念

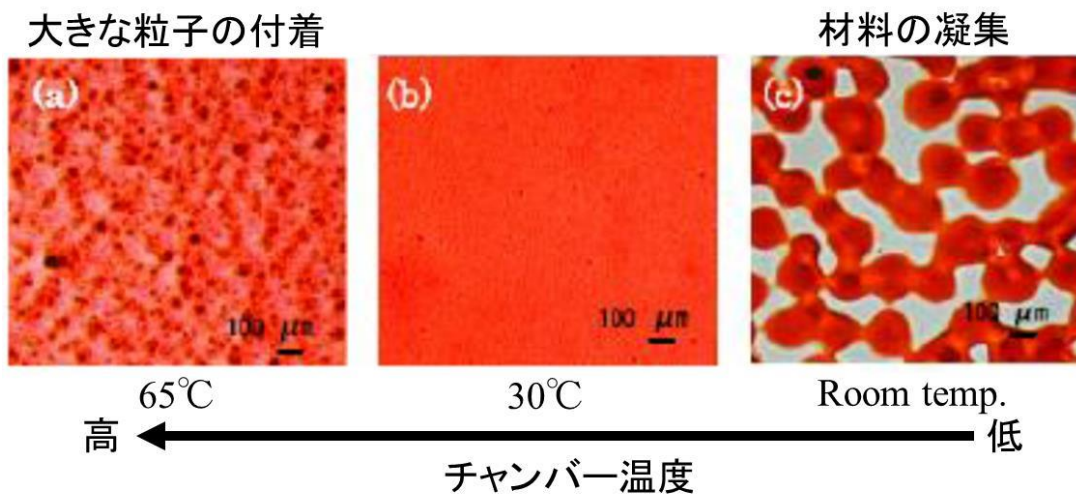


Fig.3-9 チャンバー温度を変えて製膜されたMEH-PPV 薄膜の光学顕微鏡像[20]

● ESDUS法で作製した膜の特徴

同じ材料を用いても作製法が異なると薄膜状態は異なる。そのためESDUS法においてどのような薄膜が作製されるのかを知る必要がある。先行研究では、同じ活性層材料(P3HT: PCBM = 1: 1)を用いて、スピncコート法とESDUS法で活性層を作製した場合の薄膜の状態を比較している^[21]。

Fig.3-10にスピncコート膜とESDUS膜の吸収スペクトルを示す。スピncコート膜では、Annealed薄膜ではPristine薄膜と比較して500 nm付近の吸収ピークの増大及び、550 ~ 600 nm付近の吸収ピークの出現が見られる。これは結晶性の高いP3HTがアニールにより結晶化し、 π 共役長が伸びた際に見られるレッドシフトという現象である。アニールによってP3HTドメインが成長していると考えられる。

ESDUS 膜ではアニールの有無で吸収スペクトルに変化は見られなかった。スピncコート膜と比較すると、アニールをかけたスピncコート膜の吸収波形と類似している。

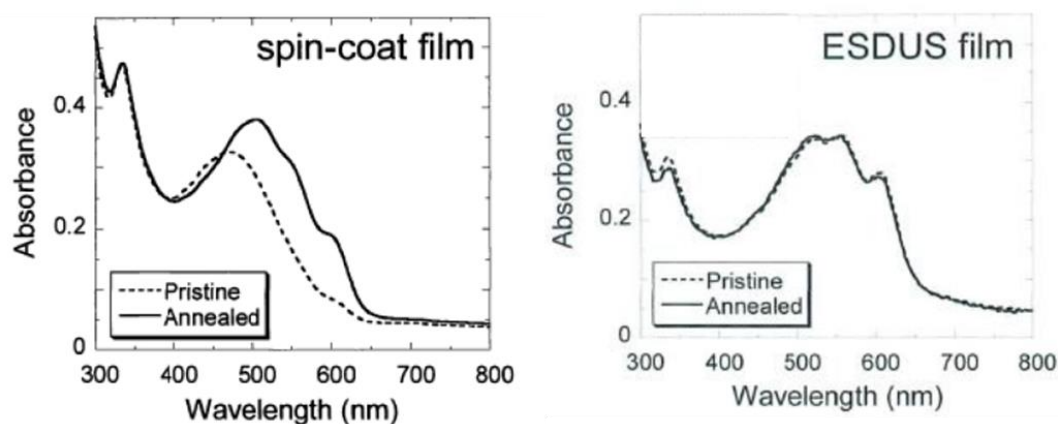


Fig.3-10 スピンコート膜と ESDUS 膜の吸収スペクトル^[21]

次にスピンコート膜と ESDUS 膜の XRD スペクトルを Fig.3-11 に示す。ESDUS 膜においてもスピンコート膜と同様に、基板に対して P3HT の分子面を立てた π スタック構造を反映した X 線回折ピークが出現した。ESDUS 膜ではアニールをしなくても P3HT のドメイン形成を示唆しており、さらにそのピーク強度からスピンコート膜よりも大きなドメインであることが確認された。つまりスピンコート膜ではアニール時に形成する構造が、ESDUS 膜では製膜中に構造形成が進んでおり、素子化に際しアニール処理を必要としないことが確認された。

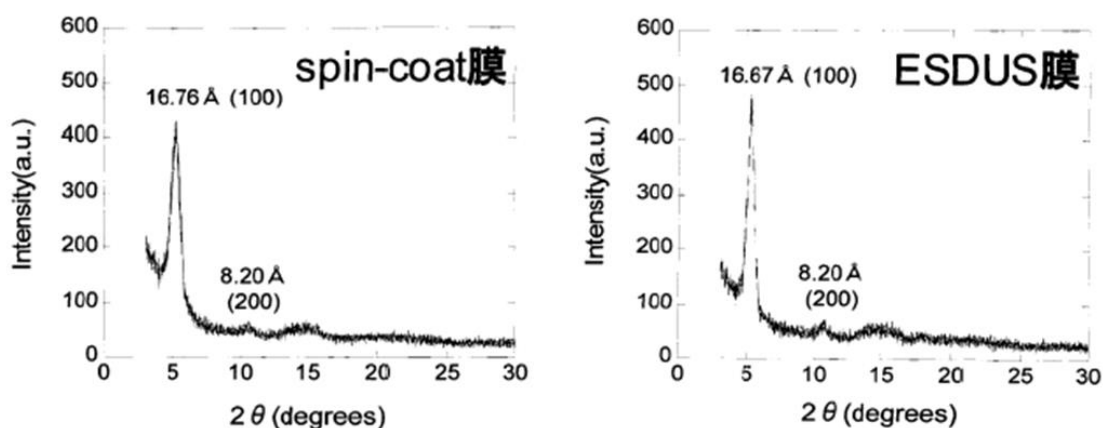


Fig.3-11 スピンコート膜と ESDUS 膜の XRD スペクトル^[21]

3-4 素子作製法

[ITO 基板の作製]

ITO 成膜ガラス基板(膜厚 150nm、表面抵抗 $10\Omega/\text{sq}$ 、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$: 三谷真空製)上に、スピncer(K-359S-1 : KYOWARIKEN 製)を用いて、ポジ型フォトレジスト (OFPR-800 : 東京応化工業製)をスピコート(1st.800 rpm /3 sec, 2nd. 1400 rpm /20sec)により製膜した。成膜後、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 5min 熱処理を行った。大気中で室温まで冷却した後、2 mm のストライプがパターンニングされた専用のフォトマスク(新興精機製)を基板上に乗せ、UV 露光機(ROBOLIGHT MODEL BOX-7 : Sunhayato 製)を用いて 7 min 露光した。その後、ストライプが見えるまで現像液(NMD-3 : 東京応化製)に基板を浸漬して余剰のレジストを除去し、イオン交換水に浸漬して洗浄した後、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 min 乾燥させた。基板を調製した王水(体積比 硝酸 : 塩酸 : イオン交換水 = 3 : 1 : 1)に 5 min 浸漬して余剰の ITO を除去し、イオン交換水で数回洗浄して王水を除去した後、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ /5 min 乾燥させた。冷却後、ガラスカッターを用いて基板を $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ にカットし、アセトンで洗浄してレジストを除去した。作製した基板のパターンを Fig. 3-12 に示す。

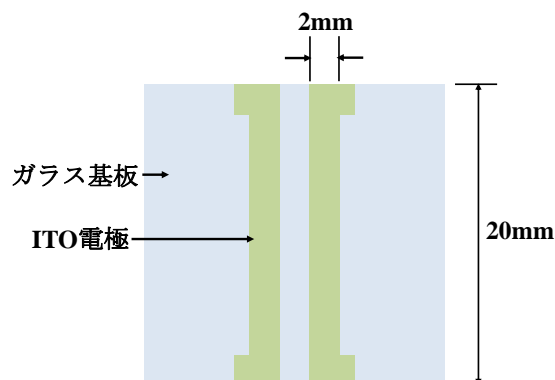


Fig. 3-12 ITO 基板のエッチングパターン

[基板の洗浄]

3.0 % 中性洗剤(ホワイ ト 7-NL : ユーアイ化成製)中で 5 min 超音波洗浄した。中性洗剤を入れ替えて 10 min、更に入れ替えて 15 min 超音波洗浄を行った。同様の作業をイオン交換水、アセトン、ソルミックス(エタノールを主剤とした混合アルコール溶剤)の順に行った。最後にエタノール中で保存した。

基板は使用直前に特級エタノールを用いて 5 min 煮沸洗浄を行い、その後エタノール蒸気による蒸気洗浄を行った。次に UV-O₃ クリーナー(NL-UV253 : 日本レーザー電子製)を用いて 20 min UV-O₃ 洗浄を行った。洗浄後基板は窒素ガスで機内を置換してから取り出した。この UV-O₃ 洗浄は、低圧水銀ランプからの 254 nm と 184 nm の輝線により空気中の酸素をオゾン化し、活性酸素種により基板表面の有機物を強制的に水と二酸化炭素に分解して表面を洗浄するもので、有機溶媒の煮沸洗浄では取り除くことの不可能な有機物を完全に取り除くために行っている。

基板の表面の清浄化は、単純に汚染物の除去だけでなく、それに伴い ITO 本来の仕事関数を発現させることにより素子特性に大きな影響を与える非常に重要な作業である。

[下部バッファ層の挿入]

下部バッファ層には、順積み素子の場合は PEDOT:PSS(Baytron P VP AI 4083)を用いた。スピncコート法により成膜し、アニールを行った。逆積み素子の場合は PEI を浸漬法によって作製した。詳細は各章で記す。

[活性層の形成]

一般的に従来法として多用されている手法は、昇華性の低分子材料であれば真空蒸着法により基板上に薄膜を調製する。また、高分子材料の場合、溶液プロセス(スピncコート法、ディップコート法、インクジェット法など)で薄膜を調製する。本研究では

ESDUS 法およびスピコート法を用いた。

[上部バッファ層の挿入]

上部バッファ層には、順積み素子の場合は陰極バッファ層として LiF または新規材料を用いた。LiF は真空蒸着法によって製膜した。新規材料はスピコート法及び ESDUS 法によって成膜した。

逆積み素子の場合は陽極バッファ層として MoO₃ を用いた。MoO₃ は真空蒸着法によって製膜した。

[上部電極の蒸着]

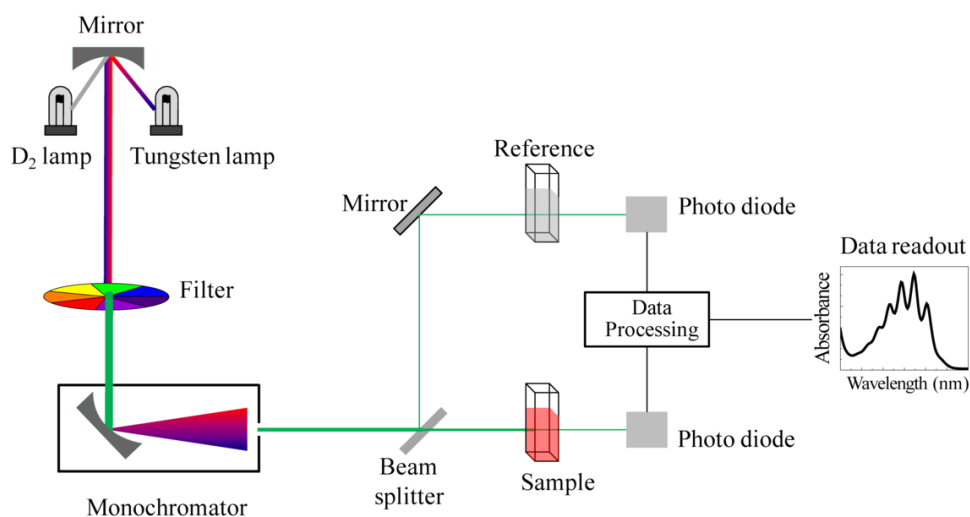
本研究では、電極の作製は一貫して真空蒸着法で行った。ITO のストライプパターンと直角に交差するように線幅 2.0 mm のストライプパターンのマスクを設置し、そのマスクを通して蒸着を行った。結果的に 2.0 mm×2.0 mm の面積をもった素子が完成する。また、電極作製時には金属原子の有機層への侵入を防ぐため、蒸着開始から 10 nm ~20 nm 堆積させる間は蒸着レートを小さくすることが重要である。(~15 nm : 0.8 Å/s、 ~30 nm : 1.5 Å/s、 ~100 nm : 3.0-3.5 Å/s)

3-5 有機薄膜評価法

【紫外-可視(UV-Vis) 吸収スペクトル測定】

紫外-可視分光法は原子核あるいは分子を周回している電子がエネルギーの低い軌道からよりエネルギーの高い軌道へ遷移する際の光吸収を測定する方法である。吸光度の大きさや吸収端波長や吸収スペクトルは非常に重要な薄膜物性であり、これらの結果から多くの情報を得ることが出来る。

本研究の UV-Vis 測定には UV-Vis-NIR 分光装置(UV-3150、島津製作所製)を使用した。光源から出た光は透過波長を制御された分光器を通して単色光となり、チョッパーによって位相の揃えられた2つの光に分けられる。分けられた単色光がスリットを通して光束が絞られ、マスクを通してそれぞれリファレンス（ガラス基板、正確には石英基板が望ましい）とサンプル薄膜を透過する。リファレンスの透過光強度とサンプルの透過光強度の差を検出することで吸収スペクトルが測定される。Fig.3-13 に測定の概略図を示す。本研究では、素子内の光吸収帯や吸光度を調べるために用いた。

Fig.3-13 UV-Vis 吸収スペクトル測定の概略図^[22]

【原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察及び膜厚測定】

AFM は Scanning Probe Microscopy (SPM) の一種である。特徴として、金属や半導体表面はもちろんのこと、絶縁体の表面もサブオングストロームオーダーで観察可能であり、基本的に絶縁体である有機薄膜の表面形態を観察するのに適している。

AFM は、小さな「てこ」(カンチレバー)と試料間に作用する原子間力を、てこの「たわみ」として検出する。カンチレバーのたわみを一定に保持した状態で、試料表面を走査することにより表面の形態を観察できる。装置概略図を Fig. 3-14 に示す。モードによりコンタクト型やタッピング型などがある。

コンタクトモードは試料表面にカンチレバーが接触した状態で操作するものであり、柔らかい試料を観察する際には表面を傷つける恐れがあり不適切である。一方、タッピング型はカンチレバーを発振させて試料表面をタップしながら走査するため、表面への損傷を抑止する効果がある。本研究における AFM 観察(セイコーインスツルメンツ社製：ナノピクス 1000)では有機膜の表面観察にはタッピングモード、膜厚測定ではコンタクトモードにより測定を行った。

AFM 像として得られる膜の表面粗さは、データ点の高さ情報の標準偏差からのずれとして表される。これは膜の均一性を表す数値である。また、薄膜をピンセットでけずりガラス面と薄膜部分との表面観察より Z 軸方向の解析を行い、ガラス面と薄膜表面との高度差を膜厚とみなした。

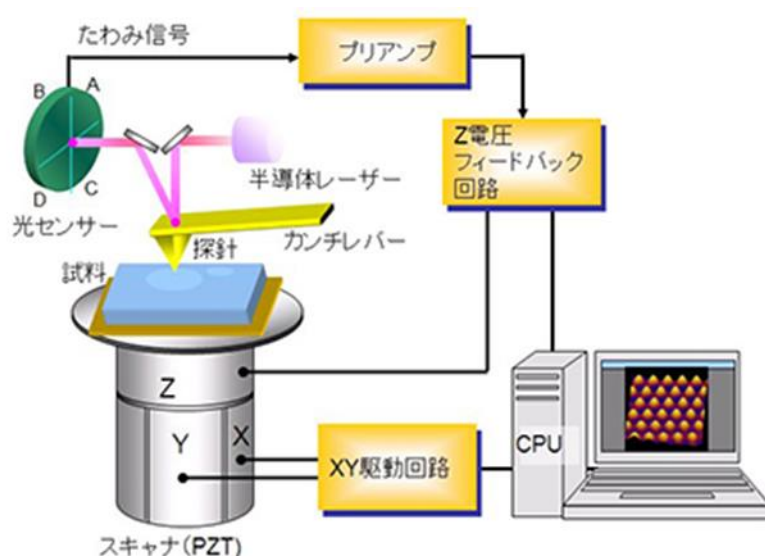


Fig.3-14 AFM の模式図^[23]

【光電子収量分光(Photoelectron Yield Spectroscopy : PYS)測定^[1,24]】

PYS 測定は物質に光を照射した時に放出される光電子をオープンカウンターを用いて計数する事により、大気にさらされた物質表面の電子状態を直接測定する方法である。Fig. 3-15 に装置の概略図を示す。重水素ランプから放射された紫外線は分光器により単色化され、試料表面に照射される。この照射光のエネルギーを、3.40-6.20 eV (200-365 nm) の範囲でステップ状にスキャンする。照射光のエネルギーが試料の仕事関数を超えると、光電効果により試料表面から光電子が大気中に放出される。この光電子をオープンカウンターで計数する。計数値はカウンターへの入射電子数なので、カウンター不感時間中の数え落とし分を補正し、この補正値を測定時間で割って計数率を求める。

PYS 測定は通常の光電子分光法のように、試料を真空中や特殊なガス中に設置するのではなく、大気中に置かれたままの実表面を非接触、非破壊で測定する。また、真空中や特殊ガス中では測定困難な比較的大きな試料や粉体などでも測定できる。オープンカ

ウンターは非常に高感度で電子を検出できるため、微弱な紫外線（数 nW/cm^2 から数 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を試料に照射するだけで光電子を測定できる。したがって測定中に試料の表面状態を変化させたり、帯電させたりする事は極めて少ない。測定値からは試料の仕事関数、イオン化ポテンシャル、表面皮膜の膜厚、さらには価電子帯あるいはフェルミ準位近傍の状態密度をも見積もることができる。本研究における測定には理研計器 光電子分光装置 AC-2 を用いた。本研究では修飾した ITO 基板の仕事関数を測定するために用いた。

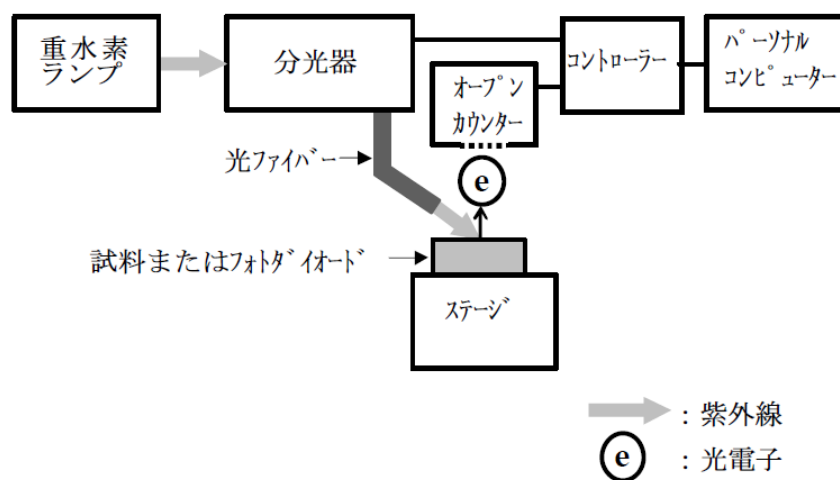


Fig.3-15 PYS 測定の原理

3-6 素子の特性評価法

【電流密度 - 電圧特性評価法】

光電変換素子の性能を示す重要なパラメータとして短絡電流密度(short circuit current : J_{sc})、開放短電圧(open circuit voltage : V_{oc})、形状因子(fill factor : ff)、エネルギー変換効率(power conversion efficiency: PCE)の4つが挙げられる。これらは光照射下において、素子に電圧を印加したときの電流密度電圧特性 (J-V 特性) から決定することができる。本研究で作製した光電変換素子の評価には、光源にソーラーシミュレーター(YSS-50A:山下電装)、電圧印加および電流測定にはソースメジャーユニット(Keithley 238:東陽テクニカ)を用いた。照射する光は標準とされている AM1.5 100mW/cm² (1 sun)のもとで測定を行った。測定系の概略図を Fig.3-16 に示す。

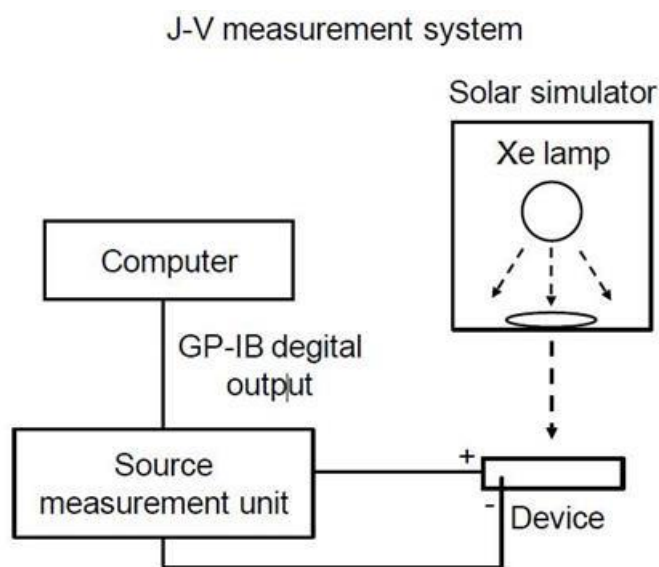


Fig.3-16 電流－電圧(J-V)特性測定系の概略図

J-V 測定で得られる結果は Fig.3-17 のようなグラフである。素子は暗状態においてダイオード特性を示し、素子に光を照射した場合、理想的には暗状態のグラフが下側(電流が負の方向)に平行移動したような特性を示す。短絡状態(電圧 0 V)の時の電流密度(y 軸との交点)が J_{SC} 、開放状態(電流密度 0)の時の電圧(x 軸との交点)が V_{OC} である。入射光のエネルギー(P_{in})に対する最高出力エネルギーが PCE (図中のオレンジの面積) であるが、入射光が 100 mW/cm^2 なので単純に V_{max} と J_{max} の積から求まる。ff は PCE を V_{OC} と J_{SC} で割った数値で表記する。本論文では一貫して、光電流を実線、暗電流を破線で表記する。

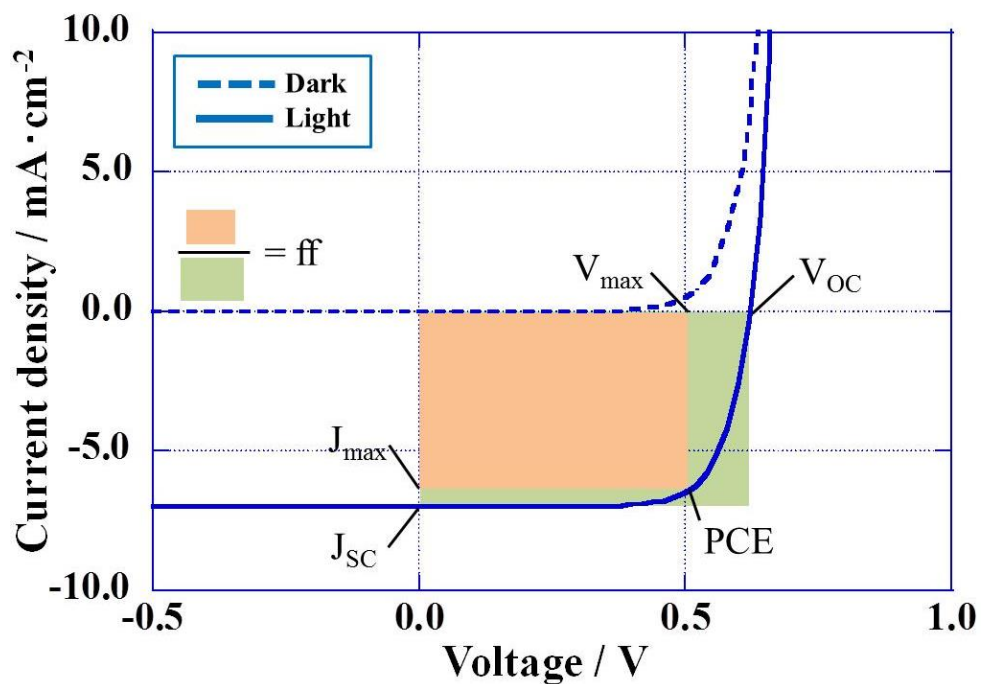


Fig.3-17 暗状態・光照射下での光電変換素子の J-V 特性

【等価回路パラメータの算出】

2章で述べた太陽電池の等価回路パラメータ(R_s 、 R_{sh} 、 J_0 、 n 、 J_{ph})は最小二乗法を用いたカーブフィッティングから求めた。適当な値を初期値として各電圧における電流密度を二分法を用いて計算し、実測値との差の二乗の和が最小となる値を求めた。計算にはMicrosoft Excel®のソルバー機能を用いた。実験値と計算値の相関係数 r は式(3-1)を用いて求めた。相関係数は1に近いほど実験値と計算値が一致しており、データの信頼性が高いことを示す。

$$r = \frac{\sum [y_i - \langle y \rangle][f(x_i) - \langle f(x) \rangle]}{\sqrt{\sum [y_i - \langle y \rangle]^2 \sum [f(x_i) - \langle f(x) \rangle]^2}} \quad (3-1)$$

但し $\langle f(x) \rangle$ は次のように定義する。

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

第3章 参考文献

- [1] 安達千波矢, 小山田崇人, 中島嘉之, “有機薄膜仕事関数データ集” CMC 出版, (2004)
- [2] Elschner, A.; Bruder, F.; Heuer, H. -.; Jonas, F.; Karbach, A.; Kirchmeyer, S.; Thurm, S.; Wehrmann, R. PEDT/PSS for Efficient Hole-Injection in Hybrid Organic Light-Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 139-143.
- [3] Kawano, K.; Pacios, R.; Poplavskyy, D.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. Degradation of Organic Solar Cells Due to Air Exposure. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2006**, *90*, 3520-3530.
- [4] 安達千波矢, “有機半導体のデバイス物性”, 講談社 (2012)
- [5] Lin, C.; Yeh, C.; Chen, M.; Hsu, S.; Wu, C.; Pi, T. Influences of Evaporation Temperature on Electronic Structures and Electrical Properties of Molybdenum Oxide in Organic Light Emitting Devices. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 053703.
- [6] Ahlswede, E.; Hanisch, J.; Powalla, M. Comparative Study of the Influence of LiF, NaF, and KF on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163504.
- [7] Kang, H.; Hong, S.; Lee, J.; Lee, K. Electrostatically Self-Assembled Nonconjugated Polyelectrolytes as an Ideal Interfacial Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3005-3009.

- [8] Peumans, P.; Forrest, S. R. Very-High-Efficiency Double-Heterostructure Copper Phthalocyanine/C₆₀ Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
- [9] 松尾 豊, “有機薄膜太陽電池の科学”, 化学同人, (2011)
- [10] Gao, D.; Helander, M. G.; Wang, Z.; Puzzo, D. P.; Greiner, M. T.; Lu, Z. C₆₀:LiF Blocking Layer for Environmentally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv Mater* **2010**, *22*, 5404-5408.
- [11] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv Mater* **2011**, *23*, 3597-3602.
- [12] Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144-16145.
- [13] Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. Efficient Methano [70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Ang. Chem.* **2003**, *115*, 3493-3497.
- [14] 大森 裕, “有機薄膜形成とデバイス応用展開”, CMC出版, (2008)
- [15] Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3993-3997.

- [16] Scriven, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings* **2011**, 121.
- [17] 赤對 真人, 博士論文, “Evaporative Spray Deposition using Ultradilute Solution 法による高分子電子デバイスの構造制御と高性能化”, 九州大学, (2008)
- [18] 上原 赫, 吉川 暹, “有機薄膜太陽電池の最新技術Ⅱ”, CMC 出版, (2009)
- [19] 藤田 克彦, 筒井 哲夫, “有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作成方法と作成装置”, 特許番号: 特許第 3541294 号, (2004)
- [20] 藤田 克彦, 石川 隆正, 筒井 哲夫, 九州大学大学院総合理工学報告 (2002), 23, 329
- [21] 岩本 匡, 修士論文, 九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 (2010)
- [22] <http://sciencepole.com/ultraviolet-visible-spectroscopy/>
- [23] http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/em/spm/principle/b_2_afm.html
- [24] 中島嘉之, 博士論文, “普及型オープンカウンターの製作と応用” 早稲田大学 (2004)

第 4 章

三成分系有機太陽電池の 開放端電圧の起源

4-1 はじめに

有機薄膜太陽電池の高効率化のアプローチの一つに三成分系 BHJ(Ternary blend)活性層が報告されている。これは一対のドナー-アクセプターに加えて 2 つめのドナー、アクセプター、あるいは光増感剤を添加する手法である^[1-14]。新規材料の合成も含め数多くの材料系が報告されており高効率化にも有効な手法であるが、未解明な部分も多い。

三成分系素子の報告について特に議論が不十分であるのが、その開放端電圧(V_{oc})の起源である。前述のように V_{oc} はドナーの HOMO 準位とアクセプターの LUMO 準位の差に依存することが報告されている^[15,16]が、三成分系では 2 つ以上の材料が存在するため簡単に議論することは出来ない。これまで報告されている三成分系の V_{oc} の成分比に対する変化は、以下の 3 つに大別される。

(1) 成分比に対して V_{oc} が線形に変化するもの : P3HT₇₅-co-EHT₂₅: P3HTT-DPP-10%:

PCBM (D_1 : D_2 : A)系^[14]および、P3HT: PCBM: ICBA (D : A_1 : A_2)系^[10]では、 D_1 : D_2 あるいは A_1 : A_2 の比率に応じて V_{oc} が線形的に変化する。

(2) 成分比によらず V_{oc} は二成分系のものと同じ: P3HTT-DPP-10%: PCDTBT:PCBM (D_1 : D_2 : A)系^[8]では D_1 : D_2 : の比によらず D_1 : A の二成分系と同じ V_{oc} を示す

(3) 増感色素を添加した系では V_{oc} は二成分系のものと同じ : P3HT:PCBM:SiPc (D : A: Sensitizer)系の様に増感色素を添加した場合には V_{oc} は変化しない^[17]。

これらの違いは材料のナノレベルでの混合具合や内部構造や由来すると論じられているが、BHJ 内部構造の三次元的な評価・計測は困難であり具体的な議論はされていない。

三成分系ブレンドが高効率化に有効なアプローチである以上、今後の材料・デバイス設計指針を決定する上でも三成分系太陽電池の V_{oc} 決定のメカニズム解明は重要な課題である。本章では代表的なドナーポリマーである P3HT、ローバンドギャップポリマーである PSBTBT、アクセプターとして PC₇₀BM を用いた三成分系素子の内部構造を、ESDUS 法を用いて制御し、三成分系有機太陽電池の V_{oc} 決定のメカニズムを調査した。

4-2 BHJ 積層型素子の作製と評価(1)

P3HT:PSBTBT:PCBM 三成分を混合した系はこれまでに京都大学伊藤グループ等から報告があり^[3]、P3HT の分子量や組成によって内部構造が変化すること^[18]、P3HT:PSBTBT の比率を変えることで太陽電池特性が変化し PCE が向上することが分かっている。しかしながら V_{oc} の変化に関する記述はなく、他の系と同様に三成分系 BHJ の構造の複雑さから議論がされていない。

本節ではまず、三成分を混合するのではなく、ドナー材料の膜厚方向の分布を制御した BHJ 構造を作製し、その構造が V_{oc} に与える影響を調査した。以下、各二成分 BHJ の P3HT:PC₇₀BM 層を “H” 層と表記し、PSBTBT:PC₇₀BM を “S” 層と表記する。各層を陽極上に成膜した H only 素子、S only 素子、および陽極側から S 層/H 層と積層した S/H 素子と、H 層/S 層と積層した S/H 素子を作製した。積層素子については膜厚を 100 nm に統一し、各層の比率を変えたものも作製した。作製した素子構造を Fig. 4-1 に示す。

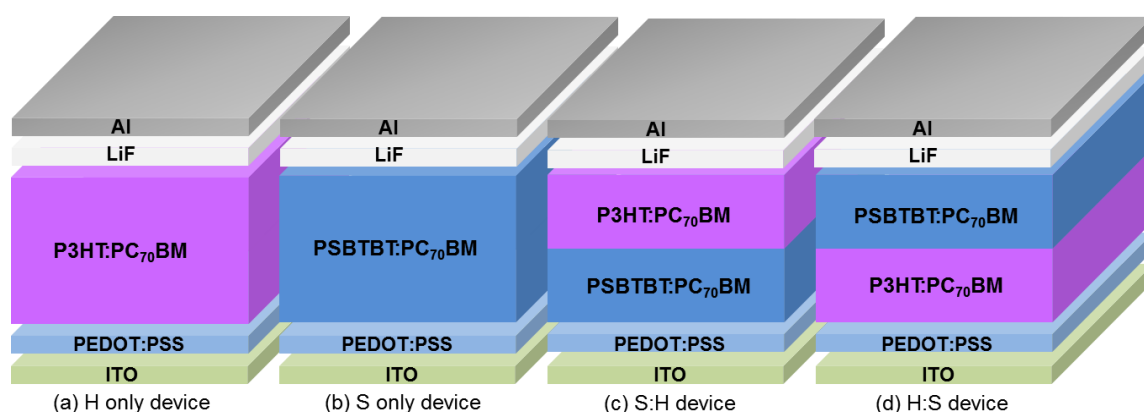


Fig.4-1 H only、S only および BHJ 積層型(S/H、H/S)素子の構造

- [実験] 素子構造 (a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₀BM/LiF/Al (H only 素子)
- (b) ITO/PEDOT:PSS/PSBTBT:PC₇₀BM/LiF/Al (S only 素子)
- (c) ITO/PEDOT:PSS/PSBTBT:PC₇₀BM/P3HT:PC₇₀BM/LiF/Al (S/H 素子)
- (S/H = 25nm/75nm, 35nm/65nm, 50nm/50nm)
- (d) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₀BM/PSBTBT:PC₇₀BM/LiF/Al (H/S 素子)
- (H/S = 35nm/65nm, 50nm/50nm)

・ITO

第3章4節に記した方法でITO基板を作製、洗浄した。

・PEDOT:PSS

洗浄しUV-O₃処理を行ったITO基板の上に、PEDOT:PSS (Clevious P VP Al 4083)をスピスコート法により成膜しアニールを行った。フィルターは口径0.45 μm (Wattman 製)を用いた。製膜およびアニールはクリーンルーム、ドラフト中で行った。膜厚は約40 nmであった。

スピスコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：150 °C/10 min

・ 活性層

H only 素子および S only 素子の活性層はスピncコート法により製膜した。S/H 素子および H/S 素子の活性層は ITO 側の下層をスピncコート法、上部電極側の上層を ESDUS 法により製膜した。H 層、S 層ともに PC₇₀BM との重量比は 1:1 とし、活性層全体の膜厚は 100 nm とした。

【下層(スピncコート層)】

活性層のスピncコートは全て N₂-fill グローブボックス(GB)中で行った。

H 層 : P3HT:PC₇₀BM (1:1 w/w, 20mg/ml in chlorobenzene)溶液を GB 中で一晩攪拌した。疎水性フィルター(0.2 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下し製膜を行った。膜厚は回転数を変化させて調整した。2000 rpm/30 sec:100 nm、3500 rpm/30 sec:50 nm、7500 rpm/30 sec:35 nm であった。次いで 120 °C/10 min アニールを行った。

S 層 : PSBTBT:PC₇₀BM (1:1 w/w, 20 mg/ml in o-dichlorobenzene)溶液を GB 中で一晩攪拌した。疎水性フィルター(0.2 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下し製膜を行った。膜厚は回転数を変化させて調整した。1000 rpm/30 sec:100 nm、2000 rpm/30 sec:50 nm、5500 rpm/30 sec:35 nm、7500 rpm/30 sec:25 nm であった。次いで 120 °C/10 min アニールを行った。

【上層(ESDUS^[19,20]層)】

H 層 : P3HT:PC₇₀BM を THF 溶液濃度 11.0 ppm となるように秤量し、o-dichlorobenzene(o-DCB)に溶解させ一晩攪拌した。前駆溶液を THF 中に分散させ ESDUS に用いた。o-DCB/THF = 1 ml/3 L とした。

S 層 : P3HT:PC₇₀BM を THF 溶液濃度 3.67 ppm となるように秤量し、o-DCB に溶解させ一晩攪拌した。前駆溶液を THF 中に分散させ ESDUS に用いた。o-DCB/THF = 1 ml/3 L とした。

ESDUS による製膜の条件を次に示す。製膜にはスリット型ノズルを用いた。膜厚は製膜時間を調整することで変化させた。

| 装置パラメータ | 製膜条件 |
|--------------------------------|------|
| N ₂ キャリアガス流量[L/min] | 100 |
| 溶液流量[mL/min] | 80 |
| チャンバー温度[°C] | 60 |
| 配管温度[°C] | 60 |
| N ₂ キャリアガス温度[°C] | 60 |
| 基板温度[°C] | 80 |
| ノズル-基板間距離[mm] | 20 |
| 製膜室差圧[kPa] | -0.6 |

・ LiF/Al

スピコートあるいは ESDUS 法によって活性層を製膜した基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極バッファ/電極として LiF/Al を積層した。膜厚は LiF:0.5 nm および Al:100 nm とした。

[結果と考察]

S/H=35 nm/65 nm の薄膜の H 層積層前後および各 S/H 薄膜の吸収スペクトルを Fig. 4-2 に示す。700~800 nm の PSBTBT 由来のピークは H 層積層前後で変化しておらず、ESDUS 法を用いることで下層を溶解することなく積層構造を構築出来ていることが分かる。これにより、これまでに類を見ない 2 種類の BHJ 層の連続積層構造を初めて構築することに成功した。また各 S/H 薄膜の吸収スペクトルは各層の膜厚に応じて変化していることを確認した。H/S 薄膜についても同様であった。

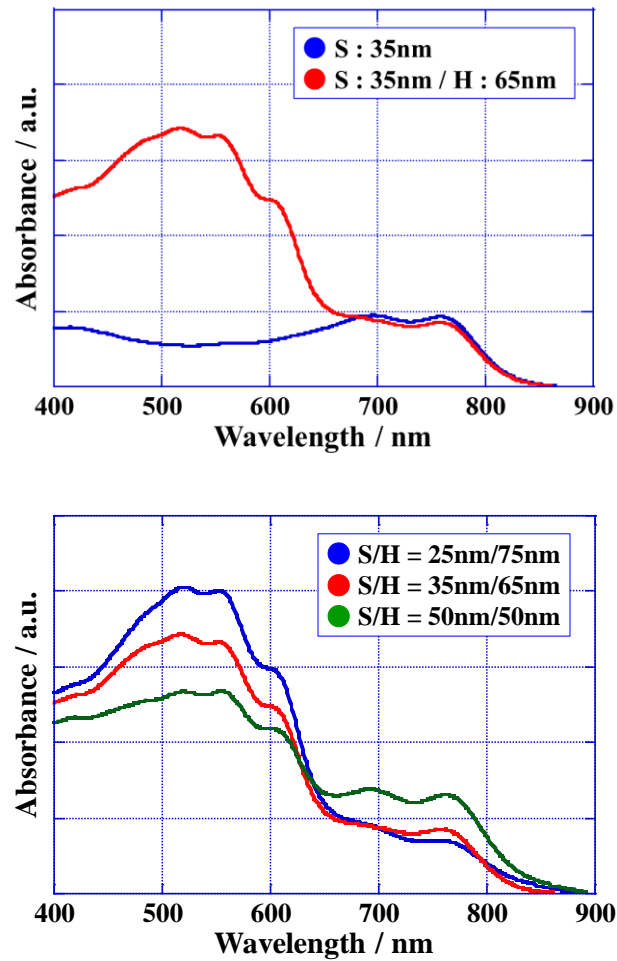


Fig. 4-2 (上) S/H = 35nm/65nm 薄膜の H 層積層前後の吸収スペクトル

(下) 各 S/H 薄膜の吸収スペクトル

各素子の J-V 特性および S 層の膜厚に対する V_{oc} の変化のプロットを Fig. 4-3、太陽電池特性をまとめたものを Table 4-1 に示す。H only 素子では $V_{oc} = 0.53$ V、S only 素子では $V_{oc} = 0.67$ V であった。それに対し S/H 素子ではいずれも 0.6 V 以上、H/S 素子ではいずれも 0.6 V 以下の V_{oc} が得られた。特に S 層膜厚 50 nm の際にはその差が顕著であり、S/H 素子では S only 素子と、H/S 素子では H only 素子と同等の V_{oc} が得られた。

S 層膜厚対 V_{oc} のプロットからも分かるように、S/H 素子では S only、H/S 素子では H only 素子と同等の V_{oc} が得られることが分かった。これより陽極に接触しているドナー材料が V_{oc} を決定することが示された。

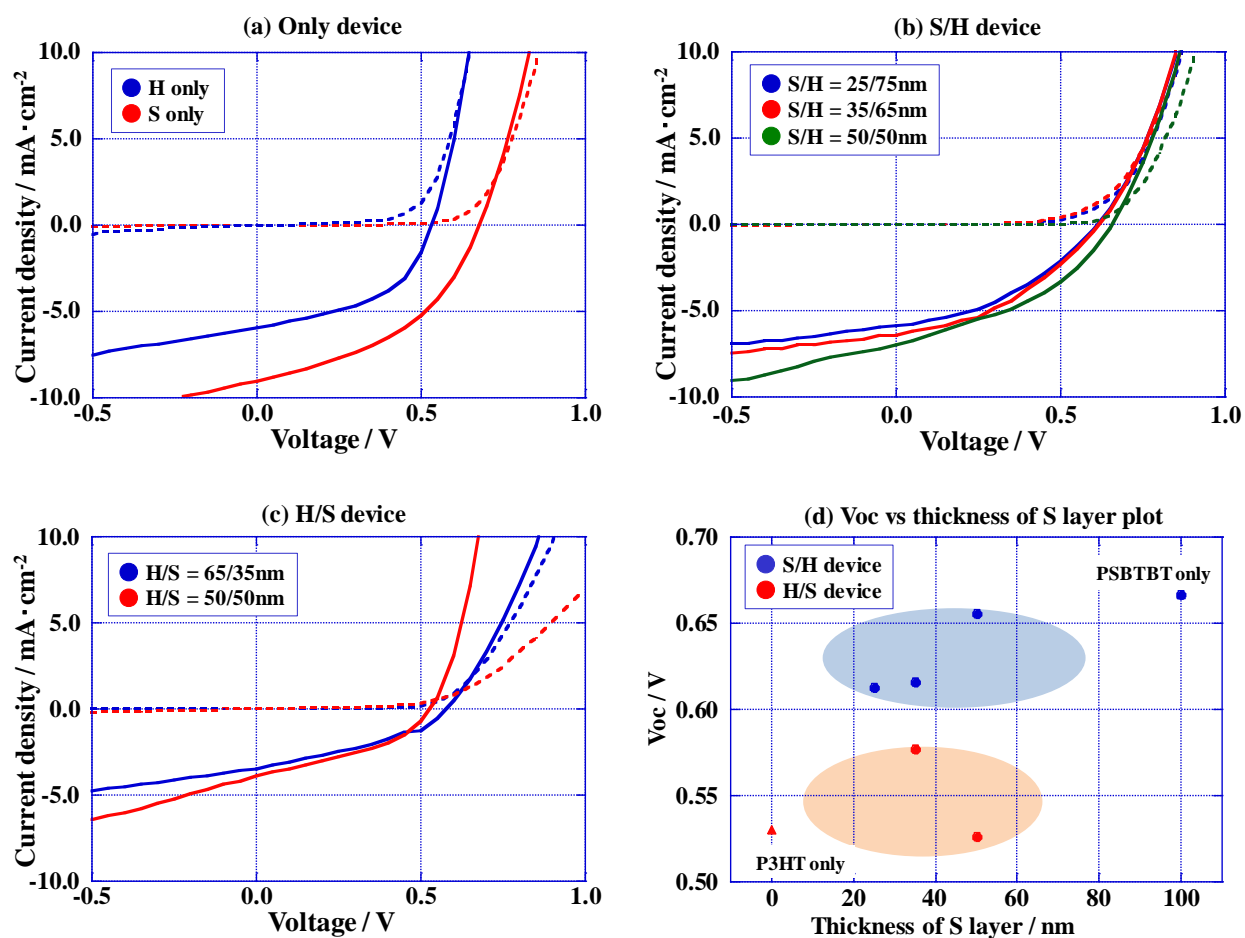


Fig. 4-3 (a)Only 素子、(b)S/H 素子、(c)H/S 素子の J-V 特性および
(d) V_{oc} 対 S 層膜厚プロット

Table 4-1 BHJ 積層素子の太陽電池特性

| BHJ | PCE [%] | Jsc [mA/cm ²] | Voc [V] | ff [-] |
|------------|---------|---------------------------|-------------|--------|
| H only | 1.52 | 5.84 | 0.53 | 0.49 |
| S only | 2.57 | 8.80 | 0.67 | 0.44 |
| S/H device | | | | |
| 25nm/75nm | 1.40 | 5.90 | 0.61 | 0.39 |
| 35nm/65nm | 1.55 | 6.45 | 0.62 | 0.39 |
| 50nm/50nm | 1.79 | 6.95 | 0.66 | 0.39 |
| H/S device | | | | |
| 65nm/35nm | 0.71 | 3.47 | 0.58 | 0.36 |
| 50nm/50nm | 0.82 | 3.90 | 0.53 | 0.40 |

この結果を次のように考察した。光照射下においては電子がバンドギャップを超えて励起され、暗状態とは各準位におけるキャリア密度が大きく変化するため、電子と正孔それぞれの擬フェルミ準位 (quasi-fermi level) を考える必要がある。第 2 章で述べたように、有機半導体はキャリア密度が小さく光照射によるキャリア密度の変化が大きい。このため光照射下では電子の擬フェルミ準位 E_{fn} と正孔の擬フェルミ準位 E_{fp} はそれぞれ LUMO 準位と HOMO 準位に近似することが出来る。有機太陽電池素子において V_{oc} が HOMO-LUMO ギャップ、 ΔE_{HOMO}^{LUMO} に依存するのはこのためである。

アクセプター材料 PC₇₀BM と LiF/Al 陰極はいずれの素子においても一定であるため、ここでは ITO/PEDOT:PSS 陽極とドナー材料について考える。ドナーと陽極の接合により、 E_{fp} と陽極のフェルミ準位とでアライメントが起こる。(または、界面準位によって相対位置がピンニングされる)P3HT の HOMO 準位(4.9eV)は PSBTBT の HOMO 準位 (5.15eV)よりも上方にあり、 E_{fp} も PSBTBT の方が深くなる。これによってドナーポリマーを積層していない S only 素子は H only 素子よりも高い V_{oc} を示す。

BHJ 積層素子の場合、 V_{oc} が陽極側のドナー材料によって支配されている。これは以下のように解釈できる。擬フェルミ準位の異なるドナー/ドナー界面で、擬フェルミ準位

のアライメントが生じると考えられるが、陽極界面では陽極に接しているドナー材料の E_{fp} に対してアライメントが生じることになる。S/H 素子の場合 ITO/PEDOT:PSS と接触している PSBTBT との間でキャリア移動が起こるため、PSBTBT の E_{fp} が V_{oc} を決定する要因となる。一方 H/S 素子では ITO/PEDOT:PSS と接触しているドナー材料が P3HT であるため、P3HT が V_{oc} を支配する。従って、陽極と接触しているドナー材料が V_{oc} を決定していると考えられる。エネルギーダイアグラムを Fig. 4-4 に示す。

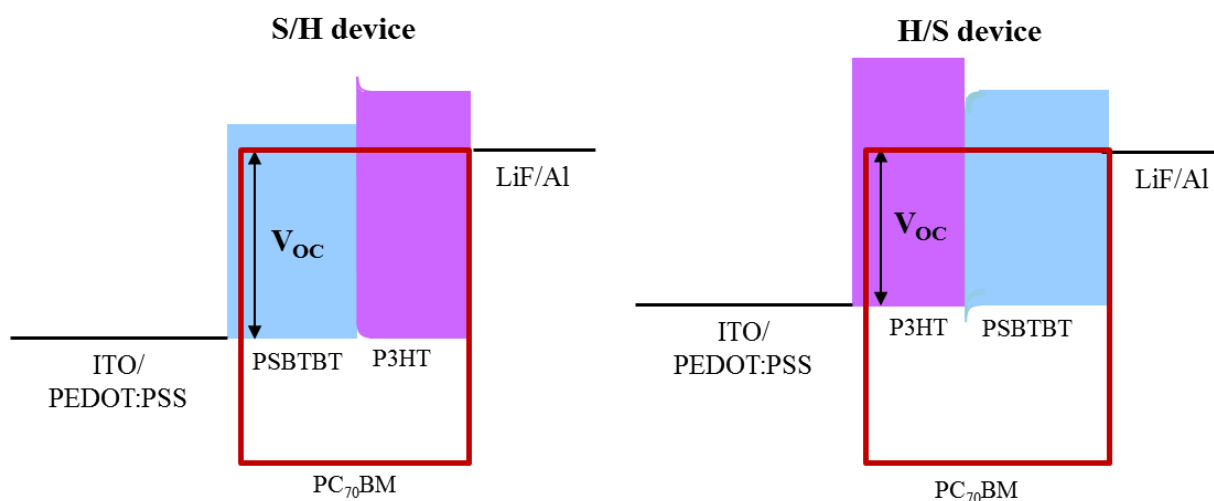


Fig. 4-4 積層素子のエネルギーダイアグラム

これまでに報告されている3成分系太陽電池のうち、(2) 成分比によらず V_{oc} は二成分系のものと同じ、および(3) 増感色素を添加した系では V_{oc} は二成分系のものと同じの傾向を示す材料の組み合わせでは、界面付近での一方の材料組成が混合比よりかなり大きくなっていると考えられる。BHJ層の内部構造はスピンコート時の溶媒やアニールによって変化し、特に表面自由エネルギーの違いによる垂直方向の組成分布が変化することが報告されている^[21]。例えば P3HTT-DPP-10%: PCDTBT:PCBM 系では、P3HTT-DPP-10%が陽極界面に偏析しているため P3HTT-DPP-10%:PCBM 系と同じ V_{oc}

が得られているのではないかと推測される(Fig. 4-5)。増感色素として SiPc を添加した系では、SiPc が P3HT と PCBM の界面に偏在することが分かっており、電極界面付近では P3HT:PCBM のみが存在するため V_{oc} が変化しないと考えられる。

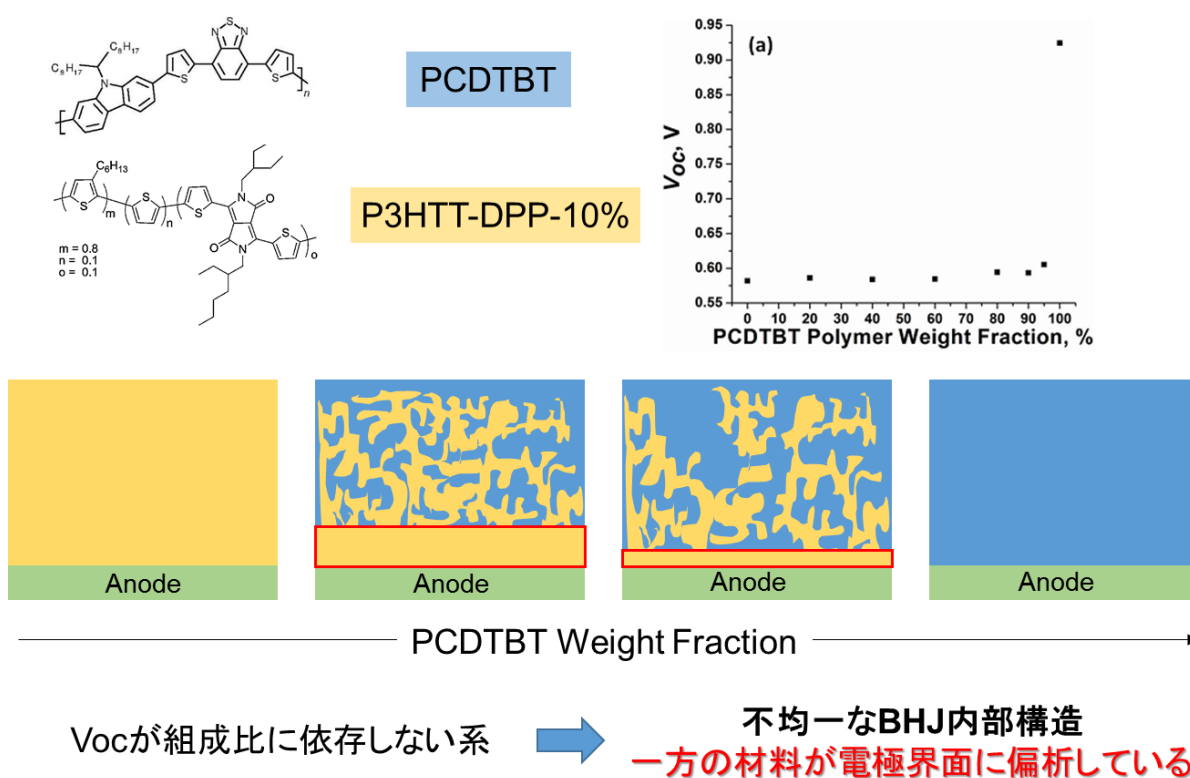


Fig. 4-5 V_{oc} が組成比に依存しない系^[8]の BHJ 内部構造の模式図

4-3 BHJ 積層型素子の作製と評価(2)

4-2 では、ITO/PEDOT:PSS 側のドナーポリマーが V_{oc} を支配することを明らかにした。混合系ではどうなるのかを明らかにするため、陽極側層に混合ドナーを用いた Ternary/H の積層型素子を作製した。本節では P3HT:PSBTBT:PC₇₀BM / P3HT:PC₇₀BM 積層素子の下層のドナー材料 P3HT と PSBTBT の比率を変化させた素子を作製し、その特性評価を行った。素子構造を Fig. 4-6 に示す。

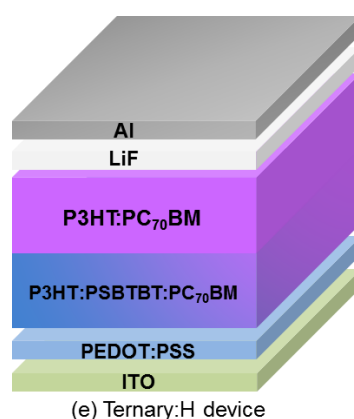


Fig.4-6 Ternary/H 素子の構造

[実験]

素子構造 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PSBTBT:PC₇₀BM/P3HT:PC₇₀BM/LiF/Al (Ternary/H 素子)

- ITO/PEDOT:PSS 同 4-2

- 活性層

Ternary 層はスピコート法により製膜した。H 層は ESDUS 法により製膜した。膜厚は Ternary 層:30 nm および H 層:70 nm とした。各層共 Donor/Acceptor = 1:1w/w とした。

【下層(スピンコート層)】

P3HT:PSBTBT:PC₇₀BM (P3HT:PSBTBT = 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 w/w , D:A = 1:1 w/w, 17 mg/ml in chlorobenzene)溶液を GB 中で一晩攪拌した。疎水性フィルター(0.2 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下し製膜を行った。スピンコートは 2000 rpm/60 sec で行い、次いで 120 °C/10 min アニールを行った。

【上層(ESDUS 層)】

P3HT:PC₇₀BM を THF 溶液濃度 11.0 ppm となるように秤量し、o-dichlorobenzene(o-DCB)に溶解させ一晩攪拌した。前駆溶液を THF 中に分散させ ESDUS に用いた。o-DCB/THF = 1 ml/3 L とした。ESDUS による製膜の条件を表に示す。製膜にはスリット型ノズルを用いた。

| 装置パラメータ | 製膜条件 |
|--------------------------------|------|
| N ₂ キャリアガス流量[L/min] | 100 |
| 溶液流量[mL/min] | 80 |
| チャンバー温度[°C] | 60 |
| 配管温度[°C] | 60 |
| N ₂ キャリアガス温度[°C] | 60 |
| 基板温度[°C] | 80 |
| ノズル-基板間距離[mm] | 20 |
| 製膜室差圧[kPa] | -0.6 |
| 製膜時間[sec] | 270 |

・ LiF/Al

同 4-2

[結果と考察]

各素子の J-V 特性および PSBTBT の重量分率に対する V_{OC} の変化のプロットを Fig. 4-7、太陽電池特性をまとめたものを Table 4-2 に示す。4-2 より PSBTBT = 0 wt% (H only 素子) は V_{OC} = 0.531 V、PSBTBT = 100 wt% (S/H = 35/65 素子)は V_{OC} = 0.623 V であった。H:S/H 素子はいずれもその中間の V_{OC} を示し、また PSBTBT の重量分率が大きいくほど V_{OC} は高い値を示した。

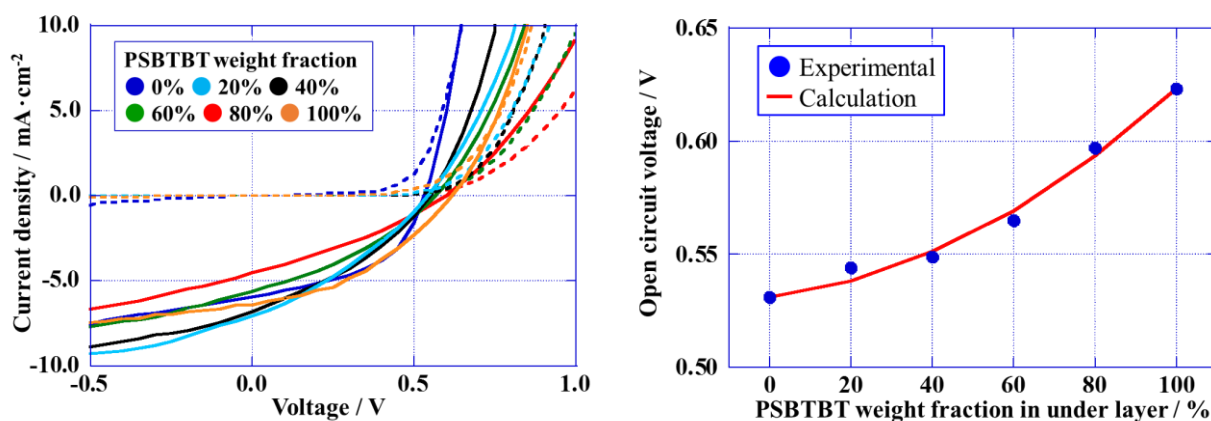

 Fig. 4-7 (左) 各 Ternary/H 素子の J-V カーブ、(右) V_{oc} vs PSBTBT 重量分率プロット

Table 4-2 Ternary/H 素子の太陽電池特性

| PSBTBT fraction [wt%] | PCE [%] | Jsc [mA/cm ²] | Voc [V] | ff [-] |
|--------------------------|---------|---------------------------|-------------|--------|
| 0 | 1.52 | 5.84 | 0.53 | 0.49 |
| 20 | 1.24 | 7.08 | 0.54 | 0.32 |
| 40 | 1.28 | 6.82 | 0.55 | 0.34 |
| 60 | 1.07 | 5.62 | 0.56 | 0.34 |
| 80 | 0.85 | 4.51 | 0.60 | 0.32 |
| 100 | 1.55 | 6.45 | 0.62 | 0.39 |

三成分系素子の V_{oc} の組成に応じた連続的な変化これまで Alloy model(式(4-1))(Vegard 則)によって説明されている^[22,23]。

$$E_A = xE_1 + (1-x)E_2 - bx(1-x) \quad \dots (4-1)$$

ここで E_A は混合系の仕事関数、 E_1 、 E_2 はそれぞれ成分 1 と成分 2 の仕事関数、 x は成分 1 の分率、 b は曲線因子と呼ばれる補正係数である。2 つの成分からの寄与が均等な場合

に0となる。Alloy modelはCd-Zn-S系化合物のバンドギャップ(伝導帯準位と価電子帯準位の差)がCd/Zn比に応じて連続的に変化していく系を参考にしたモデルである。理論計算より材料の伝導帯準位の変化がバンドギャップの変化の原因となっており、これはCdとZnの状態密度(DOS)が混ざり合いその中間の準位をとるためである。ここで、過去の論文にならい、 E_1 をPSBTBT=0 wt%の V_{OC} 、 E_2 はPSBTBT=100 wt%の V_{OC} とすると、Fig. 4-6のフィッティングでは $b=0.0702$ と極めて小さく、成分比に対しほぼ線形に変化することがわかった。閉殻構造を持つ有機分子の場合、混合しただけでDOSそのものに変化があるとは考えにくい。ここでは前節の考察に沿って、擬フェルミ準位のアラインメントでの以下のような解釈をとる。ドナー分子それぞれの光照射下での擬フェルミ準位が生じたとすると、ドナー分子間で電子移動が生じ、フェルミ準位のアラインメントが起こると考えられる。P3HTとPSBTBTのアラインメントによって形成される混合物の擬フェルミ準位($E_{fp,mix}$)は、その分率に応じてそれぞれのHOMO準位の間に存在すると考えられる。系中の $E_{fp,mix}$ 形成に寄与するP3HTとPSBTBTの分子数をそれぞれ N_{P3HT} 、 N_{PSBTBT} とすると、電荷のバランスから以下のようなになる(式(4-2)、Fig. 4-8)。

$$(E_{fp,mix} - E_{P3HT}^{HOMO}) \times N_{P3HT} = (E_{PSBTBT}^{HOMO} - E_{fp,mix}) \times N_{PSBTBT} \quad \dots (4-2)$$

ここでドナー材料のうちP3HTの占める割合を x とすると、式(4-2)は次のように書き換えられる。

$$(E_{fp,mix} - E_{P3HT}^{HOMO}) \times x = (E_{PSBTBT}^{HOMO} - E_{fp,mix}) \times (1-x) \quad \dots (4-3)$$

これより

$$E_{fp,mix} = xE_{P3HT}^{HOMO} + (1-x)E_{PSBTBT}^{HOMO} \quad \dots (4-4)$$

となる。こうして得られた $E_{fp,mix}$ に ITO/PEDOT:PSS 表面でのフェルミ準位がアライメントすることによって、組成比に応じた V_{oc} が得られたと考えられる。

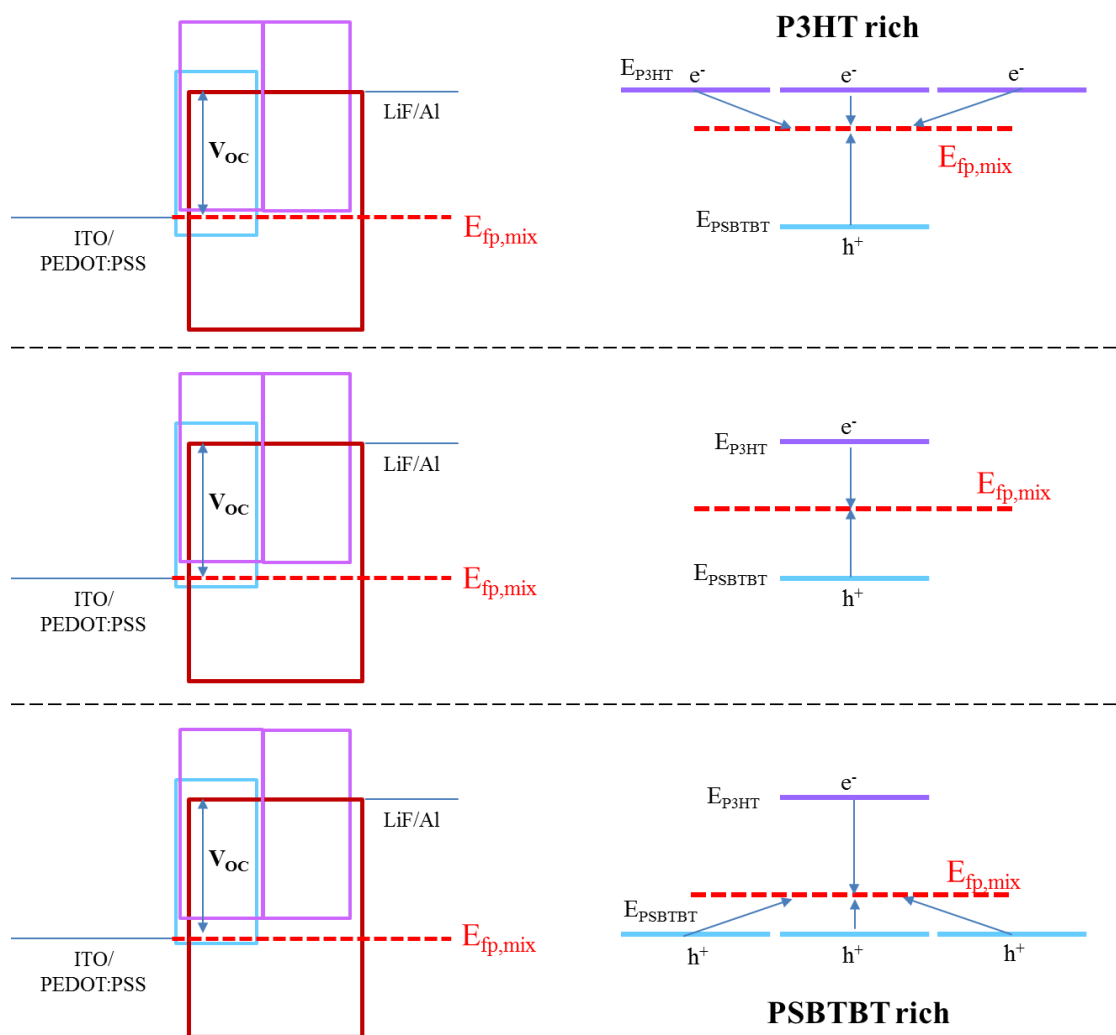


Fig. 4-8 組成比に応じた $E_{fp,mix}$ の変化とエネルギーダイアグラム

これらの結果からこれまでに報告されている三成分系太陽電池のうち、(1) 成分比に対して V_{oc} が線形に変化するものについては、材料が均一混ざり合い界面での偏析もないため、界面での成分比が混合比と一致する。材料間での擬フェルミ準位アライメント

よって2つの材料の分率に応じた位置に界面の擬フェルミ準位がくるため、 V_{oc} が成分比に対して線形に変化すると考えられる。例えばPCBM:ICBA系では両者ともフラレン構造を持ちよく混ざりあうため、組成比に応じた V_{oc} が得られていると考えられる (Fig. 4-9)。

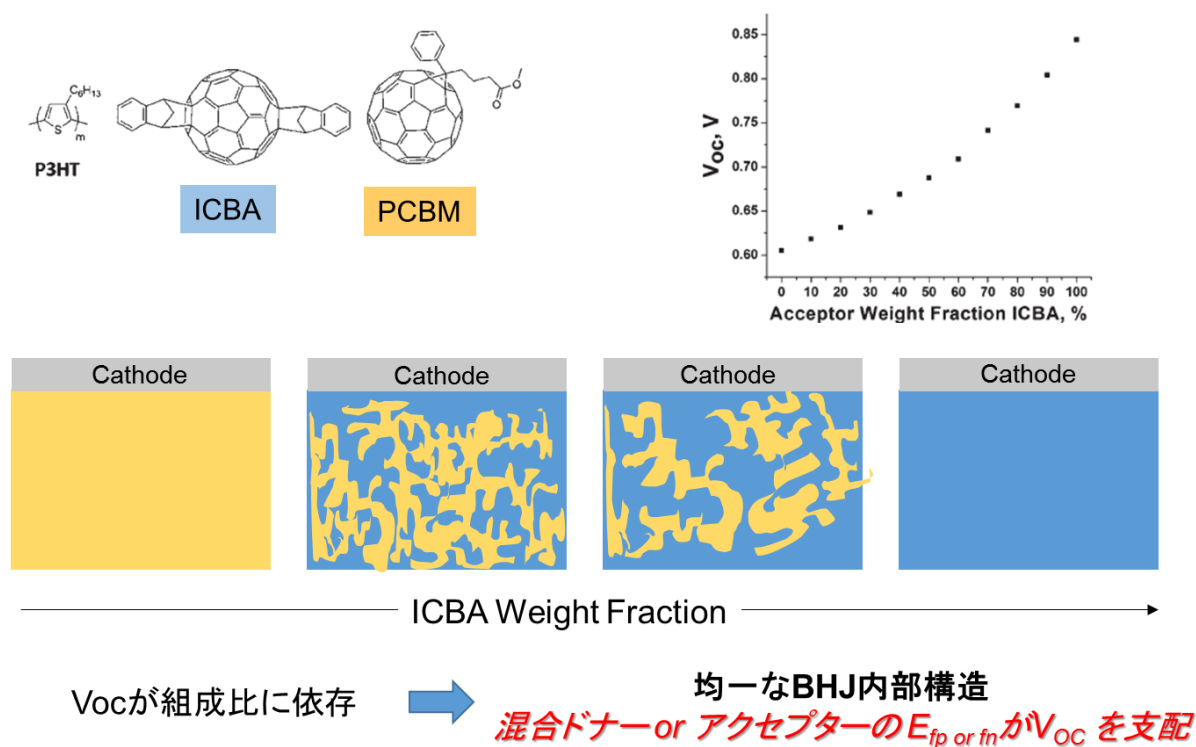


Fig. 4-9 V_{oc} が組成比に依存する系^[10]の BHJ 内部構造の模式図

4-4 第4章まとめ

本章では ESDUS 法を用いて異なるドナー材料を用いた BHJ 積層型素子を作製し、これまで統一的な議論のなされていなかった三成分系太陽電池素子の V_{oc} の決定メカニズムを調査した。

2つのドナーP3HT および PSBTBT とアクセプターPC₇₀BM からなる2種類の BHJ 層の積層順序と膜厚を変化させて素子を作製した。膜厚によらず陽極側に配置したドナー材料に依存した V_{oc} が得られており、このことから陽極/ドナー界面が V_{oc} を支配していることが明らかになった。これより三成分系素子において V_{oc} が材料の組成に依存しない系では、片方の材料が電極界面に偏析しているものと考えられる。

BHJ 積層素子の内、下層を P3HT:PSBTBT:PC₇₀BM 混合膜とした素子を作製した。ドナー材料の比率に応じて V_{oc} が連続的に変化していることが確認された。このことから材料の比率に応じてドナー材料中における正孔のフェルミ準位 E_{fp} が変化していることが示唆され、これはドナー材料間でのエネルギーアライメントに由来すると考えられる。これより三成分系素子において V_{oc} が材料の組成に依存する系では、混和した材料間でのアライメントによって作られた電子または正孔のフェルミレベルが V_{oc} を決定していると考えられる。

BHJ 層の内部構造を制御することは従来困難であったが、ESDUS 法を用いることで明確に材料組成と構造が区別された BHJ 層を初めて作製することが出来、これによって従来解明されていなかった三成分系素子の V_{oc} の起源を解明することが出来た (Fig.4-10)。

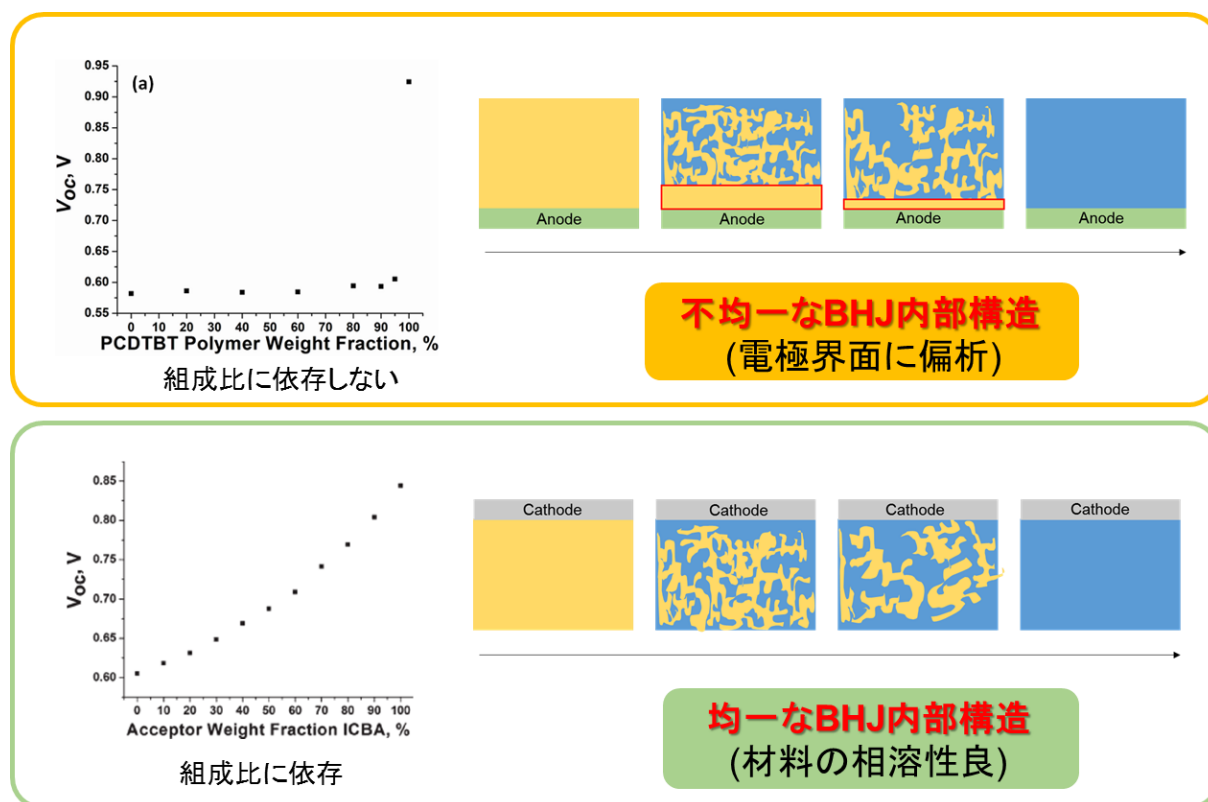


Fig. 4-10 BHJ 内部構造と V_{oc} の変化のまとめ

これらの結果から、ドナー材料の成分分布を制御することで V_{oc} を高めることが可能であることが示唆された。例えば高い V_{oc} を示すが正孔移動度の低いポリマーと正孔移動度は高いが小さな V_{oc} を示すポリマーを組み合わせ、陽極界面に極薄く前者のドナーポリマーを、あとの大部分を後者のドナーポリマーで作製することにより、高い V_{oc} と光電流を併せ持つ素子を作ることが期待される。

第 4 章 参考文献

- [1] Yang, L.; Yan, L.; You, W. Organic Solar Cells beyond One Pair of Donor - Acceptor: Ternary Blends and More. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1802-1810.
- [2] Lu, L.; Kelly, M. A.; You, W.; Yu, L. Status and Prospects for Ternary Organic Photovoltaics. *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 491-500.
- [3] Wang, Y.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S. Highly Efficient Exciton Harvesting and Charge Transport in Ternary Blend Solar Cells Based on Wide- and Low-Bandgap Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27217-27224.
- [4] Hu, Z.; Tang, S.; Ahlvers, A.; Khondaker, S. I.; Gesquiere, A. J. Near-Infrared Photoresponse Sensitization of Solvent Additive Processed Poly(3-hexylthiophene) /Fullerene Solar Cells by a Low Band Gap Polymer. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 053308.
- [5] Ohori, Y.; Hoashi, T.; Yanagi, Y.; Okukawa, T.; Fujii, S.; Kataura, H.; Nishioka, Y. Organic Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layer of Two Donors PTB7, P3HT and Acceptor PC₆₁BM. *J. Photopoly. Sci. Tech.* **2014**, *27*, 569-575.
- [6] Youngkyoo Kim; Minjung Shin; Hwajeong Kim; Youri Ha; Chang. Influence of Electron-Donating Polymer Addition on the Performance of Polymer Solar Cells. *J. Phys. D* **2008**, *41*, 225101.

- [7] Lin, R.; Wright, M.; Puthen Veettil, B.; Uddin, A. Enhancement of Ternary Blend Organic Solar Cell Efficiency using PTB7 as a Sensitizer. *Synth. Met.* **2014**, *192*, 113-118.
- [8] Khlyabich, P. P.; Rudenko, A. E.; Street, R. A.; Thompson, B. C. Influence of Polymer Compatibility on the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9913-9919.
- [9] Street, R. A.; Khlyabich, P. P.; Rudenko, A. E.; Thompson, B. C. Electronic States in Dilute Ternary Blend Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26569-26576.
- [10] Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Thompson, B. C. Efficient Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells with Tunable Open-Circuit Voltage. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14534-14537.
- [11] Kang, H.; Kim, K.; Kang, T. E.; Cho, C.; Park, S.; Yoon, S. C.; Kim, B. J. Effect of Fullerene Tris-adducts on the Photovoltaic Performance of P3HT:Fullerene Ternary Blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4401-4408.
- [12] Huang, T.; Patra, D.; Hsiao, Y.; Chang, S. H.; Wu, C.; Ho, K.; Chu, C. Efficient Ternary Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Small Molecules Only. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10512-10518.

- [13] Lu, H.; Zhang, J.; Chen, J.; Liu, Q.; Gong, X.; Feng, S.; Xu, X.; Ma, W.; Bo, Z. Ternary-Blend Polymer Solar Cells Combining Fullerene and Nonfullerene Acceptors to Synergistically Boost the Photovoltaic Performance. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9559-9566.
- [14] Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Thompson, B. C. Compositional Dependence of the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Two Donor Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9074-9077.
- [15] Perez, M. D.; Borek, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9281-9286.
- [16] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374-380.
- [17] Huajun Xu; Hideo Ohkita; Hiroaki Bente; Shinzaburo Ito, Open-Circuit Voltage of Ternary Blend Polymer Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, 53, 01AB10.
- [18] Yan, H.; Li, D.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Wei, Z. Rational Design of Ternary-Phase Polymer Solar Cells by Controlling Polymer Phase Separation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 10552-10559.

- [19] Ishikawa, T.; Nakamura, M.; Fujita, K.; Tsutsui, T. Preparation of Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells by Evaporative Spray Deposition from Ultradilute Solution. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2424-2426.
- [20] Shakutsui, M.; Fujita, K.; Tsutsui, T.; Improvement in Polymer Light-Emitting Diode Performance Using Polymer Heterojunction Structure Prepared by Evaporative Spray Deposition from Ultradilute Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L790.
- [21] Karagiannidis, P. G.; Georgiou, D.; Pitsalidis, C.; Laskarakis, A.; Logothetidis, S. Evolution of Vertical Phase Separation in P3HT:PCBM Thin Films Induced by Thermal Annealing. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 1207-1213.
- [22] Wu, J.; Zheng, J.; Zacherl, C. L.; Wu, P.; Liu, Z.; Xu, R. Hybrid Functionals Study of Band Bowing, Band Edges and Electronic Structures of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Solid Solution. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19741-19748.
- [23] Salem, A. M. Structure, Refractive-Index Dispersion and the Optical Absorption Edge of Chemically Deposited $\text{Zn}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{S}$ Thin Films. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 205-211.

第 5 章

新規陰極バッファ材料の特性評価 および動作機構解明 (1)

- 新規フラーレン誘導体 C₆₀P-DC -

5-1 はじめに

有機薄膜太陽電池の高効率化にむけたアプローチの一つとして、活性層/電極間へのバッファ層の挿入が挙げられる^[1](1-2-2)。バッファ層の役割としてあげられるのは主に次の3種類である。

- ① 活性層 / 電極間のエネルギーレベルのアライメントによる電流・電圧ロスの低減
- ② 深い HOMO もしくは浅い LUMO によるキャリアの選択的ブロッキング/ 抽出
- ③ 電極蒸着時の有機層の保護や下部電極の平滑化によるリーク電流の抑制

太陽電池パラメータとしては主に V_{oc} に影響を与える他、活性層と電極のエネルギーのミスマッチが大きい場合には J_{sc} や ff の改善にも繋がる。しかしながら等価回路パラメータを考えた場合、バッファ機能がどのパラメータに影響を与えているかは議論されていない。

バッファ材料としては、順積み型有機薄膜太陽電池の陽極バッファ層に用いられる PEDOT:PSS^[2] が最も有名である。他にも陽極バッファ材料としては金ナノ粒子複合ハイパーブランチポリマー^[3,4] (HPS-Au) や NiO^[5]、V₂O₅^[6] などがある。陰極バッファ材料としては LiF が Al 電極と合わせてよく用いられる^[7]。他にも TiOx^[8] や ZnO^[9]、アルカリ(土類)金属やその化合物^[10,11]、C₆₀ と他の材料の複合膜^[12] がバッファ層として機能することが分かっており、活性層材料とともに盛んに研究が行われている。LiF や MoO₃ のように真空蒸着法によって挿入する材料や TiOx、ZnO のように高温焼成が必要な材料は実用化を考えた際にコスト面で望ましくなく、湿式プロセスかつ穏和な条件で作成できるバッファ層の開発が望まれる。

本章では、新規陰極バッファ材料として可溶化フラーレン-エチレンジアミン付加体 (C₆₀P-DC) を陰極バッファ材料として用い、そのバッファ機能のメカニズムを解明するとともに、C₆₀P-DC がどの等価回路パラメータに影響を与えるかを調査するために研究を行った。

C₆₀P-DC は C₆₀ フラーレンをジアミンで架橋した構造を持つ新規材料である^[13,14]。C₆₀ は深い HOMO 準位を持つためホールブロッキング型の陰極バッファ材料として用いられる。しかしながらその殆どは蒸着系によって作成されており、湿式法によって作成されたという報告はない。

本研究で用いる C₆₀P-DC は C₆₀ をエチレンジアミンで架橋し、余剰のアミノ基にアルキル基を付加することで有機溶媒に可溶化しているため湿式プロセスに応用することが可能である。また C₆₀ と同様にホールブロッキング効果も期待される。本研究で用いた C₆₀P-DC は共同研究者である滋賀県立大学工学部の秋山毅准教授から提供していただいたものである。

5-2 可溶化フラーレン-エチレンジアミン付加体(C₆₀P-DC)の合成^[13]

C₆₀ フラーレン(144 mg、2.0 mmol)のトルエン溶液(100 ml)とエチレンジアミン(13.4 ml、フラーレンに対して 1000 当量)のトルエン溶液(100 ml)を室温、超音波照射下で 15 分間混合した。

反応混合物中には不溶性の微粉末が生じた。その後反応混合物を 12 時間放置し、6000 rpm/10 min の遠心分離によって微粉末を取り出し、真空下で乾燥してフラーレン-エチレンジアミン付加体微粒子(C₆₀P)を得た。

C₆₀P(20 mg)とデカン酸クロリド(0.5 ml)をトルエン中で混合し、180 °C に熱したホットプレート上で 2 時間加熱した。得られた濃茶色の溶液を放冷後、クロロホルムに溶解し炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で中和した。有機層を濃縮し分取型ゲル濾過液体クロマトグラフィにて高分子量成分を分取、濃縮乾燥して C₆₀P-DC を得た。

Fig.5-1 にその構造と合成スキーム、走査電子顕微鏡(SEM)による観察像を示す。

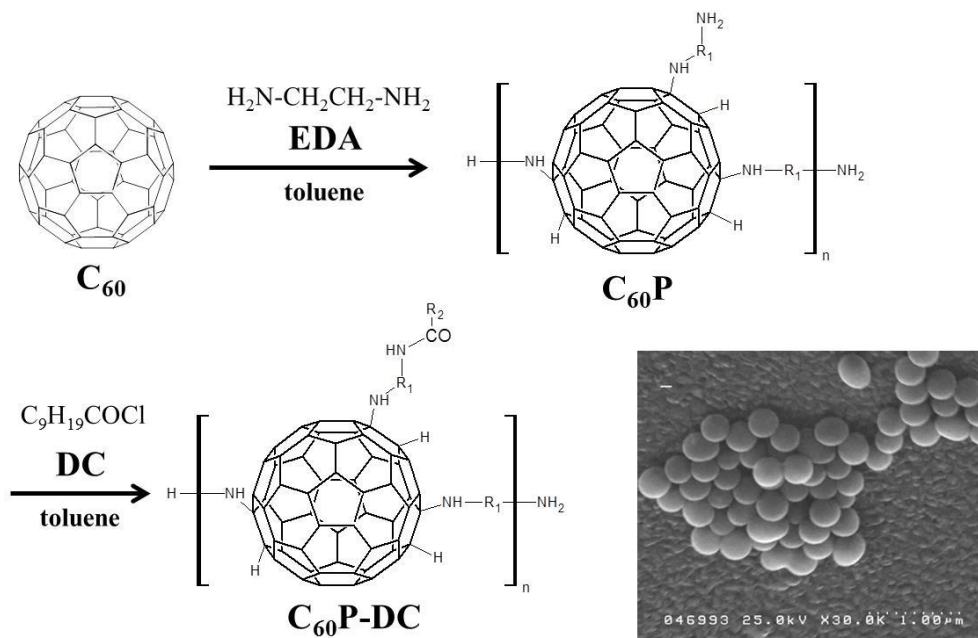


Fig.5-1 C₆₀P-DC の構造、合成スキームと SEM 観察像

(R₁ = -CH₂CH₂-, R₂ = -C₉H₁₉)

5-3 C₆₀P-DC を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製

C₆₀P-DC の陰極バッファ材料としての性能を調査するため、C₆₀P-DC を陰極バッファ層とした有機薄膜太陽電池素子を作製し、その特性評価を行った。C₆₀P-DC の積層はスピノコート法および ESDUS 法を用いて行った。

[実験] 素子構造 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/C₆₀P-DC /Al

・ ITO

第 3 章 4 節に記した方法で ITO 基板を作製、洗浄した。

・ PEDOT:PSS

洗浄し UV-O₃ 処理を行った ITO 基板上に、PEDOT:PSS (Clevious P VP Al 4083)をスピノコート法により成膜しアニールを行った。フィルターは口径 0.45 μm (Wattman 製)を用いた。製膜およびアニールはクリーンルーム、ドラフト中で行った。膜厚は約 40 nm であった。

スピノコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：150 °C/10 min

・ P3HT:PCBM

活性層のスピノコートは全て N₂-fill グローブボックス(GB)中で行った。

P3HT:PCBM (1:1 w/w, 40 mg/ml in o-chlorobenzene)溶液を GB 中で 50 °C、500 rpm 一晩攪拌した。疎水性フィルター(0.5 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下、スピノコート法により製膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 200 nm であった。

スピノコート条件：1st.500 rpm/60 sec, 2nd.2000 rpm/1 sec, 3rd.500 rpm/90 sec

アニール条件：120 °C /10 min

・ C₆₀P-DC

【スピncコート法による作製】

C₆₀P-DC を N₂ 雰囲気下で N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に濃度 0.5 mg/ml となるように分散させ、70℃で一晩攪拌した。溶質が僅かに沈殿しており、使用前にフィルターを通すことで飽和溶液を得た。P3HT:PCBM 製膜後、アニール前に C₆₀P-DC 溶液をディスポーサブルフィルター(PTFE 口径 0.45 μm : ADVANTEC TOYO 製)を用いてスピncコートした。リファレンスとして DMF のみをスピncコートした素子を作製した。

スピncコート条件：1000,3000 rpm/30 sec アニール条件：150℃ /10 min

【ESDUS 法による作製】

C₆₀P-DC を、THF に対して 0.5,1.0,3.0 ppm となるよう秤量し、o-dichlorobenzene(o-DCB)に溶解させ一晩攪拌した。前駆溶液を THF 中に分散させ ESDUS に用いた。o-DCB/THF = 1 ml/1 L とした。

ESDUS による製膜の条件を次に示す。製膜には直径 1 cm の丸型ノズルを用いた。

| パラメータ | 製膜条件 | | | |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|
| 溶液濃度[ppm] | 0.0 | 0.5 | 3.0 | 3.0 |
| N ₂ キャリアガス流量[L/min] | 100 | 100 | 100 | 90 |
| 溶液流量[mL/min] | 80 | | | |
| チャンバー温度[℃] | 60 | | | |
| 配管温度[℃] | 60 | | | |
| N ₂ キャリアガス温度[℃] | 65 | | | |
| 基板温度[℃] | 100 | | | |
| ノズル-基板間距離[mm] | 20 | | | |
| 製膜室差圧[kPa] | -0.6 | | | |
| 製膜時間[sec] | 140 | | | |

・ Al

C₆₀P-DC 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

[結果と考察]

【スピncコート法による作製】

Fig.5-2 および Table.5-1 に作製した素子の J-V 特性と太陽電池特性を示す。C₆₀P-DC のスピncコートによる V_{oc} の変化はなく、太陽電池特性は低下するという結果になった。

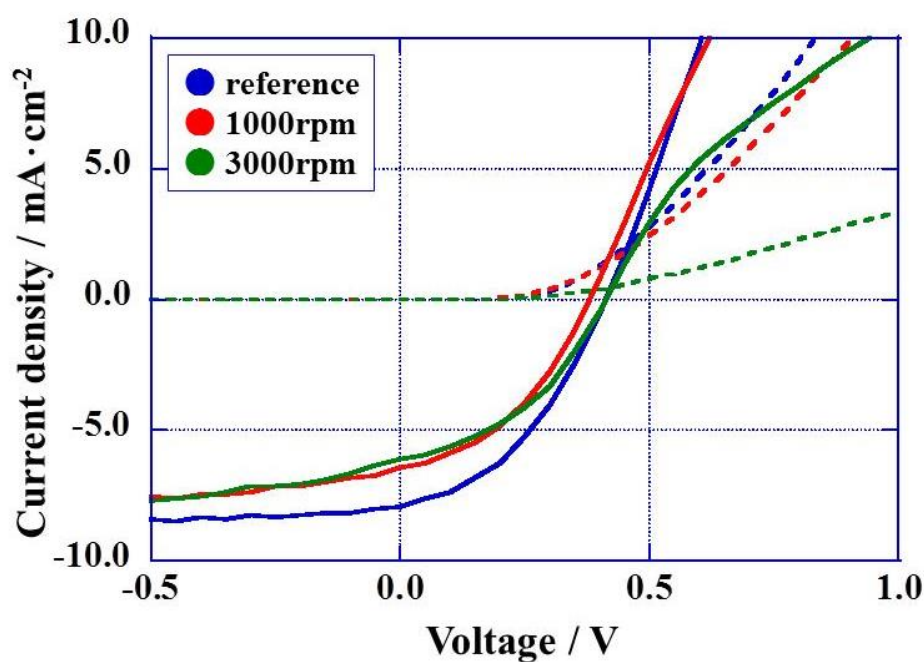


Fig. 5-2 C₆₀P-DC(Spin)を陰極バッファ層に用いた素子の J-V 特性

Table 5-1 C₆₀P-DC(Spin)を陰極バッファ層に用いた素子の太陽電池特性

| | PCE [%] | J _{sc} [mA/cm ²] | V _{oc} [V] | ff [-] |
|-----------|---------|---------------------------------------|---------------------|--------|
| reference | 1.31 | 7.92 | 0.41 | 0.40 |
| 1000rpm | 1.00 | 6.44 | 0.38 | 0.41 |
| 3000rpm | 1.03 | 6.13 | 0.41 | 0.41 |

【ESDUS 法による作製】

Fig. 5-3 および Table 5-2 に ESDUS に用いる溶液の濃度を変化させて作製した太陽電池素子の J-V 特性および太陽電池特性を示す。C₆₀P-DC の濃度の増大に連れて、V_{oc} が増大する傾向が見られた。しかしながら同時に短絡光電流密度 J_{sc} 及びフィルファクター ff の低下も見られ、結果として光電変換効率 PCE は減少した。

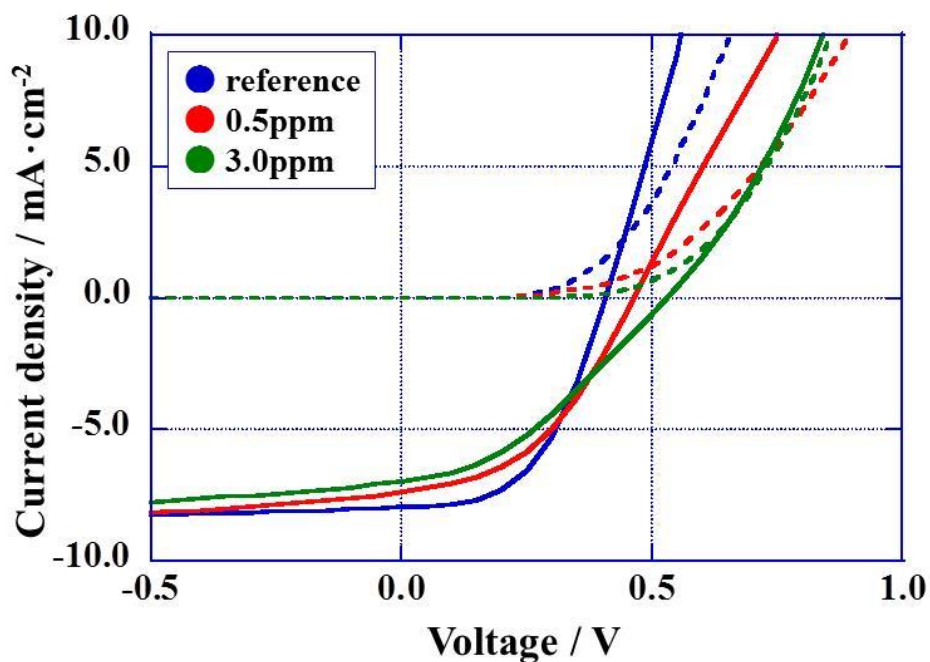


Fig. 5-3 C₆₀P-DC(ESDUS)を陰極バッファ層に用いた素子の J-V 特性(1)

Table 5-2 C₆₀P-DC(ESDUS)を陰極バッファ層に用いた素子の太陽電池特性(1)

| | PCE [%] | J _{sc} [mA/cm ²] | V _{oc} [V] | ff [-] |
|-----------|---------|---------------------------------------|---------------------|--------|
| reference | 1.65 | 7.96 | 0.41 | 0.51 |
| 0.5ppm | 1.50 | 7.40 | 0.46 | 0.44 |
| 3.0ppm | 1.32 | 6.97 | 0.53 | 0.36 |

続いて、最も高い V_{oc} を示した溶液濃度 3.0 ppm の条件で ESDUS 法による成膜条件の最適化を行った。AFM 観察より、最適化前の素子では平均面粗さ Ra=25.65 nm と非常に大きいものであった。これは表面で C₆₀P-DC の凝集が起こったためと考えられる。窒素流量を調節し製膜時のエアロゾルを湿潤させることで C₆₀P-DC の凝集を防ぎ、平滑な膜を得ることに成功した。Fig. 5-4 に最適化前後の AFM 観察像、Fig. 5-5 及び Table 5-3 に作製した素子の J-V 特性及び太陽電池特性を示す。比較として真空蒸着法によって作製した LiF を用いた素子の J-V 特性も示す。V_{oc} の増大と共に J_{sc} の低下が抑制され、PCE は向上した。しかしながら依然として ff の低下が確認された。V_{oc} は LiF を用いたデバイスに匹敵し、このことから C₆₀P-DC が溶液プロセス可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であることが確認された。

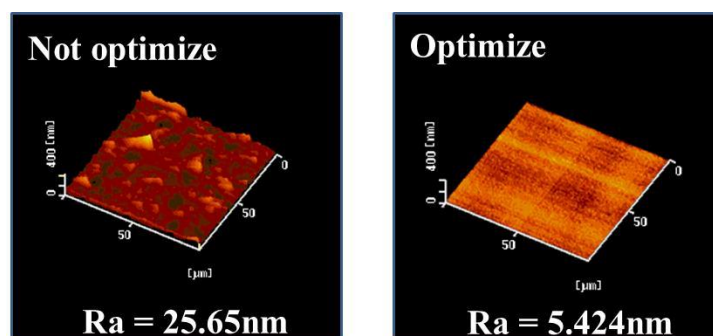


Fig.5-4 P3HT:PCBM/C₆₀P-DC(ESDUS)薄膜の AFM 観察像

(左) 最適化前(N₂ = 100L/min)、(右) 最適化後(N₂ = 90L/min)

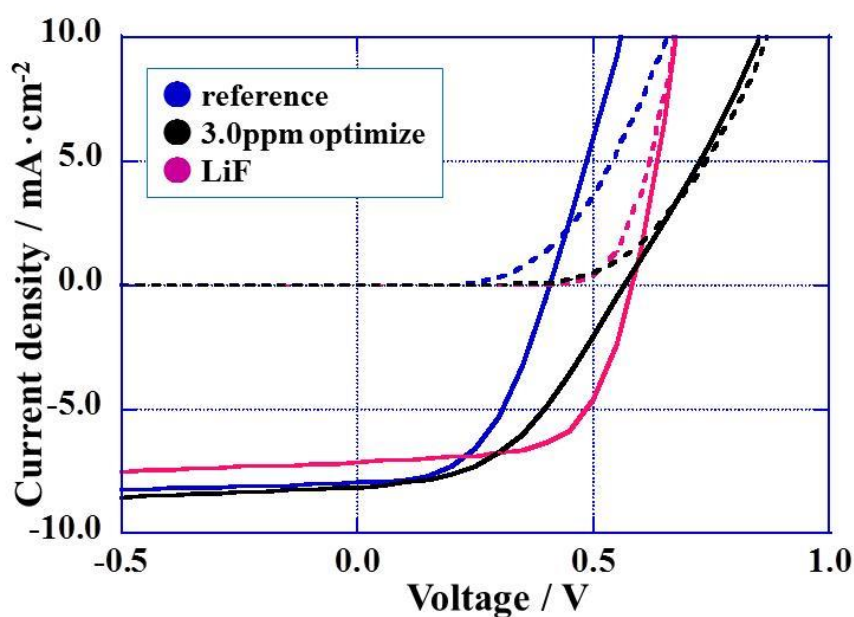


Fig. 5-5 C₆₀P-DC(ESDUS)を陰極バッファ層に用いた素子の J-V 特性(2)

Table 5-3 C₆₀P-DC(ESDUS)を陰極バッファ層に用いた素子の太陽電池特性(2)

| | PCE [%] | Jsc [mA/cm ²] | Voc [V] | ff [-] |
|----------------------|---------|---------------------------|---------|--------|
| reference | 1.65 | 7.96 | 0.41 | 0.51 |
| C ₆₀ P-DC | 2.10 | 8.14 | 0.57 | 0.44 |
| LiF | 2.63 | 7.15 | 0.58 | 0.63 |

スピncコート法と ESDUS 法の差異の原因を明らかにするために、P3HT:PCBM/C₆₀P-DC 薄膜表面を光学顕微鏡により観察した。観察像を Fig. 5-6 に示す。スピncコート素子では材料が表面で凝集していることがわかった。DFM は沸点および粘度が高く、また比較的極性を持つ溶媒である。スピncコート後も膜表面に残留し、アニール時に緩やかに揮発することで材料が凝集したと考えられる。P3HT:PCBM 薄膜上にスピncコート可能な溶媒には他にエタノールやイソプロパノール等の極性溶媒が知られているが、C₆₀P-DC は極性溶媒には不溶でありスピncコート法による作製は困難であるという結論に至った。ESDUS によって堆積させた C₆₀P-DC は比較的均一に活性層薄膜上に堆積

しており、ESDUS 法の下層を溶かさずに有機材料が積層可能であるという利点が活かされる結果となった。

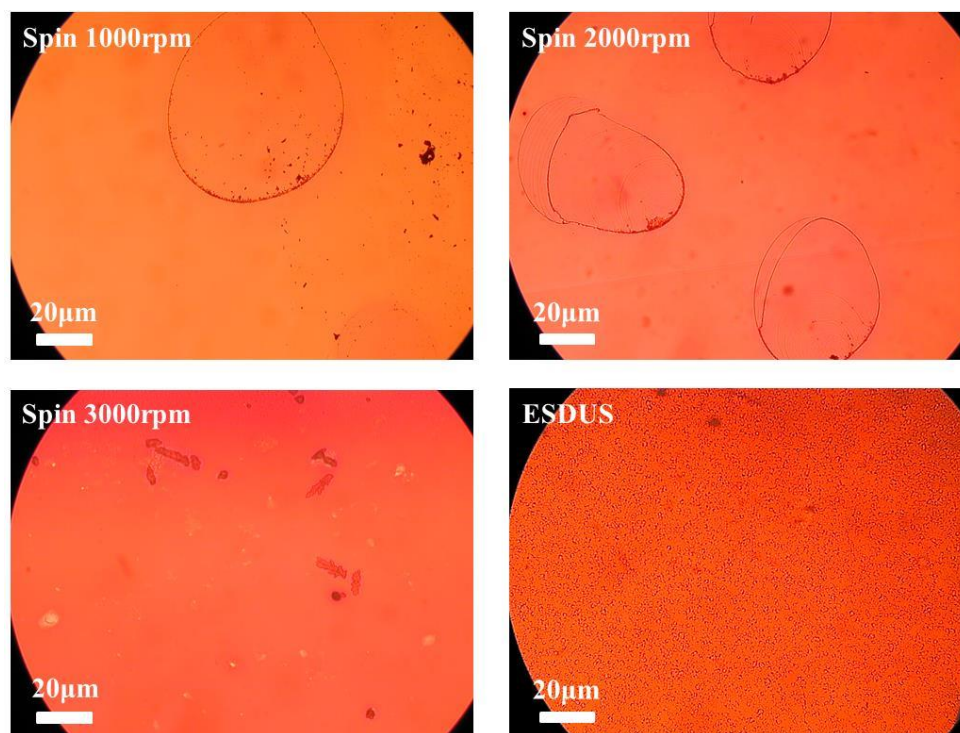


Fig. 5-6 P3HT:PCBM/C₆₀P-DC(spin or ESDUS)薄膜の光学顕微鏡観察像

5-4 C₆₀P-DC を用いた電子オンリー素子の作製

C₆₀P-DC による V_{oc} 向上の要因を調査するため、電子の挙動のみを観察するエレクトロンオンリー素子(EOD)を作製した。EOD は有機物をその LUMO と近い仕事関数を持つ金属電極でサンドイッチすることで、正孔の移動を無視し、電子移動の挙動を観察するために用いられる。前節で C₆₀P-DC による V_{oc} の増大はホールブロッキング効果によるものであると考えた。しかし V_{oc} の増大には、ホールブロッキング効果によるものと有機/金属界面のエネルギーアライメントによる電圧ロスの低減の二種類が考えられる。エネルギーアライメントが起これば電子注入効率が改善され、EOD の電流密度が向上することが報告されている^[20]。

[実験]

素子構造 Al/F8BT/ C₆₀P-DC /Al

・ Al

洗浄した基板を真空蒸着装置に搬入し、下部電極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

・ F8BT^[21]

Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)](F8BT, 住友化学製)を 1.5 wt%の溶液となるように xylene に溶解させ、遮光して 70 °C、500 rpm で 6 時間攪拌した。これらの操作は N₂ 充填したグローブボックス中で行った。調製した溶液を Al 電極を蒸着した基板上にスピncコート法により成膜し、アニールを行った。フィルターは口径 0.20 μm のものを用いた。膜厚は 65 nm であった。

スピncコート条件：1500 rpm/30 sec アニール条件：130 °C /20 min

・ C₆₀P-DC

C₆₀P-DC を、THF に対して 3.0 ppm となるよう必要量を計り取り、N₂ 雰囲気下で o-ジクロロベンゼンに溶解させ、遮光して 50 °C で一晩攪拌した。攪拌後、溶液を THF に分散させ、攪拌した。

C₆₀P-DC 薄膜を ESDUS 法により F8BT を製膜した基板上に作成した。ESDUS の製膜条件は太陽電池素子で最適化した条件を用いた。また、比較として、C₆₀P-DC を挿入しない素子を作製した。

・ Al

C₆₀P-DC 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、上部電極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

[結果と考察]

Fig.5-7 に作製した電子オンリー素子の J-V 特性を示す。C₆₀P-DC を挿入した素子とファレンス素子を順バイアス側で比較すると、C₆₀P-DC を挿入した素子の方が電流密度が減少することが確認された。これは C₆₀P-DC の挿入によってシリーズ抵抗が増大したためと考えられる。一方エネルギーアライメント効果のある LiF を挿入した素子の場合、電流密度の増大が確認された。これはエネルギーアライメントによって注入障壁が低下したためであると考えられる。このことから C₆₀P-DC にはエネルギーアライメントの効果は認められなかった。このことから V_{oc} の増大は太陽電池特性パラメータから予想されたようにホールブロッキング効果と結論付けられる。C₆₀P-DC を用いた素子のエネルギーダイアグラムを Fig. 5-8 に示す。

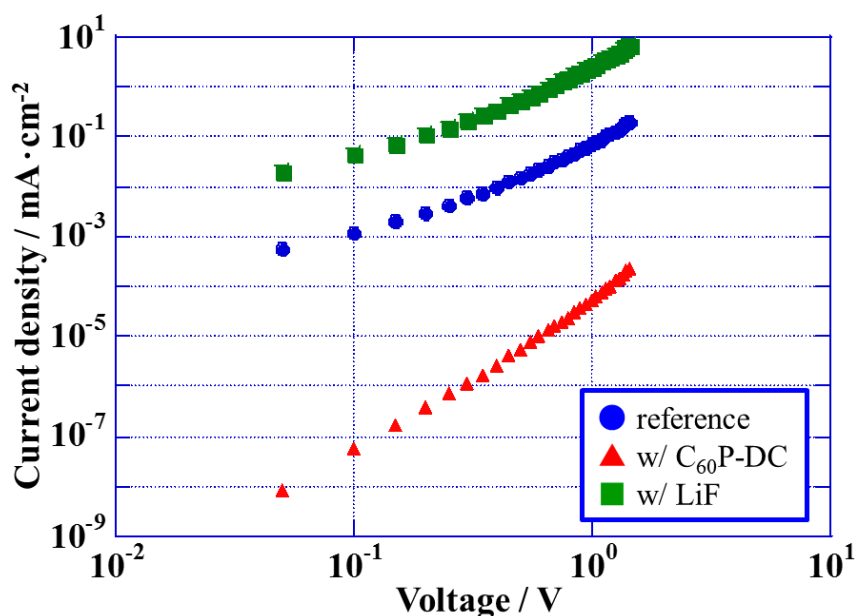


Fig.5-7 C₆₀P-DC を挿入した電子オンリー素子の J-V 特性

5-5 C₆₀P-DC の等価回路パラメータへの影響の調査

電子オンリー素子の結果から、C₆₀P-DC の挿入による V_{oc} の増大がホールブロッキング効果によるものであることが示唆された(Fig.5-8)。ここでホールブロッキング型陰極バッファが等価回路パラメータへ与える影響を調査するため、素子の光照射時の J-V 特性からカーブフィッティングを用いてシングルダイオードモデルにおける等価回路パラメータを求めた^[15,16]。各パラメータを Table 5-4、実験値と計算値の比較を Fig. 5-9 に示す。相関係数はほぼ 1 であり、このフィッティングパラメータは十分に妥当であると考えられる。計算から求めた V_{oc} も実験値と一致していた。C₆₀P-DC の積層により逆方向飽和電流 J₀ が抑制されていることが分かりホールブロッキング効果によって J₀ が抑制され、V_{oc} が増大していることが確認された。シリーズ抵抗の増大は分子中のアルキル鎖に由来するものと考えられ、C₆₀P-DC 層へのドーピングによって R_s を低減できるのではないかと考えられる^[17,18]。

Table 5-4 等価回路パラメータ

| Sample | R _s [Ω · cm ²] | R _{sh} [Ω · cm ²] | J ₀ [mA/cm ²] | J _{ph} [mA/cm ²] | n [-] | V _{OCcal} [V] | r [-] |
|----------------------|--|---|---|--|----------|---------------------------|----------|
| reference | 12.82 | 1135.78 | 8.40×10⁻⁵ | 8.02 | 1.39 | 0.41 | 0.99993 |
| C ₆₀ P-DC | 27.93 | 1049.21 | 6.50×10⁻⁷ | 8.25 | 1.35 | 0.57 | 0.99965 |

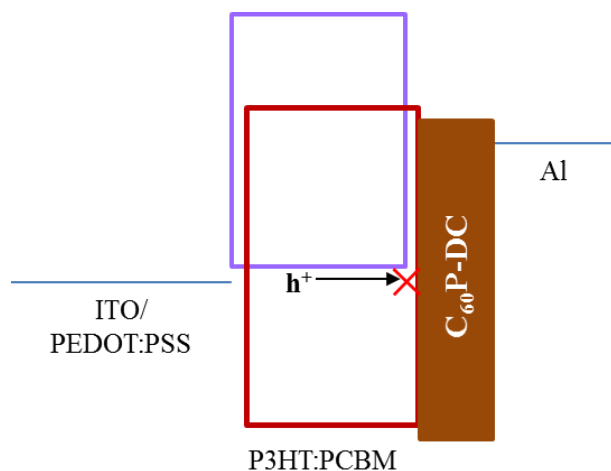


Fig. 5-8 C₆₀P-DC を用いた素子のエネルギーダイアグラム

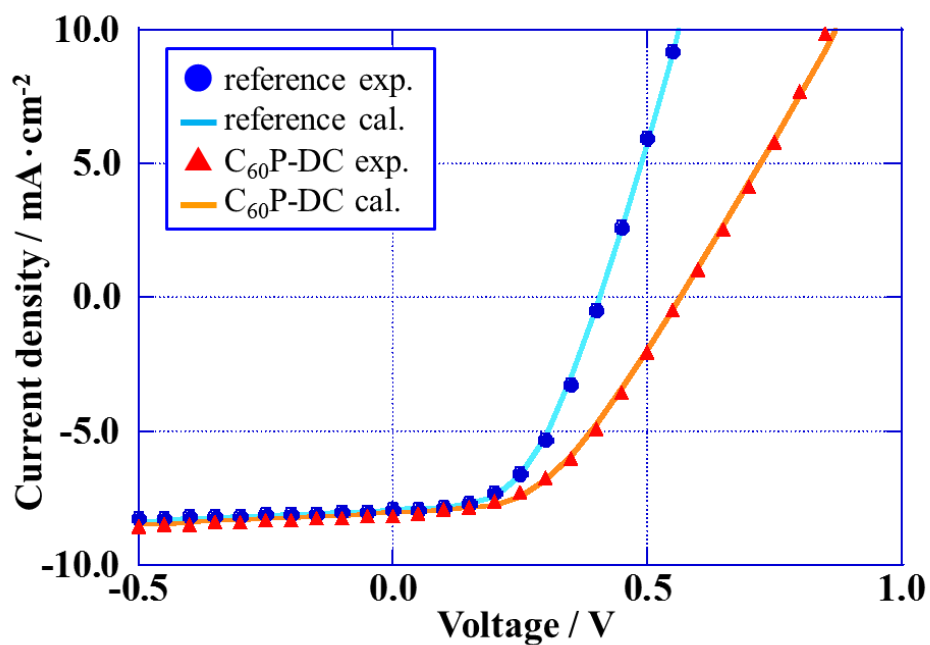


Fig. 5-9 実験データと計算データの比較 (Table 5-4 の数値と式(2-25)より計算)

5-5 本章のまとめ

本章では新規陰極バッファ材料として可溶化フラーレン-エチレンジアミン付加体 C₆₀P-DC を用い、作製方法の最適化と特性評価およびその太陽電池特性向上のメカニズムを調査した。

C₆₀P-DC はスピンコート法による積層が困難であったが、ESDUS 法を用いることで積層構造を構築することが出来た。C₆₀P-DC を用いた素子は LiF を用いた素子とほぼ同程度の V_{oc} を示し、reference 素子と比較して光電変換効率は向上した。このことから C₆₀P-DC が湿式プロセス可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であることを実証した。

電子オンリー素子の評価から V_{oc} 増大のメカニズムを調査した結果、C₆₀P-DC による V_{oc} の向上は深い HOMO 準位によるホールブロッキング効果によるものであると結論づけた。このような効果を発現するためには深い HOMO 準位をもつ電子輸送性の構造が必要であり、フラーレン構造は特に有効なホールブロッキング材料となりうると考えられる。

ホールブロッキング型陰極バッファに於いては逆方向飽和電流 J₀ が抑制され、それによって V_{oc} が増大していることを確認した。

有機材料はその構造の多様性から様々な機能を発現、付与させることが可能である。これらの知見は有機薄膜太陽電池の高効率化のみならず、様々な有機デバイスや材料開発に貢献することが可能である。

第5章 参考文献

- [1] Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Camaioni, N. The Role of Buffer Layers in Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 285-310.
- [2] Elschner, A.; Bruder, F.; Heuer, H. -.; Jonas, F.; Karbach, A.; Kirchmeyer, S.; Thurm, S.; Wehrmann, R. PEDT/PSS for Efficient Hole-Injection in Hybrid Organic Light-Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 139-143.
- [3] Morioka, R.; Yasui, K.; Ozawa, M.; Odoi, K.; Ichikawa, H.; Fujita, K. Anode Buffer Layer containing Au Nanoparticles for High Stability Organic Solar Cells. *J. Photopol. Sci. Tech.* **2010**, *23*, 313-316.
- [4] Wang, D.; Yasui, K.; Ozawa, M.; Odoi, K.; Shimamura, S.; Fujita, K. Hole Injection Enhancement by Sparsely Dispersed Au Nanoparticles on Indium Tin Oxide Electrode in Organic Light Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 023302.
- [5] Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. P-Type Semiconducting Nickel Oxide as an Efficiency-Enhancing Anode Interfacial Layer in Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2783-2787.
- [6] Zilberberg, K.; Trost, S.; Schmidt, H.; Riedl, T. Solution Processed Vanadium Pentoxide as Charge Extraction Layer for Organic Solar Cells. *Adv. Enrgy Mater.* **2011**, *1*, 377-381.

- [7] Ahlswede, E.; Hanisch, J.; Powalla, M. Comparative Study of the Influence of LiF, NaF, and KF on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163504.
- [8] Waldauf, C.; Morana, M.; Denk, P.; Schilinsky, P.; Coakley, K.; Choulis, S. A.; Brabec, C. J. Highly Efficient Inverted Organic Photovoltaics using Solution Based Titanium Oxide as Electron Selective Contact. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233517.
- [9] Yang, T.; Cai, W.; Qin, D.; Wang, E.; Lan, L.; Gong, X.; Peng, J.; Cao, Y. Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6849-6853.
- [10] Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli, F. Efficient Electron Injection in Blue-Emitting Polymer Light-Emitting Diodes with LiF/Ca/Al Cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174-176.
- [11] Liao, H.; Chen, L.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cell by Low Temperature Annealing of Cs₂CO₃ Interlayer. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 173303.
- [12] Gao, D.; Helander, M. G.; Wang, Z.; Puzzo, D. P.; Greiner, M. T.; Lu, Z. C₆₀:LiF Blocking Layer for Environmentally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5404-5408.

- [13] Akiyama, T.; Ueda, T.; Ono, Y.; Kimura, K.; Matsuoka, K.; Yamada, S.; Oku, T. Facile Solubilization and Photovoltaic Application of C₆₀ Fullerene–Ethylenediamine Adduct. *Chem. Lett.* **2013**, 42, 177-179.
- [14] Matsuoka, K.; Seo, H.; Akiyama, T.; Yamada, S. Fabrication of a Novel Photoelectric Conversion Device Consisting of a Poly-3-dodecylthiophene Film and C₆₀ Fullerene–Ethylenediamine Nanoparticles. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 934-935.
- [15] Cheknane, A.; Hilal, H. S.; Djeflal, F.; Benyoucef, B.; Charles, J. An Equivalent Circuit Approach to Organic Solar Cell Modelling. *Microelectron. J.* **2008**, 39, 1173-1180.
- [16] Rand, B. P.; Burk, D. P.; Forrest, S. R. Offset Energies at Organic Semiconductor Heterojunctions and Their Influence on The Open-Circuit Voltage of Thin-Film Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 115327.
- [17] Sakiyama, S.; Mizutani, N.; Fujita, K. Controllable P- and N-type Doping of poly[2-methoxy-5-(2-methyl-hexyloxy)- p -phenylenevinylene] Films Prepared by Evaporative Spray Deposition using Ultradilute Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, 55, 04EL03.
- [18] Sakiyama, S.; Mizutani, N.; Fujita, K. P-Type and n-Type Doping for Polymer Semiconductor. *ECS Meeting Abstracts* **2016**, MA2016-02, 3155-3155.

- [19]Choi, H. W.; Kim, S. Y.; Kim, W.; Lee, J. Enhancement of Electron Injection in Inverted Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes using an Insulating Magnesium Oxide Buffer Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 082102.
- [20]Zhang, Y.; Blom, P. W. M. Electron and Hole Transport in poly(fluorene-benzothiadiazole). *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 143504.

第 6 章

新規陰極バッファ材料の特性評価 および動作機構解明 (2)

- イミダゾリン含有ハイパーブランチポリマー HI-DVB -

6-1 はじめに

バッファ層の効果とその問題点の種類は 5-1 で述べたとおりである。

本章では新規陰極バッファ材料として、イミダゾリン含有ハイパーブランチポリマー(HI-DVB)^[1]を陰極バッファ材料として用い、そのバッファ機能のメカニズムを解明するために研究を行った。

HI-DVB はハイパーブランチポリスチレン中にイミダゾリンを含有した構造を持つハイパーブランチポリマーの一種である。ハイパーブランチポリマーは分子中に積極的に分岐を導入しており、その名の通り多くの枝分かれを持つ。そのため全体としては球に近い構造を取っており、ここが通常の高分子材料とは大きく異なる。通常の鎖状高分子と比較して溶液の粘度を低く抑えることができるため、超薄膜の形成に適しているとされる。HI-DVB 自身は絶縁性材料であるが、バッファ層には絶縁性ポリマーの超薄膜が用いられている報告例がある。加えて極性溶媒に可溶であることから、HI-DVB にバッファ効果を期待して用いた。本研究で用いた HI-DVB は共同研究者である日産化学から提供していただいたものである。

6-2 イミダズリン含有ハイパーブランチポリマー(HI-DVB)の合成

2 L 反応フラスコに n-プロパノール 781 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、n-プロパノールが還流するまで(標準沸点 97 °C)加熱した。別の 1L 反応フラスコにジビニルベンゼン 13.0 g (100 mmol)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダズリン-2-イル)プロパン](AIYP) 20.0 g (80 mmol,ジビニルベンゼンに対して 80 mol%)および n-プロパノール 781g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 °C まで冷却を行った。前述の 2 L 反応フラスコ中の還流してある n-プロパノール中に、ジビニルベンゼン、AIYP 及び n-プロパノールが仕込まれた前記 1 L 反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 60 分間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成させた。

次に、ロータリーエバポレーターを用いてこの反応液を 260 g になるまで濃縮し、イオン交換水 1300 g に滴下して、再沈殿を行った。得られた残渣を再度 n-プロパノール 130 g に溶解させ、イオン交換水 1300 g に滴下して再沈殿を行った。得られた淡黄色粉末を真空乾燥して、目的物(HI-DVB) 14.6 g を得た。目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw は 29,000、分散度:Mw/Mn は 2.35 であった。Fig. 6-1 にその構造を示す。

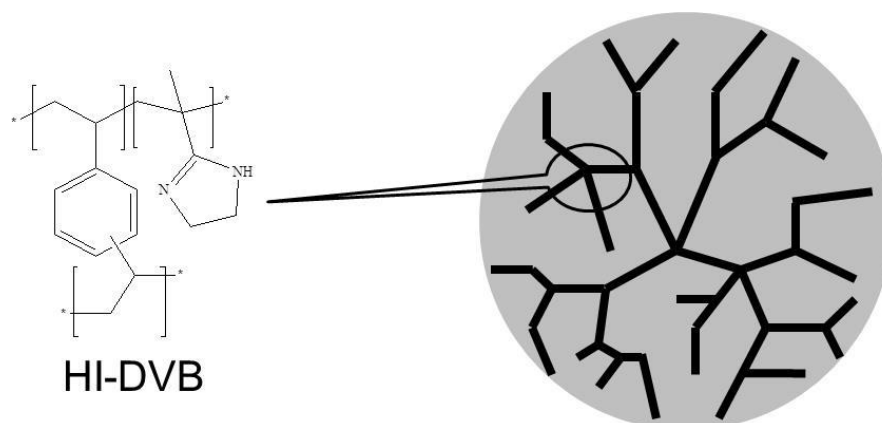


Fig. 6-1 HI-DVB の化学構造

6-3 HI-DVB を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製 (1)

HI-DVB の陰極バッファ材料としての性能を調査するため、HI-DVB を陰極バッファ層とした有機薄膜太陽電池素子を作製し、その特性評価を行った。

[実験]

素子構造 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/HI-DVB/Al

・ ITO

第 3 章 4 節に記した方法で ITO 基板を作製、洗浄した。

・ PEDOT:PSS

洗浄し UV-O₃ 処理を行った ITO 基板上に、PEDOT:PSS (Clevious P VP Al 4083)をスピ
ンコート法により成膜しアニールを行った。フィルターは口径 0.45 μm (Wattman 製)を用
いた。製膜およびアニールはクリーンルーム、ドラフト中で行った。膜厚は約 40 nm で
あった。

スピンコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：150 °C/10 min

・ P3HT:PCBM

活性層のスピンコートは全て N₂-fill グローブボックス(GB)中で行った。

P3HT:PCBM (1:1 w/w, 40 mg/ml in o-chlorobenzene)溶液を GB 中で 50 °C、500 rpm で一
晩攪拌した。疎水性フィルター(0.5 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下、
スピンコート法により製膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 200 nm であった。

スピンコート条件：1st; 500 rpm/60 sec, 2nd; 2000 rpm/1 sec, 3rd; 500 rpm/90 sec

アニール条件：120 °C /10 min

・ HI-DVB

HI-DVB を溶液濃度 0.1 wt% となるように 2-プロパノール中に溶解させ、N₂ 充填したグローブボックス中で室温、500 rpm で一晩撹拌した。親水性フィルター(0.45 μ m)を通して調製した溶液を ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 上に滴下、スピncコート法により成膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 8 nm であった。比較として HI-DVB を挿入しない素子および LiF を挿入した素子を作製した。

スピncコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：120 °C/10 min

・ Al

HI-DVB 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

[結果と考察]

Fig.6-2 および Table 6-1 に作製した素子の J-V 特性と太陽電池特性を示す。reference 素子と比較して、HI-DVB を用いた素子では特に V_{oc} と ff が増大し PCE が向上した。このときの PCE は LiF を用いたデバイスに匹敵し、HI-DVB が溶液プロセス可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であることを確認した。J_{sc} には目立った変化は認められなかった。

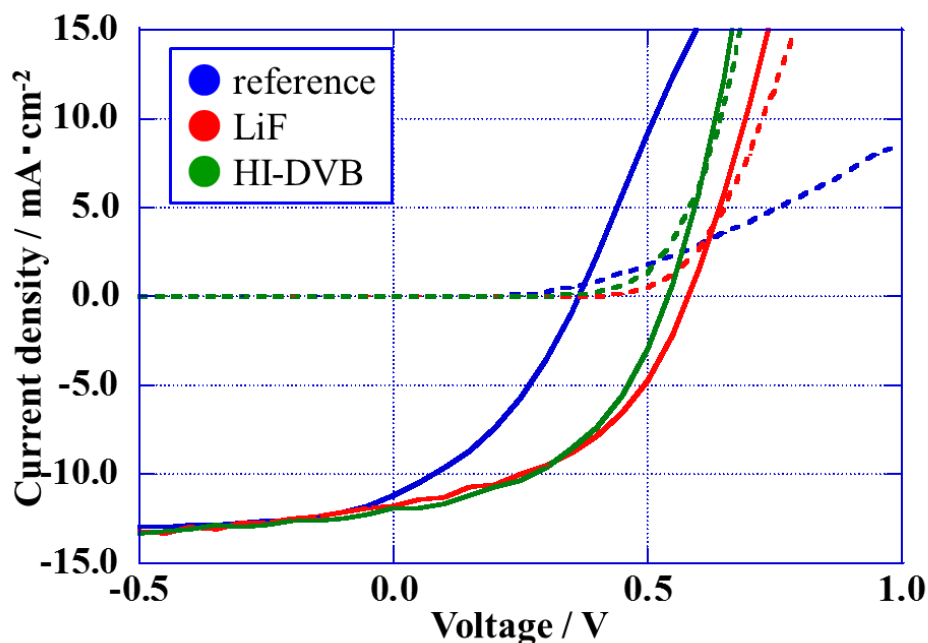


Fig. 6-2 HI-DVB を陰極バッファ層に用いた素子の J-V 特性

Table 6-1 HI-DVB を陰極バッファに用いた素子の太陽電池特性

| | PCE [%] | Jsc [mA/cm ²] | Voc [V] | ff [-] |
|-----------|---------|---------------------------|---------|--------|
| reference | 1.48 | 11.20 | 0.37 | 0.36 |
| LiF | 3.14 | 11.72 | 0.58 | 0.46 |
| HI-DVB | 3.00 | 11.93 | 0.54 | 0.47 |

素子の光照射時の J-V 特性からカーブフィッティングを用いてシングルダイオードモデルにおける等価回路パラメータを求めた^[2,3]。各パラメータを Table 6-2、実験値と計算値の比較を Fig. 6-3 に示す。相関係数 r は 1 に近く、このフィッティングは妥当であると考えられる。算出結果を Table.4-2 に示す。reference 素子と HI-DVB 素子を比較すると、特に R_s が大きく減少していることがわかった。本来絶縁性である HI-DVB を積

層すること R_s が減少していることから、HI-DVB によって活性層/陰極界面でエネルギーレベルアライメントが発生し、光電流の活性層/電極界面での再結合ロスが低減したと考えられる^[4-6]。HI-DVB 層は 8 nm 程度の極薄膜であるので、トンネル電流として流れていると考えられる。

また、 V_{oc} に影響を与える要因として理想ダイオード因子 n が増加していることが確認された。(2-6)式より n は V_{oc} の決定に関わる重要なパラメータである。暗状態において BHJ 素子の n はドナー/アクセプターのうちキャリア移動度の高い材料に支配されるという報告があるが^[7]、光照射状態やバッファ層の有無によって議論されている例はない。LiF 素子においても同様のパラメータの変化が起きているので、LiF 陰極バッファと同様のメカニズムでバッファ効果を発現していることが示唆される。LiF のバッファ機能発現メカニズムには諸説あるが、Li-F 間のダイポールが界面で揃うことで電気二重層を形成し、真空準位シフトによってアクセプターの LUMO と電極金属の仕事関数の間のアライメントを引き起こしているという節が有力である^[8]。

Table 6-2 HI-DVB を陰極バッファに用いた素子の等価回路パラメータ

| Sample | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_{ph} [mA/cm ²] | J_0 [mA/cm ²] | n [-] | r [-] |
|-----------|---|--|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|------------|
| reference | 14.59 | 222.89 | 12.07 | 1.02×10^{-3} | 1.50 | 0.99878 |
| LiF | 6.47 | 217.94 | 11.80 | 2.43×10^{-3} | 2.74 | 0.99956 |
| HI-DVB | 4.98 | 341.01 | 11.94 | 2.10×10^{-3} | 2.48 | 0.99898 |

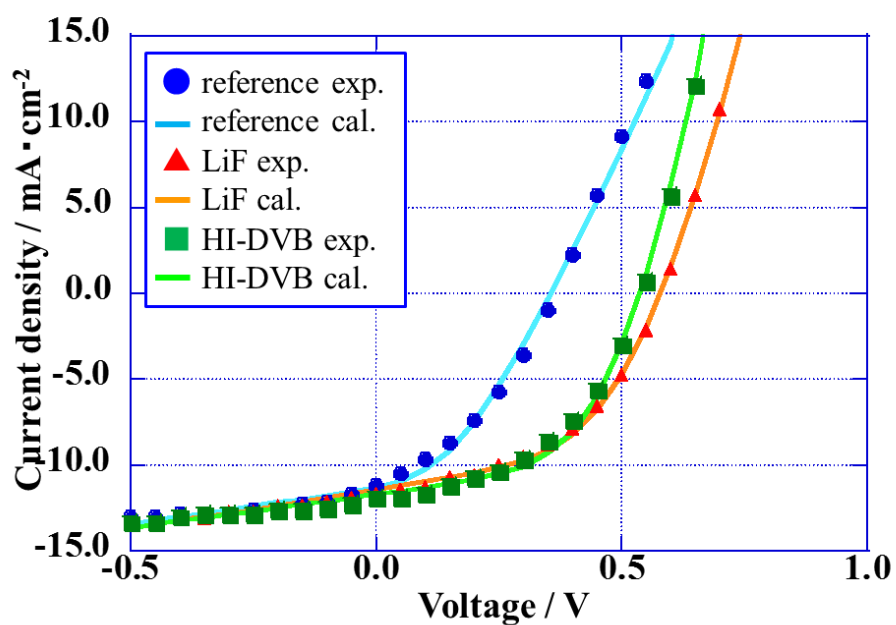


Fig. 6-3 HI-DVB を陰極バッファ層に用いた素子の実験値と計算値の比較

6-4 HI-DVB を用いた電子オンリー素子の作製

HI-DVB による V_{oc} 向上の要因を調査するため、電子の挙動のみを観察するエレクトロンオンリー素子(EOD)を作製した。EOD は有機物をその LUMO と近い仕事関数を持つ金属電極でサンドイッチすることで、正孔の移動を無視し、電子移動の挙動を観察するために用いられる。HI-DVB がエネルギーアライメントを引き起こしていると仮定すれば、Al の仕事関数と F8BT の LUMO がオーミック接触に近くなり電子注入効率が改善されるため、電流密度が向上することが予測される^[9]。

[実験]

素子構造 Al/F8BT/ HI-DVB/Al

・ Al

洗浄した基板を真空蒸着装置に搬入し、下部電極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

・ F8BT^[10]

Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)](F8BT, 住友化学製)を 1.5 wt%の溶液となるように xylene に溶解させ、遮光して 70 °C、500 rpm で 6 時間攪拌した。これらの操作は N₂ 充填したグローブボックス中で行った。調製した溶液を Al 電極を蒸着した基板上にスピncコート法により成膜し、アニールを行った。フィルターは口径 0.20 μm のものを用いた。膜厚は 65 nm であった。

スピncコート条件：1500 rpm/30 sec アニール条件：130 °C /20 min

・ HI-DVB

HI-DVB を溶液濃度 0.1 wt% となるように 2-プロパノール中に溶解させ、N₂ 充填したグローブボックス中で室温、500 rpm で一晩攪拌した。親水性フィルター(0.45 μm)を通して調製した溶液を Al/F8BT 上に滴下、スピンコート法により成膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 8 nm であった。比較として HI-DVB を挿入しない素子および LiF を挿入した素子を作製した。

スピンコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：120 °C/10 min

・ Al

HI-DVB 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極として Al を積層した。膜厚は 100 nm とした。

[結果と考察]

Fig.6-4 に作製した電子オンリー素子の J-V 特性を示す。HI-DVB を挿入した素子とリファレンス素子を順バイアス側で比較すると、HI-DVB を挿入した素子のほうが高い電流密度を示すことがわかった。J-V 特性のオーミック領域(両対数プロットにおける傾き 1 の領域)から SCLC 領域(傾き 2)への変遷の挙動に変化が見られないことから、F8BT 層中のキャリア密度や移動度の変化は確認していないと考えられる。このことから HI-DVB の挿入によって真空準位シフトによって F8BT/Al 間のエネルギーレベルのアライメントが取れ、注入障壁が改善されたためと考えられる(Fig. 6-5)。LiF を用いた EOD についても同様の結果であった。

HI-DVB による真空準位のシフトは次のようなメカニズムによって引き起こされると予想される。一つは分子中のイミダゾールが正電荷を持ち、鏡像電荷として金属側

に負電荷が作られるというもの。もう一つは表面のイミダゾールと金属が錯体を形成し、電気二重層が発生するというものである。どちらのメカニズムにおいても HI-DVB に正、金属に負の電荷を持つ電気二重層が形成されていると考えられる。(Fig. 6-6)

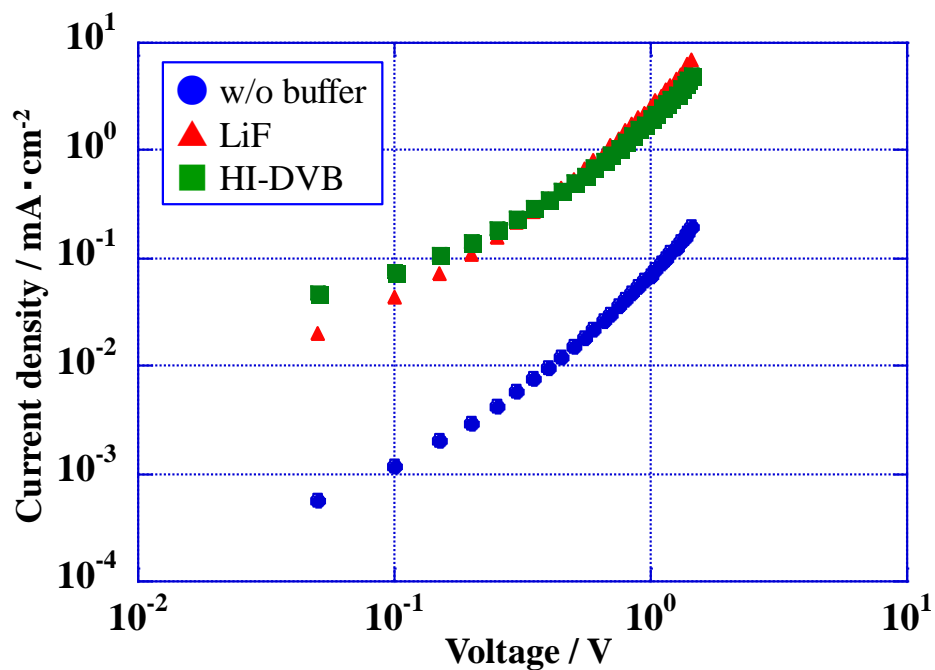


Fig. 6-4 HI-DVB を陰極バッファ層に用いた素子の J-V 特性

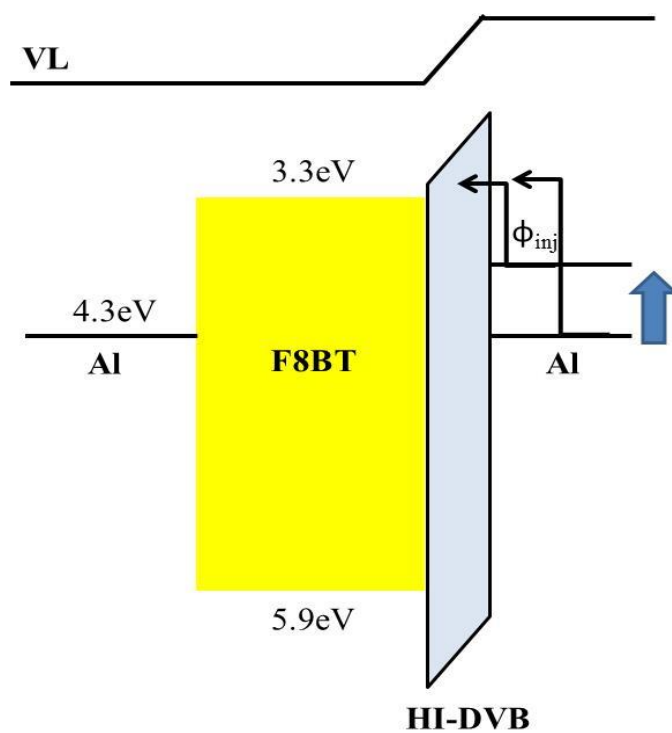


Fig.6-5 HI-DVB による真空準位シフトの模式図

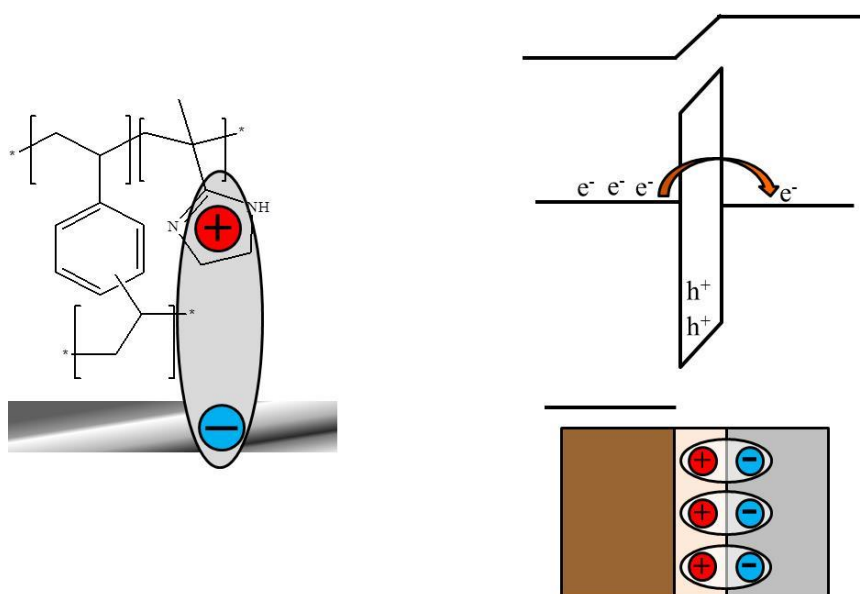


Fig.6-6 HI-DVB による電気二重層形成

6-5 HI-DVB を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製 (2)

HI-DVB が真空準位シフト型によるエネルギーアライメント型の陰極バッファであることが前章で示唆された。このような陰極バッファは電極の仕事関数によらず機能するため、耐久性の高い貴金属を陰極に用いることが出来る可能性がある。Au や Ag、Cu といった貴金属電極は Al と比較して大気安定性に優れており、実用できれば有機太陽電池の長寿命化に繋がる。なかでも Cu は特に安価かつ高い伝導性を持つことから電極材料として期待されている^[11]。本項では HI-DVB を陰極バッファ層とし、Cu を陰極に用いた有機薄膜太陽電池素子を作成し、その特性評価を行った。

[実験]

素子構造 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/HI-DVB/Cu

・ ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/HI-DVB

同 6-3

・ Cu

HI-DVB 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極として Cu を積層した。膜厚は 90 nm とした。

[結果と考察]

Fig.6-7 および Table 6-3 に作製した素子の J-V 特性と太陽電池特性を示す。Al 陰極を用いた素子と同様に、reference 素子と比較して HI-DVB を用いた素子では特に V_{OC} と ff が増大し PCE が向上した。このときの PCE は LiF を用いたデバイスに匹敵し、HI-DVB

が Cu 陰極にも適用可能な陰極バッファであることが実証された。また PCE と V_{oc} はいずれのバッファ材料においても Al 陰極を用いた素子の法が Cu 陰極を用いた素子よりも高い性能を示した。これは Cu の仕事関数が Al よりも大きく (Al: 4.2-4.3eV、Cu: 4.6eV)、仕事関数のミスマッチによる電圧ロスが大きいため考えられる。

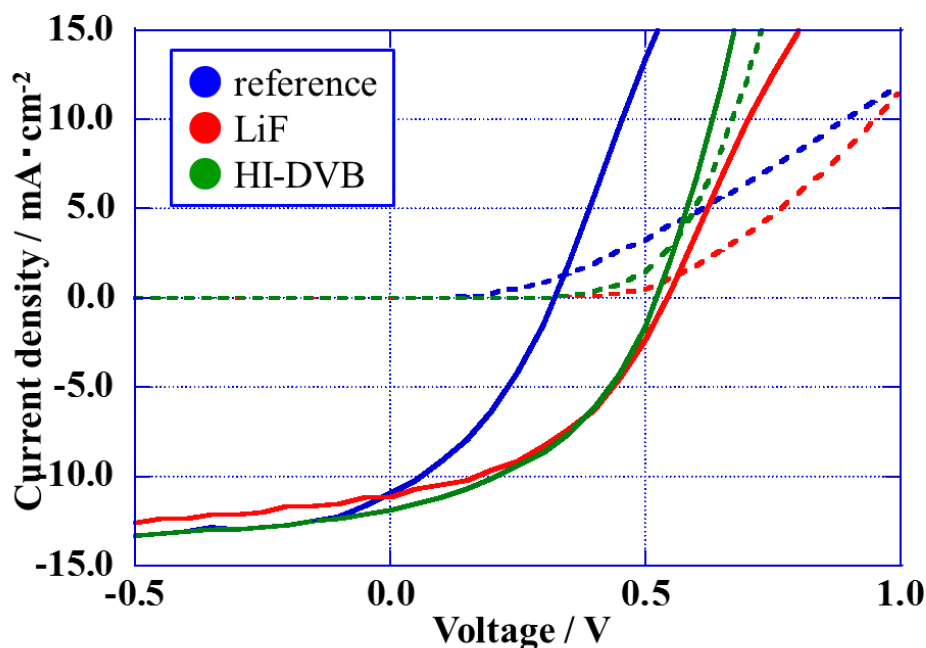


Fig. 6-7 HI-DVB を陰極バッファ、Cu を陰極に用いた素子の J-V 特性

Table 6-3 HI-DVB を陰極バッファ、Cu を陰極に用いた素子の太陽電池特性

| | PCE [%] | J_{sc} [mA/cm ²] | V_{oc} [V] | ff [-] |
|-----------|---------|--------------------------------|--------------|--------|
| reference | 1.27 | 11.00 | 0.32 | 0.36 |
| LiF | 2.59 | 11.15 | 0.54 | 0.43 |
| HI-DVB | 2.67 | 11.90 | 0.53 | 0.43 |

素子の光照射時の J-V 特性からカーブフィッティングを用いてシングルダイオードモデルにおける等価回路パラメータを求めた。各パラメータを Table 6-4、実験値と計算値の比較を Fig. 6-8 に示す。実験データと計算データの相関係数 r は 1 に近く、このフィッティングは妥当であると考えられる。算出結果を Table.4-2 に示す。reference 素子と HI-DVB 素子と比較すると R_s が減少していること、 V_{oc} に影響を与える要因として理想ダイオード因子 n が増加していることが確認された。Al 陰極を用いた素子と同様のパラメータの変化が起きており、Cu 陰極においても同様のメカニズムでバッファ効果を発現していると考えられる。

Table 6-4 HI-DVB を陰極バッファ、Cu を陰極に用いた素子の等価回路パラメータ

| Sample | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_{ph} [mA/cm ²] | J_0 [mA/cm ²] | n [-] | r [-] |
|-----------|---|--|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|------------|
| reference | 13.21 | 237.98 | 12.19 | 4.93×10^{-3} | 1.57 | 0.99846 |
| LiF | 10.75 | 252.43 | 11.38 | 5.24×10^{-3} | 2.82 | 0.99964 |
| HI-DVB | 12.00 | 176.05 | 12.60 | 5.15×10^{-3} | 2.76 | 0.99211 |

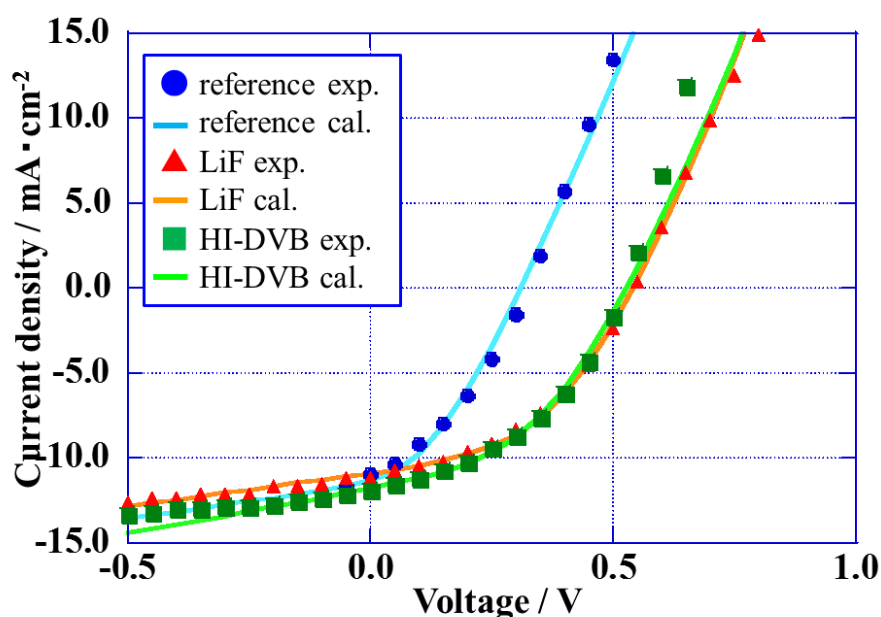


Fig. 6-8 HI-DVB を陰極バッファ層、Cu を陰極に用いた素子の実験値と計算値の比較

6-6 ITO/HI-DVB/Cu の仕事関数の評価

HI-DVB の積層による真空準位シフトを確認するために、ITO 上に HI-DVB を堆積させ、その仕事関数の変化を光電子収量分光法(PYS)によって観察した。蒸着金属との相互作用を調査するため、HI-DVB 上に Cu を極微量に堆積した試料についても同様に測定を行った。Cu を用いた理由として、極微量堆積させた金属はナノ粒子状となり、特に Al は酸化されやすく HI-DVB との相互作用等の観察には不適切であると考えたためである。

[実験]

・ ITO

3-4 節に示す方法で洗浄した ITO 基板を用いた。このサンプルではパターニングを行っていない。

・ HI-DVB

HI-DVB を溶液濃度 0.1 wt% となるように 2-プロパノール中に溶解させ、N₂ 充填したグローブボックス中で室温、500 rpm で一晩攪拌した。親水性フィルター(0.45 μ m)を通して調製した溶液を ITO 上に滴下、スピncコート法により成膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 8 nm であった。

スピncコート条件：2000 rpm/30 sec アニール条件：120 °C/10 min

・ Cu

HI-DVB 製膜後基板を真空蒸着装置に搬入し、陰極として Cu を積層した。膜厚は 0.1-0.7 nm とした。(膜厚と表記しているが実際には島状構造の微粒子となっていると考えられる。)

[結果と考察]

Fig.6-9 に各試料の PYS スペクトル、Fig. 6-10 に Cu 膜厚と仕事関数の変化のプロットを示す。電子オンリー素子の結果より有機層/電極間のエネルギーレベルアライメントが生じたと考えられることから、ITO 上に HI-DVB を積層することで電極の仕事関数は減少すると予測した。しかしながら ITO 電極上に HI-DVB を製膜することで、仕事関数は 4.95eV から 5.45eV まで増大した。これは ITO から放出された光電子が HI-DVB によって阻害されたためと考えられる。このことから単純に電極/HI-DVB の積層構造だけでは予測したような電気二重層の形成は起きないことが判明した。

蒸着金属との相互作用を確認するために HI-DVB 上に Cu を 0.1nm 蒸着すると仕事関数が 0.3eV 程度減少し、0.7 nm 蒸着することで最大 0.45 eV 減少することが分かった。これは ITO に負電荷、HI-DVB に正電荷を持つ電気二重層が形成したためであると考えられる(Fig. 6-9)。この原因を次のように考察した。後述するように金属を蒸着することで[HI-DVB --- Cu]錯体が形成される。これはイミダゾリン中の N 原子に正電荷、Cu に負電荷を持っていると予測される。PYS サンプルの場合、Cu は接触した ITO から電荷が補償されるため HI-DVB 中の正電荷のみが残存する。よって HI-DVB 層に正電荷、相対的に ITO に負電荷の電気二重層が形成されたと考えられる。これにより HI-DVB に金属電極を蒸着することで、有機/金属界面で真空準位シフトが生じることが示唆された。

このように上部電極と相互作用し、電気二重層による真空準位シフトを形成するバッファ層として BCP や B-phen がある。BCP は金属と相互作用して錯体を形成し、形成したギャップ内準位と金属の仕事関数が真空準位シフトによってアライメントすることで、抵抗なくキャリアを輸送しバッファ層として機能することが知られている^[12]。B-phen は上部電極との打ち込みにより錯形成を生じ、電極に n ドープを生じることが報告されている^[13]。また本研究で用いた HI-DVB に含有されるイミダゾリン基は容易

に金属と錯形成することが知られている^[14,15]。そのため、電極/有機層界面の電気二重層形成は B-phen と同様に上部電極との錯形成による n ドープが生じたことが要因であると考えられる。したがって EOD で電流密度が向上した要因は電気二重層形成によって真空準位シフトが起こり、注入障壁が減少したためである。太陽電池デバイスにおいては蒸着時に打ち込まれた金属と更に積層された金属の間で電気二重層が形成されていると考えられる(Fig.6-5)。一方比較対象として作製したポリスチレンを製膜したサンプルでは Cu の有無に関わらず、仕事関数の変化はほとんど観察されなかった。このことから蒸着した金属電極と相互作用し、仕事関数を変化させる現象は HI-DVB 独自の特性であると考えられる。Fig. 6-11 に HI-DVB を用いた素子のエネルギーダイアグラムを示す。

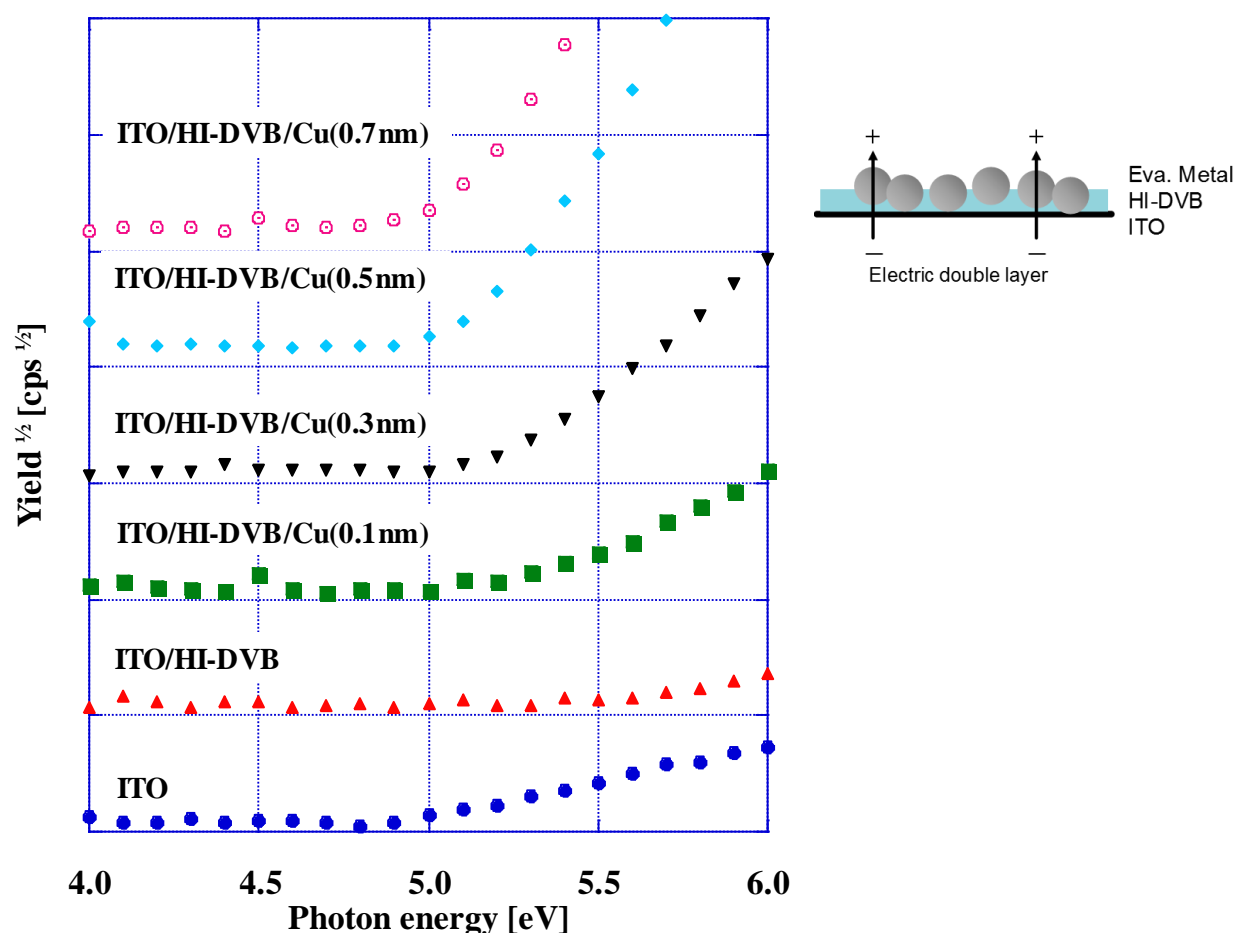


Fig. 6-9 ITO/HI-DVB/Cu の PYS スペクトルと PYS 試料における電気二重層の模式図

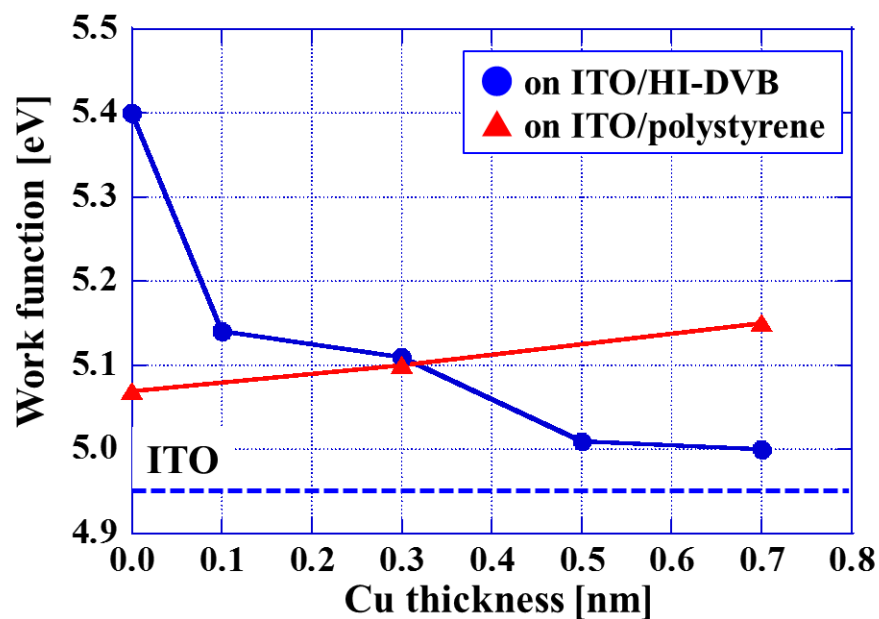


Fig. 6-10 ITO/HI-DVB/Cu 試料の Cu 膜厚対仕事関数プロット

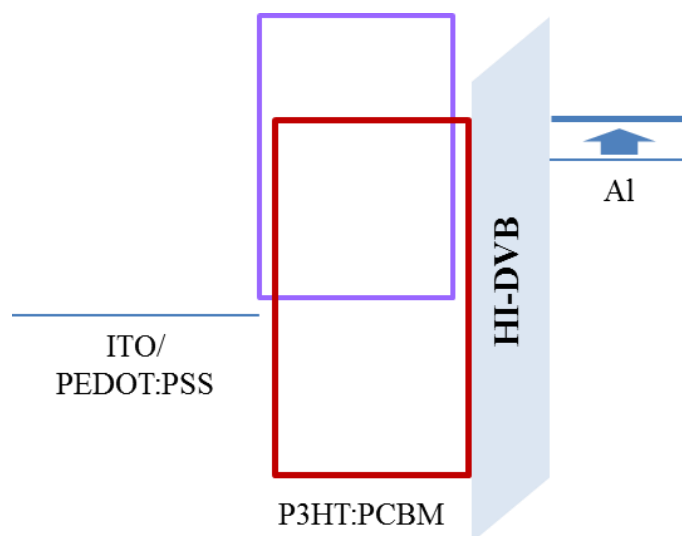


Fig. 6-11 HI-DVB を用いた素子のエネルギーダイアグラム

6-7 電極の仕事関数の差を考慮した等価回路パラメータの計算と検証

6-3 および 6-5 においてシングルダイオードモデルにおける等価回路パラメータをカーブフィッティングから計算し、HI-DVB の挿入による V_{oc} の増大には理想因子 n の増大が主に影響していることが予測された。理想因子 n は通常 pn ダイオードにおける拡散電流と再結合電流の割合を表す値であり、拡散電流の場合には $n = 1$ 、再結合電流の場合には $n = 2$ となる。実際には拡散電流と再結合電流の両方があるため、 n は 1~2 の間の値を取る。しかしながら太陽電池デバイスにおいてはダイオード電流と光電流が混在しており、しばしば $n > 2$ の値を取ることも多い。光照射下における n が具体的に何を表しているかは議論されていない。

また、仕事関数の異なる金属電極を用いた際の V_{oc} の変化は電極間の仕事関数差(=ビルトインポテンシャル) V_{bi} に由来するという報告がある^[16]。本章では HI-DVB による仕事関数の変化に伴って生じる V_{bi} の変化(ΔV_{bi})を等価回路パラメータの計算式に組み込んだモデルについて計算を行い、そのパラメータについて考察を行った。

[実験]

シングルダイオードモデルにおいて回路に流れる電流密度は式(2-25)を変換し次式で表される。

$$J = J_{ph} - J_0 \left[\exp \frac{q(V - R_s J)}{nkT} - 1 \right] - \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad (6-1)$$

ここで J は電流密度、 J_{ph} は光起電流密度、 J_0 は逆方向飽和電流密度、 R_s は直列抵抗、 R_{sh} は並列抵抗、 q は素電荷、 V は電圧、 n は理想因子、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。バッファ層の挿入によって電極間の仕事関数差が増加し V_{bi} が ΔV_{bi} だけ増加すると、もとの状態よりも素子にかかる実効電圧 V は ΔV_{bi} だけ小さくなる。これ

を考慮し式(6-1)を次のように変換する。

$$J = J_{ph} - J_0 \left[\exp \frac{(q(V - \Delta V_{bi}) - R_s J)}{nkT} - 1 \right] - \frac{V - \Delta V_{bi} - R_s J}{R_{sh}} \quad (6-2)$$

この式を用い、6-3、6-5 に示した J-V 特性から同様に各パラメータを算出した。これを本論文では V_{bi} モデルと呼称する。

[結果と考察]

Table. 6-3 に各バッファ材料(reference、LiF、HI-DVB)と電極(Al、Cu)を用いた素子の V_{bi} モデルにおける等価回路パラメータ、Fig. 6-12、13 に実験値と計算値の比較を示す。なお、Al、Cu 電極ともに reference を $\Delta V_{bi} = 0$ の基準とした。

いずれの電極においても、 ΔV_{bi} を考慮した場合には ΔV_{bi} と V_{oc} の変化が一致しており、また n の変化はほぼ見られなかった。これによりバッファ層の挿入による V_{oc} の増加が V_{bi} の増加(電極の仕事関数の減少)によるものであるということを電気回路的観点から説明することが出来る。他のパラメータについては通常のシングルダイオードモデルと殆ど変化していない。この計算で注意するのは、電極材料の仕事関数の変化量と V_{oc} の変化量が一致しないという点である。種々の電極材料を用いて V_{oc} の変化を調査した論文では、電極の仕事関数がアクセプターの LUMO よりも小さく $\Delta V_{oc} / \Delta WF = 0.1$ 程度である^[17]。これは界面でのピン止め効果によるものであり、本章で求めた ΔV_{bi} はこのピン止め効果を含めた実デバイス中における仕事関数の変化を表していると考えられる。近年、実デバイス中の電極と有機半導体への注入障壁を直接測定する手法として、Metal-Insulator-Semiconductor Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage (MIS-CELIV)法^[18]が報告されている。このような手法を用いて注入障壁を観測

し、計算によって求められた ΔV_{bi} と比較を行うことでより詳細な評価を行うことが今後の展開として期待される。

Table 6-3 V_{bi} モデルにおける各素子の等価回路パラメータ

| Cathode | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_{ph} [mA/cm ²] | J_0 [mA/cm ²] | n [-] | ΔV_{bi} [V] | r [-] |
|-------------|---|--|-----------------------------------|--------------------------------|----------|------------------------|----------|
| Al | 14.59 | 222.89 | 12.07 | 1.02×10^{-3} | 1.50 | - | 0.99878 |
| LiF / Al | 10.21 | 178.34 | 12.21 | 9.80×10^{-4} | 1.52 | 0.21 | 0.99794 |
| HI-DVB / Al | 6.08 | 165.82 | 11.95 | 1.09×10^{-3} | 1.53 | 0.18 | 0.99826 |
| Cu | 13.21 | 237.98 | 13.13 | 4.93×10^{-3} | 1.57 | - | 0.99846 |
| LiF / Cu | 13.32 | 157.60 | 11.79 | 5.21×10^{-3} | 1.62 | 0.23 | 0.99943 |
| HI-DVB / Cu | 6.86 | 93.65 | 12.42 | 2.05×10^{-3} | 1.53 | 0.21 | 0.99860 |

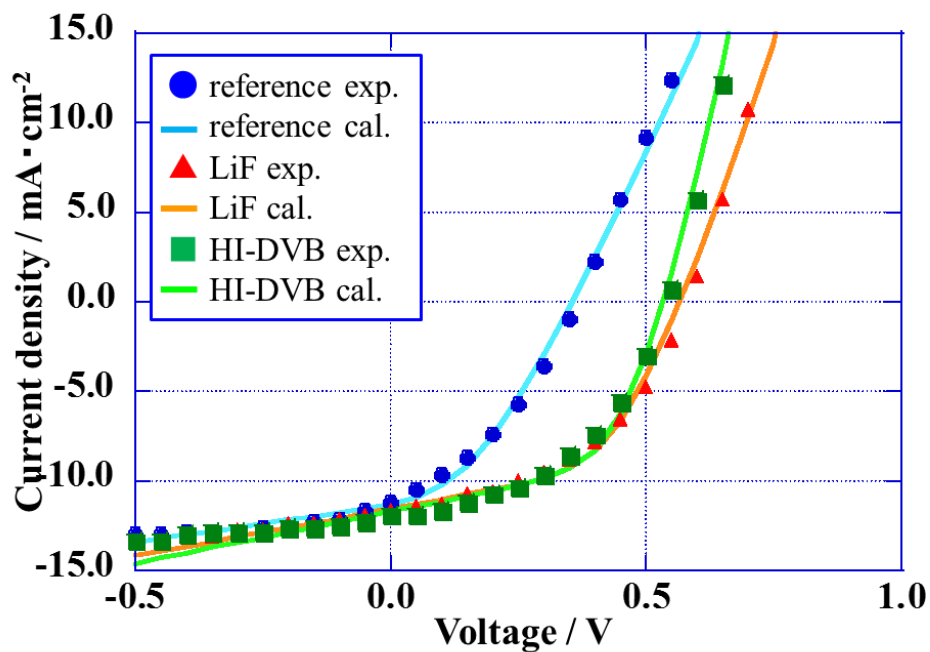


Fig. 6-12 V_{bi} モデルによる計算値と実験値の比較 (1) Al 陰極素子

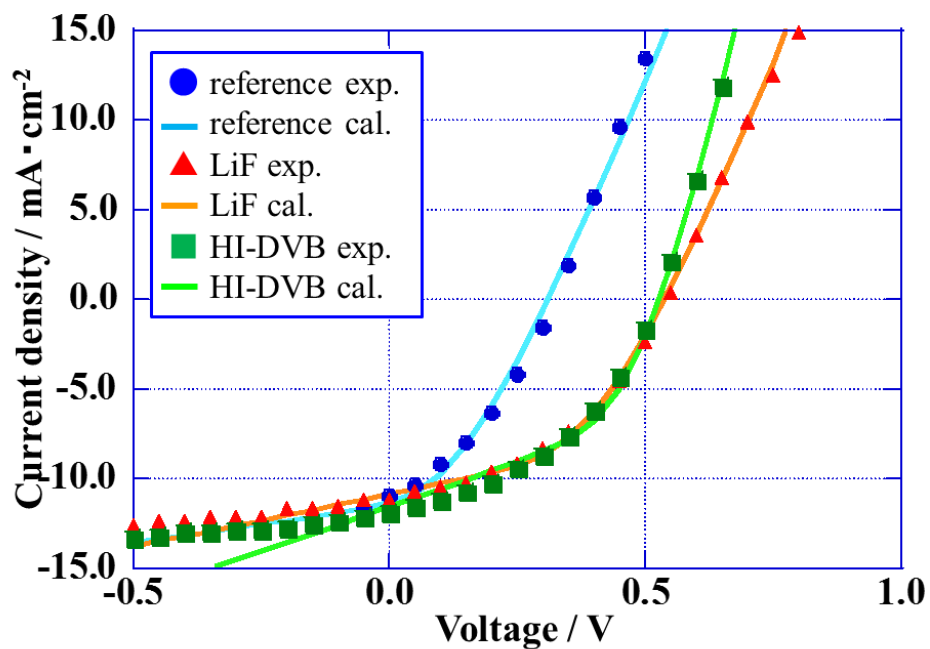


Fig. 6-13 V_{bi} モデルによる計算値と実験値の比較 (2) Cu 陰極素子

6-8 本章のまとめ

本章では新規陰極バッファ材料としてイミダゾリン含有ハイパーブランチポリマー HI-DVB を用い、有機薄膜太陽電池素子の作製と特性評価およびその太陽電池特性向上のメカニズムを調査した。

HI-DVB を用いた素子は LiF を用いた素子と同程度の PCE を示し、reference 素子と比較して光電変換効率は向上した。このことから HI-DVB が湿式プロセス可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であり、LiF の代替材料として適用可能であることを実証した。また、安価で高耐久な Cu 陰極にも適用可能であり、HI-DVB が有機太陽電池の更なる低コスト化に有用な材料であることを実証した。

等価回路パラメータの算出や電子オンリー素子の作製などを行い、 V_{oc} 増大のメカニズムを調査した。HI-DVB を挿入した素子では主に理想ダイオード因子 n の増大が確認された。また EOD や PYS の結果から HI-DVB による V_{oc} の向上は HI-DVB と蒸着金属との錯形成による界面での電気二重層の形成に伴う真空準位シフトによるエネルギーアライメント効果であると結論づけた。このような効果を発現するためには電極と相互作用し界面にダイポールを形成する構造が必要であり、イミダゾリンやアミノ基と言った窒素含有官能基が有効なエネルギーアライメント材料となりうると考えられる。

シングルダイオードモデルに電極の仕事関数の変化によるビルトインポテンシャルの変化 ΔV_{bi} を組み込む込んだ新たなモデル式を検討した。その結果 n の変化を ΔV_{bi} の変化に置き換えることが可能であることを示した。この ΔV_{bi} は界面現象を含めた実デバイス中の仕事関数の変化を表していると考えられる。これによりエネルギーアライ

メント型陰極バッファが理想因子 n または電極間の仕事関数差 ΔV_{bi} に影響を与えることを確認した。

有機材料はその構造の多様性から様々な機能を発現、付与させることが可能である。また有機/金属界面の電子構造を正確に評価することで更なる知見を得ることができた。これらの知見は有機薄膜太陽電池の高効率化のみならず、様々な有機デバイスや材料開発に貢献することが可能である。

第 6 章 参考文献

- [1] Koga, N.; Karasawa, S.; Hayashi, H.; Tanaka, A.; Odoi, K. Hyperbranched Polymer Having Nitroxyl Group. *United States Patent*, US 7,994,258,B2 **2011**.
- [2] Cheknane, A.; Hilal, H. S.; Djeflal, F.; Benyoucef, B.; Charles, J. An Equivalent Circuit Approach to Organic Solar Cell Modelling. *Microelectron. J.* **2008**, 39, 1173-1180.
- [3] Rand, B. P.; Burk, D. P.; Forrest, S. R. Offset Energies at Organic Semiconductor Heterojunctions and Their Influence on The Open-Circuit Voltage of Thin-Film Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 115327.
- [4] Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Camaioni, N. The Role of Buffer Layers in Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 285-310.
- [5] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 605-625.
- [6] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1450-1472.
- [7] Wetzelaer, G. A. H.; Kuik, M.; Lenes, M.; Blom, P. W. M. Origin of The Dark-Current Ideality Factor in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 153506.

- [8] Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. Effect of LiF/Metal Electrodes on The Performance of Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288.
- [9] Choi, H. W.; Kim, S. Y.; Kim, W.; Lee, J. Enhancement of Electron Injection in Inverted Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes Using an Insulating Magnesium Oxide Buffer Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 082102.
- [10] Zhang, Y.; Blom, P. W. M. Electron and Hole Transport in poly(fluorene-benzothiadiazole). *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 143504.
- [11] Oh, S.; Na, S.; Jo, J.; Lim, B.; Vak, D.; Kim, D. Water-Soluble Polyfluorenes as an Interfacial Layer Leading to Cathode-Independent High Performance of Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1977-1983.
- [12] Sakurai, T.; Toyoshima, S.; Kitazume, H.; Masuda, S.; Kato, H.; Akimoto, K. Influence of Gap States on Electrical Properties at Interface Between Bathocuproine and Various Types of Metals. *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 043707.
- [13] Scholz, S.; Huang, Q.; Thomschke, M.; Olthof, S.; Sebastian, P.; Walzer, K.; Leo, K.; Oswald, S.; Corten, C.; Kuckling, D. Self-Doping and Partial Oxidation of Metal-on-Organic Interfaces for Organic Semiconductor Devices Studied by Chemical Analysis Techniques. *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 104502.

- [14] Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Hitchcock, P.,B.; Lappert, M.,F.; Ozdemir, I. Synthesis and Characterisation of 1-alkyl-2-imidazoline complexes of noble metals; Crystal Structure of trans-PtCl₂{ $\overline{\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2}$ }(PEt₃)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1359-1362.
- [15] Wang, J. C.; Bauman, J. E. Complexes of 2,2'-Bi-2-imidazoline with Transition Metal Ions. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1613-1615.
- [16] Reese, M. O.; White, M. S.; Rumbles, G.; Ginley, D. S.; Shaheen, S. E. Optimal Negative Electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053307.
- [17] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374-380.
- [18] Tajima, H.; Miyao, F.; Mizukoshi, M.; Sato, S. Determination of Charge Injection Barrier using the Displacement Current Measurement Technique. *Org. Electron.* **2016**, 34, 193-199.

第7章

逆積み構造における新規陰極バッファ の開発と特性評価

7-1 はじめに

バッファ相の効果については5-1で述べたとおりであり、5章および6章からBHJ活性層上に積層するホールブロッキング型、エネルギーアライメント型陰極バッファ層に有効な構造がそれぞれ示されている。本章では逆積み構造における陰極バッファにおいても同様のパラメータ変化が起きるかを調査した。

本章ではエネルギーアライメント型としてポリエチレンジアミン(PEI)、ホールブロッキング型としてフラーレン(or PCBM)に着目した。PEIはITO上に吸着することでアミノ基と水酸基の相互作用によって界面にダイポールを形成し仕事関数を減少させることで陰極として作用する^[1-3]。水溶性ポリマーであり溶液プロセス可能であることも利点としてあげられる。C₆₀フラーレンやPCBMはフラーレン骨格を持ち、現存するドナーポリマーのどれよりも深いHOMO準位を持っているため界面に挿入することでホールブロッキング効果が期待される^[4]。C₆₀およびPCBMはアミンと反応し化学結合することから、溶液中でITO/PEI表面上にC₆₀を固定することが可能である^[5,6]。

本章ではPEIおよびC₆₀の積層構造を持ち浸漬法によって作製可能な新規低コスト陰極バッファを開発し、等価回路パラメータに与える影響を調査することを目的とし実験を行った。

7-2 ITO/PEI/C₆₀ および ITO/PEI/PCBM の作製と評価

[実験]

・ ITO

第 3 章 4 節に記した方法で ITO 基板を作製、洗浄した。

・ PEI^[7]

PEI 水溶液(45 mg/ml)を調整し、大気下で一晩、30 °C/500 rpm で攪拌した。UV-O₃ 洗浄を行った直後の ITO 基板を PEI 水溶液に 10 min 浸漬し、ITO 上に PEI を吸着させた。次いで基板をイオン交換水中に浸漬し 1min 超音波処理を行った。これを 3 回繰り返し余剰の PEI を除去した。最後に 100 °C/10 min アニールを行い、これを ITO/PEI 電極基板とした。

・ C₆₀^[5]

C₆₀ トルエン溶液(1 mM)を調製し、大気下で一晩、常温で攪拌した。溶液を疎水性フィルター(0.5 μm)に通して濾過し、不溶物を除去した。ITO/PEI 電極基板を C₆₀ 溶液に浸漬し、次いで基板をトルエンでリンスした。これを 3 回繰り返し余剰の C₆₀ を除去した。最後に 100 °C/10 min アニールを行い、これを ITO/PEI/C₆₀ 基板とした。浸漬時間を変化させその吸着量の変化を観察した。

・ PCBM^[6]

PCBM トルエン溶液(1 mM)を調製し、大気下で一晩、常温で攪拌した。溶液を疎水性フィルター(0.5 μm)に通して濾過し、不溶物を除去した。ITO/PEI 電極基板を PCBM 溶液に浸漬し、次いで基板をトルエンでリンスした。これを 3 回繰り返し余剰の PCBM

を除去した。最後に 100 °C/10min アニールを行い、これを ITO/PEI/PCBM 基板とした。浸漬時間を変化させその吸着量の変化を観察した。

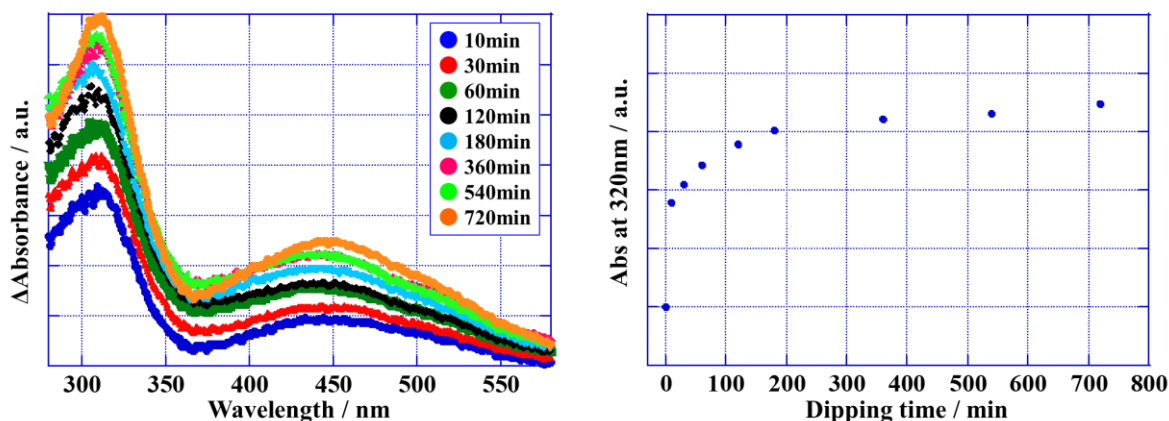
得られた各基板に対し、UV-Vis 吸収スペクトルおよび PYS による仕事関数の評価を行った。

[結果と考察]

【UV-Vis 吸収スペクトル】

Fig. 7-1 に(a) C₆₀ or (b) PCBM/トルエン溶液浸漬時間を変化させた ITO/PEI 基板の吸収スペクトルおよび吸収ピークの時間変化のプロットを示す。ベースラインは ITO/PEI 基板としてある。吸収ピークは浸漬時間の増加に連れて増大しており、C₆₀、PCBM どちらも 180-360 min で吸収スペクトルの変化が飽和していることを確認した。これは基板表面の結合サイトであるアミノ基の数が限定されているためであると考えられる、また、基板に固定化された C₆₀(もしくは PCBM) 上に新たに物理吸着した C₆₀(もしくは PCBM) はあまりないと予測される。吸収スペクトルの違いは C₆₀ と PCBM の吸収に由来するものである。

(a) ITO/PEI/C₆₀ fullerene



(b) ITO/PEI/PCBM

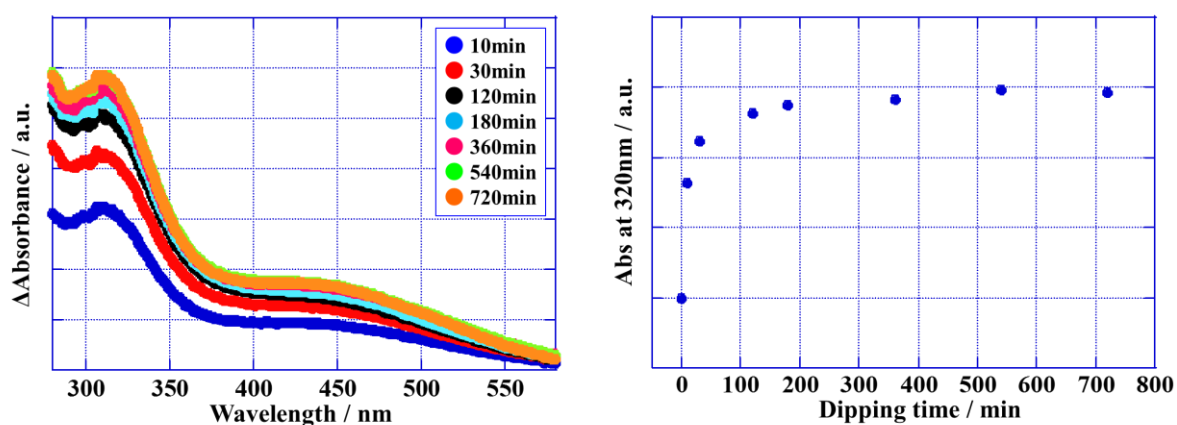


Fig. 7-1 吸収スペクトルと吸収ピークの浸漬時間による変化

(a) ITO/PEI/C₆₀、(b)ITO/PEI/PCBM

Fig. 7-2 に各基板の透過スペクトルを示す。ITO/PEI/C₆₀ 基板は溶液浸漬時間 6 時間、ITO/PEI/PCBM 基板は溶液浸漬時間 3 時間の透過スペクトルである。ITO/PEI 基板は ITO 基板と同等の透過スペクトルを示した。これは PEI の吸収が紫外-可視領域にないこと、PEI が単分子層という超薄膜を形成しているためである。ITO/PEI/C₆₀ および ITO/PEI/PCBM 基板では 350-500 nm の領域に透過率の減少が見られた。これは C₆₀ ある

いは PCBM の吸収に由来するものであると考えられる。ITO/PEI/PCBM の透過スペクトルが僅かに長波長側にあるのは、PCBM のバンドギャップが C_{60} よりも小さく長波長側に吸収を持つためと考えられる。

いずれの薄膜も透過率の変化は非常に小さいものであった。このことから ITO 側からの入射光のバッファ層の吸収によるロスを低減させることが出来ることが示唆される。光入射側のバッファ層に要求される特性として、高い透過率を持つことは非常に重要である。

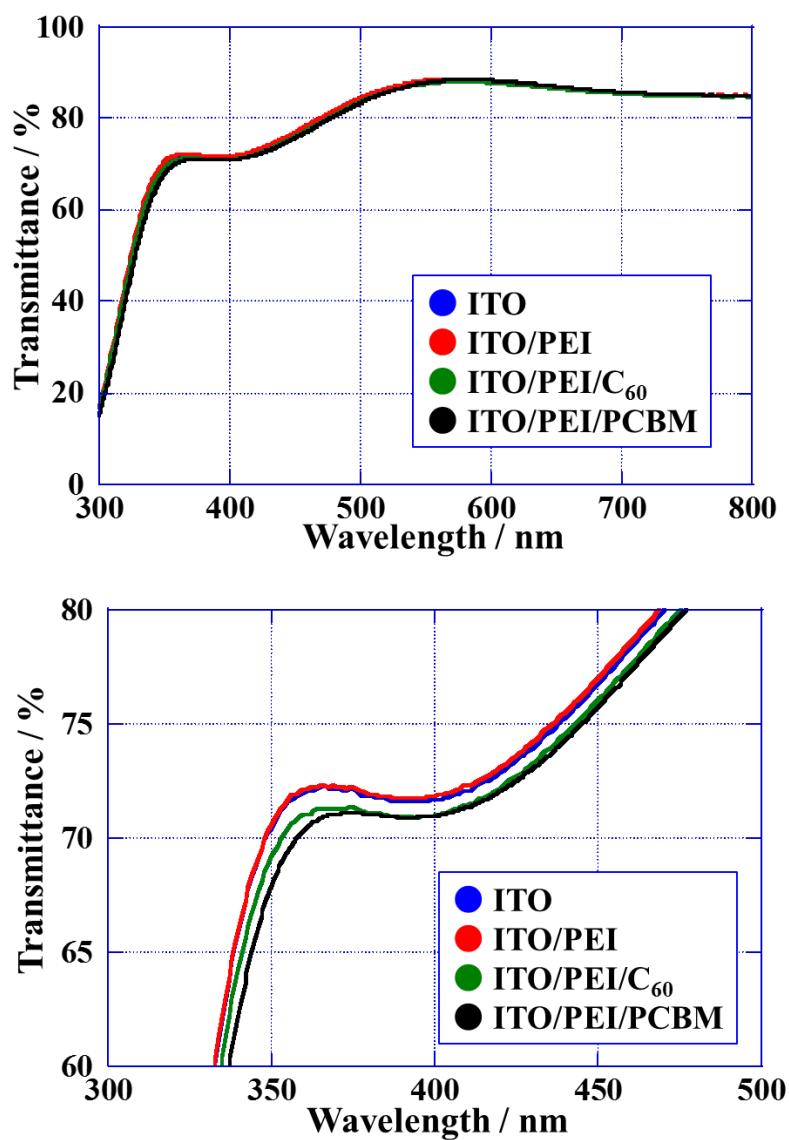


Fig. 7-2 各基板の透過スペクトル

【PYS による仕事関数評価】

Fig. 7-3 に各基板の PYS スペクトル、Table 7-1 に各基板の仕事関数(WF)を示す。PEI を積層することで WF は 0.6 eV 低下した。これは参考文献にあるように ITO/PEI 界面で ITO に負電荷、PEI に正電荷を持つダイポールが形成したためである。これにより浸漬法によって ITO 上に極薄の PEI 層を挿入できていることが確認され、スピンコート法によって作製したものと同等のバッファ効果を持つことが期待される。C₆₀、PCBM を積層することで仕事関数はそれぞれ 0.2 eV、0.4 eV 増大した。この原因について次のように考察した。PEI 中のアミノ基と C₆₀ が結合すると、アミンのドナー性と C₆₀ のアクセプターから両者の間に電荷の偏り(=ダイポール)が生じる。このダイポールは ITO/PEI 界面に生じたダイポールと逆方向であり、ダイポール同士が打ち消し合うことで仕事関数が再び増大したのではないかと考えられる。PCBM の場合、電子供与性の側鎖^[8]によって C₆₀ の負電荷が増強されるため逆方向のダイポールが大きくなり、C₆₀ よりも大きく仕事関数が増大したと考えられる。Fig. 7-4 にその模式図を示す。

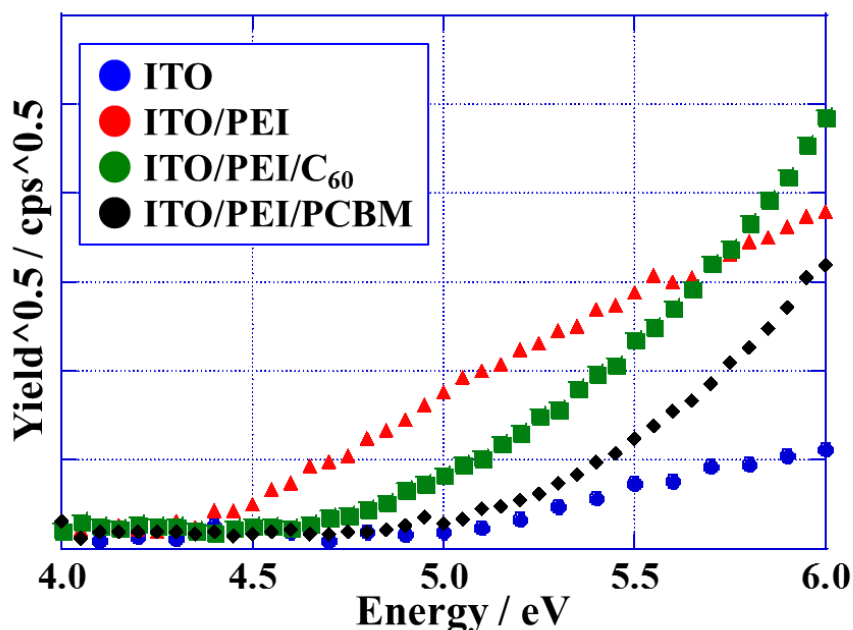


Fig. 7-3 各基板の PYS スペクトル

Table 7-1 PYS スペクトルより算出した各基板の仕事関数

| Substrate | WF [eV] |
|-------------------------|---------|
| ITO | 5.05 |
| ITO/PEI | 4.41 |
| ITO/PEI/C ₆₀ | 4.60 |
| ITO/PEI/PCBM | 4.80 |

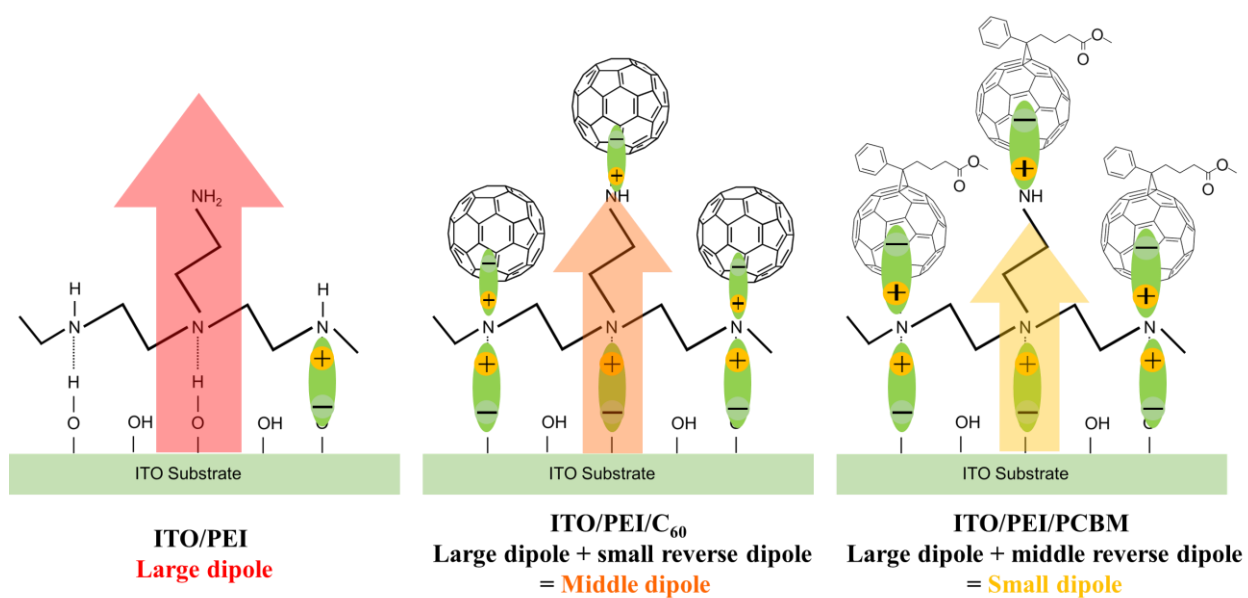


Fig. 7-4 各基板表面の結合およびダイポールの模式図

7-3 ITO/PEI/C₆₀ および ITO/PEI/PCBM を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製と特性評価

7-2 で作製・評価した各基板を用いて有機薄膜太陽電池素子を作製し、その特性評価を行った。

[実験] 素子構造 ITO/P3HT:PCBM/MoO₃/Al

ITO/PEI/P3HT:PCBM/MoO₃/Al

ITO/PEI/C₆₀/P3HT:PCBM/MoO₃/Al

ITO/PEI/PCBM/P3HT:PCBM/MoO₃/Al

・ITO 第 3 章 4 節に記した方法で ITO 基板を作製、洗浄した。

・PEI 同 7-2

・C₆₀ 同 7-2 (浸漬時間は 6h とした)

・PCBM 同 7-2 (浸漬時間は 3h とした)

・P3HT:PCBM

活性層のスピンコートは全て N₂-fill グローブボックス(GB)中で行った。

P3HT:PCBM (1:1 w/w, 40 mg/ml in o-chlorobenzene)溶液を GB 中で 50 °C、500 rpm 一晩攪拌した。疎水性フィルター(0.5 μm)を通して溶液を ITO/PEDOT:PSS 基板上に滴下、スピンコート法により製膜し、次いでアニールを行った。膜厚は 200 nm であった。

スピンコート条件：1st.500 rpm/60 sec, 2nd.2000 rpm/1 sec, 3rd.500 rpm/90 sec

アニール条件：120 °C /10 min

・ MoO₃/Al

P3HT:PCBM を製膜した基板を真空蒸着装置に搬入し、陽極バッファ/電極として MoO₃/Al を積層した。膜厚は MoO₃:5 nm および Al:100 nm とした。

[結果と考察]

各素子の J-V 特性を Fig. 7-5、太陽電池特性を Fig. 7-2 に示す。ITO/PEI を用いた素子は J_{sc}、V_{oc}、ff が増大し、PCE は reference と比較して 2 倍ほど増大した。これは陰極の仕事関数が低下することで PCBM の LUMO 準位とのアライメントによって再結合が低減し、電圧ロスが減少したためと考えられる。これにより浸漬法という非常に低コストな方法で製膜した PEI が高効率化にも有効であることを実証した。

C₆₀ および PCBM を積層することでホールブロッキング性能が向上し PCE が増大すると予測したが、予想に反し PCE は減少した。特に V_{oc} と ff の低下が PCE の減少の要因となっていることが分かった。このことから C₆₀ や PCBM がホールブロッキング層として機能していないことが示唆されてた。

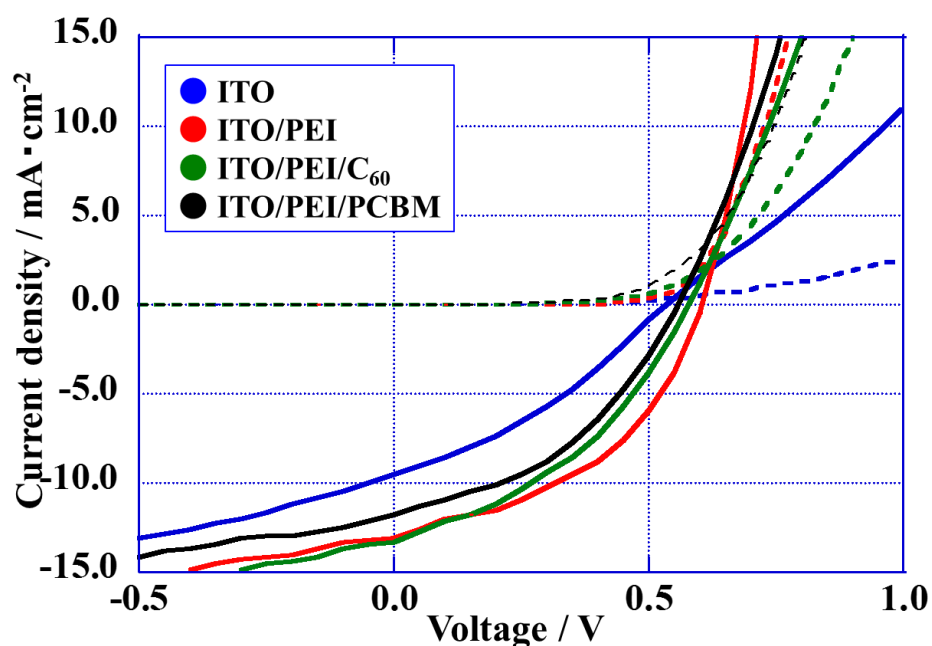


Fig. 7-5 各基板を用いた有機薄膜太陽電池の J-V 特性

Table 7-2 各基板を用いた有機薄膜太陽電池の太陽電池特性

| | PCE [%] | Jsc [mA/cm ²] | Voc [V] | ff [-] |
|-------------------------|---------|---------------------------|---------|--------|
| ITO | 1.72 | 9.58 | 0.54 | 0.36 |
| ITO/PEI | 3.51 | 13.06 | 0.60 | 0.44 |
| ITO/PEI/C ₆₀ | 3.01 | 13.29 | 0.58 | 0.39 |
| ITO/PEI/PCBM | 2.70 | 11.79 | 0.56 | 0.41 |

Table 7-3、7-4 に各素子のシングルダイオードモデルおよび V_{bi} モデル(6-7 参照)における等価回路パラメータ、Fig. 7-6、7-7 に実験値と計算値の比較を示す。Reference と比較して PEI 素子では R_s が減少していたが、 C_{60} や PCBM を積層することで再び増加していた。シングルダイオードモデルでは n 、 V_{bi} モデルでは ΔV_{bi} が変化しており、 J_0 はほぼ一定であった。 V_{oc} の変化は ΔV_{bi} と一致しており、このことから基板の違いに

よる特性の変化は電極の仕事関数の変化によるものであると結論付けられる。 C_{60} やPCBMの挿入による J_0 の減少はなく、期待されていたようなホールブロッキング効果は確認できなかった。これは前述の界面ダイポール効果に加えて、 C_{60} の膜厚と被覆率の低さによるものと考えられる。ホールブロッキング層はドナー材料と陰極を完全に分断しなければならず、層が薄いと正孔がトンネルし、被覆されていない部分が存在するとそこで再結合が発生してしまう。

Table 7-3 シングルダイオードモデルにおける等価回路パラメータ

| Sample | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_0 [mA/cm ²] | n [-] | J_{ph} [mA/cm ²] | r [-] |
|-------------------|---|--|--------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| ITO | 35.24 | 128.12 | 2.20×10^{-4} | 1.99 | 12.59 | 0.99936 |
| ITO/PEI | 4.82 | 137.86 | 2.26×10^{-4} | 2.21 | 13.09 | 0.99858 |
| ITO/PEI/ C_{60} | 12.18 | 101.98 | 2.21×10^{-4} | 2.10 | 14.49 | 0.99940 |
| ITO/PEI/PCBM | 13.45 | 129.66 | 2.32×10^{-4} | 2.03 | 12.9 | 0.99945 |

Table 7-4 V_{bi} モデルにおける等価回路パラメータ

| Sample | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | J_0 [mA/cm ²] | n [-] | J_{ph} [mA/cm ²] | ΔV_{bi} [V] | r [-] |
|-------------------|---|--|--------------------------------|----------|-----------------------------------|------------------------|----------|
| ITO | 35.24 | 128.12 | 2.20×10^{-4} | 1.99 | 12.59 | - | 0.99936 |
| ITO/PEI | 9.83 | 128.71 | 2.53×10^{-4} | 2.01 | 13.72 | 0.066 | 0.99177 |
| ITO/PEI/ C_{60} | 16.32 | 107.04 | 2.44×10^{-4} | 1.98 | 14.96 | 0.043 | 0.99915 |
| ITO/PEI/PCBM | 15.69 | 122.00 | 2.37×10^{-4} | 2.00 | 13.19 | 0.024 | 0.99897 |

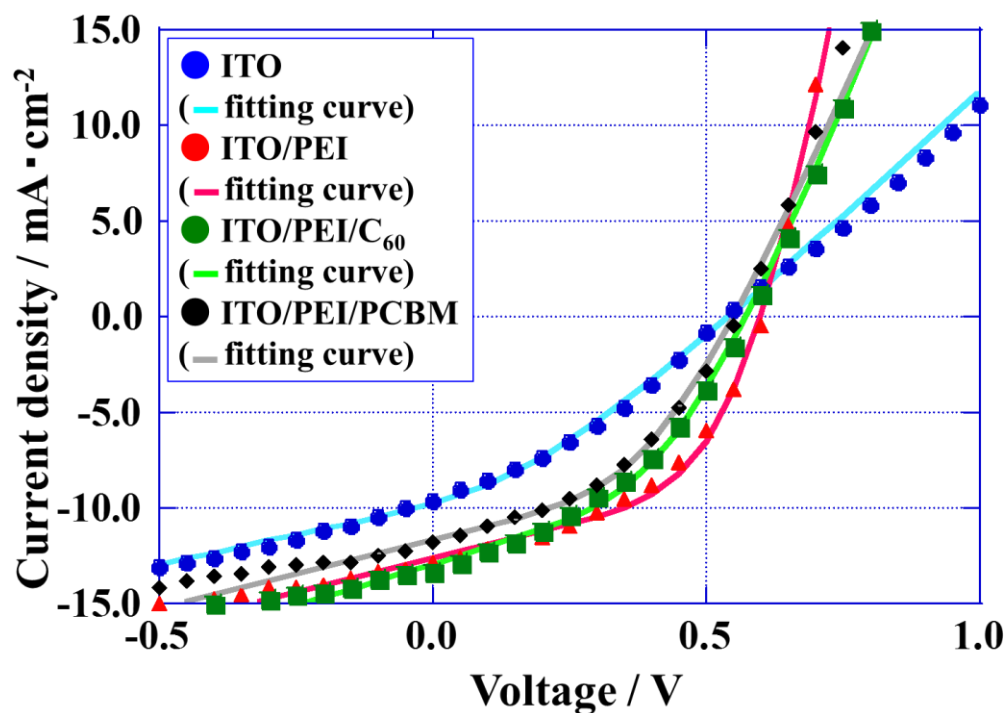


Fig. 7-6 実験値とシングルダイオードモデルの比較

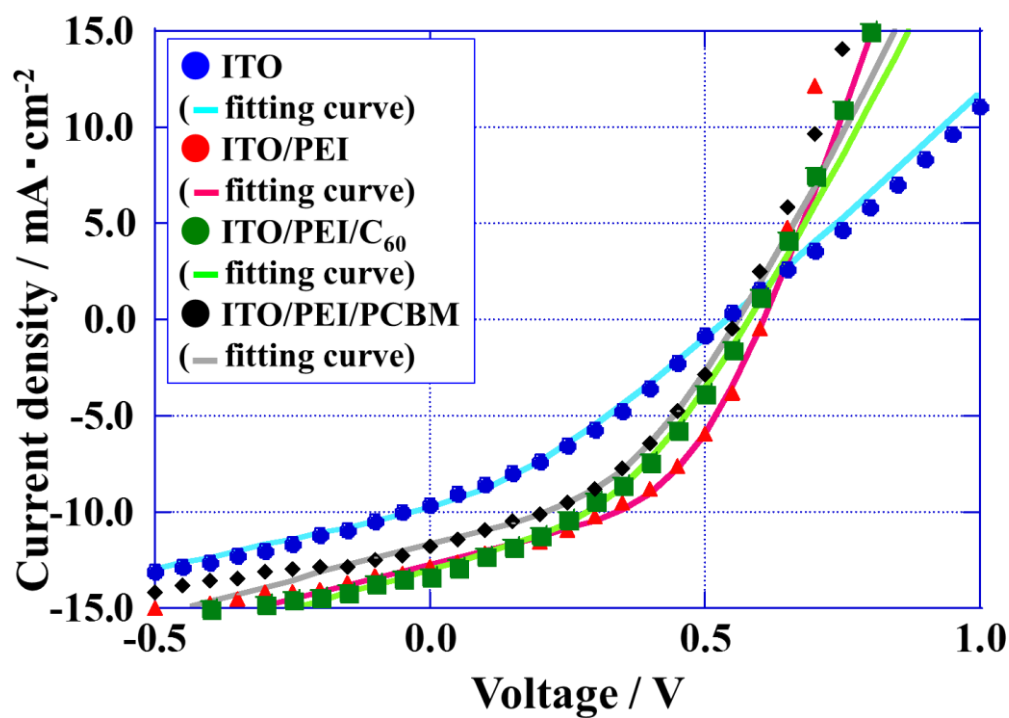


Fig. 7-7 実験値と V_{bi} モデルの比較

7-4 本章のまとめ

本章では浸漬法によって作製可能な逆積み太陽電池用新規陰極バッファの開発を行い、その特性評価を行った。

ITO/PEI、ITO/PEI/C₆₀、ITO/PEI/PCBM はそれぞれ高い透過率を持ち、ITO と比較して仕事関数も小さかったことから効率的な陰極バッファとして機能することが期待された。しかしながら最も高い性能を示したのは ITO/PEI 基板を用いた素子であり、ITO のみの素子より高い PCE は示したものの C₆₀ や PCBM を積層することで PCE は低下した。PYS および算出した等価回路パラメータより、C₆₀ や PCBM のホールブロッキング効果は認められず、特性の変化は基板の仕事関数の変化によるものであると結論づけた。また C₆₀ や PCBM を積層することによる仕事関数の増大はアミノ基と C₆₀ の結合部におけるダイポールに由来するものであると考えられる。

第7章 参考文献

- [1] Kang, H.; Hong, S.; Lee, J.; Lee, K. Electrostatically Self-Assembled Nonconjugated Polyelectrolytes as an Ideal Interfacial Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3005-3009.
- [2] Yan, L.; Song, Y.; Zhou, Y.; Song, B.; Li, Y. Effect of PEI Cathode Interlayer on Work Function and Interface Resistance of ITO Electrode in the Inverted Polymer Solar Cells. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 94-101.
- [3] Kang, H.; Lee, J.; Jung, S.; Yu, K.; Kwon, S.; Hong, S.; Kee, S.; Lee, S.; Kim, D.; Lee, K. Self-Assembly of Interfacial and Photoactive Layers via One-Step Solution Processing for Efficient Inverted Organic Solar Cells. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11587-11591.
- [4] Gao, D.; Helander, M. G.; Wang, Z.; Puzzo, D. P.; Greiner, M. T.; Lu, Z. C₆₀:LiF Blocking Layer for Environmentally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5404-5408.
- [5] Ren; Yang; Zhao Preparation and Tribological Studies of C₆₀ Thin Film Chemisorbed on a Functional Polymer Surface. *Langmuir* **2004**, *20*, 3601-3605.
- [6] Miller, T.; Teplyakov, A. V. Attachment Chemistry of PCBM to a Primary-Amine-Terminated Organic Monolayer on a Si(111) Surface. *Langmuir* **2014**, *30*, 5105-5114.

- [7] Matsuoka, K.; Tahara, H.; Akiyama, T.; Yamada, S. Effects of Capping Layers on the Photoelectrochemical Property of Silver Nanoparticle-Modified Indium-Tin-Oxide Electrode. *J. Photochem. Photobiol. A*. **2011**, *221*, 239-243.
- [8] Akaike, K.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Seki, K. Side Chain Effect on Electronic Structure of Spin-coated Films of [6,6]-phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester and its bis-Adduct. *Chem. Phys.* **2013**, *415*, 31-35.

第 8 章

総括

8-1 本研究のまとめ

本研究ではバルクヘテロ接合型有機太陽電池の有機/金属界面に着目し、3 成分系有機薄膜太陽電池の開放端電圧の起源およびバッファ層による V_{oc} の向上について研究を行った。以下、各章の要点をまとめる。

第 1 章では我が国のエネルギー政策と太陽電池の高効率化と低コスト化の重要性を示した。次いで有機薄膜太陽電池の研究の歴史と最近の高効率化に向けたアプローチを示した。

第 2 章では有機薄膜太陽電池の原理とパラメータについて述べ、本論文の主テーマである開放端電圧の起源と界面現象について詳解した。

第 3 章では有機薄膜太陽電池様材料、作製法および評価法について述べた。ここまですが本論文における導入部であり、以降第 4 章から第 7 章は具体的な研究の内容となる。

第 4 章では 3 成分系有機薄膜太陽電池の開放端電圧 V_{oc} の起源を調査するために、BHJ の内部構造を正確に制御した三成分系 BHJ を作製し、その特性評価を行った。 $D_1:D_2:A$ 三成分系太陽電池の V_{oc} は内部構造によって変化し、陽極界面に一方のドナー材料が偏在する場合、その偏在するドナー材料が支配する。材料が混和している場合、組成比に応じて両者の HOMO 準位の中間に正孔のフェルミレベルが変化するため、 V_{oc} が組成比に応じて連続的に変化する。

第5章ではフラーレン誘導体 $C_{60}P-DC$ を新規陰極バッファ材料として用い、そのバッファ機能メカニズムを調査した。 $C_{60}P-DC$ を用いた素子は作製法および条件を最適化することで **reference** 素子と比較して開放端電圧 V_{oc} が増大し光電変換効率が向上した。これにより $C_{60}P-DC$ が湿式法により製膜可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であることを確認した。電子オンリー素子の測定結果から、 $C_{60}P-DC$ の挿入による V_{oc} の増大は $C_{60}P-DC$ の深い HOMO 準位によるホールブロッキング効果によるものであると結論付けられた。これは分子中のフラーレン構造に起因していると考えられ、このような深い HOMO 準位をもつ構造がホールブロッキング型陰極バッファに有効であると考えられる。また、ホールブロッキング型陰極バッファが等価回路パラメータにおける逆方向飽和電流 J_0 を抑制する事を確認した。

第6章ではイミダゾリン含有ハイパーブランチポリマー **HI-DVB** を新規陰極バッファ材料として用い、そのバッファ機能メカニズムを調査した。**HI-DVB** を用いた素子は作製条件を最適化することで **reference** 素子と比較して開放端電圧 V_{oc} が増大し光電変換効率が向上した。これにより **HI-DVB** が湿式法により製膜可能かつ高効率化に有効な陰極バッファ材料であることを確認した。加えて、**HI-DVB** が安価・高耐久な **Cu** を陰極に用いた場合でも機能することを確認し、有機薄膜太陽電池の低コスト化および高耐久化に有効であることが示唆された。等価回路パラメータおよび電子オンリー素子の測定結果から、**HI-DVB** の挿入による V_{oc} の増大は **PCBM** の LUMO 準位と陰極の仕事関数の間のエネルギーアライメントによるものであると結論付けられた。また、この効果は **HI-DVB** と蒸着金属の錯体形成による界面電気二重層の形成によるものであることを確認した。これは分子中のイミダゾリン基に起因していると考えられ、このような金属と錯形成する構造がエネルギーアライメント型陰極バッファに有効であると考えられる。また、エネルギーアライメント型陰極陰極バッファにおいて、電

極の仕事関数の変化によるビルトインポテンシャル V_{bi} の変化 ΔV_{bi} を等価回路パラメータに組み込むことで、 V_{oc} の変化が ΔV_{bi} によるものであることを計算的に表すことが出来た。

第7章ではエネルギーアライメント型およびホールブロッキング型を組み合わせ、また低コスト浸漬法によって作製可能な複合型陰極バッファとして PEI/C₆₀ (or PCBM) を作製し、その特性評価を行った。作製した陰極バッファは非常に高い透過率を持っており、特に PEI は ITO の仕事関数を大きく減少させることを確認した。C₆₀ および PCBM を積層した場合には仕事関数が再び増大した。作製した素子はいずれも陰極バッファを用いない reference 素子と比較して変換効率は改善されたが、最も高い効率を示したのは PEI 単体バッファであった。等価回路パラメータよりホールブロッキング効果は確認されず、これは C₆₀ や PCBM の被覆率が小さいためであると考えられる。また仕事関数の増大によって V_{oc} が減少しており、この仕事関数の変化は ITO/PEI 界面のダイポールと反対方向のダイポールが PEI/C₆₀ (or PCBM) 界面で発生しているためであると考えられる。

本研究ではバルクヘテロ接合型有機太陽電池の素子構造、特に有機/電極界面が V_{oc} に与える影響を調査し、 V_{oc} を如何にして改善するかを目的として研究を行った。今後有機薄膜太陽電池を始めとする有機半導体デバイスが更に発展しエネルギー社会の発展に貢献すること、その中で本論文がその一助となることを期待して結ぶ。

業績

九州大学大学院 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 分子材料科学大講座 機能有機材料化学研究室(藤田研究室)において、2012 年 4 月から 2017 年 3 月までの 5 年間にを行った研究によって得られた業績を以下に記す。

・ 投稿論文

- 1) Yoshinori Kimoto, Tsuyoshi Akiyama, Katsuhiko Fujita.

Cathode buffer composed of fullerene–ethylenediamine adduct for an organic solar cell.

Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 021601

- 2) Yoshinori Kimoto, Kenichi Matsuoka, Katsuhiko Fujita.

Lowered Work Function by Solution Processable Bilayer Cathode Buffers in Inverted Organic Photovoltaic and Parameters of the Equivalent Circuit.

Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2017/1/12 現在未公表、同年 11 月頃公表予定)

(他投稿中 2 件)

・ 学会発表

- 1) “Characterization of novel cathode buffer layer materials for organic photovoltaic cells”

Yoshinori Kimoto and Katsuhiko Fujita, **14th CSS-EEST**, 2013/2/18-19

Kyushu university, Fukuoka, Japan 国際学会(査読なし)、ポスター発表

- 2) “フラーレン含有ポリマーの有機太陽電池塗布型陰極バッファ”

木本 祥紀, 秋山 毅, 藤田 克彦

第 60 回応用物理学会春季学術講演会

2013/3/27-30、於神奈川工科大学 国内学会(査読なし)、口頭発表

- 3) “新規陰極バッファ材料を用いた有機薄膜太陽電池に関する研究”

木本 祥紀, 秋山 毅, 藤田 克彦

第 8 回有機デバイス院生研究会

2013/6/19-21 於千葉大学西千葉キャンパス 国内学会(査読なし)、ポスター発表

- 4) “フラーレン含有ポリマーを陰極バッファに用いた有機太陽電池”

木本 祥紀, 秋山 毅, 藤田 克彦

第 50 回化学関連支部合同九州大会

2013/7/6 於北九州国際会議場 国内学会(査読なし)、ポスター発表

- 5) “金ナノクラスターによるタンデム有機太陽電池の開放端電圧変化”

藤田克彦, 木本祥紀, 川浪明土

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会

2013/9/16-20 於同志社大学京田辺キャンパス 国内学会(査読なし)、口頭発表

- 6) “Printable Cathode Buffer for Organic Solar Cells using Fullerene Polymer”

Yoshinori Kimoto, Tsuyoshi Akiyama and Katsuhiko Fujita

KJF-ICOMEF 2013, August 29-30, 2013, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea

国際学会(査読あり)、ポスター発表

- 7) “Organic Solar Cells using Fullerene introducing Polymer as Cathode Buffer Layer”

Yoshinori Kimoto, Tsuyoshi Akiyama and Katsuhiko Fujita

SSDM 2013, 2013/9/24-27, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan

国際学会(査読あり)、ポスター発表

- 8) “ESDUS 法を用いたフラーレン含有ポリマー陰極バッファ”

木本 祥紀, 秋山 毅, 藤田 克彦 **第 61 回応用物理学会春季学術講演会**

2014/3/17-20、於青山学院大学 国内学会(査読なし)、口頭発表

- 9) “有機薄膜太陽電池用新規陰極バッファ材料に関する研究”

木本 祥紀 **第 9 回有機デバイス院生研究会** 2014/6/18-20

於九州大学伊都キャンパス 国内学会(査読なし)、口頭発表

- 10) “Development of Polymer Buffer Layer for Solution Processable Organic Solar Cells”

Yoshinori Kimoto, Katsuhiko Fujita

The First Joint Symposium of Kyushu University and Yonsei University on Materials

Science and Chemical Engineering, 2015/2/5-6, Kyushu university, Fukuoka, Japan 国

際学会(査読なし)、口頭発表

- 11) “2 種のドナーポリマーを用いた有機薄膜太陽電池”

木本 祥紀, 藤田 克彦 **第 52 回化学関連支部合同九州大会**

2015/6/27 於北九州国際会議場 国内学会(査読なし)、ポスター発表

12) “低コスト・高効率有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の開発”

木本 祥紀 第 10 回有機デバイス院生研究会 2015/7-1-3

於大阪大学吹田キャンパス 国内学会(査読なし)、ポスター発表

13) “Open Circuit voltage of Organic Solar Cells with Stacked BHJ Layer Composed of Two Donor Polymers”

Yoshinori Kimoto, Katsuhiko Fujita **KJF-ICOMEF 2015**, 2015/9/6-9,

Jeju KAL Hotel, Jeju, Korea 国際学会(査読あり)、ポスター発表

14) “2 種の BHJ 層の積層構造の構築とその特性評価”

木本 祥紀, 藤田 克彦 第 65 回高分子年次大会 2016/5/25-27 於神戸国際展示場

国内学会(査読なし)、ポスター発表

15) “浸漬法による PEI-C₆₀ 二層型陰極バッファの開発”

木本 祥紀, 松岡 健一, 藤田 克彦 第 53 回化学関連支部合同九州大会 2015/7/2

於北九州国際会議場 国内学会(査読なし)、ポスター発表

16) “Polyethyleneimine /C₆₀ Cathode Buffer for Inverted Organic Solar Cells”

Yoshinori Kimoto, Kenichi Matsuoka, Katsuhiko Fujita **KJF-ICOMEF 2016**,

2016/9/4-7, Acros Fukuoka, Fukuoka, Japan 国際学会(査読あり)、ポスター発表

17) “Size and number density of gold nanoparticles for interlayer in tandem organic solar cells”

Lan Shuo, Yoshinori Kimoto, Katsuhiko Fujita **KJF-ICOMEF 2016**, 2016/9/4-7,

Acros Fukuoka, Fukuoka, Japan 国際学会(査読あり)、ポスター発表

・特許

1) 【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

【出願日】 平成 25 年(2013) 3 月 8 日

【出願番号】 特願 2013-046230

【出願人】 住友化学株式会社、国立大学法人九州大学

【発明者】 清家 崇広、藤田 克彦、秋山 毅、松岡 健一、木本 祥紀

謝辞

本論文は、九州大学大学院 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 分子材料科学大講座 機能有機材料化学研究室(藤田研究室)において行った研究をまとめたものです。

本研究を行うにあたり、数々の御指導・御指摘を頂きました藤田 克彦 准教授に深く感謝いたします。ご多忙の中、知識・経験の浅い私に丁寧に研究指針を示してくださいました。事ある毎にぶれる私の方向性をその都度修正し、研究者としてのあり方を教えていただきました。また、多くの研究発表や後輩指導の機会を提供して下さいました。この5年間で多くのことを学ぶ事が出来、非常に充実した研究生活でした。心より御礼申し上げます。

本論文の審査において、ご多忙にも関わらず快く副査を引き受けていただきました量子プロセス理工学専攻の服部 励治教授、ならびに物質理工学専攻の吾郷 浩樹教授に心より御礼申し上げます。鋭い指摘やコメントをいただき、本論文をより一層良いものにしていくことが出来ました。ありがとうございました。

松岡 健一 特任助教に御礼申し上げます。新規材料の開発・応用という困難な研究テーマをこなす松岡さんのストイックな姿勢から、未熟な研究者として多くのことを学ばせていただきました。研究者としても今後共目標にさせて頂きたいと思います。お世話になりました。

事務や研究生活の様々な面で御支援いただいた秘書の富永 千鶴さん、前秘書の襖田 真由美さんに御礼申し上げます。いつも学生を気遣って頂き、研究室の雰囲気が明るいものであったことも、非常に有り難いものでした。ありがとうございました。

博士研究員の水谷 直貴さん(2016 年 6 月退職)、テクニカルスタッフの深町 悟さん(現産業技術総合研究所)に御礼申し上げます。研究に関するオリジナリティ溢れるアドバイスを戴き、また人生の先輩として、多くのことを教えていただきました。お二方は気さくな人柄をお持ちで、研究以外の面でも色々と有意義な時間を過ごさせていただきました。お世話になりました。

滋賀県立大学工学部の秋山 毅准教授にお礼申し上げます。C₆₀P-DC を始めとする種々のフラーレン誘導体を提供していただきました。学会でお会いした論文執筆についてのアドバイスや激励を戴きました。ありがとうございました。

日産化学工業株式会社様にお礼申し上げます。HI-DVB を提供していただきました。HI-DVB は取扱が容易かつ優れたバッファ材料であり、研究室に配属されて最初に取り扱った思い入れのある材料でした。ありがとうございました。

博士課程研究インターンシップに際し、お世話頂きました池田 博榮先生、八田 聖子さんにお礼申し上げます。ご多忙の中インターンシップの手配をして頂き、その後も何かと気にかけていただきました。インターンシップを快く引き受けて頂いた東レ株式会社 繊維研究所 船津 義嗣様、ご指導頂きました水田 雪奈様をはじめ繊維研究所の皆様にお礼申し上げます。研究グループを牽引する船津さんや同年代で活躍する水田さんの姿を社会に出てからの目標とします。ありがとうございました。

就職活動に際し、お世話頂きましたパナソニック株式会社 平出 雅哉様、新日鉄住金化学株式会社 多田 若菜様にお礼申し上げます。お忙しい中就職活動の相談に乗って戴き、多くのアドバイスを戴きました。ありがとうございました。

北九州工業高等専門学校 物質化学工学科 山根大和教授を始めとする教員の皆様にお礼申し上げます。卒業生である私に研究者として多くのことを教えて頂きました。高専に立ち寄った際には明るく声をかけて頂き、また学生への講演等の機会も戴きました。高専での7年間は私の人生の基礎であり、それを築いて下さった先生方に心から感謝しています。ありがとうございました。

論文投稿の相談や研究のディスカッションの相手となって頂いた後輩の崎山普君に御礼申し上げます。論文執筆や投稿、他研究者との共同研究やディスカッションをアクティブに進める姿勢は後輩ながら非常に学ぶところが多く、多くの至らぬ点に気付かされました。ありがとうございました。今後の活躍を心より祈っています。

研究テーマである太陽電池や ESDUS についてご指導いただきました上田 紘平さん、研究生活を行うにあたりお世話になりました福島 敦志さん、濱本 龍大さん、同期の嶋谷 政彰君、萩尾 真二君、宮田 祥平君、後輩の江頭 賢介君、岡田 健君、林田 寿徳君、安武 義剛君、Lan Shuo さん、香島拓哉君、野田悠太君、畠田貴文君、岩下大空君、小村拓哉君、山下峰宣君、伊賀宏伸君、沢村和哉君、安河内茜さんに感謝します。彼らと過ごした時間はとても楽しく、研究生活における心の支えでした。ありがとうございました。今後の活躍を心より祈っています。

最後に、これまでの学生生活を支えてくれ、大学院進学に理解を示してくれた両親と家族に心から感謝します。

2017 年 1 月 12 日 木本 祥紀

付録

- *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 021601 (2017)

Cathode buffer composed of fullerene–ethylenediamine adduct for an organic solar cell

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2017 Jpn. J. Appl. Phys. 56 021601

(<http://iopscience.iop.org/1347-4065/56/2/021601>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 133.5.181.85

This content was downloaded on 16/01/2017 at 09:12

Please note that [terms and conditions apply](#).



Cathode buffer composed of fullerene–ethylenediamine adduct for an organic solar cell

Yoshinori Kimoto¹, Tsuyoshi Akiyama², and Katsuhiko Fujita^{1,3*}

¹Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

²Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, Hikone, Shiga 522-8533, Japan

³Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

*E-mail: katsuf@asem.kyushu-u.ac.jp

Received August 10, 2016; accepted November 7, 2016; published online January 16, 2017

We developed a fullerene–ethylenediamine adduct (C_{60} P-DC) for a cathode buffer material in organic bulk heterojunction solar cells, which enhance the open-circuit voltage (V_{oc}). The evaporative spray deposition using ultra dilute solution (ESDUS) technique was employed to deposit the buffer layer onto the organic active layer to avoid damage during the deposition. By the insertion of a C_{60} P-DC buffer layer, V_{oc} and power conversion efficiency (PCE) were increased from 0.41 to 0.57 V and from 1.65 to 2.10%, respectively. The electron-only device with the C_{60} P-DC buffer showed a much lower current level than that without the buffer, indicating that the V_{oc} increase is caused not by vacuum level shift but by hole blocking. The curve fitting of current density–voltage (J – V) characteristics to the equivalent circuit with a single diode indicated that the decrease in reversed saturation current by hole blocking increased caused the V_{oc} . © 2017 The Japan Society of Applied Physics

1. Introduction

Organic solar cells (OSCs) with an active layer composed of a mixture of an organic donor and an acceptor are widely studied owing to significant advantages of light weight, flexibility, and low fabrication cost. The performance of such cells has been gradually improved by developing low-bandgap donor materials and efficient buffer materials, which are inserted between an electrode and an active layer.^{1–4} A transparent anode/anode buffer layer/active layer/cathode buffer/metal cathode stacked structure is widely employed for OSCs. For the low-cost and wide-area production of OSCs, efficient cathode buffer materials that can be prepared by a solution process are desirable. The roles of the buffer layer have been summarized as follows: (1) decreasing voltage loss by shifting the vacuum level at the active layer/electrode, (2) blocking a hole at the cathode or an electron at the anode, (3) smoothing the surface of the bottom electrode, and (4) suppressing the degradation of the active layer during the upper electrode deposition.^{5,6} In particular, the open-circuit voltage (V_{oc}) increase should result from the effects of (1) and (2). To establish the design concept of the buffer materials, the contribution of these two mechanisms must be investigated.

Cathode buffer materials deposited with vacuum evaporation, lithium fluoride (LiF), fullerenes (C_{60}), and bathocuproine (BCP) have been investigated.^{7–10} In addition, buffer materials that can be prepared by solution processes such as CS_2CO_3 ,^{11,12} TiO_2 , and ZnO ,^{13–18} and a fluorene polymer^{19,20} have been reported.

In this study, we investigate the novel fullerene–ethylenediamine adduct (C_{60} P-DC) as a solution-processable cathode buffer material for OSCs. C_{60} P-DC was prepared by adding decanoyl chloride (DC) to the C_{60} -ethylenediamine adduct, which was synthesized from C_{60} and ethylenediamine (Fig. 1), as previously reported.^{21,22} Although C_{60} P-DC dissolves well in nonpolar solvents such as *o*-dichlorobenzene, it dissolves only slightly in *N,N'*-dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF), and is almost insoluble in alcoholic solvents. The stacked structure is prepared by sequential spin coating using orthogonal solvents if the buffer layer material can be dissolved in a solvent that does not

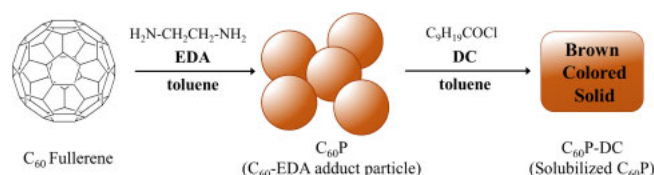


Fig. 1. (Color online) Chemical synthesis of C_{60} P-DC.

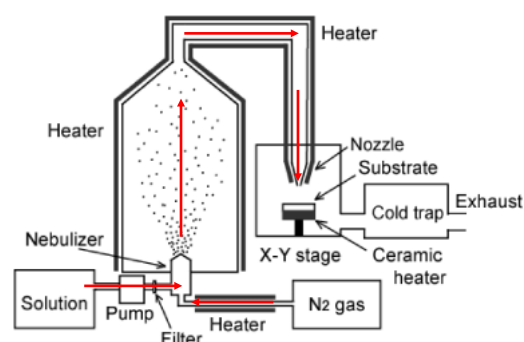


Fig. 2. (Color online) Schematic illustration of ESDUS apparatus.

dissolve the active layer. However, this technique cannot be adopted in the present study owing to the solubility of C_{60} P-DC in orthogonal solvents.

The evaporative spray deposition using ultradilute solution (ESDUS, Fig. 2) technique^{23–26} is a thin film deposition method that enables the layer-by-layer deposition of materials dissolved in the same solvent without damaging the preceding layer. The C_{60} P-DC layer was formed on the active layer using the ESDUS technique. We fabricated OSCs with the structure of indium tin oxide (ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)/regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT):[6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)/ C_{60} P-DC/aluminum (Al) to investigate the cathode buffer characteristics.

2. Experimental methods

PEDOT:PSS (P VP Al 4083) was used as the hole transport material. The P3HT (Aldrich) donor polymer and

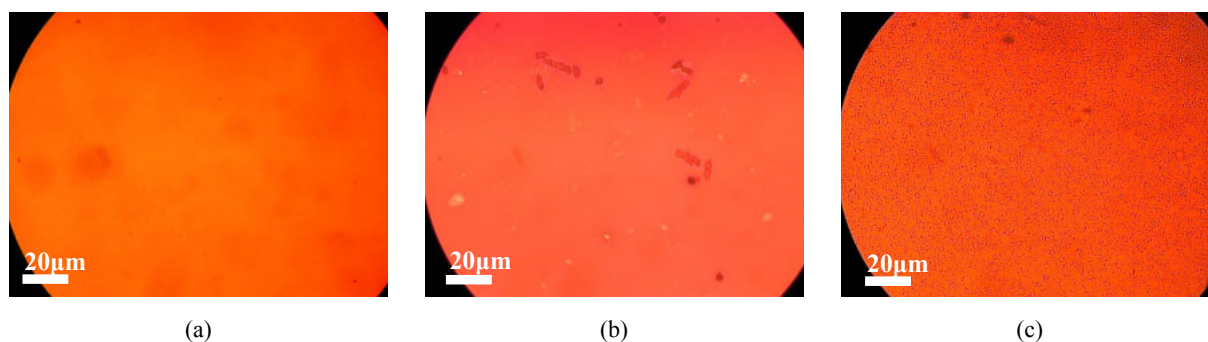


Fig. 3. (Color online) Optical microscopy of P3HT:PCBM film: (a) without C₆₀P-DC, (b) with C₆₀P-DC (spin-coated), and (c) with C₆₀P-DC (ESDUS).

PCBM (Frontier Carbon) acceptor were used as active layer materials. Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo-[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT; Lumtech) was used for the electron-only device. These materials were used as received. C₆₀P-DC was synthesized as follows.

2.1 Synthesis of C₆₀P-DC

Toluene solutions (100 mL) of C₆₀ (144 mg, 2.0 mmol/L) and EDA (13.4 mL, 1000 equivalent to C₆₀) were prepared independently. The solutions were mixed at room temperature under sonication for 15 min, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. The resultant submicrometer powder of C₆₀-EDA adducts was collected by centrifugation (6000 rpm, 10 min) and dried in vacuo to yield C₆₀-EDA microparticles, denoted as C₆₀Ps. A mixture of C₆₀P (20 mg) and decanoyl chloride (DC) (0.5 mL) in toluene (5 mL) was prepared in a glass vial (50 mL). C₆₀P was not soluble in toluene and formed a dispersion in the reaction mixture. After heating the vial using a hot plate (180 °C) for 2 h in open air, C₆₀P dissolved, resulting in a dark brown solution. This may be the result of amide bond formation between the residual amino groups of C₆₀P and DC, which is confirmed by infrared spectra of C₆₀, C₆₀P, and C₆₀P-DC. The reaction mixture was cooled and then poured into water. After being washed three times with water, the organic layer was neutralized with saturated aqueous NaHCO₃. The neutralized toluene solution was separated from the aqueous layer and concentrated under reduced pressure. The residual brown paste was dissolved in chloroform and purified by preparative high-performance liquid chromatography (HPLC; gel permeation column, CHCl₃). The first fraction was collected and concentrated under reduced pressure to give solubilized C₆₀P as a brown solid, denoted as C₆₀P-DC.

2.2 Fabrication of OSCs

An ITO substrate (10 Ω/sq, 2 mm stripes) was cleaned sequentially with detergent, deionized water, acetone, and isopropanol, followed by UV-O₃ treatment for 20 min. PEDOT:PSS was spin-coated (2000 rpm/30 s) onto the ITO substrate through a 0.45 μm filter and annealed at 150 °C for 10 min. P3HT:PCBM (1 : 1 w/w, 3 wt % in *o*-dichlorobenzene) was spin-coated (first: 500 rpm/60 s, second: 2000 rpm/1 s, third: 500 rpm/80 s) onto ITO/PEDOT:PSS through a 0.50 μm filter, followed by thermal treatment at 120 °C for 10 min in a nitrogen-filled glovebox. The thickness of the P3HT:PCBM layer was determined by atomic force microscopy (SII Nanopics 1000) to be 200 nm. C₆₀P-DC was deposited on the active layer using the ESDUS technique

under the following conditions: concentration of C₆₀P-DC in THF, 3.0 ppm; carrier gas temperature, 65 °C; gas flow rate, 90 L/min; and substrate temperature, 100 °C. For reference, C₆₀P-DC was spun on the active layer using a saturated solution in DMF. Finally, the substrates were transferred to a vacuum chamber and an Al top electrode was deposited. The active area of each device was 4 mm².

2.3 Electron-only device (EOD) fabrication

An Al electrode was deposited as a 2 mm stripe on a glass substrate. F8BT solution (1.5 wt % in xylene) was spin-coated on the substrate at 1500 rpm/30 s, followed by thermal treatment at 130 °C for 20 min in a nitrogen-filled glovebox. The thickness was 65 nm. C₆₀P-DC was deposited by the ESDUS technique under with the above-mentioned conditions. For a reference, 0.5 nm LiF was vacuum-deposited on F8BT instead of C₆₀P-DC. The Al top electrode (100 nm) was also vacuum-deposited.

2.4 Optical and electrical characterization

Deposited C₆₀P-DC on P3HT:PCBM was observed by optical microscopy (Nikon Eclipse E600 POL). Absorbance spectra of the fabricated devices in the range of 400–800 nm were observed by UV-vis-NIR spectrometry (Shimadzu UV-3150). The current density–voltage (*J*–*V*) characteristic of the OSCs was measured using a Keithley 238 source meter under the illumination of a solar simulator (AM1.5 100 mW/cm²). Equivalent circuit parameters of a single-diode model were calculated from *J*–*V* characteristics by curve fitting using the least-squares method and the solver function of Microsoft Excel.

3. Results and discussion

Figure 3 shows optical microscopic images of P3HT:PCBM/C₆₀P-DC deposited by spin-coating or the ESDUS technique. Significant aggregates with 3–10 μm were observed in the case of spin-coating. Since the solubility of C₆₀P-DC in DMF is very low, molecular dispersion on the surface could be difficult to achieve. On the other hand, aggregates were not observed in PCBM/C₆₀P-DC prepared by the ESDUS technique. UV-vis absorption spectra of P3HT:PCBM with and without a C₆₀P-DC (ESDUS) film were identical in the range of 350–480 nm where the C₆₀P-DC layer shows absorption (Fig. 4). The thickness of the C₆₀P-DC layer should be 10 nm or less.

The *J*–*V* curves and solar cell characteristics of fabricated cells are shown in Fig. 5 and Table I, respectively. *V*_{oc} and PCE were increased significantly in the device with C₆₀P-DC (ESDUS) but decreased in the device with a spin-coated

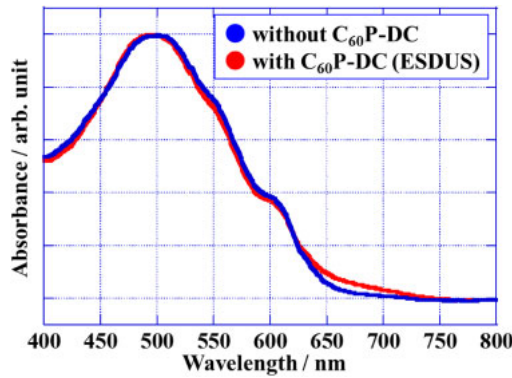


Fig. 4. (Color online) Absorption spectra of P3HT:PCBM with (red)/without (blue) C_{60} P-DC film.

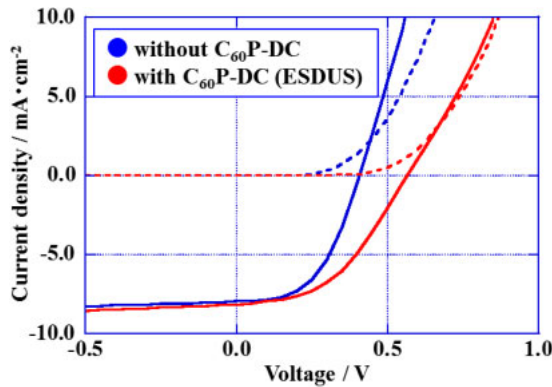


Fig. 5. (Color online) J - V characteristics of (blue) P3HT:PCBM and (red) P3HT:PCBM/ C_{60} P-DC (ESDUS) under illumination of AM1.5 (solid line) and in the dark (dashed line).

Table I. Solar cell characteristics.

| Sample | PCE (%) | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | ff |
|-----------------------|---------|--------------------------------|--------------|------|
| Without C_{60} P-DC | 1.65 | 7.96 | 0.41 | 0.51 |
| Spin-coated | 1.03 | 6.13 | 0.41 | 0.41 |
| ESDUS | 2.10 | 8.14 | 0.57 | 0.46 |

buffer layer. The homogeneous dispersion of C_{60} P-DC on the active layer is required to achieve an efficient buffer activity.

To reveal the cathode buffer mechanism, the EOD was prepared using a representative electron-transporting polymer, F8BT, and the J - V characteristics (Fig. 6) were compared. The EOD with the LiF buffer showed a significantly higher current than that of the reference (without buffer). The electron injection barrier from Al to F8BT was significantly decreased by LiF. It is known that LiF is a representative cathode buffer, which shifts the vacuum level at the active layer/electrode to reduce the injection barrier. On the other hand, the EOD with C_{60} P-DC showed a much lower current than that of the reference. This indicates that C_{60} P-DC does not cause the vacuum level shift. It can be concluded that the cathode buffer mechanism in C_{60} P-DC is completely different when a LiF buffer is deposited. C_{60} has a deeper highest occupied molecular orbital (HOMO) level than P3HT and PCBM. The buffer activity is thought to be derived solely by hole blocking at the cathode.

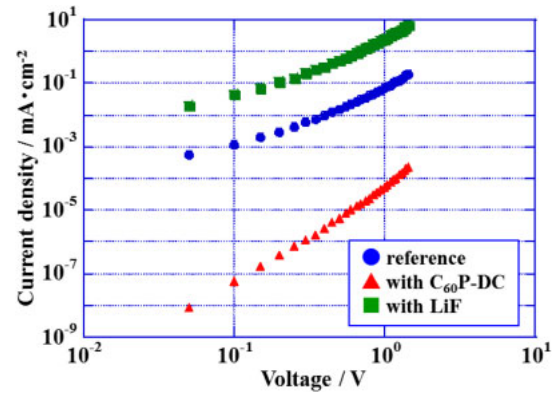


Fig. 6. (Color online) J - V characteristics of the EODs (blue) Al/F8BT/Al, (red) Al/F8BT/ C_{60} P-DC/Al, and (green) Al/F8BT/LiF/Al.

Table II. Equivalent circuit parameters of photovoltaic devices (single diode model). Samples were optimized in 3.0 ppm.

| Sample | R_s (Ω -cm ²) | R_{sh} (Ω -cm ²) | J_0 (mA/cm ²) | J_{ph} (mA/cm ²) | n | $V_{oc,cal}$ (V) |
|-----------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|--------------------------------|------|------------------|
| Without C_{60} P-DC | 12.82 | 1135.78 | 8.40×10^{-5} | 8.02 | 1.39 | 0.41 |
| With C_{60} P-DC | 27.93 | 1049.21 | 6.50×10^{-7} | 8.25 | 1.35 | 0.57 |

In order to understand the V_{oc} increase with the C_{60} P-DC buffer layer, we calculated equivalent circuit parameters using the nonlinear least-squares method and curve fitting from the photocurrent (Fig. S1 in the online supplementary data at <http://stacks.iop.org/JJAP/56/021601/mmedia>). In the single-diode model,^{27–29} the J - V characteristic is

$$J = -J_{ph} + J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - R_s J)}{nkT} \right] \right\} + \frac{V - R_s J}{R_{sh}}, \quad (1)$$

where J_0 , J_{ph} , q , R_s , R_{sh} , n , k , and T are the reversed saturation current density, photogenerated current density, electron charge, series resistance, shunt resistance, diode ideality factor, Boltzmann constant, and temperature, respectively. Calculated parameters are shown in Table II. V_{oc} is given by Eq. (2) when $R_s \ll R_{sh}$, and it is greatly affected by n and J_0 .

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} \right) \quad (2)$$

Here, n was almost identical for conditions with and without the buffer, and J_0 decreased to 6.50×10^{-7} mA/cm² from 8.40×10^{-5} mA/cm² in the device without the buffer. The V_{oc} increase can be attributed to the decrease in J_0 .^{18,30} Although it is still unclear what determines n in the bulk heterojunction OSCs, it is indicated that the hole blocking effect in the cathode buffer mechanism appears with the decrease in J_0 . Also, R_s increased with the deposition of C_{60} P-DC, probably owing to the alkyl moiety, resulting in a slight decrease in ff .

4. Conclusions

A novel fullerene–ethylenediamine adduct C_{60} P-DC was developed as a solution-processable cathode buffer material in OSCs. This material was deposited on the active layer as a homogeneous ultrathin film using the ESDUS technique and enhanced the performance of OSCs. C_{60} P-DC did not enhance the electron injection from the Al electrode to

the electron-transporting material. It was different from a representative cathode buffer, which shifts the vacuum level at the active layer/electrode and enhances the electron injection. Therefore, the cathode buffer effect is thought to be caused by hole blocking. From the results of calculations of the equivalent circuit parameters, a significant decrease in reverse saturation current by hole blocking increased the V_{oc} .

Acknowledgement

This work was performed under the Cooperative Research Program of “Network Joint Research Center for Materials and Devices”.

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **24**, 905 (2016).
- 2) H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, and K. Lee, *Adv. Mater.* **28**, 7821 (2016).
- 3) D. Angmo and F. C. Krebs, *Energy Technol.* **3**, 774 (2015).
- 4) I. Etxebarria, J. Ajuria, and R. Pacios, *J. Photonics Energy* **5**, 057214 (2015).
- 5) R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, *Energy Environ. Sci.* **4**, 285 (2011).
- 6) A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, and R. Wehrmann, *Synth. Met.* **111–112**, 139 (2000).
- 7) E. Ahlswede, J. Hanisch, and M. Powalla, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163504 (2007).
- 8) T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 174 (2001).
- 9) D. Gao, M. G. Helander, Z. Wang, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, and Z. Lu, *Adv. Mater.* **22**, 5404 (2010).
- 10) M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. C. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163501 (2006).
- 11) H. Liao, L. Chen, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173303 (2008).
- 12) Z. Xu, L. Chen, G. Yang, C. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C. Hsu, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1227 (2009).
- 13) K. Zilberberg, J. Meyer, and T. Riedl, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4796 (2013).
- 14) T. Yang, W. Cai, D. Qin, E. Wang, L. Lan, X. Gong, J. Peng, and Y. Cao, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6849 (2010).
- 15) J. You, C. Chen, L. Dou, S. Murase, H. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and Y. Yang, *Adv. Mater.* **24**, 5267 (2012).
- 16) C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233517 (2006).
- 17) J. Liu, S. Shao, B. Meng, G. Fang, Z. Xie, L. Wang, and X. Li, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 213906 (2012).
- 18) Y. Kim, T. Kim, B. Kim, D. Lee, H. Kim, B. Ju, and K. Kim, *Org. Electron.* **14**, 1749 (2013).
- 19) Y. Zhao, Z. Xie, C. Qin, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 604 (2009).
- 20) C. He, C. Zhong, H. Wu, R. Yang, W. Yang, F. Huang, G. C. Bazan, and Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **20**, 2617 (2010).
- 21) K. Matsuoka, H. Seo, T. Akiyama, and S. Yamada, *Chem. Lett.* **36**, 934 (2007).
- 22) T. Akiyama, T. Ueda, Y. Ono, K. Kimura, K. Matsuoka, S. Yamada, and T. Oku, *Chem. Lett.* **42**, 177 (2013).
- 23) M. Shakutsui, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L790 (2006).
- 24) T. Ishikawa, M. Nakamura, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2424 (2004).
- 25) K. Sagane, M. Shakutsui, T. Tsutsui, and T. Fujita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **21**, 193 (2008).
- 26) R. Maeda, T. Iwamoto, M. Shakutsui, and K. Fujita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22**, 525 (2009).
- 27) B. P. Rand, D. P. Burk, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **75**, 115327 (2007).
- 28) A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, and J. Charles, *Microelectronics J.* **39**, 1173 (2008).
- 29) P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec, *J. Appl. Phys.* **95**, 2816 (2004).
- 30) D. M. Stevens, J. C. Speros, M. A. Hillmyer, and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20806 (2011).

Supplementary data

Fig. S1

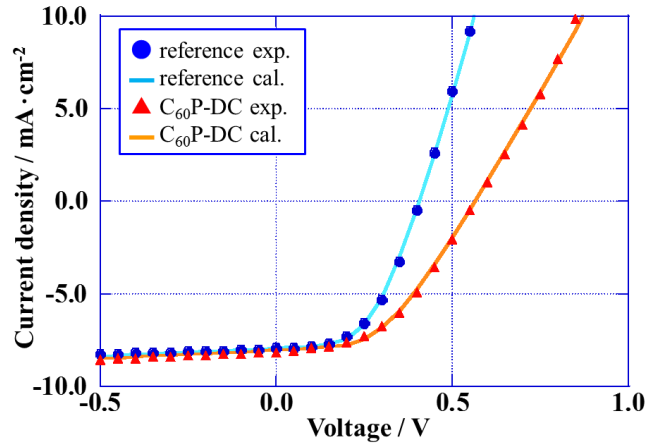


Fig. S1 Curve fitting of J-V characteristics in Fig. 5 under illumination to the single diode model. The correlation coefficient $r=0.9997$ and 0.9999 for J-V curves with and without $C_{60}P-DC$, respectively.