

# Ddioctylfluorene-bithiophene(F8T2)/ [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester[PC71BM] {PCBM} 混合層を用いた有機薄膜太陽電池の作製とその評価

## Fabrication and Evaluation of the Organic Thin-Film Solar Cell Prepared by F8T2/PC71BM Composite Thin Film

落合 鎮康, 島戸 信也  
Shizuyasu Ochiai, Shinya Shimato

**Abstract** In this study, the organic thin-film solar cells prepared by different fullerene derivatives prepared suggest next points. In p type semiconductor of large band gap occur a high open-circuit voltage. The difference between HOMO as p semiconductor and LUMO as n semiconductor is related closely to the open-circuit voltage. Next, the effects of the short-circuit currents of different fullerene derivative were observed. PC71BM showed a high short-circuit current than PC61BM. This indicates that the absorption wave length area of PC71BM is broader than the PC60BM. It is important to combine from the above-mentioned point with other p type semiconductors because PC71BM is excellent in respect of the short-circuit current improvement and to aim at a further efficiency gain.

### 1. 緒言

現在、最も重要視すべき問題の一つとして、エネルギーの枯渇問題が挙げられる。これは、従来の発電システムが石油、石炭等の資源を元に発電してきたため、存在する資源の残量が減少し枯渇へと向かっているためである。また、火力発電や原子力発電では発電した上で二酸化炭素や放射性廃棄物が発生するため、地球温暖化や環境汚染などの環境問題へと繋がる。

そこで、環境問題や化石燃料の枯渇化に対して自然エネルギーを用いた発電方式が期待されている。その中でも最も注目を集めているのが太陽電池である。それは、常に光エネルギーを照射し続けている太陽光を、電気エネルギーに変換できる装置だからである。しかも、発電する上で環境問題に繋がるような廃棄物を排出しないため、環境にもやさしい発電方式である。しかし、一般家庭に普及しつつある薄膜シリコン太陽電池ですら、40円/kWhであり、電力会社から購入している電力価格7円/kWhに比し非常に高価であるため、低コスト化が重要な課題である。故に太陽電池の低価格化の様々な研究がおこなわれている。

最近では、有機半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池が低コスト化を実現できる太陽電池として注目されている。それは、従来の無機太陽電池とは異なり易作製であるため、低コスト化が可能だからである。また、有機物

質特有の軽量化、フレキシブル、三次元配置といった点でも優れている。この有機薄膜太陽電池が実用化されれば、衣服に張ったり持ち運びができたりと活用できる場所が非常に広範囲となる。そういった面でもこの有機薄膜太陽電池へ注目が集まっている。

#### 1-1. 有機薄膜太陽電池

太陽光発電のさらなる普及のためには、素子の低コスト化が不可欠であり、その実現に向けた各種新型太陽電池の実用化の可能性が論じられている。その有力候補に、プラスチックなどのフレキシブル基板を用いて印刷製造プロセスを導入する方法がある。この方法を用いることで太陽電池の低コスト化を実現できるといわれており、ここ数年間で、急速に研究、開発が進展している<sup>1-3)</sup>。

現在普及している薄膜シリコン太陽電池は半導体としての機能に基づく個体型の太陽電池であるが、有機材料でもこれらの半導体的性質を示すものが多く知られている。こうした有機半導体をシリコンなどの無機半導体の代わりに用いることで、低コストでフィルムタイプの太陽電池の開発が行われてきた。当初は、P型有機半導体を仕事関数の異なる金属電極ではさんだ構造のショットキー接合型有機薄膜太陽電池が主流であった。しかし、エネルギー変換効率がなかなか向上しないため、研究開発の停滞が続いていた。そこで、解決の糸口となったのが有機EL素子の研究開発、そして実用化された事である。この有機ELと同様な手法を有機薄膜太陽電池に適用した事で、PNヘテロ接合型太陽電池が試作されてエネルギー変換効率は1%程度まで向上した。また、材料開発の

面では、サッカーボール型分子として脚光を浴びたフラーレン(C60)が大量合成されるようになって研究が進み、優れたN型有機半導体として機能することが明らかにされた。

有機薄膜太陽電池の研究開発に現在のような隆盛をもたらすことになったきっかけは、バルクヘテロ接合の形成という、有機材料ならではのアイデアに因るところが大きい<sup>4)</sup>。そして、材料面では導電性高分子でもある可溶性共役高分子の普及も大きく貢献している。この共役高分子とフラーレン誘導体の材料を用いたバルクヘテロ接合の太陽電池を作製することでエネルギー変換効率の向上が進んだ。現在における有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率としては、5%達成の報告がされるに至っている<sup>5,6)</sup>。

### 1-2. 本研究の目的

従来のシリコン太陽電池では作製コストが高い等の理由で、広範囲に普及されていない。本研究では、この作製コストの面で非常に有利である有機薄膜太陽電池を作製し、その高効率化を目指し、二つの目的を持って行う。

一つ目が開放電圧の向上である。特に、開放電圧は材料に強く依存し、P型材料のHOMO準位とN型材料のLUMO準位の差に大きく関係する。そのためHOMO準位とLUMO準位の差が広がる材料を選択し、開放電圧の向上を図る。

二つ目は、短絡電流の向上である。短絡電流についても材料依存性が強く、如何に光を電流に変えるかがポイントである。ここで、研究題目でもあるように、異なるフラーレン誘導体を用いて光の吸収波長領域を広くすることで、発生する励起子を増加させ短絡電流の向上を図る。

以上、電圧、電流の向上を図り太陽電池性能の向上を図る。

### 2. 異なるフラーレン誘導体を活性層に用いた有機薄膜太陽電池の性能評価

太陽電池の特性のひとつである開放電圧は、p型半導体のHOMOとn型半導体のLUMOに関係する。バンドギャップが高い材料であるF8T2を使い太陽電池の研究を行った。また、N型半導体は、C60に側鎖を導入したPC61BMとC70に側鎖を導入したPC71BMの2種類の半導体を用いて比較を行った。

#### 2-1 F8T2/PCBMを活性層に用いた薄膜評価

図1に薄膜測定用の素子のイメージを示す。また、活性層作製までのフローチャートを表1に示す。

表1 表面観察までのフローチャート

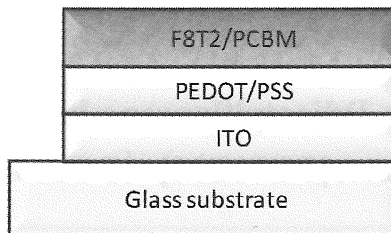
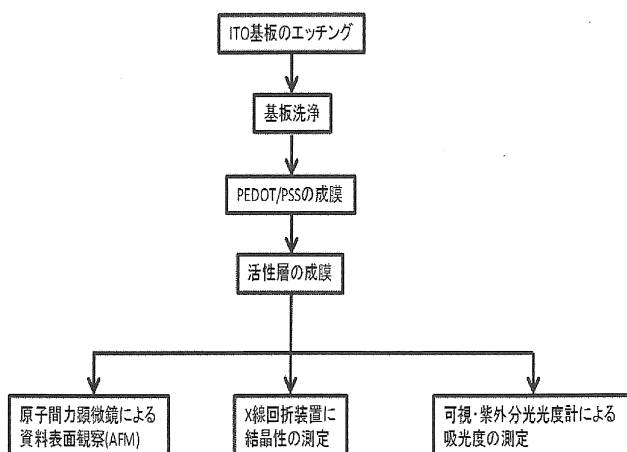


図1 薄膜評価用の活性層

最初に透明電極であるITO基板を用意し、不用な場所を落とすために塩酸雰囲気化でエッチングを行った。次に、エッチングが終了した基板を取り出し、界面活性剤、純粋、エタノール、アセトンの順で基板洗浄した。その後、オゾンクリーナーにより、ITO表面を親水化した。次に、親水処理したITO基板に水溶性のPEDOT/PSSを1500rpm、30秒でスピコートにより成膜した。次に、成膜したPEDOT/PSSをオープンで120°C、10minで乾燥処理を行った。最後に、F8T2/PCBMの活性層のPCBM濃度依存性を得るため、次に示す8種類の膜を製膜した。その作製条件を以下に示す。

F8T2:PC61BM 1:1 (12mg:12mg)	F8T2:PC61BM
1:1.5 (9.6mg:14.4mg)	F8T2:PC61BM
F8T2:PC61BM 1:2 (8mg:16mg)	F8T2:PC61BM
1:2.5 (6.9mg:17.1mg)	F8T2:PC61BM
F8T2:PC71BM 1:1 (12mg:12mg)	F8T2:PC71BM
1:1.5 (9.6mg:14.4mg)	F8T2:PC71BM
F8T2:PC71BM 1:2 (8mg:16mg)	F8T2:PC71BM
1:2.5 (6.9mg:17.1mg)	F8T2:PC71BM

これら8種類の溶質を1ccのo-ジクロロベンゼンに溶かした溶液を1500rpm、30秒でスピコートし、窒素雰囲気化において30分間乾燥処理を行った。そして乾燥処理後、活性層にアルミニウム蒸着し素子とした。ここで、表2に活性層の成膜条件をまとめる。

表2 活性層の成膜条件

資料	1	2	3	4
活性層	F8T2/PC61BM			
濃度比率	1対1	1対1.5	1対2	1対2.5
PEDOT:PSSの回転数	7000rpm			
乾燥温度	120°C			
乾燥時間	10min			
活性層の回転数	1500rpm			
乾燥時間	30min			
資料	5	6	7	8
活性層	F8T2/PC71BM			
濃度比率	1対1	1対1.5	1対2	1対2.5
PEDOT:PSSの回転数	7000rpm			
乾燥温度	120°C			
乾燥時間	10min			
活性層の回転数	1500rpm			
乾燥時間	30min			

作製した素子を原子間力顕微鏡(AFM)、X線回折装置、可視・紫外分光光度計により表面形状、相形態を評価した。

#### 2-2. X線回折装置による相形態評価

X線回折装置では、相形態を見ることができる。図2に以下の試料のX線回折装置による特性を示した。

F8T2/PC61BM(1:1) F8T2/PC61BM(1:1.5)  
F8T2/PC61BM(1:2) F8T2/PC61BM(1:2.5)

図2からF8T2/PC61BM複合膜はPCBMを変化しても回折ピークが存在しないことが分かる。このことから

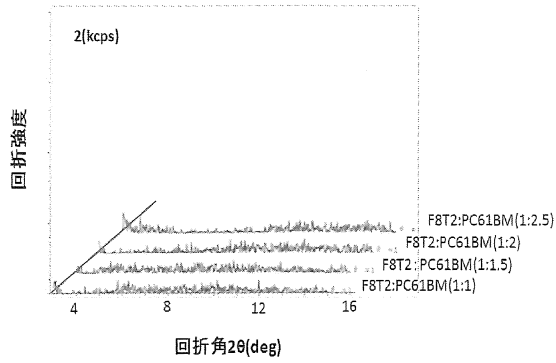


図2 F8T2 : PC61BM 複合膜の XRD 回折プロファイルの PCBM 濃度依存性

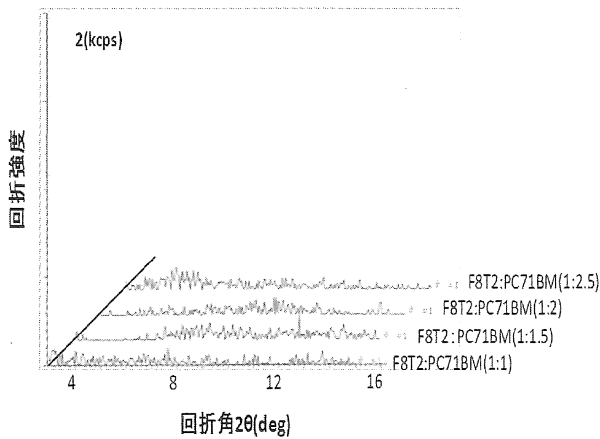


図3 F8T2 : PC71BM の濃度変化による XRD 特性

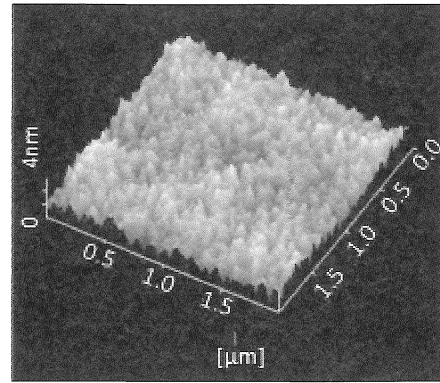
F8T2/PCBM 複合膜はアモルファスであることが分かる。図3から F8T2/PC71BM 複合膜は PC71BM の濃度を変化しても回折ピークが存在しないことが分かる。このことから、F8T2/PC71BM 複合膜はアモルファスであることが分かる。これは、F8T2 分子の自己凝集力がポリアルキルチオフェン等の高分子材料よりも弱いためと考えられる。

2-3 原子間力顕微鏡による薄膜評価

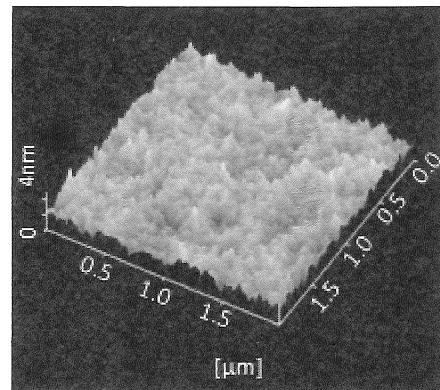
図4, 5に各活性層の AFM 画像を示す。薄膜の作製条件は、(a)から順に F8T2/PC61BM 濃度比率(1:1)、F8T2/PC61BM 濃度比率(1:1.5)、F8T2/PC61BM 濃度比率(1:2)、F8T2/PC61BM 濃度比率(1:2.5)、F8T2/PC71BM 濃度比率(1:1)、F8T2/PC71BM 濃度比率(1:1.5)、F8T2/PC71BM 濃度比率(1:2)、F8T2/PC71BM 濃度比率(1:2.5)である。また、これらの薄膜の平均面粗さと最大高低差を表3にまとめた。

表3 F8T2/PC71BM 濃度比率で作製された薄膜表面の凹凸

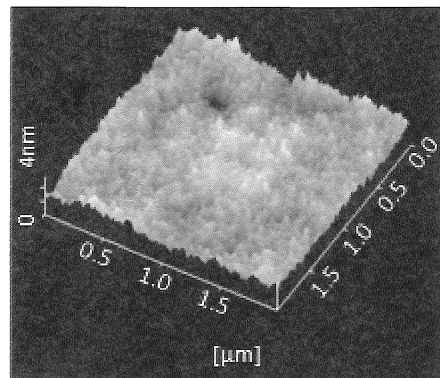
	F8T2/PC61BM(1:1)	F8T2/PC61BM(1:1.5)	F8T2/PC61BM(1:2)	F8T2/PC61BM(1:2.5)
平均面粗さ(nm)	0.46	0.47	0.64	0.39
最大高低差(nm)	5.56	5.18	5.75	4.99
	F8T2/PC71BM(1:1)	F8T2/PC71BM(1:1.5)	F8T2/PC71BM(1:2)	F8T2/PC71BM(1:2.5)
平均面粗さ(nm)	1.71	1.35	0.96	1.61
最大高低差(nm)	11.7	10.1	10.4	9.7



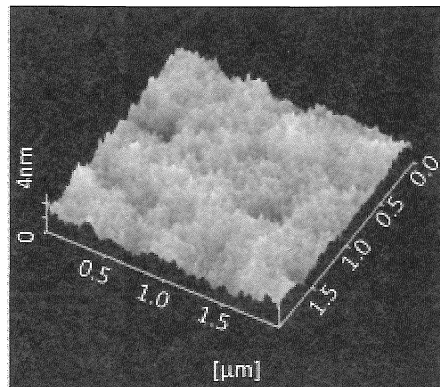
(a) F8T2/PC61BM 濃度比率(1:1)



(b) F8T2/PC61BM 濃度比率(1:1.5)



(c) F8T2/PC61BM 濃度比率(1:2)

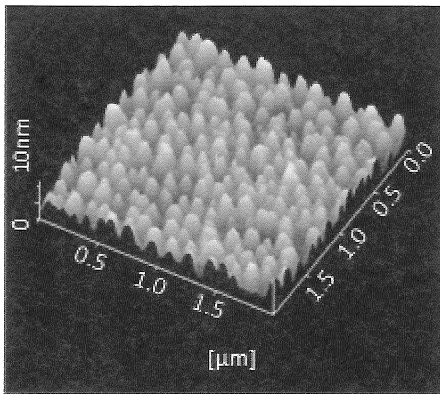


(d) F8T2/PC61BM 濃度比率(1:2.5)

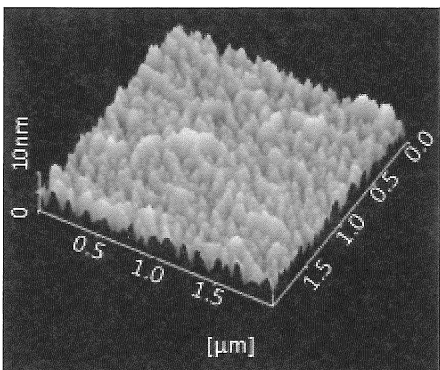
図4に各活性層の AFM 画像

図 4, 5 と表 3 から F8T2/PC61BM より F8T2/PC71BM の方が平均面粗さ、最大高低差共に大きいことが分かる。これは、PC61BM の凝集体に対して PC71BM の凝集体のサイズが大きいことに起因している可能性が高い。これによって表面の凹凸が激しくなり、アルミ電極との接触界面が大きくなり電流値の向上が期待できる。また、PCBM の割合に対する平均面粗さの変化量と最大高低差の変化量を図 6 に示す。

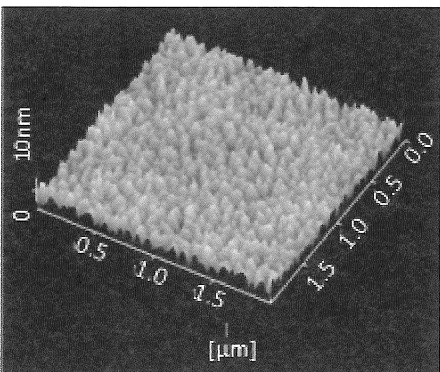
図 6 から分かるように、PCBM の量が増えるにつれて平均面粗さ、最大高低差がともに低下していくことが分かる。これにより、膜の凹凸がどんどん平滑になっている。しかし、F8T2/PC71BM(1:2.5)の平均面粗が他の比率のものよりかなり大きくなる。AFM 画像からも読み取れるように凝集体が成長したためである。これは PC71BM の量が多くなり F8T2 が少なくなることによって F8T2 の隙間を埋めるように PC71BM の凝集体が成長したためと考えられる。これにより、F8T2/PC71BM(1:2.5)が最も高い効率を示すのではないかと考えられる。



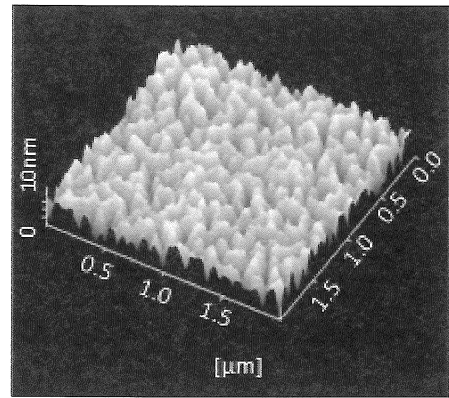
(e) F8T2/PC71BM 濃度比率(1:1)



(f) F8T2/PC71BM 濃度比率(1:1.5)



(g) F8T2/PC71BM 濃度比率(1:2)



(h) F8T2/PC71BM 濃度比率(1:2)

図 5 活性層の AFM 画像

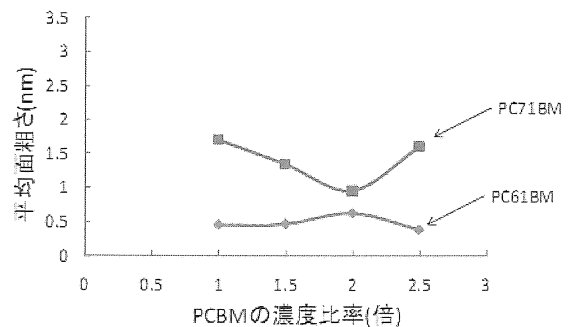
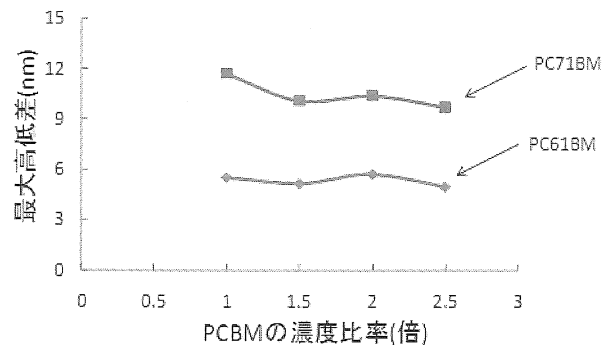


図 6 PCBM の濃度比率に対する平均面粗さと最大高低差

UV-vis スペクトルによる吸収と有機薄膜太陽電池性能の関係

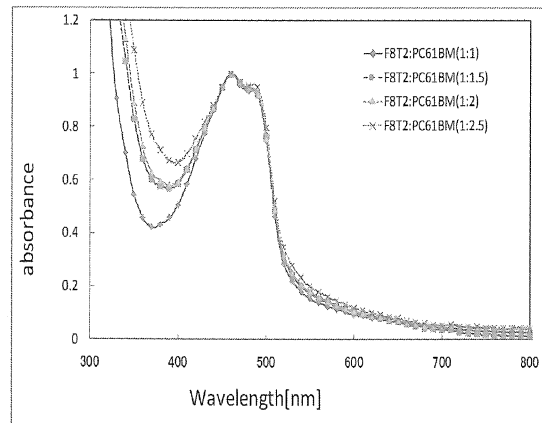


図 7 F8T2/PC61BM の濃度比率に対する各吸収スペクトル

クトルを示す。図8にF8T2/PC71BMの濃度比率に対する各吸収スペクトルを示す。

図7から分かることを以下に示す。

- ・光の吸収領域が400nm~500nmにある。
- ・PC61BMの割合が増えることで吸光度が上昇する。
- ・500nm以上の光を殆ど吸収しない。

以上の点から以下のことが分かる。

- ・太陽光スペクトルに比し、各試料では、吸収領域が400nm~500nmと狭い。

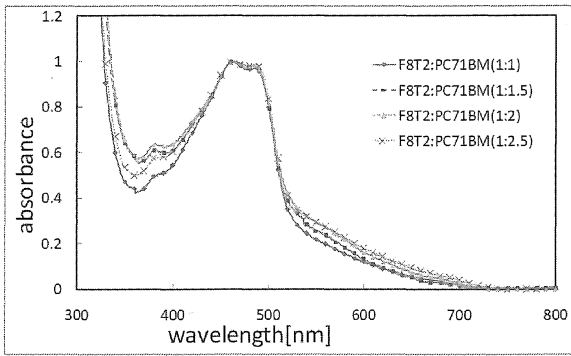


図8 F8T2/PC71BMの濃度比率に対する吸収スペクトル

図7と図8の比較から分かることを以下に示す。

- ・F8T2:PC71BM膜のPC71BMの割合が増えるにつれて長波長側における光の吸収量が大きくなっている。
- ・400nm~500nmに大きな光の吸収領域を示し、500nm~600nmについても小さな光の吸収領域を示す。
- ・F8T2/PC61BMよりF8T2/PC71BMの方が光の吸収領域が広がっている。

以上のことから以下のことが考えられる。

- ・PC71BMの割合が増えるにつれて長波長側の光の吸収領域が増えたのは、PC71BM自体が光の吸収領域を示すため、量が増えるにつれて光の吸収領域が増えたのではないかと考えられる。

以上UV-vis スペクトルの結果から、

F8T2:PC71BM(1:2.5) が最も広い光の吸収領域を示した。

#### 2-4. F8T2/フラーレン誘導体複合膜を活性層とした有機薄膜太陽電池の作製とその性能評価

表2で示した異なる8種類の活性層で有機薄膜太陽電池をそれぞれ作製した。図9に作製した太陽電池の構造図を示す。作製手順は表1で示したフローチャートと同様で、最後の工程でアルミ電極を成膜した。

図9から分かるように透明であるガラス基板からソーラシミュレータにより光を照射し、電流電圧特性を測定した。F8T2/PC61BMの太陽電池特性を図10に示す。また、F8T2/PC71BMの太陽電池特性を図11に示す。開放電圧、

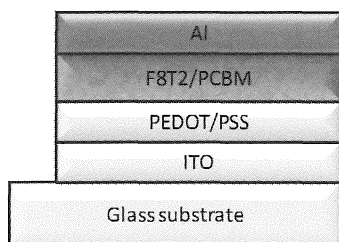


図9 作製した有機薄膜太陽電池の構造図

短絡電流、フィルファクター、変換効率といった太陽電池の諸特性を表4にまとめた。

表4 太陽電池の諸特性

	開放電圧[V]	短絡電流[mA]	フィルファクター[FF]	変換効率[%]
F8T2:PC61BM(1:1)	1.01	1.76	0.40	0.71
F8T2:PC61BM(1:1.5)	1.00	2.06	0.48	0.98
F8T2:PC61BM(1:2)	0.89	1.91	0.46	0.78
F8T2:PC61BM(1:2.5)	0.94	1.65	0.28	0.43
F8T2:PC71BM(1:1)	0.82	3.10	0.37	0.94
F8T2:PC71BM(1:1.5)	0.92	2.67	0.45	1.11
F8T2:PC71BM(1:2)	0.89	2.88	0.43	1.11
F8T2:PC71BM(1:2.5)	0.92	2.69	0.46	1.13

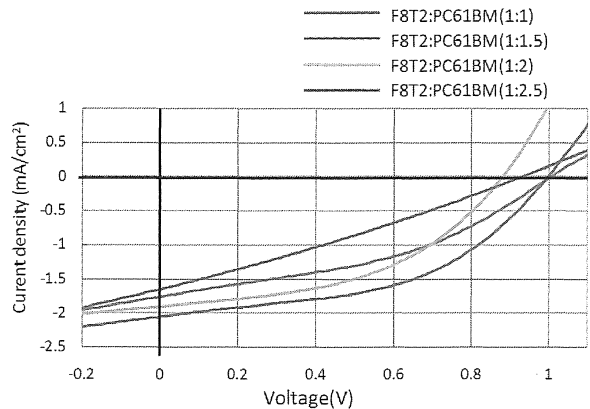


図10 F8T2/PC61BMのJ-V特性

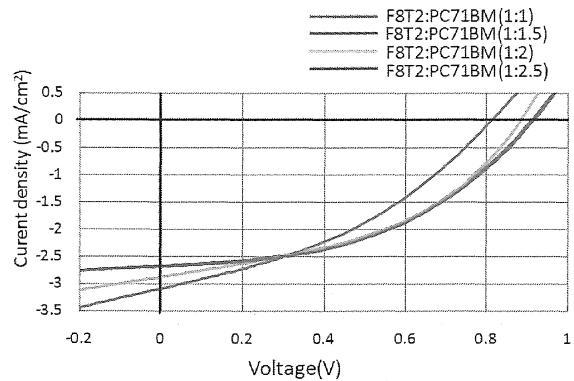
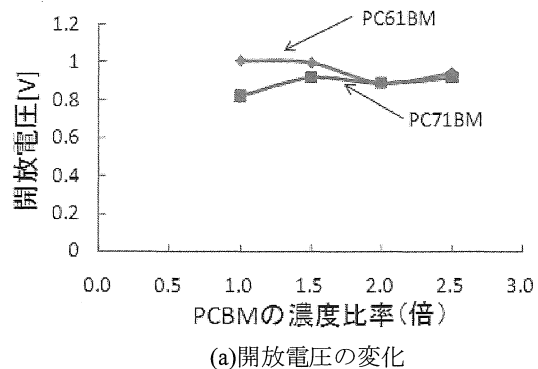
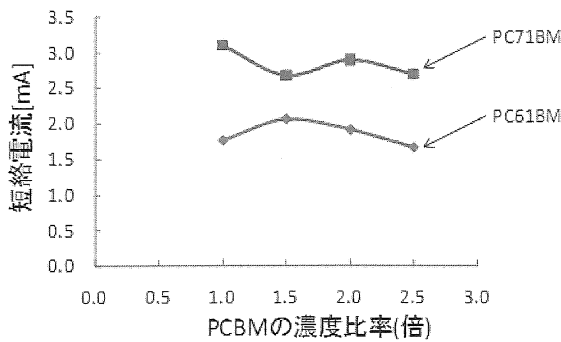


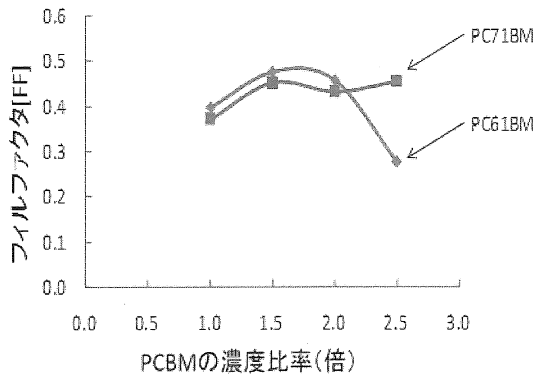
図11 F8T2/PC71BMのJ-V特性



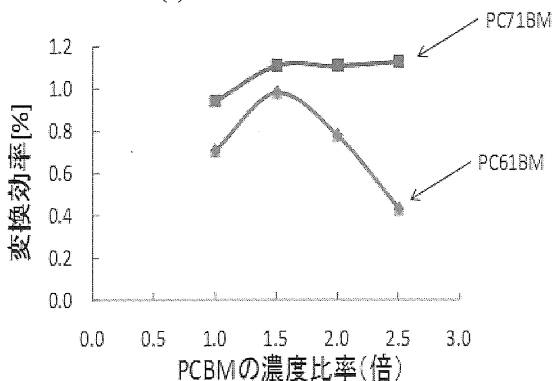
(a)開放電圧の変化



(b)短絡電流の変化



(c)フィルファクターの変化



(d)変換効率の変化

図 12 PCBM の濃度比率に応じた各種パラメータ

図 12 の(a)から分かるように開放電圧は P3HT/PCBM の活性層を用いた有機薄膜太陽電池に比し高い値をとっていることが分かる。これは図 2.8(p.11)からわかるように、F8T2 と PCBM の HOMO-LUMO 間のバンドギャップが大きいことが原因であると考えられる。

(b)から分かるように、従来の P3HT と比べると短絡電流は小さくなる。これは UV-vis スペクトルの結果から F8T2 は光の吸収波長領域が P3HT 等と比べ狭い。よって、発生する励起子が少なくなり発生キャリアが減少し電流が小さくなったと考えられる。次に、PC61BM の場合と PC71BM の場合を比較すると全体的に PC71BM を使った方が高い電流を示していることが分かる。これは UV-vis スペクトルから分かるように光の吸収領域が PC71BM の方が広いからである。

(c)から分かるように、PC61BM に比し PC71BM のフィルファクターが高いことが分かる。

これは、F8T2/PC71BM 複合膜に顕著なように、活性層内のネットワークが向上していることに起因する。

(d)からわかるように、変換効率で最も高い値をとったのは、F8T2/PC71BM の濃度比率(1:2.5)のものである。これは、PC71BM を多く入れたことで FF が改善され変換効率が高くなったのではないかと考えられる。次に、PC61BM を使った場合では、濃度比率が(1:1.5)のものが最も高い変換効率を示した。これは、短絡電流とフィルファクターが最も高い値を示したためと考えられる。最後に、PC61BM と PC71BM を使った場合では、変換効率が PC71BM の方が高いことが明らかになった。これは PC71BM 凝集体に密接に関連する。

### 3. 結語

本研究では、異なるフラーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池の作製することにより以下の点を明らかにすることができた。この研究を行うに当たり使用した p 型半導体材料である F8T2 では、高い開放電圧を示した。ここで、研究目的で述べたように p 型半導体と n 型半導体の HOMO-LUMO 間のエネルギーバンドが開放電圧に密接に関係することを実証できた。

次に、異なるフラーレン誘導体を用いることで、短絡電流の変化を確認することができた。PC61BM より PC71BM の方が高い短絡電流を示した。これは、光の吸収波長領域が PC71BM の方が広くなり、高範囲の波長領域を吸収しているからと考えられる。

以上の点から、PC71BM の方が短絡電流向上の面で優れているため他の p 型半導体と組み合わせ更なる効率向上を目指す必要がある。

### 謝辞

本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援プロジェクト #S1001033 の援助を受けて行われた。

### 参考文献

- 1) T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharder, K. Hingerl, C. J. Brabec, Adv. Funct. Mater., 20, p. 1592(2010)
- 2) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, Adv. Mater., 22, p. 1(2010)
- 3) J. H. Huang, C. Y. Yang, Z. Y. Ho, D. Kekuda, M. C. Wu, F. C. Chien, P. Chen, C. W. Chu, K. C. Ho, Organic Electronics, 10, p. 27(2009)
- 4) G. Yu et al., Science, 270, p. 1789(1995)
- 5) J. Xue et al., Adv. Mater., 17, p. 66(2005)
- 6) 吉田隆, 『薄膜太陽電池の開発最前線』, NTS, 2005 年