

導電性高分子を電極とした有機薄膜太陽電池の開発

Development of the organic thin film solar cell using the conductive polymer as the electrode

落合 鎮康[†], 廣瀬 頌次郎[†], 津田 紀生[†], 山田 諄[†], 橋川 勝規^{††}
Shizuyasu Ochiai[†], Shojiro Hirose[†], Norio Tsuda[†], Jun Yamada[†], Katunori Hasikawa^{††}

Abstract In this study, as substitution of ITO widely known of a transparent electrode used for an organic thin film solar cell we have paid attention to PEDOT/PSS film. Since the electrostatic interaction of PEDOT/PSS molecule becomes weaker by adding polar organic solvents, such as EG and DMSO, PEDOT/PSS promotes PEDOT nano structure. The nano structure improves hole carrier mobility. Therefore, the resistance between electrode and PEDOT/PSS layer decreases and the parallel resistance of the PEDOT/PSS layer increases by it. Decrease of the series resistance and increase of the parallel resistance are the factors improving the short-circuit current density and open-circuit voltage of the organic thin film solar cell. Moreover, when the multi-PEDOT/PSS layers were formed, the characteristics of multi-PEDOT/PSS layers were performed by the J-V characteristics and transmissivities of multi-PEDOT/PSS. The transmissivity of the multi-PEDOT/PSS film decreases with the number of the layer. The relation between the decrease of series resistance and increase of parallel resistance was closely shown to the decline of transmissivity.

1. 緒言

今日、火力発電に変わり温暖化や資源の枯渇、環境破壊などの心配のないクリーンなエネルギーを作ることができる発電方式が注目を集めている。その中でもほぼ無尽蔵と言ってもいいエネルギーである太陽光を利用した発電が注目を集めている。太陽が地球に供給し続けている膨大なエネルギー量は 85000TW で人類が利用可能な 1000TW で有ると言われている¹⁾。人類が現在年間消費する総エネルギー13TW を考えると利用可能な太陽エネルギーの 0.0013%に過ぎない。太陽エネルギーには様々な利用法があるが、最も便利な利用形態は電力である。しかしながら、太陽電池の購入価格が高価なため、その普及率は低いのが現状である²⁾。

現在使われている太陽電池は、原料としてシリコンなどの無機物を利用している。そのため、高温度を使用したり、高真空装置を使う必要が生じたりするため、素子価格が高額になってしまう。太陽電池が常温・常圧で製造できれば、その分コストダウンが可能になる。そのことを可能にするのが、有機物を用いた有機薄膜太陽電池である。

[†] 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

^{††} NDS(株) (名古屋市)

2. 有機薄膜太陽電池の基本構造

有機薄膜太陽電池の基本構造を示す。有機薄膜太陽電池は活性(発電層)を二種類の電極で挟む素子構造が基本となっている。二種類の電極の打ち片方は透明電極で、おおくの場合はITO が用いられる。もう片方にはアルミニウムなどの金属が多く用いられている。



図1 有機薄膜太陽電池の概念図

また、各電極と活性層の間にはバッファ層を挟む場合が多い。バッファ層にはキャリア(電子・正孔)の選択性を改善させ整流性を向上させる効果がある。図1に一般的な有機薄膜太陽電池の概念図を示す。

3. 本研究で使用いた材料

ホール輸送層として PEDOT:PSS を用いた。図2に分子構造を示す。PEDOT:PSSには以下の様な特徴がある。

1. 水溶性であるため、容易に成膜することができる。
 2. 有機溶媒に対して不溶であるため、活性層などを積層することができる。
 3. 薄膜状態での光透過性に優れている
 4. 高い導電性を有している。
- などの優れた特性を有する。しかし、水溶性であるためデバイスへ悪影響を与える恐れもある。

本研究では Heraeus 社製の PEDOT:PSS CleviosTMPH1000 を使用した。CleviosTMPH1000 はジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコール(EG)などの導電性向上剤を使用することで、900~1000S/cmの導電性を得ることができる。PEDOT:PSSは疎水性のPEDOTを核とし、親水性のPSS分子がそれを囲む殻となったコアシェル構造をしたミセルを形成している。薄膜を作成すると、PEDOT分子が配向しやすくなること、極性溶媒であるEGやDMSO添加により分子配向が促進される。その結果、PEDOT:PSSの電気伝導性が向上する³⁻⁵⁾。

アクセプタとしてPC₇₁BMを用いた。図3にPC₇₁BMの分子構造を示す。

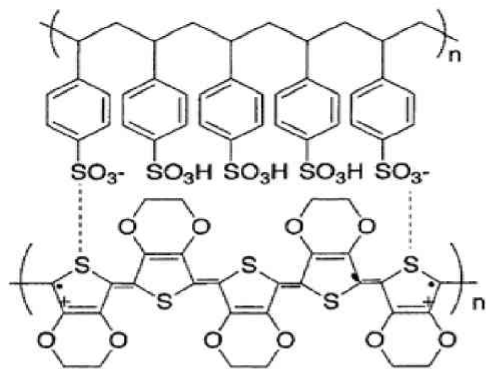


図2 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
: nol(vstvenesulfonate) [PEDOT:PSS]

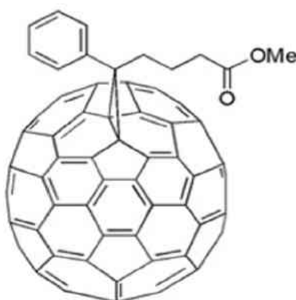


図3 [6,6]-Phenyl-C₇₁-Butyric Acid Methyl Ester
[PC₇₁BM]

P型材料としてPoly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] [PCDTBT]を用いた。

有機薄膜太陽電池において、赤外領域までの幅広い光吸収特性を得るにはドナー(D:電子供与体)材料のバンドギャップを狭くする必要のあるのに対し、高い開放電圧を得るにはドナー材料のHOMO準位とアクセプタ(A:電子受容体)材料のLUMO準位の差を大きくする必要がある。そのため、近年、より広い吸収波長領域と高い開放電圧を求め、狭いバンドギャップと深いHOMO準位を持ったドナー材料の開発が盛んにおこなわれている。図4にPCDTBTの分子構造を示す。

PCDTBTを用いた有機薄膜太陽電池に関する初めての論文はLeclerc⁶⁾らによるもので光電変換効率(Power Conversion Efficiency; PCE)は3.9%を記録している。さらにSung Heum Park⁷⁾らがn型有機半導体にPC₇₁BMを用いアルミニウム電極と有機薄膜界面にTiO_xによるバッファ層(電子輸送層)を挿入したバルクヘテロ型接合の太陽電池において光電変換効率6.1%を記録するなど注目を集めている。

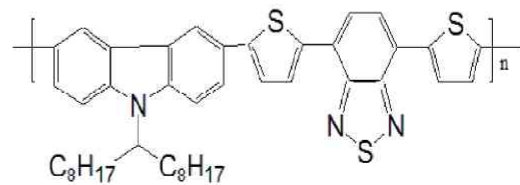


図4
Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-
-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzo
thiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]

4. 膜評価方法

紫外・可視分光光度計(UV/Vis spectrometer)
試料の吸光度を島津製の紫外可視分光光度計で測定した。

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; SPM)
試料表面のモロフォロジーをナノレベルで観察する。SPMはエスアイアイ・ナノテクノロジー社製 S-imageを用いた。

実験1 PEDOT:PSSに対するEG添加の効果と太陽電池特性
素子作成手順

有機薄膜太陽電池の作成方法を示す。基板を中性洗剤、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄した。洗浄時間はそれぞれ10分間行なった。真空紫外線を10分間照射し、浸水処理を施した。

PEDOT:PSSを表1の条件で成膜した。乾燥条件は120°C、15分間とした。活性層は次の条件で成膜した。有機溶媒はクロロベンゼンを用いた。PCDTBT:PC₇₁BMの比は1:4(4.5mg:18.0mg)とし、溶液の濃度を2wt%とした。成膜は回転数1000rpm、回転時間60秒とした。最後に、真空蒸着法により金属電極(アルミニウム)を成膜した。

表1 PEDOT:PSSの製膜条件

EG	回転数	回転時間
添加なし	3000rpm	30秒
1v%添加	3000rpm	30秒
3v%添加	3000rpm	30秒
5v%添加	3000rpm	30秒

5. 測定結果および検討

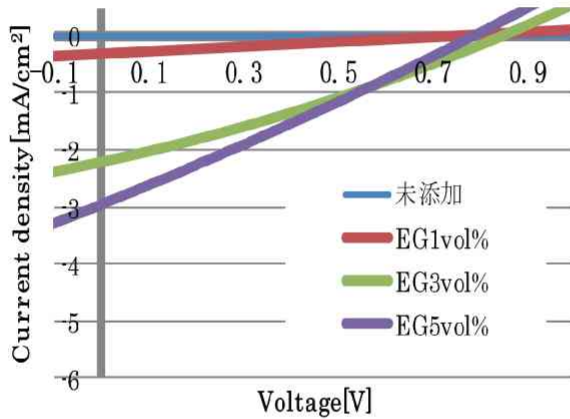
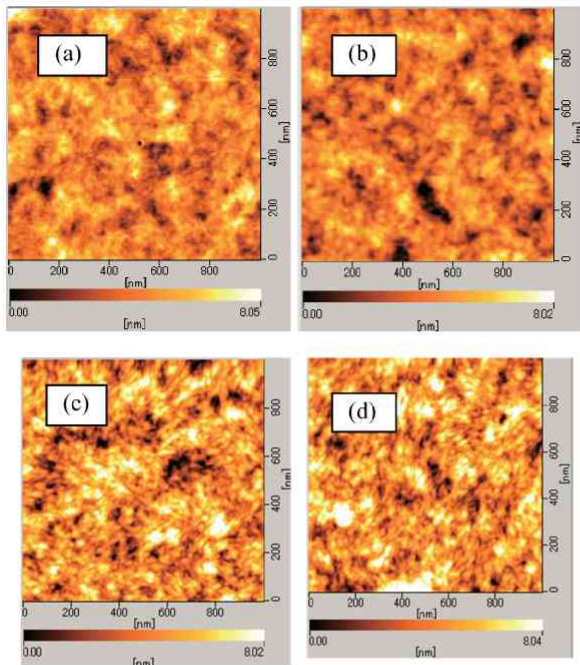


図5 EG添加量の異なるPEDOT:PSS薄膜を有する有機薄膜太陽電池のJ-V特性

表2 EG添加量による有機薄膜太陽電池特性パラメータ

	開放電圧 Voc (V)	短絡電流 密度 Jsc (mA /cm ²)	曲線因 子 FF	変換効率 η (%)
EG 添加 なし	0.75	0.02	0.32	0.004
EG1 v%	0.74	0.32	0.26	0.06
EG3 v %	0.85	2.25	0.29	0.55
EG5 v %	0.79	2.96	0.26	0.62



(a)添加なし,(b)EG 1v%添加, (c)EG 3v%添加, (d)EG 5v%添加

図6 EGの添加量を変化させたPEDOT:PSS薄膜表面のAFM形状像

図5にEG添加量の異なるPEDOT:PSS薄膜を有する有機薄膜太陽電池のJ-V特性を示す。表2にEG添加量の異

表3 (a)添加なし,(b)EG 1v%添加,(c)EG 3v%添加,(d)EG 5v%添加のPEDOT:PSS薄膜表面の自乗平均面粗さ(RMS), 膜抵抗, 最大高低差(P-V)

	自乗平均面粗 さ(RMS)[nm]	膜抵抗 [kΩ]	最大高低 差 (P-V)[nm]
EG 添加なし	1.4	1000	71.8
EG 1v%添加	1.6	100	31.1
EG 3v%添加	1.9	1.2	33.0
EG 5v%添加	1.8	0.8	31.9

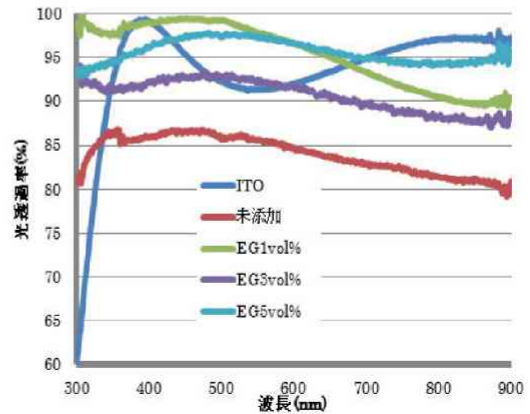


図7 EGの添加量を変化させた時のPEDOT:PSS薄膜の光透過率

なる PEDOT:PSS 薄膜を有する有機薄膜太陽電池パラメータを示す。図6にEGの添加量を変化させたPEDOT:PSS薄膜表面のAFM形状像を示す。さらに、表3に(a)添加なし,(b)EG 1v%添加,(c)EG 3v%添加,(d)EG 5v%添加のPEDOT:PSS薄膜の自乗平均面粗さ(RMS), 膜抵抗, 最大高低差(P-V)を示す。

図5より、EGを添加したPEDOT:PSS電極を有する有機薄膜太陽電池はEGを添加していないものと比較し、短絡電流密度が向上した。また、添加量を増すと短絡電流密度が大きくなった。しかし、EGの添加量をさらに増すとスピコートでは均一な薄膜を得ることができなくなった。表2にEG添加量による有機薄膜太陽電池特性パラメータを示す。

図6のAFM形状像から、未添加及び1v%添加では見られないが、3v%、5v%では円筒状の粒子が現れ、粒子同士の配向の向上も観察された。この配向性の向上によりキャリアの移動度が向上し、導電性が増大し効率の向上につながったことが示唆される。表3にEGの添加量増大により膜抵抗値が低下することを示す。次に、紫外・可視分光装置(島津製作所製UV2450)によるEGの添加量を変化させたPEDOT:PSS薄膜の透過率測定を行った。

図7に紫外・可視分光装置によるPEDOT:PSS電極の透過率測定結果を示す。PEDOT:PSSにEGを添加したものと、未添加のものを比較するとPEDOT:PSSにEGを添加した事で光透過率が向上した。これはPEDOT:PSSに対し高沸点溶媒であるEGを添加したことでPEDOT:PSSの結晶性が向上したことが考えられる。EGを添加したことにより、AFMで見られたPEDOTの配向性の向上とそれに起因する導電性の向上がPEDOT:PSSの結晶性の向上と密接に関係することを意味する。

実験 2 EG を添加した PEDOT:PSS 電極の成膜回数と J-V 特性の関係

表 4 PEDOT:PSS の製膜条件

EG	成膜回数	回転数	回転時間
未添加	0	3000rpm	30 秒
5 v%添加	2	3000rpm	30 秒
5 v%添加	4	3000rpm	30 秒

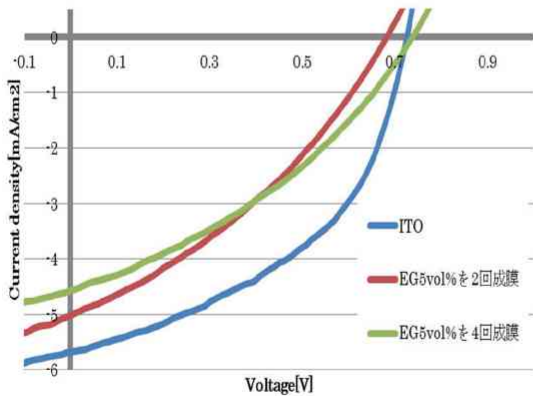


図 8 EG を添加した PEDOT:PSS 薄膜の成膜回数を変化させた PEDOT:PSS 層を有する有機薄膜太陽電池の J-V 特性

表 5 EG を添加した PEDOT:PSS 薄膜の成膜回数を変化させた PEDOT:PSS 層を有する有機薄膜太陽電池パラメータ

	開放電圧 V_{oc} (V)	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	曲線因子 FF	変換効率 η (%)
ITO 電極	0.73	5.68	0.46	1.91
成膜回数 2 回	0.68	5.02	0.34	1.20
成膜回数 4 回	0.72	4.50	0.38	1.26

製膜条件

実験 1 の結果を元に、成膜回数を変化させることで PEDOT:PSS 電極の膜厚を制御し、膜厚と J-V 特性の関係

製膜手順

洗浄した基板に表 4 の条件で PEDOT:PSS を成膜した。乾燥条件は 120°C、15 分間とした。他の作製条件は全て実験 1 と同じである。実験 1 で最も低い抵抗値と、高い変換効率を示した条件である EG 5 v% を添加した。PEDOT:PSS 電極の製膜回数を、2 回、4 回と増やし、有機薄膜太陽電池を作製し J-V 特性を測定した。

図 8 に EG を添加し成膜回数を変化させた PEDOT:PSS 層を有する有機薄膜太陽電池の J-V 特性を示す。

PEDOT:PSS 電極の成膜回数を増やしたことで、作製した太陽電池素子の J_{sc} と η が大幅に向上した。しかし、成膜回数 2 回の素子と 4 回の素子では、成膜回数 4 回の素子の方が J_{sc} の低い増加率を示している。これは、製膜回数による膜厚の増加が J_{sc} の増加を妨げる要因になっている事を示唆する。

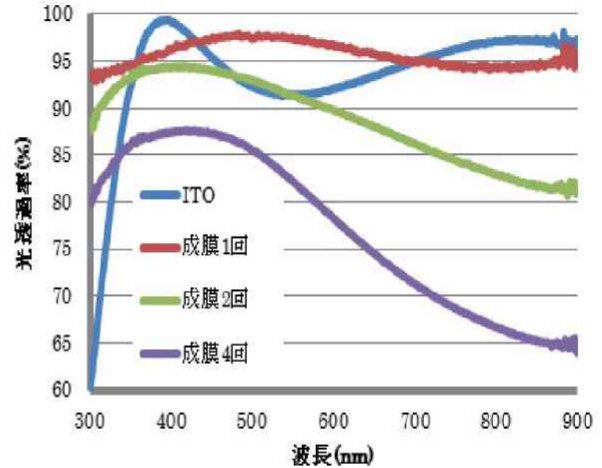


図 9 紫外・可視分光装置による、製膜回数を変化させた PEDOT:PSS 電極の透過率測定の結果

表 6 EG を添加し成膜回数を変化させた時の抵抗値

	抵抗値 [kΩ]	膜厚 [nm]
成膜回数 1 回	0.8	31.9
成膜回数 2 回	0.6	127.3
成膜回数 4 回	0.3	221.3

表 5 に EG を添加した PEDOT:PSS 薄膜の成膜回数を変化させた PEDOT:PSS 層を有する有機薄膜太陽電池パラメータを示す。EG を添加した PEDOT:PSS 薄膜の膜厚増大により変換効率が向上していることが分かる。しかし、成膜回数 2 回の素子と 4 回の素子では、成膜回数 4 回の素子の方が変換効率の増加率が低い。

次に、紫外・可視分光装置による、製膜回数を変化させた PEDOT:PSS 電極の透過率測定の結果を図 9 に、膜抵抗の結果を表 6 に示す。

製膜回数を変化させた場合の PEDOT:PSS 電極の膜抵抗の結果、膜厚の増大により膜抵抗値が減少する。また、紫外・可視分光装置による透過率測定の結果、成膜回数の増大により 400nm 付近では 10%程度、長波長側の透過率が最大で 30%程度低下していることがわかった。活性層である PCDTBT:PC71BM の混合膜が 400nm 付近に吸収ピークを持つことから、膜厚の増大により透過率の低下が J-V 特性で見られた J_{sc} 向上率の低下の原因であると考えられる。

6. 結言

本研究では、有機薄膜太陽電池に用いる透明電極として広く知られている ITO の代替として、PEDOT:PSS に着目した。PEDOT:PSS は EG や DMSO 等の極性有機溶媒を添加することにより、PEDOT 分子同士の静電相互作用が弱まるため、PEDOT 薄膜の結晶化度が向上する。EG による PEDOT:PSS 薄膜の導電率の向上は AFM による薄膜表面観察で見られた円筒状の粒子の配向と PEDOT 粒子の結晶性の向上に密接に関係することを示唆した。これにより、PEDOT 粒子間のキャリア移動度が向上し、素子直列、並列抵抗が減少し、効率の向上に繋がったと考えられる。PEDOT:PSS 薄膜の抵抗値が減少したことで、この電極を用いた有機薄膜太陽電池の短絡電流密度を向上

させることに成功した。また、各添加量において成膜回数を変化させ、J-V 特性及び透過率の測定・比較を行って、変換効率の向上したことを明らかにした。さらに、PEDOT:PSS 薄膜の成膜回数の増加に起因すると考えられる抵抗値の減少と、透過率の低下を示した。

参考文献

1) 産総研“太陽光発電の資源量”

https://unit.aist.go.jp/rcpyt/ci/about_pv/e_source/esource_2.html

2) Wikipedia“太陽光発電のコスト”

ja.wikipedia.org/wiki/太陽光発電のコスト

3) Shizuyasu Ochiai, Palanisamy Kumar, Kannappan Santhakumar, Paik-Kyun Shin, *Electronic Materials Letters*, **9**, (2013) 399

4) Jianyong Ouyang, Qianfei Xu, Chi-Wei Chu, Yang Yang, Gang Li, Joseph Shinar, *Polymer*, **45** (2004) 8443

5) Zurianti A. Rahman, Khaulah Sulaiman, Ahmad Shuhaimi and Mohamad Rusop, *Advanced Materials Research*, **501** (2012) 252

doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.501.2526)

6) N. Blouin, A. Michaud and M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **19**, (2007), 2295 DOI: 10.1002/adma.200602496

7) Sung Heum Park, *Proc. of SPIE*, **74160** (2009)