

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420267

研究課題名(和文) 静電塗布法でナノ構造・pn混合比率を制御した高効率有機薄膜太陽電池

研究課題名(英文) High efficiency organic photovoltaic cell with nano structure and controlled p-n ratio fabricated by electrospray deposition

研究代表者

福田 武司 (FUKUDA, Takeshi)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40509121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、静電塗布法を用いた有機薄膜太陽電池の特性向上を目的として、酸化亜鉛ナノファイバーの形成技術、膜厚方向でpn混合比率を制御する技術、溶媒蒸発時間制御によるポリマー配向制御などを検討した。酸化亜鉛ナノファイバーでは前駆体溶液中のPVPの分子量と添加量を制御することで、直径30 nm程度の微細な構造の作製に成功した。また、交互間欠静電塗布法を提唱して、パルス電圧で交互に2種類の材料を噴霧することで、任意の比率の薄膜の成膜を可能にした。さらに、溶媒蒸発時間が長いほどポリマーの配向することを初めて明らかにして、高い太陽電池特性につなげた。最終的には本手法を用いて8.6%の変換効率を得た。

研究成果の概要(英文)：In this research, we investigated the fabrication technique of ZnO nanofiber, controlled p-n ratio in a depth direction, and the controlling method of solvent evaporation time for realizing the high photovoltaic performance. The diameter of 30 nm was successfully achieved by optimizing molecular weight and concentration of PVP in ZnO precursor solution. In addition, the p-n ratio can be controlled by adding the pulsed voltage for the electrospray deposition method. Here, the each solutions were sprayed alternately, resulting in the blended films with different concentrations. Finally, the solvent evaporation time of droplet is found to affect the polymer orientation in the thin film, which results in the improved photovoltaic performance. As a result, the highest photoconversion efficiency of 8.6% was achieved by the electrospray deposition method.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 静電塗布法 溶媒蒸発時間 分子配向 ナノファイバー グラデーション

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、シリコンや化合物半導体の太陽電池と比較して製造エネルギーが低い。また、バルクヘテロジャンクション構造、逆型構造、タンデム化などで高効率化・長寿命化が容易なため、次世代の太陽エネルギー利用技術として期待されている。従来の印刷法を用いた OPV は、有機半導体材料をクロロベンゼンなどの有機溶媒に溶解し、成膜後に加熱アニールなどの結晶化プロセスを行う方法が検討されている。この製法では、熱プロセスによる製造コストの増加や周辺部材への負荷に加え、有害な有機溶媒の使用が懸念されている。今後本格的な OPV の実用化と市場開拓を進めるためには、太陽電池特性の向上に加えて、環境に影響を及ぼす化学物質の使用量の低減や有害化学物質を使用しない環境調和性に優れた OPV 製造プロセスの開発が求められる。また、前述のバルクヘテロジャンクション構造を加熱アニールなどの手法を用いずに直接形成可能な成膜技術も強く求められている。

上記の要求に対して、申請者は逆型有機薄膜太陽電池の実現を目的とした成膜技術 (静電塗布法) 及び有機ナノコロイドの形成手法を検討してきた。これまでの研究では主に機能分離した複数の溶媒を組み合わせて数 nm 程度まで表面を平坦化した有機薄膜の成膜技術が中心であった。その結果、比誘電率の高い有機溶媒を追加する手法で、通常の塗布プロセスと同程度の高い発電効率を有する有機薄膜太陽電池は実現してきた。

有機薄膜太陽電池では、電子捕集層としてゾル-ゲル法で酸化亜鉛や酸化チタンを形成、活性層には p 型と n 型のナノ粒子化した水分散コロイドを直接堆積し、導電性高分子 (PEDOT:PSS) と金属電極を積層することを目標としている。これまでにゾル-ゲル法の出発溶液に特殊なポリマーを添加し、これを静電塗布法で成膜することで酸化チタンや酸化亜鉛のナノファイバー構造が形成できることを実験的に確認してきた。ここで、静電塗布法は高電圧の印加で有機薄膜を成膜する手法である。そのため、印加する電圧を周期的に ON-OFF (パルス電圧を印加) することで、ナノファイバー構造の形状が制御できると着想した。また、複数のノズルを用いて p 型と n 型の水分散コロイド化した有機半導体材料を交互に成膜する交互間欠噴霧型静電塗布法を用いることで、p 型と n 型の有機半導体材料がナノサイズで混合した活性層が成膜できることも合わせて着想した。

## 2. 研究の目的

### (1) 酸化チタン・酸化亜鉛ナノファイバー・ナノ粒子の形成技術

静電塗布法によるナノファイバー・粒子構造の形成には、poly(vinylpyrrolidone) (PVP) などの高分子材料をゾル-ゲル法の前駆体溶液に添加する必要がある。そこで、PVP など

の分子量やゾル-ゲル法の前駆体溶液の組成を変化させて、直径が 20 nm 程度のナノファイバー・粒子形成技術を確立する。また、新しい試みとして通常の直流電圧でなく、パルス状の高電圧を印加することで、ナノファイバーやナノ粒子の形状を任意に制御できる条件を見出していく。ここでは、パルス電圧のパルス幅や ON-OFF 比、印加電圧、溶液の供給速度などを変化させて、20nm 以下の形状制御を可能とすることを目的とする。

### (2) 膜厚方向の pn 混合比率や結晶性を制御した有機活性層成膜技術

これまでに、p 型と n 型の異なる有機半導体溶液に交互にパルス電圧を印加する交互間欠噴霧静電塗布法を検討してきた。現時点までに混合比率の異なる pn 混合層の成膜に成功しており、時間と共に p 型と n 型の材料の塗布量を制御することで、膜厚方向に pn 混合比率を変化させることも可能である。そのため、本研究では、膜厚方向で pn 混合比率を 10~90% の範囲で制御した成膜プロセスを確立することを目的とする。

また、パルス電圧の ON/OFF 比で溶媒の蒸発速度を制御できることも明らかにしており、本手法を用いて OPV の高効率化に重要なバルクヘテロジャンクション構造の形成を熱処理せずに実現することも本研究の目的とする。p 型材料は P3HT や PCDTBT、n 型材料は PC<sub>61</sub>BM や PC<sub>71</sub>BM など比較的手取りが容易なもので原理確認をした後、OPV の高効率化が可能な新規有機材料も検討する。さらに、基礎的な成膜過程 (溶媒の蒸発に伴う有機半導体の結晶化) の解明のためにリアルタイムで吸収スペクトル測定を行う。また、pn 混合比率の評価には X 線光電子分光法を用いる。

### (3) 逆型有機薄膜太陽電池の試作・評価

前述の項目で得られた知見を参考にして、逆型 OPV の高効率化を実現する。無機電子捕集層の酸化チタンや酸化亜鉛のナノファイバー・ナノ粒子の形状や活性層中の p 型や n 型の有機半導体材料の結晶性や混合比率などは太陽電池特性に大きな影響を与える。本研究では、静電塗布法で形状制御した電子捕集層や活性層が太陽電池特性に与える影響を評価し、5% を超える高い発電効率を実現することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 酸化亜鉛のゾル-ゲル法の前駆体溶液として、2-methoxy ethanol (1.5 ml)、isopropanol (1.5 ml)、monoethanolamine (0.05 ml)、zinc acetate (0.15g)、分子量が 360,000 の PVP を一定時間 (一日程度) 攪拌してからエレクトロスピニング法で ITO 付きガラス基板上へ成膜した。また、酸化亜鉛ナノファイバーの形状を制御するために、PVP の濃度は 0.2~1.4 g/ml の範囲で変化さ

せた。さらに、ITO/ZnO ナノファイバー/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Au/Al という構造の素子を試作・評価した。

(2) P3HT と PC<sub>61</sub>BM をそれぞれ 1,2-Dichlorobenzene (DCB) に 2 mg/mL の濃度で溶解させ、Acetonitrile を 10 vol% 加えた 2 種類の溶液を調製した。これらの溶液をパルス幅 ( $x = 72 \text{ s} / y = 6 \text{ s} + x = 6 \text{ s} / y = 72 \text{ s}$ ) で交互間欠静電塗布法により 30 分間成膜を行い、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/Al という構造の素子を作製した。ただし、72 s/6 s 及び 6 s/72 s の 2 つパルス幅でそれぞれ同時成膜を行ったため、混合膜全体での P3HT/PC<sub>61</sub>BM 比は 1:1 とした。

(3) 太陽電池特性の向上にはポリマーの分子配向が重要であることが分かってきたので、溶媒蒸発時間の可視化と分子配向および太陽電池特性の評価を行った。ここでは、ラマンスペクトル、紫外可視吸収スペクトル、微小角入射 X 線解析などの評価を行い、低バンドギャップポリマーである PTB7-Th の分子配向・結晶子サイズなどを評価した。

#### 4. 研究成果

(1) ゼル-ゲル法の前駆体溶液中の濃度や添加する PVP の添加量を変化させて、酸化亜鉛ナノファイバーの形状制御を検討した。その結果、ゼル-ゲル法の出発溶液のモル濃度が低いほど、また PVP の添加量が少ないほど酸化亜鉛ナノファイバーの直径は細くなる傾向が得られた (図 1)。濃度 0.1M、PVP 添加量 0.06 g/ml の条件でナノファイバーの直径は 30 nm 程度となり、当初の目標値を達成した。また、この酸化亜鉛ナノファイバーから PVP を除去したものを電子捕集層として用いた逆型有機薄膜太陽電池では 2.31% の変換効率を実現した (図 2)。

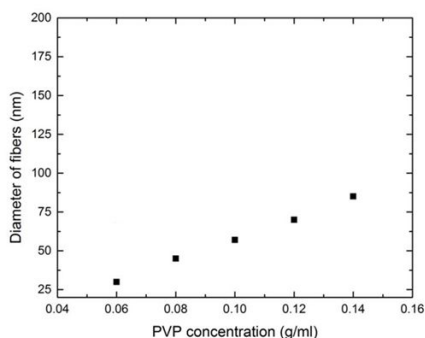


図 1. PVP 添加量と

ZnO ファイバーの直径の関係

(2) 交互間欠静電塗布法を用いた pn 混合比率を制御できるかを実証するために、P3HT と PCBM をそれぞれスプレーする時のパルス幅の比率を変化させることで、p-n 混合比率を制御する手法を試みた。パルス波形を (24 s/6 s) ~ (6 s/24 s) まで変化した 9

つのサンプルを作製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。また、この結果から P3HT と PCBM のピーク強度の比率を計算することで、混合比率を見積もった (図 3)。この結果から、電圧 ON 時間の比率通りに目標値である 10 ~ 90% の範囲での p-n 混合比率も制御できていることが分かる。したがって、パルス幅の比率を変化させることで p-n 混合比率を制御することに成功した。

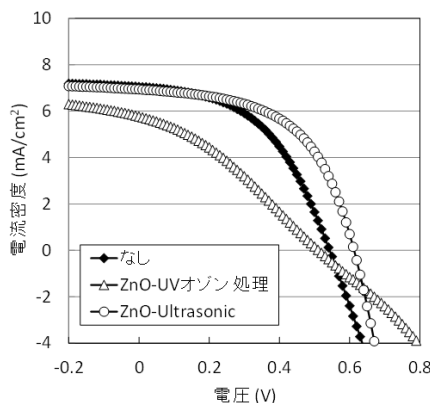


図 2. ZnO ナノファイバーを用いた OPV の電流密度-電圧特性

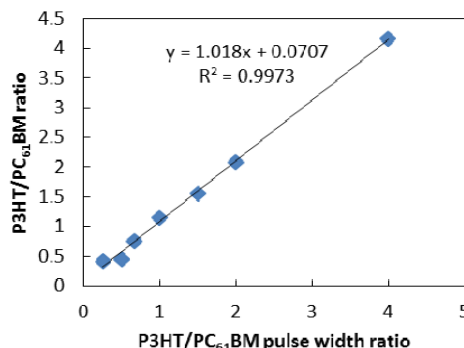


図 3. P3HT:PCBM の混合比率の パルス電圧幅依存性

P3HT と PCBM の混合比率を変化させた薄膜を堆積することで、膜厚方向でグラデーション構造をとる膜を成膜した。まず P3HT リッチな層として (72 s/6 s) のパルス幅比率で成膜し、その後 (6 s/72 s) で PCBM リッチな層を、それぞれ同時塗布を行って成膜した。この膜を活性層に用いた太陽電池の電流密度-電圧曲線を図 4 に示す (比較として、(6 s/6 s) で作製した reference 素子の結果も記載する)。グラデーション構造を用いることで、太陽電池特性を向上させることに成功した。特に、短絡電流密度の上昇が顕著である。これは、活性層をグラデーション構造にすることで電荷分離したキャリアの輸送特性が向上し、効率良くキャリアを外部に取り出せていることに由来すると考えられる。

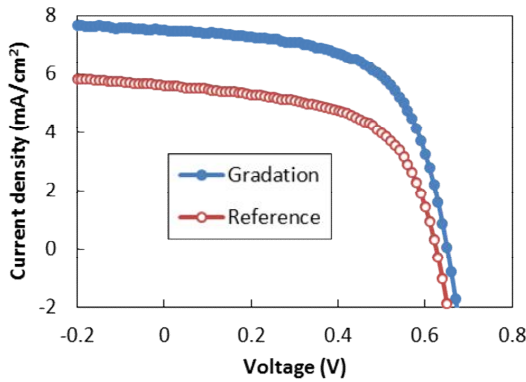


図 4. 均一層 (Reference) と  
グラデーション構造 (Gradation) を  
有する P3HT:PCBM 薄膜を用いた OPV の  
電流密度-電圧特性

(3) 溶媒蒸発時間 ( $t_e$ ) の違いによる P3HT:PC<sub>61</sub>BM 膜の配向及びデバイス特性変化を評価するために、 $t_e$  を DCB で 0.08-2.73 秒、chlorobenzene (CB) で 0.03-0.35 秒と制御した。図 5 に P3HT:PC<sub>61</sub>BM 膜の太陽電池特性の  $t_e$  依存性を示す。 $t_e$  の上昇に伴い、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) 及び曲線因子 (FF) が顕著に上昇し、変換効率 (PCE) が上昇するが開放電圧 ( $V_{oc}$ ) はほとんど変化しない傾向が得られた。この結果は有機薄膜太陽電池から取り出される電荷の量が増加したことを示し、内部構造の改善に起因するものと考えられる。

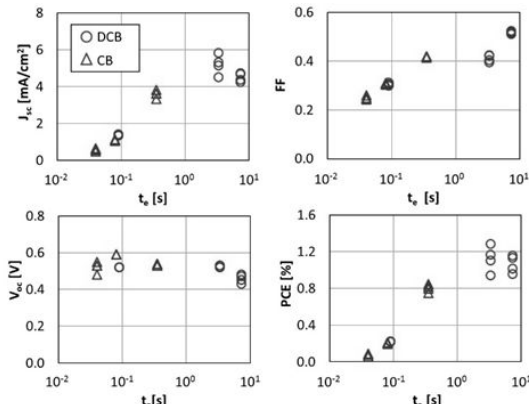


図 5. P3HT:PCBM を用いた場合の  
溶媒蒸発時間と太陽電池特性の関係

高効率な有機薄膜太陽電池が実現可能であるとして注目されている低バンドギャップポリマーの PTB7-Th を用いて、P3HT 同様  $t_e$  の違いによる配向変化及びデバイス特性変化を評価した。図 6 に PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM 膜の太陽電池特性の  $t_e$  依存性を示す。P3HT 同様、 $t_e$  の上昇に伴い、 $J_{sc}$  及び FF が上昇し、PCE が上昇するが  $V_{oc}$  はほとんど変化しない傾向が得られた。このことから、ポリマーの分子構造の違いに依存せず、 $t_e$  の違いにより

デバイス特性が変化することが分かった。

図 7 に 2D-GIWAXD の二次元回折像から得られたエッジオンパラメータ及び結晶子サイズの  $t_e$  依存性を示す。 $t_e$  の増加に伴って結晶子サイズは上昇するのに対して、配向方向は変化しないという結果が得られた。この結果は自己配向の仕方の相違を示すものであり、P3HT が側鎖により自己配向していくのに対し PTB7-Th は主鎖により自己配向することに起因するものと考えられる。

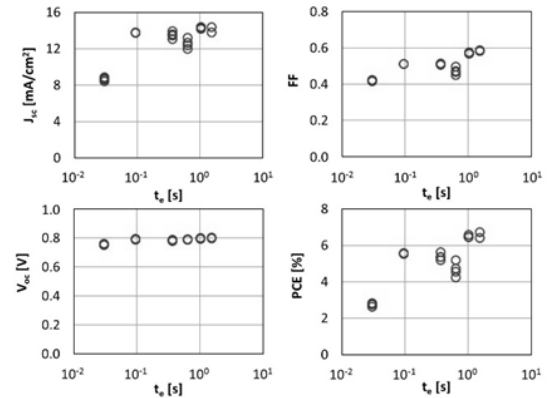


図 6. PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM を用いた場合の  
溶媒蒸発時間と太陽電池特性の関係

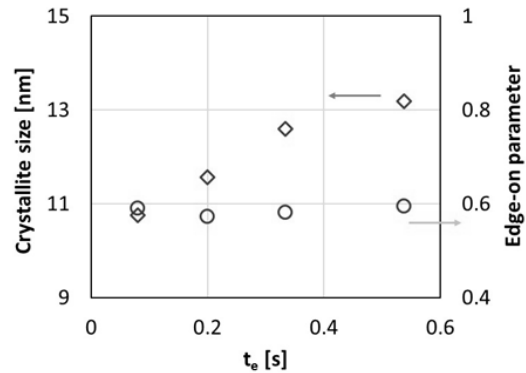


図 7. PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM を用いた場合の  
結晶子サイズとエッジオンパラメーターの  
溶媒蒸発時間依存性

以上の結果を総合して、交互間欠型静電塗布法においては、パルス電圧の導入で pn 混合比率の制御および膜厚方向でなだらかに混合比率を変化させる技術の確立に成功した。また、溶媒蒸発時間というパラメータに着目して、新規に開発した溶媒蒸発時間可視化システムを用いた評価を行った。その結果、溶媒蒸発時間とポリマーの配向には明確な相関関係を見出して、太陽電池特性の向上につなげた。これらの技術を総合して、静電塗布法を用いた OPV で 8.6%を実現した。

Toshifumi Kobori, Takeshi Fukuda, Akihiro Takahashi, Asuki Toda, Norihiko Kamata, Yudai Uratani, Influence of Annealing Temperature for ZnO layer on Photoconversion Efficiency of Organic Devices, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, accepted for publication.

Takeshi Fukuda, Asuki Toda, Kazuya Takahira, Daiki Kuzuhara, Noriyuki Yoshimoto, Improved performance of organic photovoltaic cells with PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM by optimizing solvent evaporation time in electrospray deposition, *Organic Electronics*, 査読有, accepted for publication.

Takeshi Fukuda, Yudai Uratani, Inverted Organic Photovoltaic Cell with ZnO nano-rod structure, *Electrochemistry*, 査読有, vol.85, pp.249-252 (2017).

DOI: 10.5796/electrochemistry.85.249.

Kazuya Takahira, Asuki Toda, Katsumi Suzuki, Takeshi Fukuda, Highly efficient organic photovoltaic cells fabricated by electrospray deposition using a non-halogenated solution, *Phys. Status Sol. (a)*, 査読有, vol.214, 1600536 (2017).

DOI: 10.1002/pssa.201600536.

Yingjie Liao, Takeshi Fukuda, Norihiko Kamata, Improved morphology of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) thin films for all-electrospray-coated organic photovoltaic cells, *Advances in Materials Science and Engineering*, 査読有, Article ID 9734854 (2016).

DOI: 10.1155/2016/9734854.

Asuki Toda, Kazuya Takahira, Katsumi Suzuki, Takeshi Fukuda, Miru Hirahara, Norihiko Kamata, Zentaro Honda, Spectroscopic Study of P3HT:PCBM Deposited by Electrospray Deposition, *Polymer Bulletin*, 査読有, vol.73, pp.2457-2462 (2016). DOI: 10.1007/s00289-016-1673-8.

Toshifumi Kobori, Norihiko Kamata, Takeshi Fukuda, Effect of annealing-induced oxidation of molybdenum oxide on organic photovoltaic device performance, *Organic Electronics*, 査読有, vol.37, pp.126-133 (2016).

DOI: 10.1016/j.orgel.2016.06.024.

Takeshi Fukuda, Asuki Toda, Kazuya Takahira, Katsumi Suzuki, Yingjie Liao, Masahiko Saito, and Itaru Osaka, Molecular ordering of spin-coated and electrosprayed P3HT:PCBM thin films and their applications to photovoltaic cell, *Thin Solid Films*, 査読有, vol.612, pp.373-380 (2016).

DOI: 10.1016/j.tsf.2016.06.019.

Takeshi Fukuda, Katsumi Suzuki, Noriyuki Yoshimoto, and Yingjie Liao, "Controlled donor-accepter ratio for application of organic photovoltaic cells by alternative intermittent electrospray co-deposition", *Org. Electron.*, 査読有, vol.33, pp.32-39 (2016).

DOI: 10.1016/j.orgel.2016.03.011.

. Katsumi Suzuki, Asuki Toda, Yingjie Liao, Takeshi Fukuda, Norihiko Kamata, Zentaro Honda, "Improved Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl):[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester Film by Pulsed Electrospray Deposition, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, vol.621, pp.124-128 (2015).

DOI: 10.1080/15421406.2015.1096443.

. Katsumi Suzuki, Takeshi Fukuda, Yingjie Liao, "Molybdenum Trioxide Thin Film Fabricated by Electrospray Deposition Method and Its Application for Organic Photovoltaic Cell", *PLOS ONE*, 査読有, vol.8, e106012 (8 pages) (2014).

DOI: 10.1371/journal.pone.0106012

Takeshi Fukuda, Asumi Suzuki, Yingjie Liao, Katsumi Suzuki, "Influence of spray conditions on droplet charge per unit volume for electrospray deposition", *J. Aerosol Science*, 査読有, vol.77, pp.38-49 (2014).

DOI: 10.1016/j.jaerosci.2014.07.006.

[学会発表](計57件)

Takeshi Fukuda, Raman spectroscopy of electrosprayed polymer thin film, International Conference on Molecular Spectroscopy, 2017.12, 講演決定 [Invited]

Takeshi Fukuda, Controlled inorganic surface by annealing process for organic photovoltaic cells, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (Suntec, Singapore), 2017.6, 講演決定 [Invited]

Takeshi Fukuda, Asuki Toda, and Takahira Kazuya, Raman spectroscopy and GIWAXD analysis of electrosprayed organic photovoltaic material, 2017 Global Conference on Polymer and Composite Materials (Guangzhou, China), p.11 (2017.5.25). [Invited]

Takeshi Fukuda, Asuki Toda, and Takahira Kazuya, Controlled molecular ordering of organic photovoltaic cell by electrospray deposition method, the 2017 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (Okinawa, Japan), abstract ID 24 (2017.5.27). [Invited]

Takeshi Fukuda, "Solution processed organic photovoltaic cells by electrospray

deposition method, 9th International Conference on Renewable Energy Sources (Kuala Lumpur, Malaysia) Plenary lecture 5 (2015.4.23) [Plenary]

Takeshi Fukuda, Katsumi Suzuki, Asuki Toda, Yingjie Liao, "Novel structure of organic photovoltaic cells fabricated by electrospray" EMN Meeting on Polymer, Energy Materials Nanotechnology (Orland, USA) pp.103-105 (2015.1.9) [Invited].

Takeshi Fukuda, Yingjie Liao, Katsumi Suzuki, Asuki Toda, "Electrospray as a polymer deposition method", The 2014 EMN Open Access Week (Chengdu China) pp.101-102 (2014.9.23) [Invited]

福田 武司, 分子配向を制御した有機薄膜太陽電池及び量子ドット太陽電池の電気化学的評価, 法政大学 マイクロナノテクノロジーセンター 第10回グリーンテクノロジーセミナー, 法政大学 (2017.3.6) [招待講演]

福田 武司, 有機エレクトロニクスを成膜技術の観点で制御する, 有機薄膜作製技術ミニワークショップ~成膜技術・評価・デバイス応用の最新動向~, 静岡大学 (2016.11.30) [招待講演]

福田 武司, 静電塗布法が創り出す積層型・高配向の有機薄膜太陽電池, 第17回産学交流会テクノカフェ, 埼玉大学 (2016.11.28) [依頼講演]

福田 武司, 戸田 明日来, 高比良 和也, 鈴木 勝己, 平原 実留, 静電塗布法を用いた有機薄膜の分子配向の制御, 2016年電子情報通信学会総合大会, 九州大学, CI-4-5 (2016.3.16) [招待講演]

福田 武司, 静電塗布技術の基礎と電子デバイスへの応用, 日本テクノセンターセミナー, 日本テクノセンターセミナー室 (2015.7.3) [セミナー]

福田 武司, 塗布型有機光電変換デバイスの新展開 - 材料と成膜技術からのアプローチ -, 中央大セミナー (2014.7.25) [招待講演]

他

〔図書〕(計 5 件)

Yingjie Liao, Takeshi Fukuda, Suxiao Wang, Electrospun Metal Oxide Nanofibers and Their Applications, Nanofiber Research - Reaching New Heights, InTech, Chapter 9, pp.169-190 (2016).

福田 武司, リアルタイムモニタリング機構を付与した静電塗布プロセス, 月刊ケミカルエンジニアリング, vol.61, no.12, pp.882-887 (2016).

福田 武司, 高効率な溶液のイオン化技術を利用した静電塗布成膜手法, 月刊ケミカルエンジニアリング, vol.61, no.4, pp.1-5 (2016).

福田 武司, 静電塗布プロセス, オーム社「先端 有機導体デバイス 基礎からデバイス物性まで」, 分担執筆, 第1章, 第4節, pp.32-40 (2015).

Takeshi Fukuda, Electro spray deposition method for fabricating organic photovoltaic cells, Advances in Energy Research 21, NOVA Science Publishers, Chapter 7, pp.125-139 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 静電塗布装置

発明者: 吉富 輝夫、福田 武司

権利者カルソニックカンセイ株式会社、国立大学法人埼玉大学

種類: 特許

番号: 特開 2016-43300

出願年月日: 2014 年 8 月 21 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 2 件)

名称: 有機薄膜の成膜方法とそれを用いて形成した太陽電池

発明者: 白井 肇、上野 啓司、福田 武司

権利者: 国立大学法人埼玉大学

種類: 特許

番号: 特許第 5945379 号

取得年月日: 2016 年 6 月 3 日

国内外の別: 国内

名称: 有機光電変換デバイス及び有機薄膜太陽電池並びにこれらの製造方法

発明者: 小堀 稔文、新井 克美、福田 武司、鎌田 憲彦

権利者: キヤノン電子株式会社、国立大学法人埼玉大学

種類: 特許

番号: 特許第 5653658 号

取得年月日: 2016 年 11 月 28 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/kamata\\_1/](http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/kamata_1/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福田 武司 (FUKUDA, Takeshi)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 40509121