

令和元年9月4日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05882

研究課題名(和文) 高耐久有機太陽電池を可能にする π -d相互作用を用いた相分離構造の制御研究課題名(英文) Control of phase separation in organic photovoltaic cells by π -d interaction

研究代表者

當摩 哲也 (Taima, Tetsuya)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：20415699

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)：塗布系有機薄膜太陽電池は、いわゆる印刷と同様の製膜法であるため、製造コストが大型の装置が必要な真空蒸着に比べて1/10以下となる超低コスト太陽電池として期待されている。有機薄膜太陽電池は、p型n型半導体を混合するバルクヘテロ層に、添加剤を加えることで相分離を制御し高性能化する。添加剤により高性能化した太陽電池は、数百時間程度の光照射下で発電を行い続けると内部の相分離が時間とともに構造変化してしまい、性能が低下する問題があった。共役-d軌道相互作用を用いた界面制御技術を応用すれば、添加剤を用いない相分離構造の制御が可能となる手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、 π -d相互作用による相分離成長メカニズムの解明のテーマを掲げ、IRRASによるBHJ内部構造の解析および相互作用の検討を行った。また、オリゴチオフェンでも分子配向制御を行い、さらに真空中でのアニール効果により性能向上することが分かった。さらに、CuIに代わる新規界面制御層の探索と製膜として、従来のCuI無機半導体だけではなく、共役平面が広がった基板や、基礎的評価のためのAu基板など様々な相互作用をもたらす材料の開発を行った。この成果は、添加剤に代わる新しい相分離構造の制御法となりうる基礎的な技術の構築であり、有機太陽電池の実用化に寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：Printed organic photovoltaic cells (OPVs) are expected to be ultra-low-cost solar cells with 1/10 production cost compared to vacuum deposition process for inorganic solar cells. Bulk heterojunction structures in OPVs are controlled by adding an additive. Unfortunately, the additive becomes the problem that the performance is degraded. We have developed the interface control technology using π -conjugated-d orbital interaction that enables control of phase separation structure without using the additive.

研究分野：有機デバイス

キーワード：分子配向制御 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

塗布系有機薄膜太陽電池は、いわゆる印刷と同様の製膜法であるため、製造コストが大型の装置が必要な真空蒸着に比べて 1/10 以下となる超低コスト太陽電池として期待されている。有機薄膜太陽電池は、p 型 n 型半導体を混合するバルクヘテロ層に、添加剤を加えることで相分離を制御し高性能化する。例えば、ベンゾジオフェン系半導体ポリマー (PTB7) と C70 誘導体 (PC₇₁BM) ではジヨードオクタン (DIO) をクロロベンゼン溶液に添加することでエネルギー変換効率が 3.9% から 7.4% に向上することが報告されている【Y. Liang et al. *Adv. Mater.* 22-20, E135 (2010)】。この論文で、添加剤により PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ層の相分離構造がナノ構造化し、発電に有効な相分離構造が創出されたことが電子顕微鏡で観察された。添加剤による相分離構造の制御は、有機薄膜太陽電池の高性能化に欠かせない技術となり、他の半導体ポリマー系に限らず、低分子塗布系やペロブスカイト太陽電池など塗布で製膜するすべての有機系太陽電池に高性能化をもたらす技術として常識となっている。しかし、添加剤により高性能化した太陽電池は、数百時間程度の光照射下で発電を行い続けると内部の相分離が時間とともに構造変化してしまい、性能が低下する問題が報告された【E-P. Yao et al., *Int. J. Photoenergy.* 2014, 952528 (2014).】。太陽電池の寿命は市販のシリコンで 30 年保証であり、低コストである有機薄膜太陽電池でも 10 年以上もしくはシリコン同等の耐久性がなければ市場には受け入れられない。添加剤に代わる新しい相分離構造の制御法の開発が必要となっている。現状では、半導体分子への置換基導入【I. Osaka et al. *Adv. Mater.* 26, 331 (2014)】の方法が開発されているが、このような手法は煩雑な化学合成プロセスが必要であり、製造コストが増大する問題があった。

2. 研究の目的

申請者は、真空蒸着による p 型半導体亜鉛フタロシアニンと n 型半導体 C60 の共蒸着型バルクヘテロ層の形成において、理想的な相分離構造を形成する新たな界面制御技術を開発した。すなわち、図 1 の顕微鏡写真のようにバルクヘテロ層は、通常の透明電極 ITO 上では均一に混合するが、無機半導体であるヨウ化銅 (CuI) 膜を挿入することにより柱状構造が構築される【當摩ら、*J. Appl. Phys.* 111, 103117 (2012)】。図 2 の通常の ITO 上は、有機分子の π 共役同士がファンデルワールス力より強い相互作用を持つので π - π スタックして分子が ITO 基板に垂直な配向を示す。しかし、無機半導体膜上では CuI の d 軌道と有機分子の π 共役の相互作用がさらに強いので、有機分子スタックが横向きに変わり、スタックが変わることでバルクヘテロ構造の相分離が柱状の理想構造となる。この相分離構造の

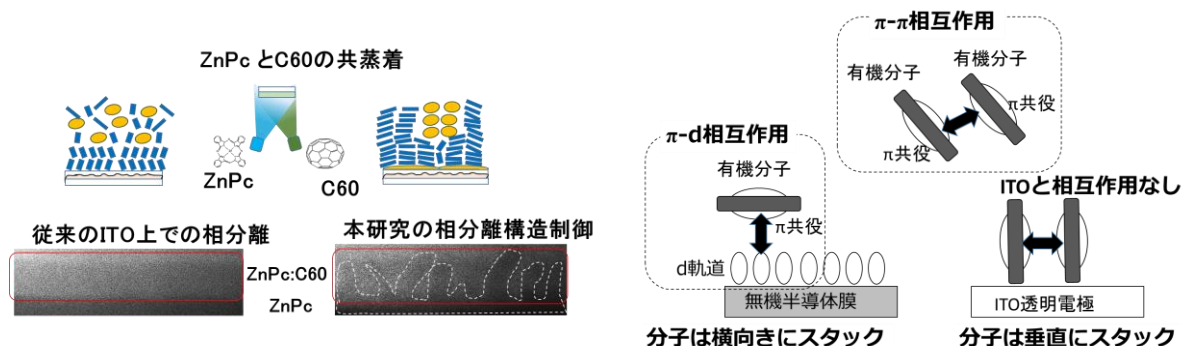


図 1 従来の ITO 上 (左) と本研究の無機半導体層上 (右) に共蒸着で製膜したバルクヘテロ層の断面電子顕微鏡写真。p 型半導体を白点線で囲っている。従来は均一に混合したものが、CuI 上では柱状になっている。これは、無機半導体の d 軌道と有機分子の π 軌道の相互作用で、有機分子スタックが横向きに変わり、スタックが変わることでバルクヘテロ構造の相分離が柱状の理想構造となった。

図 2 π -d 相互作用がある場合とない場合の分子スタック法の相違。通常は ITO との相互作用がなく、分子間の π - π 相互作用のみの場合は分子が垂直にスタックするが、無機半導体膜上の d 軌道により分子は横向きにスタックする。このスタックを制御することで相分離構造の制御を目指す。

制御により変換効率は2.4%から4.6%へ大幅な向上が見られた。この結果から、塗布型太陽電池の耐久性問題の解決のために、申請者が開発した π 共役-d 軌道相互作用を用いた界面制御技術を応用すれば、添加剤を用いない相分離構造の制御が可能になるのではないかと考えた。

3. 研究の方法

溶液中の溶媒が蒸発することで残存する分子や高分子が凝集して膜形成する塗布法は、 π 共役-d 軌道相互作用を活用することで“分子凝集つまり相分離構造のナノ構造化”を誘起することが推定される。このメカニズムを明らかにできれば、コストの面で圧倒的優位性を持つ塗布法での相分離制御による高性能化の実現が可能になることから、本研究では次の3つについて取り組む。

- ① π -d 相互作用による相分離成長メカニズムの解明
- ② CuI に代わる新規界面制御層の探索と製膜
- ③ 高分子もしくは低分子塗布系有機薄膜太陽電池への展開

4. 研究成果

■ 赤外分光による分子配向同定と相互作用の力の比較

図3にIR-RAS測定により算出した各基板上のZnPc:C60膜内におけるZnPc分子の配向パラメータSを示す。ZnPc分子の配向の指標としてPEDOT:PSS上およびCuI sub上に製膜したZnPc単膜の配向パラメータSを測定した。PEDOT:PSS上では $S = 0.73$ (図3- \blacktriangledown -)とZnPcはstanding-up配向であった。これはPEDOT:PSSとZnPc分子との間に相互作用がなく、ZnPc分子間の相互作用が強く自己凝集し基板上でstanding-up配向になったと考えられる。一方で、CuI sub上では π -d相互作用が生じるため、 $S = -0.13$ (図3- \blacklozenge -)とZnPcはlying-down配向になった。ZnPc:C60膜をPEDOT:PSS上、CuI sub上、およびZnPc sub上に製膜しZnPc分子の配向パラメータSを測定することで π -d相互作用および π - π 相互作用の配向制御効果を検討した。基板との界面近傍(膜厚10 nm以下)において配向パラメータSの値は、ZnPc sub上(図3- \bullet -)では $S = 0.07$ と、CuI sub上($S = 0.25$: 図3- \blacksquare -)および

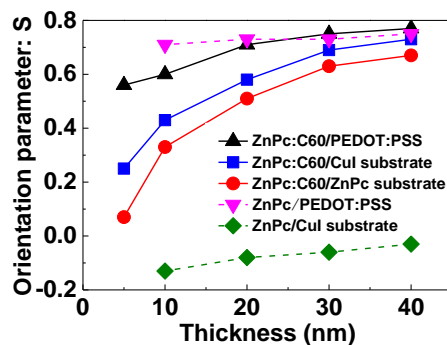


図3 ZnPc:C60膜の配向パラメータS

PEDOT:PSS上($S = 0.57$: 図3- \blacktriangle -)よりも小さく、ZnPc:C60膜中のZnPc分子がよりlying-down配向に制御されていた(図4)。

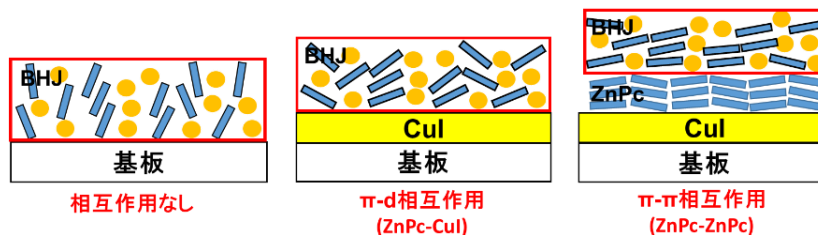


図4 ZnPc:C60膜の分子配向イメージ

ZnPc subはZnPc分子

が広がってできた基板であり、その上に製膜するZnPc:C60膜中のZnPc分子との間に強い π - π 相互作用を起こすと考えられる。この結果より、ZnPc分子間の π - π 相互作用がZnPc分子とCuIとの間の π -d相互作用よりも強いことが示唆された。

分子配向技術の実際の太陽電池素子への応用

次に、この分子配向制御技術を実際の太陽電池素子に応用展開した研究を紹介する。発電層のn型半導体材料として C_{60} や C_{60} 誘導体が用いられているが、高価であるという問題があり代替材料が必要と言われている。すでに代替材料としてSub

phthalocyanine (SubPc) を用いた高効率な素子が報告されており、本研究では n 型半導体材料に SubPc を用い、さらにエネルギー変換効率の向上のために、有機半導体分子の配向制御に注目した。

機薄膜太陽電池において、発電層で発生した励起子が分離し生じる電荷は基板に対して垂直方向に移動する (図 5)。また、半導体分子間における電荷の移動は、 π - π スタックを介して行われる。そこで有機半導体分子の配向を基板に対して寝た配向に制御し、 π - π スタックの重なる方向を基板に対して垂直にすることで有機薄膜太陽電池にとって最適な電荷の移動方向をとることができる。さらに、寝た配向では遷移モーメントと入射光が直交するので、光吸収が増加すると知られている。つまり寝た配向により制御励起子の発生量の増加や電荷の輸送効率を高め、素子性能を向上させることが可能となる。

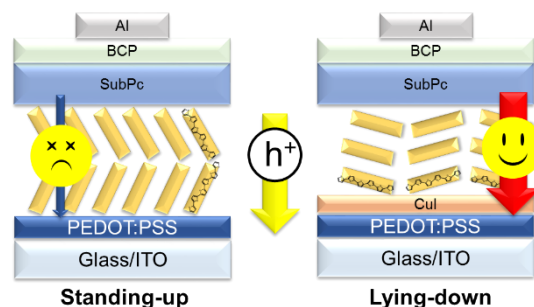


図 5 分子配向のイメージ図

今回、オリゴチオフェン低分子有機半導体について、無機半導体を下地層に用いて有機半導体分子の配向の制御を試みた。分子配向の評価には XRD 測定に加え、Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) 測定を用いた。IRRAS 測定は真空蒸着法による製膜を行いながら in-situ で測定することが可能で、数 nm 程度の極薄膜について分子配向に関する情報を得ることが出来る。さらに分子配向が有機薄膜太陽電池性能に与える影響を調査した。

ITO/PEDOT:PSS 上における 6T 分子の配向角は約 55 度であり、立った配向であった。これは PEDOT:PSS と 6T 分子の間に相互作用がなく、6T 分子間の相互作用が強く自己集合し基板上で立った配向になったと考えられる。Au 上では 6T の配向角が約 40 度の寝た配向であった。これは Au 原子のもつ d 軌道と 6T 分子の芳香環のもつ π 軌道が相互作用を起こすことでスタック時の距離が縮まり、寝た配向となると考えられる。数 10 nm の CuI ナノロッドを用いた ITO/PEDOT:PSS/CuI 上において、6T 分子の配向角は約 50 度の寝た配向であり、連続膜である Au 上と同等の配向角をとることが分かった。これは Au 上と同様に CuI-6T 間の相互作用が 6T 分子間の相互作用よりも強いためであると考えられる。また、XRD 測定によって 6T の分子配向を調査した。ITO/PEDOT:PSS 上で 6T 分子が立った配向、ITO/PEDOT:PSS/CuI 上における 6T 分子は寝た配向となった。IRRAS と同様の結果を得ることができ、IRRAS 測定による分子配向評価を支持する結果となった。分子配向の光吸収係数への影響を調査するため UV-vis 測定を行った。CuI を挿入することで 360 nm の 6T の吸収ピークの強度が約 2.5 倍増加し、さらに約 20 nm レッドシフトを確認した。この効果は太陽電池素子性能にも影響を与え、CuI を挿入した素子において、 J_{sc} の向上が見られ PCE の値が 1.5 倍となった。以上のことから、発電層の有機半導体分子の配向が素子性能に大きな影響を与えることが確認できた。

さらに素子作製の際、6T 蒸着後に一晩真空中に放置すると J_{sc} の増加により PCE が向上する手法を開発した。これは真空中に長時間放置することで、6T の結晶相がより熱力学的に安定な High temperature (HT) 相から Low temperature (LT) 相への転移が起きていることがわかった。真空中に放置し LT 相に転移させることで吸収係数が増加することを見出した。

以上の結果より、分子配向制御や結晶相を転移させる素子作製法により太陽電池素子の性能を向上させることに成功した。C₆₀ を用いない系における有機薄膜太陽電池の高性能化が示唆された。

③高分子もしくは低分子塗布系有機薄膜太陽電池への展開

上記の研究ではこれまで、低分子蒸着型太陽電池の性能向上に向けて分子配向制御の研究を進めてきた。金属化合物ヨウ化銅 (CuI) 基板上に Zinc Phthalocyanine (ZnPc) を蒸着すると、ZnPc が基板に対し寝た配向をとることを示している。これにより光吸収と電荷輸送効率が向上したことで、太陽電池素子の性能向上が達成した。本章では、蒸着プロセス

において確立された配向制御技術を、塗布プロセスにも応用できるか検討を行った。配向を制御するターゲット分子として、低分子バルクヘテロジャンクション型太陽電池で 10.08% の高効率で報告されている電子ドナー材料 DRCN5T (図 6) を用いた。DRCN5T は PEDOT:PSS 上では edge-on 配向をとることが報告されているが、更なる性能向上には face-on 配向が望ましい。本研究では分子配向を制御することで、低分子塗布型有機薄膜太陽電池の性能向上を図った。

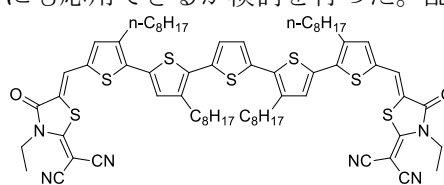


図 6 DRCN5T の分子構造

PEDOT:PSS、CuI 各基板上における DRCN5T 単膜の 2D-GIWAXS を測定した。Out-of-plane 方向における face-on 配向に由来するピークと edge-on 配向に由来するピークの強度比から face-on/edge-on 配向比を算出した。PEDOT:PSS 基板上においては、配向比は 0.028 だったが、CuI 基板上において配向比は 0.290 となり、配向比が 10 倍程度増大し、DRCN5T を face-on 配向に制御できたことが分かった。これは CuI の d 軌道と DRCN5T の π 共役との相互作用によるものと考えられる。PHJ 型素子と BHJ 型素子の I-V 特性を測定した。両素子において、CuI を挿入した場合は光吸収増大により J_{sc} が 10% 近く向上し、それにより PCE も 10% 近く向上した。また製膜性の改善のため新たに開発された、側鎖を分岐状アルキル鎖 (2-ethylhexyl) に置換した DRCN5T を用いて同様の実験を行い、分子配向に与える影響を調査した。PEDOT:PSS 基板上において配向比は 0.035、CuI 基板上において配向比は 0.036 となり、配向比に大きな違いは見られず、CuI による分子配向制御効果は確認できなかった。PHJ 型素子と BHJ 型素子の I-V 特性を評価した。PHJ 型素子と BHJ 型素子のどちらにおいても、CuI を挿入した素子では FF が減少したことで PCE が低下したことが分かった。側鎖が分岐状になった場合は分子が高くなったために CuI の d 軌道と DRCN5T の π 共役とのあいだに直接的な相互作用が働かず、分子配向を制御できなかったと考えられる。また素子内部においては CuI が単純な内部抵抗となったために、電荷輸送効率が低下し、性能が低下したと考えられる。

まとめ

本研究では、① π -d 相互作用による相分離成長メカニズムの解明のテーマを掲げ、I R R A S による B H J 内部構造の解析および相互作用の検討を行った。また、オリゴチオフェンでも分子配向制御を行い、さらに真空中でのアニール効果により性能向上することが分かった。さらに、② CuI に代わる新規界面制御層の探索と製膜として、従来の CuI 無機半導体だけではなく、 π 共役平面が広がった基板や、基礎的評価のための Au 基板など様々な相互作用をもたらす材料の開発を行った。これらの成果は、T. Chikamatsu, Md. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima, “Identifying Molecular Orientation in a Bulk Heterojunction Film by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy”, *ACS Omega* **3** (5), pp. 5678-5684 (2018) と T. Taima, Md. Shahiduzzaman, T. Ishizeki, K. Yamamoto, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, “Sexithiophene-Based Photovoltaic Cells with High Light Absorption Coefficient via Crystalline Polymorph Control”, *Journal of Physical Chemistry C* **121**, PP19699-19704 (2017) で成果を公開した。

③ 高分子もしくは低分子塗布系有機薄膜太陽電池への展開として、低分子塗布型応用し、分子配向制御による性能向上を達成し、その成果は、K. Yamamoto, Md. Shahiduzzaman, A. Yamada, T. Takaya, T. Chikamatsu, T. Koganezawa, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima, “Molecular orientation control of semiconducting molecules using a metal layer formed by wet processing”, *Organic Electronics* **63**, pp. 47-51 (2018) で論文化した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

〔学会発表〕 (計 6 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。