

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 22 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350092

研究課題名(和文)高分子材料創製を基軸とする高性能な逆型有機薄膜太陽電池構築のための基盤技術の確立

研究課題名(英文) Development of high-performance inverted thin film organic solar cell based on the synthesis of novel polymer

研究代表者

高橋 光信 (TAKAHASHI, KOHSHIN)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：00135047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：高効率かつ大気中安定な逆型有機薄膜太陽電池の開発を目的に、製膜性が良く、大きな開放光起電力の期待できる一連のフッ素を含むPTB系ドナー材料を創製した。フッ素導入率( $r$ )の増加につれてHOMOが深くなったものの、 $r=1$ では製膜性が低下した。 $r$ 値と電池性能の相関を調べるために、フラーレン誘導体とのブレンド膜の正孔移動度、原子間力顕微鏡によるモルフォロジー観察、微小角入射広角X線回折による配向・結晶化度の測定を行った。その結果、 $r$ 増加に伴うドメインサイズの減少、結晶化度と正孔移動度の減少が観測され、これら相反する因子の兼ね合いから、 $r=0.75$ のときに最適のエネルギー変換効率を示した。

研究成果の概要(英文)：To increase the open-circuit voltage of inverted polymer solar cells (PSCs) and to improve the productivity of film preparation, we synthesized novel polymers consisting of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and thieno[3,4-b]thiophene units (PTB-F), containing 4-fluorophenyl pendants as electron donor materials. We found that both the HOMO and LUMO were linearly deepened with an increasing TT-F content. Meanwhile, the solubility to chlorobenzene decreased with the increasing TT-F content. These polymers were used as electron donor materials in inverted-type PSCs. 4-Fluorophenyl pendants also influenced the morphology of the PTBFx:PC61BM blends, the crystallinity and orientation in the active layers, and hole mobility, which appear to be closely related to the photovoltaic properties. PTB-F75 bearing a moderate content of 4-fluorophenyl pendants provided superior performances with power conversion efficiency of 4.3%.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：有機薄膜太陽電池 新規ドナー材料 逆構造

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、「高温」や「高真空」等の高コスト化の要因となるプロセスが不要なため、飛躍的な低コスト化が可能な次世代太陽電池として注目されており、欧米を中心に活発に研究が行われている。研究代表者らは、酸化チタンや金のような化学的に安定な素材を電極として用いた「逆型」有機薄膜太陽電池を開発している。しかし、効率の面ではまだ不十分であり、本素子構造を活かして高効率化を達成するには、新規な有機発電材料の創製が不可欠である。

高分子系有機薄膜太陽電池では、太陽光スペクトルとの整合性が高い吸収特性を持つナローバンド共役高分子をドナー性有機半導体として利用できれば、光電変換に利用可能な光子数が増加し、変換効率が向上することが期待されている。ただし、単にナローバンド化するだけで変換効率が向上するとは限らず、アクセプターであるフラレン誘導体へ効率的に電子を移動するためのエネルギー準位のマッチングも重要な因子となる。さらに、バルクヘテロ接合構造の有機薄膜太陽電池では、ドナーとアクセプターのブレンド状態のモルフォロジーが“光誘起電荷分離”や“生成した電荷の輸送”に大きな影響を与えるので、高効率化のためには、混合形態や結晶化等のナノレベルの構造を精密に制御する必要がある。一方、高分子材料を有機半導体として用いる利点として、主鎖構造や側鎖の置換基を変えるだけで、光・電子物性や溶解性、アクセプター分子との相溶性をチューニングできる点が挙げられる。しかし、学術上かつ実用上の重要なテーマにもかかわらず、「分子構造と光電変換特性との相関」を系統的に調べている例は少なく、それぞれの因子を独立に最適化しているものがほとんどである。このような現状が学術的背景にある。

## 2. 研究の目的

素子開発グループと高分子材料合成グループの綿密な共同研究により、高性能有機薄膜太陽電池を開発するための汎用性の高い基盤技術を確立する。即ち、研究代表者らが開発した“高耐久性”かつ“大気中での作製や評価が簡単”という他には見られない特徴を有する“逆型有機薄膜太陽電池”と、「エネルギー準位・光吸収領域・溶解性などが容易に制御可能な新規“ナローバンド共役高分子”」を組み合わせることにより、有機発電材料の分子構造と光電変換特性との相関を系統的に調べ、バルクヘテロ接合型素子に高効率化をもたらすドナー性有機半導体材料の明確な分子設計指針を確立する。そして、本素子の高い耐久性を活かして電気特性を解析し、有機発電層中のキャリア移動度やモルフォロジーなどと相関させて素子性能を総理解することにより、短絡光電流、開放光電圧、フィルファクターの決定因子を解明

して、“高効率”かつ“高耐久性”の有機薄膜太陽電池を開発するための汎用性の高い基盤技術を確立する。

## 3. 研究の方法

### ・電子捕集層の作製

ビスアセチルアセトナト亜鉛を 2-メトキシエタノール：アセチルアセトン混合溶媒に溶解させることで、前駆体溶液を調製した。この溶液を ITO 基板に滴下し、スピコート法により製膜した。スピコート後、加熱処理を行うことにより ZnO 膜を作製した。

### ・発電層の作製

ZnO 膜上に種々の溶媒に溶解させた電子ドナー polymer:PCBM ブレンド溶液を滴下し、スピコート法によって発電層を製膜した。電子ドナー polymer としては、一般的な P3HT, PTB7 に加え、高分子材料合成グループが新規に合成した $\pi$ 共役高分子材料を用いた。

### ・正孔捕集層の作製

ドナー polymer:PCBM ブレンド膜上に PEDOT:PSS 水分散液をスピコートすることにより、PEDOT:PSS 膜を作製した。

### ・電極材料の作製

Au 電極を真空蒸着することで ITO/ZnO/PCBM:ドナー polymer/PEDOT:PSS/Au 素子を完成させた。

### ・素子の評価方法

この素子に  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  の擬似太陽光 (AM1.5G) を照射して、得られた電流-電圧曲線より電池素子の光電変換効率を算出した。また、交流インピーダンス測定により素子の内部抵抗を、SCLC 測定によりキャリア移動度をそれぞれ測定した。薄膜の物性評価は吸収スペクトル、AFM 測定、XRD 測定、GIWAX 測定により行った。

## 4. 研究成果

光電変換効率 (PCE) を決定する要因の一つである開放電圧 ( $V_{oc}$ ) はドナー材料の HOMO 準位とアクセプター材料の LUMO 準位の差に依存することが知られている。

我々は、チエノチオフェン (TT) 側鎖のエステル部位にパラ置換フェニル基を導入した  $\pi$  共役高分子 (PTB) を合成し、それらの分子軌道準位が置換基の電子吸引性の違いにより制御できることを見出している。この知見を基に、分子軌道準位のより精密な制御を目指し、2 種類の TT ユニットの組成比が異なる PTB-F 系ポリマーを合成した (図 1)。

得られたポリマーの薄膜状態における吸収スペクトルを測定したところ、フルオロフェニル基の導入率 ( $r$ ) が増加するに従い、吸収領域が長波長側へシフトし、バンドギャップが小さくなった。ポリマー薄膜の X 線回折測定の結果から、 $r$  が増加するにつれて  $\pi$ - $\pi$  スタッキング間隔が狭くなることが分かった。この結果は、エステル結合を介して導入した側鎖のフルオロフェニル基が主鎖の平面性を高めていることを示唆しており、吸収

スペクトルの結果とも一致している。ポリマーの HOMO 準位を大気中光電子分光法により求め、 $r$  に対してプロットした結果を図 2 に示す。HOMO 準位と  $r$  の間には良好な線形的相関がみられ、ドナー材料の分子軌道準位を合目的的に制御可能であることが明らかとなった。

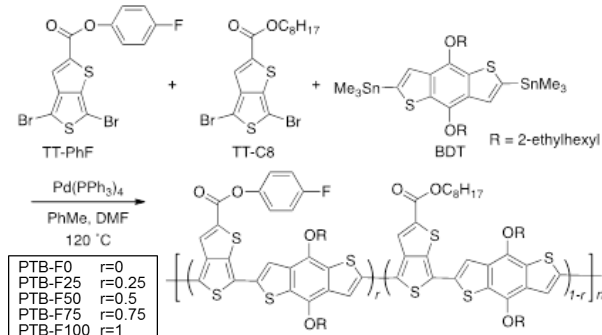


図 1 新規高分子の合成法

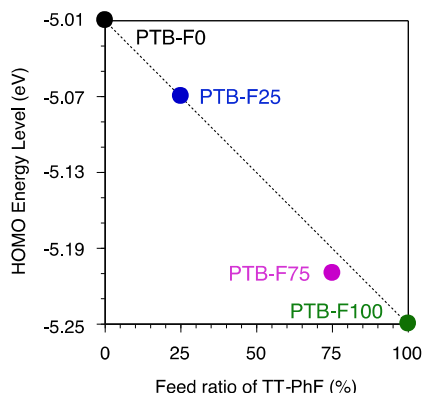


図 2 HOMO 準位とフルオロフェニル基の導入率 ( $r$ ) の相関

合成 G の創製した新規物質の物性と、それらを発電層材料に使った素子 (ITO/ZnO/PCBM:PTB-F/PEDOT:PSS/Au or Ag) の電池性能を評価した。前項図 1 に示される PTB-F75 高分子を用いたとき、図 3 のような電流-電圧曲線が得られ、従来の P3HT:PCBM 系の  $V_{oc}$  (0.57V 前後) に比べて約 120mV 増加し、PCE 4.3%を示した。また、2 時間の大気中連続光駆動においても保持率 9 割以上の高い耐久性を示した。さらに、電極を Au から Ag に変更することにより、反射光による有機発電層での再吸収によって光電流が増加し、PCE が 4.5%まで向上した。

ポリマー内のフッ素基の導入率と素子性能との相関を調べるために、空間電荷制限電流による正孔移動度測定、AFM によるモルフォロジー測定、微小角入射広角 X 線回折 (GIWAX) による配向・結晶化度測定を行った。これらの測定より、フッ素の導入率の増加に伴い、ポリマーと PCBM のドメインサイズが小さくなり、電荷分離界面の増加を示唆する結果が得られた。一方で、GIWAX 測定から結晶化度の減少が観察され、正孔移動度も小さくなる結果となり、相反する因子の兼ね合いから、PTB-F75 のときに最適値を示すと結論付けた。

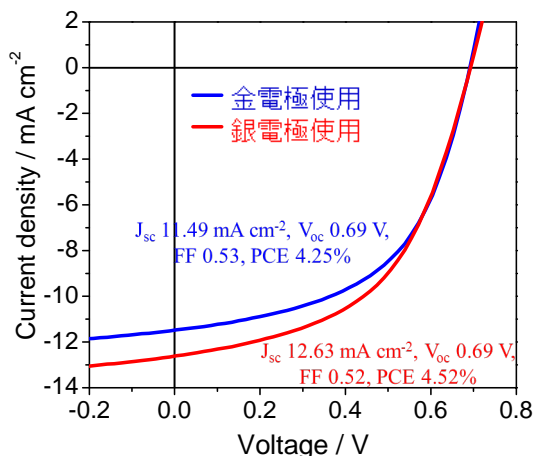


図 3 PTB-F75 をドナー材料に用いた有機薄膜太陽電池の電流-電圧曲線。青線：金電極、赤線：銀電極

PTB 系ポリマーは基本骨格の一部であるベンゾジチオール部が空气中で容易に光分解するため、耐久性に課題があることが報告されている。(ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4, 2993.) また、加熱処理によっても熱分解や過剰な相分離によって電池性能が低下することを確認している。本研究では、大気中で ITO/ZnO/PCBM:PTB7/PEDOT:PSS/Au を作製した後、表面保護フィルムとしてセレール 1550F (クレハ製) を短時間で熱圧着することにより、熱による性能低下が無い素子作製法を新たに見出した。添加剤を含まないクロロベンゼン溶媒から作製した PCBM:PTB7 有機発電層を用いた場合、PCE 5.0% ( $J_{sc}$  11.6 mA  $cm^{-2}$ ,  $V_{oc}$  0.78 V, FF 0.55) が得られ、1% のニトロベンゼンを添加したクロロベンゼン溶媒を用いた場合、PCE 5.9% ( $J_{sc}$  12.6 mA  $cm^{-2}$ ,  $V_{oc}$  0.78 V, FF 0.60) を達成した。また、添加剤を含まない素子について、連続光照射測定を行った結果、図 4 に示されるようにほとんど性能低下がなく、PTB7 を用いた場合においても高い耐久性を実現した。これまで、耐久性を示す有機発電層の組み合わせは P3HT をドナーに用いた場合のみであったが、ナローバンドギャップポリマーを用いた場合においても長寿命化が期待できることを示す重要な結果であるといえる。

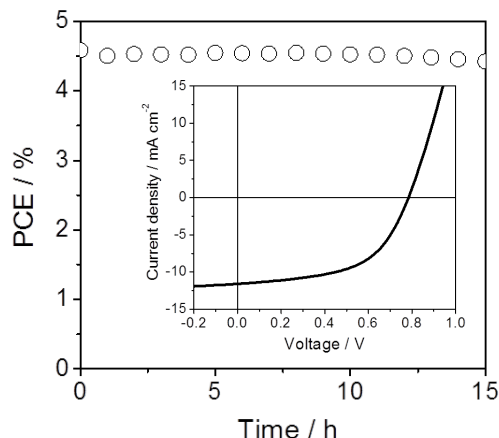


図 4 PTB7 ドナー材料を用いた逆型 OPV 素子の連続光照射測定。挿入図は最高性能時の I-V 曲線。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

1. Influence of 4-fluorophenyl pendants in thieno[3,4-*b*]thiophene-benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*] dithiophene-based polymers on the performance of photovoltaics, T. Yamamoto, T. Ikai, S. Katori, T. Kuwabara, K. Maeda, T. Koganezawa, K. Takahashi, S. Kanoh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2015**, in press.  
DOI: 10.1002/pola.27589, 査読有
2. Mechanistic Investigation into the Light Soaking Effect Observed in Inverted Polymer Solar Cells Containing Chemical Bath Deposited Titanium Oxide, T. Kuwabara, K. Yano, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, D. Son, K. Marumoto, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 10, 5274-5080.  
DOI: 10.1021/jp509879v, 査読有
3. Thieno[3,4-*b*]thiophene-benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*] dithiophene-based polymers bearing optically pure 2-ethylhexyl pendants: synthesis and application in polymer solar cells, T. Ikai, R. Kojima, S. Katori, T. Yamamoto, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh, *Polymer*, **2015**, *56*, 15, 171-177.  
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.11.033, 査読有
4. Factors affecting the performance of bifacial inverted polymer solar cells with a thick photoactive layer, T. Kuwabara, Y. Omura, K. Yano, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, K. Higashimine, V. Vohra, H. Murata, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 8, 4050-4055.  
DOI: 10.1021/jp5002836, 査読有
5. Effect of the solvent used to prepare the photoactive layer on the performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells, T. Kuwabara, M. Kuzuba, N. Emoto, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, *53*, 2S, 02BE06-1-6.  
DOI: 10.7567/JJAP.53.02BE06, 査読有
6. Development of bifacial inverted polymer solar cells using a conductivity-controlled transparent poly(3,4-ethylenedioxyethiophene):poly(4-styrene sulfonic acid) and a striped Au electrode on the hole collection side, T. Kuwabara, S. Katori, K. Arima, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, *53*, 2S, 02BE07-1-4.  
DOI: 10.7567/JJAP.53.02BE07, 査読有
7. Efficient Small-Molecule Photo-voltaic Cells Using a Crystalline Diindenoperylene Film as a Nanostructured Template, Y. Zhou, T. Taima, T. Kuwabara, K. Takahashi, *Adv.*

*Mater.*, **2013**, *25*, 6069-6075.

DOI: 10.1002/adma.201302167, 査読有

8. Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cell containing sol-gel zinc oxide electron collection layer, T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Org. Electron.*, **2013**, *14*, 2, 649-656.  
doi:10.1016/j.orgel.2012.11.013, 査読有
9. Synthesis of seleno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based polymers for polymer solar cells, T. Ikai, A.K.M. F. Azam, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh, *Synth. Metals*, **2012**, *162*, 17-18, 1707-1712.  
doi:10.1016/j.synthmet.2012.07.003, 査読有
10. Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron collection layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, T. Kuwabara, T. Nakashima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 7, 1136-1140.  
doi:10.1016/j.orgel.2012.03.015, 査読有

[学会発表](計 23 件)

1. ドナー材料として共役高分子“PCDTBT”を用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性, 有馬和博, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2014, 11 月, 富山大学, 富山.
2. PET フィルム上への逆型有機薄膜太陽電池作製の試み, 王 曉凡, 有馬和博, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2014, 11 月, 富山大学, 富山.
3. チエノチオフェンユニットを含有する新規オリゴマー系電子ドナー材料の開発, 和田 侑也, 井改 知幸, 前田 勝造, 他 2 名, 平成 26 年度北陸地区高分子若手研究会, 2014, 11 月, 呉羽ハイツ, 富山.
4. 逆型有機薄膜太陽電池の開発とその挙動解析, 高橋光信, 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 合同研究会, 2014, 11 月, PORTA 神楽坂, 東京. (招待講演)
5. Mechanistic Analysis of Light-soaking Effect of Inverted Polymer Solar Cells with Amine-modified ITO Electron Collection Electrodes, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, 2014 年電気化学会北陸支部秋季大会・産学官フォーラム講演会 合同大会, 2014, 10 月, 福井県産業会館, ユー・アイふくい, 福井.
6. 電子捕集層として酸化亜鉛ナノ粒子を用いた逆型有機薄膜太陽電池の作製と性能評価, 高橋駿輝, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 2014 年電気化学会北陸支部秋季大会・産学官フォーラム講演会

- 合同大会, 2014, 10月, 福井県産業会館, ユー・アイふくい, 福井.
7. HOMO 準位チューニングした新規 PTB 系共役高分子をドナー材料に用いた逆型有機薄膜太陽電池の構造と性能の向上, 鹿取晋二, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 山本倫行, 井改知幸, 前田勝造, 加納重義, 2014 年電気化学会北陸支部秋季大会・産学官フォーラム講演会 合同大会, 2014, 10月, 福井県産業会館, ユー・アイふくい, 福井.
  8. Development of Flexible Inverted Polymer Solar Cells on Pet-ITO Substrate with Zinc Oxide Electron Collection Layer Prepared by Novel Low-Temperature Sol-Gel Methods, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EU PVSEC 2014, 2014, Sep., Amsterdam, Nederland.
  9. 逆型有機薄膜太陽電池の開発と展開, 高橋光信, 2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014, 9月, 北海道大, 北海道. (招待講演)
  10. アミン化合物修飾 ITO を電子捕集電極として用いた逆型有機薄膜太陽電池の Light-soaking 効果のメカニズム解明, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014, 9月, 北海道大, 北海道.
  11. 化学浴析出酸化チタンを用いた逆型有機薄膜太陽電池の Light-soaking 効果の機構解析, 桑原貴之, 矢野勝寛, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 孫東鉉, 丸本一弘, 2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014, 9月, 北海道大, 北海道.
  12. フェナントロカルバゾールユニットを主鎖骨格の一部に導入したチエノチオフェン系共役高分子の開発, 井改知幸, 佐々木雅也, 前田勝造, 加納重義, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014, 5月, 名古屋国際会議場, 愛知.
  13. Preparation of zinc oxide film by a novel low-temperature sol-gel method and its application to an electron collection layer for flexible inverted polymer solar cells, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, MRS Spring Meeting, 2014, Apr., San Francisco, USA.
  14. Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to zinc oxide in inverted polymer solar cells using impedance spectroscopy, T. Kuwabara, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, MRS Fall Meeting, 2013, Dec., Boston, USA.
  15. 両面受光型有機薄膜太陽電池を利用した光電荷分離機構の解明, 大村佳弘, 桑原貴之, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 東嶺孝一, Varun Vohra, 村田英幸, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9月, 同志社大, 京都.
  16. 逆型有機薄膜太陽電池の light soaking 効果の機構解析, 南拓実, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9月, 同志社大, 京都.
  17. 導電性を制御した PEDOT:PSS を用いた両面受光型の逆構造有機薄膜太陽電池の開発および発電出力の開口率依存性, 鹿取晋二, 有馬和博, 大村佳弘, 桑原貴之, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9月, 同志社大, 京都.
  18. Flexible inverted polymer solar cells on PET-ITO substrate with zinc oxide electron collection layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EM-NANO 2013, Jun., Kanazawa.
  19. Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells with various zinc oxide electron collection layer, Y. Omura, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EM-NANO 2013, Jun., Kanazawa.
  20. 導電性を制御した PEDOT:PSS を用いた両面受光型の逆構造有機薄膜太陽電池の開発および発電出力の開口率依存性, 鹿取晋二, 有馬和博, 大村佳弘, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 175 委員会「第 10 回次世代の太陽光発電システム」, 2013, 5月, 金沢.
  21. 大気中で塗って作製できる逆型有機薄膜太陽電池, 高橋光信, 桑原貴之, 日本化学会第 93 春季年会, 2013, 3月, 立命館大, 草津 (招待講演).
  22. 逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対する化学浴析出酸化チタン電子捕集層の加熱処理温度依存性, 矢野勝寛, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012, 9月, 愛媛大・松山大, 松山.
  23. 逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対するゾルゲル酸化亜鉛電子捕集層の加熱処理温度依存性, 大村佳弘, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012, 9月, 愛媛大・松山大, 松山.
- 〔図書〕(計 1 件)  
有機薄膜太陽電池の研究最前線, 第 5 章 3 節担当「逆型有機薄膜太陽電池の交流インピーダンス解析法による評価」, 高橋光信, 桑原貴之, 株式会社シーエムシー出版, 2012, 7月, pp.210-218.
- 〔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) 研究代表者

高橋 光信 (TAKAHASHI Kohshin)  
金沢大学・物質化学系・教授  
研究者番号：00135047

(2) 研究分担者

前田 勝浩 (MAEDA Katsuhiko)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号：90303669

(3) 研究分担者

桑原 貴之 (KUWABARA Takayuki)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号：80464048

(4) 連携研究者

井改 知幸 (IKAI Tomoyuki)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号：90402495