

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12612

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889029

研究課題名(和文) Innovative architectures to simultaneously enhance organic photovoltaic device stability and efficiency

研究課題名(英文) Innovative architectures to simultaneously enhance organic photovoltaic device stability and efficiency

研究代表者

Vohra Varun (VOHRA, Varun)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・助教

研究者番号：10731713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：1/結晶化および分子濃度勾配を調整することによって、順型有機太陽電池の電子輸送・正孔輸送のバランスができるため、順型有機太陽電池の曲線因子を67%までに高めることができた。

2/PNTz4T:PC71BMには逆構造太陽電池に適した分子配向勾配が有することにより、変換効率が10%以上の逆構造有機太陽電池を作成することができた。

3/逆構造太陽電池には逆分子濃度勾配が必要となる。本研究には新たに開発した転写プロセスによる逆分子濃度勾配を作成することができた。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that controlling the crystallinity and the vertical concentration gradient in regular organic solar cells can result in devices with fill factors (FF) as high as 67%. Furthermore, our polymer:fullerene active layers exhibit a crystallite orientation gradient which is favourable to inverted device architectures. Consequently, inverted devices display an even higher FF reaching 73% with a record PCE of 10.1%.

We successfully developed a process (transfer-printing) to fabricate inverted organic solar cells with the adequate donor-acceptor concentration gradient. Compared with the spin-coated reference devices, they display a 40% increase in FF and PCE.

研究分野：有機太陽電池

キーワード：有機エレクトロニクス 有機太陽電池 分子配向 結晶化 分子濃度

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は軽量で柔軟な上、半導体ポリマーを塗布することで作製できるため大面積化が可能となる。このため、低コストで環境負荷が少ないプロセスで製作でき、現在普及しているシリコン太陽電池にはない特長を持つ次世代太陽電池として注目されている。最近、吸収波長帯域の広い半導体ポリマーを発電層に用いることにより、有機太陽電池のエネルギー変換効率(PCE、太陽光エネルギーを電力に変換する効率)を10%まで向上させることに成功した。また、変換効率の向上には、半導体ポリマーの電子ドナー・電子アクセプターの分子濃度勾配に合った活性層の順構造有機太陽電池を作製することが重要であることを明らかにした。これらの知見により、高い電荷輸送機能を持つ活性層の作製において、分子濃度勾配が重要であることが明らかとなった。これまで、順構造デバイスの作製では、順次堆積二層接合を使用することにより、分子濃度勾配を調整したが、逆型構造のデバイスの作製に必要な逆分子濃度勾配の調整方法はこれまでに開発されていなかった。この理由は、逆型構造のデバイス作製の際に、低分子の電子アクセプターがスピンコート法で使用するポリマー溶液に容易に溶解してしまうためである。

## 2. 研究の目的

本研究プロジェクトでは、プロセス技術による有機太陽電池(順構造および逆構造)に発生する分子濃度勾配や結晶化のコントロールすることを目的とする。

(1) 本研究プロジェクトには有機太陽電池の活性層の結晶化および電子ドナー・電子アクセプターの分子濃度勾配により、変換効率を向上することが目的となる。

(2) さらに、有機太陽電池活性層に発生する分子配向とデバイス構造との関係を解明することが目的となる。

(3) 最後には、新たに開発する活性層転写法を用いた電子ドナー・電子アクセプター濃度勾配が有する逆型有機太陽電池の作製を目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究プロジェクトには、それぞれの研究目的に2種類の半導体高分子を使用する。1つ目は従来のポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)となり、2つ目は理化学研究所で作成した高い正孔導電性の特徴を持つ高分子(PNTz4T)となる。さらに、有機太陽電池にその高分子電子ドナー以外に必要な電子アクセプターには[6,6]-フェニルC61醜酸メチルエステル(PC61BM)、[6,6]-フェニルC71醜酸メチルエステル(PC71BM)およびインデン-C<sub>60</sub>ビス付加物

(ICBA)の様々なフラレンを使用する。

(1) P3HT:PC61BM 順次堆積二層接合には、電子ドナー・電子アクセプターの分子濃度勾配を作成することが可能となる。しかし、その分子濃度勾配をコントロールするため、適したポリマー材料の結晶化が必要となる。本研究には、P3HT層の結晶化を偏光するため、P3HTの作成に使用する溶液にそれぞれの沸点の溶媒を入れる。溶液の沸点を高めることによって、P3HT層の結晶化を向上することができる。本研究には、結晶化を高めたP3HT層を使用して、P3HT:PC61BMの順次堆積二層接合活性層を作成することにより、電子ドナー・電子アクセプターの分子濃度勾配の影響を確認することができる。

さらに、分子濃度勾配を作成するため、順次堆積二層接合以外の方法も考えることができる。従来の有機太陽電池活性層(バルクヘテロ接合)に使用するポリマードナーとフラレンアクセプターの分子間相互作用によって、活性層のモルフォロジーが大きく変化することが可能となる。その変化と変化による太陽電池のパラメーターの変更を調査するため、PNTz4T:PC61BM、PNTz4T:PC71BMおよびPNTz4T:ICBAの分子濃度勾配を比較し、太陽電池のパラメーターにその影響を確認する。

(2) 活性層には分子濃度勾配以外には分子配向勾配が重要な特性となる。PNTz4T:PC71BMのバルクヘテロ接合活性層に発生する分子配向勾配を調査するため、順型と逆型有機太陽電池に使用するPEDOT:PSSおよびZnO基板上に塗布した活性層を比較する。微小角入射X線回折によって、それぞれの活性層に有する分子配向勾配を確認することができる。

(3) 分子間相互作用で逆構造太陽電池に適した分子濃度勾配を作成することができない場合は、従来に作成する分子濃度勾配を逆にすることが可能となる。そのため、本研究では、新たな活性層転写法を開発する。そのプロセスは成功するため、2つのステップが必要となる：1. ポリジメチルシロキサン(PDMS)スタンプ上に活性層を塗布することと2. PDMSからZnO基板に転写すること。本研究では、それぞれの界面の接着力を調査することによって、適した中間層を選択することができる。プロセスの成功および太陽電池のパラメーターに選択した中間層を入れることの影響を調査することができる。例えば、PDMSスタンプと活性層の間に水から塗布する中間層を入れることによって、活性層の表面粗さの変化を調査する。

#### 4. 研究成果

(1) P3HT 溶液には基本的な溶媒として、クロロベンゼンを使用し、それぞれの溶液には様々な沸点の溶媒を入れる：ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼン。様々な溶媒の沸点は図1にまとめている。

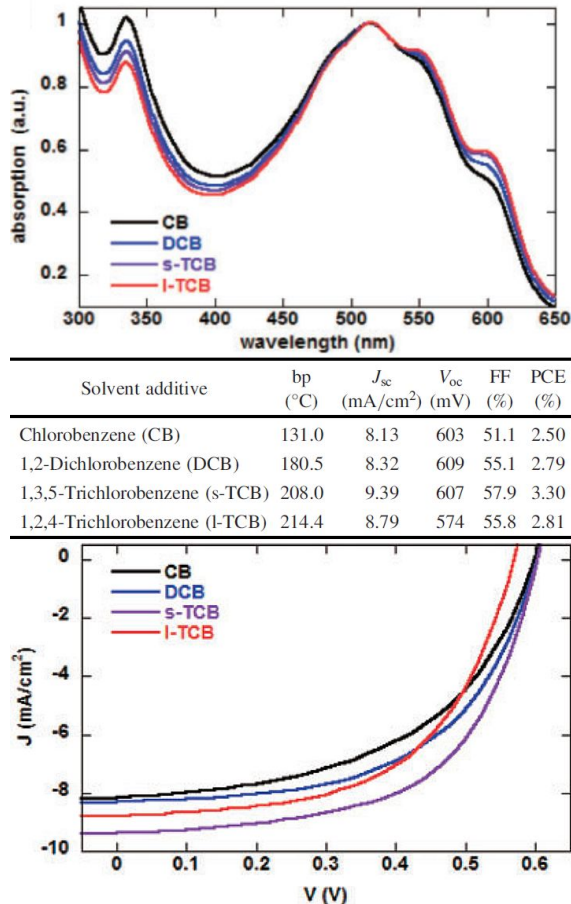


図1：P3HT 溶液の溶媒による活性層の吸収（上）とデバイスパラメーター（下）

P3HT 溶液の溶媒沸点が向上されることにより、P3HT 層の結晶化も向上される（吸収スペクトラに600nmに有するピークが大きくなる）。高い結晶化のP3HT層中にはPC61BMが拡散しにくいことによって、順構造有機太陽電池に適した分子濃度勾配を作成することができた。さらに、適した分子濃度勾配を持つs-TCBを使用したデバイスには電子と正孔が単純にそれぞれの電極まで輸送ができることによって、太陽電池の曲線因子(FF)および短絡電流密度( $J_{sc}$ )を向上することができました。FFおよび $J_{sc}$ の向上によって、PCEは2.5%から3.3%になる。本研究の成果には活性層に発生する電子ドナー・電子アクセプターの分子濃度勾配が重要なことを確認することができた。

また、電子ドナーと電子アクセプターの分子間相互作用によって、様々な活性層モルフォロジーを作成することができる。図2には様々なフラーレンを使用するPNTz4T:フラ

ーレンバルクヘテロ結合モルフォロジーの略図を示す。PNTz4T:PC71BM間相互作用はPNTz4T:PC61BMおよびPNTz4T:ICBAより斥力が強いことによって、PNTz4TおよびPC71BMの結晶化が向上される。

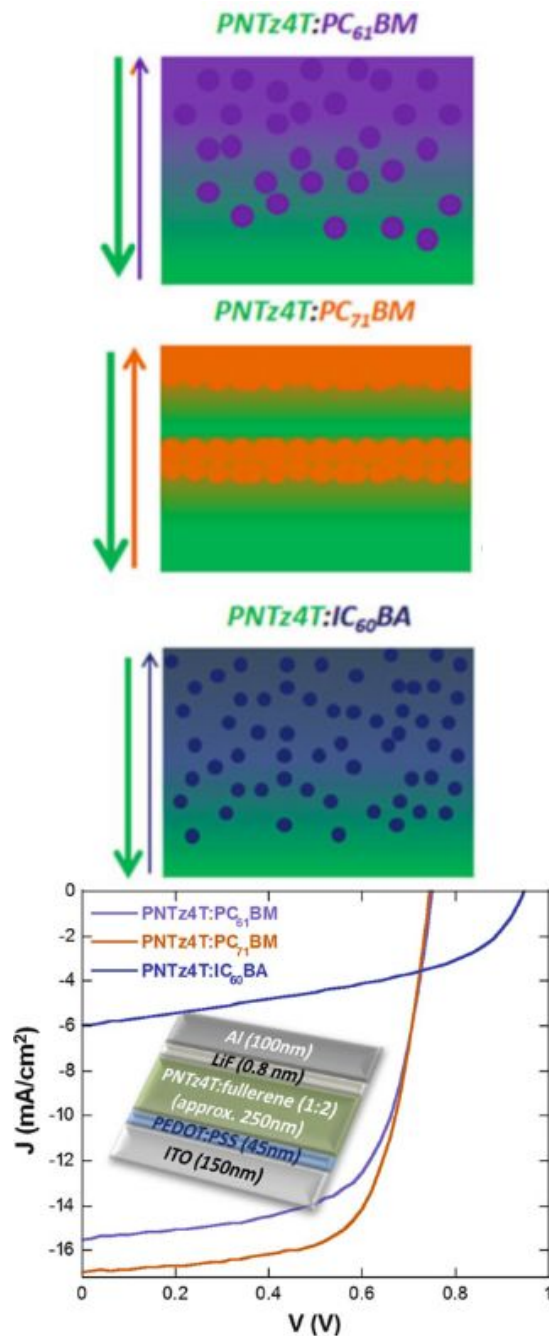


図2：PNTz4T:PC61BM、PNTz4T:PC71BM、PNTz4T:IC60BA 活性層の略図および J-V 特性

高い結晶化のPNTz4T:PC71BMは高い電子輸送特性および正孔輸送特性を持ち、電子・正孔の導電性バランスが有することによって、FFを67%まで高めることができた。その結果、PNTz4T:PC71BMのPCEは8.52%となり、世界中の最高順構造ポリマー太陽電池の一つとなった。

(2) PNTz4T:PC71BM 活性層を使用する太陽電池には微小角入射 X 線回折の分析をすることによって、活性層に分子配向勾配が行うことを証明することができた。順構造デバイスには活性層下に PEDOT:PSS 層があり、逆型太陽電池には ZnO 上に活性層をスピコート法で塗布することになる。PEDOT:PSS 上よりも、ZnO 上に活性層をすることで PNTz4T の結晶化を高めることができる。さらに、活性層をスピコートする際に、基板側に低い正孔垂直輸送の特性を持つ結晶 (edge-on crystallites) が多くなる。逆に、薄膜の上側 (空気との界面) には高い正孔垂直輸送特性の face-on crystallites が多くなる (図 3)。その分子配向勾配は逆型太陽電池に適した分子配向勾配となり、逆構造 PNTz4T:PC71BM 太陽電池の FF および PCE は順型太陽電池よりも向上されることになった。

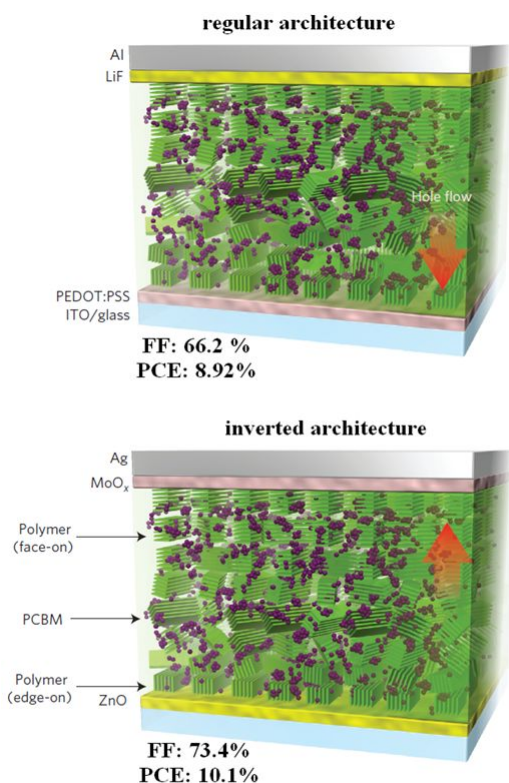


図 3 : PNTz4T:PC71BM の順型および逆型太陽電池の分子配向勾配による FF および PCE の変化

その結果、逆型 PNTz4T:PC71BM 太陽電池の PCE は 10.1% となり、世界中の最高逆構造ポリマー太陽電池の一つとなった。

(3) 以上に報告した PNTz4T:PC71BM 太陽電池には逆型太陽電池のために適した分子配向勾配が有するが、適した分子濃度勾配ができていない。分子濃度勾配ができていない際のために、本研究には新たなプロセス技術を開発

した (図 4)。

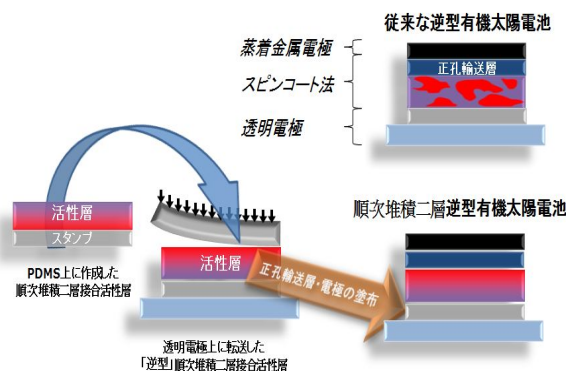


図 4 : スタンプから転写することによる逆型に適した分子配向勾配活性層の作成

開発する転写プロセスが成功するため、PDMS スタンプ上に活性層を塗布することが必要になる。高い表面張力の PDMS スタンプ上には直接クロロベンゼンからスピコートした P3HT 層および活性層を作成することができないが、水からスピコートする PEDOT:PSS を塗布することが可能となる。PEDOT:PSS は正孔輸送層の特性を持ち、逆型デバイスのリーク電流を減らすためにも使用することができる。

さらに、活性層と ZnO (基板) の接着力が低いため、PDMS から ZnO に活性層および PEDOT:PSS 層を転写することが不可能である。ZnO 上にスピコートで作成する PC61BM 層を導入することにより、活性層と基板 (ZnO/PC61BM) の接着力を高めることができ、成功の高い可能性の転写プロセスを使用することができる。

P3HT:PC61BM 活性層に転写プロセスを適用する際に、従来なスピコート法を使用する際より、FF が向上される。スピコートで作成したデバイスより、FF が 40% ほど高めることができる。転写プロセスをする際に、基板側にある PC61BM 層のため、活性層に有する PC61BM が基板側に拡散する。その拡散によって、逆型構造に適した分子濃度勾配を作成することができた。逆型分子濃度勾配を持つ逆構造有機太陽電池の PCE はスピコートで作成した逆構造太陽電池より 40% 高めることができる。将来には転写プロセスを使用する高機能ポリマーおよびフラーレン材料の逆型太陽電池がまた 10% 以上の PCE を示す期待がある。(雑誌論文投稿中)

## 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 4 件)

1. Varun Vohra, Anzai Takuya, Shyusei Inaba, Luisa Barba, William Porzio, Transfer-printing active layers to achieve high quality interfaces in

multilayer polymer solar cells fabricated in air. *Submitted to Science & Technology of Advanced Materials*.

2. Varun Vohra, Bernhard Dorling, Koichi Higashimine, Hideyuki Murata. Investigating the effect of solvent boiling temperature on the active layer morphology of diffusive bilayer solar cells. *Applied Physics Express* **2016**, 9, 012301.

3. Varun Vohra, Kazuaki Kawashima, Takeshi Kakara, Tomoyuki Koganezawa, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Hideyuki Murata. Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation. *Nature Photonics* **2015**, 9, 403-408.

4. Nur Tahirah Razali, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Varun Vohra, Hideyuki Murata. Achieving High Efficiency and Stability in Inverted Organic Solar Cells Fabricated by Laminated Gold Leaf as Top Electrodes. *Applied Physics Express* **2014**, 7, 111602.

〔学会発表〕(計 2 件)

1. Varun Vohra, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Hideyuki Murata. Approaching 10% power conversion efficiencies using a low bandgap polymer (PNTz4T):PC71BM single active layers solar cells. 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015) in Strasbourg, France (September 2015)

2. Varun Vohra, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Hideyuki Murata. Comparative Study of Fullerene Derivatives in High Performance PNTz4T based OPV. 第 74 回応用物理学会学術講演会 in 札幌 (September 2014)

〔図書〕(計 1 件)

Varun Vohra, Koichi Higashimine, Keisuke Ohdaira, Shogo Tsuzaki, and Hideyuki Murata. Comparative Study of Fullerene Derivatives Blended with a High Efficiency Naphthobisthiadiazole-Based Polymer for Organic Photovoltaic Applications. in *Efficient organic devices based on  $\pi$ -electron systems*; Akasaka, T.; Osuka, A.; Fukuzumi, S.; Kandori, H.; Aso, Y., Eds. Springer: Japan, 2015; 575-588.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

VOHRA Varun ( VOHRA Varun )  
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・  
助教

研究者番号 : 10731713

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者