

有機薄膜太陽電池作製プロセスの簡略化に関する研究 (II)

電子技術課 寺澤孝志、本保栄治

1. 緒言

有機薄膜太陽電池 (OSC : Organic thin-film Solar Cell) は、フレキシブル、軽量、プリンタブル等の特性から、大きな期待が寄せられている。一方で、材料 (正孔輸送材料、活性層材料) が限られていること、信頼性 (初期性能の維持) が乏しい等の問題を抱えている。

本研究では、最も浸透している活性層材料 (P3HT、PCBM) を用い、高効率化と作製プロセスの簡略化について、①活性層から透明電極への正孔輸送、②活性層での電荷分離能の向上、③変換効率低下の抑制を検討した。

2. 実験方法

2.1 有機薄膜太陽電池の構造と使用材料

OSC の構造を図 1 に示す。構成要素は基板、透明電極、活性層、対向電極である。高効率化のために、①正孔輸送層の挿入、②活性層への色素添加、③信頼性向上のための構造体の挿入を行った。

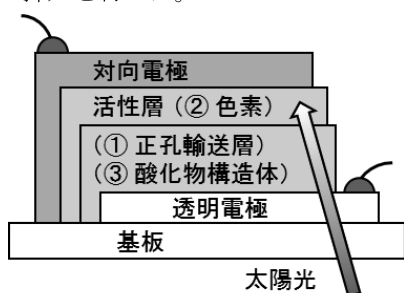


Fig. 1 Structure of organic thin-film solar cell

基板は、ガラス基板 (#7740、コーニング株) を、透明電極は、インジウム錫複合酸化物 (ITO : 99.99%、株高純度化学研究所) を用いた。活性層には、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3HT) と、[6,6]-フェニル C61 醜酸メチルエステル (PCBM) を用いた。共に Sigma-Aldrich Co. LLC. 製である。対向電極は、アルミニウム (Al : 99.5%、株高純度化学研究所) を用いた。

2.2 分子機能材料と OSC のエネルギー準位

図 2 (a) に、正孔輸送層で使用したポリアニリン (PAn、日東電工株) と、色素で使用したクロロフィル-a (Chl、株富士エス・エル・アイ) を示す。図 2 (b) に示すよう、P3HT は正孔を輸送する p 型有機半導体、PCBM は電子を輸送する n 型有機半導体である。P3HT 層での光吸収により電子-正孔対が生成し、pn 接合界面の電位差で分離する。電子は PCBM を経て Al 電極から外部へ、正孔は P3HT と ITO 電極との界面で電子を受け取る。正孔輸送と電子の

授受の促進のために、正孔輸送層を挿入した (①)。活性層には、p 型、n 型を順次積層する積層型と、p 型と n 型の材料を混合し数十 nm オーダの p 型相、n 型相を混在させる相分離型がある。ここでは、pn 接合の接触面積の増加、作製プロセスの簡略化の観点から相分離型活性層を用いた。P3HT、PCBM のみでは電流密度が小さいため、色素の添加を行った (②)。一般的に、OSC は経時変化による変換効率の低下が著しいため、相分離型活性層を安定化させるために、構造体の挿入を行った (③)。

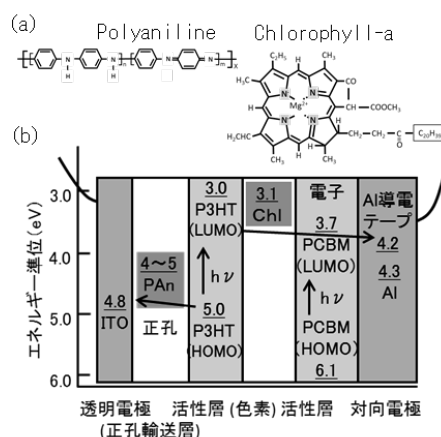


Fig. 2 Functional material and energy level of OSC

2.3 有機薄膜太陽電池の作製と評価

透明電極 ITO (膜厚 330nm) はスパッタリングにより成膜した。活性層は、P3HT と PCBM の混合クロロベンゼン溶液 [P3HT (60mg/mL) と PCBM (48mg/mL) を 1:1 で混合] を用い、スピコート、Ar 雰囲気ドライボックス内で自然乾燥し成膜 (膜厚 280nm) した。対向電極 Al (膜厚 150nm) は真空蒸着により成膜した。正孔輸送層は、PAn (3wt%-NMP 溶液) を用い、スピコート、乾燥して成膜した。導電率の調整はよう素ドーピング (常温常圧) により行った (①)。色素添加は、クロロフィル-a (48mg) を活性層混合溶液に添加することにより行った (②)。構造体 (BaTiO₃、膜厚 5nm) は、真空蒸着で成膜した (③)。OSC の実効面積は 0.50cm² であり、太陽電池出力特性 (J-V 特性) は、ソーラーシミュレータ (CEP-25、分光計器株) を用いて行った。

3. 実験結果および考察

正孔輸送層、色素の有無と J-V 特性の関係を図 3 に示す。正孔輸送層の有無 (○と△) では、大きな違い見られなかった。色素の有無 (○と◇) では、色素の優位性

が認められた。また、正孔輸送層および色素の有無（○と□）では、色素のみと同等の性能を示した。以上のことより、正孔輸送層は特性を低下させることが無く、色素は電流密度を向上させることが判った。

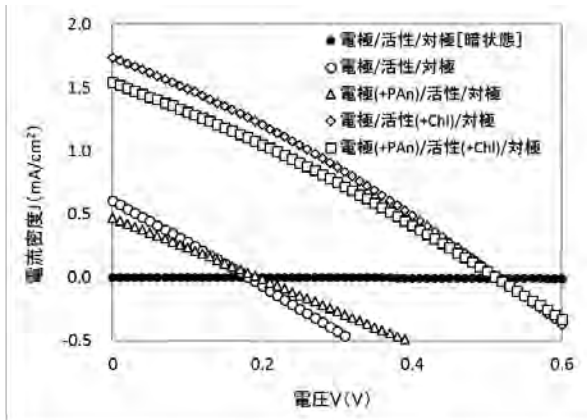


Fig. 3 J-V characteristics (hole transport, dye)

表 1 に太陽電池特性を示す。

Table 1 Characteristics of OSC

	構造体	開放電圧 [V]	短絡電流 [mA/cm ²]	曲線因子 (FF)	変換効率 [%]
電極/活性/対極	無 (×)	0.18	0.61	0.26	0.03
電極(+PAn)/活性/対極	無 (×)	0.19	0.47	0.26	0.02
電極/活性(+Chl)/対極	無 (×)	0.51	1.74	0.28	0.26
電極(+PAn)/活性(+Chl)/対極	無 (×)	0.51	1.54	0.29	0.23
電極/活性/対極	有 (◎)	0.29	0.02	0.16	0.001
電極(+PAn)/活性/対極	有 (◎)	0.49	1.33	0.25	0.17
電極/活性(+Chl)/対極	有 (◎)	0.26	0.04	0.16	0.001
電極(+PAn)/活性(+Chl)/対極	有 (◎)	0.40	1.07	0.27	0.11

構造体がある場合の、正孔輸送層および色素の有無と J-V 特性の関係を図 4 に示す。電流密度は、正孔輸送層無し（●と◆）では低く、有り（▲と■）では高いため正孔輸送層は有効であるが、色素による優位性はなかった。相分離型活性層の OSC では、経時変化に対する変換効率の低下が大きな問題である。図 5 に初期測定から 500 時間後の J-V 特性を示す。色素のみ（図 3◇と図 5◇）では、電流密度の低下が著しいが、正孔輸送層と色素（□）や、構造体有り（▲と■）では、J-V 特性は減衰しているものの、初期の特性を反映している。

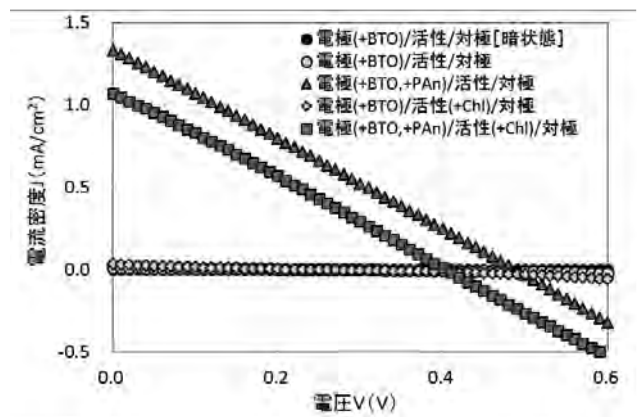


Fig. 4 J-V characteristics (BaTiO₃, hole transport, dye)

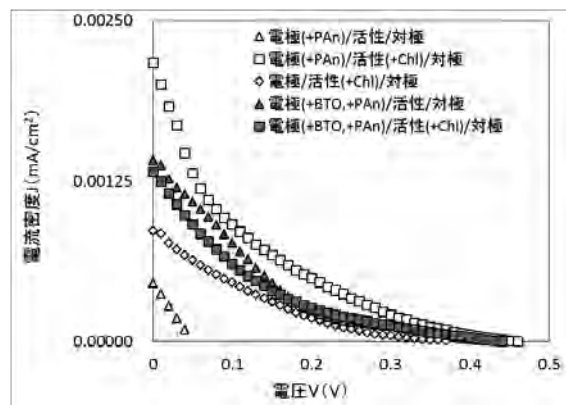


Fig. 5 J-V characteristics (after 500 hours from initial measurement)

4. 実験結果および考察

有機薄膜太陽電池の高効率化と作製プロセスの簡略化について検討した結果、正孔輸送ではポリアニリンが、電流密度の向上ではクロロフィル-a が、変換効率の低下の抑制には構造体が有効であった。プロセスの観点から、透明電極の代替、色素による特性の向上が考えられる。

参考文献

- 1) 富山県工業技術センター研究報告 30, 108-109 (2016)

キーワード：有機薄膜太陽電池、作製プロセス、材料構成、変換効率

Study on Simplification of Manufacturing Process for Organic Thin-film Solar Cells

Electronic Engineering Section; Takashi TERASAWA, Eiji HONBO

Organic thin-film solar cells (OSCs) have problems such as limited material (hole transport layer, active layer), poor reliability (maintenance of initial performance), and the like. For the purpose of increasing conversion efficiency (CE) of OSCs and simplifying fabrication process, following studies were made. (1) Hole transport layer, (2) Improvement of current density, (3) Suppression of reduction in CE. As a result, polyaniline was effective for hole transport, chlorophyll-a for improvement in current density, and perovskite structures (BaTiO₃) for suppressing reduction in CE were effective.