

低温形成塗布型酸化膜のキャリア選択層で挟んだ 逆構造型バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製と高効率化

Inverted bulk-hetero-junction organic solar cells sandwiched by
low temperature, solution processed metal oxide carrier selective layers

信州大学工学部¹

Shinshu Univ.¹

後藤 慶紀¹, 伊東 栄次¹

Yoshinori Goto¹, Eiji Itoh¹

E-mail: eitoh@shinshu-u.ac.jp

[はじめに]塗布型の有機薄膜太陽電池は、フレキシブルな基板上に簡便で低温、塗布プロセスで素子を作製することができるため、低コスト化、大面積化、軽量化及びエネルギーペイバックタイムの短縮が可能な太陽電池として期待されている。しかし、今後普及に向けてはさらなる高効率化、安定性の向上が課題となっている。バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、p 型と n 型有機半導体を混合した層を活性層として用いるため、キャリアの輸送と取り出しをスムーズにするためにキャリア選択層を挿入することが必要となる。^[1] また、安定性の高い酸化膜のキャリア選択層を用いると、素子の耐久性も向上する。現在、電子選択層には ZnO や TiO₂ などが用いられているが、500℃近い高温焼成が必要な為、プラスチック基板上に用いることが難しい。また、正孔選択層に用いられる MoO₃ や V₂O₅ などの金属酸化物の膜は主に真空蒸着法で成膜するが、大面積化に不利であるため、簡便な塗布プロセスで成膜することが求められる。一方、最近になって、MoO₃ の微結晶ゾル膜を低温形成可能となっている。^[2] また、酸化チタンナノシート(TN)は 2 次元結晶の極薄膜で、優れた電子輸送性を有し、交互吸着法により nm 単位で膜厚を制御できるため低温プロセスで透明、高品位な電子選択層が成膜可能である。^{[3][4]} 我々はこれまでに順構造型素子の塗布法で MoO₃, TN 層を成膜し両キャリア選択層を低温、塗布プロセスで成膜した素子を作製し報告した。逆構造型は電極に Al と比べて大気安定性の高い Ag を上部電極に用いることで、素子の安定性がより高いことや交互吸着法で用いるポリマー材料の自由さなどの面から、順構造型に比べ安定性の向上や高効率化が期待できる。そこで、本研究では逆構造型素子の両キャリア選択層を低温、塗布プロセスで成膜することを目指した。

[実験方法]パターン化し親水性を上げた ITO 上に、交互吸着法を用いてカチオン性ポリマーである polydiallyldimethylammonium(PDDA)または Poly[(9,9-di(N,N'-trimethyl-ammonium)propyl fluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-phenylene)] diiodide salt(PF-PDTA)と TN を交互に積層した。その後、水分除去と安定化のため熱処理(120℃)を行った。^[3] 次に活性層 P3HT:PCBM=1:0.8 の混合溶液をスピコートして熱処理(150℃5 分)した後、MoO_x (20nm)と Ag(40nm)を真空蒸着、または、スタンプ上に Ag を蒸着し、その上に MoO_x 溶液をスピコートし、活性層の上から転写した(Fig.1)。作製した素子の電流-電圧特性の測定は、Ar 雰囲気中の真空対応のグローブボックス中で行った。

[実験結果と考察]Fig.1 に測定結果を示す。逆構造型素子では、ITO 電極と TN とはエネルギー障壁が存在するため、積層数を 2L に増やすと直列抵抗が増加し FF が 1L の時は 0.32 だったが、0.26 と低下し、V_{oc} は積層数が増えたと TN の被覆率が上昇したため、TN が無しの場合の 0.34V から 0.43V, 0.53V と増加した。PDDA は絶縁物であるため代わりにダイポール効果が期待できる導電性材料の PF-PDTA を用いたところ直列抵抗の減少により FF が 0.26 から 0.46 に増加し、効率としても 0.92%から 1.93%と向上した。これは、PF-PDTA によるダイポール効果によって ITO と TN とのエネルギー障壁が改善したためであると考えられる。また、転写した素子と蒸着の素子とを比べると V_{oc} は 0.47V と 0.52V, J_{sc} は 6.18mA/cm² と 6.75 mA/cm², FF は 0.38 と 0.26 となり素子の効率としては 1.13%と 0.92%で、転写で作製した素子の方が高くなったが、実験を繰り返してさらなる検討をする必要がある。現在、TN 層の低抵抗化や今回作製した素子のさらなる高効率化についても検討を行っており、詳細は当日報告する予定である。

[謝辞]本研究の一部は文科省科学研究費補助金(No.22360123)により行われた。

[参考文献]

- [1]吉本 尚起, 内藤 寛人.有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 135, 134-143(2009).
- [2]F. Liu, S. Shao, X. Guo, Y. Zhao, Z. Xie.Solar Energy Materials&Solar Cells. 94. 842-845.(2010).
- [3]T. Sasaki, et al: Chem. Mater, 13, 4661. (2001).
- [4]E. Itoh, Y. Maruyama, K. Fukuda. Jpn. J. Appl. Phys. 51,02BK13. (2012).

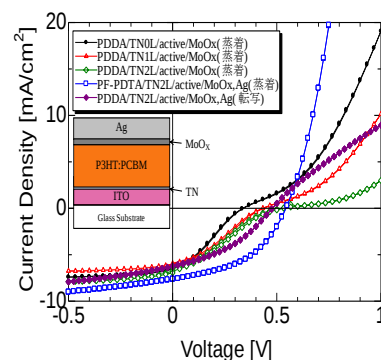


Fig.1 ITO/TN/P3HT: PCBM/MoO_x/Ag 構造素子の電流-電圧特性。

Inset: 素子構造