

博士論文

有機フッ素化合物を用いた
有機薄膜太陽電池に関する研究

2012

山田伊智子

目次

第1章 諸言

1. 1 研究の背景	1
1. 2 太陽電池の分類.....	2
1. 2. 1 シリコン太陽電池	2
1. 2. 2 化合物半導体太陽電池	2
1. 2. 3 有機太陽電池	3
1. 2. 4 その他の太陽電池	3
1. 3 有機薄膜太陽電池の概要.....	6
1. 3. 1 有機半導体材料	6
1. 3. 2 有機薄膜太陽電池の発電原理と構造	8
1. 4 有機フッ素化合物	10
1. 5 研究の目的	12
1. 6 参考文献	12

第2章 セミフルオロアルキル基を有するジブロックコポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

2. 1 序論	14
2. 2 実験	17
2. 2. 1 ジブロックコポリマー P(3HT- <i>b</i> -3SFT) の合成.....	17
2. 2. 2 P(3HT- <i>b</i> -3SFT) の特性	18
2. 2. 3 P(3HT- <i>b</i> -3SFT):PCBM バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池.....	19
2. 3 結果と考察	20
2. 3. 1 P(3HT- <i>b</i> -3SFT) の分子構造と分子量	20
2. 3. 2 P(3HT- <i>b</i> -3SFT) 薄膜の特性評価	23
2. 3. 3 P(3HT- <i>b</i> -3SFT) 有機薄膜太陽電池の特性評価	26
2. 4 総括	30
2. 5 参考文献	31

第3章 フルオロアルキル基を有するフラーレン誘導体による 有機薄膜太陽電池の特性の向上

3. 1 序論	33
3. 2 実験	34
3. 2. 1 フルオロアルキル基を有するフラーレン誘導体(F-PCBM)	34
3. 2. 2 F-PCBM の合成.....	35
3. 2. 3 F-PCBM の電気化学的特性.....	37
3. 2. 4 F-PCBM を加えたバルクヘテロ接合型太陽電池の作成と太陽電池特性	37
3. 3 結果と考察	38

3. 3. 1 F-PCBM の電気化学的特性.....	38
3. 3. 2 F-PCBM を加えたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の特性.....	40
3. 3. 3 F-PCBM の添加量による太陽電池特性の変化.....	44
3. 3. 4 アニール処理前の乾燥時間の太陽電池特性への影響.....	47
3. 4 総括.....	49
3. 5 参考文献.....	50

第4章 可溶性フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池

4. 1 序論.....	51
4. 2 実験.....	53
4. 2. 1 (4TFEO) ₄ -ZnPc の電気化学的特性および薄膜の測定.....	53
4. 2. 2 (4TFEO) ₄ -ZnPc 有機薄膜太陽電池の作成と評価.....	53
4. 3 結果と考察.....	55
4. 3. 1 (4TFEO) ₄ -ZnPc の電気化学的特性.....	55
4. 3. 2 (4TFEO) ₄ -ZnPc 単層有機薄膜太陽電池の特性.....	57
4. 3. 3 P3HT / (4TFEO) ₄ -ZnPc 平面ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の特性.....	59
4. 3. 4 アニール温度と表面状態.....	61
4. 4 総括.....	63
4. 5 参考文献.....	64

第5章 結言

実験項

研究論文目録及び学会発表

謝辞

第1章 諸言

1. 1 研究の背景 [1-3]

地球温暖化の抑制やエネルギー資源確保の観点から，化石燃料に代わる新しいエネルギーとして，太陽光，風力，地熱，水力などの自然エネルギーを利用した発電が注目されている．中でも，気候条件や立地条件の問題から日本では太陽光発電に大きな期待が寄せられ，近年急激にその需要を増加させている．

一般的な発電方式，たとえば火力発電や原子力発電，風力発電などは熱エネルギーより得られた水蒸気や風のエネルギーをタービンを通して運動エネルギーに変換し，その運動エネルギーを発電機を通して電気エネルギーに変換する．そのため，燃料や風力から運動エネルギーを得るための大規模な装置や，タービン，発電機など稼働部分を有する装置が必要となる．これに対し，太陽光発電は半導体で構成された太陽電池によって太陽の光を電気エネルギーへ「直接」変換する発電方式である．太陽電池は半導体の「光電変換特性」を利用することにより発電するため，他の発電方式とは異なりタービンなどの稼働部分がない．これにより，太陽電池はコンパクトなものから大規模なものまで用途に合わせた装置による発電が可能であり，様々な場所に設置もできる．

太陽光発電は住宅やビルの屋上に太陽電池を設置し，電力会社から供給される電力の補助として使う「系統連系型システム」や，太陽電池の発電電力を蓄電池に蓄えて使用する「独立型システム」といったものがある．前述のように太陽電池は稼働部分がないことから，メンテナンスフリーであり，頻繁に整備が困難な場所への設置にも向いている．独立型太陽光発電システムは人工衛星などの宇宙用電源，送電網の整備されていない灯台や気象観測所における発電システム，身近なところでは時計や街路照明，道路標識などに利用されている．また，2011年3月の大震災のような災害時の電源確保手段としても活躍している．これら太陽光発電の利点を Table 1.1 にまとめる．

Table 1.1. The advantage of photovoltaic power generation

クリーンなエネルギー	・発電時に廃棄物，温排水，温室効果ガスを含む排気を発生しない (設備製造時の排出も比較的少ない)
可動部分が無い	・可動部の磨耗等による機械的な故障が生じない ・騒音，振動が生じない
様々な場所に設置可能	・電卓から，人里離れた場所，人工衛星まで様々な場所で利用可 ・土地を占有せず建築物の屋根や壁面に設置可能 ・需要地に近接して設置することで，送電のコストや損失を最小化 ・非常用電源や運搬・移動可能製品として災害時に活用
エネルギー自給率を向上	・化石燃料の輸入価格の変動や，核燃料利用といったリスクを回避

一方で、単純な発電電力量当たりのコストが他の発電方法に比べて割高な場合が多いこと、夜間は発電せず、昼間でも天候等により発電量が大きく変動するといった問題点もある。しかしながら、これら短所は他の発電方式と併用することで補うことが可能である。

太陽光発電装置の発電部である太陽電池は材料や素子の形態により多くの種類に分類され、それぞれ異なる特徴や利点を有する。これら太陽電池の特徴を活かすことで、より広い分野での活躍が期待される。

1. 2 太陽電池の分類

太陽電池は、半導体層（光電変換層）に用いられている材料によってシリコン系、化合物系、そして有機系の3つに大きく分類される（Figure 1.1）。各太陽電池はそれぞれ特徴があり、最適な用途も異なる。また、各太陽電池の最新の最高変換効率の変遷を Figure 1.2 に示す。

1. 2. 1 シリコン太陽電池 [4,5]

現在最も広く用いられているのがシリコン系太陽電池である。これらは、シリコン結晶状態により、さらに結晶シリコン（単結晶、多結晶、微結晶）太陽電池とアモルファスシリコン太陽電池に分類される。単結晶シリコン太陽電池は最も古い歴史を持ち、高い変換効率を得ることができるが、生産コストの高さや、製造エネルギーが大きいこと、純度の高いシリコンが多量に必要という問題点もある。このため、単結晶シリコン太陽電池に比べるとやや変換効率は劣るものの、安価に作成が可能な多結晶シリコン太陽電池が現在の発電用太陽電池の主流となっている。アモルファスシリコン太陽電池はシリコンとシランガス等を反応させ、基板上に薄膜として形成された太陽電池である。多結晶シリコン電池に比べると性能は劣るが、使用するシリコン原料が少なく、エネルギーやコスト的に有利であり、電卓や時計といった小型機器に用いられている。また、アモルファスシリコンより光劣化の少ない薄膜太陽電池として、微結晶シリコンによる太陽電池が開発されている。シリコン太陽電池はクリーンエネルギーへの関心から急速に住宅向け太陽電池として普及が進む一方で、材料となる半導体シリコンが不足しているという問題も生じている。

1. 2. 2 化合物半導体太陽電池 [6]

太陽電池の需要拡大により原料不足のシリコンに代わり、比較的供給の安定している元素を組み合わせ光電変換層としたものが化合物系太陽電池である。砒化ガリウム（GaAs）や燐化インジウム（InP）などの III-V 族系化合物太陽電池は、コストが高いながらも、光電変換効率が非常に高く放射線耐性に優れていることから、主に宇宙用として実用化されている。一方、低価格の化合物太陽電池として、硫化カドミウム（CdS）やテルル化カドミウム（CdTe）などの II-VI 族系化合物、カルコパイライト系（I-III-VI 系）化合物からなるセレン化銅・インジウム（CuInSe₂, CIS）やセレン化銅・インジウム・ガリウム（Cu(In,Ga)Se₂, CIGS）を用いた化合物多結晶薄膜太陽電池などがあげられる。これら太陽電池は高効率か

つ、比較的容易に大面積の薄膜が作成できることから、低コスト化の観点から大きな期待が寄せられている。

1. 2. 3 有機太陽電池 [7-9]

有機太陽電池とは、光電変換層に有機化合物を用いた太陽電池である。シリコンや化合物半導体による太陽電池に比べて簡易な製造プロセスによるコストの削減、さまざまな有機物を用いることによる色のバリエーション、材料による環境への負荷が小さいといった特徴があげられる。有機太陽電池は色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池に大別されますが、これらは構造および発電原理が大きく異なる。

色素増感太陽電池の代表的なものであるグレッツェル型は二酸化チタン層にルテニウム錯体などの色素を吸着させ、2枚の透明電極で挟み込み電解質を満たした構造である。発電原理は色素が光を吸収し励起された電子が、酸化チタンに移動、電極を通じて負荷などの外部回路を流れ対極へ到着する。電子を失った色素は、対極から電解液中のイオンを經由し電子を受け取ることで元の状態に戻り、再び電子が励起される。様々な色素を用いることによりカラフルな太陽電池の作成が可能で、製造が簡単で材料も安価なことから大幅な低コスト化が見込まれる。しかし、電解液の漏れや蒸発による劣化といった課題も残されている。

有機薄膜太陽電池は導電性ポリマーやフラーレンなどの有機半導体を組み合わせた薄膜を光電変換層とした太陽電池である。有機薄膜太陽電池の大きな特徴は、スピンキャスト法やインクジェット法などのウェットプロセスによる作成が可能なことである。これにより、低コスト化や大面積化が可能となる。また、低温のプロセスで作成することで、基板として薄いプラスチック等を用いることができ、軽量でフレキシブルな太陽電池も作成できる。これらの特徴により、既存の太陽電池とは異なる分野での使用が期待されるが、変換効率や寿命が大きな課題となっている。

1. 2. 4 その他の太陽電池 [9]

第三世代型太陽電池として提案されているのが、量子ドット型太陽電池である。半導体量子ドットを超格子構造とし互いに結合させることで、伝導帯にミニバンドが形成される。複数のミニバンド間の光学遷移を利用することで、広い範囲の波長の吸収を可能とし、太陽光スペクトルとの整合を高めることができる。この原理を利用し、太陽電池の超高効率化を目指しており、現在の変換効率の理論限界は約 75 %に拡大されている。

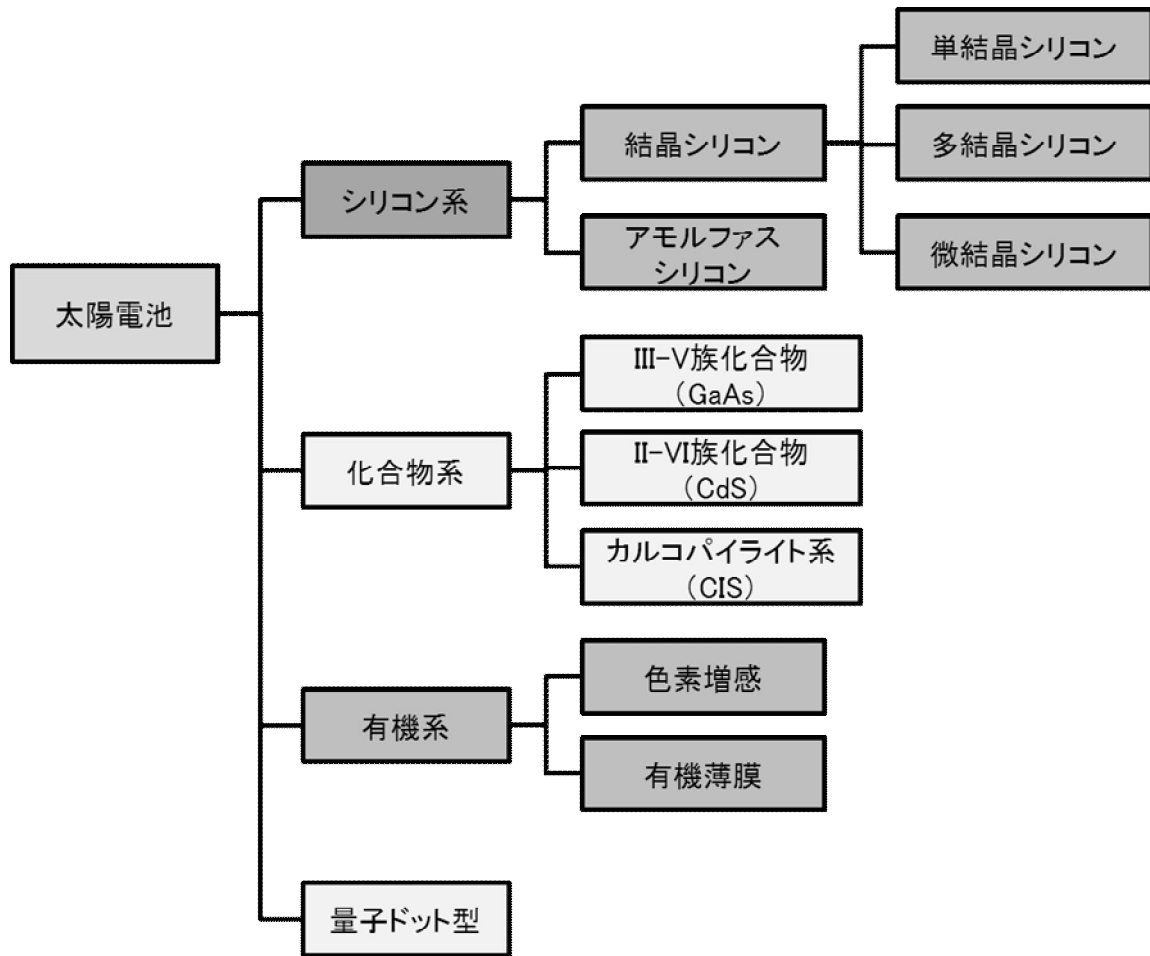


Figure 1.1. Various types of solar cells

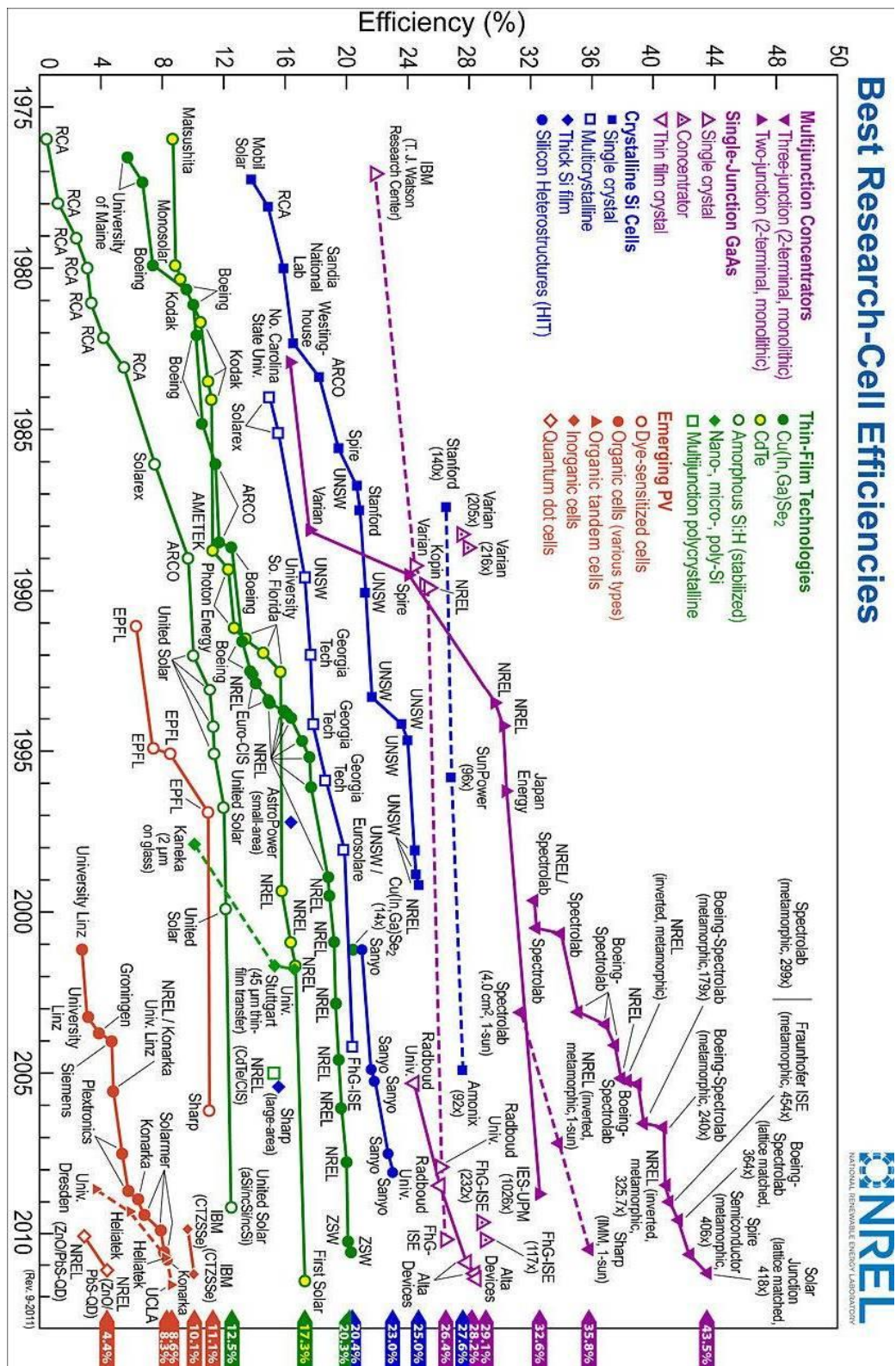


Figure 1.2. Research cell Efficiency plot for various photovoltaic technologies 1976-2011 data compiled by Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL).

1. 3 有機薄膜太陽電池の概要

有機薄膜太陽電池は、次世代の低コスト太陽電池として大きな期待が寄せられ、世界中で盛んに研究がなされている。本研究のテーマである、有機薄膜太陽電池について、その構造と発電原理をさらに詳しく述べる。

1. 3. 1 有機半導体材料 [11,12]

有機化合物は炭素を骨格とし、水素、窒素、酸素など比較的少ない種類の原子から構成されている。一般に、有機化合物は金属と異なり自由電子を持たず、絶縁体である。しかし、一部の有機化合物は電気を流したり可視光を吸収することができ、無機半導体に近い性質を示す。これは、一重結合と二重結合が交互に繰り返す導電性ポリマーのように広い π 共役系を持つ分子において、電子が π 電子雲を経由して移動することが可能なためである (Figure 1.3)。これら、半導体としての性質を示す有機化合物を「有機半導体」と呼んでいる。有機半導体材料は分子の形状からアセン類やポルフィリン、フタロシアニン類などの低分子系とポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレンなどの高分子系に分けられる (Figure 1.4)。一般に、低分子系材料は有機溶媒への溶解度が低いことから蒸着法などで薄膜形成がなされ、高分子系材料はスピンキャスト法などのウェットプロセスにより薄膜が形成される。

有機半導体の電子伝導において重要になるのが、無機半導体の価電子帯、伝導帯に相当する最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) および最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) である。これら軌道の位置は有機半導体材料を電子供与性材料 (p 型になりやすい材料) として扱うか、電子授与性材料 (n 型になりやすい材料) として扱うか判断する基準となる。また、HOMO-LUMO 間のエネルギーをバンドギャップとして扱う。

有機半導体における電荷移動は、分子鎖内と分子間の電導に分類できる。分子鎖内において電子は主鎖方向に高速に移動し、結晶状態によっては、分子間にもバンド電導が発生する。しかし、アモルファス状態の有機半導体中ではホッピング電導しか発生せず、ホッピング電導は各々の分子に局在化しながら移動していくため、その速度は遅いとされる。従って、高い伝導率を持つ有機半導体を作製しようとする場合、結晶性を向上させることで移動度を高める必要がある。

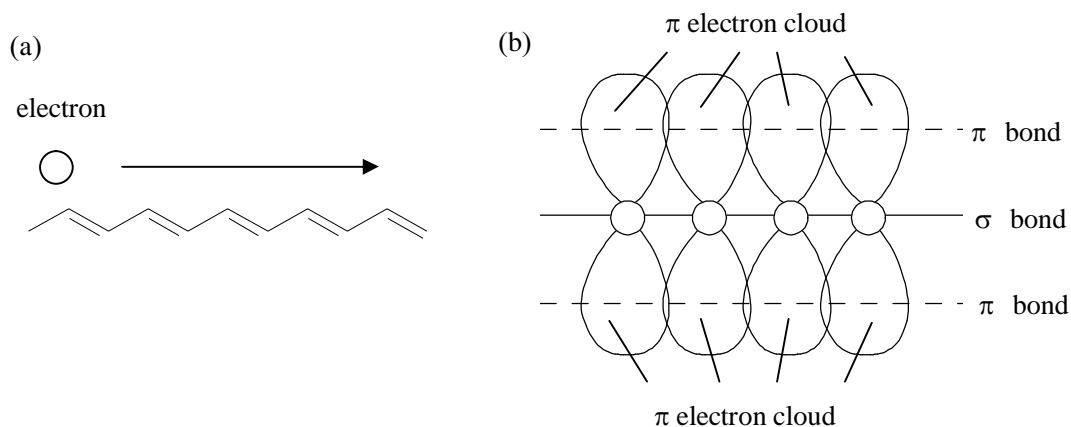
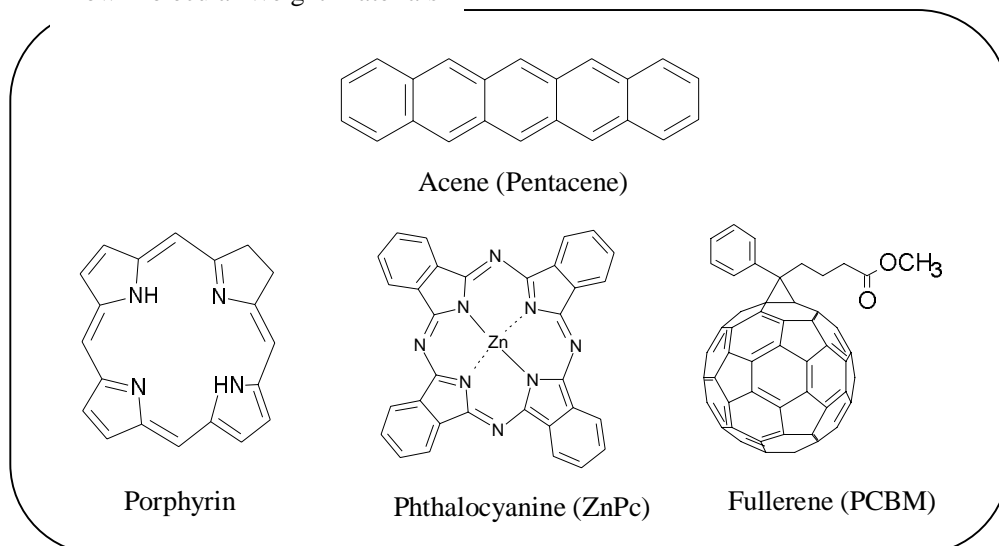


Figure 1.3. π conjugated system (a) π conjugated polymer (b) electron orbital

Low Molecular Weight Materials



Conjugated Organic Polymers

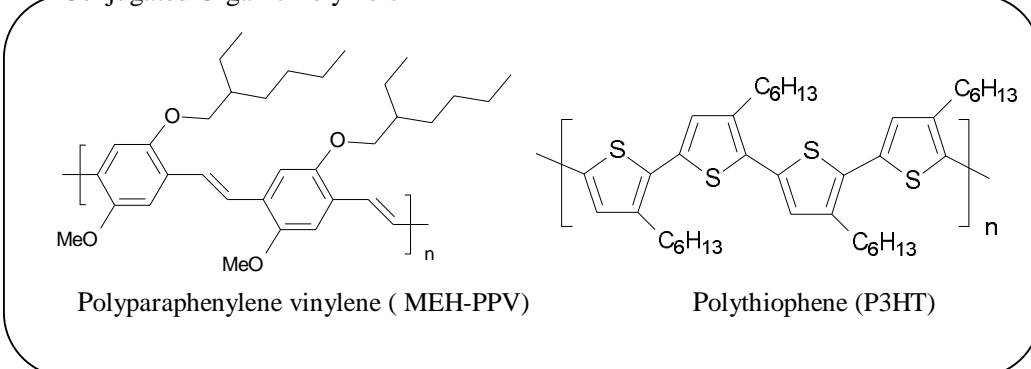


Figure 1.4. Various organic semiconducting materials

1. 3. 2 有機薄膜太陽電池の発電原理と構造 [8,9]

有機薄膜太陽電池の基本構造は、光電変換層である有機半導体薄膜を陰極と陽極、2つの電極で挟んだサンドイッチ構造である。陽極は主にガラス基板上に成膜されたITO等の透明電極が用いられる。一方、陰極には仕事関数の高いアルミニウム等の金属電極が用いられる。

初期の有機薄膜太陽電池では光電変換層が一層の有機半導体で形成されたショットキー構造 (Figure 1.5 (a)) [13]であり、変換効率は大変低く、素子の劣化も早いものであった。1986年、イーストマン・コダック社の C. W. Tang により、変換効率が1%台とこれまでの有機薄膜太陽電池を大きく上回る有機薄膜太陽電池が報告され、大きなブレイクスルーとなった [14]。この太陽電池の光電変換層は、有機電子供与体 (ドナー, p型有機半導体) 層と有機電子受容体 (アクセプタ, n有機型半導体) 層を接合した平面ヘテロ接合 (p-n 接合) 型構造 (Figure 1.5 (b)) で、二層間での電荷分離によりキャリアを効率よく得ることができるようになった。1991年、平本らにより p 層と n 層の間に電子供与体と電子受容体を共蒸着して作製した i 層をもつ p-i-n 型素子が報告された [15]。この太陽電池の i 層において、電子供与体と電子受容体が混合するバルクヘテロ接合が形成されており、有機薄膜太陽電池におけるバルクヘテロ接合構造 (BHJ) (Figure 1.5 (c)) の有用性を示す先駆けとなった。1995年に A. J. Heeger らの報告により、現在の主流である溶解性フラーレン誘導体と導電性高分子とを混ぜ合わせ電荷分離層を形成するバルクヘテロ接合型構造の太陽電池が報告された。ウェットプロセスを用いるため、ブレンド溶液の調製が可能になり、ドナーとアクセプタの比を最適化することが可能となった。また、光電変換層をドナーとアクセプタを混合したバルクヘテロ接合層とすることで、二層型ヘテロ接合構造に比べて広い電荷分離界面 (ドナー/アクセプタ界面) の面積が得られ、数 10 nm レベルで相分離した混合層となることで励起子を効率良く電荷分離界面に到達させることが可能になった。

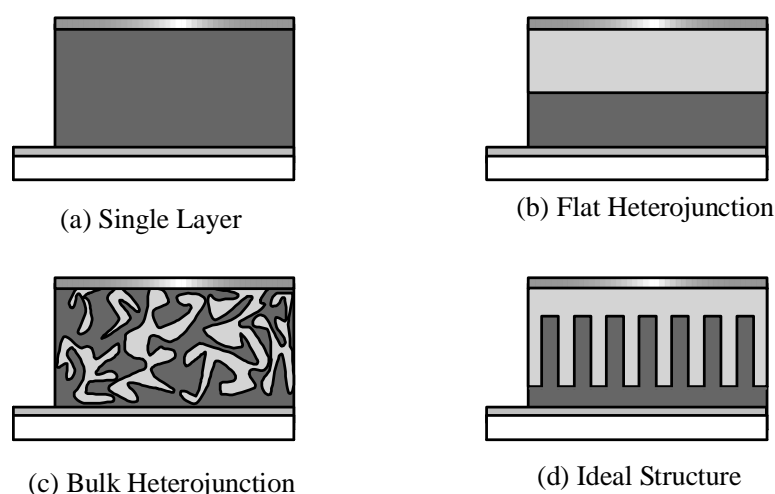


Figure 1.5. Structures of organic thin film solar cells

平面ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズムを、Figure 1.6 に示す。有機薄膜太陽電池に光を当てると、主に電子供与体分子（ポリマー高分子）が光を吸収して励起され、励起子が生成される。励起子は、電子供与体と電子受容体の界面に移動して、そこで電子供与体から電子受容体に電子が流れて電荷分離状態を形成する。すなわち、電子供与体は電子を電子受容体に渡し、自身はカチオン（ホール）となるとともに、電子受容体は電子を受け取ってアニオンとなる。ホールがドナー材料を經由して透明電極（基板側）に、電子がアクセプタ材料を經由し、金属電極（表面側）に流れることにより、外部回路に電流が流れ、太陽電池として発電する。

太陽電池のエネルギーダイアグラムを Figure 1.7 に示す。光を吸収することによりドナーが励起され、電子が HOMO 準位から LUMO 準位に上がり励起子を形成する。電子は低いエネルギーほど安定であるため、ドナーの LUMO からアクセプタの LUMO へ電子が移動し、電荷分離状態が達成される。このとき、ドナーの HOMO に空きがあり（ホールがあり）、アクセプタの LUMO に 1 つ電子が入っており、前者はラジカルカチオン、後者はラジカルアニオンである。なお、このとき、電子供与体の HOMO と電子受容体の LUMO の間の HOMO - LUMO 間のエネルギーギャップが大きいほど、有機薄膜太陽電池における開放電圧が向上する傾向がある。しかし、電子供与体の LUMO 準位と電子受容体の LUMO 準位が近すぎると効率の良い電荷分離が起こりにくく、現在のところ 0.2 から 0.3 eV 程度の差が必要になっている。ホールはドナー材料を經由して電極との界面に到達し、ドナー分子からインジウムスズ酸化物（ITO）電極へ渡される。また、電子は、アクセプタ材料を經由して電極界面に到達し、アルミニウム電極へ渡される。結果、光により励起された電子が電池内部を仕事関数の大きい ITO 電極から仕事関数の小さいアルミニウム電極へ流れ、外部回路に電流を流せるようになる。

しかしながら、バルクヘテロ接合型構造にも課題がある。それは、溶液から作成した光電変換層内のドナーとアクセプタの分布がランダムとなり、分布を制御することが困難であるという点である。理想的な有機薄膜太陽電池のドナー - アクセプタ分布構造を考えた場合、数 10 nm レベルで相分離した混合層となることに加えて、分離した電荷がそれぞれ対応する電極へ達する経路が形成されている必要がある。Figure 1.5 (b) に示す平面ヘテロ接合型の場合、分離された電荷は直接電極へ向かうことができる。一方、Figure 1.5 (c) に示す BHJ 型の場合、電極へのパスがつながっておらず、分離された電荷が再結合する可能性がある。理想的な有機薄膜太陽電池の構造は、Figure 1.5 (d) に示すようなドナーとアクセプタが相互に入り組み、かつ各電極側にドナー、アクセプタが集まった構造である。このような電荷分離、電荷移動において最適なドナーアクセプタ分離構造を形成するため、様々な試みがされている。

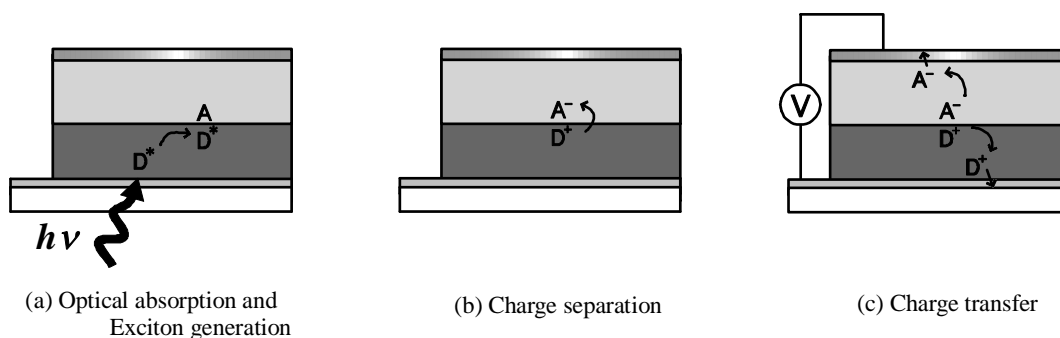


Figure 1.6. Photoconversion mechanism of an organic solar cell

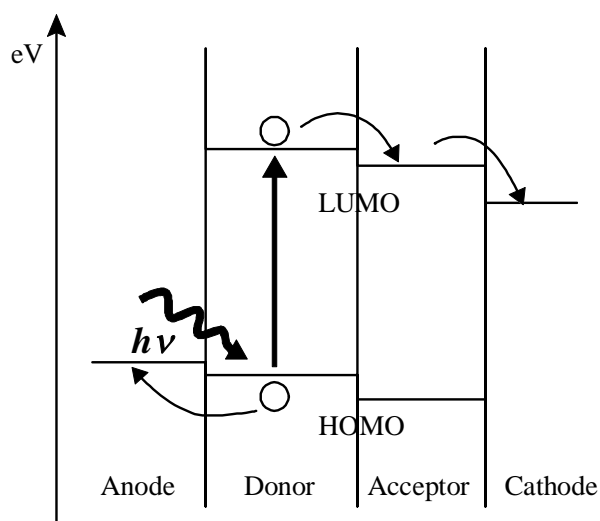


Figure 1.7. Energy diagram of an organic solar cell

1. 4 有機フッ素化合物 [16,17]

水素に次ぐファンデルワールス半径を有するフッ素原子は、全元素中で最大の電気陰性度を示す。これにより、炭素との結合力（C-F 結合）は、水素やフッ素原子以外のハロゲン原子に比べ強く結合し、結合距離も短い。また、電子が強く内側に引き込まれることで、分極率が低く、分子間力が弱くなる。フッ素化合物はこれらの特性により、ミミック効果、ブロック効果、沸点の低下、油溶性の増加、熱的安定性、化学的安定性、低表面特性といったユニークな性質を示す。

一方、パーフルオロアルキル鎖（Figure 1.8）のように、大部分がフッ素で置換された有機フッ素化合物は、C-F 結合の結合力の強さを活かし、耐熱性、耐候性、耐薬品性、撥水・撥油性、非粘着性を示す材料として広い分野で用いられている。アルキル鎖の場合、炭素

鎖がジクザグ上に同一平面上に伸びた構造をとっているのに対し、パーフルオロアルキル鎖はフッ素原子のファンデルワールス半径が水素原子よりもやや大きいため、ポリエチレンのようなジクザグ構造をとれず、らせん状のコイル構造をとる。また、炭素鎖の表面がフッ素原子によってびっしりと覆われた棒状の分子構造をしている。これら例えば、フッ素化合物の代表例であるポリ-テトラフルオロエチレン（テフロンTM）は、その耐熱性・耐薬品性により、フライパンやレインコートなどの表面加工に使用され、化学実験器具や宇宙開発などにも欠かせない存在である。

有機フッ素化合物は、微視的な分子レベルでの特異的な性質を示し、医薬品の分野では薬理効果の発現、増強、作用選択性の向上がみられる。また、電子材料や液晶材料、燃料電池の電解質膜への応用などといった分野でも研究がすすめられ、今後ますます大きな需要が期待される化合物である。また有機半導体材料の分野では、フッ素置換基は π 電子共役系に摂動を与え、その電子構造を劇的に変化させる働きを示すことが注目されている。例えば、置換基すべてをフッ素置換したパーフルオロオリゴチオフェンやパーフルオロペンタセン（Figure 1.9）などは、n型トランジスタ特性が発現し、フッ素の特異的な性質を利用した電子デバイスの作成も報告されている [18,19]。

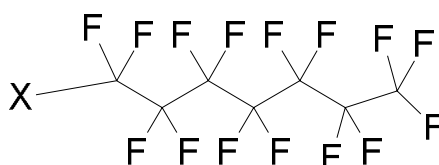


Figure 1.8. Perfluoroalkyl chain

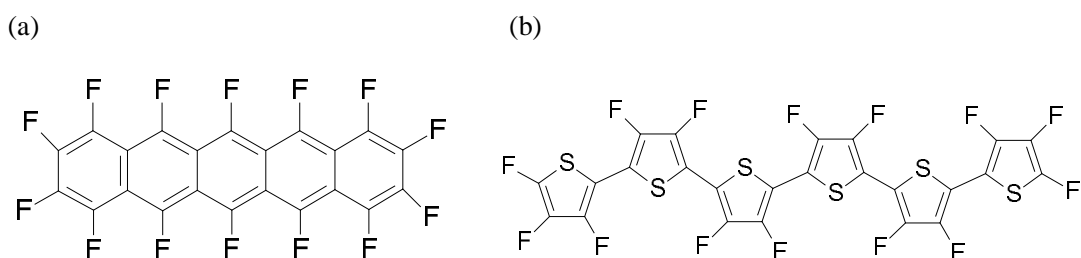


Figure 1.9. n-type organic semiconductors (a) perfluoropentacene, (b) perfluoro-oligothiophene

1. 5 研究の目的

有機フッ素化合物は前述のように、その特異な性質によって電子材料をはじめ様々な分野で注目されており、有機薄膜太陽電池の分野でも、フッ素の特性を活かした有機半導体材料による応用例が報告されています。しかしながら、その数はまだ多くはありません。本研究では、有機フッ素化合物を光電変換層に用い、その特性を活かした太陽電池の作成を試みました。

第2章では、セミフルオロアルキル基を有するポリチオフェンの合成と有機薄膜太陽電池への応用について述べる。有機薄膜太陽電池の光電変換層の理想的なドナー-アクセプタ分離構造として、Figure 1.5 (d) に示すようにドナーとアクセプタが数 10 nm のレベルで分離していることが望ましい。そこで、ドナーにフッ素置換基（セミフルオロ基）と非フッ素置換基（アルキル基）の二種類を置換基とするジブロックコポリマーを用い、フルオロアルキル相と非フルオロアルキル相との分離構造を形成。そこに非フッ素化合物である PCBM をアクセプタとして加えることで、ナノスケールでドナー-アクセプタ分離構造が形成されることを期待した。

第3章では、フルオロアルキル基を側鎖としたフラーレン誘導体（F-PCBM）を合成、これらを P3HT/PCBM バルクヘテロ接合太陽電池と組み合わせた。フルオロアルキル基は表面エネルギーの低さから、非フッ素化合物との反発する。これにより、P3HT : PCBM に少量の F-PCBM を加えた混合溶液により作成された光電変換層で、表面電極側（大気との界面）に F-PCBM が集まりやすくなる。その結果、一般的に基板電極側に集まりやすいアクセプタが表面電極側に集めることができ、効率よく電子を陰極（表面電極）から取り出すことができる。

第4章では、p 型半導体であるフタロシアニンにフッ素置換基を付与することで、フラーレンに代わる新規の n 型半導体として動作することを期待した。フタロシアニンは安定性が高く、フラーレンに比べて安価であり、本研究で用いたトリフルオロエトキシ基を置換基とした、フタロシアニンはアセトンやテトラヒドロフラン（THF）といった有機溶媒に高い溶解性を示すため、ウェットプロセスによる薄膜の形成が可能である。本研究では p 型層として P3HT を、n 型層としてトリフルオロエトキシフタロシアニンとした二層型ヘテロ接合太陽電池を作成した。

第5章では、本論文を総括し、本研究で得られた成果についてまとめた。

1. 6 参考文献

- [1] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「よくわかる!技術解説 新エネルギー」
<<http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/neg/index.html>> (2012/1/2 アクセス)
- [2] 財団法人 新エネルギー財団「太陽光発電」
<<http://www.nef.or.jp/photovoltaicpower/>> (2012/1/2 アクセス)
- [3] 独立行政法人産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター「太陽光発電とは」
<http://unit.aist.go.jp/rcpvt/ci/about_pv/index.html>

- [4] 浜川圭弘, 太陽電池. コロナ社, 2004.
- [5] P. Würfel, 太陽電池の物理. 丸善, 2010.
- [6] 山口真史, M.A. Green, 大下祥雄, 信晃小島, 太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで. 丸善, 2010.
- [7] 荒川裕則, 色素増感太陽電池, 普及. シーエムシー, 2007.
- [8] 松尾 豊, 有機薄膜太陽電池の基礎, 材料化学の基礎第 4 号, SIGMA-ALDRICH, 2011.3
- [9] 松尾豊, 有機薄膜太陽電池の科学. 化学同人, 2011.
- [10] T. Nozawa, Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **98**, 171108 (2011).
- [11] Z. Bao, J. Locklin, Organic Field-Effect Transistors, 1st ed. CRC Press, 2007.
- [12] 八尋正幸, 加藤拓司, 池田征明, 安田琢磨, 中野谷一, 松波成行, 安達千波矢,
有機トランジスタの基礎, 材料化学の基礎第6号, SIGMA-ALDRICH, 2011.8
- [13] R. O. Loutfy et al., J. Chem. Phys. Vol. 71, p1211
- [14] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. Vol. 45, p1144
- [15] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **58**, 1062 (1991).
- [16] 日本学術振興会フッ素化学第155委員会, フッ素化学入門—先端テクノロジーに果すフッ素化学の役割. 三共出版, 2004.
- [17] 北爪智哉, 石原孝, 武夫田口, フッ素の化学 講談社, 1993.
- [18] A. Tada, Y. Geng, Q. Wei, K. Hashimoto, K. Tajima, Nat Mater **10**, 450 (2011).
- [19] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Advanced Materials **20**, 2211 (2008).
- [20] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, Journal of Applied Physics **93**, 3693 (2003).

第2章 セミフルオロアルキル基を有するジブロックコポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

2. 1 序論

導電性ポリマー（ドナー）とフラーレン誘導体（アクセプタ）を組み合わせたバルクヘテロ接合（以降、BHJ とする）型有機薄膜太陽電池の光電変換層は、二つの材料を混ぜ合わせた溶液をスピンキャスト法やインクジェット法といったウェットプロセスにより、常圧で高温プロセスを用いることなく形成される。これにより、簡易かつ低コストで有機薄膜太陽電池に作成すること可能である。この利点を活かすべく、現在多くの研究者により研究が行われている [1-7]。

以下に有機薄膜太陽電池の発電原理を示す [8]。

- 1) 太陽電池に照射された光のエネルギーを吸収することで、励起子（電子・正孔対）を生成
- 2) 拡散によりドナー・アクセプタ界面へと励起子が移動し、励起子が自由キャリア（電子と正孔）に分離
- 3) 分離した各キャリア、電子はアクセプタ材料、正孔はドナー材料を通してそれぞれ陰極、陽極から取り出すことで外部回路に電流が流れる。

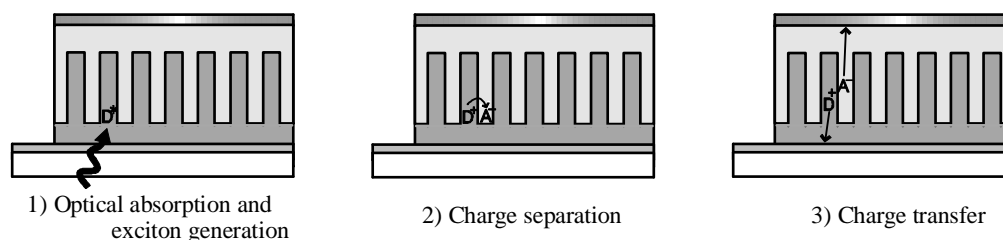


Figure 2.1. The mechanism of an organic solar cell

ウェットプロセスにより作成した BHJ 型有機薄膜太陽電池の光電変換層は、ドナーとアクセプタが薄膜全体に相互に入り混じった構造をしている (Figure 2.2 (a)). このドナーとアクセプタのナノスケールでの相分離構造は、BHJ 型太陽電池の特性において重要な要素である。光吸収により生じた励起子を効率よく自由キャリアに分離するためには、励起子が再結合する前にドナー・アクセプタ界面に移動する必要がある。よって、ドナーとアクセプタがより小さなスケールで混ざり合い、光電変換層中に広くドナー - アクセプタ界面が形成された構造であるほど、キャリア分離が生じやすくなる。また、分離した自由キャリアがドナー、アクセプタそれぞれが連続した経路を通ることで各電極へ効率よく到達することができる。よって、ドナーとアクセプタが相互侵入かつ共連続したネットワークが構成されたものが理想的な構造と考えられる (Figure 2.2 (b)). このようなドナー - アクセプタ

分離構造を形成し太陽電池の特性を向上させるために、様々な方法が試みられてきた。例えばウェットプロセスによる薄膜形成時、溶液に用いる溶媒の極性や溶解性、複数の溶媒の混合、添加物を加えることで、望ましいドナー-アクセプタの分離構造を形成する方法が報告されている [9-11]。また、薄膜形成後のアニール処理によっても、 π 共役ポリマーやフラーレン誘導体の凝集により分離構造が形成される [7,9]。一方、材料の特性を利用し、自己組織化によって薄膜構造の制御を試みた例が、ジブロックコポリマーを用いた太陽電池である [12-14]。

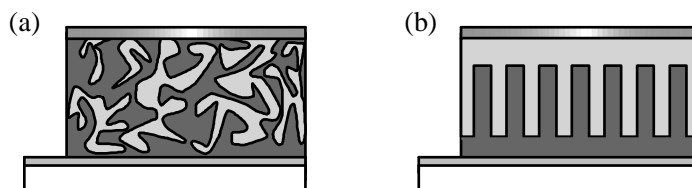


Figure 2.2. The structure of BHJ solar cell (a) an actual structure (b) an ideal structure

一般に、化学構造の異なるポリマー鎖は、その並進エントロピーの低さに起因して、非相溶である。したがって、異なる種類の高分子鎖を混ぜ合わせても、最終的にはマクロに相分離する。一方、二種類の非相溶なポリマー鎖を化学結合により連結したジブロックポリマーでは、それぞれのポリマー鎖が非相溶であっても、結合しているためにマクロな相分離ができない。しかしながら、二種類のポリマー同士は反発しあう。結果、ジブロックポリマーは自己組織化により二種類のポリマーが交互に並んだ構造を形成する (Figure 2.3)。この相分離の大きさは各ポリマーの鎖長程度 (数十~数百 nm) で、マイクロ相分離と呼ばれる [11]。これらの分離構造 (球状構造は除く) は有機薄膜の理想的なドナー-アクセプタ分離構造と重なる。これまで報告されてきた電子デバイス向けジブロックポリマーの多くは、高分子薄膜の結晶性の向上によるデバイス特性の向上を目的としたものであり、アルキルチオフェンをベースとした様々なジブロックポリマーが合成され [15-18]、電子デバイスとして評価されてきた [19-20]。また、ジブロックポリマーのマイクロ相分離を利用し、ドナーポリマーとアクセプタポリマーを連結したジブロックポリマーの有機薄膜太陽電池への応用例も報告されている [21-22]。本研究もまた、ジブロックポリマーの結晶性ではなく、ナノスケールでの相分離構造に注目した。

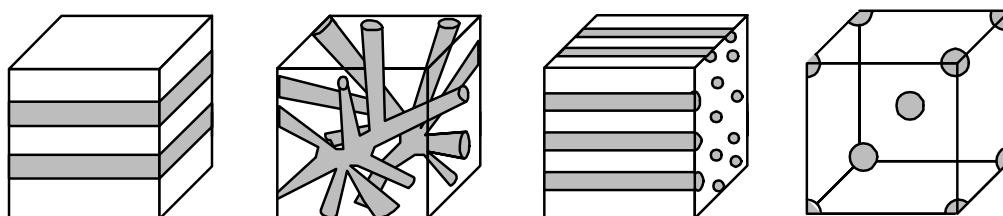


Figure 2.3. The image of phase separation structure of diblock copolymers

本研究のもう一つのテーマであるフッ素は、全元素中で最も高い電気陰性度を有する。これにより、炭素-フッ素結合は強固な結合で、低い分極率により外界誘起されにくい低い誘電率を示す。これにより、パーフルオロアルキル基のように炭素をフッ素で覆われた化合物は疎水性かつ疎油性というフッ素化合物の特異な性質を示す。この性質により液体のフッ素化合物（フルオラス溶媒）を、水及び油（有機溶媒）と混合した場合、水とも油とも溶け合わず、フルオラス溶媒の第三の層を形成する。一方で、「似たもの同士はよく溶ける」の原則通り、パーフルオロアルキル基を有する化合物は、水や有機溶媒に溶けない代わりにフルオラス溶媒によく溶ける。すなわちパーフルオロアルキル基を有する化合物は非フッ素化合物とは反発し、フッ素化合物とは親和する性質を有する。フッ素化合物と非フッ素化合物の反発とフッ素化合物同士の親和性は溶液を用いて形成した固体においても確認される [23-24]。

本研究では、フッ素化合物と非フッ素化合物との反発を利用して、ジブロックポリマーの形成する相分離構造に沿った、ドナーとアクセプタ分離構造の形成を試みた。パーフルオロアルキル基を有するフッ素化合物と非フッ素化合物の二種類を混ぜ合わせた溶液を用い、ウェットプロセスにより薄膜を形成すると、パーフルオロアルキル基の性質により二層に分離する。一方、フルオロアルキル基を有するポリマーと非フルオロアルキル基を有するポリマーとを結合したジブロックポリマーを用いて薄膜を形成した場合、フッ素化合物と非フッ素化合物とがナノスケールの相分離構造を形成すると考える。ジブロックポリマーをドナーとし、この分離構造にさらにアクセプタである非フッ素化合物を混ぜ合わせたならば、Figure 2.4 に示すようにアクセプタがパーフルオロアルキル基と反発して、非フルオロアルキル基ポリマー側に集まる。この結果、ドナーとアクセプタを連結することなく、Figure 2.3 に示すようなジブロックコポリマーの分離構造に沿ってドナー-アクセプタ相分離構造が形成されることを期待した。

本研究では、相分離構造を形成するためのジブロックポリマーとして、アルキル基を側鎖とするポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) と、セミフルオロアルキル基を側鎖とするポリ(3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル)チオフェン) (P3SFT) により構成されるジブロックコポリマー ポリ[(3-ヘキシルチオフェン)-*b*-(3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル)チオフェン)] (P(3HT-*b*-3SFT)) (Figure 2.4) を新規に合成し、その特性や相分離構造の形成について検討を行った。フッ素ポリマーである P3SFT は、チオフェン環とパーフルオロアルキル鎖との間にスペーサーとして、アルキル鎖が挿入されている。パーフルオロアルキル鎖を直接チオフェン環に付与した場合、フッ素の強い電子吸引力によりポリマーのエネルギー準位が低下し、*n* 型半導体（アクセプタ）として機能すると考えられる。しかし、今回はジブロックコポリマーをドナーとして用いるため、アルキル基を挿入することでフッ素によるチオフェン環への影響を抑えた [25]。また、ドナーである P(3HT-*b*-3SFT) に対し、フェニル C61 酪酸メチルエステル (PCBM) をアクセプタとして用いて有機薄膜太陽電池を作成し、その特性を検討した。

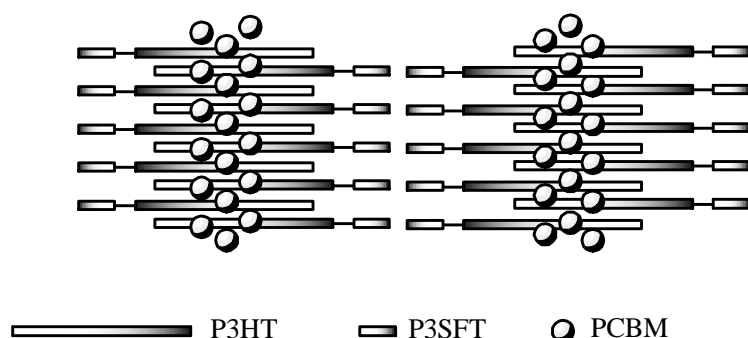


Figure 2.4. The image of self-assembly of diblock copolymer with perfluorinated and hydrocarbon blocks and PCBM on crystallization.

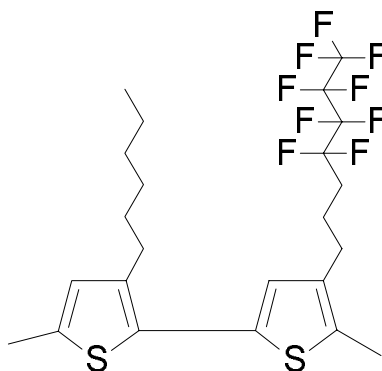


Figure 2.4. Structure of P(3HT-*b*-3SFT)

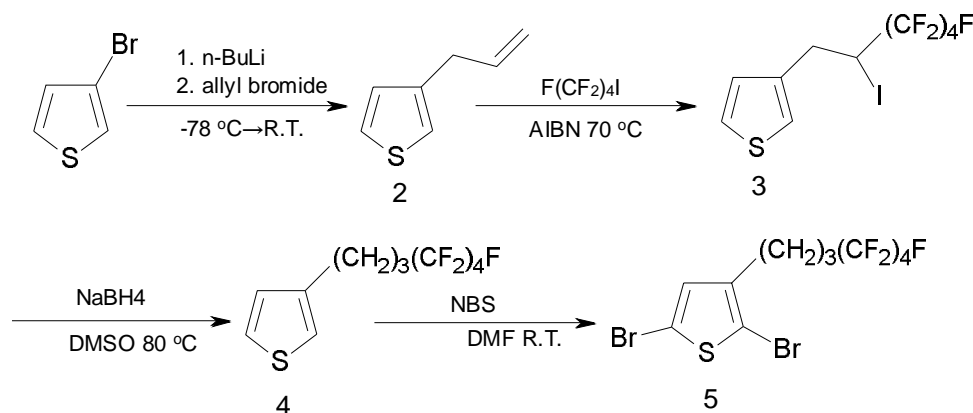
2. 2 実験

2. 2. 1 ジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT) の合成

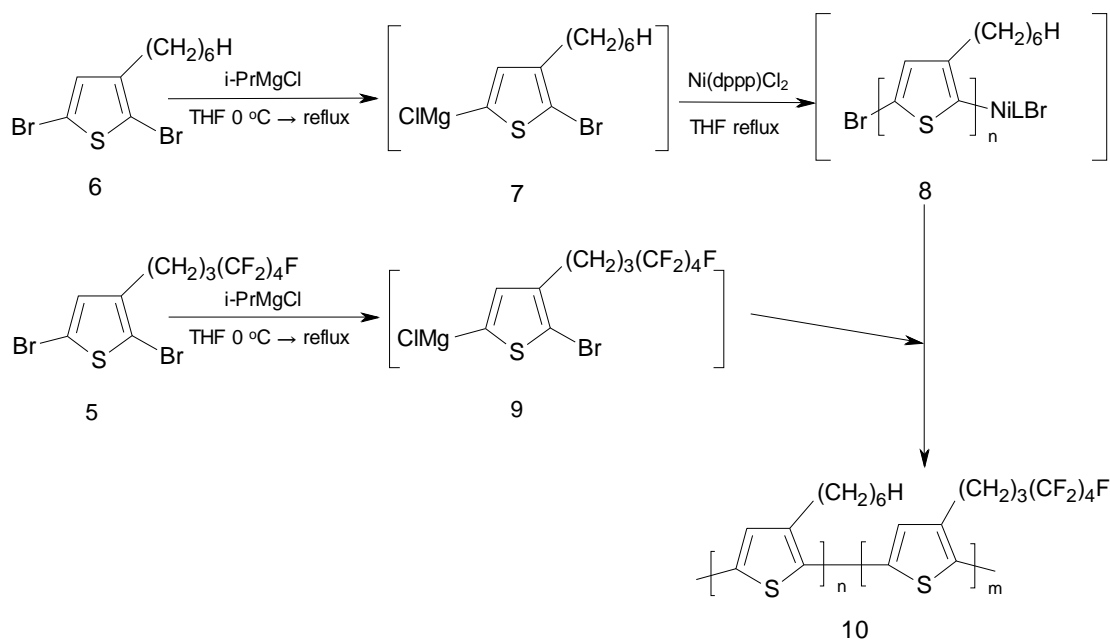
ジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT)は、グリニャール反応法 (modified Grignard metathesis method ; GRIM) [15, 24-25] を用い、2つのモノマー2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェン (D3HT) (5) および 2,5-ジブromo-3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (D3SFT) (6) を原料として合成した. D3HT (5) は文献に従い合成した (Scheme 2.1) [28]. 同様の方法で、D3SFT (6) を 3-ヘキシルチオフェンの臭素化により合成した [25]. P(3HT-*b*-3SFT) の重合ルートは、Scheme 2.2 に示す. P3SFT を先に重合した場合、P3HT を加える前に P3SFT ポリマーが反応溶液中で沈殿し、ジブロックコポリマーを合成することができなかった. このため、本実験では、P3HT のホモポリマーを先に重合し、次に GRIM 生成物である D3SFT (9) を反応液に加え、ジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT) (10) を重合した. 重合反応において、原料である D3SFT と D3HT の割合はモル比 50:100 とした. D3SFT の割合をこれより大きくした場合、重合反応中に P(3HT-*b*-3SFT) が沈殿し、この生成物は有機溶媒 (e.g. クロロホルム (CHCl_3), α -ジクロロベンゼン (ODCB), テトラヒドロフラン (THF)) に対して不溶であった.

重合時の触媒 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ の量を 1.0 および 2.0 mol % とすることで、異なる分子量の

ポリマーを合成した. また, 比較として P3HT ホモポリマーを P(3HT-*b*-3SFT) と同様の GRIM 法により重合した.



Scheme 2.1. Synthetic route for 2,5-dibromo-3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptyl)thiophene.



Scheme 2.2. Synthetic route for poly[(3-hexylthiophene)-*block*-(3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptyl)thiophene)]

2. 2. 2 P(3HT-*b*-3SFT) の特性

合成したジブロックコポリマーP(3HT-*b*-3SFT) の構造は, $^1\text{H NMR}$ と $^{19}\text{F NMR}$ の測定により同定を行った. 溶媒は CHCl_3 を使用した. P(3HT-*b*-3SFT) の分子量, 数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) は, 溶離液 THF を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定した. また, 溶媒に CHCl_3 を用いて, 溶液中での紫外可視分光測定を行った.

有機薄膜太陽電池材料としての物性を検討するため, P(3HT-*b*-3SFT) および P3HT の薄膜をウェットプロセスにより作成し, 紫外可視光吸収測定および, 原子間力顕微鏡 (AFM)

による表面状態の観察を行った．P3SFT ホモポリマーは，有機溶媒に対し不溶のため，薄膜の作成ができず，測定はできなかった．各ポリマー薄膜は，石英基板上に *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) を溶媒としてスピんキャストにより形成し，140 °C でアニール処理を行った．薄膜の紫外可視光吸収測定および AFM による表面観察は，同一のサンプルで行った．また，表面観察は AFM のタッピングモードにより表面形状および位相像を測定した．

2. 2. 3 P(3HT-*b*-3SFT):PCBM バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池

P(3HT-*b*-3SFT) と PCBM を組み合わせた BHJ 有機薄膜太陽電池を作成し，その太陽電池特性を測定した．太陽電池の構造は透明電極基板 (ITO ガラス基板) /正孔輸送層 (PEDOT:PSS)/光電変換層 (P(3HT-*b*-3SFT) + PCBM)/表面金属電極 (Al) である (Figure 2.6)．作成プロセスは以下に記す．

(1) 基板洗浄

ITO ガラス基板をアセトンおよびメタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し，窒素ガスブローで乾燥，UV オゾンクリーニングを 1 時間行った．

(2) 正孔輸送層の形成

ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) : ポリ (スチレンスルホナート) 層を，大気中で ITO 基板上にスピんキャストにより形成し，窒素雰囲気グローブボックス内で 100 °C 5 分の条件でアニール処理を行った．

(3) 光電変換層の形成

P(3HT-*b*-3SFT):PCBM 混合溶液 (ODCB, 30 mg/ml, 1:1 wt:wt) を，24 時間攪拌した．この混合溶液を PEDOT:PSS 層上にスピんキャストして光電変換層を形成し，100 °C 20 分の条件でアニール処理を行った．また，アニール温度の影響を調べるため，140 °C 20 分でアニール，およびアニール処理を行わないサンプルを比較として作成した．

(4) 表面電極の形成

Al 電極は蒸着法により光電変換層上に形成し，窒素雰囲気中で 140 °C 10 分のアニール処理を行った．

作成した太陽電池の特性は，大気中でソーラーシミュレータ (100 mW/cm², AM 1.5) により電流－電圧 (J-V) 測定および分光感度特性測定により測定した．

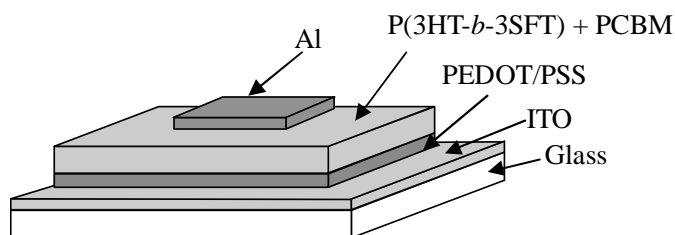


Figure 2.6. Structure of organic thin film solar cell based on P(3HT-*b*-3SFT)/PCBM

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 P(3HT-*b*-3SFT) の分子構造と分子量

P(3HT-*b*-3SFT) の ^1H NMR および ^{19}F NMR のスペクトルを, Figure 2.7 および Figure 2.8 に示す. ^{19}F NMR スペクトルにおけるセミフルオロアルキル鎖によるピークを確認することで, ジブロックコポリマー中に P3SFT が存在していることが示された. 一方, ジブロックコポリマー中の P3HT と P3SFT の構成比率は, ^1H NMR スペクトルの P3HT と P3SFT それぞれに由来するピークを比較することで同定した. 1.9–2.3 ppm に観察されるピークは, P(3HT-*b*-3SFT) の ^1H NMR スペクトルにおいてのみ観察される. 3-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル)チオフェンの ^1H NMR スペクトル [25] より, このピークは P3SFT の β および γ 位のメチレンプロトンに由来するピークであると推定される. 従って, P(3HT-*b*-3SFT) 中の P3HT と P3SFT の構成比は, P3HT と P3SFT それぞれのピークの積分比より, 重合時の Ni(dppp)Cl_2 触媒それぞれ 1 mol% と 2 mol% の条件に対し 100:3 と 100:12 であると算出した. この構成比は, 合成時の原料モノマーの比率 D3HTT:D3SFT = 100:50 と大きく異なる. これは, D3SF のポリマー重合における反応性が非常に低く, ジブロックコポリマー中に P3SFT がほとんど含まれていないことを示す. 実際, 得られた P(3HT-*b*-3SFT) の原料に対する収率は 30 % yield と大変低かった. 一方で ジブロックコポリマー中の P3SFT の割合が非常に低いにもかかわらず, P(3HT-*b*-3SFT) の THF や CHCl_3 に対する溶解性は P3HT に比べて非常に低いものであった. このことから, ジブロックコポリマーを構成する P3SFT が少量であっても, ポリマーの特性に大きな影響を与えることが明らかになった.

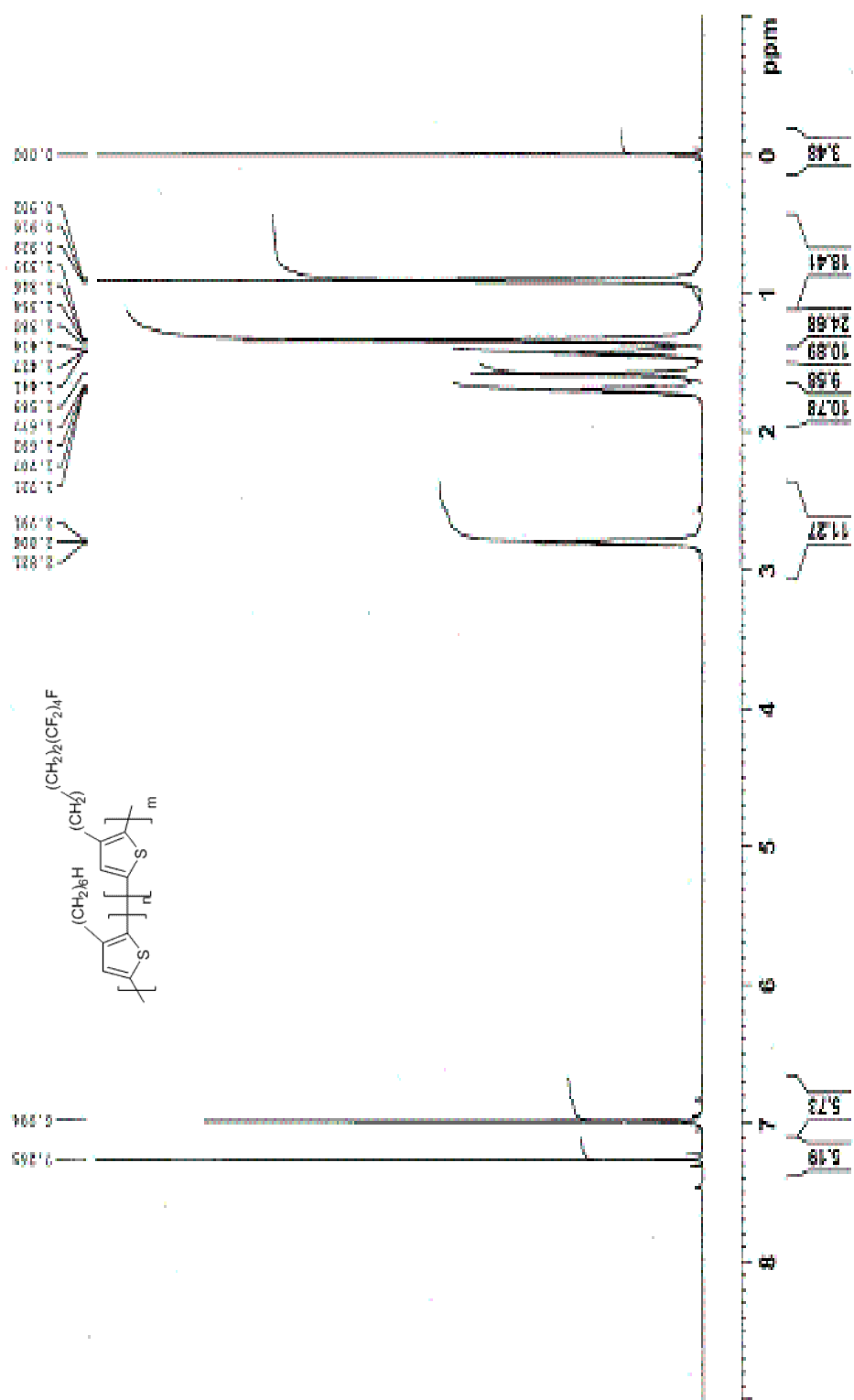


Figure 2.7. ^1H NMR spectrum of P(3HT-*b*-3SFT)

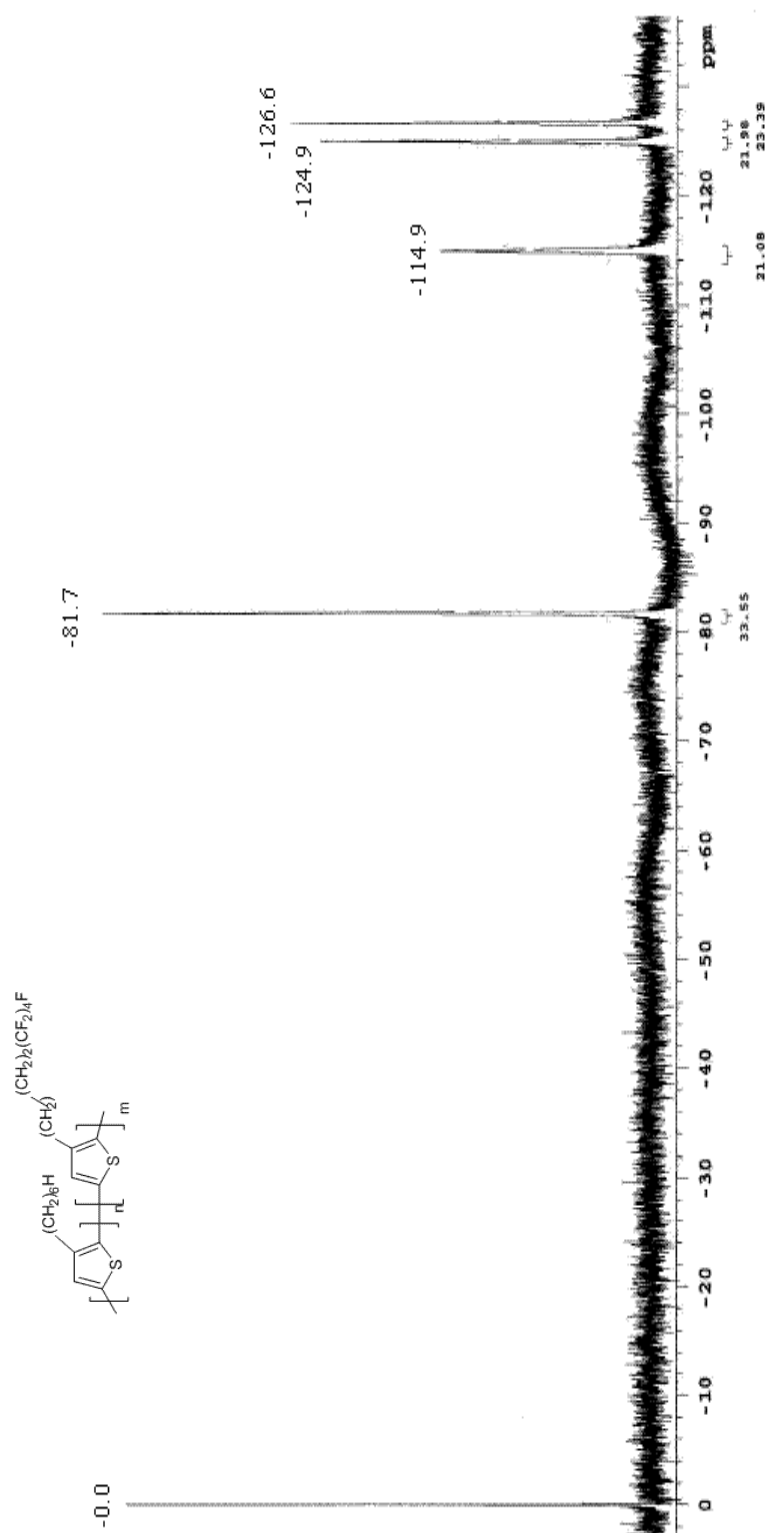


Figure 2.8. ^{19}F NMR spectrum of P(3HT-*b*-3SFT)

Figure 2.9 に、各 P(3HT-*b*-3SFT) の分子量分布曲線を示す。また、測定により得られた分子量を Table 2.1 にまとめる。1 mol% の Ni(dppp)Cl₂ 触媒を用いて反応させた P(3HT-*b*-3SFT)(1 %) の分子量 (Mn=25,600, Mw=36,200) は、2 mol% の Ni(dppp)Cl₂ 触媒を用いて反応させた P(3HT-*b*-3SFT)(2 %) の分子量 (Mn=10,500, Mw=13,500) に対し、おおよそ 2.5 倍であった。この結果から、触媒 Ni(dppp)Cl₂ の量により分子量の制御が行われたことが確認できた。

以上の結果より、P(3HT-*b*-3SFT)の構成は P3HT の分子量に対して P3SFT の分子量が非常に低いこと、P3HT の分子量が大きいほど P3SFT の割合が少なくなることが示された。前者は、P3SFT の分子量が大きくなると反応溶液に溶解しなくなることが原因であり、後者は、P3HT もまた分子量が高くなるほど溶解性が低くなるため、重合可能な P3SFT の分子量がさらに小さくなることが原因と考える。

Table 2.1. Summary of GPC measurements of P(3HT-*b*-3SFT)

Polymer	Mn	Mw	Mw/Mn
P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (1 %)	25,600	36,200	1.4
P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (2 %)	10,500	13,500	1.2

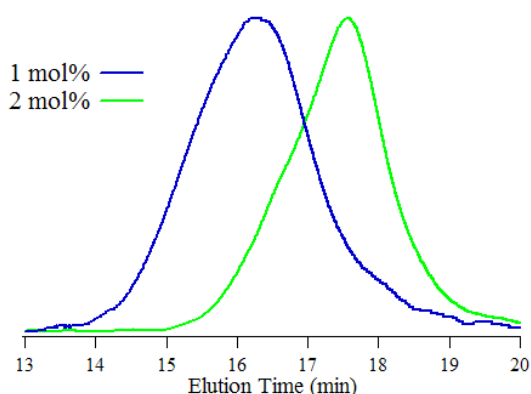


Figure 2.9. GPC charts of P(3HT-*b*-3SFT)

2. 3. 2 P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜の特性評価

重合時の触媒量が異なるジブロックコポリマーP(3HT-*b*-3SFT) (1 %, 2 %) と P3HT の、溶液中 (CHCl₃) および薄膜状態での吸収スペクトルを、それぞれ Figure 2.10 と Figure 2.11 に示す。溶液中における P(3HT-*b*-3SFT) と P3HT の吸収ピーク λ_{\max} は、おおよそ 450 nm でほぼ一致した。これに対し、薄膜での各ポリマーの吸収ピークは、それぞれ $\lambda_{\max} = 526, 524, 556$ nm の位置に観測され、600 nm 付近のショルダーピークも確認された。P3SFT の光吸収スペクトルは $\lambda_{\max} = 482$ nm である [24]。P(3HT-*b*-3SFT) の溶液中における吸収のピークが、P3HT の吸収ピークと大きく変わらないことから、P3SFT の付加によって化合物としての光吸収特性は大きく影響を受けていないことがわかった。一方、薄膜の状態では吸収

ピークが短波長側へシフトした。これは、P3SFT の存在がポリマーの結晶状態に大きく影響を与えたことを示している。P(3HT-*b*-3SFT) を構成する P3SFT は、割合が非常に少ないにもかかわらず、P3SFT がポリマーの結晶構造に大きく影響を与えた。

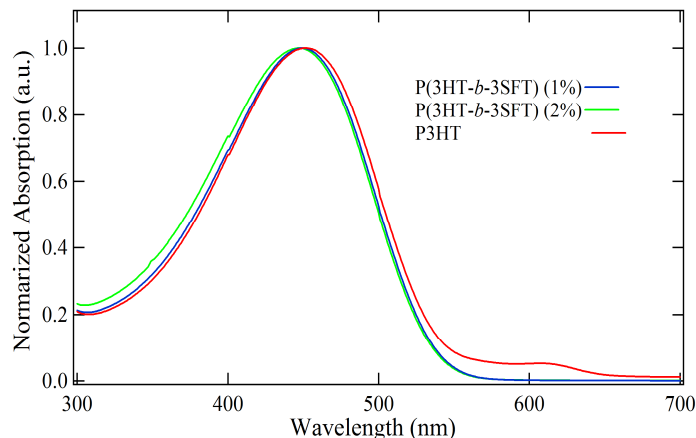


Figure 2.10. UV-Vis spectra of P(3HT-*b*-3SFT)s and P3HT in CHCl₃

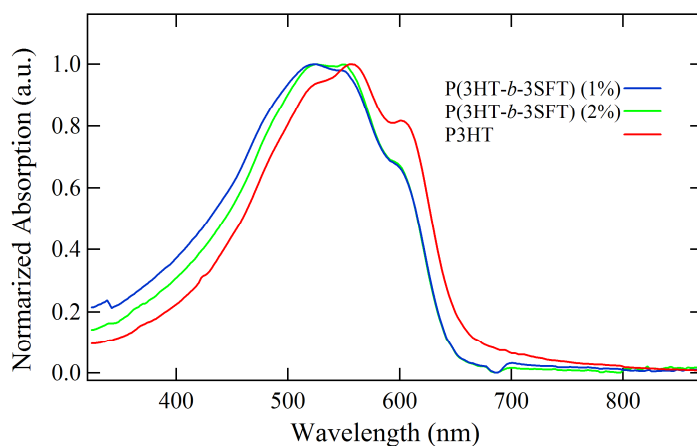


Figure 2.11. UV-vis spectra of thin films of P(3HT-*b*-3SFT)s and P3HT

AFM により観察した P(3HT-*b*-3SFT) (1 %, 2 %), P3HT 薄膜の表面形状像および位相像を Figure 2.12 に示す。また、表面形状より得られた表面粗さ (平均粗さ Ra, 二乗平均粗さ RMS), 位相像における粒の平均サイズを Table 2.2 にまとめる。P3HT と 各 P(3HT-*b*-3SFT) の表面形状および表面粗さに、大きな違いはみられなかった。一方、P(3HT-*b*-3SFT) の位相像は P3HT と大きく異なっていた。P3HT 薄膜の位相像は平滑な平面であるのに対し、P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜の位相像では丸い粒が表面上に観察される。位相分布像は試料表面の吸着や粘弾性を反映した表面物性の違いを示し、相分離構造を可視化する。従って、この丸い粒子は hidrocarbon とフルオロ carbon の反発による相分離を示すものと考えられる。また、P(3HT-*b*-3SFT)(1 %) と P(3HT-*b*-3SFT)(2 %) で粒子のサイズが異なる。これは、

P(3HT-*b*-3SFT) 中の P3HT の分子量の割合によるものと考える．P3HT の分子量が大きいほど，粒子が大きくなっている．この結果より，ジブロックコポリマーによる相分離は Figure 2.13 に示すような構造であると推測する．AFM 像からも，P3SFT は P(3HT-*b*-3SFT) に含まれる割合が非常に少ないにもかかわらず，ポリマー薄膜の結晶構造に影響を与えることが示された．

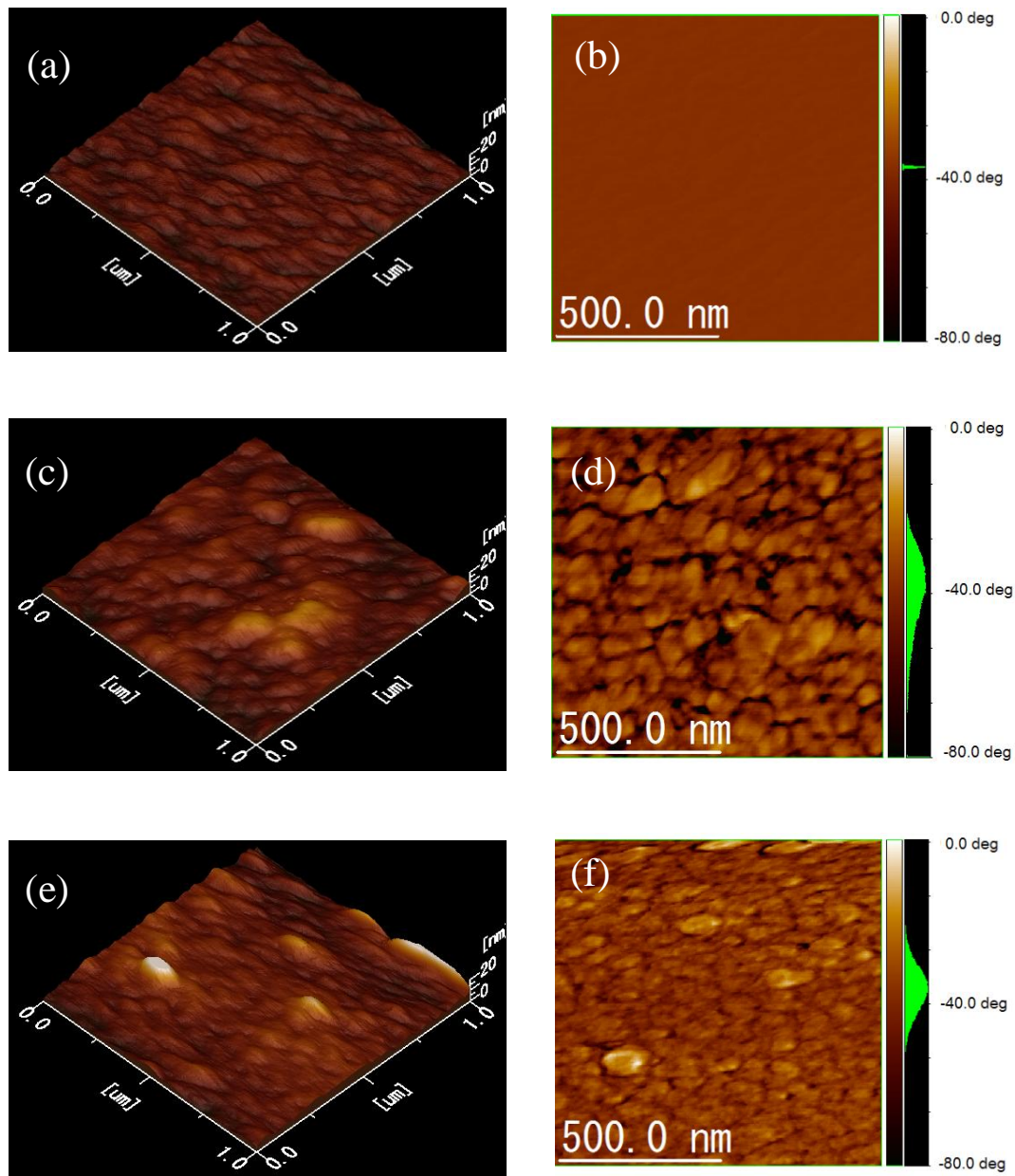


Figure 2.12. AFM surface topography and phase images.

(a) (b) P3HT film, (c)(d) P(3HT-*b*-3SFT)(1 %) film, (e) (f) P(3HT-*b*-3SFT)(2 %) film
(image size: 1 μm \times 1 μm).

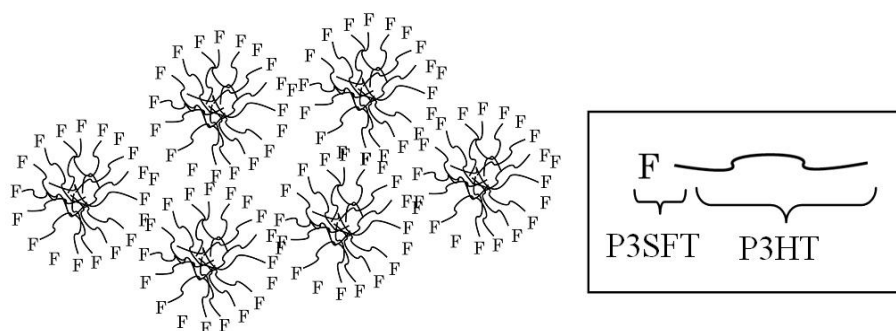


Figure 2.13. Schematic image of phase separation of P(3HT-*b*-3SFT).

Table 2.2. Roughness value of films from atomic force microscopy (AFM) analysis.

Polymer	Ra (nm)	RMS (nm)	Average diameter of grains in phase image (nm)
P3HT	1.22	1.51	-
P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (1 %)	2.03	2.80	110
P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (2 %)	1.98	2.58	75

2. 3. 3 P(3HT-*b*-3SFT) 有機薄膜太陽電池の特性評価

分子量の異なる P(3HT-*b*-3SFT) と PCBM を組み合わせた BHJ 有機薄膜太陽電池をの J-V 特性を, Figure 2.13 に示す. 太陽電池の諸特性 (短絡電流密度 J_{sc} , 開放電圧 V_{oc} , フィルファクター FF, 変換効率 E_{ff}) を Table 2.3 にまとめる. P(3HT-*b*-3SFT) (1 %) を光電変換層に用いた太陽電池の特性は, P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) を用いた有機薄膜太陽電池に比べて高い J_{sc} および FF の値を示した. 一方, P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) を用いたデバイスにおいては $V_{oc} = 0.45$ (V) 付近で J-V 特性の曲線が曲がり, P(3HT-*b*-3SFT) (1 %) を用いた太陽電池に比べて開放電圧が高くなった. Figure 2.15 に, 分光感度特性を示す. P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) の太陽電池では P3HT による吸収のピークが低下しており, これが短絡電流減少の原因と思われる. しかし, 薄膜の光吸収特性で見られたような短波長側への吸収ピークのシフトは見られなかった.

Table 2.3. Performance of P(3HT-*b*-3SFT):PCBM BHJ solar cells

Materials	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	E_{ff} (%)
PCBM:P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (1 %)	0.54	3.42	0.28	0.52
PCBM:P(3HT- <i>b</i> -3SFT) (2 %)	0.59	2.65	0.23	0.35

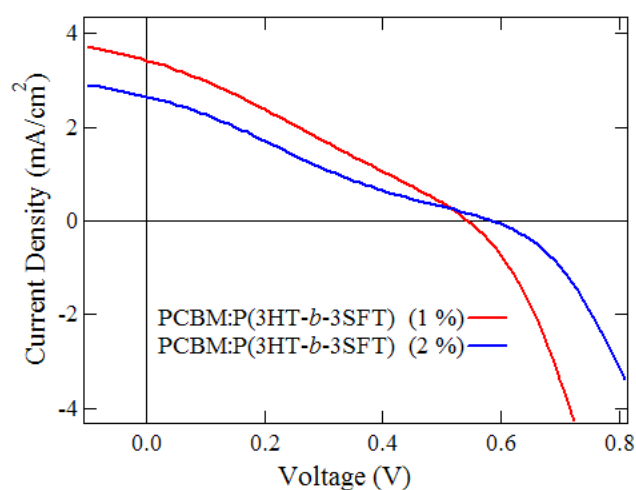


Figure 2.14. J-V characteristics of P(3HT-*b*-3SFT):PCBM BHJ solar cells

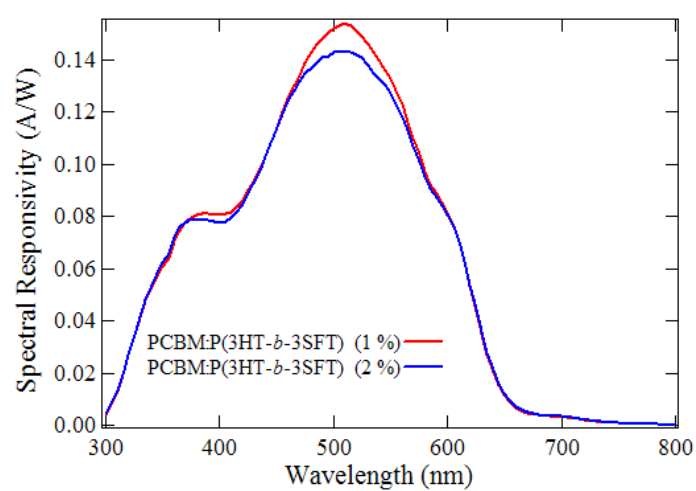


Figure 2.15. Spectral responsivities of P(3HT-*b*-3SFT):PCBM BHJ solar cells

AFM により観察した太陽電池光電変換層の表面位相像を，Figure 2.16 に示す．P(3HT-*b*-3SFT) (1 %) の表面位相像における粒子の大きさは，P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) に比べて小さかった．この結果は，前述の Figure 2.12 で示されたように，P(3HT-*b*-3SFT) のみの薄膜の粒子の大きさと逆の結果である．これは，P3SFT の割合が多い P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) の方が，PCBM が混合した薄膜においてジブロックコポリマーによる相分離構造を形成する効果が強いと考えられる．一方，粒子の小さい P(3HT-*b*-3SFT) (1 %) の薄膜の方が，太陽電池特性が良いという結果になった．

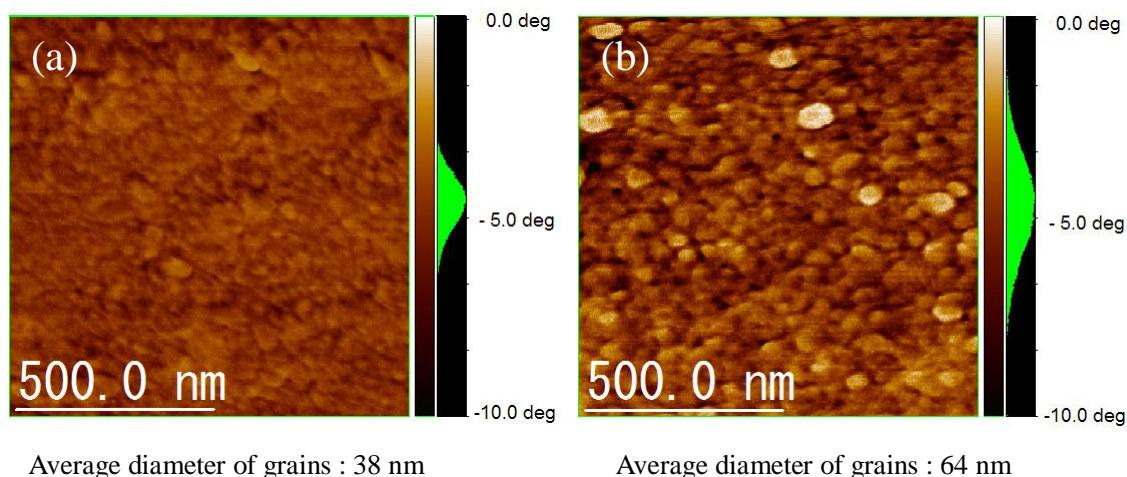


Figure 2.16. AFM phase images of P(3HT-*b*-3SFT):PCBM BHJ solar cells
(a) 1 % (b) 2 %

次に、P(3HT-*b*-3SFT) (1 %) を用いて作成した太陽電池の、アニール温度の影響について検討した。PCBM:P(3HT-*b*-3SFT) 溶液をスピンキャスト後に、アニール処理なし、アニール温度 100 °C および 140 °C の三つの条件で作成した有機薄膜太陽電池の J-V 特性を、Figure 2.17 に示す。太陽電池の諸特性を Table 2.4 にまとめる。本研究室で、P3HT/PCBM の BHJ 有機薄膜太陽電池の最適なアニール条件は温度 100 °C であった [29]。しかしながら、本実験における P(3HT-*b*-3SFT)/PCBM の BHJ 太陽電池の場合、アニール処理を行わない太陽電池が最も高い変換効率を示し ($J_{sc}=4.10 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.58 \text{ V}$, $FF=0.35$, $E_{ff}=0.84 \%$), アニール温度が高くなるにつれ、太陽電池特性が低下する結果となった。

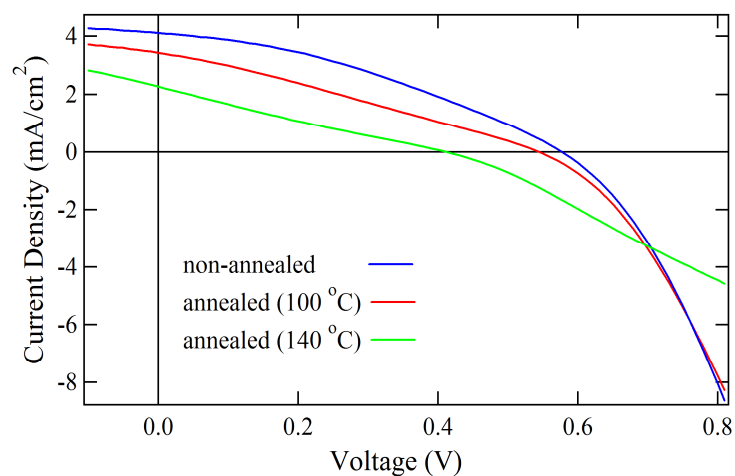
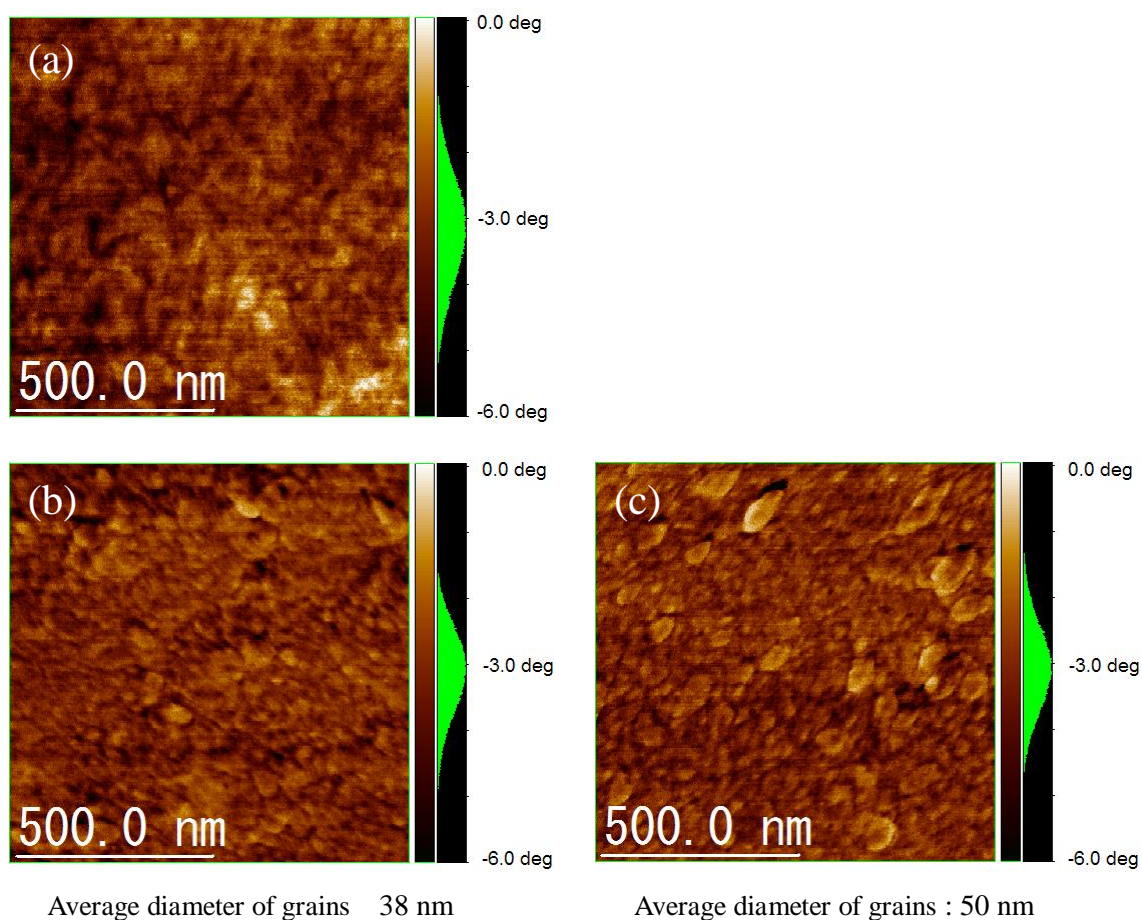


Figure 2.17. J-V characteristics of P(3HT-*b*-3SFT)(1 %):PCBM BHJ solar cells

Table 2.4. Performance of P(3HT-*b*-3SFT)(1 %):PCBM BHJ solar cells

Annealing Temp	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	E _{ff} (%)
non-annealed	0.58	4.10	0.35	0.84
100 °C	0.54	3.42	0.28	0.52
140 °C	0.41	2.27	0.23	0.21

Figure 2.18 に、異なるアニール温度条件で作成した P(3HT-*b*-3SFT):PCBM 太陽電池の光電変換層の AFM 位相像を示す。100 °C および 140 °C でアニール処理した薄膜の位相像では、丸い粒子が存在するが、アニール処理を行っていない薄膜では粒子は観察されない。また、粒子の大きさは 140 °C のアニール条件の方が、100 °C の条件よりサイズが大きいことが確認できる。太陽電池の特性と比較することで、P(3HT-*b*-3SFT)により形成される粒子が BHJ 太陽電池の光電変換層における特性の低下につながることを示された。

**Figure 2.18.** AFM phase images of P(3HT-*b*-3SFT)(1 %):PCBM BHJ solar cells

(a) non-annealed; (b) 100 °C; (c) 140 °C (image size: 1 μm \times 1 μm).

2. 4 総括

本研究では、アルキル基を側鎖に有するポリチオフェン (P3HT) の末端に、フルオロアルキル基を側鎖に有するポリチオフェン (P3SFT) を連結したジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT) を、Ni(dppp)Cl₂ 触媒を用いた GRIM 法により重合した。精製したジブロックコポリマーは、¹H NMR, ¹⁹F NMR, および GPC によりその構造を同定した。その結果、P(3HT-*b*-3SFT) は P3HT と P3SFT で構成されているが、P3HT に付加したのは極少量であった。しかし、この少量の P3SFT は 紫外可視光吸収測定および AMF 測定の結果、P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜の構造へ大きな影響を与えることが確認された。また、AFM 表面解析の結果、P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜の位相像において丸い形の粒子が形成が観察された。これらの結果より、フルオロカーボンと hidroカーボンで構成されたジブロックコポリマーによる相分離を確認することができた。

次に、P(3HT-*b*-3SFT) と PCBM を組み合わせた BHJ 太陽電池を作成し、その電池特性を調べた。Ni(dppp)Cl₂ 触媒 1 mol% の条件で作成したジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT) (1%) を用いた太陽電池の特性は、Ni(dppp)Cl₂ 触媒 2 mol% の条件で作成したジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3SFT) (2 %) による太陽電池に比べ高い変換効率を示した。この結果は、P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜中に形成された相分離による粒子の大きさによるものと思われる。有機薄膜太陽電池において、粒子の小さい P(3HT-*b*-3SFT) (1%) のほうが高い太陽電池特性を示した。次に、P(3HT-*b*-3SFT) (1%) を用いた太陽電池について、アニール温度による影響を調べた。アニール温度の上昇に伴い薄膜中の粒のサイズが大きくなり、それにともない太陽電池の特性が低くなるという結果となった。この原因として、フルオロアルキル基による相分離が、想定された Figure 2.3 に示したような形状ではなく、ミセルのような球状 (Figure 2.18) に相分離してしまったためと考える。

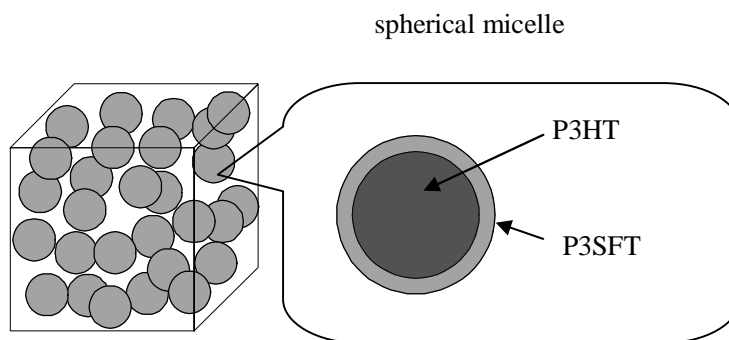


Figure 2.19. Image of a structure of P(3HT-*b*-3SFT) film

本研究において作成した P(3HT-*b*-3SFT) と PCBM を組み合わせた BHJ 太陽電池の特性は、本研究室でこれまでに作成した P3HT と PCBM を組み合わせた太陽電池 [29] に比べ高い変換効率は得られなかった。問題点として、P3SFT によるポリマーの溶解性が挙げ

られる。フッ素は少量であっても化合物に大きな影響を与えることが確認された。このことから、側鎖フルオロアルキル基の長さを短くすれば、溶解性および重合反応が向上し、ジブロックの **P3SFT** の割合を増加させることができると考える。これによりジブロックコポリマーの相分離構造を、球状ミセルから柱状やラメラ状にすることが可能であると考ええる。また、アクセプタ材料として **PCBM** に代わりフルオロアルキル基を置換基とするフラーレン誘導体を用いることで、今回とは異なる相分離構造の形成も期待される。

2. 5 参考文献

- [1] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* **258**, 1474 (1992).
- [2] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [3] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
- [4] Y. Hayashi, I. Yamada, S. Takagi, A. Takasu, T. Soga, T. Jimbo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1296 (2005).
- [5] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 58 (2008).
- [6] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Advanced Materials* **22**, E135 (2010).
- [7] L. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Advanced Materials* **21**, 1434 (2009).
- [8] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J Mater Res* **19**, 1924 (2004).
- [9] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, *Nano Letters* **5**, 579 (2005).
- [10] J.K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moon, J.Y. Kim, K. Lee, G.C. Bazan, A.J. Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3619 (2008).
- [11] 東亜合成研究年報 **12**, 14,(2009)
- [12] K. Sivula, Z.T. Ball, N. Watanabe, J.M.J. Fréchet, *Advanced Materials* **18**, 206 (2006).
- [13] J.U. Lee, A. Cirpan, T. Emrick, T.P. Russell, W.H. Jo, *J. Mater. Chem.* **19**, 1483 (2009).
- [14] Q. Zhang, A. Cirpan, T.P. Russell, T. Emrick, *Macromolecules* **42**, 1079 (2009).
- [15] K. Ohshimizu, M. Ueda, *Macromolecules* **41**, 5289 (2008).
- [16] Y. Zhang, K. Tajima, K. Hirota, K. Hashimoto, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7812 (2008).
- [17] Y. Zhang, K. Tajima, K. Hashimoto, *Macromolecules* **42**, 7008 (2009).
- [18] P. Wu, G. Ren, C. Li, R. Mezzenga, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **42**, 2317 (2009).
- [19] C. Chueh, T. Higashihara, J. Tsai, M. Ueda, W. Chen, *Organic Electronics* **10**, 1541 (2009).
- [20] P. Wu, G. Ren, F.S. Kim, C. Li, R. Mezzenga, S.A. Jenekhe, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 614 (2010).
- [21] J. U. Lee, A. Cirpan, T. Emrick, T. P. Russell, W.H. Jo, *J. Mater. Chem.* **19**, 1483 (2009).
- [22] Q. Zhang, A. Cirpan, T.P. Russell, T. Emrick, *Macromolecules* **42**, 1079 (2009).

- [23] T. Ono, Y. Hayakawa, ACS symposium series **911**, 498 (2010).
- [24] T. Ono, Y. Hayakawa, N. Yasuda, H. Uekusa, Y. Ohashi, ACS symposium series **949**, 170 (2007).
- [25] X. Hong, J.C. Tyson, J.S. Middlecoff, D.M. Collard, Macromolecules **32**, 4232 (1999).
- [26] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R.D. McCullough, Macromolecules **34**, 4324 (2001).
- [27] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, Journal of the American Chemical Society **127**, 17542 (2005).
- [28] B. Wang, S. Watt, M. Hong, B. Domercq, R. Sun, B. Kippelen, D.M. Collard, Macromolecules **41**, 5156-5165 (2008).
- [29] D. Sukeguchi, S.P. Singh, M.R. Reddy, H. Yoshiyama, R.A. Afre, Y. Hayashi, H. Inukai, T. Soga, S. Nakamura, N. Shibata, T. Toru, Beilstein J Org Chem **5**, (2009)

第3章 フルオロアルキル基を有するフラーレン誘導体による

有機薄膜太陽電池の特性の向上

本章では、フルオロアルキル基を置換基に有する新規のフラーレン誘導体 (F-PCBM) を合成し、これらを P3HT:PCBM バルクヘテロ接合型太陽電池に加えることで、太陽電池の特性の向上を目指した。

3. 1 序論

有機薄膜太陽電池は低コストかつ簡易に作成できる次世代太陽電池として多くの期待と関心が寄せられている [1-8]。中でも、ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) とフェニル C61 酪酸メチルエステル (PCBM) を組み合わせた、バルクヘテロ接合 (BHJ) 型有機薄膜太陽電池は、ウェットプロセスによる作成が可能であること、材料が容易に入手できること、そして高い性能を示すことから、多くの研究が行われ、実用化の有力候補の一つである [3-5]。BHJ 型有機薄膜太陽電池の特徴は、光電変換層全体にドナー/アクセプター界面がナノスケールで広がっていることである。有機薄膜太陽電池は、光吸収により励起された励起子 (電子-正孔対) がドナー/アクセプタ界面へ拡散移動して分離し、自由キャリア (電子と正孔) を生成する。ドナーとアクセプタを積層した構造 (平面ヘテロ接合) の有機薄膜太陽電池に比べて、BHJ 構造はドナー/アクセプタの境界面が広く、効率よく自由キャリアを生成することができる。一方、電荷輸送の観点からみると、生成された電子がアクセプタ領域を、正孔がドナー領域を移動し各電極から外部に取り出せることから、平面ヘテロ接合型構造の方が有利である。BHJ 型有機薄膜太陽電池の光電変換層中のドナー/アクセプタの分布構造を制御することで、自由キャリアの移動経路の形成を制御することも、太陽電池の性能向上に向けての重要な要素である。ドナー (導電性ポリマー) とアクセプタ (フラーレン誘導体) の分布構造を制御するため、さまざまな試みがなされてきた [5-7]。前章では電荷分離の観点から横方向の分布構造の制御を試みたが、本章では電荷輸送の観点から縦方向の分布構造の制御を試みる。

ウェットプロセスにより形成された P3HT:PCBM 薄膜内における PCBM の縦方向の分布が Campoy-Quiles 等により報告され、基板側に PCBM が多く存在することが明らかにされた [8]。一般に、有機薄膜太陽電池の基板側には陽極となる透明電極 (ITO など) が用いられ、光電変換層の表面側に陰極となる金属電極 (Al など) が形成される。エネルギー準位の関係や正孔と再結合する可能性から、電子を効率よく電極から取り出すためには PCBM (アクセプタ) が陰極との界面に多く存在することが望ましい。このため、陰極との界面に多くの PCBM を集めることを目的として、基板側を陰極、表面側を陽極とする逆構造の太陽電池も検討されている [6]。一方で、構造を従来のままに、自己組織化膜により陰極との界面にアクセプタを集積する方法が、Wei ら東京大学の橋本グループにより報告されている。これは、P3HT と PCBM により構成される BHJ 型有機薄膜太陽電池にフルオロアルキル基を置換基としたフラーレン誘導体 (F-PCBM) を少量加えることで、その性能が向上

したというものである．溶液に添加された F-PCBM のフルオロアルキル基が他の分子と反発し，また低い表面エネルギーを有することから，P3HT:PCBM 混合膜の表面に F-PCBM が析出し，薄い F-PCBM 層が形成される (Figure 3.1)．これにより，陰極である表面電極側界面にアクセプタが多く集まり，電子を効率よく陰極から取り出すことができる [9,10]．この方法は，ウェットプロセスで作成する BHJ 型有機薄膜太陽電池の性能向上において，簡易かつ大変有効な手段である．本研究は，太陽電池特性の向上を目的として，異なる構造の側鎖を有する 6 種類の F-PCBM を新規に合成し，これらを添加した P3HT:PCBM BHJ 型有機薄膜太陽電池を作成，その太陽電池特性の検討を行った．

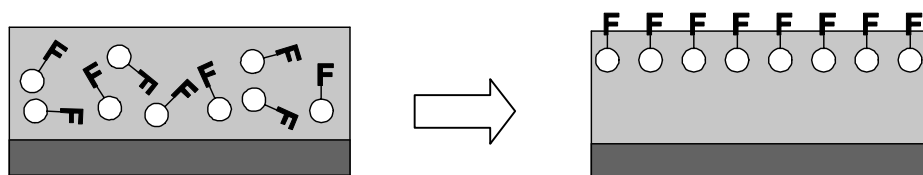


Figure 3.1. Self-assembled monolayer of F-PCBM

3. 2 実験

3. 2. 1 フルオロアルキル基を有するフラレン誘導体 (F-PCBM)

本研究で，有機薄膜太陽電池の特性向上に向けて，フルオロアルキル基を有する 6 種類の新規フラレン誘導体 (F-PCBM) を合成した．それぞれの F-PCBM は，PCBM の構造を基本として，フルオロアルキル基の長さや置換基の一部構造を変更したものである．これら F-PCBM の置換基の構造の違いによる有機薄膜太陽電池への影響を比較し，F-PCBM による有機薄膜太陽電池の特性向上についての検討を行った．各 F-PCBM の分子構造を，Figure 3.2 に示す．6 種類の F-PCBM のうち，PCB2F (b)，PCB6F (c)，PCB8F (d) の 3 種類は，PCBM (a) のメチル基を異なる長さのフルオロアルキル基に置換したものである．これら F-PCBM は，PCBM および橋本等が報告している F-PCBM [9] に近い構造であり，フルオロアルキル基の長さの違いによる太陽電池特性への影響について検討する．残り 3 つの F-PCBM は，前述の F-PCBM とは置換基が大きく異なる構造とした．MPCB6F (e) は，PCB6F (c) のフェニル基にメトキシ基を二つ付加したものである．MPC8F (f) および OPC8F (g) は長鎖側をエステル基ではなく，セミフルオロアルキル基とした．また，フェニル基側に，メトキシ基又はオクチルオキシ基を付加した．これまでの研究 [11] で，フェニル基にオクチルオキシ基を付加したフラレン誘導体は，有機薄膜太陽電池の開放電圧を増加させる結果が報告されている．よって，PCBM とは異なる置換基をフラレンに付加することによる，エネルギー準位 (HOMO, LUMO) への影響紫外可視光吸収スペクトルも検討する．

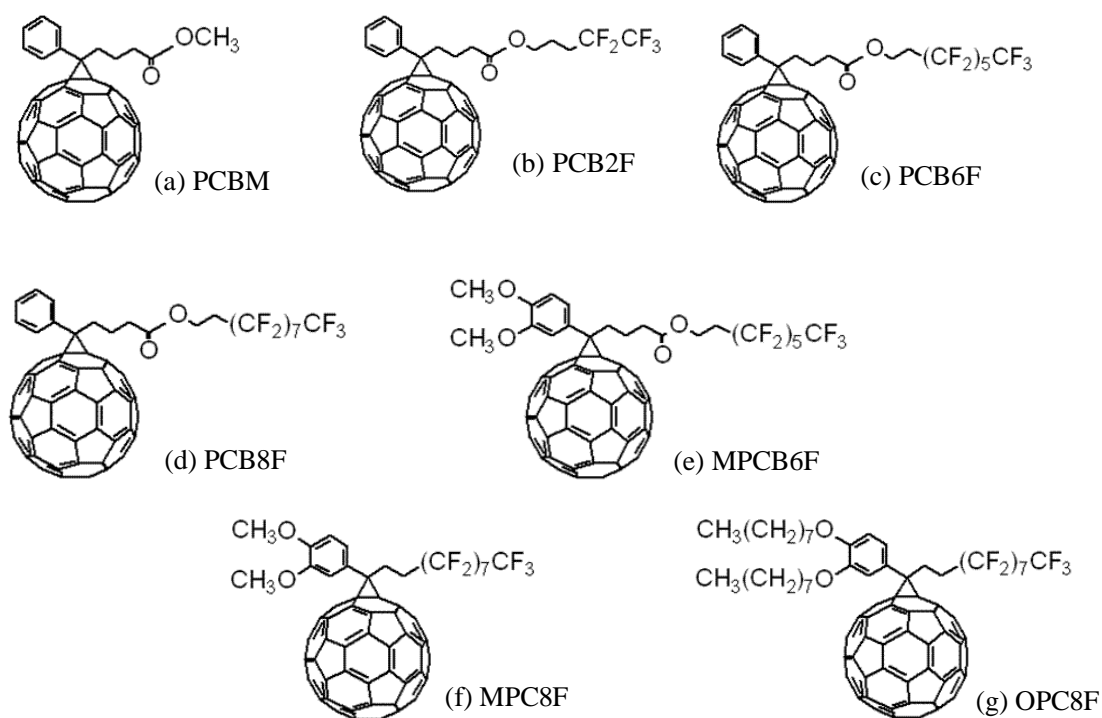
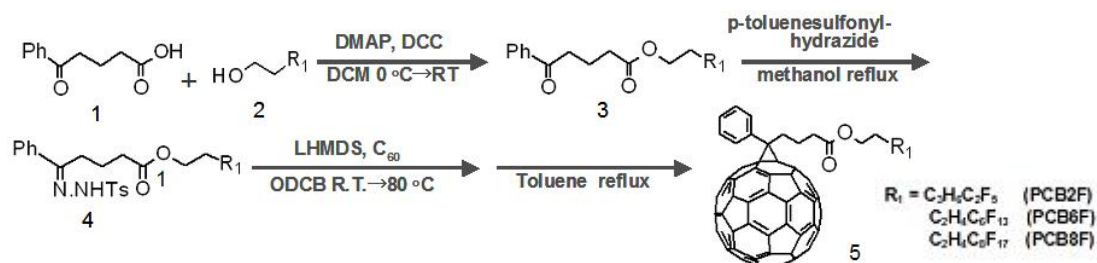


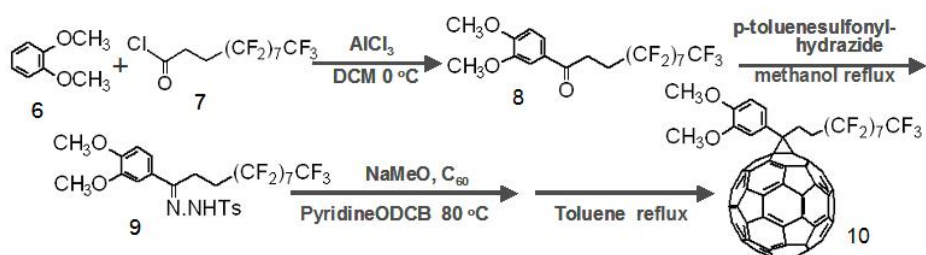
Figure 3.2. Molecular structures of F-PCBMs

3. 2. 2 F-PCBM の合成

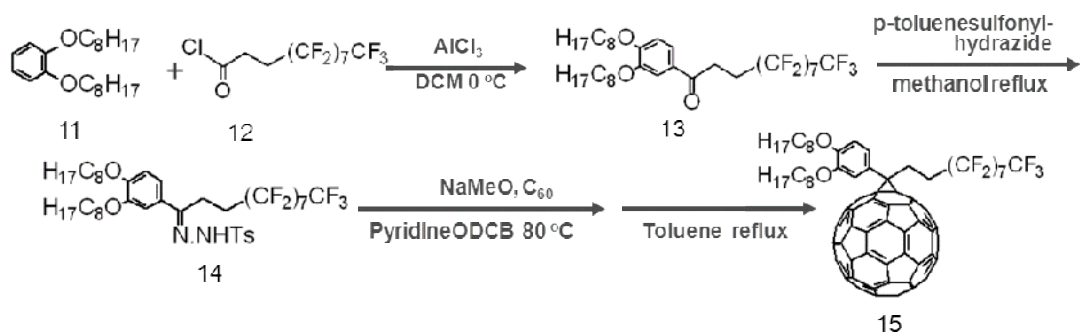
F-PCBM の合成方法を Scheme 3.1 から 3.4 に示す. はじめにフルオロカーボンを含む置換基を合成し, 最後にフラーレンに付加することでそれぞれの F-PCBM を得た.



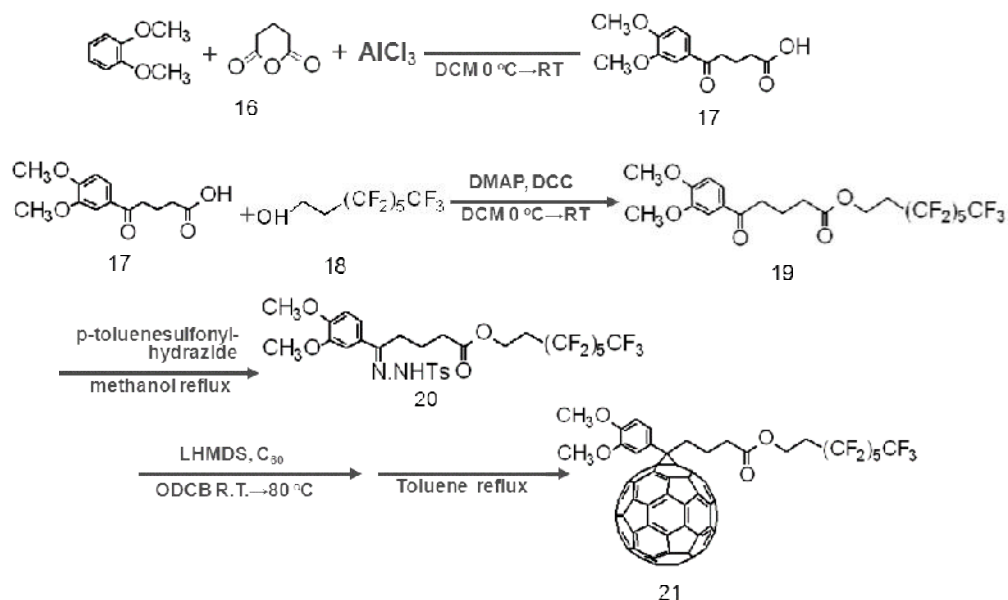
Scheme 3.1. Synthesis route of PCB2F, PCB6F, and PCB8F



Scheme 3.2. Synthesis route of MPC8F



Scheme 3.3. Synthesis route of OPC8F



Scheme 3.4. Synthesis route of MPCB6F

3. 2. 3 F-PCBM の電気化学的特性

クロロホルム溶媒中の各 F-PCBM の紫外可視光吸収スペクトルを、分光光度計で測定した。測定により得られたスペクトルから、 T_{auc} プロットにより、F-PCBM の光学バンドギャップの値を得た。F-PCBM の酸化還元電位は、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって測定した。測定には、*o*-ジクロロベンゼン (ODCB) : アセトニトリル (AN) を 5 : 1 の割合とした混合溶媒に電解質 (TBAPF₆) 0.1 M を加えたものを用いた。測定によって得られた結果から、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) および最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) の値を同定した。

3. 2. 4 F-PCBM を加えたバルクヘテロ接合型太陽電池の作成と太陽電池特性

合成した各 F-PCBM を、P3HT と PCBM の混合溶液に少量加え、この混合溶液からスピんキャスト法によって BHJ 型有機薄膜太陽電池の光電変換層を作成した。太陽電池の電流-電圧特性 (J-V 特性) を測定し、F-PCBM の BHJ 型有機薄膜太陽電池への影響を検討した。

本研究の BHJ 型有機薄膜太陽電池の作成手順を、以下に示す。

(1) 基板洗浄

透明導電膜基板 (ITO) ガラス基板をアセトンおよびメタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、窒素ガスブローで乾燥、UV オゾンクリーニングを 1 時間行った。

(2) 正孔輸送層の形成

ITO ガラス基板上にポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) : ポリ (スチレンスルホナート) (PEDOT:PSS) 層をスピんキャストにより形成し、窒素雰囲気グローブボックス内で 100 °C 5 分のアニール処理を行った。

(3) 光電変換層の形成

光電変換層形成に用いる混合溶液は、溶媒を *o*-ジクロロベンゼン (ODCB)、有機材料を P3HT:PCBM:F-PCBM (5:4:0.2 w/w) とした。また、比較として、PCBM を F-PCBM と同重量の割合で追加した P3HT:PCBM (5:4.2 w/w) 混合溶液も作成した。これら混合溶液を PEDOT:PSS 層上にスピんキャストして光電変換層を形成、140 °C 20 分の条件でアニール処理を行った。

(4) 表面電極の形成

陰極となるアルミニウム (Al) 電極を真空蒸着法により形成し、窒素雰囲気中で 140 °C 10 分の条件でアニール処理を行った。

F-PCBM を添加した BHJ 太陽電池の構造を Figure 3.3 に示す。上記のプロセスにより作成した太陽電池の電流-電圧 (J-V) 測定は、大気中で、ソーラーシミュレータ (100 mW/cm², AM 1.5) により行った。

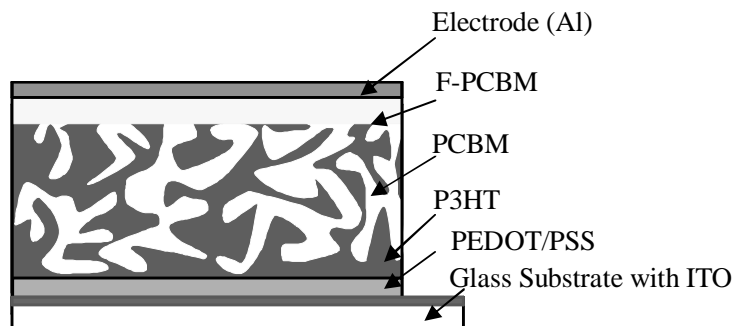


Figure 3.3. Structure of P3HT:PCBM BHJ solar cell added F-PCBM

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 F-PCBM の電気化学的特性

各 F-PCBM の電気的特性を，サイクリックボルタンメトリー (CV) により測定した．また，比較として PCBM の CV 測定も行った．各フラーレン誘導体のサイクリックボルタモグラム (Figure 3.4) には，負領域に三対の可逆な還元ピークがあらわれた．これらのポテンシャルピーク ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$) の値を，Table 3.1 にまとめる．PCBM と各 F-PCBM の $E_{1/2}$ の値を比較すると，各 F-PCBM の第一還元電位が，PCBM の第一還元準位と一致することがわかる．一般に第一還元準位は有機半導体の LUMO に対応すると考えられている [12]．よって，F-PCBM の LUMO と PCBM の LUMO との間に，大きな差がないという結果が得られた．

一方，各 F-PCBM と PCBM の紫外可視吸収 (UV-vis) 測定の結果を Figure 3.5 に示す．F-PCBM の吸収ピークの波長 (λ_{max}) は，PCBM の吸収ピークの波長 ($\lambda_{max} = 260, 328 \text{ nm}$) と一致した．これにより，F-PCBM の各フルオロアルキル置換基は，フラーレンの光吸収波長に影響を及ぼさないことが示された．光吸収のピークは有機半導体の HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップに対応している．従って CV の結果より推定される F-PCBM および PCBM の LUMO と，UV-vis 測定の結果より推定される HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップより，HOMO エネルギー準位もまた，フルオロアルキル置換基による影響を受けないことが示された．

フルオロアルキル基は，多数のフッ素により構成されることから強い電子吸引力を有する．この性質により，フルオロアルキル基を置換基としたフラーレン誘導体の HOMO および LUMO のエネルギー準位は，PCBM に比べて引き下げられるのではないかと考えた．しかし，CV 測定および UV-vis 測定の結果から，本研究で合成した F-PCBM の HOMO および LUMO エネルギー準位は PCBM のエネルギー準位とほぼ同じであることが示された．これは，前章のセミフルオロアルキル基を置換基としたポリマーと同様に，フラーレンとフルオロアルキル基の間にスペーサーが存在することで，フラーレンのエネルギー準位へ影響をおよぼさなかったためと考える．

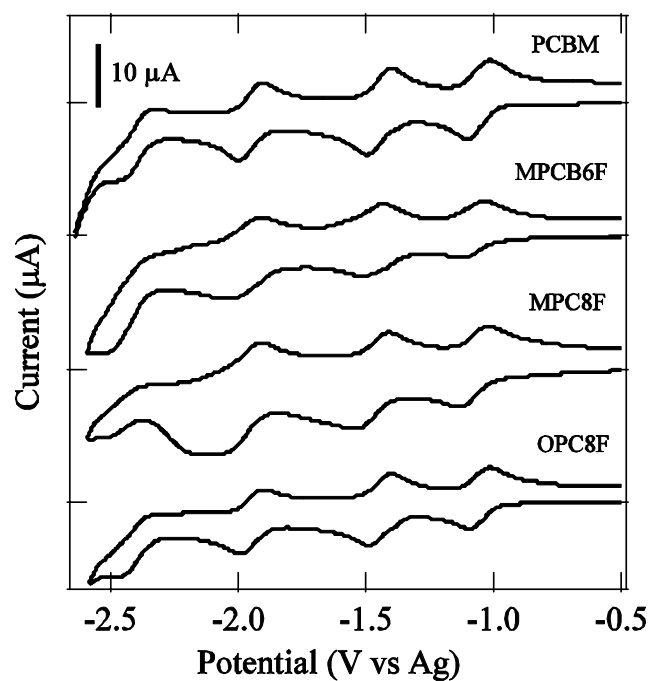
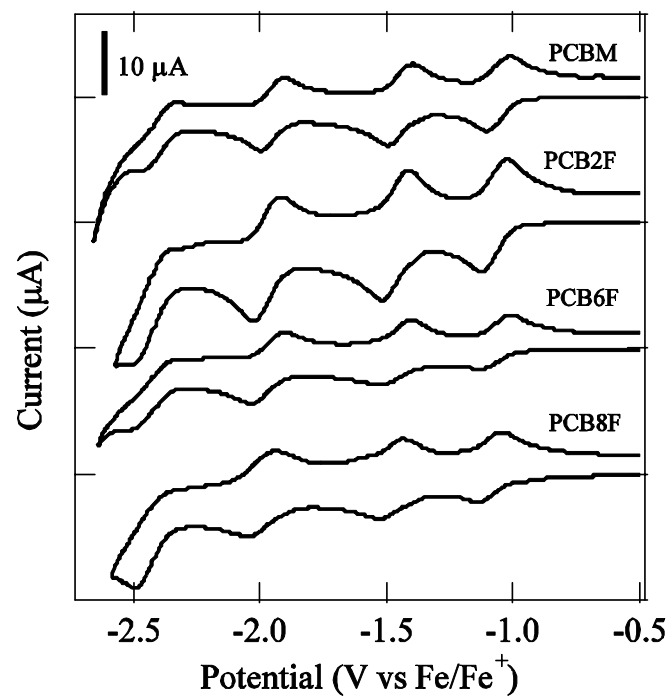
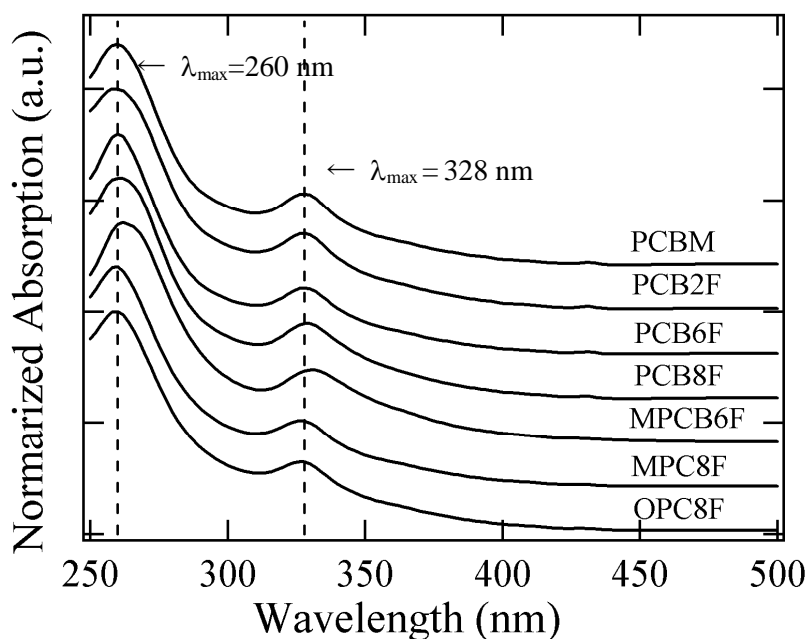


Figure 3.4. Cyclic voltammograms of PCBM and F-PCBM_s

Table 3.1. Electrochemical Properties of PCBM and F-PCBMs

F-PCBM	$E^1_{1/2}$ (V vs Fe/Fe ⁺)	$E^2_{1/2}$ (V vs Fe/Fe ⁺)	$E^3_{1/2}$ (V vs Fe/Fe ⁺)
PCBM	-1.06	-1.44	-1.95
PCB2F	-1.07	-1.46	-1.97
PCB6F	-1.07	-1.46	-1.97
PCB8F	-1.09	-1.48	-1.99
MPCB6F	-1.08	-1.47	-1.97
MPC8F	-1.08	-1.47	-2.01
OPC8F	-1.05	-1.45	-1.95

**Figure 3.5.** Absorption spectra of PCBM and F-PCBMs

3. 3. 2 F-PCBMを加えたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の特性

P3HT:PCBM:F-PCBM 混合溶液は、P3HT:PCBM の重量比を 1.25 : 1 とし、各 F-PCBM の重量比を PCBM に対して 0.05 とした。比較のため、PCBM を F-PCBM と同様に重量比 0.05 の割合で追加した混合溶液も作成した。これら混合溶液を用いて、有機薄膜太陽電池の光電変換層をスピンキャスト法により形成し、140 °C / 20 min の条件でアニール処理を行った。作成した有機薄膜太陽電池の、電流-電圧 (J-V) 特性の測定結果を Figure 3.6 に示す。また、

太陽電池の諸特性 短絡電流密度 (J_{sc}), 開放電圧 (V_{oc}), フィルファクター (FF), 太陽電池変換効率 (E_{ff}) を Table 3.2 にまとめた.

F-PCBM を添加した各太陽電池の V_{oc} は, PCBM のみの太陽電池とほぼ同じ値を示した. 有機薄膜太陽電池の開放電圧はドナーの HOMO 準位とアクセプタの LUMO 準位との差により決まるといわれている [13]. CV 測定および UV-vis 測定から推定される, 各 F-PCBM の HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップは PCBM のそれとほぼ同じであった. よって, 添加された F-PCBM (アクセプタ) と P3HT (ドナー) との関係により生じる開放電圧もまた, PCBM と P3HT との関係による開放電圧と同じになると考えられる. F-PCBM を添加した太陽電池の V_{oc} が, PCBM のみの太陽電池の V_{oc} と違いが見られないことは, この F-PCBM のエネルギー準位の結果と一致する.

F-PCBM を添加した太陽電池の J_{sc} および FF は, 添加した F-PCBM の種類により PCBM のみの太陽電池と比べ増加または減少する結果となった. PCB2F, PCB6F, PCB8F を添加した太陽電池は, PCBM のみの太陽電池に比べて短絡電流が増加した. 一方, フェニル基に置換基を付加した F-PCBM (MPCB6F, MPC8F, OPC8F) を添加した各太陽電池の短絡電流 J_{sc} は, PCBM のみの太陽電池と比べて減少した. PCB2F 以外の F-PCBM を添加した太陽電池では, FF が PCBM のみの太陽電池に比べ減少した. 結果, 短いフルオロアルキル基を有する PCB2F を加えた太陽電池のみ変換効率が向上し ($E_{ff}=2.04 \rightarrow 2.31\%$), フルオロアルキル基が長い F-PCBM ほど変換効率が低下した.

PCB2F, PCB6F, PCB8F を添加した有機薄膜太陽電池の短絡電流が増加した理由は, F-PCBM が太陽電池の光電変換層の表面に析出し, 自己組織化膜を形成した結果によると考える. アクセプタ (F-PCBM) が陰極との界面に多数分布することで, 電子を効率よく電極へ取り出すことができ, 結果, 短絡電流の増加へとつながった. しかしながら, PCB6F および PCB8F は, 橋本等の F-CPBM [9] に近い構造を持つにもかかわらず, FF の低下により太陽電池特性の向上しなかった. この原因を調べるため, PCB6F を添加した有機薄膜太陽電池について, 光電変換層内での F-PCBM の縦方向の分布を調べることにした. スパッタリングにより薄膜を縦方向にエッチングしながら, X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) による測定を行いフッ素原子の分布を調べた. 表面 (1st), 薄膜中央 (10th), 基板側 (20th) にて XPS 測定により得た F1s のピークを, Figure 3.8 に示す. 結果, 光電変換層の表面に多数 F-PCBM が存在する一方, 内部にも F-PCBM が多量に存在することが確認された. 一般的に, フルオロアルキル基を有する分子は, フッ素の性質により疎油性・疎水性を示す. これにより, 各種有機溶媒に溶けにくく, フルオロアルキル基を持たない他の分子とも反発する. フルオロアルキル基を有する F-PCBM が, 光電変換層内に多数存在する場合, F-PCBM が P3HT や PCBM と反発することで結晶構造を乱し, FF の低下を招く原因となる特に長いフルオロアルキル基を有する分子ほど反発が強く, この結果, 長鎖のフルオロアルキル基を有する F-PCBM ほど変換効率の低下を招いたと考える.

一方, フェニル基上に置換基を有する MPCB6F, MPC8F, OPC8F を添加した太陽電池は, J_{sc} を含む全ての太陽電池特性が PCBM のみの太陽電池に比べ低下した. この原因は,

F-PCBMの溶解性の低下によるものと考える. フェニル基上に置換基のないPCB6Fに対し, メチル基を2つ有する MPCB6F は ODCB への溶解性が低下した. これら2種類の F-PCBM を添加した太陽電池の特性を比較すると, PCB6F に比べ MPCB6F を添加した太陽電池の J_{sc} と FF が低い結果となった. 同様に, フェニル基上に長鎖のアルキル基を有することで ODCB への溶解性が改善された OPC8F を添加した太陽電池の特性は, MPC8F を添加した場合に比べ, J_{sc} および FF が高い結果となった. これらの結果より, 溶解性と太陽電池特性に関わりがあることがわかる. スピンキャストによる薄膜形成後, 溶解性の低い F-PCBM はより早く薄膜内に析出する. このため, F-PCBM が光電変換層の表面へ移動できず, 内部に多数の F-PCBM が残留する. 結果, 残留した F-PCBM により薄膜の結晶構造が乱れ, 太陽電池特性が低下したと考える. また, 溶解性と太陽電池特性の関係から, フェニル基に長いアルキル基を付加することで溶解性を向上させ, F-PCBM 添加による太陽電池特性のさらなる向上につながる可能性が示唆された.

Table 3.2. Performance of P3HT:PCBM solar cells added various F-PCBMs

F-PCBM	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
PCBM	2.04	0.56	0.51	7.11
PCB2F	2.31	0.56	0.52	7.82
PCB6F	2.00	0.54	0.50	7.23
PCB8F	1.88	0.49	0.51	7.59
MPCB6F	1.84	0.52	0.52	6.83
MPC8F	1.70	0.48	0.53	6.70
OPC8F	1.91	0.52	0.52	7.09

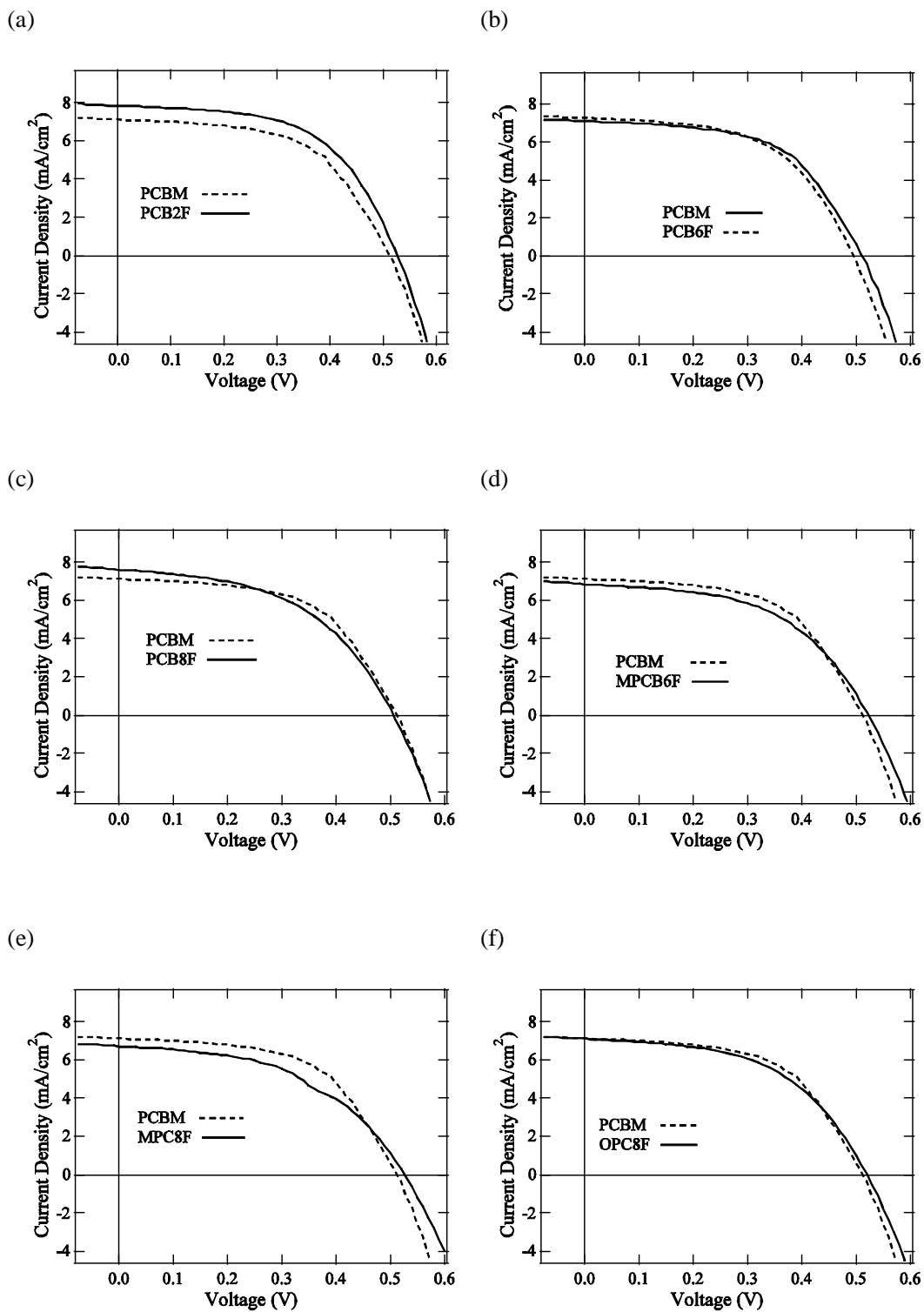


Figure 3.6. J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells added F-PCBM or PCBM
 (a) PCB2F, (b) PCB6F, (c) PCB8F, (d) MPCB6F, (e) MPC8F, (f) OPC8F

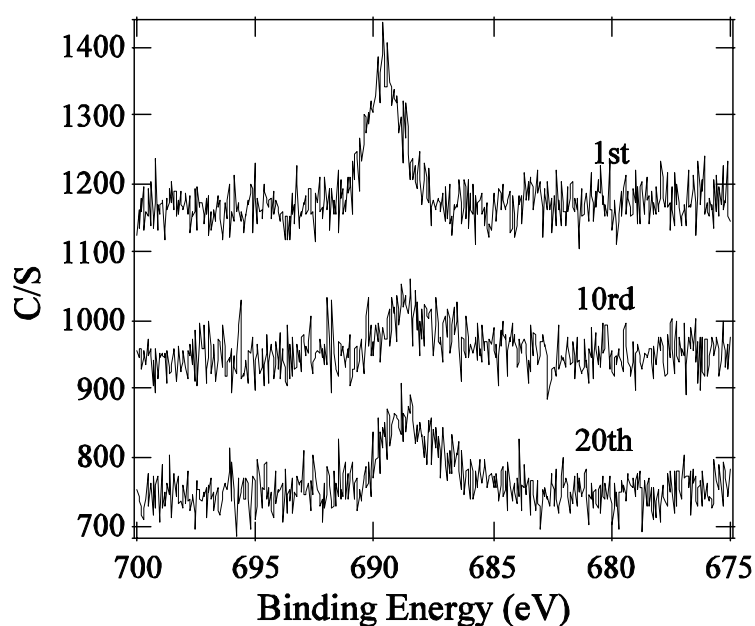


Figure 3.8. X-ray photoelectron spectroscopy of the thin-film of P3HT:PCBM added F-PCBM

3. 3. 3 F-PCBM の添加量による太陽電池特性の変化

前節で、PCB2F を添加による BHJ 太陽電池の変換効率の向上が確認された．そこで、PCB2F の添加量の違いによる、有機薄膜太陽電池の特性への影響を検討した．前節の実験同様、P3HT:PCBM 混合溶液の重量比を P3HT : PCBM = 1.25 : 1 とする．これに、PCB2F の重量比を PCBM に対して 0 (0 %), 0.05 (5 %), 0.1 (10 %), 0.2 (20 %), 0.3 (30 %) として添加した．また、PCBM を F-PCBM と同様に 0.05 (5 %), 0.1 (10 %), 0.2 (20 %) の割合で添加した溶液も比較のために作成した．これら混合溶液を用いて、有機薄膜太陽電池の光電変換層をスピんキャストにより形成し、140 °C / 20 min の条件でアニール処理を行った．PCB2F を添加した有機薄膜太陽電池の J-V 特性の測定結果を、Figure 3.9 に示し、これら太陽電池の特性を Table 3.3 にまとめる．また、比較のために作成した、P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池の測定結果もまた、Figure 3.11 および Table 3.4 に示す．

PCB2F を無添加 (0 %) の太陽電池に対し、PCB2F を 5 % 添加した太陽電池の短絡電流は大きく向上した．しかし、PCB2F を 10 % 以上添加した太陽電池は、短絡電流がわずかに減少した．一方、開放電圧は、PCB2F の添加量が増えるにつれて減少する傾向がみられた．結果、変換効率は PCB2F を 5 % 添加した条件のみ向上し、10 % 以上添加した条件では低下した．また、PCB2F を 10 % 以上添加した太陽電池では、FF が大きく減少し、変換効率減少の大きな要因となった．

一方、PCB2F の代わりに PCBM を添加した有機薄膜太陽電池の短絡電流は、PCBM を 5 % 添加した条件でわずかに増加した．しかし、PCBM を 10 % 以上添加した条件では短絡電流は減少する結果となった．開放電圧は、各条件においてほぼ一定であり、FF も大きな変化

は見られなかった。従って、変換効率は PCBM の添加量が増加するとともに減少する結果となった。

有機薄膜太陽電池の光電変換層に少量の F-PCBM を添加すると、フルオロアルキル基の特性により、光電変換層の表面に F-PCBM が析出し、短絡電流の増加する。本実験で、PCB2F を 5% 添加した溶液により作成した太陽電池は短絡電流が大きく増加し、変換効率が向上した。一方、PCBM を添加した太陽電池においても短絡電流の増加が見られたが、F-PCBM を添加したものに比べると増加量は小さかった。これは P3HT（ドナー）と PCBM（アクセプタ）の比率がキャリア生成に最適な条件に近づいたことによる増加と考える。PCB2F を 10% 以上添加した太陽電池では、変換効率をはじめとする太陽電池の特性が著しく低下した。一方、PCBM を 10% 以上追加した条件でも、変換効率はわずかに低下しているが、F-PCBM を添加した太陽電池のように開放電圧と FF の大幅な減少はみられなかった。このことから、F-PCBM を多量に添加した場合の太陽電池特性の低下は、ドナー：アクセプタの割合の変化によるものではなく、F-PCBM の添加に原因があると考え。F-PCBM は、光電変換層の表面に集まることで太陽電池としての特性を向上させる。一方、光電変換層の内部に存在する場合、PCBM や P3HT とフルオロアルキル基とが反発し、内部の結晶構造を乱し、太陽電池の特性を低下させる。本実験では、添加した F-PCBM の量が増えることに比例して、多数の F-PCBM が内部に残留し、短絡電流や FF だけでなく開放電圧までも低下したと考える。この結果より、F-PCBM の添加による太陽電池の特性の向上は、少量（5%）の場合のみ効果が得られ、過剰に添加した場合は変換効率が大きく下がる事が確認された。

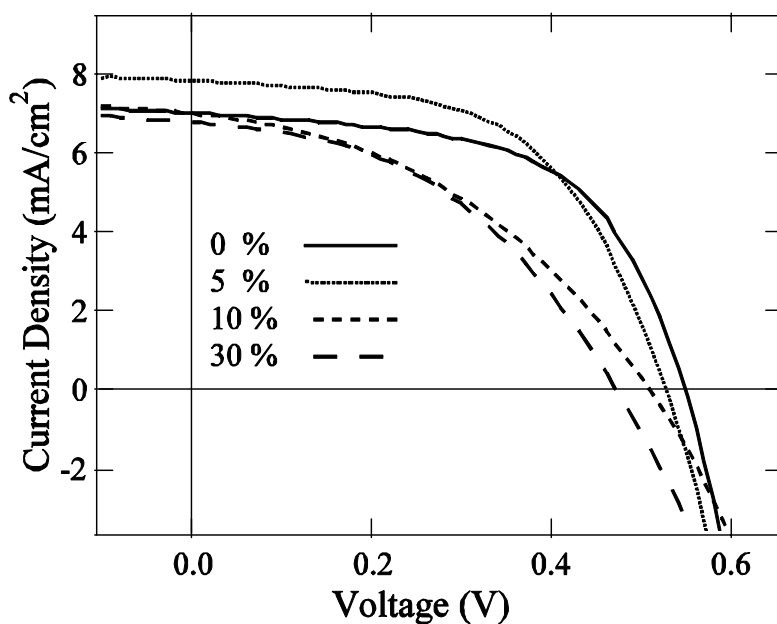
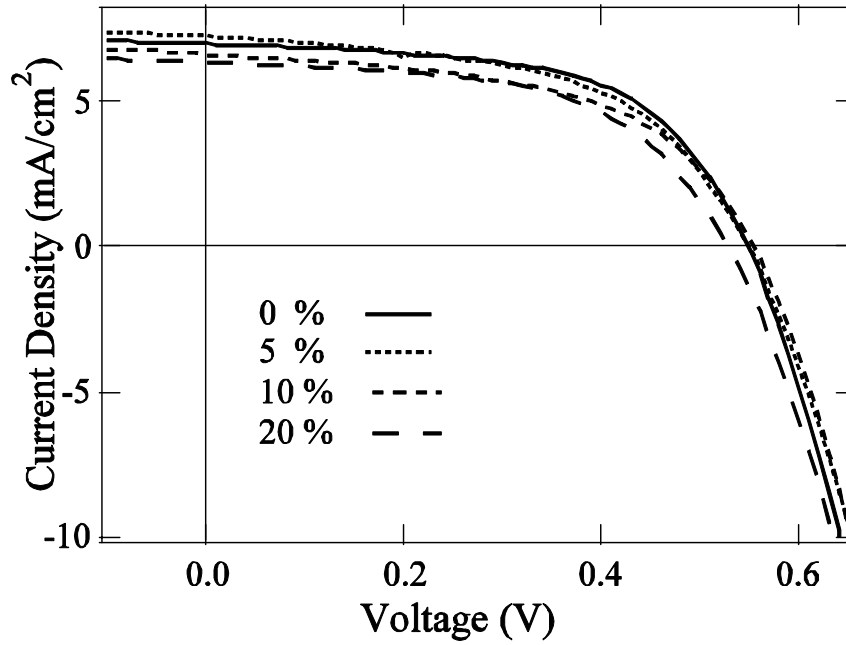


Figure 3.9. J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cell added various amount of PCB2F

Table 3.3. Performance of P3HT:PCBM solar cells added various amount of PCB2F

PCB2F	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
0 %	2.23	0.58	0.54	7.01
5 %	2.31	0.56	0.52	7.82
10 %	1.46	0.41	0.51	7.00
20 %	1.50	0.46	0.48	6.69
30 %	1.41	0.44	0.47	6.79

**Figure 3.11.** J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cell added various amount of PCB2F**Table 3.4.** Performance of P3HT:PCBM solar cells added various amount of PCB2F

PCBM	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
0 %	2.23	0.58	0.55	7.01
5 %	2.13	0.53	0.55	7.27
10 %	1.96	0.53	0.55	6.65
20 %	1.88	0.56	0.53	6.37

3. 3. 4 アニール処理前の乾燥時間の太陽電池特性への影響

これまでの実験で、光電変換層内部に残留する F-PCBM が、太陽電池特性を低下させる原因の一つと考えてきた。そこで、薄膜作成プロセスを変更することにより、表面に析出する F-PCBM の量を増やすことを検討した。

薄膜作成時、PCBM:P3HT 溶液に添加された F-PCBM は、スピんキャストにより基板上に塗布されたのち、薄膜中を移動して表面に析出する。溶媒である ODCB は沸点が 180 °C と比較的高いため、アニール処理を行わず、室温で乾燥させただけでは完全に除去されない。よって、アニール処理する前の段階では薄膜中に溶媒が残っており、F-PCBM は薄膜中を移動することが可能と考える。溶液をスピんキャストして薄膜を形成した後、乾燥時間として窒素雰囲気中に室温で置くことで、F-PCBM が表面へと移動する時間が与えられる。これにより、表面析出する F-PCBM が増え、太陽電池の短絡電流が増加すると考えた。

本実験では、PCB2F を添加した有機薄膜太陽電池について、「乾燥時間」による太陽電池特性への影響を検討した。PCB2F を加えた PCBM:P3HT 溶液をスピんキャストし、薄膜を形成。アニール処理を行う前に、室温での乾燥時間を 3 分、30 分、60 分とした。これら 3 つの条件で作成した太陽電池の J-V 特性を、Figure 3.12 に示し、太陽電池の特性を Table 3.5 にまとめる。

各条件で作成した太陽電池の開放電圧に、大きな違いはあらわれなかった。一方、短絡電流と FF の値は乾燥時間による影響があらわれた。乾燥時間 30 分の条件で作成した太陽電池の短絡電流と FF が最も高い値となり、変換効率も最も高い結果となった。

太陽電池作成時の乾燥時間が有機薄膜（光電変換層）の構造に与える影響を調べるため、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて表面の形状および位相状態を測定した。測定した各太陽電池の位相イメージを Figure 3.14 に示す。また、これら太陽電池の表面粗さ、位相分布を Table 3.6 にまとめた。各条件で作成した太陽電池の AFM による表面形状像に大きな違いはみられず、表面荒さ（ R_a , RMS）の値にも大きな違いはなかった。一方、各太陽電池の位相イメージでは、乾燥時間が長いほど位相の差が小さくなる結果となった。位相像における位相差のコントラストは、表面形状の違いだけでなく表面の物質の物性（吸着や硬度）の違いも反映している。よって、異なる物質が混ざり合って分布するさまもまた、位相像のコントラストとして示される。本実験で作成した導電性ポリマーとフラーレン誘導体で構成された BHJ 構造の有機薄膜太陽電池の位相像では、暗い部分が P3HT を示し、明るい部分が F-PCBM を示すと考える。位相差のコントラストが狭くなり明るい部分が増えたことは、表面における乾燥時間の長く置くことにより F-PCBM の割合が増えたためと考える。この結果、光電変換層から電極への受け渡しが効率よく行われることで短絡電流が向上したと考える。しかし、乾燥時間 60 分の条件では F-PCBM の割合が増えたことに反して太陽電池の FF および変換効率が減少した。これは、電極との界面に F-PCBM が過多になることで逆に障害になってしまったのではないかと考える。

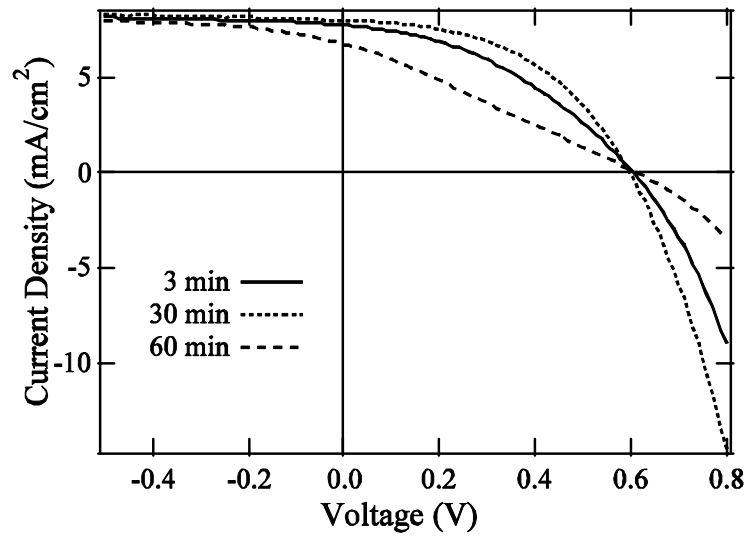


Figure 3.12. J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells added PCB2F with various drying time

Table 3.5. Performance of P3HT:PCBM solar cells added PCB2F with various drying time

Drying time	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
3 min	1.83	0.39	0.61	7.74
30 min	2.26	0.47	0.60	7.97
60 min	1.10	0.27	0.61	6.72

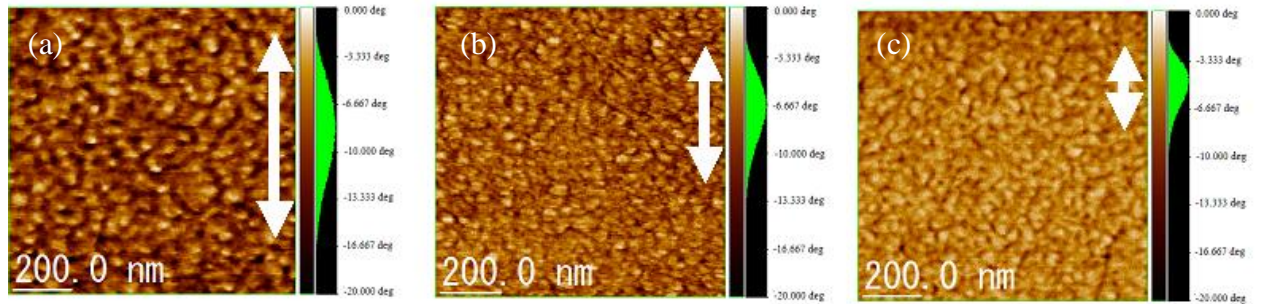


Figure 3.14. AFM phase images of solar cells added PCB2F with various drying time
(a) 3 min, (b) 30 min, (c) 60 min

Table 3.6. Roughness value and phase distribution value from AFM images of solar cells added PCB2F with various drying time

Drying time	Roughness		Phase Distribution
	R _a (nm)	RMS (nm)	(deg)
3 min	0.76	0.96	15.50
30 min	0.94	1.20	11.77
60 min	0.85	1.06	8.08

3. 4 総括

本研究は、フルオロアルキル鎖を側鎖とするフラーレン誘導体 (F-PCBM) を添加した BHJ 型有機薄膜太陽電池の特性について検討を行った。

長さや構造の異なるフッ素置換基を有する F-PCBM として、PCB2F, PCB6F, PCB8F, MPC8F, MPCB6, MPC8F および OPC8F の 6 種類を新規に合成した。各 F-PCBM の電気化学的特性を紫外可視分光装置とサイクリックボルタンメトリーを用いて測定した。結果、光吸収スペクトルとサイクリックボルタングラムによる還元準位は、フルオロアルキル基を持たない PCBM とほぼ一致した。このことから、付加されたフルオロアルキル基による、フラーレン誘導体のエネルギー準位 (HOMO, LUMO) への影響がほとんどないことが確認された。

F-PCBM が太陽電池特性へ与える影響を調べるため、P3HT:PCBM 溶液に各 F-PCBM を少量添加し、スピンキャスト法により有機薄膜太陽電池の光電変換層を作成した。これら太陽電池の電流-電圧測定の結果から、PCB2F, PCB6F, PCB8F の 3 種類の F-PCBM を加えることで、有機薄膜太陽電池の短絡電流の増加が確認された。中でも、短いフルオロアルキル鎖を有する PCB2F を加えた有機薄膜太陽電池の短絡電流は大きく増加し、変換効率が 2.04 から 2.31 %へと向上した。一方、残り 3 種類の F-PCBM では短絡電流を含むすべての太陽電池特性が低下した。本研究で PCB2F 以外の F-PCBM を添加した太陽電池の特性が向上しなかった原因は、光電変換層内部に多くの F-PCBM が残留したためと考える。光電変換層の表面に F-PCBM が集まることで光電変換層から陰極へ電子が効率よく取り出すことができ、短絡電流が増加すると考えられる。一方で、F-PCBM が光電変換層内に多数残留することで、フルオロアルキル基が光電変換層内のポリマーや PCBM の結晶構造を乱し、結果、太陽電池特性の低下を招いたと考える。

次に、PCB2F の添加量の違いによる、有機薄膜太陽電池の特性への影響を検討した。PCB2F の重量比を PCBM に対して 0 (無添加)、5、10、20、30 % の割合で添加した。結果、PCB2F を無添加の太陽電池に対し、PCB2F を 5 % 添加した条件のみ変換効率が向上し、10 % 以上添加した条件では低下した。F-PCBM は、光電変換層の表面に集まることで太陽

電池としての特性を向上させる。これは、添加した F-PCBM の量が増えることに比例して、多数の F-PCBM が内部に残留し、太陽電池の諸特性を低下させたためと考える。

そこで、溶液をスピンキャストした薄膜を、アニール処理を行う前に十分な時間室温に置くことにより、薄膜内部に残存する F-PCBC の軽減を試みた。アニール処理を行う前に乾燥時間を 3, 30, 60 分の 3 つの条件として太陽電池を作製、測定を行った。結果、乾燥時間 30 分の条件で作成した太陽電池の特性が他の条件に比べ高い結果を示した。また、乾燥時間 60 分の条件で作成した太陽電池は短絡電流や FF が大きく低下した。これら太陽電池の AFM 位相イメージを測定したところ 3 分 → 30 分 → 60 分と乾燥時間が長くなるにつれて、位相のコントラストが小さくなった。これは F-PCBM がより多く表面に析出したためと考える。乾燥時間 60 分の条件で太陽電池の特性が低下した原因は、光電変換層表面に F-PCBM が過剰に析出したためと考える。

F-PCBM の添加による太陽電池特性向上のため、F-PCBM の添加量や乾燥時間を制御し、理想的な F-PCBM 層を形成する条件をさらに検討していく必要があると考える。

3. 5 参考文献

- [1] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [2] Y. Hayashi, I. Yamada, S. Takagi, A. Takasu, T. Soga, T. Jimbo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1296 (2005).
- [3] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater* **4**, 864 (2005).
- [4] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Letters* **5**, 579 (2005).
- [5] L. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Advanced Materials* **21**, 1434 (2009).
- [6] Z. Xu, L. Chen, G. Yang, C. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C. Hsu, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1227 (2009).
- [7] H. Xin, O.G. Reid, G. Ren, F.S. Kim, D. S. Ginger, S. A. Jenekhe, *ACS Nano* **4**, 1861 (2010).
- [8] F. Brovelli, B. L. Rivas, J. C. Bernède, M. A. del Valle, F. R. Díaz, Y. Berredjem, *Polym. Bull.* **58**, 521 (2006).
- [9] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **20**, 2211 (2008).
- [10] Q. Wei, K. Tajima, Y. Tong, S. Ye, K. Hashimoto, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 17597 (2009).
- [11] D. Skeguchi, PhD thesis, Nagoya Institute of Technology, Japan (2009)
- [12] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Nat Mater* **7**, 158 (2008).
- [13] 松尾豊, 有機薄膜太陽電池の科学. 化学同人, 2011.

第4章 可溶性フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池

本章では、一般的には真空蒸着法で作成されるフタロシアニン薄膜を、可溶性フタロシアニンを合成することで、スピンキャスト法により作成することに成功した。この可溶性フタロシアニンを用いて、有機薄膜太陽電池を作成し、その太陽電池特性の評価を行った。

4. 1 序論

有機薄膜太陽電池を構成する有機半導体には、ポリチオフェンやポリパラフェニレンビニレンなどの高分子系材料とアセン類やポルフィリンなどの低分子系材料に大きく分類される。高分子系の材料の特徴は有機溶媒への溶解性が高く、塗布法や印刷法などのウェットプロセスによる薄膜の作成が可能なことである。これは、低コスト化や大画面化において重要な要素である。一方、低分子系材料には、高分子系材料に比べ高いキャリア移動度を示す材料が多く存在する。結晶性の高い低分子材料ほど、高いデバイス性能が得られ、太陽電池の高効率化につながる。しかし、多くの低分子系材料は有機溶媒に対して溶解性が非常に低い。よって、低分子材料の薄膜は主に真空蒸着法で作成され、有機薄膜太陽電池の低コスト化の妨げとなっている。

本研究のテーマであるフタロシアニンは青から緑色を呈する色素として知られている。太陽光を吸収するのに適した長波長領域（600-800 nm）に強い光吸収のピークを示し、光や熱に対して化学的に非常に安定である。また、フタロシアニンは、 π 電子共役系が二次元に広がっており、半導体的な性質、光導電性などの特性を有している。有機半導体の分野では良好な電子供与性材料としての性質を示し、電子授与性材料であるフラーレンと組み合わせた有機薄膜太陽電池は高い性能を示すことが報告されている [5-6]。一方、低分子系材料に分類されるフタロシアニンは、一般に有機溶媒へ不溶であり、ウェットプロセスによる成膜には適さない。そのため、フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池の多くは真空蒸着法により薄膜が作成されている。しかしながら有機薄膜太陽電池の大きな利点は、低コストで作成が可能なことにある。従って、有機半導体材料は、溶媒への高い溶解性を示し、かつウェットプロセスによる薄膜の作成が可能なものが望ましい。

フタロシアニンの溶解性は、適切な置換基、例えば長鎖のアルキル基やアルコキシ基を外環上に付加することで向上させることができる。例えば、溶解性フタロシアニンとして *tert*-ブチル基 (*t*Bu-) を外環上に付与された化合物がよく知られているが、その他さまざまな置換基を付与された溶解性フタロシアニンが合成されている [7-11]。また、これら溶解性フタロシアニンを用いた有機電子デバイスも報告されている [12-14]。我々の研究グループが開発した、トリフルオロエトキシ基 (TFEO- ; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$) を外環上に有するフタロシアニンもまた、多くの有機溶媒に対して高い溶解性を示し、癌の光学的治療薬や電子デバイス材料としての研究を行ってきた [15-18]。

フッ素原子の強い電気陰性度と、強固な C-F結合、低い分極率により、有機フッ素化合物は溶解性の向上、熱・化学的安定性、低表面特性などユニークな性質を示す。これによ

り有機フッ素化合物は電子デバイスをはじめ様々な分野で、次世代材料としての研究がなされている [19-23]. 有機半導体の分野では、フッ素置換基によるエネルギー準位の制御が注目されている. 例えば、パーフルオロアセンやパーフルオロオリゴチオフェンなどの、多数のフッ素で置換された有機半導体材料は *n* 型半導体材料として電子デバイスに用いられている. フタロシアニンの外環上全てをフッ素置換したヘキサデカフルオロフタロシアニン (e.g. ZnPcF_{16} , CuPcF_{16}) もまた、フッ素の強い電子吸引性により、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) および、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) のエネルギー準位が、無置換のフタロシアニン (ZnPc , CuPc) と比べて低い値を示す. 従って、無置換の ZnPc , CuPc が有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機太陽電池などの電子デバイスの *p*型有機半導体 (ドナー) として用いられるのに対し、 ZnPcF_{16} , CuPcF_{16} は *n* 型有機半導体 (アクセプタ) として用いられる [24, 25]. これまでに溶解性フタロシアニンをを用いた太陽電池は多数報告されてきた [18-20,24]. しかし、フッ素置換基により溶解性を向上したフタロシアニンをウェットプロセスにより成膜した有機薄膜太陽電池の報告例は皆無である.

本研究で使用した、トリフルオロエトキシ基を置換基とする溶解性フッ素フタロシアニン $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$ の構造を、Figure 4.1 (a) に示す. $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$ は、各種有機溶媒に高い溶解性を示す. 加えて、トリフルオロエトキシ基は安定かつ安価な材料であるため、 $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$ は簡易かつ安価に合成できるという利点を有する. さらに、TfEO 置換基の電子吸引性により、フタロシアニンのエネルギー準位が低下し、アクセプタ材料として機能することが期待される. これまで報告された溶解性フタロシアニンは、主にアクセプタの代表であるフラーレンとの組み合わせで用いられてきた. フラーレンは良好なアクセプタ材料であるが、安価に大量に製造する方法はまだ確立されていない. 仮に、フラーレンに代わるアクセプタ材料としてフッ素フタロシアニンを活用することができれば、現在の有機薄膜太陽電池よりも低コストでの製造が可能となる. 本研究では、 $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$ の電気化学的特性を測定し、太陽電池材料のアクセプタ材料としての可能性を検討した. また、 $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$ をアクセプタ材料とした有機薄膜太陽電池について検討した.

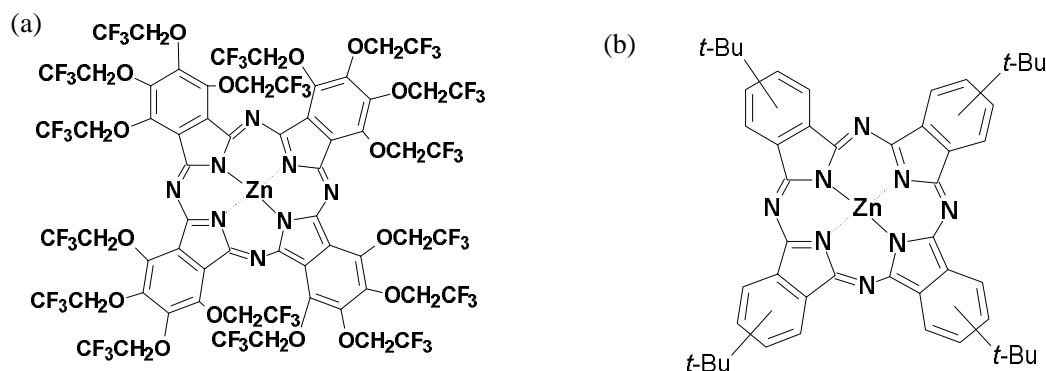


Figure. 4.1. Structures of zinc phthalocyanines (a) trifluoroethoxy coated zinc phthalocyanine $(4\text{TfEO})_4\text{-ZnPc}$, (b) tetra-*tert*-butyl zinc phthalocyanine, $t\text{Bu}_4\text{-ZnPc}$

4. 2 実験

4. 2. 1 (4TFEO)₄-ZnPc の電気化学的特性および薄膜の測定

(4TFEO)₄-ZnPc は、クロロホルム、メタノール、アセトニトリルなどの各種有機溶媒に対し高い溶解性を示す。中でも、THF とアセトンに対しては、非常に高い溶解性を示した。一方、 π 共役系ポリマー（ポリ(3-ヘキシルチオフェン), P3HT）やフラーレン誘導体などの有機薄膜太陽電池に一般的に用いられている材料は、*o*-ジクロロベンゼン（ODCB）に対して高い溶解性を示すが、(4TFEO)₄-ZnPc は ODCB にほとんど溶解しなかった。(4TFEO)₄-ZnPc と P3HT の溶媒への溶解性を Table 4.1 にまとめる。本研究では、(4TFEO)₄-ZnPc に対し高い溶解性を示し、二層構造とした場合に下層となる P3HT を溶解しない、アセトンを薄膜作成に用いる溶媒とした。

(4TFEO)₄-ZnPc の電気化学的特性は、サイクリックボルタンメトリー（CV）を用いて測定した。比較のため、フッ素置換基を持たない可溶性フタロシアニンである、テトラ-*tert*-ブチル亜鉛フタロシアニン (*t*Bu₄-ZnPc, Figure 4.1 (b)) も、同様の条件で測定を行った。また、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップを求めるため、アセトニトリル中の紫外可視吸収スペクトルを測定した。

(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜は紫外可視吸収（UV-vis）測定、および原子間力顕微鏡（AFM）による表面状態の観察により検討を行った。薄膜作成に用いた(4TFEO)₄-ZnPc 溶液はアセトンを溶媒とし、濃度 10 mg/ml で作成した。この溶液を石英基板上にスピンキャストすることにより薄膜を形成し、各温度条件でアニール処理を行った。

Table 4.1. Solubility of (4TFEO)₄-ZnPc and P3HT

Solvents	(4TFEO) ₄ ZnPc	P3HT
acetone	◎	×
THF	◎	○
acetonitrile	○	×
chloroform	○	○
methanol	○	×
<i>o</i> -dichlorobenzene	×	◎

4. 2. 2 (4TFEO)₄-ZnPc 有機薄膜太陽電池の作成と評価

本研究では、(4TFEO)₄-ZnPc を用い、「単層構造（single layer）」と「平面ヘテロ接合構造（two-layer heterojunction）」、二種類の構造の有機薄膜太陽電池の作成を行った。これらの構造を、Figure 4.2 に示す。単層構造有機薄膜太陽電池の光電変換層は、(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜のみで構成される。一方、平面ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の場合は、アクセプタとしての(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜とドナーとしての P3HT 薄膜の二種類を積層した構造である。比

較のため、P3HT 薄膜のみの単層構造有機薄膜太陽電池も作成した。

有機薄膜太陽電池の作成プロセスを、下記に示す。

(1) 基板洗浄

ITO ガラス基板をアセトンおよびメタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、窒素ガスプロアで乾燥，UV オゾンクリーニングを 1 時間行った。

(2) 正孔輸送層の形成

ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ (スチレンスルホナート) (PEDOT:PSS) 層を，大気中で ITO 基板の上にスピんキャストにより形成し，窒素雰囲気グローブボックス内で 100 °C 5 分のアニール処理を行った。

(3) 光電変換層の形成

(i) 単層構造太陽電池

(4TFEO)₄-ZnPc 溶液 (アセトン，10 mg/ml) を PEDOT:PSS 層上にスピんキャスト法 (7000 rpm) により光電変換層を形成，各条件でアニール処理を行った。比較のため，P3HT のみの単層有機薄膜太陽電池も，P3HT 溶液 (ODCB，15 mg/ml) を PEDOT:PSS 層上にスピんキャスト (2000 rpm) により光電変換層を形成し，各条件でアニール処理を行った。

(ii) 平面ヘテロ接合構造

PEDOT:PSS 層上に P3HT 溶液 (ODCB，15 mg/ml) をスピんキャスト (2000 rpm) し P3HT 層を形成した。次に，(4TFEO)₄-ZnPc 層を P3HT 層上に(4TFEO)₄-ZnPc 溶液 (アセトン，10 mg/ml) をスピんキャスト (7000 rpm) により形成し，140, 170, 200 °C / 5 min の条件でアニール処理，もしくはアニール処理しないサンプルを作成した。

(4) 表面電極の形成

表面電極はアルミニウムを蒸着法により形成した。

太陽電池の電流-電圧 (J-V) 特性は，大気中で，ソーラーシミュレーター (AM 1.5, 100 mW/cm²) を用い測定した。

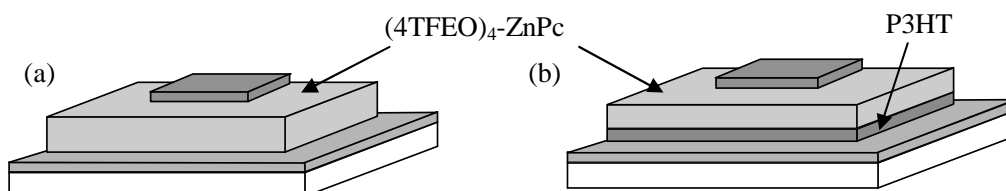


Figure. 4.2. Structure of organic thin film solar cell consists of (4TFEO)₄-ZnPc

(a) single layer (b) two layer heterojunction

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 (4TFEO)₄-ZnPc の電気化学的特性

TFEO 置換基がフタロシアニンのエネルギー準位へ与える影響を検討するため、(4TFEO)₄-ZnPc および *t*Bu₄-ZnPc の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリ (CV) により測定した。各フタロシアニンのサイクリックボルタモグラムの Figure 4.3 に示す。どちらのフタロシアニンも、サイクリックボルタモグラム中に、対になるピークが正領域に現れた。これらの、半波電位 ($E_{1/2} = (E_a + E_c) / 2$) は、(4TFEO)₄-ZnPc が 0.52 V (vs Fe⁺/Fe), *t*Bu₄-ZnPc が 0.13 V (vs Fe⁺/Fe) であった。第一酸化電位は、有機半導体の HOMO エネルギー準位にほぼ一致し、次式により計算される [26]。

$$\text{HOMO} = -4.4 - E_{1/2}(\text{vs SHE}) \quad [\text{eV}]$$

従って、CV 測定の結果より(4TFEO)₄-ZnPc の HOMO エネルギー準位は-5.66 eV、一方 *t*Bu₄-ZnPc の HOMO エネルギー準位は-5.31 eV となった。

(4TFEO)₄-ZnPc の還元電位はピークがサイクリックボルタモグラム中に現れなかったため、算出することができなかった。従って、LUMO エネルギー準位は、HOMO エネルギー準位と紫外可視吸収測定により得られた HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップ (E_g) の値を用いて求めた。

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g \quad [\text{eV}]$$

紫外可視吸収スペクトル (Figure 4.4) より得られた (4TFEO)₄-ZnPc と *t*Bu₄-ZnPc のバンドギャップの値は 1.77 eV および 1.68 eV であった。これらの値より、それぞれのフタロシアニンの LUMO エネルギー準位の値は -3.98 eV および -3.54 eV と求められる。

各フタロシアニンの HOMO および LUMO のエネルギー準位を、代表的な有機薄膜太陽電池材料である P3HT と PCBM のエネルギー準位と比較した (Figure 4.5)。*t*Bu₄-ZnPc の LUMO エネルギー準位は、有機薄膜太陽電池のドナー材料として用いられる P3HT の LUMO エネルギー準位 (-5.1 eV) に近い値である。一方、(4TFEO)₄-ZnPc の HOMO エネルギー準位は、有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料として用いられる PCBM の HOMO エネルギー準位 (-4.2 eV) に近い値であった。この結果から、(4TFEO)₄-ZnPc をフラレン誘導体と同様に、有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料として用いることが可能と考えた。

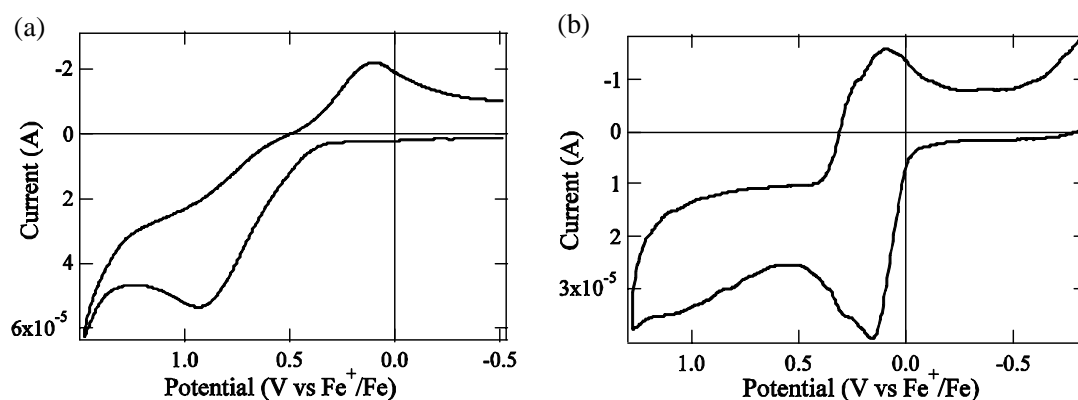


Figure 4.3. Cyclic voltammogram (vs Fe^+/Fe) (a) $(4\text{TFEO})_4\text{-ZnPc}$, (b) $t\text{Bu}_4\text{-ZnPc}$

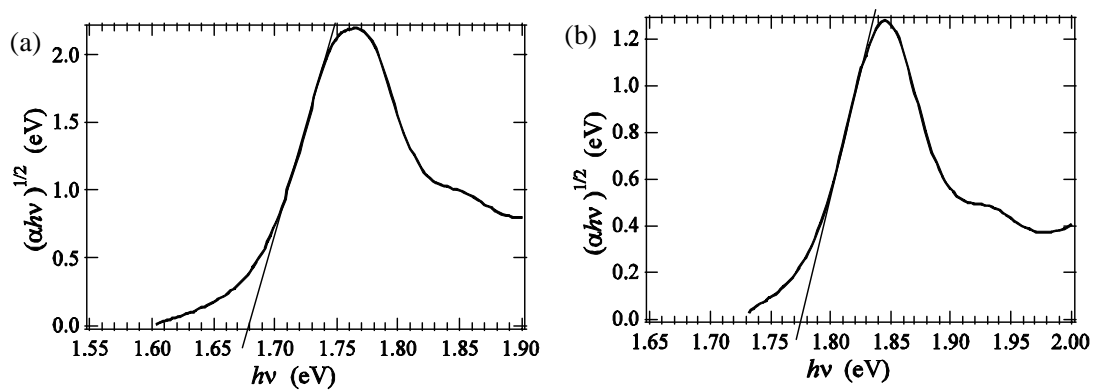


Figure 4.4. UV-vis absorption spectra (tauc plot) (a) $(4\text{TFEO})_4\text{-ZnPc}$, (b) $t\text{Bu}_4\text{-ZnPc}$

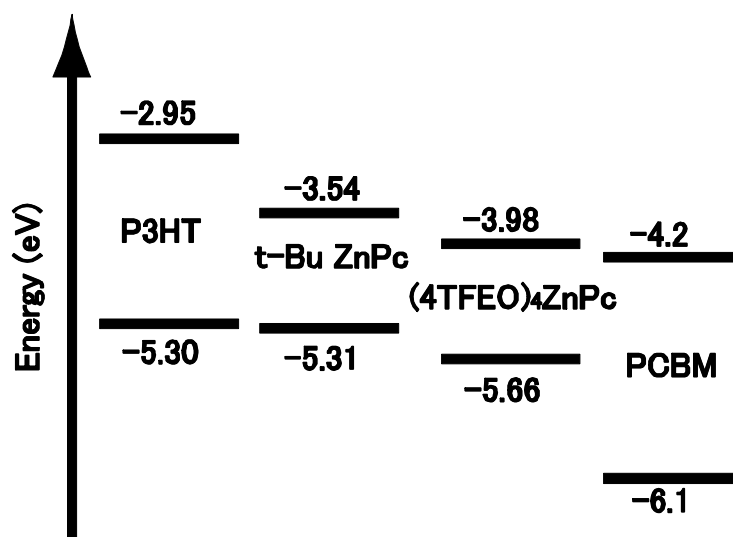


Figure 4.5. Schematic representation of HOMO and LUMO energies for solar cell materials

4. 3. 2 (4TFEO)₄-ZnPc 単層有機薄膜太陽電池の特性

(4TFEO)₄-ZnPc の有機半導体材料としての特性を検討するため、(4TFEO)₄-ZnPc 単層有機薄膜太陽電池を作成し、測定を行った。一般的なフタロシアニンの光吸収ピークは Q 帯 (Q-band) 領域 (600-800 nm) と、ソーレー帯 (soret-band) 領域 (300-400 nm) にそれぞれ強いピークが現れるのが特徴である。Figure 4.6 に示すように、(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルにおいても、Q-band および soret band にそれぞれ強いピークが現れた。(4TFEO)₄-ZnPc 単層有機薄膜太陽電池の分光感度特性を、Figure 4.7 に示す。この分光感度スペクトルにおいても、二つの強いピークがみられ、これらは光吸収スペクトルのピークと一致する。単層構造の有機薄膜太陽電池は、光電変換層で光を吸収し生成したキャリアを、陰極と陽極の仕事関数差によって分離し、電極から取り出す。従って、吸収スペクトルと分光感度スペクトルの一致は、スピンキャスト法により作成した (4TFEO)₄-ZnPc 薄膜が、有機薄膜太陽電池の光電変換層として機能することを示す。また、フタロシアニンによる長波長領域での光電変換が可能なことも確認できた。

(4TFEO)₄-ZnPc 単層構造薄膜太陽電池を、アニール処理温度 140 °C, 170 °C, 200 °C, アニールなしの 4 つの条件で作成した。太陽電池の J-V 特性を、Figure 4.8 に示す。また、太陽電池の各パラメーター、短絡電流 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF)、変換効率 (E_{ff}) を Table 4.2 にまとめる。アニール処理を行わず、室温で乾燥させたのみの (4TFEO)₄-ZnPc 太陽電池は光電変換素子として機能せず、140 °C の条件においても開放電圧がほぼ 0 V と非常に低い値を示した。しかし、170 °C のアニール条件においては開放電圧が増加し、200 °C のアニール条件においてもっとも高い太陽電池特性を示した。(変換効率 $E_{ff} = 1.6 \times 10^{-5} \%$, $V_{oc} = 0.10$ V, $J_{sc} = 7.2 \times 10^{-4}$ mA/cm², FF = 0.24) これらの結果より、(4TFEO)₄-ZnPc 有機薄膜太陽電池の作成において、アニーリング処理が重要な要素であることが示された。

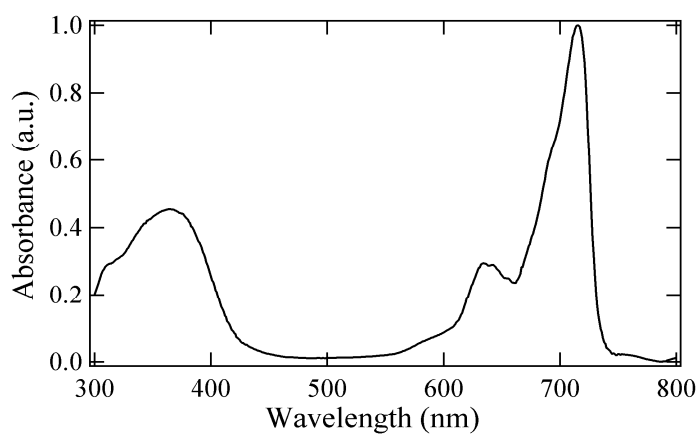


Figure 4.6. The absorption spectrum of (4TFEO)₄ZnPc single layer solar cell (annealing 200 °C)

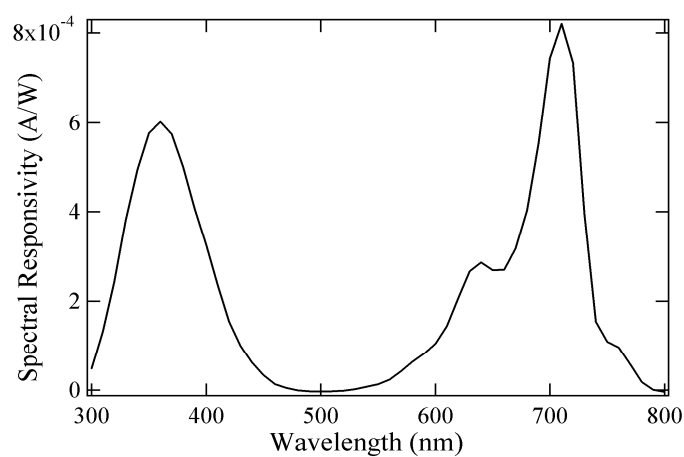


Figure 4.7. Spectrum responsivity of (4TFEO)₄ZnPc single layer solar cell (annealing 200 °C)

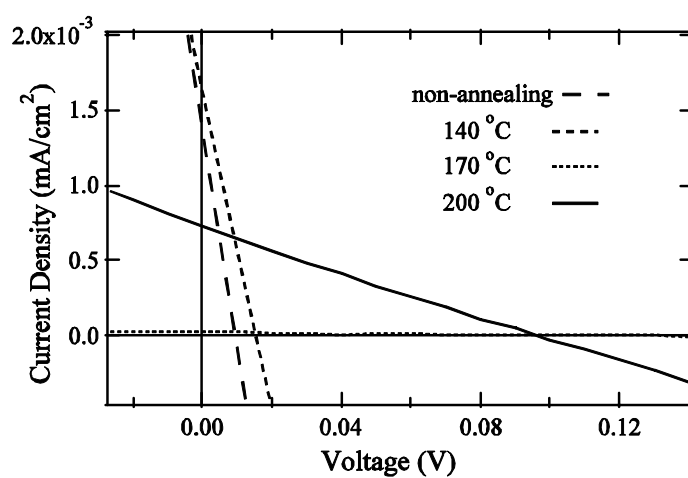


Figure 4.8. J-V characteristics of solar cells of (4TFEO)₄-ZnPc single layer solar cell

Table 4.2. Performance of solar cells of (4TFEO)₄-ZnPc single layer solar cell

Annealing Temp	E _{ff} (%)	FF	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)
non-annealing	-	0.00	0.00	1.4x10 ⁻³
140 °C	0.2x10 ⁻⁵	0.15	0.01	1.4x10 ⁻³
170 °C	0.1x10 ⁻⁵	0.19	0.13	2.3x10 ⁻⁵
200 °C	1.6x10 ⁻⁵	0.24	0.10	7.2x10 ⁻⁴

4. 3. 3 P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の特性

ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は、有機薄膜太陽電池のドナー材料として多くの研究に用いられている材料の一つである。一方、(4TFEO)₄-ZnPc は CV 測定の結果、アクセプタとしての機能が期待される。本研究では、P3HT 層 (ドナー) と (4TFEO)₄-ZnPc 層 (アクセプタ) を重ねた、平面ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作成し、太陽電池特性の測定を行った。

P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型太陽電池、および比較として作成した P3HT 単層構造太陽電池の分光感度スペクトルを Figure 4.9 に示す。P3HT 薄膜の光吸収のピークは、波長 500-650 nm の領域にあらわれた。一方、P3HT 単層太陽電池の分光感度スペクトルでは P3HT 薄膜の吸収スペクトルに一致する 500-650 nm の領域のピークがみられた、300 nm 付近のピークに対して弱いピークを示した。

P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型太陽電池の分光感度特性では 300-400 nm, 450-650 nm, 650-750 nm にピークがみられた。これらは、(4TFEO)₄-ZnPc と P3HT それぞれの単層太陽電池の分光感度スペクトルのピークを重ねたものに一致する。これは平面ヘテロ接合型太陽電池において、(4TFEO)₄-ZnPc 層、P3HT 層がともに発電に寄与していることが確認できる。また、300-400 nm のピークに対する 450-650 nm のピークが P3HT 単層太陽電池のものに比べて大きくなっている。これは、P3HT と (4TFEO)₄-ZnPc の間で電荷分離が起き、光電流が増大したためと考える。

平面ヘテロ接合型太陽電池、および P3HT 単層太陽電池の J-V 測定の結果を Table 4.3 および Table 4.4 にまとめる。平面ヘテロ接合太陽電池の短絡電流値は、P3HT 単層の太陽電池に比べて増加している。この結果は、(4TFEO)₄-ZnPc 層が P3HT 層に対してアクセプタとして動作し、ドナー/アクセプタ間での電荷分離により光電流が増大した結果と考える。

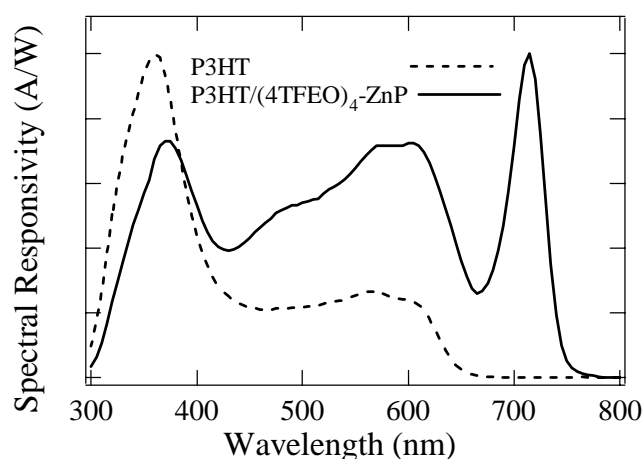


Figure 4.9. Spectrum responsivity of two-layer hetero junction solar cell and P3HT single layer solar cell .

Table 4.3. Performance of P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc two-layer heterojunction solar cell

Annealing Temp	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
non-annealing	3.5×10^{-5}	0.26	0.02	7.0×10^{-3}
140 °C	4.6×10^{-3}	0.27	0.29	5.9×10^{-2}
170 °C	1.6×10^{-2}	0.29	0.26	0.22
200 °C	3.3×10^{-2}	0.29	0.24	0.48

Table 4.4. Performance of P3HT single layer solar cell

Annealing Temp	E_{ff} (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
non-annealing	5.4×10^{-4}	0.27	0.08	2.4×10^{-2}
140 °C	3.4×10^{-3}	0.31	0.57	1.9×10^{-2}
200 °C	2.9×10^{-3}	0.32	0.38	2.4×10^{-2}

(4TFEO)₄-ZnPc 単層構造太陽電池と同様に、平面ヘテロ接合型太陽電池についてもアニール処理温度の太陽電池特性への影響を検討した. J-V 測定の結果を Figure 4.10 に示す. 平面ヘテロ接合太陽電池において、アニール処理を行わないサンプルは太陽電池特性が著しく低く、変換効率も低いものであった. アニールの温度が高くなるにつれて、短絡電流も増加し、変換効率が向上した. 結果、アニール温度 200 °C の条件において、変換効率が最大となった ($E_{ff} = 3.3 \times 10^{-2}$ %). この太陽電池特性とアニール温度の関係は、(4TFEO)₄-ZnPc 単

層太陽電池と同じ傾向であった。一方、P3HT 単層構造太陽電池における J_{sc} の値はアニール温度の影響をほとんど受けなかった。変換効率は V_{oc} が低下したため、140 °C のアニール条件より 200 °C のアニール条件で作成した太陽電池の方がわずかに低い値となった。これらの結果より、アニール処理の効果は、主に平面ヘテロ接合型太陽電池の(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の導電性に対して影響を与えること、今回の実験ではより高いアニール温度が(4TFEO)₄-ZnPc 太陽電池の作成に適していることが示された。

(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型太陽電池の V_{oc} は P3HT 単層構造太陽電池とは異なり、アニール温度の影響がみられなかった。(4TFEO)₄-ZnPc の LUMO エネルギー準位は、測定の結果 PCBM の LUMO 準位に近い値であることがわかっている。従って、(4TFEO)₄-ZnP / P3HT 太陽電池の理論上の最大開放電圧もまた PCBM / P3HT 太陽電池の最大開放電圧に近い値となると考えられる。しかし、今回の実験で得られた(4TFEO)₄-ZnPc / P3HT 太陽電池の開放電圧は 0.24-0.29 V であり、一般的に報告されている PCBM / P3HT 太陽電池の開放電圧の半分ほどであった。これは有機薄膜太陽電池作成のプロセスが最適でなかったためと考える。従って、変換効率向上のためには、薄膜の作成条件の検討による開放電圧の向上が今後の大きな課題である。

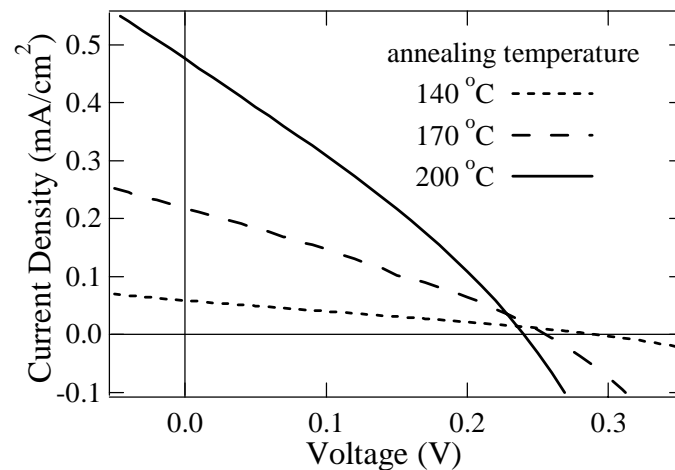


Figure 4.10. J-V characteristics of P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc two-layer heterojunction solar cell

4. 3. 4 アニール温度と表面状態

(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の表面形状を AFM により観察することにより、アニール処理温度と表面形状との関係を検討した。AFM 表面形状像を Figure 4.11 に示す。また、表面形状像より得られた表面粗さ（平均粗さ R_a および二乗平均粗さ RMS）とアニール処理温度との関係を Figure 4.12 に示す。アニール処理を行っていない (4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の表面形状は平滑であり、粒子等は見られなかった。一方、140 °C 以上でアニール処理を行った (4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の表面形状像には小さな粒子が薄膜全体にみられ、その大きさはアニール温度が高くなるとともに大きくなった。Figure 4.12 に示される表面粗さとアニール温度との関係を見

ると、アニール温度の上昇にともない、表面粗さ、すなわち粒子が大きくなっていることが確認できる。この結果は、アニール温度が高温になるとともに、短絡電流が向上した、(4TFEO)₄-ZnPc 有機薄膜太陽電池の特性と関連性があると考えた。

有機薄膜太陽電池の表面形状の変化は、アニール処理により(4TFEO)₄-ZnPc 分子の結晶状態が変化するためと考える。スピンキャストによる薄膜形成後、アニール処理を行わず、蒸発により溶媒が除去された (4TFEO)₄-ZnPc 薄膜は、分子がバラバラに配置されたアモルファス状態であると推測される。この状態では薄膜中の電子の移動が困難であるため、有機薄膜太陽電池として機能しない。この薄膜をアニール処理すると、(4TFEO)₄-ZnPc が結晶状態を形成する。これが薄膜中の粒子として観察される。結晶化により(4TFEO)₄-ZnPc 分子間の電子の移動が容易になり、薄膜の導電性の向上につながる。結果、(4TFEO)₄-ZnPc 太陽電池の短絡電流特性が向上し、変換効率も向上したと考える。また、アニール温度が高くなるにつれて(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜中の粒子が大きくなることは結晶化がすすんだ結果であり、薄膜の導電性が向上し太陽電池特性が向上したと考える。本実験において 200 °C のアニール条件で最も高い短絡電流と変換効率を示したことは、AFM で観察された粒子の大きさが最も大きかったことと一致する。

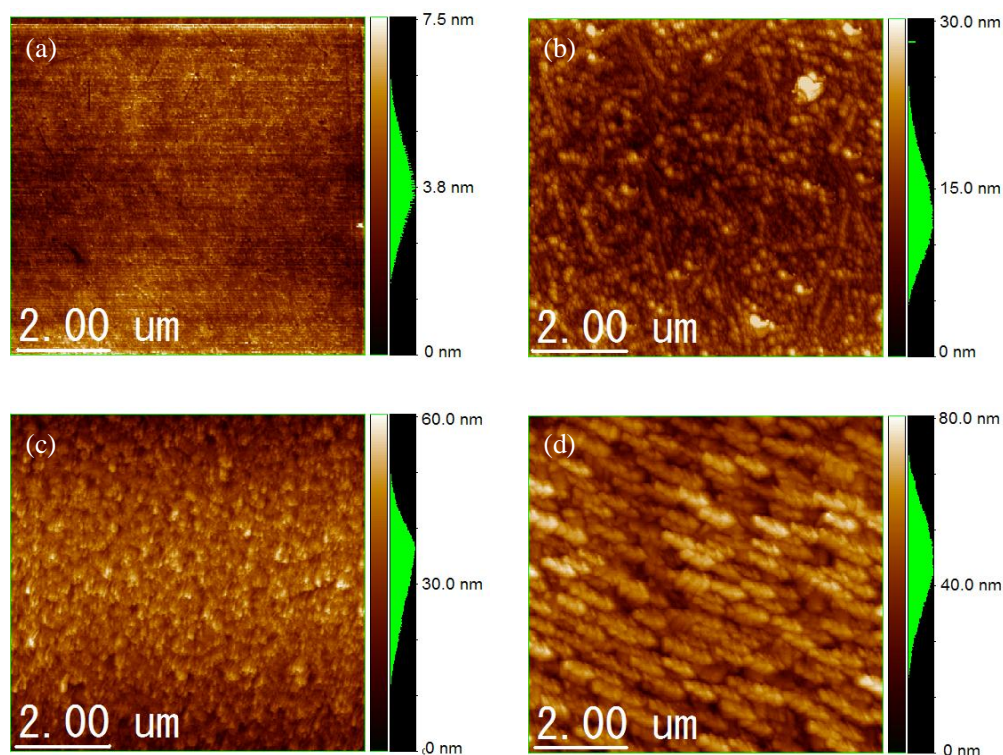


Figure 4.11. AFM surface images of (4TFEO)₄-ZnPc films
(a) nonannealing, (b) annealed at 140 °C, (b) 170 °C, (d) 200 °C

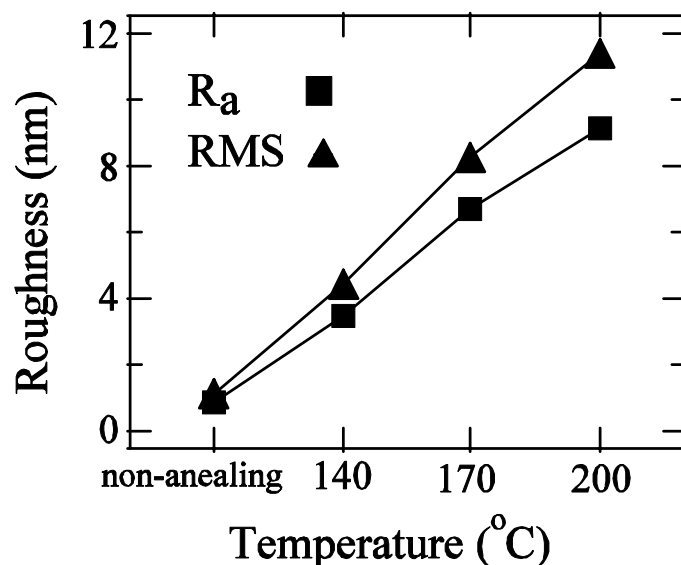


Figure 4.12. Roughness value for (4TFEO)₄-ZnPc films from AFM images. (Ra: average roughness, RMS: root mean square roughness)

4. 4 総括

本研究では、フッ素置換基による可溶性フタロシアニン、(4TFEO)₄-ZnPc の有機薄膜太陽電池材料への応用について検討を行った。

サイクリックボルタンメトリーを用いて、(4TFEO)₄-ZnPc の電気化学的特性を測定した。結果、(4TFEO)₄-ZnPc の HOMO エネルギー準位は、フッ素置換基を持たない可溶性フタロシアニンより低い値となった。これは、フッ素置換基の電子吸引性により、フタロシアニンのエネルギー準位が引き下げられたためと考える。置換基を持たないフタロシアニンは通常有機薄膜太陽電池のドナー材料として用いられる。一方、(4TFEO)₄-ZnPc の LUMO 準位は、有機薄膜太陽電池のアクセプタとして用いられるフラーレン誘導体 (PCBM) の LUMO 準位に近い値であった。このことから、(4TFEO)₄-ZnPc は PCBM に代わる有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料として用いることが可能であると考えた。

そこで、(4TFEO)₄-ZnPc を光電変換層とした有機薄膜太陽電池を作成し、その太陽電池特性の測定を行った。(4TFEO)₄-ZnPc 単層構造太陽電池の分光感度スペクトルは、(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の紫外可視吸収スペクトルと一致しており、スピncyキャスト法により作成した(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜が太陽電池の光電変換層として機能することが示された。一方、P3HT をドナー、(4TFEO)₄-ZnPc をアクセプタとした平面ヘテロ接合型太陽電池の特性は(4TFEO)₄-ZnPc および P3HT の単層構造太陽電池と比較して、変換効率が大きく向上した。P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型太陽電池の分光感度スペクトルは、P3HT と(4TFEO)₄-ZnPc 双方の光吸収スペクトルに対応したピークがあらわれた。また、この太陽電池の分光感度スペクトルの P3HT によるピークは、P3HT 単層構造太陽電池のピークに比べて大きくなった。これは (4TFEO)₄-ZnPc と P3HT の間のドナー - アクセプタ相互作用によ

り、効率よくキャリアが分離され、電流が増加したためと考える。

(4TFEO)₄-ZnPc 有機薄膜太陽電池は、アニール処理により短絡電流および変換効率が大きく向上することが確認された。(4TFEO)₄-ZnPc 単層構造太陽電池、P3HT/(4TFEO)₄-ZnPc 平面ヘテロ接合型太陽電池は、どちらも短絡電流がアニール温度が高くなるとともに増加し、変換効率もまた向上した。一方、(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の表面形状はアニール温度が高くなるのにもとない変化し、薄膜中に観察される粒子が大きくなった。これは、溶液からスピんキャストにより作成された時点での (4TFEO)₄-ZnPc 薄膜がアモルファス状態であり、アニール処理することで結晶状態が形成された結果と考える。このことから、アニール処理による(4TFEO)₄-ZnPc 太陽電池の特性の向上は、(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜の結晶性および、これにもとない向上する薄膜の導電性によるものと考ええる。

本研究で検討を行った可溶性フッ素フタロシアニンは、太陽電池としての特性はまだ低いものの、n 型有機半導体材料として用いることで低コスト有機薄膜電池の作成を可能とした。また、理論値より低い開放電圧を改善することにより、太陽電池特性の向上に努めた。

4. 5 参考文献

- [1] H. Hoppea and N. S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19** 1924 (2004).
- [2] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, J. Appl. Phys. **72** 3781 (1992).
- [3] H. Yonehara and C. Pat, Thin Solid Films **278** 108 (1996)
- [4] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. **131** 16048 (2009)
- [5] I. Kim, H. M. Haverinen, J. Li, and G. E. Jabbour, Appl. Phys. Lett. **97** 203301 (2010).
- [6] T. Taima, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, and K. Yase, Appl. Phys. Lett. **85** 6412 (2004).
- [7] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, J. Am. Chem. Soc. **127** 17542 (2005).
- [8] J. He, G. Benkö, F. Korodi, T. Polívka, R. Lomoth, B. Åkermark, L. Sun, A. Hagfeldt, and V. Sundström, J. Am. Chem. Soc. **124** 4922 (2002).
- [9] J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, H. Grennberg, F. Korodi, L. Sun, and B. Åkermark, Langmuir **17** 2743 (2001).
- [10] A. W. Snow, and N. L. Jarvis, J. Am. Chem. Soc. **106** 4706 (1984).
- [11] M. K. R. Fischer, I. López-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martínez-Díaz, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, and T. Torres, J. Am. Chem. Soc. **131** 8669 (2009).
- [12] E. Miyazaki, A. Kaku, H. Mori, M. Iwatani and K. Takimiya, J. Mater. Chem. **19** 5913 (2009).
- [13] T. Hori, Y. Miyake, N. Yamasaki, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, and M. Ozaki, Appl. Phys. Express **3** 101602 (2010).
- [14] A. Varotto, C.Y. Nam, I. Radivojevic, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, C. T. Black, and C. M. Drain, J. Am. Chem. Soc. **132** 2552 (2010).
- [15] M. R. Reddy, N. Shibata, Y. Kondo, S. Nakamura and T. Toru, Angew. Chem. **118** 8343 (2006).

- [16] H. Yoshiyama, N. Shibata, T. Sato, S. Nakamura, and T. Toru, *Chem. Commun.* 1977 (2008).
- [17] D. Sukeguchi, H. Yoshiyama, N. Shibata, S. Nakamura, T. Toru, Y. Hayashi and T. Soga, *J. Fluorine Chem.* **130** 361 (2009).
- [18] B. Das, E. Tokunaga, N. Shibata, and N. Kobayashi, *J. Fluorine Chem.* **131** 652 (2010).
- [19] K. Geramita, Y. Tao, R.A. Segalman, and T.D. Tilley, *J. Org. Chem.* **75** 1871 (2010).
- [20] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **20** 2211 (2008).
- [21] Y. Zhang, S. -C. Chien, K. -S. Chen, H. -L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, F. -C. Chen, and A. K. -Y. Jen, *Chem. Commun.* **47** 11026 (2011).
- [22] G. Pozzi, S. Quici, M. C. Raffo, C. A. Bignozzi, S. Caramori, and M. Orlandi, *J. Phys. Chem. C* **115** 3777 (2011).
- [23] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Advanced Funct. Mater.* **21** 3019 (2011).
- [24] K. M. Lau, J. X. Tang, H. Y. Sun, C. S. Lee, S. T. Lee, and D. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **88** 173513 (2006).
- [25] Q. L. Song, H.B. Yang, Y. Gan, C. Gong and C. Ming Li, *J. Am. Chem. Soc.* **132** 4554 (2010).
- [26] F. Brovelli, B. L. Rivas, J.C. Bernède, M. A. del Valle, F. R. Díaz, and Y. Berredjem, *Polym. Bull.* **58** 521 (2006).

第5章 結言

有機半導体を光電変換層とした「有機薄膜太陽電池」は、無機半導体とは異なる利点を持ち、その特徴を活かして従来の太陽電池とは異なる分野での応用が期待されている。中でも、導電性ポリマーやフラーレン誘導体などの溶解性の高い有機半導体を用いた太陽電池は、塗布法により光電変換層の作成が可能であり、簡易かつ低コストで太陽電池を作成することが可能である。有機薄膜太陽電池の実用化に向けては、変換効率や寿命の向上、安定で高性能かつ低コストな有機半導体材料の開発などが課題となっている。そこで本研究は、有機薄膜太陽電池の課題を解決する手段として、有機フッ素化合物を用いることを提案した。以下の各章に、異なる 3 種類の有機フッ素化合物を用いた有機薄膜太陽電池の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景である太陽光発電、太陽電池、および次世代太陽電池としての有機薄膜太陽電池の有用性について述べた。また、研究の対象である有機薄膜太陽電池と有機フッ素化合物の概要、原理などを通し、有機薄膜太陽電池の課題改善に向けた本研究の意義・目的を明らかにした。

第 2 章では、ジブロックコポリマーの自己組織化による相分離構造と、フッ素化合物と非フッ素化合物との反発作用を利用し、ウェットプロセスにより作成するバルクヘテロ接合太陽電池に理想的なドナー・アクセプタ相分離構造を形成することで、変換効率の向上を目指した。セミフルオロアルキル基とアルキル基、それぞれを側鎖とするポリチオフェンで構成されたジブロックコポリマー ポリ[(3-ヘキシルチオフェン)-*b*-(3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル)チオフェン)] (P(3HT-*b*-3SFT)) を GRIM 法により合成した。P3SFT の割合は 10 % 程度と非常に小さかったが、スピんキャスト法により形成した P(3HT-*b*-3SFT) 薄膜の UV-vis 測定および AFM 表面観察の結果、相分離構造が形成されていることが確認された。P(3HT-*b*-3SFT) をドナーとし、アクセプタであるフェニル C61 酪酸メチルエステル (PCBM) と組み合わせたバルクヘテロ接合太陽電池の光電変換層をスピんキャスト法により作成し、太陽電池特性の測定を行った。結果、ジブロックコポリマーのみの薄膜と同様に P(3HT-*b*-3SFT):PCBM 薄膜もまた相分離構造を形成した。しかし、連続した相分離構造ではなかったため、太陽電池の変換効率は、一般的な P3HT:PCBM 太陽電池よりも低い結果となった。太陽電池の変換効率の向上に向け、連続した相分離構造を形成するためには、P3SFT 側鎖についてさらに検討する必要がある。

第 3 章ではフルオロアルキル基を有するフラーレン誘導体 (F-PCBM) を P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池に添加することで、太陽電池の短絡電流の向上を試みた。フルオロアルキル基の反発する性質と表面エネルギーの低さにより、F-PCBM はウェットプロセスで作成した薄膜の表面（陰極）側に析出する傾向がある。これにより、陰極との界面にアクセプタを多く分布させることで、電子を陰極から効率よく取り出すことができる。本研究では 6 種類の F-PCBM をそれぞれ P3HT:PCBM 溶液に加え、スピんキャスト法によりバルクヘテロ接合太陽電池を作成した。結果、3 種類の F-PCBM を添加した太陽電池の短絡電流が増加し、炭素が 2 つのフルオロアルキル基を有する F-PCBM を添加することで太陽電

池の変換効率を向上させることに成功した。また、F-PCBM の添加量および光電変換層作成のプロセスが、太陽電池特性に影響を与えることが確認された。

第 4 章では、フッ素置換基を有することで溶解性が増し、ウェットプロセスによる薄膜が可能となったフタロシアニンを用いることで、より安価な有機薄膜太陽電池の開発を試みた。トリフルオロエトキシ基を置換基とするフタロシアニン ((4TFEO)₄-ZnPc) は有機溶媒に高い溶解性を示し、低い LUMO 準位を有する。これにより、(4TFEO)₄-ZnPc をフラーレンの代わりに、n 型半導体（アクセプタ）として用いた太陽電池の作成を行った。結果、スピンキャスト法により作成した(4TFEO)₄-ZnPc 薄膜は太陽電池の光電変換層として機能することが確認された。また、p 型半導体（ドナー）である P3HT と組み合わせ、平面ヘテロ接合構造とすることで、広い吸収波長領域を有する良好な有機薄膜太陽電池の開発に成功した。

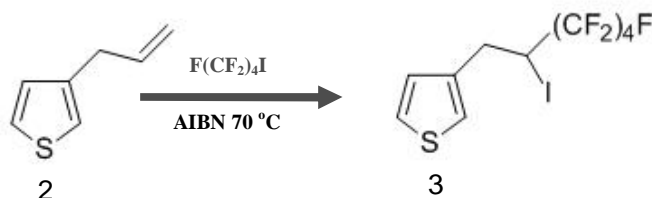
本研究を通して有機フッ素化合物による有機薄膜太陽電池の特性向上や、新規材料開発への足掛かりを得ることができた。今後も更なる研究を重ねることで、より安価で高い性能の有機薄膜太陽電池の開発を目指したい。

2.3. 3'-(2-ヨード-4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェンの合成

3-(2-プロペニル) チオフェン (861 mg, 6.93 mmol), ノナフルオロブチルヨード (2638 mg, 7.63 mmol), アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (285 mg, 1.73 mmol) を封管に詰め、アルゴン雰囲気中 75 °C で 48 時間攪拌した. これを室温に戻し, カラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ヘキサン) で精製することで, 透明な液体状の 3'-(2-ヨード-4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (1.37 g, 42.3 %) を得た.

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ 2.83 (m, 2H, C3- CH_2), 3.30 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, C1- CH_2), 4.48 (p, $J = 6.7$ Hz, 1H, CHI), 6.98 (dd, $J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H4), 7.10 (dd, 1H, Ar-H2), 7.30 (dd, $J = 2.9$ Hz, 1H, Ar-H5)

^{19}F NMR (CDCl_3 , 188 MHz) : δ -80.80 (t, $J = 9.2$ Hz), -112.81 (m), -123.99 (d, $J = 9.2$ Hz), -125.31 (t, $J = 10.53$ Hz)

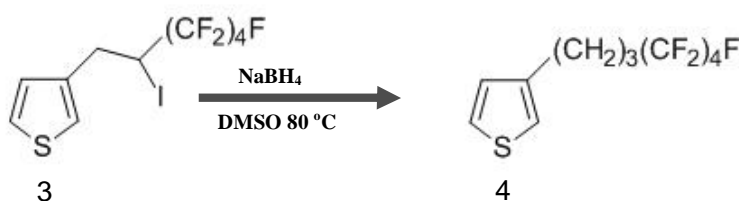


2.4. 3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン の合成

アルゴン雰囲気下で, 3'-(2-ヨード-4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (1.2 g, 2.55 mmol) を無水 DMSO (12 ml) を溶媒とする水素化ホウ素ナトリウム (435 mg, 11.5 mmol) のスラリーにゆっくりと加え, 80 °C で 3 時間攪拌した. 室温まで冷却し, 水を加えた. ジエチルエーテルにより抽出 (3 回) し, 有機相を硫化マグネシウムで乾燥させた. 溶媒をエバポレーターにより除去した. 生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ヘキサン) で精製することで, 透明な液体状の 3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (648.5 mg, 73.9%) を得た.

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.98 (m, 2H, C2- CH_2), 2.05 (m, 2H, C3- CH_2), 2.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, C1- CH_2), 6.93 (dd, 1H, Ar-H4), 6.96 (dd, $J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H2), 7.27 (dd, $J = 2.9$ Hz, 1H, Ar-H5)

^{19}F NMR (CDCl_3 , 188 MHz) : δ -80.85 (t, $J = 9.2$ Hz), -112.81 (d, $J = 14.5$ Hz), -123.85 (d, $J = 7.9$ Hz), -125.49 (t, $J = 11.19$ Hz)

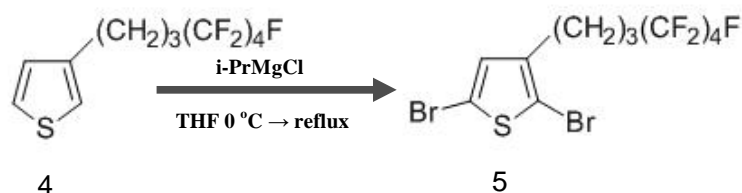


2.5. 2',5'-ジブロモ-3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェンの合成

DMF (3 ml) を溶媒とする N-ブロモスクシンイミド (1.38 g, 7.73 mmol) 溶液を、室温にて DMF (2 ml) を溶媒とする 3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (1.06 g, 3.09 mmol) 溶液に滴下した。反応溶液は室温にて一晩攪拌し、亜硫酸ナトリウム飽和水溶液 (10 ml) を加えて反応をクエンチした。ジエチルエーテルで抽出 (3 回) を行い、有機相を水で洗浄した。有機相を硫化マグネシウムで乾燥させ、溶媒をエバポレーターにより除去した。生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ヘキサン) で精製することで、透明な液体状の 2',5'-ジブロモ-3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (1.32 g, 85.1 %) を得た。

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.89 (m, 2H, C2- CH_2), 2.08 (m, 2H, C3- CH_2), 2.63 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.78 (s, 1H, Ar-H4)

^{19}F NMR (CDCl_3 , 188 MHz): δ -80.83 (t, $J = 9.9$ Hz), -113.94 (t, $J = 13.8$ Hz), -123.80 (d, $J = 9.2$ Hz), -125.51 (t, $J = 6.58$ Hz)

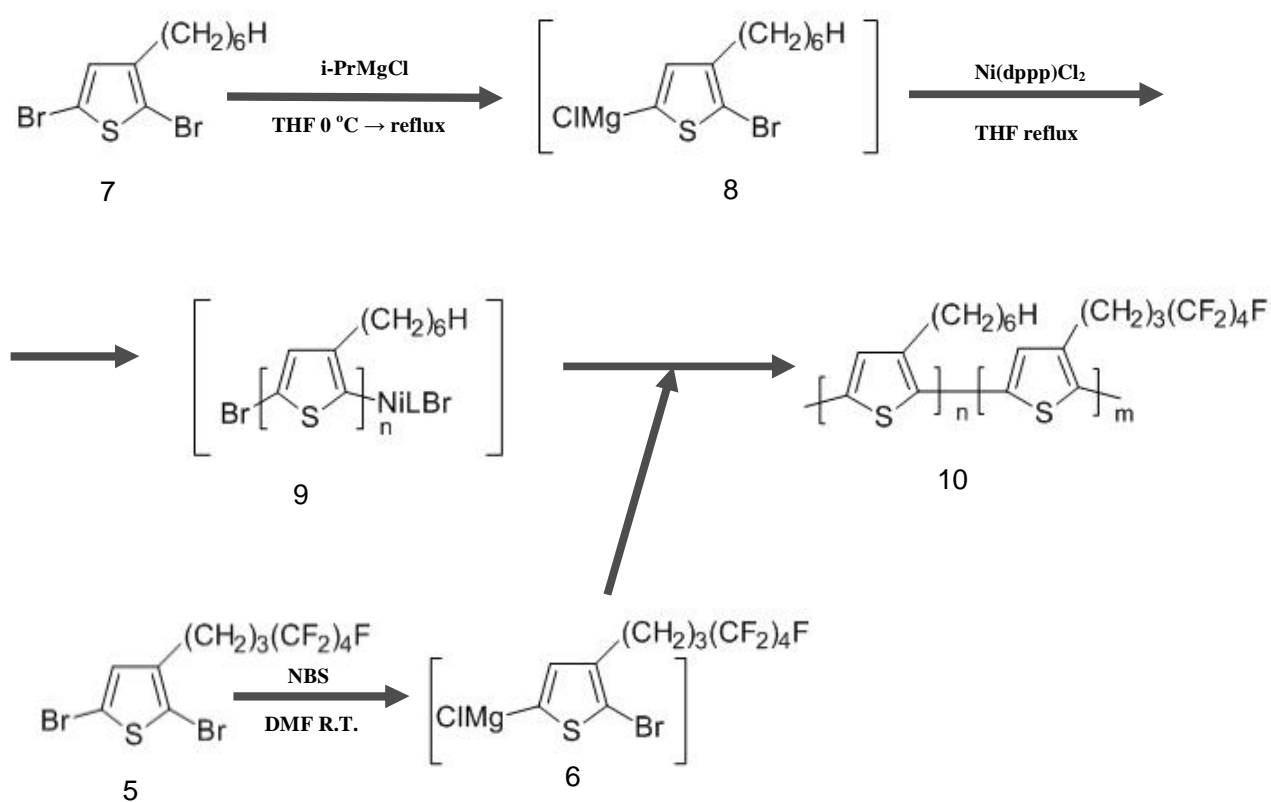


2.6. ポリ(3-ヘキシルチオフェン)-*b*-ポリ(3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル)-チオフェン) の合成

合成法の代表例：使用前に全てのガラス器具を乾燥させた。三方コックを装着した二つの丸底フラスコを加熱乾燥し、アルゴンガスで置換した。2,5-ジブロモ-3-ヘキシルチオフェン (D3HT) (400 mg, 1.23 mmol) を一方のフラスコに入れ、2',5'-ジブロモ-3'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル) チオフェン (D3SFT) (308 mg, 0.62 mmol) をもう一方のフラスコに入れた。これらを減圧して脱水および脱気を行った。Dry THF (7.0 ml) を D3HT のフラスコに加え、溶液を 0°C で攪拌した。イソプロピルマグネシウムクロリド (1.0 M THF 溶液 1.23 ml, 1.23 mmol) を溶液に加えアルゴン雰囲気中で還流状態まで加熱した。45 分間反応させ、dry THF (8.0 ml) を溶媒とする $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (13.3 mg, 0.025 mmol, 2 mol%) 懸濁液を加えた。反応溶液を加熱し、1 時間還流させながら攪拌した。

一方、Dry THF (3.0 ml) を D3SFT のフラスコに加え、溶液を 0°C で攪拌した。イソプロピルマグネシウムクロリド (1.0 M THF 溶液 0.62 ml, 0.62 mmol) 溶液に加えアルゴン雰囲気中で還流状態まで加熱した。45 分間反応させた。この溶液をシリンジを用い、D3HT の重合反応液に加えた。反応溶液をアルゴン雰囲気中で加熱し、1 時間還流させながら攪拌した。反応溶液を室温に戻し、メタノール (100 ml) に注いだ。ろ過した沈殿物を、メタノール、アセトン、クロロホルムによるソックスレー抽出により精製した。クロロホルムによ

り抽出したフラクションから、溶媒を除去し赤紫色の固体として P3HT-*b*-P3SF (138.6 mg, 33.3 %) を得た。また、Ni(dppp)Cl₂ を 1.0 mol% 使用することで、P3HT-*b*-P3SFT を収率 30.0 % で得た。



研究論文目録及び学会発表

<研究論文>

1. Ichiko Yamada, Koji Takagi, Yasuhiko Hayashi, Tetsuo Soga, Norio Shibata and Takeshi Toru
Poly[(3-hexylthiophene)-block-(3-semifluoroalkylthiophene)] for Polymer Solar Cells
International Journal of Molecular Sciences **11**, 5027 (2010).
2. Ichiko Yamada, Manoj Pandey, Yasuhiko Hayashi, Norio Shibata, Tesuo Soga, and Takeshi Toru
Influence of new fullerene derivatives with fluorocarbon substituent on performance of polymer solar cells
Physics Procedia **14**, 192 (2011).
3. Ichiko Yamada, Masashi Umeda, Yasuhiko Hayashi, Tetsuo Soga and Norio Shibata
Fundamental Study on Organic Solar Cells based on Soluble Zinc Phthalocyanine
Japanese Journal of Applied Physics (**accepted**, 2011.12.20)

<国際会議>

1. Ichiko Yamada, Manoj Pandey, Yasuhiko Hayashi, Norio Shibata, Tesuo Soga, Takeshi Toru
New fullerene derivatives with fluorocarbon substituents for polymer solar cells
4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya, Japan, 2010.12.10-12.12
2. Ichiko Yamada, Manoj Pandey, Yasuhiko Hayashi, Norio Shibata, Takeshi Toru
Influence of new fullerene derivatives with fluorocarbon substituent on performance of polymer solar cells
9th International Conference on Nano-Molecular Electronics. Kobe, Japan, 2010.12.16-12.18
3. Ichiko Yamada, Masashi Umeda, Yasuhiko Hayashi, Tetsuo Soga, Norio Shibata
Fundamental Study on Organic Solar Cells based on Soluble ZnPc
2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan,
2010.12.16-12.18

<研究会>

1. 山田伊智子

含フッ素フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池

フッ素化学第155委員会第86回研究会（平成23年7月29日）

<特許出願>

1. 柴田哲男，林靖彦，山田伊智子

有機薄膜太陽電池

特願2011-194695号, 2011.9.7（出願中）

謝辞

本論文は筆者が名古屋工業大学大学院 工学研究科 未来材料創成工学専攻 博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものです。

未来材料創成工学専攻 准教授 林靖彦 先生には指導教官として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始ご指導をいただいたことに深謝の意を表します。

未来材料創成工学専攻 教授 柴田哲男 先生、同専攻 教授 曾我哲夫 先生、並びに、生命・物質工学科物質工学専攻 准教授 高木幸治 先生には副査としてご助言を戴くとともに、本論文の細部にわたりご指導をいただきましたこと、心より感謝いたします。

学生時代より長きにわたり公私ともにご指導いただきました、本学 特命教授 神保孝志 先生に心より感謝いたします。

本研究のポリマーの合成にあたり、名古屋産業科学研究所上席研究員 融健 博士よりご指導をいただきましたこと、深く感謝いたします。

本研究のサイクリックボルタメトリーの測定にあたり、本学生命・物質工学科物質工学専攻 准教授 高田主岳 先生よりご指導を戴きましたこと、こころより感謝いたします。

研究活動に対しご理解をいただき、ご援助いただきました鈴鹿工業高等専門学校 校長 高橋誠記 先生、電気電子工学科 学科長 近藤一之 先生をはじめ、電気電子工学科の教職員の皆様にこころより感謝いたします。

研究をすすめるにあたり、惜しみない協力を行って下さった 林研究室、曾我研究室、岸研究室の皆様 に心より感謝いたします。中でも有機薄膜太陽電池グループ 林研究室 伊東大輝 氏、小牟田清則 氏、岡田大佑 氏、曾我研究室 櫛田一步 氏、加藤慎也 氏より、デバイス作成やデータの測定だけでなく、さまざまな面から支援していただいたこと、深く感謝いたします。

有機化合物の合成や測定について御指導いただき、また試料をご提供いただきました柴田研究室の皆様 に心より感謝いたします。中でも F-PCBM をご提供いただきました Manoj Pandey 氏、フタロシアニンの合成についてご指導いただき、試料をご提供いただきました 林正道 氏、梅田将司 氏 に心より感謝いたします。

最後に、本論文の作成にあたっての家族の理解と協力に心より感謝の意を表します。