

アモルファス高分子のバルクヘテロ 接合型有機薄膜太陽電池への応用

独立行政法人 物質・材料研究機構
太陽光発電材料ユニット
有機薄膜太陽電池グループ
安田 剛



2015年3月12日 CiRfSE第1回ワークショップ (筑波大学)

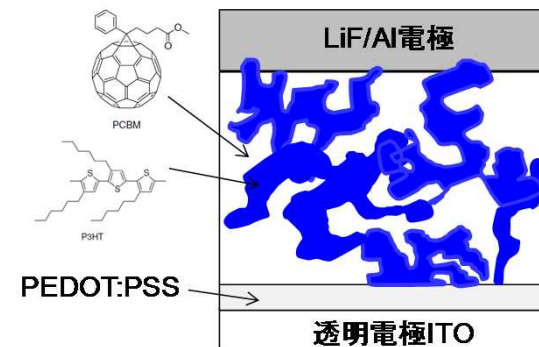
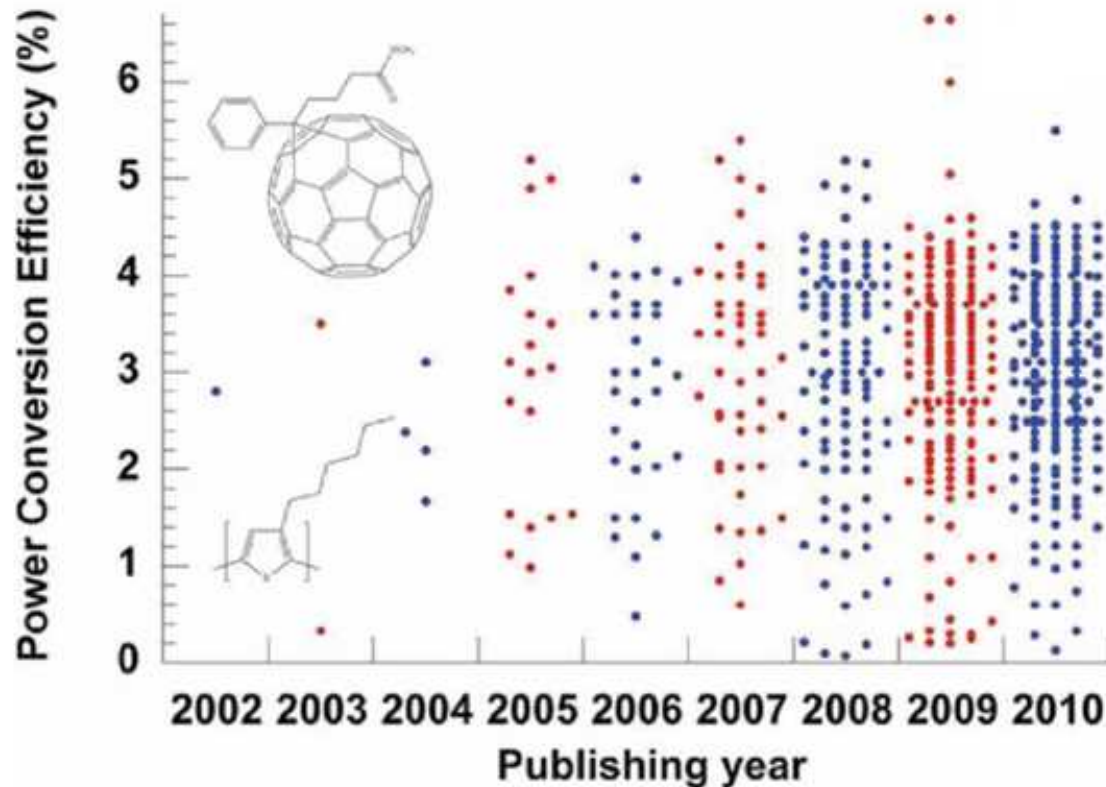
講演の内容

1. 研究背景
2. トリフェニルアミン系アモルファス高分子
(久留米高専 石井努准教授との共同研究)
3. CH直接重合法で合成したアモルファス高分子
4. まとめ

研究背景 BHJ有機薄膜太陽電池特性のバラつき

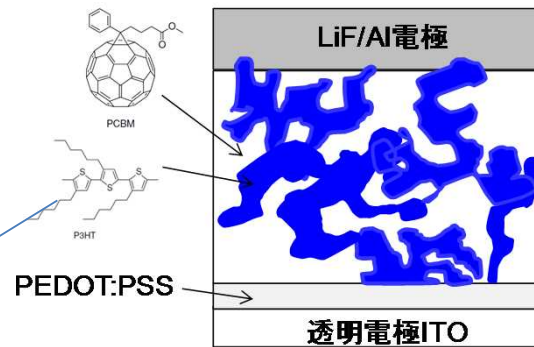
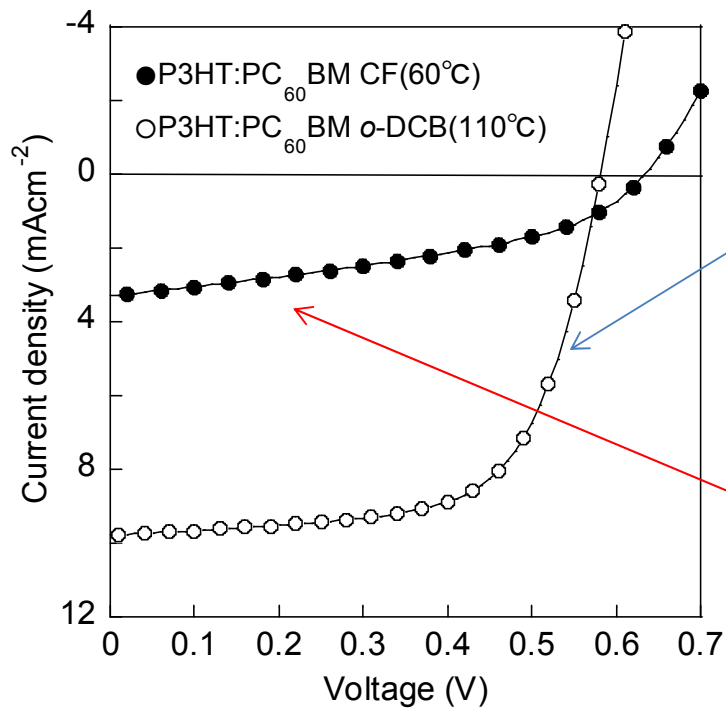
混合状態（相分離状態）が悪ければ、特性は低い。
特に結晶性高分子とPCBMの混合状態の制御は難しい。

P3HTとPCBMの変換効率

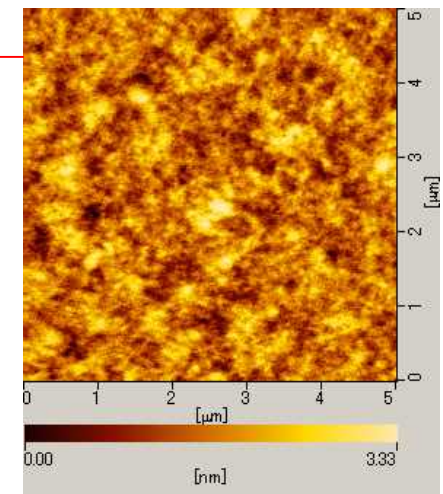
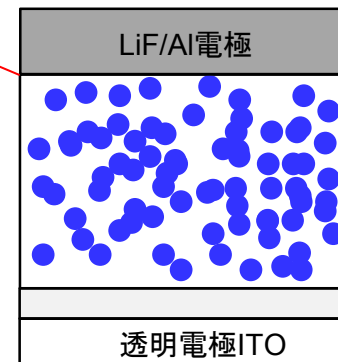
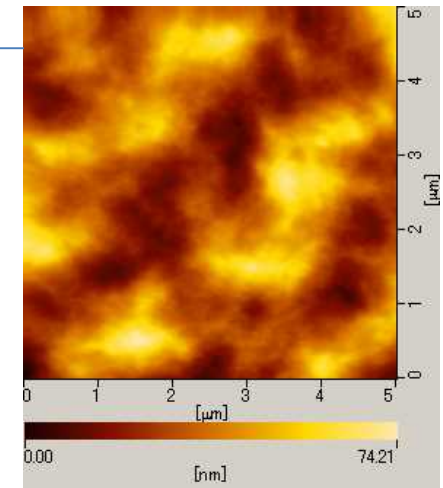


M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, (2011) 3597

混合 (BHJ) 状態と太陽電池特性

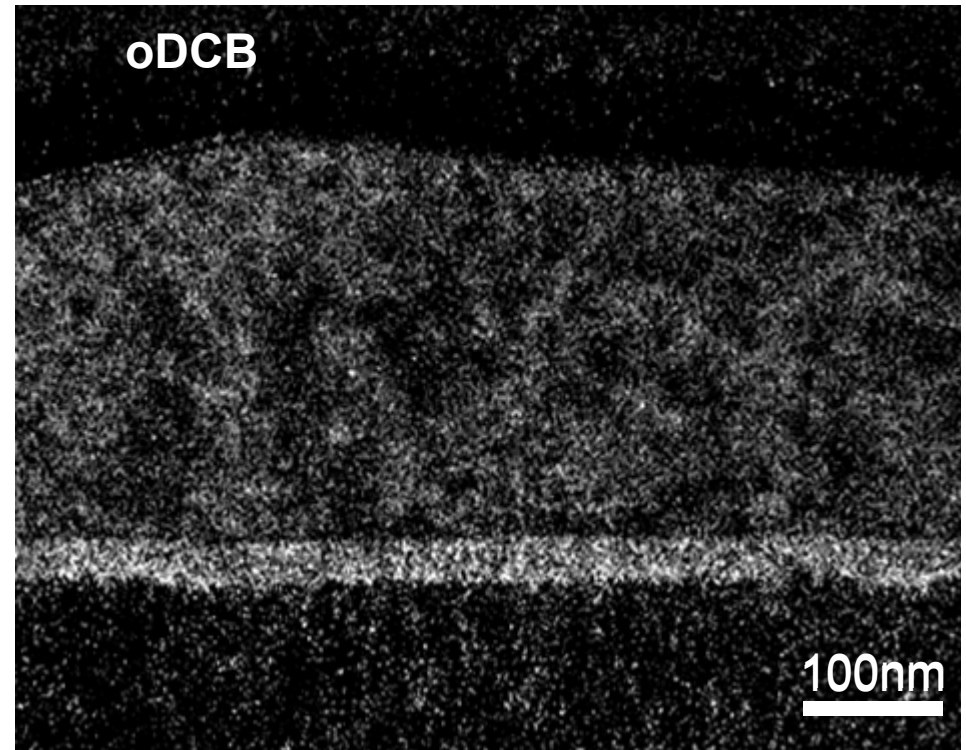
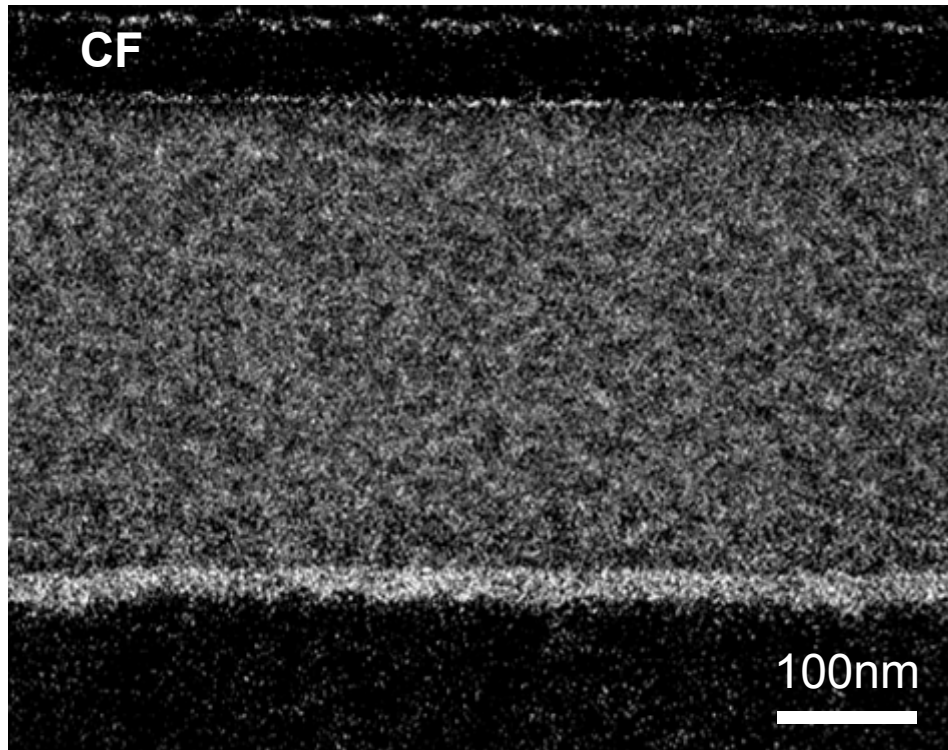


表面AFM像

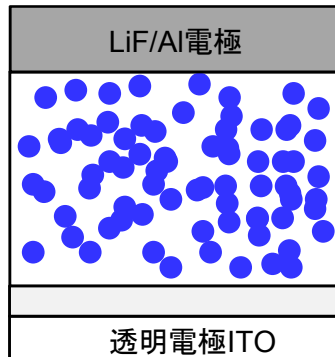


全く同じ材料を使っても、混合状態
で特性が大きく異なる。

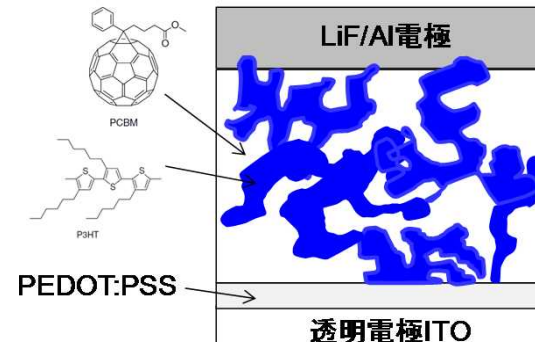
断面TEM観察



Sマッピング像 ×200,000



Sマッピング像 ×200,000

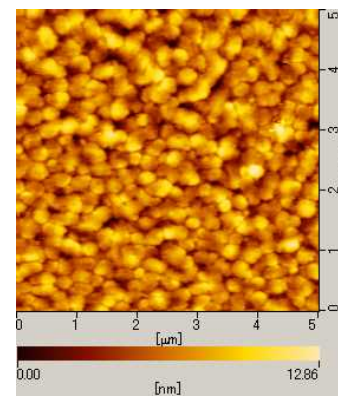
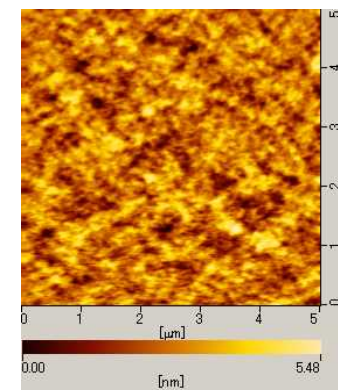
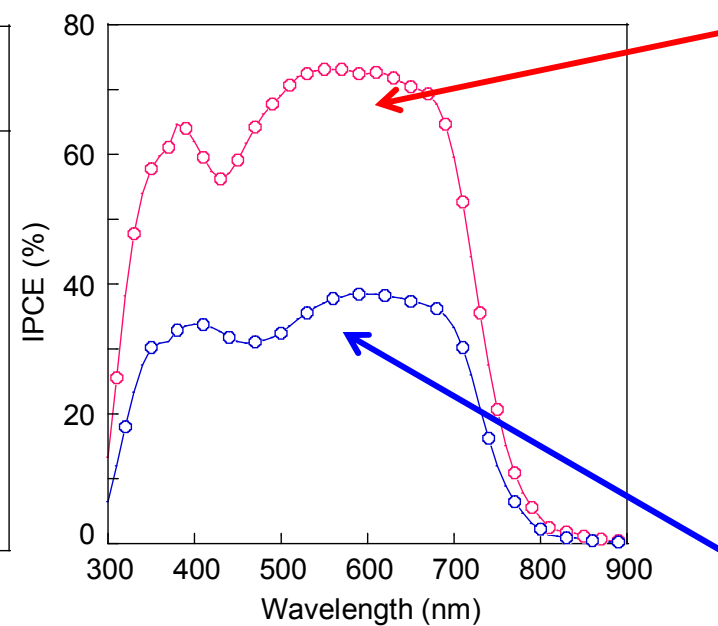
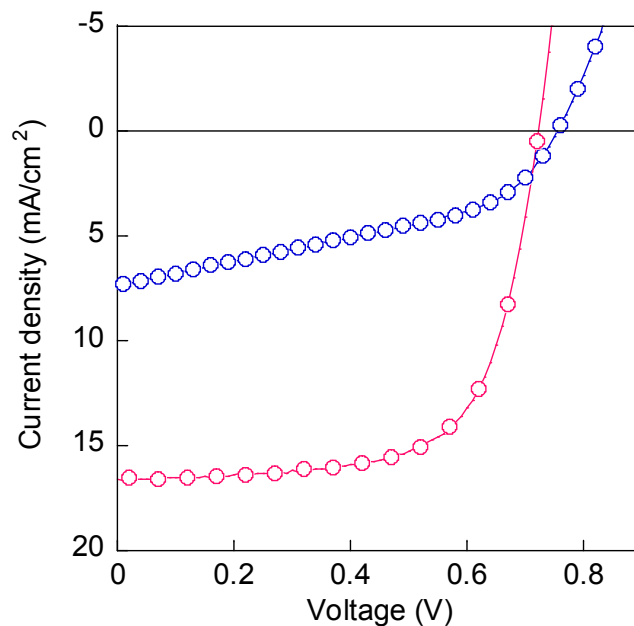
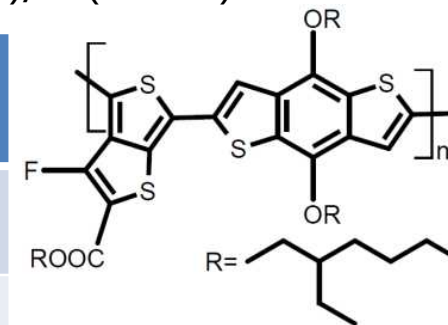


白がP3HTの分布している箇所、相分離の相違を明確に観測。

近年の狭バンドギャップ高分子においても

ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₀BM (2:3) (約100nm)/LiF(1nm)/Al(80nm)

溶媒	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
CF	7.34	0.76	0.42	2.3
oDCB (DIO3.0%)	16.93	0.75	0.68	8.6



本研究の目的

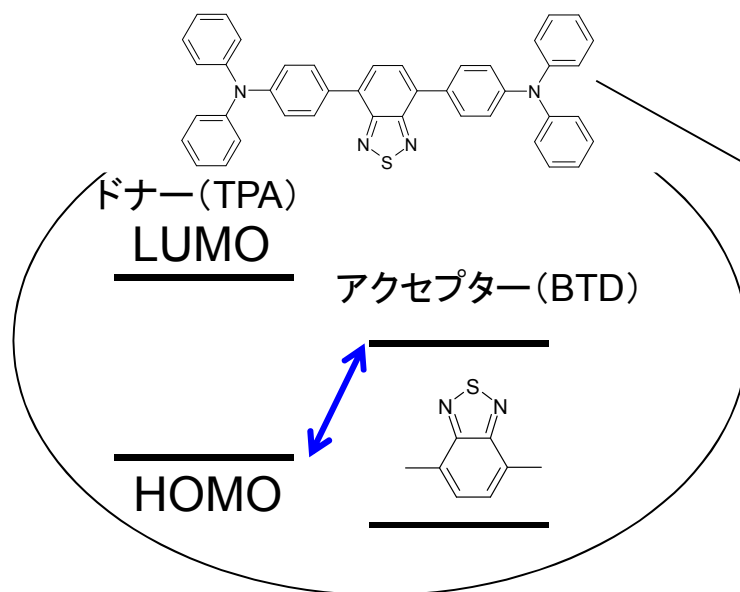
再現性、信頼性を向上させる為に、アモルファス高分子を開発

アモルファス材料の利点を再考

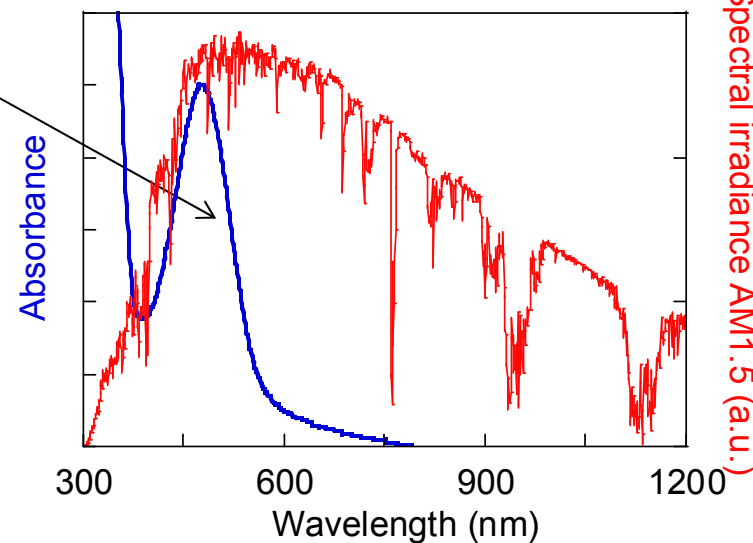
利点 均質でピンホールの無い薄膜を形成する → 特性のばらつきが少ない

実用化されている有機ELの薄膜はアモルファス薄膜を使用

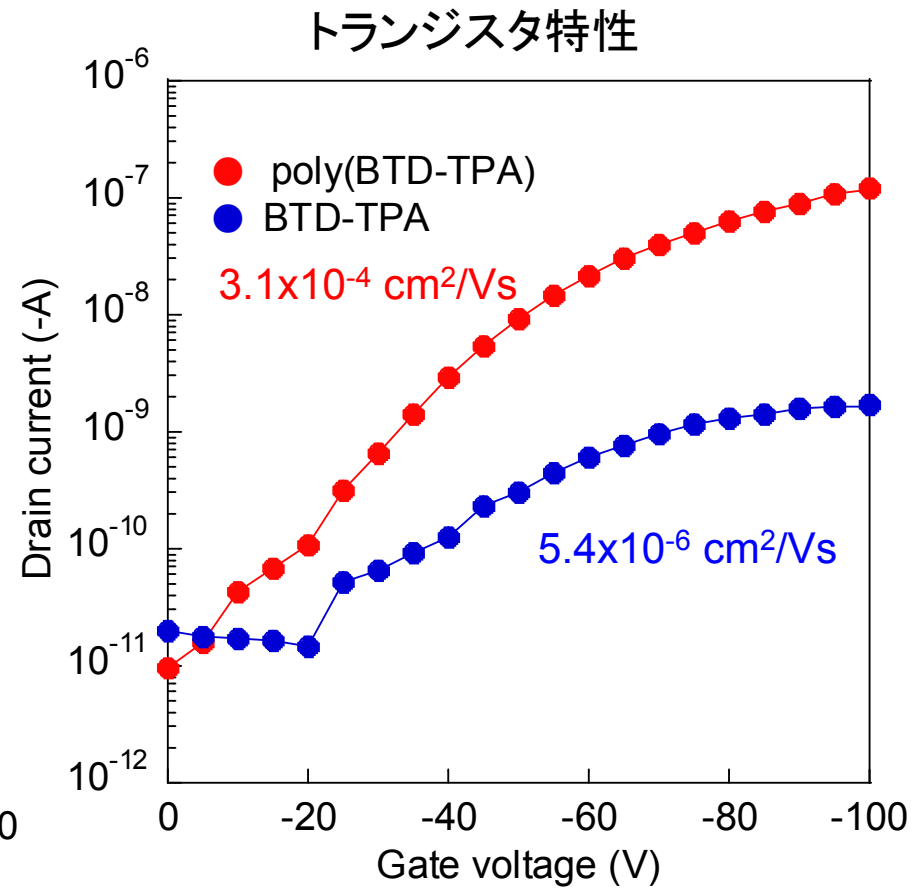
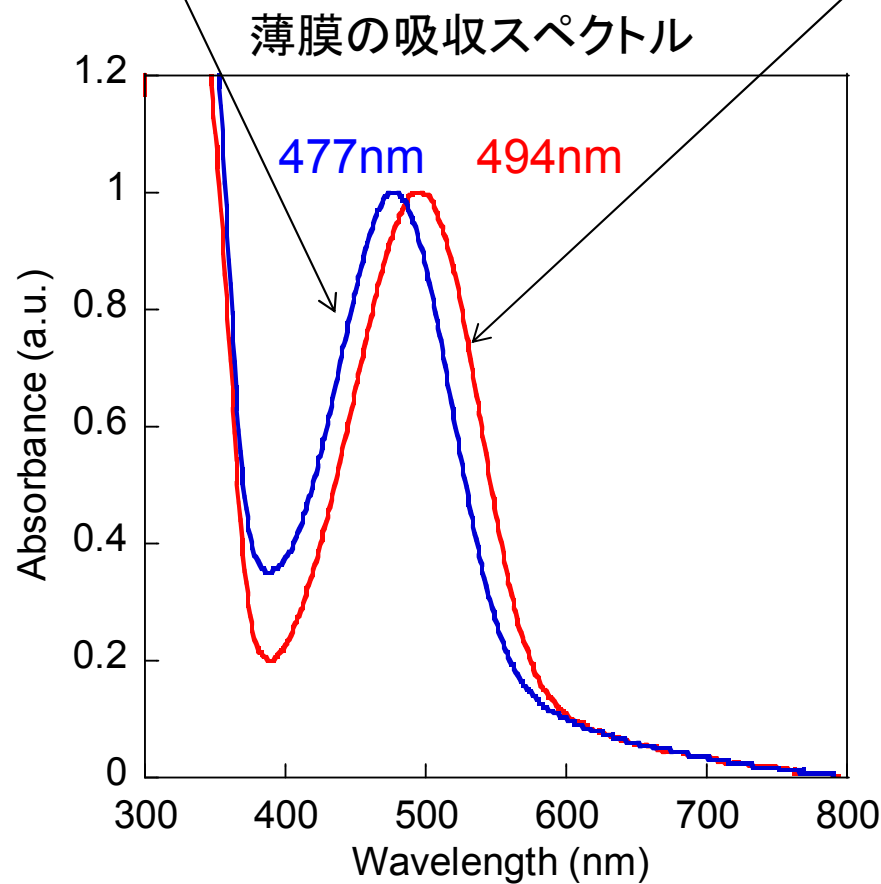
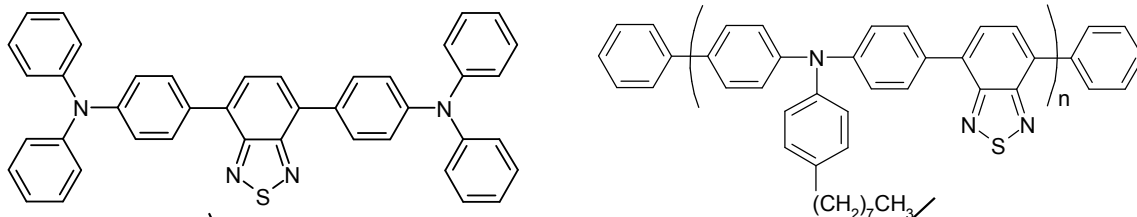
良質なアモルファス薄膜を形成し、正孔輸送能力を有することが知られているトリフェニルアミン系材料に着目



吸収波長の長波長化



高分子化の効果



高分子化により吸収波長ピークの長波長化、移動度が向上する。

デバイスの最適化

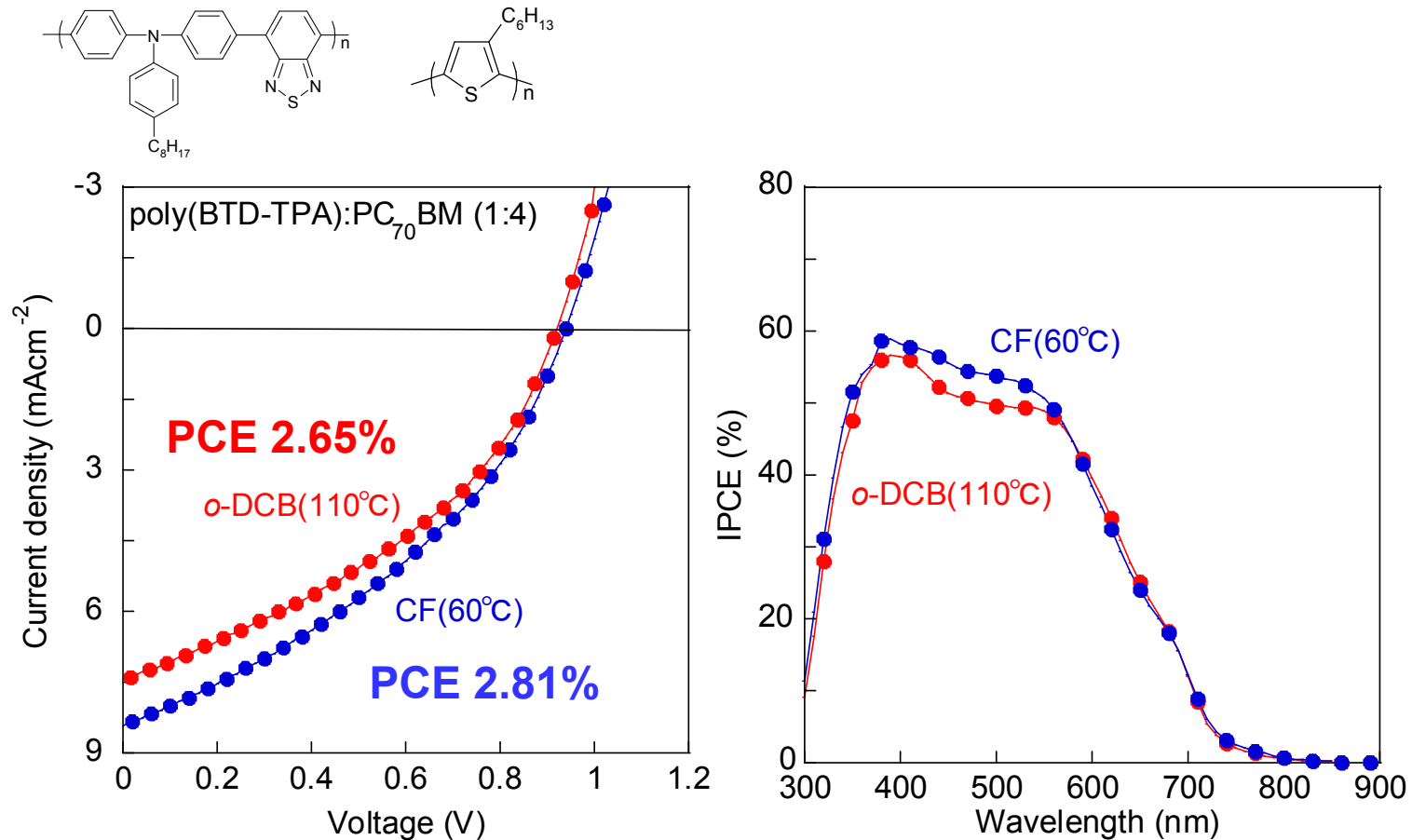
同一構造で低分子と高分子を比較

Active layer	Blend ratio	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
BTD-TPA : PC ₆₀ BM	1 : 2	1.53	0.87	0.32	0.43
poly(BTD-TPA) : PC ₆₀ BM	1 : 2	2.64	0.93	0.36	0.88

アクセプターにPC₇₀BMを使用

Active layer	Blend ratio	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
poly(BTD-TPA): PC₆₀BM	1 : 4	3.96	0.90	0.38	1.34
poly(BTD-TPA): PC₇₀BM	1 : 4	7.45	0.92	0.39	2.65

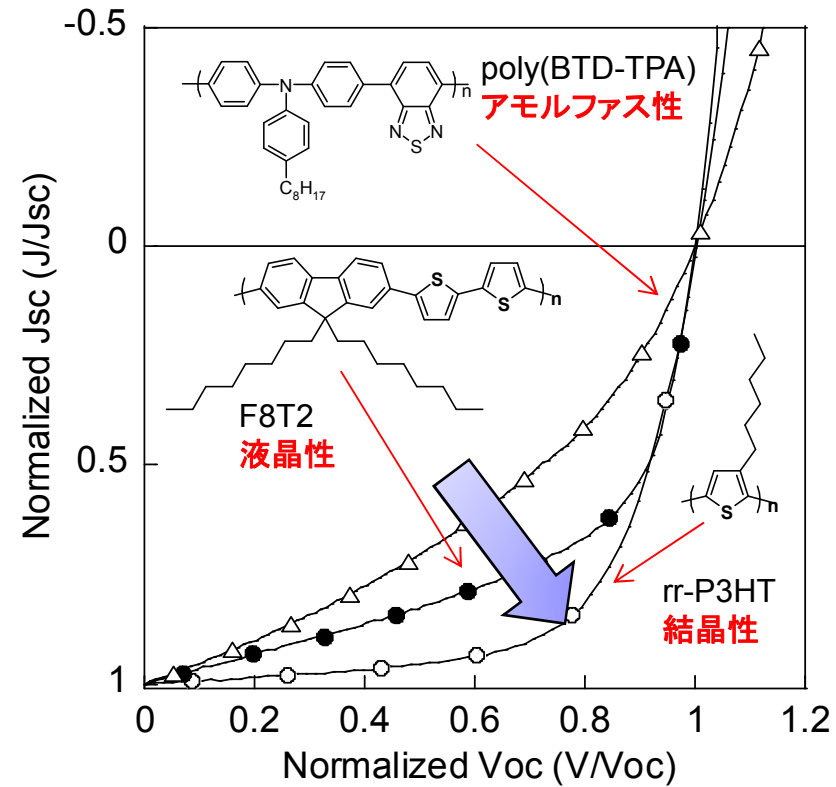
TPA系材料の利点



結晶性P3HTは太陽電池特性が薄膜作製条件(溶媒、熱処理温度)に大きく依存するが、poly(BTD-TPA)は作製条件に依存しない。

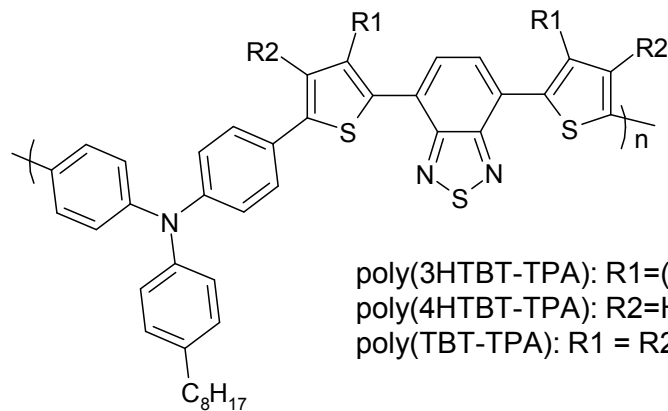
様々な作製プロセスに対応可能

TPA系材料の欠点

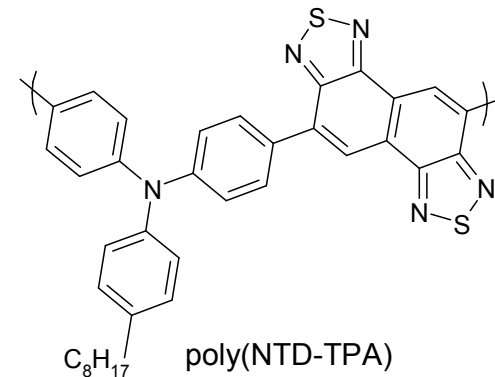


アモルファス薄膜は相分離が起こり難く、キャリアの再結合が起こりFFが低下する。

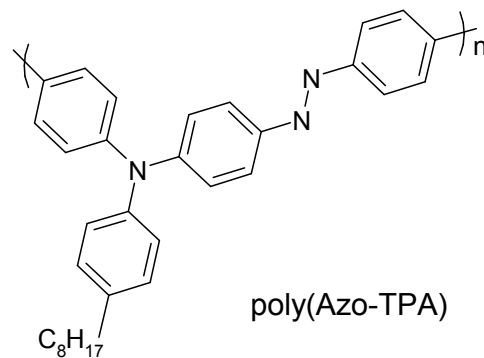
TPAポリマーを様々開発



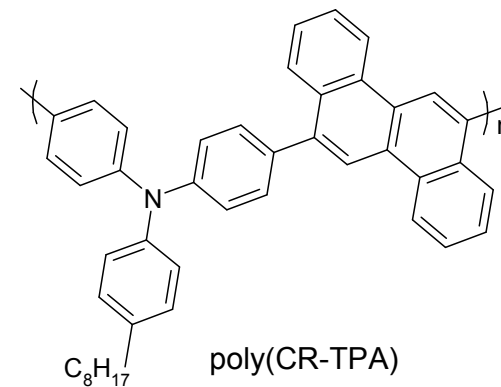
poly(3HTBT-TPA): R1=(CH₂)₅CH₃, R2=H
poly(4HTBT-TPA): R2=H, R1=(CH₂)₅CH₃
poly(TBT-TPA): R1 = R2 = H



poly(NTD-TPA)



poly(Azo-TPA)



poly(CR-TPA)

いずれもPCE 2-3%程度、FF 0.40以下

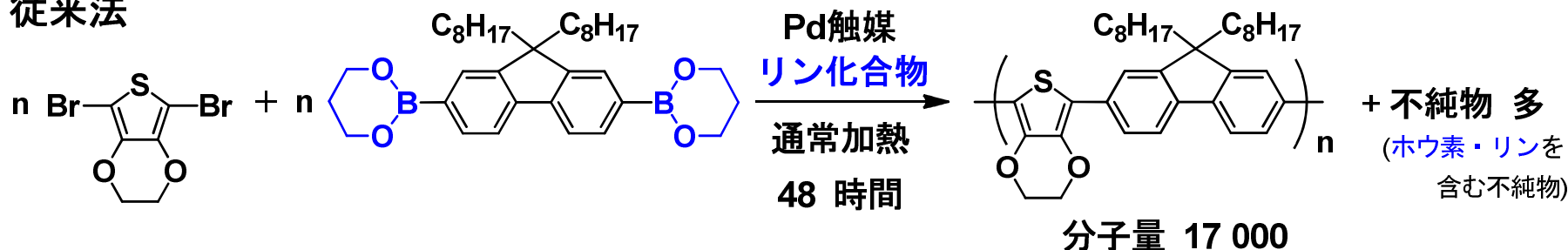
T. Yasuda, Y. Shinohara, Y. Kusagaki, T. Matsuda, L. Han, T. Ishi-I,
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. A **51**(2013) 2536, *Polymer* **58** (2015) 139
N. Takase, J. Kuwabara, S. J. Choi, T. Yasuda, L. Han, T. Kanbara,
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. A **53** (2015) 536

講演の内容

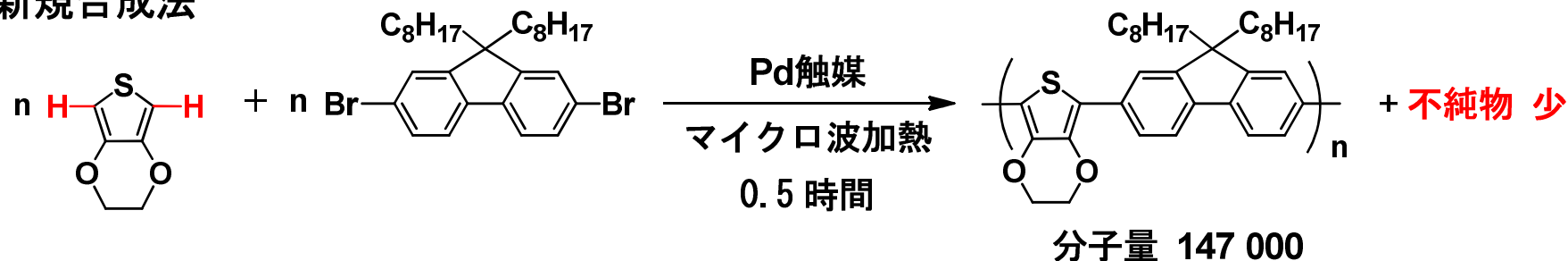
1. 研究背景
2. トリフェニルアミン系アモルファス高分子
3. CH直接重合法で合成したアモルファス高分子
(筑波大学 神原貴樹教授、桑原純平講師との共同研究)
4. まとめ

CH直接重合による高分子 (PEDOTF) の合成

従来法



新規合成法



市販材料から1ステップで合成可能

重合法	加熱法	収率	分子量	名称
鈴木カップリング	オイルバス	85%	17 000	S-PEDOTF
CH直接重合	オイルバス	88%	47 500	L-PEDOTF
CH直接重合	マイクロ波	89%	147 000	H-PEDOTF

CH直接重合により高重合度の高分子合成に成功

各種PEDOTF純度の比較

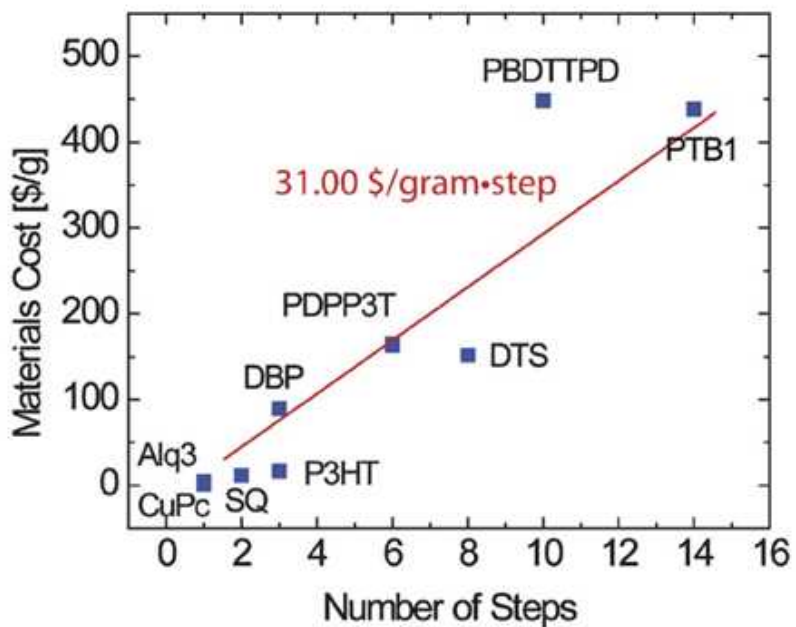
精製はいずれも1回の再沈殿のみ

	元素分析 / %			ICP-AES / ppm	
	C	H	Br	Pd	P
計算値	79.50	8.39	0.00		
H-PEDOTF	79.45	8.34	0.00	1590	Not detected
L-PEDOTF	78.52	8.01	0.34	2300	Not detected
S-PEDOTF	77.48	8.42	0.08	4390	470

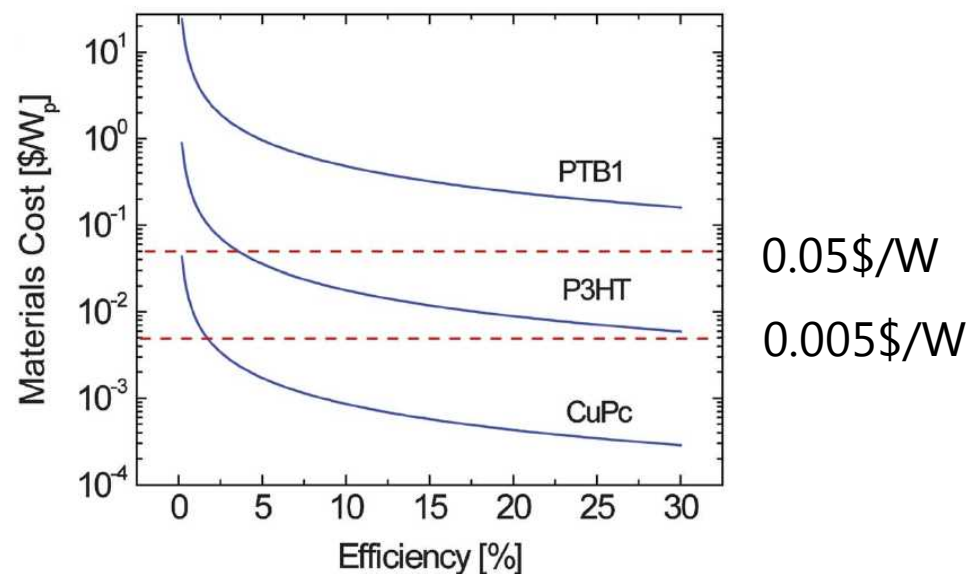
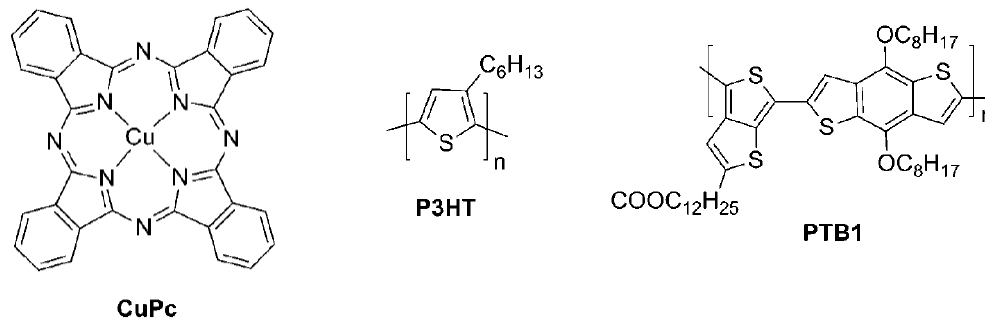
H-PEDOTFは最も高い純度を有する

CH重合により低コストでの高分子開発が可能

少ないステップ数での合成
+簡単な精製で高純度化



コスト-合成ステップ数

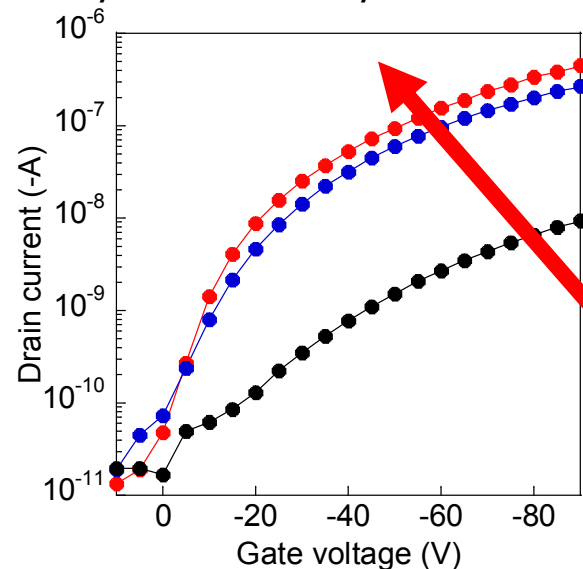
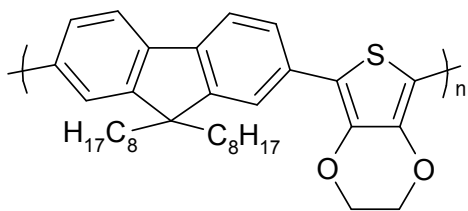


モジュール価格目標0.5\$/W
モジュールに占める材料コストは10%

高純度・高分子量化による移動度の向上

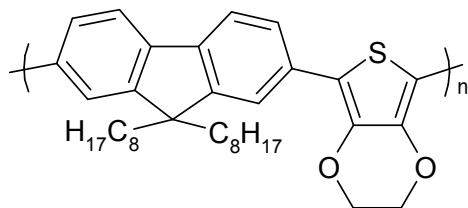
トランジスタ測定による移動度評価

ガラス基板/Auゲート電極/パリレンC絶縁膜/有機半導体/ソースドレインAu電極

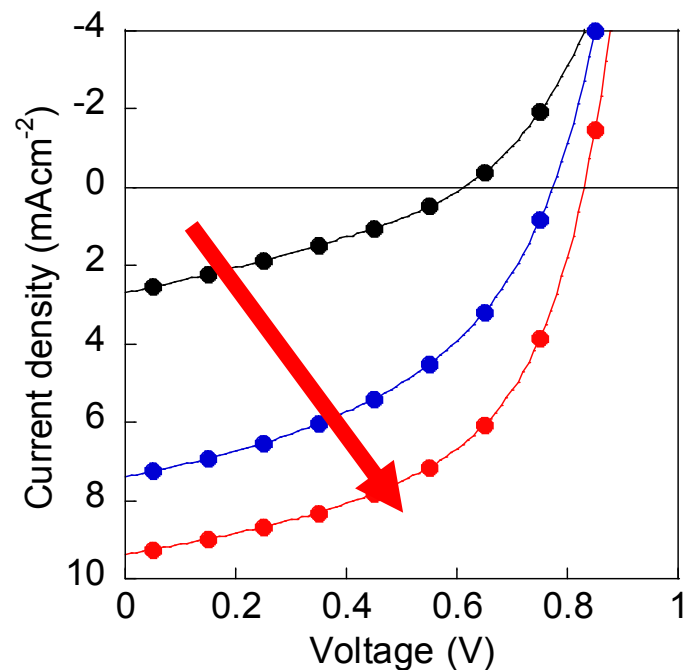


Polymer	正孔移動度 (cm ² /Vs)	しきい値 電圧(V)	On/off 比
S-PEDOTF	3.1 x 10 ⁻⁵	-27	5.6 x 10 ²
L-PEDOTF	8.5 x 10 ⁻⁴	-19	1.4 x 10 ⁴
H-PEDOTF	1.1 x 10 ⁻³	-18	3.4 x 10 ⁴

高純度・高分子量化によるOPV特性の向上



ITO電極/PEDOT:PSS/
PEDOTF:PC₇₀BM(1:4)/LiF/Al電極



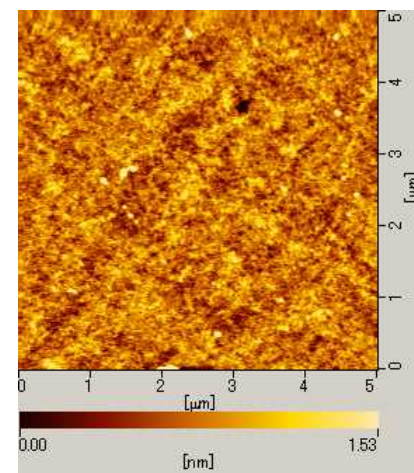
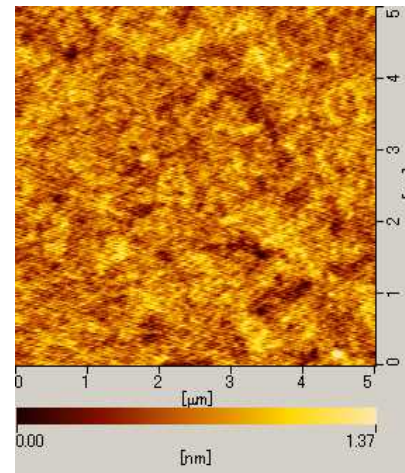
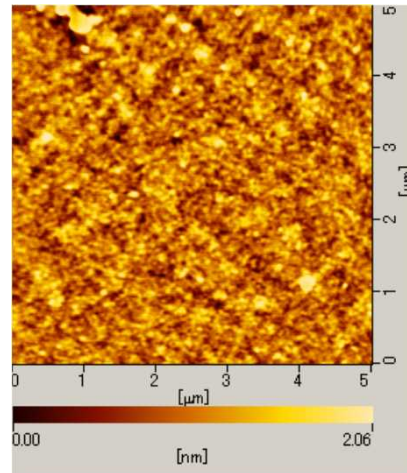
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
S-PEDOTF	2.70	0.61	0.31	0.52
L-PEDOTF	7.40	0.77	0.44	2.50
H-PEDOTF	9.37	0.83	0.52	4.00

同じ構造であるにも関わらず、デバイス特性が大きく変化

J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han, T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014) 3226

膜質 AFMによる表面観察

Polymer単層

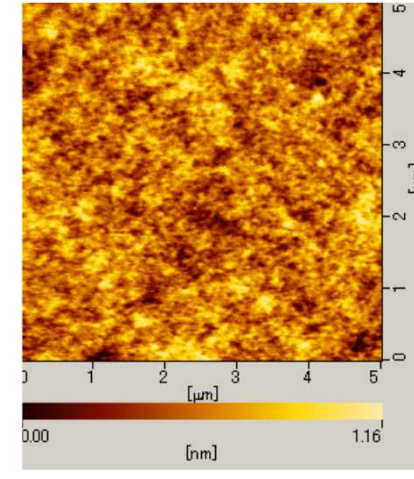
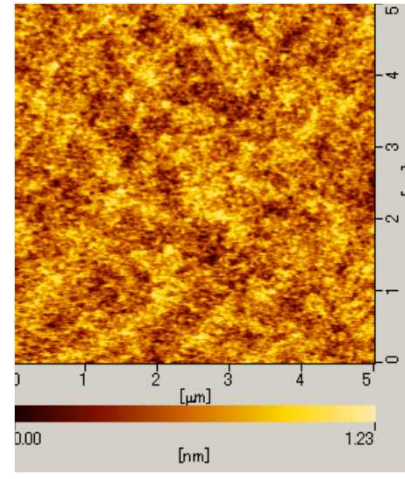
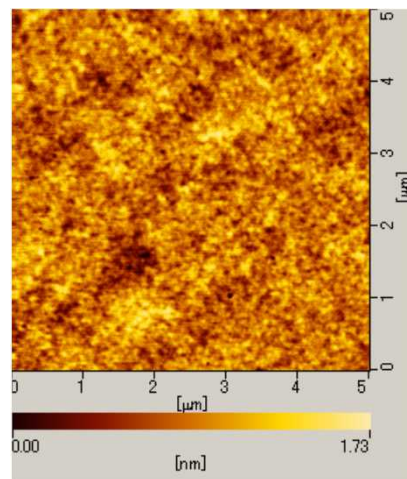


S-PEDOTF

L-PEDOTF

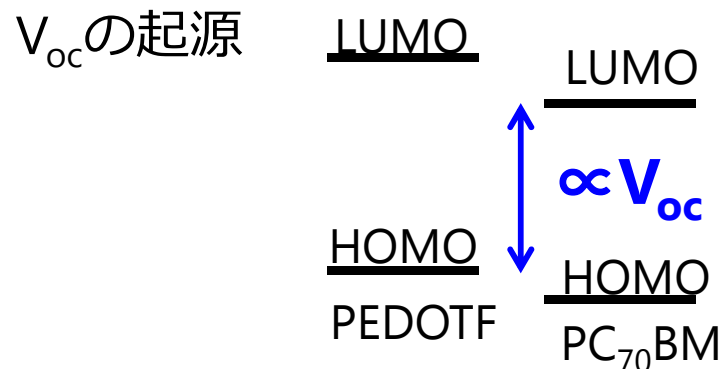
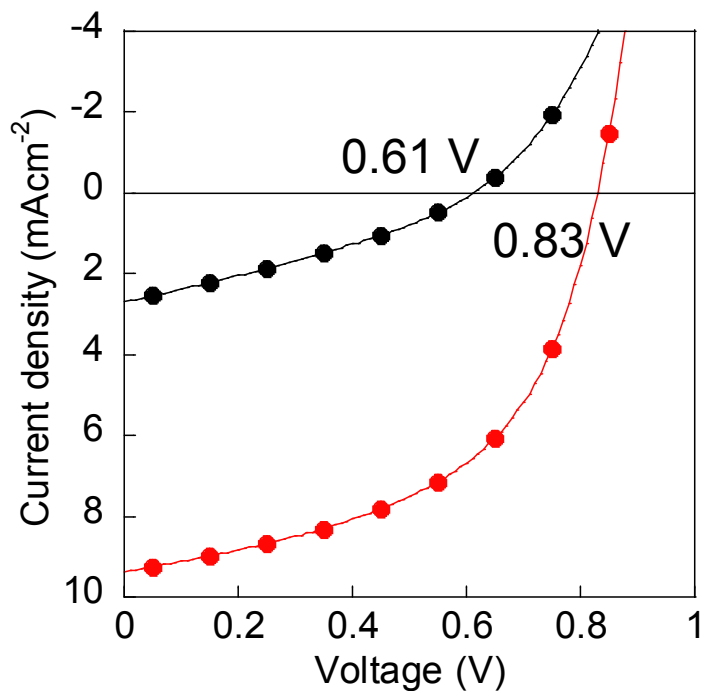
H-PEDOTF

Polymer:PC₇₀BM
(1:4)

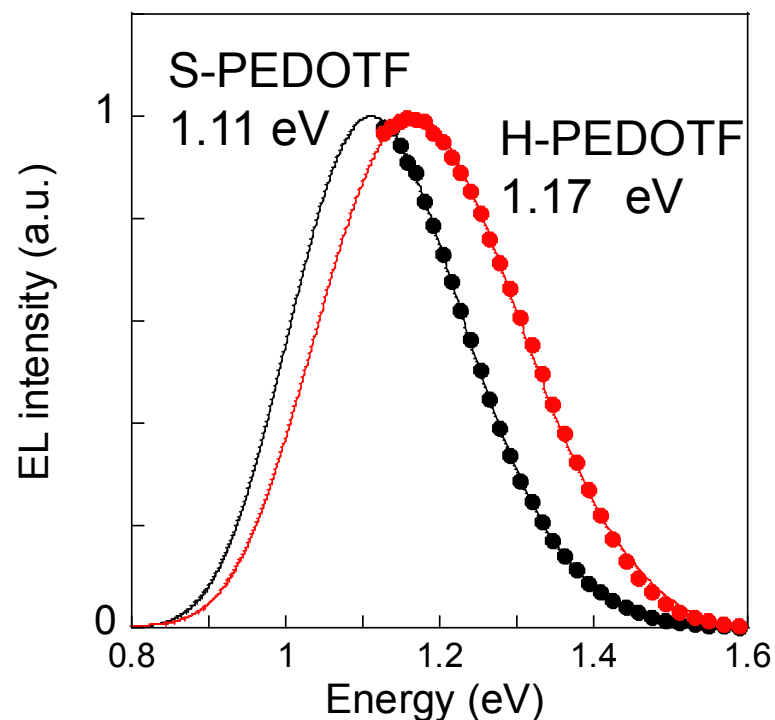


いずれもアモルファス薄膜に見られる凹凸の少ない表面形状

有機ELによる V_{oc} 評価



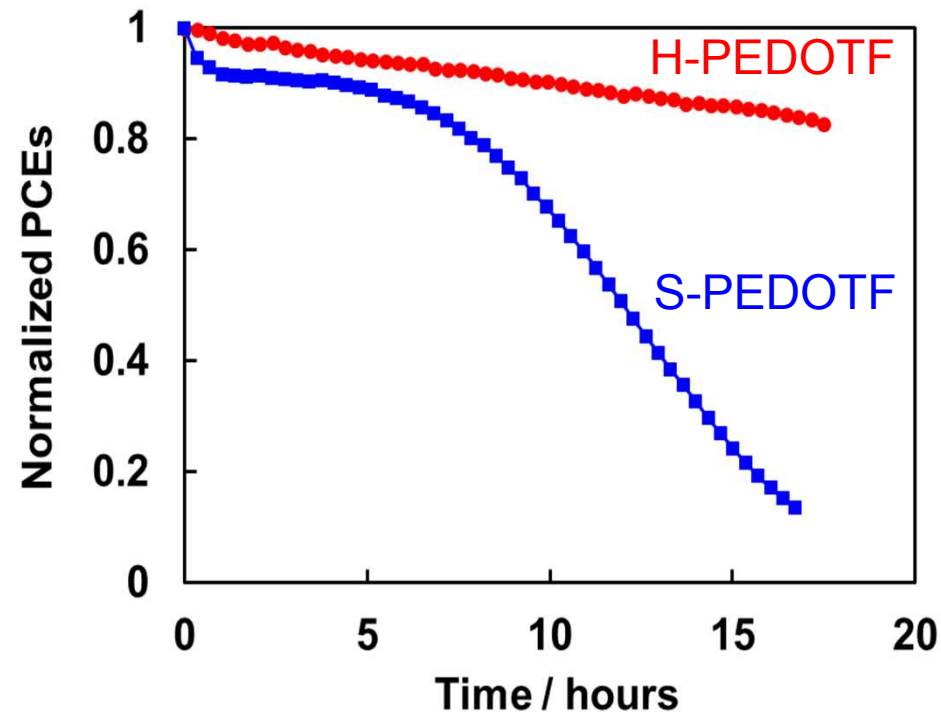
ELスペクトル



EL ピーク差 0.06 eV
 V_{oc} 差 0.22 eV

V_{oc} の差は、材料のエネルギー準位差だけでは説明出来ない。

高純度・高分子量化によるOPV寿命の向上



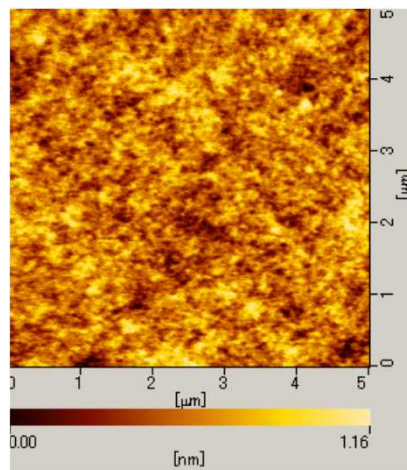
疑似太陽光AM 1.5連続照射下におけるデバイス寿命(26°C、窒素雰囲気)
初期PCE: 4.26%(H-PEDOTF) and 0.53%(S-PEDOTF)

高純度・高分子量のH-PEDOTFの方が長寿命

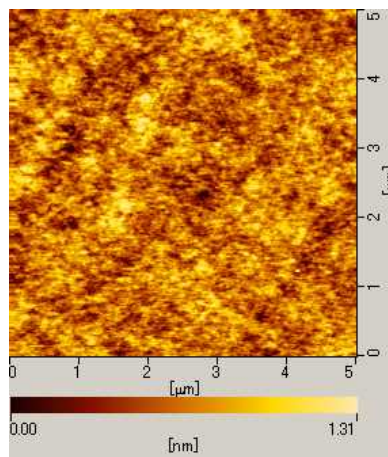
アモルファスPEDOTFの利点

H-PEDOTF

oDCB

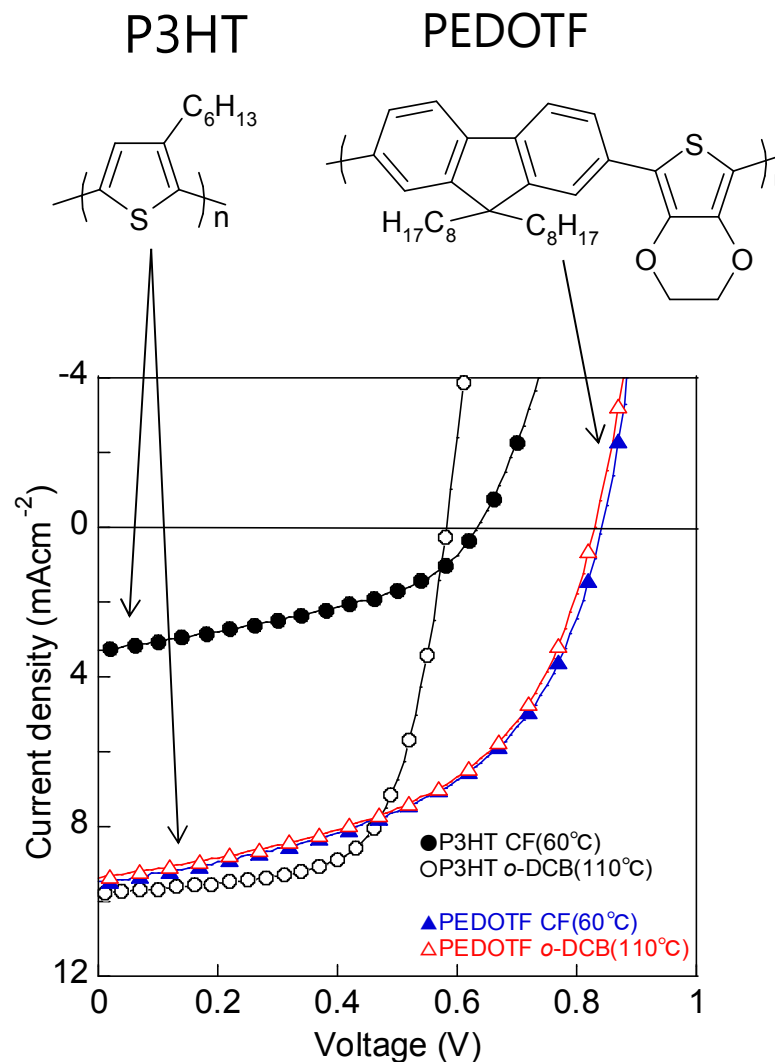


CF

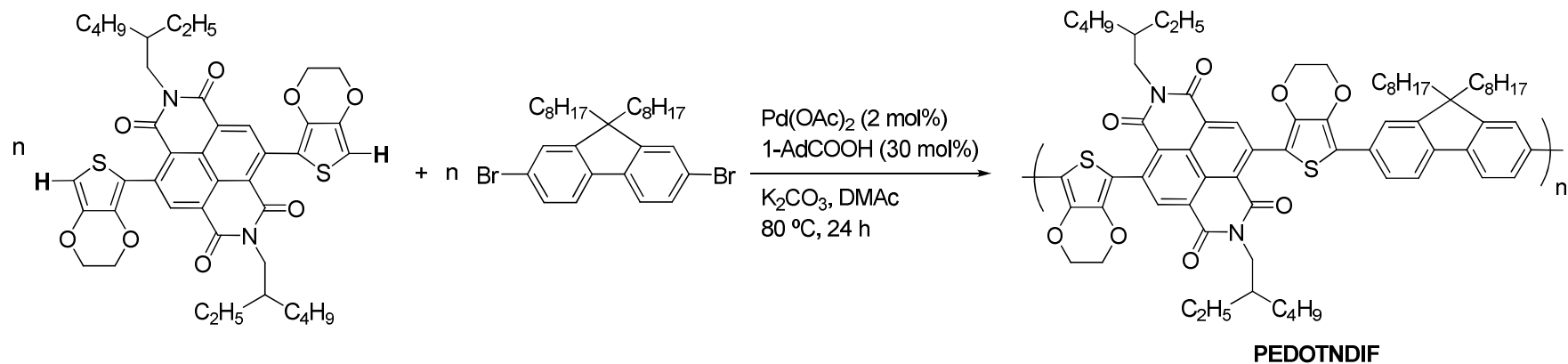
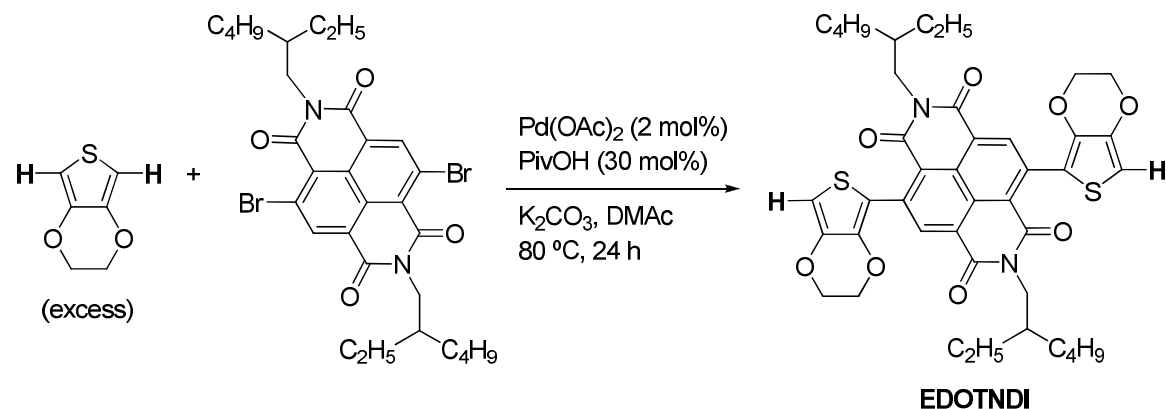


Solvent	Thermal treatment (°C)	PCE (%)
oDCB	110	4.00
CF	60	4.07

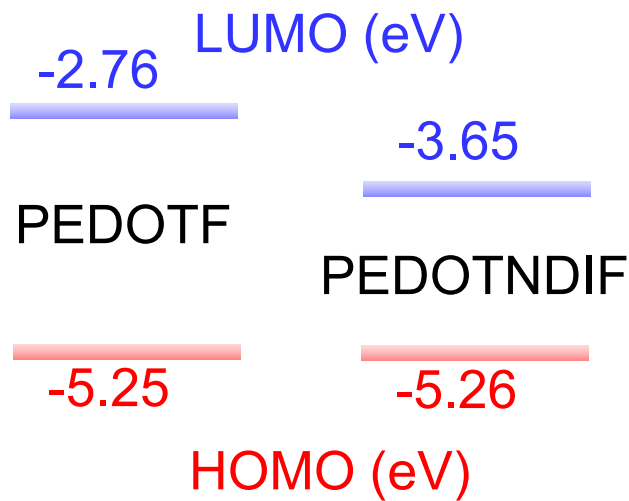
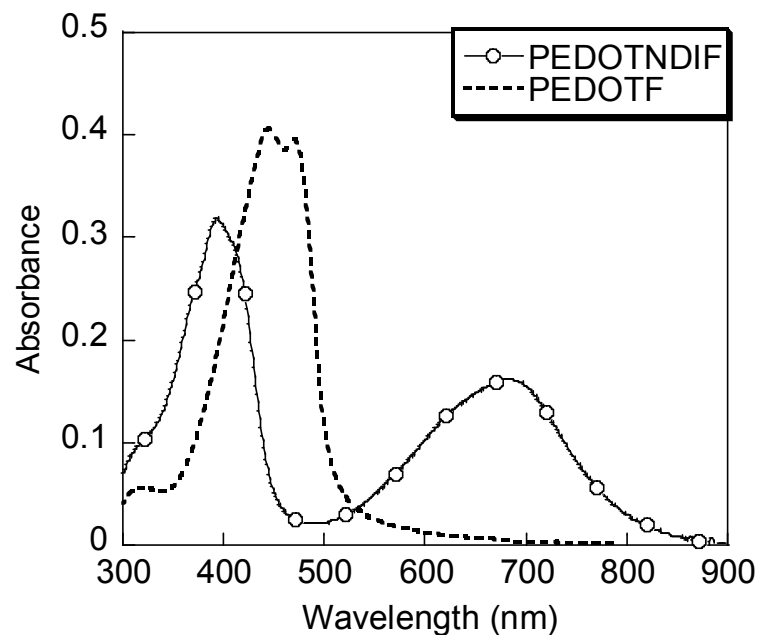
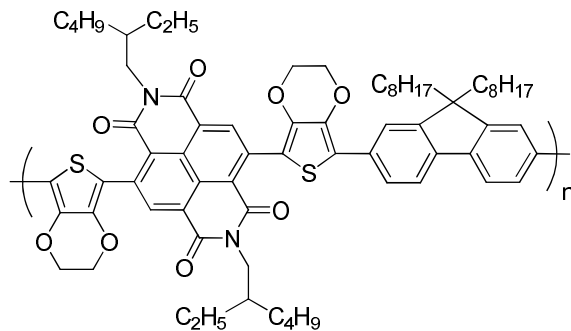
全く異なる作製プロセスにおいても同じ変換効率が得られる。



2段階のCH直接重合による狭バンドギャップ D-Aポリマーの開発



PEDOTNDIFのエネルギー準位と物性



狭バンドギャップ化に成功。

電子移動度 1.0×10^{-5} > 正孔移動度 5.3×10^{-7} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

まとめ

数種類のアモルファス高分子を開発

- ・ 高純度、高重合化で、BHJ OPV特性が向上
- ・ アモルファス高分子のBHJ OPV応用への利点を確認
 - ✓ デバイス特性が作製条件に依存しない

謝辞

材料開発

- ・ 久留米高専 石井 努 准教授：TPA系ポリマーの合成
- ・ 筑波大学 神原貴樹教授、桑原純平講師：CH重合による高分子の合成

共同研究して頂いている筑波大学の先生方

2013年以降の論文25報の

内13報が筑波大学との共同研究（全て太陽電池関係）

つくば地区

- ・ デバイス用材料合成・開発
 - ・ デバイス作製・評価
 - ・ デバイス物理・物性
- のバランス良い連携