

ローバンドギャップポリマー PCDTBT を用いた 逆型有機薄膜太陽電池の評価と酸化による特性変動

Oxidation induced fluctuation in photovoltaic characteristics of inverted organic solar cells using low-bandgap polymer PCDTBT

福地 英一郎^{*1*2}

Eiichiro Fukuchi

森川 陽二^{*2}

Yoji Morikawa

木本 篤志^{*2}

Atsushi Kimoto

田島 右副^{*3}

Yusuke Tajima

福島 正光^{*2}

Masamitsu Fukushima

土門 孝彰^{*1*2}

Takaaki Domon

Abstract

The low bandgap polymer (poly(2,7-carbazole-alt-dithienylbenzothiadiazole), PCDTBT) was applied into the inverted polymer bulk heterojunction organic photovoltaic (BHJ-OPV) devices and the device stability was compared with that of the conventional OPV devices. Although the initial device characteristic was low, the device stability under air was significantly improved due to the utilization of the gold electrode, which was supported by the analyses with scanning transmission electron microscope (STEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS). The influence of the atmosphere on the device characteristics was also investigated. In the initial operation of newly-made device, the rapid increase of photovoltaic characteristics derived from the intrinsic photoconductive behavior of the TiO_x layer took place. At the same time, the continuous improvement of the open-circuit voltage (V_{OC}) was also observed, and exposing the device to oxygen accelerated the increase of V_{OC} characteristic.

キーワード：逆型有機薄膜太陽電池, ローバンドギャップポリマー, PCDTBT, 酸化, STEM, 開放電圧

Key Words: Inverted organic solar cell, Low-bandgap polymer, PCDTBT, Oxidation, STEM, Open-circuit voltage

1. はじめに

バルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池 (BHJ-OPV) は、軽量かつ形状の自由度だけでなく、湿式塗布プロセスによる製造が可能であることから大幅な低コスト化が期待されている。1995 年⁽¹⁾の最初の報告以来、急激な勢いで実用レベルの効率を目指した研究開発が進められており、近年の再生可能エネルギーへの関心の高まりとともにその開発は加速している。BHJ-OPV の光電変換機能層として最も一般的に用いられる材料系は、ドナー分子 (p 型) として π 共役系高分子を、アクセプター分子 (n 型) としてフラーレン誘導体を用いた p/n 型の組み合わせ^{(2),(3)}であり、それぞれ poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Fig. 1(a)) と [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM Fig. 1(b)) が代表的な材料である⁽⁴⁾。より高特性が得られる材料開発もさかに行われており、変換効率の向上が相次いで報告されている⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。特にドナー - アクセプター系 (D-A 系) のローバンドギャップの p 型ポリマーはより長波長領域の光の吸収と低 HOMO 準位を両立させることで高効率化に寄与することから、Blouin らが 2007 年に報告した Poly(2,7-carbazole-alt-dithienylbenzothiadiazole) (PCDTBT,

Fig. 1(c))⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾など、有力な材料が数多く報告されている。

有機薄膜太陽電池の実用化に対する大きな課題となっているのが、デバイスの耐久性や寿命である。塗布型の有機薄膜太陽電池は製造中あるいは駆動中の周辺環境による特性劣化が不安視されており、そのため、耐久性の評価や特性劣化原因解明の研究が為されてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾。高機能な封止材の使用は寿命の向上に効果的であるが、コストメリットとトレードオフになる可能性やフレキシビリティや光透過性への影響などの指摘は産業上無視できない。そこでデバイスの耐久性そのものの向上を目的とし、逆型有機薄膜太陽電池 (Inverted Organic Solar Cell) が検討されている⁽²⁰⁾。Fig. 2 に従来型/逆型それぞれのデバイス構造を示す。従来型有機薄膜太陽電池のカソード電極としてしばしば用いられる低仕事関数のアルミニウムは大気中の酸素と反応して絶縁性になりやすく、デバイス特性を著しく損なう要因の一つとして挙げられている^{(15),(18)}。一方、逆型有機薄膜太陽電池はアルミニウムではなく酸化インジウムスズ (ITO) や酸化チタン、酸化亜鉛などの透明導電膜を集電子層としており、金などの高仕事関数の金属を上部に積層してアノード電極とする。上部電極が非腐食性であることはデバイスの長寿命化に効果をもたらすことが期待され、実際に逆型有機薄膜太陽電池の実用上のメリットは多くの研究結果から確認できる。しかしながら、デバイスの耐久性は未だ十分とは言えず、従来型有機薄膜太陽電池と同様に劣化解析や改善検討が必要である^{(15),(21)-(27)}。さらには電子輸送層として用いられる酸化チタンや酸化亜鉛などの透明導電膜は光に応答して物性が変化することも解析を困難なものにしている^{(22),(28)-(29)}。

*1 TDK株式会社 技術本部コーポレートR&Dグループ材料プロセス技術開発センター

*2 独立行政法人理化学研究所 フィルムデバイス調査研究チーム

*3 独立行政法人理化学研究所 副チームリーダー

(〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1) e-mail:tajima@riken.jp

(現行受付: 2012 年 6 月 1 日)

今後、有機薄膜太陽電池の実用化に向けたトレンドを考慮すると、高効率かつ高耐久性なデバイス開発の一端としてローバンドギャップポリマーを用いた逆型有機薄膜太陽電池の評価実績を積み重ねることは重要である。本研究はPCDTBT-PCBM系の逆型有機薄膜太陽電池として初めて大気中での変換特性の変動を詳細に評価するとともに、高分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析による構造観察を用いた酸化劣化解析の手法を提案するものである。また、デバイスの保管雰囲気の影響について調査し、デバイスの初期特性に酸素が与える影響について解析および考察する。

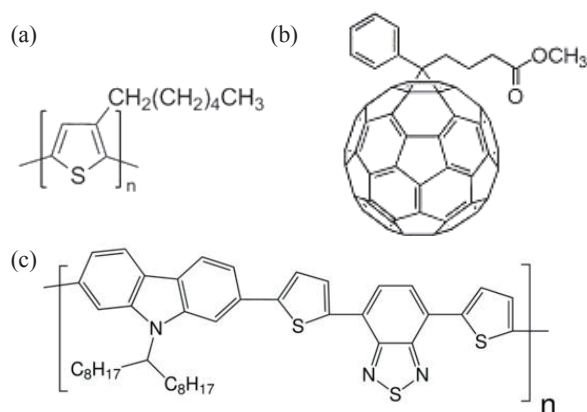


Fig. 1 Molecular structures of (a) P3HT, (b) PCBM and (c) PCDTBT.

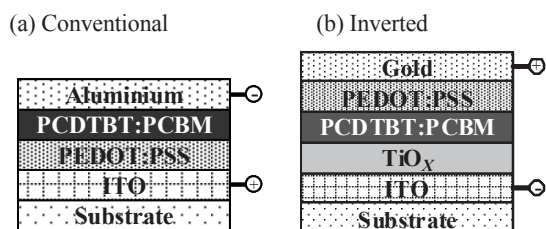


Fig. 2 Schematic illustrations of (a) conventional and (b) inverted BHJ-organic solar cell.

2. デバイスの作製および評価

2.1 材料

実験に用いたPCDTBTは既報に従って合成した⁽¹¹⁾。合成したPCDTBTは溶媒抽出法によって分取精製し、得られた材料をゲル浸透クロマトグラフィー (SSC7110, センシユー科学) で測定したところ、ポリスチレン基準で数平均分子量 M_n は 14700, PDI (M_w/M_n) は 2.93 であった。PCBMはフロンティアカーボン製 E100H を用いた。ホール注入層となる PEDOT:PSS はヘレウス製 Clevis P VP AI 4083 を使用し、それに添加する界面活性剤として Triton X-100 (東京化成工業) を選択した。蒸着電極に用いた Al ワイヤ、Au ペレットはそれぞれ Sigma-Aldrich および田中貴金属より購入し、ITO スパッタガラス基板は三容真空よりパター

ニング済みのものを購入した (表面抵抗 $\leq 7 \Omega/\text{sq.}$, ガラス厚さ 0.7 mm)。

2.2 ゴルゲル法によるアモルファス酸化チタン (TiO_x) 薄膜の形成と太陽電池デバイスの作製

電子輸送層に用いたアモルファス酸化チタン層は既報に従ってゴルゲル法により作製した^{(30),(31)}。 TiO_x 前駆体溶液はチタンテトライソプロポキシドとアセチルアセトンの 2-メトキシエタノール溶液を用いた。ITO スパッタガラス基板は純水、有機溶媒で洗浄し、乾燥後、UV-オゾンクリーナーで 20 分間洗浄した。上記の TiO_x 前駆体溶液をスピコーターにて 6000 rpm で ITO 基板上に薄層化した。前駆体薄膜はホットプレートを用いて基板ごと 150 °C で 60 分間加熱し、そのまま大気中に 16 時間放置した。最終的に UV-オゾンクリーナーで 40 分間処理を行い、残留有機物を除去することで、膜厚 60~70 nm のアモルファス TiO_x 膜とした。

PCDTBT と PCBM は 5 : 1.8 の質量比でクロロベンゼン溶媒に溶かし、40 °C で 16 時間ほど混合して固形分濃度約 1.67 質量%の活性層塗料を得た。 TiO_x を成膜した基板と活性層塗料を窒素雰囲気のグローブボックスに移し、 TiO_x 薄膜上に活性層塗料を 1000 rpm でスピコート塗布を行った。活性層薄膜は室温で 30 分間の減圧乾燥を行い、厚さ約 85 nm の乾燥膜を得た。引き続き活性層上に PEDOT:PSS を塗布するにあたり、固液界面の濡れ性を向上させる目的で PEDOT:PSS 水分散液に対して 0.1 質量%の Triton X-100 を添加した。 PEDOT:PSS 水分散液と活性層薄膜基板を 80 °C に熱しながら 5000 rpm でスピコート塗布し、ホットプレートで 130 °C の加熱処理を 10 分間行った。 PEDOT:PSS 層の厚さは約 45 nm であった。最後に Au 電極を真空蒸着機で 140 nm の厚さに成膜し、逆型有機薄膜太陽電池デバイス (Fig. 2(b)) とした。メタルマスクを用いて電極をパターン化したデバイスの有効面積は 0.06 cm^2 とした。

上記で作製した逆型デバイスと同様の材料とプロセスを用い、ITO 膜の上に PEDOT:PSS、活性層、Al 電極の順番に積層することで従来型有機薄膜太陽電池デバイス (Fig. 2(a)) を作製した。ただし、 PEDOT:PSS 水分散液は界面活性剤を添加せずに使用し、その膜厚は約 30 nm であった。

2.3 太陽電池デバイスの電池特性評価および雰囲気アニール

作製した従来型/逆型の有機薄膜太陽電池デバイスにソーラーシミュレータ (PEC-L01, ペクセル・テクノロジーズ) を用いて AM1.5G, 100 mW/cm^2 の光を照射し、ソースメータ (R6242, アドバンテクト) にて電流-電圧曲線を測定することで電池特性の評価を行った。測定はグローブボックスから取り出した直後に大気下 (室温, 相対湿度 20~50%) で行った。

逆型有機薄膜太陽電池デバイスは初回の測定後、約 24 時間、大気中 (暗所あるいは連続照射) もしくはグローブボックス内 (暗所) に保管し、再測定を行った。また、作

製後のデバイスをグローブボックスからすぐに乾燥剤を敷き詰めたガラス製デシケター（遮光）に移し、デシケターを酸素で充填した後、4日間経過後に光電変換特性を評価した。

2.4 太陽電池デバイスの高分解能 STEM による断面観察

電池特性を評価した従来型／逆型デバイスの一部は収束イオンビーム（FIB）による薄片加工の後、高分解能分析電子顕微鏡（TITAN80-300, FEI）と EELS 分光器（Trideim863P, GATAN）を用いて断面構造および元素分布の観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 従来型／逆型有機薄膜太陽電池の電池特性変動と上部電極酸化抑制

Fig. 3 に従来型および逆型有機薄膜太陽電池の電流電圧特性について、それぞれ測定開始から 120 分間の連続照射における J-V カーブの変化を示す。従来型デバイスについては測定開始から時間が経つにつれて J_{SC} , V_{OC} および FF が単調減少しており、測定開始時に得られた 2.79% が光電変換効率の最大値であった（Table 1）。特に最初の 30 分の PCE 低下が顕著であった。一方、逆型デバイスは測定開始時には J-V カーブが平坦で、ほとんど電流が流れなかったが、その後、ソーラーシミュレータで 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を照射し続けることによって徐々に J_{SC} , V_{OC} および FF が増し、光電変換機能が発現してくることがわかった。照射後 10 分程度で J_{SC} が 4.4 mA/cm^2 に到達し、飽和した。FF についても微動はあるものの、10 分後の時点でほぼ最大値に近い値が得られた。 V_{OC} については初期値の 0.13 V から照射にしたがって増加し、10 分間で J_{SC} や FF が飽和した後も継続的に単調増加した。最終的には 120 分後に 0.84 V になるまで増加し、そのときに光電変換効率の最大値である 1.95% が得られた（Table 1）。それぞれの構造で光電変換効率の連続光照射に対する経時変化を Fig. 4 に示す。従来型デバイスは初期特性こそ高いが照射開始直後から急激に特性は低下した。開始後約 5 時間で変換効率が半減し、60 時間後には最大値の 18% となっていた。一方、逆型デバイスは測定開始後 10 分で J_{SC} と FF が、120 分で V_{OC} が飽和した後は緩やかに低下していくものの、長時間に渡って高水準を維持した。60 時間の連続稼働後も最大値の 85% の変換効率を示していた。実質的に開始後 30 分以降は常に逆型デバイスの変換効率が従来型を上回っていた。

封止を施さない従来型デバイスの急激な特性劣化についてはこれまでも多くの研究が為されており、上部電極の酸化、有機半導体の劣化、界面の変質や電荷トラップ、バッファ層や電極層の拡散など多くの劣化因子が示されてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾。河野らは界面トラップサイトによる V_{OC} を含めた電池特性低下の可能性を示している⁽¹⁷⁾。また山成らは Al 電極の酸化による発電面積および J_{SC} の減少と PEDOT/PSS が

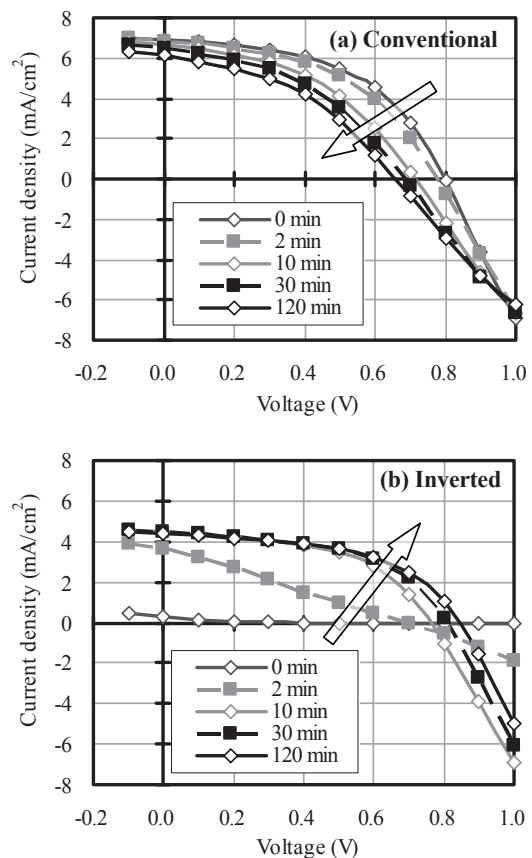


Fig. 3 Time dependence of J-V curve of (a) conventional and (b) inverted BHJ-organic solar cell, under continuous illumination in air.

Table 1 Maximum photovoltaic performance for conventional and inverted BHJ-organic solar cell.

Cell type	Irradiation time (min)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (-)	PCE (%)
Conventional	0	6.91	0.8	0.51	2.79
Inverted	120	4.41	0.84	0.52	1.95

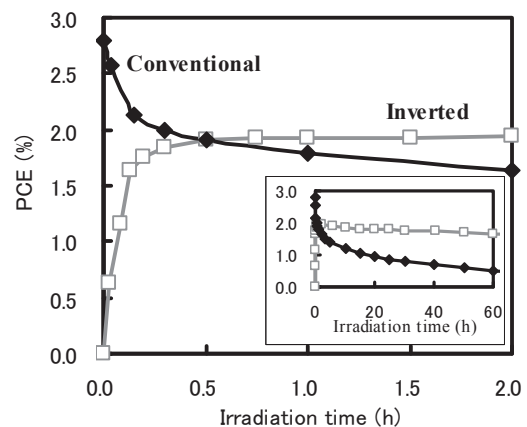


Fig. 4 Time dependence of PCE for conventional and inverted BHJ-organic solar cell, under continuous illumination in air. Inset shows the long term degradation up to 60 h.

それを促進することを報告している⁽¹⁸⁾。活性層の光劣化が原因となることもあるが、多くの場合には周辺環境からの酸素や水分のセル内部への浸入が劣化を促進する役割を果たしており、今回のように封止をしないデバイスについてはより顕著で早い特性劣化が観察されている。

一方、逆型デバイスに特徴的な光照射直後の特性の立ち上がりについては TiO_x を始めとするn型半導体酸化物の光伝導効果によって説明されている^{(22),(28)-(30)}。 TiO_x 中の電子は光照射によって価電子帯から伝導帯に励起され、照射の継続にしたがって徐々にトラップサイトを埋めながら TiO_x 層のキャリア密度を増してゆくと考えられている。電池特性の観点から見れば、 TiO_x の抵抗が下がることによって電流が流れやすくなるのみならず、活性層/ TiO_x 界面での電荷トラップが抑制され、電子輸送層としての機能が十分に発現することで全ての電池特性が向上することとなる。本検討においては、光照射が開始されてから J_{sc} とFFが飽和する10分間で TiO_x の低抵抗化が特に進行したと推測される。このような光照射に基づく導電性の付与は、光照射を中止した時点から失われていき、可逆的な変化であることも知られている。

もちろん、逆型デバイスにおいても従来型デバイスと同様に寿命評価と劣化メカニズム解析について研究が為されており^{(15),(21)-(27)}、逆型デバイスの目的のとおり、たとえ大気下での駆動であったとしても、非腐食性電極の使用によってかなりの寿命改善が得られることが実証されている。これは従来型デバイスの特性劣化において電極酸化が大きなウェイトを占めることに起因している。過去の研究報告のほとんどがP3HTとPCBMを活性層とするデバイスであるため、本検討のようにローバンドギャップポリマーを用いるなど活性層の構成や材料物性が異なる場合でも同様の議論が為されるべきである。有機薄膜太陽電池デバイスの酸化劣化解析手法の一例として、大気中で30分以上駆動した従来型/逆型デバイスの断面構造観察結果をFig. 5に示す。

有機薄膜太陽電池のような有機デバイスの内部構造観察については、一般的な高分解能の電子顕微鏡観察で用いられる加速電圧ではノックオンダメージによって測定が短時間に限られるため、詳細な分析が困難であった。一方、低加速電圧では軽元素を主体とする材料の分析感度が十分ではないということが課題となっていた。今回、我々は高分解能STEMおよびEELS分析（エネルギーフィルター像）によって200 kVの加速電圧で十分な構造解析を行うことができ、有機薄膜太陽電池デバイスの積層構造のみならず、活性層モルフォロジーおよび層界面における元素偏析を視覚化し、評価することができた。Fig. 5の(b), (e)に示したプラズモンロス像からは活性層のバルクヘテロジャンクション構造に起因する複合組織が確認された。断面図の中央付近に位置する活性層において、白色部分はPCBMを、黒色部分はPCDTBTで構成されたドメインと考えられ、そのドメイン長は数nm～10nm程度であることがわかった。ま

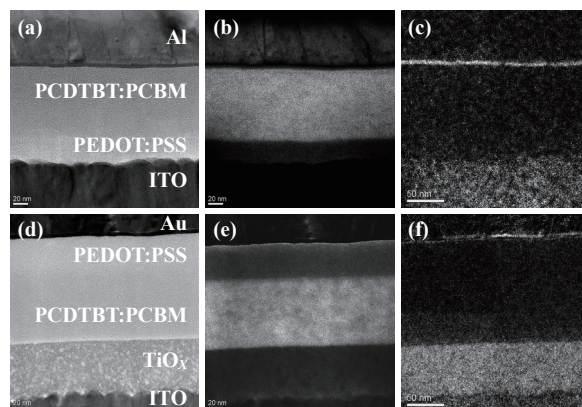


Fig. 5 Cross section structures of conventional (a)-(c) and inverted (d)-(f) BHJ-organic solar cells.

(a) & (d) TEM images, (b) & (e) Plasmon-loss images, (c) & (f) Elemental mapping images of oxygen.

た、(c)と(f)はデバイス断面における酸素原子の分布を示している。どちらも上部電極とその下層の界面に酸素集中層が見られるが、特に従来型デバイス(c)において酸素が途切れなく厚く界面を覆っていることがわかる。逆型デバイス(f)については相対的に集中層が薄く、部分的であった。従来型では大気暴露した際に空気中から酸素がAl電極-活性層界面へ侵入し、電極酸化皮膜の形成とそれを原因とする特性劣化を引き起こしたと考えられる。従来型デバイスで検出された酸素集中層の酸素は主に Al_2O_3 を構成していると推測される。一方、Auの反応性や逆型デバイスの電池特性測定における J_{sc} の長期的な安定性を考えると、Au電極-PEDOT/PSS界面で電極酸化皮膜は形成されておらず、酸素集中層が特性劣化の直接的な原因につながっていないことが示唆される。TOF-SIMSやXPSによって深さ方向の元素分布測定を行い、界面の反応生成物や偏析物を詳細に解析した報告例^{(15),(18),(24),(26),(27)}と同様、このようなSTEMおよびEELSによる分析も一つのバリエーションとすることができ、分解能の向上や定量化手法の確立、あるいは普及によって有機薄膜太陽電池の劣化解析の進展と高機能化に寄与することが期待される。

3.2 逆型有機薄膜太陽電池の酸素アニールによる特性変動

逆型デバイスでは、導電性酸化物の光伝導効果によって光照射の初期に光電変換特性が向上することを述べたが、 J_{sc} とFFが10分間で飽和するのに対して、 V_{oc} は120分間増加を続けていた。 TiO_x のトラップサイトが消滅することで V_{oc} 低下が解消されるメカニズムについては否定されるものではないが、より長時間の特性変動は光伝導効果とは別の変化が起きたことを推測させる。そのことを確かめるために、デバイス作製後すぐに大気中で30分間駆動させた3つの逆型デバイスを、それぞれ異なる環境に24時間保管し、再び30分間の測定を行った。保管環境は、(a)大気/光照射下 (100 mW/cm^2)、(b)大気/暗所、(c)乾燥窒素/暗

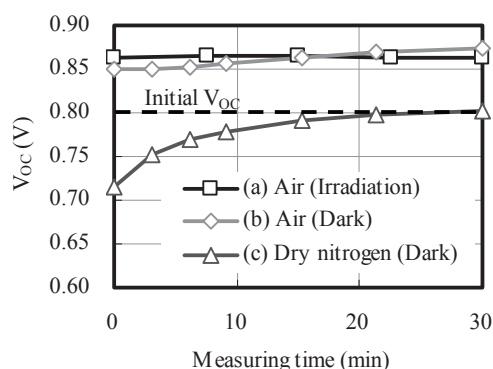


Fig. 6 Open circuit voltage of inverted BHJ-organic solar cells that were exposed to three storage conditions, respectively, for 24 h after first 30 minutes measurement. The horizontal dashed line shows the V_{OC} at the end of first measurement. (All measurements were carried out in ambient air.)

所, の三種類とした. 保管後の V_{OC} の変動を Fig. 6 に示す.

初回の測定中, いずれのサンプルも V_{OC} は 2 分間で 0.7 V 付近まで急激に増加し, その後も徐々に増加を続け, 30 分間の測定の終了時には V_{OC} は 0.8 V であった. 測定間の保管環境を大気としたサンプル (a, b) については, どちらのサンプルも測定再開直後には 0.85 V を超えており, 保管中の光照射の有無に関係なく, 測定中断前より 0.05 V ほど増加していた. 一方, 乾燥窒素下で遮光保管したサンプル (c) については, 0.7 V 程度まで低下した V_{OC} から測定が再開され, 再び 30 分間の稼働で 0.8 V まで増加した. これらの事実は, V_{OC} の継続的な増加は光照射による励起電子がもたらす一時的な TiO_x の導電性とは別に, 周辺環境によって影響を受けることを示している. 特に大気中では光照射の有無によらず不連続に変化し, 窒素下ではその変化が見られなかったことから, 大気中の酸素や水分が関わる変化であることがわかる. こうした V_{OC} の継続的な変動に関する報告例は少ないが, Kang らは P3HT - PCBM 系の逆型デバイスにおいて, 電子輸送層である TiO_x の結晶性が低い場合には V_{OC} が徐々に増加し, 結晶性が十分に高ければ V_{OC} が素早く飽和することを報告している⁽²⁵⁾. 結晶性に限定された議論ではないが, TiO_x は光伝導効果による短時間の物性変化だけでなく, 大気暴露中の長期的な変化の原因である可能性を示している. 大気からの酸素や水分のデバイス内部への侵入に関しては, 本検討 (Fig. 5) や過去の報告例で実証されており^{(15),(16),(21),(23),(24),(26)}, TiO_x に到達した酸素や水分が電子輸送層 - 活性層界面のエネルギーロスが減らす方向に働いたと考えられる. しかしながら他方で, Kim らは P3HT を用いた逆型デバイスにおいて, 窒素下の駆動で V_{OC} が変化しなかったことと, TiO_x 層のない逆型デバイスでも大気下では V_{OC} が変動することを報告しており⁽²²⁾, P3HT への酸素ドーピングによる電荷移動錯体 (Charge Transfer Complex) 形成⁽³²⁾が変動の要因となったと考察して

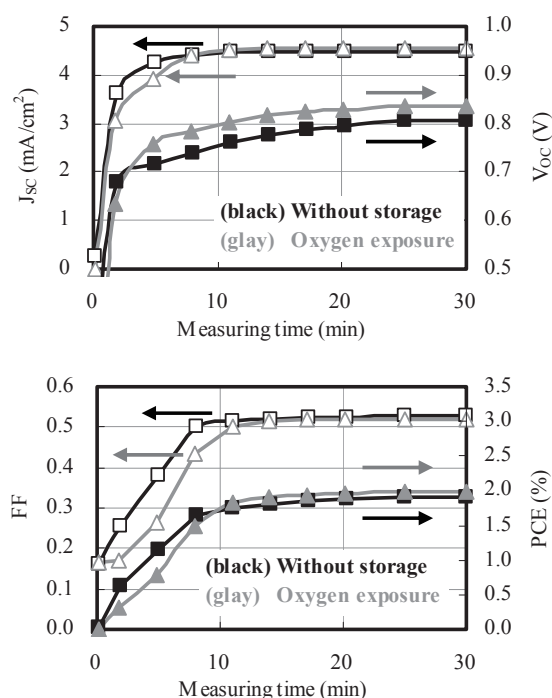


Fig. 7 Initial fluctuation of photovoltaic characteristics for inverted organic solar cell devices without any storage (black) and exposed to dry oxygen for 4 days (gray). (All measurements were carried out in ambient air.)

いる. このように V_{OC} の継続的な増加は半導体材料に固有の現象ではなく, また外部環境由来の酸素が主要因であることは間違いないのだが, メカニズムについては未だ不明な点が多い.

さらに我々は, 半導体材料を含めたデバイスの酸化に着目した検討を行った. Au 電極蒸着直後に測定した逆型デバイスと, 作製後 4 日間ほど乾燥した酸素雰囲気下 (室温, 遮光) で保管してから測定したデバイスに対する照射開始後 30 分間の特性変動を Fig. 7 に示す. デバイス全体を高濃度の酸素雰囲気下におくことで V_{OC} の飽和に対する検証を意図したものである. 結果的には雰囲気アニールしなかったサンプルに対して 0.03~0.04 V ほど高い V_{OC} で推移しており, デバイスの酸化が V_{OC} の向上に寄与する効果は確認できた. しかしながら 30 分の測定後も V_{OC} の増加が続き, 酸素単独の効果では十分に飽和しないことと, 光や大気中の水分が増加を促進することが示唆された. V_{OC} 以外の特性については, デバイスの酸素暴露によって J_{SC} や FF の初期飽和が遅延し, アニールしなかったサンプルと同等の水準に飽和するまでに 15 分程度かかった. TiO_x 層のキャリア密度の上昇やトラップサイトの解消のために, より多くの励起電子が必要となったと考えられる.

デバイス内への酸素と水分の侵入に関する過去の報告例では概して特性劣化原因となることが多いが, 我々は酸素の効果初期の光電変換特性で確認し, J_{SC} や FF の初期飽和の遅延は見られたものの, 逆型有機薄膜太陽電池デバ

スの V_{OC} のポテンシャルを引き出すために酸素アニールが有効であることを見出した。

4. まとめ

ローバンドギャップポリマーPCDTBT と PCBM との組み合わせた逆型有機薄膜太陽電池デバイスを作製し、周辺環境による特性変動の様子を調査した。これまでの P3HT-PCBM 系デバイスの報告例と同様、封止していないデバイスの大気中の駆動で従来型デバイスに対する寿命の優位性を確認することができた。その裏づけとして、高分解能 STEM と EELS 分析によって上部電極 - ホール注入層界面の電極酸化が抑制されていることを確認した。

また、n 型半導体酸化物を用いたデバイスで一般的に見られるような光伝導効果による測定開始直後の光電変換特性の向上とは別に、より長いスパンの V_{OC} 増加現象を見出し、これが P3HT に限定した現象ではないことがわかった。逆型デバイスの酸素アニールが V_{OC} 増加に有効であることを確認したが、水分や光の介在が V_{OC} 増加を促進していたことも示唆された。

一般的には有機薄膜太陽電池のような有機デバイスに対して酸素や水分といった大気由来の成分は劣化原因であるとの認識であるが、逆型有機薄膜太陽電池デバイスの電気化学的特性を最大限に発現させるのに効果があることもわかった。作用する物質やその量を詳細にコントロールすることで光電変換特性に有利な効果をもたらす可能性を示した。

謝辞

本研究は理化学研究所における「産業界との融合的連携研究プログラム」の運用の下で行われました。本研究における太陽電池デバイス試作技術、有機材料技術に関する理研ベンチャーFLOX 株式会社のご協力に感謝いたします。また、本研究における STEM および EELS 分析によるデバイス断面構造観察は株式会社住化分析センターで行われました。ここに測定データの提供およびご助言に対する謝意を表します。

参考文献

- (1) G. Yu et al., Science, 270(1995), 1789.
- (2) G. Dennler et al., Advanced Materials, 21(2009), 1323.
- (3) C. J. Brabec et al., Advanced Materials, 22(2010), 3839.
- (4) M. T. Dang et al., Advanced Materials 23(2011), 3597.
- (5) D. Muhlbacher et al., Advanced Materials, 18(2006), 2884.
- (6) J. Peet et al., Nature Materials, 6(2007), 497.
- (7) H. -Y. Chen et al., Nature Photonics, 3(2009) 649.
- (8) C. -H. Hsieh et al., Journal of American Chemical Society, 132(2010), 4887.
- (9) G. Zhao et al., Advanced Materials, 22(2010), 4355.
- (10) R. F. Service, Science, 332-6027(2011), 293.
- (11) N. Blouin et al., Advanced Materials 19(2007), 2295.
- (12) S. Wakim et al., Journal of Materials Chemistry, 19(2009), 5351.
- (13) S. H. Park et al., Nature Photonics, 3(2009), 297.
- (14) Y. Sun et al., Advanced Materials, 23(2011), 2226.
- (15) K. Norrman et al., Applied Materials & Interfaces, 1-1(2009), 102.
- (16) F. C. Krebs et al., Journal of Materials Chemistry, 19(2009), 5442.
- (17) K. Kawano et al., Advanced Functional Materials, 19(2009), 3934.
- (18) T. Yamanari et al., Japanese Journal of Applied Physics, 49(2010), 01AC02.
- (19) A. Guerrero et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 100(2012), 185.
- (20) C. Waldauf et al., Applied Physics Letters, 89(2006) 233517.
- (21) J. B. Kim et al., Applied Physics Letters, 95(2009), 183301.
- (22) C. S. Kim et al., Applied Physics Letters, 94(2009), 113302.
- (23) T. Kuwabara et al., Applied Materials & Interfaces, 2-8(2010), 2254.
- (24) K. Norrman et al., Journal of American Chemical Society, 132(2010), 16883.
- (25) Y. -J. Kang et al., Applied Physics Letters, 99(2011), 073308.
- (26) M. V. Madsen et al., Journal of Photonics for Energy, 1(2011), 011104.
- (27) J. B. Kim et al., Langmuir, 27(2011), 11265.
- (28) K. Pomoni et al., Thin Solid Films, 479(2005), 160.
- (29) P. A. C. Quist et al., Journal of Physical Chemistry B, 110(2006), 10315.
- (30) T. Kuwabara et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 92(2008), 1476.
- (31) I. Sasajima et al., Organic Electronics, 12(2011), 113
- (32) M. S. A. Abdou et al., Journal of American Chemical Society, 119(1997), 4518.