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 TiOx 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)) ≥[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 もさかんに行われており、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,

*1 TDK株式会社 技術本部コーポレートR&DGrp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) 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使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).

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,センシュ 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 Clevios 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 ワイヤー, 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 Ω /sq., ガラ ス厚さ 0.7 mm).

シ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 従ってゾ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前駆体溶液をスピンコ 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 ℃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5:18の質量比でクロロベンゼン 溶媒に溶かし、40 ℃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. TiOx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、TiOx薄 膜上に活性層塗料を 1000 rpm でスピンコート塗布を行っ 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℃ に熱しながら 5000 rpm でスピンコート塗布し, ホットプレ ートで 130 ℃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 cm² 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/cm²の光を照射し, ソース メータ (R6242, アドバンテスト)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ーター(遮光)に移し,デシケー 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 (Tridaim963P CATAN) を思いて断面構造な上び元素分布

(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/cm²の擬似 太陽光を照射し続けることによって徐々に Jsc, Voc 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/cm² に到達し, 飽和した. FF についても微動はあるももの、10 分後の時点でほぼ最 大値に近い値が得られた. Voc 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 Jsc 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0.84V 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,6 0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時間の連続稼動後も最大値の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 Voc 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 Jsc 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 | J_{SC} | V _{OC} | FF | PCE |
|--------------|-------------|-------------|-----------------|------|------|
| | time (min) | (mA/cm^2) | (V) | (-) | (%) |
| 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~10 nm 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 Al₂O₃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 Jsc 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/cm²)、(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Vocの変動をFig.6に示す.

初回の測定中,いずれのサンプルも Voc 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 Voc 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 Voc から測定が 再開され,再び30分間の稼動で0.8Vまで増加した.これ らの事実は、Voc 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 TiOx 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 Voc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 Voc が徐々に増加し、結晶性が十分に高ければ Voc 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、TiOx 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を 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 Voc が変化しなかったことと、TiOx 層のない逆型デ バイスでも大気下では Voc が変動することを報告しており ⁽²²⁾, P3HT への酸素ドープ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 Voc 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 Voc 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 Voc で推移して おり、デバイスの酸化が Voc 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 Voc の増加が続い ており,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. Voc 以外の特性については、デバイスの酸素暴露によって Jsc 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. TiOx 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 の効果を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イ 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 Voc 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 Voc 増加に有効でことを確認したが,水分や光の介在が Voc 増加を促進していたことも示唆された.

ー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.