平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「有機薄膜太陽電池用 n 型半導体の高性能化および 実用化に向けた技術開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

- 委託者 関東経済産業局
 - 委託先 FLOX 株式会社

目 次

3
4
5
6

2-1. フラーレン誘導体のレドックス特性の制御	7
2-2.フラーレン誘導体の配向性の制御	14

第3章 本論-(2) ソーラーシミュレーターを用いたデバイス評価

第2章 本論-(1)フラーレン系n型半導体の分子設計と合成

- 3-1. セル内部構造の改良による光電変換特性の安定性と耐久性の改善17
- 3-2. 封止を施したデモンストレーション用光電変換デバイスの試作 19
- 第4章 本論-(3)高性能n型材料の低コスト製造技術の確立 22

参考文献・引用文献

23

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的および目標

<u>背景</u>

近年、地球環境ならびに鉱物資源に関連する問題の深刻化にともない、太陽エネルギー 利用技術への期待が高まっている。太陽電池においては、普及率の向上だけでなく用途も 多様化しており、従来型のシリコン系太陽電池以外にも化合物系や有機系など新しい太陽 電池が開発されている。特に、バルクヘテロ接合型有機薄膜光電変換素子(BHJ-OPV)は、 有機材料のみで構成することができるため、敷設条件で資源問題による制約を受け難く、 発電コストやペイバックタイムの削減が可能な次世代型有機系太陽電池として注目されて いる。表1に従来型シリコン系並びに現行型有機系(色素増感)と比較した次世代型有機 系太陽電池の特徴を示す。この表から分かるように、次世代型有機系では、光電変換効率 や耐久性などの性能向上と製造コストの低減が課題となっている。

	従来型シリコン系	色素増感型	有機薄膜
光電変換効率	Ô	0	(\triangle)
製造コスト	\bigtriangleup	0	(\triangle)
重量	×	\bigcirc	Ô
耐久性	Ô	0	(\triangle)
柔軟性	×	\bigcirc	O
資源問題	\bigtriangleup	0	O
敷設制限	\bigtriangleup	\bigcirc	Ô
発電規模	大	/]\	中

表1. 有機薄膜太陽電池と従来型並び色素増感型太陽電池との比較

FLOX社では、平成19年度NEDO新エネルギーベンチャー技術革新事業(太陽光発電)の採択を受け、フラーレン系n型半導体のレドックス特性および配向性の高度な制御技術を開発し、バルクヘテロ接合型光電変換デバイスの短絡電流密度(Jsc)と開放電圧(Voc)を向上させるための要素技術を所有している。本研究開発では、これらの独自技術を有機 薄膜太陽電池の実用化につなげるために、太陽電池の要求特性に合わせて組成の最適化を 行うとともに、フラーレン系n型半導体材料の低コスト製造技術を開発する。



図1-1. 次世代型有機系太陽電池で想定される実用例

研究目的および目標

今年度の研究開発では、レドックス特性および配向性に優れたフラーレン系n型半導体 を開発し、それを用いた試験用デバイスの作成と光電変換特性評価によって従来型に対し て短絡電流密度(Jsc)が20%以上、開放電圧(Voc)が10%以上の性能向上を目指した。更 に、ソーラーシミュレーター(図1-2)を用いたデバイス評価によって、太陽光照射下 での性能評価と安定性向上のための技術課題を抽出し、光電変換特性の安定性と耐久性の 改善を図ると同時に、実用化を前提とした製品開発の領域への移行を目指す。具体的には、 これらの技術を用いエポキシ樹脂やエチレンビニルアセテート(EVA)フィルムなどを用 いたデバイスの封止技術(図1-3)を採用し、デモンストレーション用のデバイスの作 製を試みる。さらに、今回の提案では量産性に優れた高性能n型材料の製造技術にも着手 し、原料代を除く製造コストを10,000円/g(現行 PCBMの五分の一)まで低減することを 目指す。これによりn型材料のコストに起因する阻害要因を取り除き、実用性の高い有機 薄膜太陽電池の製造技術を提案する。





図1-2.ソーラーシミュレータ 図1-3.太陽電池の封止イメージ

1-2. 研究体制

(研究組織・研究体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織

全体組織



研究組織

統括研究代表者 (PL) FLOX 株式会社 代表取締役社長 田島 右副

副統括研究代表者(SL) FLOX 株式会社 和光テクニカルセンター 主幹研究員 重光 靖郎

2) 管理体制

①事業管理者 FLOX株式会社



2 再委託先

[独立行政法人 理化学研究所]



(業務管理者:知的財産戦略センター外部資金チーム 池田聡)

1-3. 成果概要

本研究開発では、FLOX 社の独自技術を駆使して、レドックス特性および配向性を制御 したフラーレン系n型半導体を開発し、バルクヘテロ接合型光電変換デバイスの短絡電流 密度(Jsc)と開放電圧(Voc)を向上させるという要素技術を見出すことに成功し、これ らの要素技術を有機薄膜太陽電池の実用化につなげるために、以下に挙げる事業項目を実 施し、太陽電池の要求特性に合わせてフラーレン系n型半導体材料の構造最適化を行うと ともに、フラーレン系n型半導体材料の低コスト製造技術を開発した。

実施課題の項目と内容

- ① フラーレン系n型半導体の分子設計と合成
 - フラーレン誘導体のレドックス特性の制御(実施機関:FLOX株式会社) インドリノ型フラーレンの化学修飾または PCBM 型フラーレンに近接電子対効果を 賦与することによって、低還元電位の新規フラーレン誘導体を合成した。

 フラーレン誘導体の配向性の制御(実施機関:独立行政法人理化学研究所) 低表面自由エネルギー基板を用いた独自の配向性評価技術を用いて、フラーレン誘導 体の配向性制御を評価した。

- ② ソーラーシミュレーターを用いたデバイス評価
 - 1. デバイス構造の改良による光電変換特性の安定性と耐久性の改善(実施機関:FL OX株式会社)

ソーラーシミュレーターでの光照射下でデバイス特性を評価し、有機薄膜の形状観察 と I-V 曲線の解析からn型材半導体の性能低下要因を調査した。

2. EVA 封止を施したデモンストレーション用光電変換デバイスの試作(実施機関: F LOX株式会社)

デモンスレーション用の有機薄膜太陽電池デバイスを試作するため、光電流電圧特性 に適した回路を設計し、それに応じてパターニングされた ITO スパッタガラス基板 (12cm 角)を用いて、有機薄膜の塗布とアルミ電極の蒸着実験を行った。本研究開発 では、最終的なデモンストレーション用デバイスでは EVA 封止技術の導入を想定して いるが、本年度はデバイス駆動の信頼性が高いガラス+光硬化エポキシ樹脂による封止 を行い、長期耐久性を得るための要素技術の抽出を行った。

③ 高性能n型材料の低コスト製造技術の確立(実施機関:FLOX株式会社) フラーレン中間体の製造とn型材料に変換するための化学反応プロセスを同時に行う ことでプロセスの簡略化と収率の向上を試みた。分取 HPLC を用いた量産検討は協力者 (ベルテックス株式会社:川崎)からの支援を受け実施した。

1-4 該当プロジェクト連絡窓口

FLOX 株式会社 代表取締役副社長 鈴木 篤志
〒210-0858 神奈川県川崎市川崎区大川町 7-3
Tel:044-344-1963, Fax: 044-344-1964, E-mail: a. suzuki@flox.jp

第2章 本論-(1)フラーレン系n型半導体の分子設計と合成

2-1. フラーレン誘導体のレドックス特性の制御

高い電子受容性と電子キャリア輸送特性を示すフラーレン類は、優れた有機n型半導体 材料として応用が期待されている。特に有機薄膜太陽電池においては、n型半導体のLUMO 準位、すなわち還元電位を制御することによって Voc が大きく変化するため、光電変換特 性の性能を決める重要なファクターになっている。

そこで本研究開発では、目標値である 10%以上の開放電圧(Voc)を達成するため、還 元電位-0.94V vs Ag/Ag+(-1.16V vs Fc/Fc+)以下のフラーレン誘導体の合成を行った。具 体的には、フラーレン誘導体として市販の PCBM 系の他、FLOX/理研の独自技術によ り合成可能なフラーレン誘導体に関して、電気化学特性の測定と密度汎関数法(DFT)量 子化学計算を用いた電子構造解析を行い、レドックス特性に優れたフラーレン誘導体の開 発を行った。

フラーレン誘導体

(1) PCBX 誘導体

シクロプロパン構造を有する PCBX 誘導体(図2-1)は、フラーレン類としては比較 的還元電位が低く、有機薄膜太陽電池のn型材料として広く研究に用いられている。本研 究開発では、エステル末端構造の異なる各種 PCBX 誘導体をフロンティアカーボン社から 購入し、化学構造とレドックス特性ならびに配向性の関係を調査した。



	R ₁	略称
1a	methyl	PCBM
1b	<i>n</i> -butyl	PCBNB
1c	<i>iso</i> -butyl	PCBIB
1d	<i>n</i> -hexyl	PCBNH
1e	2-ethyl-hexyl	PCBEH
1f	<i>n</i> -octyl	PCBNO

表2-1. PCBX 誘導体の化学構造と略称

(2) 1.3-ジオキソラン誘導体

PCBX 誘導体の化学構造

X = 2 - 1.

理化学研究所で開発されたフラーレン酸化物($C_{60}O$)を原料とする1,3-ジオキソラン誘導体の合成法(Scheme 2-1)は、多様な官能基を有するフラーレン誘導体を高効率で合成できることできる。本研究開発ではこの合成法を利用して表 2-2に示した各種1,3-ジオキソラン誘導体の合成を行った。

[合成手順]

200ml ナスフラスコに C₆₀O (200 mg, 0.272 mmol) およびアルデヒド化合物 (8.1mmol) を加え、クロロベンゼン (100 ml) に溶解させた。この溶液に固体酸触媒 Amberlyst 15 を 2.0 g を加え、70℃で 3 時間撹拌した。反応の進行は HPLC で確認した。反応終了後 Amberlyst 15 を濾別し、濾液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させ、得られた反応粗生成物を アセトンで洗浄した。残渣を少量の二硫化炭素に溶解させ、シリカゲル (FC-40) を用い たフラッシュカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: n-へキサン → n-へキサン/トル エン=1:1) により精製し、茶色固体の1, 3-ジオキソラン誘導体を得た。

	R ₂	略称
2a	methyl	DMP
2b	Ethyl	DEP
2c	<i>n</i> -propyl	DPP
2d	<i>iso</i> -propyl	DIPP
2e	<i>n</i> -butyl	DBP
2f	<i>tert</i> -butyl	DTBP
2g	<i>n</i> -octyl	DOP
2h	CF ₃	DCF ₃ P
2i	methoxy	DOMP
2ј	ethoxy	DOEP
2k	propoxy	DOPP
21	butoxy	DOBP
2m	OCF ₃	DOCF ₃ P

表2-2.1, 3-ジオキソラン誘導体の化学構造と略称

(3) 4'ーエトキシー7'ーメチルーインドリノフラーレン

インドリノフラーレン誘導体は、PCBX 誘導体よりも低い還元電位を示すことから有機 薄膜太陽電池用n型半導体としての応用が期待されるが、クロロベンゼンなどの有機溶媒 に対する溶解性が低いことが問題となっている。そこで、溶解性を改善するためフラーレ ン酸化物と 2-methyl-5-ethoxyaniline を反応させ、4'ーエトキシー7'ーメチルーインドリ ノフラーレン(**3**)の合成を行った(Scheme 2 – 2)。



Scheme 2-2 4'-エトキシ-7'-メチル-インドリノフラーレンの合成

[合成手順]

200ml ナスフラスコに $C_{60}O$ (100 mg, 0.136 mmol) および 5-エトキシー2-メチルアニ リン(キロテクノロジー)を加えクロロベンゼン(100 ml)に溶解させた。この溶液に Sepiolite (2.0 g)を加え、100℃で7時間撹拌した。反応の進行は HPLC で確認した。反応終了後 Sepiolite をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで減圧乾燥させ、得られた反応粗生 成物をアセトンで洗浄した。残渣を少量の二硫化炭素に溶解させ、シ リカゲル (Fc-40) を用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー (展開溶媒:n-へキ サン→n-へキサ ン/トルエン=1:1) により精製し、茶色固体の 4'-エトキシ-7'-メチルーインドリノ フラーレン (3)を得た。

(4) インデン付加型フラーレン

インデン付加型フラーレンの合成スキームを Scheme 2-3、インデン付加型フラーレンの化学構造および略称を表 2-3に示す。

[合成手順]



Scheme 2-3 インデン付加型フラーレンの合成

3 ロフラスコに C₆₀ (1g, 1.38mmol) およびインデン (2g, 11.3mmol,) を加え、ジク ロロベンゼン (200ml) に溶解させ、溶液を 185℃で撹拌した。反応の進行は HPLC で確 認した。反応終了後、濾液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させ、得られた反応粗 生成物をエタノールおよびヘキサンで洗浄した。残渣を少量のトルエンに溶解させ、シリ カゲル (FC-40) を用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー (展開溶媒:n-ヘキサ ン→n-ヘキサン/トルエン=9:1) により精製し、4a および 4b をラフに分離した。さ らに分取装置 (トルエン溶媒) にて精製を行い、黒色固体の 4a および 4b を得た。

	n	名称
4a	1	ICMA
4b	2	ICBA

表2-3. インデン付加型フラーレンの化学構造と名称

電気化学測定

目的試料 5µmol、支持電解質 1mmol を溶媒 10ml に溶解させ、試料溶液を調整した。試 料溶液を 10 分以上窒素でバブリングし溶存酸素を除去した後、電気化学アナライザー 612A (BAS)を用いて電気化学想定を行い、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法に より電気化学安定性を、微分パルスボルタンメトリー (DPV) 法により還元電位を求めた。 また、各電極は非水溶媒系 Ag/Ag+参照電極 RE-7 (BAS)、Pt 作用電極 (BAS)、Pt 対極 (BAS)を用いた。



図2-2. 電気化学測定の構成図

図 2-3. DPV 測定の波形イメージ

理論化学計算

Gaussian09(Gaussian 社)を用いて、密度汎関数法(DFT)計算(RB3LYP、6-31G(d,p)) を行い、各縮環フラーレンの最適化構造の電子構造と mulliken 原子電荷を求めた。

結 果

フラーレン誘導体の電気化学的な安定性を調査するため、多重掃引 CV を測定した。各 フラーレン誘導体の測定結果を図2-4~図2-6に示す。PCBX 誘導体、4'-エトキシ -7'-メチルーインドリノフラーレン、インデン付加型の各フラーレン誘導体では多重掃 引 CV 曲線は可逆的な波形を示し、電気化学的な安定性が示された。



図2-5. インドリノフラーレン(3)のサイクリックボルタモグラム



図2-6. ICMA のサイクリックボルタモグラム

表 2 – 4 に DPV 法により求めた C₆₀ および各縮環フラーレン誘導体の還元電位と DFT 計算により求めた LUMO 準位を示す。

	$\mathrm{E}^{1}_{\mathrm{Red}}[\mathrm{V}]$	$\mathrm{E}^{2}_{\mathrm{Red}}[\mathrm{V}]$	$E^{3}_{Red}[V]$	Cal.LUMO[eV]
C_{60}	-1.074	-1.456	-1.900	-3.225
1a	-1.152	-1.524	-2.028	-3.129
1b	-1.145	-1.524	-2.022	-3.107
1c	-1.146	-1.520	-2.022	-3.122
1d	-1.164	-1.546	-2.033	-3.105
1e	-1.156	-1.525	-2.021	-3.103
1f	-1.166	-1.544	-2.051	-3.103
2a	-1.063	-1.429	-1.927	-3.225
2b	-1.063	-1.429	-1.927	-3.226
2c	-1.063	-1.427	-1.924	-3.226
2d	-1.063	-1.431	-1.925	-3.227
2e	-1.063	-1.429	-1.927	-3.226
2f	-1.065	-1.427	-1.924	-3.227
2g	-1.063	-1.429	-1.922	-3.225
2h	-1.061	-1.427	-1.901	-3.225
2i	-1.063	-1.429	-1.925	-3.207
2ј	-1.069	-1.427	-1.925	-3.201
2k	-1.063	-1.431	-1.925	-3.206
21	-1.063	-1.425	-1.918	-3.201
2m	-1.063	-1.419	-1.901	-3.207
3	-1.161	-1.525	-2.027	-3.051
4a	-1.182	-1.551	-2.069	-3.067
4b	-1.351	-1.722	-2.361	-2.844

表 2 - 4. 各フラーレン誘導体の還元電位 (vs Fc/Fc+)と DFT 計算により求めた LUMO 準位

考察

表2-4より PCBX 誘導体は C₆₀に比べ低い還元電位を示した。また、PCBX 誘導体の 第一還元電位(E^{1} Red)は最大 21mV の差が生じた。また、アルキル鎖が長く、枝分かれの ない PCBX 誘導体で低い還元電位を示す傾向が見られた。一方、1,3-ジオキソラン誘 導体では C₆₀より 5~13mV 高い E^{1} Red を示した。 π 共役を有するフラーレン骨格に対して はアセタール結合が電子供与的に作用したと考えられる。R2基の違いによるレドックス特 性の変化はほとんど見られなかった。

DFT 計算による最適化構造と mulliken 原子電荷分布を図2-7に示す。4'-エトキシ -7'-メチル-インドリノフラーレン (3) は PCBM (1a) に比べ低い還元電位を示した。 図2-7 (1) に示した原子電荷では、エトキシ基に近接するフラーレン骨格上の炭素原 子における原子電荷が増大していた。これは 4'位にメトキシ基などローンペアを有する酸 素原子を含む置換基をもつインドリノフラーレン誘導体では、ゆがんだ π 電子によりフラ ーレン骨格に近接する酸素原子の空間的な電子供与により電子構造に影響を与え、低還元 電位を示すと考えられる。これは、理化学研究所で明らかになり、フラーレン誘導体のレ ドックス特性の制御に有効である。しかし、4'-エトキシ-7'-メチル-インドリノフラー レンはインドリノフラーレン誘導体の欠点である難溶解性が、わずかな改善しか見られず、 有機 n 型半導体として利用するためには、少なくとも 20~30mg/ml の溶解度が必要であり ¹⁶、さらに溶解性を向上させる必要がある。

ICMA (4a) も PCBM より低い還元電位を示した。mulliken 原子電荷の変化量も PCBM に比べて大きく、同じく還元電位の低い ICMA においてもビシクロヘプタン環の結合部位 周辺の原子電荷密度が大きく変化している。これはフラーレン骨格の電子密度の偏りがフ ラーレン誘導体の還元電位に大きく影響することを示している(図2-7(II),(III))。 ICBA (4b) の還元電位は ICMA に比べさらに 169mV 低い還元電位を示した。フラーレンの多付加体は総じて低い還元電位を示すが、再配向エネルギーの増大と電子移動度の低 下から、有機 n 型半導体としての利用は困難になると考えられる。



(I) 4'-エトキシー7'-メチルーイ (Ⅱ)PCBM (1a) (Ⅲ) ICMA (4a) ンドリノフラーレン (3)

図 2-7. 各縮環フラーレンの mulliken 原子電荷

2-2. フラーレン誘導体の配向性の制御

フラーレン誘導体をn型半導体として用いる場合、フラーレン骨格の低次元配向による 電子キャリアパスを形成する必要がある。一般に、無修飾のフラーレン(C₆₀、C₇₀等)は ファンデルワールス力によって等方的に強い相互作用を有する。一方、フラーレン誘導体 では官能基の構造や位置によって生じる相互作用の異方性が、フラーレン誘導体の自己配 向性を決める要因となっている。このフラーレン誘導体の自己配向性を制御することで、 有機薄膜太陽電池における活性層のモルフォロジーに影響を与え、p/n 接合界面や電子キ ャリアパスを増大させることが可能と考えられる。

そこで本研究では、低表面自由エネルギー基板と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた独自の評価手法を用いて、フラーレン誘導体の化学構造と自己配向性の関係を調査し、電子キャリア移動度に優れたフラーレン系有機n型半導体の開発を行った。

試験片作製

- アモルファスカーボン(AC)基板(表面自由エネルギーy=47.7)をトルエン、またはクロロベンゼンで10分間超音波洗浄し、ベンコットで基板を軽く磨いた。次に基板をアセトン、超純水でも同様に洗浄を行い、ベンコットで軽く磨き、窒素ガスを吹きかけた。
- 2. 洗浄した AC 基板を 210℃で1時間減圧乾燥を行った。
- 3. 5.49×10⁻³mol/l フラーレン誘導体をトルエンまたはクロロベンゼン 1ml に溶解させ、 その溶液を超音波で 10 分間撹拌し、0.20μm フィルターでろ過した。
- AC 基板にフラーレン溶液を滴下し、スピンコート法により各条件(トルエン溶媒: 300rpm×5s+1000rpm×30s、クロロベンゼン溶媒:300rpm×5s+1500rpm×30s)でフ ラーレン誘導体を塗布した。
- 5. 4の基板を 120℃で1時間減圧乾燥した。
- 6. 作製した試料基板をAFMを用いて表面形状を観察した。

原子間力顕微鏡(AFM)

原子間力顕微鏡(AFM)は、タッピングモードで観測を行った。

結 果

AC 基板に塗布したフラーレン誘導体薄膜を AFM 観測したところで大きく分けて粒子 状構造(Ridge)、畝状構造(Particle)、平滑構造(Flat)が観測された。観測された各 種フラーレン誘導体の薄膜表面形状は表3-1にまとめた。粒子状構造ではフラーレン誘 導体間の相互作用により凝集していると予想される。畝状構造では溶媒やフラーレン誘導 体の分子間相互作用の影響により、自己配向性を示し、微細な形状が観測されると予想さ れる。平滑構造は分子間相互作用が弱く、フラーレン誘導体が積み重なった状態であると 予想される(図2-9)。





図2-9.フラーレン誘導体薄膜形状のAFM 画像と概念

	トルエン溶媒	クロロベンゼン溶媒
PCBM	R	F
PCBNB	R	—
PCBIB	\mathbf{F}	—
PCBNH	\mathbf{F}	—
PCBEH	\mathbf{F}	—
PCBNO	Р	—
DMP	Р	Р
DEP	Р	R
DPP		F
DBP		F
DOMP	_	R
ICMA	Р	R

表2-5. 各フラーレン誘導体薄膜の表面形状

以下に、各フラーレン誘導体のタイプ別に考察を記述する。

考察

(1) PCBX 誘導体

PCBX 誘導体では PCBM、PCBNB で畝状構造、PCBIB、PCBNH、PCBEH では平 滑構造、PCBNO では粒子状構造が観測された。PCBM で配向性を示したが、他の PCBX 誘導体ではアルキル鎖長の増加や枝分かれのため、フラーレンの凝集を抑制し、分子間 相互作用が弱まり、配向性を示さなくなったと考えられる。一方、*m*octyl 基を持つ PCBNO では粒子状の形状が観測された。これは長鎖アルキル基の相互作用により凝集 が誘発されたと考えられる。

(2) ジオキソラン誘導体

比較的小さな置換基を有するジオキソラン誘導体では、トルエン溶媒時に DMP および DEP で粒子状の表面形状が観測されたが、溶解度の高いクロロベンゼンでは、直鎖状の置換基を有する DMP、DEP、DPP、DBP においてアルキル鎖の炭素数が $1 \rightarrow 4$ と増加するに従い、粒子状構造→畝状構造→平滑構造と変化しており、立体反発が増大したと考えられる。一方、DOMP と DEP では非常に微細な畝状構造を示したことから、n型半導体として適切な自己配向性を有することが予想される。

(3) ICMA

ICMA の薄膜は、トルエン溶液から粒子状構造、クロロベンゼン溶液から畝状構造を 形成した。この畝構造の高さは約 80nm と高く、粒子状に近い形状も観測された。した がって、PCBX 誘導体、ジオキソラン誘導体より分子間相互作用が強いと予想される。



図2-10. DFT 計算によって求められた各フラーレン誘導体(PCBM、DMP、ICMA)の最適化構造。官能基の形状と大きさの比較。

第3章 本論-(2) ソーラーシミュレーターを用いたデバイス評価

3-1. セル内部構造の改良による光電変換特性の安定性と耐久性の改善

光電変換特性の安定性と耐久性を考慮して、有機薄膜太陽電池のセル構成および作製条件を改良し、第2章で開発したフラーレン誘導体のBHJセル用n型半導体特性の評価を行った。

セル作製条件

ITO 基板の洗浄はアセトン、メタノールの順に超音波洗浄をし、130℃で1時間乾燥し、 その後、オゾン処理を行った。

(以下、グローブボックス中で作業)

PEDOT/PSS(Baytron 社)を 0.45µm 口径のフィルターでろ過し、ITO 基板に 500rpm×5s、5000rpm×50sの条件でスピンコートを行い、ITO 基板に塗布した。その後、 減圧乾燥器で 130℃、10 分乾燥させた。rrP3HT(MERCK 社) 3.6mg、フラーレン誘導 体 5.4mg をクロロベンゼンに 0.4ml 溶解させ、40℃で一晩撹拌し、0.25µm 口径フィルタ ーでろ過した。その溶液を PEDOT/PSS を塗布した ITO 基板に、1000rpm×20s の条件で スピンコートを行い、基板に塗布し、20 分間保持した後、減圧乾燥器で 80℃、10 分乾燥 させた。真空蒸着機で Al 電極を蒸着した。窒素雰囲気下で 140℃15 分間アニールし、7 分保持した後、光電変換特性の測定をおこなった。

光電変換特性の評価は、メタルハライドランプ(モリテックス社)またはソーラーシミュ レーター (ペクセル・テクノロジーズ社)を光源として用いた。





評価用 BHJ デバイスの外観

結果・考察

PCBX 誘導体を n 型半導体材料として作製した BHJ セルの光電変換特性を表 3-1に示 す。セル作製は大気中で行い、光源はメタルハライドランプ(100mW/cm²)を用いた。な お、配向性の評価は Ridge(畝構造)、Particle(粒子状構造)、Flat(平滑構造)の頭文字 からそれぞれ R、P、F と表記した。フラーレン誘導体薄膜で微細な畝構造を形成した PCBM は高い Jsc を示した。粒子状構造を形成した PCBNO と不均一な畝状構造を形成した PCBNB では Jsc が低くなった。平滑構造を示した PCBIB では Jsc の値が低くなったが、これは分 子間相互作用が弱く分子間が離れ円滑な電子移動がされなかったと予想される。また、Voc は還元電位と同様、大きな変化は見られなかった。

5 70					
5.72	4.42	2.23	5.27	5.27	4.72
0.531	0.522	0.562	0.551	0.553	0.553
0.465	0.476	0.483	0.407	0.357	0.413
1.37	1.09	0.63	1.18	1.03	1.08
-1.152	-1.145	-1.146	-1.164	-1.156	-1.166
R ^{₩2}	P ^{₩2}	F ^{**2}	F ^{**2}	F ^{**2}	P ^{₩2}
	5.72 0.531 0.465 1.37 -1.152 R ^{**2}	5.72 4.42 0.531 0.522 0.465 0.476 1.37 1.09 -1.152 -1.145 R*2 P*2	5.72 4.42 2.23 0.531 0.522 0.562 0.465 0.476 0.483 1.37 1.09 0.63 -1.152 -1.145 -1.146 $\mathbb{R}^{\ast 2}$ $\mathbb{P}^{\ast 2}$ $\mathbb{F}^{\ast 2}$	5.72 4.42 2.23 5.27 0.531 0.522 0.562 0.551 0.465 0.476 0.483 0.407 1.37 1.09 0.63 1.18 -1.152 -1.145 -1.146 -1.164 R*2 P*2 F*2 F*2	5.72 4.42 2.23 5.27 5.27 0.531 0.522 0.562 0.551 0.553 0.465 0.476 0.483 0.407 0.357 1.37 1.09 0.63 1.18 1.03 -1.152 -1.145 -1.146 -1.164 -1.156 $\mathbb{R}^{\ast 2}$ $\mathbb{P}^{\ast 2}$ $\mathbb{F}^{\ast 2}$ $\mathbb{F}^{\ast 2}$ $\mathbb{F}^{\ast 2}$

表3-1. PCBX 系n型半導体を用いた BHJ セルの光電変換特性値

 $*^{1}$ vs Fc/Fc⁺ *² トルエン溶媒

1, 3-ジオキソラン誘導体

誘導体を n 型半導体材料として作製した BHJ セルの光電変換特性を表 3 – 2 に示す。 フラーレン誘導体薄膜でより微細な畝構造を形成した DEP で PCBM と同程度の Jsc を示 し、FF が高くなった。また、Voc の差は還元電位ほど大きな値ではなかったが、PCBM のほうが 46mV 高い値となった。

表3-2 PCBM、DEPの光電変換特性値

	PCBM	DEP
Jsc [mA/cm ²]	4.41	4.51
Voc [V]	0.528	0.482
FF [-]	0.470	0.528
η [%]	1.10	1.15
$E^{1}_{Red} [V]^{\times 1}$	-1.152	-1.063
配向性	R ^{**2}	R ^{**3}

^{**1}vs Fc/Fc⁺ ^{**2} トルエン溶媒 ^{**3}クロロベンゼン溶媒

ICMA, ICBA

PCBM、ICMA、ICBA を n 型半導体材料として作製した BHJ セルの光電変換特性を表 3-3に示す。セル作製は大気中で行い、光源はメタルハライドランプ(100mW/cm²)を 用いた。

	PCBM	ICMA	ICBA	
Jsc [mA/cm ²]	4.74	4.72	1.88	
Voc [V]	0.537	0.600	0.531	
FF [-]	0.518	0.495	0.337	
η [%]	1.32	1.40	0.335	
$E^{1}_{Red} [V]^{*}$	-1.152	-1.182	-1.351	
配向性	R ^{**2}	R ^{**3}	_	

表3-3. PCBM, ICMA, ICBA をn型半導体とする BHJ セルの光電変換特性値

**vs Fc/Fc⁺ **² トルエン溶媒 **³ クロロベンゼン溶媒

ICMA を用いたセルの光電変換特性値は、還元電位から予想された通り、高い Voc を示した。これは、フラーレン骨格の電荷密度の変化によるレドックス特性制御が、Voc の改

善に有効であることを意味している。一方、ICBA を用いたセルは、Voc、Jsc、FF いずれ も低い値を示した。これは、異性体を多く含む ICBA の配向性が低いため、十分なキャリ アパスを形成できなかった可能性が高い。

上記の結果から、各縮環構造による違いを検討するため、PCBM(PCBX 誘導体)、DEP(ジ オキソラン誘導体)、ICMAの光電変換特性を比較した。

図3-3は、フラーレン誘導体の基本骨格と Voc の間に明確な関係があることを示して いる。DEP、 PCBM、ICMA の順に還元電位が高くなっており、基本構造の異なるフラー レン誘導体においても還元電位と Voc の間に相関関係があることが分かった。



図3-3.フラーレン誘導体の基本構造と I-V 曲線の関係

本研究開発の成果として、自己配向性を有するフラーレン誘導体を用いた BHJ セルは比較的高い Jsc を示すことを確認し、FF の値も高くなる傾向が見られた。また、粒子状構想が観測されたフラーレン誘導体では畝状構造が観測されたフラーレン誘導体に比べ、低い Jsc を示した。フラーレン誘導体の自己配向がヘテロ界面面積の増大や電子キャリアパスの確保に有効であることを確認することができた。また、基本構造の異なる様々なフラーレン誘導体の還元電位と Voc の相関関係から、レドックス特性の適したフラーレン誘導体が、 有機薄膜太陽電池のn型半導体として有効であることを実証した。フラーレン誘導体のレドックス制御により BHJ セルの Voc の増加を 12% (目標値は 10%以上)まで達成し、光電変換効率(η)でも6%以上の増加を確認した。

3-2. 封止を施したデモンストレーション用光電変換デバイスの試作

新規n型半導体を用いた有機薄膜太陽電池のデモンステレーション基板を作製するため、12cm角のガラス基板をベースに等価回路とセル構成の設計を行った。

等価回路モジュールの設計

デモンストレーション用有機薄膜太陽電池モジュールの等価回路を検討した。 表3-4.各種モジュールパターンの構成と性能の比較(参考例:産総研)

	パターン①	パターン②	パターン③
等価回路			
セル面積	3×0.2=0.6cm ²	3×0.2=0.6cm ²	2×0.5=1cm ²
予想 電流密度 (パネル)	12mA	96mA	80mA
予想 電圧 (パネル)	12V	1.5V	2V

	パターン⑤	パターン④	産総研パネル
等価回路			÷÷
セル面積	約3×0.2=0.6cm ²	約3×0.2=0.6cm ²	6×1=6cm ²
予想電流密度 (パネル)	12mA × 2	24mA	120mA × 2
予想電圧 (パネル)	6V	6V	2V×2

※ すべてのセルの電流密度を5mA/cm²、電圧を0.5Vに想定している。

各パターンの回路図

表3-4に示した回路図⑤に基づいて ITO パターニング基板を作製し、P3HT/PCBM 活 性層のデモパネルの試作に着手した。



図3-4. ITO パターニング基板とフラーレン系n型半導体を用いた有機薄膜太陽電池の 試作モジュールパネル

本年度は、12cm 角ガラス基板上に回路パターン(5)(予想出力 12mA、6V)のモジュー ル化によるデモパネルの作製を試みた。しかし、安定したデバイス性能を発現するまでに 至っておらず、次年度は作製条件の検討、特に有機薄膜の塗布技術の工夫が必要である。 第4章 本論-(3)高性能n型材料の低コスト製造技術の確立

<u>中間体(C60</u>0)の量産について

分取用 HPLC 装置によって nanom spectra B200 (フロンティアカーボン社) から C₆₀O を抽出し、n 型材料検討のためのフラーレン誘導体合成の共通原料とした。



図4-1.フラーレン系n型半導体分取用 HPLC の装置構成

本研究開発で検討したフラーレン酸化物製造プロセスの効率化により、粗原料(B200) 58.6gから C₆₀O を 16.3g(収率 27.8%)単離・精製することを可能にし、従来法に対し て製造コストの 20%削減を達成した。

インドリノ型フラーレン誘導体合成の高純度化



Scheme 4-1.

酸化フラーレン (C₆₀O) と 2-メチルー5-エトキシアニリンとの反応生成物からカラ ム精製により得た 72%純度のインドリノ型フラーレン誘導体(3)、約 30 mg を再カラムに より高純度化を行なった。粗生成物 30 mg を CS₂ 2ml に溶解させ、展開溶媒を *n*-Hexane から *n*-Hexane / Toluene(3/1~1/1)混合液へ移行しながらカラム精製を行った。*n*-Hexane で少量の C₆₀が溶出された後、n-Hexane / Toluene(3/1~1/1)混合溶媒で純度 87 %のインドリノ型フラーレン誘導体(1)を 25 mg 得た。

本研究開発では、C60Oを原料とする高効率合成法が各種インドリ型フラーレン誘導体に も適応可能であることを確認し、高性能n型半導体の低コスト製造に必要な要素技術を確 立した。

参考文献・引用文献

- 1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Cuel, R.F.Smalley *Nature*1985,318,162
- 2. W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos, Donald R. Huffman, Nature, 347,354(1990)
- Qingshan Xie, Eduardo Ptrez-Cordero, and Luis Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3978
- Charles N. McEwen, Richard G. McKay, and Barbara S. Larsen, J. Am. Chem. Soc, 114, 4412(1992)
- 5. Y. Numata, J. Kawashima, Y. Tajima, Chem.Letter., 37, 1018(2008)
- 6. Y. Shigemitsu, M. Kaneko, Y. Tajima, K. Takeuchi, *Chem.Letter*, 33, 1604(2008)
- 7. C. W. Tang. Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)
- 8. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl Science, 258, 1474(1992)
- Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupre, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses 1, Mario Leclerc, Kwanghee Lee and Alan J. Heeger *Nature Photonics* 3, 297 (2009)
- Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, YueWu, Gang Li, *Nature Photonics*, 3, 649 (2009)
- 11. 田島右副, 太陽エネルギー, 30, 17, 200412.
- 12. Y. Numata, J. Kawashima, Y. Tajima, ECS Transactions, 16, 33 (2009)
- , R. C. Haddon, L. E. Brus, Krishnan Raghavachari Chem. Phys. Letters, 125, 459 (1986)
- 14. R. C. Haddon Acc. Chem. Res. 1992, 25, 127
- Austris Puplovskis, Janis. Kacens, Ojars. Neilands, Tetrahedron Lett., 38, (2), 285-288 (1997)
- By Pavel A. Troshin, Harald Hoppe, Joachim Renz, Martin Egginger, Julia Yu. Mayorova, Andrey E. et al, Adv. Funct. Mater., 19, 779 (2009)