

導電性高分子ナノファイバを用いた光起電力素子の開発

Fabrication of organic photovoltaic device using conductive polymer nanofibers

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 助教 山下 兼一

The Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology,

Kenichi Yamashita

1. はじめに

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇、原発問題などによりクリーンで再生可能なエネルギーが必要とされている。その中でも太陽光発電は、地球温暖化の原因の一つである二酸化炭素を排出せず、半永久的に枯渇の心配がない太陽光を利用するので有力視されている。現在主流として用いられている Si 半導体太陽電池は、作製時に大掛かりな装置と多量のエネルギーを使用するために高コストとなることや、環境への負荷が大きいこと、また屋根に設置する際の重量などが問題となっている。そうした中で、有機薄膜太陽電池は低コスト、軽量、大面積化が可能であり、次世代型太陽電池として注目されている^[1]。このタイプの太陽電池は、形状フレキシビリティという特長を持つ有機材料を使用しているため、印刷に用いられるウェットプロセスやロールツーロール法のような方法で製造可能である。そのため、Si 系太陽電池に求められているような高効率ではなく、10% 程度の到達を目指して研究が進められている。

有機半導体では、光吸収により生成された励起子の移動距離（励起子拡散長）が非常に短く、励起子の失活が非常に早いため、内部量子効率の低下を招いていた。そこで提案されたのがドナーとアクセプタをランダムに混ぜ込むバルクヘテロ構造という概念である^[2,3]。これを用いることでドナー／アクセプタ界面積が向上し、エネルギー変換効率の劇的な向上に至った。しかしながら形成される構造自体がランダムであるため、生成されたキャリアの再結合損失が懸念されている。この改善のためにはナノスケー

ルで制御されたヘテロ界面の形成が必要であると指摘されている。このような構造の実現を目的として、酸化チタンナノチューブや酸化亜鉛のナノロッドを、生成されたキャリアを電極まで到達させるためのパスとして利用している例もある^[4,5]。

本研究では、バルクヘテロ構造にも用いられる導電性高分子材料のナノファイバをエレクトロスピンニング法により作製し、それを用いてヘテロ界面の形成を行うことで、半人工的に制御された有機ナノヘテロ構造を作製した。またそれを光起電力素子としてデバイス化し、電気的特性の評価を行った。得られた結果より、ナノヘテロ構造を制御して形成させることの有用性を調べ、有機薄膜太陽電池の高効率化に有用な情報を得ることを目的とした。

2. 素子作製

エレクトロスピンニング法は静電気力を利用した紡糸法である。溶融させた状態のポリマーを、細いガラス管などから電場を利用して引き出すことで繊維化するもので、効率よくきわめて細い繊維が形成可能である^[6]。本研究では、共同研究者である京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻の小滝准教授と連携し、導電性高分子材料ポリチオフェン誘導体である Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) をエレクトロスピンニング法によりナノファイバ化した。P3HT の分子構造を図 1 に示す。この材料は有機薄膜太陽電池の分野においてドナー材料として広く使われているものである。

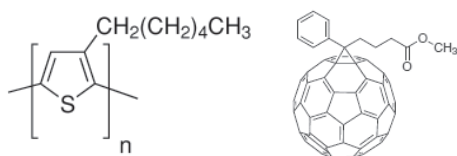


図1 P3HT (左) と PCBM (右) の分子構造

P3HTのエレクトロスピンニング法による詳しい紡糸手順について述べる。合成により得たP3HTを溶液濃度10-12wt%となるようにクロロホルム溶媒に溶かす。その高分子溶液を用いてエレクトロスピンニング法によりファイバを作製し、回転型ディスクコレクターで収集した。ちなみに内径10 μm ガラス針、巻き取り速度240 m/min、印加電圧18 kV、紡糸距離3 cmの条件で作製した。作製したP3HTナノファイバの光学顕微鏡画像を図2に示す。平均繊維径は42 $^{\circ}\text{C}$ 合成時には950 nm、0 $^{\circ}\text{C}$ 合成時には680 nmであり、いずれの場合も1 μm 以下のサイズでファイバが作製できた。このP3HTナノファイバ1本の導電率は、42 $^{\circ}\text{C}$ 合成時には2700 S/m、0 $^{\circ}\text{C}$ 合成時には7800 S/mであった。この値は膜状にキャストした場合と比較すると100倍以上であることが分かっている。ファイバ化による導電性の向上は、延伸によるP3HT結晶配向性の向上によるものであると考えられている。

このように作製したP3HTナノファイバをドナー材料に用い、その間隙にアクセプタ材料を充填させることでナノヘテロ構造の形成を行う。ここで、アクセプタ材料としてはフルーレン誘導体である[6,6]-Phenyl C61 butyric acid



図2 エレクトロスピンニング法により紡糸したP3HTナノファイバの光学顕微鏡像

methyl ester (PCBM) を用いた。P3HTとPCBMは有機薄膜太陽電池の分野で一般的に使われる組み合わせである。PCBMの分子構造を図1に示す。このようなヘテロ構造を作製する際に重要なことは、PCBMに可溶でP3HTには不溶な溶媒を用いることである。この条件を満たす溶媒として、本研究ではN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタンの4種類を検討した。作製した結果のSEM像を図3に示す。ジメチルアセトアミド及びジメチルホルムアミドを用いた場合はPCBMの析出が見られる。一方、ジクロロエタンとジクロロメタンの場合にはPCBMの析出が見られず、P3HTナノファイバの間隙を充填できていることが分かる。この違いは溶媒の揮発速度に原因があると考えており、沸点が比較的高いジメチルアセトアミドとジメチルホルムアミドではPCBMの凝集が起こり易いようである。ちなみに、沸点がもっとも低い(40 $^{\circ}\text{C}$)のジクロロメタンでは、減圧とすることによりさらに揮発速度を高めており、高濃度のPCBMでも析出を防ぐことに成功した。

次にP3HTナノファイバ/PCBM膜を光電変換層とした光起電力型デバイスの作製方法について述べる。まず、ITOがコーティングされたガラス基板をアセトンで5分間、エタノー

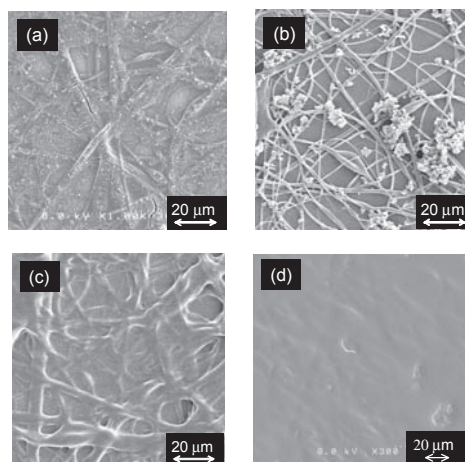


図3 P3HTナノファイバ/PCBM膜の表面SEM像 溶媒：(a)ジメチルアセトアミド、(b)ジメチルホルムアミド、(c)ジクロロエタン、(d)ジクロロメタン

ルで5分間超音波洗浄する。その上に正孔輸送層の役割を果たす PEDOT:PSS をスピンコートする。さらに、先に述べた方法により、P3HT ナノファイバをエレクトロスピンニング法により紡糸し、PCBM によりパッキングする。最後に金属電極である Al を真空蒸着する。図4に、素子の模式図を示す。有効素子面積は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ である。

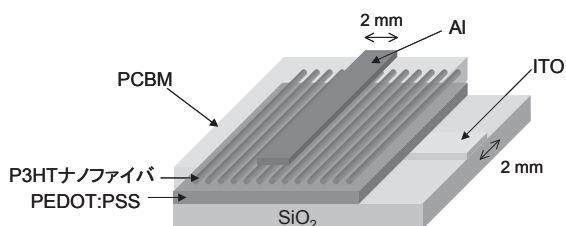


図4 光起電力素子構造

3. 電流電圧特性評価

光源にソーラシミュレータ (SAN-EI ELECTRIC 社製 XES-40SI) (AM1.5G 入射光量 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) を用い、暗時及び光照射時の電流電圧特性を測定した。測定の際、サンプルは真空チャンバー内に設置した。典型的な測定結果を図4に示す。光照射を行うことで、開放電圧 0.42V 及び値はやや小さいが短絡電流 ($5.7\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$) も発生していることが分かる。通常バルクヘテロ接合型素子と比較すると、寄生抵抗成分、特に直列抵抗の影響がまだまだ大きいと思われるが、P3HT ナノファイバ/PCBM ヘテロ構造により光起電力効果が発現することが示された。

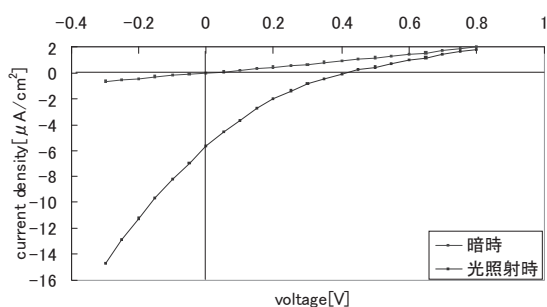


図5 P3HT ナノファイバ/PCBM ヘテロ構造を有した素子の電流密度-電圧特性

図3では、PCBM を塗布する際の溶媒として1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタンの2種類では比較的理想的なドナー/アクセプタ界面ができることを示したが、溶媒やキャスト回数など様々な塗布条件によってPCBMの充填度が大きく左右されることが分かった。そこで、光学顕微鏡の観察結果も含めてサンプル中でのPCBM充填度を判断し、それがデバイスの電気的特性にどのような影響を与えるかについて調べた。表1に開放電圧 V_{oc} 、短絡電流 J_{sc} 、直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} の各パラメータ比較を示す。充填度高及び充填度低とは、溶媒にジクロロメタン及びジクロロエタンを用いた平均的なプロセス条件により得られる程度を示している。この結果よりまず、充填度を高くすることによって V_{oc} が明らかに大きくなっていることが分かる。これは、ドナー/アクセプタ界面が十分に形成され、電流のリークパス形成が抑えられていることを意味している。このことは同表の R_{sh} が比較的大きくなっていることから分かる。その一方で、短絡電流値は低い値となっている。これは充填度を高くすることによって、PCBMの膜厚が厚くなり直列抵抗成分として働き、結果的に電流値の低下につながっていることを意味する。実際、このサンプルでは R_s が高くなっている。ナノファイバの導電性の測定結果及びバルクヘテロ接合型素子に関するこれまでの研究結果より、P3HT ナノファイバ中での正孔の移動度はある程度高いと考えられる。一方、PCBM に関しては、その電子移動度はまだ不明な部分が多いとされている。すなわち、n型領域に相当するPCBMの充填度が高くなると、電子がAl電極まで到達することができず、結果的に電流値の低下につながっていると推測できる。反対に充填度が低

表1 PCBM 充填度の違いによる素子パラメータの変化

PCBM 充填度	$V_{oc}[\text{V}]$	$J_{sc}[\text{mA}/\text{cm}^2]$	$R_{sh}[\text{k}\ \Omega]$	$R_s[\text{k}\ \Omega]$
高	0.71	3.2×10^{-3}	2.1×10^3	3.7×10^2
中	0.41	5.7×10^{-3}	2.5×10^2	4.4×10^3
低	0.13	1.2×10^{-1}	4.1	0.36

い場合は、高い場合と比べてドナーアクセプタ界面の形成が不十分であるため開放電圧が小さく、直列抵抗成分が小さいため短絡電流密度が大きくなったと考えられる。

次に、P3HT ナノファイバの直径の違いによる電流電圧特性の変化を図6に示す。これより、開放電圧はほとんど変わらないが、短絡電流密度に大きな違いが出ていることが分かる。この要因は二つあり、一つはファイバの繊維径の微細化によりファイバを高密度化出来たことでドナーアクセプタ界面積が増加したことにある。もう一つはファイバ自体の導電率の向上である。P3HTはファイバ化することで分子配向性、結晶化度が上がり、キャリアの移動度を向上させることができる。その結果、導電率が向上して正孔の輸送効率が上がり、光電流密度が向上したと考えられる。ファイバの繊維径を950nm → 680nm にすることで、導電率が2700S/m → 7800S/m と3倍近くまで向上することがわかっている。

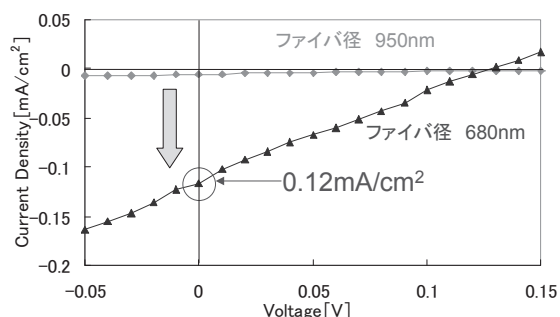


図6 P3HT ナノファイバの直径の違いによる光起電力特性の変化

ここで、この光電流値をバルクヘテロ接合構造の結果と比較しながら考察していく。そもそもバルクヘテロ構造とは、ドナー／アクセプタ界面が約数十 nm サイズのドメインで構成されているため非常に大きなドナー／アクセプタ界面積を持っている。そのため、生成されるキャリアが比較的多く、光電流密度も高い。一般的なバルクヘテロ構造で短絡電流密度は約10mA/cm²程度である。それに対し、今回作製したP3HT ナノファイバの繊維径は約680nmであるため、バルクヘテロ接合構造のドメインサイズと比較して非常

に大きい。もし、ファイバ径を10nm程度まで微細化できたと仮定すると、ファイバをさらに高密度化でき、ドナー／アクセプタ界面積を向上させることができる。また、それと同時にファイバの導電率が向上し、正孔の輸送効率が格段に上がることが見込まれる。すると光電流密度は2桁～3桁程度向上し、バルクヘテロ接合構造に匹敵する値になることから、今回得られた0.12 mA/cm²という光電流密度はそれなりに大きい値であると考えられることもできる。

4. まとめ

本研究では、バルクヘテロ接合型太陽電池には存在しない概念である、生成キャリアの伝導パス確保の手段として、導電性高分子材料をエレクトロスピンニング法によりナノファイバ化し、伝導パスの媒体として機能させることを目的とした。まず、共同研究グループである小滝研究室の協力を仰ぎ、エレクトロスピンニング法によりP3HT ナノファイバを作製した。その結果、繊維径が数百 nm のファイバが高密度に作製できた。次に作製したP3HT ナノファイバをドナー材料に用い、アクセプタ材料PCBMとの有機ナノヘテロ構造の形成を行った。その結果、キャストの際の溶媒に1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタンを用いることで、理想的なドナー／アクセプタ界面を形成することができた。この有機ヘテロ構造をデバイス化して電流電圧特性を測定したところ、光起電圧および光起電流を観測することができた。今後の課題として、ファイバ径の微細化が必要であるとは考えられるが、制御された有機ナノヘテロ構造作製の手段の一つとして、導電性高分子のナノファイバ化が有効であることが示唆された。

謝辞

本研究は京都工芸繊維大学大学院電子システム工学専攻の前田辰弥氏との共同研究であります。また、本研究を遂行するにあたり、導電性高分子ナノファイバの作製に関して多大な協力をいただいた京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻の小滝雅也准教授、日下部洋平

氏、藤田昌幸氏に深く感謝致します。また、本研究を援助して頂いた財団法人近畿地方発明センターに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] C. Brabec, et al., *Organic Photovoltaics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- [2] M. Hiramoto, et al., *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- [3] N. S. Sariciftci, et al., *Science* **258**, 1474 (1992).
- [4] K. Takanezawa, et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 7218 (2007).
- [5] G. K. Mor, et al, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152111 (2007).
- [6] K. H. K. Chan, T. Yamao, M. Kotaki, and S.

Hotta: *Synth Met.* **160**, 2587 (2010).

研究成果発表

1. 前田、山下他、第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011 年 3 月。
2. K. Yamashita, T. Maeda, Y. Kusakabe, and M. Kotaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 080204 (2011).
3. 前田、山下他、第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月。
4. K. Yamashita, T. Maeda, Y. Kusakabe, and M. Kotaki, *European Conference on Molecular Electronics*, (P-049), Barcelona, Spain, Sep., 2011.
5. 前田、山下他、電子情報通信学会 IPDA 研究会、古河電工逗子保養所、2012 年 2 月。