伸縮性と耐久性を有する超薄膜有機太陽電池の特徴と発電性能

福田 憲二郎¹, 染谷 隆夫^{1,2}

¹理化学研究所(〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1)

²東京大学(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

Ultra-Thin Organic Solar Cells with Excellent Stretchability and Durability

Kenjiro FUKUDA¹ and Takao SOMEYA^{1,2}

¹RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama, 351-0198

²The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo, 113-8656

(Received December 4, 2018)

In recent years, highly flexible solar cells have been gathering great interest as a power source for operating wearable and/or on-skin electronic devices which are necessary technologies for the Internet of things (IoT) society. By adapting such flexible solar cells, wearable and on-skin devices can be free from the troubles of replacement of batteries and contact problems of external wirings. In this paper, our approaches for ultra-thin organic solar cells will be introduced with three important keywords, namely "high power conversion efficiencies", "stretchability/flexibility" and "robustness against the environmental conditions".

Key Words: Organic solar cells, Flexibility, Stretchability, Conformability

1. はじめに

近年、柔軟性の高い太陽電池は、もののインターネット (IoT) 社会を支えるウェアラブルエレクトロニクスや皮膚直接貼り付け型デバイスなどを駆動するための電源として大きな期待を集めている^{1,2)}。柔軟性の高い太陽電池を衣服などへ貼り付けることで、バッテリーの交換・配線の問題などの煩わしさから開放されたウェアラブルデバイスが実現可能になる。

本稿では、上記ウェアラブルエレクトロニクス用の新しい太陽電池を実現するために重要3つのキーワード、すなわち「高いエネルギー変換効率」、「伸縮性・柔軟性」、「環境に対する耐久性」、を実現するための著者らのアプローチを紹介する。

2. 機械的安定性の改善

2.1 曲げ剛性

衣服や肌などの複雑な表面上にエレクトロニクスを実装させる際に、「柔らかさ」が非常に重要なターゲットとなる。この「柔らかさ」を決定する重要なパラメーターとして、曲げ剛性 (Flexural rigidity) がある。フィルムなど平たい板材を想定した際の Flexural rigidity の定義は下記の通りである³⁾。

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \quad (1)$$

ここで、 E : ヤング率, t : フィルムの膜厚, ν : ポアソン比である。この数式で非常に重要なことは、フィルムの膜厚を小さくすることで、Flexural rigidity も小さくなり、その結果フィルムが曲がりやすくなるということである。人体の組織で例えば皮膚のヤング率は100 kPa程度であるのに対し、フレキシブル電子デバイスに使用される、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) を代表とするプラスチックフィルムは1 GPaのオーダーであり、両者には 10^4 以上の非常に大きな差が存在する。このようなヤング率の著しく異なる物質同士でも、フィルムの膜厚を極端に薄くすることで追従しやすい状態を実現することが可能となる。実際、厚さ2.5 μm 程度の非常に薄いエレクトロニクスを利用することで、脳のような深いシワを持つ・柔らかい対象の表面に密着することが可能となるということが報告されている⁴⁾。

2.2 歪み中間位置

フレキシブルエレクトロニクスの機械的柔軟性を向上させる重要なアイデアに「素子をひずみ中間位置 (Neutral strain position) に配置する」というものがある。ひずみ中

間位置とは、曲げひずみをフィルムに印加した際に、圧縮ひずみと引張りひずみがお互いにキャンセルしあって、歪がゼロになる面のことを指す⁵⁾。n枚のフィルムレイヤからなる多層構造のひずみ中間位置は以下の式によって与えられる⁶⁾。

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n E_i t_i \left[\sum_{j=1}^i t_j - \frac{t_i}{2} \right]}{\sum_{i=1}^n E_i t_i} \quad (2)$$

この式を利用し、ひずみ中間位置に電子デバイスを配置することで、有機半導体を用いたデバイスで限界曲げ半径10 μm 以下という「くしゃくしゃにしても壊れない」エレクトロニクスが可能となる⁷⁾。

2.3 伸縮性の付与

伸縮性を有する材料だけを用いてエレクトロニクスを形成することで「本質的に」伸縮性のあるエレクトロニクスは実現可能であり、トランジスタなどでは実際の報告例もある⁸⁾。しかし太陽電池を構成する全ての層を本質的に伸縮性のある材料のみを使用する、というアプローチでは、エネルギー変換効率といったデバイスの性能や安定性を犠牲にしてしまう。代替的なアプローチとしては構造の工夫による伸縮性の付与であり、代表的なものが非常に薄いエレクトロニクスフィルムをゴムに貼り付けたバックリング構造である。予め引張りひずみを加えたゴムに厚さ数 μm のフィルムを載せ、ゴムのひずみを緩和させた場合、アコーディオンのようなバックリング構造がフィルムに形成される。この際フィルムは折り畳まれたような形になり、局所的な曲率半径は10 μm を下回る。前節で述べたように、非常に薄いフィルムを用い、エレクトロニクスをひずみ中間位置に配置した場合、限界曲げ半径は10 μm 以下となるため、このような極端な条件であっても有機エレクトロニクスは壊れることがないため、「伸縮性」をエレクトロニクスに付与することも可能となる。

3. 超薄型有機太陽電池の効率向上と安定性改善

3.1 デバイス構造及び材料

我々の超薄型有機太陽電池の断面構造図をFig. 1に示す。最大の特徴は厚さ1 μm 程度の高分子フィルムを基板として使用していることである。基板フィルムを支持体となるガラス上に平滑に形成する技術を確認することで、通常の有機太陽電池とほぼ同様のプロセスを使用し

Fig. 1 Schematic illustration for an ultra-thin organic solar cell.

て素子を形成することが可能となった。また、封止膜にも基板と同様、厚さ1 μm の高分子材料を使用しており、全体としての素子膜厚は約3 μm である。基板材料に使用しているポリマーはパリレン (KISCO, diX-SR) や、透明ポリイミド (三井化学, ECRIOS[®]) である。

3.2 エネルギー変換効率

超薄型有機太陽電池のエネルギー変換効率 (Power conversion efficiency: PCE) を向上させるプロセスとしては、基本的にはガラス基板を用いた時と同様に、活性層材料や電荷注入層の改良が重要なポイントとなる。それに加えて、我々は基板の耐熱性がPCE向上に重要な役割を担っているということを見出した。例えば基板にパリレンを用い、活性層材料に加熱しながらのスピンコートが必要とするquaterthiopheneとnaphtho [1,2-c:5,6-c'] bis [1,2,5] thiadiazoleを用いたドナー・アクセプター型ブレンドポリマー (PNTz4T)⁹⁾ を使用した際の特性は、ガラス基板と超薄型基板とで大きな差が現れた (Fig. 2(a))。ガラス基板上では最大PCEは9.8%であったのに対し、超薄型基板上では7.9%の値しか得られなかった¹⁰⁾。一方、基板に耐熱性に優れた透明ポリイミドを使用し、活性層に耐熱性に優れ、かつ室温でのスピンコート成膜が可能な poly [4,8-bis (5- (2-ethylhexyl) thiophen-2-yl) benzo [1,2-b;4,5-b'] dithiophene -2,6-diyl-alt-(4-octyl-3-

Fig. 2 J-V characteristics of (a) PNTz4T solar-cells on parylene substrate, and (b) PBDTTT-OFT solar cells on transparent polyimide substrate. Dashed lines represent reference cell performances on rigid glass substrates. Insets are chemical structures of active layers used.

fluorothieno [3,4-b] thiophene)-2-carboxylate-2-6-diyl] (PBDTTT-OFT)を使用すると、ガラス基板上で9.7%、超薄型太陽電池で10.0%というPCEをそれぞれ示し、超薄型有機太陽電池がガラス基板上に匹敵する性能を達成することに成功した¹¹⁾。

基板・活性層材料の違いがPCEに与える影響についてはまだ確証のあるデータは取れていないが、一つの大きな理由に、加熱によるプラスチックフィルムの変形が挙げられると考えられる。ポリレンは比較的玻璃転移点が100℃以下と予想される結果が過去に報告されており¹²⁾、加熱を伴う有機太陽電池のプロセスで基板が流動的になると基板上に形成した各層が変形してしまうため、ガラスと同等の程度の性能を達成することが困難である。一方で耐熱性の高い基板を利用し室温で活性層を形成することで、熱による上記の劣化要因を排除し、ガラス基板と同等の性能を達成することが可能となった。

3.3 伸縮性と水安定性

2.3節で述べた引張りずみを印加したゴムに超薄型有機太陽電池を載せて伸縮性を付与するというアプローチを更に改良し、2枚のゴムでサンドイッチするというアイデアを着想した(Fig. 3)。これによって伸縮性と水安

Fig. 3 Schematic illustration of double-elastomer coated stretchable solar cells.

Fig. 4 (a) Picture sequence of the formation of double-side-coated OPVs when the elastomer is relaxed. (b) Cyclic compression test with water exposure. The OPVs are exposed to water between each compression cycle. Open circles and open squares represent the change of PCE without and with water exposure, respectively.

定性を同時に満たす有機太陽電池が実現された。実際、50%の伸縮サイクル試験を水滴の有無によって比較し、PCEの変化が水滴の有無にほとんど影響を受けないことを見出した(Fig. 4)。これらの知見は超薄型有機太陽電池が「洗濯可能」な安定性を持てることを示唆しており、特にウェアラブルデバイス用途に非常に重要な結果である。

3.4 熱安定性

3.2節で述べた透明ポリイミドを基板として使用し、PBDTTT-OFTを活性層に利用した超薄型有機太陽電池は、耐熱性に優れているというもう一つの重要な結果を

Fig. 5 Short-time thermal stability comparison between OPVs with PBDTTT-OFT:PC71BM and PBDTTT-EFT:PC71BM blends, with the same device structure and heat-treated in ambient air.

Fig. 6 (a) Photograph of an ultra-thin organic solar cell module adhered on textile after the instant hot-melt process. (b) J-V characteristics of the solar cell before and after the hot-melt process, showing no electrical degradation.

示した。これは耐熱性の高い基板を利用したことによる基板の熱膨張の抑制と、活性層自身の優れた耐熱性の効果によるものである。実際に、PBDTTT-OFTとよく似た構造を有するpoly [4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo [1,2-b;4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl- alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl](PBDTTT-EFT)を比較として使用し、加熱後のPCEの変化を測定したところ(Fig. 5)、PBDTTT-EFTを使用した太陽電池は100℃の加熱後にPCEが8.5%から7.0%に低下(減少率18%)したのに対し、PBDTTT-OFTを使用した太陽電池は同じ条件でPCEが9.4%を保持した(減少率1%以下)。このように100℃程度の加熱によっても全く特性が変化しない特徴によって、ホットメルトによる衣服貼付けプロセスが実現可能となる(Fig. 6)。ポリウレタンをメルトフィルムとして使用し、120℃、30秒のホットメルト条件で超薄型太陽電池をポリエステルまたは綿の布地に貼りつけたあとでも(Fig. 6a)、PCEの劣化はわずか2%に抑えられていた。これらの結果は我々の超薄型太陽電池が衣服上で集積化され、ウェアラブルエレクトロニクス用の電源として十分に使用可能であることを示している。

4. まとめ

超薄型有機太陽電池が今後、工業化されるためには、効率の向上は重要なアプローチである。現在、ガラス基板上での有機太陽電池の性能は14%を超えており¹³⁾、また鉛を用いないペロブスカイト太陽電池のPCEが9%を超えるなど¹⁴⁾、材料の持つポテンシャルは年々着実に進歩している。超薄型の基板を使用して、これらの最先端の値にどこまで近づけることができるかが、今後の重要なアプローチとなる。一方、基板や封止膜を薄くして柔軟性を上げることと安定性の向上はトレードオフ関係になっており、全体の厚さを薄くしながらいかに長期間安定的に連続駆動をするような素子を実現するかが、単純な効率向上よりも重要な課題として存在する。

これらの課題を一つ一つ克服することで、将来のIoT向け電源としての超薄型太陽電池の実現への道筋が少しずつ切り拓けていくであろう。

謝 辞

本研究の一部はJSTさきがけ(課題番号JPMJPR1428)、JST ERATO(課題番号JPMJER1105)の支援を受けて行われた。透明ポリイミドは三井化学株式会社より、PBDTTT-OFTは東レ株式会社よりそれぞれ提供を受けたものである。

参考文献

- 1) M. Kaltenbrunner, G. Adam, E.D. Głowacki, M. Drack, R. Schwödiauer, L. Leonat, D. H. Apaydin, H. Groiss, M. C. Scharber, M.S. White, *et al*: *Nat. Mater.* **14**, 1032 (2015).
- 2) M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer: *Nat. Commun.* **3**, 770 (2012).
- 3) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Theory of Elasticity*, Vol. 7 (3rd ed.). Butterworth-Heinemann. p. 42 (1986).
- 4) D.-H. Kim, J. Viventi, J. J. Amsden, J. Xiao, L. Vigeland, Y.-S. Kim, J. A. Blanco, B. Panilaitis, E. S. Frechette, D. Contreras, *et al*: *Nat. Mater.* **9** (2010) 511.
- 5) T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya: *Nat. Mater.* **9** (2010) 1015.
- 6) D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers: *Science*. **320** (2008) 507.
- 7) M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, *et al*: *Nature* **499** (2013) 458.
- 8) S. Wang, J. Xu, W. Wang, G.-J. N. Wang, R. Rastak, F. Molina-Lopez, J. W. Chung, S. Niu, V. R. Feig, J. Lopez, *et al*: *Nature* **555** (2018) 83.
- 9) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, and H. Murata: *Nat. Photonics* **9** (2015) 403.
- 10) H. Jinno, K. Fukuda, X. Xu, S. Park, Y. Suzuki, M. Koizumi, T. Yokota, I. Osaka, K. Takimiya, and T. Someya: *Nat. Energy* **2** (2017) 780.
- 11) X. Xu, K. Fukuda, A. Karki, S. Park, H. Kimura, H. Jinno, N. Watanabe, S. Yamamoto, S. Shimomura, D. Kitazawa, *et al*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115** (2018) 4589.
- 12) K. Fukuda, T. Suzuki, D. Kumaki, and S. Tokito: *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **209** (2012) 2073.
- 13) S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou: *Adv. Mater.* **30** (2018) 1800868.
- 14) F. Wang, X. Jiang, H. Chen, Y. Shang, H. Liu, J. Wei, W. Zhou, H. He, W. Liu, and Z. Ning: *Joule* doi: 10.1016/j.joule.2018.09.012.