

有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた電極形成技術の確立

Control of electrical properties at molecule/electrode interfaces for high-efficient organic thin-film photovoltaic cells

研究代表者 筑波大学大学院数理物質科学研究科 講師 櫻井岳暁

Assistant Professor, Institute of Applied Physics,
University of Tsukuba, Takeaki SAKURAI

要旨

太陽電池の生産量は、2030年には現在の数十倍程度の規模まで増大することが予想されており、安価で高効率、大面積加工の容易な太陽電池材料の開発が求められている。中でも炭素が主成分である有機材料に関しては、現在流通しているシリコンや銅化合物（CuInSe系太陽電池）を用いた太陽電池材料と比較して、安価で塗布製膜できるという利点があり注目を集めている。ただし、有機薄膜太陽電池は他の太陽電池と比較すると直列抵抗が大きく、エネルギー変換効率が5%程度と低いのが問題視されている。本研究では、有機薄膜太陽電池の電極/分子接合部に着目し、原子レベルでの電極-分子間相互作用の分析、ならびに接合部の電子状態・構造制御技術の開発に取り組む。また、これらの研究により得られた成果を、有機薄膜太陽電池における接触抵抗の低減ならびに電極形成工程の要素技術として確立することを目指す。

The production of solar cells is expected to drastically increase over the next few decades, and the development of new materials and device structures is regarded as the main research subject with regard to future high-performance low-cost solar cells. Among several kinds of prospective materials, organic thin-film solar cells, in particular, are considered to be high potential materials with the advantage of low-cost production of possibly printable and flexible devices. However, these solar cells exhibit a high series resistance, which causes the devices to have a low efficiency. In order to improve their efficiencies, we study the molecule/electrode interface in organic thin-film solar cells because it dominates their contact resistance, open circuit voltage, and device performance. Our primary focus is on the analysis of electronic states and structural properties at the molecule/electrode interfaces. Our final aim is to establish the fundamental techniques of electrode formation processes in organic thin-film solar cells.

1. 研究目的

近年研究開発が急速に進展する有機薄膜太陽電池において、電極/分子接合界面の物性制御技術の開発は、デバイス特性の改善に向けた最重要課題の一つである。一方、この界面の電子・構造物性を制御するためには、原子レベルでの分子/電極間相互作用の理解が不可欠である。しかし、現状では界面相互作用の物理的解釈はほとんど進展しておらず、専らデバイスを用いた評価が先行している。以上の背景より、当研究は『有機半導体分子-電極間相互作用の理解と制御技術の開発』を目指した。さらに開発した界面制御技術を用

い有機薄膜太陽電池のデバイス特性の改善を試みた。

2. 研究経過

2-1 金属電極界面に形成する有機緩衝層の役割と太陽電池特性との相関

低分子系有機薄膜太陽電池の代表的なデバイス構造(図1)は、無機半導体材料を用いた太陽電池に酷似しており、正孔輸送層(p層：フタロシアニン)、電子輸送層(n層：C₆₀)、光電変換層(i層：H₂Pc:C₆₀混合膜)の三層からなる積層構造をとる。ただし、実際の太陽電池では、金属電極と電子輸送層の間に有機緩衝層

(例えば Bathocuproine (BCP): 図 1 参照) を挿入し、デバイス特性を向上させている。この有機緩衝層には、金属電極における励起子失活過程の抑制や接触抵抗を低減する効果があると報告されているが、その詳細な機構は明らかでない。そこで、当研究では紫外光電子分光 (UPS) の測定を行い、BCP/金属接合界面の電子構造 (図 2) を明らかにすることを旨とした。また、得られた結果を太陽電池特性と比較し、有機緩衝層 (BCP) の果たす役割を調べた。

図 3 に BCP/金属界面の HOMO 準位のエネルギー ($E_{\text{Fermi-HOMO}}$) ならびに真空準位のシフト (Δ) をプロットしたグラフを示す。これより、金属基板の仕事関数 ϕ_{Metal} が 4.4 eV より大きい Au, Cu 基板では、 ϕ_{Metal} が小さく

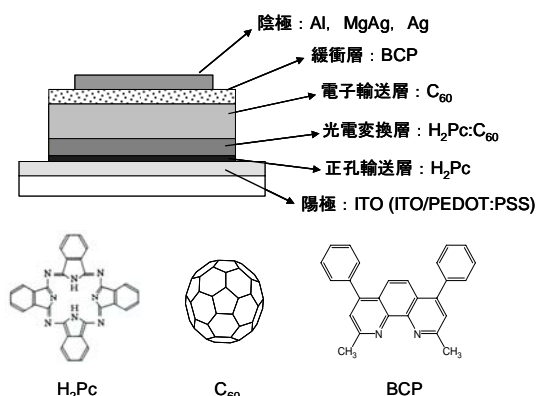


図 1. 代表的な有機薄膜太陽電池構造

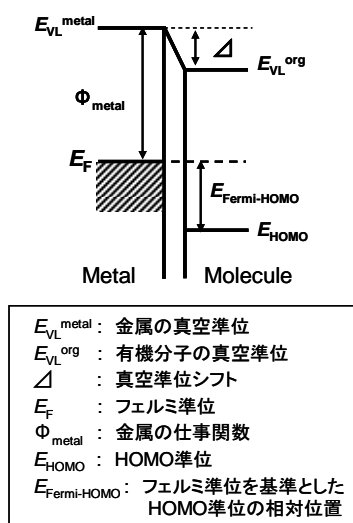


図 2. 有機/金属界面の電子構造

HOMO 準位の位置が徐々に深くなる (Δ が一定値を取る) 様子が明らかになった。一方、 ϕ_{Metal} が 4.4 eV より小さい Ag, Mg, Ca 基板上では、 ϕ_{Metal} の変化によらず HOMO 準位が $E_{\text{Fermi-HOMO}}=3.7$ eV に固定される (Δ が変化する) 様子が明らかになった。なお、 ϕ_{Metal} が 4.4 eV より小さな基板上では、接合界面に新たな準位 (界面準位) の形成が確認された。従って、界面準位への電子の蓄積により接合界面の電荷分布が変化し、電気二重層 Δ の変化が誘起されたと考えられる。一方、BCP の HOMO-LUMO 準位間のエネルギー差は約 3.5 eV である。従って、Ag, Mg, Ca 基板上では BCP の LUMO 準位が基板のフェルミ準位と同じエネルギー位置に存在し、この時、電極から BCP への電子注入障壁が存在しない『オーム性接触』が実現している様子が明らかになった。

続いて、太陽電池において電子の輸送が行

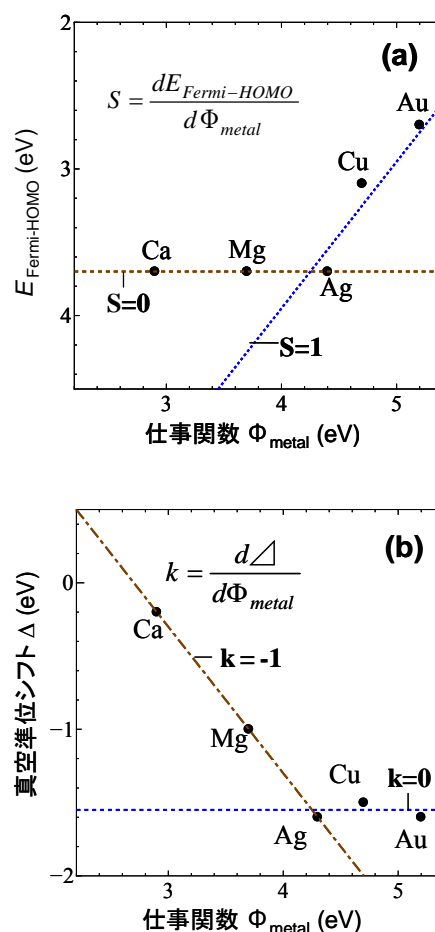


図 3. BCP/金属接合における金属基板の仕事関数 ϕ_{metal} と (a) HOMO 準位, (b) 真空準位シフト Δ の関係

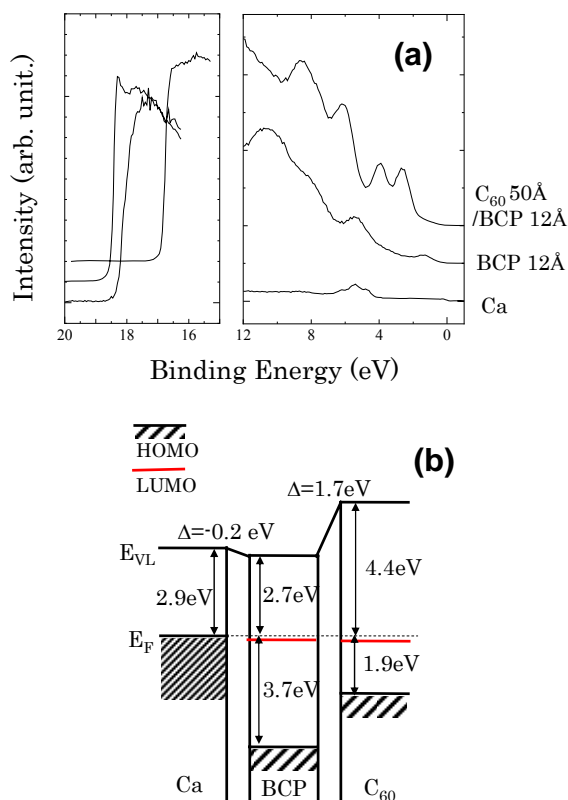


図4. C₆₀/BCP/Ca 接合系の(a)UPS スペクトル (b)エネルギー状態図

われる C₆₀/BCP/金属(Ca)接合について、電子構造を UPS を用いて観測した(図 4(a))。その結果、BCP/Ca 界面だけでなく C₆₀/BCP 界面においても、各分子の LUMO 準位がフェルミ準位の位置に固定される(エネルギー障壁が形成されない)様子が明らかになった(図 4(b))。これは、BCP 緩衝層の導入時にも、C₆₀から陰極まで電子をスムーズに抽出できることを示唆している。また、BCP 緩衝層には、電極材料の拡散防止や励起子失活過程の抑制だけでなく、電極と電子輸送層間のエネルギー接続状態を制御し、オーム性接触の形成を促す効果のあることが確認された。

以上のように、当研究では有機薄膜太陽電池の陰極界面で起こる複雑なエネルギー接続機構ならびに BCP 緩衝層の果たす役割を明らかにすることができた。

2-2 透明電極上に形成した有機緩衝層による太陽電池特性の改善

有機薄膜太陽電池は透明電極上に複数の有機層を形成しデバイス構造を作製する。この

ため、太陽電池における透明電極(陽極)と有機層からなる接合界面は、接触抵抗だけでなく、有機薄膜の結晶成長過程にも影響を及ぼす。特に、有機薄膜太陽電池には、直列抵抗を低減するための良質な結晶薄膜の作製技術が求められる。そこで、我々は『透明電極の界面制御による薄膜成長技術の開発と太陽電池特性の改善』に関する研究を行った。なお、当研究では、赤外光領域の光電変換材料として有望である鉛フタロシアニン(PbPc)に着目し、有機緩衝層の挿入効果に関して詳細を調べた。

図5に太陽電池構造(ITO/PEDOT:PSS(30nm)/有機緩衝層(5nm)/PbPc(30nm)/C₆₀(30nm)/BCP(10nm)/Ag)の電流-電圧特性、表1にデバイス特性(変換効率、直列抵抗)をそれぞれ示す。なお、有機緩衝層には、イオン化ポテンシャル(I_p)が PbPc とほぼ同等の H₂Pc, 6T, VOPc を選択した(図6)。図5より、有機緩衝層を挿入すると太陽電池特性が変化することがわかる。特に 6T, VOPc を挿入した場合、変換効率が 20~40%向上し、直列抵抗が数分の1に低減することが明らかになった。

図7に有機緩衝層 5nm 上に形成した PbPc 単層膜 100nm の X 線回折プロファイルを示す。有機緩衝層を挿入しなかった場合、または

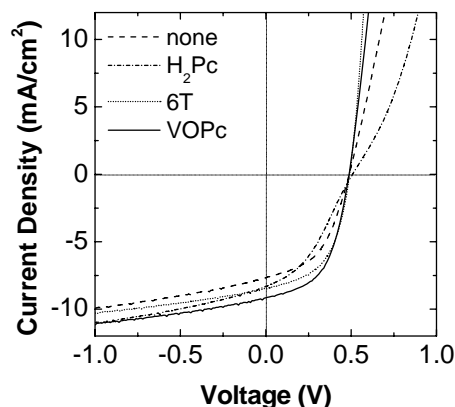


図5. PbPc/C₆₀ ヘテロ接合太陽電池の太陽電池特性 (有機緩衝層 H₂Pc, 6T, VOPc の挿入効果)

緩衝層	None	H ₂ Pc	6T	VOPc
変換効率(%)	1.8	1.6	2.2	2.4
直列抵抗(Ω)	11.8	16.1	2.0	5.6

表1. PbPc/C₆₀ ヘテロ接合太陽電池の太陽電池パラメータ (図5と共通、有機緩衝層依存性)

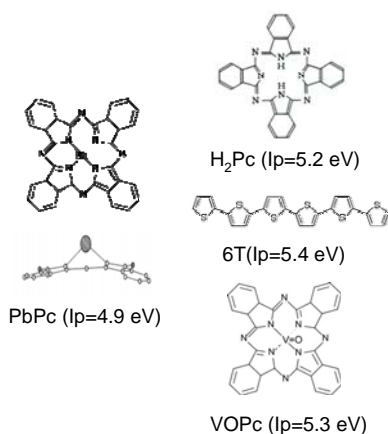


図 6. PbPc と有機緩衝層材料の分子構造

H₂Pc 緩衝層を挿入した場合、単斜晶(M(320)、M(420))の回折ピークが現れた。これに対し、VOPc もしくは 6T 緩衝層を挿入すると、三斜晶(T(100))の回折ピークが現れ、単斜晶の回折ピーク強度の減衰の様子が確認された。なお、PbPc は基板温度、蒸着速度により結晶構造が変化することが知られており、緩衝層の挿入による界面相互作用（表面エネルギー、格子定数）の制御によっても、薄膜全体の結晶構造が制御可能であることが示された。また、PbPc 系太陽電池では、三斜晶が薄膜に含まれた方が良好な特性を示す傾向があることが確認された。

図 8 に ITO/有機緩衝層(5nm)/PbPc(30nm)/C₆₀(30nm)/BCP(10nm)/Ag 構造の分光感度特性を示す。これより、有機緩衝層を挿入しない太陽電池では、単斜晶に由来する 750nm 近傍に感度を有することがわかる。これに対し、VOPc 緩衝層を挿入すると、750nm 近傍の感度に加え、三斜晶に由来する 900nm 近傍に新たに感度を有するようになり、短絡電流密度が増大することが明らかになった。以上のよ

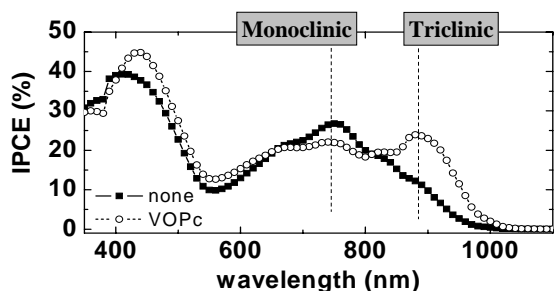


図 8. PbPc/C₆₀ 太陽電池の分光感度特性 (有機緩衝層：挿入なし、VoPc)

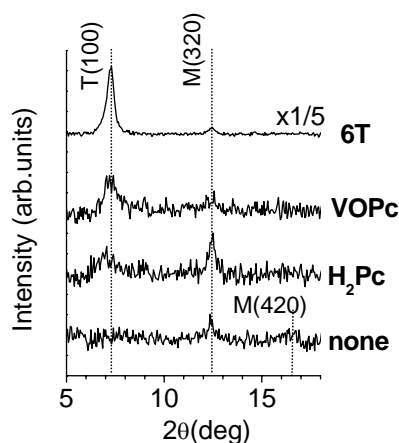


図 7. PbPc 薄膜(膜厚 100nm)/有機緩衝層(5nm)/glass 構造の X 線回折プロファイル (M:単斜晶, T:三斜晶)

うに、有機緩衝層を用いた結晶成長制御は、太陽電池の高効率化に有効であることが示された。

3. 研究成果

有機緩衝層には、金属電極や透明電極との接触状態を制御し、電子注入障壁を低減する、薄膜の成長過程を制御する等の役割があることを明らかにした。今後この手法を活かして有機薄膜太陽電池の高効率化を促すことは、十分可能である。

4. 今後の課題と発展

研究成果を汎用性の高い電極形成技術へと発展させるため、様々な分子を対象とした電極-分子間相互作用の系統的理解ならびに太陽電池特性との相関を明らかにする。さらに太陽電池に最適な電極形成法を確立し、将来的な有機太陽電池の実用化に向けた基礎を築くことを目指す。

5. 発表論文

“Orientation-controlled phthalocyanine-based photovoltaic cell formed on pentacene buffer layer”, T.Sakurai et al., *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **1**, 23-27 (2009).

(他、論文(査読有) 2 件、著書 1 件、国際会議発表 3 件、招待講演 3 件(国内 2 件、海外 1 件)) .