

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と捉えられている。一方、この界面での電子状態ならびに薄膜形成過程を自在に制御するためには、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)、電荷分離層(i層：H₂Pc:C₆₀混合膜)の三層からなるp-i-n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、その詳細な機構は未だ明らかでない。そこで、本研究は紫外光電子分光 (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。

UPS の測定は、シリコン基板上に超高真空槽内 ($< 5 \times 10^{-10}$ Torr) で清浄金属表面を蒸着形成し、その後 BCP を膜厚 4~100 Å 堆積させた試料について行った。金属材料には、Au, Cu, Ag, Mg, Ca, K を使用した。

図 2 に Au 上の BCP(a) と Ca 上の BCP(b) の UPS スペクトルを示す。これより、Au, Ca 上ともに BCP の膜厚が 50 Å 以上の時、BCP 本来の電子構造が出現することがわかる。しかし、Au 上とは異なり Ca 上の BCP では、接合界面のフェルミ準位近傍 (結合エネルギー 0 eV) に新たな準位 (界面準位) が観測された。なお、この界面準位は仕事関数が約 4.4 eV よりも小さな K, Ca, Mg, Ag を基板に用いた試料で観測され、一方 4.4 eV より大きな Au, Cu を用いた試料では観測されなかった。

図 3 に BCP を金属基板上に蒸着した時に観測される真空準位のシフト $\Delta (= \phi_{org} - \phi_{Metal})$ (図 3 挿入図参照) をプロットしたグラフを示す。なお、真空準位のシフトは、接合界面の電気二重層の形成により起こることが知られている。図 3 のグラフを見ると、仕事

関数 ϕ_{Metal} が 4.4 eV より大きな金属基板上では、 Δ が ϕ_{Metal} の変化に追従せず一定値を取るが、 ϕ_{Metal} が 4.4 eV より小さい場合、 Δ は ϕ_{Metal} の変化に追従し変化する様子が明らかになった。なお、 Δ が変化する領域 ($\phi_{Metal} < 4.4$ eV) の金属/BCP 接合では、界面準位が確認されている。従って、界面準位への電子の蓄積により接合界面での電荷分布が変化し、その結果、電気二重層や Δ の変化が起こることが明らかになった。さらに、BCP/金属接合界面の電子構造は、基板の仕事関数により支配されることが明らかになった。

続いて、図 2、図 3 に示した結果を用いて作成した金属/BCP 接合系のエネルギー状態図を図 4 に示す。これより、基板の仕事関数が小さくなると ϕ_{org} が小さくなり、同時に BCP の HOMO 準位のエネルギー位置が低くなる様子がわかる。一方、仕事関数が 4.4 eV より小さい Ag, Mg, Ca 上では、HOMO 準位

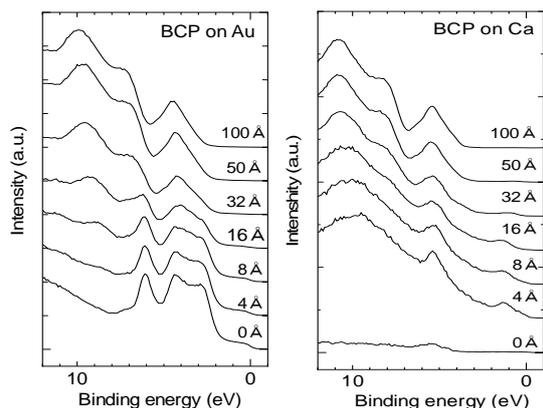


図 2. (a) BCP/Au (b) BCP/Ca 構造の UPS スペクトル (スペクトル横の数字は BCP の膜厚)

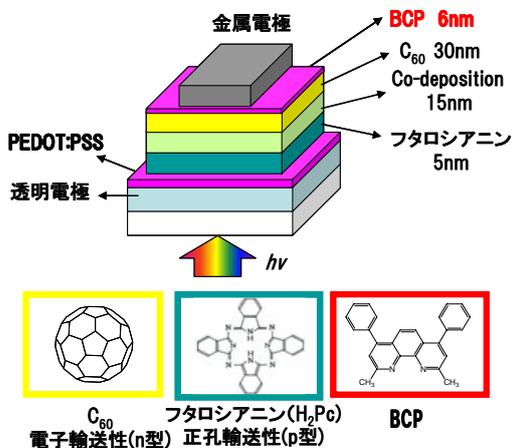


図 1. 代表的な有機薄膜太陽電池構造

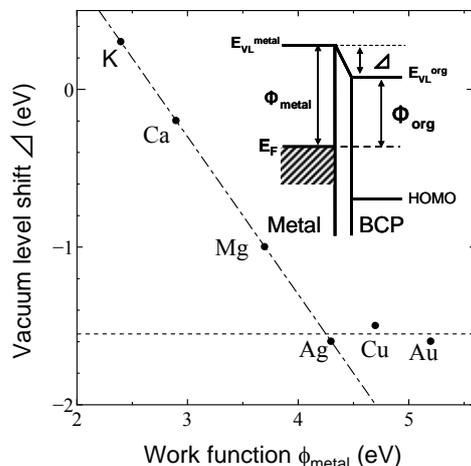


図 3. BCP/金属接合における金属基板の仕事関数 ϕ_{metal} と真空準位シフト Δ (挿入図) の関係

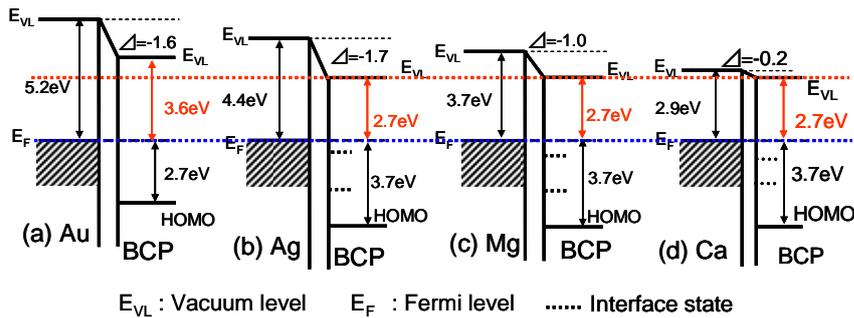


図 4. BCP/金属接合系のエネルギー状態図

(BCP) がフェルミ準位 (基板) から 3.7 eV 低いエネルギー位置に固定される様子が明らかになった。なお、BCP の HOMO-LUMO 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。また、この結果は、有機緩衝層(BCP)上に異種の金属材料(Mg, Ag 等)を電極として用いた場合でも、電極材料依存性が無く同等な太陽電池特性を示す結果とも対応している(豊島他、平成 17 年春季応用物理学会 29p-D-12)。

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、前節で取り扱った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ている。そこで、我々は本年度『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。中でも我々は、『有機緩衝層を用いた分子配向制御技術の開発』に注目し研究を進めた結果、ペンタセン緩衝層(図 5 挿入図参照)を ITO 透明電極と正孔輸送層フタロシアニン(H₂Pc: 図 1 参照)の間に挿入すると、H₂Pc の分子配向を制御可能であることを見出した。

図 5 に(i)H₂Pc(80nm)/ITO と(ii)H₂Pc(80nm)/pentacene(10nm)/ITO の X 線回折プロファイル(θ-2θ scan)を示す。これより、H₂Pc/ITO 構造

では H₂Pc の a 軸の格子間隔 26 Å に対応する (200), (400)ピークを確認した。これは、図 6(a)に示すように、H₂Pc の分子面が基板表面に対し垂直に配向している様子を示している。一方、ペンタセン緩衝層を挿入した H₂Pc/Pentacene/ITO 構造では、H₂Pc (200), (400)ピークは観測されず、新たに 2θ = 27.5° の位置に出現するピークを観測した。なお、この格子間隔は H₂Pc 分子面の積層間隔 3.2 Å に対応することから、ペンタセン緩衝層上では H₂Pc の分子面が基板表面に対し平行に配向している様子が明らかになった(図 6(b))。このように H₂Pc の分子配向を制御できる有機緩衝層は、電子輸送性材料の PTCDA しか過去に報告されておらず、正孔輸送性材料でも配向制御に有効な有機緩衝層が存在することを本研究は初めて示した。なお、ペンタセンとの組み合わせにより H₂Pc の分子配向を制御できた理由としては、①ITO 基板上に比べ、ペンタセン薄膜上では H₂Pc-基板間相互作用が強

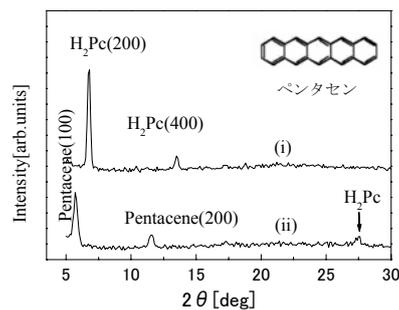


図 5. X 線回折プロファイル((i)H₂Pc(80nm)/ITO (ii)H₂Pc(80nm)/pentacene(10nm)/ITO)

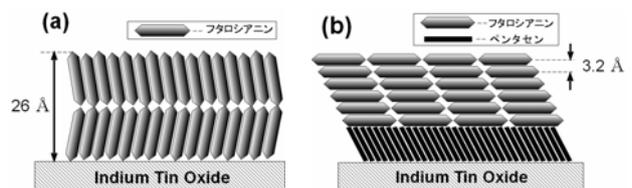


図 6. (a)H₂Pc/ITO(b)H₂Pc/pentacene/ITO の結晶配向

くなくなった②ペンタセンと H₂Pc の分子軌道間相互作用が垂直に交わったときの方が大きいなどが考えられるが詳細は検討中である。

図 7 に(i)H₂Pc(80nm)/ITO と(ii)H₂Pc(80nm)/pentacene(10nm)/ITO の光吸収スペクトル（垂直入射光を使用）を示す。これより、双方の試料において H₂Pc のπ-π*遷移に対応する 550 nm~800 nm の範囲の光吸収を観測した。ただし、光吸収強度は 1.5 倍ほど H₂Pc/pentacene/ITO 構造の方が大きい様子がわかる。これは、H₂Pc のπ-π*遷移モーメントが分子面内に存在するため、H₂Pc 分子面と入射光の電場ベクトルが平行な配置を取る時に光吸収係数が増大することに対応している。従って、ペンタセンを用いた分子配向制御法は、H₂Pc 薄膜の光吸収強度を増大させるのに有効である。

図 8 にペンタセン緩衝層を挿入した ITO/H₂Pc(40nm)/H₂Pc:C₆₀(30nm)/C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/Ag 構造の太陽電池特性を示す。なお、ペンタセン緩衝層は、ITO 電極と H₂Pc 層の間に 10nm 挿入した。ペンタセン緩衝層を挿入した太陽電池において得られたエネルギー変換効率は 0.8% であり、挿入しなかった太陽電池の変換効率 2.2% と比較して特性が低下した。この低下の原因は①ITO 電極とペンタセン、またはペンタセンと H₂Pc の間のキャリア注入

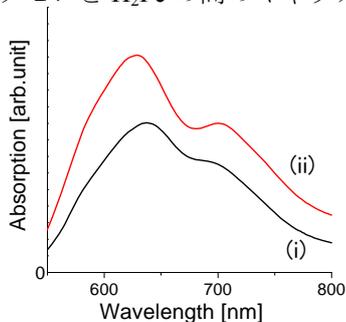


図 7. 光吸収スペクトル(i)H₂Pc(80nm)/ITO (ii)H₂Pc(80nm)/pentacene(10nm)/ITO

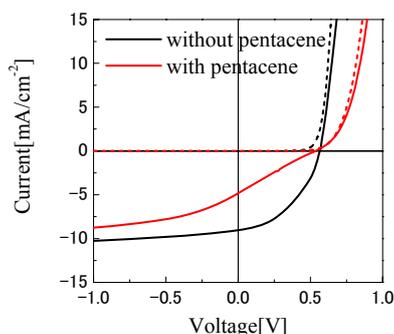


図 8. ITO/(pentacene)/H₂Pc/H₂Pc:C₆₀/C₆₀/BCP/Ag 構造の太陽電池特性（破線は暗電流）

障壁②H₂Pc の結晶性の低下などが考えられる。ただし、H₂Pc の分子配向を基板表面に平行に制御した場合、先の項で述べたとおり光吸収係数が増大する。さらに、H₂Pc は分子面の積層方向に高い電気伝導度を示す傾向がある。よって、今後結晶成長過程やデバイス構造の最適化により、現在の太陽電池を超える特性が得られるものと期待される。

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が明らかになった。また、有機/電極接合系の界面電子構造を支配しているのは、基板表面の仕事関数であることが明らかになった。これらの結果は以前に報告された太陽電池特性とも相関があり、特にオーム性接触の形成メカニズム等は、今後、有機薄膜太陽電池において最適な電極構造を開発する際に役立つ、基礎的な知見になることが予想される。

4. 今後の課題と発展

本研究は、金属電極ならびに透明電極と分子の間に働く相互作用を解明し、これを制御し太陽電池特性を向上させることを目標としている。よって今後、得られた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な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

- 5-1 "Electronic Structure of Bathocuproine on Metal Studied by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy" S.Toyoshima, K.Kuwabara, T.Sakurai, T.Taima, K.Saito, H.Kato, K.Akimoto Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 2692.
- 5-2 "Ultraviolet photoemission study of interaction between bathocuproine and calcium" S.Toyoshima, T.Sakurai, T.Taima, K.Saito, H.Kato, K.Akimoto Jpn. J. Appl. Phys. 投稿中.
- 5-3 "Molecular Orientation Control of Phthalocyanine Thin Film by Inserting Pentacene Buffer Layer" R.Naito, S.Toyoshima, T.Ohashi, T.Sakurai, K.Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 投稿中. (他、国際会議発表 3 件)