法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-09

真空蒸着法による異種バッファ層を組み込んだヘテロ型有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

赤尾, 太士郎 / AKAO, Taishirou

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
55
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
4
(発行年 / Year)
2014-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00010430

真空蒸着法による異種バッファ層を組み込んだヘテロ型有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

FABRICATION AND CHARACRERIZATION OF HETEROJUNCTION ORGANIC SOLAR CELLS INCORPRATING-BUFFER LAYER BY VACUUM DEPOSITION METHOD

赤尾　太士郎
Taishirou AKAO
指導教員　緒方啓典

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

Organic p-n heterojunction photovoltaic cells consisting of phthalocyanine (ZnPc) Fullerene (C_{60}) and molybdenumtrioxide (MoO_3) as buffer layer were fabricated by vacuum deposition method and their rectification and photovoltaic properties were investigated. The J-V characteristics of the device-under 1 sun simulated solar illumination exhibited a power conversion efficiency(PCE) of 1.098 % with a Voc of 0.380 V, a Jsc of 7.476 mA cm−2, and a FF of 0.387. It was found that the durability of the device under vacuum, Ar gas　or O_2 gas enhances by incorporating MoO_3 buffer layer.

***Key Words** : Organic Solar Cells, Fullerene, Buffer, layer*

１．緒言

近年、有機物の導電性、半導体的性質などの機能性を生かして、積極的に電子デバイスに応用する試みがなされており、様々なデバイスの実用化が検討されている。

その中でも有機薄膜太陽電池（OPV）は、低コスト、軽量、フレキシブル、安価等の特徴を併せ持つため、次世代太陽電池の最も有力な候補として現在注目を集めている[1)]。過去の研究においては OPV を構成する有機半導体材料の新規開発、バッファ層の研究が盛んに行われてきた。バッファ層は電子輸送、保護層としての役割を持ち、OPV の変換効率向上の報告がある[2)]。最近では有機 EL の分野にて正孔注入層として使用し、素子寿命を改善させる能力を持つ[3)]MoO_3 を OPV のアノード側に挿入することで大気下での耐久性が向上する報告がされているが[4)5)]、具体的なメカニズムは不明である。

本研究では、真空蒸着法を用いて、新たにカソード側に MoO_3 を導入した ZnPc(p 型)/ C_{60}(n 型)ヘテロ接合型太陽電池を作製し、バッファ層の有無によるダイオード特性、太陽電池特性及び耐久性の変化を調査し、太陽電池としての最適化条件を明らかにすることを目的として研究を行った。

２．実験方法

(1)　蒸着材料の昇華精製

ガラス管に ZnPc(Aldrich　>98.00%)または C_{60}(sigma Aldrich　>99.5%)を数 g 入れ、4～8×10^{-4} Pa の圧力下で加熱し、それぞれの試料の昇華温度で約1日間放置し、昇華精製を行った。昇華後の ZnPc および C_{60} を真空蒸着装置に導入した。また、バッファ層に使用した BCP（(Bathocuproin)TGI >99.0%)、MoO_3(関東化学　>99.5%)は昇華精製を行わず、そのまま使用した。

(2)　基板の洗浄および下処理

ITO 付きガラス基板をアセトン、エタノール、脱イオン水で超音波洗浄し、基板を 120℃で 20 分以上乾燥後、オゾン処理を 15 分間行った。その後、基板上に大気中で PEDOT:PSS(Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))エタノール分散液を数滴滴下後、3000 rpm、60 秒間でスピンコートし、ITO 基板上に厚さ数十 nm の PEDOT:PSS 薄膜を作製した。

(3)　有機薄膜太陽電池の作製

真空蒸着装置をロータリーポンプおよびターボ分子ポンプで 5×10^{-4}Pa～5×10^{-5}Pa まで真空引きを行い、C_{60}(蒸着速度: 0.05～0.1nm/s) 、ZnPc(蒸着速度: 0.05～0.1nm/s)、BCP, MoO_3(蒸着速度 0.005～0.01nm/s)の条件で蒸着を行った。その後、パターニングされているマスクを通し薄膜上に金属電極（Al）の蒸着を行った。図１に作製した太陽電池の模式図を示す。蒸着後のデバイスを、グローブボックスを通して大気に触れることなく真空蒸着装置から取り出し、特性評価用の真空容器に移し、

雰囲気制御下で次節に示す太陽電池特性評価を行った。

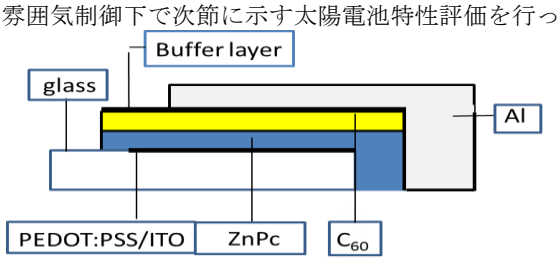

図 1 作製した太陽電池の構造の模式図

（4） 太陽電池の評価

Keithley 2001 Multimeter と Advantest R6144 Voltage/Current Generator を使用し、暗時と AM1.5G 照射時の *J-V* 特性を測定した。
また、OPV の耐久性評価は Ar1atm において暗時、光照射時 10 分間隔で測定。Ar1atm において暗時、光照射時で 1 度測定後、$O_2$1atm、高真空(<10^{-3}Pa)にて 10 分間隔で測定する 2 つの方法にて評価した。

3. 結果と考察

（1） 太陽電池特性

図 2 に ZnPc(20nm)/C_{60}(45nm)/Al、ZnPc(20nm)/C_{60}(45nm)/BCP(5nm)/Al、ZnPc(20nm)/C_{60}(45nm)/MoO_3(5nm)のデバイスの Ar1atm における J-V 特性を示す。また、この時得られる太陽電池特性パラメータ及び暗時のダイオード特性を表 1 および表 2 に示す。

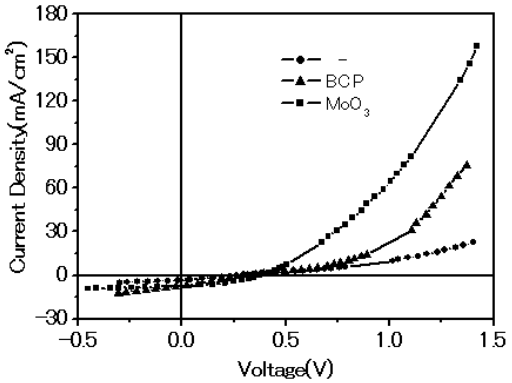

図 2. バッファ層の有無による太陽電池特性の差異

表 1. バッファ層の有無による太陽電池特性

バッファ層	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
–	3.505	0.281	0.337	0.332
BCP	8.05	0.310	0.351	0.876
MoO_3	7.476	0.380	0.387	1.098

表 2. バッファ層の有無によるダイオード特性

バッファ層	Rs (kΩ)	Rsh (kΩ)	整流比
–	0.385	77.9	35.34
BCP	0.285	172.3	55.71
MoO_3	0.100	158.4	70.11

表 2 からバッファ層挿入により、リーク電流の減少に伴い Rsh、整流比が増加していることが分かる。さらに、バッファ層挿入に伴い、Rs の値も減少し、特に MoO_3 を挿入したデバイスにおいて顕著であることが分かる。また、太陽電池特性に関しては、バッファ層挿入により Jsc、Voc が大きく向上し PCE が向上していることが分かる。これはバッファ層が Al 蒸着時に Al 粒子が C_{60} 層に拡散していくことを防ぐ保護層として機能したことが考えられる。また、PCE では MoO_3 を挿入したデバイスが最も高く 1.098%を示した。

次に、表 3、表 4 および表 5 に Ar1atm におけるバッファ層の有無による太陽電池特性パラメータの時間変化を示す。

表 3. Ar1atm における ZnPc/C_{60}/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	3.59	0.284	0.301	0.315
10	3.01	0.296	0.293	0.262
20	2.62	0.309	0.272	0.220
30	2.46	0.305	0.263	0.198
変化率(%)	68.5	107.4	87.3	62.8

表 4. Ar1atm における ZnPc/C_{60}/BCP/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	8.05	0.310	0.351	0.876
10	7.95	0.309	0.349	0.852
20	7.75	0.310	0.348	0.236
30	7.53	0.311	0.346	0.817
変化率(%)	93.5	100.3	98.6	93.2

表 5. Ar1atm における ZnPc/C_{60}/MoO_3/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	7.50	0.367	0.348	0.958
10	7.47	0.367	0.359	0.984
20	7.38	0.363	0.355	0.951
30	7.29	0.375	0.362	0.989
変化率(%)	97.7	102.2	104.0	103.2

表 3-5 よりバッファ層がない場合および BCP をバッファ層として用いた場合においては、時間経過に伴い太陽電池特性の低下が認められるものの、バッファ層を挿入することにより、主に Jsc の減少が小さくなり、PCE の減少率も小さくなっていることが分かる。一方、MoO_3 を挿入したデバイスにおいては、時間経過に伴い、太陽電池特性の低下は認められず、Voc、FF が上昇したことにより、初期測定値を超える PCE が得られ、高い耐久性を示すことが明らかになった。

次に、表 6、表 7 および表 8 に $O_2$1atm におけるバッファ層の有無による太陽電池特性パラメータの時間変化を示す。

表 6.　$O_2$1atm における ZnPc/C_{60}/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
Ar 1atm	3.51	0.281	0.337	0.332
0	3.11	0.290	0.330	0.297
10	2.98	0.290	0.330	0.284
20	2.69	0.283	0.310	0.210
30	2.05	0.280	0.304	0.174
変化率(%)	58.4	99.6	90.0	52.4

表 7.　$O_2$1atm における ZnPc/C_{60}/BCP/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
Ar 1atm	8.01	0.308	0.348	0.859
0	7.61	0.327	0.327	0.769
10	7.34	0.318	0.318	0.714
20	6.75	0.303	0.303	0.626
30	6.75	0.298	0.299	0.601
変化率(%)	84.3	96.7	85.9	69.9

表 8. $O_2$1atm における ZnPc/C_{60}/MoO_3 /Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
Ar 1atm	7.48	0.380	0.387	1.09
0	7.27	0.376	0.372	1.01
10	7.15	0.379	0.355	0.96
20	6.97	0.375	0.346	0.90
30	6.91	0.371	0.345	0.88
変化率(%)	92.4	97.6	89.1	80.1

表 6-8 から ZnPc/C_{60}/BCP/Al デバイスにおいては Ar 雰囲気下と比較して Jsc が顕著に低下していることが分かる。これは C_{60} 層に O_2 が速やかに拡散したことにより C_{60} の伝導性が大きく低下した影響が考えられる。また、バッファ層を挿入することで Jsc の減少率は小さくなる傾向が見られた。一方、Voc については O_2 の影響は見られなかった。また、MoO_3 を挿入したデバイスにおいては BCP を挿入したデバイスと比較して O_2 に対して高い耐久性を示すことが分かった。

次に、表 8、表 9 および表 10 に $O_2$1atm から高真空まで排気したバッファ層の有無による太陽電池特性パラメータの時間変化を示す。

表 9. $O_2$1atm から高真空(10^{-3}Pa)まで排気した ZnPc/C_{60}/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	1.82	0.290	0.301	0.150
10	1.79	0.289	0.295	0.143
20	1.67	0.279	0.283	0.128
30	1.49	0.277	0.275	0.113
変化率(%)	82.1	95.5	91.4	75.3

表 10. $O_2$1atm から高真空(10^{-3}Pa)まで排気した ZnPc/C_{60}/BCP/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	4.53	0.289	0.297	0.383
10	4.21	0.288	0.293	0.355
20	4.01	0.288	0.288	0.333
30	3.89	0.289	0.285	0.322
変化率(%)	85.9	100.0	95.9	84.1

表 11. $O_2$1atm から高真空(10^{-3}Pa)まで排気した ZnPc/C_{60}/ MoO_3/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間 (min)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	PCE (%)
0	6.78	0.364	0.332	0.821
10	6.72	0.357	0.332	0.798
20	6.66	0.362	0.329	0.793
30	6.56	0.357	0.322	0.755
変化率(%)	96.7	98.1	97.0	91.9

表 9-11 から真空に排気することにより、O_2 の影響が小さくなり、すべてのデバイス構造において Jsc の減少率が小さくなり、PCE の減少も小さくなっていることが分かる。しかし、高真空にするだけでは太陽電池特性パラメータが回復するまでには至らなかった。また、MoO_3 を挿入したデバイスは BCP を挿入したデバイスと比較して太陽電池特性の減少率が小さいことが分かった。

(2)作製デバイスの表面粗さ

図 12 に ZnPc/C_{60}、ZnPc/C_{60}/BCP および ZnPc/C_{60}/MoO_3 多層膜の AFM 像を示す。膜厚は太陽電池の膜厚と同一である。AFM 像から見積った自乗平均面粗さ(RMS)はそれぞれ (a) 3.698nm、(b)2.212nm、(c)1.520nm であり、バッファ層を挿入することで RMS が小さくなる傾向が見られた。このことから、バッファ層を挿入することで有機金属界面の接触が改善したことが太陽電池特性および暗時のダイオード特性の向上の一因であると考えられる。

(a)　(b)　(c)

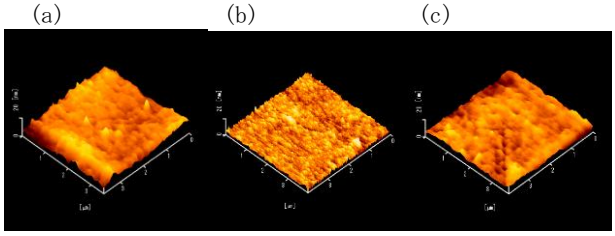

図 12　(a)ZnPc/C_{60}, (b)ZnPc/C_{60}/BCP, (c)ZnPc/C_{60}/MoO_3 のＡＦＭ像

4. 結言

真空蒸着法により、バッファ層(BCP、MoO_3)の有無における ZnPc(p 型)/C_{60}(n 型)ヘテロ接合型太陽電池(各層の膜厚 ZnPc:20nm,C_{60}:45nm,BCP、MoO_3:5nm)の作製を行い、太陽電池特性およびダイオード特性を比較検討した。MoO_3 バッファ層をカソード側に挿入することにより、太陽電池特性が顕著に向上することを初めて明らかにした。また、Ar、酸素および高真空下における太陽電池特性の耐久性を評価した結果、MoO_3 層の挿入により、耐久性が最も高くなることが分かった。今後は、バッファ層を挿入する事でのデバイス構造内部での変化に焦点を当て、劣化のメカニズムを研究する必要がある。

5.参考文献

[1] 吉川暹 “有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上” サイエンス＆テクノロジー (2009).

[2]N.Wang *et al.*,Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010)

[3]J.Yun *et al.*, Journal of the Korean Physical Society (2008)

[4] H.Pan *et al.*,Organic Electronics 14 (2013)

[5] G. CaoApplied Surface Science 257 (2011)