# 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)

(各) / 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/10.15002/000104/

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<sub>60</sub>) and molybdenumtrioxide (MoO<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub> gas enhances by incorporating MoO<sub>3</sub> 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>MoO<sub>3</sub>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<sup>4)5)</sup>、 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 $ZnPc(p型) / C_{60}(n型)$ へ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<sub>60</sub>(sigma Aldrich >99.5%)を数g入れ、4~8×10<sup>-4</sup> 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<sub>60</sub>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<sub>3</sub>(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

IT0 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 PED0T: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<sup>-4</sup>Pa~5×10<sup>-5</sup>Paまで真空引きを行い、C<sub>60</sub>(蒸 着速度:0.05~0.1nm/s)、ZnPc(蒸着速度:0.05~

0.1nm/s)、BCP, MoO<sub>3</sub>(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(A1)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、



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 Arlatm において暗時、光照射時 10 分間隔で測定。Arlatm において暗時、光照射時で 1 度測定後、 $0_2$ latm、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<sub>60</sub>(45nm)/A1、

 $ZnPc(20nm)/C_{60}(45nm)/BCP(5nm)/A1$ 

ZnPc (20nm) /C<sub>60</sub> (45nm) /MoO<sub>3</sub> (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	Jsc	Voc	FF	PCE
層	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)		(%)
-	3.505	0.281	0.337	0.332
BCP	8.05	0.310	0.351	0.876
MoO <sub>3</sub>	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	Rs	Rsh	整流比
層	$(k \Omega)$	$(k\Omega)$	
-	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 MoO3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AI 蒸着時に AI 粒子が C60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 MoO3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Arlatmにおけるバッフ ア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. Arlatm における ZnPc/C<sub>60</sub>/Al デバイスの 太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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. Arlatm における ZnPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al デバイスの 太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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. Arlatm における ZnPc/C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>/Al デバイスの 太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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<sub>3</sub>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021atmにおけるバッフ ア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.	0 <sub>2</sub> 1atm における ZnPc/C <sub>60</sub> /A1 デバイスの
	太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)		(%)
Ar latm	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. 0<sub>2</sub>1atm における ZnPc/C<sub>60</sub>/BCP/A1 デバイスの 太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)		(%)
Ar latm	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. 0<sub>2</sub>1atm における ZnPc/C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> /Al デバイスの 太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)		(%)
Ar latm	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<sub>60</sub>/BCP/A1 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<sub>60</sub>層に 0<sub>2</sub>が速やかに拡散したことにより C<sub>60</sub>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 0<sub>2</sub>の影響は見られなか った。また、MoO<sub>3</sub>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 0<sub>2</sub>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021atm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. 0<sub>2</sub>1atm から高真空(10<sup>-3</sup>Pa)まで排気した ZnPc/C<sub>60</sub>/Al デバイスの太陽電池特性の時間変化

経適時間 Jsc Voc FF PCE	経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
---------------------	------	-----	-----	----	-----

(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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. 0<sub>2</sub>1atm から高真空(10<sup>-3</sup>Pa)まで排気した ZnPc/C<sub>60</sub>/BCP/A1 デバイスの太陽電池特性の時間変 化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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. 0<sub>2</sub>1atm から高真空(10<sup>-3</sup>Pa)まで排気した ZnPc/C<sub>60</sub>/ MoO<sub>3</sub>/A1 デバイスの太陽電池特性の時間変化

経過時間	Jsc	Voc	FF	PCE
(min)	$(mA/cm^2)$	(V)		(%)
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、02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、MoO3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<sub>60</sub>、ZnPc/C<sub>60</sub>/BCP および ZnPc/C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> 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。



図 12 (a)  $ZnPc/C_{60}$ , (b)  $ZnPc/C_{60}/BCP$ , (c)  $ZnPc/C_{60}/MoO_3 \mathcal{O}$ A F M像

## 4. 結言

真空蒸着法により、バッファ層(BCP、MoO<sub>3</sub>)の有無にお ける ZnPc (p型)/C<sub>60</sub>(n型) ヘテロ接合型太陽電池(各層の 膜厚 ZnPc:20nm, C<sub>60</sub>:45nm, BCP、MoO<sub>3</sub>: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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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)