

電子デバイスにおける界面制御技術と信頼性の向上に関する研究

電子デバイス技術課 寺澤孝志、本保栄治*1

1. 緒言

有機薄膜太陽電池 (OSC : Organic thin-film Solar Cell) は、軽量、フレキシブル、プリンタブルな製造工程などの特徴から、ウェアラブル機器の電源として期待が寄せられている。OSC は、高効率化が進められているが、有機物で構成されるため特性劣化が著しい。劣化のメカニズムについて不明な点も多い。本研究では、界面制御と信頼性の観点から検討を行った。

2. 実験方法、実験結果および考察

2.1 有機薄膜太陽電池の構成と作製方法

有機薄膜太陽電池の材料構成およびエネルギー準位を図1に示す。

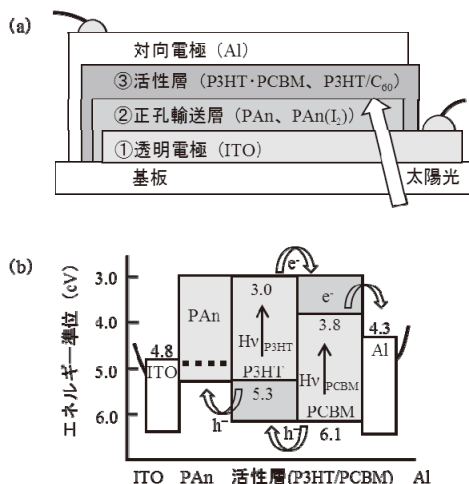


図1 OSCの材料構成(a)とエネルギー準位(b)

基板は、ガラス基板(#7740、コーニング株)を用いた。透明電極は、インジウム錫複合酸化物(ITO : 99.99%、株高純度化学研究所)を用い、マグネトロンスパッタリング装置(SH250、株アルバック)により、 $5\Omega/\text{sq}$ ($\sim 330\text{nm}$) および $30\Omega/\text{sq}$ ($\sim 200\text{nm}$) のものを準備した。市販のITO付きガラス基板 ($10\Omega/\text{sq}$ 、ジオマテック株) も準備した。正孔輸送層は、ポリアニリン(PAn: 日東電工株)を用い、ピンコートにより成膜 ($\sim 100\text{nm}$) した。薄膜の抵抗率は $1\text{M}\Omega/\text{sq}$ (100nm) で絶縁性である。抵抗率を下げるため、よう素をドーピングしたもの ($\text{PAn}(\text{I}_2)$ 、 $10^{-1}\Omega\text{cm}$) も準備した。活性層は、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT) と [6,6]-フェニル C_{61} 醜酸メチルエステル(PCBM) (共にシグマアルドリッチ製) の混合ジクロロベンゼン溶液をスピコートすることにより成膜した。この活性層内では、バルクヘテロ接合(BHJ)が形成されるが、形成過程で、溶媒の揮発速度、下層の性状、乾

燥温度の影響を受ける。OSCの特性や動作の不安定性は、BHJの動的変化が原因と考えられる¹⁾。対向電極は、アルミニウム(Al : 99.5%、株高純度化学研究所)を真空蒸着により成膜 ($\sim 200\text{nm}$) した。

太陽電池出力特性(J-V特性、変換効率 η)は、ソーラーシミュレータ(CEP-25、分光計器株)を用いた。

2.2 界面の状態と有機薄膜太陽電池の特性

ITO電極の違いにより変換効率が変わるため、ITOの表面状態(図2)とOSCの変換効率(図3)について調べた。OSCの構成は[①ITO/②PAn(I_2)/③P3HT-PCBM]である。ポーラスなITOを用いて作製した特性が良好であった。表面抵抗値よりも、表面状態がOSCの電流密度、起電力、変換効率に影響を及ぼすことが判った。

抵抗値	$5\Omega/\text{sq}$	$10\Omega/\text{sq}$	$30\Omega/\text{sq}$
SEM画像			
表面状態	平坦	ポーラス	平坦

図2 ITO表面のSEM画像

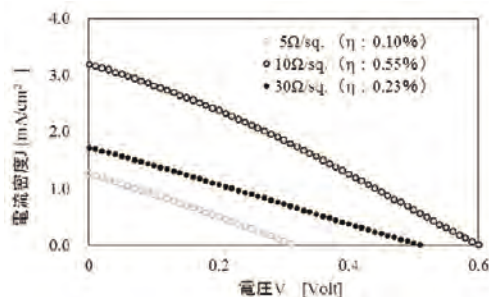


図3 ITOの表面抵抗とOSCのJ-V特性

正孔輸送層の有無が、OSCの変換効率に及ぼす影響を調べた。構成は[①ITO/②無、PAn、PAn(I_2)/③P3HT-PCBM]である。図4に示すように、正孔輸送層にPAn(I_2)を用いたものでは、変換効率が向上した。PAnは抵抗率を調整することにより、OSCに適した正孔輸送材料として使えることが判った。

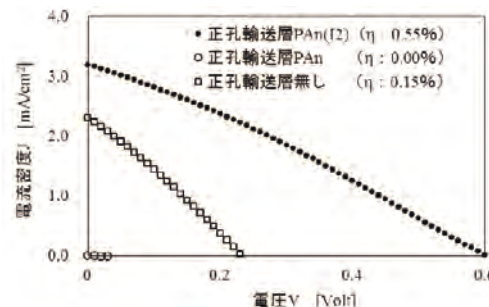


図4 正孔輸送層の有無とOSCのJ-V特性

*1 現 機械情報システム課

活性層において P3HT と PCBM が形成するバルクヘテロ接合は、調べられているが詳細は不明な点が多い。図 5 に、活性層の SEM 画像の一例を示す。活性層の P3HT と PCBM の重量比を変えたものである。PCBM 重量の増加に伴い PCBM の導電経路が形成されるものと推察される。

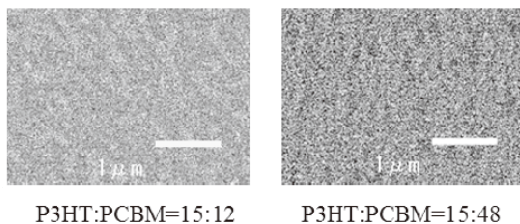


図 5 活性層の SEM 画像

そこで PCBM 分散がポイントと考えているため、P3HT と PCBM の重量比と、変換効率について調べた。溶液の調整は、15 : 12 の場合、(15mg+12mg) /ml である。構成は [①ITO / ②無し / ③P3HT-PCBM] である。図 6 に変換効率を示す。P3HT リッチでは短絡電流が、PCBM リッチでは開放電圧が稼げることが判った。

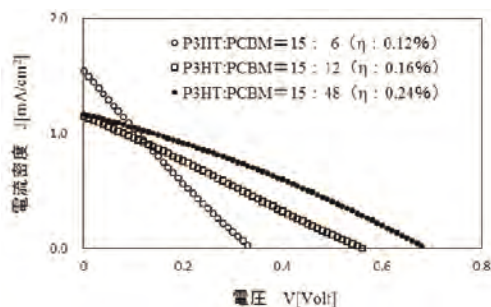


図 6 活性層材料の混合比と OSC の J-V 特性

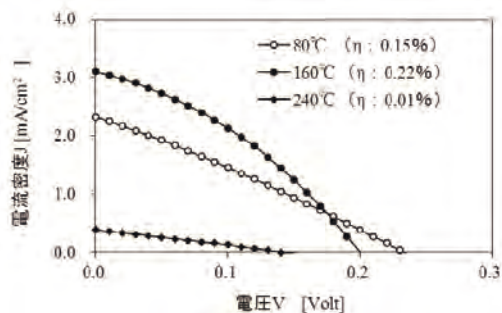


図 7 活性層の乾燥温度と OSC の J-V 特性

次に、OSC の特性や動作が不安定である原因を調べるため、活性層の乾燥温度との関係について調べた。構成は [①ITO / ②無し / ③P3HT-PCBM] である。図 7 に示すように J-V 特性のプロファイルは、乾燥温度で大きく変わり、高温 160°C でも良好な特性が得られることが判った。

2.3 有機薄膜太陽電池の信頼性

OSC の特性や動作が安定性を確認するために、OSC の特性の経時変化を調べた。構成は [①ITO (ポーラス) / ②PAN(I₂) / ③P3HT-PCBM (15:12)] であり、活性層の乾燥温度は 25、60、100°C とした。初期の J-V 特性は、25、60°C で良好であり、図 7 と同様に適度な乾燥温度では短絡電流が増え、開放電圧が低下する傾向を示した。1,000 時間後では、活性層を 100°C で乾燥したもので、初期の特性の 60% を保持した。BHJ を持つ OSC は、有機物で構成されるため特性劣化が著しい。主な要因は、熱による活性層の応力変化とそれに伴う BHJ の変化と考えられる。界面の制御と、活性層の安定化により、OSC の特性と信頼性を向上できることが判った。

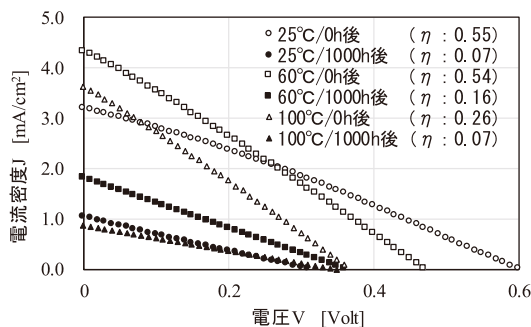


図 8 活性層 (乾燥温度) と J-V 特性の経時変化

3. 結言

有機薄膜太陽電池の高効率化と安定化を検討した結果、高効率化には、ポーラスな ITO、正孔輸送層 (PAN) の使用、安定化には、熱による活性層の構造安定化 (特に PCBM の動的変化の抑制) が有効であることが判った。

参考文献 1) 富山県産業技術研究開発センター研究報告 32, 92-93 (2018)

キーワード : 有機薄膜太陽電池、正孔輸送層、熱処理、特性劣化の抑制

Interface Control Technology and Improvement of Reliability for Organic Thin-film Solar Cell

Electronics and Device Technology Section; Takashi TERASAWA, Eiji HONBO

Organic thin-film solar cells (OSC) have been studied for high conversion efficiency, but their characteristic deterioration is remarkable because they are made of organic substances. There are unclear points about the degradation mechanism, and in this research, we examined from the viewpoint of interface control and reliability. As a result, it is effective to use porous ITO and hole transport layer (PAN) for high efficiency and to stabilize the structure of the active layer by heat treatment (especially suppression of dynamic change of PCBM) for stabilization of OSC.