

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は低コスト化及び用途拡大など多くの利点を有しているが、未だ変換効率が低くその実用化には至っていない。これは光吸収後の励起子拡散長が数十 nm 程度と非常に短いことに起因する。界面がバルク全体に分布しているバルクヘテロ接合型構造を達成することが課題となっているが、そのような複雑な構造を有機物のような柔軟な材料のみで達成するのは困難である。そこで近年、金属酸化物を組み合わせた有機太陽電池の研究例が数多く報告されている^[1]。金属酸化物は構造制御が可能であり、電子移動度も高く、機械的・化学的安定性も優れている。しかし、ナノレベルでの構造制御は容易ではなく、大幅な変換効率の向上は達成されていない。

1.2 目的及び研究方針

本研究では、n 型半導体に金属酸化物を用いてバルクヘテロ接合型構造を達成し、有機-金属酸化物複合太陽電池 (Fig.1) の高効率化を目的とする。さらに、親水性である金属酸化物表面と疎水性である有機半導体表面の相互作用についても考慮し、構造制御と界面相互作用を同時に解決するような新規なデバイスプロセスを提案する。研究方針として「界面モデル設計」「デバイス作製プロセス」「電気化学的評価」の3つを主な検討項目とする。

2. 界面モデル設計

バルクヘテロ接合型において、p 型-n 型界面の電荷密度分布を把握するため、数値解析によりシミュレーションを行った。Fig.2 に界面モデルの概念図を示す。励起子発生-拡散過程 電荷移動過程のそれぞれについて連続の式を立て、有限差分法によって数値解析を行った。x 軸方向に同一ユニットが周期的に並んでいると考え、最終的には界面上における電荷密度分布を算出した。

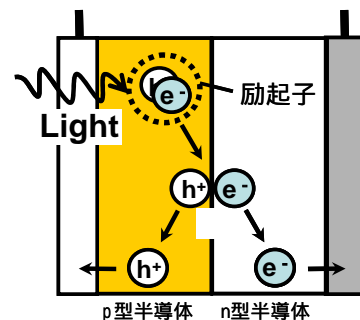


Fig.1 発電原理

2.1 励起子発生-拡散過程

太陽光は透明ガラス電極から平行光として入射され、p 型半導体のみが光を吸収し、1つの光子が1つの励起子を生成すると仮定して、ランバルト・ベールの法則から、ある深さ y 点での励起子の発生濃度 $G_{ex}(y)$ は(1)式で表される。

$$G_{ex}(y) = \alpha I_0 \exp(-\alpha y) \quad \dots (1) \quad \text{下付き文字 } ex: \text{励起子}$$

α : p 型半導体の光吸収係数 [m^{-1}] I_0 : 光子密度 [$m^{-2} \cdot s^{-1}$]

励起子は電気的中性なので拡散にのみ従って移動するとして、連続の式は(2)式で表される。

$$\frac{\partial n_{ex}}{\partial t} = D_{ex} \nabla^2 n_{ex} + I_0 \exp(-\alpha y) - \frac{n_{ex}}{\tau} \quad \dots (2)$$

n : 濃度 [m^{-3}] D : 拡散係数 [$m^2 \cdot s^{-1}$]

τ : 拡散寿命 [s]

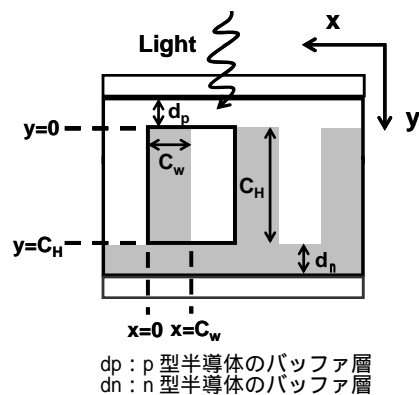


Fig.2 バルクヘテロ接合型界面モデルの概念図

ここでは、定常状態近似を考え、励起子濃度の時間変化はゼロとする。さらに、励起子は界面に到達すれば即座に電荷に解離すると仮定し、境界条件は(3)式となる。

$$n_{ex}(x=0, x=C_w, y=0, y=C_H)=0 \quad \dots (3)$$

(1)式を有限差分法にて $C_w=100\text{nm}$, $C_H=300\text{nm}$ の条件で数値解析的に解いてプロットすると Fig.3 となる。1 ユニット内における p 型半導体中の励起子濃度分布である。界面に到達した励起子の数はフラックス J_{ex} として(4)式で計算される。

$$J_{ex} = D_{ex} \nabla n_{ex}|_{x=0} \quad \dots (4)$$

2.2 電荷移動過程

電荷移動過程においていくつか仮定をおく。まず、界面に到達した励起子は 100%の割合で電荷へ解離する。続いて、電荷移動は界面($x=0$)でのみ起こる。つまり、界面上の一次元移動(y 方向のみ)を考える。さらに、これにより再結合は電荷寿命ではなく、界面の電荷密度が支配的因子となる。以上の仮定を踏まえ、連続の式を考えるが、励起子と異なり電荷は電場の影響を受けるため、ドリフト移動を考慮し、(5)式・(6)式で表される。 $g(y)$ とは電荷発生項であり、Fig.5で示したフラックス $J_{ex}(y)$ を C_H で割り、線密度として導入した。

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n_e}{\partial y^2} + \mu_e \frac{\partial n_e}{\partial y} V(y) + g(y) - n_e n_h \quad \dots (5)$$

$$\frac{\partial n_h}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 n_h}{\partial y^2} - \mu_h \frac{\partial n_h}{\partial y} V(y) + g(y) - n_e n_h \quad \dots (6)$$

μ : 電荷移動度 [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] $V(y)$: 電場 [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$]
 γ : 再結合定数 [-] 下付き文字 e: 電子 h: ホール

電荷移動においても定常状態近似を考える。さらに、電荷は電極に到達すれば、即座に回収されるとして、境界条件は(7)式となる。

$$n_{e,h}(y=0, y=C_H)=0 \quad \dots (7)$$

(5)式・(6)式は有限差分法にて数値解析的に計算され界面上($x=0$)における電荷濃度分布が算出され、Fig.4, Fig.5 にそれぞれプロットした。この結果から、300 nm の深さではフラックスはゼロとなり、電荷を回収することは出来ないと考えられる。およそ 100nm 程度の深さで光は十分に吸収され、生成した電荷も効率的に回収できると考えられる。

3. デバイス作製プロセス

将来的にはプラスチック基板を採用できるようにウェットプロセスを検討した。さらに、本研究では親水性である金属酸化物表面と疎水性である有機半導体表面の相互作用を考慮した新しい界面構造制御を提案する。そこで、デバイス作製プロセスとして以下の 2 つを検討した。

3.1 電析による ZnO/配位子複合膜の検討

配位子存在下において ZnO の電析を行い、最適な構造を自己組織化的に得る。配位子にはイソニコチン酸(INA: 関東化学)またはイソニコチン酸ナトリウム(SIN: 和光)を用いる。両種は

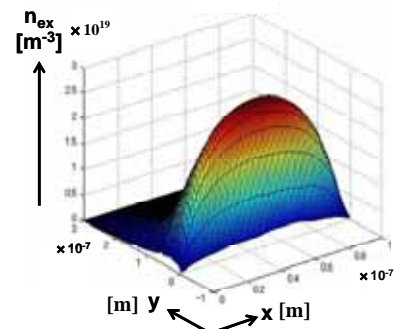


Fig.3 1 ユニットにおける p 型半導体中の励起子濃度分布

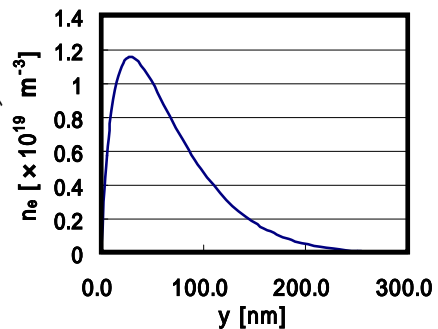


Fig.4 界面上($x=0$)における n 型半導体中の電子濃度分布

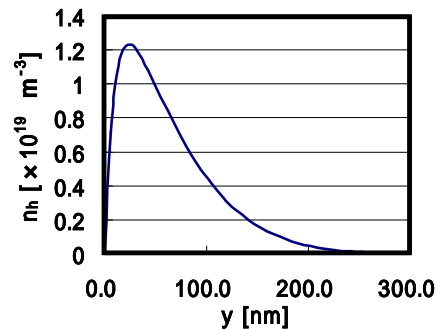


Fig.5 界面上($x=0$)における p 型半導体中のホール濃度分布

-COO⁻基を有し、ZnOの析出形態に影響を及ぼすことが報告されている^[2]。さらに、ピリジン環の窒素がp型半導体として用いる銅フタロシアニン(CuPc)の中心金属に配位することが分かっている^[3]。これにより、形態形成と同時に界面相互作用の改善を目的とした。

3.1.1 実験方法

装置の概略図をFig. 7に示す。作用電極にITO,対極にZn,参照電極にAg-AgCl電極を用い、溶液は5 mMまたは0.5 mM-ZnCl₂に支持電解質として0.1 M-KClを用いた。INA, SINはそれぞれ50 μM~5 mMの範囲で添加し、O₂飽和状態の下、ポテンシostatにて、電位を-0.7 V~-1.1 Vで印加し、時間は60分、温度は70℃一定にて電析を行った。析出した電極は純水で洗浄し空气中で乾燥させXRD,SEM解析を行った。

3.1.2 結果及び考察

配位子添加によりZnO形態変化を確認した(Fig. 8)。特に、この形態変化は緻密膜、または多孔質膜と大きく2つに分けることができる。緻密膜が生成された要因としては、配位子の電極触媒効果が考えられる。配位子はO₂還元触媒作用を及ぼすことが報告されている^[4]。また、TEM観察からこの緻密膜とはφ100 nm程度のZnO柱が隙間なく配向したものであることが分かった。さらに、0.5 mM-ZnCl₂においてもZnO柱の径は細くなり、先端の形態も三角推から平らな柱への変化が確認された。電析によって六角柱のZnOが得られることは以前から報告されているが、これは(002)面の活性が他面に比べ高いためであると説明されている。配位子添加においても(002)面の活性がより高くなり径は細くなったと考えられる。活性を高める効果は、低電位領域でも確認されたが、緻密膜のような(002)面への高配向は高電位のみ観察され、サイクリックボルタンメトリーにおいて明らかな電流値の増大が

確認されたのもこの影響によるものと考えられる。逆に、多孔質膜は低電位にて得られる。多孔質膜をZnOのランダム配向の成長と考えれば、高電位での(002)面という特定面への触媒効果に対し、低電位ではランダムに触媒効果が発揮される。これは、配位子自身の拡散律速による影響であると推測される。他にも電析によるZnO析出では、溶液のpHも重要な因子である。電極近傍ではO₂還元によりpHが局所的に増大し、これによりZn種の組成比が変わり、結果的にZnOの形態へ影響を及ぼすと報告されている^[5]。つまり、INA及びSINは同じ吸着官能基を有していながら、全く異なる形態を示したのは、pHによるZn種の組成比の違いに起因されることが考えられる。このように、ZnO/配位子複合膜の形成においては、ZnCl₂濃度、配位子濃度、pH、電位などのパラメータが複雑に絡み合い構造を決定している。当然、太陽電池に適した構造は界面面積の大きい多孔質構造である。これは、Fig.10(b)に示すように、SIN複合膜にて得ることに成功した。また、これは形態成長と共に得られた多孔質膜であり、粒子の焼結体とは異なりキャリアのパスも構築されていると考えられ、理想構造に近い膜であると考えられる。

3.2 多孔体金属酸化物の応用

陽極酸化TiO₂多孔膜の太陽電池への応用を検討した。陽極酸化法によって得られるTiO₂は

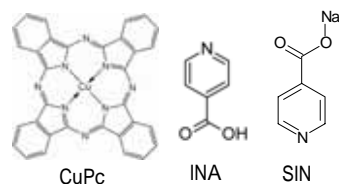


Fig.6 p型半導体及び配位子の構造式

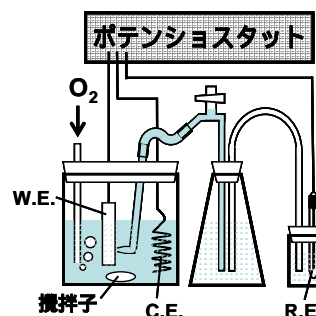


Fig. 7 実験装置概略図

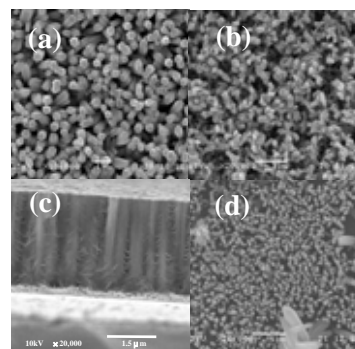


Fig. 8 各パラメータにおけるZnO析出形態 (SEM画像) 時間:60分
(a) 5 mM-ZnCl₂, 配位子なし, -1.0V
(b) 5 mM-ZnCl₂, 5 mM-SIN, -0.9V
(c) 5 mM-ZnCl₂, 5 mM-INA, -1.0V
(d) 0.5 mM-ZnCl₂, 0.5 mM-SIN, -1.0V

規則性の高いナノ細孔を有する。p型半導体にCuPcを用い、これを電気泳動法によってTiO₂へ導入するプロセスを試みた。バルクヘテロ接合を達成するには、CuPcを細孔底部から充填させることが理想だが、TiO₂が伝導性を有するため細孔外においてもCuPcの析出が起こる。細孔内へCuPcを選択的に析出させるため、TiO₂の表面処理による析出形態への影響を中心に検討した。

3.2.1 実験方法

陽極酸化TiO₂膜は、Ti基板をNH₄F-エチレングリコール溶液にて陽極酸化することにより作製した。作製後、TiO₂細孔内にCuPcの選択的析出を実現するため以下の表面処理を検討した。

(a) 細孔内でのTiO₂とCuPcの界面相互作用を改善するため、INA溶液に浸漬させ、INA分子を吸着させた。TiO₂細孔入口付近の表面のINA分子は0.1M-NaOHに浸漬させ脱離した。

(b) (a)の処理後、0.1 mM-ODPA(オクタデシルホスホン酸: Alfa Aesar社)溶液に70℃, 15h浸漬させた。これにより、細孔入口付近のみ絶縁層を形成させ、TiO₂の導通部分を細孔内に限定することを試みた。この操作の概念図をFig.9に示す。p型半導体にはCuPc(ACROS社)を用い、CHCl₃中に分散させ、プロトン付加配位子としてCF₃COOHを加えた。作用極にはTiO₂電極、対極にはPtコートガラスを用いた。ポテンシオスタットを用いて電圧を印加し(8V/cm)、電気泳動を240分行った。SEMによりCuPcの析出形態を評価し、対極にITOを用いてI-V特性評価を行った。

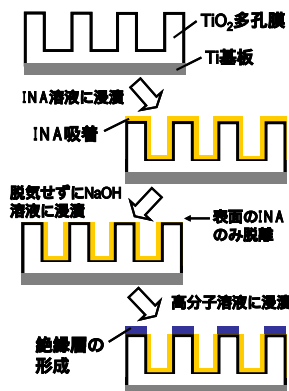


Fig.9 TiO₂表面処理概念図

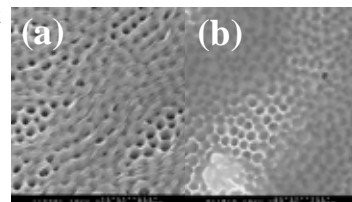


Fig.10 各表面処理におけるCuPcの析出形態 (SEM画像)

(a) INA吸着処理
(b) (a)+ODPA処理

3.1.2 結果及び考察

電気泳動後のCuPc析出形態のSEM画像をFig.10に示す。表面処理(a)では、繊維状のCuPcがTiO₂細孔内ではなく、表面へ堆積したことが確認された。INA処理のみでは、細孔内の選択析出への駆動力が不十分だったと考えられる。(b)では、細孔内からCuPcを析出させることに成功した。これは、ODPA分子がTiO₂細孔入口表面にのみ配位したため、TiO₂細孔入口表面は絶縁され、選択的に導通部分を細孔内に制御できたと考えられる。Fig.11に各表面処理におけるI-V特性を示す。どちらにおいても、ダイオード特性が確認されたことから、太陽電池素子として機能すると考えられる。光照射によりフラットバンド電位(E_{fb})のシフトが確認された。特に、(b)ではそれが顕著である。これは、CuPcからの電子注入を打ち消すため、暗電流時の E_{fb} より高い電位が必要とされたためだと考えられる。以上より、CuPcの電気泳動において、INA吸着及びODPAによる絶縁層の形成は有効な処理方法であると示唆された。

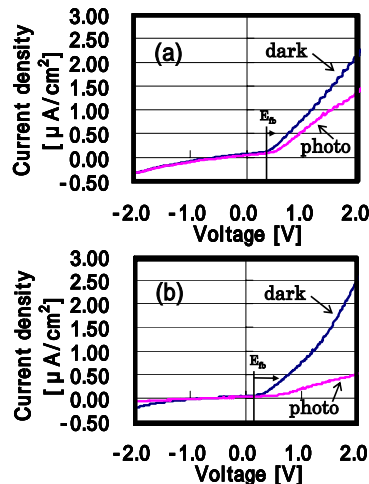


Fig.11 各表面処理におけるI-V特性
(a) INA吸着処理 (b) (a)+ODPA処理

4. 結言

シミュレーションによりp型-n型界面における電荷密度分布を算出することができた。電析法により、バルクヘテロ接合に近い構造をZnO/配位子複合膜として形成できた。また、電気泳動法によりTiO₂細孔内へCuPcを導入することに成功し、高効率な太陽電池の作製の可能性が示された。

<参考文献> [1] J. Boucle et al., *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3141. [2] T. Yoshida et al., *Adv. Mater.* **12** (2000) 1219. [3] H. Tanaka et al., *J. Electroanal. Chem.* **437** (1997) 29. [4] T. Yoshida et al., *J. M. electrochem. Soc.*, **150** (2003) C608. [5] H. El Belghiti et al., *phys. Stat. sol.*, **205** (2008) 2360.