

## 有機薄膜太陽電池の作製と評価 - *m*-MTDATA/C<sub>60</sub>系 -

梅田 孝男\*、原 道寛\*、土田皓太郎\*\*、中条圭吾\*\*、金田賢志\*\*、  
原 義志\*\*\*、野村泰弘\*\*\*、寺島さよ\*\*\*\*、小路泰弘\*\*\*\*、景山 弘\*\*\*\*、  
城田靖彦\*

## Fabrication and Performance of Organic Thin Film Solar Cells - *m*-MTDATA/C<sub>60</sub> System -

Takao UMEDA\*, Michihiro HARA\*, Kotaro TSUCHIDA\*\*, Keigo  
CHUJYOU\*\*, Kenji KANEDA\*\*, Yoshiyuki HARA\*\*\*, Yasuhiro NOMURA\*\*\*,  
Sayo TERASHIMA\*\*\*\*, Yasuhiro KOJI\*\*\*\*, Hiroshi KAGEYAMA\*\*\*\*\*,  
Yasuhiko SHIROTA\*

Planar pn-heterojunction organic photovoltaic devices using 4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)-amino]triphenylamine (*m*-MTDATA) and 4,4'-bis[3-methylphenyl(phenyl)amino]-1,1'-biphenyl (TPD) as electron donors and C<sub>60</sub> as an electron acceptor were fabricated, and their performance was compared with each other. It was found that the TPD/C<sub>60</sub> device exhibited higher performance than that of the *m*-MTDATA/C<sub>60</sub> device and that both the deeper HOMO energy level of TPD and two-orders of magnitude greater hole mobilities of TPD relative to *m*-MTDATA are responsible for the higher performance of the TPD/C<sub>60</sub> device.

Key words: organic thin-film solar cell, amorphous molecular material, conversion efficiency, pn-heterojunction, 4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine, C<sub>60</sub>

### 1. 緒言

エネルギー・環境問題の解決に向けて、無尽蔵でクリーンな太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池に期待がかけられている。すでに開発されているシリコン太陽電池のいつもの普及が望まれているが、高価であることが難点である。これに対して、有機薄膜太陽電池は、安価、軽量、大面積・フレキシブル素子の作製が容易などの特徴をもち、次世代太陽電池の候補として期待されている。

有機薄膜太陽電池の基本構造は、ITO 透明電極の上に p-型有機半導体(ドナー)(D)と n-型有機半導体(アクセプター)(A)を積層し(厚み: 100 nm 程度)、その上に金属電極を設けたもので、pn-ヘテロ接合素子と呼ばれる。金属電極への励起エネルギー移動を防止するためのエキシトンプロ

---

\*環境生命化学科 \*\*応用理化学専攻学生 \*\*\*環境生命化学科学生 \*\*\*\*関西電力(株) \*\*\*\*\*大阪大学大学院工学研究科

ック層の積層のほかに、p-型有機半導体と n-型有機半導体の混合層(i-層)を間に挟んだ p-i-n 素子構造やタンデム型構造も採用されている。光電流発生は、光子の光吸収による励起子(分子の電子的励起状態)の生成、励起子の拡散、D/A 界面における電子移動に基づく荷電単体の生成、荷電単体の輸送、電極による電荷の収集のプロセスから成り立っている。求められる材料特性は、太陽光に対する広い分光感度、D/A 界面での高い電荷発生能力、および大きな電荷移動度である。<sup>1</sup>

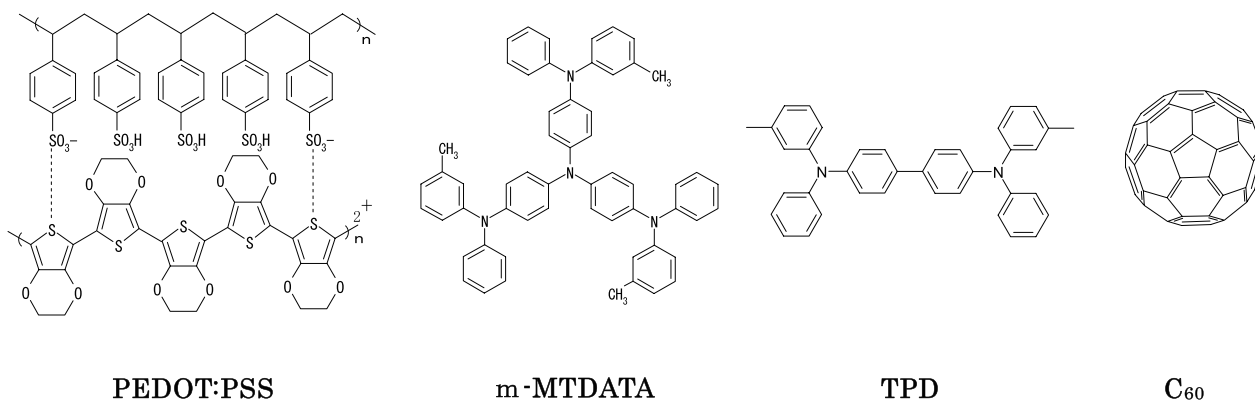
これまで、主に多結晶低分子有機材料や結晶性  $\pi$  共役系高分子を用いて研究が行われてきた。代表的な p-型有機半導体としてフタロシアニン類、n-型有機半導体としてペリレン系色素やフラーレン類が挙げられる。p-型高分子の代表例はポリ(3-ヘキシルチオフェン)である。これらを用いて数%を越える変換効率が報告されるようになった。<sup>1</sup> しかしながら、多結晶材料や高分子材料を用いる素子の性能は、結晶粒径、粒界の存在、モルフォロジーに依存し、それらの制御が必要である。実用化の観点からは、粒界がなく均質な薄膜を形成するアモルファス材料が有望視される。安定なアモルファスガラスを容易に形成する低分子有機物質群は、アモルファス分子材料と呼ばれ、現在では、結晶、液晶とならぶ普遍的な有機材料の一群として認められている。<sup>2</sup> アモルファス分子材料は、有機 EL 素子用材料として広く用いられ、<sup>2</sup> 実用化されている。最近、アモルファス分子材料を用いる有機光電変換素子の研究も活発に行われるようになり、<sup>3-7</sup> 擬似太陽光に対して 2%を越える変換効率が報告されるようになった。<sup>8</sup>

本研究では、アモルファス分子材料を用いる有機薄膜太陽電池に関する基礎研究の一環として、正孔移動度が 2 桁異なる 4,4',4"-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(*m*-MTDATA)(最高被占分子軌道: HOMO 5.1 eV, 最低空分子軌道: LUMO 1.9 eV, 正孔移動度:  $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>2</sup> および 4,4'-ビス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]1,1'-ビフェニル(TPD)(最高被占分子軌道: HOMO 5.45 eV, 最低空分子軌道: LUMO 2.1 eV, 正孔移動度:  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>2</sup> をドナー(D)、可視光を吸収する C<sub>60</sub>(最低空分子軌道: LUMO 4.2~4.5 eV) をアクセプター(A)として用いる pn-ヘテロ接合型有機光電変換素子を作製し、その性能を比較検討して、素子性能の及ぼす正孔移動度の影響について検討した。

## 2. 実験

### 2-1. 材料

導電性高分子 PEDOT:PSS、ドナー材料 *m*-MTDATA および TPD、アクセプター材料 C<sub>60</sub> は、それぞれ、市販品(H.C.Starck、(株)オージェック社、ナカライテスク(株))を用いた。Al((株)ニ



ラコ) および LiF (和光純薬工業 (株)) は市販品を用いた。ITO (Indium Tin Oxide) ガラス基板は、三容真空工業 (株) 製品 ( $1500 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$ 、 $15 \Omega / \text{cm}^2$ ) を用いた。

## 2-2. PEDOT:PSS の製膜

エッチング処理を行った ITO 基板上に PEDOT:PSS を数滴滴下し、スピコート法を用い PEDOT:PSS 膜を製膜した。その後乾燥ヒーターで乾燥 ( $130^\circ\text{C}$  10 分) させた。

## 2-3. デバイスの作製

ULVAC 社製小型高真空蒸着装置 (VPC-260FA) に電極および基板受け台を取り付け、また、同時蒸着ができるように、仕切板を取り付けたものを素子作製用の真空蒸着装置として使用した。膜厚の測定には ULVAC 社製 膜厚センサー ( $5.000 \text{ MHz}$ ) を用い、2 種類の膜厚を同時に測定できるように 2 台取り付けた。

$10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  の ITO ガラス基板から  $29 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の基盤を数枚に切り分け、それぞれにエッチング処理を行い、その後、中性洗剤、超音波 (日本理化学機械 (株) 製 超音波洗浄器 NU-100 使用)、トリクロロエチレン蒸気で洗浄し、最後に Senjyu 社製 UV ランプ (VX-200HK002) を用いて 20 分間光照射した。

成膜用マスクは、厚み  $0.2 \text{ mm}$  のステンレス板をレーザー加工し、有機膜蒸着と金属膜蒸着を同一真空化で行えるように作製した。試料蒸気がそのポートと対極にある膜厚センサーに届かないようにするため、また、蒸着の際の輻射熱が隣のポートに伝わるのを防ぐために、二重構造の仕切り板を設置して、精密な蒸着を行えるようにした。

各試料をポートあるいはバスケットに入れ (*m*-MTDATA、TPD はタンタルポート、 $\text{C}_{60}$ 、LiF はタングステンバスケット、Al はタンスステンポート)、基板受け台、成膜用マスク、ITO ガラス基盤を取り付け、真空度が  $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  以下になるように排気した。膜厚センサー、素子基板は、水冷した。

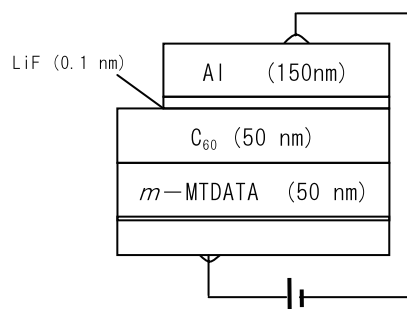


Figure 1. Structure of device I: ITO (150 nm) / *m*-MTDATA (50 nm) /  $\text{Alq}_3$  (50 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm).

有機薄膜光電変換素子は、洗浄処理を行った ITO 基板上に、PEDOT:PSS をスピコート法によって成膜 ( $30 \text{ nm}$ ) した後、 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  真空下で *m*-MTDATA または TPD を  $0.10 \sim 0.15 \text{ nm s}^{-1}$  の速度で蒸着し (膜厚:  $50 \text{ nm}$ )、30 分経過した後、 $\text{C}_{60}$  を同様な速度で蒸着し (膜厚:  $50 \text{ nm}$ )、その上に LiF を蒸着 (膜厚:  $0.1 \text{ nm}$ ) 後、30 分経過してから、Al を蒸着 (膜厚:  $80 \sim 150 \text{ nm}$ ) して作製した (図 1)。

## 2-4. デバイスの性能評価

作製した素子をガラス板で封止し、 $100^\circ\text{C}$  で 10 分間アニーリング処理を行った後、 $500 \text{ W}$  の Xe ランプ (USHIO 社製 UXL-500SX) 光からフィルター (AM1.5) を通して得た疑似太陽光 (AM1.5,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を照射し、素子性能を評価した。光電流測定には、直流電圧 - 電流源モニター (Advantest 社製、R6243) を用いた。アニーリング処理を行うことにより、再現性のあるデータが得られた。

### 3. 結果と考察

有機 EL 素子として機能する ITO/*m*-MTDATA/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al および ITO/TPD /Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 素子は、電圧を印加する代わりに光照射を行えば、光電変換素子としても機能する。紫外光照射下での光電流密度ならびに変換効率は、*m*-MTDATA/Alq<sub>3</sub> 系のほうが TPD /Alq<sub>3</sub> 系よりもはるかに大きいことが明らかにされている。<sup>9,10</sup> これは、D から A への光電子移動による D/A 界面でのイオン対の生成がエキサイプレックスを生成する前者でより容易に起こることによると考えられている。<sup>9,10</sup> Alq<sub>3</sub> に比べて強い電子受容性を有する C<sub>60</sub> を A として用いた場合には、どのような結果が得られるか、また、ドリフト移動度の相違が性能にどのように反映されるか興味をもたれる。

作製した素子 ITO/PEDOTPSS (30 nm) /*m*-MTDATA (50 nm) /C<sub>60</sub> (50 nm) /LiF (0.1 nm) /Al (80~150 nm) に疑似太陽光 (AM1.5, 100mWcm<sup>-2</sup>) を照射したときの *J-V* 特性を図 2 に示す。得られた性能を表 I にまとめる。開放端電圧 (*V*<sub>oc</sub>) は 0.36~0.44 V、短絡光電流密度 (*J*<sub>sc</sub>) は 0.59~0.97 mA cm<sup>-2</sup>、曲線因子 (FF) は 0.24、変換効率 ( $\eta$ ) は 0.06~0.09% であった。これに対して、TPD をドナーとする素子 ITO/PEDOT:PSS/TPD (50 nm) /C<sub>60</sub> (50 nm) /LiF (0.1 nm) /Al (150 nm) では、開放端電圧 (*V*<sub>oc</sub>) 0.60~0.76 V、短絡光電流密度 (*J*<sub>sc</sub>) 1.22~1.54 mA cm<sup>-2</sup>、曲線因子 (FF) 0.36~0.46、変換

Table I. Performance of *m*-MTDATA(50 nm)/C<sub>60</sub>(50 nm) device under AM1.5 G illumination at an intensity of 100 mW cm<sup>-2</sup>

Device	<i>V</i> <sub>oc</sub> (V)	<i>J</i> <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ [%]
I -1	0.44	0.85	0.24	0.09
I -2	0.40	0.97	0.24	0.09
I -3	0.36	0.59	0.24	0.06

Table II. Performance of TPD(50 nm)/C<sub>60</sub>(50 nm) device under AM1.5 G illumination at an intensity of 100 mW cm<sup>-2</sup>

Device	<i>V</i> <sub>oc</sub> (V)	<i>J</i> <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ [%]
II -1	0.76	1.22	0.36	0.34
II -2	0.64	1.54	0.45	0.44
II -3	0.60	1.35	0.46	0.37

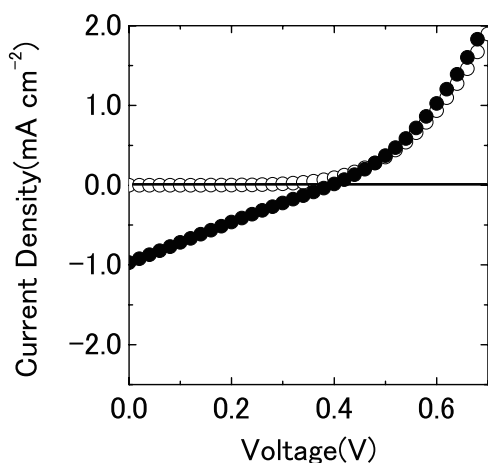


Figure 2. *J-V* characteristics of ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / *m*-MTDATA (50 nm) / C<sub>60</sub> (50 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (80~150 nm) device in the dark and under simulated solar illumination.

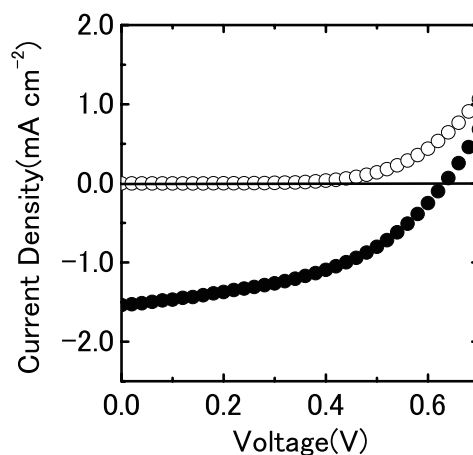


Figure 3. *J-V* characteristics of ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / TPD (50 nm) / C<sub>60</sub> (50 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (80~150 nm) device in the dark and under simulated solar spectral illumination.

効率 ( $\eta$ ) 0.34~0.46 %が得られた(表II)。疑似太陽光 (AM1.5, 100mWcm<sup>-2</sup>)を照射したときの  $J-V$ 特性を図3に示す。

$m$ -MTDATA/C<sub>60</sub>系素子と TPD/C<sub>60</sub>系素子を比較すると、TPD/C<sub>60</sub>系素子のほうがより高い性能を示した。開放端電圧(Voc)は、ドナーの HOMO エネルギーレベルとアクセプターの LUMO エネルギーレベルとの差に相当すると考えられており、両素子における開放端電圧の差 (約 1.5 ~1.9 倍の差) は、 $m$ -MTDATA と TPD の HOMO レベル (5.1; 5.45 eV)の差に起因する。変換効率約5倍の差のうち約2.5倍以上の差は、TPDの正孔移動度 ( $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)と  $m$ -MTDATAの正孔移動度 ( $2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)の差に起因すると考えられ、移動度の大きさが変換効率に大きな影響を与えていることが示された。

#### 4. まとめ

$m$ -MTDATA/C<sub>60</sub>系と TPD/C<sub>60</sub>系の pn-ヘテロ接合型太陽電池の性能を比較検討した結果、TPD/C<sub>60</sub>系素子のほうが約5倍高い変換効率( $\eta$ )を示すことが明らかとなった。既報の  $m$ -MTDATA/Alq<sub>3</sub>系光電変換素子と TPD/Alq<sub>3</sub>系光電変換素子の性能の比較では、 $\eta$ の値は  $m$ -MTDATA/Alq<sub>3</sub>系素子が高いことが示されている。これは、TPD/Alq<sub>3</sub>系素子に比べて、 $m$ -MTDATA/Alq<sub>3</sub>系素子における光電子移動がより容易に起こるためと考えられている。これに対して、アクセプターを Alq<sub>3</sub> から C<sub>60</sub> に変えた光電変換素子については、TPD/C<sub>60</sub>系光電変換素子のほうが  $m$ -MTDATA/C<sub>60</sub>系光電変換素子よりも高い性能を示した。これは  $m$ -MTDATA と TPD の HOMO レベル (5.1; 5.45 eV)の差および  $m$ -MTDATA と TPD の正孔移動度 ( $2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)に起因すると考えられ、特に、移動度の大きさが変換効率に大きな影響を与えていることが示された。

#### 謝辞

本研究は、福井工業大学オープン・リサーチ・センターおよび関西電力(株)の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

#### References

- 1) Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 953.
- 2) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1; 2005, **15**, 75.
- 3) M. Kinoshita, N. Fujii, T. Tsuzuki and Y. Shirota, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1571.
- 4) G. P. Kushto, W. Kim and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 093502.
- 5) A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère and J. Roncali, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2584.
- 6) T. Osasa, S. Yamamoto and M. Matsumura, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2937.
- 7) H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 063304.
- 8) H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori and Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3948.
- 9) Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, W. L. Li and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 2878.
- 10) Su W. Li, B. Chu, T. Li, J. Zhu, G. Zhang, F. Yan, X. Li, Y. Chen and C.-S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 10330.

(平成22年3月31日受理)