

# ナノロッド構造を持った有機系太陽電池の圧着による超低コスト 作製技術の創出

Development of high performance organic solar cell with nano-rod structure  
fabricated by stamp method

研究代表者 金沢大学ナノマテリアル研究所 教授 當摩哲也<sup>\*</sup>  
Tetsuya Taima

Our targets and purpose in this project are to bind a nano-rod sheet based on C60 or Perovskite nanoparticles and a polymer film spin-coated on Au electrode for organic solar cell fabrication. This unique fabrication process is promised as low-cost and saving energy fabrication process in future. Here, we try to fabricate high performance organic solar cell by our unique process.

## 要旨

有機薄膜太陽電池は、大型の真空製膜装置を用いずに印刷のような塗布法を使えるため、低コスト・省エネルギー・低環境負荷の未来のエレクトロニクス製品になると期待されている。本研究では、ナントンプレート膜と半導体ポリマー/金属膜を転写により張り合わせることで、劇的に低コストな太陽電池を製造することを目標とする。創エネルギー装置を“省エネルギー”で製造することで本当に地球にやさしい夢の太陽電池(有機系太陽電池)を誕生させることを最終目的としている。

## 1. まえがき

東北の震災以降、主な発電エネルギーとして石油と石炭が利用されており、このまま使い続けると、数百年で枯渇してしまう可能性がある。現在、このような制約のない再生可能エネルギーを利用した発電の開発が求められており、太陽光をエネルギー源とする太陽電池は大きな注目を浴びている。次世代の太陽電池として期待される有機薄膜太陽電池は、低コスト、軽量、フレキシブルという特徴がある一方、性能が低いという欠点も有る。高性能化の手法として、電荷分離界面や電荷輸送の点で優れる、相互貫入構造(Fig. 1)の作製が期待されている。当研究室ではC60、ペロブスカイトにおいてナノ構造膜の作製手法を確立し、高性能化を達成している。本研究では、p型半導亜鉛フタロシアニン (ZnPc) についてナノ結晶膜作製方法の検討、または相互貫入構

造を有する太陽電池への応用と圧着張り合わせによる作製技術の開発を行った目的とする相互貫入構造作製にあたり、ZnPcに対する溶解度がそれぞれ異なる溶媒を検討し、膜に直接溶媒を滴下するスピンドル処理と溶媒蒸気に曝す溶媒処理(蒸気アニール)処理の2種類を用いて、ナノ結晶化のメカニズムの解明、表面制御手法の確立、及び太陽電池素子への応用を行った。さらに、それぞれ製膜した2つの基板を圧着張り合わせることにより素子を作製する新たな作製技術の開発も行った。

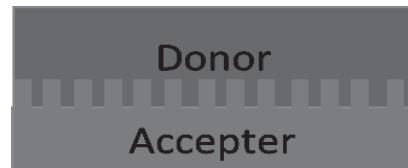


Fig.1 相互貫入型のイメージ図

## 2. 太陽電池のデバイス構造

有機薄膜太陽電池は正孔捕集層、電子輸送層、p型有機半導体とn型半導体からなる発電層と電極の五つ部分からなっている(Fig. 2)。発電層は有機薄膜太陽電池の中心であり、正孔捕集層と電子輸送層は励起子が拡散するとき、両面電極へ移動しやすくなる作用がある。このために、有機薄膜太陽電池を作製する場合、正孔捕集層と電子輸送層の挿入が多くなされている。作製方法としては主に、材料塗布と真空蒸着で、各膜を順番に積層していく、最後電極の金属を製膜することで太陽電池素子となる。

\* 金沢大学 新学術創成研究機構 准教授

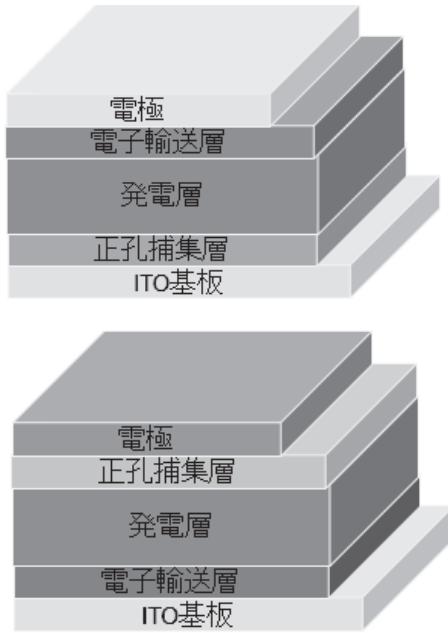


Fig.2 太陽電池素子の構造 (上)順型 (下)逆型

### 3. 有機薄膜太陽電池の発電原理

Fig. 3 に有機薄膜太陽電池の一般的な構造であるpn型素子の発電原理を示す。第一歩、発電層は自然光を吸収して、p型の半導体とn型の半導体の接合面で電子が励起され励起子が生成する。次は生成した励起子が半導体の接合面で分離され、p型の半導体とn型の半導体の界面へ拡散する。この際、分離され励起子の再結合などにより、失活することがある。界面まで到達すると、電流が流れる仕組みとなっている。

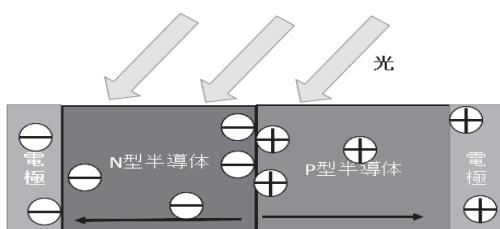


Fig.3 PN型素子の発電原理のイメージ図

### 4. 素子作製方法の種類

有機薄膜太陽電池は一般的に各層の膜を順番に製

膜して作製される素子である。当研究室で主な作製手法は塗布方法と真空蒸着の方法を用いている。塗布方法というのはp型の半導体材料とn型の半導体材料を各溶媒で溶解して、基板上にスピンドルコートする(Fig. 4)。この方法は材料を含めている溶液を作つて塗るだけという簡単な方法で、製膜時間は短い。もう一つの方法は真空蒸着で、真空状態で半導体材料を加熱し昇華させ、基板表面に吸着し、積層していく。塗布方法と比べて、真空蒸着は精密に膜厚と膜質を制御できる利点があるが、製膜時間長いなど不利点がある。

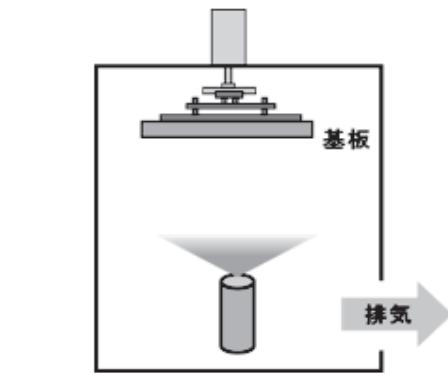
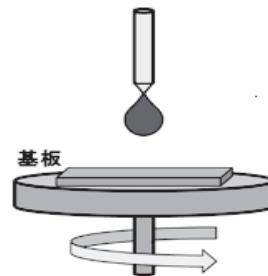


Fig.4 製膜方法の種類の図 (上) 塗布方法 (下) 真空蒸着

### 5. 真空蒸着方法の膜生成

真空蒸着方法について膜生成のメカニズムを説明する(Fig. 5)。まず、材料が昇華されている状況まで加熱して、装置中に材料が飛んで基板の近くに吸着する。吸着された分子はある程度拡散し、基板上に拡散している分子の間にお互いに衝突し、凝集して結晶核を形成する。その後、更なる分子の供給に伴い結晶核同士が繋がっていくことで、連続した膜として成長していく。

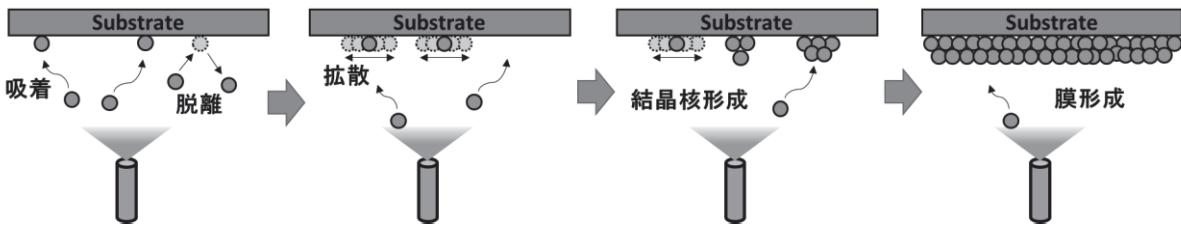


Fig.5 真空蒸着方法の膜生成のメカニズム

## 6. 発電層の構造と張り合わせ手法

有機薄膜太陽電池について主な部分は発電層であり、p型の半導体材料とn型の半導体材料がどういうふうな膜構造を持つことで機能を発現するか説明する (Fig. 6)。pn積層構造とは、p型半導体とn型半導体は塗布法と真空蒸着により順番に製膜する。この構造は製膜しやすいが、電荷分離界面が小さく、生成した励起子が効率よく電荷分離することができない。次に説明するBHJ構造はp型とn型半導体が混ざり合った構造をしている。これら二つの構造に対し、相互貫入構造はp型とn型半導体が相互に入り組んで電荷分離界面が大きくなっている。

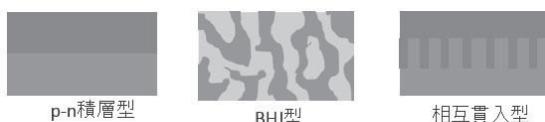


Fig.6 発電層構造の種類

今回、用いる溶媒のC60に対する溶解度がそれぞれ異なる溶媒を選択して用い、溶解度の違いが与える影響を調査し、さらに溶媒処理の手法として、膜に溶媒を直接滴下し、一度膜表面を溶媒で浸させるスピンコート処理の手法と、溶媒蒸気で満たされた容器内に基板を設置し、溶媒蒸気で膜表面を徐々に処理する蒸気アニール(SVA: Solvent Vapor Annealing)処理の手法の2種類の手法(Fig. 7)を用いてナノ結晶化のメカニズムの解明、及びサイズ制御手法の確立を行った。

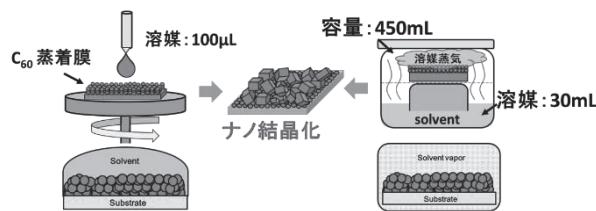


Fig.7 ナノ構造をつくるため手法

本研究で採用した張り合わせ作製というのは、簡単に説明すると、p型半導体を製膜したITO基板とn型半導体を製膜した有機/ITO基板を圧着装置を用い、張り合わせを行うことである。重要な点はp型半導体とn型半導体の張り合わせで、太陽電池が動くかどうかことを確認することである。以下圧着装置を説明する。装置の概要図をFig. 8に示す。圧着装置は真空ベルジャー(写真中央)と温度コントローラーで構成されている。真空ベルジャーは、油回転ポンプにより真空中度200 Paまで減圧されている。このベルジャー内部に、ホットプレート型の圧着機が上下で挟み構造となっている。この圧着に必要な圧力はネジ式になっており、具体的な圧力を計測することができないが、ねじの巻き数により、再現性よく圧力をかけられるようになっている。圧着の温度は室温から800 °Cまで自由に設定できる。

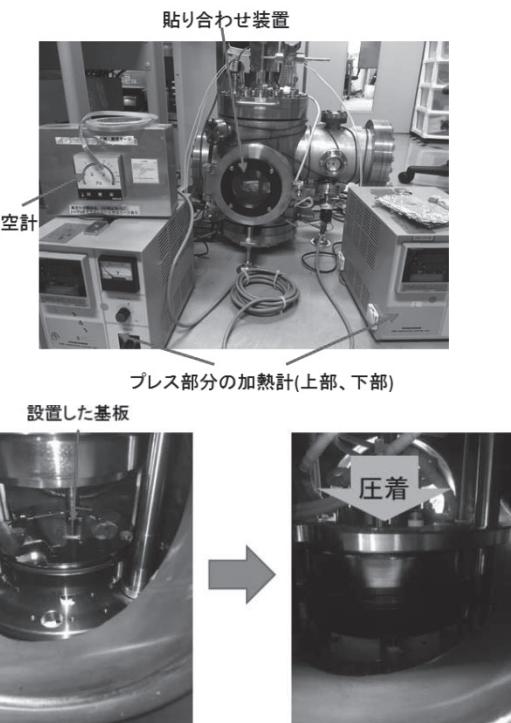


Fig.9 圧着装置の概要図及び圧着部分 (下左)圧着前 下(右)圧着中

## 7. 素子の作製手順

### ・エッチング(Fig. 10)

パターン ITO 基板の端から 11 mm 部分をエッチング処理により削り取り、その後酸素プラズマ処理(20 min)を行う。

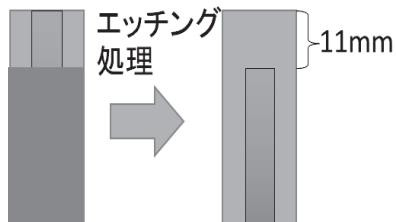


Fig.10 作製手順のイメージ図

### ・基板 a (Fig. 11)

- 1) エッチングを行ったパターン ITO 基板上に化学浴析出法により TiO<sub>x</sub> 製膜し 150°C で 1h 加熱(30 nm)
- 2) TiO<sub>x</sub> を製膜した基板の上に C<sub>60</sub> を真空蒸着により 60 nm 製膜

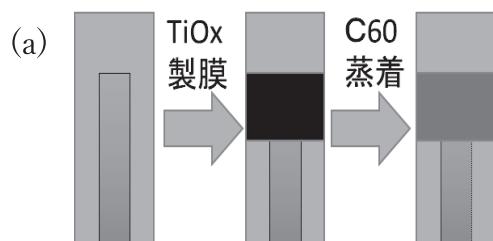


Fig.11 基板aの作製プロセス

### ・基板 b (Fig. 12)

- 1) エッチングを行ったパターン ITO 基板上に Au を真空蒸着により 100nm 製膜する。
- 2) 各濃度の P3HT(12.5, 25, 50, 75mg/ml)をスピンドルコートにより製膜(2000 rpm, 60 s)

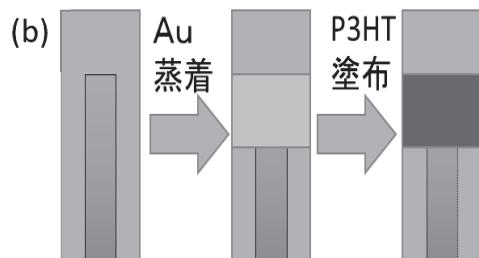


Fig.12 基板bの作製プロセス

### ・圧着(Fig. 13)

二つの基板 a と b を張り合わせ圧着する  
(圧着温度: R. T., 100°C, 200°C, 250°C、圧着時間: 10 min、真空度: 200 Pa)

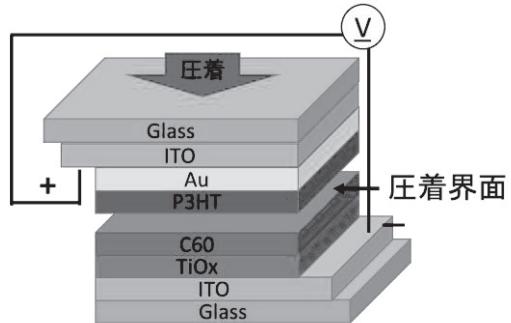


Fig.13 圧着による太陽電池作製イメージ

## 8. 結果と分析

C<sub>60</sub> ナノテンプレート膜とナノ粒子ペロブスカイト膜の AFM 像を Fig. 14 に示す。用いたナノテンプレートの作製法は、6 のセクションで説明した C<sub>60</sub> 蒸着膜に溶媒処理することでナノテンプレート化したもの用いた【1】。AFM 像に示すように、ナノ粒子のサイズは C<sub>60</sub> で 80~150nm 程度で、ペロブスカイトでは 500nm 程度であり、このナノ粒子を P3HT 高分子膜に圧着により差し込むことを目的としている。

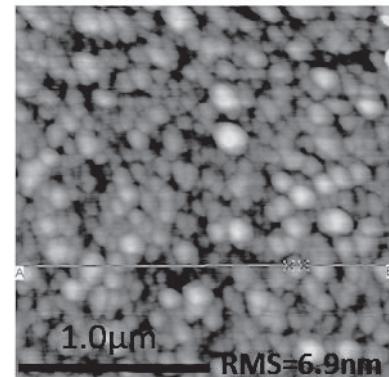
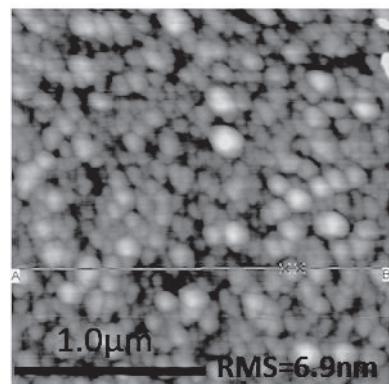


Fig. 14 AFM 像 (上)C<sub>60</sub> ナノテンプレート膜 (下)ナノ粒子ペロブスカイト膜

Fig. 15 に C60 膜をナノテンプレート層として用いた素子の電流電圧特性 (I-V 特性) を、Fig. 16 Fig. 17 に圧着後に剥がした P3HT 膜の AFM 像・基板写真を示す。

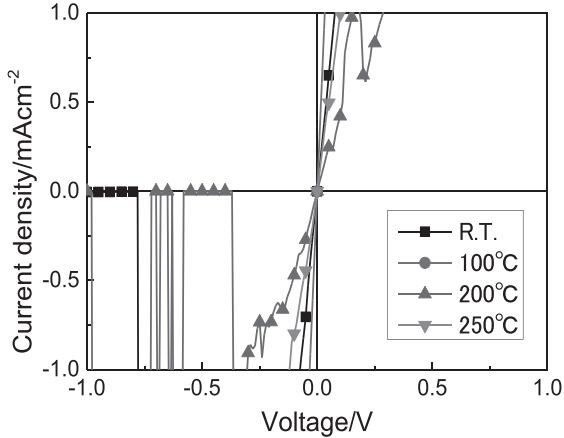


Fig.15J-V 曲線

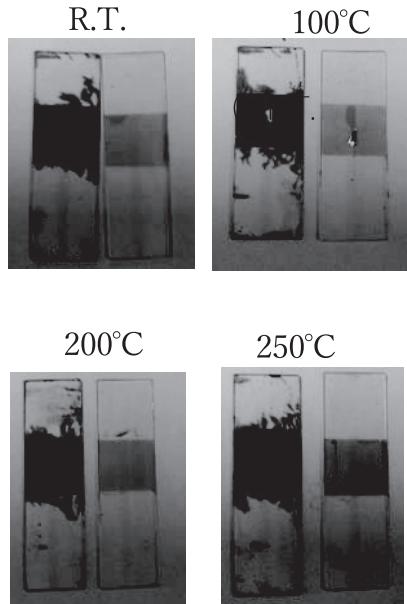


Fig.16 基板写真

太陽電池特性は発現しなかったが、作製した何素子かにおいて順バイアス側での立ち上がりがみられ p-n 接合による整流性がみられた。AFM をみると、ナノテンプレート層の影響をうけている様子は見られなかった。圧着後に剥膜をはがすと、P3HT 膜と C60 膜にそれぞれ剥がれ、膜が転写される様子などは見られなかつたため密着性が高く無いと考えられる。

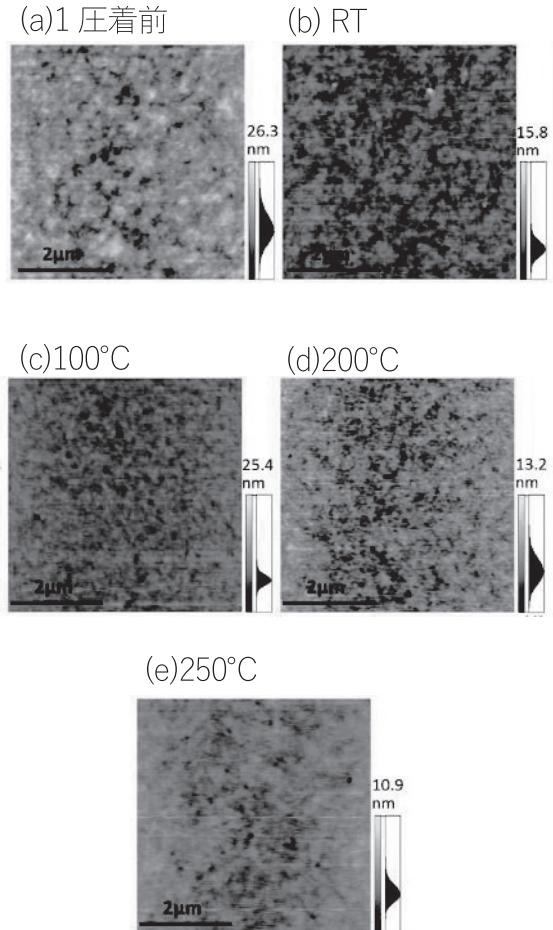


Fig.17 AFM 像 (a)圧着前の P3HT 膜, 圧着後の P3HT 膜 (b)R.T  
(c)100°C (d)200°C (e)250°C 5×5 μm

Fig. 18 にペロブスカイト膜をナノテンプレート層として用いた素子の I-V 特性を、Fig. 19 に圧着後に剥がした P3HT 膜の AFM 写真を示す。図 25 よりわざかながらではあるが、太陽電池特性を発現する素子を確認することができた。Perovskite 膜/P3HT 膜の圧着接合により電荷輸送経路が確保されたと考えられる。また、剥がした後の P3HT 膜の AFM 像から、ペロブスカイトナノテンプレート圧着による表面の凹凸のようなものは確認できなかった。圧着後に膜をはがすと、P3HT 膜と perovskite 膜にそれぞれ剥がれ、膜が転写される様子などは見られなかつたため密着性が高く無いと考えられる。

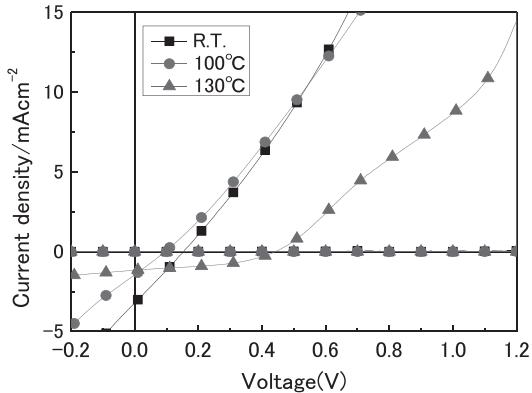


Fig.18 J-V 曲線

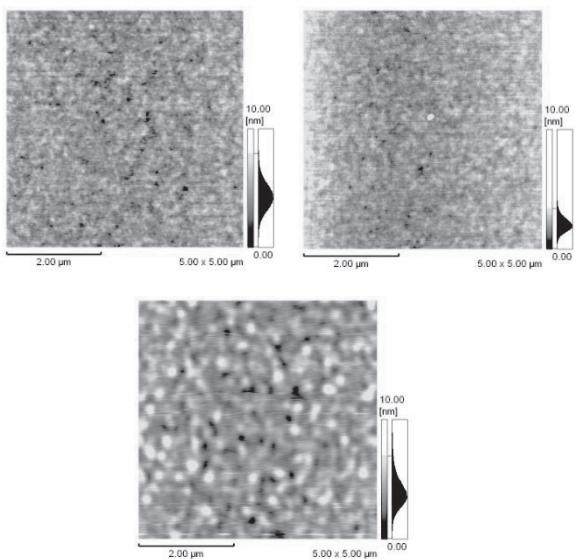


Fig.19 AFM 像　圧着後の P3HT 膜 (左上)R.T.(右上)100°C(下)130°C 5×5 μm

## 9. まとめ

今回、貼り合わせによる高効率高性能な有機薄膜太陽電池の作製はできなかったが、貼り合わせ技術により作製した素子において、C60 素子ではわずかにながら p-n 接合による整流性特性が、ペロブスカイト素子では、わずかにながら太陽電池特性を確認することができた。

C60 素子では C60/P3HT 界面にて電荷分離が起き電流が流れるため、この界面の密着性が非常に重要になってくると思われる。またペロブスカイト素子では、ペロブスカイト層自身が発電層となるため、今回この様な違いが見られたと考えられる。

また P3HT の融点に近い温度の 250°C で圧着した際に、圧着後取り出すと P3HT が融解しており、冷めるとまた薄膜に戻る。一度融解しているため密着性が

向上したかのように思えたが、基板は C60 基板側と P3HT 基板側に、それぞれ剥がれるため、膜が転写されることはなかった。

今回、貼り合わせによる有機デバイスの創生を試み、わずかにながら太陽電池特性、p-n 接合による整流性特性の発言を確認することができた。この張り合わせ転写技術は、材料にあつた膜厚や、圧力、温度条件を任意でえることができ、溶媒や大規模装置を使わないので、有機膜を侵食することなくナノテンプレート層を有機デバイスに応用できる手法であり、簡便かつ低コストで製膜できる技術として、我々は提案する。

## 参考文献

- (1) 参考文献: 野尻耕平, 桑原貴之, 高橋光信, 當摩哲也, “溶媒処理によりナノ結晶化されたC60薄膜の作製及び評価”, 信学技報, 2015, 115(163), 53–58, (2015)