

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560052

研究課題名（和文）CVD 法による n 型有機半導体ナノロッド形成と新規バルクヘテロ型有機太陽電池の開発

研究課題名（英文）Fabrication of n-type phthalocyanine nano-rods by CVD technique and organic photovoltaic cells

研究代表者

小柴 康子 (YASUKO KOSHIBA)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号：70243326

研究成果の概要（和文）：オクタシアノフタロシアニン(OcPc)ナノロッドを n 型有機半導体として用いた新規有機薄膜太陽電池の開発を目的として、KCl 基板上での反応を検討し OcPc ナノロッドの直径と長さの制御に成功した。また OcPc の HOMO, LUMO レベルを明らかにし n 型半導体性を確認することができた。フッ素化フタロシアニンを用いて素子構造を検討し、シード層上での TCNB との反応についても検討した。OcPc ナノロッドを実装した太陽電池の光電変換特性を評価することができた。

研究成果の概要（英文）：Octacyanophthalocyanine (OcPc) nanorods were fabricated on a single KCl crystal. The diameters and lengths of nanorods were controlled. The OcPc film exhibited n-type conduction characteristics, and the energy of the highest occupied molecular orbital was determined to be 5.8 eV. OPV cells using fluorinated phthalocyanine as electron acceptor were evaluated. OcPc nanorods were also fabricated on vacuum-deposited LiF or Cu. Photovoltaic power was observed in cells containing OcPc as an n-type semiconductor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：応用物理化学

科研費の分科・細目：応用物理学一般

キーワード：エネルギー変換、有機薄膜太陽電池、化学気相成長法、ナノロッド構造、n 型有機半導体

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は地球温暖化対策という観点から大きな注目を集めている。その中で次世代太陽電池の候補として有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の研究開発が世界中で活発化している。有機薄膜太陽電池は有機材

料の半導体的性質を利用しているが、その動作原理は無機半導体と異なり、励起子生成、拡散、電荷分離、正孔／電子拡散からなり、励起子の電荷分離過程がエネルギー変換効率に大きく影響を及ぼす。この励起子電荷分離を生じる手法として分子レベルの p-n 接合

を薄膜内に多量に形成する「バルクヘテロ接合」が報告されており、高分子系有機薄膜太陽電池では $\pi$ 共役高分子と電子受容体分子の混合物の相分離によって接合界面を構築しているほか、低分子系では共蒸着法などが試みられている。しかし、このバルクヘテロ構造では方向性を持った電荷の移動過程を形成することができず、逆反応による電荷の損失は防げないと言われている。

我々は、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン (TCNB) と KCl あるいは各種金属蒸着膜との気-固相反応により、基板上にオクタシアノ金属フタロシアニン (MPc(CN)<sub>8</sub>:OcPc)-金属錯体薄膜が成長することを見だし、分子構造と結晶構造を決定するとともに、基板金属の種類及び構造や反応条件によって、膜中の分子配向や結晶成長を選択的に制御することが可能であることを報告した。このナノロッド構造を有機薄膜太陽電池に用いることによって、これを電荷輸送パスとして励起子拡散に有利な新規バルクヘテロ接合構造をもつ有機薄膜太陽電池を作製することが可能になると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では CVD 法を用いて、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン (TCNB) と各種基板との気-固相反応により、基板上にオクタシアノ金属フタロシアニン (OcPc) ナノロッドを作製する。ナノロッドの作製に CVD 法を用いること、また代表的な n 型有機半導体であるフラーレンではなくフタロシアニン化合物を用いることが本研究の特徴的な点である。この OcPc ナノロッドの形態を制御し、有機薄膜太陽電池に適した構造に制御する。ここに p 型半導体層を積層することにより、電子輸送層とホール輸送層を入れ子構造とする新規バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の開発することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) KCl 上でのオクタシアノフタロシアニン (OcPc) ナノロッド作製と評価

太さ 10mm のパイレックスガラス管に所定量の TCNB と、KCl 単結晶基板を 50mm 離して入れ、Ar 置換した後、封管し、反応器とした。これを電気炉にて所定の温度で加熱した。図 1 に気固相反応の反応式を示す。

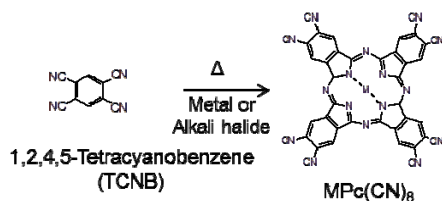


図 1. TCNB、MPc(CN)<sub>8</sub>:OcPc の分子構造と環化反応の反応式

反応後に得られた薄膜を紫外可視吸収スペクトル (UV-Vis) 測定、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行った。

薄膜を水面上で KCl 単結晶基板から剥離、所定の基板上に転写して、半導体特性を評価した。

### (2) n 型有機半導体にフッ素化フタロシアニンを用いた有機薄膜太陽電池の特性評価

n 型半導体としてフッ素置換基の数の異なる、p 型半導体として 2 種のフッ素化フタロシアニン (F<sub>16</sub>CuPc、F<sub>8</sub>CuPc: 図 2) を用い Poly[2methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) を用いて、順構造と逆構造の素子を作製した。

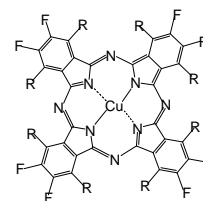


図 2. フッ素化フタロシアニンの分子構造  
R=F: F<sub>16</sub>CuPc    R=H: F<sub>8</sub>CuPc

順構造素子はインジウムスズ酸化物 (ITO) をパターンニングしたガラス基板上に Poly(3, 4-

ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) をスピコートし、熱処理した。その後 MEH-PPV をスピコートし、さらにフッ素化フタロシアニンを蒸着した。フッ化リチウム (LiF) を蒸着後、上部電極としてアルミニウムを蒸着し (ITO/PEDOT:PSS/CuPcF<sub>16</sub>/MEH-PPV/LiF/Al) 作製した。逆構造素子の構造は ITO/CuPcF<sub>8</sub>/MEH-PPV/MoO<sub>3</sub>/Au とした。ソーラーシミュレータにより AM1.5 の照射下で電流-電圧測定し、光電変換特性を評価した。

### (3) シード層を用いた OcPc ナノロッドの作製と評価

電極上でのナノロッドの作製をめざし、反応に必要な金属供給層 (シード層) を基板上に作製し、TCNB との反応を試みた。シード層にはカソード電極バッファ材料としてよく用いられるフッ化リチウム (LiF) を選択し、減圧封管中で反応を行った。得られた薄膜の形態を観察した。

また大気圧下でのシード層を用いた反応のその場観察を行った。シード層には銅 (Cu) を用いた。自作セルを用いて、反応中の薄膜の顕微鏡観察、UV-Vis スペクトルのその場測定を行った。

### (4) OcPc ナノロッドの光電変換特性評価

KCl 上に作製した OcPc ナノロッドを実装し

有機薄膜太陽電池を作製した。セルの構成を図3に示す。(2)で得られた結果よりセル構造を決定し、p型半導体にはMEH-PPVを選択した。O<sub>6</sub>Pc上にMEH-PPVを成膜後、水面上で剥離しゾルゲル法にてTiO<sub>x</sub>を成膜したITO基板上に転写した。その上に三酸化モリブデン(MnO<sub>3</sub>)を蒸着後、上部電極として金を蒸着し逆構造素子を作製した。素子の光電変換特性評価は(2)と同様に行った。

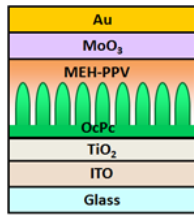


図3. O<sub>6</sub>Pc ナノロッドを実装したセルの構造

#### 4. 研究成果

##### (1)

Ar置換した減圧封管中でTCNBと劈開したKCl基板を270°Cで24時間加熱すると、660nmに吸収最大波長を有する緑色の薄膜が得られた。図4に薄膜のUV-Visスペクトルと写真を示す。またIRスペクトルには2230cm<sup>-1</sup>付近にシアノ基に帰属されるピークおよび1310cm<sup>-1</sup>と1560cm<sup>-1</sup>のピロール環に帰属されるピークが現れ、気-固相反応によるK<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>の生成が確認された。

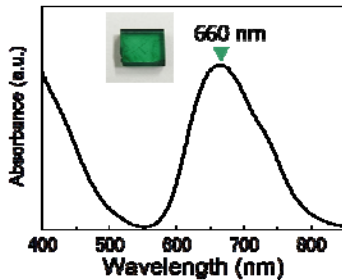


図4. K<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>薄膜のUV-Visスペクトル

K<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>は、直径30~100nmの触糸状に成長した。TCNB仕込量、反応温度、反応時間によってロッドの長さ、太さは異なったが、TCNBの量でロッドの長さが制御できることが明らかとなり、有機薄膜太陽電池に有用な100-200nmのロッド長さに制御することができた(図5)。

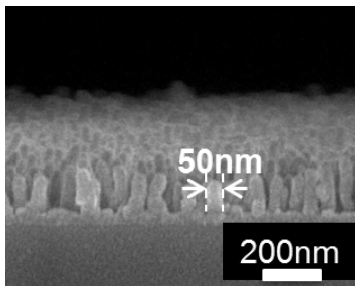


図5. ロッド長を制御したK<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>薄膜のSEM像

水面剥離した、K<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>薄膜をボトムコンタクト電極(Au)を蒸着した酸化膜付シリコン基板上に転写し、乾燥後I-V特性を測定した。K<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>はゲート電極に正のバイアスを印加したとき変調するn型の半導体特性を示した。またイオン化ポテンシャル測定の結果、K<sub>2</sub>Pc(CN)<sub>8</sub>のHOMOとLUMOは5.8eVおよび4.3eVであった。

(2) 2種のフッ素化フタロシアニン(F<sub>16</sub>CuPc、F<sub>8</sub>CuPc)とMEH-PPVのUV-visスペクトルを図6に示す。

F<sub>16</sub>CuPc、F<sub>8</sub>CuPcとMEH-PPVを積層した順構造(Normal type)素子の光電変換効率は

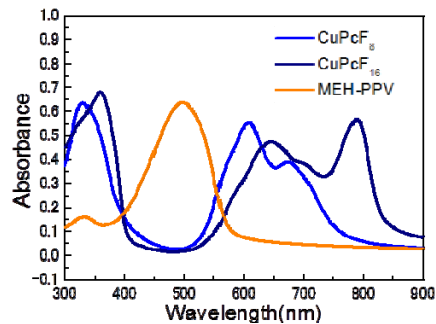


図6. F<sub>16</sub>CuPc、F<sub>8</sub>CuPc、MEH-PPVのUV-visスペクトル

F<sub>16</sub>CuPcを用いた素子が4.98×10<sup>-3</sup>%、F<sub>8</sub>CuPcでは1.69×10<sup>-2</sup>%であった。F<sub>16</sub>CuPcの素子ではV<sub>oc</sub>が0.28eVと低くなったこと効率が低下した原因だが、これはF<sub>16</sub>CuPcのLUMOが4.9eVと深いことからMEH-PPVとバンド間ミスマッチが生じたと考えられる。そこで吸収スペクトルは多少重なるがLUMOがF<sub>16</sub>CuPcよりは浅いF<sub>8</sub>CuPcを用いて逆構造の素子を作製し、順構造との特性の比較を行った。図7に順構造、逆構造素子の照射時のJ-Vカーブを示す。

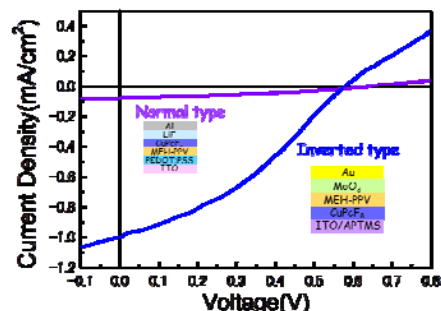


図7. F<sub>8</sub>CuPcをn型半導体層に用いたセルの照射時のJ-Vカーブ

順構造素子の短絡電流密度(J<sub>sc</sub>)、開放電圧(V<sub>oc</sub>)、フィルファクター(FF)、光電変換効率(η)はそれぞれ0.076 mA/cm<sup>2</sup>、0.64 V、0.35、0.017%、逆構造素子では0.49 mA/cm<sup>2</sup>、0.65 V、0.35、0.11%となり逆構造の素子で

は光電変換効率が約7倍の値となった。また順構造素子では大気中では50分後に $\eta$ が0.002%に低下したのに対して、逆構造素子では約80%の値を保ち大気安定性も良いことが分かった。アノードにAuを用いたことにより、電極の劣化が抑制されたためと考えられた。

(3) シード層としてのLiF蒸着膜とTCNBとの反応を試みた。シードであるLiFの量を変えてTCNBと反応させるとLiFが水晶振動子膜厚25nmのものはグリーン状になっていたが、5nm以下になると等方的なグリーンは少なくなり、薄膜の表面にはロッド成長が見られた。1nmでは直径約50nmのロッドが鉛直方向に揃って成長した。(図8)。

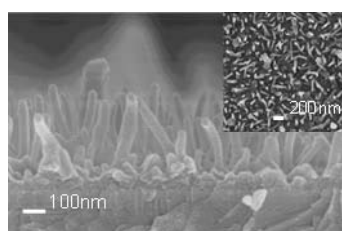


図8. ITO/LiF(1.0nm)上に生成したOCPc薄膜の断面SEM像

このようにシード層の結晶方位が揃っていても、異方的に結晶成長し、垂直成長OCPcナノロッド薄膜が得られることが明らかとなった。

シード層に銅(Cu)蒸着膜を用いて、大気中での反応を試みた。自作した反応セルを図9に示す。セルを加熱しその場顕微鏡観察を行うと、TCNBのCuへの選択的反応が観察された。

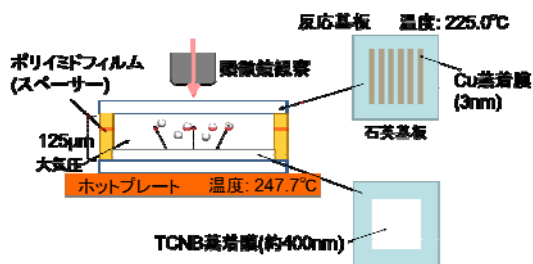


図9. 自作セルの模式図

また、その場UV-Visスペクトル測定から、反応速度論に則った反応の解析を行い、TCNBとCuとの反応の活性化エネルギーを41.9kJ/molと算出した。

(4) KCl上に作製したOCPcナノロッドを実装した有機薄膜太陽電池のJ-Vカーブと素子の断面SEM像を図10に示す。光照射によって、J-Vカーブは移動し発電を確認できたが、エ

ネルギー変換効率は $1.81 \times 10^{-3} \%$ と低い値だった。またp型有機半導体にpoly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)を用いて順構造素子ITO/P3HT/K2Pc(CN)8-K/LiF/Alを作製し光電変換特性評価を行った。

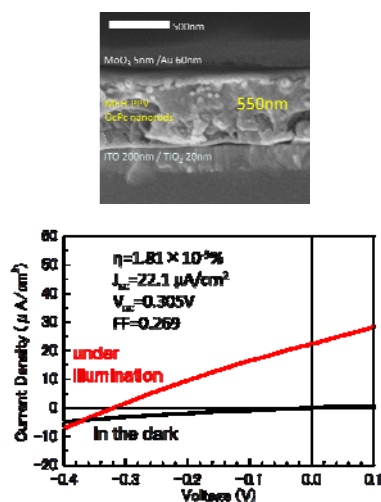


図10. 作製した太陽電池のJ-Vカーブと断面SEM像

$V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FFはそれぞれ0.85V, 24.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 0.23で、エネルギー変換効率は $4.7 \times 10^{-3} \%$ だった。素子の直列抵抗を算出すると約3000 $\Omega/\text{cm}^2$ と高い値になり、これが $J_{sc}$ , FFの低下の原因と考えられた。素子作製にはOCPcナノロッドをKCl単結晶状から水面で剥離する必要があり、OCPc薄膜を保持するためにナノロッドを300nm以上に成長させている。しかし有機薄膜太陽電池の励起子拡散長を考えるとナノロッドは100-200nmが最適と考えられる。今後シード層上でのナノロッドの直接成長を検討し、水面剥離のプロセスを経ずに素子作製をすることでOCPcナノロッドを用いた有機薄膜太陽電池の性能は向上すると考えられる。

#### (5) まとめ

TCNBと各種基板との気固相反応に注目し、OCPcナノロッドをn型有機半導体として用いた新規有機薄膜太陽電池の開発を目指した。反応温度、TCNBの仕込み量の制御により、KCl上で生成するOCPcナノロッドの直径および長さの制御に成功した。またOCPcのHOMO, LUMOレベルを明らかにしn型半導体性を確認することができた。素子構造の最適化のために、n型有機半導体としてフッ素化フタロシアニンを用いて有機薄膜太陽電池の作製と評価を行い、逆構造素子の有効性を示すことができた。またシード層を用いることにより電極上への直接のOCPcナノロッド形成を試み、シード層の結晶方位が揃っていない

くても OcPc ロッド状成長は可能であることが明らかにし、大気中での反応の解析を行った。OcPc を実装した素子を作製し、発電を確認することができた。このように本研究では新規有機薄膜太陽電池の開発に関しての基礎研究を行い、n 型有機半導体ナノロッドを用いた有機薄膜太陽電池の可能性を示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) H. Saeki, M. Nishimoto, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Fabrication and Semiconducting Properties of Monodisperse n-Type Phthalocyanine Nanograss, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 531, 2013, 513-518, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.01.009

(2) 大杉拓也、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司、上田裕清, p 型/n 型界面での電荷分離特性向上に向けた強誘電体分子超薄膜との界面形成, 信学技報 IEICE Technical Report, 査読無, Vol. 112, 2012, 55-59

(3) Y. Koshiba, M. Misaki, K. Kanda, H. Miyaji, K. Ishida, Y. Ueda, In-plane Orientation of Fluorescent Molecules in Friction-transferred Films, Chemistry Letters 査読有, Vol. 40, No. 11, 2011, 1288-1299, DOI: 10.1246/cl.2011.1288

(4) H. Saeki, K. Hirohara, Y. Koshiba, S. Horie, M. Misaki, K. Takeshita, K. Ishida, Y. Ueda, Current-Voltage Characteristics of Organic Photovoltaic Cells Following Deposition of Cathode Electrode, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 97, 2010, 193307-1-3, DOI: 10.1063/1.3516469

[学会発表] (計 15 件)

①西本 光穂子, 佐伯 宏之, 小柴 康子, 三崎 雅裕, 石田 謙司, 上田 裕清, 気固相反応によるオクタシアノフタロシアニン薄膜生成過程の考察, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013. 3. 27-30, 厚木市

②Y. Koshiba, T. Ohnishi, H. Saeki, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Fabrication and Evaluation of Organic Photovoltaic Cells Using Fluorinated Phthalocyanines as electron acceptor, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013. 3. 17-19, Fukuoka, Japan

③H. Saeki, M. Nishimoto, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Fabrication and photovoltaic characterization of K2Pc(CN)8- complex nano-rod, ICEL2012, 2012. 9. 4-6, Fukuoka, Japan

④M. Nishimoto, H. Saeki, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, In situ observation of Octacyanophthalocyanine formation, KJF (Korea-Japan Joint Forum) International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, 2012. 8. 29-9. 1, Sendai, Japan

⑤Y. Koshiba, M. Misaki, S. Ueyama, H. Saeki, K. Ishida, Y. Ueda, Phase-Separated Thin Film Structures for Polymer Blend Solar Cells, KJF (Korea-Japan Joint Forum) International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, 2012. 8. 29-9. 1, Sendai, Japan

⑥大西俊輝, 佐伯宏之, 小柴 康子, 三崎 雅裕, 石田 謙司, 上田 裕清, 色素/ポリマー積層型太陽電池の作製と安定性評価, 第 58 回高分子研究発表会(神戸), 2012. 7. 13, 神戸市

⑦佐伯宏之, 西本光穂子, 小柴康子, 三崎雅裕, 堀江聡, 石田謙司, 上田裕清, フッ化リチウム蒸着膜上でのオクタシアノフタロシアニン薄膜の生成と評価, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012. 3. 15-18, 東京都

⑧小柴康子, 西本光穂子, 佐伯宏之, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, 気-固相反応による n 型有機半導体ナノロッドの作製と評価, 平成 23 年度金沢大学-富山大学共同企画有機系太陽電池シンポジウム, 2011. 12. 17, 金沢市

⑨H. SAEKI, M. NISHIMOTO, Y. KOSHIBA, M. MISAKI, S. HORIE, K. ISHIDA, Y. UEDA, Morphology Control of Octacyanophthalocyanine for Nano-Rod Array of n-Type Organic Semiconductor, 2011MRS Fall Meeting & Exhibit, 2011. 11. 28-12. 2, Boston, USA

⑩M. NISHIMOTO, H. SAEKI, Y. KOSHIBA, M. MISAKI, S. HORIE, K. ISHIDA, Y. UEDA, N-type Semiconducting Property of Octacyano phthalocyanine Prepared by Vapor-solid Phase Reaction, The 5th East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials, 2011. 9. 26-29,

Hangzhou, China

研究者番号 : 20303860

⑪ H. SAEKI, M. NISHIMOTO, Y. KOSHIBA, M. MISAKI, S. HORIE, K. ISHIDA, Y. UEDA, Nano-Structure Control of Octacyano phthalocyanine Thin-Film Prepared by Chemical Vapor Deposition, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2011 (KJF-ICOMEPEP 2011), 2011.9.15-18, Gyeongju, Korea

⑫ 佐伯宏之, 西本光穂子, 小柴康子, 三崎雅裕, 堀江聡, 石田謙司, 上田裕清, オクタシアノフタロシアニンナノロッドの均一成膜制御, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29-9.2, 山形市

⑬ 西本光穂子, 佐伯宏之, 小柴康子, 三崎雅裕, 堀江聡, 石田謙司, 上田裕清, オクタシアノフタロシアニンナノロッドの光電変換特性評価, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29-9.2, 山形市

⑭ 佐伯宏之, 西本光穂子, 小柴康子, 三崎雅裕, 堀江聡, 石田謙司, 上田裕清, 有機半導体ナノロッドの作製と特性評価, 2011春季第58回応用物理学関係連合講演会, 2011.3.26, 厚木市

⑮ Y. Koshiba, K. Kanda, H. Miyaji, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Oriented Thin Films of Fluorene Derivatives by Friction-transfer Method, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (2010), 2010.8.22-25, Kitakyushu, Japan.

[その他]

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx1/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小柴 康子 (KOSHIBA YASUKO)  
神戸大学・大学院工学研究科・助手  
研究者番号 : 70243326

### (2) 研究分担者

上田 裕清 (UEDA YASUKIYO)  
神戸大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 40116190

神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
石田 謙司 (ISHIDA KENJI)

