

## 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24年 5月18日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560018

研究課題名（和文） 高分子フタロシアニンを用いた袋小路のないホール輸送路を持つ有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名（英文） Development of an organic thin film solar cell with no bottleneck for hole transport using polymer phthalocyanines

研究代表者

広光 一郎 (HIROMITSU ICHIRO)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号：40199138

研究成果の概要（和文）：ITO 基板上に真空蒸着した鎖状高分子フタロシアニン GaPcF 薄膜は、通常は高分子軸（電流容易軸）が基板面に平行に配向するが、本研究では高分子軸が基板面に対して高秩序で立つ配向を得ることに成功した。これにより、袋小路のないホール輸送路を持つ有機薄膜太陽電池の作製が可能になった。しかし、このようにして作製した太陽電池は、期待されたような特性の向上を示さなかった。これは、薄膜界面での電荷輸送特性が低下したためと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In the thin film of one-dimensional polymer phthalocyanine GaPcF deposited on ITO substrate, the polymer axes usually lie parallel to the substrate. In the present study, however, it has been succeeded to obtain a highly ordered alignment in which the polymer axes stand on the substrate. This made it possible to produce an organic thin film solar cells with no bottleneck for hole transport. However, the solar cells thus produced showed no improvement in the photovoltaic characteristics. This suggests that the resistance at the surface of the GaPcF film was increased by the alignment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎，応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス，太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は 5% 以上のエネルギー変換効率が頻繁に報告されるようになってきており、実用化を目指す研究が国内外で極めて盛んである。有機薄膜太陽電池はドナー性とアクセプター性の 2 種類の有機半導体相を積層あるいは混合させて作製される。ドナ

ー/アクセプター界面での光誘起電子移動によりキャリアが生成し、ホールがドナー相を、電子がアクセプター相を通過して電極まで運ばれ、光電流となる。有機薄膜太陽電池の変換効率を向上させるためには、キャリア生成能を向上させるだけでなくキャリア輸送能も向上させなければならない。本研究で我々

は後者に着目し、途中で途切れることのないキャリア輸送路を構築する、という課題に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

代表的な有機半導体であるフタロシアニンについて研究を行った。通常使われるフタロシアニンはフタロシアニン環1個からなる低分子フタロシアニンであり、それが積層して導電経路を形成する。この場合、分子同士は弱いファン・デア・ワールス力により結合しているため、導電経路が切れやすいと考えられる。そこで本研究では鎖状高分子フタロシアニンをを用いることにした。鎖状高分子フタロシアニンはフタロシアニン環が共有結合によって1次元的に積層した構造を持っており、低分子フタロシアニンに比べて、柔軟で切れにくい1次元電気伝導骨格を有している。本研究は高分子フタロシアニンのこの特徴を利用して、電極まで途切れることなくつながった、すなわち袋小路のないホール輸送路を構築し、太陽電池の発電効率を向上させることを目的とした。

## 3. 研究の方法

有機薄膜太陽電池では透明電極として通常ITOが使われる。ITO表面にフタロシアニンを真空蒸着した場合、フタロシアニンの1次元軸は基板面に対して平行に配向してしまう。太陽電池では電流は基板面に対して垂直な方向に流れるので、これでは導電経路は電極間のいたるところで途切れてしまう。従って、袋小路のないホール輸送路を構築するためには、フタロシアニンの1次元軸が電極面に対して立つ配向を実現することが不可欠である。本研究ではこのような配向を高秩序で実現することを目標とした。最初に低分子フタロシアニンについて研究を行った後、高分子フタロシアニンについての研究に移行した。分子配向の様子はX線回折によって調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 低分子フタロシアニンの分子配向制御

最初に低分子フタロシアニン  $H_2Pc$  の配向制御を行った。これについてはITO基板とフタロシアニン膜の間にペンタセン薄膜を挿入するという方法が内藤ら (R. Naito et al. Jpn. J. Appl. Phys. 47(2008)1416.) によって報告されており、我々はまず内藤らの結果の追試を行った上で、さらに高い配向度を得ることを目指した。試みたのはフタロシアニンを真空蒸着する時の基板温度の最適化、基板の疎水性処理、基板面の平滑化の3つであり、特に基板面の平滑化が配向度に大きな影響を与えることがわかった。平滑化はITO基板表面をプラスチック消しゴムでラビングす

ることで行った。1万回までラビングを行って見たがラビング回数を増やせば増やすほど高いX線回折ピークが得られた。こうしてITO上のフタロシアニンとしては過去のどの報告よりも高い配向度が得られた。得られた高配向膜を用いてショットキー障壁型太陽電池を作製したが、予想に反して配向度が低い場合の方が発電効率が高かった。この結果は高配向膜を用いると膜内の抵抗は小さくなるものの膜間の界面抵抗が大きくなることを示唆している。

### (2) 高分子フタロシアニンの分子配向制御

代表的な高分子フタロシアニン AlPcF (図1) の分子配向制御を試みた。 $H_2Pc$  の場合と同様にITO/フタロシアニン間へのペンタセン層挿入、及びITO表面の平滑化を行ったが、ITO表面粗さが0.6 nmになるまで磨いても、AlPcFの1次元軸を基板面に対して立たせることはできなかった。

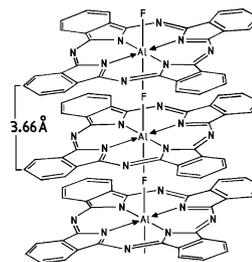


図1. 代表的な鎖状高分子フタロシアニン AlPcF の構造。[-Al-F-] が連続した1次元骨格を持つ。キャリア(ホール)輸送は1次元鎖に沿って起こる。

次に、挿入層としてペンタセン/ $H_2Pc$  二層膜を用いてみた。 $H_2Pc$  の電流容易軸はペンタセン膜上で立つことがわかっているため、 $H_2Pc$  の配向につられて AlPcF の電流容易軸も立つのではないかと考えたのである。しかし、この方法でも目指す配向は得られなかった。そこで今度は、ペンタセン/ $H_2Pc$  挿入層の上に、さらに  $H_2Pc$  と AlPcF の共蒸着層を挿入した。共蒸着すれば AlPcF は  $H_2Pc$  の影響を強く受け、目指す配向を得ることができないかと考えたのである。しかし、この試みもうまくいかず、結局、AlPcF の分子配向制御は断念した。

次にもう一つの高分子フタロシアニン GaPcF について研究を行った。その結果、 $H_2Pc$  と同じ方法で GaPcF の1次元軸を基板面に対して立てることができたが、配向度は極めて低いものとなった。そこで、GaPcF 蒸着時の基板温度を変化させてみた。基板温度を室温から200°Cの範囲で変化させたところ、配向度は基板温度に強く依存し、70°Cの時に最も高い配向度を得ることができた。70°Cより高い温度では、個々の結晶粒の結晶性は向上するものの、配向は乱雑になることがわかった。ここで問題になるのが、同じ高分子フタロシアニンであるにもかかわらず、AlPcF と GaPcF の配向性の違いは何に由来するのか、ということである。それぞれの粉末を光学顕微鏡で

観察したところ、AlPcF はピロード状の柔らかい粉末であるのに対して、GaPcF は針状の微結晶からなっており、結晶性の違いが配向性の違いにつながっていると考えられる、

以上の研究により、高分子フタロシアニン GaPcF を用いた袋小路のないホール輸送路を持つ有機薄膜太陽電池の作製が可能となった。実際に太陽電池を作製してその特性を調べたところ、期待されたような特性の向上は見られなかった。これは、GaPcF の配向性は向上したものの、薄膜界面での抵抗が増大したためと考えられる。

### (3) 結果の位置づけと今後の展望

本研究では H<sub>2</sub>Pc、GaPcF の 1 次元軸が ITO 基板面に対して立った配向膜が得られた。その配向度は極めて高く、本研究によって得られた配向制御技術は種々の有機半導体デバイスに適用できる。しかし、この配向制御が太陽電池の変換効率向上には結びつかない、という結果が得られたことから、配向性と薄膜界面での電荷輸送特性とをいかに両立させるかが、今後の課題として浮かび上がった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Shinsei Mizuta, Masatoshi Iyota, Senku Tanaka, Ichiro Hiromitsu, "Effect of iodine doping of phthalocyanine on the photocurrent generation in a phthalocyanine/C<sub>60</sub> heterojunction", *Thin Solid Films*, 520, (2012) pp. 5761-5769 (査読有り) .
- ② Ichiro Hiromitsu, Ayana Kawami, Senku Tanaka, Shigekazu Morito, Ryo Sasai, Takahisa Ikeue, Yasuhisa Fujita and Makoto Handa: "Luminescence of tetraphenylporphyrin by an energy transfer from photoexcited ZnO nanoparticle", *Chemical Physics Letters*, 501, (2011) pp. 385-389 (査読有り) .
- ③ Senku Tanaka, Toshiyuki Hanada, Koji Ono, Kazuya Watanabe, Katsumi Yoshino and Ichiro Hiromitsu: "Improvement of power conversion efficiency on phthalocyanine/C<sub>60</sub> heterojunction solar cells by inserting a lithium phthalocyanine layer at the indium-tin oxide /phthalocyanine interface", *Applied Physics Letters*, 97, (2010) 253306- pp. 1-3 (査読有り) .
- ④ Hiroaki Ishihara, Toyotsugu Kusagaya, Senku Tanaka and Ichiro Hiromitsu:

"Highly ordered molecular orientation in a phthalocyanine film deposited on a well-polished indium-tin oxide substrate", *Japanese Journal of Applied Physics*, 49, (2010) 081602-pp.1-5 (査読有り) .

- ⑤ Makoto Handa, Yoshiyuki Ishitobi, Taku Yakuwa, Daisuke Yoshioka, Hideaki Ishida, Masahiro Mikuriya, Ichiro Hiromitsu, Hidekazu Tanaka and Takahisa Ikeue: "A polymer complex [Cu(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(pyz)]<sub>n</sub> formed from Copper(II) pentafluoro- benzoate and pyrazine", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 82, (2009) pp. 1277-1279 (査読有り) .
- ⑥ Yuki Yoshida, Senku Tanaka, Yasuhisa Fujita and Ichiro Hiromitsu, "Organic thin-film solar cells with a Cu anode: Improvement of the photovoltaic properties on aging in air", *Journal of Applied Physics*, 106, (2009) 064510-pp.1-8 (査読有り) .

[学会発表] (計 11 件)

- ① 福澤謙, 花田俊幸, 田中仙君, 広光一郎: 「金属ドーピングした光電変換層を持つ有機薄膜太陽電池」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形大学.
- ② 田中仙君, 福澤謙, 広光一郎: 「光照射による有機薄膜の電子構造変化と光電変換特性との相関」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形大学.
- ③ 湊慎太郎, 清友祥汰, 田中仙君, 広光一郎: 「ITO 基板に蒸着した鎖状高分子フタロシアニン薄膜の分子配向制御」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形大学.
- ④ 田中仙君, 花田俊幸, 福澤謙, 広光一郎: 「金属ドーピングした光電変換層をもつ有機薄膜太陽電池のデバイス特性」, 第 58 回応用物理学関連連合講演会, 2011 年 3 月 24 日-27 日, 神奈川工科大学.
- ⑤ 広光一郎, 池上崇久, 後藤智宏, 田中仙君, 藤田泰久, 半田真: 「酸化亜鉛微粒子-ポルフィリン複合体の発光特性 III」, 第 58 回応用物理学関連連合講演会, 2011 年 3 月 24 日-27 日, 神奈川工科大学.
- ⑥ Senku Tanaka, Koji Ogawa, Masao Kamada, Ichiro Hiromitsu: "Effect of white light illumination on the electronic structure of Zn-phthalocyanine/C<sub>60</sub> interface studied by photoelectron

spec-troscopy”, International Conference on Molecular Electronics and Bio-electronics, 2011, March 16-18, 仙台国際センター.

- ⑦ Hiroaki Ishihara, Shintaro Minato, Toyotsugu Kusagaya, Senku Tanaka, Ichiro Hiromitsu: “Control of molecular orientation of a phthalocyanine film deposited on an indium-tin oxide substrate”, International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2011, March 16-18, 仙台国際センター.
- ⑧ Ichiro Hiromitsu, Ayana Kawami, Senku Tanaka, Shigekazu Morito, Ryo Sasai, Takahisa Ikeue, Yasuhisa Fujita, Makoto Handa: “Excitation energy transfer in ZnO-tetraphenylporphyrin conjugate”, International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2011, March 16-18, 仙台国際センター.
- ⑨ Senku Tanaka, Masahiro Naruse, Ichiro Hiromitsu: “Photocurrent characteristic of Ag/Zn-phthalocyanine/Ag cell: Effect of the deposition order of metal and phthalocyanine on the photovoltaic property”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, 京都国際会館.
- ⑩ Ichiro Hiromitsu, Yuki Yoshida, Senku Tanaka, Yasuhisa Fujita, Katsumi Yoshino: “Organic thin film solar cells with a transparent electrode Ga-doped ZnO”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, 京都国際会館.
- ⑪ 石原裕朗, 広光一郎, 草谷豊継, 田中仙君: 「フタロシアニン薄膜の分子配向制御による薄膜太陽電池の効率改善の試み」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17日-20日, 東海大学.

[図書] (計2件)

- ① Ichiro Hiromitsu: “Carrier generation in organic thin-film solar cells”, in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H. S. Nalwa, (American Scientific Publishers, Valencia, 2011), vol. 12, pp. 227-248.
- ② 広光一郎: 「酸化亜鉛透明導電膜を用いた有機薄膜太陽電池の特性」, in 「透明導電膜・フィルムの高透明・低抵抗化と耐久性向上」, 技術情報協会, 2010, pp. 427-439.

[その他]

ホームページ等

[http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu\\_lab/](http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu_lab/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

広光 一郎 (HIROMITSU ICHIRO)  
島根大学・総合理工学部・教授  
研究者番号: 40199138

### (2) 研究分担者

半田 真 (HANDA MAKOTO)  
島根大学・総合理工学部・教授  
研究者番号: 70208700

### (3) 連携研究者

田中 仙君 (TANAKA SENKU)  
島根大学・総合理工学部・助教  
研究者番号: 20397855