

## 科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金) 研究成果報告書

平成 25 年 5 月 25 日現在

機関番号 : 14501

研究種目 : 挑戦的萌芽研究

研究期間 : 2011~2012

課題番号 : 2365177

研究課題名 (和文) ダイポール電場による有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名 (英文) Electrical and structural characterization of CuPc/P(VDF/TrFE)/C60

研究代表者

石田 謙司 (ISHIDA KENJI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 20303860

研究成果の概要 (和文) : 有機薄膜太陽電池における P 型/N 型界面での半導体特性制御を目指して、p 型半導体(CuPc)/n 型半導体(C60)層間に有機強誘電体 P(VDF/TrFE)を挿入し、分極反転に伴う界面電気物性変化を詳細解析した。P 型/N 型間に配置した P(VDF/TrFE)の自発分極は、外部電界により反転操作可能であると共に、両サイドに存在する P 型/N 型有機半導体のキャリア状態を不揮発的に 3 段階制御できることを明らかとした。

研究成果の概要 (英文) : The electrical characteristics of CuPc/P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub> were investigated. The switching current of CuPc/P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub> exhibited the triple peaks on positive bias, although these of CuPc/P(VDF/TrFE) and P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub> are double peaks, respectively. It is also revealed from the C-V characteristic that the dipoles of P(VDF/TrFE) will simultaneously modulate the electric states of p- and n-type organic semiconductors(the depletion or accumulation) at the both interface of CuPc/P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub>.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野 : 化学

科研費の分科・細目 : 材料化学・機能材料デバイス

キーワード : ダイポール、強誘電体、有機半導体、P 型、N 型、有機薄膜太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの 1 候補として有機薄膜太陽電池が注目されている。Si、CIGS 系太陽電池に比べて軽量、低コスト、低プロセス温度、曲面对応などの特徴から住宅環境や玩具への組み込みなどが期待されているが、現状で最大約 10%とされるエネルギー変換効率を飛躍的に向上させることが切望されている。

有機薄膜太陽電池の動作原理は(1)太陽光吸収、(2)励起子生成、(3)有機半導体 P 型/N 型界面での電荷分離、(4)電荷輸送、(5)電極からの電荷取りだし、であるが、中でも改善急務とされるのは (3) P 型/N 型界面での電荷

分離効率が極端に悪い点である。通常、電荷分離は P 型/N 型半導体界面に形成される内蔵電場エリア"空乏層"にて起こるが、Si 系太陽電池の空乏層厚み : 数百 nm~um に対して、有機半導体では数 nm と極薄いため、励起子の電荷分離効率が極端に悪く、光・電気変換効率が上がらない一大要因となっている。現在、P 型/N 型界面の面積を増加させる手法(バルクヘテロなど)にて分離電荷の総量を稼ぎ、エネルギー変換効率を向上させているが、本質的には電荷分離効率自体の大幅向上が必須であり、従来とは異なる挑戦的アプローチが必要不可欠となる。

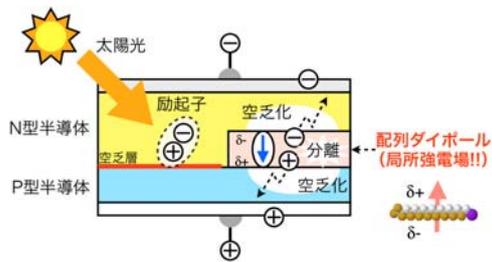


図1 配列ダイポールと有機半導体との界面現象モデル図

## 2. 研究の目的

本研究ではP型/N型有機半導体界面に有機強誘電体のナノ薄膜を挿入・分極制御することで、素子内部にスイッチング可能な局所巨大電場を形成し、分極電場が有機半導体に及ぼす影響を解析した。有機薄膜太陽電池におけるP型/N型界面での半導体特性制御を目指して、p型/n型有機半導体層間に有機強誘電体を挿入し、分極反転に伴う有機半導体の界面電気物性変化を詳細解析した。特に、分極方向による有機半導体の不揮発的な蓄積、空乏状態制御の可能性を検証した。

## 3. 研究の方法

有機強誘電体にはフッ化ビニリデン (VDF) と三フッ化エチレン (TrFE) のランダム共重合体であるP(VDF/TrFE)を用いた。有機薄膜太陽電池への応用を見据え、有機半導体には、pn接合型有機薄膜太陽電池として良好な光電変換特性に実績のある銅フタロシアン (CuPc、p型半導体) とフラーレン (C<sub>60</sub>、n型半導体) を用いた。洗浄した石英基板上にAu下部電極を蒸着後、CuPcを40nm真空蒸着した。その後、P(VDF/TrFE)をスピコート法にて成膜した後、結晶性向上のため140°Cで2時間アニール処理した。更に、C<sub>60</sub>を30nm真空蒸着し、Al上部電極を蒸着した。なおAu/CuPc、Al/C<sub>60</sub>界面はそれぞれオーミック接触であることを確認している。作製したデバイスの電気特性は電流密度・電圧測定 (JV測定)、容量・電圧特性 (CV測定) から解析した。

## 4. 研究成果

図2にAu/P(VDF/TrFE)/Al(素子1)、Au/CuPc/P(VDF/TrFE)/Al(素子2)、Au/P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub>/Al(素子3)、Au/CuPc/P(VDF/TrFE)/C<sub>60</sub>/Al(素子4)のJV特性を示す。JV測定では振幅35Vの三角波電圧を測定周波数10Hzで印加した。単純な強誘電体キャパシタ構造(素子1)においては、正負電圧側にそれぞれ1つの分極反転スイ

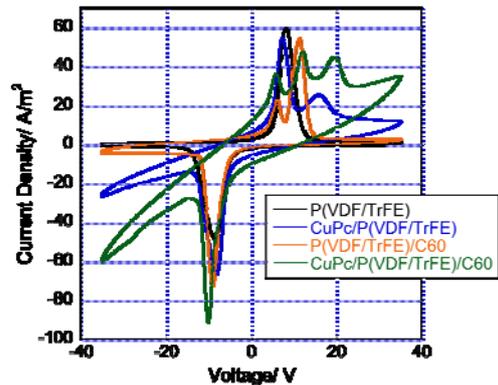


図2 P型有機半導体、有機強誘電体、N型有機半導体の各積層デバイス(素子1~4)における電流密度・電圧(JV)特性

チングピークが出現したが、P型有機半導体/有機強誘電体(素子2)、有機強誘電体/N型有機半導体(素子3)では、正電圧側にてピークが2つに分裂した。また、P型有機半導体/有機強誘電体/N型有機半導体を積層した素子4では、正電圧側ピークが3つに分裂することが分かった。

ここで素子2と素子3のピーク分裂について考察する。正電圧領域は自発分極が上向きから下向きへと分極反転する電圧極性であり、各有機半導体のキャリア状態は蓄積状態から空乏状態へと変化する。蓄積状態では有機半導体内にメジャーキャリアが蓄積しているため導電性が高く電極として振る舞い、有機半導体での電圧降下は殆ど生じない。一方、空乏状態では有機半導体内のメジャーキャリアが空乏しているため誘電体として振る舞い、有機半導体での電圧降下が生じる。つまり、外部電源から抗電界以上の正電圧が印加されるとまず分極反転が生じ、その際、界面形成しているP(VDF/TrFE)自発分極と有機半導体キャリアとの相互作用から界面近

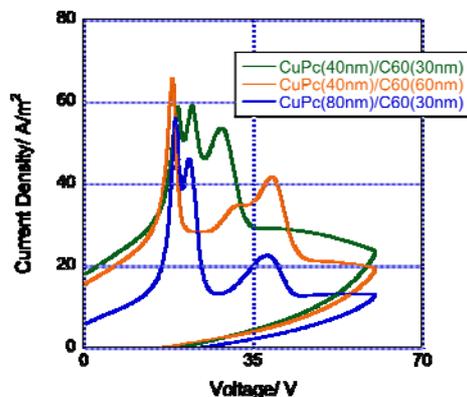


図3 P型、N型有機半導体の積層膜厚を変化させたJV特性

傍にて空乏層が形成され、P(VDF/TrFE)キャパシタと有機半導体キャパシタが直列接続された状態となる。その為、P(VDF/TrFE)への実効的な印加電圧が低下して分極反転が停止する。その後、外部電源による印加電圧の上昇により再度分極反転が開始することで、ピーク分裂が生じたと考えられる。

素子4のピーク分裂は、素子2、素子3の分裂ピークが複合して現れたものであると考えられる。ピーク分裂は有機半導体のキャリア状態に依存することから、各有機半導体膜厚を変化させることで、素子4の各ピークがCuPc、C60いずれのキャリア状態に起因しているかを検証した。素子4において有機半導体膜厚を変化させてJV測定した結果を図3に示す。ここでCuPc/C60膜厚はそれぞれ40nm/30nm、40nm/60nm、80nm/30nmの3通りであり、JV測定は振幅60Vの三角波電圧を測定周波数10Hzにて印加した。素子4の正側ピークを低電圧側からピークI、ピークII、ピークIIIと定義すると、C60膜厚を2倍とした40nm/60nmはピークIIとピークIII間の電圧差に変化はなかったが、ピークIとピークII間の電圧差に変化が生じた。また、CuPc膜厚を2倍とした80nm/30nmはピークIとピークII間の電圧差に変化はなかったが、ピークIIとピークIII間の電圧差に変化が生じた。C60膜厚を2倍にすることでピークIとピークII間の電圧差に変化が生じ、CuPc膜厚を2倍にすることでピークIIとピークIII間の電圧差に変化が生じたことから、ピークIIはC60、ピークIIIはCuPcの空乏層に起因するピークである。

図4には素子4の容量電圧特性を示した。DC電圧を0V→20V→-20V→0Vと変化させ、スイープ速度1V/sec、高周波数AC電圧は周波数1kHz、振幅は300mVにて測定を行った。CV測定はJV測定後に行うことで、分極方向は上向きに揃えた状態から開始した。図4の正電圧領域にて電気容量の急激な低下が二度

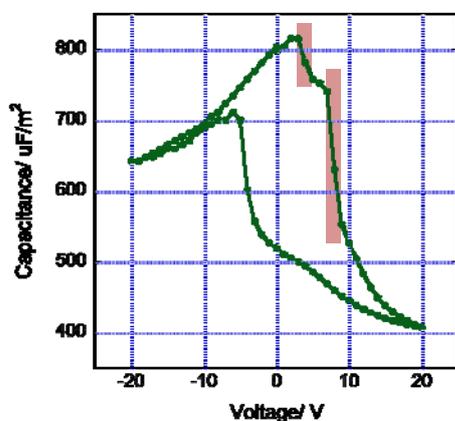


図4 Au/CuPc/P(VDF/TrFE)/C60/Al(素子4)のCV特性

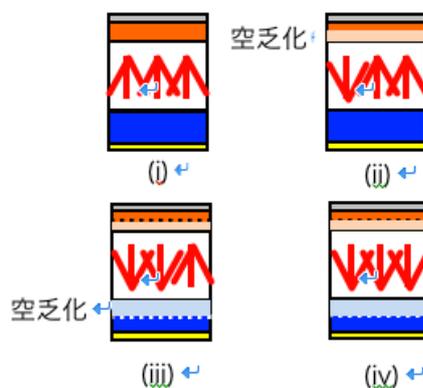
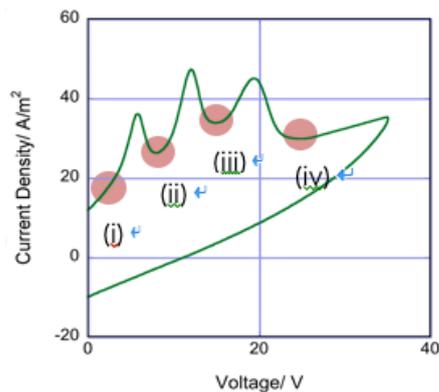


図5 Au/CuPc/P(VDF/TrFE)/C60/Al(素子4)において、有機強誘電体の自発分極方向に応じて発現する有機半導体のキャリア状態モデル

確認でき、素子容量は3パターン存在していることが分かる。2回にわたる電気容量の急激な低下は、P型/N型有機半導体の空乏層形成に由来するキャパシタ成分が段階的に直列接続したことによる。

総じて、ピーク分裂及び容量状態の議論を踏まえ、P型/N型有機半導体層間に有機強誘電体を挿入した積層デバイスにおける、有機半導体のキャリア状態モデル(図5)を提案する。P型有機半導体/有機強誘電体/N型有機半導体デバイスに正電圧印加すると、まず強誘電体層に電圧がかかり分極反転が生じる。その分極反転した自発分極の界面分極 $\delta$ -とN型半導体(C60)メジャーキャリアの電子とが電気的反発により界面での空乏化がすすむ。印加電圧の一部は、この界面空乏層にかかることになるが、昇圧がすすむと更に分極反転が生じ、次にはP型半導体(CuPc)との界面にて空乏層が形成され、最終的に全ての自発分極が反転終了するモデルである。自発分極量は4つの状態で制御が可能であり、例えば開放端電圧の制御において4パターンの制御が可能となり、最適化することで高性能化に繋がると考えられる。

## 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 4 件)

(1) Yusuke Kuroda, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida and Yasukiyo Ueda, "Pyroelectric Response of Submicron Free-Standing Poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) Copolymer Thin Films", Applied Physics Express, Vol. 6, PP21601 - 21604(2013), 査読有, DOI:

10.7567/APEX.6.021601

(2) Yusuke Kuroda, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida and Yasukiyo Ueda, Structural and Ferroelectric Characterization of Uniaxially Oriented Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, 04DK05(2012), 査読有, DOI:

10.1143/JJAP.51.04DK05

(3) 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, 査読無, Vol. 112 No. 304, PP55-59(2012)

(4) 大森惇平, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, "強誘電-常誘電相転移に伴う強誘電体TGSゲート有機トランジスタの特性変化", 信学技報, 査読無, Vol. 112, No. 304, PP49-53(2012)

[学会発表] (計 6 件)

(1) 石田謙司, "強誘電性分子の薄膜化・分極制御技術と有機薄膜センサ", 近化高機能材料セミナー(招待講演)、大阪科学技術センター、2013年08月1日

(2) 大杉拓也, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, "p型/n型有機半導体層間に挿入した有機強誘電体薄膜の界面電気物性", 2013年第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27~30日、神奈川工科大学

(3) 井上敬章, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, "垂直配向した単結晶状 VDFオリゴマー薄膜の強誘電特性", 2013年第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27~30日、神奈川工科大学

(4) Takaaki Inoue, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida and Yasukiyo Ueda, Temperature Dependence of Ferroelectric Properties of the Perpendicularly Oriented Vinylidene Fluoride Oligomer, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013年3月17~19日、福岡国際会議場

(5) 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", 電子情報通信学会, 2012年11月19日、大阪大学中之島センター

(6) 大森惇平, 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", 電子情報通信学会, 2012年11月19日、大阪大学中之島センター

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 謙司 (Ishida Kenji)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20303860

### (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

三崎 雅裕 (Masahiro Misaki)  
神戸大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 00462862

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

(3) 連携研究者: なし