

転写法により積層した銅電極及び銅表面酸化膜を有する 逆構造バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製

Fabrication of inverted bulk-heterojunction organic solar cell with transfer printed copper electrode and copper surface oxide film.

信州大学工学部¹ 酒井 翔太¹, 伊東 栄次¹
Shinshu University¹ Shota Sakai, Eiji Itoh
Email : eitoh@shinshu-u.ac.jp

[はじめに] 活性層に p 型材料と n 型材料を混合したバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池においては、キャリアを選択的に取り出すキャリア選択層を電極と活性層の間に挿入することが高効率化に有効である。^[1] 低温プロセスで製膜可能な n 型酸化膜やダイポール性の高分子電子注入層の検討が進む中、正孔側のキャリア選択層に用いる材料には導電性高分子である PEDOT:PSS を代表するポリマー材料や MoO_3 , NiO などの遷移金属酸化物が用いられる。^[2] 近年、素子構造とキャリア取り出しプロセスを逆にして大気安定性に優れた逆構造型デバイスが注目されている。逆構造型デバイスの正孔捕集電極には仕事関数の高い金属である銀や金が用いられるが、^[3] 本研究ではコスト面で非常に優位な銅を正孔捕集電極として用いた。また銅が酸化した亜酸化銅(Cu_2O)は p 型半導体であり、正孔選択層としての役割を担うと考えられるため、銅電極表面を酸化させ活性層上に転写することにより作製工程に優位な正孔取り出し、捕集プロセスの構築による高性能化を目指した。

[実験方法] ITO をパターン化したガラス基板をアセトン、エタノール、超純水で超音波洗浄し、UV オゾンによる表面処理を施した後、電子選択層としてチタンテトライソプロポキシド(TTI)溶液をスピコートで製膜し、 500°C で焼成した Anatase- TiO_2 または極性溶媒に可溶な高分子材料を用いた。次に、活性層として P3HT:PCBM の混合溶液(重量比 1:1、クロロベンゼン溶媒)をスピコートで製膜した後、結晶化促進のため 150°C , 5min, アルゴン雰囲気中で熱処理を行った。次に PDMS スタンプ上に離型層として PMMA を塗布し、その上に銅を 100nm 真空蒸着法で製膜した。これを 100°C , 3min 大気中で加熱、または UV オゾン処理して酸化させることで銅表面に酸化膜を形成した後、活性層上に 120°C , 2min, 窒素雰囲気中で熱転写した。光電変換特性の測定はグローブボックス中で擬似太陽光(光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射して行った。

[実験結果] 作製したデバイスの電流電圧特性を Fig.1 に示す。銅電極を熱酸化せずに転写した素子に比べてスタンプ上の銅電極の表面を熱酸化し転写した素子は、主に光電流が改善され、効率が 1.76% から 2.11% に向上した。これは銅電極表面に形成された酸化銅が活性層と電極の間における正孔選択層として機能したためであると考えられる。そこで大気安定性に優れた金(4.8eV)を基準とする銅の表面電位を測定することにより銅表面の仕事関数の変化を検証した。その結果、銅表面を熱酸化させることにより仕事関数が約 0.1eV 増加したことが確認された。このことから銅電極表面を酸化させることで仕事関数が P3HT の HOMO 準位に近づき、電極への正孔輸送が改善されたため光電流が向上したと考えられる。一方、UV オゾン処理を施したところ高抵抗な S 字曲線となり効率が顕著に低下した。これは銅酸化形態の変化によってアノード側で逆接合となり、デバイスの高抵抗化、正孔取り出し障壁が影響したためであると考えられる。電子選択層に低温塗布プロセスで形成可能なポリマー材料における検討の詳細については当日報告する。

[参考文献]

- [1] E. Itoh, Y. Maruyama, K. Fukuda: Japanese Journal of Applied Physics 53, 01AB07 (2014)
- [2] Yu-Hong Lin et al: Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 2511-2515
- [3] Ming-Chung Chen et al: Organic Electronics 13 (2012) 2702-2708

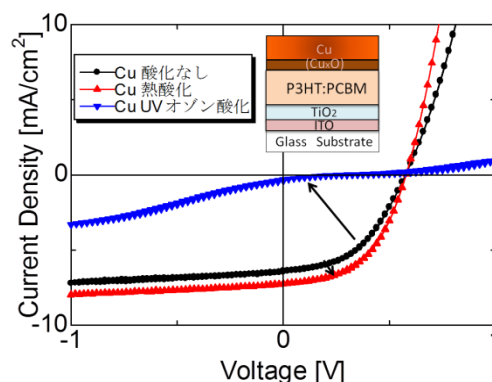


Fig.1 Photovoltaic properties of ITO/ TiO_2 /P3HT:PCBM/(Cu_2O)/Cu devices under A.M1.5 illumination. Inset . Device structure