フタロシアニン粒子分散型太陽電池の NO₂ ガス吸着効果

ルディオノ*, 金子富士男**, 竹内 学**

NO₂ Gas Adsorption Influence on Phthalocyanine Binder Layer Solar Cells

Rudiono*, Fujio KANEKO** and Manabu TAKEUCHI**

Photovoltaic performance of a Schottky barrier phthalocyanine binder layer solar cell was studied, together with NO₂ adsorption influence on performance. A phthalocyanine layer was prepared on an indium tin oxide (ITO) glass substrate by spin coating, and a semitransparent aluminum electrode was vacuum-deposited on the phthalocyanine layer. Copper phthalocyanine (CuPc) was used as a photoactive particulate semiconductor, polyvinylidene fluoride (PVdF) a polymer binder and N,N-dimethylacetamide (N,N-DMA) as a solvent. The CuPc solar cell showed good rectifying characteristics in the dark and photovoltaic effects under light illumination. The photovoltaic performance of the solar cell was improved by NO₂ adsorption onto the CuPc layer, attributable to increased carrier (hole) lifetime caused by the NO₂ adsorption capturing electrons. However, NO₂ adsorption promotes oxidation of the aluminum electrode and deteriorates the Schottky barrier between the CuPc layer and aluminum electrode, deteriorating the solar cell's photovoltaic performance.

Key Words : Organic Solar Cell, NO₂ Adsorption, Copper Phthalocyanine

1. 緒 言

代表的な有機半導体であるフタロシアニンは青、緑色系の顔料でもあり、可視～近赤外域に高い光電導感度を有する。この高い光電導感度を利用して各種金属フタロシアニンが電子写真感光体の電荷（キャリア）生成層に用いられている。また、その光電導性を利用してフタロシアニンをを用いる光センサー、イメージスキャナーなどの研究も活発に行われている。

光電導のもう一つの有力な応用は太陽電池である。現在のところ実用になっている太陽電池はすべて非晶質シリコン、多結晶シリコンなど無機半導体を利用しているが、有機半導体の太陽電池への応用も試みられている。フタロシアニンをはじめとする有機半導体を用いた太陽電池は無機半導体太陽電池に比べて変換効率が低く、素子が劣化しやすいが、有機薄膜の特徴である作成が容易、生産コストが低いなどの理由により、研究開発が行われている。

Loufty らはフタロシアニン粒子分散層を半導体層に用いる太陽電池の可能性を示した¹⁾。彼らの方法はスピンコーティング、あるいは塗布法により半導体層を形成するもので、有機材料の特徴を生かして容易に大面積の素子を作製できるという利点を有する。はじめは、p型半導体であるフタロシアニンと仕事関数の小さい金属

(アルミニウム、インジウムなど)とのSchottky障壁を利用するタイプ^{2)~4)}の太陽電池が多く試みられたが、最近ではフタロシアニンとn型半導体とのp-nヘテロ接合で構成されるタイプ^{5)~7)}も研究されている。両タイプともエネルギー変換効率の向上を目指してフタロシアニン層へのドーピング^{8), 9)}、素子構造の修飾¹⁰⁾など種々の工夫が試みられている。著者らも従来からフタロシアニン粒子分散膜を半導体層に用いるSchottky障壁型太陽電池を研究しており、ドーピングと電極構造の工夫による性能向上を報告した¹¹⁾。

一方、フタロシアニンは各種気体の吸着により電気伝導度が増加するため、ガスセンサーへの応用も研究されている^{12)~14)}。具体的には、フタロシアニンに酸素、NO₂ガスなどの電子受容性気体が吸着すると電気伝導度が増大し^{15)~19)}、水素、アンモニアなどの電子供与性気体に対しては伝導度が減少する^{20), 21)}。著者の一人も非晶質フタロシアニン薄膜の電気伝導度が200ppmのNO₂ガスの吸着により数桁増加することを報告した²²⁾。この増加は、NO₂分子は電子を1個捕獲してフタロシアニンに吸着するため、p型半導体であるフタロシアニンのキャリアである正孔の寿命時間が増加することで説明される。

フタロシアニン薄膜の電気伝導度がNO₂ガスの吸着により数桁増加するという結果は、フタロシアニン太陽電池を流れる電流もNO₂ガスの吸着により大きく増加することを期待させる。そこで我々は実際にフタロシアニンの真空蒸着膜を用いた太陽電池の特性をNO₂を吸着させた状態で測定した。そして、Schottky型フタロシアニン薄膜太陽電池の変換効率がNO₂の吸着により

* 茨城大学 大学院 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1) Graduate School, Ibaraki Univ. (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

** 茨城大学 工学部 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1) Fac. of Eng., Ibaraki Univ. (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

Fig. 1 Structure of phthalocyanine binder layer solar cell.

Fig. 2 SEM photograph of phthalocyanine particulate dispersed binder layer.

増加することを確認した²³⁾。本論文では Schottky 型フタロシアニン粒子分散型太陽電池を試作し、種々の雰囲気中で測定を行い、 NO_2 吸着が光起電力特性に及ぼす効果を検討した。フタロシアニン粒子分散層を用いる太陽電池は層内に空隙が多いため、真空蒸着膜の場合より NO_2 吸着の効果が顕著にあらわれることを見出した。

2. 実験方法

2.1 フタロシアニン粒子分散型太陽電池素子の作製

本研究では金属フタロシアニンの中でもその性質が最もよく研究されている銅フタロシアニン (CuPc: α 型, 東洋インキ製) 粒子を用いて半導体層を形成した。使用した銅フタロシアニン粒子の粒径は約 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ である。はじめに本研究で作製した太陽電池素子の構造および寸法を図 1 に示す。素子は、ITO (indium tin oxide) ガラス基板上に CuPc 粒子分散層、半透明アルミニウム (Al) 金属電極を形成した ITO/CuPc/Al のサンドイッチ構造である。

溶媒、バインダー樹脂として、それぞれ、N, N-ジメチルアセトアミド (N, N-DMA), ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いて、スピンコーティングにより CuPc 粒子分散層を形成した。あらかじめバインダー樹脂を溶媒に溶かした溶液中に CuPc 粉末を投入し、マグネチックスターラーでよくかく拌して CuPc 粒子を分散させた。予備実験の結果を考慮して、溶媒とバインダー樹脂の重量比は 1 : 19, CuPc とバインダー樹脂の重量比は 3 : 2 とした。メタノール洗浄を施した ITO ガラス基板 ($20 \times 25 \text{mm}^2$) 上に CuPc 粒子分散液を滴下し、スピンコーティングにより CuPc 粒子分散層を作製した。その後、空气中、 60°C で 24 時間乾燥して、厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の分散層を得た。つづいて、CuPc 粒子分散層の上に真空蒸着により半透明 Al 電極を形成した。Al 電極の膜厚は約 50nm , 可視光の透過率は約 20% である。最後に、ITO 電極および Al 電極に銀ペーストでリード線を取り付けて、太陽電池素子を完成させた。本太

陽電池では、ITO 電極/CuPc 層間はオーム性接触で、Schottky 障壁の形成されている Al 電極/CuPc 層の界面で光起電力が生じているものと思われる。

2.2 光起電力測定と膜構造の解析

スピンコーティングにより形成した CuPc 粒子分散層の吸収スペクトルを分光光度計により測定し、また、CuPc 粒子の結晶性を X 線回折により解析した。さらに、CuPc 粒子分散層の表面モルフォロジーは走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

後述のように、本太陽電池素子を通る電流はガスの吸着により変化するため、真空度約 1Pa に排気できる容器中で、室温において素子の基礎的特性を測定した。パーソナルコンピュータで制御したデジタルエレクトロメータを用いて、素子に流れる電流を測定した。まず、ITO 電極-Al 電極間に正、負の電圧を印加し、素子の電流-電圧特性および整流性を調べた。つぎに、測定容器の窓を通して半透明の Al 電極側から白色光を照射することにより素子の光起電力特性を測定した。光源として、赤外カットフィルター付きのタングステンランプ (150W) を使用した。なお、実際に素子に照射される光エネルギーは $10 \text{mW}/\text{cm}^2$ であるので、熱による素子の特性変化はほとんど無視できると考えられる。

真空中での素子の基礎特性を測定してから、あらかじめ真空中に排気した測定容器に NO_2 (925ppm, ベース : N_2) 導入し、 NO_2 ガス吸着が素子の整流性、および光起電力特性に与える影響を調べた。測定中、容器の中には 1 気圧の NO_2 が満たされた状態を保った。

3. 結果および考察

3.1 CuPc 粒子分散層の基本的性質

本研究で作製した CuPc 粒子分散層の SEM 写真を図 2 に示す。CuPc 粒子がバインダー樹脂により互いに結合された層構造で、粒子間に多くの間隙が存在する。こ

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of phthalocyanine particulate dispersed binder layer.

の間隙は、CuPc への NO_2 吸着による性能向上に有利に働くことが期待できる。

CuPc 粒子分散層のX線回折結果を図3に示す。CuPcの α 型結晶は有機溶媒により β 型結晶に転移することがあるが、分散層のX線回折図は使用した α 型CuPc粉末のものとはほぼ同じ結果を示した。従って、本研究に用いた有機溶媒によるCuPcの結晶系の転移はほとんど生じなかった。これは本研究で使用した有機溶媒(N, N-DMA)の転移能力が低いこと、CuPc粒子分散時に加わる力が大きくないことが原因と考えられる。

CuPc粒子分散層の吸収スペクトルを図4に示す。分散層は640nm, 750nmを中心波長とする吸収ピークを有し、全体として波長500~800nmの光を吸収する。可視域をほぼカバーするこの吸収スペクトルはCuPcが太陽電池に適することを示している。

3. 2 暗状態における素子の電流-電圧特性

ITO/CuPc/Al素子の暗状態における電流密度-電圧(J - V)特性を図5に示す。図5の横軸はITO電極に印加した電圧を示す。作製した素子は真空中の測定において、ITO電極に正(Al電極に負)の電圧を印加したとき、順方向となる明確な整流性を示した。整流比は ± 2 Vで約10,000であり、CuPc層とAl電極との間に良好なSchottky接合が形成されていることが確認できる。

図5に示したように、 NO_2 ガス(925ppm)を測定容器に導入すると素子を通る電流は大きく増加する。これはガスセンサーの場合と同じように、 NO_2 分子の吸着によりCuPcのキャリアである正孔の寿命時間の増加で説明できる。すなわち、フタロシアニンはp型半導体であるため、正孔は移動できるが電子はほとんど

Fig. 4 Light absorption spectrum of phthalocyanine particulate dispersed binder layer.

Fig. 5 Dark J_s - V characteristics of ITO/CuPc/Al binder layer solar cell.

- (a) in vacuum,
- (b) just after introduction of NO_2 gas,
- (c) after evacuation of NO_2 gas

移動できない。暗状態では熱エネルギーにより生成された正孔と電子は短い時間で再結合し、平均するといつも一定密度のキャリア(正孔)が存在し、再結合までの平均時間を寿命時間という。 NO_2 分子はフタロシアニン中の電子を1個捕獲してフタロシアニンに吸着するため、正孔から観ると再結合する相手の電子の数が減少することになる。その結果、 NO_2 が吸着すると正孔の寿命時間が増加する。正孔の寿命時間の増加はフタロシアニン

Fig. 6 Photovoltaic characteristics of ITO/CuPc/Al binder layer solar cell.
(a) in vacuum,
(b) just after introduction of NO₂ gas,
(c) 30min after introduction of NO₂ gas.

の正孔密度の増加を意味し、最終的にはフタロシアニンを流れる電流の増加をもたらす。なお、以上の話は光生成された正孔、電子についても同様に成立する。

本素子はサンドイッチ構造であるが、図2に示したようにCuPc分散層表面の凸凹が激しいため、厚さ約50 nmのAl電極にはNO₂分子が透過できる細孔が存在すると思われる。また、図1に示した素子のAl電極の周囲からのNO₂ガス分子拡散により層内部のCuPc粒子表面にもNO₂分子が吸着するものと考えられる。なお、図1に示した寸法より大きいAl電極を備えた素子においてもNO₂ガス導入に伴う電流増加のふるまいが変わらなかったことより、Al電極を透過してのNO₂分子の吸着が主であると考えられる。

3.4で詳述するように、素子を流れる電流はNO₂ガスを導入すると増加するが、導入後30秒程度でピークになり、その後減少する。NO₂導入30分後に容器を再び真空中に排気してから測定したJ-V特性も同じく図5に示した。素子のJ-V特性は完全にははじめの状態には戻らず、整流性が低下することが確認された。導入したNO₂とAl電極との化学反応も起こるものと推察される。なお、図5の各J-V特性の測定は5分以内で行った。

3.3 光起電力特性

ITO/CuPc/Al素子に半透明Al電極側からタングステンランプ(10mW/cm²)を照射したときの光電流密度-電圧特性(負荷特性)を図6に示す。真空中における本素子の開放端電圧(V_{oc})は0.65V、短絡電流密度

Fig. 7 Action spectrum of short-circuit current density (J_{sc}) of ITO/CuPc/Al binder layer solar cell in vacuum.

(J_{sc})は4.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、0.0030%の変換効率が得られた。但し、変換効率の値はつぎの式を用いて算出した。

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times f.f.}{P_{in}} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

η : 変換効率 (%)

V_m : 最大電圧 (最大電力が取り出せる電圧, 0.15V)

I_m : 最大電流密度 (最大電力が取り出せる電流密度, 2.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

P_{in} : 入射光強度 (10mW/cm²)

V_{oc} : 解放端電圧

I_{sc} : 短絡電流密度

$f.f.$: 曲線因子 (fill factor)

図7に示した真空中における短絡電流の波長依存性は図4に示したCuPc層の吸収スペクトルとほぼ一致することより、本太陽電池での光の吸収はキャリアの生成により行われることがわかる。なお、図7と図4の不一致はバインダーにより吸収された光は光起電力効果に寄与したことによる。

測定容器にNO₂ガス(925ppm)を導入した直後の光電流密度-電圧特性も図6に示す。図5に示した暗電流密度ときと同じようにNO₂により電流の大幅な増加が認められた。NO₂の吸着に伴う正孔の寿命時間の増加は光電流の場合にも有効で、CuPc太陽電池の変換効率の増加をもたらすことが確認できた。真空中およびNO₂導入直後の光起電力パラメータと変換効率をまとめて表1に示す。

しかし、NO₂導入に伴い増加した光電流密度(4.1 μA

Table 1 Photovoltaic performance of ITO/CuPc/Al binder layer solar cell in vacuum and NO₂ gas.

	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (V)	f.f	η [%]
in vacuum	4.1	0.65	0.11	3.0×10^{-3}
in NO ₂ gas	13.4	0.7	0.09	8.5×10^{-3}

J_{sc} : Short Circuit Current, V_{oc} : Open Circuit Voltage, f.f.: Fill Factor, η : Energy Conversion Efficiency. (Light irradiation was given through Al electrode with light intensity of 10mW/cm²).

/cm² → 13.4 $\mu A/cm^2$) はその後の時間経過につれて急速に減少し、図 6 に示したように NO₂ 導入 30 分後には真空中の値より小さくなった。なお、図 6 の各特性の測定は同じく 5 分以内に行った。

3. 4 NO₂ 雰囲気における時間経過に伴う電流の減少

3. 2, 3. 3 で述べたように ITO/CuPc/Al 素子における暗電流、光電流はともに NO₂ 導入直後は大幅に増加するが、その後の時間経過に伴って減少するという結果が得られた。この原因を解明するために、NO₂ 導入、光照射後の電流の時間変化を詳細に観測した。

本研究で作製した ITO/CuPc/Al 素子は真空中、暗状態においても若干 (1 nA/cm² オーダー) の電流が流れる。この電流はキャリアの熱励起、あるいは何らかの化学反応に起因すると考えられるが、詳細は不明であり本論文では議論しない。この状態で NO₂ を導入すると、流れる暗電流は増加する。その電流の時間変化を図 8 (a) に示す。NO₂ 導入直後の電流増加は約 30 秒後にピークをとり、その後減少に転じた。この電流減少は NO₂ と Al 電極との化学反応によると推定される。NO₂ 導入後電流減少が安定すると思われる 780 秒経過した時点で NO₂ を排気すると、電流はさらに若干減少した。この NO₂ 排気に伴う電流の減少は、NO₂ に捕獲されていた電子が NO₂ の脱着により解放されて CuPc に戻り正孔と再結合するため、正孔の密度が減少することで説明される。

つぎに、光電流に対するガス吸着の影響を確認する目的で、真空中において ITO/CuPc/Al 素子に Al 電極側からタングステンランプを照射し、200 秒後に NO₂ を導入、その後再び真空中に排気したときの電流の変化を図 8 (b) に示した。白色光照射により素子に短絡光電流が流れ、その電流は NO₂ の導入 (200 秒の時点) により大きく増加するが、すぐに減少が始まる。この減少も NO₂ と Al 電極との化学反応によると考えられる。すなわち、Al 電極は NO₂ 分子と

なる化学反応を起こし、酸化物が生成される。酸化により Al 電極の抵抗率が増加することに加えて、Al 電極と CuPc との界面に形成された Schottky 障壁の変質が

Fig. 8 Change in current densities with time in ITO/CuPc/Al binder layer cell associated with light irradiation and NO₂ gas adsorption.

(a) Dark current (b) Photocurrent

光電流の減少をもたらすと考えられる。

NO₂ を排気すると (500 秒の時点) 短絡光電流は暗電流と同じようにさらに減少する。

図 8 (a), (b) における NO₂ 導入に伴う暗電流、短絡光電流の増加に続く減少が Al 電極と NO₂ との化学反応、すなわち Al 電極の酸化、酸化物の形成によることを確認するために、Al 電極の X 線回折を行った。その結果図 9 に示すように、NO₂ 導入後 (1 日後) の回折図には酸化アルミニウム (Al₂O₃) に対応する回折ピークが、 $2\theta = 38.5^\circ$ ($d = 2.3382$) と 67.6° ($d = 1.4629$) に検出され、(2) 式に示した化学反応が起こることが確認された。

以上の結果より、NO₂ により Al 電極が酸化するため Schottky 障壁が変質して ITO/CuPc/Al 素子の整流性 (図 5) と光起電力効果 (図 6) が低下することを確認できた。

4. 結 論

本研究では ITO/CuPc/Al 構造の CuPc 粒子分散型太陽電池を作製し、NO₂ ガス吸着による光起電力特性の向上を試みた。作製した素子は真空中において、良好な整流性を示し、光照射により明確な光起電力効果を示した。測定雰囲気中に NO₂ ガスを導入すると、暗電流および短絡光電流が急激に増加し、太陽電池の変換効率が約 2 倍に増加することを確認できた。しかし、NO₂ 導

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Al thin layer.
(a) before introduction of NO₂
(b) after introduction of NO₂

入に伴い増加した暗電流，短絡光電流は約30秒後には減少に転じることもわかった。その原因はNO₂ガスによるAl電極の酸化に伴う抵抗の増加とAl-CuPc界面のSchottky障壁の変質であること結論した。

最後に，本研究の結果は将来このタイプの太陽電池を大気中で使用するときの特性変化を示唆する。具体的には，酸素はNO₂と同じように電子受容体として作用するので効率が多少増加することが期待でき，逆に，水素やアンモニアなどは電子供与体として機能することから効率は減少すると考えらる。

(Received January 26, 1998 ; Accepted May 1, 1998)

本論文での非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
面積	mm ²	1 mm=10 ⁻⁶ m ²
電流密度	mA/cm ²	1 mA/cm ² =10A/m ²
光強度	mW/cm ²	1 mW/cm ² =10W/m ²

文 献

1) R. O. Loutfy, J. H. Sharp ; *J. Chem. Phys.*, **71**, 1211 (1979)
2) R. O. Loutfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao, R. Ho ; *J. Appl. Phys.*, **52**, 5218 (1981)
3) M. Tomida, S. Kusabayashi, M. Yokohama ; *Chem. Lett.*, 1305 (1984)
4) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman ; *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495 (1978)
5) C. W. Tang ; *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986)
6) H. Lee, T. Kawai ; *J. Appl. Phys.*, **80**, 3601 (1996)
7) K. Kajihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga ; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **35**, 6110 (1996)
8) G. D. Sharma, S. G. Sangodkar, M. S. Roy ; *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **41**, 222 (1996)
9) W. X. Chen, Z. D. Xu, W. Z. Li ; *J. Photochem. Photobiology. A-Chem.*, **88**, 178 (1995)
10) O. Stenzel, A. Atendal, K. Voigtsberger, C. Vonborczyskowski ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **37**, 337 (1995)
11) Rudiono, M. Takeuchi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L 127 (1997)
12) B. Bott, T. A. Jones ; *Sens. Actuators*, **9**, 19 (1986)
13) R. A. Collins, K. A. Mohammed ; *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **21**, 154 (1988)
14) J. Rodriguezmendez, M. L. Desajagonzalez, J. Desaja JA ; *Thin Solid Films*, **285**, 888 (1996)
15) Y. Hitoshi, K. Kasai, K. Takeya ; *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, No 3, 839 (1979)
16) M. Passard, A. Pauly, J. P. Germain, C. Maleysson ; *Syn. Metals*, **80** (1), 25 (1996)
17) A. Krier, M. E. Azim-Araghi ; *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 711 (1997)
18) J. Mizhuguchi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 713 (1981)
19) S. E. Harrison ; *J. Chem. Phys.*, **50**, 4739 (1969)
20) A. Belgachi, R. A. Collins ; *Phys. D. Appl. Phys.*, **23**, 223 (1990)
21) G. L. Pakhomov, D. E. Pozdnyaev, V. N. Specto ; *Thin Solid Films*, **289**, 286 (1996)
22) M. Masui, M. Sasahara, T. Wada, M. Takeuchi ; *Appl. Surface Sci.*, **92**, 643 (1996)
23) Rudiono, S. Okazaki, M. Takeuchi ; *Thin Solid Film*, 印刷中