

# 有機デバイス製造プロセスにおける微量金属汚染の影響に関する研究

[研究代表者] 清家善之 (工学部電気学科)

[共同研究者] 森 竜雄 (工学部電気学科)

川野伸一, 船越考雄 (野村マイクロ・サイエンス(株))

## 研究成果の概要

有機 EL や有機薄膜太陽電池などの有機デバイスは、そのフレキシブル性や軽量性などから次世代のデバイスとして期待されている。有機デバイスは、製造プロセスにおいて高分子有機材料の製膜に塗布法で行うことができ、製造コストを抑えることができるメリットがある。最近では、有機 EL デバイスはスマートフォン、テレビなどの表示装置や照明として製品化され、さらなる品質向上とコストダウンが望まれている。本研究においては、有機デバイスの品質向上を目的に、有機薄膜太陽電池の有機材料中に含まれる金属が有機デバイスへどのような影響を及ぼすか確認をした。

今回、有機デバイスとしては、有機薄膜太陽電池を対象とし、太陽電池の発電層となる Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) 中の微量金属を野村マイクロ・サイエンス社が提案する微量金属除去フィルタ KURANGRAFT® を用いて取り除いた後、実際に有機薄膜太陽電池を試作して評価した。またメーカーの違う 2 種類の P3HT で比較した。

研究分野：電気電子材料、有機デバイス、品質工学

キーワード：有機 EL、有機薄膜太陽電池、製造プロセス、微量金属、フィルタ、高密度ポリエチレン

## 1. 研究開始当初の背景

有機 EL や有機薄膜太陽電池などの有機デバイスは、そのフレキシブル性や軽量性などから次世代のデバイスとして期待されている。有機デバイスは、製造プロセスにおいて高分子有機材料の製膜に塗布法で行うことができ、製造コストを抑えることができるメリットがある。最近では、有機 EL デバイスはスマートフォン、テレビなどの表示装置や照明として製品化され、さらなる品質向上とコストダウンが望まれている。同様に有機薄膜太陽電池においても品質向上が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究においては、有機デバイスの品質向上を目的に、有機薄膜太陽電池の有機材料中に含まれる金属が有機デバイスへどのような影響を及ぼすか検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 微量金属除去フィルタ

図 1 に示す野村マイクロ・サイエンス社が提案する微小

金属除去フィルタ KURANGRAFT® は高密度ポリエチレン樹脂ベースの樹脂に、放射線を照射し、イオン捕捉基が反応しやすいように分子を活性化させ、その分子にイオン捕捉基を結合させることによって、微量金属を捕集するしくみである。イオン捕捉基によって、捕集する金属成分を選択することができる特徴を持つ。表 1 に有機薄膜太陽電池の活性層で用いられる Poly(3-hexylthiophene-2,5-

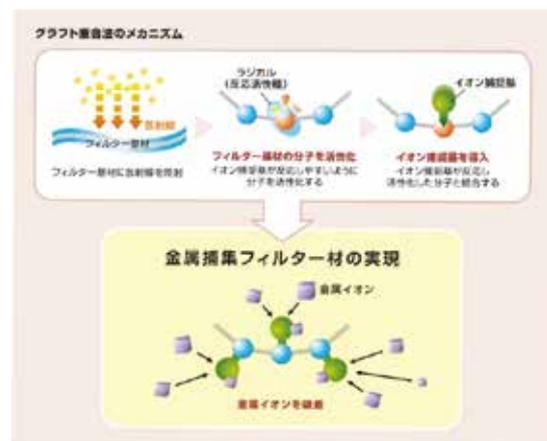


図 1 微量金属除去フィルタ KURANGRAFT® の構造図

diyl)(P3HT) と [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM)を 1,2,4 トリメチルベンゼンとエタノールで溶解させた場合の金属成分を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定した結果を示す。このメーカーの材料においては、各元素 ppm オーダの金属成分は確認されなかった。

表 1 有機薄膜太陽電池の活性層材料の金属分析の結果

元素	単位	P3HT+TMB 濾過前	P3HT+TMB 濾過後	PCBM+TMB 濾過前	PCBM+TMB 濾過後	TMB
B	mg/kg	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Ba		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Mg		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Al		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
K		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Ca		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Ti		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Cr		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Mn		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Fe		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Ni		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Cu		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Zn		0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
Pb		≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1

(2) 有機薄膜太陽電池の活性層の成膜における金属成分の影響調査

実際に、活性層となる P3HT(10mg)と PCBM(7mg)をオルトジクロロベンゼン 1mL で溶解させ、その後フィルタを通した溶液と通さない溶液の 2 種類の有機材料を用いて、図 2 に示す構造の有機薄膜太陽電池を試作し、評価した。フィルタでろ過させる通液速度は 8.7mL/h とした。透明電極 ITO (Indium Tin Oxide)膜付きのガラス基板上にスピコータでバッファ層となる poly(3,4-ethylenedioxyophene (PEDOT-PSS) を 30nm 成膜し、その後、活性層となる P3HT と PCBM の混合溶液でバルクヘテロ層を 100nm 成膜する。最後に、陰極電極としてアルミニウムを真空蒸着で 150nm 堆積させる。太陽電池特性をソーラーシミュレータ(サンライズ社)で、室温の大気化中で、フォワード方向のみの電圧-電流密度特性の測定を行った。またデバイス製作および測定の際のばらつきを考慮して、デバイスは 1 回の実験でフィルタによるろ過の有無で 2 枚ずつ作成し、2 回に分けて実験を行った。また 1 枚の基板で 8 箇所の特性を各箇所 2 回ずつ測定した。

図 3 に A 社の P3HT を用いて、試作した有機薄膜太陽電池の電流密度-電圧特性および各パラメータ値を示す。フィルタで濾過しない場合の平均発電効率は 0.55%、濾過した場合の発電効率は 0.61%であった。発電効率が濾過することによって高くなった理由は、短絡電流密度がしない場合よりも高いためである。直列抵抗  $R_s$ 、並列抵抗  $R_{sh}$  と濾過した方が小さくなるため、膜が改善されキャリアの



図 2 試作した有機薄膜太陽電池の構造

移動が向上したと考える。しかしながら表 1 で示した金属濃度に関しては、14 元素の金属に対して mg/kg オーダでは、濾過前後で検出限界以下になっているために、金属不純物が原因とは確定できない。

次に B 社の P3HT を用いて同じ実験を繰り返した。実験結果を図 4 に示す。フィルタで濾過しない場合の平均発電効率は 0.91%、濾過した場合の発電効率は 0.93%であった。発電効率は A 社よりも高い。またフィルタ濾過の有無の差は見られなかった。同じ成分の材料であってもメーカーの差があることが分かった。

野村マイクロ・サイエンス社が提案するフィルタ KURANGRAFT®で、活性層の材料となる P3HT と PCBM の混合溶液中の微量金属成分を除去することにより、有機薄膜太陽電池の活性層の品質が向上し、発電効率が向上することを期待したが、今回実験では、A 社の材料では期待できるが、B 社の材料では差異がなかった。

4. 研究成果

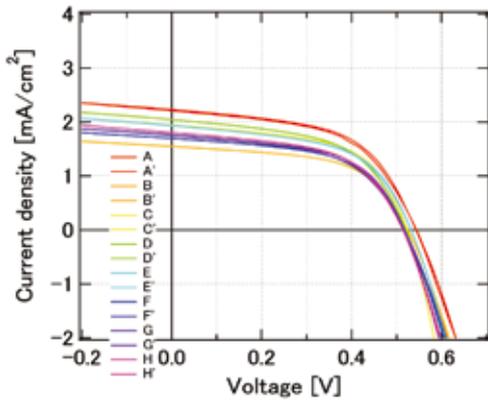
有機薄膜太陽電池に製作プロセスにおいて、野村マイクロ・サイエンス社が提案する金属汚染除去フィルタ KURANGRAFT®で、活性層の材料となる P3HT と PCBM の溶液中の微量金属成分を除去することにより、有機薄膜太陽電池の特性の向上を期待したが、A 社の P3HT では特性が向上する可能性があったが、B 社の P3HT では大きな差異はなかった。

5. 本研究に関する発表

(1) Yoshiyuki Seike, Daiki Tangiku, Hirohito Katsuta, Taichi Ishikawa, Tatsuo Mori: Influence of Metal Contamination in the Organic Active layer of the Organic Thin Film Solar Cell, Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (AP-HOPV 18), 086, (2018).

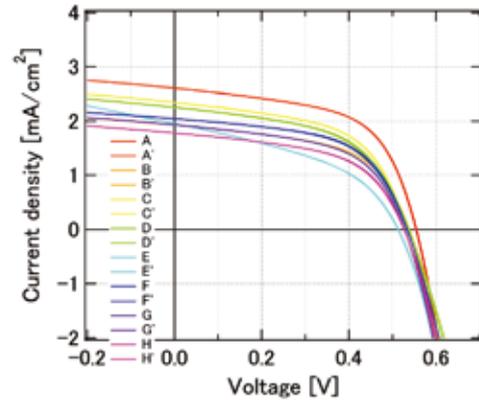
- (2) Taichi Ishikawa, Hirohito Katsuta, Daiki Tangiku, Tatsuo Mori, Yoshiyuki Seike: Influence of Metal Contamination in the Active Layer of the Organic Thin Film Solar Cell, International Workshop on Green Energy System and Device (IWGESD2017), P-29, (2017).
- (3) 丹菊大輝, 森竜雄, 清家善之: 有機薄膜太陽電池の活性層における微量金属の影響評価, 第65回応用物理学会

- 春季学術講演会, (2017) 5p-PA3-1.
- (4) D. Tangiku, T. Mori, Y. Seike: Deposition of Organic Thin Film by Electro spray, The 9th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE), p80, (2017), (Daejeon Korea).
- (5) 丹菊大輝, 網晃一, 森竜雄, 清家善之, “有機薄膜太陽電池の活性層製膜におけるエレクトロスプレー条件の最適化”, 電子情報通信学会2017年総大会.



Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	PCE η (%)
1.87 ± 0.20	0.52 ± 0.01	0.55 ± 0.01	0.54 ± 0.06
Rs(Ωcm <sup>2</sup> )		Rsh(Ωcm <sup>2</sup> )	
28.2 ± 6.18		1484 ± 208	

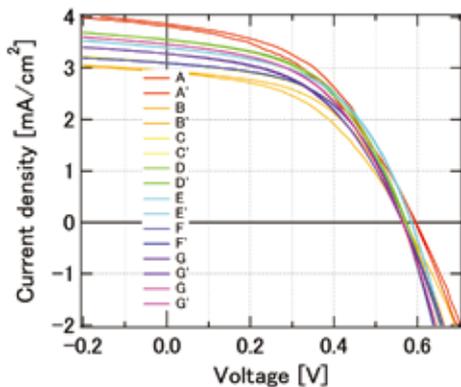
(a) フィルタなし



Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	PCE η (%)
2.11 ± 0.26	0.53 ± 0.01	0.54 ± 0.04	0.61 ± 0.12
Rs(Ωcm <sup>2</sup> )		Rsh(Ωcm <sup>2</sup> )	
20.8 ± 4.56		1155 ± 251	

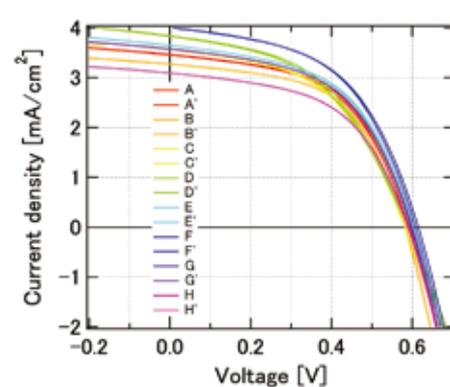
(b) フィルタあり

A社のP3HTを用いた場合の太陽電池特性



Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	PCE η (%)
3.33 ± 0.28	0.57 ± 0.01	0.50 ± 0.02	0.94 ± 0.07
Rs(Ωcm <sup>2</sup> )		Rsh(Ωcm <sup>2</sup> )	
37.7 ± 9.42		1138 ± 197	

(a) フィルタなし



Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	PCE η (%)
3.56 ± 0.28	0.59 ± 0.01	0.52 ± 0.02	1.10 ± 0.09
Rs(Ωcm <sup>2</sup> )		Rsh(Ωcm <sup>2</sup> )	
30.6 ± 6.10		1045 ± 124	

(b) フィルタあり

B社のP3HTを用いた場合の太陽電池特性