

O306

陽極酸化チタニア薄膜を用いた有機-金属酸化物複合太陽電池の作製と特性評価

(東大院新領域)○(学)松木健祐・(正)大友順一郎*・(正)大島義人・(工学院大工)阿相英孝・小野幸子

1. 緒言 有機薄膜太陽電池は低コスト化及び用途拡大など多くの利点を有しているが、未だ変換効率が低くその実用化には至っていない。これは光吸収後の励起子拡散長が数十 nm 程度と非常に短いことに起因する。界面がバルク全体に分布しているバルクヘテロ接合型構造を達成することが課題となっているが、そのような複雑な構造を有機物のような柔軟な材料のみで達成するのは困難である。そこで近年、金属酸化物を組み合わせた有機太陽電池の研究例が数多く報告されている^[1]。金属酸化物は構造制御が可能であり、電子移動度も高く、機械的・化学的安定性も優れている。しかし、ナノレベルでの構造制御は容易ではなく、大幅な変換効率の向上は達成されていない。

以上を踏まえ、本研究では n 型半導体として陽極酸化 TiO₂ 薄膜を用いることで理想的な界面接合を達成し、光電変換特性の向上を目的とした。陽極酸化法によって得られる TiO₂ は規則性の高いナノ細孔を有する。一方、p 型半導体には銅フタロシアニン(CuPc)を用い、これを電気泳動法によって TiO₂ へ導入するプロセスを試みた。さらに、TiO₂ 細孔内へ選択的に析出させるため、TiO₂ 薄膜の表面処理による析出形態への影響についても検討した。要旨では、電気泳動による CuPc の導入プロセスについて述べる。

2. 実験方法 陽極酸化 TiO₂ 膜は、Ti 基板を NH₄F-エチレングリコール溶液にて陽極酸化することにより作製した。作製後、TiO₂ 細孔内へ選択的に析出を実現するため以下の3つの表面処理をそれぞれ検討した。

①細孔内での TiO₂ と CuPc の界面相互作用を改善するため、5mM-INA(イソニコチン酸：関東化学)溶液に浸漬させ、INA 分子を吸着させた。TiO₂ 細孔入口付近の表面の INA 分子は 0.1M-NaOH に浸漬させ脱離した。

②TiO₂ 細孔入口付近の表面に絶縁層の形成を試みた。TiO₂ 基板を 0.1mM-ODPA(オクタデシルホスホン酸：Alfa Aesar 社)または 1mM-SA(ステアリン酸：和光)溶液に 70°C, 15h 浸漬させた。絶縁層の形成はフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)によって確認した。

③細孔底部での導電性を高めるため、TiO₂ 細孔底部のバリア層をエッチングにより薄膜化させた。高濃度 NH₄F 存在下にて電圧を印加し、目的の試料を得た。

p 型半導体には CuPc(ACROS 社)を用い、CHCl₃ 中に分散させ、プロトン付加配位子として CF₃COOH を加えた。作用極には TiO₂ 電極、対極には Pt コートガラス電極を用いた。ポテンシオスタット(GP-IB 付ポテンシオスタット 2000 東方技研)を用いて電圧を印加し(8 V/cm)、電気泳動を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM)

により CuPc の析出形態を評価した。対極に ITO を用いて光電流特性を評価した。

3. 結果及び考察 電気泳動後の CuPc 析出形態の SEM 画像を図 1 に示す。図 1(a) (方法①に対応)では、繊維状の CuPc が TiO₂ 細孔内ではなく、TiO₂ 表面へ堆積したことが確認された。(b) (方法②)では、CuPc の析出は確認されず、同じく絶縁層の形成を試みた(c)では、細孔内から CuPc の形成が確認された。FT-IR の測定から、ODPA 処理及び SA 処理後の TiO₂ において絶縁層の形成が確認された。ここで、SA 分子の反応基である-COOH 基は ODPA 分子の反応基である-PO₃H₂ 基に比べ、TiO₂ への反応性が低いことが報告されている^[2]。このため、SA 層は細孔入口表面付近のみで形成され、その結果として細孔内から CuPc の形成が生じたと考えられる。一方、反応性が高い ODPA 層は細孔入口表面のみならず、細孔内にも形成され TiO₂ 層は完全に絶縁されたと考えられる。(d) (方法③)においても、細孔内で選択的な CuPc 析出が確認された。しかし、(c)に比べその析出は不均一であり、均一なエッチング処理の検討が必要である。さらに、これらの析出形態と I-V 特性の相関を検討することが重要である。

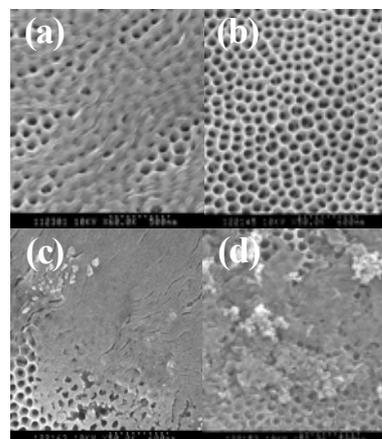


図1 各表面処理における CuPc の析出形態 (SEM 画像)
(a) INA 吸着処理, 8 V/cm, 4 h. (b) ODPA 処理, 8 V/cm, 4 h.
(c) SA 処理, 8 V/cm, 4 h. (d) エッチング処理, 8 V/cm, 1 h.

4. 結言 TiO₂ 細孔内への電気泳動においては、CuPc の析出サイトを制御することが重要である。SA の絶縁層を TiO₂ 表面に形成することで、細孔内からの CuPc 析出が可能になった。また、TiO₂ バリア層のエッチング処理においても細孔内からの析出が確認され、両プロセスの有効性が示された。

【参考文献】

- [1] J. Nelson *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3141.
[2] S. Pawsey *et al.*, *Langmuir*, **16** (2000) 3294.

*Tel: 04-7136-4714 Fax: 04-7136-4715
E-mail: otomo@k.u-tokyo.ac.jp