



Title	カラムナー液晶性半導体を用いたサンドイッチセル型有機太陽電池
Author(s)	藤井, 彰彦; 仲田, 裕哉; 尾崎, 雅則
Citation	電気材料技術雑誌. 2021, 30, p. 21-26
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/86831
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

カラムナー液晶性半導体を用いたサンドイッチセル型有機太陽電池

藤井 彰彦、仲田 裕哉、尾崎 雅則

大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信専攻

〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

Sandwich-cell-type organic solar cell utilizing columnar liquid crystalline semiconductor

Akihiko FUJII, Yuya NAKATA, Masanori OZAKI

Division of Electrical, Electronic and Infocommunications Engineering,

Graduate School of Engineering, Osaka University

2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Sandwich-cell-type organic solar cells utilizing a columnar liquid crystalline (Col LC) phthalocyanine, 1,4,8,11,15,18,22,25-octaethylphthalocyanine (C6PcH₂), which is an organic semiconductor demonstrating high carrier mobility, as an active layer, were fabricated and their photovoltaic properties were studied. At 110°C in the crystal phase, the highest power conversion efficiency of 1.24% was exhibited, that was strongly related with the enhanced carrier mobility. The stable performance of the solar cells was also demonstrated in the Col LC phase. The photovoltaic properties were discussed by clarifying the relationship between the column axis direction and carrier mobility in the active layer.

キーワード：有機半導体、フタロシアニン、液晶、サンドイッチセル、太陽電池

1. はじめに

有機色素の一種であるフタロシアニンは古くから染料・顔料として知られているが、耐久性に優れ、半導体的性質を示すことから、電子デバイス応用が検討されてきた^{1,3)}。このフタロシアニン骨格にアルキル鎖を置換基として化学修飾すると、有機溶媒への可溶性、ディスコティック液晶性が発現し^{4,5)}、塗布法による薄膜形成が可能となる^{6,7)}。特に、立体障害となる non-peripheral 位にヘキシル基を導入した、1,4,8,11,15,18,22,25-octaethylphthalocyanine (C6PcH₂、図1) は、ディスコティック液晶性を示すと共に、

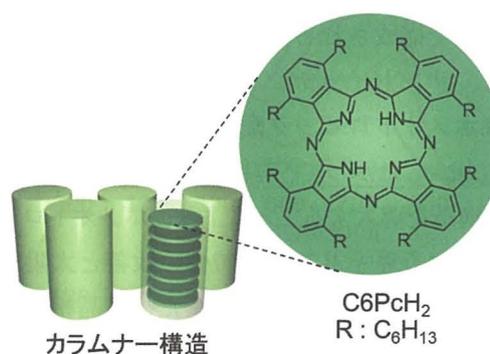


図1 C6PcH₂の分子構造とカラムナー構造
Fig. 1 Molecular structure and columnar structure of C6PcH₂.

円盤状分子が積み重なったカラムナー構造を自己組織的に形成する。また、C6PcH₂はカラム軸方向に沿って両極性の優れたキャリア輸送特性を有し、結晶相において正孔移動度が1.4 cm²/Vs、電子移動度が0.5 cm²/Vsに達する⁵⁾。

C6PcH₂を用いた電子デバイス応用例として、我々は、C6PcH₂とフラーレン誘導体の1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁ (PCBM)で構成されるバルクヘテロ接合(BHJ)を活性層とした有機薄膜太陽電池において、4.2%の光電変換効率(PCE)を報告した⁶⁾。ディスコティック液晶性材料を有機太陽電池の活性層材料として用いる場合、効率的なキャリア輸送の観点から、図2(b)のようなカラム軸が基板面外方向となるホメオトロピック配向が望ましい⁸⁾。しかしながら、従来用いられてきたスピコート法による製膜では、C6PcH₂のカラム軸は図2(a)に示すように基板面内方向でかつ微小なドメインごとに方位が異なるため、多結晶薄膜となる^{9,10)}。

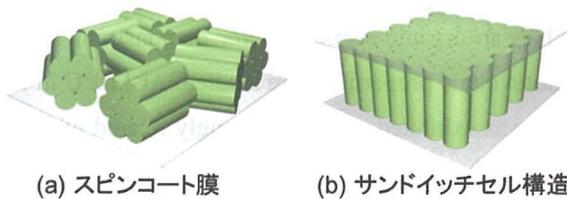


図2 スピコート膜及びサンドイッチセル中におけるカラムナー構造の概念図

Fig. 2 Schematic diagram of columnar structure in spin-coated film and sandwich cell.

一方、液晶を扱う場合は微小な間隔をあけた2枚の基板で構成されるサンドイッチセルが通常用いられ、サンドイッチセル内でディスコティック液晶はホメオトロピック配向することが報告されている¹¹⁾。したがって、有機太陽電池にサンドイッチセル構造を導入することにより、ホメオトロピック配向に伴うキャリア輸送特性の改善と太陽電池特性の向上が期待される¹²⁾。また、結晶相のみならず液晶相においても太陽電池として動作する可能性があり、サンドイッチセル型有機太陽電池の有用性が期待される。

そこで、本研究ではC6PcH₂を用いたサンドイ

チセル型太陽電池を作製し、その光電変換における温度特性を調べるとともに、キャリア輸送過程に着目して検討を行った。

2. 実験方法

2.1. サンドイッチセル型太陽電池の作製^{13,14)}

ITO電極付きガラス基板を2枚用意し、片方の基板には正孔輸送層としてMoO₃(6 nm)を真空蒸着した。もう一方の基板には電子輸送層としてZnO(60 nm)を高周波マグネトロンスパッタにより製膜し、さらに60°Cの基板加熱下でC₆₀(90 nm)をZnO上に真空蒸着した。SiO₂粒子をスパーサーとして、これらの基板同士を紫外線硬化樹脂を用いて貼り合わせ、セル厚330 nmのサンドイッチセルを作製した。最後に、真空下でC6PcH₂を等方相まで加熱し、毛細管現象によりセル内の空気層に注入することで素子を作製した。作製した積層構造を有するサンドイッチセル型有機太陽電池の素子構造を図3に示す。有効素子面積は1×1 mm²とした。この加熱過程の前後でセル厚に変化がないことから、空気層の厚さをC6PcH₂層の膜厚とみなした。

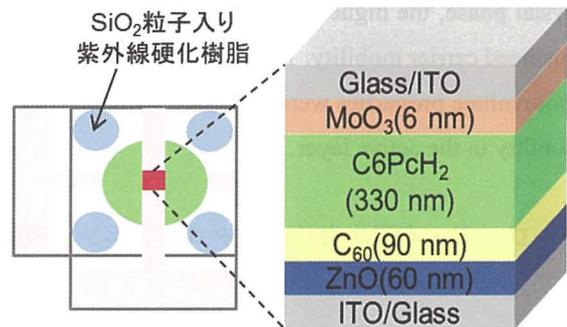


図3 サンドイッチセル型太陽電池の素子構造
 Fig. 3 Device structure of sandwich-cell-type solar cell.

2.2. 評価方法

サンドイッチセル中のC6PcH₂の相転移挙動を調べるため、偏光顕微鏡像の温度変化を観察するとともに、示差走査熱量計(TAインスツルメンツ製、DSC Q2000)による熱分析を行い、相転移点と相系列を決定した。

太陽電池素子の外部量子効率(EQE)スペクトルは分光感度測定装置(分光計器製、SM-250NA)

を用いて測定した。電流密度-電圧特性 (J - V 特性) はソースメータ (KEITHLEY 製、2400) およびソーラーシミュレータ (分光計器製、OTENTO-SUNIIIP2 型) を用いて測定した。

太陽電池素子の活性層 (C6PcH₂ 層) 中のキャリア移動度は、photo-CELIV (photo-induced charge carrier extraction by linearly increasing voltage) 法を用いて測定した¹³⁻¹⁵。三角波電圧はパルスジェネレータ (Hewlett Packard 製、8112A) から出力して素子に印加し、励起光源にはダイオード励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザー (CryLas 製、FTSS 355-300) の第三高調波 (波長 355 nm、パルス幅 1 ns) のパルス光を用いた。

3. 結果および考察

サンドイッチセル中の C6PcH₂ の相転移挙動を繰り返し観察したところ、158 °C で等方相 (Iso) から液晶相 (LC) への相転移が確認された。図 4 に示すように、C6PcH₂ 単体の場合、169 °C で同様の相転移を示すことから、サンドイッチセル中では C6PcH₂ 単体ではなくアクセプタ層の C₆₀ の一部が混合していると考えられる。そこで、C6PcH₂ に C₆₀ を 5 mol%、10 mol% 混合した場合について調べたところ、相転移点がそれぞれ 159 °C、147 °C となることから、このサンドイッチセル構造素子では、作製過程において C₆₀ が C6PcH₂ 層中に 5 mol% 程度混合し安定化していると考えられる。

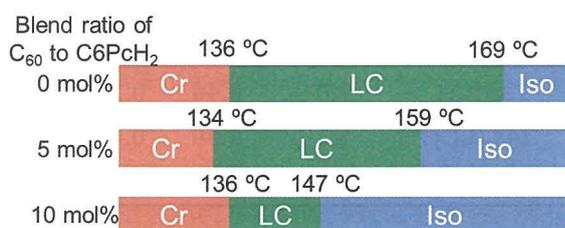


図4 C6PcH₂ 及び C6PcH₂:C₆₀ 複合体 (C₆₀: 5 and 10 mol%) の相系列

Fig. 4 Phase sequences of C6PcH₂ and mixtures of C6PcH₂ and C₆₀ at the blend ratios of 5 and 10 mol %.

図 5 に結晶相 (Cr) における典型的な光電変換特性 (128 °C) を示す。EQE スペクトル中の波長

350 nm から 450 nm のピークは C6PcH₂ の B バンドの吸収、500 nm 付近のピークは C₆₀ の吸収、600 nm から 800 nm のピークは C6PcH₂ の Q バンドの吸収に起因した光電流を示している。また、表 1 に示すように室温から温度が上昇するに伴いフィルファクター (FF) 及び短絡電流密度 (J_{SC}) は向上した。EQE スペクトルの形状はほとんど変化なく、EQE の値が増大しており、結果として J_{SC} の向上を反映している。PCE は 110 °C で最大値を取り、1.24% に達した。さらに、結晶相では図 6 に示すように融点付近の 132 °C まで同様の光電変換効率を維持することがわかった。

photo-CELIV 法で活性層中のキャリア移動度を評価したところ、図 7 に示すように、結晶相ではキャリア移動度も温度上昇に伴い単調に増加し、110 °C 付近で飽和傾向を示した。すなわち、光電変換効率の改善はキャリア移動度の向上に伴う電流値の増加を反映していると考えられる。

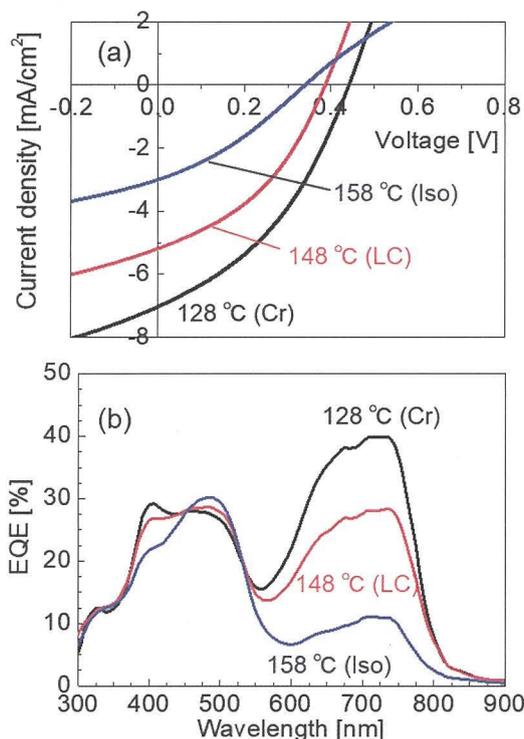


図 5 128 °C、148 °C、158 °C におけるサンドイッチセル型太陽電池の J - V 特性 (a) と EQE スペクトル (b)

Fig. 5 J - V characteristics (a) and EQE spectra (b) of the solar cells at 128, 148, and 158 °C.

表 1 23~128 °C の結晶相における太陽電池素子の評価パラメータ

Table 1 Photovoltaic properties of the solar cells in crystal phase at temperature of 23–128 °C.

Temperature (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
23	4.9	0.61	0.31	0.92
30	5.0	0.60	0.32	0.95
50	5.5	0.58	0.34	1.08
70	6.1	0.54	0.36	1.18
90	6.5	0.51	0.37	1.21
110	6.9	0.48	0.38	1.24
128	7.0	0.44	0.39	1.20

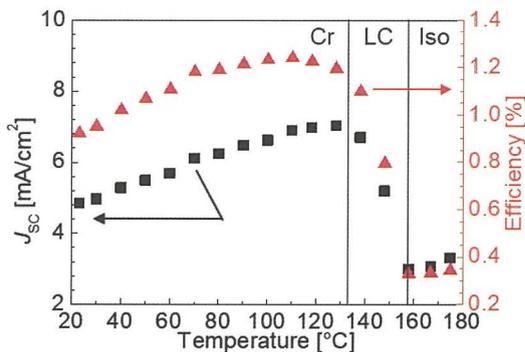


図 6 J_{sc} 、PCE の温度依存性

Fig. 6 Temperature dependences of J_{sc} and PCE.

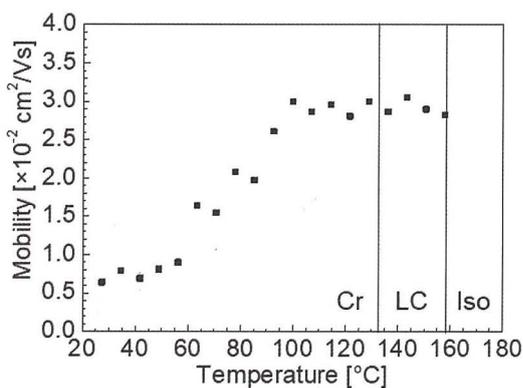


図 7 キャリア移動度の温度依存性

Fig. 7 Temperature dependence of carrier mobility.

C6PcH₂ が理想的なホメオトロピック配向状態で配列しカラム軸方向にキャリアが輸送される場合、密度汎関数理論 (DFT) を用いたシミュレーションによると、正孔移動度は室温で 1.486 cm²/Vs¹⁶⁻¹⁸⁾

となり、測定結果とも一致する⁵⁾。一方、カラム軸に対して垂直方向のキャリア輸送の場合、正孔移動度の計算結果は 3.8×10⁻⁵ cm²/Vs である¹⁷⁾。スピコート薄膜中では、C6PcH₂ のカラム軸は面内方向に配向し^{9,10)}、カラム軸に対して垂直方向のキャリア輸送に相当する正孔移動度を測定すると 4.3×10⁻⁴ cm²/Vs であった^{15,19)}。図 7 に示す移動度は、室温で 6.5×10⁻³ cm²/Vs であり、上記の二つの理論値の中間的な値であることから、完全なホメオトロピック配向ではないものの、カラム軸が面外方向であることが示唆される。

温度をさらに上げ、液晶相、等方相においても測定を行ったところ、太陽電池として動作することがわかった。EQE スペクトルを比較すると、図 5(b) に示すように、液晶相 (148 °C)、等方相 (158 °C) では Q バンドの波長領域の EQE が減少しスペクトル形状が変化した。すなわち、活性層材料の C6PcH₂ の相変化が吸光度、励起子拡散、キャリア輸送特性などに影響を及ぼしたと推測される。表 2 に液晶相 (148 °C)、等方相 (158 °C) における太陽電池の評価パラメータを示す。液晶相、等方相における典型的な PCE の値は、それぞれ 0.80% 及び 0.33% となった。

表 2 128 °C (結晶相)、148 °C (液晶相)、158 °C (等方相) における太陽電池素子の評価パラメータ

Table 2 Photovoltaic properties of the solar cells at 128 °C (Cr), 148 °C (LC), and 158 °C (Iso).

Temperature (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
128 [Cr]	7.0	0.44	0.39	1.20
148 [LC]	5.2	0.39	0.40	0.80
158 [Iso]	3.0	0.34	0.32	0.33

図 6 に示すように、結晶相だけでなく液晶相、等方相においても PCE と J_{sc} の温度依存性の傾向は概ね一致することから、PCE の変化は J_{sc} が支配的であると考えられる。前述のように、キャリア移動度は温度上昇に伴い増加傾向であった。結晶相において生成されるキャリア数がほとんど変化しないと仮定すると、温度上昇に伴い導電率が增大することになる。結晶相における PCE の改善

は、キャリア移動度の向上により導電率が向上し、 J_{sc} が増大したことを反映していると考えられる。

結晶相及び液晶相では、サンドイッチセル構造内で C6PcH₂ のカラム軸が基板面外方向となる傾向¹³⁾にあるが、等方相では C6PcH₂ 分子の向きが無秩序となる。光励起により生成する励起子はカラム軸方向に拡散しやすいが、等方相では結晶層や液晶相と比べ、基板面外方向の励起子拡散長が短くなり、電荷分離サイトとなる C₆₀ 層界面まで励起子が到達できず、生成キャリア数が減少したと考えられる。それゆえ、等方相においては C6PcH₂ の光吸収に由来する EQE ピークが抑制され、スペクトル形状が著しく変化したと考えられる。一方、C₆₀ は 5 mol%程度 C6PcH₂ と混合するが、どの温度領域においても安定的に固体薄膜として C₆₀ 層を維持しているため、C₆₀ の吸収に起因する 500 nm 付近の EQE は減少しなかったと考えられる。すなわち、光電変換特性の温度依存性は C6PcH₂ 層の相変化が主たる要因であると考えられる。

4. まとめ

カラムナー液晶性半導体である C6PcH₂ を用いたサンドイッチセル型有機太陽電池の作製に成功し、その光電変換における温度依存性を明らかにした。結晶相、液晶相、等方相のいずれにおいても、安定した光電変換を示すことがわかった。結晶相では温度上昇に伴い光電変換効率は増加し、110°C で最大の PCE を示した。また、液晶相、等方相では、相変化を反映した EQE スペクトルが観測された。PCE の向上に向けたさらなる改善は勿論必要であるが、液晶相においても太陽電池として動作することが明らかになったことから、今後液晶材料のデバイス応用の新展開として大いに期待できる。

謝辞

本研究の一部は JST 先端的低炭素化技術開発 (ALCA)、科学研究費補助金、JSPS 研究拠点形成事業(A.先端拠点形成型)の援助の下に行われた。

参考文献

- 1) C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183.
- 2) A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L37.
- 3) A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino, IEEE Trans. on Electron Devices 44 (1997) 1204.
- 4) J. C. Swarts, E. H. G. Langner, N. Krokeide-Hove and M. J. Cook, J. Mater. Chem. 11 (2001) 434.
- 5) Y. Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M. J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki and Y. Shimizu, Appl. Phys. Express 4 (2011) 021604.
- 6) T. Hori, Y. Miyake, N. Yamasaki, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, Appl. Phys. Express 3 (2010) 101602.
- 7) M. Ohmori, T. Uno, M. Nakatani, C. Nakano, A. Fujii and M. Ozaki, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 153302.
- 8) H. Eichhorn, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 88.
- 9) M. Ohmori, T. Higashi, A. Fujii and M. Ozaki, J. Nanosci. Nanotechnol. 16 (2016) 3318.
- 10) M. Ohmori, C. Nakano, T. Higashi, T. Miyano, N. Tohnai, A. Fujii and M. Ozaki, J. Cryst. Growth 445 (2016) 9.
- 11) V. D. Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. R. Salaneck and Y. H. Geerts, Langmuir 22 (2006) 7798.
- 12) M. Ohmori, Y. Nishikawa, A. Fujii and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2018) 08RE02.
- 13) T. Usui, Y. Nakata, G. D. R. Banoukepa, K. Fujita, Y. Nishikawa, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, Appl. Phys. Express 10 (2017) 021602.
- 14) Y. Nakata, T. Usui, Y. Nishikawa, F. Nekelson, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 03EJ03.
- 15) Y. Nishikawa, Y. Nakata, S. Ikehara, A. Fujii and M. Ozaki, J. Photon. Energy 8 (2018) 032214.
- 16) M. Yoneya, A. Miyamoto, Y. Shimizu, M. Ohmori, A. Fujii and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 081601.

- 17) M. Ohmori, M. Nakatani, H. Kajii, A. Miyamoto, M. Yoneya, A. Fujii and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 03EH10.
- 18) M. Fujisaki, A. Fujii, M. Yoneya, N. Tohnai and M. Ozaki, Appl. Phys. Express 14 (2021) 041001.
- 19) W. Kim, Y. Nishikawa, Y. Nakayama, A. Fujii and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 60 (2021) 031004.

(2021年8月31日 受理)

著者略歴



藤井 彰彦

1993年大阪大学工学部電子工学科卒業。1997年同大大学院大学院工学研究科博士課程了。博士(工学)。同年日本学術振興会特別研究員(PD)、ユタ大学物理学科博士研究員。1998年大阪大学大学院工学研究科助手、2006年同助教授を経て、2007年より同准教授。主として、有機分子、導電性高分子の電子光物性と光機能応用に関する研究に従事。応用物理学会、高分子学会各会員。



仲田 裕哉

2016年大阪大学工学部電子情報工学科卒業。2018年同大大学院大学院工学研究科博士前期課程了。修士(工学)。同年グローリー株式会社に入社。



尾崎 雅則

1983年大阪大学工学部電気工学科卒業。1988年同大大学院大学院工学研究科博士課程了。同年大阪大学工学部助手、1991年同講師、1994年同助教授を経て、2005年より同教授。工学博士。1994～1995年ユタ大学物理学科博士研究員。主として、液晶、有機光機能性分子・高分子、フォトニック結晶に関する研究に従事。日本液晶学会、応用物理学会、日本物理学会、電気学会各会員。