

液晶性有機半導体を用いた太陽電池の研究開発



研究ノート

藤井 彰彦*

Research and development of solar cells
utilizing liquid crystalline organic semiconductors

Key Words : organic solar cell, bulk heterojunction, liquid crystal,
phthalocyanine, mobility

1. はじめに

太陽からの光子エネルギーの有効利用は、CO₂排出量削減は勿論のこと、持続可能な低炭素社会実現において不可欠である。特に、太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池は、最も期待されている電子デバイスの一つといえる。現在シリコン太陽電池普及が進んでいる一方で、低コスト・低環境負荷で、かつ大面積化・大量生産が可能な次世代太陽電池の開発が検討されている。

次世代太陽電池の一つとして期待されている有機薄膜太陽電池は、高い吸収係数や溶解性、異方性など特有の性質をもつπ共役分子・高分子を基盤材料としている。適切な分子構造を構築することで、有機溶媒に対する可溶性の発現や、薄膜形成の際に自己組織的な分子配列が起こる。このような材料開発の進展もあって、印刷法などのウエットプロセスを用いたロール・トゥ・ロールによる生産が可能であり、大面積・大量生産が期待されている。加えて、軽量・フレキシブルで任意形状に加工可能な特長を生かして、建物の屋根に載せる従来の太陽電池モジュールのみならず、ユビキタスエネルギー源として社会に浸透するものと考えられる。

近年、高効率化が進みつつある有機薄膜太陽電池に用いられる活性層には、共役高分子とフラレーンのバルクヘテロ接合構造が主として用いられており、

ウエットプロセスが適用可能であることが最大の特徴である¹⁾。一方、低分子有機半導体を用いた有機太陽電池の研究では、高分子系太陽電池より先行して銅フタロシアニンとペリレン誘導体の積層構造^{2,3)}が提案された経緯があり、その後低分子系のバルクヘテロ構造の高次構造制御や高純度化などにより高効率化が進められてきた^{4,5)}。低分子系のバルクヘテロ構造太陽電池の素子作製には、真空中での共蒸着が不可欠であったが、適切なバルクヘテロ接合構造を作製するのは容易ではない。それゆえ、高分子系太陽電池と同様に、ウエットプロセスにより活性層が製膜可能な低分子材料の開発は極めて重要であった。

最近、我々は、液晶性を有する低分子系材料のフタロシアニン誘導体を用いて、共役高分子/フラレーン系と同様のウエットプロセスにより、高効率の低分子系有機薄膜太陽電池を作製することに成功した⁶⁾。本稿では、低分子系材料の液晶性有機半導体の特徴とその塗布型有機薄膜太陽電池の研究開発状況について述べる。

2. 高キャリア移動度を示す液晶性有機半導体

液晶性を有する有機分子材料は、ディスプレイ等のフォトニック分野で広く応用されている。分子の液晶性は、マクロな分子配向・配列に寄与することから、新たな電子デバイス材料の創製においても有用と考えられてきた。

一方、低分子系の有機薄膜太陽電池に広く用いられるフタロシアニン系の材料は、電子感光体や顔料に既に応用されているように耐光性が高く堅牢な分子であり、可視光及び赤外光領域に特徴的な光吸収を示すことから、太陽電池に適した材料といえる。近年、フタロシアニン系の材料に化学修飾を施すことで、溶媒に可溶で塗布製膜可能な低分子有機半導



* Akihiko FUJII

1969年12月生
大阪大学大学院工学研究科博士後期課程
修了 (1997年)
現在、大阪大学大学院工学研究科電気電
子情報工学専攻 准教授 博士(工学)
電気電子材料・デバイス
TEL : 06-6879-7758
FAX : 06-6879-4838
E-mail : afujii@eei.eng.osaka-u.ac.jp

体材料の開発が進められてきた。

我々は、液晶性を有し、かつ塗布製膜可能な有機半導体として、図1に示す1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25位にアルキル基（炭素数：5-11）を有するフタロシアン誘導体（C_nPcH₂）を検討してきた。この材料は、サーモトロピック液晶性を示し、カラムナーディスコティック液晶構造を形成する。C_nPcH₂はガラス基板間に注入したセル状態においてクロスニコル下の光学組織観察を行うと、置換基長に依存したテクスチャーが観測される。カラムが垂直に配向している場合、暗視野が観測されるが、置換基長が

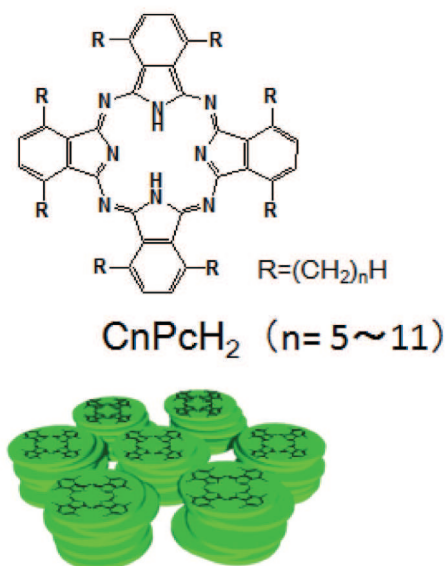


図1 C_nPcH₂の分子構造およびCol_{hd}相の概念図

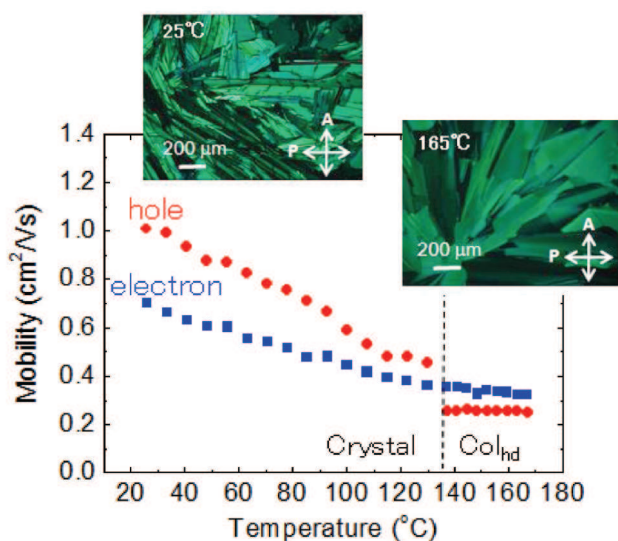


図2 C₆PcH₂のキャリア移動度の温度依存性と偏光顕微鏡像

6のC₆PcH₂の場合は暗視野が観測されず図1に示すようなヘキサゴナルカラムナーディスオーダー（Col_{hd}）相を示し、従来のディスコティック液晶でよく知られるflat-on配向をしない。詳細な分子配向や結晶構造については現在検討中であるが、これまで常識と考えられてきた配向状態をとらず、非常に興味深い材料といえる。また、液晶状態だけでなく、結晶状態においてもカラムナー構造を維持する。

このC₆PcH₂のキャリア移動度をTime-of-Flight法（励起光波長:355 nm）によって評価したところ、Col_{hd}相及び結晶相において明確な過渡光電流波形が得られ、電圧に依存しないキャリア移動度が観測される。図2に示すようにCol_{hd}相では10⁻¹cm²/Vsオーダーの正孔及び電子移動度が見積もられ、温度低下に伴い緩やかにキャリア移動度が上昇する。結晶相においては、図2の挿入図に示すようにポリドメイン膜にもかかわらず過渡光電流波形が得られ、移動度は負の温度依存性を示し、正孔と電子で異なるキャリア輸送特性を示す。室温の結晶相において、正孔及び電子の移動度はそれぞれ1cm²/Vs（正孔）及び0.7cm²/Vs（電子）である。すなわち、両極性でかつ高いキャリア移動度を示すことが明らかとなった⁷⁾。C₆PcH₂のみならず同族列体のC_nPcH₂も高いキャリア移動度を示すが、このキャリア輸送特性は液晶性がもたらす自己組織能に基づいて実現されていると考えられる。

3. 液晶性有機半導体を用いた低分子塗布型バルクヘテロ接合太陽電池

フタロシアン誘導体のC_nPcH₂は有機溶媒に可溶であり、塗布法により均一な薄膜作製が可能である。この薄膜の電子デバイス応用として有機薄膜太陽電池を検討した。具体的な素子構造及び作製方法は、従来の共役高分子/フラーレン系有機薄膜太陽電池で用いられる構造と方法に従った。すなわち、石英ITO基板上に真空蒸着によりMoO₃層を形成し、アクセプター材料でC₆₀誘導体のPCBMとC_nPcH₂を混合したクロロホルム溶液をスピコートし、最後に対向電極としてフッ化リチウム（LiF）、アルミニウムを蒸着してITO/MoO₃/C_nPcH₂:PCBM/LiF/Al構造の有機薄膜太陽電池を作製した。

図3(a)に示すように外部量子効率（EQE）スペクトルは、C₆PcH₂の吸収スペクトルに対応して、

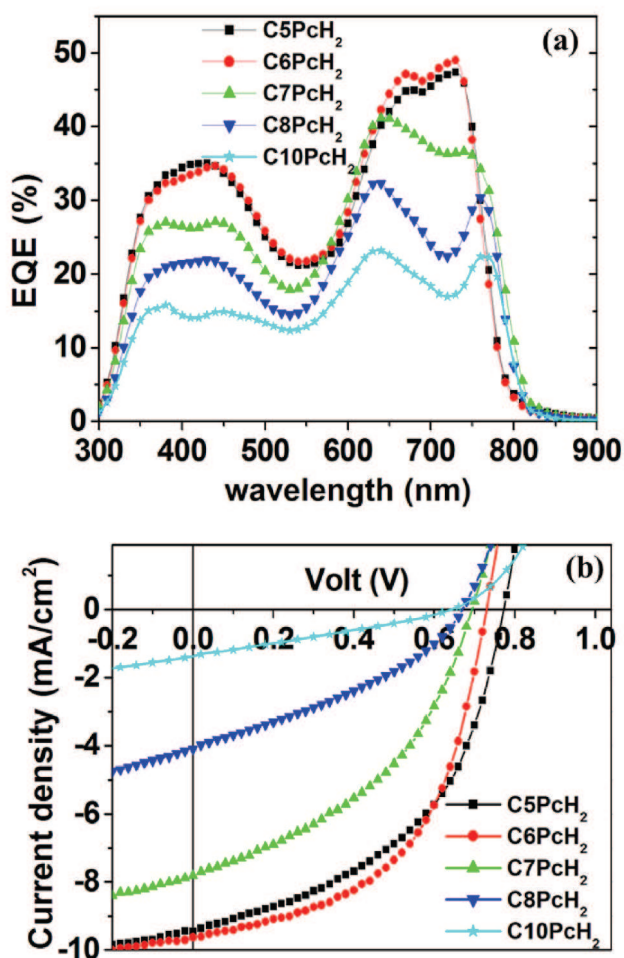


図3 C6PcH₂:PCBMのバルクヘテロ接合構造有機薄膜太陽電池におけるEQEスペクトル(a)と電流-電圧特性(b)

フタロシアニン骨格に由来するQバンド(560-780 nm)とBバンド(380-400 nm)の吸収⁸⁾に相当する波長領域で高い量子効率を示す。擬似太陽光照射下における電流-電圧特性の評価をおこなったところ、図3(b)に示すような典型的なフォトダイオードと同様な曲線が得られた。特にC6PcH₂については、短絡光電流密度は9.6 mA/cm²、開放電圧は0.73 V、Fill Factorは0.53であった。その結果、エネルギー変換効率は3.5%となった⁹⁾。さらに素子作製条件の最適化を試みたところ、現状エネルギー変換効率は4.2%に到達している¹⁰⁾。

C6PcH₂などの有機材料は潜在的に液晶としての性質を持っており、製膜過程で直接液晶としての形態をとらなくても適度な自己組織能を有し、PCBMとの混合系において太陽電池として適したマイクロ相分離状態を形成しているものと考えられる。それゆ

え、今後の有機薄膜太陽電池の有望な候補材料であるのはもちろんのこと、分子設計指針のヒントとなるものと考えている。

4. おわりに

本稿で示したフタロシアニン誘導体は、液晶性やその特異な分子配列、高キャリア移動度のみならず、高い電子デバイス特性を示す。液晶性を生かした薄膜作製や電子物性が期待されるという点で、従来の無機系半導体とは違った意味合いで、重要な半導体材料であることは間違いない。今後、キャリア輸送のメカニズムなどの解明により、さらなる機能性の創出や新規な応用提案など、高度な電子デバイスの開発についてのヒントを秘めていると考えられる。本稿で示したフタロシアニン誘導体をはじめ液晶性有機半導体の研究展開により、将来ローコストでハイパフォーマンスであることはもちろん、新概念の有機薄膜太陽電池の創出を期待したい。

謝辞

本稿で紹介した液晶性有機半導体及び薄膜太陽電池に関する研究の一部はJST先端的低炭素化技術開発(ALCA)の援助の基に行われた。

参考文献

- 1) K. Yoshino, Y. Ohmori, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5655 (2007)
- 2) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986)
- 3) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062 (1991)
- 4) P. Peumans and S. Uchida and S. R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003)
- 5) M. Hiramoto and K. Sakai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **491**, 284 (2008)
- 6) T. Hori, Y. Miyake, N. Yamasaki, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **3**, 101602 (2010)
- 7) 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**, 021604 (2011)
- 8) A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L37 (1996)

- 9) Q. -D. Dao, T. Saito, S. Nakano, H. Fukui, T. Kamikado, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **6**, 122301 (2013)
- 10) Q. -D. Dao, T. Hori, K. Fukumura, T. Masuda, T. Kamikado, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, *Organic Electronics*, **14**, 2628 (2013)

