

イオン液体を接着層に用いた有機薄膜太陽電池に関する研究

三崎 雅裕*, 青山 翔太**

Study on the organic solar cells utilizing ionic liquid as adhesive layer

Masahiro MISAKI* and Shota AOYAMA**

Organic pn junction solar cells were fabricated by direct substrate laminating method. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6, 6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) were dissolved in chloroform (1wt%) and spin-coated on indium tin oxide (ITO) glass substrates, respectively. In the laminating, an ionic liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIM TFSI), was used as adhesive layer. The photovoltaic properties of the devices strongly depended on the voltage sweep direction, because the anions and cations were oriented in the films by applied voltage. In the negative sweep direction, the devices showed short-circuit current density (J_{sc}) of 0.11 mA/cm², open-circuit voltage (V_{oc}) of 1.2 V, and power conversion efficiency (PCE) of 0.15%. We have demonstrated that pn junction can be formed only by physical contact with ionic liquid as adhesive layer.

Keywords: Organic pn junction solar cells, photovoltaic properties, ionic liquid, polymer, fullerene

1. 緒言

近年、有機半導体を用いたプリンテッドエレクトロニクスの早期実現が期待されている。有機半導体は、性能面では無機半導体に劣るものの、“有機ならではの”軽量性・フレキシブル性などの特徴に加え、大型設備（投資）が不要で安価であること、更に短時間で組み立て可能など、製造面での優位性が高い。既存の無機半導体との棲み分けも可能になれば、その付加価値も一層高まる。再生エネルギー産業では、有機半導体材料に対する期待は大きく、大規模な製造、変換効率、耐久性といった問題が解決されれば、従来よりも早く太陽光発電を普及させることができる。

通常、半導体工学における異種接合は、半導体や金属の仕事関数やフェルミレベルの大小によって、オーミック接合や整流作用などに分類され、デバイスの動作機構を正しく理解する上でも重要である。その中でも pn 接合は、ダイオード、トランジスタを始めとする各種デバイスで様々

な応用が可能であり、最も重要な接合の一つといえる。無機半導体では、p 型半導体（または n 型半導体）に不純物としてドナー（またはアクセプタ）をイオン注入することで pn 接合を形成する。一方、有機半導体では、気相または液相からの堆積により pn 接合を得る。現状では、無機・有機を問わず、固相間での物理的な接触によって pn 接合を形成することは不可能である。

イオン液体は、高導電性・低粘性に加えて高い不揮発性や耐電圧性を持つ液体で、異なる有機半導体層を接着する効果が期待される。本研究では、イオン液体を接着層として大気中・常温で 2 枚の基板を物理的に張り合わせる（以下、基板直接接合法と記載する）で pn 接合型の有機薄膜太陽電池の作製に挑む。基板直接接合法では、基板同士を張り合わせた際にできる間隙から毛細管現象を利用してイオン液体を注入する。本手法を用いて作製した素子の電池特性ならびに接着層に用いたイオン液体の影響について報告する。

2. 実験方法

基板接合法の概略を図 1 に示す。各基板上に p 型または n 型の有機半導体層を形成し、大気中・常温で 2 枚の基板

* 近畿大学工業高等専門学校

総合システム工学科 電気電子コース

** 近畿大学工業高等専門学校

生産システム工学専攻 電気電子工学専攻

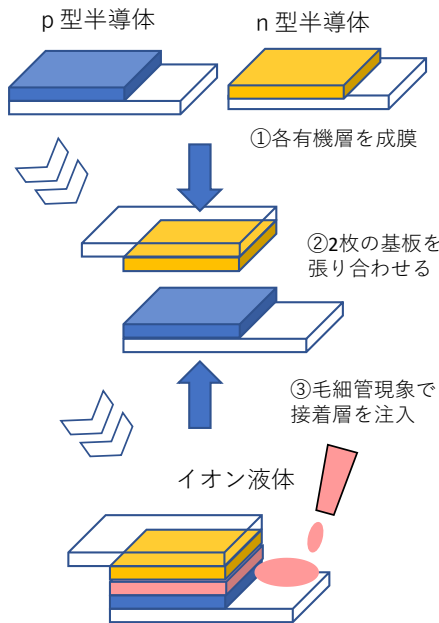


図1 基板直接接合法

の有機薄膜層側を互いに張り合わせる。その際、基板同士を張り合わせた際にできる間隙から毛細管現象を利用してイオン液体を注入する。実際の材料とプロセスは以下の通りである。まず、デバイスを作製する前に、2枚の透明電極（ITO 基板）をアセトン、メタノールの順番で各 10 分間の超音波洗浄を行った。次に、n 形半導体の [6,6]-Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester(PCBM) (図 2: 左) と p 形半導体の Poly[3-hexylthiophene-2,5-diyl] (P3HT) (図 2: 右) を別々の ITO 基板の上にスピコート法で成膜した。成膜した PCBM 層と P3HT 層を張り合わせ、毛細管現象を利用してイオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIM TFSI) (図 3) を注入

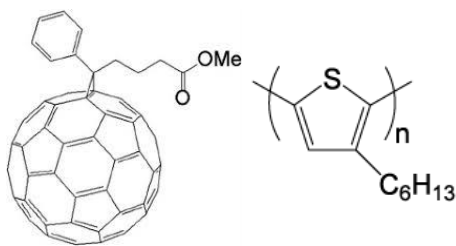


図2 左：PCBM、右：P3HT

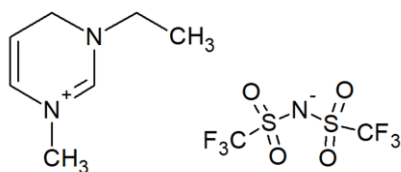


図3 左：EMIM、右：TFSI



図4 作製した素子の構造

した。張り合わせ、接着はロータリーポンプを接続した自作の真空容器中で作業をした。比較のためにイオン液体のみの素子も作製した (図 4 右)。評価として AM1.5G の擬似太陽光下にて I-V 特性を測定した。

3. 結果と考察

図 5 に基板直接接合法で作製した有機薄膜太陽電池の暗電流 (実線) と明電流 (点線) を示す。電圧の掃引方向における依存性は後述するが、本測定では電圧を +1.5V から -1.0V に電圧を掃引 (負の方向) して測定を行った。暗電流 (点線) において整流特性が観察されたことから良好な pn 接合が形成されていることがわかる。データは示さないが、接着層を導入しなかった素子では、全く電流が流れず、デバイスとして機能しなかった。よって、P3HT と PCBM の間隙から導入したイオン液体が pn 接合を形成する際の接着層として重要な役割を果たすことが判明した。一方、照射時には大きな明電流 (実線) が観測され、作製した素子が太陽電池として機能することが実証された。理想的な IV カーブではないが、見かけ上の数値として、短絡電流 (J_{sc}) は $0.11 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ 、開放電圧 (V_{oc}) は 1.2 [V] を示した。結果として、光電変換効率 (PCE) は約 0.15% と算出された。1.0V 以上の V_{oc} を示すことがこの素子の特徴でと言えるが、これは従来のドナー・アクセプタ効果で説明することはできない。

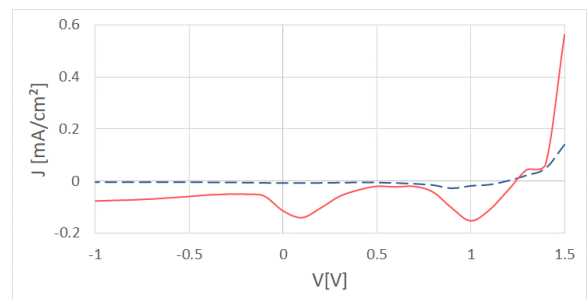


図5 基板直接接合法で作製した素子の特性 (実線は暗電流、点線は明電流)

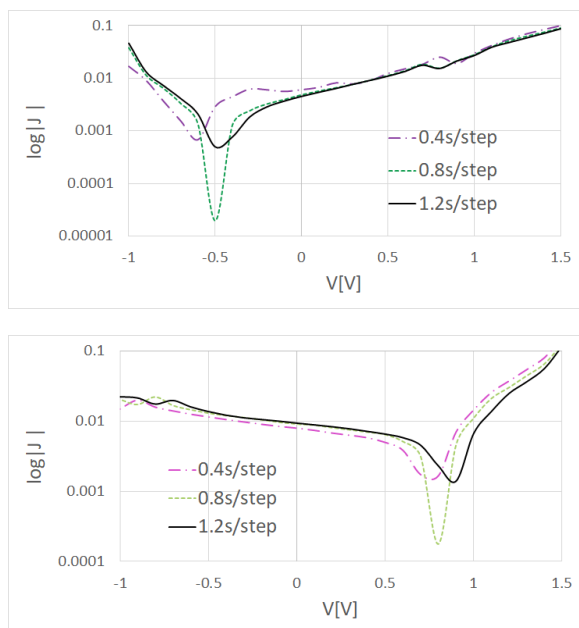


図6 イオン液体単独素子のI-V特性
(上：正の掃引方向、下：負の掃引方向)

次に、張り合わせ効果とイオン液体の影響を切り分けるため、イオン液体のみの素子を作製して電流・電圧特性を測定した(図6)。グラフの縦軸は電流値の絶対値を取り、対数表示とした。太陽電池の測定時と同様に、+1.5V からスタートして-1.0V まで掃引する(負の掃引方向)測定に加えて、-1.0V からスタートして+1.5V まで掃引する(正の掃引方向)測定も行い、比較・検討を行った。グラフより、電流は原点(0V)を通らず、正の掃引方向では-0.5V 付近、負の掃引方向では0.8V 付近において極小値を示すことがわかる。現時点で、正の掃引方向と負の掃引方向の電圧値が若干異なる理由は不明であるが、今後、アニオン種とカチオン種の組み合わせを変えた素子を作製し、同様の実験にて比較・検証を行う予定である。

以上の結果を踏まえて考察する。イオン液体の電気伝導メカニズムとしては、イオン種の動きに起因するイオン伝導成分とイオン液体の動きが制限された溶媒和電子によるものが報告されている。¹⁻³⁾ 今回のようなスタート時の電圧の極性に依存したヒステリシス特性はイオン種の動きに起因していると考えられる。イオン種の動きは掃引速度に依存し、配向・配列するイオン液体の全体量に変化するため、図6では僅かに電圧・電流値に変化が見られたと思われる。図5では負の掃引方向で測定を行っているため、イオン液体はp型半導体側にアニオン(TFSI)、n型半導体側にカチオン(EMIM)が選択的に配向・配列していると予想される。このような選択的な配向により、見かけ上ではあるものの、 V_{oc} が1.0V以上を示したと考えられる。

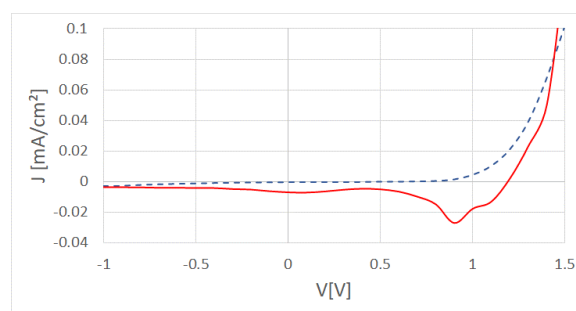


図7 基板直接接合法で作製した素子の明電流
(実線：負の掃引方向、点線：正の掃引方向)

図7に、基板直接接合法で作製した有機薄膜太陽電池の電圧掃引方向依存性を示す。負の掃引方向では、前述した通り(図5)、大きな明電流が観察され、太陽電池として機能していることがわかる。しかし、正の掃引方向では性能が著しく低下し、太陽電池としての性能パラメータを算出することができなかった。したがって、イオン液体の配向・配列変化が太陽電池特性に影響を及ぼすことがわかる。すなわち、太陽電池の性能を向上させるためには、p型半導体側にアニオン(TFSI)、n型半導体側にカチオン(EMIM)を選択的に配向・配列させることが有効であることが実証された。イオン液体のアニオン・カチオンの配向・配列を制御した後、測定条件に依存しないようにするためには、イオン液体の配向・配列を固定化することが必須となる。

4. 結言

本研究では、大気中・常温で2枚の基板を物理的に張り合わせることでpn接合を形成することに成功し、太陽電池として動作・機能することを実証した。今後、イオン液体の光電子分光測定を行い、IV特性をバンドモデルから解析を進めていく。本手法は、真空蒸着装置を用いずに作製しているため、比較的短時間で太陽電池を作製することができることが特長であり、接着層に用いるイオン液体の配向・配列を固定化することで、実用化レベルの太陽電池を実現できる可能性が高い。将来的には、太陽電池だけでなく、有機EL等の他の光・電子デバイスへも応用も視野に展開をする予定である。

参考文献

- 1) Sakanoue et. al., Appl. Phys. Lett. Vol.100 (2012) 263301.
- 2) Hasegawa et, al., Chem. Lett. Vol.45 (2016) 259.
- 3) Horike et. al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.55 (2016) 03DC01.