

高性能化に向けた塗布型有機薄膜太陽電池の界面評価 Examination of device interface on printable organic photovoltaic cells

谷垣 宣孝^a, 吉田 郵司^a, 小島 優子^b

Nobutaka Tanigaki^a, Yuji Yoshida^a, Yuko Kojima^b

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(株)三菱化学科学技術研究センター

^aAIST, ^bMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

α -sexithiophene (6T) 蒸着膜の分子配向制御のためにポリチオフェン(PT)の摩擦転写膜を基板との界面に挿入して配向誘起を試みた。微小角入射 X 線回折(GIXD)の測定(in-plane, out-of-plane 回折の比較、及び基板回転(Rocking)による面内配向評価)により PT 膜を挿入した場合は 6T 分子が PT 分子鎖に平行に配列して、基板面内に寝ている配置を取ることがわかった。それに対して PT が無い場合は 6T 分子が基板に対して立った構造をしていた。

キーワード： 有機薄膜、X 線回折、配向評価

背景と研究目的：

高性能な有機太陽電池を実現するための課題の一つとして、有機薄膜の構造制御が挙げられる。通常 6T 等の線状分子は真空蒸着により製膜した場合、基板に対して分子軸が立った構造を取りやすいが、有機太陽電池等の半導体デバイスでは分子鎖の方向、すなわち配向を制御することが求められる。そこで基板表面に高分子鎖が一軸配向した摩擦転写膜を配向誘起層として用いた。(摩擦転写とは高分子固体をガラス等の清浄表面に擦りつけ成膜する方法で、擦った方向に分子鎖が配列した配向薄膜が得られる[1]。摩擦転写膜は他の分子を配向させるための配向誘起膜としても利用される。テフロン摩擦転写膜による 6T 蒸着膜の配向がすでに報告されている[2]。) PT は摩擦転写可能であり、6T と繰り返しの分子構造が同じなので配向誘起層として適していると考えた。コントロールとして摩擦転写膜のないものと比較した。

実験：

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)をスピンコートした Si ウェハーを基板上に 6T を真空蒸着したコントロール (蒸着速度：2.5nm/min, 膜厚：50nm) および、コントロールに PT を摩擦転写して 6T の配向誘起を試みた試料 A について GIXD 測定(in-plane および out-of-plane) を実施した。

結果および考察：

1) コントロール：6T / PEDOT:PSS / Si

out-of-plane, in-plane で明らかに異なるプロファイルが得られ、基板面に対する配向が示唆される。out-of-plane 測定では $00l$ 反射が観測され、in-plane 測定では $-411, 020, -421, 12\ 02$ 反射が強く観測された（指数付けは[3]の単位格子 $a = 4.4708\text{ nm}, b = 0.7851\text{ nm}, c = 0.6029\text{ nm}, \beta = 90.76^\circ$ による）(Fig. 1)。

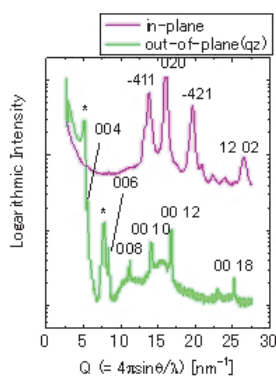


Fig. 1. GIXD profiles of Control

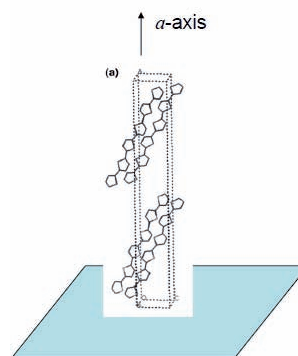


Fig. 2 6T structures oriented with a-axis normal to substrate

a 軸が基板に立っており、分子が基板に対してほぼ立っている（斜立した）構造であると推測される(Fig. 2)。また、out-of-plane 測定で指数付けできない比較的強い反射が観測されたが(Fig. 1 *印)、これは別の固相（薄膜相？）と推定される。その周期は分子鎖長に対応しており、分子が基板に垂直に立った構造をとっていると思われる。

2) 試料A：6T / friction-transferred PT / PEDOT:PSS / Si

out-of-plane 測定でコントロールの in-plane にみられる反射が強く観測され、 a^* 軸が基板面に平行で分子が寝た構造をとっていると考えられる(Fig. 3)。

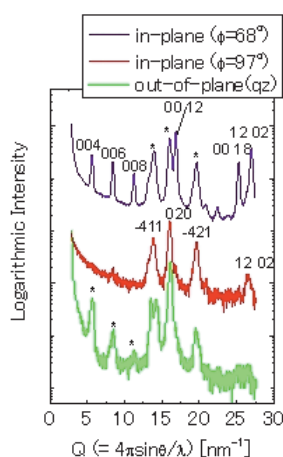


Fig. 3. GIXD profiles of sample A

次に基板面内での結晶の配向が存在するため in-plane の Rocking 測定（基板回転）を行い、結晶方位を求めた。2 θ χ を 006 反射に固定して測定した(Fig. 4)。

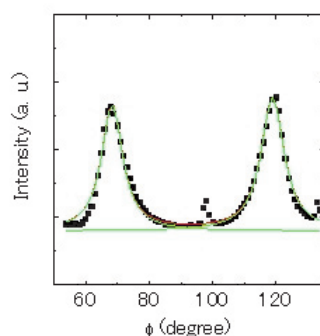


Fig. 4. Rocking curve of 006 reflection of sample A

006 反射はこの測定範囲で2つのピークを持ち、双晶(Twin crystal)であることがわかる。二つのピークの間隔は約 50° であり、テフロン摩擦転写膜上の 6T 薄膜の結果[2]に近い。6T 分子鎖軸が a^* 軸に対して 23° 程度傾いているとされており[2]、6T 分子が PT 分子に平行に配列していることを示している。Rocking 測定のピーク幅は 8.4° であり、以前測定した PT の 4.1° よりは分布が広がっているが、高配向である。このピーク位置に試料回転 ϕ を固定して in-plane 測定を行った結果、001 反射が強く観測された(Fig. 3)。また、-411 反射に対応する rocking curve(Fig. 5)は摩擦転写方向（PT 分子鎖方向）に対して垂直近傍での単ピーク分布となり、その幅は 9° であった。-411 反射は分子鎖間の間隔に対応していると考えられ、6T 分子が PT に対して平行配列していることを示す。

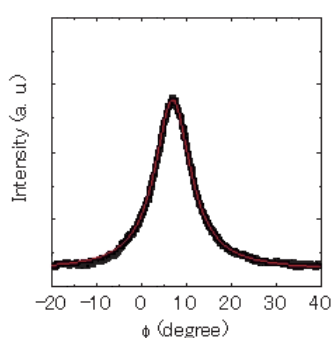


Fig. 5. Rocking curve of -411 reflection of sample A

また、in-plane、out-of-plane いずれにも別配向と見られる反射が観測されている(Fig. 2 *印)。これらは 6T 分子が PT 膜のない部分に形成された部分からの反射であり、コントロールと同様の配向を取っていると考えられる。（基板全面には PT が摩擦転写されておらず、一部 PEDOT:PSS が露

出している上に蒸着されている。)

今後の課題：

今回、6T は摩擦転写によって配向誘起され (PT に対して平行配列) さらに 6T 結晶の双晶を形成していることが確認され、貴重な知見を得ることができた。今後はさらに配向と双晶との因果関係や結晶性に関する検討を行ない、デバイス化に向けた有機薄膜の配向制御につなげていきたい。

参考文献：

- [1] N. Tanigaki, *et al.*, *Thin Solid Films*, **331**, 229 (1998); 谷垣宣孝, 高分子論文集, **57**, 515 (2000).
- [2] J. C. Wittman, *et al.*, *Thin Solid Films*, **333**, 272 (1998).
- [3] G. Horowitz, *et al.*, *Chem. Mater.*, **7**, 1337 (1995).