

塗布型有機薄膜太陽電池の高性能化に向けたデバイス構造評価 Thin film structure analysis for printable organic photovoltaic cells

小島 優子^a, 安達 健^a, 吉田 郵司^b
Yuko Kojima^a, Takeshi Adachi^a, Yuji Yoshida^b

^a(株)三菱化学科学技術研究センター, ^b(独)産業技術総合研究所
^aMitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC., ^bAIST

塗布型有機薄膜太陽電池 (p-i-n 層) の p 型半導体材料として p 層および i 層に使用されるベンゾポルフィリン (BP) の結晶性および配向性について、すれすれ入射 X 線回折 (GIXD) により検討した。p 層、i 層ともに BP 薄膜は BP 単結晶構造[1]と同じ結晶形でかつ配向性もほとんど同じであることが確認された。このことから i 層 BP は p 層 BP と同様な結晶成長をしていることが推定された。

キーワード： 有機薄膜、X 線回折、配向評価

背景と研究目的：

塗布型有機薄膜太陽電池においては電荷発生後の電荷輸送の観点から、p-i-n 積層型デバイスの場合は p, i および n 層の分子の並び方つまり結晶性および配向性が重要な要素となる。p 層では p 型半導体材料であるベンゾポルフィリン[BP]を有機溶媒に可溶性前駆体を塗布したのち熱変換により BP 薄膜を作製する[2]。さらに p 層の上に n 型半導体であるフラーレン誘導体と BP 前駆体とを混ぜて塗布したのち再び熱変換して i 層を成膜する。このように p 層と i 層とでは同じ BP 材料を使用しているが膜生成の過程が分断されているので BP の薄膜構造が異なり、電荷輸送に不利な界面が形成されてしまう可能性がある。今回の実験では p 層および i 層における BP の薄膜構造を明らかにするため、各層における BP の結晶性および配向性についての検討を行なった。

実験：

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (styrenesulfonate) [PEDOT:PSS]をスピコートした ITO 基板の上に BP を成膜した p 層 BP サンプル(膜厚 30nm 程度)および p 層 BP サンプル上に i 層 (BP+フラーレン誘導体) を成膜したのちトルエン溶媒でフラーレン誘導体のみを取り除いた p-i 層 BP サンプル (膜厚 80nm 程度) について面内および面外の GIXD 測定を実施した。GIXD 測定における X 線波長は 1.0 Å、p 層 BP の入射角は 0.12°とした。p-i 層 BP については入射角を 0.10°から 0.16°まで変化させて深さ方向における構造の違いを検討した。

結果および考察：

測定した p 層 BP サンプルおよび p-i 層 BP サンプルにおいて面内 GIXD 測定、面外 GIXD 測定ともに結晶性ピークが観測された。両サンプルともピーク位置は同じであり、BP 単結晶構造（図 1 参照）から計算した理論 XRD パターンと比較したところ良い一致を見た。よって p 層 BP および p-i 層 BP はすべて単結晶 BP と同じ結晶構造を有することがわかった。

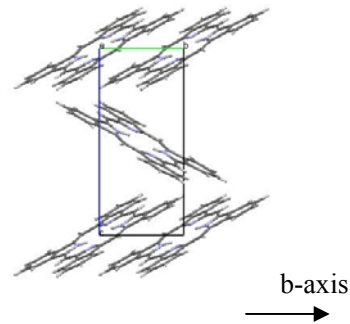


図 1. BP 単結晶構造図

次に p-i 層 BP の深さ方向における構造の違いを検討するため X 線入射角を変化させたところ、入射角=0.10°では強度が弱く X 線はほとんど侵入していないと推測された。入射角 $\geq 0.14^\circ$ では基板の ITO 由来のピークが観測され p-i 層全体からの回折を観測していると思われる（図 2 参照）。以上のことから入射角 $\leq 0.12^\circ$ で i 層 BP からの回折を、入射角 $> 0.14^\circ$ で p-i 層全体からの回折を観測していることが推測された（図 3 参照）。

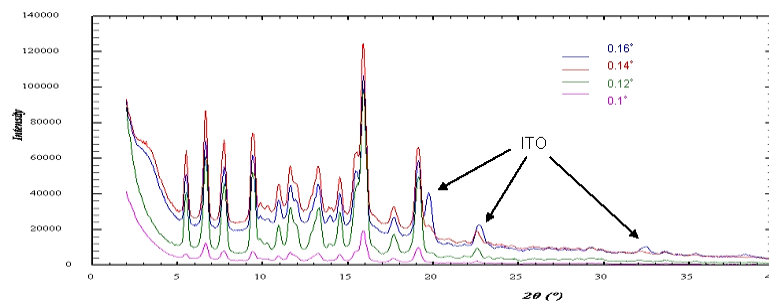


図 2. X 線入射角が 0.1°, 0.12°, 0.14° および 0.16° における p-i 層 BP 薄膜の面内回折図

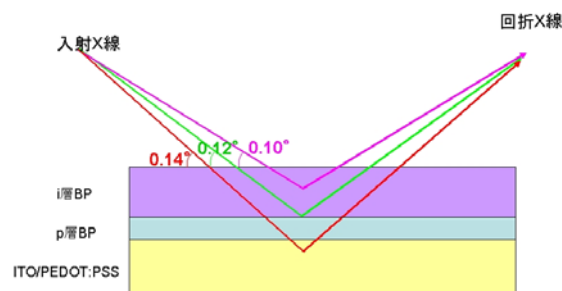


図 3. 入射角度による p-i 層 BP 薄膜への X 線浸入深さの違い

p-i層 BP サンプルの入射角を 0.1° から 0.16° までの面内および面外 GIXD パターンを比較したところ、絶対強度には違いがあるもののピーク位置および強度比はほとんど同じであり、深さ方向における構造の違いは見られなかった。さらに p-i 層 BP サンプルを入射角= 0.12° で測定した i 層 BP と p 層 BP サンプル (入射角= 0.12°) の面内および面外の回折パターンとを比較したところ、両者とも面内では 113, 114 および 115 ピークが、面外では 10-1 および 200 ピークがそれぞれ i 層 BP、p 層 BP ともに大きく観測されていることがわかる (図 4 参照)。

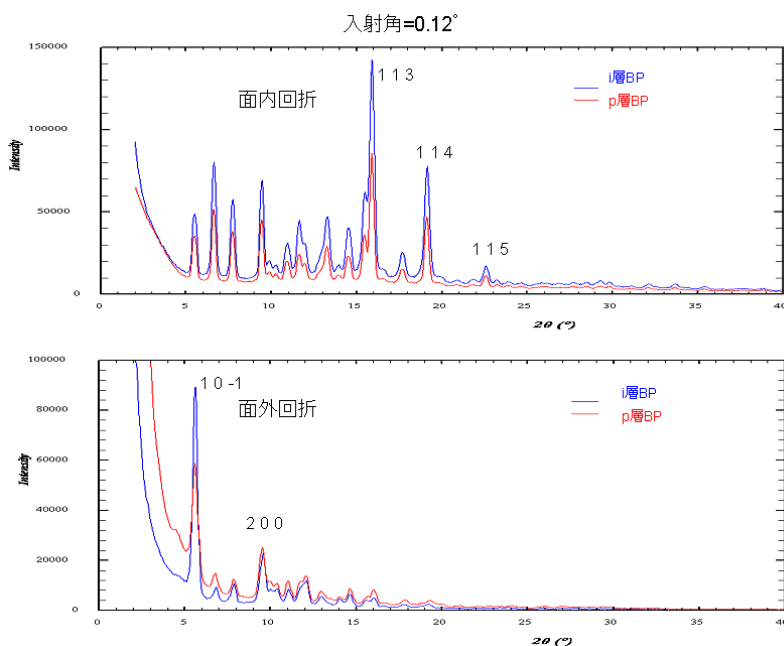


図 4. p 層 BP と i 層 BP との回折パターン比較

面内および面外で大きく観測されたピークとそれらに対応する結晶面とを比較検討した結果、b 軸が基板に対して平行である可能性が高いことがわかった。b 軸は BP 平面のスタッキング方向であるため (図 1 参照)、b 軸方向に BP 結晶は成長しやすいと考えられる。今回の結果から、p 層 BP、i 層 BP ともに b 軸方向に成長した結晶子が基板に平行に並んでいる同様な配向で結晶成長していることが推定された。

今後の課題：

p 型半導体である p 層および i 層の BP 薄膜は同じ結晶構造を持ち、かつ配向も両者とも b 軸が基板に平行であることがわかってきた。今回明らかになった p 層および i 層 BP の配向が太陽電池特性を発現する上で最適なのかを確認するため、BP 薄膜中の電荷の移動度等の電気物性についても検討する予定である。

参考文献：

- [1] S. Aramaki and J. Mizuguchi, *Acta Cryst.*, E, **59**, 1556 (2003)
- [2] S. Ito, T. Murashima, H. Uno and N. Ono, *Chem. Commun.*, 1661 (1998)