

硬 X 線光電子分光法を用いた有機薄膜太陽電池の電子構造測定 Study of Electronic Structure of Organic Photovoltaic device by using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

田中 仙君, 福澤 謙, 大谷 知宏
Senku Tanaka, Ken Fukuzawa, Tomohiro Otani

島根大学大学院 総合理工学研究科
Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University

低分子系有機薄膜太陽電池の典型的な光電変換層である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)とフラーレン(C₆₀)の電子構造を、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて観測した。有機薄膜は X 線照射によるダメージを受けやすいため、HAXPES による有機薄膜の測定条件における照射損傷の程度を検討した。また、ZnPc と C₆₀ の混合層における電子準位接続を各単層膜における電子準位との比較から検討した。

キーワード： 有機薄膜、亜鉛フタロシアニン、フラーレン、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

有機半導体を光電変換層とする有機薄膜太陽電池は、無機半導体太陽電池では得がたい特徴(フレキシブル、物質選択性の豊富さ、安価な製造コスト、意匠性の高さ、など)を持っており、次世代の太陽電池の一つとして期待されている。しかし、現状のエネルギー変換効率は世界最高で 10% 程度であり、実用化のためにはさらなる高効率化が求められている。高効率化を達成する上で、有機薄膜層の電子構造の理解と制御は欠かせない重要な課題の一つであり、光電子分光法を用いた多くの研究がおこなわれてきている。しかし、従来の光電子分光法による観測では、その表面敏感性のために有機/有機界面や有機/電極界面といった埋もれた界面に関する情報を得ることはできなかった。これらの界面は励起子解離や電荷収集が行われる界面であり、その電子構造は光電変換向上にとって非常に重要な情報となる。特に、電荷の通り道となる最高被占有分子軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)のエネルギー位置や金属のフェルミ準位との相対エネルギー関係は有機エレクトロニクスデバイスにとってその動作特性と密接に関係することが知られている[1]。そこで本研究では、脱出深度が大きい硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて、有機薄膜太陽電池の埋もれた界面である有機/有機界面および有機層/電極界面の電子準位接続を測定することを目的とした。

実験：

有機分子試料として、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)とフラーレン(C₆₀)を用いた(図 1)。これらは、有機薄膜太陽電池の光電変換層として用いられる典型的な有機分子である。測定試料である薄膜は、島根大学において真空蒸着法で作製したのち、大気中にて試料ホルダーに固定し、BL46XU の測定槽内へと導入した。有機層を蒸着する基板には、透明電極であるスズ添加酸化インジウム(ITO)基板を用いた。

HAXPES 測定では、約 8keV の X 線を使用した。パスエネルギーは 200eV に固定した。金板のフェルミ端から見積もった分解能は約 0.3eV であった。主に C 1s ピークと N 1s ピークを測定した。また、有機薄膜へのダメージを考慮し、中和銃は使用しなかった。

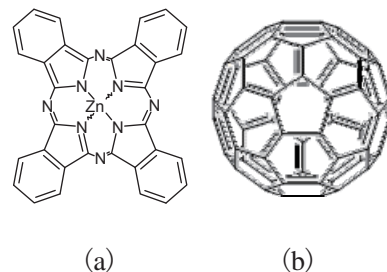


図 1. (a) 亜鉛フタロシアニン
および(b)フラーレンの分子構造。

結果および考察：

今回は、実験者らにとって HAXPES を利用した初めての有機薄膜測定であったため、基礎的な測定を中心に行った。有機半導体薄膜の光電子分光測定においては、プローブ光である X 線照射による有機薄膜へのダメージが問題になる場合が多い。本実験では約 8keV の X 線を利用したが、数十分程度の測定時間ならば ZnPc 薄膜、C₆₀ 薄膜とも照射損傷による明確なスペクトルの変化は見られなかった。測定後の試料も目視では明確な損傷を受けている様子は見られず、HAXPES 測定では比較的低損傷な測定が行えそうであることがわかった。また、有機薄膜における光電子の脱出深度について見積もるために、ZnPc 上に C₆₀ を積層させた試料において、C₆₀ の膜厚が異なる複数の試料を用意した。これら各試料について、ZnPc からの N 1s 信号強度を指標として光電子の脱出深度を検討した。光電子放出角度 80°における測定で、C₆₀ 層の膜厚が 30nm でも ZnPc からの光電子信号が測定可能であった(図 2)。積層型の有機薄膜太陽電池では、一つの有機層の膜厚は 30~50nm 程度であるから、HAXPES を利用することで実際の太陽電池の試料構造とほぼ同じ構造で有機/有機界面電子構造を直接測定できることを意味する。これは有機薄膜太陽電池の有機/有機界面における電子準位接続を理解する上で非常に意義深い。一方で、金属電極としてよく用いられる Al を有機層の上部に蒸着した試料の場合には、Al の膜厚が 20nm 程度で有機層からの光電子が検出されなくなった。金属電極下の埋もれた有機/電極界面の電子準位接続を測定する場合には、金属層の膜厚を 10nm 前後にする必要があると思われる。実際の太陽電池素子における金属電極の膜厚は 100nm 程度であることが多いが、10nm 程度の膜厚でも金属で有機層をほぼ完全に覆うことができていると考えられるため、一般的な光電子分光法では困難であった金属/有機界面における電子準位接続についても HAXPES 測定を用いることで直接的な観測が行えると考えられる。

また混合層膜(バルクヘテロ)試料と単層膜試料との比較から、基底状態において ZnPc/C₆₀ 界面で電荷移動が起こっていることが示唆された(図 3)。混合層膜の光電子スペクトルには ZnPc 由来の C 1s ピークと C₆₀ 由来の C 1s ピークが現れるが、それぞれ単層膜のピーク位置からずれて観測された。ZnPc のピークは低束縛エネルギー側へ、C₆₀ ピークは高束縛エネルギー側へとずれている。図 2 の ZnPc の N 1s ピークにおいても、最も ZnPc/C₆₀ 界面付近の電子状態を反映していると考えられる C₆₀ 層の膜厚が 30nm の光電子スペクトルでは、他のスペクトルと比較して N 1s ピークが低束縛エネルギー側に位置していることから、C₆₀ と ZnPc 界面では、C₆₀ から ZnPc への電子移動が生じている可能性があることがわかった。

今後の課題：

本実験で、有機薄膜の積層構造および有機/金属積層構造の電子構造観測に対して HAXPES が非常に有効であることが確認できた。ただし、様々な確認を行いつつの測定であったため、十分な解析を行えるだけのデータが測定できていない部分も残った。今後継続して測定していく必要がある。また、試料導入時の大気曝露による影響も検討課題のひとつである。

参考文献：

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.*, **11**, 605 (1999).

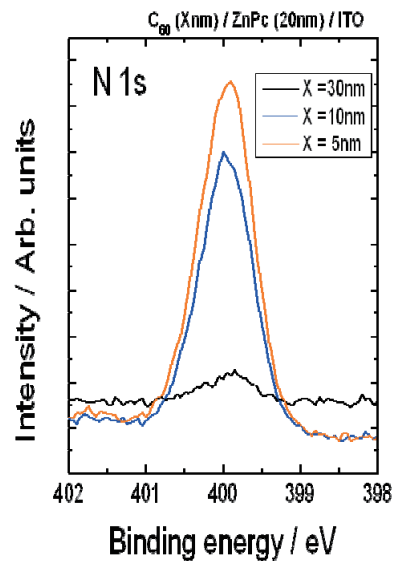


図 2. ZnPc 薄膜から放出される N 1s 光電子スペクトルの上部 C₆₀ 膜厚に対する強度変化。

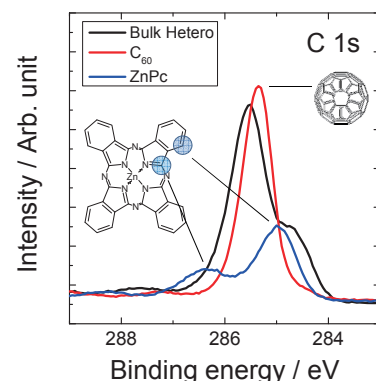


図 3. 混合層膜(黒線)、ZnPc 単層膜(青線)、C₆₀ 単層膜(赤線)からの C 1s 光電子スペクトル。