

硬 X 線光電子分光による有機デバイス素子の光照射下駆動状態の解析 HAXPES Analysis on Organic Electronics Devices in Operation under Light Irradiation

岡本 薫^a, 阿部 芳巳^a, 岡部 崇志^a, 武田 一樹^b
Kaoru Okamoto^a, Yoshimi Abe^a, Takashi Okabe^a, Kazuki Takeda^b

^a(株)MCHC R&D シナジーセンター, ^b(株)三菱化学科学技術研究センター

^aMCHC R&D Synergy Center, Inc., ^bMitsubishi Chemical Group Science and Research Center, Inc.

光照射下における有機薄膜太陽電池素子の硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。光起電力の発生に伴い、光電子ピークがシフトすることを確認した。電圧印加測定とあわせ、駆動中の素子を分析するためのユニークな手法として期待される。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、有機デバイス、太陽電池

背景と研究目的：

ディスプレイや照明、太陽電池などのエレクトロニクス製品に有機材料を用いたデバイスが盛んに開発されている。有機エレクトロニクスデバイスの特長としては、軽くてフレキシブルなため製品の幅が広がり、新たな市場が期待できること、穏和な条件で生産できるため低エネルギー・低コスト化が望めること、希少資源への依存度が低いことが挙げられる。一方で、効率や寿命の面では先行する無機デバイスに未だ及ばない部分もあり、新規材料の開発が急務である。三菱化学(株)と(株)三菱化学科学技術研究センターは、有機デバイスとして特に塗布型の有機薄膜太陽電池に注力し、上市に向けて鋭意検討を行っている。(株)MCHC R&D シナジーセンターは両社と協力して課題解決のための様々な解析を実施している。

長寿命・高効率を両立したデバイスを得るには、寿命・効率を低下させる原因の特定が重要であるが、有機薄膜太陽電池は多層構造になっているため、特性に大きく寄与する界面の解析は難しい。このようなデバイスには、検出深さが大きく積層構造を保ったままで内部界面の測定が可能な硬 X 線光電子分光法(HAXPES)が有効である。申請者らは 2012B 期に NIMS ナノテクノロジープラットフォーム課題(2012B4913)にて HAXPES を有機デバイス素子に適用し、素子の上部電極を剥離せずに内部層の光電子スペクトルを測定することができた。さらに 2013B 期には一般課題(産業利用分野)にて電圧印加中の素子の測定に成功し、他の手法では得ることのできない貴重な情報を得た(2013B1517)。本課題では、これらの 2 課題をさらに発展させて、有機太陽電池に光を照射して発電中の状態で HAXPES を測定することを試みた。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU にて、7939.1 eV の入射 X 線を用いて実施した。エネルギー較正は Au 4f_{2/7} ピーク位置を 84.1 eV として行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV、スリットは curved 0.5 mm とした。中和銃は使用しなかった。

試料としては以下のような構造の有機薄膜太陽電池素子を用いた。()内の数値は膜厚(単位 nm)を示す。素子の構成は、Ag 膜厚が薄いこと以外は一般的なものである。HAXPES の情報深さを考えると、Ag 電極側から X 線を照射した場合、測定しているのは太字の領域と推定される。

ガラス基板/ITO 電極/**ZnO/P3HT:C₆₀(Ind)₂ (200)/PEDOT:PSS (30)/Ag (10)**

素子は不活性雰囲気下で封止した状態で各種試験を行った後、グローブボックス中で開封し、8×8 mm² 程度のサイズに切り出した。切り出した素子は、ITO 側がー、Ag 側が+となるように、金線・銀ペースト・導電性テープを用いて電圧印加ホルダーに取り付けた。電圧印加ホルダーの配線は、暗測定中は直流電源、光照射測定中はデジタルマルチメーターに接続し、それぞれ 0 V 印加(強制短絡)および光起電力が発生した状態で、検出角(80°または 30°)を変更して測定を実施した。可視光照射は、位置合わせ用光源としてビームラインに設置されているハロゲン光源(Schott

MegaLight 100)2 台を最大出力にして、測定チャンバーのビューポートから導入することで行った。

なお、有機デバイス素子は一般に水や大気の影響を受けやすいため、試料の装置導入に際して素子が大気と接する時間が極力短くなるよう、取り付け作業場所及び測定チャンバー周辺を窒素置換した。前回の課題実施時に比べて作業を簡略化したことにより、試料が大気にさらされるリスクは増加したものの、取り付け作業時間は短縮化できた。しかし、やはり理想的には大気非暴露での試料導入が望ましく、さらなる改善の余地がある。

結果および考察：

図1に検出角 80° で測定した Ag 3d XPS スペクトルの照射の有無に伴う変化を示す。照射によって光起電力が発生した結果、上部電極と下部電極の間に電位差が生じた結果、上部電極の内殻準位がシフトしていることがわかる。シフト幅は 0.57 eV で、デジタルマルチメーターで確認した光起電力(約 0.6 eV)とほぼ一致した。他のピークについても同様なシフトが生じており、現在各ピークのシフト幅を比較して、詳細な解析を行っている。

本課題を含む一連の課題により、HAXPES によって電圧印加下、さらには照射下における有機積層デバイスの電子状態に関する有用な情報が得られることがわかった。光電子分光法の元素選択性を駆動状態での解析に適用できることは、他の手法では得難い特長であり、従来は得られなかった新しい知見が得られると期待される。

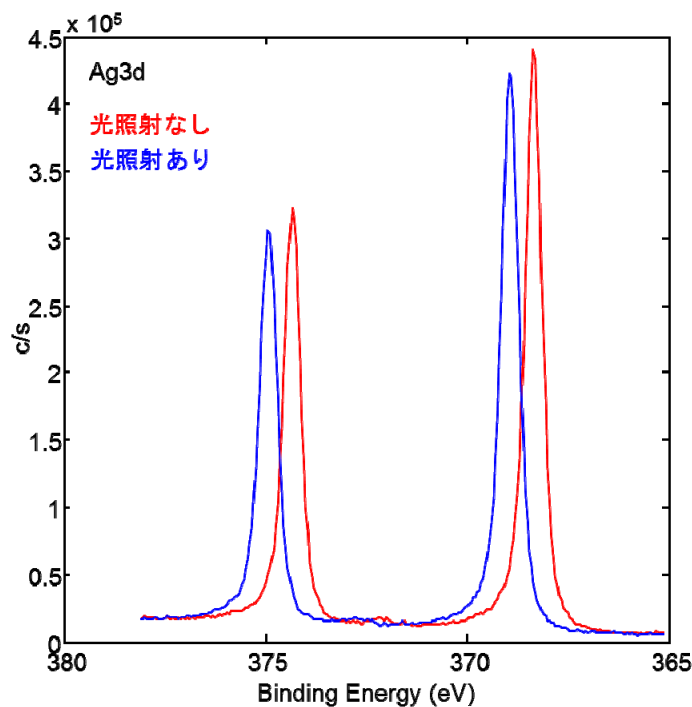


図1. 有機薄膜太陽電池素子の Ag 3d スペクトル