

## 高効率ペロブスカイト太陽電池のための半導体薄膜材料の配向状態解析 Orientation Analysis of Semiconductor Materials in Thin Films toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells

若宮 淳志<sup>a</sup>, 中村 智也<sup>a</sup>, 尾崎 雅司<sup>a</sup>  
Atsushi Wakamiya<sup>a</sup>, Tomoya Nakamura<sup>a</sup>, Masashi Ozaki<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学科学研究所  
<sup>a</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University

ペロブスカイト太陽電池の n 型有機半導体材料として、ナフタレンジイミド誘導体に着目し、これらの材料の成膜条件の違いが薄膜状態での分子の配向に及ぼす効果について、放射光を用いた 2D-GIXD により検討した。実際のペロブスカイト太陽電池素子と同じ基板・製膜方法を用いた場合も、ナフタレンジイミド分子が基板に対して垂直方向に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングした構造を形成することが明らかになった。

**キーワード：** 有機半導体材料、分子配向、2D-GIXD、ペロブスカイト太陽電池

### 背景と研究目的：

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  に代表されるペロブスカイト半導体を光吸収材料に用いたペロブスカイト太陽電池が、次世代太陽電池として、急速に注目を集めている。本太陽電池は、ロール to ロール方式の印刷技術など、材料の溶液の塗布により低コストで作製でき、従来の太陽電池と比べても製造の低コスト化が可能である。また、その光電変換効率も驚異的な勢いで向上し、わずか数年ですでに 20% を超え、国内外でその実用化に向けた開発研究が加速している。申請者らは、本太陽電池の実用化を目指して、京都大学化学研究所を中心とする有機化学、無機化学を専門とする研究者と、次世代化学材料評価技術組合 (CEREB A) の研究者で、産学連携チームを結成し、用いる半導体材料の基礎特性評価と、それらを用いたデバイス作製・物性評価技術の確立に取り組んでいる。また、東京化成工業 (株) と協力して、本太陽電池の高効率化のための鍵材料である有機半導体材料開発にも取り組み、これまでにいくつかの材料の試薬販売を開始している。

これまでに我々は、X 線結晶構造解析を用いて、溶液の塗布により成膜する中間体の構造物性解明により、成膜メカニズムを明らかにし、これに基づいた材料の成膜法の開発により、国内でも先がけて 20% を超える光電変換効率を実現している。また、二次元的に拡張した独自の有機半導体材料を開発し、これを正孔輸送層材料に用いることで、従来の標準材料を用いた場合に比べても、ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率を著しく向上できることを実証している[5]。

本太陽電池の素子構造は、光吸収発電層であるペロブスカイト半導体層を、生成する正孔および電子を選択的に各電極へと回収する p 型および n 型の半導体層で挟み込んだ構造となっている。これまでの研究から、本太陽電池のさらなる高効率化と高耐久性化を実現するためには、各層の半導体材料を、塗布技術により、いかに配向を制御して成膜できるかが決定的に重要であることが明らかになってきた。

本研究では、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{SnO}_2$  などの無機酸化物に代わる可視光透過型の n 型有機半導体材料としてナフタレンビスイミドに着目し、その配向を垂直方向の電荷輸送に有利な face-on に制御することを指向している。これまでに、Si 基板上にスピコート法および真空蒸着法によって製膜したナフタレンジイミド NDI-H について、 $\pi$  骨格が基板に対して face-on 配向を示すことを明らかにした (図 1a; 2017A1823)。しかし、実際のペロブスカイト太陽電池デバイスでは、ITO 基板上に仕事関数調整剤として PEIE (ポリエチレンジイミン) を製膜し、その上に NDI-H の層を製膜している (図 1b, c)。分子配向はその下の基板や膜の種類に大きく影響を受けるため、実際のデバイスと同じ構造をもつサンプルで分子配向を解析するのが望ましい。そこで今回、基板の違いによる分子配向への影響を考慮し、実際のペロブスカイト太陽電池で用いる ITO/PEIE (ポリエチレンジイミン)

上での分子配向の解析を行った。また、分子間水素結合を形成しない参照化合物として、イミド上にアルキル基をもつナフタレンジイミド誘導体 NDI-C6 の真空蒸着膜を作製し、その分子配向特性について NDI-H との比較を行った。

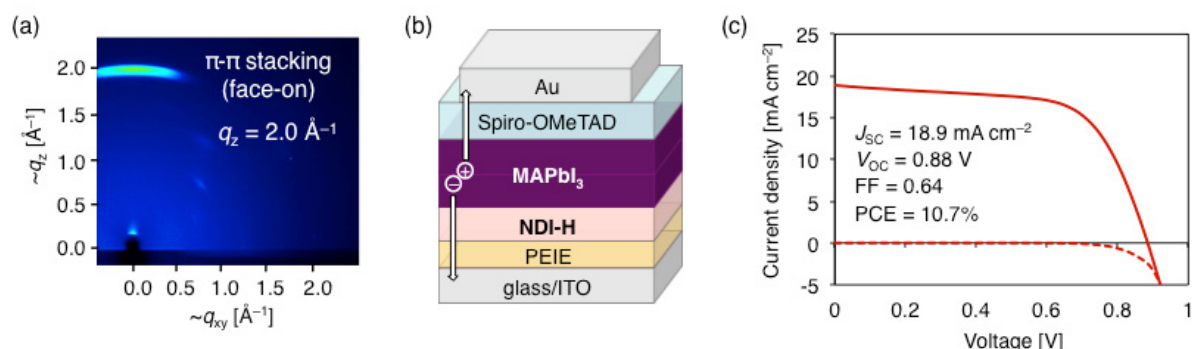


図 1. (a)Si(100)基板上に真空蒸着した NDI-H の 2D-GIXD 像、(b) NDI-H を電子輸送層として用いたペロブスカイト太陽電池のデバイス構造と(c)その太陽電池特性。

### 実験：

二次元検出器 (PILATUS300K) を用いた微小角入射法による半導体材料の薄膜の X 線回折測定を行った。具体的には、二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単色 X 線を 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線の波長は 1 Å (12.4 keV) とした。また、試料から検出カメラまでの距離は 174.8 mm とした。測定には多軸回折装置 (HUBER 社製) を用い、試料への X 線入射角は、半導体膜の全体に効率的に照射するため、全反射臨界角未満の 0.12° とした。

ITO 基板上に、PEIE (ポリエチレンイミン) の 2-メトキシエタノール溶液 (0.1 wt%) をスピコート法により製膜した。ITO/PEIE 上に、ナフタレンビスイミド誘導体 NDI-Boc のクロロホルム溶液 (10 mg/mL) をスピコート法により製膜した。またこれをホットプレート上で加熱 (180°C) することで NDI-H に変換したサンプルも作製した。さらに、ITO/PEIE 上にナフタレンジイミド NDI-H およびナフタレンジイミド誘導体 NDI-C6 をそれぞれ真空蒸着 (30 nm) したサンプル、またこれらをホットプレート上で加熱 (100°C) したサンプルを作製した。これらに対して、X 線回折測定を行った。

### 結果および考察：

TiO<sub>2</sub> や SnO<sub>2</sub> などの無機酸化物に代わる可視光透過型の n 型有機半導体材料として、我々はナフタレンビスイミドに着目した。これまでに、Si(100)基板上でナフタレンジイミド NDI-H が face-on に配向することを明らかにしている (2017A1823)。今回、基板の違いが分子配向に及ぼす影響を考慮し、実際のデバイス構造での分子の配向・配列を明らかにすることを目的とした。

まず、スピコート法によって製膜したナフタレンジイミド誘導体の分子配向の解析を行った。ITO/PEIE 上に NDI-Boc 体をスピコートした薄膜では、単結晶構造に由来する複数のピークが観測された (図 2a)。特に  $q_z$  方向には ( $h00$ ) に対応するピークが見られ、 $a$  軸が基板に対して垂直になるような配向を取っていることがわかった (図 2c)。これらのピークから見積もった  $a$  軸方向の間隔は 14.9 Å であり、結晶構造から予想される 15.1 Å と良い一致を示した。一方、本基板を熱処理して Boc 基を外した薄膜では、NDI-H の単結晶構造に由来するピークが観測された (図 2b)。 $q_z$  方向には (112) に対応するピークが見られ、ITO/PEIE 上でも NDI-H 分子が face-on に配向し、基板に垂直方向に 3.1 Å 間隔の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造をもっていることがわかった (図 2d)。

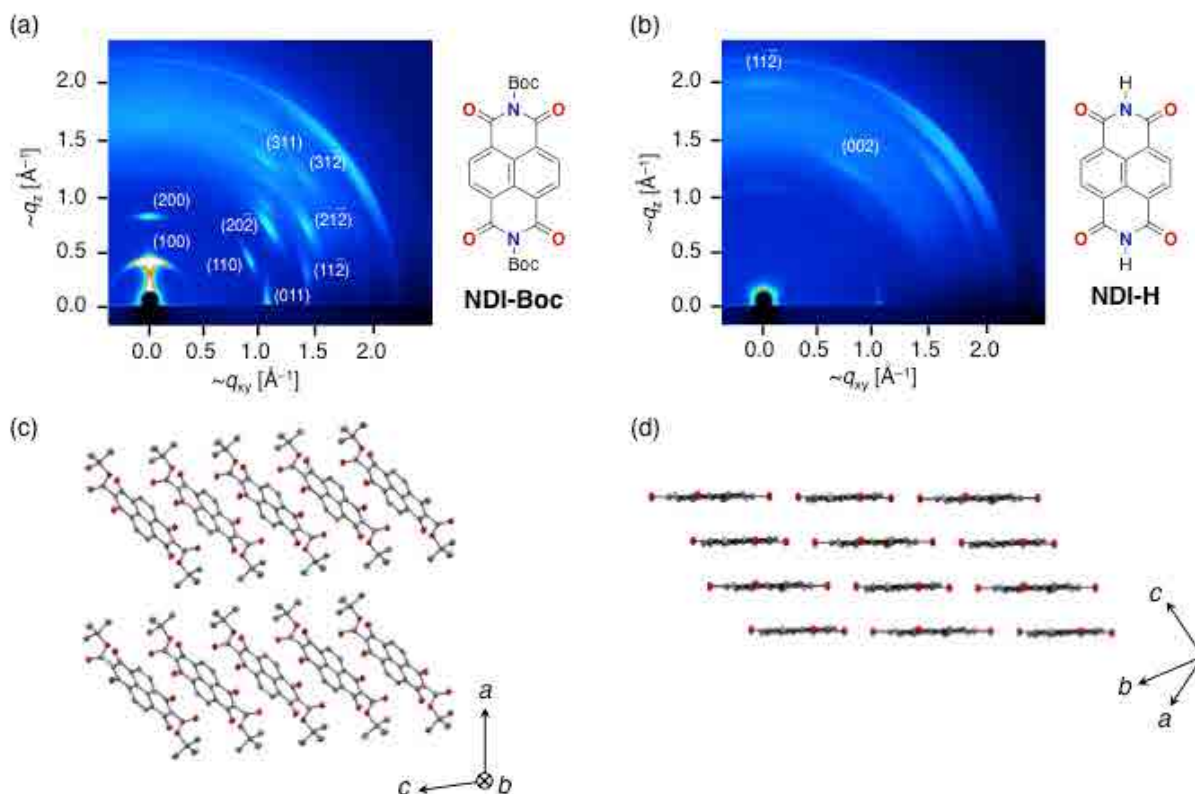


図 2. ITO/PEIE 上にスピコート法により製膜した(a)NDI-Boc, (b)NDI-H の 2D-GIXD 像, またその結果から予想される基板上的(c)NDI-Boc, (d)NDI-H の分子配向。

次に、真空蒸着法によって製膜したナフタレンジイミド誘導体について、2D-GIXD による分子配向解析を行った。ITO/PEIE 上に NDI-H を真空蒸着した薄膜では、加熱処理前は Si(100)上での結果と異なり明確なピークを示さなかった(図 3a)。この基板を 100°C でアニールすると結晶化が進行し、 $q_z$  方向に(112)に対応するピークを示した(図 3c)。この結果は、加熱処理後は ITO/PEIE 上でも分子が face-on に配向し、基板に垂直方向に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを形成することを示唆している(図 3e)。一方、参照化合物として NDI-C6 を真空蒸着した薄膜では、加熱処理前は単結晶構造に対応しないピークを示し、薄膜上で単結晶とは異なる相を形成していると考えられる(図 3b)。この基板を 100 °C でアニールしたサンプルでは、単結晶構造に由来する複数のピークが観測された(図 3d)。 $q_z$  方向には(0k0)に対応するピークが見られ、 $b$  軸が基板に対して垂直になるような配向を取っていると考えられる(図 3f)。これらのピークから見積もった  $a$  軸方向の間隔は 14.0 Å であり、結晶構造から予想される 14.2 Å と良い一致を示した。

以上、水素結合を形成しない NDI-Boc、NDI-C6 とは異なり、窒素上の水素とイミド部分との分子間水素結合を形成する NDI-H は ITO/PEIE 上でも明確な face-on 配向を示すことがわかった。実際のペロブスカイト太陽電池素子中において、基板に垂直方向に密な  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造をもっていることが明らかになった。

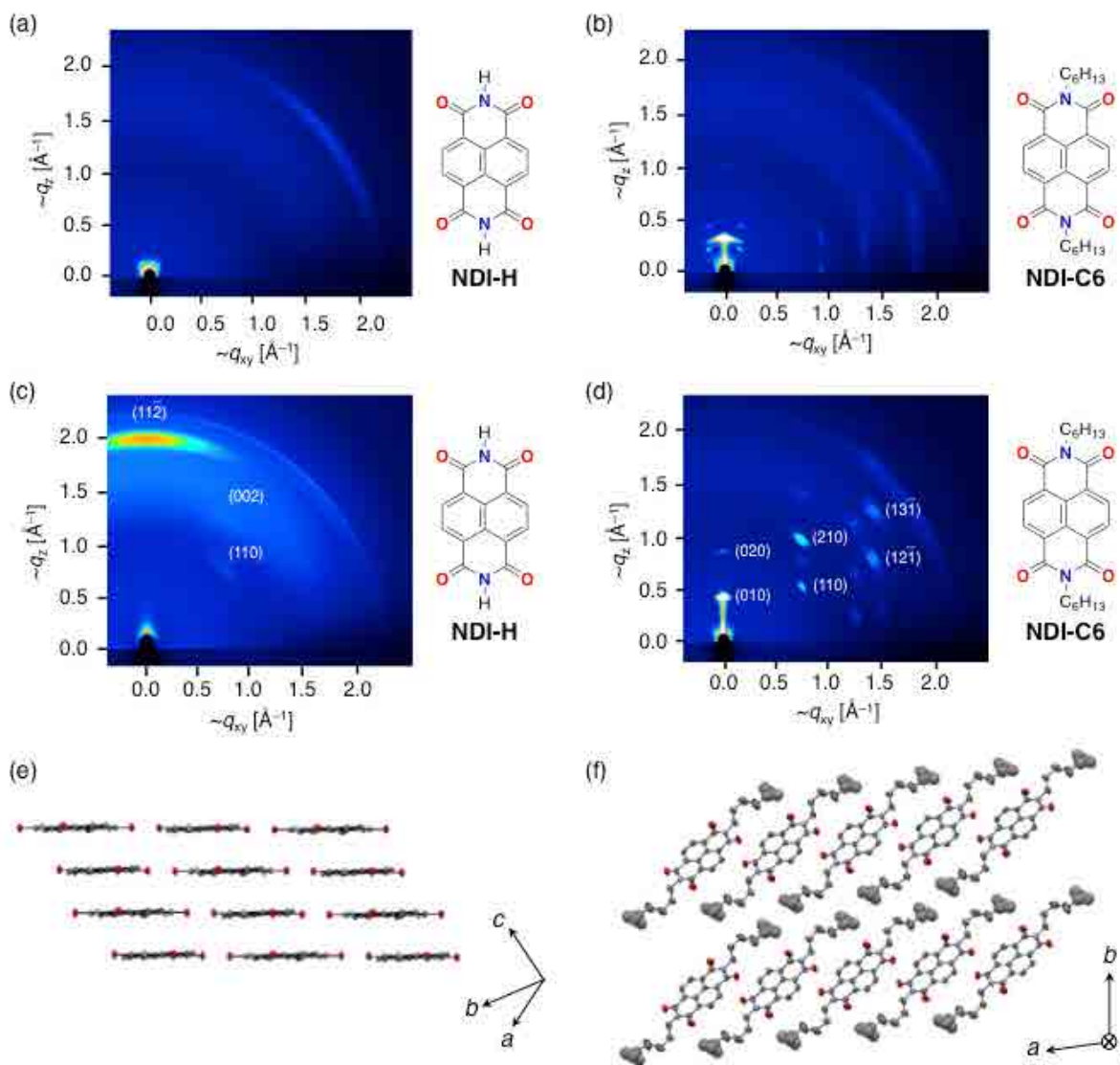


図 3. ITO/PEIE 上に真空蒸着法により製膜した (a)NDI-H, (b)NDI-C6 の加熱処理前の 2D-GIXD 像と、100°C での加熱処理後の(c)NDI-H, (d)NDI-C6 の 2D-GIXD 像. またその結果から予想される基板上的(e)NDI-H, (f)NDI-C6 の分子配向.

#### 今後の課題：

本研究により、薄膜状態において、放射光を用いた 2D-GIXD 測定が、有機半導体材料の配向状態の観測に極めて有効であることがわかった。本手法を用いて、薄膜状態での配向状態の制御を志向しながらより優れた電荷輸送特性を示す有機半導体材料を開発することで、ペロブスカイト太陽電池のさらなる高効率化が実現できるものと期待できる。

#### 参考文献：

- [1] P. Gao, M. Grätzel, and K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2448 (2014).
- [2] T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **44**, 720 (2015).
- [3] H. S. Jung, and N.-G. Park, *Small* **11**, 10 (2015).
- [4] S. Luo, and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A* **3**, 8992 (2015).
- [5] H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15656 (2015).
- [6] 若宮淳志、中村智也、特願 2017-142184.