

微小角入射 X 線回折による太陽電池用 PCDTBT : PCBM 薄膜の
構造秩序・配向性の評価
Structural Study of PCDTBT : PCBM Thin Films for Photovoltaic Cells
by Grazing Incidence X-ray Diffraction

土井 修一^a, 野村 健二^a, 淡路 直樹^a, 小金澤 智之^b
Shuuichi Doi^a, Kenji Nomura^a, Naoki Awaji^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a(株)富士通研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aFujitsu Laboratories Ltd., ^bJASRI

p 型有機半導体として PCDTBT、n 型有機半導体として PCBM を用いたバルクヘテロ接合型の有機太陽電池について、微小角入射 X 線回折法を用いて構造評価を行った。バッファ層及び乾燥温度の条件を変えた各種試料の測定の結果、PCDTBT : PCBM 有機太陽電池では、PCBM の構造秩序性が変換効率に影響を与えている可能性が高いことが分かった。

キーワード： 有機太陽電池、バルクヘテロ接合、変換効率、構造秩序、微小角入射 X 線回折

背景と研究目的：

有機太陽電池は、低コスト・ポータブル・フレキシブル・プリンタブルといった特長を持ち、現在主流の Si 太陽電池に比べて室内の弱い光でも効率的に電力に変換できることから、室内環境センサやヘルスケア製品などの環境発電デバイスに最適である。現在、有機太陽電池は、着実に改良され変換効率が 4~7%に達しているが、実用化のために更なる高性能化が要求されている。

富士通研究所では、現在、p 型有機半導体としてカルバゾール誘導体 PCDTBT(poly[N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), n 型有機半導体としてフラーレン誘導体 PCBM([6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester)を用いたバルクヘテロ接合(BHJ)型の太陽電池の開発を進めている[1]。PCDTBT は、太陽電池用 p 型有機半導体として広く利用されてきた P3HT(poly(3-hexylthiophene))に比べて、小さなエネルギーバンドギャップと深い HOMO レベルを持つ新しい材料である[2]。

BHJ 型太陽電池の電荷輸送性は、基板上に塗布された p 型/n 型有機半導体の乾燥・相分離によって生じる BHJ 構造中の有機半導体の構造秩序や結晶性、配向性に密接に関わっている。これまで、主に P3HT を用いた太陽電池において、P3HT の電荷輸送の中心である π - π スタックの格子面の秩序性や配向性と、試料の作成条件及び発電特性との関係が広く研究されてきた。PCDTBT は、主鎖にねじれ構造を持つため、P3HT に比べて結晶性が低く、PCDTBT を用いた太陽電池では、特有の現象及び関係が観察される可能性がある。本研究では、PCDTBT : PCBM で構成された BHJ 試料において、電荷輸送性に直接関わる、有機半導体の構造秩序・結晶性・配向性が、試料の構造・作製条件によってどのように変化するかを、微小角入射 X 線回折(Grazing Incidence X-ray Diffraction : GIXD)によって調べた。

実験：

表 1 に、測定した PCDTBT と PCBM から構成される一連の BHJ 試料を示す。試料 A~D の試料構造は、SiO₂ 基板/透明電極(ITO : 150 nm)/バッファ層/BHJ 層(~90 nm)という多層構造である。試料 E は、Si 基板上にバッファ MoO₃ 層及び BHJ 層を形成した試料である。BHJ 層は、PCDTBT と PCBM を重量比 1:3 で dichlorobenzene に溶解させ、この混合溶液を窒素雰囲気中でバッファ層を形成したガラス基板上にスピコート成膜し、乾燥させることにより形成した。表 1 に示すように、本研究では、試料として、バッファ層を変えたもの及び BHJ 層の乾燥温度を変化させたものを準備した。また、比較用の標準試料として、PCDTBT、PCBM、P3HT それぞれの単膜試料、及び P3HT : PCBM 試料を準備した。

BHJ 構造を形成した有機半導体薄膜の構造を評価する手法として、GIXD 法を適用した。GIXD 法は、X 線を試料に対して浅い特定の角度で入射し、X 線の試料に対する侵入深さを抑えることにより、基板上薄膜からの回折 X 線を敏感に測定する手法である。多結晶の試料薄膜からの回折 X 線は、試料表面に平行な散乱ベクトル q_x 方向及び垂直な q_y 方向に、2 次元的なパターンを形成する。このパターンから、膜の面内方向と深さ方向それぞれの構造秩序性及び結晶配向性を評価することが可能である。本研究では、試料からの回折パターンを 2 次元的に取得するために、2 次元検出器 PILATUS を用いた。GIXD 測定において、2 次元検出器を用いるメリットは、短時間の X 線照射に対して、広い角度領域の回折 X 線を測定できることである。有機膜は X 線照射損傷を受けやすいため、短時間で回折パターンの全体像を掴むことの意義は大きい。今回さらに、試料からの特徴的な回折パターン領域を高角度分解能で計測するために、ソーラースリット及び NaI 検出器を用いて、ラインプロファイルの取得も行った。

GIXD 測定は、BL19B2 に設置されている HUBER 製多軸 X 線回折計を用いて行った。図 1 に本実験のレイアウトを示す。実験において、入射 X 線のエネルギーを 12.4 keV とし、ビームサイズは 0.1(V) mm×1.0(H) mm とした。試料に対する X 線の視斜角は、図 2 に示す試料 A の X 線反射率測定の結果から、全反射臨界角に近い 0.12° とした。また、PILATUS 使用時のカメラ長を 200 mm とし、NaI 検出器使用時に発散角 0.45° のソーラースリットを使用した。X 線照射による試料損傷を最小限に抑えるために、ポリイミド製のドームを用いて、試料周りを He 雰囲気を整えた。

表 1. 測定した PCDTBT : PCBM 試料一覧

サンプル名	基板	電極	バッファ層	乾燥温度
A	SiO ₂ Glass	ITO (150 nm)	MoO ₃ (6 nm)	25 °C
B	SiO ₂ Glass	ITO (150 nm)	MoO ₃ (6 nm)	40 °C
C	SiO ₂ Glass	ITO (150 nm)	MoO ₃ (6 nm)	60 °C
D	SiO ₂ Glass	ITO (150 nm)	PEDOT:PSS (100 nm)	25 °C
E	Si	---	MoO ₃ (6 nm)	25 °C

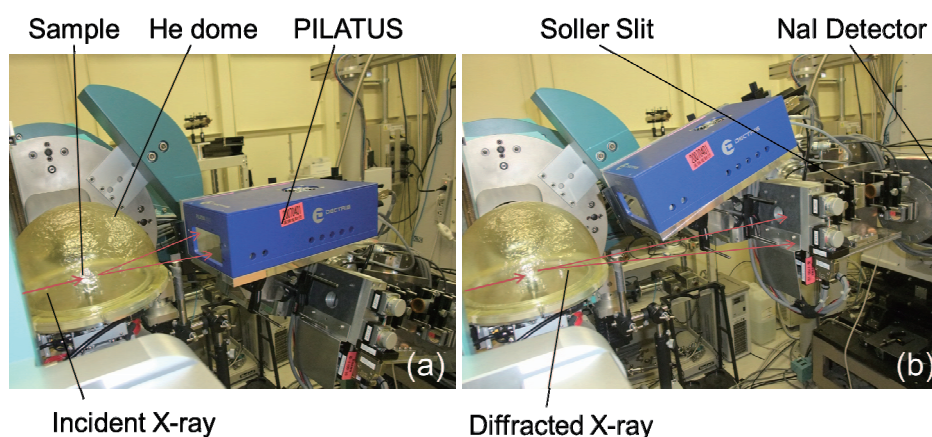


図 1. 実験配置図

(a) PILATUS 検出器使用時

(b) ソーラースリット及び NaI 検出器使用時

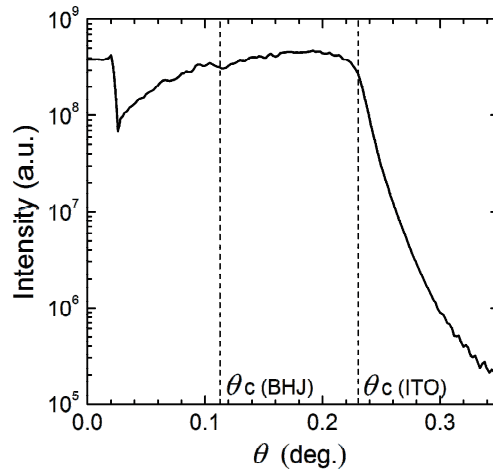


図2. 試料 A の X 線反射率測定結果

結果および考察：

図3に、PILATUS を用いて得られた GIXD パターンの例を示す。図3(a)から、PCDTBT:PCBM 試料の GIXD パターンにおいて、同心円状の回折リングが確認できる。これらの回折リングは、PCDTBT 単膜試料(図3(b))及びPCBM 単膜試料(図3(c))の GIXD パターンとの比較から、PCBM の1次、2次、3次の回折に対応することが分かる。PCDTBT からの寄与はほとんど確認できない。これは、PCDTBT:PCBM 試料が、PCBM をより多く含むからであると考えられる。試料のPCBM に起因する回折リングは、その幅が数10ピクセルあり、角度にして3~4°とブロードであることから、PCBM の結晶性は低く、数nmの局所的な構造秩序を持つものの、全体として非晶性であることが分かる。また、回折パターンがリング状であることから、試料中の構造秩序を持ったPCBMは、特定の配向を持たず、等方的に存在していることが分かる。これらのPCDTBT:PCBM 試料の構造的特徴は、p型有機半導体として結晶性材料を用いるP3HT:PCBMの系とは対照的である。図4(d)で示すP3HT:PCBM 試料の GIXD パターンは、結晶性材料であるP3HT(図4(e))に起因する結晶回折の寄与が大きく、 q_y 方向に(100)配向度が高く、試料内のP3HTの結晶配向に異方性があることが分かる。

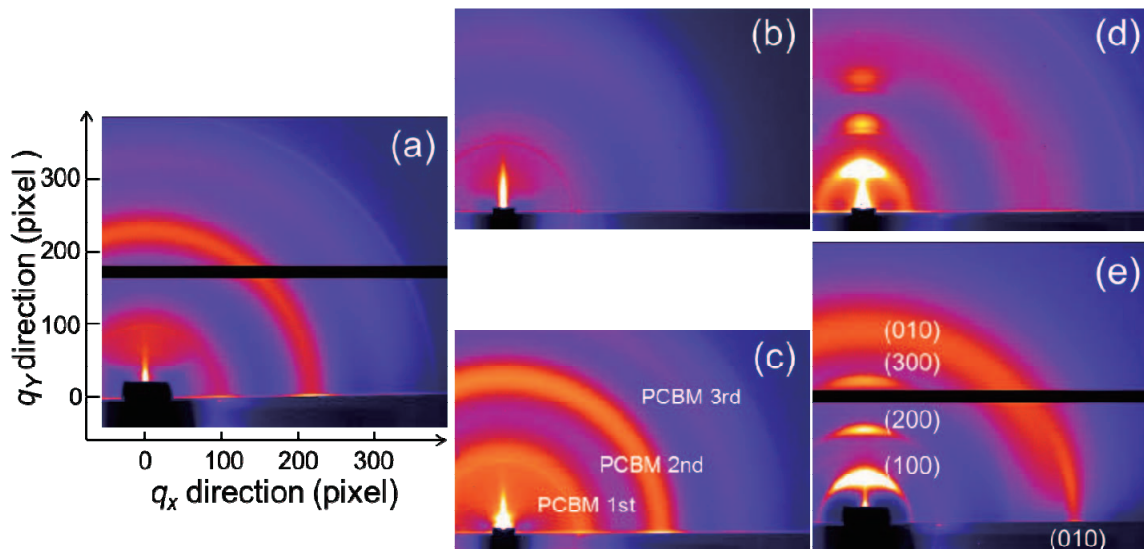


図3. PILATUS による各試料の GIXD パターン測定結果

(a)試料 A, (b)PCDTBT, (c)PCBM, (d)P3HT:PCBM, (e)P3HT

(a)及び(e)の測定は PILATUS 300K を使用、(b)、(c)及び(d)は PILATUS 100K を使用

図3で得られた知見をもとに、各試料について、PCBMの2次ピークの q_x 方向のラインプロファイルを取得した結果を図4に示す。図4で示すPCBMの2次ピークは、面間隔 $d=0.47$ nmであり、PCBM分子間の平均距離の半分に対応することから[3,4]、試料中のPCBM分子の局所的な配列秩序を反映したピークである。図4から、PCBMのピーク幅及びピーク強度に、試料間差があることが分かった。図5に、図4のプロファイルを実線と点線を用いてピークフィッティングすることにより得られた各試料のピーク幅を示す。ピーク関数として、ガウス分布関数を用いた。図5より、PCDTBT:PCBM試料のピーク幅は、PCBM単膜試料よりもブロードであり、バッファ層として MoO_3 を用いる方がPEDOT:PSSを用いる方よりもシャープであることが分かった。また、試料A~C及びEの比較から、基板の違い及び乾燥温度によるピーク幅の差は小さい。ピーク幅は、試料中のPCBMの構造秩序領域の大きさを反映していると考えられることから、バッファ層として MoO_3 を用いた方が、BHJ構造を形成した際に、PCBMの構造秩序が形成されやすいと考えられる。我々の太陽電池では、バッファ層として MoO_3 を用いる方が、高い変換効率を示す傾向にあることから、PCBMの構造秩序の違いが変換効率に影響を与えている可能性がある。また、図4より、試料A~Cに関して、ピーク幅の違いは小さいが、乾燥温度が低くなるにつれピーク強度が上昇する傾向にあることが分かる。これは、PCBMの構造秩序領域の大きさは変わらないが、乾燥温度が低い方が、試料中のPCBMの構造秩序領域の数が多い傾向にあることを意味している。変換効率も、乾燥温度が低い方が高い傾向を示す。以上のことから、PCDTBT:PCBMで構成されたBHJ型の有機太陽電池では、PCBMの構造秩序性の違いが、BHJ層内でのキャリア輸送性を変化させ、変換効率に影響を与えている可能性が高いことが分かった。

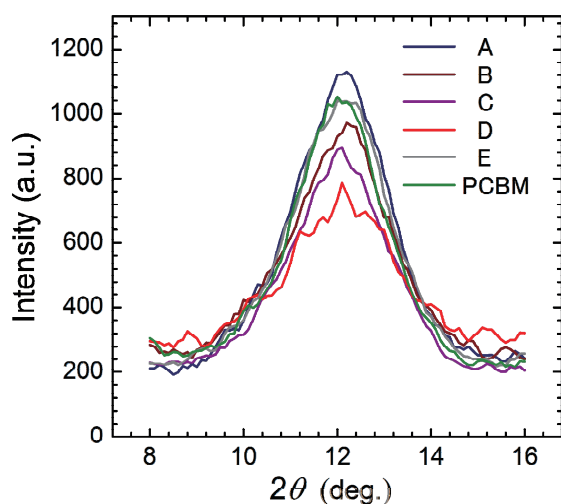


図4. 各試料のPCBMピークのプロファイル
ソーラスリットとNaI検出器を用いて測定

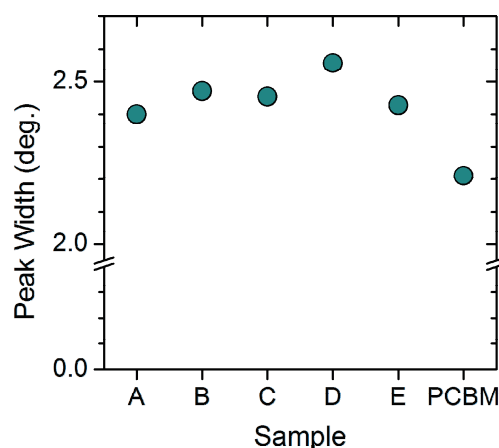


図5. PCBMピークの幅の試料依存性

今後の課題：

本研究課題では、PCDTBT:PCBM BHJ膜の乾燥過程のin situ測定も実施した。今後、これらの結果の解析を進めることにより、PCDTBT:PCBMで構成される有機太陽電池について、変換効率向上のための更なる知見が得られると期待できる。

参考文献：

- [1] S. Momose and K. Yoshikawa, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, April 9 – April 13.
- [2] S. H. Park *et al.*, *Nature Photonics*, **Vol.3**, 297 (2009).
- [3] P. A. Ataniec *et al.*, *Advanced Energy Materials* **Vol.1**, 499 (2009).
- [4] M. T. Rispen *et al.*, *Chem. Commun.*, 2116 (2003).