

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
金沢大学 新学術創成研究機構	教授	當摩 哲也

研究テーマ

 π - π 相互作用による有機太陽電池のバルクヘテロ層相分離構造制御

研究報告

1. 研究の背景と目的

塗布型有機薄膜太陽電池において、添加剤による相分離構造の制御は、高性能化に欠かせない技術である。しかし、添加剤により高性能化した太陽電池は、数百時間程度の照射下で相分離が時間とともに構造変化してしまい性能が低下する耐久性の問題が出てきた。本研究では、無機半導体CuI界面制御膜の“ π 共役-d軌道相互作用による界面制御技術”を応用した、有機界面制御層による“ π 共役- π 共役相互作用による界面制御技術”を開発し、添加剤を用いない相分離構造の制御を達成する。

本報告書は以下の2つの研究により構成されている。

1. IR-RASを用いたバルクヘテロ層中での有機分子の π -d相互作用と π - π 相互作用の比較
2. 分子配向制御による構造制御とその太陽電池性能への効果検討

2. 研究成果および考察

1. IR-RASを用いたバルクヘテロ層中での有機分子の π -d相互作用と π - π 相互作用の比較

有機薄膜太陽電池において、共蒸着法により製膜されるバルクヘテロ層(Fig. 1-1)は電荷分離界面が大きく電荷分離効率が良いが、有機半導体分子がランダムに混ざるため構造制御が難しいとされている。本研究では、CuI上にp型半導体としてZnPc(Fig. 1-2)を製膜し、その上に共蒸着法により活性層としてi層(ZnPc:C₆₀)、n型半導体としてC₆₀を順に製膜することで太陽電池のエネルギー変換効率が向上することを報告している。CuIを挿入し、共蒸着膜内のZnPc分子の配向を制御することで変換効率が向上したと考えられるが、実際に共蒸着膜内のZnPc分子の配向状態は明らかになっていない。そこで、本研究ではin-situ条件で測定可能である赤外反射分光(IR-RAS)法を用いることで、共蒸着膜内部のZnPc分子の配向を調査し、共蒸着膜内の構造の決定を試みた。

1) 実験

PEDOT:PSSを塗布したITO基板上に真空蒸着法により無機半導体CuIを5nm製膜し、その後p型半導体ZnPc(20nm)を真空蒸着法により製膜し、p層とした。その上に共蒸着法によりZnPcとn型半導体C₆₀を製膜し、蒸着中にin-situ条件でIR-RAS測定を行い得られたIRスペクトルにより配向角を算出した。

2) 結果と考察

Fig. 1-3に各下地上における共蒸着膜のIRスペクトルより算出したZnPc分子の配向角を示す。ITO上及びITO/PEDOT:PSS上の共蒸着膜において配向角は60度程度の立った配向であるのに対し、ITO/PEDOT:PSS/CuI上では下地との界面近傍(10nm以下)において配向角が比較的寝た配向である45度程度となった。これは、CuIのd軌道とZnPcの π 軌道の間に強い相互作用

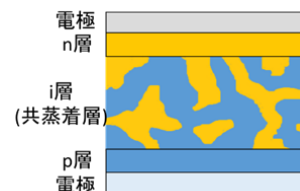


Fig. 1-1 バルクヘテロ構造太陽電池

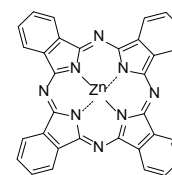


Fig. 1-2 Zinc Phthalocyanine (ZnPc)分子構造

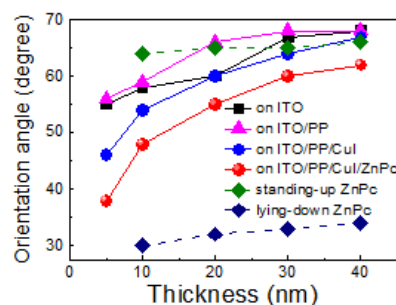


Fig. 1-3 配向角の膜厚依存性

用が生じるために寝た配向を示すと考えられる。次に、p-i-n型構造太陽電池における共蒸着膜中の ZnPc 分子の配向を調査した。p-i-n 型構造の共蒸着膜では CuI を挿入したとき、配向角がごく界面近傍(5 nm)で 38 度程度であり、より寝た配向性を示した(Fig. 1-4)。p 層として製膜した CuI 上の ZnPc 単相膜は CuI と π -d 相互作用を起こし極めて寝た配向(30 度)の膜であり、その上に製膜した共蒸着層(i 層)の ZnPc 分子は p 層の寝た分子と π - π 相互作用を起こしてより寝た配向になったと考えられる。つまり、 π -d 相互作用より π - π 相互作用が大きいことが分かった。

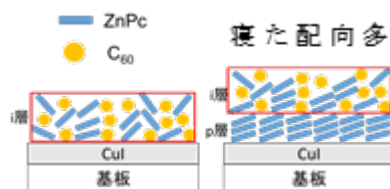


Fig. 1-4 共蒸着膜のイメージ図

2. 分子配向制御による構造制御とその太陽電池性能への効果検討

有機薄膜太陽電池は、実用化に向けて低コスト化、耐久性やエネルギー変換効率の向上といった課題がある。発電層の n 型半導体材料として C₆₀ や C₆₀ 誘導体を用いられているが、高価であるという問題があり代替材料が必要とされている。すでに代替材料として Sub phthalocyanine(SubPc)を用いた高効率な素子が報告されており、本研究では n 型半導体材料に SubPc を用い、さらにエネルギー変換効率の向上のために、有機半導体分子の配向制御に注目した。

有機薄膜太陽電池において、発電層で発生した励起子が分離し生じる電荷は基板に対して垂直方向に移動する (Fig.2-1)。また、半導体分子間における電荷の移動は、 π - π スタックを介して行われる。そこで有機半導体分子の配向を基板に対して寝た配向に制御し、 π - π スタックの重なる方向を基板に対して垂直にすることで有機薄膜太陽電池にとって最適な電荷の移動方向をとることができる。さらに、寝た配向では遷移モーメントと入射光が直交するので、光吸収が増加すると知られている。つまり寝た配向により制御励起子の発生量の増加や電荷の輸送効率を高め、素子性能を向上させることが可能となる。

今回、低分子有機半導体について、無機半導体を下地層に用いて有機半導体分子の配向の制御を試みた。分子配向の評価には XRD 測定に加え、IRRAS 測定を用いた。IRRAS 測定は真空蒸着法による製膜を行いながら in-situ で測定することが可能で、数 nm 程度の極薄膜について分子配向に関する情報を得ることが出来る。さらに分子配向が有機薄膜太陽電池性能に与える影響を調査した。

2) 実験方法

20 nm の PEDOT:PSS が塗布された ITO 基板に、配向制御層として高さ数 10 nm のナノ粒子状の無機半導体 CuI を真空蒸着法により製膜し、IRRAS 測定用の基板を準備した。測定の対象となる分子を Fig.2-2 に示す。p 型半導体である α -sexithiophene(6T)を真空蒸着法により製膜しながら in-situ で測定を行った。得られたスペクトルから配向角を算出した。配向角は値が 90 度に近いほど分子は立った配向、0 度に近いほど分子は寝た配向である。

有機薄膜太陽電池の作製手順としては、p 型半導体層まで製膜し真空中に一晩に放置する。その後、n 型

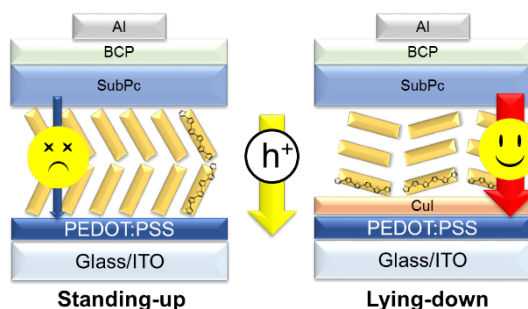


Fig. 2-1 分子配向のイメージ図

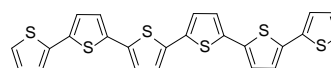


Fig. 2-2 6T 分子構造

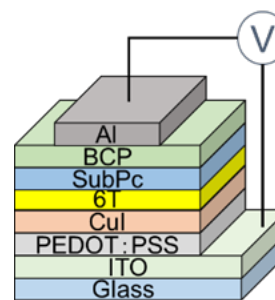


Fig. 2-3 素子構成

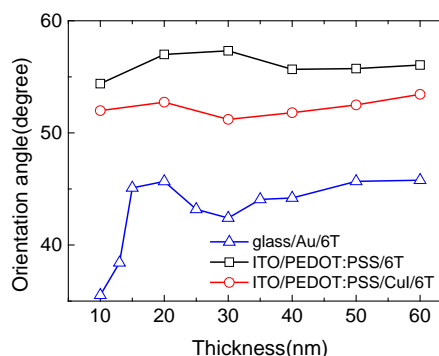


Fig. 2-4 配向角の膜厚依存性

半導体としてSubPc, 電極としてBCP, Alを真空蒸着法により製膜し、太陽電池素子とした (Fig.2-3)。

3) 実験結果および考察

Fig.2-4 に各サンプルの IR スペクトルから算出した配向角を示す。ITO/PEDOT:PSS 上における 6T 分子の配向角は約 55 度であり、立った配向であった。これは PEDOT:PSS と 6T 分子の間に相互作用がなく、6T 分子間の相互作用が強く自己集合し基板上で立った配向になったと考えられる。Au 上では 6T の配向角が約 40 度の寝た配向であった。これは Au 原子のもつ d 軌道と 6T 分子の芳香環のもつ π 軌道が相互作用を起こすことでスタック時の距離が縮まり、寝た配向となると考えられる。数 10 nm の CuI ナノロッドを用いた ITO/PEDOT:PSS/CuI 上において、6T 分子の配向角は約 50 度の寝た配向であり、連続膜である Au 上と同等の配向角をとることが分かった。これは Au 上と同様に CuI-6T 間の相互作用が 6T 分子間の相互作用よりも強いためであると考えられる。また、XRD 測定によって 6T の分子配向を調査した結果を Fig.2-5 に示す。ITO/PEDOT:PSS 上で 6T 分子が立った配向、ITO/PEDOT:PSS/CuI 上における 6T 分子は寝た配向となった。IRRAS と同様の結果を得ることができ、IRRAS 測定による分子配向評価を支持する結果となった。分子配向の光吸収係数への影響を調査するため UV-vis 測定を行った (Fig.2-6)。CuI を挿入することで 360 nm の 6T の吸収ピークの強度が約 2.5 倍増加し、さらに約 20 nm レッドシフトを確認した。この効果は太陽電池素子性能にも影響を与え、Fig.2-7, Table 1 のように CuI を挿入した素子において、 J_{sc} の向上が見られ PCE の値が 1.5 倍となった。以上のことから、発電層の有機半導体分子の配向が素子性能に大きな影響を与えることが確認できた。

さらに素子作製の際、6T 蒸着後に一晩真空中に放置すると J_{sc} の増加により PCE が向上する手法を開発した。これは真空中に長時間放置することで、6T の結晶相がより熱力学的に安定な High temperature (HT) 相から Low temperature (LT) 相への転移が起きていることがわかった。真空中に放置し LT 相に転移させることで吸収係数が増加することを見出した。

以上の結果より、 π -d 相互作用や π - π 相互作用を用いて分子配向制御や結晶相を転移させる素子作製法により太陽電池素子の性能を向上させることに成功した。さらに高価な C_{60} を用いない系における有機薄膜太陽電池の高性能化が示唆され低コスト太陽電池の可能性を示すことができた。

3. 将来展望

本研究で開発した手法は、新たな化学合成プロセスも必要なく、かつ、どんな分子でも分子配向制御を行い、高性能化が可能である特色がある。さらに、高価な C_{60} を使わない太陽電池の検討を行ったことで低コスト化の可能性を示すことができた。本技術の確立により、低コスト化と高性

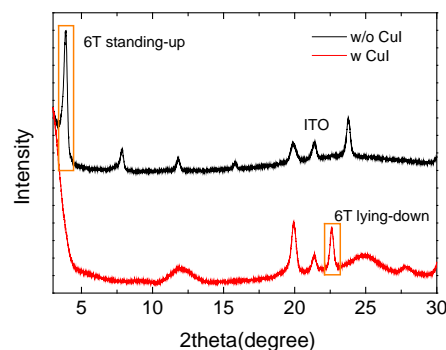


Fig. 2-5 XRD スペクトル

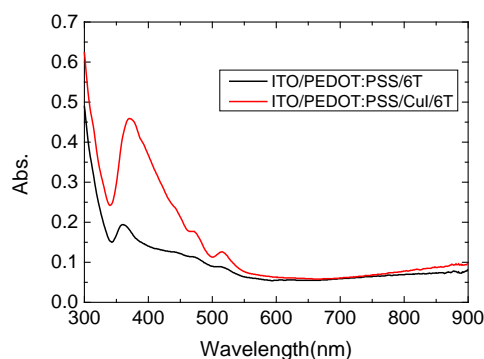


Fig. 2-6 UV-vis スペクトル

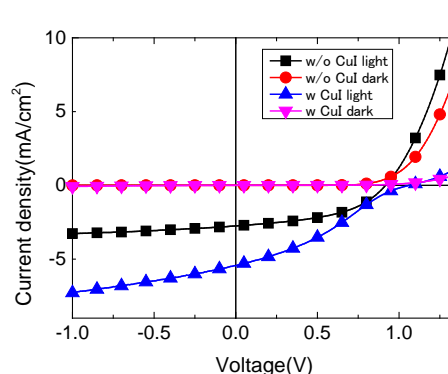


Fig. 2-7 I-V 特性

Table 1 素子性能

CuI	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
without	0.92	2.75	0.47	1.19
with	1.06	5.44	0.31	1.77

能化を両立することが可能であり、太陽電池産業へのインパクトが大きい。また、分子配向を利用した膜は太陽電池に限らない。たとえば、ナノ粒子（有機・無機）を含有した高分子膜や複数の異種膜（金属酸化物、化合物など）と貼りあわせた高分子膜などは、光デバイス電子デバイスに利用されており、本研究で得られた π -d相互作用や π - π 相互作用を用いた界面制御技術は様々な分野・産業に展開可能であり、本研究で開発する技術は日本の産業を支える基盤技術となる可能性がある。

4. 研究発表

【英語論文】

1. Kohei Nojiria, Md Shahiduzzaman, Kohei Yamamoto, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi, Tetsuya Taima*, Interpenetrating heterojunction photovoltaic cells based on C60 nano-crystallized thin films, *Organic Electronics*, 38, Pages 107–114 (2016).

【学会発表】

1. K. Nojiri, M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima, “Interpenetrating Heterojunction Photovoltaic Cells Based on C60 Nano-crystallized Thin Films” ISOME 2016, (2016. 5)
2. T. Ishizeki, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima, “Introduction of copper iodide thin film for High Efficient Fullerene-free Organic Solar Cells” Extend abstract of KJF –ICOMEF 2016, (2016.9)