

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^a, 中村 智也^a, 尾崎 雅司^a, 島川 祐一^a
Atsushi Wakamiya^a, Tomoya Nakamura^a, Masashi Ozaki^a, Yuichi Shimakawa^a,

^a京都大学化学研究所
^aInstitute 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、ナフタレンビス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。薄膜の加熱処理により、基板に対して垂直方向に π - π 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。本薄膜を用いたペロブスカイト太陽電池を作製したところ、9.5%の光電変換効率を得ることができた。

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[1-4]。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。我々は、本太陽電池の実用化を目指して、2015 年より、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 (CEREBA) 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。

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 (図 1)[5]。

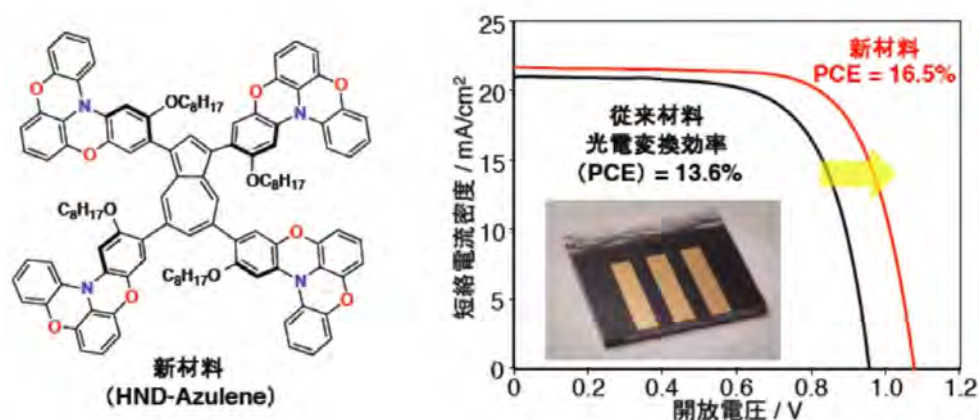


図 1. HND-Azulene の構造とこれを用いたペロブスカイト太陽電池の特性。

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。

これまでの研究では、基板やペロブスカイト層上に対して、半導体材料が face on 型で配向することを指向して、それらの設計・開発を進めてきたが、室内の市販の X 線回折装置では強度が弱いため、実験的に材料の薄膜での配向状態を観察することができていなかった。本太陽電池の実用化を強力に進めるためには、放射光を用いた 2D-GIXD 測定により、実際に作製する薄膜での各半導体材料がどのように配向するかを精密に評価しながら、真に有用な材料・塗布技術開発を展開することが必要不可欠であった。

本研究では、ペロブスカイト太陽電池用の低分子系材料について、これらの ITO 基板あるいは Si 基板上に作製した薄膜サンプルに対して、2D-GIXD 測定を行い、分子の配向・配列特性について検討した。

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 173.2 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、全反射臨界面角未満の 0.10° とした。

N 型有機半導体材料として、Si 基板上に、ナフタレンビスイミド誘導体 NDI-Boc およびナフタレンビスイミド NDI-H をそれぞれスピコート法により成膜した。また、ナフタレンビスイミド NDI-H を真空蒸着した薄膜も作製した。さらにこれらをホットプレート上で加熱 ($\sim 180^\circ\text{C}$) したサンプルも作製した。これらに対して、X 線回折測定を行った。

結果および考察：

ペロブスカイト太陽電池の可視光透過型 n 型半導体層として、これまでは TiO_2 や SnO_2 などの無機酸化物が用いられてきた。本研究では、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 [6]、これらの成膜条件の違いが基板上での分子の配向・配列に及ぼす効果について検討した。

ナフタレンビスイミドは、窒素上の水素とイミド部分で分子間での水素結合の形成により、固体状態において、分子どうしの密な配向制御が可能であり、これにより高い電子輸送性が発現するものと期待した。一方で、母体のナフタレンビスイミド (NDI-H 体) は、一般的な有機溶媒に対する溶解性が低く、その薄膜をスピコート法で作製するのは困難である。そこで、我々は、脱着可能な N 上の置換基として、Boc 基に着目し、これを導入した NDI-Boc 体の合成を行った。実際に、合成した NDI-Boc 体はクロロホルムなどの一般的な溶媒に対して良好な溶解性を示し、これらの溶液のスピコートにより、Si 基板上に薄膜を形成することができた。さらに、本薄膜を、 180°C までの温度で加熱することにより、Boc 基を外して H 置換体 (NDI-H) へと変換可能であることを IR 及び NMR 測定により確認した。一方、母体のナフタレンビスイミド NDI-H 体は真空蒸着により、薄膜を直接形成できることも確認した。これらの薄膜に対して、2D-GIXD 測定したところ、図 2,3 に示すような結果を得ることができた。

図 2 に示すように、NDI-Boc 体をスピコートした薄膜では、基板に対して斜め方向に傾いた配向が見られたが、本基板を熱処理して Boc 基を外した薄膜では、qz 方向に 3.3 \AA の π - π スタッキングに対応するハローが観測された。

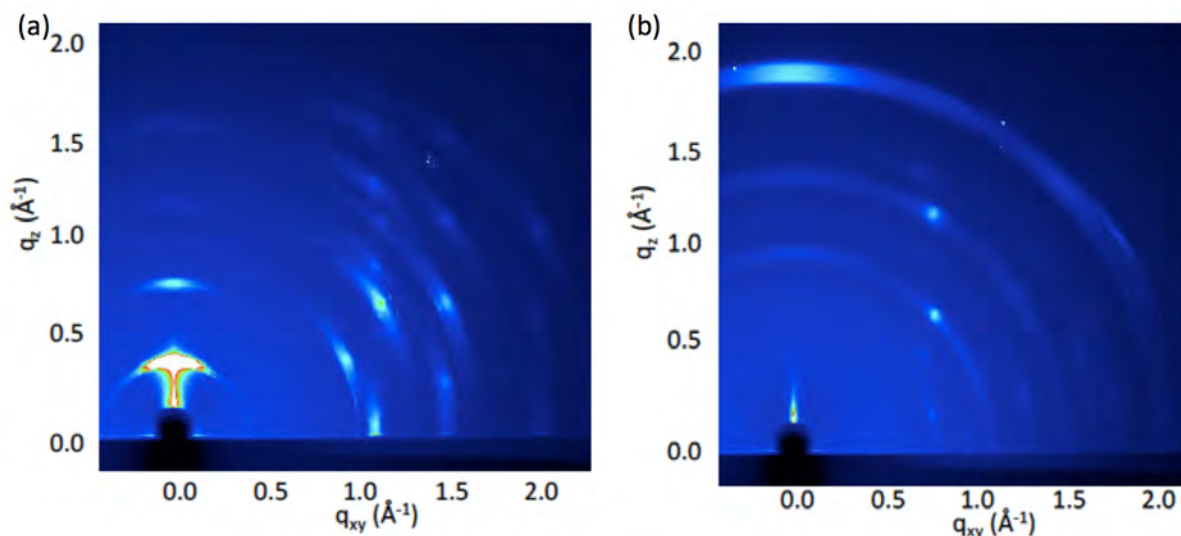


図 2. スピンコート法により製膜した (a)NDI-Boc, (b)NDI-H の 2D-GIXD 像.

また、NDI-H 体の真空蒸着膜に対しても 2D-GIXD 測定を行ったところ、図 3 に示すように、 q_z 方向のハローはより強く現れ、さらに、本基板を 140°C で加熱処理することで、 q_z 方向の π - π スタッキングに対応する反射はより明確になった。これらの結果は、NDI-H 体の薄膜では、基板に平行方向に分子が配向し、基板に垂直方向に密な π - π スタッキングを形成することを示唆する結果である。

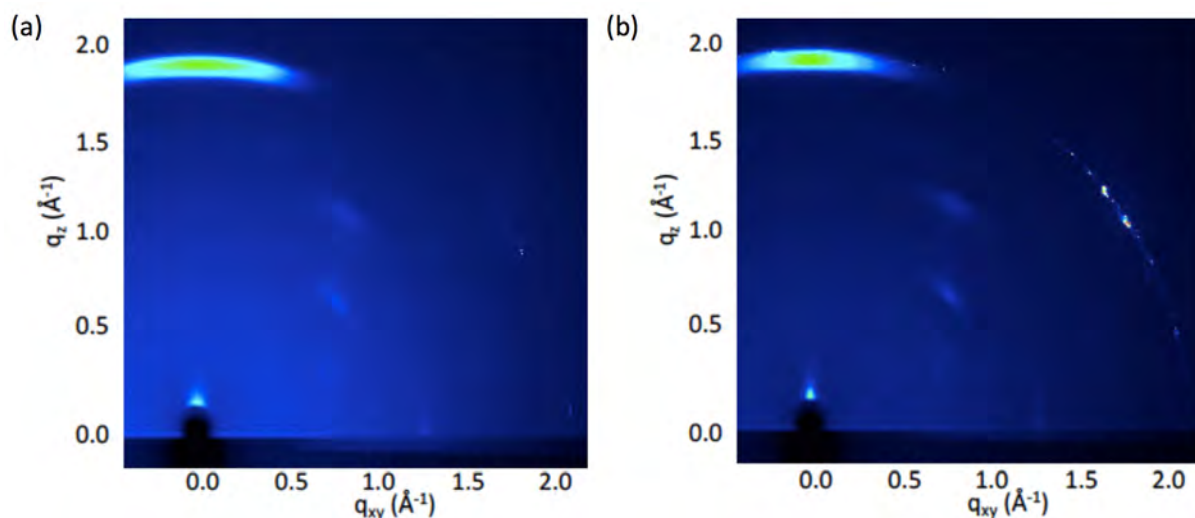


図 3. 真空蒸着法により製膜した NDI-H の 2D-GIXD 像. (a)加熱処理前, (b) 140°C での加熱処理後.

実際に、NDI-H 体を ITO 基板上に 30 nm の膜厚で成膜し、その上に、ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 460 nm)、p 型有機半導体層として Spiro-OMeTAD (200 nm)、最後に Au 電極 (80 nm) を成膜して、ペロブスカイト太陽電池を作製したところ (図 4)、 $J_{\text{SC}} = 19.1\text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{\text{OC}} = 0.95\text{ V}$ 、 $\text{FF} = 0.52$ で 9.5% の光電変換効率を得ることができた (図 5) [6]。

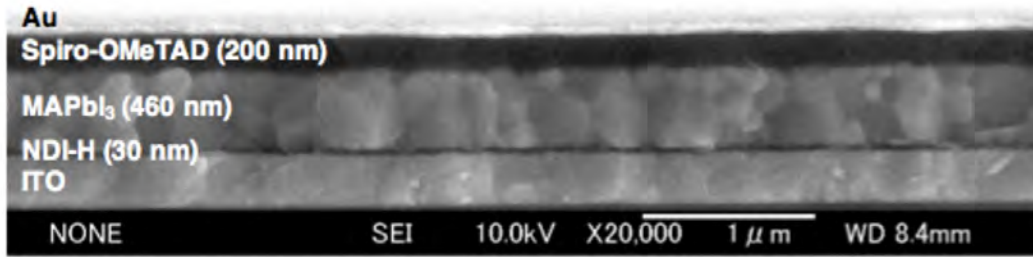


図 4. ナフタレンビスイミド(NDI-H)を用いたペロブスカイト太陽電池の断面 SEM 像.

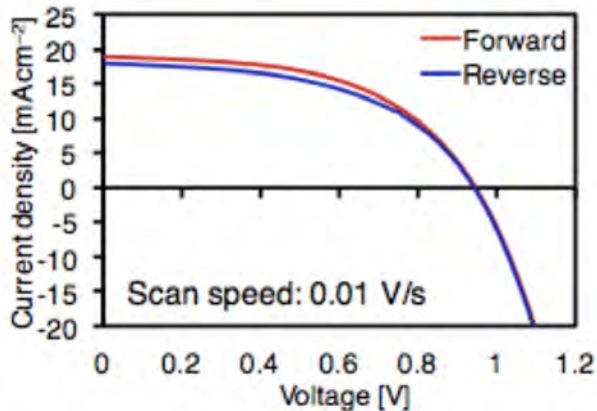


図 5. ナフタレンビスイミド(NDI-H)を用いたペロブスカイト太陽電池の特性.

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.