

## π 共役側鎖を持つ有機半導体ポリマーの薄膜中での構造解析 Structure Analysis in Thin Film of Semiconducting Polymers with π- Conjugated Side Chains

但馬 敬介<sup>a</sup>, 黄 建明<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 尾坂 格<sup>c</sup>  
Keisuke Tajima<sup>a</sup>, Jianming Huang<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Itaru Osaka

<sup>a</sup>理化学研究所 CEMS, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>広島大学  
<sup>a</sup>RIKEN CEMS, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Hiroshima Univ.

アルキル側鎖を有する半導体ポリマーと、長さが異なるオリゴ(p-フェニレンエチニレン)を側鎖に持つ半導体ポリマー、およびその側鎖の π 共役を切断した類似のポリマーを用い、フラーレン化合物との混合薄膜中の構造について、微小角入射 X 線回折を用いて比較を行った。その結果、薄膜中の主鎖の配向性についてはこれらの試料間では大きな違いは無いが、π 共役側鎖を持つ高分子の結晶性は低くなっていることがわかった。それぞれの高分子を用いた有機薄膜太陽電池の性能についての比較を行い、得られた構造情報を用いた検討を行った。

**キーワード：** 有機半導体ポリマー、配向、微小角入射 X 線回折測定、有機薄膜太陽電池

### 背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池への応用を目指した化合物開発が盛んに研究されている。このうち p 型有機半導体材料に関しては、ドナー部位とアクセプター部位を連結させた交互ポリマー(D-A型)がよく用いられている。一方で、光吸収特性を主に決定する主鎖の構造に加えて、側鎖の構造も光電変換過程に関与する可能性がある。近年、我々は共役側鎖を持つユニットをD-A ポリマーに導入する新たなアプローチを提案した。この方法を用いることで、共役側鎖がないポリマーと比較して電荷の発生が効率化し、その結果光電変換効率が向上した[1]。しかしその機構の詳細は未だ明らかになってない。そこで本研究では、共役側鎖の長さやπ共役の有無による薄膜構造の様々な違いを明らかにすることで、共役側鎖を導入した半導体ポリマーの光電変換効率向上の解明することを目的として、微小角入射X線回折(GIWAXS)の測定を行った。

### 実験：

**【試料】** 図1に構造を示す、ベースとなる低バンドギャップ半導体ポリマー(P1)、p-フェニレンエチニレンの2量体および3量体を側鎖に持つコポリマー(P2 および P3)、P2 の側鎖の π 共役を切断したコポリマー(P2NC)と、電子アクセプターPC<sub>71</sub>BM の混合薄膜(重量比率でポリマー:PC<sub>71</sub>BM=1:1.5)をクロロベンゼン溶液からのスピコート法により作成した。基板としてSi/SiO<sub>2</sub>を用い、膜厚は約90 nmであった。

**【実験条件】** 二結晶分光器で12.4 KeVとした光をシリンドリカルミラーによって集光するとともに高調波を除去したX線を実験ハッチ内の4象限スリットで横1 mm×縦0.2 mmに整形して試料

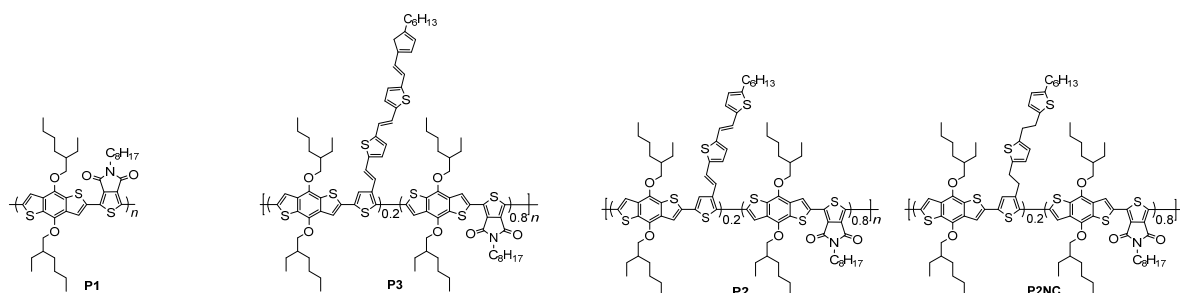


図1. 本研究で用いた半導体ポリマーの構造式

に入射した。入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。測定には反射率実験・微小角入射 X 線回折実験に実績のある HUBER 社多軸回折装置を用い、試料への X 線入射角は有機膜の全反射臨界面未満の  $0.12^\circ$  とし、試料からの散乱・回折 X 線は多軸回折装置の受光側に設置した(カメラ長 約 174 mm)PILATUS 300K で検出した。露光時間は 1 秒とした。

### 結果および考察：

図 2 に混合薄膜の AFM 高さ像、および GIWAXS パターンを示す。それぞれの薄膜において、表面は平滑で大きな相分離構造は見られなかった。GIWAXS では、すべての薄膜において、PC<sub>71</sub>BM の凝集に由来するブロードなリング状の回折が  $q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  に観測された。また、ポリマーのラメラ長と  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに由来する回折がそれぞれ  $q_z = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $q_{xy} = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$  に観測されており、ポリマー主鎖は薄膜中で主に face-on 配向を取っていることがわかった。対応する  $d$  値はそれぞれ  $19.5 \text{ \AA}$  と  $3.6 \text{ \AA}$  であった。このような face-on 配向は、薄膜垂直方向の電荷輸送に有利であると言われており、太陽電池への応用にも有利であると考えられる。またパターンの比較によって、P2:PC<sub>71</sub>BM、P2NC:PC<sub>71</sub>BM、および P3:PC<sub>71</sub>BM 薄膜では、回折ピークは若干弱いものの、同様の

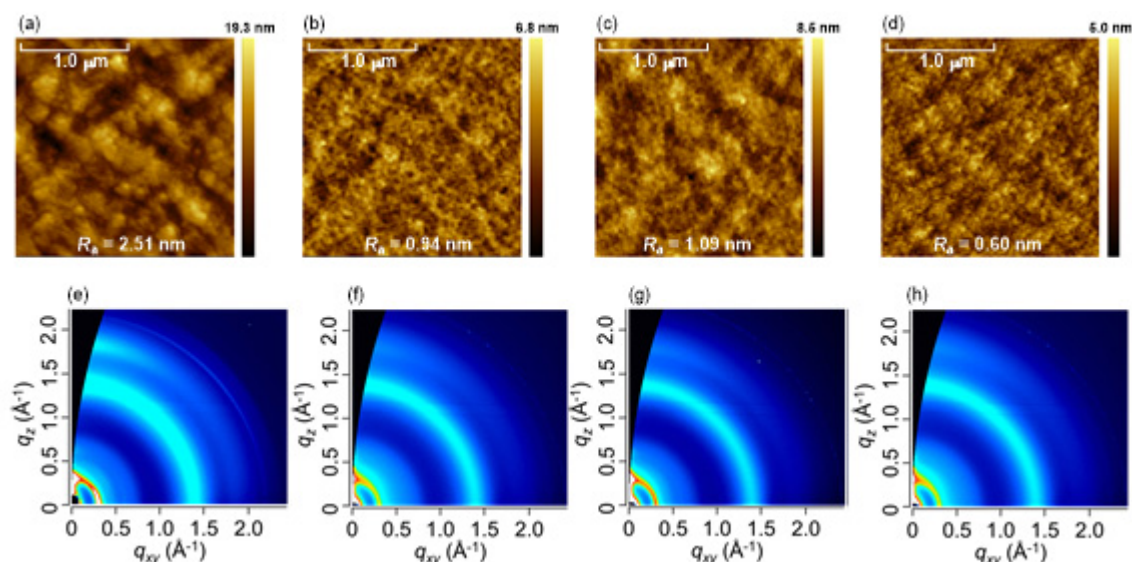


図 2. (a) P1: PC<sub>71</sub>BM, (b) P2: PC<sub>71</sub>BM, (c) P2NC: PC<sub>71</sub>BM, (d) P3:PC<sub>71</sub>BM の AFM 高さ像とおよび (e-h) 対応する薄膜の GIWAXS パターン。

配向性を持っていると結論できた。

これらの混合薄膜を用いた有機薄膜太陽電池を作成することで、表 1 に示すような特性が得られている。これらの結果と GIWAXS の情報を合わせて考慮することで、以下の結論を得ることが出来た。すなわち、ポリマーへの共役側鎖の導入によって、混合薄膜中の配向性はそれほど変化せず、結晶性も若干低下するにも関わらず、光電変換効率は向上した。また、側鎖の  $\pi$  共役を切断する効果は、薄膜中の構造に対しては影響が少ないが、太陽電池性能への影響は顕著であった。

薄膜	膜厚 nm	開放電圧 V	短絡電流密度 $\text{mA cm}^{-2}$	曲線因子	変換効率 %	ホール移動度 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
P1:PC <sub>71</sub> BM	85	$0.90 \pm 0.00$	$10.22 \pm 0.03$	$0.56 \pm 0.01$	$5.11 \pm 0.09$	$3.02 \pm 1.73$
P2:PC <sub>71</sub> BM	92	$0.84 \pm 0.01$	$11.19 \pm 0.07$	$0.67 \pm 0.01$	$6.21 \pm 0.10$	$8.36 \pm 1.36$
P2NC:PC <sub>71</sub> BM	90	$0.85 \pm 0.01$	$10.23 \pm 0.11$	$0.53 \pm 0.02$	$4.61 \pm 0.17$	$3.96 \pm 1.23$
P3:PC <sub>71</sub> BM	85	$0.80 \pm 0.02$	$10.60 \pm 0.07$	$0.67 \pm 0.01$	$5.64 \pm 0.14$	$6.83 \pm 1.46$

これは、共役側鎖が電荷分離効率を向上するとともに、分子鎖間のホールのホッピング移動を補

助する役割があり、その結果として性能が向上したと考えられる。以上の結果は、有機薄膜太陽電池の効率化を目指した分子設計において重要な情報を与えるものである。

**参考文献：**

[1] Zhou E.J.; Cong, J.Z.; Hashimoto K.; Tajima K., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9756-9759.