

有機半導体の置換基が薄膜構造と太陽電池特性に与える影響 に関する研究

Effect of Organic Semiconductor Substituents on the Thin Film Structure and Organic Photovoltaic Properties

齋藤 慎彦, 尾坂 格
Masahiko Saito, Itaru Osaka

広島大学先進理工系科学研究科
Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.

チアゾロチアゾールとチオフェンからなる半導体ポリマーの薄膜構造を GIWAXS 測定にて解析し、有機薄膜太陽電池特性との相関関係を調査した。エステル基を側鎖に導入することでポリマーの結晶性が向上し、配向性、エネルギー準位、モルフォロジーで最も良好な PTzBTE が PC₆₁BM との素子で最も高い光電変換効率を示すことが明らかとなった。

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

背景と研究目的：

p 型と n 型材料の混合膜から成る光活性層を「塗って」作製できる有機薄膜太陽電池 (OPV) は、従来の無機太陽電池に比べ、低製造コスト、軽量性、フレキシブル性など多くの利点から次世代太陽電池として注目を集めている。OPV の重要な課題であるエネルギー変換効率の向上にむけ様々な材料が開発されているが、高効率化に向けて「薄膜構造」と「電子構造」の 2 つが重要な要素として考えられている。「薄膜構造」は主に電荷輸送性に影響する。ポリマーの主要な電荷輸送パスは、 π - π スタックしたポリマー主鎖内と主鎖間である。そのため、強力な分子間相互作用、すなわち高い結晶性が不可欠である[1]。また、「電子構造」はポリマーのエネルギー準位であり、小さいエネルギーギャップと深い HOMO 準位を有するポリマー開発が重要である。n 型半導体に フラーレン誘導体 (PCBM) を用いる場合、長波長領域の吸収は主にポリマーが担うため、エネルギーギャップを小さくする必要がある。また、OPV の電圧はポリマーの HOMO 準位と フラーレン誘導体の LUMO 準位に比例するため、電圧を大きくするにはポリマーの HOMO 準位を深くする必要があるのである。その手段として高い電子欠損性を有する π 骨格の導入や電子吸引性の置換基を側鎖として導入することが有効である[2]。

我々はこれまで、主鎖がチオフェンとチアゾロチアゾールからなる p 型半導体ポリマー PTzBT を開発した。PTzBT は比較的高い結晶性を有しており、PCBM との素子で 7.5% 程度の光電変換効率を示すことを報告した[3]。しかしながら更なる高効率化に向けてより高い結晶性と小さなバンドギャップ、深い HOMO 準位を達成する必要がある。

そこで本課題では高い結晶性と深い HOMO 準位を達成する手法として側鎖にエステル基を導入することに着目した。エステル基はアルキル基に比べて電子吸引性が高いため、HOMO や LUMO 準位を低下させることができるだけでなく、カルボニル基とチアゾロチアゾールの硫黄部位との非結合性相互作用[4]により主鎖骨格を剛直化させることができる。そのため、ポリマーの結晶性向上も期待される。そこで、PTzBT の側鎖を従来のアルキル基からエステル基に置換したポリマー PTzBTE と PTzBTEE を開発し、エステル基の影響を調査した。

実験：

PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE 単独膜、および PCBM との混合膜の薄膜 (約 100 nm) を作製した。これらは、ITO 基板上にポリマーのクロロベンゼン溶液およびキシレン溶液をスピコートすることにより作製した。エネルギーを 1 Å に調整した X 線 (0.12°) を、ポリマー薄膜に照射し、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS 300K で検出した。

結果および考察：

PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の分子構造とポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像を図 1 に示す。単独膜では全てのポリマーで π - π スタックに由来する回折が q_z 軸方向に確認され、これらのポリマーは OPV に適した配向である face-on 配向していることが明らかとなった。PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の単独膜の π - π スタック間距離は 3.55、3.52、3.48 Å とエステル基の導入に伴い π - π スタック間距離が狭くなっていた。また、シェラー式 ($L_c = 2\pi/\text{半値全幅}$) から見積もった PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の結晶子サイズ (L_c) はそれぞれ 22、25、36 Å と結晶性が向上していることが明らかになった。これは、エステル基とチアゾロチアゾールの非結合性相互作用によって主鎖が剛直化したことが要因であると考えられる。また、PCBM との混合膜において PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の L_c は 32、34、36 Å と単独膜同様にエステル基の導入に伴い結晶性が向上した。

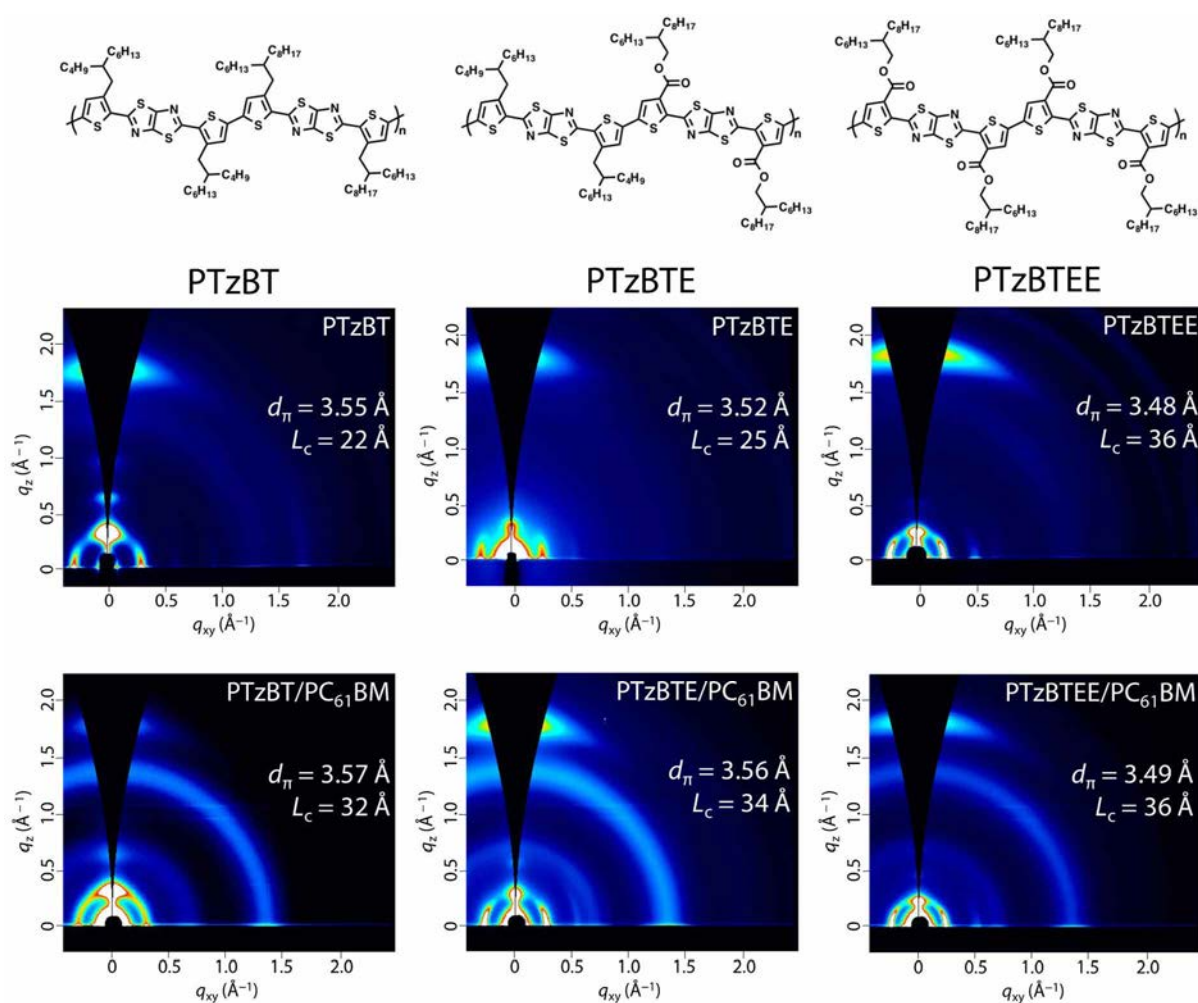


図 1. PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の分子構造とクロロベンゼン溶液で作製したポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像

ポリマーの HOMO、LUMO 準位をサイクリックボルタンメトリーにより見積もった。PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の HOMO と LUMO の準位はそれぞれ、-5.46 と -3.46 eV、-5.59 と -3.48 eV、-5.66 と -3.59 eV となり、エステル基の導入に伴って、HOMO、LUMO 準位が低下していることが明らかとなった (図 2 a)。これらのポリマーと PCBM を混合した OPV 素子を作製し、光電変換特性を評価した (図 2 b, c)。PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE 素子の開放電圧はそれぞれ、0.86、0.92、0.97 V とエステル基の導入に伴って低下し、HOMO 準位と相関していた。PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE 素子の光電変換効率はそれぞれ 7.0、8.9、3.7% と PTzBTE で最も高い効率を示し、高い結晶性を示した PTzBTEE では低下する結果となった。この要因を調査するために PCBM との混

合膜の TEM 測定を行った。PTzBT や PTzBTE は良好なモルフォロジーを形成していることが明らかとなったが、PTzBTEE はでポリマーが凝集してしまい、良好なモルフォロジーを形成できていないことが明らかとなった (図 3)。以上の様に、エステル基を側鎖に導入することでポリマーの結晶性が向上し、配向性、エネルギー準位、モルフォロジーで最も良好な PTzBTE が PC₆₁BM との素子で最も高い光電変換効率を示すことが明らかとなった。

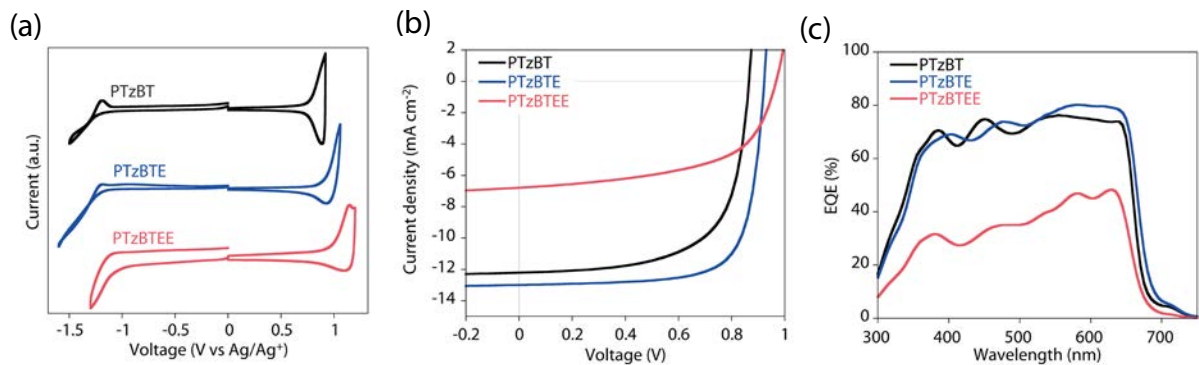


図 2. PTzBT、PTzBTE、PTzBTEE の(a)サイクリックボルタモグラム。太陽電池素子の(b) 電流電圧曲線と(c) EQE スペクトル。

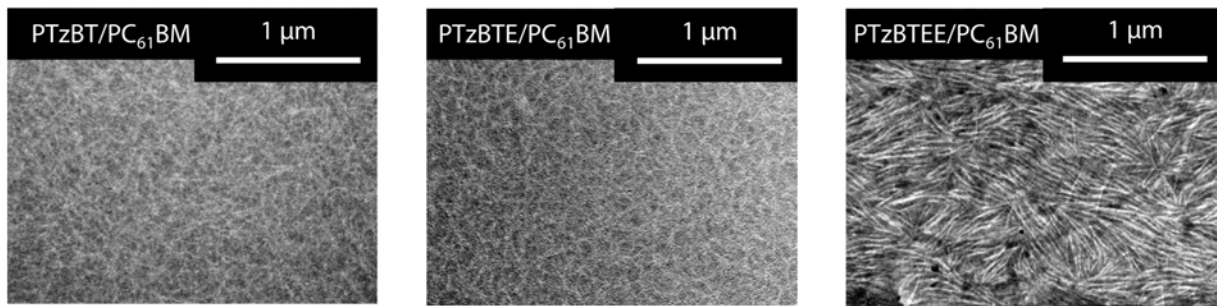


図 3. PTzBT/PC₆₁BM、PTzBTE/PC₆₁BM、PTzBTEE/PC₆₁BM 混合膜の TEM 像

参考文献：

- [1] I. Osaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8834 (2013).
- [2] G. Dennler *et al.*, *Adv. Mater.*, 21, 1323 (2009).
- [3] M. Saito *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 32420 (2018).
- [4] H. Huang *et al.*, *Chem. Rev.*, 117, 10291 (2017).