

有機薄膜太陽電池における高分子半導体の配向状態解析 Analysis of Molecular Ordering of Semiconducting Polymers in Organic Photovoltaic Cells

森 裕樹^a, 長谷川 菜生^b, 細木 龍智^b, 小金澤 智之^c, 西原 康師^a
Hiroki Mori^a, Natsuki Hasegawa^b, Ryuchi Hosogi^b, Tomoyuki Koganezawa^c, Yasushi Nishihara^a

^a 岡山大学異分野基礎科学研究所, ^b 岡山大学大学院自然科学研究科,
^c (公財)高輝度光科学研究センター

^a RIIS, ^b Grad. Sch. Nat. Sci. and Tech., Okayama University, ^c JASRI

新たに合成したポリマー PBA-T3 の詳細な薄膜構造を調査するため、ITO/(PEDOT:PSS)基板上に作製した PBA-T3 単膜と低バンドギャップ n 型半導体 (Y6) との混合薄膜の微小角入射広角 X 線回折を行った。PBA-T3 単膜では太陽電池のキャリア輸送に有利な face-on 配向を形成し、Y6 との混合薄膜においても同様の配向を維持していた。しかしながら、溶媒添加剤など作製条件の違いにより、PBA-T3 および Y6 のパッキング構造や結晶性が大きく変化することが分かった。

キーワード： 半導体ポリマー、有機薄膜太陽電池、微小角入射 X 線回折測定

背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、印刷塗布による作製が可能のため、超薄型かつ大面積のデバイスを低コスト、低エネルギープロセスで作製することが可能な低環境負荷型の次世代太陽電池として応用・製品化に向けて研究開発が進められている。中でも、優れた広いバンドギャップを持つ p 型半導体ポリマーと低バンドギャップ n 型半導体の開発によって、非常に高い変換効率 (PCE) が達成されている。しかしながら、モジュール化に伴う大面積化によって変換効率は著しく低下する大きな問題点を有している。そのため、実用化につなげるためにはさらなる変換効率の向上が極めて重要であり、より優れた新規有機半導体材料の開発が急務である。

著者らは、これまでに優れた有機半導体材料を開発するための基本骨格として、アルコキシ置換アントラピスチアジアゾール (ATz) 骨格およびこの ATz 骨格を基盤とする新規 p 型半導体ポリマー開発してきた [1]。中でも、ATz 骨格とベンゾジチオフェン (BDT) を組み合わせたポリマー PBA-T2 (図 1) を開発しており、n 型半導体として Y6 を用いた OPV にて 8.2% の変換効率を達成している。これらのポリマー単膜は、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定によって OPV のキャリア輸送に有利とされる face-on 配向を形成することを明らかとした。しかしながら、最適な OPV の作製条件で得られた PBA-T2 と Y6 の混合薄膜では、Y6 のみが結晶性 face-on 配向を、ポリマーはアモルファスに近い状態を形成した。そのため、PBA-T2 のホール移動度が低下し、特性が制限されていることが分かった。また、作製した OPV の開放電圧は 0.8 V を下回っ

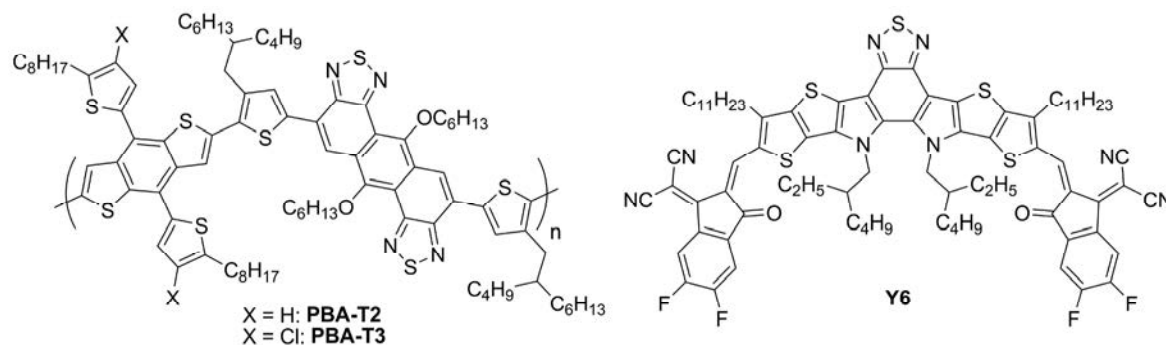


図 1. PBA-T2、PBA-T3 および Y6 の構造

ており、さらなる変換効率の改善には PBA-T2 の HOMO レベルを低下させる必要がある。

そこで本研究では、上記問題点を解決するため、静電相互作用を増大と HOMO レベルを低下させる目的で強い電子求引性基である塩素原子を導入した PBA-T3 (図 1) を新たに開発し、2D GIWAXS 測定により詳細な構造解析をおこなった。

実験：

試料は、ITO/(PEDOT:PSS) または ITO/ZnO の基板上に、膜厚 100–150 nm で作成した PBA-T3/Y6 (重量比 1:1.2) の薄膜を用いた。

二結晶分光器で 12.4 keV (波長 1.0 Å) 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 社製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角未満の 0.12° 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 PILATUS 300K (カメラ長約 176 mm) 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 ITO/(PEDOT:PSS) 基板上に作製した PBA-T3 の単膜および様々な作製条件下での PBA-T3/Y6 薄膜 (膜厚約 120 nm) の二次元回折像と 1 次元プロファイルを示す。まず、PBA-T3 単膜の回折像から、 q_z 軸の広角側にポリマー主鎖の π - π スタックに対する回折と q_{xy} 軸の低角側にポリマー主鎖のラメラ構造に対する回折が観測された。このことから、塩素原子を導入した PBA-T3 も以前開発した PBA-T2 と同様に face-on 配向を形成したことが分かった。また、算出したラメラ間距離および π スタック間距離はそれぞれ 20.9 Å および 3.94 Å であった。続いて、この PBA-T3 を Y6 と混合した薄膜を作製し、測定をおこなったところ、薄膜作製時のスピノート溶液において、添加剤を変えることで薄膜構造に大きな差が見られた。まず、クロロホルム

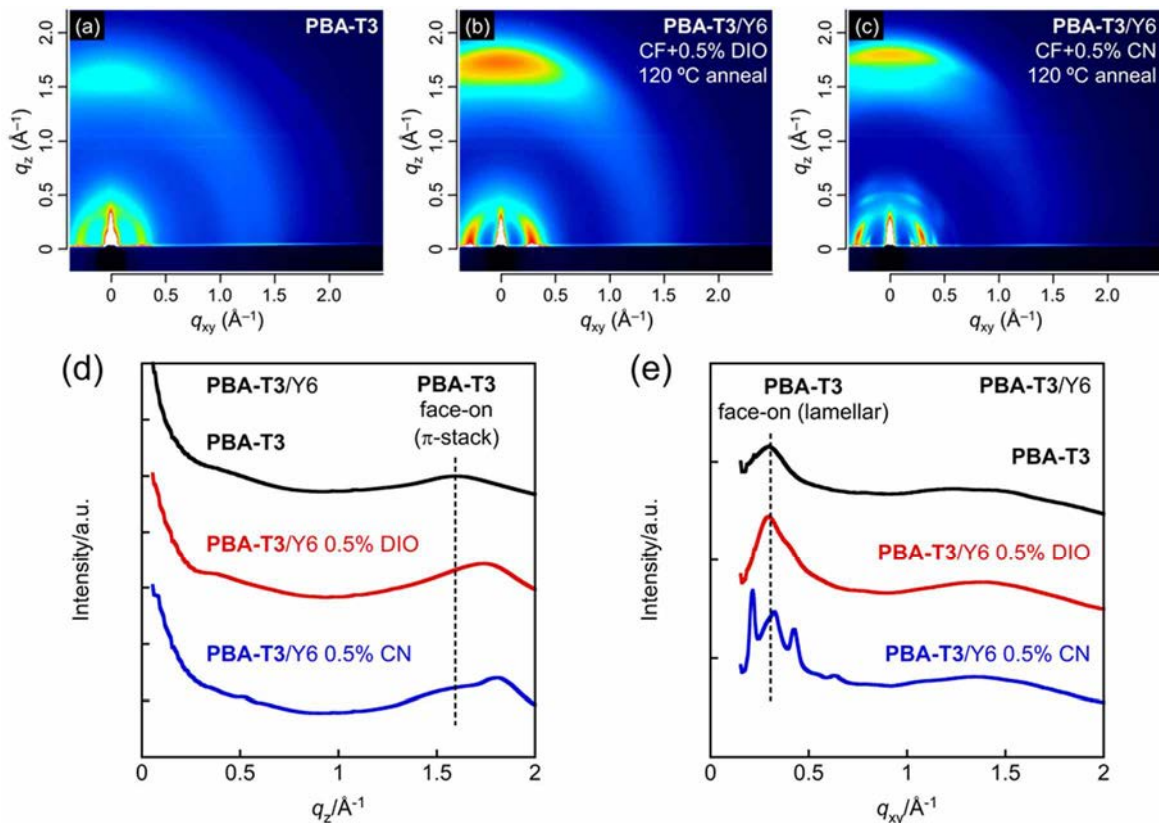


図 2. 測定した ITO/(PEDOT:PSS) 基板上における (a) PBA-T3 単膜および (b,c) PBA-T3/Y6 混合膜の微小角入射広角 X 線回折パターン、(b)クロロホルム溶液+0.5 vol% DIO および (c) クロロホルム溶液+0.5 vol% CN. (d)面外および (e)面内方向の 1 次元プロファイル。

溶液に 0.5 vol% の 1,8-ジヨードオクタン (DIO) を添加し、薄膜を作製したところ、 q_z 軸の広角側と q_{xy} 軸の低角側に強い回折が観測された。これらの回折から面間距離を算出したところ、それぞれ 20.9 Å および 3.60 Å であり、前者は PBA-T3 と Y6 のラメラ構造、後者は Y6 の π - π スタック構造と一致する。これらの結果より、PBA-T3 と Y6 は共に結晶化しているものの、PBA-T3 はずれて重なっており、明確な π - π スタック構造を形成していないと考えている。一方、クロロホルム溶液に 0.5 vol% の 1-クロロナフタレン (CN) を添加して作製した薄膜では、PBA-T3 と Y6 の π - π スタック構造に由来する二つの回折が明確に観測された。また、 q_{xy} 軸の低角側では PBA-T3 のラメラ構造と Y6 由来の複雑な回折が明確に見られたことから、この条件で作製した混合薄膜では PBA-T3 と Y6 が共に強く結晶化していることが明らかとなった。

今後の課題：

静電相互作用を増大と HOMO レベルを低下させる目的で強い電子求引性基である塩素原子を導入した PBA-T3 を新たに開発し、ポリマー単膜および Y6 との混合薄膜における 2D GIWAXS 測定により詳細な構造解析をおこなった。その結果、塩素原子を導入した PBA-T3 も以前開発した PBA-T2 と同様に face-on 配向を形成したほか、Y6 との混合薄膜では作製条件によって薄膜構造が大きく変化することが分かった。今後の課題として、それぞれの条件で実際の OPV を作製し、薄膜構造と太陽電池特性の相関を調査することで理想的な薄膜構造を探索し、より高い変換効率の達成を目指す。

参考文献：

[1] H. Mori, S. Nishinaga, R. Takahashi, Y. Nishihara, *Macromolecules* **51**, 5473 (2018).