

逐次積層法を用いて作製した高効率有機薄膜太陽電池の薄膜構造解析 Film Structure Analysis of High Performance Organic Solar Cells Prepared by Sequential Deposition Process

但馬 敬介^a, 中野 恭兵^a, Chen Fengkun^a, 小金澤 智之^b
Keisuke Tajima^a, Kyohei Nakano^a, Fengkun Chen^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a 理化学研究所 CEMS, ^b 高輝度光科学研究センター
^aRIKEN CEMS, ^bJASRI

ドナー／アクセプターの混合溶液を塗布して作製したバルクヘテロ接合 (BHJ) 構造は、有機薄膜太陽電池 (OPV) の高効率化に用いられているが、この方法では膜中の分子配向を制御することが困難であった。本研究では、高分子ドナー膜上にアクセプターを逐次積層することで、BHJ 膜の分子配向を制御できることを示した。分光エリプソメトリーと 2D GIWAXS を合わせた検討により、逐次積層膜では混合 BHJ 膜と比較して、ドナー、アクセプターともに π 平面が膜面に平行になるような高い配向性を持つことがわかった。その結果、逐次積層することで、混合 BHJ 膜と比較して OPV の光電変換効率が 30% 向上し、OPV の性能向上に有効であることが示された。

キーワード： 有機半導体薄膜、有機薄膜太陽電池、非晶性ポリマー、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) の変換効率は、新しい半導体材料の開発とともに近年大幅に上昇しており、すでに 18% を超える太陽光変換効率が報告され、シリコン太陽電池に迫る勢いである。産業界との共同研究を通じて、フレキシブルで軽量な次世代太陽電池としての実用化が期待できる。現在高性能の OPV は、一般に光活性層にバルクヘテロ接合 (BHJ) 構造を用いている。BHJ 構造は通常、電子供与体 (D) と電子受容体 (A) の混合溶液を塗布することで作製され (図 1 上)、相分離した D と A の小さなドメインが、大きな D/A 界面への効率的な励起子の収集と、電極への電荷キャリアの輸送に同時に寄与している。OPV の性能をさらに向上させて実用化へとつなげる上で、結晶性や分子配向性などの構造を制御することは、材料に依存しない重要性を持っている。半導体高分子を用いた OPV においては、光吸収と膜の垂直方向の電荷輸送に有利な face-on 配向 (π 平面が基板に平行) が有利とされている。しかし、半導体高分子の分子構造と薄膜中の構造の関係は複雑で、分子設計によって配向性を制御することは容易ではない。特に BHJ 膜では、薄膜の形成時に 2 つの異なる材料が存在するため、状況が非常に複雑になっている。表面や基板の界面での相互作用に加え、D 分子と A 分子の分子間相互作用が、結果として生じる混合形態や分子配向を決定する重要な役割を果たしている。さらに溶液からの塗布は、溶液の流れや溶媒の蒸発速度に強く依存するダイナミックなプロセスである。これらの要因は、BHJ 薄膜中の分子配

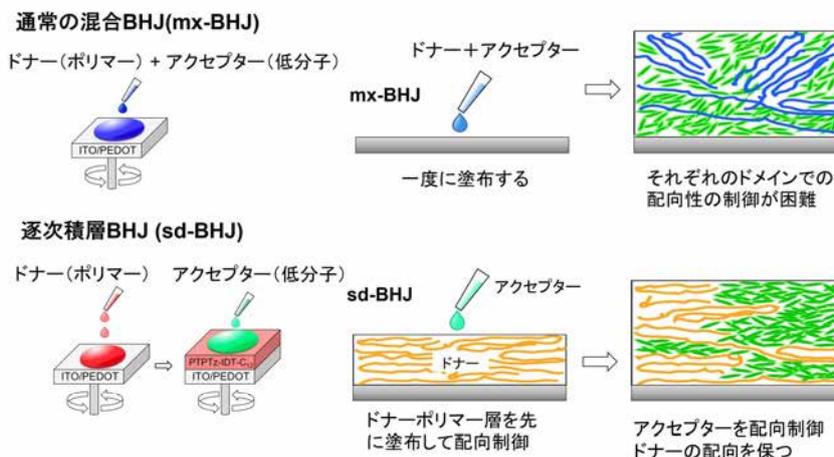


図 1 通常の混合バルクヘテロ接合 (上) と逐次積層バルクヘテロ接合 (下) の形成の模式図

向などの構造の予測と制御を困難にしている。

本研究では、分子配向を制御する方法として、BHJ 形成のための逐次積層プロセスを利用する (図 1 下)。これは、ドナーとアクセプターの薄膜の重ね塗りによってそれぞれのドメインの形成を分離することで、分子の配向を独立して制御するというアイデアである。この戦略は、ほとんどの半導体ポリマーは単膜では大きな光学異方性を示すという、可変角分光エリプソメトリー (VASE) による我々の実験的観察に基づいている。逐次積層プロセス中にアクセプター分子が純粋なドナー層に浸透することが知られているが、その際に層内のポリマー配向を変えなければ、BHJ 膜内の適切な分子配向を、より静的で信頼性の高い方法で実現することができる。この概念を実証するために、2D GIWAXS により逐次積層前後の半導体ポリマーの配向性・結晶性を評価し、VASE による非晶性部分の配向性の結果と合わせて考察する。また、OPV 性能との相関についても検討する。

実験：

【試料】半導体ポリマーの溶液からスピコートにより薄膜を作製した。基板として Si/SiO₂ を用いた。膜厚は約 100 nm であった。

【実験条件】二結晶分光器で 12.4 keV とした光をシリンダ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 (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：

半導体ポリマー薄膜の GIWAXS 測定から、一部のポリマーは予想通り主に face-on 配向していることが明らかとなった。これは、すでに測定している薄膜の分光エリプソメトリーの結果[1]と矛盾しない結果となっている (図 2)。一方でポリマー構造によっては非晶性で回折が見られないものが多かった。それらのサンプルでも光学的な異方性は見られているため、有機太陽電池の非晶部分の配向性を調べる上では分光エリプソメトリーの測定がより重要であることが分かった。

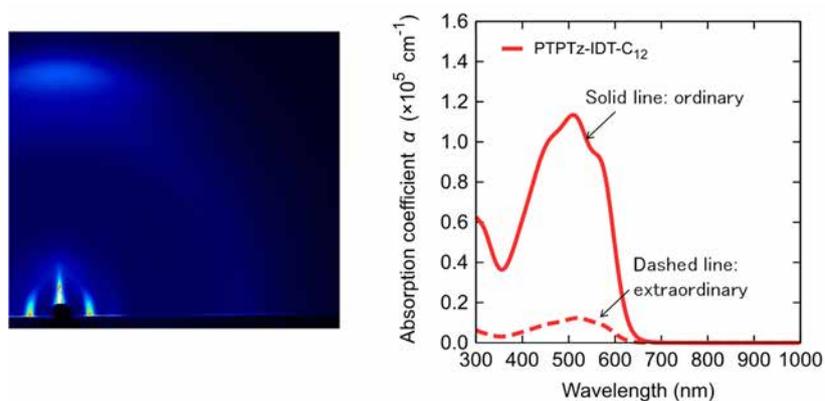


図 2 測定したポリマー薄膜の 2D GIWAXS パターン (左) と、分光エリプソメトリーによる光学異方性 (右)。

今後の課題：

今回の測定では、積層後のポリマー配向性については回折が弱く明確な結果が得られなかったため、ポリマーの種類や製膜条件 (特に用いる溶媒の種類) を変えてさらに検討する必要がある。

参考文献：

[1] Nakano K.; Chen F.; Kaji Y.; Tajima K., *Mater. Chem. Phys.*, 281, 125849 (2022).