

高分子系有機半導体薄膜の配向状態解析 Analysis of Molecular Ordering in Polymer Semiconductor Thin Films

尾坂 格^a, 川島 和彰^a, 小金澤 智之^b
Itaru Osaka^a, Kazuaki Kawashima^a, Tomoyuki Koganezawa^b

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

異なる基板上(ITO/PEDOT:PSS および ITO/ZnO)に作製した半導体ポリマー(PNTz4T)とフラーレン誘導体(PC₆₁BM)の混合薄膜について、微小角入射 X 線回折を行ったところ、膜厚方向にポリマー配向の偏在があることが明らかとなり、これが PNTz4T を用いた素子の太陽電池特性とよく相関することが分かった。

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 線回折測定

背景と研究目的：

半導体ポリマーを用いた塗布型有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブルであり、塗布プロセスを用いることから、生産性が高く、低コスト化が期待される技術として期待されている。有機薄膜太陽電池においては、エネルギー変換効率の向上が最大の課題であり、近年、それに向け新規半導体ポリマーの開発が活発に行われている。我々は最近、ナフトビスチアジアゾール(NTz)を有する半導体ポリマーに着目している。クアテルチオフェンを共ユニットにもつポリマー(PNTz4T; 図 1)は、400-800 nm と広い吸収帯(バンドギャップ 1.54 eV)と、-5.15 eV と比較的深い HOMO レベルを持つ。また、ポリマーとしては結晶性が高く(π スタック間距離 3.5 Å)、PC₆₁BM との混合膜では、フェイスオン配向する[1]。このような特長から、PNTz4T を用いた PSC 素子は、非常に高い変換効率を示すが、興味深いことに、素子の構造によって大きく変換効率が異なることが分かった。順構造素子(ITO/PEDOT:PSS/PNTz4T:PC₆₁BM/LiF/Al)では、効率は最大 8%程度であったが、逆構造素子(ITO/ZnO/PNTz4T:PC₆₁BM/MoO_x/Ag)では、9%以上と変換効率は大きく向上した。そこで、素子構造による効率の違いを調査するため、微小角入射 X 線回折測定により、PEDOT:PSS および ZnO を塗布した ITO ガラス基板上に作製した PNTz4T/PC₆₁BM 混合膜の構造解析を行った。

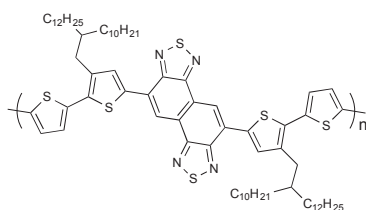


図 1. PNTz4T の構造式

実験：

【試料】 PNTz4T/PC₆₁BM(重量比 1:2)薄膜；基板 ITO/PEDOT:PSS, 膜厚 50~400 nm

【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。露光時間は試料の膜厚に応じて 1~5 分とした。

結果および考察：

図 2a および 2b に、ITO/PEDOT:PSS(順構造素子用基板)と ITO/ZnO(逆構造素子用基板)上に作製した PNTz4T/PC₆₁BM 薄膜(膜厚約 250 nm)の 2 次元回折パターンを示す。いずれも、ポリマー主鎖の π - π スタッキングに由来する回折が、 q_z 軸方向にのみ現れたことから、ポリマー主鎖が基板に対して平行に配向したフェイスオン配向を形成していることが分かった。さらに、小角領域のラメラ構造に由来する回折について、方位角プロファイルを用いて、エッジオン配向成分(A_z)に対するフェイスオン配向成分(A_{xy})比(A_{xy}/A_z)を求めたところ、ITO/ZnO 上に作製した薄膜では 0.79 と ITO/PEDOT:PSS 上に作製した薄膜のそれ(0.64)よりも大きく、ITO/ZnO 上では、よりフェイスオン配向の度合いが強いたことが分かった(図 2c)。

次に、それぞれの基板上に、約 50~400 nm の膜厚の薄膜を作製し、上記と同様にして A_{xy}/A_z を算出し、膜厚に対してプロットした(図 2d)[2]。興味深いことに、いずれの基板でも膜厚を増大することで、 A_{xy}/A_z 値が大きくなり、フェイスオン配向成分の割合が増大していることが分かった。いずれの薄膜もスピコート法により同様に作製したことを考慮すると、基板界面付近の PNTz4T の配向、および基板の影響を受けている PNTz4T/PC₆₁BM 層の厚みは同様と考えられ、フェイスオン配向成分の増加は、主にバルク層におけるものであると考えられる。すなわち、薄膜中では、基板界面付近では、エッジオン配向成分の割合が多く、バルクから空気界面付近ではフェイスオン配向成分の割合が大きくなっていると言える。PNTz4T/PC₆₁BM を用いて作製した太陽電池では、発生したホールは、順構造素子において基板方向に、逆構造素子において丈夫電極方向に流れる。そのため、よりフェイスオン配向成分の割合の多い方向に向かってホールが流れる構造となる逆構造素子の方が、よりキャリア取り出し効率がよく、その結果、エネルギー変換効率が高くなったと考えられる(図 3)。

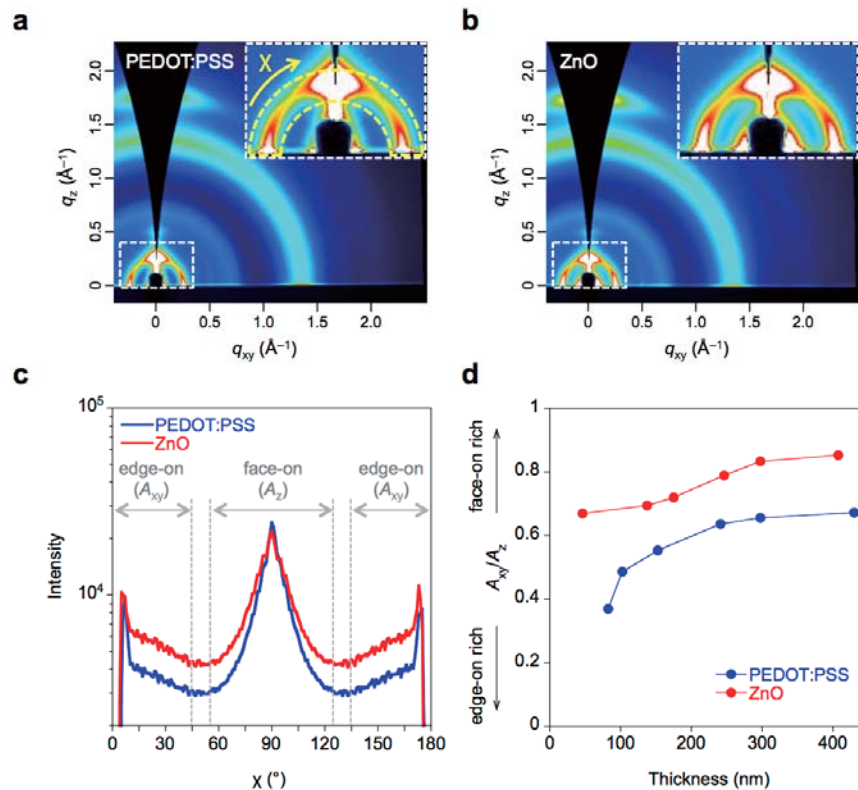


図 2. (a) ITO/PEDOT:PSS 基板(順構造素子に対応)上に作製した PNTz4T/PC₆₁BM 薄膜(膜厚 : 241 nm)の 2 次元 GIXD パターン (b) ITO/ZnO 基板(逆構造素子に対応)上に作製した PNTz4T/PC₆₁BM 薄膜(膜厚 : 241 nm)の 2 次元 GIXD パターン (c) ラメラ構造に由来する回折の方位角プロット (d) A_{xy}/A_z (エッジオン配向に対するフェイスオン配向の割合)の膜厚に対するプロット

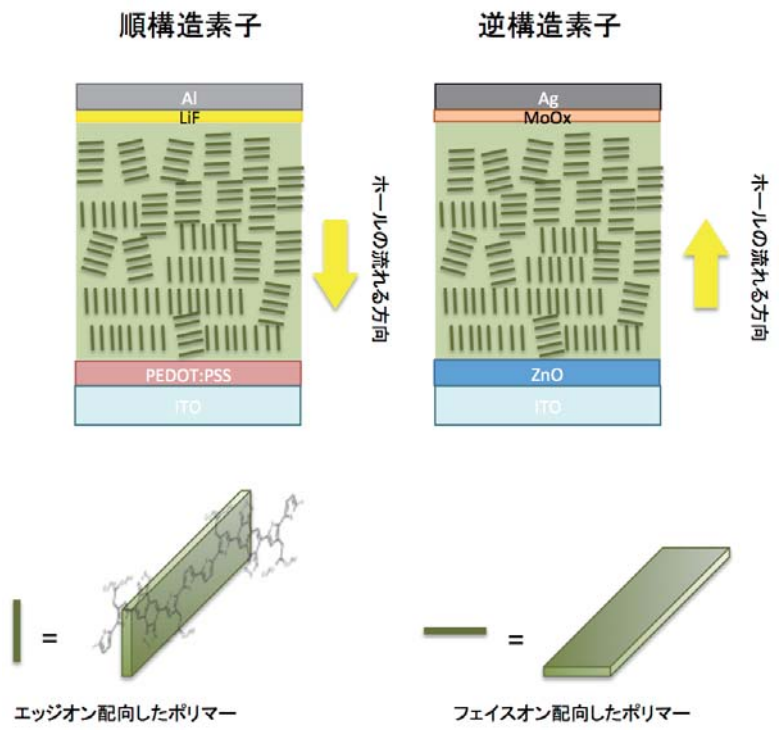


図 3. PNTz4T を用いた太陽電池素子の模式図

参考文献：

- [1] I. Osaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3498 (2012).
- [2] J. Rivnay et al., *Chem. Rev.*, **112**, 5488 (2012).