

有機薄膜太陽電池特性に及ぼす  
「チエノチオフェン系新規  $\pi$  共役高分子の配向効果」の影響解明  
**Clarification of Orientation Effect of Thienothiophene-Based Novel  
 $\pi$ -Conjugated Polymers on Their Performances of Polymer Solar Cells**

井改 知幸<sup>a</sup>, 桑原 貴之<sup>a</sup>, 山本 倫行<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>  
Tomoyuki Ikai<sup>a</sup>, Takayuki Kuwabara<sup>a</sup>, Tomoyuki Yamamoto<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>金沢大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Kanazawa University, <sup>b</sup>JASRI

有機薄膜太陽電池用ドナー材料として「*p*-フルオロフェニル基の導入率の異なるチエノチオフェン系  $\pi$  共役高分子(P1-P5)」を合成し、フラーレン誘導体(PC<sub>61</sub>BM)との混合薄膜の2次元微小角入射 X 線回折測定を行うことによりポリマー構造と太陽電池特性との相関関係を解析した。*p*-フルオロフェニル基の導入により、ポリマーと PC<sub>61</sub>BM の相溶性が高まる一方、基板に対する Face-on 配向性が失われることが分かった。本研究により、優れた太陽電池特性を示す P3 及び P4 は相溶性と配向性の適度なバランスを有していることが明らかとなった。

**キーワード：** 高分子半導体、有機薄膜太陽電池、チオフェン、配向性、微小角入射 X 線回折

**背景と研究目的：**

有機薄膜太陽電池は、安価、軽量、柔軟、大面積化が容易といった特徴を有していることから、実用化に向けた研究開発が世界中で活発に展開されている。実際に、チエノチオフェン(TT)とベンゾジチオフェン(BDT)の交互共重合体(PTB 系ポリマー)を電子ドナーに用いることで、世界最高レベルの光電変換効率(PCE: >9%)が達成されている[1]。PCE を決定するパラメータの一つに「開放電圧(V<sub>OC</sub>)」があり、V<sub>OC</sub>を向上させるためには電子ドナーの HOMO 準位を深くする必要がある。

我々は、簡便かつ精密な HOMO 準位チューニングを目指して、3 元系クロスカップリングによる共重合法を開拓してきた。具体的には、「*p*-フルオロフェニル基を導入した TT-F」と「アルキル基を導入した TT-8」の組成比の異なる PTB 系ポリマー(P1-P5)の合成を行い(Fig.1)、TT-F 含有率に比例して、HOMO 準位を深めることに成功している。これらのポリマーを電子ドナー材料に用い太陽電池素子の性能評価を行ったところ、目論み通り HOMO 準位に対応して、V<sub>OC</sub>が増加することが分かった。さらに興味深いことに、TT-F 含有率が増加するにつれて「短絡電流密度(J<sub>SC</sub>)」と「曲線因子(FF)」が変化し、P3 及び P4(TT-F 含有率: 50%, 75%)が他のポリマーよりも高い PCE (ca. 4%)を示すことが分かった。本研究の目的は、「電極基板上におけるポリマーの結晶性」及び「電極基板に対するポリマー主鎖  $\pi$  平面の配向方向」を調べることで、TT-F 含有率により J<sub>SC</sub> 及び FF 値が変化する原因を突き止めることである。

**実験：**

試料:半導体ポリマー(P1-P5; Fig.1)及びフラーレン誘導体(PC<sub>61</sub>BM; Fig.1)の混合薄膜

ポリマーと PC<sub>61</sub>BM のクロロベンゼン溶液を、酸化亜鉛で表面処理を施した ITO ガラス(基板サイズ: 10 mm×15 mm)上へスピンキャストすることにより、膜厚 100 nm 程度のポリマー/PC<sub>61</sub>BM 混合薄膜を作製した。

実験条件: BL46XU

HUBER 社多軸回折計において薄膜試料の微小角入射 X 線回折測定を実施した。挿入光源・2 結晶分光器は 12.398 keV(0.1 nm)の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を 0.1×0.02 mm に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料への X 線入射角はガラス基板の全反射臨界角未満の 0.12°とし、試料と検出器間距

離は 174 mm とした。試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けた二次元検出器 PILATUS300K で検出した。光量の調整には、試料上流側のリボルバー式アッテネータで調整した。試料のアライメントは試料ステージ  $z_s$ ,  $rx_s$ ,  $rys$  軸を用いて試料の傾きと高さを調整し、試料への入射角は回折計  $th$  軸で設定した。

### 結果および考察：

各ポリマーと  $PC_{61}BM$  からそれぞれ調製した混合薄膜を用い、2次元微小角入射 X 線回折測定を行った。得られた 2次元 X 線回折パターンを Fig.2 に、面内方向と面外方向の 1次元プロファイルを Fig.3 に示す。全ての混合薄膜において、ポリマーのラメラ間隔に由来するピーク ( $q = ca. 3.5 \text{ nm}^{-1}$  付近) が観測され、そのピーク強度は、TT-F 含有率が増加するに従って減衰することが分かった。 $PC_{61}BM$  の結晶構造に由来するブロードなピーク ( $q = ca. 14 \text{ nm}^{-1}$ ) も、TT-F の含有率に対して減衰する傾向を示した。本結果は、TT-F ユニットの導入により、ポリマーと  $PC_{61}BM$  の相溶性が高まり、結晶を形成するドメイン領域が減少したためだと推察される。これは、別実験で行ったポリマー/ $PC_{61}BM$  混合薄膜の原子間力顕微鏡観察結果とも一致しており、TT-F ユニットの導入は、 $PC_{61}BM$  との相溶性を高める効果があることを示唆している。

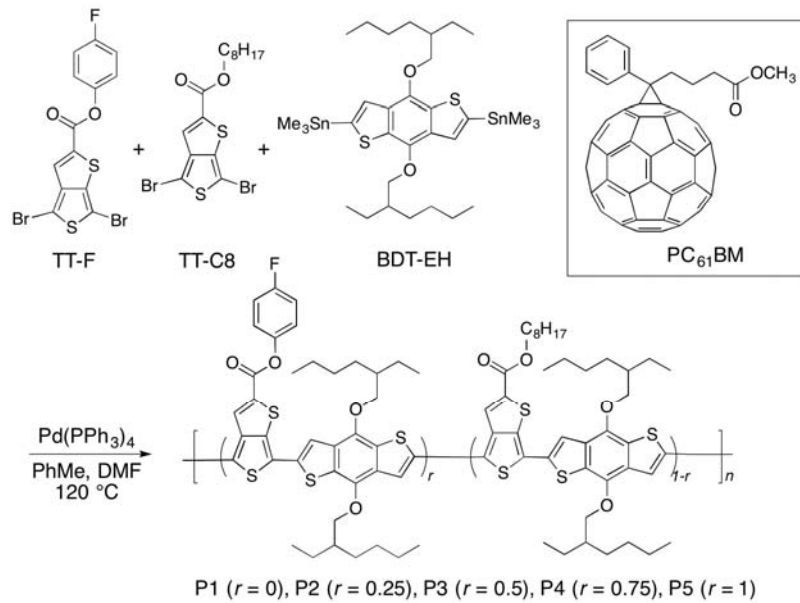


Fig.1. Synthesis of polymers (P1–P5) and structure of  $PC_{61}BM$ .

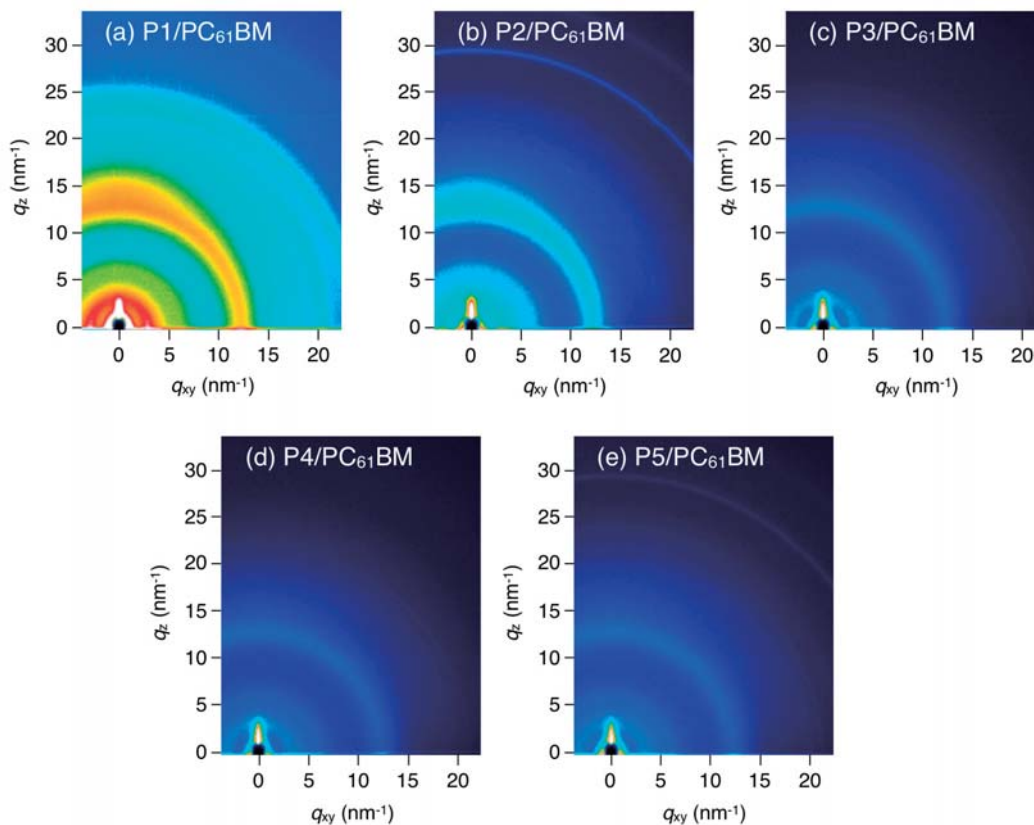


Fig.2. 2D-GIXD images of the polymer/ $PC_{61}BM$  blend films: P1 (a), P2 (b), P3 (c), P4 (d), and P5 (e).

面外方向に観測された  $12\text{--}18\text{ nm}^{-1}$  のブロードなピークをガウシアン関数によりピークフィッティングしたところ、 $\text{PC}_{61}\text{BM}$  に由来するピーク ( $q_z = 13.8\text{ nm}^{-1}$ ) とポリマーの  $\pi\text{-}\pi$  スタッキング間隔に由来するピーク ( $q_z = 16.0\text{ nm}^{-1}$ ) に分離できることが分かった。ポリマーの  $\pi\text{-}\pi$  スタッキング間隔に由来するピーク強度は、*p*-フルオロフェニル基の導入率が高くなるにつれ減衰し、P4 及び P5 ではほとんどピークとして認識されなかった。また、 $\pi\text{-}\pi$  スタッキングに由来するピークは、面内方向では観測されていないことから、TT-F 含有率の低いポリマーほど、基板に対して Face-on 配向を示すことが分かった。別実験で、混合薄膜のホール移動度 ( $\mu_h$ ) を空間電荷制限電流法により算出したところ、結晶性が高く、Face-on 配向しているポリマー (P1–P3) がより高い  $\mu_h$  値を示すという結果が得られている。

以上の結果から、TT-F 含有率の増加とともに  $J_{\text{SC}}$  値、FF 値が変化した理由として以下の2点が考えられ、「相溶性(電荷分離界面)」と「Face-on 配向性(ホール移動度)」の双方の適度なバランスを有していた P3 及び P4 (TT-F 含有率: 50%, 75%) が他のポリマーよりも高い PCE 示したと考えられる。

- TT-F 含有率の増加に伴いポリマーと  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  の相溶性が向上することで電荷分離界面が増加し、 $J_{\text{SC}}$  値、FF 値の向上に寄与。
- TT-F 含有率の低下に伴いポリマー/ $\text{PC}_{61}\text{BM}$  混合薄膜の結晶性が向上することでホール移動度が増加し、 $J_{\text{SC}}$  値、FF 値の向上に寄与。

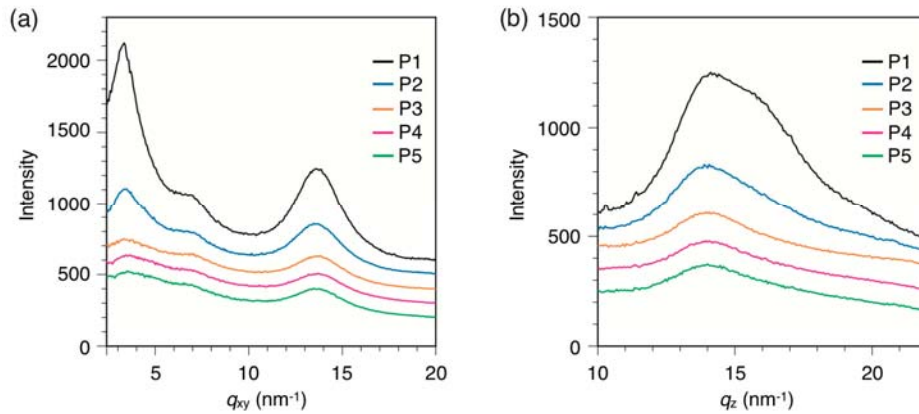


Fig.3. In-plane (a) and out-of-plane (b) line-cut profiles of 2D-GIXD images of the polymer:  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  blend films.

参考文献：

- [1] H. Wu et al., *Nat. photonics*, **6**, 593 (2012).