

新規電子欠損型芳香環を有する高分子半導体の薄膜構造解析 Analysis of Thin-Film Structure in Semiconducting Polymers Based on a Novel Electron-Deficient Aromatic Core

森 裕樹^a, 浅沼 佑哉^b, 高橋 竜輔^b, 西原 康師^a, 尾坂 格^c
Hiroki Mori^a, Yuya Asanuma^b, Ryosuke Takahashi^b, Yasushi Nishihara^a, Itaru Osaka^c

^a岡山大学異分野基礎科学研究所, ^b岡山大学自然科学研究科, ^c広島大学工学研究院
^aRIIS, ^bGrad. Sch. Nat. Sci. and Tech., Okayama University, ^cHiroshima University

アブストラクト：

ITO/ZnO 基板上に作製した半導体ポリマー (PFBTzEAr-R) とフラーレン誘導体 (PC₆₁BM) の混合薄膜 (有機薄膜太陽電池) の微小角入射広角 X 線回折を行ったところ、ポリマー主鎖の構造が異なることで、ランダム配向から太陽電池に不利なエッジオン配向へと変化するほか、結晶性も大きく変化することが分かった。しかしながら、太陽電池特性とは良い相関が得られず、特性の差は相分離構造が支配的であることが明らかとなった。

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：

半導体ポリマーを用いた有機薄膜太陽電池 (OPV) は、軽量かつ柔軟なデバイスを低コスト、低エネルギープロセスにて作製できることから、次世代の再生可能エネルギーとして注目されている。これまでに高性能 OPV を達成するため、様々な新規 π 電子骨格が設計され、これらを導入したポリマーが合成されてきた。しかし、実用化に向けてはさらなる変換効率の改善が必要とされ、これを達成できる新たな材料の開発が必要不可欠である。最近われわれは、高性能材料開発のため、新たな拡張 π 電子系アクセプターである (E)-1,2-ビス (5,6-ジフルオロベンゾ [c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)エテン (FBTzE) 骨格を開発し、これらを主鎖に有する 3 種の新規半導体ポリマーを合成した (PFBTzEAr-R、図 1)。得られたポリマーは、いずれも 300-800 nm の範囲に広い吸収帯 (エネルギーギャップ: 1.6 eV) と -5.3~-5.4 eV と深い HOMO レベルを有する。これらと可溶性フラーレン誘導体である PC₆₁BM を用いた逆型 OPV 素子を作製したところ、FBTzE とターチオフェン (3T) あるいはクォーターチオフェン (4T) から成るポリマーにおいては、最大 2.7% と低い変換効率を示した。これに対し、FBTzE とチエノチオフェン (TT) から成るポリマーは、約 2 倍程度の変換効率 5.2% を示した。得られた特性の差は、薄膜構造がデバイス特性に大きく影響を与えていることが予想される。そこで、薄膜構造が特性に及ぼす影響を調査するため、微小角入射広角 X 線回折測定により、ZnO を塗布した ITO 基板上的 PFBTzEAr-R/PC₆₁BM 混合膜の構造解析をおこなった。

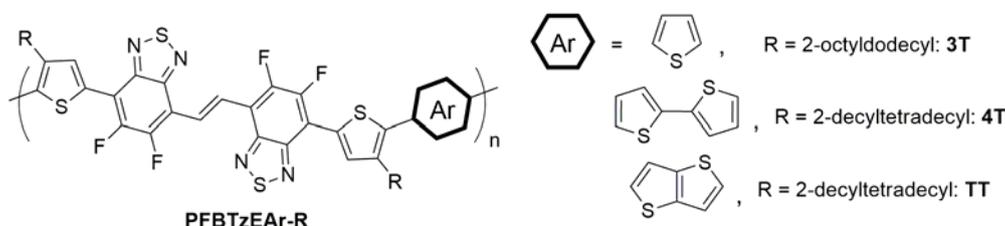


図 1. PFBTzEAr-R の構造

実験：

[試料] PFBTzEAr-R, PFBTzEAr-R/PC₆₁BM (重量比 1:1 または 1:2) 薄膜；基板 ITO/ZnO, 膜厚 100-150 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 1 秒とした。

結果および考察：

図 2 に ITO/ZnO 基板上(OPV 素子)に作製した **PFBTzEAr-R/PC₆₁BM** 薄膜(膜厚:約 130 nm) の二次元回折像を示す。まず、3T の回折像から、 q_z および q_{xy} の両軸にポリマー主鎖のラメラ構造および π - π スタックに対する回折がリング上に観測されたことから、3T はいずれもランダムに配向していることがわかった。しかしながら、回折強度が非常に低いことから、アモルファス様の薄膜を形成していることが分かる。これに対し、4T および TT は、 q_z 軸方向にラメラ構造に対する回折および q_{xy} 軸方向 π スタックに対する回折が観測されたことから、ポリマー主鎖が基板に対して垂直に配列したエッジオン配向を形成していることがわかった。OPV は基板に対して垂直方向に電流が流れるため、規則性のエッジオン配向は OPV に不適切な構造である。そのため、アモルファス様の薄膜を形成した 3T の混合膜は、4T および TT よりもキャリアの輸送および取り出しが有利だと考えられる。しかしながら、不適切な配向を形成したにもかかわらず、TT が最も高い変換効率を示した結果と一致しない。そのため、**PFBTzEAr-R** を用いた素子の太陽電池特性と薄膜構造とはよい相関がみられず、特性の差は他の要因が支配的であることが明らかである。詳細な混合薄膜の構造解析から、特性の差は 3T および 4T の混合薄膜では、大きな相分離構造を形成したのに対し、TT では適切な大きさから成る相分離構造により、効果的な電荷分離が生じたことに起因する。

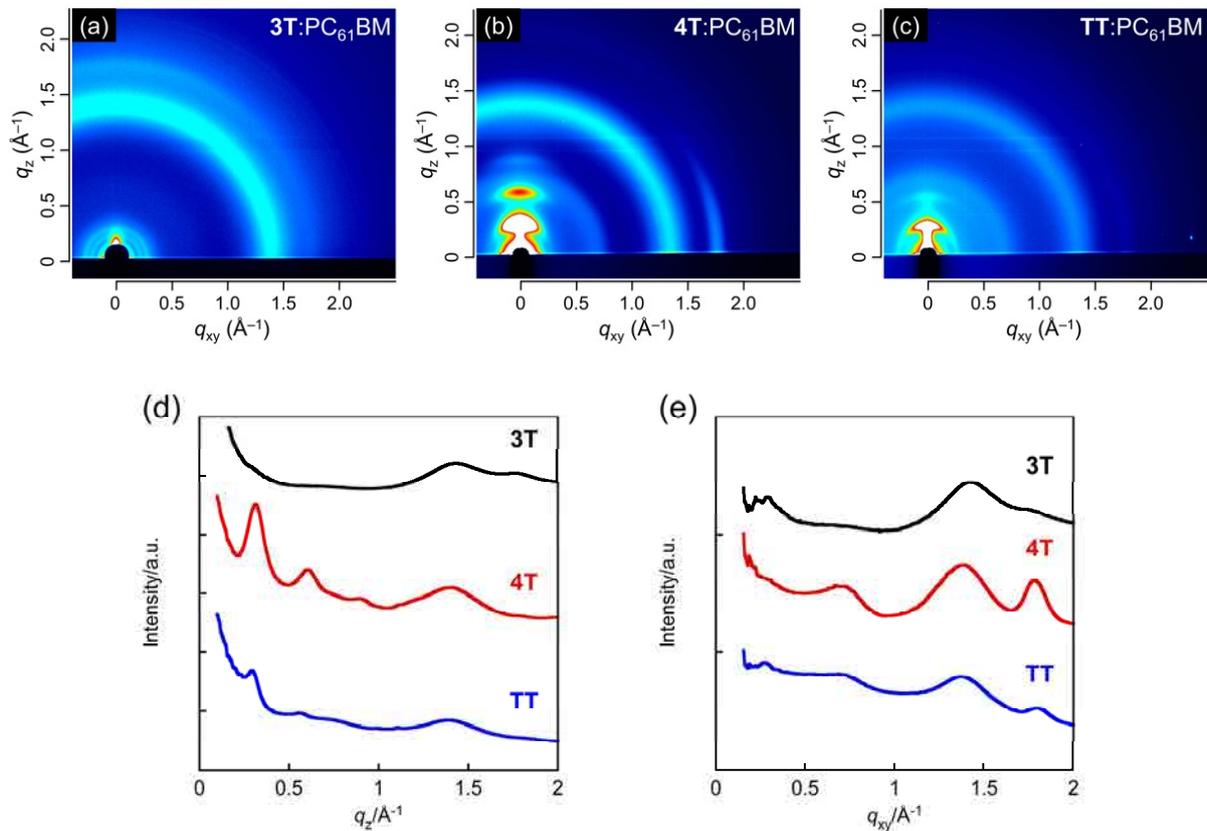


図 2. 測定した ITO/ZnO 基板上における **PFBTzEAr-R/PC₆₁BM** 混合膜の微小角入射広角 X 線回折パターン：(a) 3T、(b) 4T、および (c) TT. (d)面外および (e)面内方向の 1 次元プロファイル。

今後の課題：

得られた回折パターンから、**PFBTzEAr-R** の π スタック間距離を算出したところ、3.5-3.6 Å 程度の非常に短い値を示した。そのため、今後の課題として、可溶性側鎖やポリマー主鎖構造を最適化することにより、結晶性および分子配向を改善することでより高い変換効率の達成を目指す。