

## 半導体ポリマー薄膜の配向状態解析 Analysis of Molecular Ordering in Polymer Semiconductor Thin Films

齋藤 慎彦, 尾坂 格  
Masahiko Saito, Itaru Osaka

(国研)理化学研究所  
RIKEN

ジチエノチエノチオフェンビスイミドをビルディングブロックとする新規半導体ポリマーの薄膜構造を GIWAXS 測定にて解析し、有機薄膜太陽電池特性との相関関係を調査した。

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(GIWAXS)測定

### 背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池(OPV)は、従来の無機半導体技術ではなし得ない、超薄型、フレキシブル、大面積化を可能にする次世代技術として世界的に注目され、実用化を見据えて活発な研究開発が行われている[1]。また、OPV は簡便で低温な塗布プロセスにより作製できるため、低コスト化、低環境負荷技術という面でも注目度が高い。一方で、OPV のエネルギー変換効率は無機太陽電池(例えばシリコン系)のそれに比べて低く、変換効率向上が実用化に向け大きな課題である。OPV の光活性層には、半導体ポリマーとフラーレン誘導体(PCBM など)の混合薄膜が用いられる。半導体ポリマーと PCBM は相分離して界面を形成することで光吸収により電荷が生成され、それぞれの相内にて分子が規則正しく配列することで電荷が効率よく輸送される。これを実現する半導体ポリマーを開発することが、OPV の変換効率向上に繋がる[2]。

本課題では、拡張  $\pi$  電子系骨格であるジチエノチエノチオフェンビスイミド(TBI)をビルディングユニットとする半導体ポリマーを開発し、その結晶性や分子配向と OPV 特性について考察する。

### 実験：

ポリマー薄膜(約 200 nm)は、ITO ガラス基板の上に ZnO 薄膜(OPV の電子輸送層)を作製し、その上にポリマーのジクロロベンゼン溶液をスピコートすることにより作製した。また、ポリマー/PCBM 混合薄膜は、同様の基板を用いて、ポリマーと PCBM を重量比 1:1 のジクロロベンゼン溶液をスピコートすることで作製した。GIWAXS 測定は、エネルギーを 1 Å に調整した X 線(0.12°)を、ポリマー薄膜に照射し、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS 300K で検出した。

### 結果および考察：

ポリマーの構造と GIWAXS の結果をそれぞれ Fig.1 および Fig.2 に示す。ピチオフェンおよびピチアゾールを共重合ユニットとするポリマー(PTBI2T)は、低角領域にラメラ構造由来の回折が  $q_z$  方向、広角領域に  $\pi$  スタックに由来する回折が  $q_{xy}$  方向に見られたことから、ポリマー主鎖( $c$  軸)が基板垂直であるエッジオン配向をとることが分かった。また、 $\pi$  スタック間距離は約 3.5 Å と半導体ポリマーとしては短いことから、結晶性が高いことが分かった。さらに、TBI の基本ユニットであるピチオフェンイミド(BTI)を有するポリマー(PBTI2T)よりも結晶性が高いことも分かった。一方で、ピチオフェンにアルキル基を導入した PTBI2TR やチエノチオフェンを有する PTBITT は、低角領域のラメラ構造由来の回折が  $q_{xy}$ 、広角領域の  $\pi$  スタック構造由来の回折が  $q_z$  方向に見られたことから、 $c$  軸が基板平行であるフェイスオン配向をとることが分かった。このように、TBI を有するポリマーは結晶性が高い一方で、共重合ユニットにより分子配向が大きく異なることが分かった。また、PCBM との混合膜においても、同様の分子配向をとることが、GIWAXS の結果より明らかとなった。

これらのポリマーを用いて OPV 素子を作製したところ、エネルギー変換効率は、PTBI2T および PTBITT 素子では 2-5%程度であったが、PTBI2TR 素子では電流密度が多く向上し最大で 8%を

示した(Fig.3)。PTBI2TRは、OPV素子内の電荷輸送に有利なフェイスオン配向を有するため、その他のポリマー素子に比べて高い変換効率を示したと考えられる。

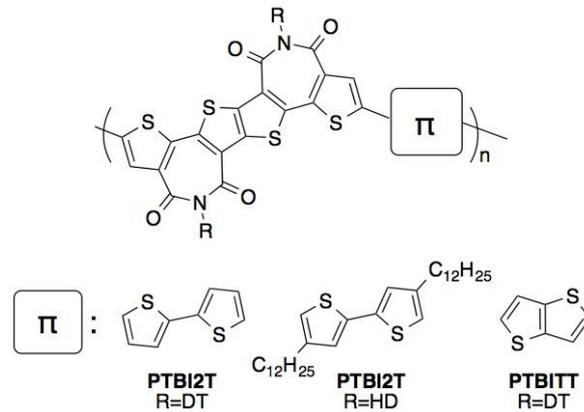


Fig.1. ジチエノチエノチオフェンビスイミドを有する半導体ポリマーの分子構造

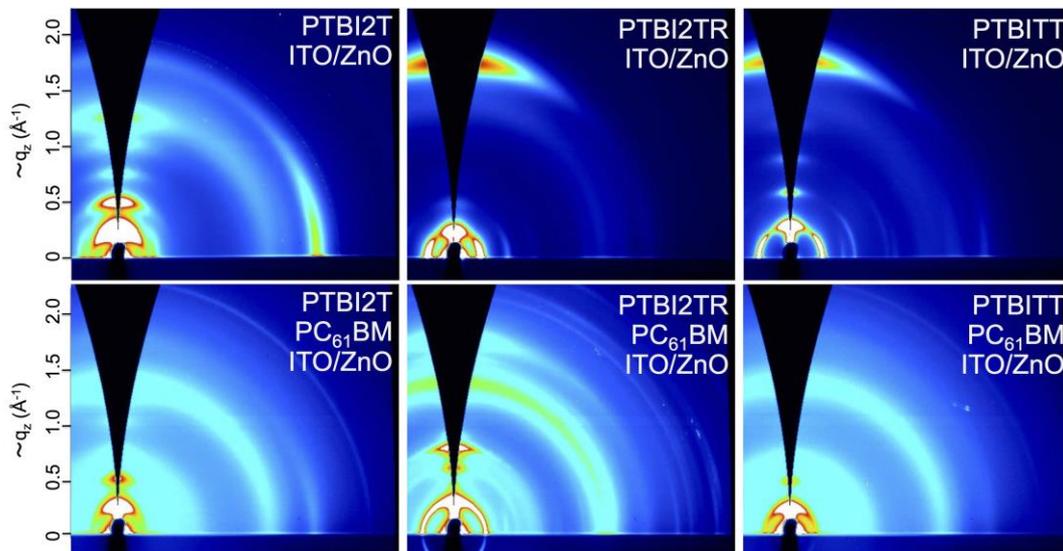


Fig.2. ポリマー単独膜(上)およびポリマー/PCBM混合膜(下)の2D-GIWAXSパターン

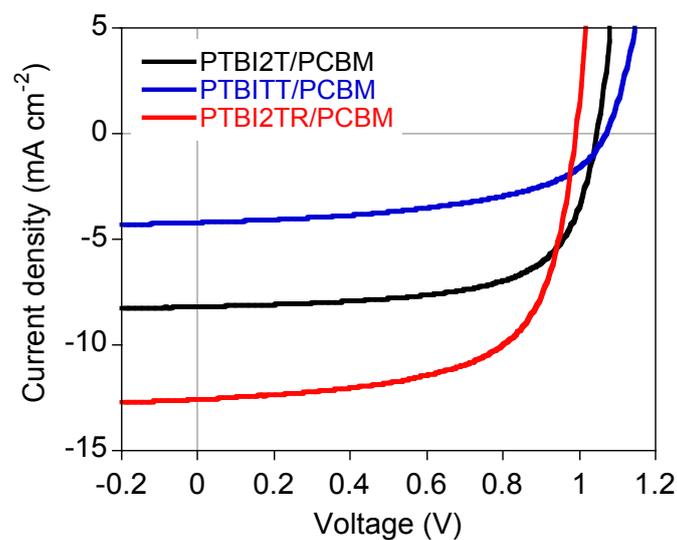


Fig.3. ジチエノチエノチオフェンビスイミド系ポリマーを用いたOPVの電流-電圧特性

**参考文献：**

- [1] 松尾豊 監修、有機薄膜太陽電池の研究最前線, シーエムシー出版(2012年).
- [2] I. Osaka, K. Takimiiya, *Polymer*, **59**, A1–A15 (2015).