

異なる側鎖および分子量を有する高分子半導体の薄膜構造解析と 有機太陽電池特性へ及ぼす影響

Analysis of Thin-Film Structure in Semiconducting Polymer with Different Side Chains and Molecular Weight and Effect on Solar Cell Performances

森 裕樹^a, 原 脩人^a, 兵頭 恵太^a, 遠山 亮太^a, 高橋 竜輔^a, 西永 周平^a, 西原 康師^a, 尾坂 格^b
Hiroki Mori^a, Shuto Hara^a, Keita Hyodo^a, Ryota Toyama^a, Ryosuke Takahashi^a, Shuhei Nishinaga^a,
Yasushi Nishihara^a, Itaru Osaka^b

^a岡山大学異分野基礎科学研究所, ^b(国研)理化学研究所

^aOkayama University, RIIS, ^bRIKEN

ITO/ZnO 基板上に作製した二種の異なる半導体ポリマー (12OD および 12OD-2) とフラーレン誘導体(PC₆₁BM) との混合薄膜 (有機太陽電池) について微小角入射 X 線回折をおこなったところ、可溶性側鎖の置換位置および分子量の違いによってポリマーの分子配向および結晶性が大きく変化し、作製した太陽電池の特性との良い相関が見られた。

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 (PSC) は、従来のシリコン太陽電池に代わる次世代の再生可能エネルギーとして注目されているが、変換効率が低い問題点のため、実用化には新たな材料の開発が必要不可欠である。以前われわれは、フェナントロジチオフェン (PDT) -イソインジゴ系半導体ポリマー (12OD、図 1) を開発し、可溶性フラーレン誘導体 (PC₆₁BM) と組み合わせた逆型太陽電池において 4.7% の変換効率を達成している [1]。しかしながら、12OD は比較的分子量が低いほか、立体反発が生じる位置に可溶性側鎖を導入しているため、結晶性が低い問題点があった。この問題を解決するため、最近われわれは、より分子量を高めた 12OD および立体反発を生じない位置に可溶性側鎖を導入したポリマー (12OD-2、図 1) の合成に成功した。得られた 12OD-2 は共平面性の向上により、低分子量 (L) および高分子量体 (H) のいずれも 12OD より強い分子間相互作用を有していた。しかしながら、作製した太陽電池はそれぞれ 2.4%、4.3% の変換効率を示し、いずれも 12OD より低い特性が得られた。また、12OD の高分子量体を用いた場合、さらに特性が向上し、5.9% の変換効率を達成した。そこで今回、可溶性側鎖の置換位置および分子量の違いが薄膜構造に及ぼす影響を調査することで、太陽電池特性との相関を明らかとする目的で、微小角入射広角 X 線回折測定により、ZnO を製膜した ITO 基板上における異なる分子量を持つ 12OD または 12OD-2 の PC₆₁BM 混合膜の構造解析をおこなった。

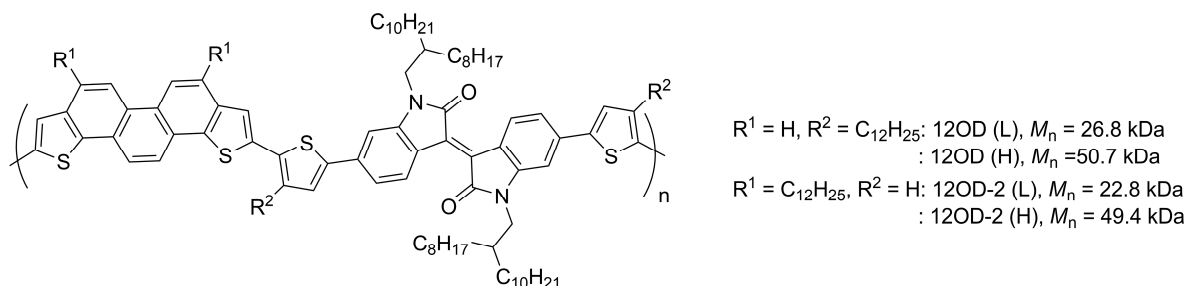


図 1. 12OD および 12OD-2 の構造

実験:

[試料] 12OD (L or H) or 12OD-2 (L or H)/PC₆₁BM (重量比 1:2) 薄膜; 基板 ITO/ZnO, 膜厚 100–200 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(c, d) に ITO/ZnO 基板上 (PSC 素子) に作製した 12OD-2 (L or H)/PC₆₁BM 薄膜 (膜厚：約 120 nm) の二次元回折像を示す。 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、12OD-2 はいずれもランダムに配向していることがわかった。このことから、分子量の増加による薄膜構造への影響はほとんどないことが明らかとなった。そのため、分子量の増加に伴い、変換効率が向上したのは、より適切な相分離構造を形成したことに起因する。一方、低分子量の 12OD と比較した場合 (図 2a)、12OD-2 はいずれも強い回折強度が得られていることから、期待通り結晶性が増加したことがわかった。また、方位角スキャンの積分強度比から算出した太陽電池に適した face-on 配向の割合は、いずれも 34% と 12OD よりも高い割合を示した (28%)。しかしながら、より有利な薄膜構造を形成したにもかかわらず、12OD よりも低い変換効率を示したのは、高分子量体においても 2 倍程度大きな表面粗さが見られたことから、不適切な相分離構造を形成したためであると考えている。これは、立体反発が生じない位置に可溶性側鎖を導入したことによって、非常に強い凝集力を持つため、PC₆₁BM との相溶性が悪くなったことに起因している。

これに対して、12OD は高分子量化に伴い、 q_z 軸方向に π - π スタック、 q_{xy} 軸方向にラメラ構造の回折が観測されたことから、太陽電池に有利な face-on 配向を形成したことがわかった。また、方位角スキャンから算出した face-on 比は 51% であり、face-on 支配的であることが明らかである。この PSC に適した face-on 配向により、キャリアの輸送および取り出しの効率が向上し、その結果、高い短絡電流密度および 5.9% までの変換効率を示したと考えられる。

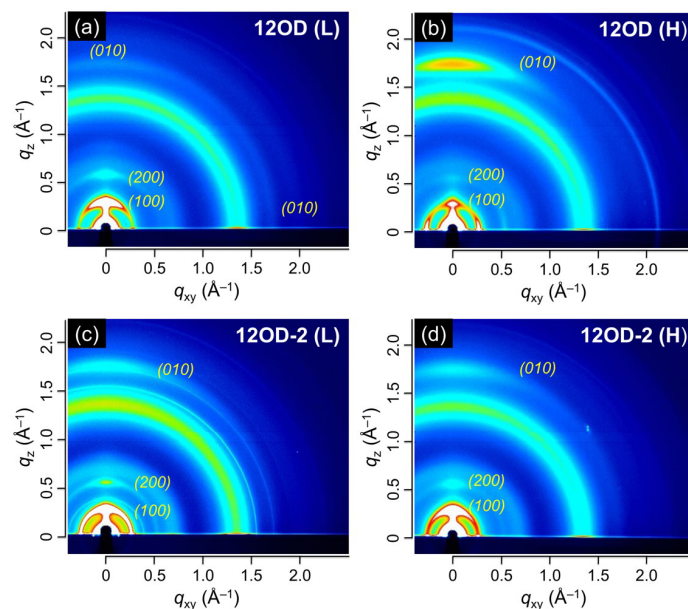


図 2. 測定した ITO/ZnO 基板上におけるポリマー/PC₆₁BM 混合膜の微小角入射広角 X 線回折パターン: (a) 低分子量および (b) 高分子量体の 12OD、および (c) 低分子量および (d) 高分子量体の 12OD-2.

参考文献：

- [1] S. Nishinaga, H. Mori, Y. Nishihara, *Macromolecules* **48**, 2875 (2015).