

半導体ポリマー薄膜の配向解析と有機薄膜太陽電池の相関関係 Analysis of relationship of molecular ordering in polymer semiconductor thin films and organic photovoltaic properties

斎藤 慎彦^a, 尾坂 格^b
Masahiko Saito^a, Itaru Osaka^b

^a(国研)理化学研究所
^aRIKEN

ナフトビスチアジアゾールをビルディングブロックとする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および太陽電池素子の熱耐久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、超薄型、フレキシブル、大面積化が可能な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。一方で、OPV のエネルギー変換効率や素子の耐久性は無機太陽電池 (例えばシリコン系) のそれに比べて低く、変換効率と耐久性の向上が実用化に向け大きな課題である[1]。OPV の光活性層には、半導体ポリマーとフラレン誘導体 (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]。一方、OPV の実用化に向けては耐久性の向上も重要な課題である。素子劣化の主な因子として光や水分、酸素、熱などが挙げられる。光や水分、酸素による影響は、素子を封止することで対処出来るが、熱による影響は防ぐべく手段がなく、光活性層 (材料) そのものの耐熱性を向上させる以外に方法はない。つまり、加熱下における光活性層の構造変化を調べることは、耐熱性の高い材料を開発する上で極めて重要である[3]。

そこで、本課題では、拡張 π 電子系骨格であるナフトビスチアジアゾール (NTz) をビルディングユニットとする種々の半導体ポリマーの PCBM との薄膜について、加熱前後の構造変化を微小角入射 X 線回折にて評価し、OPV 素子の特性との相関関係について調査する。

実験：

ポリマー薄膜 (約 200 nm) は、ITO 基板上にポリマーのジクロロベンゼン溶液をスピンコートすることにより作製した。エネルギーを 1Å 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 PILATUS300K で検出した。

結果および考察：

結果

ポリマーの分子構造を図 1 に、ポリマー/PCBM 薄膜の 2 次元 X 線回折像から抽出した面外 (q_z) 方向プロファイルより算出したポリマーのラメラ距離 (d_{Lammela}) および π スタック間距離 ($d_{\pi-\pi}$) の 85°C 加熱による経時変化を図 2 に示す。PNTz3T および PNTzTT は加熱後に、 d_{Lammela} および $d_{\pi-\pi}$ ともに変化はほとんど見られなかったが、PNTz4T および PNTz5T、PNNT は加熱後に d_{Lammela} が 1–2Å、 $d_{\pi-\pi}$ が 0.5Å 程度広がっており、加熱によってポリマーに構造変化が起きていることが明らかとなった。図 3 に、これらのポリマーを用いた OPV 素子の変換効率 (PCE) の、不活性ガス雰囲気下、85°C 加熱による経時変化を示す。PNTz3T および PNTzTT は初期効率から 500 時間加熱後の PCE の低下率は 1% 低下および 2% 増加とほとんど変化が無かったが、PNTz4T および PNTz5T、PNNT は 17%、29%、15% 低下と大きく低下した。この PCE の低下は薄膜の構造変化に起因する

可能性が高い。現在、薄膜のキャリア輸送特性を評価中であり、薄膜構造（結晶性）変化および OPV 特性の熱劣化との相関関係を慎重に調査する予定である。

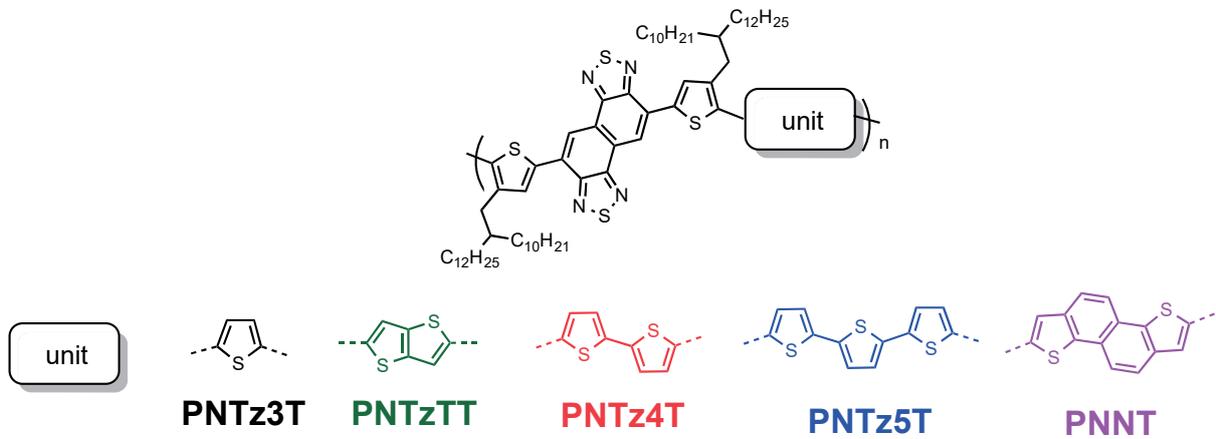


図1. ナフトビスチアジアゾール骨格を有する半導体ポリマーの分子構造

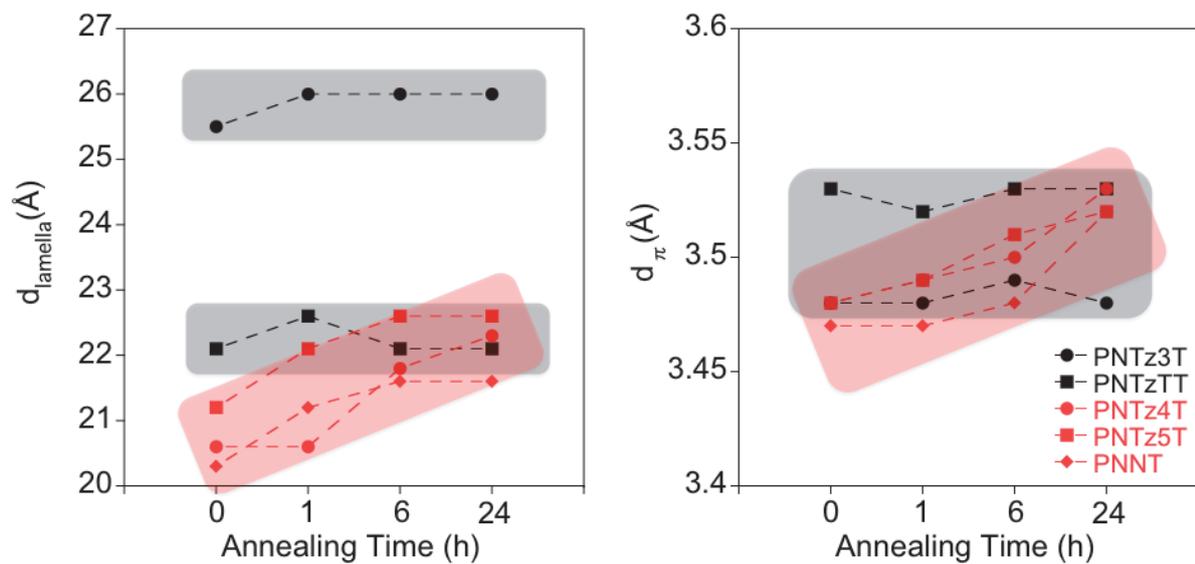


図2. ナフトビスチアジアゾール骨格を有する半導体ポリマーと PCBM にブレンド薄膜の 2 次元 X 線回折像の面外 (q_z) 方向を抽出したプロファイルから見積もったラメラ距離 (d_{lamella}) および π スタック間距離 ($d_{\pi-\pi}$) の 85°C 加熱による経時変化

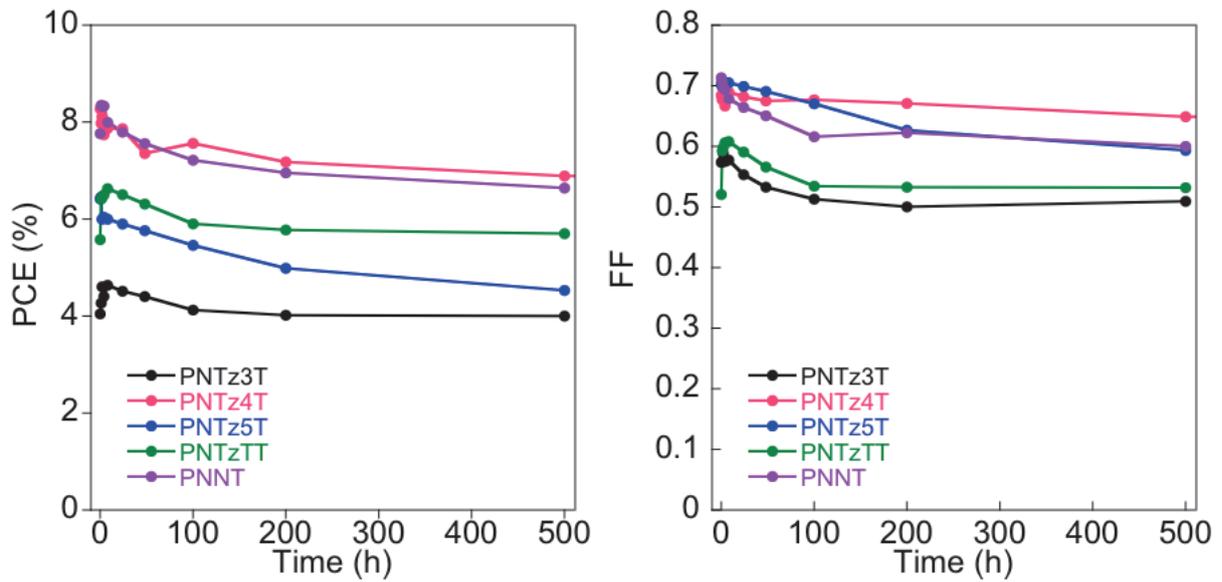


図 3. ナフトビスチアジアゾール骨格を有する半導体ポリマーを用いた OPV 素子の変換効率(PCE)の 85°C 加熱による経時変化

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).
- [3] M. Saito, I. Osaka, Y. Suzuki, K. Takimiiya, T. Okabe, S. Ikeda, T. Asano, Scientific reports, 5, 14202 (2015).