

## 非フラーレン型太陽電池における高分子半導体の薄膜構造解析 Analysis of Thin-Film Structure of Semiconducting Polymers in Non-Fullerene Organic Solar Cells

森 裕樹<sup>a</sup>, 渡部 将也<sup>b</sup>, 西原 康師<sup>a</sup>, 尾坂 格<sup>c</sup>  
Hiroki Mori<sup>a</sup>, Masaya Watanabe<sup>b</sup>, Yasushi Nishihara<sup>a</sup>, Itaru Osaka<sup>c</sup>

<sup>a</sup>岡山大学異分野基礎科学研究所, <sup>b</sup>岡山大学自然科学研究科, <sup>c</sup>広島大学工学研究院  
<sup>a</sup>RIIS, <sup>b</sup>Grad. Sch. Nat. Sci. and Tech., Okayama University, <sup>c</sup>Hiroshima University

ITO/ZnO 基板上に作製した半導体ポリマー(**P-PDT-DFBT-8HD**)と低バンドギャップ低分子系 n 型半導体 (**IT-4F**) 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、熱アニール処理や溶媒添加剤などの最適化前後で、太陽電池に有利なフェイスオン配向の割合が増加するほか、結晶性も大きく向上することが分かった。これらの結果は、作製した太陽電池素子と良い相関が得られた。

**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:

近年、高価なフラーレンを用いない非フラーレン型有機薄膜太陽電池(OPV)が目覚ましい発展を遂げている。これまでに様々な材料が開発されてきており、優れた広いバンドギャップを持つ p 型半導体ポリマーと低バンドギャップ n 型半導体の開発によって、非常に高い変換効率(PCE)が達成されている。このように、非フラーレン型 OPV の高性能化に向けては、適切なエネルギーレベルを有する p 型半導体ポリマーと n 型半導体を同時に開発することが極めて重要である。最近われわれは、フェナントロジチオフェン(PDT)とジフルオロベンゾチアジアゾール(DFBT)から成る新規 p 型半導体ポリマー(**P-PDTDFBT-8HD**, 図 1)を開発してきた [1]。このポリマーは、OPV に有利とされる face-on 配向を形成したほか、-5.4 eV 程度の深い HOMO レベルを示すため、PC<sub>61</sub>BM を n 型半導体として用いた OPV 素子において最大で 6.6% の PCE を達成した。しかしながら、これらのポリマーは 700nm 付近までしか吸収が拡張していないため、短絡電流密度が低い問題点があった。そこで本研究では、さらなる光電変換効率の改善を目的に、優れた特性を示す低バンドギャップ n 型半導体である **IT-4F** (図 1) と組み合わせた非フラーレン型 OPV へと応用した。その結果、最適化をおこなっていない素子では 6.1%、熱アニール処理や溶媒添加剤などの最適化によって PCE は 8.4% まで向上した。最適化によって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 基板上の **P-PDTDFBT-8HD/IT-4F** 混合膜の構造解析をおこなった。

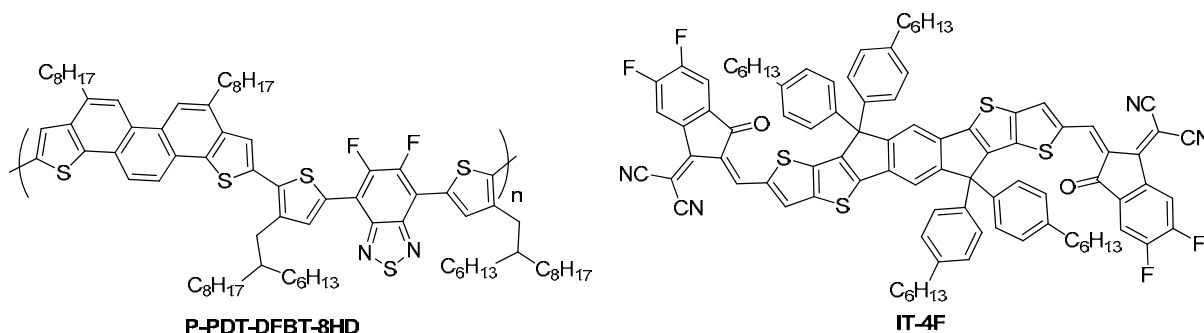


図 1. **P-PDT-DFBT-8HD** および **IT-4F** の構造

## 実験：

【試料】 P-PDT-DFBT-8HD/IT-4F(重量比 1:1)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面角未満の  $0.12^\circ$  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 300 K 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 P-PDT-DFBT-8HD/IT-4F 薄膜(膜厚：約 130 nm)の二次元回折像を示す。まず、熱アニール処理および溶媒添加剤などの最適化をおこなっていない薄膜の回折像から、 $q_z$  および  $q_{xy}$  の両軸にポリマー主鎖のラメラ構造および  $\pi$ - $\pi$  スタックに対する回折が円弧上に観測された。また、算出したラメラ間距離および  $\pi$  スタック間距離がポリマー由来の値と一致することから、P-PDT-DFBT-8HD はフェイスオン配向を形成していることがわかった。これに対し、クロロベンゼンに 0.5vol% の 1,8-ジヨードオクタンを添加した溶液からスピコートすることで作製した薄膜を  $150^\circ\text{C}$  で熱アニール処理を 30 分間おこなった素子では、最適化前の薄膜と同様の回折が得られたが、回折強度が著しく向上した。さらに、ラメラ構造に対する回折の方位角スキャンから算出したフェイスオン配向の割合を算出したところ、最適化によってフェイスオン配向の割合が 55% から 68% と大きく向上した。これらの結果から、添加剤を加え、熱アニール処理を施すことで P-PDT-DFBT-8HD の結晶性が増大し、よりフェイスオン配向の割合が増加したことが分かる。これにより、キャリアの輸送および取り出しが有利となり、短絡電流密度とフィルファクターの向上、すなわち変換効率が向上したと考えられる。

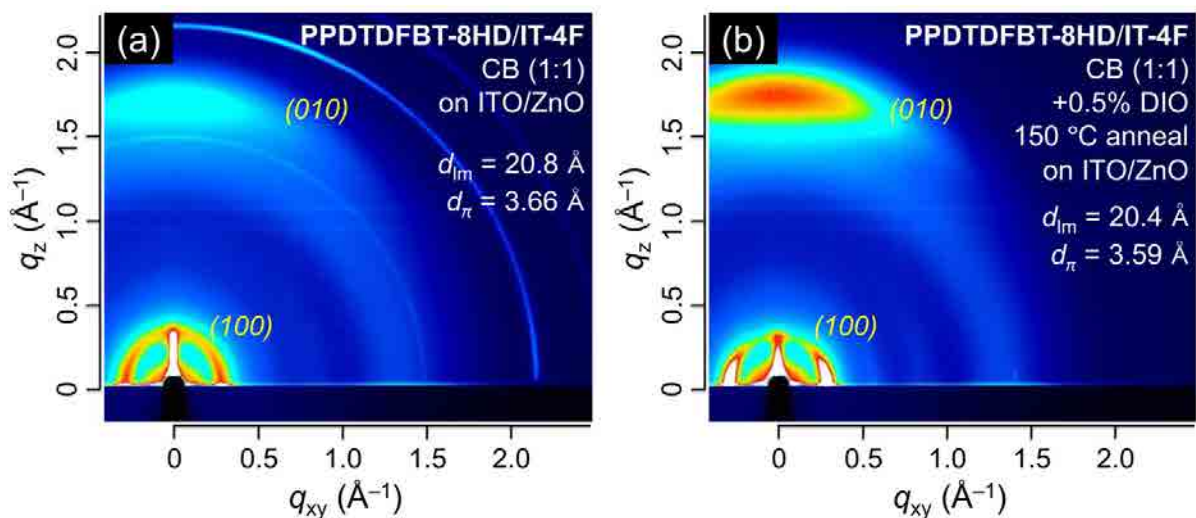


図 2. 測定した ITO/ZnO 基板上における P-PDT-DFBT-8HD/IT-4F 混合膜の微小角入射広角 X 線回折パターン：(a)最適化前および (b)最適化後。

## 今後の課題：

P-PDT-DFBT-8HD/IT-4F 系太陽電池素子は順次最適化をおこなっている段階であり、より変換効率が向上する可能性がある。今後の課題として、用いる p 型半導体ポリマーと低分子系 n 型半導体の混合比の最適化のほか、熱アニール処理の温度依存性や処理時間の最適化、最適な溶媒添加剤の添加量などの調査をおこない、より高い変換効率の達成を目指す。さらに、これらの最適化によって薄膜構造がどのように変化するかを調査し、より詳細な薄膜構造—太陽電池特性の相

関を明らかとする。

**参考文献：**

- [1] H. Mori, R. Takahashi, K. Hyodo, S. Nishinaga, Y. Sawanaka, Y. Nishihara, *Macromolecules* **51**, 1357 (2018).