

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

佐伯 昭紀^a, 井出 茉里奈^a, 嶋田 佳幾^a, 小金澤 智之^b, 尾坂 格^c
Akinori Saeki^a, Marina Ide^a, Yoshiki Shimata^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Itaru Osaka^c

^a(国大)大阪大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c(国)理化学研究所
^aOsaka Univ., ^bJASRI, ^cRIKEN

イソインディゴ共役分子とチエノイソインディゴ共役分子の両者を非対称に連結したベンゾチエノイソインディゴ分子を鍵とする低バンドギャップ半導体ポリマーの薄膜構造をGIWAXS測定にて解析し、光学特性や有機デバイス性能との相関関係を調査した。特にポリマー単膜の空間電荷制限電流ホール移動度とフラーレン誘導体との混合膜太陽電池性能について詳しく検討した。

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：

高分子半導体は柔軟性や軽量という特徴を持ち、印刷技術で大面積のデバイス作製が可能であることから太陽電池をはじめとする電気デバイスの分野で注目されている。比較的強い電子受容性基イソインディゴ(IDG)の交互共重合体は、有機薄膜太陽電池(OPV)で7.3%程度の高い光電変換効率が報告されている[1]。さらに、我々は近年、IDGのフェニル環をチオフェン環に置換したチエノイソインディゴ(TIDG)では平面性と電子受容性が向上し、高分子鎖の電子状態やスタッキングが大きく変化することを報告した[2]。しかし、TIDG高分子は汎用的な有機溶媒に対する溶解性が低いこと、また近赤外吸収特性に関連すると考えられる短い励起子寿命等が原因で変換効率は1%程度に留まっていた[3]。そこでIDGとTIDGの双方を取り入れたベンゾチエノイソインディゴ(BTIDG、Fig. 1)を新たに合成し、基礎物性評価と太陽電池測定を行った後、今回GIWAXS評価を行った[4]。BTIDGはIDGとTIDGの中間の電子受容性を示し、さらに非対称な分子構造により共重合体の溶解性を飛躍的に向上させ、高度なポリマー配向制御を試みた。

実験：

ポリマーなしポリマー：可溶性フラーレン(PCBM)混合薄膜(約50–500 nm)は、石英基板ないしガラス/ITO/ZnO基板上に溶液をスピコートないしドロップキャストすることにより作製した。波長を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PILATUS300Kで検出した。

結果および考察：

ポリマー単膜の2次元X線回折像をFig.2に示す。この結果から、特にBT2では高いface-on配向を取っていることが確認できた。他のTT1、TT2、BT1でもランダムないしface-on配向の回折像が得られ、電子供与性基と受容性基の間にチオフェンを二つ導入したTT2(80%)とBT2(95%)で高いface-on配向が確認された。また、BTと組み合わせた共重合体はTTよりもface-on配向が強い傾向が見られた。しかし、PC₆₁BMと混合すると全てのBTIDG共重合体においてface-on配向の割合が10–20%程度低下し、BT2では75%まで低下した(Fig.3)。

一方、電子吸収スペクトルと光電子収量測定結果から見積もったBTIDG共重合体のHOMO準位は–5.35–5.50 eV、バンドギャップは1.41–1.52 eVであった。SCLC移動度測定では、BT2の単一膜で最も高いホール移動度 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。したがって、ポリマー単膜のホール移動度はface-on配向性が高いほど向上していることが分かった。しかし、可溶性フラーレン(PC₆₁BM)との混合膜ではホール移動度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に1桁減少し、フラーレンがポリマーの配向を乱していることを示している。

有機薄膜太陽電池の特性評価を行ったところ、BT2:PC₆₁BM=1:2で光電変換効率(PCE)3.7%を達成した。TT1では0.60%と低くなったが、TT2とBT1は共に3.2%の変換効率が得られた。さらに、

BT2 と可溶性高次フラーレン(PC₇₁BM)の混合膜では短絡電流密度 J_{sc} が増加し、PCE は 4.2%まで向上した。別途測定した外部量子効率スペクトルから、 J_{sc} の増加は 500 nm 付近で PC₇₁BM の吸収が増えたことで説明できる。今後の性能向上には、PCBM 混合後の face-on 配向の割合の低下を抑制することと、電圧ロス小さくすることが鍵である。

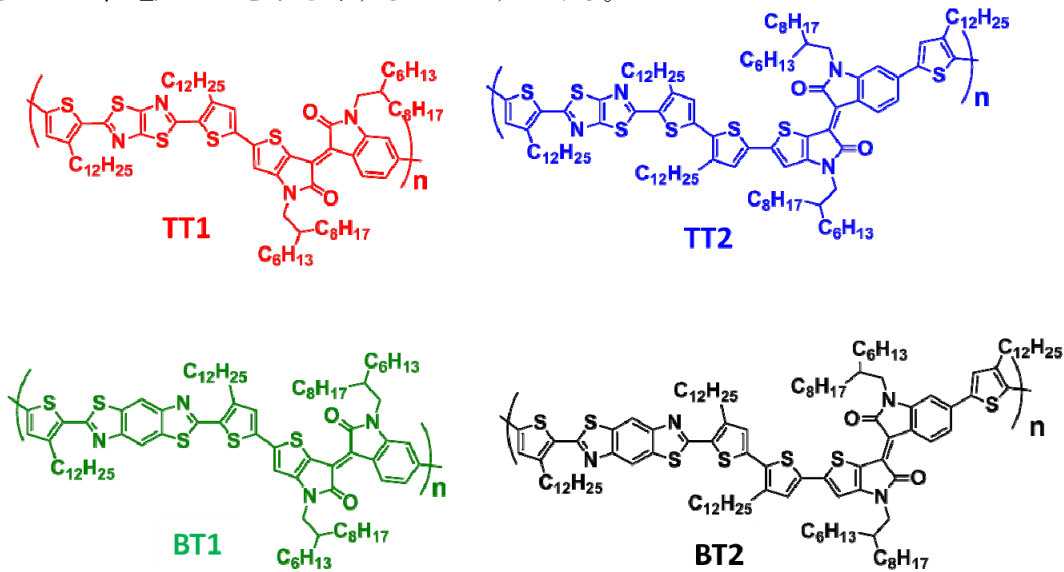


Fig.1. ポリマーの構造式

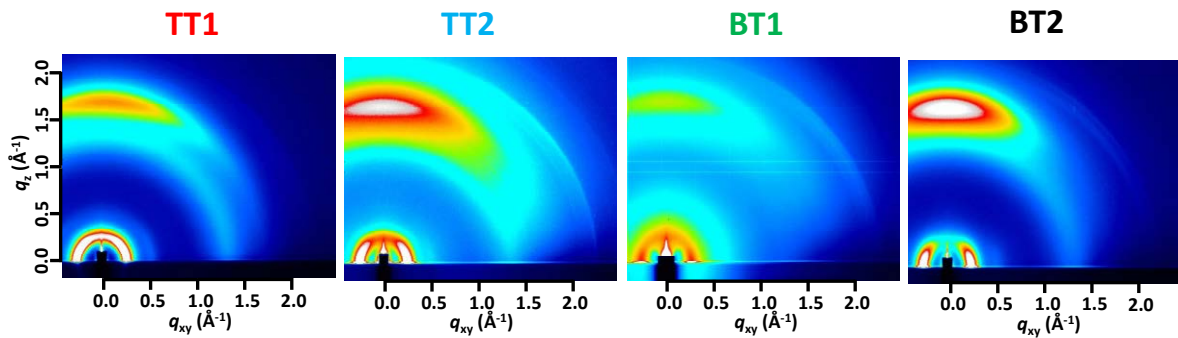


Fig.2. ポリマー単膜(spin-coat)の GIWAXS 像

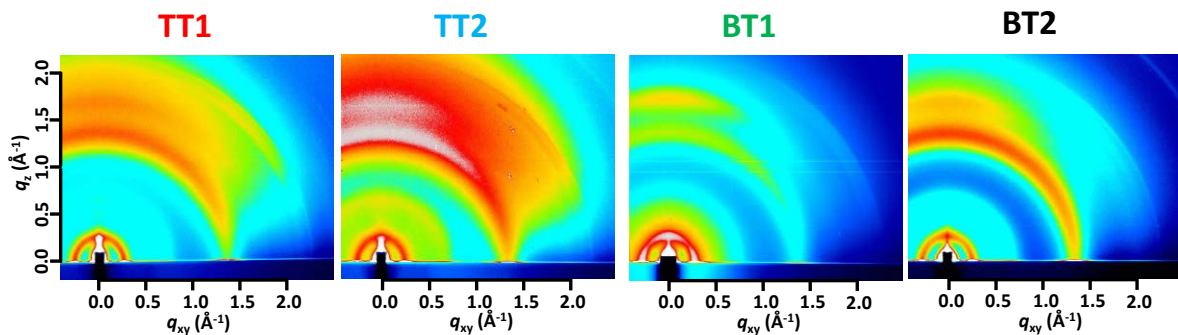


Fig.3. ポリマー : PC₆₁BM 混合膜(spin-coat)の GIWAXS 像

参考文献 :

- [1] Z. Ma et al., *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301455 (2014).
- [2] Y. Koizumi et al., *Polym. Chem.* **4**, 484 (2013).
- [3] M. Ide et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 26859 (2013).
- [4] M. Ide et al., *J. Mater. Chem.* **3**, 21578 (2013).