

高効率ペロブスカイト太陽電池のための半導体薄膜材料の配向状態解析 Orientation Analysis of Semiconductor Materials in Thin Films toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells

脇岡 正幸, 徐 凱, 若宮 淳志, 小澤 文幸
Masayuki Wakioka, Kai Xu, Atsushi Wakamiya, Fumiyuki Ozawa

京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University

本研究では、チアゾール縮環ベンゾチアジアゾール(TBT)を核とし、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT, 繰り返し単位: n)を枝とする T 字形 π 共役分子 (**T-4** ($n = 4$), **T-10** ($n \sim 10$), **T-20** ($n \sim 20$)) を設計・合成し、その基板上での分子配向を 2D-GIXD により調べた。その結果、直線形 P3HT の場合とは異なり、**T-10** および **T-20** は face-on 配向していることが明らかとなった。

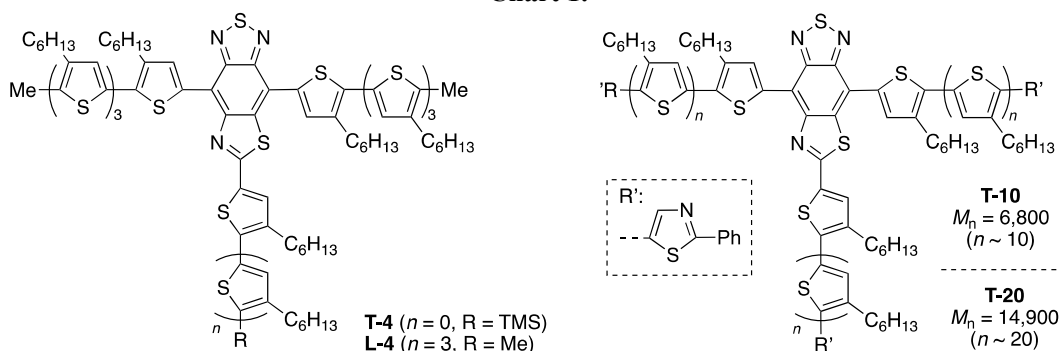
キーワード： 有機半導体材料、分子配向、2D-GIXD、有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池

背景と研究目的：

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)などの π 共役分子は、溶液法により容易に薄膜を形成することから、半導体材料として、有機薄膜太陽電池(OPV)やペロブスカイト太陽電池(PSC)等への応用が期待されている。半導体として最も基本的かつ重要な電荷輸送特性を高めるためには、電荷の流れに合わせて π 共役分子を配向させる必要がある。すなわち、OPV や PSC においては、基板に対して平行に配向 (face-on 配向) させ、垂直方向の電荷移動を促進する必要がある。これまでに face-on 配向する π 共役分子は数多く報告されているが、配向を制御するための指導原理は未だ確立されていない [1]。

本研究では、face-on 配向を誘起する π 共役分子として、チアゾール縮環ベンゾチアジアゾール(TBT)を核とし [2-4]、P3HT(繰り返し単位: n)を側鎖骨格にもつ T 字形 π 共役分子 (**T-4** ($n = 4$), **T-10** ($n \sim 10$), **T-20** ($n \sim 20$))を設計・合成し、その基板上での分子配向を 2D-GIXD により調べた (Chart 1)。TBT 骨格は分子内 S...N 相互作用により高い平面性を示すとともに、T 字形の π 共役連結骨格として機能する (Chart 1)。一方、P3HT は、ヘキシル基の自己組織化により高い平面性を示す [5]。これらを組合せることにより平面性に優れた T 字形分子が構築されることを期待した。また、その幾何構造により、基板に対して垂直に配向する edge-on 配向が抑制され、結果的に face-on 配向が誘起されることを期待した。

Chart 1.



実験：

二次元検出器 (PILATUS300K) を用いた微小角入射法による半導体材料の薄膜の X 線回折測定を行った。具体的には、二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単

色 X 線を 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線の波長は 1 Å (12.4 keV) とした。また、試料から検出カメラまでの距離は 174.8 mm とした。測定には多軸回折装置 (HUBER 社製) を使い、試料への X 線入射角は、半導体膜の全体に効率的に照射するため、全反射臨界角未満の 0.12° とした。

ITO 基板の上に、T 字形 π 共役分子 (**T-4**, **T-10**, **T-20**) と TBT 骨格を有する直線形分子 **L-4** ($n = 4$) をそれぞれスピコート法により製膜した。また、これらをホットプレート上で加熱 (200 °C) したサンプルも作製した。これらのサンプルについて、X 線回折測定を行った (Figure 1)。

結果および考察：

Figure 1 に 2D-GIXD 解析の結果を示す。直線形の **L-4** は、TBT 骨格をもたない P3HT と同様に、面外方向にラメラ構造、面内方向に π スタック由来の回折ピークを示したことから、edge-on 配向していることがわかった (Figure 1a)。また、T 字形化合物のうち、**T-4** は π スタック由来の回折ピークを示さなかった (Figure 1b)。一方で、より長い側鎖骨格をもつ **T-10** と **T-20** は、面内方向にラメラ構造、面外方向に π スタック由来の回折ピークを示したことから、face-on 配向していることがわかった (Figures 1c, 1d)。また、**T-20** の方がその回折ピークの強度は強く、face-on 配向しやすいことが示唆された。この傾向は、加熱後のサンプルにおいてより顕著に認められた (Figure 2)。すなわち、**T-20** については、 π スタック由来の回折ピークの強度が高くなったのに対し、**T-10** については、face-on 配向由来のピークが消失し、代わりに edge-on 配向由来のピークが現れた。**T-20** の場合においても、edge-on 配向由来のピークがわずかに認められたが、これは **T-10** の場合と同様に、低分子成分の寄与によるものであると考えられる。以上のように、長鎖の P3HT を有する T 字形分子は face-on 配向を取りやすいことがわかった。

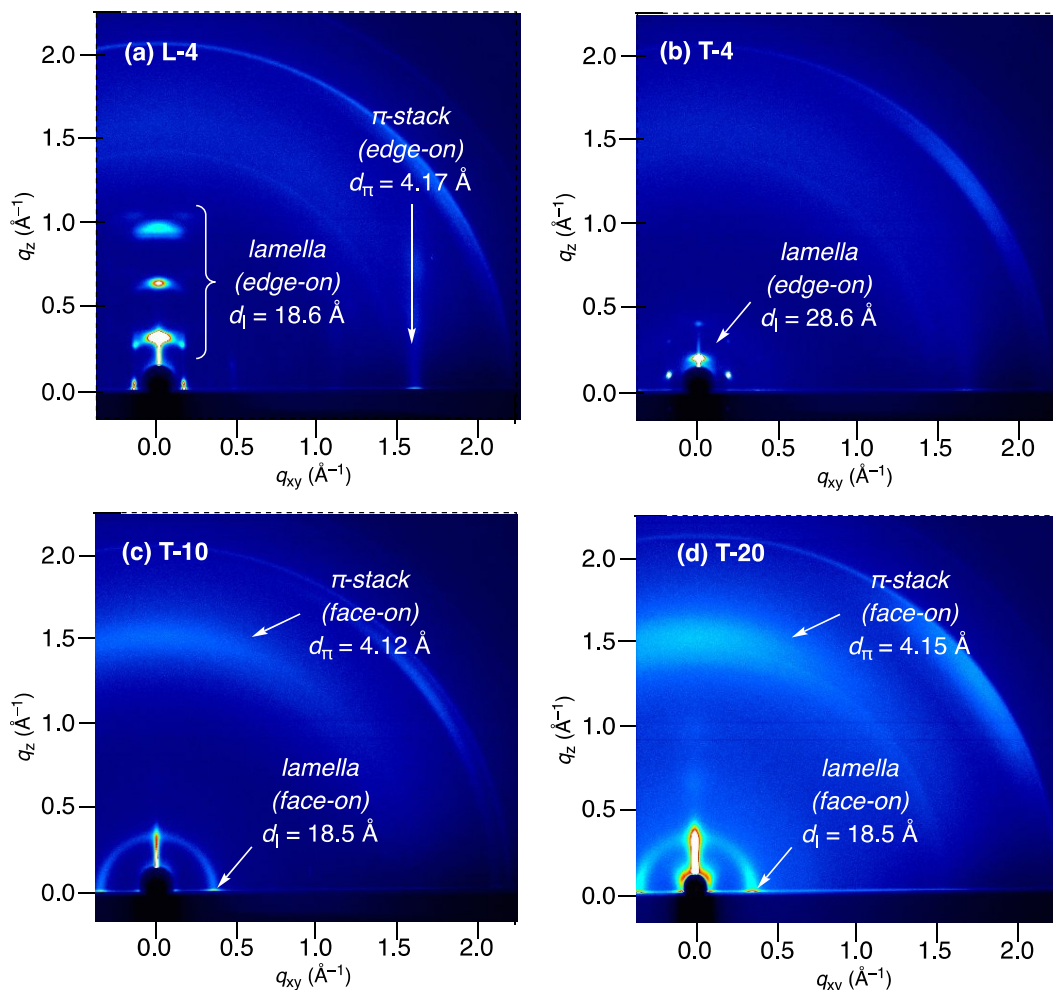


Figure 1. 2D-GIXD patterns of **L-4** (a), **T-4** (b), **T-10** (c), and **T-20** (d) in thin film spin-coated on ITO substrates without annealing.

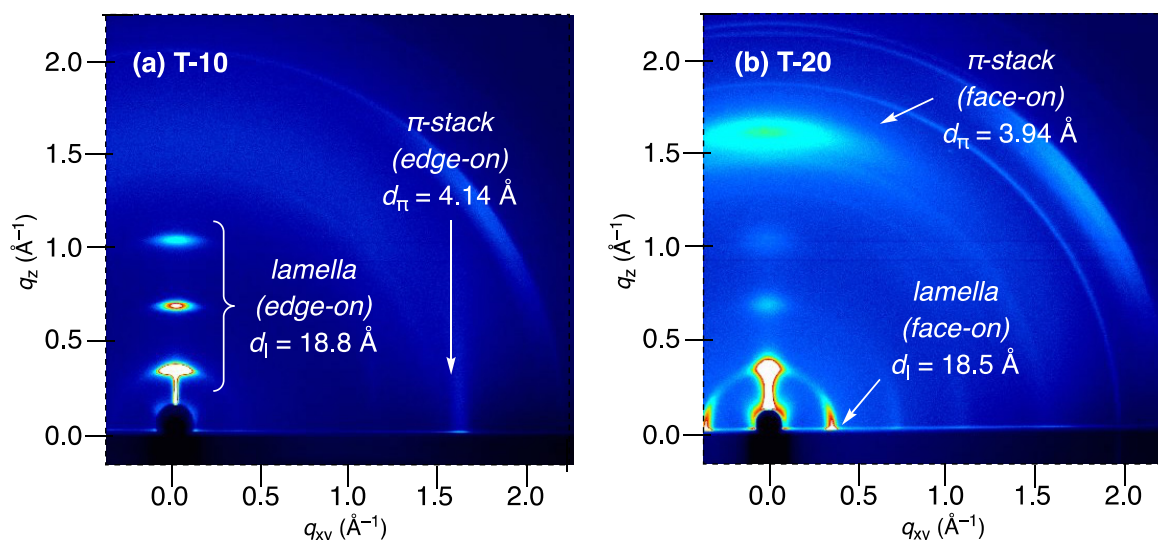


Figure 2. 2D-GIXD patterns of **T-10** (a) and **T-20** (b) in thin film spin-coated on ITO substrates with annealing at 200 °C for 30 min.

今後の課題：

本研究により、 π 共役ポリマーの形状を変えることにより、その薄膜状態における配向は大きく変化することがわかった。すなわち、 π 共役ポリマーの形状を制御することにより、配向を制御できることがわかった。本手法を用いて、薄膜状態での配向状態の制御を志向しながらより優れた電荷輸送特性を示す有機半導体材料を開発することで、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト太陽電池のさらなる高効率化が実現できるものと期待できる。

参考文献：

- [1] I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **26**, 331 (2014).
- [2] M. Satou, K. Uchinaga, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Lett.* **43**, 1386 (2014).
- [3] T. Nakamura, S. Okazaki, N. Arakawa, M. Satou, M. Endo, Y. Murata, A. Wakamiya, *Chem. Lett.* **45**, 892 (2016).
- [4] T. Nakamura, S. Okazaki, N. Arakawa, M. Satou, M. Endo, Y. Murata, A. Wakamiya, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **30**, 561 (2017).
- [5] Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **114**, 7006 (2014).