

有機半導体の置換基が薄膜構造とデバイス特性に与える影響 に関する研究

Effect of Organic Semiconductor Substituents on the Thin Film Structure and Device Properties

三木江 翼, 尾坂 格
Tsubasa Mikie, Itaru Osaka

広島大学工学研究科

ナフタレンを基調とした電子欠損性骨格を有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：

p 型半導体ポリマーと n 型フラーレン誘導体の混合膜から成る光活性層を「塗って」作製できる有機薄膜太陽電池(OPV)は、従来の無機太陽電池に比べ、軽い、薄い、柔らかいといった特徴を持ち、次世代の太陽電池として注目されている。OPV の重要な課題であるエネルギー変換効率の向上にむけ、半導体ポリマーには2つの条件が求められる。1つは、強力な分子間相互作用である。ポリマーの主要な電荷輸送パスは、 π スタックしたポリマー主鎖内と主鎖間であるため、電荷輸送性の向上には強力な分子間相互作用、つまり高い結晶性が不可欠である[1]。その手段として、拡張された π 共役系の導入が有効である。もう1つは、小さいエネルギーギャップと深い HOMO 準位である。n 型半導体にフラーレン誘導体を用いる場合、長波長領域の吸収は主にポリマーが担うため、エネルギーギャップを小さくする必要がある。次に、OPV の電圧はポリマーの HOMO 準位とフラーレン誘導体の LUMO 準位に比例するため、電圧を大きくするにはポリマーの HOMO 準位を深くする必要がある。その手段として高い電子欠損性を有する π 骨格の導入が有効である[2]。上記を鑑みると、半導体ポリマーの高性能化には、拡張された π 電子系かつ高い電子欠損性を有する骨格の導入が必要不可欠である。そのような骨格として、我々はこれまで、ナフトビスカルコゲナジアゾール(NXz)に焦点を当て研究を進めてきた。実際、ナフトビスチアジアゾール(NTz)とクワテルチオフェン(4T)から成る半導体ポリマーPNTz4T は、高い結晶性と深いエネルギー準位を両立し、OPV において 10%を超える効率を達成している[3]。しかしながら、PNTz4T は高結晶性のため低い溶解性を示し、均一な薄膜を得るには基板加熱などの特殊な条件を必要とする。このような制限は、OPV のさらなる高効率化、実用化の大きな欠点となると考えられる。

そこで、本課題では、ナフタレンを基調とした電子欠損性骨格であり、4 つの置換基を導入できるナフトビスピラジン(NPz)に着目し、高結晶性と高溶解性を兼ね備えた NPz 系ポリマーの開発を目指す。さらに、NPz の置換基および共重合ユニットがポリマーの結晶性に与える影響を調査する。

実験：

NPz 系ポリマー薄膜(約 100 nm)は、ITO 基板上にポリマーのクロロベンゼン溶液をスピコートすることにより作製した。エネルギーを 1 Å に調整した X 線(0.12°)を、NPz 系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：

種々の置換基を有する NPz 系ポリマーの分子構造とポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像を図 1 に示す。アルキル基、アルコキシフェニル基、エステル基を有する NPz とクワテルチオフェン (4T) を共重合した半導体ポリマー PaNPz4T、PpNPz4T、PeNPz4T をそれぞれ合成し、2D-GIXD 測定によりその結晶性を評価した。その結果、置換基の電子求引性が高くなるほどポリマーの結晶性が向上することが明らかとなった。特に PeNPz4T は、3.65 Å の短い π スタック距離に加え、OPV の電荷輸送に有利な Face-on 配向であることが示された。これらポリマーとフラーレン誘導体を混合した有機薄膜太陽電池の光電変換特性を評価したところ、PaNPz4T と PpNPz4T の効率が 3% 程度であるのに対して、PeNPz4T では最高 6% の効率が観測された。

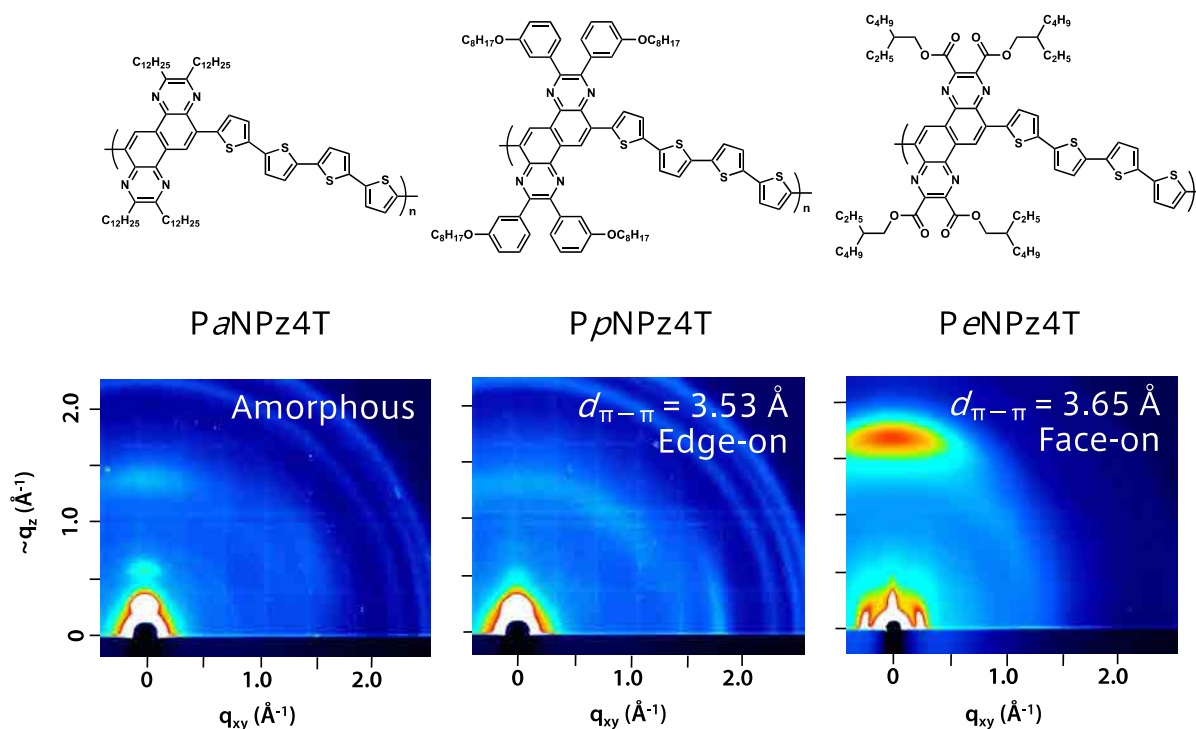


図 1. 種々の置換基を有する NPz 系ポリマーの分子構造とポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像

続いて、NPz の置換基をエステル基に固定し、共重合ユニットにピチオフェン (2T)、およびターチオフェン (3T) を有するポリマー PeNPz2T、および PeNPz3T を合成し PeNPz4T と比較することで、共重合ユニットが結晶性に与える影響を評価した。図 2 に、これらポリマーの分子構造とポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像を示す。

これらのポリマーを用いた OPV 素子の変換効率 (PCE) は、PeNPz3T および PeNPz4T はそれぞれ 6.3% と 6.0% であるのに対し、PeNPz2T では 2.8% であった。この原因を考察するため 2D-GIXD 測定を行ったところ、PeNPz3T および PeNPz4T はそれぞれ 3.63 Å と 3.65 Å の Face-on 配向に由来する回折が観測されたのに対して、PeNPz2T では明確な回折は見られずアモルファスな薄膜であることが確認された。これは、NPz 間のスペーサーが短くなるとともに置換基の立体障害が大きくなることが原因であると考えられる。現在、電界効果トランジスタ (FET) 法を用いた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 FET 特性との相関関係もまた調査中である。

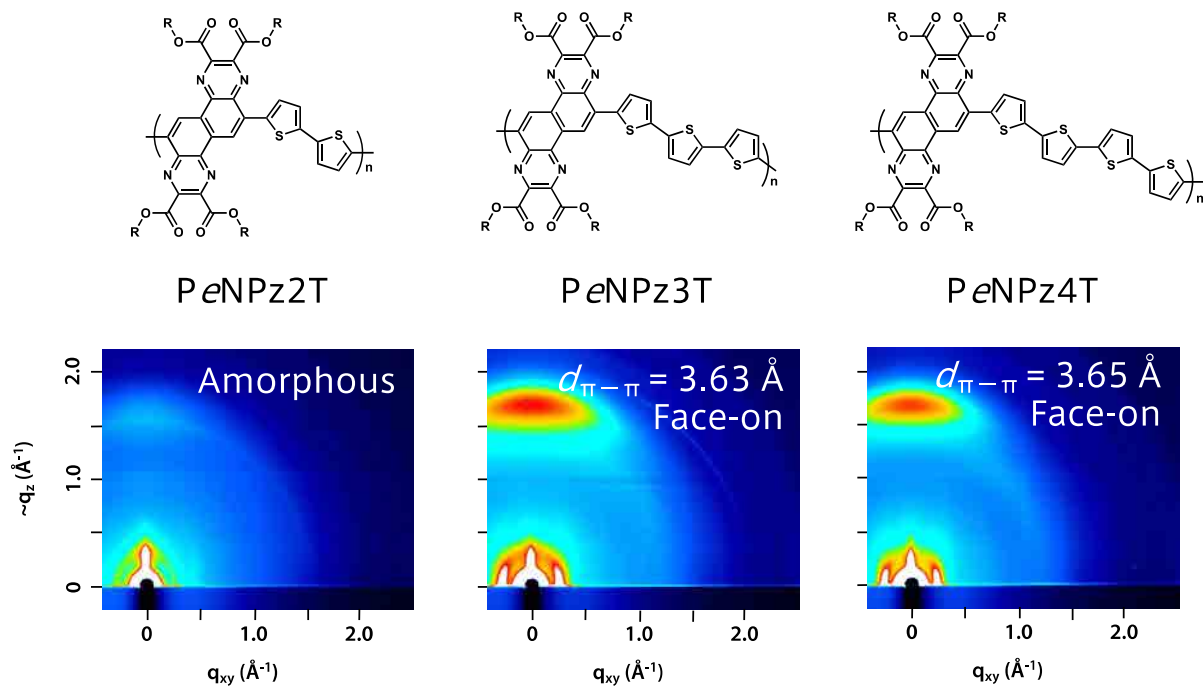


図 2. 種々の共重合ユニットを有する NPz 系ポリマーの分子構造とポリマー薄膜の 2 次元 X 線回折像

参考文献：

- [1] *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8834 (2013).
- [2] *Adv. Mater.*, 21, 1323 (2009).
- [3] *Nat. Photon.*, 3, 403 (2015).