

(様式第4号)

高分子有機半導体デバイスの劣化メカニズムの解析 Degradation mechanisms of polymer organic semiconductor device

徳永 智春, 林 靖彦

Tomoharu TOKUNAGA, Yasuhiko HAYASHI

名古屋大学, 名古屋工業大学

Nagoya University, Nagoya Institute of Technology

1. 概要

P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))とPCBMの有機混合膜は近年研究競争が激しく、特に、有機太陽電池(Organic Solar Cell: OSC)の分野では光電変換効率の向上に注力されているが、実用化への問題点としてOSCの低い光電変換効率に加え、特性の急速劣化(耐久性)が極めて短いという点がある。本研究では、シンクロトロンX線回折法を用いてソーラーシミュレータ光が薄膜の結晶性に与える影響を調査した。

Polymer solar cells based on a bulk heterojunction of poly(3-hexylthiophene) and methanofullerene have shown potential to harness solar energy in a cost-effective way. Significant efforts are underway to improve their efficiency to the level of practical applications. In this experiment, the influence of solar simulated light on polymer pristine and blend films was investigated by grazing-incidence X-ray-diffraction (GIXRD) measurements.

2. 背景と研究目的:

ポスト・シリコン太陽電池として、スピルキャストや印刷技術などの溶液プロセスにより、低コスト、大面積かつ軽量なフレキシブル有機薄膜太陽電池を作製する研究が盛んに行われている。実用化された場合、大きな市場となることが期待されるため、世界中でエネルギー変換効率の激しい競争が繰り広げられている。なかでも、p型材料として有機分子材料である導電性高分子を、n型材料としてフラーレンもしくはフラーレン誘導体を混合して作製する、「バルクヘテロジャンクション構造」ポリマー太陽電池が注目されている。しかし、エネルギー変換効率が低いため、実用化に至っていないのが現状である。

課題番号081266Nにおいて、P3HTと(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)PCBM(Phenyl-C61-butiric acid methyl ester)薄膜の低角度領域におけるX線回折を測定した結果、従来報告されているようなP3HT-PCBMブレンド膜から得られる回折が確認され^[1]、我々の研究グループが作製する薄膜においても結晶性を有する薄膜が得られていることが判明した。P3HT-PCBMブレンド膜を用いたポリマー太陽電池の変換効率が低下する原因は、一般的に太

陽光照射による結晶構造の乱れが変換効率の低下に起因すると言われている。しかし、実験的に証明されておらず、変換効率低下の原因を根本的に打破する方法が見出されていないのが現状である。そこで本研究では、変換効率低下の原因を解明する為、太陽光を照射した試料としていない試料を用意し、その低角度領域のX線回折を測定することで、太陽光の照射が結晶性に与える影響を調査した。

3. 実験内容:

P3HTとPCBMのブレンド溶液をガラス基板の上にスピルコート法により成膜し、基板を二枚作製した。一方の基板はアルミ箔で覆われたタイトボックスにいれ光を遮断した。もう一方の基板はソーラーシミュレータに設置し12時間AM1.5の光を照射し、その後やはりアルミ箔で覆われたタイトボックスに入れた。試料は暗状態のタイトボックスに入れた状態で運搬され、測定終了までX線以外の光を遮った。測定は、九州シンクロトロン光研究センター設備であるBL15物質科学ビームラインを用いて小角度領域の回折をイメージングプレート(Imaging Plate)により取得した。

4. 結果、および、考察：

用意した試料から得られた小角度領域の回折結果を図1に示す．両試料から P3HT の(100)，(200)と(300)の回折が確認された．これは課題番号 081266N で確認された回折と同様のものである．ソーラーシミュレータ光の照射の有無によって P3HT に起因する回折線の広がりや消失が確認されなかったことから，AM1.5 の光の照射は P3HT の{100}に影響を与えないことが明らかになった．また，P3HT 以外の回折が新たに確認されなかったことから，照射によって新たな相が現れたことも無いことが判明した．

以上の結果から太陽光の照射は P3HT-PCBM ブレンド膜の構造に影響を与えることが無く，ブレンド膜により作成されたポリマー太陽電池の変換効率の低下は光の照射によるものではないと結論付けられた．

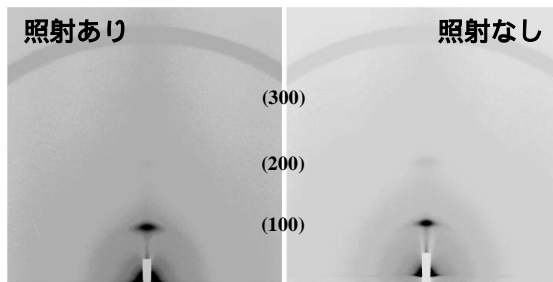


図1：ソーラーシミュレータ光を照射した基板としていない基板から得られた回折図形

5. 今後の課題：

今回の測定結果から，変換効率低下の要因となる候補が一つ除去された．他に考えられる要因として雰囲気中の水蒸気が膜と反応することや太陽電池動作時の通電中に低下することが考えられる．しかし今回は水蒸気も存在する雰囲気中で運搬及び測定を行ったが膜の結晶構造に大きな変化を確認できなかった．つまり，水蒸気と膜の反応も除外することができる．そこで，今後は発電時の通電の影響を検討する．ブレンド膜に電極を形成後，電圧を印加することで発電時と同様の状態を模擬し測定を行う．

6. 論文発表状況・特許状況

該当なし

7. 参考文献

[1] Y. Kim et. al., nature materials 5, 197-203 (2006)

8. キーワード

・フラーレン誘導体
炭素原子からなるサッカーボール形状化合物．炭素 60 個からなる C₆₀ や炭素 70 個からなる C₇₀ に置換基を付与して有機溶媒に溶解するようにした化合物のこと．