

(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

林靖彦, 飯島徹, 徳永智春

Yasuhiko HAYASHI, Toru IIJIMA, Tomoharu TOKUNAGA

名古屋工業大学, 名古屋大学

Nagoya Institute of Technology, Nagoya University

### 1. 概要

P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))と PCBM を混合して作製する「バルクヘテロ接合」有機太陽電池 (Organic Solar Cell: OSC) の研究に高い関心が集まっている。しかし、実用化への問題点として OSC のエネルギー変換効率が低く、また、特性の急速劣化のメカニズムが未だに解明されていない。本研究では、OSC の劣化メカニズムの解明のため、シンクロトロン X 線回折法を用いて様々な状況下に暴露された有機薄膜の構造変化 (ダメージ) を検証した。

Polymer bulk heterojunction solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerene have shown potential to a post-silicon solar cell. Significant efforts are underway to improve energy conversion efficiency to the level of practical applications. In this experiment, the influence of various synthesis environments on blend of P3HT and PCBM films was evaluated to propose a degradation of polymer solar cells by grazing-incidence X-ray-diffraction (GIXRD) measurements

### 2. 背景と研究目的:

P3HT (Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl)) と PCBM の有機ブレンド膜 (バルクヘテロ junction) 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[1].

特性の急速劣化の原因として、有機高分子と水分子の反応による過水分解で分子鎖が切断されるためではないかと考えられている。クロマトグラフィによる分子量の測定解析によって分子量の測定は可能であるが、薄膜であるため測定が困難である。これまでに、メカニズムは解明されていないが、疎水性の保護膜で表面を覆うことで耐久性が向上することが分かっているが、根本的原因が追究され

ていないのが現状である。本研究では、有機薄膜の結晶構造解析を行い、どのような要因で OSC の劣化が起こるかのメカニズムを探るために、ポリマー薄膜を様々な環境下のおき、小角 X 線散乱法により構造解析 (有機薄膜へのダメージ) を行うことを目的とした。

### 3. 実験内容:

小角 X 線散乱の評価では、以下の試料を準備した。

- ・ 【試料1】暗状態の真空中で保管した P3HT+PCBM薄膜試料
- ・ 【試料2】暗状態の真空中で保管した P3HT薄膜試料
- ・ 【試料3】擬似太陽光を大気中で照射した P3HT+PCBM薄膜試料

測定は、BL15 物質科学ビームラインで小角度領域の回折をイメージングプレート (IP) により取得した。

### 4. 結果、および、考察:

Fig. 1 に示すように、Kim 等の報告[2]の結果とよく一致した回折パターン((100), (200), (300)の回折)が、試料 1 ( P3HT:PCBM =1:1) から得られた。内側より P3HT の

(100), (200), (300) の回折が観測された。この結果は、Kim 等の報告[2]の結果とよく一致している。特に今回の結果から、擬似太陽光を大気中で照射した試料 3 において、試料 1 と同条件で測定を実施したところ、(100)の回折ピークの観測が非常に困難になり、強度が極端に弱くなることが分かった。一方、試料 2 では(100)の回折ピークに大きな違いが観測されなかった。これまで実施した実験から、シンクロトロン X 線の有機薄膜へのダメージは無いことが明らかになっている。従って、今回得られた試料 3 の変化は、P3HT が太陽光+大気中で構造変化を起こしていることが示唆される。

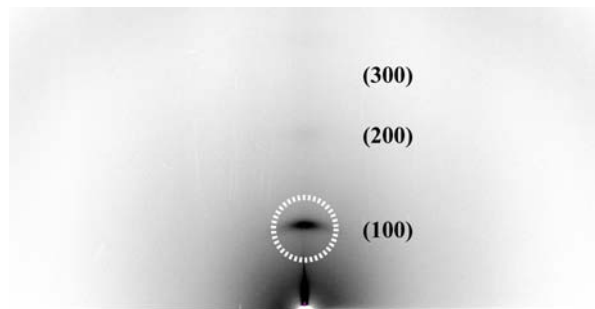


Fig. 1. Two-dimensional small angle scattering measurement (incident X-ray angle  $\theta_{IN}=0.3^\circ$ ) of P3HT:PCBM blend film (Sample1).

## 5. 今後の課題：

X 線による P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池の強化から、P3HT が太陽光+大気中で何らかの構造変化を起こしていることを示唆する結果をえた。今後、今回の結果の信頼性を確認するため、引き続きシンクロトロン放射光による X 線微細構造解析を実施することで、ポリマー太陽電池の劣化メカニズムの詳細を明らかにする。

## 6. 論文発表状況・特許状況

準備中で該当無し。

## 7. 参考文献

1. 林靖彦：雑誌 「未来材料」株式会社エヌティーエス 8, 32-41 (2008).
2. Y. Kim et. al., nature materials 5, 197-203 (2006).

## 8. キーワード

### ・小角散乱

材料に X 線を入射させた場合、数度以下の回折角度に生じる散乱 X 線を測定する手法。数～数十 nm のオーダーの構造について規則性や異方性などを解析することができる。

### ・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  $C_{60}$  や炭素 70 個からなる  $C_{70}$  に置換基を付与して有機溶媒に溶けるようにした化合物のこと。

