

R1423

有機薄膜太陽電池材料の S K 端 XAFS による配向性評価

Investigation of orientation about organic thin-film solar cell materials
by S K-edge XAFS辻 淳一^a, 国須 正洋^a, 藤田 学^a, 八尋 惇平^a, 山本 修平^b, 北澤 大輔^b,
小川 雅裕^c, 太田 俊明^cJunichi Tsuji^a, Masahiro Kunisu^a, Manabu Fujita^a, Jumpei Yahiro^a, Shuhei Yamamoto^b, Daisuke
Kitazawa^b, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^c^a(株)東レリサーチセンター, ^b東レ(株), ^c立命館大学 SR センター^aToray Research Center, Inc., ^bToray Industries, Inc., ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

Si 基板上に成膜した有機薄膜太陽電池材料である P3HT および N-P7 について、角度分解 S K 端 XAFS により配向性を評価した。その結果、P3HT では、チオフェン環は基板に対して垂直配向していると推察された。一方、N-P7 では、基板に対してキノキサリン環やフルオレン環などは平行配向、チオフェン環は垂直配向している可能性が示唆された。

Orientations of P3HT and N-P7 which are the organic thin-film solar cell materials formed on the Si substrate were investigated by the angle-resolved S K-edge XAFS. As the results, it was inferred that the thiophene rings in the P3HT were oriented perpendicularly to the substrate. In the N-P7, it was inferred that the quinoxaline rings were oriented parallel to the substrate, and the thiophene rings were oriented perpendicularly to the substrate.

Keywords: orientations, organic thin-film solar cell materials, angle-resolved S K-edge XAFS

背景と研究目的： 有機半導体ポリマーは、有機エレクトロニクス分野の鍵となる材料であり、有機太陽電池、有機 EL (Organic electro-luminescence)、電界効果トランジスタなど、種々の材料分野への適用が研究されている。この有機半導体ポリマーは基板上の薄膜にて利用するが、その機能発現のため、重要なファクターの一つが配向性である。例えば、有機薄膜太陽電池の代表的なドナー材料であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) では、基板面上の一方向に高分子鎖が並び、垂直方向に分子面が立つことにより、高い電界効果移動度が得られる。そのため、成膜後の配向性を評価することは、材料特性を知る上で、非常に重要な位置付けとなる。

XAFS (X-ray absorption fine structure) 分析は元素毎の測定手法であり、化学状態に関する情報を得ることができる。また、XAFS は放射光による測定が一般的であるが、通常、放射光は水平面内に直線偏光しているため、入射 X 線の試料に対する入射角を変化させ、測定を行うことにより、配向性に関する情報を得ることが出来る。

本研究では、XAFS による配向性評価を検討するため、Si 基板上に成膜した有機薄膜太陽電池材料について、材料中の硫黄に着目し、入射 X 線の角度を変化させる角度分解 S K 端 XAFS 測定を行った結果を示す。

実験： 測定試料は、Si 基板上に約 100nm の厚さで成膜された有機薄膜太陽電池のドナー材料 2 試料とした。一つは P3HT であり、もう一つはフルオレン共重合体(N-P7)である。それぞれの構造を Fig. 1, 2 に示す。

角度分解 S K 端 XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL10 にて行った。検出法は試料電流計測による全電子収量法とした。全電子収量法での分析深さは約 100 nm 以下である。入射角として、20, 30, 50, 70, 90 度の 5 角度にて測定した。エネルギー校正として、K₂SO₄ のホワイトラインを 2481.7 eV に合わせた。

結果および考察： Fig. 3 に、P3HT の角度分解 S K 端 XANES (X-ray absorption near-edge structure) スペクトルを示す。Fig. 3 より、P3HT では、2473.9eV 付近に $\pi^*(S-C)$ 由来のピーク、および 2476.1eV 付近に $\sigma^*(S-C)$ 由来の肩構造

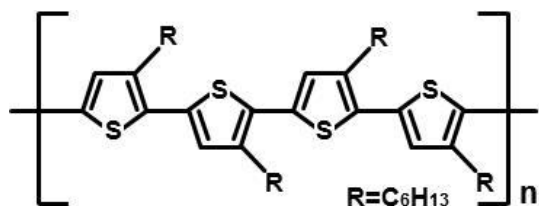


Fig. 1. Schematic drawing of P3HT.



Fig. 2. Schematic drawing of N-P7.

が認められる。ピーク強度の変化について、 $\pi^*(S-C)$ 由来のピークに着目すると、「低角度 < 高角度」の関係が認められる。そのため、P3HT に含まれるチオフェン環の π 共役面は基板に対して垂直に配向していると考えられる。この結果は、以前に報告した[1] C K 端 XAFS 分析の結果と矛盾が無い。

Fig. 4 に、N-P7 の角度分解 S K 端 XANES スペクトルを示す。Fig. 4 より、N-P7 では、P3HT と同様に、 $\pi^*(S-C)$ 由来のピークに「低角度 < 高角度」の関係が認められる。この傾向は、以前に報告した[1] C K 端 XAFS 分析で得られた傾向と逆の関係を示している。これらの結果を併せて考察すると、C K 端 XANES 分析より得られた平行配向の情報は、主にキノキサリン環やフルオレン環の状態を、S K 端 XANES スペクトルより得られた平行配向の情報は、主にキノキサリン環やフルオレン環の状態を、それぞれ反映していると考えられる。

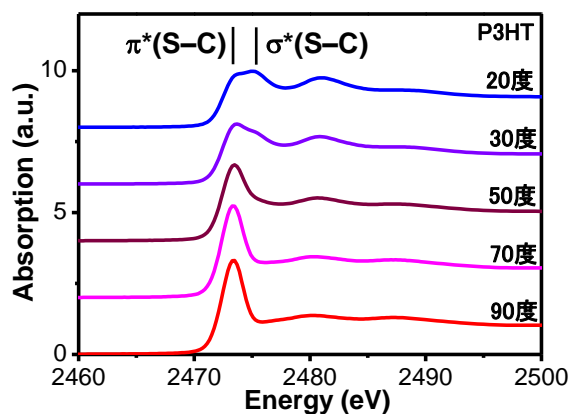


Fig. 3. Angle-resolved S K-edge XANES spectra of P3HT.

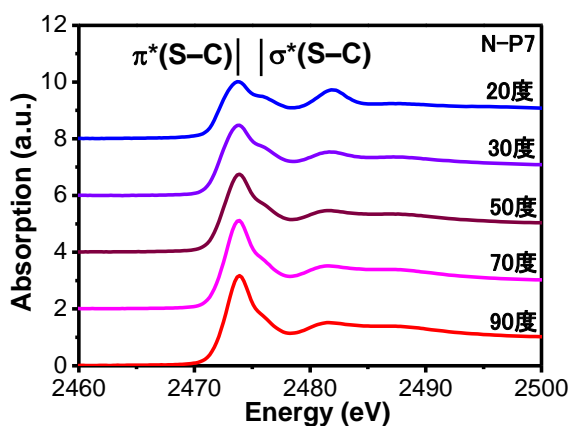


Fig. 4. Angle-resolved S K-edge XANES spectra of N-P7.

文 献

[1] 辻淳一, 国須正洋, 藤田学, 八尋惇平, 宮本隆志, 山本修平, 山中恵介, 太田俊明, 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業成果報告書, R1325 (2013).

学会等発表

[1] 柴森孝弘, 宮本隆志, 国須正洋, 辻淳一, 山本修平, 北澤大輔, 山中恵介, 小川雅裕, 太田俊明, 有機 EL 討論会 第 19 回例会, S6-2 (2014) (口頭発表).