

2012/11/5 SPring-8利用推進協議会 グリーンエネルギー研究会

Business
through
Innovation

塗布型有機太陽電池用薄膜のナノ構造解析

(株)三菱化学科学技術研究センター

小島 優子

▲ MITSUBISHI CHEMICAL GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

Business
through
Innovation

有機薄膜太陽電池開発の概要

▲ MITSUBISHI CHEMICAL GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

三菱化学における太陽電池モジュールの開発状況

Business through Innovation

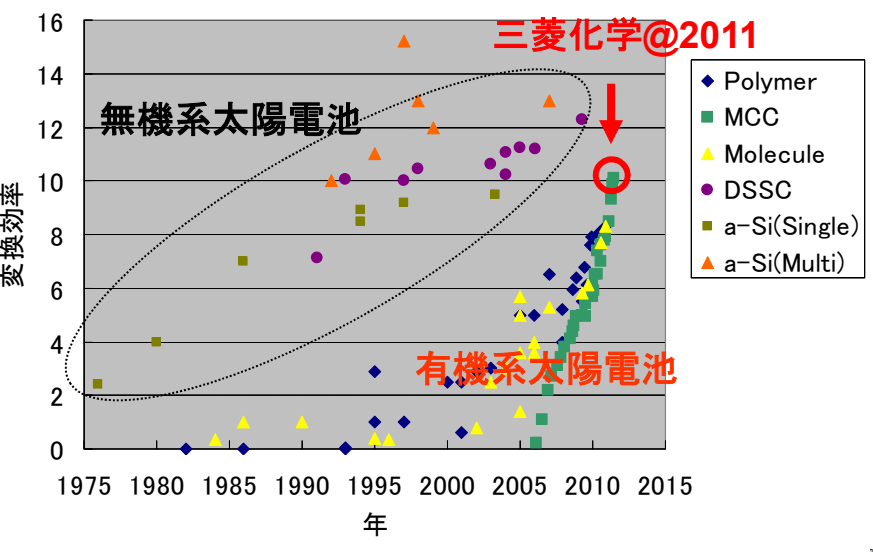


◆ Using a-Si thin film cells, incorporation into construction materials (BIPV), and development of automotive products (AIPV).
 Now growing a market for the gioa brand.
 BIPV: Building integrated PV AIPV: Automobile integrated PV
 Mitsubishi Chemical Holdings Corporation



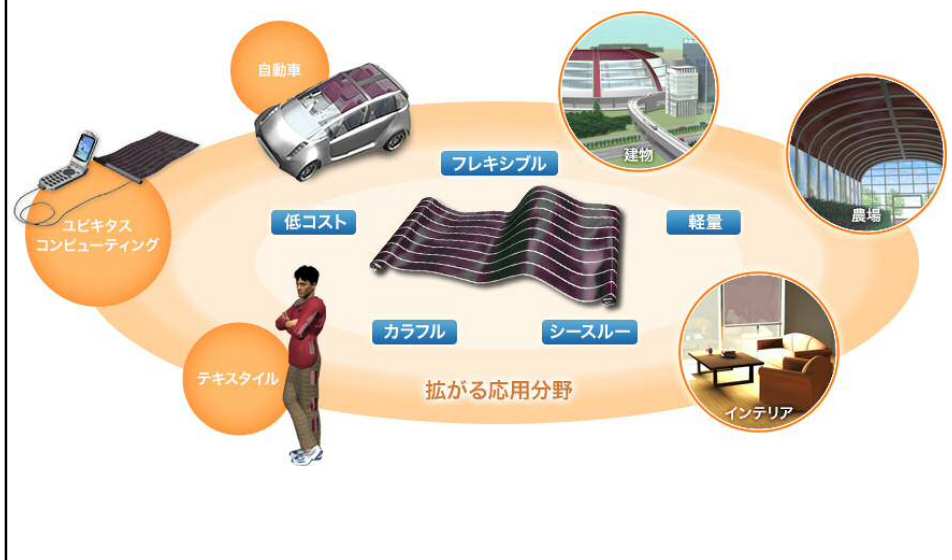
太陽電池の変換効率の推移

Business through Innovation



しなやかで軽い有機太陽電池

Business through Innovation

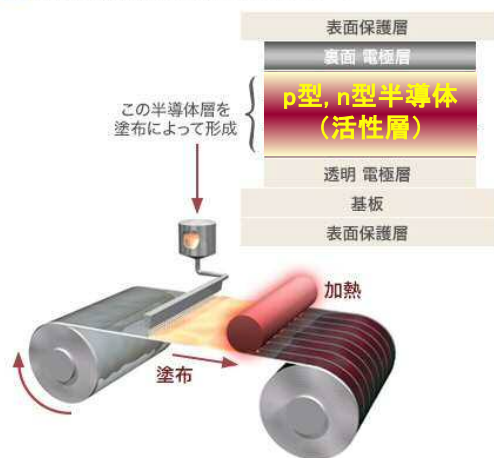


有機薄膜太陽電池

Business through Innovation

有機薄膜太陽電池 (OPV)

軽量性、柔軟性、塗布による低コスト → 次世代型太陽電池

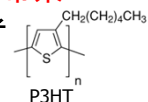


・低分子蒸着系

有機顔料

・高分子塗布系

導電性高分子



・塗布変換系

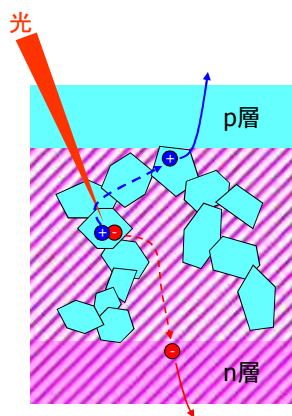
変換型有機半導体



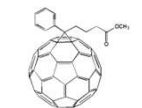
塗布変換型有機太陽電池

© MITSUBISHI CHEMICAL, ORGANIC SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

塗布変換型有機薄膜太陽電池



塗布変換型OPVの活性層



加熱 160°C~



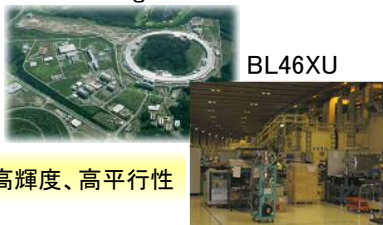
可溶性前駆体を用いて
塗布を実現

BP (P型半導体) の結晶性、配向性制御が性能アップのキーポイント

© MITSUBISHI CHEMICAL, ORGANIC SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

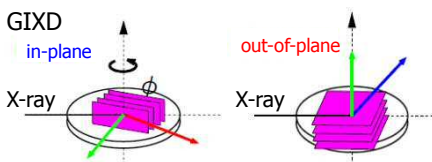
放射光を利用した薄膜回折測定 (GIXD)

SPring-8



高輝度、高平行性

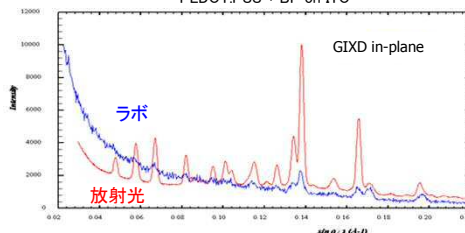
有機薄膜回折に威力発揮



有機薄膜の構造(配向)解明に有効

放射光とラボとのデータ比較

PEDOT:PSS + BP on ITO



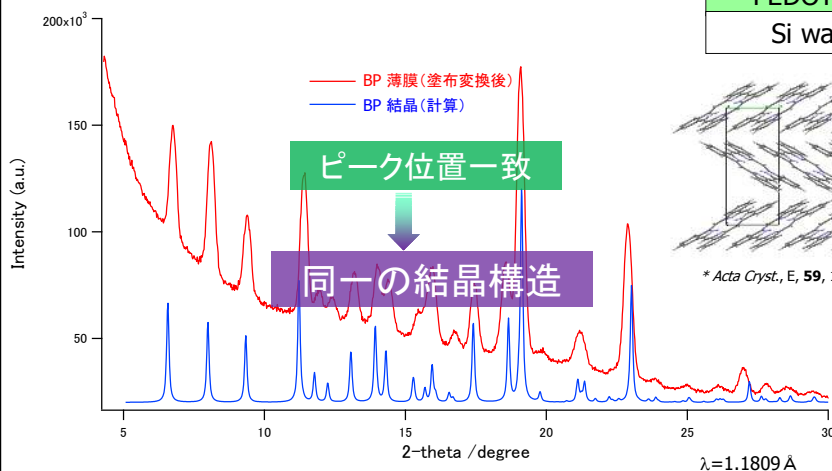
ラボではほとんど観測されないピークが放射光でははっきり見える

有機薄膜はX線散乱能が弱い
ため(軽元素+試料体積小)
ラボ装置ではシグナルが観測しにくい

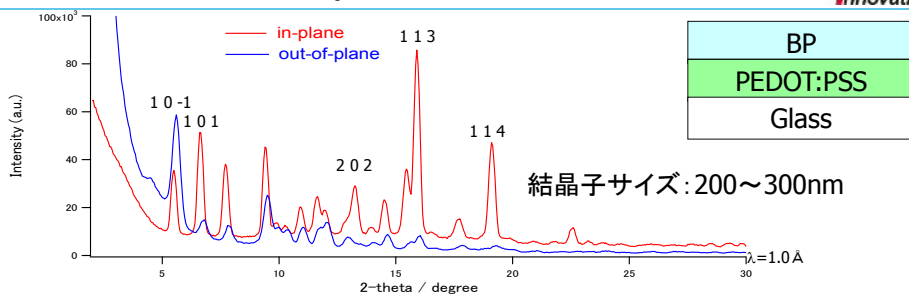
塗布変換後のp層の結晶構造

塗布変換後のBP薄膜はBP結晶(バルク)*と同じ結晶構造

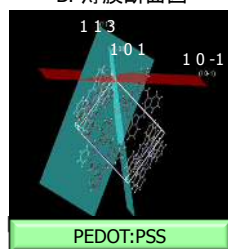
BP
PEDOT:PSS
Si wafer



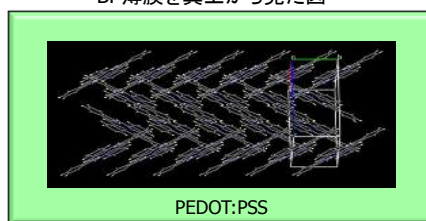
塗布変換後のp層の結晶性・配向性



BP薄膜断面図

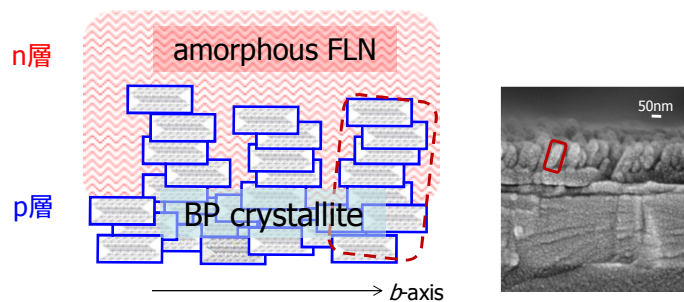


BP薄膜を真上から見た図



b軸(π-πスタッキング方向)は基板に平行

塗布変換系OPV活性層の構造まとめ



- p層は結晶性BP、n層はアモルファスFLN
- GIXDによりBP結晶性・配向性を評価

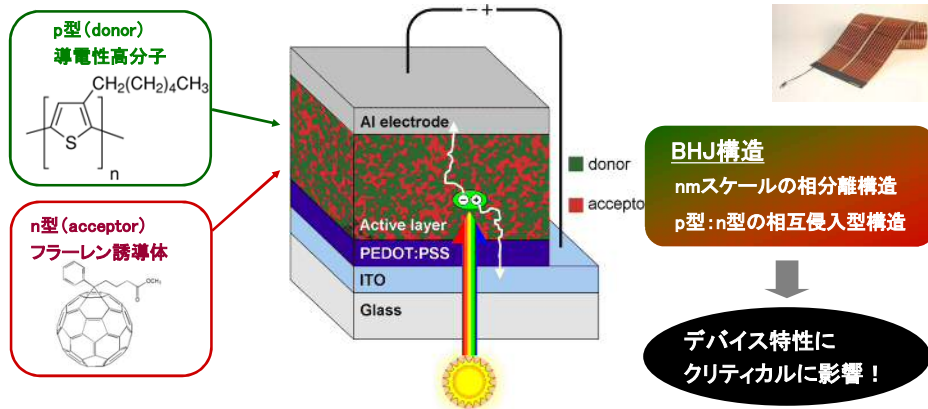
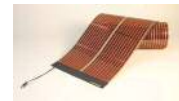
高分子塗布型有機太陽電池

© MITSUBISHI CHEMICAL, ORGANIC SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

高分子系有機薄膜太陽電池



活性層：バルクヘテロジャンクション(BHJ)構造



© MITSUBISHI CHEMICAL, ORGANIC SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

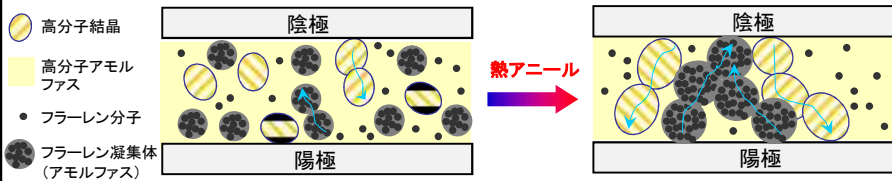
熱アニールとBHJ相分離構造

活性層の**アニール**処理(熱アニール、溶媒アニール)
⇒ デバイス特性(エネルギー変換効率)を高めるための手段

アニール効果の仮説

- | | | | | |
|---------------|---|---|---|-------------|
| ① 高分子の結晶化 | } | → | } | キャリア発生効率の向上 |
| ② フラーレン誘導体の凝集 | | | | キャリア輸送特性の向上 |

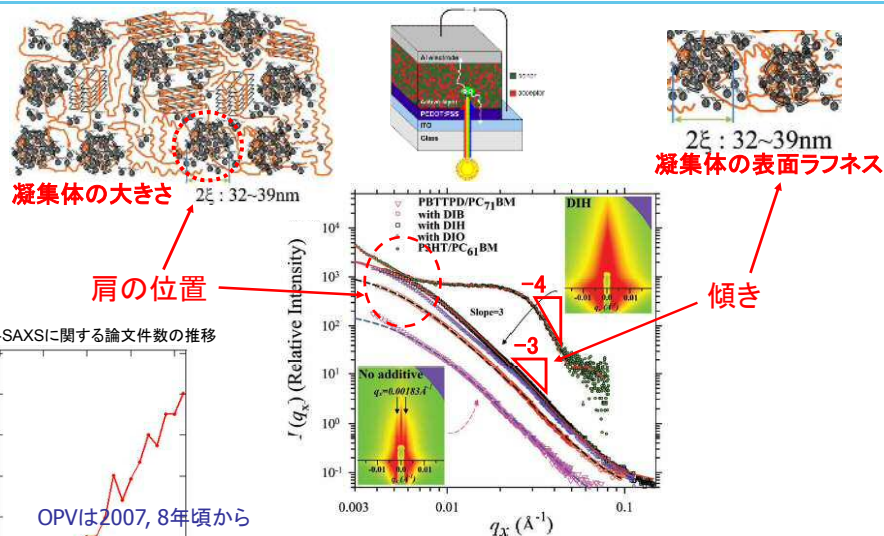
高分子: フラーレン誘導体のナノスケールでの相分離構造の形成



熱アニールによるナノスケールの相分離構造の変化を
微小角入射小角X線散乱法(GI-SAXS)を用いて検討する

Ref: M.-Y. Chiu et al. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2573–2578

GI-SAXSからわかるOPV薄膜の相分離構造



M.-S. Su et al., *Adv. Mater.* 2011, 23, 3315–3319

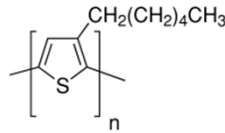
GI-SAXS測定

Business
through
Innovation
試料

- (a)P3HT薄膜
- (b)P3HT:PCBM(BHJ)薄膜

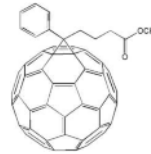
・導電性高分子

Poly(3-hexylthiophene)
(RR-P3HT, MW=35k,
 $T_g \approx 180^\circ\text{C}$, 結晶化温度 $\approx 30^\circ\text{C}$)



・フラーレン誘導体

phenyl C61-butiric acid methyl ester
(PCBM), $T_g \approx 130^\circ\text{C}$



(P3HT:PCBM = 1:0.85wt%)

アニール温度: 25~180度

測定条件

微小角入射微小角X線散乱(GI-SAXS)

BL03XU@SPring-8

波長 $\lambda = 1 \text{ \AA}$

カメラ長: 2 m

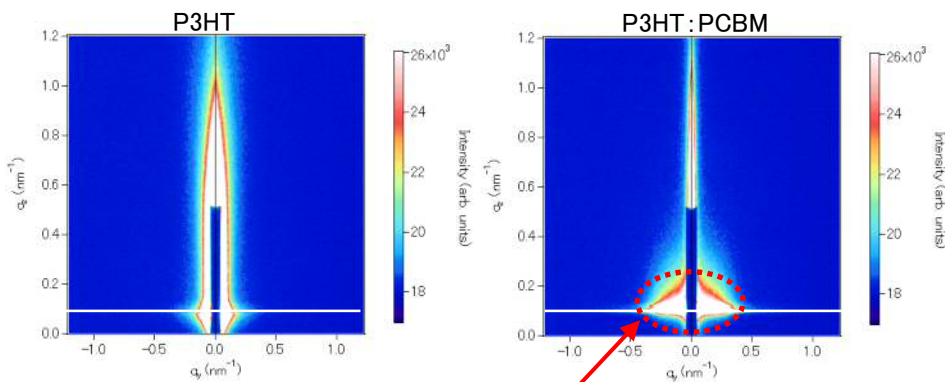
散乱ベクトル $q = 0.05 \sim 1.3 \text{ nm}^{-1}$

入射角: 0.10, 0.15, 0.20°



二次元X線散乱パターンの比較

Business
through
Innovation

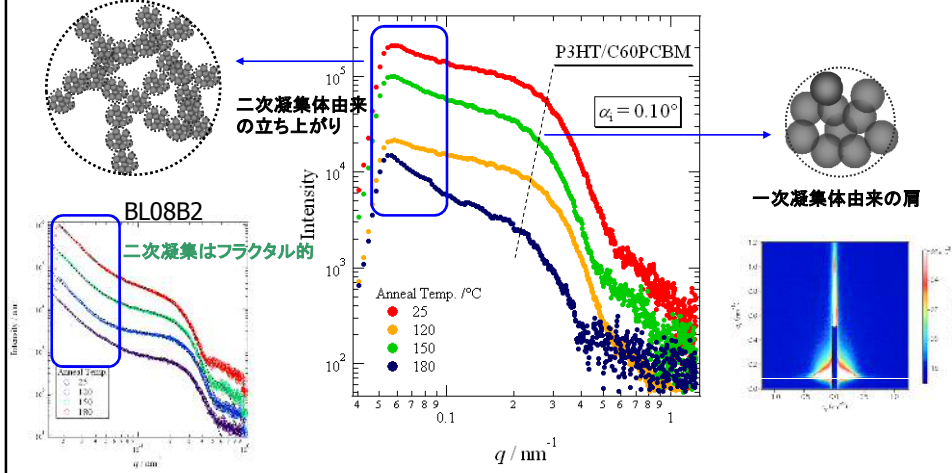


凝集したフラーレン分子の散乱

→ 定量的考察のために、In-plane方向の散乱パターンを評価

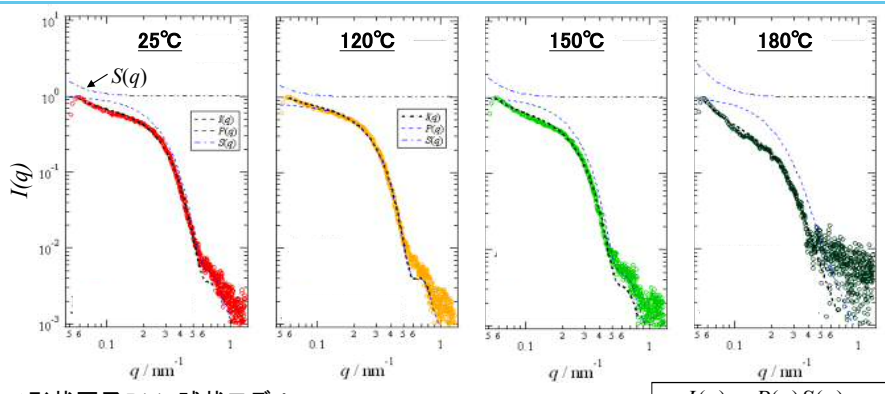
P3HT:PCBM薄膜のX線散乱プロファイル

フラーレンが導入されたことで肩を持つ特徴的な散乱パターンに変化



- ・一次凝集体由来の肩が出現。温度と共にlow-q側へシフト(凝集体のサイズが増大)
- ・二次凝集体由来の立ち上がり出現。温度と共にhigh-qから立ち上がり(凝集の進展)

P3HT:PCBM薄膜のプロファイルフィッティング



形状因子 $P(q)$: 球状モデル、
 構造因子 $S(q)$: フラクタル凝集モデル
 を用いたFitting
 → 実験データと良好に一致

$$I(q) \propto P(q)S(q)$$

$$P(q) = \left(\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2$$

一次凝集体の半径

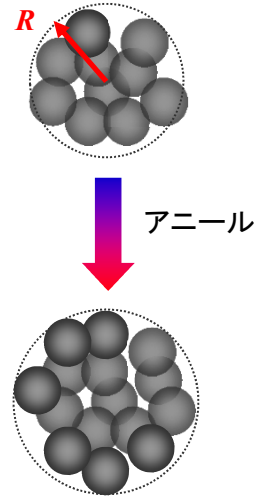
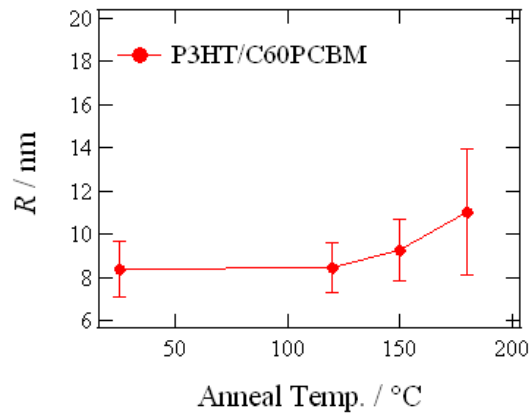
$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{(1+1/q^2\xi^2)^{(D-1)/2}} \times \sin[(D-1) \tan^{-1}(q\xi)]$$

多分散; Schultz分布

*Freltoft T, Kjems JK, and Sinha SK. Phys. Rev. B. 1986;33:269

P3HT:PCBM薄膜のフィッティング結果

・フラレン1次凝集体の半径; R

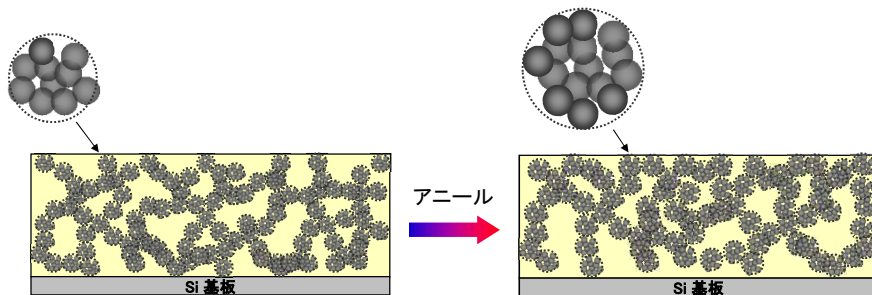


- ・フラレン誘導体が約10nm程度の球状に一次凝集
- ・アニール温度と共に半径増大(相分離の進展)

MITSUBISHI CHEMICAL, GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

高分子塗布系の相分離構造まとめ

- フラレン誘導体は半径8nm程度の球状の一次凝集体を形成
- フラレン誘導体の一次凝集体はフラクタル的に二次凝集体を形成
- アニールにより、一次凝集体の半径が増大



MITSUBISHI CHEMICAL, GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.