

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

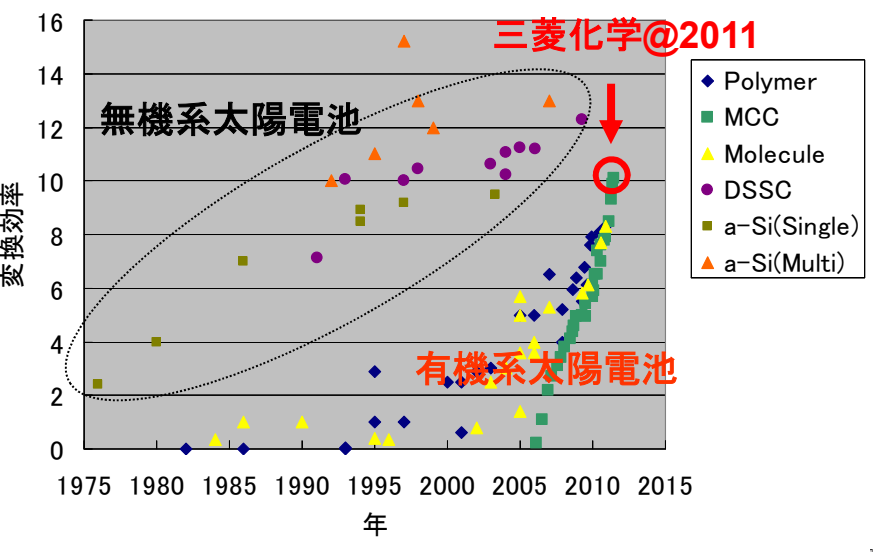


◆ Using a-Si thin film cells, incorporation into construction materials (BIPV), and development of automotive products (AIPV).  
 Now growing a market for the gioa brand.  
 BIPV: Building integrated PV AIPV: Automobile integrated PV  
 Mitsubishi Chemical Holdings Corporation



# 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

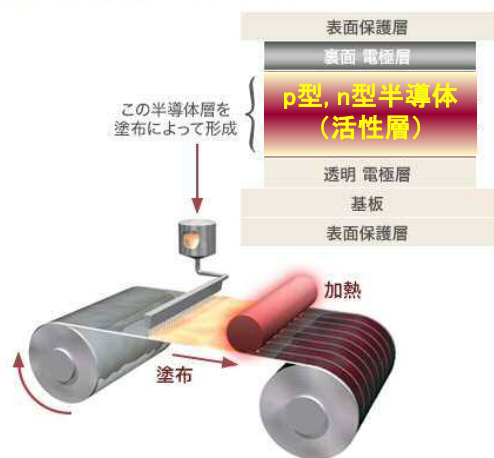


# 有機薄膜太陽電池

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

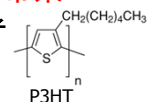


### ・低分子蒸着系

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

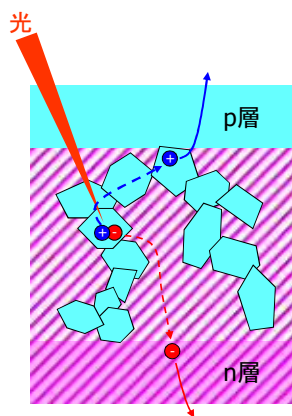


© MITSUBISHI CHEMICAL, GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.

## 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)

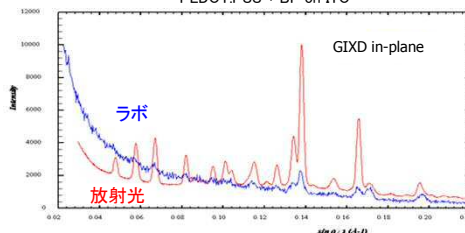
SPring-8



高輝度、高平行性

## 放射光とラボとのデータ比較

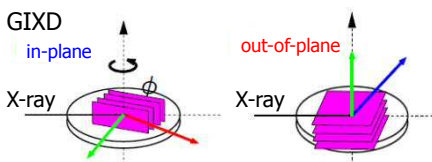
PEDOT:PSS + BP on ITO



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

有機薄膜回折に威力発揮

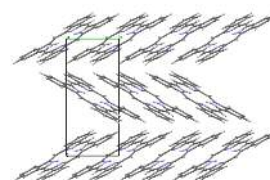
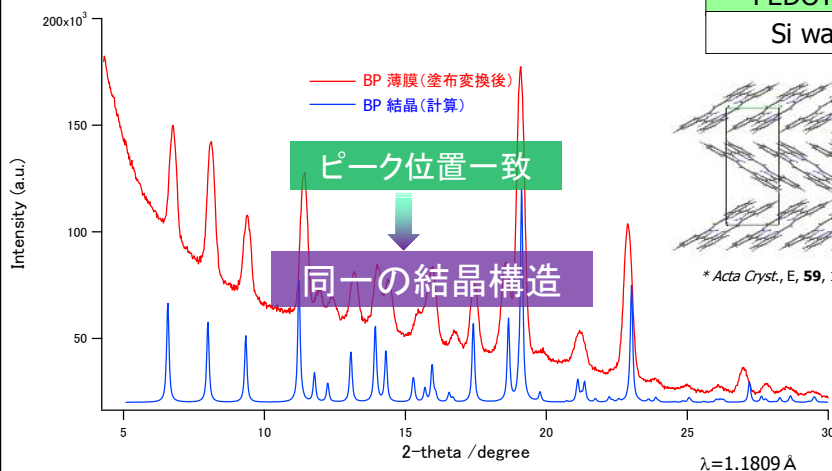


有機薄膜の構造 (配向) 解明に有効

# 塗布変換後のp層の結晶構造

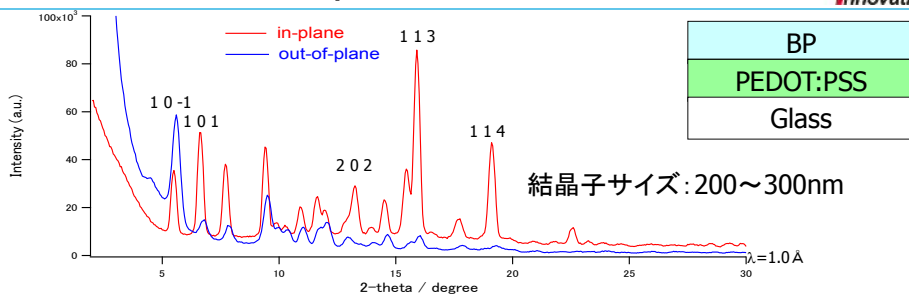
塗布変換後のBP薄膜はBP結晶 (バルク)\*と同じ結晶構造

BP
PEDOT:PSS
Si wafer

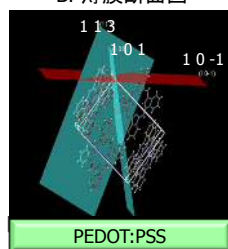


\* Acta Cryst., E, 59, 1556 (2003)

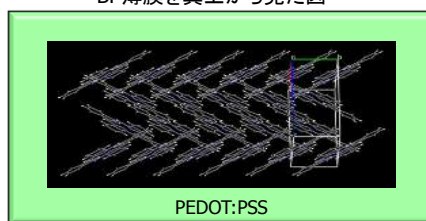
## 塗布変換後のp層の結晶性・配向性



BP薄膜断面図

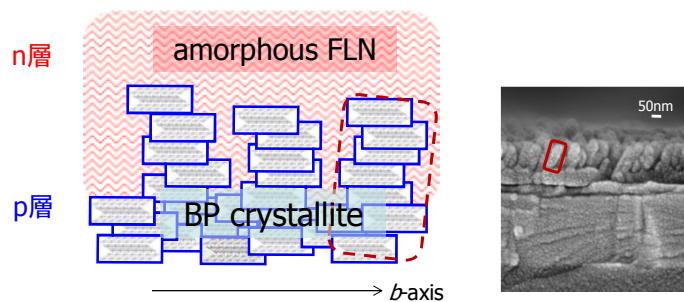


BP薄膜を真上から見た図



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

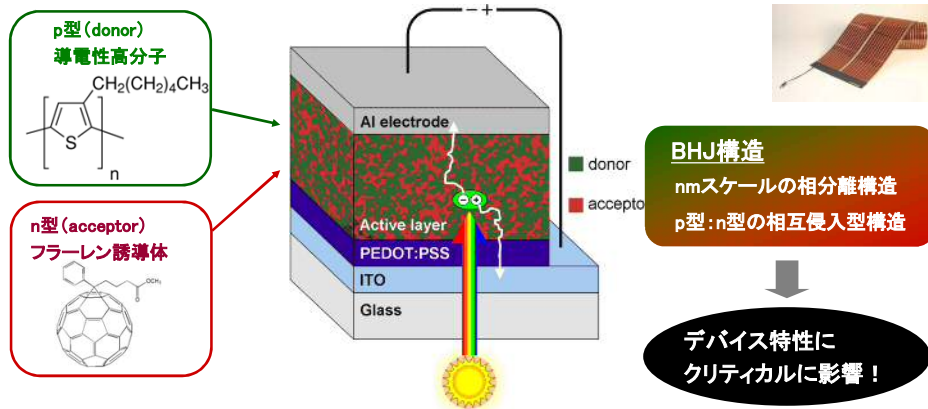
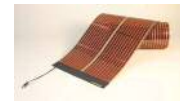
# 高分子塗布型有機太陽電池

© 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.

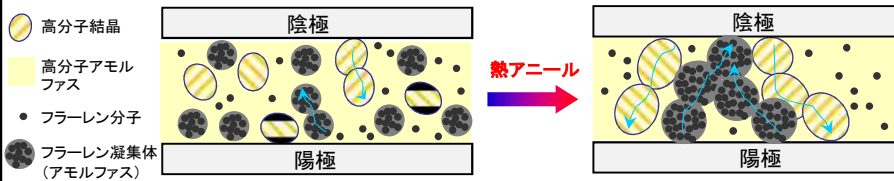
## 熱アニールとBHJ相分離構造

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 |

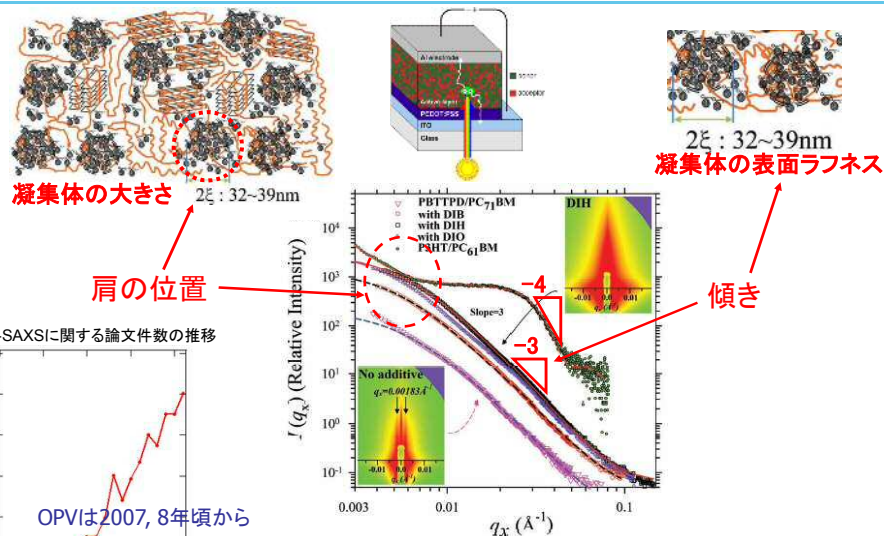
高分子:フラーレン誘導体のナノスケールでの相分離構造の形成



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



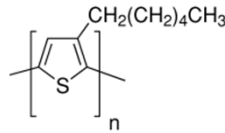
# GI-SAXS測定

Business  
through  
試料

- (a)P3HT薄膜
- (b)P3HT:PCBM(BHJ)薄膜

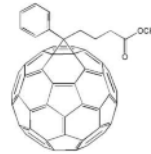
・導電性高分子

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

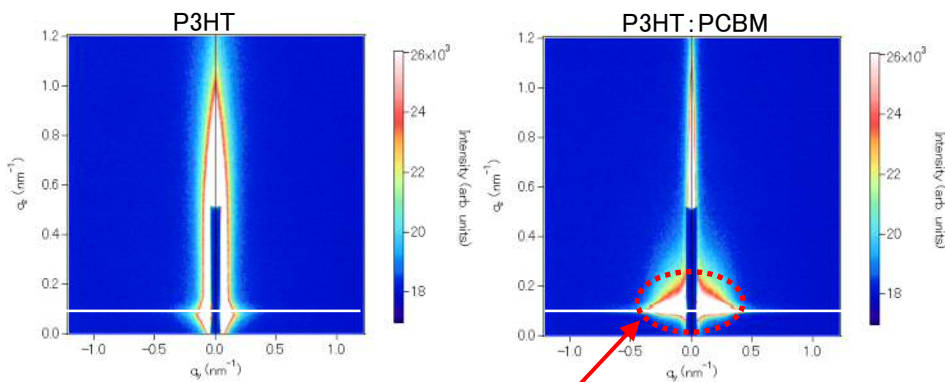
散乱ベクトル  $q = 0.05 \sim 1.3 \text{ nm}^{-1}$

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

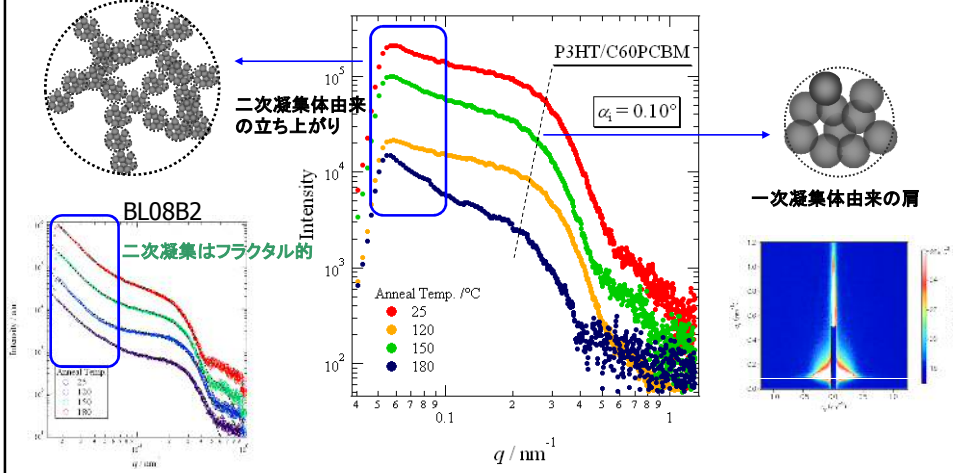


凝集したフラーレン分子の散乱

→ 定量的考察のために、In-plane方向の散乱パターンを評価

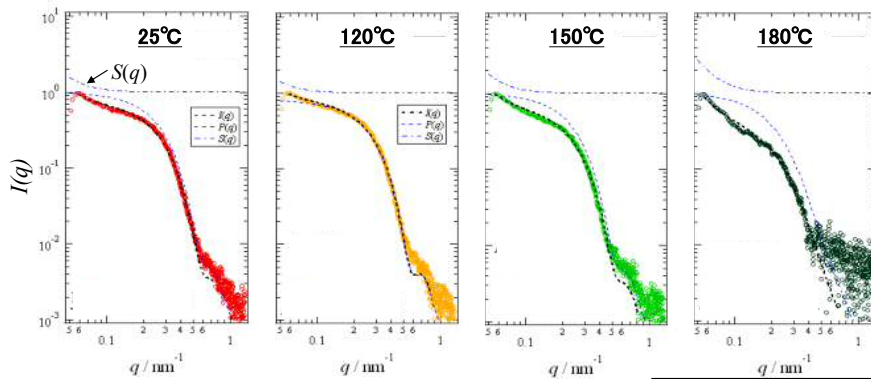
# P3HT:PCBM薄膜のX線散乱プロファイル

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

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

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

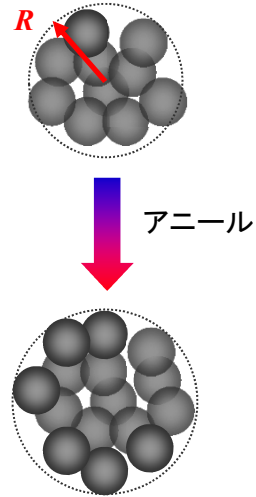
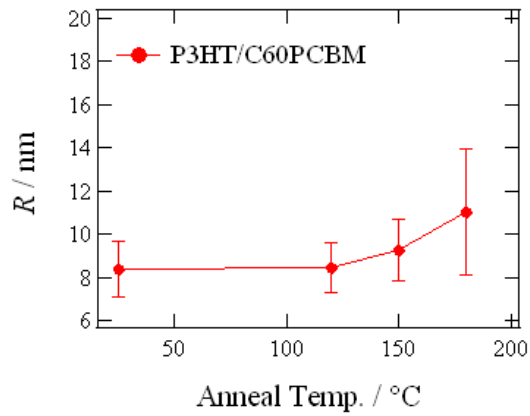
$$P(q) = \left( \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2$$

一次凝集体の半径  $R$       多分散; Schultz分布

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

## 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;  $R$

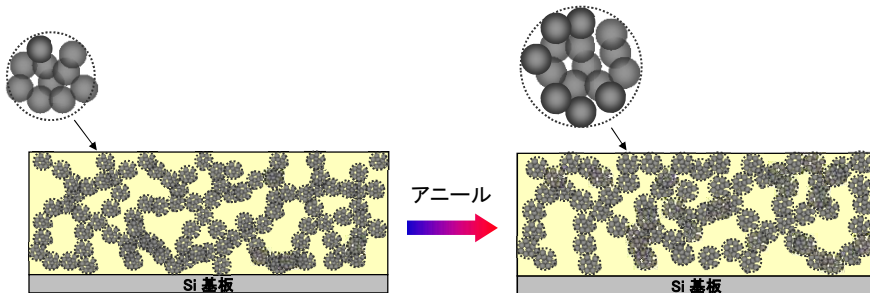


- ・フラレン誘導体が約10nm程度の球状に一次凝集
- ・アニール温度と共に半径増大(相分離の進展)

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.