

高性能バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池における ドメイン構造の形成機構解明

Study on Formation Mechanism of Domain Structure in Bulk Hetero-Junction for High Performance Organic Photovoltaic Cells

伊東 卓哉^a, 佐々木 健一^b, 大橋 昇^a, 小金澤 智之^c, 吉田 郵司^a
Takaya Itou^a, Kenichi Sasaki^b, Noboru Ohashi^a, Tomoyuki Koganezawa^c, Yuji Yoshida^a

^a(独)産業技術総合研究所, ^b神戸大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bKobe Univ., ^cJASRI

有機薄膜太陽電池を構成している光電変換層の構造制御法として熱処理が挙げられるが、熱による内部構造の変化と太陽電池特性の向上および低下の関係には未解明な部分が多い。本実験では、微小角入射 X 線小角散乱(GISAXS)を用いて、熱処理による光電変換層内部の構造変化を評価し、ドメイン構造の形成機構を考察した。本実験の結果から、熱処理温度の上昇に伴い、光電変換層を構成しているフラーレン誘導体(PCBM)の拡散・凝集が促進し、ドメインサイズが増大することがわかった。一方、PCBM の 2 付加体である bis-PCBM を混合した系では、熱処理によるドメインサイズの増大は観測されず、PCBM と bis-PCBM の拡散能・凝集能の違いが明瞭に観測された。

キーワード： 有機薄膜太陽電池、微小角入射小角 X 線散乱法(GISAXS)、熱アニール

背景と研究目的：

高分子塗布型太陽電池の高効率化および高耐久化を志向するにあたり、構成材料の設計と同様に、光電変換層内の構造制御が必要となる。光電変換層は高分子材料とフラーレン材料の混合溶液からスピコート法によって製膜されることが多く、層内のドメイン構造や相分離構造は製膜時の使用溶媒や溶液濃度などに依存する。製膜条件の選定と同様、製膜後の熱処理による結晶化や相分離の再構築も簡便な構造制御法の一つとして知られているが、熱処理による内部構造の変化と太陽電池特性の向上および低下(熱劣化)の関係には未解明な部分が多い。構造解析の手法として、近年、微小角入射 X 線小角散乱(GISAXS)を用いて、P3HT/PCBM 光電変換層内の凝集体サイズや複雑な相分離構造などを評価・解析した事例が報告され[1, 2]、本手法が光電変換層内の構造解析手法として有用であることが示されているが、その適用範囲は P3HT/PCBM 混合膜が主であり、その他の材料を対象とした解析例は多くない現状である。本研究では、P3HT/PCBM 混合膜で構成された太陽電池と比較して高効率であり、非晶性を示す PCDTBT/PCBM 混合膜(Fig. 1 参照)を研究対象とし[3]、熱処理による PCDTBT/PCBM 光電変換層内の構造変化を GISAXS 測定の結果から解析する。また、解析結果から熱処理によるドメイン構造の形成機構を考察する。尚、本課題は産業界とも連携して、GISAXS 測定の有機薄膜太陽電池開発への応用を目的に実施したものである。

実験：

本実験では、予め熱処理を施した薄膜と昇温過程における X 線散乱挙動の変化をそれぞれ評価した。主な実験試料は Fig. 1 に示す p 型半導体(PCDTBT)と n 型半導体(PCBM)の混合膜(ガラス基板・膜厚 100 nm~120 nm)であり、85°C, 150°C, 200°C でそれぞれ 30 min の熱処理を施した試料と未処理の試料を用いた。微小角入射 X 線小角散乱測定は、BL46XU の HUBER 社製多軸ゴニオメーターの上で行い、検

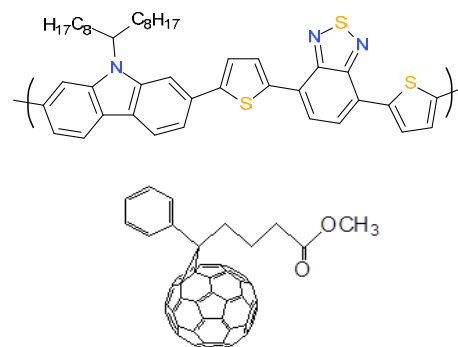


Fig. 1. PCDTBT(上図)と PCBM(下図)

出器としてポイント検出器と高速2次元X線検出器PILATUS 300Kを用いた。使用波長を1.77 (Å)、入射角度を0.22°に設定し、ポイント検出器を用いた実験では、薄膜面内方向 $2\theta\chi$: 5.05~0.05° (散乱ベクトル q : 0.003~0.3 Å⁻¹) の散乱光を検出し、PILATUS 300K を用いた実験では、カメラ長を約3.17 m、露光時間を30 s~60 sに選定し、薄膜面内方向 $2\theta\chi$: 1.51~0.16°程度の範囲で測定を行った。昇温実験は、anton paar 社製温調ステージ(DHS1100)を用いて行い、昇温速度4°C/minで200°Cまでの昇温を行った。以上の全測定はカプトンドーム内窒素雰囲気下で行われた。

結果および考察：

Fig. 2(a)に予め熱処理を施したPCDTBT/PCBM混合膜のX線散乱プロファイルを示す。これより、熱処理を施していない薄膜と85°Cの熱処理を施した薄膜の両者は同様のプロファイルを呈しているが、150°Cの熱処理を施した薄膜からの散乱プロファイルは同範囲内で散乱強度が低下していることがわかる。一方、200°Cの熱処理を施した薄膜は小角側(low- q 側)で散乱強度が強く、急激な減少も観測された。上述の挙動はPCDTBT単膜の散乱プロファイル(Fig. 2 (b))からは観測されず、PCBMの2付加体であるbis-PCBMを混合した系でも観測されなかった(Fig. 2 (c))。以上より、熱処理によるPCDTBT/PCBM混合膜の特異なプロファイルの変化はPCBMの構造変化に起因していると考えられる。得られた散乱プロファイルに対して、Debye-Anderson-Brumberger式(1)を基に、極小角領域に対して、 q^2 vs. $I^{0.5}$ プロットを作成し、近似直線の傾きから各熱処理温度における混合膜の相関長Lを見積もったところ、PCDTBT/PCBM混合膜の相関長が熱処理温度の上昇に伴い、伸長していることが明らかとなった(表1参照)。以上の結果と薄膜表面の原子間力顕微鏡観察や従来の報告から、PCDTBT/PCBM混合膜の散乱プロファイルの変化は、熱処理によるPCBM分子の拡散・凝集により、PCBMドメインサイズが増大していることに起因していると考えられる。Fig. 3とFig. 4には、PCDTBT/PCBM混合膜およびPCDTBT/bis-PCBM混合膜の昇温過程におけるGISAXS像の変化をそれぞれ示した。昇温過程におけるGISAXSリアルタイム測定の結果からも、PCDTBT/PCBM混合膜からの面内方向の散乱が120°C付近を境に弱くなってから150°C以上で急激に強くなる傾向が観測された。一方で、PCDTBT/bis-PCBM混合膜では昇温に伴う散乱像の顕著な変化は観測されなかった。置換基による立体障害を考慮すると、これは、PCBMと比較して拡散能や凝集能に乏しい性質を反映した結果であると考えられる。

$$I(q) = \frac{A}{\{1+(qL)^2\}^2} \dots (1)$$

I : 散乱強度, A : 定数, q : 散乱ベクトル, L : 相関長

従来の研究から、P3HT/PCBM混合膜では、熱により、P3HTの結晶化とPCBMの凝集が競合することが報告されているが[4]、PCDTBT/PCBM混合膜では、非晶性を有するPCDTBTの結晶化は生じず、PCBMの凝集のみが促進されることが本実験から新たにわかった。また、bis-PCBMを用いた系ではドメインサイズの大幅な変化が観測されなかったことから、構成材料への置換基の導入が物性を変化させるのみならず、熱によるドメイン構造の形成機構にも影響をもたらすことが明らかとなった。

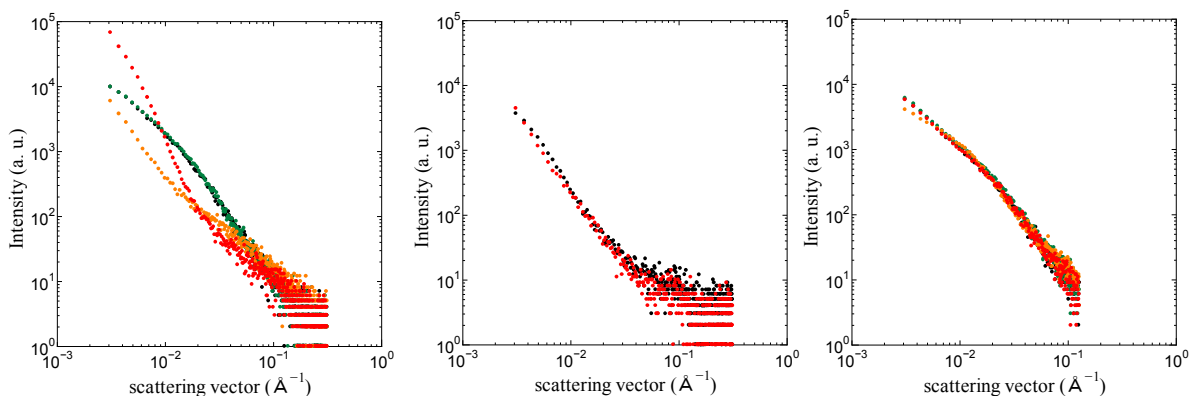


Fig. 2. 小角散乱プロファイル(● : 熱処理無, ● : 85°C, ● : 150°C, ● : 200°C)
(a):PCDTBT&PCBM, (b):PCDTBT, (c):PCDTBT&bis-PCBM

表 1. 相関長の熱処理温度依存性

	アニール無	85°C	150°C	200°C
PCDTBT&PCBM	168 Å	158 Å	279 Å	336 Å
PCDTBT& bis-PCBM	172 Å	180 Å	144 Å	181 Å

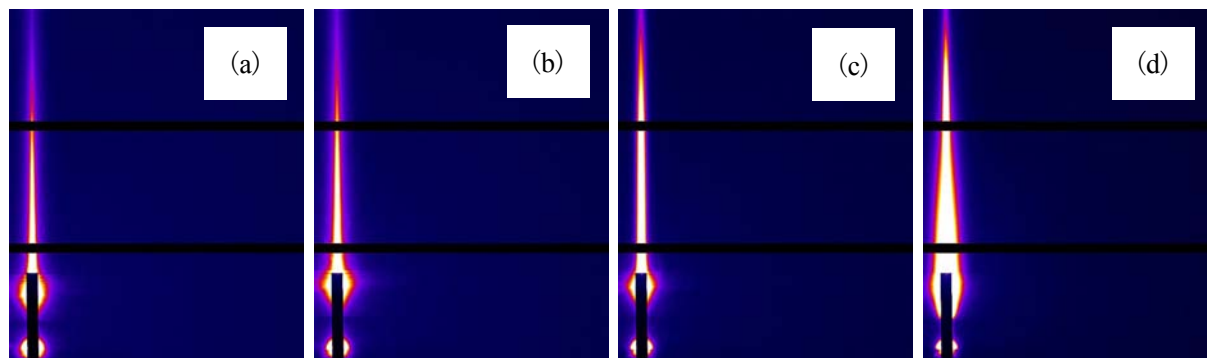


Fig. 3. PCDTBT&PCBM 混合膜の GISAXS 像
(a) : 熱処理無, (b) : 85°C, (c) : 150°C, (d) : 200°C

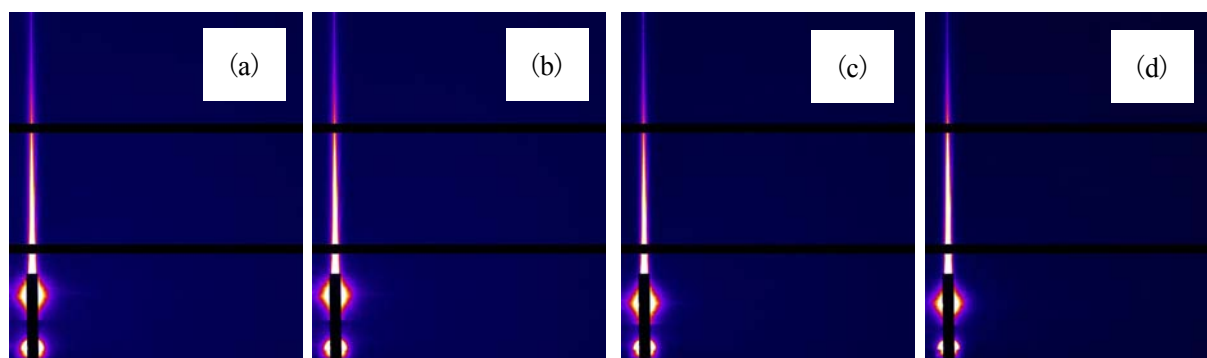


Fig. 4. PCDTBT&bis-PCBM 混合膜の GISAXS 像
(a) : 熱処理無, (b) : 85°C, (c) : 150°C, (d) : 200°C

謝辞 :

ディスカッションに参加して頂いた、三菱化学科学技術研究センターの小島優子様へ感謝致します。

参考文献 :

- [1] Liao, H. C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13064–13073(2011).
- [2] Mao-Yuan Chiu, et al., *Adv. Mater.*, **20**, 2573-2578(2008).
- [3] D.H. Wang et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **101**, 249–255(2012).
- [4] Wei-Ru Wu, et al., *ACS NANO*, **5**, 6233-6243(2011).