

バルクヘテロ接合構造におけるドメイン形成過程の解明 Analysis of Formation Process in Bulk Heterojunction Films by Real-Time GIWAXS Measurement

新井 康司^a, 秋山 雄希^a, 小金澤 智之^b, 杉田 武^c, 宮寺 哲彦^c
Koji Arai^a, Yuki Akiyama^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Takeshi Sugita^c, Tetsuhiko Miyadera^c

^a埼玉大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^c(国研)産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター
^aSaitama University, ^bJASRI, ^cAIST・RCPVT

ポリマー系有機薄膜太陽電池では、溶液塗布による成膜が一般的に行われるが、液膜から薄膜形成に至るまでの詳細なメカニズムは明らかにされていない。本研究では、ポリマー材料として多く用いられている P3HT の薄膜形成メカニズムを解明する目的で、独自開発による溶液乾燥制御チャンバーを SPring-8 BL46XU に持ち込み、斜入射広角 X 線回折により、P3HT 薄膜形成に対する 3MT 添加剤と DIO 添加剤による効果を検討した。その結果、DIO 添加が P3HT の結晶成長を抑制することがわかった。

キーワード： ポリマー系有機薄膜太陽電池、GIWAXS、乾燥速度制御、メニスカス法

背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池の高性能化に向けて、ドナーとアクセプタを混合し、3 次元的に電荷分離界面を構築するバルクヘテロ接合(BHJ)構造の制御が課題の 1 つとして取り上げられている。近年、高性能ポリマー材料 P3HT とフラーレン誘導体 PCBM に添加剤 1,8-Diiodooctane(DIO)や 3-methylthiophene(3MT)を用いることで太陽電池性能が改善することが分かっている[1][2]。このようなポリマー材料で BHJ 構造を作製する際には、有機溶媒に材料を溶解させ、スピコート法を用いて薄膜形成する。

しかしながら、添加剤が薄膜結晶構造に与える影響について詳細に検討されていない。本研究では P3HT の膜構造をターゲットとして、独自に設計したチャンバーを用いて溶液塗布後の乾燥時間を制御し、P3HT 膜形成過程のリアルタイム観察について検討した。

実験：

測定試料：glass/PEDOT:PSS(40 nm)/P3HT+添加剤(DIO、3MT、なし、の 3 種類で測定)図 1 参照
(基板サイズ 13 mm×38 mm×厚さ 0.7 mm)

実験条件：ビームライン BL46XU において、斜入射広角 X 線散乱(Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering、GIWAXS)測定を実施した。放射光による X 線ビームをガラス基板表面で全反射する条件で試料面に対してすれすれの入射角で照射し、試料からの X 線散乱を 2 次元検出器により観察することで薄膜の結晶構造を評価する。実験条件を下記する。

照射 X 線エネルギー：12.39 keV (波長 $\lambda=1.00 \text{ \AA}$) カメラ長：175 mm
使用装置：Huber 多軸回折計 入射角：0.12°(全反射条件) 検出器：PILATUS 300 K

本実験において、溶液状態から膜形成に至る過程を観察するために溶媒雰囲気制御可能なチャンバーを独自に設計・開発したものをビームラインへ持ち込み、Huber 回折計へ取り付けることで GIWAXS 測定を実施した。既に Sasaki らによって P3HT:PC₆₀BM 溶媒雰囲気を制御する取り組みがなされているが[3]、ブレードによる基板表面の損傷や膜厚制御の観点等で課題を抱えていた。有機薄膜太陽電池においては、100 nm 前後の膜厚でデバイス化が行われるため、これらの問題を解決するためにブレードと基板が直接接触せずに薄膜を形成するメニスカス法を採用した。溶媒雰囲気制御のためチャンバーの構成図について図 2 に示す。

具体的な実験方法を説明する。予め溶媒ソースを 110°C に加熱し、チャンバー内に溶媒蒸気をポンプによる循環で飽和状態を形成する。そこに P3HT をクロロベンゼン溶媒に溶かした溶液を滴下した後、ブレードを掃引して液膜を形成する。その後、窒素ガスを一定レートでフローさせることで液膜状態から乾燥を促進させる。乾燥時間は 5 分以内で液膜が乾燥する条件として、窒素導入量は 500 cc/min と設定した。この液膜から乾燥に至る過程を GIWAXS 測定にて観察する。また、ビームによる有機材料損傷を低減させるため、チャンバー内へ入射させるビームはアッテネータにより強度を減衰して使用した。

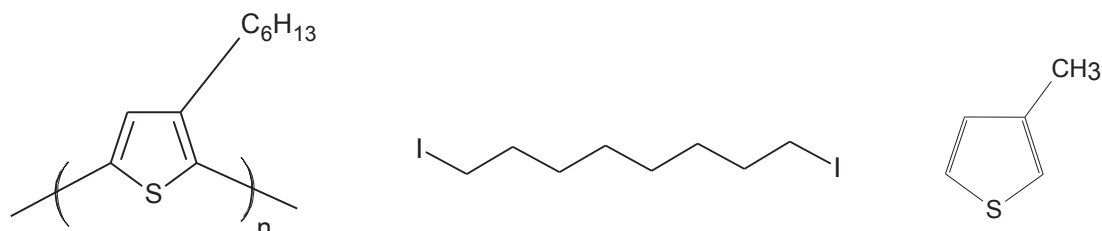


図 1. P3HT および DIO、3MT の化学構造式

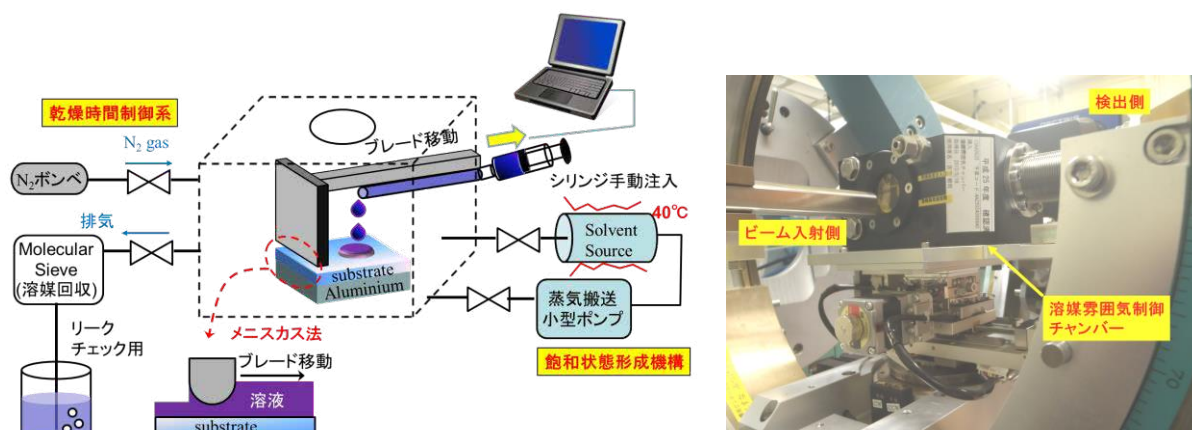


図 2. 実験装置セッティング (左)溶媒雰囲気制御チャンバー簡略図 (右)取付時の BL46XU ハッチ内

結果および考察：

3MT、DIO 添加剤による薄膜形成過程への効果を明らかにするため、図 3 に 3MT、DIO 添加有無による P3HT 薄膜の乾燥後の GIWAXS 像を示す。まず、添加なしと 3MT 添加した膜では P3HT(100)面のピークが観測されているのに対して、DIO 添加の膜は P3HT(100)面方向のピークが不明瞭となっている。次に図 4 には、P3HT(100)面の時間変化を図示する。P3HT 単膜と P3HT に 3MT 添加したものでは、P3HT(100)に起因しているピークは徐々に大きくなり、測定を始めてから 200 秒あたりで変化しなくなる。これに対して、P3HT に DIO 添加した膜では測定を始めてから 100 秒あたりで急に現れてくるが、そのピークの大きさは添加なし、3MT 添加と比べると小さい。これは DIO を添加することによって P3HT の結晶ドメインが急速に形成されるものの、その後の成長に関してはさほど速くないものと考えられる。また、3MT 添加と添加無しのサンプルでは大きな変化は見られなかった。

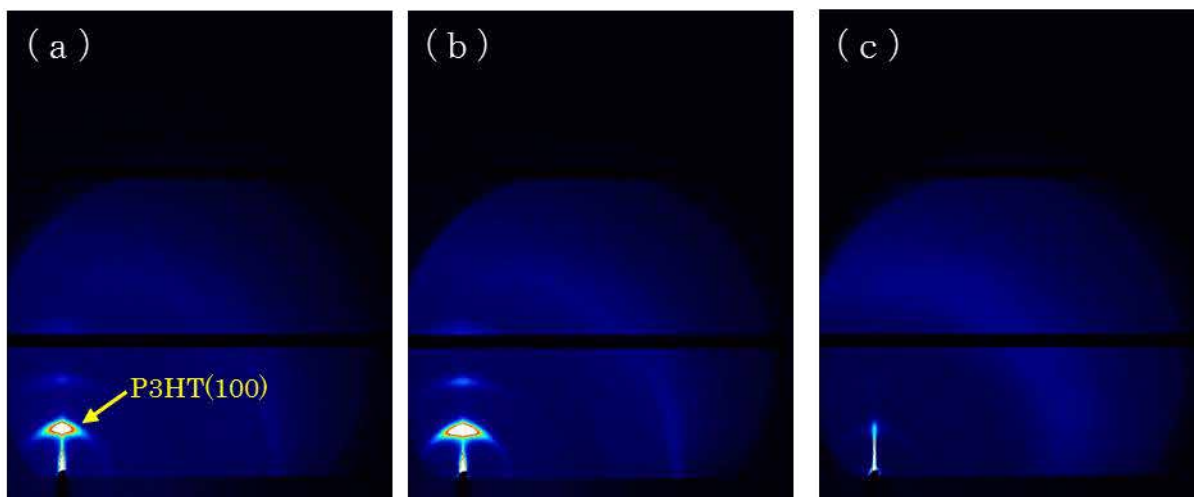


図 3. 乾燥後の GIWAXS 像。左から(a)P3HT 単膜(b)P3HT に 3MT 添加(c)P3HT に DIO 添加

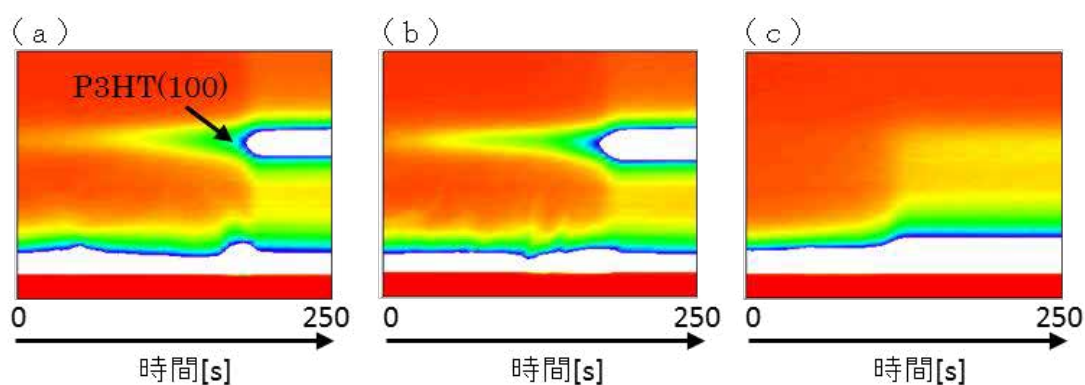


図 4. Out of plane の時間変化。左から(a)P3HT 単膜(b)P3HT に 3MT 添加(c)P3HT に DIO 添加

今後の課題：

今回得られた課題として、溶媒蒸気飽和状態の維持が完全ではなく、測定開始前にゆっくりと膜の乾燥が進行してしまい、乾燥過程を初めから観察することが困難であった。溶媒蒸気飽和状態を形成し結晶成長過程の初期の状態も観測することができれば、より詳細にバルクヘテロ接合の形成過程を観察することができる。そのために、溶媒蒸気飽和状態を形成すること、もしくは溶液を塗布してから遅延時間なく測定を開始できる装置環境を用いる必要がある。

参考文献：

- [1] B. Peng et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 365101 (2011).
- [2] F. Arca et al., *J. Photovoltaics*, **4**, 1560 (2014).
- [3] K. Sasaki et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 041601 (2013).