

高強度 2D-GIXD 法による無機/有機ハイブリッド LED・太陽電池の精密構造解析：添加物による面内・面外構造とデバイス性能の相関

Molecular Structures in Next-Generation Hybrid LED and Hybrid Photovoltaic Measured by 2D-GIXD: Relation between Film Structure Modified by Additive and Device Working

齋藤 健一^{a,b,c}, 加治屋 大介^{a,c}, 川原 正隆^d, 坂本 全教^b, 池田 なつみ^b,
沖野 有希^b, 吉原 久未^b, 藤本 啓資^b, 坂田 俊樹^c, 小金澤 智之^e

Ken-ichi Saitow^{a,b,c}, Daisuke Kajiyama^{a,c}, Masataka Kawahara^d, Masanori Sakamoto^b, Natsumi Ikeda^b,
Yuki Okino^b, Kumi Yoshihara^b, Keisuke Fujimoto^b, Toshiki Sakata^c, Tomoyuki Koganezawa^e

^a広島大学 自然科学研究支援開発センター, ^b理学研究科, ^c理学部,
^dキヤノン株式会社, ^e(公財)高輝度光科学研究センター

^aN-BARD, ^bGraduate School of Science, ^cSchool of Science, Hiroshima Univ., ^dCanon Inc., ^eJASRI

次世代型の無機/有機ハイブリッド LED・太陽電池のフィルムの二次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD)測定を行い、有機高分子・有機/無機ハイブリッド材料・無機極薄膜の精密構造を解析した。その結果、添加物や処理法の違いによる異なる面内・面外構造の回折パターンが観測され、分子配列、面間距離、結晶性の変化が明らかとなった。デバイス性能向上のための局所構造の解明に向けた新たな知見が得られた。

キーワード： 無機/有機ハイブリッドフィルム、有機高分子フィルム、発光、光電変換

背景と研究目的：

エネルギーの多極化と安定供給が世界中で必要とされ、自然エネルギー利用の推進が求められている。経済産業省のエネルギー白書によると国内の使用電力の 50% 程が照明である。従って照明の省電力化は消費電力の直接の低下につながり、持続可能な社会の形成に喫緊かつ重要な事項である。一方、自然エネルギーの安定供給にはメガソーラーが必要である。多数のメガソーラー導入には太陽電池の電力(ワット)あたりの単価を大幅な低下が重要で、材料、製造法、運搬・設置など全ての低コスト化が必須である。近年、1) 軽い、2) フレキシブル、3) オールソリッド、4) プリントブル、5) 意匠性などの特長を有する次世代型デバイスの研究開発が、産業基盤技術としても重要な位置を占めてきている。その理由は、これらの特長を有する次世代デバイスが新たな市場を開拓し、また材料、製造法、運搬・設置の全ての分野での低コスト化にも極めて有効だからである。

申請者らは、無機半導体と有機高分子からなるハイブリッド LED とハイブリッド太陽電池を開発している。これまでに、内閣府(総合科学技術会議)における「最先端・次世代研究開発支援プログラム」における全国 300 件程のテーマに研究代表者として採択され(題目：低コストで簡便なナノ Si 白色発光デバイスと高効率ナノ Si 太陽電池作製法の確立)、現在も科学研究費補助金 基盤研究(A)にて研究を継続している。成果の一例は、ナノ Si を発光体とする青白色ハイブリッド LED の開発に初めて成功し[1]、2015 年 5 月に新聞、Yahoo news 他国内 20 の web サイト、国外ではアメリカ科学振興協会(Science の出版元)他 60 の web サイトに取り上げられている。デバイスの心臓部である高分子フィルムの膜構造を BL19B2 で二次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD, two-dimensional grazing incidence wide-angle X-ray scattering)測定し、P3HT [2], MEH-PPV [3], P3HT/Si [4], PEDOT:PSS/Si [5], P3DDT[6]における膜構造と物性の関係を明らかにしてきた。本課題では、これらの研究テーマを発展させた無機/有機ハイブリッド薄膜・無機極薄膜・有機薄膜の精密構造解析を 2D-GIXD 測定より行った。特に添加物による面内・面外構造とデバイス性能の相関を明らかにしハイブリッド LED・ハイブリッド太陽電池の研究を大きく推進する。

実験：

試料は、ハイブリッドLED・太陽電池の有機・無機・有機/無機ハイブリッド材料であり種々の基板上に成膜されている。実験方法は、2D-GIXD測定である。使用装置は、BL19B2の実験ハッチに設置されているHUBER社多軸回折計、二次元検出器(Pilatus 300K, Dectris)であり、測定条件は12.39 keVの入射X線、実験ハッチ内の4象限スリットで0.1 mm×0.3 mmに入射X線を成形、入射角度0.12°、カメラ長174.2 mm、露光時間60秒である。ただし露光時間は極薄膜では長くした。フィルム中の面内・面外構造を調べる全143測定を行った。配向膜の2試料では配向度解析を目的とした ϕ スキャン測定も実施した。これらは信号強度が弱い高分子薄膜においても極めて短い時間での実験が可能となり、放射光を用いた測定でのみ可能となる。

結果および考察：

添加物による有機フィルムと無機/有機ハイブリッドフィルムの膜構造変化の解析を目的とし、添加前後のフィルムの2D-GIXD測定を行った。その結果、フィルム中の面内・面外構造を3次元で調べることができ、添加による分子配列や面間距離の変化が確認された。添加前後のフィルムを用いた光電変換素子の特性評価の結果、添加による光電変換効率の増加が確認された。

有機高分子薄膜では添加物による高分子配列の違いが確認され、有機/無機ハイブリッド薄膜では添加物による膜構造の異方性が観測された。無機の数層の極薄膜でも種々回折像が得られ、導電性高分子フィルムでは成膜時の処理の違いによる配向の違いが見られた。図1は導電性高分子フィルムの測定結果の一例であり処理前(左図)と処理後(右図)で2D-GIXDパターンが異なっている。これは処理前は π - π スタッキングが面内方向に形成し、処理後は面外方向にも形成していることを意味している。図2は別の種類の高分子の処理後フィルムの ϕ スキャン測定結果であり、試料を水平方向に回転させると(100)の回折強度が増減している。これは面内方向に分子鎖が配向し面外方向に π - π スタッキングしていることを示している。別途行ったフィルムの電荷移動度の測定結果より、面外方向の移動度増加が確認された。以上、添加物や成膜法と膜構造の相関を調べるための測定を行い、デバイス性能向上のための局所構造の解明に向けた新たな知見が得られた。

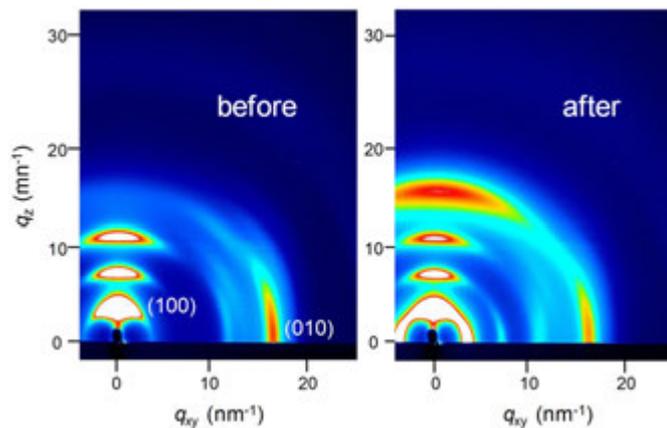


図1. 高分子薄膜の2D-GIXD測定結果(処理前と処理後)。処理後は q_z 方向に(010)が観測されている。(010)は π - π スタッキングの面間隔に相当する。

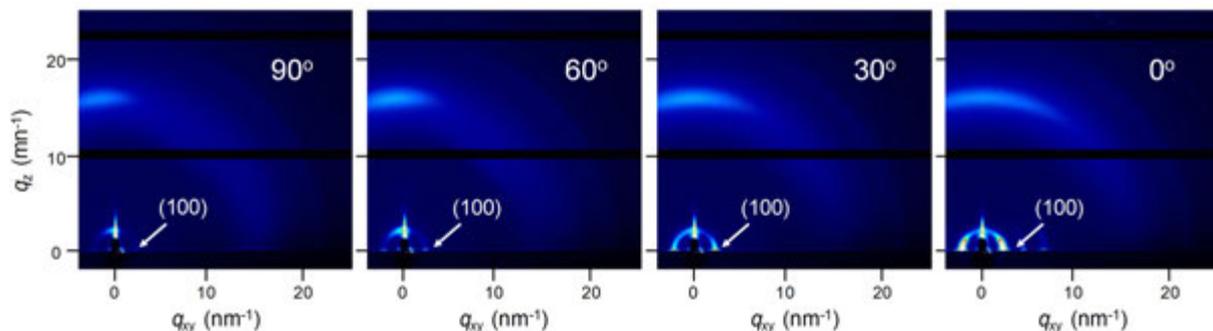


図2. 高分子の配向フィルムの ϕ スキャン結果。試料を水平方向に回転し測定。

今後の課題：

分子配列や結晶性を詳細かつ精密に解明することは、基礎研究をはじめ次世代デバイス開発の産業利用の点からも極めて重要である。しかし、厚さがナノメートルスケールの極薄膜では、信号が極めて微弱である。従って、放射光を用いた短時間かつ精密測定のみが可能にする研究である。今後も引き続き申請を行い、結晶性の低い高分子フィルムや極薄膜でも測定可能なビームラインで実験を行い、産業利用に発展するための基礎データ収集となるよう努めてゆきたい。

参考文献：

- [1] Y. Xin, K. Nishio, and K. Saitow, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 201102 (2015).
- [2] D. Kajiya, S. Ozawa, T. Koganezawa, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. C* **119**, 7987 (2015).
- [3] D. Kajiya, T. Koganezawa, and K. Saitow, *AIP Adv.* **5**, 127130 (2015).
- [4] D. Kajiya and K. Saitow, *Nanoscale* **7** 15780 (2015).
- [5] N. Ikeda, T. Koganezawa, D. Kajiya, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. C* **120**, 19043 (2016).
- [6] D. Kajiya, T. Koganezawa, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. C* **120**, 23351 (2016).