

## 高分子半導体材料の薄膜中における相分離構造および配向状態の解析 Analysis of Phase Separation and Orientation in Polymeric Semiconductor Thin Films

中林 千浩<sup>a</sup>, 戸木田 雅利<sup>b</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>, 後藤 栄祐<sup>a</sup>, 福田 斉二郎<sup>a</sup>, 東原 知哉<sup>a</sup>  
Kazuhiro Nakabayashi<sup>a</sup>, Masatoshi Tokita<sup>b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>, Eisuke Goto<sup>a</sup>, Seijiro Fukuta<sup>a</sup>,  
Tomoya Higashihara<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山形大学, <sup>b</sup>東京工業大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Yamagata University, <sup>b</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>c</sup>JASRI

有機薄膜太陽電池デバイスの性能向上に必要な情報として、ポリマー薄膜の相分離構造を明らかにするため、斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)を用いて高分子半導体材料の薄膜中における相分離構造および配向状態の解析を行った。中でもブロック共重合体薄膜は、一次凝集体由来の明確なプロファイルを示し、かつ一次凝集体由来のプロファイルの肩が昇温と共に high- $q$  側へシフトしたことから、ブロック共重合体分子鎖のパッキング性が増し、密なナノ凝集構造を形成したことが分かった。

**キーワード：** 半導体高分子、ブロック共重合体、GISAXS、有機薄膜太陽電池、相分離

### 背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池デバイスは薄くて折り曲げられ、かつ低コストの印刷プロセスで大面積に作製可能であるため、国内外から脚光を浴びている。有機薄膜太陽電池デバイスの性能は、有機薄膜中における高分子の相分離構造とその配向性に強く依存するため、材料開発を推進する上で高分子材料の相分離構造および配向状態を解析し、分子構造との相関関係を知ることが不可欠である[1][2]。また、高分子材料の相分離構造および配向状態は、アニール処理条件によっても大きく異なるため、一つの材料に対して異なるアニール処理プロセスで得られる薄膜の解析を行うことも重要なポイントとなる。本課題では、有機薄膜太陽電池デバイスの性能向上に必要な情報を得るため、高分子半導体材料の薄膜中における相分離構造および配向性を詳細に解析することを目的とした。

### 実験：

#### 【試料名】

- ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ブロック共重合体膜
- ・半導体高分子 P1-P4 と PCBM のブレンド膜

基板にはシリコン基板もしくはガラス基板を用いた。基板サイズは 15 mm×15 mm とした。

有機薄膜の製膜にはドロップキャスト法を採用した。膜厚は 1  $\mu$ m 程度であった。

#### 【実験方法、実験条件】

BL46XU のアンジュレータからの白色 X 線を Si(111)を分光結晶とする 2 結晶分光器で単色化した(X 線エネルギー：10.314 KeV)。2 結晶分光器からの X 線を 2 組の Rh コートされたミラーで全反射させることで高調波除去及び横集光を行った。実験ハッチに導入された X 線を 4 象限スリットで 0.1 mm×0.1 mm 程度に整形し、その X 線強度をイオンチャンバーでカウントした。試料直前にはコリメータ( $\phi$  1mm 程度)を設置し、寄生散乱をカットした。薄膜試料は HUBER 社多軸回折計上に設置し、X 線に対する試料アライメントや入射角を設定した。入射角は基板であるシリコンの全反射臨界角( $\theta_c = 0.173^\circ$ )よりわずかに低角側の  $0.15^\circ$  とした。試料周りは表面に吸着する水の影響やビーム照射による半導体の酸化を制限するため、ポリイミドドームを用いてヘリウムガス雰囲気下にした。小角領域  $0.1^\circ < 2\theta < 1^\circ$  の測定のため、試料から 3133 mm の位置に小角散乱検出器として PILATUS300K を設置した。カメラ長はビームライン保有のコラーゲン試料から算出した。試料と検出器の間には真空パスとダイレクトビームストッパーを設置した。また、ホッ

トステージ(アントンパール社、DHS1100)により試料を所定の温度に昇温し、測定を行った。GISAXS 測定の露光時間は 10 秒から 60 秒程度に設定した。昇温実験は 2°C/分の昇温レートで目的の温度に到達してから、温度安定のため 5 分程度待機し、X 線を用いた再試料アライメントの実施後に GISAXS 測定を行った。

### 結果および考察：

室温から 200°C まで昇温過程でブロック共重合体薄膜の GI-SAXS 測定を実施した(図 1)。ブロック共重合体薄膜は、一次凝集体由来の明確なプロファイルを示し、かつ一次凝集体由来のプロファイルの肩が昇温と共に high- $q$  側へとシフトしている。これは熱アニーリングによって一次凝集体サイズが縮小したことに由来している。つまり、熱アニーリングによってブロック共重合体分子鎖のパッキング性が増すなどして密なナノ凝集構造が形成したことが予想される。

また、比較試料であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)薄膜からは一次凝集体由来の明確なプロファイルが観察されなかった。この結果から、一次凝集体の形成はブロック構造に起因していることが示唆される。ブロック共重合体を用い、かつ熱アニーリングによって密なナノ構造を構築することで、光電変換層内の効率的な電荷分離や電荷移動が期待できる。以上、フラーレン代替ブロック共重合体の熱アニーリングに基づくナノ構造変化を観察することに成功した。この結果を踏まえて、より多角的な検討(例えば、GIWAXS 測定や透過型電子顕微鏡によるナノ構造の直接観察)を行い、フラーレンフリー有機薄膜太陽電池の光電変換層のナノ構造解析を一層進めることで高性能化への貢献が期待できる。

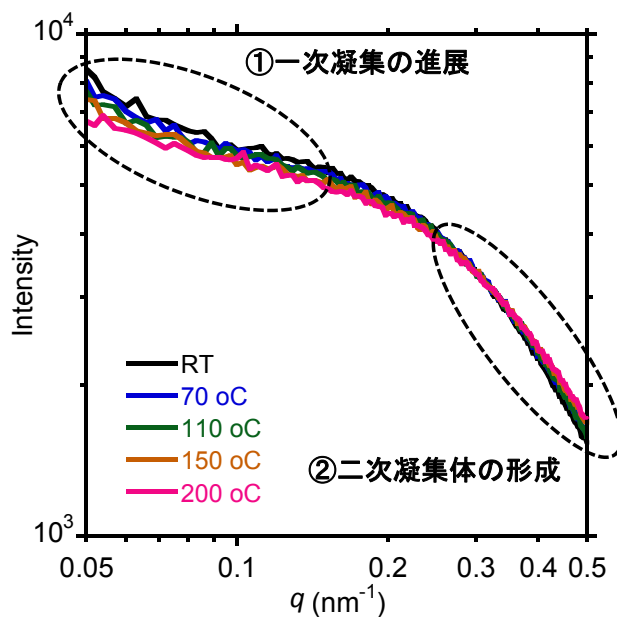


図 1. ブロック共重合体薄膜の温度可変 GISAXS プロファイル

また、P1 から P4 の高分子試料(いずれも数平均分子量 20,000 程度、分子量分散 1.5–1.9)それぞれと PCBM とを 1:1 の重量比で混合し、ドロップキャスト後、150°C で一時間アニールすることにより試料を作製した。また、比較のために高分子試料単体を同様の方法で製膜した試料を作製した。図 2 に GISAXS 測定により得られた強度プロファイルを示した。P1 を除いたすべての試料で、PCBM の添加によって散乱強度に肩が生じており、これらの混合系が高分子中に PCBM の球状凝集体が分散した系であることが分かった。ここで各試料を比較すると、P3+PCBM 系では比較的 low- $q$  領域(0.08–0.1  $\text{nm}^{-1}$ )に肩が現れるのに対し、P2+PCBM 系、P4+PCBM 系では high- $q$  領域(0.1–0.3  $\text{nm}^{-1}$ )に肩が示された。これらの違いは高分子の一次構造と PCBM との相容性に由来すると考えられた。すなわち P4 は PCBM と比較的混じり合いにくく、凝集が発達するのに対し、P2、P3 は PCBM と比較的強く相互作用して凝集を妨げる効果があると考えられる。

今回、四種類の高分子試料と PCBM のブレンド膜を作成し、GISAXS 測定によりそれぞれのナ

ノ構造を評価した。今回のように高分子試料の一次構造とナノ構造を対応させることで、PCBMの凝集体を発達させるのに好ましい分子設計が明らかになると期待できる。

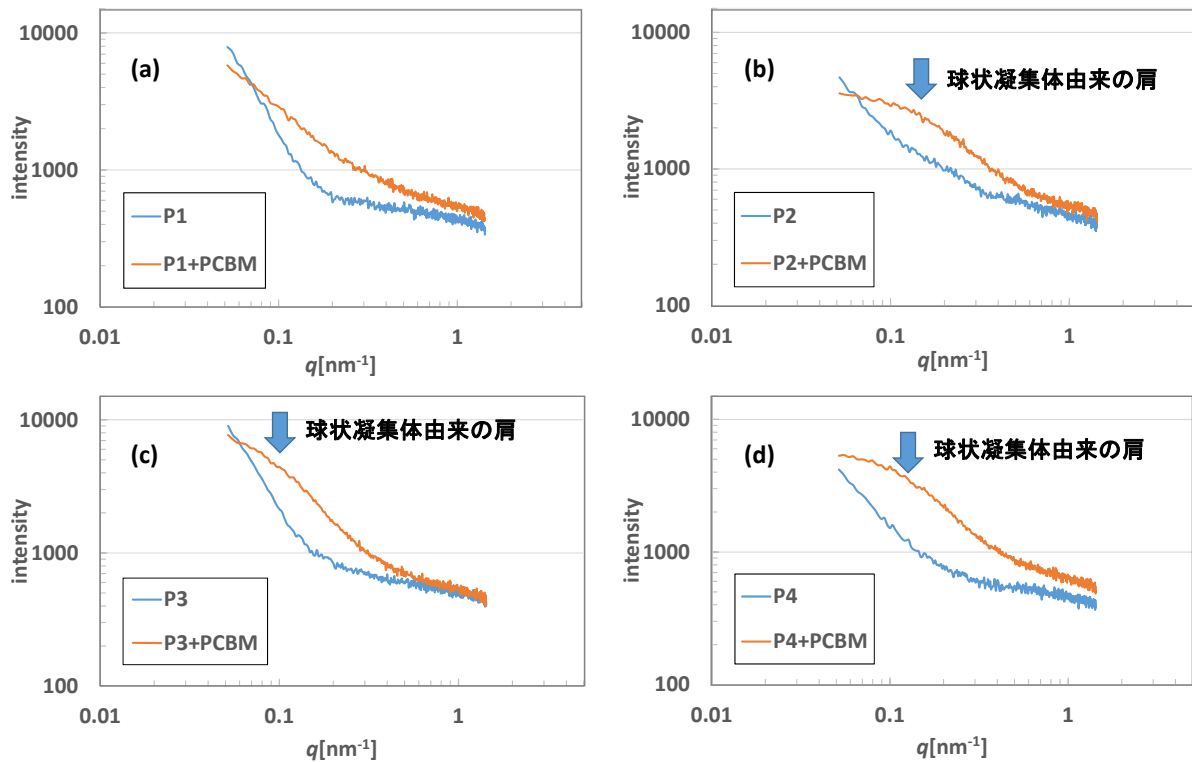


図 2. P1-P4/PCBM ブレンド薄膜の GISAXS プロファイル

#### 今後の課題：

有機薄膜太陽電池の性能とポリマーあるいはポリマー/PCBM のブレンド薄膜の構造との相関関係を明らかにするためには、さらに多数のサンプルを用いた統計的処理が必要になる。また、GISAXS と GIWAXS の同時測定が可能になれば、相分離構造(～数 10 nm)と結晶構造(数 Å - 数 nm)を同時にとらえることができ、効率的・包括的な構造解析ができると期待される。

#### 参考文献：

- [1] T. Higashihara, et al., *Polymer* **52**, 3687 (2011).
- [2] J. H. Tsai, et al., *Macromolecules* **43**, 6085 (2010). 2013A1196.