

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

柴田 陽生^a, 伊藤 英輔^a, 小金澤 智之^b, 宮寺 哲彦^a
Yosei Shibata^a, Eisuke Ito^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Tetsuhiko Miyadera^a

^a(独)産業技術総合研究所・太陽光発電工学研究センター、^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST・RCPVT, ^bJASRI

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。本研究は、高性能ポリマー材料として知られる PTB7 とフラーレン誘導体による混合薄膜形成メカニズムを解明する目的で、乾燥過程の制御と高輝度な放射光を併用し、PTB7:PCBM 溶液に対する添加剤による効果を検討した。その結果、DIO 添加により PTB7 の配向性が改善することを明らかにした。

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拡張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 PTB7 とフラーレン誘導体 PCBM に添加剤 diiodooctane(DIO)を用いることで太陽電池性能が大幅に改善することが分かっており[1]、PTB7:PCBM に DIO を添加した薄膜構造について報告されている[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 PTB7:PCBM バルクヘテロ接合構造をターゲットとして、溶液滴下後の乾燥時間を制御するために独自に設計したチャンバーを用いて PTB7:PCBM 混合による BHJ 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/MoOx(20 nm)/PTB7:PC60BM(基板サイズ 13 mm×38 mm×厚さ 1.1 mm)

実験条件：ビームライン BL46XU において、Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering (GIWAXS：斜入射広角 X 線散乱)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：174.2 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 溶媒雰囲気制御の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 1 に示す。

具体的な実験方法を説明する。予め溶媒ソースを 40°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 PTB7(Lumitech Co.,Ltd)と PC_[60]BM(Frontier Carbon

Co., Ltd)を 1:1.5 の重量比でクロロホルム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。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、チャンパ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。

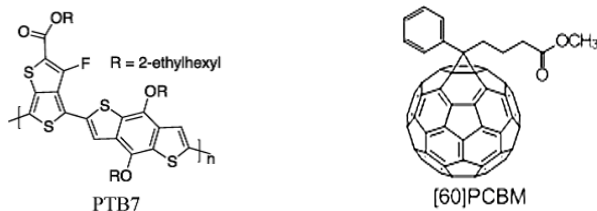


図 1. PTB7 および PC_[60]BM の化学構造式

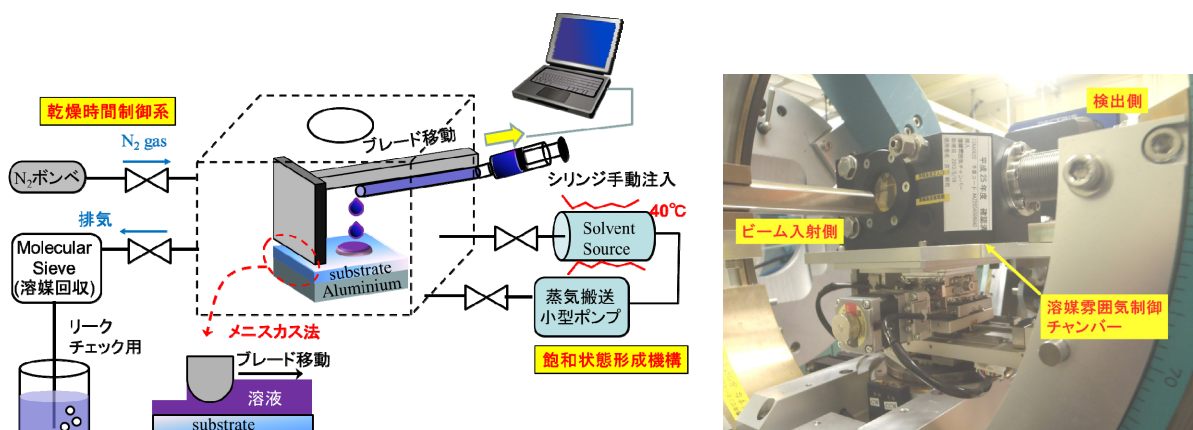


図 2. 実験装置セッティング (左)溶媒雰囲気制御チャンパー簡略図 (右)取付時の BL46XU ハッチ内

結果および考察：

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 に示すように DIO 添加有無による PTB7:PC₆₀BM 薄膜の GIWAXS 像の時間経過を示す。なお、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 400 cc/min と設定した。まず、DIO を添加した溶液から薄膜形成過程を観察すると、およそ 4 分後に PTB7 のラメラ構造に起因するスポット状のピークが観測された。引き続き、乾燥後の薄膜を測定した場合、乾燥過程で得られていた PTB7 のスポットピークは消失せず、PCBM の結晶ピークは観測されなかった。従って、DIO を添加した場合、edge-on 状態の PTB7 とアモルファスな PCBM による薄膜が形成された。

一方で、DIO 添加剤を用いない場合を観察すると、DIO 添加の条件で現れていた PTB7 のスポットは観測されず、乾燥後はリング状のパターンが観測されている。図 3(b)と(e)を比較すると、DIO 添加の効果として、PTB7 の結晶化速度を向上させる作用があることが明らかとなった。一方、乾燥後の条件(図 3(c)と(f)を比較すると、PTB7 の結晶面方位が DIO 添加条件では面外方向にそろっており、DIO 無添加では面方位がランダムになることが確認された。以上のことから、液膜状態から乾燥に至るまでに、PTB7 分子間の相互作用もしくは結晶化速度を DIO が高める効果があることが分かった(図 4)。また、PTB7 分子が edge-on となる構造はスピコート法では得られていないことから、今回採用したメニスカス法に起因していると考えられるが、詳細なメカニズムを解明するに至っていないのが現状である。

これらの膜を太陽電池デバイスへ応用し、デバイス特性を評価した結果を図 5 に示す。素子構造は ITO/MoOx(20 nm)/PTB7:PCBM=1:1.5 (100 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)である。なお、デバイスに組み込んだ活性層 PTB7:PCBM は、SPring-8 で観察した作製条件と同一である。DIO 添加により edge-on 配向をする PTB7 をデバイスへ応用した場合には大幅に変換効率が悪化しているが、

DIO 添加を施さない PTB7 無配向試料では変換効率がおよそ 60 倍に改善している結果を得た。DIO 添加した素子では、順方向バイアス領域で電流密度の立ち上がりがほとんどないことから、素子抵抗が非常に高いことが推測される。従って、PTB7:PCBM バルクヘテロ接合構造においては、PTB7 の face-on 配向が高性能化に必要と考えられる。

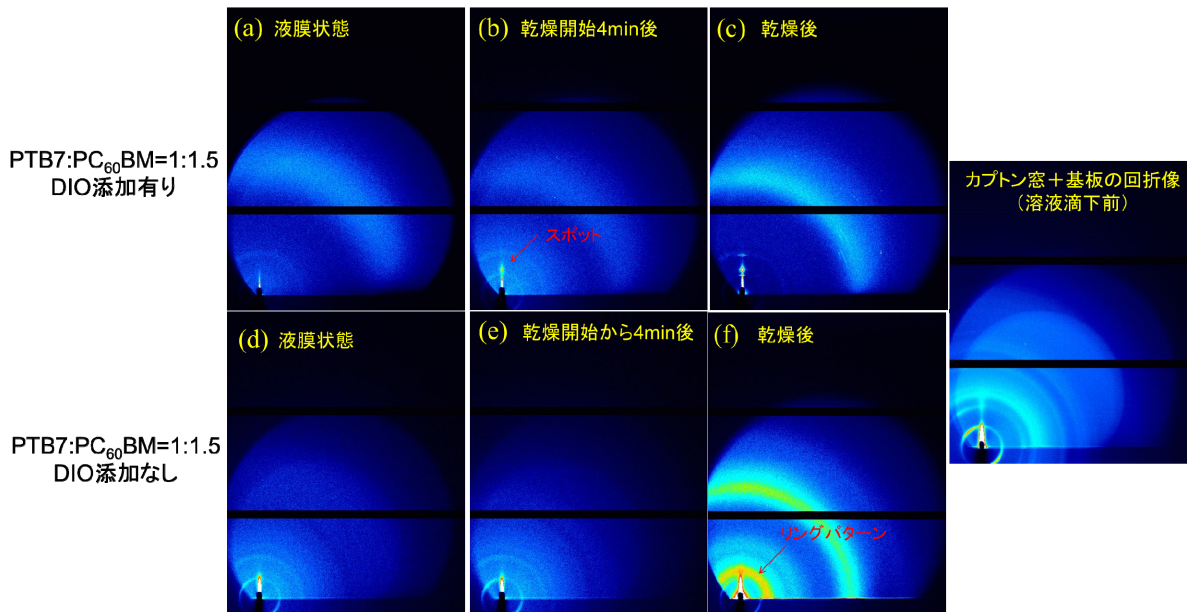


図 3. 液膜から乾燥に至るまでの GIWAXS 像 (a)-(c) PTB7:PC₆₀BM+DIO3%添加した膜形成の過程 (d)-(f) PTB7:PC₆₀BM DIO 添加無しの薄膜形成過程

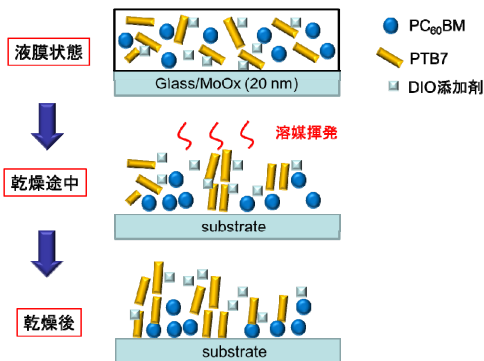


図 4. GIWAXS 像から考察される薄膜形成過程

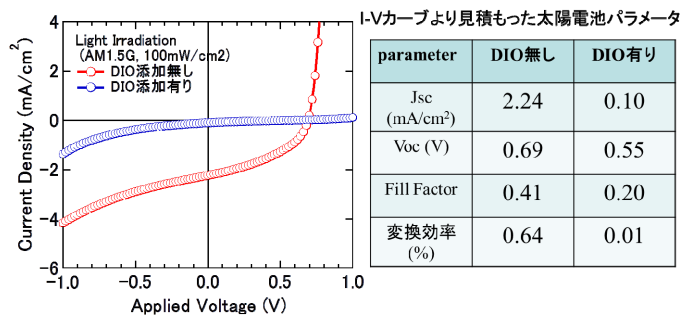


図 5. DIO 添加の有無による太陽電池特

今後の課題：

今回得られた課題として、PTB7:PCBM の混合膜ではビームによる損傷が顕著に表れており、乾燥時間制御の効果を検証することが困難となった。今後は既に観察実績のある P3HT:PCBM のような、ビームによる損傷が少ない高分子材料を選定することが要求される。また、溶媒雰囲気制御チャンバーに用いていたカプトン窓からの回折像が現れ、有機分子のピークを解析する際の障害となっている。回折像が現れないフィルム素材を準備する必要がある。

参考文献：

- [1] Gordon J. Hedley et al., *Nat. Comm.*, **4**, 2867 (2013).
- [2] W. Chen et al., *Nano. Lett.*, **11**, 3707–3713 (2011).
- [3] K. Sasaki et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 041601 (2013).