

高強度 2D-GIXD 法による次世代型無機/有機ハイブリッド LED・  
ハイブリッド太陽電池の面内・面外構造解析  
Molecular Structures in Next-generation Hybrid LED and Hybrid  
Photovoltaic Measured by 2D-GIXD

齋藤 健一<sup>a,b</sup>, 川原 正隆<sup>c</sup>, 加治屋 大介<sup>a</sup>, 辛 韻子<sup>b</sup>,  
池田 なつみ<sup>b</sup>, 沖野 有希<sup>b</sup>, 吉原 久未<sup>b</sup>, 小金澤 智之<sup>d</sup>  
Ken-ichi Saitow<sup>a,b</sup>, Masataka Kawahara<sup>c</sup>, Daisuke Kajiya<sup>a</sup>, Yunzi Xin<sup>b</sup>,  
Natsumi Ikeda<sup>b</sup>, Yuki Okino<sup>b</sup>, Kumi Yoshihara<sup>b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>d</sup>

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

<sup>a</sup>N-BARD, Hiroshima Univ., <sup>b</sup>Graduate School of Science, Hiroshima Univ., <sup>c</sup>Canon Inc., <sup>d</sup>JASRI

次世代型の有機/無機ハイブリッド LED・ハイブリッド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、フィルム中の有機高分子の精密構造を解析した。その結果、複数の種類の導電性高分子において、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングが面外方向に形成されていることがわかった。また、高分子溶液へ微量の有機化合物を添加して高分子フィルムを作製すると、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングの向きや面間距離が変化することが明らかになった。

キーワード： 有機/無機ハイブリッドフィルム、GIXD、配向、電荷輸送

#### 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)プリンタブル、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。その成果の一例は、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の膜構造がデバイス性能に重要であり、これまで 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)を行い、太陽電池フィルム(P3HT)[2]、発光性高分子フィルム(MEH-PPV)[3]、Si ナノ結晶/P3HT ハイブリッドフィルム[4]の精密構造を解析してきた。本課題では、さらに実際のデバイスに近い構造でフィルムを 2D-GIXD で解析し、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・ハイブリッド太陽電池の基幹材料である導電性高分子の薄膜(全 80 種類)である。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 174.5 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)。試料のフィルムは、無機半導体シリコンなど様々な基板上に成膜されてある。有機/無機ハイブリッド太陽電池など全 231 測定を行い、フィルム中の面内・面外構造を 3 次元で調べた。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：

図 1 に、太陽電池用の高分子フィルムの 2D-GIXD 測定結果を示す。図 1(a)では、高分子の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングの回折ピークが、面外方向( $q_z$  方向)に観察されている。これは、高分子が Face-on 構造(基板表面と  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが平行)を形成していることを意味している。一方、図 1(b)では  $\pi$ - $\pi$  スタッキングの回折が面内方向( $q_{xy}$  方向)にも現れており、Edge-on 構造(基板表面と  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが垂直)の存在を示している。太陽電池や LED では、面外方向に電荷が輸送され、電流が流れる。面外方向の電荷輸送には、Face-on が Edge-on より有利な傾向にある。従って、図 1(a)の高分子フィルムは、太陽電池・LED の機能発現に有利な配列を形成している。図 2 に、配向処理を行った高分子フィルムの 2D-GIXD で測定結果を示す。(a)と(b)は、同じ分子骨格を有し、側鎖が異なる高分子のフィルムである。面外方向における  $\pi$ - $\pi$  スタッキングの回折強度が(a)と(b)で異なる。従って、側鎖により配向しやすさが異なることが明らかとなった。

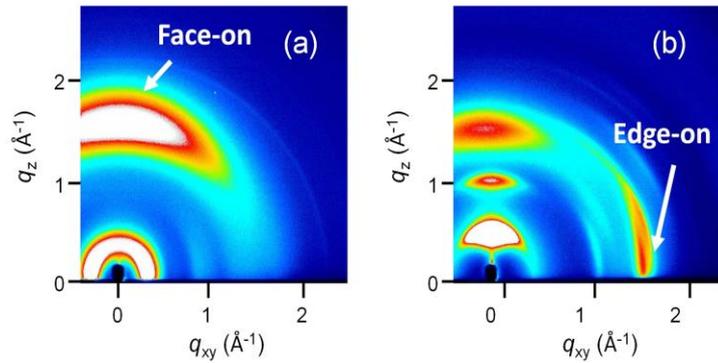


図1. 太陽電池用の高分子フィルムの2D-GIXD測定結果。白矢印は、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる回折を示している。(a)と(b)は高分子の種類が異なる。

今回の測定では、有機高分子/無機半導体ハイブリッドフィルムの 2D-GIXD 測定を多数行った。この試料は、電極を付けるとハイブリッドデバイスになる。測定した有機高分子は、ハイブリッド太陽電池とハイブリッドLEDの両方に使用される導電性高分子であり、ポリチオフェンを骨格とする高分子を含む多成分有機フィルムである。フィルムの作製条件を色々変え(原料、添加、濃度等)、2D-GIXD 測定を行った。その結果、作製条件の違いによる異方性・配向・結晶性について試料間に明瞭な違いが観察された。特に、太陽電池の光電変換効率が 10 倍増加する条件で、面外方向に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが形成され、結晶性増加と面間隔減少が観測された[5]。従って、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。振動分光や顕微鏡観察の測定結果と合わせ、マイクロからマクロスケールまでの構造と光電変換特性の相関について成果発表の予定である。

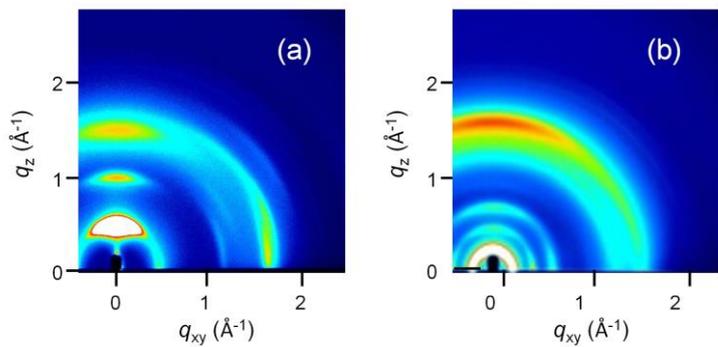


図2. 配向膜の2D-GIXD測定結果。(a)短い側鎖。(b)長い側鎖。主鎖は(a)と(b)で同じである。

### 今後の課題：

以上の測定より、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、これら有機またはハイブリッド材料は、厚さがナノメートルスケールであり、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 et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 7987 (2015).
- [3] D. Kajiya and K. Saitow, *AIP Adv.* (2015).
- [4] D. Kajiya and K. Saitow, *Nanoscale*, **7**, 15780 (2015).
- [5] 池田なつみ 他、第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-P5-14 and 20p-W531-4 (2016).