

有機薄膜太陽電池の高性能化に向けた
バルクヘテロ接合構造の形成機構解明
**Study on Formation Mechanism of Bulk Hetero-Junction
for High Performance Organic Photovoltaic Cells**

吉田 郵司^a, 佐々木 健一^{a,b}, 大橋 昇^a, 小金澤 智之^c
Yuji Yoshida^a, Kenichi Sasaki^{a,b}, Noboru Ohashi^a, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(独)産業技術総合研究所, ^b神戸大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bKobe Univ., ^cJASRI,

ポリマーを用いた有機薄膜太陽電池において、バルクヘテロ層の相分離構造や結晶性は太陽電池特性を決定づける要因となる。この相分離構造や結晶性は製膜乾燥過程で決定されるため膜形成メカニズムの解明が重要となる。そこで本研究では P3HT:PCBM バルクヘテロ接合膜の製膜乾燥過程を、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)と可視-紫外光吸収測定の実時間測定を用いて観察することで膜形成メカニズムの解明を行った。

キーワード： 有機薄膜太陽電池、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)、可視-紫外光吸収測定

背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池の性能を決定する重要な要素は、材料の電子構造によって決定される物性と、薄膜内部に相分離と結晶化によって形成されたバルクヘテロ接合構造の二つがある。しかしながらバルクヘテロ接合構造は形成過程が明らかになっておらず、組成、有機溶媒および乾燥速度を変えてノウハウ的に最適化を行っているのが現状である。従って、材料の種類が変わればその度毎に最適化を行う必要がある。そこで本研究では、混合溶液の塗布膜からの乾燥過程の研究を提案した。即ち、高分子とフラーレン誘導体の混合溶液からバルクヘテロ接合構造形成までをその場観察し、有機溶媒雰囲気を精密に制御することで乾燥速度を変化させて、膜構造形成の素過程を明らかにする事を目的としている。

実験：

本研究で我々は、独自開発した乾燥速度制御用の専用チャンバー(チャンバー内部で塗布から乾燥まで一貫して行う)を使用した。観察する試料は p 型半導体(P3HT)と n 型半導体(PCBM)の混合溶液である。P3HT と PCBM の組成比が 10 : 7、溶液濃度が 1wt%のクロロホルム溶液を標準とした。製膜方法は、ガラス基板上に滴下した混合溶液をチャンバー内に取り付けたテフロン・ブレードにて塗布し液膜を形成する。その塗布液膜は、乾燥後に 100 nm 程度の固体薄膜になる様に濃度を調整してある。乾燥速度制御は、チャンバーに滞留する有機溶媒の蒸気と乾燥窒素を混合する事で行っている。X 線散乱測定は、BL19B2 の HUBER 社製多軸ゴニオメーターの上に専用チャンバーを設置して行う。同ゴニオメーター上に検出器として高速 2 次元 X 線検出器 PILATUS を設置して、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)による測定を行う。測定条件は使用波長が、 $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ 、入射角度 $\omega = 0.14^\circ$ 、測定範囲は 2θ および 2θ を $5.0 \sim 25.0^\circ$ 程度を予定している(広範囲測定が可能な PILATUS 300K にて対応)。また同時に可視-紫外光吸収測定を行い GIWAXS との同期を取っている。

結果および考察：

図 1 は、GIWAXS の out of plane の時間変化を追ったグラフである。乾燥雰囲気下で速乾させたもの(従来の製膜条件)と、溶媒雰囲気下で乾燥速度を遅らせたものの二種類をここでは示す。このデータから従来の製膜条件では 150 sec 程度で変化が終了するのに対して、溶媒雰囲気下では 300 sec 以上かかっており、乾燥速度の制御に成功したと言える。また乾燥速度を遅らせることで、従

来の観測されていた P3HT の(100)面にあたる $2\theta = 2.6^\circ$ のピークが消失し、PCBM に起因する $2\theta = 2.4^\circ, 4.9^\circ$ が発生することが分かった。これは液膜の状態を長く保つことによって PCBM の結晶化が促進される一方で、P3HT の結晶化が PCBM に阻害されていると考えられる。さらに図 2 より可視-紫外光吸収スペクトルの変化は、従来の乾燥条件で 4 sec 程度、乾燥速度を遅らせた条件で 100 sec 程度と、結晶化が始まる前に完了している。これは結晶化が見られない時間領域において P3HT 分子の凝集や平面化が起きていることを示している。この様に、複数の測定を同時に行うことで、バルクヘテロ構造形成過程について整合性を取りつつ議論することが可能となった。さらに今後は、粘弾性測定を組み込んだ実験系を導入や、微小角入射小角 X 線散乱(GISAXS)で測定される P3HT の凝集サイズ等を比較検討することで素過程をさらに詳しく解明する事を試みる。

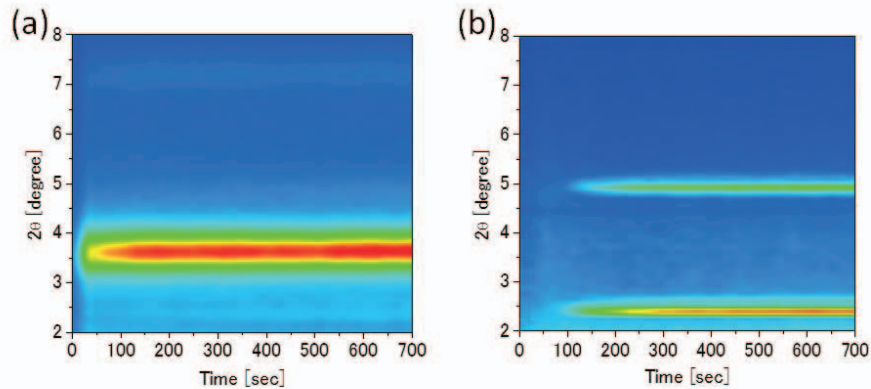


図 1. GIWAXS の out of plane の時間変化の様子
 (a)従来の乾燥条件 (b)溶媒雰囲気中で乾燥速度を遅らせた条件

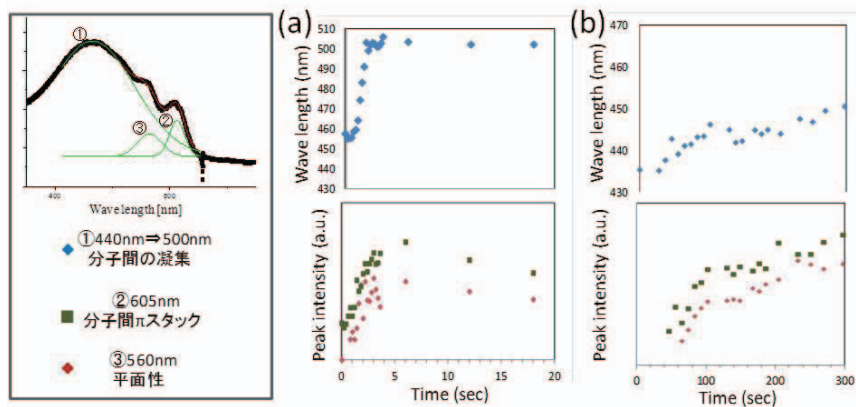


図 2. 可視-紫外光吸収スペクトルの時間変化の様子
 (a)従来の乾燥条件 (b)溶媒雰囲気中で乾燥速度を遅らせた条件