

塗布乾燥制御によるバルクヘテロ接合のドメイン構造形成機構の解明 Study on Formation Mechanism of Domain Structures of Bulk Heterojunction by Control of Solvent Coating and Drying

日比野 拓矢^a, 伊東 卓哉^b, 吉田 郵司^b, 久保野 敦史^a
Takuya Hibino^a, Takuya Itoh^b, Yuji Yoshida^b, Atsushi Kubono^a

^a静岡大学工学部, ^b(独)産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センター
^aDept. Mat. Sci. & Chem. Eng., Shizuoka Univ., ^bRCPVT, AIST

水晶振動子式マイクロバランス法(QCM)、紫外可視吸光分析(UV-Vis)、微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)の同時測定により、poly(3-hexylthiophene)(P3HT)と[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM)の混合溶液からの薄膜形成過程について検討した。GIWAXSにおいてP3HTの結晶化が確認されるより早く、QCMとUV-VisよりP3HTの凝集に起因すると考えられる界面近傍での粘弾性の変化が確認された。P3HTが界面に凝集することで非晶的な固体を形成した後、結晶化していることが示唆された。

キーワード： P3HT:PCBM、水晶振動子マイクロバランス(QCM)、
微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)

背景と研究目的：

高分子塗布型有機薄膜太陽電池では、ドナー分子及びアクセプター分子の混合溶液を塗布することで形成されるバルクヘテロ接合を構造制御することで性能の向上が可能であるため、塗布乾燥による有機薄膜形成過程の詳細な解析が求められている。これまで、基板/薄膜界面の粘弾性の情報が得られる水晶振動子式マイクロバランス法(QCM)と、光吸収特性により膜の分子凝集状態等の情報が得られる紫外可視吸光分析(UV-Vis)の同時測定結果を解析し、ドナー分子及びアクセプター分子の混合溶液からの薄膜形成過程について検討してきた。本研究では、これまでの解析方法に加え、微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)の同時測定により結晶性の推移についても検討を行った。

実験：

実験試料として、ドナー分子 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)とアクセプター分子 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM)を用いた。これらを P3HT : PCBM = 1 : 0.7 となるように混合し、1 wt%の chlorobenzene(CB)溶液および 1,2-dichlorobenzene(DCB)溶液を調製した、基板として水晶振動子 Au 電極(9 MHz)を用い、下地層として poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)をスピコートにより成膜し、熱処理を行った。測定系の概略図を図 1 に示す。混合溶液を基板上の下地 PEDOT:PSS 膜上に 4 μl 滴下し、GIWAXS 測定(BL46XU, λ=1.20 Å, PILATUS)を行った。また同時に、Quartz Crystal Analyzer(QCA922, Seiko EG & G)を用いて QCM 法による共振周波数 Δf および共振抵抗 ΔR の時間変化の測定と、タングステンハロゲンランプ(LS-1, Ocean Optics)と Miniature Fiber Optic Spectrometer(USB4000, Ocean Optics)を用いて正反射法による UV-Vis スペクトルの測定を行った。これらの測定をそれぞれの溶液に対して行った。

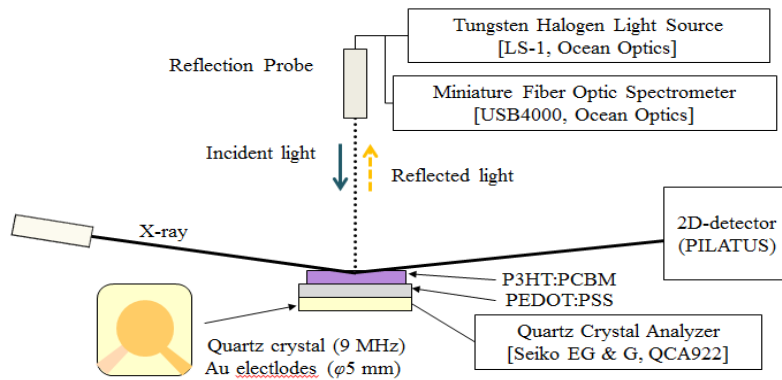


図 1. 測定系の概略図

結果および考察：

初めに CB 溶液の場合について考察する。図 2 に P3HT:PCBM 混合溶液滴下後の共振周波数 ($-Af$) および共振抵抗 (ΔR) の時間変化、図 3 に UV-Vis スペクトルの時間変化、図 4 に GIWAXS の回折像の時間変化を示す。なお、溶液滴下時間を 0 s とした。図 2 において、滴下初期では $-Af$ と ΔR 共に増加量は微小であり、QCM が基板界面近傍の粘弾性を反映していることを考慮すると、この時間領域では基板界面近傍における粘弾性の変化が少ないと考えられる。120 s 以降では、 $-Af$ は急激に増加し、 ΔR の変化量も増加した。この時間領域では、図 3 において P3HT の凝集に関する 600 nm と 640 nm のピーク強度の増加が確認されたため、120 s 以降に基板界面近傍で P3HT が凝集したことにより固体の吸着量が増加し、また、それに伴い高次構造が形成されることにより粘弾性に大きな変化が見られたものと考えられる。図 4 において、250 s までは回折ピークは確認できなかったが、図 2 において固体膜が形成する際の粘性の急激な減少に起因する ΔR の急激な減少が生じるのと同時に、 4.3° に P3HT の (100) に起因する結晶ピークが確認された。図 4 において P3HT の結晶化が確認される前に、図 2 および図 3 より P3HT の凝集に起因すると考えられる界面近傍での粘弾性の変化が確認されたことより、P3HT が界面に凝集することで非晶的な固体を形成した後、結晶化していることが示唆された。

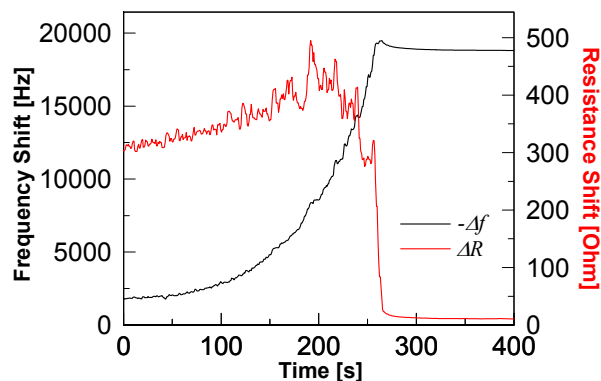


図 2. P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した際の $-Af$ および ΔR の時間変化 (CB 溶液)

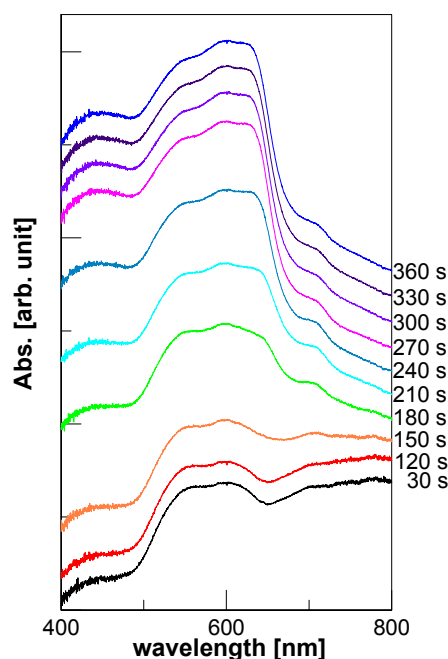


図 3. UV-Vis スペクトルの時間変化 (CB 溶液)

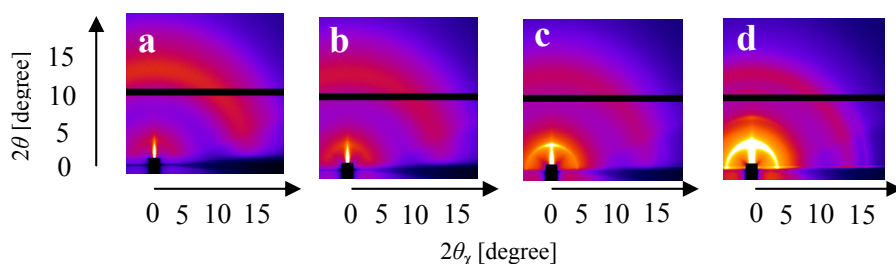


図 4. GIWAXS の回折像の時間変化 (CB 溶液, a:250 s, b:260 s, c:300 s, d:400 s)

次に DCB 溶液の場合について考察する。図 5 に P3HT:PCBM 混合溶液滴下後の共振周波数 ($-Af$) および共振抵抗 (ΔR) の時間変化、図 6 に UV-Vis スペクトルの時間変化、図 7 に GIWAXS の回折像の時間変化を示す。なお、CB 溶液の場合と同様に溶液滴下時間を 0 s とした。まず、図 2 と図 5 を比較すると、固体膜が形成による ΔR の急激な減少が生じるまでの時間が DCB 溶液の場合には CB 溶液の場合と比べておよそ 10 倍長くなった。これより、DCB 溶液の場合では CB 溶液の場合よりも膜の乾燥速度が遅いことがわかる。図 5 より、滴下初期では $-Af$ と ΔR 共に増加量は微小であり、この時間領域では基板界面近傍における粘弾性の変化が少ないと考えられる。1800 s 以降では、 $-Af$ は急激に増加し、 ΔR の変化量も増加した。この時間領域では、図 6 において P3HT の凝集に関する 600 nm と 640 nm のピーク強度の増加が確認されたため、1800 s 以降に基板界面近傍で P3HT が凝集したことにより固体の吸着量が増加し、また、それに伴い高次構造が形成されることにより粘弾性に大きな変化が見られたものと考えられる。図 7 において、3050 s までは回折ピークは確認できなかったが、図 5 において固体膜の形成による ΔR の急激な減少が生じるのと同時に、 4.3° に P3HT の (100) に起因する結晶ピークが確認された。DCB 溶液の場合も CB 溶液の場合と同様に、図 7 において P3HT の結晶化が確認される前に、図 5 および図 6 より P3HT の凝集に起因すると考えられる界面近傍での粘弾性の変化が確認されたことから、P3HT が界面に凝集することで非晶的な固体を形成した後、結晶化していることが示唆された。しかし、図 3 と図 6 を比較すると 600 nm と 640 nm の P3HT の凝集ピークの強度比が異なっており、図 4 と図 7 の固体膜形成後の回折像を比較すると P3HT の結晶ピークの強度が異なっている。これらはそれ

それ P3HT の分子凝集状態が異なることと、P3HT の結晶化状態が異なることを示唆している。PCBM は P3HT と比較して十分に小さいため、固体膜形成前の液膜の状態では PCBM が P3HT 分子間を自由に流動でき、PCBM の凝集が生じることが考えられる。DCB 溶液の場合では CB 溶液の場合と比較して乾燥速度が遅いため、PCBM が自由に流動できる時間が長く、凝集がより促進されたと考えられる。そのため、後に生じる P3HT の凝集や結晶化を阻害されたことが考えられる。

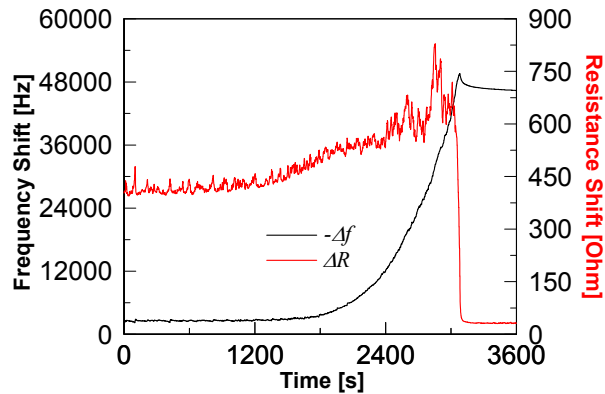


図 5. P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した際の $-\Delta f$ および ΔR の時間変化(DCB 溶液)

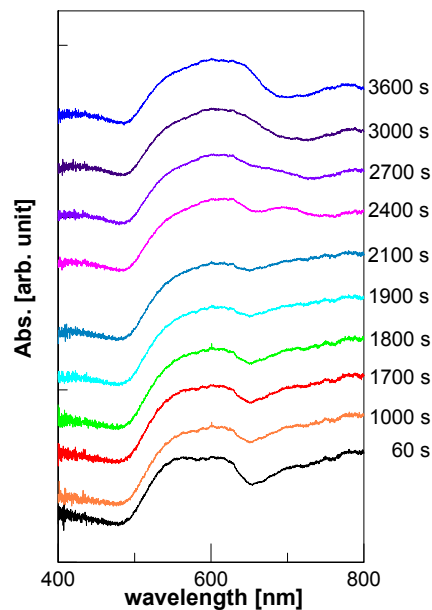


図 6. UV-Vis スペクトルの時間変化(DCB 溶液)

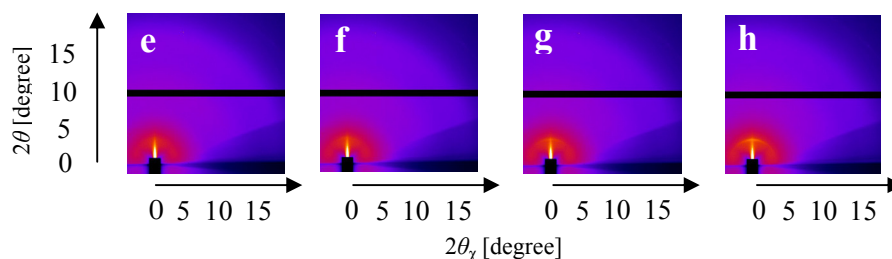


図 7. GIWAXS の回折像の時間変化 (DCB 溶液, e:3050 s, f:3060 s, g:3070 s, h:3600 s)