

## 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(Ⅱ)

### Study on Formation Mechanism of Domain Structures of Bulk Heterojunction by Control of Solvent Coating and Drying

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

<sup>a</sup>静岡大学工学部, <sup>b</sup>(独)産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センター  
<sup>a</sup>Dept. Mat. Sci. & Chem. Eng., Shizuoka Univ., <sup>b</sup>RCPVT, 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)のリアルタイム同時測定により、poly(3-hexylthiophene)(P3HT)と[6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-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構造を制御することで性能の向上が可能であると考えられ、詳細な有機薄膜形成過程の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-C<sub>61</sub>-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 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(3000 rpm, 120 s)により成膜し、熱処理(130°C, 10 min)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  $\mu$ l 滴下し、リアルタイム GIWAXS 測定 (BL46XU,  $\lambda=1.20$  Å, カメラ長:148.11 mm, 露光時間:10 s, 検出器:PILATUS 300K)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  $\Delta f$  および共振抵抗  $\Delta R$  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

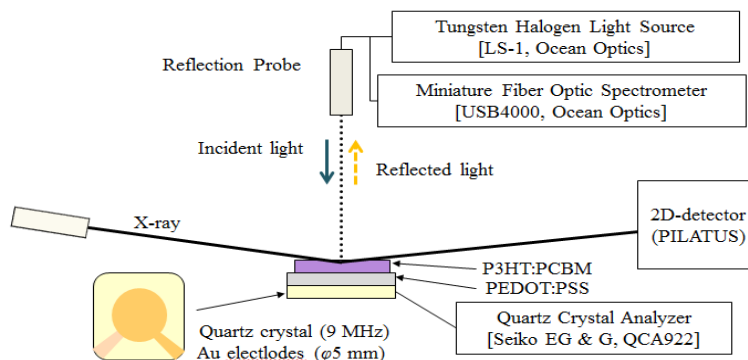


図1. 測定系の概略図

による UV-Vis スペクトルの測定を行った。

また、下地層を成膜せず、Au 電極表面に滴下した場合についても同様の測定を行った。

### 結果および考察：

PEDOT:PSS 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した場合の UV-Vis スペクトルの時間変化を図 2 に、また乾燥後の 2 次元回折像を図 3 に示す。また図 4 の上段には、共振周波数変化  $-\Delta f$  と共振抵抗変化  $\Delta R$  の時間変化を示す。この時、溶液滴下時間を 0 s として定義している。図 2 の UV-Vis スペクトルにおける特徴的な吸収ピークは大きく 3 つあり、P3HT の凝集に伴い平面性およびパッキングの向上によりピーク強度が低下する 510 nm 付近のピーク (ピーク①)、P3HT 鎖の平面性に起因する 560 nm のピーク (ピーク②)、P3HT の  $\pi$  スタッキングに起因する 610 nm 付近のピーク (ピーク③) である[1]。図 4 の中段にピーク①~③の強度の時間変化を示す。また、図 4 の下段にリアルタイム GIWAXS 測定の結果より Out-of-plane 領域を切り出し、P3HT の(100)に起因する  $4.3^\circ$  の結晶ピークの強度の時間変化を示す。

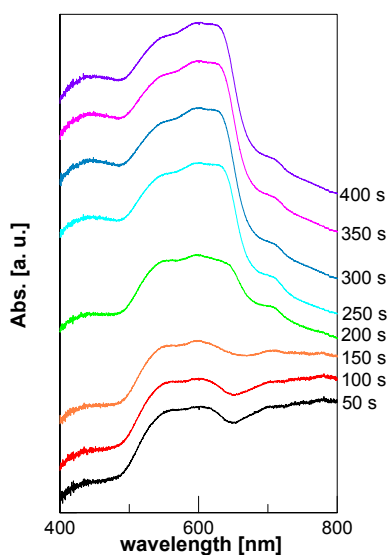


図 2. PEDOT:PSS 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した場合の UV-Vis スペクトルの時間変化

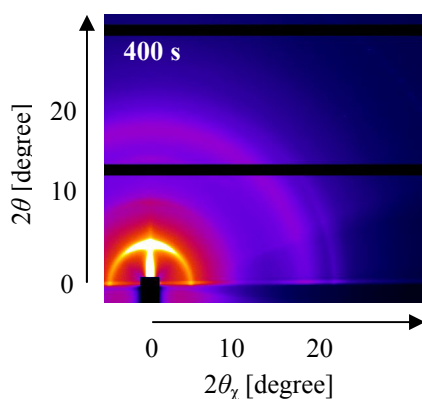


図 3. PEDOT:PSS 表面への P3HT:PCBM 混合溶液の滴下から 400 s 後の 2 次元回折像

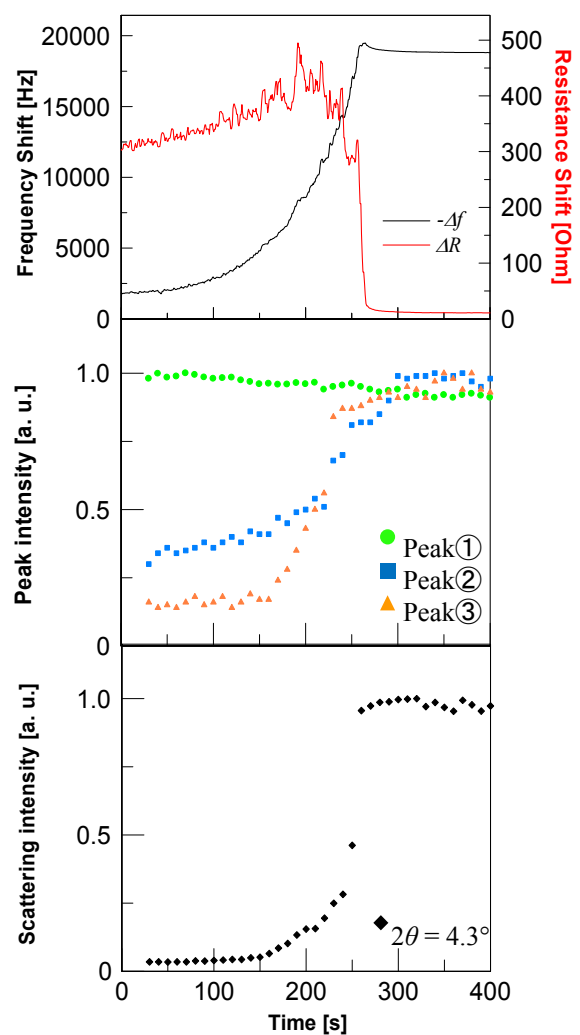


図 4. PEDOT:PSS 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下  
上段：共振周波数  $-\Delta f$  と共振抵抗  $\Delta R$  の時間変化  
中段：UV-Vis スペクトルの各ピーク強度の時間変化  
下段：GIWAXS による回折強度の時間変化

溶液滴下直後しばらくは、 $-\Delta f$  と  $\Delta R$  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。150 s以降では、 $-Δf$ 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、ピーク②、③の強度の増加が確認されたため、150 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、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。また、この時間領域では P3HT の結晶ピーク強度に大きな変化は見られないため、非晶的な固体を形成していると考えられる。次に、200 s以降では一時的に P3HT の結晶ピーク強度が減少した後、ピーク②、③の強度の急激な増加が生じた。ここでは非晶的な固体に再配向が生じ、P3HT の平面性および  $\pi$  スタッキングが向上したことが考えられる。最後に、250 s以降では、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と同時に、急激な P3HT の結晶ピーク強度の増加が確認された。以上より、PEDOT:PSS 表面への滴下では P3HT の結晶化が確認される前に 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 が基板界面近傍に凝集することで非晶的な固体を形成し、再配向が生じた後に結晶化していることが示唆された。

図 5 に Au 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した場合の UV-Vis スペクトルの時間変化、図 6 に乾燥後の 2 次元回折像を示す。また、図 7 の上段に共振周波数変化  $-Δf$  と共振抵抗変化  $ΔR$  の時間変化、中段にピーク①～③の強度の時間変化、下段に P3HT の (100) に起因する結晶ピークの強度の時間変化を示す。

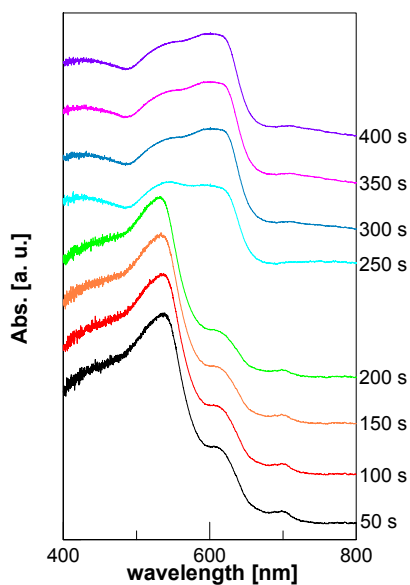


図 5. Au 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下した場合の UV-Vis スペクトルの時間変化

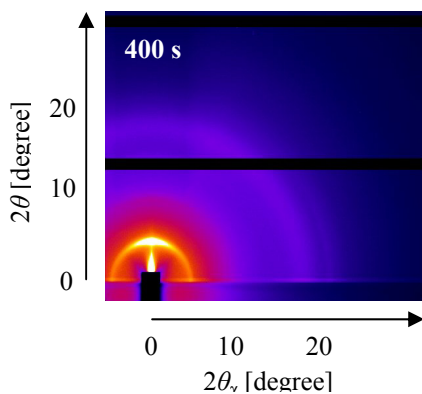


図 6. Au 表面への P3HT:PCBM 混合溶液の滴下から 400 s 後の 2 次元回折像

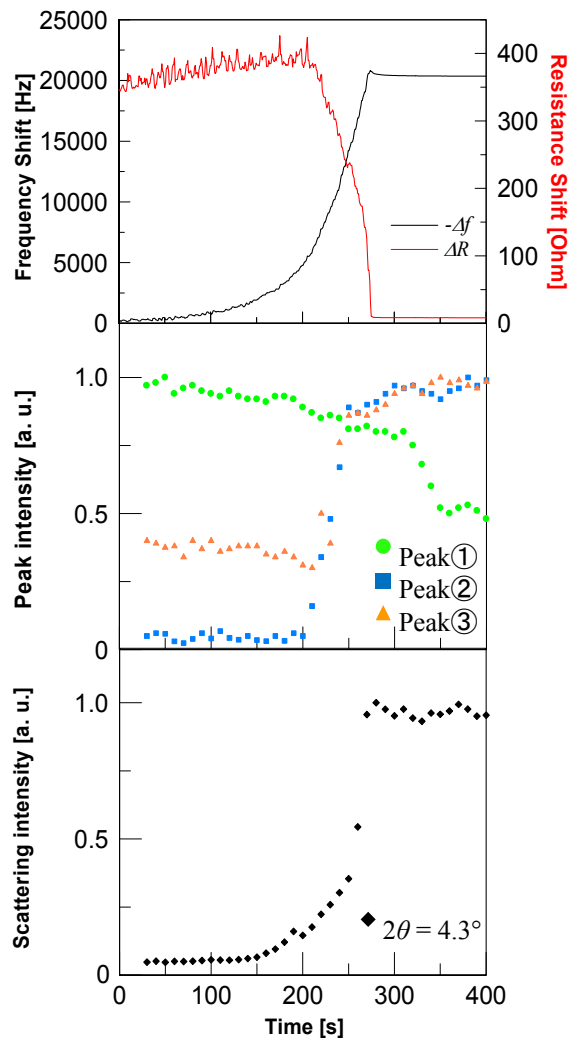


図 7. Au 表面に P3HT:PCBM 混合溶液を滴下  
上段：共振周波数  $-Δf$  と共振抵抗  $ΔR$  の時間変化  
中段：UV-Vis スペクトルの各ピーク強度の時間変化  
下段：GIWAXS による回折強度の時間変化

Au 表面への滴下では、滴下初期では  $\Delta f$  と  $\Delta R$  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。190 s 以降では、一時的に P3HT の結晶ピーク強度が減少した後、ピーク②、③の強度の急激な増加が生じており、再配向による P3HT の平面性および  $\pi$  スタッキングが向上したことが考えられる。200 s 以降では P3HT の凝集によるピーク②、③の強度の急激な増加の前後で  $\Delta R$  に目立った変化が確認できないため、P3HT の凝集が生じて界面近傍の粘弾性は変化しなかったと考えられる。これより、PEDOT:PSS 表面への滴下とは異なり、滴下直後からの  $\Delta R$  の微量な変化は主に基板界面近傍に PCBM が偏析したことによる粘弾性変化を反映していると考えられる。250 s 以降では、固体膜が形成する際の粘性の急激な減少に起因する  $\Delta R$  の急激な減少が生じるのと同時に、急激な P3HT の結晶ピーク強度の増加が確認された。以上より、Au 表面への滴下では P3HT の結晶化が確認される前に P3HT の凝集が確認されたことより、P3HT が凝集することで非晶的な固体を形成した後に、結晶化していることが示唆されたが、PEDOT:PSS 表面への滴下とは異なり、基板界面近傍には PCBM が偏析すると考えられる。そして、その上に P3HT が凝集するような相分離した構造を形成することが示唆された。

#### 参考文献：

[1] Jiangang. Liu; Shuyan. Shao et al. *Organic Electronics*, **11**, 775-783, (2010)