

**2D-GIXD 法による次世代型有機/無機ハイブリッド LED・
ハイブリッド太陽電池の精密構造解析**
**Analysis on Molecular Structures in Next-generation LED and Photovoltaic
Measured by 2D-GIXD**

齋藤 健一^{a,b,c}, 加治屋 大介^{a,c}, 辛 韻子^b, 今西 正義^b,
池田 なつみ^c, 小金澤 智之^d
Ken-ichi Saitow^{a,b,c}, Daisuke Kajiya^{a,c}, Yunzi Xin^b, Masayoshi Imanishi^b,
Natsumi Ikeda^c, Tomoyuki Koganezawa^d

^a 広島大学自然科学研究支援開発センター, ^b 広島大学理学研究科,
^c 広島大学理学部, ^d (公財)高輝度光科学研究センター
^aN-BARD, Hiroshima Univ., ^bGraduate School of Science, Hiroshima Univ.,
^cFaculty of Science, Hiroshima Univ., ^dJASRI

有機/無機ハイブリッド LED・ハイブリッド太陽電池の二次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD)測定を行い、素子中の高分子の精密構造を解析した。その結果、複数の種類の高分子において、面外方向に π - π スタッキングが形成されていることが確認された。また、 π - π スタッキングの面間距離が、有機溶媒の添加により減少することがわかった。その他、新しい手法であるソフト摩擦転写法で作製した薄膜において、面内・面外配向状態が明らかになった。

キーワード： 有機/無機ハイブリッド材料, 薄膜, GIXD, 配向

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(2013)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、自然エネルギーを安定して供給するには、多数のメガソーラー施設が必要である。しかし、多数のメガソーラーの導入には、太陽電池の電力(ワット)あたりの単価を下げる必要がある、そのためには材料、製造法、運搬・設置など全ての分野で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(有機/無機ハイブリッド LED, 有機/無機ハイブリッド太陽電池など)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、これらの特長が新たな市場を開拓し、更に材料、製造法、運搬・設置の全ての分野での低コスト化にも有効だからである。

申請者らは、有機高分子と無機半導体のナノ粒子からなる次世代型ハイブリッド LED・ハイブリッド太陽電池の開発を進めている。これは、有機デバイスの特長である 1)~5)の特長を有し、さらに無機材料による耐久性の向上とナノ粒子(量子ドット)を用いることで、発光・吸収波長の制御(量子サイズ効果)、光電変換効率の増加(マルチエキシトン、ホットエレクトロン、ミニバンド生成などの利用)などが期待される。本研究テーマは、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 件程の採択テーマの一つに直接的に関係し、申請者はその研究代表者(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)を務め、現在までその研究を行っている。最近、2014 年 5 月にはレーザーアブレーションの国際会議の講演にて受賞(研究テーマ：白色発光するナノ Si ハイブリッド LED の開発)、2014 年 3 月日本化学会春期年会での講演にて受賞(研究テーマ：有機薄膜太陽電池の基幹材料である高分子の配向制御)が相次いだ[1]。本課題では、これらの研究テーマの心臓部でもある高分子薄膜の精密構造を二次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD)測定を行い決定し、次世代型のハイブリッド 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である。この高分子薄膜は、酸化インジウムスズ(ITO)膜付きガラス基板上に成膜されている。実験方法は、2D-GIXD 測定である。使用装置は、BL19B2 における HUBER 社多軸回折計と PILATUS300K 二次元検出器である。測定条件は、12.39 keV の 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 0.12°、カメラ長 174.5 mm、露光時間は 60 s である。一部の試料では、 ϕ スキャン測定を実施した。その他、異なる基板上に成膜した薄膜の測定、ナノ粒子の測定、有機/無機ハイブリッド太陽電池の測定など全 329 測定を実施した。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、LED の材料に用いられる高分子薄膜の代表的な 2D-GIXD 測定結果を示す。高分子の π - π スタックの回折が、面外(out-of-plane)方向に、観察されている。この結果より、高分子は面外方向に π - π スタッキングを形成していることがわかる(face-on 状態)。Face-on 状態になると、基板に対して垂直方向の電荷輸送が高効率化することが知られている[2][3]。LED や太陽電池では垂直方向に電荷が輸送するため、高い電荷移動度を示す状態の形成が明らかとなった。

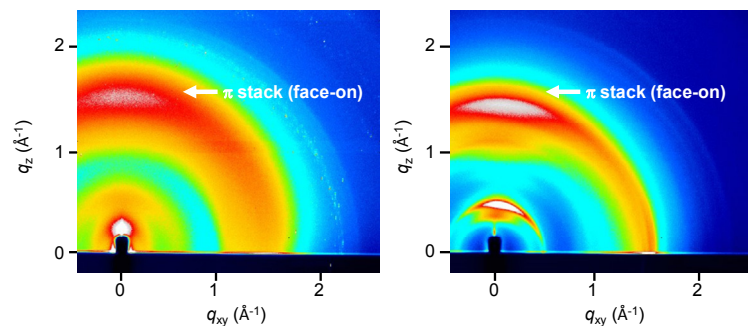


図 1. 配向処理したフェニレンビニレン系高分子薄膜(左)とフルオレン系高分子薄膜(右)の GIXD 測定結果

図 2 に、太陽電池用の材料に用いられるポリチオフェン系高分子薄膜の 2D-GIXD 測定結果を示す。左図の高分子では、out-of-plane 方向にラメラ構造由来の回折ピークが観測されている。これは、edge-on 状態であることを意味している。一方、右図の高分子では、out-of-plane 方向に π スタック構造の回折が観測されており、face-on 状態であることがわかる。左図と右図の高分子は、主鎖が同じで、側鎖の構造が異なる。従って、側鎖を変えると、edge-on 状態と face-on 状態を選択的に形成できる。

次世代型太陽電池として、有機高分子の Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)と Si からなる有機/無機ハイブリッド太陽電池が注目されている。この太陽電池では、PEDOT:PSS への有機溶媒の添加による光電変換特性の向上が近年報告されている[4]。本研究では、そのメカニズムを GIXD 測定より研究した。その結果、dimethylsulfoxide の添加により光電変換効率が最大で 20 倍増加し、このとき PEDOT のチオフェン環の π - π 面間距離が減少することが確認された[5]。

配向膜の作製法として、ITO 膜付きガラスの表面を布で擦ると、その上に導電性高分子が配向する(ソフト摩擦転写法[6])。しかし、その詳細な構造と配向メカニズムがわかっていない。本研究では、擦った基板上的高分子薄膜の 2D-GIXD 測定と ϕ スキャン測定を行った。その結果、面内に高分子の主鎖が配向し、面外方向に face-on 状態が形成されていることが明らかとなった。

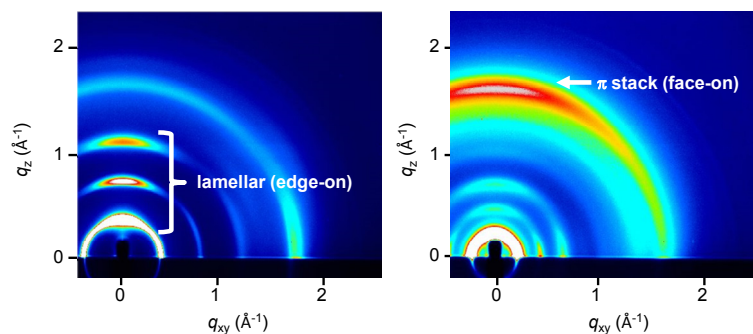


図 2. 異なる側鎖を有するポリチオフェン系高分子薄膜の GIXD 測定結果

今後の課題：

以上の研究において、分子配向、また高分子の face-on, edge-on の形成メカニズム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の試料は、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。従って、今後も引き続き申請を行い、より高みを目指した研究を行い、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, K. Saitow, *Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Laser in Liquids*, 30-32 (2015).; Y. Xin, K. Saitow, *submitted* (2015).
- [2] H. Sirringhaus et al., *Nature*, **401**, 685 (1999).
- [3] D. Kajiy et al., *submitted* (2015).
- [4] M. Pietsch, M. Y. Bashouti, S. Christiansen, *J. Phys. Chem. C* **117**, 9049 (2013).
- [5] 池田なつみ 他、第 62 回応用物理学会春季学術講演会要旨集, 12p-P7-22 (2015).
- [6] 今西正義 他、第 8 回分子科学討論会要旨集, 4B09 (2014).