

光前駆体法により塗布成膜した有機光電変換薄膜の 2D-GIXD 測定 2D-GIXD Analysis of Solution-Processed Organic Photovoltaic Films Prepared via the Photoprecursor Approach

鈴木 充朗^a, 山口 裕二^b, 小金澤 智之^c
Mitsuharu Suzuki^a, Yuji Yamaguchi^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a奈良先端科学技術大学院大学, ^b山形大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aNara Institute of Science and Technology, ^bYamagata University, ^cJASRI

本利用課題では、光前駆体法により作製した薄膜の結晶性や分子配向性を 2D-GIXD 測定で系統的に評価し、光前駆体法における薄膜構造制御に向けた知見を得ること、および該当の薄膜を用いた有機薄膜太陽電池の性能と薄膜構造の相関を明らかにすることを主な目的とした。測定の結果、2,6-ジチエニルアントラセン(DTA)と PC₇₁BM の混合膜において、塗布時に用いる溶媒組成によって、得られる薄膜の結晶性が大きく異なることが明らかとなった。

キーワード： 有機半導体材料、有機薄膜太陽電池、二次元表面回折、微小角回折法

背景と研究目的：

我々は、可溶性の光変換型前駆体化合物を塗布成膜したのち、その場で光反応を行って結晶性有機分子からなる半導体薄膜を作製する手法(光前駆体法)を駆使して有機薄膜太陽電池を作製している(図 1)[1][2][3]。本利用課題では、光前駆体法により作製した薄膜の結晶性や分子配向性を 2D-GIXD 測定で系統的に評価し、① 光前駆体法における薄膜構造制御に向けた知見を得ること、および、② 該当の薄膜を用いた有機太陽電池の性能と薄膜構造の相関を明らかにすることを目的とした。さらに、③ 光反応中の薄膜構造の変化を in-situ 2D-GIXD 測定により追跡し、薄膜中での結晶成長過程をモニタリングすることも試みた。

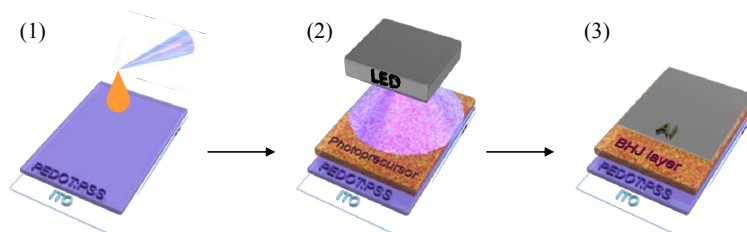


図 1. 光前駆体法によるバルクヘテロジャンクション(BHJ)型有機薄膜太陽電池の作製プロセス。(1)基板上に光前駆体を含む混合溶液を塗布する(2)光照射により光前駆体を有機半導体に変換し、目的とする BHJ 型の p:n 混合膜を得る(3)電極を蒸着し、素子を完成する。

実験：

測定試料には、図 2 に示した 3 種類の p 型材料(DTA, AtD2T, AtB2HT)の単成分膜、および n 型材料であるフェニル C₇₁ 酪酸メチルエステル(PC₇₁BM)と各 p 型材料の混合膜を、光前駆体法により成膜したものをを用いた。この際、塗布溶媒、照射光強度、照射時間などの条件を変化させ、それぞれの材料につき複数の異なる試料を作製した。また、試料薄膜は、太陽電池作成時と同様に PEDOT:PSS を塗布した ITO 基板上(10×15 mm²)に作製した。

2D-GIXD 測定は BL19B2 第 2 ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計において実施した。2 結晶分光器は 12.398 KeV(1 Å)の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光した。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を H 0.1 mm×W 0.3 mm 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は、回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS300K で検出した。光量は、試料上流側に設置したリボルバー式のアッテネータで調整した。試料のアライメントは、試料ステージ zs, rxs, rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。

また、測定の際の試料への入射角は回折計 θ 軸で設定した。測定パラメータは以下の通りである：入射角 0.12 deg, 試料-検出器間距離 175.2 mm, 露光時間 30 s.

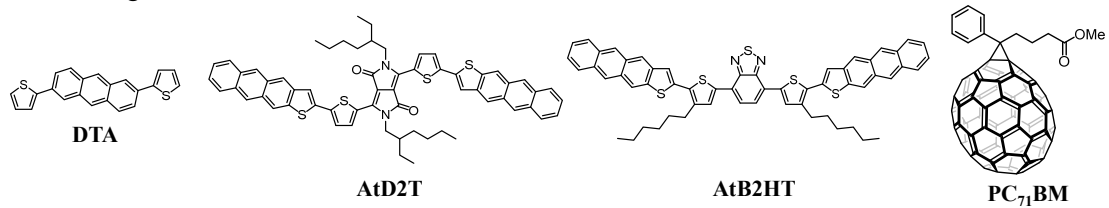


図 2. 本利用課題の測定試料に用いた有機半導体化合物。

結果および考察：

AtD2T および **AtB2HT** については、単成分膜、**PC₇₁BM** との混合膜ともに、いずれの条件で成膜した試料でも明確な回折パターンが観測されなかった。一方、**DTA** については、塗布時に用いる溶媒の組成(添加溶媒であるオルトジクロロベンゼン(*o*-DCB)の量)によって、薄膜の結晶性に大きな差がみられた(図 3a)。また、その後の検討により、得られた薄膜を用いて作製した有機薄膜太陽電池の性能が大きく異なる(*o*-DCB を用いなかった場合に比べて、*o*-DCB を 20% 添加した系では、変換効率差が最大で約 5 倍向上)ことが分かっている。観測された薄膜構造および太陽電池性能の差は、光反応が進行する際の薄膜中に含まれる溶媒分子と光前駆体分子との相互作用に由来すると考えられ、現在、他の分析結果と併せて詳細な検討を進めている。この成果は、難溶性かつ高結晶性の低分子有機化合物からなる半導体薄膜の構造を、塗布プロセスで制御するための全く新しいアプローチを提案するものであり、有機デバイスの開発において意義深い。

また、今回の利用課題の目的の一つである *in-situ* 2D-GIXD 測定のテストでは、専用に作製したチャンバーが、目的の測定に使用可能であることを確認することができた(図 3b)。今後、今回の成果をベースとして、光前駆体法における結晶性薄膜の形成過程を詳細に検討するための実験を行っていきたいと考えている。

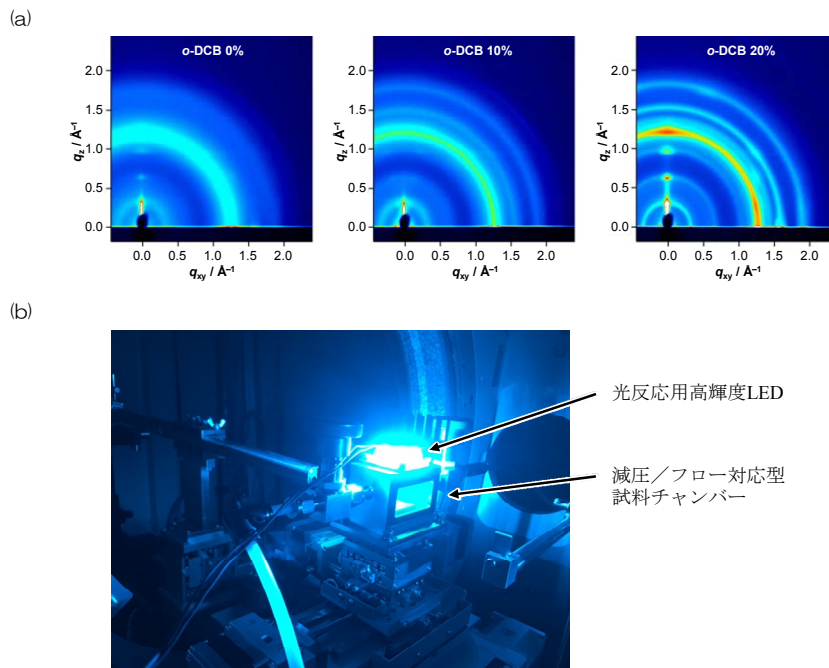


図 3. (a)DTA:PC₇₁BM 混合膜の 2D-GIXD 測定結果。成膜時に用いる溶媒の組成によって、薄膜の結晶性が大きく異なる。(b)光前駆体法による成膜プロセスの *in-situ* 2D GIXD 測定の様子。

参考文献：

- [1] M. Suzuki et al., *J. Photochem. Photobiol. C* **18**, 50–70 (2014).
- [2] Y. Yamaguchi et al., *Sci. Rep.* **4**, 7151 (2014).
- [3] C. Quinton et al., *J. Mater. Chem. C* **3**, 5995–6005 (2015).