

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550136

研究課題名(和文)有機高分子薄膜の活性反応界面のナノ構造と電荷偏析イメージング

研究課題名(英文)Evaluation and visualization of nano structure of reaction-active interface for organic polymer thin films

研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, SONO)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：40304745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：(1)大型放射光施設SPring-8のアンジュレータ光源と小角散乱光学系を利用して、有機高分子薄膜のための微小角入射小角/広角X線散乱(Grazing-Incidence Small-angle/Wide-Angle X-ray Scattering:GISAXS/GIWAXS)計測システムを構築した。(2)高分子系有機薄膜太陽電池材料であるポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)とフラーレン誘導体(FD)のブレンド薄膜のGISAXSデータ解析から、P3ATの微結晶サイズが大きいほど光電変換効率が高く、面方向の相分離界面トポグラフィと光電変換効率との間に相関性があることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：(1) A grazing-incidence small-angle/wide-angle X-ray scattering (GISAXS/GIWAXS) measurement system was established for organic polymer thin films by using an undulator-type synchrotron light source and a small-angle optical scattering system as a nano-scale structure evaluation system. (2) In thin films of blends of a poly(3-alkylthiophene) (P3AT) and a fullerene derivative (FD), P3AT chains form crystals/amorphous and the FDs form nano clusters in the amorphous state. For the blend films having different photoelectric conversion efficiency, crystallite size of the edge-on type crystal and the in-plane interfacial topography of the blend films were evaluated on the basis of GISAXS patterns. As a result, it was indicated that the photoelectric conversion efficiency became larger with increasing the crystallite size. Also, it was suggested that the in-plane interface topography of the blend films might correlate with the photoelectric conversion efficiency.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：微小角入射小角/広角X線散乱計測システム 大型放射光施設SPring-8 高分子系有機薄膜太陽電池材料 結晶構造 微結晶サイズ 相分離界面 ポリ(3-アルキルチオフェン) フラーレン誘導体

1. 研究開始当初の背景

グリーン・イノベーションによる環境・資源・エネルギー分野の我が国の戦略の一つとして、太陽光発電などの再生可能な新エネルギーの高度利用技術開発が推進されている。太陽電池としては、シリコン系が主流だが、製法が簡便で生産コストが低い有機系に対する期待は高い。電解液を用いない有機薄膜太陽電池は構造設計、製法、耐久性などの点で有望視されているものの、エネルギー変換効率が4-6%程度と低い。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、単一セルで次のような技術的ブレークスルーが求められている：(1)ドナー/アクセプター分子の構造設計・高純度化、(2)pn接合界面のナノ構造設計・制御、(3)薄膜製膜技術の向上。(2)および(3)を目的とした研究開発には、np異種分子が接触する活性反応界面近傍の構造を分子レベルで明らかにし、光電エネルギー変換との相関性を解明する必要があるが、そのための実験・解析手法は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究は、(1)電子のプロブである放射光の高輝度X線を用いて、有機薄膜太陽電池の性能を左右する反応活性界面におけるナノ構造変化を可視化するための散乱実験法を構築し、(2)電荷が偏析する界面トポグラフィと光電変換特性との相関性を分子レベルで解明することを目的とする。

3. 研究の方法

大型放射光施設 SPring-8 の (独) 理化学研究所専用ビームライン BL45XU のアンジュレタ光源と小角散乱光学系を利用して、微小角入射小角・広角 X 線散乱 (Grazing-Incidence Small-angle and Wide-Angle X-ray Scattering: GISAXS/GIWAXS) 法に基づく薄膜のナノ構造評価システムを構築した。

4. 研究成果

(1) GISAXS/GIWAXS計測システムの構築

試料表面すれすれの微小角でX線を試料に照射すると、試料表面でX線は全反射し、一部がエバネッセントX線として表面から内部にわずかに浸み込む。GISAXS/GIWAXS法は、このX線の全反射現象を利用して、固体表面や薄膜からの小角X線散乱もしくは広角X線散乱を計測する手法である。GISAXS法およびGIWAXS法により、薄膜のメソ構造 ($d \geq 1$ nm) およびナノ構造 ($d \leq 1$ nm) をそれぞれ評価することができるが、一般的に普及しているX線光源では微弱な散乱シグナルを高SN

比で短時間検出することができない。そこで、光源として放射光の高輝度X線を利用した。ダイヤモンドモノクロメータで単色化したX線ビームを、実験ハッチ最上流の4象限スリットで約100 μm (垂直) × 100 μm (水平)のサイズに成形後、試料表面すれすれの微小角で薄膜に照射した。ダイレクトX線の入射角とその光軸に対する試料の高さ、照射位置、試料の面内方位を調整するために、Z移動ステージ、X移動ステージ、回転ステージ、スイベルステージを組み合わせて薄膜用試料ステージとした。単セルを設置可能な試料台は、I-V測定が可能な仕様で設計・製作した。この時、試料台周辺に窒素ガスもしくはヘリウムガスを流せるようにした。薄膜からのGISAXSもしくはGIWAXSは、BL45XUに所属する2次元検出器で検出した。実験ハッチの上流シャッターと2次元検出器は外部トリガーで同期させた。また、試料台と検出器の間に真空パスを設置することにより、空気による散乱光の吸収と散乱(バックグラウンド)の強度を最小化した。測定中の試料温度を非接触で計測できるように、赤外線サーモグラフィーを試料台上部に設置した。以上のように、有機薄膜太陽電池材料のナノ構造評価のための時間分解GISAXS/GIWAXS計測システムを構築した。本計測システムの性能評価のため、結晶構造が明確な鎖状高分子poly(3-hydroxybutyrate)(P3HB)の結晶化研究を実施した。熔融状態からのP3HB薄膜結晶化挙動を時間分解GISAXS・GIWAXS測定で追跡することに成功した。(Young scientist poster award in International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013)

SIMULTANEOUS MEASUREMENT SYSTEM OF GRAZING-INCIDENCE X-RAY SCATTERING AND INFRARED THERMOGRAM

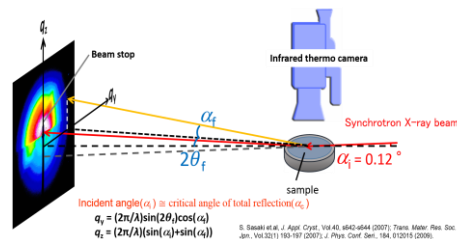


Fig. 1 Simultaneous Measurement system of Grazing-Incidence X-ray Scattering and Infrared Thermogram

(2) 界面トポグラフィと光電変換特性との相関性の評価

高分子系裕樹薄膜太陽電池材料としては、ポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)とフラレン誘導体(FD)のブレンド試料を用いた。P3AT:FDブレンドは、ヘテロ接合型相分離構造を形成することが知られている。

これは、P3AT と FD の共連続構造で、P3AT は結晶化し、FD は非晶状態で凝集しクラスターを形成している。Fig.2 は poly(3-hexylthiophene) (P3HT) の edge-on 型および face-on 型結晶構造の模式図である。ブレンド薄膜の製膜条件により、P3HT の結晶は edge-on 型配向型および face-on 型配向型を示す。edge-on 型配向型および face-on 型配向型の結晶構造は、主鎖のチオフェン環は基板表面に対してそれぞれ垂直および平行配向し、隣接分子鎖のチオフェン環は π - π 相互作用により並列配列した構造であると報告されている。単セルの I-V 測定の結果から、edge-on 型配向の方が高い光電エネルギー変換効率を示すことが報告されている。上述の結晶構造、クラスター構造、相分離構造は、主に X 線散乱法により評価がなされている。

光電変換効率が高い薄膜と低い薄膜の構造を本研究で構築した GISAXS 計測システムで比較評価した。Fig.3 は、高光電変換効率 (A, 3.913%) と低光電変換効率 (B, 1.834%) の P3HT:PCBM(1:1wt%) ブレンド薄膜の GISAXS パターン (左上と右上) とそ

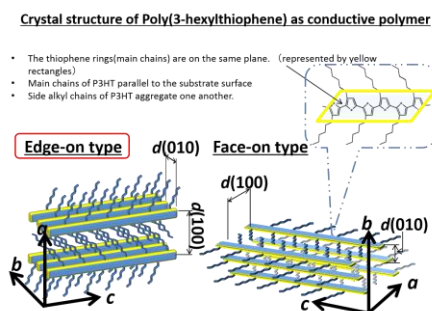


Fig.2 Schematic images of crystal structure of poly(3-hexylthiophene)(P3HT) having the edge-on and flat-on type orientation

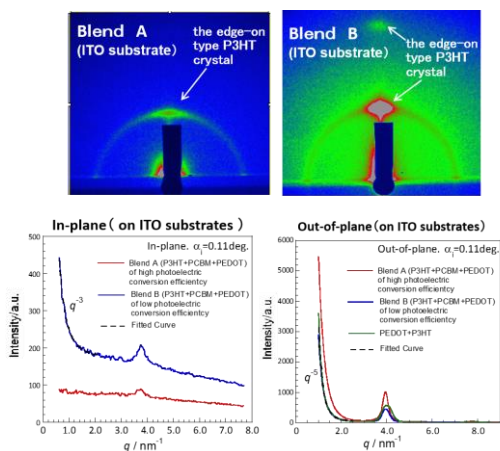


Fig 3. GISAXS patterns, their in-plane and out-of-plane profiles measured for P3HT:PCBM (1:1wt%) blends having high and low photoelectric conversion efficiency (A and B). (ITO substrates were covered with PEDOT.)

これらの in-plane および out-of-plane 強度プロファイル (左下と右下) である。P3HT:PCBM ブレンド薄膜 A および B は、(独) 物質・材料研究機構の安田剛博士より提供された。薄膜 A および B は、ブレンド試料のオルトジクロロベンゼン溶液およびクロロベンゼン溶液から PEDOT をコートした ITO 基板の上にスピコート法で成膜後、110°C および 60°C でそれぞれ熱処理が施されたものである。ブレンド薄膜 A および B の膜厚は、211nm および 212nm であった。両薄膜からの GISAXS パターンで、out-of-plane 方向に P3HT 結晶からの (100) 反射 ($d = \text{ca.}1.6 \text{ nm}$) が観測された。(100) 反射ピークの半価全幅 (FWHM) は薄膜 A で 0.31 nm^{-1} 、薄膜 B で 0.40 nm^{-1} であった。すなわち、変換効率が高い薄膜 A の方が、P3HT の edge-on 型配向結晶の微結晶サイズが大きいことが判った。[100] 方向で結晶格子の規則性が高い場合は、(100) 反射の高次反射が観測される。変換効率が低い薄膜 B で (100) 反射のみならず (200) 反射が観測されたことから、P3HT 結晶構造の乱れが小さくても微結晶サイズが大きくないと光電変換効率が高くなる可能性が示唆された。2 成分系の相分離では、スムーズな界面からの散乱は低 q 側で強度が q^{-4} に比例することが知られている。Out-of-plane 強度プロファイルの低 q 側はダイレクト X 線の全反射光の影響で正しい評価ができないため、in-plane 強度プロファイルで低 q 側の傾きを調べた。その結果、薄膜 A の散乱強度に q 依存性は見られず、薄膜 B の散乱強度は q^{-3} に比例することが判った。このことから、薄膜 A は薄膜 B よりも P3HT 相と PCBM 相の相分離界面が明瞭ではないことが示唆された。薄膜 A は相分離界面が小刻みに変化するトポグラフィーを有すると考えられ、界面の総面積が大きくなるため、高光電変換効率を示した可能性がある。in-plane GISAXS の低 q 側の強度プロファイルの傾きから評価される膜面内の相分離界面トポグラフィーと薄膜の光電変換効率に相関性がある可能性が示された。

本研究で P3AT:FD ブレンド薄膜の光電変換時のナノ構造と界面構造をその場評価するための GISAXS/GIWAXS 実験法を構築する予定であったが、ビームラインでのその場測定を実施するに至らなかった。GISAXS/GIWAXS 計測システムを構築し、それをういてスピコート成膜過程における有機高分子薄膜の結晶化挙動を追跡することが出来たため、その知見と技術を活かして今後も継続して本テーマに取り組む予

定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- 1) H. Masunaga, H. Ogawa, T. Nakashima, T. Kawai, T. Hikima, M. Takata, S. Sasaki, *Dalton Trans.* **42**, 16216-16221 (2013).

[学会発表] (計 16 件)

1. 辻裕貴, 波多良亮, 干場次郎, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園*, 「スピコート製膜過程における P3HT:PCBM ブレンドの結晶化挙動」, 平成25年度ネオファイバーテクノロジープロジェクト研究報告会講演要旨集, P-18. (京都工芸繊維大学 松ヶ崎キャンパス, 2014年3月19日)
2. 干場次郎, 保田皓是, 波多良亮, 辻裕貴, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*, 「ポリ(3-ヒドロキシブチレート)薄膜の熔融状態からの等温結晶化挙動と表面モルフォロジー」, 平成25年度ネオファイバーテクノロジープロジェクト研究報告会講演要旨集, P-19. (京都工芸繊維大学 松ヶ崎キャンパス, 2014年3月19日)
3. 辻裕貴, 波多良亮, 干場次郎, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園*, 「スピコート製膜過程における P3AT:PCBM ブレンドの結晶化挙動」, 第62回高分子討論会予稿集, p.4143-4144. (金沢大学角間キャンパス, 2013年9月11~13日)
4. 辻裕貴, 波多良亮, 干場次郎, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園*, 「スピコート製膜過程における P3AT:PCBM ブレンドの結晶化挙動」, 平成25年度繊維学会秋季研究発表会稿集, p.163. (豊田工業大学, 2013年9月5~6日)
5. 干場次郎, 保田皓是, 波多良亮, 辻裕貴, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*, 「ポリ(3-ヒドロキシブチレート)薄膜の熔融状態からの等温結晶化挙動と表面モルフォロジー」, 平成25年度繊維学会秋季研究発表会稿集, p.149. (豊田工業大学, 2013年9月5~6日)
6. 辻裕貴, 波多良亮, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園*, 「放射光微小角入射 X線散乱時間分解測定によるスピコ

ート成膜過程における P3HT:PCBM 部連どの結晶化挙動の追跡」, 第59回高分子研究発表会(神戸)予稿集, p.77. (兵庫県民会館, 2013年7月12日)

7. 辻裕貴, 波多良亮, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園*, 「スピコート製膜過程におけるシリコン基板上の P3AT:PCBM ブレンドの結晶化挙動と表面温度変化」, 第62回高分子年次大会予稿集, p.978. (京都国際会議場, 2013年5月29~31日)
8. 佐々木園*, 石井和栄, 波多良亮, 櫻井伸一, 小川紘樹, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 「放射光GISWAXS測定によるスピコート製膜過程における P3AT:PCBM ブレンドの結晶化挙動の追跡」, 平成24年度繊維学会秋季研究発表会(福井大学文京キャンパス, 2012年9月25日)
9. 保田皓是, 石井和栄, 出口雅規, 櫻井伸一, 太田昇, 増永啓康, 高田昌樹, 佐々木園*, 「放射光を利用した微小角入射小角・広角 X線散乱時間分解測定によるポリヒドロキシブチレートの薄膜結晶化挙動の追跡」(第61回高分子年次大会(パシフィコ横浜, 2012年5月))
10. 佐々木園*, 増永啓康, 小川紘樹, 引間孝明, 高田昌樹, 金井塚勝彦, 中林拓也, 鈴木孝司, 芳賀正明, 「有機高分子薄膜構造評価のための放射光 GISAXS その場計測方法の構築」, 日本結晶学会年会講演予稿集, 2011, p.75 (2011). (北海道大学, 2011年11月24-25日)

International Conferences

11. Sono SASAKI*, Hiroyasu MASUNAGA, Hiroki OGAWA, “Advanced Measurement System of Grazing-Incidence X-ray Scattering Using Synchrotron Radiation Developed for Structure Analyses of Supermoleculer and Polymer Thin Films”, *Program and Abstracts Book of International Symposium on Coordination Programming 2014 [ISCP2014]*, IL28. (東京大学伊藤国際学術研究センター, 2014年1月20~22日)
12. Yuki TSUJI, Ryosuke HATA, Shinichi SAKURAI, Takaaki HIKIMA, Hiroyasu MASUNAGA, Masaki TAKATA, Kohji TASHIRO, Sono SASAKI*, “Crystallization Behaviors and Surface Temperature Changes of P3HT:PCBM Blends on Si Substrates in Spin-coating

Film-forming Processes”, *Program and Abstracts of International Discussion Meeting on Polymer Crystallization* (IDMPC2013), p.49. (Coop-In, Kyoto, 2013/6/30-7/4)

13. Jiro Hoshiha, Akiyoshi Yasuda, Shinichi Sakurai, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, Masaki Takata, Sono Sasaki*, “Isothermal Crystallization Behaviors from the Melt and Surface Morphology of Poly (3-hydroxybutyrate) Thin Films”, *Program and Abstracts of International Discussion Meeting on Polymer Crystallization* (IDMPC2013), p.48. (Coop-In, Kyoto, 2013/6/30-7/4)
14. Sono Sasaki*, Akiyoshi Yasuda, Yasuha Ishii, Masaki Deguchi¹, Shinichi Sakurai¹, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga and Masaki Takata, “Thickness effect on crystallization behaviors of poly (3-hydroxybutyrate) thin films on Si substrates”, *The 9th International Polymer Conference (IPC 2012)* (Kobe, 2013/12/12-14)
15. Sono Sasaki*, Akiyoshi Yasuda, Yasuha Ishii, Masaki Deguchi, Shinichi Sakurai, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, Masaki Takata, “Thickness Effect on Crystallization Behaviors of Poly(3-hydroxybutyrate) Thin Films on Si Substrates”, *Asia-Africa Science Platform Program Establishment of Collaboration Research for 'Neo-Fiber Technology' in Asia and Africa Seminar Series 8 (AA8)* (Kyoto Inst. Tech., 2013/3/18)
16. Sono Sasaki*, Akiyoshi Yasuda, Yasuha Ishii¹, Masaki Deguchi, Shinichi Sakurai, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, Masaki Takata, “Crystallization behaviors of poly (3-hydroxybutyrate) (P3HB) thin films on Si substrates”, *International Association of Colloid and Interface Scientists (IA CIS2012)* (Sendai, Japan 2012/5/13-18)

[その他]

【受賞】

- 1) Jiro Hoshiha (京都工芸繊維大学 修士1年生)
“Isothermal Crystallization Behaviors from the Melt and Surface Morphology of Poly (3-hydroxybutyrate) Thin Films”, *International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013*, Young scientist poster award, 2013/7/03

6. 研究組織

- 1) 研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, Sono)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：40304745