

課題番号 : F-12-TT-0037
 支援課題名 (日本語) : 高分子系太陽電池用材料の製膜過程における結晶化挙動の解明
 Program Title (in English) : Investigation on Crystallization Behaviors of Polymeric Materials for Solar Cells in Film-Forming Processes
 利用者名 (日本語) : 佐々木園, Ph.D.
 Username (in English) : Sono SASAKI, Ph.D.
 所属名 (日本語) : 京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科
 Affiliation (in English) : Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology

概要 (Summary) :

本研究は、高分子系有機薄膜太陽電池の研究開発で用いられているポリ(3-ヘキシルチオフェン)：フラーレン誘導体(P3HT:PCBM)ブレンドのスピコート製膜過程における薄膜結晶化挙動を放射光の高輝度X線を用いた微小角入射X線散乱(Grazing-Incidence X-ray Scattering: GIXS)時間分解測定で明らかにすることを目的として実施した。

実験 (Experimental) :

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Sigma-aldrich 社製, $M_n = 30000 \sim 60000$) と Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (Sigma-aldrich 社製) の1:1(w/w)ブレンドの1 wt%クロロホルム溶液と1 wt%クロロベンゼン溶液を調製した。約 293 K, He 雰囲気下で回転速度 1500 rpm で基板を回転させて、前述の溶液それぞれから膜厚約 100 nm および 20 nm の薄膜を Si 基板上に製膜した。薄膜の結晶構造は、多目的 X 線回折装置(豊田工業大学ナノテクノロジープラットフォーム事業登録装置)にて確認した。スピコート製膜過程における GIXS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL45XU(理研専用ビームライン、アンジュレタ光源)で波長が 0.1 nm の X 線を利用して行った。赤外線サーモカメラ (FSV-7000E、Apiste 社製、豊田工業大学田代研究室所有) で製膜過程における試料の温度変化のその場評価を行った。

結果と考察 (Results and Discussion) :

Fig.1 は、P3HT:PCBM(1:1,w/w)ブレンドの 1 wt%クロロホルム溶液を用いたスピコート製膜過程で観測された P3HT 結晶の 100 反射および溶液/非晶由来の散乱ピークの積分強度と試料・環境温度の基板回転時間 (t) 依存性である。 $t \leq 4$ s までの時間領域 I で試料温度は

急激に増大、その間に P3HT の α 型結晶の 100 反射が出現し強度を増大させた。試料温度の上昇は溶媒の蒸発量の減少を反映している。 $t \geq 4$ s の時間領域 II

では試料温度は環境温度に徐々に近づき最終的にはほぼ等しくなった。この間に、100 反射強度は若干減少傾向を示した。時間領域 I で溶媒の急速な蒸発により溶液の過飽和化が進み、P3HT 鎖の edge-on 結晶核が急速に生成・成長したことが実験的に明らかになった。結晶の配向性は結晶/基板間の界面自由エネルギーに支配されると考えられるが、遠心力の影響についても今後検討する。

その他・特記事項 (Others) :

本研究の一部は、新学術領域研究「配位プログラミング」(領域番号 2107) の支援のもとに行われた。

共同研究者 (Coauthor) :

辻裕貴¹, 波多良亮¹, 櫻井伸一¹, 引間孝明², 増永啓康³, 高田昌樹^{2,3}, 田代孝二⁴ (¹京工繊大院工・²理研播磨研/SPring-8・³JASRI/SPring-8・⁴豊田工大院工)

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

第 62 回高分子年次大会にてポスター発表の予定 (2013 年 5 月 29-31 日、京都国際会議場)

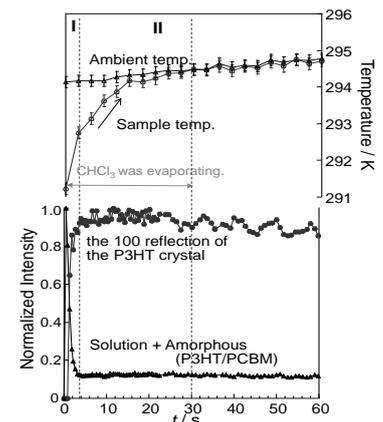


Fig.1 Time dependence of sample temperature on a Si wafer, integrated intensity of 100 reflection of a P3HT crystal and scattering intensity from amorphous/solution measured for a 1 wt% chloroform solution of P3HT:PCBM (1:1,w/w) blend in a spin-coating process.