

# X線紫外光電子分光を用いた検出深さ分析による PTB7:PC<sub>70</sub>BM バルクヘテロ接合型有機太陽電池における PTB7 の表面偏析に関する検討

## Investigation of the Depth Profile for PTB7:PC<sub>70</sub>BM Bulkheterojunction Organic Solar Cell by Using X-ray Photoemission Spectroscopy

佐藤友哉<sup>1,\*</sup>, 土手宏樹<sup>1</sup>, 水野裕太<sup>1</sup>, 早川慧<sup>2</sup>, 中山泰生<sup>2</sup>, 間瀬一彦<sup>3</sup>, 石井久夫<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> 千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>2</sup> 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 野田市山崎 2641

<sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構および総合研究大学院大学, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>4</sup> 千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Tomoya Sato<sup>1,\*</sup>, Kouki Dote<sup>1</sup>, Yuta Mizuno<sup>1</sup>, Kei Hayakawa<sup>2</sup>, Yasuo Nakayama<sup>2</sup>, Kazuhiko Mse<sup>3</sup>, Hisao Ishii<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

<sup>2</sup> Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, 278-8510, Japan

<sup>3</sup> High Energy Accelerator Research Organization and Sokendai, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>4</sup> Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

### 1 はじめに

有機太陽電池 (OSC) は、低コスト、軽量でフレキシブルなどの特徴を持つことから次世代太陽電池として広く注目されている。有機太陽電池の素子構造としては、平面ヘテロ接合型とバルクヘテロ接合型の 2 種類が広く用いられている。平面ヘテロ接合型は低分子系のドナーおよびアクセプターとなる 2 種類の有機半導体材料を積層させた構造となっており、構造が理解しやすいことから標準的な素子として広く研究されている。一方で、バルクヘテロ接合型はドナー材料となる狭バンドギャップポリマーとアクセプター材料のフラーレン誘導体を混合させたインクを用いてスピコート法により製膜している。これにより、nm オーダーでドナー-アクセプター界面が形成でき、効率よく電荷分離できるため高い変換効率が報告されている。実際に、poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) と [6,6]-Phenyl C<sub>71</sub> butyric acid methyl ester (PC<sub>70</sub>BM) を用いた素子において 7.4% と高い変換効率が報告されている[1]。比較的容易に効率の高い素子作製が可能である一方で、スピコート法により製膜するため膜質の制御が難しいという問題も残っている。一般的に素子構造としては、ホール輸送を担うドナー材料が ITO 電極側へ、電子輸送を担うアクセプター材料がカソード側へ分布していることが望まれる。素子特性を改善や高効

率な素子開発に向けては、バルクヘテロ構造の材料の偏析度合を理解することは非常に重要となる。しかし、ドナーおよびアクセプター材料の表面エネルギーの大小関係により poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) を用いた素子においては、P3HT が Al 電極側に偏析しているとの結果が報告されている[2,3]。そこで、本研究では X 線光電子分光による検出深さ分析を用いて、高い発電効率が報告されている PTB7:PC<sub>70</sub>BM 太陽電池における PTB7 の表面偏析度合の検討を行った。

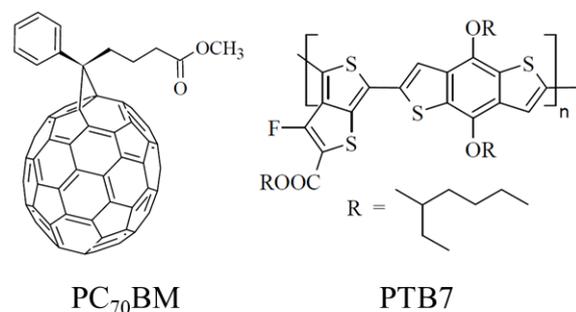


Fig. 1 PTB7 および PC<sub>70</sub>BM の分子構造

### 2 実験

本研究では、混合膜における PTB7 と PC<sub>70</sub>BM の混合比が異なる三種類の試料 (PTB7:PC<sub>70</sub>BM = 1:1.5, 1:2, 1:4) を用意し、X 線光電子分光 (XPS) による

深さ分析を行った。さらに、リファレンス試料として PTB7 のみおよび PC<sub>70</sub>BM のみの試料も作製し同様に実験を行った。試料を作製するにあたっては、5 wt% のジヨードオクタン (1,8-diiodooctane) を添加したクロロベンゼン (chlorobenzene) を溶媒として用い、すべての混合比において 2.2 wt% の濃度になるようにインクを調製した。その後、洗浄した ITO 基板に大気雰囲気下にてスピコート法により 1500 rpm × 60 sec. の条件で製膜した。また、PTB7 および PC<sub>70</sub>BM のみの試料については、それぞれ 10 mg/ml、15 mg/ml の濃度になるようにインクを調製し、同様の条件で製膜した。ITO 基板の洗浄に関しては、中性洗剤、純水、アセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄した後に UV-O<sub>3</sub> 洗浄を行っている。

XPS 測定はフォトンファクトリー BL-13B にて行った。放出光電子は静電半球型電子検出器 (Gammadata-Scienta; SES-200) を用いて検出した。各試料における深さ分析を行うため、照射する励起光エネルギーを 210 eV、320 eV、720 eV、1420 eV を用いて実験を行った。各励起光エネルギーの校正は、エネルギーを変更するごとに Au4f を計測することにより行った。また、放射光照射による試料のダメージや試料帯電の影響を軽減するために、Mg フィルターを用いてすべて測定を行った。

### 3 結果および考察

本研究では、PTB7 と PC<sub>70</sub>BM を混合し成膜した際における PTB7 の表面偏析度を検討するため、PTB7 のみに含まれる S および F の元素に関して深さ依存性の検討を行った。本研究での試料作製条件は実デバイスに沿った条件であるため、各試料の膜厚が PTB7 のみで 50 nm 程度、混合膜で 80 nm 程度となっている。

各試料における S2p および F1s の深さ依存性を Fig. 2 に示す。各励起光エネルギーで測定した際の S2p および F1s の信号強度は、バックグラウンドを差し引いた各スペクトルにおけるピークの積分強度を算出し光イオン化断面積で除すことで規格化している。さらに、励起光エネルギー間での入射光子数の違いを取り除くために、Au4f の信号強度が入射光子数に比例すると仮定し、各励起光で測定した際の積分強度を光イオン化断面積で割ったもので再度 S2p および F1s の信号強度を規格化した。各励起光エネルギーで計測した際の S2p および F1s の検出深さに関しては、文献[4]を参考に見積もっている。

S2p について見てみると、すべての混合膜において検出深さが深くなるにつれ信号強度が減少しており、この傾向は F1s についても同様に観測されている。仮に、混合膜内において特定の官能基や分子の偏析がないとするならば、各元素の信号強度は検出深さによらず一定となるはずである。しかし、本実験結果に従うと S、F ともに検出深さに対し信号強

度が減少している。したがって、これらの結果は PTB7:PC<sub>70</sub>BM 混合膜における PTB7 の表面偏析を示唆しているものと考えられる。また、PC<sub>70</sub>BM の混合膜における割合が増加した場合でも、その傾向は変わらないことが確認された。

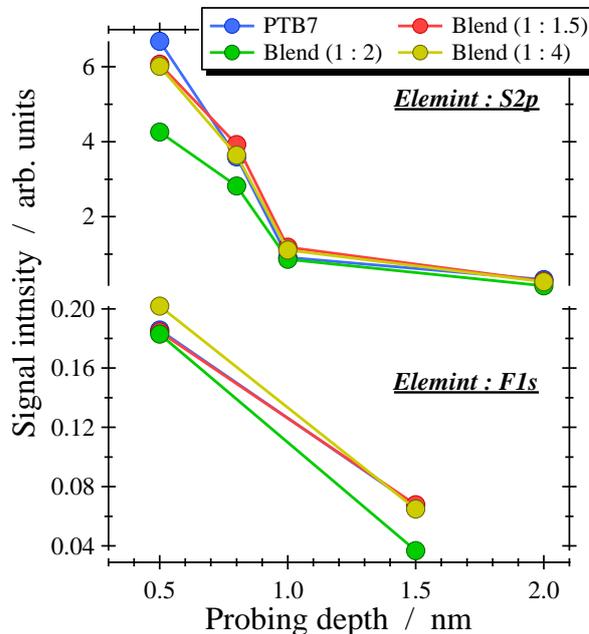


Fig. 2 PTB7 膜および PTB7:PC<sub>70</sub>BM 混合膜 (PTB7:PC<sub>70</sub>BM = 1:1.5, 1:2, 1:4) の S および F の検出深さ依存性。

### 4 まとめ

本研究では、BL-13B での XPS 測定を用いて PTB7:PC<sub>70</sub>BM 混合膜におけるドナー材料である PTB7 の偏析度の検討を行った。PTB7 のみに含まれる S および F に関して深さ依存性を検討した結果、混合膜における PTB7 の偏析を示唆する結果が得られた。表面偏析の度合いを詳細に検討するために、今後は再現性を確認するとともに膜厚を制御するなどして、さらなる検討を行うつもりである。

### 参考文献

- [1] Y. Liang *et al.*, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E135
- [2] Z.-L. Guan *et al.*, *Org. Electron.*, 11 (2010) 1779
- [3] H. Wang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 1447
- [4] M. P. Seah *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 1 (1979) 1

\* t-sato@chiba-u.jp