

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2012年8月20日
課題番号 Project No. 2012A0056 実験課題名 Title of experiment Neutron Reflectivity studies of polymer thin films 実験責任者名 Name of principal investigator 鎌田洋平 所属 Affiliation 株式会社クラレ	装置責任者 Name of responsible person 山田悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SOFIA(BL16) 実施日 Date of Experiment 6/21(金) 11:00 ~ 6/23(土) 11:00

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>本課題では、有機太陽電池 p 型材料と n 型材料のモデル 2 層構造を初期構造として、熱処理過程での混合状態を評価し、相溶性に関する評価を検討した。p 型ポリマー試料として Poly(3-hexylthiophene) regioregular (P3HT regioregular) および Poly(3-hexylthiophene) regiorandom (P3HT regiorandom) を、n 型試料として、[6, 6]-Phenyl C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) を用いた。実験計画時は、シリコンウエハ上に PCBM をスピコートした後、別途スピコートにより作製したポリマー薄膜を剥離し積層することで理想 2 層構造を得る予定であったが、測定に十分な面積で均一な試料を作製することが困難であったため本作製方法を断念した。本課題では、直径 5cm のシリコンウエハ上にポリマー試料を 16[mg/ml] の濃度で調整したクロロベンゼン溶液を 1200[rpm] のスピレートでスピコートし 5 時間減圧乾燥した後、ポリマー薄膜上にポリマーに対して貧溶媒である 1-4 ジオキサンを用いた PCBM 溶液(濃度 20[mg/ml]) を、2500[rpm] のスピレートでスピコートし 10 時間減圧乾燥をすることで 2 層モデル薄膜を得た。得られた薄膜を未処理品とし、更に 150℃で 10[sec]、3[min]、30[min] の熱処理を行った熱処理品を作製した。参照試料として、P3HT regioregular、P3HT regiorandom、PCBM の単層未処理品を、2 層モデル薄膜作製条件と同様の溶液濃度、スピレートで作製した。</p>
---

<p>2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)</p> <p>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>中性子反射率測定は、0.3 度、0.8 度、2.1 度の三つの異なる入射角を用いて行い、それらをつなげ合わせることで、<math>0.072 \sim 2.35[\text{nm}^{-1}]</math> の q 領域での反射率を得た。得られた反射率は反射率解析ソフト Motofit<sup>1)</sup> を用い解析した。単層品の評価から P3HT regioregular、P3HT regiorandom、PCBM のそれぞれの散乱長密度は 0.664、0.750、<math>4.51[10^{-6} \text{Å}^{-2}]</math>、膜厚は 57.7、82.3、50.7[nm] として得られた(図 1)。</p> <p>P3HT regioregular の 2 層モデル薄膜試料を評価した結果を図 2 に示す。30[min] の熱処理品を除いて、下層に P3HT と PCBM の混合層、上層に PCBM 層を仮定した 2 層構造で実験データを良く再現するモデルが得られた。30[min] の熱処理品については、実験結果を再現する解析モデル構造が得られていない。定性的には、全反射臨界位置が大きく低 q 側にシフトしていることから、散乱長密度の低い P3HT が試量表面に多く存</p>
---

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

在する構造に変化しているものと解釈している。この試料では、P3HT の上層への移動や結晶化などにより、試料表面粗さの増大、面内方向での不均一性の増大が起こり、一つのモデル構造では実験データを再現できていないのではないかと考えている。未処理品、10[sec]、3[min]の熱処理品で得られた散乱長密度分布に着目すると、試料表面からPCBM 単独層、P3HT とPCBM の混合相で形成されていると解釈できる。PCBM 層のスピコート過程において、P3HT 層にPCBM が拡散してしまっているものと解釈している。未処理品ではP3HT とPCBM の混合相は  $1.80[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$  の散乱長密度を持ち、単層品の散乱長密度を用いると、PCBM の存在比率は 29.5[%]と換算される。熱処理による各試料の散乱長密度変化を無視し、同様に解析すると、PCBM の存在比率は 10[sec]熱処理品では 30.5[%]、3[min]熱処理品では 34.2[%]であり、熱処理によるP3HT 層へのPCBM の移動が確認された。

P3HT regiorandom の 2 層モデル薄膜試料を評価した結果を図 3 に示す。未処理品と各熱処理品で反射率曲線に大きな差は得られていない。解析した結果、regioregular と比較して全体の膜厚が薄く、上層にコートしたPCBM 層が殆ど形成されていないことが判明した。

本検討で用いた試料作製方法では、P3HT regioregular においては、作製時に P3HT 層への PCBM の拡散が起こり、理想的な 2 層界面初期構造は得られなかったものの、熱処理による P3HT と PCBM の混合挙動を評価することが出来た。一方 P3HT regiorandom においては、PCBM 層が十分形成されず、混合挙動の評価には至らなかった。今後、他材料への応用検討を考えており、初期構造形成方法について更に検討を進めたい。また本検討試料については GIWAXD により結晶化についても評価し解釈を進めたい。

1) Nelson, A., Journal of Applied Crystallography 39, 2006. 273-276

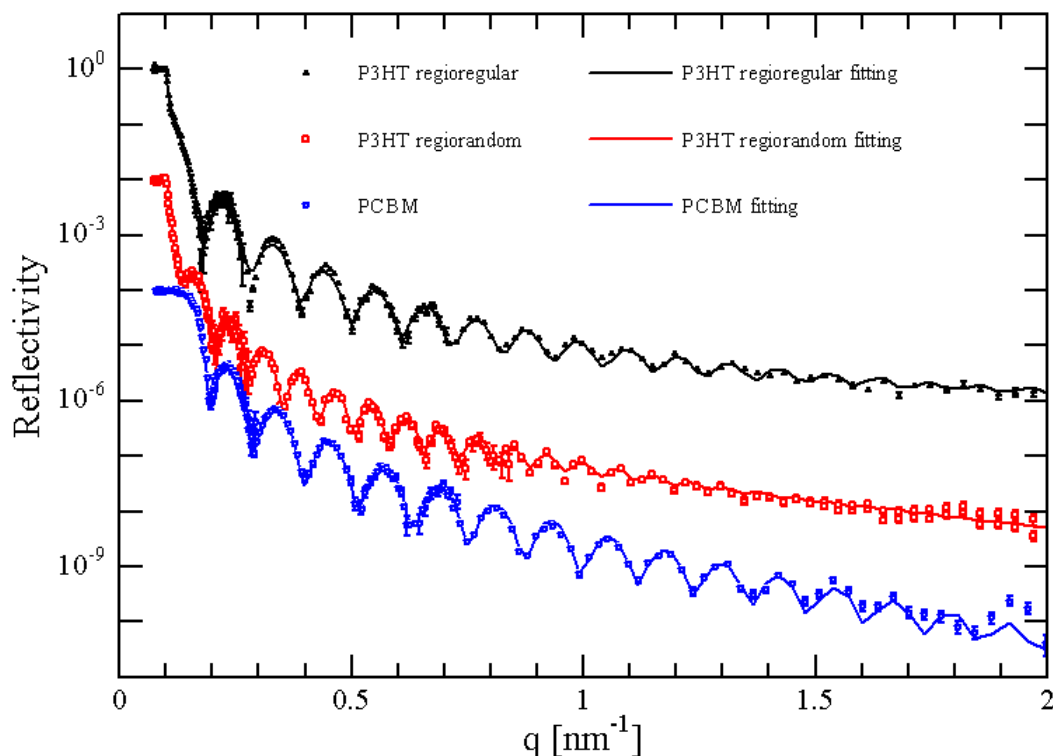


図 1. 参照試料の反射率曲線

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

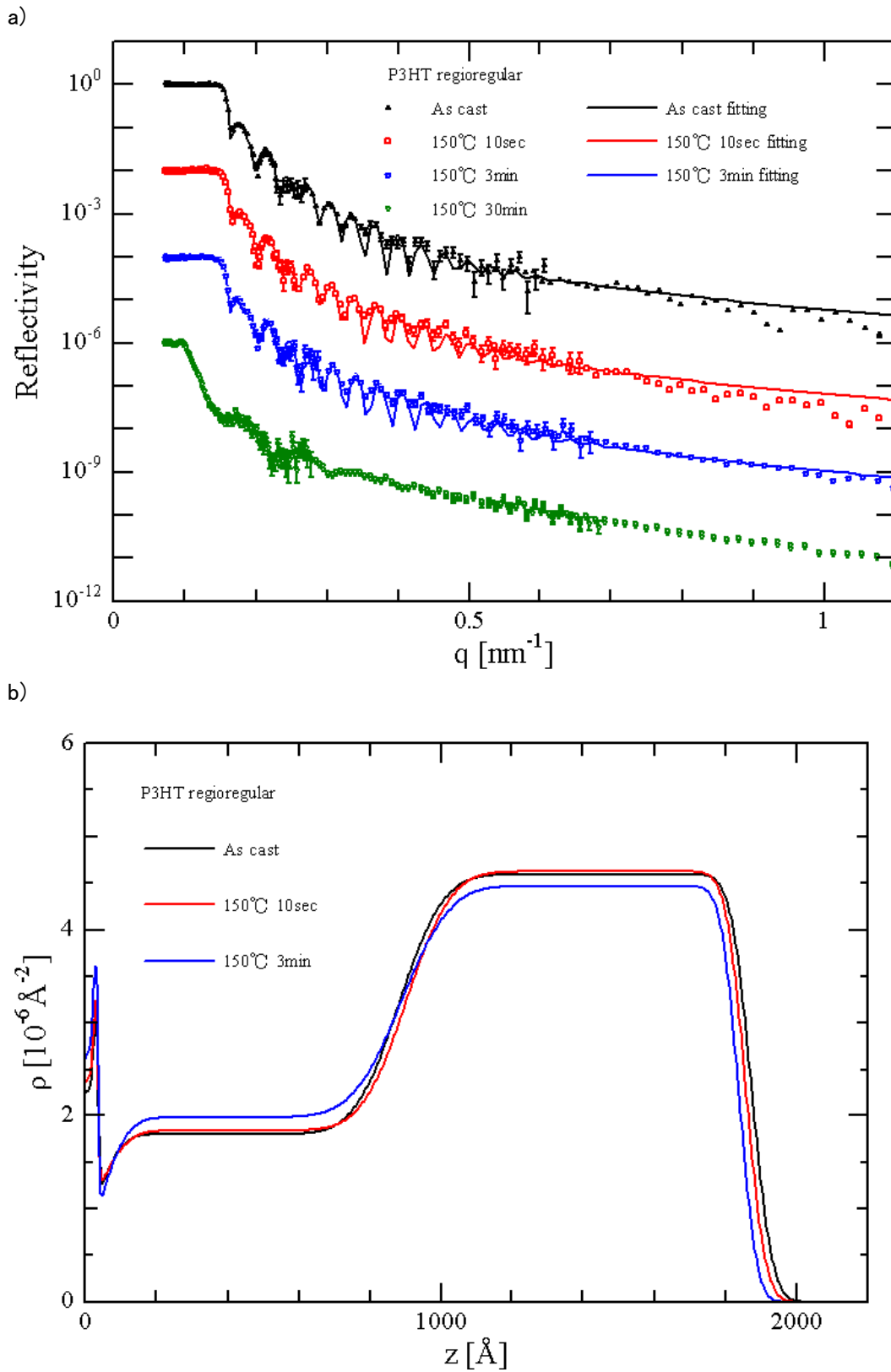


図 2. a)P3HT regioregular の反射率曲線 b)散乱長密度プロファイル

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

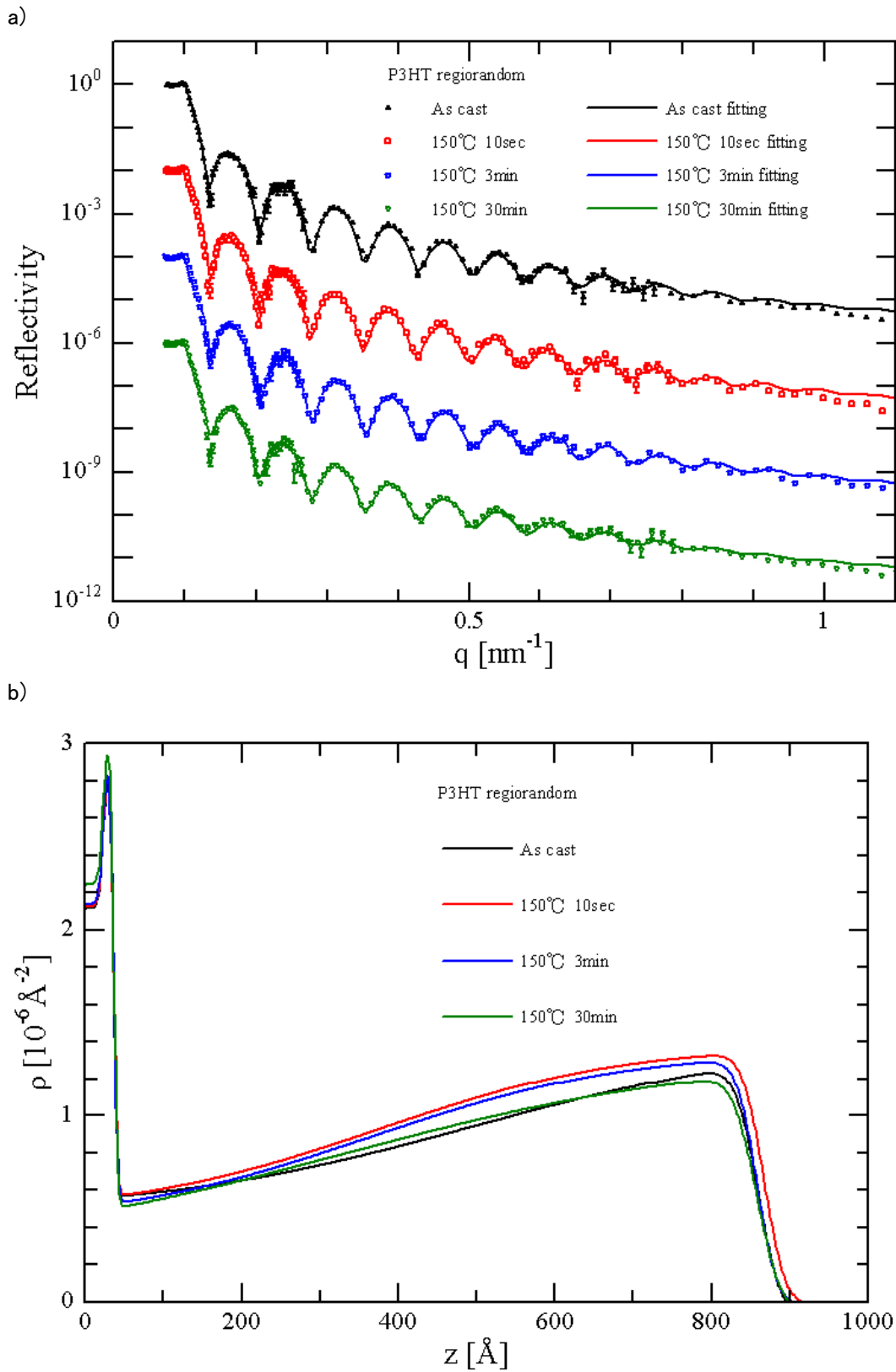


図 3. a)P3HT regiorandom の反射率曲線 b)散乱長密度プロファイル