

# 研究報告書

## 「マイクロ波法によるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷ナノダイナミクス」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 佐伯 昭紀

### 1. 研究のねらい

フレキシブル・低価格な有機薄膜太陽電池は、実用化に向けて世界中で研究が行われている。太陽電池は光を電気に変えて電荷を輸送する活性層と電流・電圧としてエネルギーを取り出す電極などから構成されるが、この性能を高めるには新規材料開発に加えて、材料の混合比、用いる溶媒と熱処理、活性層の厚み、電極の種類の選択、さらには有機材料の純度など、数多くのパラメーターを最適化して試作を行わなければならない、高度な装置と技術、時間を必要とする。

本研究では、有機エレクトロニクス材料、特に電子ドナー・電子アクセプターから成る有機薄膜中で、光パルス照射によって過渡的に生じる電気伝導度をギガヘルツ電磁波（マイクロ波）によってプローブし、光誘起電荷キャリアの移動度とダイナミクスに関する研究を行う。電荷キャリアはマイクロ波つまり高周波が作り出す交流電場と相互作用し、マイクロ波の吸収を引き起こす。この吸収量はギガヘルツ領域の交流電場極性変化速度に対応して、電荷キャリアのナノスケールの輸送特性を反映する。マイクロ波をプローブとして用いるため、有機半導体材料の電気特性の測定に通常よく用いられている電界効果型トランジスタなどと違い、電極を使わずに電気特性を測定することができる。そのため電極界面のコンタクトの問題を排除でき、材料自身が有するナノスケールの界面・形態（モーフロジー、分子間相互作用）・構造（超分子構造、高分子の主鎖構造）等を強く反映した情報を簡便に得ることができるという大きな特徴を持つ。さらに光パルスで過渡的に電荷を注入して時間分解測定を行うため、ナノ～ミリ秒にわたる電荷ダイナミクスを、マイクロ波と光過渡吸収分光で追跡することが可能である。

この手法を用い、バルクヘテロジャンクション（BHJ）に代表されるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷キャリアのダイナミクスの研究を行う。光パルス照射で得られる BHJ 材料の電気・光学特性およびそれらのダイナミクスを追跡し、光機能性の解明と高効率太陽電池の実現に向けた基礎的研究を行う。マイクロ波法による非接触電気伝導度評価法を高度化し、材料・プロセス開発において有用な評価装置の開発、高性能・高機能材料の探索、ドナー・アクセプター系薄膜中の電荷キャリアダイナミクスに関する基礎科学的知見の確立を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

レーザー励起・時間分解マイクロ波伝導度法 (laser-flash time-resolved microwave conductivity: TRMC) を用い、代表的な BHJ であるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラレン(PCBM)混合膜の光過渡電気伝導度を検討した。その結果、伝導度強度およびダイナミクス（減衰時間）とデバイス性能の相関が明らかとなり、この手法は不純物や劣化効果を最小にし、さらに界面の影響を完全に排除した安定な評価が可能であることを実証した。しかし、光

パルス照射源としてナノ秒パルスレーザーを用いているため、一度に1つの色の光照射しか行えず、太陽電池評価において迅速という特徴を完全に生かすことができなかった。

そこで、キセノンフラッシュランプからの疑似太陽光・白色パルス光源に着目し、マイクロ波測定装置に組み込みこんだ。通常のキセノンフラッシュランプは、数ミリ秒程度の長いパルス光だが、本装置に利用するために 10 マイクロ秒の高強度短パルスが発生できるように改良し、マイクロ波測定時に問題となる特有の電気ノイズ軽減の開発を行った結果、期待通りに有機薄膜太陽電池の光伝導度信号を得ることに成功した。この装置を用いて、高い変換効率が報告されている代表的な高分子材料とPCBMのBHJ薄膜の光電気特性を評価した。ドナー・アクセプター混合比や溶媒・熱処理プロセスに応じて、これまでの単色レーザーパルス励起と比べても、よりデバイス性能と統一的に相関する信号が得られた。従って、未知の材料と薄膜作製条件であっても、本新規評価システムを用いて素子を作成することなく、迅速で安定に性能を診断・予測することが可能である。

近年の有機太陽電池材料開発では、複数の $\pi$ 共役ユニットの共重合化によって、高い開放電圧と広波長での光吸収とを同時に満たす材料が報告されている。また、ナノ構造体を利用した光吸収機能の向上もはかられている。本研究ではマイクロ波伝導度法を用い、系統的に合成した共重合体の分子内ホール移動度と分子量・化学構造の関係を明らかにし、また、ドナー・アクセプター層から成る自己組織化ナノチューブのミクロ・マクロ電荷輸送特性の解明を行った。さらに、高エネルギーイオンビームによるフラーレンナノワイヤーの基板上への直接構築に成功し、BHJ型太陽電池へ応用することで変換効率を向上できることを見出した。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「新規評価システムの開発と高度化」

まずは通常のナノ秒レーザー励起(355、400~700 nm)TRMC法を用い、代表的なBHJであるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラーレン(PCBM)混合膜の混合比に対する過渡伝導度を評価した。その結果、過渡伝導度信号の強度・減衰速度の積を指標とすることで、デバイスでの最適比率(P3HT:PCBM=1:1付近)を一意に与えることが分かった。さらに混合率を1:1に固定し、各種溶媒・アニール温度・時間を変えて作製したサンプルのデバイス性能とlaser-flash TRMC評価を行なったところ、統一的な相関が得られた(図1)。また、不純物(Pd錯体)や劣化効果を検討した結果、TRMC法は不純物や劣化の影響を最小化し、BHJのモーフロジーを反映した光電気特性を直接評価できることを実証した(論文3)。

しかし、光パルス照射源としてナノ秒パルスレーザーを用いていたため、一度に1つの色の光照射しか行えず、太陽光のように多くの色の光を含む白色光に対する評価を行うにはレーザーの色を少しずつ変えて測定し、太陽光のそれぞれの色での強度補正を伴う解析を行わなければならないため、迅速な評価という特徴を完全に生かすことができなかった。そこで、

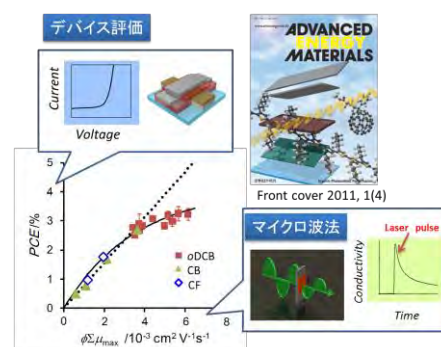


図1. Laser-flash TRMCによるP3HT:PCBM=1:1フィルムの過渡伝導度(横軸)とデバイス性能(変換効率、縦軸)の相関。

キセノンフラッシュランプからの疑似太陽光白色パルス光を励起源とした、太陽電池評価に特化した新規装置を開発した(図 2a)。この装置を用いて、高い変換効率が報告されている代表的な高分子材料とPCBMの2種混合膜からなる有機薄膜太陽電池の光電気特性を評価した。その結果、従来のナノ秒レーザーからの単色光パルスを用いた実験では、信号が最大になる電子供与体・受容体比率が照射する光の色によって異なる結果となり、どの比率が最適になるかを判別するのが困難であったが、キセノンフラッシュランプを用いた実験では、報告されている素子での最適比率に対応する混合比率の場所で最大値を示す結果となり、本装置が有効であることが確認された(図 2b)。

次に、電子供与体・受容体混合比率だけでなく、薄膜作成に用いる溶媒の違いと材料の違いを統一的に評価できるかどうかを検討するため、4種類の高分子材料と可溶性フラレンからなる活性層の光電気特性をさらに詳細に検討した。その結果、材料と溶媒が異なっても、統一的な相関があることが分かった。従来のナノ秒レーザーを用いた方法でも同様の検討を行ったが、用いる波長によって結果が異なり、かつキセノンフラッシュの結果と比べると素子性能との相関は不明確なものであったため、今回の装置の有効性が非常に高いことが分かった(論文 1、プレスリリース 2、特許)。

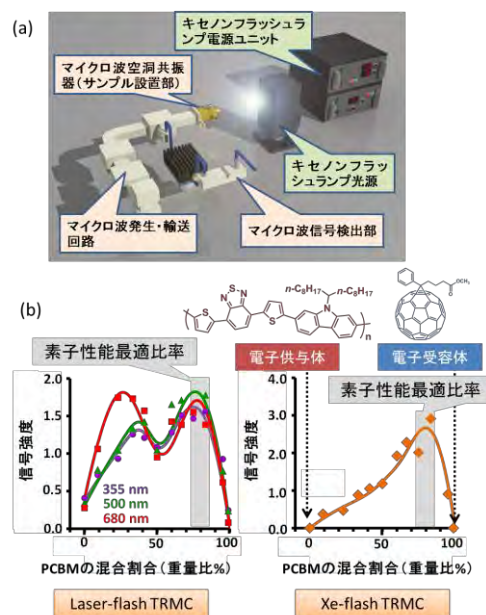


図 2. (a) Xe-flash TRMC 装置概略図。(b) ドナーとアクセプター混合比を変えた時の、単色光および白色光照射による評価。左：●355 nm、▲500 nm、■680 nm 単色ナノ秒レーザー励起。右：白色パルス光励起。

## 研究テーマB「ドナー・アクセプター系薄膜のナノスケール電荷ダイナミクスの解明」

TRMC で得られる過渡伝導度は、キャリア生成量子収率  $\phi$  と正負の局所的電荷キャリア移動度の和  $\Sigma \mu$  である。しかし、低レーザー強度において非線形効果の減少によって  $\phi$  は増加するため、レーザー強度依存性から最少移動度を求めることができる。図 3 は 0.77、1.75、3.26% の変換効率を示した P3HT:PCBM=1:1 薄膜の、Laser-flash TRMC 測定 (355 nm 励起) による励起強度依存性である。バルク電荷再結合が抑制されることで、 $\phi \Sigma \mu_{\max}$  の値が増加し、 $10^{11} \sim 10^{12}$  photons/cm<sup>2</sup> の領域で飽和が観測され、最小電荷キャリア移動度 0.021、0.050、0.22 cm<sup>2</sup>/Vs がそれぞれ得られた。空間電荷制限電流法などで得られる BHJ

膜内でのキャリア移動度に比べ、数桁高い値であり、2 成分混合系においても、TRMC でプロットされるナノスケールの領域では、高いキャリア移動度を有し、その値はデバイスの変換効

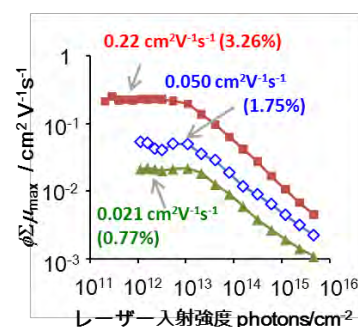


図 3. Laser-flash TRMC による P3HT:PCBM=1:1 フィルム光過渡伝導度強度のレーザー強度依存性。( ) 内は対応する変換効率。



率とも相関していることが分かった(論文 3)。また、Xe-flash TRMC でも、白色光強度依存性を評価し、低励起パワーかつ低時間分解能によるメリットを示した(論文 1)。

ナノ～マイクロスケールでのドナー・アクセプター系材料の電荷ダイナミクスを明らかにするため、両親媒性ヘキサベンゾコロネン(HBC)と電子アクセプターTNF からなる自己組織化ナノチューブの laser-flash TRMC 評価を行った(図 4)。同時に、過渡吸収分光法を用いて HBC ラジカルカチオンの収量を評価することで、チューブ内局所的電荷キャリア移動度の完全実験定量に成功した。さらに、減衰挙動を1次・2次微分方程式の解で解析することにより、長距離電荷キャリア移動度も同時に評価するスキームを確立した。その結果、1次元電荷キャリア移動度  $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と長距離移動度  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  が得られた。それぞれ、電子アクセプターの割合に応じて異なった挙動を示し、今後、BHJ 薄膜系に同様の解析法を用いることで、階層的な電荷輸送特性の研究に応用できる(論文 5)。

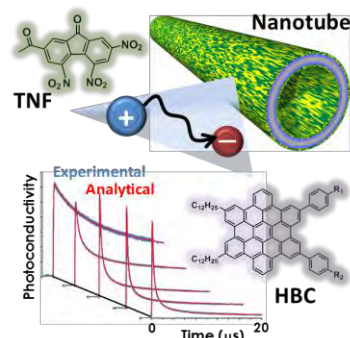


図 4. ドナー・アクセプター層から成る自己組織化ナノチューブの電荷キャリアダイナミクス。

#### 研究テーマC「材料からのアプローチ」

複数の  $\pi$  共役ユニットから成る共重合体は、有機電子デバイスを指向して数多くの研究が行われている。その基礎的な光・電気特性を解明するため、チオフェン・フルオレン共重合体のチオフェンユニットの数、ならびにそ

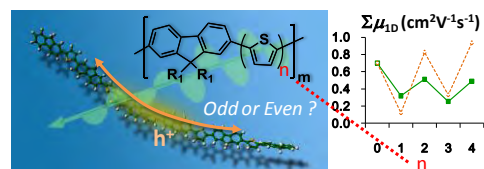


図 5. チオフェン・フルオレン共重合体の分子内電荷移動度の偶奇効果。

の導入割合を系統的に変えた高分子を合成し、TRMC 法を用いて分子内電荷移動度を評価した。各共重合体の局所的電荷キャリア移動度を求めたところ、図 5 のようにオリゴチオフェンユニットの偶数・奇数、および導入割合に応じた依存性が初めて明らかとなった。さらに、分子内移動度は分子構造で決まるコンフォメーションによっても、影響を受けることが分かり、BHJ 共重合体においても同様な効果があることが示唆された(論文 4)。

有機薄膜太陽電池において、金属や有機物のナノ構造体を利用することで、変換効率の向上をはかる研究が行われている。今回、高エネルギーイオンビームをフラーレン膜に照射し、一つ一つのイオンが通過した航跡にそって局所的に重合反応を引き起こし、フラーレンナノワイヤーを汎用的に形成する技術を開発した(図 6)。いわば究極のこのナノワイヤーの形状と電気特性を利用して有機薄膜太陽電池に応用したところ、ナノワイヤーなしのデバイスに比べて変換効率を向上できることを見出した。ナノワイヤー内のフラーレン分子は化学的に結合しているため、長期的な熱安定性の向上も期待できる(論文 2、プレスリリース 1)。

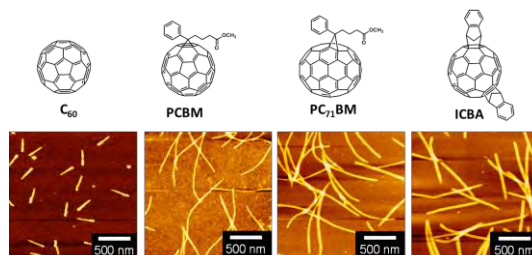


図 6. 単一ナノ粒子加工法で生成したフラーレン誘導体ナノワイヤー。

### 3. 今後の展開

Laser-flash および新たに開発した Xe-flash TRMC 法が、有機薄膜太陽電池の安定・迅速な評価法であることを確立した。今後は、この手法を最大限に利用して、新規材料・プロセス開発を行っていくとともに、電荷キャリアダイナミクスの基礎過程をさらに詳細に解明していく。装置と解析法の高度化・多角化・高効率化を引き続き行い、適応できる材料範囲の拡大と、得られる情報の深化を進める。また、一連の有機薄膜太陽電池の研究からスピントアウトした研究を進展させ、光電変換機能だけに捉われない研究領域を開拓していく。

### 4. 自己評価

本研究申請時に掲げた、時間分解マイクロ波伝導度法を軸とする「新規評価システムの開発と高度化」「ドナー・アクセプター系薄膜のナノスケール電荷ダイナミクスの解明」「材料からのアプローチ」について、どの項目においても期間内に優れた成果があがったと考えている。そのおよそ半分は、申請時には構想になかった個別アイデアを研究期間中に発案・導入・発展させることによって、最終的な成果につながった。例えば、キセノンランプからの白色光を用いた装置の開発では、当初はノイズが大きく、信号がまったく見えない状況だったが、改良により5ケタ近く性能を向上することができた。また、レーザーに比べて時間分解能が2〜3桁悪くなるというデメリットも、太陽電池性能評価においては逆に有利に働くという予測してなかった効果もあった。本さきがけ領域は、材料・デバイス・物性評価、無機・有機系の物理から化学まで、幅広いアドバイザーの先生方と研究者から構成され、「異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指す」という領域概要に相応した体制が築かれ、その中で切磋琢磨することで、研究を加速することができたと感じている。

### 5. 研究総括の見解

本研究では、バルクヘテロジャンクションに代表されるドナー・アクセプター含有薄膜中で、光パルス照射により過渡的に生成した電荷キャリアが引き起こすナノスケール電気伝導度とそのダイナミクスについて、マイクロ波を用いた非接触時間分解測定を行い、測定・解析、理論・計算、材料から多面的に有機太陽電池の基礎科学にアプローチし、新たな光電気特性評価手法の確立と新規光機能性材料の開発を目指している。

この時間分解マイクロ波伝導度法(Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC 法)を用いて、白色パルス光を使用する新しい測定法を開発し、有機太陽電池の評価、性能予測が可能となり、TRMC法を有機電荷キャリア移動度の迅速簡便に測定できる優れた装置として確立したことは高く評価される。動作機構解明にも切り込み、研究は当初目標以上に進展している。また、JACS、AFM等のIFの高いジャーナルに計5本の論文が掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、代表的なBHJであるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラーレン(PCBM)混合膜の光過渡電気伝導度を検討し、過渡伝導度信号の強度・減衰速度の積を指標とすることで、デバイスでの最適比率を一意に与えることが分かった。マイクロ波 評価法においても、周波数変調(周波数依存性)と複素伝導度分離のための装置と解析法を開発し、色素増感太陽電池を対象とした興味深い結果が得られつつある。今後、レーザーと疑似太陽光白色パルスとの比較を深化させることにより、電荷キャリアダイナミクスの基礎過程(励起子生成・電荷分離・電荷輸送)のより深い理解へと進展させ、異分野融合を促進し、より広範な

応用展開に発展することを期待したい。さらに、研究成果を高効率素子技術へと展開し、階層的な電荷輸送特性の解明に活かしてほしい。そして、他の方法と組み合わせることにより、有機エレクトロニクスのカリヤダイナミクスの基礎的な学理究明につながることを期待したい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, and S. Seki, "A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19035–19042.
2. Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, "Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics" *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 600/1–6.
3. A. Saeki, M. Tsuji, and S. Seki, "Direct Evaluation of Intrinsic Optoelectronic Performance of Organic Photovoltaic Cells with Minimizing Impurity and Degradation Effects" *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 661–669. Selected as a Cover.
4. A. Saeki, T. Fukumatsu, and S. Seki, "Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity" *Macromolecules* **2011**, *44*, 3416–3424.
5. A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki "Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales" *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2549–2554.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. プレスリリース「放射線を用いた高効率有機太陽電池の形成に成功ーナノワイヤーによる新しい再生可能エネルギーシステムの創成ー」 2012 年 8 月 21 日
2. プレスリリース「素子を作らなくとも有機薄膜太陽電池性能を予測診断する装置と手法を開発ーデジカメと電子レンジ技術の応用による迅速評価法ー」 2012 年 11 月 12 日
3. 佐伯昭紀, 関修平 "マイクロ波法によるデバイスレス有機薄膜太陽電池評価", 有機薄膜太陽電池の研究最前線(監修: 松尾豊), CMC 出版(2012) 219–226. ISBN 978-4-7813-0600-1
4. A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, and S. Seki, "Comprehensive Approach to Intrinsic Charge Carrier Mobility in Conjugated Organic Molecules, Macromolecules, and Supramolecular Architectures" *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193–1202.
5. 応用物理学会講演奨励賞 第 28 回(2010 年春季)