

研 究 報 告 書

「光電変換過程の高効率化を目指した有機界面の精密制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研 究 者: 但馬 敬介

1. 研究のねらい

有機物を用いた薄膜太陽電池は、塗布などによる製造が可能であるため、原理的にはシリコン太陽電池に比べて劇的に製造コストが下がる可能性を秘めている。また軽量化できる、大面積化やフレキシブル化が可能であるなど多くの利点を持っており、近年非常に注目を集めている。ここ数年の有機材料開発の発展には目覚ましいものがあり、最近になって太陽光変換効率が 10% を超える太陽光変換効率が報告されてきている。

現在高い効率が報告されている有機薄膜太陽電池の構造は、ほぼ例外なくドナー／アクセプターの混合によるバルクヘテロ接合構造である。この構造の利点としては、ドナー／アクセプターの接合界面が大きくなるために光誘起電荷分離するサイトの数が増大し、限られた界面を持つ二層積層型のデバイスに比べて光電流が大きく増加することが挙げられる。しかし、薄膜中における光電変換過程は分子としての性質だけでは決定されず、ドナー／アクセプター分子が薄膜中での配置、すなわち空間的な距離や配向が重要になっているはずである。これらは、生体内での光エネルギー変換過程においては当然のように分子レベルで精密制御されており、また電荷分離界面が明確な色素増感太陽電池では多くの情報があり、詳細な研究の対象となっている。しかし混合バルクヘテロ接合中では、ドナー／アクセプターの配置についての情報は全くといってよいほど分かっていない。そのためこの観点からの研究は全く進んでおらず、材料のエネルギーレベルを制御する観点からの単純なアプローチに留まっているといえる。

このような状況で現在の効率の限界を打破するためには、原理に立ち返ってより精密な分子レベルでの界面構造制御を行い、光電変換の素過程の可能性を限界まで追求する必要があると考える。本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて、研究者独自の実験的な手法によって明らかにする。そのために新規なポリマー材料を合成し、電荷分離中心となりうる構造を界面に選択的に導入する。また再結合を抑制するための空間的、エネルギー的な設計を行う。これらによって、これまでのアプローチでは到達不可能であった有機薄膜太陽電池における究極の理想的構造の構築を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して、ドナー／アクセプター材料の分子レベルおよびナノレベルの界面構造がどのように光誘起電子移動および再結合過程に影響を及ぼすかについて明らかにすることを目的としている。そのために必要な手法として、有機半導体薄膜の界面構造を維持しながら二層型ヘテロ接合を構築する実験手法(薄膜転写法)、および

有機半導体薄膜表面にフッ素化アルキル基の単分子膜を形成する方法論(表面偏析単分子膜)については、研究開始までにある程度確立させていた。これらの手法のさらなる発展も含めて、関連する以下の研究項目について検討を行った。

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

有機薄膜太陽電池で見られる電流と電圧のトレードオフ関係を打破するための有機界面構造について検討した。この結果、①薄い絶縁層＋色素分子のドーピングという「電荷移動中心」の界面への導入、および②界面での単分子エネルギーカスケード層の導入という異なる2種類の界面制御によって、これを達成できることを示した。また、界面で分子混合が新たな再結合経路を開き電圧を低下させることを明らかにした。

2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

有機半導体ポリマーの表面偏析現象を利用することで、薄膜表面での分子配向を単分子膜中で制御することが可能となった。特に、ポリマー末端に低表面エネルギー部位を導入することで、半導体ポリマーを表面で垂直に配向するというユニークな現象を見出し、その特異な光学的特性についても明らかにした。

3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転

ドナー／アクセプター界面の分子双極子モーメントが、電場によって反転することで、薄膜太陽電池の開放電圧が可逆に変化するという現象を見出した。メモリー効果を持つ光電変換素子の一種としての応用が考えられる。

4. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

表面偏析単分子膜のコンセプトを応用し、有機半導体表面を単分子層の官能基で修飾することに成功した。有機電子デバイスを用いた化学センサーなどに適用できる可能性がある。

5. 電子アクセプター分子 PCBM の薄膜中の結晶化とそのエネルギー構造の変化

フルoren化合物 PCBM の薄膜中での熱による結晶化と、それにとまうエネルギー変化について初めて明らかにした。また、結晶化した PCBM 薄膜との界面からの薄膜中エピタキシャル結晶成長という新規な現象を発見した。

(2) 詳細

1. ドナー／アクセプター界面構造制御で電圧向上と電流維持の両立

(a) 絶縁層と電荷分離中心を用いたアプローチ

ドナー／アクセプター界面の構造と太陽電池性能の相関を調べるために、これまでに様々な修飾を施した二層型ヘテロ接合を作成し、太陽電池性能との相関を調べてきた。本研究ではまず、ドナー／アクセプター間の分子間距離に対するデバイス性能の依存性を調べるために、界面に薄い絶縁層を挿入することを行った。その結果、絶縁層の厚みに応じて、デバイスの J_{sc} は単調に減少するのに対して、 V_{oc} は 1–1.5 nm 付近で極大値を示す事が明らかになった(図 1)。暗所下電流－電圧曲線の温度可変測定と等価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電

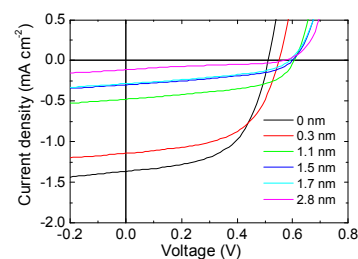


図 1 ドナー／アクセプター界面に絶縁層を有する二層型ポリマー薄膜太陽電池の電流－電圧曲線(AM1.5 照射下)。

定と等価回路モデルによる解析の結果、このデバイス性能の変化は、距離に応じて界面での電

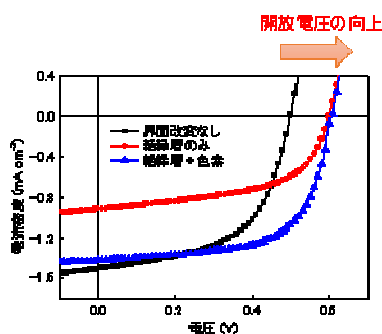


図 2 二層型有機薄膜太陽電池の電流－電圧特性曲線。色素を添加(ドーピング)した絶縁層をドナー／アクセプター界面に挟むことによって、電流の損失なく電圧が増加していることがわかる。

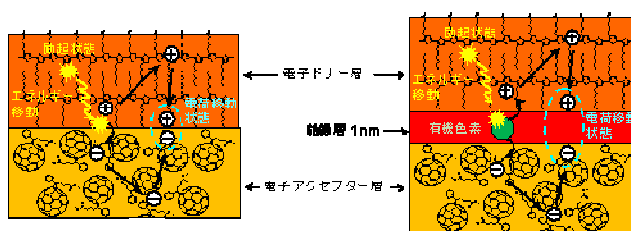


図 3 二層型有機薄膜太陽電池における従来のドナー／アクセプター界面構造(左)と絶縁層と有機色素を配置した界面構造(右)の模式図。従来の界面構造(左)では、光による電荷発生は効率的に起こるが、同時に界面での安定な電荷移動状態を介して再結合も起こりやすく、電圧の低下が起こると考えられる。今回用いた界面構造(右)では、光吸収によって生成した励起状態が、エネルギー移動によって有機色素に収集され、効率よく電荷を発生する。さらに、界面における電荷の再結合は絶縁層によって抑制され、またドナー／アクセプター層の距離が遠くなるため界面電荷移動状態のエネルギーも高くなり、その結果として電圧が向上する。

荷移動(CT)状態が安定化する効果と、界面での再結合が抑制される効果の両方を反映しているが、特に前者の効果が大きいことが明らかになった。

さらに、この絶縁層に適切な有機色素を少量ドーピングすることで、 V_{oc} の増加を維持しつつ J_{sc} の低下を抑制することが可能であった(図 2)。この結果は、ポリマー層の光吸収によって生成した励起子が拡散する際に、界面色素へのエネルギー移動が起こり、色素が一種の「電荷分離中心」として働いていることを示している(図 3)。同時に絶縁層が上記と同様に再結合の抑制と CT 状態の不安定化を引き起こしたと考えられる。このように、界面構造を制御することによって、太陽電池の電流の低下の抑制しつつ、電圧を向上できることを実験的に示した(Adv. Energy Mater. 2014, 4, 1301332)。

(b) エネルギーカスケード構造を用いたアプローチ

近年、界面付近で電子ドナー、アクセプターのエネルギーギャップが広がり、エネルギー準位がカスケード構造となることが、高効率な電荷分離が達成するための重要な鍵であるとの報告がある。しかし、ドナー／アクセプター界面は薄膜の内部に存在しており、そのエネルギー準位を直接観察することや、最適な界面構造を探索することは困難である。

本研究では、接触転写法を用いた二層型薄膜太陽電池の作成とフッ素化アルキル基の表面偏析効果を組み合わせて、エネルギーレベルの異なるフラーレン誘導体をアクセプター薄膜の表面に偏析させることで、ドナー／アクセプター界面の第一層のみエネルギー準位の異なる太陽電池を作成した。界面のエネルギー準位接続の変化が、FF、 V_{oc} など太陽電池性能との関係を調べた。界面のエネルギー準位接続を制御するため、エネルギー準位の異なるフラーレン誘導体である PCBM と bisPCBM を用いた。これらを表面偏析させるため、フッ素化アルキル基をエステル交換反応で結合させ、FC₈、bisFC₈ を合成した。それらのフラーレン誘導体の混合溶液をスピンコートし、FC₈/PCBM, bisFC₈/PCBM, FC₈/bisPCBM, bisFC₈/bisPCBM の 4 種類の薄膜を

作成した(図4)。その薄膜構造をXPSで分析し、エネルギー準位をUPS、CVを用いて測定した。この4種類のアクセプター薄膜上に、接触転写法を用いドナー層(PTB7)を積層し、バイレイヤー太陽電池を作成し、その特性を調べた。混合溶液をスピコートすることで作製した FC_8/PCBM , $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$, $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$, $\text{bisFC}_8/\text{bisPCBM}$ の4種類の薄膜をArエッチングにより、XPSで深さ方向分析を行ったところ、フッ素化アルキル基が表面近傍にのみ存在していることがわかった。またXPS角度可変分析により、フッ素化アルキルフラーレン誘導体は薄膜表面で単層膜を形成していることがわかった。CVから、 bisPCBM のLUMOのエネルギーレベルはPCBMより0.12 eV高いことがわかった。更に薄膜のUPSの結果から、イオン化ポテンシャルは bisPCBM , PCBM でほぼ等しいことがわかった。これらの薄膜にドナー層を積層しバイレイヤー太陽電池を作成することで、図4のようにD/A界面の第一層のみエネルギーレベルの異なる4種類のデバイスを作成することができた。

これらのデバイスの測定結果を図5に示す。まず Donor/ FC_8/PCBM と Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$ のデバイスを比較すると、Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{PCBM}$ のデバイスで、FFが0.44から0.67まで大きく向上し、 V_{oc} も0.66から0.78まで増加したことがわかった。特にFFの大幅な増加は、カスケード構造のエネルギー準位をD/A界面に導入することで、電荷再結合が大きく抑制されたことを示している。次に Donor/ $\text{bisFC}_8/\text{bisPCBM}$ と Donor/ $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$ のデバイスを比較すると、Donor/ $\text{FC}_8/\text{bisPCBM}$ のデバイスで、FFが0.49から0.22まで大きく減少し、 V_{oc} も0.88から0.72まで低下したことがわかった。特にFFの大幅な減少は、トラップとなるエネルギー準位をD/A界面に導入することで、電荷再結合が促進されたことを示している。これらの結果から、D/A界面の第一層のエネルギーレベルは電荷生成・再結合に大きく影響することがわかり、さらにD/A界面のエネルギー準位を精密に制御することで電荷生成過程をコントロールすることができた。この結果は、現在の混合バルクヘテロ接合構造の限界を超えて J_{sc} と V_{oc} を向上させるためには、界面でのエネルギーカスケード構造が有用であることを示唆している(Adv. Mater., 2015, 27, 3025)。

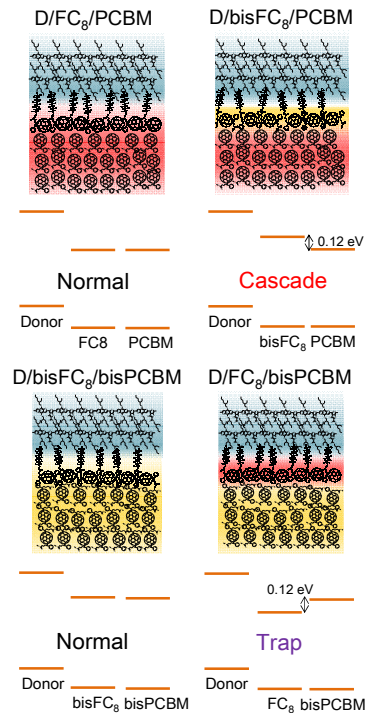


図4 作成した4種類のドナー／アクセプター界面の模式図とエネルギー準位図。

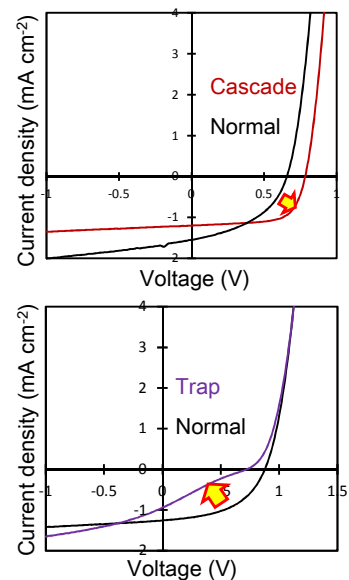


図5 作成した4種類のドナー／アクセプター界面を持つ二層型ヘテロ接合太陽電池の電流—電圧特性。

(c) ドナー／アクセプター界面での分子混合の影響

有機薄膜太陽電池は 10%を超える変換効率が報告されている。その構造は有機ドナーと有機アクセプターがランダムに混合されたものであり、ドナー・アクセプター接合界面で発電が起こることは、基本的な動作機構としてコンセンサスが得られている。しかしながら、有機半導体の基礎物性（低い比誘電率、局在化した電荷）から考えると、内部量子収率 100%近い効率的な電荷生成が実際に起こることは、既存の理論では説明がつかず、これまで考慮されてこなかった重要なファクターが隠れている可能性がある。

近年、高効率な電荷生成の理由として、ドナー・アクセプター界面における、意図しない混合界面層の存在が指摘されている。そこで、数 nm の有機混合界面層

をドナーとアクセプター層の間に意図的に実現し、その存在とエネルギー構造が電荷生成機構に与える影響明らかにすることで、前述の疑問に答えることを目標とした。

これまでに本研究で用いてきた薄膜転写法は、有機半導体薄膜上に界面を乱すことなく別の有機半導体薄膜を積層する手法である。この手法を発展させ、1.4~10.0nm の極薄膜を積層することに成功した。また、適切な温度で熱処理を加えたり、薄膜転写プロセスを繰り返したりすることで、界面層中の分子混合も制御できることを見出した(図 6)。この結果、ドナー・アクセプター界面に非常に薄い様々な界面構造を自在に実現することが可能となった。

高効率電荷生成の理由の一つとして考えられている界面構造の一つに、界面層のエネルギー構造がドナーとアクセプターの間に位置するカスケード界面層がある。階段状のエネルギー構造は理論的に、電荷移動を効率化することが考えられるため、この構造を実現することを検討した。最終的に2つの高分子材料を用いることで、ドナー・アクセプター界面にカスケード構造を挿入することに成功し、かつカスケード層の厚みをコントロールできることを見出した。P3HT/PCBM の界面に挿入された2種類のカスケード層のうち、PTB7 の中間層は素子の J_{SC} を増加させ、RRa-P3HT の中間層は減少させた。この違いはカスケード層のエネルギーギャップに由来することを突き止めた。すなわち、ドナー層で吸収された光エネルギーは、電気エネルギーに変換されるためにはアクセプター層との界面までエネルギー移動する必要があるが、エネルギーギャップの広いカスケード層がこのエネルギー移動をブロックするため、得られる電流値が減少する。電流値を増加させたカスケード層は、ドナーのエネルギーギャップよりも小さなギャップを有しており、ドナーからのエネルギー移動を妨げることなく、電荷生成に寄与することができる。

どちらのカスケード層も素子の V_{OC} を最大で 80%向上させた。素子内部からの EL を測定し、結

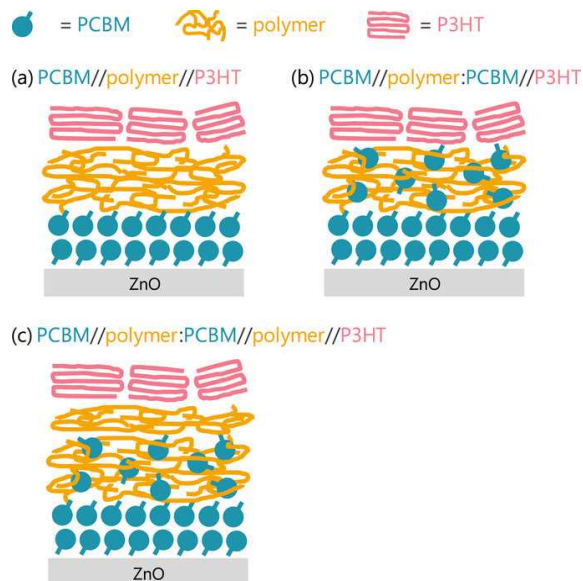


図 6 (a)純粋なポリマー界面層、(b)混合した界面層、及び(c)一部のみ混合した界面層を持つ PCBM/P3HT の平滑界面を持つヘテロ接合の模式図。

果として、カスケード層の持つ深いイオン化ポテンシャルが、素子内部の電荷移動状態のエネルギーを変化させた結果、開放電圧が向上したことが明らかになった。興味深いことに、カスケード層中にアクセプター分子が拡散し、分子混合を起こすと、この効果が失われることが見出された。このことも素子内部の電荷移動状態のエネルギーから説明することができた。すなわち、分子混合状態では2つの電荷移動状態が考えられるが、よりエネルギーの小さい状態が安定なため、そちらが支配的となり、結果として電圧が減少する。言い換えると、ある種の電流漏れが素子内部に存在するため、電池の両端の電圧が小さくなってしまう。

以上のことから、高効率な電荷生成に重要な界面構造は、**1. カスケードエネルギー構造で、2. エネルギーギャップがドナーよりも小さく、3. 分子混合が起こっていないこと**、という結論を得た。カスケード層の膜厚を変化させた結果から、最も効率的に電荷生成するのは、4 nm 前後のカスケード層を挿入したときであることも、実験的に明らかになった。これらの知見は、有機薄膜太陽電池中における理想界面構造を示唆するものであり、次の課題はいかにしてこういった構造をドナー・アクセプターのランダムな混合薄膜の中で安定的に実現するかということである (*Sci. Rep.* **2016** 6, 29529, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, 29, 533.)。

2. 有機半導体ポリマーを用いた表面偏析単分子膜の形成

(a) 有機半導体ポリマーの構造と表面偏析の相関

当研究チームでは以前、可溶化フラレン誘導体にフッ素化アルキル基を導入することによって低表面エネルギーを持たせ、溶液からの塗布中に液膜の表面に偏析させることで、フラレン誘導体薄膜の表面を単分子層で覆い、半導体薄膜のエネルギーレベルなどの特性を変化させる手法を開発した。我々はこれを「表面偏析単分子膜 (Surface Segregated Monolayer: SSM)」と名づけた。このコンセプトを半導体高分子にも展開することができれば、様々な有機半導体デバイスに応用できると期待される。

本研究チームでは、フッ素化アルキル基とアルキル基の側鎖を交互に持つポリ(3-アルキルチオフェン)を合成し、表面偏析単分子膜への応用を行った。その結果、表面に形成する双極子モーメント層によって、有機半導体薄膜のイオン化エネルギーが +1.8 eV も変化することがわかった。これは、

金属表面に形成する自己組織化単分子膜 (SAM) の影響に匹敵する大きさであり、SAM と同じように有機／有機または有機／無機界面のエネルギーレベルを変化させる手法として幅広く使うことが期待できる。本研究では、さらに P3DDFT のフッ素化アルキル基の側鎖への置換パターンを変えて合成することで、その表面偏析現象への影響を明らかにした。交互共重合体である *alt*-P3DDFT に加えて、対応するランダム共重合体 *stat*-P3DDFT を合成し、P3HT 薄膜上での表面偏析について比較した (図 7)。その結果、フッ素化アルキル側鎖を交互に導入することは、高い密度の表面偏析単分子膜を形成するために必須な設計であることを示した。すなわち、側鎖に素化アルキル基の側鎖をランダムに挿入したポリマーを合成して用いた場合には、交互共重合体に比べて不規則な表面構造を与え、結果として小さな双極子モーメント層しか形成すること

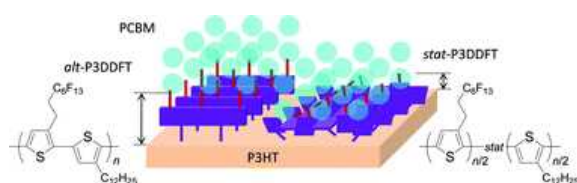


図 7 フッ素化ポリマーアルキル基を交互に導入したポリマー (左) とランダムに挿入したポリマー (右) の構造式と、表面偏析した構造の模式図。

が出来無いことが明らかとなった。これは、ポリ(3-アルキルチオフェン)が薄膜中および表面で edge-on 配向を取りやすいことと合致しており、表面エネルギーを考慮した精密な分子設計によって、界面での分子配向を制御することが可能であることを示唆している (*J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11867)。

(b) 有機半導体ポリマーの表面垂直配向

ポリマー分子は一次元的にモノマーが繋がった長い紐のような形状をしている。しかし半導体ポリマーは π 共役平面を持っており、またより剛直な構造をしているので、細長いリボンのような形状と言える。薄膜中ではこれらの分子が色々な方向を向いて凝集しており、またポリマーによっては結晶化する場合もある。ポリマー鎖の向きにそった電気伝導が速いため、分子の向きを薄膜中で一方向に揃えることで、薄膜中の電気特性が向上することが知られている。これらのポリマー鎖を薄膜の表面(あるいは基板)と平行に並べることは比較的容易だが、しかし薄膜に対して垂直方向に並べることは実現されていなかった。

本研究では、低い表面エネルギーを持つフッ素化アルキル基が、気/液界面に自己集積する表面偏析現象を利用して、この垂直配向を達成することに成功した(図 8)。フッ素化アルキル基を前項のような側鎖ではなく、末端に持つ半導体ポリマーを合成し、通常の半導体ポリマーとの混合溶液からスピコートすることで、フッ素化アルキル基を持つポリマーが表面で垂直に配向する事がわかった。更に、薄膜内部の通常のポリマーも表面から

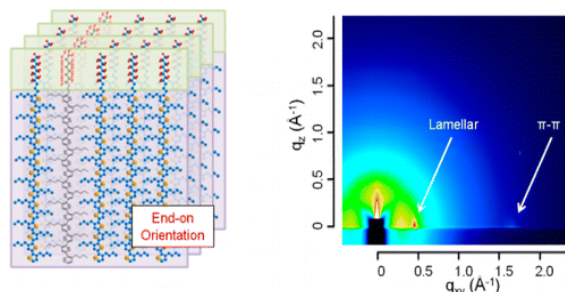


図 8 薄膜表面に形成した垂直(End-on)配向を持つ半導体ポリマー構造の模式図および SPring-8 で測定した薄膜の斜入射 X 線回折パターン(右)。最表面は、ポリマー末端に結合したフッ素化アルキル基で覆われている。半導体高分子部分が膜表面に対して垂直に配向して、高い結晶性を有していることを示している。

の結晶化の影響で同様の垂直配向が誘起されることが明らかになった。この結果として、空間電荷制限電流(SCLC)によって測定した薄膜の垂直方向の電荷移動度は約 30 倍程度向上した。また、基板表面上の半導体ポリマー-SAM 膜と SSM を組み合わせることでさらにバルク中の配向性を高めることが可能であることを明らかにし、その結果として垂直方向の電荷移動度は $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで向上した。また、表面に偏析したポリチオフェンの薄膜は光学的に大きな異方性を示し、同時に表面偏析単分子膜中でポリチオフェン同士が強い H 会合体を形成するという、特異な現象を明らかにした。特異な分子配向を可能にする本手法はその他の結晶性半導体ポリマーにも応用できる可能性があり、さまざまな有機電子デバイスの性能向上が期待できる (*Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1326, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9644, *Chem. Commun.*, **2014**, 50,

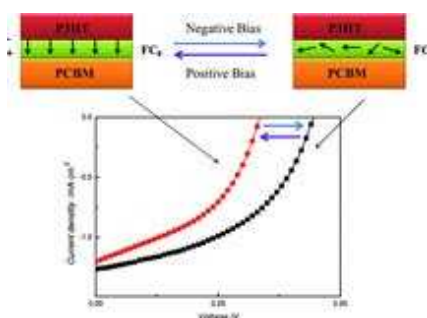


図 9 界面での双極子モーメントの電場による反転の模式図(上)と、それに伴う太陽電池性能の変化。このスイッチング過程は可逆であり、一種のメモリ機能を持つフォトダイオードと見ることできる。

3627, *Adv. Mater.*, **2015**, 39, 6014)。

3. 界面での分子双極子モーメントの電場による反転

通常は有機電子デバイスの有機物質界面の構造は変わらないものと仮定しているが、もし外部からの刺激によって構造が変化すれば、それに応じて電子デバイスの特性が変化することが予想される。特に有機薄膜太陽電池のドナー／アクセプター界面の場合、電荷の生成や再結合が起こる場所であるためにその変化がより劇的であることが期待される。太陽電池特性と界面の相関に関する基礎的な知見が得られるだけでなく、センサーなどの用途に展開できる可能性がある。

我々は、二層型有機薄膜太陽電池の界面に導入した分子双極子層が、外部の電場と相互作用してその向きを変え、その結果としてダイオードや太陽電池の特性が大きく変化することを発見した(図 9)。またその変化は電場の向きによって可逆的にスイッチすることができた。メモリ機能をもったフォトダイオードなどといった新たな機能を持ったデバイスへの展開が期待される(*Adv. Mater.* **2013**, 25, 1071, *J. Photopolym. Sci. Tech.* **2013**, 26, 181)。

4. 表面偏析単分子膜を用いた有機半導体表面の修飾手法の開発

金属や金属酸化物の表面修飾法には自己組織化単分子膜(SAM)などの方法があるが、有機膜表面は化学的相互作用を制御することが困難なため、汎用な表面修飾法が無いという問題点がある。また上述のフッ素化アルキル基を用いた表面修飾は表面の疎水化などにのみに用いられ、多様な官能基修飾はできなかった。本研究では、有機半導体の表面を様々な官能基で修飾するための一般的手法として、当チー

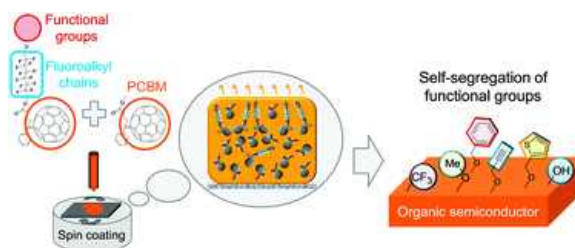


図 10 末端に官能基を有するフッ素化アルキル基を結合した有機半導体分子(フラーレン誘導体)の表面偏析の模式図。得られた薄膜の表面に、様々な官能基を配置することができる。

ムで開発した SSM を発展せることを目的とした。表面エネルギーの低いフッ素化アルキルの両末端に芳香環やヒドロキシル基、アルキニル基などの各種官能基と、ベース分子であるフラーレン誘導体で修飾した分子を合成した。この修飾分子とベース分子との混合液を塗布すると、混合膜においてフッ素化アルキル基末端の各種官能基が自発的に薄膜最表面に偏析することが、XPS 深さ方向分析、XPS 角度可変測定、接触角測定などにより明らかになった。この結果、有機半導体薄膜表面の官能基修飾を行うことができた(図 10)。本手法は汎用性の高い有機薄膜の新たな表面修飾法として有用であると考えられる(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 16383)。

5. フラーレン誘導体の結晶化に伴うエネルギー準位の変化の解明

有機半導体高分子をドナーとする有機薄膜太陽電池において、[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)は最も広く用いられている電子アクセプターである。高効率な系で一般的に用いられる混合バルクヘテロ接合においては、有機材料の結晶化は薄膜中の混合状態や電荷の分離、再結合および輸送の効率に大きな影響を与えることが知られている。したがって、PCBM の薄膜中での構造と基礎物性を明らかにすることは、関連する研究を進める上で極めて

重要である。

本研究では、PCBM 薄膜の熱処理によるエネルギー準位の変化を紫外光電子分光法(UPS)、X線光電子分光法(XPS)および低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)によって検討した。斜入射 X線回折(GIXRD)の結果から、薄膜を 150 ° C で熱処理することで、PCBM は薄膜中で配向して結晶化することが分かった。同時にイオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の両方が減少し、バンドギャップが 0.1 eV 縮小することが明らかになった

(図 11)。これらの変化は、結晶化に伴う 2.54%の膜厚減少と密度増加に伴うものであった。これらの結果を総合することで、結晶化による分極エネルギーの変化などを見積もることができた(*J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 23, さきがけ研究者・千葉大学・吉田弘幸教授との共著)。

次に、これらの変化が、二層型薄膜太陽電池性能に及ぼす影響について検討を行った。PCBM 薄膜を加熱処理して結晶化した薄膜上に、ドナーとなる poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']bithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) を、我々が開発した薄膜転写法によって転写し、その後電極を蒸着することによって二層型太陽電池を作成した。その結果、加熱した PCBM 薄膜を用いた場合には、加熱していない場合に比べて V_{OC} が 0.12 V 向上したが、一方で J_{SC} は約 2/3 程度に減少した。PCBM 薄膜の処理温度を変えて作成したところ、150 ° C で不連続に V_{OC} と J_{SC} が変化していることから、これらの変化が PCBM の結晶化に由来するものであると考えられた。以上のことから、結晶化によるエネルギー準位の変化と、薄膜太陽電池性能の間には良い関係があることがわかった。

さらに興味深いことに、結晶化した PCBM

薄膜上に PTB7:PCBM の混合薄膜を転写して加熱することで、通常は PCBM が結晶化しないバルクヘテロ接合中においても、結晶化を誘起できることが明らかになった(図 12)。このような界面によって誘起される結晶化の手法を用いることで、構造制御の困難な混合バルクヘテロ接合中での凝集状態を変えることができ、PCBM 結晶性と太陽電池性能との相関を更に探ることが可能になると考えられる(*J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3335)。

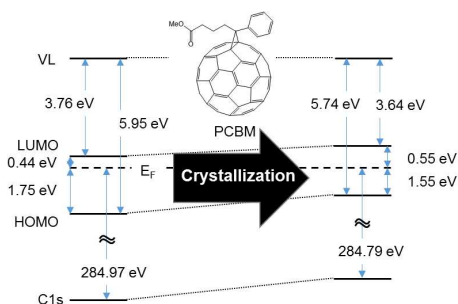


図 11 PCBM 薄膜の結晶化に伴うエネルギー準位変化の模式図。

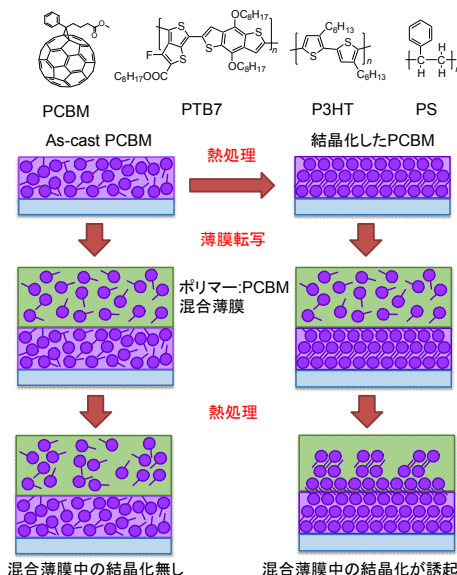


図 12 結晶化した PCBM 薄膜との界面から誘起される、ポリマー:PCBM 薄膜中の結晶化の模式図(右)。PCBM 薄膜が結晶化していない場合には、このような結晶化は誘起されない(左)。

3. 今後の展開

本研究の成果により、ドナー／アクセプター界面構造が光電変換過程に支配的な影響をあたえること、また界面構造をデザインすることで、光による電荷の効率的な発生と、界面再結合の抑制を両立させることが可能であることを示すことができた。今後は、このような界面構造をより効率的なバルクヘテロ接合構造に組み込み、さらなる効率化を達成することを目的とする。そのためには、自己組織化による薄膜中ナノ構造制御の手法を確立することが必須である。また、本研究で開発した様々な精密界面制御の手法を用いて、センサーやメモリーなどの太陽電池以外の新しい有機光電子デバイスへの展開の可能性についても視野に入れて研究を進める。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

絶縁層の挿入と電荷分離中心の導入の組み合わせ、および単分子層によるカスケードエネルギー構造の導入という、2つの異なる新しいコンセプトを用いることで、有機薄膜太陽電池の電流密度を落とさずに電圧を向上できることを実験的に示すことができた。そのため、有機薄膜太陽電池の効率化のための優れた界面構造を見出すという本研究の当初の目標は十分に達成することができたと考える。また、現在この研究分野で議論になっている界面での電荷発生・再結合過程に関する非対称性について、優れた実験モデル系を提供したという点で価値が大きいと考えている。またその他の研究項目についても、有機半導体の界面や配向構造制御、有機半導体分子の結晶化制御などの様々な観点から基礎的に重要な新しい発見と知見を得ており、有機薄膜太陽電池のみならず他の有機電子デバイス研究への波及効果が大きいと考えている。一方で反省点としては、制御された二層型界面構築手法の強みをより活かして、界面における分光学的な手法を専門とする研究者との共同研究をより推進すべきだったという点があり、これについては現在進行中の共同研究も含めて今後積極的に可能性を追求していく。また、本研究の成果を高効率薄膜太陽電池に適用するためには、分子自己組織化に関する基礎的な知見・方法論の確立が必要であり、これを今後の研究の課題としていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ア 研究課題等の研究目的の達成状況

有機薄膜太陽電池の高効率化を達成するための要素研究を界面構造、界面ダイポール、分子配向等の観点から、貼り付け工程を有する独自のデバイス作製プロセスを駆使し、実行した。その結果、上記のそれぞれの項目が太陽電池の性能を左右することを実証できた。界面制御と太陽電池性能の関係を詳細に議論しており、その観点からは研究の目標を達成している。これらの要素技術を使い更なる高効率化が実証できればさらにインパクトの高い研究となる。

イ 研究実施体制及び研究費執行状況

界面解析等でさきがけ内の研究者と共同研究を実施している。これらの結果を社会貢献するためには企業研究者との共同研究体制が必要である。

ウ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究の成果は塗布型の有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献できる。高効率を実証するためには企業等との共同研究が必要である。社会貢献としてはシリコン系太陽電池とは異なる環境発電という分野での実用化が期待できる。二次電池と太陽電池を組み合わせた孤立電源システムとして室内発電分野で実用化が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Nakano K.; Suzuki K.; Chen Y.J.; Tajima K.; Roles of Energy/Charge Cascades and Intermixed Layers at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Solar Cells, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 29529.
2. Zhong Y.F.; Suzuki K.; Inoue D.; Hashizume D.; Izawa S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; Interface-induced Crystallization and Nanostructure Formation of [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) in Polymer Blend Films and Its Application in Photovoltaics, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3335–3341.
3. Wang F.; Hashimoto K.; Tajima K.; Optical Anisotropy and Strong *H*-Aggregation of Poly(3-Alkylthiophene) in a Surface Monolayer, *Adv. Mater.*, **2015**, *39*, 6014–6020.
4. Izawa S.; Nakano K.; Suzuki K.; Hashimoto K.; Tajima K.; Dominant Effects of First Monolayer Energetics at Donor/Acceptor Interfaces on Organic Photovoltaics, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 3025–3031.
5. Zhong Y.F.; Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Koganezawa T.; Yoshida H.; Crystallization-Induced Energy Level Change of [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Film: Impact of Electronic Polarization Energy, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 23–28.
6. Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Surface Functionalization of Organic Semiconductor Films by Segregated Monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 16383–16387.
7. Zhong Y.F.; Tada A.; Izawa S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Enhancement of V_{OC} without Loss of J_{SC} in Organic Solar Cells by Modification of Donor/Acceptor Interfaces, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301332.
8. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; Enhanced Vertical Carrier Mobility in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films Sandwiched with Self-assembled Monolayer and Surface-segregated Layer, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3627–3630.
9. Ma J.S.; Hashimoto K.; Koganezawa T.; Tajima K.; End-On Orientation of Semiconducting Polymers in Thin Films Induced by Surface Segregation of Fluoroalkyl Chains, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9644–9647.
10. Geng Y.F.; Ma J.S.; Wei Q.S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Effects of Side Chain Sequence on Surface Segregation of Regioregular Poly (3-alkylthiophene) and Interfacial Modification of Bilayer Organic Photovoltaic Devices, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11867–11873.
11. Ma J.S.; Geng Y.F.; Hashimoto K.; Tajima K.; Synthesis and Characterization of

End-Functionalized Poly(3-butylthiophene) with Semifluoroalkyl Chains, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1326–1331.

12. Zhong Y.F.; Ma J.S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Electric Field-Induced Dipole Switching at the Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1071–1075.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 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. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals in 2016 (ICSM2016), Guangzhou, China 2016/6/30(招待講演)
2. 但馬敬介,「分子自己組織化による有機半導体の界面構造制御」、第16回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、つくば、2015/10/27(招待講演)
3. 但馬敬介,「太陽電池のしくみ」、第5回 CSJ 化学フェスタ2015、東京、2015/10/13(チュートリアル講演)
4. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, 14th Bayreuth Polymer Symposium (BPS '15), Bayreuth, Germany, 2015/9/22(招待講演)
5. 但馬敬介,「半導体高分子を用いた電子デバイスの界面・ナノ構造の精密制御」、第64回高分子学会年次大会、札幌、2015/5/28(招待講演)
6. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Polymer Solar Cells”, WCPEC-6 Satellite Meeting on Organic Photovoltaic Cells, Kyoto, 2014/11/22(招待講演)
7. Tajima K., “Interfaces and Nanostructures in Organic Solar Cells”, 2014 International Symposium on Organic Photovoltaics (OPV-2014), Hsinchu, Taiwan, 2014/9/1(招待講演)
8. Tajima K., “Control of Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells”, Asian European Symposium on Organic Optoelectronics, Beijing, China, 2013/12/09(招待講演)
9. K. Tajima, Y. Zhong, Y. Geng, J. Ma, A. Tada, Q. Wei, K. Hashimoto, “Control of Donor/Acceptor Interface in Organic Solar Cells”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Busan, Korea, 2013/8/31(招待講演)
10. Tajima K., “Material Design for Polymer Solar Cells”, The 13th International Meeting on Information Display (IMID2013), Deagu, Korea, 2013/8/27(招待講演)
11. Tajima K., “Donor/acceptor morphology control for efficient and stable photovoltaic cells by using semiconducting diblock copolymers”, SPIE Optics + Photonics 2012, San Diego, California, 2012/3/12(招待講演)
12. Tajima K., “Nanostructure control in organic photovoltaic devices by molecular self-organization”, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, California, 2012/3/25(招待講演)
13. K. Tajima, A. Tada, Y. F. Geng, Q.S. Wei and K. Hashimoto, “Control of Interfacial Properties in Bilayer Organic Solar Cells”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012), Atlanta, Georgia, 2012/7/12(招待講演)

14. K. Tajima, K. Hashimoto, “Material Design for Polymer Solar Cells”, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, 2012/12/13(招待講演)
15. Tajima K., “Control of Surface and Interfacial Properties in Organic Electronic Devices by Self-Organization”, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, Massachusetts, 2011/11/30(招待講演)
16. プレスリリース「有機薄膜太陽電池の界面構造制御により電圧向上と電流維持の両立に成功」2013 年 10 月 22 日 <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131022/>
17. 平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞