

論文の内容の要旨

論文題目 Nanostructure Control of Organic Semiconductor Films and Application
for Photovoltaic Devices
(有機半導体薄膜中のナノ構造制御と太陽電池デバイスへの応用)

氏 名 伊澤 誠一郎

1. 緒言 有機薄膜太陽電池は、低製造コスト、柔軟性などの利点から近年注目を集めている。無機半導体を用いた太陽電池の動作原理とは大きく異なり、有機半導体では光を吸収した際に直接自由な電荷が発生せず、静電気力によって結合した電子とホール（励起子）が同一分子上に発生する。この励起子を効率的に解離するために、有機薄膜太陽電池では異なる 2 種の有機半導体である電子ドナー／アクセプター（D/A）の混合が用いられている。この構造では励起子が D/A の接合界面に拡散した後、自由な電荷に分離し、D/A の各ドメイン中を移動し電流が流れる。そのため、有機薄膜太陽電池の性能は電荷分離が起こる D/A 界面の性質や、電荷輸送が行われる D/A ドメインの相分離構造などの薄膜中のナノ構造に大きく影響されると考えられる。しかし、D/A の単純混合系においては、それらの分子レベルの界面構造や混合状態を制御することが難しい。また薄膜中のナノ構造と光電変換の素過程の関係には未だ不明な点が多い。これらは現在、デバイス性能を更に向上させる上での本質的な問題となっている。

そこで本研究では、分子デザインにより D/A の薄膜中でのナノ構造を制御し、電荷分離・再結合・電荷輸送などの素過程との相関を調べることで、それらを高効率化させるための理想的な構造の探索を目的とした。具体的には、①ドナー／アクセプターダイアド分子を用いた有機半導体薄膜中の相分離構造の制御により、光電変換に有利かつ熱的に安定な構造の構築と、②表面偏析単分子膜によるドナー／アクセプター界面のエネ

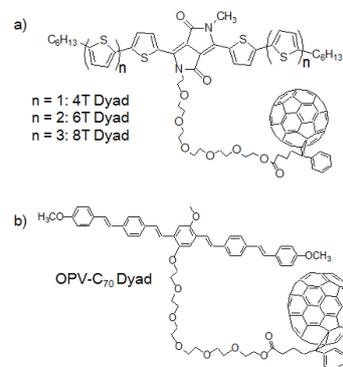


Figure 1. Chemical structure of dyad molecules. (a) n T Dyad, (b) OPV-C₇₀ Dyad

ルギー構造の制御により、電荷生成を保ち電荷再結合の抑制できる界面構造の探索を行った。

2. ドナー／アクセプターダイアド分子を用いた有機半導体薄膜中の相分離構造の制御^{1,2,3,5)}

有機半導体では、光吸収で生成した励起子の拡散長は 10 nm 程度と限られているため、高効率な電荷分離を達成するためには、D/A の相分離構造を励起子拡散長以下に制御する必要がある。また分離した電荷は、D/A の各ドメイン中を輸送され電極まで到達し電流が流れるため、電荷輸送経路を構築する必要もある。しかし、従来用いられてきた D/A の単純混合であるバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造では相分離構造を精密に制御することは容易ではない。それゆえ、しばしばドメインの凝集がおこってしまい、変換効率が向上しない一因となっている[1]。また相分離構造の時間的変化により、デバイス性能の低下も引き起こされる。本研究では分子デザインにより、相分離構造を制御し、固体中の電子物性である太陽電池性能を向上させることを目的とした。

そこでドナーとアクセプターの物理混合に頼らず、それらを連結したダイアド分子を用いることを考えた。ダイアド分子は、連結により薄膜中でのD/Aの近接性を保つことができ、高い電流生成能、安定性が期待できる。しかし、このような連結分子は、D/Aのドメインを形成しにくいという問題などから、これまでの報告では光電変換効率は低く、初期の研究では最大で0.4%程度であった[2]。そこで本研究ではまずダイアド分子を用いた太陽電池を高効率化するための分子デザインの探索を行った。これまで問題であったD/Aのドメインの形成を促進するため、ドナー部位の共役鎖長の異なるダイアド分子を合成した。さらにダイアド分子を用いた薄膜中の相分離構造及びデバイス性能の熱的な安定性について検証を行った。

X線回折、示差熱量測定などから、共役鎖長の長いダイアド分子において分子間の π - π 相互作用が強くなることがわかった。その n T Dyadの太陽電池デバイスでは、Fig. 2(a)のように $n = 1, 2, 3$ と共役鎖長が伸びるごとに、電流密度、曲線因子が向上しており、またEQEも増加することが明らかとなった。各デバイスの吸光度がほぼ等しいことなどから、これらは長共役鎖の強い π - π 相互作用の結果、結晶性が向上し、Fig. 2(b)のように分子間の電荷輸送効率が改善したものと考えられる。それらの結果、8T Dyadで、短絡電流密度、電荷輸送効率を表す曲線因子の単一分子で作成した太陽電池での最高値を示した。

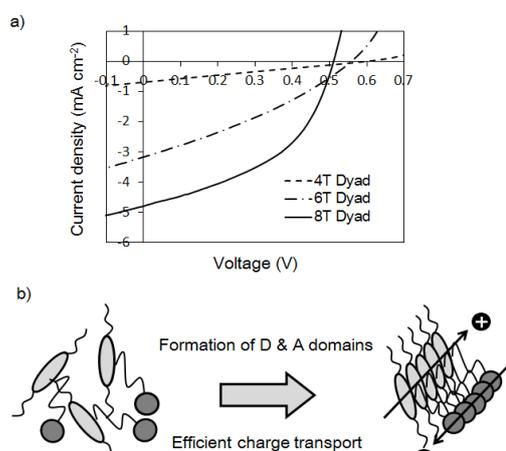


Figure 2. (a) J - V curves under 100 mW cm⁻², AM 1.5 irradiation, 4T Dyad (broken line), 6T Dyad (dash-dotted line), 8T Dyad (solid line). (b) schematic representation of the efficient charge transport.

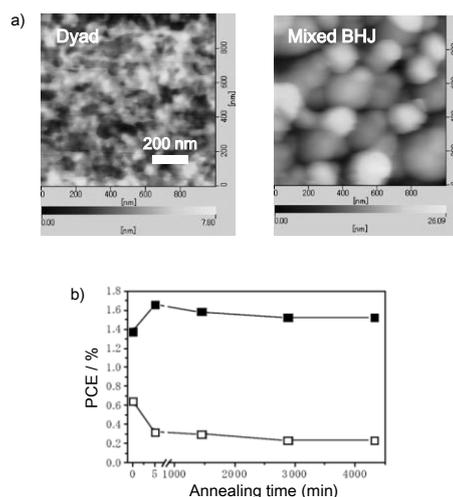


Figure 3. (a) AFM images of OPV-C70 Dyad films and OPV:PC70BM mixed film. (b) Device performances with different annealing time (as cast, 5 minutes, 1 day, 2 days, 3 days).

OPV-C₇₀ Dyad の太陽電池デバイスにおいては、OPV の高い結晶、C₇₀ の可視光領域の幅広い光吸収から、高効率な電荷輸送、電流生成を実現され、単一分子で作成した太陽電池の光電変換効率の最高値となる 1.92% を達成した。また Fig. 3(b) のように 110 °C で 3 日間デバイスを加熱すると、同様に作成した D/A の二成分混合デバイスでは変換効率が 0.2% 程度まで低下する一方で、ダイアド分子のデバイスでは 1.5% 以上の変換効率を保つことがわかった。Fig. 3(a) の原子間力顕微鏡 (AFM) 画像では、ダイアド薄膜は加熱後も均一な相分離構造を保つことが確認できた。対照的に、混合系では 200 nm 程度の大きなドメインの凝集による相分離構造の変化が見られた。このドメインの凝集が、D-A 界面の減少を招き、混合系デバイスでの大幅な効率低下を引き起こしたと考えられる。以上から、D/A を連結させたダイアド分子を用いることで、ドメインの凝集を防ぎ、高効率かつ熱安定性の高い太陽電池を構築できたとと言える。

3. 表面偏析単分子膜によるドナー／アクセプター界面のエネルギー構造の制御 ^{4,6)} 太陽電池デバイスにおいて、電荷分離・再結合といった重要なプロセスは D/A 界面近傍の数 nm の領域で起こる。そのため、D/A 界面近傍のナノ構造、例えば分子双極子モーメント、D/A 間の距離、エネルギー準位などは、電荷分離・再結合過程に大きく影響を与えたと考えられる。その中でも特に、D/A 界面付近のエネルギー構造が高効率な電荷分離を達成するための重要な鍵であるとの予測が計算化学によりなされている [3]。しかし、D/A 界面は膜内部に存在し、さらに数 nm スケールの精密な構造制御は非常に難しいため、電荷生成に最適なエネルギー構造を探索することは非常に困難であった。

そこで今回、バイレイヤーデバイスの D/A 界面を修飾することを考えた。バイレイヤーデバイスでは、二つの有機膜を別々に作成し積層するため、それぞれの薄膜表面を修飾、分析することが可能である [4]。有機半導体薄膜の表面修飾手法としては、フッ素化アルキル基の表面偏析効果を用いた表面偏析単分子膜 (SSM) を用いることを考えた。SSM ではスピコートにより表面修飾分子の単分子層が自発的に配列するため、有機半導体薄膜表面の官能基修飾法として適している (Fig.4) [5]。その SSM

を用いてエネルギーレベルの異なるフル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、D/A 界面の最近傍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。その D/A 界面のエネルギー

準位接続の変化と、FF、V_{oc} など太陽電池性能との関係を調べた。

混合溶液をスピコートすることで作製した FC₈/PCBM、bisFC₈/PCBM、FC₈/bisPCBM、bisFC₈/bisPCBM の 4 種類の薄膜の 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ル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、

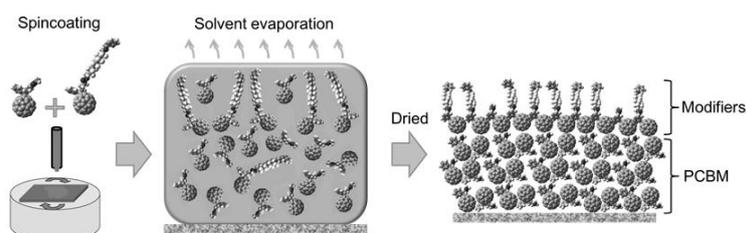


Figure 4. Schematic representation of the surface modification by SSM during the spin coating process.

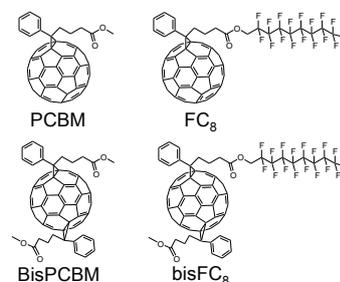


Figure 5. Chemical structure of fullerene derivatives.

イオン化ポテンシャルは bisPCBM、PCBM では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、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できた。

これらのデバイスの測定結果を Fig.6 に示した。まず Normal と Trap のデバイスを比較すると、Trap 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。次に Normal と Cascade のデバイスを比較すると、Cascade 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。これらの比較では光吸収、結晶性といったバルク中の性質が等しいため、 V_{oc} 、FF といったデバイスパラメータが D/A 界面第一層のわずかなエネルギーレベルの違いのみで大幅に変化することがわかった。特に FF の大幅な変化は、電荷再結合がカスケード構造において大きく抑制され、トラップ構造において促進されたことを示している。次に電荷生成に与える影響を調べるため EQE 測定を行うと、カスケード構造においてドナー側からの EQE の値は等しいことがわかった。このため D/A 界面第一層にカスケード構造を導入することは、電荷生成を保ち、電荷再結合を大幅に抑制できることがわかった。以上から、D/A 界面第一層のエネルギーレベルは電荷再結合過程に大きな影響を与えること、さらには単分子層のカスケード構造は光電変換にとって理想的な界面構造であることが分かった。

4. 総括 本研究では、ダイアド分子の分子間相互作用とフッ素化アルキル基の表面偏析効果を利用し、D/A の相分離構造と D/A 界面近傍のエネルギー構造をそれぞれ制御することができた。その結果、ダイアド分子を用いた太陽電池では高効率化のための分子設計指針が得られ、また熱的に安定な相分離構造を構築することができた。また D/A 界面近傍の数 nm スケールのエネルギー構造を制御することで、電荷生成を保ち、電荷再結合を大幅に抑制することができる理想的な界面構造の知見が得られた。本研究の成果は、D/A の凝集状態、界面の数 nm スケールの構造と光電変換過程との相関を明らかできたこと、それにより有機薄膜太陽電池の性能向上のための知見が得られた点において、基礎・応用双方の観点から重要な意義を持つと考えられる。

5. 発表状況 (1) S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6365-6367. (2) S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 16138-16142. (3) S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, *Synth. Met.*, **2012**, *162*, 2201-2205. (4) S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 16383-16387. (5) S. Izawa, T. Nishizawa, K. Hashimoto, T. Koganezawa, K. Tajima, *Synth. Met.*, **2014**, *197*, 175-181. (6) S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, K. Hashimoto, and K. Tajima, *submitted*.

6. 参考文献 [1] J. C. Hummelen et al., *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 1317-1323. [2] J. Roncali, *Adv. Energy Mater.*, **2011**, *1*, 147-160. [3] A. Troisi et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2737-2741. [4] Q. Wei et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2009**, *1*, 1865-1868. [5] Q. Wei et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17597-17604.

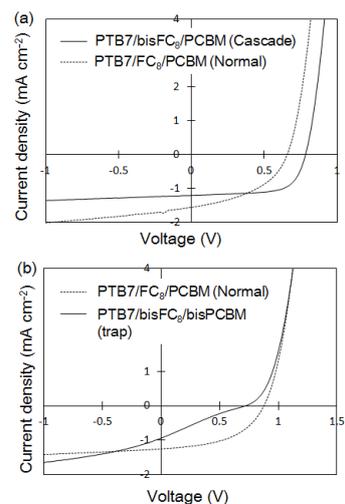


Figure 6. J - V curves under 100 mW cm^{-2} , AM 1.5 irradiation of four types of bilayer device.