

平成 30 年 4 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13816

研究課題名(和文)2次元電荷キャリア移動度を時空間で捉える革新的有機材料評価法の開発

研究課題名(英文)Development of An Unprecedented Time- and Space-Resolved Spectroscopy to Evaluate Two-Dimensional Charge Carrier Mobility

研究代表者

佐伯 昭紀 (Saeki, Akinori)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：10362625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機エレクトロニクス材料の新たな電気特性評価法として、空洞共振器と素子構造を用いて、素子に電圧を印可しながら飛行時間(TOF)測定と時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)測定を完全同時に行う新たな装置の開発に成功した。1次元キャリア拡散連立微分方程式に基づいた解析から、ホール移動度の緩和過程を“時間軸”と“空間軸”の両面から明らかにした。さらに、顕微鏡とTRMCを組み合わせた時空間分解マイクロ波分光装置の開発も行い、本課題で掲げた「2次元電荷キャリア移動度を時空間で捉える革新的有機材料評価法」の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：To comprehensively examine charge carrier transport and relaxation, a new technique combining time-of-flight (TOF) and time-resolved microwave conductivity (TRMC) using a harmonic cavity is developed. The TOF analysis affords long-range hole mobilities of 10 to 10 cm²V⁻¹s⁻¹ for polymer:methanofullerene bulk heterojunction (BHJ) films (P3HT, PffBT4T, and PCPDTBT blended with PCBM), while TRMC transients are simultaneously recorded under an external electric field. The latter exhibits the acceleration of decay with increasing bias voltage. By analyzing the transient photocurrents and TRMC decays based on a diffusion theory with bulk charge recombination, hole relaxation is observed as a function of time (nanoseconds to microseconds) or distance (~micrometers). Contrasting results are found among the BHJ films, which are consistent with the optimal thickness of the organic solar cells and provide the basis to interpret charge carrier dynamics from the spatiotemporal viewpoint.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機エレクトロニクス 時間分解マイクロ波伝導度 空間分解 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

π 共役有機エレクトロニクス材料は、安価で柔らかい有機太陽電池・トランジスタ・発光ダイオードへの応用研究と基礎研究が活発に行われている (図 1)。電荷キャリア移動度 (μ) は、これらのデバイスを駆動するうえで最も重要なパラメータであるが、材料固有の物性値というよりデバイス構造や不純物等の外部因子、さらには測定手法そのものによって大きく増減する。

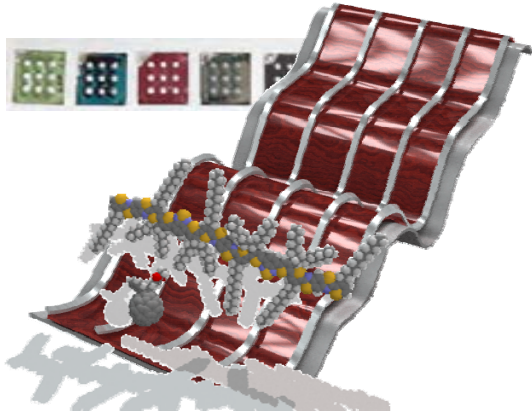


図 1 フレキシブル有機エレクトロニクス(有機太陽電池やトランジスタ)。

電荷移動度を測るには、FET・TOF・SCLC・Hall effect といった一般的な手法に加え、インピーダンス分光のように時間変化する電圧 (交流電場) を用いる方法が使われてきている。しかし、これらの方法は電極を用いて電流 (電圧) をモニターするため、本質的に有機・無機接触界面の問題が存在し、さらに電荷並進移動距離は 100 nm \sim μ m \sim mm オーダーに渡っている。一方、GHz の電磁波を用いる time-resolved microwave conductivity (TRMC)、THz 電磁波による THz 分光では電極を用いる必要がなく、電荷キャリアの nm スケールの移動度を評価できる。

界面の問題と電荷の並進移動距離の違いに加え、これまでの移動度評価法では 1 つのデバイスにつき、基板に水平・垂直方向のどちらか一方の移動度しか評価することができない。例外的に TRMC 法では空洞共振器内で固定された電場方向を利用して、x,y,z 軸の異方的移動度を同一の材料で評価することができる。しかし、得られる移動度は空間平均値であり、例えばフィルムの上部・内部・下部の違いを評価することは不可能である。定量的かつ連続的に膜深さ方向の移動度を評価し、有機エレクトロニクス材料の本質的物性を研究できるツールが望まれるが、これまでに国内外を通して実現していなかった。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者がこれまで培った TRMC 技術とデバイス評価と融合させることで、前例のない 2 次元時空間分解電荷キャリア移動度評価法 (2D-Stream) の開発の着想を得た。2D-Stream の実現に向け、最適 TOF

デバイスと TE_{10m} 型空洞共振器を試作し、両方で構成される装置の構築と原理実証を行った。電界シミュレーションを基に測定感度・デバイス駆動・実現可能サイズを満たすデザインを検討した。TOF/2D-Stream では、飛行時間を膜厚 (z) に変換することで基板水平方向の GHz 移動度 μ_{xy} を z 軸に投影し、外部電場強度と膜深さに依存する電荷移動度の異方性を検出する。さらに極小レーザースポット照射とステージ走査システムを構築することで、横方向 2D へ発展させる。基礎科学・材料開発の発展のため、2D-Stream を軸とする「有機半導体の界面 \sim バルク評価プラットフォーム」の実現を目指した。

3. 研究の方法

TOF 法では、屈曲点 (平均移動時間 τ_{tof}) から基板垂直方向の平均的な移動度 (定数 μ) を求める (図 2a)。一方、TRMC 法では垂直または水平方向の膜で平均した移動度を時間の関数 $\mu(t)$ として求めることができる (図 2b)。しかし、2D-Stream は TOF 測定用の積層型デバイスとデバイスレス・マイクロ波伝導度評価を同時に行うことで、電荷キャリアを垂直方向に移動させながらそれぞれの膜深さでの平行方向の伝導度を評価できる。つまり、時間情報を膜深さ方向 (z) に変換し、xy 方向の異方的伝導度を求める (図 2c)。

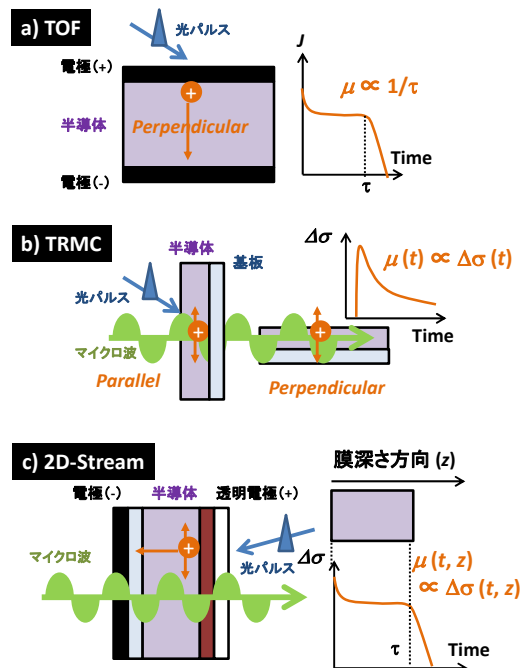


図 2 移動度評価手法の原理。a) Time-of-flight (TOF) 法、b) TRMC 法、c) 本課題の 2D-Stream 法。

このように本提案は、(1) 相反するデバイス評価とデバイスレス評価の融合、(2) 時空間の相互変換、(3) 印加電圧変化による輸送変調 (低電圧: 等方的 \rightarrow 高電圧: 異方的)、(4) In-situ 実デバイス電流評価による移動度の完全実験定量、(5) 顕微レーザー同時利用による 2 次元 (xy マッピング) と深さ方向移動度

マッピング (3次元拡張性) というさまざまな相乗効果が期待できる。

しかし、有機太陽電池や上記の TOF デバイスでは、透明 ITO 電極越しに光 (パルス) 照射で電荷を注入し、電荷収集のため十分な電気伝導度を有する厚膜背面電極 (~100 nm) を用いなければならない。ところが、このようなデバイス構造を通常の TE₁₀₂ 型空洞共振器に導入すると完全に空洞共振器の共振点が消えるため、ただ TOF と TRMC を組み合わせただけでは実現できなかった。

そこで、空洞共振器のモードを TE_{10m} (m ≧ 3) 型に拡張するアイデアを考案した。マイクロ波分光の一種である ESR では円筒型 TE₀₁₁ モードが一般的であり、また申請者らの TRMC では TE₁₀₂ 以外は用いたことがなく、TE_{10m} の伝導度評価利用そのものが未知の領域であった。TE_{10m} では、空洞共振器内でマイクロ波の損失を与えるサンプル体積量が相対的に減少することで共振が現れるようになることが期待できる。しかし、反対にマイクロ波伝導度信号への感受性が減少するので、m は 3 以上の整数の内どこかに最適値が存在すると考えた。

4. 研究成果

本課題で鍵となる TE_{10m} 型空洞共振器でも、感度 (S/N 比) とデバイス構造の最適化が最初の主たる課題であるため、これまでの技術蓄積が有効に利用できる。この知見を基に

- (1) 2D-Stream 用デバイスの作製
- (2) TE_{10m} 型空洞共振器の試作
- (3) 両者から成る装置の構築と原理実証

を行った (図 3)。その結果、高分子フラーレン太陽電池膜の TOF-TRMC 同時測定に成功した。通常の TOF 測定からは、電圧増加とともに屈曲点に相当する TOF 時間が減少することが観測され、ゼロ電場外挿から高分子の種類に応じて 10⁻⁴–10⁻² cm²/Vs のホール移動度が求められた (図 4a)。一方、電圧増加とともに、高分子とフラーレン混合膜の TRMC 信号の減衰が加速する様子が観測され、TOF 時間以降では信号が消失することを確認した (図 4b)。1次元キャリア拡散連立微分方程式に基づいた解析から、ホール移動度の緩和過程を“時間軸”と“空間軸”の両面から明らかにした (図 4c)。例えば、アモルファス性高分子である PCPDTBT とフラーレン (PCBM) との混合膜では、すぐさまホール移動度は緩和したが、結晶性の P3HT および PffBT4T と PCBM との混合膜では、緩和が緩やかであり、特に PffBT4T:PCBM では長時間・長距離にわたって高いホール移動度が維持されていることが分かった (図 4d)。太陽電池素子においても、PCPDTBT、P3HT、PffBT4T の順に最適膜厚が 100、200、300 nm 程度に増加することが報告されており、今回初めて解明したホール移動度緩和と良い一致を示している。膜厚と緩和速度依存性は、混合膜中の高分子の結晶性と配向 (random, face-on, edge-on) ともよい相関を示しており、本課題で明らかになった知見は他の膜物性や光電気特性とも深くかかわっていることが分かった。

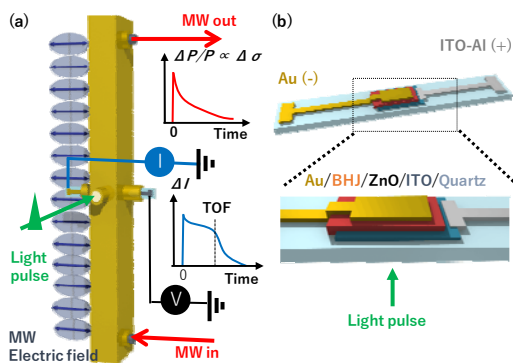


図 3 TOF-TRMC 完全同時測定システム。

和過程を“時間軸”と“空間軸”の両面から明らかにした (図 4c)。例えば、アモルファス性高分子である PCPDTBT とフラーレン (PCBM) との混合膜では、すぐさまホール移動度は緩和したが、結晶性の P3HT および PffBT4T と PCBM との混合膜では、緩和が緩やかであり、特に PffBT4T:PCBM では長時間・長距離にわたって高いホール移動度が維持されていることが分かった (図 4d)。太陽電池素子においても、PCPDTBT、P3HT、PffBT4T の順に最適膜厚が 100、200、300 nm 程度に増加することが報告されており、今回初めて解明したホール移動度緩和と良い一致を示している。膜厚と緩和速度依存性は、混合膜中の高分子の結晶性と配向 (random, face-on, edge-on) ともよい相関を示しており、本課題で明らかになった知見は他の膜物性や光電気特性とも深くかかわっていることが分かった。

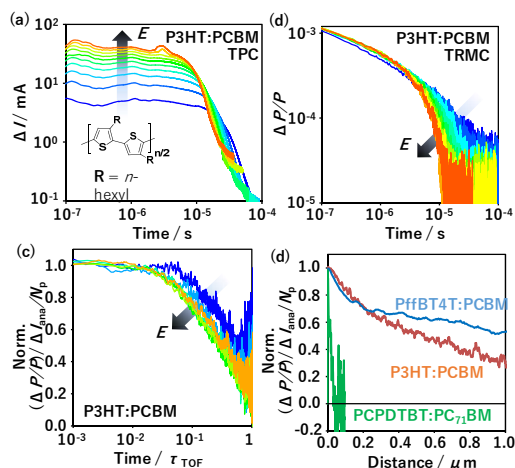


図 4 (a) P3HT:PCBM の TOF 波形。(b) P3HT:PCBM の外部電場印可時 TRMC 信号。(c) TOF 時間で規格化した TRMC 時間挙動の電場強度依存性。(d) TOF-TRMC および拡散方程式による解析から得られたホール移動度緩和の空間変化。

また、高分子 (PCPDTBT) とフラーレン (PCBM) の界面での電荷分離および電荷再結合過程を調べるため、PCPDTBT・PCBM から成る 2 層膜を石英基板上に作製し、レーザー励起 TRMC 測定を行った (図 5)。空間・時間依存の拡散方程式を立式し、数値解析解にパルス形状を畳み込み、既報の速度定数を用いて励起子の界面到達確率を計算で求めた。この結果と 2 層膜の TRMC 結果を併せて電荷分離効率を評価したところ、Face-on 界面は Edge-on 界面に比べ電荷分離が起こりやすい一方で電荷再結合も起こりやすく、電荷分離と電荷再結合は Trade-off の関係にあることが判明した。太陽電池素子の変換効率としては EH の方が高いため、全体の素子性能にとっては電荷分離過程の向上の方が重要であることが分かった。また、電荷分離・再結合過程について詳細に検討するため、化学

計算で電荷分離・再結合速度を求めた。その結果、配向の違いそのものよりも、アルキル鎖を中間層として挟んだ時のドナー・アクセプター距離が電子移動速度を決定していることが分かった。

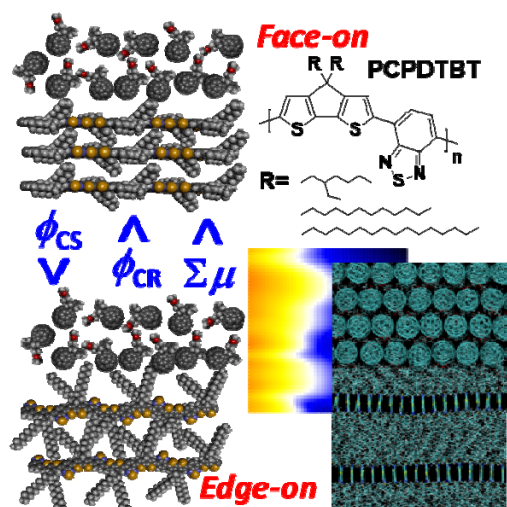


図 5 PCPDTBT と PCBM 膜界面での電荷分離、再結合、および局所電荷キャリア移動度の評価。右下は MO・MD による計算

さらに、顕微鏡と TRMC を組み合わせた時間空間分解マイクロ波伝導度評価装置 (STRMC) の開発にも成功した (図 6)。有機・鉛・ハロゲンからなるハイブリッドペロブスカイト膜の電子物性の空間的な揺らぎ (不均一性) を STRMC で評価したところ、結晶サイズと伝導度信号の強度並びにゆらぎ (振幅) に逆相関があることが分かった。つまり、結晶サイズが大きくなると品質向上によって伝導度が高くなり、さらにその分散 (ゆらぎ) も小さくなる。したがって、溶液濃度やプロセスを最適化することで、変換効率はもちろんのことその空間的な不均一性も同時に改善できると言える。ハロゲン (Br/I) の比率を変えると信号強度は変わるものの、不均一性は結晶サイズによって統一的变化した。したがって、光電気物性は電子物性よりも膜特性が重要な因子であることが分かった。

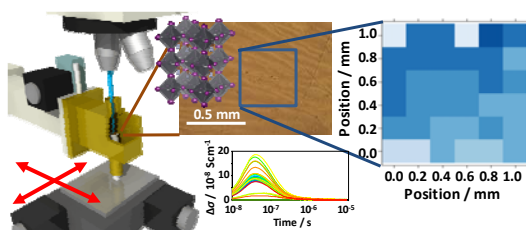


図 6 時間空間分解マイクロ波分光 (STRMC)

以上のように (1) TOF-TRMC 完全同時測定法 (2D-Stream) の開発とホール移動度緩和仮定の時間空間評価、(2) 高分子フラーレン界面での電荷ダイナミクス、(3) 時間空間分解 TRMC (STRMC) の開発とペロブスカイト膜中の光電気特性の不均一さの評価に成功し、

今後の有機およびハイブリッド電子材料研究を進めていく上で、世界唯一かつ強力な手段を確立できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 29 件)

- ① F. Caraballo, M. Kumano, A. Saeki, “Spatial Inhomogeneity of Methylammonium Lead-Mixed Halide Perovskite Examined by Space- and Time-Resolved Microwave Conductivity” *ACS Omega* **2** (2017) 8020-8026.
- ② E. Al-Naamani, A. Gopal, M. Ide, I. Osaka, A. Saeki, “Exploring Alkyl Chains in Benzobisthiazole-Naphthobisthiadiazole Polymers: Impact on Solar-Cell Performance, Crystalline Structures, and Optoelectronics” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 37702-37711.
- ③ M. Tamada, T. Iino, Y. Wang, M. Ide, A. Saeki, H. Furuta, N. Kobayashi, S. Shimizu, “Facile synthesis of dimeric aza-BODIPY analogues from electron-deficient bislactams and their intriguing optical and electrochemical properties” *Tetrahed. Lett.* **58** (2017) 3151-3154.
- ④ Y. Shimata, A. Saeki, “Hole Relaxation in Polymer:Fullerene Solar Cells Examined by the Simultaneous Measurement of Time-of-Flight and Time-Resolved Microwave Conductivity” *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 18351-18359.
- ⑤ M. Ide, A. Saeki, “Fluorinated Benzothienoisindigo Copolymers for Organic Solar Cells: A Comparative Study on Polymer Orientation and Device Performance” *Chem. Lett.* **46** (2017) 1133-1136.
- ⑥ M. Kumano, M. Ide, N. Seiki, Y. Shoji, T. Fukushima, and A. Saeki, “A ternary blend of a polymer, fullerene, and insulating self-assembling triptycene molecules for organic photovoltaics” *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 18490-18498.
- ⑦ Y. Shimata, M. Ide, M. Tashiro, M. Katouda, Y. Imamura, and A. Saeki, “Charge Dynamics at Heterojunction between Face-on/Edge-on PCPDTBT and PCBM Bilayer: Interplay of Donor/Acceptor Distance and Local Charge Carrier Mobility” *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 17887-17897.
- ⑧ E. Al-Naamani, M. Ide, A. Gopal, A. Saeki, I. Osaka, and S. Seki, “Study of Photoelectric Conversion in Benzotrithiophene-Based Conjugated Semiconducting Polymers” *J. Photopolym. Sci. Tech.* **28** (2015) 605-610.

- ⑨ Y. Noguchi, **A. Saeki**, T. Fujiwara, S. Yamanaka, M. Kumano, T. Sakurai, N. Matsuyama, M. Nakano, N. Hirao, Y. Ohishi, and S. Seki, "Pressure Modulation of Backbone Conformation and Intermolecular Distance of Conjugated Polymers Toward Understanding the Dynamism of π -Figuration of their Conjugated System" *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 7219-7230.
- ⑩ T. Mikie, **A. Saeki**, N. Ikuma, K. Kokubo, and S. Seki, "Spiro-1,3-dioxolanofullerenes with Low-lying LUMO Level for Organic Solar Cells" *Chem. Lett.* **44** (2015) 282-284.
- ⑪ T. Mikie, **A. Saeki**, H. Masuda, N. Ikuma, K. Kokubo, and S. Seki, "New Efficient (Thio)acetalized Fullerene Monoadducts for Organic Solar Cells: Characterization Based on Solubility, Mobility Balance, and Dark Current" *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 1152-1157.

[学会発表] (計 33 件)

- ① **A. Saeki** "Insight into the Charge Separation and Transport in Polymer Solar Cells Studied Using Microwave Spectroscopy" *International Symposium on JST ACT-C Project "Invention of π -Electronic Organic Molecules toward Electronic Energy Devices"* 2017/7/28 Okayama University (Okayama, Japan)
- ② **A. Saeki** "Charge Transport and Transfer in Perovskite Solar Cells Studied Using Microwave Spectroscopy" *The 4th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2017)* 2017/11/21-24 (Jeju, Korea)
- ③ **A. Saeki** "Hole Relaxation in Polymer:Fullerene Solar Cells Examined by Microwave Spectroscopy of a Device" *27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27)* 2017/11/12-17 (Shiga, Japan)
- ④ **A. Saeki**, Quantification of Hole Transfer Yield from Organic Lead Iodide Perovskite to Polymer Hole Transport Layer, *ISPAC2016*, 2016/8/15-18 (Kuching, Malaysia)
- ⑤ 佐伯昭紀 "非対称高分子の設計とヘテロ界面でのホール移動直接観察"、
「光・電子機能を有する高分子・液晶材料」講演会, 2016/10/7-10/7 (高松)
- ⑥ **A. Saeki**, "Development of Polymer-Fullerene Solar Cell Based on Time-Resolved Spectroscopy", *International Conference on Advanced Functional Materials, ICAFM-2017*, 2017/1/6-1/8 (Chennai, India)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

Researcher ID

<http://www.researcherid.com/rid/B-7756-2011>

ORCID

<https://orcid.org/0000-0001-7429-2200>

研究室ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~cmipc-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐伯 昭紀 (SAEKI, Akinori)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10362625