

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009-2011

課題番号：21510118

研究課題名（和文）

MLD によるポリマの分子配列・量子ドット形成と導波型太陽電池・光スイッチへの応用

研究課題名（英文）

Molecular assembling and quantum dot formation in polymers by MLD and their applications to waveguide-type solar cells and optical switches

研究代表者 吉村 徹三 (YOSHIMURA TETSUZO)

東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・教授

研究者番号：50339769

研究成果の概要（和文）：

変換効率向上を目的として、Molecular Layer Deposition (MLD) によるポリマ・分子ワイヤを用いた量子ドット増感太陽電池を提案し、以下の結果を得た。

- 異なる長さの量子ドットを内包したポリマワイヤの成長に成功した。
- ポリマワイヤを半導体表面に形成した。増感効果を観測し、ポリマ量子ドット増感の可能性を示した。
- MLD により p 型、n 型色素からなる多層構造を ZnO 表面に形成した。光吸収・増感波長領域の拡大を観測し、多色素増感の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

We proposed the quantum-dot-type solar cell, in which polymer/molecular wires with designated molecular arrangements grown by Molecular Layer Deposition (MLD) are used for the sensitizing layer, and demonstrated the proof-of-concept. The following results are obtained.

- Polymer quantum dots, in which different-length quantum dots are involved, were constructed by MLD.
- Polymer wires were grown on semiconductor layer surfaces, and their sensitizing effect was observed. This suggests the potentiality of the polymer quantum dots as the sensitizing layers.
- By MLD, multi-molecule-stacked structures consisting of p-type dyes and n-type dyes were grown on ZnO surfaces. Widening of the wavelength regions for light absorption and sensitization was observed. This suggests the potentiality of the multi-dye sensitization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) Molecular Layer Deposition (MLD) (2)ポリマワイヤ (3)量子ドット

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池の変換効率の向上を阻む因子として、下記のような因子がある。

- (1)光吸収後に生じる余剰エネルギーの熱放出
- (2)半導体フェルミレベルと増感分子 HOMO とのエネルギー差 (発生電圧) 拡大に対する制約
- (3)半導体の内部抵抗

(1)と(2)については、多重量子ドット (MQD) を内包するポリマワイヤ (以下、Polymer MQD と呼ぶ) または多色素分子ワイヤを増感層として用いることにより、また、(3)については、結晶性の良い (キャリアモビリティの高い) 薄膜半導体に光を導波させて光電変換を行うことにより解決できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、筆者らのオリジナル技術 **Molecular Layer Deposition (MLD)** [1-3] を用いた制御性のよいポリマワイヤ・分子ワイヤ成長技術を確立し、増感太陽電池の性能向上にむけて下記の項目を検討した。

- (1) MLD による 3 種類の分子の配列制御、およびそれを利用したポリマワイヤ内への多重量子ドットの形成と光吸収スペクトルの制御。
- (2) Liquid-Phase MLD (LP-MLD) による多色素分子ワイヤの成長と光吸収・光電流スペクトルの制御
- (3) 導波照射による光電流の増大化。

3. 研究の方法

本研究で用いた MLD では、「同種分子は結合しない」、「異種分子は結合する」という性質をもたせたソース分子を用いる。はじめに、分子 A を基板表面に供給し吸着させる。余剰の分子 A を除去した後、分子 B を供給すると、分子 B は分子 A に結合する。表面が分子 B で覆われると、分子 B どうしは結合しないため、後続の分子 B ははじかれ、それ以上の分子の連結は起こらない。すなわち、1 分子成長したところで自動的にワイヤ成長が停止することになる (Self-Limiting 効果)。以後、分子を C, D, --- と順次切り替えることにより、A-B-C-D--- のような分子配列をもつワイヤを作製できる。

MLD により、ワイヤ内部の分子配列が 1 分子スケールで厳密に制御でき、**organic tailored material** を創製できる。また、凹凸のある立体形状表面や微粒子表面に有機超薄膜がコンフォーマルに形成できる。

4. 研究成果

(1) MLD による増感型太陽電池の概念

通常の 1 色素増感では、光吸収スペクトル幅を広げるために、エネルギーギャップの狭い色素を用いる。この場合、波長の短い光に対しては、光吸収過程で余剰となったエネルギーが熱として放出され、電気エネルギーへの変換効率が低下する。

一方、MLD を用いた Polymer MQD 増感では、長さの異なる量子ドットをポリマワイヤに組み込むことにより、光吸収スペクトルを幅の狭い光吸収バンドに分割することができる。このため、光吸収過程での放出熱の低減が期待できる。多色素分子ワイヤ増感の場合も、ワイヤ中に光吸収バンド幅の狭い分子を組み込むことにより同様の効果が期待できる。

(2) MLD による Polymer Multiple Quantum Dot (MQD)

MLD は、分子をガス化し、キャリアガス (ここでは N_2) によりチャンバ内に導入し、基板に吹き付けることにより行った。基板表面は、つねにキャリアガスまたは N_2 パージガスにより、周囲の残存ガスから保護した。

ソース分子には、terephthalaldehyde (TPA), *p*-phenylenediamine (PPDA), および oxalic dihydrazide (ODH) の 3 種類を用いた。TPA と PPDA は 2 重結合で連結されるため、 π 電子は結合部をまたいで広がることができる。一方、TPA と ODH は 1 重結合で連結される。このため、この連結部分がバリアとなり、 π 電子がせき止められる。

Poly-azomethine (Poly-AM) からなる polymer wire は、TPA と PPDA を交互に連結することにより作製した。Polymer MQD: OTPTPT は、ODH-TPA-PPDA-TPA-PPDA-TPA --- の順に結合させて作製した。ODH の部分がバリア、TPA-PPDA-TPA-PPDA-TPA の部分が長さ~3 nm の量子ドットとなる。Polymer MQD: OTPT は、OTPTPT において-PPDA-TPA の繰り返しを一つ減らしたもので、長さ~2 nm の量子ドットからなる。Polymer MQD: OT は、ODH と TPA を交互に連結したもので、長さ~0.8 nm の短い量子ドットからなる。Polymer MQD: 3QD は、上記 3 種類の量子ドットを内包したものである。

電子の量子閉じ込め効果により、OTPTPT, OTPT, OT の順に、すなわち、量子ドット長さが短くなるにしたがって、光吸収スペクトルが短波長側 (高エネルギー側) にシフトした。また、3QD では、500 nm から 300 nm の広い範囲にわたって光吸収が現れた。これ

は、3QD のスペクトルが、OTPTPT, OTPT, OT のスペクトルの重ね合わせであることによる。

波長 365 nm の励起光により測定した PL スペクトルのピークは、poly-AM, OTPTPT, OTPT, OT の順に長波長側にシフトした。この原因としては、Stokes Shift の違いが考えられる。量子ドット長さが短くなるにしたがって電子の局在度が高くなる。その結果、電子が基底状態から励起状態に遷移したときに引き起こされる周囲の原子の平衡位置のずれが大きくなり、Stokes Shift が大きくなると推察される。

さらに、TiO₂ パウダ層への MLD による poly-AM および Polymer MQD: OT の製膜を行い、PL スペクトルを測定した。poly-AM に比べて OT の方がスペクトルが長波長側に現れたことから、TiO₂ 層に所望の Polymer MQD を成長させることができたと考えられる。

(3) Liquid-Phase MLD (LP-MLD)による多色素分子ワイヤ

液体中で行う MLD を Liquid-Phase MLD (LP-MLD)と呼ぶ。これを用いて、多色素分子増感に必要な多色素分子ワイヤを形成した。

本研究では、p-型色素分子（電子受容性）として、Rose Bengal (RB), Fluorescein (FL), Eosine (EO)を、また、n-型色素分子（電子供与性）として、Crystal Violet (CV), Brilliant Green (BG))を用いた。

色素層を形成した ZnO の表面電位の測定から、p-型色素である RB, FL および EO を吸着させた場合、表面電位は負側にふれることがわかった。これは、ZnO から色素分子に電子が移動したためである。一方、n-型色素である CV を吸着させた場合は、表面電位は正側にふれた。これは、色素分子から ZnO に電子が移動したためである。ZnO に RB/CV 2 色素層を形成した場合は、表面電位は正側にふれた。これは、最表面に n-型色素分子が存在しそれが正電荷を帯びるためである。さらにその上に p-型色素 FL, EO を積層すると、表面電位は負側にふれた。これは、最表面に p-型色素分子が存在しそれが負電荷を帯びるためである。

以上のように、色素層構造と表面電位の変化がモデルどおりに対応することから、LP-MLD により、所望の多色素層構造が形成されていることが確認できた。

ZnO パウダ層に p 型色素 RB, n 型色素 CV, および p 型色素 EO を順に配列させ、[ZnO/RB/CV/EO]構造を形成した結果、3 色素の重畳によるスペクトル幅の拡大が見られた。また、[ZnO/RB+EO/CV+BG]では、RB, EO, CV および BG のスペクトルの重畳により、著しいスペクトル幅の拡大が見られた。

多色素分子ワイヤによる増感を実現する

第一歩として、ZnO 薄膜表面に 2 色素分子ワイヤ[ZnO/RB/CV]を LP-MLD により形成し、ZnO の増感を試みた。RB 内で励起された電子は、直接 ZnO に注入される。CV 内で励起された電子は、RB を経由して ZnO に注入される。このようなメカニズムにより、RB による増感効果と CV による増感効果とが重畳し、光電流スペクトルの波長領域拡大に成功した。

(4) 導波型太陽電池

増感型太陽電池の内部抵抗低減を狙って、結晶性の良い半導体薄膜層を用い、これに光を導波させて照射する導波型太陽電池を考案した。

ZnO 薄膜（厚さ 600 nm）を用いて増感効果を評価した結果、導波照射により、通常の垂直照射の場合の 5-10 倍の光電流増大効果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 8 件）

- ① T. Yoshimura, C. Yoshino, K. Sasaki, T. Sato, M. Seki, "Cancer Therapy Utilizing Molecular Layer Deposition and Self-Organized Lightwave Network -Proposal and Theoretical Prediction-,” *IEEE J. Select. Topics in Quantum Electron.* 18(3), (2012) [to be published]. [査読有]
- ② T. Yoshimura, K. Wakabayashi, S. Ono, "Analysis of Reflective Self-Organized Lightwave Network (R-SOLNET) for Z-Connections in Three-Dimensional Optical Circuits by the Finite Difference Time Domain Method,” *IEEE J. Select. Topics in Quantum Electron.* 17, 566-570 (2011). [査読有]
- ③ T. Yoshimura, H. Watanabe, C. Yoshino, "Liquid-Phase Molecular Layer Deposition (LP-MLD): Potential Applications to Multi-Dye Sensitization and Cancer Therapy,” *J. Electrochem. Soc.* 158, 51-55 (2011). [査読有]
- ④ T. Yoshimura, R. Ebihara, A. Oshima, "Polymer Wires with Quantum Dots Grown by Molecular Layer Deposition of Three Source Molecules for Sensitized Photovoltaics,” *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 051510-1-6 (2011). [査読有]
- ⑤ S. Ono, T. Yoshimura, T. Sato, J. Oshima, "Fabrication of Self-Organized Optical Waveguides in Photo-Induced Refractive Index Variation Sol-Gel Materials with Large Index Contrast,” *J. Lightwave Technol.* 27, 5308-5313 (2009). [査読有]
- ⑥ S. Ono, T. Yoshimura, T. Sato, J. Oshima,

- “Fabrication and Evaluation of Nano-Scale Optical Circuits using Sol-Gel Materials with Photo-Induced Refractive Index Variation Characteristics,” *J. Lightwave Technol.* 27, 1229-1235 (2009). [査読有]
- ⑦ R. Shioya, T. Yoshimura, “Design of Solar Beam Collectors Consisting of Multi-Layer Optical Waveguide Films for Integrated Solar Energy Conversion Systems,” *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 1, 033106-1-15 (2009). [査読有]
- ⑧ T. Yoshimura, Y. Kudo, “Monomolecular-Step Polymer Wire Growth from Seed Core Molecules by the Carrier-Gas Type Molecular Layer Deposition (MLD),” *Appl. Phys. Express* 2, 015502-1-3 (2009). [査読有]
- [学会発表] (計 10 件)
- ① T. Yoshimura, C. Yoshino, K. Sasaki, T. Sato, M. Seki, “Cancer therapy utilizing molecular layer deposition (MLD) and self-organized lightwave network (SOLNET): proposal and theoretical prediction,” Photonics West 2012, 8233-04, San Francisco, CA, Jan. 23 (2012).
- ② M. Seki, T. Yoshimura, “Proposal and FDTD Simulation of Reflective Self-Organizing Lightwave Network (R-SOLNET) Using Phosphor,” Photonics West 2012, 8267-29, San Francisco, CA, Jan. 24 (2012).
- ③ T. Yoshimura, R. Ebihara, A. Oshima, “Polymer Wires Containing Quantum Dots with Different Lengths Grown by Molecular Layer Deposition: Potential Applications to Sensitization in Photovoltaics” AVS 58th International Symposium & Exhibition, TF1+EM-WeM6, Nashville, TN, Nov. 2 (2012).
- ④ T. Yoshimura, K. Wakabayashi, “Self-Organization of Optical Z-Connections in Three-Dimensional Optical Circuits Simulated by the Finite Difference Time Domain Method,” Photonics West 2011, 7944-26, San Francisco, CA, Jan. 25 (2011).
- ⑤ T. Yoshimura, H. Watanabe, “Two-Dye-Molecule-Stacked Structures on ZnO Films Formed by Liquid-Phase Molecular Layer Deposition (MLD) for Waveguide-Type Photo-Voltaic Devices,” 218th Electro-Chemical Society (ECS) Meeting, E2-1437, Las Vegas, NV, Oct. 11 (2010).
- ⑥ T. Yoshimura, A. Oshima, D.-I. Kim, Y. Morita, “Quantum Dot Formation in Polymer Wires by Three-Molecule Molecular Layer Deposition (MLD) and Applications to Electro-Optic/Photovoltaic Devices,” 216th

- Electro-Chemical Society (ECS) Meeting, E2-2012, Vien, Austria, Oct. 5 (2009).
- ⑦ A. Oshima, T. Yoshimura, “Controlling Sequences of Three Molecules and Quantum Dot Lengths in Conjugated Polymer Wires by Molecular Layer Deposition,” AVS International Topical Conference: Atomic Layer Deposition: ALD 2009, Monterey, CA, July 20 (2009).
- ⑧ D.-I. Kim, T. Yoshimura, “The Domain-Isolated Molecular Layer Deposition (DI-MLD) for Fast Polymer Wire Growth,” AVS International Topical Conference: Atomic Layer Deposition: ALD 2009, Monterey, CA, July 21 (2009).
- ⑨ S. Ono, T. Yoshimura, T. Sato, J. Oshima, “Nano-scale optical circuits and self-organized lightwave network (SOLNET) fabricated using sol-gel materials with photo-induced refractive index increase,” Photonics West 2009, 7221-8, San Jose, CA, Jan. 23 (2009).
- ⑩ T. Yoshimura, K. Kaburagi, “Self-Organization of Coupling Optical Waveguides by the “Pulling Water” Effect of Write Beam Reflections in Photo-Induced Refractive-Index Increase Media,” Photonics West 2009, 7221-36, San Jose, CA, Jan. 25 (2009).

[図書] (計 6 件)

- ① T. Yoshimura, **Optical Electronics: Self-Organized Integration and Applications**, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 1-370 (2012).
- ② 吉村徹三, 高効率太陽電池 第3章 第1節「**Molecular Layer Deposition**によるポリマ量子ドット・多色素ワイヤを用いた導波路型増感太陽電池の可能性」, NTS 出版, 177-187 (2012).
- ③ T. Yoshimura, **Thin-Film Organic Photonics: Molecular Layer Deposition and Applications**, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, 1-350 (2011).
- ④ T. Yoshimura, Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology, Chapter 10 “**Nanostructured Materials Formed by Molecular Layer Deposition for Enhanced Solar Energy Utilization with Optical Waveguides**,” Springer, 351-390 (2011).
- ⑤ 吉村徹三, 光配線・接続システムに関する調査研究報告書, 第1章 1.4節「**光・電子融合回路の低コスト集積化**」, (財)光産業技術振興協会, 23-28 (2011).
- ⑥ 吉村徹三, 光デバイスにおける接着剤と接着技術, 第II編 第1章 第5節「**光デ**

バイスにおけるセルフアライン内部接続方法 (インターコネクション)」、シーエムシー出版, 104-11 (2010).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: **Molecular Layer Deposition**と**太陽電池・がんPhotodynamic Therapy**への応用

発明者: 吉村徹三

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2010-201098

出願年月日: 2010年8月29日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.teu.ac.jp/tetsu/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉村 徹三 (YOSHIMURA TETSUZO)

東京工科大学・コンピュータサイエンス学
部・教授

研究者番号: 50339769