

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 5月22日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750109

研究課題名（和文） 過渡分光法による共役高分子ヘテロ接合界面での電荷分離、再結合過程の解明

研究課題名（英文） Charge Separation and Recombination at Conjugated-Polymer-Based Heterojunction Studied by Transient Absorption Spectroscopy

研究代表者

辨天 宏明 (BENTEN HIROAKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60422995

研究成果の概要（和文）：

熱架橋基を有するフルーレン誘導体（電子アクセプター材料、A）から作製した不溶性フルーレン薄膜上に、共役高分子薄膜（電子ドナー材料、D）を積層することにより、構造が明確に規定された積層型 D/A 界面を構築した。積層膜厚が異なる D/A 界面を作製し、蛍光消光率の違いを解析することで、共役高分子薄膜中における励起子拡散長を明らかにした。さらに過渡吸収分光測定により D/A 界面における電荷生成と再結合過程の実時間観測を可能にした。

研究成果の概要（英文）：

Conjugated polymer/fullerene heterostructures are designed by spin-coating a conjugated polymer on top of the insoluble film of the fullerene derivative with thermally cross-linkable side chains. With this well-defined D/A heterostructure system, an exciton diffusion length in the conjugated polymer can be estimated from the fluorescence quenching data. The direct observation of charge generation and recombination dynamics at the D/A interface is also performed by transient absorption spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：有機ヘテロ界面、励起子拡散、共役高分子、電荷生成、電荷再結合

1. 研究開始当初の背景

共役高分子のヘテロ界面における電子移動過程の詳細はその学術的重要性にも関わらず明らかになっていない。本研究では分子レベルで構造の明確なヘテロ界面を構築し、そこでの電荷分離と再結合ダイナミクスを薄膜測定に特化した高感度過渡吸収分光法により実時間観測することで、界面における

電子の振る舞いを明らかにすることを目的とする。

2. 研究の目的

有機半導体界面における励起エネルギーや電子移動を制御し、新たな光電子機能を創出するには、励起子拡散長や電荷輸送能といった、材料の光電子物性を定量評価し、これ

に基づいて合理的な界面を構築することが求められる。本研究ではまず、積層型ヘテロ界面の精密設計を目指す。電子アクセプター(A)材料として熱架橋基を有するフラーレン誘導体を合成し、得られた不溶性フラーレン薄膜上に電子ドナー(D)材料である共役高分子薄膜を積層することで、界面構造の明確なD/A積層膜を構築する。次に作製した積層膜をD/Aヘテロ界面のモデル系として用い、界面への励起子拡散、界面電荷生成と再結合過程を蛍光・吸収分光測定により明らかにする。本研究目標を以下に記す。

(1) 有機溶媒に不溶なフラーレン薄膜上に、共役高分子薄膜を積層することで、共役高分子/フラーレンからなるD/Aヘテロ界面を精密設計する。

(2) 作製したD/A積層膜を用い、共役高分子薄膜中における励起子拡散長の評価をおこなう。

(3) 作製したD/A積層膜を用い、ヘテロ界面における電荷生成、電荷再結合過程の実時間観測をおこなう。

3. 研究の方法

(1) bis-PCBVBの合成

bis-PCBMのchlorobenzene溶液をAcetic acid/HCl存在下で還流し、加水分解反応によりbis-PCBAを得た(図1)。1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC)/4-dimethylaminopyridine (DMAP)を脱水剤に用いて、bis-PCBAと4-vinylbenzyl alcoholとの縮合エステル化反応によりbis-PCBVBを得た(図1)。生成物の同定は¹H-NMRによりおこなった。

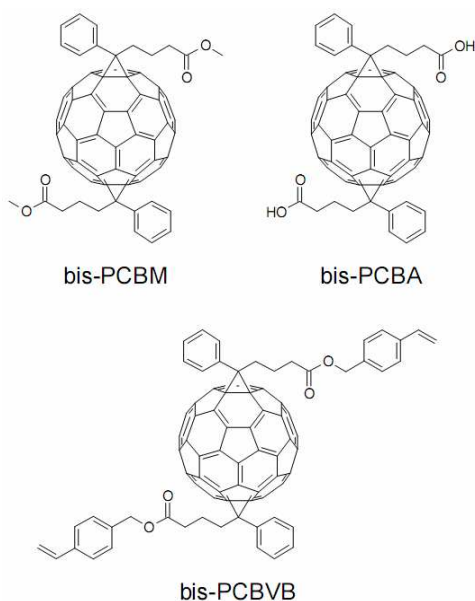


図1. bis-PCBM, bis-PCBA, bis-PCBVBの構造式

(2) p-PCBVB薄膜の作製と構造・電子物性評価
石英基板上にbis-PCBVBのchlorobenzene溶液をスピコートし、N₂雰囲気下、170°Cで1時間熱アニールすることによりp-PCBVB膜を作製した(図2)。原子間力顕微鏡(AFM)測定により薄膜表面の構造評価を行い、光電子収量分光(PYS)測定により、薄膜状態におけるイオン化ポテンシャルを見積もった。

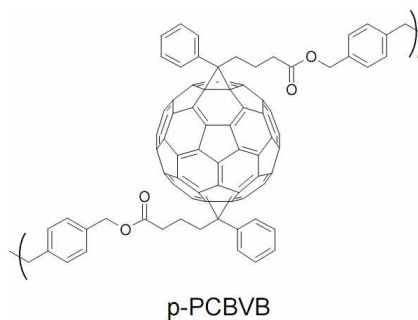


図2. p-PCBVBの構造式

(3) D/A積層膜の作製と励起子拡散、界面電子移動の評価

p-PCBVB薄膜を電子アクセプター(A)層とし、その上に共役高分子(PFC, 図3)のトルエン溶液をスピコートすることで、電子ドナー(D)層を積層した。蛍光スペクトル測定にはp-PCBVB(20 nm)とPFCとからなるD/A二層膜を用いた。過渡吸収測定にはp-PCBVB(20 nm)とPFCとからなるD/A二層膜を2枚貼り合わせたA/D/A三層膜を用いた。蛍光スペクトル測定、過渡吸収測定ともに、励起波長580 nmでPFCを選択励起した。また、両測定ともN₂雰囲気下でおこなった。

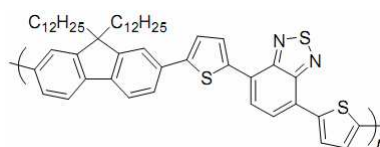


図3. PFCの構造式

4. 研究成果

(1) 電子ドナー(D)/アクセプター(A)積層膜の設計

p-PCBVB薄膜の構造と電子物性評価をおこなった。PYS測定の結果、p-PCBVB膜のLUMOエネルギー準位は3.8 eVであり、種々のD性共役高分子に対して十分な励起子消光能力を有することがわかった。またAFM像を観察したところ、図4に示すようにp-PCBVB表面は分子レベルで平滑であることがわかった。このp-PCBVB薄膜上にD材料である共役高分子をスピコート法により積層することで、図5に示すD/A二層膜を構築することができた。積層した膜に

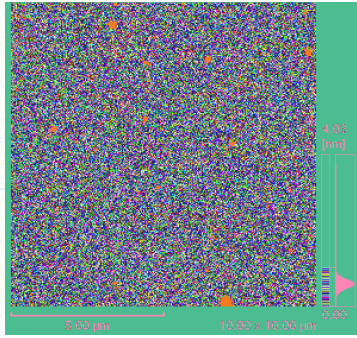


図 4. p-PCBVb 薄膜の AFM 像

対して熱アニールをおこなっても、D 膜からの蛍光強度は変化しなかった。このことから、D/A 二層膜は熱的に安定であり、D/A 界面においては両材料が混ざり合うことはなく平面構造が維持できていることが示された。このように D/A ヘテロ接合界面の精密設計を実現したことで、界面への励起子拡散過程や界面での電荷生成・再結合機構の解明を目指した分光測定への展開が可能になった。

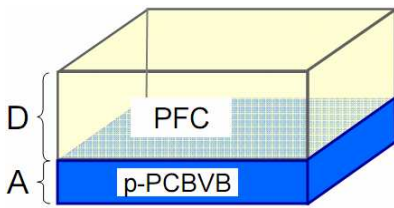


図 5. 作製した D/A 二層膜の模式図

(2) 共役高分子薄膜中における励起子拡散長の評価

共役高分子薄膜中における励起子の拡散可能距離を評価するため、PFC を種々の膜厚 (9 - 71 nm) で p-PCBVb 膜上に積層した D/A 二層膜を構築した。二層膜における PFC の蛍光スペクトルを測定し、同じ膜厚を有する PFC ニート膜の蛍光スペクトルとの強度比から PFC の蛍光消光率 (Φ_q) を評価したところ、 Φ_q は PFC 膜の膜厚 L が増加するにつれて単調に減少した (図 6, 白丸)。そこで、一次元拡散モデルによる解析を試みた。このモデルでは、膜内に生成した励起子の初期分布は PFC の吸光係数 α を基に評価している。また、アクセプター界面では励起子は 100% 消光し、空気界面では励起子は反射拡散すると仮定して、拡散方程式の初期条件を設定している。モデル式を用いて Φ_q の膜厚依存性を再現する励起子拡散長 (L_0) を評価したところ、 $L_0 = 11$ nm と決定することができた (図 6, 破線)。

(3) D/A ヘテロ界面における電荷生成、電荷再結合過程の実時間観測

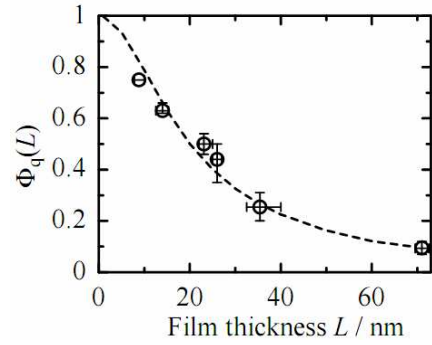


図 6. 蛍光消光率 (Φ_q) の PFC 膜厚依存性。白丸は実験結果、破線は励起子拡散長を 11 nm とし、一次元拡散モデルにより計算した理論曲線。

次に、フェムト秒過渡吸収分光測定による界面電荷生成、再結合過程の実時間観測を試みた。D/A 二層膜では界面面積が少ないため、膜内に生成した励起子吸収帯が主として観測され、界面での電荷生成、再結合ダイナミクスを捉えることが困難であった。そこで、D/A 二層膜を 2 枚張り合わせた A/D/A 三層膜を新たに設計し、試料からの吸収信号強度 (ΔOD) を増加させた。その結果、図 7 に示すように、励起子拡散に続く界面での電荷生成、再結合ダイナミクスを検出することに成功した。

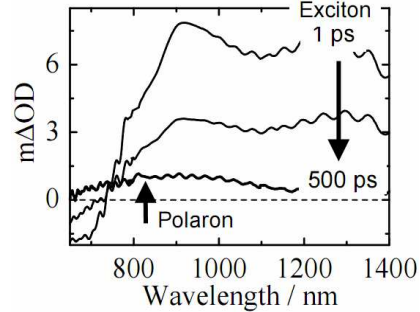


図 7. 過渡吸収スペクトル

図 7 において励起直後 (1 ps) に 900 nm ならびに 1300 nm 付近に観測される吸収帯が PFC の一重項励起子であり、およそ 100 ps の時定数で減衰することがわかった。その後、900 nm 付近にブロードな吸収帯が観測された。この吸収帯はマイクロ秒域においても観測され、酸素による消光を受けないことから PFC ポーラロンに帰属した。すなわち、PFC 膜内に生成した PFC 一重項励起子は 100 ps 程度の時定数で拡散により A 界面へ到達し、界面電子移動により電荷を生成することが示された。界面での電荷生成反応自体は十分に速く、電荷生成の時定数は励起子の拡散過程に支配されていると考えられる。また、生成した電荷の一部は数十ナノ秒の寿命で再結合する様子が

観測できた。このように D/A ヘテロ界面を精密設計することで、励起子拡散長の評価を可能にした。また、界面への励起子拡散、界面電子移動過程を実時間で測定する手法を確立することができた。今後はこれら界面光物理過程の支配因子を詳細に明らかにし、共役高分子を用いた光・電子機能デバイスの特性向上のための設計指針へとつなげたい。

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1件)

- ① D. Mori, H. Benten, J. Kosaka, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, Polymer/Polymer Blend Solar Cells with 2.0% Efficiency Developed by Thermal Purification and Nanoscale-Phase-Separated Morphology, ACS Appl. Mater. Interfaces、査読有、3、2011、2924-2927、dx.doi.org/10.1021/am200624s

[学会発表] (計2件)

- ① 小原峻士、辨天宏明、大北英生、伊藤紳三郎、積層型構造を有する共役高分子薄膜における界面電荷分離、第30回固体・表面光化学討論会、23年11月22日、信州科学技術総合振興センター
- ② 小原峻士、辨天宏明、大北英生、伊藤紳三郎、ポリチオフェン/フラーレン積層二層膜における界面電荷分離、第56回高分子研究発表会(神戸)、22年7月16日、兵庫県民会館

[その他]

ホームページ等

<http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辨天 宏明 (BENTEN HIROAKI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60422995