

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 23日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750218

研究課題名（和文） 液晶半導体のナノ超構造形成を利用した光電変換システムの構築

研究課題名（英文） Development of Photovoltaic Systems Utilizing Nanostructure Formation of Liquid-Crystalline Semiconductors

研究代表者

安田 琢磨（YASUDA TAKUMA）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00401175

研究成果の概要（和文）：

有機太陽電池のドナー材料として、効率的な可視光吸収特性を有する新しい狭バンドギャップ液晶半導体を設計・合成した。これらの化合物は、分子内電荷移動構造に起因して、400～700 nm の領域に強い吸収帯を有することがわかった。溶液プロセスを用いて電子アクセプターであるフラーレン誘導体（PCBM）とのブレンド薄膜の作製を行い、液晶性の誘起が薄膜モルフォロジーおよびナノ秩序構造形成に及ぼす影響について、偏光顕微鏡観察、プローブ顕微鏡観察、および X 線回折測定等より多角的に調査を行った。その結果、液晶状態を構造形成に利用して作製したドナー・アクセプターブレンド薄膜においては、十分な表面平滑性を有するとともに、ナノ相分離構造に起因する高い秩序性・結晶性を保持していることが明らかになった。以上のことから、液晶半導体の特性を活用することで、有機太陽電池の構築に適した活性層構造を自己組織的に形成できることを示した。光電変換特性を評価した結果、約 1 V に迫る高い開放端電圧とともに、4% を超える高い電力変換効率を実現することができた。また、同様の化学構造を有する液晶性を発現しないドナー分子を用いた場合の光電変換特性は著しく低下することも明らかにした。液晶の自己組織化を用いた活性層構築手法により、デバイスの曲線因子および短絡光電流を大幅に向上できることを示し、本手法が有機薄膜太陽電池の構築に有用であることを明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：

Low-bandgap liquid-crystalline organic semiconductors, which have strong visible absorption characteristics in the range of 400-700 nm, have been designed and synthesized. These materials exhibits liquid-crystalline properties and forms well-developed nanostructured bulk heterojunction architectures with a fullerene derivative (PCBM). The morphologies of the blend thin films have been examined by polarizing optical microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction analysis. The effects of liquid-crystalline properties on photovoltaic device performances have been studied. Organic solar cells employing the bulk heterojunction blend films show a power conversion efficiency exceeding 4% with a high open-circuit voltage of about 1 V. These results demonstrate that liquid-crystalline organization to direct molecular self-assembly is a promising strategy for fabricating high-performance solution-processed small-molecule organic solar cells.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、機能材料・デバイス

キーワード：液晶半導体、ドナー・アクセプター、ナノ構造、有機太陽電池、マイクロ相分離

1. 研究開始当初の背景

世界規模でのエネルギー需要が逼迫し、既存のエネルギーの有効利用とともに新しいエネルギー源の開拓が必要不可欠となっている。その中で、クリーンで尽きることのない太陽光エネルギーを利用した効率的な太陽光発電システムの開発に大きな期待が寄せられている。

有機分子を基盤とする有機太陽電池は、安価で製造プロセスが容易な上、薄膜化による柔軟性・軽量性の付与も可能という優れた特徴を有する次世代の太陽電池である。現在、有機薄膜太陽電池として最も幅広く研究が行われているのは、導電性高分子/フラーレン誘導体の混合薄膜系である。この系においては、2つのコンポーネントがつくるマイクロ相分離構造（バルクヘテロ接合）の形成が、光電変換効率の向上に大きく寄与することが知られている。すなわち、p型とn型の有機半導体が広い面積でp-n接合界面を形成し、かつ電流を得るための電荷分離・輸送が効率的に起こるマイクロ相分離構造を薄膜中に形成することが重要である。しかし、これを単に2つの化合物の混合のみで制御することは容易ではなく、構造の安定性の面からも不十分である。さらに高い光電変換効率の実現に向けて、有機半導体材料および構造形成手法の両面においてブレークスルーが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、自発的に秩序ナノ構造を形成できるユニークなソフトマテリアル“液晶”に着目し、液晶場を活用することにより、p型半導体（電子ドナー）およびn型半導体（電子アクセプター）部位の高度な分離集積化を目指す。このような電子特性の異なるコンポーネントを融合して、2次元のスメクチック液晶相や1次元のカラムナー液晶相を構築することができれば、さらに高効率な有機太陽電池の開発に繋がると期待される。液晶の自己組織化により得られるナノ超構造を本質的に活用して高効率な有機太陽電池を構築した例はこれまで報告されていない。

このような視点から、ナノ構造液晶半導体の潜在的電子・光機能を追求し、高速電荷輸送とそれに基づく有機薄膜太陽電池の高効率化が本研究の目的である。液晶半導体を用いることで、従来のヘテロ接合素子作製に必要な煩雑な真空蒸着プロセスを必要とせず、溶液プロセスと液晶自己組織化のみでナノ超構造を有する半導体光電変換層を作製できる可能性がある。

3. 研究の方法

有機太陽電池のドナー材料として、効率的な可視光吸収特性を有する新しい狭バンドギャップ液晶半導体を設計・合成した。具体的には、ジケトピロピロール部位を中心骨格として複数のアルキル基を導入した液晶性 π 共役分子（DPP-TP）を合成した。

溶液プロセスを用いて電子アクセプターであるフラーレン誘導体（PCBM）とのブレンド薄膜の作製を行い、液晶性の誘起が薄膜モルフォロジーおよびナノ秩序構造形成に及ぼす影響について、偏光顕微鏡観察、プローブ顕微鏡観察、およびX線回折測定等より多角的に調査を行った。

さらに、このブレンド薄膜を光電変換層に用いた有機薄膜太陽電池を作製し、その特性を評価した。薄膜のモルフォロジーと光電変換特性の関係についても調査した。

4. 研究成果

図1にDPP-TPのクロロホルム溶液およびスピコート薄膜の吸収スペクトルを示す。薄膜状態で400~700 nmの可視光領域で高い吸収特性を有することがわかった。また、光電子収量分光測定の結果から、DPP-TPのイオン化ポテンシャル（HOMO準位）は、-5.5 eVと比較的低い値を示し、PCBMとの混合膜において高い開放電圧が期待できる。また、示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察の結果、DPP-TPはサーモトロピック液晶性を示し、約120°C以上の温度で液晶状態を形成することがわかった。

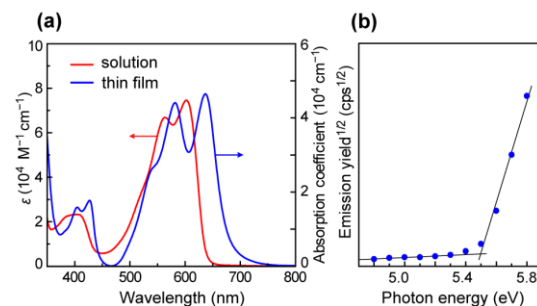


図1 新規ドナー材料（DPP-TP）の吸収スペクトルと光電子収量スペクトル

次に、DPP-TP:PCBMブレンド薄膜をスピコート法により作製し、液晶相の誘起が光学物性に及ぼす影響を調査した。図2に示すように、スピコート直後の薄膜は640 nmに吸収極大を示し、ドナー分子がJ会合状態を形成している。これに対し、加熱アニール処理によって液晶状態を誘起すると640 nmの吸収強度が減少し、540 nm付近の吸収バンド強度の増大が観測された。このことから、

液晶相では、ドナー分子の再配列が可能で、より熱力学的に安定な H 会合状態へと集積構造が変化したものと考えられる。

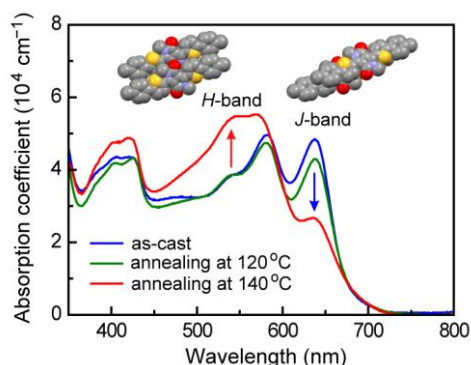


図2 DPP-TP:PCBM ブレンド薄膜における液晶相誘起に伴う吸収スペクトルの変化

DPP-TP:PCBM ブレンド薄膜の液晶相誘起に伴うモルフォロジー変化について、偏光顕微鏡およびプローブ顕微鏡観察により検討した。図3に示すように、偏光顕微鏡観察では、液晶相形成に伴って明確な複屈折が観測され、高い秩序構造の形成が示唆される。100 nm に及ぶ大きな単一ドメインの形成も観察された。また、AFM 観察結果から、スピコート直後の薄膜は DPP-TP と PCBM のマクロな相分離により、突起形状を有する粗い表面であった。液晶相形成後は、マクロな相分離は解消され、平滑な表面モルフォロジーを有することが明らかとなった。以上の結果に基づいて、DPP-TP:PCBM ブレンド薄膜を光電変換層に用いた有機太陽電池を作製し、特性評価を行った。素子構造とエネルギーダイアグラムを図4に示した。

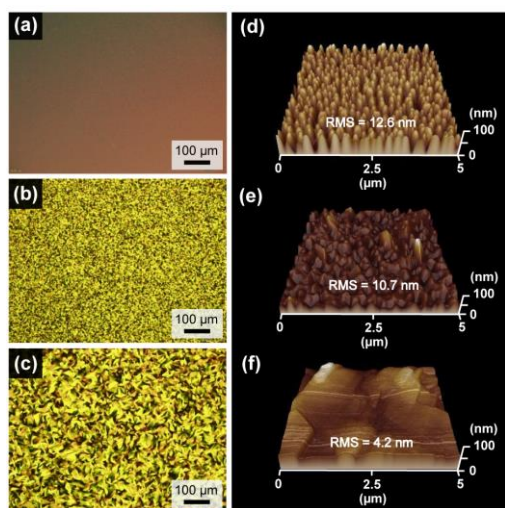


図3 DPP-TP:PCBM 薄膜の偏光顕微鏡像（左）と AFM 像（右）：(a,d) スピコート直後、(b,e) 120 °C、(c,f) 140 °C アニール後

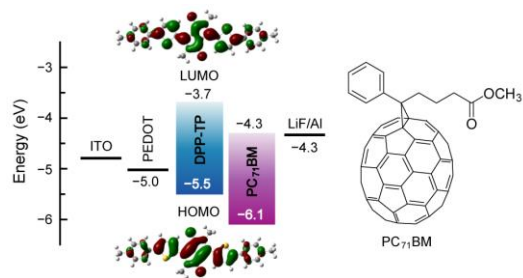


図4 DPP-TP:PCBM 薄膜を用いた太陽電池の構造

作製した有機太陽電池の電流密度－電圧 (J-V) 特性と IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency) 特性を図5に示す。液晶相を誘起することにより、短絡光電流 (J_{sc}) が大幅に増大し、また曲線因子も 38% から 55% まで大幅に増加した。結果として、電力変換効率 (PCE) も 2.6% から 4.3% まで 1.6 倍以上向上することが明らかとなった。分光感度測定の結果からも、液晶相形成に伴って形成された H 会合体の吸収バンド領域での光電変換効率が上昇していることが確認できた。

以上の結果から、液晶半導体のナノ超構造形成を能動的に活用することにより、光電変換に最適なマクロには均一でナノレベルでは相分離した p-n 接合構造を形成することができ、結果的に高い太陽電池特性を実現することができた。本知見は、高効率な有機太陽電池の光電変換層を構築する新たな手法として極めて有用である。

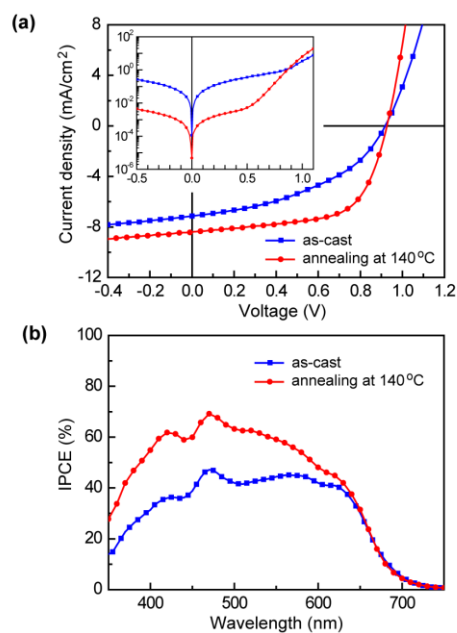


図5 DPP-TP:PCBM 薄膜を用いた太陽電池の (a) J-V 特性と (b) IPCE 特性

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 7 件)

(1) Takuma Yasuda,* Tomohiro Shimizu, Feng Liu, Goran Ungar, and Takashi Kato, “Electro-Functional Octupolar π -Conjugated Columnar Liquid Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 133, **2011**, 13437–13444.
DOI: 10.1021/ja2035255

(2) 安田琢磨, 加藤隆史, “電子活性共役液晶の新材料設計と機能化”, *液晶*, 査読有, 15, 2011, 132–137. Takuma Yasuda,* Tomohiro Shimizu, Feng Liu, Goran Ungar, and Takashi Kato, “Electro-Functional Octupolar π -Conjugated Columnar Liquid Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 133, **2011**, 13437–13444.
DOI: 10.1021/ja2035255

(3) Yu Seok Yang, Takuma Yasuda,* and Chihaya Adachi,* “Organic Single-Crystal Transistors Based on π -Extended Heteroheptacene Micro-ribbons”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 85, **2012**, 1186–1191.
DOI: 10.1246/bcsj.20120178

(4) Masaya Hirade, Takuma Yasuda, and Chihaya Adachi,* “Effects of Intramolecular Donor–Acceptor Interactions on Bimolecular Recombination in Small-Molecule Organic Photovoltaic Cells”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117, **2013**, 4986–4991.
DOI: 10.1021/jp400386q

(5) Woong Shin, Takuma Yasuda,* Go Watanabe, Yu Seok Yang, and Chihaya Adachi,* “Self-Organizing Mesomorphic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells”, *Chem. Mater.*, 査読有, 25, **2013**, accepted.

[学会発表] (計 1 2 件)

(1) 安田琢磨, “液晶分子自己組織化を活かした有機半導体材料設計”, 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会, 2011 年 9 月 7 日, 福岡.

(2) Takuma Yasuda, “Development of Nanostructured Liquid-Crystalline Semiconductors”, *French Japanese Workshop: The Nanotech Revolution*, Dec. 12–13, 2011, Paris (France).

(3) 安田琢磨, “高効率有機発光デバイスに向けた有機半導体材料開発”, 応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会研究

会, 2013 年 3 月 17 日, 福岡.

[図書] (計 3 件)

(1) Takuma Yasuda and Takashi Kato, “Advanced Systems of Supramolecular Liquid Crystals”, *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, Wiley, **2011**, 283–299.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 有機半導体デバイスとその製造方法、および化合物

発明者: 安田琢磨, 他 3 名

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-030705

出願年月日: 24 年 2 月 15 日出願

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 琢磨 (YASUDA TAKUMA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 00401175