

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390026

研究課題名(和文) 微小サイズ有機半導体ナノ結晶の作製法確立とその薄膜化による有機薄膜太陽電池の創成

研究課題名(英文) Fabrication of size-controlled organic semiconductor nanocrystals and their thin films for organic photovoltaic solar cell

研究代表者

増原 陽人 (MASUHARA, AKITO)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30375167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池の短所として光電変換効率の低さが挙げられ、この改善手法の一つとして薄膜内部における構造制御がある。一般的な構造制御手法として、熱による相分離を利用したバルクヘテロ接合があるが、完全に内部構造を制御する事は困難である。

そこで本申請研究では、ナノサイズに制御したフラーレンナノ結晶をナノドメインとして捉え、集積・薄膜化による薄膜内部の構造制御を試みた。具体的には、再沈法により作製したフラーレンナノ結晶をナノドメインと見なし、自己組織化手法の一つである液-液界面集積法による集積・薄膜化に重点を置いた素子作製を試みた。作製した太陽電池は、逆型構造で約3%の変換効率を示した。

研究成果の概要(英文)：The problem on organic photovoltaic solar cells (OPV) is low power conversion efficiency (PCE). PCE is about 5% in mainstream bulk-hetero junction type OPV devices. The bulk-hetero junction forms nanostructure by annealing. The phase separations by annealing depend on inherent nature of molecules. Therefore, precise control of nano domain size is difficult. In this respect, we tried fabrication of columnar-like structure by simple technique such as liquid-liquid interfacial assembly technique using fullerene nanocrystals. By using this technique, we try to precise control of nanostructure in OPV. Fabricated OPV structure is inverted structure and their PCE is about 3%.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ナノ粒子 有機ナノ結晶 有機薄膜太陽電池 ナノシート

(1) 研究開始当初の背景

<微小サイズ有機半導体ナノ結晶の作製>

これまでに有機化合物を用いたナノ結晶化手法として超臨界再沈法(有機溶媒に難溶性の化合物を超臨界流体に溶解させ、冷却用溶媒との混合でナノ結晶化させる手法)や逆再沈法(溶液に貧溶媒を加え、さらに良溶媒を蒸発させることにより徐々に脱溶媒和させて微粒子を形成する手法)があるが、超臨界再沈法では大型装置や大量の作製エネルギーを必要とし現在の社会情勢にそぐわない。また、逆再沈法では、ナノ結晶の作製に長時間を要し、ナノ結晶を用いたデバイス作製達成に長時間を要してしまう。申請者はこれまでにn型の有機半導体としてフラーレンC<sub>60</sub>を用い、「再沈法(ナノ結晶化対象化合物を、良溶媒に溶解させ希薄溶液とした後、これを貧溶媒に注入して溶質を再沈殿させ、最終的にはナノ結晶の分散液として得る手法)」にてナノ結晶化条件の解明や形状制御に関する研究を展開し(ホソカワ粉体財団H18、G-COEプログラム若手研究奨励H19)誰もが達成し得なかった他種の形状を持つフラーレンナノ結晶の作製に成功してきた(Chapter 7 “Fabrication and Characterization of C60 fine crystals and their hybridization” Fullerene Nanowhiskers, Ed Kunichi Miyazawa 89-101 (2011).)。しかしながら、ここで作製できたナノ結晶のサイズは、20 nm以上の領域のみであり、サイズの微小化に新たな課題を残した。

<ナノ結晶薄膜の膜厚制御技術の確立>

上記ナノ結晶を有機薄膜太陽電池へと応用する事を目指し、ナノ結晶の薄膜化も展開しウェットプロセスにてナノ結晶の薄膜化も展開してきた(東京応化財団研究助成H23、旭硝子財団研究助成H23-H24、JST A-STEP探索タイプH23)。薄膜化手法として交互静電吸着法(高分子電解質の電位を利用し、基板上に逆の表面電位を持つナノ結晶を吸着させる手法)やLB法(分子中の親水基・疎水基を利用し、単分子レベルで薄膜の作製が可能手法)があるが、交互静電吸着法ではナノ結晶同士が自身の表面電位により反発してしまい粒子密度が高い薄膜は作製できず、またLB法では作製出来る膜質が脆く、デバイス化には適さない事を明らかにする一方で、液-液界面集積法や電気泳動デポジション法を用いてナノ結晶の直径と同等の厚みを持つ単粒子層(120 nm)や300 nm程度の膜厚で堆積可能であることを明らかにしてきた。しかしながら実際の有機薄膜太陽電池作製においては、励起子拡散長等を考慮すると20 nm~100 nm程度の範囲でナノ結晶薄膜の膜厚制御が必須であり、さらには、ナノ結晶を平面方向に密に堆積することの必要性も明らかになった。

(2) 研究の目的

上記研究背景から下記3項目に関して明らかにする。

微小サイズ有機半導体ナノ結晶の作製

用いる有機半導体化合物

ナノ結晶化対象化合物として有機薄膜太陽電池で多用され、移動度・変換効率等の基礎知見も多いフラーレン(C<sub>60</sub>: n型有機半導体)、Polyalkylthiophene (PAT: 高分子 p型有機半導体)、Tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP: 低分子 p型有機半導体)を用いて微小サイズナノ結晶(サイズ20 nm以下)の作製を再沈法にて行う。

詳細な攪拌速度の制御

再沈法における従来のスターラーチップによる攪拌から、ラモンドスターラーを用いた系全体の均一・一定攪拌に努め、ここでの詳細なナノ結晶作製条件を検討する。

詳細な溶媒粘度の制御

良・貧溶媒の組み合わせだけでなく、良溶媒と無限希釈可能な貧溶媒2種の混合比を変えることで、溶媒粘度を $1 \times 10^{-1}$ cp単位で詳細に制御し、微小サイズのナノ結晶作製条件を確立する。

ナノ結晶薄膜の膜厚制御技術の確立

液-液界面集積法によるナノ結晶を用いた単粒子薄膜の作製(膜厚20 nm以下)

界面エネルギーの制御により高さ方向に均一且つ平面方向に密な単粒子薄膜の作製条件を検討する。

水-有機溶媒だけでなく有機-有機溶媒で界面を作製し、ナノ結晶の精密な薄膜化条件を明らかにする。

電気泳動デポジション法によるナノ結晶を高密度に集積化した薄膜の作製(膜厚100 nm以下)

ナノ結晶の表面電位、電着時に適用する印加電圧(75~150V)得られる薄膜の粒子密度、膜厚の関係を明確にし、高密度集積化条件を明らかにする。

ナノ結晶薄膜の電気特性評価及び太陽電池への応用

作製したナノ結晶薄膜の導電率及び移動度の評価を行い、ナノ結晶のサイズ・粒子密度・膜厚の相関を明白にする。最終的に、ナノ結晶薄膜を用いた太陽電池を作製し、変換効率と薄膜中のナノ構造の関係を明らかにする。

(3) 研究の方法

上記研究目的に記した(1)の目的に対し、下記、で、(2)の目的に対し、下記、で、(3)の目的に対し、下記、による方法で目的を達成する。

微小サイズ有機半導体ナノ結晶の作製と評価

ナノ結晶化対象化合物としてn型有機半導体であるフラーレンC<sub>60</sub>、p型有機半導体として

高分子である PAT と低分子の DBP を選択する。ナノ結晶作製手法として用いる再沈法では、ナノ結晶のサイズ制御は、濃度に因るところが大きい (H. Masuhara et al., *Single Organic Nanoparticles*. Springer, Berlin (2003) 等多数の報告例)。しかしながら先行研究では、再沈法で重要なファクターである良溶媒・貧溶媒の混合速度を系統的に変化させ、作製できるナノ結晶サイズと関連づけた報告は一切ない。そこで我々は、ラモンドスターラーを用いて系全体を均一に攪拌し、系統的に攪拌速度を変化させる。さらに貧溶媒において無限希釈可能な 2 成分の貧溶媒を使用し、混合比を調整することで、詳細に貧溶媒粘度を制御し、各種ナノ結晶作製条件と得られるナノ結晶サイズを動的散乱式粒子径分布測定、SEM 等を用いて評価する。上記作製条件でナノ結晶のサイズが大きく変化しない場合には、界面活性剤を利用し、ナノ結晶形成前の核形成の段階で系全体の安定化を図り、ナノ結晶サイズの制御を行う。

#### ナノ結晶生成モデルの適応による作製条件の検討

再沈法におけるナノ結晶サイズ制御因子は、注入溶液濃度に因るところが大きい。注入溶液濃度に対し、その濃度増加に伴いナノ結晶サイズが増大する場合と減少する場合がある。これは下図に示す「液滴中生モデル」と「古典的核生成モデル」の違いに因ることがこれまでの研究成果から判明してきている ( Kasai et.al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71, 2597(1998)や Katagi et. al., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A34(19), 2013(1997) 等 )。しかしながら、どのモデルに当てはまるかは、対象化合物に因って異なる為、結果の予測が困難な状況にある。そこで低分子、高分子および結晶において溶媒と構造をとる 3 種の分子を用い、下記モデルに作製結果を当てはめながら再度ナノ結晶作製条件にフィードバックする。

これら各ナノ結晶サイズ制御因子を詳細に制御し、ナノ結晶生成理論と比較検討することにより、微小なサイズで得られる有機半導体ナノ結晶作製条件を確立する。

ナノ結晶薄膜の膜厚制御技術の確立  
液-液界面集積法及び電気泳動デポジション法を用いて微小サイズナノ結晶の薄膜作製条件を検討する。液-液界面集積法では、先行実験により分散安定剤や表面エネルギーの異なる溶媒の添加により界面におけるナノ結晶の吸着エネルギーの制御が可能である(“界面化学”丸善出版 2001 近澤雅俊ら著)。これを利用し、ナノ結晶を効率良く密に基板上へ単粒子薄膜として転写できる条件の検討を行う。得られた薄膜は、平板ゼータ電位測定を用い、薄膜表面電位の経時変化とナノ結晶自身の表面電位との関係を比較

検討し、これらの結果を薄膜作製条件(最適なナノ結晶表面電位の制御等)へとフィードバックする。電気泳動デポジション法では、ナノ結晶表面電位に注視し、基板への印加電圧及び印加時間の制御を行い、用いたナノ結晶サイズに依存する薄膜状態(粒子密度・膜厚等)への影響を検討する。

上記 2 種の手法にて作製した薄膜は、SEM, AFM, 薄膜 XRD, 微小角入射 X 線回折測定にて表面形状・内部構造の評価を行い、吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定にて光学特性評価を行う。ここで用いるナノ結晶の分散安定性が悪い場合は、適時分散安定剤を添加し分散性の維持・向上に努める。

#### 電気物性評価

最終的に得られた薄膜は、空間電荷制限電流法でキャリア移動度等の電気基礎物性評価を行い有機薄膜太陽電池の活性層として用いる。

#### 有機薄膜太陽電池の作製と評価

次に述べる 2 つの組み合わせ構造で有機薄膜太陽電池を構築する。ナノ結晶薄膜(n 型 or p 型)-スピンコート層(n 型 or p 型)とナノ結晶薄膜粒子(n 型)-ナノ結晶薄膜粒子(p 型)の組み合わせである。既に申請者は、ナノ結晶をナノドメインと捉えた有機薄膜太陽電池の作製に着手しており、光電効果の確認までは達成している。しかしながら、用いたナノ結晶サイズ・膜厚・スピンコートの際の溶媒選択等検討項目を多々残しており、最終年度までに必ず有機薄膜太陽電池の作製条件を確立し、評価・検討を行う。ここでは、素子作製時におけるナノ構造からのナノ相分離に注視し、既存の太陽電池に対してナノ結晶を用いる利点を明確にする。最終的に、これまで明らかにされてこなかったナノ構造と変換効率の関係を詳細に明らかにする。

#### 4. 研究成果

再沈法によって作製した各サイズの C<sub>60</sub> ナノ結晶 (Ave. = 47.1, 117.3 nm) (Fig. 1)

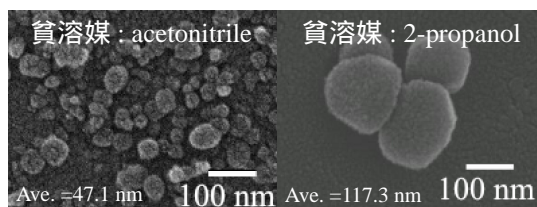


Fig. 1 作製した C<sub>60</sub> ナノ結晶の SEM 像

を液-液界面集積法を用いて集積・薄膜化させる事に成功した。具体的には、ITO 基板上において浸漬回数の増加に伴う単粒子薄膜の膜密度を改善させる事に成功し、表面のラフネス値を大幅に改善させる事に成功した。また、浸漬間にベーク処理を導入した場合、単粒子薄膜の膜密度(Fig. 2)と表面のラフネス値が更に改善する結果を得た。以上より ITO 基板上への C<sub>60</sub> 単粒子薄膜の成膜法を確立

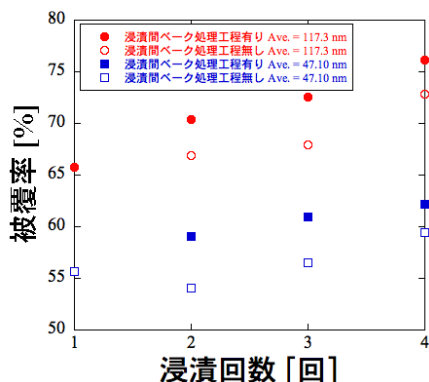


Fig. 2 各条件における被覆率の推移

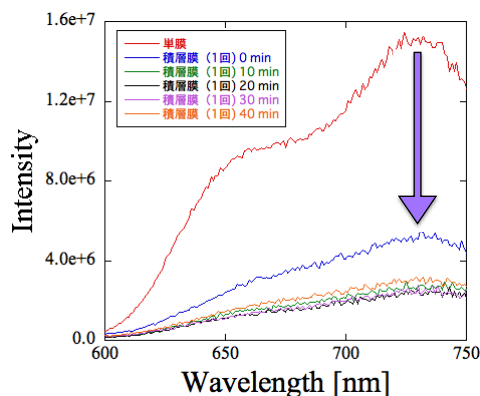


Fig. 3 各条件における蛍光スペクトル

したと云える。液-液界面集積法で作製した  $C_{60}$  単粒子薄膜上に P3HT 溶液を塗布後に蛍光スペクトルの消光が観測でき、電荷分離を確認した。更に、塗布後にスロードライ処理を導入したサンプルでは更なる消光を確認した (Fig. 3)。

従来通りに  $TiO_x$  膜への親水処理として  $UV/O_3$  処理を選択した場合、 $C_{60}$  ナノ結晶と  $TiO_x$  膜の密着性という観点から  $V_{OC}$  が低い結果が得られた。一方、シランカップリング処理を施した  $TiO_x$  膜の素子特性は  $V_{OC}$  が大幅に改善される結果であった。これはアミノ基と  $C_{60}$  分子の結合による化学吸着に起因されると考えられる。Fig. 4 に作製した全条件の J-V カーブを示す。Fig. 4 より  $C_{60}$  単粒子薄膜を活性層とした有機薄膜太陽電池の素子化に成功し、高効率化に成功した。

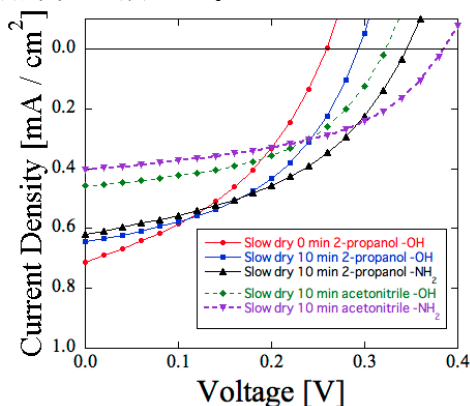


Fig. 4 全作製条件における J-Vカーブ

## 【今後の方針】

ここまで  $C_{60}$  単粒子薄膜を活性層とする逆型有機薄膜太陽電池の作製及び光電変換効率改善に成功した。しかし、本構造では  $J_{SC}$  が低く、光電変換効率が低かった。そこで  $C_{60}$  ナノ結晶を活性層に用いず、バルクヘテロ層からの電子輸送における直接経路とした新規構造の作製を目指す。同時に、シランカップリング処理を応用した  $C_{60}$  の自己組織化単分子膜を用いた構造と対比させ、光電変換効率の更なる向上と新規構造の提案に全力を尽くす考えである。

## 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 6 件)

1. Akito Masuhara, Toshimitsu Sato “Fabrication of core ( $C_{60}$ )-shell(P3HT)-type hybridized nanocrystals for organic photovoltaic solar cells” *Molecular Crystals & Liquid Crystals* **580** 47-51 (2013). 査読有り。
2. Zhenquan Tan, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, Hidetoshi Oikawa “Thermal-induced shape transformation of solvated  $C_{60}$  microcrystals” *CARBON* **64** 370–376 (2013). 査読有り。
3. Zhenquan Tan, Akito Masuhara, Satoshi Ohara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa “Facile deposition of gold nanoparticles on  $C_{60}$  microcrystals with unique shapes” *Journal of Nanoparticle Research* **15**:2029 (2013). 査読有り。
4. 佐藤駿実, 志藤慶治, 増原陽人 “多様な形態と変換可能なフラーレン微結晶の作製” *色材協会誌 (J.Jpn. Soc. Colour Mater)* **87** [12] 425-429 (2014). 査読有り。
5. Keiji Shito, Naoko Ito, and Akito Masuhara “Investigation of  $C_{60}$  nanocrystallization processes in reprecipitation method when using poor compatibility solvents” *Japanese Journal of Applied Physics* **54** 06FK05 (2015). 査読有り。

〔学会発表〕(計 15 件)

1. 伊藤直子, 志藤慶治, 増原陽人 “再沈法における (S)-(-)-1-phenylethylamine による  $C_{60}$  ナノ結晶成長抑制効果の解明” 第 63 回応用物理学会春期学術講演会, 東京工業大学(大岡山キャンパス), 2016.03.19-22 (03.20 発表)
2. 伊藤直子, 志藤慶治, 増原陽人 “S-(-)-1-phenylethylamine による  $C_{60}$

- ナノ結晶成長抑制効果の解明”第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, 船堀タワーホール, 2015.10.13-2015.10.15 (10.13 発表)
3. 伊藤直子, 志藤慶治, 増原陽人 “再沈法における貧溶媒選択が C<sub>60</sub> ナノ結晶形成に及ぼす影響の解明” 第62回応用物理学会春期学術講演会, 東海大学(湘南キャンパス), 2015.03.11-14 (03.11 発表)
  4. 増原陽人 “有機デバイスを指向した有機半導体ナノ結晶の作製と薄膜化”(招待) 超分子創製化学セミナー(第52回)立命館大学(2014.11.25)
  5. 小坏泰輝, 佐藤駿実, 増原陽人 “有機半導体ナノ結晶薄膜への Solvent Annealing による影響” 化学系学協会東北大会, 山形大学 工学部 米沢キャンパス, 2014.09.20-21
  6. 伊藤直子, 志藤慶治, 増原陽人 “再沈法における溶媒物性よるフラーレン結晶のサイズ制御” 化学系学協会東北大会, 山形大学 工学部 米沢キャンパス, 2014.09.20-21 (9.21 発表)
  7. 松川拓, 松井淳, 増原陽人 “液-液界面集積法による C<sub>60</sub> 単粒子薄膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池の作製と評価” 化学系学協会東北大会, 山形大学 体育館, 2014.09.20-21
  8. 志藤慶治, 伊藤直子, 増原陽人 “再沈法における C<sub>60</sub> ナノ結晶サイズ制御因子の解明” 日本化学会第94春期年会, 名古屋大学(東山キャンパス), 2014.03.27-30, (1C5-08)
  9. 佐藤駿実, 増原陽人 “有機半導体ナノ結晶の作製・薄膜化手法の確立とデバイス展開” 第94回日本化学会春期年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014.03.27-30, 1C7-30
  10. 増原陽人 “有機ナノ結晶のこれまでと応用展開”(招待) 日立化成-山形大学 包括共同研究討論会 研究トピック紹介、日立化成本社(丸の内): グラントウキョウサウスタワー7階(2014.03.26)
  11. 松川拓, 松井淳, 増原陽人 “液-液界面集積法を利用した高密度の C<sub>60</sub> ナノ結晶の単粒子薄膜作製” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014.03.17-20.
  12. 志藤慶治, 伊藤直子, 増原陽人 “再沈法における C<sub>60</sub> ナノ結晶サイズ制御因子の解明” 第61回 応用物理学会春期学術講演会, 青山学院大学(相模原キャンパス), 2014.03.17-20, (19p-E5-8)
  13. 増原陽人 “有機ナノ結晶のこれまでと応用展開”(招待) 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会、東京理科大学 PORTA 神楽坂7F(2014.03.12)
  14. 佐藤駿実, 志藤慶治, 増原陽人 “有機半導体ナノ結晶の作製・薄膜化による有機

- 薄膜太陽電池の内部制御” 応用物理学会東北支部第68回学術講演会, 山形大学工学部 2013, 12, 05-06, (2013, 12, 05, 5aB09)
15. 志藤慶治, 小坏泰輝, 渡部大輝, 増原陽人 “再沈法による C<sub>60</sub> ナノ結晶サイズ制御因子の解明” 第74回 応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学(京田辺キャンパス), 2013.09.16-20, (2013.09.18, 18a-P7-3)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://masuhara.yz.yamagata-u.ac.jp/Masuhara\\_Laboratory/Welcome.html](http://masuhara.yz.yamagata-u.ac.jp/Masuhara_Laboratory/Welcome.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

増原 陽人 (MASUHARA, Akito)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 30375167