

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02789

研究課題名(和文) ナノ空間の電子機能マッピングで解き明かす三元系高分子ブレンド太陽電池の動作原理

研究課題名(英文) Operating mechanism of ternary blend polymer solar cells studied by nanoscale mapping of photovoltaic functions

研究代表者

辨天 宏明 (Benten, Hiroaki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：60422995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では共役高分子の三成分ブレンド膜を発電層に用いる三元系高分子ブレンド太陽電池の動作機構の解明に取り組んだ。この目的を達成するため、光照射型電流計測原子間力顕微鏡(PC-AFM)の計測系を立ち上げ、発電層での光電変換特性をナノメートルスケールで計測した。マクロスケールでの素子性能とナノスケールでの電子機能特性の評価を進めた結果、光電流や光起電力、曲線因子といった素子性能が決定される機構についての知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役高分子のブレンド膜を発電層に用いる高分子薄膜太陽電池は、印刷技術を使って低コストかつ低環境負荷で高速大量生産が可能な太陽電池として期待されている。一方、高分子がナノメートルスケールで相分離した発電層の構造が複雑で動作原理が明確でないなどの理由からエネルギー変換効率向上に向けた指針を立てられずにきた。本研究ではPC-AFMを用いる独自の手法を使って発電層の局所電変換特性を評価することで発電層の構造と素子特性とのつながりを理解できるようになり、性能向上に向けた指針を提示できるようになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied the operating mechanism of polymer solar cells that use a three-component blend film of conjugated polymers. To this end, first, we set up a photoconductive atomic force microscope (PC-AFM) measurement system. Next, we measured photovoltaic properties of the device on a nanometer scale. We have discussed the correlation between the macro-scale device performance and the nano-scale photovoltaic properties by PC-AFM. Consequently, we have obtained the knowledge of the structure-function relationships that determine device performance, such as photocurrent, photovoltage, and fill factor.

研究分野：電子機能性高分子材料

キーワード：有機薄膜太陽電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

共役高分子は光吸収、発光、電荷輸送能を有する有機半導体でありこれら半導体特性と高分子本来の優れた成膜性を活かして創る、薄く・軽く・柔らかな電子機能性材料の応用研究が進んでいる。なかでも電子ドナー性(D)と電子アクセプタ性(A)共役高分子のブレンド膜を光電変換材料(発電層)に用いる高分子ブレンド太陽電池は、印刷技術をベースに高速・大量、低環境負荷、低コストでの生産が可能であるため、エネルギー変換効率(PCE)の向上による実用化が期待されている。ここ数年、D/A二元系ブレンド型素子の性能を向上させる手段として、D, D2, AまたはD, A, A2三成分ブレンド膜を発電層に用いる三元系ブレンド型素子が注目されている。いくつかの三元系素子では、PCEを決定する光電流(短絡光電流密度 $J_{sc}$ )、光起電力(開放電圧 $V_{oc}$ )、電荷輸送(曲線因子FF)の各機能において二元系を超える性能値がすでに報告されている。一方、学術的な視点からは、3種類の材料が数~数十ナノメートルスケールで相分離した発電層の構造が複雑で動作原理が明確でない等が原因となり、三元系素子のPCE向上に向けた明確な指針を立てられずにきた。

### 2. 研究の目的

三元系高分子ブレンド太陽電池の高性能化には、発電層の相分離構造が支配する局所の電子特性と機能を素子全体の特性と結びつけて理解することが不可欠である。しかし従来の測定アプローチでは、製膜条件やブレンド組成に著しく影響される発電層の局所の電子機能変化を知ることは難しかった。そこで本研究では、電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)に光照射システムを新たに融合した光照射型電流計測原子間力顕微鏡(PC-AFM)を用いて、高分子ブレンド太陽電池が示す局所電変換特性を評価する。製膜条件やブレンド組成により変化する素子特性を、発電層のナノスケールでの電子機能変化に基づいて理解することで高性能化の構造的・電子的要件を明らかにするとともに発電機構の解明を目指す。さらに、得られる知見を集積し高効率高分子ブレンド太陽電池の設計指針として提示することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究ではまずC-AFMをベースに光照射光学系を組み込んでPC-AFM測定系を構築する。次にブレンド膜の構造が明確なモデル試料を用いてPC-AFM測定をおこない、発電層の任意位置において局所の光電流-電圧( $I-V$ )曲線を測定できるようにする。さらに、試料表面を走査し光電流など諸機能の膜内分布を評価できるようにする。モデル試料を用いながら最適な測定環境や測定条件にかかわる基本情報を得た後に、D/A二元系ブレンド型素子に対してPC-AFM測定をおこない特性解析を進める。さらに、三元系ブレンド型素子に対してPC-AFM測定をおこない、 $J_{sc}$ 、FF、 $V_{oc}$ が決定される機構をナノスケールでの特性変化に基づいて議論する。また、研究分担者と協力してX線散乱測定から薄膜構造解析をおこない、ブレンド膜の相分離構造やD, A材料の結晶性等の詳細情報を補完しながら機能発現の機構解明を進める。

### 4. 研究成果

#### (1) 透明カソード電極の設計と局所電子輸送特性の評価

PC-AFM測定系を用いる太陽電池特性の評価には、大気中で安定に使用可能でありかつ、太陽光を透過する透明カソード電極(電子注入電極)が必要になる。この要求条件を満足する電極としてZnO/PEI電極を作製し膜厚等の最適化を進めた。太陽電池の発電層に用いる候補となる種々のA材料をZnO/PEI電極上に製膜してC-AFM測定をおこない、電子注入が可能であることを示した。さらに、これらA材料の膜を流れる電子電流を計測しその膜内分布を可視化することで、膜内の微細構造が支配する局所の電子輸送特性を明らかにすることに初めて成功した。

#### (2) PC-AFM測定系の構築

C-AFMをベースに光照射光学系を組み込んでPC-AFM測定系を構築した。測定試料への光照射にはいくつかの方法があるが、本研究ではAFM探針によって試料への照射光が遮られたり、探針背面で反射した照射光が変位検出用フォトダイオードへ入ったりするなどの問題を避けるため、対物レンズを通して試料下面から光を照射する方法を採用した(図1)。また、実際の太陽電池とPC-

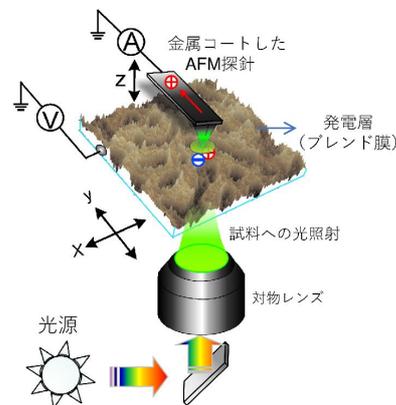


図1. PC-AFMの概略図

AFM 測定試料の素子構造を同じにするため、ZnO/PEI 透明カソード電極上に発電層を製膜した素子を作製し、Au をコートした探針をアノード電極に用いて測定を行えるようにした。まずモデル試料を発電層に用いて表面形態像を取得し、次に像内の任意位置において局所の光  $I-V$  曲線の評価した。光  $I-V$  曲線は測定点ごとに異なっており、探針直下のブレンド膜構造の違いを反映していると考えられる結果を得ることができた。最適な測定環境や測定条件にかかわる基本情報を蓄積し、発電層のナノスケール構造と局所  $I-V$  特性、光電流等の膜内分布を同時に評価できるようにした。

### (3) 二元系ブレンド型素子でのナノスケール発電特性の評価

PC-AFM 測定系を用いて D/A 二元系ブレンド型素子でのナノスケール発電特性の評価を進めた。ここでは発電層の製膜に用いる溶媒のわずかな違いが太陽電池性能の向上につながる機構を明らかにした。製膜溶媒の異なる 2 種類の素子 a, b を作製し、疑似太陽光照射下でマクロスケールでの光電流密度-電圧 (光  $J-V$ ) 特性を評価した (図 2)。次に同一の素子に対して PC-AFM 測定を行い、発電層の表面形態像とナノスケールでの光電流特性を評価した (図 3)。素子 b では  $J_{sc}$  が素子 a の 2.5 倍に増加している。表面形態像からはマクロスケールでの太陽電池特性の変化 ( $J_{sc}$  の増加) を説明できない。一方で、光電流分布像では発電層の光電流生成能力の向上を明確に捉えることができた。そこで PC-AFM 測定から得られるナノメートルでの局所機能変化と視斜角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定の結果をもとに解析を進めた。その結果、素子 b では素子 a には観測されない高光電流領域が表面の凹領域を中心に生成していること、高光電流領域の形成には D の電荷輸送ネットワーク内の結晶性向上が関連付けられることがわかった。また、素子 b 内には素子 a と同程度の低い光電流を流す領域が未だ 40% 存在していることがわかった。ここから、製膜溶媒等の最適化を進めて高光電流領域を発電層内全体に広げることさらなる性能向上が可能であることを示した。

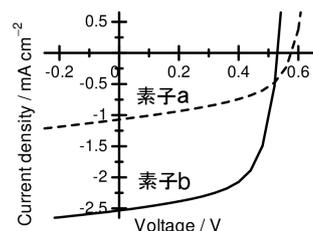


図 2. 素子 a (破線) と素子 b (実線) のマクロスケールでの光  $J-V$  特性

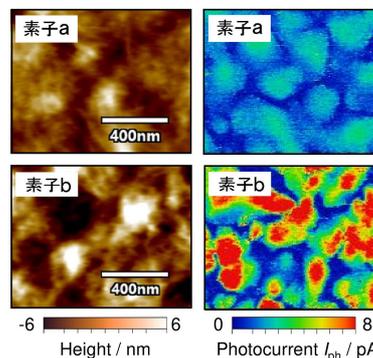


図 3. 素子 a と b の表面形態像 (左) と光電流分布像 (右)

### (4) 三元系ブレンド型素子の設計とナノスケール発電特性の評価

共役高分子が有する半導体特性を評価しながら D, A 材料のスクリーニングを行い、ブレンド比によって  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF の全てが変化する D, D2, A または, D, A, A2 の三元系素子を作製した。三元系素子における光電変換機能の発現機構を調べるため、ブレンド比を系統的に変えながら作製した三元系素子に対して PC-AFM 測定をおこなった。表面形態像と光電流分布像からは三元系素子特有の新たな相分離構造の形成や特徴的な局所機能の変化は確認できなかった。一方、発電層を流れる局所光電流の変化はマクロスケールでの  $J_{sc}$  の変化と対応しており、素子性能の変化をナノスケールで捉えていることを示すことができた。そこで波長可変光源を導入し、PC-AFM の空間分解能とブレンドに用いる三成分の光吸収波長の違いを利用することで、三成分のうちの特成分に対して、発電層内でのブレンド状態や光電変換特性を議論することを可能にした。その結果、ブレンド比率に応じて変化する三元系素子の機能支配因子や機能発現機構を議論することが可能になった。

### (5) 今後の展望

本研究では高分子ブレンド太陽電池の発電層での局所光電流分布など、光電変換機能をナノスケールで評価できるようになった。その結果、二元系、三元系高分子ブレンド太陽電池での性能の変化が発電層内の“どこで” “どのように” 起きているのかを可視化し機能発現の機構を議論することができるようになった。一方で、機能発現に関連したダイナミカルな情報を知ることができていない。本研究をベースにしながら、電荷輸送等の局所ダイナミクス特性の知見を新たに加えることで、より多角的に動作原理を探究することが可能になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuji Yamagata, Hiroaki Benten, Toshiki Kawanishi, and Masakazu Nakamura	4. 巻 4
2. 論文標題 Nanoscale Observation of the Influence of Solvent Additives on All-Polymer Blend Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 169-178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c01173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Anjar Taufik Hidayat, Hiroaki Benten,* Toshiki Kawanishi, Noboru Ohta, Azusa Muraoka, and Masakazu Nakamura	4. 巻 125
2. 論文標題 Electron Transport in Thin Films of Polymer and Small-Molecule Acceptors Visualized by Conductive Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 13741-13748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03837	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Anjar Taufik Hidayat, Hiroaki Benten, Noboru Ohta, Yunju Na, Azusa Muraoka, Hirotaka Kojima, Min-Cherl Jung, and Masakazu Nakamura	4. 巻 53
2. 論文標題 Enhancement of Short-Range Ordering of Low-Bandgap Donor-Acceptor Conjugated Polymer in Polymer/Polymer Blend Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6630-6639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00623	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 辨天宏明	4. 巻 68
2. 論文標題 電流計測原子間力顕微鏡による高分子薄膜太陽電池材料の電子物性評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 652-653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計25件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Chitlada MANI-LATA, Toshiki KAWANISHI, Yongyoon CHO, Manish PANDEY, Masakazu NAKAMURA, Hiroaki BENTEN
2. 発表標題 Nanoscale Mapping of Local Photocurrent of Ternary Blend Polymer Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辨天 宏明, 山形 侑嗣, 中村 雅一
2. 発表標題 光照射型電流計測AFMによる高分子ブレンド薄膜太陽電池のオペランド計測
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辨天 宏明, Anjar Taufik Hidayat, 川西 俊輝, 太田 昇, 村岡 梓, 中村 雅一
2. 発表標題 電流計測AFMでみる共役高分子薄膜材料のナノスケール電子輸送特性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辨天 宏明, 山形 侑嗣, 中村 雅一
2. 発表標題 光照射型電流計測AFMで明らかにする高分子ブレンド薄膜太陽電池における溶媒添加剤効果
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋尾 蓮, Yunju NA, 辨天 宏明, Manish PANDEY, 中村 雅一
2. 発表標題 Donor/Acceptor共役高分子ブレンド薄膜太陽電池における電荷再結合と曲線因子
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川西 俊輝, Anjar Taufik Hidayat, 辨天 宏明, 太田 昇, 村岡 梓, Manish Pandey, 中村 雅一
2. 発表標題 電流計測AFMで明らかにするn型ポリマー半導体薄膜の局所電荷輸送
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋尾 蓮, Yunju NA, 辨天 宏明, Manish PANDEY, 中村 雅一
2. 発表標題 高分子/高分子ブレンド薄膜太陽電池における電荷キャリアの再結合と曲線因子
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川西 俊輝, Anjar Taufik Hidayat, Manish Pandey, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 電流計測AFMで明らかにする電子Acceptor性共役高分子薄膜の局所電荷輸送特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辨天 宏明, 山形 侑嗣, 中村 雅一
2. 発表標題 光照射型電流計測AFMで明らかにする全高分子ブレンド薄膜太陽電池における溶媒添加剤の役割
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辨天 宏明, 山形 侑嗣, Hidayat Anjar Taufik, 中村 雅一
2. 発表標題 光照射型電流計測AFMでみるDonor/Acceptor共役高分子相分離薄膜の光電流生成
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山形 侑嗣, Anjar Taufik Hidayat, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 光照射型電流計測AFM で明らかにする全高分子ブレンド薄膜太陽電池の光電流生成
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 諒, 久保田 翔太, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 全高分子ブレンド薄膜太陽電池における厚膜化達成要件
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山形 侑嗣, Anjar Taufik Hidayat, 小島 広孝, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 照射型電流計測AFMで明らかにする高分子/高分子ブレンド薄膜太陽電池の局所光電変換特性
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辨天 宏明, Anjar Taufik Hidayat, 小島 広孝, 鄭 敏喆, 中村 雅一
2. 発表標題 電流計測AFMで明らかにするn型共役高分子薄膜の局所電子輸送特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Na Yunju, Anjar Taufik Hidayat, 太田 昇, 小島 広孝, 鄭 敏喆, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 共役高分子ブレンド薄膜における高分子鎖の構造秩序化
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山形 侑嗣, Anjar Taufik Hidayat, 小島 広孝, Jung Min-Cherl, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 照射型電流計測AFMで明らかにする高分子薄膜太陽電池の局所光電変換機能
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 諒, 久保田 翔太, 小島 広孝, Jung Min-Cherl, 中村 雅一, 辨天 宏明
2. 発表標題 高分子ブレンド薄膜太陽電池における電荷再結合と曲線因子
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki. Benten
2. 発表標題 Nanoscale Morphology for Charge Transport of Conjugated Polymer Blend Films Studied by Conductive Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 nanoGe Fall Meeting19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辨天宏明
2. 発表標題 電流計測原子間力顕微鏡でみるDonor/Acceptor共役高分子ブレンド薄膜の電荷輸送特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辨天宏明, Anjar Taufik Hidayat, 太田 昇, 小島 広孝, 鄭 敏喆, 中村 雅一
2. 発表標題 高分子/高分子ブレンド薄膜における共役高分子鎖の高度秩序化
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田翔太、鈴木隼也、小島広孝、Min-Cherl JUNG、辨天宏明、中村雅一
2. 発表標題 インピーダンス分光法で明らかにする高分子/高分子ブレンド薄膜太陽電池のFF制限要因
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辨天宏明、久保田翔太、鈴木隼也、小島広孝、鄭敏喆、中村雅一
2. 発表標題 インピーダンス分光法で明らかにするDonor/Acceptor高分子ブレンド薄膜太陽電池の電荷再結合
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田翔太、鈴木隼也、小島広孝、Min-Cherl JUNG、辨天宏明、中村雅一
2. 発表標題 インピーダンス分光法で明らかにする高分子薄膜太陽電池の電荷再結合
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Anjar Taufik Hidayat, Hiroaki Bente, Hirotaka Kojima, Min-Cherl Jung, Masakazu Nakamura
2. 発表標題 Enhanced Aggregation of Low-Bandgap Polymer in Polymer/Polymer Blend Films
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki. Benten
2. 発表標題 Morphological Features of Donor/Acceptor Interface in All-Polymer Blend Solar Cells Visualized by Conductive Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 14th International Symposium on Functional -Electron Systems: F -14 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="https://mswebs.naist.jp/LABs/greendevic/">https://mswebs.naist.jp/LABs/greendevic/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小川 紘樹 (Ogawa Hiroki) (00535180)	京都大学・化学研究所・准教授  (14301)	
研究分担者	中村 雅一 (Nakamura Masakazu) (80332568)	奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授  (14603)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------