

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 12日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009年度～2011年度

課題番号：21750188

研究課題名（和文）液晶相を利用したナノ構造の作製と有機薄膜太陽電池への応用

研究課題名（英文）Fabrication of nano-structure using liquid crystal phase and its application to organic solar cells

研究代表者

飯野 裕明（IINO HIROAKI）

東京工業大学・像情報工学研究所・助教

研究者番号：50432000

研究成果の概要（和文）：液晶相を利用したナノ構造の作製とその有機薄膜太陽電池への応用を試みた。N型にフルーレン誘導体およびP型に液晶材料を用いたところ、非液晶材料であるフルーレン誘導体が数%を超える混合濃度になると低次の液晶相を発現する液晶材料では液晶相が発現しなくなった。一方で、固体に近い高次の液晶相においては高濃度においても液晶相と思われる相が発現し、ナノ構造の形成には高次の液晶相が有効的に働くことが明らかになった。さらに、高次の液晶相を発現する材料開発、およびその電荷輸送特性の評価、デバイス作製のための均一薄膜作製の検討も行った。

研究成果の概要（英文）：I have tried to investigate the fabrication of P-N- nano-structure and its application to organic thin film solar cells. I chose the fullerene derivative and liquid crystalline materials as N-type and P-type semiconductors, respectively. In the materials having lower ordered liquid crystal phases, the liquid crystal phase disappeared in low-concentration mixture with fullerene derivative (less than several %). On the other hand, in the material having highly ordered liquid crystal phase, mesophase appeared in spite of high-concentration mixture with fullerene. This fact indicates that the highly ordered liquid crystal is very effective for fabrication of nano-structure using liquid crystal phase. I also developed liquid crystalline materials having highly ordered liquid crystal phase and measured their carrier transport properties, and developed fabrication of very uniform thin film using liquid crystal phases.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：太陽電池、ナノ材料、電気・電子材料、液晶相、バルクヘテロ接合

1. 研究開始当初の背景

バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池

は酸化チタンを使った色素増感型太陽電池
や真空プロセスを使った有機薄膜太陽電池

と違い、簡易な溶液プロセスで低温、高速の製膜性が得られるため、低コストで実用的な太陽電池になるものと期待されている。このデバイスは薄膜内(バルク)にP型とN型材料の(以後『PN』と略す)接合(ヘテロ接合)ができることで、キャリアの生成効率を上げている。フラーレン誘導体の量が多い(重量比で75%)ことで、フラーレン誘導体の形成する電子の輸送パスと、共役高分子が形成する正孔の輸送パスが陰極と陽極にそれぞれつながることで、PN接合の界面で生まれた電荷(正孔、電子)を電極まで輸送し、高いエネルギー変換効率(3%)の薄膜太陽電池が実現できている。

太陽電池デバイスは光を吸収しPN接合部で電荷(正孔、電子)を生成しP型、N型半導体を通じて正孔および電子を電極まで運ぶことが重要である。バルクヘテロ接合の太陽電池はバルク内にPN接合構造を多数作ることが重要で、その多数のPN接合部によりキャリア生成効率が飛躍的に向上している(図1)。

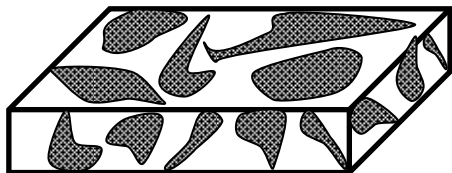


Fig.1 通常のバルクヘテロ接合構造

バルク全体に光を吸収し励起状態が死滅する前にPN接合部で電子と正孔に分離させることが重要で、励起状態が拡散できる10-20nm以内にPN接合部を作り、その後にP型、N型の材料が別の輸送パスを縦方向に作ることがバルクヘテロ接合型の理想的な構造と考えられる(図2)。

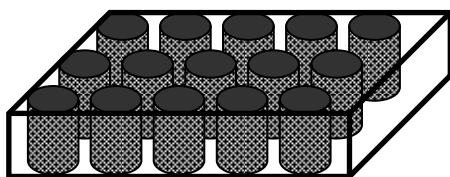


Fig.2 理想的なバルクヘテロ接合構造

2. 研究の目的

本研究は、上記の理想的なバルクヘテロ構造を液晶物質の自己凝集性を利用することで作製し、その太陽電池応用を目標として研究を行った。

これまで液晶相では正孔、電子の移動度が $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上と(Iinoら Appl. Phys. Lett. 87, 132102 (2005). など)、高分子材料のようなアモルファス有機材料よりも3から4桁高い。さらには、液晶を経由した結晶薄膜で

も粒界の影響を受けずに電荷輸送が起きる(Iinoら Jpn. J. Appl. Phys. 45, L867 (2006).). この液晶材料は太陽電池で重要な低電界($10^3\text{V}/\text{cm}$)においても移動度が下がらないといった特徴を有し、低電界では移動度が大幅に減少する高分子材料(アモルファス)の置き換えを行うだけでも興味深い。

さらに、棒状の液晶分子では層構造、円盤状の液晶分子では円柱構造をとるが、異物は電荷輸送される部位(コア部)ではないアルキル鎖部に掃きだされることが知られている(Iinoら J. Phys. Chem. B 109, 22120 (2005). Phys. Rev. B 72, 193203 (2005).). 従って、有機薄膜太陽電池において液晶材料(P型)にN型となるような材料(例えばフラーレン誘導体)を混合し液晶相でのアルキル鎖への掃きだしを用いることで図2のような理想的なPN接合構造を分子(ナノ)スケールの大きさで自己組織的に実現できることが期待できる。

3. 研究の方法

本研究は、共役高分子、フラーレン誘導体の混合系が作るナノ構造の解析から、太陽電池の作製を試みた。研究途中に、高濃度での混合系においては低次の液晶相で問題となる液晶相の喪失が、高次の液晶相では起きないことが明らかになった。そこで、高次の液晶相を発現する材料の研究および、太陽電池作製において重要となる薄膜作製の研究も合わせて行った。

- (1) 混合系でのナノ構造(高分子)
- (2) 混合系でのナノ構造(フラーレン)
- (3) 高次の液晶相を示す材料の開発
- (4) 溶液プロセスによる薄膜作製

4. 研究成果

- (1) 混合系でのナノ構造(高分子)

ターチオフェン液晶(8-TTP-8)およびフェニルナフタレン液晶(8-PNP-012)に共役高分子であるポリアニリンを混合し、その相分離構造を検討した。偏光顕微鏡観察より1wt%までの混合比までは液晶相のドメインサイズは小さくなるものの、マクロなスケールでの分離構造は起きないことを確認した。一方で10wt%以上の高い混合比においては液晶相において、ポリアニリンが凝集した暗視野の部分が見られ、マクロなスケールで分離したことが確認された。

この混合構造を理解するために過渡光電流測定法(Time-Of-Flight:TOF法)を用いた電荷輸送特性および電流電圧測定(IV測定)の混合依存性を調べた。TOF法では、混合1wt%まで増加させても電荷輸送特性(移動度)に変化がなかった。これは、液晶材料のHOMO

レベルがポリアニリンの HOMO に比べて深い 8-PNP-012 においても移動度が変化していないことより正孔はポリアニリンにトラップされることなく輸送された。このことは電荷輸送のパスになる 電子共役系が凝集した ナノスケールの電荷輸送パスにポリアニリンは存在していないことを示している。さらには IV 測定より多量の電荷を有しているポリアニリンから 8-TTP-8 へ電荷を渡している (ドーピングしている) と考えられる電流値の大幅な増加が得られており、ポリアニリンはアルキル鎖の凝集した部分へ掃きだされたことが示唆された。このことは炭化水素系の希釈実験の結果と同様であり液晶材料がナノ構造を作製するのに適していることが示唆された。

(2) 混合系でのナノ構造 (フラーレン)

薄膜太陽電池への応用には、キャリア生成を高めるために P 型・N 型の半導体によるナノ構造の作製が必要となる。そこで液晶材料よりも LUMO レベルが低いフラーレン、その中でもアルキル鎖を有している液晶材料との混合が行いやすいフラーレン誘導体 (PCBM) を用い、その液晶相の発現と電荷輸送特性およびキャリア生成効率を検討した。棒状の液晶材料としてはターチオフェン液晶 (8-TTP-8)、円盤状の液晶材料としてはトリフェニレン液晶 (HHTT) を用いた。

棒状の液晶材料 8-TTP-8 ではポリアニリンの混合系と同様に、1mol% までの低濃度の混合状態では、マクロな分離構造が見られないものの、5mol% もの高濃度の混合状態になると低次の液晶相では液晶相が喪失した。一方で、高次の液晶相では高濃度の混合状態でも高次の液晶相が発現しやすく、高次の液晶相を利用することがナノ構造を形成する上で重要であることが明らかになった。また、円盤状の液晶材料 HHTT でも、低次の液晶相は高濃度の混合系で液晶相が喪失してしまっただが、高次の液晶相である Helical 相においては高濃度まで液晶相を発現することが明らかになった。このように結晶相に近い高次の液晶相を用いることで、液晶相の喪失を防ぎ高濃度までナノ分離構造を作製できるものと期待できる。

8-TTP-8 と 0.1mol%PCBM 混合系の TOF 測定より、負電荷のキャリア生成効率(電界強度 $1 \times 10^5 \text{V/cm}$ 、波長 337nm)を調べたところ PCBM 混合前に対して、低次の液晶相で 20 倍、高次の液晶相で 50 倍に増加した。HHTT と 0.1mol%PCBM 混合系では正電荷のキャリア生成効率は高次の液晶相で 40 倍に増加した。0.1mol%の混合系では量子効率は 1~2%と小さく、更に PCBM の量を高濃度にするだけでキャリアの生成効率が更に改善されるものと期待される。

(3) 高次の液晶相を示す材料の開発

これまでの研究結果で固体に近い高次の液晶相を発現する液晶材料が高濃度の混合状態でも液晶相を維持し目的のナノ構造を誘起するのに有効に働くことが明らかになった。そこで、この高次の液晶相を発現する材料を合成し、その電荷輸送特性を調べた。ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) にチオフェンとアルキル鎖のついた分子である 8-TP-BTBT においては、高次の液晶相である SmE 相を示し、その電荷輸送特性を TOF 法で測定したところ、正孔、電子共に明確なトランジットが現れ、移動度は $0.2 \text{cm}^2/\text{Vs}$ に達することが明らかになった。

(4) 溶液プロセスによる薄膜作製

溶液プロセスで薄膜太陽電池を作製する際に、均一な薄膜を作製することが求められる。本研究のように、低分子の液晶材料で室温では結晶の材料を利用する際には、溶液プロセスで薄膜作製を行う際に、基板上で溶媒が揮発する際に必ず再結晶化が起きてしまい、均一な薄膜が作製するのが根本的に難しい。そこで、低分子の液晶材料でも均一な薄膜が作製できるように、加熱を行った環境下でのスピコート法により、均一な液晶薄膜を前駆体とした均一な薄膜の作製法を確立した。この薄膜作製法で作製した薄膜は、分子レベルで均一な薄膜で、顕微鏡観察や AFM 観察より μm から mm までのスケールで均一な薄膜になっていることが明らかになった。この薄膜の電荷輸送特性を調べるために、薄膜トランジスタの特性より移動度を求めたところ、ターチオフェン液晶 8-TTP-8 では $0.1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、BTBT 液晶では $3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示し、半導体材料として優れていることが明らかになった。従って、本製膜法が薄膜太陽電池を作製する上でも有効であることが明らかになった。

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 11 件)

(1) Hiroaki Iino, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, "Improved thermal stability in organic FET fabricated with a soluble BTBT derivative" J. Non Cryst. Solid., In Press (2012). 査読有

(2) Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films" Adv. Mater., **23**, 1748-1751

(2011). 査読有

(3) Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Liquid crystalline thin films as a precursor for polycrystalline thin films aimed at field effect transistors" J. Appl. Phys., **109**, 0745505 (2011). 査読有

(4) Kyohei Nakano, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, "Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives" Appl. Phys. Lett., **98**, 103302 (2011). 査読有

(5) Kyohei Nakano, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Yukiko Takayashiki, Jun-ichi Hanna, "Charge Injection Enhanced by Guest Material in Molecularly Doped Liquid Crystalline Thin Films" Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 011701 (2011). 査読有

(6) Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Liquid Crystalline Materials for Organic Polycrystalline Field Effect Transistors" Mol. Cryst. Liq. Cryst. **542**, 237-243 (2011). 査読有

(7) Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Polycrystalline Organic TFT Fabricated by Solution Process Using Liquid Crystalline Material" Mol. Cryst. Liq. Cryst. **510**, 259-267 (2009). 査読有

(8) Keiji Tokunaga, Yukiko Takayashiki, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, "Electronic conduction in nematic phase of small molecules" Phys. Rev. B, **79**, 033201 (2009). 査読有

(9) Keiji Tokunaga, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, "Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives" Mol. Cryst. Liq. Cryst. **510**, 241-249 (2009). 査読有

(10) Keiji Tokunaga, Yukiko Takayashiki, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, "One-Dimensional to Three-Dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystalline Mesophases" Mol. Cryst. Liq. Cryst., **510**, 250-258 (2009). 査読有

(11) 飯野裕明, 半那純一 "カラムナー相における電荷輸送" 液晶, **13**, 133-143 (2009). 査読有

[学会発表](計 35 件)

(1) 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 半那純一, "高次 Sm 液晶相を活用した可溶性 FET 材料の耐熱性の改善" 日本化学会第 92 回春季年会, 2012.3.27, 慶應大学, 神奈川県

(2) Kyohei Nakano, Hiroaki Iino, Yukiko Takayashiki, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna "Improved Efficiency and Molecular Orientation in Thermally Annealed Bulk Hetero-junction Solar Cells with Smectic Liquid Crystalline Material" 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 2012.2.22, 蔵前会館, 東京

(3) Hiroaki Iino, Takeo Kobori, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna "Availability of liquid crystallinity in solution processing for polycrystalline thin films and their application to organic transistor" 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 2012.2.21, 蔵前会館, 東京

(4) Kyohei Nakano, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna "Controlled Molecular Orientation in Organic Solar Cells" MRS Fall Meeting 2011, 2011.11.28, Boston, USA

(5) 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一 "高次の液晶相を発現する BTBT 誘導体の多結晶材料としての有用性" 2011 年日本液晶学会討論会, 2011.9.13, 東京都市大学, 東京

(6) 中野恭兵, 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一 "液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価" 2011 年日本液晶学会討論会, 2011.9.13, 東京都市大学, 東京

(7) 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一 "高次液晶相を有する BTBT 誘導体を用いた多結晶薄膜の作製と FET 応用" 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.9.1, 山形大学, 山形

(8) 中野恭兵, 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一 "液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価" 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.9.1, 山形大学, 山形

(9) 飯野裕明, "液晶性有機半導体を用いた

多結晶薄膜の作製とトランジスタへの応用” 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 (招待講演), 2011.6.25, 神戸大学, 兵庫

(10) Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, “Liquid Crystallinity in Organic Field effect transistor materials” SPIE Photonic West 2011(招待講演), 2011.1.25, San Francisco, USA

(11) 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, “ミクロ相分離構造を用いた液晶性有機半導体へのチャージドーピングとそれを用いた FET のコンタクト改善” 2010 年日本液晶学会討論会, 2010.9.8, 九州大学, 福岡

(12) 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, “BTBT 系液晶性有機半導体の電荷輸送特性” 日本化学会第 90 回春季年会, 2010.3.28, 近畿大学、大阪

(13) 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, “液晶相におけるミクロ相分離を利用した液晶性有機半導体へのチャージドーピング” 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.8, 富山大学、富山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯野 裕明 (HIROAKI IINO)

東京工業大学・像情報工学研究所・助教

研究者番号：5 0 4 3 2 0 0 0