

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750177

研究課題名(和文) 溶媒和結晶を用いた有機薄膜太陽電池におけるアニーリング効果

研究課題名(英文) Thermal annealing effect of organic solar cells using organofullerene/solvent co-crystals

研究代表者

田中 秀幸 (TANAKA, HIDEYUKI)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：10585821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：フラーレン溶媒和結晶を用いて有機太陽電池における熱アニール効果を分子レベルで明らかにした。温度によって系統的に構造変化する溶媒和結晶を用いて、移動度と太陽電池特性の相関を調べたところ、加熱によって溶媒和結晶相からアモルファス相、そして結晶相へと変化する際の電子移動度は太陽電池特性とは無関係であり、寧ろ、低い電子移動度を示すアモルファス相が有利であることがわかった。これまで、電子移動度が太陽電池特性の律速となると考えられてきたが、実際には、構造緩和で実現できるドナーアクセプター界面における分子的な密着性が太陽電池特性を向上する上で重要な因子となる事を示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：We examined a thermal annealing effect of organic solar cells by using organo/solvent co-crystals. Electron mobility of the co-crystal of fullerene was decreased by the phase transition to amorphous mesophase under the heating, and it was then, increased by the thermal crystallization at the high temperature annealing. The changes of the electron mobility, however, did not correlated with the photovoltaic performance. Rather, performance was maximized when the mobility was minimized at the amorphous mesophase. The result suggesting that the molecular level contact at interface between the donor and acceptor become a crucial factor for the solar cells.

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：有機太陽電池 フラーレン 溶媒和 自己組織化 有機半導体 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池におけるアニール処理はエネルギー変換効率を向上する上で非常に重要なプロセス因子である。加熱アニールまたは溶媒蒸気アニール処理によるモルフォロジー変化や結晶性の向上が性能向上の要因と考えられているが、一般に使われるポリマー系太陽電池では、モルフォロジーの変化に由来するナノ相分離構造の変化が律速となるため、分子本来の性質に由来するアニール効果は議論されてこなかった。このような背景の中、我々は、安定なナノ相分離構造を提供する低分子系太陽電池を開発しており、この系をプラットフォームとする事で熱アニール効果を分子レベルで検証できると考えた。

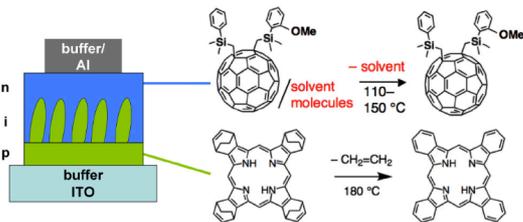


図1. 塗布型低分子材料を用いた有機薄膜太陽電池

2. 研究の目的

本研究では、温度によって相変化を制御できる溶媒和結晶を独自に開発し、低分子系太陽電池に組み込む事で、有機薄膜太陽電池におけるアニール効果を分子レベルで明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 溶媒和結晶の基礎物性解析評価およびキャリア移動度の評価

平成24年度は、種々の溶媒分子と共結晶を形成することが既に分かっている PCBM およびシリルメチルフラレン誘導体を出発化合物として選び、溶媒和結晶の粉末サンプルを用いた示差走査熱量(DSC)測定と温度可変 X 線解析 (VT-XRD) を行った。また、デバイス応用を視野に入れ、塗布プロセスで溶媒和結晶薄膜を成膜し、溶媒和結晶の基礎物性解析と並行して空間電荷制限電流 (SCLC) 法によるキャリア移動度の評価を行った。この測定から得られるキャリア移動度は太陽電池素子と同様に、基板法線方向の電荷輸送特性を反映するから、光電変換性能に直結する電子物性として扱うことができるから、溶媒和結晶の相転移と電子移動度の関係を提示することができる。

(2) 溶媒和結晶を用いた有機太陽電池におけるアニール効果

平成25年度は、溶媒和結晶を pin 接合型有機太陽電池に組み込み、太陽電池特性のアニール温度依存性を評価した。具体的には、あらかじめ化学的/物理的に安定な結晶性 BP カラム構造を作製し、溶媒和結晶で構成され

る n 層を製膜した後にアニール処理を施す。

4. 研究成果

シリルメチルフラレン (SIMEF) への置換基導入を検討したところ、オルト位にアニシル基を導入することで溶媒和結晶を形成できることがわかった。種々の有機溶媒を含む SIMEF-oAn 溶媒和結晶の結晶構造解析および熱物性解析から、加熱処理によって相転移が起こることを確認し、取り込まれる溶媒分子によって共結晶構造は異なり、相転移の挙動が一様でないことがわかった。SIMEF-oAn/トルエン溶媒和の温度可変粉末 X 線回折 (VT-XRD) では、低温域においては共結晶構造に由来する急峻な回折ピークを観測し、加熱温度を上げていくと 110 °C 付近で回折ピークが消失、さらに高温で加熱していくと再び回折ピークが観測される (図2)。共結晶格子からのトルエン脱離によってアモルファス中間相へ転移し、高温域では溶媒を含まない結晶相へ転移することを示している。クロロベンゼン (CB) 溶媒和においても加熱による相転移 (共結晶相-アモルファス中間相-結晶相) が確認できるが、相転移の温度はトルエン溶媒和とは異なる値を示した。また、ベンゼン溶媒和においては脱溶媒後の高温加熱で再結晶化がうまく進まず、明瞭なピークが観測されなかった。

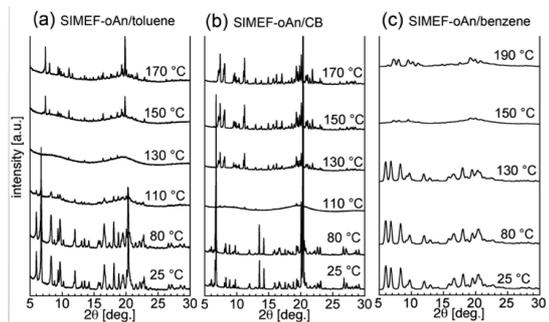


図2. SIMEF-oAn 溶媒和結晶の X 線回折

示差走査熱量測定 (DSC) による熱物性解析から、トルエン溶媒和はトルエン分子の沸点と同じ温度の 111 °C (±14 °C) に脱溶媒による第一吸熱ピークをもつことがわかった (図2 d). 一方、CB 溶媒和は沸点 (bp: 131 °C) よりも低い 102 °C (±12 °C)、ベンゼン溶媒和は沸点 (bp: 80 °C) よりも高い 131 °C (±14 °C) に脱溶媒による吸熱ピークをもつ。これらの違いは転移エンタルピーにも現れ、脱 CB では小さな転移エンタルピー (30.2 J/g at 102 °C) を示すのに対して、脱ベンゼンでは大きな転移エンタルピーを示した (44.4 J/g at 131 °C)。溶媒分子によって脱溶媒プロセスが異なることは結晶格子への束縛の違いに起因すると予想される。すなわち、沸点が溶媒分子間の引力で決まるのに対して、脱溶媒点は溶媒分子とフラレン分子間の引力およびフラレン分子間の引力で決まることから、共結晶格子における CB

分子の束縛は比較的小さく、ベンゼン分子の束縛は強いことが示唆される。また、トルエンおよび CB 溶媒和は脱溶媒後の高温加熱で再結晶化するから、223 °C 付近で融点に相当する大きな第二吸熱ピーク (30.0 J/g) を示すが、ベンゼン溶媒和は 220 °C の温度ではわずかな第二吸熱ピーク (0.5 J/g) しか示さない。脱ベンゼンによるエントロピーが大きく、共結晶状態から熔融状態に転移するためであり、この熔融相への相転移挙動は、VT-XRD (図 2 c) および薄膜構造のモルフォロジー変化 (図 3) にもあらわれている。

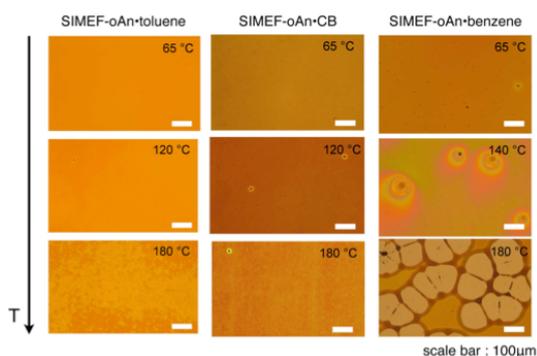


図 3. 熱アニール処理による SIMEF-oAn 溶媒和薄膜のモルフォロジー変化

溶媒和結晶を用いた電子オンリー素子 (Al/SIMEF-oAn・溶媒/LiF/Al) から空間電荷制限電流 (SCLC) モデルに基づく電子移動度を見積もり、その溶媒分子依存およびアニール温度依存特性を調べた。ここでの電子移動度は電界依存性を持つため、Pool-Frenkel 効果を考慮した SCLC モデルを用いた。トルエン、CB およびベンゼン溶媒和の共結晶相における電子移動度 (ゼロ電界移動度) は、DSC 解析から予想される結晶格子による束縛とよい相関関係を示す。フラーレン分子に強固に取り込まれるベンゼン溶媒和が最も高く ($2.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、緩やかに取り込まれる CB 溶媒和が低い移動度 ($5.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示した。それぞれの溶媒が脱離する温度 (100~140 °C) で熱アニールすると電子移動度が低下し、脱溶媒後に再結晶が誘起される温度 (180 °C) で熱アニールすると電子移動度は再び増加した (図 4)。共結晶相では溶媒和によって安定化した秩序構造を有するが、脱溶媒によって結晶構造が乱れたアモルファス中間相または熔融相ではホッピング確率の低下によって移動度が低下したことが示唆され、これらの結果は VT-XRD の結果とも一致している (図 2)。一般に、溶媒分子を含まないアモルファス薄膜 (蒸着薄膜) に溶媒アニール処理を施すと、結晶性または配向性が向上しキャリア移動度が増加することがあるが、溶媒アニールによる溶媒包括と加熱処理による脱溶媒は可逆反応であるから、ここでの脱溶媒による移動度低下は、溶媒和による安定化が溶媒アニール処理の

本質的な効果の一つであることを意味している。

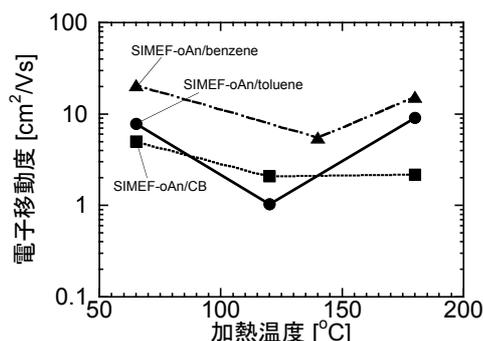


図 4. SIMEF-oAn 溶媒和結晶 (●: トルエン溶媒和, ■: CB 溶媒和, ▲: ベンゼン溶媒和) のゼロ電界電子移動度とアニール温度依存特性

BP 薄膜を製膜した ITO/PEDOT:PS 基板上に、BP:SIMEF-oAn のドナー:アクセプター相互貫入構造 (ナノカラム構造) を形成し (図 1)、その上に、SIMEF-oAn 溶液 (トルエン、CB、ベンゼン) をスピコートした。溶媒和結晶の相転移を誘起する温度で熱アニール処理を施し、バッファ層および Al 電極を蒸着することで OPV 素子を得た。それぞれの SIMEF-oAn 溶液を用いた素子の光電変換パラメーターの温度依存特性を図 5 に示す。

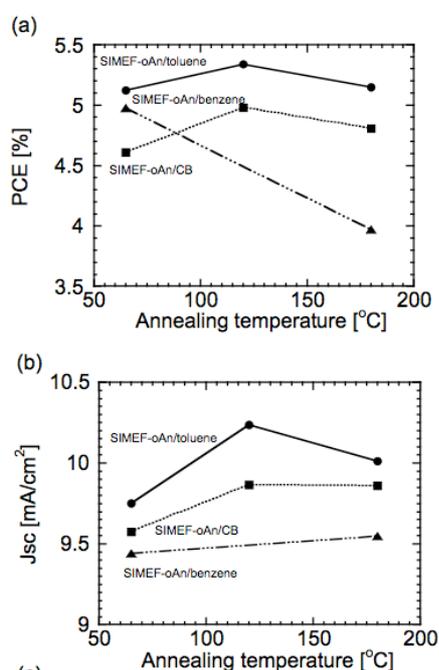


図 5. 溶媒和結晶を用いた OPV 素子特性のアニール温度依存 (●: トルエン溶媒和, ■: CB 溶媒和, ▲: ベンゼン溶媒和)

SCLC 素子では共結晶相または結晶相において高い移動度が得られたことから (図 4)、OPV における短絡電流密度 (J_{sc}) および PCE の値も同じ傾向を示すと予想したが、逆の傾向を示し、アモルファス中間相を示す温度で

最も高い性能が得られた (図 5). 特に, 120 °C で加熱したトルエン溶媒和の素子が高い性能を有し, 10.2 mA/cm² の J_{sc} および 5.3% の PCE を示した. この結果は, フラーレン誘導体の電子移動度が律速でないことを示している. J_{sc} を決める主な因子は光吸収効率, 励起子解離効率, 電荷分離効率, 電荷輸送効率, 電荷取出し効率であり, アモルファス中間相では電荷輸送特性は低下するが, 規則構造の無秩序化によってドナー性 BP との界面が改善され, ドナー/アクセプター接触面積が増加することで自由キャリア生成効率が向上したと考えられる.

CB およびベンゼン溶媒を用いた素子でも同様の J_{sc} 変化が見られたが, FF のアニール温度依存特性は溶媒によって大きく異なった. トルエンでは熱アニールによって変化せず, CB では徐々に増加, ベンゼンでは大きく低下する. これらの素子においては十分な電子輸送特性が保持されていることから, フラーレンの電子物性に由来するのではなく熱物性を反映するモルフォロジーの変化に由来すると考えられる. 脱溶媒による構造変化が影響することが示唆され, ベンゼン溶媒和における溶融相への相転移は有機/電極界面に重大な悪化をもたらすと考えられる. フラーレン溶媒和結晶の熱/溶媒アニール効果および脱溶媒プロセスを検討し, 有機薄膜太陽電池に与える影響を調べた. フラーレン溶媒和結晶は取り込む溶媒によって異なる結晶構造および熱特性を持つことから, モルフォロジーや界面構造の制御に有用であり, トルエン溶媒和を用いた素子において高い性能が得られた. 加熱による脱溶媒から得られるアモルファス中間相は, 共結晶相および結晶相よりも低い電子移動度を有するが, 有機薄膜太陽電池においてはドナー/アクセプター界面の改善に寄与できることから, 結晶相よりも高い短絡電流密度とエネルギー変換効率を与えることがわかった. 溶媒和/脱溶媒プロセスを積極的に利用することで, 結晶性制御, モルフォロジーや界面構造の制御, 高耐熱化に向けた検討が可能となり, 次世代の環境調和型デバイスに貢献できると期待する.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Yoko Abe, Hideyuki Tanaka, Yunlong Guo, Yutaka Matsuo, Eiichi Nakamura, Mobility of Long-Lived Fullerene Radical in Solid State and Nonlinear Temperature Dependence, *Journal of the American Chemical Society*. (査読あり), **136**, 3366 (2014), DOI: 10.1021/ja500340f
- ② Koji. Harano, Satoshi Okada, Shunsuke Furukawa, Hideyuki Tanaka, E. Nakamura, Formation of a Polycrystalline Film of Donor Material on PEDOT:PSS Buffer Induced by Crystal Nucleation, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (査読あり), **52**, 833 (2014), DOI: 10.1002/polb.23493
- ③ Lars Mattias Andersson, Hideyuki Tanak, Empirical evidence for identical band gaps in substituted C60 and C70 based fullerenes, *Appl. Phys. Lett.* (査読あり), **104**, 043304 (2014), DOI: 10.1063/1.4863438
- ④ Hideyuki Tanaka, Yoko Abe, Yutaka Matsuo, Junya Kawai, Iwao Soga, Yoshiharu Sato, Eiichi Nakamura, An Amorphous Mesophase Generated by Thermal Annealing for High-Performance Organic Photovoltaic Devices, *Adv. Mater* (査読あり), **24**, 3521 (2012), DOI: 10.1002/adma.201200490
- ⑤ 田中秀幸, 松尾豊, 中村栄一, 塗布型低分子薄膜を用いた有機デバイスにおける溶媒和効果, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌, 査読なし), **24**, 3521 (2012)

[学会発表] (計 4 件)

- ① Satoshi OKADA, Syunsuke FURUKAWA, Hideyuki TANAKA, Koji HARANO, Eiichi NAKAMURA, Enhanced Nucleation in Thin Films of Organic Donor Materials on PEDOT:PSS, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月, 名古屋大学 (名古屋)
- ② 田中秀幸, Yonggang Zhen, 岡田賢, 原野幸治, 松尾豊, 中村栄一: 光捕集に向けた分子アロイの創製と塗布型有機太陽電池の高効率化, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月, 同志社大学 (京都)
- ③ 田中秀幸: 自己組織化分子によるナノ構造の構築と有機デバイスへの応用, 情報科学用有機材料第 142 委員会 C 部会 (有機光エレクトロニクス) 第 55 回, 2013 年 7 月, PORUTA 神楽坂 (新宿区)
- ④ Hideyuki Tanaka, Yoshiharu Sato, Naoki Obata, Iwao Soga, Eiichi Nakamura, Solution-processable crystalline tetrabenzoporphyrin for small molecules photovoltaic cells, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012.9. The Univ. of Tokyo (Tokyo)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀幸 (TANAKA HIDEYUKI)

東京大学・理学 (系) 研究科 (研究院) ・
特任助教

研究者番号: 10585821