

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750189

研究課題名(和文)二種の鎖状分子の同時配向制御と有機薄膜太陽電池の異方的な電子物性に関する研究

研究課題名(英文)Orientation Control of Both p-type and n-type Rod-shape Molecules in Films and Anisotropic Electronic Properties of Organic Photovoltaics Based on These Films

研究代表者

溝黒 登志子(Mizokuro, Toshiko)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：90358101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)： 摩擦転写法を用いて高分子主鎖が基板に平行に配列した導電性高分子配向膜を形成し、この上にp型鎖状分子を真空蒸着すると、下層の高分子配向膜をテンプレートとし、高分子主鎖の配列方向に平行に配列した鎖状分子膜を得た。さらにn型鎖状 共役分子も蒸着すると、p型とn型分子が同時に配列したp-n接合層とp-i接合層を形成できた。こうして得た配向p-n層およびp-i層をアクティブ層として用いた有機薄膜太陽電池を形成したところ、無配向のp-n層およびp-i層からなる有機薄膜太陽電池に比べて変換効率が向上し、p型鎖状分子とn型鎖状分子の同時配向制御による異方的な電子物性に関する知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)： P-type rod-shape molecules were deposited in vacuum on conductive polymer films, in which polymer chains were oriented parallel to the substrate planes formed by the friction transfer method, resulting in the formation of the oriented rod-shape molecular films parallel to the direction of the oriented polymer chains. Then, n-type rod-shape molecules were deposited on the oriented p-type rod-shape molecules, p-n and p-i junction layers, in which both n-type and p-type rod-shape molecules were oriented parallel to the substrate planes, were fabricated. Organic photovoltaic device performance based on these oriented layers as active layers was higher than that based on non-oriented layers parallel to the substrate planes, showing that orientation control of both p-type and n-type rod-shape molecules in these layers parallel to the substrate planes leads to anisotropic electronic physical properties of these layers.

研究分野：機能材料・デバイス

 キーワード：分子配向制御 摩擦転写 導電性高分子 鎖状分子 有機薄膜太陽電池 構造解析 導電性オリゴマー
 薄膜プロセス

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、低コスト化、軽量化、大面積化やフレキシブル化が可能であるため、近年非常に注目を集めている。有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタなどの有機光-電子デバイスへの応用が期待される材料の一種に鎖状共役分子がある。鎖状共役分子はその分子面を互いに平行にスタックすることで軌道間のオーバーラップを通して、電荷移動度が向上することが知られている[1]。鎖状共役分子の一種であるオリゴチオフェン分子は基板平行方向に配向すると、膜厚方向(基板に垂直な方向)のホール移動が促進され、有機薄膜太陽電池特性が向上することが知られている[2]。特に -セキシチオフェン(6T)は、結晶構造や分子配向や導電性等に関する基礎研究が国内外で盛んであり、有機薄膜トランジスタ[3]のみならず、有機薄膜太陽電池[4]への応用も研究されている。中でも汎用性が高く、真空蒸着が可能で無置換 6T 分子を利用することが望ましいが、石英基板や SiO₂/Si 基板等に蒸着すると、6T 分子は基板にほぼ垂直方向に配向することが知られており、基板に平行に 6T を高配向させることは困難である。一方、後述する摩擦転写法で基板に平行に配向したテフロンを形成し、その上に 6T を蒸着すると、6T はテフロン鎖に沿って基板に平行に配向することが報告されている[5]。しかしテフロンは導電性高分子ではないため、このままの形では電子デバイスへと応用できない。我々は導電性高分子であるポリチオフェン(PT)を、摩擦転写法を用いて石英や SiO₂/Si 基板に対して平行に高配向させることに世界で初めて成功している。

そこで私は、基板に平行に配向した PT 上に 6T を蒸着させ、配向 PT をテンプレートとして基板に平行に配向した 6T 膜を得ることを試みた。PT と 6T はいずれもチオフェンが構成単位で結晶構造も似ているため、エピタキシャル的に 6T が配列し、膜成長すると考えた。6T を蒸着した配向 PT の偏光紫外可視吸収スペクトルの測定から、6T 分子鎖が PT 鎖に沿って基板に平行に配列していることが分かった。微小角入射 X 線回折(GIXD)による解析からも、基板に直接蒸着した 6T はほぼ垂直に配列しているのに対し、PT 上に蒸着した 6T の分子軸は、PT 鎖に沿って基板に対して平行に高配向していることが分かった[6]。基板に垂直に配向した 6T(同じ膜厚)からなる太陽電池の変換効率よりも、PT 上で基板に平行に配向した 6T からなる有機薄膜太陽電池の変換効率の方が大きくなった。これは、6T 分子が基板に平行に配列することにより、膜厚方向のホール移動度が増加して短絡電流とフィルファクターが大きくなり、変換効率が向上したためと考えられる。また、PT 主鎖に対し平行な直線偏光を入射した時の方が、主鎖に対し垂直な直線偏

光を入射した時より分光感度が増加した[7]。しかし PT と 6T は共に p 型半導体であり、電子物性も互いに似ているため、同時配向の利点はあまりない。

一方性質の異なる n 型と p 型の鎖状分子を同時に配向制御し、p-n 接合型等の有機薄膜太陽電池を構成できると、大幅な特性の向上が期待できるが、そのような報告例はほとんどない。

2. 研究の目的

我々がすでに確立した手法をさらに発展させて、n 型半導体として知られている Tetradecafluoro- α -sexithiophene(PF-6T)、Perfluoropentacene (PFP)、2,2'-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-5,5'-bithiazole (BTMPB)、3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI)と 6T を用いた太陽電池の各層の分子配向制御方法を確立する。具体的には、この配向 6T 膜をテンプレートとし、基板に対して平行に配列した n 型鎖状分子を真空蒸着法で形成し、n 層とする。6T に配向誘起されて n 型鎖状分子も配列し、膜成長することが期待できる。また配向した 6T 膜をテンプレートとし、基板に対して平行に配列した 6T と n 型鎖状分子の共蒸着膜を形成して i 層とする。さらに、PT 上に n 型鎖状分子を真空蒸着して基板面内に配向した n 層を形成し、その上に 6T を真空蒸着して面内配向 6T 膜も形成し、p 層とする。構造解析で各々の膜の 6T と n 型鎖状分子の配向状態を解明する。これらの配向制御した分子層からなる有機薄膜太陽電池の太陽電池特性および偏光応答性との相関を調べることで、配向により生じる異方的な電子物性に関する知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

まず摩擦転写法を用いて、下層となる導電性高分子配向膜を形成する。摩擦転写法とは図 1 で示すように PT 成型体を圧着し、一定温度で一定スピードで基板上に掃引するだけで、PT が掃引(基板平行)方向に配列した膜を形成できる方法である。摩擦転写法は、液晶配向法のような配向誘起層を必要とせず、配向および薄膜化を同時に行える。得られた PT 膜の配向度は他の高分子配向制御法に比べて非常に良く(回折半値幅 4.1°)、液晶性を必要としないなどの特徴がある。なお、PT の膜厚は 5nm 以下と非常に薄い。この配向 PT 膜上に 6T を真空蒸着すると、下層の PT をテンプレートとし、PT の配列方向に平行に配列した 6T 膜をエピタキシャル的に成長できる。配向 6T 膜上に、基板に対して平行に配列した n 型鎖状分子を真空蒸着法で形成し、n 層とする。また、配向 6T 膜上に、6T と n

型鎖状分子の配向共蒸着膜を形成することで p-i 接合型構造を得る。これらの配向薄膜の構造と配向度の評価を偏光 UV-vis 吸収、薄膜 X 線回折測定、微小角入射 X 線回折測定等で行う。

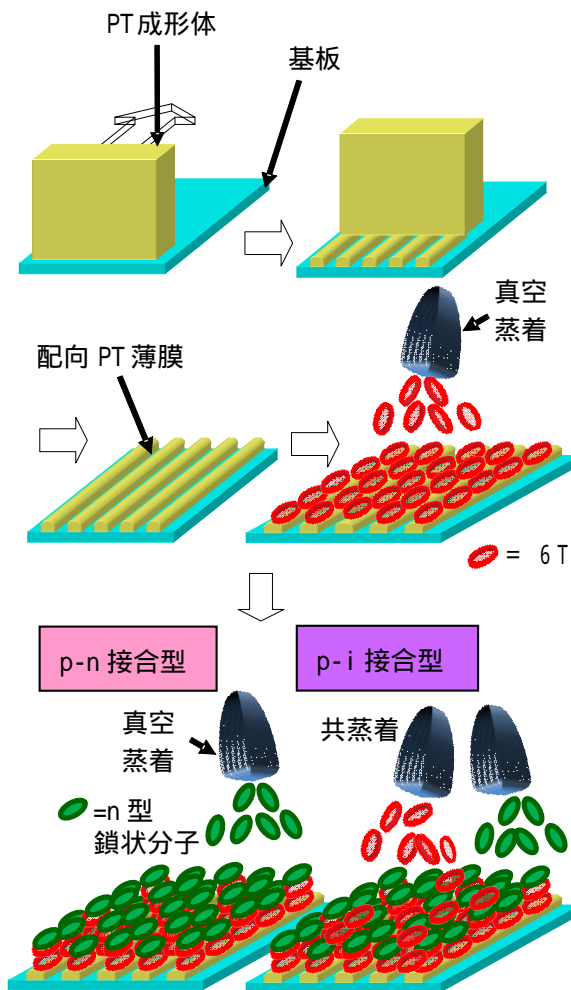


図1 有機薄膜太陽電池のアクティブ層形成法の模式図

有機薄膜太陽電池は以下の方法で形成する。ITO の上に正孔注入層である PEDOT:PSS をスピンコート法で形成・アニール後、摩擦転写法で配向 PT 薄膜を形成する。p-n 接合型を形成する場合、真空蒸着法で 6T を PT 上に蒸着して基板に平行に配向した 6T 膜を成長させ、その上に真空蒸着法で基板に平行に配向した n 型鎖状分子膜を成長させてアクティブ層とする。また、基板に平行に配向した 6T と n 型鎖状分子の共蒸着膜を配向 6T 膜上に成長させ、p-i 構造を持つアクティブ層とする。p-n および p-i 構造を持つアクティブ層上にホールブロック層を真空蒸着法で形成し、最後に金属電極を真空蒸着法で形成する。素子を接着剤とガラス板で封止後、擬似太陽光 (AM-1.5) を照射したときの有機薄膜太陽電池の変換効率と分光感度を測定する。比較対象として、正孔注入層上に直接 6T と n 型鎖状分子を蒸着して形成した、基板面に対し

ランダムに配向した膜からなる p-n および p-i 接合型有機薄膜電池も形成し、太陽電池特性と偏光応答性を評価することで、配向と異方的な電子物性に関する知見を得る。

同様の手法で配向 PT 上に n-p 型素子のアクティブ層を形成する n 型鎖状分子と 6T の配向を制御し、分子配向および太陽電池特性を評価する。

4. 研究成果

まず PT 膜上に蒸着して高分子の主鎖方向に配列させた (p 型鎖状分子である) 6T 膜上に n 型鎖状分子である PFP、BTMPB をさらに蒸着させると、いずれの n 型鎖状分子も 6T 上で基板に対して分子長軸が平行に配向するとともに PT の掃引方向に対して平行に配列することを偏光紫外可視 (UV-vis) 吸収測定 (図 2) と X 線回折 (XRD) 測定により確認した。他方、基板面に対してランダムに配向している 6T 膜上にこれらの n 型鎖状分子をさらに蒸着させると、これらの n 型鎖状分子が基板面に対しほぼ垂直に配向することを確認した。

p-n 接合型素子中の n 型分子の配向構造を 2D-微小角入射 X 線回折法 (GIXD) でより詳細に解析したところ、PFP (図 3) と BTMPB では PT があると PFP、BTMPB とともに基板面内に配向し、配向度も非常に高い n 層を形成出来ていることが分かった。

PT の主鎖方向に配列した 6T 膜上に PF-6T を真空蒸着した場合は、PF-6T の分子面が基板に対して平行に配列するとともに PT の掃

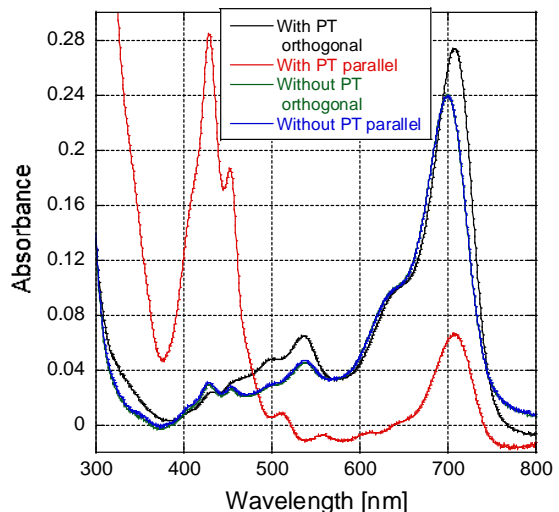


図2 PFP/6T/PT/ガラス基板と PFP/6T/ガラス基板の PFP 由来の偏光紫外可視吸収スペクトル。PT 膜がある場合は PT 掃引方向に平行な直線偏光を入射すると 420nm 近傍に大きな吸収が (赤線)、掃引方向に垂直な直線偏光を入射すると 710nm 近傍に大きな吸収が観測され (黒線)、PFP は PT 掃引方向に対して平行に配列している。一方 PT 膜が無い場合は直線偏光を入射しても異方性はなく PFP は面内に配向していない。

引方向に対して分子長軸が平行に配列することが分かった。一方基板に対してランダムに配向している 6T 膜上に PF-6T を真空蒸着すると PF-6T の分子面は基板に対しほぼ垂直に配列し、面内異方性もないことが分かった。

さらに基板面内に平行に配列した 6T 上に蒸着した PF-6T と BTMPB は、配向 PT 上に蒸着したときに比較してより面内に配向しており、PT に比べて n 型鎖状分子に対する 6T の配向誘起能が高いことも見出した。

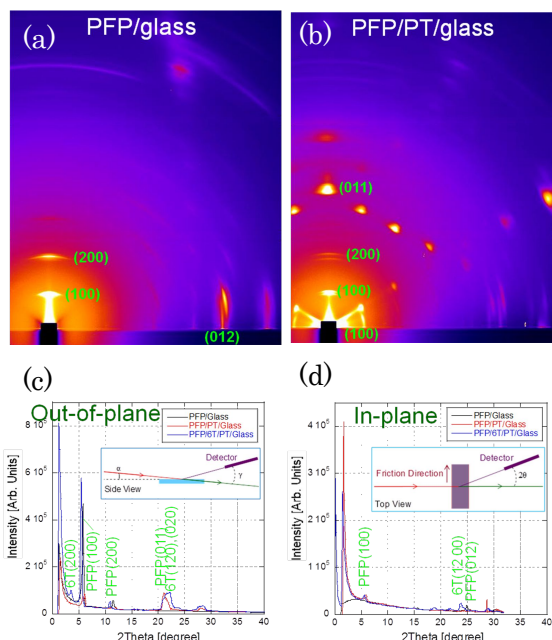


図3 配向 PT 膜とガラス基板上に蒸着した PFP 薄膜の 2D-GIXD 像((a)および(b))。ガラス基板、PT、6T/PT 上に蒸着した PFP の Out-of-plane(c)と In-plane(d)プロファイル。PT 膜がある場合、out-of-plane に PFP(011)反射が、in-plane に PFP(100)反射が観測されており、PFP は基板面内に平行に配列している。PT 膜が無い場合 out-of-plane に PFP(100)と(200)反射が、in-plane に PFP(012)反射が観測されており、PFP は基板上に立っている。

また、6T と PF-6T からなる p 層および n 層が基板面内に配向した有機薄膜太陽電池と、素子構造は同じだが p-n 層が基板に対してランダムに配向している有機薄膜太陽電池を作製し、6T と PF-6T の配向と太陽電池特性を評価したところ、面内配向した 6T と PF-6T からなる p-n 型有機薄膜太陽電池の方が開放電圧は大きくなり、その結果変換効率が 0.0031% から 0.033% と 10 倍以上高くなることを見出した。現段階では変換効率は低いですが、これまで有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池として全く機能しなかった PF-6T を配向制御により n 型分子として有機薄膜太陽電池に適用できる可能性を見出した。

次に p 型分子である 6T と n 型分子である PF-6T を共蒸着して混合層(i 層)を有する p-i 接合型素子を形成し、i 層の相分離構造と分

子の配向を評価したところ、i 層はバルクヘテロ接合型素子に適した数十 nm 単位の相分離構造を形成しており、i 層中の 6T と PF-6T は面内に配向していることが分かった。このように、多層膜中や混合膜中での n 型鎖状分子の配向制御が可能であることが分かった。さらに、p-i 層中の 6T と PF-6T が基板面内に配向した有機薄膜太陽電池と、素子構造は同じだが p-i 層中の 6T と PF-6T が面内に対しランダムに配向した有機薄膜太陽電池を作製して太陽電池特性を評価したところ、面内配向した 6T と PF-6T からなる素子の変換効率の方が高くなることを見出した。これは 6T と PF-6T が共に面内に配向したためと考えられる。

さらに逆型素子である n-p 接合型素子の形成を試みた。まず摩擦転写 PT 膜上に n 型鎖状分子である PTCBI と PFP 各々を蒸着すると、いずれも基板面内に配向するとともに分子長軸が PT の掃引方向に対して平行に配列することを見出した。n 型分子の配向構造を 2D-GIXD で詳細に解析したところ、これらの n 型分子は配向度が高い n 層を形成していることが分かった。こうして面内に一軸配向した PTCBI 膜上に p 型半導体層をスピコート法で形成して太陽電池素子とし、電流-電圧測定を行ったところ、摩擦転写膜上で面内に一軸配向した PTCBI 層を有する素子の方が基板に対してランダムに配向した PTCBI 層を有する素子よりも変換効率が高くなり、わずかではあるが偏光応答を示した。これは PTCBI が面内に一軸配向したことによると考えられる。

最後に摩擦転写膜上に面内に一軸配向した PFP 膜上に p 型鎖状低分子である 6T を真空蒸着したところ、6T も面内に一軸配向し、本手法で面内に一軸配向した n-p 層も形成できることを見出した。

このように摩擦転写法で形成した面内に配向した PT 膜をテンプレートとして、その上に積層した p 型鎖状分子と n 型鎖状分子も面内に配向した p-n 層、p-i 層、n-p 層を形成する手法を確立した。そして配向制御した p-n 層、p-i 層からなる有機薄膜太陽電池の変換効率が向上することを見出し、2 種類の鎖状分子の同時配向制御により生じる異方的な電子物性に関する知見を得ることができた。

<参考文献>

- [1] D. M. DeLongchamp *et al.* J. Phys. Chem. B 110 (2006) 10645.
- [2] C. Videlot *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 63 (2000), 69.
- [3] H. Sandberg *et al.* Proc. SPIE, 4466 (2001) 35.
- [4] J. Sakai *et al.* Org. Electron. 9 (2008) 582. J. Sakai *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 1149.
- [5] P. Lang *et al.* J. Phys. Chem. B. 101

(1997) 8204.
[6] T. Mizokuro *et al.* J. Phys. Chem. B 116 (2012) 193.
[7] T. Mizokuro *et al.* Org. Electron. 13 (2012) 3130.

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 3件)

溝黒 登志子、Heck Claire、谷垣 宣孝
Orientation of rod-shape molecule, 2,2'-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-5,5'-bithiazole films deposited in a vacuum on oriented -sexithiophene films
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有、印刷中

谷垣 宣孝、藤澤 拓平、竹内 啓祐、溝黒 登志子、Heck Claire、青田 浩幸
摩擦転写膜による棒状有機半導体分子の配向誘起-光電変換素子応用を目指して-
電子情報通信学会技術研究報告、電子情報通信学会、査読無、印刷中

谷垣 宣孝、溝黒 登志子
有機薄膜太陽電池を目指した有機半導体の配向制御
化学工業、査読無、印刷中

[学会発表](計 11件、うち招待3件)

谷垣 宣孝、藤澤 拓平、竹内 啓祐、溝黒 登志子、Heck Claire、青田 浩幸
摩擦転写膜による棒状有機半導体分子の配向誘起-光電変換素子応用を目指して-
有機エレクトロニクス研究会
2015年1月21日
分子科学研究所(岡崎市)
招待

溝黒 登志子、竹内 啓祐、Heck Claire、青田 浩幸、谷垣 宣孝
Oriented Films of n-type Semiconducting Rod-like Molecules on Friction-Transferred Polymer Films
The 14th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-14)
2014年11月5日
大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)
招待

溝黒 登志子、Heck Claire、谷垣 宣孝
Orientation of rod-shape molecule, 2,2'-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-5,5'-bithiazole films deposited in a vacuum on oriented -sexithiophene films
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics

2014年09月22日
つくば国際会議場(茨城県つくば市)

竹内 啓祐、溝黒 登志子、Heck Claire、青田 浩幸、谷垣 宣孝
テトラデカフルオロ- -セキシチオフエン薄膜の配向評価および有機薄膜太陽電池への応用
第63回高分子学会年次大会
2014年05月28日
名古屋国際会議場(名古屋市)

谷垣 宣孝、竹内 啓祐、藤澤 拓平、溝黒 登志子、Heck Claire、柴田 陽生、小金澤 智之、吉田 郵司
摩擦転写膜を利用した棒状半導体分子の配向制御
2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会
2014年03月18日
青山学院大学相模原キャンパス

溝黒 登志子、竹内 啓祐、Heck Claire、青田 浩幸、谷垣 宣孝
Control of Semiconducting Oligomer Orientation on Oriented Polythiophene films for Photovoltaic Application
The 13th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-13)
2013年09月10日
The Univ. Club at Queen's, Kingston, Ontario, Canada
招待

溝黒 登志子、竹内 啓祐、Heck Claire、青田 浩幸、谷垣 宣孝
配向したポリチオフエンおよび -セキシチオフエン膜上に真空蒸着したn型鎖状分子薄膜の配向制御(2): パーフフルオロペンタセン
第62回高分子討論会
2013年09月13日
金沢大学 角間キャンパス

竹内 啓祐、溝黒 登志子、Heck Claire、青田 浩幸、谷垣 宣孝
配向したポリチオフエンおよび -セキシチオフエン膜上に真空蒸着したn型鎖状分子薄膜の配向制御(1): テトラデカフルオロ- -セキシチオフエン
第62回高分子討論会
2013年09月13日
金沢大学 角間キャンパス

溝黒 登志子、Heck Claire、谷垣 宣孝
Orientation of rod-shape molecule, 2,2'-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-5,5'-bithiazole films deposited in a vacuum on oriented polythiophene and -sexithiophene films
6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials

2013年09月03日
Hsinchu, Taiwan

竹内 啓祐、溝黒 登志子、Heck Claire、
青田 浩幸、谷垣 宣孝
有機薄膜太陽電池への応用を目指したフッ
素化オリゴマーの配向制御
第59回高分子研究発表会(神戸)
2013年07月12日
兵庫県民会館(神戸市中央区)

溝黒 登志子、Heck Claire、谷垣 宣孝
一軸配向したポリチオフェンおよび -セキ
シチオフェン膜上に真空蒸着したピチアゾ
ール系鎖状オリゴマー薄膜の配向評価
第62回高分子学会年次大会
2013年05月29日
京都国際会議場(京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝黒 登志子 (MIZOKURO Toshiko)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタ
スエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：90358101

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし