様 式 Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９ （共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月　 ５ 日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2013～2014
課題番号：２５６０００９９

研究課題名（和文）機械的同期法による時間分解静電気力顕微鏡の開発

研究課題名（英文）Time-resolved electrostatic force microscopy using mechanical synchronization

研究代表者
松本　卓也（MATSUMOTO, Takuya）

大阪大学・理学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：５０２２９５５６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：時間分解静電気力顕微鏡を確立するために、有機太陽電池薄膜を試料として開発を行った。PEDOT-PSS/ITO基板上にPCBM/MDMO-PPVをスピンコートし試料として用いた。暗条件において、周波数変調ケルビンフォース顕微鏡測定によりドナーとアクセプターが相分離したドメイン構造と表面ポテンシャルの良い相関を得た。実験結果から、最表面はPCBMであると同定できた。暗条件における周波数変調静電気力顕微鏡測定において、トポグラフとは著しく異なる局所分極画像を得た。さらに、532nmレーザー光の照射により、光誘起電荷による静電気力を検出した。現在、光誘起電荷の画像取得を試みている。

研究成果の概要（英文）：We developed time-resolved electrostatic force microscopy using organic solar cell samples. The samples were prepared by spin coating of PCBM/MDMO-PPV on PEDOT-PSS/ITO substrates. Obvious correlation of the image contrast in Kelvin force microscopy under dark condition to domain structures which are formed by phase separation of donor and acceptor was obtained. We concluded that the top-most surface is PCBM domain. We also obtained the images of electrostatic force microscopy in dark condition. The electrostatic force images indicates localized electric polarization of which distribution is quite different from topography. Electrostatic force of photo-induced charge generated by irradiation of 532nm laser light was detected. At this time, we are challenging to obtain the image of photo-induced charge.

研究分野：化学

キーワード：原子間力顕微鏡　時間分解静電気力測定　周波数シフト　有機太陽電池　再結合寿命

１．研究開始当初の背景

光誘起電荷分離は、光触媒、光合成モデル系、色素増感太陽電池など多岐にわたる機能の基礎となる現象である。その重要性から、各種分光法によりサブピコ秒からナノ秒の時間領域で電荷の分離と再結合に関する研究が精力的に展開されている。しかし、実際の化学反応では、表面への吸着や拡散が関与しているため、ナノスケールの表面構造とマイクロ秒からミリ秒での電荷の挙動を同時に明らかにする必要がある。

走査プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy, SPM）は、表面における電流、静電気力、磁気力、原子間力、化学結合力など様々な物理量をナノスケールで画像化できる優れた手法である。ところが、SPMの時間分解能は極めて限られている。なぜなら、SPMでは微小な物理量を計測するため、検出系の応答時間は遅く、実用的な時定数は1ms前後であることが多い。

そこで、研究代表者は、カンチレバーの振動運動を時間窓として利用する新しい時間分解静電気力計測手法の開発を試みてきた。カンチレバーの共振周波数は数10kＨｚから数100kHzのレンジにあり、振動周期は数マイクロから数十マイクロ秒である。カンチレバーの振動振幅は10-20nm程度の場合が多いので、探針先端と表面がｎｍ程度まで接近して、強い相互作用を及ぼし合う時間は、一周期の内の僅か数％である。この探針の最近接時を時間窓として利用すれば、サブマイクロ秒程度の時間分解力計測が可能である。これまで、半導体表面への光照射による表面光起電力を利用して、１μ秒の時間分解能で過渡的な静電気力の検出が可能であることを示した。（顕微鏡 43, 149(2008).

一方、光触媒や光合成モデル系などの電荷計測を行うためには、絶縁体基板上で稼働する静電気力顕微鏡が必要である。研究代表者は、不均一電場を利用して、これまで不可能であると考えられてきた絶縁体基板上におけるナノスケール電荷計測に成功した(Nanotechnology, 20, 145102 (2009), *ibid*., 20 [36], 365501 (7pp) (2009).)。この手法にカンチレバーの機械的運動を時間窓としてパルス光励起の同期をとリ入れれば、絶縁体基板上で動作する時間分解静電気力顕微鏡を構成できるというアイディアに至った。

本研究で開発する「機械的同期による時間分解静電気力顕微鏡」は絶縁体や半導体の表面電荷をマイクロ秒時間分解能・ナノスケール空間分解能でストロボ写真のよう画像化する方法であり、光電荷分離の研究に革新をもたらすと期待できる。

２．研究の目的

本研究の目的は、これまで開発してきた時間分解性電気力測定をもとに、時間分解性電気力画像を得る手法を確立することにある。これを実現するために、標準試料として、有機太陽電池薄膜を用いた。従って、研究目的として次の２点を設定した。

<u>（１）光照射により生じた電荷をマイクロ秒・ナノメートルの時間・空間分解能で画像化する。</u>

新しいナノプローブとして、表面電荷の消長をストロボ写真のように捉えることのできる、「機械的同期法による時間分解静電気力顕微鏡」を開発する。

<u>（２）有機太陽電池に適用し、ナノドメインにおける電荷のトラップと消失を画像化する</u>。

ドナー/アクセプター比率やアニール温度を変化し、試料のグレイン構造や表面モルフォロジーなどナノ構造の違いと電荷分離の効率や再結合の速さを関係づける。

３．研究の方法

新しい実験手法を確立するためには、標準となる試料について十分な準備を行う必要がある。また、本研究で開発する時間分解静電気力顕微鏡は、高い感度で力計測が可能な周波数変調原子間力顕微鏡がベースとなっている。そこで周波数シフト法による暗状態における定常的な静電気力画像の取得および光誘起電荷の力による検出を確認することが前提である。そこで、以下のステップに従い研究を進めた。

① 有機太陽電池薄膜の作製

② 有機太陽電池薄膜表面の周波数変調トポグラフ観察

③ 有機太陽電池薄膜表面の周波数シフト法によるケルビン力の観察

④ 有機太陽電池薄膜表面の相分離ドメインの電荷決定

⑤ 有機太陽電池薄膜表面の周波数変調静電気力画像の取得

⑥ 光照射下における周波数シフトによる静電気力観測

⑦ 試料裏面より光照射を行う試料ホルダーの開発

⑧ 光照射下による周波数変調静電気力画像の取得

⑨　光パルスとカンチレバー振動の機械的同期による時間分解光誘起電荷観測

⑩　時間分解静電気力画像の取得

現在、研究はステップ[8]まで進んだところである。

試料作成の詳細は以下の手順で行った。大阪大学産業科学研究所の安蘇グループに指導を受け、有機太陽電池薄膜の試料作成を行った。文献からドナーとアクセプターのドメインがはっきりと分かれて、それぞれのドメインの電荷状態を識別し易い系として、PCBM/MDMO-PPV の系を選んだ。ITO 基板上をトルエン、アセトン、水、イソプロパノールで洗浄しその上に MDMO-PPV/PCBM の重量比 1:4 の 0.33wt%のトルエン溶液をスピンコートした。試料は 145℃で 10 分間アニールし、その後、窒素雰囲気中で保管した。

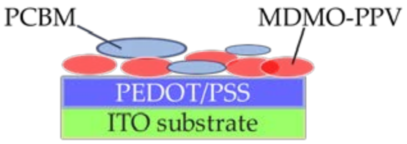

図１．有機太陽電池薄膜の構成

原子間力顕微鏡は、日本電子 JSPM4200 をベースとして、測定系に改良を加えたものを使用した。プラチナコートされた Si カンチレバー（矩形、共振周波数 300-400kHz）を使用した。測定系の詳細は、すでに報告した（顕微鏡 43, 149(2008)）。

４．研究成果

有機太陽電池薄膜表面について、周波数変調法によりトポグラフとケルビンフォース画像の同時測定を行った。その結果を図２に示した。有機太陽電池は電子供与体と電子受容体がブレンド構造を作り、光照射により電荷分離状態を形成することが知られている。作製した PCBM/MDMO-PPV 薄膜の表面はサブマイクロメートルの横径を有する粒状構造であった。同時に測定したケルビンフォース画像では、明暗が反転した形でトポグラフに対応した二次元分布が得られた。トポグラフとケルビンフォース画像の対応から、周りに比べて高い粒子状部分は表面ポテンシャルが高く、負に帯電していることがわかった。このことから、表面に浮いた粒子状ドメインは電子受容体の PCBM であると考えられる。これまで、断面透過型電子顕微鏡の観察から、PCBM が表面に析出しやすいことが指摘されてきた。しかし、電子顕微鏡では軽元素のみを含む有機太陽電池薄膜のドメインの同定は難しい。今回の結果は、有機太陽電池の最も典型的で標準物質ともいえる MDMO-PPV/PCBM の系において、表面ドメインが PCBM であることを裏付ける結果を得たと言える。

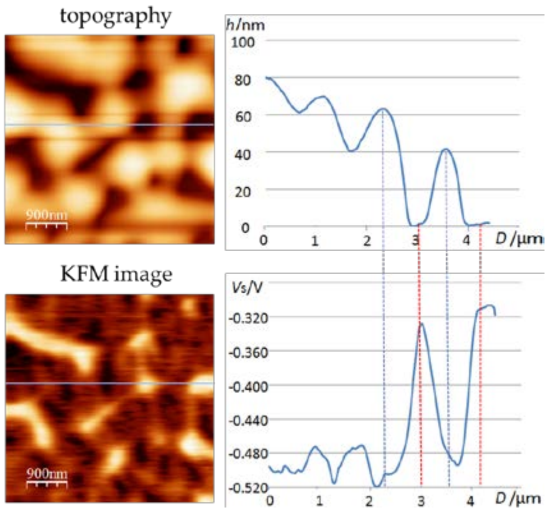

図２．PCBM/MDMO-PPV 薄膜表面の周波数変調トポグラフと周波数変調ケルビンフォース画像の同時計測の結果。

時間分解静電気力測定を行うためには、試料ー探針間に電場をかけて、光照射により生成した正負の電荷のうちの一方を探針直下に集める必要がある。そこで、まず、試料にバイアス電圧をかけて、暗条件下における PCBM/MDMO-PPV 薄膜表面の静電気力顕微測定を行った。図３は、バイアス電圧＋２V における周波数変調トポグラフと周波数変調静電気力画像の同時測定の結果である。ケルビンフォース画像のときと異なり、静電気力画像は一見してトポグラフと一致していない。目印として破線で囲った部分に注目すると、トポグラフで明るく観測されている場所は、静電気力画像ではコントラストの境界に位置していることがわかる。これは、静電気力画像のコントラストは分極に比例するため、ドナーとアクセプターの接する場所で強いコントラストが得られると考えれば理解できる。

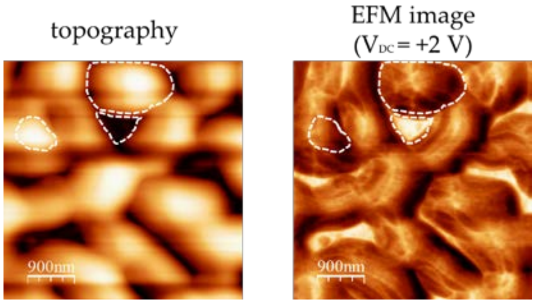

図３．PCBM/MDMO-PPV 薄膜表面の周波数変調トポグラフと周波数変調静電気力画像の同時計測の結果。

さらに、バイアス電圧を正負に変化させたときの画像を図４に示す。バイアス電圧の変化に応じて、各部のコントラストは非常に複雑な動きを示すことがわかる。静電気力画像は、表面だけでなく表面―基板間にある薄膜層の分極も反映するために、その解釈は極めて難しい。しかし、トポグラフでは見えないような、微細構造が多く観察される。トポグラフでは、単一のドメインと見られる部位も、静電気力画像を見ると細かな領域に分かれた画像が得られた。この結果は、ドメイン内に間隙のようなも領域、あるいはドナーとアクセプターの相互陥入が起きていると考えることができる。有機太陽電池において、界面における電荷の再結合は、光電変換効率を改善する上で極めて重要である。静電気力顕微鏡は、このような問題にアプローチするための有用なツールであると言える。

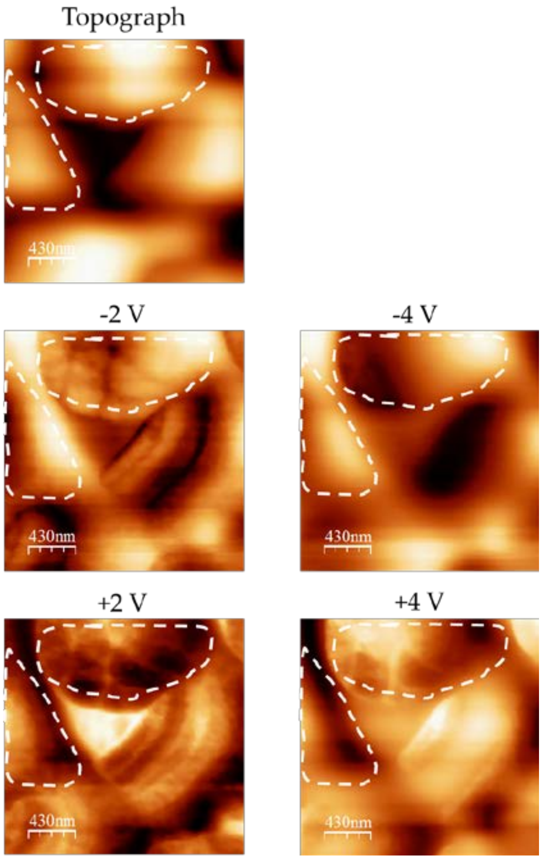

図４．PCBM/MDMO-PPV 薄膜表面の周波数変調トポグラフと各バイアス電圧における周波数変調静電気力画像

PCBM/MDMO-PPV 薄膜表面の静電気力画像を分解能良く得ることに成功したので、次に光照射下における力の応答について調べた。本研究のために新たに試作した、試料裏面よりレーザー光を照射できる試料ホルダーを用いて、探針直下の試料表面に 532nm、1mW のレーザー光を集光することなく照射した。レーザー光照射による周波数シフトの変化をオシロスコープに記録した結果が図５である。レーザー光照射による周波数シフトの変化を見るため、探針振動の振幅が一定になるようにフィードバックをかけた。試料には 10V のバイアスをかけた。レーザー照射により、約５Hz の周波数シフトが観測できた。

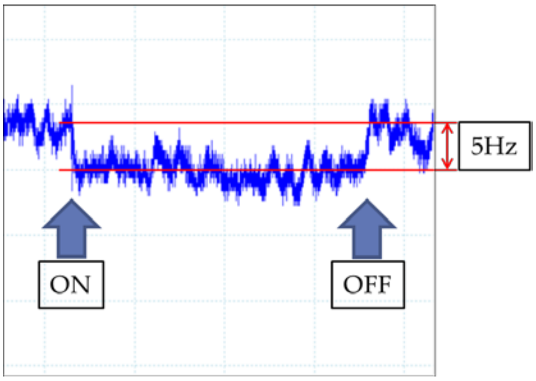

図５．振幅フィードバック条件下におけるレーザー光照射にたいする周波数シフト応答

光照射により発生した電荷による静電気力の観測に成功した。現在、この静電気力成分の画像化を試みている。しかし、探針を走査すると、探針先端の金属コーティングが剥がれること、また試料物質による探針先端の汚染など、難しい問題がある。解決策としては、できるだけ試料と探針の相互作用を減らし、一回のアプローチですぐにデータを取得できるようにするなど、実験手順の確立、実験の信頼性の向上などが必要である。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 ０ 件）

〔学会発表〕（計 ３ 件）

① 荒木 健人、家 裕隆、安蘇 芳雄、松本 卓也、有機太陽電池薄膜における電荷分布の微細構造、日本化学会第 95 春季年会(2015)、2015 年 3 月 26 日、日本大学理工学部船橋キャンパス／薬学部 （千葉県船橋市）

② 荒木 健人、陣内 青萌、 家 裕隆 、安蘇 芳雄、松本 卓也、有機太陽電池薄膜表面の局所静ポテンシャル分布、2014 年度関西薄膜・表面物理セミナー、2014 年 11 月 28 日、グリーンビレッジ交野(大阪府交野市)

③ 荒木 健人、家 裕隆、安蘇 芳雄、松本 卓也、周波数変調静電気力画像による有機薄膜上の局所分極観察、第５回分子アー

キテクトニクス研究会、2014 年 11 月 25 日、大阪大学豊中キャンパス　シグマホール(大阪府豊中市)

〔その他〕
ホームページ
https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/matsumoto/

６．研究組織
(1)研究代表者
松本卓也 (MATSUMOTO TAKUYA)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：５０２２９５５６