

第6回連携研究会 プログラム
ー「有機太陽電池の基礎と応用」ー

2011年1月28日(金)ー29日(土)
筑波大学 大学会館国際会議室

趣旨

我が国が持続的に発展するためには、成長戦略領域(グリーンイノベーションやライフイノベーション)における研究開発・人材育成が不可欠である。革新的なイノベーションを実現するためには、ナノ領域における表面・界面での現象を解明し、根本原理に立ち帰る(**Back to the basic**)必要がある。筑波研究学園都市には、人材育成・基礎研究(筑波大学)、先端計測(高エネルギー加速器科学研究機構:KEK)、応用研究(物質材料研究機構:NIMS、産業技術総合研究所:AIST)等の教育研究施設が数 km の距離に隣接している。さらに、本年度より、つくばイノベーションアリーナ(TIA)が発足した。これらの施設による産学独連携により、基礎科学ー先端計測ーデバイス開発をシームレスに連結した拠点形成が実現可能と思われる。

第4回連携研究会では、筑波地区および国内の著名な先生方に、広い意味での**有機太陽電池に関連した**講演をお願いした。講演内容は、基礎研究から応用研究までの非常に幅広いものである。本研究会での活発な議論を通じて、組織の垣根を越えた共同研究・人材育成が深まるとともに、有機太陽電池の研究開発と基礎科学が深まることを期待している。多くの方が参加できるよう、事前登録無料、参加費無料とした。



守友 浩 (筑波大学 平成 22 年度 KEK 大学等連携支援事業 代表)

主催:平成22年度 KEK 大学等連携支援事業

「筑波大学とKEKとの連携による融合教育研究拠点の構築に向けて」

共催:戦略イニチャティブ A

「学際物質科学研究拠点」

会場までの交通

【TXを利用】

1. つくばエクスプレス 終点「つくば」より右まわり、環バス(昼間は 20 分間隔分)に乗車
2. 「大学会館前」で下車
3. 大学会館(□)をめざす

【高速バスを利用】

1. 東京駅からつくば行き高速バスに乗る
2. 「大学会館」で下車(下りはお勧めです)
3. 大学会館(□)をめざす

【宿泊施設】

【TX を利用】

1. つくばエクスプレス終点「つくば」より右まわり大学循環バス(昼間は 20 分間隔分)に乗車
2. 「大学会館前」で下車
3. 大学会館(□)をめざす

1. 東京駅からつくば行き高速バスに乗る
2. 「大学会館」で下車(下りはお勧めです)
3. 大学会館(□)をめざす

1. 大学会館を予約された方は、別館 4F(□)にフロントがあります。

平成20年7月1日

高速バス『つくば号』 筑波大学 ～ つくばセンター ～ (常磐自動車道) ～ 東京駅

☆運行時刻表

上り

担当 会社	筑波 大学	筑波大 学病院	つくば センター	竹園 二丁目	千現 一丁目	並木 一丁目	並木 二丁目	並木 大橋	下広岡	都宮 浅草駅	上野駅	東京駅	東京駅 (休日)
関鉄	4:45	4:47	4:49	5:00	5:02	5:03	5:04	5:05	5:07	5:09	6:05	6:10	6:25
J R	5:15	5:17	5:19	5:30	5:32	5:33	5:34	5:35	5:37	5:39	6:35	6:40	6:55
J R	5:45	5:47	5:49	6:00	6:02	6:03	6:04	6:05	6:07	6:09	7:25	7:30	7:45
関鉄	6:15	6:17	6:19	6:30	6:32	6:33	6:34	6:35	6:37	6:39	7:55	8:00	8:15
J R	6:45	6:47	6:49	7:00	7:02	7:03	7:04	7:05	7:07	7:09	8:25	8:30	8:45
関鉄	7:15	7:17	7:19	7:30	7:32	7:33	7:34	7:35	7:37	7:39	8:55	9:00	9:15
J R	7:45	7:47	7:49	8:00	8:02	8:03	8:04	8:05	8:07	8:09	9:25	9:30	9:45
関鉄	8:15	8:17	8:19	8:30	8:32	8:33	8:34	8:35	8:37	8:39	9:55	10:00	10:15
J R	8:45	8:47	8:49	9:00	9:02	9:03	9:04	9:05	9:07	9:09	10:25	10:30	10:45
J R				9:20	9:22	9:23	9:24	9:25	9:27	9:29	10:45	10:50	11:05
関鉄				9:40	9:42	9:43	9:44	9:45	9:47	9:49	11:05	11:10	11:25
J R	9:45	9:47	9:49	10:00	10:02	10:03	10:04	10:05	10:07	10:09	11:25	11:30	11:45
J R	10:05	10:07	10:09	10:20	10:22	10:23	10:24	10:25	10:27	10:29	11:45	11:50	12:05
J R				10:40	10:42	10:43	10:44	10:45	10:47	10:49	12:05	12:10	12:25
関鉄	10:45	10:47	10:49	11:00	11:02	11:03	11:04	11:05	11:07	11:09	12:25	12:30	12:45
関鉄	11:15	11:17	11:19	11:30	11:32	11:33	11:34	11:35	11:37	11:39	12:55	13:00	13:15
関鉄	11:45	11:47	11:49	12:00	12:02	12:03	12:04	12:05	12:07	12:09	13:15	13:20	13:35
関鉄	12:15	12:17	12:19	12:30	12:32	12:33	12:34	12:35	12:37	12:39	13:45	13:50	14:05
関鉄	12:45	12:47	12:49	13:00	13:02	13:03	13:04	13:05	13:07	13:09	14:15	14:20	14:35
J R	13:15	13:17	13:19	13:30	13:32	13:33	13:34	13:35	13:37	13:39	14:45	14:50	15:05
関鉄	13:45	13:47	13:49	14:00	14:02	14:03	14:04	14:05	14:07	14:09	15:15	15:20	15:35
J R	14:15	14:17	14:19	14:30	14:32	14:33	14:34	14:35	14:37	14:39	15:45	15:50	16:05
関鉄	14:45	14:47	14:49	15:00	15:02	15:03	15:04	15:05	15:07	15:09	16:15	16:20	16:35
J R	15:05	15:07	15:09	15:20	15:22	15:23	15:24	15:25	15:27	15:29	16:35	16:40	16:55
関鉄	15:25	15:27	15:29	15:40	15:42	15:43	15:44	15:45	15:47	15:49	16:55	17:00	17:15
J R	15:45	15:47	15:49	16:00	16:02	16:03	16:04	16:05	16:07	16:09	17:15	17:20	17:35
J R	16:05	16:07	16:09	16:20	16:22	16:23	16:24	16:25	16:27	16:29	17:35	17:40	17:55
関鉄				16:40	16:42	16:43	16:44	16:45	16:47	16:49	17:55	18:00	18:15
関鉄	16:45	16:47	16:49	17:00	17:02	17:03	17:04	17:05	17:07	17:09	18:15	18:20	18:35
J R	17:05	17:07	17:09	17:20	17:22	17:23	17:24	17:25	17:27	17:29	18:35	18:40	18:55
関鉄	17:25	17:27	17:29	17:40	17:42	17:43	17:44	17:45	17:47	17:49	18:55	19:00	19:15
関鉄	17:45	17:47	17:49	18:00	18:02	18:03	18:04	18:05	18:07	18:09	19:15	19:20	19:35
関鉄	18:05	18:07	18:09	18:20	18:22	18:23	18:24	18:25	18:27	18:29	19:35	19:40	19:55
J R	18:25	18:27	18:29	18:40	18:42	18:43	18:44	18:45	18:47	18:49	19:55	20:00	20:15
J R	18:45	18:47	18:49	19:00	19:02	19:03	19:04	19:05	19:07	19:09	20:05	20:10	20:25
関鉄	19:05	19:07	19:09	19:20	19:22	19:23	19:24	19:25	19:27	19:29	20:25	20:30	20:45
J R	19:25	19:27	19:29	19:40	19:42	19:43	19:44	19:45	19:47	19:49	20:45	20:50	21:05
関鉄	19:45	19:47	19:49	20:00	20:02	20:03	20:04	20:05	20:07	20:09	21:05	21:10	21:25
J R	20:05	20:07	20:09	20:20	20:22	20:23	20:24	20:25	20:27	20:29	21:25	21:30	21:45
関鉄	20:25	20:27	20:29	20:40	20:42	20:43	20:44	20:45	20:47	20:49	21:45	21:50	22:05
J R	20:45	20:47	20:49	21:00	21:02	21:03	21:04	21:05	21:07	21:09	22:05	22:10	22:25
J R				21:20	21:22	21:23	21:24	21:25	21:27	21:29	22:25	22:30	22:45
関鉄	21:25	21:27	21:29	21:40	21:42	21:43	21:44	21:45	21:47	21:49	22:45	22:50	23:05
J R	21:45	21:47	21:49	22:00	22:02	22:03	22:04	22:05	22:07	22:09	23:05	23:10	23:25

下り

担当 会社	東京駅	下広岡	並木 大橋	並木 二丁目	並木 一丁目	千現 一丁目	竹園 二丁目	つくば センター	筑波大 学病院	大学 会館	筑波 大学
J R	6:50	7:46	7:48	7:50	7:51	7:52	7:53	7:55	8:01	8:03	8:05
関鉄	7:20	8:16	8:18	8:20	8:21	8:22	8:23	8:25			
J R	7:40	8:36	8:38	8:40	8:41	8:42	8:43	8:45			
J R	8:00	8:56	8:58	9:00	9:01	9:02	9:03	9:05	9:11	9:13	9:15
J R	8:20	9:16	9:18	9:20	9:21	9:22	9:23	9:25	9:31	9:33	9:35
J R	8:40	9:36	9:38	9:40	9:41	9:42	9:43	9:45	9:51	9:53	9:55
関鉄	9:00	9:56	9:58	10:00	10:01	10:02	10:03	10:05	10:11	10:13	10:15
J R	9:30	10:26	10:28	10:30	10:31	10:32	10:33	10:35	10:41	10:43	10:45
関鉄	10:00	10:56	10:58	11:00	11:01	11:02	11:03	11:05	11:11	11:13	11:15
J R	10:30	11:26	11:28	11:30	11:31	11:32	11:33	11:35	11:41	11:43	11:45
関鉄	11:00	11:56	11:58	12:00	12:01	12:02	12:03	12:05	12:11	12:13	12:15
J R	11:30	12:26	12:28	12:30	12:31	12:32	12:33	12:35	12:41	12:43	12:45
J R	12:00	12:56	12:58	13:00	13:01	13:02	13:03	13:05	13:11	13:13	13:15
関鉄	12:30	13:26	13:28	13:30	13:31	13:32	13:33	13:35	13:41	13:43	13:45
J R	13:00	13:56	13:58	14:00	14:01	14:02	14:03	14:05	14:11	14:13	14:15
関鉄	13:30	14:26	14:28	14:30	14:31	14:32	14:33	14:35	14:41	14:43	14:45
関鉄	14:00	14:56	14:58	15:00	15:01	15:02	15:03	15:05	15:11	15:13	15:15
関鉄	14:30	15:26	15:28	15:30	15:31	15:32	15:33	15:35			
関鉄	15:00	15:56	15:58	16:00	16:01	16:02	16:03	16:05	16:11	16:13	16:15
関鉄	15:30	16:26	16:28	16:30	16:31	16:32	16:33	16:35	16:41	16:43	16:45
J R	16:00	16:56	16:58	17:00	17:01	17:02	17:03	17:05	17:11	17:13	17:15
関鉄	16:30	17:26	17:28	17:30	17:31	17:32	17:33	17:35	17:41	17:43	17:45
J R	17:00	18:01	18:03	18:05	18:06	18:07	18:08	18:10	18:16	18:18	18:20
関鉄	17:20	18:21	18:23	18:25	18:26	18:27	18:28	18:30	18:36	18:38	18:40
J R	17:40	18:41	18:43	18:45	18:46	18:47	18:48	18:50	18:56	18:58	19:00
関鉄	18:00	19:01	19:03	19:05	19:06	19:07	19:08	19:10	19:16	19:18	19:20
J R	18:20	19:21	19:23	19:25	19:26	19:27	19:28	19:30	19:36	19:38	19:40
J R	18:40	19:41	19:43	19:45	19:46	19:47	19:48	19:50	19:56	19:58	20:00
関鉄	19:00	20:01	20:03	20:05	20:06	20:07	20:08	20:10	20:16	20:18	20:20
関鉄	19:20	20:21	20:23	20:25	20:26	20:27	20:28	20:30	20:36	20:38	20:40
J R	19:40	20:41	20:43	20:45	20:46	20:47	20:48	20:50			
J R	20:00	20:56	20:58	21:00	21:01	21:02	21:03	21:05	21:11	21:13	21:15
関鉄	20:20	21:16	21:18	21:20	21:21	21:22	21:23	21:25	21:31	21:33	21:35
関鉄	20:40	21:36	21:38	21:40	21:41	21:42	21:43	21:45	21:51	21:53	21:55
関鉄	21:00	21:56	21:58	22:00	22:01	22:02	22:03	22:05	22:11	22:13	22:15
J R	21:20	22:16	22:18	22:20	22:21	22:22	22:23	22:25	22:31	22:33	22:35
関鉄	21:40	22:36	22:38	22:40	22:41	22:42	22:43	22:45	22:51	22:53	22:55
J R	22:00	22:56	22:58	23:00	23:01	23:02	23:03	23:05	23:11	23:13	23:15
関鉄	22:20	23:16	23:18	23:20	23:21	23:22	23:23	23:25	23:31	23:33	23:35
J R	22:40	23:36	23:38	23:40	23:41	23:42	23:43	23:45	23:51	23:53	23:55
関鉄	23:00	23:56	23:58	0:00	0:01	0:02	0:03	0:05	0:11	0:13	0:15

【ミッドナイトつくば号】

J R	23:50	0:46	0:48	0:50	0:51	0:52	0:53	0:55	1:01	1:03	1:05
関鉄	0:10	1:06	1:08	1:10	1:11	1:12	1:13	1:15	1:21	1:23	1:25
J R	0:30	1:26	1:28	1:30	1:31	1:32	1:33	1:35	1:41	1:43	1:45

☆運 賃

【つくば号】	普通運賃	1,150円
	回数券	4,800円 (5枚綴り)
	上り専用回数券	1,900円 (3枚綴り)
	1wayクワンきっぷ	1,700円
	バス&JR線クワンきっぷ	2,000円

【ミッドナイトつくば号】	普通運賃	2,000円
--------------	------	--------

第 6 回連携研究会「有機太陽電池の基礎と応用」

2011 年 1 月 28 日(金)–29 日(土)

大学会館国際会議室

事前登録不要、参加費無料

2011 年 1 月 28 日(金)

趣旨説明 座長: 守友 浩(筑波大)

13:00–13:10: 鍋島達弥 (筑波大学際物質科学研究センター長)
「趣旨説明と学際物質科学研究センターの紹介」

13:10–13:40: 村上洋一 (KEK 構造物性研究センター長)
「趣旨説明と構造物性研究センターの紹介」

基調講演 座長: 大北 英生(京都大学)

13:40–14:30 徳丸克己(筑波大学名誉教授・産総研客員研究員)
「有機太陽電池とその活性種の特徴」

休憩 14:30–14:50

有機/有機界面・有機/金属界面解析 座長: 安田 剛(物材機構)

14:50–15:15 田中仙君(島根大学)
「フタロシアン系薄膜太陽電池における光電流特性と電極界面状態との相関」

15:15–15:40 櫻井岳暁(筑波大学)
「放射光を利用した有機薄膜太陽電池の物性研究」

15:40–16:05 丸本一弘(筑波大学)
「有機薄膜太陽電池における電荷キャリアトラップ機構のミクロ解明と特性向上」

16:05–16:30 石井久夫(千葉大学)
「電子分光と変位電流測定で探る有機／有機界面のキャリア挙動: 有機 EL から太陽電池へ」

休憩 16:30–16:50

有機薄膜分光計測 座長:田中 仙君(島根大学)

16:50-17:15 大北英生(京都大学)

「過渡吸収分光法による有機薄膜太陽電池の素過程の解明」

17:15-17:40 加藤隆二(産総研)

「分光計測による有機材料中の励起子反応の追跡」

17:40-18:05 内藤裕義(大阪府大)

「インピーダンス分光法による有機薄膜太陽電池評価」

18:05-18:30 守友浩(筑波大学)

「過渡吸収分光法による有機薄膜のダイナミクスの研究」

講師、世話人を中心とした懇親会

参加費 実費 4000-5000 円程度

場所 天久保-つくば駅周辺

第 6 回連携研究会「有機太陽電池の基礎と応用」

2011 年 1 月 28 日(金)–29 日(土)

大学会館国際会議室

2011 年 1 月 29 日(土)

有機薄膜構造・機能・劣化 座長: 神原貴樹(筑波大)

9:30–9:55 山成敏広(産総研)

「有機薄膜太陽電池の作製法と劣化解析」

9:55–10:20 三宅邦仁(住友化学)

「高性能有機薄膜太陽電池の開発」

10:20–10:45 谷垣宣孝(産総研関西センター)

「ポリチオフェン、オリゴチオフェンの配向薄膜作製と構造評価」

10:45–11:10 安田剛(物材機構)

「有機半導体の新規機能探索と有機デバイスへの応用」

休憩 11:10–11:30

有機材料開発 座長: 上岡隼人(筑波大)

11:30–11:55 山本洋平(筑波大学)

「自己組織化戦略による1分子層ドナー／アクセプターヘテロ接合の構築」

11:55–12:20 神原貴樹(筑波大学)

「有機金属化学を基礎とするn型導電性高分子の設計と機能評価」

12:20–12:45 木島正志(筑波大学)

「有機太陽電池用高分子材料の開発状況」

主催: KEK 大学等連携支援事業

共催: 筑波大戦略イニシアティブ A「学際物質科学」

プログラム委員: 守友(筑波大)、神原(筑波大)、安田(NIMS)、吉田(AIST)、村上(KEK)

趣旨説明と構造物性研究センターの紹介

所属 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造物性研究センター

名前 村上洋一

email youichi.murakami@kek.jp

高エネルギー加速器研究機構（KEK）と筑波大学は、これまで基礎科学から応用科学まで広範囲にわたる分野で連携研究を行ってきました。特に物質科学分野では、KEK が加速器科学に係わる研究教育等について連携支援する「大学等連携支援事業：加速器科学と融合した物質科学教育研究拠点の構築に向けて」を平成 21 年度より実施しています。この事業を通じて、筑波大学数理物質科学研究科を中心とした物質構造科学研究グループと KEK 物質構造科学研究所（物構研）との連携を強化し、物質科学と量子ビーム（放射光、中性子、ミュオン、低速陽電子）科学の融合拠点（物質－量子ビーム融合教育研究拠点）形成を目指してきました。本研究会はその第 6 回目の連携研究会です。本講演では、有機太陽電池の研究に量子ビームを使って頂けるように、KEK 物構研のもつ放射光・中性子・ミュオン施設やビームライン、それらを利用した典型的な実験的研究を紹介したいと思います。

KEK 物構研では 2009 年 4 月 1 日より構造物性研究センター（Condensed Matter Research Center: CMRC）を発足させました。CMRC では複数の量子ビームプローブを相補的に利用することにより、先端的な構造物性研究を行うことを目指しています。本連携研究では、CMRC が KEK 側のインターフェースとなっていますので、講演の後半では CMRC に関する紹介もさせて頂きます。CMRC で現在行われている研究についても簡単に報告いたします。

Condensed Matter Research Center Organization Chart

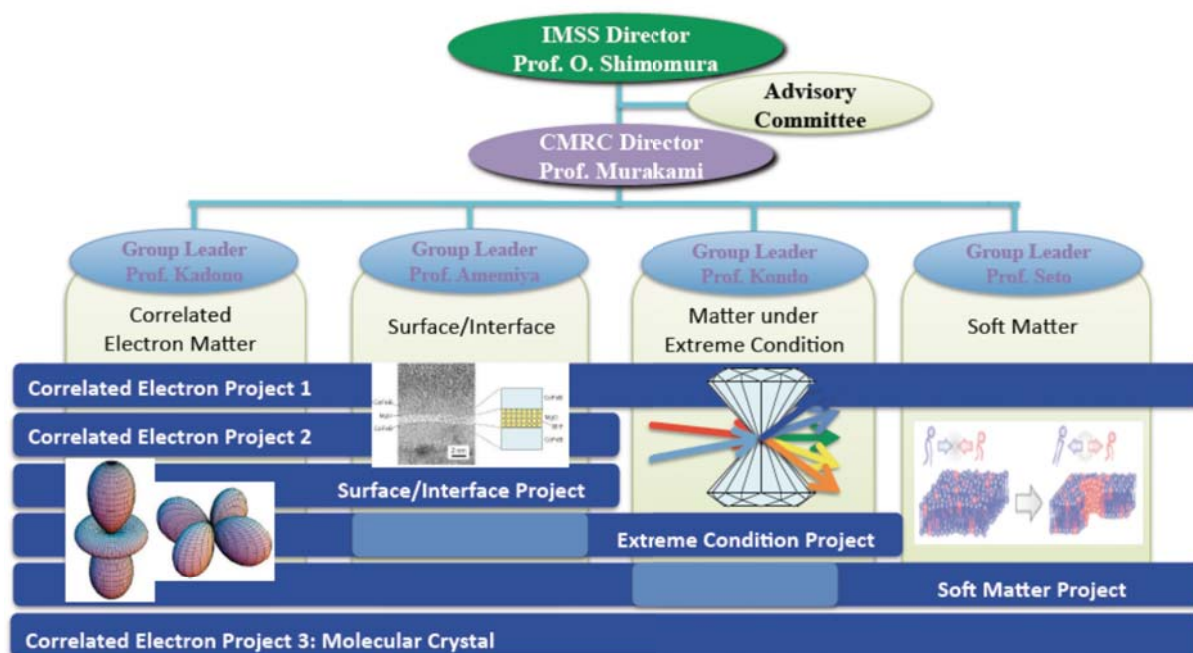


図 1. 構造物性研究センターの組織図

有機太陽電池とその活性種の挙動

筑波大学名誉教授、産業技術総合研究所客員研究員

徳丸 克己

email: DZC00366@nifty.com

有機太陽電池の作動の基本的な過程は一連の光誘起電子移動過程である。この過程は、以前から緑色植物の光吸収により惹き起こされる過程として着目され、多くの基礎的な研究がわが国を含め各国で活発に進められてきた。光誘起電子移動は、それが研究される以前に、銀塩写真の有機色素による分光増感 [H. Vogel, *Ber.*, **6**, 1302 (1873)] (色素の励起状態から半導体のハロゲン化銀への電子注入) として 19 世紀末に工業化された。エネルギー資源の枯渇に関連して、石炭に代わるべき太陽光の利用が 20 世紀初頭に提唱され [G. Ciamician, *Sci.*, **36**, 385 (1912)]、さらに 1970 年代、石油ショックの頃に、本多・藤嶋効果 (TiO_2 の作用による水の光分解) [工化, **72**, 108 (1969); *Nature*, **238**, 37 (1972)] が発見された。

有機物質がわずかであるが導電性、さらに半導体性を示すことは 1950 年に赤松秀雄、井口洋夫 [*J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950)] により発見され、その後ゼログラフィー、電子写真が発展し、これや植物の光合成に関連して有機物質の光起電力が研究された [D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1211 (1958)]。有機太陽電池の研究は、植物の光合成の観点から 1930 年代には研究が進められ [E. Rabinowich, *J. Chem. Phys.*, **8**, 551, 560 (1940)]、1960 年頃から活発となった。色素増感太陽電池の最初のブレークスルーは、1976 年阪大の故坪村宏、松村道雄らによる半導体電極の多孔質化と I_2/I_3^- メディエーターの利用を提示した研究 [*Nature*, **261**, 402 (1986)] である。その第二の飛躍は 15 年後の 1991 年 Graetzel らによるナノ粒子化による半導体電極のさらなる多孔質化と、広範囲の波長に吸収を示すルテニウム錯体を利用した研究 [*Nature*, **353**, 737 (1991); 特許出願: 1988 年] である。

有機薄膜太陽電池の研究は、1986 年 (特許出願: 1979 年) に、Kodak の C. W. Tang が示した n 型と p 型の有機半導体の積層による電池の性能の飛躍的向上 [*Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986)] により活発な進展を迎えた。現在しばしば利用される共役高分子とフラーレンの系については、阪大の吉野勝美らがこの系が光電流を示すことを最初に報告した [*Solid State Commun.*, **82**, 249 (1992); **85**, 85 (1993); *Chem. Express*, **7**, 817 (1992)]。なお、Tang は有機 EL においても、1987 年 (特許出願: 1981 年) n 型と p 型有機半導体の積層による高効率化を達成し [*Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)]、現在の形式の EL の基本形を創出したことは着目に価する。また、その頃、わが国では三菱電機の肥塚裕至らにより有機 FET が創出されたこと [*Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986)] も記憶されてよい。

本講演では、上の歴史的背景のもと、有機太陽電池における有機物質の励起状態、その一電子酸化体および還元体の挙動を、光化学において蓄積された知見と比較して、その特徴を述べ、またその課題の一端も論じたい。有機エレクトロニクスはわが国で多くの展開がなされた領域であり、その実績も参照しつつ、広い視野に立った研究によりわが国からの飛躍的な発信を期待する次第である。なお、文献は本文中に簡略に記載させて頂いた。

フタロシアニン系薄膜太陽電池における 光電流特性と電極界面状態との相関

島根大学 総合理工学部

田中仙君、広光一郎

senku@riko.shimane-u.ac.jp

有機エレクトロニクスデバイスにおいて、電極/有機界面や有機/有機界面は、デバイス特性に対して大きな影響を及ぼす領域であり、これらの界面物性は基礎・応用の両面から非常に興味深い研究対象である。特に、有機デバイスの界面電子状態に関する研究は、石井らによる光電子分光法やケルビンプローブ法による系統的な研究 [1] をはじめ、多くの報告がなされている。有機薄膜太陽電池においても、電極/有機界面や有機/有機界面は、それぞれ電荷取り出しおよび電荷発生に関わる重要な領域であり、その界面電子状態と光電変換効率の間には密接な関係があると考えられる。我々の研究室でも、有機薄膜太陽電池のデバイス特性と界面電子状態の相関についての理解を深め、それを制御することを目的とした研究を行っている。

電極/有機界面の制御法の一つに、無機や有機の薄膜で電極表面を修飾する手法がある。我々の研究室では、この修飾層の一つとしてリチウムフタロシアニン (LiPc) が有効であることを見出した。[2] LiPc は、大気中で安定なラジカル分子であり、フタロシアニン系の分子の中では比較的高い電気伝導度を持つことが知られている。[3] この LiPc を透明導電膜 (ITO) と光電変換層である亜鉛フタロシアニン (ZnPc) の間に挿入することで、光電変換効率が向上する。(図 1) 光電子分光法による界面電子構造の測定などから、LiPc の挿入によって高い光電変換効率が得られた要因として、ITO と ZnPc との界面に生じるエネルギー障壁が LiPc 層によって低減されたと推測した。また、LiPc 層による光電変換効率の向上は、ZnPc 以外にも銅フタロシアニンやメタルフリーフタロシアニン、チタニルフタロシアニンといった光電変換層と ITO との界面においても確認されている。研究会ではこれらの詳細について報告する。

また、有機薄膜太陽電池のようなデバイスの動作特性と電子状態の相関を議論するためには、動作条件下あるいは動作条件に近い条件での電子状態についての情報を知りたいという要請がある。これに関して、我々は最近、有機薄膜太陽電池の電極/有機界面や有機/有機界面と同じ構造を持つ試料に対して、光照射下での光電子分光測定を行うことで、光生成電荷が界面電子構造に及ぼす影響を明らかにしようとしている。この実験結果についても紹介したい。

[1] H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 605. [2] S. Tanaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 253306. [3] M. Brinkmann *et al.*, *Thin Solid Films*, **324** (1998) 68.

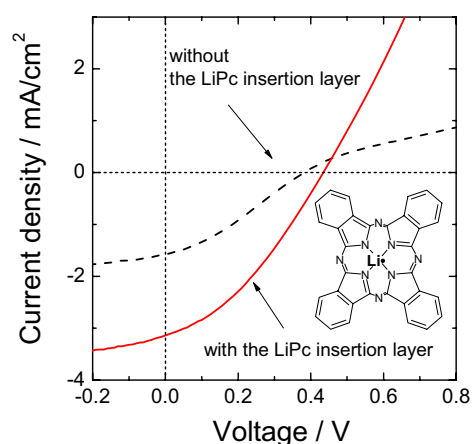


図 1 LiPc 層の有無による ZnPc/C₆₀ ヘテロ接合型太陽電池の光電流電圧特性。実線が LiPc 層有り、点線が LiPc 層無しの場合を示している。挿入図は LiPc の分子構造。

放射光を利用した有機薄膜太陽電池の物性研究

筑波大学数理物質科学研究科

櫻井 岳暁

sakurai@bk.tsukuba.ac.jp

紫外光電子分光による金属電極界面の電子状態観測[1]

低分子系有機薄膜太陽電池において、陰極界面に BCP 層を挿入すると (図 1)、太陽電池特性が飛躍的に向上する。我々は BCP 層の挿入効果を調べるため、紫外光電子分光(UPS)を用いた電子状態観測を行った。その結果、仕事関数 4.3 eV 以下の金属と BCP 層の界面には gap state が形成され (図 2)、これを介し金属と BCP の LUMO 準位との間で電子の移動がスムーズに行われることが判明した。これより、BCP 層には金属の拡散防止だけでなく接触抵抗を低減する役割のあることが明らかになった。本講演では、有機/金属界面で発生する電気二重層の発現機構についても議論する[2]。

放射光 X 線回折による高分子系太陽電池の構造解析[3]

チオフェン系高分子(P3HT)と C₆₀ 誘導体(PCBM)の混合膜からなるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、他の有機材料で構成された太陽電池に比べ高いエネルギー変換効率を示す。我々は、光源強度が強くエネルギー分解能の優れた放射光 X 線源を用い、P3HT 単層膜ならびに P3HT:PCBM 混合薄膜の X 線回折測定を行い、PCBM の導入に伴う薄膜内部構造の変化を調べた。Williamson-Hall プロットを用いて半値幅解析を行った結果、P3HT の a 軸 (図 3) に関しては、PCBM の混入の有無によらず、同程度の結晶化が進行していた。一方、チオフェン環の積層方向を示す b 軸 (図 3) に関しては、P3HT:PCBM 混合膜ではスピコート製膜直後には結晶化が進行しておらず、一方、アニールに伴い P3HT の凝集に伴うチオフェン環の積層が起こることが明らかになった。以上の結晶化の異方性は、規則的な配列を持つアルキル側鎖構造に起因すると考えられる。

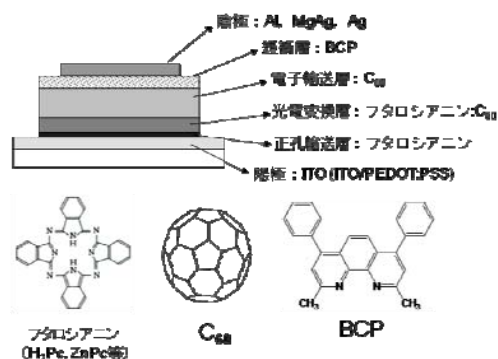


図 1. 代表的な有機薄膜太陽電池構造

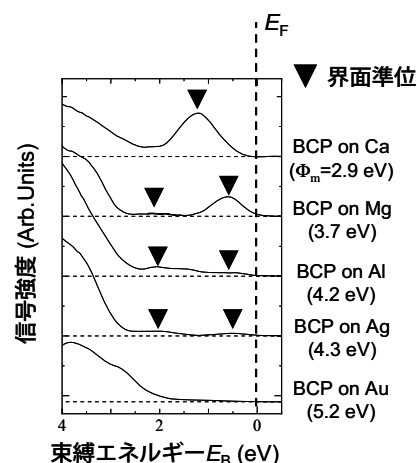


図 2. BCP/金属界面の UPS スペクトル

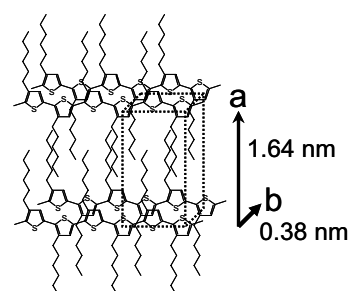


図 3. P3HT の結晶構造

参考文献

- [1] T.Sakurai et al., J. Appl. Phys. **107** (2010) 043707.
- [2] T.Sakurai et al., in preparation.
- [3] T.Sakurai et al., Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 01AC01.

有機薄膜太陽電池における電荷キャリアトラップ機構のミクロ説明と

特性向上

筑波大院数物、JST さきがけ

丸本一弘

email: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

有機薄膜太陽電池は低コストで柔軟性などの特徴があり、次世代の太陽電池として注目されている。我々は、電子スピン共鳴(ESR)を用いた有機デバイスのミクロ特性評価法を開発し、有機薄膜太陽電池の ESR による評価について報告してきた[1]。本研究では、光照射下での光誘起 ESR 信号と素子特性との経時変化における相関や、光誘起 ESR 信号の異方性測定より解明された素子中の電荷キャリアのトラップ機構について紹介する。

Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と C_{60} 誘導体 PCBM を用いて、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al 構造の ESR 測定可能なバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製し、素子を真空下で封入した後、光誘起 ESR (LESR) および素子特性の測定を疑似太陽光照射下、室温で行った。

図 1 に室温、印加電圧 0 V、活性面積 0.2cm^2 、疑似太陽光照射下の光誘起 ESR 強度と素子短絡電流の時間依存性を示す。光誘起 ESR 強度は、時間経過と共に増加し、10 時間程度で飽和傾向を示した。それと同時に、素子短絡電流も減少し、それらに明瞭な相関が観測された。この光誘起 ESR 信号は、光照射を止めると(暗状態)、時間経過と共に減少していき、光誘起 ESR 信号はほぼ無くなる事を観測した。図 2 に、光誘起 ESR 信号の g 値と線幅 ΔH_{pp} の外部磁場方向に対する異方性を示す。この測定は、光照射 10 時間経過後の信号強度が飽和状態での結果である。ESR 信号の g 値と線幅 ΔH_{pp} の絶対値から、電荷キャリアのトラップサイトは高分子 P3HT と同定出来る。また、当日は、金属ナノ粒子層の挿入による素子特性の向上についても紹介する。なお、本研究は、筑波大学の堀崇之氏と永森達也氏、産業技術総合研究所の下位幸弘博士、名古屋大学の森竜雄准教授との共同研究の成果である。

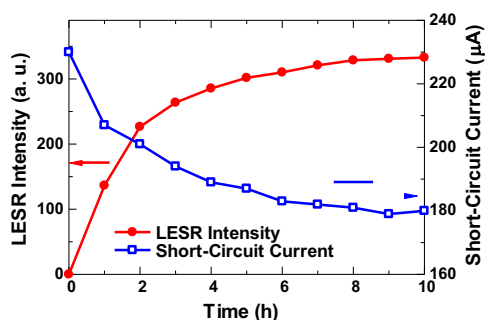


Fig. 1 Dependence of LESR intensity and short-circuit current of organic thin-film solar cells on time for solar simulated light irradiation.

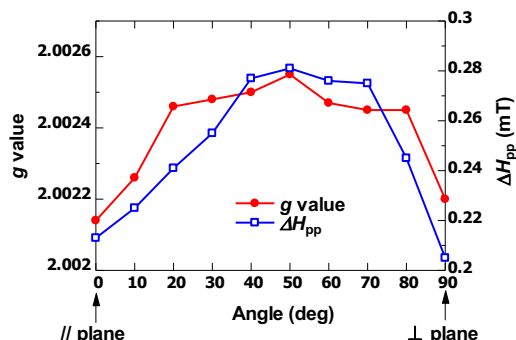


Fig. 2 g value and peak-to-peak linewidth, ΔH_{pp} , of the LESR signals as a function of an angle between external magnetic field and the substrate in the organic thin-film solar cells.

電子分光と変位電流測定で探る有機/有機界面のキャリア挙動:

有機 EL から太陽電池へ

千葉大学先進科学センター、大学院融合科学研究科

石井 久夫

ishii130@faculty.chiba-u.jp

【はじめに】 我々の研究グループでは、有機半導体素子の動作機構を解明することを目指して、(i)素子のエネルギー準位図などの電子構造情報をえるための電子分光測定、(ii)素子中のキャリアの分布や動的挙動などの情報を得るための変位電流測定法、といった手法を整備し研究を進めてきた。本講演では、それらの手法を有機太陽電池系と関連付けて紹介したい。

【電子分光測定】 素子の電子構造を観測するためには通常光電子分光法が広く用いられているが、素子研究に応用するにはいくつかの問題がある。ひとつは、実際の有機素子が大気影響下で動作しているのに対して、電子分光では真空雰囲気中で観測せざるを得ない点である。

もうひとつは、素子のような膜厚が大きい系に対しては試料帯電効果により測定が難しくなることである。そこで、我々のグループでは、光電子収量分光 (PYS) とレーザー照射で試料帯電を抑えた紫外光電子分光 (UPS) を整備し、素子のモデル界面や有機単結晶の電子構造やバンド分散測定[1]などを進めてきた。PYS 法を用いると、試料帯電の影響を受けずに測定が可能で、大気や真空などの任意の雰囲気下でもはかれる[2]。得られる情報としては、イオン化エネルギーをはじめ、価電子部上部の状態密度、界面の正孔注入障壁などがある[3]。一例として、図 1 にルブレ単結晶と銀との界面の

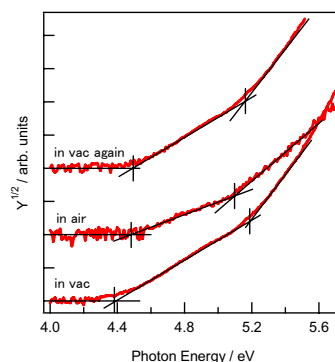


図 1 ルブレ単結晶と銀との界面の PYS

PYS 測定例である。二つの閾構造のエネルギー差が正孔注入障壁高さに相当し、真空中と大気中で値が異なっていることがわかる。講演では、有機太陽電池モデル界面解析に関連する電子構造測定例も紹介したい。

【変位電流測定】 素子に三角波を印加し、流れる電流を解析する変位電流評価法は、素子中のキャリアの注入、蓄積、トラップなどの様々な動きに関する情報を与えてくれる[4,5]。我々は有機トランジスター、有機 EL を対象に研究をすすめてきた。有機 EL では、Alq3 や BCP などの物質に関して、配向分極による膜電位が生じていることが分かってきた。これは、有機層内に内蔵電界が発生していることを意味しており、有機太陽電池応用においては開放端電圧の制御などに関連する興味深い現象である。講演では、有機 EL やトランジスターにおける解析法の紹介や、最近始めた有機太陽電池の測定例なども紹介したい。

参考文献

- [1] 中山 泰生 □ 固体物理, 45(10) 529-539. [2] Y. Nakayama, APL 92 (2008) 153306.
- [3] 町田真一他 □ 表面科学, 29 (2008) 543-549. [4] Y. Noguchi et al., APL, 96(14) (2010) 143305.

過渡吸収分光法による有機薄膜太陽電池の素過程の解明

京都大学・JST さきがけ

大北英生

Email: ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池の素子特性は、素子構造の最適化や新材料の開発により現在では 8%を超えるまでに至っている。これらの設計・開発指針のよりどころは、電流－電圧測定に代表されるマクロな素子特性である場合がほとんどである。しかし、電流－電圧特性は、図に示すように、光吸収から始まり、励起子生成、励起子拡散、電荷分離、電荷再結合、電荷解離、電荷輸送といった一連の素過程を経て、最終的に電極に回収された電荷のみを観測しているのであり、低い光電流しか得られなかったとしても、どのプロセスに問題があるのかを知ることにはできない。より合理的かつより効果的に新しい素子構造の設計や新材料の開発を進めるには、これらの素過程の理解が極めて重要である。本研究会で紹介する過渡吸収分光法は、これらの素過程を明らかにする有力なツールである。上述の素過程を明らかにするには、時間スケールでみると 10^{-14} 秒オーダーの超高速電荷分離から電荷が電極に回収される 10^{-5} 秒まで、実に 9 桁もの広い時間帯域を観測しなければならない。また、素過程を担う励起子やポーラロン対、フリーポーラロン、トラップポーラロンなどの過渡種を区別して、そのダイナミクスを個別に議論することも求められる。過渡吸収分光法はこれらの条件を満たし、有機薄膜太陽電池の素過程の解明に重要かつ不可欠な手法であることを、われわれの最近の研究¹⁻³⁾を基に紹介する。

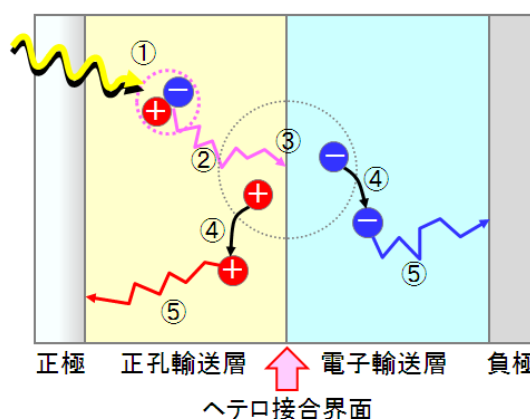


図 1 有機薄膜太陽電池の各素過程：①励起子生成、②励起子拡散、③電荷分離、④電荷解離、⑤電荷回収

参考文献

- [1] J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Near-IR Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Ultrafast Polaron and Triplet Formation in Polythiophene Films with Different Regioregularities”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16669 (2009).
- [2] J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
- [3] J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Bimodal Polarons and Hole Transport in Poly(3-hexylthiophene):Fullerene Blend Films”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9631 (2010).

分光計測による有機材料中の励起子反応の追跡

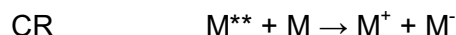
産業技術総合研究所

加藤隆二

Email r-katoh@aist.go.jp

有機材料に光を照射すると、励起子が生成する。その励起子の様々な“反応”によって光機能が発現する。ここでは各種分光技術を用いた励起子反応の評価手法について、芳香族有機結晶について調べられてきた結果について述べる。

代表的な励起子反応には、励起子の消滅(annihilation, fusion)、分裂(fission)、そして電荷分離(charge separation, CR)がある。それぞれ反応式として書いてみると下記ようになる。ここで M は基底状態分子、 M^* は最低励起状態（スピンには一重項と三重項があり得るが、とりあえず区別しない）、 M^{**} は高い励起状態、 M^+ はカチオン(正孔)、 M^- はアニオン（伝導電子）とする。



Fusion は蛍光や過渡吸収の減衰の励起密度依存性を解析する事で得られる。意外と効率がよい反応であり、通常の過渡吸収計測における励起密度では取り除く事が難しい。反応速度は励起子の拡散と励起子寿命によって決まると考えられており、系統的な速度定数の評価から励起子拡散についての議論ができる[1]。

Fission は真空紫外光励起によって生成した高励起状態からの緩和では重要になるが、通常の紫外・可視光励起では、あまり観測にかからない効率の低い反応である。例外は M^* のエネルギーが三重項励起子のエネルギーの 2 倍になっている場合であり、一重項励起子が二つの三重項励起子へ高い効率で変換される。テトラセンやルブレンで蛍光収率が低い理由はこの過程の存在に起因する。**Fission** 過程は発光の磁場効果の測定から研究されている[2,3]。

CR は有機太陽電池実現に重要な過程である。有機単結晶では電荷分離効率は低く、0.01 程度である。これは電荷分離後、距離が近い正孔と電子のジェミネート再結合によるものであり、溶液中の反応と比べて妥当な値である。ところが界面で電荷分離が起こる場合、電荷分離効率が著しく上がる事が実験的にわかっているが、詳細な機構は未解明である。電荷分離後の状態は非発光性のため、光電流計測[4]、または過渡吸収が用いられている。励起密度が高い場合には、効率の良い電荷再結合（ジェミネート過程ではなく、密度に依存するバルク再結合）により詳細な解析が困難となるため、高感度計測が必須となる。

参考文献

[1] T. Yago, Y. Tamaki, A. Furube and R. Katoh, Chem. Phys. Phys. Chem. 10 (2008) 4435.

[2] R. Katoh and M. Kotani, Chem. Phys. Lett. 196 (1992) 108.

[3] S. Watanabe, A. Furube, and R. Katoh, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 10173.

[4] R. Katoh and M. Kotani, J. Chem. Phys. 94 (1991) 5954.

インピーダンス分光法による有機薄膜太陽電池評価

大阪府立大学大学院工学研究科 電子・数物系専攻

内藤裕義

naito@pe.osakafu-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池の電力変換効率は 8%を超え、いよいよ 10%超も現実味を帯びてきた [1]。変換効率の上昇を牽引しているのは、**low-bandgap polymer** などの材料合成であり、新材料の登場とともに変換効率の記録が書き換えられることになる。このような段階では電子・物理系の研究者は主導的役割を果たせないように思える。しかし、太陽電池の特性やその測定を通じての物性評価により高効率化のため新規材料に求められる諸物性を明示することは重要な使命である。

私達の研究グループでは、光、電子分光法により有機太陽電池の物性を評価、それを基にデバイスシミュレーションを行うことで太陽電池特性を再現し、デバイス設計を可能にすることを目的にしている。この一環として、電場変調分光 [2]、光誘起吸収分光 [3]、インピーダンス分光 [4, 5]を用いて、励起状態構造、ポーラロン寿命、電荷移動度などを評価し、同時にデバイスシミュレーションの手法を開発している。

電子物性評価やデバイスシミュレーションで問題になるのが有機不規則系半導体の電荷伝導が **hopping** 伝導であるということであろう。解析的に電荷伝導現象を扱うことが極めて難しく [6]、電子伝導現象に関する実験結果から物性評価することができない。これでは、話が前に進まないで、室温付近では、**hopping** 伝導が生じている際でも電荷輸送が特定のエネルギー準位で起こる **transport energy** の概念 [6]を用い、この **transport energy** をバンド端と見立てて定式化を行う [4, 5, 7]。有機薄膜太陽電池は多結晶であるため、このような定式化はより妥当性があるだろう。

ここでは、インピーダンス分光を用いた有機薄膜太陽電池の物性評価について議論する。インピーダンス分光から分かることは、電氣的等価回路 [7]、ドリフト移動度 [4]、局在準位密度分布 [5]、キャリア寿命 [7] などであり、当日は測定原理について述べる。同時に、有機薄膜太陽電池における測定例を紹介しインピーダンス分光の有用性を示したい。

参考文献

[1] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mat.* 18, 789 (2006). [2] T. Endo, S. Ikame, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, H. Naito, *Phys. Rev. B* 81, 075203 (2010). [3] T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase, H. Naito, *Phys. Rev. B* 83, 035305 (2011). [4] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 8965 (2008). [5] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* 94, 043301 (2009). [6] "Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics", edited by S. Baranovski (John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, 2006). [7] 岡地崇之, 大阪府立大学 博士論文 <http://hdl.handle.net/10466/6615>.

過渡吸収分光法による有機薄膜のダイナミクスの研究

守友 浩

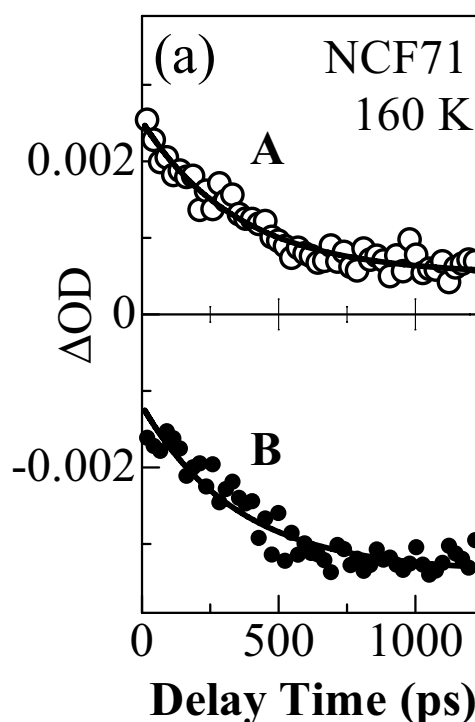
筑波大学大学院・数理物質科学研究科

moritomo@sakura.cc.tsukuba.ac.jp

フェムト秒レーザーを用いた過渡吸収分光法は、光励起後の固体内の様々なダイナミクスを研究する強力な実験手法である。我々は、特に、光誘起相転移現象に着目して研究を行ってきた。これは、固体中への高密度光励起がトリガーとなり、系が自発的に他の状態に相転移する現象である。有機伝導体や強相関酸化物等の多くの物質で、様々な形態の光誘起現象が観測され、固体物理の観点から精力的な研究がなされている。

我々の研究対象は、プルシャンブルー類似体 ($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$: Mは遷移金属) 薄膜である。この物質系は、マクロな電子移動を伴う電荷移動相転移や永続的な光誘起相転移を起こし、「光励起によるミクロな電荷移動」と「マクロな相転移」が強く結合しているシステムである。右図は、 $\text{Na}_{0.15}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ (NCF71 と表記) の吸収帯 A および吸収帯 B の信号強度の時間発展である。B 吸収帯は電荷移動状態に対応する吸収帯である。吸収帯 A は通常の緩和を示すが、吸収帯 B は時間とともに自発的に増大している。励起光のパルス幅は 0.1 ps 程度であることに注意していただきたい。1 ns 経過すると、B 吸収帯の信号強度は 2.8 倍になる。これは、協力的相互作用により、系がマクロな電荷移動相へと相転移していることを示している。

最近、我々は、過渡吸収分光法を用いて BHJ 有機薄膜の光誘起ダイナミクスの研究を開始した。こちらの実験結果についても紹介したい。



【関連論文】

1. Y. Fukuyama, *et al.*, "Simultaneous Measurements of Picosecond Lattice and Charge Dynamics in Co-Fe Cyanides", Appl. Phys. Express. 3, 016601 (2010) (3 pages)
2. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kasaka and S. Ohkoshi, "Dynamics of charge-transfer pairs in the cyano-bridged Co^{2+} - Fe^{3+} transition metal compound", Phys. Rev. B77, 180301 (R) (2008) (4 pages)
3. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kasaka and S. Ohkoshi, "Charge-transfer dynamics in cyano-bridged M_A -Fe system (M_A =Mn, Fe and Co)", J. Phys. Soc. Jpn., 77, 093710(2008). (4 pages)
4. Y. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, T. Hozumi and S. Ohkoshi, Role of the intermediate state in the photoinduced process of Co-Fe cyanide, Phys. Rev. B75, 214110 (2007)

有機薄膜太陽電池の作製法と劣化解析

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター・有機新材料チーム

山成敏広

Email: t-yamanari@aist.go.jp

有機薄膜太陽電池は、最近ではエネルギー変換効率が 8%を超えるものも報告され、実用化の期待が高まっている。実用化を指向した研究のテーマは大きく、高効率化・高耐久化・作製法開発の 3 つに分けられる。本講演では、低コスト作製技術開発に向けた塗布技術の比較と高分子塗布系有機薄膜太陽電池の高耐久化に向けた劣化解析について紹介する。

【塗布技術の検討】 薄膜作製法として、研究室レベルではスピコート法が専ら用いられている。実用化を視野に入れた場合、スピコート法は溶液の利用効率が悪く、現実的とはいえない。スピコート法と比較して引き上げ法及びブラシ法は、用いる溶液の使用量を削減でき、かつ、より簡便な作製法と言える。そこで、我々は引き上げ法及びブラシ法によって素子作製を行い、スピコート法と比較した。塗布の方法により溶媒の選択や有機半導体材料の混合比の最適化などが必要であったが、最終的にどの作製法を用いてもスピコートで作製した素子と同等な変換効率を得ることが出来た。また、斜め切削 TOF-SIMS 法による有機発電層の組成分析でも、作製法によらず同じような膜厚方向の組成を持っていることが明らかとなった。また、インクジェット法やドクターブレード法でも高効率セルの報告があり、ロール・ツー・ロールによる低コスト製造への期待が高まっている。

【劣化解析】 有機薄膜太陽電池の高耐久化は実用化に際して不可欠の技術要素であるが、劣化機構そのものがまだ十分に解明されておらず、現状では高耐久化への明確な指針を示すことが困難である。我々は、連続光照射試験によりセルの発電効率低下を観測したが、試験後に熱アニール処理を行うことで、発電効率がほぼ回復することを見いだした[1]。光照射による効率低下はセル中に発生したキャリアがトラップされてしまったためと考えられる[2]。

また、封止を行っていないセルの暗所での保存試験を行ったところ、金属 Al 電極の酸化が暗所劣化の主要因であることを明らかにした[3]。また、ITO 側のバッファ層として一般的に用いられている PEDOT:PSS は、無機材料 酸化モリブデンと比較して、環境湿度の影響を受けやすく、Al の酸化を著しく促進していた。PEDOT:PSS を用いる場合、封止により湿気からの保護することが重要であると言える。

セルの欠陥の検出方法として、我々は EL 測定による 2 次元可視化法を導入した。EL イメージから欠陥部位を特定し、その部位の TEM 観察による構造異常の特定を行った。EL ダークスポット部位では PEDOT:PSS の粒塊が存在しており、これが起点となり劣化が進行していると考えられる。薄膜の品質改善によりセルの耐久性は、まだまだ向上すると期待できる。

参考文献

- [1] T. Yamanari et al., *Conference Record of the 2010 IEEE 35th Photovoltaic Specialist Conference* 001628-001631 (2010); [2] K. Kawano and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **19** 3934-3940 (2009); [3] T. Yamanari et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 01AC02 (2010)

高性能有機薄膜太陽電池の開発

住友化学㈱ 大西フェロー研究室

三宅 邦仁

miyakek3@sc.sumitomo-chem.co.jp

住友化学は、高分子有機 EL(PLED)や有機トランジスタ等の共役系高分子を用いた有機エレクトロニクス関連の開発に力を入れており、PLED の研究開発では、CDT や Dow の技術を買収するなど、世界をリードしている。ここ数年、住友化学は、PLED で蓄積した技術を活用できる次の展開として、高性能有機薄膜太陽電池 (OPV) の開発にも取り組んでおり、本講演では、その内容を紹介する。

OPV は、塗布印刷を用いた Roll to Roll プロセスを用いることで、現在主流のシリコンよりも飛躍的に安価にできる可能性のある太陽電池として期待され、世界的な研究も活発化している。ところが、OPV の効率は、シリコン系太陽電池などと比べてまだ低く、実用化には、更なる高効率化が必要な状況にある。

OPV の高効率化の鍵を握るのは、OPV の光電変換層に用いられる共役系高分子であるが、これまでに培った PLED での共役系高分子開発の材料ライブラリーや合成ノウハウを生かし、独自の共役系高分子を開発した結果、OPV としては世界最高レベルの効率 6.5% を早期に達成した。更なる高効率化に向け、高効率化の鍵となる、より長波長に吸収を持つ材料の開発にも取り組んでいる。分子軌道計算を活用した材料の吸収波長予測手法を用いて、更なる高効率化が期待できる 900nm 付近の長波長域に吸収を持ち、新材料の開発にも成功。この新材料にて 7.2% の世界トップレベルの効率を実現した (図 1)。また、励起子拡散、p/n 界面での電荷分離、キャリア拡散という OPV の発電機構から、ポリマーのポテンシャルを最大限発揮させるには、最適なモルフォロジー制御が重要である。当社は、各種溶媒を用いたモルフォロジー制御技術の確立にも成功しており、これらの技術を活用することにより、更なる高効率化も可能と考えている。

実用化に向けた検討にも着手しており、フレキシブル基板を用い、かつ、Roll to Roll に適した塗布印刷を用いた製造方法についても検討している。PLED におけるインクジェット等による塗布印刷やインク調製技術の知見を生かし、Roll to Roll に適用可能な印刷手法にて集積タイプのフレキシブル OPV の作成にも成功した (図 2)。

今後は、耐久性の向上にも取り組み、早期に実用化を実現したいと考えている。

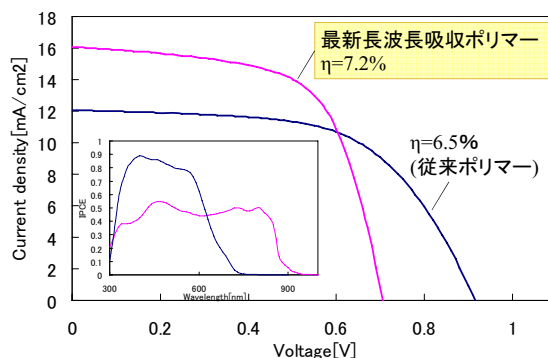


図 1 独自材料を用いた OPV の I-V 特性

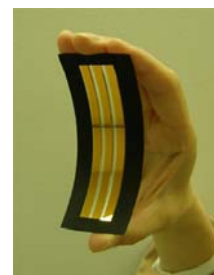


図 2 フレキシブル OPV 試作例

ポリチオフェン、オリゴチオフェンの配向薄膜作製と構造評価

産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

谷垣 宣孝、溝黒 登志子、Claire Heck

no.tanigaki@aist.go.jp

有機薄膜太陽電池をはじめとする有機電子デバイスの開発において薄膜中における分子の配向制御は非常に重要な問題である。我々は共役系高分子の配向薄膜を作製する技術として摩擦転写法[1]の開発を行ってきた。ここでは有機電子デバイス用材料として注目されるポリチオフェン、オリゴチオフェンについて摩擦転写法を用いた配向制御とその構造評価について述べる。

摩擦転写法により Regioregular-ポリ(3-アルキルチオフェン)の配向薄膜が作製可能である。ポリ(3-ブチルチオフェン)(P3BT)[2]、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ポリ(3-ドデシルチオフェン)[3]についての配向薄膜を報告している。摩擦転写法では主鎖方向が摩擦の方向に配向するが、基板面に対しても優先的配向が見られる。P3BT のみが他と異なる配向構造をとることがわかった。また、側鎖を有しないポリチオフェン(不溶不融性)についても配向薄膜を作製することができた。Figure 1 はポリチオフェン配向薄膜の偏光吸収スペクトルである。

摩擦転写を利用したオリゴチオフェンの配向化について二つの手法を用いた。一つは摩擦転写高分子薄膜を鋳型としてその表面にオリゴチオフェンを蒸着することで配向させる方法である。セキシチオフェン(6T)は摩擦転写ポリチオフェン膜上で同じ方向に配向した。もう一つは摩擦転写高分子薄膜中にオリゴチオフェンをドーピングすることによりオリゴチオフェンを母材高分子の配向方向に配向させる方法である[4]。Figure 2 は摩擦転写によって配向させたポリフルオレン薄膜中に 6T をドーブしたものの偏光蛍光スペクトルである。6T 由来の蛍光も偏光しており、6T が高分子と同じ方向に配向していることがわかる。

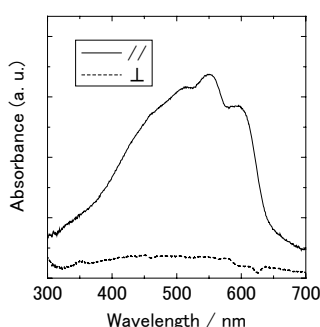


Figure. 1. Polarized absorption spectra of the oriented polythiophene film.

参考文献

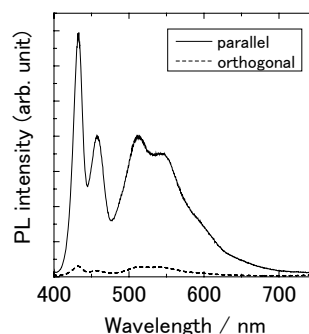


Figure 2. Polarized photoluminescence spectra of the oriented PFO film doped with 6T.

- [1] N. Tanigaki, *高分子論文集*, **57**, 515 (2000).
- [2] N. Tanigaki, *et al.*, *Thin Solid Films*, **518**, 853 (2009).
- [3] S. Nagamatsu, *et al.*, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
- [4] N. Tanigaki, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 416 (2008).

有機半導体の新規機能探索と有機デバイスへの応用

(独) 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料萌芽ラボ

(独) 科学技術振興機構 さきがけ

安田 剛

E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

有機電子デバイスは低コスト生産の可能性、大面積フレキシブルデバイスの実現を特徴とし、近年大きな注目を集めている。中でも活性層に有機半導体を用いる有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池は有機 EL の実用化の後に続く開発対象として研究が進められている。本研究では既存の一般的な有機半導体材料を用い、新しい機能、革新的な機能の出現を目指した研究を行った結果に関し、以下 2 点の報告を行う。

1. 有機半導体は本質的には絶縁体であり、有機半導体薄膜が絶縁体状態で電子、正孔を効率よく電極より注入できれば、電子、正孔輸送どちらも駆動する ambipolar 輸送の有機トランジスタが作製出来ると考え、実験を行った結果、p 型の有機半導体として考えられていたペンタセン、電子注入に適した Ca 電極を用いて、ambipolar 有機 FET の作製に成功した[1]。さらに材料探索を行った結果、同様の実験方法で p 型と考えられていた金属フタロシアニンで電子、正孔移動度共に $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ を有する有機 FET の作製にも成功している (図 1)。

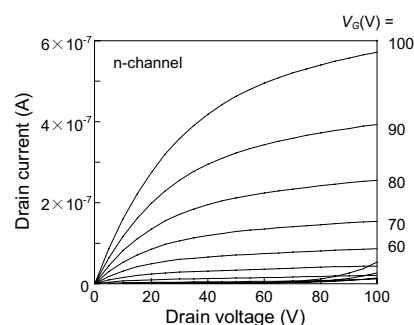


図 1. 銅フタロシアニンの n 型トランジスタ特性

2. 現在、有機エレクトロニクスに用いられている π 共役高分子は、有機溶剤に可溶でインクジェット法のような低コスト法が適用可能という利点が主に追求され、低分子材料に比べデバイス特性が劣るという風潮である。しかし高分子には低分子では得ることの出来ない利点がある。1 つは π 共役主鎖に沿った高速キャリア輸送の可能性、もう 1 つは機械的な強度、加工性の利点である。本研究では高分子主鎖方向の高速キャリアを利用した有機デバイスの作製を目指し、延伸法により一方向に π 共役高分子が配向した薄膜の作製と有機トランジスタへの応用に関する研究を行った。延伸配向 rr-P3HT 薄膜の表面観察を行うと筋状の結晶が観測され、延伸方向に高度に配向していることが確認出来た (図 2)。この rr-P3HT 配向の導電率測定、有機トランジスタの測定を行った場合、延伸方向と平行のキャリア輸送が優位であることが示唆された[2]。

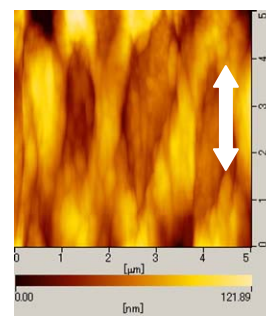


図 2. 5 倍延伸した rr-P3HT 薄膜表面の AFM 像 (矢印: 延伸方向)

当日は上記 2 点に加え、現在行っている有機薄膜太陽電池の研究についての報告も行う[3]。

参考文献

[1] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita and T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 2098

[2] T. Yasuda, Phys. Stat. Sol. (c) (in press, web release)

[3] T. Yasuda, T. Ishi-i and L. Han, J. Photopolym. Sci. Tech. **23** (2010) 307

自己組織化戦略による 1 分子層ドナー／アクセプターヘテロ接合の構築

筑波大学大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻

山本 洋平

yamamoto@ims.tsukuba.ac.jp

有機半導体デバイスにおいて高い電子・光電子機能を実現するためには、パイ共役分子自身の特性に加え、それらの半導体活性層中における配列様式の制御が重要である。とりわけ、有機薄膜太陽電池においては、ホール輸送および電子輸送を担う電子ドナー(D)およびアクセプター(A)分子が、それぞれ別々に積層しつつも、各層が互いに広い接触面積で接合した集積構造の実現がキーとなる。本講演では、ナノスケールで分子集合体を自己組織的に構築するためにしばしば利用される「両親媒性の付与」に着目し、D と A が連結した分子からなる D/A ナノ相分離構造を実現した 2 つの研究例を紹介する。1 つめは、D と A が 1 分子層レベルの精密さでヘテロ接合した自己組織化ナノチューブに関するものである(図 1 a) [1,2]。このナノチューブは、光電変換機能に必要な諸要素を壁内部に有しており、光照射下で顕著な光起電力特性を示す。2 つめは、塗布により大面積に D/A ヘテロ接合を形成する液晶材料に関するものである[3]。D-A 連結分子に対し、左右非対称に親水側鎖と疎水側鎖を付与する分子デザインにより、室温を含む広い温度範囲で D 層と A 層が交互に配列した双連続 D/A 分離積層構造の形成が促進できる(図 1 b)。さらには、両親媒性分子デザインにより、左右ともに疎水鎖で化学修飾した参照物質と比較し、より大きな光電導特性を示すことを明らかにした。

本研究は、科学技術振興機構 ERATO-SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用」プロジェクトにおいて行われた。

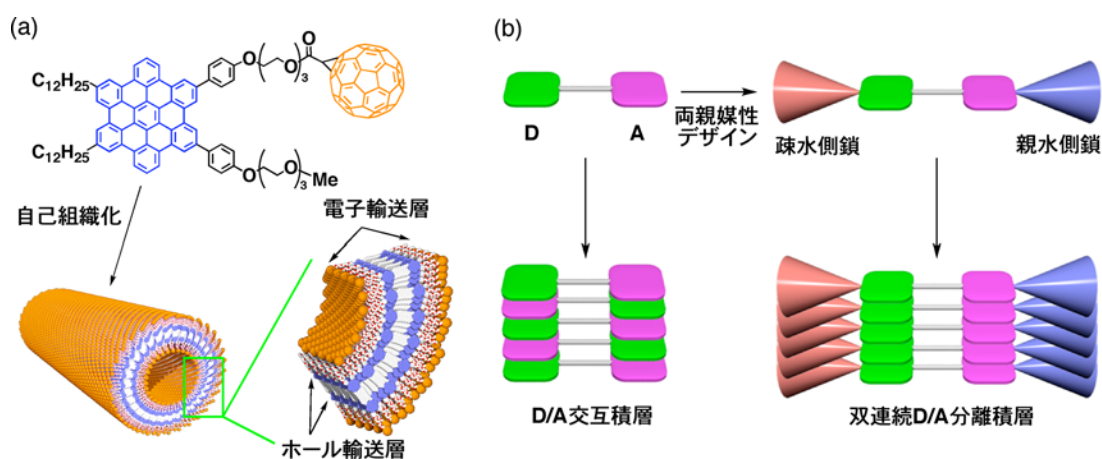


図 1 (a) D-A 連結分子の自己組織化により形成する D/A ヘテロ接合型同軸ナノチューブの模式図。(b) D/A ヘテロ接合を自発的に形成するために側鎖の相互不貫入性を取り入れた分子デザイン戦略。

[1] Y. Yamamoto *et al. Science* **2006**, *314*, 1761–1764.

[2] Y. Yamamoto *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 21051–21056.

[3] W.-S. Li *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8886–8887.

有機金属化学を基礎とする n 型導電性高分子の設計と機能評価

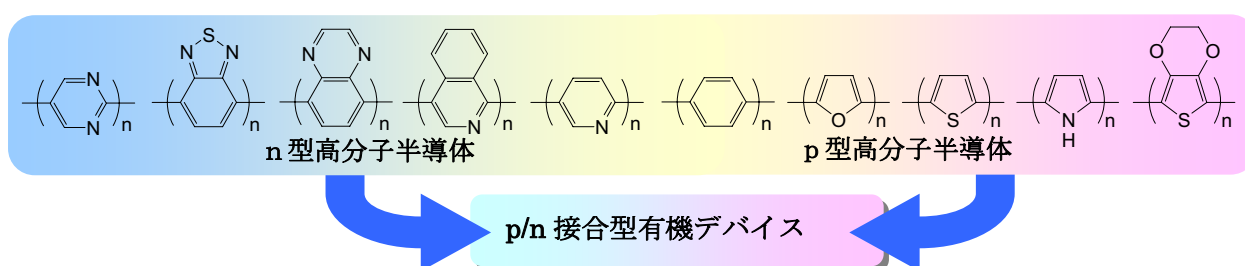
筑波大学大学院数理工学物質科学研究科

神原 貴樹

kanbara@ims.tsukuba.ac.jp

有機太陽電池はバルクヘテロ接合による変換効率の大幅な向上が報告されて以来、近年、多くの研究が国内外で精力的になされている。特に、高分子半導体を用いる有機薄膜太陽電池は、低コスト、軽量、大面積化やフレキシブル化が可能であるなど多くの利点を持っており、近年注目を集めている[1], [2]。しかしながら、高分子半導体を用いるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池では、依然フラーレン誘導体(PCBM)に代わるアクセプターはほとんど見出されていない。これは、薄膜中の電子移動を担う n 型高分子半導体の特性がホール移動を担う p 型高分子半導体に比べて低く、電荷の再結合を誘発してしまうためである。しかし、有機太陽電池の安定性と大面積化を考慮した場合、n 型高分子半導体の特性向上は必要不可欠である。最近、有機太陽電池や有機電界効果トランジスタおよび有機 EL 素子の研究を中心に、フラーレンもしくはペリレンジイミドを側鎖に導入したグラフト型ポリマーやナフタレンジイミドを主鎖に持つ共役系高分子など n 型高分子半導体もいくつか合成され、それらを実装した素子の特性評価がなされてきている。

π 共役ポリマーの n 型導電性は、ポリマーを n 型ドーピング即ち還元することによって発現するため、一般に電子親和力(EA)の大きな π 共役ポリマーほど n 型ドーピングが起りやすくなる。また、縮合多環式芳香族ユニットをポリマーに導入する場合、単位ユニットの結合位置の選択・制御は導電性高分子の機能に大きく影響する。ここでは、n 型半導体特性を示す π 共役ポリマーの有機金属重縮合法による合成手法、及び n 型導電性 π 共役ポリマーの分子設計指針とそれらの特性に関する基礎的知見を紹介する。



また本講では π 共役ポリマーを得るための新たな合成手法について併せて紹介する[3]。

参考文献

- [1] J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martin, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4853.
- [2] X. Zhan, D. Zhu, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 409.
- [3] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules*, **2011**, in press.

有機太陽電池用高分子材料の開発状況

筑波大院数理物質科学研究科，物性・分子工学専攻

木島正志

Email: kijima@ims.tsukuba.ac.jp

有機（高分子）系の太陽電池（Photovoltaic cell, PVC）は、近年低環境負荷の有機原料とウェットプロセスから簡便で安価に、さらにフレキシブルで自由な製品形態化を実現できる可能性が高いことから注目されてきた。特にドナー性高分子とアクセプターであるフラーレン誘導体を混合した BHJ (bulk heterojunction) 素子における研究は活発で効率(Power conversion efficiency : PCE)の改善は着々と進んでいる。

純粋な共役系高分子のみで作成する PVC は、効率は 1 % 以下 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$) であったが、PPV (poly-*p*-phenylenevinylene) と C60 の光誘起電荷分離が効率的に起こることを利用し、より効率的な D-A(donor-acceptor)界面を形成した MEH（や MDMO）PPV-PCBM[1]等の BHJ 素子とすることにより 3 % 以下程度までの向上を実現させた[2]。その後、おもに太陽光吸収の優位性、キャリア移動性の点からドナーポリマーは P3HT (poly(3-hexylthiophene))が注目された。このポリマーにおいて特に重要なことは、P3HT の立体規則性 (rr(regioregular)) を制御した場合、光吸収特性とキャリア移動性が大幅に改善されたことである。P3HT-PCBM の結晶性、配向性、界面状態を検討することにより効率は 3 - 5 % 程度が達成されるようになった[3]。さらに最近では P3HT-PCBM 系を凌ぐポリマー材料が開発されている。種々のローバンドギャップ型のポリマーが開発され、ポリフルオレン PF10TBT (4.2%)、ポリシラフルオレン (5.4%) [4]、Si-bridged ビチオフェン (~6%, PC₇₁BM) [5]、ベンゾジチオフェン PTB4(5.9-6.1% [PTB7, 7.4%, PC₇₁BM])[6]、カルバゾール (6.1%, PC₇₁BM) [7]で高い効率が実現しており、これらは P3HT に代わる新しいポリマー開発動向と考える。いずれも、効率の高い光吸収（ローバンドギャップ）・量子効率、高い Voc, Isc を実現すべく分子設計されている。

現在我々は、ローバンドギャップ化、高分子配向性と高いキャリア移動性を実現する新材料の開発をめざし、以前合成を行ってきた側鎖に液晶性と半導体特性をもつ置換基を導入した共役系高分子[8]を有機薄膜太陽電池のドナー材料として応用すべく検討を開始している。

参考文献

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudi, A. J. Heeger, Science 270 (1995) 1789.
- [2] S.S.Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, et al., Appl. Phys. Lett. 78(2001)841.
- [3] Review: G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, Adv. Mater. 21(2009)1323.
- [4] E. Wang, Y. Cao, et al., Appl. Phys. Lett., 92(2008) 033307
- [5] R.C.Coffin, J. Peet, J. Rogers, G. Bazan, Nature Chem., 1(2009)657.
- [6] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, Adv. Mater. 22(2010)E135.
- [7] S.H. Park, M. Leclerc, A. J. Heeger, et al., Nature Photonics, 3(2009)297.
- [8] 土屋、及川、山崎、木島、阿部、特許公開 2005-8860

第6 回連携研究会 懇親会

場所 百香亭(ひゃっこうてい) 筑波大学店

http://www.hyakkoutei.com/shops/post_7.html

行き : 大学会館から徒歩。

帰り : つくば駅までマイクロバスが出ます。

日時 : 1月28日19:00-21:00

座敷席 会費4500円

筑波大学店 アクセス

茨城県つくば市天久保3-15-1

029-858-4360

営業時間:AM11:00~PM3:30(LO3:00)、PM5:00~PM11:00(LO10:00)

年中無休

