

有機デバイスへの応用：ナノ構造と機能性

守友 浩

筑波大学数理物質融合科学研究センター (CiRfSE)

筑波大学数理物質系物理学域

〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

安田 剛

物質・材料研究機構太陽光発電材料ユニット有機薄膜太陽電池グループ 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

米澤宏平

筑波大学数理物質融合科学研究科物理学専攻 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

櫻井岳暁

筑波大学数理物質系物理工学域 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

要旨 F8T2/PC₇₁BM バルクヘテロ型太陽電池のエネルギー変換効率 (PCE) は、熱処理温度 (T_{an}) が高まると、急激に低下する。我々は、PF の BL-13A に設置されたコンパクト STXM を用いて、 T_{an} に対して F8T2/PC₇₁BM 混合膜のナノ構造を系統的に調べた。その結果、 $T_{an} < 200^{\circ}\text{C}$ で、F8T2/PC₇₁BM 混合膜のドメインサイズのスケール (L) が変化しないことが分かった。さらに、ドナー領域のスペクトル分解を行い、同領域のフラールン混合比 (Φ) と PCE との相関を明らかにした。

1. 有機デバイスとナノ構造

1.1 有機 EL と有機太陽電池

有機エレクトロルミネッセンス electroluminescence (有機 EL) とは、電気エネルギーを光エネルギーに変換する素子である。Fig. 1(a) に示すように、有機 EL は、陰極と陽極との間に機能層が層状に挿入されたヘテロ構造 (陰極/電子注入層/電子輸送層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層/陽極) を示す。陰極は Al 等の金属薄膜であり、陽極は ITO 等の透明電極である。外部電圧を印加すると陰極 (陽極) から電子 (正孔) が注入される。注入された電子 (正孔) は、電子輸送層 (正孔輸送層) を通過する。電子と正孔は発光層で遭遇し、電子-正孔が水素原子状に束縛された状態 (励起子) が生成する。この励起子が基底状態に緩和し、そのエネルギーが可視光として外界に放出される。

有機 EL の入力と主出力を逆にし、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子が、ヘテロ型有機太陽電池 [Fig. 1(b)] である。電子を受け取りやすい分子をアクセプター (A)、電子を与えやすい高分子をドナー (D) と呼ぶ。通常、アクセプターはフラールン誘導体、ドナーは高分子が用いられる。アクセプター層は電子輸送を担い、ドナー層は正孔輸送を担う。太陽電池の場合は、アクセプター層またはドナー層が外部の光エネルギーを受け止めるため、発光層は不要である。陰極は Al 等の金属薄膜であ

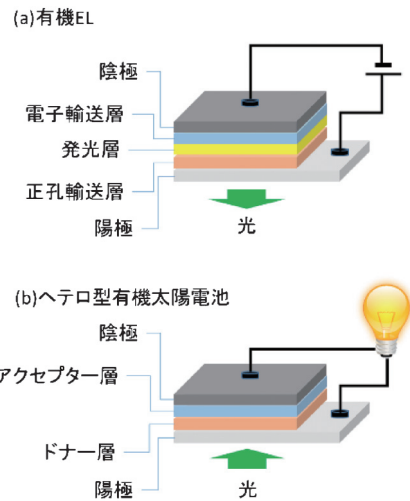


Fig. 1 (Color online) Schematic structures of (a) organic electroluminescence (OEL) device and (b) organic solar cell (OSC).

り、陽極は ITO 等の透明電極である。外部光が照射されるとアクセプター層あるいはドナー層に励起子が生成する。この励起子は各層を移動して、D/A 界面に到達する。この界面において、励起子は電子と正孔に解離する。電子 (正孔) はアクセプター層 (ドナー層) に移動し陰極 (陽極) に到達・回収される。

ヘテロ型有機太陽電池は構造が明確であり、デバイス設

計(材料の種類, 膜厚, 等)が容易である。しかしながら, ヘテロ型有機太陽電池のエネルギー変換効率 power conversion efficiency (PCE = 電気エネルギー/外部光エネルギー)は, なかなか向上しなかった。この本質的な原因は, 励起子の拡散長 (~10 nm) が短いことにある。励起子の拡散長に合わせて10 nm 程度の薄いアクセプター層およびドナー層を設計すると, 素子が十分に外部光エネルギーを吸収できない。逆に, アクセプター層およびドナー層を厚くすると, 大部分の励起子が D/A 界面に到達できない。有機太陽電池のエネルギー変換効率を高めるには, (1)厚い光吸収層と(2) D/A 界面への到達の容易さ, を両立しなければならなかった。なお, 無機太陽電池では, 励起子が室温の熱エネルギー程度で, 電子と正孔に解離出来るため, こうした困難には直面しない。

1.2 バルクヘテロジャンクション

上記のヘテロ型有機太陽電池の欠点は, 外部光を吸収するアクセプター層およびドナー層をドナーとアクセプターの混合層に置き換えることにより, 解消した。混合層の中では, ドナーとアクセプターがナノレベルで相分離し, 高密度な D/A 接合が生成していると考えられる。このナノ構造では, 励起子の拡散長 (~10 nm) が問題にならず, 光吸収層の厚膜化 (100~150 nm) が可能である。こうした接合をバルクヘテロ接合 bulk heterojunction (BHJ) と呼び, 混合層から構成される太陽電池をバルクヘテロ型有機太陽電池 (Fig. 2) と呼ぶ。

BHJ の歴史は1990年代に遡る。1991年に, 平本ら^{1,2)}はドナー性のフタロシアニン (H_2Pc) 分子とアクセプター性のペリレンテトラカルボン酸誘導体 (Me-PTC) 分子を共蒸着により有機太陽電池を作成した。この共蒸着層に BHJ が存在したと考えられる。また, 1992年に, Sariciftci³⁾がドナー性の π 共役性高分子から C_{60} への電子移動を調べる際に用いたコンポジット膜は, バルクヘテロ型有機太陽電池の原型である。その後, 1995年に, 有機溶媒に溶解するフルーレン誘導体を用いて, 溶液塗布法⁴⁾で BHJ が作成された。その後, 様々なドナー性高分子が

開発され, エネルギー変換効率は急速に上昇した。現在では, バルクヘテロ型有機太陽電池の PCE は10%⁵⁾を超えている。

BHJ は, PCE が高いだけでなく, (1)溶媒の基板への塗布と(2)その後の熱処理, といった湿式プロセスで作成できる。そのため, 次世代低コスト太陽電池として期待されている。しかしながら, 基礎研究または発電機構解明といった観点からは, バルクヘテロ型有機太陽電池の理解は進んでいない。この原因は, BHJ のナノ構造 (ドメインサイズ, ドメイン内の分子混合, 等) の実態が解明されていないためである。こういった状況を踏まえ, 基礎研究の観点から, 素子構造が明確なヘテロ型有機太陽電池の研究^{6,7)}も行われている。

1.3 バルクヘテロ接合のナノ構造

放射光 X 線のビームサイズで制限される STXM の空間分解能は ~30 nm 程度である。他方, BHJ のドメインサイズは, 励起子の拡散長 (~10 nm) 程度であると考えられる。これが真実なら, STXM では BHJ のドメイン構造を観測することが出来ない。2013年に, Ade のグループ⁸⁾は ALS に設置されている STXM を用いて, 典型的なバルクヘテロ型有機太陽電池である PTB7/ $PC_{71}BM$ [[6,6]-phenyl C71-butyrac acid methyl ester] のナノ構造を STXM で研究した。ジヨードオクタン (DIO) を添加剤として加えると, PTB7/ $PC_{71}BM$ 混合膜は小さなドメイン構造を示す。そして, この混合膜を含む太陽電池の PCE (=5.3%) は高い。この BHJ のドメイン構造は, 残念ながら, STXM では観測できなかった。彼らは, 添加剤なしで, 大きなドメイン構造 (数百 nm) の混合膜を作成した。この混合膜を含む太陽電池の PCE (=2.4%) は低い, BHJ のドメイン構造の観測には成功した。さらに, ドナー領域にアクセプターのフルーレン誘導体が30%も混入していることを明らかにした。

我々の目標は, 『BHJ のドメイン構造と PCE との相関の解明』である。特に, ドナー領域のフルーレンの混合比 (Φ) と PCE との相関を明らかにしたいと, 考えていた。さて, 太陽電池の PCE は, 作成時の溶媒の種類や熱処理温度 (T_{an}) で容易に制御できる。しかしながら, BHJ のドメイン構造が小さくなると STXM では観測できなくなる。そこで, 我々は, 液晶性高分子 F8T2 [poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)] と $PC_{71}BM$ の混合膜に着目した。F8T2/ $PC_{71}BM$ バルクヘテロ型太陽電池においても, PCE は T_{an} とともに系統的に変化⁹⁾する。しかも, $T_{an} < 200^\circ C$ で, F8T2/ $PC_{71}BM$ 混合膜の表面 AFM 像は100 nm 程度のナノ構造⁹⁾を維持する。なお, $T_{an} = 240^\circ C$ では, 純粋な F8T2 領域と $PC_{71}BM$ 領域に相分離する。

本解説では, PF の BL-13A に設置されたコンパクト STXM¹⁰⁾を利用した F8T2/ $PC_{71}BM$ 混合膜の実験^{11,12)}を

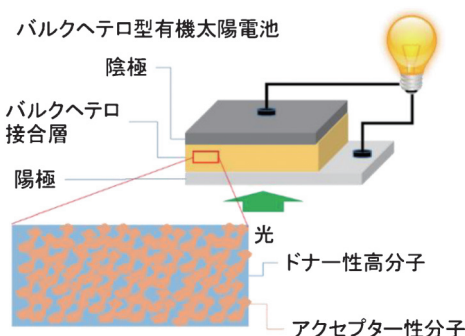


Fig. 2 (Color online) Schematic structures of bulk hetero junction (BHJ) organic solar cell (OSC).

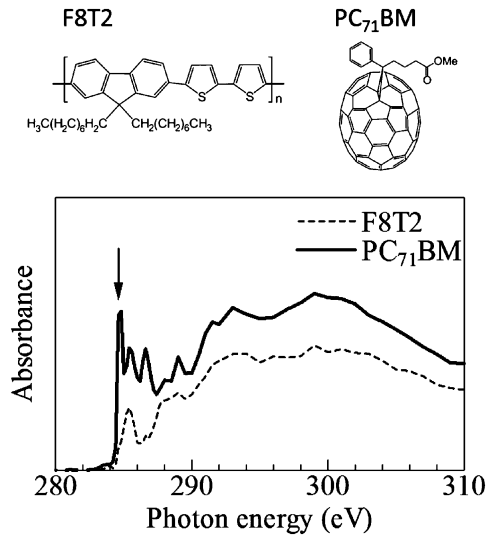


Fig. 3 Carbon K-edge absorption spectra of F8T2 and PC₇₁BM. A downward arrow represents the π^* resonance peak of fullerene.

例に、『BHJの観測手法としてのSTXM』を紹介する。実験では、40, 80, 110, 150, 190, 240°Cで熱処理したF8T2/PC₇₁BM混合膜を用いた。これらの混合膜に対して、AFM, STXM, TEM観察を行った。さらに、同じ条件でF8T2/PC₇₁BMバルクヘテロ型太陽電池を作成し、その素子性能(PCE, 等)を評価した。第二章では、ナノ構造の観測手段であるAFM, STXM, TEMを比較するとともに、STXMの特徴を述べる。第三章では、STXMの解析から得られる物理量について概説する。第四章では、バルクヘテロ型有機太陽電池におけるナノ構造とPCEとの相関について考察する。第五章では、STXMの将来展望を述べる。

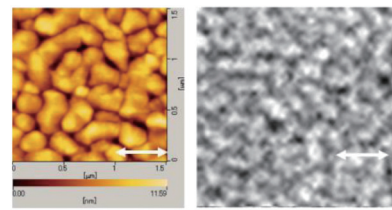
2. ナノ構造の観測

2.1 AFMとSTXM

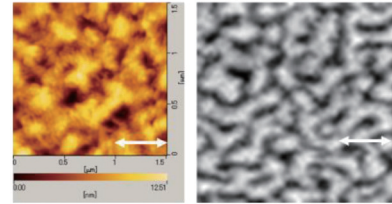
AFMはナノレベルの凸凹を簡便に観測する手法である。**Fig. 4**の左図に、F8T2/PC₇₁BM混合膜の表面AFM像を T_{an} に対して示す。40°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(a)**]では、100 nm程度の凸凹が観測される。しかしながら、フラレンドメインが凸と凹領域のどちらに対応するかは、AFMでは分からない。190°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(b)**]においても、同様の凸凹が観測される。40°Cで熱処理した混合膜を比較すると、190°Cで熱処理した混合膜では境界の輪郭がやや不明瞭になっている。このように、 $T_{an} < 200^\circ\text{C}$ で、F8T2/PC₇₁BM混合膜の表面AFM像は100 nm程度のナノ構造を維持する。なお、240°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(c)**]では、 μm 程度の大きなドメインが観測される。これは、F8T2/PC₇₁BM混合膜が純粋なF8T2領域とPC₇₁BM領域とに相分離したことを意味する。

STXMは、X線の吸収スペクトル形状の違いを利用し

(a) $T_{an} = 40^\circ\text{C}$



(b) $T_{an} = 190^\circ\text{C}$



(c) $T_{an} = 240^\circ\text{C}$

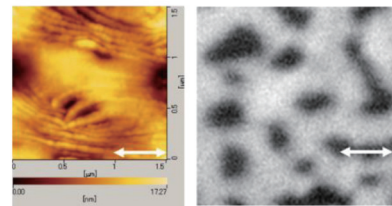


Fig. 4 (Color online) AFM (left) and STXM (right) images of the same F8T2/PC₇₁BM blend films: annealing temperatures (T_{an}) are (a) 40°C, (b) 190°C and (c) 240°C. STXM images are obtained at 284.6 eV. Right arrows represent 1 μm .

て、元素の種類はもちろん、元素のスピン・電子状態の違いを可視化する実験手法である。特に、有機物の主要構成元素である炭素に関しては、電子状態の違いを介して化学種/官能基の可視化が可能である。**Fig. 3**に、F8T2とPC₇₁BMのK端吸収スペクトルを示す。PC₇₁BMでは、フラレン特有の3本の鋭い π^* 共鳴線¹³⁾(284.6 eV, 285.5 eV, および、286.7 eV)が吸収端付近に観測される。他方、F8T2では、ややブロードな吸収帯(285.5 eV)が吸収端付近に観測される。したがって、入射X線のエネルギーをフラレンの第一 π^* 共鳴線(284.6 eV)に合わせることで、アクセプター領域の空間分布を可視化できる。

Fig. 4の右図に、F8T2/PC₇₁BM混合膜のSTXM像を T_{an} に対して示す。40°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(a)**]では、粒状のアクセプター領域(白い領域)が観測される。STXM像の測定により、AFM像の凸領域がアクセプター領域に対応することが分かる。190°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(b)**]においても、同様な粒状のアクセプター領域が観測される。190°Cの像は、40°Cでの像に比べて、コントラストが明瞭である。明瞭なコントラストは、アクセプター領域とドナー領域(黒い領域)とにおけるフラレン混合比の差が大きいことを示唆している。なお、240°Cで熱処理した混合膜 [**Fig. 4(c)**]では、相分離による μm 程度の大きなアクセプター領域が観測される。

2.2 TEM

TEMは原子レベルの空間分解能を有するプローブである。Fig. 5(a)に、F8T2/PC₇₁BM有機太陽電池の断面TEM像を示す。Al(陰極)/F8T2/PC₇₁BM/PEDOT:PSS/ITO(陽極)といった素子構造が明確に観測される。さらに、電子エネルギー損失分光法 electron energy loss spectroscopy (EELS)の元素選択性を利用すれば、F8T2とPC₇₁BMの区別が可能である。Fig. 3に示すように、F8T2は硫黄を含み、PC₇₁BMは硫黄を含まない。つまり、硫黄の空間分布がF8T2の空間分布に対応する。Fig. 5(b)に、F8T2/PC₇₁BM有機太陽電池の断面硫黄分布像を示す。F8T2/PC₇₁BM混合層では、F8T2の海(白い領域)に数百nmのPC₇₁BM粒(黒い領域)が浮いていることが分かる。

さて、EELS-S像[Fig. 5(b)]とSTXM(Fig. 4)を組み合わせると、F8T2/PC₇₁BM混合膜中のアクセプター領域は、F8T2の海に浮いている膜厚方向に潰れた管状であることが分かる。管の太さは、膜厚方向に100nm程度、面内方向に200nm程度、長さ数 μm 程度である。後述のドメインの特徴的な長さ($L \sim 270\text{nm}$)は、面内方向の管の太さに対応する。こうした管状ドメインは、200°C以下の熱処理温度に対して安定である。

2.3 STXMの特徴

STXMの短所は低い空間分解能($\sim 30\text{nm}$)であり、100nm程度の構造体でなければ観察できない。言い換えれば、STXMは、100nmから数 μm といった空間スケールを得意とし、高分解TEMと各種光学顕微鏡の空間スケールを接続する高機能顕微鏡である。

X線透過顕微鏡であるSTXMは、X線吸収スペクトル形状の違いを利用して元素の様々な電子状態を検出・可視化できる。同一元素であっても、化学種、化学結合、価数、スピン状態、等が異なればK端/L端吸収スペクトルに特徴的な変化が出現する。したがって、入射X線のエネルギーを選択することにより、化学種イメージング、化学結合イメージング、価数イメージング、スピン状態イメージング、等を行うことができる。Fig. 4右列は、F8T2

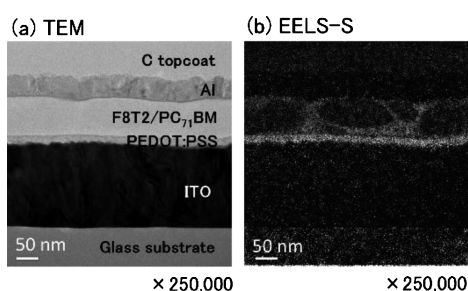


Fig. 5 Cross sectional (a) TEM and (b) EELS sulfur images of F8T2/PC₇₁BM organic solar cell annealed at 80°C.

とPC₇₁BMの炭素K端吸収スペクトルの違いを利用した化学種イメージングである。次章で述べるように、各領域のX線吸収スペクトルを構成化学種のスペクトル成分に分解すれば、化学種の混合比を決定することができる。

さらに、入射X線として直線偏光を利用すれば、遷移双極子の異方性を検出することができる。したがって、電子状態の異方性イメージングを行うことができる。例えば、高分子の主鎖に並行な偏光と垂直な偏光では、X線吸収スペクトル形状が大きく異なり、分子の配向イメージングが可能である。有機太陽電池では、D/A界面近傍における高分子の配向性が励起子の解離や電荷の移動に大きな影響を及ぼす。この意味で、高分子の配向性分布の解明は、有機太陽電池の発電機構解明に重要である。他方、入射X線として円偏光を利用すれば、スピンの向きを検出することが出来る。したがって、磁区イメージングを行うことができる。

3. 有機薄膜のSTXM観察と得られる情報

3.1 試料調製

STXM観察は、通常、Si₃N₄メンブレン上に分散した微小試料片に対して行う。PFのBL-13Aでは、事前に、光学顕微鏡でメンブレン上の試料位置を確認し、マシンタイムの有効利用をはかっている。F8T2/PC₇₁BM混合膜のSTXM観察を行うには、混合膜をメンブレン上に分散する必要がある。まず、水溶性であるPSSをスピコートした基板の上に、F8T2/PC₇₁BM混合膜をスピコートした。混合膜の厚さは71nmである。各温度で10分間の熱処理を施した後に、混合膜を1mm四方に切断し、水中に沈めた。PSSが溶解し、基板から剥がれた混合膜片は水面に浮かぶ。そして、メンブレンで水面の混合膜片をすくい取った。実験に使用したメンブレンは、500 μm 四方、厚さ50nmである。

3.2 ドメインの特徴的な長さ

まず、F8T2/PC₇₁BM混合膜のSTXM像(Fig. 4)から、特徴的な長さを評価する。そのため、STXM像の二次元フーリエ変換を行った。フーリエスペクトルが極大値を示す波長をドメインの特徴的な長さ(L)とした。混合膜の L ($\sim 270\text{nm}$)は、 $T_{\text{an}} = 40\text{--}190^\circ\text{C}$ の範囲でほぼ一定であった。つまり、 $T_{\text{an}} < 200^\circ\text{C}$ の条件で、F8T2/PC₇₁BM混合膜のドメインサイズは変化しない。こういった特性を示すバルクヘテロ型有機太陽電池は珍しく、F8T2/PC₇₁BM混合膜は発電機構解明を目指した精密実験のモデル物質になると考えられる。

3.3 ドメイン内の分子混合比

次に、各領域のX線吸収スペクトルを定量的に解析し、各ドメイン内のフラーレン混合比を評価する。ここで

注意しなければならないのは、この解析の前提が膜厚方向に一樣 (同一領域)、ということである。さて、F8T2/PC₇₁BM 有機太陽電池の断面硫黄分布像 [Fig. 5 (b)] を見ると、ドナー領域 (白い領域) は膜の上部から下部まで貫通していることが分かる。つまり、ドナー領域は膜厚方向に一樣である。しかしながら、アクセプター領域 (黒い領域) は高分子の海に浮かんでいる。これは、アクセプター領域のスペクトルは膜厚方向に一樣ではない。我々は、ドナー領域のフラーレン混合比のみを評価することにした。

ドナー領域のフラーレン混合比 (Φ) は、ドナー領域のスペクトル (ϕ_{exp}) を F8T2 (ϕ_{D}) および PC₇₁BM (ϕ_{A}) のスペクトル成分に分解して、評価した。つまり、スペクトルの線形結合 ($\phi_{\text{cal}} = C_{\text{D}}\phi_{\text{D}} + C_{\text{A}}\phi_{\text{A}}$) を用いて、評価関数：

$$F(C_{\text{A}}, C_{\text{D}}) = \sum \exp(\phi_{\text{exp}} - \phi_{\text{cal}})^2$$

が最小になるように C_{D} と C_{A} を決定した。 ϕ_{D} と ϕ_{A} は、240°C で熱処理した F8T2/PC₇₁BM 混合膜のドナー領域とアクセプター領域のスペクトルである。スペクトル分解の一例を Fig. 6 (a) に示す。× は実験データ (ϕ_{exp})、実線はフィッティングの結果 (ϕ_{cal}) である。 ϕ_{exp} の吸収端付近には PC₇₁BM の π^* 共鳴線に対応した構造 (図中矢印) が観測され、ドナー領域にフラーレンが混合していることが

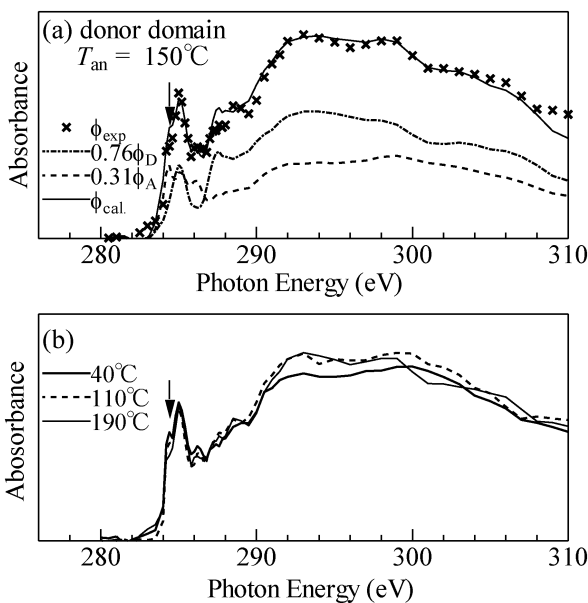


Fig. 6 (a) Carbon K-edge absorption spectra (crosses) of donor domain of F8T2/PC₇₁BM blend film annealed at 150°C. A downward arrow represents the π^* resonance peak of fullerene. Solid curves are results of the spectral decomposition, which was performed by least-squares fitting of the observed spectra (ϕ_{exp}) with the linear combination of the F8T2 (ϕ_{D}) and PC₇₁BM (ϕ_{A}) spectra. (b) Absorption spectra of donor domain of F8T2/PC₇₁BM blend film against the annealing temperature (T_{an}). The spectra were normalized at 285 eV. A downward arrow represents the π^* resonance peak of fullerene. Spectra were replotted from Ref.12.

分かる。このフィッティングにより、 $C_{\text{D}} = 0.76$ 、 $C_{\text{A}} = 0.31$ が得られた。ドナー領域のフラーレン混合比 [$\Phi = C_{\text{D}} / (C_{\text{D}} + C_{\text{A}})$] は、29% となる。

Fig. 6 (b) に、ドナー領域のスペクトルを T_{an} の関数として示す。 T_{an} の上昇に伴い、 π^* 共鳴線に対応した構造 (図中矢印) が弱くなる。これは、 T_{an} の上昇に伴い、 Φ が低下していることを意味する。上記のスペクトル解析を行い、各 T_{an} に対して Φ を評価した。

4. ナノ構造とエネルギー変換効率との相関

Table 1 に、STXM 解析から得られたドメインの特徴的な長さ (L) とドナー領域のフラーレン混合比 (Φ) を熱処理温度 (T_{an}) に対して整理した。 Φ に関しては、10箇所のスペクトルから値を決定し、平均値と標準偏差を評価した。Table 1 には、同じ熱処理条件で作成された F8T2/PC₇₁BM バルクヘテロ型太陽電池の PCE も示す。複数のデバイスを作成し、平均値と標準偏差を評価した。Fig. 7 に、(a) L 、(b) Φ 、(c) PCE を T_{an} に対してプロットした。 L は T_{an} にほとんど依存しない。他方、 Φ は、 T_{an} の上昇に伴い、ゆるやかに減少する。PCE も、 T_{an} の上昇に伴い、減少する。このように、F8T2/PC₇₁BM バルクヘテロ型太陽電池では、 Φ の増大に伴い PCE が増大する。これは、ドナー領域内のフラーレン混合比が高まるとともに領域内部での電荷分離効率が高まるため、と考えられる。

バルクヘテロ型太陽電池では、一般に、ドメインサイズが小さくなると PCE が増大する。これは、ドメインが小さくなると励起子が界面に到達する確率が高まるためである。他方、分子混合比と PCE との相関を示した研究は極めて稀である。これは、熱処理温度でドメインサイズが変化しない系が稀であること、および、分子混合比の評価手法が限られていること、のためである。我々は、ドメインサイズが変化しない F8T2/PC₇₁BM 混合膜と STXM のスペクトル解析を組み合わせることで、分子混合比と PCE との相関が明らかにすることができた。

Table 1 Length scale (L) of domain structure, Fullerene ratio (ϕ) in the donor domain, and PCE for F8T2/PC₇₁BM solar cell against annealing temperature (T_{an}). Data were cited from Ref. 12.

T_{an} (°C)	L (nm)	ϕ	PCE (%)
40	260 ± 50	0.38 ± 0.08	2.17 ± 0.04
80	280 ± 50	0.29 ± 0.08	2.12 ± 0.04
110	240 ± 50	0.30 ± 0.05	1.92 ± 0.09
150	290 ± 50	0.27 ± 0.07	1.37 ± 0.01
190	250 ± 50	0.29 ± 0.09	1.25 ± 0.06

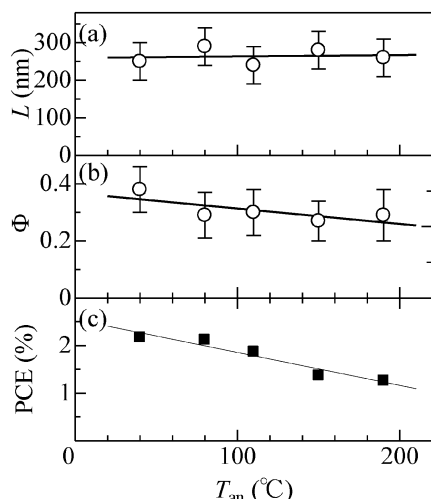


Fig. 7 (a) Length scale (L) of domain structure, (b) Fullerene ratio (Φ) of the donor domain, and (c) PCE for F8T2/PC₇₁BM solar cell against annealing temperature (T_{an}). Solid straight lines are the results of the least-squares fittings. Error bars of PCE are within the symbol size. Data were replotted from Ref.12.

5. STXM の将来展望

本解説では、STXMの有機デバイスへの応用の一例として、F8T2/PC₇₁BMバルクヘテロ型太陽電池の研究例を紹介した。一般に、有機デバイスの構成分子の配向性は、素子の性能に大きな影響を及ぼす。この意味で、STXMによる配向イメージングは、有機デバイスの機構解明に重要である。今後、STXMの重要性は、有機デバイスの分野でのますます高まると思われる。

筆者は、本研究を通じて、STXMの応用分野の裾野の広がりを感じている。STXMは、100 nm から数 μm といった空間スケールを得意とし、化学種、化学結合、価数、スピン状態、等を検出・可視化できる。既に、STXMは、環境・資源科学、宇宙有機物、磁性材料と言った分野で大きな成果を挙げている。高分解TEMと各種光学顕微鏡の空間スケールを接続する高機能顕微鏡であるSTXMは、不均一性が本質であるエネルギー物質科学（二次電池、等）や不均一から逃れられない触媒科学の分野において、大きな貢献をすると期待している。

謝辞

本研究は、PFのS2型課題（「走査型透過X線顕微鏡（STXM）を用いたサステナブル科学の推進」代表：高橋嘉夫）のテーマの一つとして推進されました。共同研究者である高橋嘉夫博士（東大）、菅大暉氏（広大）、武市泰男博士（PF）、井波暢人博士（PF）、間瀬一彦博士（PF）、小野寛太博士（PF）、吉田郵司博士（AIST）に感謝いたします。実験の現場では、コンパクトSTXMの装置調整とバルクヘテロ接合のSTXM観察が同時進行しました。極めて短期間で研究成果をまとめることが出来たのは、武市泰男博士（PF）の人並み外れた開発能力のおかげと考えています。

参考文献

- 1) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama: Appl. Phys. Lett. **58**, 1063 (1991).
- 2) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama: J. Appl. Phys. **72**, 3781 (1992).
- 3) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wuld: Science **285**, 1474 (1992).
- 4) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wuld and A. J. Heeger: Science **270**, 1789 (1995).
- 5) I. Etzebarria, J. Ajuria and R. Pacios: Org. Electron. **19**, 34 (2015).
- 6) Y. Takahashi, T. Yasuda, K. Yonezawa and Y. Moritomo: Appl. Phys. Lett. **106**, 123902 (2015). K. Yonezawa, T. Yasuda and Y. Moritomo: Appl. Phys. Lett. **107**, 133903 (2015).
- 7) K. Yonezawa, T. Yasuda and Y. Moritomo: Appl. Phys. Lett. **107**, 133903 (2015).
- 8) B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill and H. Ade: Adv. Energy Mater. **3**, 65 (2013).
- 9) T. Yasuda, K. Yonezawa, M. Ito, H. Kamioka, L. Han and Y. Moritomo, J. Photopolymer Sci. Tec. **25**, 271 (2012).
- 10) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).
- 11) Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase and K. Ono: Appl. Phys. Express **7**, 052302 (2014).
- 12) Y. Moritomo, T. Yasuda, K. Yonezawa, T. Sakurai, Y. Takeichi, H. Suga, Y. Takahashi, N. Inami, K. Mase and K. Ono: Sci. Rep. **5**, 8483 (2015).
- 13) I. E. Brumboiu, A. S. Anselmo, B. Brena, A. Dzwilewski, K. Svensson and E. Moons, Chem. Phys. Lett. **140**, 568 (2013).

著者紹介



守友 浩
 筑波大学 数理物質系 教授
 E-mail: moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp.
 専門：放射光物質科学, エネルギー物質科学
【略歴】
 1992年, 東京大学大学院理学研究科博士課程物理学専攻修了, 博士(理)。日本学術振興会特別研究員(1992年-1994年), ATP研究員(1994年-1996年)名古屋大学工学総合研究センター助教授(1996年-2002年), 名古屋大学工学部助教授(2002年-2005年)を経て, 2005年より現職。1997年-2000年, JSTさきがけ研究員。2001年-2004年, JSTさきがけ研究員。



米澤宏平
 筑波大学 数理物質科学研究科 博士後期課程 3年
 E-mail: s1330098@u.tsukuba.ac.jp
 専門：光物性
【略歴】
 2016年現在, 筑波大学大学院数理物質科学研究科博士後期課程在学中。



櫻井岳暁
 筑波大学 数理物質系 准教授
 E-mail: sakurai@bk.tsukuba.ac.jp
 専門：光半導体工学
【略歴】
 2001年, 大阪大学理学研究科博士課程修了, 博士(理学)。筑波大学理工学系(数理物質系に改組)助手, 講師を経て, 2014年より現職。2011年-2015年, JSTさきがけ研究員。2015年-2016年, 米国プリンストン大学客員研究員。



安田 剛
 (国研) 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 主幹研究員
 E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp
 専門：有機デバイス
【略歴】
 2003年, 九州大学大学院総合理工学府博士後期課程修了, 博士(工学)。2003-2008年, 九州大学大学院総合理工学研究院助手, 助教。2008-2016年, 物質・材料研究機構主任研究員を経て, 2016年より現職。
 2007年-2011年, JSTさきがけ研究員。

Application in organic device: nano structure and functionality

Yutaka MORITOMO University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan
Takeshi YASUDA Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
Kouhei YONEZAWA Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan
Takeaki SAKURAI Division of Applied Physics, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

Abstract The power conversion efficiency (PCE) of F8T2/PC₇₁BM bulk heterojunction solar cell steeply decreases as the annealing temperature (T_{an}) increases. With use of the compact STXM installed at BL-13A of PF, we systematically investigated the nano-level structure of F8T2/PC₇₁BM blend film against T_{an} . We found that the length scale (L) of the domain is nearly independent of T_{an} . The spectral decomposition in the donor domain revealed a correlation between the Fullerenes mixing (Φ) and PCE in the F8T2/PC₇₁BM bulk heterojunction solar cell.