

有機太陽電池に向けた有機半導体材料の開発



技術解説

家 裕 隆*

Development of Organic Semiconducting Materials
for Organic Photovoltaics

Key Words : Organic photovoltaics, Organic semiconductor, Donor, Acceptor

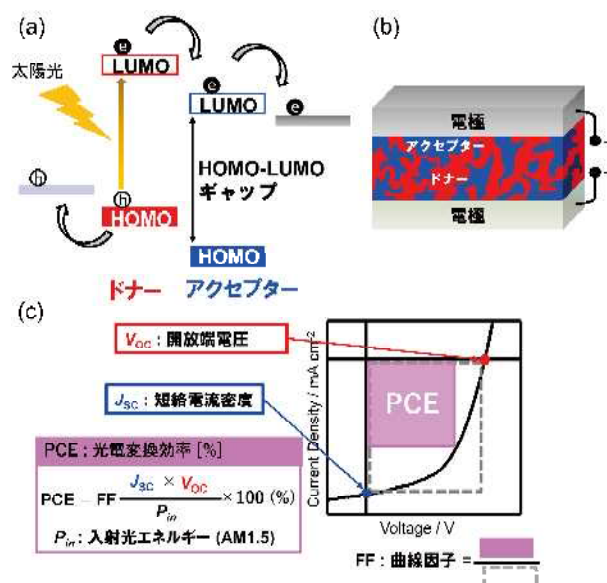
はじめに

有機合成化学の発展に伴って、様々な π 共役分子が自在に創製できる時代になっている。また、合成された新規分子の分子構造と基礎物性の相関が構造有機化学の研究で解明されている。近年では、構造物性相関の知見を活かして、これらの π 共役分子に“機能”を付与させる研究が盛んに行われている。中でも“ π 電子”特有の光物性や電子物性を活かせる点から、有機エレクトロニクスへの応用に向けた有機半導体材料の開発が盛んに行われている。有機半導体材料の薄膜を活性層とする有機エレクトロニクスの代表例として、有機電界発光素子 (OLED)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機太陽電池 (OPV) 等が挙げられ、OLED に至っては家電量販店で購入できる状況にまで至っている。これらの素子は、現在主流のシリコン半導体で構成される素子と比べると、軽量、フレキシブル、低コスト、良好な加工性、印刷プロセスが適用可能、多様な用途、高い意匠性などの優れた特徴が付与できることから、次世代のエレクトロニクスとして期待されている。有機合成で得られる分子を有機エレクトロニクスへと応用するためには、それぞれの用途にあわせた有機半導体材料の設計・開発が不可欠である。本講演では、これらの応用の中でも OPV に向けて、我々が開発した有機半導体材料について紹介する。

有機太陽電池

太陽電池はクリーンで無尽蔵の太陽エネルギーを有効に活用することができ、火力発電では必須の化石燃料消費量と CO_2 排出量を一挙に削減できることから、再生可能で環境に優しいエネルギー源として注目を集めている。この観点から、近年、シリコン太陽電池で構成されるメガソーラーが急増している。一方、OPV は前述の有機半導体材料ならではの特徴を活かすことで、ウェアラブルデバイスの電源、あるいは、車、住宅、窓、農業用ハウス等の基材へ導入することができるため、シリコン太陽電池とは一線を画した用途展開が期待されている。

OPV を駆動させるためには、キャリアが正孔 (h) の p 型有機半導体材料 (ドナー) と電子 (e) の n 型有機半導体材料 (アクセプター) の両方が必要である (図 1(a))。OPV ではドナーの最高占有軌道 (HOMO)、アクセプターの最低空軌道 (LUMO) を介したキャリア輸送で電流をとりだす。



* Yutaka IE

1973年2月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 分子化学
専攻博士後期課程 (2000年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 産業
科学ナノテクノロジーセンター
教授 博士(工学) 専門/有機機能化学
TEL : 06-6879-8475
FAX : 06-6879-8479
E-mail : yutakaie@sanken.osaka-u.ac.jp

図1 有機太陽電池の駆動原理と素子構造

現在、ドナーとアクセプターの混合薄膜を用いたバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造の活性層が太陽電池効率の向上のために有力とされている (図 1(b))。この BHJ 構造では電荷分離に寄与するドナー/アクセプター界面が大きくなるため、光キャリア生成に有利である。一方で、生成したキャリアの輸送に関しては必ずしも理想的な構造ではなく、ドナー/アクセプター界面の確保とキャリア輸送経路の両立のためには、BHJ 薄膜中でのナノメートルスケールの相分離の精密制御が不可欠となる。

OPV の性能は主にエネルギー変換効率 (PCE) をもとに議論される (図 1(c))。PCE のパラメータは短絡電流密度 (J_{sc})、開放端電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) から成っており、太陽電池測定における電流密度 - 電圧 (J - V) 特性カーブから図中の式で定義される。

ドナーの古典的材料としてポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) が用いられてきた。しかし、光捕集能の向上に狭バンドギャップ化が有効であることから、電子供与性と電子受容性ユニットが共重合した D-A 型ポリマーの開発が盛んに行われている。なかでも、移動度向上の点から、結晶性 D-A 型ポリマーが有利とされてきた。OPV の典型的なアクセプターとしてフラレン誘導体 PC_xBM ($x = 61, 71$) が用いられてきた。しかし最近では、良好な電子移動度と光吸収能、分子構造の精密な修飾が容易等の特徴を併せ持つ π 共役分子が非フラレン型アクセプターとして注目されている。

アモルファス性ドナーの開発

我々はこれまでにカルボニル基で縮環した電子受容性ユニットのベンゾジオキソシクロアルケン縮環チオフェン (C_6) を含むオリゴチオフェン B- C_6 -B が、OFET において良好な電子移動度を発現することを見いだしていた (図 2)¹⁾。D-A 型ドナーポリマーへの応用に向けて、電子供与性ユニットのジチエノシロール (DTS) と組み合わせたポリマー DTS- C_6 を開発した (図 2)²⁾。

このポリマーの薄膜は OPV の高効率化に不利と言われているアモルファス性を示した。しかし、フラレン誘導体 PC₇₁BM と組み合わせた BHJ 膜を最適化した OPV において、7.85% の PCE が得られた³⁾。アモルファス性 BHJ 薄膜での高性能化は



図2 C_6 を導入したドナーポリマー

フレキシブル、プリンタブルの点で社会実装に向けて有利な構造となることから、さらなる構造最適化へと展開した。

π 共役分子へ電子求引性のフッ素原子を導入することで、HOMO-LUMO ギャップが狭くなることから、光吸収において有利である。また、OPV の V_{oc} はドナーの HOMO レベルとアクセプターの LUMO レベルの差に相関があることが知られていることから、フッ素原子導入に起因する HOMO レベルの低下による V_{oc} の向上が期待された。そこで、DTS- C_6 を母骨格とするポリマーの電子物性の精密な調節を目的として、フッ素原子を導入した新規電子受容性ユニット DFDH を設計し、これを導入した狭バンドギャップ型ドナーポリマー (DTS-DFDH) を開発した (図 3)。また、 C_6 骨格上のフッ素原子の数がコポリマー物性におよぼす影響も調べるため、フッ素原子の数を 0, 2, 4 と調整した BEN, PDF,

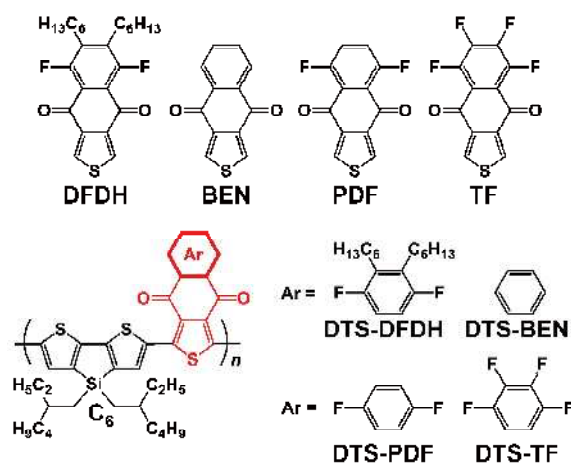


図3 カルボニル縮環新規ユニットを導入したドナーポリマー

TF を設計し、これらを導入したドナーポリマー DTS-BEN, DTS-PDF, DTS-TF も開発した (図 3)⁴⁾。

得られたポリマーの光吸収特性を調べるため、薄膜の電子吸収スペクトル (UV-vis) 測定を行った。DTS-DFDH, DTS-PDF, DTS-TF の吸収端はそれぞれ、751, 779, 816 nm に観測された。いずれも DTS-C₆(738 nm) に比べて長波長シフトしていたことから、期待通り、HOMO-LUMO バンドギャップの減少が示唆された。また、電子受容性ユニット上のヘキシル基の減少とフッ素原子の増加に伴って、長波長シフトしていた。薄膜の大気中での光電子分光 (PESA) 測定を行ったところ、フッ素の導入に伴って HOMO レベルの低下が観測され、DTS-TF においては -5.59 eV まで低下した。これらの結果から見積もったポリマーのエネルギーレベルを図 4 にまとめる。この結果から、電子受容性ユニットの構造によって、エネルギーレベルを精密に調節できることが示唆された。

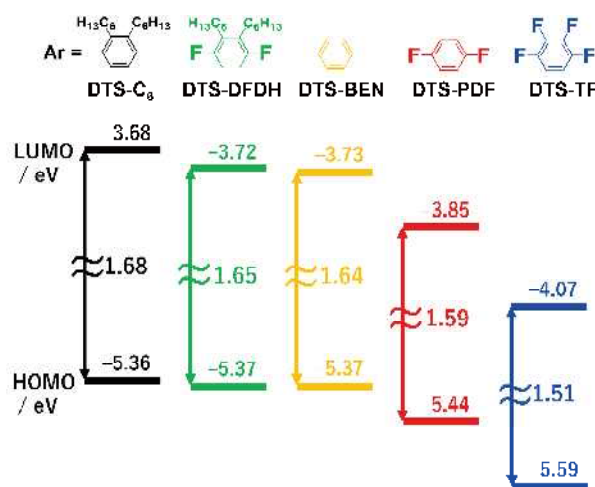


図 4 新規ドナーポリマーのエネルギーダイアグラム

これらのドナーポリマーと PC₇₁BM を組み合わせた BHJ 型の太陽電池素子を作製して、光電変換特性評価を行った (Table 1)。ドナー：アクセプター比、製膜条件、製膜溶媒、添加剤等を精密に最適化する必要があるが、この段階ではポリマーの性能を直接的に比較するため、同条件で評価している。その結果、全てのコポリマーで光電変換特性が観測され、特にフッ素原子を二つ導入した DTS-PDF で高い PCE を示した。一方、DTS-DFDH, DTS-BEN, DTS-TF では低い PCE であった。こ

れは PC₇₁BM との低い混和性、あるいは、コポリマーの深い LUMO レベルによって効率的なキャリア生成が妨げられたためと考えている。

表 1 新規ドナーポリマー / PC₇₁BM の太陽電池特性

polymer	PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %
DTS-DFDH	2.26	6.79	0.80	42
DTS-PDF	5.28	11.58	0.84	54
DTS-TF	0.99	4.32	0.81	28
DTS-BEN	2.11	8.00	0.82	32
DTS-C ₆	3.43	7.55	0.90	51

そこで、DTS-PDF:PC₇₁BM を活性層とする OPV の最適化を行った。最終的には DTS-PDF と PC₇₁BM を重量比 1:2 で混合し、1,8-diiodooctane (DIO) を添加剤として 3% 加えて調製し、このスピンコート膜を製膜後にメタノールで膜表面を洗浄してモルフォロジーを均質化する条件で、7.30% まで PCE が向上した (図 5(a))。太陽電池特性のパラメーターを解析すると、フッ素原子の強い電子求引性の影響で高い V_{oc} を得ることができた一方、 J_{sc} と FF に改善の余地が見られた。混合薄膜の移動度評価から、この原因は正孔移動度が電子移動度より低いためであることが示唆された。我々は以前の研究で、ドナー性のスペーサーユニット導入が正孔移動度の向上に有効である知見を持っていた⁵⁾。そこで正孔移動度の向上に向けて、3-ヘキシルチオフェンをスペーサーとして導入した DTS-HT-PDF の開発へと展開した (図 5(b))。DTS-HT-PDF の HOMO と LUMO レベルはそれぞれ、-5.29, -3.70 eV であり、HOMO-LUMO ギャップは DTS-PDF と同程度の 1.59 eV であった。DTS-HT-PDF:PC₇₁BM で構成される活性層は、重量比 1:2 で混合し、45 mg/mL の *o*-ジクロロベンゼン溶液を 800 rpm, 60 sec スピンコートする条件が最適であり、添加剤や膜表面洗浄は不要であった。この条件で作製した薄膜は、期待どおり J_{sc} と FF が改善され、アモルファス太陽電池としては最高域の 9.12% の PCE を達成した (図 5(a))⁶⁾。この混合膜の移動度を評価したところ、期待通り、正孔移動度が向上していることが明らかとなった。

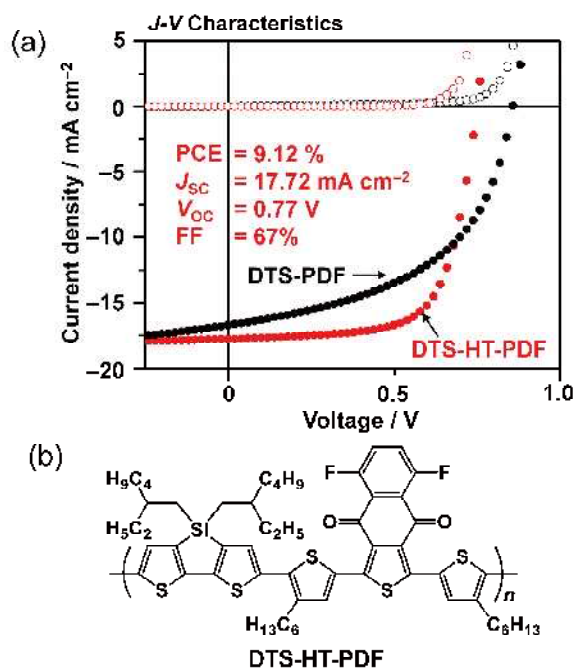


図5 DTS-PDF, DTS-HT-PDFの太陽電池特性

非フラーレン型アクセプターの開発

我々が非フラーレン型アクセプター開発に着手した当時、フラーレン誘導体を超える性能の分子は実質未開発であった。OPVに向けた非フラーレン型アクセプター開発が遅れている理由として、電子輸送に適した π 共役分子が限られている事に加えて、ドナーとアクセプターを混合して構成されるBHJ型OPVにおいては、効率的な電子輸送経路の構築が困難であるためと考えられた。この観点から、我々はフラーレン誘導体のように異方性のない立体構造の電子輸送型 π 共役分子を開発する事ができれば、アクセプターとして機能すると作業仮説をたてた(図6(a))。これを実証することを目的として、テトラフェニルメタン骨格、あるいは、環状シロキサン構造を用いた3次元構造の化合物に着目し、典型的な電子受容性部位であるペリレンカルボキシビスイミド(PDI)を末端に導入した化合物1,2を開発した(図6(b))⁷⁾。P3HTと1,2を組み合わせたOPVは、平面構造の参照のPDIよりPCEが向上した。この要因を明らかにするためアクセプター薄膜の表面自由エネルギー(SFE)測定を行ったところ、1(17.0 mJ/m²)、2(20.0 mJ/m²)は、PDI(14.7 mJ/m²)よりも大きいことも明らかとなった。同条件でのPC₆₁BMとP3HTのSFEはそれぞれ、33.7, 9.7 mJ/m²であることから、SFEが大きいアクセプ

ターの方がP3HTとの混和性において有利に機能したと示唆された。

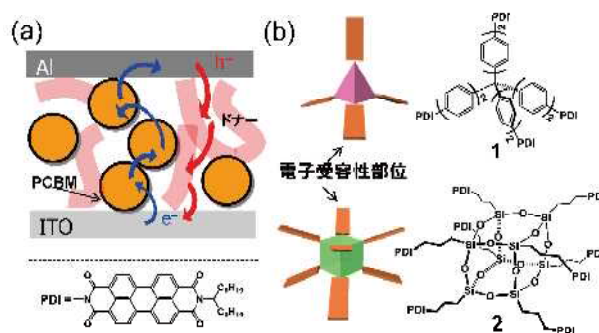


図6 3次元構造の非フラーレン型アクセプター

分子構造と薄膜物性と太陽電池の相関を明らかにするため、分子構造がより単純な直線状の電子受容性 π 共役分子のイミド誘導体(3a)に関して、P3HTと組み合わせたOPVで光電変換特性の評価を行ったところ、1.58%の良好なPCEが得られた(図7(a))⁸⁾。そこで、上述のように、アクセプターのSFEとOPVのPCEに相関が見られたことから、分子構造と薄膜物性と光電変換特性との相関関係について明らかにするため、3aの π 共役系骨格を固定して、イミド末端基の窒素原子上の置換基のみが異なる化合物3b-3fを系統的に開発し(図6)、その膜物性とOPV特性の評価を行なった⁹⁾。その結果、化合物薄膜のX線回折測定と紫外可視吸収スペクトル測定から、末端基が嵩高くなるにつれて薄膜の結晶性が低下することが示唆された。一方、P3HTとの混合膜を活性層に用いたOPVにおいては、結晶性の低い誘導体の方が高い光電変換特性を示し、3dが最も高い2.05%のPCEを示した。この原因を明らかにするため、化合物薄膜のSFEを測定したところ、アクセプター薄膜の表面自由エネルギーの分散力成分(γ_d)と J_{sc} の間に明確な相関があることが明らかとなった(図7(b))。 γ_d の大きな分子は立体的に嵩高い末端基の導入によって結晶性が低下した結果、アクセプター間の分子配列能が低下し、P3HTとの界面において、電荷分離に有利な配向をとることができたものと考えている(図7(c))。興味深いことに、3次元構造の非フラーレン型アクセプターでも、 γ_d と J_{sc} に良い相関がみられたことから¹⁰⁾、非フラーレン型アクセプターの設計指針の一つになるものと考えている。

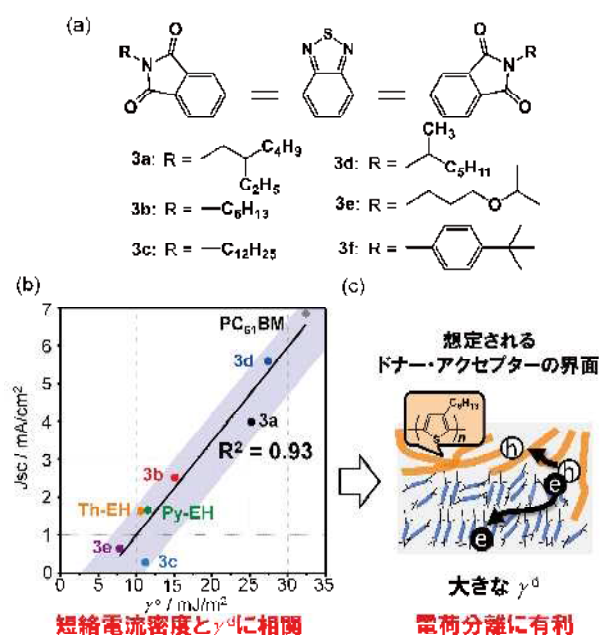


図7 非フラレン型アクセプターの構造物性相関

PC₆₁BMのLUMOレベルは-3.81 eVである。これに対して、3aのLUMOレベルは-3.32 eVであることから、OPVのドナーに対する汎用性を高めるにはLUMOレベルのさらなる低下が望まれる。そこで、ベンゾチアジアゾール (BTz) の片側を強い電子求引性のシアノ基直結に変えた π 共役分子4を設計した。そして、もう片側のイミド末端基の窒素原子上の置換基に関して結晶性を下げる観点から、2-メチルヘキシル基、フェニル基、フルオレニル基を導入した4a, 4b, 4cの開発を行なった (図8)¹¹⁾。これら4a-4cのLUMOレベルはCVから-3.48 eVと見積もられた。これらの分子とP3HTを組み合わせたOPV評価を行なったところ、末端にフルオレニル基を導入した系で最も高い性能を示した。一方で共役系が短いことを反映して、電子輸送特性が低下していた。

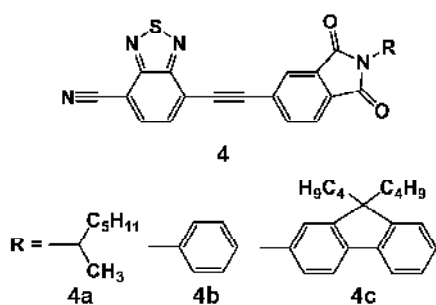


図8 非フラレン型アクセプターの構造検討

そこで、高い電子受容性と共役拡張に起因する高い電子輸送特性を持つナフトビスチアジアゾール (NTz) に着目し、これとフルオレニル基導入イミドをそれぞれ中央ユニット、末端ユニットとした新規な電子受容性 π 共役分子NTz-IMへと展開した (図9)¹²⁾。NTzの両側に導入したチオフェン環上の置換基の最適化を行い、直鎖のヘキシル基がP3HTとの混合薄膜でのモルフォロジー制御において有効であった¹³⁾。NTz-IMは共役伸長に伴い4と比べると可視光域に幅広い吸収を示した。LUMOレベルはCVから-3.60 eVと見積もられた。P3HTとNTz-IMで構成されるOPVは2.81%の良好なPCEを示した。この結果は、NTzで構成される π 共役分子がアクセプターとして有効に機能した初めての例である。この知見から、NTz骨格の電子物性調節がアクセプターの高性能化や高機能化に有効であることが示唆された。

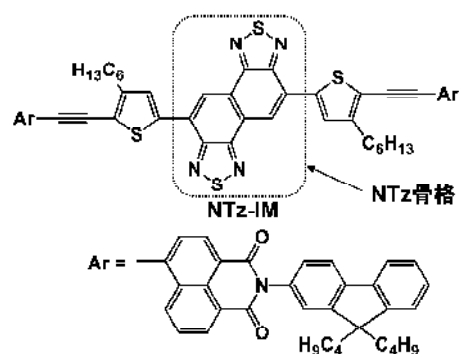


図9 NTzを導入した非フラレン型アクセプター

ここで、電子受容性の目安となるNTzのLUMOレベルを計算で見積もると、-2.86 eVである (図10(a))。さらに電子受容性を高めるためには、電子求引性のフッ素原子導入が有効であると考えられる。実際、計算からフッ素原子を導入したフッ素化ナフトビスチアジアゾール (FNTz) はLUMOレベルが-3.11 eVまで低下することが示唆された。しかし、NTz骨格の合成手法が限られているため、ジフッ素化ナフタレンを出発原料とする合成ルートを確認し、FNTzの合成を行なった¹⁴⁾。さらに、これまでの知見を踏まえて、立体的に嵩高いアルキル基を導入したイミド末端ユニットと組み合わせたFNTz-FAを開発した。なお、FNTz-FAではチオフェン環に分岐構造の2-エチルヘキシル基を用いている。これはフッ素原子導入によって、FNTzの

有機溶媒への溶解度が、NTz より低下したためである。FNTz-FA の参照分子として、NTz-FA も開発した。CV から、FNTz-FA と NTz-FA の LUMO レベルはそれぞれ -3.55 , -3.38 eV と見積もられ、フッ素原子導入で LUMO レベルが低下することが確認できた。P3HT と組み合わせた OPV で評価を行ったところ、フッ素原子導入によって PCE の向上が観測され、FNTz-FA では 3.12% と良好な性能が得られた (図 10 (b))。

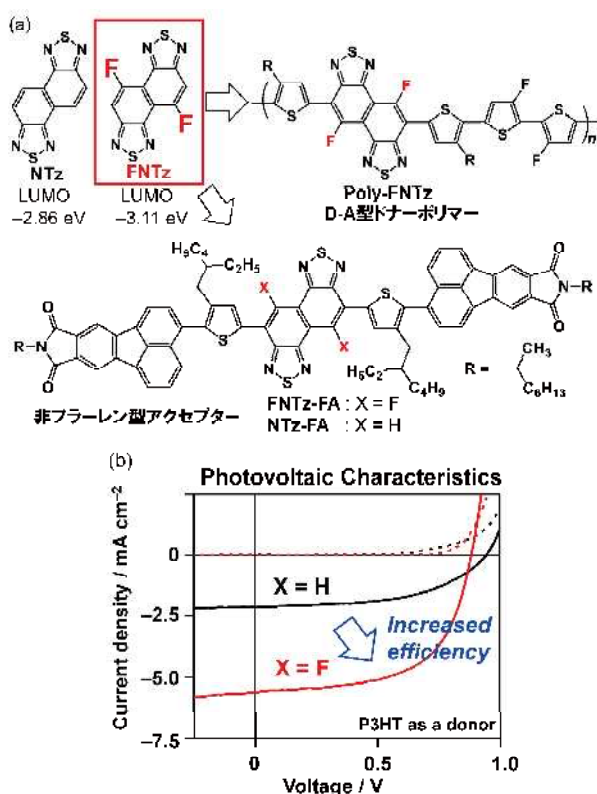


図 10 FNTz を導入した OPV 材料と太陽電池特性

新規電子受容性ユニットの FNTz は、非フラーレン型アクセプター以外にも適用することができる。例えば、結晶性の D-A 型ドナーポリマーの電子受容性ユニットとして組み込んだ Poly-FNTz は、PC₇₁BM との組み合わせにおいて、 10.8% の高い PCE を示した¹⁵⁾。また、FNTz のフッ素原子を足掛かりとした官能基変換が可能であることから、OPV 用途として汎用性の高いユニットになると期待して、当研究室で分子開発を継続している。

おわりに

本稿では、我々が開発してきた OPV 材料への応

用を指向した有機半導体材料について概説した。最近の OPV 分野では、高効率化を競った研究が盛んになっているが、我々は今後も学術的な構造物性相関の解明から、新たな指針や方向性を示す研究を展開していきたいと考えている。最近では、キノイド構造分子でアクセプター機能の発現に成功しており、新たな材料開発の方向性に繋がると期待している¹⁶⁾。また、OPV の社会実装に目を向けると、シリコン太陽電池や急速に発展しているペロブスカイト太陽電池に対して、明確に差別化できる優位性が得られていないことが大きな課題である。この点に関して、我々は有機半導体材料の π 共役分子の構造を活かした応用が可能ではないかと考えている。例えば、非フラーレン型アクセプターとして紹介した FNTz-FA の吸収波長域は $450\text{--}600$ nm であり、分子構造修飾で自在に光吸収波長を制御できることから、波長選択的な OPV としての用途に着目した応用を進めている。

OPV に留まらず、エレクトロニクス応用に共通することであるが、有機合成反応を活かした新物質開発が重要な位置づけとなっている。この分野は有機化学とデバイス物理の学際的内容であることから、化合物開発が加速的に進展すると共に、素子構造や素子作製の研究と融合することで、有機分子が主体となる多くのエレクトロニクス応用が実用化できるものと確信している。

最後に、本研究は大阪大学産業科学研究所・産業科学ナノテクノロジーセンター・ソフトナノマテリアル研究分野で行われたものであり、安蘇芳雄名誉教授をはじめとして、本研究に携わった共同研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Ie, M. Nitani, H. Tada, Y. Aso, *Org. Electron.* 11 pp. 1740-1745 (2010).
- 2) Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso, *Macromolecules* 45, pp. 4564-4571 (2012).
- 3) J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, M. Saito, I. Osaka, Y. Aso, *Chem. Mater.* 26, pp. 6971-6978 (2014).
- 4) Y. Ie, K. Morikawa, M. Karakawa, N. B. Kotadiya, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* 5, pp.

- 19773-19780 (2017).
- 5) J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* 1, pp. 15000-15009 (2013).
- 6) Y. Ie, K. Morikawa, W. Zajazkowski, W. Pisula, N. B. Kotadiya, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *Adv. Energy Mater.* 8, 1702506 (2018).
- 7) Y. Ie, T. Sakurai, S. Jinnai, M. Karakawa, K. Okuda, S. Mori, Y. Aso, *Chem. Commun.* 49, pp. 8386-8388 (2013).
- 8) Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, Y. Aso, *J. Mater. Chem. C* 1, pp. 5373-5380 (2013).
- 9) S. Jinnai, Y. Ie, M. Karakawa, T. Aernouts, Y. Nakajima, S. Mori, Y. Aso, *Chem. Mater.* 28, pp. 1705-1713 (2016).
- 10) S. Jinnai, Y. Ie, Y. Kashimoto, H. Yoshida, M. Karakawa, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* 5, pp. 3932-3938 (2017).
- 11) Y. Ie, S. Jinnai, M. Karakawa, Y. Aso, *Chem. Lett.* 44, pp. 694-696 (2015).
- 12) S. Chatterjee, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso, *Adv. Funct. Mater.* 26, pp. 1161-1168 (2016).
- 13) S. Chatterjee, Y. Ie, Y. Aso, *ACS Omega* 3, pp. 5814-5824 (2018).
- 14) S. Chatterjee, Y. Ie, T. Seo, T. Moriyama, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *NPG Asia Mater.* 10, pp. 1016-1028 (2018).
- 15) M. Saito, T. Fukuhara, S. Kamimura, H. Ichikawa, H. Yoshida, T. Koganezawa, Y. Ie, Y. Tamai, H. D. Kim, H. Ohkita, I. Osaka, *Adv. Energy Mater.* 10, pp. 1903278 (2020).
- 16) K. Yamamoto, S. Jinnai, T. Takehara, T. Suzuki, Y. Ie, *Org. Lett.* 22, pp. 547-551 (2020).

