

有機薄膜型太陽電池を指向したアクセプター連結共役分子の開発

Development of π -Conjugated Molecules Bearing Acceptor Units towards Organic Photovoltaic Devices

大阪大学産業科学研究所 准教授 家 裕隆

Osaka University, The Institute of Scientific and Industrial Research,
Associate Professor, Yutaka Ie

温室効果ガスである CO₂ の排出量削減を目指す観点から、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により石油や石炭に代表される化石燃料の消費を削減する試みが注目されている。この様な背景の下、シリコン太陽電池よりも軽量で低コスト、加工性が良く、いかなる形状や用途にも対応可能な有機太陽電池が次世代の太陽電池として期待されているが、これに応用可能な有機材料の開発は著しく遅れている。そこで、本研究では有機薄膜型の太陽電池に応用可能な新規有機材料の開発を目的として、自己会合能を有するアクセプター連結共役有機分子を系統的に創製する。具体的にはアクセプター基としてはビスイミド系芳香族化合物、共役有機分子にはオリゴチオフェンを用いる。さらに、創製した化合物の化学構造 - 基礎物性 - 光電変換特性の相関関係を解明することで、光電変換素子への応用に適した分子設計指針を確立する。

The need to develop clean, inexpensive, renewable, and inexhaustible solar energy stimulates scientific research for photovoltaic devices. Especially, organic photovoltaic (OPV) devices based on organic semiconductor materials have attracted research interest due to their advantages of low production cost, large-area printing, and flexible substrate. However, the development of new materials for the use of this device is still limited. In this study, we have developed highly-branched dendritic oligothiophene/perylene bis(dicarboximide) (PDI) or naphthalene bis(dicarboximide) (NDI) linkage molecules in anticipation of self-aggregation properties and enhanced π - π stacking interactions. Detailed studies on the evaluation of the OPV performances as well as the modification of the molecular structure to gain insight into structure-property-OPV characteristic relationships have also been performed.

1. 研究目的

本研究の全体構想は有機エレクトロニクス素子の実現を指向した拡張共役有機材料を創製することである。この観点から、本研究では有機薄膜型の太陽電池に応用可能な新規有機材料の開発を目的として、自己会合能を有する共役有機分子を系統的に創製する。さらに、創製した化合物の化学構造 - 基礎物性 - 光電変換特性の相関関係を解明することで、有機薄膜型太陽電池への応用に適した分子設計指針を確立することも目的とする。

2. 研究経過

温室効果ガスである二酸化炭素の排出量削減を目指す観点から、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により石油や石炭に代表される化石燃料の消費を削減する試みが脚光をあつめている。中でも、現状のシリコン太陽電池よりも軽量で低コスト、加工性が良く、いかなる形状や用途にも対応可能な有機薄膜型の太陽電池が次世代の太陽電池として期待されている。この中心となる有機半導体材料自体に着目すると、構造が明確で単分散

の共役オリゴマーは構造 - 物性相関の解明が比較的容易であることから研究が盛んに行われており、その電子系に由来する特徴的な光物性や電子物性が明らかとなってきた。中でも、オリゴチオフェンは硫黄原子の高い分極率に起因して、鎖長の伸長に伴ってカチオン種が安定化されることから、有機エレクトロニクス素子における正孔輸送材料として有望視されている化合物である。しかし、一次元の直鎖オリゴチオフェンは高効率の正孔輸送経路を構築できるほどの強い分子間相互作用を有していない。このことから、我々は分子間 - スタッキング相互作用を増大させることで有機薄膜中において理想的な正孔輸送経路が構築できると考え、高い自己会合能を有する多分岐型オリゴチオフェン **1** を開発した。**1** は期待通り分子間の強い - 相互作用による自己会合能を有しており、これに起因して有機電界効果トランジスタ素子で、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の良好な正孔移動度を示した。

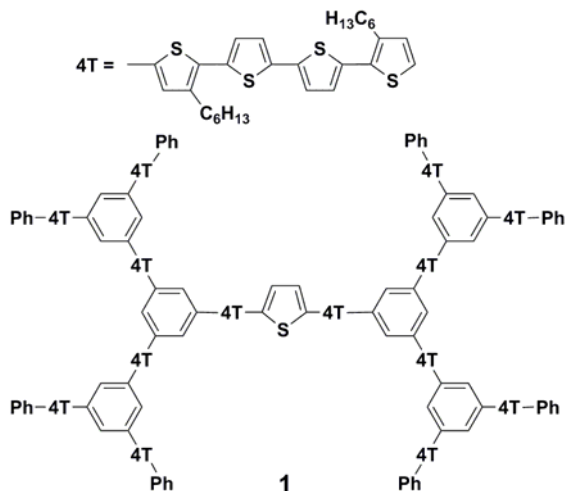


Figure 1. **1** の化学構造

そこで、本研究ではこの知見を基に、両極性分子の創製と有機薄膜型の太陽電池への応用を目的として、アクセプター基としてペリレンビスジカルボキシイミド(PDI)を多分岐末端に導入したオリゴチオフェン **2, 3** の開発を行った (Figure 2)。また、パーフルオロアルキル (R_f) 基特有の排他的凝集力を活かすことでも、自己会合能が強い分子が創製できるのではないかと考え、 R_f 基含有ナフタレンビスジカルボキシイミド (NDI) 部位を導入した分岐型化合物 **4** の開発も行った (Figure 2)。

3. 研究成果

目的化合物 **2, 3** は Stille カップリング反応を繰り返すことにより合成した。NDI を導入した化合物 **4** は同様の合成ルートでチオフェン **4** 量体 (4T) より溶解性の高いチオフェン **6** 量体 (6T) をコアユニットに用いることで合成ができた。なお、これらの化合物はいずれも有機溶媒に対する溶解度が良好であったため、高速液体クロマトグラフィで単離精製を行うことができた。参照となる直鎖化合物 **5, 6** は対応するスタニル化合物の 2 量化反応で合成を行った。

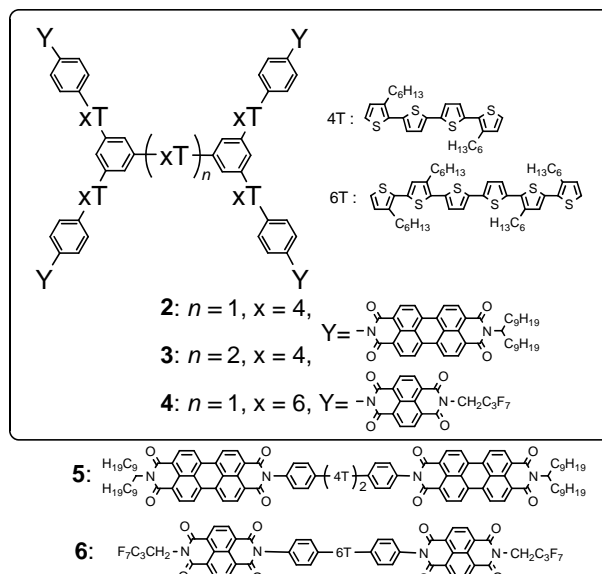


Figure 2. **2 - 6** の化学構造

2 のクロロホルム溶液の電子吸収スペクトル測定では 430 nm にオリゴチオフェン由来の吸収極大が、460, 490, 530 nm に PDI 由来の吸収極大が見られ、オリゴチオフェン部の鎖長を伸長させた **3** においても **2** と同様のスペクトルが得られた。**4** ではオリゴチオフェンに加え、360, 380 nm に NDI 由来の吸収極大が観測された。いずれの化合物においてもオリゴチオフェン部位とアクセプター部位それぞれのユニットの吸収極大と一致することから、基底状態ではユニット間に相互作用がほとんどないことが示唆された。

次に、**2, 3** のサイクリックボルタンメトリー測定を行った。溶媒には *o*-ジクロロベンゼン/アセトニトリル (9 / 1) に電解質として 0.1 M の tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) を加えた溶液を用いた。その結果、いずれの化合物でもオリゴチオフェン由来の酸化波と PDI 由来の還元波の両方が観測された (Table 1)。このことから、これらの化合物はド

ナー性とアクセプター性の両方を有することを示している。また、アクセプター部位を持たない分岐型オリゴチオフェン **1** の酸化電位が +0.30 V、PDI の還元電位が -1.10, -1.30 V と **2**, **3** とほぼ同じ電位に観測されたことから、電子吸収スペクトルと同様に発色団間の相互作用はほとんど無いことが示唆された。さらに、**5** の酸化電位と還元電位についても、それぞれ、+0.25 V, -1.09, -1.39 V に観測されたことから、構造の違いによる酸化還元電位の大きな違いも見られなかった。NDI を導入した化合物 **4** についても同様の傾向がみられた。すなわち、**6** の酸化電位と還元電位について同一条件で測定を行ったところ、それぞれ、+0.30 V, -1.06, -1.41 V に観測されたことから、この化合物についても構造の違いによる酸化還元電位の違いはほとんどないことがわかった。

Table 1. 2-4の酸化還元電位

| cmpds | $E_{ox.}$ | $E_{red.}(1/2)$ |
|----------|-----------|-----------------|
| 2 | +0.24 | -1.12, -1.36 |
| 3 | +0.21 | -1.09, -1.32 |
| 4 | +0.23 | -1.05, -1.51 |

励起状態での相互作用と分子内光誘起電子移動に関する知見を得るため、蛍光スペクトル測定を行った。PDI 部位 (490 nm) で励起すると、**2**, **3**, **5** のいずれも蛍光が大きくクエンチされ、特に **3** で顕著であった。これはチオフェン 8 量体の高いドナー性とドナーアクセプター間の距離に依存しているためである (Figure 3)。この蛍光のクエンチは分子内光誘起電子移動に由来しているものと考えられる。また、**4** においても、**2**, **3** 同様、NDI 導入により蛍光が大きく消光された。

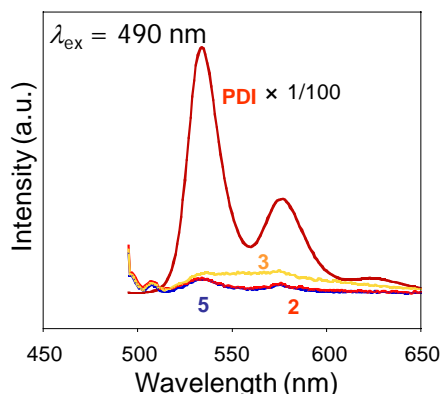


Figure 3. **2**, **3**, **5**, PDI の蛍光スペクトル

本研究で創製した化合物において、分子内光誘起電子移動が効果的に起こることが明らかとなったので、これら化合物単成分での有機薄膜型太陽電池の特性評価を行うこととした。1.0 wt% のクロロホルム溶液を調整し、スピンコート法で化合物 **2**, **3**, **5** の薄膜をそれぞれ作製し、ITO 電極と Al 電極でサンドイッチした素子を作製した (Figure 4)。

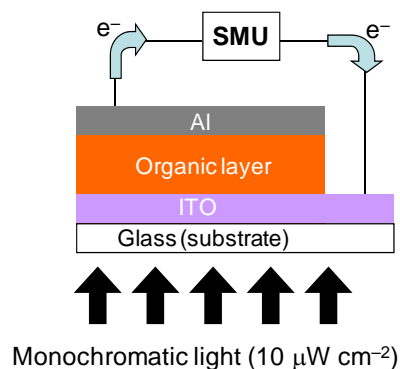


Figure 4. 有機薄膜型太陽電池の素子構造

10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の単色光を照射し、発生した電流値からアクションスペクトルを測定した。**1** から作成した光電変換素子では光電流がほとんど発生しなかったのに対して、化合物 **2**, **3**, **5** では光電流が観測された。これは光誘起による分子内電子移動が光電変換特性の発現に大きく寄与していることを示している。分岐型化合物 **2** ($\eta = 0.25\%$, $V_{oc} = 0.46$ V, $I_{sc} = 203$ nA/cm², FF = 0.27) や **3** ($\eta = 0.40\%$, $V_{oc} = 0.66$ V, $I_{sc} = 224$ nA/cm², FF = 0.29) の変換効率は **5** の変換効率 ($\eta = 0.014\%$, $V_{oc} = 0.22$ V, $I_{sc} = 25$ nA/cm², FF = 0.26) と比べて 1 桁高い値が得られた。すなわち、分岐導入に伴う分子間スタッキング相互作用により効率的な電荷輸送経路が構築できることに起因して、光電変換特性が大きく向上することが明らかとなった。また、**2** と **3** を比較すると、チオフェン鎖長の伸張に伴って電流値が増加したことから、スタック性の向上に伴うキャリア移動能の改善に加えて、8 量体における効率的な光誘起電子移動が性能向上に寄与したと考えられる。

次に、NDI を導入した化合物 **4** について、同様に 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の単色光を照射した条件で評価した。しかし、期待に反して、光電変換効率は $\eta = 0.039\%$ ($V_{oc} = 0.38$ V, $I_{sc} = 31$ nA/cm², FF = 0.27) と低い値であった (Figure 5)。

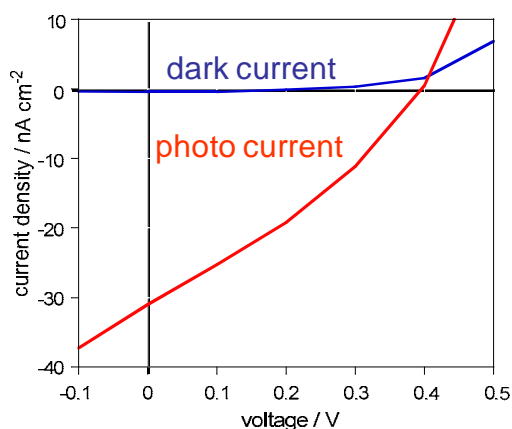


Figure 5. 4 の電流 電圧特性

蛍光スペクトル測定から、PDI と NDI の光誘起の分子内電子移動の効率に大きな差がないことが示唆されている。このことを考慮すると、4 で性能が低かったのは薄膜中で分子配列が 2, 3 と大きく異なるためと考えられた。そこで、自己会合特性を評価するため、3 と 4 の各種濃度での $^1\text{H NMR}$ 測定を行った。その結果、分岐ベンゼン部のプロトンシグナルは溶液濃度の上昇に応じて高磁場シフトを示し、特に化合物 3 は大きな変化が生じた。これらの変化は分子間スタックによる自己会合と考えられるので、2 分子会合と近似して、各々の 2 量化会合定数を求めた。分岐部ベンゼンのプロトンから見積もった会合定数 (K) は、3 では 3387 M^{-1} であり、4 の 72 M^{-1} よりも 2 桁大きな値を示した。これは NDI を導入しても自己会合性が低いために、素子を作成した際にキャリアパスが効率的に形成されなかったため、光電変換特性が低くなったものと考えられる。より詳細を検討するため、化合物 4 の薄膜を活性層とする有機電界効果トランジスタ素子を作製し、キャリア移動度を測定したところ、正孔移動度は $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったのに対して、電子移動度は観測されなかった。この結果は、4 は薄膜中において電子輸送経路が構築できていないことを示している。そこで 4 の正孔輸送能を活かした素子へと展開することを目的として、PCBM を質量比 1:2 で混合した薄膜を作製し、光電変換特性の評価を行った。その結果、光電変換効率は単成分の時と比べて 1 桁向上し、 $\eta = 0.14\%$ ($V_{oc} = 0.66 \text{ V}$, $I_{sc} = 0.78 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF} = 0.28$) の値が得られた。

4. 今後の課題と発展

以上、本研究ではアクセプター部位として PDI、あるいは、NDI を導入した分岐型オリゴチオフェンを合成することに成功した。基礎物性評価から、創製した化合物は単成分で光電変換特性を発現するのに不可欠な両性特性と分子内光誘起電子移動能を持つことが明らかとなった。光電変換特性評価の結果、オリゴチオフェンへの分岐鎖の導入と鎖長の調節が、変換効率の向上に有効であった。またアクセプター部位に関しては、自己会合能の向上に寄与するユニットが有効であることが明らかとなった。これらの研究結果から、今後の研究課題としては、分子自体の電子物性の調節に加えて、薄膜状態での電荷輸送経路構築により一層の重点を置いた分子設計が不可欠であることが再認識された。具体的には前者に関しては 1) オリゴチオフェン部位に電位勾配をもたせる設計、2) PDI, PCBM に代わる n 型半導体材料、後者に関しては、1) 自己会合能の向上に有効な官能基や分子構造の設計、2) 化合物に適した薄膜作製法と素子構造の設計等が発展の鍵となる。

本研究の一部は、日産学術研究助成の第 35 回第 1 年次の環境研究助成を受けることで遂行されました。ここに厚く御礼申し上げます。

5. 発表論文リスト

Ie, Y.; Uto, T.; Honsho, Y.; Seki, S.; Karakawa, M.; Aso, Y. *Jap. J. Apply. Phys.* **2010**, *49*, 01AC03-1-3.

学会発表

家 裕隆、宇都 俊彦、安蘇 芳雄、「アクセプターを導入した分岐型オリゴチオフェンの合成、物性と光電変換特性」
第 58 回高分子討論会、熊本大学、平成 21 年 9 月 16 日～9 月 18 日

Yutaka Ie, Toshihiko Uto, Yoshio Aso,
"Synthesis and Photovoltaic Performances of Branched Oligothiophenes Bearing Perylene Bis(dicarboximide) Groups"
The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials,
International House, Osaka, June 2-5, 2009