

デバイスレス光伝導度評価法による 有機薄膜太陽電池材料の開発



研究ノート

佐伯昭紀*

Development of organic photovoltaic materials guided
by device-less photoconductivity evaluation

Key Words : Organic photovoltaics, π -conjugated polymer,
Bulk heterojunction, Microwave conductivity

1. はじめに

フレキシブルかつ軽量の有機薄膜太陽電池 (OPV) は、太陽電池の低コスト化と用途開拓に向けて世界中で活発に研究が行われている。バルクヘテロジャンクション (BHJ) 型 OPV は、p 型高分子と n 型半導体であるフラレン誘導体 (例えば PCBM) からなるナノスケール相分離を pn 接合として利用し、プロセスの簡略化に加えて電荷分離と輸送の両面で優れた構造である (図1)。OPV が報告されて以降、この約 30 年で様々な材料・デバイス構造・プロセ

ス技術が発展し、最高効率も現在のところ 11% 程度まで向上している。特に高分子材料は、当初は 1 種類のモノマーから構成される可溶性ポリパラフェニレンビニレンや立体規則性ポリチオフェン (P3HT) が用いられていたが、近年は複数の電子ドナー・アクセプター間の分子内電荷移動相互作用に基づく光吸収の長波長化と開放電圧の向上を両立した低バンドギャップ高分子の開発が盛んである。

高効率材料の開発には分子の設計と合成、続いて個々の材料に応じた作製プロセス (溶媒・pn 混合比・デバイス構造) の最適化が必要だが、有機材料は多種多様な化学構造を持つ反面、その電気物性は材料自身の特性だけでなく、集合形態や不純物などの多くの内部・外部要因によって激しく増減する (図2)。また、密度汎関数法に代表される化学計算の発展により、標的とする材料の光学・電気物性をある程度予測することは可能だが、溶解性やフラレンとの相溶性、集合体の電荷移動度を的確に予想することは未だ困難である。したがって、設計・合成⇄デバイス評価をいかに効率的に行うかは、高性能太陽電池の開発において非常に重要である。

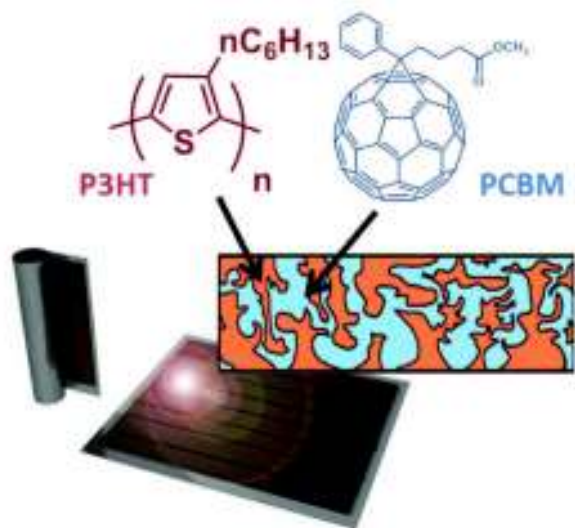


図1 BHJ 型有機薄膜太陽電池

2. デバイスレス有機太陽電池性能評価法の開発

筆者らはこれまで、時間分解マイクロ波伝導度法 (Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC) を用いて様々な有機エレクトロニクス材料の局所的な電荷キャリア移動度の研究をしてきた¹⁾³⁾。この手法は電極を用いずに GHz 電磁波で電荷キャリアをプローブするため、電極界面の問題は完全に排除でき、電荷キャリアのナノメートルスケールでの輸送特性を明らかにできる特徴を持つ。このナノ秒レーザーからの単色光を励起源とする Laser-flash TRMC を用いて、代表的な BHJ である P3HT:PCBM の太陽電池変換効率 (PCE) と TRMC 信号を解析した



* Akinori SAEKI

1977年1月生
大阪大学大学院工学研究科博士後期課程
中退 (2003年)
現在、大阪大学大学院工学研究科 高度
人材育成センター (兼) 応用化学専攻
分子創成化学コース 助教 博士 (工学)
有機エレクトロニクス
TEL : 06-6879-4587
FAX : 06-6879-4586
E-mail : saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp



図2 有機薄膜太陽電池の分子設計・合成と評価において性能に与える因子

ところ、両者に良い相関があることを明らかにした^{4),5)}。一方、低バンドギャップ高分子では、P3HTなどと比べて長波長側まで広い吸収を持っているため、太陽光スペクトルとマッチした条件で測定を行わなければ正確な評価ができないと予想される。そこで、Xe flash lampからの白色光パルスを照射源とする、有機太陽電池評価に特化した装置を開発した(図3a)^{6),7)}。この装置を用い、4種類の代表的な高分子材料に対してPCBMと混合した活性層の光電気特性を詳細に検討した結果、材料と溶媒が異なっても統一的な相関があることが分かった(図3b)。したがって、未知の材料と薄膜作製条件であっても、Xe-flash TRMC測定を行えばデバイスを作製することなく、迅速で安定に性能を診断・予測することが可能である。

3. デバイスレス評価法を基にした新規材料開発

次に、本評価手法を実際の材料開発へ利用するこ

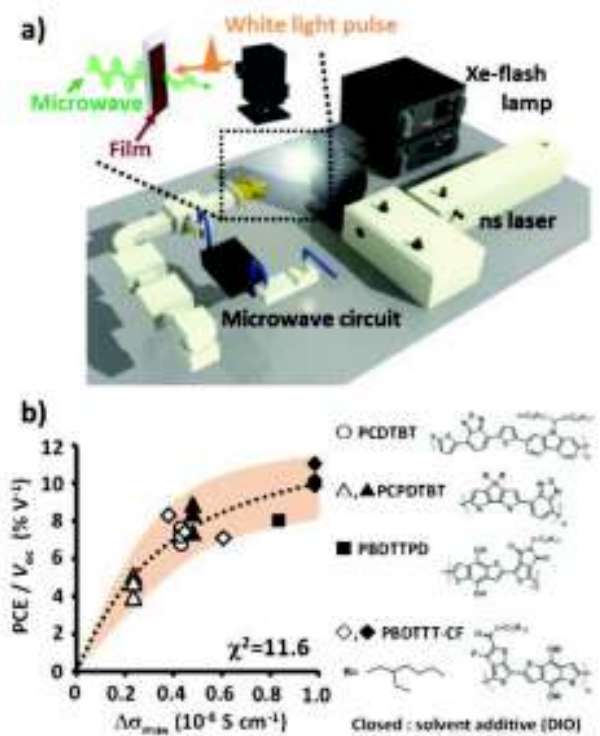


図3 a) マイクロ波によるデバイスレス有機太陽電池評価装置。b) 低バンドギャップ高分子：PCBM混合膜のデバイス性能(縦軸)と伝導度信号(横軸)の相関。

とを試みた。低バンドギャップポリマーの開発には新規π共役ユニットの開発に加え、アルキル鎖の調整、ドナー・アクセプターの組合せなど多くの可能性が考えられる。数多くあるアクセプター基の中でベンゾビスチアゾール(BBTz)は、ベンゼン環を電子吸引性のチアゾール基で両側から縮環した構造であるため、通常はアクセプターとして認識されている。しかし、BBTzはアクセプターの中でも比較的、最高占有分子軌道(HOMO)が高いため、筆者らはBBTzを弱ドナーとみなし、強アクセプターと組み合わせることで高い開放電圧(V_{oc})を持つp型材料の開発を試みた(図4a)⁸⁾。

アクセプターとして代表的なチエノピロロジオン(TPD)とベンゾチアジアゾール(BT)を選び、まずは合成上の簡便さからランダム共重合体を合成した(PBBTz-ran-TPDおよびPBBTz-ran-BT、図4a)。吸収極大波長は520 nm程度(図4b)であったが、HOMOは-5.7 eVとかなり深くなり、BBTzを弱ドナーとして利用した効果が確認できた。PCBMとの混合膜のTRMC評価を行い、最大の光過渡伝導度を与えるpn混合比で比較すると、図5a)に示す

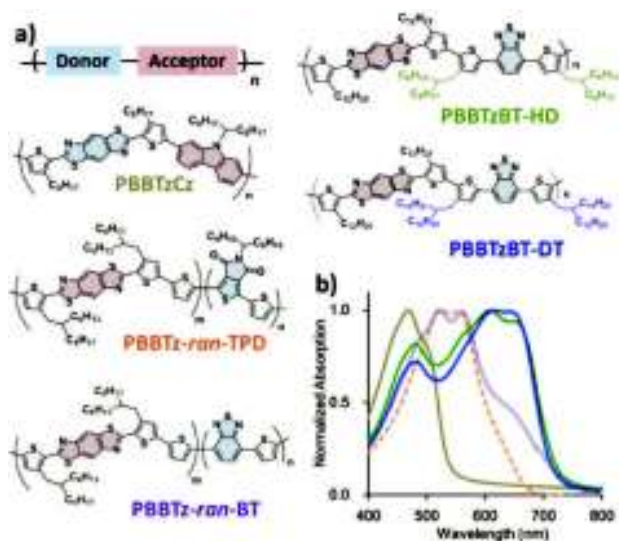


図4 a) 新規に設計・合成した高分子構造。薄青は電子ドナー、薄赤は電子アクセプター。b) 薄膜の光吸収スペクトル。各色が各高分子に対応。

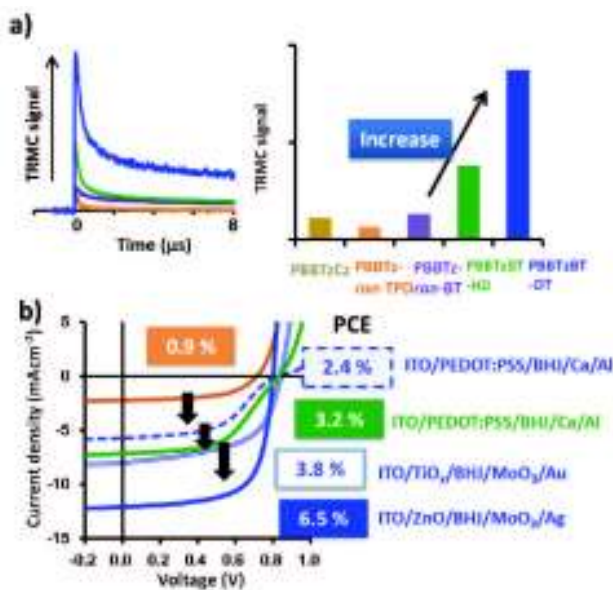


図5 a) TRMCによる評価 b) 太陽電池デバイス評価。各色は図4の高分子に対応。PCEの横にデバイス構造を表示。

ように PBbTz-ran-BTの方が PBbTz-ran-TPDより2倍大きい伝導度と長い寿命を与えた。そこで太陽電池デバイスの評価したところ、後者はPCE=0.90%となったが、前者は溶解性・表面粗さの問題でダイオード特性が得られなかった。しかし、PBbTz-ran-BTの方が高いTRMC信号と長い電荷寿命を与えているため、TPDよりもBTの方がBBTzとの組合せにおいて優れた性能が期待できると判断した。

そこで、図4a)に示す交互共重合体：PBbTzBT-

HDを合成した。HDは側鎖の分岐アルキル鎖 (*n*-hexyldecyl)を表している。pn比を最適化したTRMC信号はランダム共重合体よりも大きく増加し、変換効率の向上が期待できた(図5a)。TRMCによる最適化後、実際にデバイスを作製すると3.20%まで向上した(図5b)。

次に、分岐アルキル鎖をより長くしたPBbTzBT-OT (*n*-octyltetradecyl)を合成した。PBbTzBT-HDと比べて重量平均分子量は約3倍増加し、過渡伝導度信号も2倍増加した。しかし、変換効率は2.37%となり、PBbTzBT-HDよりも低下する結果となった。図5b)の*J-V*曲線を見ると、開放電圧付近でS字カーブが生じて形状因子(FF)が低下し、短絡電流密度(J_{sc})も大きく減少している。S字カーブは不純物による電荷再結合の増加やバッファ層との界面抵抗などが原因と考えられている。PBbTzBT-OTのHOMOがやや深くなっていること(-5.7 eV)、Xe-flash TRMCでは最も高い光伝導度を示すことを踏まえると、バッファ層に使っているPEDOT:PSSの仕事関数(約-5.1 eV)との差が大きいため、オーミックな接合が実現していないことが変換効率低下の原因と推測された。

そこで、仕事関数の深いMoO₃ (-5.4 eV)を陽極バッファ層、陰極バッファ層をTiO_xとする逆デバイスを作製して評価したところ、変換効率は3.84%に向上した⁸⁾。さらにTiO_xの代わりにZnO、金電極の代わりに銀電極を用い、PCBMに変えて可視光の吸収が大きいPC₇₁BMをn型材料として用いることで、6.53% ($J_{sc} = 12.09 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$, FF = 0.67)まで向上させることに成功した(図5b)⁹⁾。この値は現在のところBBTzを有する高分子の中で最も高い変換効率である。最終的に得られた太陽電池効率とTRMC過渡伝導度強度はよい相関を示しており、分子骨格の選択、側鎖のチューニング、そしてデバイスの作り込みの段階においてTRMCは非常に有用な評価法であることが分かる。特に、少量での評価と難溶性の材料での評価が可能であること、また、不純物に影響を受けないという点は、材料設計・合成の現場で有効な指標を与える。

4. おわりに

太陽電池評価に特化した新規Xe-flash TRMC装置を用いて、BBTzを弱アクセプターとした新規高

分子を設計・合成した。この迅速・簡便で安定なデバイスレス評価を分子設計とデバイス設計へフィードバックし、当初は0%の変換効率だった材料を6.5%まで向上させることに成功した。このように本手法はp型・n型材料の光電気機能評価、合成と並行した最適な分子設計指針の模索やデバイス性能の予測診断に適応できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、有意義な議論を行って頂いた大阪大学大学院工学研究科・関修平教授にお礼申し上げる。また、研究に携わった辻雅司氏、吉川沙耶氏、小泉美子博士、松山直人博士、Chakkooth Vijayakumar 博士、Anesh Gopal 博士に感謝する。

参考文献

- 1) A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, S. Seki, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1193 (2012).
- 2) A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, S. Tagawa, *Adv. Mater.*, **20**, 920 (2008).
- 3) A. Saeki, T. Fukumatsu, S. Seki, *Macromolecules*, **44**, 3416 (2011).
- 4) A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 661 (2011).
- 5) 佐伯昭紀, 関修平, *有機薄膜太陽電池の研究最前線*, CMC 出版 p.219 (2012).
- 6) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19035 (2012).
- 7) 佐伯昭紀, *高分子論文集*, **70**, (2013) 370.
- 8) M. Tsuji, A. Saeki, Y. Koizumi, N. Matsuyama, C. Vijayakumar, S. Seki, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 28 (2014).
- 9) A. Saeki, M. Tsuji, S. Yoshikawa, A. Gopal, S. Seki, *J. Mater. Chem. A* (2014)
DOI:10.1039/C3TA14109H

