

研究報告書

「高効率有機薄膜太陽電池を目指した新規半導体ポリマーの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 尾坂 格

1. 研究のねらい

p型とn型有機半導体の混合膜(バルクヘテロ接合膜)を用いた有機薄膜太陽電池は、軽量で柔軟という特長を持ち、さらに、塗布という安価なプロセスで大面積に作製できることから、次世代の太陽電池として注目されている。有機薄膜太陽電池の社会導入に向けて最も大きな課題は、エネルギー変換効率の向上である。本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に向け、p型有機半導体材料である半導体ポリマーを開発することを目的とする。キャリア輸送性の向上が高効率化において重要なポイントであると考え、本研究者がこれまでに有機トランジスタを指向し開発した、高移動度半導体ポリマーの知見を活かし、高いキャリア輸送性を与える半導体ポリマーを合成する。具体的には、チアゾロチアゾール(TzTz)やナフトジチオフェン(NDT)などの本研究者が見出した縮合多環ヘテロ芳香族骨格や、新規に探索・開発する骨格をポリマーのビルディングユニットとして用いる。さらに、ポリマーの分子構造と電子構造、薄膜構造、キャリア輸送性および太陽電池素子特性との相関関係を見出し、高効率化に向けた半導体ポリマーの分子設計指針を得ることを目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて、キャリア輸送性の高い半導体ポリマーの開発を行った。成果は主に、①新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発、②半導体ポリマーの配向制御によるキャリア輸送性向上と太陽電池特性向上、の2点である。

①新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発

高い電荷輸送性を得るためには、ビルディングユニットは π 電子系の広い縮合多環系であることが重要なポイントである。また、ポリマーは、深い HOMO レベルと、広い吸収波長領域(狭いバンドギャップ)をもつ必要があるため、電子欠損性の高い骨格が必要である。これらの点に主眼を置き、新規骨格を探索した結果、ナフトビスチアジアゾール(NTz)およびチエノチオフェンジオン(TTD)が有望であることを見出した。これらを有するポリマーは、有機トランジスタにおいて、 $0.5\sim 1.4\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高いキャリア移動度を示した。特に NTz を有するポリマーは、有機薄膜太陽電池に応用したところ、最大で 7.6%と非常に高いエネルギー変換効率を示した。

②半導体ポリマーの配向制御と電荷輸送性および太陽電池特性の向上

有機薄膜太陽電池の効率向上には、基板面外方向のキャリア輸送性を向上させることがポイントである。そのためには、ポリマー主鎖が基板に対して平行なフェイスオン配向となるよう、ポリマーの配向を制御する必要がある。そこで、TzTz あるいは NDT を有するポリマーにお

いて、側鎖のアルキル基の長さや組み合わせを調整したところ、ポリマーの配向が基板に垂直なエッジオンからフェイスオンへと変化することを見出した。また、フェイスオン配向を有するポリマーは、エッジオン配向を有するポリマーに比べて、基板面外方向のキャリア移動度が一桁向上することが分かった。さらに、これらのポリマーを太陽電池に応用したところ、フェイスオン配向を有するポリマーを用いた素子の方が、1.5倍程度高い変換効率を示すことが分かった。これにより、最大で8.2%と世界最高レベルの変換効率を達成した。

(2) 詳細

①新規縮合多環骨格と高電荷輸送性半導体ポリマーの開発

有機薄膜太陽電池を指向した半導体ポリマーは、高い開放電圧 (V_{oc}) を得るために深い HOMO レベルをもつ必要があるため、バンドギャップ狭小化 (吸収広域化) には、深い LUMO レベルを持たなければならない。そのため、高いキャリア輸送性を同時に得るには、半導体ポリマーの主鎖に、電子欠損性が大きい縮合多環系骨格をビルディングユニットとして導入する必要がある。本研究では、このような特長を持つ新規骨格として、NTz および TTD に着目し、これらを有するポリマーの開発を行った。

NTz は、半導体ポリマーのビルディングユニットとしてよく用いられるベンゾビスチアゾール (BTz) を縮合したヘテロ環であり、より剛直で電子欠損性の高い骨格である。これを用いて、オリゴチオフェンとのコポリマー (PNTz4T: 図 1) を合成したところ、BTz を有するポリマー一誘導体と比べてバンドギャップが小さく、深い HOMO レベルを有することが分かった。また、PNTz4T は、非常に高いキャリア移動度 (OFET にて $\sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すだけでなく、有機薄膜太陽電池にて、最大 7.6% の変換効率を示すことを見いだした。これは、PNTz4T が PBTz4T に比べて結晶性が高いことに起因する。さらに、この結晶性の違いは、軸対称性の BTz を持つ PBTz4T よりも、中心対称性の NTz を持つ PNTz4T の方が、“規則性” の高い分子構造を有することが大きな要因であると推測された。さらに、ドナー性ユニットである NDT を有するポリマー (PNNT-DT: 図 1) を合成した。PNNT-DT は高いキャリア移動度 ($0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示し、 PC_{61}BM を用いた太陽電池素子においても、4.9% と比較的高いエネルギー変換効率を与えた。

電子求引性基を有するチエノキノイド型化合物は、小さいバンドギャップと深い LUMO をもち、n 型有機半導体として優れた特性を示すことが報告されている。そこで、チエノキノイド骨格である TTD をポリマーに導入することを検討した。合成したポリマー (PTTD4T: 図 1) は、期待通り、1.2 eV と極めて小さいバンドギャップおよび -4.0 eV と深い LUMO レベルを持つことが分かった。n 型材料として用いるフラーレン誘導体 (PCBM) とほぼ同等と、やや深すぎる LUMO レベルをもつためか、有機薄膜太陽電池の p 型材料として用いた場合には、ほとんど

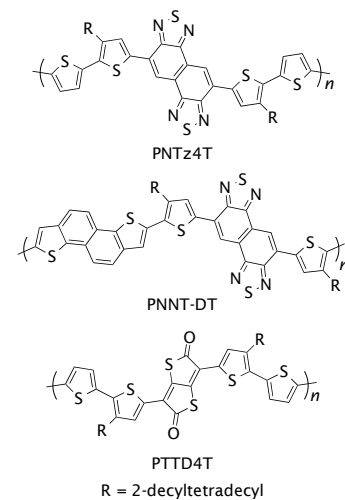


図 1. ナフトビスチアゾールおよびチエノチオフェンジオンを有する半導体ポリマー

光電変換特性を示さなかった。一方で、有機トランジスタとして用いると、最大で $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と半導体ポリマーとしては非常に高いホール移動度を示した。

②半導体ポリマーの配向制御と電荷輸送性および太陽電池特性の向上

有機薄膜太陽電池において、光電変換層で発生したキャリアは、基板面外方向へ流れて電極へと到達するため、半導体ポリマーの面外方向のキャリア輸送性を高める必要がある。一方、半導体ポリマーのキャリア輸送は、ポリマー鎖間の $\pi-\pi$ スタックを介したパスが優先的であるため、有機薄膜太陽電池においては、ポリマーが基板に平行なフェイスオン配向を形成することが重要である。TzTz を有するポリマー、PTzBT-14HD (図 2) は分子量の増加により、PC₆₁BM との混合膜中では、フェイスオン配向を形成しやすくなることが明らかとなった。また太陽電池では、分子量の増加に伴い、短絡電流(J_{SC})が増大し、変換効率は 3.2% から 5.7% へと向上することが分かり、ポリマーの配向と非常によく相関することが分かった。一方で、同様の主鎖を持つポリマーにて、側鎖のアルキル基の長さや形状(直線型と分岐型)の組み合わせを変化させることで、ポリマーの配向性をエッジオン(ポリマーが基板に垂直)からフェイスオンへと制御することに成功した(図 3)。また、有機薄膜太陽電池においては、従来 200 nm 程度以上の膜厚では特性の低下が見られていたが、フェイスオン配向性のポリマーを用いることで、300 nm 以上まで厚膜化することで、フィルファクターをロスすることなく、短絡電流(J_{SC})が増大し、変換効率が向上することを見出した。これは、フェイスオン配向性のポリマーの方が、面外方向に高いキャリア輸送性を持つことから、厚膜においてもキャリアが失活することなく、電極に到達することができるためと考えられる。

また、PNNT 系ポリマーにおいては、NDT 部位にアルキル基を導入したポリマー(PNNT-12HD)を合成したところ、PNNT-DT がエッジオン配向であったのに対し、PNNT-12HD はフェイスオン配向をとることが分かった。ホールオンリー素子を用いて基板面外方向の電荷輸送特性を評価したところ、PNNT-12HD は $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、PNNT-DT のそれ($10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

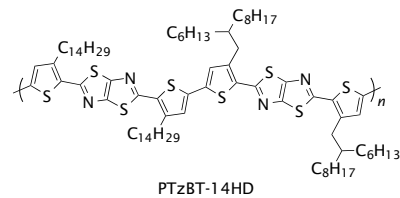


図 2. チアゾロチアゾールを有する半導体ポリマー (PTzBT-14HD)

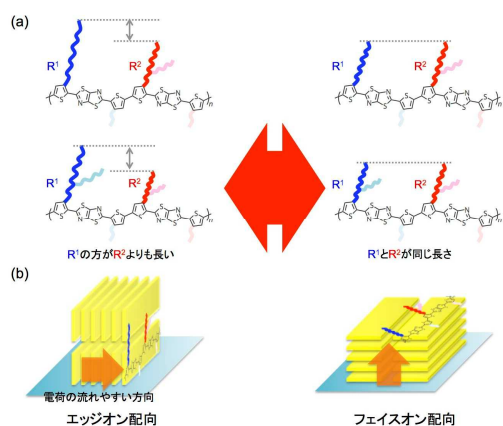


図 3. チアゾロチアゾールを有する半導体ポリマーにおける側鎖と配向性の関係

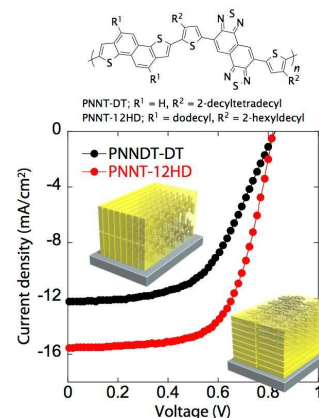


図 4. PNNT-DT と PNNT-12HD の分子構造と配向、および太陽電池の電流-電圧特性

1 s^{-1})に比べて1桁大きいキャリア移動度を示した。PNNT-12HDを用いた太陽電池を作製・評価したところ、 J_{sc} の増大により、最大変換効率8.2%と、PNNT-DT それ(4.9%)に比べて、大幅に特性が向上することが分かった。

3. 今後の展開

本研究では、吸収波長領域が広く、キャリア輸送性の高い半導体ポリマーの開発と、半導体ポリマーの配向制御技術の開発に成功した。これらの技術により、主に太陽電池の電流増大が可能となった。一方で、さらなる高効率化に向けたは、開放電圧が高い系を用いる必要がある。今後は、本技術を応用することで、高い電流と高い電圧が両立できるポリマー材料を開発することが課題であると考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、高移動度を有する半導体ポリマーを有機薄膜太陽電池へ応用することで、世界最高レベルの変換効率を達成した。また、これまで吸収波長領域の拡大ばかりが高性能ポリマー開発の指針とされてきた中で、キャリア輸送性向上の重要性を説くことができた。この結果は、当初の研究の狙いを十分に実現できたと考えている。一方で、従来はプロセスによってのみ薄膜中でのポリマー構造の最適化が検討されてきたが、分子設計によってポリマーの構造(配向)を制御し、さらに、それがキャリア輸送性と太陽電池特性の向上に繋がることを見出した点は、当初の狙い以上の成果である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、高いキャリア輸送能をもつオリジナルな縮合多環芳香族ユニットを用いて、分子科学的アプローチから高性能半導体ポリマー材料創出を目指している。p型ポリマー材料の開発は、ポリマー太陽電池の世界的趨勢に沿った形で進んでいる研究であるが、尾坂研究者は、さきがけ研究採択以前の事前検討で既に新骨格ポリマーで3.4%(PCBM)を実現するなど、開発の足掛かりとなる十分な予備的結果も得ており、有機TFTで高い移動度を示すオリジナルの高分子材料を出発点とした有機薄膜太陽電池の高性能化を目指す研究開発に取り組んだ。

これまでに、新しい分子骨格を持つ有機薄膜太陽電池用新規ポリマーの合成とその太陽電池素子特性の性能評価を通して推進した、新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発、ならびに配向制御と電荷輸送特性と太陽電池特性の向上の2つの研究テーマとも、当初の研究計画を十分に達成した。新規材料の合成とナノ構造の制御により、共役高分子の光吸収長波長化と正孔高輸送性を同時に達成する分子設計に成功した。正孔高輸送性を太陽電池で達成する基板面外方向への正孔輸送のための配向制御技術の開発へと展開し、新規骨格のp型材料を開発し、側鎖の変更等によりバンドギャップ $E_g=1.2\text{eV}$ を実現した。具体的には、チアゾロチアゾール/ナフトジチオフェンなど独自の新規ドナー材料の開発に成功し、8.2%の高効率を実現した。また、分子構造と配向・変換効率の関係を調べ、フェイスオン配向

が高効率化に重要であることを明らかにしたことも評価したい。また、さきがけ研究期間に、原著論文6報、特許6件、受賞2件、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している。

今後、有機薄膜太陽電池のさらなる高効率化に対する課題として、光電流と同時に開放電圧の増大があり、分子設計の最適化で、高効率化を達成するための系統的な研究と同時に、高耐久化達成のための分子設計指針の提唱を期待している。また、移動度配向構造を制御し、I-V 特性との相関を得ることにより、この分野の基礎的な解析を進め、是非 OPV の実用化に結び付けて欲しい。さらに材料の多様化を進め、世界最高の変換効率を目指した材料・デバイス設計を引き続き研究を進めてほしい。また、有機薄膜トランジスタなど、他の有機薄膜デバイスへの波及効果も大きく、優れた有機合成技術戦略とセル特性評価技術のコンビネーションで、今後も多くの成果を期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Drastic Change of Molecular Orientation in a Thiazolothiazole Copolymer by Molecular-Weight Control and Blending with PC₆₁BM Leads to High Efficiencies in Solar Cells". *Adv. Mater.* 2012, 24, 425-430.
2. I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Synthesis, Characterization, and Transistor and Solar Cell Applications of a Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer". *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3498-3507.
3. I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Naphthodithiophene-Based Donor-Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs". *ACS Macro. Lett.* 2012, 1, 437-440.
4. I. Osaka, T. Kakara, N. Takemura, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Naphthodithiophene-naphthobisthiadiazole copolymers for solar cells: alkylation drives the polymer backbone flat and promotes efficiency". *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8835-8837.
5. I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Thiophene-Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances". *Adv. Mater.* 2014, 26, 3331-3338.
6. I. Osaka, T. Abe, H. Mori, M. Saito, N. Takemura, T. Koganezawa, K. Takimiya, "Small Band Gap Polymers Incorporating a Strong Acceptor, Thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-dione, with P-Channel and Ambipolar Charge Transport Characteristics". *J. Mater. Chem. C.* 2014, 2, 2307-2312.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 6件

ただし、平成 26 年 3 月末現在で非公開。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表／招待講演／依頼講演

研究期間累積件数:28件

受賞

研究期間累積件数:2件

1. 平成25年度 高分子学会日立化成賞
「縮環 π 電子系縮環 π 電子系を基盤とする高性能半導体ポリマーの開発」
2. 第57回高分子研究会(神戸) ヤングサイエンティスト講演賞
「チアゾール縮合環を有するドナー・アクセプター型半導体ポリマーの開発」

著作物

研究期間累積件数:7件

1. 尾坂格, 瀧宮和男「塗るだけで配列する半導体ポリマー ～塗布型太陽電池の高効率化への可能性～」月刊マテリアルステージ(技術情報協会)2013年12月号
2. 瀧宮和男, 尾坂格「第19章 有機トランジスタ材料」機能性色素の科学(化学同人)2013, 299-308.
3. 斎藤慎彦, 尾坂格, 瀧宮和男「有機薄膜太陽電池高効率化に向けたポリマー材料の開発動向」月刊機能材料(シーエムシー出版)2013年3月号
4. 尾坂格, 瀧宮和男「第1章 新規ドナー材料」有機薄膜太陽電池の研究最前線(シーエムシー出版)2012, 9-20.
5. 尾坂格, 瀧宮和男「第2章 塗布型材料」有機デバイスのための塗布技術(シーエムシー出版)2012, 9-23.
6. 尾坂格, 瀧宮和男「第9章3節 有機トランジスタ材料」有機半導体のデバイス物性(講談社)2011, 190-202.
7. 尾坂格, 瀧宮和男「プリンタブルエレクトロニクスに向けた高性能半導体ポリマーの開発動向」月刊ディスプレイ(テクノタイムズ社)2011, 4月号, 1-7.

プレスリリース

研究期間累積件数:2件

1. 「半導体ポリマーの配向制御技術を開発 -有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて加速-」2013年10月7日
2. 「塗るだけできれいに配列する半導体ポリマーを開発 -塗布型有機薄膜太陽電池の高性能化に向け大きな一歩-」2013年6月4日