

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis of π -Conjugated Oligomers for Controlling the Nanostructure in Organic Thin Film Solar Cells (π 共役系オリゴマーの合成と有機薄膜太陽電池のナノ構造制御)

氏名 西澤 剛

1. 緒言

固体薄膜中における分子のナノ構造制御は、ナノ構造と分子間の光誘起のエネルギー/電子移動や電荷輸送との関連を明らかにする上で非常に重要である。そこで、本研究では、 π 共役系オリゴマーを基にした分子設計により、固体膜中における分子のナノ構造制御、特に、有機薄膜太陽電池における電子ドナーとアクセプターのナノ構造制御を目的として研究を行った。本研究では、図 1.1 に示した 3 つのナノ構造の構築が重要であると考えた。1. ドナーとアクセプターに広い界面の構築 (10 nm スケールの相分離構造) ; 2. 分子配列が制御された構造 ; 3. 分子配向が制御された構造。以上のような 10 nm スケールのナノ構造とその太陽電池デバイスの効率を検討することで、ナノ構造と固体薄膜中における光励起電荷分離、輸送の関連を明らかにすることも目的とした。

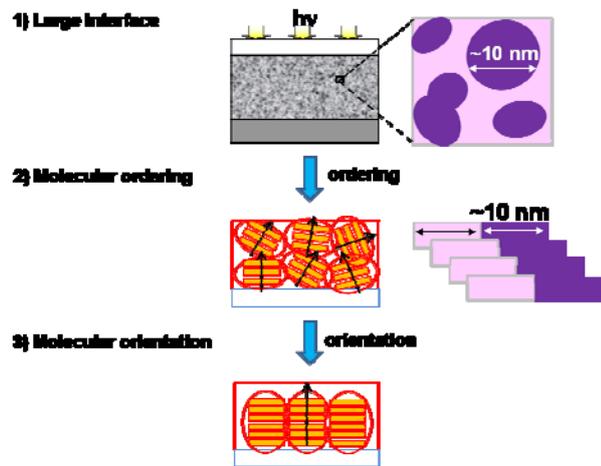


図 1.1 目的とするナノ構造

2. オリゴチオフェン-フラレンダイアドの設計と合成

ドナー/アクセプターの広い界面を構築するために、ドナーとアクセプターが化学結合で連結したダイアド分子を設計した。ダイアド分子においては、相分離はなく、またドナーとアクセプターが近接しているため効率的な電荷分離が期待される。そこで、新規なダイアド分子を設計、合成し、ダイアド分子の薄膜中でのナノ構造および太陽電池デバイスにおける電荷分離効率の検討を行った。

2.1. 実験 オリゴチオフェン、オリゴチオフェン-フラレンダイアドを合成した (図 2.1)。原子間力顕微鏡 (AFM) により薄膜の表面モルフォロジーの観察を行った。太

陽電池デバイスを作製し、単色光照射下における外部量子収率 (EQE) および擬似太陽光照射下 (AM1.5、100 mW/cm²) における変換効率 (PCE) により評価を行った。比較のため、オリゴチオフエン **2** とフラーレン誘導体 (PCBM) **3** (図 2.1) をモル比で 1:1 に混合した薄膜に関しても同様に実験を行った。

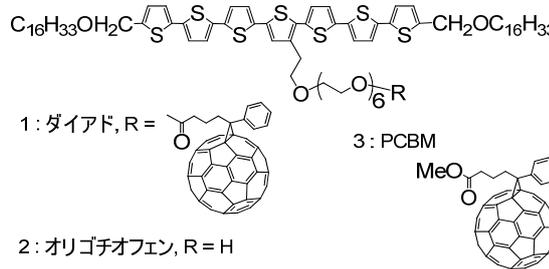


図 2.1 分子構造

2.2 結果と考察 図 2.2 に AFM 高さ像を

示す。**2** と **3** の混合薄膜 (図 2.2b) においては、100 nm スケールの大きな相分離構造が観測されたのに対し、**1** の薄膜 (図 2.2a) では幅約 10 nm の筋状の構造体が観測され、大きな凝集構造の形成が抑制された。**1** を用いてデバイスを作製し、EQE を算出した結果、31% が得られ、混合物 (**2+3**) のデバイスにおける 12%

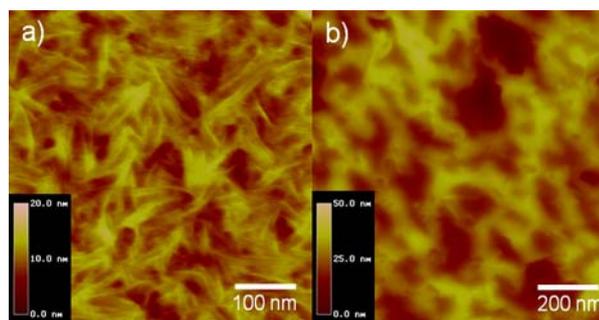


図 2.2 AFM 高さ像 a) **1**、および b) **2+3** 混合物の薄膜

と比較して 2 倍以上向上した。また、AM1.5 照射下においても、**1** のデバイスにおいて短絡電流 (I_{sc}) が、混合物の 0.53 mA/cm² から 0.93 mA/cm²、へ向上した。以上の結果より、ダイアド分子は、ドナー/アクセプターの広い界面を構築し、効率的な電荷分離を達成する上で有用であることが明らかとなった。

3. ドナー部位結晶性のダイアド太陽電池デバイスの効率への影響

ダイアド **1** を用いることで電荷分離効率が向上したが、FF が 0.23 と低く、その結果 PCE も 0.15% と低い値を示した。低い FF は、薄膜中での電荷輸送効率が低いことを示している。そこで、結晶性のドナー分子またはアクセプター分子をダイアド分子に混合させることにより、ホールまたは電子の輸送経路を構築することで、電荷輸送効率が向上するか検討を行った。

3.1 実験 **1** と **2** および **3** の混合物を用いてデバイスを作製し、単色光照射下において評価を行った。薄膜の表面モルフォロジーを AFM により観察した。吸収スペクトル、示差走査熱量分析 (DSC) を用いて混合物中での分子の分子間相互作用の検討を行った。

3.2. 結果と考察 **1** と **2** の混合物デバイスにおいて、**2** の混合量が増すにつれて FF が 0.31 (**1** のみ) から 0.37 (混合量が重量で 50%) へと約 20% 向上した。AFM 測定の結果、**2** の混合量が増すにつれて平均表面粗さが 0.34 nm から 1.8 nm に増加することが観測された。また、吸収スペクトルを観測した結果、混合量が増すにつれて、オリゴチオフエン由来の吸収が連続的に短波長シフトしたことから、**1** のオリゴチオフエン部位と

2 が強く相互作用し、H-aggregationを形成したことが示唆された。また、DSC測定においても、融点が高温側へ連続的にシフトすることが観測された。以上の結果より、2 を混合させることでオリゴチオフェン部位の相互作用が強まり、オリゴチオフェン部位によるホール輸送効率が向上した結果、FFが向上したものと結論付けた。一方、3 を1 に混合させた場合においては、オリゴチオフェン部位の相互作用が弱まり、FFが低下した。以上の結果より、ダイアド分子を用いたデバイスにおいては、ドナー部位の強い相互作用が、薄膜中における分子配列、すなわち電荷輸送経路の構築に重要であることが明らかとなった。

4. 結晶性ドナー部位導入によるダイアド太陽電池デバイスの効率化

ドナー部位の強い相互作用が電荷輸送経路構築に重要であることが明らかとなった。そこで、ダイアド分子に結晶性のドナーを導入し、電荷輸送効率への影響をさらに検討した。

4.1 実験 ダイアド4-6 およびOPV7-9を合成した(図4.1)。粉末X線回折法(XRD)により分子の結晶性の検討を行った。デバイスを作製し、AM1.5照射下において評価を行った。

4.2 結果と考察 フラーレン導入前のOPV分子の粉末XRD測定の結果、側鎖を短くした7と8において、 π - π 相互作用に由来する回折ピークが観測されたことから、側鎖を短くすることで分子間の π - π 相互作用が強まることが明らかとなった。図5.2にダイアド4-6のデバイスの電流-電圧特性を示す。アルキル鎖が短くなるにつれて、 I_{sc} とFFが向上し、アルキル鎖が最も短い4において、1.15%という高いPCEを得た。また、150°Cで1分間熱処理を行った結果、PCEが最高で1.28%まで向上した。以上の結果より、 I_{sc} とFFの向上は、結晶性のドナー部位の強い相互作用により、生成した電荷の効率的な輸送を達成した結果であると結論付けた。よって、本節においてもドナー部位の強い相互作用が電荷輸送経路の構築(分子の配列制御)に有用であることが示された。

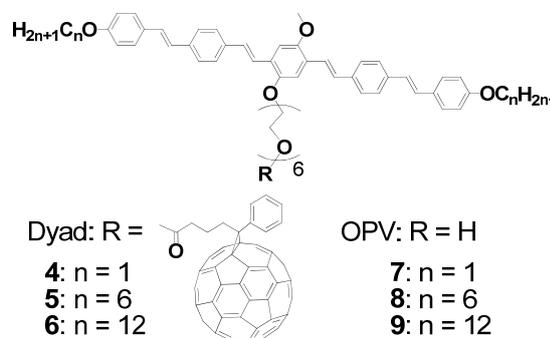


図4.1 分子構造

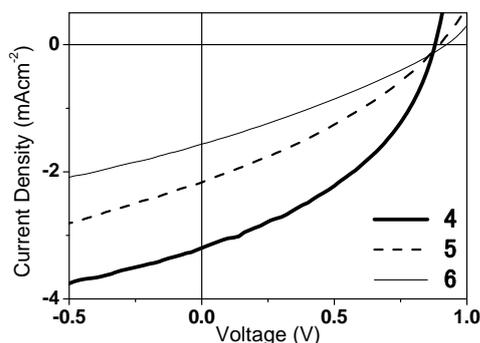


図4.2 電流-電圧特性

5. ドナー分子結晶性のモルフォロジーとデバイスの効率への影響

ドナー分子の結晶性は、アクセプターとの混合薄膜中においても輸送経路を構築する上で重要であると考えられる。そこで、結晶性の OPV (図 4.1) と PCBM **3** との混合薄膜を作製し、そのモルフォロジーとデバイスの電荷輸送効率の検討を行った。

5.1. 実験 OPV **7-9** (図 4.1) を PCBM **3** とモル比 1:1 で混合し、太陽電池デバイスを作製し、評価は AM1.5 照射下にて行った。薄膜の表面モルフォロジーを AFM により観察した。

5.2. 結果と考察 図 5.2 にデバイスの電流-電圧特性を示す。アルキル鎖の最も長い **9** を用いたデバイスでは、FF が 0.47 であったが、アルキル鎖の短い **8** では 0.48、最も短い **7** においては、0.60 と大きく向上した。また、**7** のデバイスにおいては、 I_{sc} の向上も観測された。AFM を測定した結果、**8** (図 5.3a) もしくは **9** の場合、**3** との混合薄膜に

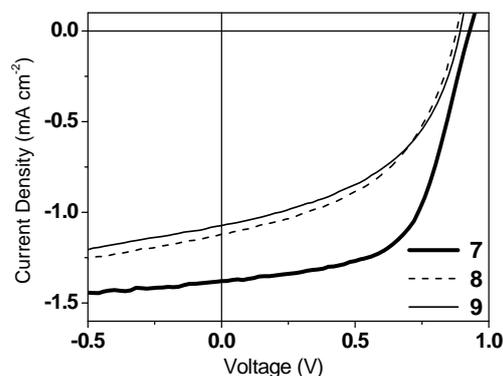


図 5.2 電流-電圧特性

おいて、大きな凝集構造が観測されたのに対し、**7** (図 5.3b) の場合にはそのような大きな凝集構造が観測されなかった。以上の結果より、高い結晶性を持つ **7** では、**3** との混合薄膜において結晶性のドナーのネットワークを構築することで **3** の凝集を抑制すると共に電荷輸送経路を構築した結果、 I_{sc} と FF が向上したと結論付けた。よって、ドナー分子の結晶性は、混合薄膜においても電荷輸送経路の構築 (分子の配列制御) に有用であることが明らかとなった。

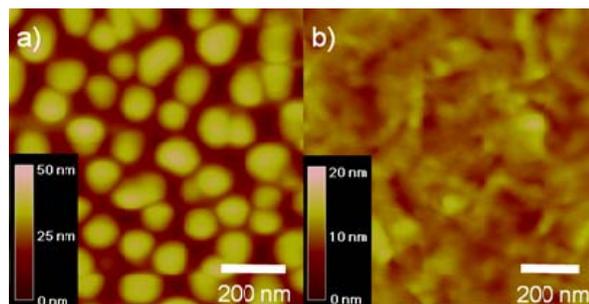


図 5.3 AFM 高さ像 a) **8+3**、b) **7+3** の混合薄膜

6. 湿式成膜プロセス中におけるオリゴフェニレンビニレン分子の高い一軸配向膜の形成

電荷輸送効率を向上させるためには分子の結晶性の他に、薄膜中における分子配向も重要である。そこで、両親媒性分子 (分子 **7-9** (図 4.1)) を用いて薄膜中での分子の配向制御の検討を行った。

6.1 実験 分子 **7-9** (図 4.1) の薄膜を配向膜上にスピコート法により成膜した。配向膜は、PEDOT:PSS などのポリマー薄膜をポリエステル布で一方方向にラビングすることにより得た。直線偏光を用いた吸収スペクトル、および面内 XRD 測定により分子の一軸異方性の検討を行った。

6.2. 結果と考察 分子 **8** の薄膜にラビング方向と平行な偏光を入射した場合には強い吸収のピークが観測されたが、垂直な光を入射した場合にはほとんど吸収のピークが観

測されず、41.0 という高い吸収の二色性 $D (A_{//} / A_{\perp})$ が観測された (図 6.1)。また、面内XRD測定においても、ラビング方向と平行なX線を入射した時にのみ、分子の共役面間に由来する回折ピークが観測された。以上の結果は、分子がその長軸をラビング方向と平行になるように一軸配向していることを示している。またこの分子の一軸配向は、熱処理などを行っていない成膜直後の薄膜中において観測されたことから、分子が成膜中の溶媒蒸発の過程において、配向膜との相互作用および分子間の π - π 相互作用により自発的に形成したものと考えられる。

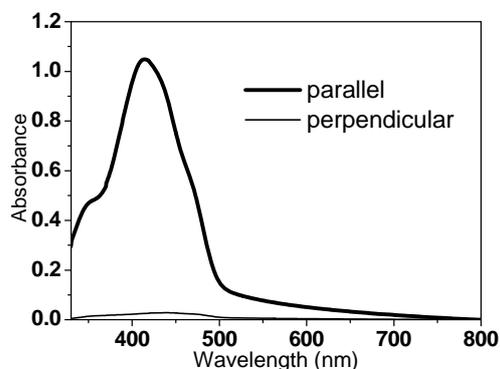


図 6.1 分子 8 薄膜の吸収スペクトル

7. 総括

本研究では、ナノ構造の検討とデバイス評価を通じて、ダイアド分子が、ドナー／アクセプターの広い界面を構築し、電荷分離の効率化に有効であること、また、結晶性のドナー分子による強い分子間相互作用が、電荷輸送経路を構築し、電荷輸送の効率化に重要であることを明らかにした。また、両親媒性分子により薄膜中における分子の配向制御も達成した。ダイアド分子にこの配向制御を組み合わせれば、マクロなスケールで配向したドナーとアクセプターのナノ構造を構築することができ、デバイスの光誘起の電荷分離、輸送に適したナノ構造を調べる上で有用なモデルになると考えられる。さらに、本研究の知見は、デバイスの高効率化に向けた新たな材料設計に指針を与えたと考えられる。

8. 投稿論文リスト

1. T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Supramolecular formation of fibrous nanostructure in donor-acceptor dyad film, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2440, 2007, selected as Hot paper.
2. T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, The effect of crystallinity in donor groups on the performance of photovoltaic devices based on an oligothiophene-fullerene dyad, *Nanotechnology*, **19**, 424017, 2008.
3. T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, Highly uniaxial orientation in oligo(*p*-phenylenevinylene) films induced during wet coating process, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
4. T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, Efficient dyad-based organic solar cells with a highly crystalline donor group, *submitted*.
5. T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, Effect of the crystallinity on morphology and performance in oligomer-based solar cells, *in preparation*.