

有機薄膜太陽電池におけるブロック共重合体の相溶化効果

山形大学・大学院有機材料システム研究科 東原知哉

〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 e-mail: thigashihara@yz.yamagata-u.ac.jp

有機エレクトロニクスデバイスの性能を抜本的に向上させるには、新規材料の開発、モルフォロジー制御、デバイス開発・最適化が重要である。本会議録では、 π 共役系高分子材料のモルフォロジー制御法に焦点を当てる。特に、有機薄膜太陽電池材料の光電変換層に用いられる半導体ブレンドへの AB ブロック共重合体と ABA トリブロック共重合体の添加効果・相溶化効果の違いについて解説する。

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は、軽量で柔軟な基板に作製可能かつ大面積化が容易であり、注目を集めてきた^{1)~7)}。エネルギー変換効率(PCE)とデバイス寿命の向上が喫緊の課題であり、特に重要な構造部材である光電変換層のモルフォロジー制御が鍵となっている。新材料開発の比較となる標準デバイス材料として、p 型のポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)と n 型のフェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル(PCBM)のブレンド(図 1(a))がよく使用されるが、それらの表面自由エネルギーの大きな違いから、凝集を引き起こすことが知られている⁸⁾。塗布溶液への 1,8-ジヨードオクタンやクロロナフタレンの添加により、形成されるブレンド薄膜の初期モルフォロジーは制御されるものの、アニール処理によりそれら低分子系添加物は蒸発してブレンド膜に残らないので、長期的には再凝集を生ずる。そこで、Fréchet らはオリゴチオフェンおよびフラーレン誘導体を導入した AB 型ジブロックポリノルボルネンを合成し、これを不揮発性の添加剤として用いることで、P3HT/AB 型ジブロック共重合体/PCBM の 3 元ブレンドを光電変換層とする新しい有機薄膜太陽電池(図 1(b))を創出した⁹⁾。さらに、Wudl らは P3HT とフラーレン含有ポリマーの AB 型ジブロック共重合体の添加により PCE=3.5%を達成した¹⁰⁾。次いで東原らは、初めて ABA 型トリブロックポリマー(A = ポリ(4-ビニルトリフェニルアミン))、

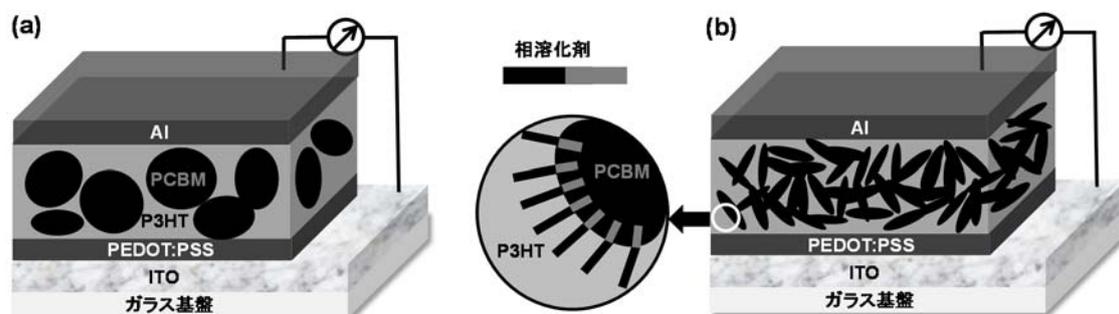


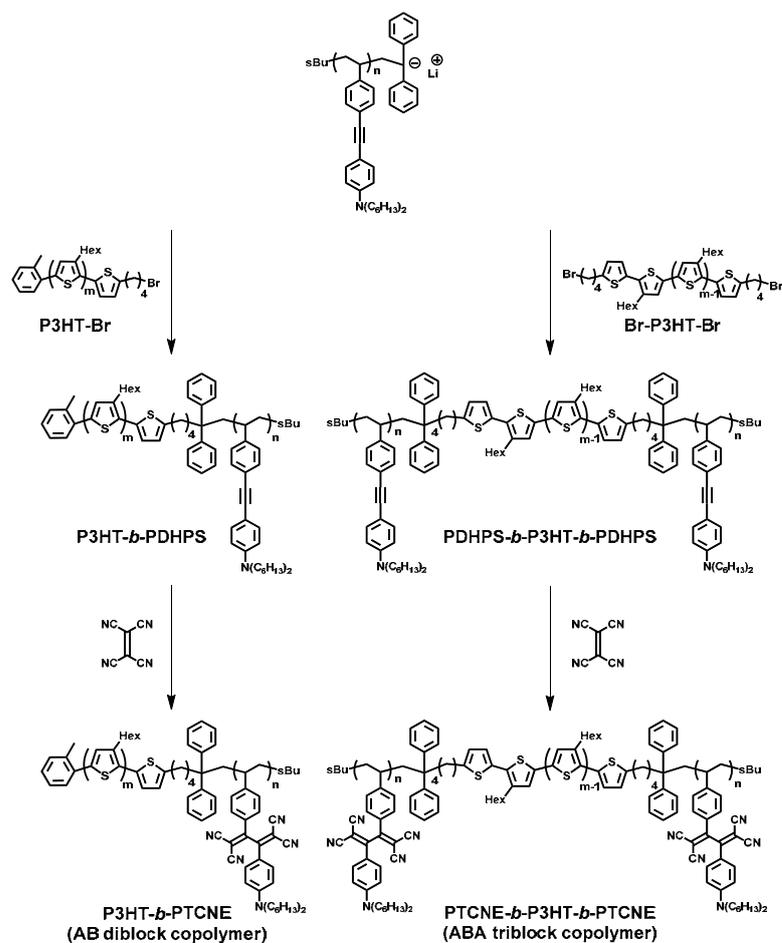
図 1. (a) P3HT:PCBM ブレンド系 BHJ 有機薄膜太陽電池デバイスおよび (b) P3HT:相溶化剤:PCBM ブレンド系 BHJ 有機薄膜太陽電池デバイス

B = P3HT)の起用を行い, P3HT/ABA型トリブロック共重合体/PCBMで比較的高いPCE=4.4%を得ることに成功した¹¹⁾。しかしながら, 添加ブロック共重合体のシーケンス (AB型 vs. ABA型) によるモルフォロジーやデバイス性能の比較は全く行われていない。本報告では, 半導体ブレンドへのABブロック共重合体とABAトリブロック共重合体の添加効果・相溶化効果の違いについて解説したい。

2. 実験

2-1. 材料

熊田触媒移動重合法によりAB型ジブロック共重合体 **P3HT-*b*-PTCNE** ($M_n = 42,300$, $D = 1.15$) (P3HT:PTCNE = 24:76, w:w) および ABA型トリブロック **PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE** ($M_n = 56,300$, $D = 1.07$, P3HT:PTCNE = 16:84, w:w) を合成した (スキーム 1)。P3HT ($M_n = 25,000$ g/mol, $D = 2$, regioregularity = 98.5%) および PCBM (nanom spectra E100H) は Rieke-Metal 社およびフロンティアカーボン社よりそれぞれ購入した。o-クロロベンゼンはシグマアルドリッチ日本支社より購入した。



スキーム 1. AB型ジブロック共重合体 **P3HT-*b*-PTCNE** および ABA型トリブロック共重合体 **PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE** の合成経路

2-2. 装置

有機薄膜太陽電池用素子は既報に従って作製した¹¹⁾。有機薄膜太陽電池評価における $J-V$ 曲線はソーラーシミュレーター (Peccecell, PEC-L11, AM 1.5G/100 mM cm^{-2}) および Keithley 2400 を用いた。ソーラーシミュレーターの光量は、標準シリコンセル (Peccecell, PECSI01) によるキャリブレーションにより調節した。アクションスペクトルは Peccecell, PEC-S2024 を使用した。各波長の光量は標準シリコンフォトダイオード (Hamamatsu Photonics, S1337-1010BQ) によるキャリブレーションにより調節した。表面自由エネルギーは Owens-Wendt 法¹²⁾ に従い接触角測定 (Surface & Electro-Optics Phoenix 150/300 Contact Angle Analyzer) により得られた液滴 (水, グリセリン) の接触角より算出した。斜入射 X 線散乱測定 (GISAXS および GIWAXS) は, SPring-8 (BL46XU) にて行った (GISAXS: X 線強度 10.314 keV ($\lambda = 0.12022 \text{ nm}$), $\alpha_i = 0.15^\circ$, Pilatus 2M, カメラ長 2981 mm, GIWAXS: X 線強度 12.398 keV ($\lambda = 0.10002 \text{ nm}$), $\alpha_i = 0.12^\circ$, Pilatus 300K, カメラ長 174.1 mm)。

3. 結果と考察

P3HT-*b*-PTCNE および PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE (スキーム 1) を用い, ブロックシーケンス (AB vs. ABA) による P3HT/ブロック共重合体/PCBM 3 元ブレンド系有機薄膜太陽電池デバイス特性および結晶構造・モルフォロジーに与える影響について検証した。ブロック共重合体は, 表面自由エネルギー (図 2(a)) が P3HT および PCBM の間になるよう, また HOMO/LUMO エネルギー準位 (図 2(b)) も P3HT および PCBM の中間になるようにジアルキルアミノ基と CN 基の Push-Pull 構造の導入による電荷移動 (CT) を利用した。ブロック共重合体を熱力学的に安定に P3HT と PCBM 界面に偏在させ, P3HT:PCBM 間の電荷分離を妨げないようエネルギー準位のカスケードを構築するためである。また, リビングアニオン重合を経由し, 分子量分布値の小さいブロック共重合体 ($M_w/M_n < 1.2$) の設計になっている¹³⁾。

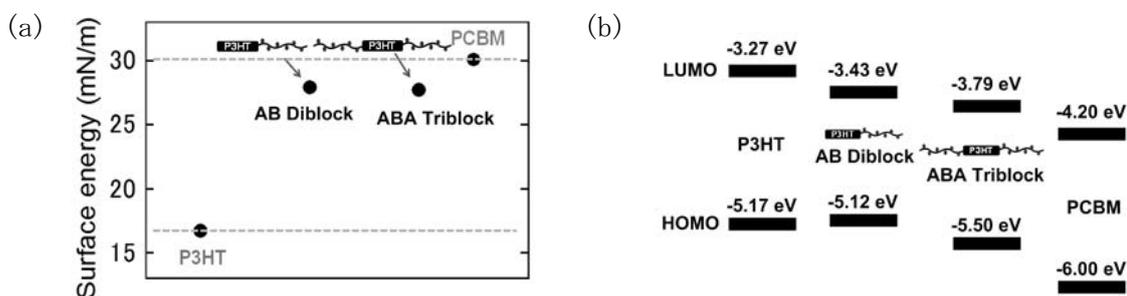


図 2. (a) P3HT, ブロック共重合体, および PCBM の表面自由エネルギー¹²⁾ および (b) P3HT¹⁴⁾, ブロック共重合体 (CV 測定より), および PCBM¹⁴⁾ の HOMO/LUMO エネルギーダイアグラム

実際に P3HT-*b*-PTCNE および PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE を用いた P3HT:ブロック共重合体:PCBM ブレンド系有機薄膜太陽電池デバイス(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ブロック共重合体:PCBM(1:x:0.8)/Ca/Al)の特性を図 3 に示した。 J_{sc} 値(図 3(a))にはブロック共重合体の添加による相関はほとんど見られない。 V_{oc} 値(図 3(b))に関しては, P3HT-*b*-PTCNE 添加により若干低下傾向が見られるものの, PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE 添加時はほとんど変わらない。 FF 値(図 3(c))を見ると, いずれのブロック共重合体も少量添加により上昇することが分かる。 FF 値に関しては, 特に PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE でその変化が顕著であり, PCE(図 3(d))の向上(1.0 重量%添加時)に寄与している。

ブレンド薄膜の GIWAXS 測定により得られた 2 次元像を図 4 に示す。P3HT:PCBM(1:0.8)ブレンド薄膜では, q_y 軸上に P3HT(010)の回折パターンが観察され, π 平面が基板に対して垂直になる Edge-on 配向構造を示した。P3HT:P3HT-*b*-PTCNE:PCBM(1:0.01:0.8)ブレンド薄膜では, P3HT の Edge-on 配向性にほとんど変化がなく, むしろ PCBM の結晶ピーク強度が増加している。P3HT:PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE:PCBM(1:0.01:0.8)ブレンド薄膜では, P3HT(010)の回折パターンがリング状に観察され, 結晶配向が等方化していることが分かる。PCBM の結晶ピークはブロード化し, PCBM の凝集抑制に効いていることも分かる。こうした結晶配向性の等方化が膜厚方向の電荷輸送効率の向上に寄与し, FF 値の増大に繋がったと推察されるが, P3HT(100)の反射ピークから算出される相関長が 28.7 nm となり, 添加なしの場合の 17.5 nm に比べて大きな値となっていることから, ABA ブロック共重合体少量添加によるマトリックスの P3HT の結晶性の向上も考慮に入れる必要がある。また, ブレンド薄膜の GISAXS 測定により得られた 2 次元像から水平方向(q_y 軸上)のプロファイルを抽出したものを図 5 に示す。さらに各プロファイルから Porod 則およびモデルフィッティング法¹⁵により得られたブレンド膜の構造パラメータを表 1 に示す。それらの結果, P3HT:PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE:PCBM(1:0.01:0.8)ブレンド薄膜の方が P3HT:P3HT-*b*-PTCNE:PCBM(1:0.01:0.8)ブレンド薄膜に比べて単位体積当たりの PCBM クラスタ相および P3HT 相との界面積がかなり広いことが分かった。したがって, PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE 添加系では, 凝集の少ないモルフォロジー制御により励起子失活が抑えられ PCE が向上したと考えられる。3 元ブレンド系のためかなり複雑な現象が起きているが, ブロックシーケンス(AB/ABA)の違いによるデバイス特性, 結晶性・結晶配向性, およびブレンドモルフォロジーの比較評価は初めての例である。

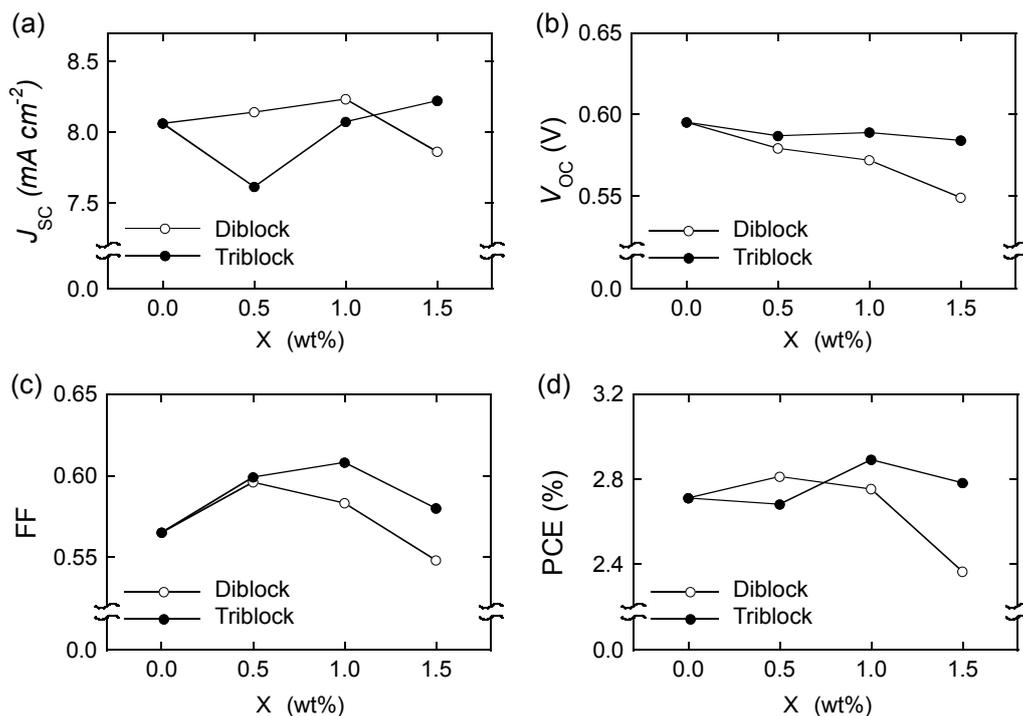


図 3. P3HT:ブロック共重合体:PCBM ブレンド系 BHJ 有機薄膜太陽電池デバイス特性 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:block polymer:PCBM(1:x:0.8)/Ca/Al) のブロック共重合体ブレンド比による変化: (a) J_{sc} 値, (b) V_{oc} 値, (c) FF 値, および (d) PCE 値

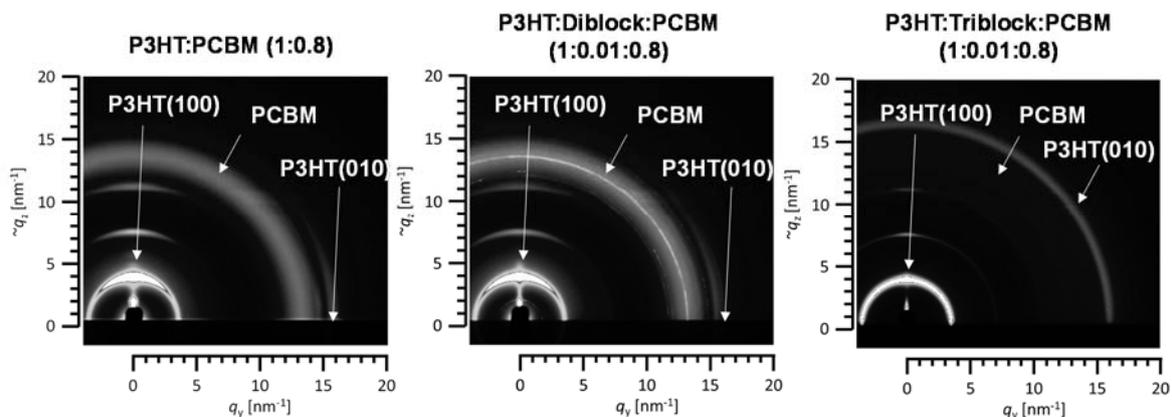


図 4. ブレンド薄膜の GIWAXS 2 次元像 (SPring-8 BL46XU にて測定, アニール処理 150 °C, 1 時間, 膜厚約 1 μ m)

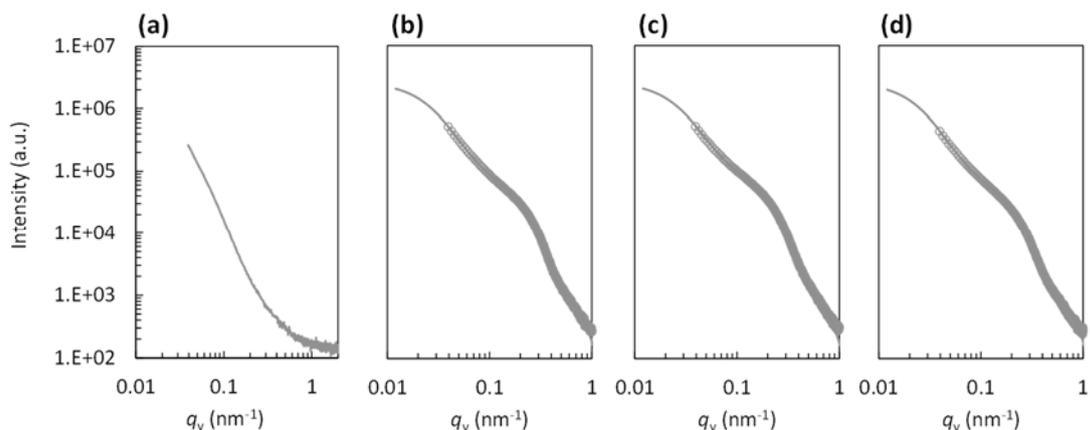


図 5. ブレンド薄膜の GISAXS プロファイル(水平方向, SPring-8 BL46XU にて測定, アニール処理 150 °C, 1 時間, 膜厚約 1 μ m) (a)P3HT 薄膜, (b) P3HT:PCBM (1:0.8, w:w) 薄膜, (c) P3HT:P3HT-*b*-PTCNE:PCBM (1:0.01:0.8, w:w:w) 薄膜, および (d) P3HT:PTCNE-*b*-P3HT-*b*-PTCNE (1:0.01:0.8, w:w:w) 薄膜。

表 1. Porod 則およびモデルフィッティング法¹⁵によるブレンド膜の構造パラメータ

薄膜の種類	η^a (%)	R^b (nm)	ξ^c (nm)	$S_v^d \times 10^{-1}$ (nm^{-1})
P3HT:PCBM (1:0.8, w:w)	20	12.5	30	1.34
P3HT:P3HT- <i>b</i> -PTCNE:PCBM (1:0.01:0.8, w:w:w)	18	12.5	30	1.18
P3HT:PTCNE- <i>b</i> -P3HT- <i>b</i> -PTCNE:PCBM (1:0.01:0.8, w:w:w)	22	12.5	32	2.15

^a PCBM クラスターの体積分率, ^b PCBM クラスターの平均粒径, ^c PCBM が分散した P3HT 相の相関長, ^d 単位体積当たりの PCBM クラスター相および P3HT 相との界面積

4. 結論

汎用有機薄膜太陽電池デバイスの光電変換層の P3HT:PCBM 2 元ブレンド系薄膜に対して, 不揮発性のブロック共重合体を添加することで, 薄膜中のモルフォロジーの制御による太陽電池性能向上を試みた。添加ブロック共重合体のシーケンス (AB 型 vs. ABA 型) によるモルフォロジーやデバイス性能の比較を行ったところ, ABA トリブロック共重合体の方が AB ブロック共重合体に比べて相溶化効果が高く, デバイス性能の向上により有効であることが示された。ただし, シーケンスだけでなくブロックの組成比や鎖長によってもモルフォロジーへの影響が想定されるため, 今後も系統だった研究継続が必要である。

参考文献

- (1) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- (2) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 864-868.
- (3) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222-225.
- (4) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (5) Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324-16329.
- (6) Soomer, M.; Lang, A. S.; Thelakkat, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7901-7904.
- (7) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597-3602.
- (8) Kim, J. B.; Allen, K.; Oh, S. J.; Lee, S.; Toney, M. F.; Kim, Y. S.; Kagan, C. R.; Nuckolls, C.; Loo, Y. L. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5762-5773.
- (9) Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 206-210.
- (10) Yang, C.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5416-5423.
- (11) Tsai, J. H.; Lai, Y. C.; Higashihara, T.; Lin, C. J.; Ueda, M.; Chen, W. C. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6085.
- (12) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- (13) Fujita, H.; Michinobu, T.; Tokita, M.; Ueda, M.; Higashihara, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9643-9656.
- (14) Burkhart, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3740-3748.
- (15) Liao, H. C.; Tsao, C. S.; Lin, T. H.; Chuang, C. M.; Chen, C. Y.; Jeng, U. S.; Su, C. H.; Chen, Y. F.; Su, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13064-13073.

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構(JST) さきがけ「太陽光と光電変換機能」領域の支援を受けて行われた。ジアルキルアミノ基とCN基のCT構造を有する含P3HT鎖ブロック共重合体の開発および有機薄膜太陽電池特性評価については、東京工業大学・道信剛志氏および藤田弘幸氏と共同で行われた。また、GIXS測定は、理化学研究所・尾坂格氏、公益財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)・小金澤智之氏の協力の下行われた。