

有機光エネルギーハーベスティングデバイスに関する研究

新居, 遼太

<https://doi.org/10.15017/4060107>

出版情報 : 九州大学, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



学位論文

有機光エネルギーハーベスティング デバイスに関する研究

九州大学大学院 工学府
物質創造工学専攻

新居 遼 太

目次

第 1 章:序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 エネルギーハーベスティングデバイスの種類	3
1.3 光電変換素子の分類と特徴	4
1.4 有機薄膜太陽電池 (OPV) の特徴	7
1.4.1 OPV の光電変換メカニズム	
1.4.2 OPV の素子構造	
1.4.3 OPV の測定方法及び各光電変換パラメーター	
1.4.4 OPV に使用される材料	
1.5 OPV を用いた光エネルギーハーベスティングデバイス実用化に向けた従来の研究とそれらの課題	14
1.6 本研究の目的	16
1.7 参考文献	18

第 2 章:ベンゾジチオフェンコアを有する

低分子 P 型材料を用いた OPV の低照度光電変換特性

2.1 緒言	24
2.2 結果と考察	25
2.2.1 分子設計	
2.2.2 材料合成	
2.2.3 各材料の電子物性	
2.2.4 低照度環境下における光電変換特性の最適化	
2.2.4.1 N 型材料および P/N 比率最適化	
2.2.4.2 膜厚最適化	
2.2.5 最適化デバイスの低照度環境および AM1.5 環境における光電変換特性	
2.2.6 光電変換特性の照度依存性	
2.2.7 低温焼成電子輸送層の検討および直列モジュールの作製	
2.2.8 温度特性および外部刺激に対する耐久性	
2.3 結論	43
2.4 実験項	44
2.4.1 材料同定に用いた使用装置および測定方法	
2.4.2 使用材料/部材	

2.4.2.1	基材	
2.4.2.2	透明電極 (TCO)	
2.4.2.3	電子輸送層 (ETL)	
2.4.2.4	光電変換層 (AL)	
2.4.2.5	ホール輸送層 (HTL) および対極	
2.4.3	デバイス構造と作製/評価方法	
2.4.3.1	デバイス構造	
2.4.3.2	デバイス作製方法	
2.4.3.3	光電変換特性測定方法	
2.4.4	合成項	
2.5	参考文献	53

第3章: ジチエノラクタムコアを有する

低分子 P 型材料を用いた OPV の低照度光電変換特性

3.1	緒言	56
3.2	結果と考察	57
3.2.1	分子設計	
3.2.2	材料合成	
3.2.3	各材料の電子物性	
3.2.4	低照度環境下における光電変換特性の最適化	
3.2.4.1	N 型材料および P/N 比率最適化	
3.2.4.2	膜厚最適化	
3.2.5	最適化デバイスの低照度環境および AM1.5 環境における光電変換特性	
3.2.6	光電変換特性の色温度依存性および照度依存性	
3.2.7	直列モジュールの作製および評価	
3.3	結論	71
3.4	実験項	72
3.4.1	材料同定に用いた使用装置および測定方法	
3.4.2	使用材料/部材	
3.4.2.1	基材	
3.4.2.2	透明電極 (TCO)	
3.4.2.3	電子輸送層 (ETL)	
3.4.2.4	光電変換層 (AL)	

3.4.2.5	ホール輸送層 (HTL) および対極	
3.4.3	デバイス構造と作製方法	
3.4.3.1	デバイス構造	
3.4.3.2	デバイス作製方法	
3.4.3.3	光電変換特性測定方法	
3.4.4	合成項	
3.5	参考文献	81

第4章:ヨード末端を導入したBDTコアを有する

低分子P型材料を用いたOPVの低照度光電変換特性

4.1	緒言	83
4.2	結果と考察	85
4.2.1	低照度環境下における光電変換特性の最適化	
4.2.1.1	PNPをN型材料として用いた際の光電変換特性	
4.2.1.2	PC61BMをN型材料として用いた際の光電変換特性	
4.2.1.3	PC71BMをN型材料として用いた際の光電変換特性	
4.2.2	光電変換特性の色温度依存性	
4.2.3	光電変換特性の照度依存性	
4.2.4	直列モジュールの作製および評価	
4.3	結論	93
4.4	実験項	94
4.4.1	使用材料/部材	
4.4.1.1	基材	
4.4.1.2	透明電極 (TCO)	
4.4.1.3	電子輸送層 (ETL)	
4.4.1.4	光電変換層 (AL)	
4.4.1.5	ホール輸送層 (HTL) および対極	
4.4.2	デバイス構造と作製方法	
4.4.2.1	デバイス構造	
4.4.2.2	デバイス作製方法	
4.4.2.3	光電変換特性測定方法	
4.5	参考文献	96

第5章:結論および今後の展望	
5.1 結論	98
5.2 今後の展望	99
発表論文リスト・国際学会発表リスト	101
謝辞	102

第1章:序論

1.1 本研究の背景

2000年代以降、パーソナルコンピューターが爆発的に一般社会へ普及し、インターネットが全世界に社会的インフラとして整備され、世界的に高度なICT化がもたらされた。さらに近年はスマートフォンやタブレットなどのモバイル端末に代表されるスマートデバイスや体に身に付けて様々な情報を取得/処理することのできるウェアラブルデバイスなどの台頭に加え、ネットワークの高速化により、さらに高度なICT社会となっている。高度ICT社会の更なる発展系として、第4次産業革命と言われる「モノのインターネット」(Internet of Things、IoT)社会の時代が到来しつつある¹。IoT社会においては、Figure 1-1²に示すようにセンサーデバイスに代表される様々な「モノ」が常時ネットワークに接続されており、あらゆる情報を絶えずデータ化し、得られた様々なデータ(ビッグデータ)を経済活動に解析・利用することができるようになりつつある。産業界におけるIoT社会の影響は非常に大きく、各産業構造を大きく変化させる可能性を秘めており、Figure 1-2に示すように、その市場規模は2020年に全世界でおよそ1.7兆ドルになると予測されている³。

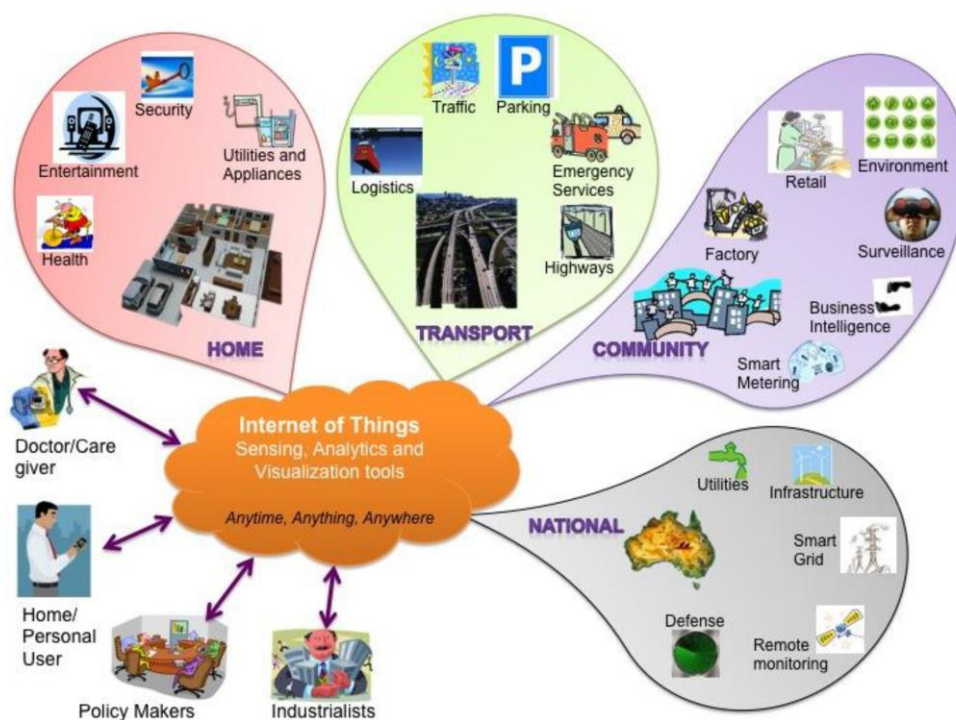


Figure 1-1. IoT 社会のイメージ図
(参考文献 2 より転載)

更に、2020年代には第5世代移動通信規格である5Gの実用化によるネットワークの高速化により、動画や音声などより多くの容量を持つデータの高速通信も可能となり、IoT社会の本格的な到来が期待されている。



Figure 1-2. IoT 関連の市場予測
(参考文献 3 より転載)

IoT 社会において、最も重要な課題は街中に設置される各種センサーに代表される IoT デバイスやスマートデバイスの「電源の確保」である。現時点では、これらの IoT デバイスやスマートデバイスは、コインバッテリーに代表される 1 次電池や Li イオンバッテリーに代表される 2 次電池で駆動させる、もしくは有線で電気エネルギーを取り出すことを基本に設計されている。しかしながら、スマートデバイスは消費電力が大きく、少なくともおおよそ一日に一回は充電が必要となっている。また、センサーデバイスにおいては、トリリオンセンサーユニバース⁴と言われるように、その数が莫大に増えると想定されており、1 次電池や 2 次電池を使用した場合、交換や充電が必要であること、有線の場合、壁や地面から配線を取り出す必要があるため、初期設置コストがかかることが問題となる。これらの理由から、IoT デバイスやスマートデバイスに対して、自立電源の考え方が必要となる。自立電源の中でも特に、周りの環境から電気エネルギーを得るエネルギーハーベスティング技術⁵が有望視され、強く求められている。特に、各種デバイスに搭載される電子機器の IC 回路は近年低消費電力化⁶が急速に進んでおり、従来よりも少ない電力で動作させることが可能となりつつあるため、エネルギーハーベスティング技術がより発展し、高性能化が進めば、それらから得るエネルギーで各種デバイスを十分駆動させることができる。

このように、今後の社会においては、配線不要、メンテナンス不要、かつ小型・軽量と

いう、我々の生活空間のあらゆる場所に柔軟に適応できる分散型自立電源が希求され、同時に新たな自立電源で駆動可能な多彩なセンサーや、超低消費電力デバイスシステムの開発が進展していくと考えられる。このような社会の礎となるのは、これまで無意識に廃棄されていた光エネルギー、熱エネルギー、振動、圧力等の機械的エネルギーの高度な利活用であり、エナジーハーベスティングに関する新技術・システムの開発が不可欠となる。

1.2 エナジーハーベスティングデバイスの種類

エナジーハーベスティングとは、無意識に廃棄されていた光エネルギー、熱エネルギー、電波、振動・圧力等の機械的エネルギーなどを有効的に採取し、電気エネルギーを得る技術を意味する。エナジーハーベスティング技術の分野において、上述した身の回りにある様々な環境エネルギーを電気に変換する技術開発が進められている。代表的なエナジーハーベスティング技術としては、光電変換、熱電変換、振動発電などが挙げられる。

下記 Table 1-1 に代表的な各種エネルギー源の一般環境におけるエネルギー密度の一覧を示す⁷。上記に示す通り、エナジーハーベスティングとして、最もエネルギー密度が高いのは光エネルギーであることが分かる。加えて、熱電変換技術は安定した温度差が必要で、工場の排熱を用いた高温熱電変換デバイスが主流であり、一般環境においては十分な温度差を得られず、大きなエネルギーは得られない。

Table 1-1. 各エネルギー源とそれらから得られるエネルギー密度一覧⁷

エネルギー源	エネルギー密度	備考
光(屋外)	100 mW/cm ²	太陽光直射
光(屋内)	0.1 mW/cm ²	室内光源
熱	0.06 mW/cm ²	温度差 5 °C
振動	0.004 mW/cm ²	人体の振動

振動発電においても、瞬間的な電力は大きいですが、熱電変換と同様、安定した大きなエネルギーは得られにくい。それらを踏まえると、電気エネルギーを必要とする様々なデバイスは人が活動する場所で使用されると想定され、人が存在する場所には何かしらの光源が存在することから、光エネルギーを電気に変換する光電変換技術が分散型自立電源におけるエナジーハーベスティング技術として最適であり、その技術（主に光

電変換効率) の向上が最優先である。

1.3 光電変換素子の分類と特徴

光電変換素子はその名の通り、光エネルギーを電気エネルギーへと変換するデバイスである。光電変換素子は使用される材料とその特徴に応じて分類されている。主な分類を Figure 1-3 に示し、Figure 1-4 に各種光電変換デバイスにおける変換効率の推移を示す。

それらの中で最も代表的な光電変換素子は、シリコン材料からなるいわゆる結晶シリコン太陽電池^{8,9}であり、住宅やメガソーラーで発電用途として使用されている。シリコン系ではその他にも、アモルファスシリコン太陽電池が一般的に普及しているが、結晶シリコンと比較すると、光電変換効率が低い。一方で、製造コストが比較的低いこと、低温で製造ができることの特徴を持つ。

無機系太陽電池は、使用元素によって、III-V 族系、II-VI 族系などに分類される。III-V 族系の GaAs 太陽電池は非常に高い光電変換効率を示すが、高価であり、主に宇宙での発電用途として用いられている。近年は CdTe、CIGS 系の太陽電池¹⁰が比較的高効率且つ低コストで製造可能なため、家庭用、メガソーラー用で普及が進んでいる。これらの光電変換素子は主に原子力発電や火力発電に代わる発電用途として、研究開発が進められており、光源の対象は専ら太陽光である。光電変換特性の評価方法は、国際規格で「AM1.5 100 mW/cm²、25℃」¹¹に定められている。

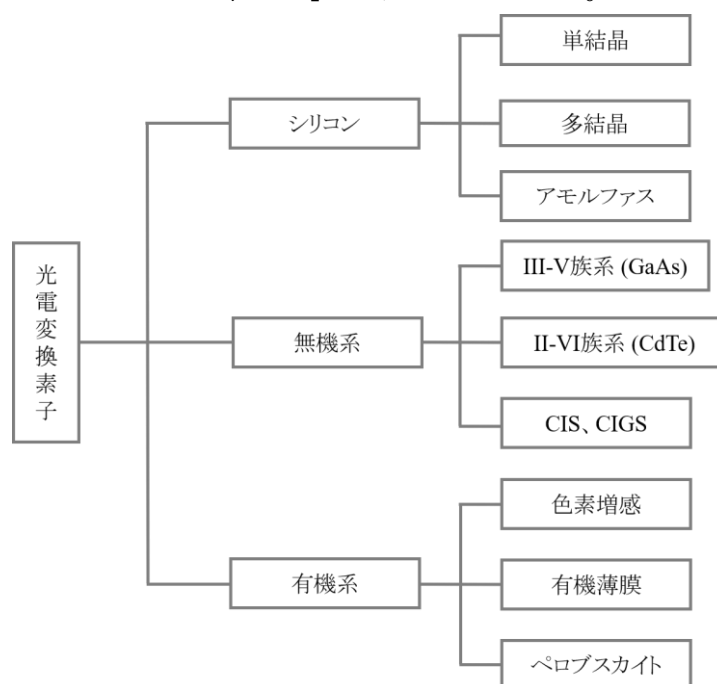


Figure 1-3. 光電変換素子の分類

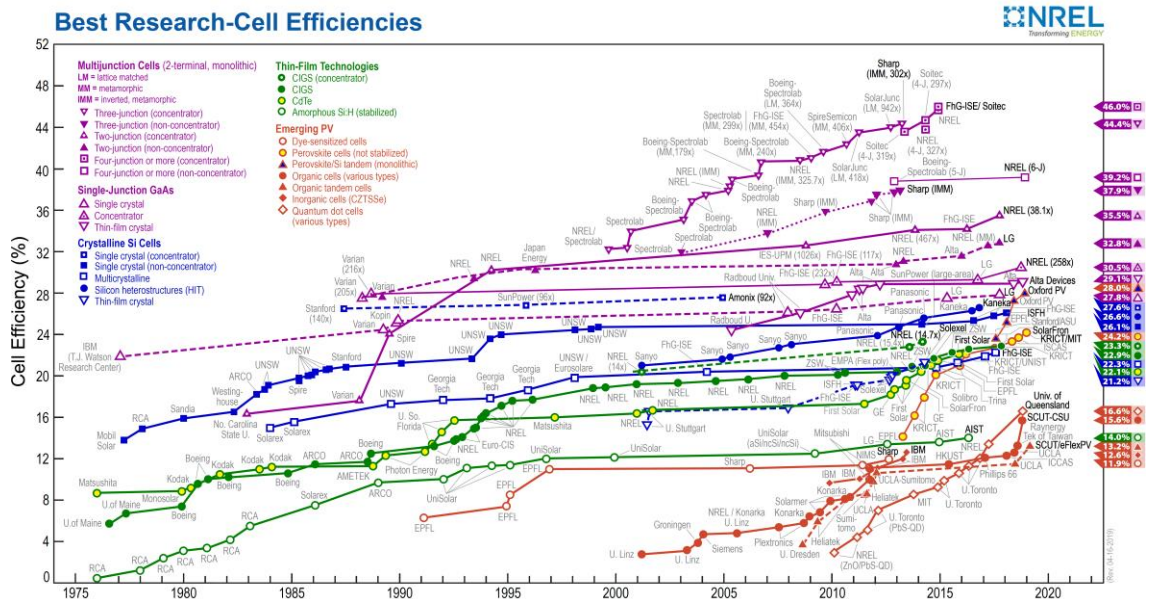


Figure 1-4. 各種光電変換デバイスの AM1.5 における変換効率推移 (参考文献 12 より転載)

一方で、エネルギーハーベスティングデバイスに必要な性質として、太陽光のような高照度領域における光電変換特性よりも、低照度領域の微弱な領域での光電変換特性を重要視する必要がある。その観点から、各種光電変換素子において、光強度別の光電変換特性をまとめたものを Table 1-2¹³ に示す。

Table 1-2. 各種光電変換素子の各環境における一般的な変換効率一覧¹³

		結晶シリコン 太陽電池	アモルファス シリコン太陽電池	液体型 色素増感 太陽電池
発電力	AM 1.5 (100 mW/cm ²)	22 mWcm ⁻²	10.3 mWcm ⁻²	11.5 mWcm ⁻²
	蛍光灯 (200 lx)	0.9 μWcm ⁻²	6.5 μWcm ⁻²	8.4 μW/cm ⁻²

結晶シリコン太陽電池は疑似太陽光下での変換効率は非常に高いが、室内光に代表される低照度下では極端に変換効率が低下することが分かる。アモルファスシリコン太陽電池は、疑似太陽光下でも室内光下でも中程度の変換効率を示す。一方、有機系太陽電池である色素増感太陽電池は、疑似太陽光下での変換効率はシリコン系や無機系の光電変換素子に劣るが、室内光下での変換効率はそれらの光電変換素子に対

して優位性がある。元来、有機系太陽電池は一般的に可視域にのみ吸収を持つ材料を使用した素子であり、LED や蛍光灯などの室内光光源とのスペクトルマッチングが高い。そのため、太陽光光源よりも変換効率が高く出るものと考えられる¹⁴⁻²⁹。しかしながら、これまでの有機系太陽電池の研究は主に太陽光スペクトルに対して変換効率を向上させる方向に向いており、室内光などの低照度環境での変換効率向上のための研究開発はあまり実施されていない。

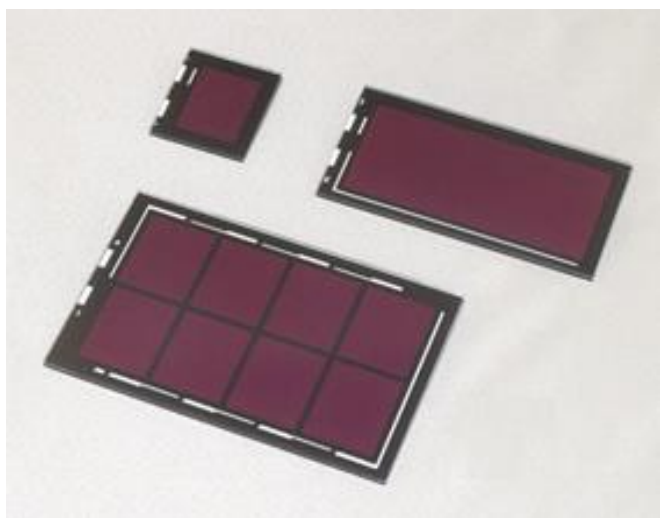


Figure 1-5. フジクラ社の色素増感太陽電池モジュール

(http://www.fujikura.co.jp/products/infrastructure/dsc/01/2052198_13684.htmlより転載)

その中でも、大学等の研究機関に先んじて、Figure 1-5、1-6 に示すように、リコーやフジクラは色素増感タイプの太陽電池をエネルギーハーベスティングデバイスとして応用する研究開発を進めている^{13, 30}。特にリコーにおいては、色素増感太陽電池の液体型電解質を、有機半導体材料を主体とした固体型電解質に置き換えることで、低照度領域における光電変換効率を大幅に向上させ、実用化可能なレベルまで開発を進めており、LED 200 lx において、変換効率 約 17% が報告されている。

また、有機薄膜太陽電池 (OPV) においても、いくつか低照度での特性が報告されているが、従来の太陽光に対する変換向上を目的とした材料からなる素子を用いて、低照度での特性を評価したのみであり、本質的に光エネルギーハーベスティングとしての応用に向けた研究開発ではない。過去の研究例については後述する。

これらを踏まえ、本研究では有機薄膜太陽電池が光エネルギーハーベスティングデバイスとして最適であると考え、低照度環境下における OPV の光エネルギーハーベスティングデバイスとしての適応性の検討および、低照度環境下における OPV 光電変換効率向上を目的として研究を進めた。

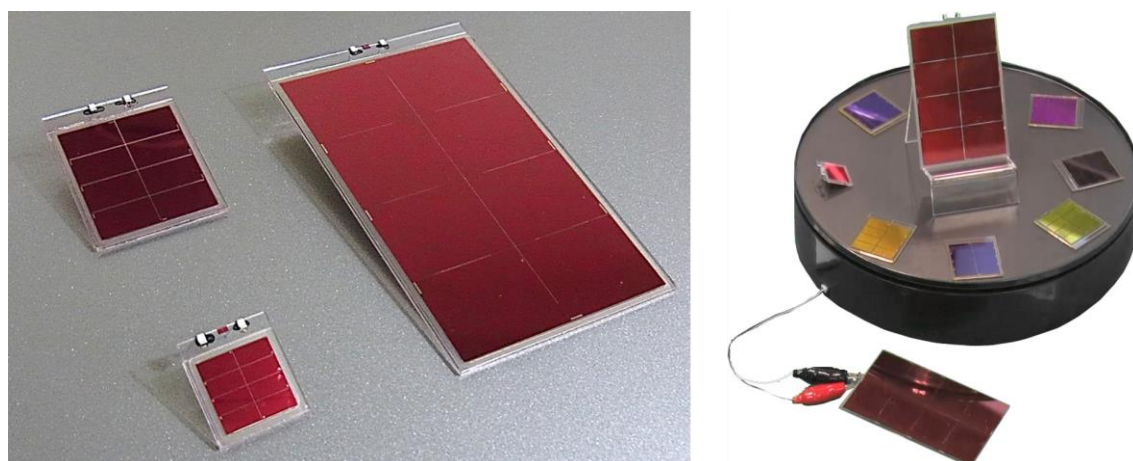


Figure 1-6. リコーの色素増感太陽電池モジュール
(https://jp.ricoh.com/technology/tech/066_dssc.html より転載)

1.4 有機薄膜太陽電池 (OPV) の特徴

OPV は光電変換を担う層に有機半導体材料からなる電子供与性の P 型材料と電子受容性の N 型材料を用いることが最も大きな特徴である。有機半導体材料を用いるため、材料枯渇の心配がないことから低コスト製造が可能であり、有機材料の本質的な特徴を生かした軽量且つフレキシブルなデバイスを作製可能であることも重要な特徴である。更に有機半導体材料は多種多様な分子設計が可能であり、吸収波長を適切にコントロールすることで様々な色のデバイスを作製することや、電極を透明にすればシーソーに仕上げることも可能であり、意匠性に富んだデバイスを作り上げることが可能であるため、次世代の光電変換デバイスとして非常に期待されている。OPV も他の光電変換素子と同様、太陽光に対する光電変換効率向上を主眼に研究開発が進んでいる。

また、OPV の実用的な用途として、本研究で検討する低照度環境下における光エネルギーハーベスティングデバイスとしての応用よりも、主にヨーロッパで大規模発電を目指した建材一体の BIPV (Built-In PhotoVoltaics) としての応用を見据えた開発が進められている。特に Heliatek や OPVIUS (共にドイツ企業) では、有機系の太陽電池として他の太陽電池に先駆けて、BIPV 向けの製品 (Figure 1-7) の上市に向けた開発が進んでいる。

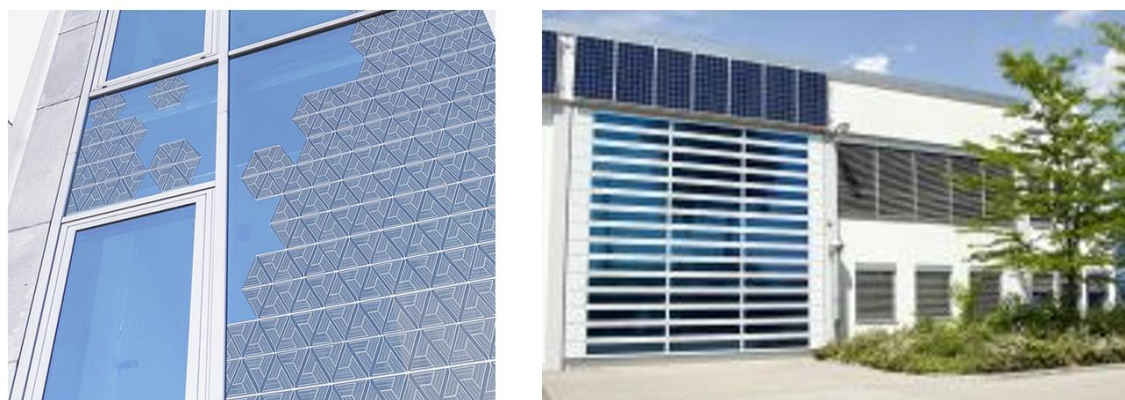


Figure 1-7. BIPV 用途の OPV (左:OPVIUS 社、右:Heliatek 社)

(<http://www.opvius.com/>, <https://www.heliatek.com/en/>)

上記のプレスリリースから転載)

1.4.1 OPV の光電変換メカニズム

OPV の光電変換は Figure 1-8 に示すように、一般的に大きく分けて 4 つの素過程からなる。これら各素過程の効率を向上させることで OPV の光電変換効率向上に繋がる。

1. 光吸収による励起子生成
2. 励起子拡散
3. 電子移動による電荷分離
4. 電荷輸送および電荷収集

まず、OPV の光電変換層に光が照射されると、光電変換材料が光を吸収し、励起状態となり、励起子が生成される。この過程においては、光を吸収する材料が高い吸光係数を持ち、光源のスペクトルを全域で吸収できるような波長を持つことが必要となり、光吸収を担う材料の光物性が重要となる。また、無機系の太陽電池と異なり、OPV を構成する有機材料においては誘電率が小さいため、室温の熱エネルギーではフリーキャリアへは解離できず、中間状態として励起子として存在する。励起子が拡散により、P 型材料と N 型材料の界面に到達すると、P 型材料と N 型材料間で電子移動が起こり、電荷分離状態となる。励起子拡散過程においては、励起子の失活までに P 型材料と N 型材料の界面に到達する必要があり、その励起子拡散長は約 10 nm ほどと報告されており³¹、その距離以内に界面がなければ励起子の失活が起きてしまうため、P 型材料と N 型材料の位置関係が非常に重要となる。その後、電荷分離の結果、フリーキャリアとなった正孔と電子は内蔵電界により各電極へと輸送及び収集される。OPV の光電変換効率を向上させるためには、これらの素過程の効率を上昇させることが重要である。

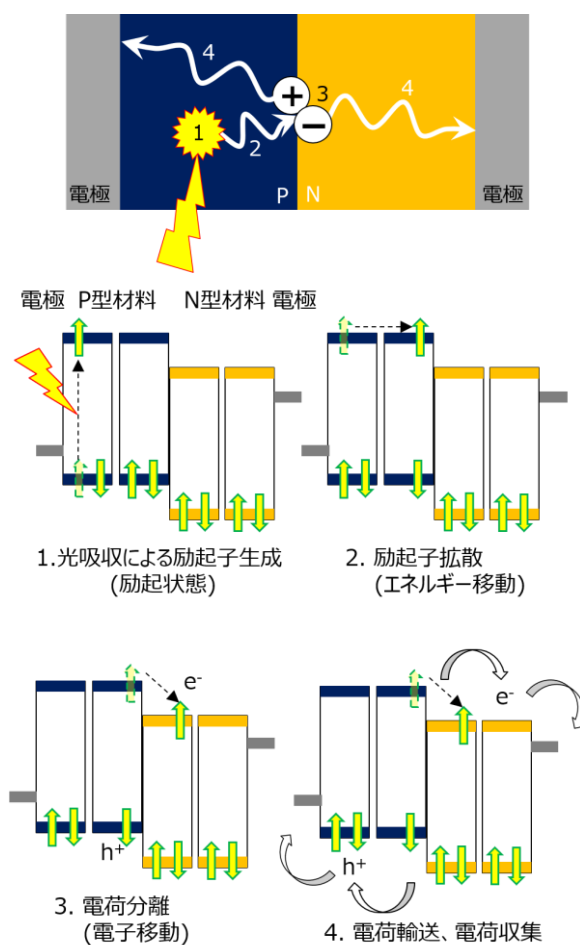


Figure 1-8. OPV の光電変換メカニズム模式図

1.4.2 OPV の素子構造

OPV は素子構造により大きく分けて、2 つに分類される。Figure 1-9 に OPV の分類を示す。

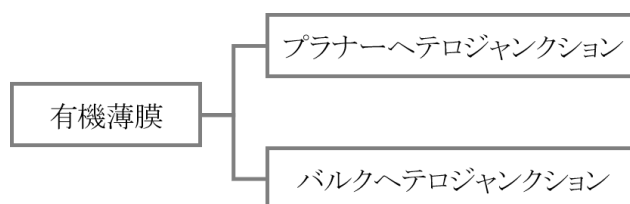


Figure 1-9. OPV の分類

プラナーヘテロジャンクション型は OPV において最も古くから研究されており、1986 年に Kodak の Tang らが真空蒸着により、P 型材料として銅フタロシアニンを、N 型材料としてペリレンビスイミド誘導体を用いたデバイスで変換効率 0.95% が報告されている³²。

OPV のブレークスルーとなったのがバルクヘテロジャンクション型の登場である。フラーレンが優れた N 型材料であることが示され、誘導体化が進んだ後、1995 年に P 型材料として MEH-PPV を、N 型材料としてフラーレン誘導体である PC61BM とのブレンド溶液を調整し、塗布製膜することで変換効率 1.5% から 2.5% に向上したことが報告されている^{33,34}。

バルクヘテロジャンクション型は 1.4.1 章で示した各素過程において、励起子拡散長の限界である 10nm 以内に P/N 接合界面をプラナーヘテロジャンクションよりも多く存在させることができ、励起子拡散から電荷分離までの効率が高く、一般的に高い変換効率を達成することができる。Figure 1-10 に各タイプのイメージ図を示す。プラナーヘテロジャンクションタイプは主に真空蒸着でデバイス作製されるため、工業化には向かないが、バルクヘテロジャンクション型は、有機半導体材料の大きな特徴である溶液への高い溶解性を生かした溶液塗布によるデバイス作製が可能であり、印刷技術と組み合わせることにより、大面積化が可能となるため、工業化に適している。

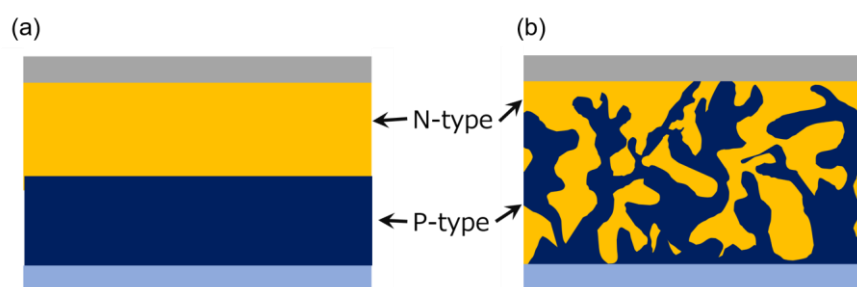


Figure 1-10. プラナーヘテロジャンクション (a) とバルクヘテロジャンクション (b) のイメージ図

1.4.3 OPV の測定方法及び各光電変換パラメーター

OPV は他の光電変換デバイス同様、光を照射しながら電圧を掃引して電流値を測定することにより、光電変換特性を評価する。得られる電流-電圧特性を I - V カーブ (もしくは単位面積当たりの電流値とすれば J - V カーブ) と呼ぶ。 J - V カーブの模式図を Figure 1-11 に示す。

光電変換デバイスが短絡状態のとき、つまり電圧が 0V の際に発生する電流を短絡電流密度 J_{sc} (Acm^{-2}) と呼び、光電変換デバイスが開放状態のとき、つまり電流が 0 Acm^{-2} の際に発生する電圧を開放電圧 V_{oc} (V) と呼ぶ。また、電流と電圧の積が出力電力となるが、それが最大となる電力を最大出力電力 P_{out} (Wcm^{-2}) と呼び、下記のように定義される。

$$P_{out} = J_{max} \times V_{max}$$

上記式中、最大出力電力の際の電流を最大出力電流 J_{max} (Acm^{-2})、および最大出力電力の際の電圧を最大出力電圧 V_{max} (V) と呼ぶ。理想的には J_{sc} と V_{oc} を掛け合わせた電力が得られることが望ましいが、発電ロスがあるため現実的には P_{out} が実際得られる最大出力電力となる。その発電ロスを曲線因子 FF (Fill Factor) と呼び、下記のように定義され、1 に近ければ近いほど良好な光電変換特性となる。

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

また、上記 2 式から、 P_{out} は下記のように記載することもできる。

$$P_{out} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF$$

更に光電変換デバイスにおいて、最も重要なパラメーターである変換効率 PCE (%) は入力の光エネルギー (P_{in}) で最大出力電力 P_{out} を割ったものであり、下記のように定義される。

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100$$

光電変換デバイスにおいて、光電変換効率を向上させるためには、各パラメーターである J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の向上が重要であり、特に OPV においては、光電変換材料の P 型材料、N 型材料の開発、それらの組み合わせ、および OPV を構成する層の最適化により各パラメーターの向上検討が行われている。

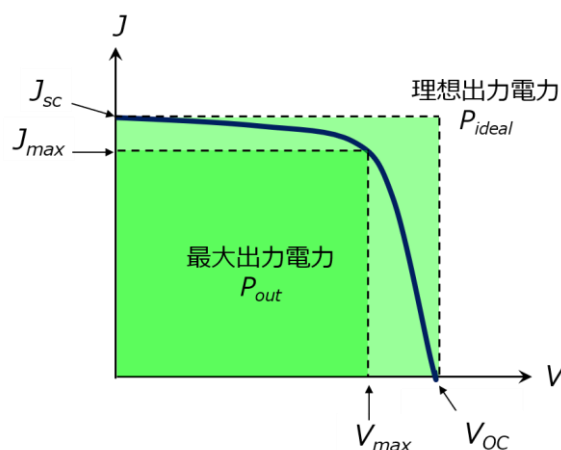


Figure 1-11. J - V カーブの模式図

1.4.4 OPV に使用される材料

バルクヘテロジャンクションタイプの登場により、N 型材料としてフラーレン誘導体である PCBM が主流となり、P 型材料として共役高分子 P 型材料が注目され、開発が進められた。特にポリチオフェンを主体とする開発が精力的に進められる中で、2000 年代に P3HT と PCBM を光電変換材料とした系で変換効率 3 %~5 %台³⁵⁻³⁷の報告が相次いでなされた。

その後、太陽光に対して更なる高効率化を図るため、P3HT よりも長波長化(低バンドギャップ化)を目的に、共役高分子 P 型材料のユニットとしてドナー性ユニットとアクセプター性ユニットを共重合する D-A タイプの共役高分子 P 型材料³⁸⁻⁴⁶の開発に焦点が移された。代表的な共役高分子 P 型材料の分子構造を Figure 1-12 に示す。このような精力的な低バンドギャップポリマーの開発により、PCBM との組み合わせにおいて、変換効率は 10 %を超える特性が得られるようになった。代表的な共役高分子 P 型材料を用いた OPV の特性値の一覧を Table 1-3 に示す。

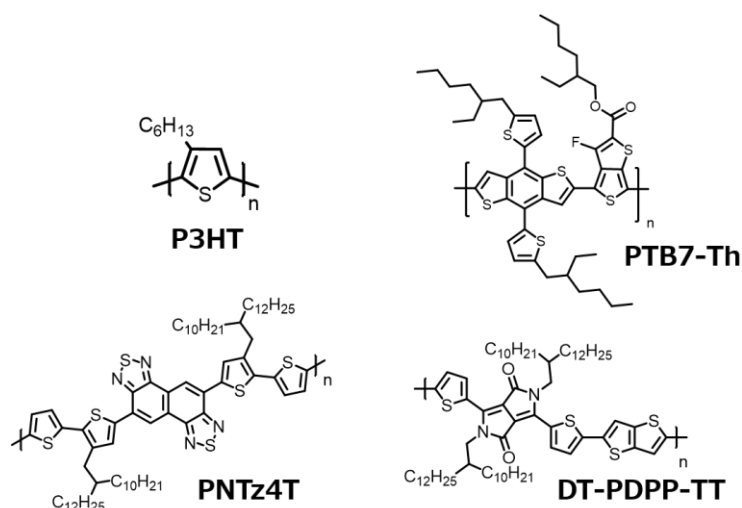


Figure 1-12. 代表的な OPV 用共役高分子 P 型材料

Table 1-3. 共役高分子 P 型材料を用いた OPV の光電変換パラメーター一覧

device	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
P3HT/PC61BM ⁴³	10.6	0.61	67	4.4
PTB7-Th/PC71BM ⁴⁴	16.9	0.78	68	9.0
PNTz4T/PC71BM ⁴⁵	19.4	0.71	73	10.1
DT-PDPP-TT/PC71BM ⁴⁶	14.8	0.66	70	6.9

一方、共役高分子 P 型材料の開発が進む中で、低分子 P 型材料を P 型材料として使用する研究例も並行して進められてきた⁴⁷⁻⁶⁶。低分子 P 型材料は、

- (1) 分子構造が明確に決まっており、分子量分布を持たないため、材料としての純度が高く、材料製造においてもバッチ間のばらつきがないこと
- (2) 一般的には、共役高分子 P 材料よりも組織化されたナノ構造を示すため、キャリア移動度が高くなること

の 2 点がメリットとして挙げられる。また、低分子 P 型材料は緻密な分子設計および計算化学によるエネルギー準位予測が可能であるため、所望の物性値を有する材料開発が比較的容易である。

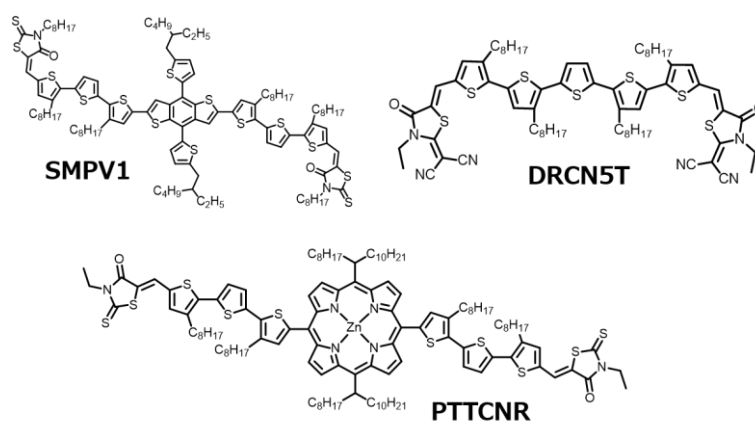


Figure 1-13. 代表的な OPV 用低分子 P 型材料

Table 1-4. 低分子 P 型材料を用いた OPV の光電変換パラメーター一覧

device	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
SMPV1/PC71BM ⁵¹	12.5	0.94	69	8.1
DRCN5T/PC71BM ⁵³	15.7	0.92	68	9.8
PTTCNR/PC71BM ⁶⁶	14.3	0.82	70	8.2

特に Bazan らや Chen らは精力的に P 型材料として低分子 P 型材料の開発を行った結果、共役高分子 P 型材料を用いたデバイスに迫る変換効率を達成している。代表的な OPV 用低分子 P 型材料の一覧を Figure 1-13 に示す。また、それらの光電変換パラメーターを Table 1-4 に示す。それらのデバイスの特徴として、吸収波長が短いため、

J_{sc} は共役高分子に劣るが、 V_{oc} は共役高分子 P 型材料を用いたデバイスよりも高い点が挙げられる。特に Chen らの材料/デバイスは疑似太陽光下で 1 V に迫る開放電圧を有しており、これまでの共役高分子材料 P 型材料を主体としたデバイスと大きく異なる特徴を示す。

室内光に代表される低照度環境下においては、光源スペクトルが可視域に限定される。従って、太陽光にマッチングするように設計された共役高分子よりも、主に可視域に吸収域を有する低分子材料の方が室内光源との適合性が高い。さらに、室内光源は AM1.5 光源と比較して、光量が 1/100 から 1/1000 程度で、入射光量が低く、AM1.5 光源よりも V_{oc} が低くなる傾向が見られるため、元来 V_{oc} が高い低分子 P 型材料の方が低照度領域で高い V_{oc} となる可能性が高い。この 2 つのことから、低分子 P 型材料のほうが低照度領域で良好な特性を示すことが推察される。

1.5 OPV を用いた光エネルギーハーベスティングデバイス応用に向けた従来の研究とそれらの課題

第 1.3 章において言及した通り、数は多くはないが、OPV をエネルギーハーベスティングデバイスとして適応させるため研究開発がいくつか実施されている。最も古い研究例として、2011 年に Brabec らは Figure 1-14 に示すように OPV の直列抵抗と並列抵抗に着目し、強照度下と低照度下において高い特性を示すための各抵抗値のシミュレーション結果について報告している¹⁴。低照度環境下においては、直列抵抗よりも並列抵抗の方が、影響が高いという興味深い結果が報告されており、今後の低照度 OPV の設計指針となると考えられるが、材料系に関しての言及は全くない。

その後、2016 年に初めてシリコン系太陽電池と OPV の低照度における変換効率の比較が Venkataraman¹⁹らによって報告された (Figure 1-15)。その報告によれば、PCE-10 と PCBM の光電変換材料組み合わせにおいて、LED 照射下で変換効率 20% を超える特性が報告されている。しかしながら、入射光量は 20.5 mW/cm^2 であり、低照度と呼ぶには光量が高い領域での結果しか報告されておらず、照度依存性についての議論や材料と物性値の相関に関する議論もなく、系統的な結果が報告されていない。

また、2016 年に Figure 1-16 に示すように Tsoi らにより、共役高分子 P 型材料と PCBM の組み合わせにおいて、疑似太陽光下と低照度蛍光灯下での変換効率の比較が報告された¹⁷。

P 型材料としては、OPV 材料として一般的な P3HT、PCDTBT、PTB7 が用いられている。非常に興味深いデータとして、疑似太陽光下においては、PTB7 が最も変換効率が高いのに対し、低照度蛍光灯 300 lx 下においては、PCDTBT の方が PTB7 よりも変換効率が高いことが挙げられる。その要因として、① PTB7 は吸収波長が PCDTBT よ

りも長波長であり、疑似太陽光下では高い電流値が得られているが、発光波長が可視光に限られている蛍光灯 300 lx 下では、電流値は PCDTBT とほとんど変わらないこと、② PCDTBT は HOMO が深く、疑似太陽光下でも蛍光灯 300 lx 下でも V_{oc} が PTB7 よりも高いこと、この 2 点が挙げられる。このことから、発光波長が可視域に限られる室内光源においては、 V_{oc} が高い材料の方が有利であることが言える。一般的に、 V_{oc} が高いということは、HOMO が深く、バンドギャップがそれほど小さくないため、可視域吸収に適した材料であることが多い。

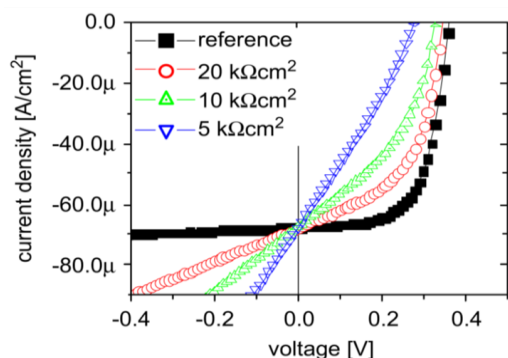


Figure 1-14. 各並列抵抗における J - V 特性シミュレーション結果 (参考文献 14 より転載)

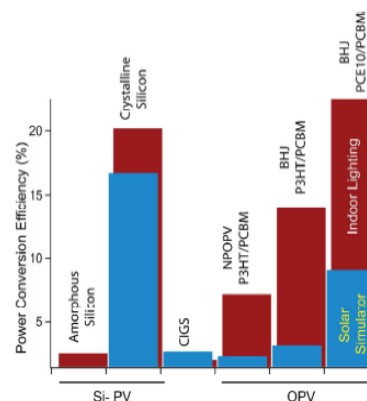


Figure 1-15. 太陽光と室内光における Si 系 PV と OPV 変換効率 (参考文献 19 より転載)

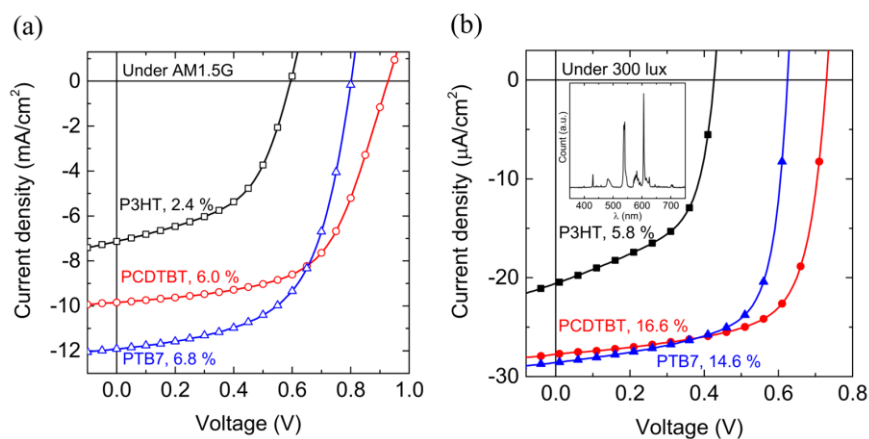


Figure 1-16. 共役高分子 P 型材料と PCBM の組み合わせにおける (a) 疑似太陽光下と (b) 低照度蛍光灯下での変換効率の比較 (参考文献 17 より転載)

さらに Tsoi らは 2018 年に低分子 P 型材料と PC71BM との組み合わせを用いて、蛍光灯における照度依存性が報告され、蛍光灯下 1000 lx において、光電変換効率 28%

を達成している²³。同様のデバイスに構成において、AM1.5 下での変換効率は 10.5% であり、低照度環境下および疑似太陽光下の両方で高効率なデバイスであることが言える。 V_{oc} に着目すると、AM1.5 で 0.95 V、蛍光灯 1000 lx で 0.79 V と共役高分子 P 型材料と比較し、高い値であることが特徴であり、低分子 P 型材料の特性が良く表れていることが言え、光エネルギーハーベスティングデバイスの P 型材料としては、共役高分子 P 型材料よりも低分子 P 型材料の方が有望であると考えられる。この研究においては、低照度光源として、蛍光灯が用いられているが、室内光源には世界的に低消費電力である LED 光源が広く普及しており、今後の光エネルギーハーベスティングデバイスの評価においては、LED 光源で高効率であることが求められる。

1.6 本研究の目的

これまで述べてきたように、今後の第 4 次産業革命と位置付けられている IoT 社会においては、様々な電子デバイスの電源確保をより簡便にすることが望まれており、その最も有力な候補として、エネルギーハーベスティングデバイスによる給電が挙げられる。エネルギーハーベスティングデバイスとしては、より高いエネルギーを獲得できる「光」エネルギーをハーベスティング可能な光電変換素子が適していると考えられる。その中でも、従来から知られている光電変換素子であるシリコン系を代表とする無機系太陽電池よりも、有機系が適しており、さらにその中でも、OPV が最も有望であると考えられる。

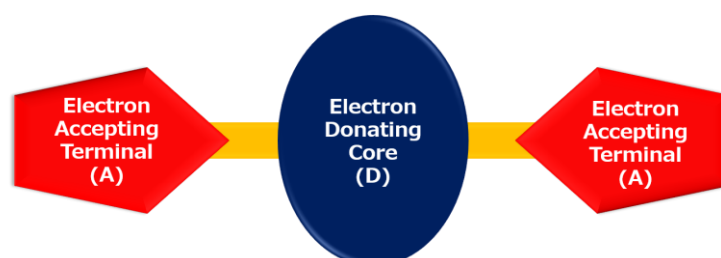


Figure 1-17. 本研究における分子設計コンセプト

本研究では、光エネルギーハーベスティングデバイスとして、OPV が最も適しているという前提のもと、広い照度領域における光電変換効率の向上を目的とし、それに適した P 型材料の探索を行った。特に第 2 章から第 4 章に渡って、Figure 1-17 に示すようなドナーコア (D) とアクセプター末端 (A) から構成される A-D-A 型の低分子 P 型材料の分子設計を基本コンセプトとし、それらの材料物性値と低照度領域における光電変換特性の系統的な相関、低照度域と高照度域における光電変換特性の違いを広く検討した。

第 2 章においては、強ドナー性であるベンゾジチオフェンをドナー性コアとした A-D-A 型の低分子 P 型材料について、代表的な共役高分子材料である PTB7 および無機系を代表するアモルファスシリコン太陽電池との低照度から高照度に及ぶ広照度域における光電変換特性を比較することで、今後の有機光エネルギーハーベスティングデバイスに最適な P 型材料の基本となる考え方を議論した。また、実用化に向けたフレキシブルデバイスの作製や耐久性なども併せて検討した。

第 3 章においては、有機光エネルギーハーベスティングデバイスの更なる高効率化を目指し、デバイスの特性値である V_{oc} および J_{sc} の向上を主な目的とし、ドナーコアにベンゾジチオフェンよりもマイルドなドナー性を有するジチエノラクタムを採用した。第 2 章と同様に、A-D-A 型の分子設計において、2 つの低分子 P 型材料を設計/合成し、それらの材料物性値と低照度域から高照度領域における光電変換特に関して議論した。

第 4 章においては、第 2 章で検討したベンゾジチオフェンコアを有する A-D-A 型の分子設計に対して、アクセプター末端であるインダンジオン基に対し、ヨード置換基を導入した低分子 P 型材料を用いて、その低照度領域から高照度における光電変換特性に関して議論した。

第 5 章においては、本研究で得られた知見を纏め、それらの意義を述べるとともに今後の展望について考察を行なった。

1.7 参考文献

- (1) Potyrailo; R. A. Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11877-11923.
 - (2) Gubbi; J., Buyya; R, Marusic; S., Palaniswamia; M. Internet of Things (IoT): A Vision, Architectural Elements, and Future Directions. *Future Generation Computer Systems* **2013**, 29, 164.
 - (3) 総務省 平成 27 年版情報通信白書 特集テーマ「ICT の過去・現在・未来」
<http://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/index.html>
 - (4) 神尾 普、金尾 寛人. トリリオン・センサのもたらす変革 : 研究開発から産業創出へ. *システム／制御／情報*, **2015**, 59, 400-405.
 - (5) Priya, S.; Inman, D. J. *Energy Harvesting Technology* Springer: Boston, MA, **2009**.
 - (6) Dini, M.; Romani, A.; Filippi, M.; Tartagni, M. A Nanopower Synchronous Charge Extractor IC for Low-Voltage Piezoelectric Energy Harvesting With Residual Charge Inversion. *IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS* **2016**, 31, 1263-1274.
 - (7) Ferdous, R. M.; Rezan, A. W.; Siddiqui M. F. Renewable energy harvesting for wireless sensors using passive RFID tag technology: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 58, 1114-1128.
 - (8) Zarmai, M. T.; Ekere, N. N.; Oduoza, C. F.; Amalu, E. H. A review of interconnection technologies for improved crystalline silicon solar cell photovoltaic module assembly. *Applied Energy* **2015**, 154, 173-182.
 - (9) Kannan, N.; Vakeesan, D. Solar energy for future world: - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 62, 1092-1105.
 - (10) Lee, T. D.; Ebong, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 70, 1286-1297.
 - (11) IEC 60904-3:2019 Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data
 - (12) The National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart.
<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
 - (13) Tanaka, Y; Kanei, N.; Horiuchi, T. Completely Solid-State High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Suitable for Indoor Lighting. *Ricoh Technical Report* **2015**, 40, 7.
 - (14) Steim, R.; Ameri, T.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Dennler, G.; Scharber, M.; Brabec, C. J. Organic Photovoltaics for Low Light Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 3256-3261.
 - (15) Zhou, Y.; Khan, T. M.; Shim, J. W.; Dindar, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Kippelen, B. All-Plastic Solar Cells with a High Photovoltaic Dynamic Range. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3492-3497.
 - (16) Mori, S.; Gotanda, T.; Nakano, Y.; Saito, M.; Todor, K.; Hosoya, M. Investigation
-

-
- of the Organic Solar Cell Characteristics for Indoor LED Light Applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, 54, 071602.
- (17) Lee, H. K. H.; Li, Z.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C. Is Organic Photovoltaics Promising for Indoor Applications? *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108, 253301.
- (18) Lechêne, B. P.; Cowell, M.; Pierre, A.; Evans, J. W.; Wright, P. K.; Arias, A. C. Organic Solar Cells and Fully Printed Super-Capacitors Optimized for Indoor Light Energy Harvesting. *Nano Energy* **2016**, 26, 631-640.
- (19) Cutting, C. L.; Bag, M.; Venkataraman, D. Indoor Light Recycling: A New Home for Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 10367-10370.
- (20) Aoki, Y. Photovoltaic Performance of Organic Photovoltaics for Indoor Energy Harvester. *Org. Electron.* **2017**, 48, 194-197.
- (21) Yang, S.-S.; Hsieh, Z.-C.; Keshtov, M. L.; Sharma, G. D.; Chen, F.-C. Toward High-Performance Polymer Photovoltaic Devices for Low-Power Indoor Applications. *Sol. RRL* **2017**, 1, 1700174.
- (22) Piva, N.; Greco, F.; Garbugli, M.; Iacchetti, A.; Mattoli, V.; Caironi, M. Organic Photovoltaics: Tattoo-Like Transferable Hole Selective Electrodes for Highly Efficient, Solution-Processed Organic Indoor Photovoltaics. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, 4, 1700325.
- (23) Lee, H. K. H.; Wu, J.; Barbé, J.; Jain, S. M.; Wood, S.; Speller, E.M.; Li, Z.; Castro, F. A.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C. Organic Photovoltaic Cells - Promising Indoor Light Harvesters for Self-Sustainable Electronics. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 5618-5626.
- (24) Yin, H.; Ho, J. K. W.; Cheung, S. H.; Yan, R. J.; Chiu, K. L.; Hao, X.; So, S. K. Designing a Ternary Photovoltaic Cell for Indoor Light Harvesting with a Power Conversion Efficiency Exceeding 20%. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 8579-8585.
- (25) Yin, H.; Chen, S.; Cheung, S. H.; Li, H. W.; Xie, Y.; Tsang, S. W.; Zhu, X.; So, S. K. Porphyrin-Based Thick-Film Bulk-Heterojunction Solar Cells for Indoor Light Harvesting. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 9111-9118.
- (26) De Rossi, F.; Pontecorvo, T.; Brown, T. M. Characterization of Photovoltaic Devices for Indoor Light Harvesting and Customization of Flexible Dye Solar Cells to Deliver Superior Efficiency under Artificial Lighting. *Appl. Energy* **2015**, 156, 413-422.
- (27) Liu, Y.-C.; Chou, H.-H.; Ho, F.-Y.; Wei, H.-J.; Wei, T.-C.; Yeh, C.-Y. A Feasible Scalable Porphyrin Dye for Dye-Sensitized Solar Cells under One Sun and Dim Light Environments. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 11878-11887.
- (28) Freitag, M.; Teuscher, J.; Saygili, Y.; Zhang, X.; Giordano, F.; Liska, P.; Hua, J.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Dye-Sensitized Solar Cells for Efficient Power Generation under Ambient Lighting. *Nat. Photonics* **2017**, 11, 372-378.
- (29) Tsai, M.-C.; Wang, C.-L.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-W.; Hsiao, Y.-H.; Liu, C.-L.; Wang,
-

- C.-C.; Lin, S.-Y.; Lin, C.-Y. A Large, Ultra-Black, Efficient and Cost-Effective Dye-Sensitized Solar Module Approaching 12% Overall Efficiency under 1000 Lux Indoor Light. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 1995-2003.
- (30) Tanabe, N.; Dye-sensitized Solar Cell for Energy Harvesting Applications. *Fujikura Giho*, **2012**, 123, 111-115.
- (31) Luhman, W. A.; Holmes, R. J. Investigation of Energy Transfer in Organic Photovoltaic Cells and Impact on Exciton Diffusion Length Measurements. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 764-771.
- (32) Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- (33) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, 270, 1789.
- (34) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
- (35) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J.; Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323-1338.
- (36) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1193-1196.
- (37) Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2175-2180.
- (38) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. Molecular Design of Benzodithiophene-Based Organic Photovoltaic Materials. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 7397-7457.
- (39) Hu, H.; Jiang, K.; Yang, G.; Liu, J.; Li, Z.; Lin, H.; Liu, Y.; Zhao, J.; Zhang, J.; Huang, F.; Qu, Y.; Ma, W.; Yan, H. Terthiophene-Based D-A Polymer with an Asymmetric Arrangement of Alkyl Chains That Enables Efficient Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14149-14157.
- (40) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
- (41) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. Processable low-bandgap polymers for photovoltaic applications. *Chem. Mater.* **2001**, 23, 456-469.
- (42) Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. Molecular design and ordering effects in π -functional materials for transistor and solar cell applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20009-20029.
- (43) Li, G.; Shotriya, V.; Huang, J.; Tao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High-

-
- Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends, *Nature Mater.* **2005**, 4, 864-868.
- (44) Zhang, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Liu, D.; Yao, H.; Hou, J. *Macromolecules*, **2014**, 47, 4653-4659.
- (45) Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H. *Nat. Photonics* **2015**, 9, 403-408.
- (46) Li, W.; Hendriks, K. H.; Roelofs, W. S. C.; Kim, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. Efficient Small Bandgap Polymer Solar Cells with High Fill Factors for 300 nm Thick Films. *Adv Mater.*, **2013**, 25, 3182-3186.
- (47) Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; Chen, Y. High-Performance Solar Cells Using a Solution-Processed Small Molecule Containing Benzodithiophene Unit. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5387-5391.
- (48) Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X.; Chen, Y. Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16345-16351.
- (49) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. Solution-Processed and High-Performance Organic Solar Cells Using Small Molecules with a Benzodithiophene Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8484-8487.
- (50) Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y. Solution-Processable Organic Molecule Photovoltaic Materials with Bithienyl-benzodithiophene Central Unit and Indenedione End Groups. *Chem. Mater.* **2013**, 2, 2274-2281.
- (51) Liu, Y.; Chen, C.-C.; Hong, Z.; Gao, J.; Yang, Y. (M.); Zhou, H.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells: Breaking the 10% Power Conversion Efficiency. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3356.
- (52) Lim, N.; Cho, N.; Paek, S.; Kim, C.; Lee, J. K.; Ko, J. High-Performance Organic Solar Cells with Efficient Semiconducting Small Molecules Containing an Electron-Rich Benzodithiophene Derivatives. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2283-2288.
- (53) Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3886- 3893.
- (54) Cui, C.; Guo, X.; Min, J.; Guo, B.; Cheng, X.; Zhang, M.; Brabec, C. J.; Li, Y. High-Performance Organic Solar Cells Based on a Small Molecule with Alkylthio-Thienyl-Conjugated Side Chains without Extra Treatments. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7469-7475.
- (55) Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J. Series of Quinoidal Methyl-Dioxocyano-Pyridine Based π -
-

- Extended Narrow-Bandgap Oligomers for Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4719-4730.
- (56) Min, J.; Cui, C.; Heumueller, T.; Fladischer, S.; Cheng, X.; Spiecker, E.; Li, Y.; Brabec, C. J. Side-Chain Engineering for Enhancing the Properties of Small Molecule Solar Cells: A Trade-off Beyond Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600515.
- (57) Yin, X.; An, Q.; Yu, J.; Guo, F.; Geng, Y.; Bian, L.; Xu, Z.; Zhou, B.; Xie, L.; Zhang, F.; Tang, W. Side-Chain Engineering of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Core-Structured Small Molecules for High-Performance Organic Solar Cells. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25355.
- (58) Demeter, D.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cauchy, T.; Po, R.; Roncali, J. Manipulation of the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells by Desymmetrization of the Structure of Acceptor-Donor-Acceptor Molecules. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4379-4387.
- (59) Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y. Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 74-77.
- (60) He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, S.; Zhang, M.; Chen, Y. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Introduction of π -Stacking Moieties as End Group. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1801-1809.
- (61) Long, G.; Wan, X.; Kan, B.; Liu, Y.; He, G.; Li, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Zhang, M.; Chen, Y. Investigation of Quinquethiophene Derivatives with Different End Groups for High Open Circuit Voltage Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 639-646.
- (62) Wang, Z.; Li, Z.; Liu, J.; Mei, J.; Li, K.; Li, Y.; Peng, Q. Solution-Processable Small Molecules for High-Performance Organic Solar Cells with Rigidly Fluorinated 2,2'-Bithiophene Central Cores. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11639-11648.
- (63) Ni, W.; Li, M.; Liu, F.; Wan, X.; Feng, H.; Kan, B.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Chen, Y. Dithienosilole-Based Small-Molecule Organic Solar Cells with an Efficiency over 8%: Investigation of the Relationship between the Molecular Structure and Photovoltaic Performance. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6077-6084.
- (64) Gao, K.; Li, L.; Lai, T.; Xiao, L.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A.; Peng, X. Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-Performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7282-7285.
- (65) Kumar, C. V.; Cabau, L.; Koukaras, E. N.; Sharma, A.; Sharma, G. D.; Palomares, E. A- π -D- π -A Based Porphyrin for Solution Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16287-16301.

- (66) Xiao, L.; Chen, S.; Gao, K.; Peng, X.; Liu, F.; Cao, Y.; Wong, W.-Y.; Wong, W.-K.; Zhu, X. New Terthiophene Conjugated Porphyrin Donors for Highly Efficient Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 30176-30183.

第 2 章: ベンゾジチオフェンコアを有する低分子

P 型材料を用いた OPV の低照度光電変換特性

2.1 緒言

第 1 章で述べたように、AM1.5 に代表される高照度領域だけでなく、室内光のような低照度環境下において高い光電変換効率を示す光電変換素子を達成するためには、従来の太陽電池とは異なった素子設計が必要となる。というのも、Figure 2-1 に示すように、室内環境下で使用される光源は、太陽光と比較して、波長が可視域にしかないこと、エネルギー密度が 1/100 から 1/1000 程度低いためである。特に波長適合性の観点から、これまでに開発されている様々な光電変換素子において、色素増感太陽電池 (DSC) や有機薄膜太陽電池(OPV) に代表される有機系太陽電池が、室内光のような低照度環境下における光エネルギーハーベスティングデバイスとして最も有望なデバイスとして提唱されている¹⁻⁶。その中でも、本研究においては、バルクヘテロジャンクション型の OPV デバイスに着目した。

これまでの OPV デバイスの研究においては、共役高分子 P 型材料の開発を中心とした、主に太陽光下での光電変換効率向上に主眼が置かれていた。一方で、光エネルギーハーベスティングデバイスへの応用を見据えた低照度環境下における光電変換効率に関する研究例は数件程度しかなく、光電変換効率自体も低いものであった。また、それらの研究は低照度環境下における光電変換効率や光電変換特性の原理的なメカニズムに基づいて系統的に研究

されたものではなく、太陽光下を対象としたて開発された共役高分子 P 型材料を用いたデバイスにおいて、単に LED や蛍光灯での光電変換効率を測定したものであり、本質的な低照度環境下での光電変換効率向上を検討したものではなかった。

そこで第 2 章においては、OPV デバイスをベースとする光エネルギーハーベスティングデバイスの実用化を目指し、LED 光源を用いた低照度環境下における高効率な P 型材料や N 型材料を含めたデバイス層構成の設計指針の獲得を主な目的とした。具体的には、低照度環境下で高い変換効率を得るために重要と捉えた高い V_{oc} の獲得に向け、一般的に深い HOMO レベルを示す低分子 P 型材料に着目し、低分子 P 型材料

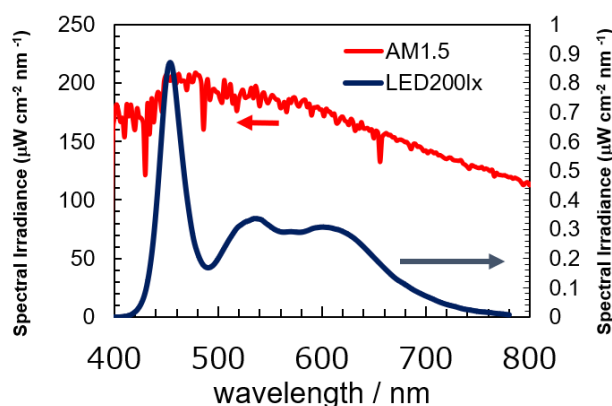


Figure 2-1. AM1.5 スペクトルと代表的な LED 光源のスペクトル

における材料設計開発を行ない、それら材料を用いた OPV デバイスの LED 光源における低照度環境下および高照度環境下での光電変換効率を系統的に検討した。

また、OPV デバイスの光エネルギーハーベスティングデバイスとしての応用を見据え、デバイスの高温耐久性、光耐久性に関しても併せて検討を行なった。さらに、小さなセルだけでなく、1 セルの面積が約 1.6 cm^2 の 6 直列モジュールの作製をガラス基板とフレキシブルな PEN (polyethylene naphthalate) 基板で行ない、それらの低照度環境下での特性を小セル (有効発電面積: 0.06 cm^2) と比較した。

2.2 結果及び考察

2.2.1 分子設計

低照度環境下で OPV デバイスを有効的に使用するためには、これまでの OPV デバイスの光電変換層の分子設計/処方設計とは異なった方向性が必要である。これまでの OPV デバイスの P 型材料は、主に共役高分子 P 型材料を中心に精力的に開発され、数多く報告されている。というのも、太陽光スペクトルとの波長適合性を高めるため、長波長化を主眼として開発が進められ、その結果、太陽電池特性としての短絡電流密度 (J_{sc}) を高めてきた背景がある。

一方で、長波長化が進むにつれ、原理的に材料の持つ HOMO レベルが浅くなり、開放電圧 (V_{oc}) が低くなる傾向がある。Shockley ダイオード理論によれば、太陽電池の原理として、下記式 (1) のように、 V_{oc} は光電流密度 (J_{ph}) の指数に比例する傾向を示す⁷⁻⁹。

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln\left[1 + \frac{J_{ph}}{J_0}\right] \approx \frac{nkT}{e} \ln\left[\frac{J_{ph}}{J_0}\right] \propto \ln(J_{ph}) \quad \dots (1)$$

(式 (1) 中、 n はダイオード理想因子、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は電荷素量、 J_0 は飽和逆電流密度を表す。)

また、 J_{ph} は下記のように表される⁸⁻¹⁰。

$$J_{ph} \propto P_{in}^{\alpha} \quad \dots (2)$$

(P_{in} は入射光量、 α は 2 分子再結合パラメーターを表す。)

式 (2) より、 J_{ph} は入射光量の累乗に比例することが分かる。上記 2 式から、入射光量が減少すると、 J_{ph} が減少するため、 V_{oc} も減少する傾向にあることがわかる。従って、低照度環境下で高い変換効率を達成するための第一の条件として、太陽光下での V_{oc} が高いほうが好ましいと考えられる。

そこで、本研究においては、下記の 3 点の理由から P 型の光電変換材料として、低分子 P 型材料を選択した。

1. 共役高分子 P 型材料と比較して、一般的に高い HOMO レベルを有するため、 V_{oc} を高くすることができる。
2. 共役長が制限されているため、吸収帯が可視域であることが多く、室内光源である LED や蛍光灯の波長とのマッチング性が高い。
3. 構造や分子量が決まっており、製造上のバッチ間のばらつきが少なく、材料製造時の再現性が高い。

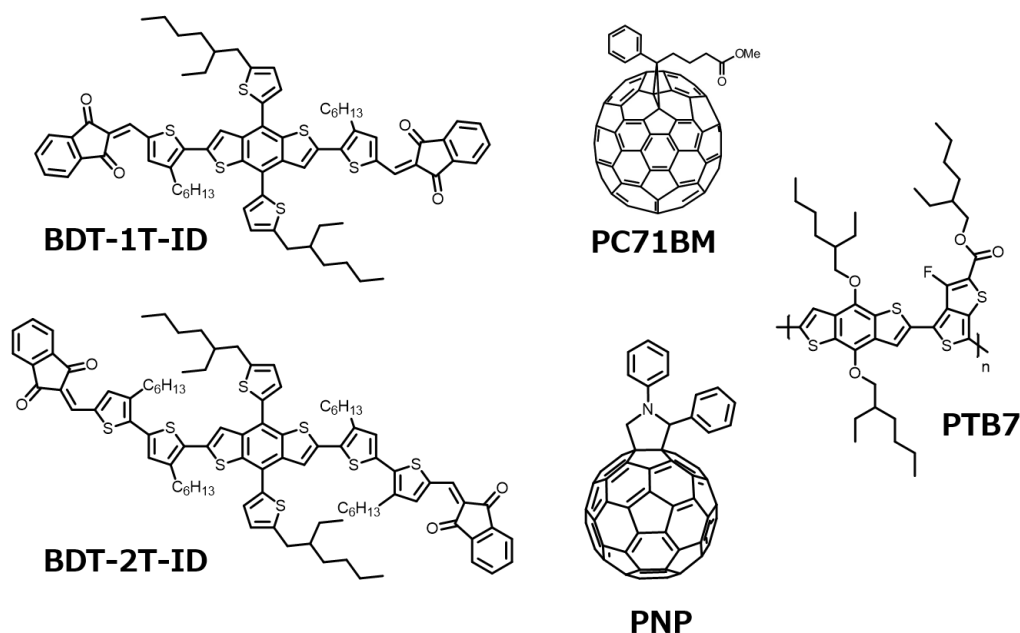


Figure 2-2. 本研究で用いた光電変換材料の分子構造

また、低分子 P 型材料において、モル吸光係数を高めるとともに、吸収帯を可視域全体に広げるための方策として、分子内に電子供与性部位と電子受容性部位を導入し、分子内電荷移動特性の発現を可能とさせる A-D-A 型の材料を設計した。近年、Chen らは、benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (BDT) を中心のドナーとし、末端にはロダニンベースのアクセプターを導入した A-D-A 型の低分子 P 型材料を開発しており¹¹⁻¹³、AM1.5 照射下で高い変換効率であることを報告している。この材料は可視域に強い吸収を有しており、BDT を用いた A-D-A 型の材料が LED や蛍光灯などの室内光源とのマッチングが高いと言える。

本研究においては、これまで報告されているドナー骨格の中から特にドナー性が強い BDT を、末端アクセプターとして、1,3-indanone (ID) を選択し、Figure 2-2 に示す低分子 P 型材料を設計した¹⁴。また、併せて Figure 2-2 に本研究で使用した N 型材料、比較として用いた共役高分子 P 型材料も示した。

これらの設計した低分子 P 型材料に関して、物性値を予測するため、密度汎関数法 (DFT) 計算を用い、構造最適化および最高占有分子軌道 (HOMO)、最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位の見積もりを行なった。基底関数は B3LYP/6-31G(d)を用いた。その結果を Figure 2-3 に示す。

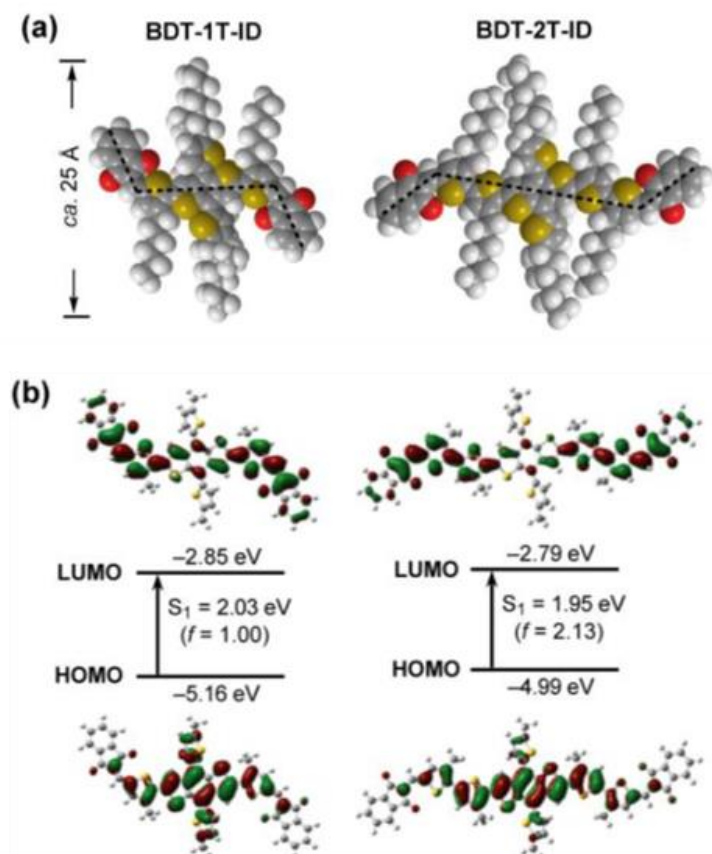
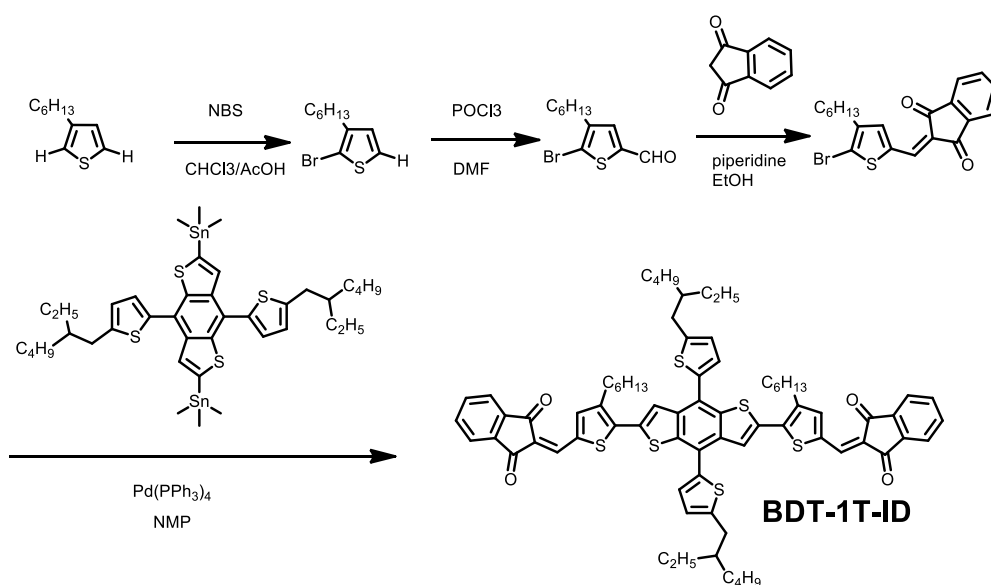


Figure 2-3. (a) DFT 計算における構造最適化後の BDT-1T-ID、BDT-2T-ID の空間充填モデル図、(b) DFT 計算により得られた BDT-1T-ID、BDT-2T-ID のフロンティア分子軌道、HOMO 準位、LUMO 準位および振動子強度

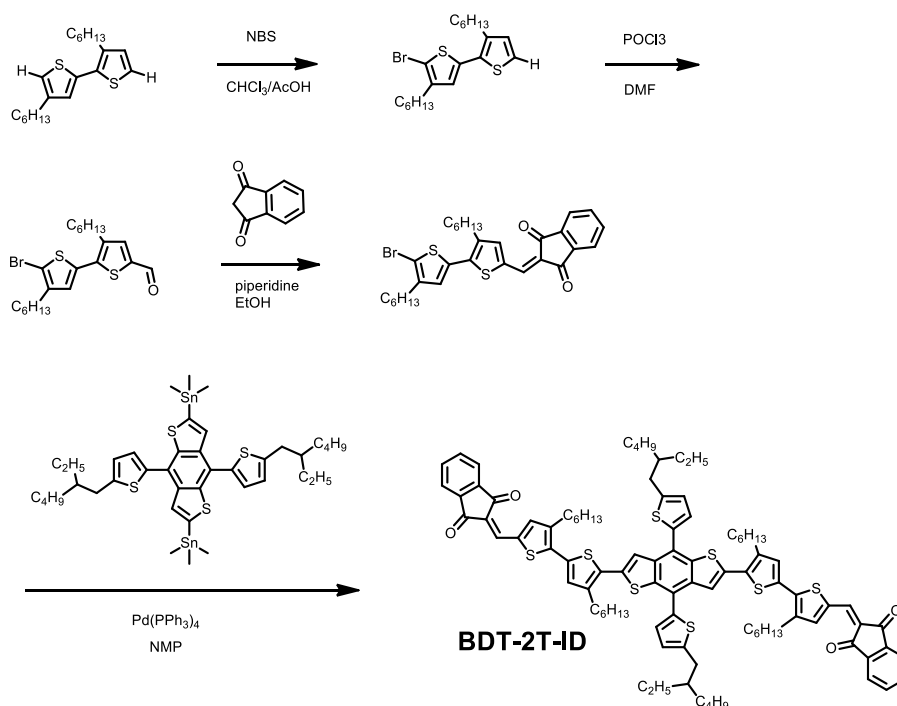
Figure 2-3 に示すように、本研究で設計した BDT-1T-ID や BDT-2T-ID は比較的深い HOMO 準位を有し、バンドギャップもおおよそ可視域全体を覆うことができる値であると予想された。さらに BDT-2T-ID は高い振動子強度であることも示唆され、LED 光源に対して、非常に良好なマッチングを示すことが期待された。

2.2.2 材料合成

本章の主材料である BDT-1T-ID、BDT-2T-ID の合成スキームを Scheme 2-1 および Scheme 2-2 に示す。



Scheme 2-1. BDT-1T-ID の合成スキーム



Scheme 2-2. BDT-2T-ID の合成スキーム

BDT-1T-ID と BDT-2T-ID は基本的に類似の方法で合成可能であり、Scheme 2-1、Scheme 2-2 に示すステップで合成した。1 ステップ目にチオフェン環の 2 位を NBS (N-bromosuccinimide) でブロモ化を行ない、2 ステップ目に Vilsmeier-Haack 反応を用いてアルデヒド化を行ない、3 ステップ目で Knoevenagel 縮合により ID を導入した。4 ステ

ップ目に Stille カップリングにより BDT 誘導体を得た。

どちらも 4 ステップの合成工程であり、共役高分子 P 型材料や他の低分子 P 型材料と比較しても、比較的少ないステップ数で合成可能であった。少ないステップで合成可能であることは、低コストで材料を得ることが可能であると考えられ、実用化に向けては、非常に重要な要素である。

BDT-1T-ID および BDT-2T-ID の合成の詳細は 2.4.4 章の合成項に示した。

2.2.3 各材料の電子物性

Figure 2-4 (a) に BDT-1T-ID、BDT-2T-ID および比較として、共役高分子 P 型材料である PTB7、光電変換層の N 型材料として用いるフラーレン誘導体の PNP の薄膜における吸収スペクトルと本研究において主として用いる光源である白色 LED の発光スペクトルを示した。Figure 2-4 (b) には、BDT-1T-ID と BDT-2T-ID の光電子収量スペクトルを示した。また、Table 2-1 に BDT-1T-ID と BDT-2T-ID の光電子物性の一覧を示した。

光電子収量スペクトルから BDT-1T-ID および BDT-2T-ID の HOMO 準位はそれぞれ、-5.23 eV、-5.13 eV と示された。これらの値は密度汎関数法による計算から得られた数値とおおよそ良い一致を示した。これらの比較的深い HOMO 準位により、これらの材料を用いて OPV デバイスを作製した際の V_{oc} は大きくなることが期待された。

さらに、薄膜の吸収端および光電子収量スペクトルから BDT-1T-ID、BDT-2T-ID のバンドギャップ(E_g) はそれぞれ 1.80、1.72 eV と計算された。また、BDT-1T-ID、BDT-2T-ID のニート薄膜の吸収スペクトルから、白色 LED の発光スペクトルと非常に良い一致を示すことが明らかとなった。BDT-1T-ID、BDT-2T-ID のニート薄膜における吸収は可視域全体に及んでおり、極大吸収波長における吸収係数はそれぞれ $1.11 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ および $1.33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ と高い吸収係数を示した。

また、LUMO を E_g および HOMO 準位から計算すると、BDT-1T-ID および BDT-2T-ID の LUMO 準位はそれぞれ、-3.43 eV、-3.41 eV と計算された。フラーレン誘導体は一般的に約 4.0 eV に LUMO 準位を有するため、フラーレン誘導体を N 型材料とした際に十分に光誘起電子移動が可能であると考えられる。

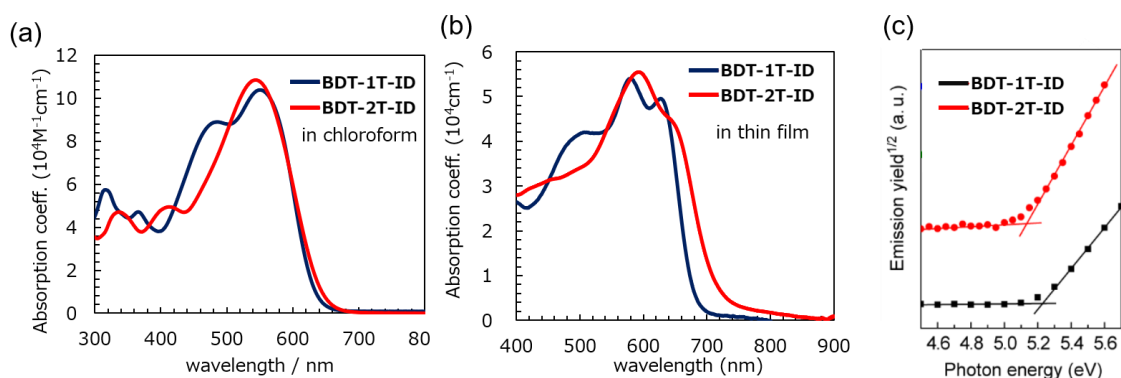


Figure 2-4. (a) BDT-1T-ID、BDT-2T-ID のクロロホルム溶液における吸収スペクトル、(b) BDT-1T-ID、BDT-2T-ID の薄膜における吸収スペクトル、(c) BDT 誘導体の光電子収量スペクトル

Table 2-1. BDT-1T-ID、BDT-2T-ID の光電子物性一覧

compound	Solution		thin film		HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g [eV]
	λ_{max} [nm]	ϵ [$10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	α [10^5cm^{-1}]			
BDT-1T-ID	550	1.04	582	1.11	-5.23	-3.43	1.80
BDT-2T-ID	545	1.09	600	1.33	-5.13	-3.41	1.72

2.2.4 低照度環境下における光電変換効特性の最適化

2.2.4.1 N 型材料および P/N 比率最適化

OPV デバイス作製にあたり、まずフラーレン誘導体として、一般的に使用される PC71BM を用いた OPV デバイスを実験項に記載の方法に従い、作製し、LED 200 lx 照射下において光電変換特性を測定した。その際の J - V カーブを Figure 2-5 に示し、光電変換パラメーター一覧を Table 2-2 に示した。

BDT-1T-ID:PC71BM の OPV デバイスにおいては、 $P/N = 3/1$ で 7.2% と最も高い変換効率を示した。この傾向は AM1.5 で測定された P/N 比¹⁴と同等であり、N 型材料が PC71BM においては AM1.5 における特性と同様な光電変換特性の傾向を示した。BDT-2T-ID:PC71BM の OPV デバイスにおいては、 $P/N = 2/1$ で 10.6% の変換効率を示した。BDT-1T-ID:PC71BM の OPV デバイスの傾向と異なり、BDT-2T-ID:PC71BM の OPV デバイスでは AM1.5 で最も良好であった P/N 比率 ($P/N = 3/1$) とは異なる結果となった。

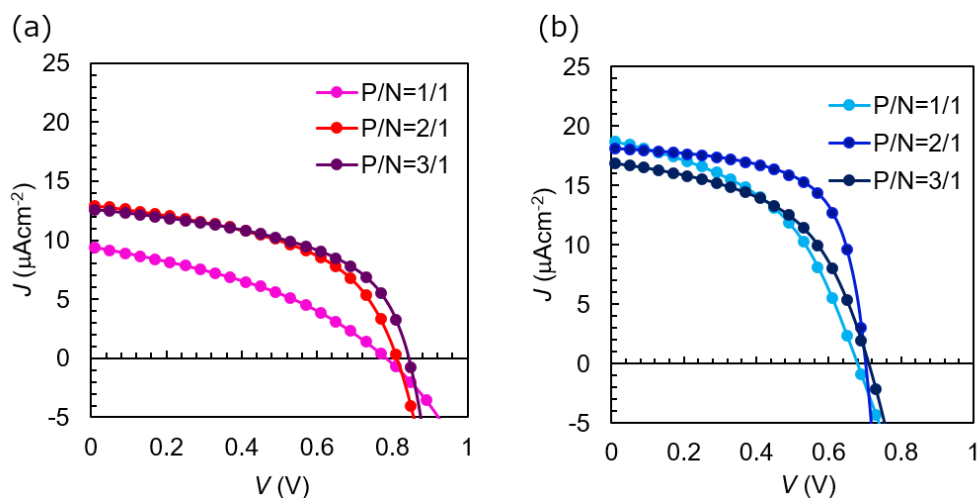


Figure 2-5. (a) BDT-1T-ID:PC71BM、(b) BDT-2T-ID:PC71BM
の LED 200 lx 照射における J - V カurve

Table 2-2. PC71BM を N 型材料として用いた際の異なる D:A 混合比における LED 200 lx 照射下での光電変換パラメーター一覧

Active layer	P/N ratio [w/w]	Thickness [nm]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
BDT-1T-ID:PNP	1/1	162	9.4	0.79	37	2.8	3.6
	2/1	157	13.0	0.81	50	5.2	6.8
	3/1	153	12.6	0.84	52	5.5	7.2
BDT-2T-ID:PNP	1/1	154	18.8	0.68	46	5.9	7.7
	2/1	159	18.1	0.70	64	8.2	10.6
	3/1	151	16.9	0.71	51	6.1	8.0

次に、N 型材料として、PC71BM の代わりに PNP を用いて、低照度領域における光電変換特性を前項と同様に P/N 比率の最適化を検討した。PNP は PTB7 を P 型材料として用いた際に AM1.5 照射下において、7.3% の変換効率を示しており、PCBM 系に代わる新たな N 型材料として期待されている^{15, 16}。実験項に示すデバイス作製方法に従い、おおよそ同一膜厚水準において、BDT-1T-ID:PNP および BDT-2T-ID:PNP の OPV デバイスを作製した。Figure 2-6 に P/N 比率を 1/1 から 3/1 まで振った際の LED 200 lx 環境下における J - V カurve を示した。また、Table 2-2 にその際の光電変換特性パラメーターの一覧を示した。PNP を N 型材料として用いた OPV デバイスは、PC71BM

を N 型材料として用いたデバイスと比較して、全体的に高い変換効率を示した。パラメーターとしてはすべてのパラメーターが PNP を用いた際に向上しているが、特に J_{sc} と FF が飛躍的に向上していることが分かった。これらのパラメーターが向上することは、光電変換層の相分離構造が PC71BM よりも PNP を用いた方が良好であることが考えられる。

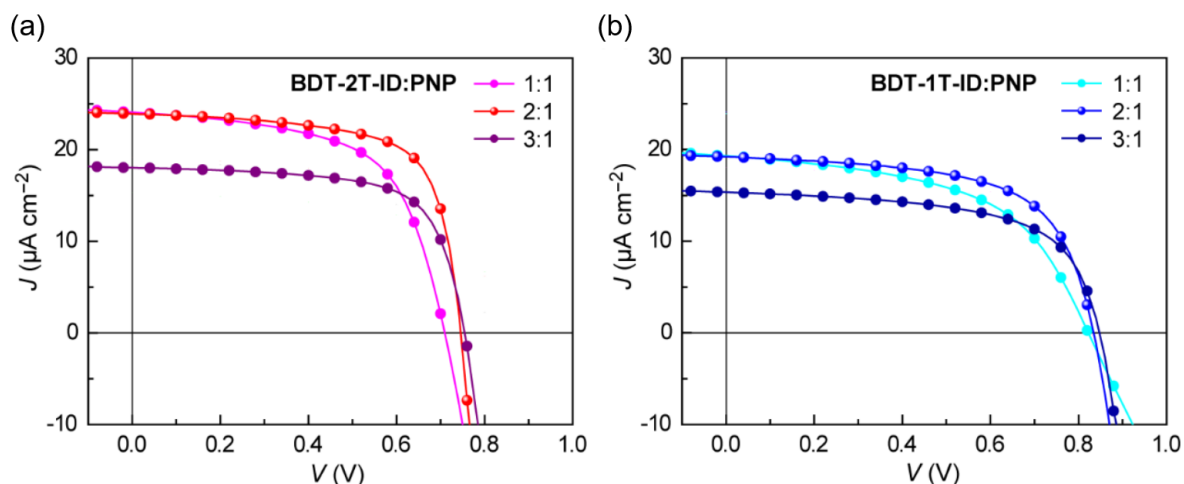


Figure 2-6. 異なる P/N 混合比率における LED 200 lx 照射下での (a) BDT-2T-ID:PNP と (b) BDT-1T-ID:PNP の J - V カーブ

Table 2-2. PNP を N 型材料として用いた際の異なる P/N 混合比における LED 200 lx 照射下での光電変換パラメーター一覧

Active layer	P/N ratio [w/w]	Thickness [nm]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
BDT-1T-ID:PNP	1/1	180	19.3	0.82	53	8.4	10.9
	2/1	185	19.2	0.83	62	9.9	12.9
	3/1	175	15.3	0.85	61	8.0	10.3
BDT-2T-ID:PNP	1/1	185	24.1	0.71	60	10.3	13.4
	2/1	190	24.7	0.75	67	12.4	16.2
	3/1	190	18.0	0.76	68	9.3	12.1

また、最適な P/N 比率に関しては、どちらの低分子 P 型材料を用いた OPV デバイスにおいても、P/N = 2/1 が最適な P/N 比率であることが示された。いずれのデバイスにおいても、P/N=1/1 の場合はその他の P/N 比と比較して FF が低く、また、P/N = 3/1 にお

いては、その他の P/N 比と比較して J_{sc} が低い傾向が見られた。これらの傾向は P/N = 2/1 以外の OPV デバイスにおいては、光電変換層の相分離構造が最適ではないことが推察される。

また、共役高分子 P 型材料を用いた OPV デバイスにおいては、N 型リッチである方が高効率であることが一般的によく報告されている^{17, 18} が、低分子 P 型材料を用いた本系においては、他の低分子 P 型材料を用いた OPV で報告されている¹¹⁻¹⁴ものと同様に、P 型リッチである方が良好な特性が得られた。

2.2.4.2 膜厚最適化

次に、P/N = 2/1 で最適化した混合比処方において、膜厚の最適化を LED 200 lx 環境下において行なった。その結果を Figure 2-7 に示す。またその際の各光電変換パラメーターを Table 2-3 に示す。その結果、LED 200 lx のような低照度環境下における最適膜厚は約 200 nm であることが明らかとなった。これらの値は AM1.5 環境下での最適膜厚と大きく異なっており、AM1.5 環境下における最適膜厚の約 2 倍であった。この傾向は 2.2.6 章で詳細に考察するが、低照度環境下で高い変換効率を達成するためにはリーク電流を少なくすることが非常に重要であり、膜厚が薄くなればなるほど、膜欠陥等によりリーク電流が増加する傾向にあるため、その結果、FF が低下し、低特性となるものと考えられる。一方で厚膜の際は単純に電荷輸送が電極まで十分に行なうことができなくなり、電荷再結合が増加するため、特性が低下してしまう¹⁹ものと考察できる。

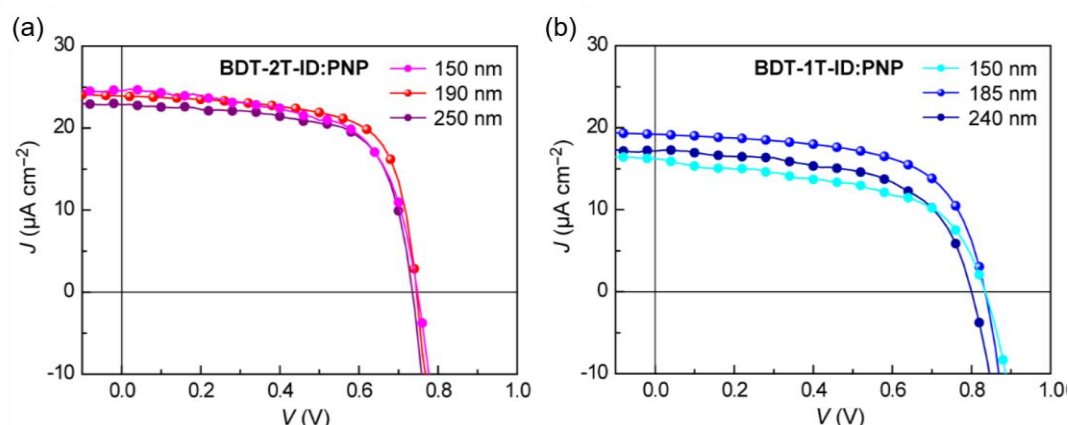


Figure 2-7. 異なる膜厚における LED 200 lx 照射下での (a) BDT-2T-ID:PNP と (b) BDT-1T-ID:PNP の J - V カーブ

Table 2-3. 異なる膜厚における LED 200 lx 照射下での光電変換パラメーター一覧

Active layer	Thickness [nm]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
BDT-1T- ID:PNP	150	16.2	0.84	54	7.4	9.6
	185	19.2	0.83	62	9.9	12.9
	240	17.2	0.80	59	8.1	10.5
BDT-2T- ID:PNP	150	24.5	0.75	63	11.5	15.1
	190	24.7	0.75	67	12.4	16.2
	250	22.8	0.74	69	11.5	15.0

2.2.5 最適化デバイスの低照度環境および AM1.5 環境における光電変換特性

Figure 2-9 に各種光電変換素子の AM1.5 (100 mWcm^{-2}) における J - V カーブおよび LED 200lx ($76.8 \mu\text{Wcm}^{-2}$) における J - V カーブを示した。また、各種光源における光電変換パラメーターの一覧を Table 2-4 に示した。また、各 OPV デバイスの IPCE スペクトルを Figure 2-10 に示した。

共役高分子 P 型材料である PTB7 を用いた OPV デバイスは AM1.5 において、その他のデバイスと比較して最も高い 6.4 % の変換効率を示した。また、低分子 P 型材料である BDT-1T-ID、BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスは AM1.5 において、それぞれ 3.6 %、5.8 % の変換効率を示し、PTB7 を用いた OPV よりも低い変換効率であった。その他の光電変換パラメーターにおいては、低分子 P 型材料を用いた OPV の V_{oc} は約 1 V を示し、分子設計や材料物性から期待された通り、極めて高い値を示した。

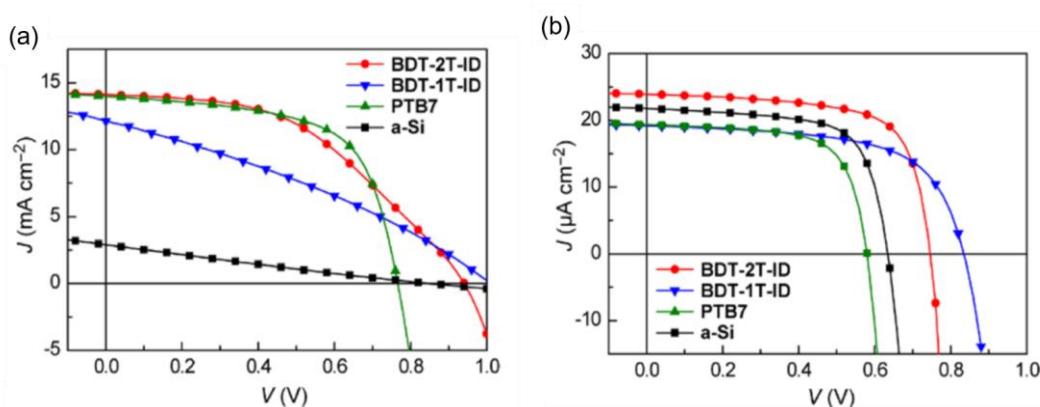


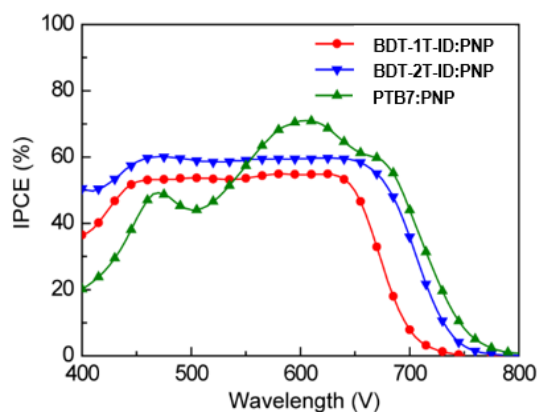
Figure 2-9. OPV デバイスと a-Si デバイスの
(a) AM1.5 照射時と (b) LED 200 lx 照射時の J - V カーブ

Table 2-4. OPV と a-Si の AM1.5 照射時と LED 200 lx 照射時の光電変換パラメーター一覧

Light source	active layer	Thickness [nm]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
1-sun	BDT-2T-ID:PNP	175	13.6×10^3	0.94	46	5.8×10^3	5.8
	BDT-1T-ID:PNP	160	10.9×10^3	1.02	32	3.6×10^3	3.6
	PTB7:PNP	80	13.8×10^3	0.77	62	6.4×10^3	6.4
	a-Si	—	2.9×10^3	0.85	23	5.7×10^2	0.57
LED 200 lx	BDT-2T-ID:PNP	190	24.7	0.75	67	12.4	16.2
	BDT-1T-ID:PNP	185	19.2	0.84	59	9.5	12.4
	PTB7:PNP	90	19.0	0.57	67	7.3	9.5
	a-Si	—	21.8	0.63	68	9.4	12.2

一方で、LED 200 lx における PTB7 の変換効率は 9.5 % であるのに対し、低分子 P 型材料の変換効率は BDT-1T-ID を用いた OPV で 12.4 %、BDT-2T-ID を用いた OPV で 16.2 % であり、PTB7 を用いた OPV と比較して高い変換効率を示した。また、リファレンスとして位置付けたアモルファスシリコン太陽電池は LED 200lx で変換効率 12.2% と比較的高い値を示したが、本実験で測定した光電変換素子の中では BDT-2T-ID を用いた OPV が最も高い変換効率を示した。

Figure 2-10 に示す IPCE スペクトルから、PTB7 を用いた OPV は可視域をすべてカバーできるような広い範囲で光電変換可能であることが示された一方、LED 光源の発光が強い領域である 400 nm ~ 550 nm の短波長領域では光電変換効率が低いことも併せて示された。PTB7 が LED 低照度環境下で J_{sc} が低い理由はこの特性を反映しているものと考えられる。また、BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスは PTB7 を用いた


Figure 2-10. 各 OPV デバイスの IPCE スペクトル

OPV デバイスよりも若干光電変換領域が狭いが、可視域全域においてほぼフラットな光電変換特性を示しており、この点が LED 光源で高い J_{sc} を示した理由であると考えられる。

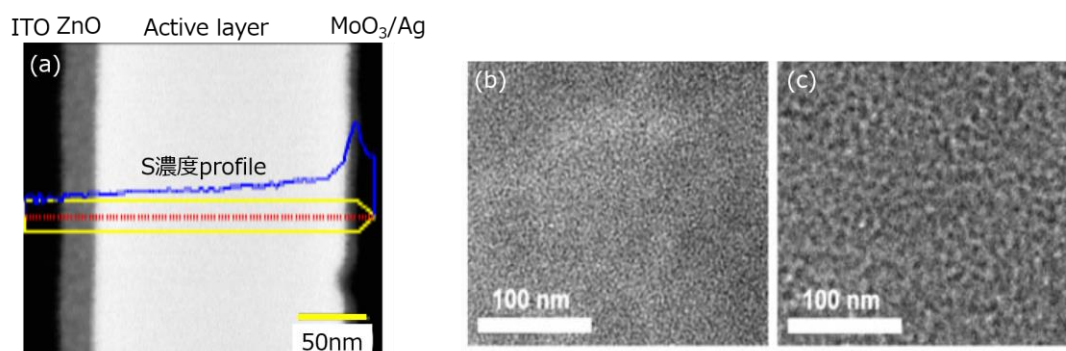


Figure 2-11. (a) BDT-2T-ID:PNP を用いた OPV デバイスの断面 TEM 像と S 濃度プロファイル、(b) BDT-1T-ID:PC71BM の表面 TEM 像、(c) BDT-2T-ID:PC71BM の表面 TEM 像 ((b), (c) は 参考文献 14 より引用)

また、Figure 2-11 (a) に BDT-2T-ID:PNP を用いた OPV について、最適化デバイスの断面 TEM 像を示す。各層とも非常にスムーズな界面であり、特に膜の乱れがないことが示された。さらに TEM の EDX 分析結果から、 MoO_3/Ag 側に近づくにつれて、P 型材料にのみ含まれる S 元素の濃度が高くなっており、P 型材料分布に濃度勾配があることが示された。この濃度勾配は電荷輸送にとって有利²⁰であり、この点においても、BDT-2T-ID:PNP を用いた OPV が高い電流値、FF を示した理由であると考えられる。

加えて、込山らの報告¹⁴によれば、Figure 2-11 (b) に示すように、BDT-1T-ID:PC71BM と BDT-2T-ID:PC71BM の表面 TEM 像の比較において、BDT-2T-ID:PC71BM のほうが電荷分離/電荷輸送に適した P/N 相分離構造をとっていると報告しており、本系においても同様な状態となっており、BDT-1T-ID の系よりも BDT-2T-ID の系のほうが高い特性を示したものと考えられる。

これらの結果から、AM1.5 下で高い変換効率を示す光電変換素子と LED 光に代表される低照度環境下で高い変換効率を示す光電変換素子は、必ずしも同じではないことが示唆され、低照度環境下における光エネルギーハーベスティングデバイスとしては、低分子 P 型材料を用いた OPV が非常に有望であることも併せて示唆された。

2.2.6 光電変換特性の照度依存性

さらに、LED 光源における変換効率に対して考察を深めるため、各種光電変換素子の LED 光における光電変換特性の入射光強度依存性を評価し、Figure 2-12 に示し

た。

J_{sc} に関しては、式 (2) に示したように表される⁸⁻¹⁰。 α は2分子電荷再結合の大きさを示す。式 (2) から分かるように J_{sc} は入射光強度の累乗に比例する。実際に Figure 2-12 (a) に示すように、 J_{sc} は LED 光源の入射光強度に対して累乗に比例して変化した。

200 lx から 10 klx (76.8 - 3850 μWcm^{-2}) の範囲において、式(2)に従い、 α を算出したところ、BDT-2T-ID で 0.98, BDT-1T-ID で 0.99, PTB7 で 1.0 であり、1に近い。この1に近い直線性は低照度の LED 光下において2分子再結合が十分に抑制されていることを示唆している。

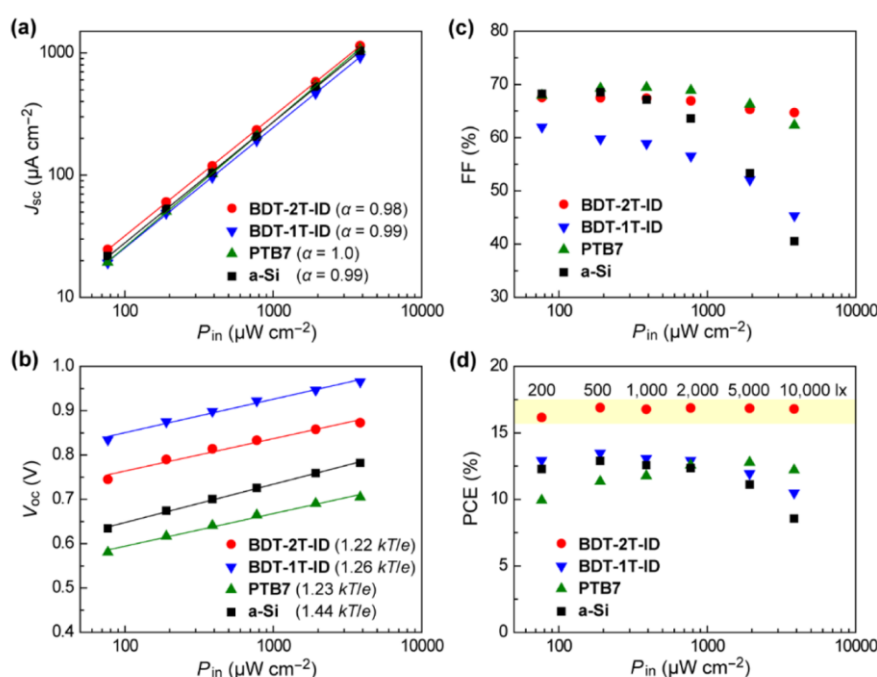


Figure 2-12. 各種光電変換素子の

(a) J_{sc} 、(b) V_{oc} 、(c) FF および (d) PCE の入射光強度依存

V_{oc} に関しては、Figure 2-12 (b) に示すように、 P_{in} に対して対数依存性を示すことが分かった。前述したショットキーダイオード理論によれば、 V_{oc} は式 (1) に示すように、光電流密度 (J_{ph}) に対して対数依存性を示すことが知られている。Figure 2-12 (b) に示す光電変換素子のフィッティングカーブの傾きは光電変換素子の種類に関係なく、ほぼ直線であり、 V_{oc} の入射光強度依存性の傾向は光電変換素子に関わらず一定であるということが示唆された。特に、類似したダイオード理想因子を持つこれらの3つの OPV は、AM1.5 から 200 lx に光量が減少するに従い、似たような V_{oc} の減少を示した。これらの現象はポリマーベースの OPV の系でも同様にみられる。さらに近年、Lee ら³

や Yin ら²¹ は D-A 骨格の共役高分子 P 型材料 (PCDTBT) や深い HOMO レベルを持つ低分子 P 型材料を用いて、低照度環境下において高い V_{oc} を示す高い特性の OPV について報告している。これらの議論を鑑みると、AM1.5 において高い V_{oc} を示す OPV 材料が、OPV を低照度環境下におけるエネルギーハーベスティングデバイスとして用いる際に重要であると考えられる。一方、Figure 2-12 (c)、(d) に低照度環境下における光電変換特性の増大に関して、FF や PCE の入射光強度依存性を比較した。 V_{oc} の挙動とは対照的に、光電変換素子の FF は入射光強度の減少に随い、増加する傾向が見られた。低照度環境下で FF を向上させるためには、高い並列抵抗 R_p が重要である。Figure 2-13 に光電変換素子の等価回路図を示す。従来の AM1.5 を対象とした光電変換素子は直列抵抗 R_s を小さくすることが重要であることに対して、逆の考え方である。Steim らの過去の研究¹によれば、ポリマー系の OPV に関して、直列抵抗 R_s と並列抵抗 R_p の影響を調査し、低照度環境下 (500-1000 lx) において、高い並列抵抗 ($> 85 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) により高い FF が得られると報告している。Proctor らによれば²²、低い並列抵抗の OPV はリーク電流が大きく、低照度環境下のデバイス特性に対して、悪影響を与え、FF と V_{oc} を低下させると報告している。BDT-1T-ID、BDT-2T-ID、PTB7 ベースの OPV において、 J - V カーブから並列抵抗の値は Table 2-5 に示すように、それぞれ、390、430、220 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ と算出され、リーク電流を十分に抑制できるほど高い値であることが分かった。

BDT-2T-ID を用いた OPV が 200 lx から 10 klx において、16 %を超える安定した高い変換効率を示した。室内光の強度は環境によって 1 桁以上大きく変わることが予想されるため、PCE が照度に対してほぼ一定であることは、光エネルギーハーベスティングデバイスとして、低分子 P 型材料を用いた OPV が非常に魅力的であることが言える。

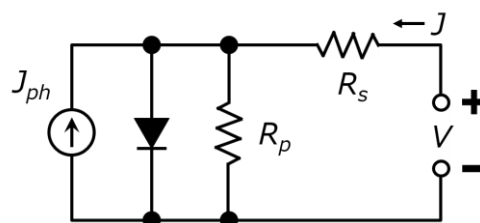


Figure 2-13. 光電変換素子の等価回路

Table 2-5. 各デバイスの LED 200 lx における R_s 、 R_p

	R_s [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]
BDT-2T-ID:PNP	0.2	430
BDT-1T-ID:PNP	2.3	390
PTB7:PNP	0.7	220

2.2.7 低温焼成電子輸送層の検討および直列モジュールの作製

OPV のフレキシブル化に当たり、基材に PEN や PET などのプラスチック基板を用いる必要がある。その際、それらプラスチック基板の耐熱性の観点から従来の 200°C 焼成を行なうゾルゲル法による ZnO の使用は困難である。従って、まずガラス基板を用いて、低温プロセスで機能する電子輸送層 (低温焼成 ETL) の検討を行なった。低温焼成 ETL の候補材料としては、PFN (poly[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethyl amiono) propyl) -2,7-fluorene)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl)-fluorene]) 誘導体²³、ポリエチレンイミン誘導体 (PEIE)²⁴ などのポリマー系電子輸送層や酸化亜鉛に代表される金属酸化物のナノ粒子^{24, 25} などが報告されている。本研究においては、その中でも比較的高い特性が報告されている PFN-Br (Poly[9,9-dioctyl-9',9'-bis[3-(trimethylammonio)propyl][2,2'-bi-9*H*-fluorene]-7,7'-diyl bromide)、ZnO ナノ粒子の 2 種類を検討した。

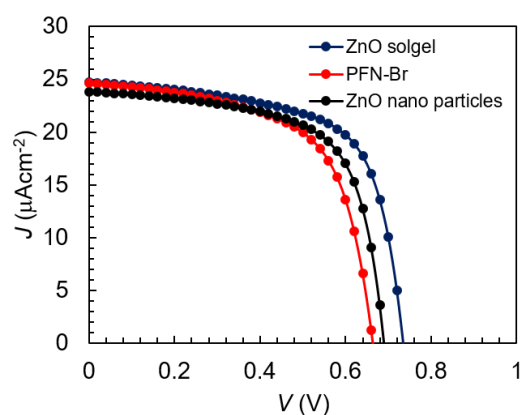


Figure 2-14. 各種低温焼成 ETL を用いた BDT-2T-ID:PNP ベース OPV の LED 200 lx における J - V カーブ

Table 2-6. 各種低温焼成 ETL を用いた BDT-2T-ID:PNP ベース OPV の LED 200 lx における 光電変換パラメーター一覧

ETL material	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]	R_s [$\times 10^2$ Ωcm^{-2}]	R_{sh} [$\times 10^5$ Ωcm^{-2}]
ZnO (sol-gel)	24.7	0.73	65.1	11.8	15.4	6.5	3.8
PFN-Br	24.6	0.66	61.4	10.0	13.0	12.3	2.9
ZnO (nano particles)	23.8	0.69	65.2	10.7	13.9	5.3	4.3

各種低温焼成 ETL を用いた BDT-2T-ID:PNP ベース OPV の LED 200 lx における J - V カーブと光電変換パラメーターの一覧を Figure 2-14 および Table 2-6 に示す。リファレンスとして、従来のゾルゲル法 ZnO を用いた OPV デバイスも横並べて比較したが、

光電変換効率としては、ゾルゲル ZnO を用いた OPV デバイスが最も高い変換効率を示した。PFN-Br を用いた OPV デバイスはゾルゲル ZnO と同等の J_{sc} を示したが、 V_{oc} は最も低い値となった。PFN-Br はポリマー材料であり、絶縁体であるため、直列抵抗が高く、また、数 nm の薄膜でないと機能しにくいいため、リークしやすく、並列抵抗が低かったものと考えられる。その結果、FF が他のデバイスと比較して低めになったと考えられる。一方で、ZnO ナノ粒子を用いた OPV デバイスは PFN-Br を用いたデバイスと比較して、 J_{sc} が若干低いものの、 V_{oc} と FF が良好であり、ゾルゲル ZnO に次ぐ光電変換効率を示した。これらの結果から、耐熱性の低いプラスチック基板の低温焼成 ETL としては、ZnO ナノ粒子を用いて作製することとした。

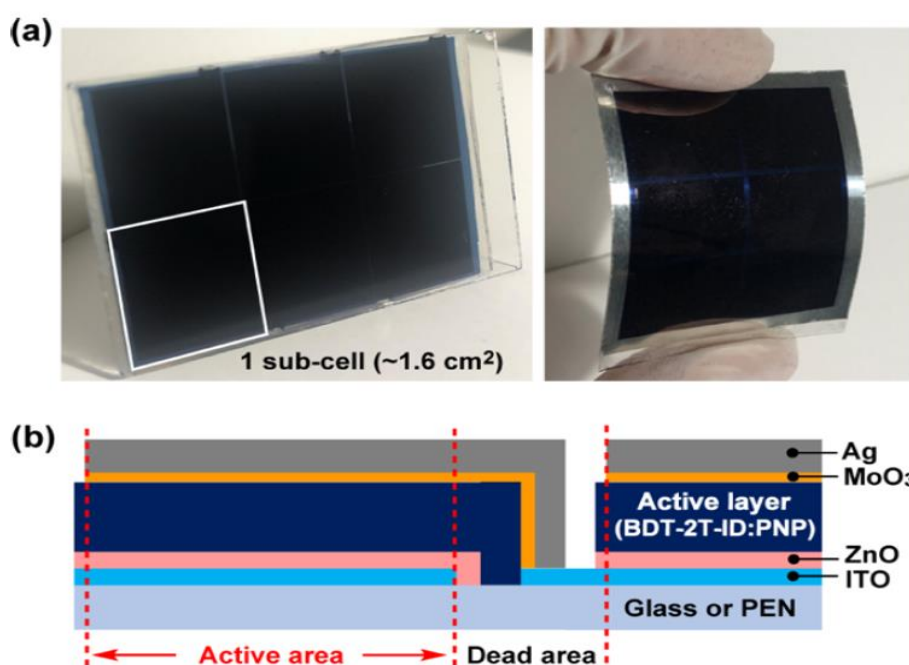


Figure 2-15. (a) 作製したモジュールの写真 (左:ガラス基板、右:PEN 基板)
(b) モジュールの直列接続部の模式図。

次に、実用化に向けて、BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスの 6 直列モジュール (有効発電面積: 約 9.6 cm^2 、1 セルの有効面積: 約 1.6 cm^2) を作製した。その結果を Figure 2-15 に示す。基材としては、リジットなガラス基板に加えてフレキシブルな PEN 基板も併せて作成した。PEN 基板に対しては、ETL に低温焼成 ETL である ZnO ナノ粒子を ETL として使用した。それらの OPV モジュールの 200 lx における $I-V$ 特性を Figure 2-16 に示し、その光電変換パラメーター一覧を Table 2-7 に示した。それらの OPV モジュールの V_{oc} は 4.2V から 4.3V であり、平均の V_{oc} は 0.70 V から 0.72V と小セルの特性を反映した値を示した。これはモジュールにおいても低いリーク電流であることを示唆し

ている。 J_{sc} に関しては、面積から計算すると、約 $40 \mu\text{A}$ ほどが期待されたが、ガラス基板において $39.9 \mu\text{A}$ が実測され、非常に理想的な値を示した。一方で、フレキシブルの PEN 基板においては、 $33.8 \mu\text{A}$ と低い値を示したが、基板の透過率、屈折率の差によるものと推察される。

全体の出力としては、 200 lx において $111 \mu\text{W}$ を示し、変換効率換算で約 15% と小セルとほぼ同レベルの特性を示した。この結果から、BDT-2T-ID を用いた OPV は光エネルギーハーベスティングデバイスとして非常に有用であることを示唆している。

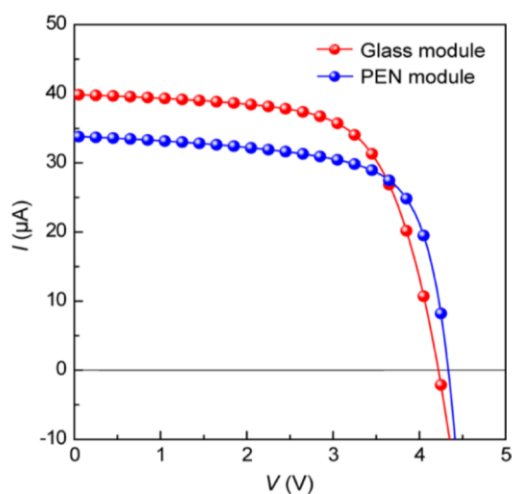


Figure 2-16. 作製したモジュールの I - V カーブ

Table 2-7. 作製したモジュールの光電変換パラメーター

	I_{sc} [μA]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μW]
Glass	39.9	4.2	66	111
PEN	33.8	4.3	69	101

2.2.8 温度特性および外部刺激に対する耐久性

OPV を光エネルギーハーベスティングデバイスとして実用化するにあたり、気温の変化に対する光電変換効率の依存性や光と熱刺激に対するデバイスの耐久性は非常に重要な要素となる。そこで、BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスにおいて、 -20°C から 60°C の範囲で各温度における各種光電変換パラメーターの測定および下記の耐久性試験を実施した。

- ① LED 10klx 耐久性試験
- ② 70°C 耐久性試験

まず、 -20°C から 60°C の範囲における温度特性を Figure 2-17 に示す。なお、 25°C における各パラメーターの特性値を1として規格化した時の各温度における変化率で示した。

Figure 2-17 に示すように、温度変化に対し、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF はほぼ線型的に変化しており、それに応じて PCE は 10°C を極大として上に凸な変化を示した。その変化率は -20°C ~ 60°C の範囲内でおおよそ ±10% 以内であり、温度変化に対して変換効率は大きく変化しないことが示された。

各パラメーターの変化についても考察を行った。 V_{oc} は Schockley-Queisser 理論から

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{LUMO}^N - E_{HOMO}^P - \Delta) - \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{n_e n_h}{N_c^2} \right] \dots (3)$$

とも書くことができる⁷。式 (3) 中、 e は電荷素量、 E_{LUMO}^N は N 型材料の LUMO 準位、 E_{HOMO}^P は P 型材料の HOMO 準位、 Δ は溶液や膜などの状態の違いによるエネルギーシフト、 k はボルツマン定数、 T は温度、 n_h 、 n_e はホールおよび電子の密度、 N_c は P 型材料および N 型材料のバンド端における状態密度である。式(3)から明白なように V_{oc} は T の関数であり、T が増加するに従い、 V_{oc} が減少する。本系においてもそれに従い、温度の上昇とともに V_{oc} の減少が見られた。

J_{sc} と FF の温度依存性に関しては、Riedel ら²⁶ によって、AM1.5 照射時の各パラメーターの温度依存性の考察がなされており、本系と同様、 J_{sc} と FF は温度上昇に伴い増加している。また、Ebenhoch ら²⁷ は、PTB7:PC71BM の OPV デバイスにおいて、電荷移動度と光電変換特性について、温度依存性の検討を行っており、移動度はホッピング電導に基づいた温度上昇に伴う電荷移動度の増加が認められ、 J_{sc} と FF の上昇について、電荷移動度の温度依存性によるものと結論付けている。従って、本系においても同様に、 J_{sc} と FF の温度依存性は電荷移動度の温度依存性によるものと考えられる。

次に Figure 2-18 に耐久性試験の結果を示す。Figure 2-18 に示すように BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスは LED10 klx 照射試験および 70°C 高温試験の耐久性試験において、低下率約 10% と高い耐久性を示した。光エネルギーハーベスティングデバイスの使用環境は室内環境が想定されるため、上記に示した耐久性は十分実使用に耐える耐久性であると考えられる。

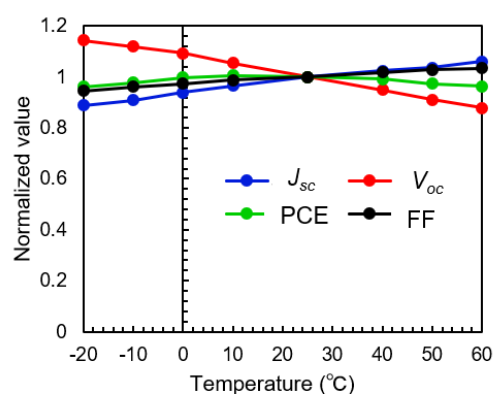


Figure 2-17. LED200lx における BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスの各光電変換パラメーターの温度依存性

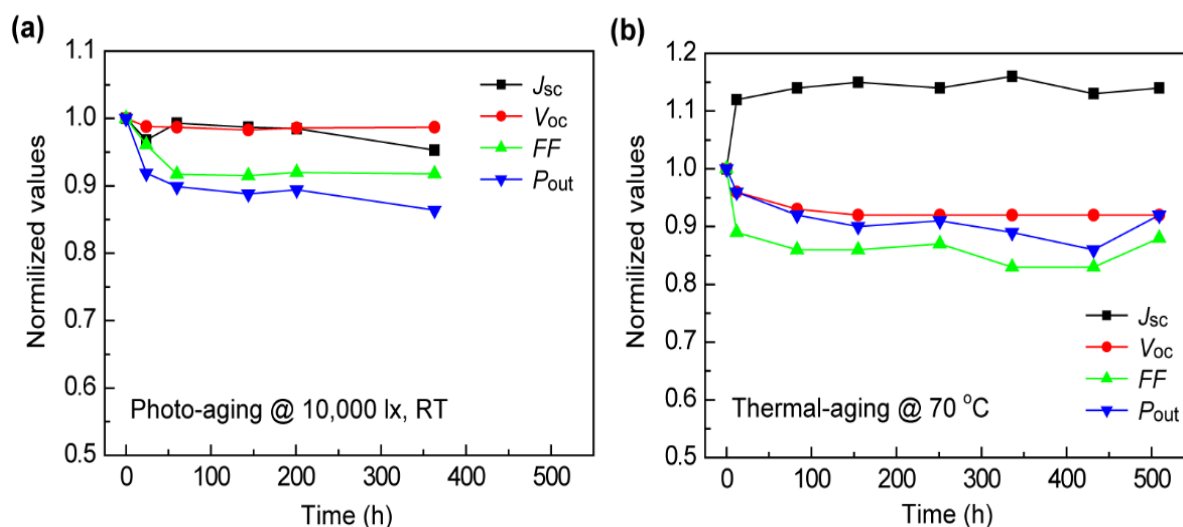


Figure 2-18. (a) LED10klx 照射試験および(b) 70°C高温試験における各光電変換パラメーターの時間推移

2.3 結論

本章では、光エネルギーハーベスティングデバイスの実用化に向け、それに最適な光電変換デバイスが低分子 P 型材料を用いた OPV デバイスであると考え、特に低照度環境下における OPV の光エネルギーハーベスティングデバイスとしての適応性の検討および低照度環境下における OPV の光電変換効率の向上の検討を行なった。

その考えを実証するため、新規な低分子 P 型材料を設計開発し、LED 光源を用いた低照度環境下における光電変換特性について、BDT-1T-ID および BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスと AM1.5 環境下で高い光電変換効率を示す共役高分子 P 型材料である PTB7 を用いた OPV デバイスおよび無機系太陽電池であるアモルファスシリコン太陽電池の 3 種類の光電変換素子を比較した。その結果、AM1.5 環境下では PTB7 を用いた OPV デバイスが最も高い変換効率を示したものの、LED 200 lx における低照度環境下では、PTB7 を用いた OPV デバイスよりも低分子 P 型材料を用いた OPV デバイスの方が高い変換効率を示し、特に BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスが 16.2 % の最も高い変換効率を示すことを実証した。この結果から AM1.5 下で高い変換効率を示す光電変換素子と LED 光に代表される低照度環境下で高い変換効率を示す光電変換素子は、必ずしも同じではなく、低照度環境下においては低分子 P 型材料を用いた OPV が有利であることが示唆された。

その理由を各パラメーターの照度依存性を分析することにより考察した。 J_{sc} は光電変換デバイスに関わらず、ほぼ類似な照度依存傾向を示した。

V_{oc} に関しては、OPV デバイスにおいては、大きな照度依存性の違いはなく、類似の

変化を示した。つまり、P 型材料の違いが見られなかったと言い換えることができる。 V_{oc} に関しては、元来その材料が持つ HOMO 準位に由来するため、HOMO 準位が深い材料ほど低照度環境下でも高い V_{oc} を示し、低照度で高い変換効率を示すことが強く示唆された。

FF に関しては、低照度領域においてはリーク電流の大小に関連する並列抵抗 R_p の大きさに影響され、 R_p が大きいほど FF が大きくなりやすいことが示された。BDT-1T-ID と BDT-2T-ID を用いた OPV はどちらも高い並列抵抗を示し、低照度環境下で十分に高い FF を示した。

また、実用化に向けて、ガラス基板とフレキシブル基板である PEN 基板を用いた OPV モジュールも作製し、小セルと同レベルの光電変換特性を示すことも実証した。特に PEN 基板においては、高い変換効率だけではなく、OPV の特徴である軽量且つフレキシブルなデバイスも実現可能であることを示した。

さらに使用環境を想定した光電変換パラメーターの使用温度依存性や光や熱などの各種外部刺激に対する耐久性も検証し、BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスは光エネルギーハーベスティングデバイスとして十分に実用に耐えうるデバイスであることを実証した。

これらの結果は、将来的に配線不要、メンテナンス不要、かつ必然的に小型・軽量・フレキシブルという光エネルギーハーベスティングデバイスの実現に向けた足掛かりになると期待される。特に材料面からも本章で示した HOMO を深くし、可視域に広い吸収を持たせるための A-D-A 系低分子 P 型材料の分子設計やリーク電流を小さくするデバイス設計は今後の光エネルギーハーベスティングデバイス用材料/デバイスの基本的な設計指針となるものと考えられる。

2.4 実験項

本章で作製したデバイスの作製方法、合成した BDT-1T-ID および BDT-2T-ID の合成方法について記載する。

2.4.1 材料同定に用いた使用装置および測定方法

^1H および ^{13}C NMR 測定は Avance III 400 分光器 (Bruker 社製) を用いた。 ^1H と ^{13}C のケミカルシフトはそれぞれ、テトラメチルシラン ($d = 0.00$) および重クロロホルム ($d = 77.0$) を内部標準として決定した。MALDI-TOF-MS は Autoflex III 分光器 (Bruker Daltonics 社製) を用い、マトリックスとして dithranol を用いた。元素分析は MT-5 (Yanaco 社製) を用いて測定した。吸収スペクトルは V-660DS (日本分光社製) を用いて測定した。光電子収量分光は AC-2 (理研計器社製) を用いて測定した。膜厚は

DEKTAK XT (Bruker 社製) を用いて測定した。断面 TEM は FIB/SEM により OPV デバイスを薄片化し、TEM により観察した。FIB/SEM は N-vision (zeiss 社製)、TEM は JEM2100F (JEOL 社製) を用いた。DFT 計算は Gaussian 09 を用いて計算を行なった。基底関数は B3LYP 6-31G(d)を用いた。IPCE は分光計器製 SM-250 ハイパーモナイトシステムを用いて測定を行なった。

2.4.2 使用材料/部材

本章で使用した材料/部材に関して、各層ごとに分けて以下に記載した。本章においては、OPV の光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実力を詳細に把握するため、従来の光電変換素子として、アモルファスシリコン太陽電池をリファレンスとして用いた。アモルファスシリコン太陽電池は AM-30-11 (パナソニックエコソリューション社製) を用いた。

2.4.2.1 基材

本研究では、基材として一般的に用いられるガラスに加え、OPV の特徴である軽量/フレキシブル性を最大限に発揮するため、PEN (poly ethylene naphthalate) のフレキシブル基材も併せて検討した。

2.4.2.2 透明電極 (TCO)

TCOとしては、導電性、光透過性に優れた ITO (ジオマテック社製、Indium Tin Oxide, 膜厚:150nm, 抵抗:15 Ω/cm^2) を用いた。

2.4.2.3 電子輸送層 (ETL)

ガラス基板上に形成する ETL としては、逆型構造で一般的に用いられる sol-gel タイプの ZnO (酸化亜鉛) を ETL として用いた。また、フレキシブルタイプのデバイスに関しては、PFN-Br ((Poly[9,9-dioctyl-9',9'-bis[3-(trimethylammonio)propyl][2,2'-bi-9H-fluorene]-7,7'-diyl bromide)), ZnO のナノ粒子分散液 (Avantama 社製、N-10) を用いた。

2.2.7 章における検討において、PFN-Br は 0.2 vol% の酢酸を含むメタノール溶液に 2mg/ml の濃度で溶解させた溶液を作製し、塗工液として用いた。

従来の OPV においては、ETL と光電変換層 (AL) の界面には何も設けない構造が一般的であるが、電子輸送層の機能を補助する目的で ETL と AL の間に極薄膜で 1 層設ける構造に関連した報告がいくつかなされている⁶³⁻⁶⁵。本研究においても、後述するリーク電流を抑制する目的で中間層を設けた。中間層として使用した材料は、4-(ジメチルアミノ)-安息香酸を使用した。

2.4.2.4 光電変換層 (AL)

ALにおけるP型材料として、Figure 2-1 に示した BDT-1T-ID および BDT-2T-ID に加え、比較として、共役高分子 P 型材料の PTB7 (Ossila 社製、M213) を用いた。

光電変換層の N 型材料としては、PNP^{66, 67} (ハーベス社製) および PCBM 誘導体 (PC61BM、PC71BM、いずれもフロンティアカーボン社製) を用いた。

2.4.2.5 ホール輸送層 (HTL) および対極

HTL には OPV の逆型構造^{68, 69} でよく用いられる酸化モリブデン (MoO_3) を用いた。また、対極には銀 (Ag) を用いた。

2.4.3 デバイス構造と作製方法

本章で作製したデバイスの構造と作製方法を示す。

2.4.3.1 デバイス構造

デバイス構造に関しては、実用性を鑑み、順型構造と比較して、各種外部刺激に対して安定性の高い逆型構造^{68, 69} を選択した。本章で検討した標準的なデバイス構造の図を Figure 2-4 に示す。

2.4.3.2 デバイス作製方法

Figure 2-19 に示すように、パターンニング済みのガラス ITO 基板もしくは PEN ITO 基板を界面活性剤水溶液、イオン交換水、アセトン、IPA の順でそれぞれ 15 分間超音波洗浄を行い、UV オゾン処理を 30 分間行った。次いで、ガラス ITO 基板に関しては、酢酸亜鉛 (0.5 g)、エタノールアミン (0.14 g) を 2-methoxy ethanol (5 ml) に溶解させた ZnO 前駆体溶液を 3000 rpm でスピニングし、200°C 10 分で乾燥させ、およそ 30 nm の電子輸送層を形成した。PEN-ITO 基板に関しては、ZnO ナノ粒子分散液 (N-10) を 3000 rpm でスピニングし、100 °C 10 分で乾燥させ、およそ 30 nm の電子輸送層を形成した。次に、4-ジメチルア

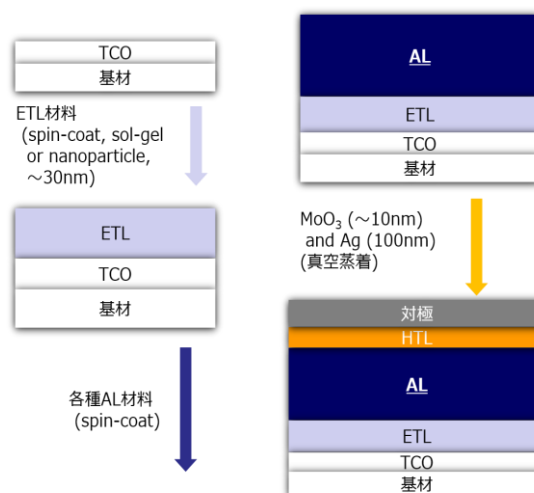


Figure 2-19. 本章で用いたデバイス構造および作製方法

ミノ安息香酸エタノール溶液 (1 mg/ml) を電子輸送層上に 3000 rpm でスピコーティングした。その上に 0.45 μm の PTFE メンブレンフィルターを通した BDT-1T-ID、もしくは BDT-2T-ID と N 型材料からなる光電変換層溶液 (30mg/ml, 溶媒:クロロホルム) をスピコーティングし、光電変換層を形成した。また、同様に、PBT7とPNPからなる光電変換層溶液 (25mg/ml, P/N = 2/3, 溶媒:クロロベンゼン(3vol%DIOを含む)) も同様に製膜した。その後、ホール輸送層として MoO_3 (10 nm), 対極として Ag (100 nm) を真空蒸着により製膜し、OPV を作製した。小セルの発電面積は 6 mm^2 であり、6 直列モジュールにおける発電面積はおよそ 9.6 cm^2 (1 セル約 1.6 cm^2) である。

2.4.3.3 光電変換特性測定方法

本章においては、低照度環境下での光電変換特性を測定するため、光源としては、LED 光源を採用した。

LED 光源は CDS-90 α (コスモテクノ社製) を用いた。200 lx から 10 klx までの照度依存性は光電変換素子と LED 光源との距離を変えることにより測定した。

照度はデジタル照度計 51012 (横河計測社製) を用いて各照度に合わせた。各照度における入射光エネルギーは分光色彩照度計 C-7000 (セコニック社製) を用いて、入射光スペクトルを測定し、それを波長で積分することにより得た。 $J-V$ 特性はソースメジャーユニット (ADC 社製 6241A) を用いて測定した。

選択した 200 lx という照度に関しては、Figure 2-20 に執務室における照度シミュレーション結果を示したが、執務室の机上进行を 500 ~ 800 lx に設定すると、壁際の照度はおよそ 200 ~ 300 lx となることが示されている。光エネルギーハーベスティングデバイスが使用されるセンサーデバイスは壁際に設置されることが想定されるため、本研究においては、200 lx という照度を標準の評価用照度として選択した。

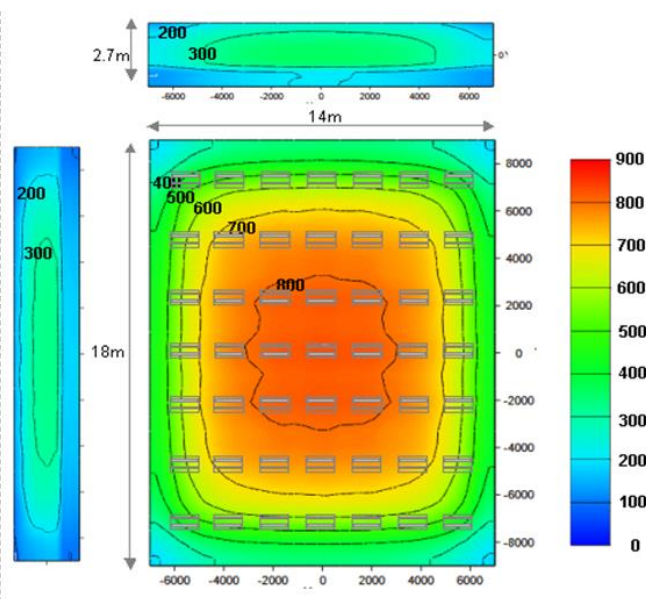
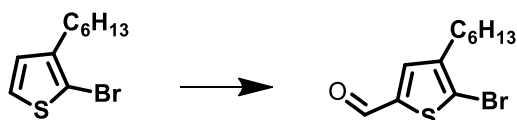


Figure 2-20. 執務室における照度シミュレーション結果
(参考文献 28 より転載)

2.2.8 章の温度特性について、OPV デバイスを小型環境試験機 (SH-242) 内に入れ、OPV デバイ스에照射される照度が 200 lx になるように外部から LED 光を入射させた。環境試験機の温度を各温度に設定し、設定温度に到達してから 30 分後に $J-V$ 特性を評価することで、各温度における光電変換特性を評価した。LED 10 klx 耐久性に関しては、常温常湿環境において、OPV デバイ스에照射される照度が 10 klx になるよう、LED 光源との距離を調節し、常温常湿下で整地し、各時間で $J-V$ 特性を評価し、継時変化を測定した。その際、OPV デバイスは開放状態で整地した。評価は LED 200 lx で行った。70°C 試験に関しては、前記小型環境試験機を用いて試験機内を 70°C に設定し、OPV デバイスを整地し、 $J-V$ 特性評価の際は試験機から取り出し、OPV デバイスの温度を常温に戻し、LED 200 lx で評価した。

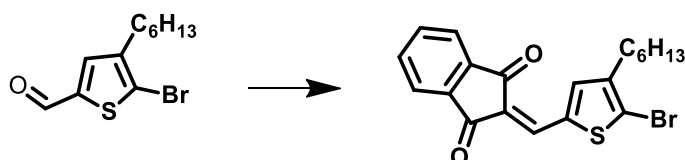
2.4.4 合成項

5-bromo-4-hexylthiophene-2-carbaldehyde



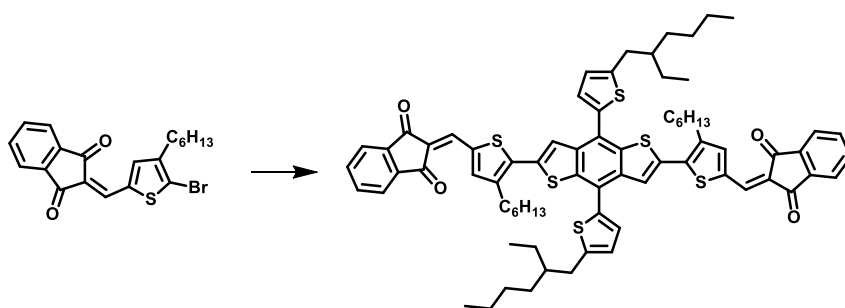
窒素雰囲気下、2-bromo-3-hexylthiophene(7.42g, 30 mmol) を dry THF (100mL) に加え、-78°C で lithium diisopropylamide (LDA, 2.0 M in hexane, 15 mL, 30 mmol) を徐々に滴下した。混合物をその温度で 1 時間攪拌した。次いで、dry DMF (2.20 g, 30 mmol) をゆっくり加えた。混合物をさらに終夜、室温で攪拌した。反応溶液に希塩酸を注ぎクロロホルムで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, クロロホルム : ヘキサン = 1 : 1) で分離し、オレンジ色のオイル (8.01 g, 収率 97%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.76 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 2.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.61-1.57 (m, 2H), 1.27-1.32 (m, 6H), 0.85 (m, 3H).

2-[(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)methylene]-1H-indene-1,3(2H)-dione

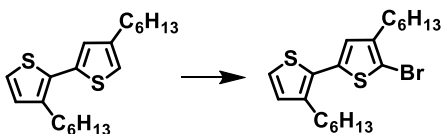


5-bromo-4-hexylthiophene-2-carbaldehyde (1.5 g, 5.0 mmol) 及び 1,3-Indandione (1.1 g, 7.5 mmol)、無水酢酸 (10 mL) を窒素雰囲気下、120°C で 24 時間攪拌した。室温

に戻した後、反応溶液に水を注ぎクロロホルムで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。メタノールで再結晶させ、黄色粉末 (1.4 g, 収率 66%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=7.97-7.95 (m, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.79-7.77 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 2.61 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 1.65-1.59 (m, 2H), 1.34-1.30 (m, 6H), 0.90 (t, *J*=7 Hz, 3H). MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd 402.03 [*M*]⁺; found 401.89.

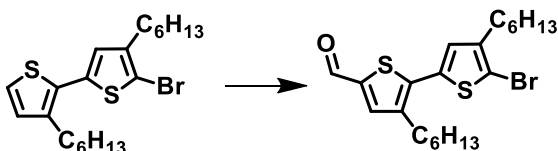
BDT-1T-ID

2-[(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)methylene]-1H-indene-1,3(2H)-dione (0.44 g, 1.05 mmol) 及びBDT (0.45 g, 0.5 mmol)、DMF (15 mL) を窒素雰囲気下で攪拌した。更にPd(PPh₃)₄ (24 mg, 0.02 mmol) を加え85°Cで24時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液に水を注ぎクロロホルムで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。析出した物質を酢酸エチルで洗浄し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) で分離し、メタノールで再結晶させ、暗赤粉末 (0.48 g, 収率 79%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.98-7.96 (m, 4H), 7.90 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.79-7.78 (m, 4H), 7.39 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 2.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 1.75-1.70 (m, 6H), 1.50-1.25 (m, 28H), 0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 0.92-0.88 (m, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 190.21, 189.61, 146.38, 145.03, 144.53, 142.43, 142.07, 140.53, 139.73, 137.33, 136.76, 136.32, 136.03, 135.53, 135.05, 134.83, 128.13, 125.71, 124.45, 124.16, 123.73, 123.02, 122.84, 41.45, 34.34, 32.58, 31.62, 30.24, 29.47, 29.25, 28.96, 25.71, 23.06, 22.64, 14.19, 14.11, 10.90. MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd 1222.42 [*M*]⁺; found 1222.22. Anal. Calcd (%) for C₇₄H₇₈O₄S₆: C 72.63, H 6.42; found: C 72.52, H 6.47.

5'-bromo-3,4'-dihexyl-2,2'-bithiophene

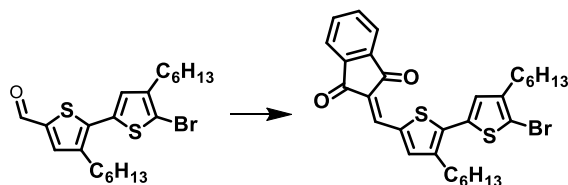
3,4'-dihexyl-2,2'-bithiophene (5.0 g, 15 mmol) 及び脱水 DMF (50 mL) を-5 °Cの窒素雰囲気下で攪拌した。NBS (2.7 g, 15 mmol) をゆっくりと加えた後、2 時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎヘキサンで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン) で分離し、黄色のオイル (5.9 g, 収率 95%) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.16 (d, $J = 5.2\text{Hz}$, 1H), 6.91 (d, $J = 5.2\text{Hz}$, 1H), 6.78 (s, 1H), 2.70 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 2.55 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 1.67-1.55 (m, 4H), 1.39-1.25 (m, 12H), 0.94-0.83 (m, 6H).

5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde

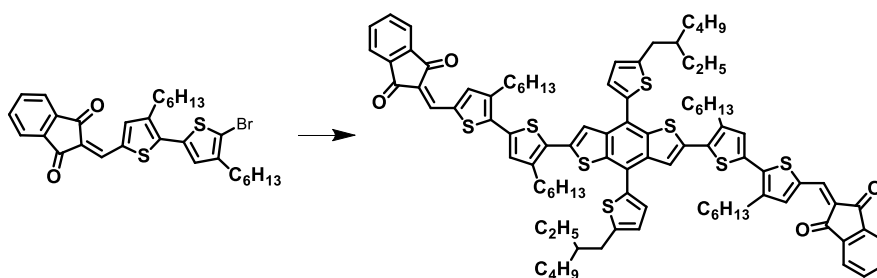
5'-bromo-3,4'-dihexyl-2,2'-bithiophene (3.3 g, 8.0 mmol) 及び脱水 DMF (25 mL) を 0 °Cの窒素雰囲気下で攪拌した。 POCl_3 (1.8 g, 12 mmol)を加えた後、80 °Cで 24 時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎクロロホルムで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム : ヘキサン = 1 : 1)で分離し、暗黄色のオイル (2.0 g, 収率 57%) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.82 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 2.74 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 2.57 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 1.70-1.57 (m, 4H), 1.42-1.24 (m, 12H), 0.91-0.83 (m, 6H).

2-((5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione



5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (1.6 g, 3.6 mmol) 及び 1H-indene-1,3 (2H)-dione (0.82g, 5.4 mmol)、無水酢酸 (10 mL) を窒素雰囲気下、120 °Cで12時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎクロロホルムで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム : ヘキサン = 2 : 1)で分離し、橙色の固体 (1.3 g、収率 61%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.99-7.94 (m, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 2.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.58 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.70-1.59 (m, 4H), 1.46-1.25 (m, 12H), 0.95-0.86 (m, 6H). MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd 568.11 [*M*]⁺; found 568.09.

BDT-2T-ID



2-((5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (0.60 g, 1.1 mmol) 及び(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (0.45 g, 0.5 mmol)、脱水DMF (20 mL)、Pd(PPh₃)₄ (0.046 g, 0.04 mmol) を窒素雰囲気下、85 °Cで24時間攪拌した。反応溶液にメタノールを注ぎ析出した固体を濾過し、酢酸エチル及びアセトンで洗浄した。カラム

クロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) で分離し、暗紫色の固体 (0.63 g, 収率 80%) を得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.97-7.91 (m, 4H), 7.85 (s, 2H), 7.77-7.74 (m, 6H), 7.71 (s, 2H), 7.38 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.30 (s, 2H), 6.95 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 2.90-2.82 (m, 12H), 1.76-1.68 (m, 10H), 1.47-1.30 (m, 40H), 0.98-0.88 (m, 24H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 190.30, 189.69, 146.06, 145.31, 144.80, 142.07, 141.90, 140.95, 140.55, 139.17, 137.02, 136.80, 136.59, 135.65, 134.92, 134.68, 134.34, 133.65, 130.97, 127.91, 125.53, 123.89, 123.54, 122.93, 122.76, 122.02, 41.53, 34.37, 32.62, 31.66, 31.65, 30.58, 30.03, 29.68, 29.35, 29.18, 28.98, 25.79, 23.06, 22.66, 22.62, 14.17, 14.12, 14.09, 10.93. MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd 1554.59 [M]⁺; found 1555.05. Anal. calcd (%) for C₉₄H₁₀₆O₄S₈: C 72.54, H 6.87; found: C 72.47, H 6.82.

2.5 参考文献

- (1) Steim, R.; Ameri, T.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Dennler, G.; Scharber, M.; Brabec, C. J. Organic Photovoltaics for Low Light Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 3256-3261.
 - (2) Cutting, C. L.; Bag, M.; Venkataraman, D. Indoor Light Recycling: A New Home for Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 10367-10370.
 - (3) Lee, H. K. H.; Li, Z.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C. Is Organic Photovoltaics Promising for Indoor Applications? *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108, 253301.
 - (4) Aoki, Y. Photovoltaic Performance of Organic Photovoltaics for Indoor Energy Harvester. *Org. Electron.* **2017**, 48, 194-197.
 - (5) SooGoo, J.; Shin, S-C.; You, Y-J.; Shim, J. W. Polymer surface modification to optimize inverted organic photovoltaic devices under indoor light conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, 184, 31-37.
 - (6) Singh, R.; Shin, S-C.; Lee, H.; Kim, M.; Shim, J. W.; Cho, K.; Lee, J-J. Ternary Blend Strategy for Achieving High-Efficiency Organic Photovoltaic Devices for Indoor Applications. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6154-6161.
 - (7) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. Recombination in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, 82, 245207.
 - (8) Kyaw, A.; Ko K.; Wang, D. H.; Luo, C.; Cao, Y.; Nguyen, T-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A.J. Effects of Solvent Additives on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination in Solution- Processed Small-Molecule Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301469.
 - (9) Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. N. Light Intensity Dependence of Open-Circuit Voltage of Polymer:Fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 123509.
 - (10) Hu, H.; Jiang, K.; Chow, P. C. Y.; Ye, L.; Zhang, G.; Li, Z.; Carpenter, J. H.; Ade, H.; Yan, H. Influence of Donor Polymer on the Molecular Ordering of Small Molecular Acceptors in Nonfullerene Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 170167.
 - (11) Ni, W.; Wan, X.; Li, M.; Wang, Y.; Chen, Y. A-D-A small molecules for solution-processed organic photovoltaic cells. *Chem. Comm.* **2015**, 51, 4936-4950.
 - (12) Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; Chen, Y.; High-Performance Solar Cells Using a Solution-Processed Small Molecule Containing Benzodithiophene Unit. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5387-5391.
 - (13) Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X.; Chen, Y. Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16345-16351.
-

-
- (14) Komiyama, H.; To, T.; Furukawa, S.; Hidaka, Y.; Shin, W.; Ichikawa, T.; Arai, R.; Yasuda, T. Oligothiophene-Indandione-Linked Narrow-Band Gap Molecules: Impact of π -Conjugated Chain Length on Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11083-11093.
- (15) Karakawa, M.; Nagai, T.; Adachi, K.; Ie, Y.; Aso, Y. N-Phenyl [60] fulleropyrrolidines: Alternative Acceptor Materials to PC61BM for High Performance Organic Photovoltaic Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20889-20895.
- (16) Karakawa, M.; Nagai, T.; Adachi, K.; Ie, Y.; Aso, Y. Precise Control over Reduction Potential of Fulleropyrrolidines for Organic Photovoltaic Materials. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 7122-7129.
- (17) You, Y.-J.; Song, C. E.; Hoang, Q. V.; Kang, Y.; Goo, J. S.; Ko, D.-H.; Lee, J.-J.; Shin, W. S.; Shim, J. W. Highly Efficient Indoor Organic Photovoltaics with Spectrally Matched Fluorinated Phenylene-Alkoxy benzothiadiazole-Based Wide Bandgap Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 1901171.
- (18) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497-500.
- (19) Kim, M.-S.; Kim, B.-G.; Kim, J. Effective Variables To Control the Fill Factor of Organic Photovoltaic Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1264-1269.
- (20) Guo, X.; Zhou, N.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L.; Li, S.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 825-833.
- (21) Yin, H.; Ho, J. K. W.; Cheung, S. H.; Yan, R. J.; Chiu, K. L.; Hao, X.; So, S. K. Designing a Ternary Photovoltaic Cell for Indoor Light Harvesting with a Power Conversion Efficiency Exceeding 20%. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8579-8585.
- (22) Proctor, C. M.; Nguyen, T.-Q. Effect of Leakage Current and Shunt Resistance on the Light Intensity Dependence of Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 083301.
- (23) Shi, Z.; Liu, H.; Li, J.; Wang, F.; Bai, Y.; Bian, X.; Zhang, B.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Tan, Z. Engineering the interconnecting layer for efficient inverted tandem polymer solar cells with absorption complementary fullerene and nonfullerene acceptors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2018**, *180*, 1-9.
- (24) Liang, Z.; Zhang, Q.; Jiang, L.; Cao, G. ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 3442-3476.
- (25) Vilkmann, M.; Vaisanen, K.-L.; Apilo, P.; Po, R.; Valimäki, M.; Yli-Märi, A.; Bernardi, A.; Pernu, T.; Corso, G.; Seitsonen, J.; Heinilä, S.; Ruokolainen, J.; Hast, J. Effect of the Electron Transport Layer on the Interfacial Energy Barriers and Lifetime of R2R Printed Organic Solar Cell Modules. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 5977-5985.
-

- (26) Riedel, I.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Hummelen, J. C. Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 38-44.
- (27) Ebenhoch, B.; Thomson, S. A. J.; Genevicius, K.; Juska, G.; Samuel, I. D. W. Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance. *Org. Electron.* **2015**, 22, 62-68.
- (28) 木野徳重、堀内保、田中裕二、兼為直道、霜村浩義 IoT デバイス向け色素増感太陽電池の開発 日本化学会第99 春季年会

第3章:ジチエノラクタムコアを有する

低分子 P 型材料を用いた OPV の低照度光電変換特性

3.1 緒言

第2章においては、光エネルギーハーベスティングデバイスに最適な材料物性値およびデバイス設計の指針を得る位置付けで、低分子 P 型材料を用いた OPV が低照度環境下におけるエネルギーハーベスティングデバイスとして有用かどうかを検証した。その結果、低照度領域で高い変換効率を得るためには、 V_{oc} が高いこと、リーク電流を抑えることが非常に重要であり、 V_{oc} が低くなりやすい共役高分子 P 型材料よりも、 V_{oc} が高くなりやすい低分子 P 型材料の方が、有用性が高いことを実証した。また、リーク電流を抑えるために適切な厚膜化も重要であることを示した。加えて、AM1.5 に代表される高照度環境下の変換効率が高い P 型材料と LED 光源に代表される低照度環境下における変換効率が高い P 型材料は必ずしも一致しないことも併せて実証した。

しかしながら、低照度環境下で最も高い変換効率を示した BDT-2T-ID を用いた OPV の変換効率は最高でも 16% であり、光源の違いもあるが、近年報告されている OPV デバイスと比較して劣っているものであった。そこで第3章においては、低照度環境下における光電変換効率の更なる向上を目指し、新規低分子 P 型材料の設計/開発を行なった。

第2章で用いた低分子 P 型材料は A-D-A のコアとなるドナー部位に強ドナー性であるベンゾジチオフェン (BDT) を用いたものであった。低照度環境下で更なる高効率化を達成するためには、 J_{sc} と V_{oc} の向上が必須であると考えられる。 J_{sc} を向上させるためには、吸光係数の増大および LED 光源との適合性をより高めることが求められる。また V_{oc} を向上させるためには、更なる P 型材料の深 HOMO 化が求められる。

そこで、本章においては、まず、より HOMO を深くし、 V_{oc} を高めるための分子設計指針として、ドナー部位を強ドナー性の BDT 骨格から、よりマイルドなドナー性を有するジチエノラクタム (DTL) を導入した A-D-A 系新規低分子 P 型材料を開発することとした。Figure 3-1 に示すように、ジチエノラクタム骨格は既に OPV のポリマー P 型材料として検討されている¹⁻⁴。その特性はマイルドなドナー性を反映して、材料物性値として HOMO が深く、AM1.5 環境下においても 1 V 程度と、ポリマー P 型材料としては非常に高い V_{oc} を示すことが分かっている。また、併せて共役長を拡張して吸収波長及び吸光係数を上げ、 J_{sc} を高めるために 1 分子内にジチエノラクタムコアを 2 つ連結したダイメリックな低分子 P 型材料も併せて設計した。

それらの低分子 P 型材料の物性値と低照度域における光電変換特性の相関を詳細に検討することで、本章の目的である低照度領域における変換効率向上に対して、分

子設計指針が適切であるかを検証した。

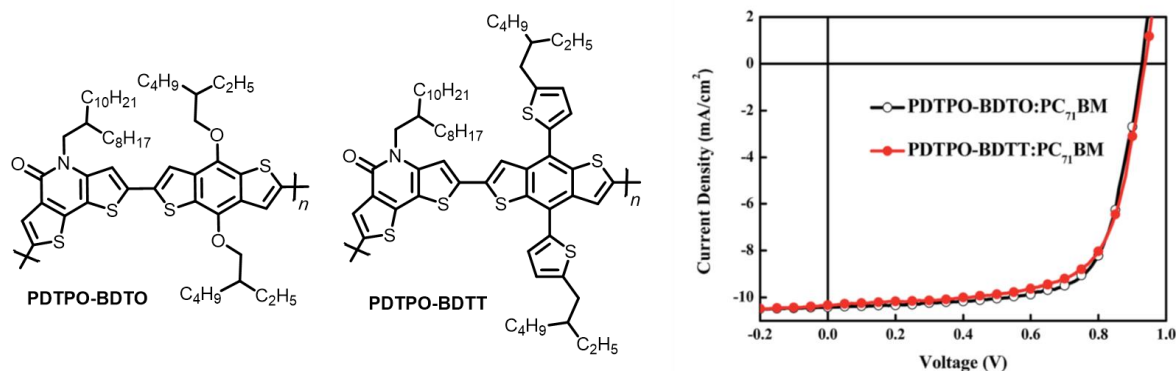


Figure 3-1. DTL 誘導体の過去の研究例 (参考文献 3 より転載)

3.2 結果と考察

3.2.1 分子設計

本章の主目的は、低照度領域における光電変換効率の向上に対し、設計した低分子 P 型材料の分子構造およびその物性値が適切であるかを系統的に検証することである。そのため、第 2 章における分子設計を踏襲し、A-D-A 系の低分子 P 型材料において、コアのドナー部位のみを変更することにより、目的の達成を試みた。本章におけるドナー部位として、ベンゾジチオフェンよりもよりマイルドなドナー性を有するジチエノラクタム (DTL) 骨格¹⁴をドナー部位として用い、HOMO 準位をより深くすることで、 V_{oc} の向上を試みるとともに、吸収特性を向上させる目的で DTL 骨格をダイメリックにすることで J_{sc} の向上を試み、それら低分子 P 型材料を用いた OPV デバイスの低照度特性について議論した。

Figure 3-2 に本章で開発した材料構造を示す。これらの DTL 骨格を有する低分子 P 型材料に関して、密度汎関数法 (DFT) を用いた計算によって、構造最適化および最高占有分子軌道 (HOMO)、最

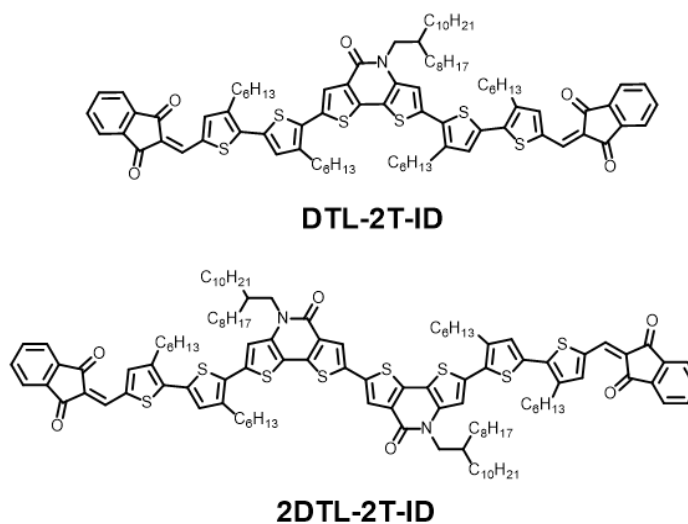


Figure 3-2. 本章で用いた DTL 系低分子 P 型材料の分子構造

低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位の見積もりを行なった。基底関数は B3LYP/6-31G (d)を用いた。その結果を Figure 3-3 に示す。

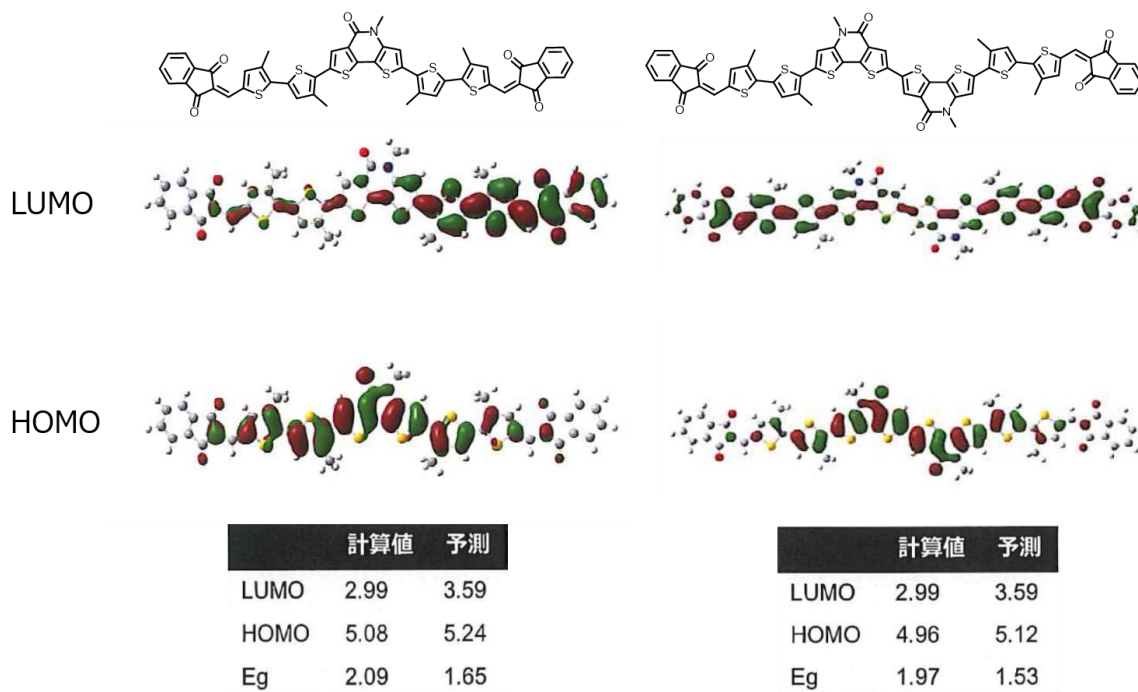


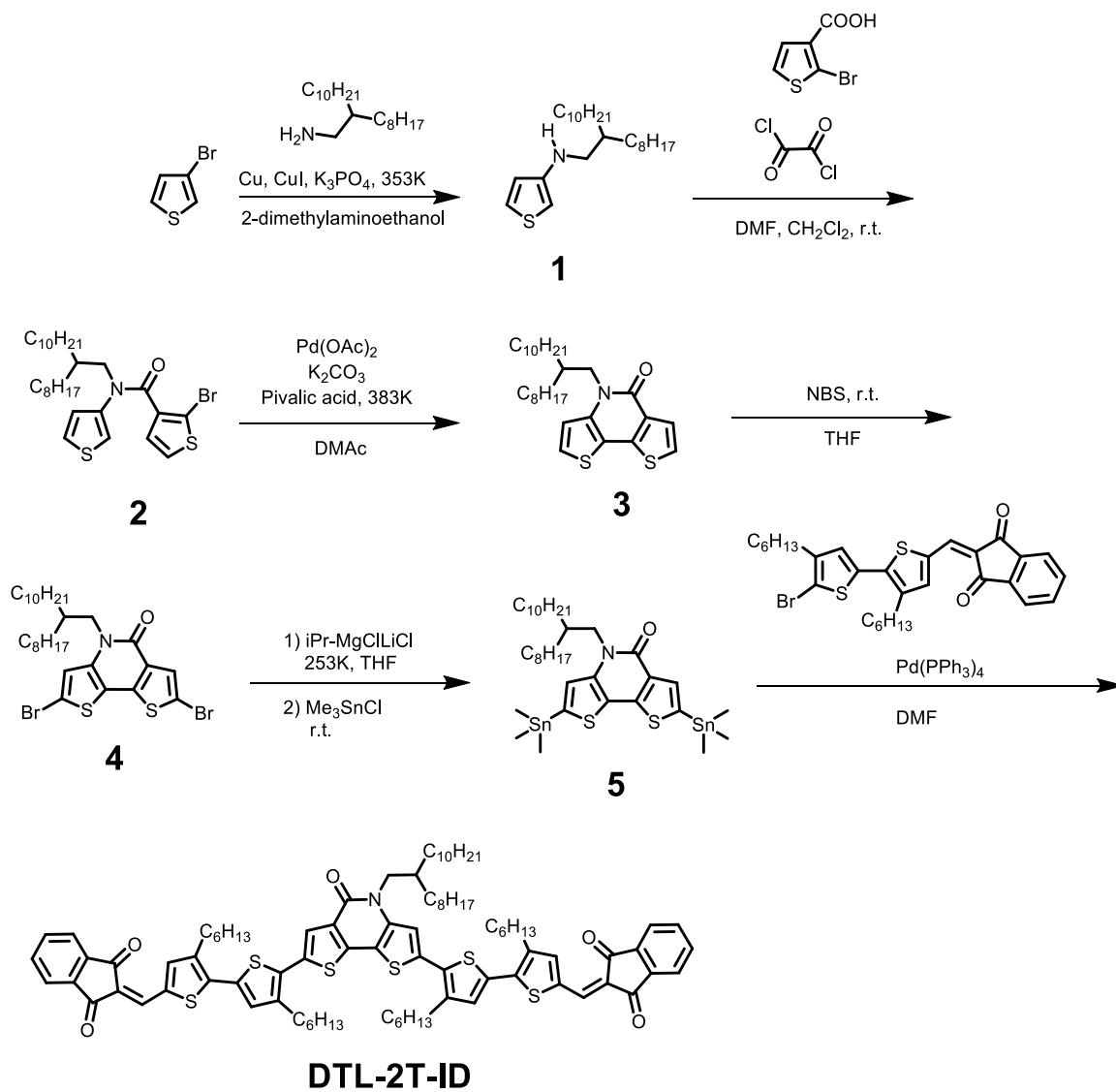
Figure 3-3. DFT 計算における構造最適化後の DTL 誘導体の の空間充填モデル図、および各物性値の計算値と予測値

上記計算結果から物性値を予測すると、DTL-2T-ID の HOMO は-5.24 eV、2DTL-2T-ID の HOMO は-5.12 eV であり、ジチエノラクタムコア由来の比較的深い HOMO 準位となっていることが予想された。

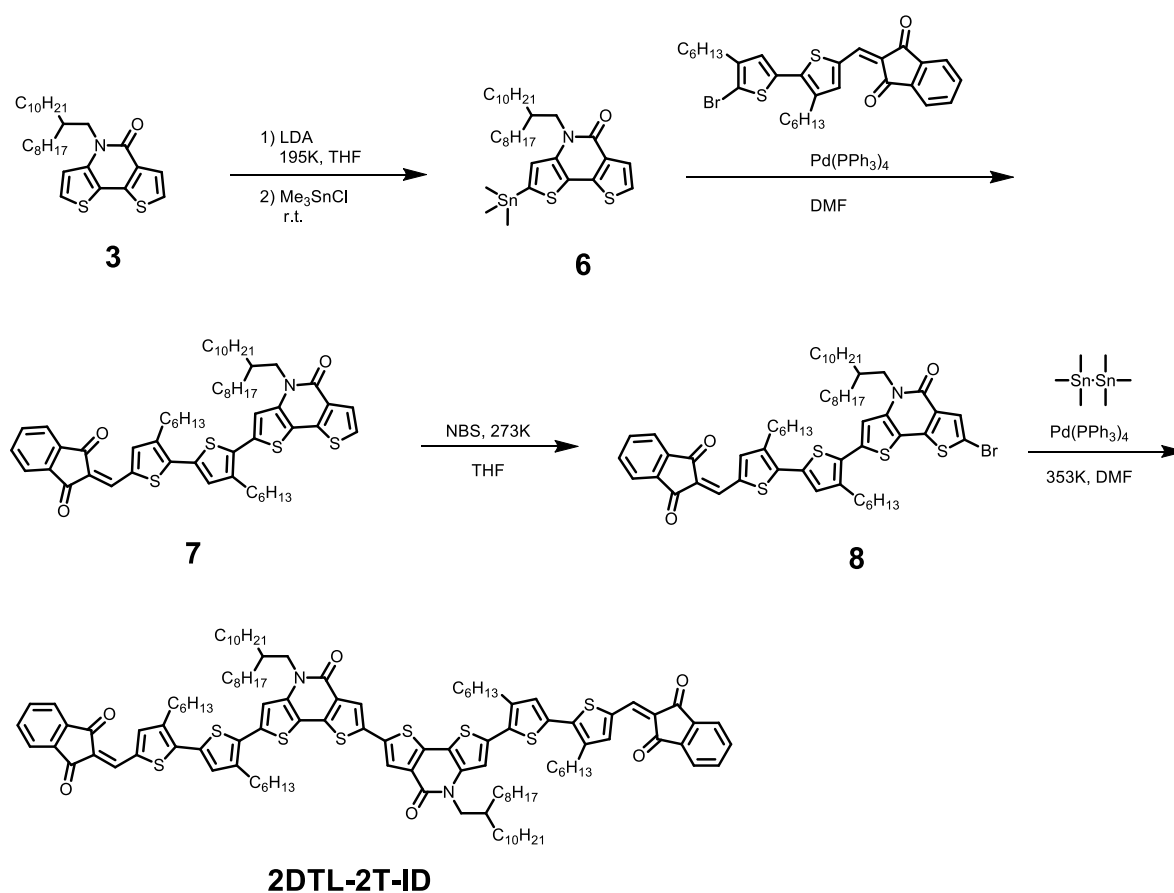
3.2.2 材料合成

本章で使用する DTL 誘導体の合成スキームを Scheme 3-1、Scheme 3-2 に示す。DTL2T-ID に関しては 6 ステップで、2DTL-2T-ID に関しては 7 ステップで合成した。DTL-2T-ID においては、まず、3-Bromothiophene を、銅触媒を用いた Goldberg アミノ化反応により化合物 **1** を得た。2-Bromo-3-thiophenecarboxylic acid を、オキサリルクロリドを用いて酸クロライド化させ、**1** と反応させることにより、アミド基により連結された **2** を得た。**2** を C-H activation カップリングにより、チオフェン環同士を分子内環化させ、**3** を得た。DTL-2T-ID に関しては、**3** を用いて、プロモ化に続くトリメチルスズ化を行ない、ピチオフェン-インダンジオン誘導体と Stille カップリングさせることにより得た。2DTL-2T-ID に関しては、**3** を片方のみトリ

メチルスズ化し、ビチオフェン-インダンジオン誘導体とカップリングさせた後、
ブロモ化に続くヘキサメチルジチンを用いたダイマー化反応により得た。



Scheme 3-1. DTL-2T-ID の合成スキーム



Scheme 3-2. 2DTL-2T-ID の合成スキーム

3.2.3 各材料の電子物性

Figure 3-4 に DLT 誘導体のクロロホルム溶液および薄膜における吸収スペクトル、光電子収量スペクトルを示した。また、Table 3-1 に DLT 誘導体の電子物性一覧を示した。光電子収量スペクトルから DTL-2T-ID および 2DTL-2T-ID の HOMO 準位はそれぞれ、 -5.27 eV、 -5.38 eV と測定された。コア部がダイマー化した 2DTL-2T-ID は DFT 計算においては、DTL-2T-ID よりも浅い HOMO レベルが予想されたが、実測では深い HOMO となっており、これらの値は BDT 系低分子 P 型材料と比較して深い HOMO 準位を持ち、これらの材料を用いて OPV を作製した際の V_{oc} は大きくなることが期待された。

吸収端および光電子収量分光スペクトルから DTL 誘導体のバンドギャップ (E_g) は約 1.6 - 1.7 eV と計算され、BDT 誘導体と比較して小さなバンドギャップであった。また薄膜の吸収スペクトルからおおよそ 800 nm まで吸収端があり、可視域全体を吸収可能であることが示唆され、白色 LED の発光スペクトルと非常に良い一致を示した。

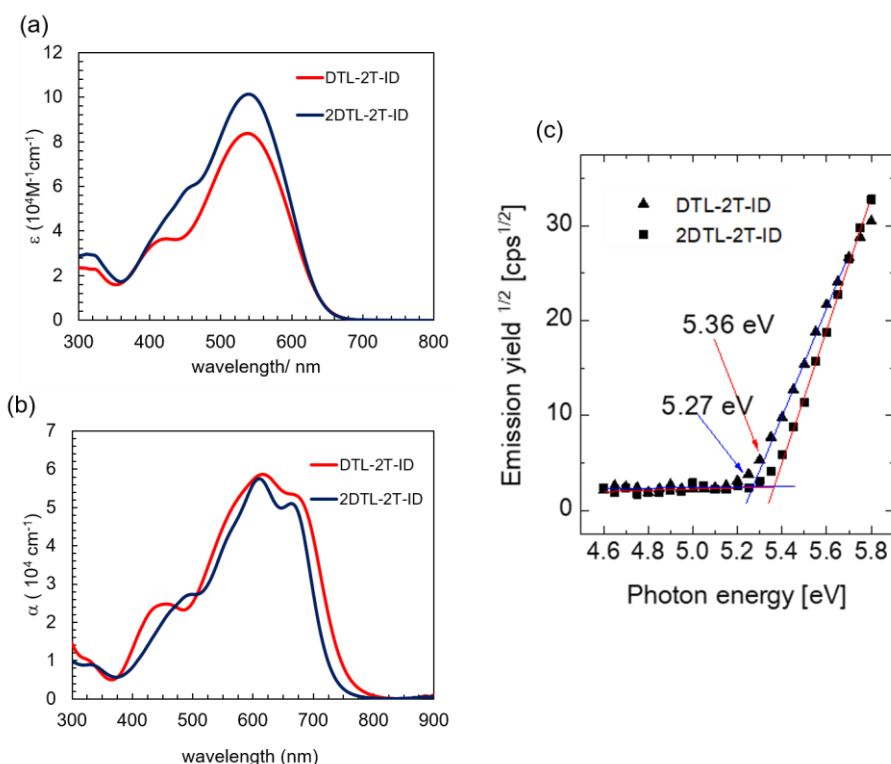


Figure 3-4. (a) DTL 誘導体のクロロホルム溶液の吸収スペクトル、
(b) 薄膜の吸収スペクトル、(c) 光電子収量スペクトル

Table 3-1. DTL 誘導体の光電子物性一覧

Compound	Solution		thin film		HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g [eV]
	λ_{max} [nm]	ϵ [$10^4 M^{-1} cm^{-1}$]	λ_{max} [nm]	α [$10^4 cm^{-1}$]			
DTL-2T-ID	538	8.37	617	5.86	-5.27	-3.64	1.63
2DTL-2T-ID	540	10.1	611	5.74	-5.38	-3.69	1.69

3.2.4 低照度環境下における光電変換特性の最適化

3.2.4.1 N 型材料および P/N 比率最適化

3.4.3.2 項に示すデバイス作製方法に従い、DTL-2T-ID を P 型材料として用い、N 型材料として PNP (P/N = 1.5/1) を用いた OPV の作製を行ない、LED 200 lx 環境下における $J-V$ 特性を評価した。その結果、非常に低い光電変換特性であることが分かった。そのため、光電変換特性の改善として、1-クロロナフタレン (1-CN) および 1,8-

diiodooctane (DIO) を添加剤として用い、評価を行なった。1-CN^{5,6} や DIO^{5,7,8} は光電変換層のモルフォロジーを調整する添加剤として、共役高分子 P 型材料を用いた OPV や低分子 P 型材料を用いた OPV で広く用いられている。その J - V カーブを Figure 3-5 に示し、その際の光電変換パラメーター一覧を Table 3-2 に示す。

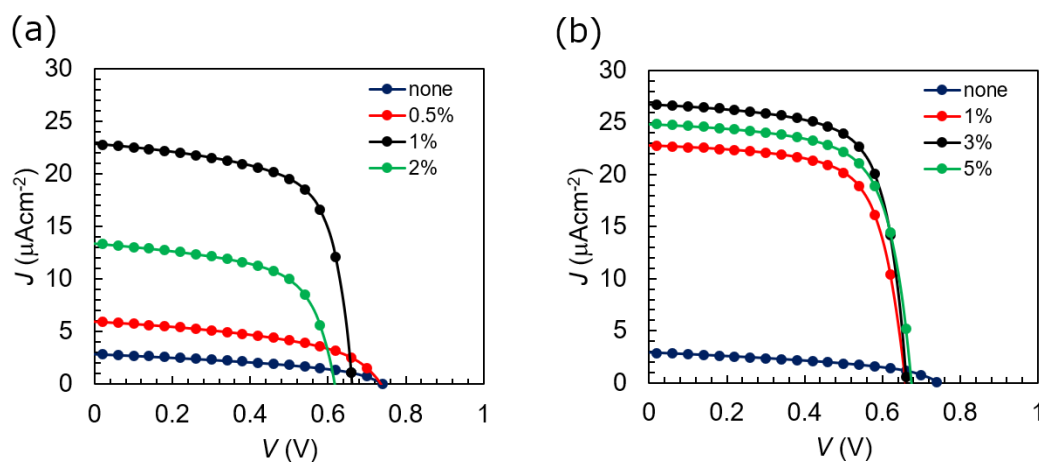


Figure 3-5. DTL-2T-ID:PNP を用いた OPV デバイスの J - V カーブ
 ((a) 添加剤: 1-CN、(b) 添加剤:DIO)

Table 3-2. 各添加剤を添加した DTL-2T-ID:PNP を用いた
 OPV デバイスの光電変換パラメーター一覧

additive	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
none	2.9	0.74	43	0.92	1.3
1-CN 0.5vol%	6.0	0.73	48	2.10	3.0
1 vol %	22.9	0.66	66	9.98	14.2
2 vol %	13.4	0.62	61	5.07	7.2
DIO 1 vol %	22.8	0.66	68	10.21	14.6
3 vol %	26.8	0.66	69	12.22	17.4
5 vol %	24.9	0.67	68	11.40	16.3

結果として、DTL-2T-ID:PNP の系においては、DIO を添加剤として、クロロホルムに対して 3 vol% 添加した OPV デバイスにおいて、最も高い変換効率を示した。

次に、2DTL-2T-ID:PNP (P/N = 1.5/1) の系において、LED 200 lx 環境下における J - V 特性を評価した。この系においても、非常に低い光電変換特性を示したため、

DTL-2T-ID:PNP の結果をベースに添加剤の最適化を行なった。その結果を Figure 3-6 および Table 3-3 に示すが、DTL-2T-ID:PNP の系と同様、クロロホルムに対し、DIO 3 vol% 添加した系で最も高い変換効率を示した。従って、以降の検討においては、DIO 3 vol%を標準のデバイス処方として用いた。

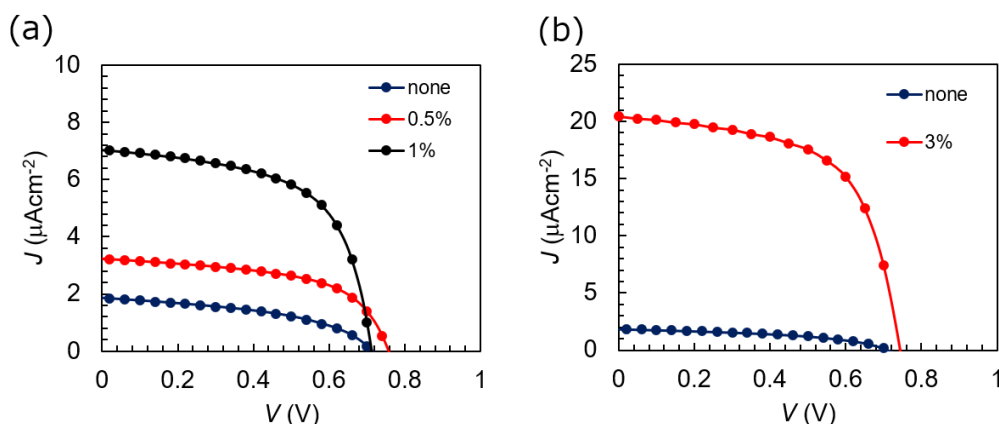


Figure 3-6. 2DTL-2T-ID:PNP を用いた OPV デバイスの J - V カーブ
 ((a) 添加剤: 1-CN、(b) 添加剤:DIO)

Table 3-3. 各添加剤を添加した 2DTL-2T-ID:PNP を用いた
 OPV デバイスの光電変換パラメーター一覧

additive		J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
none		1.8	0.69	46	0.57	0.8
1-CN	0.5%	3.2	0.74	56	1.33	1.9
	1%	7.0	0.69	60	2.90	4.1
DIO	3%	20.5	0.74	60	9.10	13.0

更に N 型材料の最適化を目的として、PC71BM を用いた OPV デバイスの作製を行ない、LED 200 lx 環境下における J - V 特性を評価した。その J - V カーブを Figure 3-7 に示し、その際の光電変換パラメーター一覧を Table 3-4 に示す。

J_{sc} においてはどちらの OPV においても比較的良好な値を示し、DTL-2T-ID:PC71BM の OPV においては、BDT-2T-ID を凌駕する値を示した。 V_{oc} に関しては、BDT-2T-ID と比較して低い値を示し、HOMO レベルから予想されたほど高い値は示さなかった。変換効率 PCE としては、DTL-2T-ID、2DTL-2T-ID でそれぞれ 14.6%、11.2% であった。結果として、どちらの DTL 誘導体においても、PNP を用いた OPV と比較して、主に V_{oc} の低さを反映し、低い光電変換効率となった。従って、DTL 系 P 型

材料においても、最適な N 型を PNP と考え、更なる光電変換効率の向上を検討した。

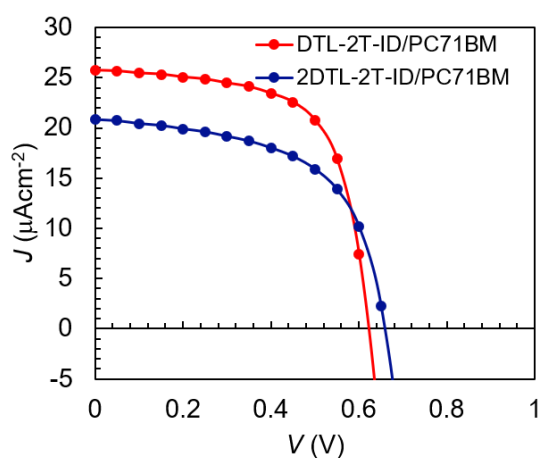


Figure 3-7. DTL 誘導体:PC71BM の OPV における J - V カーブ

Table 3-4. LED 200 lx における DTL 誘導体:PC71BM の光電変換パラメーター一覧

device	P/N ratio [w/w]	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
DTL-2T-ID :PC71BM	1.5/1	25.5	0.62	65	10.2	14.6
2DTL-2T-ID :PC71BM		20.5	0.66	58	7.9	11.2

次に、DTL 誘導体:PNP の系において、P/N 比の最適化を検討し、その結果を Figure 3-8 及び Table 3-5 に示した。P/N 比としては、DTL-2T-ID:PNP の系においては、P/N = 1.5/1 が最も高い光電変換効率を示し、2DTL-2T-ID:PNP の系においては、P/N = 1/1 が最も高い光電変換効率を示した。従って、以降の検討においては、添加剤として DIO 3 vol%、P/N 比として、DTL-2T-ID は P/N = 1.5/1、2DTL-2T-ID は P/N = 1/1 を標準処方として検討を行った。

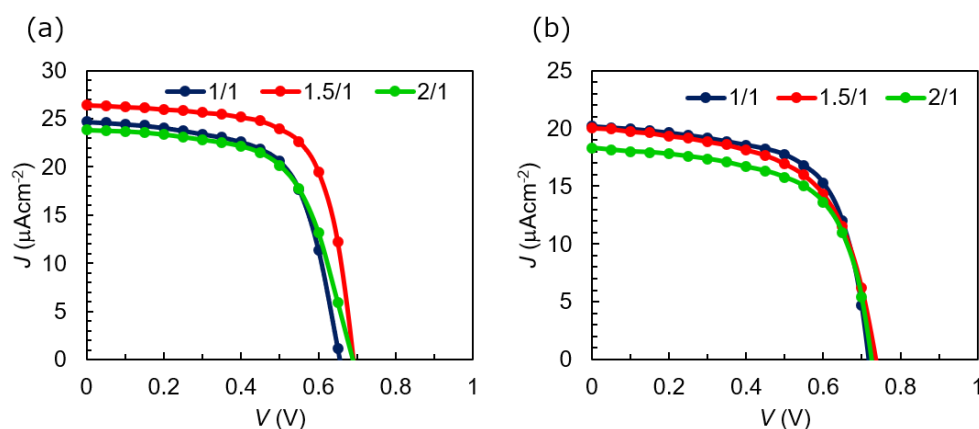


Figure 3-8. (a) DTL-2T-ID:PNP と (b) 2DTL-1T-ID:PNP における P/N 比を振った際の LED 200 lx での J - V カーブ

Table 3-5. LED 200 lx における P/N 比を振った際の DTL 誘導体:PNP の光電変換パラメーター一覧

Active layer	P/N ratio [w/w]	Thickness [nm]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
DTL-2T-ID:PNP	1/1	183	24.65	0.65	0.63	10.1	14.4
	1.5/1	181	26.42	0.69	0.68	12.4	17.7
	2/1	185	23.78	0.69	0.61	9.9	14.2
2DTL-2T-ID:PNP	1/1	148	19.96	0.72	0.65	9.3	13.3
	1.5/1	145	20.27	0.74	0.59	8.8	12.6
	2/1	159	18.31	0.73	0.63	8.3	11.9

3.2.4.2 膜厚最適化

各 P 型材料において、N 型材料および P:N 比を最適化した処方を用いて、膜厚の最適化を LED 200 lx 環境下において行なった。

その結果を Figure 3-9 および Table 3-6 に示した。LED 200 lx のような低照度環境下における最適膜厚はおおよそ 180 nm であることが明らかとなった。これらの値は第 2 章において検討した BDT 系低分子 P 型材料からなる OPV と同等の値であった。

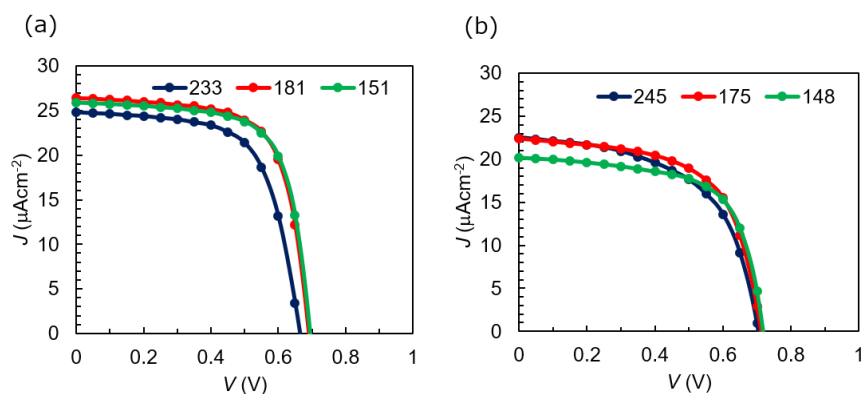


Figure 3-9. LED 200 lx における(a) DTL-2T-ID:PNP と (b) 2DTL-2T-ID:PNP の各膜厚での J - V カーブ

Table 3-6. LED 200 lx における膜厚を振った際の DTL 誘導体:PNP の光電変換パラメータ一覧

Active layer	Thickness [nm]	P/N ratio [w/w]	J_{sc} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [$\mu\text{W cm}^{-2}$]	PCE [%]
DTL-2T-ID:PNP	233	1.5/1	24.7	0.66	64	10.5	15.0
	181	1.5/1	26.4	0.69	68	12.4	17.7
	151	1.5/1	25.7	0.69	69	12.3	17.6
2DTL-2T-ID:PNP	245	1/1	22.5	0.70	56	8.9	12.7
	175	1/1	22.4	0.71	61	9.7	13.9
	148	1/1	19.6	0.72	65	9.3	13.3

3.2.5 最適化デバイスの低照度環境および AM1.5 環境における光電変換特性

Figure 3-10 (a), (b) に各種 OPV の AM1.5 (100 mWcm^{-2}) における J - V カーブおよび LED 200 lx ($70.1 \mu\text{Wcm}^{-2}$) における J - V カーブを示した。また、各種光源における光電変換特性値を Table 3-7 に示した。DTL-2T-ID、2DTL-2T-ID を用いた OPV は AM1.5 において、それぞれ 2.5 %、2.9 % の変換効率を示した。一方で、LED 200 lx 下における変換効率は DTL-2T-ID で 17.7 %、2DTL-2T-ID で 13.9 % と AM1.5 下と比較して非常に高い変換効率を示した。特に DTL-2T-ID を用いた OPV は BDT-2T-ID が示した 16.2 % の変換効率を凌駕する値を示した。その要因として、 J_{sc} が非常に高いことが挙げられる。 J_{sc} が高い理由を検証するため、IPCE を測定し、BDT-2T-ID と比較し、Figure 3-10 (c) に示した。

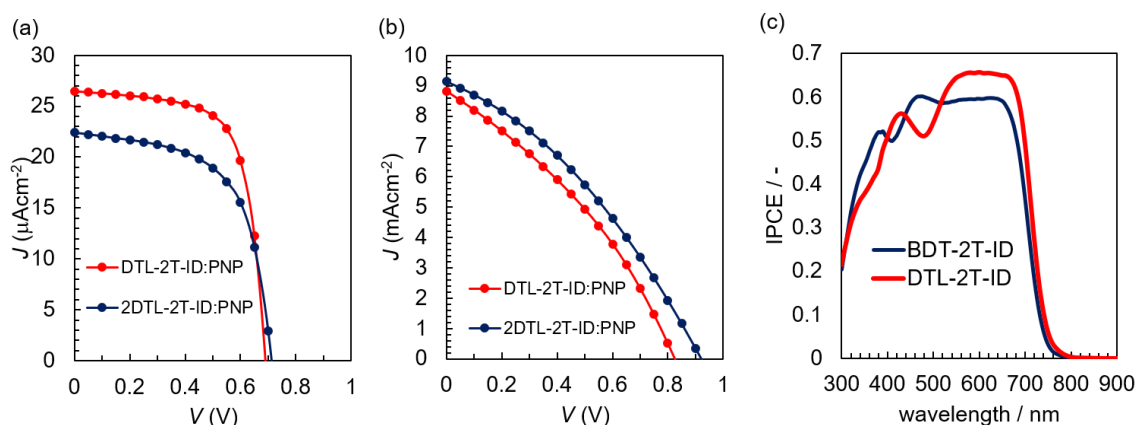


Figure 3-10. DTL 誘導体を用いた OPV の J - V カーブ (a) 200 lx、(b) AM1.5 (c) DTL 誘導体を用いた OPV と BDT-2T-ID を用いた OPV の IPCE スペクトル

Table 3-7. DTL 誘導体:PNP を用いた OPV の光電変換特性一覧

	compound	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
200 lx (7500 K)	DTL-2T-ID: PNP	26.42	0.69	68	12.4	17.7
	2DTL-2T-ID: PNP	22.40	0.71	61	9.7	13.9
AM1.5	DTL-2T-ID: PNP	8.8×10^3	0.83	34	2.5×10^3	2.5
	2DTL-2T-ID: PNP	9.1×10^3	0.92	34	2.9×10^3	2.9

その結果、DTL-2T-ID の方が若干長波長まで光電変換可能であること、および極大の IPCE 値が高いことが分かった。そのため DTL-2T-ID の方が電流値が高いと考えられる。

3.2.6 光電変換特性の色温度依存性および照度依存性

次に LED の色温度依存性について検討した。LED は使用環境によって、昼光色 (8500 K~6000 K)、昼白色 (6000 K~3000 K)、電球色 (3000 K 以下) の異なる色温度タイプが主に市販されている。昼光色は短波長発光が強く、主にオフィスで用いられる。昼白色は太陽光の色温度と近く、自然光を再現できる⁹⁾。また、電球色は長波長発光が強く、主に家庭で用いられる。光エネルギーハーベスティングデバイスは様々な環境で用いることが想定されるため、色温度依存性を把握することにより、最適な使用環境を特定することに繋がる。Figure 3-11 に各色温度における変換効率をプロットしたグラ

フと各色温度の発光スペクトル及び DTL 誘導体の IPCE スペクトルを示した。また、Table 3-8 に各色温度における光電変換パラメーターを示した。

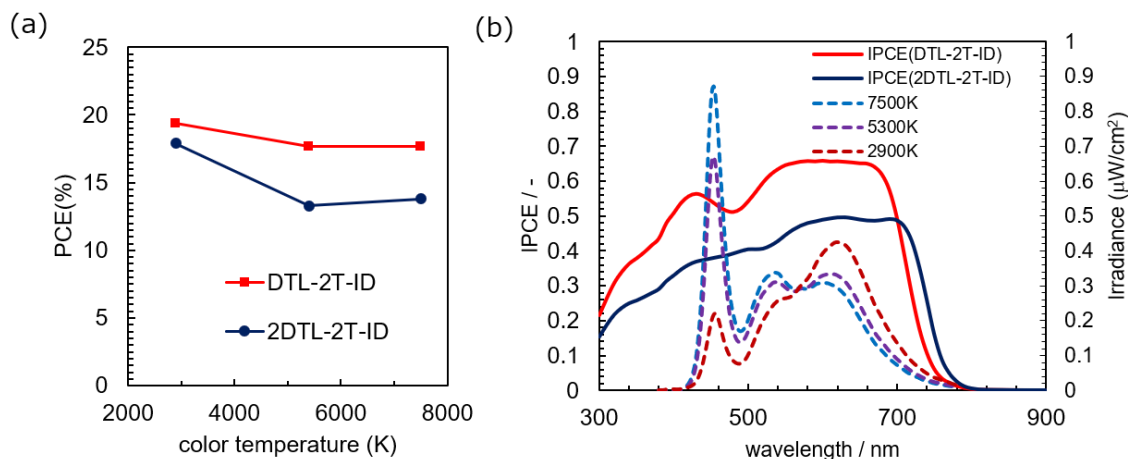


Figure 3-11. (a) DTL 誘導体を用いた OPV の PCE の色温度依存性、(b) DTL 誘導体を用いた OPV の IPCE スペクトルと各色温度における発光スペクトル

Table 3-8. DTL 誘導体を用いた OPV の各色温度における光電変換特性一覧

active layer	light source		J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
	Color temperature	P_{in} [μWcm^{-2}]					
DTL- 2T- ID:PNP	7500 K	70.1	26.4	0.69	68	12.4	17.7
	5300 K	66.1	25.6	0.67	67	11.7	17.7
	2900 K	57.9	24.6	0.67	68	11.2	19.4
2DTL- 2T- ID:PNP	7500 K	70.1	22.1	0.71	61	9.6	13.8
	5300 K	66.1	20.1	0.73	59	8.8	13.3
	2900 K	57.9	22.8	0.72	63	10.3	17.9

Figure 3-11 (a) に示すように、変換効率は色温度により異なり、最も変換効率の高い色温度は最も長波長発光である 2900 K であることが明らかとなった。これは DTL 誘導体の吸収波長が長波長の方が強いためであると考察できる。エネルギーハーベスティングデバイスの使用環境から考えると、DTL 誘導体はホテルやリビングなどの環境で使用するのに最適である。

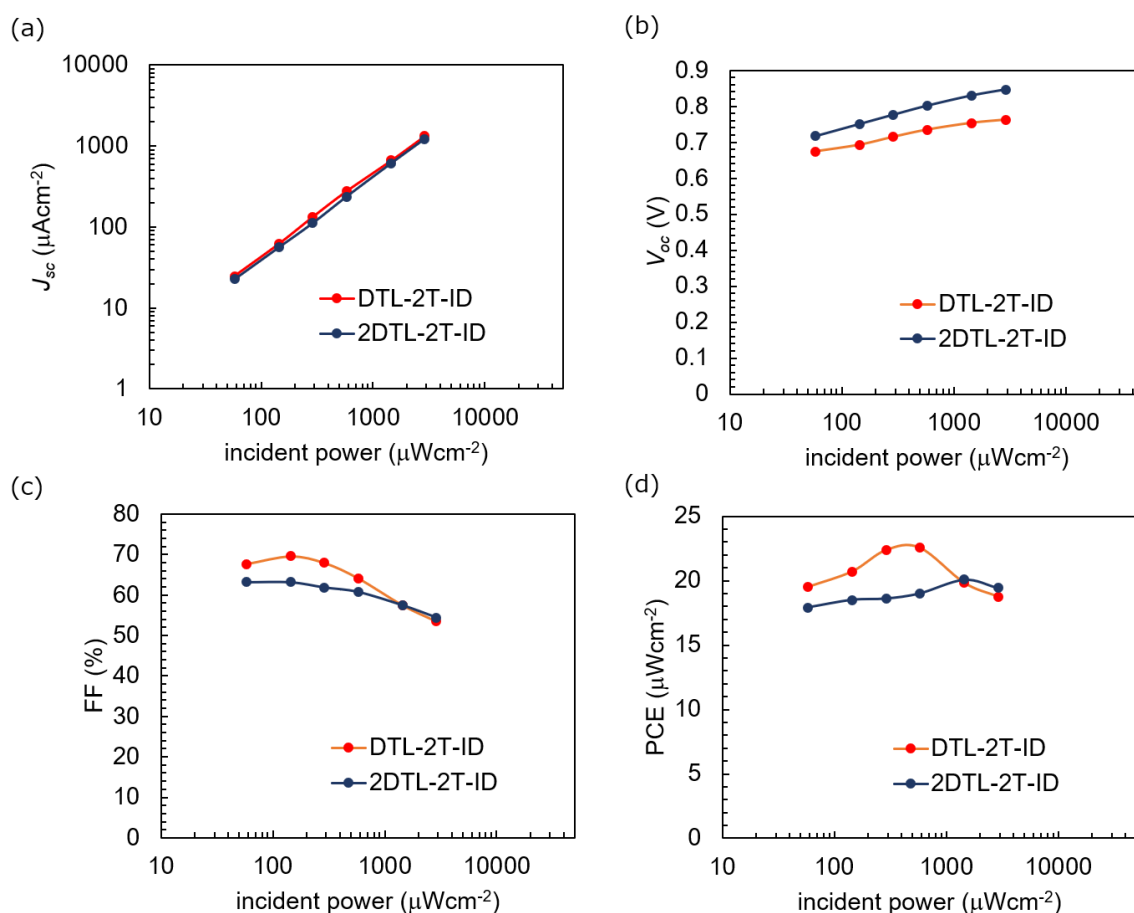


Figure 3-12. DTL 誘導体を用いた OPV の各特性値の照度依存性

次に Figure 3-12 に DTL 誘導体を用いた OPV の照度依存性を示す。第 2 章の議論と同様、Figure 3-12 (a) において、各デバイスにおける α を算出したところ、どちらの材料でもおよそ 1.0 であり、BDT 誘導体と同様に 1 に近かった。DTL 誘導体においても、LED 光下において 2 分子再結合が十分に抑制されていることを示唆している。

V_{oc} に関しても、第 2 章と同様の解析を行なった結果、DTL-2T-ID、2DTL-2T-ID のダイオード理想因子はそれぞれ $1.0kq/T$ と $1.3kq/T$ であった。ダイオード理想因子が kq/T に近ければ近いほど 2 分子再結合が支配的であり、 $2kq/T$ に近いほど電荷トラップによる 1 分子再結合が支配的であると知られている¹⁰⁻¹² が、1.0 と 1.3 という傾きは 1 に近いいため、2 分子再結合が支配的であることが示唆された。さらに Figure 3-12 (b) に示す V_{oc} 照度依存の傾きは OPV の種類に関係なく、ほぼ直線であり、 V_{oc} の入射光強度依存性の傾向は OPV に関わらず一定であるということが示唆された。

Figure 3-12 (c)、(d) には FF と PCE の入射光強度依存性を比較した。 V_{oc} の挙動とは対照的に、OPV の FF は入射光強度の減少に従い、増加する傾向が BDT 誘導体より

顕著に見られ、照度依存性において PCE の極大が見られた。PCE の極大値は 20 % を超えており、非常に高い PCE を示すことが明らかとなった。

第 2 章で述べたように、低照度領域では並列抵抗が高いほうが高い FF となることを示したが、DTL-2T-ID、2DTL-2T-ID を用いた OPV において、 $J-V$ カーブから並列抵抗の値はそれぞれ、580、385 $k\Omega\text{cm}^2$ と算出され、リーク電流を十分に抑制できるほど高い値¹³であることが分かった。

3.2.7 直列モジュールの作製および評価

BDT-2T-ID を用いた OPV と同様に実用化に向けて、DTL-2T-ID を用いた OPV の 6 直列モジュール(有効発電面積:約 9.6 cm^2 、1 セルの有効面積:約 1.6 cm^2)を作製した。基材としては、フレキシブルな PET 基板を用いた。それらの OPV モジュール写真と 200 lx における $I-V$ 特性を Figure 3-13 に示し、各光電変換パラメーターの一覧を Table 3-9 に示した。それらの OPV モジュールの V_{oc} は 4.0 V であり、平均の V_{oc} は 0.67 V と小セルの特性を反映した値を示した。これはモジュールにおいても低いリーク電流であることを示唆している。 J_{sc} に関しては、面積から計算すると、約 40 μA ほどが期待されたが、35.1 μA と低い値を示したが、基板の透過率、屈折率の差によるものと推察される。全体の出力としては、200 lx (2900 K) において 95 μW を示し、変換効率換算で約 17 % と小セルとほぼ同レベルの特性を示した。

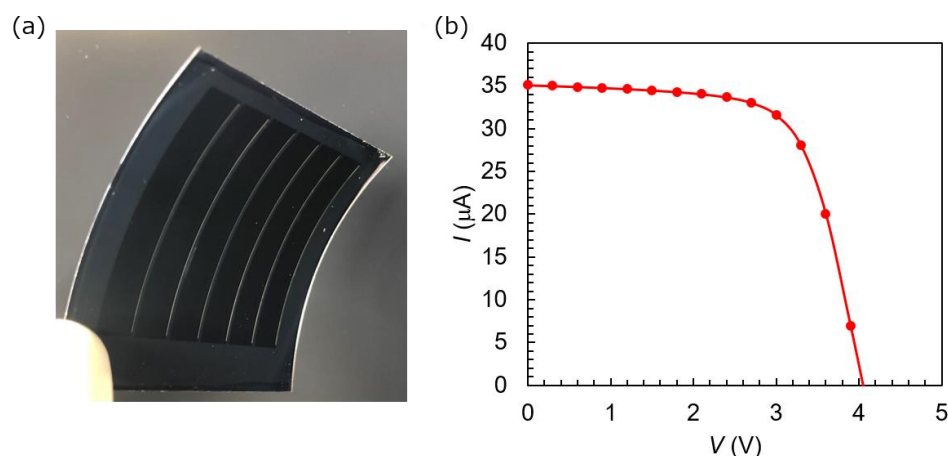


Figure 3-13. (a) DTL-2T-ID を用いた 6 直列 PET 基板モジュールの写真と (b) $I-V$ カーブ

Table 3-6. 作製したモジュールの光電変換パラメーター

I_{sc} [μ A)	V_{oc} [V)	FF [%)	P_{out} [μ W)	PCE [%)
35.1	4.05	67	95.4	17.2

3.3 結論

本章においては、深い HOMO レベルを持つ P 型材料の開発を目指し、マイルドなドナー性を有する DTL 骨格を導入した A-D-A 系低分子 P 型材料を開発し、それらの低照度領域における光電変換特性を検証した。

その結果、HOMO レベルから予想されたほどの高い V_{oc} を得ることはできなかったが、DTL-2T-ID を用いた OPV デバイスにおいて、第 2 章で検討した BDT-2T-ID を用いた OPV デバイスよりも高い電流値を示した。IPCE 測定の結果、BDT-2T-ID よりも 550 ~ 700 nm において約 1 割高い分光感度を示しており、その特性により、高い電流値が得られたものと結論付けた。

また、光電変換特性の色温度依存性に関して、DTL 誘導体は暖色系 LED の方が寒色系 LED よりも高い変換効率を示した。この結果に関しても IPCE 測定により、DTL 誘導体は 400 nm ~ 500 nm の短波長における分光感度よりも 600 nm ~ 700 nm の長波長における分光感度の方が有利であると示されたため、暖色系の LED 光下で高い光電変換効率を示し、特に DTL-2T-ID を用いた OPV においては、2900 K で 20% に迫る光電変換効率を示した。

光電変換特性の照度依存性において、DTL-2T-ID は 500 lx から 2000 lx の範囲で 20% を超える高い変換効率を示した。さらに PET 基板を用いた OPV モジュールも作製し、第 2 章と同様、小セルと同レベルの特性を示すことを実証した。

これらの結果から、本章において開発した DTL 誘導体は光電変換効率の面で BDT 誘導体よりも高いポテンシャルを有しており、光エネルギーハーベスティングデバイスを構成する材料として非常に有望であると考えられる。

3.4 実験項

本章で作製したデバイスの作製方法、合成した DTL-2T-ID および 2DTL-2T-ID の合成方法について記載する。

3.4.1 材料同定に用いた使用装置および測定方法

^1H -NMR 測定は Avance III 400 分光器 (Bruker 社製) を用いた。 ^1H のケミカルシフトはテトラメチルシラン ($\delta = 0.00$) を内部標準として決定した。MALDI-TOF-MS は Autoflex III 分光器 (Bruker Daltonics 社製) を用い、マトリックスとしてジスラノールを用いた。元素分析は MT-5 (Yanaco 社製) を用いて測定した。吸収スペクトルは V-660DS (日本分光社製) を用いて測定した。光電子収量分光は AC-2 (理研計器社製) を用いて測定した。膜厚は DEKTAK XT (Bruker 社製) を用いて測定した。DFT 計算は Gaussian 09 を用いて計算を行なった。基底関数は B3LYP 6-31G(d)を用いた。IPCE は分光計器製 SM-250 ハイパーモノライトシステムを用いて測定を行なった。

3.4.2 使用材料/部材

本章で使用した材料に関して各層ごとに分けて以下に記載した。層構成に関しては第2章と同様で、基材/TCO/ETL/AL/HTL/Ag である。

3.4.2.1 基材

本研究では、基材として一般的に用いられるガラスに加え、PET (poly ethylene terephthalate) のフレキシブル基材も併せて検討した。

3.4.2.2 透明電極 (TCO)

TCO としては、導電性、光透過性に優れた ITO (ジオマテック社製、Indium Tin Oxide, 膜厚:150nm, 抵抗:15 Ω/cm^2) を用いた。

3.4.2.3 電子輸送層 (ETL)

ETLとしては、AZOのナノ粒子分散液(Avantama社製、N-20X)を用いた。また、第2章と同様、4-(ジメチルアミノ)-安息香酸を ETL と光電変換層の間に挿入した。

3.4.2.4 光電変換層 (AL)

AL における P 型材料として、DTL-2T-ID、2DTL-2T-ID を用いた。光電変換層の N 型材料としては、第2章と同様、PC71BM (フロンティアカーボン社製)、PNP (ハーベス社製) を用いた。

3.4.2.5 ホール輸送層 (HTL) および対極

HTL に酸化モリブデン (MoO_3)、対極に銀 (Ag) を用いた。

3.4.3 デバイス構造と作製方法

本章で作製したデバイスの構造と作成方法を示す。

3.4.3.1 デバイス構造

デバイス構造に関しては、実用性を鑑み、順型構造と比較して、各種外部刺激に対して安定性の高い逆型構造を選択した。

3.4.3.2 デバイス作製方法

パターニング済みのガラス ITO 基板および PET (polyethylene terephthalate) ITO 基板を界面活性剤水溶液、イオン交換水、アセトン、IPA の順でそれぞれ 15 分間超音波洗浄を行い、UV オゾン処理を 30 分間行った。次いで、ZnO ナノ粒子分散液 (N-20X) を 3000 rpm でスピニングし、100 °C 10 分で乾燥させ、およそ 30 nm の電子輸送層を形成した。次に、4-ジメチルアミノ安息香酸エタノール溶液 (1mg/ml) を電子輸送層上に 3000 rpm でスピニングした。その上に 0.45 μm の PTFE メンブレンフィルターを通した DTL 誘導体と N 型材料からなる光電変換層溶液 (30 mg/ml, 溶媒: クロロホルム、P/N 比率: 3.2.4 章に記載の通り) をスピニングし、光電変換層を形成した。光電変換層溶液に関して、3.2.4 章で検討した添加剤の最適化に関しては、1-CN や DIO を種々の濃度でクロロホルムに添加し、光電変換層溶液を調整した。その後、ホール輸送層として MoO_3 (10 nm)、対向電極として Ag (100 nm) を真空蒸着により製膜し、OPV を作製した。小セルの発電面積は 6 mm^2 であり、6 直列モジュールにおける発電面積はおよそ 9.6 cm^2 (1 セル約 1.6 cm^2) である。

3.4.3.3 光電変換特性測定方法

本章においては、低照度環境下での光電変換特性を測定するため、光源としては、LED 光源を採用した

LED 光源は CDS-90 α (コスモテクノ社製) を用いた。200 lx から 10 klx までの照度依存性は光電変換素子と LED 光源との距離を変えることにより測定した。

照度はデジタル照度計 51012 (横河計測社製) を用いて各照度に合わせた。各照度における入射光エネルギーは分光色彩照度計 C-7000 (セコニック社製) を用いて、入射光スペクトルを測定し、それを波長で積分することにより得た。J-V 特性はソースメジャーユニット (ADC 社製 6241A) を用いて測定した。

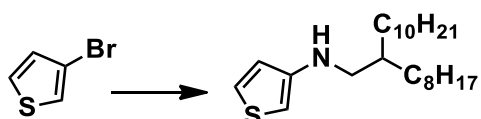
選択した 200 lx という照度に関しては、第 2 章と同様、200 lx の照度を標準の評価用

照度として選択した。

色温度依存性測定に関しては、CDS-90a の各モード (スタディモード:7500 K、読書モード:5300 K、リラックスモード:2900 K) を切り替えることにより設定した。

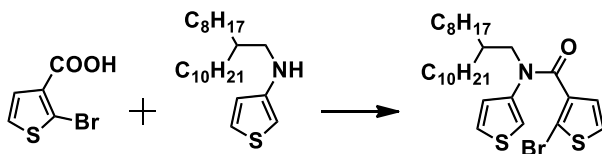
3.4.4 合成項

N-(2-octyldodecyl)thiophen-3-amine (1)



窒素雰囲気中で 3-bromothiophene (24.45 g, 150 mmol)、2-octyldecan-1-amine (53.56 g, 180 mmol)、銅粉末 (0.94 g, 15 mmol)、ヨウ化銅(I) (2.86 g, 15 mmol)、リン酸三カリウム (63.38 g, 300 mmol)、2-dimethylaminoethanol (150 mL)を遮光状態で 80°Cに加熱しながら 45 時間攪拌した。系を室温まで戻した後、過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相:ヘキサン)によって精製することで褐色オイル状の化合物 **1** (52.2 g, 収率 92%)を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 (dd, *J* = 5.2, 2.8 Hz, 1H), 6.61 (dd, *J* = 5.2, 1.6 Hz, 1H), 5.91 (dd, *J* = 2.8, 1.6 Hz, 1H), 3.57 (br, 1H), 2.96 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 1.62-1.55 (m, 1H), 1.35-1.20 (m, 32H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

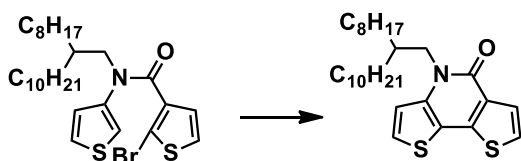
N-(2-octyldodecyl)-*N*-(thiophen-3-yl)thiophene-3-carboxamide (2)



窒素雰囲気中で 2-bromothiophene-3-carboxylic acid (20.71 g, 100 mmol)、脱水ジクロロメタン (150 mL)、ジメチルホルムアミド (few drops)に、oxalyl chloride (19.04 g, 150 mmol)をゆっくり滴下し、室温で 20 時間攪拌した。溶媒と過剰の oxalyl chloride を除去し、2-bromothiophene-3-carbonyl chloride を得た。得られた化合物は精製を行わずに次

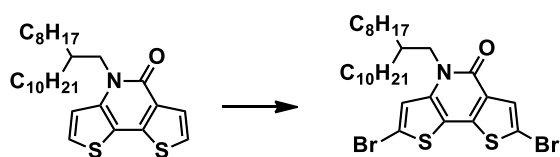
の反応に用いた。窒素雰囲気中で 2-bromothiophene-3-carbonyl chloride を脱水テトラヒドロフランに溶解させ、0°Cに冷却し、そこに **2** (41.7 g, 110 mmol)、トリエチルアミン (20 mL)、脱水テトラヒドロフラン (150 mL)の混合物をゆっくり加えた。混合物を室温で終夜攪拌した後、過剰の水を加えた。有機層をヘキサンによって抽出後、水で洗い、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相:ヘキサン/クロロホルム = 3:1, v/v)によって精製することで黄色オイル状の化合物 **2** (37.4 g, 収率 68%)を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.13 (s, 1H), 7.00 (dd, J = 3.2, 2.0 Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.57 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 3.80 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 1.62-1.55 (m, 1H), 1.35-1.20 (m, 32H), 0.90-0.85 (m, 6H). MS (MALDI-TOF) *m/z*: [M]⁺, 567.22; Found, 568.02.

4-(2-octyldodecyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-5(4H)-one (**3**)



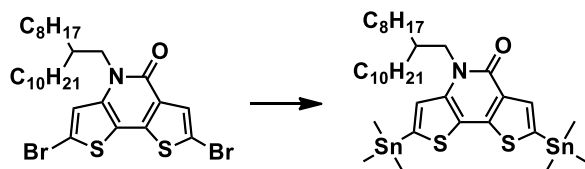
窒素雰囲気中で **2** (33.04 g, 60 mmol)、酢酸パラジウム(II) (1.35 g, 6 mmol)、K₂CO₃ (12.44 g, 90 mmol)、ピバル酸 (2.04 g, 20 mmol)、脱水ジメチルアセトアミド (300 mL)を 110°Cに加熱しながら 18 時間攪拌した。系を室温に戻した後、過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相:ヘキサン)によって精製することで褐色オイル状の化合物 **3** (22.04 g, 収率 75%)を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.23 (d, 5.2 Hz, 1H), 7.08 (d, 5.2 Hz, 1H), 4.21 (d, 6.0 Hz, 2H), 2.03-1.95 (m, 1H), 1.40-1.15 (m, 32H), 0.90-0.84 (m, 6H).

2,7-dibromo-4-(2-octyldodecyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-5(4H)-one (**4**)



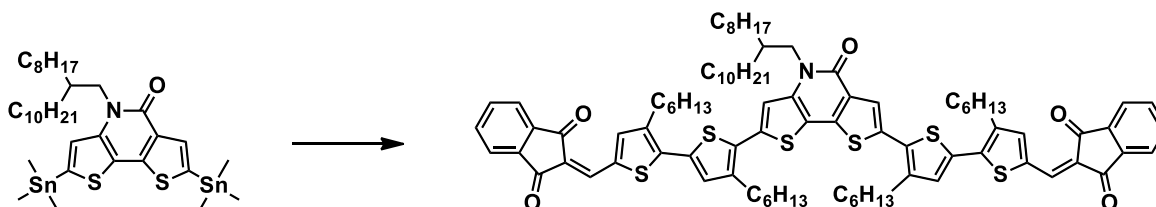
窒素雰囲気中で **3** (9.76 g, 20 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (100 mL) を 0°C に冷却し、そこへ *N*-ブロモスクシンイミド (7.12 g, 40 mmol) をゆっくり加えた後、遮光した状態で室温で 20 時間攪拌した。過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相: ヘキサン/クロロホルム = 1:1, v/v) によって精製することで黄色オイル状の化合物 **4** (5.16 g, 収率 40%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 4.20-4.10 (br, 2H), 1.96-1.91 (m, 1H), 1.54-1.28 (m, 36H), 0.90-0.86 (m, 6H).

4-(2-octyldodecyl)-2,7-bis(trimethylstannyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-5(4H)-one (**5**)



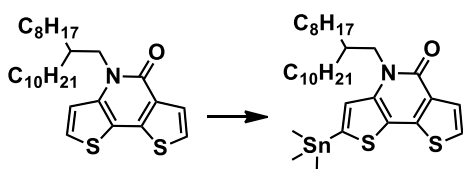
窒素雰囲気中で **4** (1.50 g, 2.32 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (30 mL) を -20°C に冷却し、そこへイソプロピルマグネシウムクロリド・塩化リチウム (1.3 M in THF, 3.92 mL, 5.10 mmol) をゆっくり滴下した後、そのままの温度で 1 時間攪拌した。その後トリメチルスズクロリド (1.39 g, 6.96 mmol) を加え、室温で終夜攪拌した。溶媒をエバポレーターによって除去した後、過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し黄褐色オイル状の化合物 **5** (1.75 g, 収率 93%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.76 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 4.27-4.20 (m, 2H), 2.02-1.94 (m, 1H), 1.65-1.51 (m, 4H), 1.40-1.20 (m, 32H), 0.89-0.86 (m, 6H), 0.45 (s, 9H), 0.42 (s, 9H).

2,2'-(((4-(2-octyldodecyl)-5-oxo-4,5-dihydrodithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridine-2,7-diyl)bis(3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophene]-5',5'-diyl))bis(methaneylylidene))bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) (DTL-2T-ID)



5 (0.488 g, 0.60 mmol)、2-((5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (0.684 g, 1.20 mmol)、Pd (PPh₃)₄ (0) (0.016 g, 0.014 mmol)、ジメチルホルムアミド (50 mL) の混合物溶液に窒素ガスを流し込み 5 分間のバブリングを行った。その後、窒素雰囲気下で溶液を 80°C で終夜攪拌した。系を室温に戻した後、過剰のメタノールを加えて黒色固体を析出させ、濾過によって黒色固体を回収した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相:ヘキサン/クロロホルム = 1 : 3, v/v) によって精製し、GPC によって更なる精製を行うことで濃紺色固体の化合物 6 (0.260 g, 収率 30%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01-7.93 (m, 4H), 7.90 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.82-7.74 (m, 7H), 7.35 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 4.31-4.18 (m, 2H), 2.92-2.83 (m, 8H), 2.10-1.99 (m, 1H), 1.81-1.70 (m, 8H), 1.51-1.17 (m, 56H), 0.96-0.89 (m, 12H), 0.85 (m, 6H). MS (MALDI-TOF) *m/z*: [M]⁺, 1463.66; Found, 1464.53. Anal. Calcd (%) for C₈₉H₁₀₉NO₅S₆: C 72.96, H 7.50, N 0.96; found: C 72.87, H 7.54, N 1.12.

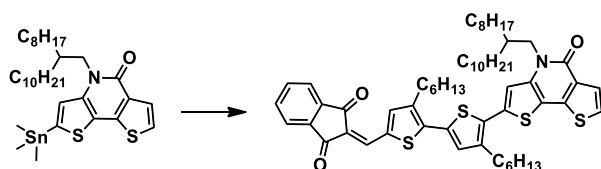
4-(2-octyldodecyl)-2-(trimethylstannyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-5(4H)-one (6)



窒素雰囲気下で 3 (976 mg, 2.00 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (10 mL) を入れ-78°C に冷却した。そこへリチウムジイソプロピルアミド (0.394 M in THF, 6.6 mL, 2.6 mmol) を

ゆっくり滴下し、溶液を -40°C で1時間攪拌した。その後トリメチルスズクロリド (797 mg, 4.00 mmol)を加え、室温で終夜攪拌した。溶媒をエバポレーターによって除去した後、過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し黄褐色オイル状の化合物 **7** (1.218 g, 収率 94%)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 4.28-4.17 (m, 2H), 2.04-1.95 (m, 1H), 1.60-1.13 (32H), 0.90-0.86 (m, 6H), 0.46 (s, 9H).

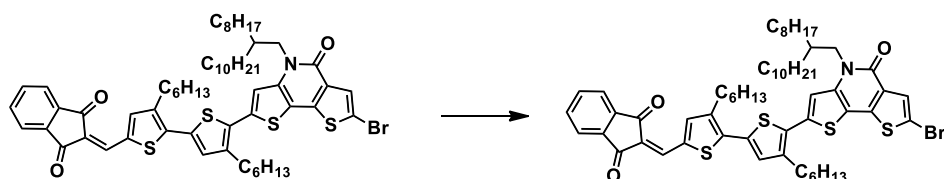
2-((3,4'-dihexyl-5'-(4-(2-octyldodecyl)-5-oxo-4,5-dihydrodithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (7)



窒素雰囲気中で **6** (1.041 g, 1.60 mmol)、2-((5'-bromo-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (0.911 g, 1.60 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0) (56 mg, 0.050 mmol)、ジメチルホルムアミド (10 mL)を加え、溶液に窒素ガスを流し込み5分間のバブリングを行った。その後、溶液を 70°C で終夜攪拌した。系を室温に戻した後、過剰のメタノールを加えて黒色固体を析出させ、濾過によって黒色固体を回収した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相:ヘキサン/クロロホルム = 3.5 : 6.5, v/v)によって精製し、メタノール/クロロホルムによって再沈殿を行うことで黒色固体の化合物 **6** (0.769 g, 収率 49%)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.00-7.94 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.82-7.77 (m, 3H), 7.72 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.29-4.19 (m, 2H), 2.91-2.84 (m, 4H), 2.09-1.99 (m, 1H), 1.79-1.70 (m, 4H), 1.49-1.18 (m, 44H), 0.94-0.82 (m, 12H).

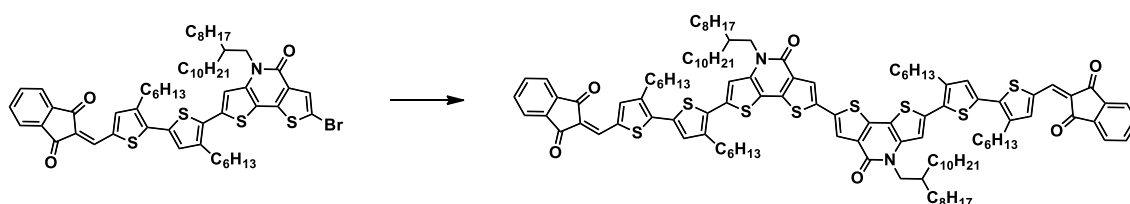
2-((5'-(7-bromo-4-(2-octyldodecyl)-5-oxo-4,5-dihydrodithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-

2-yl)-3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (8)



窒素雰囲気中で **7** (684 mg, 0.70 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (30 mL) を 0°C に冷却し、そこへ *N*-ブロモスクシンイミド (131 mg, 0.735 mmol) をゆっくり加えた後、遮光した状態で室温で 14 時間攪拌した。過剰の水を加え、ヘキサンで有機層を抽出した。有機層を水で洗った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過によって固形物を除いた後にエバポレーターによって溶媒を除去し、クロロホルム/メタノールによって再沈殿することで黒色固体の化合物 **9** (660 mg, 収率 89%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00-7.95 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.81-7.77 (m, 3H), 7.67 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 4.25-4.15 (m, 2H), 2.90-2.82 (m, 4H), 2.06-1.97 (m, 1H), 1.77-1.69 (m, 4H), 1.49-1.18 (m, 44H), 0.95-0.82 (m, 12H).

2,2'-(((4,4'-bis(2-octyldodecyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[7,7'-bidithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridine]-2,2'-diyl)bis(3,4'-dihexyl-[2,2'-bithiophene]-5',5'-diyl))bis(methaneylylidene))bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) (2DTL-2T-ID)



8 (632 mg, 0.60 mmol)、ヘキサメチルジチン (99 mg, 0.30 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0) (0.020 g, 0.017 mmol)、ジメチルホルムアミド (20 mL) の混合物溶液に窒素ガスを流し込み 5 分間のバブリングを行った。その後、窒素雰囲気下で溶液を 80°C で終夜攪拌した。系を室温に戻した後、過剰のメタノールを加えて黒色固体を析出させ、濾過によって黒色固体を回収した。メタノールとヘキサンで固体を洗浄し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相: ヘキサン/クロロホルム = 1 : 3, v/v) によって精製し

た。GPC によって更なる精製を行うことで黒色固体の化合物 **10** (128 mg, 収率 24%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96-7.87 (m, 4H), 7.78-7.70 (m, 6H), 7.62 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 4.29-4.12 (m, 4H), 2.87-2.78 (m, 8H), 2.04-1.95 (m, 2H), 1.79-1.70 (m, 8H), 1.53-1.18 (m, 88H), 0.99-0.92 (m, 12H), 0.86-0.81 (12H).

3.5 参考文献

- (1) Cao, J.; Zuo, C.; Du, B.; Qiu, X.; Ding, L. Hexacyclic lactam building blocks for highly efficient polymer solar cells. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12122-12125.
 - (2) Schneider, A. M.; Lu, L.; Manley E.F.; Zheng, T.; Sharapov, V.; Xu, T.; Marks, T. J.; Chen, L.X.; Yu, L. Wide bandgap OPV polymers based on pyridinone dithiophene unit with efficiency >5%. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4860-4866.
 - (3) Hao, M.; Luo, G.; Shi, K.; Xie, G.; Wu, K.; Wu, H.; Yu, G.; Cao, Y.; Yang, C. Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyridin-5(4H)-one-based polymers with a bandgap up to 2.02 eV for high performance field-effect transistors and polymer solar cells with an open-circuit voltage up to 0.98 V and an efficiency up to 6.84%. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20516-20526.
 - (4) Cao, J.; Zuo, C.; Yu, J.; Tang, Z. D-A copolymers based on lactam acceptor unit and thiophene derivatives for efficient polymer solar cells. *Dyes and Pigments* **2017**, 139, 201-207.
 - (5) Lee, T. H.; Park, S. Y.; Walker, B.; Ko, S.-J.; Heo, J.; Woo, H. Y.; Choi, H.; Kim, J. Y. A universal processing additive for high-performance polymer solar cells. *RSC Advances* **2017**, 7, 7476-7482.
 - (6) Kwon, S.; Park, J. K.; Kim, G.; Kong, J.; Bazan, G. C.; Lee, K. Synergistic effect of processing additives and optical spacers in bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1420-1424.
 - (7) Perez, L. A.; Rogers, J. T.; Brady, M. A.; Sun, Y.; Welch, G. C.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Jinnai, H.; Heeger, A. J.; Chabinyc, M. L.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J. The Role of Solvent Additive Processing in High Performance Small Molecule Solar Cells. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6531-6541.
 - (8) Lou, S. J.; Szarko, J. M.; Xu, T.; Yu, L.; Marks, T. J.; Chen, L. X. Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20661-20663.
 - (9) Jou, J.-H.; Wu, M.-H.; Shen, S.-M.; Wang, H.-C.; Chen, S.-Z.; Chen, S.-H.; Lin, C. R.; Hsieh, Y.-L. Sunlight-style color-temperature tunable organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 013307.
 - (10) Kyaw, A.; Ko, K.; Wang, D. H.; Luo, C.; Cao, Y.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Effects of Solvent Additives on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination in Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301469.
 - (11) Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. N. Light Intensity Dependence of Open-Circuit Voltage of Polymer:Fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 123509.
-

- (12) Hu, H.; Jiang, K.; Chow, P. C. Y.; Ye, L.; Zhang, G.; Li, Z.; Carpenter, J. H.; Ade, H.; Yan, H. Influence of Donor Polymer on the Molecular Ordering of Small Molecular Acceptors in Nonfullerene Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 170167.
- (13) Proctor, C. M.; Nguyen, T.-Q. Effect of Leakage Current and Shunt Resistance on the Light Intensity Dependence of Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 083301.

第4章:ヨード末端を導入した BDT コアを有する

低分子 P 型材料を用いた OPV の低照度光電変換特性

4.1 緒言

第3章においては、A-D-A系の低分子P型材料の骨格において、D部位をマイルドなドナー性を持つDTL骨格とし、HOMO準位の深くすることで低照度領域における高効率化を狙った。そのほかにも V_{oc} を深くする方法として、分子内にハロゲン原子を導入する方法がある。P型材料骨格にハロゲン原子を導入する検討は共役高分子型のポリマー材料で行われており、特にフッ素原子を導入した材料が多く開発されている。¹⁻⁴ ハロゲン原子導入の目的は、ハロゲン原子(X)の電子求引性によるHOMO準位の深化や $X \cdots H$, $X \cdots S$, $X \cdots \pi$ などの相互作用による相分離構造の調整や移動度の向上であり、ハロゲン原子の導入による変換効率の向上例が多く報告されている⁵⁻⁷。特に2章でリファレンスとして使用したPTB7類縁体⁸において、はフッ素原子導入により、変換効率の大幅な上昇が達成されている。(Figure 4-1)

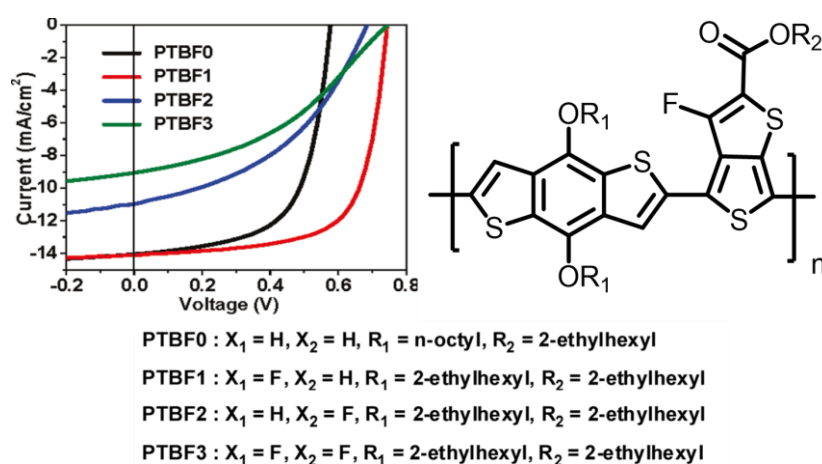


Figure 4-1. PTB7 類縁体へのフッ素原子導入数による J - V カーブの違いとその分子構造 (参考文献 8 より転載)

低分子系においても、ハロゲン原子を導入したP型材料がいくつか報告されている⁹⁻¹²。直近の研究で、第2章に示したBDT誘導体骨格に対し、末端のIDアクセプター部位にヨウ素原子を導入した低分子P型材料が古川らにより開発されている¹³。古川らはフッ素原子だけでなく、フッ素原子からヨウ素原子まで導入可能なすべてのハロゲン原子をBDT-2T-IDの末端に導入することで、ハロゲン原子導入の効果を系統的に調査している。分子の電子物性において、ハロゲン原子導入の主な効果はHOMOを深くすることであるが、予想通りH体と比較して、ハロゲン原子を導入した分子はHOMO

が深くなっていることが示されている。光電変換特性に関しては、 V_{oc} は分子の光電子物性から予想されたほど大きな V_{oc} の増加は示されていないが、ハロゲン原子導入により H 体と比較して、44%から 67%-68%へと大幅な FF の上昇が示されている。低分子 P 型材料において、68%の高い FF は非常に驚異的な数値である。特にヨウ素原子が導入された BDT-2T-ID-I は H 体と同等の J_{sc} を保ち、高い FF であるため、低分子 P 型材料を用いた OPV の中でも高い変換効率を示す。

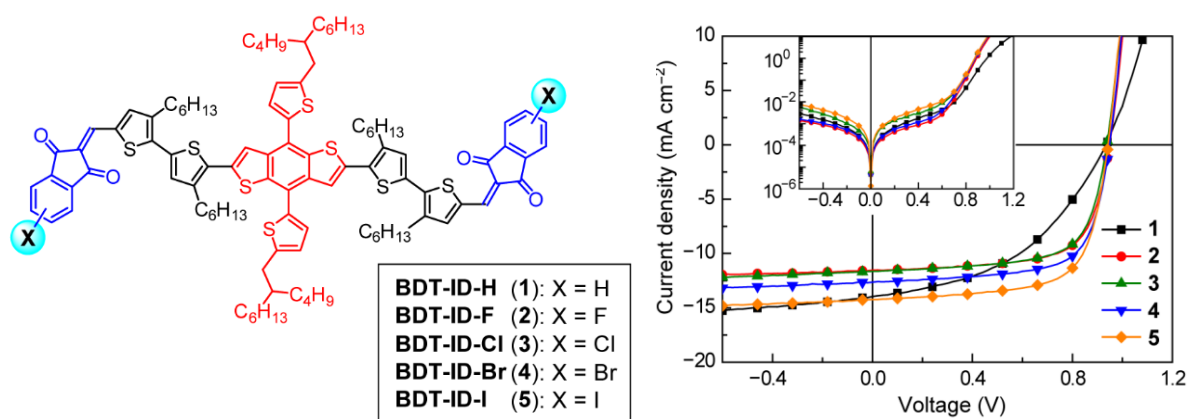


Figure 4-2. ハロゲン原子を導入した BDT 誘導体の分子構造と AM1.5 照射下におけるそれらの J - V カーブと物性値一覧 (参考文献 13 より転載)

Table 4-1. ハロゲン原子を導入した BDT 誘導体の物性値一覧 (参考文献 13 より転載)

compound	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_g [eV]
1	-5.10	-3.40	1.70
2	-5.20	-3.50	1.70
3	-5.22	-3.53	1.69
4	-5.22	-3.52	1.70
5	-5.23	-3.53	1.70

これらを踏まえ、本章では第 2 章に示した BDT 誘導体骨格に対し、末端の ID アクセプター部位にヨウ素原子を導入した BDT-2T-ID-I を使用し、その低照度領域における変換効率に関して検討した。

4.2 結果と考察

4.2.1 低照度環境下における光電変換特性の最適化

4.2.1.1 PNP を N 型材料として用いた際の光電変換特性

光電変換層材料について、BDT-2T-ID-I/PNP の系で P/N 混合比率の最適化を行なった。Figure 4-3 に P/N 比率を 1/1 から 3/1 まで振った際の 200 lx 7500 K 環境下における J - V カurve を示し、Table 4-2 にその際の光電変換特性値を示した。

200 lx の低照度光において、BDT-2T-ID-I:PNP の最も変換効率の高い混合比は P/N = 2/1 でその変換効率は約 8% であり、第 2 章に示した BDT-2T-ID:PNP の系と比較して低い変換効率であった。特に J_{sc} と FF が低いことがその要因であった。古川らによれば、BDT-2T-ID-I の吸収波長は BDT-2T-ID と大きく変わらず、移動度に関しては BDT-2T-ID よりも高いため、AM1.5 で示された結果と同様、低照度においても高い変換効率を得られるものと予想されたが、予想とは異なる結果となった。

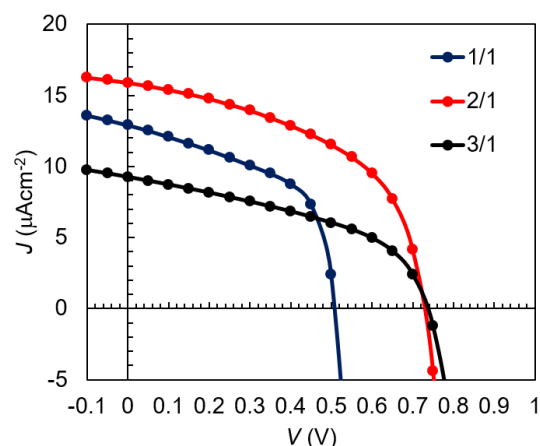


Figure 4-3. BDT-2T-ID-I:PNP 混合光電変換層における J - V カurve の P/N 比依存性

Table 4-2. PNP を用いた OPV の各 P/N 混合比率における光電変換パラメーター一覧

P/N ratio	J_{sc}	V_{oc}	FF	P_{out}	PCE
[w/w]	[μAcm^{-2}]	[V]	[%]	[μWcm^{-2}]	[%]
1/1	13.0	0.51	54	3.55	5.06
2/1	15.0	0.73	49	5.38	8.02
3/1	9.3	0.74	45	3.07	4.33

4.2.1.2 PC61BM を N 型材料として用いた際の光電変換特性

低照度で高い変換効率を得られなかった一つの仮説として、AM1.5 で高い特性が得られたデバイス構成と比較して、フラーレン誘導体の種類が異なることが挙げられる。そこで PNP を PC61BM、PC71BM に変更し、その系における低照度特性を検討した。Figure 4-4 に BDT-2T-ID-I と PC61BM の組み合わせにおいて、P/N 比率を 1/1 から 3/1

まで振った際の 200 lx 環境下における J - V カーブを、Table 4-3 にその際の光電変換特性値を示した。PNP とは大きく異なり、BDT-2T-ID-I:PC61BM の組み合わせにおいては、P/N=1/1 の混合比で BDT-2T-ID:PNP の系とほぼ同等の変換効率を示した。特に P/N=1/1 の処方においては、FF が 0.71 と PNP を N 型として用いた系に対して大幅な改善が見られた。また、BDT-2T-ID:PNP の系では 68% であったが、その値と比較しても高くなっていることが示された。この結果から、第 2 章で用いた BDT-2T-ID とは異なり、BDT-2T-ID-I に関しては、PNP よりも PC61BM の方が良好な相分離構造を形成するものと考えられる。

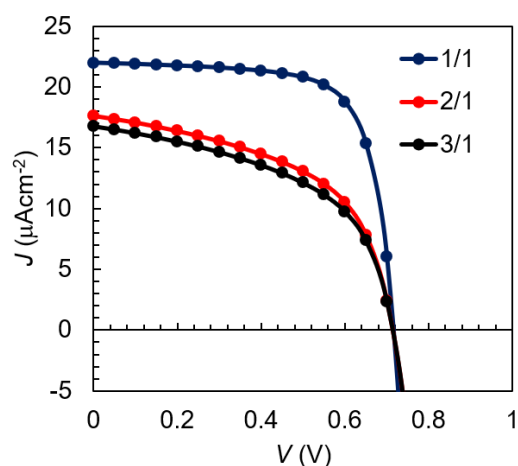


Figure 4-4. BDT-2T-ID-I:PC61BM 混合光電変換層における J - V カーブの P/N 比依存性

Table 4-3. PC61BM を用いた OPV の各 P/N 混合比率における光電変換パラメーター一覧

P/N ratio [w/w]	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
1/1	21.7	0.71	71	11.1	15.8
2/1	18.3	0.71	53	6.90	9.84
3/1	16.7	0.71	52	6.13	8.74

前述した結果から、BDT-2T-ID にとって P/N=1/1 および N 型として PC61BM が良好であることが明らかとなったため、それらの構成において、膜厚の最適化を行なった。

Figure 4-5 に各膜厚における BDT-2T-ID-I:PC61BM の 200lx 7500K 環境下での J - V カーブを、Table 4-4 にその際の光電変換特性値を示した。変換効率は 200lx 7500 K 照射下において、最大で約 18% を示し、BDT-2T-ID:PNP の変換効率を凌駕するものであった。特に FF に関して、これまでの低照度光電変換デバイスにおいて報告されているもののなかでも非常に高い数値であった。

また、第2章、第3章で検討した材料系に関してはおよそ 200 nm で変換効率の極大値を示すのに対し、驚くべきことに、BDT-2T-ID-I:PC61BM の系においては、約 300 nm で最も高い変換効率を得られた。これは古川らが議論している通り、末端にヨウ素原子を導入することにより、H 体と比較して表面自由エネルギーが変化し、光電変換層の相分離構造が光電変換や電荷輸送に有利な構造となっているためであり、その性質は低照度における光電変換特性においても十分に効果が反映されているものと考えられる。

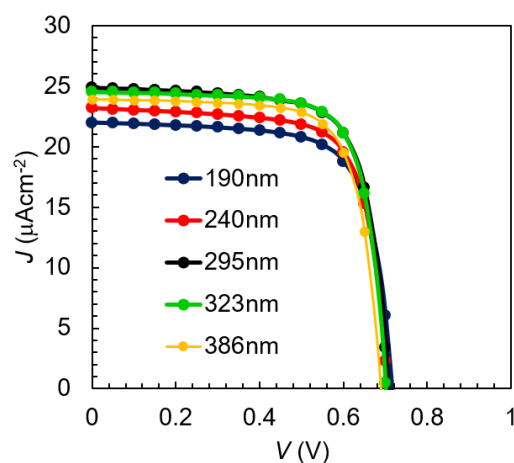


Figure 4-5. 各膜厚における BDT-2T-ID-I:PC61BM の 200lx 7500K 環境下での J - V カーブ

Table 4-4. 各膜厚における PC61BM を用いた OPV の光電変換パラメーター一覧

thickness	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
190nm	21.7	0.71	71	11.1	15.8
240nm	23.4	0.70	73	12.0	17.2
295nm	24.6	0.71	74	12.7 ₅	18.2
323nm	24.6	0.70	75	12.7 ₉	18.3
386nm	23.9	0.68	74	12.0	17.1

4.2.1.3 PC71BM を N 型材料として用いた際の光電変換特性

次に、PCBM 誘導体として、AM1.5 光源においては、一般的に PC61BM よりも高い光電変換効率を示す PC71BM を用いた OPV デバイスを作製し、PC61BM の光電変換特性と比較を行なった。その結果を Figure 4-7 および Table 4-5、Table 4-6 に示す。

PC71BM を用いた OPV においても、低照度環境における最適混合比率は $P/N = 1/1$ であった。 $P/N = 1/1$ において、膜厚の最適化を行なったところ、PC61BM と大きく異なり、最適膜厚は 100 nm 付近であることが示された。その光電変換効率は PC61BM の 7 割ほどの値で、大きく劣っている結果が示された。 V_{oc} に関して、PC71BM は

PC61BM よりも LUMO レベルが 0.2 eV ほど低い
ため、本系においても、PC71BM を N 型材料とし
て用いたほうが低い V_{oc} を示したものと考えられ
る。また、 J_{sc} に関しては、PC71BM のほうが
PC61BM よりも吸光係数が大きく、光吸収が増え
ることによる高い J_{sc} が期待されたが、PC61BM よ
りも低い J_{sc} となった。古川ら¹³は Figure 4-6 に
示すように、BDT-2T-ID-X:PC71BM のそれぞれ
の表面 TEM 像から各ハロゲン置換体の P/N 相
分離構造について考察を行っており、BDT-2T-
ID-I:PC71BM の相分離構造が最も光電変換に
適した相分離構造であると結論付けている。本系
においては LED を用いた低照度環境において
は、PC71BM よりも PC61BM のほうが N 型材料
として適していることを示しているものと考えら
える。この違いは非常に興味深く、今後、より詳細な
検討を行う必要がある。

これらの結果から、N 型材料として、PC61BM を
用いた膜厚 300 nm 付近の OPV デバイスで以降
の検討を行った。



Figure 4-6. BDT-2T-ID-X:PC71BM の表面 TEM 像 (a) H 体:PC71BM、
(b) F 体 :PC71BM 、(c) Cl 体:PC71BM、(d) Br 体:PC71BM、(e)
I 体:PC71BM、(f) 各画像のフーリエ
変換により得られたパワースペクトル
密度 (参考文献 13 から引用)

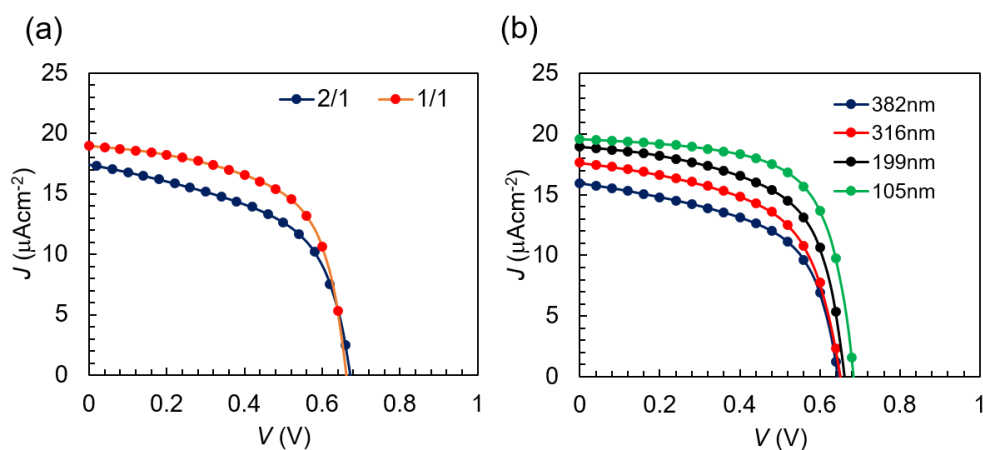


Figure 4-7. PC71BM を用いた OPV デバイスの J - V カーブ
(a) P/N 比率依存性、(b) 膜厚依存性

Table 4-5. PC71BM を用いた OPV の各 P/N 混合比率における光電変換パラメーター一覧

P/N ratio [w/w]	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
1/1	18.8	0.66	61	7.53	10.7
2/1	17.2	0.67	55	6.33	9.03

Table 4-6. 各膜厚における PC71BM を用いた OPV の光電変換パラメーター一覧

Thickness [nm]	J_{sc} [μAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	P_{out} [μWcm^{-2}]	PCE [%]
105	19.5	0.68	66	8.82	12.6
199	18.8	0.66	60	7.53	10.7
316	17.6	0.65	57	6.58	9.38
382	16.1	0.65	56	5.81	8.28

4.2.2 光電変換特性の色温度依存性

次に BDT-2T-ID-I:PC61BM を用いた OPV の各光電変換パラメーターの色温度依存性を測定した。第3章で述べた通り、光エネルギーハーベスティングとしての応用を見据えた際に、色温度依存性の把握は最適な使用環境を特定することに繋がるため重要なパラメーターである。Figure 4-8 (a) に各光電変換パラメーターの色温度依存性を示す。第3章の DTL 誘導体と同様、BDT-2T-ID-I を用いた OPV においても、暖色系の 2900K において最も高い変換効率を示した。Figure 4-8 (b) の IPCE スペクトルに示す通り、BDT-2T-ID-I:PC61BM の OPV デバイスにおいても、暖色系の LED スペクトルを十分に光電変換可能であり、短波長の光電変換よりも長波長の光電変換のほうが有利であることがわかる。そのため、暖色系の LED で高い変換効率を示したものと考えられる。

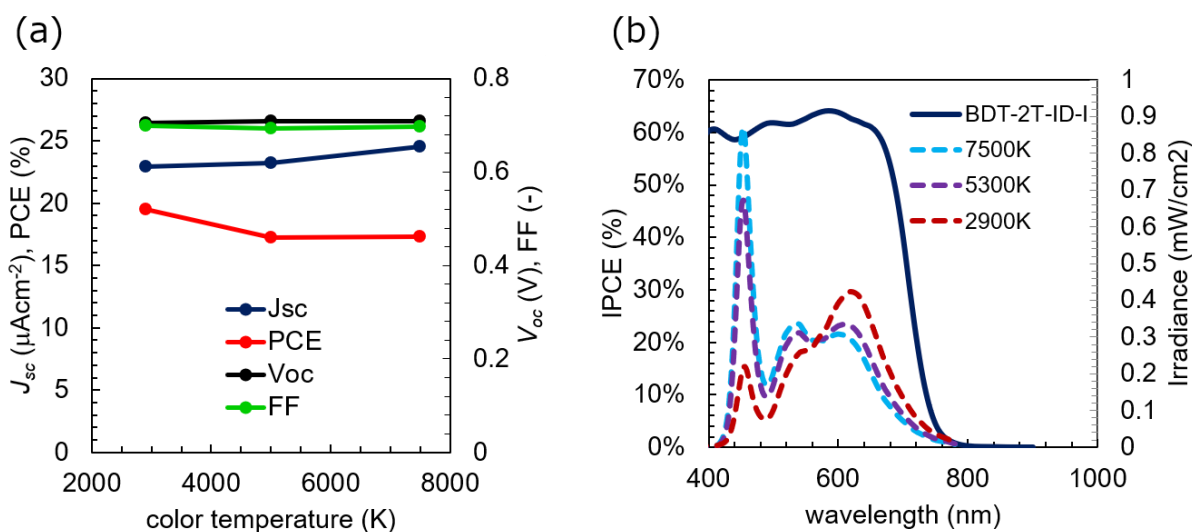


Figure 4-8. (a) 光電変換特性の色温度依存性、(b) 各色温度の LED スペクトルと BDT-2T-ID-I:PC61BM の IPCE スペクトル

4.2.3 光電変換特性の照度依存性

次に第 2 章、第 3 章と同様、BDT-2T-ID-I を用いた膜厚最適化 OPV において、色温度 2900 K の LED 光を用いて、200 lx から 10 klx の範囲における照度依存性を測定した。その結果を Figure 4-9 に示す。

J_{sc} に関しては、第 2 章の式 (2) に示すように、入射光量の累乗に比例し、2 分子再結合パラメーター α は 0.98 であった。このことから、200 lx から 10 klx における低照度領域においては、ほとんど電荷の再結合なしに良好に電荷が各電極に輸送、収集されていることが示された。

V_{oc} に関しても、第 2 章の式 (1)、(2) に示すように、入射光強度の対数に比例しており、その傾きは $1.37kq/T$ であり、BDT-2T-ID-I を用いた OPV においても、2 分子再結合が支配的であることが示唆された。

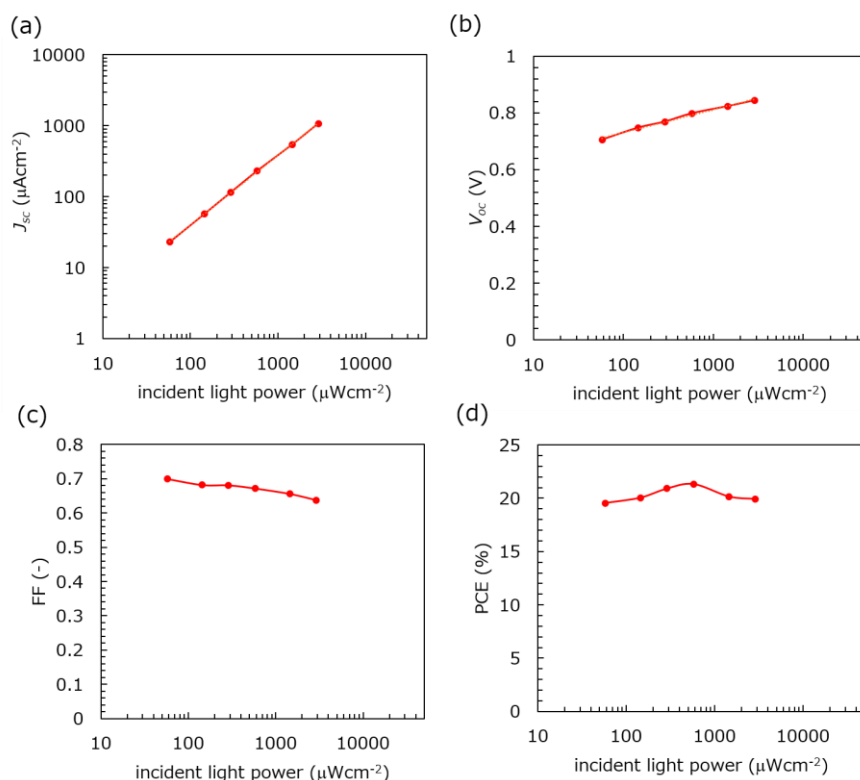


Figure 4-9. BDT-2T-ID-I/PC61BM を用いた OPV の各光電変換パラメーターの照度依存性

FF に関しては、BDT-2T-ID を用いた OPV と若干傾向が異なっていた。BDT-2T-ID を用いた OPV においては、200 lx の FF 値は 68% で 10 klx における FF 値は 65% でその低下率は約 4 % であるのに対し、BDT-2T-ID-I を用いた OPV ではそれぞれ 70 % と 64 % であり、約 9 % と大きな低下率を示した。強照度領域においては、並列抵抗 R_p よりも直列抵抗 R_s が FF に与える影響が大きいことが知られており、10 klx における直列抵抗 R_s および並列抵抗 R_p を BDT-2T-ID-I を用いた OPV と BDT-2T-ID を用いた OPV で比較した。その結果を Table 4-7 に示す。 R_s はそれぞれ、91 Ωcm^2 、68 Ωcm^2 であり、BDT-2T-ID-I を用いた OPV が 1.3 倍ほど大きい R_s を示した。一方で、並列抵抗 R_p に関しては両デバイスで大きな違いはなかった。本測定では BDT-2T-ID-I を用いた OPV デバイスは 300 nm と非常に厚膜であるため、強照度域においては直列抵抗 R_s が高く、その結果、FF が減少しやすかったものと考えられる。

変換効率 PCE に関しては、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF をそれぞれ掛け合わせたものであり、2000 lx で極大を示し、その変換効率は 21 % を示し、それよりも強照度においては、FF の特性を反映し、減少傾向を示した。

Table 4-7. LED 10 klx における各 OPV デバイスの抵抗値一覧

Device	R_s [Ωcm^2]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]
BDT-2T-ID-I:PC61BM	91	9.5
BDT-2T-ID:PNP	68	9.8

4.2.4 直列モジュールの作製および評価

第2章、第3章と同様に実用化に向けて、BDT-2T-ID-Iを用いたOPVの6直列モジュール(有効発電面積:約 9.6 cm^2 、1セルの有効面積:約 1.6 cm^2)を作製した。基材としては、フレキシブルなPET基板を用いた。それらのOPVモジュール写真と200 lxにおける I - V 特性をFigure 4-10および各光電変換パラメーターをTable 4-8に示した。そのOPVモジュールの V_{oc} は4.2 Vであり、平均の V_{oc} は0.7 Vと小セルの特性を強く反映した値を示した。これはモジュールのような大きな面積のデバイスにおいても、低いリーク電流であることを示唆している。 J_{sc} に関しては、面積から計算すると、約 $38\text{ }\mu\text{A}$ ほどが期待されたが、 $35.0\text{ }\mu\text{A}$ と低い値を示したが、第2章、第3章と同様、基板の透過率、屈折率の差による入射光量の減少によるものと推察される。全体の出力としては、200 lx (2900 K) において $99.9\text{ }\mu\text{W}$ を示し、変換効率換算で約18%と小セルとほぼ同レベルの特性を示し、光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実用化の観点からも十分にふさわしい特性を示しているものと考えられる。

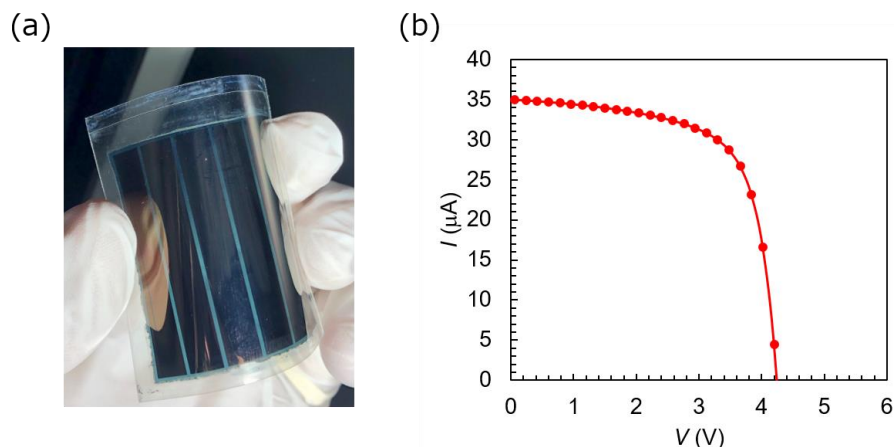
Figure 4-10. BDT-2T-ID-Iを用いた6直列PETモジュールの写真(a)と I - V カーブ(b)

Table 4-8. BDT-2T-ID-Iを用いた6直列PETモジュールにおける各光電変換パラメーター

I_{sc} [μA]	V_{oc}	FF [%]	P_{out} [μW]	PCE [%]
35.0	4.25	67.2	99.9	17.9

4.3 結論

本章においては、第2章で検討したBDT誘導体のID末端にヨウ素原子を導入したBDT-2T-ID-Iを用いて、その低照度環境における光電変換特性を検討した。BDT-2T-ID-IはBDT-2T-IDと比較して、吸収が可視域に限られているにもかかわらず、AM1.5環境下で光電変換効率9%を超える高い変換効率を示すことから、LED光を用いた低照度環境下においても高い変換効率を示すことが期待されたが、その期待通り、LED 200 lx環境下において、BDT-2T-IDと比較して、2%ほど高い18%の変換効率を示した。この結果は低照度環境においても、ヨウ素原子を導入することによる光電変換層のモルフォロジー調整効果が有効であり、AM1.5に代表される強照度環境とLED光源に代表される低照度環境下で最適なモルフォロジーが類似していることを示唆している。一方で最適なN型材料に関して、同じPCBM系であるにもかかわらず、LED光源照射下ではPC61BMであり、AM1.5環境下ではPC71BMと異なることは非常に興味深く、そのメカニズム解明に関してはより詳細な検討が必要である。

また、その特性を示した膜厚はおよそ300 nmであり、BDT-2T-ID-Iの高い移動度を反映し、第2章、第3章で示したOPVデバイスと比較して、約1.5倍の厚膜デバイスで最も高い変換効率を示すユニークな特徴を持っていた。厚膜で良好に動作するということは、デバイス製造時の異物によるリークやショートに対して耐性が高いと捉えることができる。つまり、デバイス製造時の歩留まりを向上させることができると考えられ、その観点からも非常に実用向きの材料であった。

光電変換効率の照度依存性から、2000 lxにおいて、20%を超える高い変換効率を示すこと、6直列PETモジュールにおいても小セル同様の光電変換特性を示すことから、第3章で検討したDTL誘導体同様、BDT-2T-ID-Iを用いたOPVの光エネルギーハーベスティングデバイスへの応用について、期待ができる結果であった。

4.4 実験項

本章で使用した材料、作製したデバイスの作製方法について記載する。

4.4.1 使用材料/部材

本章で使用した材料に関して各層ごとに分けて以下に記載した。

4.4.1.1 基材

本研究では、基材として一般的に用いられるガラスに加え、PET (poly ethylene terephthalate) のフレキシブル基材も併せて検討した。

4.4.1.2 TCO (透明電極)

TCOとしては、導電性、光透過性に優れたITO (ジオマテック社製、Indium Tin Oxide, 膜厚:150 nm, 抵抗:15 Ω/cm^2) を用いた。

4.4.1.3 電子輸送層 (ETL)

ETLとしては、第2章でPET基板上のETLとして用いたAZOのナノ粒子分散液 (Avantama社製、N-20X) を用いた。また、第2章と同様、4-(ジメチルアミノ)-安息香酸をETLと光電変換層の間に挿入した。

4.4.1.4 光電変換層 (AL)

ALにおけるP型材料としてBDT-2T-ID-Iを用いた。光電変換層のN型材料としては、PC61BM、PC71BM (共にフロンティアカーボン社製)、PNP (ハーベス社製) を用いた。

4.4.1.5 ホール輸送層 (HTL) および対極

第2章と同様、HTLに酸化モリブデン (MoO_3)、対極に銀 (Ag) を用いた。

4.4.2 デバイス構造と作製方法

本章で作製したデバイスの構造と作製方法を示す。

4.4.2.1 デバイス構造

デバイス構造に関しては第2章、第3章と同様、基材/TCO/ETL/AL/HTL/Agとした。

4.4.2.2 デバイス作製方法

パターニング済みのガラスITO基板およびPET (polyethylene telephthalate) ITO基

板を界面活性剤水溶液、イオン交換水、アセトン、IPA の順でそれぞれ 15 分間超音波洗浄を行い、UV オゾン処理を 30 分間行った。次いで、ZnO ナノ粒子分散液 (N-20X) を 3000 rpm でスピコーティングし、100 °C 10 分で乾燥させ、およそ 30 nm の電子輸送層を形成した。次に、4-ジメチルアミノ安息香酸エタノール溶液 (1mg/ml) を電子輸送層上に 3000 rpm でスピコーティングした。その上に 0.45 μm の PTFE メンブレンフィルターを通した BDT-2T-ID-I と N 型材料からなる光電変換層溶液 (溶媒:クロロホルム、P/N 比:4.2.1 章に記載の通り) をスピコーティングし、光電変換層を形成した。その後、ホール輸送層として MoO_3 (10 nm), 対向電極として Ag (100 nm) を真空蒸着により製膜し、OPV を作製した。小セルの発電面積は 6 mm^2 であり、6 直列モジュールにおける発電面積はおよそ 9.6 cm^2 (1 セル約 1.6 cm^2) である。

4.4.2.3 光電変換特性測定方法

本章においては、低照度環境下での光電変換特性を測定するため、光源としては、LED 光源を採用した。LED 光源は CDS-90 α (コスモテクノ社製) を用いた。200 lx から 10 klx までの照度依存性は光電変換素子と LED 光源との距離を変えることにより測定した。

照度はデジタル照度計 51012 (横河計測社製) を用いて各照度に合わせた。各照度における入射光エネルギーは分光色彩照度計 C-7000 (セコニック社製) を用いて、入射光スペクトルを測定し、それを波長で積分することにより得た。J-V 特性はソースメジャーユニット (ADC 社製 6241A) を用いて測定した。

選択した 200 lx という照度に関しては、第 2 章と同様、200 lx の照度を標準の評価用照度として選択した。

色温度依存性測定に関しては、CDS-90a の各モード (スタディモード:7500 K、読書モード:5300 K、リラクスマード:2900 K) を切り替えることにより設定した。

4.5 参考文献

- (1) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
 - (2) Jo, J. W.; Jung, J. W.; Wang, H.-W.; Kim, P.; Russell, T. P.; Jo, W. H. Fluorination of polythiophene derivatives for high performance organic photovoltaics. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4214-4220.
 - (3) Hu, H.; Chow, P. C. Y.; Zhang, G.; Ma, T.; Liu, J.; Yang, G.; Yan, H. Design of Donor Polymers with Strong Temperature-Dependent Aggregation Property for Efficient Organic Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2519-2528.
 - (4) Zhang, S.; Qin, Y.; Uddin, M. A.; Jang, B.; Zhao, W.; Liu, D.; Woo, H. Y.; Hou, J. A Fluorinated Polythiophene Derivative with Stabilized Backbone Conformation for Highly Efficient Fullerene and Non-Fullerene Polymer Solar Cells *Macromolecules* **2016**, *49*, 2993-3000.
 - (5) Zhang, M.; Guo, X.; Zhang, S.; Hou, J. Synergistic effect of fluorination on molecular energy level modulation in highly efficient photovoltaic polymers. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1118-1123.
 - (6) Sun, S.-X.; Huo, Y.; Li, M.-M.; Hu, X.; Zhang, H.-J.; Zhang, Y.-W.; Zhang, Y.-D.; Chen, X.-L.; Shi, Z.-F.; Gong, X.; Chen, Y. Zhang, H.-L. Understanding the Halogenation Effects in Diketopyrrolopyrrole-Based Small Molecule Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19914-19922.
 - (7) Zheng, Y.-Q.; Wang, Z.; Dou, J.-H.; Zhang, S.-D.; Luo, X.-Y.; Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Effect of Halogenation in Isoindigo-Based Polymers on the Phase Separation and Molecular Orientation of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5570-5577.
 - (8) Son, H. J.; Wang, W.; Xu, T.; Liang, Y.; Wu, Y.; Li, G.; Yu, L. Synthesis of Fluorinated Polythienothiophene-co-benzodithiophenes and Effect of Fluorination on the Photovoltaic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1885-1894.
 - (9) Deng, D.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhu, L.; Fang, J.; Xia, B.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; Wei, Z. Fluorination-Enabled Optimal Morphology Leads to over 11% Efficiency for Inverted Small-Molecule Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13740.
 - (10) Wang, H.; Yu, X.; Yi, C.; Ren, H.; Liu, C.; Yang, Y.; Xiao, S.; Zheng, J.; Karim, A.; Cheng, S. Z. D.; Gong, X. Fine-Tuning of Fluorinated Thieno[3,4-b]thiophene Copolymer for Efficient Polymer Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4358-4363.
 - (11) Furukawa, S.; Komiyama, H.; Yasuda, T. Controlling Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells by Terminal Fluoro-Functionalization of Narrow-Bandgap π -Conjugated Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21235-21241.
-

- (12) Wang, J.-L.; Liu, K.-K.; Yan, J.; Wu, Z.; Liu, F.; Xiao, F.; Chang, Z.-F.; Wu, H.-B.; Cao, Y.; Russell, T. P. Series of Multifluorine Substituted Oligomers for Organic Solar Cells with Efficiency over 9% and Fill Factor of 0.77 by Combination Thermal and Solvent Vapor Annealing. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7687-7697.
- (13) Furukawa, S.; Yasuda, T. Strategic End-Halogenation of π -Conjugated Small Molecules Enabling Fine Morphological Control and Enhanced Performance of Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 14806-14815.

第5章:結論および今後の展望

5.1 結論

本研究では、室内環境で用いられるLED光に代表される低照度環境下において、光を電力に変換する光エネルギーハーベスティングデバイスの高効率化を主な目的とした。光エネルギーハーベスティングデバイスに適した光電変換デバイスとしてOPVに着目し、光エネルギーハーベスティングデバイスデバイスとしての適応性および低照度環境下における高効率化を検討した。

光エネルギーハーベスティングデバイスに必要な性質として、太陽光のような強照度領域における光電変換特性よりも、LEDや蛍光灯などの室内光環境を想定した低照度領域における光電変換特性を重要視する必要がある。その目的に対し、LED光下での高効率化のため、OPVのP型材料の骨格やデバイス設計に着目し、低分子P型材料を用いたOPVの低照度環境下での光電変換特性を系統的に検討した。

第2章においては、低照度領域での高効率化に効果的な材料設計の指針を得るための検討を行なった。その目的を達成するために、ベンゾジチオフェンをドナーコアとし、インダンジオンをアクセプター末端としたA-D-A骨格からなる新規な低分子P型材料を開発した。それらの光電変換特性を従来の共役高分子P型材料やシリコン系太陽電池であるアモルファスシリコン太陽電池と比較することにより、低照度領域での高効率化に対し、OPVの有用性、とりわけ、低分子P型材料の有用性を見出した。

低照度領域で高い光電変換特性を得るためには、材料設計の面で、LED光とマッチングした吸収波長をもつこと、深いHOMOレベルを有すること、さらにデバイス設計の面で暗電流を低くするために並列抵抗を低くすることが重要であることを実証した。また、OPVの光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実用化に向け、小セルのOPVだけでなく、BDT-2T-IDを用いたガラス基板およびPEN基板の6直列モジュールも作製し、それらが小セルの特性を反映した高効率なモジュールとなることも実証した。併せて温度特性や光・熱に対する耐久性も評価し、実用に値することを示した。

これらの結果はBDT-2T-IDに代表される低分子P型材料が光エネルギーハーベスティングデバイスの主要材料として有用であることを意味していると考えられる。

第3章においては、低照度領域におけるOPVの更なる高効率化を目指し、低分子P型材料の分子設計の深堀を行なった。第2章ではD部位に強ドナー性であるベンゾジチオフェンを用いたが、より深いHOMOレベルを有するようにマイルドなドナー性を有するDTL骨格を用いた低分子P型材料を2種開発した。DTL骨格を用いた低分子P型材料は、BDT系材料と比較し、比較的深いHOMOレベルを有することが実証された。さらに、BDT系材料よりも可視域の吸収を全体的にカバーしていることも同

時に実証された。光電変換特性においては、DTL-2T-ID を用いた OPV で、LED 光下の変換効率が 20% を超える高い値を示した。また、第 2 章と同様に実用化を目指すにあたり、フレキシブル基板である PET 基板を用いた 6 直列モジュールも作製し、それが小セルと同レベルの高い変換効率を示し、光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実用化に期待できるものであることを示した。

第 4 章においては、第 2 章で示した BDT をコアとした低分子 P 型材料に対し、アクセプター末端にヨウ素原子を導入した低分子 P 型材料 (BDT-2T-ID-I) を用い、その低照度環境下における光電変換特性を検討した。BDT-2T-ID-I を用いた OPV は低照度環境下において、DTL 系材料と同様、20 % を超える高い変換効率を示した。また、その膜厚は 300 nm 付近で光電変換効率の極大値を示し、従来高い変換効率が得られた膜厚と比較して、1.5 倍ほどの厚膜であり、製造プロセスにおける不純物混入によるリーク/ショートに対する高い耐性を持つものと期待される。また、第 2 章、第 3 章と同様にフレキシブル基板である PET 基板を用いた 6 直列モジュールも作製し、小セルと同レベルの高い変換効率を示し、光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実用化に期待できるものであることを示した。

以上、本研究においては、来る IoT 社会におけるキーデバイスである光エネルギーハーベスティングデバイスの高性能化に向け、OPV の低照度領域における高効率化を主題とした研究を行なった。その結果、低分子 P 型材料を用いた OPV が低照度領域における高性能化に対し、非常に有効であり、さらに実用化の観点からも、大面積・フレキシブルデバイスの作製が可能で、耐久性も高いことを実証した。

本研究により得られた知見、具体的には低照度領域での高効率化を主目的とした分子設計指針は、今後の光エネルギーハーベスティングデバイスの実用化に向け、非常に有用な研究であると考えられる。

5.2 今後の展望

本研究においては、主に A-D-A 型の低分子 P 型材料を中心にそれら材料を用いた低照度環境における光電変換特性を議論したが、OPV に用いられる材料は A-D-A 型の低分子 P 型材料以外にも、低分子 P 型材料に限らず、共役高分子 P 型材料も含め、種々の P 型材料が報告されており、本研究で述べた低照度環境で高い変換効率を示すための要件 (深い HOMO レベル、LED 光源に対する高い吸収特性のマッチング) を有する材料は他にも存在することが考えられる。近年、フラーレンを用いない、non-fullerene アクセプターの開発も盛んに行なわれており、AM1.5 環境下での光電変換効率の向上について多数報告されている。今後、低照度環境下に適した non-fullerene アクセプターの開発が進むことにより、低照度環境下でも、更なる光電変換効率向上が達

成されると予想できる。

また、それら種々の検討によって、低照度環境から AM1.5 環境まで 1 デバイスで高い光電変換効率を達成する OPV として究極のデバイスが達成されることも併せて期待したい。

第4次産業革命である IoT 社会はもう間もなく到来することが現実的に想定されている。そのような社会の中において、各種 IoT デバイスに対する自立電源の要求が増しているのは確かであり、筆者においても、本研究で得られた成果と今後の継続的な研究開発によって、OPV の光エネルギーハーベスティングデバイスとしての実用化を進めていく所存である。

発表論文リスト

■ 筆頭著者論文

- (1) Ryota Arai, Seiichi Furukawa, Yu Hidaka, Hideaki Komiyama and Takuma Yasuda “High-Performance Organic Energy-Harvesting Devices and Modules for Self-Sustainable Power Generation under Ambient Indoor Lighting Environments”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 11, 9259-9264.
- (2) Ryota Arai, Seiichi Furukawa, Narumi Sato and Takuma Yasuda “Organic Energy-Harvesting Devices Achieving Power Conversion Efficiencies over 20% under Ambient Indoor Lighting”, *submitted*.

■ 共著論文

- (1) Hideaki Komiyama, Takahiro To, Seiichi Furukawa, Yu Hidaka, Woong Shin, Takahiro Ichikawa, Ryota Arai and Takuma Yasuda Oligothiophene-Indandione-Linked Narrow-Band Gap Molecules: Impact of π -Conjugated Chain Length on Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 11083-11093.
- (2) Woong Shin, Takuma Yasuda, Yu Hidaka, Go Watanabe, Ryota Arai, Keiro Nasu, Takahiro Yamaguchi, Wakako Murakami, Keigo Makita and Chihaya Adachi, “ π -Extended Narrow-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers for Solution-Processed Inverted Organic Solar Cells” *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1400879.

国際学会発表リスト

- (1) Ryota Arai, Seiichi Furukawa, Yu Hidaka, Woong Shin, Hideaki Komiyama and Takuma Yasuda *International conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018*, Busan, Korea (June 5, 2018).

謝辞

本研究は九州大学大学院 工学研究院 稲盛フロンティア研究センター 先端エレクトロニクス材料研究部門において、安田琢磨 教授の指導の下行ったものであります。本研究を行なうにあたり、社会人博士課程として快く受け入れて頂いたとともに、遠隔地での研究であるにも関わらず、熱心かつ厳しくご指導頂き、心より深く感謝いたします。並びに本論文の執筆を進めるにあたり、ご多忙の中、本研究のご討論及びご査読の貴重な機会を頂きました工学研究院 応用化学部門 応用精密化学講座 林克郎 教授、工学研究院 応用化学部門 分子情報システム 藤ヶ谷剛彦 教授に心より感謝致します。また、安田研究室において、共に研究を進めてくださった込山英秋さん、日高優さん、Woong Shin さん、那須圭朗さん、古川晴一さん、佐藤成美さん、他安田研究室の皆様、スタッフの皆様心より感謝致します。

また、2005 年から 2008 年まで研究に対する基礎を作ってくくださった当時の九州大学大学院工学研究院 物質創造工学専攻 機能材料化学講座 入江 正浩 教授 (現九州大学名誉教授、立教大学客員研究員)、松田 建児 助教授 (現 京都大学 教授)、廣瀬 崇至 さん (現 京都大学 准教授)、山口英裕さん他、当時の入江研究室、松田研究室の先輩・後輩の皆様心より感謝いたします。当時の先生方、先輩方との研究生活があったからこそ、本論文の執筆ができたものと考えております。

本研究の主な実施は株式会社リコーで行なったものであります。株式会社リコーにおいては、本研究開発の価値を認めて頂き、マネージャーとして開発を推し進めてくださった田中哲也さん、有機系太陽電池に関して、当初から苦楽を共にし、開発を進めてくださった、堀内保さん、田中裕二さん、梁川宜輝さん、兼為直道さん他、現株式会社リコー Energy Harvesting 事業センターの皆様心から感謝致します。皆様のご支援のおかげで、本研究の成果を実用化し、世の中に出せる日が近づいています。

最後に、博士課程進学に関して、応援をしてくれ、日々の生活を支えてくれた妻、新居家両親、宇都家の両親に心より感謝いたします。