

有機薄膜太陽電池に用いる有機半導体の設計と合成

東大院理 松尾 豊

1. はじめに

有機薄膜太陽電池 (図1)^{1,2)}は軽量, フレキシブルで意匠性が高く, 塗布プロセスにより安価に作られることが期待され, 最近では自然エネルギー利用の観点から社会的に注目されている³⁾. 世界中で研究開発競争がますます活発になり, 最近, 有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は10%を越えた (図2)⁴⁾. この値はアモルファスシリコン太陽電池の変換効率と同等である. この目標値を超えたことにより, 有機薄膜太陽電池の実用化へ向けた生産の検討が加速しており, 2012年から2015年の上市に向けて研究開発が続けられている. また, 高い耐久性をもつ有機薄膜太陽電池の実現へ向けて, 安定な材料や劣化機構の研究も行われている^{5,6)}.

有機薄膜太陽電池において, 2種類の有機半導体, すなわち, 有機電子供与体 (ドナー材料) と有機電子受容体 (アクセプター材料) が用いられる. 電子供与体として π 共役系高分子が, 電子受容体としてフラレン誘導体が通常用いられる. また, 安定なドナー材料となることを期待して, 低分子の π 共役系化合物の検討も行われている. これらの有機半導体材料の高性能化が, 有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上に直接的に大きく寄与している (図2).

本講演では, 有機薄膜太陽電池の研究背景を概観し, 光電変換メカニズムやデバイス構成など有機薄膜太陽電池の基礎事項を説明した後, 高い性能をもつ有機半導体の設計と合成について, 有機合成化学の視点から解説する. 特に, 高いLUMO準位と高い電子移動度をもつフラレン電子アクセプター材料, および, 長波長光吸収特性をもち塗布プロセスに適用可能で安定な低分子ドナー材料を中心に議論する.

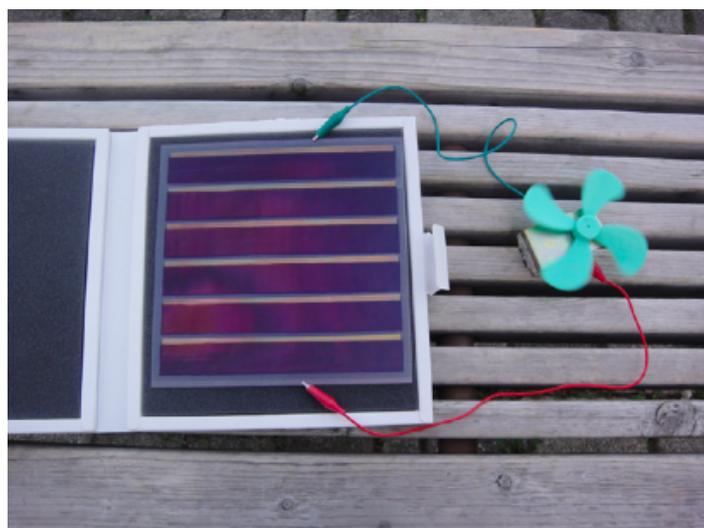


図1. 有機薄膜太陽電池

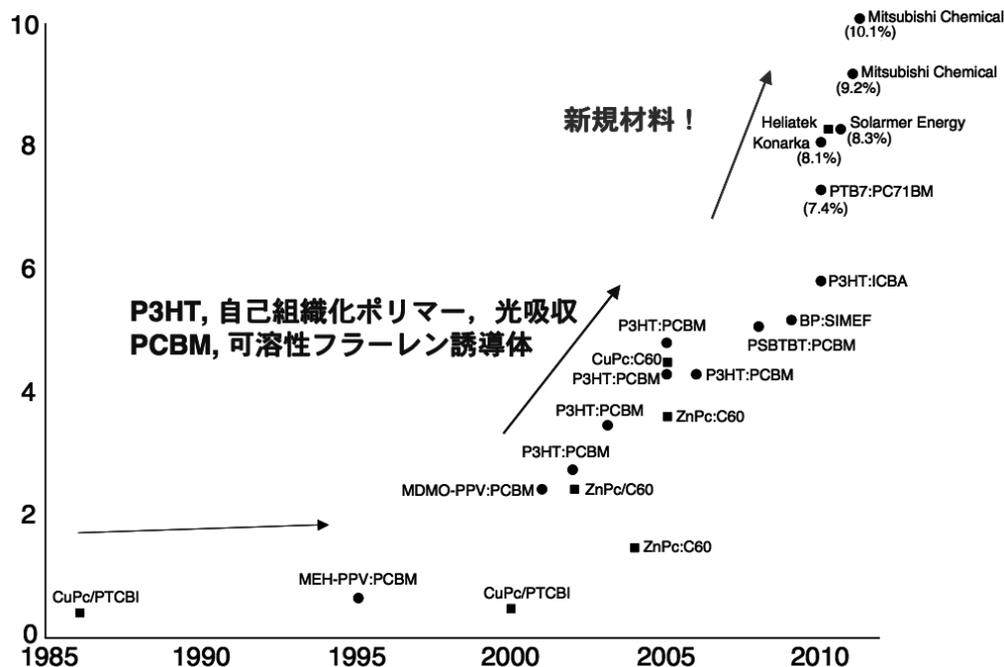


図2. 有機薄膜太陽電池における光電エネルギー変換効率の伸び

2. 有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズム

まず初めに有機薄膜太陽電池とはどのようなデバイス構成をもち、どのように太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換するのかについて説明したい。有機薄膜太陽電池には、様々な部材が用いられるが、特に有機半導体が重要である。有機半導体は電気を流す有機材料であり、レーザープリンタの中にある電子写真感光体、有機ELディスプレイに用いられる材料も有機半導体である。

有機薄膜太陽電池は塗布法または蒸着法によって作製される。塗布法において、ドナー分子とアクセプター分子を混合した溶液を透明電極基板に塗布して有機薄膜が成膜される。蒸着法においては、ドナー分子とアクセプター分子を別々にまたは共蒸着することにより薄膜を作製する。最後に真空蒸着などで電極を付けて、有機薄膜太陽電池が組み上がる。

有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズムを図3に模式的に示す。有機薄膜太陽電池に光を当てると、主に電子供与体分子が光を吸収して励起され、励起子が生成する。それが電子供与体と電子受容体の界面に移動して、そこで電子供与体から電子受容体に電子が流れて電荷分離状態を形成する。すなわち電子供与体は電子を電子受容体に渡して自身はカチオン（ホール）となるとともに、電子受容体は電子を受け取ってアニオンとなる。ホールが透明電極基板側に、電子がもう一方の電極に流れることにより、外部回路に電流が流れて太陽電池となる。

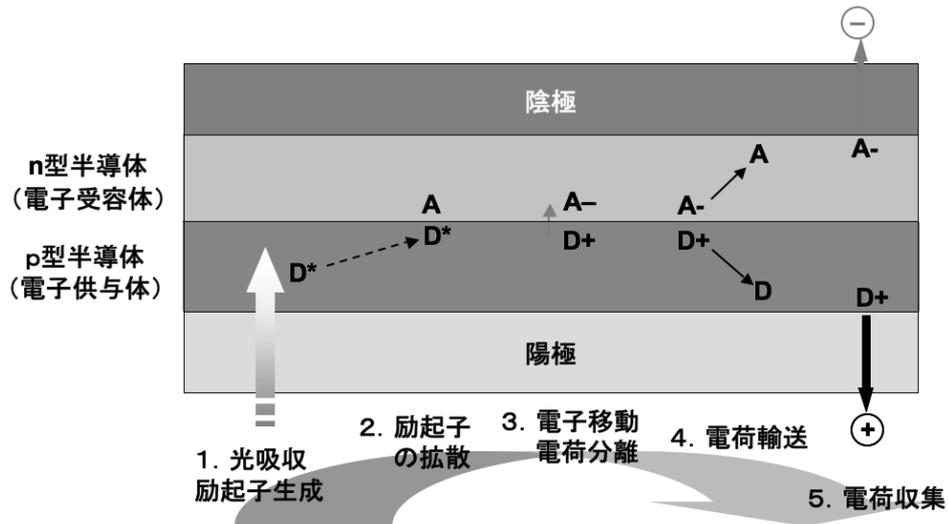


図3. 有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズム

3. なぜフラレンは有機薄膜太陽電池のアクセプターとして好適か

有機合成化学者が有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体の特徴を掴むため、ここではなぜフラレンが有機薄膜太陽電池のアクセプターとしてよく用いられるかについて解説する。有機 π 電子共役系は π 電子が豊富である。そのため有機 π 電子共役系は通常、電子ドナーである。 π 電子の共役のため分子は平面状になるため、ドナー分子は通常平面型の形状をもつ。 π 電子共役系が電子を受け入れて収納するためには、 π 共役系を曲げて π 電子の密度が疎となる部分をつくるか、電子求引基を導入して電子親和力を高める必要がある。フラレンは曲がって球状に閉じた π 電子共役系をもつことから、最適なアクセプター分子の一つだといえる。実際に高効率な有機薄膜太陽電池にはフラレン誘導体がアクセプターとして用いられている。

フラレンがアクセプターとして好ましい理由は他にもいくつかある。以下に列挙する。

1) 平面状のドナー分子と球状のフラレンアクセプター分子はブレンド薄膜において、それぞれが凝集し、ナノサイズの凝集構造を形成する。平らな分子は平らな分子どうしで、丸い分子は丸い分子どうしで集まりやすい性質があるためである。こうしてできるナノサイズの凝集体は、電荷（電子、正孔）の輸送経路を形作る。もしドナーとアクセプターで形状が似ていると均一に混ざりあったり、ドナーとアクセプターのペアの凝集構造を形成しやすくなる。このようなドナーとアクセプターのペアは、電荷の輸送に不利な構造だといえる。2) フラレンは3次元的な π 電子共役系を有するため、凝集構造において隣の分子との π 軌道の重なりが起りやすい。3) フラレンが電子を受け取ったときに起こる構造変化が少ない。フラレンが電子を受け取ってできるラジカルアニオンの電荷は、球状の π 電子共役系全体に非局在化され、構造変化が系全体に分散される。また、フラレンは籠状に閉じた分子であるために、構造変化が小さくなる。構造変化の際に必要なエネルギーが小さく、エネルギーのロスが小さい。

4. 高いLUMO レベルをもつフラーレン誘導体の開発

有機薄膜太陽電池の開放端電圧 (V_{oc}) は、ドナー材料のHOMO 準位とアクセプター材料のLUMO 準位で決まる。その差が大きいほど、 V_{oc} が高くなる。アクセプター材料においては、ドナー材料のLUMO 準位を越えない程度にLUMO 準位を高くする設計が肝要である。有機薄膜太陽電池で標準的に用いられるPCBM (図4) は、58 π 電子共役系であるが、1,2-型の付加様式をとっている。我々は、1,4-付加型の付加様式とすることで、フラーレンの π 電子共役系が少しではあるが縮小され (図4)、電子親和力が低下してLUMO 準位が上昇し、 V_{oc} の増大、ひいては変換効率の向上が可能になることを提唱し、実証してきた^{7,8,9}。特に、SIMEF (サイメフと発音する; silylmethylfullerene から) と名付けたシリルメチル基を1,4-付加様式で2つもつフラーレン誘導体は、高いLUMO 準位、フラーレンコアが一行に並ぶパッキング構造、結晶化温度 (150 °C)、高い電子移動度 ($5.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (FET))をもち、高い V_{oc} を与える標準的な電子アクセプター材料である⁷。

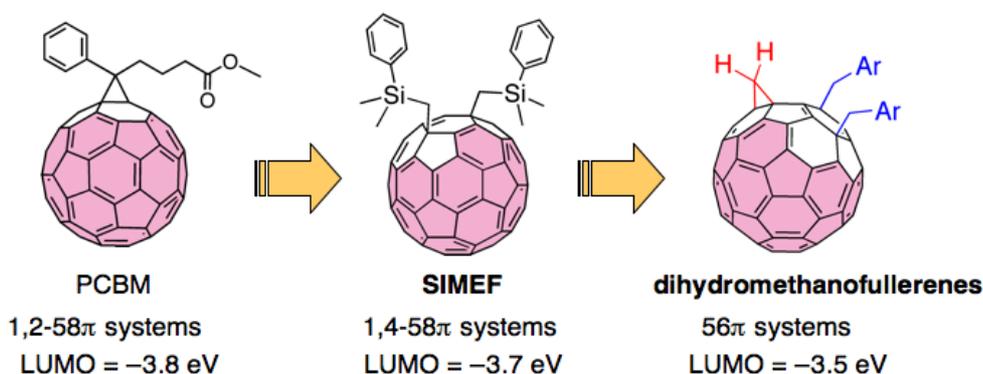


図4. フラーレン誘導体の π 電子共役系の縮小によるLUMO 準位の上昇

フラーレンの π 電子共役系をさらに縮小するために、56 π 電子共役系をもつフラーレン誘導体を設計・合成した。付加基を追加して二重結合を単結合へ変換するにあたり、最小の炭素付加基であるメチレン基を導入することとした¹⁰。立体的に小さな付加基においては固体中でフラーレンどうしの接触を妨げる影響が小さく、スムーズな電子輸送の実現が可能になると期待される。フラーレンにメチレン基を導入するにあたり、シリルメチル基とフラーレンカチオンを鍵とする高効率シクロプロパン化反応を開発した (図5)。シリルメチル付加体 $C_{60}(CH_2SiMe_2O^iPr)H$ を出発原料とし、塩基を用いた脱プロトンにより生成するフラーレンアニオンを二価の銅で酸化し、フラーレンカチオン (γ シリルカチオン) を発生させる。ケイ素-炭素結合の電子密度からフラーレンカチオンへの流れ込みと塩化物イオンのケイ素原子への攻撃が協奏的に起こり、 $C_{60}H_2$ を与える。このようなメチレン部位の電子の流れ込みは、ケイ素原子上にある電子供与性のアルコキシ基により加速されることがわかっている。この新規反応を1,4-58 π 電子共役系フラーレンに適用し、56 π 電子フラーレンを合成した。このメチレン基をもつ56 π 電子フラーレンは高いLUMO 準位をもつため高い V_{oc} を与え、小さな付加基により短絡電流密度 (J_{sc}) やフィルファクタ (FF) の低下を起こしにくいことがわかっている。

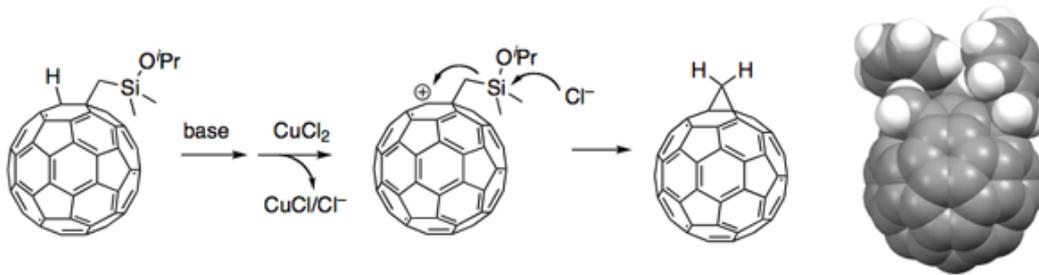


図5. ジヒドロメタノフラレンの合成

5. 有機薄膜太陽電池の活性層におけるドナーアクセプター界面構造の制御

有機薄膜太陽電池では、ドナー材料とアクセプター材料の界面で電荷のやりとりが行われるので、ドナー・アクセプター界面の設計と構築は非常に大切である。例えば、ドナー材料とアクセプター材料をブレンドした溶液をスピコートして得られるバルクヘテロ接合では、ドナー材料とアクセプター材料が混ざり合っているために界面面積が広く、電荷（電子，正孔）が生成しやすいが、できた電荷が輸送される経路は単純ではない。ドナー材料とアクセプター材料が相互に入り組んだ構造（相互貫入構造）は、電荷の生成および輸送において有利な構造であり、有機半導体分子を用いて相互貫入構造をつくることは挑戦的な課題であった。結晶性のドナー材料と結晶性のアクセプター材料を用い、厚さ約 100 nm の有機薄膜中で熱による共結晶化を行うことで、相互貫入構造を構築することに成功した⁸⁾。すなわち、テトラベンゾポルフィリン (BP) の可溶化前駆体と SIMEF のブレンド溶液を BP 薄膜の上に塗布し、薄膜を 180 °C に加熱することにより BP と SIMEF の結晶化がそれぞれ起こり、幅約 25 nm の BP のカラム状結晶性固体が形成される。SIMEF はカラムの隙間を埋めるように充填する。このようにして作られる有機薄膜太陽電池は、5.2%の変換効率を示した ($V_{oc} = 0.75$ V; $J_{sc} = 10.5$ mA/cm²; FF = 0.65)。

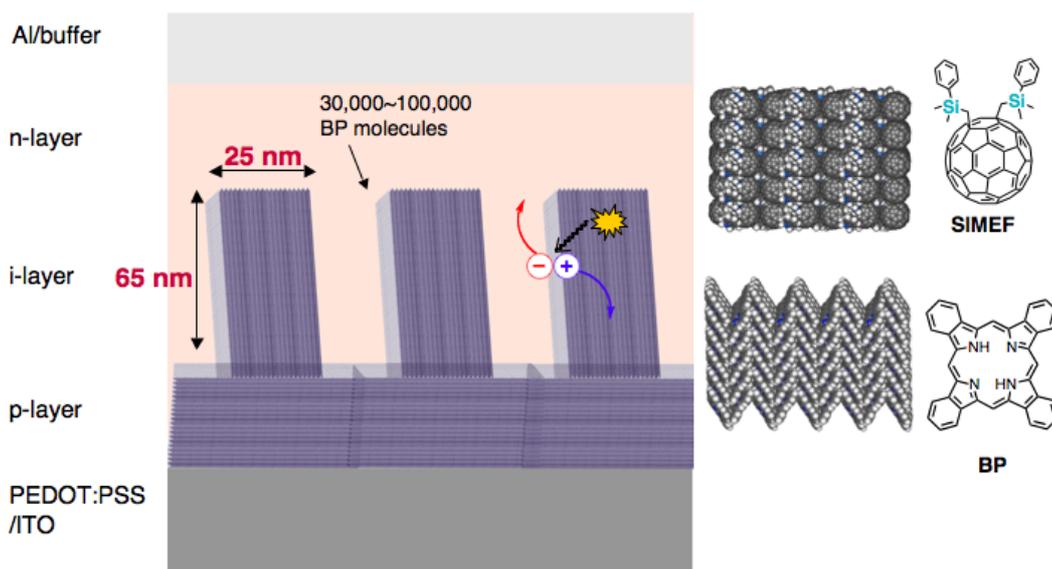


図6. テトラベンゾポルフィリンと SIMEF の相互貫入構造の模式図

6. 低分子長波長光吸収材料としてのテトラセン誘導体

耐久性があり長波長光吸収が可能な低分子ドナー材料を設計・合成した^{11,12)}。テトラセンに電子求引基であるジイミド基と電子供与基であるジスルフィド基を組み込んだテトラセン誘導体¹¹⁾は、電子供与部位から電子受容部位への分子内電荷分離に基づく、850 nmまでの長波長光吸収特性をもつ。電子供与部位に高い準位のHOMO、電子受容部位に低い準位のLUMOをもつ低分子ローバンドギャップ材料である。窒素原子上の置換基を変えることにより塗布および蒸着プロセスに適用可能な化合物が得られ、また、テトラセンが反応しやすい部位に付加基を組み込んでいるので、テトラセンに比べ酸化に対して格段に安定である。

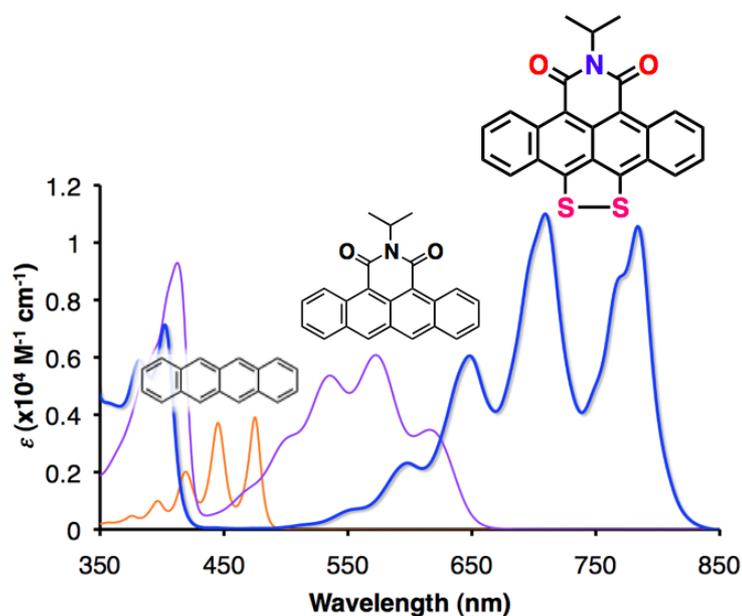


図7. テトラセンジイミドジスルフィドの長波長光吸収特性

<参考文献>

1. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183
2. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789.
3. 有機薄膜太陽電池の科学, 松尾 豊, 化学同人, 2011年4月
4. R. F. Service, *Science* **2011**, *332*, 293.
5. Y. Matsuo, J. Hatano, T. Kuwabara, K. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 063303.
6. Y. Matsuo, A. Ozu, N. Obata, N. Fukuda, H. Tanaka, E. Nakamura, *Chem. Commun.*, in press.
7. Y. Matsuo, A. Iwashita, Y. Abe, C.-Z. Li, K. Matsuo, M. Hashiguchi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15429.
8. Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048.
9. Y. Matsuo, Y. Zhang, I. Soga, Y. Sato, E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2240.
10. Y. Zhang, Y. Matsuo, C.-Z. Li, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8086.
11. T. Okamoto, T. Suzuki, H. Tanaka, D. Hashizume, Y. Matsuo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 105.
12. N. Obata, Y. Sato, E. Nakamura, Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 121603.