

整理番号	H29-J-28	報告者氏名	鈴木 充朗
------	----------	-------	-------

研究課題名

励起子増幅型太陽電池を志向した革新的有機半導体の創製

<代表研究者> 機関名：奈良先端科学技術大学院大学 職名：助教 氏名：鈴木 充朗

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究の目的は、実用上有用な高性能有機太陽電池 (organic solar cell, OSC) の実現を目指し、塗布プロセスで成膜した有機光電変換層で一重項開裂 (singlet fission, SF) による性能増強を実現するための方法論を確立することである。SF は、一つの一重項励起子が二つの三重項励起子に分裂する励起子増幅プロセスであり、特定の構造要件を満たす有機化合物で効率的に進行することが知られている。このプロセスを効果的に活用することができれば、光電変換効率の理論限界が従来の Shockley-Queisser 限界を大きく上回り (34%→45%)、OSC の実測効率も現状の最高値 (約 15%) から大幅に向上できると期待される。その鍵となるのは、光吸収によって生成する励起子と電荷キャリアを高度にマネジメントするための、新規材料の創出および薄膜構造制御技術の開発である。

このような背景のもと、本助成期間中は、研究代表者らがこれまで独自に開発・展開してきた「光前駆体法」による塗布積層成膜に適用可能な、新規 SF 材料の設計と合成検討を行った。光前駆体法による成膜では、可溶性の α -ジケトン (DK) 型前駆体を塗布した後、薄膜状態で光反応を行って目的のアセン化合物を得る。アセン類は代表的な SF 活性物質であり、多様なアセン化合物に適用可能な本手法は SF を活用した OSC (SF-OSC) の作製に極めて親和性が高い。また、DK 型前駆体からアセンへの光反応は一般に溶解度の低下を伴う。この際、得られるアセンの溶解度が十分に低い場合には、その上に異なる化合物を塗布して積層状の薄膜を作製することができる。優れた SF-OSC の作製には、SF 活性化合物を含めた複数の異なる材料を精密に積層することが有効なアプローチであり、この点においても光前駆体法は適合性の高い手法といえる。

助成期間中の検討では、このような光前駆体法の特長を最大限に活かすことを指針に、ペンタセンユニットを二つ有するダイマー型分子を SF 活性化合物に採用し、その DK 型前駆体の合成に取り組んだ。その結果、設計した合成スキームに沿って、目的とする DK 型前駆体を得ることに成功した。また、ダイマー型化合物の比較対象としてアセン単量体を SF 材料として組み込んだ積層型薄膜を光前駆体法で作製し、その光電変換特性を確認したところ、SF による光電変換の増強は確認されなかった。これは、光前駆体法で成膜した単量体は結晶性が低く、効率的な SF を行うには適さないという予想と一致する結果である。今後は、ダイマー型分子について同様の評価を行い、その SF 特性を明らかにすることを課題として、引き続き研究を行う予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【査読付き学術論文】

1. *Suzuki, M.; Yamaguchi, Y.; Uchinaga, K.; Takahira, K.; Quinton, C.; Yamamoto, S.; Nagami, N.; Furukawa, M.; *Nakayama, K.; *Yamada, H. A photochemical layer-by-layer solution process for preparing organic semiconducting thin films having the right material at the right place. *Chem. Sci.* **9**, 6614–6621 (2018). *Featured on Inside Back Cover*

【ポスター発表】

2. 清水 勇佑, 前田 明宏, 鈴木 充朗, 山田 容子「光前駆体法で成膜したアントラチオフェン誘導体の置換基構造－薄膜物性相関」第 65 回応用物理学会春季学術講演会（2018 年 3 月, 早稲田大学西早稲田キャンパス）
3. 前田 明宏, 清水 勇佑, 鈴木 充朗, 山田 容子「p-i-n 型有機太陽電池への応用を志向したトリポータル型正孔輸送材料」第 65 回応用物理学会春季学術講演会（2018 年 3 月, 早稲田大学西早稲田キャンパス）
4. 根来 周平, 大和 雅樹, 鈴木 充朗, 中山 健一, 山田 容子「光前駆体法で成膜可能な非フラーレン n 型有機半導体」第 65 回応用物理学会春季学術講演会（2018 年 3 月, 早稲田大学西早稲田キャンパス）
5. Eunjeong, J.; Takahashi, K.; Suzuki, M.; Nguyen, T.-Q.; Yamada, H. Modulation of orbital energy levels of tetrabenzoporphyrin toward increased open-circuit voltage and possibility as n-type material in organic solar cells. 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月, 名古屋国際会議場）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的と背景】

本研究の目的は、従来の理論限界を超える高効率な有機太陽電池 (organic solar cell, OSC) の実現を目指し、塗布プロセスで成膜した有機光電変換層で一重項開裂 (singlet fission, SF) による性能増強を実現するための方法論を確立することである。SF は、一つの一重項励起子が二つの三重項励起子に分裂する励起子増幅プロセスであり

(図1)、特定の構造要件を満たす有機化合物で効率的に進行する (例えば、ペンタセンなどのアセン類)。このプロセスを光電変換に効果的に組み込むことができれば、従来理論限界とされてきた Shockley-Queisser 限界 (34%) を上回る効率 (理想条件下で最大 45%) が得られる可能性がある。しかしながら、これまでに報告された SF を活用した OSC (SF-OSC) の変換効率はいずれも低く、分子設計と薄膜構造制御の両面で、原理の実証を超えた革新的発展が求められている。

優れた SF-OSC の実現には、光電変換層の中で SF 活性化化合物を含めた複数の異なる材料を精密に配置することが鍵となる。そこで本研究では、代表研究者らがこれまで独自に開発・展開してきた「光前駆体法」を駆使してその達成に挑む。光前駆体法による成膜では、可溶性の α -ジケトン (DK) 型前駆体を塗布した後、その場で光反応

を行ってアセン誘導体の薄膜を得る (図2)。アセン類は代表的な SF 活性物質であり、多様なアセン化合物に適用可能な本手法は SF-OSC の作製と親和性が高い。また、DK 型前駆体からアセン化合物への光反応は一般に溶解度の低下を伴い、得られるアセン化合物の溶解度が十分に低い場合は、その上に異なる化合物を塗布して積層状の薄膜を作製することができる。これに関連して研究代表者らは、光前駆体法を活用した塗布積層が OSC の高性能化に有効であることを示してきた (*Sci. Rep.* **4**, 7151 (2014); *Chem. Sci.* **9**, 6614 (2018))。この手法は、精密な薄膜構造制御が必要な SF-OSC の作製にも有効だと考えられる。尚、これまで報告された SF-OSC では蒸着法により積層型の光電変換層が作製されてきたが、蒸着法は化合物の分子サイズや安定性の面で制約が多く、高性能な SF 化合物への適用が難しい場合が多い。この点で塗布プロセスは制約が比較的少なく、蒸着法に比べて優位だと考えられる。

このような背景のもと、本助成期間中は目的の達成に向けた端緒として、比較的単純な化合物からなる有機光電変換層を光前駆体法により作製し、その性能を評価することを課題とした。

【経過および結果】

(1) 光電変換層 (活性層) の設計: 本研究では、SF 材料 (詳細は次項に記載) を p 型有機半導体 ADT と n 型有機半導体 PC₇₁BM で挟み込んだ 3 層型構造を検討する (図3)。これは、Congreve らの先行研究で採用されたものに準じている。すなわち、① SF により生成した三重項励起子が SF 材料

図1. SFの概念図. 分子Aが励起されて生じた一重項励起子が、近接分子Bとの相互作用により二つの三重項励起子に分裂する。高効率SFには「 $E_S \approx 2E_T$ 」が必要条件。

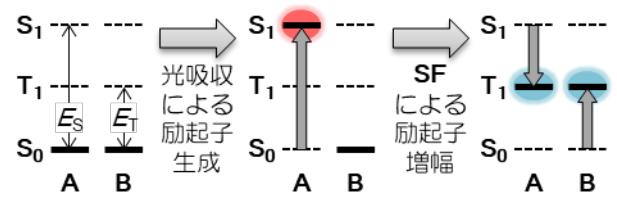


図2. α -ジケトン (DK) 型光前駆体の脱カルボニル化によるアセン誘導体の合成。一般にDK型光前駆体は対応するアセンに比べて溶解性が高く、溶液プロセスで取り扱やすい。

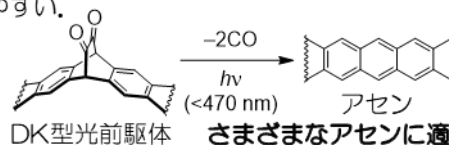


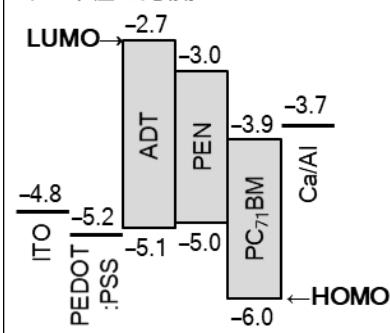
図3. 本研究で検討するSF-OSC (a), およびそれに用いる化合物 (b) の構造。



と PC₇₁BM との間で電荷分離し正孔と電子に変換されること, ② ADT (Congreve らは P3HT を使用) と PC₇₁BM がそれぞれ正孔と電子を選択的に電極まで輸送すること, ③ ADT が SF 層で形成された三重項励起子のブロッキング層として機能すること, の3点を期待して材料を選択した. 尚, ブロッキング層が無い場合には, 励起子が電荷キャリアに分離する前に有機/電極界面で失活し, 光電変換効率が著しく低下すると予想される. さらに, ADT は可溶性ポリマーである P3HT とは異なり, 一般的な有機溶媒に極めて難溶なため, 対応する DK 型誘導体 (ADTDK) を用いた光前駆体法による塗布積層に適用することができる.

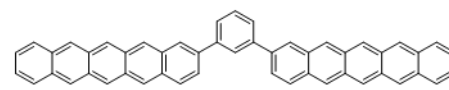
図4に, ペンタセン (PEN) を SF 活性材料とした場合の, 各材料のフロンティア軌道エネルギー準位の関係を示す. PEN の HOMO (-5.0 eV) と PC₇₁BM の LUMO (-3.9 eV) の差は 1.1 eV と比較的小さく, PEN/PC₇₁BM 界面における三重項励起子からの電荷分離は十分に可能と考えられる (Jadhav, P. J. et al. *Adv. Mater.* **24**, 6169 (2012)). また, ADT が PEN の三重項励起子のブロッキング材として機能することは, 密度汎関数法を用いて ADT と PEN の励起三重項状態のエネルギーを見積もり確認した. 尚, PEN と ADT の HOMO 準位を比較すると ADT のほうがわずかに低いが, 積層型 OSC 活性層でこのような準位差が正孔抽出の障害にならないことは実験的に確認した (未発表データ). 以上より, これら3種類の分子は電子構造の観点において妥当な組み合わせといえる.

図4. フロントティア軌道エネルギー準位の比較.



(2) 光前駆体法に適用可能な SF 活性材料の設計 : (1) 項の内容を受け, PEN と同等の電子構造を持ち, かつ光前駆体法を用いた塗布積層プロセスに適用できる化合物として, メタフェニレン基を介して PEN ユニットを連結した *m*-(PEN)₂ を SF 材料に用いることとした (図5). メタフェニレン基を採用したのは, オルトおよびパラフェニレン基を介して, あるいは直接 PEN ユニットを連結した場合に比べて, SF で形成された三重項励起子の寿命が長いことが, 可溶性誘導体を用いた溶液中での検討で確認されているからである.

図5. 本研究で検討する SF 材料の構造.



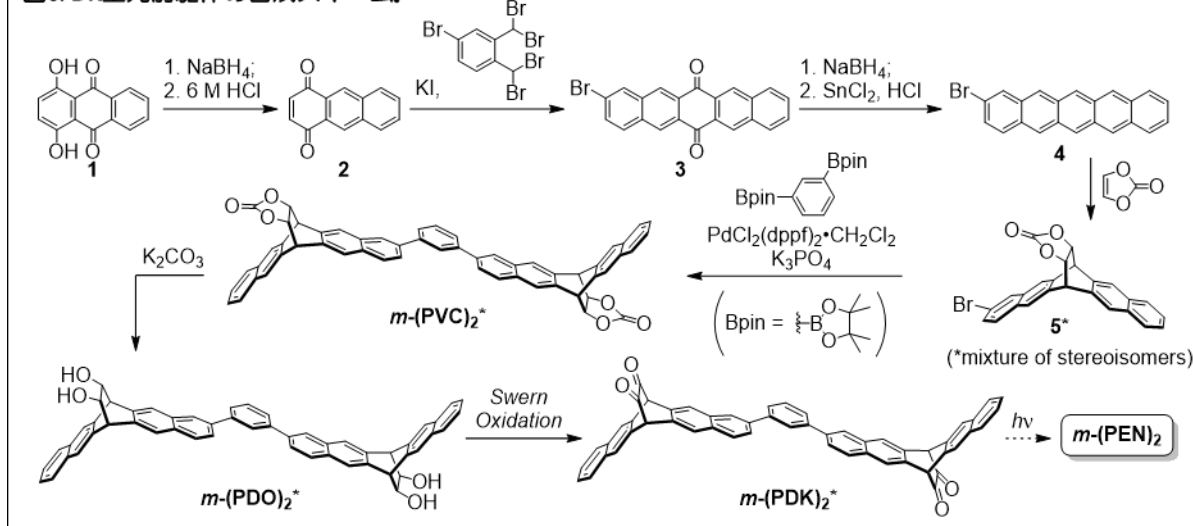
m-(PEN)₂

フェニレン基の置換位置が異なる異性体 (*o/p*-(PEN)₂) や PEN ユニットを直接連結した化合物に比べ, SF で得られた三重項励起子が長寿命と期待*

*Sakuma, T. et al. *J. Phys. Chem. A* **120**, 1867 (2016); Sakai, H. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3354 (2018).

(3) DK 型前駆体の合成 : SF 活性化合物 *m*-(PEN)₂ の DK 型光前駆体となる *m*-(PDK)₂ の合成について, 助成期間中に検討したスキームを図6に示す. 合成は市販の化合物 **1** の還元から開始し, 得

図6. DK型光前駆体の合成スキーム.



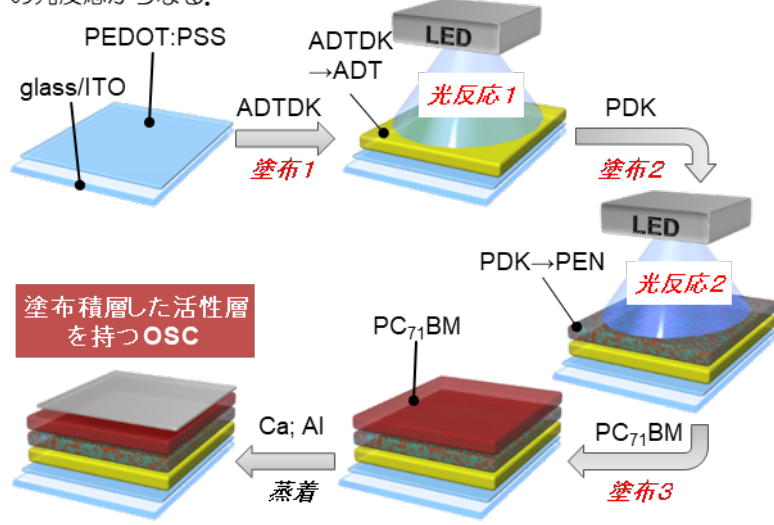
られたキノン **2** と別途合成した化合物 **3** との縮合，二度目の還元を経て 2-ブロモペンタセン (**4**) を得た．次に，**4** とビニレンカーボネートとの Diels–Alder 反応を行い，付加体 **5** を異性体の混合物として単離した．さらに，**5** と 1,3-ベンゼンジボロン酸エステルとの鈴木–宮浦カップリングにより，メタフェニレン基を介した PEN 二量体骨格を構築し，続くカーボネート基の加水分解で $m(\text{PDO})_2$ を得た．最終ステップとなる Swern 酸化については，目的とする光前駆体 $m(\text{PDK})_2$ の生成を分光測定で確認したものの，収量および純度が物性評価を行うには不十分だったため，反応・精製条件の改良を継続している．

(4) 塗布積層型 OSC の予備評価：ダイマー型分子 $m(\text{PEN})_2$ の評価に先立ち，PEN を SF 材料とする

3 層型活性層を作製してその OSC 特性を評価した．図 7 に素子作成の概要を示す．まず，前処理をした基板の上に DK 型光前駆体 ADTDK を塗布したのち，光照射して ADT に変換し p 型材料の層を形成した（塗布 1・光反応 1）．続いて，同様に DK 型光前駆体の塗布と光反応を行って，SF 材料である PEN の層を作製した（塗布 2・光反応 2）．さらに，n 型材料である PC_{71}BM を塗布し，3 層型活性層を構築した．最後に，必要なバッファーと電極材料を蒸着することにより，OSC 素子を得た．

このように作製した素子を，PEN

図7. 光前駆体法を用いた塗布積層型SF-OSCの作製プロセス. SF活性材量をPENとした場合を示した. 有機活性層の成膜は，3回の塗布と2回の光反応からなる.



層を持たない 2 層型素子と同じ条件で比較したところ，疑似太陽光照射下での短絡電流密度が 2 層型素子で 3.0 mA cm^{-2} であったのに対し，3 層型では 2.4 mA cm^{-2} に低下した．すなわち，光前駆体法により塗布成膜した PEN 層を用いた場合には，蒸着した PEN 層を用いた場合とは異なり SF による励起子増幅の効果が観測されず，むしろ光電流量が低下する結果となった．SF の効果が確認されなかったのは，光前駆体法で作製した PEN 層の結晶性が低く，効率的な SF を行うのに適した分子配列が得られなかったことが原因と考えられる（今後，実験的に確認する予定）．このような場合は，PEN 層がキャリア輸送を妨げる抵抗層となるため，光電流の減少が起こる．

【考察と展望】

光前駆体法で作製した薄膜は，蒸着法で作製した場合に比べて一般に結晶性が低い（Nakayama, K. et al. *J. Mater. Chem. C* **1**, 6244, (2013)）．従って，PEN を SF 材料とした塗布積層型 OSC において SF による性能増強が認められなかったのは妥当な結果といえる．これは，PEN のようなモノマー型 SF 分子では分子間相互作用により SF が進行し，隣接分子が適切な位置にない場合はその効率が著しく低下する（もしくはゼロになる）ためである．一方，ダイマー型分子では分子内相互作用で SF が起こり，その効率は分子の配座やパッキングに大きく影響されない．従って，ダイマー型分子 $m(\text{PEN})_2$ を SF 材料に用いた系がどのような光電変換特性を示すか，非常に興味もたれる．

助成期間中の検討では十分な量の $m(\text{PEN})_2$ が得られず特性の評価には至らなかったが，目的物の生成は確認されており，今後，引き続き反応・精製条件の改善に取り組む．また，PEN を SF 材料とする比較用素子の評価を通して，ADT と PC_{71}BM で SF 材料をサンドイッチする 3 層型薄膜を光前駆体法で作製する手法を確立することができた．この知見を活かし， $m(\text{PEN})_2$ の合成が終了次第，早急に塗布積層型 OSC に組み込み，その特性の評価を行う予定である．