

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22750100

研究課題名（和文）半導体高分子のナノ空孔膜を利用した有機薄膜太陽電池の創製

研究課題名（英文）Organic Solar Cell Fabrication Based on Nanoporous Semiconducting Polymer Films

研究代表者

東原 知哉（HIGASHIHARA TOMOYA）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50504528

研究成果の概要（和文）：薄くて曲げられる有機太陽電池の高効率化と耐久性を向上させるための基盤技術開発を目的とした。太陽電池の重要な光電変換層は、p型半導体とn型半導体の混合物から構成されるが、それらのナノ構造が不明瞭で、エネルギー変換効率の高効率化の妨げとなっていた。半導体材料のナノ構造の精密制御の一環として、本研究ではナノレベルの空孔をもつ新しい半導体ポリマーフィルムを開発した。ナノ構造制御技術を応用し、有機太陽電池の高効率化と耐久性の向上に成功した。

研究成果の概要（英文）：In this project, the fundamental studies on improvements of organic solar cell performance were targeted. The active layer of an organic solar cell consists of a blend system of p-type and n-type semiconductors. Due to the unclear nanostructures of p/n blend morphology, the energy conversion efficiency (PCE) of the organic cells has not been improved yet. The preparation of nanoporous semiconductor films was succeeded based on the template system of block copolymers. Based on the control of nanostructures, enhancement of PCE and stability of organic solar cells could be achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：ブロック共重合体、イオン結合、自己組織化、マイクロ相分離、有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池の中で、p 型半導体として完全頭尾結合型ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)、n 型半導体としてフラーレン誘導体、[6,6]フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステル(PCBM)のブレンドを用いたデバイスは、それらの高い電荷移動度、汎用性、成型性から数多く研究されている。実際に、これらの材料を用いた単層デバイスでは現在 4-5%の光電変換効率が達成されている。

さらなる高効率化の指針として、p/n 半導体ブレンドのナノ構造制御がクローズアップされている。しかしながら現行技術では、熱や溶媒によるアニーリング条件によるブレンドの初期的構造制御が中心で、再現性のある規則正しいナノ構造制御には至っていない。

最近では、Grignard メタセシス重合を基とした縮合的連鎖重合により、P3HT の分子量及び分子量分布の制御が可能になっている。代表研究者は、縮合的連鎖重合とリビングアニオン重合の複合技術により、PS 及び P3HT セグメントからなる新規 coil-rod-coil 型トリブロック共重合体の精密合成に成功している。1 フィルム状態で約 10 nm のドメインサイズのナノ構造体が観察され、P3HT ドメインのナノ構造制御の可能性を見出した。しかし、PS セグメント等の絶縁性の非晶性ドメインの導入による電荷移動度の低下が懸念された。そこで、P3HT 及び非晶性セグメント間の共有結合の代わりにイオン結合を導入すれば、pH の外部環境変化により、意図的に両セグメントを開裂させ、電荷移動に不利な非晶性セグメントを選択的に除去することができると考えた。このような P3HT へのナノ構造付与の可能性を検討することは、p/n 相分離構造制御の要素技術探求の一環として重要であった。

2. 研究の目的

本研究では、世界最高水準のエネルギー変換効率を目指し、光電変換層を形成する有機半導体高分子膜のナノ構造を精密に制御するための革新的技術開発の一環として、ブロック共重合体や関連素材の自己組織化利用の可能性を見出すことを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に示すように構造の制御された、ポリスチレン末端にスルホ基を有するポリマー(PS-SO₃H)とポリチオフェン末端にアミノ基を有するポリマー(P3HT-NH₂)のブレンドにより得られるイオン結合性ブロック共重合体(P3HT-NH₃⁺)-*b*-(PS-SO₃⁻)を合成した。さらに、異種セグメント間のイオン結合に着目し、雲母基板上で塩基処理を施すことでイオ

ン結合を開裂させ、PS に対する選択溶媒である酢酸エチルを用いた溶解エッチングにより目的のナノ多孔質空間を有する P3HT 薄膜を作製した。

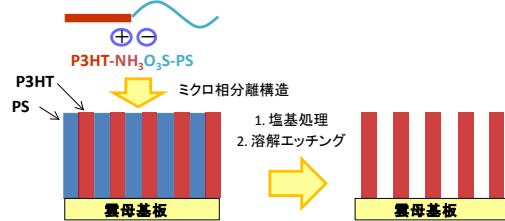


図 1 ナノ多孔質空間を有する P3HT 薄膜の創製

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

雲母基板上に(P3HT-NH₃⁺)-*b*-(PS-SO₃⁻)のトルエン溶液をキャストして得られた薄膜表面の AFM 画像をタッピングモードにより観察した。ブロック共重合体表面の AFM 観察結果から、明部が結晶性 P3HT ドメイン、暗部が非晶性 PS ドメインに相当する約 15 nm 幅のナノファイバー状のマイクロ相分離構造が形成されることがわかった(図 2)。また、(P3HT-NH₃⁺)-*b*-(PS-SO₃⁻)膜から PS ドメインを選択溶解させた後に得られた P3HT ナノ多孔質膜の SEM 像より、P3HT の凝集部が部分的に観察されているが、PS ドメイン除去後もナノサイズの P3HT ドメインが保持されていることがわかった(図 3)。さらに、P3HT 薄膜が 2 種類のナノサイズの多孔質構造 (d-spacing ~16 nm, 384 nm) を有することを微小角 X 線散乱より確認した。本研究で得られたイオン結合性のブロック共重合体をテンプレートとして用いることで半導体高分子のナノ多孔質膜の作製が可能であることが明らかとなった。P3HT 薄膜の空孔に PCBM を充填した際、広い p/n 接触面積と理想的な電荷輸送パスによるエネルギー変換効率の向上が大いに期待できる。

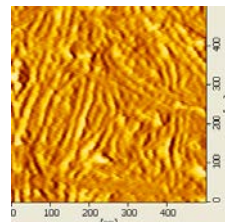


図 2 . (P3HT-NH₃⁺)-*b*-(PS-SO₃⁻) 薄膜の AFM 位相像

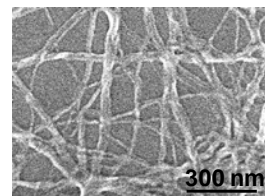


図 3. P3HT ナノ多孔質膜の SEM 像

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化・長寿命化を目指し、もう一つの相分離構造制御の方法論として、P3HT 及び PCBM にそれぞれ相互侵入するセグメントから成る新規ポリチオフェンブロック共重合体やオリゴチオフェン置換フラレン誘導体を新たに開発し、P3HT:PCBM 系デバイスへの界面活性剤としての添加効果を検討した。

図 4 に示すブロック共重合体 (1, 2) は、擬リビング Grignard メタセシス重合法やリビングアニオン重合法を組み合わせることで合成した。また、フラレン誘導体 (PCBTE、PCBBTE、PCBTTE) は、PCBM を出発物質としたエステル交換反応により簡便に合成した。ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/P3HT:PCBM:Surfactant (200 nm)/Ca (30 nm)/Al (100 nm) から成るデバイスを窒素下のグローブボックス内で作製し、疑似太陽光照射装置、I-V カーブトレーサーを用いて太陽電池特性を評価した。

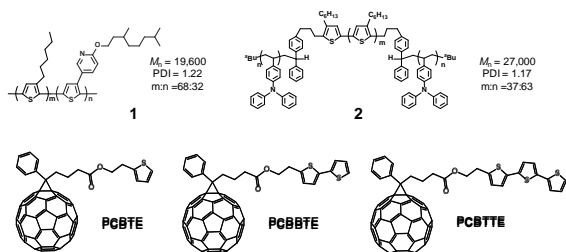


図 4. 相分離構造制御を目指した界面活性剤の化学構造

1 および 2 は、フラレンと静電相互作用を持つ含窒素系高分子 (1: 含ピリジル基、2: 含トリフェニルアミン基) を 2nd ブロックに採用した。一方、フラレン誘導体は P3HT と相溶性のあるオリゴチオフェンユニットを導入したものを用いた。1 及び 2 を P3HT:PCBM ブレンド系に添加したデバイスを作製し、太陽電池特性を評価した結果を表 1 にまとめた。評価の結果、どちらのブロック共重合体も界面活性剤としての添加効果が認められた。特に 2 添加系では、僅か 1.5 wt% の添加により 14% PCE が向上し、ブロック共重合体添加系における世界最高値 4.37% を達成した。

さらに、長期安定性の加速試験として、140 °C、10 時間の加熱後の太陽電池特性を評価したところ、添加剤なしで PCE が 41.2% 減少するのに対して、ブロック共重合体を 10 wt% 添加すると、1 で 9.2%、2 で 10.2% の PCE の減少に留まり、ほぼ同程度の安定化効果を示すことが分かった。

表 1. ブロック共重合体を用いた P3HT:PCBM(1:1, w/w)有機薄膜太陽電池の特性評価

Surfactant	Content of surfactant (wt%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
	0	0.605	9.78	0.640	3.82
	2.0	0.605	10.11	0.640	3.92
	5.0	0.605	10.15	0.640	3.95
	10.0	0.605	9.38	0.650	3.69
	1.0	0.610	10.79	0.631	4.16
	1.5	0.615	11.20	0.630	4.37
	2.5	0.625	10.56	0.640	4.19
	5.0	0.615	10.86	0.624	4.17

表 2. フラレン誘導体を用いた P3HT:PCBM(1:0.8, w/w)有機薄膜太陽電池の特性評価

additives of PCBTE	P3HT/PCBM (1:0.8)			
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	PCE (%)
0%	9.34	0.615	0.68	3.85
2%	10.18	0.615	0.67	4.17
3%	10.71	0.610	0.65	4.23
5%	11.06	0.610	0.65	4.37
7%	10.89	0.610	0.65	4.31
10%	9.26	0.615	0.68	3.88

一方、合成フラレン誘導体についても同様に太陽電池評価を行い、界面活性効果を確認した。PCBTTE を用いた場合 (表 2)、5 wt% の添加により 14% PCE が向上し、最高値 PCE=4.37% を達成した。また、PCBTTE 10 wt% 添加時の長期安定性の加速試験 (150 °C、10 時間) では、PCE の減少率が僅か 6% に留まることより、PCBTTE は P3HT:PCBM 系デバイスの長期安定化効果が最も高いことが分かった。以上より、ブロック共重合体やフラレン誘導体の界面活性効果による界面積の増加と相分離構造維持により、P3HT:PCBM バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の高効率化と長寿命化に成功した。

(2) 国内外の位置づけとインパクト

本研究では、有機薄膜太陽電池の光電変換層の相分離構造制御の技術革新を狙っている。国内外でも、類似研究がなされ始めているが、エネルギー変換効率がまだ低水準である。こうした背景の中、本研究では、簡便にイオン結合性ブロック共重合体や関連素材を合成出来る新手法の開発を行い、ボトムアップ的アプローチにより、分子レベルから誘発するナノ構造構築の可能性を示すことができた。また、相分離制御によるデバイスの高効率化と長寿命化を達成したことから、産学会に与えるインパクトは大きい。

(3) 今後の展望

今回基本となる光電変換層は P3HT : PCBM マトリックスを使用した系に留まる。現在、5%以上の変換効率を示す新規 p 型、n 型半導体が開発されている。それらの素材に加えて、本研究で開発したナノ相分離制御技術を導入すれば、近い将来、10%近い世界最高レベルを達成することも十分期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① Ayumi Takahashi, Chih-Jung Lin, Kaoru Ohshimizu, Tomoya Higashihara, Wen-Chang Chen, and Mitsuru Ueda, Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes with Graphene-like Structures via Intramolecular Oxidative Coupling, *Polym. Chem.*, 査読有, 3 (2012) 479-485.

② Yi-Cang Lai, Tomoya Higashihara, Jung-Ching Hsu, Mitsuru Ueda, Wen-Chang Chen, Enhancement of Power Conversion Efficiency and Long-term Stability of P3HT/PCBM Solar Cells Using C₆₀ Derivatives with Thiophene Units as Surfactants, *Solar Eng. Mater. Solar Cells*, 査読有, 97 (2012) 164-170.

③ Tomoya Higashihara, Kaoru Ohshimizu, Yecheol Ryo, Takuya Sakurai, Ayumi Takahashi, Shuichi Nojima, Moonhor Ree, and Mitsuru Ueda, Synthesis and Characterization of Block Copolythiophene with Hexyl and Triethylene Glycol Side Chains, *Polymer*, 査読有, 52 (2011) 3687-3695.

④ Kaoru Ohshimizu, Ayumi Takahashi, Tomoya Higashihara, and Mitsuru Ueda, Synthesis of Poly(*m*-phenylene) and Poly(*m*-phenylene)-*block*-poly(3-hexylthiophene) with Low Polydispersities., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 49 (2011) 2709-2714.

⑤ Yi-Cang Lai, Kaoru Ohshimizu, Ayumi Takahashi, Jung-Ching Hsu, Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda, and Wen-Chang Chen, Synthesis of All-conjugated Poly(3-hexylthiophene)-*block*-poly(3-(4'-(3',7'-dimethyloctyloxy)-3'-pyridinyl)thiophene) and Its Blend for Photovoltaic Applications., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 49

(2011) 2577-2587.

⑥ Tomoya Higashihara, Cheng-Liang Liu, Wen-Chang Chen, and Mitsuru Ueda, Synthesis of Novel π -Conjugated Rod-rod-rod Triblock Copolymers Containing Poly(3-hexylthiophene) and Polyacetylene Segments by Combination of Quasi-living GRIM and Living Anionic Polymerization, *Polymers*, 査読有, 3, (2011) 236-251.

⑦ Kaoru Ohshimizu, Ayumi Takahashi, Yecheol Rho, Tomoya Higashihara, Moonhor Ree, and Mitsuru Ueda., Synthesis and Characterization of Polythiophenes Bearing Aromatic Groups at the 3-Position., *Macromolecules*, 査読有, 44 (2011) 719-727.

⑧ Jung-Hsun Tsai, Yi-Cang Lai, Tomoya Higashihara, Chih-Jung Lin, Mitsuru Ueda, and Wen-Chang Chen 題目: Enhancement of P3HT/PCBM Photovoltaic Efficiency Using the Surfactant of Triblock Copolymer Containing Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-vinyltriphenylamine) Segments, *Macromolecules*, 査読有, 43 (2010) 6085-6091.

⑨ Ayumi Takahashi, Yecheol Rho, Tomoya Higashihara, Byungcheol Ahn, Moonhor Ree, and Mitsuru Ueda, Preparation of Nanoporous Poly(3-hexylthiophene) Films Based on a Template System of Block Copolymers via Ionic Interaction, *Macromolecules*, 査読有, 43 (2010) 4843-4852.

[学会発表] (計 20 件)

① Tomoya Higashihara, Yi-Cang Lai, Wen-Chang Chen, Mitsuru Ueda, ENHANCEMENT OF PCE AND LONG-TERM STABILITY OF P3HT:PCBM OPV CELLS USING BLOCK COPOLYTHIOPHENES, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011. 11. 27, 福岡市(福岡県)

② 東原 知哉, Yi-Cang Lai, Wen-Chang Chen, 上田 充, 新規ポリチオフェンブロック共重合体の合成と有機薄膜太陽電池への応用, 第 20 回ポリマー材料フォーラム(招待講演), 2011. 11. 25, タワーホール船堀(東京都)

③ 東原 知哉, Yi-Cang Lai, Wen-Chang Chen,

研究者番号：

上田充, ポリ(3-ヘキシルチオフェン)鎖を有する新規ブロック共重合体の合成と有機薄膜太陽電池への応用, 第60回高分子討論会(招待講演), 2011.09.30, 岡山大学(岡山県)

④ Tomoya Higashihara, Yi-Cang Lai, Jung-Hsun Tsai, Wen-Chang Chen, Mitsuru Ueda Enhancement of P3HT/PCBM Photovoltaic Efficiency and Stability Based on Surfactant Approach, 2011 IUMRS International Conference in Asia (招待講演), 2011.09.21, 台北(台湾)

⑤ Tomoya Higashihara, Synthesis of regioregular poly(3-hexylthiophene) with low polydispersity using a zincate complex, tBu₄ZnLi₂: Toward a purification-free system, 2011 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (招待講演), 2011.09.15, 新竹(台湾)

⑥ Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda, Controlled Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) Using Zincate Complex, European Polymer Congress 2011, 2011.06.26, グラナダ(スペイン)

⑦ Yi-Cang Lai, Kaoru Ohshimizu, Wen-Ya Lee, Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda, Wen-Chang Chen, Electrically Bistable Memory Devices Based on Poly(3-hexylthiophene)-block-poly(3-phenoxythiophene) and Its PCBM Composite Films, European Polymer Congress 2011, 2011.06.26, グラナダ(スペイン)

[図書] (計1件)

Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., Complex Macromolecular Architecture, Chapter 13. Block Copolymers Containing Rod Segments, 2011, 395-429.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東原 知哉 (HIGASHIHARA TOMOYA)

研究者番号：50504528

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()