

2023 年度

有機薄膜太陽電池の普及拡大に向けた高効率と

低コスト合成を両立する n 型半導体の開発

補助事業に関する研究報告書

岡山大学異分野基礎科学研究所

森 裕樹



競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp/>

目次

1. 研究の背景	2
2. 事業の研究成果 1	3
2-1. FOBTzE 誘導体 7 およびチオフェン誘導体の合成	3
2-2. 直截的アリール化による FOBTzE 誘導体 11 の合成検討	4
2-3. 脱水素型カップリングを経由した標的化合物 NM-2 の合成	4
3. 事業の研究成果 2	5
3-1. NM-2 の物理化学特性および理論化学計算	5
3-2. NM-2 を用いた有機薄膜太陽電池の作製と特性評価	9
3-3. 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定による表面観察	11
4. まとめ	11
5. 今後予想される効果	12
6. 本事業により作成した印刷物（研究報告書等）	13
7. その他 <報告事項や特記事項>	13

1. 研究の背景

カーボンニュートラルの実現に向け、わが国では太陽光発電の導入率を現状の 7% から 15% 程度まで引き上げる目標を掲げているが、太陽光発電の導入件数は年々低下している。これは、依然として太陽光発電システムの初期導入コストが高いこと、災害や景観悪化による条例の制定によって土地造成が不要な平地への設置へと移行しているため

である。最近では太陽光パネルの一斉廃棄が新たな問題として浮上している。そのため、太陽光発電の普及拡大には、立地制約の克服と低環境負荷、低コストな次世代太陽電池の開発が極めて重要となる。

有機薄膜太陽電池 (OPV) (図 1) は、次世代太陽電池の一つであり、p 型半導体ポリマーと低分子 n 型半導体の混合したインクを印刷することでプラスチック上に大面積の太陽光モジュールを作製できることから、軽量かつ伸縮可能な特長を有する。また、無毒であり、半透明でも一定量の発電量が得られることから、将来的にはビルや家屋の壁面などに貼った建材一体型、シースルーな太陽電池による窓の調光材やインテリアなどの用途、衣服や鞆などのウェアラブルな太陽電池が可能となる。

海外では普及が少しずつ進んでいる OPV であるが、わが国では実用化と普及が進んでいない。OPV の変換効率は 19% 超と実用レベルまで向上している反面、材料の構造が複雑であるため高い合成コストが実用化の足かせとなっている。そこで本事業では、独自に開発してきた新骨格であるビニレン架橋アルコキシフルオロベンゾチアジアゾール (FOBTzE) を基に、OPV の実用化促進に向けた新たな n 型半導体 **NM-2** (図 2) の開発を行った。

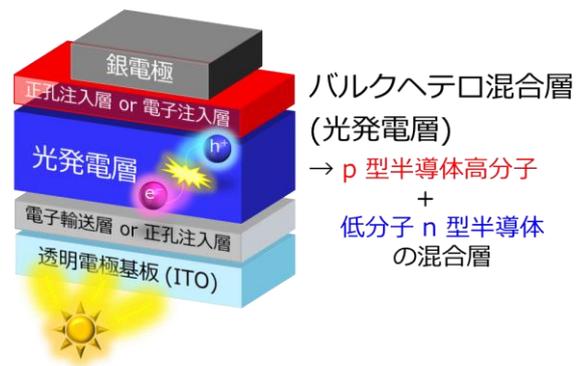


図 1. 有機薄膜太陽電池 (OPV) の模式図

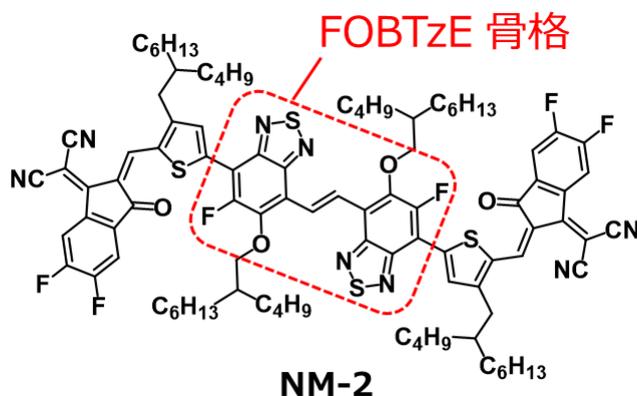


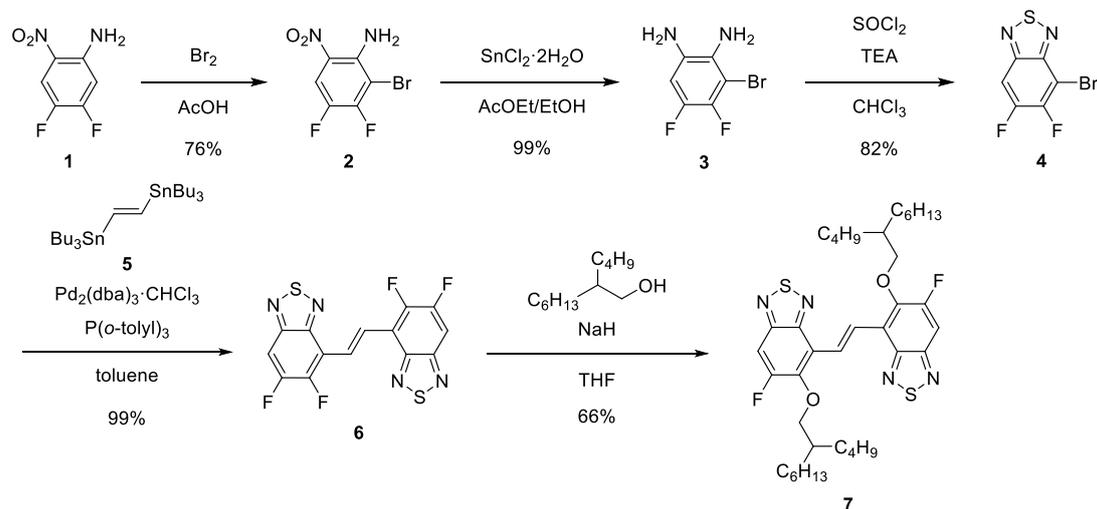
図 2. 目的の新規 n 型半導体 **NM-2** の化学構造

2. 事業の研究成果 1

2-1. FOBTzE 誘導体 7 およびチオフエン誘導体の合成

これまで独自に開発してきた合成手法に従い、分岐アルコキシ基を導入した FOBTzE 誘導体 7 の合成を行った (スキーム 1)。

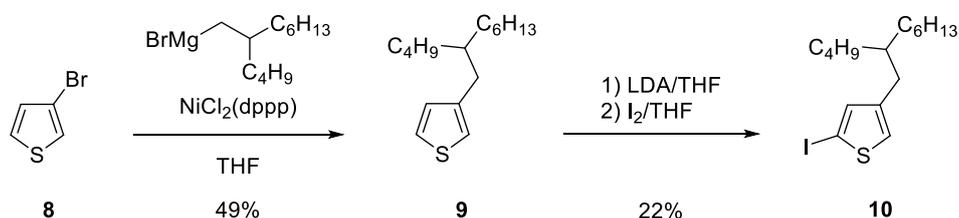
スキーム 1. 分岐アルコキシ基を導入した FOBTzE 誘導体 7 の合成



4,5-ジフルオロ-2-ニトロアニリン (1) を出発物質とし、求電子置換反応による選択的な臭素化、塩化せず二水和物を用いたニトロ基の還元、塩化チオニルを用いたチアジアゾール環形成反応により、ベンゾチアジアゾール誘導体 4 を高収率で得た。続いて、trans-1,2-ビス(トリブチルスズ)エチレン (5) との右田-小杉-Stille カップリング、芳香族求核置換反応 (S_NAr) による選択的なアルコキシ化により、分岐アルコキシ基を導入した FOBTzE 誘導体 7 の合成に成功した。

続いて、カップリングに用いるチオフエン誘導体の合成を行った (スキーム 2)。

スキーム 2. チオフエン誘導体 10 の合成

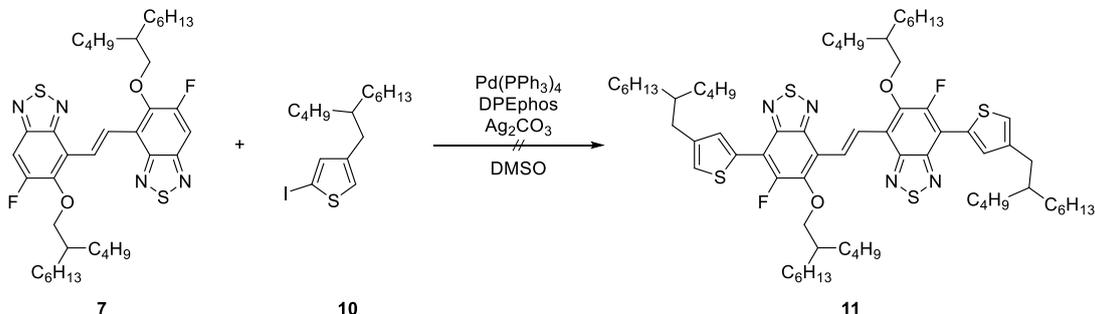


3-ブロモチオフエン (8) を出発原料とし、熊田-玉尾-Corriu カップリング、続くリチウムジイソプロピルアミド (LDA) とヨウ素との反応により、チオフエン誘導体 10 を合成した。

2-2. 直截的アリール化による FOBTzE 誘導体 **11** の合成検討

続いて、直截的アリール化により、FOBTzE 誘導体 **11** の合成を検討した (スキーム 3)。

スキーム 3. 直截的アリール化による FOBTzE 誘導体 **11** の合成検討

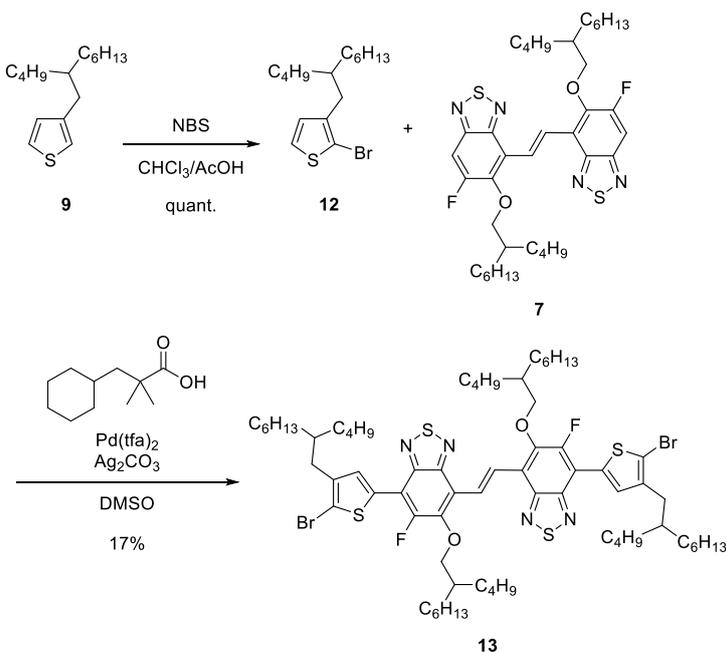


それぞれ合成した FOBTzE (**7**) および化合物 **10** を用いた直截的アリール化を行ったが、目的の FOBTzE 誘導体 **11** はごく少量しか得られなかった。反応の様子を確認しながら、反応途中に原料や Pd 触媒を追加するなどの検討を行ったが、改善は見られなかった。Pd 触媒や銀塩、配位子や溶媒などを最適化することで収率を改善することは可能と考えているが、すぐに改善することは困難と考え、別経路での合成を検討することとした。

2-3. 脱水素型カップリングを経由した標的化合物 **NM-2** の合成

直截的アリール化反応での合成は困難と考え、脱水素型カップリングによる FOBTzE 誘導体 **13** の合成を行った (スキーム 4)。

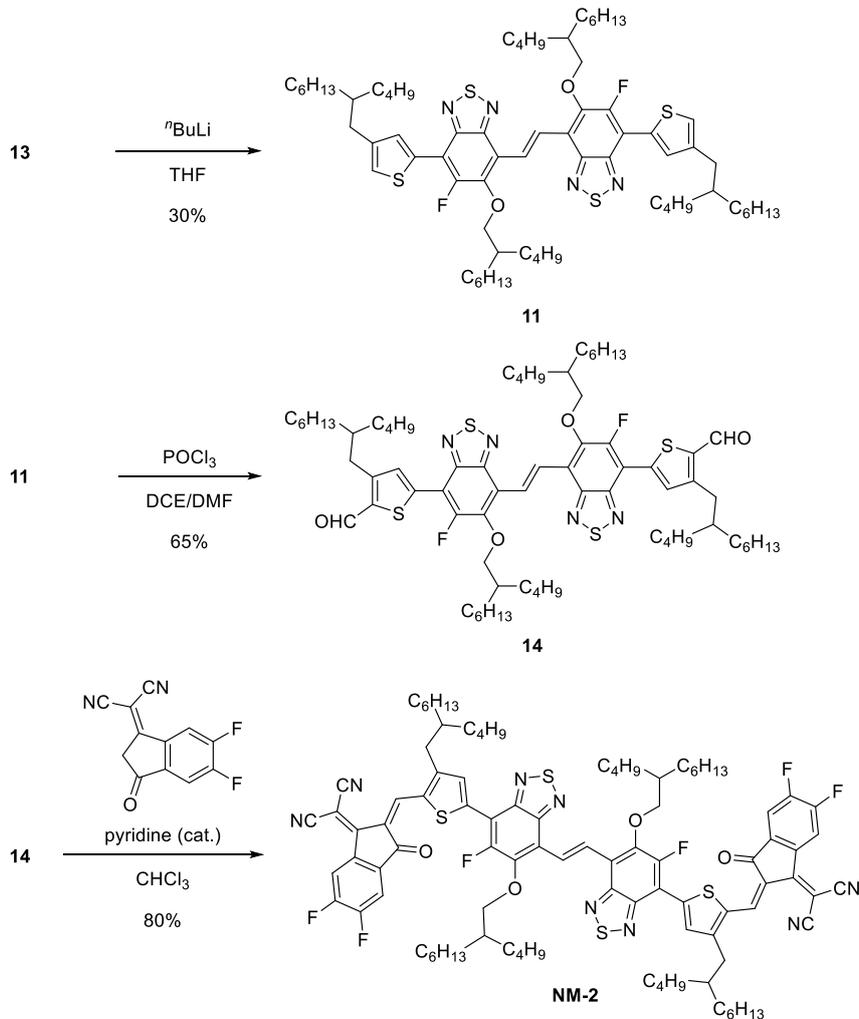
スキーム 4. 脱水素型カップリングによる FOBTzE 誘導体 **13** の合成



アルキルチオフェン **9** を出発原料とし、臭素化、続く FOBTzE **7** との脱水素型カップリングにより、FOBTzE 誘導体 **13** を低収率ながら合成に成功した。

得られた FOBTzE 誘導体 **13** を用い、計 3 段階の変換反応を経て、目的の **NM-2** を合成した (スキーム 5)。

スキーム 5. 計 3 段階の変換反応による **NM-2** の合成



得られた化合物 **13** を用い、リチオ化を経た脱臭素化、Vilsmeier-Haack 反応によるホルミル化、最後に活性メチレン化合物との Knoevenagel 縮合により、目的の新規 n 型半導体 **NM-2** の合成に成功した。

3. 事業の研究成果 2

3-1. **NM-2** の物理化学特性および理論化学計算

まず、**NM-2** の最安定構造およびフロンティア軌道レベルを算出するため、DFT 計算をおこなった。理論化学計算には、B3LYP/6-311G(d) を用いた。得られた **NM-2** の最安定構造を以前に開発した **BE4T** の結果と共に図 3 に示す。なお、計算の簡略化のため、すべて

の分岐アルキル基はイソブチル基とした。

BE4T と同様に、NM-2 は $O \cdots H$, $N \cdots H$, $F \cdots S$ および $O \cdots S$ による分子内非共有結

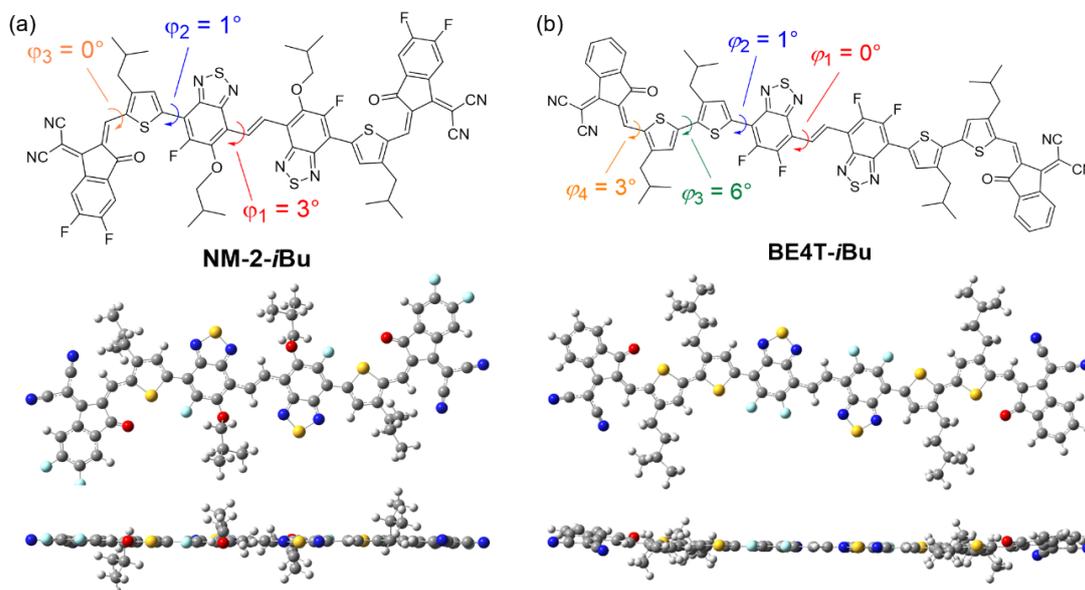


図 3. (a) NM-2 および (b) BE4T モデル化合物における最安定構造

合性相互作用の寄与により、すべての二面角が $0 \sim 3^\circ$ と非常に小さく、高い共平面性を有することが分かった。また、中心アクセプター部位にアルコキシ基が存在するほか、分子が *N* 字状であるため、末端同士の相互作用がより強くなる構造となっている。これは、edge-on 配向の抑制と OPV のキャリア輸送により適した構造であることが期待できる。

続いて、NM-2 のモデル化合物を用いて算出した HOMO および LUMO の形状とそれらのエネルギーレベルを図 4 に示す。

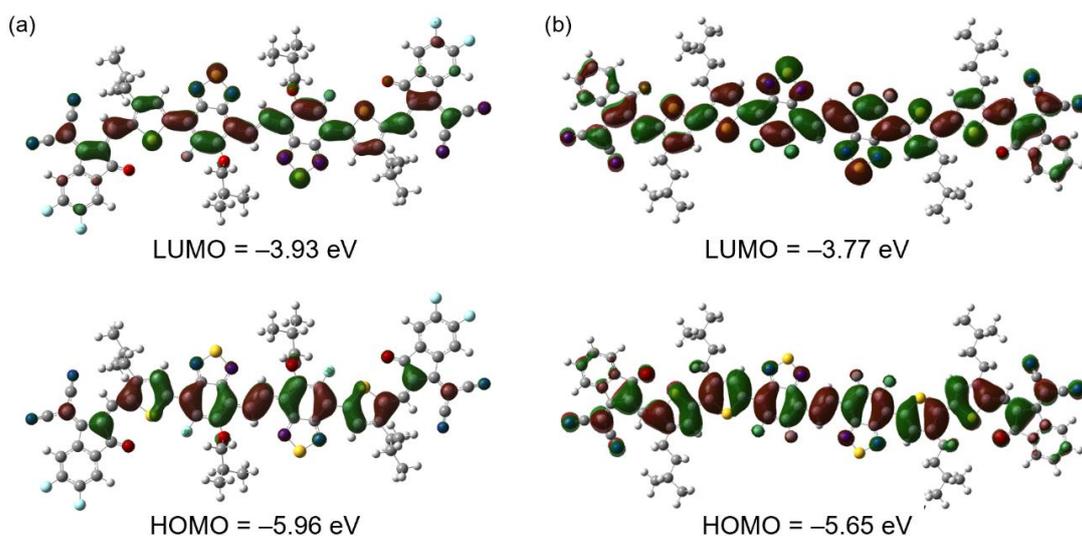


図 4. (a) NM-2 および (b) BE4T のモデル化合物における HOMO および LUMO

算出した **NM-2** の HOMO および LUMO レベルはそれぞれ -5.96 eV, -3.93 eV であった。**NM-2** は中心アクセプター骨格に二つの電子供与性のアルコキシ基を有するものの、末端アクセプター部位に四つの電子求引性置換基であるフッ素原子を有するため、HOMO および LUMO レベルが **BE4T** よりも低下したことが分かった。また、LUMO よりも HOMO レベルがより低下した理由として、電子供与性のアルコキシ基が中心アクセプター上に存在するため、電子受容能が低下したことに起因すると考えている。

NM-2 の光学特性を調査するため、溶液と薄膜中での紫外-可視吸収スペクトルの測定をおこなった (図 5, 表 1)。溶液の吸収スペクトルは、濃度約 10^{-5} M のクロロベンゼン溶液を調製して測定した。また、薄膜の吸収スペクトルは約 5 gL $^{-1}$ のクロロホルム溶液を石英基板上に 1000 rpm, 30 sec の条件でスピコートすることで作製した薄膜を用いた。

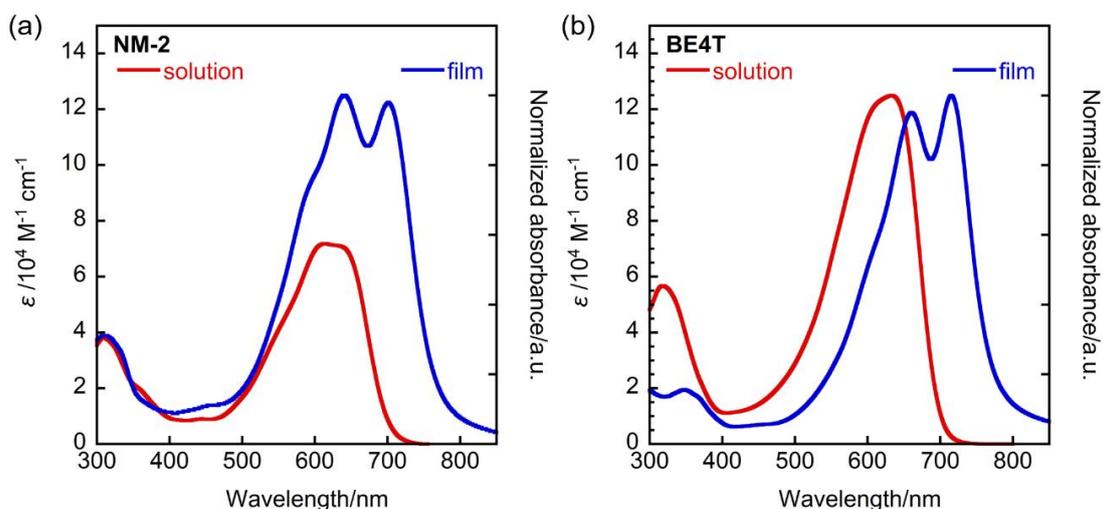


図 5. (a) **NM-2** および (b) **BE4T** のクロロベンゼン溶液中および薄膜の紫外-可視吸収スペクトル

表 1. **NM-2** および **BE4T** の光学特性

compound	$\lambda_{\max, \text{sol}}/\text{nm}^a$	$\lambda_{\max, \text{film}}/\text{nm}^b$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}^c$
NM-2	310, 613	311, 640, 701	1.62
BE4T	318, 633	349, 660, 715	1.59

^aAbsorption maxima in chlorobenzene solution. ^bAbsorption maxima in thin film. ^cOptical energy gaps determined from absorption edge (λ_{edge}).

NM-2 の室温溶液における紫外-可視スペクトルより、500-700 nm にかけてブロードな強い吸収帯が観測された。また、薄膜の吸収スペクトルは、溶液中での吸収スペクトルと比較して約 90 nm の大幅なレッドシフトを示したほか、振動構造に由来する明確な二つのピークが観測された。このことから、**NM-2** は薄膜において規則的に配列した構造を形成することが分かった。

一方、**NM-2** と **BE4T** の吸収スペクトルを比較すると、**NM-2** は溶液、薄膜のいずれに

においても **BE4T** に比べ最大吸収波長がわずかにブルーシフトしたものの、類似の吸収スペクトルを示した。また、吸収端より算出したエネルギーギャップ (E_g^{opt}) は 1.62 eV と **BE4T** とほぼ同様の値を示した。このことから、**NM-2** は **BE4T** からチオフェンドナーの数が減少したにもかかわらず、ほぼ同様の吸収帯を有することが分かった。一方、**NM-2** は **BE4T** よりも低い吸光係数を示した理由として、チオフェンドナーの数が減少したこと起因すると考えている。一般に、化合物の HOMO と LUMO の重なりが大きいほど振動子強度が増加するため、チオフェン数が少ないことで HOMO と LUMO の重なりが小さくなったと推測している。

また、**BE4T** と同様に、1.62 eV と小さなバンドギャップを有するため、代表的な p 型ポリマーとの相補的な光吸収が可能となり、適切なエネルギーレベルや相分離構造を形成する場合に、高い短絡電流密度を示すことが期待できる。

続いて、実際の **NM-2** における HOMO/LUMO 準位を算出するため、薄膜のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定をおこなった。測定は、電解質として、*n*-テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト (TBAPF₆) を溶解させた 0.1 M の脱水アセトニトリル溶液中でおこない、0.1 V/sec の掃引速度で実施した。作用電極および対電極には白金、参照電極には Ag/Ag⁺ を用いた。また、測定に用いる薄膜は、5 μm のダイヤモンドおよび 0.5 μm のアルミナ懸濁液を用いて研磨した白金作用電極上に、濃度約 1 g/L のクロロホルム溶液を作用電極上にドロップキャストすることで作製した。なお、すべての電位は、フェロセンの酸化還元電位の半波値にて補正することで算出した。得られたボルタモグラムとエネルギー準位図を図 6 に示す。

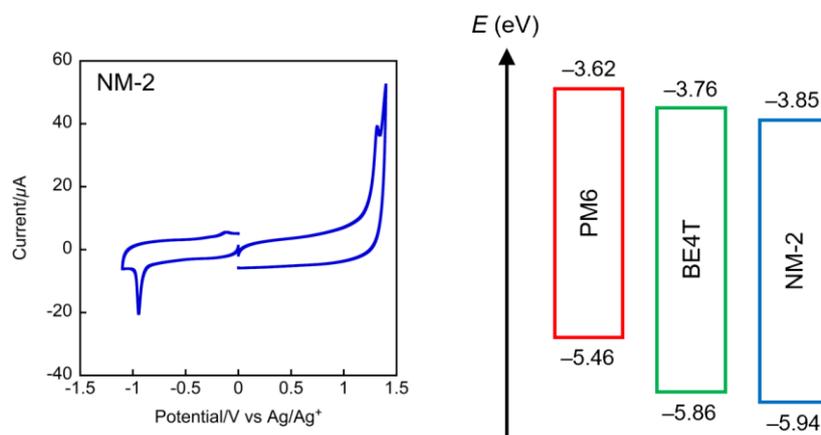


図 6. **NM-2** の CV 曲線とエネルギー準位図

測定の結果、**NM-2** は明確かつ不可逆的な酸化波および還元波を示した。得られた酸化波および還元波から最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) レベルを算出したところ、それぞれ -5.94 eV, -3.85 eV であった。**BE4T** と比較すると、HOMO/LUMO レベル共に低下しており、低下量を含めて DFT 計算の結果と一致する。これは、前述したよう

に、末端アクセプター部位に電子求引性のフッ素を導入したためである。また、**NM-2** は代表的な p 型ポリマーである **PM6**⁶ と電荷分離に十分な HOMO/HOMO オフセットを有しており、電荷分離に十分なエネルギー差があることが分かった。

3-2. **NM-2** を用いた有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

続いて、p 型半導体ポリマーに **PTQ10**, **PM6**, **PM7** および **PBDB-T**, n 型半導体に **NM-2** を用いた順構造型 OPV を作製し、その特性を調査した。スピコート溶媒には脱水クロロホルム (CF) を用いた。薄膜の作製は、p 型半導体と n 型半導体の総濃度が 13.2 gL^{-1} となるように調製した溶液を、3000 rpm, 30 sec の条件でスピコートすることにより作製した。なお、p/n 混合比は 1:1.2 とした。作製した順構造型 OPV

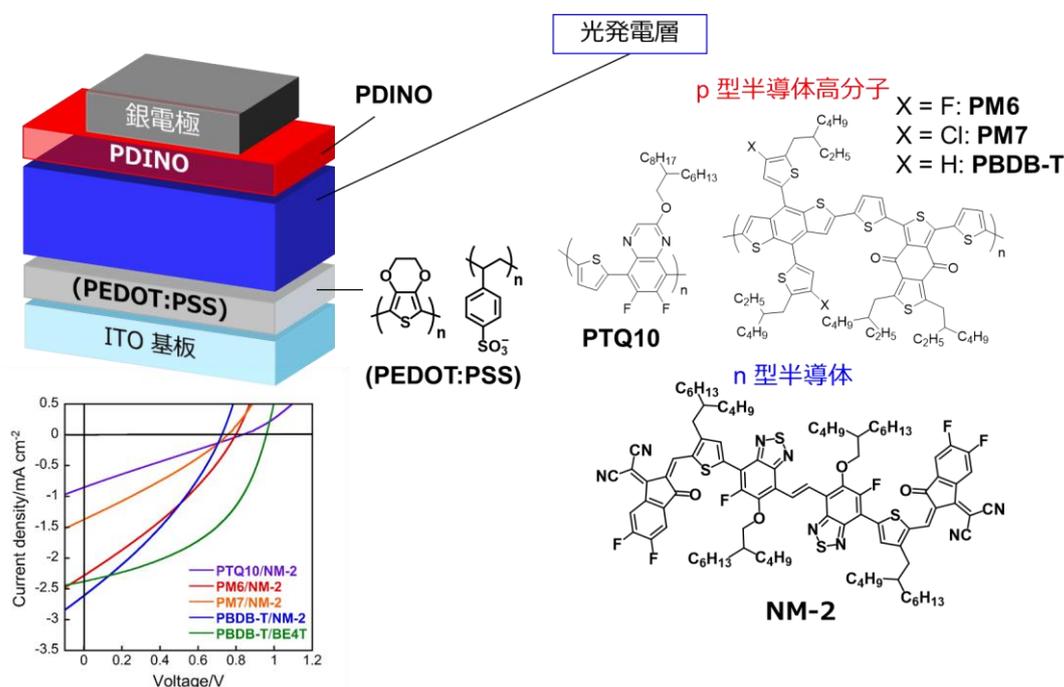


図 7. 作製した OPV および用いた材料の構造、**NM-2** または **BE4T** を用いて作製した OPV の J-V 特性

表 2. **NM-2** または **BE4T** を用いて作製した OPV の光電変換特性

active layer	p/n	conditions ^a	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
PTQ10/NM-2	1:1.2	CF	0.85	0.83	0.25	0.17
PM6/NM-2	1:1.2	CF	2.29	0.80	0.31	0.57
PM7/NM-2	1:1.2	CF	1.37	0.75	0.29	0.30
PBDB-T/NM-2	1:1.2	CF	2.61	0.72	0.32	0.60
PBDB-T/BE4T	1:1	CB+0.5 vol% DIO	2.38	0.96	0.46	1.05

^aCF = chloroform. CB = chlorobenzene. DIO = 1,8-diiodooctane.

(ITO/PEDOT:PSS/active layer/**PDINO**/Ag (100 nm)) の室温、不活性雰囲気、擬似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) 照射下での電流密度 (J)-電圧 (V) 特性を図 7 に、測定結果を表 2 にまとめた。

結果として、**NM-2** を用いた素子はいずれにおいても短絡電流密度 (J_{sc}), 開放電圧 (V_{oc}) およびフィルファクター (FF) がいずれも低い値を示したため、変換効率が最大で 0.60% と低い値を示した。この要因として、相分離構造が不適切である可能性が挙げられる。そのため、すべてのパラメータが全体的に高かった **PM6/NM-2** 系 OPV において、スピコート溶媒の最適化を行った。

続いて、p 型半導体に **PM6**、n 型半導体に **NM-2** を用いた順構造型 OPV を作製し、その特性を調査した。薄膜の作製は、p 型半導体と n 型半導体の総濃度が 10.0 gL⁻¹ となるように調製した溶液を 60 °C または 80 °C で 1 時間攪拌し、2000 rpm, 30 sec の条件でスピコートすることにより作製した。なお、p/n 混合比は 1:1 とした。スピコート溶媒を最適化するため、脱水クロロホルム (CF), 脱水クロロベンゼン (CB), 脱水トルエン (Tol), 脱水 α -キシレン (Xy) を用いて素子を作製した。作製した順構造型 OPV (ITO/PEDOT:PSS/**PM6:NM-2**/**PDINO**/Ag (100 nm)) の室温、不活性雰囲気、擬似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) 照射下での電流密度 (J)-電圧 (V) 特性を図 8 に、測定結果を表 3 にまとめた。

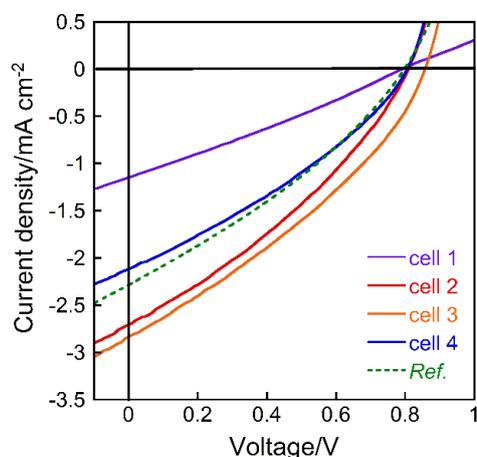


図 8. 作製した **PM6/NM-2** 系 OPV の J-V 特性

表 3. **PM6/NM-2** 系 OPV の光電変換特性^a

cell	p/n	solvent ^b	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
1	1:1	CF	0.95±0.28 (1.15)	0.71±0.11 (0.79)	0.28±0.01 (0.28)	0.19±0.05 (0.25)
2	1:1	CB	2.78±0.08 (2.71)	0.79±0.02 (0.81)	0.32±0.01 (0.33)	0.71±0.01 (0.72)
3	1:1	Tol	2.60±0.15 (2.83)	0.84±0.01 (0.86)	0.31±0.01 (0.33)	0.69±0.06 (0.80)
4	1:1	Xy	2.17±0.08 (2.12)	0.78±0.04 (0.81)	0.31±0.01 (0.32)	0.52±0.03 (0.55)

^aMaximum values are shown in parentheses. ^bCF = chloroform. CB = chlorobenzene. Tol = toluene. Xy = xylene..

まず、cell 1 では均質な薄膜を形成できなかつたため、短絡電流密度 (J_{sc}) およびフィルファクター (FF) が低い値を示し、結果として、低い変換効率を示した。しかしながら、cell 2 から cell 4 では、均質な薄膜が形成されたため、短絡電流密度 (J_{sc}) およびフィルファクター (FF) が改善し、変換効率が向上した。特に、スピコート溶媒に脱水トルエンを用いた cell 3 では J_{sc} および V_{oc} が大きく向上し、0.80% と **NM-2** を用いた OPV の中では最大の変換効率を示した。これは、スピコート溶媒を変えることで、溶媒の蒸発速度や粘度、溶解度、相溶性が変化したことにより、相分離構造や分子配向などの薄膜形態が変化したためだと考えている。

3-3. 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定による表面観察

低い変換効率を示した要因を調査するため、**PM6/NM-2** 系 OPV において最も高い特性を示したトルエン溶液から作製した素子表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した (図 9)。

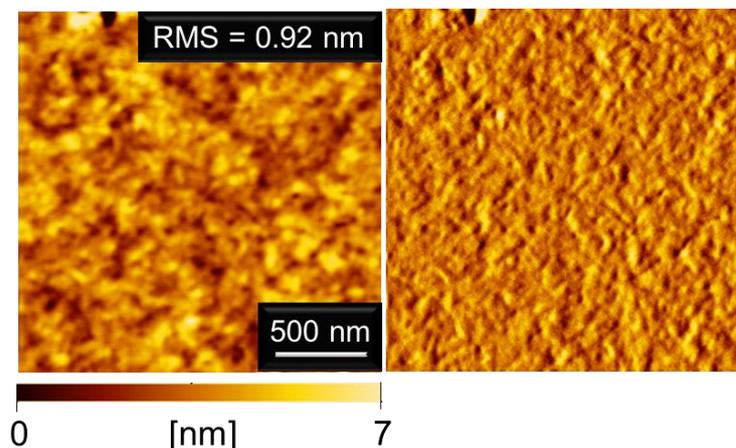


図 9. トルエン溶液から作製した **PM6/NM-2** 系 OPV 表面の AFM 像; (左) 形状像、(右) 誤差信号像

測定の結果、**PM6/NM-2** 系 OPV の表面は、比較的滑らかな形態を有しており、表面粗さを示す指標である二乗平均面粗さ (RMS) は 0.92 nm と小さな値を示した。しかしながら、結晶ドメインの境界は明確であり、決して結晶化していないわけではないと考えている。そのため、OPV のキャリア輸送や電荷分離に決して不利な相分離構造ではないことが予想される。これらの結果より、低い特性を示した大きな要因は **PM6** ポリマーと **NM-2** の LUMO レベルの差が小さく、電荷分離に必要な駆動力が小さいためと推測した。

4. まとめ

本研究では、独自に開発してきた新骨格であるビニレン架橋アルコキシフルオロベンゾチアジアゾール (FOBTzE) を基に、OPV の実用化促進に向けた新たな n 型半導体 **NM-2**

(図 2) の開発を行った。購入可能な出発原料から、計 9 段階の変換反応を経て目的の新規 n 型半導体である **NM-2** を合成することに成功した。**NM-2** は 550-750 nm の範囲において強い吸収を示し、1.6 eV と小さなバンドギャップを有していた。また、-5.94 eV, -3.85 eV と低い HOMO/LUMO レベルを有していることが分かった。代表的な広いバンドギャップを有する p 型半導体ポリマー **PM6** と組み合わせたところ、0.8% の変換効率を示した。このように低い変換効率を示した要因を調査したところ、AFM 測定による表面観察では比較的 OPV に適切な相分離構造を形成しており、これが効果的な電荷分離やキャリア輸送を阻害していないことが分かった。そのため、低い特性を示した要因は p 型半導体ポリマー **PM6** と **NM-2** の LUMO/LUMO オフセットが小さいためと推測した。本研究では決して高い変換効率を達成できなかったが、エネルギーレベルの制御は異なる置換基やそれぞれのユニットを変更することで容易であるため、適切な分子の開発によって十分に高い変換効率を達成できることが期待できる。そのため、本研究は高性能材料を開発するための有用な指針を与えるものとなった。

5. 今後予想される効果

上記で得られた結論から、**NM-2** を改良していくうえで重要となるのは、LUMO レベルを下げるだけでなく、HOMO レベルを上昇させることのほか、吸収領域をより長波長にシフトさせることにある。現在の OPV においては、太陽光を効率よく吸収するために p 型半導体ポリマーには短波長側、n 型半導体に長波長側の光を吸収させる必要がある。代表的なポリマーである **PM6** は 300-650 nm の光を吸収するため、相補的な光吸収を実現するためには **NM-2** における 550-750 nm の領域は不十分であり、さらに長波長側へシフトさせる必要がある。また、電荷分離の駆動力を上げるためには前述したように LUMO レベルの低下によって LUMO/LUMO オフセットを 0.3 eV 以上とすることが望ましい。さらに、

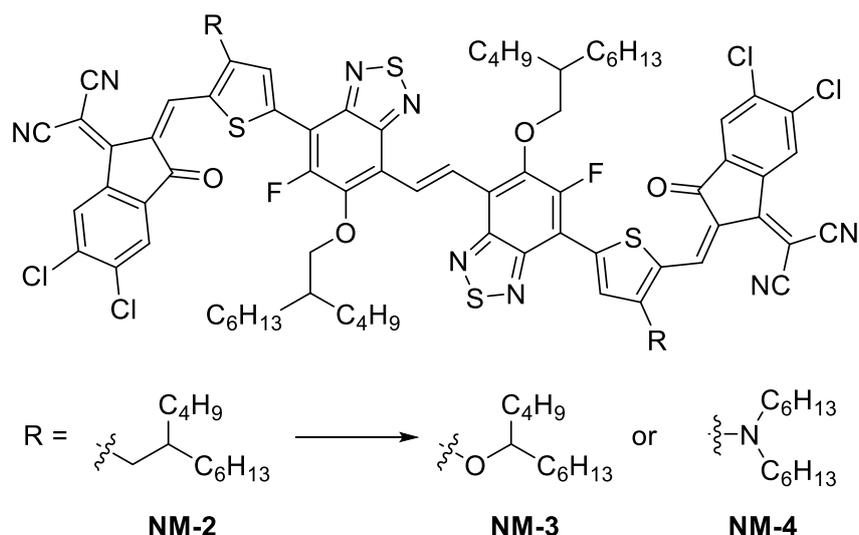


図 10. **NM-3** および **NM-4** の化学構造

HOMO/HOMO オフセットが非常に大きく、電荷分離の際に生じるエネルギー損失が電圧の低下を招いているため、これら 3 点の改善が不可欠である。

そこで今後は、これまでに得られた知見を基に、図 10 に示す新たな n 型半導体 **NM-3** および **NM-4** の開発を行う。唯一のドナーユニットであるチオフェン上の可溶性アルキル側鎖を、強い電子供与性のアルコキシ基やジアルキルアミノ基に変えることでドナー性が向上するため、HOMO レベルの上昇と同時に、吸収領域の長波長シフトも可能となる。また、末端アクセプターのフッ素原子を塩素原子へと変えることで LUMO レベルの低下も可能となる。その結果、**NM-2** の問題点を克服できるため、高い変換効率が期待できる。さらに、高い変換効率を達成できれば新たな n 型半導体としての供給が可能となるため、OPV の普及拡大、すなわち SDGs の達成やカーボンニュートラルに貢献できることが期待できる。

6. 本事業により作成した印刷物（研究報告書等）

原著論文（査読付、*Corresponding author）

1. Synthesis, Characterization, and Solar Cell Applications of a Non-fused-Ring Electron Acceptor Based on Vinylene-Bridged Difluorobenzothiadiazole
Hiroki Mori,* Natsuki Hasegawa, Tomoki Yoshino, and Yasushi Nishihara*
Chem. Lett. **2023**, 52, 779–782.

7. その他 <報告事項や特記事項>

学会発表（連名の場合は、発表者に下線）

1. ビニレン架橋ジフルオロベンゾチアジアゾール骨格を基盤とする低バンドギャップ n 型半導体の開発 (ポスター発表)
吉野友貴、長谷川菜生、森 裕樹、西原康師
第 72 回高分子討論会、香川大学幸町キャンパス、2023 年 9 月 26 日-28 日