

## ジチエノベンゾ[d]イミダゾール骨格を有する半導体ポリマーの開発と 非フラーレン型有機薄膜太陽電池への応用

### Dithienobenzodimidazole-Based Semiconducting Polymer for Nonfullerene Organic Photovoltaics

三木江 翼, 尾坂 格  
Tsubasa Mikie, Itaru Osaka

広島大学大学院先進理工系科学研究科  
Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.

本研究では、新規電子欠損性骨格であるジチエノベンゾ[d]イミダゾール (DTBI) を有する半導体ポリマー **POBI** を開発した。**POBI** の薄膜構造を GIWAXS 測定にて解析し、DTBI の類縁体であるジチエノベンゾチアジアゾール (DTBT) 骨格を有するベンチマークポリマー D18 と比較することにより、光電変換特性との相関関係を調査した。

キーワード：半導体ポリマー, 配向, 有機薄膜太陽電池, 2次元微小角入射 X線回折 (GIWAXS)

#### 背景と研究目的：

p型とn型半導体材料の混合膜から成る光活性層を「塗って」作製できる有機薄膜太陽電池 (OPV) は、従来の無機太陽電池に比べ、軽い、薄い、柔軟といった特徴を持ち、次世代の太陽電池として注目されている。近年の高効率 OPV では、p型として半導体ポリマー、n型として非フラーレンアクセプター (NFA) と称される低分子材料が用いられる。半導体ポリマーの分子設計指針として、①NFA との相補的な吸収と②深い HOMO 準位の2つの条件が求められる。①について、現在主流の NFA は小さいバンドギャップを持つため、半導体ポリマーには広いバンドギャップを持たせ、光活性層が可視～近赤外光を広く吸収して短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) を高めることが重要である。②について、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) は p型材料の HOMO 準位と n型材料の LUMO 準位の差に相関があるため、高い  $V_{oc}$  を得るには p型材料である半導体ポリマーが深い HOMO 準位を持つ必要がある。

ジチエノベンゾチアジアゾール (DTBT) を有する半導体ポリマー D18 は、NFA (Y6) 型 OPV で変換効率 (PCE) が 18% を超えた初めての例である (Fig. 1a) [1,2]。さらなる高効率化へ向け、DTBT のベンゾチアジアゾール部分をベンゾオキサジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾトリアゾール、あるいはキノキサリンに置き換えた D18 類縁体が種々開発されている。しかし、いずれのポリマーも Y6 との吸収帯にミスマッチがあり、外部量子効率 (EQE) スペクトルにおいて 600~700 nm の領域に「谷」が存在する。ここで、ポリマーの吸収帯を少し長波長化して「谷」を埋めることができれば、 $J_{sc}$  の向上につながると考えた。そこで本研究では、DTBT の類縁体であるジチエノベンゾ[d]イミダゾールに着目し、それを有するポリマー **POBI** を設計・合成した (Fig. 1b)。**POBI** は、D18 に比べて同程度の HOMO 準位と低い LUMO 準位を持ち、吸収が長波長化することが量子計算により予測されている。すなわち、**POBI**:Y6 素子は、 $V_{oc}$  を損なうことなく、**POBI** と Y6 がより相補的な吸収を持つことによる  $J_{sc}$  の向上ひいては PCE の向上が期待できる。

#### 実験：

半導体ポリマーないし半導体ポリマー:非フラーレンアクセプター (Y6) 混合薄膜 (約 100 nm) は、ガラス/ITO/PEDOT:PSS 基板上に溶液をスピコートすることにより作製した。波長を 1 Å に調整した X 線を、ポリマー薄膜に 0.12° の入射角で照射し、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS 300K (カメラ: 176.2 mm) で検出した。太陽電池素子は ITO/PEDOT:PSS/Active layer/PNDI-F3N-Br/Ag の順型構造を作製し、AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射下での電流-電圧 ( $J-V$ ) 特性を評価した。

## 結果および考察：

市販試薬のベンゾジチオフェンジアミンから5ステップで新規骨格DTBIを有する半導体ポリマーPOBIを合成した。高温GPCにより分子量を測定したところ、数平均分子量と分散度はそれぞれ18,000と1.5であった。次に、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定によりエネルギー準位を評価したところ(Fig 1b)、POBIのHOMO/LUMO準位は $-5.46/-2.98$  eVであった。D18と比較すると(HOMO/LUMO= $-5.51/-2.78$  eV)、POBIのHOMO準位はわずかに上昇(0.05 eV)し、LUMO準位は大きく低下(0.20 eV)しており、この傾向は量子計算の結果と一致する。さらに、ポリマー薄膜の吸収スペクトルを測定したところ(Fig 1c)、POBIの最大吸収波長/吸収端はそれぞれ609/663 nmであり、D18(585/627 nm)に比べて30 nm程度長波長化していた。これにより、POBIはY6とより相補的な吸収を持つことがわかった。

続いて、順構造OPV素子を作製し、光電変換特性とEQEスペクトルの評価を行った(Fig. 2a, 2b)。その結果、POBI:Y6素子のPCEは最大5.6% ( $J_{sc} = 19.7$  mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0.69$  V, FF = 0.41)を示し、D18:Y6素子(PCE = 15.4%,  $J_{sc} = 24.0$  mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0.86$  V, FF = 0.75)に比べて大幅に低い値を示した。この理由を調査するため、2D GIWAXを用いて、単膜(Fig. 2c, 2d)および混合膜中(Fig. 2e, 2f)の薄膜構造と配向性を評価した。ポリマー単膜では、POBIとD18はともにFace-on配向であり、どちらも3.7 Å程度の $\pi$ スタック距離( $d_{\pi}$ )を示した。一方、POBIの結晶子サイズは10 Åと、D18の18 Åよりも低い値を示し、POBIの結晶性はD18に比べて低いことが示唆された。これは、DTBI骨格のSP<sup>3</sup>炭素からメチル基が $\pi$ 平面に張り出しており、分子間相互作用が弱まったことに起因すると考えられる。混合膜においても、単膜と同様に配向と $d_{\pi}$ 値に大きな差はなかったが、結晶子サイズはPOBI:Y6よりもD18:Y6の方が大きいことがわかった。すなわち、POBI:Y6混合膜では、Y6(あるいはPOBIとY6の両方)が結晶構造を構築しにくいことが示唆された。そこで、空間電荷制限電流(SCLC)法により、混合膜中の面外方向の電荷移動度を評価した。その結果、POBI:Y6のホールおよび電子移動度は10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>台であり、D18:Y6(10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>台)よりもおおよそ一桁低い値を示した。したがって、POBI:Y6素子の低いPCEは、混合膜中におけるPOBIおよびY6の結晶性が低いため電荷輸送性が低く、 $J_{sc}$ やFFが低下したことが原因であると考えられる。現在、薄膜構造の改善のため、DTBI骨格に種々の置換基を導入したPOBI誘導体を開発中である。

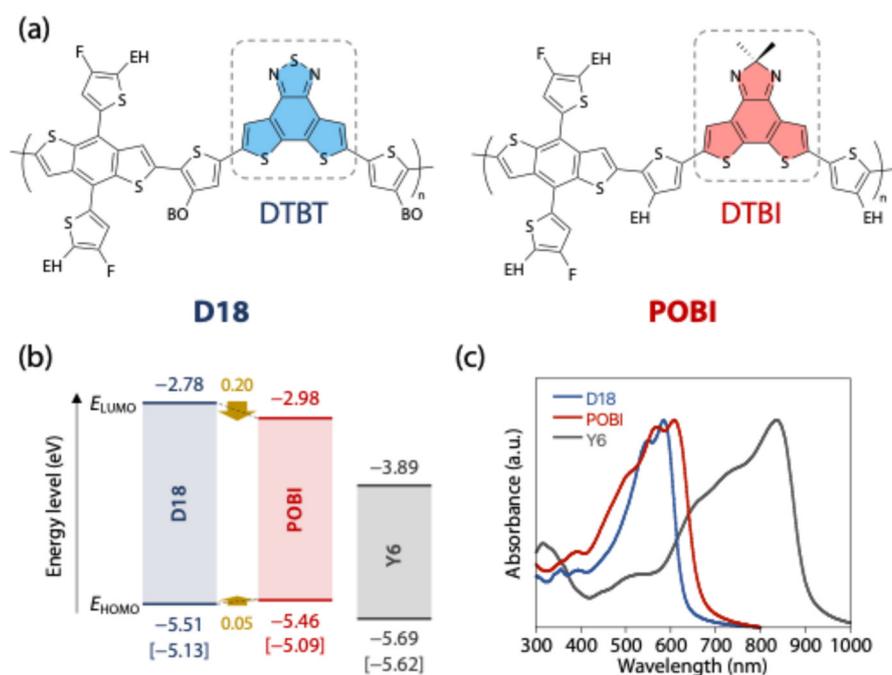


Fig. 1 (a) ベンチマークポリマーD18と本研究で開発した新規ポリマーPOBIの化学構造。

ポリマーおよびY6の(b) CVにより評価したエネルギーダイアグラムと(c) 吸収スペクトル。

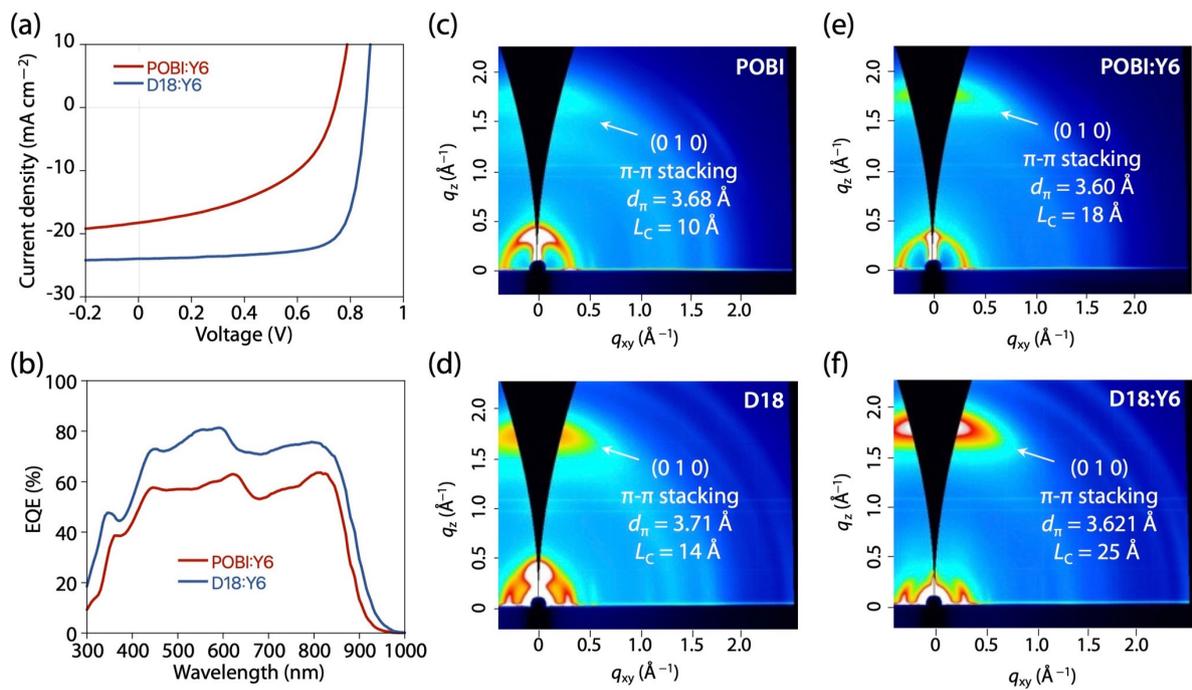


Fig. 2 (a) ポリマー:Y6 素子の電流電圧曲線。(b) ポリマー:Y6 素子の EQE スペクトル。  
(c,d) 単膜および (e,f) ブレンド膜の 2D-GIWAX 画像。

参考文献：

- [1] Q. Liu, et al., *Sci. Bull.* **65**(4), 272 (2020).
- [2] H. Lu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**(50), e202314420 (2023).