

非対称ジケトピロロピロールを有する新規共重合体の光電気物性

Photoelectric Properties of Novel Copolymers with Unsymmetric Diketopyrrolopyrrole

阪大院工¹, JST さきがけ² ◯(M2) 青島 健太¹, 井出 菜里奈¹, 佐伯 昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, JST-PRESTO², ◯Kenta Aoshima¹, Marina Ide¹, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池(OPV)は軽量かつ柔軟などの利点から、次世代のエネルギーとして注目されており、高効率化に向けて材料開発が行われている。我々はこれまでに、非対称ベンゾチエノイソインディゴ(BTIDG)を電子受容性基とする共重合体を報告した^[1,2] (Fig. 1)。BTIDG は分子内 S-O 相互作用と立体障害により平面性と歪み性を半分ずつ有し、また非対称性から共重合体は位置不規則性となる。これらにより、適切なバンドギャップ・溶解度・face-on 配向が得られ、PC₇₁BM との混合膜において4.2%の光電変換効率が得られた^[1]。そこで本研究では、BTIDG から着想を得て、類似構造の新規非対称ジケトピロロピロール(unsymmetric DPP)共重合体を合成した^[3] (Fig. 1)。

5 種類の DPP モノマーを、既報合成ルートを参考に合成した後、2D-benzobisthiophene を電子供与性基として、Stille カップリング反応により交互共重合体(P1-P5)を得た(Fig. 2)。これらに紫外可視吸光測定、光電子収量(PYS)法による HOMO 準位の測定、空間電荷制限電流(SCLC)をによる移動度測定を行った。また、逆型 OPV 素子(ITO/ZnO/ Polymer:PC₆₁BM/MoO_x/Ag)を作製した。各々の高分子の単一膜と、PC₆₁BM との混合膜において、二次元微小角 X 線回折(2D-GIXRD)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いて結晶性・配向及びモルフォロジーを評価した。

P2-P5 は P1 よりも長波長領域まで吸収を示した。また、フェニル環、チオフェン環、チエノチオフェン環の電子供与能の増加に対応し、P1→P2→P3 の順に HOMO 準位の上昇が見られた(Fig. 3)。P4 と P5 の HOMO 準位は P2 と比較して、やや深いところに位置するが、これは N 原子と F 原子の電子求引性に由来する。P1 の OPV 素子では、光電変換効率 0.37% であるのに対し、P2-P4 では順に 2.30%、2.40%、3.75% を示した(Fig. 3)。それぞれの素子の外部量子効率 (EQE) を測定したところ、短絡電流密度 (J_{sc}) の大小関係と一致した。2D-GIXRD の結果では、すべてのポリマーが非晶性であったが、AFM により観測されたモルフォロジーは異なる。高い変換効率を示した素子では、ポリマーと PC₆₁BM が良好に混合しつつ、それぞれが適切な大きさのドメインを形成している事が分かった。これが SCLC における電子移動度の向上に繋がり、 J_{sc} の向上に寄与したと考えられる。

新規非対称ジケトピロロピロール (unsymmetric DPP) を有する共重合体を合成し、光電気物性の評価を行った。当日は、化学構造に着目した光電気物性の包括的な議論を行う。その非対称性により生ずる、共重合体の位置規則性の制御についても併せて議論する。

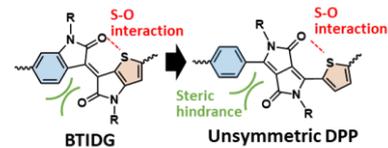


Fig. 1. BTIDG and unsymmetric DPP.

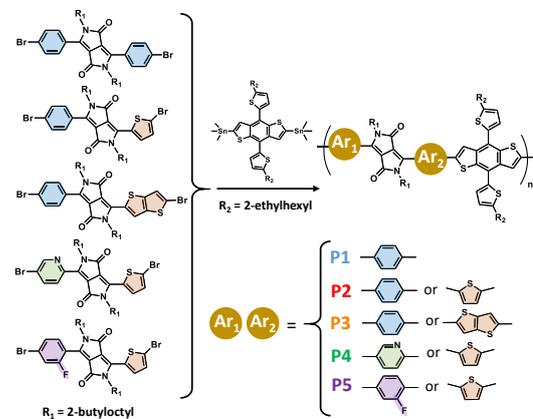


Fig. 2. (a) Chemical structure of P1-P5.

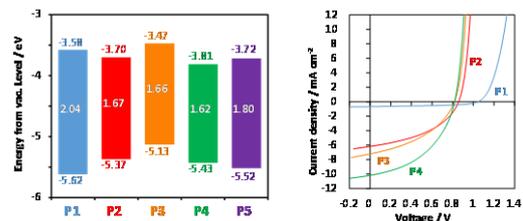


Fig. 3. Energy diagram of P1-P5 (left). Current density-voltage curves of the best-performing OPV devices (right).

[1] M. Ide, A. Saeki, Y. Koizumi, T. Koganezawa, S. Seki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 21578.

[2] M. Ide, A. Saeki, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1133.

[3] K. Aoshima, M. Ide, A. Saeki, *RSC Adv.* **2018**, 8, 30201.