

絶縁性高分子とのブレンドによる共役高分子の正孔輸送特性の向上

Improved Hole Transport in Conjugated Polymer Blended with Insulating Polymer

京大院工, °(M1)堀内 有也, キム ヒョンド, 大北 英生

Kyoto Univ., °Horiuchi Yuya, Kim Hyung Do, Ohkita Hideo

E-mail: horiuchi19y@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】高分子太陽電池では、共役高分子ドナーとアクセプター低分子の二元ブレンド素子よりも第三成分として共役高分子ドナーを新たに加えた三元ブレンド素子において、曲線因子などの電荷輸送特性が向上する系が報告されている^[1,2]。本研究では、そのような特性が報告されている共役高分子 PBDB-T に着目し、ニート膜とブレンド膜での電荷輸送特性の違いについて検討する。キャリア濃度の変化の影響を除くためブレンドする高分子には絶縁性のポリスチレンを選択し、分子量の異なる二種類のポリスチレンを用いて相分離構造の観点から電荷輸送特性の変化の起源を考察する。

【実験】共役高分子には PBDB-T (図 1a)、ブレンドする高分子には分子量の異なるポリスチレン (PSt-L, $M_w = 3,140$ および PSt-H, $M_w = 139,000$) (図 1b) を用いた。これら二種の高分子を種々の重量組成で混合し、ITO/PEDOT:PSS/Blend/Au の層構造を有する正孔輸送素子およびブレンド薄膜を作製した。電流-電圧測定、電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM) 測定、温度依存伝導度測定により電荷輸送特性を評価し、吸収測定によりモルフォロジーの検討を行った。

【結果と考察】PBDB-T/PSt ブレンド膜における正孔移動度 μ の組成依存性を図 1 に示す。いずれの分子量においても PSt とのブレンドにより PBDB-T 分率が低下するにもかかわらず μ はニート膜と同等あるいはそれ以上に向上することが分かった。PSt-L では組成 2/8 で最も大きく、PSt-H では組成 5/5 で最大となり組成 2/8 では低下した。伝導度の温度依存性から活性化エネルギー E_a を求めたところ、ニート膜では 164 meV、組成 5/5 の PSt-L ブレンドでは 145 meV、組成 5/5 の PSt-H ブレンドでは 46 meV となり、PSt とブレンドすることによりいずれも E_a が減少した。特に、PSt-H ブレンドでは電荷トラップの形成が大幅に抑制されていると考えられる。

次に、C-AFM 測定によってミクロスケールにおける膜垂直方向の電流値を評価した。電流値をニート膜と比較すると、図 3 に示すように、PSt-L ブレンドでは電流が膜全面において一様に向上したのに対し、PSt-H ブレンドでは電流が局所的に向上した。PSt-H ブレンドには相分離構造が観測され、PBDB-T リッチなドメインで電荷輸送特性が大きく向上していることが分かった。組成 2/8 の PSt-H ブレンドでは膜垂直方向の相分離により電荷輸送特性が低下したと考えられる。

上述の移動度向上の起源を検討するために吸収スペクトルを測定した。PSt をブレンドすることによって 0-1 振動バンドに対する 0-0 振動バンドの比が増加し、長波長シフトした。これは分子内における主鎖の平面性が向上し、共役長が伸びたことに起因すると考えられる。この結果は、主鎖方向の電荷輸送が有利になることで、移動度が向上した可能性を示唆している。一方、スペクトル変化は PSt-H よりも PSt-L の方が大きくなったことから、PSt-L ブレンドの方が結晶性は高いと予想される。PSt-H ブレンドが最も電荷輸送特性が向上した原因として、結晶性の向上は比較的小さいものの適度な相分離によって PBDB-T が局所的に密になることで結晶領域間が良好に接続されることにより電荷輸送特性が向上したと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. D. Kim et al., *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1059.
- [2] L. Nian et al., *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, 3392.

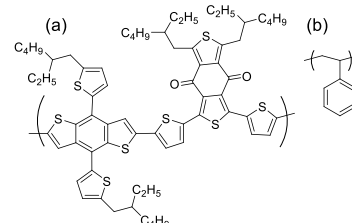


Figure 1. Chemical structures of (a) PBDB-T and (b) PSt.

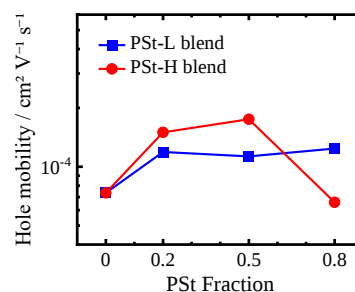


Figure 2. Hole mobility in PBDB-T/PSt blend films.

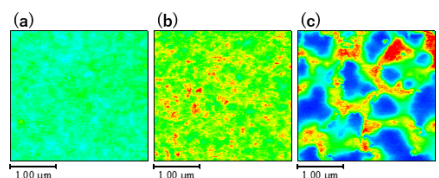


Figure 3. Hole current images of (a) PBDB-T neat, (b) PBDB-T/PSt-L, (c) PBDB-T/PSt-H blend films with a weight ratio of 5/5.