

超臨界発泡による p 型有機半導体ポリマーの  
構造および正孔輸送性の変化

(農工大院・BASE) ○鈴木那菜、細川智未、荻野賢司

1. 緒言

有機薄膜太陽電池の変換効率は、それを構成するキャリア輸送材料の移動度を高めることで向上することが期待できる。p 型有機半導体の一つである poly(3-hexylthiophene) (P3HT)は、電荷移動度や結晶性が高く、有機溶媒に可溶であるために溶液塗布プロセスによる大面積化が可能である。そのため有機薄膜太陽電池の黎明期から広く活性層の構成要素として用いられてきた。共役系高分子である P3HT では  $\pi$  電子共役系の広がりや重なりを通じてキャリアが輸送されるため、正孔移動度には結晶性やポリマー鎖のパッキングが影響する。当研究室の先行研究では、P3HT への電氣的不活性なセカンドブロックの導入や超臨界 CO<sub>2</sub> アニールングによる結晶性やパッキングの改善に伴う正孔移動度の向上が報告されている<sup>1,2</sup>。本研究では、P3HT ベースのブロック共重合体の薄膜に超臨界 CO<sub>2</sub> 処理を施してナノサイズの発泡を形成することで、低誘電率ドメインの存在や発泡時に界面にかかる応力が引き起こすポリマー鎖の構造変化により移動度が向上することを期待し、研究を進めた。

2. 実験

グリニャールメタセシス重合により片末端にブロモ基を有する位置選択的 P3HT-Br を合成した後、鈴木・宮浦カップリングを用いて poly(ethylene oxide) (PEO)をセカンドブロックとして導入した P3HT-*b*-PEO を合成した。P3HT-*b*-PEO を用いて作製した薄膜サンプルに対し、超臨界 CO<sub>2</sub> 処理を行った上で、空間電荷制限電流(SCLC)法により正孔移動度を算出し、膜厚測定、誘電率測定、UV-vis 測定、XRD 測定により構造を解析した。

3. 結果と考察

<sup>1</sup>H-NMR と GPC 測定から、P3HT( $M_n$ :10000)と P3HT-*b*-PEO( $M_n$ :12000, PEO content 9.0 wt%)の合成を確認した。Table 1.に示したように、超臨界処理を行った条件 B と条件 C で SCLC 移動度が向上した。また、これらの条件において処理前後で膜厚が増加したこと、薄膜の比誘電率が低下したことから発泡の形成が示唆された。さらに、UV-vis 測定において 0-0 遷移と 0-1 遷移由来のピーク比から実効的な共役長のパラメータ  $W$  を算出した。 $W$  値が小さいほど共役長は長くなることが報告されている<sup>3</sup>。超臨界処理条件において処理前後で  $W$  が減少したことから、超臨界処理によって実効的な共役長が増大したと言える。また、XRD 測定より結晶子サイズの増大から超臨界処理による結晶性の向上が確認できた。以上より、超臨界処理の減圧過程で冷却する条件と急速減圧後に熱処理を施す条件において、膜厚の増加と比誘電率の低下から発泡が形成した可能性があり、発泡の存在や超臨界処理による P3HT 鎖の配向改善と結晶性の向上が移動度の上昇につながったと考察した。

Table 1. Measurement results for P3HT-*b*-PEO film

条件	処理条件			SCLC 移動度 /cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	膜厚変化率 /%	比誘電率	$W_{as-spun}$ /meV	$W_{treated}$ /meV	結晶子 サイズ /Å
	減圧速度 /MPa min <sup>-1</sup>	減圧温度 /°C	熱処理						
A	-	-	-	3.8×10 <sup>-4</sup>	-	3.6	-	-	94
B	0.5	0	-	6.1×10 <sup>-4</sup>	+11	2.0	83	77	96
C	18-33	36	100 °C, 5 min	1.3×10 <sup>-3</sup>	+14	2.4	81	78	104

scCO<sub>2</sub> initial conditions:8.2 MPa, 36 °C, 2 h

4. 参考文献

1) E. Tomita *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1800186 (2018), 2) S. Hosokawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, 021001 (2022), 3) J. Clark *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 206406 (2007)

Study on changes in structure and hole transport properties of p-type organic semiconductor polymers by supercritical foaming, Nana SUZUKI, Satomi HOSOKAWA, and Kenji OGINO: Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan, Tel: 042-388-7212, Email: s237619y@st.go.tuat.ac.jp