

# 論文内容要旨（和文）

平成 24 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 有機デバイス分野

氏名 庄陶鈞

印

論文題目 Research on the ambipolar properties of fullerenes and their innovative applications in organic photovoltaic cells（有機太陽電池におけるフラーレンのアンビポーラ特性及びその革新的の利用）

再生可能エネルギー源の開発は、化石燃料の高騰や温室ガスによる各種問題が顕在化してきた今世紀、危機に直面した挑戦である。この観点で、太陽光のエネルギーを電力に変換する技術は、地球規模でのエネルギー・環境問題を解決する方法として、魅力的な技術である。その中でも有機太陽電池は、簡便なデバイス作製方法、製造プロセスのコスト競争力、大面積フレキシブル基板への形成性等の特長を有し、ここ十年余り再生可能エネルギー源の一つの候補として集中的に研究が進められている。その研究においては、有機太陽電池の高性能化を目的として、ドナーアクセプター（D-A）ヘテロジャンクション構造を基本とし、必要な機能材料、有機半導体材料、素子構造等の開発に多くの努力が割かれている。

有機太陽電池に用いられる有機半導体のうち、フラーレン及びその誘導体は、LUMO準位での電子受容性と高い電子輸送性を有し、有機エレクトロニクス分野でn型材料として用いられている材料である。フラーレン及びその誘導体は、比較的長い励起子拡散距離と、青～緑色の波長域において強い光吸収能を有し、現状では、有機太陽電池における最も有効なアクセプター材料として用いられている。しかしながら、有機太陽電池中のフラーレンの特性や機能については、全てが解明されている訳ではない。

本論文では、これまで有機太陽電池分野では十分に研究されていなかった内容として、フラーレンの有するユニークな特性、例えばアンビポーラ（両極性）キャリア輸送特性やフラーレン中における励起子解離プロセスについて、様々なデバイス構造を導入することにより探求し、さらには光電変換特性の向上に結び付けることを目的として研究を行った。

第一章では、イントロダクションとして、有機太陽電池の基礎的な原理及び有機太陽電池技術の進展の概要について説明した。また、本論文に関係する内容として、フラーレン類を用いた有機太陽電池の主要な研究について述べ、議論を加えた。

第二章では、従来と全く異なる方法として、フラーレンをp型ドナー材料に用いた場合のプラナーへテロジャンクション（平面接合）型有機太陽電池の作製方法及び評価結果について述べた。具体的には、フラーレンC<sub>70</sub>をドナー材料として用い、1, 4,

5, 8, 9, 11-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル (HAT-CN) をアクセプターとして用いた平面接合型有機太陽電池を作製・評価し、その結果、フーラーレン層を 100 nmまで厚くしても、0.7を超える高いフィルファクターが得られたことで、フーラーレン C<sub>70</sub> が他の有機太陽電池用ドナー材料と比較しても、p 型ドナーとして優れたポテンシャルを有していることを示した。この構造の有機太陽電池セルでは最大 2.83% の変換効率を得た。

第三章では、C<sub>70</sub> と HAT-CN を用いたバルクヘテロジャンクション (BHQ) 型有機太陽電池の作製・評価により、活性層におけるフーラーレンのホール輸送性の重要な機能について明らかにした。またほとんどの BHQ 有機太陽電池においてフーラーレンが高い濃度で用いられることと、フーラーレン上で生成した励起子が低分子系有機太陽電池において通常陽極側に設けられる MoO<sub>3</sub> 層表面で失活する可能性があることを鑑み、低分子系有機太陽電池においてもポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) からなるバッファーレン層を新たに設けることで励起子失活を抑える方法を見出し、テトラフェニルジベンゾペリフランテン (DBP) とフーラーレン C<sub>70</sub> による BHQ 有機太陽電池セルで低分子系有機太陽電池としては高い 6.26% の変換効率を得た。PL スペクトルの解析により、C<sub>70</sub>/PEDOT:PSS 界面で励起子失活が抑制されていることを示した。また C<sub>70</sub> からなる電子取り出し層を加えることでさらに特性が改善し、変換効率は 7.04% に達した。

第四章では、フーラーレンのアンビポーラ特性を利用することで新たに考案した、中間層のない構造のタンデム有機太陽電池について述べた。具体的には、フロントセルでフーラーレンをドナーとして用い、バックセルではフーラーレンをアクセプターとして用いた。このケースでは、フロントセルのアクセプター材料の LUMO と、バックセルのドナー材料の HOMO を近くすることができ、このアクセプター材料とドナー材料の界面での再結合が可能となる。様々な p 型ドナー材料を試すことで、この中間層のないタンデム有機太陽電池における開放電圧 (V<sub>oc</sub>) ロスを最小化する設計指針を見出した。

最終章では、結論を述べるとともに、有機エレクトロニクス分野におけるフーラーレンの潜在用途についても議論した。

本論文は、有機太陽電池において、アンビポーラ特性を有するフーラーレンの革新的かつ有望な利用方法を提案、実証するとともに、今後の有機太陽電池研究における新たなアプローチ方法を提供するものである。

# 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成27年 2月16日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二

印

副査 佐野 健志

印

副査 中山 健一

印

副査

印

副査

印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻 有機デバイス分野 氏名 庄 陶鈞		
論文題目	Research on the ambipolar properties of fullerenes and their innovative applications in organic photovoltaic cells (有機太陽電池におけるフラーレンのアンビポーラ特性及びその革新的利用)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成27年 1月28日～ 平成27年 2月 5日
論文公聴会	平成27年 2月 5日	場所	工学部10号館10-405教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成27年 2月 5日

## 学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、フラーレンのアンビポーラ特性（両極性）に着目し、有機太陽電池デバイスにおいて、従来とは全く異なるフラーレンの革新的かつ有望な利用方法を提案・実証したもので、有機太陽電池研究における新たなアプローチを提供するものである。具体的には、以下の通り5つの章から構成され、従来アクセプタ材料として用いられていたフラーレンを、新しくドナー材料として用いることを主な方法論として、単層構造、新規積層構造、バルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造、独自構造のタンデム型有機太陽電池等、独創的な構造を含む多種のデバイスの作製・評価・解析が実施され、その結果として有機太陽電池の新規構造開発や性能向上に向けた指針、具体的な作製方法が示されている。

第1章では、有機太陽電池の原理及び有機太陽電池技術の進展について述べられ、本論文に關係する内容として、フラーレンを用いた有機太陽電池の主要な研究について述べ、本論文の目的に繋がる議論が行われている。

第2章では、従来と全く異なる方法として、フラーレンをp型ドナー材料に用いた場合の平面接合型有機太陽電池の作製方法及び評価結果について示されている。変換効率2.8%が得られ、0.7を超える高いフィルファクターが得られたことで、フラーレンがp型ドナーとして優れたポテンシャルを有していることが示された。

第3章では、フラーレンを用いたBHJ型有機太陽電池の作製・評価により、活性層におけるフラーレンのホール輸送性の重要な機能について明らかにしている。また、低分子系有機太陽電池としては高い7.0%の変換効率が得られている。7.0%の変換効率を得る過程で、励起子失活の抑制のため重要なデバイス作製技術が発見され具体的に示された。

第4章では、フラーレンのアンビポーラ特性を利用し新たに考案された、中間層のない構造のタンデム有機太陽電池について述べられている。タンデム有機太陽電池で開放電圧ロスを最小化するデバイス設計指針が見出されている。

第5章では、結論とともに、有機エレクトロニクス分野におけるフラーレンの用途展開についても議論されている。本研究の成果は、厳正な査読を経て英文論文誌に2編が掲載された。また国際学会発表2件の成果発表を行っている。

以上の内容から、本学位論文は、工学分野における学術的解明及び技術・学術的貢献という観点からも寄与が大きく、博士（工学）の学位を授与するに十分であると判断し、合格と判定した。

## 最終試験の結果の要旨

最終試験では、論文申請者から本学位論文の内容に基づく発表（40分）の後、有機太陽電池の物理的メカニズム、デバイス作製・評価結果に関する解析、性能向上のための設計指針、実用化への課題等、物理面から工学面に至るまで本学位論文に關係する各種の質問（約40分）を行った。論文申請者はこれらの質問に対し、適切かつ具体的な説明を行い、自分の研究内容や周辺内容において十分に理解していることが示された。発表内容においては独創性や具体性に優れ、有機太陽電池分野に貢献する優れた成果が認められ、学術論文の業績が十分であることから、合格と判定した。