

# 論文内容要旨 (和文)

平成27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 福田 齊二郎



論文題目 1,3,4-チアジアゾールを有する半導体高分子の開発と有機薄膜太陽電池への応用

化石燃料枯渇に対する懸念と持続可能社会への期待から、再生可能エネルギーの活用が加速している。特に、太陽光から電力としてエネルギーを取り出す太陽電池は、再生化のエネルギーの代表格である。2000年初頭には世界の一次エネルギー需要の0.01%以下しか賄えていなかったが、2016年末現在、太陽光発電の導入量は180倍にまで増大しており、今後も加速度的に加速するものと予測されている。一方で、現在の太陽電池は硬くて重い無機半導体を用いており、設置が広大で安定した場所に限定されている。そのため、機械的に柔軟で軽い有機薄膜太陽電池(OPV)が実用化されれば、建物の外壁や室内、車両の天井部など、今まで活用されてこなかった場所が太陽電池に活用できるようになる。このような背景のもと、OPVは次世代型素子として注目を集めており、光電変換効率(PCE)の向上を目指した研究開発が進められている。

PCEに影響する因子は様々あるが、最も重要な因子として光電変換層のエネルギー準位と膜構造が挙げられる。このうち、エネルギー準位に関しては分子構造との相関が比較的明確であり、多くの研究は最適なエネルギー準位が得られるように分子を設計し、OPV性能を評価するというアプローチを採用している。一方、膜構造に関しては、結晶配向、結晶構造、マイクロ相分離構造など要素が多様で、かつ複雑に相関している。そのため制御が難しく、高いPCEが得られていないのが実情である。そこで、本論文では特に結晶配向制御に主眼を置き、他の官能基や製膜プロセスに依らずOPVに有利な結晶配向を誘起するような結晶配向制御因子の開発を目指した。このような制御因子があれば、結晶配向をエネルギー準位や光吸収特性、マイクロ相分離構造と独立に制御することが可能になり、より系統的に素子の最適化が可能になる。

本論文は全6章で構成されており、第1章では太陽電池の現状と有機薄膜太陽電池の研究背景を述べた。また、PCE向上に向けた戦略として、理想的なエネルギー準位を得るためのp型半導体高分子の設計指針、すなわちドナー・アクセプター(DA)交互共重合型半導体高分子を紹介した。膜構造との影響に関しては、各要素とOPV特性の相関を示し、特に結晶配向の重要性を述べた。すなわち、面外方向の電荷移動度を高めるような結晶配向(face-on配向)とその影響を示し、これまでの先行研究とその適用限界について述べた。

第2章では、1,3,4-thiadiazole(TDz)含有半導体高分子の薄膜に関して放射線を用いた結晶構造解析を行った。TDzは高い電子求引性と分子間相互作用、立体障害の小さなコンパクトな構造という利点がありながら、これまで注目されてこなかった。そこで本研究ではじめて、TDz含有半導体高分子薄膜がface-on配向性結晶を形成することを明らかにした。さらにDFT計算結果から、TDz骨格の立体障害の小ささが主鎖のねじれを低減させるとともに湾曲を誘起し、それによってface-on配向が優先的に形成されることを示した。よって、TDzが結晶配向因子として機能することを明らかにした。

第3章では、エネルギー準位の最適化を目指して様々なドナー骨格を有するTDz含有半導体高分子を合成した。光吸収特性や電気化学的特性評価から、LUMOがTDz上に局在しているために、ドナー骨

格がエネルギー準位に与える影響は少ないと分かった。さらに、薄膜状態の結晶構造解析から face-on 配向を発現させるために、高溶解性が重要であることを示した。

第4章では3章の知見に基づき、TDzを二量化させた2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole) (BTDz)を開発した。BTDzを導入した半導体高分子はTDz含有高分子に比べて著しく深いHOMO、LUMO準位を示し、特にHOMO準位はOPVに最適な値となった。様々なドナー骨格を検討したところ、thienylene vinylene (TV)を用いたPBTDzTVにおいて、溶解性と結晶性が高い水準でバランスすることが示された。さらに、分子量増大により結晶化度、face-on配向性、フラーレン誘導体との相溶性が改善することを見出した。その結果、正孔移動度は非常に高い $6.22 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、PCEも8%を超える高い値を達成した。

第5章では、最適な膜構造を維持したまま吸収波長を長波長化するために、diketopyrrolopyrrole (DPP)を第三モノマーとする三元共重合体を合成した。得られた試料はBTDzTV、DPPTVそれぞれに対応した相補的な光吸収スペクトルを示した。同時にLUMO準位も深化し、OPVに最適な値になった。さらに、結晶構造解析により、わずか25mol%のBTDzがface-on配向結晶を誘起することを明らかにした。よって、BTDzの導入により光吸収波長の拡張、エネルギー準位の調整、結晶性と配向性の制御を同時に達成した。

第6章では、全体を総括した。本研究を通してTDzおよびBTDzの結晶配向能を明らかにした。特にBTDzは、結晶配向制御だけでなく、HOMOの深化、結晶化度の改善、電荷移動度の向上に有効であることが示された。

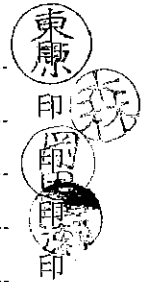
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 30 年 1 月 30 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 東原 知哉 .....  
 副査 ..... 森 秀晴 .....  
 副査 ..... 岡田 修司 .....  
 副査 ..... 廣瀬 文彦 .....  
 副査 .....



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		福田斉二郎
論文題目	1,3,4-チアジアゾールを有する半導体高分子の開発と有機薄膜太陽電池への応用		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2018年 01月 23日～ 2018年 01月 30日
論文公聴会	2018年 01月 30日	場 所	工学部 4-114 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2018年 01月 30日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、膜構造制御の観点から半導体高分子の合成に取り組み、新たに開発した 1,3,4-チアジアゾール含有半導体高分子を有機薄膜太陽電池用材料へ応用したものである。結晶配向制御を核として、高次構造、エネルギー準位、および光吸収特性を順に改善し、太陽電池特性向上へと展開している。

第一章では有機薄膜太陽電池の研究背景と光電変換効率向上に向けた従来の方針を紹介し、現状における課題である膜構造制御に関して述べている。

第二章では、1,3,4-チアジアゾール含有高分子に関して膜構造と太陽電池特性の相関を明らかにしている。その過程で、1,3,4-チアジアゾールが有機薄膜太陽電池に有利とされるフェイスオン結晶配向を誘起することを示している。

第三章では、側鎖基を延長することで溶解性を向上させるとともに、主鎖に多様な骨格を導入した 1,3,4-チアジアゾール含有半導体高分子の合成に成功している。それらに関して、一次構造が光・電気的特性や結晶構造・配向性、および太陽電池特性へ与える影響について明らかにしている。

第四章では、1,3,4-チアジアゾールの発展系である 2,2'-ビス (1,3,4-チアジアゾール) 骨格を開発し、半導体高分子へ導入することでエネルギー準位の改善に成功している。また、分子量増大により、好ましい結晶構造および配向を維持したまま、高次構造の制御が可能なることを明らかにしている。その結果、面外方向の非常に高い正孔移動度と 8% を超えるエネルギー変換効率を達成している。

第五章では、2,2'-ビス (1,3,4-チアジアゾール) 半導体高分子にジケトピロピロール骨格をランダム共重合により導入し、エネルギー準位の最適化と光吸収波長の拡張に成功している。また、2,2'-ビス (1,3,4-チアジアゾール) 骨格の導入により、非晶性高分子においてもフェイスオン配向性結晶が誘起されることを明らかにしている。

第六章「結言」では、得られた結果および考察が総括され、今後の展望について論じられている。

本研究成果については、申請者を筆頭著者とした学術論文 4 報が掲載済みであり、当該専攻の基準を満たしている。本論文で用いた結晶配向制御因子は組み合わせ可能な分子設計の範囲が広く、当該分野の発展に資する研究であると認められる。以上、本学位論文の内容は十分な新規性と独自性があり、その成果による工学上の貢献度が十分に認められたため、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文の口頭発表 1 時間と質疑応答 30 分により実施した。発表は論理的かつ明確に構成されており、質疑に関しても的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していることが判断されたため合格と判定した。