

論文内容の要旨

博士論文題目 Covalent Approach toward Optimum Bulk-Heterojunction Morphology in Organic Solar Cells

(理想的なバルクヘテロ接合構造の実現に向けた連結化合物の創製)

氏 名 田村 悠人

(論文内容の要旨)

テトラベンゾポルフィリン(BP)は、優れた光吸収特性や高い結晶性を有し、化学的にも安定な有機半導体分子である。また加熱によって定量的に BP へと変換できる可溶性前駆体(CP)によって、溶液工程で基板上に結晶性 BP 膜を作製できることから、ほかの材料を塗布積層して、有機薄膜太陽電池(OSC)の発電に有利とされる p-i-n 型 OSC を構築できる魅力的な材料としても知られている。しかしながら、BP は強い π - π 相互作用によって凝集しやすく、n 型材料であるフラーレン(C₆₀)との混合膜中においても大きなドメインや相分離構造を形成するため、ポテンシャルを引き出すことが困難である。そこで本研究は、BP と C₆₀を化学結合で直接連結した分子(BP-C₆₀)の開発と、それを利用して活性層に適切なモルフォロジーの形成を促すアプローチの検討から素子性能の向上を試みた。

1 章では、OSC の発電機構や活性層デザイン、BP を用いた OSC に関する現状および連結化合物を活性層材料とした研究事例をまとめた上で、本研究の目的を記述した。2 章では、BP-C₆₀の開発に鍵となる、非対称に置換基を導入した CP の効率的合成手法の開拓を試みた。その結果、CP 合成に使用するピロール誘導体の種類やアルデヒド化合物を適切に選択することで、アルキル系置換基やフェニル、エチニルといった共役系置換基を CP の *meso* 位へ非対称に導入できる新規合成経路の確立に成功した。3 章では、活性層における適切な相分離構造を BP-C₆₀によって形成することを目指し、側鎖やリンカー骨格の異なる BP-C₆₀の設計と、それぞれの可溶性前駆体である CP-C₆₀を合成した。BP-C₆₀あるいは BP:PC₆₁BM 混合膜を i 層とした p-i-n 型 OSC を作製し、評価した結果、BP-C₆₀を導入した OSC はより高いフィルファクターが得られることがわかり、これは BP-C₆₀が BP の大きな相分離を抑制し、活性層全体の均質性を高める性質に起因することが明らかとなった。また、BP-C₆₀は側鎖やリンカー骨格を変えることで、

電荷輸送特性の改善が可能であることも明らかとなり、相分離構造の制御や OSC 性能の向上に貢献できることを示した。4 章では、BP-C₆₀を BP:PC₆₁BM 膜の相溶材として添加し、BP ドメインサイズの制御から適切な活性層構造の形成を検討した。その結果、BP:PC₆₁BM 活性層に対して、適切な量の BP-C₆₀を添加することで、素子の吸収特性や電荷輸送経路をほとんど失うことなく、ドメインをより励起子拡散長に適したサイズに調整することに成功した。これに伴い、これまでに報告された BP:PC₆₁BM 系 OSC において最も高い変換効率となる 2.38%まで性能を引き上げることに成功した。5 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の研究展開について記述した。

氏 名	田村 悠人
-----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、有機薄膜太陽電池(OSC)における理想的な活性層構造の構築を目指し、テトラベンゾポルフィリン(BP)とフラーレン(C₆₀)からなる連結化合物の開発を行ったものである。BP は高い吸光係数とホール輸送特性を併せ持ち、化学的にも安定であることから有望な p 型材料として知られている。しかしながら、BP は π - π 相互作用によって凝集しやすく、n 型材料である PC₆₁BM との混合膜において大きな相分離を起こし、BP の性能が十分に引き出すことが困難であった。本論文では、BP と C₆₀ を化学結合によって直接連結した分子 (BP-C₆₀)とその可溶性前駆体分子(CP-C₆₀)を開発し、熱前駆体法を駆使して最適な活性層構造の形成を目指した研究を展開した。

2 章では、様々な置換基やリンカー骨格が BP-C₆₀に導入できるよう、非対称に置換された CP の効率的合成法の開拓を行った。その結果、CP 合成に使用するピロール誘導体の種類やアルデヒド化合物を適切に選択することで、アルキル系置換基やフェニル、エチニルといった共役系置換基を CP の *meso* 位へ非対称に導入できる新規合成経路の確立に成功した。

3 章では、活性層における適切な相分離構造を BP-C₆₀によって形成することを目指し、側鎖やリンカー骨格の異なる BP-C₆₀の設計と、それぞれの前駆体である CP-C₆₀を合成した。BP-C₆₀と BP:PC₆₁BM 混合膜との相分離構造の違いや、BP-C₆₀における側鎖やリンカー構造が膜構造や分子物性に与える影響を詳細に調査した結果、BP-C₆₀は BP の問題点である大きな相分離を抑制し、活性層全体の均質性を高める性質を見出した。また、BP-C₆₀は側鎖やリンカー骨格を変えることで、電荷輸送特性の改善が可能であることも明らかとなり、相分離構造の制御や OSC 性能の向上に貢献できることを証明した。

4 章では、BP-C₆₀を BP:PC₆₁BM 膜の相溶材として添加し、BP ドメインサイズの制御から適切な活性層構造の形成を試みた。その結果、BP:PC₆₁BM 活性層に対して、適切な量の BP-C₆₀を添加することで、素子の吸収特性や電荷輸送経路をほとんど失うことなく、ドメインをより励起子拡散長に適したサイズに調整することに成功した。これに伴い、これまでに報告された BP:PC₆₁BM 系 OSC において最も高い変換効率である 2.38%を達成した。

以上、本論文では多様な BP-C₆₀の開発を行い、それらの化学構造と実デバイスにおける薄膜特性の相関説明から、連結分子を用いた膜構造制御が適切な相分離構造やドメインサイズの形成に有効であることを証明した。本研究成果は、理想的な活性層構造の実現を多面的に促進し、実用的な OSC の創出に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位を与えるに値するものであると認めた。