



Title	Studies on Novel Donor-Acceptor Copolymers Based on Dioxocycloalkene-annealed Thiophenes as Acceptor Unit for Organic Thin-film Solar Cells
Author(s)	黄, 建明
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34494">https://hdl.handle.net/11094/34494</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(黄建明)	
論文題名	Studies on Novel Donor-Acceptor Copolymers Based on Dioxocycloalkene-annelated Thiophenes as Acceptor Unit for Organic Thin-film Solar Cells (ジオキソシクロアルケン縮環チオフェンをアクセプターユニットとした新規ドナー-アクセプター型コポリマーの開発及び有機薄膜太陽電池への応用に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>有機薄膜太陽電池は、軽量で薄く、柔軟などの利点で次世代の太陽電池として期待されている。有機半導体から成る活性層としてバルクヘテロ接合の利用が知られており、典型的材料はp型半導体材料としてP3HT、n型半導体材料としてPCBMである。しかし、光電変換効率の向上に対してP3HTはバンドギャップが大きい、HOMOエネルギー準位が高い等の課題があった。近年、これらの問題点を改善するためドナー-アクセプター(D-A)型コポリマーの開発が盛んに行われている。これは、分子内に導入したドナーとアクセプターユニットの相互作用に起因して、狭いHOMO-LUMOエネルギーギャップを有し、分子内の電荷移動吸収に基づく吸収の長波長化、および、HOMOレベルの低下により開放端電圧(<math>V_{oc}</math>)の向上が期待でき、光電変換効率の向上が見込まれるためである。本研究では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に利用できる新規コポリマー材料の設計・合成を行い、光電変換の高効率化を目指した。</p> <p>第一章は、当研究室ではこれまでに、高い電子受容性と共に平面性を兼ね備えたジフルオロジオキソシクロペンテン縮環チオフェン(CF)を開発し、これを導入したπ電子系分子が良好なn型有機電界効果トランジスタ特性を発現することを見出している。そこで、CFユニットをアクセプターユニットとして、ジエチノシロール(DTS)と組み合わせたD-A型コポリマー(DTS-FC)を開発した。さらに、溶解性を向上するために、DTSとCFユニットの間に可溶性の3-ドデシルチオフェン(DT)を導入したDTS-DT-CFの合成も開発した。しかし、これらのポリマーとフラーレン誘導体(PC<sub>71</sub>BM)との素子では、低い光電変換効率(PCE: ~0.77%)しか得られなかった。物性測定から、これらのポリマーのLUMO準位が低すぎるため効率的な電荷分離に不利であることが原因していると考えられた。</p> <p>第二章は、第一章の結果より、CFユニットのLUMOレベルを調節することを着目した。コポリマーのLUMOレベルはアクセプターユニットのLUMOレベルの寄与が大きいと考えられ、強い電子求引性を有するフッ素原子をアルキル基やアルケニル基に変えたジオキソシクロペンテン縮環(C<sub>h</sub>とC<sub>hy</sub>)を開発した。本章では、これらのユニットとジエチノシロール(DTS)を組み合わせたコポリマー(DTS-C<sub>h</sub>とDTS-C<sub>hy</sub>)を開発した。また、ドナー部のπ拡張が基礎物性と素子機能に与える影響を明らかにするため、πスペーサーとしてチオフェンを導入したコポリマー(DTS-T-C<sub>h</sub>とDTS-T-C<sub>hy</sub>)も開発した。なお、DTS-T-C<sub>h</sub>とDTS-T-C<sub>hy</sub>ではアクセプターユニットに溶解性を付与したことから、第一章の3-ドデシルチオフェンではなくπ-π相互作用がより効果的に働くことが期待される無置換チオフェンを用いた。物性解析により適切なHOMO-LUMOエネルギー準位や有望な光吸収特性などを明らかにした。その中、DTS-T-C<sub>h</sub>を用いた素子はモルフォロジーを制御することで高いPCE(5.17%)を達成した。</p> <p>第三章は、ポリマーのエネルギー準位の調整と強い分子間π-π相互作用の誘起を目的に、より広いπ電子系と平面的に配置されたアルキル基を有するジオキソシクロヘキセン縮環チオフェン(C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>EH</sub>)をユニットとするコポリマーを開発した。この内、C<sub>6</sub>ユニットを有するコポリマーとPC<sub>71</sub>BMを組み合わせた素子は、高い光電変換効率(4.87%)を示した。さらに、コポリマーの分子量やバルクヘテロ接合薄膜作製のプロセスなどを最適化することにより、薄膜中のナノ構造を適切に制御することができ、光電変換効率が極めて高いレベルの7.85%まで向上した。このコポリマーは、熱重量測定、電気化学測定、電子スペクトル測定の結果から、高い熱安定性、HOMO・LUMO準位の適切性を有することが確認でき、次世代有機薄膜太陽電池材料として期待できる。</p> <p>以上のように、電子求引性置換基で縮環したチオフェンを新規なアクセプターユニットとして用いたD-A型コポリマーの開発を行い、種々の物性測定を行うことで分子構造と分子配列、光電変換特性などとの相関関係を解明し、さらに得られた知見をもとに、新たな有機材料を設計し、合成、評価することで高性能を持つ材料の開発を達成した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(黄建明)		
	(職)	氏名
論文審査担当者	主査	教授 安蘇 芳雄
	副査	教授 三浦 雅博
	副査	教授 茶谷 直人
	副査	教授 井上 佳久
	副査	教授 明石 満
	副査	教授 神戸 宣明
	副査	教授 生越 専介
	副査	教授 関 修平
	副査	教授 真嶋 哲朗
	副査	教授 芝田 育也

## 論文審査の結果の要旨

本論文は序章および三章の本文から構成されており、序章では有機薄膜太陽電池(OPV)に関する背景、原理、発展過程、および、新規材料開発の必要性を述べている。第一章では、ジフルオロジオキソシクロペンテン縮環チオフェンをアクセプターユニットとして注目し、ドナーユニットであるジエチノシロールと組み合わせた2種類のD-A型コポリマーをOPV材料として開発している。DFT理論計算、基礎物性評価、有機電界効果トランジスター(OFET)特性評価などをとおして、OPVの性能との相関を考察している。これらの考察により得られた知見から、新たな分子設計と素子性能の改善に向けた指針が述べられており、有意義な結論となっている。第二章では、LUMOレベルの調節を目的とし、強い電子求引性のフッ素原子をアルキル基やアルケニル基に変えたジオキソシクロペンテン縮環チオフェンを開発し、ジエチノシロールと直接に組み合わせたD-A型コポリマー、および、ドナーユニットとアクセプターユニットの間にπスペーサーとしてチオフェンユニットを導入したD-π-A型コポリマーを開発している。コポリマーの基礎物性を明らかにすると共に、πスペーサーがコポリマーの物性と素子特性に与える影響を解明している。これらの結果から、分子レベルでのエネルギーレベルの調節に加えて薄膜物性を精密に制御することができれば、コポリマーのOPV特性が更に向上する可能性を考察している。これを受けて、第三章ではキャリア輸送特性の向上とHOMO-LUMOエネルギーレベルの調節を目的として、ジオキソシクロヘキセン縮環チオフェンをアクセプターユニットとし、ジエチノシロール、ベンゾジチオフェンと組み合わせた四つのD-A型コポリマーを開発している。さらに、ブレンド膜(コポリマーとフラレン誘導体の混合薄膜)の精緻なモルフォロジー制御を目的として、直鎖や分岐アルキル基を有するジオキソシクロヘキセン縮環チオフェンをユニットとするコポリマーを開発している。コポリマーの精密な設計とデバイス作製法の最適化によってブレンド膜のモルフォロジーを精微に調節することで7.85%の高い光電変換効率を達成している。これらの一連の結果より、コポリマーのHOMO-LUMOレベルの調整に加えて、モルフォロジーの制御などが太陽電池性能に大きく寄与することを示し、分子の設計やデバイス作製などについて仔細に考察を加えている。

以上のように、本学位論文は有機薄膜太陽電池p型半導体材料への応用を目指して、アクセプターユニットとして電子求引性官能基を縮環させたチオフェンを用いた一連の新規D-A型コポリマーを設計・合成している。有機薄膜太陽電池素子を作製し、その光電変換特性を評価して、性能に関わる諸パラメーターとコポリマーの基礎物性、分子構造、薄膜物性、キャリア移動度との相関関係について考察している。本研究を通じて、分子構造-基礎物性-機能特性の相関で得られた知見は、学術的観点から今後の有機薄膜太陽電池材料の開発において重要な指針となることが期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。