The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Acceptor Materials for Organic Photovoltaics Based on Molecular Arrangement Control in Thin-film by Molecular Design
Author(s)	陣内, 青萌
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61762
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　陣内 青萌　　）	
論文題名	Studies on Acceptor Materials for Organic Photovoltaics Based on Molecular Arrangement Control in Thin-film by Molecular Design （薄膜における分子配列制御を指向した分子設計に基づく有機太陽電池アクセプターに関する研究）

論文内容の要旨

有機薄膜太陽電池におけるアクセプター材料への応用を指向した電子受容性 π 共役化合物の創製に関する研究を行った．当該研究では特に，電子求引性官能基または骨格を導入した拡張 π 電子化合物に着目し，良好な光電変換特性を示す新規アクセプター材料の開拓を行った．また，アクセプター材料の物性，特に薄膜物性と太陽電池の特性について，材料の分子構造と関連付けて系統的解析を展開した．これによって，アクセプター材料の分子構造–物性–光電変換特性の関係の一端を明らかとし，当該分野で重要な研究課題となっていたアクセプター材料の設計指針に関する知見を得ることに成功した．

具体的に，本論文は 4 つの章で構成されている．第 1 章ではテトラチエニルシランを分子中心骨格に有し，ジシアノメチレン基を導入したシクロペンテン縮環チオフェン骨格を電子求引性ユニットとして用いたアクセプター材料を合成した．当該アクセプター材料は立体的な広がりを特徴としたアクセプター材料であり，対応する平面形材料と対比させつつ，その物性と光電変換特性について比較を行った．その結果，平面形アクセプター材料では光起電力が見られなかったのに対して，本研究で開発した立体構造を有するアクセプター材料を用いた場合には光起電力が観測され，太陽電池材料として有利であることが明らかとなった．しかし，そのエネルギー変換効率 (PCE) は低い水準に留まるものであった．

良好な光電変換特性を示すアクセプター材料の設計指針が極めて不明瞭であった当該研究分野の状況において, PCE を左右する材料物性の解明が不可欠であった．そこで第 2 章では物性，および光電変換特性を比較するための誘導体を容易に作り分ける事が可能なフタルイミド骨格，およびフタルジチオイミド骨格に着目し，これを電子求引性ユニットに用いた平面形アクセプター材料を設計・合成した．これらのアクセプター材料を用いて太陽電池素子を作製し，その特性を評価した結果，フタルイミド骨格を分子末端に有するアクセプター材料が良好な PCE (1.58%) を与えることを見出した．さらに，当該材料が良好な太陽電池特性を示す理由を調べるために，物性および薄膜の特性を評価した．その結果，良好な太陽電池特性を示したアクセプター材料の薄膜は高い表面自由エネルギー (SFE) を示すことを見出した．

第 3 章ではアクセプター材料の薄膜物性，特に表面自由エネルギーに焦点をあてて，薄膜物性が太陽電池特性に及ぼす影響を検証した．具体的には，化学構造の異なる可溶化基，および環を有するアレンイミドを導入したアクセプター材料を合成し，可溶化基や分子末端骨格の化学構造の変化が薄膜物性，および太陽電池特性に及ぼす影響を調べた．その結果，アクセプター材料薄膜の SFE のうちのロンドン分散力成分 (γ^{d}) と太陽電池の短絡電流密度 (J_{SC}) が相関することを見出した．アクセプター材料の薄膜物性について X 線回折測定および電界効果移動度を比較し，分子の配列について評価したところ，高い γ^{d} 値を示す界面では，アクセプター材料の π 共役骨格が露わとなっていることが明らかとなった．即ち，界面において π 共役骨格が露出しやすい材料がアクセプター材料として有利であることが示唆された．また，当該アクセプター材料を用いた太陽電池素子に対して，光電流の生成過程に関する効率をそれぞれ見積もった．その結果，励起子から自由キャリアへ変換される過程が太陽電池の電流量に主たる影響を及ぼしていることが明らかとなった．本章で明らかとした知見は，アクセプター材料の化学構造がアクセプター界面の分子配列と電荷分離効率に及ぼす影響について実験的に解明した初めての研究例である．

第 4 章では前章で得られた γ^{d} とJ_{SC} との関係を基に 3 次元構造を特徴とするアクセプター材料を設計した．本章では電子求引性骨格としてペリレンジイミドを用い，構造の異なる中心ユニットを有する分子をそれぞれ合成し，アクセプター材料としての機能を評価した．その結果，γ^{d} とJ_{SC} の関係性は 3 次元構造を有するアクセプター材料においても成立することを見出した．

以上の研究によって良好な特性を示すアクセプター材料の開発に成功し，アクセプター材料の設計において重要な課題となっていた分子設計指針に関する新知見を実験的に解明することに成功した．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　陣内　青萌　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	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	木田　敏之
	副 査	教　授	安田　誠
	副 査	教　授	神戸　宣明
	副 査	教　授	生越　専介
	副 査	教　授	真嶋　哲朗
	副 査	教　授	芝田　育也
	副 査	准教授	佐伯　昭紀

論文審査の結果の要旨

本論文は 4 つの章で構成されており，有機薄膜太陽電池におけるアクセプター材料への応用を指向した電子受容性π 共役化合物の創製に関する研究が述べられている．

第 1 章ではジシアノメチレン基を導入したシクロペンテン縮環チオフェンを電子求引性ユニットとし,テトラチエニルシランを中心骨格に有する，立体的な広がりを特徴とするアクセプター材料を合成している．対応する平面形材料と対比させつつそれらの物性と光電変換特性について比較を行い，立体構造を有するアクセプター材料が太陽電池材料として有利であることを明らにしている．

第 2 章では光電変換特性を左右する材料物性の解明に向けて，フタルイミド骨格，およびフタルジチオイミド骨格に着目し，これを電子求引性ユニットに用いた一連の平面形アクセプター材料を設計・合成している．これらの太陽電池素子特性の評価から，フタルイミド骨格を分子末端に有するアクセプター材料が良好なエネルギー変換効率を与え，これら良好な特性のアクセプターの薄膜は高い表面自由エネルギー（SFE）を示すことを明らかにしている．

これを受けて第 3 章ではアクセプター材料の薄膜物性，特に表面自由エネルギーに焦点をあてて太陽電池特性に及ぼす影響を検証している．化学構造の異なる可溶化基を有するアレンイミドを導入したアクセプター材料を合成して，分子末端骨格構造の変化が薄膜物性，および太陽電池特性に及ぼす影響を調べ，アクセプター材料薄膜の SFE のうちのロンドン分散力成分（γ^{d}）と太陽電池の短絡電流密度（J_{SC}）が強く相関することを見出している．アクセプター薄膜の X 線回折測定および電界効果移動度の比較から，高い γ^{d} 値を示す界面ではアクセプター材料の π 共役骨格が露わとなっていることを解明し，界面において π 共役骨格が露出しやすい材料がアクセプター材料として有利であるとの示唆を得ている．また，当該アクセプター材料を用いた太陽電池素子において，励起子から自由キャリアへ変換される過程が太陽電池の電流量に主たる影響を及ぼしていることを明らかにしている．本章の知見は，アクセプター材料の化学構造が界面の分子配列と電荷分離効率に及ぼす影響について実験的に解明した初めての例である．

第 4 章では前章で得られた γ^{d} とJ_{SC} との関係を基に 3 次元構造を特徴とするアクセプター材料を設計している．電子求引性骨格としてペリレンジイミドを用い，構造の異なる中心ユニットを有する分子を合成して，アクセプター材料としての機能評価から，γ^{d} とJ_{SC} の関係性は 3 次元構造を有するアクセプター材料においても成立することを明らかにしている．

以上のように，本論文では，良好な特性を示す有機薄膜太陽電池におけるアクセプター材料の開発に成功しており，アクセプター材料の開発において重要な課題となっていた分子設計指針に関する新知見が実験的に解明されている．

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．