

学位論文概要

題目：Development of high-performance thiazolothiazole-based semiconducting polymers for organic solar cells
(有機太陽電池の高効率化に向けたチアゾロチアゾール系半導体ポリマーの開発)

有機材料化学研究室 齋藤慎彦

緒言

半導体ポリマーを用いた塗布型有機薄膜太陽電池(OPV)は、軽量、柔軟であり、大面積・低コストでも素子作製が可能であるため、近年注目を集め、盛んに研究が行われている。高効率化を目指した材料開発において重要となるのがポリマーの電子構造と薄膜中での配列構造である。特に電子構造では低いHOMO レベルと狭いバンドギャップ、配列構造では高い結晶性と主鎖が基板に対して寝た face-on 配向 (Figure 1b)が重要であり、これらを最適化することで OPV 特性の向上が期待される。

博士課程前期において、私は有機トランジスタ(OFET)用に開発されたチアゾロチアゾール(TzTz)系半導体ポリマーPTzBT-14HD(Figure 1a)を OPV に応用した(2、3章)。その中で、分子量が 13 kg/mol から 33 kg/mol へと増加することで、変換効率が 3.2%から 5.7%へと向上することを見出した。また、ポリマーは単独膜において、分子量増加に伴いランダムから主鎖が基板に対して立った edge-on 配向へと変化し(Figure 1a)、高分子量体に PCBM を混合すると、さらに face-on 配向することを発見し、この混合膜にて face-on 配向することが、高効率化の主要因と考察した。博士課程後期においては、この TzTz 系ポリマーの配列構造(4、5章)と電子構造(6、7章)を分子設計にて制御することで、OPV の高効率化を目指した。本公聴会では、特に4章および6章、7章を中心に議論する。

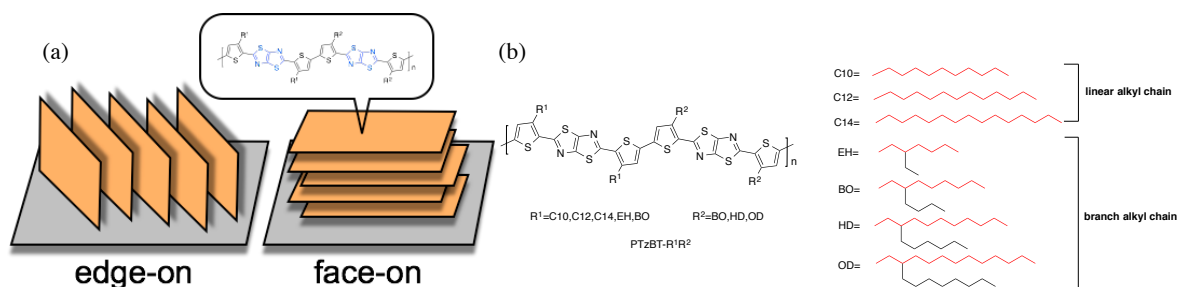


Figure 1. Schematic structure of polymer orientation (a) and chemical structure of PzBT-R¹R² (b)

4章：TzTz系半導体ポリマー:側鎖がポリマーの配向と太陽電池特性に与える影響

PTzBT-14HD と PCBM の混合薄膜は face-on 配向するが、edge-on 配向も混在する。face-on 配向性を向上させることで、キャリア輸送性の向上により、OPV の高効率化につながると考え、ポリマー単独膜で face-on 配向するポリマーの開発を目指した。そこで、様々な長さ、形状のアルキル基を側鎖に持つポリマー (Figure 1b) を合成したところ、その組み合わせ系統的に変えることでポリマーの配向を制御することに成功した。特に、R¹ と R² アルキル基の組み合わせが、直鎖状-分岐状アルキル基あるいは分岐状-分岐状にかかわらず、アルキル基の長さが同じもので face-on 配向性が強いことが分かった。

これらのポリマーを用いて順構造型の OPV 素子を作製したところ、edge-on 配向するポリマーは活性層膜厚を厚くすると効率が低下するのに対し、face-on 配向するポリマーは効率が向上することが明らかとなった。一方で、逆構造型 OPV 素子では、edge-on および face-on いずれの配向性をもつポリマーでも活性層の膜厚を厚くすることで高効率化できることが明らかとなった。これは、詳細に X 線回折測定を行うことで、ポリマーは薄膜内において配向に勾配があることが示唆され、このことが順構造と逆構造型素子にて OPV 特性の傾向が異なることと相関することが分かった。本系のポリマーでは、

PTzBT-BOHD が最も高い特性を示し、PC₇₁BM を用いた逆構造素子では 8.1%の変換効率が得られた。

6章：側鎖に酸素をもつ官能基を導入した TzTz 系半導体ポリマーの太陽電池特性

PTzBT 系ポリマーの OPV 素子をさらに高効率化するためには、吸収領域を広げる必要がある。そこで、側鎖に電子供与基であるアルコキシ基および電子吸引基であるエステル基を導入し、HOMO および LUMO レベルを調整することで、吸収領域の長波長化を試みた (PTzBT-oBOHD、-BOeHD、-oBOeHD; **Figure 2**) を合成した。いずれのポリマーにおいても、アルキル基のみを有するポリマー (PTzBT-BOHD) に比べて吸収領域は長波長化し、アルコキシ基、エステル基の両方を導入した PTzBT-oBOeHD が最も長波長化した。また、アルコキシ基は特に HOMO レベル、エステル基は特に LUMO レベルに大きく影響を与えることが分かった。これらのポリマーの OPV 素子を作製したところ、長波化に伴い、分光感度特性の波長領域は広がった。一方で、PC₆₁BM との混合膜の AFM 観察より、相分離構造が悪化していることが示唆された。その結果、一連のポリマー素子の変換効率は、PTzBT-oBOeHD の 4.5%が最大であった。

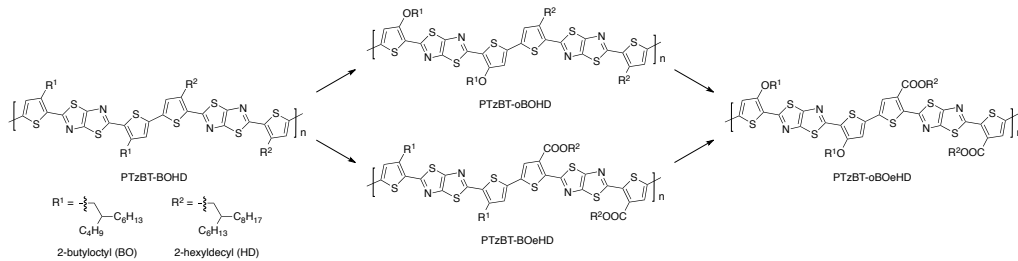


Figure 2. Chemical structure of PTzBT-oBOHD, -BOeHD, and -oBOeHD

7章：主鎖に TzTz とナフトビスチアジアゾール(NTz)を導入したポリマーの太陽電池特性

第6章の結果より、吸収領域の長波長化および低 HOMO 化には、側鎖ではなく、主鎖構造から設計する必要があり、所望の電子構造に制御するためには、強いアクセプターユニットの導入が有効であると考えた。そこで、ナフトビスチアジアゾール (NTz) を導入したポリマーである PTzNTz-R¹R² (**Figure 3**)を合成した。PTzNTz-R¹R² は広い吸収領域、すなわち狭いバンドギャップ (1.57 eV) と低い HOMO レベル (-5.28 eV) を併せ持つポリマーであった。PC₇₁BM との逆構造型素子において、PTzNTz-EHBO で最も高い 8.8%の変換効率を達成した。

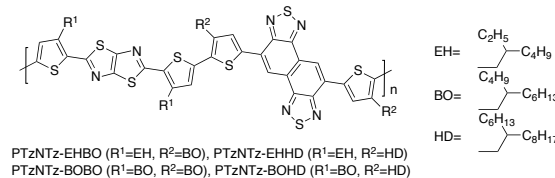


Figure 3. Chemical structure of PTzNTz-R¹R²

まとめ

本研究では、TzTz 系半導体ポリマーにおいて、ポリマーの配列構造と電子構造に着目して高効率化を目指した材料開発を行ってきた。その中で、ポリマーの側鎖の長さ、形状をうまく選択してやることでポリマーの配向を制御でき、face-on 配向と高い結晶性を合わせ持つポリマーでは活性層膜厚を厚くすることで高効率化できることがあきらかとなった。従来の材料開発の分子設計指針に、この「配向制御」という要素を加えることで、今後、OPV の更なる高効率化が可能となることが期待される。