

# 論文の要旨

題目 Development of Novel Naphthobischalcogenadiazole-based Polymers and Their Application for Organic Photovoltaics

(新規ナフトビスカルコゲナジアゾール系ポリマーの創製と有機薄膜太陽電池への応用)

氏名 川島 和彰

## Chapter 1. General Introduction

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、軽量、柔軟で、塗布法を用いた大面積、低コストで作製可能であるため、近年注目を集めている。OPV の課題は、シリコン系太陽電池の半分以下であるエネルギー変換効率の向上であり、それに向けて半導体ポリマーの開発研究が活発に行われている。半導体ポリマーの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り、それぞれ電荷生成、電荷輸送過程に大きな影響を与える。電子構造では狭バンドギャップ ( $E_g$ ) と深い HOMO エネルギーレベル、配列構造では高い結晶性やフェイスオン配向性が特に重要であり、これら 4 つの性質を併せ持つポリマーを開発することが高効率化のカギとなる。このような観点をに基づき、本論文では、ナフトビスカルコゲナジアゾール (NXz) を有するポリマーの材料開発とデバイスにおけるプロセス制御の両面から OPV の高効率化を目指した。

## Chapter 2. Naphthobisthiadiazole-based polymer (PNTz4T): Implication of molecular orientation distribution on device performance

まず、ナフトビスチアジアゾール (NTz) とオリゴチオフェンのコポリマーである PNTz4T (Figure 1) に着目した。PNTz4T は、2012 年に当グループで開発されたポリマーであり、狭バンドギャップ ( $E_g=1.56$  eV) を有し、結晶性が高く、太陽電池のキャリア輸送に有利なフェイスオン配向性を示す。開発当初の変換効率は 6.3%であったが、本研究にてデバイスの作製プロセスの制御を行うことで、更なる高効率化を目指した。活性層の膜厚を従来の約

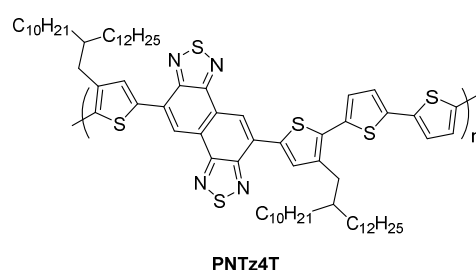


Figure 1. Chemical structure of PNTz4T

3 倍の 300 nm にすることで、順構造型素子にて 8.9%と高い変換効率を示した。PNTz4T のように高い結晶性とフェイスオン配向性を併せ持つポリマーでは、高いフィルファクター (FF) を維持しつつ、短絡電流密度 ( $J_{SC}$ ) の向上が見られ、高効率化できることが明らかになった。さらに、逆構造型素子を用いることで、10.1%まで変換効率を向上させることができた。ポリマー薄膜の詳細な X 線回折測定を行うことで、薄膜内においてポリマーの配向に分布があることが示唆された。この配向分布と逆構造素子におけるホールが流れる向きが合致したことが、高効率化の要因であると考えられる。

## Chapter 3. Fluorinated PNTz4T (PNTz4TF2 and PNTz4TF4): Effect of fluorine atom on the properties of polymers and device performance

次に更なる変換効率の向上を目指し、PNTz4T を基調とする新規ポリマーの開発を行った。PNTz4T 素子は、19.4 mA/cm<sup>2</sup> と高い  $J_{SC}$  を示すが、開放電圧 ( $V_{OC}$ ) は 0.71 V とやや低く、更なる高効率化に

向けては  $V_{oc}$  の向上がカギとなると考えた。そのためには、ポリマーがより深い HOMO レベルを有する必要がある。そこで、PNTz4T のピチオフェンユニット上に電子吸引性基であるフッ素を導入したポリマー (PNTz4TF2 と PNTz4TF4; Figure 2) を設計・合成した。フッ素の数が 2 (PNTz4TF2), 4 個 (PNTz4TF4) と増えるにつれ、 $E_g$  はやや広がったものの、HOMO レベルは期待通り  $-5.14$  eV から  $-5.38$  eV,  $-5.49$  eV と深くなった。いずれのポリマーを用いた OPV においても、深い HOMO レベルに起因して高い  $V_{oc}$  が得られた。PNTz4TF4 は、 $V_{oc}$  は  $0.93$  V と高い値を示すものの、配向性、結晶性が低下し、それと相関するように  $J_{sc}$  と FF が低下したため、変換効率は  $6.5\%$  程度であった。一方、PNTz4TF2 は、 $J_{sc}$  及び FF は PNTz4T と同等であり、 $V_{oc}$  は  $0.82$  V と向上したため、 $10.5\%$  と PNTz4T を上回る変換効率を示した。

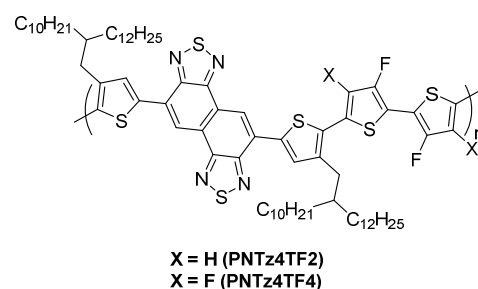


Figure 2. Chemical structures of PNTz4TFx

#### Chapter 4. Naphthobischalcogenadiazole-based polymers (PNXz4T): Effect of chalcogen atom on the properties of polymers and device performance

PNTz4T の硫黄原子を酸素原子 (PNOz4T, Figure 3) やセレン原子 (PNSz4T, Figure 3) に置き換えたポリマーを合成し、カルコゲン原子の違いによる電子構造と OPV 特性に与える影響について系統的に調査した。PNSz4T は、PNTz4T と同等の  $E_g$  を有し、HOMO 及び LUMO レベルは、PNTz4T よりもそれぞれ  $0.1$  eV ほど深い値を有することがわかった。一方で、結晶性が低下し、アモルファス性の薄膜を与えた。PNOz4T は、酸素原子の高い電気陰性度に起因して、HOMO 及び LUMO レベルは PNTz4T より

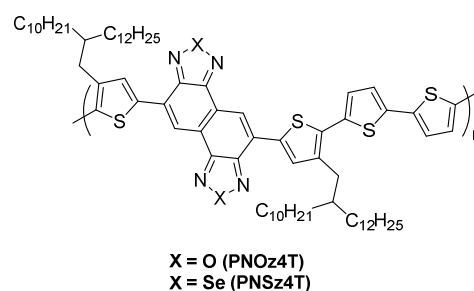


Figure 3. Chemical structures of PNXz4T

も  $0.2\sim 0.3$  eV 深い値を有し、PNTz4T 同様の  $E_g$  を持つことがわかった。OPV の変換効率は PNSz4T では  $1.6\%$  と低かったが、PNOz4T では  $8.9\%$  と高い値を示した。興味深いことに、PNOz4T の  $V_{oc}$  は、 $0.96\sim 1.0$  V と狭い  $E_g$  を有するポリマー系としては極めて高い値を示した。すなわち、光エネルギーロスが  $0.52\sim 0.56$  eV と、通常の OPV ( $0.7\sim 0.8$  eV) に比べ非常に小さいことがわかった。さらに、PCBM との LUMO レベルのオフセットが約  $0.1$  eV と、励起子解離に必要と考えられてきたオフセット値 ( $0.3$  eV) より小さいにもかかわらず、外部量子効率 (EQE) は約  $65\%$  と高く、励起子解離が十分に起こっていることが明らかになった。

#### Chapter 5. Concluding Remarks

本研究では、NXz 骨格を用いて、電子構造と結晶性、配向性の制御を意識した材料開発とデバイスにおけるプロセス制御を行うことで、世界最高レベルの変換効率を有する OPV を開発することができた。また、本質的に OPV の高効率化の妨げとなっていた光エネルギーロスを低減させることができ、従来トレードオフであった高い  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  を両立するポリマーを実現できる可能性が広がった。