

論文の要旨

題目 Development of Thiazolothiazole-Based Polymers for High-Efficiency Organic Photovoltaics
(有機薄膜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)

氏名 山中 滉大

低炭素化社会の実現に向けて、太陽光発電は大きく注目されている。シリコン材料を代表とした無機系太陽電池は、一般家庭に広く普及し、すでに社会実装されている。しかし、シリコン系太陽電池は、重く硬いことから、頑丈な架台の上にしか設置することができないため、設置場所が限定されている。そのため、更なる太陽光発電の普及に向けて、新たな太陽光発電システムの技術開発が重要であると考えられる。近年では、従来のシリコン系太陽電池とは異なる軽量でフレキシブルな次世代太陽電池の研究が盛んに行われている。その中でも、発電層に有機材料を用いる有機薄膜太陽電池 (OPV) は、用いる有機材料の種類によって色調を変化させられたり、透明性の高い太陽電池としても注目されている。しかし、OPV は、太陽電池の性能指数であるエネルギー変換効率 (PCE) が低いことが重大な問題点として挙げられる。そのため、高効率化に向けた発電材料の開発がこれまでに盛んに行われてきた。

OPV の発電層は、ホールを輸送するドナー材料と電子を輸送するアクセプターの混合膜からなる。従来はドナー材料に高結晶性ポリマー、アクセプター材料にフラーレン誘導体を用いた OPV 素子が広く研究され、10%ほどの PCE が報告されている。さらに近年では、フラーレン誘導体に代わるアクセプター材料として、非フラーレン材料が開発され、PCE は論文ベースで 20%まで向上した。しかし、非フラーレン素子で高い PCE を示すドナーポリマーは、低結晶性のものがほとんどであり、高結晶性ポリマーが非フラーレン素子で高い PCE を示した報告はほとんどない。しかし、本質的に電荷輸送特性が優れている高結晶性ポリマーを非フラーレン型素子に適用させることによって更なる PCE の向上が達成できるのではないかと考えた。一方で、OPV の実用化に向けて、発電材料の高コスト化も一つのボトルネックとなっている。これまでの発電材料の開発は、高効率化に重点を置き、より精密かつ複雑に分子を設計してきた。この化学構造の複雑化によって、多段階の合成や複雑な実験操作などが求められ、それに伴って、人件費や時間、材料費などが増大してしまっていることが原因であると考えられる。そのため、低コストなドナーの開発には、少段階で合成できる発電材料の開発が効果的であると考えられる。

そこで、高結晶性かつ小ステップで合成可能な骨格として、チアゾロチアゾールに着目した。チアゾロチアゾールは、イミン窒素有する複素芳香環であり、イミン窒素の効果に

よって、安定な分子軌道エネルギーと、近傍の硫黄原子と分子内非結合性相互作用によって剛直な主鎖骨格、さらには高い結晶性を示す。これらの効果によって、チアゾロチアゾールを主鎖に導入したポリマーは、OPV において、高い開放電圧と短絡電流密度、フィルファクターを示すことが報告されている。また、チアゾロチアゾールの合成は、他の縮合多環骨格と比較して、簡便に合成できることから、OPV 特性だけでなく、合成的な観点からも優れていると言える。本研究では、チアゾロチアゾール系骨格に簡単にできる化学修飾を施すことにより、更なる OPV 特性の向上を目指した。

Chapter3 では、チアゾロチアゾール骨格にエステル基を導入したビルディングユニットに注目した。エステル基の導入によって、カルボニル酸素上の酸素原子とチアゾロチアゾール環上の硫黄原子が非共有結合性相互作用を示し、剛直な主鎖骨格ひいては高い結晶性が期待できる。さらには電子求引性基であることから、エネルギー準位の安定化も同時に達成できると考えられる。エステル基が導入されたポリマーの諸物性を測定したところ、予測通り、エステル基の導入によって、結晶性の向上とエネルギー準位の安定化が見られた。その結果、エステル基を導入したポリマーをドナー材料、フラーレン誘導体 PC₆₁BM をアクセプター材料として用いた OPV 素子において、アルキル基しか導入されていないポリマーよりも高い PCE を示した。

Chapter4 では、エステル基を導入したポリマーの非フラーレン素子特性および結晶状態を系統的に調査した。その結果、アルキル基しか持たないポリマーは、組み合わせるアクセプター材料の種類によって結晶状態を大きく変化させたのに対して、エステル基を導入したポリマーは、どのアクセプターと組み合わせても高い結晶状態を形成した。また、発電材料が高い結晶状態を示している混合膜は、OPV において高い PCE を示した。このことから、高結晶性ポリマーを用いた非フラーレン素子では、発電材料の結晶状態が OPV 特性に大きな影響を与えることがわかった。さらには、この結晶状態は発電材料の溶液状態の凝集特性に大きく依存していることが示唆された。

Chapter5 では、高結晶性かつ簡易合成が可能なポリマーの開発を行った。近年の OPV 研究において頻繁に用いられるポリマーの合成には、シリカゲルカラムによる精製や低温反応が幾度も行われる。それらは特殊な設備が必要であったり、スケールアップ合成を制限するという理由から、発電材料の高コスト化の一つの原因となっている。そこで、シリカゲルカラムと低温反応を一切行わずに合成可能なチアゾロチアゾール系ポリマーを開発した。このポリマーは合成が簡便であることに加えて、それをドナー材料として用いた OPV 素子において、16%に迫る高い PCE を示した。Chapter6 では、高結晶性ナフトビスチアジアゾール系ポリマーに対して、フッ素原子やエステル基の有無、また導入位置の違いがポリマー物性や OPV 特性に与える影響について系統的に調査した。一般的にポリマーの結晶性を高めると、分子間相互作用が向上し、製膜するのに必要な溶解性が低下してしまうことから、結晶性と溶解性はトレードオフの関係にある。しかし、本研究から、置換基を置換位置を精密に制御することで、高い結晶性と高い溶解性を両立したポリマーの開発に成功した。

本博士論文では、高結晶性ポリマーと分子内非共有結合性相互作用に注目して研究を行った。本研究から、分子内非共有結合性相互作用を適切に用いることが重要であり、高結晶性ポリマーでも OPV 素子の更なる高効率化が達成できる可能性を示していると考ええる。