

氏 名	ヤマ ダ イチコ 山 田 伊智子
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博第847号
学位授与の日付	平成24年3月30日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	有機フッ素化合物を用いた有機薄膜太陽電池に関する研究

論文審査委員	主 査	准教授	林 靖 彦
		教 授	柴 田 哲 男
		教 授	曾 我 哲 夫
		准教授	高 木 幸 治

論文内容の要旨

地球温暖化の抑制やエネルギー資源確保の観点から、太陽電池は化石燃料に代わる新しいエネルギーとして、近年急激にその需要を増加させている。現在主流の太陽電池は、光電変換層にシリコンなど無機半導体を用いたものである。一方、本研究のテーマである有機半導体を光電変換層とした「有機薄膜太陽電池」は、無機半導体とは異なる利点を持ち、その特徴を活かした従来の太陽電池とは異なる分野での応用が期待されている。

有機薄膜太陽電池の大きな長所の一つは、簡易かつ低温のプロセスにより、低コストでの太陽電池作成が可能なことである。中でも、光電変換層に導電性ポリマーやフラーレン誘導体などの溶解性有機半導体を用いたものは、スピンキャスト法やインクジェット法といった塗布法により成膜できるため、さらなる低コスト化や大面積化が実現できる。その一方、実用化に向けては、変換効率や寿命の向上、安定で高性能かつ低コストで入手可能な有機半導体材料の開発などが課題となっている。

本研究のもう一つのテーマである有機フッ素化合物は、フッ素原子の強い電気陰性度と、これによる安定な結合、外界誘起されにくい低い分極率により、特徴的な性質を示す。例えば、フルオロアルキル鎖を有する化合物は撥水性、撥油性、耐薬品性、耐熱性、非粘着性を示し、一部をフッ素置換された分子には薬理効果の発現、増強などがみられる。また、近年では燃料電池や電子材料など、新たな分野での応用の可能性が注目されており、有機電子デバイスにおいても、含フッ素有機半導体材料による特性の向上が期待されている。

そこで本研究は、有機薄膜太陽電池の課題を解決する手段として、有機フッ素化合物を用いることを提案し、これらを用いた有機薄膜太陽電池の作成とその評価を行った。

有機薄膜太陽電池は、光吸収により生じた励起子が電子供与性材料（ドナー）と電子授与性材料（アクセプタ）との界面に移動し、電子と正孔に電荷分離することで、キャリアを生じる。これらキャリアが、各材料を経由して電極より取り出され、外部回路に電流として流れる。ドナーとアクセプタが混在したバルクヘテロジャンクション（BHJ）構造太陽電池の高効率化の方針は、「電荷分離界面の増大」と「キャリア取り出し経路の確保」である。効率的な電荷分離を考えると、ドナーとアクセプタが数 10 nm 程度に相分離、かつドメイン間がつながった分布構造が望ましい。そこで第 2 章では、フッ素置換基と非フッ素置換基を有するジブロックコポリマー（ドナー）を新規に合成し、これによるドナー／アクセプタ分離構造の制御を試みた。フッ素ポリマー（セミフルオロアルキルチオフェン）をグリニャール法により非フッ素ポリマー（アルキルチオフェン）に付加することで、フッ素部位と非フッ素部位により構成されるジブロックコポリマーを重合した。結果、このポリマーを用いて作成した薄膜は、自己組織化によりフッ素部位と非フッ素部位との微細な分離構造を形成することが確認された。塗布法による成膜時、このジブロックコポリマーにフラレン誘導体（アクセプタ）を組み合わせることで、フッ素と非フッ素化合物との反発によりジブロックコポリマーの相分離に沿ったドナー／アクセプタ分離構造の形成が期待される。本研究は、ジブロックコポリマーの分離構造を制御することにより、理想的なドナー／アクセプタの相分離構造を形成し、変換効率向上の指針を得た。

第 3 章では、フルオロアルキル基を側鎖に有するフラレン誘導体（F-PCBM）を添加した、BHJ 型太陽電池についての検討を行った。一般に、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）とフラレン誘導体（PCBM）を混合した BHJ 太陽電池において、PCBM は基板電極側（陽極）に集まりやすい。しかし、電子を効率よく外部に取り出すには、アクセプタである PCBM が表面電極（陰極）との界面に分布することが望ましい。F-PCBM はフルオロアルキル鎖の表面エネルギーの低さにより、表面電極側に集まる傾向がある。この性質を利用し、P3HT と PCBM の混合溶液に、様々な置換基を持つ F-PCBM を添加することで、短絡電流の向上を試みた。結果、短いフルオロアルキル基（ CF_3CF_2 基）を側鎖とする F-PCBM を加えた太陽電池の短絡電流および変換効率が向上した。

フラレン誘導体は、有機薄膜太陽電池のアクセプタとして最も多く使用されているが、安価に大量供給ができず、低コスト化の妨げとなっている。そこで第 4 章ではドナーであるフタロシアニンにフッ素置換基を付与することで、フラレンに代わる新規のアクセプタとして機能する可能性を検討した。本研究で用いたトリフルオロエトキシ基を置換基に有するフタロシアニン（ $(4\text{TFEO})_4\text{-ZnPc}$ ）は安定性が高く、低コストで合成できる。また、各種有機溶媒に対し高い溶解性を示すため、塗布法による薄膜の形成が可能である。本研究ではドナー層として P3HT を、アクセプタ層として $(4\text{TFEO})_4\text{-ZnPc}$ を用いた平面ヘテロジャンクション太陽電池を作成した。結果、塗布法により作成した $(4\text{TFEO})_4\text{-ZnPc}$ 薄膜は、太陽電池として光電変換特性を示し、P3HT と組み合わせることで良好なアクセプタとして機能することを確認した。

論文審査結果の要旨

ポストシリコン太陽電池として、簡単かつ安価に製造できる有機半導体を光電変換層とした高効率有機太陽電池の実用化に大きな期待が寄せられている。実用化に向けては、変換効率や寿命の向上、安定で高性能かつ低コストで作成できる新規有機半導体材料の開発などが課題である。本論文は、有機薄膜太陽電池の課題を解決するため、有機フッ素化合物を用いることを提案し、合成した新規有機材料による有機薄膜太陽電池の作成とその評価について論じている。

第1章は諸言で、本研究の背景、有機薄膜太陽電池の概要、有機フッ素化合物、研究の目的について論じている。

第2章では、フッ素置換基と非フッ素置換基を有するジブロックコポリマー新規電子供与性材料（ドナー）の合成と、これによる有機薄膜太陽電池のドナーと電子授与性材料（アクセプタ）の分離構造（ドナー／アクセプタ分離構造）の制御について論じている。フッ素修飾モノマーをグリニャール法により非フッ素ポリマー鎖末端に付加することでジブロックコポリマーを重合し、作成した薄膜は自己組織化によりフッ素部位と非フッ素部位との微細な分離構造を形成することを明らかにし、理想的なドナー／アクセプタ構造制御技術の足掛かりとなる可能性を示した。

第3章では、フルオロアルキル基を側鎖に有するフラレン誘導体（F-PCBM）の合成と、これを添加したドナーとアクセプタが混在するバルクヘテロジャンクション（BHJ）構造太陽電池について論じている。様々な置換基を持つF-PCBMを、ドナーである導電性ポリマー（P3HT）とアクセプタであるフラレン誘導体（PCBM）の混合溶液に添加し、光電変換層をウェットプロセスにより、BHJ太陽電池を作成した。F-PCBMを添加することで太陽電池の短絡電流および変換効率が向上すること示し、F-PCBMのフルオロアルキル鎖の表面エネルギーの低さにより、太陽電池を作成中にF-PCBMが表面電極（陰極）側に集まることを明らかにした。

第4章では、ドナーであるフタロシアニンにフッ素置換基を付与することで、フラレンに代わるアクセプタ有機材料とした、トリフルオロエトキシ基を置換基に有する可溶性フタロシアニン（4TFEO）₄-ZnPcの合成と、それによる有機太陽電池について論じている。新規ドナー（4TFEO）₄-ZnPc とアクセプタのP3HTによる積層型ヘテロジャンクション太陽電池から、変換効率は低い光電変換特性が得られることを示し、良好なアクセプタとして機能すること明らかにした。

第5章は結言で、以上の結果を総括して本研究論文をまとめている。

以上のように、異なる3種類の有機フッ素化合物による有機薄膜太陽電池の特性向上や、新規有機材料開発への足掛かりを得るなど、学術的な知見が十分得られており、有機太陽電池の高効率化に対し大きな貢献をなすものと評価できる。また、申請者は有機半導体の研究分野で不可欠な有機化学と電子物性の異分野融合を、積極的に取り入れた研究を実施した点は高く評価できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値があると認める。