

審査の結果の要旨

氏名 張 羅正

本論文 (Synthesis of Semiconducting Polymers Based on Oligothiophenes and Electron-Accepting Units for Application to Organic Solar Cells (オリゴチオフェンと電子アクセプター部位を用いた半導体高分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用)) は、有機薄膜太陽電池への応用に向けた低バンドギャップ型半導体ポリマーの新たな設計指針を示し、実際にそれらを合成してその有用性を明らかにする事を目的とした研究をまとめたもので、以下の6章から構成されている。

第1章では、有機薄膜太陽電池に関する研究の背景、目的、及び概要が論じられており、近年までの関連論文の成果や問題点などが詳細に記述され、本論文の研究の意義づけが明確にされている。また、本研究のコンセプトを実証するための分子設計として、結晶性の高い3-アルキルチオフェンのオリゴマーを、電子受容性のユニットで全体の共役を保ったままで結合する分子設計が提案されている。

第2章では、本研究で設計した分子の合成に必要な合成手法の開発について述べられている。高結晶性の立体規則的オリゴチオフェンの擬リビング重合による精密合成によって、開始剤比率によって制御でき分子量が、また分子量分布が狭いオリゴマーを得ることに成功している。また、得られたオリゴマー末端の官能基導入法の確立について述べている。その後のカップリング反応に使用できるように、オリゴマーの両方の末端をアルキルスズ化する修飾反応の開発について報告している。

第3章では、新たに開発した合成法をもとにした新規な低バンドギャップ型半導体ポリマーの合成と、その光学的・電気的特性、及び有機薄膜太陽電池への応用について述べている。電子アクセプターユニットとしては、ジケトピロピロールを用いて Stille カップリングでポリマーを合成した。また、チオフェンオリゴマーとジケトピロピロールのどちらにスズ化合物を用いるほうが材料合成に関して有利かについて検討を行った。その結果として、ジケトピロピロールをスズ化合物としたほうが、得られるポリマーの分子量が大きくなることを見出した。光学的特性は、本研究で期待したとおり、もとのオリゴチ

オフエンの吸収にくわえて、ジケトピロロピロールとの電荷移動吸収に由来する新たな吸収バンドが見られており、太陽電池に応用するための太陽光スペクトルの広い範囲の吸収波長を達成できたと言える。また、ホール移動度については、立体規則性のポリチオフエンよりは低いものの、立体規則性がランダムであるポリマーよりは高いことから、結晶性オリゴマーを用いた事による電荷輸送に有利な効果が見られていると結論している。

第4章では、オリゴチオフエンの長さを変化させた時の特性変化について述べている。ジケトピロロピロールの導入量の変化に対応して、オリゴマーの長さが長いほど電荷移動錯吸収の強度が小さくなることが確認された。太陽電池に用いた時の変換効率には、長さの最適値があり、これはホール移動度と吸収のトレードオフに由来する可能性があるかと結論している。また、溶液中でのポリマーの消光の実験により、分子内でのエネルギー移動が、太陽電池の光電変換過程に関与しており、これがオリゴマー部位における太陽電池の外部量子効率の応答を下げていることが提案されている。

第5章では、アクセプターとなるユニットの種類を変えた時の特性変化について述べている。ジケトピロロピロールの他に、ベンゾチアゾールをアクセプターユニットとしてポリマー合成を行い、その構造の直線性やドナー／アクセプター相互作用の大きさ、分子内エネルギー移動の効率の違いおよびアクセプターユニットとフラーレン誘導体の間での電子移動反応効率の違いから、太陽光変換効率の違いを議論している。

第6章では、これらの結果を総括し、有機薄膜太陽電池の効率化に向けた材料設計に関して、本研究のアプローチの有用性と将来展望について述べている。

本研究の成果は、結晶性半導体オリゴマーをアクセプター部位で接続するという新しい分子設計を提案し、その有用性を示した点で重要な意味を持っており、有機太陽電池応用に向けた新規材料の設計や、エネルギー移動を利用した光エネルギー収集について新たな指針を与える、優れた成果であるといえる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。