

山田容子

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科・准教授

## 革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築

### §1. 研究実施の概要

本研究のねらいは、革新的塗布型材料を用いて緻密に構造制御可能な p/n 接合ナノ構造を創出し、有機薄膜太陽電池にブレイクスルーをもたらすことをねらいとする。プロジェクト立ち上げにあたる本年度は、各グループの助走期間と位置づけ次の様な研究を行った。材料開発グループ合成班の山田(奈良先端大)と矢貝(千葉大)は、それぞれ新規低分子材料と超分子材料の合成を開始した。得られた材料の FET 特性評価を中山が行い、2年目の研究への指針とした。解析班の生駒(新潟大)は BHJ 太陽電池を作成する簡易装置の設置と素子性能ならびにその磁場効果の自動計測装置の立ち上げ、増尾(関西学院大)はフェムト秒ポンププローブ測定システムを構築し、次年度以降の研究の足がかりを築いた。デバイス班の中山(山形大)は、光変換型材料と自己組織化半導体材料の薄膜作製条件の検討を行い、いずれの材料に対しても成膜条件を確立した。また太陽電池用材料の評価方法として有効である Dark Injection 法による移動度評価方法を確立した。

### §2. 研究実施体制

#### (1)「材料開発」グループ(奈良先端大)

- ① 研究分担グループ長: 山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 低分子塗布型有機半導体材料の設計・合成
  - ・ ナノ構造体における励起子拡散とキャリア生成過程の評価

#### (2)「デバイス」グループ(山形大)

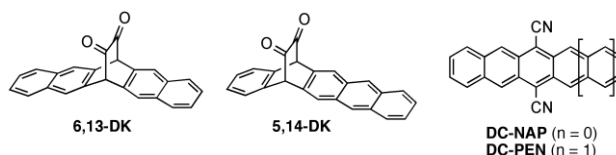
- ① 研究分担グループ長: 中山 健一 (山形大学大学院理工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 光変換型半導体材料の薄膜作成条件の検討
  - ・ 自己組織化半導体材料の薄膜作成条件の検討
  - ・ Dark Injection 法による、移動度評価方法の確立

### §3. 研究実施内容

#### (1) 材料開発グループ

##### (1-1) 低分子塗布型有機半導体材料の設計・合成

山田は、6,13- $\alpha$ ジケトペンタセン(**6,13-DK**)の異性体である5,14- $\alpha$ ジケトペンタセン(**5,14-DK**)を合成し、その光反応性と成膜性について**6,13-DK**と比較検討した。現在も継続中である。また6,13-ジシアノペンタセン(**DC-PEN**)及び5,12-ジシアノナフタセン(**DC-NAP**)の



合成に成功した。ペンタセン、ナフタセンに比べ吸収スペクトルは大きく長波長シフトした大気安定性が大幅に向上した。中山によって、有機FET特性の評価を行った結果、 $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ オーダーのアンビポーラー特性を示すことが明らかとなった<sup>3)</sup>。さらにこの合成法を展開し、新しいn型材料の開発を行う。

矢貝は、山田のp型半導体と混合するn型の超分子材料として、ペリレンビスイミドから成るファイバーを設計・合成した。ファイバーに組織化させるために、ペリレン化合物**1**とメラミン化合物**2**を合成し、混合した。これらの分子は会合し、環状水素結合会合体を経て、ファイバー状に組織化した。このファイバー状組織体はリオトロピック液晶であり、非常に加工しやすく、高い電子とホール移動度を有することがマイクロ波伝導度測定により判明し、単独でも太陽電池として働くことが期待される。興味深いことに、このファイバーを薄膜化して加熱すると、不溶性シート構造体へと変換することが発見された。中山がファイバーからなるOFETを作製し、評価したがFET特性は得られなかった。しかしながら、加熱後は良好なFET特性を示した。ゆえに、成型容易な材料を使って熱により高性能な有機薄膜へと変換するために新しい手法の開拓に成功したと言える。今後、この材料を単独、もしくは種々のp型光前駆体と混合し、熱と光を駆使したp/n接合構造の構築に挑む。

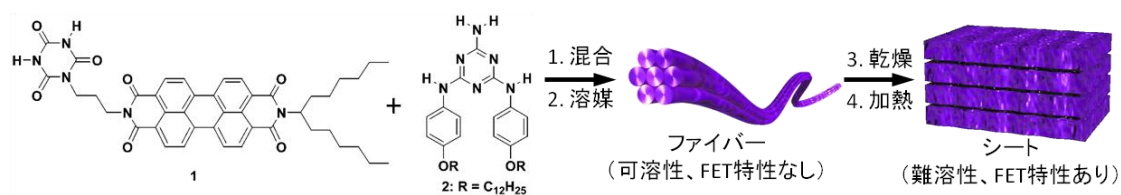


図1. ペリレン化合物**1**とメラミン化合物**2**の会合によるファイバーの形成と加熱によるシートへの構造転移の模式図

##### (1-2) ナノ構造体における励起子拡散とキャリア生成過程の評価

生駒は $\pi$ 共役系高分子とフラーレン誘導体から作製されるバルクヘテロ接合(BHJ)太陽電池の特性に対する外部磁場効果を詳細に調べた。現在最も高いエネルギー変換効率を示

す有機薄膜太陽電池である BHJ 電池においても、実現している変換効率は、理論限界値に比べて著しく低い。本実験では、低迷する変換効率の原因を探る目的で行っており、CREST プロジェクトで構築予定の有機太陽電池を既存の高効率太陽電池と比較し評価をするための、基礎データとなる。ポリチオフェン誘導体 (P3HT) ならびにポリフェニレンビニレン (MDMO-PPV) を  $\pi$  共役正孔輸送性高分子として、フラーレン誘導体 (PCBM) を電子輸送材料として用いた。今後、プロジェクトを迅速に行うために、中山の指導のもと、現有グローブボックス・スピナーならびに真空蒸着機を改良し、BHJ 太陽電池を作成する簡易装置を新潟大学に構築した。大気暴露を極力避ける工夫を施すことにより、BHJ 太陽電池の性能が飛躍的に向上し、長時間の計測においても性能が維持されることが分かった。さらに、素子性能ならびにその磁場効果の自動計測装置の立ち上げも行った。現有するソースメーター・キセノンランプならびにヘルムホルツコイルをコンピューター制御することで、自動計測を可能にした。電磁石中に素子を固定できる非磁性アタッチメントの製作ならびに漏れ磁場に起因したキセノンランプ輝度変化を抑える工夫を行った。中山グループから今後提供される新規太陽電池評価の要望に応えられる実験装置を整えた。P3HT/PCBM 系の BHJ 太陽電池を計測したところ、解放電圧 ( $V_{oc}$ ) 付近で明瞭な磁場効果が観測された。 $V_{oc}$  と電荷再結合と密接に関わっていることが示唆された。

増尾は新規 p/n ナノ構造中での励起子ダイナミクスを詳細に議論するために、フェムト秒ポンププローブ測定システムを構築した。その後、ペリレン系化合物を測定対象とし、システムの最適化を行った。また、山田により新規合成されたアセン系化合物の光物性について、溶液中、および薄膜中の単一分子レベルでの測定を行い、基礎的な特性について知見を得た。

## (2) デバイスグループ

### (2-1) 光変換型半導体材料の薄膜作成条件の検討

光変換型半導体材料であるペンタセンジケトンを用いて、デバイスに用いることができる品質の薄膜作成手法を確立した。溶液の濃度、溶媒の種類、スピコート条件、光照射条件、加熱条件等を最適化することにより、電界効果トランジスタ (FET) において良好な出力波形を得ることに成功した (図1)。さらに、溶媒の揮発性をコントロールすることにより、最高で、 $0.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という、蒸着ペンタセン膜に匹敵する移動度を得ることに成功した。

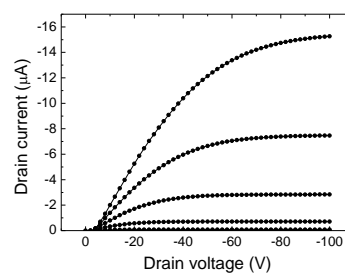
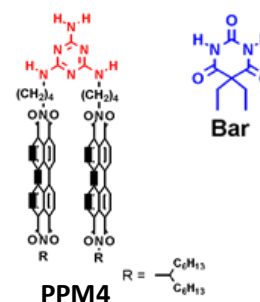


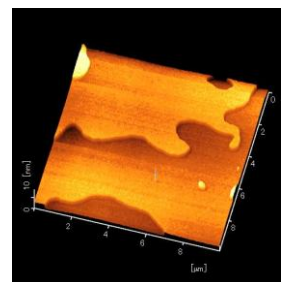
図1 光変換ペンタセン材料を用いたFETの変調特性

### (2-2) 自己組織化半導体材料の薄膜作成条件の検討

自己組織型半導体材料として、メラニン部位を持つペリレンビスイミドと、バルビツル酸などをゲスト材料に用いた、ホスト・ゲスト系での薄膜作成方法の検討ならびに電界効果型トランジスタ



による移動度評価を行った。溶液から単純なスピコートで成膜ただけにもかかわらず、分子ステップが確認されるほどの平坦な薄膜を得ることができた(図2)。これは、低分子塗布系としては驚異的に良好な成膜性であり、水素結合を介した自己組織化手法が、有機半導体薄膜のマイクロおよびマクロな構造制御に有効であることが分かった。



(2-3) Dark Injection 法による、移動度評価方法の確立<sup>8)</sup>  
ステップ電圧に対する過渡電流波形を解析することにより移

図2 自己組織化材料を用いたスピコート膜の AFM 像

動度評価を行う、Dark Injection 法の測定系を立ち上げた。有機 EL などに用いられるホール輸送材料に対して適用したところ良好な過渡電流波形が得られ、そのピーク位置から妥当な移動度を評価することができた。本手法は、通常用いられる Time of Flight 法と異なり、実際のデバイスに用いられる薄い膜厚領域で移動度評価を行うことができることから、今後、太陽電池用材料の評価方法として有効であると考えられる。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Shuhei Katsuta, Daichi Miyagi, Hiroko Yamada, Tetsuo Okujima, Shigeki Mori, Ken-ichi Nakayama and Hidemitsu Uno, Synthesis, Properties and Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Performances of Symmetrically Cyanated Pentacene and Naphthacene as Air-Stable Acene Derivatives, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 1454-1457, DOI: 10.1021/ol200145r.
2. Tomohiro Seki, Atsushi Asano, Shu Seki, Yoshihiro Kikkawa, Haruno Murayama, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Shiki Yagai, Rational Construction of Perylene Bisimide Columnar Superstructures with Biased Helical Sense, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 3598-3608. DOI: 10.1002/chem.201003540
3. Shiki Yagai, Marina Gushiken, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihiro Kikkawa, Rationally controlled helical organization of a multiple-hydrogen-bonding oligothiophene: guest-induced transition of helical-to-twisted ribbons, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 454-456. DOI: 10.1039/c0cc02225j
4. Takayuki Chiba, Ken-ichi Nakayama, Yong-Jin. Pu, Tatsuo Nishina, Masaaki Yokoyama, and Junji Kido, Hole mobility measurement of 4,40-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl by dark injection method, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 52, 118-120. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.11.083.

### (4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1件)