

## 研究課題別中間評価結果

1. **研究課題名:** 多置換 電子系分子の開発と応用

2. **研究代表者:** 高橋 保 (北海道大学 触媒化学研究センター 教授)

3. **研究概要:**

1997年に Jackson らが、ペンタセン薄膜の移動度がアルモファスシリコンに匹敵する移動度である  $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える  $1.3\text{cm}^2/\text{Vs}$  であることを報告した。しかしながらペンタセンは有機溶媒には可溶ではないため、幅広く利用するには置換ペンタセンの開発が重要であると考え、1998年に CREST 研究を申請した。その後、基本特許となる置換ペンタセンの物質特許を国内外に出願し、さらに製法特許、用途特許、関連した 電子系化合物の物質特許、等の特許ネットワーク構築を行ってきた。この成果を活用し、SORST ではこの高移動度有機材料を用いた有機薄膜太陽電池の開発を行っている。

本研究チームは、研究代表者高橋教授が属する北大触媒センターを中核とし、有機合成及び物性測定を実施、愛知教育大中島助教授に有機物の結晶構造解析を、そして旭電化基礎研究所グループと一緒に素子を共同開発している。

以下大きな進展のあった成果を中心にまとめる。

(1)種々の置換パターンを持つ置換ペンタセンの合成法の開発

CREST 時には、ジルコノセンを用い、ホモロゲーション法で縮環する方法を開発していたが、ペンタセン核に置換する官能基の種類、置換基の数及び導入位置を制御する方法を開発しないと、応用に充分対応出来ない。そこで種々検討したところ、ホモロゲーションの過程において、特にシリル基を導入して脱離させることで、任意の位置に置換基を入れたり外したりする方法を確立した。この結果、2置換、4置換、6置換、10置換のペンタセンが合成出来た。また同様の合成法を用い、多置換ナフタセンの合成にも成功している。

本合成法及びサンプルについて、外国企業をはじめ数社よりライセンスの引合いがある。

(2)ペンタセンなどの高移動度有機材料を用いた有機薄膜太陽電池素子の作製

太陽電池は無機系と有機系との2種類に大別され、全世界的に開発が盛んであるが、変換効率では有機系は無機系に比べ大きく差をつけられている。しかしながら、EL (Electro-Luminescence) もそうであるが、有機材料の持つフレキシビリティを考えると、高付加価値のある太陽電池は有機薄膜系太陽電池とも言え、性能向上に多角的にチャレンジしている。先駆的研究により、最近フラットなp型半導体とn型半導体の接合で界面の面積が大きくなる素子を作ることによって、有機薄膜系太陽電池の光電変換効率が著しく向上してきた。例えば長い間 1%台で推移していた光電変換効率が昨年には低分子系では 2-3%から 5%台に伸び、高分子系は昨年の時点で2%から3.5%程度に伸びてきている。ただこれらの系では折角分離した電荷が再結合することになり易く、効率が上がらない。そこでペンタセンなどの高移動度有機化合物を

電荷輸送層として用いることにより、有機薄膜系太陽電池の光電変換能力を改善できるのではないかと考えた。

高い光電変換効率を得られるベース素子を探索していたところ、高分子系の P3HT(ポリヘキサチルチオフェン poly(3-hexylthiophene))と PCBM(6,6-Phenyl C61 Butyric acid Methyl ester)を用いた太陽電池素子が 1.6~2.6%、短絡電流 7.0~7.4mA/cm<sup>2</sup>とかなり有効な効率を有していることが解ったので、この素子に高移動度有機材料ペンタセンを蒸着して付加した。その結果 3.7%という非常に高い光電変換効率を得られた。この方法はまだ緒についたばかりであるが、概念の妥当性を示しているため、さらに進展出来ると考えられる。

### (3) Time of Flight 法を利用した測定装置の改良

薄膜の垂直方向の移動度を測るために Time of Flight 法を用いると、高移動度を有する薄い膜である場合、窒素レーザーから発せられるノイズが検出すべきシグナルと重なってしまい、うまく測定出来ない。そこで、電気信号を通して伝わるノイズをフォトカプラーで遮断し、窒素レーザーをサンプルから 3.5m 離し、特異な周波数のノイズをフィルターをかけて除くことにより、ノイズを 94%まで除去することに成功した。これにより従来では測定できなかった有機薄膜の Time of Flight 法が測定できるようになった。この Time of Flight 法の測定装置は特許出願とともに分光計器(株)より販売されることとなった。

## 4. 中間評価結果

### 4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み

高いキャリア移動度をもつペンタセンへの注目の仕方、世界に先駆けた各種置換体の開発、薄膜化、それを用いた太陽電池の組み上げと世界トップレベルの特性の達成と、これまでの実績を活かした上で新規展開を図っており、研究としては着実な進捗が見られる。特に研究代表者の専門領域以外の人々を巻き込んで、合成の強みを活かしてデバイス作成や特許取得にも積極的であり、望ましい形で展開されている。

また、ペンタセン誘導体薄膜の移動度の測定方法の改良が出来たのは、移動度が一定ではないペンタセン誘導体を測定する必要に迫られて行われたものと思われ、測定方法の高精度化は、望ましい展開である。このような方法を用いてペンタセン誘導体が形成する膜上下の分子界面構造との相関が解明されれば、さらに新しい展開を生むものと思われる。

### 4 - 2. 研究成果の現状と今後の見込み

研究代表者が開発してきたジルコニウムを用いた炭素 炭素結合活性化による多置換アセン類の合成法を、ペンタセンの可溶化と移動度の観点から電子的機能を有する多置換ペンタセン誘導体合成に展開した。そして、その一部のペンタセン誘導体を、PCBM/P3HT から構成されるバルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池のカソード側の透明導電性ガラスとの界面に 10nm の膜厚で挿入し、変換効率の向上に成果を出している。太陽電池の低コストプロセスの開発を念頭において、蒸着法によるペンタセン薄膜の作成のみならず、溶解性に優れた多置換ペンタセンを塗

布法による薄膜作成へ展開し、変換効率の向上に成功している。今後、これらの電子物性に対して、有機薄膜太陽電池の変換効率のさらなる向上のために、ペンタセン誘導体の高移動度有機分子としての、機構的解明が望まれる。そのために、デバイス物性研究者との強力な共同研究を願いたい。

#### 4 - 3 . 総合的評価

独自の方法に基づいて一連の置換ペンタセンを合成し、有機薄膜太陽電池用に高移動度材料として用いてトップクラスの光電子変換効率を得ている。また、有機薄膜の Time of Flight 法の移動度を測定する方法も確立した。今後、精度の高い測定技術、系統的な素材の設計、合成の研究が推進されれば、定量化が可能と考えられ、実用化に向けた大きな発展が期待出来る。そのためにも、電子物性の専門家等々のコラボレーションを推し進めてもらいたい。