

研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名： 多置換 π 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：

本研究の主たる目的は、①有機導電材料としてキャリア移動度に優れたペンタセンから、有機溶媒に可溶で塗布型のデバイス作製が可能な（応用範囲の広い）種々の置換ペンタセン誘導体合成法の開発、②多置換 π 電子系分子の開発、③高移動度有機材料を用いた有機薄膜太陽電池の開発、を行うことである。

研究チームは、研究代表者が属する北海道大学触媒化学研究センターの研究室を中核として有機合成及び基礎物性測定を行い、愛知教育大学中島教授が有機物の結晶構造解析を実施し、(株)ADEKAグループと連携して太陽電池素子の共同開発を行った。

以下成果の状況をまとめる。

(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の開発を行った。SORST 時には、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として、ダブルホモロゲーション法、カップリング法、官能基法等を新たに開発した。さらに、これらの結果を踏まえて、置換ペンタセン以外の多置換アセン系化合物（例えばアントラチオフェン等）の合成にも成功し、ラインナップが揃った（特許出願多数）。また上記のホモロゲーション反応におけるTi錯体上での炭素—炭素結合切断反応のメカニズムも明らかにした。合成された2置換アントラチオフェンおよび6置換アントラチオフェンの薄膜挙動をNEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)で解析した結果、2置換誘導体では加熱してもランダム構造のままであるのに対し、6置換誘導体では加熱により分子が整列することが分かった。この結果は今後の薄膜合成の指標となる。これら種々の合成法及びサンプルについては、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)多置換 π 電子系化合物の開発

アセン類以外に多置換 π 電子系化合物の開発を行い、異なるアセチレン類を鎖状に結合し、鎖状トリエン、鎖状テトラエンの合成に世界で初めて成功した。

(3)ペンタセン等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に大別されるが、プリンタブルとフレキシブルという観点では有機薄膜系太陽電池が期待されている。光電変換の効率向上のためペンタセン等の高移動度有機化合物を電荷輸送層として用いることとし、高分子系のP3HT(poly(3-hexylthiophene))とPCBM(phenyl-C61-butyl acid methyl ester)を用いた太陽電池素子(効率1.6~2.6%)に、ペンタセンを蒸着して付加したものを作成したところ3.7%という非常に高い光電変換効率を得られた。また、蒸着でなく塗布型の置換ペンタセンの場合も3.0%の効率を得た。最近、単セルで5.5%程度の効率

を示すものが得られ、置換ペンタセンは有機薄膜太陽電池素子の材料として、将来有望なものとして期待される(特許出願準備中)。

(4)Time of Flight 電子移動度測定装置の改良

薄膜の垂直方向の電子移動度の感度と精度を上げるために従来の窒素レーザーから発生するシグナルを、ノイズレスにした Time of Flight 法を開発した。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. 事後評価結果

4-1 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績

発表論文: (邦文) 6 件 / (英文) 60 件

口頭発表: (国内) 143 件 / (海外) 25 件

特許出願: (国内) 12 件 / (海外) 1 件

研究代表者は、多置換 π 電子系分子であるペンタセン / ヘテロアセン誘導体の開発に成功し、有機薄膜太陽電池への応用にチャレンジしてきた。 π 電子系分子の合成やその反応メカニズムに関するものは、SORST 期間中に数多く論文発表されている。一方、電子デバイスに関する研究内容の開示や発表は、特許として公開しているものの論文としての発表がなされていない。当初目標の変換効率 3% は 3 年目の早期に達成していたので、中間評価段階では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さらなる組み上げが期待されたが、そこまでは到達していない。未公開の結果は現状でのデータを踏まえ論文として発表することが必要である。

4-2 研究成果の科学技術への貢献

研究代表者が CREST で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へ展開しようとする SORST 時の試みは優れた成果があったと評価出来る。しかし、それら誘導体がどのような電子特性を示すのかについて、多様な条件のもと客観性の高いデータの開示が少ないので今後の展望を論ずることは難しい。なお、一般に電池の作成に際しては蒸着型より塗布型の方が製膜上利点があると考えられているが、現実問題として数百ナノメートルの膜厚を大面積にて制御することは容易ではなく、別途の技術開発が必要となる。今後、有機薄膜太陽電池の変換効率のさらなる向上のためには、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の他、材料の持つ薄膜構造と機能の関連を解明すること等多くの課題が残っている。中間評価時に、「デバイス物性研究者との強力な共同研究を願いたい」と要望されて、3 グループと共同研究等を行ったが、それによる目立った成果は得られていない。

4-3 その他の特記事項

有機合成技術(目的とする高度なスペックの試料を作る技術)を踏まえ、系統的な素材の設計、適切な素子の作成、加えて精度の高い測定技術が推進されれば、デバイスのような不確定要素の多い系の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されていた。しかし、事後評価時に公開された研究成果に基づいて判断する限り、現時点でこの研究の発展性について評価することは困難である。