

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生産技術の創出」  
平成22年度採択研究代表者

H23 年度  
実績報告

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. 研究実施体制

(1) 材料開発グループ(奈良先端大)

研究代表者: 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)

① 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 主たる共同研究者: 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を用いた有機薄膜太陽電池の作製
- ・ 自己組織化半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

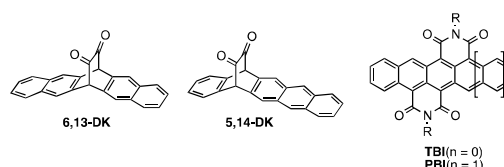
本研究のねらいは、革新的塗布型材料を用いて緻密に構造制御可能な p/n 接合ナノ構造を創出し、有機薄膜太陽電池にブレイクスルーをもたらすことである。本年度は、山田(奈良先端大)と矢貝(千葉大)が開発したペンタセンジケトン前駆体と超分子材料それぞれについて、中山(山形大)が有機半導体材料としてのポテンシャルを評価し、今後の材料開発の指針を明らかにした。また中山は、有機薄膜太陽電池素子の作製法を確立した上で、我々の材料を用いた素子作製に着

手した。生駒(新潟大)と増尾(関西学院大)は、有機薄膜太陽電池素子における電荷再結合のメカニズムや励起子拡散長の評価法を確立し、分子の凝集状態で励起子拡散長が異なることを明らかにした。24年度は、本年度に得られた指針をもとに、材料を改良するとともに、我々の材料を用いたバルクヘテロ有機薄膜太陽電池の作成と励起子ダイナミクスの評価に着手する。

#### (1) 材料開発グループ(奈良先端大)

##### (1-1) 低分子塗布型有機半導体材料の設計・合成

山田らは 6,13- $\alpha$  ジケトペンタセン(6,13-DK)前駆体の位置異性体である 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分光特性、結晶構造の詳細を明らかにした(論文9)。また、新規のペンタセンビスイミド、テトラセンビスイミドの合成に成功し、テトラセンビスイミドは n 型半導体特性を示すことを明らかにした(論文1)。



矢貝らは、加熱によってカラム構造から層構造へと特異的に構造転移するペリレンビスイミド集合体のメカニズムの解明を行った(論文10)。さらに、この集合体を用いて山形大学と協力してポリチオフェンとのバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作成したところ、カラム構造は変換効率 0.1%以下と低いながらも特性を示したが、層構造へ転移後はまったく動作しないことが明らかになった。

##### (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

増尾らは、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再構築した。その後ペリレンビスイミド誘導体から作製したナノ結晶・ナノ粒子水分散液に対し測定を行い、ナノ結晶・ナノ粒子中における励起子拡散長を評価した。その結果、分子の凝集状態(結晶状態、非晶状態)に依存して励起子拡散長が異なることを見出した。

また増尾らは、中山らにより作製された太陽電池デバイスにおける励起子ダイナミクスを、約  $1\ \mu\text{m}$  の空間分解能で発光強度・発光寿命測定により評価した。光電変換効率と相関を持って、発光強度・寿命に変化が観測されることを見出した。また、矢貝らにより合成された3種類のペリレンビスイミドダイマー分子、および山田らにより合成されたアセン類を単一分子レベルで蛍光分光測定を行うことにより、基礎的な知見を得ることに成功した。

さらに増尾らは、山田らにより合成されたペンタセンジケトンの光照射によるペンタセンへの変換過程を、結晶状態において顕微分光法を用いることで評価した。その結果、光照射に伴う蛍光スペクトル変化から、結晶状態であってもペンタセンへ光変換可能であることを見出した。

生駒らは電子スピンをプローブにした有機半導体中の素励起衝突反応の検出する装置を立ち上げた。磁場均一性の高いヘルムホルツコイルとソースメーターならびに励起光源を組み合わせた実験装置を製作した。装置は  $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 5\text{cm}$  空間内で  $0.01\text{mT}$  の磁場分解能を有し、今後作成する太陽電池のサイズに適合させた。さらに、コンピューターで制御できるソフトウェア開発し、数十時間の自動連続計測も可能な装置にした。励起光に対する漏れ磁場の影響を最小限に抑え

る工夫を施し、0.01%の変化を正確に測定できる装置に仕上げた。

## (2) デバイスグループ (山形大)

### (2-1) 光変換型半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池

中山らは光変換型半導体材料である **6,13-DK** を用いて FET を作成し  $0.86\text{cm}^2/\text{Vs}$  のトランジスタ特性を達成し、本手法が有機でバイス作製法として優れていることを確認した(2012 第 59 回応用物理学会)。さらに **6,13-DK** を用いて、初めて有機薄膜太陽電池デバイスを作製した。今回は、塗布成膜した光変換ペンタセンの上に、フラーレンを真空蒸着によって成膜した素子を検討した(負極はアルミ)。その結果、エネルギー変換効率として 0.28% という値が得られた。蒸着によるデバイスが 0.69% であるために性能は低い、吸収とアクションスペクトルから内部量子効率を求めたところ、蒸着膜と同様の高い値が観測された(図1)。このことから、光変換ペンタセン薄膜が有機薄膜太陽電池に有効であることが確認できた。

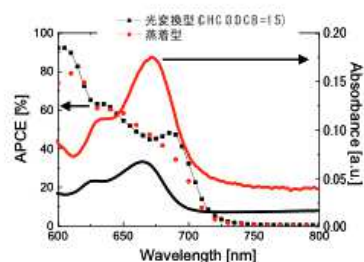


図1 光変換ペンタセンと蒸着ペンタセンの内部量子効率比較

### (2-2) 自己組織化半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製

中山らは自己組織型半導体材料のモデル化合物として、分岐アルキル鎖を持ったペリレンビスイミド (ST-PTCDI) を、P3HT:PCBM 系に極微量ドーブした太陽電池デバイスを作製した。その結果、添加なしの時に 2.68% であったエネルギー変換効率が、1.5wt% 添加時に 3.47% へと上昇することを見いだした(図2)。これは、ST-PTCDI が相溶化剤として働き、PCBM の凝集構造が細分化され、より効率的な光電荷分離が引き起こされたことによると考えられる。今後、明示的な自己組織化構造を入れることにより、さらなる性能向上が期待できる。

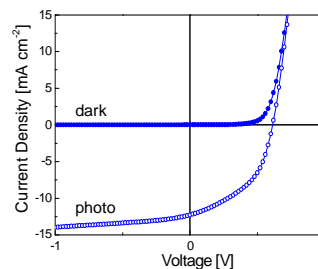


図2 ST-PTCDI をドーブした太陽電池の J-V 曲線

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

1. S. Katsuta, K. Tanaka, Y. Maruya, S. Mori, S. Masuo, T. Okujima, H. Uno, K. Nakayama, H. Yamada  
Synthesis of pentacene-, tetracene- and anthracene bisimides using double-cyclization reaction mediated by bismuth(III) triflate  
*Chem. Commun.* **2011**, 47, 10112-10114, DOI: 10.1039/c1cc13980k
2. S. Yagai, K. Ohta, M. Gushiken, K. Iwai, A. Asano, S. Seki, Y. Kikkawa, M. Morimoto, A. Kitamura, T. Karatsu  
Photoreversible Supramolecular Polymerization and Hierarchical Organization of Hydrogen-Bonded Supramolecular Copolymers Composed of Diarylethenes and Oligothiophenes  
*Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2244–2253, DOI: 10.1002/chem.201103465
3. S. Yagai, Y. Goto, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Kikkawa  
Catenation of Self-Assembled Nanorings  
*Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13657–13660, DOI: 10.1002/chem.201102982
4. D. Kuzuhara, H. Yamada, S. Mori, T. Okujima, H. Uno  
Synthesis, Structures and Properties of Benzoporphycenes and Naphthoporphycenes  
*J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, 15, 930-942, DOI: 10.1142/S1088424611003823
5. H. Naiki, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya  
Single-Photon Emission Behavior of Isolated CdSe/ZnS Quantum Dots Interacting with the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles  
*J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 23299-23304, DOI: 10.1021/jp207997j
6. S. Masuo, Y. Yamane, S. Machida, A. Itaya  
Fluorescence Behavior of Individual Charge-Transfer Complexes Revealed by

Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy: Influence of the Host Polymer Matrix  
*J. Photochem. Photobio. A*, **2012**, 227, 65-70,  
DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.11.005

7. K. Yamamoto, H. Katagiri, H. Tairabune, Y. Yamaguchi, Y. -J. Pu, K. Nakayama, and Y. Ohba  
Synthesis and properties of naphthobisbenzo[b]thiophenes: structural curvature of higher acene frameworks for solubility enhancement and high-order orientation in crystalline states *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1786-1789, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.01.114
8. E. S. Shibu, A. Sonoda, Z. Tao, Q. Feng, A. Furube, S. Masuo, L. Wang, N. Tamai, M. Ishikawa, V. Biju  
Photofabrication of Fullerene-Shelled Quantum Dots Supramolecular Nanoparticles for Solar Energy Harvesting  
*ACS Nano*, 2102, 6, 1601-1608, DOI: 10.1021/nn204567d
9. T. Aotake, S. Ikeda, D. Kuzuhara, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Yamada  
Synthesis, Structure, and Photochemistry of 5,14-Diketopentacene  
*Eur. J. Org. Chem.***2012**, 1723-1729, DOI: 10.1002/ejoc.201101736
10. Tomohiro Seki, Yukihiro Maruya, Ken-ichi Nakayama, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Shiki Yagai  
Solution Processable Hydrogen-Bonded Perylene Bisimide Assemblies Organizing into Lamellar Architectures  
*Chem. Commun.* **2011**, 47, 12447-12449, DOI: 10.1039/C1CC15118E

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 2件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2件)