

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
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) 「低分子材料開発」グループ

- ① 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、教授)
- ② 研究項目
 - ・低分子塗布型有機半導体材料の開発

(2) 「超分子材料開発」グループ

- ① 主たる共同研究者: 矢貝 史樹 (千葉大学大学院工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
 - ・超分子塗布型有機半導体材料の開発

(3) 「デバイス」グループ

- 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

(4) 「スピンドYNAMICS評価」グループ

- ① 主たる共同研究者: 生駒 忠昭 (新潟大学大学院自然科学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・電荷分離状態の緩和過程の解明

(5) 「励起子ダイナミクス評価」グループ

- ① 主たる共同研究者: 増尾 貞弘 (関西学院大学理工学部、准教授)

② 研究項目

- ・顕微蛍光分光法による太陽電池デバイスの電荷分離効率評価
- ・結晶状態におけるジケトン誘導体の光変換効率評価

§ 2. 研究実施の概要

(1) 低分子材料開発グループ

(1-1) 低分子塗布型有機半導体材料の開発

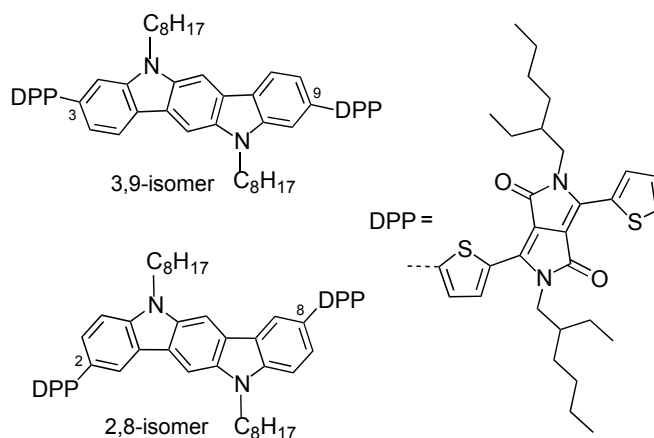
我々は、低分子材料の塗布積層やバルクヘテロ層の p/n 構造制御を行うことを目的とし、光照射により脱離可能な置換基を導入した「光前駆体」を、溶液プロセスにより薄膜化した後、光照射によりアセン系有機半導体へと変換する材料の開発を行っている。今年度のベンチマーク化合物である 2,6-ジチエニルアントラセン(DTAnt)を出発点に、吸収波長領域の拡大、n 材料との相溶性、p 層における電気物性の向上をめざして様々な誘導体を合成し、p 層及び i 層それぞれに適した材料の開発を行い、中山 G に供給した。一般に結晶性の高い化合物は p 層に適しており、相溶性の高い比較的の溶解度が高い化合物は i 層に適している蛍光がある。さらに、中山 G の作製した太陽電池素子のデバイス特性と、増尾 G により見積もられた電荷分離効率の結果をもとに、光吸収波長領域を拡大した第3世代の化合物の合成を開始した。

一方、加熱により脱離可能な置換基を導入した「熱前駆体」に関しては、有機半導体として実績のあるベンゾポルフィリン(BP)の光吸収効率と薄膜結晶構造を改良することを目的に、5,15-置換ベンゾポルフィリンの前駆体の合成を行った。

(2) 超分子材料開発グループ

(1-1) インドロカルバゾール骨格を導入した高凝集性 DPP 化合物の合成と BHJ 型太陽電池への応用

高い半導体特性を持つインドロカルバゾール(IC)をコアとし、光吸収部位として DPP 両端に連結した DPP-IC-DPP 化合物をデザインした。主な目的は、IC ユニットにおける置換位置の違いによって分子の形状を変化させ、それにより結晶性と相分離構造を制御することが目的である。分子形状がリニアな 3,9 体と S 字の 2,8 体を合成し、PCBM との BHJ 型太陽電池を作製した。その結果、3,9 体は結晶性が高く、より高い変換効率 (2%) を示すことがわかった。一方 S 字型の 2,8 体は PCBM との相溶性は良いものの、キャリア移動度が低いために変換効率は 1%弱に留まった。従って、同一化合物でも位置異性体をデザインすることで分子の形状変化によって結晶性を制御することができ、相分離を制御することが可能であることが明らかになった。この結果はすでに論文にまとめられ、既に J. Mater. Chem 誌に掲載された。¹⁶



(3) デバイスグループ

(3-1) 光変換型半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池

山田Gの光変換半導体材料が持つ「塗布膜を光照射によって不溶化できる」という特徴に着目し、p型半導体層、n型半導体層に加えて、p型材料とn型材料を混合したi層を積層した、「塗布 pin 型素子」の作製に成功した。DTAnt と PC₇₁BM を用いた系では、pin 構造を採ることにより通常のバルクヘテロ型素子に比べて2倍以上高いエネルギー変換効率を実現した。さらに、p層とi層に適材適所の異なるp型半導体材料を用いた「ヘテロ pin 構造」を提案し、p層にDTAnt、i層にEH-DBTAntを用いることにより、エネルギー変換効率 2.89%の変換効率を実現した。

(3-2) 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

自己組織化半導体材料として矢貝G提供のオリゴチエオフェン材料の検討を行った。これらの材料は水素結合により超分子ナノロッド構造を形成し、それにより太陽電池性能が大幅に向上することを示した。エネルギー変換効率として超分子系としては極めて高い3%を達成した。ナノロッド構造の長さや太さを、アニーリングや溶媒などの成膜条件によって制御することに成功し、それらと太陽電池性能の相関について明らかにした。また、ナノロッド構造が太陽電池特性に有利に働くメカニズムについて、移動度評価や顕微蛍光測定(増尾Gによる)から明らかにした。

(4) 「スピンドYNAMIX評価」グループ

(4-1) 電場効果によるキャリア光生成過程の評価

中山により作製された P3HT:PCBM および DT-Ant:PCBM バルクヘテロ接合のナノ秒時間分解で光電流および光電荷を測定し、電荷分離状態からの電荷分離効率を評価した。P3HT:PCBM の電荷分離効率は、外部電場ほとんど依存しなかった。得られた実験結果を Onsager モデルに基づいた理論曲線と比較する方法で解析したところ、電荷分離効率はほぼ 1 に近いことが分かった。また、DT-Ant:PCBM に関する同様な実験から、電荷分離効率は電場に依存することが明らかとなった。DT-Ant:PCBM の電荷分離効率は P3HT:PCBM の約 1/5 に下がり、電荷再結合による損失が大きいことを明らかにした。

(4-2) 磁場効果によるキャリアダイナミクス評価

P3HT:PCBM 混合膜の高磁場磁気伝導効果を調べ、バルクヘテロ接合構造におけるキャリア動力学について研究した。暗状態の磁気伝導効果は、電荷再結合ならびに脱トラップ反応に由来する負の磁気伝導効果が観測された。一方、明状態では、電荷再結合に由来する磁気伝導効果の位相が正に逆転する現象が観測された。暗状態における磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性より、磁気伝導効果は拡散電流と密接に関わっており、三重項再結合の存在が明らかとなった。また、明状態における光強度依存性より、線幅の狭い磁気伝導効果は非ジェミネート再結合に由来し、位相からドリフト電流に由来する成分であると結論できた。

(5) 「励起子ダイナミクス評価」グループ

(5-1) 顕微蛍光分光法による太陽電池デバイスの電荷分離効率評価

顕微蛍光分光法を用い、中山 G により作製された太陽電池デバイスの微小領域における蛍光イメージ、蛍光寿命測定を行うことで、電荷分離効率を空間分解して詳細に評価した。DTAnt と PC₇₁BM を用いた系では、i層単膜構造、pn 構造、pin 構造のデバイスについて評価したところ、pin 構造において電荷分離が高いことがわかり、pin 構造の有効性が示された。しかしながら、この系で

は、DTAntとPCBMの相溶性が悪く、DTAntが凝集するため、電荷分離効率は高い場所でも60%程度であることがわかった。そこで、相溶性の改善を図りDBTAntを用いたデバイスが中山Gにより作製された。このデバイスでは電荷分離効率が83%程度まで改善していることがわかり、それに伴いエネルギー変換効率が1.66%から2.07%まで向上した。また、電荷分離効率が100%に至っていないことから、さらなる電荷分離効率の改善により、さらに高いエネルギー変換効率を得ることが可能であることを明らかにした。その他、矢貝Gの超分子系材料BAR-3H3T~3H5Tを用いた太陽電池デバイス、P3HT:ST5PDI系、PTB7:ST5PDI系についても評価を行い、各デバイスの電荷分離効率について詳細な知見を得ることに成功した。

(5-2) 結晶状態におけるジケトン誘導体の光変換効率評価

アントラセンジケトン、テトラセンジケトン、ペンタセンジケトン誘導体各数種類の結晶状態における光変換効率について検討した。分子構造に由来した結晶中における分子のパッキング状態に依存して、変換速度が大きく異なることを見出した。また、化合物によっては結晶中でもほぼ100%光変換可能であることがわかった。これらのジケトン類では、アントラセンジケトンが最も光変換速度が速いこともわかり、そのメカニズムについて検討した。また、アントラセンジケトン、ペンタセンジケトンについては、ナノ結晶を作製し、バルク結晶との変換効率の違いについて検討したところ、ナノ結晶化することにより変換速度が圧倒的に速くなることを見出した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. H. Yamada, Y. Yamaguchi, R. Katoh, T. Motoyama, T. Aotake, D. Kuzuhara M. Suzuki, T. Okujima, H. Uno, N. Aratani, K. Nakayama, "Solution-processed anthradithiophene-PCBM p-n junction photovoltaic cells fabricated by using the photoprecursor method", *Chem. Commun.*, vol. 49, pp.11638-11640, 2013 (DOI: 10.1039/C3CC46178E)
2. K. Nakayama, C. Ohashi, Y. Oikawa, T. Motoyama, H. Yamada, "Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Printed Pentacene Films Prepared by Photoconversion of the Soluble Precursor", *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp.6244-6251, 2013 (DOI: 10.1039/c3tc31083c)
3. T. Motoyama, T. Kiyota, H. Yamada, and K. Nakayama, "Hetero-Layered Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Soluble Pentacene Photoprecursors", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 114, pp.156-160, 2013, (DOI: 10.1016/j.solmat.2013.02.023)
4. C. Ohashi, H. Yamada, K. Nakayama, "Photo-conversion and structural properties of the drop-cast films of 6,13-pentacene diketone", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 580, pp.103-109, 2013 (DOI: 10.1080/15421406.2013.807724)
5. H. Saeki, O. Kurimoto, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, "Thermal Conversion Behavior and Morphology Control of Benzoporphycene from a Novel Soluble Precursor", *Appl. Phys. Express*, vol. 6, pp.035601-3, 2013 (DOI: 10.7567/APEX.6.035601)
6. T. Aotake, H. Tanimoto, H. Hotta, D. Kuzuhara T. Okujima, H. Uno H. Yamada, "In Situ Preparation of Highly Fluorescent Pyrene-Dyes from Non-luminous Precursors Upon Photoirradiation", *Chem. Commun.*, vol. 49, pp.3661-3663, 2013 (DOI:10.1039/C3CC40827B)
7. K. Takahashi, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, "Synthesis and Crystal Structures of 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)-tetrabenzoporphyrins", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 26, pp.213-216, 2013 (DOI:10.2494/photopolymer.26.213)

8. H. Saeki, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, "Fabrication of Phase-separated Benzoporphycene/[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester Films for Use in Organic Photovoltaic Cells", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp.111601-1-5, 2013 (DOI: 10.7567/JJAP.52.111601)
9. T. Seki, X. Lin, S. Yagai, "Supramolecular Engineering of Perylene Bisimide Assemblies Based on Complementary Multiple Hydrogen Bonding Interactions", *Asian J. Org. Chem*, vol. 2, pp.708-724, 2013 (DOI:10.1002/ajoc.201300025)
10. X. Lin, M. Hirono, T. Seki, H. Kurata, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Ohba, A. Saeki, S. Seki, S. Yagai, "Covalent Modular Approach for Dimension-Controlled Self-Organization of Perylene Bisimide Dyes", *Chem. Eur. J.*, vol. 19, pp.6561-6565, 2013 (DOI:10.1002/chem.201300039)
11. S. Yagai, K. Ishiwatari, X. Lin, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, "Rational Design of Photoresponsive Supramolecular Assemblies Based on Diarylethene", *Chem. Eur. J.*, vol. 19, pp.6971-6975, 2013 (DOI: 10.1002/chem.201300282)
12. M. Yamauchi, S. Kubota, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, S. Yagai, "Guided supramolecular polymerization of oligo(p-phenylenevinylene) functionalized bismelamines", *Chem. Commun.*, vol. 49, pp.4941-4943, 2013 (DOI: 10.1039/C3CC41461B)
13. M. Yamauchi, Y. Chiba, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Yagai, "Self-Assembled Nanofibrils and Nanorings from Oligo(p-phenylenevinylene) Dimers", *Chem. Lett.*, vol.42, pp.799-800, 2013 (DOI: 10.1246/cl.130303)
14. Yuki Tani, Tomohiro Seki, Xu Lin, Hiroki Kurata, Shiki Yagai, Ken-ichi Nakayama, "Doping Effect of CBP in Bulk-heterojunction Photovoltaic Devices Composed of P3HT and Soluble Perylene Bisimide", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 578, pp.88-94, 2013 (DOI: 10.1080/15421406.2013.804393)
15. K. Kawaguchi, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, H. Ito, S. Yagai, "Cholesterol-Aided Construction of Distinct Self-Organized Materials from Luminescent Gold(I)-Isocyanide Complex Exhibiting Mechanochromic Luminescence", *Chem. Commun.*, vol. 49, pp.11391-11393, 2013 (DOI:10.1039/C3CC47162D)

16. X. Lin, Y. Tani, R. Kanda, K. Nakayama, S. Yagai, "Indolocarbazoles end-capped with diketopyrrolopyrroles: impact of regioisomerism on the solid-state property and the performance of solution-processed bulk heterojunction solar cells", *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp.14686-14691, 2013 (DOI:10.1039/C3TA12579C)
17. Y. Wakikawa, T. Ikoma, Y. Yamamoto, T. Fukushima, T. Aida, and K. Akiyama, "Effect of Acceptor Lamination on Photocarrier Dynamics in Hole Transporting Hexabenzocoronene Nanotubular Self-assembly", *J. Phys. Chem. C.*, vol. 117, pp.15295-15305, 2013 (DOI: 10.1021/jp402640k)
18. Ambe, C. E. Wakikawa, Y. Ikoma, T., "Thermal Annealing Effects on the Photocarrier Dynamics in PCBM Films", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 86, pp.1051-1058, 2013 (DOI: 10.1246/bcsj.20130097)
19. H. Naiki, A. Masuhara, S. Masuo, T. Onodera, H. Kasai, and H. Oikawa, "Highly Controlled Plasmonic Emission Enhancement from Metal-Semiconductor Quantum Dot Complex Nanostructures", *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp.2455-2459, 2013, (DOI: 10.1021/jp305408p)
20. Y. Yamaguchi, K. Ogawa, K. Nakayama, Y. Ohba, and H. Katagiri, "Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp.19095-19098, 2013 (DOI: 10.1021/ja410696j)
21. X. Lin, M. Hirono, H. Kurata, T. Seki, Y. Maruya, K. Nakayama, S. Yagai, "A Perylene Bisimide Organogelator for Chlorinated Solvents", *Asian J. Org. Chem.*, vol. 3, pp.128-132, 2014 (DOI: 10.1002/ajoc.201300252)
22. S. Yagai, K. Iwai, M. Yamauchi, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, M. Morimoto, H. Wang, F. Wurthner, "Photocontrol over Self-Assembled Nanostructures of pi-pi Stacked Dyes Supported by the Parallel Conformer of Diarylethene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, pp.2602-2606, 2014 (DOI: 10.1002/anie.201310773)
23. T. Motoyama, S. Sugii, S. Ikeda, Y. Yamaguchi, H. Yamada, K. Nakayama, "Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Asymmetric Soluble Anthracene Core Photoprecursors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp.01AB02-1-4, 2014 (DOI: dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.01AB02)

24. S. Katsuta, H. Saeki, K. Tanaka, Y. Murai, D. Kuzuhara, M. Misaki, N. Aratani, S. Masuo, Y. Ueda, H. Yamada, "Synthesis and optical reactivity of 6,13-a-diketoprecursors of 2,3,9,10-tetraalkylpentacenes in solution, film and crystals", *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp.986-993, 2014 (DOI: 10.1039/C3TC31824A)

25. S. Kawata, Y. -J. Pu, C. Ohashi, K. Nakayama, H. Ziruo, and J. Kido, "Morphology control layer of a pyrene dimer enhancing efficiency in small molecule organic photovoltaic cells", *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp.501-509, 2014 (DOI: 10.1039/C3TC31719F)

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)