

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成25年度終了研究課題－

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 7件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「太陽光と光電変換機能」領域に設けた選考委員13名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準 (URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info666/shiryou4.html>) の他、以下の点を重視した。

・面接選考において、「提案する研究が、将来の太陽電池のどの部分に、どのように貢献できるか、具体的に説明できるかどうか」を重要な選考基準とした。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー13名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			10件	内 訳	3年型	8件(0件)
対象数	86件	26件			5年型	2件(0件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1) 平成22年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・柳田研究者、若宮研究者

研究期間が5年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果:
<http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/index.html>.)

・藤原研究者

最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択され、研究を中断したため。

5. 研究実施期間

平成22年10月～平成26年3月(3年型)

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議: 7回



太陽電池の理解をより深め、さきがけ研究に資することを目的として、領域アドバイザーによる特別講義、特別講演、ならびに太陽光発電施設の見学会を企画実施した。

- ・第3回領域会議：2011年1月17日～19日(@北杜市)
 - 平本 AD 『有機薄膜太陽電池の基礎』
 - 櫛屋 AD 『CIS系薄膜太陽電池の技術開発の歴史、商業化動向および今後の課題』
 - 【見学会】北杜サイト NEDO 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証研究施設
 - ・第4回領域会議：2011年6月8日～10日(@姫路市)
 - 韓 AD 『色素増感太陽電池の高効率化研究について』
 - 【見学会】三洋電機 加西グリーンエナジーパーク
 - ・第5回領域会議：2012年1月16日～18日(@福岡市)
 - 増田 先生 『太陽電池モジュールの信頼性』
 - 岡田 AD 『量子ドット太陽電池の現状と将来展望』
 - 【見学会】産総研 太陽光発電工学研究センター 九州センター
 - ・第6回領域会議：2012年6月18日～20日(@甲府市)
 - 清水 AD 『次世代太陽光発電システムの課題と展望』
 - 【見学会】米倉山太陽光発電所(東京電力株)
 - ・第7回領域会議：2012年12月18日(@東京都千代田区)
 - ・第8回領域会議：2013年6月10日～12日(@宮古島市)
 - 琉球大学工学部 千住智信 教授 『離島における再生可能エネルギーの有効活用について』
 - 宮古島市 エコアイランド推進課 大金修一 課長 『宮古島市エコアイランド政策について』
 - 【見学会】宮古島メガソーラー実証研究設備&地下ダム資料館
 - ・第9回領域会議：2013年12月10日～11日(@東京都府中市)
 - 大阪大学 岡本博明 教授 『薄膜シリコン系太陽電池研究開発を巡って』
 - 桐蔭横浜大学 宮坂力 教授 『躍進するペロブスカイト系有機ハイブリッド太陽電池の開発と課題』
 - 奈良先端大 山田容子 教授 『革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築』
- (2) 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問：
- ・ サイトビジット
早瀬研究総括とともに事務参事、技術参事が、さきがけ研究者第2期生の先生が所属する全研究室を訪問し、さきがけ研究者の上司の先生へ「さきがけ研究」へのご理解をお願いするとともに、研究施設を見学した。
 - ・ 研究者訪問
必要に応じて、さきがけ研究者を訪問し、研究総括、技術参事による面談に対応した。
- (3) 研究成果報告会(公開)：2回
- ・ 2012年12月17日(@東京都) 第1回領域公開シンポジウム ～融合から生まれる新技術～の題目で、第1期研究者の研究成果報告会を開催した。
 - ・ 2013年12月9日(@東京都) 第2回領域公開シンポジウム ～融合から生まれる新材料～の題目で、第2期研究者の研究成果報告会を開催した。
- (4) 外部への研究成果発信
- ・ 日本学術振興会 産学協力研究委員会 第175委員会シンポジウムで、さきがけ研究成果を発信した。
 - 第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～岐阜県の取り組み～
さきがけ研究者 ポスター発表12件(2011年6月30日、7月1日 @岐阜市)
 - 第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～震災からの復興、再生の実現～
さきがけ研究者 ポスター発表22件、口頭発表4件(2012年5月31日、6月1日 @京都市)
 - 第10回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～太陽光発電を主要電力源とするための研究開発～
さきがけ研究者 ポスター発表9件、口頭発表2件(2013年5月23日～24日 @金沢市)
 - ・ JST さきがけ4領域合同国際シンポジウム ～持続する社会を先導する光科学・エネルギー・機能材料～
さきがけ研究者 口頭発表3件、ポスター発表25件(2012年3月26日～27日 @慶応大学)
 - ・ 第21回太陽光発電国際会議 PVSEC21(2011年11月28日～12月2日 福岡市)
 - 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference
 - さきがけ研究者 講演件数20件(口頭発表&ポスター発表)
- (5) さきがけ研究者による企画プログラム『次世代太陽電池研究会』
- ・ 第1回次世代太陽電池研究会(2011年7月27日 @京都大学)

- ・第2回次世代太陽電池研究会（2012年1月19日 @嬉野市）
- ・第3回次世代太陽電池研究会（2013年8月16日 @京都大学）

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会（研究報告会、領域会議等）での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

（事後評価の流れ）

- 平成22年10月（研究開始）～平成26年3月（研究期間終了）
- 平成25年12月 研究成果報告会実施
- 平成26年1月 研究報告書提出（さきがけ研究者より）
- 平成26年2月 領域アドバイザーによる事後評価
- 平成26年3月 研究総括による事後評価
- 平成26年3月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- （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
- （2）得られた研究成果の科学技術への貢献
- （3）表彰、招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- （4）次世代太陽電池の開発へ貢献できる研究成果の明確化

9. 評価結果

今年度は平成22年度に採択された第2期研究者のうち、3年型研究課題7件が事後評価の対象となる。いずれも新しい発想に基づく意欲的な研究課題であり、新太陽電池に画期的なインパクトを与える新材料につながる研究成果を以下に、掲載する。

1. 家 裕隆 研究者「有機薄膜系太陽電池に応用可能なn型半導体材料の開発」

本研究では、良好な電子移動度と光吸収能、ならびに分子構造の精密な修飾が容易等の優れた特徴を併せ持つn型 π 電子系分子に着目し、有機薄膜太陽電池への適用が期待されるフラレン代替可能な新規n型有機半導体の開発を目指している。

家研究者は、自身の独創的な発想による分子設計に基づいて合成した有機化合物を用いた太陽電池素子の変換効率測定に注力した。具体的な研究テーマとして、「新規n型 π 電子系分子の合成」から、「基礎物性と電子輸送能の評価」、「3次元構造の π 電子系分子の合成」、更には「化学構造－基礎物性－太陽電池機能相関の解明」へと着実に実験的検討を進めた。また、p型半導体とn型半導体の表面自由エネルギーの差と変換効率との関係を見出すなどの新たな知見も得られた。 π 電子系分子の開発においては、電子吸引性基による縮環・架橋構造を特徴とするn型ユニットの創出に注力して、新規n型 π 電子系分子を合成し、その新規n型 π 電子系の移動度、HOMO-LUMOレベル等の基礎物性の蓄積や3次元n型材料の合成に成功し、高効率化のためには3次元構造化が有効であることを明らかにした。これまでn型有機半導体材料の開発は非常に難しい状況のなかであって、種々のn型材料を合成し、デバイスまで作製して、ほぼ計画通りに種々の材料開発に取り組み、また、論文、特許など多くの外部発表を行ったことは評価できる。

一方、合成した新規n型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていないので、これまでに得られた知見を詳細に検討し、新しいデバイス構成や材料を創出することにより、新規なn型半導体を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機電子デバイスにはn型半導体材料の種類を増やすことも重要な研究項目であり、引き続き研究を進めて欲しい。そして、これまでに確立した π 電子系分子の合成を基本として、基礎物性-太陽電池特性の一貫評価方法を利用して、より高性能のn型有機半導体の開発を推進してほしい。有機太陽電池のn型の有機半導体はフラレン類がほとんどを占めている状態であるが、フラレンを越える有機半導体を開発できればその影響は大きく、今後に期待したい。また、p型半導体材料として、P3HT以外のp型材料との組み合わせについても検討し、太陽電池の構成材料として期待されるナノ構造設計などを組み入れて、化学構造－基礎物性－太陽電池機能相関の解明を推し進め、優れたp型、n型材料を組み合わせ、高効率な有機薄膜太陽電池を開発できることを目指して欲しい。

2. 梅山 有和 研究者「高効率化に向けた有機薄膜太陽電池用の長波長光吸収層材料の開発」

本研究では、有機薄膜太陽電池の光活性層に用いるナノカーボン複合体・共役系高分子などの材料開発



や、それらの複合薄膜中での相分離構造のナノレベルでの最適化により、実用化に向けたエネルギー変換効率の向上を目指している。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、光電変換層の相分離構造制御と低バンドギャップ・ポリマーの開発が非常に重要であり、ナノカーボン材料を用いた相分離構造の制御、および低バンドギャップ・ポリマーの合成計画は非常に挑戦的な内容で興味深い。

これまでに、ナノチューブからキノイド構造まで幅広い材料系について検討を行い、カーボンナノチューブ、グラフェンなど炭素材料とポルフィリンとの連結体の合成により、電荷分離プロセスの解明を進めた。有機薄膜太陽電池に適用が期待されるキノイド型低バンドギャップ共役系高分子の設計と合成検討を行った。具体的には、チエノキノジメタン・ジケトピロロピロール共重合体やイソチアナフテン・ユニット含有共重合体の合成に成功し、近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。ナノカーボン-ポルフィリン連結系、フラーレン内包ナノカーボン-ポルフィリンでは、後者の電荷分離効率が良くなり、22%の外部量子収率が得られる基礎的に面白い結果が得られている。また、長波長化ではD-A構造連結とキノイド構造利用で可視-近赤外の範囲で光電流を発生することに成功している。新しい電荷分離の基礎原理をフラーレン内包カーボンナノチューブ-ポルフィリン系で提出し、長波長感度も初期的結果が得られている。キノイド構造による共役高分子光吸収の長波長化、ならびにナノカーボンによる相分離構造の安定化を試み、長波長化に成功し、ナノカーボンでのエキシプレックスによる失活を見出している。さきがけ研究期間を通して着実な成果を挙げており、5報の原著論文、2件の特許、1件の受賞は、十分な研究成果であると考えられる。

一方、変換効率としては、期待通りの結果は得られておらず、キノイド型低バンドギャップ共役系高分子を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。有機薄膜太陽電池の実用化には新しいアイデアによる材料開発は不可欠である。これまでに得られた材料知見を生かして、オリジナルな有機薄膜太陽電池の研究展開を進め、実用化につながる材料を目指して、引き続き研究を進めてほしい。不均一系での電荷分離のメカニズム解明のための良いモデル系であり、今後ともバルクヘテロ型の有機薄膜太陽電池のモデル系として、効率向上につながるメカニズム解明に寄与していくことが予想される。新しい

デバイス構成や材料を開発することにより、低バンドギャップ共役系高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。そして、ナノカーボン-ポルフィリン連結系でのスペーサーの最適化、ならびに会合体形成と光物性の解明を通して、今後、分子設計のファインチューニングによる膜特性・変換効率を大きく改善できることを期待したい。

3. 尾坂 格 研究者「高効率有機薄膜太陽電池を目指した新規半導体ポリマーの開発」

本研究では、高いキャリア輸送能をもつオリジナルな縮合多環芳香族ユニットを用いて、分子科学的アプローチから高性能半導体ポリマー材料創出を目指している。p型ポリマー材料の開発は、ポリマー太陽電池の世界的趨勢に沿った形で進んでいる研究であるが、尾坂研究者は、さきがけ研究採択以前の事前検討で既に新骨格ポリマーで3.4%(PCBM)を実現するなど、開発の足掛かりとなる十分な予備的結果も得ており、有機TFTで高い移動度を示すオリジナルの高分子材料を出発点とした有機薄膜太陽電池の高性能化を目指す研究開発に取り組んだ。

これまでに、新しい分子骨格を持つ有機薄膜太陽電池用新規ポリマーの合成とその太陽電池素子特性の性能評価を通して推進した、新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発、ならびに配向制御と電荷輸送特性と太陽電池特性の向上の2つの研究テーマとも、当初の研究計画を十分に達成した。新規材料の合成とナノ構造の制御により、共役高分子の光吸収長波長化と正孔高輸送性を同時に達成する分子設計に成功した。正孔高輸送性を太陽電池で達成する基板面外方向への正孔輸送のための配向制御技術の開発へと展開し、新規骨格のp型材料を開発し、側鎖の変更等によりバンドギャップ $E_g=1.2\text{eV}$ を実現した。具体的には、チアゾロチアゾール/ナフトジチオフェンなど独自の新規ドナー材料の開発に成功し、8.2%の高効率を実現した。また、分子構造と配向・変換効率の関係を調べ、フェイスオン配向が高効率化に重要であることを明らかにしたことも評価したい。また、さきがけ研究期間に、原著論文6報、特許6件、受賞2件、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している。

今後、有機薄膜太陽電池のさらなる高効率化に対する課題として、光電流と同時に開放電圧の増大があり、分子設計の最適化で、高効率化を達成するための系統的な研究と同時に、高耐久化達成のための分子設計指針の提唱を期待している。また、移動度配向構造を制御し、I-V特性との相関を得ることにより、この分野の基礎的な解析を進め、是非OPVの実用化に結び付けて欲しい。さらに材料の多様化を進め、世界最高の変換効率を目指した材料・デバイス設計を引き続き研究を進めてほしい。また、有機薄膜トランジスタなど、他の有機薄膜デバイスへの波及効果も大きく、優れた有機合成技術戦略とセル特性評価技術のコンビネーションで、今後も多くの成果を期待している。

4. 小堀 康博 研究者「電子スピニコヒーレンスによる有機太陽電池基板の電子伝達機能の解明」

本研究では、光照射初期に生成する電荷分離状態において、電子スピン関数の干渉で生じる量子コヒーレンスの効果を時間分解電子スピン共鳴法により計測して、不均一な各分子の立体配置に対して、電子軌道の重なりを表す相互作用を決定し、光電変換効率の高い基板状態を評価する。この手法によって、色素増感型太陽電池や有機薄膜太陽電池の不均一系基板において効率よく電子・正孔輸送を行う表面・界面状態をナノメートルスケールで鑑定する方法論を確立することを目指している。

本計測装置システム立ち上げからスタートし、オリジナルな高速時間分解電子スピン共鳴法により有機薄膜太陽電池の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。具体的には、P3HT-PCBM系太陽電池において、初期の電荷分離状態からP3HTとPCBMの立体配置を決定するとともに、P3HT結晶層のフォノンによる電子-格子結合が、電荷移動錯体に生じる静電引力を振り切る電荷解離に重要な役割を果たすことを明らかにした。本評価手法の適用により、電子スピニコヒーレンスにより不均一な有機薄膜太陽電池の光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を決定できること、また、ポリアルキルチオフェン(P3AT)とPCBMの界面での光電荷分離へのアルキル鎖長の効果等を明らかにするなど、基礎研究として重要な結果が得られ、当初予定していた課題を概ね達成した。また、他のさきがけ研究者との積極的な共同研究により、時間分解ESR法の太陽電池への適用を進めたことは評価に値する。さきがけ研究期間中に、原著論文5報、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している一方、本評価方法で得られた成果により、どのようにすれば有機薄膜太陽電池の高効率化を達成でき

るかにについて、明確な提案が示されていない。例えば、フォノンにより電子-正孔対の解裂が起こることは、レーザー分光法によっても既に示されているように、他の解析法で得られている知見と比較して何が新しいのか、明確に示していない。本研究で得られた成果をどのようにすれば高効率系につなげることができるのか指針を示して欲しい。また、他の研究機関との共同研究へ発展させ、材料研究者の分子設計の助けとなる研究に展開させ、多数の系で系統的な研究を進める必要があり、引き続き研究を進めてほしい。

太陽電池が動作する条件下において測定し、電荷分離過程から電極による電荷補足に至る光電変換の分子機構を明らかにすることや種々の共役高分子やペロブスカイト太陽電池の動作原理を分子構造論的に明らかにし、高効率な光電変換を起こす根源的な機構の解明に結びつけることを期待したい。

5. 田中 徹 研究者「高不整合材料による中間バンド太陽電池の創製」

ホスト材料に対して電気陰性度の大きく異なる元素をわずかに導入した高不整合材料を用いると、本来のバンドギャップ中に新たなバンドが形成され、3つの光学遷移過程を創出できる。これにより1つの材料でありながら太陽光スペクトルを幅広くカバーすることができ、高効率化が期待される。本研究では、テルル化亜鉛をベースとした高不整合材料の基礎特性を明らかにし、これを用いた中間バンド太陽電池の開発を目指している。

新材料としてのZnTeOという材料を用いて中間バンド型太陽電池を形成するというのは原理検証だけでなく材料面からもチャレンジングなテーマであり、量子ドットを使わない中間バンドという点で新しい発想である。高不整合材料ZnTeOをベースとした中間バンド型太陽電池の研究において、まず動作原理を実証することが課題であった。そこで、エピタキシャル成長が容易ではない高不整合材料の結晶品質の改善に取り組み、さらに材料中に形成されたE-バンド(中間バンド)に励起された電子を、赤外光を吸収させてE+バンドに励起し、電流として取り出すことが可能であることを世界に先駆けて実証できた。この成果は高く評価できる。太陽電池の変換効率を上げることを意識して具体的検討を行っている点もよい。また、中間バンドを埋め込むホストとなるZnTe太陽電池の高効率化に取り組み、まだ改善の余地を残すものの、現時点において約3.1%の世界最高効率を得られた。さきがけ研究期間で、原著論文5報を発表して研究成果を上げている。

次のステップとして、高不整合材料を用いた中間バンド型太陽電池の高効率化に期待したい。課題の一つに素子構造の最適化が挙げられる。中間バンドを作りつけることで、同時にこのバンドを介した再結合損失が増える。高効率化の鍵となる2段階吸収レートを増大させるための工夫が必要となる。ドーピングはその一つの方法であり、また集光して入射光子フラックスを増やすことも有効である。高不整合材料は高品質の単結晶成長が容易ではない。格子歪みに起因した結晶欠陥がキャリア寿命を劣化させてしまう要因になることが危惧される。また材料の信頼性の評価も十分とは言えないため、今後も材料の物性研究が重要である。実験に加え理論計算による物性研究が望まれる。本研究の成果をベースとして、量子構造を使わない中間バンド型太陽電池の実現に向けて継続的な努力を期待したい。また、ZnTeだけでなく、様々な材料系への展開を図っていただきたい。量的には小さいものの実験的には明確に二光子吸収や中間バンドの寄与が実証されており、将来への効率向上などの道筋が見えている。もう少し時間をかけてこの知見をもとに技術の完成度を高めていただきたい。高不整合材料のバンドオフセット・結晶品質向上と二段階光吸収増大の課題を

四元整合系の採用、電子ドーピング等により回避することで所期の中間バンドセルの設計に必要な要件の理解を早期に深める研究を進めてほしい。上記の中間バンドセルの設計要件以外に、二元 ZnTe ヘテロ接合セルをはじめとする広バンドギャップ材料セルの開放電圧がなぜここまで小さいか等の基本的な疑問がある。開放電圧への影響等、これら疑問も明らかにしつつ研究を進めて欲しい。

6. 東原 知哉 研究者「相互侵入型相分離ポリマーの合成と 3D ナノ構造有機薄膜太陽電池への応用」

本研究では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の光電変換層において、p 型、n 型の有機半導体のどちらにも相溶し、かつ高い電荷移動度を有する新規 π 共役系ブロック共重合体や異相系フラレン誘導体を開発し、これらを界面活性剤として利用する新たな切り口により、太陽電池特性の高効率化と長期安定化を目指している。

これまでに、多くの新規化合物を設計・合成し、一部に関しては効率向上も確認するなど、光電変換層の 3D ナノ構造を制御した相互侵入型相分離ポリマーの太陽電池への応用を検討し、概ね当初の計画を達成している。具体的には、有機薄膜太陽電池に適用が期待される各種の相溶化剤や全共役系ブロック共重合体の設計と合成検討を行い、相溶化剤を用いて有機薄膜太陽電池を作製し、世界最高レベルの熱安定性を達成することができた。また、全共役系ブロック共重合体 BCP4 (P3HT と PNDI の共重合体) の合成に成功した。フラレン誘導体の相溶化剤を P3HT:PCBM 系に少量添加することにより、効率向上に成功し 4.4%を得て、150°C10 時間で劣化6%の長期安定性も証明した。地道な材料合成で成果を上げている点を評価したい。また、当初計画であるブロックコポリマーによる共重合体を調製し相互進入型構造を実現したことにより、調製された薄膜の TEM 像を観測し、3D ナノ構造をもつラメラ構造を明らかにした。新たなアクセプターユニット PTDZ を開発し、高い移動度と V_{oc} を実現した。さきがけ研究期間において、論文発表など、十分な成果を発表している。

一方、最も期待される全共役ブロック共重合体系有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。界面制御に関する仮説をより多くの系に適用して、コポリマーによる界面制御の効果を確認していただきたい。バルクヘテロ太陽電池に用いた 3D ナノ構造の効果検証のためには、多様な有機材料の合成と構造の最適化が必要であり、引き続き研究を進めてほしい。また、物性研究者との連携を図って光電変換特性の向上を目指して多面的に研究を進めることも検討して欲しい。今後はこれまで得た知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出して新デバイス構成や新材料を開発することにより、新規な高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。3D 構造構築の手法として、自己組織化を有効に活用しているが、現時点では究極の効率を達成していない。更なる改良が望まれ、ブロック共重合体の合成法改良により、より制御された理想的 p/n 相互侵入型ナノ構造構築を達成し、合成的に自由度の高い光電変換層創成を確立することを期待する。

7. 村中 厚哉 研究者「次世代有機薄膜太陽電池創出のための近赤外色素の開発」

本研究では、フラレン類を n 型半導体として用いた場合に、LUMO 準位を下げることによって狭い HOMO-LUMO ギャップを持つような分子の設計・合成により、次世代有機薄膜太陽電池創出のための革新的有機 p 型半導体として、800-1200 nm の光を効率的に吸収し、高い光電変換を可能にする低分子系近赤外色素の開発を目指している。

これまでに、綿密な分子設計に基づいた近赤外色素の合成に成功し、当初の計画を概ね達成した。

耐熱性・耐光性に優れた近赤外光を吸収するフタロシアニン誘導体として、アズレン縮合型、2 電子酸化されたヘミポルフィラジン、拡張型フタロシアニンの合成にチャレンジした。HOMO-LUMO ギャップを狭めて長波長化を達成したばかりでなく、開放電圧を高めるために HOMO を深めることも考慮し、有機薄膜太陽電池に適用が期待される新規なフタロシアニン誘導体の設計と合成検討を行った。具体的には、アズレン縮合型フタロシアニン誘導体の合成に成功し、1000nm 以上の近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。各種アズレノシアニン調製に成功し、当初計画にある赤外域に吸収を持つ色素を調製した。計画通りの p 型材料開発には成功し、新しい近赤外色素がいくつか合成されているが、太陽電池の高効率化にはつながっていない。地道な材料合成で成果を上げている点は評価したい。今後、n 型材料の設計を含めた取り組みによる最適化が重要となる。近赤外感度をもつ有機半導体を合成し、ヘミポルフィラジンは学会誌にも評価されている。1200nm までの感度を持たせる可能性を示した。さきがけ研究期間で、高 IF のジャーナルに複数掲載され、原著論文3報、特許2件、プレスリリース1件、受賞2件は十分評価できる。

一方、フタロシアニン系近赤外色素を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。アズレン縮合型フタロシアニン誘導体を用いて作製した有機薄膜太陽電池の高効率化を達成することができなかった。励起状態の寿命やエネルギーマッチング等を十分に考えて最適設計を行い、引き続き研究を進めてほしい。

今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出してもらいたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、フタロシアニン系近赤外色素を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。そして、デバイス特性向上のためには、フタロシアニン誘導体の長波長化、深 HOMO 化、薄膜化した分子集合体としての物性も考慮して改良を図り、デバイス化についても更に経験を積み、安定(長寿命)で、高効率な太陽電池作成を合成化学者の立場から達成することを期待する。

10. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 26 年 3 月末現在)

阿澄 玲子	産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長
安達 千波矢	九州大学 未来化学創造センター・教授
岡田 至崇	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
櫛屋 勝巳	昭和シェル石油(株)エネルギーソリューション事業本部・担当副部長
小長井 誠	東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
近藤 道雄	産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 上席イノベーションコーディネータ
清水 正文	エネルギー・環境研究所 代表
瀬川 浩司	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
中嶋 一雄	京都大学 大学院エネルギー科学研究科・客員教授
錦谷 禎範	JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー
韓 礼元*1	物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長
平本 昌宏	自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
藤平 正道*2	東京工業大学・名誉教授
吉川 暹	京都大学 エネルギー理工学研究所・特任教授

*1 平成 22 年 5 月から委嘱開始

*2 平成 24 年 1 月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成26年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	2	74	76
口 頭	134	72	206
その他	64	17	81
合 計	200	163	363

(2) 特許出願件数

国 内	国 際	計
20	0	20

(3) 受賞等

- ・家 裕隆
 - 有機合成化学協会 有機合成化学奨励賞 (H22.12)
 - 田中貴金属グループ MMS 賞 (H25.3)
 - 大阪大学総長奨励賞 (H25.3)
- ・梅山 有和
 - フラーレン・ナノチューブ学会 第 7 回大澤奨励賞 (H22.10)
- ・尾坂 格
 - 平成 25 年度 高分子学会 日立化成賞 (H25.9)
 - 第 57 回高分子研究会(神戸) ヤングサイエンティスト講演賞 (H23.7)

・東原 知哉

高分子学会 高分子研究奨励賞 (H24.5)

(4)招待講演

国際 32 件

国内 44 件

別紙

「太陽光と光電変換機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成26年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
家 裕隆 (兼任)	有機薄膜系太陽電池に応用可能な n型半導体材料の開発 (大阪大学 産業科学研究所)	大阪大学産業科学研究所 准教授 (同上)	40
梅山 有和 (兼任)	高効率化に向けた有機薄膜太陽電池用の 長波長光吸収層材料の開発 (京都大学大学院 工学研究科)	京都大学大学院工学研究科 准教授 (同大学 助教)	40
尾坂 格 (兼任)	高効率有機薄膜太陽電池を目指した 新規半導体ポリマーの開発 (理化学研究所創発物性科学研究センター)	理化学研究所 創発物性科学 研究センター上級研究員 (広島大学大学院工学研究院 助教)	53
小堀 康博 (兼任)	電子スピントロニクスによる 有機太陽電池基板の電子伝達機能の解明 (神戸大学大学院 理学研究科)	神戸大学大学院理学研究科 教授 (静岡大学理学部 准教授)	43
田中 徹 (兼任)	高不整合材料による 中間バンド太陽電池の創製 (佐賀大学大学院 工学系研究科)	佐賀大学大学院工学系研究科 准教授 (同上)	40
東原 知哉 (兼任)	相互侵入型相分離ポリマーの合成と 3D ナノ構造有機薄膜太陽電池への応用 (山形大学大学院 理工学研究科)	山形大学大学院理工学研究科 准教授 (東京工業大学大学院理工学研究科 助 教)	42
村中 厚哉 (兼任)	次世代有機薄膜太陽電池創出のための 近赤外色素の開発 (理化学研究所内山元素化学研究室)	理化学研究所 内山元素化学研究室 研究員 (同上基幹研究所基礎科学特別研究員)	40

研究報告書

「有機薄膜系太陽電池に応用可能な n 型半導体材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 家 裕隆

1. 研究のねらい

本研究では有機合成化学・構造有機化学を基盤とした化学分野の領域から、有機薄膜系太陽電池(OPV)における電子受容性(n 型)の新材料開拓を行うことを目的とする。

有機半導体を活性層とする有機エレクトロニクスは次世代の電子デバイスとして注目されている。この一つとして、OPV に向けた材料開発が近年盛んに行なわれている。OPV を駆動させるためには、キャリアが正孔である p 型半導体材料と電子である n 型半導体材料の両方が不可欠である。このうち有機 p 型半導体材料は開発が精力的に行なわれており、高性能の材料も見いだされつつある。これに対して、有機薄膜系太陽電池に応用可能な n 型半導体材料は実質フラレン誘導体のみであり、フラレンに代わりうる n 型半導体材料の設計指針は確立されていない。このような状況において、次世代太陽電池の実現に向けた新機軸の n 型半導体材料の開拓が切望されている。そこで本研究では、良好な電子移動度と光吸収能、分子構造の精密な修飾が容易等の優れた特徴を併せ持つ π 電子系分子に着目し、独創的発想に基づく新規なアプローチで n 型 OPV 材料の開発を目指す。さらに、分子構造—基礎物性—電子輸送特性—OPV 機能の相関関係を解明し、新たな分子設計指針を確立させることで、将来の実用化に向けた材料開発における基盤技術の確立、新技術の創製に貢献する。

2. 研究成果

(1) 概要

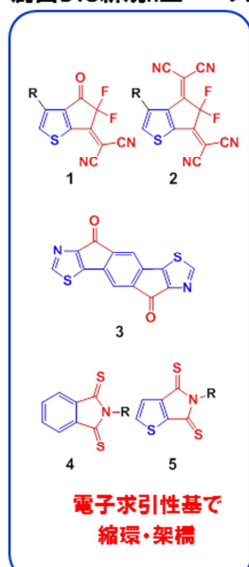
OPVに向けたn型半導体材料の開発は遅れている。これは、電子輸送に適した π 電子系が限られている事、および、p 型半導体材料と n 型半導体材料を混合して構成されるバルクヘテロ接合 OPV においては効率的な電子輸送経路の構築が困難である事に起因している。そこで、これらの課題を克服することを目的として、本研究では精微な物性チューニングが比較的容易で優れた光・電子特性を持つ π 電子系分子を用いた新規 n 型半導体材料の開発を行なった。具体的には、研究テーマ A で“電子求引性基による縮環・架橋構造”を特徴とする n 型ユニットを開発し、これらのユニットを含む新規n型 π 電子系分子の系統的な創出を達成した。研究テーマ B で n 型 π 電子系分子の基礎物性と電子輸送能評価を行った結果、新規ユニットに基づく特異な物性を明らかにすると共に、最高で $0.39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の優れた電子移動度の発現に成功した。研究テーマ C で、フラレン誘導体のように異方性のない立体構造の π 電子系分子を開発する事ができれば新たな有機 n 型半導体材料になるとの作業仮説の基に、3 次元構造の n 型 π 電子系分子の合成を達成した。研究テーマ D で、3 次元構造に起因する特徴的な物性を明らかにし、OPV における光電変換効率(PCE)の大幅な向上を観測した。この結果から、分子構造を3次元的に拡張することがn型 π 電子系分子をOPV 応用する設計指針となることを実証した。また、分子構造と薄膜物性と光電変換特性との相関を明らかにすることで、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)と n 型 π 電子系分子の OPV で 2.05%の PCE も達成した。

(2) 詳細

(1) 研究テーマA「新規 n 型 π 電子系分子の合成」

有機薄膜系太陽電池(OPV)への応用を目指した n 型半導体材料に関しては、フラーレン誘導体の開発が先行している。一方、OPV の n 型半導体材料として π 電子系分子を用いることができれば、誘導体合成が比較的容易、合成コストが安価、フラーレン誘導体に比べて光吸収域が広い等の特徴を活かせる点で、新基軸の材料創出につながる事が期待される。この点から、電子求引性基を導入して分子の最低空軌道(LUMO)レベルを低下させた π 電子系分子が有望視されている。しかし、実際に n 型特性を発現する π 電子系自体が限られている。そこで研究テーマ A では、より効果的に n 型特性を発現させる材料開発の観点から、電子求引性基の電子的効果を最大限に活かすと同時に、 π 電子系への導入による立体障害を抑える設計指針“電子求引性基による縮環・架橋構造”を特徴とする n 型ユニットの創出に注力した。その結果、ジシアノメチレン基導入シクロペンテン縮環チオフェン誘導体(1, 2)、カルボニル架橋含チアゾール縮合多環化合物(3)、縮環チオイミド化合物(4, 5)等の新規 n 型ユニットの開発に成功した(Fig. 1)(特許出願 2-8, 論文 1, 3-5)。さらに、縮環・架橋型ユニットを含む新規 n 型 π 電子系分子の系統的な創出も達成した。中でも、環状チオイミドを導入した π 電子系分子は報告例がないことから、分子構造—基礎物性の解明に興味を持たれる化合物である。

創出した新規 n 型ユニット



n 型 π 電子系分子を系統的に開発

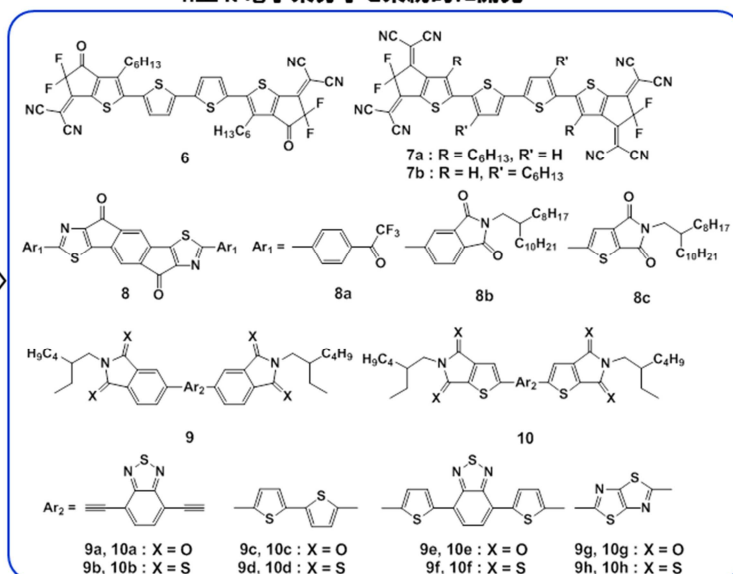


Fig. 1 本研究で開発した新規化合物

(2) 研究テーマB「基礎物性と電子輸送能の評価」

テーマ A で創出した化合物は全て新規物質であることから、その基礎物性と電子輸送能に興味を持たれる。そこで、基礎物性として熱特性、光・電子物性、電気化学特性、薄膜物性の評価を行なった、電子輸送能は有機電界効果トランジスタ(OFET)による移動度で評価した。本研究で全ての化合物の評価を行なったが、興味深い知見が得られた結果を以下に示す。
縮環イミド・チオイミド導入分子(9a-9h): 環状チオイミドを導入した π 電子系化合物(9b)は、対応する環状イミド誘導体(9a)に比べて LUMO レベルが低下する傾向が明らかとなった。これを

反映して、HOMO-LUMO ギャップが狭くなった結果、**9b** は長波長域まで光吸収特性を示した。塗布法で作製したチオイミド **9b** の薄膜はイミド **9a** より低い結晶性を示したが、OFET において **9b** の方が高い電子移動度を示した。これらの特性は **9a-9h** の全てで同様の傾向を示した。移動度に着目すると、チオイミド誘導体では対応するイミド誘導体と比べて 1~2 桁の向上が見られ、**9h** において最高 $0.011 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度が観測された (Fig. 2(a))。この薄膜物性と OFET 特性の相関は、一般的な傾向と反対であった。これらの結果から、環状チオイミドユニットが、LUMO レベルの低下とアモルファス膜での硫黄原子による分子間軌道相互作用の増加に寄与する結果、電子移動度の向上に有効となることが明らかとなった (論文 1)。

カルボニル架橋分子 (8a): カルボニル架橋含チアゾール縮合多環ユニット (**3**) の特性を明らかにするため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で **8a** の LUMO レベルを見積もったところ、 -3.79 eV の低い LUMO レベルを有していることが示唆された。また、**8a** の X 線結晶構造解析から高い共役平面性と密な面間距離 ($3.38 \text{ \AA}$) を持つことが明らかとなった (Fig. 2(b))。そこで、**8a** の薄膜を蒸着法で作製し、OFET で電子輸送特性の評価を行った結果、真空中で $0.39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の優れた電子移動度を示した。更に、大気曝露下においても高い性能を保持していた ($0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。これらの結果から、カルボニル架橋ユニット **3** の π 電子系への導入が、低い LUMO レベルと薄膜内での密な分子配列の形成に寄与することで、 n 型特性と大気安定性の向上に有効に機能することが明らかとなった (論文 3)。

ジシアノメチレン縮環分子 (7): ジシアノメチレン縮環分子 (**7a, 7b**) は可視光領域の $500 \sim 700 \text{ nm}$ に吸収を示した。CV 測定から、 -4.1 eV を下回る低い LUMO レベルを有することが示唆された。興味深いことに、塗布法で作製したチオイミド **7b** の薄膜は結晶性を有していたのに対して、**7a** はアモルファス膜であった。この結果は、アルキル基の導入位置を変えることで分子配列が制御できることを示している。この薄膜の電子移動度を OFET で評価したところ、**7b** の方が一桁高い移動度を示すものの、**7a, 7b** のいずれも真空中と大気曝露化で同レベルの n 型挙動を示すことを見いだした。これらの結果から、ジシアノメチレン縮環ユニットが、 π 電子系の LUMO レベルを効果的に低下させることに起因して酸素・水に対して安定な還元種を形成することで、 n 型特性と大気安定性の向上に有効に機能することが明らかとなった (論文 4)。

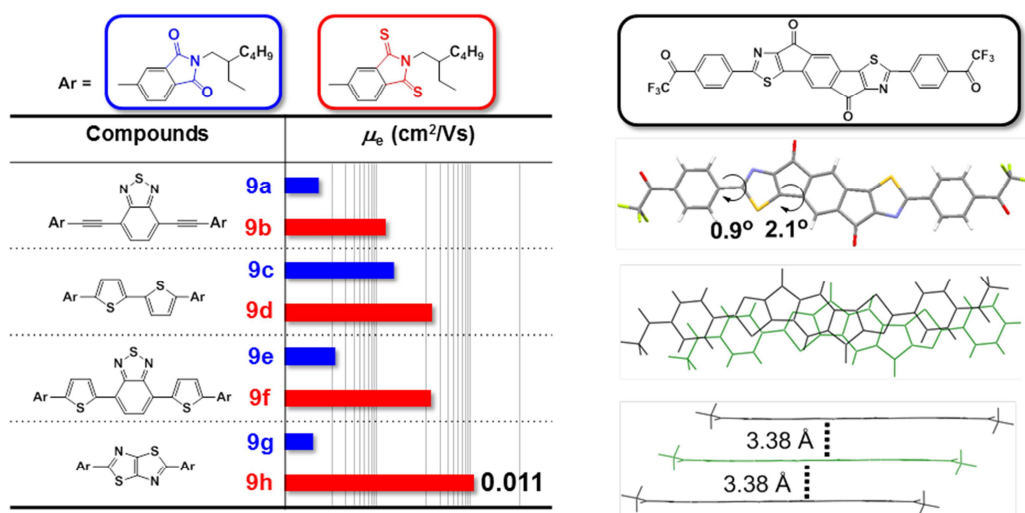


Fig. 2 (a) 縮環イミド、チオイミド分子 **9a-9h** の構造と電子移動度 (b) **8a** の構造と X 線構造解析

(3) 研究テーマC「3次元構造の π 電子系分子の合成」

前述のとおり、OPV に向けた有機 n 型半導体材料は開発途上の段階である。これは、電子輸送に適した π 電子系が限られている事に加えて、p 型半導体材料と n 型半導体材料を混合して構成されるバルクヘテロ接合 OPV においては効率的な電子輸送経路の構築が困難である事にも起因している。この観点から、フラーレンのように異方性のない立体構造の n 型 π 電子系分子を開発する事ができれば、新基軸の有機 n 型 OPV 半導体材料になるとの作業仮説をたてた。これを実証することを目的として、テトラフェニルメタン骨格、あるいは、環状シロキサン構造を用いた 3 次元構造の化合物に着目し、典型的な電子輸送部位であるペリレンカルボキシビスイミド(PDI)を末端に導入した化合物 11,12 を設計した。11 は、中心骨格のテトラヨード体と PDI を有するフェニルボロン酸エステルとの鈴木カップリング反応で合成することができた。12 は、 $\text{PDI}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ を THF 溶液中、 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ で処理する事で合成することに成功した(Fig. 3) (特許出願 1, 論文 2)。さらに、研究テーマ A で開発したジシアノメチレン縮環ユニット 2, 3 を含む 3 次元構造の化合物 13, 14 の合成も達成した(特許出願 5)。

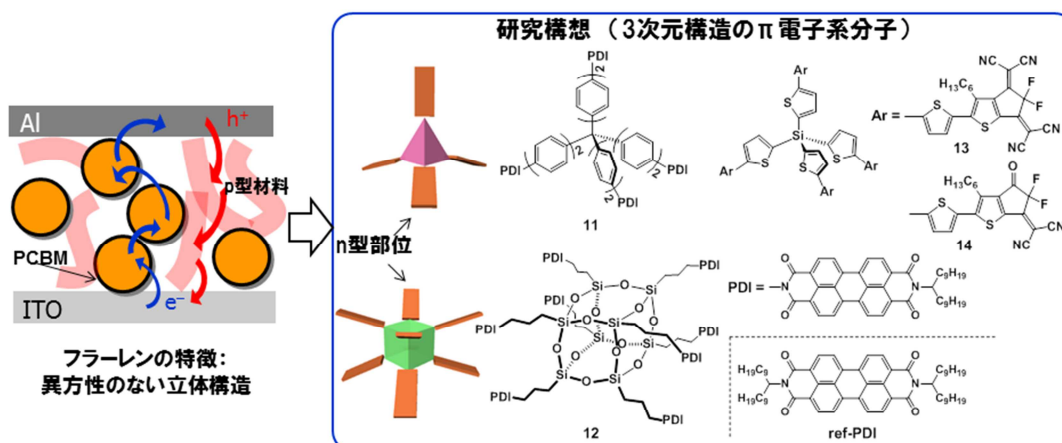


Fig. 3 作業仮説、および、本研究で開発した3次元構造の新規n型 π 電子系分子

(4) 研究テーマD「化学構造－基礎物性－太陽電池機能相関の解明」

研究テーマ C で開発した 3 次元化合物 11,12 の蛍光スペクトル(PL)測定を行なったところ、11 は参照化合物 ref-PDI より蛍光強度が低下し、12 は ref-PDI に比べて蛍光極大が長波長シフトしていた(Fig. 4(a))。また、CV 測定を行なったところ、11,12 いずれにおいてもブロードな還元波が観測された。これらの結果から、3 次元構造の構築に伴って分子間あるいは分子内での相互作用が発現することが示唆された。そこで、P3HT を p 型半導体材料、11,12 を n 型半導体材料としたバルクヘテロジャンクション型の OPV 素子で評価を行なった。素子は典型的な ITO/PEDOT:PSS/active layer/LiF/Al の構造で作製し、n 型半導体材料の性能を同一条件下で比較した。その結果、11,12 のいずれの化合物からも光電変換特性を観測することができた(Fig. 4(b))。中でも、12 を用いた場合に最も高い 0.18% の PCE が得られ、参照となる平面構造分子 ref-PDI(0.12%) より性能が大きく向上することを見いだした。性能が向上した要因を明らかにするため OFET 測定を行なったところ、11,12 はいずれも 3 次元構造に起因する低い分子配列にも関わらず、電子輸送特性を示した。さらに、表面自由エネルギー(SFE)測定において、11(17.0 mJ/m²)、12(20.0 mJ/m²)は ref-PDI(14.7 mJ/m²) よりも大きいことも明らかとなっ

た。同条件でのフラーレン誘導体(PC₆₁BM)とP3HTのSFEはそれぞれ、33.7, 9.7 mJ/m²であることから、SFEが大きいn型分子の方がP3HTとの混和性において有利に機能したと示唆される。これらの結果から、n型π電子系分子をOPV材料へ応用する設計指針として、分子構造を3次的に拡張することが有効であることが実証できた(特許出願1, 論文2)。一方、13, 14については、これらの低いLUMOレベルとマッチしたp型材料を探索している状況である(特許出願4, 8)。実際、ジシアノ縮環チオフェンの低いLUMOレベルを反映して、7bはPC₆₁BMをp型材料に用いることで0.2%を越えるPCEが得られることを見いだしている(論文投稿中)。

研究テーマAで創出した化合物に関しても、P3HTをp型半導体として用いたバルクヘテロジャンクション型のOPV素子で光電変換特性の評価を行った。その結果、9aを用いた場合に1.58%の良好なPCEが得られた(論文1)。そこで、分子構造と薄膜物性と光電変換特性との相関関係について明らかとするため、このπ電子系骨格を用いて、末端基が異なる電子受容性化合物15-19を開発し、系統的に評価した。その結果、化合物薄膜のX線回折測定と紫外可視吸収スペクトル測定から、末端基が嵩高くなるにつれて薄膜の結晶性が低下することが示唆された。一方、P3HTとの混合膜を活性層に用いたOPVにおいては、結晶性の低いn型化合物の方が高い特性を示し、17が最も高い2.05%のPCEを示した。この原因を明らかとするため、化合物薄膜のSFEを測定したところ、短絡電流密度(J_{sc})との間に相関が得られた(Fig. 4(c))。この相関が分子設計指針の確立の一つの足がかりになるのではないかと期待している(論文投稿準備中)。

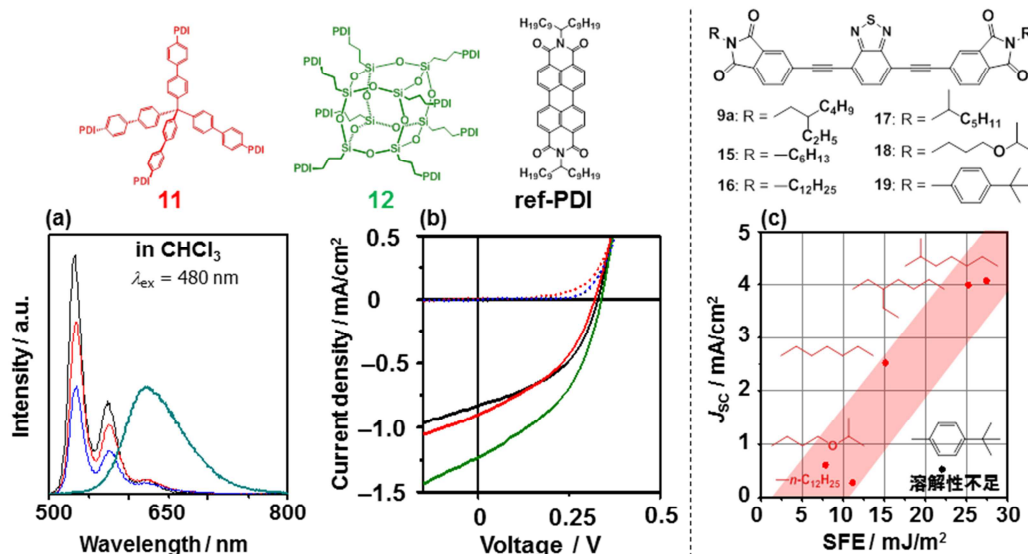


Fig. 4 (a) PL スペクトル、(b) OPV特性 (c) J_{sc} とSFEの相関

3. 今後の展開

本研究を遂行した結果、n型のπ電子系分子を有機薄膜系太陽電池に応用するための設計指針として、(1)p型半導体材料にマッチしたエネルギーレベル、(2)薄膜における電子輸送特性、(3)p型半導体材料との混和性、の3点を兼ね備えることが重要であることが明らかとなった。本研究ではp型半導体材料として最も典型的なP3HTを用いた。しかし、今後は高性能のD-A型ポリマーや低分子材料を用いた研究へと展開することが不可欠である。上記のn型半導体材料の設計指針は、p型半導体材料によって変わるものではない。従って、本研究の化合物開発

で蓄積した知見から十分に分子設計が可能であるので、今後、加速的に研究を推進していく。

4. 評価

(1) 自己評価

n 型 OPV 材料開発の経験が実質的にない状態でさきがけ研究を開始したが、最終的には材料開発から素子評価までを一貫して行なうことができるようになり、創出した分子で光電変換特性を得ることに成功した。4つの研究項目をいずれも遂行し、n 型特性の発現に有効な π 電子系分子の開発や、3次元構造の n 型分子での本研究の作業仮説を実証することができた。さらに、本研究で開発した化合物群の分子構造、基礎物性、薄膜物性、電子輸送特性、光電変換特性の相関関係を解明し、これで得た知見を基に、n 型 OPV 材料の開発に向けた設計指針を見いだすことができた。一方、課題として、研究期間内に光電変換効率の向上に向けた指針を次の材料開発へ十分にフィードバックできなかったことが挙げられる。この点は、今後の研究における課題として、高性能 n 型 OPV 材料の開発を引き続き継続したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、良好な電子移動度と光吸収能、ならびに分子構造の精密な修飾が容易等の優れた特徴を併せ持つ n 型 π 電子系分子に着目し、有機薄膜太陽電池への適用が期待されるフラレン代替可能な新規 n 型有機半導体の開発を目指している。

家研究者は、自身の独創的な発想による分子設計に基づいて合成した有機化合物を用いた太陽電池素子の変換効率測定に注力した。具体的な研究テーマとして、「新規 n 型 π 電子系分子の合成」から、「基礎物性と電子輸送能の評価」、「3次元構造の π 電子系分子の合成」、更には「化学構造－基礎物性－太陽電池機能相関の解明」へと着実に実験的検討を進めた。また、p 型半導体と n 型半導体の表面自由エネルギーの差と変換効率との関係を見出すなどの新たな知見も得られた。 π 電子系分子の開発においては、電子吸引性基による縮環・架橋構造を特徴とする n 型ユニットの創出に注力して、新規 n 型 π 電子系分子を合成し、その新規 n 型 π 電子系の移動度、HOMO-LUMO レベル等の基礎物性の蓄積や 3次元 n 型材料の合成に成功し、高効率化のためには3次元構造化が有効であることを明らかにした。これまで n 型有機半導体材料の開発は非常に難しい状況のなかにあつて、種々の n 型材料を合成し、デバイスまで作製して、ほぼ計画通りに種々の材料開発に取り組み、また、論文、特許など多くの外部発表を行ったことは評価できる。

一方、合成した新規 n 型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていないので、これまでに得られた知見を詳細に検討し、新しいデバイス構成や材料を創出することにより、新規な n 型半導体を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機電子デバイスには n 型半導体材料の種類を増やすことも重要な研究項目であり、引き続き研究を進めて欲しい。そして、これまでに確立した π 電子系分子の合成を基本として、基礎物性-太陽電池特性の一貫評価方法を利用して、より高性能の n 型有機半導体の開発を推進してほしい。有機太陽電池の n 型の有機半導体はフラレン類がほとんどを占めている状態であるが、フラレンを越える有機半導体を開発できればその影響は大きく、今後に期待したい。また、p 型半導体材料として、P3HT 以外の p 型材料との組み合わせについても検討し、太陽

電池の構成材料として期待されるナノ構造設計などを組み入れて、化学構造－基礎物性－太陽電池機能相関の解明を推し進め、優れた p 型、n 型材料を組み合わせ、高効率な有機薄膜太陽電池を開発できることを目指して欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeki, S. Seki, S. Yamamoto, H. Ohkita, Y. Aso, “Electron-donor Function of Methanofullerenes in Donor-Acceptor Bulk Heterojunction Systems” Chem. Commun., 2014, 50, 4123-4125.
2. Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, Y. Aso, “Arenedithiocarboxyimide-Containing Extended π -Conjugated Systems with High Electron Affinity” J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 5373-5380.
3. Y. Ie, T. Sakurai, S. Jinnai, M. Karakawa, K. Okuda, S. Mori, Y. Aso, “Three-Dimensional Electron-Accepting Compounds Containing Perylene Bis(dicarboximide)s as n-Type Organic Photovoltaic Materials” Chem. Commun., 2013, 49, 8386-8388.
4. Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, N. Tohnai, M. Miyata, H. Tada, Y. Aso, “Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on 4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione Unit” Chem. Mater., 2012, 24, 3285-3293.
5. Y. Ie, K. Nishida, M. Karakawa, H. Tada, Y. Aso, “Electron-Transporting Oligothiophenes Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene: Chemical Tuning for Air-stability in OFETs” J. Org. Chem., 2011, 76, 6604-6610.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 8 件

1.

発 明 者: 家 裕隆、櫻井隆裕、安蘇芳雄、上田将人

発明の名称: アクセプター性を有する化合物、これを用いた有機薄膜及び有機薄膜素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2011/2/17

出 願 番 号: 特願 2011-032205

2.

発 明 者: 家 裕隆、西田和史、安蘇芳雄、上田将人

発明の名称: 共役系化合物、並びにこれを用いた有機薄膜及び有機薄膜素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2011/2/18

出 願 番 号: 特願 2011-033737

3.

発 明 者: 家 裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、上田将人

発明の名称: 縮合環化合物、有機薄膜及び有機薄膜素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2011/7/27

出 願 番 号: 特願 2011-164377

4.

発 明 者: 家 裕隆、黄 建明、安蘇芳雄、辛川 誠、上田将人

発明の名称: 重合体、この重合体を用いた有機薄膜及び有機薄膜素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2011/9/6

出 願 番 号: 特願 2011-194214

5.

発 明 者: 家 裕隆、陣内青萌、安蘇芳雄、寺井宏樹

発明の名称: 化合物、それを用いた有機半導体材料、有機トランジスタ及び有機太陽電池

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2012/3/8

出 願 番 号: 特願 2012-051968

6.

発 明 者: 家 裕隆、陣内青萌、安蘇芳雄、寺井宏樹

発明の名称: 化合物、並びに、該化合物を含有する有機半導体材料、有機半導体素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2012/9/3

出 願 番 号: 特願 2012-193416

7.

発 明 者: 家 裕隆、陣内青萌、安蘇芳雄、寺井宏樹

発明の名称: 化合物及び高分子化合物、並びに、該化合物又は高分子化合物を含有する有機半導体材料及び該有機半導体材料を用いた有機半導体素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2012/9/3

出 願 番 号: 特願 2012-193516

8.

発 明 者: 家 裕隆、黄 建明、安蘇芳雄、上田将人

発明の名称: 重合体、この重合体を用いた有機薄膜及び有機薄膜素子

出 願 人: 大阪大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2012/9/6

出 願 番 号: 特願 2012-196331

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(国際学会:招待講演、口頭発表):10 件

- (1) Y. Ie, J. Huang, M. Karakawa, Y. Aso, "Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances of Copolymers Containing Difluorodioxocyclopentene-annulated Thiophene or Naphtho[2,3-*c*]thiophene-4,9-dione"
21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21),
Fukuoka, Japan, November 28– December 2, 2011

- (2) Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, N. Tohnai, M. Miyata, H. Tada, Y. Aso, "Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Multi-Ring-Fused System Containing Carbonyl-Bridged Thiazole"
2012 MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA, November 25–30, 2012

- (3) Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, Y. Aso, "4, 9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione : A New Electronegative Unit for an Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistor "
The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry,
Kyoto, Japan, November 12–16, 2012

- (4) Y. Ie, Y. Aso, "Development of New π -Conjugated Systems for Organic Electronic Materials"
(Invited)
8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan,
December 10–11, 2012

- (5) Y. Ie, "Carbonyl-Bridged Thiazole-Based Conjugation Systems: Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors" (Invited)
International Symposium on Organic Electronics 2012, Okinawa, Japan, October 2–5, 2012

- (6) Y. Ie, "Development of Fluorine-Containing π -Conjugated Systems towards n-Type Organic Semiconducting Materials" (Invited)
4th International Fluorine Workshop, Tokyo, Japan, April 13–14, 2013

- (7) Y. Ie, M. Nitani, Y. Aso, "4, 9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione : A New Electronegative Unit for an n-Type Organic Semiconducting Materials"
The 11th International Symposium on Functional π -Electron System (Fp-11), Arcachon,
Aquitaine, France, June 2–7, 2013.

- (8) Y. Ie, "Synthesis, Properties, and n-Type Performances of Electronegative π -Conjugated Systems" (Invited)
The first Asian conference for "MONODUKURI" Strategy by Synthetic Organic
Chemistry (ACMS), Okinawa, Japan, July 17–19, 2013

- (9) Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, M. Karakawa, Y. Aso, "Synthesis, Properties, and Electron-accepting Characteristics of New π -Conjugated System Bearing Dithiophthalimide Units"

15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, Taiwan,
July 28 – August 2, 2013.

- (10) Y. Ie, M. Karakawa, H. Yoshida, A. Saeki, H. Ohkita, Y. Aso, "Electron-Donor Function of
[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester in Bulk Heterojunction Solar Cells"
2013 MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA, December 1-6, 2013
他、国際学会発表 3 件、国内学会発表 24 件

受賞: 3 件

- (1) 有機合成化学奨励賞 (2010 年 12 月)

「電子求引性架橋構造の構築法を鍵とする π 電子系 n 型トランジスタ材料の創製」

- (2) MMS 賞 (2013 年 3 月)

「有機薄膜素子の界面制御を指向した金電極修飾材料の創出」

- (3) 大阪大学総長奨励賞 (2013 年 3 月)

「エレクトロニクス素子応用を先導する機能性 π 電子系分子の創製の研究」

著書: 1 件

- (1) プリンテッドエレクトロニクスのすべて (分筆) 「有機エレクトロニクス材料の種類と特徴」
家 裕隆、日本工業出版、2012 年、50-54

総説・解説: 4 件

- (1) 電子求引性基の架橋構造を持つ π 電子系の開発と n 型有機電界効果トランジスタへの応用
家 裕隆、有機合成化学協会誌 70 (2012) 24-35
- (2) プリンテッド・エレクトロニクスに向けた大気安定 n 型の有機トランジスタ材料の開発
家 裕隆、安蘇芳雄、未来材料 12 (2012) 8-14
- (3) 塗布法に適用可能な有機半導体材料の開発
家 裕隆、安蘇芳雄、月刊ディスプレイ 19 (2013) 1-8
- (4) 次元性を付与した含リレンイミド化合物の電子物性と光電変換特性
家 裕隆、安蘇芳雄、光化学 44 (2013) 73-80

研究報告書

「高効率化に向けた有機薄膜太陽電池の長波長光吸収層材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 梅山 有和

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池は、資源的制約の少なさや加工の容易さといった有機物の特徴を活かすことでコストの大幅な低減が可能であり、次世代のエネルギーデバイスとして注目を集めている。本研究では、有機薄膜太陽電池の光活性層に用いる有機半導体材料の開発や、それらの複合薄膜中での相分離構造の最適化を行うことで、実用化に向けたエネルギー変換効率の向上を目的とした。

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるには、光活性層中での共役系高分子(p 型半導体)とフラレン誘導体(n 型半導体)の相分離構造の最適化を行うことが重要となる。励起子の拡散長や、接合界面の面積の増大、電極への電荷の輸送経路の確立などを考えると、数 nm から 10 nm 程度のドメインサイズで相互に入り組んだ連続構造をとることが理想的であるが、このような構造の形成は、アニーリングなどの従来の手法では困難である。本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンといった一次元および二次元のナノカーボン材料を足場として活用することにより、ポルフィリンやフラレンなどの光機能性分子の配列構造を 1～10 nm 程度のレベルで制御し、高効率な電荷分離および電荷輸送の実現を目指した。

一方、共役系高分子は、分子設計の自由度が高く、材料改質により太陽電池性能の大幅な向上が見込まれる。本研究申請時点で、チエノ[3,4-*b*]チオフェンとベンゾジチオフェンが交互につながった共役系高分子(PTB7)が報告され、現在に至るまで最も高い変換効率を実現する p 型半導体材料の一つとして広く用いられている。チエノ[3,4-*b*]チオフェンユニットにより、主鎖のキノイド構造が共鳴安定化されて共役系が拡張したことにより、長波長領域での光捕集能や正孔輸送能が向上したと考えられている。本研究では、共役系高分子の設計指針の一つとして、キノイド構造を主鎖に積極的に組み込み、より主鎖骨格の剛直性が高く、共役系の拡張した構造の高分子を開発することを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

n 型半導体材料として広く用いられているフラレンと同じく炭素同素体である単層カーボンナノチューブ(SWNT)やグラフェンは、それ自身がナノレベルで制御された一次元および二次元構造を有しているため、光活性層中で電荷輸送経路を容易に確立できると期待される。しかしながら、SWNT やグラフェンをフラレンの代替物として共役系高分子と複合化した系では、フラレンを用いた場合と比べて変換効率は低くなった。その理由を探るため、SWNT およびグラフェンに電子ドナー性を有するポルフィリンを共有結合修飾により連結した。それらの複合体の光ダイナミクスを検討したところ、フラレンを用いた系とは対照的に、エキシプレックス状態を経て、電荷分離状態

を形成せずに失活することがわかり、電荷分離効率が低いために光電流発生効率が低くなることが見出された。また、SWNT の内部空間にフラーレンを導入したフラーレンピーポッドにポルフィリンを連結した系では、長寿命電荷分離状態の形成が確認され、ポルフィリン吸収に由来する光電流の発生が見られた。一方、結晶性の高いドナー・アクセプター連結分子などを光電変換素子の光活性層に用いる場合、結晶粒子内に対して粒子間での電荷輸送効率が劣るために、膜全体としての光電変換効率の低下を引き起こすことが知られている。そこでドナー-アクセプター連結分子の微結晶を SWNT で架橋した薄膜を作製し、SWNT が結晶粒間の電荷輸送を促進する導電性ワイヤとして機能することを見出した。

p 型半導体材料である共役系高分子は、太陽光に適合した光捕集能およびフラーレン誘導体との電子授受に適したエネルギー準位を有することが、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上のために必須である。そのような低バンドギャップ共役系高分子の分子設計指針として、1) 電子豊富なユニット（ドナー；D）と電子不足なユニット（アクセプター；A）を交互につなぐ、いわゆる D-A 型構造の構築、2) キノイド型共鳴構造の安定化、などがある。本研究では、1 と 2 の両方の指針を取り込んだ共役系高分子の開発を行った。具体的には、基底状態でキノイド構造を有するチエノキノジメタンユニットや、チオフェン環にベンゼン環が縮環したイソチアナフテンユニットを有する新規共役系高分子を合成し、可視から近赤外にわたる広い波長域で光電流を発生することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「光電変換機能を指向したナノカーボン複合材料の開発」

1. ナノカーボン-ポルフィリン連結系の光物性および光電変換機能

本研究では、SWNT やグラフェンを光電変換素子材料として応用することを目指し、様々なナノカーボン複合材料を化学修飾法により創出した。中でも、電子ドナー性分子であるポルフィリンとナノカーボン材料との光ダイナミクスを系統的に解明するため、ポルフィリンとナノカーボンとをフェニレンスパーサーでつないだ一連の複合体を創出した（図 1）。その中で、SWNT（Chem. Comm., 2011, 47, 11781）やグラフェン（Chem. Eur. J., 2012, 18, 4250）に連結した系では、光誘起電荷分離が起こらないことを見出し、時間分解分光法による解析から、これはナノカーボンとポルフィリンのエキシプレックス形成を経由した失活であることがわかった。また、そのような光ダイナミクスを反映

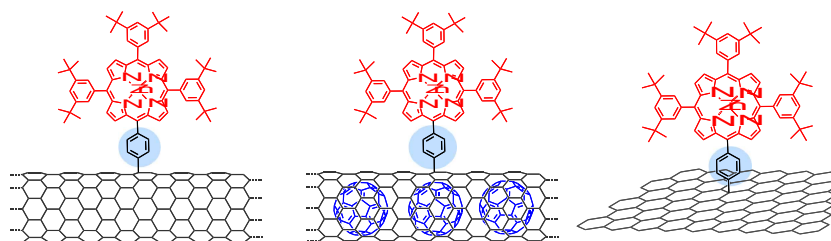


図 1 ポルフィリン-SWNT、ポルフィリン-フラーレンピーポッド、ポルフィリン-グラフェン連結系の構造

し、ポルフィリン-SWNT 連結系やポルフィリン-グラフェン連結系を光活性層とした光電変換デバイスでは、ポルフィリン吸収による光電流の発生は見られなかった。これは、ポルフィリン-フラレン連結系が効率の良い光誘起電荷分離および光電変換特性を示すのと対照的である。つまり、SWNT やグラフェンでは、電荷分離により生成したキャリアを効率よく輸送する能力を有するものの、フラレンと比べて電荷分離の効率が低いために、光電流発生効率が低くなることがわかった (J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 3195)。

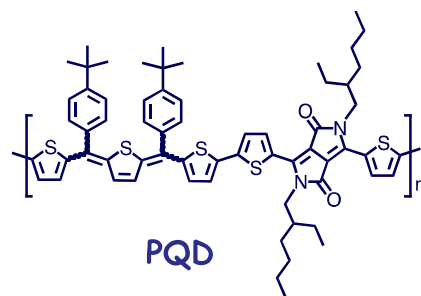
さらに、SWNT 側壁の内部に優れた電子アクセプターであるフラレンを内包し、外部に電子ドナーであるポルフィリンをフェニレン架橋子で連結することを行った (図 1) (Chem. Commun. 2011, 47, 11781)。すると、チューブ構造を足場として配列されたポルフィリンと C₆₀ の間での光誘起電荷分離が生じることが証明された。さらに、ポルフィリン吸収に由来する光電流の増強が小さいながら見られた。これは、空の SWNT をポルフィリンで修飾した場合に電子移動が起こらないことと対照的であり、光電変換素子において SWNT の内部空間を活用した初めての例である。この結果は、SWNT がドナーおよびアクセプター分子を配列するナノサイズの場合として有効であることを示している。

2. 導電性ワイヤとしての SWNT

貧溶媒注入法によりドナー・アクセプター双連続構造を有する微結晶を構築するポルフィリン連結フラレンを開発し、さらに微結晶化の際に可溶化 SWNT を共存させることで、SWNT が連結分子の微結晶を架橋することを見出した (Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 4615)。これらの修飾電極の光電変換特性の評価を行うと、SWNT と複合化させた系では光電流発生率の外部量子収率が最大で 22% となり、SWNT 不在の系 (最大 11%) と比べて 2 倍に向上した。これは SWNT を微結晶間の電荷輸送ワイヤとして活用した初めての例である。

研究テーマ B 「キノイド型低バンドギャップ共役系高分子の開発」

基底状態でキノイド構造を有する非縮環型のユニットを、ドナー (D) -アクセプター (A) 型ポリマーのモノマーユニットとして初めて活用した。つまり、チエノキノジメタンユニット (D) とジケトピロロピロールユニット (A) を主鎖に交互に有する、新規 D-A 型共役系高分子 PQD (図 2) を合成した (J. Mater. Chem., 2012, 22, 24394)。PCBM をアクセプターとしたデバイスでは、1000 nm に



まで及ぶ広範囲での光電流発生や 1.4% 程度のエネルギー変換効率を示し、“真に”キノイド型を有する構造がモノマーユニットとして機能することが示された。

一方、イソチアナフテン (ITN) はベンゼン環がチオフェン環の C₃-C₄ 結合に縮環した構造を有しており、キノイド型共鳴構造を安定化することが知られているが、そのモノマーの不安定性等から D-A 型ポリマーへの組み込みは困難であった。本さきがけで

は、前駆体高分子の加熱による逆 Diels-Alder 反応を用いることでイソチアナフテン骨格を主鎖を含む新規共役系高分子 PBITT (図 3) を合成した (J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 1256; J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 17414)。ITN 二量体骨格を導入することで吸収スペクトルがブロード化し、PBITT のバンドギャップは 1.3 eV と小さくなった。PCBM をアクセプターとしたデバイスでは、エネルギー変換効率は 0.3% 程度であったが、可視から近赤外に及ぶ広範囲で光電流の発生を示した。

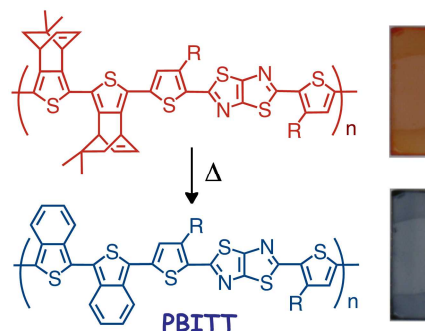


図 3 熱変換による PBITT の合成

3. 今後の展開

(a) ナノカーボン・ポルフィリン連結系における高効率光誘起電荷分離状態形成の実現

SWNT、フラーレンピーポッド、グラフェンなどのナノカーボン材料とポルフィリンなどの電子ドナーユニットとの連結系において、スペーサーの構造(長さ、剛直性)等を検討し、効率の良い電荷分離・電荷輸送、ひいては高効率な光電流発生の実現を目指す。すなわち、スペーサーの長さを最適化することで、エキシプレックス状態からの電荷再結合を抑制し、電荷が解離する効率を最大化できると期待される。

(b) 二分子会合体形成とその光物性解明

有機半導体性材料は、分子構造のみではなく、その会合構造によって、その物理的性質を大きく変化させることが知られている。詳細に有機分子集合体の構造—物性相関を解明するには、二分子系などのより小さな集合体に対して精密に構造評価を行い、物性を明らかにすることが重要な手がかりとなる。本研究では、上述の SWNT の光機能化のための化学修飾を行う中で、SWNT やグラフェン上に連結された有機分子同士が、強い相互作用を示す隣接した位置に存在する系と、相互作用しない離れた位置に存在する系を作り分ける手法の開発に成功した。さらに、その SWNT 上の会合状態に由来する光吸収が観測され、その光励起による過渡種は SWNT 上の単量体のものと比較して寿命が短いことがわかった。本手法は、ピレンのみならずポルフィリンなどの種々の光機能性有機化合物や、共役系オリゴマーにも適用可能であり、今後種々の有機分子集合体の構造—物性相関を解明すれば、バルク薄膜としての物性を制御する基礎的知見が得られ、有機薄膜太陽電池デバイスの高性能化などに学術的側面から寄与できる。

(c) ペロブスカイト型太陽電池への展開

最近、光吸収層としてペロブスカイトを用いた高効率無機・有機ハイブリッド太陽電池が発表され、新たな次世代型太陽電池の有力候補として急速に注目を集めている。今後は、ナノカーボン材料や低バンドギャップ共役系高分子とペロブスカイトとを複合化することで、高効率太陽電池素子を作製することを目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンを活用した相分離構造のナノレベルでの制

御や、キノイド構造の積極的活用による低バンドギャップ高分子の開発により、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上を目指した。カーボンナノチューブ・グラフェンの系では、フラレンを用いた系と比べて変換効率は向上されなかったが、化学修飾や時間分解分光測定等を行うことにより、エキシプレックスが形成し、電荷分離状態を経ない失活が見出された。これはカーボンナノチューブ・グラフェン系でエキシプレックス生成を明確に検出した初めての例であり、光電変換機能を指向したナノカーボン複合材料の光誘起電荷分離挙動に重要な知見を与えるものである。また、低バンドギャップ共役系高分子の開発では、世界最高レベルの変換効率(～10%)は未達であるが、独自のコンセプトによるユニット開発に成功し、キノイド骨格をキーワードとした分子設計指針に対する知見が得られたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、有機薄膜太陽電池の光活性層に用いるナノカーボン複合体・共役系高分子などの材料開発や、それらの複合薄膜中での相分離構造のナノレベルでの最適化により、実用化に向けたエネルギー変換効率の向上を目指している。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、光電変換層の相分離構造制御と低バンドギャップ・ポリマーの開発が非常に重要であり、ナノカーボン材料を用いた相分離構造の制御、および低バンドギャップ・ポリマーの合成計画は非常に挑戦的な内容で興味深い。

これまでに、ナノチューブからキノイド構造まで幅広い材料系について検討を行い、カーボンナノチューブ、グラフェンなど炭素材料とポルフィリンとの連結体の合成により、電荷分離プロセスの解明を進めた。有機薄膜太陽電池に適用が期待されるキノイド型低バンドギャップ共役系高分子の設計と合成検討を行った。具体的には、チエノキノジメタン・ジケトピロロピロール共重合体やイソチアナフテン・ユニット含有共重合体の合成に成功し、近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。ナノカーボン-ポルフィリン連結系、フラレン内包ナノカーボン-ポルフィリンでは、後者の電荷分離効率が良くなり、22%の外部量子収率が得られる基礎的に面白い結果が得られている。また、長波長化ではD-A構造連結とキノイド構造利用で可視-近赤外の範囲で光電流を発生することに成功している。新しい電荷分離の基礎原理をフラレン内包カーボンナノチューブ-ポルフィリン系で提出し、長波長感度も初期的結果が得られている。キノイド構造による共役高分子光吸収の長波長化、ならびにナノカーボンによる相分離構造の安定化を試み、長波長化に成功し、ナノカーボンでのエキシプレックスによる失活を見出している。さきがけ研究期間を通して着実な成果を挙げており、5報の原著論文、2件の特許、1件の受賞は、十分な研究成果であると考ええる。

一方、変換効率としては、期待通りの結果は得られておらず、キノイド型低バンドギャップ共役系高分子を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。有機薄膜太陽電池の実用化には新しいアイデアによる材料開発は不可欠である。これまでに得られた材料知見を生かして、オリジナルな有機薄膜太陽電池の研究展開を進め、実用化につながる材料を目指して、引き続き研究を進めてほしい。不均一系での電荷分離のメカニズム解明のための良いモデル系であり、今後ともバルクヘテロ型の有機薄膜太陽電池のモデル系として、効率向上につながるメカニズム解明に寄与していくことが予想される。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、低バンドギャップ共役系高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化

を達成してもらいたい。そして、ナノカーボン-ポルフィリン連結系でのスペーサーの最適化、ならびに会合体形成と光物性の解明を通して、今後、分子設計のファインチューニングによる膜特性・変換効率を大きく改善できることを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, S. Seki, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori, “Carbon Nanotube Wiring of Donor–Acceptor Nanograins by Self–Assembly and Efficient Charge Transport”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 4615–4619.
2. T. Umeyama, J. Mihara, H. Hayashi, N. Kadota, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Yoshida, S. Isoda, M. Takano, and H. Imahori, “Effects of Fullerene Encapsulation on Structure and Photophysical Properties of Porphyrin–Linked Single–Walled Carbon Nanotubes”, *Chem. Comm.*, 2011, 47, 11781–11783.
3. T. Umeyama, J. Mihara, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, Z. Liu, K. Hirose–Takai, K. Suenaga, and H. Imahori, “Preparation and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Covalently Fixed Porphyrin–Chemically Converted Graphene Composite”, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4250–4257.
4. T. Umeyama, K. Hirose, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, H. Saarenpää, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, N. Ono, and H. Imahori, “Donor–Acceptor Alternating Copolymer Based on Thermally–Converted Isothianaphthene Dimer and Thiazolothiazole Subunits”, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 17414–17423.
5. T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Odoi, D. Evgenia, T. Shishido, and H. Imahori, “Synthesis of Low Bandgap Polymers Based on Thienoquinodimethane Units and Their Applications to Bulk Heterojunction Solar Cells”, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24394–24402.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

1.

発 明 者: 梅山 有和、今堀 博、小野 昇、三宅邦仁

発明の名称: 化合物および該化合物を用いてなる薄膜

出 願 人: 京都大学、住友化学株式会社

出 願 日: 2011/3/10

出 願 番 号: 特願 2011-052689

2.

発 明 者: 梅山 有和、今堀 博、三宅邦仁

発明の名称: 光電変換素子

出 願 人：京都大学、住友化学株式会社

出 願 日：2011/9/30

出 願 番 号：特願 2011-216631

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. T. Umeyama, “Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion” The 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-VI) & the 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), Wuhan, China, Oct. 13, 2010 (invited).
2. T. Umeyama, “Photocurrent Generation by Semiconducting Electrodes Modified with Nanocarbon Materials and Porphyrins” The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand, Sep. 7, 2011 (invited).
3. T. Umeyama, “Composite Materials of Nanocarbons with Conjugated Polymers and Chromophores for Photoelectrochemical Device” International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2012 (ISAPM 2012), Sunway Resort Hotel & Spa, Selangor, Malaysia, July 10, 2012 (invited).
4. T. Umeyama, “Development of Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion” The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials (PASEC-2), Kyoto University, Kyoto, Japan, July 10, 2013 (invited).

受賞

1. 2010 年 10 月 フラーレン・ナノチューブ学会 第 7 回大澤奨励賞

研究報告書

「高効率有機薄膜太陽電池を目指した新規半導体ポリマーの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 尾坂 格

1. 研究のねらい

p 型と n 型有機半導体の混合膜(バルクヘテロ接合膜)を用いた有機薄膜太陽電池は、軽量で柔軟という特長を持ち、さらに、塗布という安価なプロセスで大面積に作製できることから、次世代の太陽電池として注目されている。有機薄膜太陽電池の社会導入に向けて最も大きな課題は、エネルギー変換効率の向上である。本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に向け、p 型有機半導体材料である半導体ポリマーを開発することを目的とする。キャリア輸送性の向上が高効率化において重要なポイントであると考え、本研究者がこれまでに有機トランジスタを指向し開発した、高移動度半導体ポリマーの知見を活かし、高いキャリア輸送性を与える半導体ポリマーを合成する。具体的には、チアゾロチアゾール(TzTz)やナフトジチオフェン(NDT)などの本研究者が見出した縮合多環ヘテロ芳香族骨格や、新規に探索・開発する骨格をポリマーのビルディングユニットとして用いる。さらに、ポリマーの分子構造と電子構造、薄膜構造、キャリア輸送性および太陽電池素子特性との相関関係を見出し、高効率化に向けた半導体ポリマーの分子設計指針を得ることを目標とする。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて、キャリア輸送性の高い半導体ポリマーの開発を行った。成果は主に、①新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発、②半導体ポリマーの配向制御によるキャリア輸送性向上と太陽電池特性向上、の2点である。

①新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発

高い電荷輸送性を得るためには、ビルディングユニットは π 電子系の広い縮合多環系であることが重要なポイントである。また、ポリマーは、深い HOMO レベルと、広い吸収波長領域(狭いバンドギャップ)をもつ必要があるため、電子欠損性の高い骨格が必要である。これらの点に主眼を置き、新規骨格を探索した結果、ナフトビスチアジアゾール(NTz)およびチエノチオフェンジオン(TTD)が有望であることを見出した。これらを有するポリマーは、有機トランジスタにおいて、 $0.5 \sim 1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高いキャリア移動度を示した。特に NTz を有するポリマーは、有機薄膜太陽電池に応用したところ、最大で 7.6%と非常に高いエネルギー変換効率を示した。

②半導体ポリマーの配向制御と電荷輸送性および太陽電池特性の向上

有機薄膜太陽電池の効率向上には、基板面外方向のキャリア輸送性を向上させることがポイントである。そのためには、ポリマー主鎖が基板に対して平行なフェイスオン配向となるよう、ポリマーの配向を制御する必要がある。そこで、TzTz あるいは NDT を有するポリマーにお

いて、側鎖のアルキル基の長さや組み合わせを調整したところ、ポリマーの配向が基板に垂直なエッジオンからフェイスオンへと変化することを見出した。また、フェイスオン配向を有するポリマーは、エッジオン配向を有するポリマーに比べて、基板面外方向のキャリア移動度が一桁向上することが分かった。さらに、これらのポリマーを太陽電池に応用したところ、フェイスオン配向を有するポリマーを用いた素子の方が、1.5倍程度高い変換効率を示すことが分かった。これにより、最大で8.2%と世界最高レベルの変換効率を達成した。

(2) 詳細

①新規縮合多環骨格と高電荷輸送性半導体ポリマーの開発

有機薄膜太陽電池を指向した半導体ポリマーは、高い開放電圧(V_{oc})を得るために深い HOMO レベルをもつ必要があるため、バンドギャップ狭小化(吸収広域化)には、深い LUMO レベルを持たなければならない。そのため、高いキャリア輸送性を同時に得るには、半導体ポリマーの主鎖に、電子欠損性が大きい縮合多環系骨格をビルディングユニットとして導入する必要がある。本研究では、このような特長を持つ新規骨格として、NTz および TTD に着目し、これらを有するポリマーの開発を行った。

NTz は、半導体ポリマーのビルディングユニットとしてよく用いられるベンゾビスチアゾール(BTz)を縮合したヘテロ環であり、より剛直で電子欠損性の高い骨格である。これを用いて、オリゴチオフェンとのコポリマー(PNTz4T:図1)を合成したところ、BTzを有するポリマー誘導体に比べてバンドギャップが小さく、深いHOMOレベルを有することが分かった。また、PNTz4Tは、非常に高いキャリア移動度(OFETにて $\sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示すだけでなく、有機薄膜太陽電池にて、最大7.6%の変換効率を示すことを見いだした。これは、PNTz4TがPBTz4Tに比べて結晶性が高いことに起因する。さらに、この結晶性の違いは、軸対称性のBTzを持つPBTz4Tよりも、中心対称性のNTzを持つPNTz4Tの方が、“規則性”の高い分子構造を有することが大きな要因であると推測された。さらに、ドナー性ユニットであるNDTを有するポリマー(PNNT-DT:図1)を合成した。PNNT-DTは高いキャリア移動度($0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示し、PC₆₁BMを用いた太陽電池素子においても、4.9%と比較的高いエネルギー変換効率を与えた。

電子求引性基を有するチエノキノイド型化合物は、小さいバンドギャップと深いLUMOをもち、n型有機半導体として優れた特性を示すことが報告されている。そこで、チエノキノイド骨格であるTTDをポリマーに導入することを検討した。合成したポリマー(PTTD4T:図1)は、期待通り、1.2 eVと極めて小さいバンドギャップおよび-4.0 eVと深いLUMOレベルを持つことが分かった。n型材料として用いるフラーレン誘導体(PCBM)とほぼ同等と、やや深すぎるLUMOレベルをもつためか、有機薄膜太陽電池のp型材料として用いた場合には、ほとんど

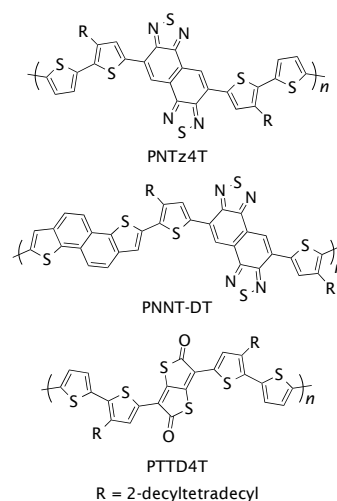


図 1. ナフトビスチアゾールおよびチエノチオフェンジオンを有する半導体ポリマー

光電変換特性を示さなかった。一方で、有機トランジスタとして用いると、最大で $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と半導体ポリマーとしては非常に高いホール移動度を示した。

②半導体ポリマーの配向制御と電荷輸送性および太陽電池特性の向上

有機薄膜太陽電池において、光電変換層で発生したキャリアは、基板面外方向へ流れて電極へと到達するため、半導体ポリマーの面外方向のキャリア輸送性を高める必要がある。一方、半導体ポリマーのキャリア輸送は、ポリマー鎖間の π - π スタックを介したパスが優先的であるため、有機薄膜太陽電池においては、ポリマーが基板に平行なフェイスオン配向を形成することが重要である。TzTz を有するポリマー、PTzBT-14HD (図 2) は分子量の増加により、PC₆₁BM との混合膜中では、フェイスオン配向を形成しやすくなることが明らかとなった。また太陽電池では、分子量の増加に伴い、短絡電流(J_{SC})が増大し、変換効率は 3.2% から 5.7% へと向上することが分かり、ポリマーの配向と非常によく相関することが分かった。一方で、同様の主鎖を持つポリマーにて、側鎖のアルキル基の長さや形状(直線型と分岐型)の組み合わせを変化させることで、ポリマーの配向性をエッジオン(ポリマーが基板に垂直)からフェイスオンへと制御することに成功した(図 3)。また、有機薄膜太陽電池においては、従来 200 nm 程度以上の膜厚では特性の低下が見られていたが、フェイスオン配向性のポリマーを用いることで、300 nm 以上まで厚膜化することで、フィルファクターをロスすることなく、短絡電流(J_{SC})が増大し、変換効率が向上することを見出した。これは、フェイスオン配向性のポリマーの方が、面外方向に高いキャリア輸送性を持つことから、厚膜においてもキャリアが失活することなく、電極に到達することができるためと考えられる。

また、PNNT 系ポリマーにおいては、NDT 部位にアルキル基を導入したポリマー(PNNT-12HD)を合成したところ、PNNT-DT がエッジオン配向であったのに対し、PNNT-12HD はフェイスオン配向をとることが分かった。ホールオンリー素子を用いて基板面外方向の電荷輸送特性を評価したところ、PNNT-12HD は $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、PNNT-DT のそれ($10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

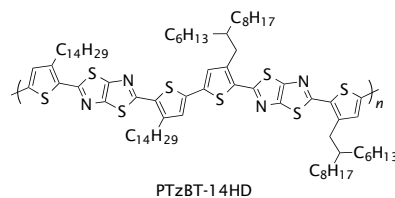


図 2. チアゾロチアゾールを有する半導体ポリマー(PTzBT-14HD)

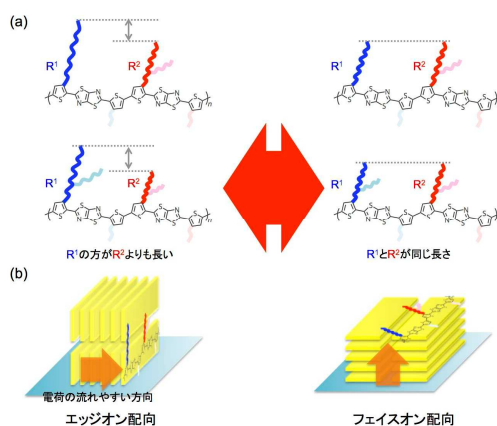


図 3. チアゾロチアゾールを有する半導体ポリマーにおける側鎖と配向性の関係

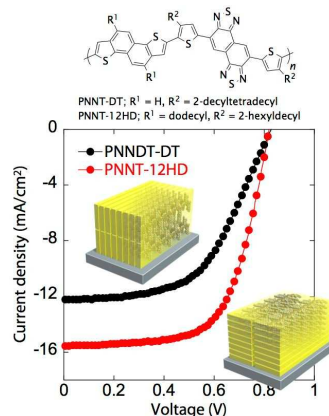


図 4. PNNT-DT と PNNT-12HD の分子構造と配向、および太陽電池の電流-電圧特性

1 s^{-1})に比べて 1桁大きいキャリア移動度を示した。PNNT-12HD を用いた太陽電池を作製・評価したところ、 J_{sc} の増大により、最大変換効率 8.2%と、PNNT-DT それ(4.9%)に比べて、大幅に特性が向上することが分かった。

3. 今後の展開

本研究では、吸収波長領域が広く、キャリア輸送性の高い半導体ポリマーの開発と、半導体ポリマーの配向制御技術の開発に成功した。これらの技術により、主に太陽電池の電流増大が可能となった。一方で、さらなる高効率化に向けたは、開放電圧が高い系を用いる必要がある。今後は、本技術を応用することで、高い電流と高い電圧が両立できるポリマー材料を開発することが課題であると考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、高移動度を有する半導体ポリマーを有機薄膜太陽電池へ応用することで、世界最高レベルの変換効率を達成した。また、これまで吸収波長領域の拡大ばかりが高性能ポリマー開発の指針とされてきた中で、キャリア輸送性向上の重要性を説くことができた。この結果は、当初の研究の狙いを十分に実現できたと考えている。一方で、従来はプロセスによってのみ薄膜中でのポリマー構造の最適化が検討されてきたが、分子設計によってポリマーの構造(配向)を制御し、さらに、それがキャリア輸送性と太陽電池特性の向上に繋がることを見出した点は、当初の狙い以上の成果である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、高いキャリア輸送能をもつオリジナルな縮合多環芳香族ユニットを用いて、分子科学的アプローチから高性能半導体ポリマー材料創出を目指している。p型ポリマー材料の開発は、ポリマー太陽電池の世界的趨勢に沿った形で進んでいる研究であるが、尾坂研究者は、さきがけ研究採択以前の事前検討で既に新骨格ポリマーで 3.4%(PCBM)を実現するなど、開発の足掛かりとなる十分な予備の結果も得ており、有機 TFT で高い移動度を示すオリジナルの高分子材料を出発点とした有機薄膜太陽電池の高性能化を目指す研究開発に取り組んだ。

これまでに、新しい分子骨格を持つ有機薄膜太陽電池用新規ポリマーの合成とその太陽電池素子特性の性能評価を通して推進した、新規縮合多環骨格と高移動度半導体ポリマーの開発、ならびに配向制御と電荷輸送特性と太陽電池特性の向上の2つの研究テーマとも、当初の研究計画を十分に達成した。新規材料の合成とナノ構造の制御により、共役高分子の光吸収長波長化と正孔高輸送性を同時に達成する分子設計に成功した。正孔高輸送性を太陽電池で達成する基板面外方向への正孔輸送のための配向制御技術の開発へと展開し、新規骨格のp型材料を開発し、側鎖の変更等によりバンドギャップ $E_g=1.2\text{eV}$ を実現した。具体的には、チアゾロチアゾール／ナフトジチオフェンなど独自の新規ドナー材料の開発に成功し、8.2%の高効率を実現した。また、分子構造と配向・変換効率の関係を調べ、フェイスオン配向

が高効率化に重要であることを明らかにしたことも評価したい。また、さきがけ研究期間に、原著論文6報、特許6件、受賞2件、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している。

今後、有機薄膜太陽電池のさらなる高効率化に対する課題として、光電流と同時に開放電圧の増大があり、分子設計の最適化で、高効率化を達成するための系統的な研究と同時に、高耐久化達成のための分子設計指針の提唱を期待している。また、移動度配向構造を制御し、I-V 特性との相関を得ることにより、この分野の基礎的な解析を進め、是非 OPV の実用化に結び付けて欲しい。さらに材料の多様化を進め、世界最高の変換効率を目指した材料・デバイス設計を引き続き研究を進めてほしい。また、有機薄膜トランジスタなど、他の有機薄膜デバイスへの波及効果も大きく、優れた有機合成技術戦略とセル特性評価技術のコンビネーションで、今後も多くの成果を期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Drastic Change of Molecular Orientation in a Thiazolothiazole Copolymer by Molecular-Weight Control and Blending with PC₆₁BM Leads to High Efficiencies in Solar Cells”. *Adv. Mater.* 2012, 24, 425–430.
2. I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Synthesis, Characterization, and Transistor and Solar Cell Applications of a Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer”. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3498–3507.
3. I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Naphthodithiophene-Based Donor-Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs”. *ACS Macro. Lett.* 2012, 1, 437–440.
4. I. Osaka, T. Kakara, N. Takemura, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Naphthodithiophene-naphthobisthiadiazole copolymers for solar cells: alkylation drives the polymer backbone flat and promotes efficiency”. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8835–8837.
5. I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Thiophene-Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances”. *Adv. Mater.* 2014, 26, 3331–3338.
6. I. Osaka, T. Abe, H. Mori, M. Saito, N. Takemura, T. Koganezawa, K. Takimiya, “Small Band Gap Polymers Incorporating a Strong Acceptor, Thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-dione, with P-Channel and Ambipolar Charge Transport Characteristics”. *J. Mater. Chem. C.* 2014, 2, 2307–2312.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 6件

ただし、平成 26 年3月末現在で非公開。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表／招待講演／依頼講演

研究期間累積件数:28件

受賞

研究期間累積件数:2件

1. 平成25年度 高分子学会日立化成賞
「縮環 π 電子系縮環 π 電子系を基盤とする高性能半導体ポリマーの開発」
2. 第57回高分子研究会(神戸) ヤングサイエンティスト講演賞
「チアゾール縮合環を有するドナー・アクセプター型半導体ポリマーの開発」

著作物

研究期間累積件数:7件

1. 尾坂格, 瀧宮和男「塗るだけで配列する半導体ポリマー ～塗布型太陽電池の高効率化への可能性～」月刊マテリアルステージ(技術情報協会)2013年12月号
2. 瀧宮和男, 尾坂格「第19章 有機トランジスタ材料」機能性色素の科学(化学同人)2013, 299-308.
3. 斎藤慎彦, 尾坂格, 瀧宮和男「有機薄膜太陽電池高効率化に向けたポリマー材料の開発動向」月刊機能材料(シーエムシー出版)2013年3月号
4. 尾坂格, 瀧宮和男「第1章 新規ドナー材料」有機薄膜太陽電池の研究最前線(シーエムシー出版)2012, 9-20.
5. 尾坂格, 瀧宮和男「第2章 塗布型材料」有機デバイスのための塗布技術(シーエムシー出版)2012, 9-23.
6. 尾坂格, 瀧宮和男「第9章3節 有機トランジスタ材料」有機半導体のデバイス物性(講談社)2011, 190-202.
7. 尾坂格, 瀧宮和男「プリンタブルエレクトロニクスに向けた高性能半導体ポリマーの開発動向」月刊ディスプレイ(テクノタイムズ社)2011, 4月号, 1-7.

プレスリリース

研究期間累積件数:2件

1. 「半導体ポリマーの配向制御技術を開発 ー有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて加速ー」2013年10月7日
2. 「塗るだけできれいに配列する半導体ポリマーを開発 ー塗布型有機薄膜太陽電池の高性能化に向け大きな一歩ー」2013年6月4日

研究報告書

「電子スピンコヒーレンスによる有機太陽電池基盤の電子伝達機能の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 小堀康博

1. 研究のねらい

高い効率で光を化学エネルギーに変換する太陽光発電素子の開発は、これからのエネルギー・環境問題の解決において極めて重要である。次世代太陽光発電素子として有機高分子などの半導体材料が期待されている。高い効率で太陽光を化学エネルギーに変換するナノ有機分子システムを合理的に設計するには、光エネルギー変換プロセスに重要な役割を果たす光電荷分離状態の電子構造や立体的配置と電子的相互作用との関係を明らかにすることが極めて重要である。しかしながら、光エネルギー変換効率に極めて重要な電子的相互作用に対する立体構造などの分子論的役割について実験的に明らかになっていない。色素増感型太陽電池や有機半導体を用いた高分子塗布型の有機薄膜型太陽電池において、半導体の表面・界面の環境や色素分子の吸着・接合の状態が著しく不均一であることが知られている。従来の時間分解分光法やX線構造解析法では、このような不均一半導體界面において分子の立体配置や半導体表面準位と色素間の距離がどのように光電荷分離過程によるエネルギー変換効率に寄与するのかを分子レベルで精密に観測することは不可能であった。よって、太陽電池において、初期光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用の研究は皆無であった。小堀は電子スピン量子コヒーレンスがどのように電荷分離状態の電子スピン共鳴スペクトルや量子ビートに反映されるかを表し、独自に光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を同時に決定する基本原理を構築した。

以上の背景を踏まえ、本研究では、有機太陽電池基板や有機薄膜太陽電池の不均一環境において、光誘起電荷分離過程で生成する常磁性活性種の動的スピン状態における量子コヒーレンスを高速時間分解電子スピン共鳴法で観測する。得られた時間分解スペクトルおよび量子ビート信号から、不均一な半導体基板の界面における電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定する方法論を開発する。電荷再結合過程を抑制しかつ効率よく半導体から電極へと電子・正孔輸送を行う半導体基板上の分子立体配置、距離を正確に求め、基板表面・界面において光照射初期段階で生成する電荷分離状態の立体構造およびその電子軌道がどのように電子伝達過程を制御するのかを電子スピンの量子力学的性質に基づき測定する。以上により光電変換効率の高い太陽電池基板の評価手法を確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

共役系高分子とフラーレン誘導体による混合膜を光活性層に用いる有機薄膜太陽電池の

開発が次世代の低コスト太陽電池として大きな注目を浴びている。この材料として poly(3hexylthiophene) (P3HT) などポリアルキルチオフェン(P3AT)を p 型半導体、フラーレン誘導体である[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid (PCBM)を n 型半導体として用いるブレンド膜は、バルクヘテロ接合による特徴的なドメイン層界面を形成する光活性層の代表例として基礎研究が盛んに行われるようになってきた。P3HT:PCBM ブレンド膜の光励起初期過程において P3HT/PCBM ドメイン間の光電荷分離が高速で起こることが知られており、さらにこの初期過程では、界面で生成する電荷移動錯体(P3AT⁺ PCBM⁻)が効率の良い正孔、電子の電極への輸送に重要な役割を果たすことが報告された。これらの結果は、不對電子間距離が近接した電荷移動錯体に生じる静電相互作用のポテンシャル障壁を乗り越えたキャリア拡散が高い量子効率で高速に起こることを意味している。このような誘電率の低い有機化合物による固体環境場で、電荷解離を有為に起こす根源的な仕組みは大きな謎に包まれている。小堀は電子スピン量子コヒーレンスがどのように電荷分離状態の電子スピン共鳴スペクトルや量子ビートに反映されるかを表し、独自に光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を同時に決定する基本原理を構築した。この原理により本研究では、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法を用いてブレンド膜の相界面における光誘起電荷分離過程を低温($T = 77$ K)で観測し、電荷分離状態の立体配置や交換相互作用を決定した。短寿命電荷分離状態の立体構造¹⁻⁵、電子的相互作用¹⁻⁵およびスピン緩和速度^{4,5}を特徴付ける方法論を確立し、効率よく電荷解離が起こる分子機構^{4,5}と、界面電子-正孔対の電子状態⁵が初めて詳細に明らかにされた。

(2) 詳細

研究テーマ A「有機薄膜太陽電池基板の作成および時間分解電子スピン共鳴による解析」

ここでは、有機薄膜太陽電池において、光電変換効率の高い太陽電池基板状態を分子設計するために、不均一な半導体薄膜内部における界面の電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定した。

まず、高感度空洞共振器を有する電子スピン共鳴装置(EMX plus premium)を導入し、様々な温度範囲でナノ秒時間分解電子スピン共鳴計測を効率的に行うための装備、および計測プログラムの立ち上げを行った。有機薄膜太陽電池の光活性層を形成するポリチオフェン(P3HT)-フラーレン誘導体(PCBM)混合膜試料を作成し、その光照射によって生成する初期電荷分離状態の時間分解電子スピン共鳴スペクトルを77K の条件下で観測することに成功した。さらに、光誘起電荷分離過程で生成する常磁性活性種の動的スピン状態における高速量子コヒーレンスを考慮に入れた電子スピン共鳴信号解析の理論的枠組みを完成させた。この量子論モデルを用い、得られた時間分解スペクトルの解析を行った結果、不均一な半導体基板の P3HT-PCBM 界面において生成する初期電荷分離状態の電子構造、分子立体配置、反応距離、電子的相互作用、電荷解離速度に関する正確な情報を得ることに世界で初めて成功した。さらにスピンコート法を用いて、有機薄膜太陽電池の光活性層を形成するポリチオフェン(P3AT)-フラーレン(PCBM)混合膜試料を作成し、時間分解電子スピン共鳴スペクトルおよび、量子ビートを様々な温度条件で観測し電荷分離状態における分子立体配置・電子的相互作用ならびに電荷解離ダイナミクスを特徴づけた^{4,5}。得られた電荷分離状態のナノ構造

(Figure 1)から、相界面において、PCBM 底部の五員環や六員環が P3AT 表面のチオフェン環と平行に向き合った錯体(Figure 1b)を形成していることが分かった。これは電荷移動吸収帯が現れ、かつ高速な電荷分離過程が起こることを合理的に説明している。さらに、P3AT 励起状態から PCBM への電子注入直後、電子-格子結合による高速なホールの解離により非局在化したポーラロンと

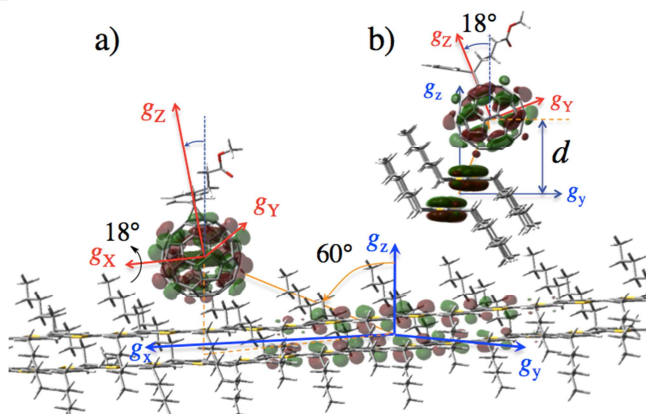


Figure 1. P3HT:PCBM ブレンド膜の界面で生成した光電荷分離状態の立体構造

PCBM アニオンラジカルによる長距離電荷分離状態が生成することが明らかになった。(Figure 1a) また、得られたスピン格子緩和は低温固体環境下で知られている長距離電荷分離状態の緩和よりも高速($\tau_1 = 0.5 \mu\text{s}$)であることから、この電子-正孔対は高い分子運動性を有していることが分かった。以上の結果より、P3AT:PCBM 界面において生成する P3AT 結晶相の格子運動(フォノン)による電子-格子結合が、電荷移動錯体に生じる静電引力を振り切る電荷解離に重要な役割を果たすことが明らかになった⁴。

種々の方法で作製された P3AT:PCBM ブレンド膜から得られた光電荷分離状態について、立体配置、電子的相互作用に対する熱アニール処理効果(Figure 2 右)および、P3AT アルキル基の鎖長効果を TREPR 法により調べた⁵。特にアルキル鎖の延伸により、界面電子-正孔対の正孔部位が P3AT ドメイン領域のチオフェン環が積層する方向へとより解離した立体配置が得られた。この結果は鎖長の拡張に伴うポリマー振動モードの増加によって、P3AT 積層方向へと電荷解離が促進されたことを示しており、既に述べたフォノンによる解離機構を強く支持している。

スピン双極子間相互作用により決定された電子-正孔間距離を横軸にとり、得られた電子的相互作用の値をプロットした結果、電子的相互作用が単一指数関数で減衰することが明らかとなった(Figure 2 左)。さらにその指数の減衰因子として $\beta_e = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ が得られた。この値は、DNA 二重らせん鎖の T 塩基を介した長距離電荷分離状態($G^+-(T)_m-S^-$ ここで、G = guanine, T = thymine, S = *trans*-stilbene)で報告されたもの³よりもはるかに緩やかな電子的相互作用の減衰を示した。この結果は、長距離電荷分離状態の電子的相互作用が、 π スタッキングで隣接しているブリッジ部位間の相互作用により生成すると考えること(超交換機構)で合理的に説明することができる。すなわち、DNA 二重らせん鎖のブリッジ部位である T 塩基を介した相互作用では、 G^+ の不对電子軌道は T 塩基の HOMO 準位に比べて十分高いトラップとなって

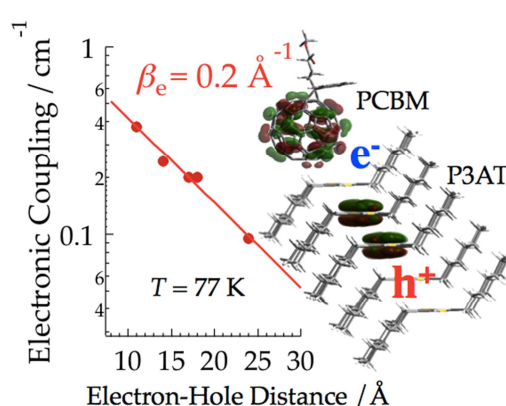


Figure 2. P3AT:PCBM の界面光誘起電荷分離過程で生成した電子-正孔対の電子的相互作用に対する解離距離依存性

いる。一方、Figure 2 の系では、ポリマー分子の自己集合による結晶性で生成した正孔による不対電子軌道はブリッジ部位に相当する P3AT の HOMO 準位とエネルギー的に近い位置にあるため、より離れた距離への電荷のトンネリングが可能となり電荷は空間的に大きく広がっている⁵。以上の結果から、本測定で得られた電子-正孔対の正孔準位は P3AT 結晶層の価電子帯に極めて近接した非局在化状態にあり、界面電荷分離による光電流の高効率生成に極めて重要な役割を果たしていることが初めて明らかになった。

研究テーマ B「色素増感太陽電池基板の作成および時間分解電子スピン共鳴による解析」

色素増感太陽電池において、光電変換効率の高い太陽電池基板状態を分子設計するために、不均一な半導体基板の表面・界面における電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定することを目的として電子スピン共鳴研究を行った。亜鉛ポルフィリン類を色素として酸化チタンナノ粒子に吸着したナノ粒子を作成した。得られたナノ粒子において、時間分解電子スピン共鳴システムによって、77K から室温の範囲で光電荷分離状態の測定を試みたが、電荷分離状態に帰属される信号が得られなかった。

平成 25 年度には、九州工業大の早瀬修二教授および尾込裕平助教との共同研究により、酸化チタン多孔質に鉛ペロブスカイトをスピンコート法により展開したガラス基板について、時間分解電子スピン共鳴測定を行う方向に向かった。77K および 150K の各温度について、電荷分離状態による信号を確認した。得られた g 因子の値から、ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア生成初期過程と不対電子軌道を形成するキャリア中心を初めて実験的に特徴付けた。

研究テーマ C「有機薄膜太陽電池の時間分解電子スピン共鳴測定による動作解析」

筑波大の丸本准教授と共同研究を行い、ポリチオフェン-フラーレン混合膜を光活性層に持ち、ホール輸送層を透明電極にコーティングした有機薄膜太陽電池 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al) について、光照射による時間分解電子スピン共鳴スペクトルを観測した (Figure 3)。電子スピン共鳴測定用に開発された有機薄膜太陽電池をマイクロ波空洞共振器に導入後、レーザー照射を行い、スペクトルの経時変化を観測した。電池において初期に生成する電荷分離状態の立体構造構造が決定 (Figure 1) され、解析から不対電子間が 1.3 nm 離れた電荷分離状態を特徴付けることに成功した。

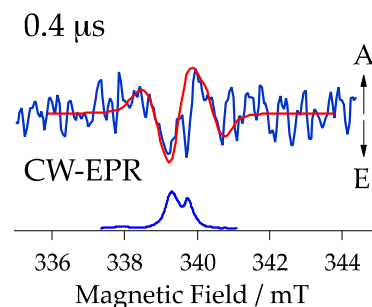


Figure 3. P3HT:PCBM を光活性層に持つ有機薄膜太陽電池で観測された時間分解電子スピン共鳴スペクトル

3. 今後の展開

有機太陽電池が動作する条件下において時間分解電子スピン共鳴測定を行う。電荷分離したフリーポラロン生成および電荷ホッピングダイナミクス、およびキャリアがホール輸送層に到達し、電極までに至る過程、のすべてを時系列で追跡し、各過程において、光電変換の分子機構を明らかにする。さらに初期電荷分離構造に対する短絡効果や電場効果を観測することによ

って、光電流生成に直接的に貢献する界面電荷分離状態の構造や電子状態をより具体的に明らかにする。

近年急速に開発が進展し世界的な注目を集めているペロブスカイト型太陽電池について、初期電荷分離構造やキャリア生成過程および、不對電子軌道による電子構造を時間分解電子スピン共鳴法によって明らかにし、効率よく光電変換をおこす根源的機構の解明に結びつける。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本成果は、世界で初めて有機太陽電池で初期に生成する電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を精密決定することに成功し、界面電荷解離機構と電子状態の両者を詳細に明らかにしたものである。申請時に計画した研究のねらいをほぼ計画通りに実行し達成することができた。本成果は今後の有機系太陽電池をはじめとした有機太陽電池デバイス開発に不可欠な半導体分子の制御や設計・合成に明確な指針を与えるもので、さらなる高効率化実現の加速に貢献することができる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、光照射初期に生成する電荷分離状態において、電子スピン関数の干渉で生じる量子コヒーレンスの効果を時間分解電子スピン共鳴法により計測して、不均一な各分子の立体配置に対して、電子軌道の重なりを表す相互作用を決定し、光電変換効率の高い基板状態を評価する。この手法によって、色素増感型太陽電池や有機薄膜太陽電池の不均一系基板において効率よく電子・正孔輸送を行う表面・界面状態をナノメートルスケールで鑑定する方法論を確立することを目指している。

本計測装置システム立ち上げからスタートし、オリジナルな高速時間分解電子スピン共鳴法により有機薄膜太陽電池の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。具体的には、P3HT-PCBM系太陽電池において、初期の電荷分離状態からP3HTとPCBMの立体配置を決定するとともに、P3HT結晶層のフォノンによる電子-格子結合が、電荷移動錯体に生じる静電引力を振り切る電荷解離に重要な役割を果たすことを明らかにした。本評価手法の適用により、電子スピンコヒーレンスにより不均一な有機薄膜太陽電池の光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を決定できること、また、ポリアルキルチオフェン(P3AT)とPCBMの界面での光電荷分離へのアルキル鎖長の効果等を明らかにするなど、基礎研究として重要な結果が得られ、当初予定していた課題を概ね達成した。また、他のさきがけ研究者との積極的な共同研究により、時間分解ESR法の太陽電池への適用を進めたことは評価に値する。さきがけ研究期間中に、原著論文5報、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している

一方、本評価方法で得られた成果により、どのようにすれば有機薄膜太陽電池の高効率化を達成できるのかについて、明確な提案が示されていない。例えば、フォノンにより電子-正孔対の解裂が起こることは、レーザー分光法によっても既に示されているように、他の解析法で

得られている知見と比較して何が新しいのか、明確に示せていない。

本研究で得られた成果をどのようにすれば高効率系につなげることができるのか指針を示して欲しい。また、他の研究機関との共同研究へ発展させ、材料研究者の分子設計の助けとなる研究に展開させ、多数の系で系統的な研究を進める必要があり、引き続き研究を進めてほしい。太陽電池が動作する条件下において測定し、電荷分離過程から電極による電荷補足に至る光電変換の分子機構を明らかにすることや種々の共役高分子やペロブスカイト太陽電池の動作原理を分子構造論的に明らかにし、高効率な光電変換を起こす根源的な機構の解明に結びつけることを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Kobori Y., Fuki M., Murai H. "Electron Spin Polarization Transfer to the Charge-Separated State from Locally Excited Triplet Configuration: Theory and Its Application to Characterization of Geometry and Electronic Coupling in the Electron Donor-Acceptor System" *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114 (45), 14621-14630.
2. Kobori Y., Fuki M., "Protein-Ligand Structure and Electronic Coupling of Photoinduced Charge-Separated State: 9,10-Anthraquinone-1-Sulfonate Bound to Human Serum Albumin" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16770-16773..
3. Carmieli, R.; Smeigh, A.; Conron, S. M.; Thazhathveetil, A.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Lewis, F.; Wasielewski, M. "Structure and Dynamics of Photogenerated Triplet Radical Ion Pairs in DNA Hairpin Conjugates with Anthraquinone End Caps" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11251.
4. Kobori Y., Noji R., Tsuganezawa S. "Initial Molecular Photocurrent: Nanostructure and Motion of Weakly Bound Charge-Separated State in Organic Photovoltaic Interface" *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (4), 1589-1599.
5. Miura T., Aikawa M., Kobori Y. "Time-Resolved EPR Study of Electron-Hole Dissociations Influenced by Alkyl Side Chains at the Photovoltaic Polyalkylthiophene:PCBM Interface" *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 30-35.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Yasuhiro Kobori "Time-Resolved EPR Characterizations of Geometries and Electronic Couplings in the Photoinduced Charge-Separated States of Porphyrin-Fullerene Dyads Bridged by Oligosilanes" (招待講演) 7th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 大韓民国 済州島 2010/10/14.

2. Yasuhiro Kobori “Orientational Structures and Electronic Couplings of Photoinduced Charge-Separated States in Human Proteins” (招待講演) International Conference “Spin physics, spin chemistry, and spin technology” ロシア共和国 Kazan 2010/11/3.

3. Yasuhiro Kobori, Masaaki Fuki “Orientational Structures and Electronic Couplings of the Photoinduced Charge-Separated States in Proteins” (招待講演) International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011) 神戸大学 2011/11/13.

4. Yasuhiro Kobori “Connection between Protein Nanostructures and Electronic Couplings in Photoinduced Charge-Separated States” (招待講演) 2012 年光化学討論会国際シンポジウム “Photo-induced Electron and Spin Dynamics in Nanoscale Materials and Systems” 東京工業大学 2012/9/13.

5. Yasuhiro Kobori “Connection between Protein Nanostructures and Electronic Couplings in Photoinduced Charge-Separated States” (招待講演) 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012) Beijing, China 2012/10/12.

他 48 件

著作物

1. 小堀康博、婦木正明「最新のトピックス:タンパク質によるエネルギー変換のしくみー人工光合成に向けて」化学, 化学同人, 京都, Vol.67, No. 2, 70-71, (2012).

2. 小堀康博「総説:タンパク質の光エネルギー変換機構:光電荷分離のダイナミクスと構造解析の最前線」光化学, 43, 134-141 (2012).

3. 小堀康博「分子光化学の原理」(翻訳) 山内清語・小堀康博(分担:2.22 から 2.40 節)小堀康博(分担:3.12 から 3.27 節) 丸善出版 2013/7/30.

プレスリリース

1. 「たんぱく質の光エネルギー変換の仕組みを解明」(2011 年 10 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111006-1/index.html>

2. 「有機薄膜太陽電池で電流を効率よく発生させる仕組みを実験的に解明」(2013 年 12 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131225/index.html>

研究報告書

「高不整合材料による中間バンド太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 田中 徹

1. 研究のねらい

昨今の地球環境問題、エネルギー問題の深刻化に伴い、クリーンで非枯渇なエネルギー源である太陽光発電に大きな期待が寄せられている。現在主流のシリコン太陽電池の発電コストは、活発な研究開発により低コスト化が図られてきたが、太陽光発電が未来のエネルギー源として中心的役割を果たすためには、変換効率の飛躍的な向上と一層の低コスト化が不可欠であり、従来の効率の壁を打ち破る新しい概念の太陽電池開発が必要とされている。

そのコンセプトの一つである中間バンド型太陽電池(図 1)は、従来のバンドギャップの中に新たにバンドが存在する物質を用いた太陽電池であり、中間バンドを介した光吸収により透過損失を低減できることから、理論的には 60%以上の高い変換効率が報告されている。実験的には原理検証の段階にあり、量子ドットによるミニバンドを利用した中間バンド型太陽電池が活発に研究されているが、本研究では単一層でマルチバンドを実現できる高不整合材料に着目した。

高不整合材料とは、ホスト材料に対して電気陰性度の大きく異なる元素をわずかに(～数%)導入した材料のことで、例えば ZnTe 中に酸素を導入すると、添加した酸素に起因するバンドと本来の伝導帯との間で生じるバンド反交差により、本来のバンドギャップ中に新たなバンドが形成され、3つの光学遷移過程を創出できる。これにより1つの材料でありながら太陽光スペクトルを幅広く吸収することができる。

本研究では、 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x(\text{ZnTeO})$ をベースとした高不整合材料の基礎特性を明らかにし、これを用いた中間バンド型太陽電池の研究開発を推進することで、次世代の超高効率太陽電池の実現を目指した。

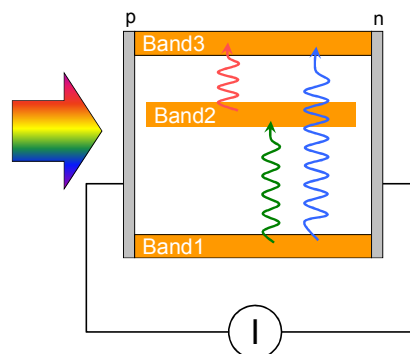


図 1 中間バンド型太陽電池

2. 研究成果

(1) 概要

ZnTeO を用いた中間バンド型太陽電池実現を目指して、本研究では、ZnTeO 薄膜を作製し基礎物性を明らかにした後、中間バンド型太陽電池構造を試作し、動作原理の検証を行った。その後、特性改善のために必要な要素技術の開発を行った。また、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の基盤となる ZnTe 太陽電池についても効率向上のための研究開発を行った。

ZnTeO 薄膜は、ZnTe への酸素イオン注入による方法と、酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシー法(MBE)の 2 種類の方法で作製した。成長条件の最適化により、MBE による成長膜の方が結晶性に優れた薄膜が得られることが分かった。酸素濃度を変化させた ZnTeO

薄膜を評価することで、価電子帯から中間バンド(E_i)および伝導帯(E_c)への光学遷移エネルギーの酸素濃度による変化等を明らかにした。

中間バンド型太陽電池の動作として重要な中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を検証するため、MBE による ZnTeO 薄膜を用いて、孤立した中間バンドを有する構造と、中間バンドを隣接する伝導帯に直接接続させた構造の二種類の ZnTeO 太陽電池を作製し、諸特性の比較を行った。その結果、中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を実証することに成功した。

ZnTe 基板上に ZnTeO を成長した場合、ZnTeO の格子定数は、ZnTe より小さく格子不整合が生じることに加え、ZnTe/ZnTeO 間に伝導帯の不一致が生じる。これらを緩和する材料として ZnTeO に Cd を添加した $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ (ZnCdTeO) に着目し、本研究では同材料の MBE 成長を行い、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長に成功し、光学特性を明らかにした。

ZnTe 太陽電池については、従来単一接合太陽電池としてはバンドギャップが大きいことから報告例がなかったが、本研究によりホモ接合型および n-ZnO、n-ZnSe または n-ZnS 窓層を用いたヘテロ接合型太陽電池の開発を行い、構造の最適化により 3.1% の変換効率を得た。

(2) 詳細

研究テーマ A 「高不整合材料 ZnTeO 薄膜の作製と基礎物性の解明」 [4,5]

ZnTeO 薄膜は、①ZnTe への酸素イオン注入による方法と②酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシー法(MBE)の 2 種類の方法で作製した。

①ZnTe への酸素イオン注入による ZnTeO の作製と評価 [4]

ZnTe への酸素イオンの多重注入と KrF エキシマーレーザーの短パルス光を用いたレーザー融法により、1.5% の均一な酸素濃度を有する ZnTeO 層を形成した。フォトレフレクタンス法により価電子帯から中間バンド(E_i)および伝導帯(E_c)への光学遷移エネルギーを明らかにした。光吸収特性を求めることで価電子帯から E_i バンドへの光吸収係数が 10^4cm^{-1} 以上の大きな値を有することを明らかにした。エピタキシャル成長を併用することで太陽電池構造を試作し、初期の結果を得たが、結晶性の改善に課題が残った。

②分子線エピタキシー法(MBE)による ZnTeO 薄膜の成長と評価 [5]

酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシャル成長法により ZnTe 基板上に ZnTeO 薄膜を成長した。酸素ラジカル の供給量を精密に制御することで、薄膜中の酸素濃度を制御できることを示した。酸素濃度を系統的に変化させた ZnTeO 薄膜を用いて、X 線回折、フォトレフレクタンスにより結晶学的、光学的特性を評価した。その結果、いずれの薄膜も単結晶であること、酸素濃度の増加により、原子半径の小さい酸素

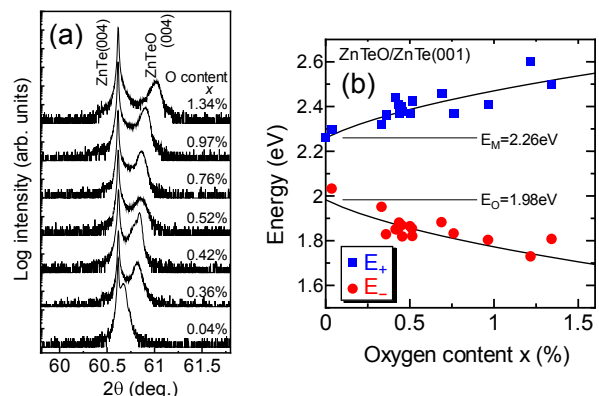


図 2 (a) ZnTeO/ZnTe(001) の XRD($2\theta/\omega$) プロファイル (b) ZnTeO の光学遷移エネルギー

が Te と置換することで格子定数が小さくなること、 E_c バンドは高エネルギー側、 E_v バンドは低エネルギー側にシフトすることを明らかにした(図 2)。このエネルギーシフトはバンド反交差(BAC)モデルと良い一致を示し、酸素濃度により各エネルギーバンドの位置を制御できることが分かった。これらの結果より、MBE を用いることで、優れた結晶性を有する ZnTeO 薄膜が得られることが明らかとなった。

研究テーマ B 「ZnTeO を用いた中間バンド型太陽電池の原理検証」[1]

中間バンド型太陽電池の動作として重要な中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を検証するため、孤立した中間バンドを有する構造(BIB : Blocked IB, 図 3(a))と、中間バンドを隣接する伝導帯に直接接続させた構造(UIB : Unblocked IB, 図 3(b))の二種類の ZnTeO 太陽電池を作製し、諸特性の比較検討を行った。なお、太陽電池構造は、中間バンドを有しない ZnTe 太陽電池での研究成果を元に作製した。

外部量子効率を求めたところ、UIB 構造では価電子帯から E_v バンドへの遷移に対応する約 1.67eV 付近から立ち上がっており、 E_v バンドに励起された電子が ZnO の伝導帯に直接流出していることが分かった(図 3(c))。一方、BIB 構造では ZnTe のバンドギャップである約 2.26eV 付近まで小さい外部量子効率を示しており、 E_v バンドに励起された電子は同バンド内に蓄積していることが示唆された。

BIB 構造の太陽電池に対して、 E_v バンドから伝導帯(E_c)への遷移エネルギーに相当する赤外光を用いて、赤外光の照射有無による外部量子効率の差(ΔQE)を評価した結果、価電子帯から E_v バンドへの遷移が生じるエネルギー領域(1.6 ~ 2.3eV)において、 ΔQE の増加が認められた(図 3(d))。この結果は、 E_v バンドに励起された電子が赤外光を吸収し E_c バンドに励起され、電流として外部に取り出されていることを示しており、中間バンド型太陽電池の動作原理である二段階光吸収による電流生成を実証できたと言える。なお、2.3eV 以上のエネルギー領域における ΔQE の増加は、伝導帯に励起された後、中間バンドにトラップされた電子が赤外光を吸収し再励起していることを示している。

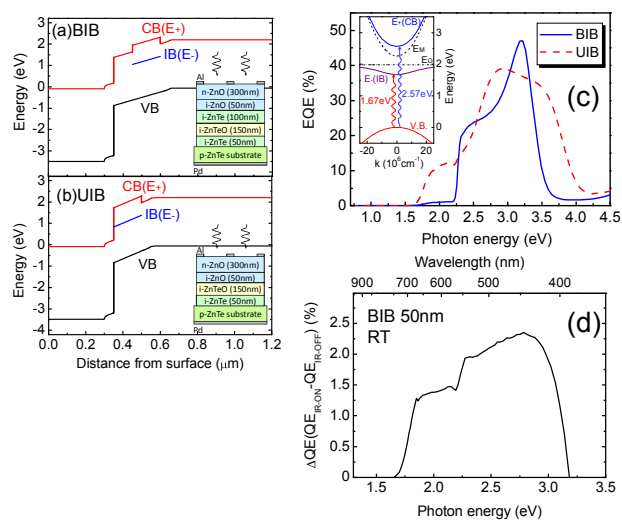


図 3 ZnTeO 太陽電池構造((a)BIB (b)UIB)、(c)外部量子効率スペクトル、(d)赤外光照射の有無による外部量子効率の差

研究テーマ C 「格子整合系 ZnCdTeO のエピタキシャル成長と光学特性」[2]

ZnTe 基板上に ZnTeO を成長した場合、酸素濃度の増加により ZnTeO の格子定数が ZnTe より小さくなるため、格子不整合が生じる。また、 E_c バンドが高エネルギー側にシフトすることから、ZnTeO/ZnTe 間に伝導帯の不一致が生じ、電子輸送における障壁として作用する。この両者を緩和できる材料として、ZnTeO に原子半径の大きい Cd を添加した $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$

(ZnCdTeO)に着目し、本研究では同材料の MBE 成長を行った。Cd 濃度と酸素濃度を精密に制御することにより、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長に成功し、その価電子帯から E_c 、 E_v バンドへの遷移エネルギーなど光学特性を明らかにした。本材料を ZnTeO の代わりに用いることで、太陽電池特性の向上が期待できる。

研究テーマ D 「ZnTe 太陽電池の効率向上」[3]

ZnTeO 中間バンド型太陽電池の構造は、基本的には ZnTe 太陽電池の中に中間バンドを有する ZnTeO 層を挿入した構造となることから、ZnTe 太陽電池の構造を最適化し、効率を向上させることは重要である。しかし、ZnTe は直接遷移型半導体であるが、バンドギャップが 2.26eV と単一接合太陽電池としては大きいことから従来報告例がなかった。

本研究により、p 型 ZnTe への Al の熱拡散によるホモ接合型太陽電池、および n-ZnO, n-ZnSe, n-ZnS 窓層を用いたヘテロ接合型太陽電池の開発を行い、構造の最適化を図ってきた。ここで、n-ZnSe, n-ZnS については、ZnTe 基板上へのエピタキシャル成長と n 型ドーピング技術を本研究で確立した。

その結果、ホモ接合型では表面再結合の影響で大きな短絡電流(J_{sc})を得ることができなかったが、ヘテロ接合型とすることで ZnTe のバンドギャップから期待される J_{sc} に近い値が得られることが分かった。また、n-ZnO の場合、ZnTe との間の大きな伝導帯バンドオフセットの影響で開放電圧(V_{oc})が約 0.4V と小さいが、n-ZnS を用いることで 0.77V まで上昇でき、約 3.1%の変換効率を得た(図 4)。この効率は ZnTe 太陽電池で最高の効率である。

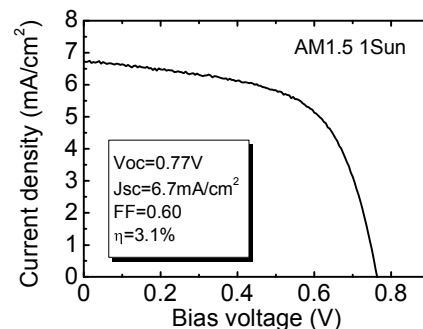


図 4 n-ZnS/i-ZnTe/p-ZnTe 太陽電池の発電特性

3. 今後の展開

本研究では、高不整合材料 ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池実現を目指して、ZnTeO 薄膜の作製技術の確立と基礎物性の解明、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の原理実証、ならびに、特性向上のための要素技術の開発を行ってきた。本研究で用いた太陽電池構造では中間バンドは空の状態であり、中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成は二光子吸収過程によってのみ生じるため効率が悪く、逆に中間バンドを介した再結合が優勢となっており、短絡電流が低下している。理想的な中間バンド型太陽電池として動作させるためには、中間バンドの一部を電子で満たす必要があるため、今後は、中間バンドへの電子ドーピングを試み、その効果を明らかにする必要がある。これに加えて、前述の各種要素技術を組み合わせることで、ZnTeO 中間バンド型太陽電池のさらなる効率向上の可能性を追求していきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

高不整合材料 ZnTeO という新しい材料に対して、高品質な薄膜の作製技術を確立し、太陽

電池応用上重要な物性を明らかにしたこと、中間バンド型太陽電池構造を試作し、二段階光吸収による電流生成という基本原理を実証できたことは、本材料による中間バンド型太陽電池実現の可能性を明確にしたという点で、当初のねらい通り、研究を進めることができた。また、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長技術を確立したこと、n 型窓層として n-ZnSe、n-ZnS の成長条件を確立し、ZnTe 太陽電池の V_{oc} を改善できたことは、今後の中間バンド型太陽電池の効率向上に寄与できる要素技術となり得るものと考えている。一方で、ZnTeO の中間バンドへの電子ドーピング、および ZnTe 太陽電池の高効率化という課題に対しては、当初期待したレベルの成果を得るには至らなかった。今後、本さがけ研究において得られた様々な知見を有効に活用することで、これらの課題を解決し、ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池の高効率化を図りたいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

ホスト材料に対して電気陰性度の大きく異なる元素をわずかに導入した高不整合材料を用いると、本来のバンドギャップ中に新たなバンドが形成され、3 つの光学遷移過程を創出できる。これにより 1 つの材料でありながら太陽光スペクトルを幅広くカバーすることができ、高効率化が期待される。本研究では、テルル化亜鉛をベースとした高不整合材料の基礎特性を明らかにし、これを用いた中間バンド太陽電池の開発を目指している。

新材料としての ZnTeO という材料を用いて中間バンド型太陽電池を形成するというのは原理検証だけでなく材料面からもチャレンジングなテーマであり、量子ドットを使わない中間バンドという点で新しい発想である。高不整合材料 ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池の研究において、まず動作原理を実証することが課題であった。そこで、エピタキシャル成長が容易ではない高不整合材料の結晶品質の改善に取り組み、さらに材料中に形成された E-バンド(中間バンド)に励起された電子を、赤外光を吸収させて E+バンドに励起し、電流として取り出すことが可能であることを世界に先駆けて実証できた。この成果は高く評価できる。太陽電池の変換効率を上げることを意識して具体的検討を行っている点もよい。また、中間バンドを埋め込むホストとなる ZnTe 太陽電池の高効率化に取り組み、まだ改善の余地を残すものの、現時点において約 3.1%の世界最高効率が得られた。さがけ研究期間で、原著論文5報を発表して研究成果を上げている。

次のステップとして、高不整合材料を用いた中間バンド型太陽電池の高効率化に期待したい。課題の一つに素子構造の最適化が挙げられる。中間バンドを作りつけることで、同時にこのバンドを介した再結合損失が増える。高効率化の鍵となる二段階吸収レートを増大させるための工夫が必要となる。ドーピングはその一つの方法であり、また集光して入射光子フラックスを増やすことも有効である。高不整合材料は高品質の単結晶成長が容易ではない。格子歪みに起因した結晶欠陥がキャリア寿命を劣化させてしまう要因になることが危惧される。また材料の信頼性の評価も十分とは言えないため、今後も材料の物性研究が重要である。実験に加え理論計算による物性研究が望まれる。

本研究の成果をベースとして、量子構造を使わない中間バンド型太陽電池の実現に向けて継続的な努力を期待したい。また、ZnTe だけでなく、様々な材料系への展開を図ってほしい。

ただきたい。量的には小さいものの実験的には明確に二光子吸収や中間バンドの寄与が実証されており、将来への効率向上などの道筋が見えている。もう少し時間をかけてこの知見をもとに技術の完成度を高めていただきたい。高不整合材料のバンドオフセット・結晶品質向上と二段階光吸収増大の課題を四元整合系の採用、電子ドーピング等により回避することで所期の中間バンドセルの設計に必要な要件の理解を早期に深める研究を進めてほしい。上記の中間バンドセルの設計要件以外に、二元 ZnTe ヘテロ接合セルをはじめとする広バンドギャップ材料セルの開放電圧がなぜここまで小さいか等の基本的な疑問がある。開放電圧への影響等、これら疑問も明らかにしつつ研究を進めて欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **Tooru Tanaka**, Masaki Miyabara, Yasuhiro Nagao, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Photocurrent induced by two-photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells”, *Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 102 p. 052111(4 pages).
2. **Tooru Tanaka**, Yasuhiro Nagao, Tomohiro Mochinaga, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Molecular beam epitaxial growth of ZnCdTeO epilayers for intermediate band solar cells”, *Journal of Crystal Growth*, 2013, Vol. 378, pp. 259–262.
3. **Tooru Tanaka**, Masaki Miyabara, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Development of ZnTe-based solar cells”, *Materials Science Forum*, 2013, Vol. 750, pp 80–83.
4. **Tooru Tanaka**, Shuhei Kusaba, Tomohiro Mochinaga, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Molecular beam epitaxial growth and optical properties of highly mismatched ZnTe_{1-x}O_x alloys”, *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 100 p. 011905 (3pages).
5. **Tooru Tanaka**, Kin M. Yu, Alejandro X. Levander, Oscar D. Dubon, Lothar A. Reichertz, Nair Lopez, Mitsuhiro Nishio, and Wladek Walukiewicz, “Demonstration of ZnTe_{1-x}O_x Intermediate Band Solar Cell”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 50, p. 082304 (3 pages).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演リスト

1. **Tooru Tanaka**, “Intermediate band solar cells based on ZnTeO”, 9th China SoG Silicon and PV Power Conference (9th CSPV), November 7, 2013, Suzhou, China. (Invited talk)
2. **Tooru Tanaka**, “Green LEDs and Solar Cells based on ZnTe-related Materials”, Conference on Lasers and Electro-Optics 2012 (CLEO:2012), May 10, 2012, San Jose. JTh4J.4. (Invited talk)

3. 田中徹,「ZnTe 系材料の物性と光デバイス応用」, 平成 24 年度応用物理学会九州支部, 支部オータムスクール, 佐賀大学, 2012 年 12 月 2 日, As-3. (招待講演)
 4. 田中徹,「太陽電池の基礎と応用」, 第 2 回九州若手セラミックフォーラム, 佐賀市, 2012 年 9 月 1 日. (招待講演)
- 他 1 件

研 究 報 告 書

「相互侵入型相分離ポリマーの合成と 3D ナノ構造有機薄膜太陽電池への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 東原 知哉

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池デバイスは薄くて折り曲げられ、低コストの印刷プロセスで大面積に作製可能であるため、次世代エネルギー技術として注目を集めている。世界中で高効率化競争が展開される中、光電変換層のナノ構造制御のための基盤技術の確立や耐久性向上など解決しなければならない技術課題はまだ多い。バルクヘテロ接合型有機太陽電池の代表である、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)及び [6,6]フェニル-C₆₁-醜酸メチルエステル(PCBM)のブレンド膜を用いたデバイスでは、現在 4-5%のエネルギー変換効率(PCE)が達成されている。しかしながら、P3HT 及び PCBM の表面自由エネルギーが大きく異なるため、マクロ相分離を引き起こし、接触界面積縮小による電荷分離効率の低下が問題となっている。熱・溶媒アニール等により一時的に相分離構造を制御することで、比較的高い初期性能は得られるが、熱力学的に安定な凝集構造へ変化するため、長期安定性の確保が難しい。この問題を解決するためには、p/n 接合面積の増大と構造安定化が必須であり、さらにその構造が励起子の拡散長程度(10-20 nm)のナノレベルに制御されたものであることが好ましい。また、分離電荷の輸送も同じく重要で、厚み方向に成長した電荷輸送パスの形成が望まれる。塗布・アニール処理のみでブレンド膜中にこうしたナノ構造と安定性を簡便に付与するため、膜素材の自己組織化に着目した。

本研究では、有機薄膜太陽電池デバイスの重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御法の確立とデバイス高効率化・長寿命化を目的としている。具体的には、P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を設計・合成し、これらを P3HT/PCBM ブレンドにおける界面活性剤として用いることで、p/n 接合構造の安定化を検討した。また、p/n 型ブロック共重合体を新規に設計・合成し、マトリックスとして光電変換層に起用することで、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを付与したデバイス作製と評価についても検討した。

2. 研究成果

(1) 概要

P3HT 鎖含有 p 型ブロック共重合体、n 型フラーレン誘導体、及び p/n 型ブロック共重合体の新規合成に成功した。それぞれについて、結晶構造、相分離構造等の 3D 構造を観察・評価するとともに、P3HT/PCBM 系バルクヘテロ接合型デバイスへ添加し、界面活性剤としての効果を評価した。その結果、最も効率の良い系である P3HT/PCBM/フラーレン誘導体(PCBTTE)系デバイスは、PCE=4.4%を示し、PCBTTE 無添加時の P3HT/PCBM 系デバイスの光電変換効率(PCE=3.9%)より約 13%向上した。また、P3HT/PCBM/PCBTTE 系デバイスの長期安定

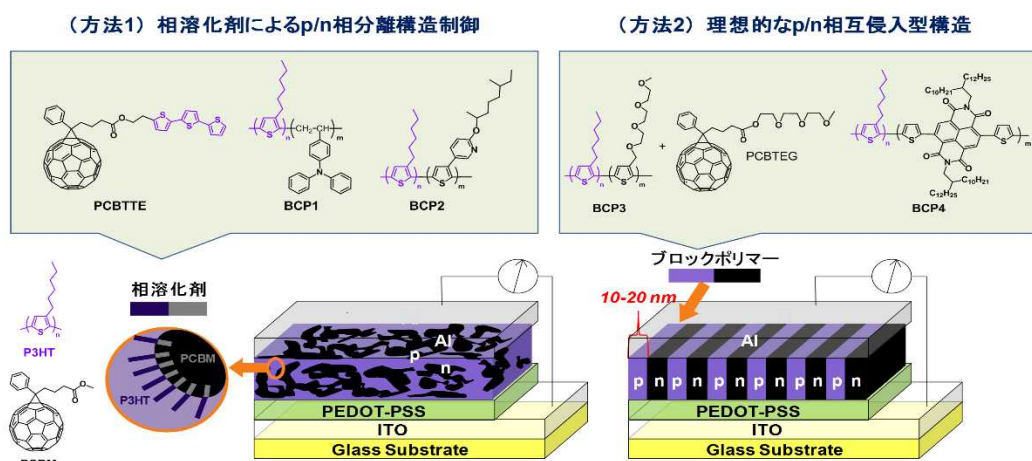
性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、150℃、10 時間で、PCE 劣化率 6%を達成した。同条件で、P3HT/PCBM 系デバイスの劣化率が 40%であるため、大きくデバイス安定性が向上したことが証明された。

また、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを構築するため、p 型ブロック共重合体/n 型フラーレン系デバイスの作製を検討した。原子間力顕微鏡測定と斜入射小角 X 線散乱測定より、P3HT 鎖とトリエチレングリコール鎖を有する両親媒性ジブロック共重合体(P3HT-*b*-P3TEGT)が、26 nm の周期長を有する垂直ラメラ配向構造を自己組織的に形成することを明らかにした。また、トリエチレングリコール鎖含有フラーレン(PCB-TEG)を、P3HT-*b*-P3TEGT の P3TEGT ドメインに選択的に相溶化させ、理想的な 3D ナノ構造を有する p/n 接合からなるデバイス作製を初めて実現することができた。P3HT-*b*-P3TEGT/PCB-TEG 系 デバイスは、PCE=0.21%を示し、同条件下の P3HT-*b*-P3TEGT/PCBM 系、P3HT-*r*-P3TEGT(ランダム共重合体)/PCB-TEG 系、および P3HT/P3TEGT/PCBM(ホモポリマーブレンド)系デバイスより 2 桁高い値となった。

さらに、これまで合成例のほとんどなかった、p 型ポリマー(P3HT)と n 型ポリマー(N2200)からなる全共役系ドナー・アクセプターブロック共重合体の合成法確立と薄膜におけるモルフォロジー観察、デバイス化まで成功した。

(2) 詳細

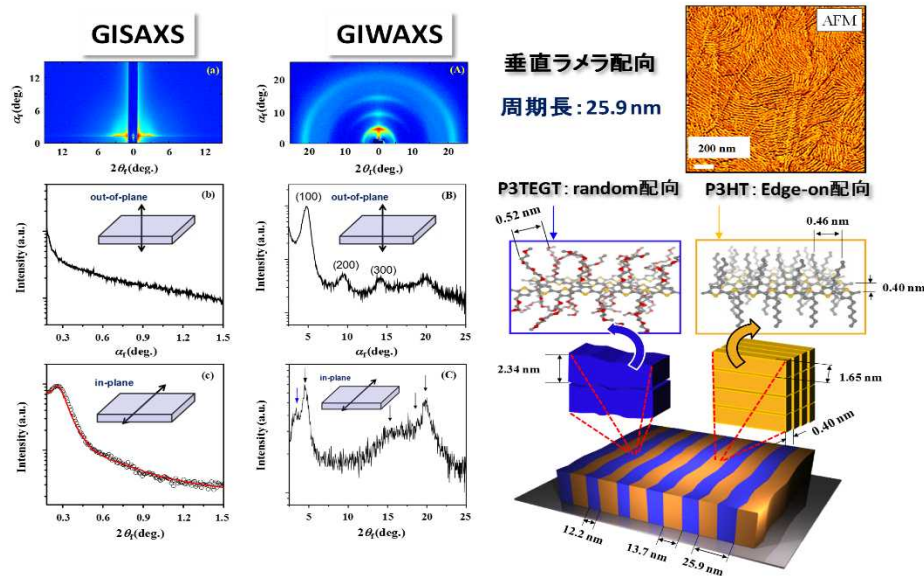
本研究では、有機薄膜太陽電池デバイスの極めて重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御とその長期安定化により、デバイス高効率化・長寿命化を目的とし、2つの異なる手法を検討した。一つは、P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を相溶化剤として用い、P3HT/PCBM ブレンド系に添加する方法(方法 1)で、もう一つは理想的な p/n 相互進入型構造を構築するため、p 型ポリマーと n 型ポリマーからなる新規全共役ブロック共重合体の自己組織化を利用する方法(方法 2)である。



研究テーマ A「p 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 1,2)

Grignard メタセシス重合により P3HT 及びピリジンやその他のアミン成分を有する AB ジブロック

クコポリチオフェンを新規合成した。Grignard メタセシス重合を基として、P3HT 鎖とポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)鎖からなる p 型相分離ポリマー (BCP1)、P3HT 鎖とポリ(3-(3,7-ジメチルオクチロキシピリジニル)チオフェン)からなる p 型相分離ポリマー (BCP2) 及び P3HT 鎖とポリ(3-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシメチルチオフェン)からなる p 型相分離ポリマー (BCP3) の合成にそれぞれ成功した。中でも、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定と斜入射 X 線散乱 (GIXS) 測定より、BCP3 が 26 nm の周期長を有する垂直ラメラ配向構造 (下図) を自己組織的に形成することを明らかにした。



研究テーマ B「n 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 3)

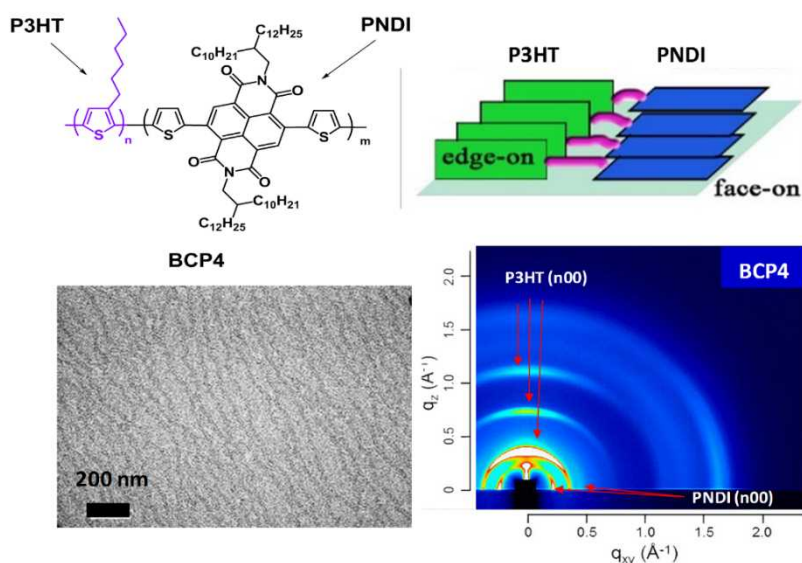
定量的なトランスエステル化反応により、n 型界面活性剤であるチオフェンユニットを 1、2、及び 3 個有するフラーレン誘導体の合成に成功した。

研究テーマ C「グラフェンナノリボンホモポリマーの合成」(参考文献 4)

側鎖にフェニル基を有するポリチオフェンの分子内環化反応により、新規グラフェンナノリボンホモポリマーの合成に成功した。グラフェン化率は 50-60%程度に留まるものの、グラフェン化後に吸収端の長波長シフト (700 nm → 750 nm) を確認することができた。

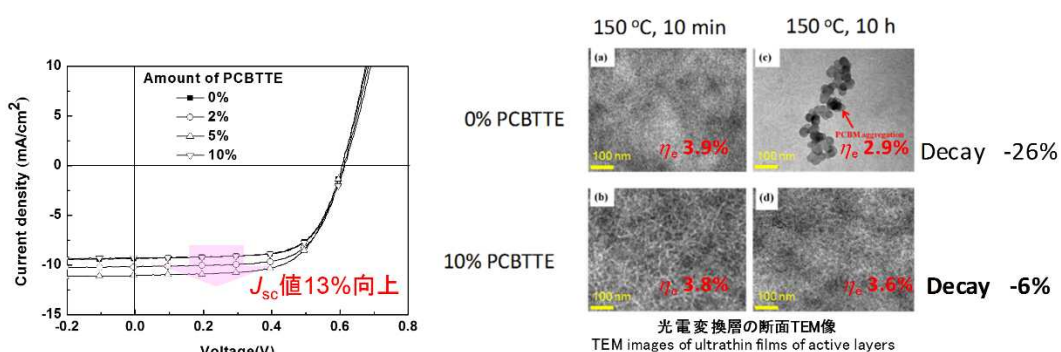
研究テーマ D「p/n 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 4-6)

研究テーマ C で得られた知見を基に、P3HT とグラフェンナノリボンから成る新規 AB ブロック共重合体の合成に成功した。P3HT 鎖の導入による溶解性の向上により、分子内環化反応がほぼ定量的に進行することが分かった。また、新規 p/n 型相分離ポリマーとして P3HT および n 型ナフタレンジイミド-ビチオフェンポリマー (N2200) から成るブロック共重合体 (BCP4) の合成にも成功した。薄膜断面の TEM 写真より、P3HT と N2200 ドメインが 30 nm 程度にラメラ状に相分離していることが明らかとなった。さらに、GIWAXS 測定の結果、ラメラ内において P3HT は Edge-on 配向性、N2200 は Face-on 配向性を示す 3D 階層構造を示すことが初めて分かった。



研究テーマ E「太陽電池特性評価」

方法 1 の例として、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:PCBTTE(1:0.8:x)/Ca/Al デバイスの I-V 特性を下図(左)に示す。PCBTTE の添加量を 0 から 5 wt%まで増加することで、 J_{sc} 値が向上し、PCE が 13%向上 (PCE=4.4%) することが分かった。次にデバイス安定性を調べるため、加熱による加速試験を検討した。P3HT/PCBM/PCBTTE 系デバイスの長期安定性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、150°C、10 時間で、PCE 劣化率 6%を達成した。同条件で、P3HT/PCBM 系デバイスの劣化率が 40%であり、PCBTTE の界面活性剤としての有効性が示された。150°C /10 分および 150°C/10 時間のアニール条件で得られたデバイス光電変換層断面の TEM 像を下図(右)に示す。PCBTTE 無添加の系では、時間と共に数 100 nm~1 μ m の PCBM の凝集体が成長するのに対し、10 wt%添加系では、加熱時間延長後も 10 nm 程度の初期相分離構造を保持していることが明らかとなった。



方法2の検討において、BCP3/PEB-TEG ブレンド薄膜断面の TEM 像及び GISAXS 測定で初めて垂直配向ラメラ構造を示すことがわかった。ITO/PEDOT:PSS/BCP3 : PEB-TEG(3:2)/Ca/Al デバイスの特性評価の結果、PCE=0.21%を得た。また、フラーレンフリーの ITO/ZnO/BCP4/MoO₃/Ag デバイスでは、PCE=0.11%を得た。

3. 今後の展開

(1) 有機薄膜太陽電池のデバイス高効率化

1V 以上の高 V_{oc} 値を示す新規 p 型材料の探索のため深 HOMO エネルギー準位の半導体高分子材料の開発を目指す。また、 $0.1\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ 以上の高い電荷移動度および高 J_{sc} 値 ($>15\text{mA}/\text{cm}^2$) を有する新規半導体高分子材料も併せて開発検討する。

(2) 一般的 p-n 接合固定化技術の確立

亜鉛アート錯体を利用した新手法による p/n 型ブロック共重合体の合成と自己組織化テンプレートとしての利用を引き続き検討する。また、リソグラフィー技術などで実績のある光や熱刺激により架橋反応が進行する系を有機薄膜太陽電池の光電変換層 p/n 接合固定化のために応用し、固定化技術として一般化・技術確立を目指す。

(3) 有機薄膜太陽電池のデバイス長期安定化

(1) で得られた高効率新素材を用い、(2) で確立した一般的 p/n 接合固定化技術により高効率有機薄膜太陽電池のデバイス長期安定化を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

有機薄膜太陽電池デバイスの重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御法の確立とデバイス高効率化・長寿命化が本研究のねらいである。3D ナノ構造制御法として、下記の 2 つの方法を実現することが出来た。

(方法 1) P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を相溶化剤として用い、P3HT/PCBM ブレンド系に添加する方法

(方法 2) 理想的な p/n 相互進入型構造を構築するため、全共役ブロック共重合体の自己組織化を利用する方法

(方法 1) に関しては、P3HT/PCBM/PCBTTE 系で $\text{PCE}=4.4\%$ 、長期安定性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、 150°C 、10 時間で、 PCE 劣化率 6%を達成した。本系は、P3HT/PCBM 系で世界最高レベルの熱安定性を有することを発見したこと、変換効率・安定性向上とモルフォロジーの関連付けに成功したことを含め、達成度は高いと自己評価できる。

(方法 2) では、従来合成の難しかった全共役ブロック共重合体の合成に成功した。また、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造(GIXS より詳細に評価)を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを付与したデバイスの作製に世界で初めて成功した。ただし、 $\text{PCE}=0.21\%$ と低い水準であることより、電荷分離効率の高いブロックセグメントの選定作業が必要である点で、達成度は中程度と自己評価できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年 2 回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の光電変換層において、p 型、n 型の有機半導体のどちらにも相溶し、かつ高い電荷移動度を有する新規 π 共役系ブロック共重合体や異相系フラーレン誘導体を開発し、これらを界面活性剤として利用する新たな切り口により、太陽電池特性の高効率化と長期安定化を目指している。

これまでに、多くの新規化合物を設計・合成し、一部に関しては効率向上も確認するなど、光電変換層の 3D ナノ構造を制御した相互侵入型相分離ポリマーの太陽電池への応用を検討し、概ね当初の計画を達成している。具体的には、有機薄膜太陽電池に適用が期待される各種の相溶化剤や全共役系ブロック共重合体の設計と合成検討を行い、相溶化剤を用いて有機薄膜太陽電池を作製し、世界最高レベルの熱安定性を達成することができた。また、全共役系ブロック共重合体 BCP4 (P3HT と PNDI の共重合体) の合成に成功した。フラーレン誘導体の相溶化剤を P3HT:PCBM 系に少量添加することにより、効率向上に成功し 4.4%を得て、150°C10 時間で劣化 6%の長期安定性も証明した。地道な材料合成で成果を上げている点を評価したい。また、当初計画であるブロックコポリマーによる共重合体を調製し相互進入型構造を実現したことにより、調製された薄膜の TEM 像を観測し、3D ナノ構造をもつラメラ構造を明らかにした。新たなアクセプターユニット PTDZ を開発し、高い移動度と V_{oc} を実現した。さきがけ研究期間において、論文発表など、十分な成果を発表している。

一方、最も期待される全共役ブロック共重合体系有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。界面制御に関する仮説をより多くの系に適用して、コポリマーによる界面制御の効果を確認していただきたい。バルクヘテロ太陽電池に用いた 3D ナノ構造の効果検証のためには、多様な有機材料の合成と構造の最適化が必要であり、引き続き研究を進めてほしい。また、物性研究者との連携を図って光電変換特性の向上を目指して多面的に研究を進めることも検討して欲しい。今後はこれまで得た知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出して新デバイス構成や新材料を開発することにより、新規な高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。3D 構造構築の手法として、自己組織化を有効に活用しているが、現時点では究極の効率を達成していない。更なる改良が望まれ、ブロック共重合体の合成法改良により、より制御された理想的 p/n 相互侵入型ナノ構造構築を達成し、合成的に自由度の高い光電変換層創成を確立することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Lai, Y. C.; Oshimizu, K.; Takahashi, A.; Hsu, J. C.; Higashihara, T.; Ueda, M.; Chen, W. C. Synthesis of All-Conjugated Poly(3-hexylthiophene)-block-Poly(3-(4'-(3',7'-dimethyloctoxy)-3'-pyridinyl)thiophene) and Its Blend for Photovoltaic Applications. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2011**, *49*(12), 2577-2587.
2. Higashihara, T.; Oshimizu, K.; Ryo Y.; Sakurai, T.; Takahashi, A.; Nojima, S.; Ree, M.; Ueda, M. Synthesis and Characterization of Block Copolythiophene with Hexyl and Triethylene Glycol Side Chains. *Polymer* **2011**, *52*(17), 3687-3695.

3. Lai, Y. C.; Higashihara, T.; Hsu, J. C.; Ueda, M.; Chen, W. C. Enhancement of Power Conversion Efficiency and Long-term Stability of P3HT/PCBM Solar Cells Using C₆₀ Derivatives with Thiophene Units as Surfactants. *Solar. Eng. Mater. Solar Cells* **2012**, *97*, 164–170.
4. Takahashi, A.; Lin, C. J.; Ohshimizu, K.; Higashihara, T.; Chen, W. C.; Ueda M. Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes with Graphene-like Structures via Intramolecular Oxidative Coupling. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 479–485.
5. Wang, J., Higashihara, T., Ueda, M. Synthesis of All-Conjugated Donor-Acceptor-Donor ABA-Type Triblock Copolymers via Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*(6), 506–510.
6. Wang, J., Ueda, M., Higashihara, T. Synthesis and Morphology of All-conjugated Donor-acceptor Block Copolymers Based on Poly(3-hexylthiophene) and Poly(naphthalene diimide). *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2014**, Early View. DOI: 10.1002/pola.27097

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 東原 知哉、上田 充

発明の名称: ポリチオフェン類の製造方法及び新規なチオフェンモノマー

出 願 人: 山形大学

出 願 日: 2011/1/28

出 願 番 号: 特願 2011-16641

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<学会発表>

1. Enhancement of P3HT/PCBM Photovoltaic Efficiency and Stability Based on Surfactant Approach

Tomoya Higashihara, Yi-Cang Lai, Jung-Hsun Tsai, Wen-Chang Chen, and Mitsuru Ueda
IUMRS International Conference in Asia (Taipei, Taiwan: Sep. 19–22, 2011)

2. Synthesis of Block Copolymers and Their Application to Organic Photovoltaics

Tomoya Higashihara

4th International Symposium for Young Organic Chemists (ISYOC) (NIMS, Tsukuba: Mar. 7–8, 2013)

3. Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells

Tomoya Higashihara

第 93 春季年会 Asian International Symposium-Polymer-(立命館大学、滋賀、2013 年 3 月 22 日～25 日)

4. Precision Synthesis of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Zincate Complex

Tomoya Higashihara

The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013) (Kaohsiung, Taiwan: Nov. 17–22, 2013)

5. Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells

Tomoya Higashihara

The 3rd International Symposium of Green Map Institute and Life 3D-Printing Innovation Center at Yamagata University (Yonezawa, Japan: Jan. 23–25, 2014)

<受賞>

高分子研究奨励賞(高分子学会, 2012 年)

<著作物>

Higashihara, T.; Ueda, M. Complex Macromolecular Architecture Chapter 13. Block Copolymers Containing Rod Segments. Eds. Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Tezuka, Y.; Prez, F. D. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. 2011, pp395–429.

<新聞報道>

2012 年 1 月 19 日 日経産業新聞(11 面、先端技術)「東工大、製造コスト 1/10」

研究報告書

「次世代有機薄膜太陽電池創出のための近赤外色素の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 村中 厚哉

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池用の半導体材料として近赤外領域に強い吸収帯を持つ有機化合物が注目されている。しかしながら有機化合物は一般的に紫外線や可視光線を吸収し、近赤外光を吸収できるものは限られている。これまでに開発されてきた近赤外有機色素の多くは、熱的・化学的に不安定であるものが多く、より優れた色素を開発するための分子設計と合成法のブレイクスルーが望まれている。本研究では有機薄膜太陽電池の半導体材料となる安定な近赤外有機色素を開発するために、耐熱性・耐光性に優れているフタロシアニンに着目し、800–1200 nm の近赤外光を強く吸収するフタロシアニン誘導体を合成し、光電変換特性を評価することを研究目的とした。

p型半導体(ドナー)となる有機色素とn型半導体(アクセプター)となるフラーレンから構成される薄膜太陽電池を考えた場合、以下の2つのフロンティア軌道の特徴を持つ有機色素分子を合成すると理論的に変換効率が大きくなることが知られている。1つは有機色素のHOMO-LUMO ギャップを狭くすることである。吸収波長の長波長化は理論上短絡電流密度の値を大きくする。2つめは有機色素のHOMO 準位のエネルギーを深くすることである。有機薄膜太陽電池の開放電圧は、ドナーのHOMO 準位とアクセプターのLUMO 準位の差分に起因すると考えられているので、HOMO 準位が深い有機色素だと理論上開放電圧の値が大きくなる。これらの条件を満たすように量子化学計算を用いて分子設計を行い、高効率有機薄膜太陽電池素子を構築することを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

密度汎関数理論計算を行い、1) 近赤外領域に吸収を持つような小さなHOMO-LUMO ギャップ、2) 既存の近赤外吸収フタロシアニン誘導体に比べて深いHOMO 準位、を持つ新規骨格を持つ化合物を探索し、2種類の近赤外吸収フタロシアニン誘導体を設計した。一つは、アズレンユニットが4つ縮合したフタロシアニン誘導体(アズレノシアニン)であり、実際に合成したところ、可視領域から1000 nm を超える近赤外領域まで吸収を持つ近赤外色素を合成することができた。もう一つは、フタロシアニンの誘導体であるヘミポルフィラジンを2電子酸化させることで近赤外領域に吸収を持つ化合物であり、本研究で初めて芳香族性を有するヘミポルフィラジンを合成することができた。また、当初の研究提案には含まれていなかったが、近赤外領域に強い吸収帯を持つ新しいタイプの拡張型フタロシアニンの合成法を開発した。合成した近赤外色素とC₆₀やC₇₀をn型半導体としたバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、近赤外領域での光電流を確認することができた。

(2) 詳細

研究テーマ A「アズレン縮合型フタロシアニン誘導体」

フタロシアニンの4つのベンゼン環の代わりにナフタレン環が縮合した化合物はナフタロシアニンと呼ばれ、フタロシアニン系近赤外吸収色素の代表例の一つである。ナフタロシアニンは溶液中約 800 nm に主吸収帯が観測され、通常のフタロシアニンに比べてほぼ 100 nm 長波長シフトするものの、HOMO 準位が高くなり酸化されやすくなる問題があった。そこで、フタロシアニンのベンゼン環の代わりにアズレン環が縮合した化合物（アズレノシアニン）を設計した。密度汎関数理論計算では、アズレノシアニン Zn 錯体の HOMO 準位が -4.78 eV、LUMO 準位が -3.18 eV となり、構造異性体であるナフタロシアニンに比べて LUMO のエネルギーが低くなり、HOMO-LUMO ギャップが小さくなることが計算された。実際に、アズレノシアニン Zn 錯体を合成したところ、THF 溶液中で 934 nm に主吸収帯が観測された。薄膜状態の HOMO、LUMO 準位を UPS と吸収スペクトルから見積もったところ、HOMO 準位が -5.1 eV、LUMO 準位が -3.8 eV となった。この HOMO 準位はフタロシアニン亜鉛錯体と同程度であり、HOMO 準位が深い近赤外色素が得られることが明らかとなった。フタロシアニンの 4 つのベンゼン環の 1 つをアズレン環に置き換えた化合物も合成し、アズレン環による電子構造の変化を明らかにした（発表論文1）。

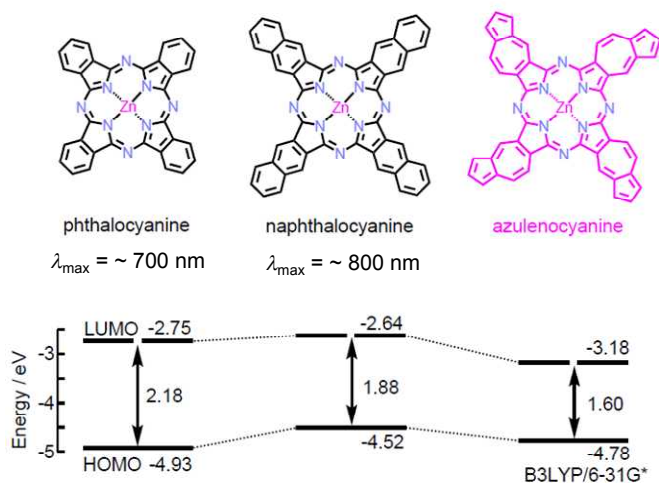


図1. (a) 密度汎関数理論計算による分子設計.

周辺置換基のないアズレノシアニンでは有機溶媒に対する溶解性が乏しく、また真空蒸着法による薄膜生成ができなかったため、周辺置換基を導入したアズレノシアニンを合成した。合成したtert-ブチル基やオクチル基を持つアズレノシアニンは一般的な有機溶媒に可溶であり、2価の金属イオンと錯体を形成した。Cu 錯体、Pd 錯体に対して C_{60} や C_{70} を n 型半導体としたバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、変換効率は 0.17%と低いものの、開

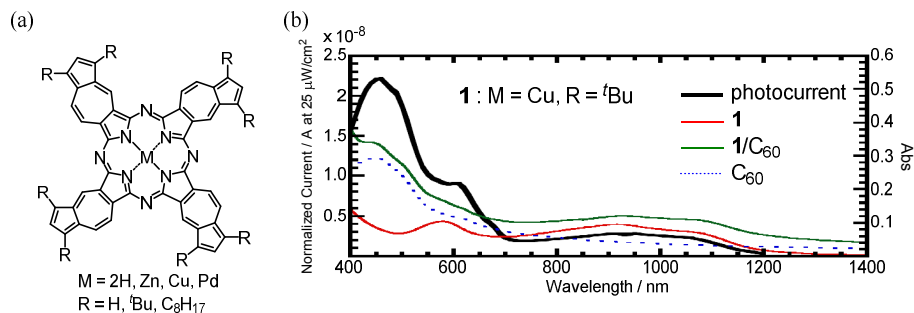


図2. (a) 合成したアズレノシアニンの分子構造. (b) Cu 錯体(1)と C_{60} との太陽電池の光電流アクションスペクトルと吸収スペクトル.

発したアズレノシアニンに由来する 1000 nm を超える近赤外領域での光電流を確認することができた。

研究テーマ B「芳香族性ヘミポルフィラジン」

ヘミポルフィラジンはフタロシアニンの誘導体だが、フタロシアニンよりも 2 電子多い 20π 電子構造をとるためフタロシアニンとは大きく物性が異なり、これまで有機半導体材料としては注目されていなかった。ヘミポルフィラジンを 2 電子酸化させることができればフタロシアニンと同じ電子構造となり新しい有機半導体材料となる可能性がある。そこで、酸化還元活性なレゾルシノールユニットを 2 つ持つヘミポルフィラジン(2_{red})を設計し、2 電子酸化されたヘミポルフィラジン(2_{ox})の HOMO、

LUMO 準位を計算したところ、対応する 2 置換型フタロシアニン誘導体に比べて LUMO 準位が低く、小さな HOMO-LUMO ギャップになることが予測された。実際に化合物 2_{red} を合成し、DDQ などの酸化剤と作用させたところ、 18π 芳香族性ヘミポルフィラジン

(2_{ox})を得ることに初めて成功した。この化合物は、溶液中約 850 nm の近赤外領域に強い吸収帯を持ち、酸化還元を行うことで、電子構造をスイッチすることができることが明らかとなった(発表論文2、新聞掲載1)。酸化還元できるユニットをフェノールユニットに変えても芳香族性ヘミポルフィラジンが得られることがわかり、また、金属-炭素結合を持つ Pd 錯体を合成することもできた(特許出願1)。

芳香族性ヘミポルフィラジンとフタロシアニンの中間構造となる、フタロシアニンの 4 つのイソインドリンユニットの 1 つをレゾルシノールに置き換えた化合物(**3**)を合成した。単結晶 X 線構造解析や NMR 測定より、この化合物は 18π 電子構造を有し、その芳香族性が置換基や溶媒で制御できることを見出した。

化合物 **3** はクロロホルム溶液中 810 nm に主吸収帯を持ち、 C_{70} とのバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製し、開発した近赤外色素が p 型半導体として動作することが確認できた。

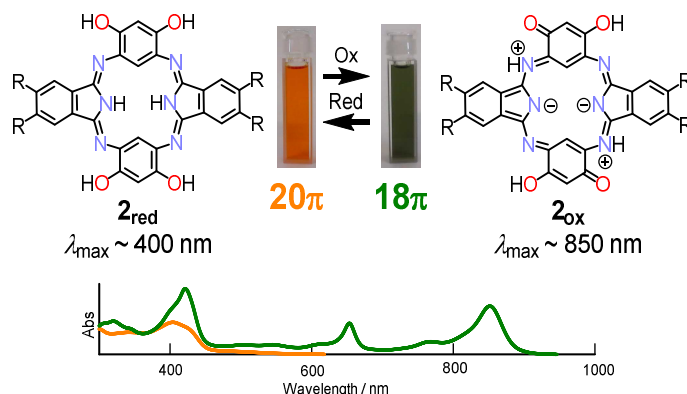


図 3. 芳香族性ヘミポルフィラジンの分子構造と溶液中の吸収スペクトル。

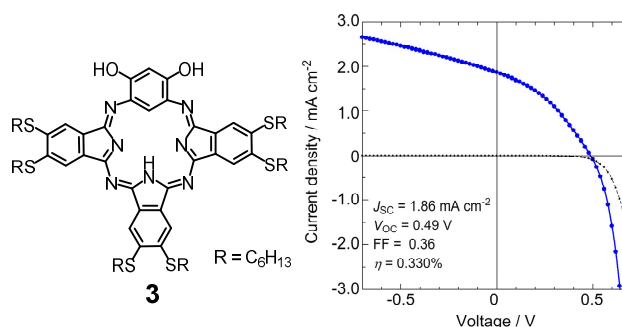


図 4. 化合物 **3** の分子構造と C_{70} との太陽電池の I-V 特性。

研究テーマ C「拡張型フタロシアニン」

当初の研究提案にはなかったが、さきがけの研究期間の間に、新しい骨格を持つ近赤外吸収を持つフタロシアニン誘導体を開発することができた。フタロシアニンは、 18π 電子構造を持つが、 π 電子系を拡張することで近赤外領域に吸収を持つようになる。このような π 電子拡張型フタロシアニンはイソインドリンユニットを5つ持つスーパーフタロシアニンしか報告例がなかったが、通常のフタロシアニンの合成条件下で新しいタイプの拡張型フタロシアニン(4)がごく少量得られることがわかった。この拡張型フタロシアニン 4 は2つの Mo や W を中心金属とする長方形の錯体で、その電子構造はスーパーフタロシアニンと同じ 22π 電子系であり、800–1200 nm の近赤外領域と紫外領域に強い吸収を持つが可視領域にはほとんど吸収がない、というユニークな性質を示した(発表文献3)。反応条件を検討したところ、グアニジン塩酸塩を用いることで 32% の収率で拡張型フタロシアニンが得られる条件を見つけた。拡張型フタロシアニン 4 と C_{60} とのバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、拡張型フタロシアニン由来する 800–1200 nm の光電流を確認することができた。

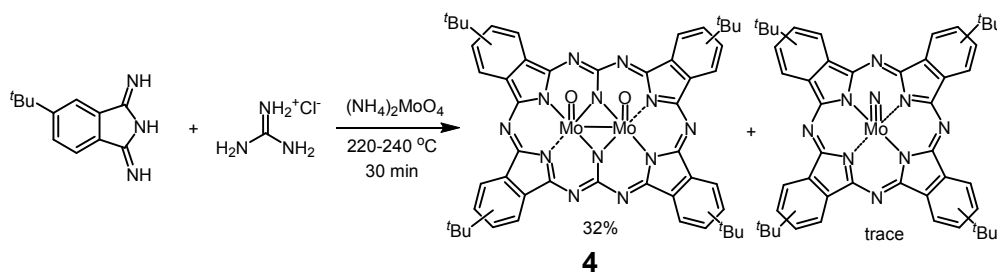


図 5. 拡張型フタロシアニン 4 の合成スキーム.

3. 今後の展開

有機薄膜太陽電池で 1000 nm を超える近赤外光を利用した例はほとんどなく、本研究によって近赤外色素を利活用する有機薄膜太陽電池を開発するための足掛かりを得たと考えている。しかしながら、開発した近赤外色素をドナーとしてフラーレンをアクセプターとしたバイレイヤー型素子では十分な変換効率が得られなかった。有機薄膜太陽電池の変換効率を上げるためには単分子の性質だけではなく、集合体としての薄膜状態の性質を向上する必要がある。今後、開発した化合物の中心金属や周辺置換基を変えて薄膜状態の性質を制御して、変換効率の向上を目指す。フタロシアニン系色素は有機薄膜太陽電池のドナー材料だけでなく、色素増感太陽電池の色素としても用いられていることから、本プロジェクトで開発した色素骨格を利用して近赤外光を利活用する新規増感色素の開発への展開が可能と考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本さきがけプロジェクトでは高効率有機薄膜太陽電池創出のための革新的有機 p 型半導体として、800–1200 nm の光を効率的に吸収し、フラーレン類を n 型半導体として用いた場合に高い光電変換を可能にする低分子系近赤外色素の開発を目的とした。本研究によって、近赤外領域に強い吸収帯を持つ新しいタイプのフタロシアニン誘導体の分子設計の指針を得るこ

とができたことは評価できると考えている。特に芳香族性ヘミポルフィラジンの研究に関しては論文発表後、複数の雑誌でハイライトされるなど、国内外で多くの注目を受けている。本プロジェクトをはじめまで太陽電池の研究経験がなかったが、プロジェクトを進めることにより、開発した近赤外色素を用いた有機薄膜太陽電池を作製し、最終的に1000 nmを超える近赤外領域での光電流を確認することができた。しかしながら、研究期間内で作製した素子の光電変換効率は十分に満足できるものではなかった。高効率の素子を開発することは今後の課題である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、フラーレン類を n 型半導体として用いた場合に、LUMO 準位を下げることによって狭い HOMO-LUMO ギャップを持つような分子の設計・合成により、次世代有機薄膜太陽電池創出のための革新的有機 p 型半導体として、800–1200 nm の光を効率的に吸収し、高い光電変換を可能にする低分子系近赤外色素の開発を目指している。

これまでに、綿密な分子設計に基づいた近赤外色素の合成に成功し、当初の計画を概ね達成した。耐熱性・耐光性に優れた近赤外光を吸収するフタロシアニン誘導体として、アズレン縮合型、2 電子酸化されたヘミポルフィラジン、拡張型フタロシアニンの合成にチャレンジした。HOMO-LUMO ギャップを狭めて長波長化を達成したばかりでなく、開放電圧を高めるために HOMO を深めることも考慮し、有機薄膜太陽電池に適用が期待される新規なフタロシアニン誘導体の設計と合成検討を行った。具体的には、アズレン縮合型フタロシアニン誘導体の合成に成功し、1000nm 以上の近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。各種アズレノシアニン調製に成功し、当初計画にある赤外域に吸収を持つ色素を調製した。計画通りの p 型材料開発には成功し、新しい近赤外色素がいくつか合成されているが、太陽電池の高効率化にはつながっていない。地道な材料合成で成果を上げている点は評価したい。今後、n 型材料の設計を含めた取り組みによる最適化が重要となる。近赤外感度をもつ有機半導体を合成し、ヘミポルフィラジンは学会誌にも評価されている。1200nm までの感度を持たせる可能性を示した。さがけ研究期間で、高 IF のジャーナルに複数掲載され、原著論文3報、特許2件、プレスリリース1件、受賞2件は十分評価できる。

一方、フタロシアニン系近赤外色素を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。アズレン縮合型フタロシアニン誘導体を用いて作製した有機薄膜太陽電池の高効率化を達成することができなかった。励起状態の寿命やエネルギーマッチング等を十分に考えて最適設計を行い、引き続き研究を進めてほしい。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出してもらいたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、フタロシアニン系近赤外色素を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。そして、デバイス特性向上のためには、フタロシアニン誘導体の長波長化、深 HOMO 化、薄膜化した分子集合体としての物性も考慮して改良を図り、デバイス化についても更に経験を積み、安定(長寿命)で、高効率な太陽電池作成を合成化学者の立場から達成することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Muranaka, M. Yonehara, M. Hirayama, A. Saito, N. Kobayashi, M. Uchiyama, "Synthesis and Electronic Properties of an Azulene-Fused Tribenzotetraazaporphyrin", *Chem. Lett.* 40, 714–716 (2011).
2. A. Muranaka, S. Ohira, D. Hashizume, H. Koshino, F. Kyotani, M. Hirayama, M. Uchiyama, "[18]/[20] π Hemiporphyrizine: A Redox Switchable Near-Infrared Dye", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 190–193 (2012) (Highlighted in *JACS Spotlights* and *SYNFACTS*).
3. O. Matsushita, V. M. Derkacheva, A. Muranaka, S. Shimizu, M. Uchiyama, E. A. Luk'yanets, N. Kobayashi, "Rectangular-Shaped Expanded Phthalocyanines with Two Central Metal Atoms", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 3411–3418 (2012).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

その他 特許出願1件(非公開)

1.

発明者: 村中 厚哉、内山 真伸、大平 詩野

発明の名称: 新規な化合物、及びその利用

出願人: 理化学研究所

出願日: 2011/9/9

出願番号: 2011-197711

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議招待講演

1. A. Muranaka, M. Yonehara, A. Saito, M. Uchiyama
Design, Synthesis, and Electronic Properties of Azulene-Fused Tetraazaporphyrins
3rd Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, 2011, Parry Sound, Canada
2. A. Muranaka, F. Kyotani, M. Hirayama, M. Uchiyama
Synthesis and Electronic Properties of [18]/[20] π Hemiporphyrizines
7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012, Jeju, Korea
3. A. Muranaka, M. Uchiyama
Design and Synthesis of Near-infrared Absorbing Phthalocyanine Analogues
The First SJTU-RIKEN Workshop on Energy and Environment, 2013, Shanghai, China

受賞

1. 第5回 PCCP Prize (2011/3/28)
2. 第4回 理研研究奨励賞 (2013/3/14)

新聞掲載

1. 「近赤外光吸収する色素:新化合物を合成」、2012年8月1日、日刊工業新聞