

研究報告書

「強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 大久保貴志

1. 研究のねらい

配位高分子は金属イオンと架橋有機配位子からなる無機・有機複合型ポリマー材料である。最近ではその特異な細孔構造を利用したガス吸着材料や触媒としての応用が期待され、世界中で盛んに研究開発が行われている。その一方で、電子デバイスとしての応用はほとんど行われておらず、この材料における未開の領域となっている。本研究ではこれまで、ジチオカルバミン酸という含硫黄配位子を用いて、異なる原子価の銅イオンが共存する混合原子価配位高分子の合成を行ってきた。これら混合原子価配位高分子は従来の配位高分子とは異なり、比較的狭いバンドギャップを有する半導体であり、更に一部の材料では半導体特性を示しながら強誘電性も示すという極めて珍しい特性を有することが明らかになった。しかもこの材料は光励起によって生じたキャリアがミリ秒スケールの極めて長い寿命をもつことがマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定 (FP-TRMC) から明らかになっており、本研究ではこのような特異な性質を示す配位高分子を新たな光電変換材料として利用することで、薄膜太陽電池の高効率化を目指すこととした。ただし、上述のようにこれまで配位高分子の分野では電子材料としての評価自体がほとんど行われおらず、半導体材料の評価手段や薄膜化の方法も確立していないため、本研究ではまず、配位高分子の電子状態や導電性を評価するための測定手法の確立と、薄膜化の方法の探索を行うこととした。以上の研究結果に基づき、最終的に配位高分子を用いた薄膜太陽電池の作製とその高効率化を目指すこととした。

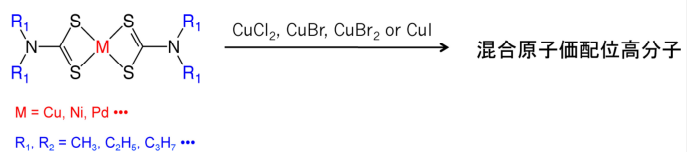
2. 研究成果

(1) 概要

太陽エネルギーを直接電力に変換できる太陽電池は、将来我々が環境調和型の社会を実現していく上で欠くことのできない素子である。しかしながら、現在これらは高価であり、太陽電池を広く普及させ代替エネルギーとして利用するためには、更に低コスト高効率な太陽電池の開発が求められている。印刷プロセスにより製造可能な有機薄膜太陽電池はその候補の一つとして期待されているが、その光電変換効率は最高でも11%であり、実用化に向けて更なるブレークスルーが求められている。そこで、本研究では配位高分子という金属イオンと有機配位子からなる無機・有機複合型ポリマー材料を新たな半導体材料として利用することでその高効率化を実現すべく研究を行った。具体的には1) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発、2) 配位高分子の薄膜化技術の開発、3) 配位高分子を用いた光電変換素子の開発を研究テーマとして設定し、それぞれの項目について研究を行ってきた。まず、1) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発に関しては、ジチオカルバミン酸誘導体を用いた新規配位高分子および強誘電性配位高分子の合成を行った(図1上)。その結果、さきがけの研究期間内に20種類近

くの新規配位高分子の合成に成功し、X線構造解析による構造決定を行った。更により太陽電池材料として特化した新しい材料系として、ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いた新規配位高分子の合成を行った(図1下)。以上の配位高分子に関しては、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法を用いた過渡伝導度測定、電界効果トランジスタ(FET)など種々の方法を用いてそのキャリア輸送特性に関して多角的に評価を行った。2)配位高分子の薄膜化技術の開発に関しては、配位高分子の自己組織化を利用することで溶液プロセスによる成膜に成功した。本手法を用いるとスピコートやスプレーコートなど種々の方法により配位高分子薄膜を成膜することが可能となり、将来太陽電池材料のみならず様々な電子デバイスへと展開できる可能性が広がった。また3)配位高分子を用いた光電変換素子に関してはジチオカルバミン酸系配位高分子およびヘキサアザトリフェニレン系配位高分子を活性層とした種々の薄膜デバイスの作製および評価を行った。その結果、僅かな光電変換特性と整流特性を示す素子は作製できたものの、高効率化の実現には至っていない。

ジチオカルバミン酸誘導体を用いた混合原子価配位高分子



ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いたd-π複合型配位高分子

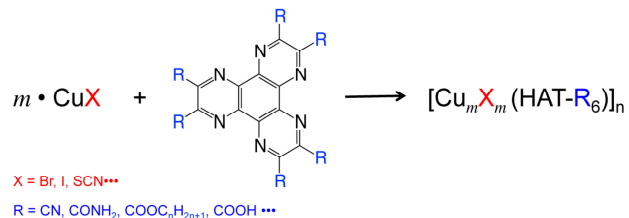


図1, 新規配位高分子の合成スキーム

(2)詳細

1)配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発

本研究では含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした銅二価単核錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで、混合原子価金属クラスターや混合原子価配位高分子など、種々の集積型金属錯体が合成できることを見いだしている。今回の本さきがけ研究ではそのバンドギャップおよびキャリア制御を目的とした更なる混合原子価配位高分子と強誘電性を示す新たな配位高分子の開発を目ざして合成研究を進めてきた。同時に、得られた配位高分子に関しては光電子分光測定、UV-Vis-NIR 吸収分光法、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法に

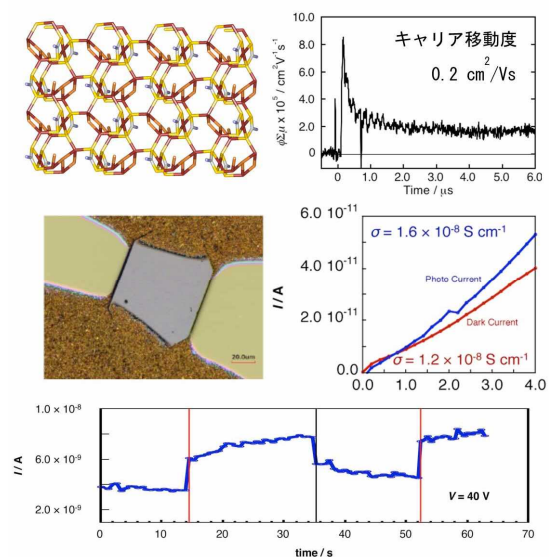


図2, ジメチルピペリジンジチオカルバミン酸を配位子とした配位高分子の結晶構造とキャリア輸送特性

よる過渡伝導度測定、電界効果トランジスタ(FET)などの様々な物性評価手段を用いて、その電子状態およびキャリア輸送特性を明らかにした。例えば、図2はジメチルピペリジンジチオカルバミン酸を配位子とした混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_3(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2]_n$ の結晶構造、過渡伝導度(FP-TRMC)、多結晶を用いた光伝導度測定の結果である。この配位高分子は銅二価単核ユニット $\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2$ が臭化銅一価 $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Br}_3$ で架橋された二次元シートを形成しており、そのバンド構造の形成に起因する比較的小さなバンドギャップ(1.07 eV)と半導体特性を示す。FP-TRMCにより見積もられたキャリア移動度は $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、有機太陽電池などに利用される半導体ポリマーに匹敵するキャリア移動度を有することが明らかになった。一方、単結晶を用いた伝導度測定や光伝導度測定も行い、明確な光応答性を確認した。

一方、上記のジチオカルバミン酸系に加え、本さきがけ研究ではヘキサザトリフェニレン誘導体を用いた新たな配位高分子の合成とその電子状態およびキャリア輸送特性の評価を行った。ヘキサザトリフェニレン誘導体は平面構造を有する金属への配位サイトを有する配位子であり、ハロゲン化銅(I)やチオシアン酸銅(I)と組み合わせることで半導体特性が発現することを見出した。この配位高分子はp型半導体特性を示すハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)と π スタックカラムによりn型半導特性を示す可能性を有する平面性有機配位子とを組み合わせたd- π 複合型半導体材料であり、太陽電池の高効率化に寄与することが期待されるAmbipolar特性を発現する可能性があると考えている。また、ハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)から平面性有機配位子への電荷移動吸収に起因する強い吸収が発現することが明らかになり、本研究ではこれら一連の配位高分子の電子状態やキャリア輸送特性を明らかにしたうえで、薄膜太陽電池への応用を行った。また、目的の配位子およびハロゲン化銅(I)が配位した3核銅(I)ユニットに関して基底状態および励起状態のDFT計算を行い、そのHOMO、LUMO準位の決定、吸収スペクトルのシミュレーションなど分子設計を行ったうえで、実際の配位子合成や配位高分子の合成を行った(図3)。

2) 配位高分子の薄膜化技術の開発

配位高分子は金属イオンと有機架橋配位子からなるポリマー構造を有する材料であるが、薄膜化の技術がほとんど確立していない。すなわち、ポリマー構造を有するために真空蒸着による成膜は不可能であり、また一般的に溶媒に不溶であるため湿式法による成膜も難しい。そのため、これまでほとんど電子デバイスへの応用は行われておらず、研究例は極めて

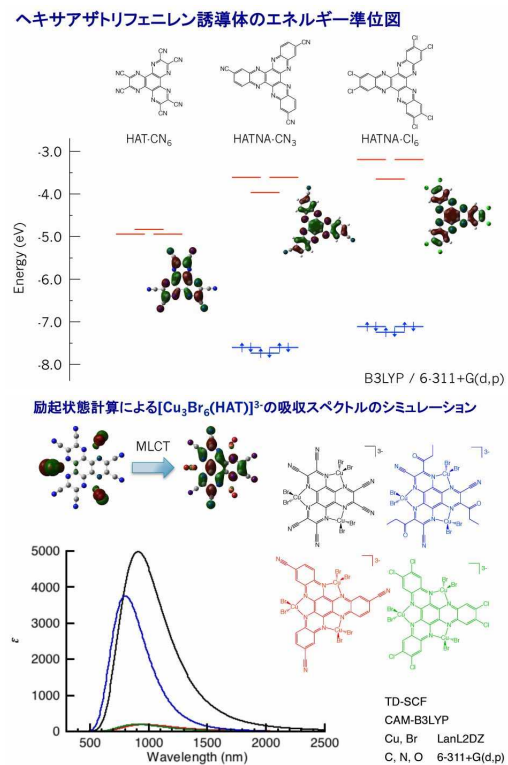


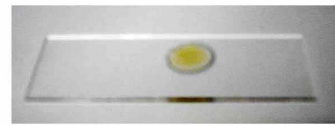
図3. ヘキサザトリフェニレン誘導体のエネルギー準位図(上)と3核銅(I)ユニットの吸収スペクトルのシミュレーション(下)

限られている。配位高分子の薄膜化に関しては、Layer-by-Layer 法やLB法に関する報告例があるが、これらの方法は非常に時間と手間がかかるため、実用的なデバイス作製には適していない。そこで、本研究では置換活性な金属イオンと金属イオンに弱く配位することができる溶媒を組み合わせ、金属錯体の自己組織化能を利用することで、簡便な湿式法にて配位高分子の薄膜が作製できることを見出した。図4は強誘電性

CHCl₃/CH₃CN
(19:1)



滴下直後



滴下1分後

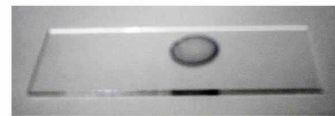


図4. 強誘電性配位高分子の溶液(左)と薄膜(右)

二次元配位高分子[Cu^I₇Cu^{II}Br₇(Bu₂dtc)₂]_n (CuBrBu2D)の溶液(左)と基板上に滴下後の写真である。溶液は基板滴下時には濃い褐色であるが、乾燥すると配位高分子の色である濃紺色に変化する。粉末X線回折より二次元シート構造が再生し、インピーダンス分光測定より強誘電性半導体薄膜が生成していることが確認された。本溶液を用いるとスピコートやスプレーコートによっても配位高分子薄膜が作製できることが明らかになっており、太陽電池材料のみならず様々な光電子デバイスへと展開できる可能性を示している。

3) 配位高分子を用いた光電変換素子の開発

本研究では上述のジチオカルバミン酸系配位高分子およびヘキサザトリフェニレン系配位高分子を用いて種々の薄膜素子を作製し、その光電変換特性を評価した。ジチオカルバミン酸系においては薄膜化に成功した強誘電性配位高分子 CuBrBu2D を用いて薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。様々な素子構造を検討した結果、図5に示す順型構造を有する薄膜素子が僅かに光電変換特性を示した。素子構造はITO/PEDOT:PSS/CuBrBu2D/C60(20nm)/BCP(5nm)/Ag(80nm)であり、CuBrBu2Dの膜厚を変えた素子を作製した。CuBrBu2D層を挿入することで短絡電流密度 J_{sc} は増大したが、開放電圧 V_{oc} が減少してしまったため、光電変換効率は最高でも0.095%と極めて小さな値しか示さなかった。 V_{oc} が減少した理由としてはCuBrBu2Dのバンドギャップが小さいことが原因であると考えている。本研究ではCuBrBu2Dの他にもいくつかの強誘電性配位高分子の合成に成功したが、これらはいずれも通常の常誘電体に比べバンドギャップが小さく、それと相反して極めて大きなキャリア移動度を有していた。このことは、強誘電性配位高分子の伝導が強誘電ドメイン内での光励起キャリアによるものではなく、むしろ強誘電ドメイン間に存在するソリトンやポーラロンなどに起因するためではないかと考えている。

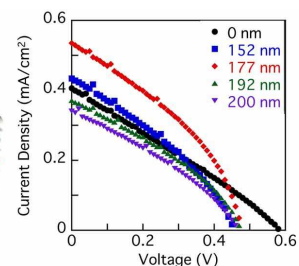
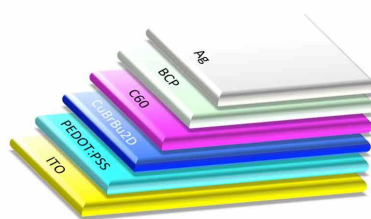


図5. 強誘電性配位高分子を用いた薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性

陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。様々な素子構造を検討した結果、図5に示す順型構造を有する薄膜素子が僅かに光電変換特性を示した。素子構造はITO/PEDOT:PSS/CuBrBu2D/C60(20nm)/BCP(5nm)/Ag(80nm)であり、CuBrBu2Dの膜厚を変えた素子を作製した。CuBrBu2D層を挿入することで短絡電流密度 J_{sc} は増大したが、開放電圧 V_{oc} が減少してしまったため、光電変換効率は最高でも0.095%と極めて小さな値しか示さなかった。 V_{oc} が減少した理由としてはCuBrBu2Dのバンドギャップが小さいことが原因であると考えている。本研究ではCuBrBu2Dの他にもいくつかの強誘電性配位高分子の合成に成功したが、これらはいずれも通常の常誘電体に比べバンドギャップが小さく、それと相反して極めて大きなキャリア移動度を有していた。このことは、強誘電性配位高分子の伝導が強誘電ドメイン内での光励起キャリアによるものではなく、むしろ強誘電ドメイン間に存在するソリトンやポーラロンなどに起因するためではないかと考えている。

以上のジチオカルバミン酸配位高分子に加え、本研究では平面性含窒素配位子であるヘキサザトリフェニレン誘導体を用いたd- π 複合体を用いて薄膜太陽電池の作製と評価を行っ

た。これまで図6に示したヘキサザトリフェニレン誘導体を合成し、ハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)と反応させることで、配位高分子を合成し、光電子分光測定、UV-Vis-NIR 吸収分光法、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定などから、その電子状態やキャリア輸送特性を明らかにしてきた。その一例として最も強いアクセプター性を示す HAT-CN₆ と臭化銅(I)の系に関して以下示す。

アクセプター配位子 HAT-CN₆ とハロゲン化銅(I)を反応させることで可視領域に強い吸収をもつ半導体材料[Cu_mX_m(HAT-CN₆)_n] (X = Br or I; m = 1~12)を合成した。図7は[Cu₃Br₃(HAT-CN₆)_n] (黒)および[Cu₃I₃(HATNA)_n] (緑)の吸収スペクトルを無機半導体材料と比較した図である。[Cu₃Br₃(HAT-CN₆)_n]においては可視領域で GaAs を超える高い吸収係数を有している。ただし、近赤外領域ではアモルファス構造に起因する Urbach tail と思われる緩やかな吸収端が観測された。次に、得られた[Cu_mBr_m(HAT-CN₆)_n]の電気伝導度および誘電性をインピーダンス分光測定および電流 I-電圧 V特性を調べることで評価した。図8(上)は m = 3, 6, 9 の半導体材料のインピーダンスの Cole-Cole plot である。R-C 並列等価回路を仮定し、fitting を行う事でサンプルの抵抗およびコンデンサ容量を見積もり、それらの値から電気伝導度・および誘電率・を算出した。その結果、電気伝導度・、誘電率・ともに m の増大に伴い増加することが明らかになった。特に [Cu₉Br₉(HAT-CN₆)_n] に関して

は比誘電率 $\epsilon_r = 146$ と大きな値を示し、温度依存性の測定からもこの材料が強誘電性を有していることが示唆された。この強誘電性はジチオカルバミン酸系における強誘電性同様、三方両錘構造を有する銅(I)イオンのアキシャル軸方向への変位に起因して発現しているものと考えている。更に、I-V特性を調べたところ、高電圧側では電圧の2

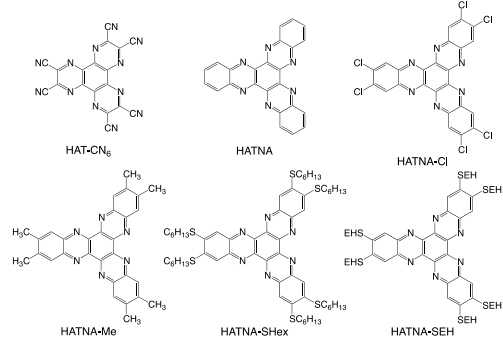


図6, ヘキサザトリフェニレン誘導体

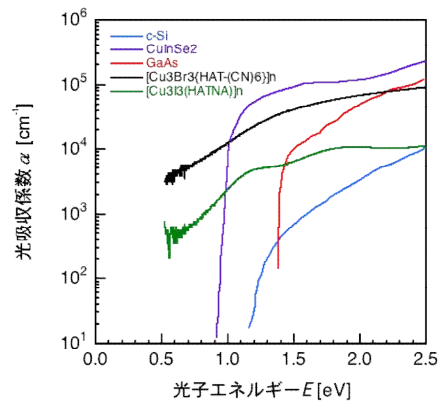


図7, HAT-CuX 半導体材料と無機半導体との吸収係数の比較

は比誘電率 $\epsilon_r = 146$ と大きな値を示し、温度依存性の測定からもこの材料が強誘電性を有していることが示唆された。この強誘電性はジチオカルバミン酸系における強誘電性同様、三方両錘構造を有する銅(I)イオンのアキシャル軸方向への変位に起因して発現しているものと考えている。更に、I-V特性を調べたところ、高電圧側では電圧の2

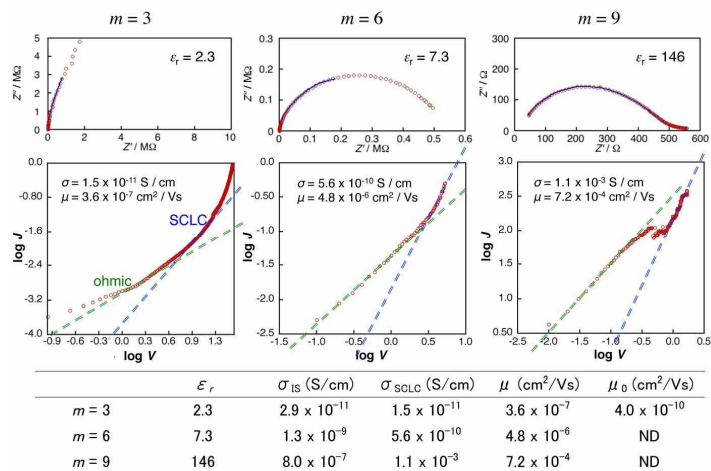


図8, [Cu_mX_m(HAT-CN₆)_n]のインピーダンススペクトルとI-V特性

乗に比例する空間電荷制限電流(SCLC)領域が観測され、fittingによりキャリア移動度を算出した。ただし、 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{HAT-CN}_6)]_n$ に関しては有機半導体などの分子性固体に適用される Poole-Frenkel モデルに従うことから、キャリアは電子が担い HAT-CN₆ のπスタックにより形成されるカラムが導電パスとして機能していることが示唆された。以上の材料を用いて様々な素子構造を有する薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。図9にそのうちの一つ、順型構造を有する太陽電池の素子構造と光電変換特性を示す。配位高分子に関しては m の増大に伴う短絡電流密度 J_{sc} の増大が観測された。ただし、変換効率は何れも小さく 0.1% 以下であった。

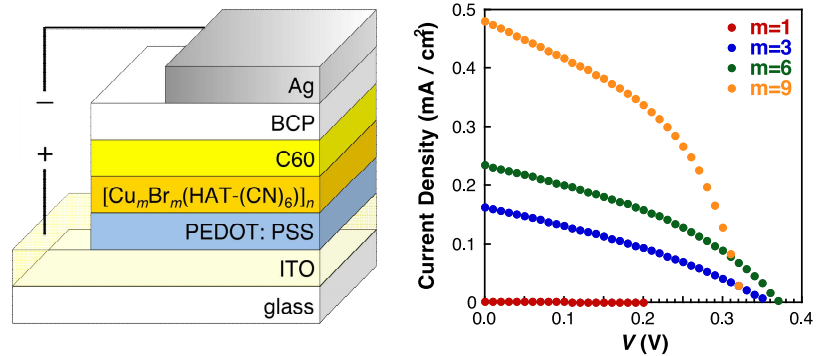


図9. $[\text{Cu}_m\text{Br}_m(\text{HAT-CN}_6)]_n$ を用いた薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性

3. 今後の展開

無機・有機複合材料である配位高分子は構築ユニットのエネルギー状態を熟慮し、それらを組み合わせることで、様々な新しい機能性材料へと展開できる可能性を有している。現在配位高分子の分野では、ガス吸着や触媒への応用を指向した研究がほとんどであるが、本研究で配位高分子の半導体材料としての新しい可能性を示したことで、将来配位高分子の分野における新たな領域が立ち上がるきっかけになり得たのではないかと考えている。また、研究者自身、今回のプロジェクトを通じて取り扱う事のできる材料系が格段に広がったことに加え、様々な物性の評価手法、デバイスの作製法などを習得することができた。今後はこの新しい無機・有機複合材料を用いた太陽電池の高効率化を目指すとともに、熱電変換材料や燃料電池など新しい電子材料としての可能性も視野に入れながら研究を行っていく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけプロジェクトでは従来ほとんど電子デバイスとして利用されていない配位高分子という無機・有機複合材料を用いた高効率太陽電池の開発を目指して研究を行ってきた。これまで作製した太陽電池の変換効率は極めて小さいが、今回のプロジェクトを通じて材料系や測定手法、デバイス作製の技術は格段に広がり、研究者自身の今後の研究の発展に向けては大きな足がかりをつくることができた。特に今回のさがけプロジェクトでは、新規配位高分子の合成、電子状態や誘電性、伝導性の評価、薄膜化の手法の開発、太陽電池の作製と評

価という大きく4つの項目に対してそれぞれ研究を進めてきた。まず、配位高分子の合成に関しては、太陽電池材料として最適な強誘電性材料を開発することはできなかったが、ジチオカルバミン酸系配位高分子に加え、ヘキサアザトリフェニレン系の配位高分子へと展開することができたため、当初考えていたものよりも格段に材料系を広げることができた。また、物性評価においては、インピーダンス分光法を駆使することで、半導体材料そのものの特性のみならず、動作デバイスの評価も直接行うことができるようになった。また、電界効果トランジスタ(FET)や空間電荷制限電流(SCLC)法によるキャリア移動度の評価なども研究室内で行う体制を構築し、実際に配位高分子の物性評価に用いることができた。配位高分子の薄膜化に関しても目処をつけることができた。スピコートやスプレー塗布に加え、最近ではハロゲン化銅と有機配位子の積層膜に対しての溶媒アニールが有効であることがわかってきた。ただし一番の問題は本研究の最終目的である太陽電池の性能であり、現状ではとても評価を受けることは難しく、今後更なる努力が必要である。以上、本研究は配位高分子を用いた半導体材料合成の設計指針を見出した点、配位高分子の薄膜化の手法を開発した点、世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用した点など基礎化学の観点では評価をすることは可能であるが、本研究が将来的に社会・経済への波及効果があるかどうかに関しては、今後本研究者自身が引き続き配位高分子の薄膜太陽電池材料としての有効性を実証する必要があるため、現時点では未知数である。

(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月例研究会、及び年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)。

(研究総括)

本さがけ研究では、電子デバイスに殆ど利用されていない配位高分子を用いた電子デバイスや光電変換材料開発を目指すという挑戦的な課題を設定し、様々な配位高分子を合成、薄膜化し、その特性評価を行ってきました。世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用し、その基礎的な特性については一定の知見は得られたものと考えます。しかし残念ながら、本さがけ研究では物性評価にとどまり、配位高分子を用いた光電変換素子の実現は見通せておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会や領域会議等においても議論を重ねてきましたが、今後は、配位高分子材料が本質的に太陽電池材料や光電変換素子として有用となるのか、また、そのためにはどのような特性が必要であるのかを科学的に評価することが重要です。今後は、本研究で得られた基礎的知見を整理し、本材料の有用性・将来性を考慮した上で広く、応用の可能性や研究方向性を考えていくことを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa T. Kuroda-Sowa, Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4316-4318.

2. T. Okubo, H. Anma, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, μ_9 -Bromido-tetra- μ_2 -bromido-tris (μ_4 -azepane-1-carbodithioato)bis(μ_3 -azepane-1-carbodithioato)octacopper(I)copper(II), *Acta Crystallographica, Section E; Structure Reports Online*, **2013**, E69, m285-m276.
3. N. Tanaka, T. Okubo, K. H. Kim, Y. Inuzuka, H. Anma, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, New Halide-Bridged 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymers Including a Piperidine Dithiocarbamate Ligand: Crystal Structures, Magnetic and Conducting Properties, and its Application to Dye-Sensitized Solar Cells, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3384-3391.
4. T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, New one-dimensional mixed-valence coordination polymers including an iodine-bridged pentanuclear copper(I) cluster unit, *Polyhedron*, **2014**, 69, 103-109.
5. K. Nakatani, K. Himoto, Y. Kono, Y. Nakahashi, H. Anma, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, Synthesis, Crystal Structure, and Electroconducting Properties of a 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymer with a Dicyclohexyl Dithiocarbamate Ligand, *Crystals*, **2015**, 5, 215-225.

(2)特許出願

研究期間累積件数:5件

1.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、西川尚男、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 電界効果トランジスタ及びそれを含むメモリ素子

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/2/20

出願番号: 特願 2013-031099

2.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 配位高分子薄膜およびそれを備えた薄膜太陽電池の製造方法

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/10/10

出願番号: 特願 2013-213073

3.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 配位高分子微粒子および配位高分子薄膜の製造方法

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/10/10

出願番号: 特願 2013-213072

(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)

1. T. Okubo, K. Nakatani, K. Himoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, Development of Semiconducting Coordination Polymers for Thin-Film Solar Cells, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), Singapore, Jul., 2013.
2. 大久保貴志、安間晴穂、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義、ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした一次元配位高分子の構造とキャリア輸送特性、日本化学会第93春季年会、2013年3月、滋賀(立命館大学くさつ・びわこキャンパス)。
3. 大久保貴志、中谷研二、金敬鎬、前川雅彦、黒田孝義、ハロゲン化銅(I)ラダー骨格を含む配位高分子の構造、キャリア輸送特性および太陽電池への展開、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月、京都(同志社大学京田辺キャンパス)。
4. 大久保貴志、配位高分子の構造・キャリア制御と薄膜太陽電池への展開、第19回錯体化学若手の会中部・東海地区勉強会、2013年9月、愛知(分子科学研究所)。
5. 大久保貴志、配位高分子の構造・キャリア制御と薄膜太陽電池への展開、分子研研究会「金属クラスター錯体・高分子状金属錯体を舞台とした構造・機能化学の最前線」、2014年3月、愛知(分子科学研究所)。

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学	竹延大志教授 早稲田大学	共同研究	有機トランジスタに関する共同研究
他大学	若宮淳志准教授 京都大学	共同研究	有機ペロブスカイト太陽電池に関する共同研究
他大学	田中大輔准教授 関西学院大学	共同研究	HAT系太陽電池に関する共同研究
他大学	田所誠 東京理科大学	共同研究	TANK系太陽電池に関する共同研究
領域内	保田諭准教授 北海道大学	共同研究	燃料電池に関する共同研究

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究当初、従来より本研究で取り扱っていたジチオカルバミン酸誘導体を用いた配位高分子を中心に太陽電池への応用に向けた研究を行っていたが、研究総括補佐の指導に従い出口から見た研究という観点からもう一度アイデアを練り直した結果、ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いた配位高分子を新たに行う事とした。すなわち、従来の錯体化学では単結晶構造解析によりその構造を明らかにしたうえで、応用の可能性を検討することが一般常識であり、ジチオカルバミン酸系に関してはまさしくそのような進め方で研究を行っていた。しかし、一般に配位高分子は有機物や単核の金属錯体に比べて結晶化が困難であり、従来の方法

だと応用にたどり着くまでに非常に長い年月を要する。その一方で、ヘキサアザトリフェニレン系に関しては集積構造はアモルファスでも良いと割り切り、太陽電池に必要なバンドギャップ、エネルギー準位、強い吸収を持つ配位子と金属イオンの組み合わせを DFT 計算から予測したうえで、実際の薄膜化、物性評価、太陽電池の作製などを行った。現在のところ高い光電変換特性は得られていないが、材料系が広がったことは将来的な研究の進展に向けての大きな進展であり、今回非常に有用な指導を頂いたものと感謝している。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

さきがけの期間を通じて太陽電池以外にも二次電池や燃料電池など様々なエネルギーデバイスに関して学び、実際に考える機会を持てたことは非常に有意義であった。配位高分子は上述の様に将来的には様々な分野へと応用可能な新しい機能性材料としての高いポテンシャルを有している。また、無機、有機材料単独では得られない無機・有機複合体独自の新しい応用に向けて展開していく必要がある。そのような意味でも今回基礎化学に留まらない最先端の応用研究に触れる機会を与えて頂いたことは、今後の研究の方向性を考えるうえで非常に意味のある機会になったと考えている。