

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高発光効率かつ高耐久性蛍光分子骨格を用いた、薄膜白色光源用高分子電界発光型青色発光材料および色素増感太陽電池用波長変換材料の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1) 研究開発の背景	1
(2) 研究の目的および目標	2
(3) 研究の概要	3
(4) 実施内容	3
2. 研究体制	6
(1) 管理体制	6
(2) 研究体制	6
(3) 委員会等	7
(4) 研究開発スケジュール	8
3. 成果概要	9
(1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発	9
(2) 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発	9
4. 当該研究開発の連絡窓口	10

第2章 本論

1. はじめに	11
2. 本課題の研究内容	11
3. 本課題の成果	11
3. 1. ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発	11
(1) 低分子波長変換材料の合成と特性	11
(2) 単量体及び高分子体の合成と特性	12
3. 2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発	13
(1) 波長変換フィルムの作製	13
(2) 波長変換フィルムの特性	14
4. まとめ	18

第3章 全体総括

1. 研究開発成果	19
2. 今後の課題および事業化展開	20
(1) 今後の課題	20
(2) 事業化計画	20

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

有機薄膜白色光源用の電界発光素子の高発光効率化に関しては、リン光材料を用いることにより緑色発光、赤色発光で蛍光材料を大きく上回る発光効率を実現している。しかしながら、青色発光に関しては優れたリン光材料は少なく、新規な青色リン光材料の開発が待たれるが、青色蛍光材料の発光効率のさらなる向上も期待されている。現在、薄型ディスプレイである液晶ディスプレイには、バックライトにLEDが使用されているが、さらに、面発光型、薄型、省エネ型の低消費電力での駆動が可能な電界発光素子白色光源の利用が期待されている。

電界発光素子の高耐久性化に関しては、蛍光材料でディスプレイの最低要求条件である初期輝度 300 cd/m^2 で半減寿命 10,000 時間を満たしていると言えるが、実際のディスプレイでは多数の輝度損失要因があり、初期輝度 1000 cd/m^2 で半減寿命 50,000 時間程度の高耐久性化が期待されている。しかしながら、リン光材料の耐久性は蛍光材料と比較して劣っており、特に青色に関しては非常に耐久性が悪い。また、発光効率の高い材料は構造が不安定で耐久性が低い傾向にあり、高発光効率かつ高耐久性である材料が特に青色で期待されている。

高分子電界発光素子のメリットとして、電界発光素子の製造プロセスでインクジェット方式やスピコート方式等の湿式塗布が可能なことが上げられる。蒸着型の発光素子の場合には通常、真空蒸着法で成膜するため、大型基板への対応が困難でディスプレイの大型化が難しく、また、設備コスト及び製造コストが高い。高分子材料を用いた湿式塗布の場合には、大型基板への対応が可能であり、また、設備コスト及び製造コストが低いことから、現在求められている薄膜白色光源の面積化やディスプレイの大型化や低価格化に対応出来る。しかし、高分子電界発光素子は蒸着型の発光素子と比較して開発が遅れており、青色発光材料の発光効率及び耐久性で大きく劣っており、これらの優れた材料開発が期待されている。

現在、喫緊の課題である、高発光効率かつ高耐久性である高分子青色発光材料の研究開発が多数の研究機関で行われているが、すべてを満たす材料を得るにはほど遠く、これまでにない新たな分子骨格を用いた研究開発が必要である。本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されている高分子ベンゾトリアゾール誘導体を改良し、従来用いられていなかった高分子電界発光型青色発光材料として新たに使用して、薄膜白色光源素子の高発光効率化、高耐久性化を実現させるものである。

一方、色素増感太陽電池の光電変換効率向上に関しては、主に可視光域の増感色素を用いて、研究レベルでは 11% 程度の光電変換効率を実現しているが、可視光域の増感色素だけでなく、近赤外光域の増感色素を併用することにより、15% 程度の光電変換効率を目指す研究が進められている。また、高耐久性化に関しては、色素増感太陽電池の増感色素や電解液等の材料を劣化させる紫外光をカットするため、太陽電池表面に紫外線吸収層を貼り付けて耐久性を向上させている。さらなる光電変換効率向上のためには、紫外光を活用できる色素増感太陽電池が理想的であり、既存の系に紫外光を可視光に変換できる波長変換機能が付与されれば、

光電変換効率向上と高耐久性を両立できる色素増感太陽電池が可能となる。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されているベンゾトリアゾール誘導体を改良し、色素増感太陽電池用波長変換材料として新たに使用することにより、紫外光を活用して光電変換効率を向上させ、さらに高耐久性である色素増感太陽電池を実現させるものである。

(2) 研究の目的および目標

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、以下の青色発光材料や色素増感太陽電池用波長変換材料の開発を以下の目標値を設定して行う。

1. 高発光効率かつ高耐久性である薄膜白色光源用発光素子を実現できる青色発光材料の開発

現在、普及している薄型液晶ディスプレイの更なる軽量化、超薄型化、省エネ化、高精細化を指向した光源の発光部材の開発要請が高まっている。現状の光源にはLEDが使用されているが、LEDは点光源のために、大面積のディスプレイの光源として使用するとムラが生じやすい問題がある。現在検討されている有機薄膜白色光源は、面発光が可能で高精細で明るい画像を得ることが出来、LEDよりさらに軽量化、超薄型化、省エネ化が可能になるが、使用される電界発光素子の発光効率、耐久性及び生産性が不十分であり、これらを改善できる最適な発光材料の開発が求められている。赤色及び緑色の発光材料に関しては、現時点で発光効率と耐久性で優れた材料が得られているが、青色発光材料に関しては未だ優れた材料が得られておらず、高発光効率かつ高耐久性であり、さらに優れた生産性を実現できる高分子体である青色発光材料の開発が進められている。しかし、すべてを満たす材料を得るにはほど遠く、これまでにない新たな分子骨格を用いた研究開発が必要である。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されている高分子ベンゾトリアゾール誘導体を改良し、従来用いられていなかった高分子電界発光型青色発光材料として新たに使用して、薄膜白色光源素子の高発光効率化、高耐久性化及び生産性向上を実現させる。

最終目標値としては、モル吸光係数が $30,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上、蛍光量子効率が 95% 以上、発光ピーク波長が 430~480 nm であり、発光スペクトル半値全幅が 40 nm 以下で、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。また、高分子青色発光材料は、外部量子効率 5% 以上、初期輝度 1000 cd/m^2 の時の半減寿命が 50,000 時間以上、湿式塗布が可能で高分子電界発光型青色発光素子を開発することを目標とする。

2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料の開発

現在、クリーンで資源問題を解決でき、安全性が高い太陽電池の研究開発が進められており、シリコン系太陽電池が広く普及している。シリコン系太陽電池は光電変換効率が 20% 程度で他の太陽電池より高いが、生産性が悪く、製造コストが高いため、生産性とコストを改善できる色素増感太陽電池のニーズが高まっている。しかし、シリコン系太陽電池と比較し

て、色素増感太陽電池の光電変換効率は低く、また、使用されている材料の耐久性が低く、光電変換効率及び耐久性を向上できる材料が求められている。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されているベンゾトリアゾール誘導体を改良し、色素増感太陽電池用波長変換材料として新たに使用することにより、従来活用されていなかった紫外光を活用して光電変換効率を向上させ、さらに高耐久性である色素増感太陽電池を実現させる。従来、色素増感太陽電池の高効率化のために、増感色素の波長域の拡大が主として行われてきたが、本研究開発では、波長変換素材による量子効率の高効率化をめざすもので、波長変換材料として、紫外線吸収剤として使用されてきたベンゾトリアゾール骨格をベースに、高い蛍光量子効率で青色に発光することで可視光に変換する波長変換材料の開発をめざす。

目標値としては、300～400 nm の全域に吸収をもち、そのピークのモル吸光係数が 30,000 $M^{-1}cm^{-1}$ 以上、発光ピーク波長が 430 nm 以上、蛍光量子効率が 95%以上、ストークスシフトが 100 nm 以上で、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。さらに、この蛍光色素を用いた波長変換フィルムで 13%を超える光電変換効率を示す色素増感太陽電池の作製を目指す。

(3) 研究の概要

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、薄型ディスプレイ用途に応用可能な薄膜白色光源用の高分子電界発光素子に使用される耐久性に優れた青色発光材料や、次世代太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の紫外光領域の光を高効率に可視光に変換できる耐久性に優れた波長変換材料を、本研究では紫外線吸収剤の機能を有し、高耐久性のある蛍光色素骨格を用いて開発を行う。

(4) 実施内容

1. 高発光効率かつ高耐久性である薄膜白色光源用発光素子を実現できる青色発光材料の開発

平成 23 年度第 3 次補正予算事業で実施済みである。

2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料の開発 2-1 ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発

従来、色素増感太陽電池の高効率化のために、増感色素の波長域の拡大が主として行われてきたが、本研究開発では、波長変換素材による量子効率の高効率化をめざすもので、波長変換材料として、紫外線吸収剤として使用されてきたベンゾトリアゾール骨格をベースに、高い蛍光量子効率で青色に発光することで可視光に変換する波長変換材料の開発をめざす。

最終的に①300～400 nm の全域に吸収をもち、そのピークのモル吸光係数が 30,000 $M^{-1}cm^{-1}$ 以上で、②最大発光波長が 430 nm 以上、③蛍光量子効率が 95%以上、④ストークス

シフトが 100 nm 以上で、⑤紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。

具体的な実施内容は以下の通りである。

2-1-1 ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の分子設計（公立大学法人大阪府立大学）

ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造として、①300~400 nm の紫外光域の吸光度が高く、②可視光域で発光してさらに蛍光量子効率が大きく、③ストークスシフトが大きく、④優れた耐久性をもつ化合物の分子設計を行う。

具体的には、合成した複数のベンゾトリアゾール誘導体の吸収特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性の置換基による傾向を調査することで、最適な化合物を設計する。

2-1-2 波長変換材料の合成法最適化（シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社）

2-1-1 で分子設計された化合物の、収率、品質、作業性に優れた合成条件の検討を行う。まず、低分子体及び単量体の検討を行い、次にその単量体を用いた高分子体の検討を行う。

2-1-3 波長変換材料の特性評価（シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社）

合成した波長変換材料の吸収特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性や、高分子体のガラス転移温度、粘弾性、応力緩和等の力学的性質の特性評価を行う。

2-2 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発

ベンゾトリアゾール構造の波長変換材料を含むフィルムを開発し、太陽電池セルの表面に貼り付けることにより、高光電変換効率かつ高耐久性の色素増感太陽電池の実現をめざす。最終的に①380 nm の光透過率が 5%以下で 420 nm の光透過率が 90%以上であり、②波長変換効率 95%以上で、③ベンゾトリアゾール誘導体を用いた紫外線吸収フィルムと、同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつ波長変換フィルムを作製することを目標とする。

さらに、上記の波長変換フィルムを用いた①現状の約 11%の光電変換効率に対し、13%を越える光電変換効率を示し、②10 年以上に渡って持ちこたえる耐久性をもつ色素増感太陽電池を作製することを目標とする。

具体的な実施内容は以下の通りである。

2-2-1 波長変換フィルムの作製及び特性評価（シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社）

合成及び特性評価した波長変換材料を用いて、波長変換性、可視光透過性及び耐久性に優れたフィルムを作製する。そのフィルムの吸収特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性などの特性評価を行う。

2-2-2 色素増感太陽電池の作製（公立大学法人大阪府立大学）

作製した波長変換フィルムを用いて、最適な材料の組み合わせや方法により、光電変換

効率及び耐久性に優れた色素増感太陽電池の作製検討を行う。

2-2-3 色素増感太陽電池の特性評価（公立大学法人大阪府立大学）

作製した色素増感太陽電池の J V 特性、外部量子効率、光電変換効率等の特性評価を行う。

3. プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

プロジェクトの円滑な管理・運営を行うために、総括研究代表者、副総括研究代表者、管理員、研究員、アドバイザーからなる研究調整委員会を 5 回開催し、研究開発進捗状況、今後の展開を協議する。

再委託先に対して経費処理についての指導を行うとともに、毎月ごとに再委託先および事業管理機関での物品購入費、旅費等の経費執行書類の精査を行う。さらに、成果報告書、実績報告書等の報告書類を取りまとめる。

2. 研究体制

(1) 管理体制

事業管理者 公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容	備考
角谷 佳則	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室 室長	3	H25.9.13～ H27.3.31
笹谷 幸裕	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室	3	H25.9.13～ H27.3.31

総括研究代表者 (PL)

シプロ化成株式会社開発部 開発課課長 上坂 敏之

副総括研究代表者 (SL)

大阪府立大学大学院工学研究科・教授 中澄 博行

(2) 研究体制

公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容	備考
中澄 博行	大学院工学研究科 教授	2-1-1、2-2-2 2-2-3	H25.9.13～ H27.3.31
前田 壮志	大学院工学研究科 助教	2-1-1、2-2-2 2-2-3	H25.9.13～ H27.3.31

シプロ化成株式会社 (再委託先)

〒913-0036 福井県坂井市三国町米納津 49-102-7

氏名	所属・役職	実施内容	備考
上坂 敏之	開発部開発課 課長	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28
藤原 貴文	開発部開発課 主任	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28
石谷 朋之	開発部開発課 主任	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28

新中村化学工業株式会社 (再委託先)

〒640-8390 和歌山県和歌山市有本 687 番地

氏名	所属・役職	実施内容	備考
的場 哲也	研究開発部 部長	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28
山田 浩平	品質保証部 課長	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28
野 孝仁	研究開発部 高機能材 3G 研究員	2-1-2、2-1-3 2-2-1	H25.9.13～ H27.2.28

研究協力者

氏名	所属・役職	備考
櫻井 芳昭	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科 科長	H25.9.13～ H27.3.31
山中 良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 材料・エネルギー技術研究所 第五研究室 室長	H25.9.13～ H27.3.31

(3) 委員会等

実用化をめざした本研究開発を推進・調整するために、各参加機関の研究員等からなる研究調整委員会を設置した。なお、研究調整委員会には、随時、各参加機関の関係者の方々がオブザーバーとしても参加できる委員会とした。

研究者氏名	所属・役職	就任期間
中澄 博行	大阪府立大学 大学院工学研究科 教授 (サブプロジェクトリーダー)	H25.9.13～ H27.3.31
前田 壮志	大阪府立大学 大学院工学研究科 助教	H25.9.13～ H27.3.31
角谷 佳則	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室・室長	H25.9.13～ H27.3.31
笹谷 幸裕	大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課 産学官連携室	H25.9.13～ H27.3.31
上坂 敏之	シプロ化成株式会社開発部開発課 課長 (プロジェクトリーダー)	H25.9.13～ H27.2.28
藤原 貴文	シプロ化成株式会社開発部開発課 主任	H25.9.13～ H27.2.28
石谷 朋之	シプロ化成株式会社開発部開発課 主任	H25.9.13～ H27.2.28
的場 哲也	新中村化学工業株式会社研究開発部 部長	H25.9.13～ H27.2.28
山田 浩平	新中村化学工業株式会社品質保証部 課長	H25.9.13～ H27.2.28
野 孝仁	新中村化学工業株式会社研究開発部 高機能材 3G 研究員	H25.9.13～ H27.2.28
櫻井 芳昭	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科 科長	H25.9.13～ H27.3.31
山中 良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 材料・エネルギー技術研究所 第五研究室 室長	H25.9.13～ H27.3.31

3. 成果概要

(1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発

従来、色素増感太陽電池の高効率化のために、増感色素の波長域の拡大が主として行われてきたが、本研究開発では、波長変換素材による量子効率の高効率化をめざすもので、波長変換材料として、紫外線吸収剤として使用されてきたベンゾトリアゾール骨格をベースに、高い蛍光量子効率で青色に発光することで可視光に変換する波長変換材料の開発をめざす。

最終的に①300~400 nm の全域に吸収をもち、そのピークのモル吸光係数が $30,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上で、②最大発光波長が 430 nm 以上、③蛍光量子効率が 95%以上、④ストークスシフトが 100 nm 以上で、⑤紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標としている。

(達成状況)

高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料を開発する目的で、波長変換材料として特に必要である高発光性と高耐光性を両立できる化合物の合成を目指し、特にナフタルイミドを含有したベンゾトリアゾール誘導体が、優れた発光性と耐光性を両立することを見出した。

ベンゾトリアゾール誘導体を含む低分子体およびそれらの単量体は、300~400 nm の全域に吸収を持ち、吸収極大のモル吸光係数は $13600 \sim 34500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、最大発光波長は 453~470 nm、蛍光量子効率は 20.3~61%、ストークスシフトは 89~112 nm であり、目標に対して、蛍光量子効率の達成度が 64%であったが、他の吸収波長領域、モル吸光係数、最大発光波長、ストークスシフトの達成度が目標を達成することが出来た。さらにこの単量体を用いた高分子体は光重合開始剤を用いたUV硬化法により合成し、フィルム状態で得ることができた。

(2) 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発

ベンゾトリアゾール構造の波長変換材料を含むフィルムを開発し、太陽電池セルの表面に貼り付けることにより、高光電変換効率かつ高耐久性の色素増感太陽電池の実現をめざす。

最終的に①380 nm の光透過率が 5%以下で 420 nm の光透過率が 90%以上であり、②波長変換効率 95%以上で、③ベンゾトリアゾール誘導体を用いた紫外線吸収フィルムと、同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつ波長変換フィルムを作製することを目標とする。さらに、上記の波長変換フィルムを用いた①現状の約 11%の光電変換効率に対し、13%を超える光電変換効率を示し、②10 年以上に渡って持ちこたえる耐久性をもつ色素増感太陽電池を作製することを目標としている。

(達成状況)

低分子体および高分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、380 nm の透過率は 8.4~23.1%、420 nm の透過率は 75.7~99%、波長変換効率は 17.4~68%であり、目標

に対して、380 nm の透過率の達成度が 96%、波長変換効率の達成度が 72%であったが、420 nm の透過率に関しては目標を達成することが出来た。これらの波長変換フィルムの耐熱性試験及び耐湿潤性試験を実施し、多数の波長変換フィルムで、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムと同等の耐熱性及び耐湿潤性を示し、目標を達成した。また耐光性試験を実施し、低分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムよりやや耐光性は劣り、目標にはやや及ばなかったが、従来一般的な波長変換材料を用いた波長変換フィルムよりはるかに高い耐光性を示した。

波長変換フィルムを評価するための色素増感太陽電池セルとして、既存のルテニウム錯体やルテニウム錯体と 487 nm に吸収極大波長を有する 2 種類の増感色素による共染色セルを作製し、11~12%の光電変換効率を示す特殊セルを作製し、波長変換フィルムの評価を行った。蛍光色素 **FS-20** を用いた波長変換フィルムをセル表面に成膜し、光電変換効率 11.1%を達成した。(目標達成率 85%) なお、波長変換フィルムとしての効果は、短絡電流密度の増加として認められ、光電変換効率の改善を示した。

以上の成果の一部について、特許出願を 1 件行った。

■外部発表等の状況

- ・特許出願 1 件

特許出願番号 2015-049998 出願日 平成 27 年 3 月 12 日

「ベンゾトリアゾール誘導体化合物及びそれらの重合体」

(出願人:シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

- ・展示会での発表

色素増感太陽電池の近赤外および可視光領域の光電変換の高効率化

(PV Japan 2015 (2015 年 7 月、千葉) 展示予定)

4. 当該研究開発の連絡窓口

公立大学法人大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携・研究支援課
産学官連携室 室長 角谷 佳則

Tel: 072-254-9124 Fax: 072-254-9874

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号

E-mail: cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp

URL: <http://www.osakafu-u.ac.jp/>

第 2 章 本論

1. はじめに

クリーンで資源問題を解決でき、安全性が高い太陽電池の急速な開発が進められており、主にシリコン系太陽電池が実用化されているが、生産性及びコストが高い問題点を抱えている。生産性が高く、低コストである色素増感太陽電池のニーズは高いが、光電変換効率及び耐久性が不十分であるため、本格的な実用化には至っていない。今後、波長変換材料により、色素増感太陽電池の光電変換効率及び耐久性の向上が実現できれば、実用化が進むと予想され、新たな波長変換材料の開発が期待されている。

2. 本課題の研究内容

本研究では、高発光効率かつ高耐久性である波長変換材料の開発を目指して、ベンゾトリアゾール骨格を基本構造として、300~400nm の紫外光域の吸光度が高く、可視光域で発光してさらに蛍光量子効率が高く、ストークスシフトが大きく、優れた耐久性をもつ化合物の分子設計・合成を行い、これらの波長変換材料を用いた波長変換フィルムを作製し、色素増感太陽電池に用いて、それらの特性評価を行う。波長変換材料として、ベンゾトリアゾール系蛍光材料の設計指針を確立するとともに効率的な合成プロセスの検討を行った。

本課題で開発した波長変換材料の分子設計は大阪府立大学が担当し、波長変換材料の合成法の最適化や特性評価をシプロ化成株式会社及び新中村化学工業株式会社が実施した。得られた発光材料を用いた波長変換フィルムの作製と特性評価をシプロ化成株式会社及び新中村化学工業株式会社が実施し、色素増感太陽電池の作製と特性評価を大阪府立大学が行った。

3. 本課題の成果

3. 1. ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発

(1) 低分子波長変換材料の合成と特性

本課題では、ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造として、①300~400 nm の紫外光域の吸光度が高く、②可視光域で発光してさらに蛍光量子効率が高く、③ストークスシフトが大きく、④優れた耐久性をもつ化合物の分子設計を目指した。

ベンゾトリアゾール骨格に種々の置換基を導入して 23 種類の低分子体を合成し、吸収特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性について検討した結果、ナフタルイミドを含有したベンゾトリアゾール誘導体が比較的優れた特性を示し、特に波長変換材料に必要な発光性と耐光性を両立することを見出した。ナフタルイミド含有および置換ベンゾトリアゾール誘導体の吸収及び発光特性の一部を表 1 に示す。表 1 から明らかなように、いずれも優れたモル吸光係数及び蛍光量子効率を示し、青色領域に発光波長を示し、大きなストークスシフトを示す優れた波長変換材料が得られた。耐熱性、耐湿潤性、耐光性に関する詳細は後述するが、比較的優れた特性を示した。また、吸収及び発光スペクトルを図 1 に示すが、半値幅が比較的小さく、ストークスシフトが大きいことから、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが小さく、自己吸収が起こりにくい特性を示した。

表1 ベンゾトリアゾール誘導体含有蛍光色素の吸収及び発光特性

No.	吸収波長 / nm	モル吸光係数	発光波長 / nm	励起波長 / nm	蛍光量子効率 / %	半値幅 / nm	Stokes shift / nm
FS-157	356.2	30200	466	376	41.7	78	90
FS-158	355.0	34500	468	375	35.3	79	93
FS-212	353.2	30300	464	373	39.1	77	91
FS-20	341.4	24800	462	348	63.9	83	114

サンプル条件：FS-157, FS-158, FS-212 10 ppm メタノール、FS-20 10 ppm クロロホルム。

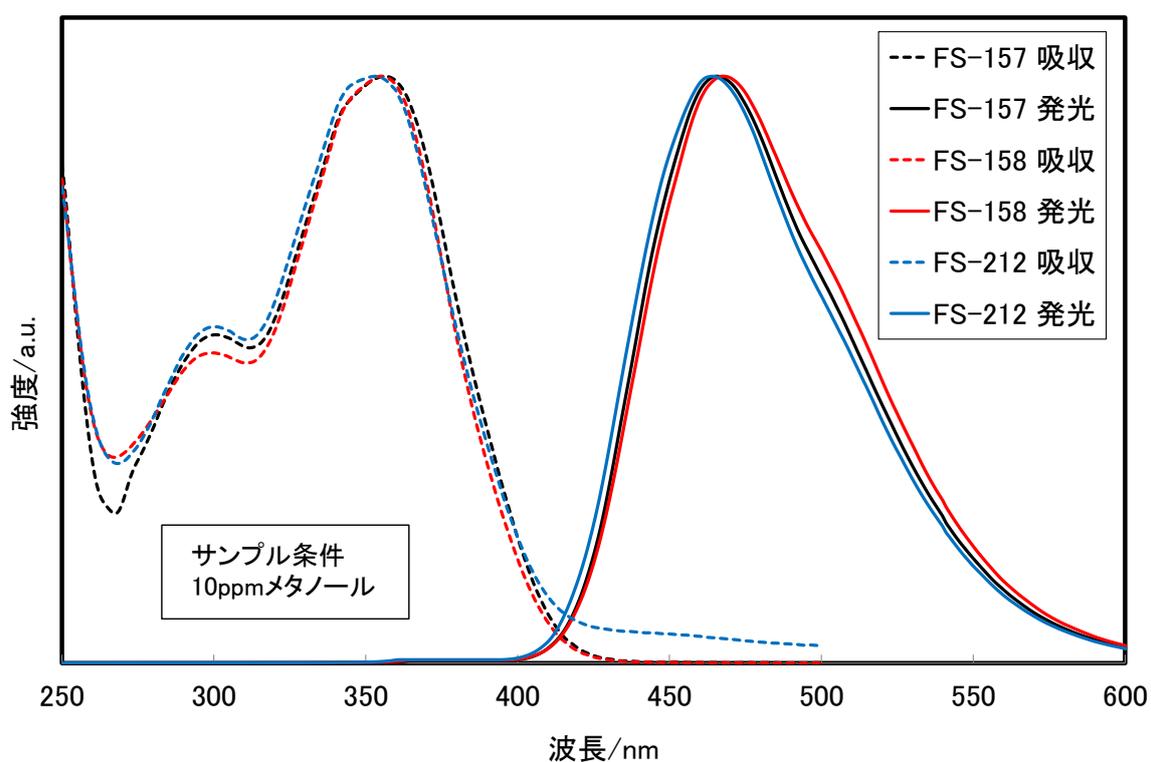


図1 低分子ナフタルイミド含有ベンゾトリアゾール誘導体の吸収及び発光スペクトル

(2) 単量体及び高分子体の合成と特性

優れた特性を有するナフタルイミド含有ベンゾトリアゾール誘導体にメタクリロイル基を導入することで2種類の単量体を合成した。表2に吸収及び発光特性を示すが、メタクリロイル基をもたない低分子体と同等の特性を示した。また、図2に吸収及び発光スペクトルを示すが、低分子体と同様に、半値幅が比較的小さく、ストークスシフトが大きいことから、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが小さく、自己吸収が起こりにくい特性を示した。

次いで合成した単量体 FS-213 を、多官能アクリレート、ウレタンアクリレート等と光重合開始剤を用いたUV硬化法で共重合し、高分子体 FSF-213 をフィルム状態で得た。吸収

及び発光特性、耐光性に関しては後述する。

表2 単量体ナフタルイミド含有ベンゾトリアゾール誘導体の吸収及び発光特性

No.	吸収波長 / nm	モル吸光係数	発光波長 / nm	励起波長 / nm	蛍光量子効率 / %	半値幅 / nm	Stokes shift / nm
FS-213	355.2	30500	469	374	28.9	82	95
FS-215	354.2	30000	470	373	31.2	82	97

サンプル条件：10ppm メタノール

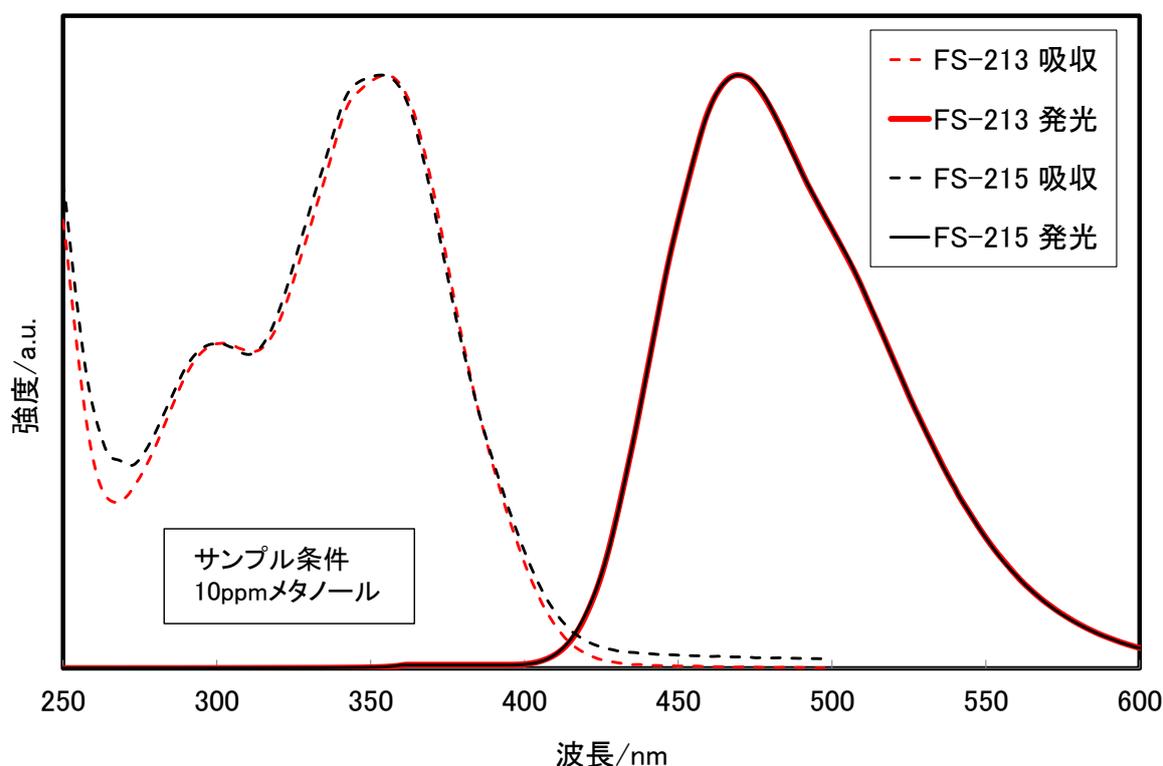


図2 単量体ナフタルイミド含有ベンゾトリアゾール誘導体の吸収及び発光スペクトル

3. 2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発

(1) 波長変換フィルムの作製

3. 1. で合成した低分子ナフタルイミド含有および置換ベンゾトリアゾール誘導体の波長変換フィルムの作製を行った。2.5w%の波長変換材料、97.5w%のポリメタクリル酸メチルを混合し、4倍量のDMF/MEK又はトルエン/MEKに溶解した溶液を塗液として、ガラス板にバーコーターNo.20を用いて塗布。90℃ 2分⇒120℃ 3分⇒減圧乾燥 40℃ 24時間の強制乾燥を行い、約4μmの塗膜を形成させた2.5%の波長変換材料を含むポリメタクリル酸メチルの波長変換フィルムを作製した。

また高分子波長変換材料のFSF-213、比較対象としてナフタルイミド誘導体色素のFS-193

及び一般的なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の UV-0595 についても同様に、ガラス板上に約 4 μ m の塗膜を形成させて波長変換フィルムを作製した。

(2) 波長変換フィルムの特性

作製した波長変換フィルムの吸収及び発光特性を表 3 に示す。低分子体である FS-157 及び FS-158 に関しては、380 nm の透過率が低いことから紫外光を十分に吸収し、420 nm の透過率が高いことから可視光のロスがなく、さらに蛍光量子効率と比較的高い値を示した。また、図 3 及び 4 に吸収及び発光スペクトルを示すが、半値幅が比較的小さく、ストークスシフトが大きいことから、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが小さく、自己吸収が起こりにくい特性を示した。

作製した波長変換フィルムの耐熱性、耐湿潤性、耐光性を表 4 に示す。耐熱性は 150 $^{\circ}$ C、耐湿潤性は 85%RH(85 $^{\circ}$ C)、耐光性は放射照度 60W/m²、ブラックパネル温度 63 $^{\circ}$ C、湿度 50% の条件でそれぞれ 24 時間暴露し、暴露前後の最大吸収波長における吸光度の変化率で評価した。耐熱性及び耐湿潤性に関しては、低分子体である FS-157 で吸光度の低下が見られたが、他の波長変換材料及び比較対象フィルムに変化はなかった。耐光性に関しては、比較対象であるナフタルイミド誘導体色素の FS-193 は大幅に吸光度が低下したが、開発した波長変換材料は吸光度の変化が比較的小さく、目標である一般的なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤に及ばないものの、従来の波長変換材料より耐光性が改善されている結果を示した。(図 5)

表 3 波長変換フィルムの吸収及び発光特性

No.	吸収波長 / nm	透過率/%		蛍光波長 /nm	励起波長 /nm	蛍光量子効率 / %	半値幅 /nm	Stokes shift / nm
		380nm	420nm					
FS-157	361	23.1	92.7	450	389	19.6	65	61
FS-158	360	19.7	93.7	448	387	19.2	62	61
FS-212	352	40.5	92.1	474	382	11.8	116	92
FSF-213	354	8.4	75.7	468	404	17.4	98	64
FS-193	370	25.0	93.8	447	370	51.2	62	77

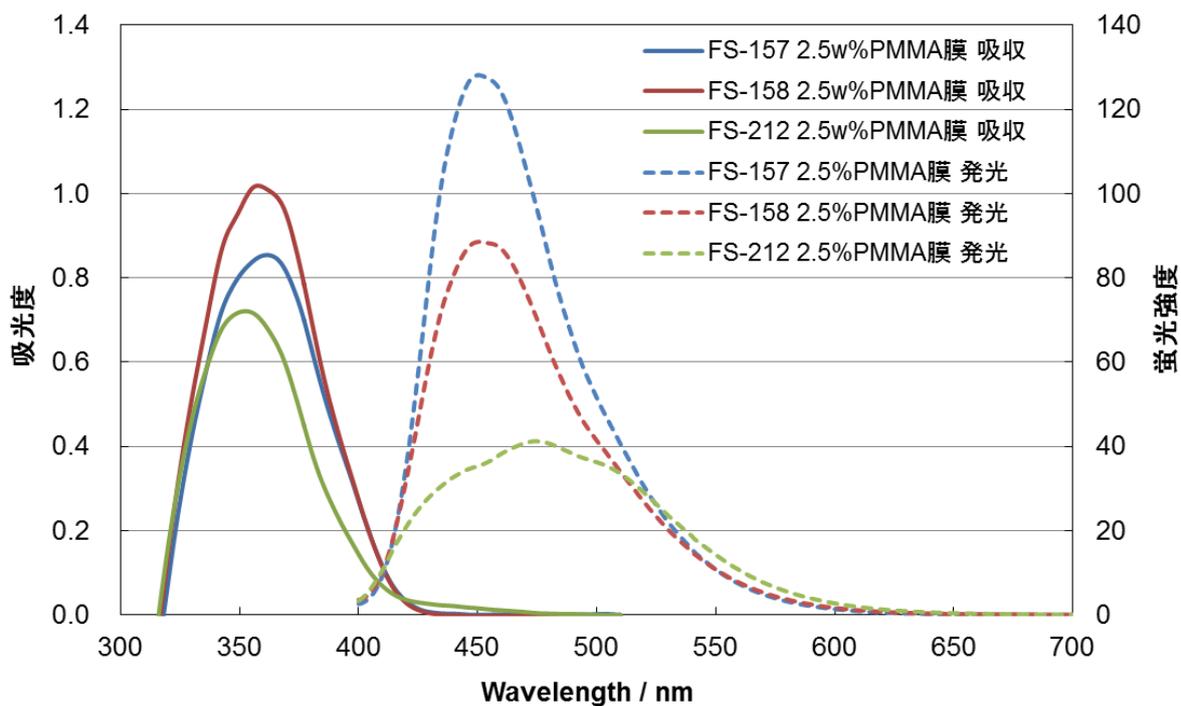


図3 低分子体を用いた波長変換フィルムの吸収及び発光スペクトル

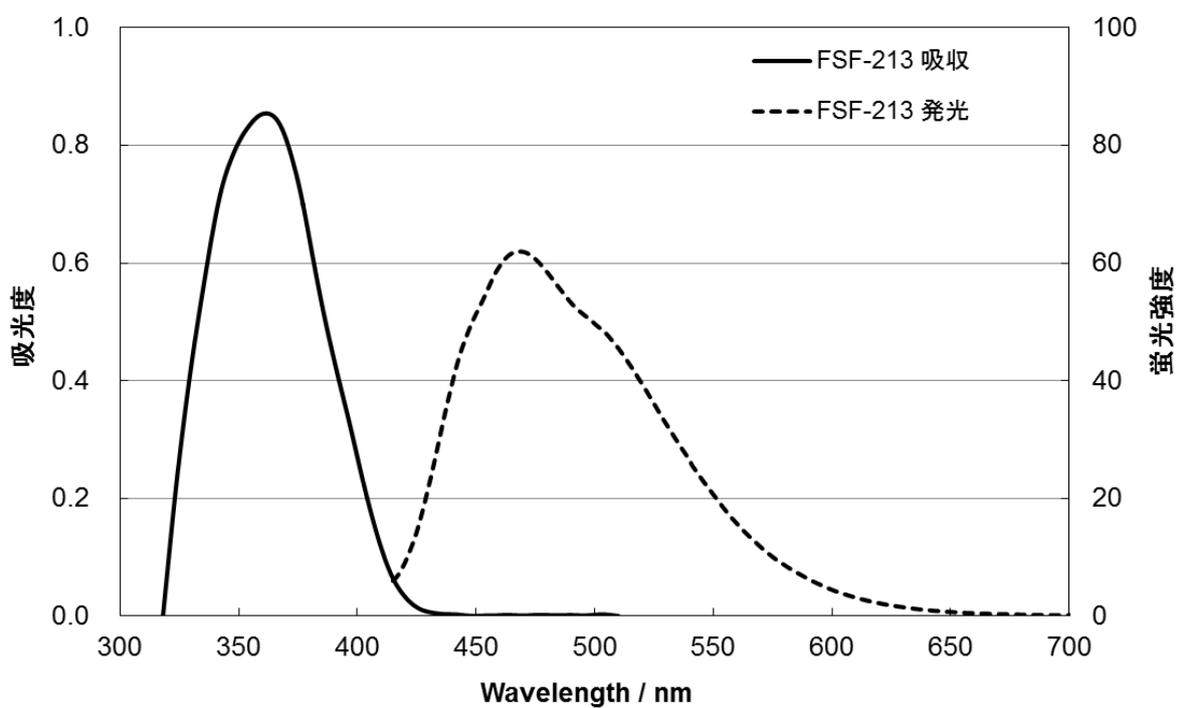


図4 高分子体を用いた波長変換フィルムの吸収及び発光スペクトル

表4 波長変換フィルムの耐熱性、耐湿潤性、耐光性

No.	耐熱試験後の変化率 /%	耐湿潤試験後の変化率 /%	耐光試験後の変化率 /%
FS-157	▲52.6	▲7.9	▲7.4
FS-158	▲1.0	▲2.0	▲9.5
FS-212	▲1.9	▲0.8	▲11.3
FSF-213	-	-	▲32.7
FS-193	▲2.6	▲3.4	▲42.0
UV-0595	▲0.1	▲3.2	▲1.8

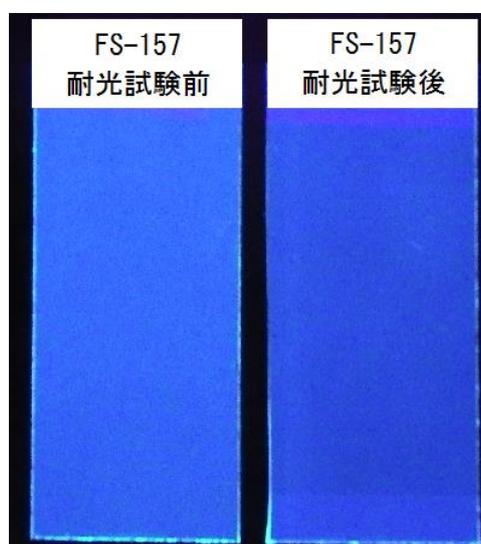


図5 耐光性試験前後のブラックライト照射による発光状態の比較

DSSCセルの酸化チタン電極側に、**FS-20**を含む波長変換フィルムを塗布したときのDSSCセル特性に及ぼす効果について検討した。また、蛍光色素**FS-20**の濃度を高くすると、図6および表5に示すように、さらなる340 nm付近のIPCEスペクトルの低下が認められたが、短絡電流密度が極わずかに増加し、蛍光色素による波長変換フィルムの効果があるような傾向が認められた。

表5 10%**FS-20**のPMMA波長変換フィルムを酸化チタン電極側に成膜したときのDSSCセル特性

Entry	Dye	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	ff	η (%)
①	N719	0.84	20.4	0.65	11.1
②	N719 + FS-20	0.85	20.7	0.63	11.1

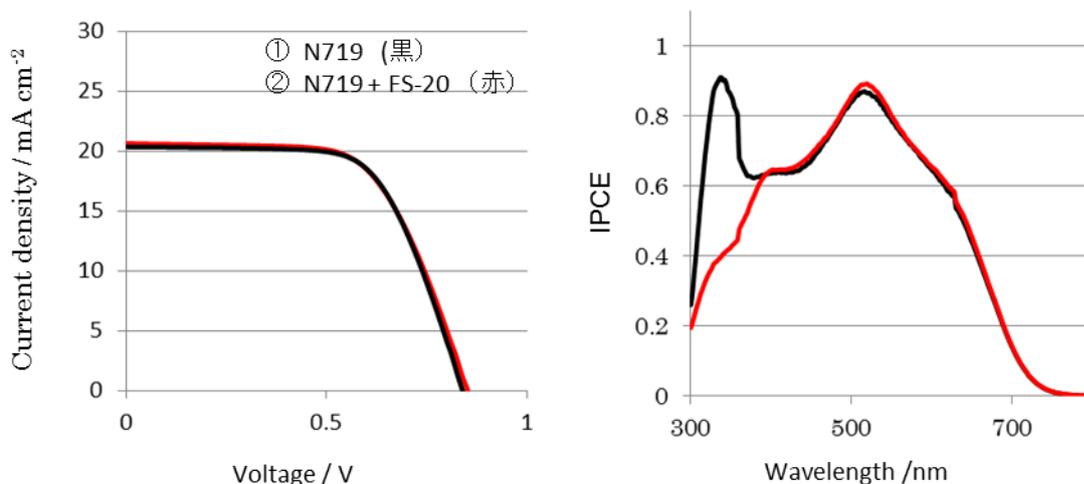


図 6 10%FS-20 の PMMA 波長変換フィルムを酸化チタン電極側に成膜したときの DSSC 特性

目視では、360 nm の紫外光照射で、青色発光が認められるが、セルの中に十分青色光が閉じ込めることができず、膜表面近傍で発光した青色光が全反射しているものと考えられる。その結果、様々な方向から光が DSSC セルに入って変換効率が 11% を超えても、十分波長変換フィルムの機能が活用されず、セル特性に反映されなかったと考えられる。フィルムの光閉込め効果が発現する構造が必要であると思われる。

また、ポリマー成分の異なる波長変換フィルム FSP-9001 及び FSF-9001 を用いて、色素増感太陽電池に及ぼす影響について検討した。結果を表 6 に示す。波長変換フィルム FSP-9001 を設置した色素増感太陽電池は短絡電流密度の増加に伴い、変換効率は向上した。FSF-9001 を設置した場合においても、短絡電流密度の向上に伴って変換効率が向上した。これらの結果は、開発した波長変換フィルムが色素増感太陽電池の短絡電流密度の向上に寄与することを示すものである。

表 6 FSP-9001 及び FSF-9001 を装着した高効率色素増感太陽電池の特性

Entry	FSP-9001	FSF-9001	$J_{SC}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{OC}/V	FF	$\eta/\%$
1	-	-	10.8	0.89	0.70	6.73
2	○	-	13.1	0.86	0.67	7.57
3	-	○	12.1	0.88	0.69	7.30

4. まとめ

ベンゾトリアゾール骨格の特性を活用した青色発光材料として、発光性と耐光性を両立できる化合物の合成を目指し、ナフタルイミド含有または置換ベンゾトリアゾール誘導体の分子設計を行い、合成法の最適化を行った。

ベンゾトリアゾール誘導体を含む低分子体およびそれらの単量体の合成法の最適化を行い、収率、品質、作業性に優れた合成法を確立した。これら誘導体は、300～400 nm の全域に吸収を持ち、吸収極大のモル吸光係数は 13600～34500、最大発光波長は 453～470 nm、蛍光量子効率 は 20.3～61%、ストークスシフトは 89～112nm であった。さらにこの単量体を用いた高分子体は光重合開始剤を用いたUV硬化法により合成し、フィルム状態で得ることができた。

開発された低分子体及び高分子体の波長変換材料を用いて、湿式塗布による波長変換フィルムの作製を行った。作製した低分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、380 nm の透過率は 8.4～23.1%、420 nm の透過率は 75.7～99%、波長変換効率は 17.4～68%であった。これらの波長変換フィルムの耐熱性試験及び耐湿潤性試験を実施し、多数の波長変換フィルムで、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムと同等の耐熱性及び耐湿潤性を示した。また耐光性試験を実施し、低分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムよりやや耐光性は劣ったが、従来の一般的な波長変換材料を用いた波長変換フィルムよりはるかに高い耐光性を示した。

DSSC 評価セルとしては、ルテニウム系増感色素 **N719** 等を用いて DSSC を作製し、開発した蛍光色素 **FS-20** を用いて波長変換フィルムをセルの表裏に製膜して評価した。その結果、酸化チタン側に 10%**FS-20** の PMMA 波長変換フィルムを成膜したときに、短絡電流密度 J_{sc} が極わずかであるが、増加し、波長変換フィルムの効果が示唆され、変換効率 11.1%を達成した。また、波長変換フィルム **FSP-9001** 及び **FSF-9001** を用いた色素増感太陽電池では、短絡電流が向上し、結果として光電変換効率の向上に繋がることが明らかとなった。

第3章 全体総括

1. 研究開発成果

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、色素増感太陽電池の高効率化のための波長変換素材として、紫外線吸収剤として使用されてきたベンゾトリアゾール骨格をベースに、高い蛍光量子効率で青色に発光することで可視光に変換する波長変換材料の開発を目指した。

高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料を開発する目的で、波長変換材料として特に必要である高発光性と高耐光性を両立できる化合物の合成を目指し、特にナフタルイミドを含有したベンゾトリアゾール誘導体が、優れた発光性と耐光性を両立することを見出した。

ベンゾトリアゾール誘導体を含む低分子体およびそれらの単量体の合成法の最適化を行い、収率、品質、作業性に優れた合成法を確立した。これら誘導体は、300～400 nm の全域に吸収を持ち、吸収極大のモル吸光係数は 13600～34500、最大発光波長は 453～470 nm、蛍光量子効率は 20.3～61%、ストークスシフトは 89～112nm であり、目標に対して、蛍光量子効率の達成度が 64%であったが、他の吸収波長領域、モル吸光係数、最大発光波長、ストークスシフトの達成度が目標を達成することが出来た。さらにこの単量体を用いた高分子体は光重合開始剤を用いたUV硬化法により合成し、フィルム状態で得ることができた。

開発された低分子体及び高分子体の波長変換材料を用いて、湿式塗布による波長変換フィルムの作製を行った。作製した低分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、380 nm の透過率は 8.4～23.1%、420 nm の透過率は 75.7～99%、波長変換効率は 17.4～68% であり、目標に対して、380 nm の透過率の達成度が 96%、波長変換効率の達成度が 72% であったが、420 nm の透過率に関しては目標を達成することが出来た。これらの波長変換フィルムの耐熱性試験及び耐湿潤性試験を実施し、多数の波長変換フィルムで、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムと同等の耐熱性及び耐湿潤性を示し、目標を達成した。また耐光性試験を実施し、低分子体の波長変換材料を用いた波長変換フィルムでは、比較とした一般的な紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体を用いたフィルムよりやや耐光性は劣り、目標にはやや及ばなかったが、従来一般的な波長変換材料を用いた波長変換フィルムよりはるかに高い耐光性を示した。

波長変換フィルムを評価するための色素増感太陽電池セルとして、既存のルテニウム錯体やルテニウム錯体と 487 nm に吸収極大波長を有する 2 種類の増感色素による共染色セルを作製し、11～12%の光電変換効率を示す特殊セルを作製し、波長変換フィルムの評価を行った。蛍光色素 FS-20 を用いた波長変換フィルムをセル表面に成膜し、光電変換効率 11.1% を達成した。(目標達成率 85%) なお、波長変換フィルムとしての効果は、短絡電流密度の増加として認められ、光電変換効率の改善を示した。

2. 今後の課題および事業化展開

(1) 今後の課題

これまでの研究開発成果では、実用化に向けて克服しなければならない課題があるので、引き続き現体制で補完研究を続けながら、それぞれの課題に対する問題の解決を図る。ナフトアルイミドを含有したベンゾトリアゾール誘導体は、色素増感太陽電池用波長変換材料に必要な光学特性及び耐久性に近い特性を示したが、フィルムにした時の光閉じ込め効果が不十分であり、波長変換効率や太陽電池の光電変換効率の目標値は未達成であり、実用化に向けてさらなる光学特性及び耐久性の向上やフィルムの成膜法の最適化が必要であり、これら課題を補完研究を続けながら解決する。

(2) 事業化計画

色素増感太陽電池の実用化が遅れているため、すぐに製品化に結びつく事業化は望めない状況ではあるが、開発した波長変換材料は、これから学会発表や展示会等を通じて広く外部発表を続けながら情報提供し、シプロ化成株式会社や新中村化学工業株式会社の自社営業で、色素増感太陽電池や波長変換フィルムの製造を計画している各社に紹介・提供する。今後、サンプル提供の依頼があった企業での評価結果を参考にして、少量生産規模を決定して実用化を目指す。