

令和元年6月21日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05754

研究課題名(和文)有機電子材料としてのフラレン一次元重合体の創製

研究課題名(英文)Creation of 1-dimensional fullerene polymers as organic electronic materials

研究代表者

秋山 毅 (AKIYAMA, Tsuyoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20304751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：実用に適するn型有機高分子が得られれば、有機エレクトロニクスが格段に加速される。このような材料を開発することを目指して、室温、無触媒で自発的に進行するフラレン-アミン間の付加反応を活用して、フラレン-ジアミン付加体およびその極性溶媒溶液を得た。これらの溶液から得た薄膜は有機電子材料とりわけ電子輸送材料として有用な機能を有することを見出した。また、フラレンの水溶性・水分散性錯体をもとにした重合体の合成条件の検討を進めた。これらの生成物についても電子デバイス、有機薄膜太陽電池への応用による特性評価を行なったところ、有機電子材料としての機能を発現することが強く示唆される結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、成長著しい有機エレクトロニクスの発展を一層加速するものである。特に、水を含む高極性溶媒を主体とするフラレン重合体溶液から、n型有機半導体の薄膜が容易に得られる特徴は、基礎的な研究開発から実用材料への展開まで幅広い視点から極めて有意義であり、特に産業に貢献する意義は大きいものと考えられる。本研究の成果は、実用間近なナノカーボンのサイエンスを格段に加速することにも貢献できる、汎用性の高い知見であると言える。

研究成果の概要(英文)：Facile synthesis of practical n-type organic polymer semiconductor accelerates development of organic electronics. Towards development of such kind of materials, a series of fullerene-diamine adduct and their solutions with polar solvents were obtained. Thin-films from these polar solutions of the fullerene-diamine adduct works as organic electronic materials, which were confirmed by organic thin-film solar cell application. In the case of use of water soluble or dispersible fullerene-host complexes, similar adduct products were obtained. These products function as organic electronic materials, which is suggested via electronic and photovoltaic applications.

研究分野：機能物性化学

キーワード：フラレン フラレン-ジアミン付加体 有機電子材料 n型有機半導体 有機薄膜太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

n型有機半導体材料は、有機EL素子・有機太陽電池・有機トランジスタなど、各種有機電子デバイスの材料として有用で、極めて興味深い研究開発対象である。低分子型の代表的なn型半導体材料としてフラーレンおよびその誘導体が広く用いられており、国内外で活発な研究競争が展開されてきた。一方、高分子型のn型半導体材料については、その有用性は際立って高いものの、これまでのところ当該材料の選択肢は充分とは言い難い。

このような背景から、研究代表者は簡便に合成可能な高分子型のn型有機半導体材料として、フラーレン類の高分子の創製を目指した研究を展開してきた。特に、半導体材料として望ましいフラーレン類が互いに近接する構造であることを最優先条件としてきた。このような材料の作製については1990年代に数件の報告があるが、その物性についてはほとんど知見がなかった。

研究代表者は、常温常圧下で自発的に生じるフラーレン類とアミン類による付加反応に基づいて、フラーレン-ジアミン重合体が得られることを見だし、その光電変換への応用や微粒子内部の微細空間の存在などについて、いち早くこれを報告した。

これらの成果に基づき、研究代表者は平成22年度より科学研究費(基盤研究(C))の補助を受け、(1) C<sub>60</sub>フラーレン-ジアミン付加体薄膜の形成と太陽電池・光電変換への応用、(2) 適切な置換基の導入によって可溶化されたC<sub>60</sub>フラーレン-ジアミン重合体がn型有機半導体特性として機能し、有機薄膜太陽電池を構成する光キャリア分離層やホールブロック層に適用可能であること、などを有機化学、物理化学、応用物理などの手法を用いて明らかとしてきた。

### 2. 研究の目的

以上の背景から、研究代表者はフラーレン類を主鎖に持つ重合体の有機電子材料応用の有用性を先導的な立場で実証してきた。このような背景から、今後はこれまで得られた成果を基にさらに展開して、広い意味での構造規制されたフラーレン重合体の開発と学理の探求を目指す着想に至った。

この大局的な目標のうち、本研究では、構造の明確なフラーレン類を主鎖にもつ高分子半導体材料として一次元フラーレン重合体を合成し、その構造と特性の相関を見いだすことを目的として検討を進めた。

### 3. 研究の方法

研究開始時に計画していた研究方法を基本として、研究の進捗に伴い、必要に応じた変更を経て、以下の方法によって研究を遂行した。

#### (1) フラーレン-ジアミン付加体微粒子の生成機構の検討

種々の条件でフラーレン類にジアミン類を付加させ、付加体生成中の微粒子の形状・構造・光化学特性について継時的に詳細に測定・検討を行なった。

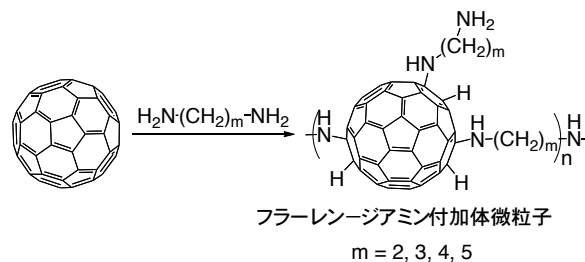


図1 C<sub>60</sub>フラーレンと直鎖ジアミン類との付加反応

具体的には紫外-可視-近赤外吸収スペクトル、走査型・透過型電子顕微鏡、X線回折などの手法を用いた。

#### (2) フラーレン-ジアミン付加体微粒子の極性溶媒への可溶化と評価

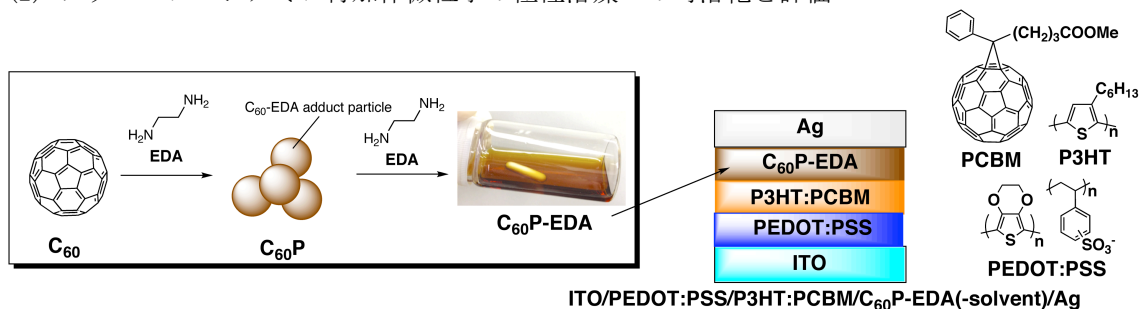


図2 C<sub>60</sub>フラーレン-エチレンジアミン付加体を用いた有機薄膜太陽電池

フラーレン-ジアミン類の付加帯微粒子は適切なジアミン類に可溶であり、これをさらに極性溶媒で希釈できることがわかった。この希釈されたフラーレン-ジアミン付加体溶液を用いて作製した薄膜を、有機薄膜太陽電池の構成要素として用い、人工太陽光源 (AM 1.5, 100 mW cm<sup>-2</sup>) 照射条件下あるいは単色光照射条件下で、光電変換特性を評価した (図 2)。

#### (3) 水溶性・水分散性フラーレン錯体およびその重合体の合成検討と評価

無置換のフラーレンと水溶性ホストからなる包摂錯体を合成したのち、ジアミン類をリンカー分子として用いた重合体の合成について検討を進めた。これらの生成物の光化学特性や構造に関する情報は、紫外-可視-近赤外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、原子間力顕微鏡、ラマン散乱スペクトルなどで得た。

#### (4) 水溶性・水分散性フラーレン錯体およびその重合体の電子デバイス、光電変換デバイスへの応用

(3)で作製した錯体およびその重合体を、サンドイッチ型デバイスにて電気的特性を評価した。また、有機薄膜太陽電池の構成要素としても適用し、人工太陽光源 (AM 1.5, 100 mW cm<sup>-2</sup>) 照射条件下あるいは単色光照射条件下で、光電変換特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) フラーレン-ジアミン付加体微粒子の生成機構

C<sub>60</sub> フラーレンとエチレンジアミン間の付加反応で生じる微粒子の生成機構の詳細について、より詳細に検討を行なったところ、2-3nm 程度の微小な付加体が基本的な構造となり、この微小構造が集積してより大きな微粒子を生じることが強く示唆される結果を得た。このことは、同様な付加体を疎水性溶媒に可溶化し、分子量評価を行なった結果とよく対応していることが明らかとなった。

#### (2) 水を含む極性溶媒に希釈可能なフラーレン-ジアミン付加体溶液から得た薄膜のバッファ材料としての応用可能性

フラーレン-ジアミン付加体を極性溶媒に溶かし、ここから得られた薄膜が、有機薄膜太陽電池のバッファ材料として機能することを実験的に示すことができた。また、成膜前の溶液の組成と太陽電池特性には関連があることが示唆される結果が得られた。

#### (3) 水溶性・水分散性フラーレン錯体およびその重合体の電子材料応用

水溶性・水分散性フラーレン錯体およびその重合体を薄膜とし、何種類かのデバイスに組み込んで評価したところ、電子材料として応用可能であることが明らかとなった。

以上の成果は、これまでに知られている多くのフラーレンを基軸とする有機電子材料とは異なり、水のような高極性溶媒を主体とする溶液あるいは分散液から「n型高分子半導体薄膜」を得ることができることを示している。これは、極めて独自性が高い実験的知見であり、実用的な展開を加速するものであると考えている。また、本研究の成果を含む、研究代表者が推進してきた一連のフラーレン重合体の化学は関連の研究者や技術者からの興味を集めており、このことから日本化学会の欧文誌 *Bull. Chem. Soc. Jpn* の Accounts 論文 ([雑誌論文] (1)) を執筆する機会を頂いたものと考えている。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

(1) Development of Fullerene Thin-Film Assemblies and Fullerene-Diamine Adducts towards Practical Nanocarbon-Based Electronic Materials, T. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, in press.

doi: 10.1246/bcsj.20190079

(2) Time-Dependent Non-linear Size Change of C<sub>60</sub>-Ethylenediamine Adduct Particles in Formation Process, T. Akiyama, Y. Ono, H. Miyamura, J. Saito, K. Kimura, S. Higashida and T. Oku, *J. Nanoparticle Res.*, 査読有, vol. 20, pp. 252 (6 pages), (2018).

doi: 10.1007/s11051-018-4353-9

(3) Insertion effect of spin-coated films of C<sub>60</sub>-ethylenediamine adduct on organic thin-film solar cells, A. Yamada, D. Izumoto, T. Akiyama, K. Fujita, A. Suzuki and T. Oku, *AIP Conf. Proc.*, 査読有, vol. 1929, pp. 020020 (5pages), (2018).

doi: 10.1063/1.5021933

(4) Cathode buffer composed of fullerene, ethylenediamine adduct for an organic solar cell, Y. Kimoto, T. Akiyama and K. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, vol. 56, pp. 021601 (4 pages), (2017).

doi: 10.1063/1.4974799

(5) Fabrication and electrochemical properties of insoluble fullerene-diamine adduct thin-films as buffer layer by alternate immersion process, J. Saito, T. Akiyama, A. Suzuki and T. Oku, *AIP Conf. Proc.*, 査読有, vol. 1807, pp. 020017 (6 pages), (2017).

doi: 10.7567/JJAP.56.021601

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) 秋山 毅、番家 翔人、熊川 優、小野 侑司、東田 卓、奥 健夫、 $C_{60}$ -エチレンジアミン付加体微粒子の薄膜化と光電変換への応用、第 37 回 固体・表面光化学討論会、2018. 11. 26、東京都目黒区 (東京工業大学)

(2) 秋山 毅、山田 惇敬、細井 一平、奥 健夫、極性溶媒に可溶性フラーレン重合体を電子輸送層に用いた有機薄膜太陽電池の作製と評価、材料シンポジウムワークショップ、2018. 10. 17、京都府京都市 (京都テルサ)

(3) 細井 一平、秋山 毅、奥 健夫、光電変換への応用を目指した銀ナノ粒子を修飾したフラーレン-ジアミン付加体の開発、第 4 回材料 WEEK 若手学生研究発表会、2018. 10. 17、京都府京都市 (京都テルサ)

(4) 秋山 毅、山田 惇敬、細井 一平、鈴木 厚志、奥 健夫、 $C_{60}$ -エチレンジアミン付加体薄膜の作製とホールブロッキング材料への応用、2018 年光化学討論会、2018. 9. 6、兵庫県西宮市 (関西学院大学)

(5) Ippei Hosoi, Tsuyoshi Akiyama, Takeo Oku, Ken-ichi Matsuoka, Sunao Yamada, Preparation and Photoelectrochemical Properties of  $C_{60}$ -Ethylenediamine Adduct Particles-Silver Nanoparticles Composite Micropowders, 14th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2018.6.16, 滋賀県草津市 (立命館大学)

(6) 山田 惇敬、秋山 毅、泉本 大輔、鈴木 厚志、奥 健夫、 $C_{60}$ -エチレンジアミン付加体溶液からの薄膜形成と有機薄膜太陽電池への応用、第 11 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム、2017. 12. 15、埼玉県秩父郡 (宮本の湯)

(7) A. Yamada, T. Akiyama, D. Izumoto, A. Suzuki, and T. Oku, Hole blocking effect of  $C_{60}$ -ethylenediamine adduct on organic thin-films solar cells, The Irago Conference 2017, 2017.11.1, 東京都調布市 (電気通信大学)

(8) 秋山 毅、西川 隼冬、斉藤 丞、鈴木 厚志、奥 健夫、電極表面におけるフラーレン重合体薄膜のその場形成と有機薄膜太陽電池への応用、材料シンポジウムワークショップ、2017. 10. 10、京都府京都市 (京都テルサ)

(9) Atsutaka Yamada, Tsuyoshi Akiyama, Daisuke Izumoto, Atsushi Suzuki, Takeo Oku, Hole Blocking Effect of  $C_{60}$ -Ethylenediamine Adduct on Organic Thin-Films Solar Cells, 13th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2017.6.24, 滋賀県草津市 (立命館大学)

(10) 秋山 毅、泉本 大輔、高橋 和史、東田 卓、奥 健夫、可溶化したフラーレン-ジアミン重合体を用いる有機薄膜太陽電池の作製と評価、第 35 回 固体・表面光化学討論会、2016. 11. 21、北海道室蘭市 (室蘭工業大学)

(11) Jo Saito, Tsuyoshi Akiyama, Atsushi Suzuki and Takeo Oku, Fabrication and electrochemical properties of insoluble fullerene-diamine adduct thin-films as buffer layer by alternate immersion process, The Irago Conference 2016, 2016.11.1, 東京都調布市 (電気通信大学)

(12) Tsuyoshi Akiyama, Hayato Nishikawa and Takeo Oku, Fabrication of Insoluble Fullerene-Ethylenediamine Adduct Thin-film toward Photovoltaic Application, 12th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2016.6.18, 滋賀県草津市 (立命館大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

なし

### (2) 連携研究者

連携研究者氏名：奥 健夫

ローマ字氏名：Oku, Takeo

滋賀県立大学・工学部材料科学科・教授

連携研究者氏名：鈴木 厚志  
ローマ字氏名：Suzuki, Atsushi  
滋賀県立大学・工学部材料科学科・助教

連携研究者氏名：アナワット アチャワーコム  
ローマ字氏名：Anawat Ajavakom  
Department of Chemistry, Faculty of Science Chulalongkorn University, Assistant  
Professor

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。