

科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成25年 4月1日現在

機関番号:15401 研究種目:若手研究(B)			
研究期間:2010年度~ 2012年度			
課題番号:22750171			
研究課題名(和文) 高い配向性を持つチオフェン縮環フタロシアニン類の開発と			
有機薄膜デバイスへの応用			
研究課題名(英文)			
Development of thiophene-fused phthalocyanines with high			
crystallinity and application to organic thin-film devices			
研究代表者			
宮碕 栄吾(Miyazaki Eigo)			
広島大学・大学院工学研究院・助教			
研究者番号:00432683			

研究成果の概要(和文): ヘテロ五員環およびその共役拡張したポルフィラジンを合成し、有機 薄膜デバイスに応用した。溶液法により作製した OFET 素子の移動度は最大 0.3 cm² V⁻¹ s⁻¹で あった。また、二層型 OPV 素子では光電変換効率 1.2%を示した。これらの結果は、Pc 類にお いては単純な共役拡張や HOMO 準位を制御するだけではデバイス特性の向上につながらない ことを示唆している。

研究成果の概要(英文): In order to improve device performance of organic field-effect transistors (OFETs) and organic photovoltaics (OPVs) based on phthalocyanines (Pcs), I have investigated properties of new porphyrazines with aromatic 5-membered fused-ring heterocycle and its π -extended compound, and applied to organic thin-film devices. In this project, I have designed thiophene-fused porphyrazine (Tc), benzothiophene-fused porphyrazine (BTc), and thiadiazole-fused porphrazine (TzPz) as new Pcs. Alkylated Tc- and BTc-based devices showed p-channel characteristics with mobility of ~0.3 cm2 V⁻¹s⁻¹ for Tc and ~10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ for BTc. However, alkylated TzPz-based devices showed no field-effect response. Alkylated Tc/C₆₀ bilayer OPV showed the efficiency of 1.2%. Whereas other Pcs-based OPVs showed no photovoltaics response. These results indicate that simple modification of molecule by π -extension leads to no improvement of device performance.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2010年度	1, 700, 000	510, 000	2, 210, 000
2011年度	1, 200, 000	360, 000	1, 560, 000
2012年度	500, 000	150, 000	650, 000
年度			
年度			
総計	3. 400, 000	1, 020, 000	4, 420, 000

研究分野:化学 科研費の分科・細目:材料科学・機能材料・デバイス キーワード:フタロシアニン・有機半導体・有機薄膜デバイス・電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

フタロシアニン (Pc) は、光・酸・塩基・酸 素等に対して安定な有機色素として利用さ れてきた。近年、Pc の芳香族 18π 電子系に基 づく電子授受能に着目し、有機薄膜デバイス の活性層として Pc が盛んに用いられている。 例えば、銅フタロシアニン (CuPc) を用いた 有機薄膜トランジスタ (OFET) ではp型特性 を示し、その移動度は 0.03 cm² V⁻¹ s⁻¹を (Bao, Z. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 3066.)、C₆₀ と組み合わせた薄膜太陽電池では 1.2%の光 電変換効率 (Mutolo, K. L. et al. J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 8108.) を示す。

このように、Pcを用いた有機薄膜デバイス は優れた特性を示すが、詳細に考察するとPc 自身が持つ電子構造だけではなく、薄膜内に おける分子の配向性が優れた特性を示す鍵 となっている。有機薄膜デバイスにおいて、 <u>薄膜中で如何に配向性を制御するかが、半導</u> 体特性を決める重要な要素となっている。

申請者は Pc の配向性を高める置換基として長鎖アルキル基に着目した。長鎖アルキル 基は可溶性置換基として利用できるだけで なく、van der Waals 力による凝集能も示す。 そのため、薄膜中において Pc が高い配向性 を示すことが期待できる。しかし、Pc に単純 に四箇所アルキル基を導入した Pc (図 1) は アモルファスとなり、薄膜中での配向性は低 い。その理由として<u>アルキル Pc では置換基</u> の向きが異なる異性体混合物となり、薄膜中 でアルキル基が分子間で揃わないことが原

因と考えられる。アルキル基 の方向を揃えることが出来 れば Pc でも高い配向性を示 すと考え、Pc のベンゼン環 を五員環チオフェンに置換 したチオフェン縮環ポルフ ィラジン (Tc, 図 2) に注目 図 1.7 の構造



2. 研究の目的

Pc類のOFET素子における更なる特性向上を 目的として、<u>Tc を共役拡張したベンゾチオフ</u> <u>エン縮環ポルフィラジン (BTc, 図 2) を合成</u> すると共に、その薄膜の配向性を調査する。 また Pc 類の新たな機能・物性発現を期待し て、アルキル Tc ならびに BTc のポルフィラ ジン環の各種金属錯体を合成し、薄膜の配向 性・物性を調査すると共に、OFET 等の薄膜 デバイスへと応用する。

3. 研究の方法

研究内容は大きく分けて二つあり、新規 Pcs の合成と物性研究,ならびに各種有機薄膜デ バイスの作製・評価である。これらを達成す るために、以下に示す方法を考案した。



図 2. アルキル Tc (a) およびアルキル BTc (b) の化学構造

3-1) 新規 Pcs の合成、物性研究 Pc 類合成において、一般的にはジシアノ誘導 体を前駆体とする合成法が用いられている。 本研究においてもこの手法を検討するが、前 駆体であるベンゾチオフェン誘導体が未知 化合物であるため、その合成も検討する。注 意すべき事項として Pc 環形成反応時の収率 向上が挙げられる。これらの課題を克服する ために、以下の合成戦略を考案した。 (i) ジシアノベンゾチオフェン誘導体の合成 ジシアノベンゾチオフェン誘導体の合成に ついて、ベンゾチオフェンを出発原料に用い た場合ではシアノ基導入位置への反応性が 低く、位置選択的な官能基導入が困難である。 そこで、ベンゼン誘導体からチオフェン環を 形成する合成ルートを検討する。申請者らが 開発したブロモエチニルベンゼン誘導体を 用いたベンゾチオフェンの合成法は、ベンゾ チオフェンへの位置選択的な置換基の官能 基化が可能であり、合成が期待できる。 (ii) 環化反応時の収率向上 ジシアノ誘導体にリチウムアルコキシドを 用いる Linstead 法もしくは強塩基法による Pc <u>環形成反応を検討</u>する。しかし、化合物によ っては低収率となることもあるため別ルー トとして、Pc 骨格の一部を含むジイミノピロ <u>ール誘導体を経由する反応</u>も検討する。予想 される問題点と対策を基に、スキーム1に示 す合成ルートを考案した。



スキーム 1. アルキル BTc の合成スキーム

3-2) 有機薄膜デバイスの作製・評価: Pc 類 の半導体特性を明らかにするために有機デ バイスとして i) OFET ならびに ii) 有機薄膜 太陽電池を作製し、特性評価を行う。 i) OFET 素子:スピンコート法によりシリコン 基板上に有機薄膜を作製後、電極を蒸着し<u>ト</u> ップコンタクト型素子を作製し評価を行う。 ii) 有機薄膜太陽電池: ITO 基板上に有機薄膜 を作製後、フラーレン (C₆₀) 薄膜を真空蒸着 した<u>二層型のヘテロ接合型薄膜太陽電池</u>を 作製し、特性評価を行う。

4. 研究成果

(4-1) アルキル Tc について

アルキルジシアノチオフェンを前駆体と して用いて各種アルキル H2Tc、および得ら れた無金属体を用いて対応する金属錯体を 合成した(スキーム2)。各種アルキル誘導体 は塩化メチレンやクロロホルムに対して高 い溶解性を示した。また、無金属体ではアル キル鎖の伸長と共に溶解度が向上した。



スキーム 2. アルキル Tc の合成ルート

4-1-1) 無金属体

溶液の紫外可視吸収スペクトルおよびサ イクリックボルタモグラムを測定したが、各 アルキル H₂Tc 間で吸収スペクトルの形状、 および酸化還元挙動に違いは見られなかっ た。一方、薄膜状態においては紫外可視吸収 スペクトルの長波長領域の吸収に注目する と、アルキル鎖が伸長につれて最大吸収波長 がレッドシフトした(図3)。これはアルキル 鎖の伸長に伴って分子間相互作用が強くな っており、ファスナー効果が発現したためで あると考えられる。



図 3. 薄膜の紫外可視吸収スペクトル

XRD 測定においてはアモルファス性の薄膜となった C4 体を除いた化合物において回 折ピークが観測された。図 4.に一例として薄膜のデシル Tc の XRD を、表1には回折ピー クから計算した d値を示した。鎖長が長くな るにつれて d値は大きくなっていることから アルキル基が基板に対して垂直方向に伸び ており、edge-on 配向の形成が示唆された。



図 4. 薄膜におけるデシル Tc の XRD

これらの無金属体を用いて OFET 素子を 作製、特性を評価した。各アルキル誘導体の 素子のホール移動度分布を図5に示す。いず

表 1 XRD パターンから計算した d値

Alkyl chain (R)	<i>d</i> -spacing/Å
C ₄ H ₉	•
C ₆ H ₁₃	16.1
C ₈ H ₁₇	20.0
$C_{10}H_{21}$	23.3
$\mathbf{C_{12}H_{25}}$	26.4

れの素子においてもp型のトランジスタ挙動 を示し、C4体を除いて、10⁻²から10⁻¹ cm²/Vs の移動度を示した。興味深いことにアルキル 鎖が長くなるにつれてOFET素子の移動度は 徐々に大きくなった。これは薄膜の紫外可視 吸収スペクトルにおいてファスナー効果に よる吸収極大のレッドシフトが観測されて いることから、アルキル鎖が伸長することに より分子間相互作用が強くなった結果であ ると考えられる。



図5. RH₂TcのOFET素子の移動度分布

4-1-2) 金属錯体

C₆MTc の各種金属錯体の物性評価を行っ た。二価金属錯体では、紫外可視吸収スペク トルの形状、およびサイクリックボルタンメ トリにおける酸化還元挙動に大きな違いは 見られなかった。対照的に薄膜の XRD にお いて大きな違いが観測され、銅錯体の回折強 度が最も強く、高い結晶性を示した(図 6)。



図 6. 金属錯体の薄膜の XRD

これらの金属錯体を用いてスピンコート 法によりシリコン基板上に薄膜を作製後、電 極として金を蒸着しトップコンタクト型 OFET素子とした。いずれもp型特性を示し、 その移動度は Cu 錯体で最大 0.2 cm² V⁻¹ s⁻¹ となった (図 7,表 2)。これらの結果は XRD 測定で得られた薄膜の結晶性と相関してお り、高い結晶性を示した銅錯体が最も高くな ったと考えられる。一方、Zn 錯体は XRD か らアモルファスであるにも関わらず、結晶性 薄膜を形成する Ni 錯体よりも高い移動度を 示した。理由は明らかではないが、Zn 錯体 は溶液中で強い会合挙動を示すことから、薄 膜中においてもランダムな構造ではなく、局 所的に会合しホールが移動しやすい構造を 取っている可能性があると考えられる。



図 7. Ni 錯体の OFET 素子の Output 特性

表 2. 金属錯体の OFET 素子のホール移動度

м	$\mu/{\rm cm}^2 {\rm V}^{-1} {\rm s}^{-1}$
H ₂	0.02
Cu	0.2
Ni	5 x 10 ⁻⁴
Mg	1 x 10 ⁻⁵
Zn	3 x 10 ⁻³

4-1-3) 銅錯体

最も移動度が高くなった銅錯体のデバイ ス特性の向上を目的として、銅錯体のアルキ ル鎖依存性を調査した。図8に薄膜の紫外可 視吸収スペクトルを示す。長波長側の吸収に 注目すると、鎖長伸長に伴って吸収極大のレ ッドシフトが見られるが、C8以上の長鎖ア ルキル誘導体ではスペクトルに大きな違い は見られなかった。これはC8まではアルキ ル鎖の伸長によって分子間相互作用が大き くなるが、さらに鎖長が伸長してもファスナ ー効果は大きくならないと考えられる。



図 8. 銅錯体の紫外可視吸収スペクトル

続いて、OFET 素子を作製し特性を評価した(図 9)。Si/SiO2の表面をオクチルトリクロロシランにて SAM 処理を行ったものをOFET 素子に用いた。いずれの素子も p 型挙動を示した。C4 体は移動度が低く~ 10^{-3} cm²V⁻¹s⁻¹であったが、C6 体においては移動度が二桁向上した。C8 体、C10 体においてはさらに高い移動度を示したが、移動度の大幅な向上は見られなかった。

最後に、アルキルチオフェン縮環ポルフィ ラジンを有機薄膜太陽電池へと応用した。1b, 2b を p 型半導体、C60を n 型半導体として用



図9 アルキル鎖長の違いによる移動度

いたヘテロ接合型薄膜太陽電池を作製し、特性を評価した。AM1.5光照射条件下で素子を評価した結果、光電変換特性 η は1b, 2b でそれぞれ1.0, 1.2%となった(図10)。この結果はCuPcをp型有機半導体として用いた太陽電池素子の特性(η =0.93)と同程度であり、アルキルチオフェン縮環ポルフィラジンが縦型デバイスの有機半導体としても有用であることを示唆する結果である。



図10. C₆MTcの薄膜太陽電池素子のI-V特性 素子構造:ITO/C₆MTc(**1b**:H₂, **2b**:Cu)/C₆₀/BCP/LiF/Al

(4-2) アルキル BTc について

まず C_nBTc の合成を検討した。4,5-ジブロ モフタロニトリルを出発原料として用い、薗 頭カップリング反応によりアセチレンユニ ットを1ヶ所導入した後、硫化ナトリウムを 用いた分子内環化反応を経て、前駆体である ジシアノベンゾチオフェン誘導体を合成し た(スキーム 3)。前駆体に対してリチウムを 用いた Linstead 法を試みた所、ベンゾチオ フェン縮環ポルフィラジンは痕跡量しか得 られなかった。そこで、マグネシウムを用い る強塩基法を適応した結果、目的のマグネシ ウム錯体を収率28%で得ることができた。ま た、ジシアノ体にアンモニアを作用させてフ タルイミド誘導体への導いた後にポルフィ ラジン環の形成反応を検討したが反応は進 行しなかった。マグネシウム錯体にトリフル オロ酢酸を反応させて C12-H2BTc を合成し、 更に酢酸銅(Ⅱ)と反応させることにより C₁₂-CuBTc を得た。

C₁₂-H₂BTc と C₁₂-CuBTc の基本的物性を測 定した。C₁₂-H₂BTc、C₁₂-CuBTc は有機溶媒 に対して高い溶解性を示し、クロロホルム、 トルエンに可溶で非常に溶解であった。 C₁₂-H₂BTc のトルエン溶液の UV-vis 吸収ス ペクトルを図 11 に示す。600-800 nm および 300-400 nm 付近に強い吸収バンドが見られ、 Pc 誘導体に特有の Q および Soret バンドに 帰属できる。また、スペクトルは濃度依存性



スキーム3 アルキル BTc の合成

を示し、高濃度では見かけの吸光係数が小さ くなることから溶液中で会合していること が示唆され、分子間相互作用が強いと考えら れる。CV 測定より見積もった HOMO 準位 は-4.8 ~ -5.0 eVであり、CeMTc と比較し て 0.2 eV高くなっており、共役拡張の効果で あると考えられる。



図 11. C₁₂BTc の溶液の UV-Vis スペクトル

XRD 測定においては薄膜では回折ピーク が観測されずアモルファス性を示した。これ は共役拡張により分子が大きくなり、分子の 配向性が低くなったためと考えられる。

これらの OFET 素子を作製し、評価を行った。 無金属体の典型的なトランスファー及特 性を図 12 に示した。いずれの化合物の素子 においても p 型特性を示し、移動度は無金属 体の素子では最大 2.2×10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹、銅錯体 の素子では最大 2.5×10⁻⁵cm²V⁻¹s⁻¹を示した。



図 12. 無金属体の OFET におけるトランスファー特性

一方で、銅錯体の素子では無金属体のもの よりも低い性能となった。いずれもアモルフ ァス性薄膜であり、薄膜においても吸収スペ クトルより会合していることが示唆されて りる事から銅錯体と無金属体では分子間の 重なり様式が異なっている等の可能性が考 えられるが、明確な原因は分からなかった。 これらの化合物をp型半導体として用いた 二層型OPV素子を作製し特性を評価したが、 光電変換を示さなかった。原因として先の FET 評価よりホール移動度がかなり低く、ホールを取り出せていない可能性があると考えられる。

以上、配向制御という観点から新しい可溶 性フタロシアニン類を開発し、OFET,有機 薄膜太陽電池へと応用した。これは Pc 類に おいては単純な共役拡張ではデバイス特性 の向上につながらないことが明らかとなり、 今後の有機半導体開発における重要な知見 が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 30 件)

- A Soluble alpha-Dithienotetrathiafulvalene Derivative for Organic Field-Effect Trans istors, I. Doi, K. Goshome, <u>E. Miyazaki</u>, K. Takimiya, *Chem. Lett.* Vol.41, pp435-437(2012). 査読有 DOI: 10.1246/cl.2012.435
- Facile synthesis of anthra [2,3-b] chalcog enophenes, K. Niimi, <u>E. Miyazaki</u>, S. Shi namura, K. Takimiya, *Synthesis -Stuttgart*, 44, pp2102-2106(2012).査読有 DOI: 10.1055/s-0031-1291141
- Largely π-Extended Thienoacenes with Int ernal Thieno[3,2-b]thiophene Substructures : Synthesis, Characterization, and Organic Field-Effect Transistor Applications, T. Y amamoto, T. Nishimura, T. Mori, <u>E. Miy</u> <u>azaki</u>, I. Osaka, K. Takimiya, *Org.Lett*.14, pp4914-4917(2012). 査読有 DOI: 10.1021/ol302243t
- Organic photovoltaics based on 5-hexylthi ophene-fused porphyrazines, H. Mori, <u>E.</u> <u>Miyazaki</u>, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. El ectronics*,13, pp1975-1980(2012).査読有 DOI:10.1016/j.orgel.2012.05.023
- Orthogonally Functionalized Naphthodithio phenes: Selective Protection and Borylatio n, S. Shinamura, R. Sugimoto, N. Yanai, N. Takemura, T. Kashiki, I. Osaka, <u>E.</u> <u>Miyazaki</u>, K. Takimiya, *Org.Lett*.14, pp471 8-4721(2012). 査読有 DOI: 10.1021/ol301797g
- Alkylated Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]Thieno[3, 2-b] Thiophenes (C-n-DNTTs): Organic S emiconductors for High-Performance Thin -Film Transistors, M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, <u>E. Miyazaki</u>, K. Takimiya, M. Ike da, H. Kuwabara, *Adv. Mater*, Vol.23,pp1 222 (2011). 査読有

DOI:10.1002/adma.201001283

 General Synthesis of Dinaphtho [2,3-b:2', 3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) Deriva tives, K. Niimi, M. J. Kang, <u>E. Miyazaki</u>, I. Osaka, K. Takimiya, *Org.Lett.*,Vol.13, pp3430-3433 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ol2010837

- Linear- and Angular-Shaped Naphthodithi ophenes: Selective Synthesis, Properties, a nd Application to Organic Field-Effect Tr ansistors, S. Shinamura, I. Osaka, <u>E. Miy</u> <u>azaki</u>, A. Nakao, M. Yamagishi, Jun Take ya, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc*.Vol.1 33, pp5024-5035 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ja110973m
- General Synthesis of Dinaphtho[2,3-b:2',3' -f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) Derivati ves, K. Niimi, M. J. Kang, <u>E. Miyazaki</u> et al, Org. Lett. Vol.13, pp3430-3433, (20 11). 査読有 DOL:10.1021/ol2010837
- 10. Linear- and Angular-Shaped Naphthodithi ophenes: Selective Synthesis, Properties, a nd Application to Organic Field-Effect Tr ansistors, S. Shinamura, I. Osaka, <u>E. Miy</u> <u>azaki</u>, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.133, pp502 4-5035 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ja110973m
- Simple Oligothiophene-Based Dyes for D ye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Ancho ring Group Effects on Molecular Properti es and Solar Cell Performance, <u>E. Miyaz</u> <u>aki</u>, E. Okanishi, Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol.84, pp459-465 (2011). 査読 有

DOI:10.1246/bcsj.20100302

12. Thienoacene-Based Organic Semiconductor s, K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, <u>E. Miyazaki</u> ;et al.,*Heterocycles*,Vol.82, pp 1317, 査読有

DOI: 10.3987/com-10-s(e)78

- ((Alkyloxy)carbonyl)cyanomethylene-Substi tuted Thienoquinoidal Compounds: a New Class of Soluble n-Channel Organic Se miconductors for Air-Stable Organic Field -Effect Transistors, Y. Suzuki, <u>E. Miyazak</u> <u>i</u>, K. Takimiya, J. Am. Chem. Soc., Vol.1 32, pp10453-10466 (2010). 査読有 DOI: 10.1021/ja103171y.
- Synthesis, Properties, Crystal Structures, a nd Semiconductor Characteristics of Naph tho[1,2-b:5,6-b']-dithiophene and -diseleno phene Derivatives, S. Shinamura, <u>E. Miya</u> <u>zaki</u>, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* Vol.75, 1228–1234 (2010). 査読有, DOI:10.1021/jo902545a
- Unique Three-Dimensional (3D) Molecula r Array in Dimethyl-DNTT Crystals: a N ew Approach to 3D Organic Semiconduct ors, M. J. Kang, T. Yamamoto, S. Shina mura, <u>E. Miyazaki</u>, K. Takimiya, *Chem. Sci.*, Vol.1, 179–183 (2010).査読有,

DOI:10.1039/c0sc00156b

〔学会発表〕(計6件)

- <u>宮碕 栄吾</u>, Synthesis of Benzo[b]thiophen e-fused Porphyrazines and Application to Organic Field-Effect Transistor, ISOE201 2: International Symposium on Organic E lectronics 2012, 2012 年 10 月 3 日,沖縄 科学技術大学院大学
- <u>宮碕 栄吾</u>, Synthesis of Thiophene-fused Porphyrazines Bearing Quaterthiophenes a nd Application to Organic Photovoltaics, MDF Workshop, 2011年10月7日, 梅田ス カイビルディング
- 3. <u>宮碕 栄吾</u>, Synthesis and Properties of B enzo[*b*]thiophene-fused Porphyrazines, 14t h International Symposium on Novel Aro matic Compounds, 2011年7月24日, Univ ersity of Oregon, アメリカオレゴン州
- 4. <u>宮碕 栄吾</u>, 5-Alkylthiophene-fused porphy razines: application to solution-processed organic thin-film devices, PACIFICHEM 2010, 2010年12月18日, Kamehameha Ha Ils II and III ConventionCenter, アメリ カハワイ州
- <u>宮碕 栄吾</u>, Synthesis of Thiophene-Fused Porphyrazines and Application to Solution -Processed Organic Field-Effect Transistor s, ICSM2010, 2010年7月5日, 京都国際 会館
- <u>宮碕 栄吾</u>, Solution-Processable Phthaloc yantine-based Semiconductor : Developmen t of Thiophene-fused Porphyrazines and Application to Organic Thin-film Devices, Fπ9, 2010年5月27日, Georgia Institute of Technology, アメリカジョージア州

〔その他〕 ホームページ等

6.研究組織
(1)研究代表者
宮碕 栄吾 (MIYAZAKI EIGO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号:00432683

(2)研究分担者 無し

(3)連携研究者 無し