

令和元年6月17日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02286

研究課題名(和文) 『前駆体法』による芳香族機能性材料の開発・薄膜構造制御と有機デバイスへの展開

研究課題名(英文) Development of aromatic functional materials by "precursor method", control of thin film structure and development to organic devices

研究代表者

山田 容子 (YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：20372724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,800,000円

研究成果の概要(和文)：共役拡張芳香族化合物は有機半導体や色素などとして期待されるが、芳香族の拡張とともに溶媒に溶けにくくなるため合成や有機電子材料としての活用が制限される。我々は独自の前駆体法を用いて、これまで合成が困難とされた高次アセンなどの合成法を開発し、世界で初めてノナセン(ベンゼン環が9つ直列した物質)の電子構造を明らかにした。また有機半導体材料を簡便な塗布プロセスで結晶薄膜として、高い電荷移動度を実現する方法を見出した。さらにポルフィリン(2.1.2.1)をユニットとしてポルフィリンナノベルトの合成にも成功した。これらは有機エレクトロニクス材料をはじめとする新しい機能性材料の開発につながる成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい材料の開発は、その化合物の性質を明らかにすることで、基礎学理に貢献するだけでなく、新しい応用の可能性を広げ、それまで誰も考えなかったような新しい技術の発展につながる。今回我々は、ノナセンの電子構造を実験的に世界で初めて明らかにしたが、これは理論的に予測されていたものの、実証されていなかった画期的な成果である。ノナセンは近年注目されているグラフェンナノリボンの基本単位構造であり、今後のカーボンナノ材料の科学に大きく貢献するものである。さらに、有機半導体結晶薄膜の成膜プロセスの開発は、低分子有機半導体材料の実用化に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：The pi-conjugated extended aromatic compounds are expected as organic semiconductors and dyes, but they become difficult to dissolve in solvents as the aromatics are extended. We have developed precursor approach to synthesize such extended aromatic compounds and were successful to prepare heptacene and nonacene on Au(111) substrate under ultra high vacuum using photoprecursors and clarify the electronic structure of nonacene for the first time in the world. We found a method to realize high charge mobility by using organic semiconductor materials as crystalline thin films in a simple coating process. We were also successful to prepare porphyrin(2.1.2.1) cyclic trimer, porphyrion nanobelt. These are the results that lead to the development of new functional materials including organic electronic materials.

研究分野：有機・ハイブリッド材料

キーワード：機能材料 有機半導体 薄膜構造制御 光反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体や近赤外吸収発光色素として応用が期待される  $\pi$  共役拡張化合物の多くは、酸化に対し不安定であり、また通常の溶媒に難溶である。我々が展開する『前駆体法』は、光、熱、酸などの外部刺激で脱離可能な置換基を導入した、可溶性前駆体を、溶液・薄膜・固体・結晶状態で外部刺激により構造変化させ、それに伴い結晶性・溶解度・電気伝導度・吸収・発光などの物理的性質を変化させる手法である。最終段階でこれら反応が定量的に進行するため、難溶・不安定な  $\pi$  共役拡張機能性材料の高純度合成が可能である。また薄膜・固体中でも定量的に反応するため、溶液プロセスによる結晶性薄膜のナノ構造制御や積層が可能である。

我々は前駆体法を用いて、潜在性発光材料の開発とメカニズムの解明、難溶・不安定あるいは近赤外に吸収発光を有する  $\pi$  共役拡張化合物の合成、分子性ナノグラフェンの合成、ペンタセンダイマーの合成などを報告してきた。また有機デバイスへの応用として、ジケトン前駆体から作製したペンタセン有機薄膜トランジスタで、アモルファスシリコンに匹敵する  $0.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の電荷移動度を実現し、塗布時に高沸点溶媒を添加することが薄膜構造制御に有効であることを見出した。さらに CREST(H22-27 年度)では、光変換後の溶解度の減少と結晶性の増大を利用して塗布と光照射を繰り返すことによる低分子積層薄膜の作製を実現し、有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ層を p 層と n 層で挟み込むサンドイッチ構造の優位性を証明した。本手法では化合物の置換基の構造と数、塗布や構造変換時の条件により薄膜ナノ構造制御が可能である。一方熱変換前駆体法では BP にジケトピロピロールを導入することで光捕集能を大幅に向上し、PC<sub>61</sub>BM との組み合わせたバルクヘテロ型太陽電池で、5.2%の光電変換効率を達成した。

これらの研究を通じて、前駆体法が難溶性・結晶性・不安定な  $\pi$  拡張芳香族化合物の合成や、スイッチングなどの機能発現、溶液塗布プロセスによる有機薄膜構造制御と有機電子デバイスへの応用に優れた手法として、さらに発展可能な様々な可能性を秘めていると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、以下の3点を目的に研究を推進した。

- 1) 有機薄膜トランジスタ・太陽電池を志向した塗布型低分子有機半導体材料や近赤外吸収発光色素の開発
- 2) 溶液プロセスによる有機薄膜ナノ構造制御と、高性能有機薄膜電子デバイス作製法の確立
- 3) 分子性ナノグラフェン合成・ナノリボンボトムアップ合成・ナノ構造体の構築などを志向した新しい前駆体法の開発

## 3. 研究の方法

- 1) 光及び熱変換型前駆体を用いた新たな電子・色素材料の開発

テトラチアフルバレン(TTF)はもっとも有名な有機電子材料の一つであり、 $\pi$  拡張型としては、ベンゾ TTF、ナフト TTF、アンスラ TTF がすでに優れた有機半導体として報告された。我々もこれまで  $\pi$  共役拡張テトラチアフルバレン(TTF)の合成に取り組んでおり、前駆体法を利用して、テトラセン TTF の合成を試みた。さらに、イミド構造を導入した  $\pi$  共役拡張 TTF の合成と、FET 電荷移動度の評価を行った。

- 2) 薄膜構造制御による高性能有機薄膜電子デバイス作製法の確立

これまでの光変換前駆体を用いた有機薄膜太陽電池の p 層には結晶性と透明性が高い分子が、バルクヘテロ層には光吸収能と相溶性が高い分子が適していることを見出した。そこでさらに性能を向上させるために成膜プロセスを見直した。

有機薄膜トランジスタ(OTFT)の電荷移動度は、薄膜の結晶構造やモルフォロジーに左右され、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池 (BHJ OPV) の電荷分離効率は p 型材料と n 型材料の相溶性に大きく依存する。今回我々は、p 型材料としてテトラベンゾポルフィリンに着目し、OTFTの薄膜構造制御における置換基の効果の検討、バルクヘテロ型 OPV の活性層の相溶性における、ドナー-アクセプター連結系の効果を検討した。また、有機薄膜トランジスタにおいて、溶液プロセスによる成膜方法を工夫することにより、置換基、成膜方法、薄膜結晶構造、電荷移動度の相関を検討した。

### 3) 分子性ナノグラフェンや超高真空下高次アセンの合成への展開

前駆体法では、外部刺激により分子の構造を変換させることができるため、超高真空下金基板上で照射や加熱を行うことで、通常の合成条件では単離できない不安定な化合物の電子構造を研究することが可能である。そこで、走査型トンネル顕微鏡(STM)や非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)と組み合わせることで高次アセンの電子構造を明らかにした。またポルフィリン類縁体を利用した、ポルフィリンナノベルトの合成に成功した。

## 4. 研究成果

### 1) 光及び熱変換型前駆体を用いた新たな電子・色素材料の開発

テトラセン縮環 TTF の熱前駆体の合成に成功し、熱分析法により、2 分子のイソプレンが脱離していることを確認したが、溶液プロセスによる FET 素子の作製と電荷移動度の評価は成功しなかった(論文3)。一方、電子求引性のイミド基を導入したナフタレン TTF ジイミド(Cn-DNTTF-Im: Cn = C4, C6, C8, C10, C12)を合成し、ボトムゲートトップコンタクト FET を作製評価した(論文7)。その結果、ブチル基(C4)、ヘキシル基(C6)でホール移動度が観測され、蒸着中の基板温度を最適化することで、 $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のホール移動度を実現した。

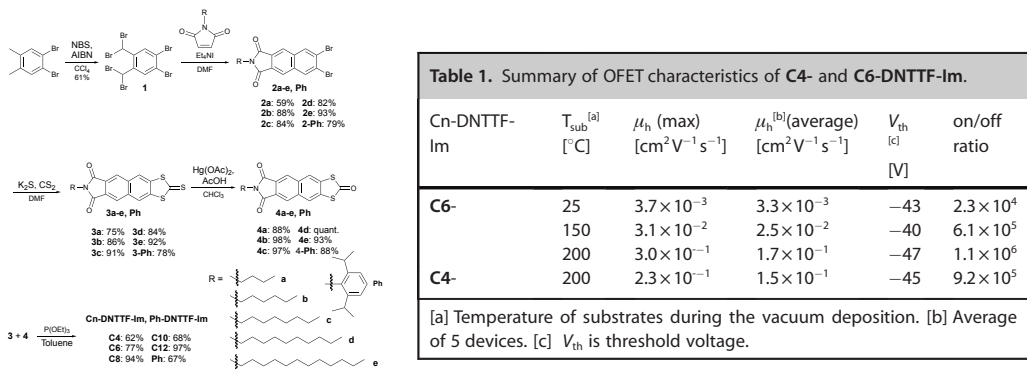


Figure 1. Cn-DNTTF-Im の合成と OFET 特性

### 2) 薄膜構造制御による高性能有機薄膜電子デバイス作製法の確立

光前駆体法を用いて、p 層、中間(i)層、n 層に適材適所の材料を用いた塗布積層型有機薄膜太陽

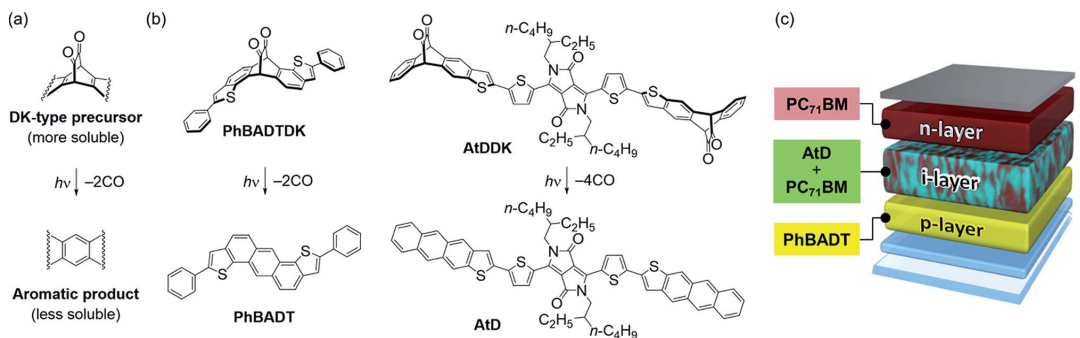


Figure 2. (a)光前駆体法のご概念；(b)本研究で用いた p 型材料とその前駆体；(c) p-i-n 型太陽電池の構造

電池の構築を行った(Figure 2)。これまでの手法にさらに溶媒アニーリングを行うことで  $J_{sc}$  と FF を改良し、4.8%の PCE を 5.9%に向上させることに成功した(Table 1)。アニーリングによりバルクヘテロ層のラフネスが増加しており、グラインサイズの増加が電荷輸送の効率を向上させたと考えられる(論文 5)。

Table 1. 本論文の材料を用いて作成した各太陽電池の性能の比較

Entry	Active layer structure <sup>c</sup>	$J_{sc}$ <sup>d</sup> (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ <sup>d</sup> (V)	FF <sup>d</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	PCE <sub>ave</sub> <sup>e</sup> (%)	$R_s$ <sup>f</sup> (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_p$ <sup>f</sup> (Ω cm <sup>2</sup> )
1	p-i-n	10.6	0.89	49.8	4.7	4.3 ± 0.3	16	424
2	BHJ	1.6	0.83	23.5	0.30	0.29 ± 0.02	433	465
3	p-i	2.8	0.92	24.6	0.63	0.58 ± 0.09	213	307
4	i-n	9.7	0.89	48.1	4.1	3.9 ± 0.4	21	423
5	p-i-n (with SVA) <sup>g</sup>	12.7	0.88	52.6	5.9	5.5 ± 0.3	11	411

<sup>a</sup> Measured under simulated AM1.5G illumination at 100 mW cm<sup>-2</sup>. <sup>b</sup> General device structure: [ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/active layer/ETL-1/Al (80 nm)]. <sup>c</sup> Concentrations of cast solutions: PhBADTDK for p-layer, 1 mg mL<sup>-1</sup>; AtDDK:PC<sub>71</sub>BM (1 : 1) for i-layer, 9 mg mL<sup>-1</sup>; PC<sub>71</sub>BM for n-layer, 7 mg mL<sup>-1</sup>. All these solutions are in chloroform. <sup>d</sup> Parameters of the best-performing cells. <sup>e</sup> Averages and standard deviations calculated from at least four devices. <sup>f</sup>  $R_s$ , series resistance;  $R_p$ , parallel resistance. <sup>g</sup> Annealed with THF vapor for 120 s.

一方これまでに我々は、ベンゾポルフィリン(BP)ーC<sub>60</sub>のドナー-アクセプター連結系を用いて BHJ 層の相溶性の向上を目指してきたが(論文 9)、今回、BP と PCBM のブレンド膜に BP-PCBM をドーパントとして添加する効果を検証した(Figure 3)。5 wt%添加時にホールと電子の移動度をそれぞれ 2~3 倍向上させ(Table 2)、PCE を 1.5 倍向上することに成功した(論文 4)。

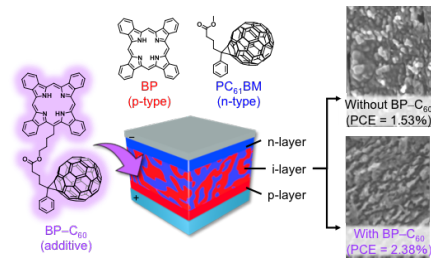


Figure 3. BP-C60 をドーパントとして加えた BHJ 太陽電池の性能と薄膜構造

Table 2. BP と PCBM のブレンド膜における BP-PCBM のドーパント効果

BP-C <sub>60</sub> /wt%	i-layer thickness/nm	PCE <sup>b</sup> /% (PCE <sub>ave</sub> <sup>c</sup> /%)	$J_{sc}$ <sup>b</sup> /mA cm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ <sup>b</sup> /V	FF <sup>b</sup>	$R_s$ <sup>b</sup> /Ω cm <sup>2</sup>	$R_{sh}$ <sup>b,d</sup> /Ω cm <sup>2</sup>	$\mu_h/10^{-4}$ cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (active-layer thickness/nm)	$\mu_e/10^{-4}$ cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (active-layer thickness/nm)
0	65	1.58 (1.4 ± 0.1)	5.93	0.50	0.53	7	383	1.0 (109)	0.9 (103)
3	63	2.10 (2.02 ± 0.06)	6.29	0.56	0.60	10	795	2.0 (145)	2.1 (140)
5	67	2.38 (2.30 ± 0.08)	6.76	0.58	0.61	9	795	2.3 (138)	2.9 (129)
7	60	2.22 (2.12 ± 0.08)	6.91	0.56	0.58	9	600	1.6 (140)	2.7 (138)
10	64	2.18 (2.10 ± 0.06)	6.65	0.57	0.58	9	769	2.0 (130)	1.4 (148)

<sup>a</sup> Obtained under AM1.5G illumination at 100 mW cm<sup>-2</sup>. <sup>b</sup> Parameters of the best-performing cells. <sup>c</sup> Averages and standard deviations of four devices. <sup>d</sup>  $R_s$ : series resistance;  $R_{sh}$ : shunt resistance.

低分子有機半導体の電荷移動度は、単結晶デバイスが最も高い値が期待できるが、実用化を考えると、成膜性の高い材料が求められる。我々は優れた p 型材料である BP を熱前駆体法で成膜すると、 $10^{-1}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> オーダーの電荷移動度は得られるものの、多結晶膜であるため、電荷移動度の向上には限界がある。我々は 5,15 位に TIPS 基を導入した TIPS-BP を熱前駆体法により合成し、直接成膜する

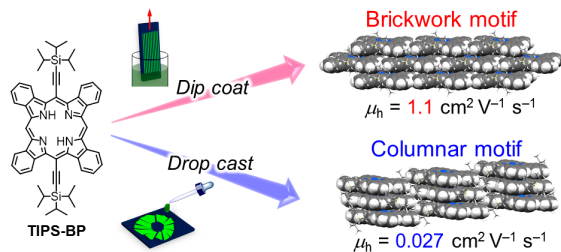


Figure 4. TIPS-BP の薄膜結晶構造と電荷移動度の相関

する方法を詳細に検討した(Figure 4)。その結果、結晶析出速度をコントロールすることで、熱的に安定な Brockwork motif と熱的に不安定な Columnar motif の作り分けに成功し、それぞれのホール移動度は 1.1 と 0.027 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> であった(論文 8)。

### 3) 分子性ナノグラフェンやボトムアップナノリボンの合成への展開

ヘプタセンとノナセンの光前駆体の合成に成功した(論文 1, 6)。これらの前駆体をスイス Fasel 教授らとの共同研究により超高真空下、Au(111)基板上で 470 nm の可視光を照射するとヘプタセンおよびノナセンに変換された (Figure 5)。さらに、ペンタセンからノナセンまでの HOMO と LUMO の値を実験的に見積もり、ヘプタセンやノナセンは Au(111)基板上では開殻一重項状態であることを実験的に証明した。ジケトン前駆体は通常の条件では加熱に対しては安定で光照射のみで変換するが、Au(111)上では、加熱やチップ操作によっても変換できることも見出した。

近年、分子性ナノベルトやナノリングの合成に注目が集まっているが、我々は、ポルフィリン(2.1.2.1)が非芳香族の折れ曲がった構造をしていることを利用して、ポルフィリン(2.1.2.1)をユニットとした環状 3

量体の合成に成功した(Figure 6)。この化合物は 2 分子のフラレーンと相互作用することを Hill's plot により明らかにし、その最適化構造を計算により見積もった(論文 2)。

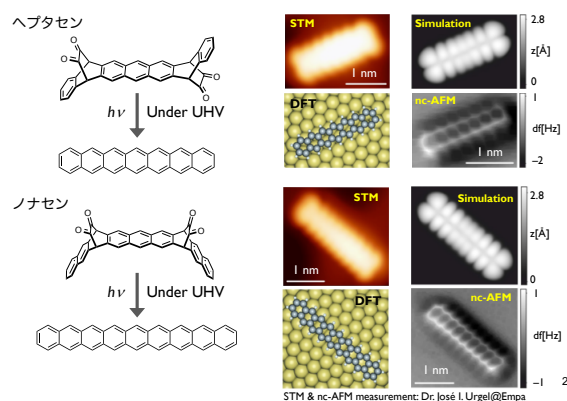


Figure 5. ヘプタセンとノナセンの前駆体からの変換と STM, nc-AFM イメージ、およびシミュレーション

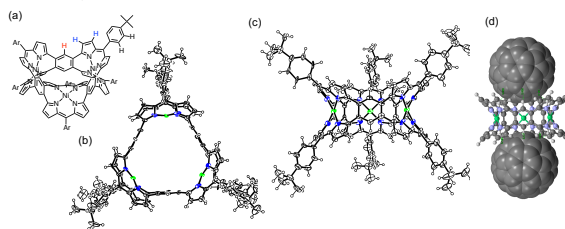


Figure 6. ポルフィリンナノベルトの(a)分子構造、X線単結晶構造の(b) top view と(c) side view、(d)最適化されたフラレーンとの複合体構造

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件) 全て査読有

1. J. I. Urgel, S. Mishra, H. Hayashi, J. Wilhelm, C. A. Pignedoli, M. D. Giovannantonio, M. Yamashita, N. Hieda, P. Ruffieux, H. Yamada\*, R. Fasel\*, On-surface light-induced generation of higher acenes and elucidation of their open-shell character, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 861, DOI: 10.1038/s41467-019-08650-y.
2. S. Xue, D. Kuzuhara\*, N. Aratani, H. Yamada\*, [30]Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) as Aromatic Planar Ligand and its Trinuclear Rhodium(I) Complex, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9902-9906, DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00329.
3. H. Yamada\*, M. Yamashita, H. Hayashi, M. Suzuki, N. Aratani, Semiconducting  $\pi$ -Extended Tetrathiafulvalene Derivatives (Review), *Chem. Eur. J.* **2018**, *12*, 18601-18602 (Frontispiece), DOI: doi.org/10.1002/chem.201802744, minireview.
4. Y. Tamura, M. Suzuki, T. Nakagawa, T. Koganezawa, S. Masuo, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada\*, Improvement in Interlayer Structure of p-i-n-Type Organic Solar Cells with Use of Fullerene-Linked Tetrabenzoporphyrin as Additive, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 35237-35245, DOI: 10.1039/C8RA07398H.
5. M. Suzuki\*, Y. Yamaguchi, K. Uchinaga, K. Takahira, C. Quinton, S. Yamamoto, N. Nagami, M. Furukawa, K. Nakayama\*, H. Yamada\*, Photochemical layer-by-layer solution process for preparing organic semiconducting thin films having right materials at right places, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6614-6621. (back cover), DOI: 10.1039/C8SC01799A.
6. J. Urgel, H. Hayashi, M. D. Giovannantonio, C. Pignedoli, S. Mishra, O. Deniz, M. Yamashita, T. Dienel, P. Ruffieux, H. Yamada\*, R. Fasel\*, On-surface synthesis of heptacene organometallic complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11658-11661, DOI: 10.1021/jacs.7b05192.
7. M. Yamashita, K. Kawano, A. Matsumoto, N. Aratani, H. Hayashi, M. Suzuki, L. Zhang, A. L. Briseno, H. Yamada\*, Dinaphthotetrathiafulvalene Bisimides: A New Member of the Family of  $\pi$ -Extended TTF Stable p-Type Semiconductors, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15002-15007 (front cover, cover profile), DOI: 10.1002/chem.201702657.
8. K. Takahashi, B. Shan, X. Xu, S. Yang, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Aratani, M. Suzuki\*, Q. Miao\*, H. Yamada\*, Engineering Thin Films of a Tetrabenzoporphyrin toward Efficient Charge-

- Carrier Transport: Selective Formation of a Brickwork Motif, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 8211-8218, DOI: 10.1039/c7ta04162d.
9. Y. Tamura, D. Kuzuhara, M. Suzuki, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada\*, Fullerene-linked tetrabenzoporphyrins for solution-processed organic photovoltaics: flexible vs. rigid linkers, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 15333-15342 (Inside front cover), DOI: 10.1039/C6TA06599F.
- 〔学会発表〕 (計 117 件)
- 国際会議招待講演 11 件
1. Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, On-Surface Synthesis of Self-Assembled Graphene Nanoribbon from Partially Fluorinated Precursors, International workshop On-Surface Synthesis (OSS18), 2018.
  2. Hiroko Yamada, Synthesis and Characterization of Large Acenes and Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt, The third international symposium on the synthesis and applications of curved organic pi-molecules & materials (Curo-pi3), 2018.
  3. Hiroko Yamada, Songlin Xue, Naoki Aratani, Daiki Kuzuhara, Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1): Synthesis, Metal Complexes, and Substituent Effect, 10th International Symposium on porphyrins and Phthalocyanines (ICPP10), 2018.
  4. Daiki Kuzuhara, Songlin Xue, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, Constructions of Dimeric Triphyrin(2.1.1) and Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt, 10th International Symposium on porphyrins and Phthalocyanines (ICPP10), 2018.
  5. Naoki Aratani, Keiji Uehara, Peifeng Mei, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, and Hiroko Yamada, Benzoporphyrin-conjugated Dyes with Near-Infrared Absorption, 10th International Symposium on porphyrins and Phthalocyanines (ICPP10), 2018.
  6. Hironobu Hayashi, On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbon with Carbon-Fluorine Bond Cleavage, JST/CREST/2D workshop, 2017.
  7. Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, Hiroko Yamada, Engineering Small-Molecule Semiconducting Thin Films via Precursor Approaches toward Efficient Organic Photovoltaics, Kobe Mini-Symposium on Exciton and Charge Dynamics, 2017.
  8. Hiroko Yamada, New PV Materials with Abundant Elements Solution-processed thin-film OPVs with small molecules, CS3, 2017.
  9. Hiroko Yamada, Morphology Control of Polycrystalline Films by Precursor Approach, 9<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2017), 2017.
  10. Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, Hiroko Yamada, Making pi's to order: Precursor approaches toward organic electronic applications, IUMRS-ICAM 2017, 2017.
  11. Hironobu Hayashi, Junichi Yamaguchi, Jippo Hideyuki, Shintaro Sato, Hiroko Yamada, Graphene Nanoribbon Synthesis with a Fluorinated Molecular Precursor, 231<sup>st</sup> Electrochemical Society Meeting, 2017.
- 〔図書〕 (計 1 件)
1. Light - Active Functional Organic Materials, edited by Hiroko Yamada, Shiki Yagai, Pan Stanford Publishing, 224pages, 2019.
- 〔その他〕
- ホームページ等: [http://mswebs.naist.jp/LABs/env\\_photo\\_greenmat/](http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 鈴木 充朗

ローマ字氏名: SUZUKI, Mitsuharu

所属研究機関名: 大阪大学

部局名: 工学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 20724959

葛原 大軌

KUZUHARA, Daiki

岩手大学

理工学研究科

助教

00583717

研究分担者氏名: 林 宏暢

ローマ字氏名: HAYASHI, Hironobu

所属研究機関名: 奈良先端科学技術大学院大学

部局名: 先端科学技術研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 00736936

中山 健一

NAKAYAMA, Ken-ichi

大阪大学

工学研究科

教授

20324808

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 荒谷 直樹

ローマ字氏名: ARATANI, Naoki

※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。