様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　 ６ 月 １１ 日現在

機関番号：１１３０１
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：１９Ｋ１５３８７

研究課題名（和文）『原子を模した分子』を用いた広範にフェルミ準位制御可能なｎ型半導体の創製と応用

研究課題名（英文）Synthesis of Widely Fermi Level Tunable Organic Semiconducting Materials Based on Supraatomic Doping Concept

研究代表者
上野　裕（Ueno, Hiroshi）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：００７７５７５２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では，有機半導体分子と同じ外骨格を有するドーパント分子の合成，および当該分子を活用した高伝導性有機半導体材料の創製を目指した．初のリチウム内包フラーレン誘導体となるリチウム内包PCBM（Li@PCBM）を合成・単離し，同骨格を有する空のPCBMに対するドーパントとして0~5 wt%添加した複合半導体薄膜を作製した．物性評価の結果，Li@PCBMのPCBMに対する電子供与的な振る舞い，すなわち，ｎドーピング効果が確認された．本材料を用いてペロブスカイト太陽電池を作製し，性能評価を実施したところ，未ドープPCBM薄膜を用いたデバイスと比較して最大で3%程度の光電変換効率の上昇が見られた．

研究成果の学術的意義や社会的意義
有機半導体分子と外観構造が全く同じであるにも関わらず，電子の数が1つだけ違うという特異な関係にある分子の合成に成功し，このような特異な関係にある２分子を用いた新ドーピング概念：超原子ドーピングを提唱により，既存有機半導体の物性チューニングが可能であることを示した．本研究により，再生エネルギーの鍵となる太陽電池等の有機デバイスに利用される有機半導体材料の高性能化，汎用化を支える重要な基礎的知見が得られた．

研究成果の概要（英文）：A new neutral Li@C60 endohedral fullerene derivative, Li@PCBM, was synthesized and characterized. The material has a strikingly similar molecular structure to empty PCBM but different number of electrons. Such a unique feature enables the Li@PCBM and empty PCBM pair to induce effective doping without distortion of crystallinity. According to the novel doping concept, Li@PCBM:PCBM hybrid semiconducting thin film was prepared. The addition of Li@PCBM to empty PCBM raised the Fermi level of PCBM thin film by 0.12 eV, which clearly indicated the electron-donating behavior of Li@PCBM to empty PCBM. By utilizing the n-doped PCBM thin film, perovskite solar cells were fabricated. Photovoltaic parameters, VOC, JSC, and FF were clearly improved, and ca. 3% higher power conversion efficiency than control device was obtained at optimal doping concentration.

研究分野：ナノ材料科学，物理有機化学

キーワード：有機半導体　ドーピング　フラーレン　超原子　ナノ粒子　ペロブスカイト太陽電池

※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、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

近年，有機デバイスの多様化・高性能化が著しく進み，これに伴い，有機半導体の開発も一層重要性が高まっている．有機半導体の種類は膨大であるが，多くは伝導度に乏しく，これを解決するプロセスとして，異種原子・分子の添加によるドーピングが広く用いられている．また，フェルミ準位制御の観点からもドーピングは有効で，添加割合を変化させることでエネルギーレベルを制御可能である．しかしながら，ドーパント添加による結晶構造の乱れや耐久性の低下，添加限界の存在など，汎用のドーピング手法では不可避な問題が多く存在しており，理想的にはドーパントの使用なしでも十分なパフォーマンスを有する有機半導体を合成することが求められるが，それぞれの用途に適した有機分子をすべて設計・合成することは容易ではない．このような問題解決へ向け，容易に高い導電性と広いフェルミ準位制御を達成しうる有機半導体材料の開発，並びに新規ドーピング手法の開発は，有機デバイスのさらなる多様化・高性能化のさらなる飛躍へ向けた重要な研究課題となっている．

２．研究の目的

本研究は，有機半導体材料への従来のドーピング手法が抱える前述の問題を解決した新規 n 型半導体材料の開発を目的とする．広い適用可能性を有する汎用的な n 型半導体材料の即時提供を可能とする新しいドーピング概念の提起により，有機デバイスのさらなる多様化・飛躍的進化を支える新材料を創製する．

３．研究の方法

本研究の鍵となる材料は，外観構造が全く同じであるにも関わらず，電子の数が 1 つだけ違うという特異な関係にある２種類の分子である．例えば，研究代表者らによって単離されたリチウム内包フラーレン（Li@C_{60}）は，一見フラーレン C_{60} と同じ構造を有していながら，正負の電荷は C_{60} よりもそれぞれ一つ多い状態，すなわち，原子番号が一つだけ異なる原子同士のような関係にある（Ueno, H. *et al., Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5770–5774.）．この観点から，C_{60} に対する Li@C_{60} の添加は，無機半導体分野における異種原子挿入によるドーピングを，有機分子を用いて模倣することに相当する（図１）．構造が同じ分子をドーパントとして用いた場合，ドーパント添加による結晶構造の乱れを抑制することができ，従来のドーピングの概念を超える高い割合での材料複合化が可能となる．加えて，無機半導体とは異なり，誘導体化による物性のファインチューニングも可能であることから，有機デバイスのさらなる多様化へ向けた大きな波及効果が期待できる．

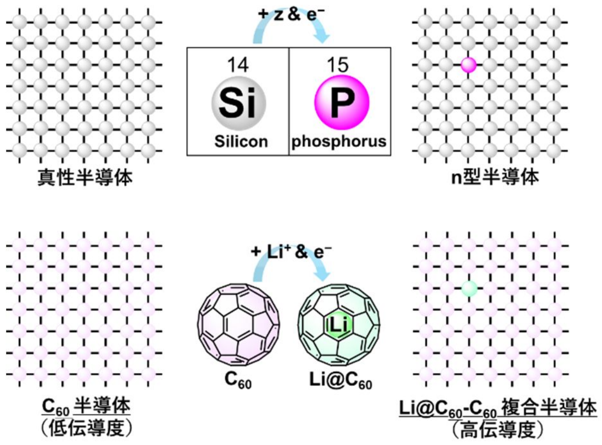


図１．本研究の基本概念．Si への P によるドーピングと C_{60} への Li@C_{60} へのドーピングの類似性．

上記の発想に基づき，本研究では，(1) Li@C_{60}:C_{60} 複合薄膜の物性評価，(2) 汎用有機半導体分子 Phenyl-C61 Butylic acid Methyl ether (PCBM)と同じ外観構造を有し，正負の電荷数が１だけ異なる新規分子：リチウム内包 PCBM（Li@PCBM）の合成および基礎物性評価，(3) Li@PCBM:PCBM 複合薄膜の物性評価，(4) 得られた新規有機半導体薄膜を活用したペロブスカイト太陽電池デバイスの作成，の４項目を中心に研究を推進した．

４．研究成果

(1) Li@C_{60}:C_{60} 複合薄膜の物性評価

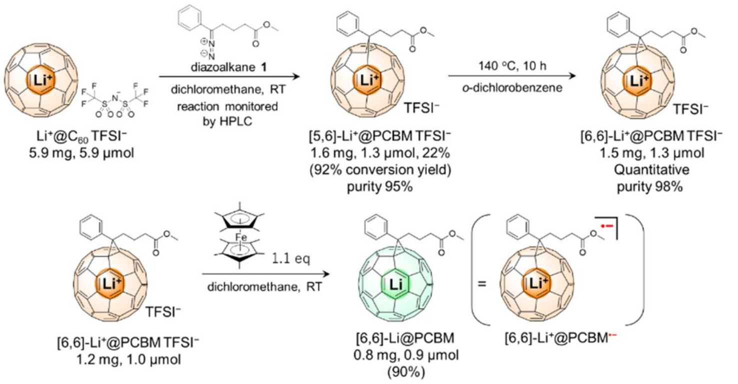
既知分子 Li@C_{60} を 0-2wt%含む Li@C_{60}:C_{60} 複合薄膜（on ITO）をスピンコート法(3000 rpm, 30 s)により作製した．ケルビンプローブ法によりフェルミ準位（E_F）を測定したところ，C_{60} 薄膜の E_F が−4.64 eV であったのに対し，複合薄膜の E_F は−4.52 eV まで上昇しており，この結果から Li@C_{60} が C_{60} に対して電子供与的な振る舞いを示すこと，すなわち，n 型ドーパントとして機能することが確認された．本実験で用いたドーパント添加濃度領域において，添加量に応じた E_F の変化は見られず，E_F への影響は低いドーピング割合でも飽和していると考えられる．なお，Li@C_{60} の添加量が 1.5%を超える割合では，膜質の著しい低下が見られ，測定箇所によって E_F の値にばらつきが見られた．動的光散乱法による溶液中の粒子径測定を実施したところ，Li@C_{60} の添加割合が高い領域では，Li@C_{60}:C_{60} 混合溶液中での粒子径が著しく増大する挙動が確認されており，この凝集挙動が原因となり，製膜性が大きく低下したものと考えられる．

(2) Li@PCBM の合成および基礎物性評価

前述のように，Li@C_{60} を C_{60} に対するドーパントとして用いた実験において，混合溶液中の

凝集挙動が，半導体薄膜物性の均一性低下の原因となっている．この問題点を解決するためには，フラーレンケージの化学修飾による分散性の向上が一つの有効なアプローチと考えられるが，これまでに Li@C_{60} 誘導体は報告されていない．本研究では，有機デバイス分野で広く用いられてきた背景から，PCBM を対象構造とし，Li@PCBM の合成，および物性評価を実施した．

既存の PCBM 合成法を参考に，スキーム１に従って Li@PCBM の合成した．UV-vis-NIR 吸収スペクトルおよび溶液 ESR スペクトルから，PCBM 骨格が一電子還元された PCBM ラジカルアニオン構造の生成を確認した．次に，合成した Li@PCBM の溶液中での凝集挙動に関する検討を実施した．Li@PCBM はジクロロメタンやクロロベンゼン等の汎用有機溶媒に対して高い溶解性を示し，動的光散乱法による粒子径測定の結果，クロロベンゼンや *o*-ジクロロベンゼン中では単分子レベルで安定に分散可能であることが確認された．続いて Li@PCBM-PCBM 間の相互作用に基づく複合粒子の形成に関する知見を得るため，両分子混合溶液に対して粒子径測定を実施した．C_{60} の *o*-ジクロロベンゼン溶液に対する Li@C_{60} の添加においては著しい凝集挙動が見られる一方，PCBM のクロロベンゼン溶液に対する Li@PCBM の添加では，混合後も単分子レベルで分散した状態が保たれていることが確認された．また，Li@PCBM:PCBM 複合粒子に関し，単分子レベルで分散した Li@PCBM:PCBM 混合溶液に対し，特定の溶媒の添加により，粒子径~100 nm の複合粒子が得られることを見出した．複合粒子形成後に貧溶媒沈殿により粉末化し，ESR スペクトルを測定したところ，Li@PCBM 固体では，-70~40℃の範囲でモノマー－ダイマー間の平衡に起因したシグナルの変化が見られる一方，複合粉末試料においては同温度領域において Li@PCBM の二量化反応が抑制されるという知見を得た．



スキーム１．新規分子リチウム内包 PCBM の合成．

(3) Li@PCBM:PCBM 複合薄膜の物性評価

Li@PCBM を 0～5wt%添加した 30 mg/mL の PCBM クロロベンゼン溶液を調製し，スピンコート法(3000 rpm，30 s)により ITO 基板上に Li@PCBM:PCBM 複合薄膜を作製した．PCBM を用いた場合，無修飾 C_{60} よりも高い溶解性を有し，かつドーパント分子の添加による凝集体形成を抑制することができるため，厚さ 60 nm 以上の均質な薄膜を溶液プロセスによって製膜可能となった．作製した薄膜に対し，ケルビンプローブ法によりフェルミ準位を測定したところ，PCBM 薄膜の E_F が−4.64 eV であったのに対し，複合薄膜の E_F は最大で−4.50 eV まで上昇しており，Li@PCBM が PCBM に対して n 型ドーパントとして機能することが確認された．Li@PCBM 添加量に応じたフェルミ準位の変化は見られず，1%以下の低ドーパント濃度領域でも E_F 制御に対する効果が飽和しているものと考えられる．

(4) 新規有機半導体薄膜を活用したペロブスカイト太陽電池デバイスの作成

Li@C_{60}:C_{60} および Li@PCBM:PCBM 複合薄膜を電子輸送層として用いたペロブスカイト太陽電池デバイスを作製，性能評価を実施した．Li@C_{60}:C_{60} 薄膜を用いた場合，ドーパント添加量が 0～1.0%の領域では，添加量の増加に伴って光電変換効率（PCE）が上昇し，未ドープ C_{60} を用いて作製した参照デバイスの PCE が 4.67%であったのに対し，1.0%の Li@C_{60} を添加した場合において，最高効率 8.18%を示した．一方，Li@PCBM:PCBM 薄膜を用いた場合，参照デバイスと比較して～3%程度の変換効率の上昇が見られているが，実験再現性が不十分であり，今後条件を最適化し，再検討する必要がある．いずれのデバイスにおいても，参照デバイスと比較して開放電圧，短絡電流，フィルファクターの各値が向上しており，その要因として，ドーピングによって直列抵抗が低下したこと，デバイス構成材料のエネルギーアラインメントが改善されたことが挙げられる．今後，薄膜作成条件や活性層の種類の変更，さらなる新規誘導体の合成を含め，関連研究を継続して実施する．

以上，本研究により，外観構造が全く同じであるにも関わらず，電子の数が１つだけ違うという特異な関係にある２種類の分子を活用した“超原子ドーピング新概念”を提唱した．また，初のリチウム内包フラーレン誘導体となる Li@PCBM の合成に成功し，新概念に基づき，Li@PCBM:PCBM 複合有機半導体材料を創製した．加えて，作成した高伝導性 n 型有機半導体を電子輸送層として用いることで，ペロブスカイト型太陽電池の高効率化への可能性を示した．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計2件（うち査読付論文　2件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Hiroshi Ueno, Il Jeon, Hao-sheng Lin, Abhishek Thote, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Seiichiro Izawa, Masahiro Hiramoto, Hirofumi Daiguji, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo	４．巻 55
２．論文標題 Li@C60 endohedral fullerene as a supraatomic dopant for C60 electron-transporting layers promoting the efficiency of perovskite solar cells	５．発行年 2019年
３．雑誌名 Chemical Communications	６．最初と最後の頁 11837-11839
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9cc06120g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Kazuhira Miwa, Shinobu Aoyagi, Takahiro Sasamori, Hiroshi Ueno, Hiroshi Okada, and Kei Ohkubo	４．巻 125
２．論文標題 Anionic Fluorinated Zn-porphyrin Combined with Cationic Endohedral Li-fullerene for Long-Lived Photoinduced Charge Separation with Low Energy Loss	５．発行年 2021年
３．雑誌名 J. Phys. Chem. B	６．最初と最後の頁 918-925
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcb.0c10450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計5件（うち招待講演　2件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 上野 裕, 田 日, 林 昊升, THOTE Abhishek, 中川 貴文, 岡田 洋史, 伊澤 誠一郎, 平本 昌宏, 大宮司 啓文, 丸山 茂夫, 松尾 豊
２．発表標題 Li@C60超原子ドーパントによるn-ドープフラーレン薄膜の作製とペロブスカイト太陽電池への応用
３．学会等名 日本化学会第100回春季年会
４．発表年 2020年

１．発表者名 Hiroshi Ueno, Kazuhiko Kawachi, Daiki Kitabatake, Keijiro Ohshimo, Hiroshi Okada, Eunsang Kwon, Shinobu Aoyagi, Yasuhiko Kasama, Fuminori Misaizu
２．発表標題 Plasma Implantation of Lithium-Ion into Inner Space of C70: Synthesis and Characterization of Lithium-Ion-Encapsulated C70 (Li+@C70)
３．学会等名 58th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
４．発表年 2020年

1．発表者名 上野 裕
2．発表標題 “ 隔離 ” されたナノ空間の積極利用と不安定化学種の化学への展開
3．学会等名 次世代研究者シンポジウム2020（招待講演）
4．発表年 2020年

1．発表者名 上野 裕，笠間 泰彦，美齊津 文典
2．発表標題 隔離されたフラーレン内部空間を活用した新材料と応用
3．学会等名 化学系学協会東北大会（招待講演）
4．発表年 2020年

1．発表者名 Kazuhira Miwa, Shinobu Aoyagi, Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Kazuhiko Kawachi, Eunsang Kwon, Yasuhiko Kasama
2．発表標題 Synthesis and characterization of supramolecules of Li+@C60 and fluorinated porphyrins
3．学会等名 237th ECS Meeting（国際学会）
4．発表年 2020年

〔図書〕　計0件

〔出願〕　計1件

産業財産権の名称	発明者	権利者
n型有機半導体層，有機半導体装置及びn型ドーパント	松尾　豊，上野 裕，田　日，岡田 洋史	同左
産業財産権の種類、番号	**出願年**	**国内・外国の別**
特許、2019-160022	2019年	国内

〔取得〕　計0件

〔その他〕

－

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関