

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 5 月 31 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350083

研究課題名（和文）光変換前駆体法を利用したバルクヘテロ層の薄膜構造制御と機能との相関の解明

研究課題名（英文）The elucidation of the relationship between structures and functions of bulkhetero thin films prepared by photoprecursor method

研究代表者

山田 容子（YAMADA HIROKO）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・物質創成科学専攻

研究者番号：20372724

研究成果の概要（和文）：

ペンタセンに代表される難溶性有機半導体材料の光変換前駆体を用いて、溶液プロセスによる結晶性有機薄膜デバイスの作製法の確立と有機薄膜太陽電池への応用を行った。ペンタセンジケトン前駆体(PDK)の溶液塗布と光変換によるペンタセンの有機薄膜トランジスタの作製条件の最適化を行い、前駆体法としては最高レベルの電荷移動度 $0.86 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。様々なジケトン前駆体の合成とデバイス評価を行い、化合物の構造と溶液プロセスによる薄膜構造制御・太陽電池特性の相関についての知見を得た。

研究成果の概要（英文）：In order to confirm the relevance of the photoprecursor method, the preparation procedure of organic field effect transistor (OFET) devices of pentacene by the solution process of the photoprecursor of pentacene (PDK) followed by the photoirradiation was optimized. The best FET mobility was $0.86 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is one of the best performance of pentacene prepared by the thermal- or photo-precursor methods. Furthermore a various new acene films were prepared using the photoprecursor method and the correlation between the compound structures, the film structures, and the photovoltaic performances were investigated in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2011 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：ペンタセン、光前駆体、溶液プロセス、有機薄膜トランジスタ、有機薄膜太陽電池、結晶構造制御

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスの溶液塗布の新しい手法として、可溶性前駆体を利用した難溶性有機半導体の溶液塗布法が報告された。例として、Müllen や IBM グループ

によるペンタセンの熱変換型前駆体 (Müllen, K. *et al*, *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 2136; Afzali, A. *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8812)、愛媛大によるベンゾポルフィリン (BP) の可溶性前駆体 (CP) (Ono, N. *et*

al, *Chem. Commun.* 1998, 1661)などがあげられる。CP の溶液塗布と加熱によるBP への変換を利用した有機薄膜電界効果トランジスタ (OFET) は愛媛大と三菱化学 (Aramaki, S. *et al Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2085)との共同研究により $0.92\text{cm}^2/\text{Vs}$ の値を、また BP とフラーレン誘導体の組み合わせた有機薄膜太陽電池では東大中村 ERATO が 5%の変換効率を達成した (Sato, Y. *et al, J. Am. Chem. Soc.* 2009, ASAP)。このように、前駆体法は有機デバイス作成の手法として極めて有効であることが明らかになった (Review: Yamada, H. *et al Chem. Commun.* 2008, 2957)。しかし、光変換型ペンタセン前駆体の有機半導体への変換は、我々の研究が初めてであった。

2. 研究の目的

本研究は、有機薄膜太陽電池に代表されるバルクヘテロ型有機薄膜層の層分離構造と機能との相関の解明を目的とする。特に、ペンタセンに代表されるアセン有機半導体のジケトン前駆体を、溶液塗布・光照射により結晶性の半導体薄膜へと変換する光変換型前駆体法を利用し、有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ層に代表されるヘテロな薄膜中にサブミクロレベルの導電性結晶構造を実現し、導電特性を制御することをめざす。また、本光変換反応を利用して通常的手法では合成が困難な新規アセン材料の開発を行う。

3. 研究の方法

具体的には以下の計画で研究を進めた。

- (1) ペンタセンジケトンの光反応を用いたペンタセンの導電性薄膜の作製方法の最適化
- (2) ジケトン前駆体の構造異性体や置換基効果の薄膜構造への影響の検証と薄膜構造と特性の相関についての検討
- (3) ジケトン前駆体の溶液塗布と光変換を用いた pn 接合有機薄膜太陽電池の作製と評価
- (4) バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の試作と評価
- (5) ジケトン前駆体を利用した様々なアセン誘導体の合成

4. 研究成果

- (1) ペンタセンジケトンの光反応を用いたペンタセンの導電性薄膜の作製方法の最適化

まず、光変換前駆体法の有機デバイス作製法を確立するために、ペンタセンジケ

トン(PDK)を用いて有機薄膜トランジスタ (OFET)の作製条件を検討した。その結果、スピコートする際のクロホルム溶液に 1%の高沸点溶媒を加えると、適当な膜厚の薄膜が得られ、また完全に光変換が進行することが分かった。添加溶媒には、トリクロロベンゼンやジクロロベンゼンのように前駆体の溶解度が高いものを用いると光照射時の結晶成長をコントロールすることが可能になる。さらに光の強度、照射時間、照射時の基盤温度、表面処理剤を検討した結果、前駆体法としては最高レベルの電荷移動度 (μ_{FET}) $0.86\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を達成した (2012 春季第 59 回応用物理学会；論文投稿中)。さらに、ドロップキャスト膜に対する光照射による高結晶性薄膜の形成過程について詳細に検討を行った。(KJF Inter. Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, 2012/8/31, Sendai; 論文投稿中)。

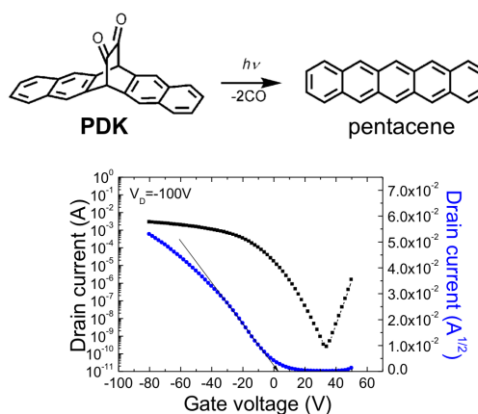


図1 PDK の溶液塗布と光変換により作製したボトムゲート・トップコンタクト型 FET 特性

- (2) ジケトン前駆体の構造異性体や置換基効果の薄膜構造への影響の検証と薄膜構造と特性の相関についての検討

様々なアセン系有機半導体材料のジケトン前駆体を合成し、アセンへの変換反応の光反応効率と構造との相関を検証した。縮環ベンゼン環の数が進むほど光反応量子収率が低くなることが明らかになった。また、ジケトン体の構造異性体や置換基導入により、結晶や薄膜中での光反応性や薄膜中での結晶成長が大きく影響されることを明らかにした (*Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 1723)。

また大気下で安定な 2,6-ジチエニルアントラセン (DTAnt) のジケトン前駆体とそのヘキシル置換体 (DHTAnt) も合成し、溶液塗布による薄膜作製と電荷移動度の評価を TRMC 法と FET により行った。その結果、

光変換法により作製した膜は蒸着法とは異なる置換基依存性を示すが、DTAntのFETデバイスは蒸着法 ($\mu_{\text{FET}} = 0.063 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) に匹敵する $\mu_{\text{FET}} = 0.047 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示した(*Chem. Commun.* **2012**, 48, 11136)。

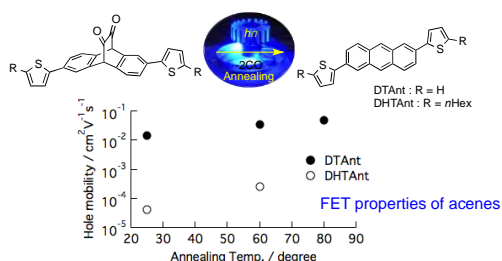


図2 大気安定性の高いDTAntおよびDHTAntのFET特性のアニーリング温度依存性

(3) ジケトン前駆体の溶液塗布と光変換を用いたpn接合有機薄膜太陽電池の作製と評価

これら光変換前駆体法を用いてまずpn接合型有機薄膜太陽電池を作製した。光変換することで難溶性の薄膜を作製できるため、積層塗布が可能であり、溶液プロセスでペンタセン薄膜を作製した後、C₆₀を蒸着してpn構造を作製したところ、蒸着法に匹敵する特性($J_{\text{sc}} = 1.95 \text{ mAcm}^{-2}$; $V_{\text{oc}} = 0.31 \text{ V}$; $FF = 46.9\%$; $PCE = 0.28\%$)を示した。薄膜作製時の溶媒の選択が薄膜構造と性能に大きく影響することを見いだした(*Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2013**, 114, 156)。

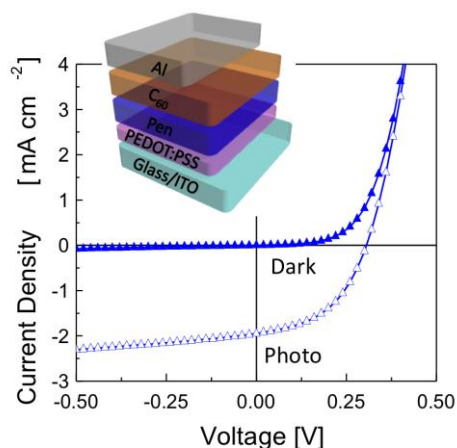


図3 ペンタセンとC₆₀の積層型pn太陽電池の構造とI-V曲線

(4) バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の試作と評価

また種々のチエニルアントラセン誘導体をp型材料に、PCBMをn型材料に用いたバルクヘテロ太陽電池を作製し、

構造と性能の相関を検討した。その結果、バルクヘテロ層にはペンタセンのように結晶性が高いものではなく、チエニルアントラセン系化合物のように結晶性が比較的低いものが適していることが明らかとなった。引き続き化合物の構造の最適化を行っている(7th Inter. Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013/3/18. Fukuoka; 論文投稿中)。

(5) ジケトン前駆体を利用した様々なアセン誘導体の合成

ジケトン前駆体の光反応によるアセンへの変換反応は、低分子半導体材料の溶液塗布を可能にし、積層塗布や結晶構造制御に適している。同時に、難溶性や大気下不安定性により通常的手法では合成が困難な置換ペンタセン類の合成を可能にする。我々は、本手法を利用して2,3,9,10-テトラアルキルペンタセン、1,4,8,11-テトラアルキルペンタセンの合成に成功した。またその中間体を利用して新規n型材料である6,13-ジシアノペンタセンやアンビポラー特性を示すテトラセンやペンタセンのビスイミド体の合成に成功した(*Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1397; *Org. Lett.*, **2011**, 13, 1454-; *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10112 等)。

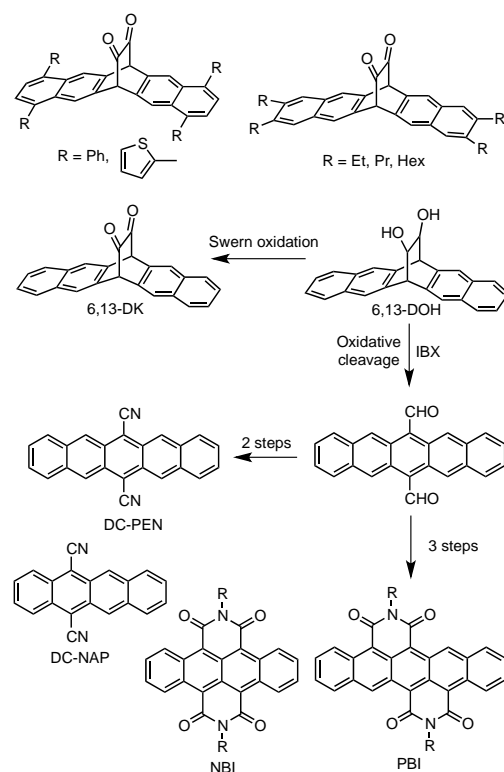


図4 新規に合成された置換ペンタセンのジケトン前駆体およびジシアノアセン、アセンビスイミド

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1. C. Ohashi, H. Yamada, and K. Nakayama, Photo-conversion and structural properties of the drop-casted films of 6,13-pentacene diketone, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, in press.
2. T. Motoyama, T. Kiyota, H. Yamada, and K. Nakayama, Hetero-Layered Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Soluble Pentacene Photoprecursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2013**, 114, 156-160. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.02.023
3. T. Aotake, H. Tanimoto, H. Hotta, D. Kuzuhara, T. Okujima, H. Uno, H. Yamada, In Situ Preparation of Highly Fluorescent Pyrene-Dyes from Non-luminous Precursors Upon Photoirradiation, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3661-3663. DOI: 10.1039/C3CC40827B.
4. T. Aotake, Y. Yamashita, T. Okujima, N. Shirasawa, Y. Jo, S. Fujimori, H. Uno, N. Ono, H. Yamada, Photochemical synthesis of naphthacene and its derivatives for irreversible photo-responsive fluorescent molecules, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1790-1793. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.01.014.
5. T. Aotake, S. Ikeda, D. Kuzuhara, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Yamada, Synthesis, Structure, and Photochemistry of 5,14-Diketopentacene, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1723-1729. DOI: 10.1002/ejoc.201101736
6. H. Yamada, C. Ohashi, T. Aotake, S. Katsuta, Y. Honsho, H. Kawano, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, S. Seki, K. Nakayama, FET performance and substitution effect on 2,6-dithienyl anthracene devices prepared by photoirradiation of their diketone precursors, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11136-11138. DOI: DOI:10.1039/C2CC35439J.
7. 山田容子, 中山健一, 革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築, 化学工業, **2012**, 63, 823-829, URL: <http://www.kako-sha.co.jp/>
8. S. Katsuta, K. Tanaka, Y. Maruya, S. Mori, S. Masuo, T. Okujima, H. Uno, K. Nakayama, H. Yamada, Synthesis of pentacene-, tetracene- and anthracene bisimides using double-cyclization reaction

mediated by nbismuth(III) triflate, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10112-10114. DOI: 10.1039/c1cc13980k.

9. S. Katsuta, D. Miyagi, H. Yamada, T. Okujima, S. Mori, K. Nakayama, H. Uno, Synthesis, Properties and Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Performances of Symmetrically Cyanated Pentacene and Naphthacene as Air-Stable Acene Derivatives, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 1454-1457. DOI: 10.1021/ol200145r.
10. 山田容子, 葛原大軌, 勝田修平, 奥島鉄雄, 宇野英満, 前駆体法を利用した機能性 π 共役拡張化合物の合成と物性, 有機合成化学協会誌, **2011**, 69, 802-813, URL: https://www.jstage.jst.go.jp/browse/yukigoseikyokaishi/69/7/_contents/-char/ja/
11. S. Katsuta, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, Photochemical synthesis of tetraaryl-substituted pentacenes, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1397-1400. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.01.009
12. H. Yamada, D. Kuzuhara, K. Ohkubo, T. Takahashi, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, S. Fukuzumi, Synthesis and photochemical properties of \square -diketoporphyrins as precursors for \square -expanded porphyrins, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3011-3024. DOI: 10.1039/b923220f.

他 3 件

[学会発表] (計 44 件)

1. H. Yamada, T. Aotake, S. Katsuta, C. Ohashi, K. Nakayama, Photochemical Synthesis and FET Performance of Acene Derivatives Using Soluble Precursors (Invited), A-COE2012, 2012/12/21, 米沢
2. H. Yamada, T. Aotake, S. Katsuta, Y. Kaneshige, C. Ohashi, K. Nakayama, Synthesis and Properties of Acenes Photochemically Prepared from Diketone Precursors (Invited), PRiME2012, Hawaii, 2012/10/10, Honolulu.
3. 山田容子, 新しい π 共役拡張化合物の創出と機能 (招待講演), 2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/11, 松山
4. 山田容子, 勝田修平, 青竹達也, 及川悦誠, 大橋知佳, 中山健一, ペンタセン系塗布型有機電子材料の開発, 第60回高分子討論会 (依頼講演), 2011/9/28, 岡山
5. 山田容子, Development of Small Molecular Organic Semiconductors for Printed Electronics, 錯体化学会第61回討論会(招待講演), 2011/9/17 岡山

6. 山田容子・大橋知佳・及川悦誠・青竹達也・勝田修平・中山健一, 塗布型低分子有機半導体材料の開発, CREST 有機太陽電池シンポジウム(招待講演), 2011/7/15, 京都
7. 山田容子, 塗布型有機半導体材料の開発 (招待講演), SEMI Forum 2011 Japan, 2011/5/31, 大阪
8. S. Ikeda, S. Sugii, T. Aotake, T. Motoyama, K. Nakayama, H. Yamada, Syntheses and Photovoltaic Properties of Anthracene- Thiophene Oligomers Using Photo-Convertible Soluble Precursors, 7th Inter. Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013/3/18. Fukuoka.
9. S. Katsuta, C. Ohashi, K. Nakayama, H. Yamada, Synthesis and properties of pentacenes having alkyl-chains at 2,3,9,10-positions, PRiME2012, Hawaii, 2012/10/10, Honolulu.
10. C. Ohashi, H. Yamada, K. Nakayama, Photo-conversion and structural properties of the drop-casted films of 6,13-pentacene diketone, KJF Inter. Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, 2012/8/31, Sendai.
11. K. Nakayama, Y. Oikawa, C. Ohashi, J. Kido, H. Yamada, Film structure and FET performance of pentacene from soluble photoprecursor, 2011 MRS Fall Meeting, 2011/11/28, Boston(USA)
12. T. Aotake, J. Hashizume, T. Kusunoki, Y. Honsho, T. Okujima, H. Uno, S. Seki, K. Nakayama, and H. Yamada, Preparation and FET Properties of Spun-Cast Pentacene Films Prepared from Diketone Precursors, International conference of Science and Technology of Synttic Metals 2010. (ICSM 2010), 2010/7/8, Kyoto
13. 池田慎也、杉井秀平、元山貴雄、中山健一、山田容子, 光変換前駆体法を用いた対称型アントラセン-チオフェンオリゴマーの合成と物性評価, 2013年日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 滋賀
14. 杉井秀平、池田慎也、元山貴雄、葛原大軌、荒谷直樹、中山健一、山田容子, 光変換法によるオリゴチオフェン連結アントラセンの合成と物性, 2013年日本化学会第 93 春季年会, 2013/3/23, 滋賀
15. 勝田修平、大橋知佳、元山貴雄、増尾貞弘、中山健一、山田容子, 末端部位に置換基を有するペンタセンの光による合成, 2013年日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 滋賀
16. 兼重吉孝, 立中佑希, 勝田修平, 大橋知佳, 葛原大軌, 荒谷直樹, 中山健一, 山田容子, チオフェン縮環アントラセンのジケトン前駆体の合成と物性比較, 2013年日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 滋賀
17. 立中佑希, 勝田修平, 大橋知佳, 中山健一, 山田容子, チオフェン縮環アセン類の前駆体による合成と光物性, 2012年基礎有機化学討論会, 2012/9/21, 京都
18. 勝田修平, 大橋知佳, 中山健一, 山田容子, 光反応を用いた2,3,9,10-テトラアルキルペンタセンの合成と半導体特性, 2012年光化学討論会, 2012/9/12, 東京
19. 兼重吉孝, 大橋知佳, 中山健一, 山田容子, アントラ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェンジケトン前駆体の 光反応を用いた塗布変換型OFETデバイスの作製, 2012年光化学討論会, 2012/9/12, 東京
20. 大橋知佳, 山田容子, 中山健一, ペンタセン光前駆体のドロップキャスト膜からの結晶成長, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会 2112/9/11, 松山
21. 中山健一, 大橋知佳, 元山貴雄, 清田達郎, 山田容子, 光変換型ペンタセンの半導体物性と太陽電池への応用, 第 1 回有機太陽電池ワークショップ、2012/4/21/山形
22. 青竹達也, 大橋知佳, 勝田修平, 中山健一, 山田容子, 可溶性前駆体を用いた含チオフェンアセン誘導体の合成と OFET 特性, 日本化学会第 92 春季年会, 2012/3/26, 神奈川
23. 元山貴雄, 清田達郎, 山田容子, 中山健一, 可溶性ペンタセン前駆体を用いた積層型有機太陽電池, 2012 春季第 59 回応用物理学会, 2012/3/18, 東京
24. 大橋知佳, 山田容子, 中山健一, 光変換型ペンタセン FET における光照射条件の検討, 2012 春季第 59 回応用物理学会, 2012/3/18, 東京
25. 中山健一, 及川悦誠, 大橋知佳, 城戸淳二, 山田容子, 光変換型ペンタセン FET における溶媒添加効果, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011/9/2, 山形
26. 山田容子, ペンタセン骨格を有する塗布型有機電子材料の開発, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会, 2011/6/25, 神戸
27. 清田達郎, 及川悦誠, 中山健一, 城戸淳二, 山田容子, 光変換型ペンタセン材料における薄膜作製条件の検討, 2011年春季大 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/25, 厚木

他 17 件

〔図書〕（計1件）

山田容子、中山健一、シーエムシー出版、
『有機デバイスのための塗装技術』2012
年、pp21-41。

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

〔その他〕

ホームページ：http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 容子 (YAMADA HIROKO)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創
成科学研究科・教授
研究者番号：20372724

(2) 研究分担者

中山 健一 (NAKAYAMA KEN-ICHI)
山形大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：20324808

(3) 連携研究者

宇野 英満 (UNO HIDEIMITSU)
愛媛大学・理工学研究科・教授
研究者番号：20168735
奥島 鉄雄 (OKUJIMA TETSUO)
愛媛大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：60359924