

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550211

研究課題名(和文) フラーライド半導体結晶による分子素子の界面制御

研究課題名(英文) Interface Control of Molecular Devices Composed of Semiconducting Fulleride Crystals

研究代表者

森山 廣思 (MORIYAMA, Hiroshi)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：10126188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：フルーレンC60は高い電子親和性を持ち、容易に電子を受け取ることによってフルーライドと呼ばれるアニオンとなる。本研究ではフルーライド系結晶を有機固体薄膜の界面制御に応用し、その新規分子素子としての機能解明を目的に、フルーライド分子結晶を構成要素とする自己組織化超薄膜を作製し、構造物性相関を調べた。さらにフルーレン誘導体をn型半導体とする有機薄膜太陽電池への応用を図り光電変換効率などの物性を評価した。

研究成果の概要(英文)：Fullerene C60 has high electron affinity and gives anion species named fullerides by accepting an electron. In this study, we have synthesized novel fulleride compounds, especially by using the electrocrystallization method, intended as interface materials in organic solids, and we have investigated their fundamental conditions to clarify their functionality and improve the properties of the molecular devices fabricated from these fulleride materials. Furthermore, we have developed organic molecular devices based on fulleride interfaces by improving the device properties and fabricating robust and dense self-assembled organic layers. In particular, we have synthesized new fulleride crystals and investigated the correlation between structure and properties. We have also investigated their ability to improve the performance of organic photovoltaics.

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：フルーライド 有機電子材料 分子素子 界面制御 デバイス X線結晶構造解析 電気伝導度 電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、電極/有機膜界面を大環状電子系分子や三次元電子系材料によるナノ超薄膜で化学的に修飾し、その薄膜物性を探索する試みを進めてきた。化学結合を介した自己組織化集積膜は、機能性ナノ超薄膜を介する効率的な電子伝達を実現し、分子素子としての大きな可能性が期待できる。Fig. 1 に示した  $C_{60}$  フラーレンアニオンラジカル (fulleride) は、 $A_3C_{60}$  (A = アルカリ金属) における超伝導特性や [TDAE] $C_{60}$  における強磁性に代表される物性発現の鍵となる物質として注目されてきた。しかしながら、ラジカル本来の不安定性は、フルーレンアニオンラジカルの本質的理解をしばしば困難にしてきた。また、分子性のアニオンラジカル塩として単結晶が得がたく、 $C_{60}$  の配向ディスオーダーもあるため、構造データが少なく、構造と物性との相関について未解明な部分も多い。

今回の研究では申請者が蓄積してきたフルーライド分子性結晶を構成要素とする強靱かつ稠密な自己組織化超薄膜を作製し、その分子素子としての性能を向上させる手法を確立することによって、分子素子界面でのフルーライド分子性結晶の果たす役割を解明しようとするものである。今回の研究の目的は、最近申請者が発見した、トリフェニルメタン系色素カチオンで安定化されたフルーレンアニオンラジカル (フルーライド) 単結晶が形成する特異な低次元ナノ構造を有する新たな分子素子を構築し、界面制御における有用なナノ材料として用いることによって、その電子機能性を探索し、電子材料としての新たな応用の可能性を探索することにある。

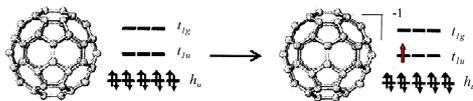


Fig. 1  $C_{60}$  フルーライドの生成

### 2. 研究の目的

申請者らはこれまでに、嵩高い対カチオンを用いて、このフルーレンアニオンラジカルを比較的安定な分子性の塩として取り出すことにより、構造物性相関の観点から新たな電子的物性を探究することを目的として、フルーライド単結晶の研究を進めてきた。これまでの研究で、嵩高い対カチオンを用いてこのフルーレンアニオンラジカルを安定な分子性の塩として取り出す手法を確立し、電解結晶成長法により、構造解析や物性測定に適した、いくつかの高品位の  $C_{60}$  アニオンラジカル塩単結晶を得ることができた。結晶構造と物性発現の観点から、分子性フルーライド単結晶の物性を探究することは、新たな分子素子開拓の礎石となりうると考えられる。本研究は、申請者らがこれまで研究を積み重ねてきたフルーライド系結晶を有機固体薄膜

の界面制御に応用し、フルーライド分子結晶を構成要素とする強靱かつ稠密な自己組織化超薄膜を作製し、その分子素子としての性能を向上させる手法を確立することによって、界面での分子素子の果たす役割を解明しようとするものである。

### 3. 研究の方法

トリフェニルメタン系色素カチオンによって安定化されたフルーレンアニオンラジカル (フルーライド) が示す単結晶相での低次元カラム構造は、半導体的挙動を示す結晶の電気伝導特性とも大きく関わっていると考えられる。Fig. 2 はフルーライド単結晶  $CV^+C_{60}^-$  の  $a$  軸に沿った投影を示しており、フルーライド分子が van der Waals 接触によって 1 次元カラム構造を形成している低次元構造が存在することを、トリフェニル色素カチオンを用いて初めて見いだすことに成功した。このことから、さらに様々な有機カチオンを用いて、電解結晶成長法を用いてフルーライド単結晶を育成し、結晶構造と電気伝導特性との相関を明らかにする。フルーライド単結晶が示す、1 次元カラム構造やジグザグ構造が、どのようなカチオンの時に実現するのか、普遍的な構造なのか、電解結晶成長法により、このような単結晶の育成を試みる。エバネッセント UV/VIS 表面・界面分光測定装置を用いての、光導波路による表面プラズモン測定などを通して、光機能性発現の探索を行う。これらの新規フルーライドは新たな有機半導体相と位置づけられるので、電子素子としての応用に注目して、有機電子デバイスへの応用についても検討し、有機半導体として実用化の可能性にめどをつける。

分子性フルーライド単結晶は新規炭素固体相と考えられるが、このようなナノ構造がフルーレンアニオンラジカル集合体の結晶相において形成されることは、その伝導挙動とならんできわめて興味深い。トリフェニルメタン系色素以外の色素系カチオンに関しても、このような構造が一般的に見いだされるかに関して、フルーライド単結晶を育成し、結晶構造を明らかにする。また、伝導挙動など物性測定に関しては、申請者の研究室で既存の直流 4 端子法を改良し単結晶伝導測定を行った。

予備的な測定結果から、このようなフルーライド単結晶は有機半導体的性質を有している事が明らかとなり、それゆえ分子素子の界面制御に用いることで、興味深い薄膜特性を引き出すことができると考えられる。電極/有機膜界面においては、ITO 表面の均一性がきわめて低く、表面自由エネルギーや密度の違いによって、不均一なキャリア注入が起こり、長期の信頼性、安定性の欠如をもたらしているとされる。共役系物質で ITO 表面の界面修飾することは、電子材料開発のキーとなる概念といえる。本研究では、有機半導体であるフルーライド物質を界面修飾に使用し、高効率な電子デバイス特性の探求を行う。

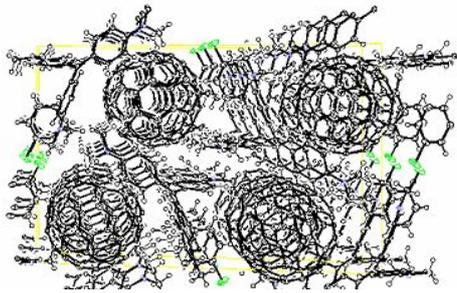


Fig. 2 CV+ C<sub>60</sub><sup>-</sup> の結晶構造

#### 4. 研究成果

トリフェニルメタン系色素カチオンによって安定化されたフラレーンアニオンラジカル(フラーライド)が示す単結晶相での低次元カラム構造は、半導体的挙動を示す結晶の電気伝導特性とも大きく関わっている。このことから、さらに様々な有機カチオンを用いて、電解結晶成長法を用いてフラーライド単結晶を育成し、結晶構造と電気伝導特性との相関を明らかにした。エバネッセント UV/VIS 表面・界面分光測定装置を用いて、光導波路による解析、固体円二色性スペクトルの測定装置開発さらに分子デバイスとしての有機薄膜太陽電池への展開などを行ってきた。

(1) 分子性フラーライド塩 [Lucigenin]C<sub>60</sub> の構造および電子状態: 本研究では、対となるカチオンに構造的に歪んだ高い有機色素分子である Lucigenin を用いた分子性フラーライド塩 [Lucigenin]C<sub>60</sub> を合成し、相互作用によって C<sub>60</sub> の回転を抑制することにより、その結晶構造を明らかにした。結晶中の C<sub>60</sub> には、明らかな Jahn-Teller 効果による歪みが観測された他、ESR スペクトル測定により、この塩におけるフラーライドは基底状態では一重項状態をとる 2 価のフラーライドであることが示唆された。

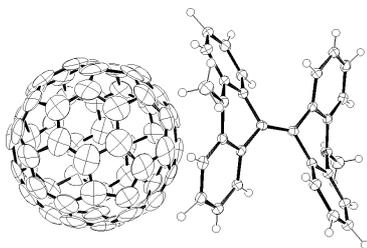
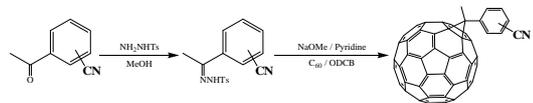


Fig. 3. [Lucigenin]C<sub>60</sub> の ORTEP 図

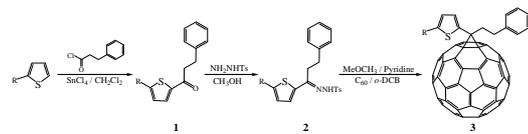
(2) 有機薄膜太陽電池へのデバイス応用: 有機薄膜太陽電池が注目を集めており、軽量、フレキシブル、溶液塗布加工による低コスト化などがメリットとして期待されている。しかし、変換効率が依然として十分な値に達していないことや、耐久性に欠ける問題があることなどから、実用化には多くの課題を残している。活性層には電子受容体としてフラレーン C<sub>60</sub> の誘導体である PCBM、電子供与体

としてチオフェン系ポリマーである P3HT が主に用いられており、活性層は PCBM と P3HT とを混合したバルクヘテロ接合構造が主流である。そこでさまざまなフラレーン誘導体を合成し有機薄膜太陽電池性能を検証した。

シアノ基含有フラレーン誘導体の置換基効果 - 最も重要な働きをする活性層内部のアクセプター材料となる有機基を付加させたフラレーン誘導体に注目した。今回、考案した物質では、シアノ基を用いることで、有機溶媒への溶解度の向上を狙い、比較的低分子にすることで、分子同士の距離を近づけ、電子移動度を向上させることを期待した。また、フェニル基に付いたシアノ基の付加位置を変えることで、溶解度の向上を図り、また光電変換効率 (PCE) に及ぼす影響を検討した。CV 測定を行い、デバイス作成し、J-V 測定を行って、太陽電池としての性能を評価し置換基効果を検討した。



チエニル基を有する新規フラレーン誘導体の合成と性能評価 - 本研究ではバルクヘテロ接合構造のモルフォロジーの制御という観点から、C<sub>60</sub> にチエニル基を修飾することによって電子供与体である P3HT と類似構造をとらせ、電子受容体と電子供与体との親和性を高める分子設計を行った。さらにアルキル鎖長の変化および電子供与基であるメトキシ基の付加により、3 種の新規フラレーン誘導体を合成し、CV 測定、熱測定、J-V 測定による光電変換効率 (PCE) によって物性を評価し表面モルフォロジーとの相関を検討した。



(3) 臭素化フラレーンを用いた多付加フラレーンの付加位置制御: 多付加フラレーンの合成は、それらがフラレーン骨格由来の性質に加え、付加した有機基由来の性質も強く発現することから、フラレーン誘導体へのさまざまな性質付与の観点から非常に重要な課題の一つである。しかしながら、複数の有機基をフラレーンに導入する際には、有機基の付加位置の異なる付加位置異性体が多数生成してしまうことが問題となっている。この課題を克服する一つの手法として本研究では、構造既知の臭素化フラレーン C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub> および C<sub>60</sub>Br<sub>8</sub> の置換反応を用いることで、これら臭素化フラレーンの付加形態を保持した多付加フラレーンを単一生成物として得ることに成功した。C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub> のアルコールによる置換反応では、用いるアルコールの種類を変

えることにより、エポキシ部位を有する四重付加体の  $C_{60}(OR)_4$  または 1 臭素が残った五重付加体の  $C_{60}(OR)_5Br$  を選択的に合成することができることを明らかにした。また、 $C_{60}Br_8$  の置換反応では、アルコールまたはアリールという異なる求核剤を用いることで、八重付加体の  $C_{60}(OR)_8$  および  $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$  を得ることに成功し、非 PCBM 型の電子受容体としての可能性を検討した。

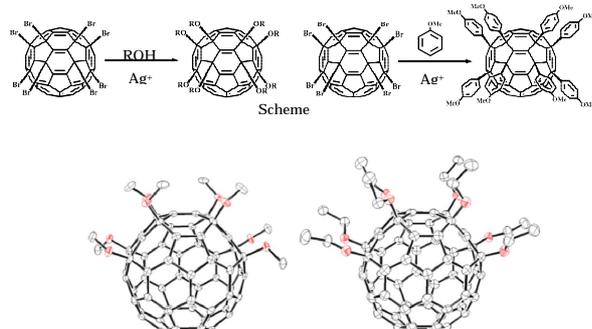


Fig. 4. 反応スキームおよび  $C_{60}(OR)_8$  (R=Me, Et)

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 9 件)

- H. Harada, H. Moriyama, H. Takahashi, K. Umemura, H. Yokota, R. Kawakami, K. Mishima, "Immobilization of Supramolecular Chiral Porphyrin Homoassociates at the Air-Water Interface" *Appl. Spectrosc.* in press. (2014). (査読有)
- H. Ueno, K. Kokubo, Y. Nakamura, K. Phkubo, N. Ikuma, H. Moriyama, S. Fukuzumi, T. Oshima, "Ionic Conductivity of  $[Li^+@C_{60}](PF_6)$  in organic Solvents and its Electrochemical Reduction to  $Li^+@C_{60}$ " *Chem. Commun.*, **49**, 7376-7378 (2013). (査読有) (DOI: 10.1039/c3cc43901a)
- T. Nakano, H. Kakuda, H. Shinoda, H. Moriyama, "Artificial Model System of Fe(III)TMPyP-MBTH- $O_2$  to Form Peroxide and Azine from MBTH: Reactivity of Superoxo-hemin (Fe(III)TMPyP- $OO^*$ ) and Peroxo-hemin (Fe(III)TMPyP- $OO^-$ )" *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **86**, 620-627 (2013). (査読有) (DOI: 10.1246/bcsj.2012.03282)
- H. Harada, R. Kurihara, R. Kurodam, H. Moriyama, "On-Off Switching of the Novel Thermochromic Chiroptical Behavior of Pseudoisocyanine Driven by Association/Dissociation" *Chem. Lett.*, **41**, 1442-1444 (2012). (査読有) (DOI: 10.1246/cl.2012.1442)
- Q. Wang, S. Wang, J. Li, H. Moriyama, "Synthesis and Characterization of  $C_{60}$ /Polyaniline Composites from Interfacial Polymerization" *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **50**, 1426-1432 (2012). (査読有) (DOI: 10.1002/polb.23142)
- H. Harada, R. Kuroda, H. Moriyama, "Solid-state Circularity Polarized Luminescence Measurements: Theoretical Analysis" *Chem. Phys. Lett.*, **520**, 126-131 (2012). (査読有) (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.01.059)
- H. Harada, N. Asano, N. Tajima, H. Moriyama, "Supramolecular Chirality Measurement of an Optically Anomalous Single Crystal" *Chem. Lett.*, **41**, 452-454 (2012). (査読有) (DOI: 10.1246/cl.2012.452)
- Q. Wang, H. Moriyama, "Carbon Nanotube-based Thin Films: Synthesis and Properties" *Carbon Nanotube: Synthesis, Characterization, Application* (ed. by S. Yellampalli,) Chapter 23, 487-514 (2011). (査読有) (DOI: 10.5772/978)
- K. Kanaizuka, S. Kato, H. Moriyama, C. Pac, "Photocurrent Generation of Heterostructured Films Composed of Donor-Acceptor and Donor-Insulator Networks on ITO Electrodes" *J. Mater. Res.*, **26**, 236-239 (2011). (査読有) (DOI: 10.1557/jmr.2010.21)

### 〔学会発表〕(計 54 件)

このうち国際会議発表のみ記載する。

- H. Moriyama, T. Hayashi, K. Matsumoto, Y. Kawai, K. Uchiyama, M. Igarashi, J. Oh, H. Lee, J. Jang, C. Pac, "Development of Novel n-type Fullerene Derivatives for Potential Printable OPV Use", 2013 International Workshop on Flexible and Printable Electronics, Jeonju, Korea, 2013.11.22
- T. Hayashi, J. Oh, H. Lee, J.-J. Ann, J. S. Lee, J. Jang, C. Pac, H. Moriyama, "Synthesis and Characterization of Fullerene Derivatives with Thiophene Moiety in Organic Photo-voltaic Devices", 2013 International Workshop on Flexible and Printable Electronics, Jeonju, Korea, 2013.11.21
- S. Miura, J. Oh, M. Ryu, H. Lee, J. Jang, C. Pac, H. Moriyama, "Novel Fullerene Derivatives with Phosphonic Ester on Organic Photovoltaic Devices", The 7<sup>th</sup> Aseanian Conference on Dye-Sensitized and Organic Solar Cells (DSC-OPV7), Taipei, Taiwan 2012.10.27
- S. Miura, J. Oh, M. Ryu, H. Lee, J. Jang, C. Pac, H. Moriyama, "A Structural Effect in Novel Electron Acceptors of  $C_{60}$  Derivatives with Poly(3-hexyl-thiophene) for Organic Photovoltaic Application" The 6<sup>th</sup> Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (DSC-OPV6), Beppu, Japan 2011.10.17

### 〔図書〕(計 2 件)

- 内山幸也、五十嵐望紀、森山広思、「フラーレン誘導体・内包技術の最前線」(シーエムシー出版) 分担執筆 5. ハロゲン化フラーレンを用いた多付加フラーレンの合成. P70 - P79 (2014)
- 林 達也、三浦匠悟、森山広思、「フラーレン誘導体・内包技術の最前線」(シーエムシー出版) 分担執筆 4. メタノフラーレンを中心とした電子受容体材料の性能評価. P187 - P197 (2014)

〔産業財産権〕

出願状況（計3件）

1. 名称：円二色性スペクトルの測定方法  
および測定装置  
発明者：原田拓典、森山広思  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2011 - 188685  
出願年月日：2011 . 8 . 31  
国内外の別： 国内
  2. 名称：フラーレン誘導体及びその製造  
方法、並びにその利用  
発明者：森山廣思、内山幸也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2012 - 194209  
出願年月日：2012 . 9 . 8  
国内外の別： 国内
  3. 名称：フラーレン誘導体及びその製造  
方法、並びにその利用  
発明者：森山廣思、内山幸也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2013 - 194209  
出願年月日：2013 . 3 . 4  
国内外の別： 国内
- 取得状況（計0件）

6 . 研究組織

(1)研究代表者

森山 廣思 (MORIYAMA, Hiroshi)  
東邦大学・理学部・教授  
研究者番号： 10126188