

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750124

研究課題名(和文)光物性をスペーサー部で機能変換した両極性TTF-PBIハイブリッド分子の開発

研究課題名(英文)Development of TTF-PBI hybrid molecules with the spacer function as optical switch

研究代表者

芦沢 実(Ashizawa, Minoru)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80391845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ドナー性部位であるテトラチアフルвален(TTF)骨格にアクセプター部位であるキノキサリンピスイミド骨格を縮環させた新規TTF骨格の合成に成功した。合成した新規分子はn型特性を持ち、ドナー分子であるポリヘキシルチオフェンと組み合わせて作成したバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池は、予備的実験ではあるが変換効率0.04%を示した。

また新規のチエノイソインジゴオリゴマーを合成し、トランジスタと太陽電池を作成し特性を評価した。トランジスタは良好なバランスのとれたアンバイポーラトランジスタ特性を示し、太陽電池においても比較的良好な変換効率2.4%が得られた。

研究成果の概要(英文)：New donor-acceptor TTF small molecules, in which the central TTF framework as a donor is fused with quinoxalinebisimide as an accepting unit at both end, have been prepared. These molecules have n-type character with small energy gap suitable for solar cell application. The bulkheterojunction devices composed of the n-type TTF small molecules and p-type polyhexylthiophene show power conversion efficiency (PCE) of 0.04%.

In addition, new thienoisoindigo based small molecules end-capped with benzothiophene or benzofuran have been prepared for field-effect transistors and bulkheterojunction solar cells. The devices in FETs show ambipolar performance with balanced both hole and electron mobilities ( $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs), and the devices in solar cells give power conversion efficiency of 2.4%. These performances are relatively high among the small molecular semiconductors.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機半導体 有機電界効果トランジスタ 有機薄膜太陽電池 テトラチアフルвален

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体特有の素子作成の容易さなど、無機材料では見られない特徴が魅力となり、塗布型有機半導体の開発が活発化している。有機 EL や有機 FET、有機太陽電池などの移動度やエネルギー変換効率向上を目指した実用化指向の研究が行われている。次世代の有機素子には、機能を複合化した材料の創出が求められる。申請者は両極性輸送と発光トランジスタの複合機能素子に着目する。これまでに p 型分子と n 型分子のバルクヘテロジャンクションタイプ、素子の 2 層構造やヘテロ構造を利用した報告がある (C. Santato et al. *Adv. Funct. Mater.* **17**,3421-3434 (2007))。

しかし最も単純に素子作成可能な一層塗布型構造の分子設計には試行錯誤的な要素が強く、学術的な確固とした設計指針は確立されていない。申請者は素子特性をダイレクトに分子設計にフィードバックできる塗布型低分子材料に着目し、電子物性、光物性を制御した真に優れた特性を持つパイ電子系分子の開発を目指し、素子特性評価まで含めた包括的な研究を進めてきた。申請者は本研究においてテトラチアフルバレン (TTF) 骨格に着目する。

テトラチアフルバレン骨格は電荷移動錯体型の分子性導体や超伝導体を構成する電子ドナー部位として、数多くの誘導体が報告されている。TTF は電界効果で容易に分子内にホールを注入することができる。申請者らは新規の TTF 誘導体を用いた有機 FET 開発を行ってきた (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14370-14377 (2011))。優れたキャリア移動度を得るためには有機薄膜に注入されたキャリアが効率的に電極へ輸送されなければならない。すなわち分子間相互作用の大きな自己組織化された分子配列の実現が求められる。申請者は、パイ電子拡張型 TTF 分子の合成に成功し、この骨格自身にトリプチセンなどの嵩高い置換基を導入しても、パイ電子相互作用により結晶性の自己組織化された薄膜を形成することを明らかにしている (第 5 回分子科学討論会 **3P046**、日本化学会第 91 春季年会 **3D2-37**)。

## 2. 研究の目的

本研究課題では自己積層するパイ電子拡張型 TTF 骨格の持つホール輸送特性 (ドナー部位) に加えて、優れた電子輸送特性 (アクセプター部位) と蛍光発光特性を併せ持つペリレンビスイミド (PBI) 骨格を連結した、新規な両極性且つ光物性を融合した分子を開発する。両極性伝導に加えて、同一のパイ電子骨格を用い、スパーサーとスパーサーの変換と分子配列制御によってドナー部位とアクセプター部位の相互作用を理解し、有機電界効果トランジスタの光の受光と発光の機能変換に挑戦する。

## 3. 研究の方法

### ターゲット分子の合成と物性解明

モノハロゲン置換 TTF 分子の合成に着手し、PBI 部位で修飾したターゲット分子を合成する。モノハロゲン置換 TTF 分子は申請者が既に報告したパイ電子拡張型 TTF 分子の合成手法を用いて合成する。本研究において、効率的なターゲット分子の合成を目指し反応をマイクロウェーブ照射下で行う。PBI 部位の導入には、汎用性のある前駆体であるカルボン酸無水物とアミン類との縮合反応を利用する。

合成した分子の酸化還元特性や紫外可視吸収、蛍光発光などの光物性を調べるとともに、DFT 計算を行い、分子の電子構造を実験と計算の両面から明らかにする。計算の効率化のために学内のスーパーコンピュータを使用する。

### ターゲット分子の構造解析

気相及び溶液から単結晶を作成し、X線単結晶構造解析を行う。また基盤上に塗布した薄膜の面外及び面内の構造解析を行う。これらの測定で得られた分子構造や分子配列の情報から、両極性輸送に寄与するトランスファー積分の値を見積もることができる。分子物性データと合わせて分子構造と集積構造を関連づけ、この段階で分子設計へフィードバックし分子構造の最適化を図る。

### 塗布法による電界効果トランジスタの作成と特性評価

トランジスタの作成と評価を行う。結晶性薄膜を作成する為に、溶媒、溶液濃度、スピンコーティング、ディップコーティングなどの条件を多方面から検討する。特に電子輸送の場合、シリコン基盤界面に存在するトラップ準位による特性の劣化が顕著であるため、基盤は SAM 膜で直前処理したものをを用いる。測定は大気下と、湿度や酸素などの影響を排除した本質的なデータを得るために真空下での測定を行う。薄膜の X 線による面間及び面内の構造解析を行い、分子配列とトランジスタ特性との相関を求める。

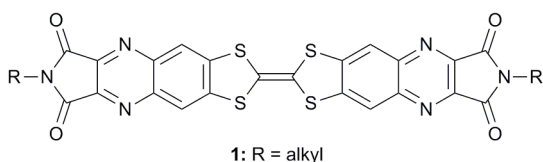
## 4. 研究成果

### 平成 24 年度

自己積層するパイ電子拡張型 TTF 骨格の持つホール輸送特性 (ドナー部位) に加えて、優れた電子輸送特性 (アクセプター部位) と蛍光発光特性を併せ持つペリレンビスイミド (PBI) 骨格を連結した、新規な両極性且つ光物性を融合した分子の開発に取り組んだ。主骨格となるパイ電子系拡張型 TTF 分子の合成には成功したが、溶解性を付与するために長いアルキル鎖を導入したが、溶解度が悪く次の PBI 骨格導入ステップへ進むことが困難であった。言い換えれば SEM などによる薄膜の組織今回合成した骨格自身で強い自己組織化する性質を持つことが明らかにな

った。したがって分子設計へフィードバックし、パイ電子系拡張型 TTF の両末端に直接縮環によりアクセプター部位であるイミド部位を組み込んだ分子を設計し、合成に取り組んだ。その結果、温和な条件下でジカルボン酸を酸無水物へ変換し、アルキルアミンのアミド化と縮環反応を連続的に行う新規の合成経路を開拓した。この経路を用いてパイ電子拡張型 TTF 部位に対して強いアクセプター部位であるキノキサリンイミド骨格を縮環させた新規分子の合成に成功した。本合成法は全てのステップを比較的温和な条件下で行うことができ、副反応となる脱炭酸を防ぐことができる。また最終ステップで溶解性を付与するアルキル鎖を導入するため、分子に組み込むアルキル鎖形状を自由に変わることができ、トランジスタ特性を支配する薄膜中の分子配列を制御することが期待される。また分子骨格の物性と光学特性を調べた結果、この分子骨格はドナー性の TTF 骨格を持つにも関わらず低い HOMO レベルと LUMO レベルを持ち、狭いエネルギーギャップを持つことがわかった。

この結果から本年度新たに開発した分子骨格は、新規なアクセプター型分子としての性質を持ち、有機薄膜太陽電池の n 型材料への展開が考えられる。



新規アクセプター型 TTF 分子

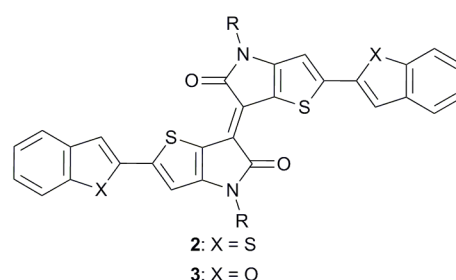
平成 25 年度

前年度に開拓した新規のテトラチアフルバレン (TTF) 骨格に対して、キノキサリンイミド骨格を縮環させる合成法を用いて、新規なアクセプター型 TTF 分子の合成を行った。溶媒に可溶性を持たせ、分子配列を制御する目的で様々なアルキル鎖形状を持つ分子の開発に成功した。様々な有機溶媒にこれらの分子を溶解させた溶液を作成し、スピンコート法を用いてシリコン基板上に塗布し、金電極を用いたトップコンタクト型のトランジスタ素子を作成したが、ゲート変調は観測されなかった。原子間力顕微鏡によるモルフォロジーの観察結果から、凹凸のおおきな分子の凝集形状が観察されグレイン境界が密に接触していないことがトランジスタ駆動を示さなかった要因として考えられる。

しかしながら合成した分子の骨格強い凝集力を持つことが明らかになったため新たな展開として、バルクヘテロジャンクション型の太陽電池のアクセプター分子への適用を検討した。汎用的に用いられるフラーレン誘導体は、可視光の吸収能などに問題があり

学術的に新規な分子の開発が求められている。合成した分子を、ドナー分子であるポリヘキシルチオフェン (P3HT) と組み合わせるバルクヘテロジャンクション構造の素子を作成し、光電変換特性を調べた。変換効率 (0.04%) は低いものの電池として駆動することがわかった。本研究期間内では組成の検討やアニール温度の検討は行っておらず、最適化して特性向上を目指す段階にある。

光電変換特性は組み合わせるドナー分子の電子構造や、分子配列に強く依存する。本研究で開発したアクセプター型 TTF 分子の電子構造を考慮し、太陽電池のドナー型分子として機能する、高い平面性を有するチエノイソインジゴ骨格を用いた新規なオリゴマーを設計し、合成に成功した。

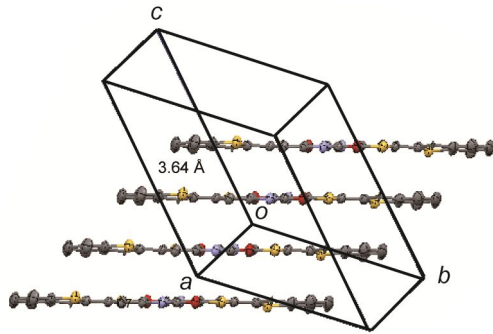
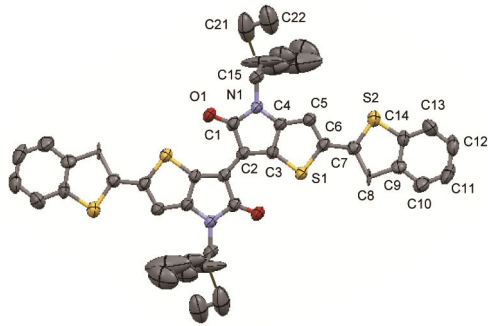


新規チエノイソインジゴ分子

これらの分子の DFT 計算による電子構造の計算結果と、酸化還元特性や光学特性を調べた結果、HOMO レベルと LUMO レベルはトランジスタにおいてアンバイポーラ特性を示すレベルに存在することがわかった。TTC (テトラテトラコンタン) で修飾したシリコン基板上に、これらの分子を用いて真空蒸着法により成膜し、金電極を用いたトップコンタクト型のトランジスタを作成した。その結果、ホール移動度と電子移動度はともに  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  でバランスのとれたアンバイポーラ特性を示すことが明らかになった。

また紫外可視吸収スペクトルの測定から新規に合成したチエノイソインジゴ分子は可視光から近赤外領域にかけて幅広い吸収を示すことがわかり、太陽電池のドナー成分として応用した。まず比較として汎用的に用いられているフラーレン誘導体と組み合わせる電池を作成した。オリゴマー分子としては比較的良好な光電変換効率 (2.4%) を達成した。作成したトランジスタや太陽電池の薄膜構造を原子間力顕微鏡や、X 線回折法によって詳細に調べた。また単結晶構造解析に成功し分子構造と分子配列を明らかにした。これらの薄膜構造とモルフォロジー観察結果を詳細に検討し、トランジスタや太陽電池の特性と薄膜及び分子構造との相関関係を明らかにした。

これらの結果は、投稿論文としてまとめ報告する予定である。



## 2 の分子構造と積層構造

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 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

発表者

Minoru Ashizawa, Takefumi Odajima, Yuichi Konosu, Hidetoshi Matsumoto, Takehiko Mori

発表標題

Structure and physical properties of new thienoisoindigo derivatives

学会名

The 15<sup>th</sup> IUMRS Conference in Asia

2014 年 8 月 24 日-2013 年 8 月 30 日

発表者

長谷川司、芦沢実、日吉淳也、川内進、松本英俊

発表標題

チエノイソインジゴ骨格を有する新規半導体ポリマーの合成と物性

学会名

第 63 回高分子学会年次大会

2014 年 5 月 28 日-2013 年 5 月 30 日

名古屋国際会議場

発表者

小田島岳史、芦沢実、鴻巣祐一、松本英俊、

森健彦

発表標題

新規チエノイソインジゴ誘導体の構造と物性

学会名

第 60 回応用物理学会春季学術講演会

2014 年 3 月 17 日-2013 年 3 月 20 日

青山学院大学

発表者

小田島岳史、芦沢実、鴻巣祐一、布川正史、松本英俊、森健彦

発表標題

アンバイポーラ FET 特性を示す新規チエノイソインジゴの合成と太陽電池への応用

学会名

第 60 回応用物理学会春季学術講演会

2013 年 3 月 27 日-2013 年 3 月 30 日

神奈川工科大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東京工業大学・大学院理工学研究科

助教 (Ashizawa Minoru)

芦沢実

研究者番号：80391845

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：