

論文の内容の要旨

論文題目

A Study on Fullerene Derivatives as n-type Semiconductor Materials for Organic Thin Film Devices (有機薄膜デバイス用 n 型半導体材料としての フラーレン誘導体に関する研究)

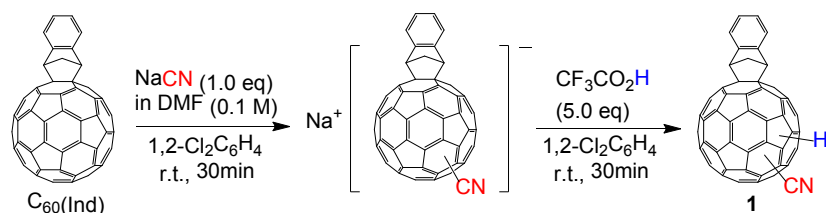
氏名 安部 陽子

1. はじめに

有機薄膜デバイスは、溶液プロセスで製造できることからコストが低く、またフレキシブルに曲げることができる等の利点から、近年活発に開発されている。有機薄膜デバイス用電子アクセプター材料として、小さな再配列エネルギーや高い電子親和力を示すフラーレン C_{60} が有用であることが知られているが、未修飾の C_{60} は有機溶媒への溶解度が低く、薄膜形成のためには真空蒸着プロセスが不可欠であり、溶液プロセスには適さない。そこで、フラーレン骨格を化学修飾し、有機溶媒への溶解度を高めた phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) が開発され、現在広く用いられている⁽¹⁾。しかしながら、有機薄膜デバイス用電子ドナー材料に比べて、電子アクセプター材料のバリエーションは十分とは言えないのが現状である。我々は、有機溶媒に可溶かつ、幅広い範囲の LUMO レベルを持つフラーレン誘導体を種々合成し、薄膜デバイス用電子アクセプター材料としての機能を確認した。

2. 有機太陽電池用電子アクセプター材料としての 56π 電子系水素化フラーレン誘導体

近年、高効率な有機薄膜太陽電池用電子ドナー材料として、低バンドギャップポリマーが注目されている⁽²⁾。これらの化合物は、従来用いられてきた導電性高分子に比べ深い LUMO レベルを示す。そのため、低バンドギャップポリマーと組み合わせる電子アクセプター材料にも、従来の材料よりも深い LUMO レベルを持つ化合物が求められる。一方、フラーレンは付加数が増えるほど π 電子骨格が縮小され、LUMO レベルが浅くなることが知られており、LUMO レベルを下げる手法についての報告例は少ない。我々は、水素および電子吸引性シアノ基の両方を有する 56π 電子系フラーレン誘導体 **1** を合成した (スキーム 1)⁽³⁾。溶液 CV 測定により化合物 **1** の LUMO レベルを見積もったところ、従来の 56π 電子系フラーレン誘導体よりも有意に低い値を示した。また、化合物 **1** は汎用の有機溶媒に良好な溶解性を示し、溶液プロセスによる薄膜デバイスの作成が可能であった。本化合物を電子アクセプター材料とし、低バンドギャップポリマーである PTB4 を電子ドナー材料とするバルクヘテロ接合型太陽電池を作成し、その太陽電池特性を評価したところ、5.2%の変換効率を示した (図 1)。



スキーム 1. NaCN による CN 付加反応と続く水素化反応による 56π系水素化フラーレンの合成

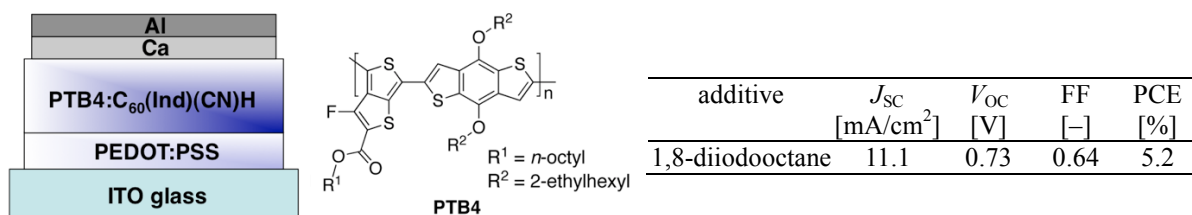
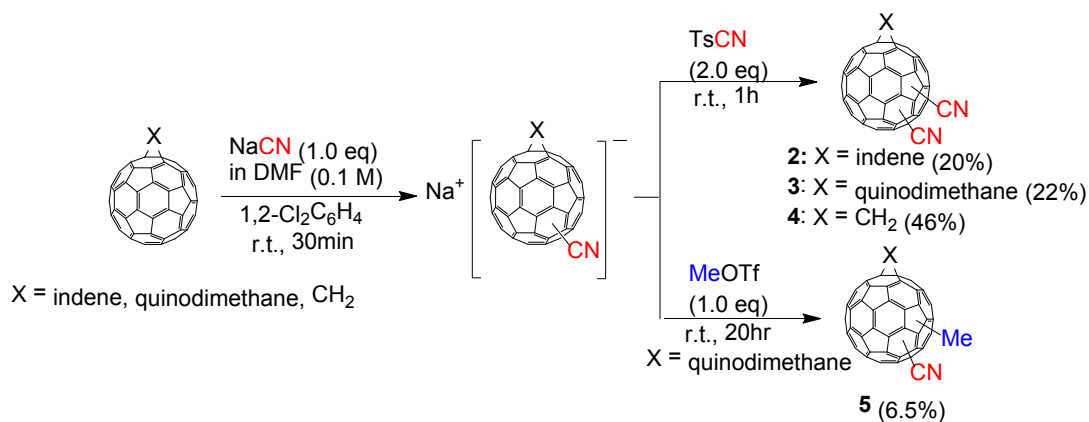


図 1. フラーレン誘導体 1 と PTB4 で構成される太陽電池とそのデバイス特性

3. 低分子系有機太陽電池用電子アクセプター材料としての、シアノ基を導入した低 LUMO 56π系フラーレン誘導体

さらに我々は、種々の 58π系フラーレン誘導体を原料とし、NaCN および TsCN を用いた CN 化により、フラーレン誘導体 2—5 を合成した (スキーム 2) ⁽⁴⁾。これらの化合物について溶液 CV により LUMO レベルを見積もったところ、いずれも C₆₀ と同等か、さらに低い LUMO レベルを示すことがわかった。化合物 2—5 は 56π系フラーレンの位置異性体混合物として得られ、汎用の有機溶媒に 1 重量%程度の溶解性を示し、塗布型デバイスへの適用が可能であることが示された。次に、化合物 2,3,5 を電子アクセプター材料とし、インジウムクロロフタロシアニン (InClPc) を電子ドナー材料とする低分子 p n 接合型太陽電池を作成し、その太陽電池特性を評価したところ、1.5%—2.0%の変換効率を示した (図 2)。



スキーム 2. 56π系 CN 付加低 LUMO フラーレンの合成

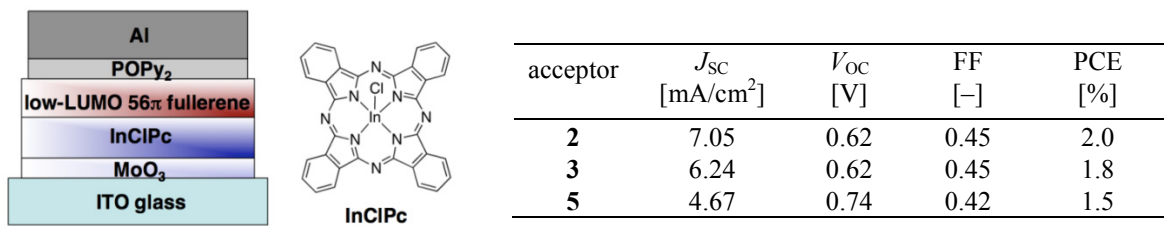


図 2. フラーレン誘導体 2,3,5 と InClPc で構成される太陽電池とそのデバイス特性

4. 高性能有機太陽電池デバイスのための、熱アニーリングによって生成する非晶質中間相

有機薄膜太陽電池の高効率化において、塗布形成した薄膜の熱アニーリングによるデバイス効率の向上が多く報告されているが⁽⁵⁾、これらは、分子集合体の構造や薄膜層内部のドナー/アクセプター材料の接合界面モルフォロジー制御に奏功しているものと考えられる。我々は、溶媒分子と共結晶を形成し、100 °C 付近で加熱した際に含有する溶媒分子を失うという特性を示すフラーレン誘導体 **6** を開発し、本化合物を電子アクセプター化合物、テトラベンゾポルフィリン (BP) を電子ドナー化合物とする p-i-n 型太陽電池を作成した(図 3)⁽⁶⁾。フラーレン誘導体 **6** から成るアクセプター層において、熱アニーリングにより部分的に脱溶媒和した非晶質中間相を発生させることで、界面モルフォロジーが改善されて短絡電流値が向上し、デバイス性能が向上することを見出した。

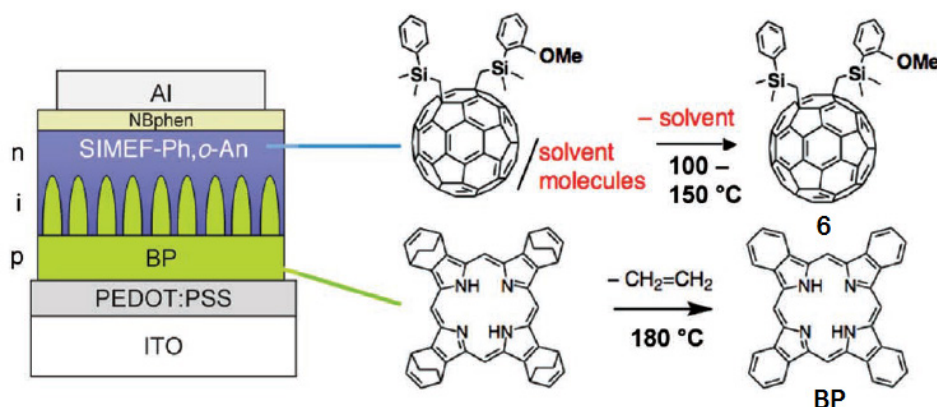


図 3. フラーレン誘導体 **6** と BP から成る p-i-n 型太陽電池

5. 固体中の長寿命フラーレンラジカルによる FET 移動度の非線形温度依存性

フラーレンダイマーは $C_{60}-C_{60}$ 単結合を持ち、加熱により解離してモノマーラジカルとの間に平衡を示すユニークな化合物である⁽⁷⁾が、固体中での挙動については報告がなく、そのデバイス特性は知られていない。我々は、既報の手法⁽⁸⁾を用いて有機溶媒に可溶性フラーレンダイマー **7** を合成し、固体 ESR 温度可変測定を行ったところ、加熱により発生したラジカルペアは冷却後も再結合せず、薄膜中に存在することが示唆された。さらに、化合物 **7** を用いた薄膜 FET を作成してその移動度を測定したところ、興味深い温度依存性が得られた(図 4)⁽⁹⁾。これらの結果から、化合物 **7** の FET 移動度の特異な温度依存性は、加熱によるフラーレン

ダイマーの解離により薄膜中で形成されたフラーレンラジカルに起因するものと推測され、フラーレンラジカルを用いたデバイスの作成および、その電子移動度の観測に成功した。

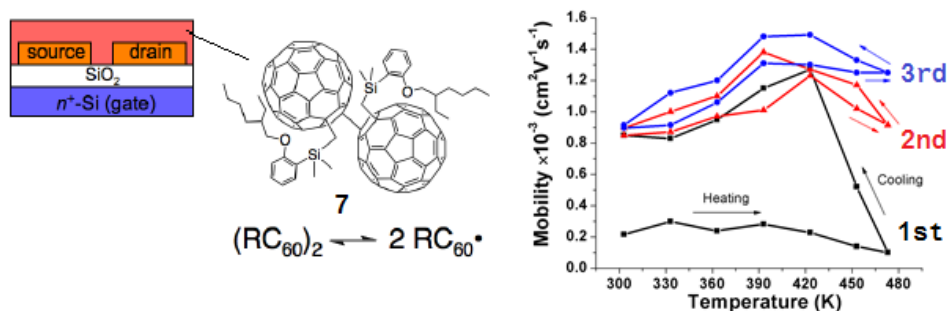


図 4. フラーレン誘導体 7 から成る FET と移動度温度依存性

6. 結言

我々は、有機溶媒に可溶性新規フラーレン誘導体を種々合成し、そのデバイス特性について調べ、いずれの化合物も有機薄膜デバイス用電子アクセプター材料として有用であることを示し、有機薄膜デバイス用材料のライブラリを拡充した。このことから、有機薄膜デバイスのさらなる効率向上へ貢献できるものと考えている。

参考文献

- (1) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
- (2) (a) Mulbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884. (b) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497. (c) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144.
- (3) Y. Abe, R. Hata, Y. Matsuo, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1525.
- (4) Y. Abe, T. Yokoyama, Y. Matsuo, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3306.
- (5) (a) F. Padinger, F. R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85. (b) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864. (c) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 83506.
- (6) H. Tanaka, Y. Abe, Y. Matsuo, J. Kawai, I. Soga, Y. Sato, E. Nakamura, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3521.
- (7) (a) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1425. (b) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5454. (c) P. J. Fagan, P. J. Krusic, C. N. McEwen, J. Lazar, D. H. Parker, N. Horn, E. Wasserman, *Science* **1993**, *262*, 404.
- (8) (a) Y. Matsuo, A. Iwashita, Y. Abe, C. -Z. Li, K. Matsuo, M. Hashiguchi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15429. (b) Y. Zhang, Y. Matsuo, C. -Z. Li, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8086. (c) C. -Z. Li, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9944.
- (9) Y. Abe, H. Tanaka, Y. Guo, Y. Matuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* *submitted*.