

様式 C-7-1

平成29年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	物質創成科学研究科		
	職	教授		
	氏名	山田 容子		

1. 研究種目名 基盤研究(A)(一般) 2. 課題番号 16H02286

3. 研究課題名 『前駆体法』による芳香族機能性材料の開発・薄膜構造制御と有機デバイスへの展開

4. 研究期間 平成28年度～平成30年度 5. 領域番号・区分 -

6. 研究実績の概要

塗布型有機半導体や近赤外吸収発光材料をターゲットに、独自に展開してきた『前駆体法』により、材料開発を行ってきた。『前駆体法』とは、光、熱、酸などの刺激により、溶液・薄膜・固体・結晶状態で化合物の構造変化を引き起こし、それに伴い in-situ で物理的性質の発現やナノ構造制御を行う手法である。1) 有機薄膜トランジスタ・太陽電池を志向した塗布型低分子有機半導体材料や近赤外吸収発光色素の開発；2) 溶液プロセスによる有機薄膜ナノ構造制御と、高性能有機薄膜電子デバイス作製法の確立；3) 分子性ナノグラフェン合成・ナノリボンボトムアップ合成・ナノ構造体の構築などを志向した新しい前駆体法の開発；に重点をおき、学術・応用両面から多角的に研究を進めた。

1) 初年度に引き続き新しい材料合成を展開し、共役拡張TTFの合成とFET特性に関して、Chem. Eur. J. にアクセプトされると同時に表紙とprofileに採択された。

2) 塗布積層型太陽電池におけるドナーアクセプター連結分子の添加剤としての効果について明らかにし、論文投稿中である。また溶液プロセスにおける置換基と薄膜結晶構造の相関について詳細に検討した。

3) 国際共同研究により超高真空下金基板上へブタセン、ノナセンなどの高次アセンの合成に成功し、基板上での前駆体の特殊な反応性を明らかにした。8月には世界で最も大きい高次アセンの観測を報告したが、すぐに記録は塗り替えられ、非常に競争が激しい分野であることを再認識した。

7. キーワード

機能材料 有機半導体 薄膜構造制御 有機エレクトロニクス 光反応 表面反応

8. 現在までの進捗状況

区分 (1) 当初の計画以上に進展している。

理由
初年度に得られた結果を展開し、結果に大きな進展が見られた。

1) 共役拡張TTFの合成とFET特性に関して、Chem. Eur. J. にアクセプトされると同時にレビューにインバイトされ、現在執筆中である。共役拡張芳香族化合物のデザイン・合成に関しては、置換基構造とデバイス特性を詳細に検討することで、有機薄膜太陽電池のVocとJscに対する置換基効果を明らかにした。すなわち、芳香族骨格が同じでも、置換基を変えるだけで、結晶構造が大きく影響され、その結果太陽電池特性が大きく影響される。新規のn型材料前駆体の合成にも成功した。

2) 簡便な溶液プロセスによる結晶性薄膜の構造制御を可能にする置換基効果を明らかにし、系によっては単結晶デバイスと同等の電荷移動度を達成することに成功した。

3) 超高真空下基板上での前駆体の反応性は、通常の有機反応とは大きく異なることを見出し、それにより、前駆体を用いた合成反応による可能性を大きく広げることになった。

国内外での共同研究によりスペシャリストと協力しながら研究を展開するとともに、研究室で行えるデバイス作製や薄膜構造評価・デバイス特性評価の手法を幅を広げ、迅速なフィードバックにより研究を展開している。

3版

9. 今後の研究の推進方策

最終年度に当たる今年度は、前駆体法を利用した、発光材料や有機エレクトロニクス材料の開発を継続するとともに、薄膜・結晶構造制御に重点をおき、高性能の有機エレクトロニクス実現に注力する。また、開発が遅れている非フラーレン型n型材料の開発も展開する。一方超高真空下基板上で高次アセン合成によって、通常の有機反応とは異なる反応性を見出し、これまで合成が不可能とされてきた様々な化合物の合成に向けて、材料の提案をおこなっていく。さらに、単結晶中での前駆体の光反応は大気しながら、極めて興味深い反応性を示すことも明らかになりつつある。これまでは前駆体法を「光、熱、酸などの刺激により、溶液・薄膜・固体・結晶状態で化合物の構造変化を引き起こし、それに伴いin-situで物理的性質の発現やナノ構造制御を行う手法」と捉えて研究を展開してきたが、有機材料の集積と機能発現の効果的なツールと捉え、展開する。最終年度にあたり、積極的に論文・学会発表で成果を公表する。

10. 研究発表（平成29年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著論文 4件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 Semiconducting Self-Assembled Nanofibers Prepared from Photostable Octafluorinated Bisanthene Derivatives	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7000 ~ 7008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201700080	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 Hayashi Hironobu, Yamaguchi Junichi, Jippo Hideyuki, Hayashi Ryunosuke, Aratani Naoki, Ohfuchi Mari, Sato Shintaro, Yamada Hiroko	4. 巻 11
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Investigations of Surface-Assisted Graphene Nanoribbon Synthesis Featuring Carbon-Fluorine Bond Cleavage	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 6204 ~ 6210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.7b02316	査読の有無 無
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 Kojima Mitsuru, Tamoto Akira, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 53
2. 論文標題 Rearrangement of an aniline linked perylene bisimide under acidic conditions and visible to near-infrared emission from the intramolecular charge-transfer state of its fused derivatives	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5698 ~ 5701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7CC01520H	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 Kuzuhara Daiki, Sakaguchi Mika, Furukawa Wataru, Okabe Takuya, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis, Characterization and Protonation Behavior of Quinoxaline-Fused Porphycenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 908 ~ 908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules22060908	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 Takahashi Kohtaro, Kumagai Daichi, Yamada Naoya, Kuzuhara Daiki, Yamaguchi Yuji, Aratani Naoki, Koganezawa Tomoyuki, Koshika Sota, Yoshimoto Noriyuki, Masuo Sadahiro, Suzuki Mitsuharu, Nakayama Ken-ichi, Yamada Hiroko	4. 巻 5
2. 論文標題 Side-chain engineering in a thermal precursor approach for efficient photocurrent generation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 14003 ~ 14011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7TA04162D	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 Yamashita Masataka, Kawano Koki, Matsumoto Akinobu, Aratani Naoki, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Zhang Lei, Briseno Alejandro L., Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 Dinaphthotetrathiafulvalene Bisimides: A New Member of the Family of -Extended TTF Stable p-Type Semiconductors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15002 ~ 15007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702657	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 該当する

1. 著者名 Yoshimoto Shinya, Takahashi Kohtaro, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Miyahara Ryosuke, Mukai Kozo, Yoshinobu Jun	4. 巻 111
2. 論文標題 Highly anisotropic mobility in solution processed TIPS-pentacene film studied by independently driven four GaIn probes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 073301 ~ 073301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4998949	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 -

3版

1. 著者名 Gu Pei-Yang, Liu Guangfeng, Zhao Jun, Aratani Naoki, Ye Xin, Liu Yang, Yamada Hiroko, Nie Lina, Zhang Huanxiang, Zhu Jia, Li Dong-Sheng, Zhang Qichun	4. 巻 5
2. 論文標題 Understanding the structure-determining solid fluorescence of an azaacene derivative	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8869 ~ 8874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7TC03089D	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 該当する

1. 著者名 Urgel Jose I., Hayashi Hironobu, Di Giovannantonio Marco, Pignedoli Carlo A., Mishra Shantanu, Deniz Okan, Yamashita Masataka, Diene Thomas, Ruffieux Pascal, Yamada Hiroko, Fasel Roman	4. 巻 139
2. 論文標題 On-Surface Synthesis of Heptacene Organometallic Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11658 ~ 11661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b05192	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 該当する

1. 著者名 Tamoto Akira, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 Contraction of π -Conjugated Rings upon Oxidation from Cyclooctatetraene to Benzene via the Tropylium Cation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 16388 ~ 16392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201704008	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 Ohta Kaoru, Tokonami Shunrou, Takahashi Kotaro, Tamura Yuto, Yamada Hiroko, Tominaga Keisuke	4. 巻 121
2. 論文標題 Probing Charge Carrier Dynamics in Porphyrin-Based Organic Semiconductor Thin Films by Time-Resolved THz Spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10157 ~ 10165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b07025	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 Wang Zilong, Wang Zongrui, Zhou Yecheng, Gu Peiyang, Liu Guangfeng, Zhao Kexiang, Nie Lina, Zeng Qingsheng, Zhang Jing, Li Yongxin, Ganguly Rakesh, Aratani Naoki, Huang Li, Liu Zheng, Yamada Hiroko, Hu Wenping, Zhang Qichun	4. 巻 6
2. 論文標題 Structure engineering: extending the length of azaacene derivatives through quinone bridges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3628-3633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TC00628H	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 該当する

1. 著者名 Tamoto Akira, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 358
2. 論文標題 Photophysical properties and structural analysis of modified methylene blues as near infrared dyes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 441 ~ 446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2017.10.031	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 Kudo Naoki, Uchida Ken, Ikoma Tadaaki, Takahashi Kohtarō, Kuzuhara Daiki, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Kumagai Daichi, Yamaguchi Yuji, Nakayama Ken-Ichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Transient Photocurrent Elucidating Carrier Dynamics and Potential of Bulk Heterojunction Solar Cells Fabricated by Thermal Precursor Approach	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 1700234 ~ 1700234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.201700234	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11件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Jose Ignacio Urgel, Okan Deniz, Marco Giovannantonio, Thomas Diemel, Pascal Ruffieux, Roman Fasel, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Formation of One-Dimensional Au-Directed Organometallic Nanostructures with Large Acene Precursor Molecules
3. 学会等名 231th Electrochemical Society Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

3版

1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Junichi Yamaguchi, Jippo Hideyuki, Shintaro Sato, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Graphene Nanoribbon Synthesis with a Fluorinated Molecular Precursor
3. 学会等名 231th Electrochemical Society Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroko Yamada
2. 発表標題 Morphology Control of Polycrystalline Films by Precursor Approach
3. 学会等名 ICMAT2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田容子
2. 発表標題 新規有機エレクトロニクス材料の合成と応用 結晶性有機薄膜作製プロセスの開発
3. 学会等名 ものづくり基盤セミナー (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Making p's to order: Precursor approaches toward organic electronic applications
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroko Yamada
2. 発表標題 New PV Materials with Abundant Elements Solution-processed thin-fim OPVs with small molecules
3. 学会等名 CS 3 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroko Yamada
2. 発表標題 Engineering Thin Films of Tetrabenzoporphyrins toward Efficient Charge-Carrier Transport
3. 学会等名 The 10th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木充朗
2. 発表標題 高性能有機電子デバイスの実現に向けた薄膜構造制御
3. 学会等名 第5回次世代先端デバイス研究会 / 第19回SPring-8先端利用技術ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Engineering Small-Molecule Semiconducting Thin Films via Precursor Approaches toward Efficient Organic Photovoltaics
3. 学会等名 Kobe Mini-Symposium on Exciton and Charge Dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

3版

1. 発表者名 山田容子
2. 発表標題 “前駆体法”による有機エレクトロニクス材料の合成と薄膜構造制御
3. 学会等名 分子アーキテクトニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hironobu Hayashi
2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbon with Carbon-Fluorine Bond Cleavage
3. 学会等名 JST/CREST/2D workshop（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電子装置の製造方法	発明者 山口淳一、佐藤信太郎、山田容子、田中和樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第6195266号	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1.3. 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			
スイス	Empa	-	-	-
シンガポール	NTU	NUS	-	-
香港	香港中華大学	-	-	-
USA	University of Massachusetts	UCSB	-	-
中国	Zhejiang Univ.	-	-	-
-				

1 4 . 備考

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学領域有機光分子科学研究室
http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/