

研究報告書

「有機エレクトロニクス革新に資するユビキタス有機材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 辻 勇人

1. 研究のねらい

有機材料は、軽量性・柔軟性などの機械的な特性や、溶液プロセスが可能など加工性に優れるという利点を有しており、半導体特性を有するものはプリンタブルエレクトロニクスへの応用に興味を持たれている。そのような有機エレクトロニクス材料として、芳香族アミンやチオフェンに代表される様々な π 電子共役系有機分子がこれまでに開発されており、最近では高い電荷キャリア移動度を持つ材料も出現している。既知の骨格や置換基の組み合わせに留まらず、新しい骨格の形成にも興味を持たれているが、これにはしばしば新しい有機反応の開発が必要である。そこで本研究では、新しい有機合成反応の開発に立脚して、新たな構造を有する π 電子共役系有機分子の合成と評価を行い、革新的な材料開発に必要な分子構造設計の指針を目的とする。特に、炭素、酸素、窒素といった、どこにでもある(ユビキタスな)元素に焦点を絞り、置換基や立体配座といった分子構造をうまく制御することで、元素が本来持つ力を発揮させるという発想に基づいた物質創製を行う。既存材料を凌ぐ効率や新しい原理の発現を追求し、基礎・応用の両方の観点からの革新を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

酸素を含む π 電子共役系有機分子である縮環フランがその分子構造の特性から本質的に高いキャリア移動度を与える有機半導体材料として機能することを実験的・理論的に実証した。特に、独自開発の反応を用いて合成したナフトジフラン化合物は、結晶状態で正孔移動度 $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、アモルファスシリコンを凌ぐ程度の性能を示すことを見いだした。また、新反応によって様々なベンゾトリフラン誘導体を合成し、キャリア輸送に有利と期待される結晶状態をとることも見いだした。

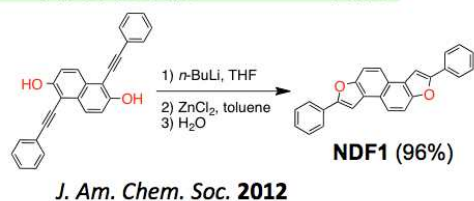
炭素のみからなる「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)」と名付けた、平面構造を有する π 電子共役系の拡張に理想的な化合物を新反応によって合成した。COPV は、剛直な骨格と効果的な共役効果によって、強い光吸収や高い発光効率といった優れた物性を示し、高い光・酸化還元・熱的に高い安定性を持つことがわかった。安定な開殻分子も得られ、電子の非局在化効果等の様々な基礎科学的知見が得られた。色素増感太陽電池の高効率化に寄与する誘導体など、応用的見地からも有用な物質が得られた。さらに、COPV が優れた分子ワイヤとして機能することも見いだした。その機構として、電子-振動カップリングという非線形効果の寄与が示唆されており、新しい動作原理に基づく様々な用途への応用も期待される。

(2) 詳細

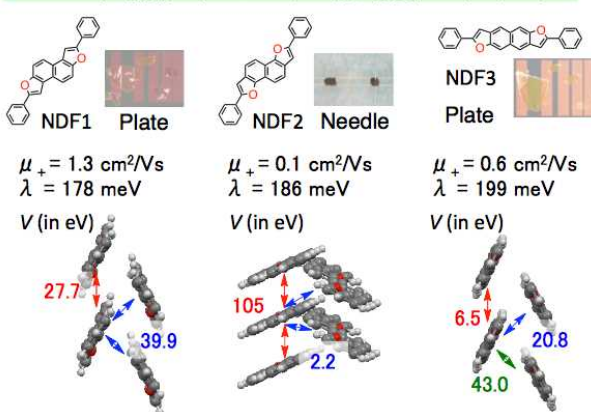
研究テーマ A「縮環フラン化合物の開発」

我々はこれまでに、様々な置換基を有する縮環フランの合成法を確立し、ベンゾジフラン (BDF) 誘導体が非晶質状態で高い電荷キャリア移動度を示すことを見出してきた。それまでフランは不安定で使い物にならないと考えられていたが、縮環構造と置換基導入によって安定性の劇的な向上と物性のチューニングが可能となり、新たな高効率有機半導体材料として注目が集まっている。本研究では、結晶状態における分子間のキャリア移動パスの詳細な研究を行うことを目的として、 π 共役が拡張した構造を有するナフトジフラン (NDF) およびベンゾトリフラン (BTF) を新たに合成した。

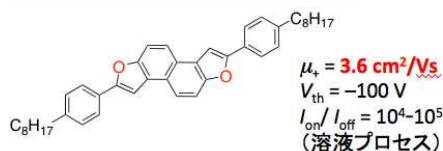
a. 独自反応を用いたNDFの合成



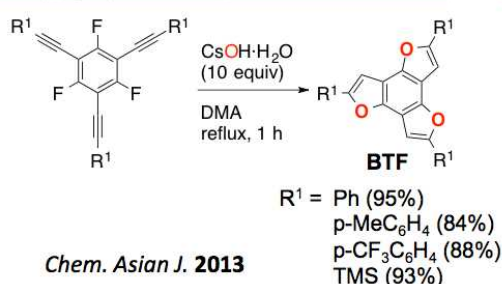
b. NDF単結晶トランジスタと移動度, パッキング



c. 高移動度材料C8-DPNDf1



d. 新規環化反応を用いたBTFの合成



e. BTF(R¹ = Ph)の結晶中でのパッキング

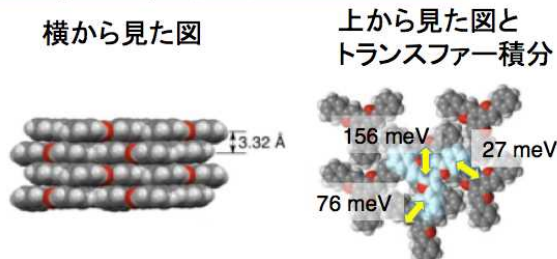


図 1 新規縮環フラン化合物の合成と物性

フラン部位の α 位にフェニル基を有するナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン (NDF1), その異性体であるナフト[1,2-b:5,6-b']ジフラン (NDF2) およびテトラセンと等電子構造のナフト[2,3-b:6,7-b']ジフラン (NDF3) を, BDF 合成と同様の塩化亜鉛を用いた分子内二重環化反応を用いて合成した (図 1a). これらの単結晶を用いた電界効果移動度を測定したところ, それぞれ正孔移動度 1.3, 0.1, 0.6 cm²/Vs であった. 単結晶 X 線構造解析によって得られた構造をもとに, 計算を用いて再配列エネルギー (λ) とトランスファー積分 (V) を見積もり, 移動度と結晶構造との相関についての知見も得た (図 1b). 特に, 最も高い移動度を示した NDF1 が分子間相互作用の大きいパッキングをとることが明らかとなった. さらなる移動度とプロセス性の向上を目指して, アルキル基を導入した C8-DPNDf1 を別途合成し, 塗布法で作製した薄膜の電界効果移動度を測定したところ, 3.6 cm²/Vs (正孔) と, 非晶質シリコンを凌ぐ高い移動度を達成した (図 1c).

平面的に分子構造が拡張したスターバースト型を有する BTF 誘導体も合成した (図 1d). トリ

アルキニルトリフルオロベンゼンに水酸化セシウムを作用させることで、置換反応と分子内環化反応が連続的に進行し、BTF誘導体が収率良く得られた。BTFは置換基(R¹)の種類により結晶中で様々なパッキング構造をとることが明らかとなった。特に R¹ = Ph 等の場合(図1e)、ブリックワーク型とよばれる煉瓦を積層したようなパッキング構造をとり、隣接する複数分子との相互作用を有する。軌道間相互作用は最高 150 meV にも及び、高次元キャリア輸送パスを有することが期待される。

研究テーマ B「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体の開発と応用」

「電子共役」という概念は化学における基本的な事項であるが、共役効果が最大となる理想的な系が示す物性の解明は、科学における基礎的かつ重要な課題として残されている。これは、一般に、理想的な分子構造は熱力学的に不安定(ポテンシャル曲面の極大に位置する)であり、能動的な構造制御によってのみそのような構築が可能であるという理由による(図 2a)。そこで我々は、共役効果が最大となる「理想的な共役系」を実現するための分子構造制御に最も注力してきた。その方法として、架橋による分子構造制御という独自の工夫(図 2b)に基づき、 π 電子共役系の代表例であるオリゴフェニレンビニレン(OPV)を完全共平面構造に制御した「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)」と名付けた新物質を開発した。COPVは π 共役骨格の構成元素と同じ「炭素」で架橋されているため、ヘテロ元素による電子的摂動がなく、炭素 π 電子共役系本来の性質を理解するために適したモデル化合物である。本研究では、このような化合物を用いて、「炭素 π 共役系が本来持つ力」の研究を行った(図 2c)。COPVは、2009年に発表した独自の還元的環化反応に基づいて合成し、母体化合物の基礎物性と誘導体を用いた応用を検討した。

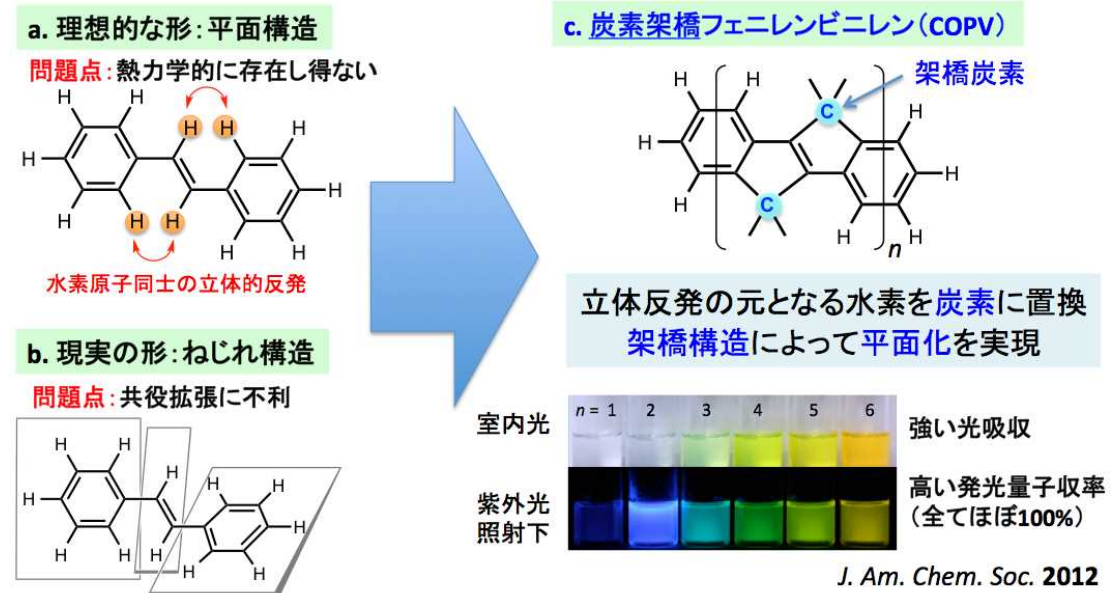
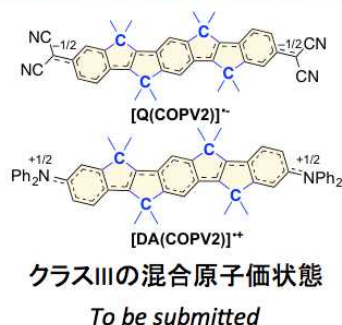
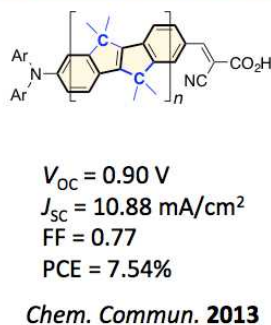


図2 炭素架橋による立体構造制御のコンセプト

a. 安定開殻分子・混合原子価状態



b. 色素増感太陽電池への応用



c. 高速分子ワイヤの実現

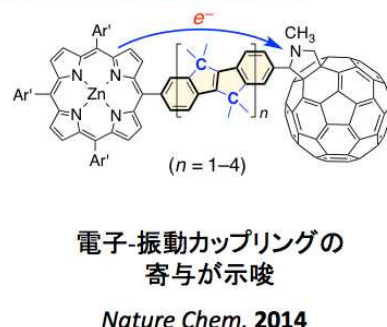


図3 様々な COPV 誘導体とその特長

【B-1. 基礎物性:ユニークな電子状態や興味深い物性の発現(図2c)】

COPV は剛直な構造に由来して、光照射・酸化還元条件下でも高い安定性を示すことを見出した。また、共役の拡張に理想的な平面構造に由来して、可視領域の広い範囲に吸収を有し、分子長によらず蛍光量子収率が 100%である等の光学的特徴も有する。一般に、非架橋 OPV が光照射・酸化還元条件下で速やかに分解・劣化し、蛍光量子収率も低いという点とは対照的である。

【B-2. 安定な開殻系分子(図 3a)】

安定な荷電状態が発生可能という COPV の特徴を活かして、荷電状態での電子の振る舞いについて研究を行った。COPV2の末端に電子求引性置換基を有する Q(COPV)と、電子供与性置換基を有する DA(COPV2)を合成し、化学的に発生させたそれぞれのラジカルアニオン・ラジカルカチオン状態を、各種分光法を用いて観察した。これらの化学種は、近赤外領域に吸収を示し、様々な測定に耐えうる十分な安定性を有した。ラマン分光から、これらの化学種は電荷がπ骨格全体に非局在化したクラス III の混合原子価状態であることが示唆されている。剛直平面型という分子の構造的特徴に由来する共役拡張効果が顕著に現れた例であるといえる。

【B-3. 色素増感太陽電池への応用(図 3b)】

COPV の末端に電子供与性・電子求引性置換基を有する、ドナー・アクセプター連結型分子を合成し、色素増感太陽電池の増感剤としての応用を試みた。 Γ/I_3^- 、Co(II)/Co(III)のレドックス系を電解液に用いた素子で、それぞれ光電変換効率(PCE)7.12%、7.54%を達成した。対応する通常の OPV 由来の色素を用いた場合の PCE が 4.98%(Γ/I_3^-)であることから、炭素架橋を有する COPV を用いることで効率が 1.4 倍にも向上したことになる。COPV 誘導体の特徴は、高い開放電圧とフィルファクターを与える点であり、これらは剛直な分子構造や架橋炭素上の置換基の立体保護効果等に由来するものと考えられている。なお、その後の分子構造の検討により、PCE は 8%程度まで向上している。

【B-4. 分子ワイヤへの応用(図 3c)】

COPV の分子ワイヤとしての電子伝達能を評価するため、COPV の末端に亜鉛ポルフィリン(ドナー)とフラーレン C_{60} (アクセプタ)を結合した分子を合成し、溶液中での光誘起電子移動速度の評価を行った。その結果、Marcus の逆転領域において、逆電子移動速度が OPV ワイヤを

用いた系に比べて 840 倍も高速化することを見出した。高速化の要因として、COPV の共役拡張効果に由来する電子的カップリング項の増加に加えて、電子-振動カップリング(e-v カップリングまたは振電相互作用)という非線形効果の寄与が示唆された。本成果は Nature Chemistry に受理され、ピアレビューでは“*This manuscript provides an excellent example of the importance of vibrational modes in the rates of charge recombination in the Marcus inverted region. This effect has been predicted theoretically for over 30 years, but it is nice to see such a clear example.*”と高く評価された。

3. 今後の展開

本研究では、炭素と酸素を含む π 電子共役系有機材料の開発を行い、縮環フランという新しい骨格の有用性や、炭素架橋を用いた分子構造制御により理想的 π 電子共役系を実現し、様々な基礎的な知見や優れた機能の発現を見いだしてきた。中でも特に、COPV の系で示唆された振電相互作用を基盤とする非線形効果については今後詳細に検討する必要がある。このような現象は一般に低温では観測されやすく、室温で観測された有機材料の例はカーボンナノチューブ等の炭素クラスター等に留まっている。分子設計が可能な低分子で効率良く発現させることができれば、基礎科学のおよび応用的観点から斬新な展開が期待され、有機エレクトロニクスの飛躍的な発展につながる可能性がある。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

普遍的に存在する、炭素・酸素などの元素が本来持つ力を発揮させるための有機分子の構造の追求という研究目的を達成し、元素戦略研究らしい新物質科学が展開できたと考えている。研究費で有機化合物の構造決定や薄膜作製に必要な機器を導入することができ、研究をうまく進捗させることができた。

具体的な項目を振り返ると、フランの系は、従来、不安定で使い物にならないと考えられていたフランを適切な分子構造の構築によって安定化し、優れた機能を発揮させることに成功したものと位置づけられる。この一連の研究の成果が注目され、我々が開発した材料 CZBDF が 2014 年から市販が開始されている。これらが活用されることで、科学技術のみならず社会・経済への波及効果が生じるものと期待される。また、COPV の研究では、立体構造を制御することで炭素だけでここまでできる！ということを示すことができたと考えている。当初予想していなかった振電相互作用などの新しい現象にもたどり着くことができ、シーズを起点とした基礎研究として自由な展開を行えたことが大変よかった。このような構造制御のコンセプトをさらに拡張することで、当該分野の今後のさらなる発展が期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機合成化学から新しい炭素骨格を合成し、有機エレクトロニクスの展開に寄与する材料を実現しようというのが狙い。具体的には酸素を含む π 系共役有機分子である縮環フランを構

築し、塗布法で作製した結晶薄膜で $3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ というアモルファスシリコンを凌ぐ正孔移動度を実現した。また、共役系の効果を最大化するために剛直な平面性を実現が必要と判断し、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体 (COPV) を合成し、大きな吸収係数や高い発光効率と安定性を実現した。それを色素増感太陽電池に応用し、従来型よりも 1.4 倍の効率 (7.5%) を得ている。

以上のように、有機合成化学ならではの機能を見据えた分子設計を行った結果、上記のようなレベルの高い内容を定評のある論文誌に掲載するなど十分な成果を挙げたと評価できる。本研究者の力量を考慮すると、有機半導体ならではのターゲットを明確化し切り込んだら、さらに面白い展開になった可能性も考えられる。このさきがけ期間内で他の領域の研究者とのコラボを積極的に進めたので、数年のうちにもう一段のジャンプが期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E. "Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron-vibration coupling" <i>Nature Chemistry</i> 2014 , <i>6</i> (10), 899-905. |
| 2. Tsuji, H.; Mitsui, C.; Nakamura, E. "The Hydrogen/deuterium Isotope Effect of the Host Material on the Lifetime of Organic Light-emitting Diodes" <i>Chemical Communications</i> 2014 , <i>50</i> (94), 14870-14872. |
| 3. Zhu, X.; Tsuji, H.; Yella, A.; Chauvin, A.-S.; Grätzel, M.; Nakamura, E. "New sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring a carbon-bridged phenylenevinylene" <i>Chemical Communications</i> 2013 , <i>49</i> (6), 582-584. |
| 4. Zhu, X.; Tsuji, H.; López-Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. "Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable π -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation" <i>Journal of the American Chemical Society</i> 2012 , <i>134</i> (46), 19254-19259. |
| 5. Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E. "Naphtho[2,1- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]difuran: a Versatile Motif Available for Solution-processed Single-crystal Organic Field-effect Transistors with High Hole Mobility" <i>Journal of the American Chemical Society</i> 2012 , <i>134</i> (12), 5448-5451. |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 4 件

1.

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張

発明の名称: 炭素架橋フェニレンビニレン誘導体、及びこれを用いた色素増感太陽電池

出願人: 東京大学

出願日: 2012/9/18

出願番号: 特願 2012-204334

2.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 田中秀幸, 古川俊輔, 佐藤佳晴
発明の名称: 光電変換素子, 及び太陽電池モジュール
出 願 人: 東京大学, 三菱化学
出 願 日: 2012/3/8
出 願 番 号: 特願 2012-052198

3.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 小島達央, 古川俊輔, 佐藤佳晴, 大坪才華
発明の名称: 光電変換素子, 太陽電池, 及び太陽電池モジュール
出 願 人: 東京大学, 三菱化学
出 願 日: 2012/3/7
出 願 番 号: 特願 2012-050904

4.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 三津井親彦, 竹谷純一
発明の名称: 縮環フラン化合物を用いた電界効果トランジスタ
出 願 人: 東京大学
出 願 日: 2012/2/7
出 願 番 号: 特願 2012-023946

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・主要な学会発表(国際学会の招待講演 2 件)

1. Tsuji, H.; Sukegawa, J.; Zhu, X.; Nakamura, E. "Electron Transfer Properties Carbon-Bridged Oligo(Phenylenevinylene)-Based Systems" 8th Singapore International Chemistry Conference (SICC-8), 2014/12/15-17, Singapore

2. Tsuji, H. "Novel Rigid pi-Conjugated Framework based on New Intramolecular Cyclization Reaction" 11th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-11), 2013/11/20-22, Taipei, Taiwan.

・著作物(3件)

1. 坂本健吉, 辻 勇人, 三治敬信 「オリゴシランとポリシラン」, 現代ケイ素化学 体系的な基礎概念と応用に向けて(DOJIN ACADEMIC SERIES 3), 第13章, 吉良満夫, 玉尾皓平 編, 化学同人, pp 203-220 (2013).

2. 辻 勇人 「縮環フラン化合物の集積化に基づく光・電子機能発現」, 高次 π 空間の創発と機能開発, 第 8 章, 赤坂 健・大須賀篤弘・福住俊一・神取秀樹 監修, シーエムシー出版, pp 113-117 (2013).

3. 辻 勇人 「機能性有機材料」, CSJ カレントレビュー11 未来を拓く元素戦略, 第 17 章, 日本化学会編(編集委員:岩澤伸治, 辻 勇人, 西原 寛, 林 克郎), 化学同人, pp 131-138 (2013).

・プレスリリース(1件)

中村栄一, 辻 勇人「有機分子ワイヤを通る電子移動速度の高速化を実現～ 電子移動研究、分子デバイスの新たなマイルストーン ～」, 2014年8月22日, 東京大学, JST.

