

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成22年度採択分

平成25年5月31日現在

研究課題名（和文） **有機半導体分子の合成とナノ組織化による高効率光電変換**
研究課題名（英文） Synthesis and Nano-organization of Organic Semiconductors for Efficient Photo-electronic Conversion
研究代表者
中村 栄一 (EIICHI NAKAMURA)
東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要：高効率有機薄膜太陽電池の早期実用化に資することを目的として、種々の半導体特性を示す新型の平面共役分子や球形をした共役分子であるフラーレン誘導体を設計・合成するとともに、分子組織体のナノレベルでの構造制御法を開発した。

研究分野：物理有機化学、有機合成化学、有機エレクトロニクス

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： π 電子系、フラーレン、有機半導体、ナノ組織化、薄膜構造、有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機半導体分子とそれらが形作る組織体の構造には無限の多様性が存在するが故に、異なる機能を持った多種の有機物の薄膜で構成される高効率有機薄膜太陽電池の設計は、化学者にとって心躍る新しいチャレンジである。太陽光エネルギーの有効利用は人類の生存に関わる技として、化学者が積極的関わりを持つべき重要な研究テーマである。これまで行われてきた有機化学の医薬・農業への応用と異なり、有機化学の電気電子科学技術への本格的な応用はこれから始まるところである。

2. 研究の目的

本研究では、有機エレクトロニクス研究における新しい研究指針「発想を新反応に求めて機能分子を探索する」という考えに基づき、半導体性を示す新型の平面共役分子や球形をした共役分子であるフラーレン誘導体の設計・合成、およびそれらの分子組織体のナノレベルでの構造制御法を開発し、高効率有機薄膜太陽電池の早期実用化に資することを目的とする。

3. 研究の方法

本課題で研究する「低分子塗布変換型有機薄膜太陽電池」は、耐久性、材料設計の多様性など、従来の有機薄膜太陽電池に比べて優れている点が多い。本研究では、以下の研究課題に取り組む。(1) 有機半導体分子の探索と分子設計・合成、(2) 階層的ナノ組織化デバイス構造構築、(3) 半導体組織のナノ構造の解析（非周期構造の分子レベル解析）。有

機合成と物理有機化学を柱に、薄膜モルフォロジー解析、電子顕微鏡によるナノ構造解析などを通して、太陽電池特性と分子物性との相関を明らかにし、さらなる高効率化を図る。

4. これまでの成果

(1) 究極の電子受容体：56 π 共役系メタノフラーレン誘導体新合成法の開発

フラーレン誘導体は、有機薄膜太陽電池の電子受容体として広く用いられており、太陽電池性能を向上させるための鍵となる物質である。最小の立体的大きさを持つ有機置換基であるメタノ基（CH₂）をフラーレンに付加するための新規高効率合成法を開発した。60 π フラーレンへのメタノ基の付加によって π 共役系を縮小することにより、LUMOレベルが高くなりVocが向上する。この際、メタノ基付加が立体的障害増加を伴わないためにフラーレン・フラーレン間の距離が増加せず、従ってJscも向上できることを見出した。Vocを向上させるとJscが低下するというこれまでの常識を打ち破る成果であり、究極の電子受容体として56 π 共役系メタノフラーレン誘導体が有望であることを明らかにした。

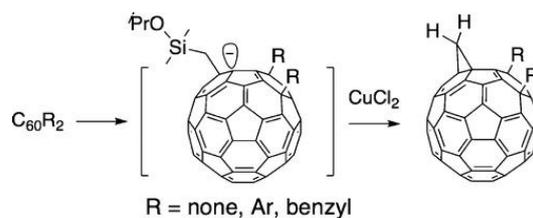


図1 56 π メタノフラーレンの新合成法

(2) 新しい可能性を秘めた平面型新規 π 共役系半導体材料の開発と界面制御

縮環したベンゾシロール、ベンゾホスホール、インドール誘導体などの新規 π 共役系化合物の合成に成功した。高移動度 ($3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$) を有するキャリア輸送材料や有機/無機電極界面を制御するバッファ材料として有用であり、太陽電池のみならず OLED、OFET 材料としても有用であることを見出した。一連の分子の強固な分子構造と 5 員環周りの大きな環歪みの物性に与える影響に着目し、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV) 化合物を新たに合成したところ、理論予測どおりの光学特性を示すばかりか、驚異的な安定性を示すことがわかった。分子両端にドナーとアクセプターを持つ極性で剛直な新型平面共役分子を設計して TiO_2 表面修飾に応用することで、全有機物型色素としては世界最高レベルの性能を示す色素増感太陽電池の開発に成功した。

これらの平面型新規 π 共役系半導体材料は、有機半導体レーザーや、水から水素を作る光触媒など、将来有用な材料として新しい可能性を秘めている。

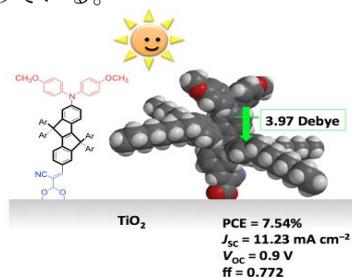


図2 COPVを使った色素増感太陽電池

(3) 世界初の電子顕微鏡を用いた有機物相分離の初期過程の解明

有機物の結晶化と相分離は、デバイス設計で最も重要な課題であるが、その機構についての知見は全く知られていなかった。そこで、固体表面の狙いの場所に有機分子1個を結合させ、その1分子を結晶の種として用い、原子解像度の電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、結晶核生成直前の無秩序分子クラスターの観察、及び数とサイズの定量化に初めて成功した。

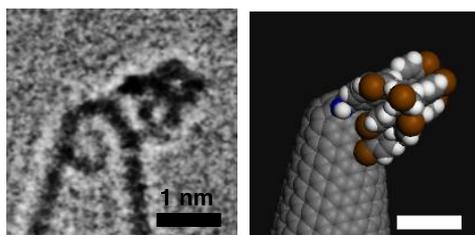


図3 結晶核前駆体の TEM 像

5. 今後の計画

新規有機半導体分子の設計・合成を継続することで、有機太陽電池に有用な新規 π 共役系化合物の合成を次々に行うとともに、新たな材料としての可能性を探る。また、分子集合体の光及び電子物性の解明を目指して、界面の制御およびナノ構造制御を軸に、有機分子が有する物性に基づく光電変換機構の解明を図る。電子顕微鏡を用いた分子集合体構造研究手法を開発して、分子集合体構造研究手法としての応用展開を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

1) X. Zhu, H. Tsuji, A. Yella, A.-S., Chauvin, M. Grätzel, E. Nakamura, New sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring a carbon-bridged phenylenevinylene, *Chem. Commun.*, **49**, 582-584 (2013).

2) X. Zhu, H. Tsuji, J. Teodomiro, L. Navarrete, J. Cordon, E. Nakamura, Carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s: Stable π -systems with high responsiveness to doping and excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19254-19259 (2012).

3) K. Harano, T. Homma, Y. Niimi, M. Koshino, K. Suenaga, L. Leibler, E. Nakamura, Heterogeneous nucleation of organic crystals mediated by single-molecule templates, *Nat. Mater.*, **11**, 877-881 (2012). ; Highlighted in News and Views, *Nat. Mater.*, **11**, 838-840 (2012).

4) S. Lacher, Y. Matsuo, E. Nakamura, Molecular and supramolecular control of the work function of an inorganic electrode with self-assembled monolayer of umbrella-shaped fullerene derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16997-17004 (2011).

5) Y. Zhang, Y. Matsuo, C.-Z. Li, H. Tanaka, E. Nakamura, A scalable synthesis of methano[60]fullerene and congeners by the oxidative cyclopropanation reaction of silylmethylfullerene, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8086-8089 (2011).

6) C.-Z. Li, Y. Matsuo, T. Niinomi, Y. Sato, E. Nakamura, Face-to-face C_6F_5 -[60] fullerene interaction for ordering fullerene molecules and application to thin-film organic photovoltaics, *Chem. Commun.*, **46**, 8582-8584 (2010).

受賞:

Arthur C. Cope Scholar Award, American Chemical Society, 2010.

ホームページ:

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/common/NakamuraLab.html>