

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22181

研究課題名（和文）応力により電荷移動度が向上する有機半導体の創製

研究課題名（英文）Creation of Organic Semiconductors with Improving Carrier Mobility by Mechanical Stimuli

研究代表者

松尾 豊（Matsuo, Yutaka）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00334243

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：フルオレニリデン-アクリダンの2つの配座異性体の平衡について、アレニウスプロットから熱力学的パラメータを決定した。フルオレニリデン-アクリダンを有機半導体として用いたペロブスカイト太陽電池において、フルオレニリデン-アクリダンをを用いないとき(17.0%)に比べ、用いた場合ではエネルギー変換効率が19.1%に向上した。ナノインデントとケルビンプローブ原子間力顕微鏡を用いて、押圧により変わる電位差の変化をみることにより、圧力の数値を知ることが可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

押したり曲げたりすることにより電気伝導度や色が変わる有機半導体を用いて、高分解能で繰り返し使用可能な圧力測定フィルム、クロミック塗料、色も変わる圧電デバイスなど、新しい製品が生まれる可能性がある。見た目の色（吸収色）が変化するメカノクロミズムは本系が唯一であり、垂直の圧力で色が変わるデバイスも唯一のものである。我が国の独創性のある研究を、新産業の創出に繋げたい。

研究成果の概要（英文）：Thermodynamic parameters were determined from the Arrhenius plot for the equilibrium of the two conformers of fluorenylidene-acridan. In perovskite solar cells using fluorenylidene-acridane as an organic semiconductor, the energy conversion efficiency was improved to 19.1% when fluorenylidene-acridane was used compared to when it was not used (17.0%). Using a nanoindenter and a Kelvin probe atomic force microscope, it became possible to know the numerical value of the pressure by observing the change in the potential difference due to pressing.

研究分野：材料科学

キーワード：メカノクロミズム クロミック分子 平衡 熱力学 有機半導体 含浸 変色分子 原子間力顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池に用いる形が最もシンプルな有機半導体色素を設計・合成する過程で、アクリダン(ドナー部位)とフルオレン(アクセプター部位)を二重結合で連結した分子、フルオレニリデン-アクリダンが、力学的刺激により吸収色を黄色(折れ曲がり型立体配座)から濃緑色(ねじれ型立体配座)へと劇的に変える基底状態メカノクロミズムを示すことを見いだした。これまでメカノクロミズムにより結晶格子中の弱い分子間相互作用が変化し、発光色を変える励起状態のメカノクロミズムの報告は数多くあった。マクロな力学的刺激に応答し、ミクロな分子の立体配座の変化に繋がり、それが電荷移動吸収のON, OFFをスイッチし、吸収色と電荷移動度を変える機序の発見について、2018年に論文発表した(*Chem. Sci.* **2018**, *9*, 475-482; 2017年12月15日 日経産業新聞(6面)掲載「力で色と通電性変化」)。

これまでメカノクロミズムの研究は、色の変化、特に発光色の変化を議論してきた。それに対し、力学的応力により電荷移動度の変化を議論する基礎研究はほぼ皆無であり、応用研究もまだない。

2. 研究の目的

有機電子素子に用いられる有機半導体分子によく含まれるトリアリールアミン骨格に、「混みすぎたアルケン」(overcrowded alkene)構造を組み込んだ、外部刺激に応答する新しい有機半導体を創出する。具体的には、押したり曲げたりすることにより、電気伝導度や色が変わる有機半導体を創製する。そもそも有機半導体は無機の半導体に比べてソフトな材料であり、押したり曲げたりするような力学的応力が加わる使用用途において、無機半導体との差別化が図られると考えられる。軽い、安い、フレキシブル以上の無機半導体にはない付加価値を有機半導体が獲得することにより、有機半導体の学術体系や産業応用が大きく転換を迎えるビジョンが描かれる。

学術的な基礎研究の挑戦的な課題として、*N*-フェニルフルオレニリデン-アクリダンを用いて、力により移動度を变化させる有機半導体の学術的基盤を確立する。そしてフルオレニリデン部位を他の嵩高い二重結合に変えて、より良い移動度、成膜性、表面モルフォロジをもつ分子を探索する。

3. 研究の方法

トリフェニルアミン基本骨格(図1)をもつ *N*-フェニルアクリダンに着目し、アクリダンのベンジル部位を修飾することにより、外部刺激応答部位を共役系により組み込む。具体的には、Barton-Kellogg 反応によるフルオレニリデン部位等の導入や Knoevenagel 縮合反応による活性メチレン部位をもつ電子不足ユニットの導入を行う(図1)。それにより、*N*-アリールフルオレニリデン-アクリダンや、6員環と6員環を二重結合で繋いだ Bistricyclic aromatic ene (BAE)、ローダニンやカルボニル基をもつ電子求引ユニットをもつ混みすぎたアルケンを合成する。予備的に合成した *N*-フェニルフルオレニリデン-アクリダンの X 線構造解析では、力を加える前の折れ曲がり構造と力を加えた後のねじれ構造の両方の構造解析に成功し、ねじれ型構造における強い光吸収と高い電荷輸送能が、電荷移動によるもの(中央の二重結合の結合長が伸びている)であることを明らかにしている。本研究では、系統的に合成したこのような混みすぎたアルケンの薄膜状態での電荷移動度を評価し、さらに薄膜に力学的応力を加えて立体配座構造を変えた後の移動度も評価する。銀塩や酸など種々の化学酸化剤を加えてラジカルカチオンまたはプロトンが付加した形のアクリジニウムに誘導し、その移動度も評価する。ドーパントとして酸化剤を数%加えた状態の薄膜における移動度も評価する。このような合成とデバイス作製の両面の実験から、力を加えることにより移動度を変える有機半導体薄膜デバイスを創出する。

また、結晶状態での移動度の評価も行う。とくにフルオレニリデン-アクリダンは置換基を調節することにより、成膜性がよい分子にも結晶性がよい分子にも誘導できることがわかっていく。また、一つのユニットセルに折れ曲がり型とねじれ型の立体配座をもつ分子が1つずつ入っている単結晶を得ることに予め成功しているため、圧力、熱、光、電気などの様々な外部刺激により結晶を刺激し、電荷移動度と色の変化をみる。以上の研究を量子化学計算による理論研究を交えながら推進する。

4. 研究成果

力により電荷移動度を变化させる有機半導体の学術的基盤を確立するにあたり、フルオレニリデン-アクリダンの2つの配座異性体の平衡について、深く研究した。2つの配座異性体の吸収係数を導出し、それに基づき紫外可視吸収スペクトルにより平衡定数を決定した。続いて、温度可変紫外可視吸収スペクトルにより、温度を变化させると平衡が偏る現象について、アレニウ

スプロットから熱力学的パラメータを決定した。この平衡と熱力学的研究により、分子は孤立しておれば本質的には、吸熱的に折れ曲がり配座へ変化することを明らかにした。また、分子間力がはたらく固体中での振る舞いについても、高度な M06 法による理論化学計算から、折れ曲がり配座がわずかながら安定になることを明らかにした。折れ曲がり型とねじれ型の 2 つの立体配座でほとんどエネルギーが変わらないことは、単結晶中に 2 つの立体配座が含まれる事実をよく説明している。さらに、フルオレニリデン-アクリダンを有機半導体として用いて、ペロブスカイト太陽電池に応用する研究を行った。メトキシ基をもつフルオレニリデン-アクリダンをペロブスカイト結晶を不動態化し、エネルギー変換効率を向上させることを明らかにした。具体的には、フルオレニリデン-アクリダンをを用いないとき(17.0%)に比べ、用いた場合ではエネルギー変換効率が 19.1%に向上した。今後はさらに有機薄膜デバイスに組み込んで、熱や応力をかけたときの特性の変化について研究する予定である。

2年目の研究期間に以下のことを達成した。1) 圧力測定デバイスに用いる最適な分子を合成し、国際的な一流誌に研究成果を報告することができた(Communications Chemistry 2020, 3, 93.)。この論文では、この類の混み合ったアルケンをもつ分子では初めてとなる平衡と熱力学についての詳細を議論することができた。長年、色の変化には 2 つの状態の平衡があることが知られ、それが鍵となっていることがわかっていたが、具体的に平衡定数や熱力学的パラメータを決めた論文がなかった。今回、我々が初めてそれに成功した。これは、色の変化が追いやすい、最適化された分子があったから、その成功にたどり着けたと考えている。2) 折れ曲がり型をより安定にした分子設計により元の色に戻しやすくした(可逆性を高めた)分子について、物質特許を大学から出願した(特願 2020-089914, 出願日:2020 年 5 月 22 日)。3) ナノインデンターとケルビンプローブ原子間力顕微鏡を用いて、押圧により変わる電位差の変化をみることにより、圧力の数値を知ることが可能になった。力を加えた部分は折れ曲がり型の配座からねじれ型の配座へ変わり、電荷移動度が向上するので、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡で検知が可能になった。また、分解能は 2 マイクロメートル以上と非常に高いことがわかった。4) 国内材料メーカーにおいて大量合成を行うことにも成功した。5) 国内生地メーカーと協働し、この分子を含浸させる最適な生地を選定した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsuo Yutaka, Wang Ya, Ueno Hiroshi, Nakagawa Takafumi, Okada Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanochromism, Twisted/Folded Structure Determination, and Derivatization of (Phenylfluorenylidene)acridane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8762 ~ 8767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201902636	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 Wang Ya, Ma Yue, Ogumi Keisuke, Wang Bing, Nakagawa Takafumi, Fu Yao, Matsuo Yutaka	4. 巻 3
2. 論文標題 Equilibrium and thermodynamic studies of chromic overcrowded fluorenylidene-acridanes with modified fluorene moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-020-00345-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松尾 豊, 王 亜, 中川 貴文
2. 発表標題 N-フェニルフルオレニリデンアクリダンの構造と可逆な吸収色変化
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会発表
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 フルオレニリデン-アクリダン誘導体、フルオレニリデン-アクリダン誘導体の製造方法、メカノクロミズム材料、電荷輸送材料、及び電子デバイス	発明者 松尾 豊	権利者 名古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-089914	出願年 2020年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 フルオレニリデン - アクリダン誘導体、フルオレニリデン - アクリダン誘導体の製造方法、メカノクロミズム材料、電荷輸送材料、及び電子デバイス	発明者 松尾 豊	権利者 名古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/019398	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

力を加えると大きく色が変わる分子を発見 電気の流れやすさも変化
https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/z0508_00130.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 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
---------	---------