

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成28年 6月 3日現在

機関番号：12601  
研究種目：特別推進研究  
研究期間：2010～2014  
課題番号：22000008  
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  
研究者番号：00134809

交付決定額（研究期間全体）（直接経費）：463,400,000円

## 研究成果の概要（和文）：

「発想を新反応に求めて機能分子を探索する」「分子を狙い通りに組織化する」ことを両軸に据えた新しいアプローチで有機エレクトロニクスの基礎と応用を繋げる研究を行った。新たに開発した有機合成手法を元に数々の新機能をもった有機半導体分子を開発し、有機薄膜太陽電池の高効率化に成功した。さらに高分解能電子顕微鏡で分子が結晶になる様子を世界で初めて観察するなど、相分離現象の学理の理解を深め、もってデバイス性能向上へと繋げることに成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

In this project, we developed efficient photoelectronic conversion system by bridging basic science and application of organic electronics. We have synthesized a variety of new organic semiconductor materials by newly developed synthetic reactions, which leads to enhanced conversion efficiency of organic photovoltaic devices. In addition, we succeeded in observation of nucleation process of organic molecules for the first time by high-resolution electron microscopy. The new understanding on molecular-level phase-separation mechanism also resulted in improvement of device performances.

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

キーワード： $\pi$ 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

太陽光発電に寄せられる国民の期待は大きい。実用または近未来の実用化が見込まれる太陽電池システムのなかで、有機薄膜太陽電池は、製造に必要なエネルギーが大変少なく、かつ軽量な点に大きな特徴がある。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。しかしながら、強い関心を持って研究に従事する有機化学者の数はまだ少ない。これは、有機化学が19世紀以来天然物質を発想の源として大きく発達したのに対して、有機エレクトロニクス系機能物質は天然モデルがほとんどないことに起因する。その結果として、エレクトロニクスに資する有機材料の多様性とその理解の深さは、医薬系機能有機物質のそれに対して大きく見劣りする。以上のような状況から、基礎化学を原点として、高い機能を有する有機半導体分子を探索することが急務である。

一方で高効率太陽電池開発のためには高機能分子を手につくだけでは十分ではない。それらの分子をnmオーダーの薄膜の中で組織化することが必須である。現代化学の先端課題である。有機薄膜太陽電池は、二つの電極の間に挟んだ有機半導体の薄膜に太陽光を当てて電子と正孔を取り出すエネルギー変換装置である。ここに課題が見える。たとえば「入射光の振動方向と分子の励起モーメントが平行の時に光吸収が起きる」という原理的制約である。光吸収に加え、光吸収によって生じた励起子の電荷分離と再結合の制御、電荷輸送、さらには無機電極との電荷の授受も、分子の配向に依存する。

高効率太陽電池の開発はその社会的な意義に加え、「高機能の有機分子の設計・合成」と「分子の階層的組織の制御」という現代化学の2大学術的テーマの発展にも大きく寄与するものである。

## 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」という考えに基づいて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構造制御法を開発し、高効率有機薄膜太陽電池実現に結実させることを目的とした。具体的には、革新的有機薄膜太陽電池の実現に向けた新型有機半導体分子を開発し、これらの分子を用いて有機太陽電池に

おける相分離の制御と解明を行った。一連の有機半導体化合物群の合成と基礎物性評価、および有機物の組織化構造のナノレベル解析手法から得られた知見を通して、有機デバイス物性と分子物性の間を埋めるのに必要な学理を探究した。

## 3. 研究の方法

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高効率太陽電池のサイエンスを研究した。

研究代表者である中村は、有機合成新手法開発、複雑有機分子全合成、触媒反応機構の実験および理論研究を研究の中心に置きつつ、固体から生体までにおける有機分子の機能発現(医薬設計、遺伝子治療、有機半導体)など有機化学の様々な局面で独自の成果を挙げた。これらの資産を最大限に活かして遂行することで、学術から社会までの拡がりを持った研究を遂行した。

本研究の最大の特徴は、本研究を含めて代表者がこれまでに合成した700種類を超えるn型半導体性フラレン誘導体、200種を超える新規のn, p, 両極性平面型共役分子のライブラリー、さらに本研究で開発した新反応によって合成した新規分子を用いて、太陽電池デバイスの研究を進めたことである。

有機薄膜太陽電池では、低分子を基盤とした階層的ナノ組織化デバイス構造構築が必要であり、太陽電池の寿命を考えると、組織体構造の耐久性も重要である。複雑に絡みあう素因子一つ一つを、高分解能電子顕微鏡を中心とした新しい分析手法を駆使して解き明かした。

## 4. 研究成果

本研究は研究開始当初から当初予想を上回る進捗をみせ、「発想を新反応に求めて機能分子を探索する」目標は研究期間中盤において既に達成し、以降は「有機太陽電池の学理を化学、物理学、工学など幅広い観点から研究する」という普遍的課題への挑戦へとシフトした。例えば、種々の新規有機半導体の開発を進める中で、実デバイスおよびその部分構造のモデル多層系を用いて分子構造と分子集合体の構造、デバイスの物理的効率の関係を研究するという発想に至った。その結果、1世紀以上前に提案された物質の仕事関数に関するHelmholtzの式を初めて分子レベルで解明することに成功し、表面修飾の新たな設計指標を得ることができた。加えて、有機低分子の相分離過程の解析と制御という予期しなかった成果も挙げており、電子顕微

鏡を駆使した分子レベルの構造解析手法の開発の進展にも貢献した。

高効率有機太陽電池の実現という目標に関しては、開発した太陽電池の三菱化学への技術移転を行い、デバイスの光学設計など様々な工学手法を駆使して実験室レベルでのデバイス効率向上を施した。その結果、平成23年には当時の世界最高データ10%を達成し、平成24年にはさらに世界記録を更新、11%を記録しており、当研究での数値目標も達成された。

主要な成果を以下に示す。

(1) 新反応に基づく高機能有機半導体分子の合成

① 56π電子フラレンの新合成法開発と太陽電池高効率化

1,4-アリル基移動を介した1,2-置換58π電子フラレン誘導体合成、またフラレン誘導体では難しいとされた触媒反応によるアルキンと五重付加型[60]フラレン誘導体の[4+2]環化など、新規フラレン誘導体の合成法を開発し、有機薄膜太陽電池の電子受容体ライブラリーを大いに拡充することに成功した。

また、58π電子フラレン化合物への高高さの小さいジヒドロメタン基の導入により、高いLUMO準位および電子移動度を有する種々の56πフラレン誘導体を開発した(図1)。これらのフラレンをアクセプターとして用いて作製したP3HTとのバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は、通常用いられる58π電子系を有するフラレン誘導体に比べ高い開放電圧を示し、最大で6.4%の変換効率を得ることに成功した(図2)。

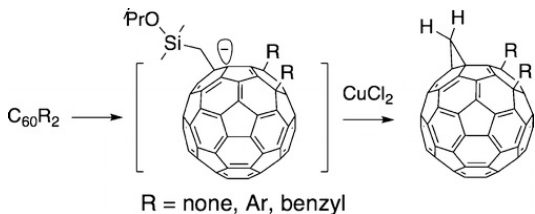


図1. 56πメタンフラレンの新規合成法

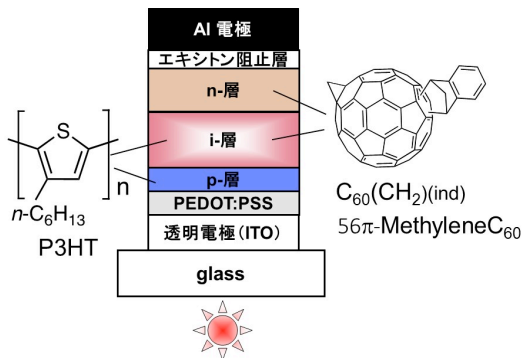


図2. 56πフラレンを用いた高効率有機薄膜太陽電池

② 新分子・炭素架橋フェニレンビニレン(COPV)の機能開拓

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(図3)。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<sub>2</sub>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。

この炭素架橋フェニレンビニレンは単分子ワイヤとしても極めて優れた材料であることが明らかになった。電子移動速度を評価した結果、既存の分子ワイヤに比べて840倍も速くなることを発見した。この高速化の要因として、電子的カップリングの寄与に加え、これまで有機分子ワイヤでは限られた条件下でのみ見られた「非弾性トンネリング」と呼ばれる非線形機構の寄与が示唆された。

### 炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV)

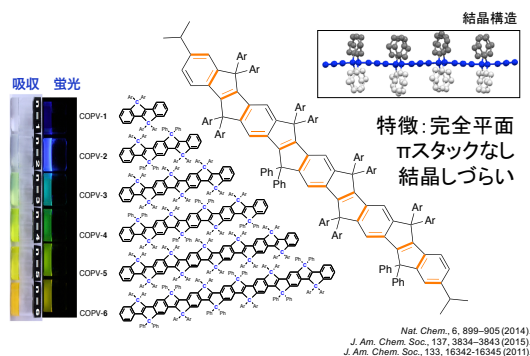


図3. 新規π共役化合物COPVの構造特性と機能

③ 新動作原理に基づくフラレン二量体電界効果トランジスタ(FET)

炭素-炭素単結合で繋がったフラレン二量体を固体状態で加熱すると、結晶格子サイズをほとんど変えることなく結合開裂して安定なラジカルを生じるという当初予想にない挙動が発見された(図4)。この特異的な性質を利用して、非線形的な温度依存性を示す有機FETデバイスを作製することに成功した。本成果は有機スピノエレクトロニクス研究やフラレンを材料とした電子輸送材料の開発に重要な指針を与えるものである。

### RC<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>R in solid state

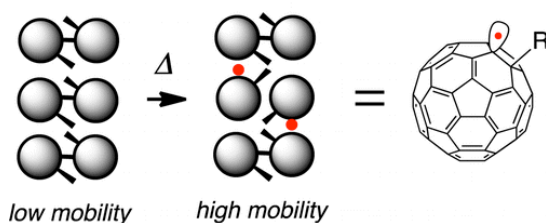


図4. フラレン二量体から生じるラジカルを用いた新型有機FET

④低環境負荷有機半導体合成反応の開発

高価な貴金属触媒にかわり、安価で大量に存在する元素を触媒として用いた数々の有機半導体分子の合成法を開発した(図5)。具体的には鉄触媒によるアルキンとピアールの[4+2]環化反応, アルキンおよびジイン類のヒドロマグネシウム化を開発し, 種々の平面型共役分子の合成へと応用した。さらに鉄触媒による炭素-水素結合活性化を鍵として,  $sp^3$ 炭素上でのアリール化, アリル化反応,  $sp^2$ 炭素の有機ホウ素化反応, 安価なハロゲン化物やトシル酸エステルを原料とした芳香族化合物のアルキル化反応などを開発した。その他のユビキタス元素としてコバルト, ニッケル触媒を用いた新型有機半導体分子の合成法を開発した。

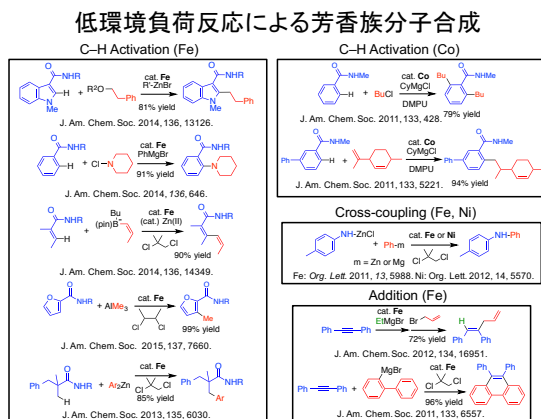


図5. 安価な大量に存在する遷移金属触媒を用いた芳香族分子合成法の開発

(2)分子の階層的組織化構造の制御と機能化

①有機固溶体を用いた新型薄膜太陽電池

これまでほとんど研究対象とされてこなかった有機固溶体を用いた有機薄膜太陽電池を作製, 評価した。テトラベンゾポルフィリンとその $\pi$ 共役系が拡張した類縁体 CABP をある比で混合すると有機固溶体が生成することを見だし, それぞれの材料単独から得られる結晶とは異なる固体形態を高分解能走査電子顕微鏡観察により明らかにした(図6)。この固溶体から作製した薄膜は長波長側に吸収を有し, 有機薄膜太陽電池として優れた性能を示す事を見出した。

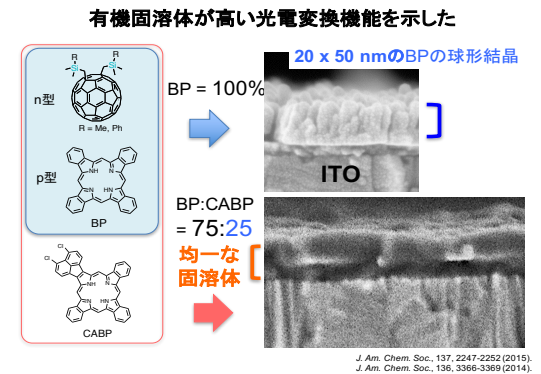


図6. 有機固溶体を使った有機薄膜太陽電池の構造

②分子が結晶になる過程を初めて解明

結晶化の分子レベルでの機構は未解明の部分が多い。我々は固体表面に分子が次第に積み重なって大きな結晶に成長する過程を世界で初めて実験的に解明することに成功した。結晶化のタネとなる分子を結合したカーボンナノホーン粒子の存在下, 類似構造をもった有機分子を溶液から結晶化し, 透過型電子顕微鏡により結晶の生成を観察した。その結果, タネ分子の上に数個の分子からなるランダムな集合体がたくさん形成し, その中のごく一部のみが結晶へと成長するという結晶化の分子描像が示された(図7)。各成分の構造を決定し数を数えることでタネ分子が大きな結晶に成長する確率を見つめることにも成功した。今後様々な分子の結晶化機構を明らかにすることで, 有機電子デバイスや医薬品の設計・製造をより効率的に達成できると期待される。

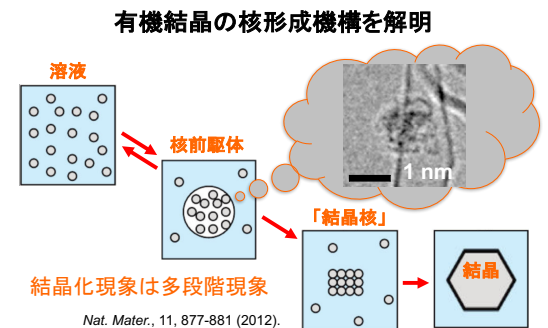


図7. 分子レベルで明らかとなった有機物の結晶化過程

③電極の仕事関数に関する古典的理論を分子レベルで解明

有機物に接した無機物表面の仕事関数はキャリア注入の主要制御因子である。我々はITOと金表面を単分子膜で修飾することで, 1世紀以上に提案された, 表面吸着分子の双極子モーメントが表面の仕事関数への影響を決定づける因子であるとした Helmholtz の式を初めて分子レベルで解明することに成功した(図8)。この成果により表面修飾の新たな設計指標を得ることができ, 新しいバッファ材料の開発にも応用した。

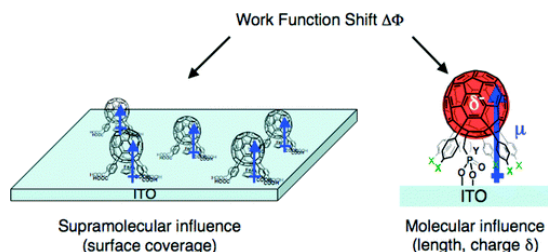


図8. フラーレン誘導体の透明電極表面配列化による仕事関数制御



(3)有機無機ペロブスカイトデバイスの安定化および長寿命化

高効率薄膜太陽電池の活性層として注目を集めている鉛ペロブスカイトに研究対象を広げ、大気下で動作する光検出器の作成に成功した。鉛ペロブスカイト活性層への添加物としてフッ化物ポリマーを用いる事で、デバイス寿命を長くできるということを明らかにした(図9)。デバイス寿命問題解決と新型太陽電池デバイスの開発に飛躍的な発展が期待できる。

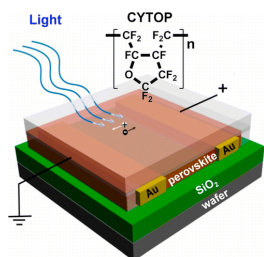


図9. ポリマー添加による鉛ペロブスカイトデバイスの長寿命化

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 85 件)

- ①L. Ilies, S. Ichikawa, S. Asako, T. Matsubara, E. Nakamura, Iron-Catalyzed Directed Alkylation of Alkenes and Arenes with Alkylzinc Halides, *Adv. Synth. Catal.*, **357**, 2175-2179 (2015) 査読有. DOI: 10.1002/adsc.201500276
- ②Y. Zhen, H. Tanaka, K. Harano, S. Okada, Y. Matsuo, E. Nakamura, Organic Solid Solution Composed of Two Structurally Similar Porphyrins for Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2247-2252 (2015) 査読有. DOI: 10.1021/ja513045a
- ③Y. Guo, C. Liu, H. Tanaka, E. Nakamura, Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 535-539 (2015) 査読有. DOI: 10.1021/jz502717g
- ④J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron-vibration coupling, *Nat. Chem.*, **6**, 899-905 (2014) 査読有. DOI:10.1038/nchem.2026
- ⑤Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka, E. Nakamura, Enhancement in the Efficiency of an Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell with a Doped P3HT Hole-Transporting Layer on a Void-Free Perovskite Active Layer, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13827-13830 (2014) 査読有. DOI: 10.1039/C4TA02976C
- ⑥Y. Abe, H. Tanaka, Y. Guo, Y. Matsuo, E. Nakamura, Mobility of Long-Lived Fullerene Radical in Solid State and Nonlinear Temperature Dependence, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3366-3369 (2014) 査

読有. DOI: 10.1021/ja500340f

- ⑦Y. Matsuo, J. Kawai, H. Inada, T. Nakagawa, H. Ota, S. Otsubo, E. Nakamura, Addition of Dihydromethano Group to Fullerenes to Improve the Performance of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, **25**, 6266-6269 (2013) 査読有. DOI: 10.1002/adma.201302607
- ⑧X. Zhu, H. Tsuji, J. T. L. Navarrete, J. Casado, E. Nakamura, Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable  $\pi$ -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19254-19259 (2012) 査読有. DOI: 10.1021/ja309318s
- ⑨K. 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) 査読有. DOI: 10.1038/nmat3408
- ⑩S. 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) 査読有. DOI: 10.1021/ja2067675

[学会発表] (計 48 件)

- ①Eiichi Nakamura, Solid State Chemistry in Organic and Inorganic Solar Cells: Two Mechanisms of Crystal Growth, International Symposium on Functional Materials in Okinawa, Okinawa, Japan, 2016/1/29.
- ②Eiichi Nakamura, IRON-CATALYZED C-H FUNCTIONALIZATION, 8th Singapore International Chemical Conference, Singapore, 2014/12/14.
- ③Eiichi Nakamura, Chemistry at Mesoscopic Regime Connecting the Molecular and the Real World, Royal Society of Chemistry Centenary Award Lecture, Royal Society, London, UK, 2014/10/30.
- ④Eiichi Nakamura, Organic Chemistry of Solar Cells, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, Beijing, China, 2013/12/5.
- ⑤Eiichi Nakamura, Organic Photovoltaics Research Guided by New Reactions and New Molecules, 2011 Annual Meeting of the European Materials Research Society, Nice, France, 2011/5/10.

[図書] (計 7 件)

- ①Laurean Ilies, Eiichi Nakamura, Iron-Catalyzed C-H Bond Activation, in Topics in Organometallic Chemistry, pp 1-18, Springer Berlin Heidelberg, Germany (2015).
- ②Yutaka Matsuo, Eiichi Nakamura, Application of fullerenes to nanodevices, in Chemistry of Nanocarbons, Eds: T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase, pp 173-187, John Wiley&Sons, Ltd.: Chichester, UK (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 10 件）

名称：光電変換素子、太陽電池及び太陽電池  
モジュール  
発明者：中村栄一，佐藤 済，郭 雲龍，  
田中秀幸  
権利者：東京大学，三菱化学株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2014-265755  
出願年月日：平成 26 年 12 月 26 日  
国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

名称：キノイド型炭素架橋フェニレンビニレ  
ン化合物、及びキノイド型フェニレンビニレ  
ン化合物の安定化方法  
発明者：中村栄一，辻 勇人，朱 曉張  
権利者：東京大学  
種類：特許  
番号：第 5858416 号  
出願年月日：平成 23 年 3 月 16 日  
取得年月日：平成 27 年 12 月 25 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/commom/NakamuraLab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 栄一 (NAKAMURA, Eiichi)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：00134809

(2) 研究分担者

佐藤 佳晴 (SATO, Yoshiharu)  
三菱化学科学技術研究センター・太陽電池  
プロジェクト・主席研究員  
研究者番号：10501380

越野 雅至 (KOSHINO, Masanori)  
産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研  
究センター・研究チーム長  
研究者番号：00505240

(3) 連携研究者

松尾 豊 (MATSUO, Yutaka)  
東京大学・大学院理学系研究科・特任教授  
研究者番号：00334243