

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05984

研究課題名(和文)高誘電性線形二置換フラーレン半導体の開発

研究課題名(英文) Development of linearly bis-substituted fullerene semiconductors with high dielectric constants

研究代表者

松元 深 (Matsumoto, Fukashi)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：50416301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体の高性能化に関する研究を行なった。計算機シミュレーションにより膨大な既知フラーレン誘導体の誘電率を予測し、それらの構造を解析することで高い誘電率を示す分子構造の特徴を見出した。また高誘電率が予測された置換基を組み合わせた二置換フラーレン誘導体の誘電率を計算し、更に誘電率の高い誘導体構造を見出すことに成功した。得られた分子構造に対して実際に合成・物性評価を行い、高誘電性の二置換フラーレン誘導体を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体は軽量でフレキシブルな次世代電子機器の実現に不可欠な材料であるが、従来のシリコン半導体等に比べ性能が劣る問題があった。性能を向上させるためには有機半導体の誘電率を高めることが必要であるが、これまでその方法については知見が不足していた。本研究では計算機シミュレーションにより膨大な既存の分子構造を解析し、誘電率を高める分子構造について明らかにした。その知見を基に誘電率の高い新規分子を自動的に設計し、合成可能な候補化合物を見出すことに成功した。これにより有機半導体の性能向上、効率的な開発への寄与が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we studied the improvement of the performance of organic semiconductors. The dielectric constants of known fullerene derivatives were predicted by computer simulation. By analyzing their structures, we found the specific features of the molecular structures that exhibit high dielectric constants. The dielectric constants of novel bis-substituted fullerene derivatives were predicted and promising derivatives were successfully determined. The obtained molecular structures were actually synthesized and characterized, and the fullerene derivatives with high dielectric constants were successfully obtained.

研究分野：有機機能性材料

キーワード：有機半導体 フラーレン誘導体 誘電率 計算化学

### 1. 研究開始当初の背景

フラーレンはn型半導体特性を示す有機半導体として有機太陽電池や有機トランジスタに応用されており、低コストで軽量な次世代半導体材料として期待されている。しかしながら有機半導体は無機半導体に比べ半導体性能が低いことが実用化に関して大きな課題であった。近年、有機半導体の誘電率を高めることでその性能を向上させることが出来るという方向性が示されたが、誘電率に関して効果的な分子設計指針は確立されておらず、フラーレン誘導体における検討は極僅かであった。理論的な観点からは、分子の分極率と双極子モーメントを増大させつつ、体積を小さくすることで誘電率を高めることが可能と考えられるが、従来の経験的な有機構造化学手法によりこれらを同時に満たす分子を設計することは困難であった。

一方で $\pi$ 共役系の両端に電子供与性基、電子吸引力性を配置することで誘電率が向上することが報告されたことから、本研究では双極子モーメントを最大化するため、逆向きの双極子モーメントを持つ置換基をフラーレンの対極に配置する分子設計を行なった。直線的な分子構造により分子の占有する体積が小さくなることも期待される。また量子化学計算、分子動力学計算により高精度に誘電率を予測する手法が報告されたことから、計算機を用いた分子設計アプローチにより高い誘電率を示すフラーレン誘導体が効率的に開発できると考えた。有機半導体の弱点である誘電率を引き上げ、分子設計・開発手法を確立できれば、有機薄膜太陽電池の高効率化など、有機エレクトロニクス分野における技術革新が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では高い誘電率を示すフラーレン誘導体を得るため、理論計算に基づき分子分極率を70%、双極子モーメントを30%程度増大させる分子設計を行うことを目的とする。すなわち、フラーレンの対極に電子供与性及び電子吸引力置換基を導入したモデル化合物を構築し、量子化学計算により分子分極率、双極子モーメントが最大となる置換基の組み合わせを検討する。加えて分子動力学計算により誘電率を予測し、分子構造と誘電率の相関について明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

電子連続体モデルに基づき、理論計算によりフラーレン誘導体の誘電率の予測を行なった。量子化学計算、分子動力学計算を組み合わせた誘電率の予測値が既知フラーレン誘導体の実験値と精度良く一致することを確認した。しかしながら計算結果を基に経験的に分子構造の検討・高精度計算を繰り返す手法では探索できる範囲が狭く、誘電率の高い分子構造を設計することは困難であると判断するに至った。そこで既存のフラーレン誘導体の構造を網羅した探索を行い、誘電率の高い分子構造を抽出する研究方法へ変更を行なった。そのため計算手順に近似やプログラムによる自動化を加え、多くの分子構造を短時間で計算できるハイスループット計算法を開発した。これにより既知のC<sub>60</sub>フラーレン誘導体1,000分子の計算を行い、分子構造と誘電率の相関性について詳細な解析を行なった。また誘電率が高く、合成法について情報が得られた45分子の置換基構造を組み合わせ、C<sub>70</sub>フラーレンに二つの置換基を導入した仮想的な化合物群を設計した。フラーレンは球形であり複数の置換基を位置選択的に導入することは困難であることから、歪んだ構造を持つC<sub>70</sub>フラーレンを用いて線形の二置換フラーレン誘導体の合成を検討した。設計した二置換C<sub>70</sub>フラーレン誘導体の誘電率を計算し、合成可能性の高い候補化合物を選択した。目的となる誘導体の合成を行い、得られた化合物の誘電率、電子移動度を評価した。

### 4. 研究成果

(1) 線形の二置換フラーレン誘導体を合成するため、C<sub>70</sub>フラーレンにおける異性体の生成機構について量子化学計算により詳細に解析を行なった。C<sub>70</sub>は歪んだ球形の分子構造を持ち、2種類の異性体が主に生成することが知られている。C<sub>70</sub>への付加反応では二重結合の部位によって反応の活性化エネルギーに差があり、反応基質の構造によってその差が大きくなることがわかった(図1)。これにより置換基構造や反応条件により異性体の生成比率を制御できることがわかり、異性体構造を含まない線形の二置換フラーレン誘導体の合成に関して知見が得られた。

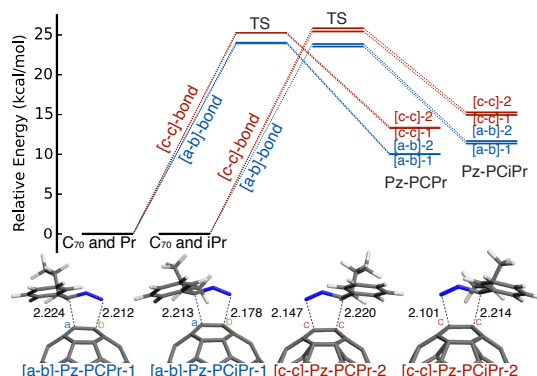


図1 C<sub>70</sub>フラーレン誘導体の異性体生成に関する反応経路の解析

(2) 誘電率の高い分子構造について知見を得るため、データベースから取得した約 7,000 個の一置換  $C_{60}$  フラーレン誘導体の構造を類似性に基づき分類し、1,000 個の代表的な分子構造を得た。これらの分子に対しハイスループット計算法により誘電率を理論予測し、982 分子に関して詳細なデータを得た (図 2)。その結果、誘電率の平均は 4.04 であり、誘電率 6 を超える分子構造が少数ながら存在することがわかった。分子構造と誘電率の相関について解析を行なったところ、回転可能な結合数が少なく、密度が高い分子構造や、炭素・水素以外の元素を多く含み極性表面積の多い分子構造において誘電率が高い傾向にあることが明らかになった。一方で当初影響が大きいと想定していた双極子モーメントは誘電率に関して相関性が低いことがわかった。従って電子供与性、電子吸引性置換基をフラーレンの対極に配置する当初の分子設計から、誘電率の高い任意の置換基構造を組み合わせた二置換フラーレン誘導体の設計の方針を変更した。

(3) 予測計算により得られた誘電率の高いフラーレン誘導体の置換基構造を 45 個選択した。その内任意の二つを組み合わせた 990 個の二置換  $C_{70}$  フラーレン誘導体構造を計算機上で生成し、誘電率の予測を行なった。その結果、二置換フラーレン誘導体の平均誘電率は 5.88 であり、一置換体より増大することがわかった。また誘電率 10 以上のシリコン半導体に匹敵する高い誘電率を示す構造が存在することも示唆された。この中で合成が容易で構造異性体が生成しにくいと考えられる置換基構造を選択し、2 種類の二置換フラーレン誘導体を合成した (図 3)。 $^1\text{H-NMR}$  を用いた構造解析により、二つの置換基が線形に配置された構造が約 97% であることがわかった。得られた誘導体を用いて評価素子を作製し、インピーダンス測定により誘電率を算出した (図 4)。その結果二置換フラーレン誘導体の誘電率は 5.5 程度であり理論計算による予測と良好な一致を示した。また素子を加熱することで誘電率が 6 程度に増大する現象が見られ、分子配向性による影響が示唆された。このように本研究では従来に比べ高い誘電率を示すフラーレン誘導体を得られた。

(4) 本研究では、理論計算を基に高い誘電率を示すフラーレン誘導体を効率的に開発することに成功した。既知化合物の網羅的探索によりこれまで未評価であった誘電率の高い置換基構造が明らかになり、有効な分子設計について多くの知見が得られた。一方で空間電荷制限電流の測定により決定した二置換フラーレン誘導体の電子移動度はやや低い結果となった。キャリア移動度は有機半導体の特性として重要であり、これを考慮した分子設計を行うことが今後の課題である。

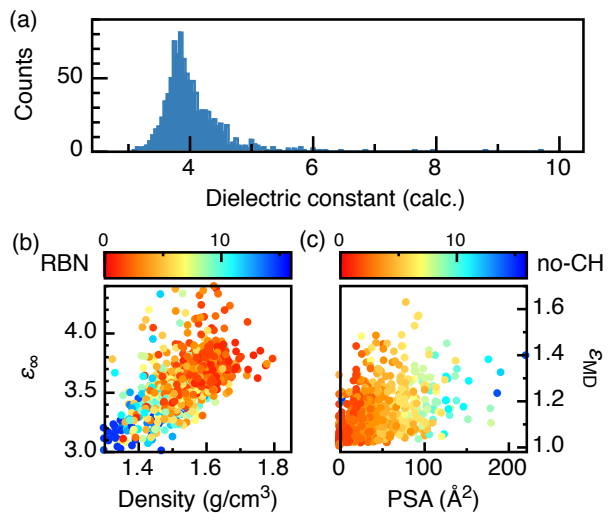


図 2 (a)  $C_{60}$  フラーレン誘導体の誘電率の度数分布 (b) 密度、誘電率、回転可能結合数の相関 (c) 極性表面積、誘電率、非 CH 元素数の相関

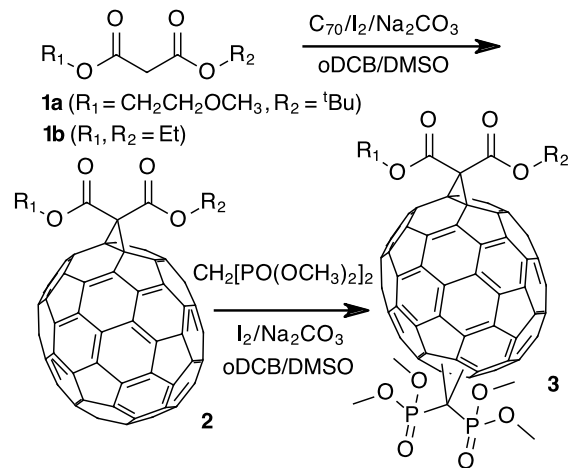


図 3 二置換フラーレン誘導体の合成

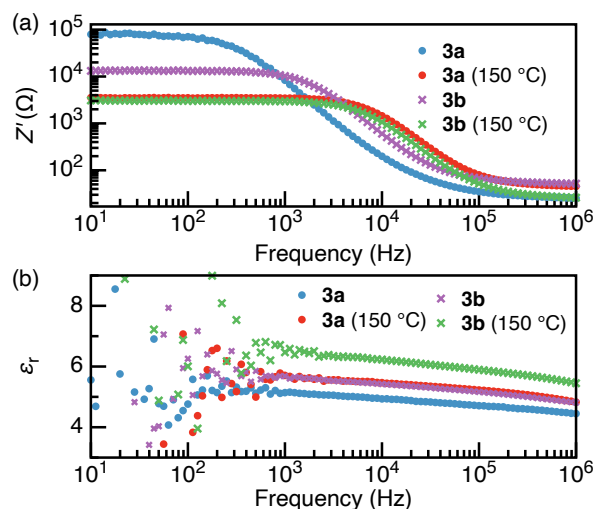


図 4 二置換フラーレン誘導体を用いた評価素子の (a) インピーダンス及び (b) 誘電率の周波数依存性、加熱による影響

## 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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukashi Matsumoto, Shuhei Sumino, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito	4. 巻 -
2. 論文標題 Design of Linearly Substituted Fullerene Bis-Adducts with High Dielectric Constants Based on Theoretical Calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210132	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 Fukashi Matsumoto, Shuhei Sumino, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito	4. 巻 17
2. 論文標題 Regioselectivity enhancement in synthesis of [70]fullerene derivatives by introduction of a branched structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 2629 ~ 2634
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8ob03144d	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松元深、隅野修平、岩井利之、伊藤貴敏
2. 発表標題 高誘電性フラーレン誘導体の設計およびその物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松元深、隅野修平、岩井利之、伊藤貴敏
2. 発表標題 高誘電性二置換フラーレン誘導体の開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松元 深、隅野 修平、岩井 利之、伊藤 貴敏
2. 発表標題 フラレン誘導体の理論設計による高誘電率化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松元深、隅野修平、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信
2. 発表標題 [70]PCBM類縁体の位置選択的合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	伊藤 貴敏  (Ito Takatoshi)  (60416295)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究部長   (84431)	
研究分担者	隅野 修平  (Sumino Shuhei)  (60783272)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員   (84431)	

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
---------	---------