

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18948

研究課題名(和文) 高い電荷輸送特性を発現する超分子型有機半導体材料の設計と合成

研究課題名(英文) Design and synthesis of supramolecular organic semiconductor materials that exhibit high charge transport characteristics

研究代表者

寺尾 潤 (Jun, Terao)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：00322173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：共役鎖を高度に三次元的に被覆することにより、鎖間のホッピング伝導を排除し、鎖内のみの電荷輸送経路を構築することで、キャリア種の長寿命化や高い電荷移動度を達成すると共に、規則正しい共役鎖の分断により、ホッピング伝導の上限値に迫る電荷移動度を有するジグザグ型共役高分子の合成に成功した。さらに超分子化学・合成化学分野の知見・経験を融合させ、共役鎖を引っ張る・固める・広げる・束ねるという斬新な構造設計を考案し、熱的ゆらぎを制御することで、無機半導体材料を凌駕する様々なロタキサン・カテナン型の共役系導電性材料の開発に成功しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では共役鎖を引っ張る・固める・広げる・束ねるという斬新な構造設計を考案し、熱的ゆらぎを制御することで、無機半導体材料を凌駕する高い電荷移動度を示す超分子型高分子系半導体材料の新たな構造設計指針を明かした。本成果により、現在の半導体産業において最大の課題となっているムーアの法則を覆し、安価な塗布・印刷プロセスによりナノスケールの半導体素子が大量に作製可能となり、省エネルギー効果は絶大である。また、必要な元素は有機物の構成成分が中心となり、レアメタルの使用は不要となることで、原料コストが大幅に減少し、産業と社会を変え得る革新的な半導体作製技術の創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：By covering the conjugated chains in a highly three-dimensional manner, interchain hopping conduction is eliminated, and by constructing charge transport pathways only within the chains, the lifetime of carrier species is extended and high charge mobility is achieved. Together with this, we succeeded in synthesizing a zigzag-type conjugated polymer with a charge mobility approaching the upper limit of hopping conduction due to the regular cleavage of conjugated chains. Furthermore, by integrating knowledge and experience in the fields of supramolecular chemistry and synthetic chemistry, we have devised a novel structural design that pulls, hardens, widens, and bundles conjugated chains, and surpasses inorganic semiconductor materials by controlling thermal fluctuations. We have successfully developed various rotaxane-catenane type conjugated conductive materials.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：超分子化学 カテナン テンプレート合成 積層ポルフィリン 分子エレクトロニクス ロタキサン
共役分子 導電性分子

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。

1. 研究開始当初の背景

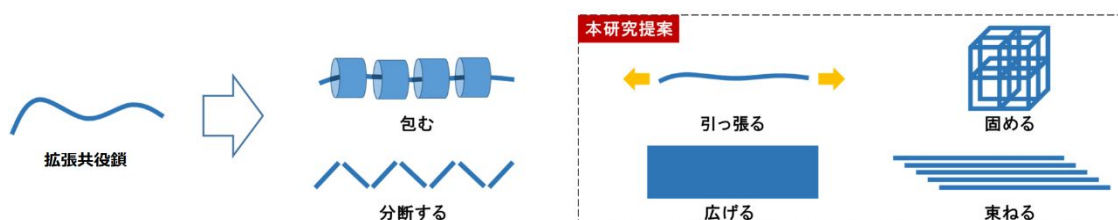
軽量,フレキシブル,印刷可能など様々な特徴を有する共役高分子を基軸とする有機半導体材料における最大の課題は,最も重要な物性指標である電荷輸送性能(移動度)が無機材料と比較可能なレベルに達していないことである.その最善の解決策は,共役分子鎖の主要な電荷輸送経路であるホッピング伝導をより高速なバンド伝導(コヒーレント輸送)へと導くことであり,電荷輸送における格子振動に伴う散乱を制御するための斬新な共役骨格の構造設計が不可欠である.

2. 研究の目的

本研究では共役鎖の熱統計物理化学理論として提案され,現在も深化し続ける下記のFlory-Huggins理論の支配方程式を今一度見直し,共役鎖のコンフィグレーションエントロピー(熱的ゆらぎ)の抑制による電荷移動度の向上を目指す.

$$S_p = k_B \ln \frac{nz(z-1)^{n-2}}{2e^{n-1}} \quad (1) \quad q = \frac{\varepsilon_B}{k_B T} \quad (2) \quad f = \frac{3k_B T}{C_\infty n b^2} R \quad (3)$$

即ち,共役鎖から成る高分子半導体材料の主要な電荷輸送過程である共役鎖間ではなく,より効率的な共役鎖内での電荷移動を利用することを考え,共役鎖を環状分子により三次元的に被覆することで,アモルファスシリコンに匹敵する電荷移動度($0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を示す被覆型共役分子の合成に成功している(*JACS*, 2009, 131, 18046, *JACS*, 2014, 136, 1742).しかし,実際に素子を使用する室温領域では,共役鎖の熱的ゆらぎが問題となり,これを効果的に抑え込むことが難しいことが明らかとなった.そこで,共役鎖の分子軌道をあえて分断し局在化させると共に,軌道レベルを等価とすることで,共役鎖内の電荷輸送特性を向上させる新手法を見出した.その結果,ホッピング伝導の上限値に迫る電荷移動度($8.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)の達成に成功した(*Nat. Commun.*, 2013, 4, 1691).このことは,共役鎖にタイトな被覆を施すことで(*Nat. Commun.*, 2020, 11, 408), (1)式における S_p を抑制すると共に,規則正しい非局在化により,ほぼ完全に揃った (2)式における q を与えたことで,ホッピング輸送を極限まで引き出すことが可能となったためである.そこで,本研究では,熱的ゆらぎの抑制が困難な共役鎖を引っ張る・固める・広げる・束ねるといった斬新な構造設計により,室温下で電荷移動度 $>10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示す超分子型半導体材料の創製を目指す.

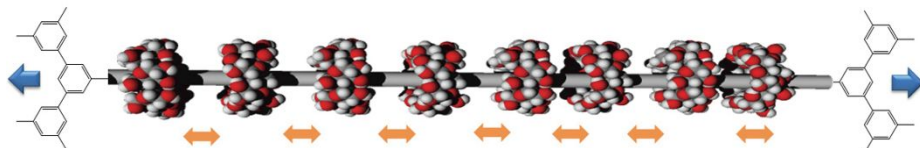


3. 研究の方法

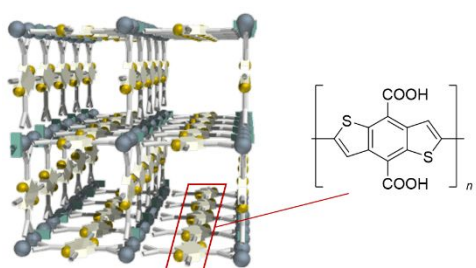
共役鎖を被覆部位間の静電反発により引っ張る，金属有機構造体(MOF)の中に共役高分子を埋め込むことにより固める，二種類の新手法により電荷移動度の大幅な向上を目指す．次に，高選択的な分子間・分子内重合反応によるラダー型共役分子の新合成法を提案し，共役鎖を平面状に広げる，または共役鎖を上下に束ねる合成法の確立を目指す．また，時間分解マイクロ波伝導度・単分子伝導度測定による電荷輸送特性の評価結果をフィードバックし，バンド伝導に最適な構造設計指針を見出す．

4. 研究成果

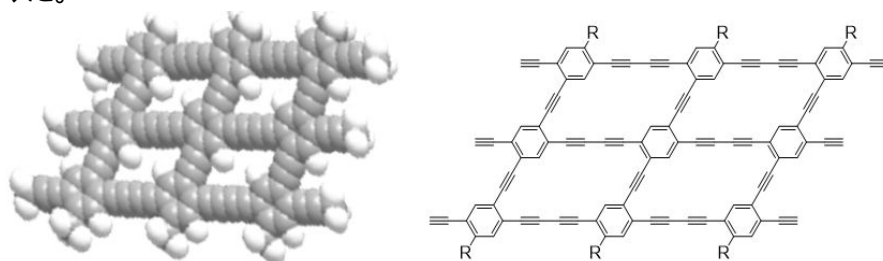
引っ張る・・・共役鎖に熱運動のコヒーレンシーを付与するための新方法論として，共役分子鎖の弾性変形領域での力学的刺激を検討した。即ち，共役鎖の両端を力学的に牽引することで，熱的ゆらぎを抑制させ，バンド伝導経路構築による電荷移動度の向上を目指した。共役鎖を引っ張る手法として，まず電荷を有する環状分子で共役鎖を被覆し，両端に嵩高いストッパー部位を導入し，ポリロタキサン構造を形成させた。次に，環状分子間に電子反発を誘起し，環状分子間距離を増大させることで，共役鎖両端を牽引した。



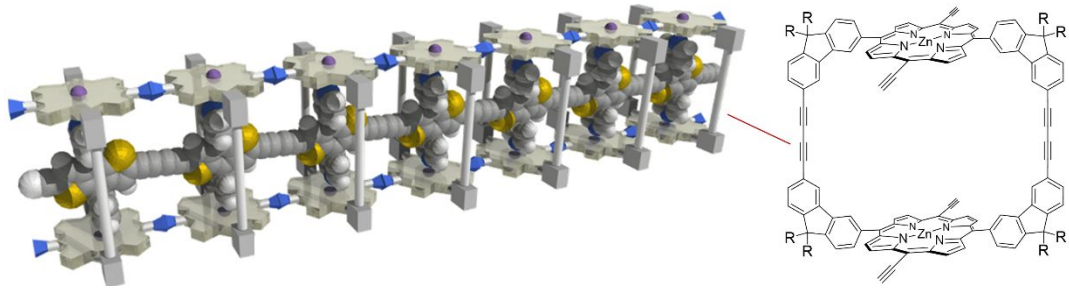
固める・・・共役鎖を剛直な金属有機構造体 (MOF) の中に埋め込み構造的に固めることで，コンフィグレーションエントロピー (S_p) の抑制を試みた。即ち，重合により共役鎖となるモノマーを有機配位子として用い，MOF を形成させることで，重合点の位置決めをした。次に，隣接モノマー間の重合反応を MOF 骨格中で行った。本法では剛直な MOF の三次元構造により共役鎖を固定化するため， S_p の抑制できた。



広げる・・・複数の共役鎖を平面状に拡張することで，熱的揺らぎの抑制と有効共役長の拡張を目指す。その構造設計指針として，同一平面に複数の共役鎖を並べ，グラフェンの様な二次元シート状共役分子の合成を試みた。その合成戦略は，まず，「王の字」の共役分子を合成し，中央部と上下の反応点を選択的に脱保護し，逐次的に分子間及び分子内反応を行い，二次元シート状に共役系が拡張した共役分子の合成を試みた。



束ねる・・・上述の共役分子鎖を平面状ではなく，複数の共役鎖を上下に積層させることにより，剛直なラダー型構造の形成により熱的ゆらぎの軽減が期待される。その合成戦略として，反応点を有する金属ポルフィリン環を上下に有する環状分子を合成し，金属に配位可能なテンプレート分子を用いて，環状分子を一次元状に集積化し，分子間反応を高選択的に行い，ラダー型ポルフィリン構造を有するチューブ状分子を合成した。上下に近接したポルフィリン間に存在する分子軌道を束ね合わせることで，新たな電子状態の形成による伝導経路の構築が可能となり，大幅に電荷輸送能が向上した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Su Dingkai, Zhou Shuyao, Masai Hiroshi, Liu Zihao, Zhou Ce, Yang Chen, Li Zhizhou, Tsuda Susumu, Liu Zhirong, Terao Jun, Guo Xuefeng | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Stochastic Binding Dynamics of a Photoswitchable Single Supramolecular Complex | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Science | 6. 最初と最後の頁 2200022 ~ 2200022 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202200022 | 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 Oketa Tomohiro, Ikuta Takashi, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun, Maehashi Kenzo | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Effect of changing electronic states of molecules on frequency domain of graphene FETs | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 045001 ~ 045001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac564d | 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 Kobayashi Shuji, Kaneko Satoshi, Tamaki Takashi, Kiguchi Manabu, Tsukagoshi Kazuhito, Terao Jun, Nishino Tomoaki | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Principal Component Analysis of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra Revealing Isomer-Dependent Electron Transport in Spiropyran Molecular Junctions: Implications for Nanoscale Molecular Electronics | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 5578 ~ 5583 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c07105 | 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 Masai Hiroshi, Oka Yuki, Terao Jun | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Precision synthesis of linear oligorotaxanes and polyrotaxanes achieving well-defined positions and numbers of cyclic components on the axle | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 1644 ~ 1660 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc03507j | 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 Ishikawa Takumi、Murata Mako、Masai Hiroshi、Iwai Tomohiro、Terao Jun | 4. 巻 51 |
| 2. 論文標題 Irradiation with UV Light Accelerates the Migita?Kosugi?Stille Coupling Reaction in Air | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 124 ~ 126 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210665 | 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0件

〔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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|