

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655123

研究課題名(和文)単分子での光電変換観測に向けた機能性 電子系分子の創出

研究課題名(英文)Development of functional pi-conjugated systems toward single-molecular photovoltaics

研究代表者

家 裕隆 (IE, Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々は単分子エレクトロニクスに向けた新規な 電子系分子の開発を行なっている。中でも本研究では、単分子での光電変換観測の実現に向けた化合物開発に注力した。単分子で光電変換を実現するためには、正孔輸送部位、電子輸送部位、および、電極との接合を担うアンカー部位を導入した化合物開発が不可欠である。そこで、オリゴチオフェンの両端にフルーレンとチオールアンカーを導入した分子の設計と合成を行なった。さらに得られた化合物の光・電気化学物性を調査した。

研究成果の概要(英文)：The development of new pi-conjugated system for single-molecular electronics has been extensively investigated. Especially, we have focused on the realization of single-molecular photovoltaics. To accomplish this purpose, the introduction of hole-transporting, electron-transporting, and anchor units is essential. Thus, we have designed and synthesized new thiophene-based pi-conjugated molecules bearing fullerene and a thiol group at the terminal positions. Their electronic properties are investigated by photophysical and electrochemical measurements.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分子エレクトロニクス 光電変換 オリゴチオフェン 構造物性相関 単分子機能

1. 研究開始当初の背景

1970年代に有機単分子に電子素子としての機能を付与することができれば、“単分子エレクトロニクス”が可能になると提唱された。単分子エレクトロニクスは自在に構造変換ができる有機分子の特徴を活かして、分子レベルで素子を組み上げる点で究極のボトムアップアプローチである。すなわち、現状のトップダウンアプローチで限界に達しつつある電子素子の微小化の道が拓ける。しかし、この研究分野は未だ黎明期である。近年になって、ようやく単純な化学構造の単分子電気伝導特性や金属電極-有機分子との接合能評価、等の基礎的知見が得られている状況であり、素子機能化に向けて精微に設計された化合物は開発途上である。とりわけ本研究課題である単分子での光電変換特性観測に向けた研究は実質的に未開拓領域である。

2. 研究の目的

上記の研究背景のもと、本萌芽研究では(1)単分子で光電変換特性を発現可能な新規分子を設計・開発し、(2)分子構造と基礎物性の相関から光電変換特性発現の可能性を検証すること。そして、(3)走査型トンネル顕微鏡と光源を組み合わせた装置で、単分子の光電変換特性の観測に挑戦することの3点を研究目的とした。

3. 研究の方法

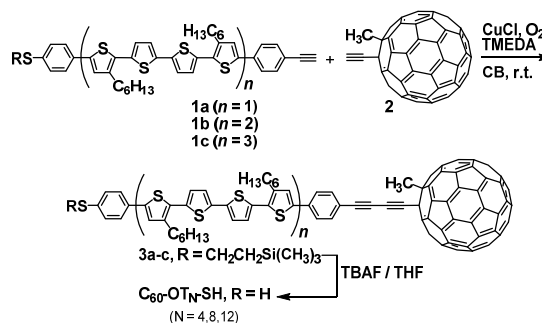
薄膜型の有機太陽電池においては、光励起によって生じる正孔と電子を各電極に輸送することで光電変換特性が発現する。一方、本研究ではこの原理を単分子で実現することを目的とする。この概念を実現するためには、正孔輸送部位、電子輸送部位に加えて金属電極と有機分子を接合させるアンカー部位(2ヶ所)が不可欠となる。この着想を基に、本研究ではこれらの部位を単分子に導入した化合物を開発することとした。

4. 研究成果

研究の方法で述べたように、単分子での光電変換材料の実現のためには、分子内に正孔輸送部位、電子輸送部位、金属電極とのアンカー部位を導入することが必要不可欠である。さらに、単分子レベルの基礎物性が素子性能に直結する本研究においては、分子構造と基礎物性相関の解明も必要不可欠である。これらを踏まえて、本研究では正孔輸送材料には構造が明確で単分散の電子系オリゴマーを用いた。中でも、チオフェン環の硫黄元素の高い分極率の影響で共役系が安定化することに起因して、鎖長の伸長に伴って酸化種が安定であり、かつ、高い正孔輸送特性を有するオリゴチオフェンを用いた。なお、本

研究で用いる単分子光電変換材料は、素子作製段階において有機溶媒に溶かして用いるため、溶解度の確保も考慮する必要がある。そこで、アルキル基(C₆H₁₃基)を導入したチオフェン4量体(n=1)を基本ユニットとして12量体(n=3)程度までを標的とした。近年、フラレンを金属電極との接合部位として用いると従来のアンカー部位より高い電気伝導特性を示すことが明らかとなっている。また、薄膜型の有機太陽電池において、フラレンは典型的な電子輸送性材料として用いられている。そこで、これらの利点を踏まえて、電子輸送部位にはフラレンを用いた。フラレンとオリゴチオフェン部位はジアセチレンを介して結合させた。もう一方の電極との接合部位には、チオール(SH)を用いた。これらの設計を基に、新規分子C₆₀-OT_N-SH (N=4,8,12)を標的化合物として設計した。

化合物C₆₀-OT₄-SHの合成をScheme 1に示す。化合物1aは、Stilleカップリング反応を鍵反応に用いることで合成した。次いで3aは銅塩存在下、1aと2の酸化カップリング反応で合成した。目的とするチオール化合物4aは、3aをテトラブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)で処理することにより得た。同様の合成方法を用いることで、オリゴチオフェン鎖長の異なる化合物1b, 1cからも目的生成物C₆₀-OT₈-SHおよびC₆₀-OT₁₂-SHを得ることができた。



Scheme 1

C₆₀-OT_N-SH (N=4,8,12)は末端チオール基間の副反応が進行する可能性がある。そこで、創出した化合物の基礎物性はチオール保護体3a-cで行なった。3a-cの吸収波長を調べるため、電子吸収スペクトル(UV-vis)測定を行ったところ、オリゴチオフェンとフラレンに対応する吸収帯が400-500 nmと700 nmにそれぞれ観測された(Figure 1)。オリゴチオフェン鎖長の伸長に伴って、吸収波長の長波長シフトと、吸光係数の増加が観測された。また、3a-cのサイクリックボルタンメトリー測定において、オリゴチオフェン由来の酸化波とフラレン由来の還元波が観測された。化合物C₆₀-OT₄-SHから金電極上に単分子膜を作製し、Au(111)/4/MV²⁺/Pt構造の電気化学光電変換セルを用いて、400-500 nmの照射下、光電流が流れることを確認した。

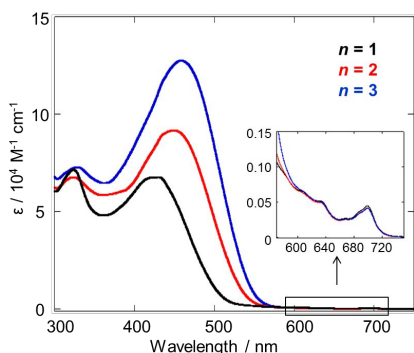


Figure 1. UV-vis spectra of C_{60} -OT₄-SH (black), C_{60} -OT₈-SH (red), and C_{60} -OT₁₂-SH (blue) in CHCl₃.

さらに、単分子光電変換の検討に向けて、アルカンチオールと C_{60} -OT₄-SH の混合状態から単分子膜を作製し、原子間力顕微鏡を用いて孤立した C_{60} -OT₄-SH の観測を試みた。また、照射下でメカニカルブレイクジャンクション法による C_{60} -OT₄-SH の電流 - 電圧測定の前備評価も行なった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso
Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance of Copolymers Based on Difluorodioxocyclopentene-annulated Thiophene
Jap. J. Apply. Phys., 2012, 51, 10NC08-1-3
DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC08

Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso
Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances of Donor-Acceptor Copolymers Having Dioxocycloalkene-annulated Thiophenes as Acceptor Monomer Units
Macromolecules, 2012, 45, 4564-4571
DOI: 10.1021/ma300742r

Y. Ie, T. Sakurai, S. Jinnai, M. Karakawa, K. Okuda, S. Mori, Y. Aso
Three-Dimensional Electron-Accepting Compounds Containing Perylene Bis(dicarboximide)s as n-Type Organic Photovoltaic Materials
Chem. Commun. 2013, 49, 8386-8388
DOI: 10.1039/C3CC43925A

J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso
Low Band-Gap Donor-Acceptor Copolymers Based on Dioxocyclopenta[c]thiophene Derivatives as Acceptor Units: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances
J. Mater. Chem. A 2013, 1, 15000-15009
DOI: 10.1039/C3TA13504G

Y. Ie, C. Sato, M. Nitani, H. Tada, Y. Aso

Solution-Processable n-Type Semiconducting Materials Containing a Carbonyl-Bridged Thiazole-Fused pi System
Chem. Lett. 2014, 43, 1640-1642
DOI: org/10.1246/cl.140562

Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeiki, S. Seki, S. Yamamoto, H. Ohkita, Y. Aso
Electron-Donor Function of Methanofullerenes in Donor-Acceptor Bulk Heterojunction Systems
Chem. Commun. 2014, 50, 4123-4125
DOI: 10.1039/C4CC00940A

J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, M. Saito, I. Osaka, Y. Aso
Enhanced Photovoltaic Performance of Amorphous Copolymers Based on Dithienosilole and Dioxocycloalkene-annulated Thiophene
Chem. Mater. 2014, 26, 6971-6978
DOI: 10.1021/cm503117j

〔学会発表〕(計 23 件)

Y. Ie
Development of Functional pi-Conjugated Systems towards Electronic Application
日本化学会第 93 春季年会
2013 年 3 月 24 日、滋賀

家 裕隆
有機・分子デバイスに向けた機能性ユニットの開発
日本化学会第 93 春季年会
2013 年 3 月 22 日、滋賀

田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄
単分子エレクトロニクスに向けた、複素環を接合基とする三脚型アンカーユニットの開発と金電極への接合能の評価
日本化学会第 93 春季年会
2013 年 3 月 22 日、滋賀

田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄
フラーレンおよびチオール基を両末端にもつオリゴチオフェンの合成と単分子光電変換に向けた物性評価
第 39 回有機典型元素化学討論会
2012 年 12 月 7 日、岩手

Y. Ie
Development of New pi-Conjugated Systems for Organic Electronic Materials
8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium
2012 年 12 月 11 日、大阪

家 裕隆、植田将史、二谷真司、安蘇芳雄
含チアゾール縮合多環化合物を導入した電子系分子の開発と有機電界効果トランジスタ及び有機薄膜型太陽電池への応用
第 61 回高分子討論会

2012年9月20日、名古屋

家 裕隆

分子素子への応用を目指した機能性 π 電子系分子の開発

日本化学会第 94 春季年会

2014年3月30日、名古屋

黄 建明、家 裕隆、辛川 誠、安蘇芳雄

ジオキソシクロアルケン縮環チオフェンを含むコポリマーの合成、物性及び光電変換特性

平成 24 年度アライアンス成果報告会

2013年4月23日、北海道

家 裕隆、櫻井隆裕、陣内青萌、辛川 誠、

安蘇芳雄

ペリレンビス(ジカルボキシイミド)基を周辺部に有する三次元構造 n 型化合物の合成、物性、および、光電変換特性

第 7 回有機 電子シンポジウム

2013年12月13日、群馬

黄 建明、家 裕隆、辛川 誠、安蘇芳雄

ジオキソシクロアルケン縮環チオフェンを含むコポリマーの合成、物性及び光電変換特性

第 24 回基礎有機化学討論会

2013年9月6日、東京

家 裕隆

新規骨格に基づく 電子系開発と有機薄膜太陽電池への応用

有機太陽電池シンポジウム - 用途開発と産業展開への道 -

2013年7月12日、京都

笹田翔平、家 裕隆、安蘇芳雄

ピラジノジチアゾールを有するコポリマーの合成、物性および n 型半導体特性

日本化学会第 95 春季年会

2015年3月27日、千葉

陣内青萌、家 裕隆、安蘇芳雄

電子求引性末端基を有する N-アリアルフルイミド誘導体の合成、物性、および光電変換特性

日本化学会第 95 春季年会

2015年3月26日、千葉

陣内青萌、家 裕隆、安蘇芳雄

シアノベンゾチアジアゾールと N-アリアルフルイミドを三重結合で連結した電子受容性化合物の合成、および光電変換特性

第 8 回有機 電子系シンポジウム

2014年11月21日、佐賀

陣内青萌、家 裕隆、安蘇芳雄

1,2,5-チアジアゾールを組み込んだ電子受容性 共役化合物の合成、物性、および光電変

換特性

第 25 回基礎有機化学討論会

2014年9月7日、宮城

笹田翔平、家 裕隆、安蘇芳雄

新規なピラジノジチアゾールユニットを有するポリマーの合成、物性、および半導体特性

第 63 回高分子討論会

2014年9月24日、長崎

Y. Ie, Y. Aso,

Development of Organic Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics

The 18th SANKEN International the 13th SANKEN Nanotechnology Symposium

2014年12月11日、大阪

Y. Ie, J. Huang, M. Karakawa, Y. Aso,

Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Copolymers Based on Dithienosilole and Dioxocycloalkene-annelated Thiophene

2014 MRS Fall Meeting

2014年12月1日、ボストン

〔図書〕(計 1 件)

家 裕隆

プリントドエレクトロニクスのすべて(分筆)

日本工業出版、2012、50-54

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/omm/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

家 裕隆 (IE Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 80362622

(2) 研究分担者

該当無

(3) 連携研究者

安蘇 芳雄 (ASO Yoshio)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号: 60151065

谷口 正輝 (TANIGUCHI Masateru)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号: 40362628