

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810107

研究課題名(和文) アルコールに可溶性前駆体を利用した有機半導体材料の開発とセンサーへの展開研究

研究課題名(英文) Study of alcohol soluble organic precursor and solution-processed organic semiconductor devices

研究代表者

渡邊 源規 (Watanabe, Motonori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：60700276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアルコールに可溶性新規有機半導体の前駆体の開発と、これを用いた半導体材料への化学的刺激による変換、並びにこの変換を利用した電荷輸送能の評価と光・化学刺激応答センサーへの展開を行うことを目的とし、アルコール溶解部位の開発と化学刺激により構造変換可能な有機半導体材料の開発を行った。一連の研究により、アルコールに可溶性新規材料としてアルキル鎖修飾ロイコインジゴを見出し、酸素刺激により半導体材料アルキルインジゴへと変換した。この結果を基に得られた新規アルキルインジゴデバイスは酸素-光応答による新規化学センサーへの展開が可能であった。

研究成果の概要(英文)：This project of final goal is development of novel solution-processed organic semiconductor devices that can be converted from alcohol soluble organic precursor. To develop this purpose, novel organic materials and a series of substituent group were investigated in this project. 5,5'-Alkylsubstituted leucoindigo could soluble to alcohol such as ethanol with high solubility, and it could convert to corresponding indigo by oxygen as chemical oxidant. This leuco structure material could allow to fabricate for thin-film structure device by solution-process, also converted to indigo by oxygen. The film device showed opt-electronic response and showed current, suggested this system can be used for oxygen chemical sensor under opt-electronic measurement condition.

研究分野：有機材料化学

キーワード：酸素センサー インジゴ 有機半導体 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料は、安価で柔軟な構造を有することからプラスチックやペーパー等の「曲げられる」基盤を用いることが可能であり、折りたたみディスプレイや腕時計型の次世代型有機エレクトロニクス材料として期待されている。有機半導体は、分子修飾が可能であることから、正孔輸送材料あるいは電子輸送材料を自在に作りだせるデバイスとして利用可能な指針の一つとして、移動度があり、望ましくは $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が実用化に必要とされ、正孔輸送材料あるいは電子輸送材料どちらも $\sim 1 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を凌駕する材料が開発されている。これら有機半導体材料を利用した実用可能デバイスへの応用や展開が期待されている。例えば、低コスト・低プロセスでデバイス作成可能な材料として、溶媒に可溶性前駆体を利用しインクジェット等の溶液プロセスが利用可能な手法が開発されているが、ハロゲン溶媒等の環境負荷型溶媒を用いた報告が多かった。

2. 研究の目的

本研究ではアルコールに可溶性新規有機半導体の前駆体の開発と、これを用いた半導体材料への化学的刺激による変換、並びにこの変換を利用した電荷輸送能の評価と光・化学刺激応答センサーへの展開を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

3つの部分に分けて研究を行った。即ち①アルコールに可溶性置換基を精査するために、様々なパイ分子系化合物に置換基を導入し、溶媒への溶解性や安定性の評価、②前駆体と成りうる材料の探索、③前者二つで得られた知見を組み合わせた新規材料によるデバイス作成と電荷輸送能変化を利用した光・化学刺激応答センサーへの展開、である。

4. 研究成果

①について、パイ分子系化合物でかつ有機半導体性が報告されているアセン類やその類似体であるカルバゾールにトリアルキルシリルエチニル基やアルコキシ基を導入した化合物群を各種合成し、その評価を行った。その結果、トリアルキルシリルエチニル基ではアルキル基がかさ高いほど、アルコキシ基ではプロピル〜ヘキシル基が高い溶解性を示した。また、有機半導体では中性種とラジカルアニオン/ラジカルカチオン間での電荷を受け渡すが、一方でラジカル種は反応性が高いことが知られ、その際に材料が分解することが予測される。デバイス作成へ向けた予備段階として、トリアルキルシリルエチニル基を導入したアセン類を用いてラジカルカチオンとラジカルアニオン種の安定性について調べ、かさ高い置換基が高い寿命を有することがわかった。これはかさ高さがアセン類等の有機半導体部位を速度論的に安定化

していることに起因する(図1)。

②について、酸化-還元処理による化学種の変化を利用した前駆体の開発を行った。

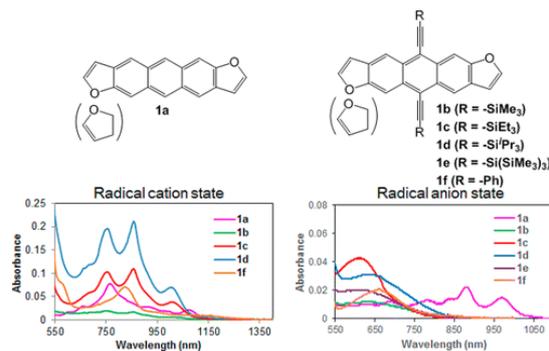


図1: アセン類をモデルとしたアルキルシリルエチニル基のラジカルイオン吸収スペクトル

ベンゾフェノチアジンはラジカルカチオン種と中性種間での化学種の変換は安定に行われ、さらに構造がピラミッド型-平面型に変換されることから、この構造変化に起因する電気化学特性の変化を利用した応答デバイスの作製が期待できる。フェノチアジンに化学レドックス種の安定化を期待し、新規ベンゾフェノチアジン類を合成した(図2)。

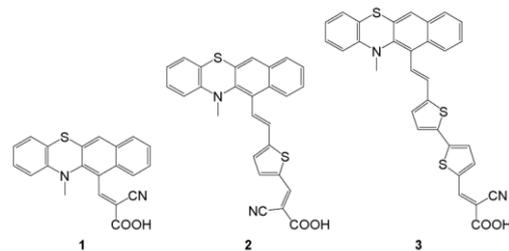


図2: 合成した新規ベンゾフェノチアジン類

得られた新規フェノチアジン類を、酸化チタンに固定するアンカー部位としてカルボキシル基で修飾した化合物を合成し、ベンゾフェノチアジン-酸化チタンからなるフィルム型デバイスを作製した。

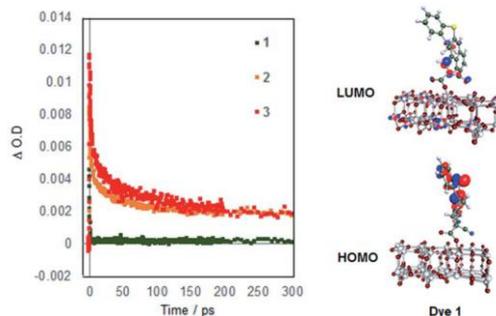


図3: フェムト秒時間分解スペクトル解析と理論計算による解析結果

このフィルムの光刺激による電荷移動の性能をフェムト秒時間分解スペクトルにより解析したところ、光刺激に応答したベンゾ

フェノチアジンから酸化チタンへの効率的な電荷移動が見られた。この電荷分離状態の寿命はベンゾフェノチアジン構造の修飾により増加することがわかった。また、これらの結果は理論計算による解析からも支持された (図3)。

本システムは光刺激による電荷応答を示すだけでなく、光応答し分離した電荷を利用した、化学反応への展開も可能であり、例えば、酸化チタンの表面に移動した電荷 (電子) を用いて水を分解し水素を取り出すことが可能であった。一方でベンゾフェノチアジンはテトラドロフラン等の非ハロゲン系化合物には可溶であったが、エタノールやメタノールには溶解性を示すものの、やや難溶であった。

ロイコインジゴは、水やアルコールに可溶性な有機材料であるが、不導体である。しかしながら酸素化学種により容易に有機半導体として有用なインジゴへ変換可能である。この性質を利用した酸素応答センサーの開発を狙い、新規インジゴ類の開発を行った。高い電荷輸送性能を示すためには酸素処理後のインジゴ構造が効率的な電荷パスを有する必要がある。5位にアルキル鎖を有するインジゴを合成した。

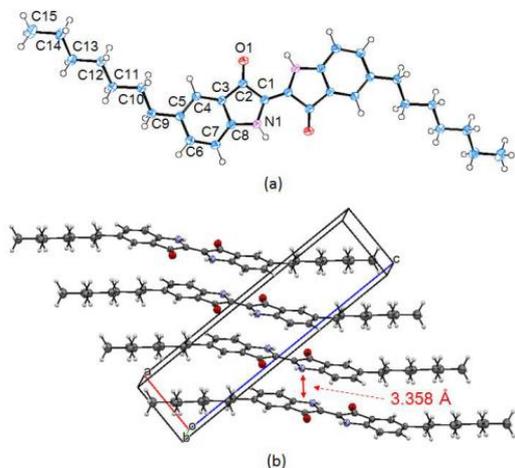


図4：X線構造解析により得られたアルキル (ヘプチル基) 鎖を5, 5'位に有する新規インジゴの構造とパッキング図

X線構造解析により、ヘプチル基を有するインジゴはアルキル鎖の絡み合いによるアルキル鎖部位相-インジゴ部位相の分離を示し、インジゴ部位は3.4 Å程度の距離を保ちながら π - π スタッキング構造による1次元の有効な電荷移動パスを有することがわかった (図4)。

③について、アルキル基修飾型インジゴをエタノール中で還元処理しロイコインジゴに変換した。これらロイコインジゴはエタノールに易溶であり、10 mMオーダーのロイコインジゴ溶液を作製できる。これらロイコインジゴを溶液プロセス (スピンコート) を

用いてロイコインジゴ/酸化チタン/FTOガラスデバイスを作製した。このロイコインジゴ膜は酸素により容易にインジゴ膜に変換可能であった。さらに光に応答した電気信号応答を示し、これはアルキル鎖未処理のインジゴに比べ処理後のものが9倍程度応答性が優れていた (図5)。薄膜の吸収スペクトル評価により、アルキル処理したインジゴはJ-アグリゲーションした構造を膜中に有していることが示唆され、これはX線構造解析の結果で得られた π - π スタッキング構造による1次元配列構造が、有効な電荷移動パスを有していることに起因していると考えている。

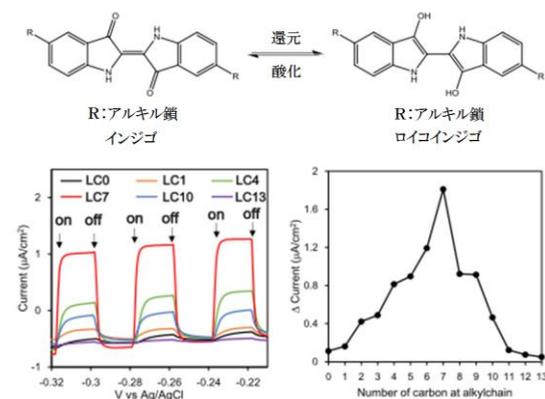


図5：インジゴ-ロイコインジゴの構造と、アルキル鎖の長さ依存したインジゴ膜による光刺激応答電流結果

以上、一連の研究により、アルコールに可溶性な置換基の研究と、化学刺激応答型分子の開発を行った。これら知見を基に得られた新規アルキルインジゴ類は酸素-光応答による新規化学センサーへの展開が可能であった。今後は本研究の知見を基にした、類似研究によるアルコール溶解型材料、更なる高性能酸素応答センサーの開発や、他化学種センサーへの展開が期待される。

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8件、全て査読あり)

[1] Crystal structure of (E)-2-cyano-3-(12-methyl-12H-benzo[b]pheno-thia-zin-11-yl)acrylic acid. Motonori Watanabe and Tatsumi Ishihara, Acta Cryst (2014). E70, o1026-o1027. DOI: 10.1107/S1600536814018388

[2] Spacer Effects in Metal-Free Organic Dyes for Visible-Light-Driven Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production. Motonori Watanabe, Hidehisa Hagiwara, Iribe Aoi, Yudai Ogata, Kenta Shiomi,

Aleksandar Staykov, Shintaro Ida, Keiji Tanaka and Tatsumi Ishihara, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 12952-12961.

DOI: 10.1039/C4TA02720E

[3] Synthesis and electronic properties of ferrocene-containing organic dyads.

Motonori Watanabe, Yuan Jay Chang, Po-Ting Chou, Aleksandar Staykov, Masahiko Shibahara, Katsuya Sako, Tatsumi Ishihara, Tahsin J Chow, *Tetrahedron Letters*, 2015, 56, 1548-1551.

DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.02.012

[4] Synthesis and Investigation of the Effect of Substitution on the Structure, Physical Properties, and Electrochemical Properties of Anthracenodifuran Derivatives.

Motonori Watanabe, Yasutaka Doi, Hidehisa Hagiwara, Aleksandar Tsekov Staykov, Shintaro Ida, Taisuke Matsumoto, Teruo Shinmyozu, and Tatsumi Ishihara, *The Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80 (18), pp 9159-9166

DOI: 10.1021/acs.joc.5b01525

[5] Impact of alkoxy chain length on carbazole-based, visible light-driven, dye sensitized photocatalytic hydrogen production.

Motonori Watanabe, Hidehisa Hagiwara, Yudai Ogata, Aleksandar Staykov, Sean R. Bishop, Nicola H. Perry, Yuan Jay Chang, Shintaro Ida, Keiji Tanaka and Tatsumi Ishihara, *Journal of the Materials Chemistry A*, 2015, 3, 21713-21721

DOI: 10.1039/C5TA04991A

[6] Effect of Porphyrin Molecular Structure on Water Splitting Activity of a KTaO_3 Photocatalyst, Hidehisa Hagiwara, Kohei Higashi, Motonori Watanabe, Ryota Kakigi, Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara, *Catalysts* 2016, 6(3), 42.

DOI: 10.3390/catal6030042

[7] Synthesis of Dibromo[3.3]paracyclophanes, Masahiko Shibahara, Motonori Watanabe, Takaaki Miyazaki, Kenta Goto, Taisuke Matsumoto, Teruo Shinmyozu, *Synthesis* 2016, 48(08), 1197-1201.

DOI: 10.1055/s-0035-1560421

[8] 5,5'-Alkylsubstituted Indigo for Solution-processed Optoelectronic Devices.

Motonori Watanabe, Naoki Uemura, Shintaro

Ida, Hidehisa Hagiwara, Kenta Goto, Tatsumi Ishihara. *Tetrahedron*, 出版中.

DOI: 10.1016/j.tet.2016.05.069

[学会発表] (計5件)

① Novel Metal-Free Donor-Spacer-Acceptor Dyads for Visible Light Driven Dye-Sensitized Water Splitting Hydrogen Production
Motonori Watanabe (招待講演、国際学会)
学会等名 The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules
九州大学 2014-11-27 - 2014-11-27

② Novel Donor-Acceptor Organic Molecules for Visible Light Driven Photocatalytic Dye-Sensitized Water Splitting Hydrogen Production
Motonori Watanabe (招待講演、国際学会)
学会等名 International Conference for Top and Emerging Materials Scientists
Downtown Hotel Zhuhai, Zhuhai
中国 2014-07-23 - 2014-07-23

③ Furan-contained oligoacene and opt-electronic application,
Motonori Watanabe, Yuan Jay Chang, Kenta Goto, Masahiko Shibahara, Teruo Shinmyozu, Tatsumi Ishihara, and Tahsin J Chow (招待講演、国際学会)
学会等名 International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules /System
Yilan County, Hotel Royal Chiaoshi
台湾 2015-8-18 - 2015-8-21

④ Small Band-Gap Organic Materials for Opt-Electronic Application and Energy Conversion
Motonori Watanabe (招待講演、国際学会),
学会等名 The 3rd CMS International Symposium
九州大学 2016-1-21 - 2016-1-21

⑤ Synthesis, structure, and physical properties of 5,5'-indigos
Motonori Watanabe, Naoki Uemura, Kenta Goto, Hidehisa Hagiwara, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara,
学会等名 第96回日本化学会春季年会
同志社大学 2016-3-24 - 2016-3-27

[図書] (計1件)

Organic Structures Design: Applications in Optical and Electronic Devices, Ed. Tahsin J Chow, Chapter 9. (分著) Motonori Watanabe, Tahsin J Chow.
Pan Stanford Publishing,

ISBN-10: 9814463345.

[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

<http://homepage1.canvas.ne.jp/orgchem/project.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 源規 (WATANABE, Motonori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号: 60700276