

## 炭素材料にホウ素を組み込む新手法に成功 －革新的な有機エレクトロニクス材料の開発に向けて躍進－

JST 課題達成型基礎研究の一環として、名古屋大学 大学院理学研究科の山口 茂弘教授と京都大学 化学研究所の若宮 淳志 准教授らは、有機エレクトロニクス<sup>注1)</sup>材料の革新的な素材の開発法として、ホウ素<sup>注2)</sup>を炭素骨格に組み込むという新手法の開発に世界で初めて成功しました。

有機エレクトロニクス分野における共通の課題の1つに、電子を流しやすい電子輸送性有機材料<sup>注3)</sup>の開発が挙げられます。例えば、有機薄膜太陽電池<sup>注4)</sup>では、正孔（正電荷）輸送性材料の改良により光電変換効率は10%にまで向上して注目を集めていますが、その対となる電子（負電荷）輸送性材料は依然、フラレン<sup>注5)</sup>誘導体<sup>注6)</sup>にほぼ限られており、光電変換効率には限界があるのが現状です。変換効率のさらなる高効率化には、さらに高い電子移動度と電子受容性（電子を受け取りやすい性質）を持つ新しい有機材料を開発することが鍵となります。その分子設計の有効な手段として、炭素材料の炭素のいくつかをホウ素で部分的に置き換えるホウ素ドーピング<sup>注7)</sup>による電子構造の修飾が挙げられます。しかし、実際に炭素骨格にホウ素を組み込んだ材料を開発するためには、化合物の不安定性という決定的な問題がありました。

今回、ホウ素を炭素骨格に組み込み「完全な平面構造に固定する」という分子設計の新たな概念により、ホウ素を組み込んだ材料が十分に安定化できることを実験的に明らかにしました。また、モデル化合物の効率的な合成手法を開発し、これらにおいて炭素骨格にホウ素を組み込むことで電子を受け取りやすい性質になることも実証しました。

この発見により、従来の炭素材料へのホウ素ドーピングという新手法に基づく材料開発およびデバイス化に道が開かれ、今まで限界があった電子輸送性材料の開発が飛躍的に進むものと期待されます。将来的には、本手法をグラフェンの部分構造やフラレン、カーボンナノチューブなどのより広い炭素骨格へ展開し、フラレン誘導体よりも優れた電子輸送性材料を開発することで、高い光電変換特性を持つ有機太陽電池の実現につながることを期待されます。

研究成果は、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報版で近く公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

(1) 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「太陽光と光電変換機能」（研究総括：早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科 教授）

研究課題名：「DFT計算を駆使した $\pi$ 軌道の精密制御に基づく有機色素材料の開発」

研究者：若宮 淳志（京都大学 化学研究所 准教授）

研究期間：平成22年10月～平成28年3月

この研究領域では、化学・物理・電子工学などの幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、次世代太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目標として、理論研究から実用化に向けたプロセス研究に渡る広域な研究を対象とするものです。

(2) 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）

研究領域：「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」

（研究総括：入江 正浩 立教大学 理学部 化学科 教授）

研究課題名：「ソフトマテリアルの創製と機能発現」

研究代表者：山口 茂弘（名古屋大学 大学院理学研究科 教授）

研究期間：平成22年10月～平成28年3月

本研究領域では、分子レベルにおける精緻なナノ構造、機能をマクロレベルの材料の構造、機能につなげる方策を探り、ボトムアッププロセスでしか達成されない特異な構造、機能を備えた自立した高機能ナノ構造体を創出することを目指しています。

## <研究の背景と経緯>

有機エレクトロニクスは、従来のシリコンなどの無機材料に代わり、炭素をもとにした有機（プラスチック）材料を用いることで、軽量で曲がるディスプレイや太陽電池など、次世代のデバイスとして注目されています。有機材料は、正孔（ホール、正電荷）輸送性材料に関しては比較的高い移動度を示すものが開発されている一方で、負電荷の電子を効率的に流す優れた電子輸送性材料は依然限られています。

例えば、有機薄膜太陽電池では、有機物の正孔輸送性材料と電子輸送性材料を混ぜたブレンド層が用いられますが、近年、可視光の、より長波長領域に吸収を持つ正孔輸送性材料が相次いで開発され、光電変換効率は10%代にまで向上しており、次世代太陽電池として注目を集めています。一方で、その対となる電子輸送性材料としては依然フラーレン誘導体に限られているのが現状です。

高効率有機太陽電池の開発や、有機電界効果型トランジスタの実用化、有機ELディスプレイの高効率化など、有機エレクトロニクス分野の発展は、いかに効率的に電子を流す有機材料を開発できるかにかかっています。優れた電子輸送性材料の開発における新しい分子設計の指針として脚光を浴びつつあるのが、炭素骨格に元素を組み込むというアプローチです。さまざまな元素の中でも特に有用なのが、ホウ素です。化学においてホウ素は、「鈴木-宮浦クロスカップリング反応」に見られるように、これまで反応位置の目印として反応化学に用いられてきました。ホウ素は周期表で炭素の左隣にあり、炭素に比べて電子が1つ少なく、三配位構造の3価の状態では電子を受け取ることができる空の軌道を持つことが特徴として挙げられます。この特徴により、数ある元素の中でもホウ素が、グラフェンやフラーレンなどの炭素材料の骨格の内部に組み込んで電子受容性を向上させるのに特に適したドーパント元素であると言えます。実際に、理論研究により、3価のホウ素を、炭素骨格に部分的に組み込んで、ホウ素ドーピングすることで（図1）、電子を受け取りやすい性質になることが示されています。

しかし、ホウ素を組み込んだ材料の開発には、材料の不安定性という決定的な問題がありました。従来の安定化の方法は、立体的に大きな置換基を導入してホウ素原子の周りを保護するというものでした（図2）。しかし、この方法では、発光性材料などの1つの分子として機能する場合は良いのですが、電子を流すなど、固体状態での分子同士が、密に接触することが重要な要素となる場合には大きな障害となってしまいます（図3）。ホウ素を組み込んだ炭素材料で高い電子移動度を実現するためには、根本的に新しい分子設計の考え方の提案が大きな課題となっていました。

## <研究の内容>

今回、本研究チームはホウ素を組み込んだ炭素材料の安定化の画期的な手法として、ホウ素を炭素骨格に組み込んで平面構造に固定化するという考え方を提唱しました（図2）。そのモデル化合物として、平面型炭素骨格にホウ素を1つあるいは2つ組み込んだ化合物（図2化合物1および2）を設計、合成しました。その合成方法は、ホウ素に結合する3つのアリール基<sup>注8)</sup>のうち2つをあらかじめ平面構造に固定化し、残りの1つのアリール基を一気に環化し、3つのアリール基を平面構造へと固定化するというものです（図4）。実際に標的化合物を合成するには、複数の炭素-炭素結合をいかに効率よく一気に形成できるかが重要であり、用いる試薬の選択が成功の鍵でした。環化反応で用いられるさまざまなルイス酸を用いて検討を重ねた結果、ほとんどの場合は、炭素-炭素結合が1カ所形成された段階で分解してしまいましたが、スカンジウムトリフラートSc(OTf)<sub>3</sub>を用いた場合のみ効率良く環化反応が進行して、目的の平面固定型ホウ素化合物を合成することに成功しました。実際に得られたホウ素化合物は、単結晶X線結晶構造解析により期待どおり完全な平面構造を持つことが確認されました。また、これらの化合物は、酸素、

水、強酸条件下においても、極めて安定であることが明らかになり、「平面構造に固定化する」という概念が、立体的な保護がなくともホウ素材料の安定化に有効であることを実証しました。さらに、電気化学測定の結果、今回合成した平面型ジボラアントラセン誘導体によって、ホウ素化合物が安定に電子を受け取ることができることも証明されました。

また、本研究で別途得られた重要な発見として、外部刺激に応答した「平面」－「ボウル」型の構造変化の実現が挙げられます（図5）。ホウ素を含む平面型化合物は、酸素、水、強酸条件下では極めて安定である一方で、組み込まれたホウ素は依然ルイス酸としての性質を保持しており、フッ化物イオンやシアン化物イオンなど特定のイオン（ルイス塩基）と速やかに反応して、平面構造からボウル型（立体型）構造へと変化することを見いだしました。この変化は可逆であり、ボウル化合物からフッ化物イオンなどを取る試薬を反応させれば、もとの平面構造へと可逆的に変化させられます。つまり、特定のイオンの脱着（外部刺激）により、化合物の構造を自在に平面型、あるいは立体型に変化させることが可能であることが分かりました（学術的には、ルイス酸－ルイス塩基の相互作用により、ホウ素の配位数変化を「平面」－「ボウル」型構造変化へとつなげた興味深い例と位置づけることができます）。

### <今後の展開>

本研究は、優れた電子輸送性材料の開発のための有用なアプローチとして注目されている「ホウ素を組み込んだ有機材料開発」に対して、化合物の安定化の新概念を提案、実証したものです。今後は、本手法をグラフェンの部分構造や、フラーレン、カーボンナノチューブといった、より広い炭素骨格を用いた炭素材料へと展開することで、これらの電子構造の精密制御が可能になり、優れた電子輸送特性を示す材料開発への道を開くものと目されます。将来的には、本研究で示したホウ素ドーピングという手法が有機材料開発の新潮流となり、従来の炭素材料の性能を凌駕する材料開発が進むことで、有機太陽電池の高効率化をはじめ、有機電界効果型トランジスターや有機EL素子などの有機エレクトロニクス材料の高性能化が実現されるものと大いに期待されます。

さらに、ホウ素を含む平面型化合物が外部刺激によって構造を平面型－立体型の双方向に自在に変化させられる特性は、「特定イオンの検出」といった応用の他、「負電荷を持つホスト材料として正電荷を持つゲスト分子を選択的に捕捉・放出できることを利用した、生体内で機能する新たなドラッグデリバリーシステムの構築」など、創薬の分野にも貢献できるホスト－ゲスト科学<sup>注9)</sup>へと発展が可能です。

### <付記>

本研究は、JSPSの外国人博士研究員 周 治国 博士、名古屋大学 大学院理学研究科 博士課程2年の榎田 知克 氏との共同研究で行われました。

<参考図>

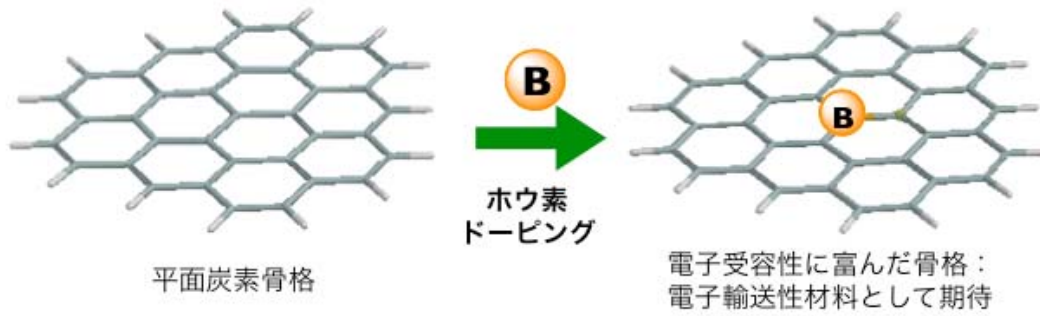


図1. ホウ素ドーピングによる電子輸送性有機半導体材料の開発

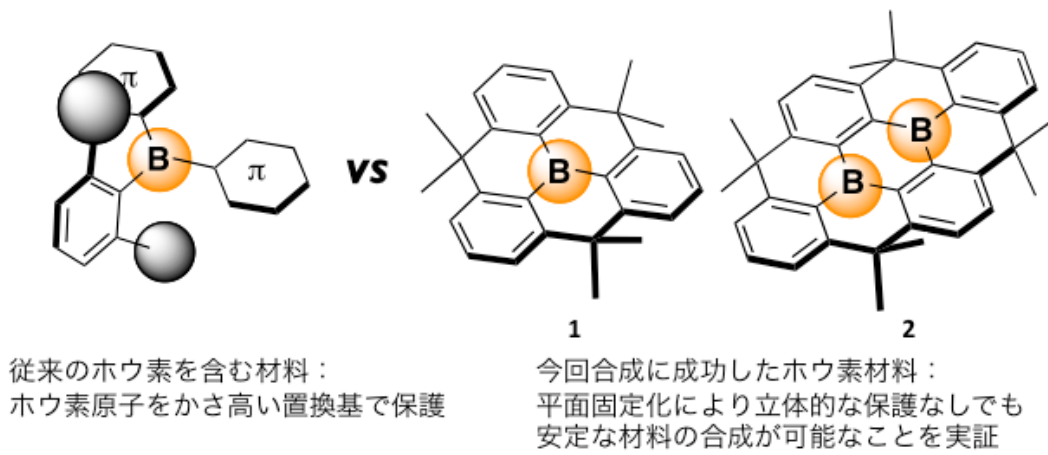


図2. ホウ素材料の安定化の新概念「平面構造への固定化」

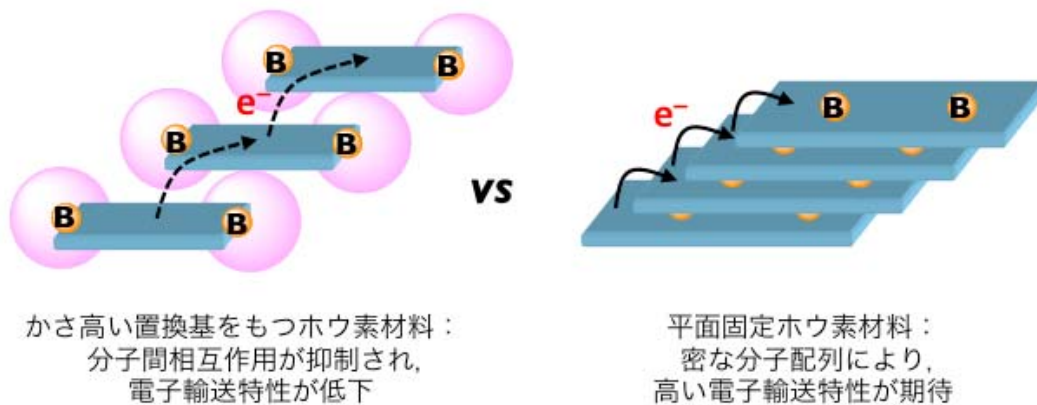


図3. 固体電子物性に及ぼす分子構造の効果

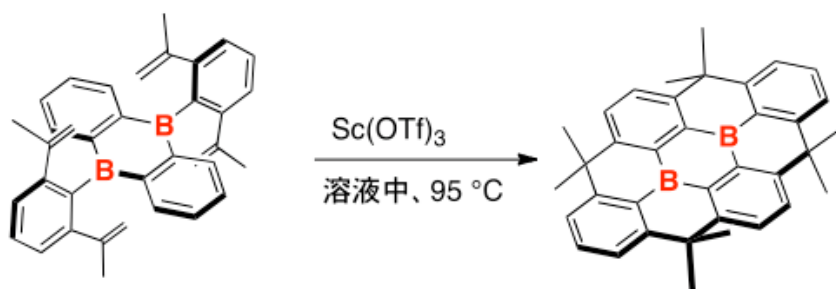


図4. 新規環化反応が実現する平面固定ホウ素骨格の挙構築  
 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ : スカンジウムトリフラート

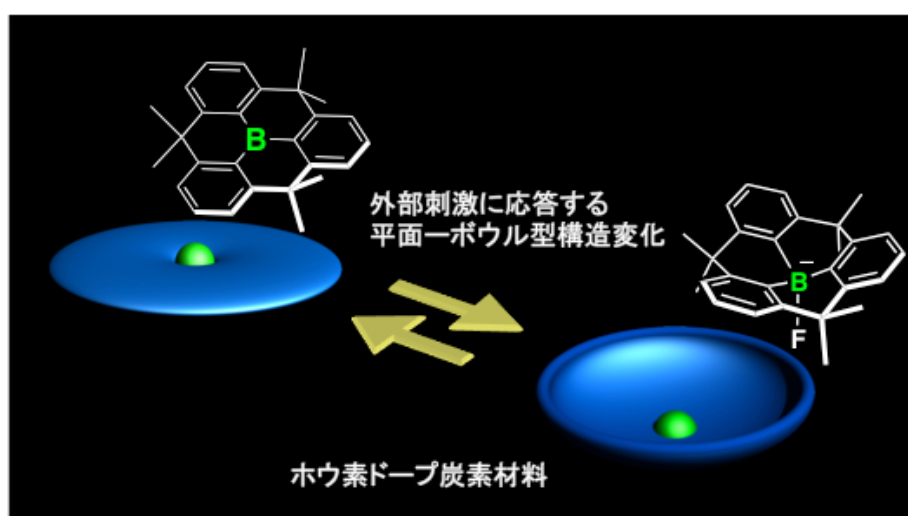


図5. ホウ素ドーブ炭素材料の平面-ポウル型構造変化  
 フッ化物イオンなど特定のイオンの脱着にตอบสนองして、  
 平面構造-ポウル型構造へと可逆的に変化可能  
 新しいホスト-ゲスト科学への展開が期待される

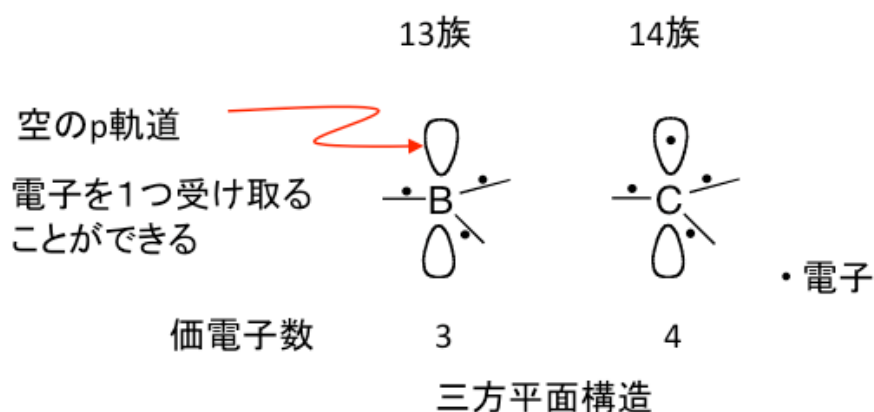


図6. ホウ素は周期表で炭素の左隣にあり、炭素に比べて電子が1つ少なく、三配位構造の3価の状態では電子を受け取ることができる空の軌道 (p軌道) を持つ

## <用語解説と補足説明>

### 注1) 有機エレクトロニクス

シリコンなどの無機材料に代わり炭素をベースとする有機材料を用いて「軽くて曲がる」という物理的な特徴に加え、印刷プロセスで安価に大量生産が可能なデバイス。有機電界効果型トランジスタ・有機電界発光素子・有機薄膜太陽電池・色素増感型太陽電池など。

### 注2) ホウ素

13族元素であるホウ素は周期表では炭素の左隣に位置し、炭素に比べて電子が1つ少ない。化学においてホウ素は、これまで反応位置の目印として反応化学に用いられてきた。特にホウ素は、三配位構造の3価の状態で空のp軌道を持つことが特徴である(図6)。

### 注3) 電子輸送性有機材料

負電荷を流す半導体有機材料。有機電界効果型トランジスタ、有機ELディスプレイなどでは、フラレン誘導体(注5、注6参照)の他、さまざまな炭素材料も用いられているが、優れた電子輸送特性を持つものは限られている。

### 注4) 有機薄膜太陽電池

有機材料で作られた太陽電池。従来のシリコン太陽電池に比べ材料や製造コストが安くさらに曲げることが可能なフレキシブルなものも作れ、次世代型太陽電池として注目が高い。有機材料としては主に正孔輸送性材料と電子輸送性材料を混ぜたブレンド層が用いられる。

### 注5) フラレン

炭素がサッカーボールのように結合した分子。

### 注6) 誘導体

化合物の一部を他の原子や原子団で置換したものを元の化合物の誘導体という。主に置換体に用いられるが、フラレンの場合は水素がないため付加体を指す場合が多い。

有機薄膜太陽電池の電子輸送性材料に用いられているフラレン誘導体としては、PCBMの他、ICBAやSIMeFと呼ばれるフラレンの付加体にほぼ限られている。

### 注7) ドーピング

半導体シリコンなど無機材料で一般に用いられている技術で、多くの場合ドーパントと呼ばれる微量の添加物を混ぜて電子や正孔のキャリア密度を上げている。用いるドーパント(元素)の特性により、p型n型といった望みの半導体特性を制御することができる。

### 注8) アリール基

ベンゼンなど芳香族炭化水素の環に結合する水素が1個脱離して生じる基の一般名。

### 注9) ホスト-ゲスト科学

酵素のように特定の分子を選択的に認識し捕捉できる空間を持つ分子をホスト分子、そこに受け入れられる分子をゲスト分子といい、これらの相互作用の研究や分子認識能に関する科学。

<論文名>

“Planarized Triarylboranes: Stabilization by Structural Constraint and Their Plane-to-Bowl Conversion”

(平面型トリアリールボラン: 構造制御による安定化とそれらの平面-ボウル型構造変化)