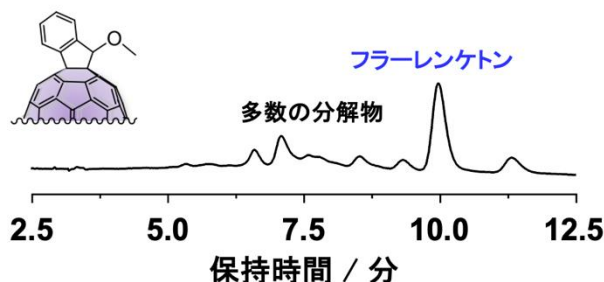
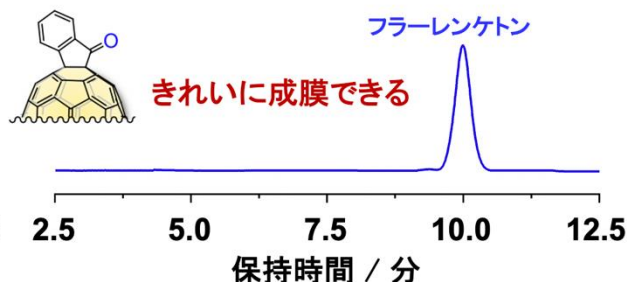


(a) 原料(メトキシ)の真空蒸着膜



(b) フラーレンケトンの真空蒸着膜



真空蒸着が可能な「フラーレン誘導体」を開発 ～安定な有機太陽電池・電子機器の高性能化に貢献～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科（未来社会創造機構 マテリアルイノベーション研究所兼務）の松尾 豊教授らの研究グループは、温和な酸化剤を用いたメトキシ基^{注1} からケト基^{注2} への直接酸化反応を開発し、その反応を鍵として、400 °C以上の高温にも安定で、真空蒸着による成膜が可能な「フラーレン誘導体^{注3}」を開発しました。

本研究グループは、これまでも真空蒸着が可能な「フラーレン誘導体」を探索してきましたが、今回初めて、どのような構造をもてば、真空蒸着における高温に耐える「フラーレン誘導体」になるのかを明らかにし、全く分解させずに「フラーレン誘導体」の真空蒸着膜を得ることに成功しました。得られた「フラーレン誘導体」の真空蒸着膜は均質で欠陥が少なく、フラーレンの真空蒸着膜と同等の電子移動度を示すことを明らかにしました。真空蒸着法は信頼性のある有機電子素子^{注4} を作製する際に用いられ、「フラーレン誘導体」はn型有機半導体として有望な材料です。

「フラーレン誘導体」が真空蒸着により成膜できるようになることで、安定な有機太陽電池^{注5} や、分解能の高い有機イメージセンサの実現に貢献し、自然エネルギーの利用や豊かな情報技術社会の発展に寄与するものと期待されます。

本研究成果は、2021年5月21日18時(日本時間)付英国科学雑誌「Communications Chemistry」オンライン版に掲載されました。

【ポイント】

- ・ フラーレン (C₆₀) に有機化合物を取り付けた「フラーレン誘導体」の中で、初めて真空蒸着が可能な物質を合成した。
- ・ 今回開発した「フラーレン誘導体」は、窒素ガス中、400°C以上の温度まで安定であった。
- ・ 真空蒸着により作製した「フラーレン誘導体」の薄膜は、欠陥の少ない良質な膜で、C₆₀の薄膜と同程度の電子移動度を示した。

- ・ 「フラーレン誘導体」を合成するにあたり、メトキシ基をケト基に直接酸化する高効率な新規反応を開発した。
- ・ 有機太陽電池、有機イメージセンサーなどの有機電子素子での利用が可能であり、将来の電子機器の高性能化に寄与すると期待される。

【研究背景と内容】

プラスチックや糖類など、普通の有機化合物は電気を通しません。有機半導体という有機化合物があります。有機半導体を用いて、最先端の電子素子として、有機ELディスプレイや有機太陽電池などの有機電子素子が作られています。有機半導体はものすごく電気を通すわけではないので、有機電子素子において有機半導体は薄膜として、電気を通しやすい状態で用いられます。有機半導体を薄膜にする方法は、主に2つあります（図1）。ひとつは溶液塗布法と呼ばれる方法で、有機半導体を有機溶剤に溶かし、塗って薄膜を作る方法です。DVDなどを作るときに用いられているスピコート法は溶液塗布法の一つです。溶液塗布法は、将来の印刷による有機電子素子の製造を可能にする方法として、期待されています。もうひとつの方法は、真空蒸着法です。真空中で有機半導体を加熱して蒸発させ、気化した有機半導体を、基板に付着させて薄膜を作る方法です。真空蒸着法は、真空設備や加熱を必要としますが、有機溶剤の処理が不要で、質の良い薄膜を与えます。電子機器としての信頼性が重視される有機電子素子の製造現場では、現在、真空蒸着法が主に用いられています。

有機半導体には、電子を流すn型の有機半導体と、正孔を流すp型の有機半導体があります。炭素原子60個からなるフラーレン(C₆₀)は、n型の有機半導体として代表的な物質です。フラーレンに有機化合物を取り付けたものを、「フラーレン誘導体」といいます。フラーレンを高機能化する目的で、様々な「フラーレン誘導体」が合成されています。例えば、フラーレンは薄膜において結晶化し、それが有機電子素子の性能や寿命に悪影響を与えますが、結晶化しにくい「フラーレン誘導体」を合成することが可能です。「フラーレン誘導体」はフラーレンよりも有機溶剤に良く溶け、溶液塗布法での利用は可能ですが、産業界で主流の真空蒸着法に用いることができないという大きな欠点がありました。真空中、「フラーレン誘導体」が蒸発するくらいに加熱すると、「フラーレン誘導体」が分解し、元のフラーレンなどに戻ってしまうという問題がありました。

今回、真空蒸着に耐える熱安定性をもった「フラーレン誘導体」を初めて合成しました。「フラーレンケトン」と名付けられたこの「フラーレン誘導体」は、400℃以上の熱安定性をもっていました（図2）。これまでに、真空蒸着ができそうな新しい「フラーレン誘導体」を合成するたびに、真空蒸着ができるかテストしてきました。しかし、これまでの「フラーレン誘導体」は、蒸発して気化する前に熱で分解してしまいました。今回、フラーレンケトンを実験装置に入れて加熱し、蒸着して作製した薄膜を分析したところ、フラーレンケトンが分解せずに、成膜されていることがわかりました。真空蒸着が可能な「フラーレン誘導体」として必要な条件は、1) フラーレン上に炭素原子でできた5員環があること、2) その5員環に炭素-水素結合を持たないこと、であることをつきとめました。フラーレンケトンはこの条件を満たしています。

フラーレンケトンを真空蒸着して得た薄膜は、結晶化が見られず均質な薄膜であることがわかりました（図3 (b)）。フラーレンケトン溶液を塗布して得た薄膜は、結晶性の薄膜で、欠陥が多いことがわかりました（図3(c)）。また、フラーレンケトンの真空蒸着膜は、フラーレンの真空蒸着膜と同程度の電子移動度をもつこともわかりました。フラーレンケトンの真空蒸着膜を電子輸送層として用いて、安定なペロブスカイト太陽電池を作製することにも成功しています。

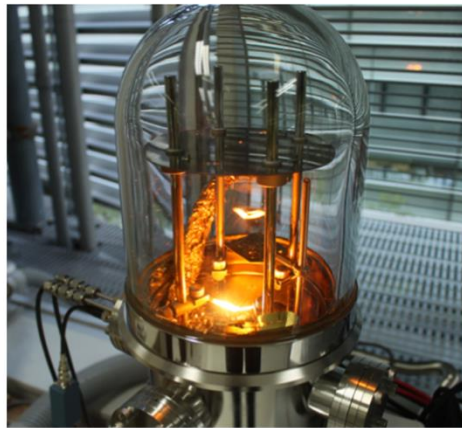
今回、フラーレンケトンの高効率な合成に成功した背景に、メトキシ基からケト基へ、直接酸化する新しい反応を開発したことがあります。通常の有機合成化学では、メトキシ基を一旦水酸基へと変換し、水酸基をケト基へと酸化します。今回開発した合成法では、温和な酸化剤（臭化銅(II)）を用いてフラーレン部位の酸化を行い、それにより、メトキシ基がケト基に一段階で酸化されます（図4）。この新しい酸化反応は、空气中で反応を実施できて、収率は90%以上であり、フラーレンケトンの工業的な大量合成を可能にしています。今回発表した論文では、反応に用いる溶媒に共存する微量な水の酸素原子を酸素源とする、反応機構の詳細についても議論しています。

溶液塗布法



(例)スピコート法
将来の印刷デバイスへ

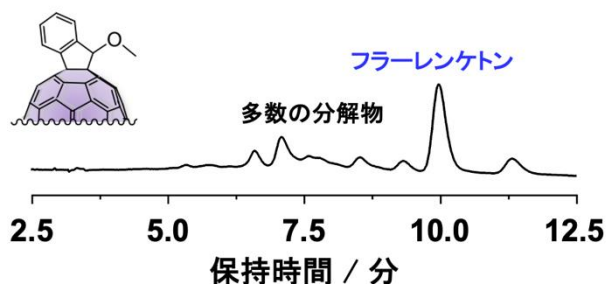
真空蒸着法



信頼性が高い
工業生産に用いられている

図1. 有機半導体の主な成膜方法

(a) 原料(メキシ)の真空蒸着膜



(b) フラーレンケトンの真空蒸着膜

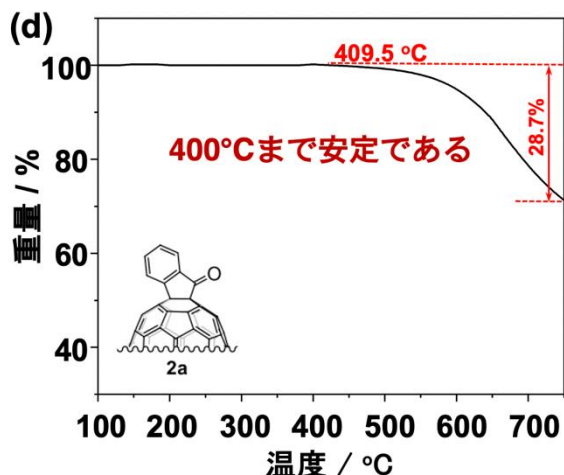
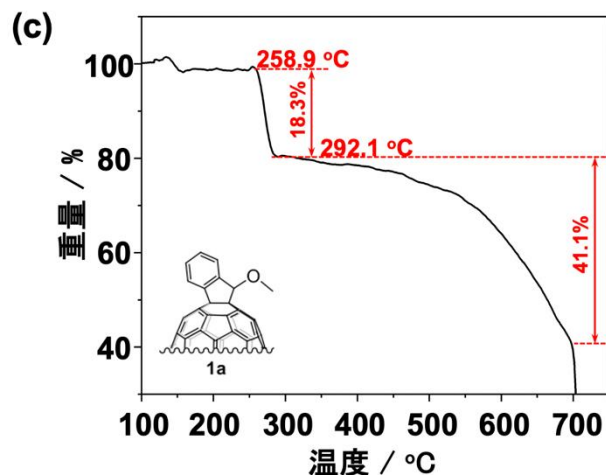
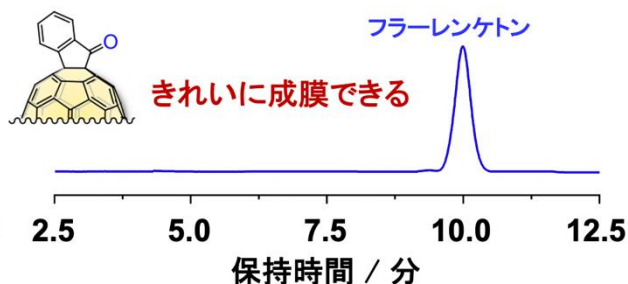


図 2. フラーレン誘導体の真空蒸着膜の分析結果と熱安定性。(a) 出発原料の真空蒸着膜の分析結果。出発原料はなく、多数の分解物とフラーレンケトンの生成が確認される。(b) フラーレンケトンの真空蒸着膜の分析結果。分解せずに蒸着されている。(c) 出発原料の熱分析結果。250°C付近で熱分解する。(d) フラーレンケトンの熱分析結果。400 °C付近まで安定である。

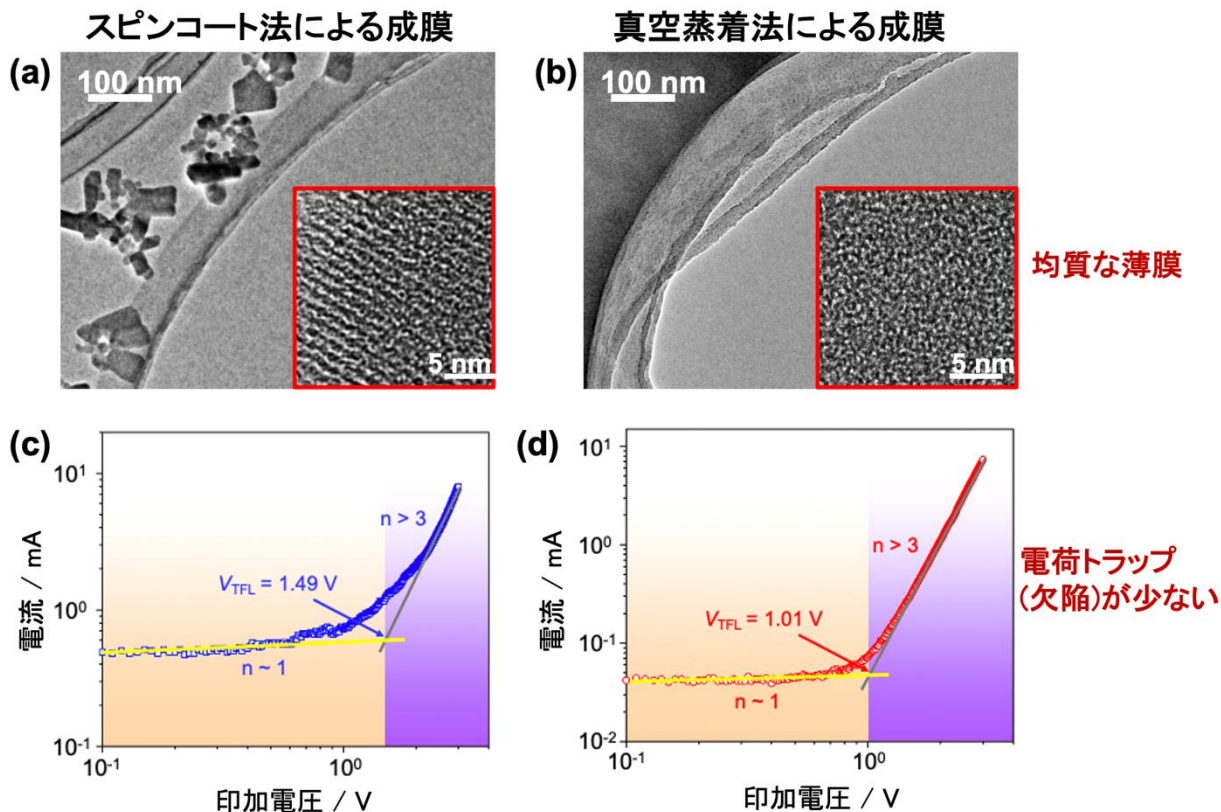


図3. フラーレンケトンの成膜方法の違いによる、構造および性質の違い。(a) スピンコート法により作製した、フルーレンケトン薄膜の透過型電子顕微鏡写真。低倍率の写真においては結晶の粒が観測され、高倍率でも結晶構造が観測されている。(b) 真空蒸着法により作製した、フルーレンケトン薄膜の透過型電子顕微鏡写真。均質な薄膜であることが確認される。(c) スピンコート法により作製した、フルーレンケトン薄膜の飽和電流測定。傾きが変化する印加電圧が高いほど、欠陥が多く、電荷がたまることを意味している。(d) 真空蒸着法により作製した、フルーレンケトン薄膜の飽和電流測定。電荷がたまる欠陥が少ない。

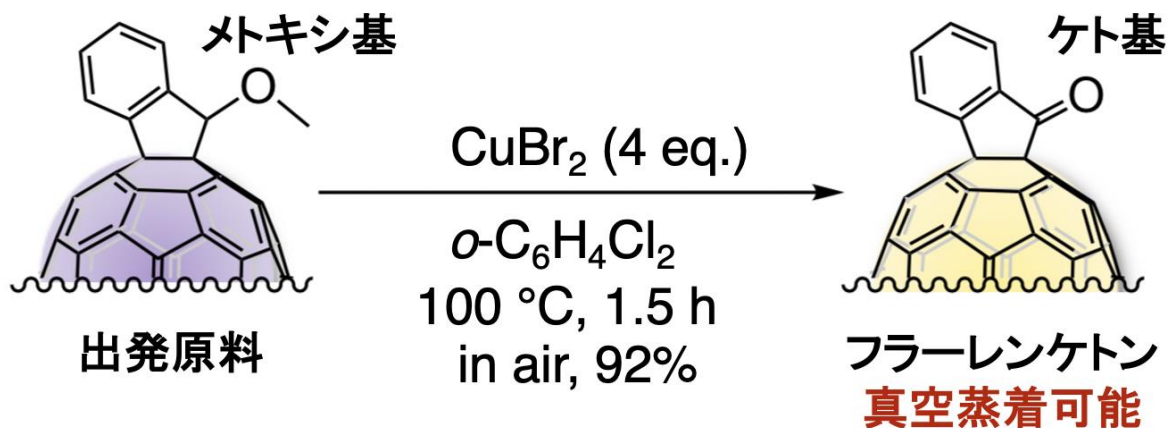


図4. メトキシ基からケト基への高効率な一段階酸化反応。酸化反応であるので、空気中でも反応が進行する。

【成果の意義】

今回発見した真空蒸着が可能な「フラーレン誘導体」は、熱に安定な新しいn型有機半導体として、有機太陽電池や有機イメージセンサに用いられることが期待されています。既に高いエネルギー変換効率が達成されている、ペロブスカイト太陽電池において、その課題であった安定性の向上に、フラーレンケトンが役立つと考えられています。それにより、太陽エネルギーのますますの利用に繋がると期待されます。その他、有機EL素子や有機トランジスタなど、様々な有機電子素子において用いられると考えられ、また、デジタル機器に組み込まれて情報技術の発展にも寄与すると考えられます。

【用語説明】

注1) メトキシ基：

-OCH₃または-OMe で表記される有機基。強いルイス酸試薬によりメチル基 (-CH₃) を外すことができ、水酸基 (-OH) に変換することができる。

注2) ケト基：

=O で表記される有機基。炭素原子上にケト基があるものはケトン (C=O) とよばれる。

注3) フラーレン誘導体：

フラーレン (C₆₀) に有機分子を取り付けた化合物。フラーレンの性能向上のために、有機合成により有機物が取り付けられる。

注4) 有機電子素子：

有機半導体を用いたエレクトロニクスデバイス。有機物は電気をたくさん通すわけではないので、有機半導体を薄膜にして構築される場合が多い。有機太陽電池、有機EL素子、有機トランジスタ、有機イメージセンサ、有機フォトダイオードなどがある。

注5) 有機太陽電池：

有機半導体を発電層とする有機薄膜太陽電池や、ペロブスカイト材料を発電層とするペロブスカイト太陽電池がある。軽量、フレキシブルといった特徴がある。

【論文情報】

雑誌名：Communications Chemistry

論文タイトル：One-step direct oxidation of alkoxy to ketone for evaporable fullerene-fused ketone as efficient electron-transport materials

著者：Hao-Sheng Lin (東京大学研究員・現名古屋大学助教), Yue Ma (中国科学技術大学学生), Rong Xiang (東京大学准教授), Sergei Manzhos (ケベック大学州立科学研究所准教授・現東京工業大学准教授), Il Jeon (釜山大学助教), Shigeo Maruyama (東京大学教授), Yutaka Matsuo* (名古屋大学教授, *は責任著者)

DOI：10.1038/s42004-021-00511-4

URL：<https://www.nature.com/articles/s42004-021-00511-4>