

# ニュース110号

2017.10 発行  
公益財団法人 岡山工学振興会編

## 高性能な有機半導体を指向した $\pi$ 共役分子の設計、合成、機能解明

岡山大学異分野基礎科学研究所 教授 西原 康師

近年、有機電子デバイスが次世代のエレクトロニクスとして注目されている。特に、高効率な  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のホール移動度を有する有機電界効果トランジスタ (OFET) および 10% の変換効率を超える有機薄膜太陽電池 (OPV) の実現のためには、優れた半導体特性を有する  $\pi$  共役系有機分子の創製が重要な課題である。有機半導体材料は、フレキシブル、軽量、低コスト、大面積化が容易であるなどの特長をもつ。さらに、熱による構造変化も小さいために熱安定性が高く、薄膜中において過度の結晶化が進行しにくいいため、均一な薄膜形成が可能といった側面も併せ持っている。

ベンゼン環が直線的に並んで縮環しているアセン型分子とは対照的に、アームチェアー型に縮環したフェナセン分子は、大気安定性かつ優れた p 型半導体材料として様々な電子エネルギーデバイスへの応用が期待されている (図1)。ピセンは、ベンゼン環が五つアームチェアー型に縮環した炭化水素であり、極めて高性能なトランジスタ動作が実現できることから、新規エレクトロニクス材料として注目を集めている。

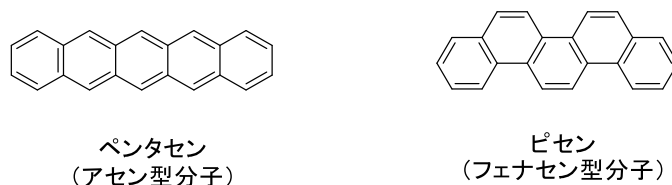


図1：アセン型分子とフェナセン型分子

実際、ペンタセン薄膜はホール移動度  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の優れた有機電界効果トランジスタ (OFET) 特性を示すことが知られているが、浅い HOMO レベル ( $-5.0 \text{ eV}$ ) を有するため、酸化に対して不安定といった欠点がある。一方、ピセンに代表されるフェナセン型分子は、高い半導体特性を示すだけでなく、高い大気安定性をもつことでも知られているが、深い HOMO レベル ( $-5.8 \text{ eV}$ ) に起因して、ホールの注入障壁が大きいいため、駆動電圧が著しく高くなる問題がある。高性能な OFET 材料を開発するための重要なアプローチとして、フェナセン骨格の一部にアセン部分を組み込んだ材料が挙げられる。フェナセン骨格にアセン部分を組み込むことで、HOMO レベルを

適度に上げ、ホールの注入をより円滑にすることができる。また、より高度に  $\pi$  電子系を拡張することにより、分子間の軌道の重なりが大きくなり、より強い分子間相互作用が期待できるほか、より剛直になるため実用化に向けて非常に重要な高い耐熱性を獲得することができる。さらに、優れたホール移動度を達成するためには、チオフェンのようなヘテロ原子を芳香環内に導入することも効果的である。より原子半径が大きく極性の高い硫黄原子の存在により、より密な充填構造が達成可能となることが知られている。実際、ビス[1]ベンゾチエノ[2,3-*d*:2',3'-*d'*]ナフト[2,3-*b*:6,7-*b'*]ジチオフェンは、等方的で強い分子間相互作用を有し、 $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のホール移動度を達成している。さらに、骨格にアセン部分を含んでいるため、HOMO レベルが  $-5.1 \text{ eV}$  と高く、ホールの注入が円滑になり、しきい電圧も  $-3.0 \text{ V}$  と極めて小さい。このように、アセン骨格を有し、かつ  $\pi$  電子系を拡張することは、高性能材料開発のために極めて有用な手法であるが、このような分子は一般的に溶解性に乏しく、合成が多段階であるという問題がある。さらに、環骨格形成の段階において目的化合物のみを選択的に得るための効率的な合成例がないのが現状である。

当研究室では、5年前から高性能有機電子デバイスを構築するために、ピセンの骨格内にヘテロ環を導入した新規化合物、および多置換チオフェンの効率的合成法の開発を目的として研究を開始した。まず、これまでに報告されている様々な合成手法を基に、精密有機合成を駆逐することでフェナセン型分子を母体とした高性能材料の開発に成功した。具体的には、図2に示すように、多置換ピセン誘導体を (*Z*)-アルケニルボロン酸ピナコールエステルと 1,4-ジクロロ-2,3-ジヨードベンゼンの鈴木-宮浦カップリングとそれに続くパラジウム触媒による直截的な炭素-水素結合の活性化を伴うダブル環化反応により様々な置換基を有するピセンを合成した。

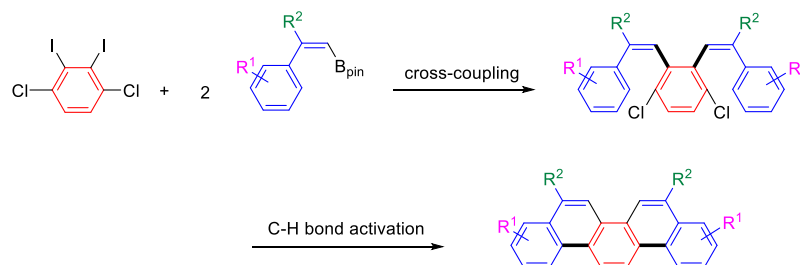


図2：クロスカップリングを利用した置換ピセンの合成

次にわれわれは、骨格の末端にチオフェン環を有する縮合多環芳香族化合物の合成をおこない、優れた FET 特性を示す材料の開発に取り組んだ。その結果、ピセンにおける両末端のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン（以下、PDT）を先の合成法を適用することで合成することに成功した。その電界効果トランジスタ特性を評価したところ、F4TCNQ を挟み込むことで、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  まで移動度が向上した。しかし、この合成法では、6 段階という多段階反応で、かつ収率も 3% に留まっていた。そこで、収率の向上や大量合成が可能な効率的な新たな合成経路を開発することにした。3-ホルミルチオフェンの 2 位をホウ素または亜鉛で官能基化した誘導体を出発物質として、1,4-ジブロモベンゼンとの鈴木-宮浦カップリングまたは根岸カップリングをおこなうことで、ジアルデヒドを合成した。続くエポキシ化、ルイス酸触媒による分子内環化反応により、PDT の短工程かつ大量合成を達成した（図3）。

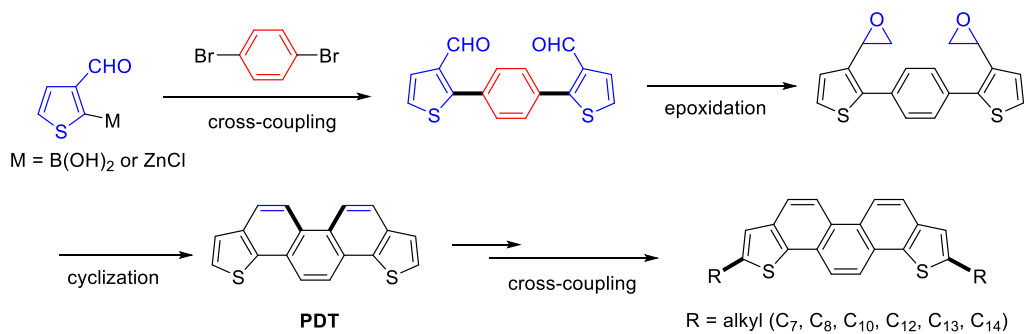


図 3 : PDT の新規合成法

さらに、ファスナー効果による移動度の向上を目的として、アルキル誘導体 (C<sub>n</sub>-PDT) の合成にも成功した。合成した化合物の分光・電気化学特性などの物理化学特性を調査し、C<sub>n</sub>-PDT は深い HOMO レベルを有し、大気安定性に優れていることが分かった。次に、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に得られた 6 種類のアルキル置換 PDT および金を順に真空蒸着することで OFET 素子を作製した。測定の結果、アルキル置換 PDT を用いた素子は典型的な p 型 FET 特性を示し、特に、C12 置換 PDT を用いた素子は最大で 1.75 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> のホール移動度を示した。さらに、高誘電率の絶縁膜を用いて C12 置換 PDT を用いて作成した薄膜の FET 特性を評価した結果、HfO<sub>2</sub> を用いた場合に、移動度 2.19 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> と特性の向上がみられ、しきい電圧も -12 V と小さく、低電圧駆動が可能であった。フレキシブル基板上に作製した素子は移動度 2.2 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> と低い値であったが、素子作製条件を最適化することにより、さらに高性能な FET 素子の作製が可能であると考えている。また、今回合成した C<sub>n</sub>-PDT は、クロロホルムやトルエンなどの有機溶媒への溶解性が高いため、スピコート法などの溶液法を用いた素子作製をおこない、デバイス特性を評価することも可能だと考えている。

一方、半導体ポリマーを用いた有機薄膜太陽電池 (OPV) の研究分野も近年目覚ましい発展を遂げている。しかしながら、実用化を考慮すると、さらなる高性能材料を開発する必要がある。ドナー・アクセプター (D-A) 型ポリマーは、高性能有機デバイス実現のため、最も有用な分子設計指針の一つである。これは、D-A 型ポリマーが極めて強い分子間相互作用を持つことに起因するが、溶解性を保持するためには長鎖で嵩高い可溶性側鎖の導入が必要となる。さらに、側鎖の長さや形状、組み合わせにより薄膜中におけるポリマーの結晶性や分子配向は大きく変化するため、高性能材料開発において、側鎖の最適化は必要不可欠である。そこで、高性能太陽電池材料開発を目的として、われわれが独自に開発した PDT 骨格を持つ新規ドナー・アクセプター型ポリマーの合成を開始した。PDT とイソインジゴ (IID) 系ポリマーにおいて、異なるアルキル側鎖を有する 5 種の PDT-IID 系ポリマーを合成し、アルキル側鎖の形状および長さが特性に及ぼす影響を調査した (図 4)。長鎖のアルキル側鎖を持つ 12DT 以外のポリマーは、いずれも十分な溶解性を示し、より長鎖のアルキル側鎖を持つ 12DT および HDHD はより高い溶解性を持つことが分かった。これに対して、短いアルキル側鎖を持つ 12OD および BOBO は、より強い分子間相互作用を持つことが分かった。また、得られたポリマーは、いずれも 800 nm までの幅広い吸収を持ち、算出した HOMO レベルは -5.4 eV 程度と予想通り深い HOMO レベルを持つことが分かった。これらのポリマーを用いて従来型太陽電池および逆型太陽電池素子を作製し、その特性を評価したところ、より長鎖のアルキル側鎖を持つ 12DT および HDHD は、非常に大きな相分離構造を形

成したため、光電変換効率は低かった。これに対し、**12OD** および **BOBO** では良好な太陽電池特性を示し、それぞれ最大 5.0% および 5.3% の高い変換効率を達成した。また、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定より、特性に差が生じた原因を解析した結果、分岐一分岐アルキル側鎖を持つ **BOBO** は直鎖一分岐アルキル側鎖を持つ **12OD** よりも太陽電池に有利な face-on 配向の割合が高いことが分かった。

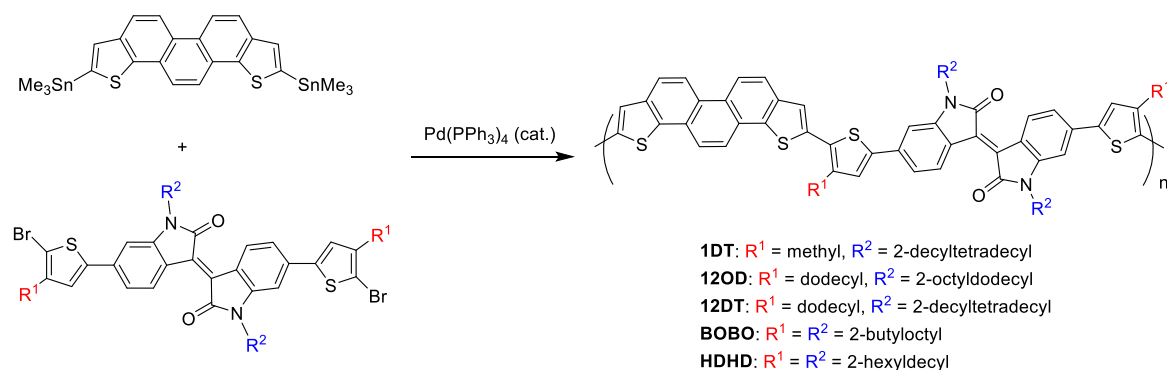


図4：PDT-イソインジゴ (IID) 系ポリマー

以上のようにこれまで、ピセンの類縁体であるフェナントロ [1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) の効率的な合成法を開発し、アルキル置換 PDT を新たに合成し、それらのトランジスタ特性について評価をおこなってきた。一方、有機薄膜太陽電池素子への応用を目的として、PDT 部位を主鎖に組み込んだ、新規ドナー・アクセプター (D-A) 型半導体ポリマーを開発した。

今後は、引き続き、PDT 系ポリマーの大きな問題点であった低い溶解性と分子量、エネルギーレベルや混合薄膜における相分離構造の改善を目的として、可溶性側鎖を容易に導入することが可能な代表的な強いアクセプターユニットと組み合わせ半導体ポリマーを合成したいと考えている。さらに、強い分子間相互作用の維持、適切な薄膜構造の構築を目的に、導入する可溶性側鎖を最適化し、高性能デバイスの開発を行う予定である。

「平成 29 年度特別研究 (内山勇三科学技術賞) 受賞者」

## 1. 学術研究集会学術講演会の助成

平成 29 年度の学術研究集会・学術講演会の助成 (第 3 回分) の申請件数は 5 件でした。この分野の選考は、研究助成選考委員会 (委員長 梶谷浩一 (公社)山陽技術振興会事務局長) により行われ、下表のとおり決定いたしました。

研究集会名称	主催団体	世話人
日本生産管理学会中国・四国支部支部研究会	日本生産管理学会中国・四国支部	岡山大学 柳川 佳也
型技術ワークショップ 2017in 岡山	一般社団法人型技術協会	岡山大学 岡田 晃
第 7 回潜熱工学シンポジウム	日本潜熱工学研究会	岡山大学 山田 寛
先進加工技術懇話会 第 88 回例会	先進加工技術懇話会	岡山大学 篠永 東吾

第17回アジアバイオセラミックス会議 第21回生体関連セラミックス討論会 合同開催	第17回アジアバイオセラミックス会議 実行委員会 主催 第21回生体関連セラミックス討論会 生体関連材料部会 共催	岡山大学 早川 聡
---	--	--------------

## 2. 学術研究集会等のお知らせ

- ☆ 名 称 **日本生産管理学会中国・四国支部 支部研究会**  
主 催 日本生産管理学会中国・四国支部  
内 容 支部研究会として、「化学物質管理から次世代を考える」というタイトルで、生産管理に精通したコンサルタントおよび大学関係者を招き、講演・質疑応答を通じて、生産管理技術についての見識を深める。  
日 時 **平成29年11月17日（金）**  
場 所 岡山大学大学院自然科学研究科棟 第2講義室  
問合せ先 岡山市北区津島中 3-1-1 〒700-8530 電話（086）251-8168  
岡山大学大学院自然科学研究科（工学系） 柳川 佳也
- ☆ 名 称 **型技術ワークショップ2017in岡山**  
主 催 一般社団法人型技術協会  
内 容 型技術ワークショップは一般社団法人型技術協会の主催により毎年、金型関連産業が集積する全国各地域で開催されている。多数の技術者、研究者が集い、研究成果を発表するとともに互いの優れた技術を学び、研鑽し合う全国規模の交流の場である。  
日 時 **平成29年11月28日（火）～29日（水）**  
場 所 岡山コンベンションセンター コンベンションホール他  
問合せ先 岡山市北区津島中 3-1-1 〒700-8530 電話（086）251-8038  
岡山大学大学院自然科学研究科（工学系） 岡田 晃
- ☆ 名 称 **第17回アジアバイオセラミックス会議  
第21回生体関連セラミックス討論会 合同開催**  
主 催 第17回アジアバイオセラミックス会議実行委員会 主催  
第21回生体関連セラミックス討論会 生体関連材料部会 共催  
内 容 アジアバイオセラミックス会議は、医療やバイオテクノロジーを支援する新材料の創成を目的として、アジア地域で取り組まれている研究の最新のトピックスを討論し、次世代のバイオセラミックス（BioCeramics）を展望するため2001年に初めて開催された。本会議では、生体の関与する材料の合成や評価に関して、アジア地域での情報交換・連携を目指して、活発な討論の場を提供する。  
日 時 **平成29年11月30日（木）～12月1日（金）**  
場 所 サン・ピーチOKAYAMA  
問合せ先 岡山市北区津島中 3-1-1 〒700-8530 電話（086）251-8212  
岡山大学大学院自然科学研究科（工学系） 早川 聡



☆ 名 称 **第7回潜熱工学シンポジウム**

主 催 日本潜熱工学研究会

内 容 本シンポジウムは、固体 - 液体間の相変化に伴う熱（潜熱）を通して工場排熱を有効利用することを目的に研究成果の発表を行う。現在のところ4件の招待講演と20件程度の一般公演を見込んでおり、大学および企業所属の研究者間で情報交換する。

日 時 **平成29年12月7日（木）～8日（金）**

場 所 岡山大学大学院自然科学研究科棟 大講義室

問合せ先 岡山市北区津島中3-1-1 〒700-8530 電話（086）251-8046

岡山大学大学院自然科学研究科（工学系） 山田 寛

☆ 名 称 **先進加工技術懇話会 第88回例会**

主 催 先進加工技術懇話会

内 容 先進加工技術全般の新しい技術、研究等の情報交換および勉学を目的とした研究会であり、本例会では、国内外の最新の学術研究紹介、企業からの精密加工に関する技術紹介等に関して、講師を招いての招待講演および特別講演などを行う。

日 時 **平成29年12月14日（木）**

場 所 岡山国際交流センター 国際会議場

問合せ先 岡山市北区津島中3-1-1 〒700-8530 電話（086）251-8037

岡山大学大学院自然科学研究科（工学系） 篠永 東吾

《事務局よりお知らせ》

学術研究集会、学術講演会への助成について

第4回（平成30年1月～3月開催） 11月10日（金）申請締切り

※ 平成29年度公募要項は財団ニュース3月号に掲載します。

《ほっと交流会》

「岡振サロン」では毎月第2金曜日に色々な方に「ほっとな話題」を提供していただき、気軽に意見を交わす「ほっと交流会」を開催しています。お気軽にご参加下さい。

日時：~~平成29年11月17日（金）18：00～（予定）~~

場所：岡山大学新技術研究センター1F

参加費（軽食付）：1,000円

《（公財）岡山工学会振興会賛助会員の募集について》

（公財）岡山工学会振興会は、平成元年2月3日に設立された特定公益増進法人です。本財団は、理工学に関する研究を振興するとともに、先端技術の向上を目指した大学と産業界等との連携をはかり、もって学術および技術開発の進展に寄与することを目的としています。本会の趣旨にご賛同のうえ、是非とも賛助会員をお引き受け頂き、ご支援賜りたくお願い申し上げます。

詳しくは当財団ホームページ

賛助会費は、寄附金控除の対象となります。

<http://ww1a.biglobe.ne.jp/ofst/>