

研究成果概要

1. 研究課題

| |
|--|
| 和文 |
| 硫黄の脱離を分子設計の鍵とする n 型有機半導体の可溶性前駆体の開発と有機薄膜太陽電池への応用 |
| 英文 |
| Development of a Soluble Precursor for a n-Type Organic Semiconductor by Utilizing Sulfur Extrusion Reaction as well as Its Application to Organic Photovoltaics |

2. 申請者名(代表研究者)

| | |
|---------------------|--|
| 氏名 | ローマ字表記 |
| 福井 識人 | Norihito Fukui |
| 所属大学・機関名 | 英訳表記 |
| 国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学 | Tokai National Higher Education and Research System, Nagoya University |
| 研究科専攻名・部課名等 | 英訳表記 |
| 大学院工学研究科 | Graduate School of Engineering |
| 役職名 | 英訳表記 |
| 助教 | Assistant Professor |

3.研究目的、成果、今後の見通し

1. 研究目的

有機半導体は有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池といった次世代電子デバイスの要である。有機半導体は無機半導体と比べてフレキシビリティに優れるだけでなく、溶液プロセスによる成膜が可能であるという利点を持つ。特に後者の特徴をインクジェットプリントと組み合わせれば、デバイスの低価格化と大面積化に繋がる。しかし、一般に優れた半導体特性を示す有機分子は剛直な平面構造を有し、溶解性が低いため、それそのものを溶液プロセスに適用することは困難である。

可溶性前駆体とは、有機溶媒に対して優れた溶解性を示しつつ、光や熱といった外部刺激により有機半導体分子へと変換できる化合物を指す。これを活用すれば、従来では真空蒸着法を必要とする有機半導体薄膜を溶液プロセスにより成膜することが可能となる。

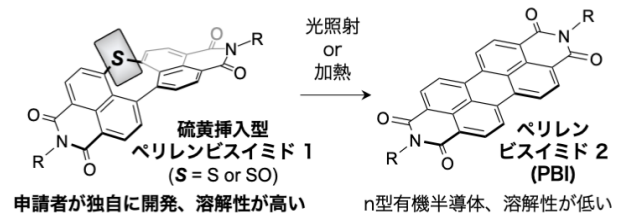
申請者は最近、独自に開発した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」に光や熱を加えると、硫黄が脱離し、代表的な n 型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化することを明らかにした。本研究ではこの硫黄挿入型ペリレンビスイミドをペリレンビスイミドの可溶性前駆体として活用するとともに、これを利用した有機薄膜太陽電池を開発することを目的に研究を行った

2. 成果

2-1. 熱変換型可溶性前駆体としての利用

代表者が創出した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」(図1)は、(1)有機溶媒に対して優れた溶解性を示すとともに、(2)光や熱によって n 型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化する。

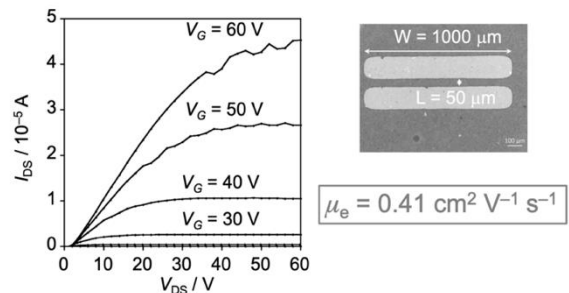
図 1. 硫黄挿入型ペリレンビスイミド



これらは可溶性前駆体に求められる条件を満たしている。そこで硫黄挿入型ペリレンビスイミドを可溶性前駆体として用い、有機薄膜トランジスタを作製することにした。

「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」のクロロホルム溶液(濃度:5 g L⁻¹)を基盤に滴下し、これを30秒間、回転数2000 rpmでスピコートした。その結果、「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」の薄膜が基盤上に成膜された。その後基盤を230度で5分間加熱することで、硫黄脱離反応を進行させた。最後に、得られた薄膜の上に金電極を蒸着させ、目的とする素子を得た。

図 2. 作製した有機電界効果トランジスタ



得られた素子の伝達特性を評価した(図 2)。その結果、移動度が最大 $0.41 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の n 型有機半導体として機能することが明らかとなった。なお、従来の真空蒸着によって成膜されたペリレンビスイミド薄膜の移動度は $0.60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている。すなわち、真空蒸着に匹敵する移動度を溶液プロセスによって実現することができた。なお、素子は合計12個作製したが、平均の移動度は $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、偏差は $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。再現性の向上が今後の課題になると考えられる。

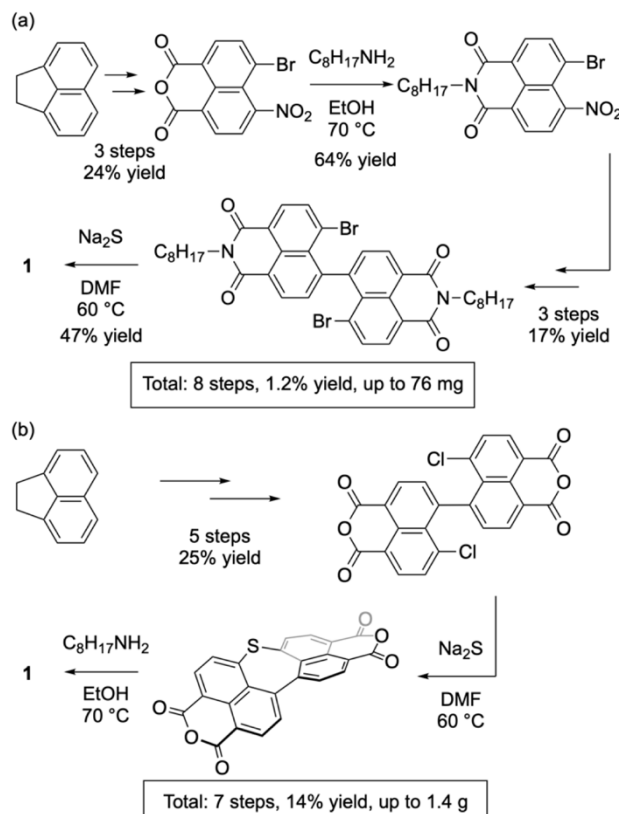
2-2. 光変換型可溶性前駆体としての利用

「1. 熱変換型可溶性前駆体としての利用」では、熱による硫黄脱離反応によって半導体薄膜が与えられることを実証した。一方、熱による変換では基盤の制約が大きく、特にプラスチックなどのフレキシブル基盤上への成膜を考慮した際には適切とは言い難い。そこで光変換によるペリレンビスイミド薄膜の作製についても検討を行なった。すると、得られた素子の移動度は $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これは熱変換の場合と比べると低い。ただし、いくつか素子を作ったところ、移動度のばらつきは熱変換と比べて低かった。

2-3. 多様性指向型合成法の開発

検討当初の「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」の合成経路(図 3a)は、生成物の構造多様性の拡張と合成の大スケール化には適切ではない。そこで図 3b に示す新規合成経路を開発した。これにより、工程数は7に短縮されるとともに総収率は 14%に改善した。また、大スケール化も可能で、硫黄挿入型ペリレンビスイミドを最大 1.4 g 得ることができた。また、イミド基上の置換基を最後のステップに導入することも可能となった。そこで、第一級アルキル基、第二級アルキル基、ベンジル基、フルオロアルキル基ならびにアリアル基といった様々な置換基をイミド窒素上に持つ類縁体を計 12 種類創出した。

図 3. (a) 最初に開発した合成経路と (b) 新たに開発した合成経路



2-4. 想定外の成果

上記の研究を行う過程で想定外の成果として、申請者は大気下で動作する n 型有機半導体の開発や炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発を行った。これらの成果は既に Wiley-VCH 社発刊の *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌 (2020 年インパクトファクター = 15.336) に掲載されている。

3. 今後の見通し

今後は「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を光変換型可溶性前駆体として用いることに焦点を当てながら、イミド上の置換基や成膜条件を最適化し、優れた移動度を実現する条件を明らかにする。また、これと並行して、2つの硫黄が挿入された類縁体を光変換型可溶性前駆体として活用できるかも調査する。その後、既存の p 型有機半導体と組み合わせて、光電変換素子を作製する。