

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410033

研究課題名(和文) 電荷移動型自己組織化単分子膜を用いた有機電子デバイスのナノ界面化学修飾

研究課題名(英文) Nano-inter-space Modification of Organic Electronic Devices by Charge Transfer Type Self-assembled Monolayers

研究代表者

小川 智 (OGAWA, Satoshi)

岩手大学・学長・副学長等・理事

研究者番号：70224102

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電子系有機半導体分子群を用いた三種類の有機電子デバイス(三種の神器)である、有機TFT(有機薄膜トランジスタ)、有機EL(有機エレクトロルミネッセンス)、有機PV(有機薄膜太陽電池)に共通するナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs: Self-assembled Monolayers)を用いての界面化学修飾により、解決しようと試み、研究期間内に以下の四項目について研究成果を得た。1) 電荷移動型分子の設計と合成。2) それら分子を用いた自己組織化単分子膜の構造解析と形成条件の確立。3) ナノ界面空間構造の理論的考察。4) 三種類の有機電子デバイスの試作。

研究成果の概要(英文)：In this study, I am going to solve the common problems of the nano-inter-space of three kinds of organic electronic devices (called three kinds of sacred treasures), that is, organic TFT (Organic Thin-film Transistor), organic EL (Organic Electroluminescence), and organic PV (Organic Photovoltaics), using the pi-electron system of the semiconductor molecules by the charge transfer type self-assembled monolayers (SAMs). I got the results about following four items within a study period. 1) Design and synthesis of the charge transfer type molecules. 2) Structural characterization and formation of their SAMs. 3) Theoretical study of the nano-inter-space structures. 4) Trial evaluation of three kinds of sacred treasures by the use of the charge transfer type SAMs.

研究分野：化学

キーワード：ナノ界面空間制御 自己組織化単分子膜 有機薄膜トランジスタ 有機エレクトロルミネッセンス 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

近年、 π 電子系有機半導体分子群を用いた三種類の電子デバイス(三種の神器)である、有機 TFT (有機薄膜トランジスタ)、有機 EL (有機エレクトロルミネッセンス)、有機 PV (有機薄膜太陽電池)が注目されている。有機 TFT のキャリア移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、有機 EL の輝度が $200 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、有機 PV のエネルギー変換効率が 5%を超えるとの報告が国内外で相次ぎ、有機化合物を用いた実用的な電子デバイスの実現の可能性が示された。しかしながら、これらはチャンピオンデータであり、そのデバイスとしての安定性に欠け、実用化に向けて解決すべき問題点が多く残されている。本応募課題では、これらすべてに共通な問題として関わる界面問題を解決することを目的とする。

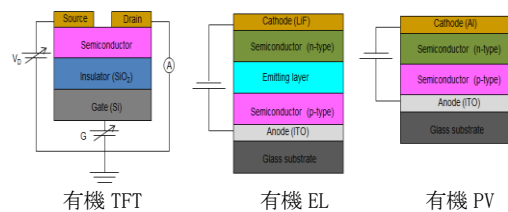


図1 三種の神器のデバイス構造

これら三種の神器は、図1に示すように有機 TFT が水平型のデバイス、有機 EL と有機 PV が垂直型のデバイスという違いがあるものの、いずれも有機半導体を電極あるいは絶縁体で挟み込むという構造であることに変わりはない。したがって、これらすべてに共通な界面制御の問題がある。この界面空間問題は、以下の三つに大別され、いずれも有機化合物(有機半導体)と無機化合物(絶縁体基板や電極)、あるいは有機化合物(有機半導体)同志との間の界面空間の接合の問題である。これらを解決することが、伝導チャンネルを効果的にキャリアが移動できる実用的な電子デバイスの実現につながる。

1. 有機半導体-絶縁体(キャリア密度に関わるナノ界面空間問題)
2. 有機半導体-電極(電荷注入に関わるナノ界面空間問題)
3. 有機半導体-有機半導体(バルクヘテロ接合に関わるナノ界面空間問題)

残された学術的課題は、ナノ界面空間制御を、より効果的な SAMs を用いて実施することである。そのためには、単に電気双極子を有するアルキルシラン系 SAMs を用いるのではなく、積極的に界面電子移動を起こすような電荷移動型 SAMs 分子群を設計、合成し、それらを用いてナノ界面空間を化学修飾し、伝導チャンネルのキャリア移動度を飛躍的に向上させる必要がある。

2. 研究の目的

(1) 研究の全体構想

本研究は、 π 電子系有機半導体分子群を用いた三種類の有機電子デバイス(三種の神器)である、有機 TFT (有機薄膜トランジスタ)、有機 EL (有機エレクトロルミネッセンス)、有機 PV (有機薄膜太陽電池)に共通するナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs: Self-assembled Monolayers)を用いての界面化学修飾により、解決しようとするものである。

(2) 本研究の具体的目的

1. 電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)用分子群の設計、合成、構造解析を行う。
2. 電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)の精密構造を制御する。
3. ナノ界面空間の接合問題の理論的考察を行う。
4. 有機 TFT、有機 EL、有機 PV を試作し、電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)修飾を評価する。

3. 研究の方法

(1) 電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)

用分子群の設計、合成、構造解析
電荷移動型 SAMs 用分子群としては、電子供与(ドナー)型と電子受容(アクセプター)型の二種類のカテゴリーがある。本研究では、電子供与(ドナー)型の設計を行い、有機合成の手法を活用し、精密合成を高効率で実施する。合成を達成した分子群については、核磁気共鳴、質量分析、単結晶 X 線構造解析等の手法を用い、その分子構造を確定する。

(2) 電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)の精密構造の制御

シリコン酸化膜基板に電荷移動型 SAMs を溶液法により作製し、その膜構造を、接触角、X 線光電子分光等の手法を用い決定する。また、SAMs の形成段階についても前記手法により観測し、最適な膜形成条件を確立する。

(3) ナノ界面空間の接合問題の理論的考察

理論的に得られる電荷移動型 SAMs の電子移動能と、電気化学的手法により実験的に得られる値との相関を検証する。

(4) 有機 TFT、有機 EL、および有機 PV の試作による電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)修飾の評価

所定の基板上に電極を配置し、その上に電荷移動型 SAMs を形成させ、三種のデバイス構造(有機 TFT、有機 EL、有機 PV)を作製し、その特性を評価する。

4. 研究成果

本研究は、 π 電子系有機化合物を用いた三種類の有機電子デバイスである、有機 TFT (有機薄膜トランジスタ)、有機 EL (有機エレクトロルミネッセンス)、有機 PV (有機薄膜太陽電池) に共通するナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs: Self-assembled Monolayers) を用いての界面化学修飾により、解決しようとするものである。本研究では、研究期間内に下記の四項目について研究成果を得た。

(1) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) 用分子設計については、十分な電子移動能を有するかについて、非経験的分子軌道計算により、その HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 軌道のエネルギーレベルを算出し、以下の示す三つの化合物 (Ben-TTF (1), DET-TTF (2), DEO-TTF (3)) の合成に着手した (図 2, 3)。

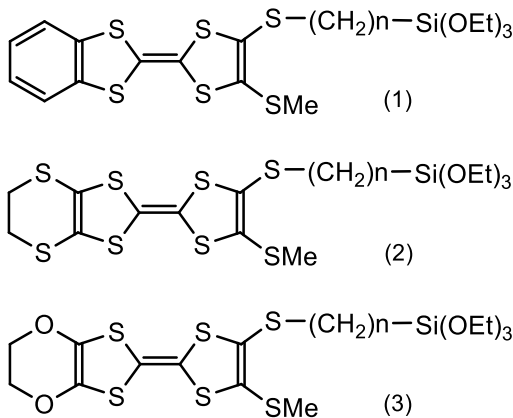


図 2 標的ドナー型 SAMs

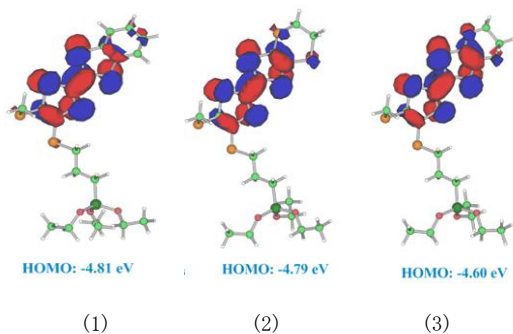


図 3 ドナー型 SAMs の最適化構造と HOMO

合成は、有機合成の手法を活用し、精密合成を高効率で達成した。一例として、ドナー型 SAMs 分子 (1) については、チオフェノールを出発物質として、芳香環を有するチオンを合成した。また、二硫化炭素を出発物質として、シアノエチル保護基を有するケトンを合成した。得られたチオンとケトンへヘテロカップリングすることにより、テトラチアフル

バレン (TTF) 型化合物を合成した。さらに得られた TTF 型化合物にブチルリチウム、引き続き 3-ブロモプロピルトリエトキシシランを作用させることにより、ドナー型 SAMs 分子 (1) の合成に至った。これ以外の SAMs 分子も当初の計画どおり合成に至った (図 4)。また、合成を達成した分子群については、融点、赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、核磁気共鳴、質量分析、元素分析等の手法を用い、その分子構造を確定した。

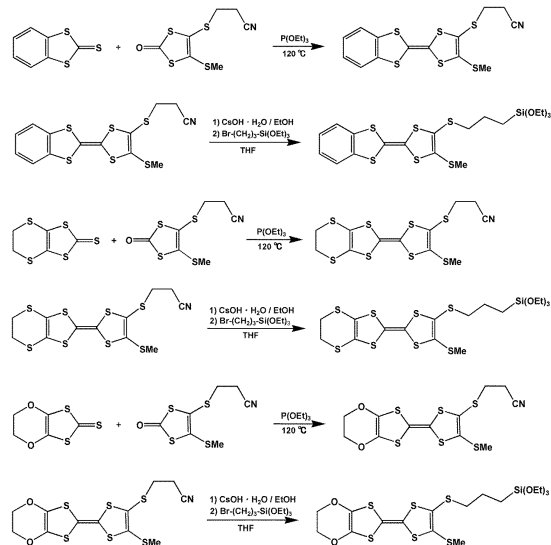


図 4 合成経路

(2) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) の精密構造を制御することを目的とし、シリコン酸化膜基板に電荷移動型 SAMs を溶液法により作製し (図 5)、その膜構造を、接触角および X 線光電子分光 (XPS) の手法を用い決定した (図 6, 7)。

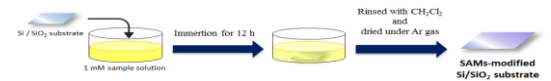


図 5 SAMs 作製プロセス

XPS の S 2p スペクトルにおいて、浸漬時間が長くなるにつれて、S 2p のピーク面積が増大していることが観測された。また、Si で規格化した硫黄の存在割合と接触角の値に相関関係が見られた。このことから、浸漬時間が長くなるにつれて、SAMs の吸着量が増えていること、また Ben-TTF (1) に比べ DET-TTF (2)、DEO-TTF (3) の方が良質な膜が形成されていることが明らかになった。

Sample	Untreatment	Ben-TTFC ₂ Si	EDT-TTFC ₂ Si	EDO-TTFC ₂ Si
WCA [°]	8.5	60.6	71.8	73.8
Image				

図 6 SAMs の接触角

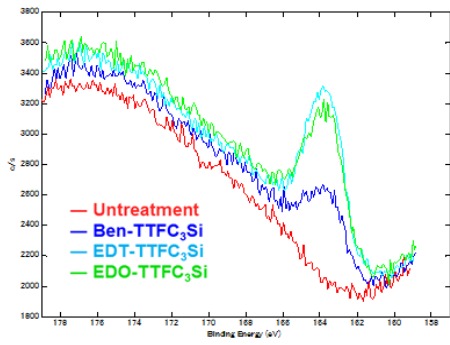


図7 SAMsのXPS ; S2p スペクトル

(3) ナノ界面空間の接合問題を考察するため、電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) の電気化学特性をサイクリックボルタメトリー (CV) の手法により検討した。その結果、いずれの SAMs も TTF 骨格からのラジカルカチオン・ジカチオン形成に帰属される二段階の可逆酸化波が観測された (図8)。また、これら分子の半波電位を比較すると、Ben-TTFC₃Si > EDT-TTFC₃Si > EDO-TTFC₃Si の順でカソードシフトしており、EDO-TTFC₃Si が最も良好なドナー性を有することが明らかとなった。

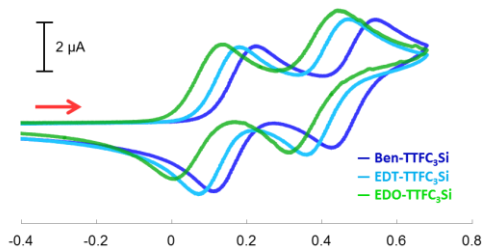


図8 SAMsのサイクリックボルタモグラム

(4) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) 修飾による有機電子デバイスの試作評価を目的とし、有機 TFT について、基板上に所定の電極を配置し、その上に電荷移動型 SAMs を形成させ、所定のデバイス構造を作製し、その出力特性を評価した (図9)。

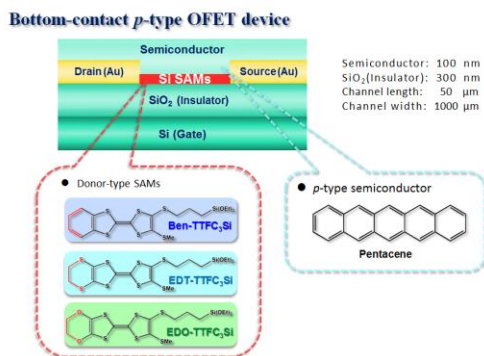


図9 有機 TFT デバイス構造

三種類のドナー型 SAMs 修飾有機 TFT は、未処理基板と比較して、閾値電圧が若干プラス側にシフトし観測された。これまでの研究

成果で、n型の有機 TFT に電子ドナー型 SAMs を組み込んだ場合は、半導体層のキャリア密度は上昇し、キャリアが流れやすくなり、閾値電圧がマイナスシフトした。今回のように p 型の有機 TFT に電子ドナー型 SAMs を組み込んだ場合は、SAMs から有機半導体層に対するキャリアの注入が起こりにくいため、閾値電圧はほとんど変化しないと予想していたが、予想通り、SAMs から有機半導体層への電荷注入はほとんど起こらず、わずかにプラスシフトの結果となった。これで、筆者の当初の考え方が正しいことが証明された (図10)。

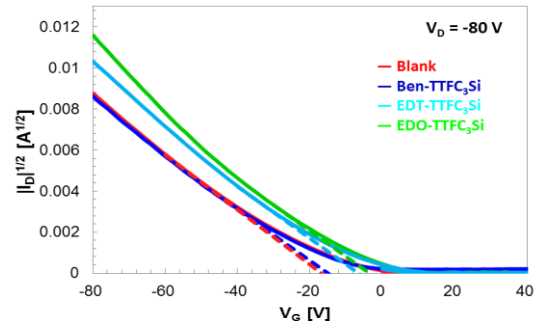


図10 出力特性

有機 TFT の特性を確認することが出来たので、次に有機 EL の試作に着手した。本研究課題申請時には試作を完了していた有機 TFT、有機 EL 一体型の試作品 (図11) の有機 EL 表示部の大型化に取り組んだ。真空蒸着条件等検討により、光の三原色である RGB いずれも 30 mm x 35 mm の均一発光を達成した (図12)。

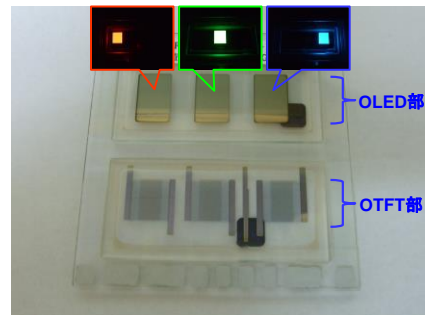


図11 有機 TFT, 有機 EL 一体型デバイス試作品



図12 大型有機 EL デバイス試作品

一方、有機 PV の試作に関しては、ガラス基板上に ITO 透明電極（正極）を形成し、その表面を電荷移動型 SAMs で修飾するところまでは、蒸着型と塗布型とも同様な処理を実施した（図 1 3）。

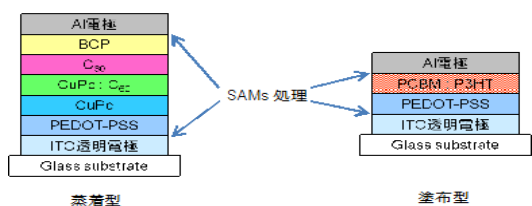


図 1 3 有機 PV のデバイス構造

蒸着型（写真左）は、バルクヘテロ接合（p-i-n 接合）とし、電荷移動型 SAMs で修飾した ITO 透明電極表面に正極輸送層として PEDOT-PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）；ポリスチレンスルホン酸）を塗布した。続いての光電変換層は、三層のバルクヘテロ接合とし、CuPc（銅フタロシアニン）/CuPc:C₆₀/C₆₀（フラーレン）の三層を順次蒸着した。次に、励起子拡散を防止するための有機緩衝層（Buffer 層）として、BCP（バトクプロイン）を蒸着し、最後に Al 電極（負極）を蒸着配置した（図 1 4）。一方、塗布型は、電荷移動型 SAMs で修飾した ITO 透明電極表面に正極輸送層として PEDOT-PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）；ポリスチレンスルホン酸）を塗布形成し、その上に可溶性フラーレンである PCBM（フェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル）と P3HT（ポリ-3-ヘキシルチオフェン）をブレンドした塗布溶液により光電変換層を形成した後、Al 電極（負極）を蒸着配置した。

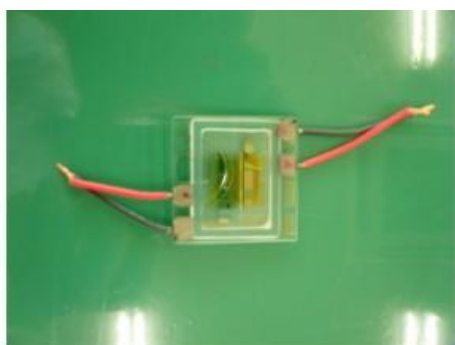


図 1 4 蒸着型有機 PV デバイスの試作品

両試作品の特性評価を行ったところ、それぞれの OPV デバイスの変換効率は、塗布型で $0.61 \pm 0.20\%$ 、蒸着型で $3.72 \pm 0.20\%$ となり、塗布型では、当初の目標性能である未適用型（SAMs 処理しない場合）に対して変換効率 20%アップを達成することができた。また、図 1 5 に示すように、蒸着型有機 PV デバイスの入出力特性からは、薄膜形成の最適化が未達と評価でき、今後の検討課題となる。いずれにせよ、pn ブレンド塗布バルクヘテロ型

の有機 PV デバイスの作製が可能となったと言う点では、一定の成果を挙げることができた。

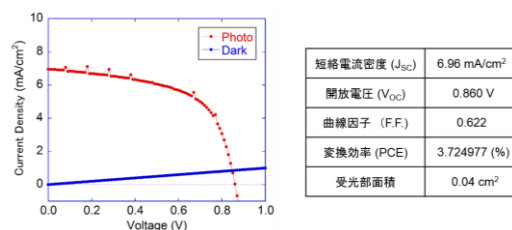


図 1 5 蒸着型有機 PV デバイスの入出力特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① H. Muraoka, T. Obara, S. Ogawa, Systematic synthesis, comparative studies of the optical properties, and the ICT-based sensor properties of a series of 2,4,6-tri(5-aryl-2-thienyl)pyrimidines with the D- π -A system. *Tetrahedron Lett.*, 査読あり, **57**, 3011-3015 (2016). DOI 10.1016/j.tetlet.2016.05.099
- ② T. Korenaga, K. Nitatori, H. Muraoka, S. Ogawa, K. Shimada, Development and Application of a Multielectron-Accepting Organic Oxidant for the Catalytic Transition-Metal-Free Oxidative Homocoupling of Grignard Reagents in Air. *Organic Lett.*, 査読あり, **17**, (No. 26), 5500-5503 (2015). DOI 10.1021/acs.orglett.5b02887
- ③ H. Muraoka, Y. Watanabe, A. Takahashi, H. Kamoto, S. Ogawa, Synthesis of New Types of Ferrocene Dimers Bridged by a Fused Oligothiophene Spacer and Study of Their Electrochemical Oxidation Process via a Mixed-Valence State. *Heteroatom Chem.*, 査読あり, **25**, (No. 5), 473-481 (2014).. DOI 10.1002/hc.21156

〔学会発表〕（計 28 件）

1. 村岡宏樹・松原祐貴・小川 智, アリール基で機能化したスピロ型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性. 日本化学会第 97 春季年会, 2017. 3. 16~19, 慶応大学 (神奈川県).
2. 小川 智・小向和希・村岡宏樹・西川尚男, π 共役拡張屈曲型ドナー分子群の合成と有機半導体への応用. 日本化学会第 97 春季年会, 2017. 3. 16~19, 慶応大学 (神奈川県).
3. 村岡宏樹・カン ジャスミン・小川 智, ヘテロールをコアユニットとする縮環型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性. 日本化学会第 97 春季年会, 2PB-059, 横浜, 2017, 3. 16~19.
4. 小原拓弥・村岡宏樹・小川 智, 電子供与基で修飾した 2,4,6-トリ(5-アリール2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性. 日本化学会第 97 春季年会, 2017. 3. 16~19, 慶応大学 (神奈川県).
5. 佐藤慶太・村岡宏樹・小川 智, アリール基修飾型ジベンゾチエノテトラチオフェン誘導体の合成と物性. 日本化学会第 97 春季年会, 2017. 3. 16~19, 慶応大学 (神奈川県).
6. 佐々木ひかる・村岡宏樹・小川 智, アザクラウンエーテルをドナー基として有する (D- π)3-A 型トリアジン誘導体の合成と蛍光センシング特性. 日本化学会第 97 春季年会, 2017. 3. 16~19, 慶応大学 (神奈川県).

7. 佐々木ひかる, 村岡宏樹, 小川 智, 金属イオン認識部位を導入したトリチエニルトリアジン誘導体の合成と蛍光センシング特性, 第 43 回有機典型元素化学討論会, 2016. 12. 8~10, 仙台市民会館 (宮城県)。
 8. 小原拓弥・村岡宏樹・小川 智, D- π -A 型 2,4,6-トリ (アリールオリゴチエニル) ピリミジン並びにピリジン誘導体の合成及び物性, 第 46 回複素環化学討論会, 2016. 9. 26-28, 金沢歌劇座 (石川県)。
 9. 村岡宏樹・小川 智, 含窒素複素芳香環をコアユニットに用いた星型 D- π -A 分子の合成と物性, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016. 9. 1~3, 広島国際会議場 (広島県)。
 10. H. Muraoka, K. Sato, S. Ogawa, Synthesis and Characterization of Aryl-functionalized Dibenzothienotetrathiophene Derivatives, 化学系学協会東北大会, 2016. 9. 10~11, いわき明星大学 (福島県)。
 11. S. Ogawa, C. Shimomura, T. Nishikawa, H. Muraoka, Synthesis and application for organic electronic devices of silane-terminated donor type self-assembled molecules, 化学系学協会東北大会, 2016. 9. 10~11, いわき明星大学 (福島県)。
 12. H. Muraoka, Y. Matsubara, S. Ogawa, Synthesis and Characterization of Spiro-type Oligothiophene Derivatives Functionalized with Aryl Groups, 化学系学協会東北大会, 2016. 9. 10~11, いわき明星大学 (福島県)。
 13. 小川 智・小向和希・村岡宏樹, π 共役拡張型ジチエノ-1,4-チアジン類の合成と有機半導体への応用。日本化学会第 96 春季年会, 3. 24~27, 同志社大学 (京都府)。
 14. 小川 智, 及川潤一, 村岡宏樹, エチレン架橋型ビスベンゾトリチオール類の合成, 構造, 酸化還元特性, 日本化学会第 96 春季年会, 3. 24~27, 同志社大学 (京都府)。
 15. 村岡宏樹・カン ジャスミン・小川 智, ピロールをコアユニットとする縮環型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性, 日本化学会第 96 春季年会, 3. 24~27, 同志社大学 (京都府)。
 16. 小川 智・山下浩平・村岡宏樹, オリゴチオフェンをスペーサーとする環状フェロセントリマーの合成, 構造及び酸化還元特性, 日本化学会第 96 春季年会, 3. 24~27, 同志社大学 (京都府)。
 17. 村岡宏樹・小原拓弥・佐々木ひかる・森 正義・小川 智, 含窒素複素環をコアユニットに用いた星型オリゴチオフェン誘導体の合成および物性, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 2015. 12. 3~5, 名古屋大学 (愛知県)。
 18. 村岡宏樹・谷口佳寛・小川 智, 分子内にドナー及びアクセプター基を有する分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性, 第 45 回複素環化学討論会, 2015. 11. 19~21, 10-12, 早稲田大学 (東京都)。
 19. 小川 智・山下浩平・小沢紘平・村岡宏樹, オリゴチオフェンをスペーサーとする環状フェロセントリマーの合成, 造及び酸化還元反応, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015. 9. 24~26, 愛媛大学 (愛媛県)。
 20. S. Ogawa, J. Oikawa, H. Muraoka, Synthesis, structure, and redox properties of ethylene-bridged bis(benzotrithiole)s, 化学系学協会東北大会, 2P063, 2015. 9. 12~13, 弘前大学 (青森県)。
 21. S. Ogawa, K. Komukai, H. Muraoka, dithieno-1,4,-thiazine derivatives and its application to organic semiconductor, 化学系学協会東北大会, 2P063, 2015. 9. 12~13, 弘前大学 (青森県)。
 22. H. Muraoka, T. Obara, S. Ogawa, Synthesis and properties of 2,4,6-tri(5-aryl-2-thienyl)-pyrimidine and -pyridine derivatives with D- π -A system, 化学系学協会東北大会, 2P063, 2015. 9. 12~13, 弘前大学 (青森県)。
 23. H. Muraoka, J. Kang, R. Takahashi, S. Ogawa, Synthesis and Characterization of Aryl-functionalized Dibenzothienotetrathiophene Derivatives, 化学系学協会東北大会, 2P063, 2015. 9. 12~13, 弘前大学 (青森県)。
 24. 小川 智, 高性能有機薄膜トランジスタの開発, 第 82 回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会, 第 98 回計測自動制御学会力学制御部会, 第 32 回合同シンポジウム, 2015. 5. 28~29, 愛媛大学 (愛媛県)。
 25. 小川 智・山下浩平・小沢紘平・村岡宏樹, オリゴチオフェンをスペーサーとする環状フェロセントリマーの合成, 構造及び酸化還元反, 日本化学会第 95 春季年会, 2015. 3. 26~29, 日本大学 (千葉県)。
 26. 村岡宏樹・遠藤崇正・小川 智, テトラ (3-アルール-2-チエニル) チオフェン 1-オキシド及び 1,1-ジオキシド誘導体の合成と物性, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 2014. 11. 27~29, 宇部市文化会館 (山口県)。
 27. 村岡宏樹・窪田駿平・小川 智, ピロールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェンの合成及び物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014. 9. 7~9, 東北大学 (宮城県)。
 28. S. Ogawa, A comparative study of the electronic property of a series of 2,4,6-tri(5-aryl-2-thienyl)-1,3,5-triazines controlled by the electronic nature of the aryl groups, 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Istanbul, Turkey, August 24-29 (2014).
- 〔図書〕 (計 0 件)
- 〔産業財産権〕 (計 0 件)
- 〔その他〕
ホームページ等
有機機能化学研究室
<http://www.chem.iwate-u.ac.jp/lab/organic/organic-function-chem.html>
学科トピックス
<http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/faculty/cbe/feature.html>
研究室探訪 Labo. Navi 有機機能化学研究室
小川 智 教授
<http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/lab/ogawa/>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
小川 智 (OGAWA Satoshi)
岩手大学・学長・副学長等・理事
研究者番号: 70224102