

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 25 日現在

機関番号：14401
研究種目：新学術領域研究
研究期間：2008～2012
課題番号：20108004
研究課題名（和文） 拡張 π 電子共役系の創製に基づく高次 π 空間の機能とエレクトロニクス
応用
研究課題名（英文） Functions of Highly Elaborated π -Space Based on the Synthesis of
Extended π -Electron Systems and Application to Electronics
研究代表者
安蘇 芳雄 (ASO YOSHIO)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：60151065

研究代表者の専門分野：機能有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：拡張共役系、高分子構造・物性、有機エレクトロニクス、先端機能デバイス、
ナノ材料、分子エレクトロニクス

1. 研究計画の概要

低分子系と同様な構造物性相関の解明が可能な、構造の明確な拡張 π 電子共役オリゴマー系化合物の利点を最大限に活かし、効率の高いキャリア移動を指向した新規な発想に基づく高次 π 電子空間の構築に重きを置き、機能集積を施して、塗布成膜有機エレクトロニクスおよび分子エレクトロニクスへの応用が可能な革新機能の開拓を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) π 電子系の分岐拡張による高次 π 空間の制御コンセプトに基づき、高い π スタック会合性と電界効果トランジスタ(FET)に於ける良好な正孔輸送特性を見いだしている分岐型オリゴチオフェンを基本ユニットとして、各種の分岐型ポリチオフェンの開発、および、積極的に π 共役を阻害する分子設計を施した分岐型ポリチオフェンの開発により、分岐構造とFET素子性能の相関を明らかにし、電圧掃引で高抵抗状態と低抵抗状態がスイッチするSRAMとしての動作を見いだした。また、分岐型オリゴチオフェンの末端部へのアクセプター部位の導入で、薄膜中での高効率光誘起電荷分離と π スタックによる両キャリアの効率的輸送を反映して、有機単層光電変換素子において高い性能を示すことを明らかにした。
(2) 新たなコンセプトとして、パーフルオロ

アルキル(Rf)基の凝集効果による分子配列の制御と両キャリア輸送経路の構築を目的とした研究を行った。オリゴチオフェン/フラーレン連結系のオリゴチオフェン末端に各種の長鎖Rf基を導入した化合物を設計・合成し、構造・物性とスピコート薄膜のモルフォロジー、および、電界効果トランジスタ(FET)におけるキャリア移動度の相関を解明し、Rf基含有半導体の基本特性の理解が進展した。

(3) 分子エレクトロニクスに向けた被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤの開発に成功し、その高い被覆効果をX線結晶構造解析や酸化種の電子吸収スペクトル挙動から明らかにした。また、堅固な電極接合系の開発を目的として各種の官能基を有する三脚型アンカーの開発を行い、セレンール、アミン、ピリジル官能基の電極接合挙動やLUMO軌道の介在する特異な伝導挙動等を明らかにした。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

(1) 多分岐型オリゴチオフェンを基盤とする研究において、高分子量のポリマーを合成することは困難であったが、多分岐型 π 共役ポリマーの大きなコンフォメーション変化に由来すると考えられる新しい概念の電子メモリー材料の開発に至った。多分岐型オリゴチオフェン/アクセプター連結系においては当初

に計画した目的を達成し、高い π スタック自己会合性と高いキャリア移動に基づく有機単層光電変換材料としての有用性を明らかにすることができた。

(2) 上記研究の過程でRf 基の凝集効果を利用する π 共役分子の配列制御の発想に至り、 π 電子系有機半導体へのRf 基導入へと展開した。これは当初予定していなかった方向への展開であり、光電変換素子材料でのRf 基利用への研究展開を図っている。

(3) 分子エレクトロニクスに向けた分子ワイヤの開発研究は、計画した研究目的に向けて研究計画は順調に推移している。特に、電極接合のための三脚型アンカー分子の開発と評価において新しい現象が見いだされて来ており、さらなる展開を期している。

4. 今後の研究の推進方策

(1) これまでの分岐型共役系の展開を受けて、主鎖の β 位に置換基を導入して積極的に π 共役を阻害したポリチオフェンにおけるメモリー機能の解明とメモリー素子に適した材料の探索を進める。

(2) バルクヘテロジャンクション型薄膜太陽電池におけるフラーレンに代わるアクセプター成分の開発を目指し、電子受容性 π 共役分子ユニットを組み込んだ分岐型共役系の開発を行う。また、Rf 基の凝集効果を利用する半導体材料の開発と π 空間の構築による有機太陽電池の性能向上を目指す。

(3) 分子エレクトロニクス材料として、本格的な単分子素子の構築に向け、被覆型単分子整流、単分子光電変換などの機能化分子ワイヤと三脚型アンカーの融合によって素子検証へと展開する。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕 (計17件)

- ① Y. Ie, T. Hirose, H. Nakamura, M. Kiguchi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Aso, Nature of Electron Transport by Pyridine-Based Tripodal Anchors: Potential for Robust and Conductive Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3014-3022 (2011). 査読有
- ② M. Karakawa, Y. Ie, Y. Aso, Branched polythiophene as a new amorphous semiconducting polymer for an organic

field-effect transistor, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 034004-1-9 (2011). 査読有

- ③ Y. Ie, A. Han, T. Otsubo, Y. Aso, Completely Encapsulated Oligothiophenes up to 12-mer, *Chem. Commun.* 3020-3022 (2009). 査読有
- ④ Y. Ie, T. Uto, N. Yamamoto, Y. Aso, Dendritic Oligothiophene Bearing Perylene Bis(dicarboximide) Groups as an Active Material for Photovoltaic Device, *Chem. Commun.* 1213-1215 (2009). 査読有 (他13件)

〔学会発表〕 (計61件)

- ① Y. Aso (招待講演), Branched Oligothiophenes: Synthesis, Properties and Electronic Applications, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010年7月8日, 京都
- ② M. Karakawa, Y. Ie, Y. Aso, Twisted Polythiophenes as a New Organic Memory Materials, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010年7月8日, 京都 (他59件)

〔図書〕 (計1件)

- ① 安蘇芳雄, シーエムシー出版, 分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望「分子ワイヤ」, 2009, 151-158.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 16 件)

名称: 重合体、この重合体を用いた有機薄膜及び有機薄膜素子

発明者: 家 裕隆、黄 建明、辛川 誠、安蘇芳雄、上田将人

権利者: 大阪大学、住友化学

種類: 特許

番号: 特願2011-046563

出願年月日: 平成23年3月3日

国内外の別: 国内

(他 15 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/omm/>