

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月8日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750127

研究課題名（和文） フラーレン代替を指向した3次元構造を特徴とする電子受容性材料の創製

研究課題名（英文） Development of Electronegative Three-dimensional Conjugated Systems

研究代表者

家 裕隆（IE YUTAKA）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

研究成果の概要（和文）：新規な3次元構造の電子受容性 π 電子系分子を合成し、その物性評価を行った。いくつかの化合物についてはトランジスタや太陽電池においてn型半導体として機能することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：A series of three-dimensional pi-conjugated compounds bearing electronegative character was synthesized, and their electronic properties and structures were investigated by spectroscopic and electrochemical measurements. Some of these compounds showed n-type semiconducting behavior on transistor and photovoltaic devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：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：光物性、有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス材料への応用に向けた π 共役分子の開発が活発に行われている。中でも、これらの化合物を用いた電界効果トランジスタ、太陽電池への応用研究が目覚ましい進歩を見せている。この中心となる有機半導体材料は、キャリアが正孔であるp型半導体と電子であるn型半導体の2つに分けられる。これらの材料開発に着目すると、p型半導体材料が実用域の性能まで得られているのに対して、電子であるn型半導体材料は π 共役分子の還元種が本質的に不安定なため開発途上の段階である。有機とりわけ、太陽電池応用が可能なn型分子の開発が遅れており、新機軸の材料が切望されている状況

であった。

2. 研究の目的

本研究構想全体の目的は、機能性材料を指向した新規 π 共役分子を開発することである。このうち本研究では、有機薄膜型太陽電池においてフルーレン誘導体の代替となりうるn型有機半導体材料を開発することを目的とした。

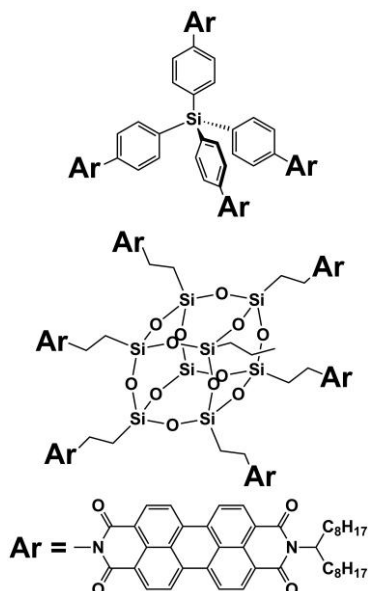
3. 研究の方法

有機薄膜型太陽電池に適したn型分子の開発は依然として遅れており、有効な化合物は実質PCBMに代表されるフルーレン誘導体

のみである。これはフラレン誘導体が、良好な n 型特性を有することに加えて、異方性のない球状構造が光電変換特性の発現に寄与しているためと考えられた。そこで、本研究では 3 次元構造を特徴とする n 型分子を設計することで、有機薄膜型太陽電池において n 型材料として機能しうる化合物が実現できると考え、以下に示す化合物の合成検討を行った。得られた化合物に関しては、基礎物性の評価と、素子機能の評価を連続的に行うことで、構造—物性—機能相関の解明を行った。この知見を分子設計にフィードバックさせることでさらなる化合物開発への展開を行った。

4. 研究成果

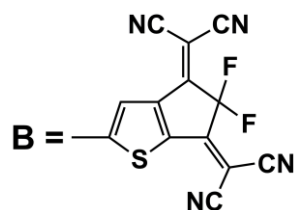
研究初年度は、電子受容性部位に既知のペリレンカルボキシビスイミドを用いて、テトラフェニルメタン骨格や環状シロキサン構造を利用して目的とする 3 次元化合物の合成検討を行った。前者の化合物に関しては、対応するテトラフェニルメタン部位のテトラハロゲン化物とスタニル化あるいはホウ素化を行ったペリレンカルボキシビスイミドとの触媒的カップリング反応で得ることができた。後者の化合物に関してはトリエトキシシリル基を予め導入した後、環状シロキサン構造へと官能基変換を行うことで得ることができた。いずれの化合物においても、可溶化基（分岐アルキル基）の存在と 3 次元構造を反映して、有機溶媒に対して十分な溶解性を有していた。



創出した化合物の電子吸収スペクトル測定、蛍光測定、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、蛍光測定において、3 次元構造とすることで蛍光の消光の度合いが大きくなることが明らかとなった。ま

た、環状シロキサン構造を持つ化合物のサイクリックボルタンメトリー測定において、分子内での相互作用の発現を示唆する還元波が観測された。これらの結果から、3 次元構造の構築に伴う物性変化を明らかとなった。そこで、有機電界効果トランジスタ素子や有機薄膜型太陽電池素子での機能評価を行った。その結果、有機太陽電池素子において、参照となるペリレンカルボキシビスイミドより性能が向上することを見いだした。

そこで研究次年度は、電子受容性部位に我々が設計・創出したジシアノメチレン基を含む新規電子輸送性部位 (B) を用いて、テトラフェニルメタン骨格を利用した 3 次元化合物 (Ar = B) を開発した。



この化合物についても電子吸収スペクトル測定、蛍光測定、サイクリックボルタンメトリー測定等の基礎物性評価を行った。その結果、本化合物は B ユニットの強い電子受容性を反映して、フラレン誘導体より低い LUMO レベルを持つことがサイクリックボルタンメトリー測定から示唆された。そこで、有機電界効果トランジスタ素子や有機薄膜型太陽電池素子への応用に向けて検討を行った。

以上の結果から、本研究において、新基軸の電子輸送性材料の設計指針を実験的に実証することができた。今後は実デバイスに向けた化合物開発が不可欠である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yutaka Ie, Kazufumi Nishida, Makoto Karakawa, Hirokazu Tada, Yoshio Aso, “Electron-Transporting Oligothiophenes Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[*b*]thiophene: Chemical Tuning for Air-stability in OFETs”, 査読有、J. Org. Chem. 2011, 76, 6604-6610. DOI : 10.1021/jo200890b
- ② Masashi Nitani, Yutaka Ie, Hirokazu Tada, Yoshio Aso, “Solution-Processable n-Type OFET Materials Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole and

Dioxocyclopentene-Annulated Thiophenes”, 査読有、Chem. Asian. J. 2011, 6, 2352-2361. DOI : 10.1002/asia.201190035

- ③ Yutaka Ie, Kazufumi Nishida, Makoto Karakawa, Hirokazu Tada, Atsushi Asano, Akinori Saeki, Shu Seki, Yoshio Aso, “Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-processable Electronegative Oligomers Containing Dicyanomethylene-substituted Cyclopenta[b]thiophene”, 査読有、Chem. Eur. J. 2011, 17, 2352-2361. DOI : 10.1002/chem.201002995
- ④ Yutaka Ie, Masashi Nitani, Hirokazu Tada, Yoshio Aso, “Solution-processed n-Type Organic Field-effect Transistors Based on Electronegative Oligothiophenes Having Fully Oxo-substituted Terthiophenes”, 査読有、Org. Electron. 2010, 11, 1740-1745. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2010.07.014>

[学会発表] (計 20 件)

- ① 陣内 青萌、家 裕隆、安蘇 芳雄、「ジシアノメチレン基を有するチオフェン系 π 共役分子の合成、物性、および、電子機能」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、神奈川
- ② 家 裕隆、「新規な電子輸送性部位を含む有機半導体材料の開発」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、神奈川
- ③ 植田 将史、家 裕隆、安蘇 芳雄、「インダセノジチアゾールを基本ユニットとする交互共重合体の合成と物性評価」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、神奈川
- ④ Yutaka Ie, Jianming Huang, Makoto Karakawa, Yoshio Aso “Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances of Copolymers Containing Difluorodioxocyclopentene-annelated Thiophene or Naphtho[2,3-c]thiophene-4,9-dione” 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2011 年 11 月 30 日、福岡
- ⑤ 家 裕隆、「電子輸送性有機半導体材料への応用に向けた新奇 π 電子系分子の開発」第 4 回臭素化学懇話会年会、2011 年 11 月 25 日、宇都宮
- ⑥ Yutaka Ie, Kazufumi Nishida, Makoto Karakawa, Yoshio Aso, “Synthesis, Properties, and n-Type OFET Performances of Electronegative π -Conjugated Systems Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene” 10th International Symposium on Functional p-Electron Systems, 2011 年 10 月 15 日、北京、中国
- ⑦ 家 裕隆、西田 和史、黄 建明、二谷 真司、辛川 誠、安蘇 芳雄「縮環型電子求引性ユニットを含む π 電子系分子の開発と塗布型有機半導体材料への応用」第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山
- ⑧ 植田 将史、家 裕隆、安蘇 芳雄、「カルボニル架橋チアゾールを有する縮合多環系 n 型 FET 材料の開発」第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011 年 8 月 31 日、山形
- ⑨ 家 裕隆、「有機 n 型半導体材料への応用を指向した新規 π 共役系化合物の開発」日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 28 日、横浜
- ⑩ 西田和史、家 裕隆、安蘇芳雄、「塗布系 n 型 OFET 材料を指向したジシアノメチレンシクロペンテン縮環チオフェンを含む電子受容性オリゴマーの開発」日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、横浜
- ⑪ 櫻井隆裕、家 裕隆、安蘇芳雄、「ペリレンビス (ジカルボキシイミド) 基を周辺部に有する三次元構造 n 型材料の合成と物性」日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、横浜
- ⑫ 二谷真司、家 裕隆、安蘇芳雄、「カルボニル架橋ピチアゾールをコアユニットとする塗布系 n 型 FET 材料の開発」第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 25 日、横浜
- ⑬ Yutaka Ie, Kazufumi Nishida, Yoshio Aso “Air-stable and Solution-processable FET Materials Based Electronegative Oligomers Having Dicyanomethylene Cyclopentene-annelated Thiophene” The 14th SANKEN International Symposium 2011, 2011 年 1 月 25 日、滋賀
- ⑭ Yutaka Ie, Yoshio Aso “Development of Electronegative π -Conjugated Systems towards n-Type Organic Field-effect Transistor Materials” Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 16 日、ハワイ、アメリカ合衆国
- ⑮ 植田将史、家 裕隆、安蘇芳雄、「カルボニル架橋を有する含チアゾール新規 π 共役分子の合成、物性、及び FET 特性」第

- 37 回有機典型元素化学討論会、2010 年 11 月 26 日、室蘭
- ①⑥ 西田和史、家 裕隆、安蘇芳雄、「塗布系 n 型 FET 材料としてのジシアノメチレンシクロペンテン縮環チオフェンを含むオリゴマーの開発」第 37 回有機典型元素化学討論会、2010 年 11 月 25 日、室蘭
- ①⑦ 家 裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、「完全オキソ置換オリゴチオフェンの合成、物性、および、塗布系 n 型 FET への応用」第 4 回有機 π 電子シンポジウム、2010 年 11 月 19 日、神戸
- ①⑧ 家 裕隆、二谷真司、竹谷純一、関 修平、辛川 誠、安蘇芳雄、「カルボニル基を導入したチオフェン、あるいは、チアゾールを骨格とする共役化合物の合成、物性と FET 特性」第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 10 日、名古屋
- ①⑨ Yutaka Ie, Masashi Nitani, Makoto Karakawa, Yoshio Aso “Synthesis, Properties, and n-Type Performances of pi-Conjugated Systems Containing Carbonyl-Bridged Bithiazole” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010、2010 年 7 月 8 日、京都
- ②⑩ Yutaka Ie, Toshihiko Uto, Akinori Saeki, Shu Seki, Seiichi Tagawa, Yoshio Aso “Dendritic Oligothiophenes Bearing Perylene Bis(dicarboximide) Groups as Active Materials for Photovoltaic Device” 9th International Symposium on Functional pi-Electron Systems、2010 年 5 月 27 日、アトランタ、アメリカ合衆国

[図書] (計 2 件)

- ① 家 裕隆、安蘇芳雄「プリントドエレクトロニクス技術最前線 (分筆)」(菅沼克昭監修) “プリントドエレクトロニクスに向けた有機半導体材料、2010、51-56. シーエムシー出版。
- ② 家 裕隆、安蘇芳雄「ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料 (分筆)」(中條善樹監修) “機能性オリゴチオフェンの開発と有機電界効果トランジスタ材料への応用、2010、228-236. シーエムシー出版。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

家 裕隆 (IE YUTAKA)

大阪大学産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

(2) 研究分担者
無し

(3) 連携研究者
無し