

〈一般研究課題〉 室内環境をデザインする省エネルギー有機エレクトロニクスの研究

助成研究者 名古屋工業大学 小野 克彦



## 室内環境をデザインする省エネルギー 有機エレクトロニクスの研究

小野 克彦  
(名古屋工業大学)

## Study on Energy-Saving Organic Electronics for Designing Indoor Environment

Katsuhiko Ono  
(Nagoya Institute of Technology)

### Abstract :

Energy-saving organic electronics such as organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), and organic photovoltaics (OPVs) are useful for designing indoor environment. In the development of organic electronics, organic semiconductors are key technologies. We synthesized bithiophene derivatives and a poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) derivative functionalized by boron chelation. The bithiophene derivatives exhibited n-type semiconducting behavior in OFETs, and the P3HT derivative formed a charge-transfer complex with boron trichloride to reveal a broad spectrum in the near-infrared wavelength region.

### 1. はじめに

近年、LED技術が産業化され家電製品に利用されている。例えば、電球と蛍光灯に代わる室内照明やデスクライトに使用され、省エネルギー化が進められている。特に、震災によりエネルギー問題がクローズアップされている現在は、多くの家庭や企業でこうした取り組みが加速している。またこの他に「水銀を使用しない」「紫外線を出さない」など、環境や人に対してやさしいという長所もある。一方、軽量でコンパクトである上に高輝度で長寿命という利点から、液晶テレビや液晶モニタのバックライトに搭載されている。このようなLEDの普及は、高性能な家電代替品の提供という形で室内環境を豊かにしている。LEDは無機半導体を素材とする技術であるが、有機半導

体を使用する有機EL素子(OLED)の研究開発も進んでいる。素子に関する主な相違点は、点で発光するLEDに対してOLEDは面発光である。また、印刷技術を併用すると、フルカラーの自発光素子が作製できる<sup>[1]</sup>。OLEDはクリアな画質と滑らかな動画再生を特徴としており、携帯電話の画面などモバイルディスプレイへの利用が注目されてきた<sup>[2]</sup>。その一方で、2012年後半にはサムスン電子やLG電子から55型有機ELテレビが発売されるという報道がある<sup>[3]</sup>。

このような単なる光源としての使用法とともに、OLEDには室内空間を装飾して新たな生活環境を創造する利用法が期待されている。これに関する応用例は、企業でOLEDに携わる開発者や研究者が常に考えていることであるが、なかなか答えが見出せないのが現状である。このOLEDの効果は単独の場合にはLEDと同程度であると予想され、有機トランジスタや有機太陽電池などと複合的に使用することが応用への鍵となる。このためには、それぞれに対して要素技術を向上させるとともに、有機半導体に関するブレークスルーが必要である。また、その方策として多用途あるいは多機能である有機半導体の開発が必要と思われる。本助成研究では有機半導体システムの研究開発を行ったので、この結果を以下に報告する。

## 2. 研究の目的

ホウ素原子を用いた機能開発として、我々はホウ素錯体**1**と**2**の光物性を調査してきた(図1a)<sup>[4]</sup>。化合物**1**は溶液中で強い蛍光を示し、その量子収率は高かった [ $\phi_{PL}$  (トルエン溶液) = 0.52 (**1a**), 0.42 (**1b**), 0.70 (**1c**)]。一方、化合物**2**の発光は弱く、量子収率は0.01以下であった。この結果から、ホウ素(BF<sub>2</sub>)キレートは $\pi$ 共役系を認識する蛍光センサーとして作用する。一方、化合物**1**と**2**はどちらも固体状態で発光を示した。置換基の種類により青色から赤色まで様々な発光色が観測されることから、OLEDの発光ドーパントとして応用が期待される。このようにホウ素キレートの形成は $\pi$ 共役系の認識や機能発現に有効である。そこで、ホウ素キレートによる有機半導体の開発を考案した。これまでホウ素化合物を導電性材料へ応用した例は少ないため、この分野は未開拓であると同時に高い潜在能力をもつ。本研究では、ホウ素キレートの電子受容性を利用してn型とp型の半導体を開発し、有機電界効果トランジスタおよび有機薄膜太陽電池への応用を調査した。

ホウ素元素の原子価は3価であるため、分子中で他の原子と結合して6個の電子を共有する。しかし、安定な電子配置であるオクテット則に対して電子2個が不足する。このためホウ素原子は分子内に電子を求め、分子全体が電子受容性をもつ。実際に、電気化学測定で化合物**1**と**2**に弱い電子受容性が観測された。そこで、化合物**2a**の二量体である化合物**3a**をn型半導体として分子設計した。図1bの共鳴構造式で表される

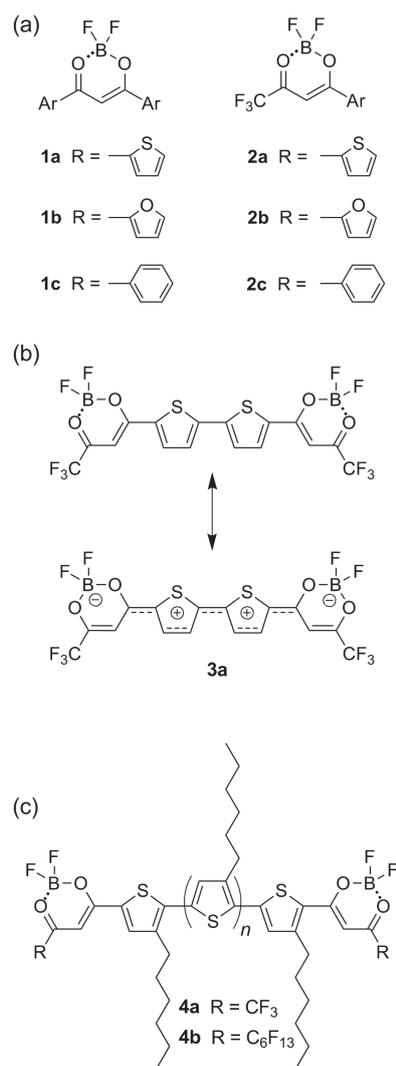


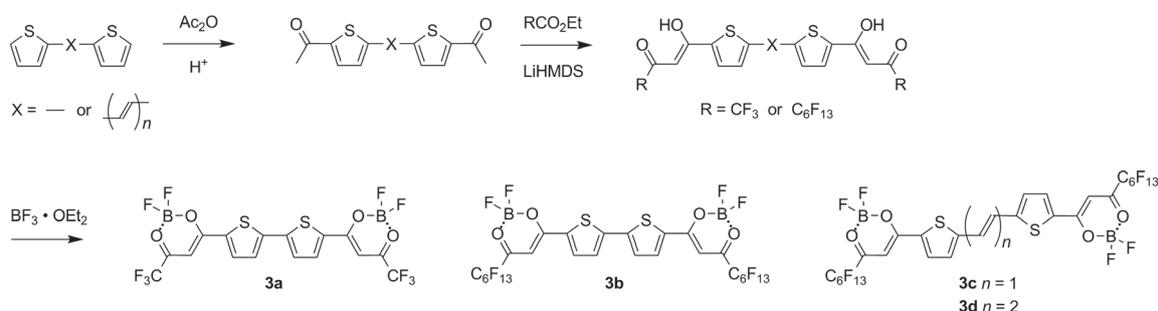
図1 新規ホウ素錯体1-4の分子構造

ように、化合物**3a**では二つのチオフェン環に正電荷が生じる。この電子親和性によりn型半導体特性が発現する。一方、化合物**3a**の中央部に多数のチオフェン環を導入した化合物**4a**では(図1c)、オリゴチオフェンのp型半導体特性が支配的となる。中央部のチオフェン環数( $n$ )が幾つになるとn型からp型へ変化するかと興味深い、本研究ではp型半導体特性が期待されるポリマー**4b**を合成した。

### 3. 実験方法

#### 3.1. n 型半導体の合成

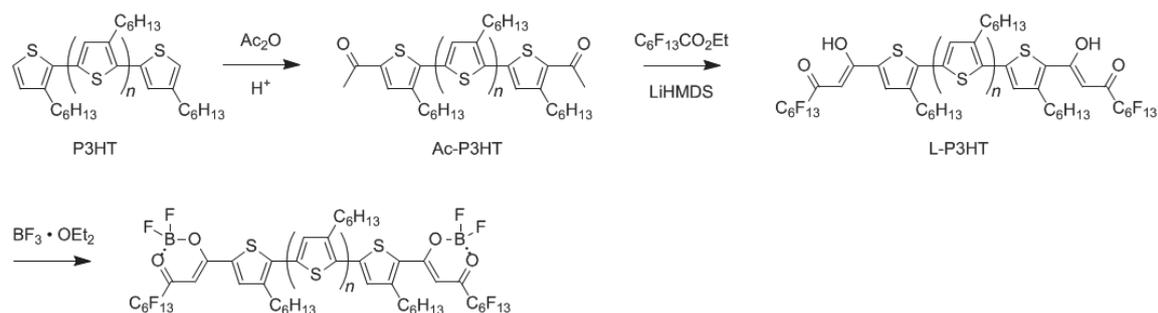
化合物**3**の合成経路をスキーム1に示した。化合物**3a**および両末端にC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基をもつ化合物**3b**を合成した。また、化合物**3b**のチオフェン環の間にビニレン鎖を導入した化合物**3c,d**を開発した。化合物**3a-c**については昇華法で元素分析に一致する試料を作製し、それぞれを赤色結晶として得た。



スキーム1 新規ホウ素錯体**3a-d**の合成経路

#### 3.2. p 型半導体の合成

両末端にC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基を有するポリチオフェン誘導体**4b**を合成した(スキーム2)。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を原料に用い、スキーム1と同様の合成経路でAc-P3HTとL-P3HTを得た。L-P3HTに三フッ化ホウ素エーテル錯体(BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>)を作用させ、不溶性の黒色固体(**4b**)を回収した。



**4b** スキーム2 新規P3HT誘導体**4b**の合成経路

### 4. 結果と考察

#### 4.1. 化合物**3a**と**3b**の半導体特性

ボトムコンタクト素子(図2)を用いて半導体特性を調査した。高ドーピングしたSi基板(ゲート電極)上にSiO<sub>2</sub>の絶縁体層(300 nm)を作製し、ソース電極とドレイン電極を金で作製した。この

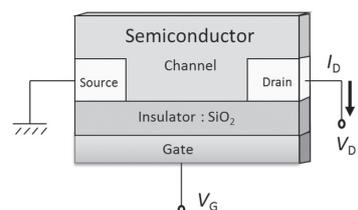


図2 有機電界効果トランジスタ: ボトムコンタクト素子の構造

チャンネル長は $L = 5 \mu\text{m}$ であり、チャンネル幅は $W = 38 \text{ nm}$ であった。これをヘキサメチルジシラザン(HMDS)に浸漬させ、 $\text{SiO}_2$ 上にHMDS層を形成した。この基板に化合物**3a**を真空蒸着させ、膜厚50 nmの半導体活性層を作製した。ゲート電極に正電荷を印加すると、ドレイン電流が増加してn型半導体特性が観測された(図3a)。この結果、ホウ素錯体は導電性材料の開発に利用できることが分かった。しかし、図3bから求めた電子移動度とon/off比はそれぞれ $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と150であり、これらはn型半導体の値として低かった。

そこで、半導体活性層の分子配列を制御する目的で、両末端に $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基をもつ化合物**3b**を調査した。試料蒸着時の基板温度が室温の場合、n型半導体特性は改善されなかった。一方、基板温度が $90^\circ\text{C}$ の場合、図3cに示すトランジスタ応答が観測された。ドレイン電圧 $V_d = 100 \text{ V}$ におけるドレイン電流( $I_d$ )-ゲート電圧( $V_g$ )の関係から(図3d)、電子移動度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とon/off比 $1.0 \times 10^6$ が得られた。これらはボトムコンタクト素子として良好な値である。また、このトランジスタ素子を空气中で測定したところ、ゲート電圧10-40 Vの範囲で応答が観測された(図3e)。しかし、ゲート電圧50 V以上ではトランジスタ応答は消失した。これらの結果から、伝導電子が移動する半導体のLUMO準位は酸素の還元電位よりも低下していると考えられる<sup>[5,6]</sup>。このLUMO準位の低下は、ホウ素原子の電子受容性に基づいており、半導体の開発においてホウ素元素の有効性を示している。大気中で駆動する有機n型半導体の種類は少ないため、本システムは有用な分子モデルとなる。

試料蒸着時の基板温度による影響を調査するため、化合物**3b**の半導体活性層を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。基板温度 $90^\circ\text{C}$ で作製した活性層では、均一で結晶性の高い表面構造が観測された(図4a)。一方、室温で作製したものは粗い表面構造を示した(図4b)。この結果、均一な活性層の形成には熱処理が有効であり、この構造が半導体特性に大きく影響を及ぼしていた。

#### 4.2. 化合物**3c,d**の物性研究

化合物**3a,b**では、共鳴構造の寄与によりチオフェン環上に正電荷が発生する(スキーム3)。ここに外部から伝導電子が注入されて分子間を移動する。しかし、化合物**3a,b**では、チオフェン環上に発生する正電荷の静電反発(オンサイトクーロン反発)により錯体が不安定になる。例えば、化合物**3a**の場合、アセトニトリル中では溶解直後から加水分解が起こり $\text{BF}_2$ キレートが脱離する。この

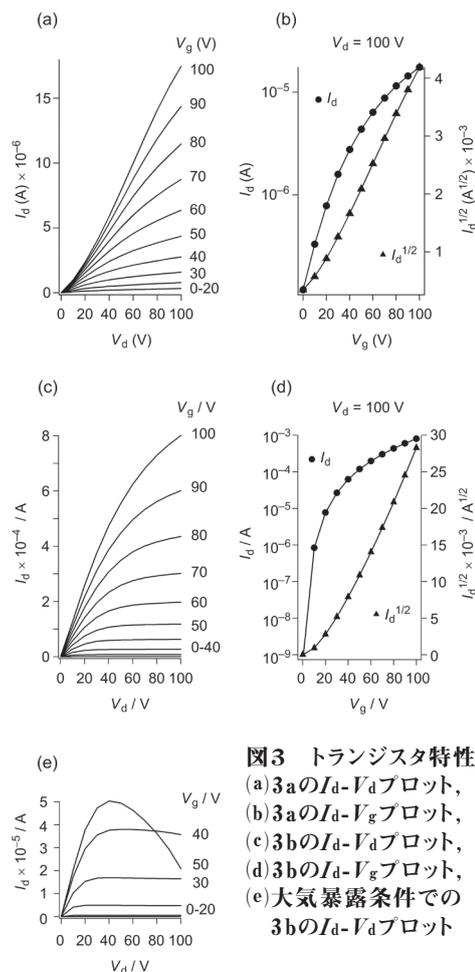


図3 トランジスタ特性：  
(a) **3a**の $I_d$ - $V_d$ プロット、  
(b) **3a**の $I_d$ - $V_g$ プロット、  
(c) **3b**の $I_d$ - $V_d$ プロット、  
(d) **3b**の $I_d$ - $V_g$ プロット、  
(e) 大気暴露条件での  
**3b**の $I_d$ - $V_d$ プロット

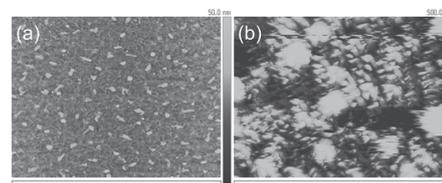
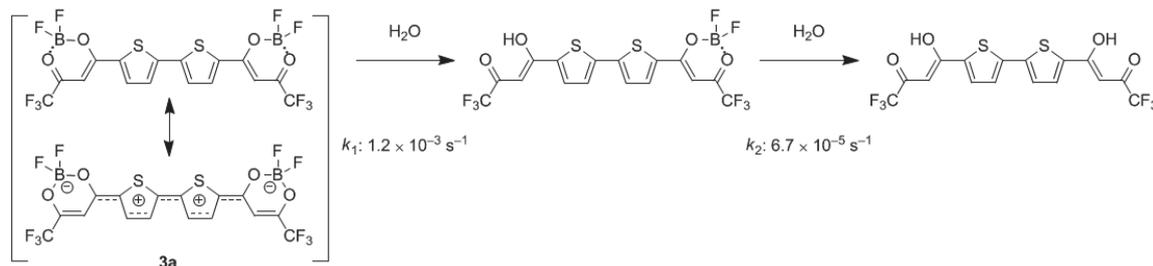


図4 半導体活性層のAFM画像：基板温度  
(a) $90^\circ\text{C}$ 、(b)室温で作製

過程は一次反応速度式で解析することができ、それぞれ $k_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $k_2 = 6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の速度定数が得られた(スキーム3)。この結果、オンサイトクーロン反発によって第一段階目の加水分解は第二段階目よりも18倍速く進行することが分かった。そこで、このオンサイトクーロン反発を減少させる目的で、チオフェン環の間にビニレン鎖を導入した化合物**3c,d**を合成した(スキーム1)。



スキーム3 化合物**3a**の共鳴構造式と加水分解反応

化合物**3b-d**のUV-visスペクトルを図5に示した。吸収極大は**3c**:  $\lambda = 525, 493 \text{ nm}$ , **3d**:  $\lambda = 555, 520 \text{ nm}$ に観測された。これらは**3b**の値( $\lambda = 489 \text{ nm}, 464 \text{ nm}$ )と比べて30 nmと60 nmだけ長波長シフトしており、ビニレン鎖の導入で $\pi$ 共役系が拡張していることが分かった。加水分解反応を解析中であるが、化合物**3c**の反応性は**3b**と比べて低下していた。また、化合物**3c**では再結晶で元素分析に一致する試料を得ることができた(Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{B}_2\text{F}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ : C, 31.61; H, 0.76. Found: C, 31.57; H, 0.56.). この結果から、化合物**3c**では**3a,b**よりも溶液中の安定性が大幅に向上していることが分かった。さらに、化合物**3c**では昇華法(温度 $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , 減圧度 $10^{-3} \text{ Torr}$ )でも純品を得ることに成功したため、化合物**3a,b**と同様な素子構造でトランジスタを作製できる。今後は、化合物**3c**のn型半導体特性を調査するとともに、オンサイトクーロン反発が電子移動度に及ぼす影響を考察する。

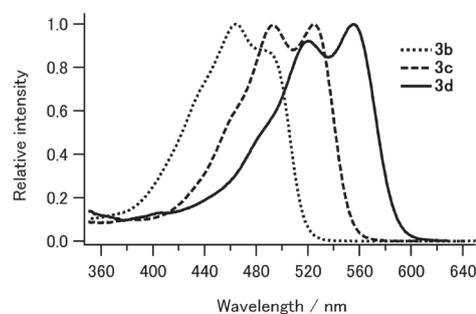


図5 化合物**3b-d**のUV-visスペクトル:ジクロロメタン溶液中で測定

#### 4.3. ポリマー**4b**の性質

P3HT、Ac-P3HT、L-P3HT(スキーム2)のUV-visスペクトルを測定した(図6a)。溶液中では、三つのスペクトルはほぼ一致し、極大値に差は見られない。一方、薄膜スペクトルでは差が観測され、末端基の電子求引性が增大すると僅かに長波長へシフトした(図6b)。また、合成の部(3.2)で述べたように化合物**4b**は難溶性であるため、UV-visスペクトルを測定できなかった。

そこで、L-P3HTのクロロホルム溶液に反応試薬である三フッ化ホウ素エーテル錯体( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ )を添加した。このUV-visスペクトルは図7aのように変化し、吸収末端が1000 nmに達する新たな吸収帯を示した。この吸収帯は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ の添加量に応

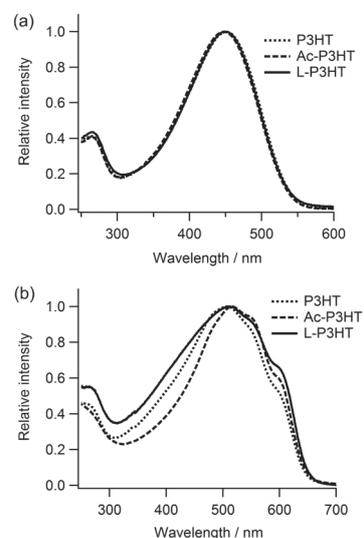


図6 UV-visスペクトル: (a)ジクロロメタン溶液, (b)薄膜

じて強度が増加した。また、この溶液から調整した薄膜スペクトルにおいて、溶液でみられた吸収帯が観測された(図7b)。さらに、L-P3HT薄膜を $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 溶液に浸したところ同様な吸収帯が現れた。この結果、薄膜状態でも $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 処理の影響が保持されることが分かった。一方、参照としてP3HT溶液に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を添加した場合、強度は弱いながら末端波長が1000 nmに達する吸収帯を検出した(図7c)。また、この溶液から調整した薄膜において対応する吸収帯が観測された(図7d)。これらの結果から、L-P3HTでは $\text{BF}_2$ キレートに加えてP3HT骨格と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ が反応していると予想される。つまり、 $\text{BF}_3$ (あるいは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ )はP3HT骨格から電子を奪うドーパント(酸化剤)として作用し、長波長側の吸収帯はポリチオフェンのポーラロンまたはバイポーラロンに帰属されたと考えた。また、溶液および薄膜スペクトルにおいて、L-P3HTの方がドーピングによる効果が大きかった。

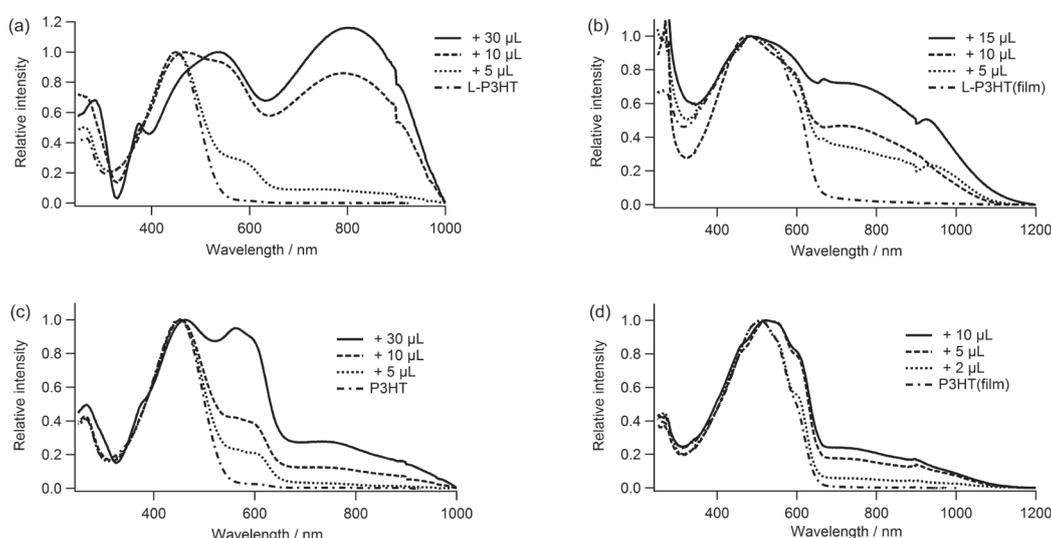


図7  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 添加によるUV-visスペクトル変化：(a)L-P3HT溶液，(b)L-P3HT薄膜，(c)P3HT溶液，(d)P3HT薄膜

薄膜中に含まれるドーパント量を調査する目的で熱重量測定(TGA)を行った(図8)。昇温時間は $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ を用いた。L-P3HTから作製した薄膜では、おおよそ $100\text{ }^\circ\text{C}$ まで重量変化は観測されず、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ を超えた付近から $300\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で重量減少が観測された。一方、P3HTから作製した薄膜では、室温から徐々に減少が始まり、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ を超えた付近で重量が一定値となった。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ における重量比は67% (L-P3HT)と66% (P3HT)であるが、試料によりバラツキが見られるため、含有量についてより精密な調査が必要である。この結果、L-P3HTと $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ から作製した薄膜では、P3HT周辺部にドーパントを保持できる隙間が存在すると予想される。一方、P3HTを用いた薄膜では、骨格の $\pi \cdots \pi$ 相互作用が分子配列を制御するため、ドーパントが保持されにくいことが予想される。

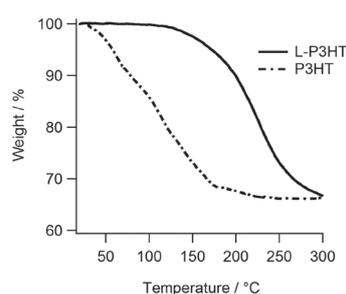


図8  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 処理した薄膜の熱重量分析

$\text{BF}_2$ キレートで生じる分子間相互作用を調査するために、化合物3aの単結晶X線構造解析を行った。二つのチオフェン環と $\text{BF}_2$ キレート環は同一平面上に存在し、 $\pi$ 共役系は平面構造を形成していた(図9a)。 $\text{BF}_2$ キレートのフッ素原子は $\pi$ 共役系の上下方向に張り出しており、隣接分子の $\pi$ 共

役系と接していた。このF $\cdots\pi$ 接触距離はファンデルワールス半径の和よりも短く、分子間引力が働いていると予想される(図9b)。また、 $\pi$ 平面の面間距離は3.61 Åであり、C $\cdots$ Cのファンデルワールス半径の和(3.40 Å)よりも長かった。この結果は、F $\cdots\pi$ 接触のために $\pi\cdots\pi$ 相互作用が低下していることを示唆している。このような相互作用によって分子カラムが形成され、さらにヘリクソン構造に集積していた(図9c)。この単結晶は昇華法で作製したものであるが、溶液中でも同様にF $\cdots\pi$ 相互作用が働くと推測される。以上の結果から、最初にL-P3HTとBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>が反応してポリマー**4b**が生成する。次に、BF<sub>2</sub>キレートによるF $\cdots\pi$ 接触が働いて会合体が形成される。さらに、この会合体のP3HT周辺部にドーパントが取り込まれる。こうした一連の組織化が起っていると考察した。本研究で使用したP3HTは、Aldrich社から販売されている試薬(445703-1G)を用いた。サイズクロマトグラフィーによる平均分子量は、 $M_w/M_n = 172000/85300$ (ポリスチレン換算)であった。今後は、分子量の異なるL-P3HTを合成し、BF<sub>2</sub>キレートの密度とドーパント放出温度の関係を調査する。また、この結果と精密な含有量を調べ、L-P3HTとBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>が与える物質について構造を解明する。

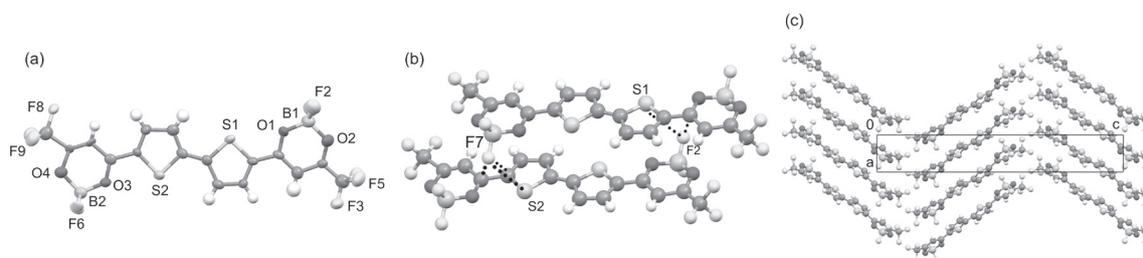


図9 化合物**3a**の単結晶X線構造解析：(a)分子構造，(b)分子間相互作用，(c)結晶構造

#### 4.4. ポリマー**4b**の太陽電池への応用

P3HTは有機薄膜太陽電池のp型半導体として使用されている。これを用いた素子で光電変換効率5%が達成された<sup>[7,8]</sup>。さらに高い効率を得るにはP3HTの光吸収特性を改善する必要がある、特に近赤外線の有効利用が求められている。4.3.の考察から、L-P3HTにBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>を作用させた後で熱処理を行うと、ドーパントが追いつき出されてポリマー**4b**が生成すると考えられる。このUV-visスペクトルはL-P3HTとP3HTの薄膜スペクトルに類似しており、わずかに短波長へシフトしていた(図10)。この結果、ポリマー**4b**では

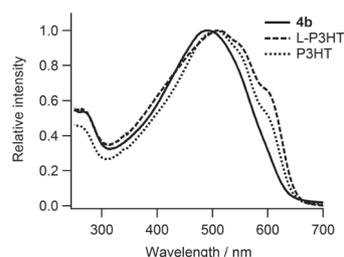


図10 薄膜のUV-visスペクトル

光吸収特性は改善されなかった。しかし、ポリマー**4b**のドーピング状態では、(i) 波長1000 nmに達する近赤外領域に光吸収帯が出現する、(ii) P3HT骨格のドーピングによりホール移動度が向上する、という二つの効果が得られる。このため、フラーレン誘導体(PCBM等)とのエネルギー準位が合致すれば、有機薄膜太陽電池に対して革新的な性能向上が期待される。現在、ドーピングしたポリマー**4b**を用いて有機薄膜太陽電池を試作中である。近年、近赤外領域に光吸収帯をもつホウ素錯体が開発され、P3HT活性層に添加された素子が報告されている<sup>[9]</sup>。一方、導電性ポリマーをドーピング状態で使用した素子は報告されていないため、太陽電池部材の開発で本発見がブレークスルーになることを期待している。

## 5. 今後の検討課題

本研究では、ホウ素錯体を利用して有機電界効果トランジスタと有機薄膜太陽電池の半導体を開発した。現在も評価中であるが、それぞれの課題において特徴ある物質を合成することができた。今後は、本研究で得られた成果を部材として利用できるよう高性能化を追求する。その上で、諸言で述べたように機能を複合化させた製品づくりを行う課題が残っている。このためには、材料はもとより人材の複合化が重要である。化学の枠を超えたネットワークを構築して「室内環境に調和したものづくり」の目標を達成したいと考えている。

## 6. 謝辞

本研究では、東京工業大学山下敬郎教授と西田純一助教に有機電界効果トランジスタの作製と評価を行って頂きました。また、名古屋工業大学木下隆利教授には、トランジスタ薄膜の観察でご協力をいただきました。この場を借りてお礼を申し上げます。

## 7. 参考文献

- [1] 朝日新聞「ソニー、ぺんほどの太さに巻き取れる有機TFT駆動有機ELディスプレイを開発」、2010年5月26日。
- [2] 読売新聞「有機EL、用途拡大」、2009年2月9日。
- [3] 朝日新聞「CES2012から観る新しい家電の時代」、2012年1月19日。
- [4] K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, K. Saito, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9354.
- [5] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259.
- [6] M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [7] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45.
- [8] L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- [9] Y. Kubo, K. Watanabe, R. Nishiyabu, R. Hata, A. Murakami, T. Shoda, H. Ota, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4574.