

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

Development of a Soluble Precursor for a n-Type Organic Semiconductor by
Utilizing Sulfur Extrusion Reaction as well as Its Application to Organic Photovoltaics

M20助自85

代表研究者 福井 識人 国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学大学院 工学研究科 助教
Norihito Fukui Assistant Professor, Graduate School of Engineering,
Tokai National Higher Education and Research System, Nagoya University

Organic semiconductor is a key component of next-generation electronic devices such as organic light-emitting diodes and organic photovoltaics. Organic semiconductor is more flexible compared to inorganic semiconductor and applicable to solution process. The latter feature is useful for the device-fabrication by solution process, which should be important to realize the commercial use. However, the conventional organic semiconductors exhibiting high carrier mobility are poorly soluble in common organic solvents, which is not suitable for the solution process.

The use of soluble precursors, which provide the corresponding semiconducting molecules upon appropriate external stimuli such as heat and light, is a promising approach to solve this issue. For p-type organic semiconductors, a wide range of soluble precursors has been developed. In contrast, comparable soluble precursors for n-type semiconductors remain elusive and would thus represent highly attractive research targets.

The researcher recently synthesized "sulfur-inserted perylene bisimide" and found that this molecule underwent sulfur-extrusion reaction to furnish perylene bisimide, which is a representative n-type organic semiconductor. Then, the researcher set the purpose of this application to use the sulfur-inserted perylene bisimide as a soluble precursor of perylene bisimide to create organic photovoltaics.

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。

概 要

有機半導体は、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタならびに有機薄膜太陽電池といった有機電子材料の主要な構成要素である。有機半導体は無機半導体と比べて軽量で、フレキシビリティに優れる。そのため、この特徴を活かせば電子ペーパーやフレキシブルディスプレイといった次世代デバイスの創出が可能となる。しかし、優れた電荷移動特性を示す多くの有機分子は有機溶媒に対する溶解性が低い。そのため、半導体薄膜の作製には、真空蒸着装置のような大掛かりな装置の導入が必要となる。一方、有機半導体膜を溶液プロセスによって成膜することができれば、インクジェットプリント技術が適用可能となり、将来的な素子の低価格化と大面積化につながる。しかし、有機半導体分子において優れた電荷移動特性と高い溶解性を両立することは、現状では困難な課題として位置づけられている。

可溶性前駆体の利用は上記課題への解決策の1つである。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半導体分子へと変換できる分子を指す。これらを活用すれば有機半導体膜を溶液プロセスにより成膜することが可能となる。これまでに、ポルフィリン、オリゴチオフェン、ペンタセンといったp型有機半導体に関しては対応する可溶性前駆体が開発されて

きた。一方、n型有機半導体の可溶性前駆体には限りがあり、その創出が求められていた。

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。その結果、以下に示す4つの成果を得た。

- (1)「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を熱変換型可溶性前駆体として用いることでペリレンビスイミドからなるn型有機半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することを可能とした。さらには、これによって得られる半導体薄膜の移動度が、従来の真空蒸着によって得られる薄膜の移動度に匹敵することを実証した。
- (2) (1)では「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」が熱変換型可溶性前駆体として機能することを示した。しかし、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。その結果、「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」が光変換型可溶性前駆体としても利用できることを明らかにした。
- (3)「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を大スケールで合成する新たな経路を確立した。また、これによってイミド窒素上に種々の置換基を導入した類縁体を効率的に合成することが可能となった。これにより素子の最適化を効率的に実施することが可能となった。

(4) 硫黄が2つ挿入された類縁体を創出し、これが光による硫黄脱離反応を示すことを明らかにした。この分子は、1つ硫黄が挿入された分子と比べて短工程で合成することが可能である。したがって、もしも将来的にこの分子を可溶性前駆体として用いることができれば、より安価に半導体薄膜を作製することが可能になると期待される。

なお、申請計画では(1)の検討後、有機薄膜太陽電池の作製に進む予定であったが、これを実現するには(2)から(4)に相当する検討が不可欠であると判断し、これらを推進した。(2)と(3)の全てと(4)の一部は論文として未発表である。今後はこれらを論文として報告し、その後、有機薄膜太陽電池の作製を進めたいと考えている。

－以下割愛－