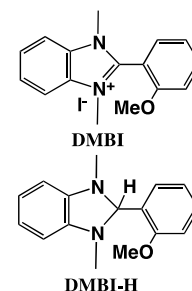


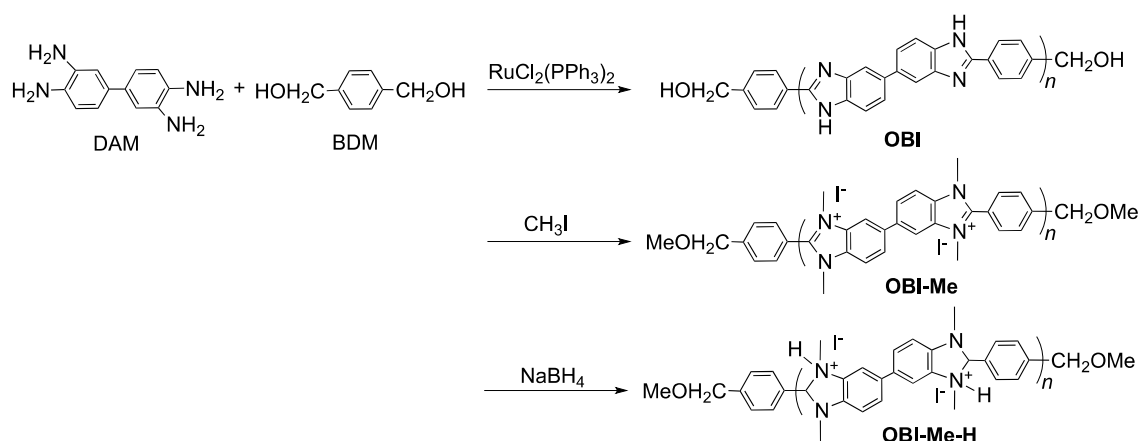
研究成果報告書

研 究 題 目		高安定性 n 型ドーパントフィルムの創製と電子デバイスへの応用	実 施 年 度
			2019 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学大学院自然科学研究科	
	氏 名	山 口 勲	印
1. 研究の目的・背景 【研究の背景】 太陽電池や電界効果型トランジスタや熱電変換素子を始めとする多くの有機エレクトロニクスデバイスの作製には、p 型と n 型の導体・半導体化合物の両方が必要となる。p 型有機導電性化合物の合成例はとて多く、空気中でも安定なドーピング状態を維持できるため、詳細な物性評価やデバイス材料としての応用が進んでいる。一方、n 型有機導電性化合物の合成例は限られており、空気中では速やかに脱 n-ドーピングが起こる不安定性のため、詳細な物性評価や取り扱いを困難にしている。 【研究の目的】 近年、米国の Bao 氏らは、1,3-ジメチル-2-アシルベンズイミダゾール誘導体 (DMBI, DMBI-H ; 右図) を加熱処理すると、分子内にラジカルが発生し、これがフラーレンなどの共役分子に対して、空気中で安定な n-ドーピング状態を維持できるドーパントとして機能することを報告した。 本研究では、DMBI および DMBI-H ユニットをもつ可溶性オリゴマーを申請者が開発した重合反応により合成し、それらの諸性質を調べることを第一の目的とした。さらに、得られたオリゴマーを薄膜化し、その上に n 型 π 共役高分子もしくは低分子の薄膜を積層し、加熱処理することで、空気中で安定な n 型導電性薄膜が得ることを目的とした。さらに、この n 型導電性薄膜上に p 型導電性薄膜を積層することで p-n 接合膜を作製し、これを利用することで、種々の電子デバイスへと応用することも目的とした。			



2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 触媒を用いた 3,3'-ジアミノベンジジン (DAB) と 1,4-ベンゼンジメタノール (BDM) の重縮合により、両末端にヒドロキシメチルをもつオリゴ(*p*-フェニレン)ベンズイミダゾール (OBI) を合成した。本重合において DAB と BDM の仕込み比を 1 : 2 とすることで、重合度が $n=22$ のオリゴマーを得ることができた。この OBI はジメチルスルホキシド (DMSO) や *N*-メチル-2-ピロリドン等の極性有機溶媒に可溶であった。OBI とヨウ化メチルとの反応により、両末端のヒドロキシメチルとベンズイミダゾール環が *N*-メチル化された、1,3-ジメチル-2-アリルベンズイミダゾールユニットもつオリゴベンズイミダゾール (OBI-Me) を合成した。さらに、OBI-Me を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで OBI-Me-H を合成した。得られた化合物の構造は ^1H NMR により決定し、重合度 (n) は ^1H NMR スペクトルの積分値により決定した。OBI-Me のベンズイミダゾール環の *N*-メチル化率は 95% と高率であったが、OBI-Me-H の 1,3-ジメチルベンズイミダゾール環の還元率は約 60% であり、還元反応は完全には進行しなかったことがわかった。



右図に OBI-Me-H と *n* 型化合物であるバソフェナントロリン (BPhen) の DMSO 溶液の UV-vis スペクトルを示す。OBI-Me-H が *n* 型ドーパントとして機能すれば、*n*-ドーピングされた BPhen 由来の吸収が 400~450 nm 付近に観測されるはずである。しかし、右図の UV-vis スペクトルでは、そのような吸収は観測されておらず、OBI-Me-H は *n* 型ドーパントとしての機能しなかったことが判明した。このことは、OBI-Me-H の還元率が約 60% とあまり高くないためであると推測した。

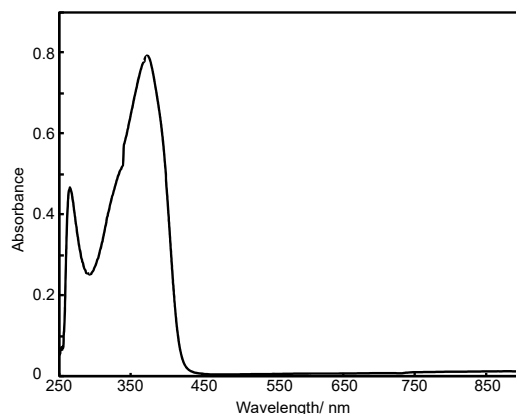


Fig. OBI-Me-H と BPhen の DMSO 溶液の UV-vis スペクトル

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

- ・薬品

オリゴマー合成用薬品（触媒、モノマー、溶媒等）の購入に使用した。

- ・ガラス器具

オリゴマーを合成するためのガラス器具（シュレンク管、ジムロート、サンプル管等）の購入に使用した。

- ・旅費

福井大学で行われた第 68 回高分子討論会参加のための旅費に使用した。

昨年度に、助成金全額を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

OBI-Me-H を n 型ドーパントとして機能させるには、OBI-Me の還元率を高くすることが必要である。今後、OBI-Me の還元反応条件を再検討する。また、OBI-Me を還元されやすくするため、OBI の重合度を、薄膜化が可能となる範囲で、できるだけ低く押さえることを検討する。具体的には、今回用いた OBI の重合度 ($n = 22$) よりも低くするために、1 : 2 ~ 1 : 3 程度の仕込み比で DAB と BDM の低重合を検討する。そして、重合度が制御された OBI の *N*-メチル化を行った後、 NaBH_4 による還元を行う。

高還元率の OBI-Me-H が得られたら、溶液状態で n 型ドーパントとして機能するかどうかを調べる。そして、高還元率 OBI-Me-H の薄膜を作製し、その膜上に p 型 π 共役高分子膜をキャスト法により作製する。このように作製した p-n 接合素子の整流特性を調べる。

本研究で作成する空気中で安定な n 型ドーパントの実用化には、もう少し時間が係る見込みである。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術雑誌への投稿

Synthesis of Polyesters and Polyurethanes by the Reactions Using Telechelic Oligobenzimidazoles as Macromonomers,

I. Yamaguchi, K. Imoto, A. Wang, *Polym. Bull.*, DOI: 10.1007/s00289-019-02986-7