

# 高分子半導体材料の製造コスト低減と高純度化を達成するマイクロ波を用いた重縮合反応の開発

SATテクノロジー・ショーケース2013

## ■ はじめに

有機電子デバイスは、軽量、フレキシブル、大面積化における作製コストが低いなどの長を有するため、さらなる実用化が望まれている。そのためには、素材となる $\pi$ 共役系高分子を高い純度で安価に提供することが必須である。これを達成するためには、原料の合成過程や分離精製も含めた製造法全体を考慮に入れて $\pi$ 共役系高分子の合成法を見直し、簡便に高純度化を可能にする合成手法の開発が必要となる。従来のクロスカップリングを利用した $\pi$ 共役系高分子の合成では有機金属反応剤や有機リン化合物の添加が必要であり、これらは高価である上に反応終了後には高分子からの除去が困難な副生成物となる(式1)。本研究では、有機金属反応剤や有機リン化合物を必要とせずに行進する反応を見出すことで、反応剤や添加剤にかかるコストおよび合成工程の削減、副生成物の低減を目指す(式2)。また、副生成物の低減によって高分子の精製を容易にする。これに加えて、マイクロ波を用いることで反応時間を短縮し、高い純度の素材を低コストかつ簡便に合成する方法の開発を目指した。

## ■ 活動内容

### 1. C-H結合を反応点とする重縮合反応の開発

従来のクロスカップリング法では、金属と炭素の結合(C-M結合)が反応点であった。これに対して本研究では、炭素-水素結合(C-H結合)を反応点とするカップリング反応を利用することで、反応剤の低コスト化と副生成物の低減を目指した。効果的な触媒系を見出すことで、有機金属反応剤や有機リン化合物を使用せずに目的の高分子を得ることが可能となった(関連情報[1])。この反応では副生成物が $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $KBr$ となり、従来法に比べて分離容易かつ低環境負荷なものとなった。さらに従来法では48時間の反応時間を要するが、本手法では6時間の反応でも高分子量が得られており、反応効率の面でも優位性がある。

### 2. マイクロ波における重縮合反応の高効率化

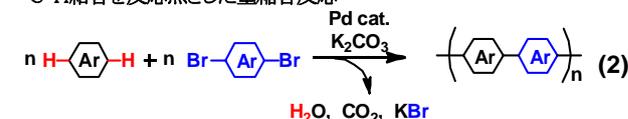
化学反応にマイクロ波を利用すると通常の加熱反応より短時間で効率的な反応が進行することが知られている。そこで、独自に開発してきたC-H結合を反応点とする重縮合反応のさらなる高度化を目指してマイクロ波を用いた反応を検討した。3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)と2,7-dibromo-9,9-dioctylfluoreneの重縮合を対象として反

応の最適化を行った。反応温度、濃度、触媒量などを精査した結果、1 mol%の触媒でわずか30分という短時間にも関わらず、分子量が7万を超える高分子が得られた。これまでの合成手法との比較を以下の表にまとめる。マイクロ波を利用することで、C-H結合を反応点とする重縮合の反応時間を10分の1以下にすることができる上に、さらなる高分子量化が達成されている。ポリマーの高分子量化は有機電子デバイスの素材として用いる際に、製膜性やキャリア移動度の高さにつながるため重要である。さらに有機金属反応剤や有機リン化合物を使用しないという合成面の特長はそのままであることから、金属やリンを含む副生成物が生じず、生成物の高純度化を容易に行うことができる。今後、本手法を種々の有機電子デバイスの素材合成へ展開する予定である。

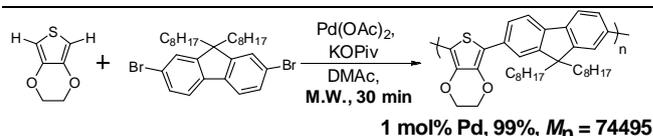
#### ・従来のクロスカップリング法



#### ・C-H結合を反応点とした重縮合反応



	有機金属反応剤	反応条件	分子量( $M_n$ )
従来のクロスカップリング法 (例: 鈴木-宮浦カップリング法)	有機ボロン酸	100度以上、48時間、 触媒 2 mol%	1.6 万
C-H結合を反応点とした重縮合	使用しない	100度、6時間、 触媒 1 mol%	4 万
C-H結合を反応点とした重縮合 +マイクロ波照射	使用しない	80度、30分、 触媒 1 mol%	7 万



## ■ 関連情報等(特許関係、施設)

[1] (a) Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, **1**, 67–70 (2012). K. Yamazaki, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.*, in press (2012), DOI: 10.1002/marc.201200550.

代表発表者 **神原 貴樹 (かんばら たかき)**  
 所属 **筑波大学 数理物質系  
物質工学科**  
 問合せ先 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
 TEL: 029-853-5066 FAX: 029-853-4490  
 kanbara@ims.tsukuba.ac.jp

■キーワード: (1) 共役系高分子  
 (2) マイクロ波  
 (3) 有機電子デバイス  
 (4) 低コスト化  
 (5) 低環境負荷合成  
 (6) 高純度材料