

フラーレン誘導体のグレード開発と その応用展開



企業レポート

有 川 峯 幸*

Fullerene Derivatives and their Application Development

Key Words : Fullerene Fullerene derivative Organic Photo Voltaic
EUV lithography

1. はじめに

フロンティアカーボンとは2001年に創立、フラーレン・フラーレン誘導体及び関連製品の開発・製造販売を通じ、フラーレンビジネス展開に挑戦している。弊社創立の契機は、米国研究開発ベンチャー；TDA Research Inc.とともに燃焼法によるフラーレン大量製造プロセスを実現した事であり、これにより大量のフラーレンを市場に供給できる体制を整えた。¹⁾ その後技術開発のターゲットをフラーレン誘導体及びフラーレン各種製品の応用開発支援に絞り、お客様の要望に応えるべく多数のグレードを製品化してきた。その結果多くのフラーレン誘導体が、フラーレン同様、品質・量・供給責任の観点で工業材料として市場に提供されるようになってきている。これら事業活動を通じ、日本独特とも言える多数のフラーレン応用製品実現に貢献している。

フラーレンとは炭素原子のみから成る分子群で、そのケージ状立体構造に特徴を有する炭素材料の一つである。中でも分子形状がサッカーボールに似て真球構造であるC₆₀(図1)は、その代表格として最も認知されたフラーレンである。分子直径が約1nmであることから、ナノマテリアル・ナノカーボンの物質としても有名である。

フラーレン誘導体は、フラーレン骨格に各種合成手法を活用し新たに化学種を導入した分子群の総称

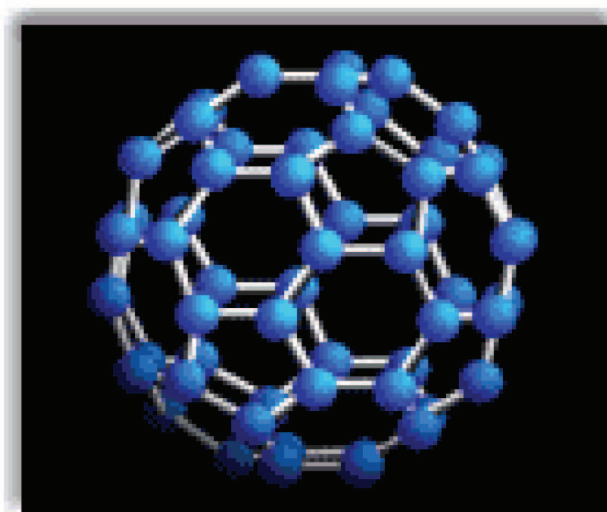


図1 C₆₀のモデル図

である。このような誘導体化による新規物質への展開は、他の炭素材料(コークス、ダイヤモンドなど)にはない特徴である。本報ではフラーレン誘導体を中心にその特徴と応用、特に最近話題の有機薄膜太陽電池のアクセプター材料としての展開について解説を加えたい。

2. フラーレン誘導体の特徴

フラーレン誘導体の一例として、図2に現在最も認知度が高いフラーレン誘導体・C₆₀-PCBM ([6,6]-



*Mineyuki ARIKAWA

1958年5月生
東京大学工学部電気工学科卒(1981年)
現在、フロンティアカーボン株式会社
代表取締役社長 電気工学
TEL: 093-643-4400
FAX: 093-643-4401
E-mail: 1107288@f-carbon.com



図2 代表的なフラーレン誘導体；C₆₀-PCBM

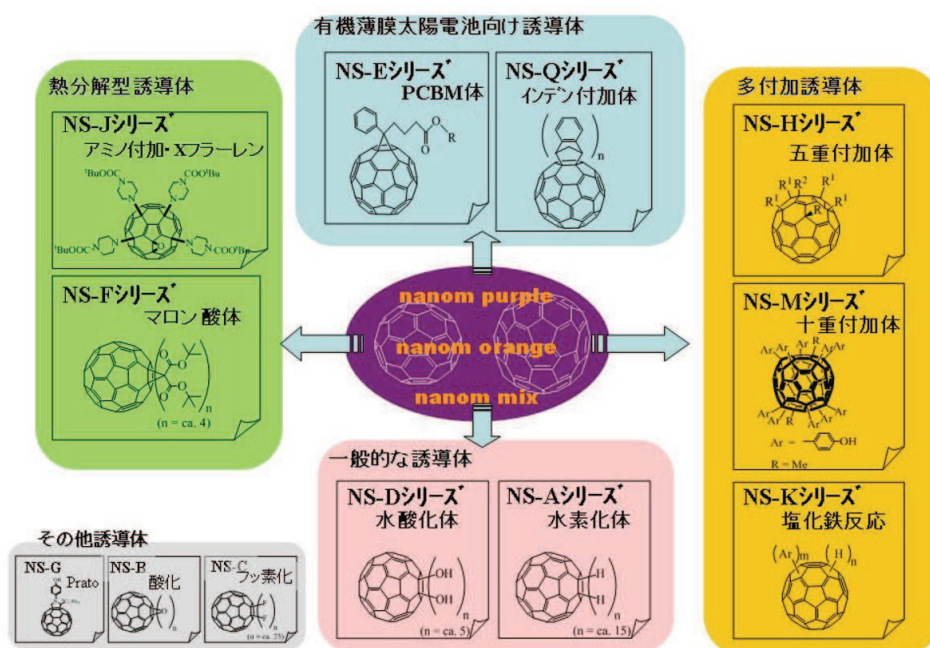


図3 フラーレン誘導体の多様性 (フロンティアカーボン社取扱誘導体の一部)

Phenyl C61-butyric acid methyl ester / CAS No. 160848-22-6) の分子モデルを示す。C₆₀-PCBM を始めとして、フルーレン誘導体において以下のような高い多様性が重要な特徴である。

- ① 導入化学基種類の自由度
- ② 付加数と付加位置の組合せからなる位置異性体の存在
- ③ 基本骨格のフルーレン種類

またこれらの組合せにより、一層多種の誘導体が考えられる。加えて実際の製品レベルでは、同じ分子構造でも異なる純度等により多数のグレードが提供されており、特筆すべき品種の多さとなっている。これが物性の多様性に繋がり、柔軟な材料設計が期待される。参考として図3に現在弊社が展開するフルーレン誘導体の概要を示す。これによりその多様性をイメージ頂けると有り難い。

一方この多様性のためフルーレン誘導体の特徴・物性を説明することは容易ではない。大まかには、フルーレン自身が持つ特性（高い電子受容性、炭素比率の高さ、エッチング耐性の高さ等）と、導入した化学種の持つ特性（例えば特定媒体への溶解性など）を合わせ持つ特徴と言える。また多くの誘導体では、フルーレンの特長である昇華性能や高い分子結晶性を失う一方で、アモルファス化によるフラッ

トな塗布薄膜を形成できるという新たな特徴をもった誘導体もある。特にこの特徴はエレクトロニクス分野で使用する際に重要なキーとなっている。

3. フルーレン誘導体の応用分野

図4にフルーレン・フルーレン誘導体の応用分野の概要を示す。²⁾ ラケット類に代表されるスポーツ用品・化粧品・コーティング（サングラス）潤滑油添加剤など、既に一般消費者が購入できる多数の製品に適用されている。また工業用材料・プロセス材料として実際の応用例も出てきている。本図には特殊炭素膜コーティング等フルーレンでしか応用できない分野も含んでいるが、半導体プロセス材料や医薬分野を中心にフルーレン誘導体が現在の適用対象の中心である。

例として半導体プロセス材料への応用について触れる。フォトレジストを始めとして半導体製造プロセスでは各種有機材料が使用されている。材料に要求される機能の一つとして高いエッチング耐性があり、構成原子中の炭素比率が高いほど高いとも言われる。この点で炭素原子のみで構成されるフルーレンは早くから、この分野での応用可能性が示唆されてきた。

先ず電子線レジストでの良好な結果が報告され、

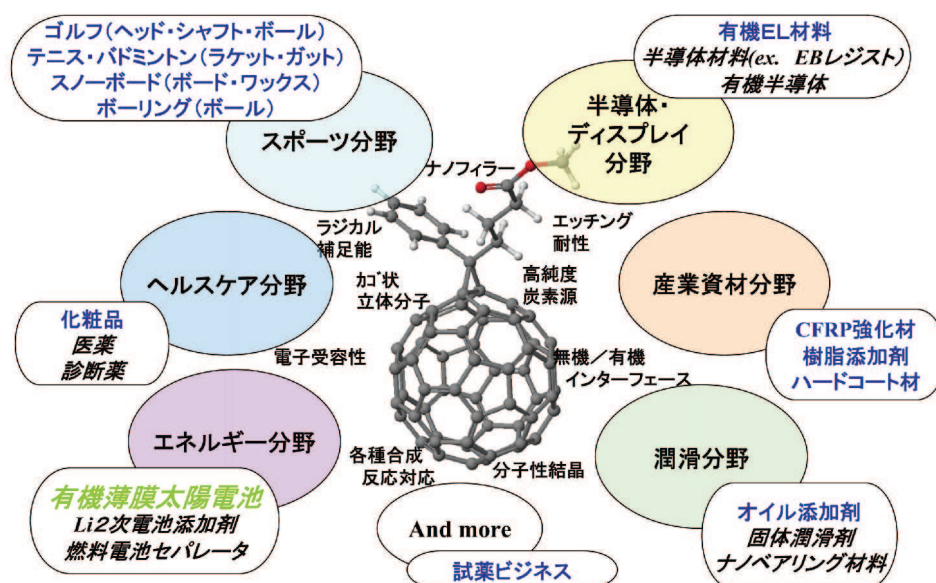


図4 フラーレン・フラーレン誘導体の応用
—最近の実用化例、公開特許や論文の報告例(斜体表示)から—

最近では次世代リソグラフィ技術である EUV (極紫外) リソグラフィでの応用検討が進められている。10nm 台パターンを目標とする領域では、従来のポリマー系レジストでは、その分子量分布が懸念され、分子性レジストという概念が提案されている。フラーレン誘導体はそれ自身でパターンを形成する設計ができ、高いエッチング耐性及び少ない脱ガスの特徴を活かし、分子性レジストとして初めてポリマー系レジストに匹敵するパターンを形成する結果を出した。現在更なる改良を進めており、応用実現への期待が高まってきている。(詳細は株式会社最先端半導体テクノロジーズの発表論文を参照願いたい。)

3)

4. 有機薄膜太陽電池向けアクセプター材料開発

現在フラーレン・フラーレン誘導体の最も注力されている応用分野は、次世代太陽電池・フレキシブル・全有機物などのキーワードで話題となっている有機薄膜太陽電池 (Organic Photo Voltaic: OPV) である。主要構成要素の一つ; アクセプターとして、他材料では出せない高い電子受容性が OPV 性能に大きく寄与している。

フラーレン・フラーレン誘導体の OPV 利用は、①蒸着特性を利用したドライプロセス用フラーレンと、②溶媒溶解特性を利用したウェットプロセス用フラーレン誘導体の二つの範疇に分類される。

特に後者は塗布プロセスにより高速かつ大面積で OPV を製造できることから低コスト化が期待され、現在多くの開発がウェットプロセスをターゲットとしている。

ここで検討対象となっている誘導体が前述の C₆₀-PCBM とその類似誘導体である。この分野でもフラーレン誘導体の多様性が、OPV 設計の基礎となる HOMO-LUMO レベル調整、ウェットプロセスで重要な溶媒へ溶解度、ドナー材料との相溶性などの設計で活用されている。PCBM の多様性は、具体的に次のような修飾、基本骨格の変更により具現化されており、既に複数の類似誘導体が工業用材料としての製造基盤を確立しており、潤沢な量が市場に上がっている。(図5参照)

- ①メチル部位を他の化学基に修飾した類似誘導体
- ②1付加体の C₆₀-PCBM に対し、その多付加誘導体 (2付加体の Bis-PCBM など)
- ③基本骨格を C₇₀ やその他炭素数のフラーレンとした類似誘導体 (例えば C₇₀-PCBM)
- ④C₆₀-PCBM / C₇₀-PCBM 混合体のように複数の PCBM 類似誘導体の混合物

現在ウェットプロセス用フラーレン誘導体材料開発の方向性として、I) 誘導体多様性の向上 (新規誘導体開発) と、II) 高純度化の2軸で進められている。前者は上記で解説した PCBM を基本とした系列誘導体の他、PCBM とは全く構造の異なる誘

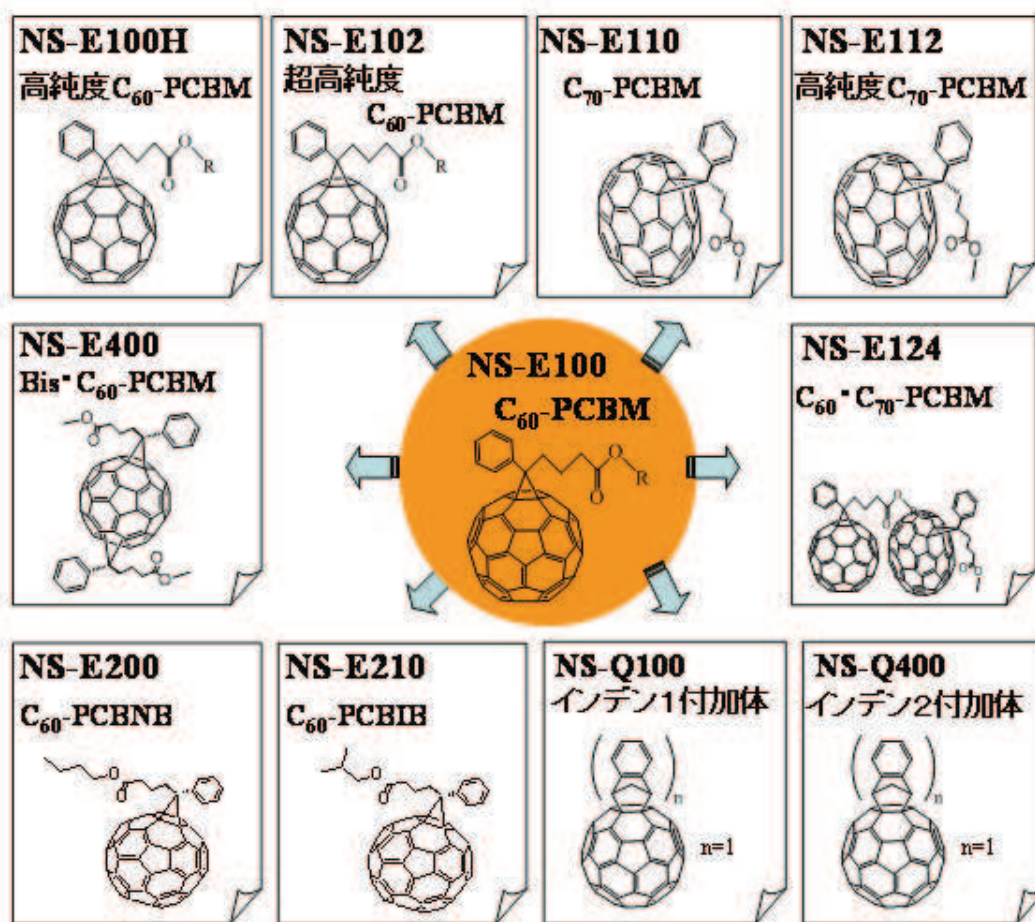


図5 有機薄膜太陽電池アクセプター用フラーレン誘導体/フロンティアカーボン社の製品一覧

導体も多数開発されており、これらを使った OPV データも公開され始めている。弊社も新たな誘導体製品としてインデン付加体の販売を開始した。また高純度化については、不純物がキャリアトラップなどで悪影響を与えるのではという観点から、微量不純物の分析技術開発、不純物発生由来の解析、除去処理技術開発により、各種の高純度グレードを発表している。これらにより、お客様の OPV 構成に起因する固有な要求事項にマッチしたアクセプターを提供したいと開発を進めている。

5. さいごに

フラーレンは発見より 25 年を越えたばかりの新しい物質であり、よって応用研究も緒に就いたばかりである。OPV も未だ開発の歴史は浅いものの、既にパイロット製品を送り出している事業者や本格パイロットに着手した事業者も登場してきている。今後 OPV がビジネスとして花開くことで、フラーレ

ン誘導体も大量に使われると考えられ、魅力的な材料ビジネスとなることを期待している。一方で大量供給に伴い価格・品質・納期などへの要求事項が一層厳しくなり、これを満たす開発も急務になると予想しており、今後も開発努力を続けていかなければならない。

参考文献

- 1) ナノカーボンハンドブック、2 編：フラーレン、2 章：製造法と分離精製技術
- 2) フロンティアカーボン株式会社ホームページ (www.f-carbon.com)
- 3) Hiroaki Oizumi et al. Development of New Positive-Tone Molecular Resists Based on Fullerene Derivatives for Extreme Ultraviolet Lithography Japanese Journal of Applied Physics 49, 2010, 06GF04