

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月27日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04196

研究課題名(和文)高性能電子輸送性半導体ポリマーの創製

研究課題名(英文) Development of High-Performance Electron-Transporting Semiconducting Polymers

研究代表者

尾坂 格 (OSAKA, ITARU)

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：80549791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機エレクトロニクス分野において不足している、高性能電子輸送性半導体ポリマーの開発を行った。具体的には、キノイド系、欠損ナフタレン系、イミド系ユニットを中心に電子親和力の高い電子系縮合多環骨格を探索し、これらをビルディングユニットとする半導体ポリマーを合成した。さらに、合成したポリマーを有機トランジスタや有機薄膜太陽電池に応用することで、電子輸送性半導体としての特性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機トランジスタや有機薄膜太陽電池は、塗って作れる次世代の半導体デバイス技術として期待されている。これらを開発するためには、p型およびn型の半導体特性を示す有機材料が必要であるが、p型に比べてn型材料の研究は遅れていた。本研究では、様々な化学構造を有する半導体ポリマー(高分子系半導体材料)を合成し、そのn型半導体としての性質を評価した。n型半導体として非常に期待できる材料を新たに発見するだけでなく、その効率的な合成法や、材料固有の性質を精密に制御できる分子設計・合成技術の開発に成功した。本研究成果は、今後のn型半導体ポリマーと有機デバイスの高性能化において非常に有用な知見となる。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have developed a number of electron-transporting semiconducting polymers, which are less investigated in the area of organic electronics. Thienoquinoids, naphthalene-based nitrogen-containing heterocycles, and imide-bridged ladder type moieties were designed and synthesized, and were incorporated into the polymer backbone as the building unit. The semiconducting polymers that used these electron-deficient building units were applied to the organic field-effect transistor and the organic solar cell, and were investigated as the electron-transporting (n-type) semiconducting material.

研究分野：有機材料化学、有機半導体

キーワード：有機半導体 半導体ポリマー 共役系ポリマー 有機デバイス 有機トランジスタ 有機薄膜太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体ポリマーを用いた有機エレクトロニクス（有機トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池 (OPV)）の研究が国内外で活発に行われ、実用化に向けた気運が高まっている。最近では、半導体ポリマーは熱電変換デバイスへの応用も検討され、益々その用途は広がっている。これらデバイスの性能を担う半導体ポリマーの高性能化・高機能化は、本分野において最重要課題の一つである。産業界での実用指向開発においては、国内企業が分野をリードしているものの、学術界において日本は欧米や中国、韓国に遅れをとっていると言わざるを得ない。これは、本邦発の高性能オリジナル材料が少ないことが一つの原因と考えられる。一方、これらの国々においても、最近では既存の高性能ポリマーに小改良を加えるような研究が多く、材料開発は世界的にやや停滞状態にある。有機の特長は分子構造の多様性であり、歴史的にも立体規則性ポリチオフェンやドナー・アクセプター型ポリマーなど、新規材料の出現が本分野にブレイクスルーをもたらしてきた。すなわち、新規材料の探索無しには、デバイスの高性能化ひいては本分野の発展を望むことはできない。

これまで本分野で開発された半導体ポリマーの多くはホール輸送性 (p 型) である。しかし、OFET を用いて集積回路を作製するためには、電子輸送性 (n 型やホール/電子両極性であるアンビポーラー型) ポリマーが不可欠である。また、OPV では n 型材料として用いられるフラーレン誘導体は光吸収領域が ~400 nm と狭いことから、吸収領域の広い高電子輸送性ポリマーの開発が望まれている。

2. 研究の目的

申請者はこれまで、オリジナルな π 電子系縮合多環骨格をビルディングユニットとして用いることで、種々の p 型半導体ポリマーを開発してきた。例えば、ナフトジチオフェン (NDT) を有するポリマー (PNDTBT, 図 1) は、OFET では最大 $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール移動度を示し、ナフトビスチアジアゾール (NTz) を有するポリマーは、OPV では最大 10% のエネルギー変換効率を与えた。これらの値は、いずれも半導体ポリマーを用いたデバイスとしては極めて高い。また、デバイス特性向上にはポリマーの結晶性・配向性が重要であることを明らかにし、これらが分子設計により制御できることを見出している。その中で、開発したポリマーのいくつかは電子親和力が高く (LUMO 準位が深い)、OFET にてアンビポーラー特性を示すことが分かった。そこで本研究では、申請者がこれまでの p 型半導体ポリマーの開発研究において得た知見やビルディングユニットを基盤に、有機エレクトロニクスにおいて開発が熱望される新規な高性能電子輸送性半導体ポリマーを創出することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、キノイド系、 π 欠損ナフタレン系、イミド系骨格群などの新規アクセプターユニットおよび半導体ポリマーを設計・合成し、その物性 (電子状態) と薄膜構造を解析し、OFET・OPV デバイスを作製・評価することで、研究を推進した。

4. 研究成果

(1) キノイド系ユニットを有する半導体ポリマー

キノイド系アクセプターユニットとして、ピチオフェンジオン (BTD)、ベンゾジチオフェンジオン (BDTD) を有する新規半導体ポリマーを合成した (図 1)。これらのポリマーはいずれも吸収端が 1000nm 以上と、近赤外領域に吸収帯を持つことが分かった。特に BDTD を有するポリマーは 1400nm 付近まで吸収帯が拡大した (バンドギャップ: 0.88 eV)。これは、ポリマー主鎖骨格のキノイド性が高いことに起因する。さらに、OFET においてはアンビポーラー特性を示し、その移動度は $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示した。これらのことから、開発したキノイド型ユニットを有するポリマーは、吸収領域の広い高電子輸送性ポリマーであることが明らかとなった。

(2) π 欠損ナフタレン系ユニットを有する半導体ポリマー

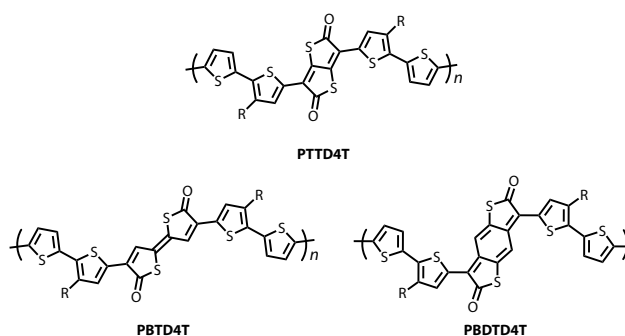


図 1. キノイド系ユニットを有する半導体ポリマー

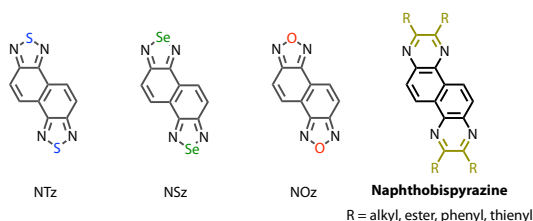


図 2. π 欠損ナフタレン系ユニット

Ⅱ 欠損ナフタレン系ユニットであるピラジン環が縮合したナフトビスピラジンは、既知の骨格であったが、効率的・選択的な合成法がなく有機材料に用いられた例はこれまで報告がなかった。我々は、ナフトビスチアジアゾールを出発として、還元的開環反応と縮合反応を行うことで効率的・選択的にナフトビスピラジンを合成できることを見出した (図 2)。この方法を用いることにより、ナフトビスピラジンに種々の官能基を導入できることも明らかにした。さらに、ナフトビスチアジアゾール (NTz)、ナフトビスセレナジアゾール (NSz) およびナフトビスオキサジアゾール (NOz) を出発として、ナフトビスピラジン合成とは異なる還元剤を用いることにより、選択的にハイブリッド型ナフタレン系ユニットが効率的に得られることを発見した (図 3)。これらの骨格は、官能基やジアゾール部位の構造に応じて、電子構造が異なる。すなわち、適切な構造を選択することにより、精密に半導体ポリマーの電子構造を制御が可能であり、高性能電子輸送性半導体ポリマーを開発する上で極めて有用な知見となる。

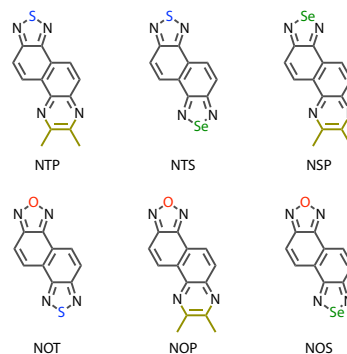


図 3. ハイブリッド型ナフタレン系ユニット

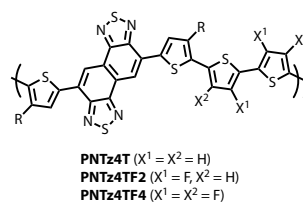


図 4. NTz を有する半導体ポリマー

一方で、以前に開発した NTz を有する半導体ポリマー (PNTz4T) の電子欠損性を高めるため、チオフェン部位にフッ素を導入したポリマー (PNTz4TF2 および PNTz4TF4 : 図 4) を合成した。これらはいずれも、HOMO および LUMO レベルが PNTz4T よりも低下することが分かった。電子輸送特性は示さなかったものの、PNTz4TF2 は有機薄膜太陽電池の p 型材料として用い、フラーレン系材料と組み合わせたセルにおいて 10.5% と非常に高い光電変換特性を示すことが分かった。

(3) イミド系ユニットを有する半導体ポリマー

イミド系ユニットとして、チエノチオフェンとチオフェンのオリゴマーをイミド基で架橋した新規骨格であるジチエニルチエノチオフェンビスイミド (TBI) を合成した (図 5)。TBI を有するポリマーは、ピチオフェンを共重合ユニットとした場合には p 型特性、チエノチオフェンを共重合ユニットとした場合にはアンビポーラー特性、またジチアゾールを共重合ユニットとした場合には n 型特性を示すなど、共重合ユニットに応じて、極性を制御できることが分かった。ピチオフェンを主鎖に有する TBI 系ポリマーでは、p 型半導体として有機薄膜太陽電池に用いると 8% を超える光電変換効率が得られた。一方、ジチアゾールを有するポリマーでは、効率は 1% 程度と低いものの有機薄膜太陽電池の n 型半導体として機能することが分かった。さらに、TBI の電子欠損性を高めるため、チオフェン部位をチアゾールに置換したジチアゾリルチエノチオフェンビスイミド (TzBI) を新規に開発合成した。TzBI は TBI に比べて、0.2 eV 程度低い HOMO および LUMO レベルを有することが分かった。TzBI とチエノチオフェンの共重合ポリマーを合成し (図 6)、有機薄膜太陽電池にて n 型材料として用いたところ、3.3% と TBI 系ポリマーよりも高い変換効率を示した。これらのことから、TBI や TzBI は n 型半導体ポリマーとして、有用な骨格であることが分かった。

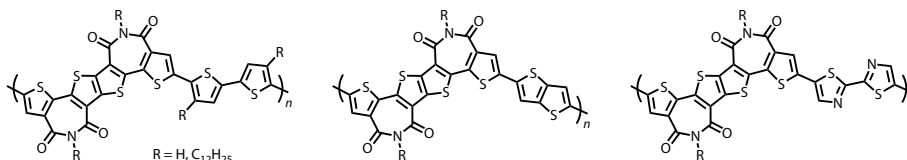


図 5. TBI を有する半導体ポリマー

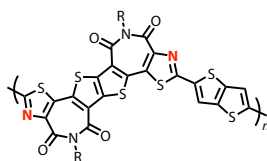


図 6. TzBI を有する半導体ポリマー

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件) (全て査読有)

- ① Saito, M.; Osaka, I.* “A Thiazolothiazole-Based Semiconducting Polymer with Well-Balanced Hole and Electron Mobilities” *Applied Sciences*, **2019**, *9*, 451.
DOI:10.3390/app9030451
- ② Mikie, T.; Osaka, I.* “Ester-Functionalized Naphthobispyrazine as an Acceptor Building Unit for Semiconducting Polymers: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance” *Macromolecules*, **2019**, *52*, 3909–3917.
DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00521
- ③ Mikie, T.; Osaka, I.* “Selective Synthesis and Properties of Electron-Deficient Hybrid Naphthalene-Based p-Conjugated Systems” *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 19228–19235.
DOI: 10.1002/chem.201803208
- ④ Saito, M.; Osaka, I.* “Impact of side chain placement on thermal stability of solar cells in thiophene–thiazolothiazole polymers” *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3668–3674.
DOI: 10.1039/c7tc04721e
- ⑤ Mikie, T.; Kawashima, K.; Komeyama, K.; Yoshida, H.; Osaka, I.* “Naphthobispyrazine as an Electron-deficient Building Unit for π -Conjugated Polymers: Efficient Synthesis and Polymer Properties” *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1193–1196.
DOI: 10.1246/cl.170445
- ⑥ Saito, M.; Osaka, I.* “Synthesis and Characterization of an Alkoxythiazole-thiazolothiazole Semiconducting Polymer for Organic Solar Cells” *Electrochemistry*, **2017**, *85*, 266–271.
DOI: 10.5796/electrochemistry.85.266
- ⑦ Kawabata, K.; Saito, M.; Takemura, N.; Osaka, I.*; Takimiya, K.* “Effects of branching position of alkyl side chains on ordering structure and charge transport property in thienothiophenedione- and quinacridone-based semiconducting polymers” *Polym. J.* **2017**, *49*, 169–176.
DOI:10.1038/pj.2016.103
- ⑧ Kawabata, K.*; Osaka, I.; Sawamoto, M.; Zafra, J. L.; Burrezo, P. M.; Casado, J.*; Takimiya, K. “Dithienyl Acenedithiophenediones as New p-Extended Quinoidal Cores: Synthesis and Properties” *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4579–4589.
DOI: 10.1002/chem.201605104
- ⑨ Osaka, I.*; Takimiya, K.* “Naphthobischalcogenadiazole Conjugated Polymers: Emerging Materials for Organic Electronics” *Adv. Mater.* **2017**, *39*, 1605218.
DOI: 10.1002/adma.201605218
- ⑩ Kawashima, K.; Fukuhara, T.; Suda, Y.; Suzuki, Y.; Koganezawa, T.; Yoshida, H.; Ohkita, H.*; Osaka, I.*; Takimiya, K. “Implication of Fluorine Atom on Electronic Properties, Ordering Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole- Based Semiconducting Polymers” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10265–10275.
DOI: 10.1021/jacs.6b05418
- ⑪ Kawabata, K.*; Saito, M.; Osaka, I.*; Takimiya, K. “Very Small Bandgap π -Conjugated Polymers with Extended Thienoquinoids” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7725–7732.
DOI: 10.1021/jacs.6b03688
- ⑫ Saito, M.; Osaka, I.*; Suda, Y.; Yoshida, H.; Takimiya, K. “Dithienylthienothiophenebisimide, a Versatile Electron-Deficient Unit for Semiconducting Polymers” *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6921–6925.
DOI: 10.1002/adma.201601373

[学会発表] (計 69 件)

- ① 尾坂 格 「高移動度半導体ポリマーの開発動向」有機エレクトロニクス研究会、2016年7月7日(東京)など

[図書] (計 3 件)

- ① 尾坂 格 他、技術情報協会「月刊マテリアルステージ」、半導体ポリマー「PNOz4T」による有機薄膜太陽電池の光エネルギー損失低減と変換効率向上、2016、Vol. 16 (No. 6)、45-47
- ② 尾坂 格 他、シーエムシー出版「機能性顔料の開発と応用」、塗布プロセス用有機半導体材料、2016、28-38
- ③ 尾坂 格 他、情報機構「ウェアラブルセンシング」、最新動向塗って作れる有機薄膜太陽電池～高効率化に向けた材料開発～、2016、152-159

[産業財産権]

○出願状況（計 3 件）

名称：高分子化合物、該高分子化合物からなる有機半導体材料並びに該高分子化合物を有する有機半導体及び有機トランジスタ

発明者：川畑公輔、尾坂格、瀧宮和男

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-101380

出願年：平成 28 年

国内外の別：国内

名称：低分子化合物、高分子化合物、これらの合成方法、及び、有機半導体材料

発明者：三木江翼、尾坂格

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-039913

出願年：平成 29 年

国内外の別：国内

名称：高分子化合物及びそれを含む有機半導体材料並びにそれを含む有機太陽電池

発明者：尾坂格、齋藤慎彦、安蘇芳雄、家裕隆、森山太一

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-159899

出願年：平成 29 年

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://home.hiroshima-u.ac.jp/~rdc/#chapter-1>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：齋藤慎彦

ローマ字氏名：SAITO, masahiko

研究協力者氏名：三木江翼

ローマ字氏名：MIKIE, tsubasa

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。