

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05206

研究課題名（和文）高性能極狭バンドギャップ高分子半導体の創製

研究課題名（英文）Creation of high performance very narrow-bandgap polymers

研究代表者

川畑 公輔（Kawabata, Kohsuke）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：10710212

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では研究代表者が独自開発してきたアセニカルコゲノフェンジオンと呼ばれる高い電子受容性を有する一連の有機半導体骨格を組み込んだ種々の新規高分子半導体の合成とその半導体物性の調査を行った。本骨格を導入した高分子半導体について、骨格の拡張や含まれるカルコゲン原子の種類、可溶性置換基の種類や置換位置等の分設計を精査することで、1 eV 以下狭いバンドギャップを有しかつ、深い HOMO、LUMO準位と1 cm²/Vsに及ぶ高いキャリア移動度を示す材料を創製するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸収端波長が1100 nm（1.1 eVのバンドギャップエネルギーに相当）を超えるほど極めて狭いバンドギャップを有する高分子半導体材料は、従来のシリコン半導体の代替かそれ以上に優れた次世代の電子材料として期待されている。しかし、化学的安定性と優れた半導体物性を示す極狭バンドギャップ高分子半導体の設計は容易ではない。本研究では、新規半導体骨格を組み込んだ分子設計により、優れた物性を示す新規材料の創出のみならず、今後の材料開発において重要な分子設計や合成アプローチについての知見を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have synthesized novel semiconducting polymers incorporating a series of highly electron-deficient semiconducting building unit called acenedichalcogenophenediones, and investigated their structures and properties. By carefully examining the molecular design of the semiconducting polymers, including the pi-extension of the building unit, the types of chalcogen atoms included, and the types and substitution positions of soluble side substituents, we have developed materials with narrow band gaps below 1 eV, deep HOMO and LUMO levels, and high carrier mobility of up to 1 cm²/Vs.

研究分野：材料化学

キーワード：高分子半導体 狭バンドギャップ 近赤外吸収 両極性電荷輸送 キノイド

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子半導体は軽量で柔軟かつ成型加工性に優れた次世代の電子材料として注目されている。中でも、バンドギャップの小さな高分子半導体は可視領域から近赤外領域に及び光吸収を有するのみならず、正孔と電子の両極性の電荷注入が容易であることから、有機オプトエレクトロニクスデバイスの活性層材料として研究開発が進められている。特に、吸収端波長が 1100 nm (1.1 eV のバンドギャップエネルギーに相当) を超えるほど極めて狭いバンドギャップを有する高分子半導体材料は、従来のシリコン半導体の代替またはそれ以上に優れた電子材料として、光電変換素子 (太陽電池、光センサーなど) への応用研究が盛んにおこなわれている。しかし、これまでに吸収端波長 1100 nm を超える極狭バンドギャップ高分子半導体は報告されているものの、電子材料として優れた電荷輸送能や大気安定性を有する材料は多くない。これは多くの場合、狭バンドギャップ化 (吸収の長波長化) を強く意識した分子設計により、固体状態における構造乱れを抑制できなかつたり、HOMO 準位を高くし過ぎたことにより、空気酸化に対する安定性が低くなるのが原因である。一般に空気酸化に対する安定性を得るには、-5.0 eV よりも低い HOMO 準位が必要である。例えば、1.0 eV 以下のバンドギャップを得るためには LUMO 準位を -4.0 eV よりも低く設計する必要がある。しかし、高分子半導体の LUMO 準位を下げることは、HOMO 準位を上げることに比べて難しく、この点が高性能な極狭バンドギャップ材料開発の難しい点となっている。また、これらの電子構造的な要請を満たしつつ、固体中での構造乱れを最小にするような、構造の剛直かつ溶液プロセス可能な適度な溶解性が、極狭バンドギャップ高分子半導体の高性能化に必須となる。以上のような極狭バンドギャップ高分子半導体開発における課題に対し、真に電子材料を指向した極狭バンドギャップ高分子半導体の合理的な分子設計指針が求められている。研究代表者は、最近アセンジカルコゲノフェンジオン (図 1) と呼ばれる高い電子受容性を有する一連の半導体骨格を独自開発し、これをドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D) 型のオリゴマー半導体の部分構造として用いることで、大気安定な近赤外吸収両極性有機半導体材料を報告している。そこで本研究では、高性能な極狭バンドギャップ高分子半導体の開発を目指し、研究代表者が独自開発してきた電子受容性キノイド骨格を組み込んだ D-A 型高分子半導体の合成と物性および機能の調査に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が独自開発してきた高い電子受容性を有する一連のアセンジカルコゲノフェンジオン骨格を基盤とする高分子半導体の合成と構造・物性・機能の評価を通して、1 eV 以下の極めて狭いバンドギャップに加え、優れた電子およびホール輸送能 ($\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と化学的安定性を併せ持つ新規高分子半導体の創製を目的とした。

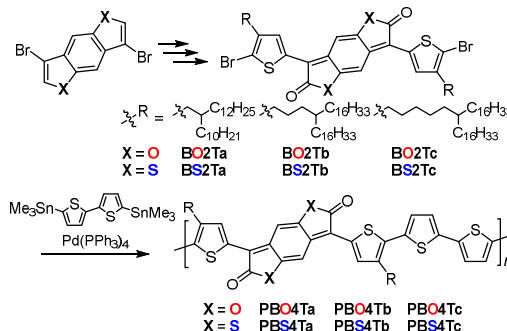
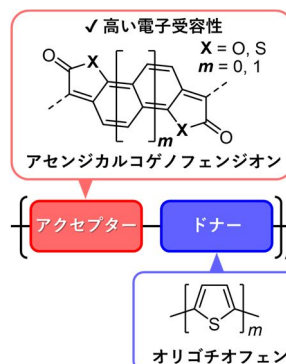
3. 研究の方法

上記目的を達成するための電子構造的な要請を満たすための基本骨格として、高い電子受容性を持つアセンジカルコゲノフェンをアクセプター部位として、またオリゴチオフェンをドナー部位として用いた D-A 型的主鎖骨格を採用し (図 1)、側鎖として種々の可溶性置換基を導入した高分子半導体を生設計・合成した。得られた高分子半導体について、電気化学および光学物性の測定により材料の電子構造を評価し、また電界効果トランジスタの作製によりキャリア輸送特性の評価を行った。これらの評価を通して、材料の化学構造と固体構造と物性および機能の関係性を明らかにし、新たな材料の設計・合成にフィードバックしながら材料開発を行った。

4. 研究成果

(1) ベンゾジカルコゲノフェンジオン骨格を基盤とする D-A 高分子半導体の合成

ベンゾジカルコゲノフェンジオンアクセプター部位および可溶性長鎖分岐アルキル基を置換したクアテルチオフェンドナー部位から成る一連の D-A 型高分子半導体 (PBO4Ta-c、PBS4Ta-c) を合成した (図 2)。*o*-ジクロロベンゼンによる Soxhlet 抽出成分として得た各ポリマーの数平均分子量は数万 Da 程度であった。電気化学的に見積もった PBO4Ta-c および PBS4Ta-c の HOMO/LUMO 準位は側鎖の種類に関わらず、それぞれ約 -5.4/-4.0 eV および -5.3/-4.1 eV の深いエネルギー準位有しており、これはベンゾジカ



ルコゲノフェンジオン骨格の高い電子受容性に起因する。特に、PBO4T よりも PBS4T の方が LUMO 準位が深いことから、ベンゾジフランジオンよりもベンゾジチオフェンジオン骨格の方が高い電子受容性を有すると考えられる。このため、ドナー-アクセプター間の分子内電荷移動の程度もベンゾジチオフェンジオン骨格の方が大きくなり、結果として 0.2 eV ほど狭い ΔE_{HL} を示すしたと考えられる。この電子構造の違いは、吸収スペクトルにおける吸収端エネルギーの結果 (PBO4T; 1.0 eV, PBS4T; 0.8 eV) ともよく一致する (図 3)。この違いは、ベンゾジフランジオン骨格においては、骨格中央側の酸素原子が電子供与的に共鳴効果を引き起こすことで、キノイド骨格の電子受容性が下がったためであることが量子化学計算の結果からも明らかとなった。以上の結果から、LUMO の低下および吸収の長波長化においては、ベンゾジチオフェンジオン骨格の方が有望な骨格であると結論付けられる。

一方、吸収スペクトルの形状に着目すると、PBO4T の方が PBS4T よりも顕著に鋭い吸収ピークを示した。D-A-D オリゴマーに関する先行研究においても同様の傾向が得られており、これは先行研究においてはカルコゲン原子の違いが分子全体の平面性および剛直性に影響を与えた結果であると結論づけられた。これを踏まえ、本研究におけるポリマーにおいてもベンゾジフランジオン骨格を組み込んだ PBO4T の方が、より高い共平面性と剛直性をもつ共役主鎖構造を形成していることが示唆された。各ポリマーのスピンコート膜を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) 素子を作製したところ、全てのポリマーが両極性の電荷輸送特性を示し、特に 2-decyltetradecyl 基を有する PBO4Ta および PBS4Ta を用いた素子が、4-hexadecyloctadecyl 基および 6-hexadecylicosyl 基を有するポリマーを用いた素子に比べて顕著に高い電荷移動度を示した (表 1)。薄膜 X 線回折の結果、4-hexadecyloctadecyl 基および 6-hexadecylicosyl を有するポリマーに比べ、2-decyltetradecyl 基を有するポリマーは スタックに由来する明確な回折ピークが確認できたことから、溶解性と結晶性の両立には、適切な高高さの分岐鎖の選択が重要であると考えられる。また、同一側鎖を有するポリマー間においては、PBS4T 系のポリマーよりも PBO4T 系のポリマーを用いた素子の方が高い正孔および電子移動度を示し、その値は最大で $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及んだ。これらの結果から、キャリア輸送能は側鎖の種類に大きく影響は受けるものの、ベンゾジフランジオン骨格を有するポリマーの方が本質的に高いキャリア輸送能を有することが示唆された。この点について、薄膜の吸収スペクトルの吸収端から見積もった室温における Urbach エネルギー (E_u) は、PBS4Ta が 45 meV であるのに対し、PBO4Ta は 37 meV と小さく、PBO4Ta の方がエネルギー的な乱れが小さいことが示唆された。これは前述した PBO4T の高い共平面性と剛直性を裏付ける結果であり、カルコゲン原子による環サイズの違いが、立体的な効果としてキャリア輸送に大きく影響を与えたものと考えられる。

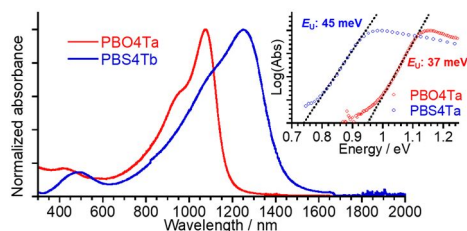


図 3. PBO4Ta および PBS4Ta 薄膜の吸収スペクトル。

表 1. PBO4Ta-c および PBS4Ta-c 薄膜を用いた OFET 素子における正孔および電子移動度

Polymer	$\mu_{\text{hole}} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$\mu_{\text{electron}} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$
PBO4Ta	1.0 ± 0.56	0.85 ± 0.30
PBS4Ta	0.75 ± 0.23	0.30 ± 0.12
PBO4Tb	0.14 ± 0.08	0.12 ± 0.077
PBS4Tb	0.10 ± 0.07	0.024 ± 0.021
PBO4Tc	0.30 ± 0.07	0.36 ± 0.10
PBS4Tc	0.071 ± 0.17	0.021 ± 0.10

(2) ナフトジフランジオン骨格の基盤とする高分子半導体の合成

上記の結果を受け、さらなる吸収の長波長化と LUMO 準位の低化を目指し、ベンゾジフランジオンを π 拡張したナフトジフランジオンを電子受容性骨格として導入した D-A 型高分子半導体の合成に取り組んだ。キノイド骨格の拡張により溶解性が著しく低下することから、長鎖分岐アルキル基をオリゴチオフェンユニットのみならずナフトジフランジオンの 4,9-位にも導入することとした。当初、PBO4T の合成スキームと同様に、キノイド骨格の両端にアルキルチオフェンを有するモノマーを経由する合成を行う予定であったが、中間体である NO2T (図 4) および臭素化後の化合物が不安定であり、重合反応に適さないことが分かった。そこで、キノイド骨格の電子構造的不安定性を緩和するために、両端にアルキルピチオフェンを導入した NO4T-Br をモノマーとして合成したところ、単離可能で重合反応に

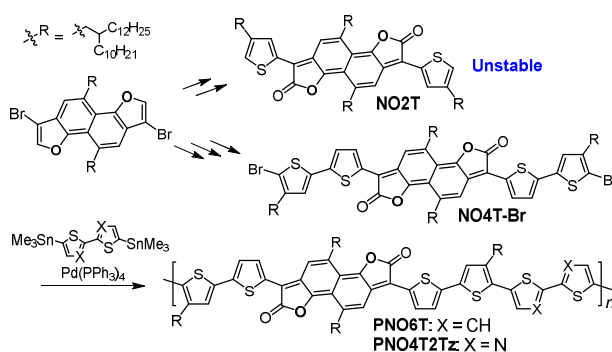


図 4. ナフトジフランジオン骨格を基盤とする D-A 型高分子半導体 (PNO6T, PNO4T2Tz) の合成。

も適応可能であった。このモノマーとピチオフェンとの共重合体 PNO6T は数平均分子量が 20 kDa のクロロホルム可溶成分として得られ、その HOMO/LUMO 準位は $-5.3/-3.9$ eV と見積もられた。PBO4T と比較してオリゴチオフェンドナー部位が拡張したこともあり、LUMO 準位は上昇したものの、薄膜における吸収端波長 (1360 nm) は PBO4T に比べ大きく長波長化した (図 5)。一方、電子供与性の弱いピチアゾールとの共重合体 PNO4T2Tz (数平均分子量: 33 kDa) は、PNO6T に比べ LUMO 準位は -4.0 eV へと低下したものの、吸収端波長は短波長化した。PNO6T および PNO4T2Tz を用いた OFET 素子はどちらも正孔および電子輸送特性を示したものの、電界効果移動度は 3×10^{-2} cm²/Vs 程度であった。これらのポリマーは剛直な主鎖骨格を持ち、分子量が 2~3 万に及ぶも関わらず、クロロホルムに可溶であることから分かるように、繰り返し構造あたり 4 つ導入した 2-decyltetradecyl 基が必要以上に嵩高く、固体中での主鎖間相互作用を阻害したことが高い移動度が得られなかった要因の一つであると考えられる。PBO4T および PBS4T 系のポリマーがそうであったように、今後、適切な可溶性置換基の選択によりキャリア輸送能を向上させることができると考えられる。

近年、諸外国において、(1) と類似のキノイド構造を有する高移動度高分子半導体が相次いで報告されている。一方でナフトキノイド骨格を交互共役系の高分子半導体に組み込んだ例は現状ほとんど報告されていないことから、含ナフトキノイド高分子半導体は今後注目を集めることが予想される。本研究において、キノイド骨格の電子構造的な安定性を考慮したモノマーの設計が、含ナフトキノイド高分子半導体合成の鍵であった点は、今後の高性能極狭バンドギャップ高分子半導体開発における重要な知見であると考えられる。

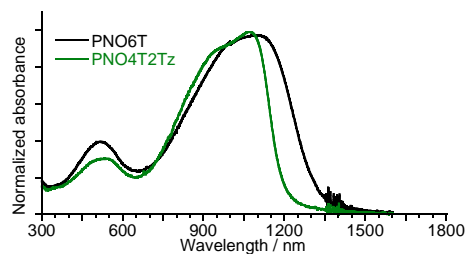


図 5. PNO6T および PNO4T2Tz 薄膜の吸収スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawabata Kohsuke, Takimiya Kazuo	4. 巻 35
2. 論文標題 Quinoidal Acenedichalcogenophenediones for Near-Infrared-Absorbing Organic Semiconductors: Effects of Chalcogen Atom Substitution on the Physicochemical and Carrier Transport Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials 7628	6. 最初と最後の頁 7628-7642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.3c01350	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 和田将平、川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 キノイド型ベンゾジカルコゲノフェンジオン骨格をもつドナー-アクセプターポリマーの合成と評価
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 NIR-absorbing Organic Semiconductors Based on a Naphthodithiophenedione; Effects of Substituent Position on The Solid-state Structures and Properties
2. 発表標題 Kohsuke Kawabata, Kiyohito Mashimo, Kazuo Takimiya
3. 学会等名 CEMSupra 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 NIR-absorbing Organic Semiconductors Based on a Naphthodithiophenedione; Impact of the Position of Solubilizing Substituents on Their Solid-state Structures and Properties
2. 発表標題 Kohsuke Kawabata, Kiyohito Mashimo, Kazuo Takimiya
3. 学会等名 The 7th Symposium for core Research Clusters for Materials Science and Spintronics
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Michitaro Saeki, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Synthesis and Properties of A Small Bandgap Donor-acceptor -Conjugated Polymer Incorporating Naphthodifran-2,7-dione
3. 学会等名 The 7th Symposium for core Research Clusters for Materials Science and Spintronics
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shohei Wada, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Donor-Acceptor -Conjugated Polymers Incorporating Benzodifuran-2,6-dione
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Design and synthesis of organic semiconductors incorporating electron-deficient quinoidal acenedichalcogenophenediones
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Near-infrared Absorbing Organic Semiconductors Based on Quinoidal Acenedichalcogenophenediones
3. 学会等名 統合化学国際共同大学院 (GP-Chem) キックオフシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Design and synthesis of organic semiconductors based on electron-deficient quinoidal acenedichalcogenophenediones
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Chemistry of π -Conjugated Materials
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 眞下 清仁、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 4,9-ジアルキルナフト[1,2-b:5,6-b']ジチオフエン-2,7-ジオン骨格を基盤とした近赤外光吸収有機半導体材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 非対称な電子構造を有する両親媒性ポリチオフエンの自己集合と光電変換機能
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 眞下清仁、川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 ナフトジチオフエンジオンを基盤とする有機色素の合成、固体構造及び光吸収特性
3. 学会等名 第32回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Near-infrared Absorbing Organic Semiconductors Incorporating Acenedichalcogenophenediones
3. 学会等名 有機合成化学国際夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 アセンジカルコゲノフェンジオン骨格を有するドナーアクセプター型有機半導体の構造と物性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関