

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14745

研究課題名（和文）分子軌道の精密制御による高性能n型半導体ポリマーの創出

研究課題名（英文）Development of high-performance n-type semiconducting polymers by precise control of molecular orbitals

研究代表者

三木江 翼 (Tsubasa, Mikie)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：40881280

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、強すぎない「適度な」電子欠損性を持つキノキサリンイミド(QI)骨格を基盤にLUMOが非局在化したn型半導体ポリマーPQITを開発した。電気化学測定によりエネルギー準位を評価したところ、QIモノマー自身は十分に低いLUMO準位を持たないが、PQITとしてポリマーに組み込まれることでn型半導体特性を発現しうる低いLUMO準位を示すことが確認できた。すなわち、LUMOの非局在化がLUMO準位の低下に有効であることがわかった。さらに、有機トランジスタを作製し電荷輸送性を評価したところ、アモルファスシリコンに匹敵する高い電子移動度(1 cm²/Vs以上)を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塗って作製できる有機トランジスタや薄膜太陽電池は、次世代のデバイスとして注目されている。これらの開発にはp型及びn型半導体ポリマーの両方が必要であるが、p型に比べてn型ポリマーの開発が遅れている。従来、強力な電子欠損性を持つ骨格をポリマー主鎖に導入してLUMO準位を低下させることがn型半導体ポリマーの分子設計指針であった。一方、本研究では、LUMOの非局在化に着目した新しい分子設計により、「適度な」電子欠損性を持つ骨格を用いて十分に低いLUMO準位を有するポリマーの開発に成功した。新しい分子設計指針を示した本研究は、n型半導体ポリマーの高性能化へ向けて重要な知見となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed an n-type semiconductor polymers based on moderate electron-deficient building unit quinoxaline imide (QI) to delocalize LUMO along the polymer backbone. We found that whereas QI-based monomer itself showed insufficiently low LUMO energy levels, QI-based polymer showed sufficiently low LUMO that function as n-type materials. This results clearly indicated that delocalization of LUMO along the backbone is effective to lower the LUMO energy levels of the polymer. Furthermore, organic transistors based on QI-based polymer exhibited ambipolar behavior with high electron mobility more than 1 cm²/Vs.

研究分野：構造有機化学

キーワード：半導体ポリマー 共役系材料 有機薄膜太陽電池 有機トランジスタ n型半導体

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、有機熱電変換素子）の研究が産学問わず行われている。これらデバイスの高性能化において、優れたキャリア輸送性を示す半導体ポリマーの開発は重要課題の一つである。 π 共役系を主鎖に有する半導体ポリマーは、本質的に電子豊富であるため、通常はキャリアがホールである p 型半導体となる。最近では、アモルファスシリコンを上回るホール移動度を示す高性能な p 型半導体ポリマーが多数報告されている。一方、論理回路や太陽電池を半導体ポリマーのみで作製するためには、キャリアが電子である n 型半導体ポリマーが必須であるが、その開発は大きく遅れている。これは、半導体ポリマーの LUMO 準位が高く、電子が注入されても酸素や水にトラップされるためである。これまで、イミド基などを有する電子欠損性骨格を用いて LUMO 準位が低い半導体ポリマーが種々開発されてきたが、実際に高い電子輸送性を示すポリマーは限られている。申請者は、この理由としてポリマー薄膜における電子輸送経路の構築が不十分なためではないかと考えている。すなわち、高性能 n 型半導体ポリマーの開発には「低い LUMO 準位」と「効率的な電子輸送経路」の両立が不可欠である。

ポリマー中に発生した電子は、「主鎖内」および「主鎖間」の LUMO の重なりを介して輸送される。しかし、n 型半導体ポリマーのベンチマークである N2200 では、LUMO は電子欠損性の強いナフトレンジイミド（NDI）上に局在化する（図 1）。これは、強力な電子欠損性骨格を持つ n 型半導体ポリマーに共通する傾向である。従って、LUMO の重なりが小さい「主鎖内」の電子輸送は律速過程になると考えられる。そのため、従来は分子間相互作用（結晶性）を向上させ、「主鎖間」の LUMO の重なりを大きくして電子輸送性向上を狙うことが分子設計指針であった。最近では、結晶性の高い n 型半導体ポリマーが得られるようになり、電子移動度は改善されているものの、その性能は依然として p 型半導体ポリマーには及ばず、頭打ちになりつつある。

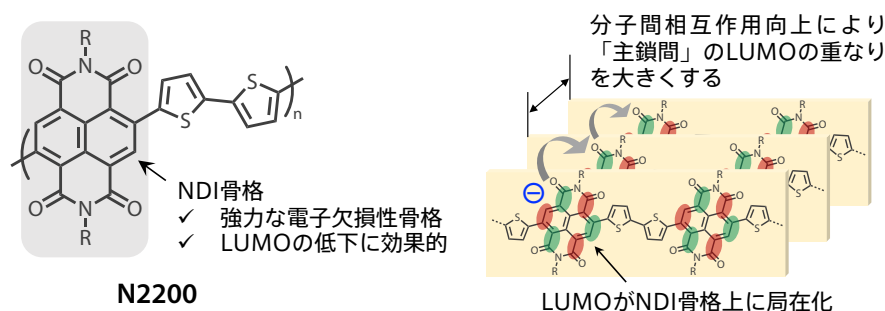


図 1. ベンチマーク n 型ポリマー N2200 の化学構造と高性能化に向けた従来の分子設計指針

2. 研究の目的

我々は最近、新規イミド系骨格であるナフトビスピラジンビスイミド（NPI）を開発し、これを有する半導体ポリマー（PNPI2T）を合成したところ、高い結晶性と電子輸送性を示すことを見出した（図 2、*Chem. Mater.* **2022**, *34*, 2717）。しかし、NPI は、電子求引性のイミン型窒素とイミド基の同時挿入により強力な電子欠損性を示すため、PNPI2T では、N2200 と同様に LUMO が局在化する（図 2 左下）。そこで我々は、NPI よりも電子欠損性が弱い骨格として、NPI のハーブユニットであるキノキサリンイミド（QI）に着目した（図 2 右）。興味深いことに、DFT 計算により、QI 系ポリマー PQIT は非局在化した LUMO を持つ。さらに、NPI 系ではモノマーとポリマーが同程度の LUMO 準位を示すが、QI 系ではモノマーからポリマー（3 量体以上）へと π 共役系を拡大することで、LUMO 準位が著しく低下することが予測されている（図 3）。すなわち、LUMO の非局在化は、LUMO 準位の低下をもたらす可能性がある。このような知見に基づいて、本研究では、強すぎない「適度な」電子欠損性を持つ QI 骨格を有する π 共役系ポリマーを設計・合成し、その物性（電子構造）と薄膜構造を解析し、主に OFET を作製・評価することで、研究を推進した。

3. 研究の方法

本研究では、強すぎない「適度な」電子欠損性を持つ QI 骨格を有する π 共役系ポリマーを設計・合成し、その物性（電子構造）と薄膜構造を解析し、主に OFET を作製・評価することで、研究を推進した。

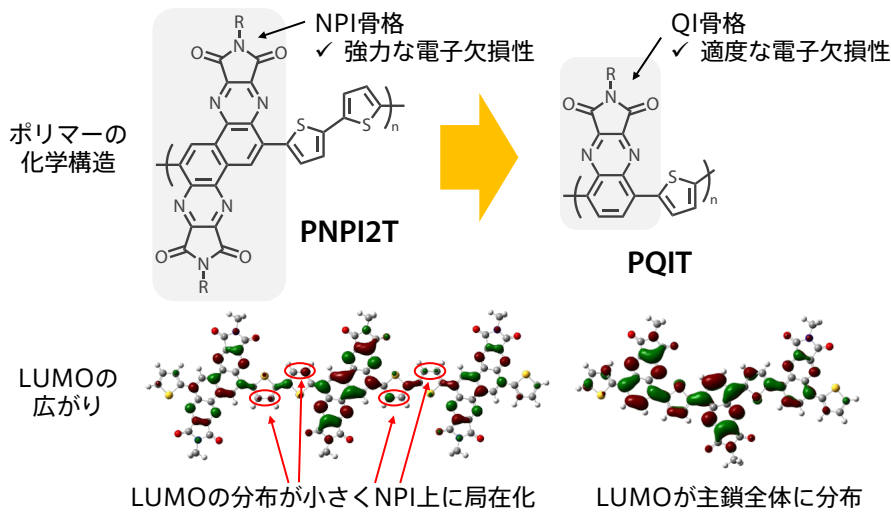


図 2. PNPI2T と PQIT の化学構造と量子計算により評価した LUMO の広がり

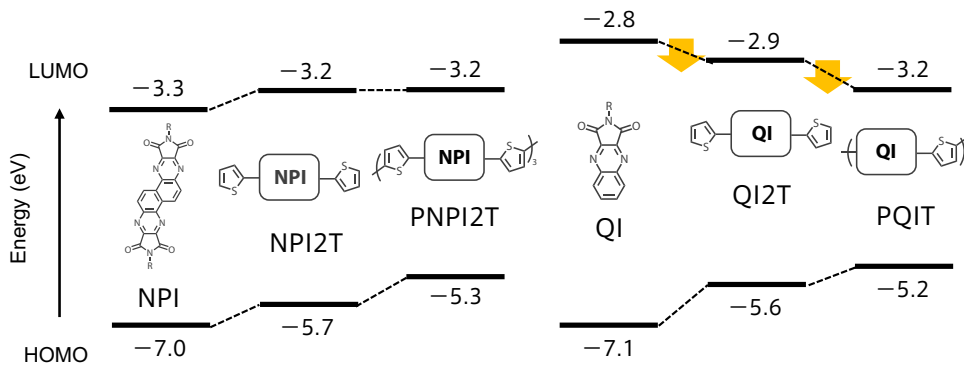


図 3. 量子計算により予測される PNPI2T と PQIT の HOMO、LUMO 準位

4. 研究成果

(1) LUMO が非局在化した QI 系ポリマーの合成と物性

QI とチオフェンからなる半導体ポリマーPQIT は、安価な市販原料からわずか 5 ステップで収率良く合成することができた。また、PQIT は、PNPI2T に比べて 10 倍以上高い溶解性を示すことがわかった。この理由として、QI は NPI よりも小さい骨格であるため、分子間相互作用が低下したことが考えられる。続いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて、QI および NPI のモノマーおよびポリマーのエネルギー準位を評価した (図 4a,b)。まず、HOMO 準位に着目すると、いずれの系においても π 拡張に伴い上昇し、両ポリマーとも $-5.5 \sim -5.6$ eV の値を示した (図 4c,d)。次に、LUMO 準位に着目すると、QI では π 共役系が拡張するに伴い、LUMO 準位が顕著に低下する一方、NPI ではモノマー/ポリマーとも同程度の LUMO 準位を示した。その結果、PQIT は PNPI2T と同程度の低い -3.7 eV 前後の LUMO 準位を有しており、LUMO の非局在化が LUMO 準位の低下に有効であることが明らかとなった。さらに、OFET を作製し電荷輸送性を評価したところ、PQIT は低い LUMO 準位に起因して電子輸送性 (両極性) を発現し、PNPI2T よりも 5 倍以上高い電子移動度 ($1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上) を示すことがわかった。PQIT が高い電子移動度を示す理由を調査するため、ポリマー薄膜の二次元 X 線回折測定を行った。その結果、いずれのポリマーもフェイスオン配向かつ 3.45 \AA 程度の極めて小さい π スタック距離を示した。さらに、 π スタック構造の結晶子サイズを評価すると、PQIT は PNPI2T よりも優位に大きい値を示し、PQIT は PNPI2T よりも高い結晶性を持つことがわかった。ここで、QI 骨格は NPI 骨格よりも小さい骨格であり、一般に分子間相互作用は弱まると考えられる。では、なぜ PQIT は PNPI2T よりも高い結晶性を示すのか？その原因を調査するため、量子計算により共平面性と双極子モーメントを評価した。まず、両ポリマーのモデル化合物である三量体の二面角を比較すると、PNPI2T では、NPI 骨格とチオフェン環、チオフェン環—チオフェン環が共平面であるのに対し、PQIT では、QI 骨格とチオフェン環の間が $5 \sim 10^\circ$ 程度ねじれていた。次に、双極子モーメントを評価したところ、PQIT は PNPI2T よりも非常に大きな値を示すことがわかった。PQIT 主鎖が高い共平面性を維持するためには、QI 骨格のイミド基を互い違いになるように配置する必要がある。この配置が、大きな双極子モーメントを生み出し、ポリマー主鎖間の双極子—双極子相互作用

用（分子間静電相互作用）を高め、結晶性が向上したと考えられる。研究（1）では、「適度な」電子欠損性を有する骨格の導入による LUMO の非局在化は、ポリマーの LUMO 準位低下に効果的であることを示した。また、PQIT は主鎖の大きな双極子モーメントに起因して高い結晶性を示した可能性がある。その結果、PQIT はアモルファスシリコンに匹敵する $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い電子移動度を示したと考えられる。

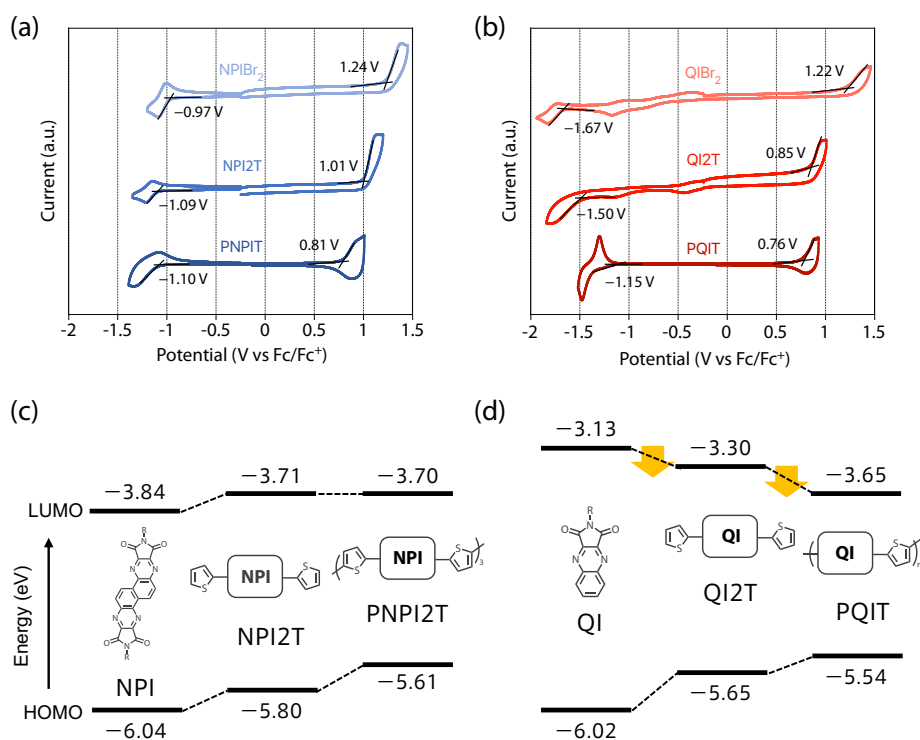


図 4. (a,c) NPI 系と (b,d) 系モノマーおよびポリマーのエネルギーダイアグラム

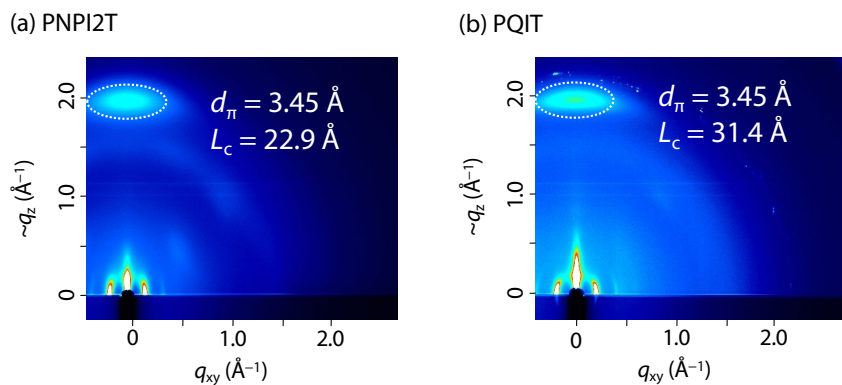


図 5. (a) PNPI2T および (b) PQIT の二次元 X 線回折像（薄膜構造）

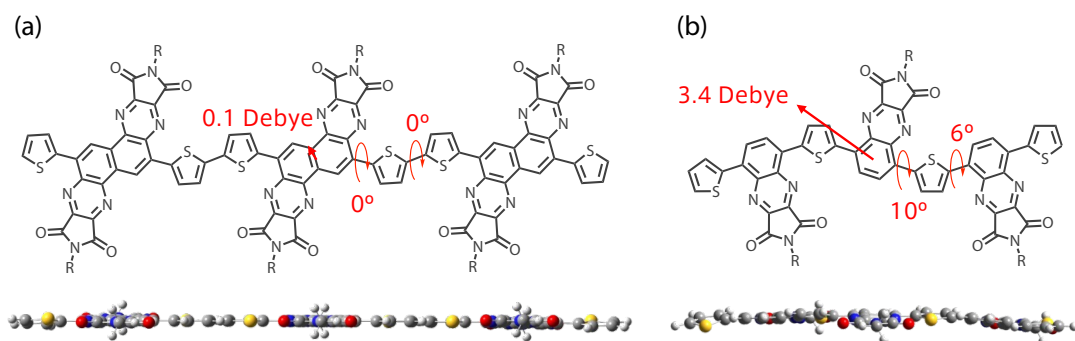


図 6. 量子計算により評価した (a) PNPI2T と (b) PQIT の双極子モーメントと二面角

(2) n型単極性を示す QI 系ポリマーの開発

デバイスの高性能化、特に論理回路への応用には、n 型単極性かつ高い電子移動度を示す材料の開発が重要である。研究 (1) で開発した PQIT は高い電子移動度を示すものの、ホール、電子ともに輸送する両極性を示した。PQIT をモチーフとして n 型単極性を実現するには、LUMO 準位を低下させるだけでなく、ホール輸送を抑制するために HOMO 準位を低下させる必要がある。そこで、PQIT のチオフェン部位に電子求引性基であるフッ素基を 1 つまたは 2 つ導入した QI 系ポリマー F1 および F2 を合成した (図 7a、研究 (2) では PQIT は F0 と表記)。まず、CV によりエネルギー準位を評価したところ、いずれのポリマーも -3.7 eV 程度の LUMO 準位を示したが、HOMO 準位は F0、F1、F2 と導入したフッ素の数が増えるにつれ顕著に低下した (図 7b,c)。そこで F0、F1、F2 を半導体層とした OFET を作製したところ、F0、F1 は両極性であったが、F2 は単極性を示すことがわかった。一方、電子移動度は F0、F1、F2 の順で低下し、F2 の移動度は $0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度にとどまった。薄膜構造を評価したところ、フッ素の数が増えるにつれ、結晶性が低下した。これは、QI 骨格とフッ素の立体障害による共平面性の低下に起因しており、F2 は結晶性の低下により、低い電子移動度を示したと考えられる。

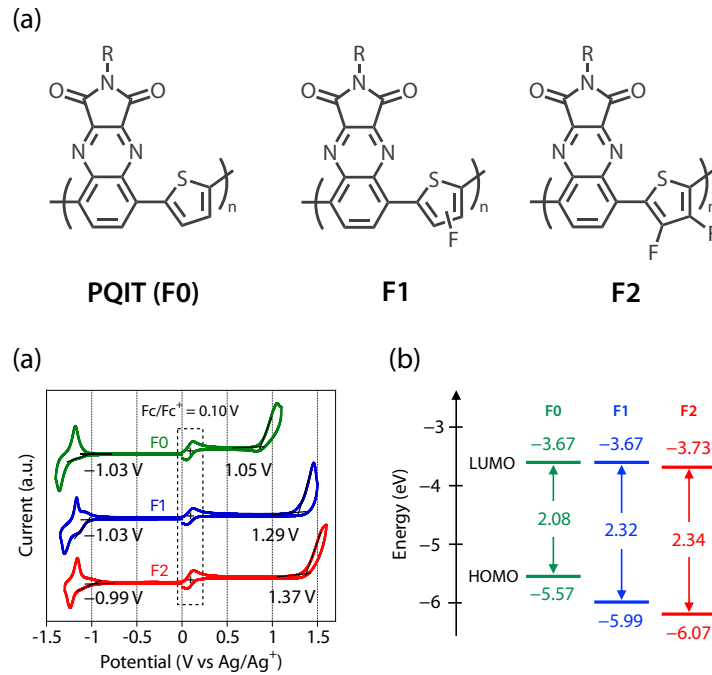


図 7. QI 系ポリマー F0、F1、F2 の (a) CV と (b) エネルギーダイアグラム

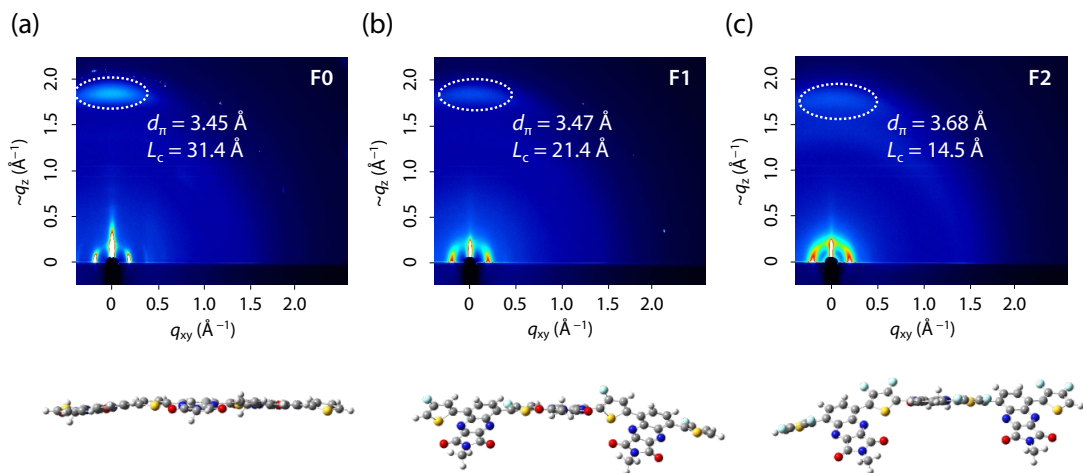


図 8. (a) F0、(b) F1、(c) F2 の二次元 X 線回折像 (薄膜構造)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mikie Tsubasa, Iwasaki Yuka, Osaka Itaru	4. 巻 287
2. 論文標題 Ester-functionalized quinoxaline-based polymers for application in organic photovoltaics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 126225 ~ 126225
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchemphys.2022.126225	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 -

1. 著者名 Nakao Naoya, Saito Masahiko, Mikie Tsubasa, Ishikawa Takumi, Jeon Jihun, Kim Hyung Do, Ohkita Hideo, Saeki Akinori, Osaka Itaru	4. 巻 10
2. 論文標題 Halogen Free Conjugated Polymers Based on Thienobenzobisthiazole for Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells: Rational Design for Achieving High Backbone Order and High Solubility	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2205682 ~ 2205682
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.202205682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Okamoto Kenta, Iwasaki Yuka, Mikie Tsubasa, Osaka Itaru	4. 巻 55
2. 論文標題 Naphthobispyrazine bisimide-based semiconducting polymers as electron acceptors for all-polymer photovoltaic cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 443 ~ 450
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-022-00749-2	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 -

1. 著者名 Sato Yuki, Mikie Tsubasa, Yamada Hiroya, Osaka Itaru, Ohkita Hideo	4. 巻 62
2. 論文標題 Exciton dynamics of a fused ring -conjugated nonfullerene molecule based on dithienonaphthobisthiadiazole	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SK1012 ~ SK1012
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acc66b	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 三木江 翼・駿河 翔太・森奥 友和・佐藤 友揮・石川 巧・キム ヒョンド・大北 英生・尾坂 格
2. 発表標題 低電圧損失と高電荷生成効率を両立する半導体ポリマーの開発と非フラレン太陽電池の高効率化
3. 学会等名 第19回 「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三木江 翼・藤田 知勇・尾坂 格
2. 発表標題 結晶性半導体ポリマーを用いたナノ粒子光触媒の開発
3. 学会等名 第71回 高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 優佳・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 キノイド型拡張縮環骨格を有する狭バンドギャップ半導体ポリマーの合成と電荷輸送特性
3. 学会等名 第71回 高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 駿河 翔太・三木江 翼・石川 巧・佐藤 友揮・キム ヒョンド・大北 英生・尾坂 格
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池において低電圧損失と高電荷生成効率を両立する高性能半導体ポリマーの開発
3. 学会等名 第71回 高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野 翔平・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 ベンズイミダゾール部位を有する新規非フラレンアクセプターの開発
3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 優佳・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 キノイド型拡張縮環骨格を有する狭バンドギャップ半導体ポリマーの合成と電荷輸送性
3. 学会等名 第12回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野 翔平・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 ベンズイミダゾール部位を有する新規非フラレンアクセプターの開発
3. 学会等名 第12回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie, Shota Suruga, Yuuki Sato, Takumi Ishikawa, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita, Itaru Osaka
2. 発表標題 A novel π -conjugated polymer enabling small voltage loss and high charge carrier generation in nonfullerene-based organic photovoltaics
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie
2. 発表標題 Development of π -Conjugated Polymers Based on Dithienonaphthobisthiadiazole for High-Efficiency Organic Photovoltaics
3. 学会等名 The International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村 亮介・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 キノキサリンイミドを有する 共役系ポリマーの合成と電荷輸送特性
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井 和哉・三木江 翼・瀬尾 卓司・家 裕隆・尾坂 格
2. 発表標題 ジチエノナフトピスチアジアゾールを有する 共役系ポリマーの合成と有機トランジスタ特性
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎 優佳・三木江 翼・尾坂 格
2. 発表標題 テトラチエノアセンジオン骨格を有する 共役系ポリマーの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2022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
---------	---------