

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685030

研究課題名(和文)高性能半導体ポリマーの創出と構造制御

研究課題名(英文)Development of high-performance semiconducting polymers and their structure control

研究代表者

尾坂 格(Osaka, Itaru)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：80549791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000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デバイスの高性能化に向け、新規な半導体ポリマーの開発を行った。有機トランジスタにおいて、 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ とポリマーとしては非常に高いキャリア移動度を有するポリマーだけでなく、正孔輸送性、および正孔と電子の両極性を示すポリマーを種々開発した。また、有機薄膜太陽電池において、10%と世界最高レベルのエネルギー変換効率を示すポリマーの開発に成功した。さらに、分子設計によりポリマーの分子配向性を制御できることを明らかにし、その配向様式によってデバイス特性が変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research, I have worked on the development of novel semiconducting polymers toward the improvement of the properties of organic electronic devices. Some of the polymers synthesized here demonstrated charge carrier mobilities of more than $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$, which is very high for polymers, and/or exhibited not only p-channel behavior but also ambipolar behavior in organic field-effect transistors. Furthermore, a power conversion efficiency of 10% was achieved in solar cells using a polymer synthesized in this work. It was found that the molecular orientation can be controlled by the molecular design, and the device properties varied dependent on the molecular orientation.

研究分野：高分子材料

キーワード：有機半導体 共役系ポリマー 有機エレクトロニクス 有機トランジスタ 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

近年の有機半導体材料の進歩により有機エレクトロニクスが発展は目覚ましく、実用化に向けた気運が急激に高まっている。材料をインク化しプリントによりデバイスを作製する技術（プリンテッドエレクトロニクス）が分野の大きな流れであるなかで、その根幹を担う半導体ポリマーの開発は極めて重要である。事実、半導体ポリマーの特性は有機トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池 (OPV) において、これまでキャリア移動度 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、光電変換効率 3% が高性能材料としての指標であったが、この数年間で、これらは $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、8% が達成されるなど劇的に進歩している。しかしながら残念なことに、我が国での学術ベースにおける半導体ポリマーの研究は、欧米、中国、韓国に大きく水をあけられており、危機的状況にある。ただ一方で、最近の論文を眺めていると、マトリックスを埋めるかのように既知のユニット骨格の組み合わせを替えただけのようなポリマーの報告が少なくなく、特性は向上しているものの、それが分子構造の何に起因するのか本質的な議論がなされていないことも多い。申請者も過去数年間、独自の骨格を用いた様々な高性能半導体ポリマーを開発してきているが、近い将来、実用化に耐えうる半導体ポリマーを創出する上で、分子設計上、真に重要なポイントが何であるか解明することは避けては通れない道であり、今一度、学術的見地からそれを考える必要があるのではなかろうかという考えに至った。

2. 研究の目的

OFET、OPV 中で起こる物理現象において共通点は、キャリア輸送であり、これを如何に効率化させるかが、デバイス特性を向上させる重要なポイントと考えている。半導体ポリマーのキャリア輸送は、基本的には主鎖間の π 電子の重なりを介した現象であるため、

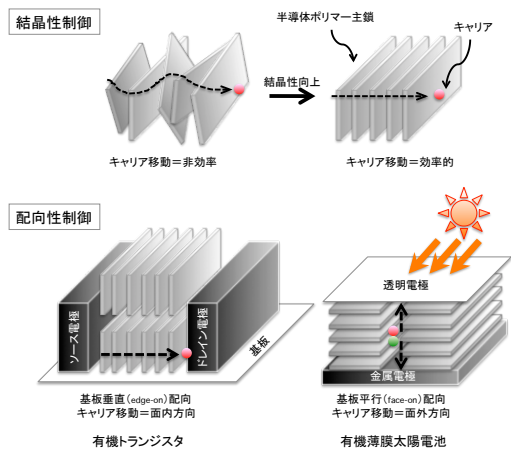


図1. 結晶性 (上) 及び配向性制御 (下) によるキャリア輸送性の変化

薄膜中において規則性の高い π スタッキング構造を構築すること (結晶性を高めること) が鍵となる (図1上)。一方で、OFETは基板面内方向のキャリア輸送が必要であるのに対し、OPVでは面外方向のキャリア輸送が必要となる (図1下) ため、半導体ポリマーのキャリア移動度を決定する結晶性のみならず、輸送方向を決定する配向性の制御も重要な鍵となる。そこで本研究では、様々な分子系のポリマーを合成、評価することで、分子構造と薄膜構造 (結晶性および配向性)、さらには物性やデバイス特性との相関関係を検証することで、プリンテッドエレクトロニクスにおいて真に高性能な半導体ポリマーの創出と、それに向けた分子設計指針を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ナフトジチオフェン (NDT)、チアゾロチアゾール (TzTz)、ナフトビスチアジアゾール (NTz)、あるいは新規な縮合多環骨格を探索し、これらを有する半導体ポリマーを合成する。さらに、薄膜構造解析、デバイス作製・評価することで、ユニット骨格の形状、対称性、側鎖の形状、置換位置、ポリマー主鎖の形状などの分子構造と薄膜構造、デバイス特性との相関関係について系統的に検証する。

4. 研究成果

4-1. ポリマーの分子配向制御とデバイス特性の相関関係

NDT と NTz を有するポリマーにおいて、可溶性基であるアルキル基を適切な位置に導入することで、ポリマーの配向性 (エッジオンとフェイスオン) を制御できることが分かった。また、OFET においてはエッジオン配向のポリマーの方がキャリア移動度が高く、OPV においてはフェイスオン配向のポリマーの方がエネルギー変換効率が高くなることが分かった。このフェイスオン配向のポリマーでは、エネルギー変換効率 8.2% を得た (図2)。

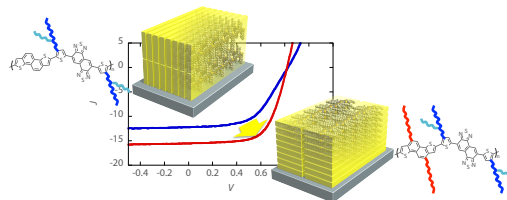


図2. NDT と NTz を有するポリマーの構造式、配向の模式図と OPV 素子の電流-電圧特性

チアゾロチアゾール系ポリマー (図3) においては、アルキル基の組み合わせにより、ポリマーの配向性を精密に制御することが可能になり、これによって太陽電池の効率が

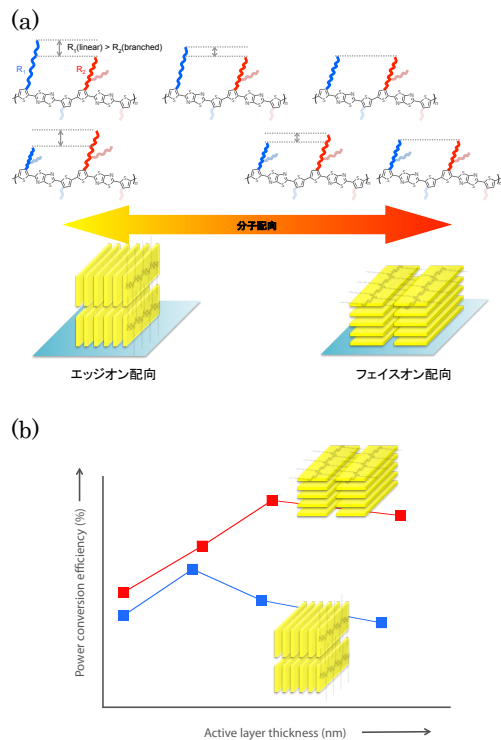


図3. (a) TzTz を有するポリマーの構造式とアルキル基と分子配向の関係、(b)ポリマーの分子配向と OPV 素子特性の膜厚依存性との関係。

5%から7%まで向上した。さらに、フェイスオン配向性を持つポリマーは、キャリア輸送性の向上により、従来困難であった活性層厚膜化による太陽電池の高効率化が可能であることを見いだした。

また、NTz や TzTz を有するポリマーの配向性を詳細に解析したところ、薄膜の深さ方向において、エッジオン配向とフェイスオン配向の割合が変化することが分かった。NTz を

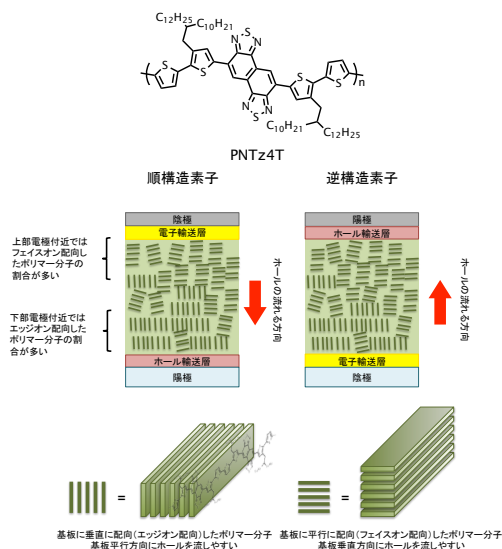


図4. PNTz4T の構造式 (上) と薄膜中におけるポリマーの分子配向の分布と OPV 素子の構造 (下)。

有するポリマーの一つである PNTz4T では、エッジオン配向のポリマー分子は薄膜と基板 (下部電極) 界面付近に、フェイスオン配向のポリマー分子は薄膜のバルク中あるいは上部電極との界面付近に多く存在する。OPV がデバイス特性に大きく影響することが明らかとなった。また、この分子配向に適した構造の素子を用いることで、OPV のエネルギー変換効率が飛躍的に向上し、10%と OPV では世界最高レベルの値を得た (図4)。

4-2. 新規骨格の探索と半導体ポリマーの開発

これまでポリマーに用いられたことのないキノイド型縮合環であるチエノチオフェンジオンを用いて新規ポリマーを合成した。チエノチオフェンジオンは電子親和力が強いいため、ポリマーの LUMO レベルは -3.8 eV と非常に低く、両極性トランジスタ特性を与えることが分かった。また、このポリマーは π 電子系の非局在化が従来のポリマーに比べて極めて大きく、この主鎖方向に大きく広がった電子状態がトランジスタ特性に影響を与えることが示唆された。すなわち、主鎖方向のキャリア移動が、薄膜中でのキャリア輸送性に重要であることが分かった。

チエノチオフェンジオン (TTD) の新規誘導体として、ビチオフェンジオン (BTD) およびベンゾジチオフェンジオン (BDTD) を合成し、これらを有するポリマーを開発した。いずれのポリマーも、チエノチオフェンジオン系ポリマーに比べて長波長側に吸収領域を持ち、かつ深い LUMO レベルを有することが分かった。そのため、いずれも両極性トランジスタ挙動を示し、TTD 系ポリマーに比べてホールと電子移動度のバランスが優れていることが分かった。

NTz の新規誘導体として、ナフトビスオキサジアゾール (NOz) およびナフトビスセレンジアゾール (NSz) を合成し、これらの半導体ポリマーを開発した。NSz を有するポリマーは、アモルファス性材料であり、NTz 系ポリマーに比べてキャリア移動度は一桁低いことが分かった。一方で、NOz を有するポリマーは結晶性が高く、NTz 系ポリマーよりもキャリア移動度が高いことが分かった。また、NOz は電子欠損性が低いいため、深い LUMO レベルを持ち、両極性トランジスタ挙動を示すことも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件 : 全て査読あり)

以下主な 10 件

1. Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H. "Efficient inverted polymer solar cells employing

- favourable molecular orientation” *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 403-408. DOI:10.1038/nphoton.2015.84
2. Osaka, I.; Houchin, Y.; Yamashita, M.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Contrasting Effect of Alkylation on the Ordering Structure in Isomeric Naphthodithiophene-Based Polymers” *Macromolecules*, **2014**, *47*, 3502-3510. DOI: 10.1021/ma402518d
 3. Osaka, I.; Abe, T.; Mori, H.; Saito, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Small Band Gap Polymers Incorporating a Strong Acceptor, Thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-dione, with P-Channel and Ambipolar Charge Transport Characteristics” *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2307-2312. DOI: 10.1039/c3tc32386b.
 4. Osaka, I.; Saito, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Thiophene-Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances” *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 331-338. DOI: 10.1002/adma.201303059.
 5. Osaka, I.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Naphthodithiophene-Naphthobisthiadiazole Copolymers for Solar Cells: Alkylation Drives the Polymer Backbone Flat and Promotes Efficiency” *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8834-8837. DOI: 10.1021/ja404064m.
 6. Osaka, I.; Shinamura, S.; Abe, T.; Takimiya, K. “Naphthodithiophenes as building units for small molecules to polymers; a case study for in-depth understanding of structure-property relationships in organic semiconductors” *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1297-1304. DOI: 10.1039/c2tc00261b.
 7. Osaka, I.; Abe, T.; Shimawaki, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Naphthodithiophene-Based Donor-Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs” *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 437-440. DOI: 10.1021/mz300065t.
 8. Osaka, I.; Akita, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Quinacridone-Based Semiconducting Polymers; Implication of Electronic Structure and Orientational Order for Charge Transport Property” *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1235-1243. DOI: 10.1021/cm300514z.
 9. Osaka, I.; Shimawaki, M.; Mori, H.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Synthesis, Characterization, and Transistor and Solar Cell Applications of a Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer” *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3498-3507. DOI: 10.1021/ja210687r.
 10. Osaka, I.; Saito, M.; Mori, H.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. “Drastic Change of Molecular Orientation in a Thiazolothiazole Copolymer by Molecular-Weight Control and Blending with PC₆₁BM Leads to High Efficiencies in Solar Cells” *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 425-430. DOI: 10.1002/adma.201103065.
- [学会発表] (計 68 件) 以下主な 15 件
1. 尾坂 格 “有機薄膜太陽電池用半導体材料&プロセス技術:高分子系” 2014 年度印刷・情報記録・表示研究会シンポジウム (招待講演), 平成 26 年 12 月 19 日, (独)産業技術総合研究所臨海副都心センター, 東京都江東区.
 2. 尾坂 格 “High-Efficiency Solar Cells Using a Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer” 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 平成 26 年 12 月 4 日, ボストン, アメリカ.
 3. 尾坂 格 “有機薄膜太陽電池用高機能ポリマー開発の現状と将来” CSJ 化学フェスタ (招待講演), 平成 26 年 10 月 16 日, タワーホール船堀, 東京都江戸川区.
 4. 尾坂 格 “Impact of Side Chain Composition on Polymer Orientation and OPV Performances” The 14th International Meeting on Information Display (招待講演), 平成 26 年 8 月 28 日, EXCO, 大邱, 韓国.
 5. 尾坂 格 “Thiophene-thiazolothiazole copolymers: significant impact of side chain composition on backbone orientation and solar cell performances” SPIE Optics + Photonics, 平成 26 年 8 月 19 日 San Diego Convention Center, サンディエゴ, アメリカ.
 6. 尾坂 格 “分子設計による半導体ポリマーの高次構造制御” 日経エレクトロニクスセミナー『有機エレクトロニクスの次の方向性を考える』(招待講演), 平成 26 年 7 月 10 日, UDX カンファレンス, 東京都千代田区.

7. 尾坂 格 “有機薄膜太陽電池の新奇分子の設計” 日本化学会第 94 春季年会(2014) (招待講演), 平成 26 年 3 月 29 日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市
8. 尾坂 格 “Impact of side chain combination on backbone orientation in polymer solar cells” The 2014 EMN Spring Meeting : Energy Materials Nanotechnology (招待講演), 平成 26 年 2 月 28 日, Red Rock Hotel, ラスベガス, アメリカ.
9. 尾坂 格 “有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた新規半導体ポリマーの開発” 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 平成 25 年 10 月 23 日, タワーホール船堀, 東京都江戸川区.
10. 尾坂 格 “縮環 π 電子系を基盤とする高性能半導体ポリマーの開発” 第 62 回高分子討論会 (日立化成賞受賞講演), 平成 25 年 9 月 12 日, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市.
11. 尾坂 格 “Exploration of new building units for high-performance semiconducting polymers” SPIE Organic Photonics +Electronics, 平成 25 年 8 月 27 日, San Diego Convention Center, サンディエゴ, アメリカ.
12. 尾坂 格 “Naphthodithiophene-Naphthobisthiadiazole Copolymers for High-Efficiency Solar Cells” F π 11 : The 11th international Symposium on Functional π -Electron systems, 平成 25 年 6 月 5 日 The Palais des Congres, アルカシオン, フランス.
13. 尾坂 格 “太陽電池高効率化に向けた新規半導体ポリマーの開発” 第 73 回応用物理学学術講演会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科内招待講演 (招待講演), 平成 24 年 9 月 12 日, 松山大学, 愛媛県松山市.
14. 尾坂 格 “Drastic change of molecular orientation on a Thiazolothiazole copolymer by Molecular-weight control and blending with PC61BM leads to high efficiencies in solar cells” ICSM 2012 (招待講演), 平成 24 年 7 月 8 日, Hyatt Regency Hotel : アトランタ, アメリカ.
15. 尾坂 格 “Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors and Solar Cells” PC2012 (招待講演), 平成 24 年 6 月 5 日, 応用化学長春研究院 中国科学院, 長春, 中国.

[図書] (計 9 件)

1. Osaka, I.; Saito, M.; Takimiya, K. “Thiazolothiazole-based Polymers for Organic Solar Cells” *Journal of*

- the Imaging Society of Japan*, **2014**, Vol. 53, No. 6, 523-528.
2. 尾坂格, 瀧宮和男「塗って作る薄膜太陽電池 : 半導体ポリマーの開発」O plus E (アドコム・メディア株式会社) **2014**, Vol. 36, No. 10, 1120-1123.
3. 尾坂格, 瀧宮和男「新規半導体ポリマーの開発と塗布型有機デバイスへの応用」化学工業 (化学工業社) **2014**, Vol. 65, No. 9, 45-51.
4. 尾坂格, 瀧宮和男「高性能有機薄膜デバイスに向けた縮環 π 電子系骨格を有する共役系ポリマーの開発」導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線 (理工系出版社エヌ・ティー・エス) **2014**, 第 1 編第 1 章第一節
5. 尾坂格, 瀧宮和男「塗るだけで配列する半導体ポリマー ~塗布型太陽電池の高効率化への可能性~」月刊マテリアルステージ (技術情報協会) **2013** 年 12 月号
6. 瀧宮和男, 尾坂格「第 19 章 有機トランジスタ材料」機能性色素の科学 (化学同人) **2013**, 299-308.
7. 斎藤慎彦, 尾坂格, 瀧宮和男「有機薄膜太陽電池高効率化に向けたポリマー材料の開発動向」月刊機能材料 (シーエムシー出版) **2013** 年 3 月号
8. 尾坂格, 瀧宮和男「第 1 章 新規ドナー材料」有機薄膜太陽電池の研究最前線 (シーエムシー出版) **2012**, 9-20.
9. 尾坂格, 瀧宮和男「第 2 章 塗布型材料」有機デバイスのための塗布技術 (シーエムシー出版) **2012**, 9-23.

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称 : 有機半導体材料及び有機半導体材料用中間体

発明者 : 尾坂格・瀧宮和男

権利者 : 広島大学

種類 : 特願

番号 : 2012-128894

出願年月日 : 2012 年 6 月 6 日

国内外の別 : 国内

名称 : ナフトビスチアジアゾール誘導体およびその製造方法中間体

発明者 : 川島和彰・尾坂格・瀧宮和男

権利者 : 三協化成・広島大学

種類 : 特願

番号 : 2012-188709

出願年月日 : 2012 年 8 月 29 日

国内外の別 : 国内

名称 : 有機半導体材料及び有機半導体デバイス

発明者 : 尾坂格・瀧宮和男

権利者 : 理化学研究所

種類：特願
番号：2013-046846
出願年月日：2013年3月8日
国内外の別：国内

名称：化合物、高分子化合物、有機半導体材料、有機半導体デバイス、化合物の合成方法、高分子化合物の合成方法
発明者：瀧宮和男・尾坂格
権利者：理化学研究所
種類：特願
番号：2013-095596
出願年月日：2013年4月30日
国内外の別：国内

名称：光電変換素子
発明者：岡部隆志・池田哲・尾坂格・瀧宮和男
権利者：JX 日鉱日石エネルギー・理化学研究所
種類：特願
番号：2013-180606
出願年月日：2013年8月30日
国内外の別：国内

名称：光電変換素子の製造方法及び光電変換素子
発明者：岡部隆志・池田哲・尾坂格・瀧宮和男
権利者：JX 日鉱日石エネルギー・理化学研究所
種類：特願
番号：2013-191173
出願年月日：2013年9月13日
国内外の別：国内

名称：高分子化合物、有機半導体材料、光電変換素子及びトランジスタ
発明者：川島和彰・尾坂格・瀧宮和男
権利者：理化学研究所
種類：特願
番号：2014-139788
出願年月日：2014年7月7日
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾坂 格 (OSAKA, Itaru)
理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員
研究者番号：80549791