

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410087

研究課題名(和文) 両親媒性チエノイソインジゴポリマーの開発とファイバー化に基づくデバイス特性の解明

研究課題名(英文) Development of amphiphilic thienoisindigo polymers and investigation of device performance based on fiber formation

研究代表者

芦沢 実 (Ashizawa, Minoru)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80391845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、狭いエネルギーギャップに基づく近赤外領域の光吸収特性を示す、ホール輸送性のチエノイソインジゴ(TII)ポリマーを合成した。このTIIポリマーに特徴的な長波長吸収は、TIIユニットのキノイド構造に由来する。さらにTIIユニットの窒素原子に水素原子を残した、新規の合成法を開拓した。水素原子を残したTII分子は、分子間の水素結合により、密にパッキングした2次元伝導パスを形成する。この結果水素原子を残したTII分子は、窒素原子上を置換したTII分子と比べて、有機電界効果トランジスタにおいて優れたアンバイポーラ特性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have designed and synthesized hole-transport thienoisindigo (TII) based polymers bearing near infrared region absorption arising from narrow energy gap. The long wavelength absorption specifically characteristic of TII polymers is coming from quinoidal structure of TII unit. In addition, we have developed useful synthetic approach for large scale preparation of H-intact TII unit at the N-position. Of particular note is that H-intact TII unit has the synthetic diversity to attaching various types of solubilizing side-chain groups. In the single crystal, H-intact TII form densely packed two-dimensional conduction path via intermolecular hydrogen-bonding, resulting in higher ambipolar performance in organic field effect transistors (OFETs) than that of N-substituted TII. Notably, H-intact TII substituted with flanking phenyl group exhibits well balanced hole and electron mobilities of 0.1 cm²/Vs.

研究分野：物性有機化学

キーワード：有機半導体 チエノイソインジゴ 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

優れたトランジスタ特性や光電変換特性を示す有機半導体材料が開発される中、パイ共役系高分子材料のトランジスタのキャリア移動度はアモルファスシリコンに匹敵し、太陽電池の変換効率は10%に迫りつつある。高分子材料はパイ電子骨格に対して溶解性を保つ側鎖を導入する必要があるが、キャリア輸送に有利なパイ電子骨格の密なパッキングと溶解性の付与は時としてトレードオフの関係にある。さらに薄膜中の分子集合構造はキャリア輸送特性を決定し、デバイス特性を大きく変化させる重要な要素であるが、分子構造と薄膜構造を直接関連付けることは難しい。

この問題に対して我々は新規の機能性有機半導体分子を開発し、分子の結晶構造から薄膜構造にアプローチしてトランジスタ特性との関係を明らかにしてきた。(Ashizawa et al., *Tetrahedron* **68**, 2790-2798 (2012); *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5395-5401 (2013))。これまでの成果を活かし、ポリマーの分子設計と薄膜構造の設計を両立させる手法を確立する本課題の提案に至った。

2. 研究の目的

イソインジゴ (IID) の類縁体であるチエノイソインジゴ (TII) は、フロンティア軌道が分子内に非局在化することや高い平面性により強い分子間相互作用を持つ (図1)。チエノイソインジゴ骨格の新規な合成法を構築するとともに、側鎖に疎水、親水、両親媒性を持たせ、選択的な溶媒に対する親和性を利用することでファイバー化した集合体構造を作成する。TII 骨格の強い分子間相互作用に基づく密な積層構造の形成とファイバーの利点である相界面の増加、ランダムネットワークの構築、外場による配向性を活かした、トランジスタと太陽電池の薄膜構造作

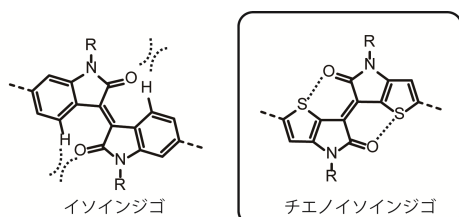


図1 イソインジゴ (IID) 及びチエノイソインジゴ (TII) 骨格

成法 (薄膜構造のテンプレート合成) を確立する。

3. 研究の方法

TII 骨格の汎用的合成法の確立とホモポリマーの合成

従来の合成法では、TII 骨格を構築する前に、溶解性を付与するアルキル側鎖を窒素原

子上に導入する必要がある。これに対して、溶解性のある保護基を窒素原子に導入し、TII 骨格を構築した後に脱保護する、新規な合成法を確立する。

チエノイソインジゴポリマーのファイバー化 (自己組織化)

一般的なポリマーの製膜において、塗布膜にアニール処理を行い自己組織化されたグレイン構造 (伝導パス) を作成する。我々は、TII ホモポリマーの自己組織化されたファイバー状グレイン構造を先に作成した後、ファイバー構造を活性層として塗布する製膜方法を確立する。また同時にせん断応力を用いて、分子鎖を配向させるソリューションシェアリング法を用いる薄膜作製も検討する。

TII 骨格は、分子間の積層構造の形成に有利な強い分子間相互作用を持ち、結晶性のファイバー (分子集合体) を形成しやすい。また DFT 計算による見積もりから、合成するポリマーは可視から近赤外領域にわたる広い吸収帯を持つ。これらの特徴はトランジスタや太陽電池の特性向上に有利に働く。選択的な溶媒親和性を利用して、合成したポリマーをファイバー化した分子集合体を作成する。3種類のポリマー骨格及び3種類の形状の異なる側鎖を用いて、ファイバー形状の利点を活かした薄膜構造設計を、トランジスタ作成にテイラーメイドに利用する。

4. 研究成果

平成26年度

本年度はポリマーの各種溶媒への溶解性の向上と分子間パッキングを制御する様々な側鎖形状のアルキル鎖を導入する TII 骨格の合成法の検討から始めた。アルキル側鎖と同様に Ullmann カップリングを用いてアルケン部位を末端に持つ側鎖を導入し、ヒドロシリレーション反応により、側鎖の分岐位置をポリマー骨格から離すシロキサン鎖を末端に導入することに成功した。この合成法を基に2種類の側鎖 (アルキル側鎖及びシロキサン側鎖) と TII 骨格を用いた3種類のモノマー骨格を持つ、6種類のポリマーを合成し

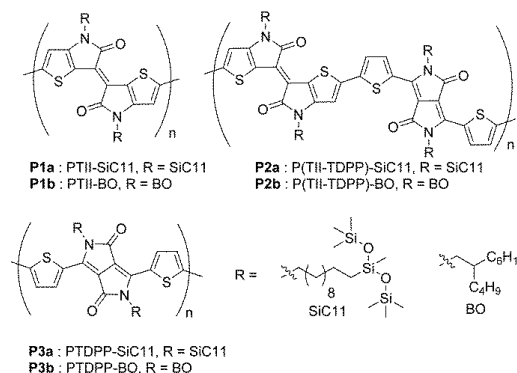


図2 ポリマーの構造

た (図2)。

これらのポリマーの酸化還元特性や光学特性を調べた。TII 骨格をポリマー側鎖に導入することで HOMO レベルは上昇し、LUMO レベルは低下する。特に TII ホモポリマーにおいては、紫外-可視-近赤外吸収スペクトルの最大吸収端から見積もった光学的エネルギーギャップは 0.6eV 程度と非常に小さくなることを明らかにした。(図 3)

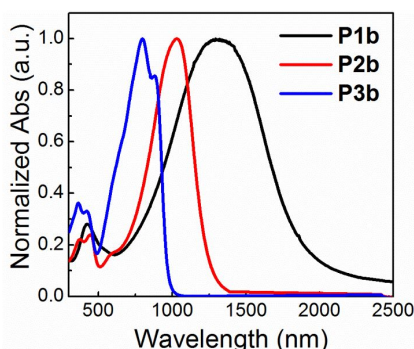


図 3 紫外可視吸収スペクトル (溶液)

合成したポリマーのキャリア輸送特性を調べるために、電界効果トランジスタを作成し、キャリア移動度を見積もった。TII ホモポリマーは、p 型のキャリア輸送特性を示し、その他のポリマーはアンバイポーラ特性を示した。DPP ホモポリマーは、最大でホール移動度 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ のバランスのとれた比較的良好なトランジスタ特性を示した。これらの輸送特性の違いを、電子構造、薄膜構造の観点から詳細に解析した。その結果、基盤に対して TII ホモポリマーはフェイスオン配向し、DPP ホモポリマーはエッジオン配向することを明らかにした。これらの結果は、ポリマー骨格及び側鎖を調節することで、有機デバイスに適した薄膜構造をテイラーメイドで制御できること示す重要な成果だと考えている。

平成 27 年度

本年度は TII 骨格を有するポリマーの示す、狭いエネルギーギャップ (0.59eV) の起源について解明を行った。TII 分子の単量体から 6 量体までを合成し、HOMO レベルと LUMO レベルの変化を明らかにした。その結果、TII 分子の 6 量体で、ポリマーと同等の電子構造を持つ事がわかった。また計算により分子鎖方向の結合交替について調べた結果、TII 骨格のこのキノイド構造の寄与がパイ電子系の有効な拡張及び狭いバンドギャップ化の起源であることを明らかにした (図 4)。この結果はラマンスペクトルの測定からも実験的に証明された。また合成したポリマー及びオリゴマーを用いて、ソリューションシェアリング法による分子鎖の配向制御を検討した。その結果、オリゴマー分子においてシェアリング方向への分子鎖の配向に基づく結晶性グレインの成長が観測され、オリゴマ

ー分子の基板上への分子配向制御に成功した。

さらに本年度は TII 骨格に対して、ベンゼン環を縮環させてパイ電子系を拡張したベンゾチエノイソインジゴ (BTII) 骨格の合成に成功した (図 5 (a))。基礎物性を調べるとともに、電界効果トランジスタを作成しキャ

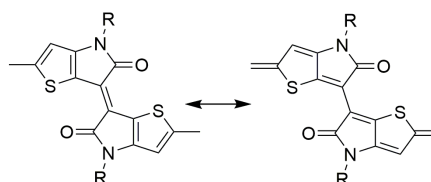


図 4 TII 骨格のキノイド構造

リア輸送特性を調べた。テトラテトラコンタン処理を施した基盤においてホール輸送の優勢なアンバイポーラ特性 ($0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$) を示した。これらの輸送特性を TII 分子と比較して、電子構造及び結晶構造の観点から詳細に解析し、分子構造が輸送特性に及ぼす影響を明らかにした。

この他に、キノイド構造の示すパイ共役系の拡張に伴う紫外-可視-近赤外吸収スペクトルの長波長シフトに着目して、高平面性のキノキサリンイミド系のキノイド構造を示す新規のアクセプター骨格 (TQI) を設計、合成した (図 5)。電界効果トランジスタを作成し、キャリア輸送特性を評価し、この骨

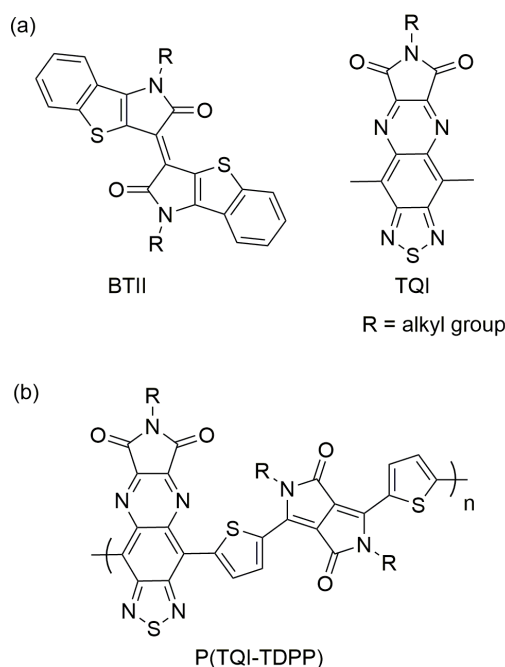


図 5 (a) ベンゾチエノイソインジゴ (BTII) 及びチアゾロキノキサリンイミド骨格 (TQI) (b) TQI ポリマー

格を用いたポリマーが大気下で良好な電子移動度 ($> 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 示し、電界効果トランジスタの電子輸送材料の構成要素として有利な骨格であることを見出した。

平成 28 年度

最終年度はアルキル側鎖を導入しない経路での TII 骨格の新規な合成法を確立した (図 6)。この手法は TII 骨格に様々な側鎖を簡単に導入できる点で、汎用性がある。TII 誘導体合成に水素原子を残したことで、分子間に水素結合を介したネットワーク構造が構築できる。

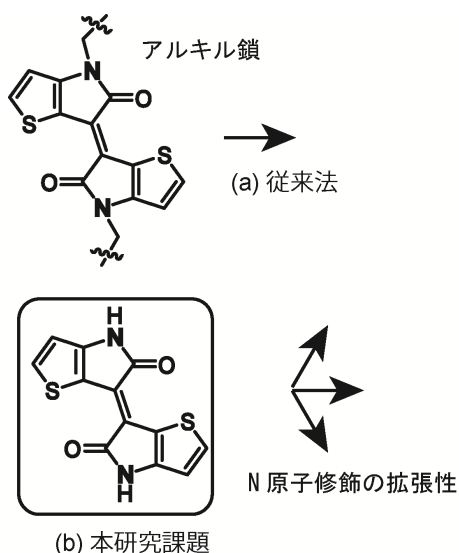


図 6 窒素原子上をアルキル置換しない合成法の開拓

この骨格を用いた誘導体を合成し、結晶構造と電界効果トランジスタ特性の関係を調べたところ、水素結合による 2 次元的なキャリア輸送パスが構築され、ホール輸送及び電子輸送のバランスの良いアンバイポーラ特性 ($> 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示した。

研究成果の総括

本研究課題では、狭いエネルギーギャップを持ち、近赤外領域を超える長波長領域に吸収を示すホール輸送性の TII ポリマーを開発した。そこでチエノイソインジゴ骨格の持つオリゴマー及びポリマー分子を開発することで、TII 骨格に特徴的な物性が、キノイド構造に由来することを明らかにした。さらに TII 骨格のパイ電子系を拡張した新規な骨格を開発し、結晶構造と良好なホール輸送特性 ($> 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の相関を明らかにした。またポリマー骨格の違いによる基板上への分子鎖配向制御とともにオリゴマー分子のソリュションシェアリング法による分子鎖配向制御に成功した。この成果はナノ構造体形

成 (自己組織化) から薄膜構造設計をテラメイドで利用できることを示す。

この他に、キノイド構造の示す長波長吸収特性に着目して、新規な電子受容性骨格である TQI 骨格を開発した。この骨格をベースにした電子輸送性のポリマーを開発した。近赤外領域に吸収を示す TII ポリマー及び TQI 系ポリマーを用いて、近赤外光から熱を介して起電力を出力する光熱電変換素子の作製に成功し、その成果を第 65 回高分子討論会 (2016 年 9 月 5 日) においてプレスリリースを行った (図 7)。

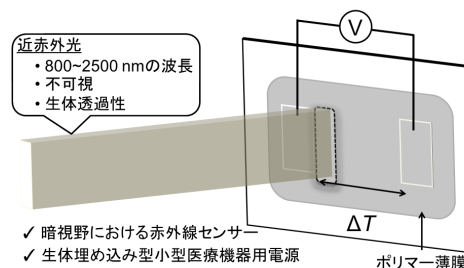


図 7 光熱電変換素子

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 7 件)

著者名: Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Koutarou Aoyagi, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, and Hidetoshi Matsumoto
論文表題: Thiadiazole-fused Quinoxalineimide as an Electron-deficient Building Block for N-type Organic Semiconductors
雑誌名: Organic Letters, accepted, 査読あり, DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01424

著者名: Dongho Yoo, Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Tadashi Kawamoto, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori
論文表題: N-unsubstituted thienoisindigos: preparation, molecular packing and ambipolar organic field-effect transistors
雑誌名: Journal of Materials Chemistry C, 査読あり, 5巻 2017年 2509-2512, DOI: 10.1039/C7TC00327G

著者名: Minoru Ashizawa, Tsukasa Hasegawa, Susumu Kawauchi, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, and Hidetoshi Matsumoto
論文表題: Influence of structure-property relationships of two structural isomers of thiophene-flanked diazaisoindigo on carrier-transport properties
雑誌名: RSC Advances, 査読あり, 6巻 2016年 109434-109441, DOI: 10.1039/C6RA17424H

著者名: Minoru Ashizawa, Naoaki Masuda, Toshiki Higashino, Tomofumi Kadoya, Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

論文表題: Ambipolar organic transistors based on isoindigo derivatives

雑誌名: *Organic Electronics*, 査読あり, 35巻 2016年 95-100, DOI: 10.1016/j.orgel.2016.05.013

著者名: Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Junya Hiyoshi, Susumu Kawauchi, Jianguo Mei, Zhenan Bao, and Hidetoshi Matsumoto

論文表題: An ultra-narrow bandgap derived from thienoisindigo polymers: structural influence on reducing bandgap and self-organization

雑誌名: *Polymer Chemistry*, 査読あり, 7巻 2016年 1181-1190, DOI: 10.1039/C5PY01870F

著者名: Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, and Hidetoshi Matsumoto

論文表題: Design and structure-property relationship of benzothienoisindigo in organic field effect transistors

雑誌名: *RSC Advances*, 査読あり, 5巻 2015年 61035-61043, DOI: 10.1039/C5RA07660A

著者名: Tsukasa Hasegawa, Koutarou Aoyagi, Minoru Ashizawa, Yuichi Konosu, Susumu Kawauchi, Niyazi Serdar Sariciftci, and Hidetoshi Matsumoto

論文表題: Quinoxalineimide as a novel electron-accepting building block for organic optoelectronics

雑誌名: *Chemistry Letters*, 査読あり, 44巻 2015年 1128-1130, DOI: 10.1246/cl.150407

[学会発表](計 22 件)

発表者: 長谷川司, 芦沢実, 川内進, 松本英俊

発表標題: キノキサリンイミド誘導体を用いた大気安定 n 型半導体ポリマーの合成と物性

学会名: 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日-2017 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス

発表者: 芦沢実, 長谷川司, 劉東昊, 川本正, 松本英俊, 森健彦

発表標題: 水素原子を残したチエノイソインジゴ誘導体の合成と物性

学会名: 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日-2017 年 3 月 19 日

慶応義塾大学日吉キャンパス

発表者: 長谷川司, 芦沢実, 間中孝彰, 川内進, 松本英俊

発表標題: 狭エネルギーギャップポリマーを用いた近赤外光熱電変換素子の作製

学会名: 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日-2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜

発表者: 長谷川司, 芦沢実, 間中孝彰, 川内進, 松本英俊

発表標題: p 型および n 型狭エネルギーギャップポリマーの合成と近赤外光熱電変換素子への応用

学会名: 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14 日-2016 年 9 月 16 日, 神奈川大学横浜キャンパス

発表者: 劉東昊, 長谷川司, 芦沢実, 川本正, 松本英俊, 森健彦

発表標題: チエノイソインジゴ類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

学会名: 第 10 回分子科学討論会, 2016 年 9 月 13 日-2016 年 9 月 15 日, 神戸ファッションマート

発表者: D. Yoo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Matsumoto, T. Mori

発表標題: Ambipolar organic field-effect transistors based on thienoisindigo analogs

学会名: 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2016 年 10 月 17 日-2016 年 10 月 18 日, Waseda University

発表者: M. Ashizawa, T. Hasegawa, S. Kawauchi, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto

発表標題: Synthesis and characterization of diazaisoindigo-based molecules: impact of the connection modes on carrier-transport properties

学会名: The 7th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2016), 2016 年 9 月 6 日-2016 年 9 月 8 日, Yamagata University

: 発表者: T. Hasegawa, M. Ashizawa, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto

発表標題: Development of n-type thiaziazole-fused quinoxalineimide: structural characterization and field-effect transistor application

学会名: The 7th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2016), 2016 年 9 月 6 日-2016 年 9 月 8 日, Yamagata University

発表者: M. Ashizawa, T. Hasegawa, S. Kawauchi, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto

発表標題: Synthesis, characterization, and carrier-transport properties of diazaisoindigo-based conjugated polymers

学会名: International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2016), 2016 年 6 月 16 日-2016 年 7 月 1 日, Guangzhou, China

発表者: 長谷川司, 芦沢実, 日吉淳也, 川内進, 松本英俊

発表標題: 狭バンドギャップポリマーへの展開を目指した高平面性チエノイソインジゴオリゴマーの電子構造と光学特性における鎖長依存性の検討

学会名: 第 64 回高分子学会年次大会, 2015

年 5 月 27 日-2015 年 5 月 27 日、札幌コンベンションセンター

発表者：増田直彰，東野寿樹，角屋智史，芦沢実，川本正，松本英俊，森健彦

発表標題：イソインジゴを活性層に用いた有機電界効果トランジスタ

学会名：第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日-2015 年 9 月 19 日、東京工業大学大岡山キャンパス

発表者：長谷川司，芦沢実，松本英俊

発表標題：新規ベンゾチエノイソインジゴ骨格の合成とキャリア輸送特性

学会名：第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日-2015 年 9 月 19 日、東京工業大学大岡山キャンパス

発表者：芦沢実，長谷川司，日吉淳也，川内進，松本英俊

発表標題：ジアザイソインジゴ骨格を用いた誘導体の構造と物性

学会名：第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日-2015 年 9 月 19 日、東京工業大学大岡山キャンパス

発表者：長谷川司，芦沢実，青柳晃太郎，川内進，松本英俊

発表標題：チアジアゾロキノキサリンイミド骨格を有する大気安定 n 型半導体ポリマーの合成とキャリア輸送特性

学会名：第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日-2016 年 3 月 22 日、東京工業大学大岡山キャンパス

発表者：劉東昊，増田直彰，芦沢実，川本正，松本英俊，森健彦

発表標題：ヘテロ環式イソインジゴ類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

学会名：第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日-2016 年 3 月 22 日、東京工業大学大岡山キャンパス

発表者：T. Hasegawa, M. Ashizawa, J. Hiyoshi, S. Kawauchi, J. Mei, Z. Bao, H. Matsumoto

発表標題：Structural influence on carrier transport of ultra-narrow bandgap polymers derived from Thienoisindigo

学会名：2015 MRS Fall Meeting & Exhibit、2015 年 11 月 29 日-2015 年 12 月 4 日、Boston, MA, United States

発表者：H. Matsumoto, Y. Konosu, S. Inagaki, M. Ashizawa, A. Tanioka

発表標題：Polymer semiconductor nanofiber networks for enhancement of carrier mobility and stability of organic photovoltaic devices

学会名：2015 MRS Fall Meeting & Exhibit、2015 年 11 月 29 日-2015 年 12 月 4 日、Boston, MA, United States

発表者：N. Masuda, T. Higashino, T. Kadoya, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Matsumoto, T. Mori

発表標題：Organic field-effect transistors based on isoindigo derivatives

学会名：The International Chemical Congress of

Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015 年 12 月 15 日-2015 年 12 月 20 日、Honolulu, HI, United States

発表者：芦沢実、長谷川司、鴻巣裕一、日吉淳也、川内進、松本英俊

発表標題：キノキサリンイミド骨格を縮合したジベンゾ TTF アクセプターの合成と BHJ 型太陽電池への応用

学会名：第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日-2014 年 9 月 24 日、広島大学東広島キャンパス

発表者：長谷川司、芦沢実、松本英俊

発表標題：チエノイソインジゴ骨格を有する D-A 型オリゴマーの合成と物性

学会名：第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日-2014 年 9 月 24 日、広島大学東広島キャンパス

②発表者：増田直彰、東野寿樹、角屋智史、小田島岳史、芦沢実、川本正、松本英俊、森健彦

発表標題：イソインジゴ誘導体を活性層に用いた有機電界効果トランジスタ

学会名：第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日-2014 年 9 月 24 日、広島大学東広島キャンパス

②発表者：長谷川司、芦沢実、日吉淳也、川内進、松本英俊

発表標題：チエノイソインジゴ骨格を有する新規半導体ポリマーの合成と物性

学会名：第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日-2014 年 5 月 30 日

名古屋国際会議場

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/matsumoto/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦沢 実 (Ashizawa Minoru)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：80391845

(2) 研究分担者

松本 英俊 (Matsumoto Hidetoshi)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：40345393