

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 21 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750172

研究課題名（和文） 高度な自己集積能を有する導電性ポリマーの開発と有機トランジスタへの応用

研究課題名（英文） Development of highly crystalline conjugated polymers and their application to organic field-effect transistors

研究代表者

尾坂 格（OSAKA ITARU）

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80549791

研究成果の概要（和文）：

本研究では（1） $\pi$ 電子系の広い縮合環（ヘテロアレーン）を主鎖に導入することや、（2）ドナー・アクセプター（D-A）型構造の導入によって、高結晶性ポリマーの創製を目指した。

（1）としてナフトジチオフェン（NDT）（2）として、ベンゾビスチアゾール（BBTz）やナフトビスチアジアゾール（NTz）の電子欠損性（アクセプター）ユニットや、“分子内 D-A” 構造を持つ顔料骨格であるキナクリドンを含むポリマーを合成した。これらのポリマーは、 $\pi$ スタック距離が 3.5～3.6 Å と小さく、結晶性の高い構造を形成することが分かり、キャリア移動度は 0.3～0.8 cm<sup>2</sup>/Vs と半導体ポリマーとしては非常に高い値を示した。このように提案したアプローチにより、高結晶性かつ高移動度の半導体ポリマーの創出が可能であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, creation of crystalline polymers is aimed by the introduction of (i)  $\pi$ -extended heteroarenes and (ii) donor-acceptor (D-A) structure in the polymer backbone. As the approach (i), naphthodithiophene (NDT)-based polymers are synthesized, and as the approach (ii), benzobisthiazole (BBTz), naphthobisthiazole (NTz), and quinacridone (QA)-based polymers are synthesized. All these polymers form highly crystalline structures in the thin film with narrow  $\pi$ -stacking distances of 3.5~3.6 Å, and they exhibit high charge carrier mobilities of 0.3~0.8 cm<sup>2</sup>/Vs, which are very high for semiconducting polymers. These results prove that the proposed approaches are quite effective for the creation of high performance semiconducting polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：高分子合成・高分子機能・物性・有機トランジスタ・導電性高分子・高分子半導体・有機半導体・キャリア移動度

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料は、有機エレクトロニクスデバイスの創出には欠かすことのできない存在である。特に最近では、プリンタブルエレクトロニクスという言葉をよく耳にするように、簡便な塗布（スピコート、インクジェットなど）プロセスにより作製された有機デバイスの研究に注目が集まっている。塗布プロセスに用いられる有機半導体としては、可溶性の低分子系材料と高分子系材料（導電性ポリマー）がある。導電性ポリマーは、製膜性、膜質の良さという面で低分子材料より優れており、プリンタブルエレクトロニクスにおいて最も注目すべき有機材料と考えられている。しかしその一方で、現状では塗布プロセスで作製したトランジスタでのキャリア移動度は、低分子材料に比べて低い。これは高分子であるが故に低分子に比べて結晶性が低く、分子配列が不十分であることが主な要因として挙げられる。このような見地から、導電性ポリマーの効率的なキャリア移動を達成するには、高度に分子配列構造を制御することが重要な課題であった。

### 2. 研究の目的

導電性ポリマーの薄膜中におけるキャリアの移動は、ポリマー主鎖に沿った移動よりも、高分子主鎖間のホッピングによる移動が支配的となっている。そのため、キャリア移動の効率化を図るには、特に主鎖間の配列（ $\pi$ スタッキング）を制御する必要がある。例えば、代表的な導電性ポリマーであるポリ（3-アルキルチオフェン）のキャリア移動度は  $0.01\sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  であるが、チエノチオフェンのようなヘテロアレンが導入されたポリアルキルチオフェン誘導体では、 $0.2\sim 0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$  という高い移動度（高分子材料としては世界最高値）が得られる。これは、 $\pi$ 電子系が拡張された縮環部位の相互作用によって、 $\pi$ スタッキングが強くなっているためである。一方、申請者が開発したチアゾロチアゾール系ポリチオフェン誘導体では、 $\sim 0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$  と高い移動度が得られているが、これはヘテロアレンの導入の効果とともにドナー・アクセプター型構造の静電相互作用に起因して $\pi$ スタッキングが強くなることに起因する。このような報告例と自身の経験から、導電性ポリマーの $\pi$ スタッキングを強めるためには、(a) ポリマー主鎖への拡張 $\pi$ 電子系の縮合環導入や (b) ドナー・アクセプター型主鎖構造の構築によって、主鎖の分子間相互作用が強く高度な自己集積能をもつポリマーを設計することが非常に有効なアプローチであるという着想に至った。

### 3. 研究の方法

(a) のアプローチとして、ナフトジチオフェン (NDT)、(b) として、ベンゾビスチアゾール (BBTz) やナフトビスチアゾール (NTz)、あるいはキナクリドン (QA) を有する半導体ポリマーを合成し、薄膜構造と有機トランジスタ素子の特性を評価することで、ポリマーの自己集積能とキャリア輸送特性との相関関係を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) としてナフトジチオフェン (NDT) を有する半導体ポリマーを合成した。合成したポリマーは、 $\pi$ スタック距離が  $3.6\text{\AA}$  と非常に高い結晶性を示し、有機トランジスタにおけるキャリア移動度は、 $0.8\text{cm}^2/\text{Vs}$  とポリマー材料としては極めて高い値を示した。さらに、NDT 構造異性体を有するポリマーを合成し、電子物性や薄膜構造とトランジスタ特性を詳細に評価することで、主鎖の形状、電子構造が大きく特性に影響を与えることを見いだした (図1)。

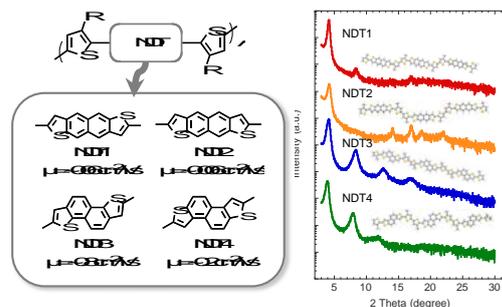


図1. ナフトジチオフェンを有する半導体ポリマー

(b) として、まず BBTz や NTz の電子欠損性 (アクセプター) ユニットを主鎖に有する新規半導体ポリマーを合成した (図2、

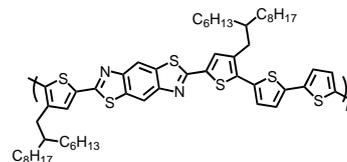


図2. ベンゾビスチアゾール系ポリマー

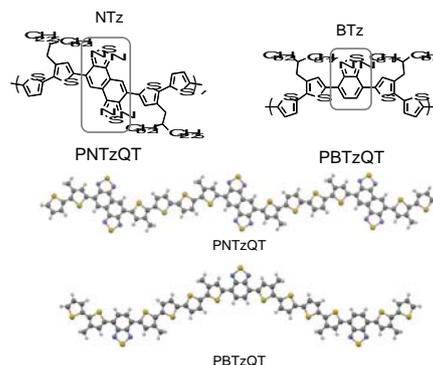


図3. NTz および BTz を有するポリマー

3)。これらのポリマーでは、 $\pi$ スタッキング間距離が  $3.5\text{\AA}$  とさらに狭まることが明らかとなり、キャリア移動度は  $0.3\sim 0.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$  と非常に高いものであった。また、NTz 系ポリマーとその類縁体であるベンゾチアゾール (BTz) 系ポリマーの分子構造と薄膜中での結晶構造を詳細に比較することで、ポリマーユニットの分子対称性が結晶構造およびキャリア輸送特性に大きく影響を与えることが明らかとなった。

一方で、顔料骨格であるキナクリドンは“分子内 D-A”構造を持つため、これを有するポリマー (図4) を合成したところ、 $\pi$ スタッキング距離が  $3.6\text{\AA}$  と小さく、キャリア移動度は  $0.3\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示した。このように提案したアプローチにより、高結晶性かつ高移動度の半導体ポリマーの創出が可能であることを実証した。

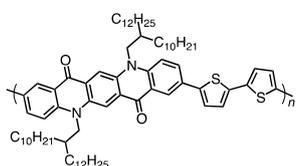


図4. QA系ポリマー

#### 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 9 件)

1. I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, Naphthodithiophene-Based Donor-Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs, *ACS Macro Lett.* **1**, 査読有, 2012, 437-440
2. I. Osaka, M. Akita, T. Koganezawa, K. Takimiya, Quinacridone-Based Semiconducting Polymers; Implication of Electronic Structure and Orientational Order for Charge Transport Property, *Chem. Mater.*, **24**, 査読有, 2012, 1235-1243
3. I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, K. Takimiya, Synthesis, Characterization, and Transistor and Solar Cell Applications of A Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 査読有, 2012, 3498-3507
4. I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, Drastic Change of Molecular Orientation in a Thiazolothiazole Copolymer by Molecular-Weight Control and Blending with PC<sub>61</sub>BM Leads to High Efficiencies in Solar Cells, *Adv. Mater.*, **24**, 査読有, 2012 425-430
5. Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Nakao, A.; Yamagishi, M.; Takeya, J.; Takimiya, K., Linear- and Angular-Shaped Naphthodithiophenes: Selective Synthesis, Properties, and Application to Organic Field-Effect Transistors, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (13), 査読有, 5024-5035.
6. Osaka, I.; Takimiya, K.; McCullugh, R. D. Donor-Acceptor Semiconducting Polymers Based on Thiazole-Containing Fused-Rings for Organic Field-Effect Transistors, *Kobunshi Ronbunshu* **2011**, 68, (1), 査読有 1-10.
7. I. Osaka, T. Abe, S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, High-Mobility Semiconducting Naphthodithiophene Copolymers, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132, Osaka, T. Abe, S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, 2010, 132, 査読有, 5000-5001
8. I. Osaka, K. Takimiya, R. D. McCullough, Benzobisthiazole-Based Semiconducting Copolymers Showing Excellent Environmental Stability in High-Humidity Air, *Advanced Materials*, 2010, 22, 査読有, 4993-4997
9. 尾坂格・瀧宮和男・R. D. McCullough, チアゾール縮合環を有するドナー・アクセプター型半導体ポリマーのトランジスター特性, 高分子論文集, 2010, 68, 査読有 1-10

[学会発表] (計 20 件)

1. 尾坂格, 高性能半導体ポリマーの開発, 第4回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング, 2012年3月14日, 東京大学小柴ホール
2. 尾坂格, 半導体ポリマーの構造-物性相関, ポリマーフロンティア **21**, 2011年11月4日, 東京工業大学

3. Itaru Osaka, Impact of isomeric structures on transistor performances in naphthodithiophene semiconducting polymers, ACS2011' FALL National Meeting & Exposition, 2011年8月28日, Sheraton Denver:U. S. A
4. 尾坂 格, ヘテロアレーンを有する新規半導体ポリマーの開発, CREST太陽電池シンポジウム, 2011年7月16日, 京都大学おうばくプラザ
5. 尾坂 格, チアゾール縮合環を有するドナー・アクセプター型半導体ポリマーの開発, 第57回高分子研究発表会, 2011年7月15日, 兵庫県民会館
6. 尾坂 格, 構造異性ナフトジチオフェンを有する半導体ポリマーの構造-物性相関, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月27日, 大阪国際会議場
7. Itaru Osaka, Impact of Isomeric Structures on Transistor Performance in Naphthodithiophene Semiconducting Polymers, 2011 MRS Spring Meeting and Exhibit, 2011年4月28日, Marriott Hotel:U. S. A:カリフォルニア州
8. 尾坂 格, Impact of isomeric structures on transistor properties in naphthodithiophene semiconducting polymers, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月28日, 神奈川: 神奈川大学横浜キャンパス
9. 尾坂 格, 構造異性ナフトジチオフェンを有する半導体ポリマーにおける構造とOFET特性との相関, 第58回応用物理学関係連合講演会, 平成23年3月26日, 神奈川: 神奈川工科大学
10. 尾坂 格, Structure-Property Relationships in Semiconducting Polymers Based on Isomeric Naphthodithiophenes, M&BE 6, 2011年3月18日, 仙台: 仙台国際センター
11. Itaru Osaka, Naphthodithiophene copolymers for high performance organic field-effect, PACIFICHEM 2010, 19 Dec 2011, Kamehameha Halls II and III (Convention Center) U. S. A.
12. 尾坂 格, Naphthodithiophene-Based Polymers for High Performance Organic Field-Effect Transistors, 日中合同シンポジウム, 2010年10月19日, 京都: コーペイン京都
13. 尾坂 格, 高い安定性を有するベンゾビスチアゾール系半導体ポリマー, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 札幌: 北海道大学高等教育機能開発総合センター
14. 尾坂 格, 高湿度下で安定なベンゾビスチアゾール系半導体ポリマー, 2010年秋季 第71回応用物理学学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎: 長崎大学文教キャンパス
15. Itaru Osaka, High-Mobility Semiconducting Polymers Based on Naphthodithiophene, IWFPE 2010, 10 Sep 2010, Muju Resort : Korea
16. 尾坂 格, 高性能半導体ポリマーの開発, 有機光エレクトロニクス第40回合同研究会, 2010年7月20日, 東京: 発明会館ホール東京理科大学
17. 尾坂 格, Naphthodithiophene Copolymers for High Performance OFETs, ICS M2010, 2010年7月5日, 京都: Kyoto International Conference Center
18. 尾坂 格, ナフトジチオフェンを有する新規半導体ポリマー, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会, 2010年6月19日, 仙台: 東北大学多元物質科学研究所
19. Itaru Osaka, High-Mobility Naphthodithiophene Semiconducting Copolymers, F $\pi$ 9, 24 May 2010, アトランタ: ジョージア工科大学
20. Itaru Osaka, New Polymer Semiconductors Based on Fused Heteroaromatic System: Synthesis, Structures, and Transistor Applications, 2010 MRS Spring Meeting, 8 Apr 2010, Mescon West and San Francisco Marriott, U. S. A.

[図書] (計 1 件) ,

1. 尾坂格, 宮崎栄吾, 瀧宮和男, シーエム

シー,  
「チオフェン、セレノフェン系有機半導体材料」ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料, 2010年, 12ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計8件)

名称: 高分子化合物、高分子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: 広島大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-047779  
出願年月日: 2011年3月14日  
国内外の別: 国内

名称: 有機半導体材料  
発明者: 尾坂格・瀧宮 和男  
権利者: 広島大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-162625  
出願年月日: 2011年3月30日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁  
権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-286602  
出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁  
権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-286622  
出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁  
権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2010/0730181

出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁

権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2010/072187  
出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁

権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: TW099145723  
出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

名称: 高分子化合物、これを含む薄膜及びインク組成物  
発明者: 瀧宮和男・尾坂格・小廣健司・大塚健一郎・三宅邦仁

権利者: 広島大学・住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: TW099145724  
出願年月日: 2010年12月22日  
国内外の別: 国内

[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)  
広島大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 80549791

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号:

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号: