

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23245041

研究課題名(和文) 未踏有機半導体骨格の探索と応用

研究課題名(英文) Unexplored organic semiconductors: syntheses and applications

研究代表者

瀧宮 和男 (Takimiya, Kazuo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・グループディレクター

研究者番号：40263735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：従来の材料に囚われることなく、新規な分子骨格(未踏有機半導体骨格)の探索とその応用を検討し、次世代の技術として期待されている有機エレクトロニクスの基盤構築が本研究の目指すところである。当初の狙い通り、多数の未踏有機半導体骨格を開発し、それらの半導体材料への展開、さらに材料をデバイス(電界効果トランジスタ、薄膜太陽電池)として評価することで、その有用性について明らかにした。特筆すべき成果は、薄膜太陽電池における光電変換効率10%の達成、極めて安定で高移動度のトランジスタ材料の開発などが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：This project has focuses on the development of unexplored building blocks for superior organic semiconducting materials, which are essentially of importance in organic electronics. In the project term, a numbers of new building blocks were developed and utilized to small molecule- and polymer- semiconductors. The semiconducting materials were evaluated by fabricating organic devices such as organic field-effect transistors and photovoltaics. Among quite a few achievements, eminent ones are realization of organic photovoltaics with 10% power conversion efficiency and high-mobility organic field-effect transistors with high stability.

研究分野：有機機能化学

キーワード：機電子材料・素子 有機トランジスタ 有機太陽電池 有機半導体 新規骨格

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクスに関する研究が産学を問わず広く注目されており、有機エレクトロニクスのトップランナーである有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL, OLED)は市場に広く受け入れられており、2010 年度において全世界で 1000 億円を超える市場規模になると期待されていた。また、OLED に続く有機エレクトロニクス技術として、有機トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) に関する研究も世界的な大競争状態であり、学術研究からデバイスを目指した応用研究まで、欧米、中国、日本、韓国を中心に活発に行われている。この中で、有機半導体材料に関する研究は、化学・材料分野でも非常に注目されており、従来からの欧米や日本からの研究のみならず、中国や韓国からの新規材料の報告が顕著な増加を見せている。一方で、最近の「新規材料」の報告では従来から知られている有機半導体骨格を用いた誘導体化や異なるユニットの組み合わせによるオリゴマー化、ポリマー化といったものが少なからず見られ、材料そのものよりもデバイスでの特性の優劣のみが関心事項のものも多い。これは、材料研究といえどもデバイスでの特性・物性が研究の評価に影響を大きく与えるこの分野では致し方ないことではある。しかし、このような研究は、材料開発の観点からは本質的な新規性に疑問の残るものであり、材料のオリジナリティに由来する技術的競争力強化の観点のみならず、研究分野の深化や活性化といった学術的な観点からも必ずしも意義深い研究テーマ・手法とは言い難いと認識されている。

2. 研究の目的

申請者は有機合成化学を基盤に有機半導体材料の開発と有機トランジスタへの応用を行う中で、「従来の枠に囚われない有機半導体骨格」の開発の重要性を強く認識してきた。特に、上記のように有機半導体に関する研究が進展する中で、本研究において、有望な新規骨格はもちろんのこと、これまでに報告例はあるものの材料として取り上げられていない骨格、または、適当な合成法がないためそのポテンシャルを十分に精査できていない半導体骨格(未踏有機半導体骨格)に焦点を当て、それらの設計・合成・応用を行うことを本研究の目指すところとした。具体的には、未踏巨大分子系の設計と合成、ポリマー化可能な未踏拡張電子系、未踏 n 型有機半導体骨格の探索、平面電子材料による固体電子構造の制御、を研究開始当初の研究項目として挙げ、「3. 研究の方法」にて述べるような研究手法で研究を進めることとした。

3. 研究の方法

上記の 4 項目の標的とする材料系、及び構造制御を意識した分子修飾法に対して、具体的

かつ合目的な分子構造に落とし込んだうえで、それらの効率的な合成方法の開発を目指して研究に着手した。本研究では、これまで有機半導体材料研究の対象となっていなかった未踏有機半導体骨格を目指すため、理論計算を用いた分子設計と物性予測を行い、また、種々の精密有機合成の手法、最新の合成反応の検索、さらには独自の合成反応の開発を行いつつ、標的分子の効率的な合成を検討していった。また、合成に成功した材料分子については、単結晶構造解析、薄膜構造解析、デバイス作製評価を切れ目なく行い、分子構造との相関を検討しながら進めていった。このような、異なる研究手法を駆使しつつ統合的に研究を実施し、高性能有機トランジスタ、高効率有機薄膜太陽電池への応用が可能な材料開発を行った。

4. 研究成果

本研究における主な成果は、(1) 未踏 p 型有機半導体骨格の開発、(2) 未踏 n 型有機半導体骨格の開発、(3) 未踏半導体骨格の共役型ポリマー半導体への展開、に大別できる。さらに、(1)~(3)で開発した材料に関する X 線回折を用いる固体構造の評価、また、薄膜トランジスタ、および有機薄膜太陽電池の作製と評価も行っている。各項目はいずれも互いに関連が強く、個別に詳述すると重複する部分があるが、(1)~(3)の各材料系について、それらの固体構造解析やデバイスでの評価に関する成果も併せて以下に報告する。

(1) 未踏 p 型有機半導体骨格の開発

研究開始時に申請者は含硫黄縮合多環芳香族(チエノアセン系)の研究を推進しており、中でも [1]ベンゾチエノ [3,2-b] [1]ベンゾチオフェン (BTBT) やさらに電子系を拡張したジナフトチエノチオフェン (DNNT) を報告していた。本研究ではこれらの分子構造の拡張、また部分構造を利用した新規電子系への展開に着手した。具体的には、新たにベンゾジチオフェン二量体や一連のナフトジチオフェン (NDT) 異性体、さらには高度に電子系が拡張したジアントラチエノチオフェン (DATT) 系有機半導体などの含硫黄系未踏材料の開発を行った。これらの未踏材料の開発のため、新規な合成手法および、合成経路の開発も行った。例えば、これまで適当な合成法が無いため、ほとんど研究対象となっていなかった NDT 類の一般的合成法を開発し、これらを低分子有機半導体の構成成分として用いることを可能とした。また、DNNT 誘導体の合成方法に関しては、従来法では合成経路途中で生成する副生成物の分離精製が問題となり、大量合成や効率的合成が困難であったため、新規な合成ルートを検討した。その結果、効率的かつ大量合成に適し、種々の誘導体にも適応できる効率的合成ルートを確立した。これにより、様々な DNNT 誘導体の合成ができるようになっただけでなく、従来法では合成が不可能であった DATT も合成

できるようになった。加えて、BTBT の新規合成法も検討し、段階的なベンゾチオフェン構築を経るルートを確認した。これにより、従来法では極めて困難であった非対称 BTBT 誘導体や非対称に分岐アルキル基を導入した可溶性 DNNT の開発などへと展開することが出来た。また、NDT 類の合成法についても、その適用範囲を検討した結果、高級同族体であるアントラジチオフェン (ADT) の新規合成法の開発につながった。従来、ADT は対称性の異なる二種類の異性体混合物としてしか得られていなかったのに対し、この合成法を用いることで、物性的に期待のできる C_{2h} 対称性をもつ異性体 (*anti*-ADT) の選択的合成が可能となった。さらに、BDT、NDT といったアセンジチオフェン類の位置選択的な官能基化の手法も開発し、これにより、後述するように、溶解性の極めて低かった無置換 NDT を主鎖に導入した半導体ポリマーの溶解性を改善することが可能となった。これらのチエノアセン系材料の開発に加えて、チエノアセン構造中の硫黄原子を同族の元素である酸素やセレンに置き換えた類縁体の合成も行い、カルコゲン原子の電子構造に与える効果、デバイスにおける特性等を評価した。これらの開発した材料は主として、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池に応用し、デバイスにおける特性と分子構造 (結晶構造) との相関を検討した。特筆すべき成果としては、DNNT 誘導体による高移動度 ($\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) トランジスタの実現、熱的に安定な高移動度トランジスタ ($\sim 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、300 まで安定)、可溶性 DNNT 誘導体を用いたトランジスタで高移動度 ($\sim 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を達成などが挙げられる。さらに、単結晶構造解析と理論計算による構造と物性の相関を検討して、チエノアセン系における高移動度材料開発指針を明示するなど、数多くの成果を得ることが出来た。一方、カルコゲン原子の置換により、物性が影響を受けることも見出し、特に酸素同族体 (フラン誘導体) においては蛍光特性など、光物性が顕著に異なり、例えば、ピナフトフランが高効率の発光トランジスタとして有望であること、また、ナフトジフランやピナフトフランが二層型有機薄膜太陽電池の活性層として、対応する硫黄体を大きく凌駕する性能を持つことを見出し、フラン系材料が有機光・電子材料として興味深い系であることを明らかにした。図 1 に本研究にて開発した主な p 型有機半導体骨格の構造をまとめて示す。

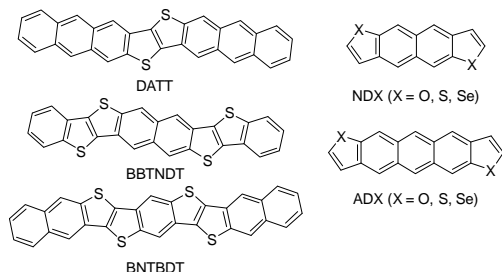


図 1. 開発した p 型未踏半導体骨格の構造

(2) 未踏 n 型有機半導体骨格の開発

n 型半導体骨格の開発は p 型と比較して遅れており、有機半導体の高度化のためには喫緊の課題であった。従来、チエノキノイド構造を基盤とする n 型材料の開発を行ってきたが、これを継続しつつ新規な未踏 n 型半導体の開発にも着手した。その手始めとして、ナフトビスチアジアゾール (NTz) の検討を行った。NTz は 1990 年代に最初の報告がなされたものの、その合成に爆発性の化合物である N_4S_4 を必要とすることから、入手の極めて困難な骨格であった。本検討において、 N_4S_4 を用いない NTz の効率的な合成法を開発し、後述するように種々の半導体ポリマーに展開できるようにした。さらに、ジベンゾペンタレン (DBP) が 16π 電子系でありその非芳香族性により低い LUMO を持つことに着目し、DBP ユニットの有機半導体に組み込むことを検討した。その結果、ジシアノメチレン基で終端することで、n 型半導体を、また DBP ユニットの異なる様式で 拡張系への組み込むことで、p 型または両極性の半導体特性を示すポリマーへと展開できることを見出した。また、電子欠損で最も単純なチエノアセン構造であるチエノチオフェンジオン (TTD) の合成法を検討することで、再現性良く反応性置換基を導入したユニットを合成することが出来るようになり、これを用いて半導体ポリマーを合成できるようになった。一方、上記のような「既知」の未踏 n 型半導体骨格に加えて、従来全く報告例のなかった、ナフトジチオフェンジイミド (NDTI) 骨格の合成にも成功した。NDTI の合成では、従来用いていたチオフェン環化反応を用いることが出来なかったため、新たに芳香環上での求核的な水素置換反応 (S_H) を経る方法で初めて合成できることを明らかにした。NDTI の低分子誘導体は、 -4.0 eV 以下の低い LUMO を持つため、大気中でも安定な電子輸送能を示すだけでなく、様々な構造修飾を検討したところ、最高で $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の、n 型材料としては比較的高い移動度を示すことが明らかとなった。NDTI に関しては単結晶 X 線構造解析により分子配列を明らかになっており、電子構造の次元性、分子間の軌道の重なりが特性に大きく効いていることが明らかになっている。また、NDTI のチオフェン位を選択的に分子修飾しドナー性のナフトチオフェンを導入することで、両極性材料を与えることが分かった。さらに後述するように、同様の手法でポリマー主鎖に導入することも可能であることが明らかになり、移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるような n 型単極、および両極性のポリマーを合成できることも示すことが出来、NDTI が新たな有機半導体骨格として極めて有望であることが分かった。図 2 に本研究にて開発した主な n 型有機半導体骨格の構造をまとめて示す。

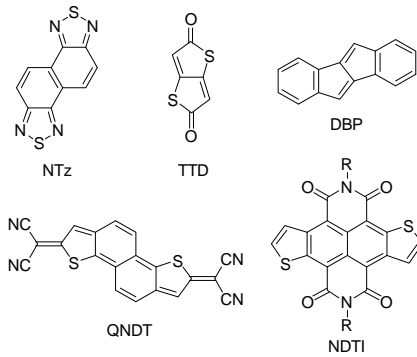


図2. 開発した n 型未踏半導体骨格の構造

(3) 未踏半導体骨格の共役型ポリマー半導体への展開

上記のように種々の未踏半導体骨格を開発する中で、ポリマー主鎖骨格中に導入するのが適当な反応性置換基、もしくは反応性部位を二か所もつ骨格が得られており、これらを用いて新規な半導体ポリマーの開発にも展開した。p 型骨格として開発した NDT は両末端のチオフェン 部位を利用することで容易にポリマー化が可能で、選択的に合成した 4 種類の NDT 異性体とピチオフェンとの共重合体を合成し、それらの電子構造、構造的特徴、及び有機トランジスタに応用した際の特性について検討した。その結果、NDT ユニットのみの電子構造が必ずしもポリマーの電子構造に反映されるわけではなく、隣接する共重合ユニット（この場合チオフェン環）と如何に有効に共役しうるか、というのがポリマーでの電子物性を決める重要な要因であることが分かった。さらに、ユニットの構造そのものよりも主鎖全体の電子系の形状が薄膜中での結晶性に影響することが示唆され、これらの電子構造と結晶性により、結果として薄膜トランジスタにおける特性が決定づけられる、ということが明らかとなった。結果的に屈曲した構造を持つナフト [1,2-b:5,6-c']ジチオフェンを用いたポリマーが材料として最も有望であり、薄膜トランジスタにおいて最高で $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を得ることが出来た。一方、電子欠損の半導体ユニットである NTz を主鎖に導入したいわゆるドナー・アクセプター型 (DA 型) ポリマーの開発も行い、チオフェン 4 量体との共重合体 PNTz4T が、p 型の半導体として、最高で $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール移動度を示すことが分かった。このポリマーの特徴は薄膜中において、結晶性が極めて高いこと、ポリマーのみの薄膜では基板に主鎖を立てたような「エッジ・オン」構造であるのに対し、PCBM 誘導体との混合膜では主鎖の平面が基板と平行に配向した「フェイス・オン」構造となること、バンドギャップが 1.5 eV 程度で効率的に可視光を吸収できることなどがあげられ、有機薄膜太陽電池用のポリマーとして有望であると思われた。そこで、PNTz4T-PCBM 混合膜から成るバルクヘテロジ

ョンクション型の太陽電池を作製し、その特性を精査したところ、光電変換効率 5% 程度の比較的高い値を検討当初から示すことが見出された。その後、PC₇₁BM の利用、逆構造型素子構造の採用、中間層の改善など、様々な最適化を検討することで最終的に光電変換効率 10% を達成することに成功した。また、NTz と可溶化した NDT 誘導体でも 9% 程度の効率を達成しており、NTz が有機薄膜太陽電池用のポリマーの構成成分として極めて優れていることを明らかにすることが出来た。これらに加えて、TTD を含むポリマーから高移動度 p 型、または両極性の高移動度トランジスタを、NDTI をポリマー化することで、高移動度の n 型または両極性のトランジスタが作製できることを明らかにした。これらの中で、NDTI を基盤とした半導体ポリマーは LUMO が低いことが特徴であり、大気中でも安定な電子輸送特性を示す。また、NDTI とピチオフェンの共重合体 PNNTI-BT は 1000 nm 程度の吸収端をもち、近赤外まで比較強い光吸収能を示す。実際にこのポリマーを n 型材料として、PTB7 などの p 型半導体ポリマーとポリマーブレンド型のバルクヘテロ型太陽電池を作製したところ、PNNTI-BT の吸収に由来する近赤外域での光電変換が確認された。このことは、PNNTI-BT が近赤外色素として太陽電池やセンサーに応用可能なことを示している。

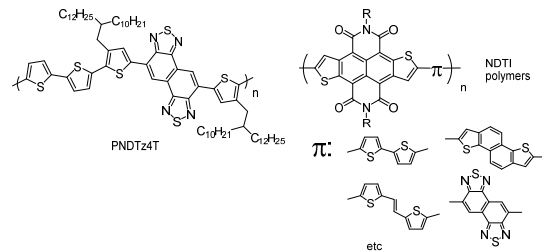


図3. ポリマー半導への応用例

(4) まとめ

以上のように、従来からの既存の半導体骨格に拘ることなく、未踏有機半導体骨格の探索と応用を検討し、今後の本分野における重要な骨格、もしくは半導体材料となりうる多数の低分子、及び高分子化合物を創出することが出来た。当初計画した未踏半導体骨格のほぼすべてを合成し、それらの特性を調べることが出来たうえに、新たな合成法を開発することで、各種 DNTT 誘導体、DATT、BBTNDT などの拡張チエノアセン系 p 型半導体材料を開発し高性能トランジスタに応用しただけでなく、未踏 n 型骨格も複数開発し、n 型半導体、D-A 型半導体ポリマー等へと展開できた。特に既知でありながらほとんど研究されていなかった NTz の新規合成法開発、含 NTz ポリマーの高効率太陽電池への展開により、NTz が有用な半導体骨格であることを明らか

にできた。さらに、全く未知であった n 型未踏半導体骨格である NDTI の開発にも成功し、その有用性を見出しつつある。以上のように、本研究は予想以上に進展するとともに、有機合成化学、構造-物性相関の解明、低分子から高分子半導体への展開、といった異なる観点から総合的に研究を進めることで、数多くの成果を得ることが出来た。これらの成果は次項の論文、多数の招待講演を含む学会等での発表で対外的に発信した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件、すべて査読あり)

M. Nakano, I. Osaka, K. Takimiya, Naphthodithiophene Diimide (NDTI)-Based Semiconducting Copolymers: From Ambipolar to Unipolar n-Type Polymers, *Macromolecules*, **48**, 576-584 (2015). DOI: 10.1021/ma502306f

V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, H. Murata, Efficient inverted polymer solar cells employing favorable molecular orientation, *Nat. Photon.* **9**, 403 - 408 (2015). DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.84

K. Takimiya, I. Osaka, T. Mori, M. Nakano, Organic Semiconductors Based on [1] Benzothieno [3,2-b] [1]benzothiophene Substructure, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1493-1502 (2014). DOI.org/10.1021/ar400282g

K. Takimiya, I. Osaka, M. Nakano, -Building blocks for organic electronics: Reevaluation of "inductive" and "resonance" effects of -electron deficient units, *Chem. Mater.*, **26**, 587-593 (2014). DOI: 10.1021/cm4021063

Y. Fukutomi, M. Nakano, J.-Y. Hu, I. Osaka, K. Takimiya, Naphtho-dithiophenediimide (NDTI): Synthesis, Structure, and Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11445 - 11448 (2013). DOI: 10.1021/ja404753r

I. Osaka, T. Kakara, N. Takemura, T. Koganezawa, K. Takimiya, Naphthodithiophene-Naphthobisthiadiazole Copolymers for Solar Cells: Alkylation Drives the Polymer Backbone Flat and Promotes Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8834-8837(2013). DOI:10.1021/ja404064m

M. Nakano, K. Niimi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, Isomerically pure anthra[2,3-b:6,7-b']-difuran (*anti*-ADF), -dithiophene (*anti*-ADT), and -diselenophene (*anti*-ADS): Selective synthesis, electronic

structures, and application to organic field-effect transistors, *J. Org. Chem.* **77**, 8099-8111 (2012). DOI: 10.1021/jo301438t

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**, 3498 - 3507 (2012). DOI: 10.1021/ja210687r

K. Niimi, S. Shinamura, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, Dianthra[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DATT): Synthesis, Characterization, and FET Characteristics of New π -Extended Heteroarene with Eight Fused Aromatic Rings, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8732-8739 (2011). DOI: 10.1021/ja202377m
K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, Thienoacene-based Organic Semiconductors, *Adv. Mater.* **23**, 4347-4370 (2011). DOI: 10.1002/adma.201102007

[学会発表](計 191 件)

瀧宮 和男, 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた材料開発, 日本化学会第 95 春季年会 2015 (ATP 依頼講演), 2015 年 03 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 東京都

瀧宮 和男, 複素芳香族を基盤とした高性能有機半導体の創製と応用に関する研究, 日本化学会第 95 春季年会 2015(学術賞受賞講演), 2015 年 03 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 東京都

瀧宮 和男, Naphthodithiophenediimide (NDTI): a New Building Block for Versatile Organic Semiconductors, ICSM2014 (招待講演), 2014 年 07 月 01 日, LOGOMO, Turku, Finland

瀧宮 和男, 含硫黄縮合芳香族系有機半導体の開発, 第 24 回基礎有機討論会(招待講演), 2013 年 09 月 07 日, 学習院大学目白キャンパス

瀧宮 和男, Novel Thienoacene-based Organic Semiconductors for Thin-film Transistors, ISNA-15: 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (招待講演), 2013 年 07 月 29 日, Howard Civil Service International Houses, 台北

瀧宮 和男, Linear- and Angular-Shaped Naphthodithiophenes for Organic Semiconductors, IKCOC-12 (招待講演), 2012 年 11 月 12 日~2012 年 11 月 16 日, The Rihga Royal Hotel in Kyoto

瀧宮 和男, Linear- and Angular-Shaped Naphthodithiophenes as Versatile -Extended Thienoacenes for Molecular and Polymer Semiconductors, ICSM 2012 (招待講演), 2012年07月08日~2012年07月13日, Hyatt Regency Hotel : Atlanta : U.S.A.
瀧宮 和男, Recent Progress in Thienoacene-Based Organic Semiconductors, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit (招待講演), 2011年11月28日, ハイネズ・コンベンションセンター: マサチューセッツ州, ボストン, U.S.A.
瀧宮 和男, Recent progress in thienoacenebased organic semiconductors, F 10 (招待講演), 2011年10月17日, Friendship Hotel: Beijing, 中国
瀧宮 和男, Recent Advances in Thienoacene-Based Organic Semiconductors, 5th SOLVAY ~ COPE SYMPOSIUM, (招待講演), 2011年5月12日, ジョージア工科大学: カリフォルニア州, U.S.A

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://emfr.riken.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧宮和男 (Takimiya, Kazuo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性
科学研究センター・グループディレクター
研究者番号: 40263735

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

宮崎英吾 (Miyazaki, Eigo)

広島大学大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00432683

尾坂 格 (Osaka, Itaru)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性
科学研究センター・上級研究員
研究者番号: 80549791