

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810109

研究課題名(和文)ナフトジチオフェンジイミド(NDTI)を基盤とする有機半導体分子の開発

研究課題名(英文)Development of Naphthodithiophenediimide(NDTI)-based organic semiconducting materials

研究代表者

中野 正浩(Masahiro, Nakano)

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・特別研究員

研究者番号：80724822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体は軽量、柔軟、溶媒に可溶であるなどの特徴から、ウェアラブル機器やプリンタブルデバイスなどの次世代型デバイスへの応用が期待されている。最近では、無機材料であるアモルファスシリコンを上回る高い電荷移動度を示すp型有機半導体分子が報告されている。しかし、n型材料分子についてはいまだ開発が遅れているのが現状である。

本研究ではナフトジチオフェンジイミド(NDTI)を用いたn型半導体材料の開発を目的とし、有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池、相補型インバータ、有機熱電発電デバイスに有用な材料を種々報告した。

研究成果の概要(英文)：Organic semiconducting material is a key for the development of next-generation electronic devices, such as wearable and printable devices, owing to its high flexibility, lightweight, and ease of processing. Nowadays, p-type semiconducting materials with high mobility which is higher than that of amorphous silicon. On the other hand, the mobility of n-type semiconducting materials are still limited.

The purpose of this project is to develop n-type organic semiconducting materials with high-performance using naphthodithiophene diimide (NDTI) to apply them in organic field effect transistor (OFET), organic photovoltaics (OPV), and CMOS-like logic circuits. As a result, NDTI-based n-type OFET and OPV materials with high good mobility or photocurrent efficiency were reported. Moreover we also developed NDTI-based semiconducting materials with high conductivity for thermoelectric devices.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 n型材料 両極性材料 有機トランジスタ 有機薄膜太陽電池 有機熱電変換

1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイスは軽量、柔軟、溶液プロセスで作成可能であるなどの特徴を持つことから、ウェアラブル機器やプリンタブルデバイスなどのような応用が期待されている。近年、有機半導体デバイスに用いる有機半導体分子の開発が盛んに行われており、最近では無機材料であるアモルファスシリコンを上回る高い電荷移動度を示す p 型有機半導体分子が報告されている ($\mu_{\text{h}} > 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。しかし、そのような p 型半導体材料に対し、n 型材料はその設計や合成が容易ではないために、開発が遅れている。そのため、ごく最近では有機デバイスのさらなる性能向上や多様な有機デバイスの作成の観点から、n 型半導体材料に用いる“強い電子受容性”を持つ分子骨格の開発が国内・国外を問わずさかんに行われている。しかし、このような分子骨格については、大気中でのデバイス安定性を確保するために深い LUMO レベルを持つこと ($E_{\text{LUMO}} > -4.0 \text{ eV}$)、可溶性置換基や電子吸引基・供与基の導入・変更など誘導体の開発が容易に行えること、分子骨格自体の熱化学的安定性が優れていること、などの要素が求められるが、これらを満足する分子骨格の報告例はほとんどないのが現状である。

2. 研究の目的

報告者は“強い電子受容性”を持つ分子骨格として、ナフトジチオフェンジイミド (NDTI, 図 1) の合成を報告した (JACS, 2013, 135, 11445-11448,)。NDTI は、強力な電子受容性を持つ ($E_{\text{LUMO}} = -4.0 \text{ eV}$) だけでなく、チオフェン α 位・イミド窒素上に様々な分子修飾が可能である。また、自身も熱や光に対して安定である優れた分子骨格である。

本研究課題では NDTI をベースとした n 型半導体材料を種々の有機半導体デバイスへ応用し、その特徴及び可能性を明らかにすることを目的とする。また、NDTI の優れた分子修飾性を活かし、種々の有機半導体デバイスに最適化した誘導体の開発と高特性の発現をねらう。具体的に検討する有機半導体デバイスとしては、有機トランジスタや CMOS 論理回路、有機薄膜太陽電池素子を想定する。

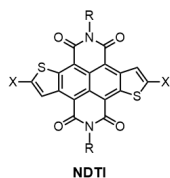


図 1. ナフトジチオフェンジイミド (NDTI)

3. 研究の方法

本研究では、まず基本的な NDTI 誘導体として C8-NDTI, PNNDTI-BT (図 2) を用いて有機デバイスへの応用を行うことで、NDTI 骨格が有機半導体分子としてどのような有機半導体デバイスに有効なのか、どのような特徴を持つのかということを確認する。デバイス特性調査を行うことで明らかとなった NDTI の特性や問題点を踏まえ、分子修飾を行うことでそれらをより活かす、もしくは改善し、高い特性 (電子移動度、光電変換効率) を発揮するような新規高性能材料の開発を目指す。分子修飾としてはチオフェン α 位だけでなく、イミド窒素上に導入した可溶性置換基を変更することについても検討する。さらに、NDTI をアクセプターユニットとして用いたドナーアクセプター型高分子も想定しており、広範な NDTI 誘導体を取扱い、調査を進めていく。

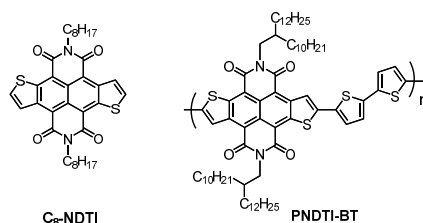


図 2. C8-NDTI と PNNDTI-BT

4. 研究成果

NDTI 誘導体を有機薄膜トランジスタ (OFET) デバイス・有機薄膜太陽電池 (OPV) へ応用したところ、いずれのデバイスにおいても n 型材料として働き、大気安定な n 型トランジスタ特性 ($\mu_{\text{e}} = 0.02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, C8-NDTI) および、光電変換特性 (PCE = 2.6%, PNNDTI-BT) を示した。材料の電子物性・特徴 (HOMO/LUMO レベル、配向性・結晶性など) とデバイス特性の相関を調査することで得られた知見を活かして、それぞれのデバイスについて適切な分子修飾を行うことで、より高い性能を示す誘導体の開発に成功した。具体的には以下に列挙する。

1. OFET

C8-NDTI はデバイス中で 1 次元性の分子配向をしているために電子移動度がそれほど高くはなかった。そこで、チオフェン α 位を塩素化し、ハロゲン原子の相互作用を利用することで、半導体材料を 2 次元様に配向させ高い電子移動度を発揮させることに成功した (C8-NDTI-Cl, $0.73 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$, 図 3)。これは既存の材料と比較して、熱・化学的な安定性に優れ、デバイス構造に依らず安定した特性を示すことから、今後さらなる応用と発展が期待できる。

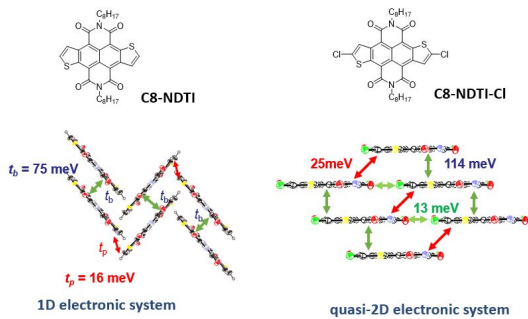


図3. Cl基の導入による分子配向制御と高移動度化

2. OPV

縦型デバイスであるOPVにおいては、分子が基板に平行配向(face-on配向)する必要があるが、PNDTI-BTは基板に対して垂直配向(edge-on配向)してしまうことが問題であった。この問題に対し、NDTI誘導体の分子形状を大きく屈曲させることでOPVデバイスに有利なface-on配向が実現することを見出し、特性を改善することに成功した(PCE = 3.6%)。これらNDTI誘導体を用いた光電変換デバイスは、近赤外の光を発電に用いることができることが一つの特徴であり、太陽光をより効率的に利用可能であると期待できる(図4)。

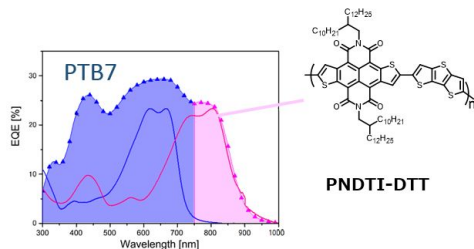


図4. PNDTI-DTTと外部量子効率

また、NDTIと電子供与性の電子骨格を組み合わせることで、電子・正孔の両方のキャリアを用いることができる。両極性材料を開発し、これを用いて相補型インバータ回路を単一化合物で実現することに成功した。この回路は溶媒塗布のみで簡便に実現できるだけでなく、良好な特性を示した(GAIN ~210V, $V_{DD} = 60$ V、図5)。

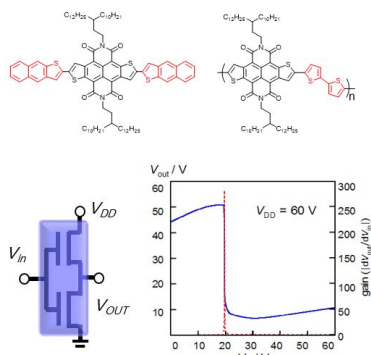


図5. ドナーアクセプター型NDTI誘導体とインバータ特性

さらに、NDTIを用いた半導体ポリマーにドーパントを加えることで高い導電性を示すことを明らかとし、これが高い熱電変換特性(n型)を示すことを見出した($\sigma = 5$ S/cm)。導電性高分子の導電性・熱電変換特性を向上するための分子デザインについては現状ではほとんど明らかとなっていないが、本研究では“可溶性分岐アルキル基の分岐位置をポリマー主鎖から離す”ことが有効であることを明らかとした。

以上のように、NDTIを用い、様々な有機デバイスに有用なn型材料の開発を行い、いずれのデバイスにおいても良好な特性を確認することができた。このことから、NDTIはn型材料開発において有用であり、更なる高性能材料の創成が期待できる。

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 5 件、すべて査読有り)

1. Kyohei Nakano,* Masahiro Nakano,* Bo Xiao, Erjun Zhou, Kaori Suzuki, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Keisuke Tajima; Naphthodithiophene Diimide-Based Copolymers: Ambipolar Semiconductors in Field-Effect Transistors and Electron Acceptors with Near-Infrared Response in Polymer Blend Solar Cells, *Macromolecules*, **2016**, 49, 1752-1760. *contributed equally
2. Masahiro Nakano, Itaru Osaka, Daisuke Hashizume, Kazuo Takimiya; □-Modified Naphthodithiophene Diimides—Molecular Design Strategy for Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors, *Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 6418-6425.
3. Jian-Yong Hu, Masahiro Nakano, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya; Naphthodithiophenediimide (NDTI)-based triads for high-performance air-stable, solution-processed ambipolar organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 4244-4249.
4. Masahiro Nakano, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya; Naphthodithiophene Diimide (NDTI)-Based Semiconducting Copolymers: From Ambipolar to Unipolar n-Type Polymers. *Macromolecules*, **2015**, 3, 576-584.
5. Erjun Zhou, Masahiro Nakano, Seiichiro Izawa, Junzi Cong, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Keisuke Tajima; All-Polymer Solar Cell with High Near-Infrared Response Based on a Naphthodithiophene

Diimide (NDTI) Copolymer. *ACS MACRO LETTERS*, **2014**, 3, 872-875.

〔学会発表〕(計 8件)

1. 発表者：中野正浩、尾坂格、瀧宮和男
発表標題：自己組織化単分子膜を用いた両極性半導体のキャリア制御
学会名：第63回応用物理学会春季学術講演会、
発表年月日：2016年03月19日、発表場所：東京工業大学(東京都・目黒区)
2. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：「Control of Major Carriers in an Ambipolar Semiconducting Polymer by Self-Assembled Monolayers on the Dielectric Surface」
学会名：CEMSupra 2016、発表年月日：2016年01月13日、発表場所：東京大学(東京都・文京区)
3. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：Novel Dithiophene-fused π -Cores for Organic Semiconducting Materials
学会名：CEMSupra 2016、発表年月日：2016年01月13日、発表場所：東京大学(東京都・文京区)
4. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：Naphthodithiophene Diimide (NDTI): a Useful Building Block for the Development of Ambipolar and Unipolar n-Type Polymers.
学会名：M&BE8(第8回有機分子バイオエレクトロニクス国際会議)、発表年月日：2015年06月22日、発表場所：船橋タワーホール(東京都・江戸川区)
5. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：Naphthodithiophenediimide (NDTI)-based novel semiconducting polymers.
学会名：第64回高分子学会年次大会、発表年月日：2015年05月27日、発表場所：札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)
6. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：「Naphthodithiophenediimide (NDTI)-based semiconducting polymers」
学会名：2014 MRS Fall Meeting、発表年月日：2014年12月03日、発表場所：Boston, Massachusetts、USA
7. 発表者：中野正浩、尾坂格、瀧宮和男、小金沢智之

発表標題：「ナフトジチオフエンジイミド (NDTI) を基盤とした新規半導体ポリマー」
学会名：第75回応用物理学会秋季学塾講演会、
発表年月日：2014年9月17日、発表場所：北海道大学(北海道・札幌市)

8. 発表者：Masahiro Nakano、Itaru Osaka、Kazuo Takimiya
発表標題：「Naphthodithiophenediimide(NDTI)-based semiconducting polymers」
学会名：International conference on science and technology of synthetic metals 2014、
発表年月日：2014年07月01日、発表場所：Turku, Finland

〔その他〕

日経テクノロジーオンライン：
<http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/040601471/?rt=nocnt>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野正浩 (NAKANO, Masahiro)
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
特別研究員
研究者番号：80724822