



広島大学



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO



広島大学広報グループ
〒739-8511 東広島市鏡山 1-3-2
TEL : 082-424-3749 FAX : 082-424-6040
E-mail: koho@office.hiroshima-u.ac.jp

NEWS RELEASE

本件の報道解禁につきましては、令和4年3月2日(水)14時以降にお願いいたします。

令和4年3月1日

国立大学法人広島大学
国立大学法人東京大学
公益財団法人高輝度光科学研究センター

巧みな分子設計で n 型ポリマー半導体の移動度を従来の 5 倍以上に向上
— プリントデバイスの高性能化により IoT、低炭素社会実現に貢献 —

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・ポリマー半導体に高い電子受容性と秩序高い配列構造をもたらす新しい π 電子系骨格を開発した。
- ・開発したポリマー半導体は、ベンチマークポリマー半導体に比べて5倍以上高い電子移動度を示した。

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学プログラムの尾坂格 教授、三木江翼 助教、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の岡本敏宏 准教授、物質・材料研究機構の角谷正友 主席研究員、高輝度光科学研究センターの小金澤智之 主幹研究員らの共同研究チームは、電子輸送性ポリマー半導体の高性能化に有望な新しい π 電子系骨格を開発しました。

ポリマー半導体[1]は、印刷プロセスで簡便に薄膜化できる半導体であり、有機トランジスタ素子、有機薄膜太陽電池や有機熱電変換素子など次世代のプリントデバイス[2]への応用が期待されています。ポリマー半導体には、電荷がホールである p 型半導体と電荷が電子である n 型半導体がありますが、p 型に比べて n 型ポリマー半導体の開発は大きく遅れています。ポリマー半導体が n 型半導体としての性質を持つためには、電子受容性が高いことが重要であり、高い電子移動度[3]を示すためには、ポリマー半導体の主鎖の平面性が高く、主鎖同士が秩序高く配列する必要があります。これらの性質はポリマー半導体の主鎖を構成する π 電子系骨格に大きく依存しますが、これまではこれらの性質を併せ持つポリマー半導体を開発するために必要な π 電子系骨格の種類が限られていました。

共同研究チームは今回、イミド基を有する新しい π 電子系骨格を合理的に分子設計・合成することで、高い電子受容性と秩序高い配列構造を有するポリマー半導体の開発に成功しました。また、今回開発したポリマー半導体を用いて作製した有機トランジスタ素子は、ベンチマーク材料を用いた素子より5倍以上も高い電子移動度を示しました。これは、アモルファスシリコンと同等の性能です。本研究で開発した π 電子系骨格を基盤とすることで、今後さらに高い電子移動度を示すn型ポリマー半導体の創出が期待できます。これにより、プリントドデバイスの高性能化とIoT社会実現に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2022年3月2日 14時（日本時間）にアメリカ化学会の科学誌「Chemistry of Materials」にオンライン掲載されます。

<論文情報>

- 論文のタイトル：“Naphthobispyrazine Bisimide: A Strong Acceptor Unit for Conjugated Polymers Enabling Highly Coplanar Backbone, Short π - π Stacking, and High Electron Transport”
- 著者：Tsubasa Mikie, Kenta Okamoto, Yuka Iwasaki, Tomoyuki Koganezawa, Masatomo Sumiya, Toshihiro Okamoto, Itaru Osaka
- 掲載雑誌：Chemistry of Materials
- DOI：10.1021/acs.chemmater.1c04196

【背景】

ポリマー半導体は、有機物（プラスチック）でありながら半導体の性質を持つ材料です。インク化することで印刷プロセスにより簡便に薄膜化できることから、有機トランジスタ素子、有機薄膜太陽電池や有機熱電変換素子などの近年注目を浴びているプリントドデバイスへの応用が期待されています。これらデバイスの高性能化において、優れた電荷輸送性を示すポリマー半導体の開発は重要課題の一つです。ポリマー半導体には、電荷がホールであるp型半導体と電荷が電子であるn型半導体があります。しかし、p型ポリマー半導体の開発研究は数多く報告されていますが、それに比べてn型ポリマー半導体は研究例が少なく、開発が遅れているのが現状です。これは、 π 共役系を主鎖に有するポリマー半導体は本質的に電子豊富であり、電子受容性が低いことが原因と考えられます。これまで、電子受容性を高めるために、電子求引性の強いイミド基が置換された π 電子系骨格を使ったポリマー半導体が種々開発されてきましたが、実際に高い電子移動度を示すポリマーは限られていました。この理由として、イミド基が立体障害となり、電子輸送パスとなるポリマー主鎖の平面性が崩れ、ポリマー主鎖の配列構造を乱すことが挙げられます。そこで共同研究チームは今回、立体障害がない新規なイミド基をもつ π 電子系骨格の開発に取り組みました。この骨格をビルディングユニットとして合成したポリマー半導体は非常に秩序高い配列構造を形成することができ、ベンチマーク材料の5倍以上高い電子移動度を示すことを見出しました。

【研究成果の内容】

広島大学の研究グループは以前に、「NPE」という π 電子系骨格を開発していました（図1a）。NPEはナフトビスピラジンという π 電子系骨格に4つのエステル基が置換された構造をもちます。NPEを有するポリマー半導体の電子受容性は比較的高いもの

の、電子輸送性の発現には不十分でした。そこで今回、広島大学の研究グループは、電子受容性をさらに高めるために、NPE の 2 組の隣接するエステル基同士をイミド基に変換（イミド化）した「NPI」という π 電子系骨格を開発しました（図 1 a）。量子化学計算により、これら骨格の持つ静電ポテンシャル[4]を算出したところ、NPI は NPE よりも電子受容性が高いことが示唆されました（図 1 b）。また、東京大学の研究グループが第一原理計算手法[5]を用いて、NPI と NPE を有するポリマー半導体のモデル化合物のバンド構造を計算した結果、NPI を用いることで、ポリマー半導体は高い電子移動度を示すことが示唆されました。次に、量子化学計算により NPI を主鎖構造に有するポリマー「PNPI2T」の構造を調べたところ、ベンチマーク n 型ポリマー半導体である N2200 に比べて平面性が大きく向上することが分かりました。これは、N2200 に用いられる NDI 骨格中のイミド基に比べて、NPI 骨格中のイミド基は隣接するチオフェン環から離れており、立体障害が大きく軽減されていると考えられます（図 2 a）。実際、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン (BL46XU) [6]にて、ポリマー薄膜の X 線構造解析を行ったところ、PNPI2T のポリマー主鎖同士の距離は 3.4 Å 程度と、N2200 の 3.9 Å に比べて顕著に小さく、ポリマー主鎖が平面的で秩序高く配列しており、電子が流れやすい構造を形成していることがわかりました（図 2 b）。しかし、PNPI2T を半導体層として作製した有機トランジスタ素子は 0.19 cm^2/Vs と、同条件で作製した N2200 素子の電子移動度 (0.14 cm^2/Vs) よりもやや高い値を示すにとどまりました。これは、N2200 に比べて電子受容性が低いことが原因と考えられました。

そこで、さらに電子受容性を高めるため、電気陰性度の高い原子であるフッ素を、PNPI2T のピチオフェン部位に、二つ互いに向き合うように置換した「PNPI2T-F2」を合成しました（図 3 a）。この位置に置換すると、フッ素原子とチオフェン環の硫黄の間に非結合性相互作用が働き、より秩序高い配列構造が形成されることが予想されます。しかし、PNPI2T-F2 は、非結合性相互作用によって主鎖が剛直になりすぎ、PNPI2T に比べて溶解性が低下し、製膜性が悪化して不均質な薄膜を形成しました。その結果、PNPI2T-F2 は N2200 に匹敵する電子受容性を持つものの、電子移動度は 0.1 cm^2/Vs 程度と PNPI2T よりもむしろ少し低い値を示しました。次に、二つのフッ素が互いに反対を向くように置換された「PNPI2T-oF2」を合成しました（図 3 a）。この位置に置換すると、上記のような非結合性相互作用は働きません。その結果、PNPI2T-oF2 は十分な溶解性を示し、均一な薄膜を形成しました。さらに物質・材料研究機構の研究グループが薄膜の光熱偏向分光測定[7]を行ったところ、PNPI2T-oF2 は PNPI2T や PNPI2T-F2 よりも秩序高いポリマー主鎖構造を持つことがわかりました。PNPI2T や PNPI2T-F2 では、NPI とチオフェンの結合部位において、NPI に対するチオフェンの向きが異なる構造 A と構造 B が、エネルギー的には同程度安定であり、いずれの構造もポリマー主鎖に含まれるのに対し、PNPI2T-oF2 では、構造 B がフッ素と NPI との立体障害によりエネルギー的に不安定になり、ポリマー主鎖には構造 A が優先して含まれると考えられます。すなわち、PNPI2T-oF2 はより立体規則性が高くなるため、より秩序高い主鎖構造を示したと推測できます（図 3 b）。その結果、PNPI2T-oF2 を用いた素子の電子移動度は 0.7 cm^2/Vs と PNPI2T 素子よりも大幅に向上しました。これは、N2200 素子よりも 5 倍以上高く、アモルファスシリコンと同等の値です。

今回、ポリマー半導体に「高い電子受容性」と「秩序高い配列」を同時にもたらすことができるビルディングユニットとして、NPI という新しいイミド置換型 π 電子系骨格

を創出しました。本研究は、高性能な n 型ポリマー半導体の開発に向けた非常に重要な成果といえます。

本研究は、広島大学大学院先進理工系科学研究科の尾坂格 教授、三木江翼 助教、岩崎優佳 氏(大学院博士課程前期)、東京大学大学院新領域創成科学研究科の岡本敏宏 准教授、物質・材料研究機構の角谷正友 主席研究員、高輝度光科学研究センターの小金澤智之 主幹研究員らの共同研究によるものです。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業の基盤研究 B (研究課題番号：16H04196, 21H01916)、研究活動スタート支援 (研究課題番号：20K22535)、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」(研究総括：谷口研二) 研究課題「バンド伝導性有機半導体を用いたハイブリッド型環境発電素子の開発」(研究代表者：岡本敏宏 東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授) などの支援を受けて実施されました。

【今後の展開】

今回、イミド基が置換された新しい π 電子系骨格を用いたポリマー半導体を開発することで、従来の 5 倍以上の高い電子移動度が得られました。アモルファスシリコンで駆動できるデバイスには十分応用が可能なレベルです。今後、化学構造を最適化することで、さらに電子移動度が向上することが期待できます。また現在、今回開発したポリマー半導体を有機薄膜太陽電池や有機熱電変換素子などへ応用することも検討しています。これにより、IoT 社会、低炭素社会実現に貢献することができます。

【参考資料】

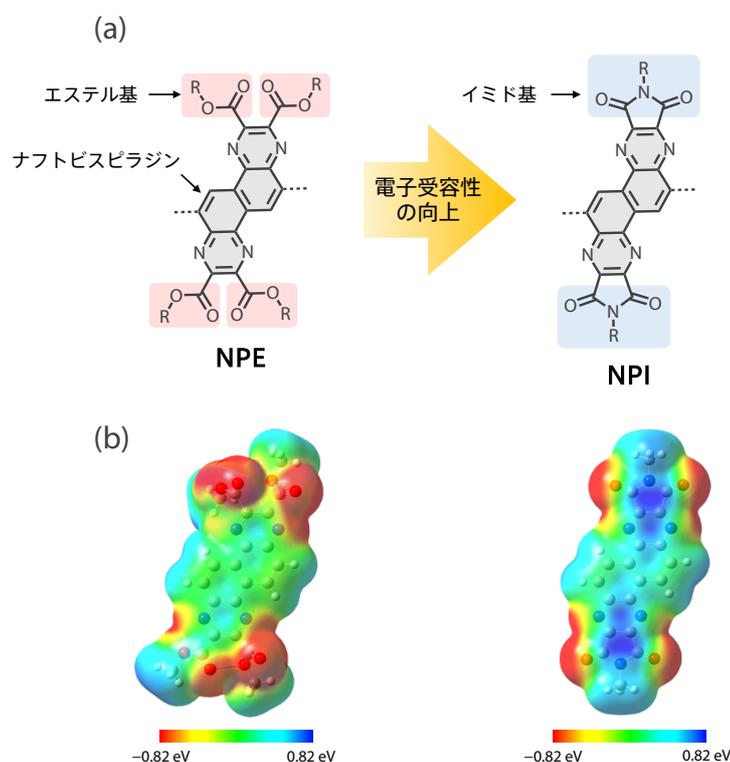


図 1. (a) 以前に開発した π 電子系骨格 NPE と今回開発した NPI の化学構造。(b) NPE と NPI 骨格における静電ポテンシャルの分布。赤い部分は負の部分電荷、青い部分は正の部分電荷をもつ。NPI は青い部分の面積が大きく、より電子受容性が高い。

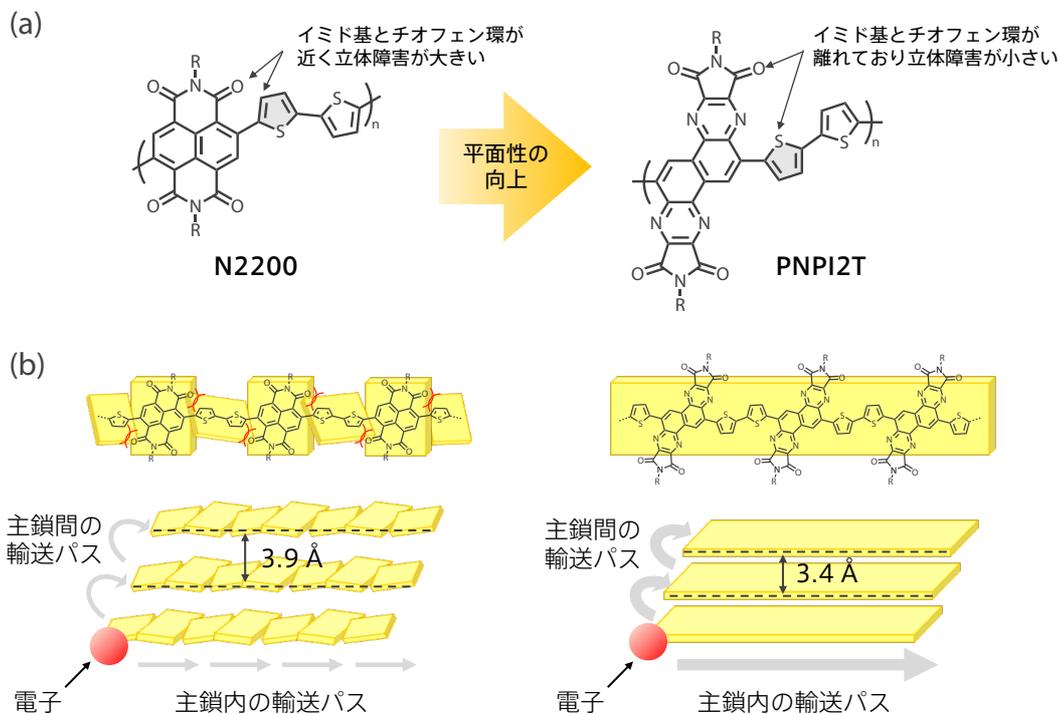


図 2. (a) N2200 と PNPI2T の化学構造。(b) N2200 と PNPI2T におけるポリマー主鎖の平面性と薄膜中の電子輸送パスの模式図。N2200 はポリマー主鎖がねじれて、主鎖同士は距離が離れるが、PNPI2T はポリマー主鎖が平面で、主鎖同士が近くなる。そのため、PNPI2T の方が、主鎖内でも主鎖間でも電子が流れやすいと考えられる。

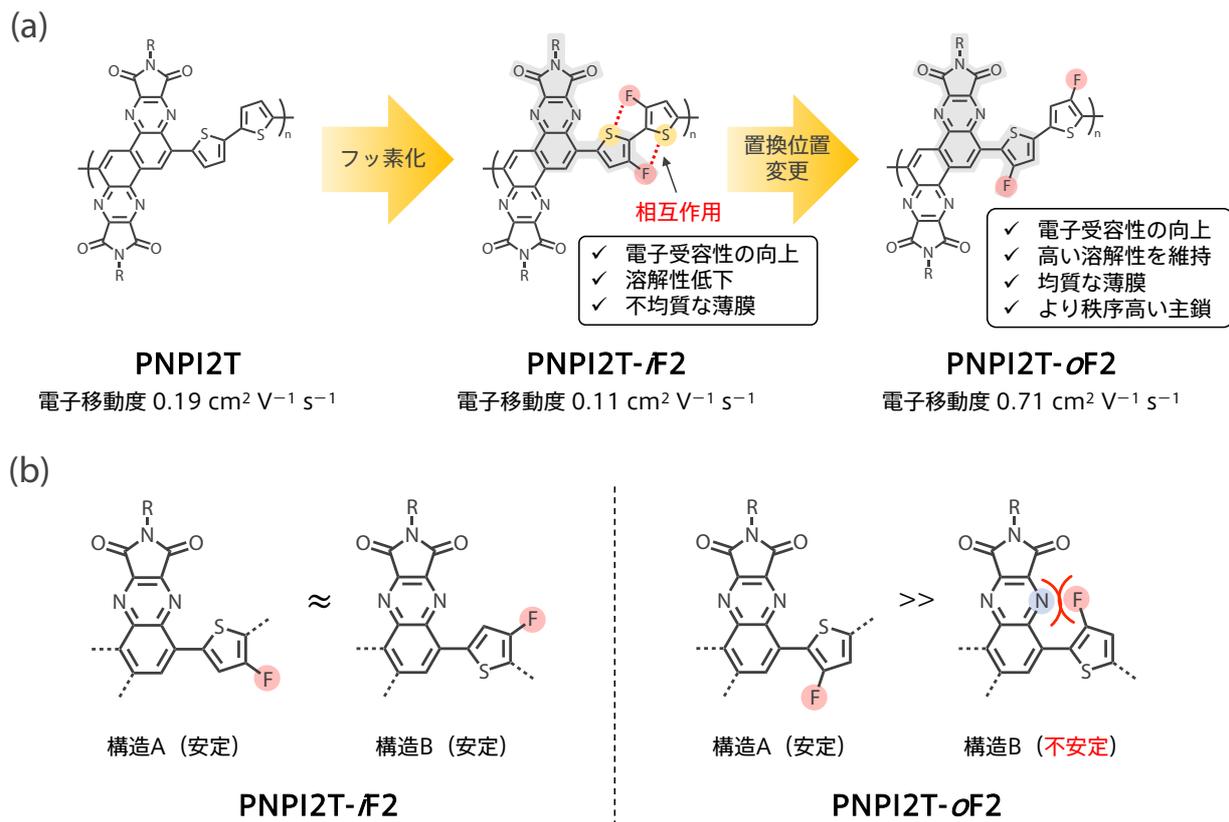


図 3. (a) フッ素化したポリマー半導体の化学構造と電子移動度。(b) PNPI2T-*f*2 と PNPI2T-*oF*2 における、NPI とチオフェン環の連結部分の構造 (図 3a 中のグレーハイライト部分)。PNPI2T-*f*2 は構造 A、B とともに主鎖内に含まれ得るが、PNPI2T-*oF*2 では構造 A が優先的に含まれるため主鎖の秩序がより高い。

<用語解説>

[1] ポリマー半導体

炭素-炭素単結合と二重結合が交互に連なった π 共役構造を主鎖にもつ有機高分子化合物 (プラスチック)。 π 共役系ポリマーとも呼ばれ、起源は白川英樹 (2000 年ノーベル化学賞受賞) らにより開発されたポリアセチレンにあり、日本発祥の材料である。プラスチックでありながら半導体の性質を持つ。有機溶剤に溶けて、薄膜を形成するため、印刷できる半導体として、プリントデバイスに应用されている。

[2] プリントデバイス

インク化した半導体材料を用いて安価かつ低環境負荷な印刷プロセスにより、大面積の電子デバイス作製を可能にする技術。特に、プラスチックなどの基板を用いると軽量で柔らかいといった特長を持つことから、IoT センサーやモバイル・ウェアラブル電源など、新しい応用を切り開く次世代の電子デバイスとして注目を集めている。代表的なものとして、有機トランジスタ素子や有機薄膜太陽電池がある。

[3] 電子移動度

半導体中を電子が移動する速さを示す。一般に、 cm^2/Vs の単位を用いる。電界効果トランジスタの電流-電圧特性から求めることができる。

[4] 静電ポテンシャル

分子中の部分電荷の分布を、静電ポテンシャル（電位）として色で表現したもの。赤い所にある原子は負の部分電荷を持ち、青い所にある原子は正の部分電荷を持つ。

[5] 第一原理計算

量子化学に基づき、化合物の中の電子の運動をコンピュータの力を借りて計算する方法。原子番号と空間座標（化合物の構造）の情報を入力することにより、化合物のエネルギーバンド構造が求まり、それに基づいて電荷移動度を知ることができる。

[6] 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。SPring-8の名前は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われている。

[7] 光熱偏向分光（PDS）測定

分光した光で励起された試料の電子が、非輻射再結合により基底状態にもどる時の発熱を、プローブであるレーザー光の進行方向が変わること（偏向 deflection）によって検出する分光法。高感度な分光法であるため、構造の乱れを示すバンドテイル部分の微弱な吸収スペクトルを観測することができる。

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授 尾坂 格

Tel : 082-424-7744 FAX : 082-424-5494

E-mail : iosaka@hiroshima-u.ac.jp

東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授 岡本敏宏

Tel : 04-7136-3765

E-mail : tokamoto@k.u-tokyo.ac.jp

高輝度光科学研究センター 主幹研究員 小金澤智之

Tel : 0791-58-0802

E-mail : koganeza@spring8.or.jp

<広報に関すること>

広島大学財務・総務室広報部広報グループ

Tel : 082-424-3749 FAX : 082-424-6040

E-mail : koho@office.hiroshima-u.ac.jp

東京大学大学院新領域創成科学研究科広報室

Tel : 04-7136-5450

E-mail : press@k.u-tokyo.ac.jp

高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

Tel : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

発信枚数 : A4 版 8 枚 (本票含む)