

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

| | | | | | |
|---|---------|--|-----------|----------|---------------|
| 研究テーマ (和文) AB | | プリンタブルエレクトロニクスへ向けた新規な有機半導体ポリマーの開発 | | | |
| 研究テーマ (欧文) AZ | | Development of new organic semiconducting polymers for printable electronics | | | |
| 研究氏 代表名 者 | カナ CC | 姓) オサカ | 名) イタル | 研究期間 B | 2009 ~ 2010 年 |
| | 漢字 CB | 尾坂 | 格 | 報告年度 YR | 2011 年 |
| | ローマ字 CZ | OSAKA | ITARU | 研究機関名 | 広島大学 |
| 研究代表者 CD 所属機関・職名 | | 広島大学 大学院工学研究科・助教 | | | |
| <p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>我々は、これまで注目されながらも、合成が困難であることからほとんど研究されていなかった四環型ヘテロアレンであるナフトジチオフエン (NDT) の異性体を選択的に合成することに成功しており、これらをベースにした低分子有機半導体では、異性体によって電子状態が異なり、それに応じてデバイス特性が大きく変化することを明らかにした。そこで本研究では、これらの異性体を半導体ポリマー主鎖に導入することで、高性能半導体ポリマーの開発を試みるとともに、電子状態、薄膜構造とデバイス特性を詳細に評価し、高性能ポリマー創出に向けた分子設計指針の確立を目指した。</p> <p>図 1 にポリマーの構造を示す。これらのポリマーは、加熱したクロロベンゼン等に可溶であった。スピノコート薄膜を用いて作製したトランジスタ素子のホール移動度は、PNDT1BT~PNDT4BT において、それぞれ 0.055 cm²/Vs、0.006 cm²/Vs、0.77cm²/Vs、0.19 cm²/Vs と、異性体構造によって大きく異なることが分かった。PNDT3BT の移動度は半導体ポリマーとしては、世界最高レベルの値である。ポリマーの結晶性としては、PNDT3BT が最も高く、この順序で徐々に低くなっており、また、PNDT3BT 及び PNDT4BT においてπスタック間距離は約 3.6Å と、半導体ポリマーとしては非常に狭いことが分かった。また、PNDT1BT ではπスタッキングに由来するピークは非常に弱く、PNDT2BT においては見られなかった。これらの結果は、トランジスタ特性 (ホール移動度) と非常に良く一致する。この結晶性の違いは、主鎖形状に起因するのではないかと我々は考えている。すなわち、NDT3 は屈曲系の分子骨格を持つものの、PNDT3BT ではかなり直線状にちかい主鎖形状を持つ。一方で、NDT1 は直線上の分子骨格であるが、PNDT1BT では屈曲した主鎖形状を持っている。このように、できるだけ直線状に近い主鎖形状を持つポリマーの方が、自己組織能が強く、結晶性が高くなると推測される。一方で、DFT 計算による NDT ポリマーの主鎖ユニットの HOMO を見てみると、PNDT1BT および PNDT2BT は比較的 NDT 骨格に HOMO が局在化しているのに対し、PNDT3BT や PNDT4BT では HOMO は分子全体に広がっている (非局在化) していることが分かった。本ポリマー系では、キャリアはホールであるため、HOMO が非局在化している方が、分子全体での HOMO の重なりが大きくなり、ホール輸送性が効率的であると推測され、これは実際のデバイス特性の傾向とも良く一致する。</p> <p>我々は、本研究にて、世界最高レベルのキャリア移動度を示す半導体ポリマー (PNDT3BT) を開発した。また、高性能半導体ポリマー開発には、高分子主鎖の形状や電子状態も考慮にいたした上で分子設計することが重要であることを明らかにした。</p> | | | | | |
| キーワード FA | | 半導体ポリマー | ナフトジチオフエン | 有機トランジスタ | キャリア移動度 |

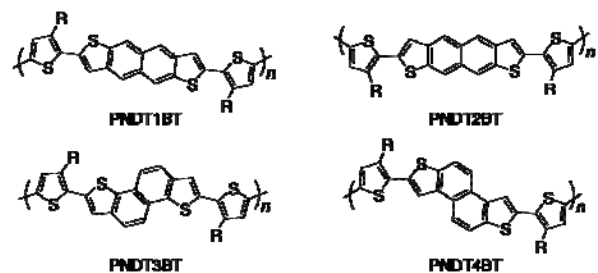


図 1. ナフトジチオフエンを有する半導体ポリマー

(以下は記入しないでください。)

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA | | | | | 研究課題番号 AA | | | | | | | |
| 研究機関番号 AC | | | | | シート番号 | | | | | | | |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。） | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--|-------------------|--|---|---|---|--------------------|-----|
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | High-Mobility Semiconducting Naphthodithiophene Copolymers | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | I. Osaka, et al | 雑誌名 ^{GC} | Journal of the American Chemical Society | | | | | |
| | ページ ^{GF} | 5000~5001 | 発行年 ^{GE} | 2 | 0 | 1 | 0 | 巻号 ^{GD} | 132 |
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | Impact of Isomeric Structures on Transistor Performances in Naphthodithiophene Semiconducting Polymers | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | I. Osaka, et al | 雑誌名 ^{GC} | Journal of the American Chemical Society | | | | | |
| | ページ ^{GF} | 6852~6860 | 発行年 ^{GE} | 2 | 0 | 1 | 1 | 巻号 ^{GD} | 133 |
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | | 雑誌名 ^{GC} | | | | | | |
| | ページ ^{GF} | ~ | 発行年 ^{GE} | | | | | 巻号 ^{GD} | |
| 図書 | 著者名 ^{HA} | | | | | | | | |
| | 書名 ^{HC} | | | | | | | | |
| | 出版者 ^{HB} | | 発行年 ^{HD} | | | | | 総ページ ^{HE} | |
| 図書 | 著者名 ^{HA} | | | | | | | | |
| | 書名 ^{HC} | | | | | | | | |
| | 出版者 ^{HB} | | 発行年 ^{HD} | | | | | 総ページ ^{HE} | |

欧文概要 EZ

Four isomeric naphthodithiophenes (NDTs) with linear and angular shapes were introduced into the polythiophene semiconductor backbones, and their field-effect transistor performances were characterized. The polymers bearing naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene (NDT3), an angular-shaped NDT, exhibited the highest mobilities of $\square 0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ among the four NDT-based polymers, which is among the highest reported so far for semiconducting polymers. Interestingly, the trend of the mobility in the NDT-based polymers was contrary to our expectations; the polymers with angular NDTs showed higher mobilities than those with linear NDTs despite the fact that naphtho[2,3-b:6,7-b']dithiophene (NDT1), a linear-shaped NDT, has shown the highest mobility in small-molecule systems. X-ray diffraction studies revealed that angular-NDT-based polymers gave the highly ordered structures with a very close π -stacking distance of 3.6 Å, whereas linear-NDT-based polymers had a very weak or no π -stacking order, which is quite consistent with the trend of the mobility. The nature of such ordering structures can be well understood by considering their molecular shapes. In fact, a linear NDT (NDT1) provides angular backbones and an angular NDT (NDT3) provides a pseudostraight backbone, the latter of which can pack into the highly ordered structure and thus facilitate the charge carrier transport. In addition to the ordering structure, the electronic structures seem to correlate with the carrier transport property. MO calculations, supported by the measurement of ionization potentials, suggested that, while the HOMOs are relatively localized within the NDT cores in the linear-NDT-based polymers, those are apparently delocalized along the backbone in the angular-NDT-based polymers. The latter should promote the efficient HOMO overlaps between the polymer backbones that are the main paths of the charge carrier transport, which also agrees with the trend of the mobility. With these results, we conclude that angular NDTs, in particular NDT3, are promising cores for high-performance semiconducting polymers. We thus propose that both the molecular shapes and the electronic structures are important factors to be considered when designing high performance semiconducting polymers.