

1. 氏名	道信 剛志
2. 所属機関	東京工業大学 物質理工学院 材料系
3. 研究題目	カルバゾールバイオレットから成る半導体高分子の創製と有機薄膜デバイスへの応用
4. 研究の目的:	<p>含窒素芳香環であるカルバゾールは高い化学的安定性と優れた光電子機能のため、ホール輸送材やホスト材として幅広く研究されている。本研究では、カルバゾールを基幹骨格とした高性能半導体を開発することを目指し、縮環型の有機顔料であるカルバゾールバイオレットに着目した。カルバゾールバイオレットは古くから水彩絵具や塗料として使用されてきた紫色顔料であるが、電子デバイスへの応用は未開拓である。本研究では、分岐アルキル鎖を導入することで有機溶媒に可溶性カルバゾールバイオレットを設計し、その高分子を合成する。得られた高分子の薄膜トランジスタを湿式法で作製し、電荷移動度およびオンオフ比などを調査する。さらに、アジアの主要工学系大学間で構成される共同研究ネットワークを活用し、太陽電池やトランジスタメモリなど産業応用に繋がる省エネデバイスへの応用も試験する。既存の顔料骨格が電子材料として有望であることを示し、次世代産業の創製を目指すことを目的とした。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>まず、当研究室で確立した合成経路にしたがって、溶媒可溶性カルバゾールバイオレットのジブプロモ体を合成する。2-ブロモカルバゾールを出発物質とし、9位に分岐アルキル鎖を導入後、3位のニトロ化、続く還元反応によるアミノ基の構築、ジクロロジシアノキノジメタン(DDQ)との縮合反応を経てモノマー前駆体を得る。最後に、トシルクロリドで処理して目的物であるジブプロモ体モノマーの合成を完了する。</p> <p>得られたカルバゾールバイオレットのジブプロモ体モノマーと二官能性共モノマー(X)をPd触媒存在下でクロスカップリング(鈴木カップリングまたはStilleカップリング)反応により共重合してカルバゾールバイオレット高分子を得る。共モノマーとしては、チオフェン、チエノチオフェンなどのドナー構造の他、イソインジゴ、ジケトピロロピロール、ナフタレンビスイミド、ベンゾビスチアジアゾールなど当研究室所有の強力アクセプター構造を用いることとした。各高分子のエネルギー準位を吸収スペクトルおよび電気化学測定から評価すると共に、TG-DSC測定より熱安定性を確認する。</p> <p>得られた高分子をSi/SiO₂上にスピコートしてトップコンタクト/ボトムゲート型トランジスタを作製し、極性と移動度を評価する。カルバゾールバイオレット自体はp型半導体であるため、共モノマーによって極性および移動度の変化が生じるかを調査する。また、薄膜のGIWAXS測定を実施し、高分子の結晶性と配列様式を整理し、移動度との相関を解明する。</p> <p>最後に、アジア地域の工学系大学における共同研究ネットワークを通じて、他の薄膜電子デバイスへの応用を試験する。バルクヘテロ接合型有機太陽電池の活性層、有機無機ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層、トランジスタメモリにおける電石層などへの応用可能性を調査する。</p>

6. 研究の成果と結論、今後の課題：

まず、線形カルバゾールバイオレットのジブロモ体モノマーを合成した。2,5-ジブロモニトロベンゼンを出発物質とし、1-ヨード-4-メトキシベンゼンとカップリング、還元によるカルバゾール環形成、*N*-アルキル化、ニトロ化、アミノ化を経た後、クロラニルと反応させモノマー前駆体を得た。1-クロロナフタレン中で沸点還流することにより脱メタノール閉環させ重合用モノマーを得た。構造は NMR、FT-IR、MALDI-TOF MS によって確認した。その後、市販のチオフェンまたはチエノチオフェンのスズ化合物と Stille 重合し、目的高分子 PCZT および PCZTT を得た。得られた高分子を TGA 測定したところ、5%重量減少温度は 330°C 以上 (PCZT: 333.9°C、PCZTT: 360.5°C) であり、熱的に安定であることが分かった。DSC では明確な融点ピークは見られなかったが、ガラス転移点が観測された。次に、高分子薄膜の吸収スペクトルを測定したところ、PCZT では 635 nm に、PCZTT では 607 nm に吸収極大が観測された。吸収端から算出した PCZT の光学バンドギャップは 1.66 eV、PCZTT のそれは 1.62 eV であった。得られた高分子をスピコートして薄膜トランジスタを作製し、移動度を評価した。全てのデバイスは p 型で作動し、アニーリング処理により移動度の向上が見られた。PCZT の作製直後のデバイスは $7.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール移動度 (μ_h) を示したが、200°C でアニーリング処理すると $1.41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ へとわずかに上昇した。一方、250°C でアニーリング処理した PCZTT の μ_h は $2.94 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。これらの結果は、チエノチオフェンの方がチオフェンより共役系が拡張しているため強い分子間相互作用を有していることを示唆している。

次に、屈曲型カルバゾールバイオレットのジブロモ体モノマーを合成し、電気化学活性な共モノマーとクロスカップリング重合して、新たなカルバゾールバイオレット高分子を得た。屈曲型カルバゾールバイオレットはエメラルジン型のオリゴアニリン誘導体であることに着目して、得られた高分子薄膜の電クロミズム特性を評価し、ポリアニリンと比較した。その結果、全ての高分子で電クロミズム特性が発現した。第一酸化電位以上の電圧を印加することによって高分子膜の色が変化し、明度が電圧の増加にともない上昇することが分かった。その後、色変化の可逆性と繰り返し電圧引加の耐久性を試験したところ、3,4-エチレンジオキシチオフェンと共重合した高分子 PCZEDOT は優れた可逆性と耐久性を示した。これは、高分子のラジカルカチオン状態での安定性に起因していると考えられる。繰り返し耐久性試験から、各サンプルのスイッチング時間を求めたところ、*p*-アニシジンと共重合して得られた PCZpA が着色・脱色において一番優れた値を示した。発色に 1.7 s、脱色に 1.8 s を要し、これはポリアニリンより早い応答時間であった。PCZpA は *p*-アニシジン部位を含むため、ポリアニリンのエメラルジン構造よりも電子豊富であると考えられる。また、各サンプルの発色効率を求めたところ、PCZEDOT がポリアニリンの約 2 倍の $199.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ という値を示した。これは全サンプル中で一番優れた値であり、PCZEDOT に含まれる 3,4-エチレンジオキシチオフェン部位が電クロミズム特性に適した構造であることが示唆された。

さらに、フッ素置換した線形カルバゾールバイオレット誘導体をモノマーとしてビスフェノール A と芳香族求核置換重合したところ、対応するカルバゾールバイオレット高分子 PolyCD が得られた。得られた高分子は共役系がモノマー単位で分断されているため、半導体特性は示さなかったが、トランジスタメモリにおける電石層として有効であることを見出した。シリコン基板上に PolyCD をスピコートした後、p 型半導体であるペンタセンを真空蒸着した。最後の金電極を蒸着した。ペンタセンを用いたトランジスタメモリは引加電圧を上昇させると立ち上がり電位が負にシフトしていき、電圧除去後も元に戻らないメモリ特性を示した。カルバゾールバイオレット層で電荷が捕捉されていることを示唆している。さらに、白色光を 3 秒間照射すると、電圧引加前のトランジスタ特性に戻り、可逆なスイッチング能を有していた。

紫色顔料であるカルバゾールバイオレットから成る半導体高分子および芳香族高分子を合成し、電子移動に基づく基礎物性とトランジスタやトランジスタメモリへの応用を調査した。今後はバルクヘテロ接合型有機太陽電池の活性層や有機無機ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層への応用を試験し、光電変換デバイスでの特性を調査する予定である。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

本研究の学術的価値は、有機合成化学を基盤として未知の共役電子系を創り出し、そのポテンシャルをデバイス工学から探索したことにある。化学と物理に根付くサイエンスを融合させ、学際研究成果として取りまとめることができた。

7.2_社会的価値:

安価で高性能な半導体材料を開発することは、現行のシリコンテクノロジーを凌駕する可能性があるため、省エネ社会の実現に直接貢献する重要な研究テーマである。本研究で着目しているカルバゾールバイオレット構造は既に市場に出ているため、アルキル鎖構造の変更にも対応できる。また、溶媒に溶ける高分子は既存の印刷技術を適用して、安価に大面積の薄膜電子デバイスを生産することが可能となる。

7.3 研究成果:

・「研究論文」

1. R. Otsuka, Y. Wang*, T. Mori, T. Michinobu*, Linear-Type Carbazoledioxazine-Based Organic Semiconductors: the Effect of Backbone Planarity on the Molecular Orientation and Charge Transport Properties, *RSC Adv.*, 8, 9822-9832 (2018).
2. Y. Wang*, H. Tatsumi, R. Otsuka, T. Mori, T. Michinobu*, Highly-Stable, Green-Solvent-Processable Organic Thin-Film Transistors: Angular- vs Linear-Shaped Carbazoledioxazine Derivatives, *J. Mater. Chem. C*, 6, 5865-5876 (2018).
3. W. Li, T. Mori, T. Michinobu*, Perovskite Solar Cells Based on Hole Transporting Conjugated Polymers by Direct Arylation Polycondensation, *MRS Commun.*, 8, 1244-1253 (2018).
4. Y. Wang, S. W. Kim, J. Lee, H. Matsumoto, B. J. Kim*, T. Michinobu*, Dual Imide-Functionalized Unit-Based Regioregular D-A₁-D-A₂ Polymers for Efficient Unipolar n-Channel Organic Transistors and All-Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 22583-22594 (2019).
5. Y. Wang*, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Michinobu*, Significant Difference in Semiconducting Properties of Isomeric All-Acceptor Polymers Synthesized via Direct Arylation Polycondensation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 11893-11902 (2019).
6. S. Otep, Y. Wang, A. Kohara, H. Matsumoto, T. Mori, T. Michinobu*, Tuning Backbone Planarity in Thiadiazolobenzotriazole-Bis(thienothiophenyl)ethylene Copolymers for Organic Field-Effect Transistors, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 2302-2312 (2019).
7. C.-H. Chen, Y. Wang, H. Tatsumi, T. Michinobu*, S.-W. Chang, Y.-C. Chiu*, G.-S. Liou*, Novel Photoinduced Recovery of OFET Memories Based on Ambipolar Polymer Electret for Photorecorder Application, *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1902991 (2019).
8. S. W. Kim, Y. Wang, H. You, W. Lee, T. Michinobu*, B. J. Kim*, Impact of Incorporating Nitrogen Atoms in Naphthalenediimide-Based Polymer Acceptors on the Charge Generation, Device Performance, and Stability of All-Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 35896-35903 (2019).
9. K. Morita, T. Michinobu*, Energy Level Tuning of Aromatic Polyamines by [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization for the Optimization of Device Performances, *Synth. Met.*, 257, 116179 (2019).]
10. Q. Liu, Y. Wang, A. Kohara, H. Matsumoto, S. Manzhos, K. Feron, S. E. Bottle, J. Bell, T. Michinobu*, P. Sonar*, Tuning the Charge Carrier Polarity of Organic Transistors by Varying the Electron Affinity of the Flanked Units in Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers, *Adv. Funct. Mater.*, 30, 1907452 (2020).
11. J. Dong, Y. Wang, T. Mori, T. Michinobu*, Improving the Air-Stability of n-Type Organic Thin-Film Transistors by Polyacrylonitrile Additive, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.
12. S. Tane, T. Michinobu*, Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Synthesis and Fluorescent Ion Sensor Behavior of Carbazole-Triazole-Fluorene Conjugated Polymers, *Polym. Int.* in press.

・「解説論文」

1. T. Michinobu*, Development of N-Type Semiconducting Polymers for Transistor Applications, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 32, 563-570 (2019).
2. J. Kimpel, T. Michinobu*, Conjugated Polymers for Functional Applications: Lifetime and Performance of Polymeric Organic Semiconductors in OFETs, *Polym. Int.* in press.

・「書籍」

1. T. Michinobu*, Ambipolar Organic Polymers for Thin Film Transistors, *Ambipolar Materials and Devices*, Y. Zhou Ed., Royal Society of Chemistry, in press.