

《様式B》

研究テーマ 「高性能n型有機半導体・熱電材料への応用を指向した π 拡張ペリレンジイミド類の開発」			
研究責任者	研究責任者	所属機関名	静岡大学
	官職又は役職	教授	
	氏 名	高 橋 雅 樹	
	メールアドレス	takahashi.masaki@shizuoka.ac.jp	
共同研究者	所属機関名	分子科学研究所	
	官職又は役職	教授	
	氏 名	平 本 昌 宏 (2023 年 3 月末に退所)	
共同研究者	所属機関名	東京工業大学 (2023 年 3 月末に分子科学研究所より異動)	
	官職又は役職	准教授	
	氏 名	伊 澤 誠 一 郎	
共同研究者	所属機関名	株式会社クラブ	
	官職又は役職	部門長	
	氏 名	川 島 徹 也	
共同研究者	所属機関名	株式会社クラブ	
	官職又は役職		
	氏 名	辻 村 宰	
共同研究者	所属機関名	静岡大学	
	官職又は役職	助教	
	氏 名	藤 本 圭 佑	

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

ペリレンジイミド(PDI)構造のベイ位置を π 共役構造で伸長した「 π 拡張 PDI」は、高い電子移動性能を示す高性能なn型有機半導体であるが、従来の製造技術では、ベイ位置の両側を同一置換基で π 拡張した化合物群に限り製造が可能となっている。そこで本研究では、異なる置換基を配置した「非対称型 π 拡張 PDI」を網羅的に製造する手法を確立した。本研究で発明した独自製造技術は、効率の良い有機薄膜太陽電池素子や有機薄膜トランジスタ素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の開発を促進する効果があると予想され、今後は、産業技術としての実用化を模索する

ための特許出願を予定しており、その学内申請手続きを完了した。また、本研究で蓄積した学術的知見に関しては、国際学術誌での論文発表を目指しており、そのための準備を進めている。

また、本研究で開発した「 π 拡張 PDI 前駆体」を応用することにより、2種類の「ポリイミド型 π 拡張 PDI」の合成法を確立した。尿素との重合にて合成した「ポリイミド型 π 拡張 PDI」は、一般の PDI よりも高い軌道エネルギー準位を有しつつもキャリア輸送性能において一桁以上高いことが示された。本研究により「 π 拡張 PDI」の優れた光電子物性が明らかになったことから、本研究で確立した「非対称 π 拡張 PDI」の開発技術によって、多様な軌道エネルギー準位やキャリア輸送性能を有する n 型有機半導体の開発が今後期待できる。さらに、産業的に広く利用される熱電体ポリイミド材料である Kapton® の分子構造の一部を「 π 拡張 PDI」にて変換した「Kapton® 様ポリイミド」の合成法を確立することに成功した。一方で、本研究で製造した「Kapton® 様ポリイミド」には、高温域での明確な重量損失が観測され、Kapton® とは異なる化学安定性の欠如が示唆されたことから、本研究期間内において、熱電体としての応用展開を図るには至らなかった。また、本研究で製造した一連のポリイミドサンプルには、残留不純物による化学的欠陥が含まれることが示唆され、今後の研究展開を図るうえでは材料品質向上への製造プロセスの改良が不可避であることが示された。「 π 拡張 PDI」を共重合した Kapton® ポリイミド材料については開発の前例が無く、熱電体材料以外の用途においても産業的な実用化への期待は十分にあると想定されるものの、解決すべきいくつかの課題が依然として残ることから、今後はこれらの課題解決を図りつつ、産業実用化に向けた検討を継続する予定である。

2. 実施内容および成果の説明（A 4 で、5 ページ以内）

別資料に記載の通り

第34回助成研究完了報告書（別資料）

「高性能 n 型有機半導体・熱電材料への応用を指向した π 拡張ペリレンジイミド類の開発」

静岡大学 高橋雅樹

初年度における実施内容および成果の説明（中間報告記載の内容）

初年度において、 π 拡張 PDI の効率的な合成経路を確立するための検討を行った。以下に記載の合成アプローチにて開発ターゲット(図1)を効率的に合成できることを実証した。

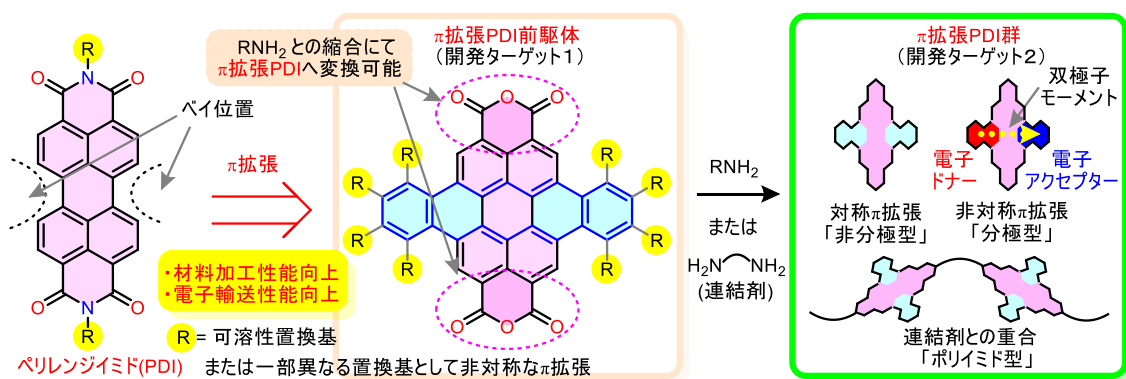


図1

ベイ置換ペリレンジイミド体の π 拡張における反応効率が極めて低調であることが判明したため、類似エステル体での π 拡張を試みた。この光環化反応は速やかに進行し、定量的に目的物を生成することが明らかとなった。続く酸無水物化により得た π 拡張 PDI 前駆体のイミド化により、「非分極対称型」 π 拡張 PDI の合成を達成した(図2)。

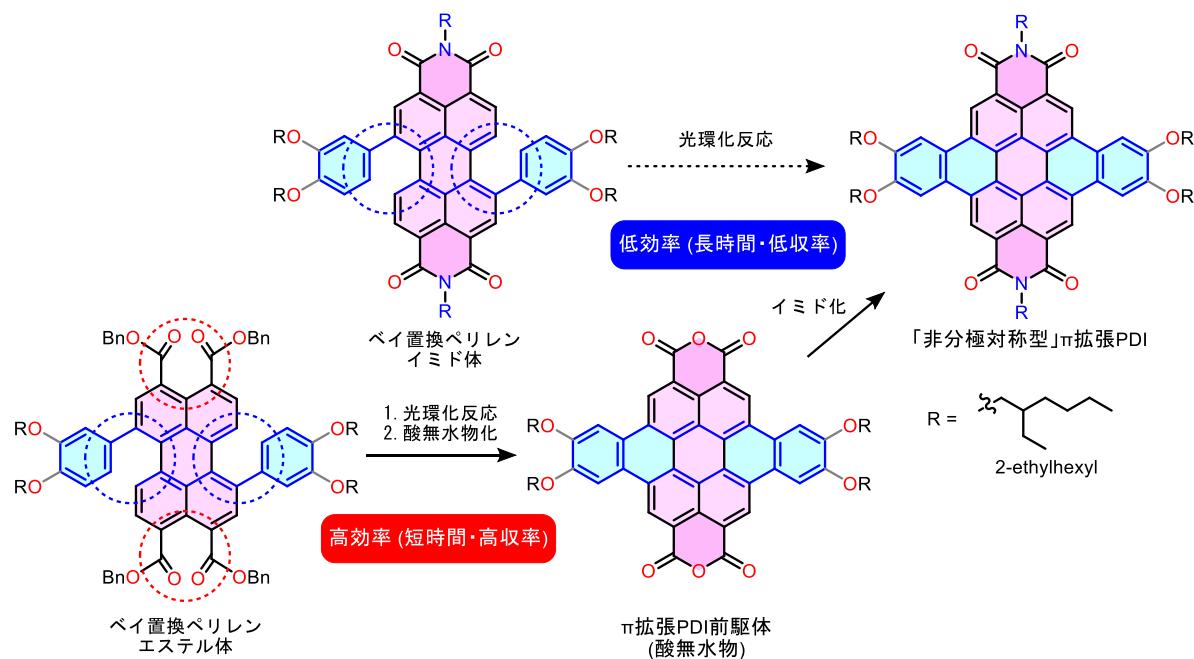


図2

次に、ベイ置換ペリレンジイミド体(1a-d)の π 拡張における反応性について検討した(図3)。ペリレンジイミド体と比べ、いずれのエステル体も光環化反応が速やかに進行し、定

量的に各 π 拡張体を生成した。構造解析の結果、**1a** と **1b** の場合は、アリール基の 2 位と 6 位での閉環が進行し、「2 位閉環」および「6 位閉環」ペリレンの混合物が生成する一方で、**1c** の場合は「6 位閉環」ペリレンのみを生成することが明らかとなった。また、**1d** においても、 π 拡張が可能であることが判明した。

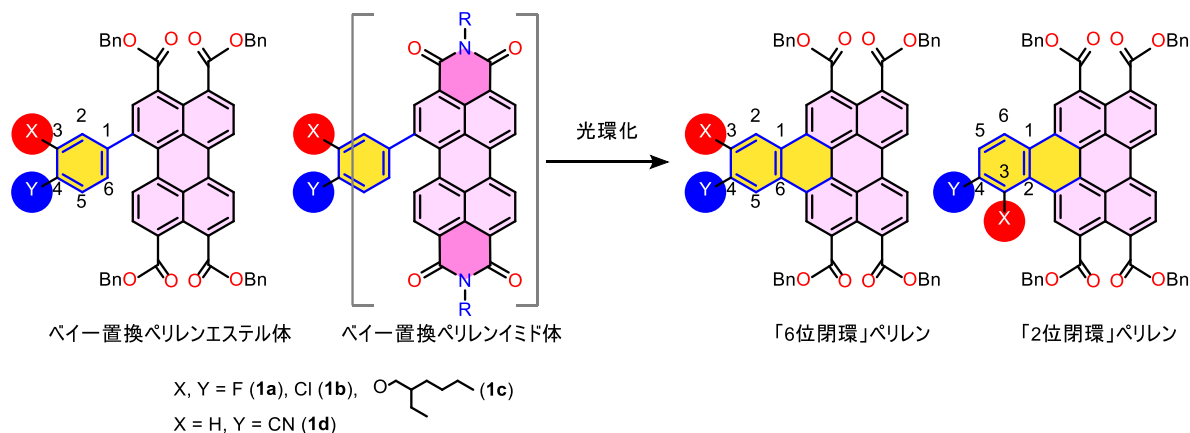


图 3

次に、「分極型」PDI への合成経路を確立するための検討を行った(図4)。モノブロモペリレンに対し電子吸引基を導入した段階的クロスカップリングでは、非対称二置換ペリレンへの誘導が想定通り可能であることが実証された。一方で、一段階目において電子供与基を導入した **1c** からの段階的クロスカップリングでは、副反応が進行するため目的物への誘導が不可能であることが判明した。

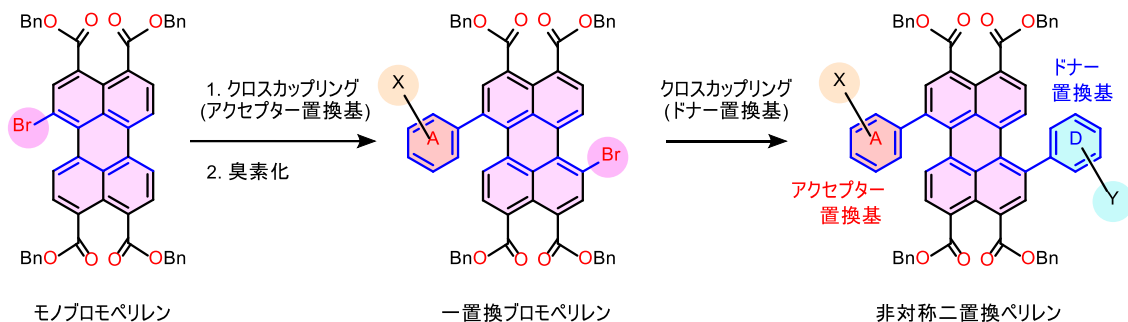


图 4

上記代替法として、ブロモクロロペリレンに対する段階的クロスカップリングを検討した(図5)。この場合において、二置換ペリレンへの誘導が可能であることが示された。

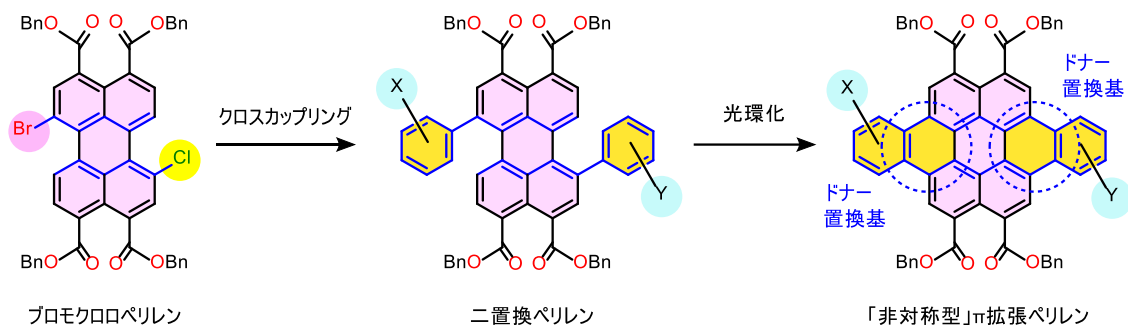


图 5

次年度における実施内容および成果の説明

初年度に合成法を確立した「 π 拡張 PDI 前駆体」に対し、種々の二価アミン試薬にて重合することで、2種類の「ポリイミド型 π 拡張 PDI」を開発した。これらの「ポリイミド型 π 拡張 PDI」の有機太陽電池デバイスにおける n 型半導体性能を評価することに加え、発熱体素材としての産業的有用性について探索した。

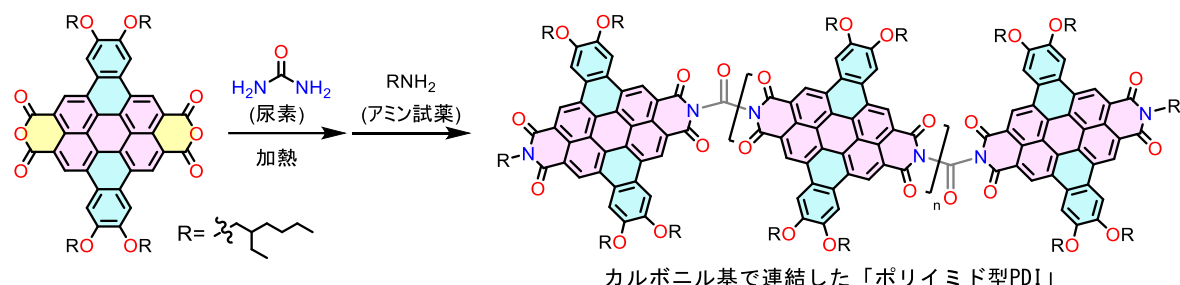


図 6

尿素との重合により、カルボニル基で連結した「ポリイミド型 PDI」の合成を検討した。通常のイミド化条件を用いて部分的な重合を進行させたのち、分子末端の未反応酸無水物官能基をアミン試薬でイミド化することで、目的の「ポリイミド型 PDI」を合成した(図 6)。

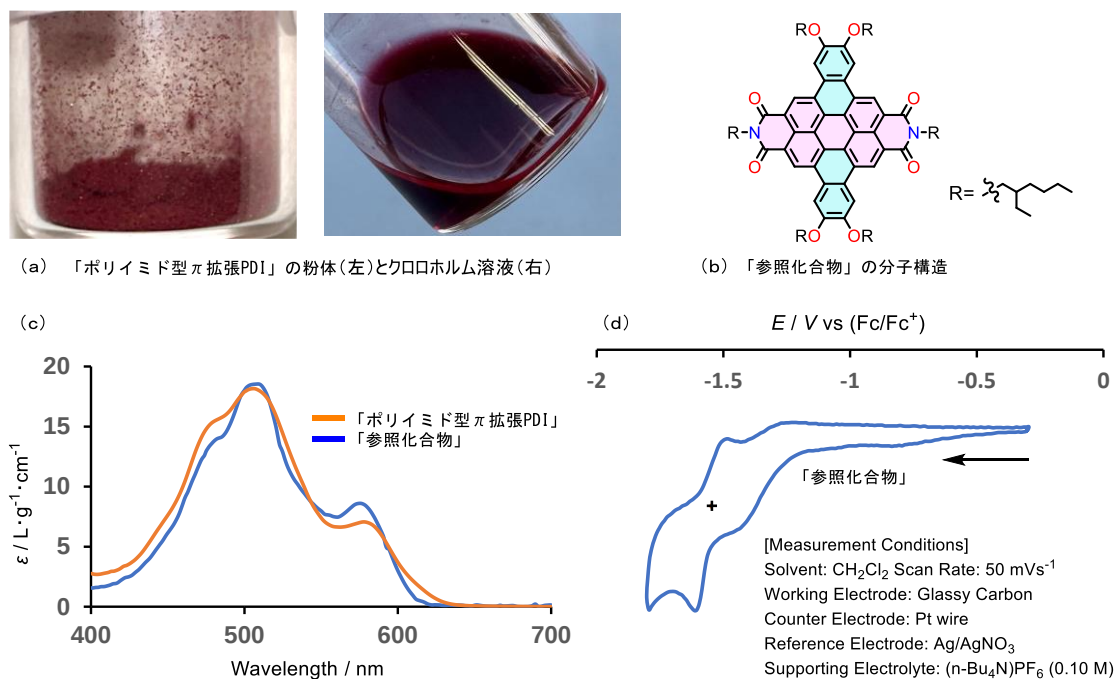
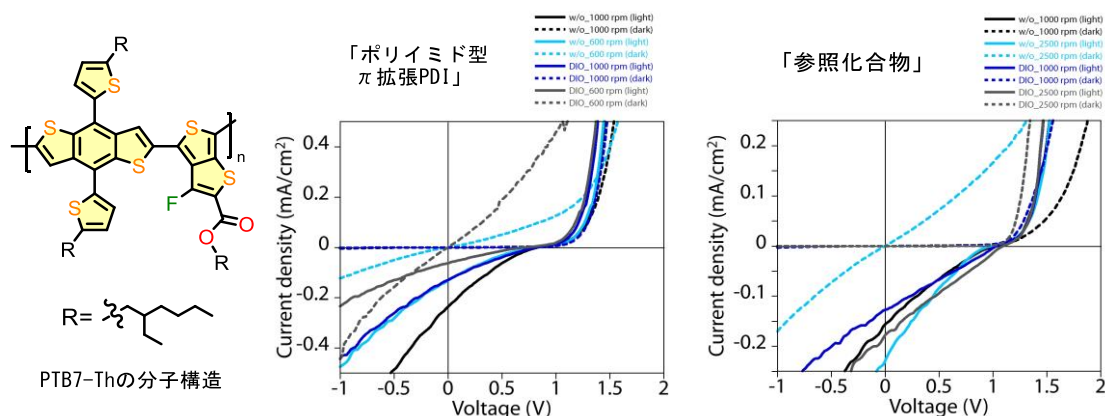


図 7

この化合物は紫色を呈する粉体であり、クロロホルムに対し比較的高い溶解性を示した(図 7 a)。この溶液の吸収スペクトルは、単量体に相当する「参照化合物」(図 7 b)と同様に可視光領域に幅広い吸収帯を示した(図 7 c)。核磁気共鳴分光測定によると、「ポリイミド型 π 拡張 PDI」は「参照化合物」とは異なる構造体であることが示唆され、また、各種質量分析からはポリイミドの平均重合度が単量体に近いことが示された。ジクロロメタンに対するポリイミドの溶解性の低さから、この化合物の電流-電圧曲線における還元ピークは観測できなかったものの、「参照化合物」の測定結果より、最低空軌道(LUMO)準位が -3.25 eV、最高被占軌道(HOMO)準位が -5.25 eV と推定され(図 7 d)、一般的な PDI 化合物群よりもエ

エネルギー的に高い軌道準位を有することが示された。



n型半導体	Conditions	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE _{max} (%)
「ポリイミド型 π 拡張PDI」	w/o 1000 rpm	0.237	0.838	0.195	0.00387
	w/o 600 rpm	0.132	0.834	0.183	0.0202
	DIO 1000 rpm	0.130	0.832	0.205	0.0222
	DIO 600 rpm	0.0632	0.718	0.214	0.00970
「参照化合物」	w/o 1000 rpm	0.156	1.039	0.205	0.0333
	w/o 2500 rpm	0.230	0.986	0.201	0.0455
	DIO 1000 rpm	0.128	1.035	0.255	0.0337
	DIO 2500 rpm	0.178	1.096	0.243	0.0473

図 8

次に、p 型半導体である PTB7-Th と「ポリイミド型 π 拡張 PDI」を活性層とした有機太陽電池デバイスの発電性能を評価した。一連のデバイスからは「参照化合物」を凌ぐ結果とはならなかったことから、ポリイミド構造に起因した n 型半導体性能向上への利得は確認できなかった(図 8)。また、空間電荷制限電流(SCLC)測定によると、「ポリイミド型 π 拡張 PDI」の電子移動度が $6.47 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となり、「参照化合物」の $4.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と比べてキャリア輸送能が高いことが判明した。なお、従前に開発した PDI 材料が $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった(*Chemistry A European Journal* **2021**, 27, 14081–14091)ことを勘案すると、π 拡張 PDI はいずれも一桁以上の高い電子移動度を実現することが示された。

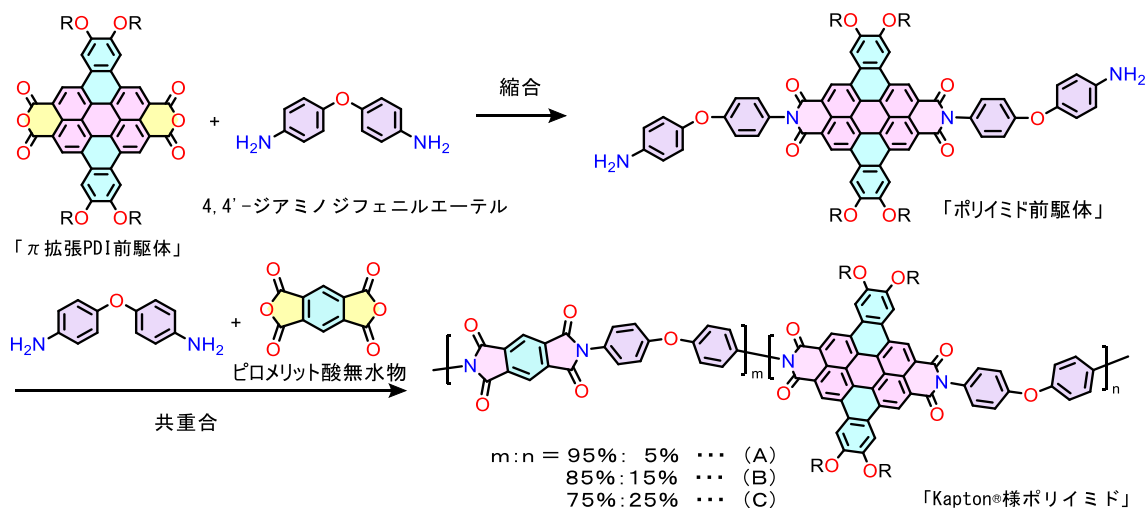


図 9

ピロメリット酸無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの重合で製造される Kapton® は代表的な熱電体として産業的に広く利用されるポリイミド材料である。そこで、Kapton® の構造の一部を π 拡張 PDI で置換した「Kapton® 様ポリイミド」を合成し、Kapton® との材料性能と比較することによって、このような構造改変が材料性能にどのような影響を及ぼすかを明らかにできると想定した。ピロメリット酸無水物と「 π 拡張 PDI 前駆体」の混合物に 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え共重合を行ったところ、「 π 拡張 PDI 前駆体」の反応性の低さが原因となり、均質な共重合体が得られなかった。そのため、図 9 に示すように、はじめに「 π 拡張 PDI 前駆体」と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから「ポリイミド前駆体」を合成し、その後 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物の混合物との共重合を行った。これにより、ピロメリット酸ジイミドと π 拡張 PDI の配合割合 (m : n) が異なる 3 種の「Kapton® 様ポリイミド」(サンプル A~C) の合成に成功した。

■TG-DTA結果

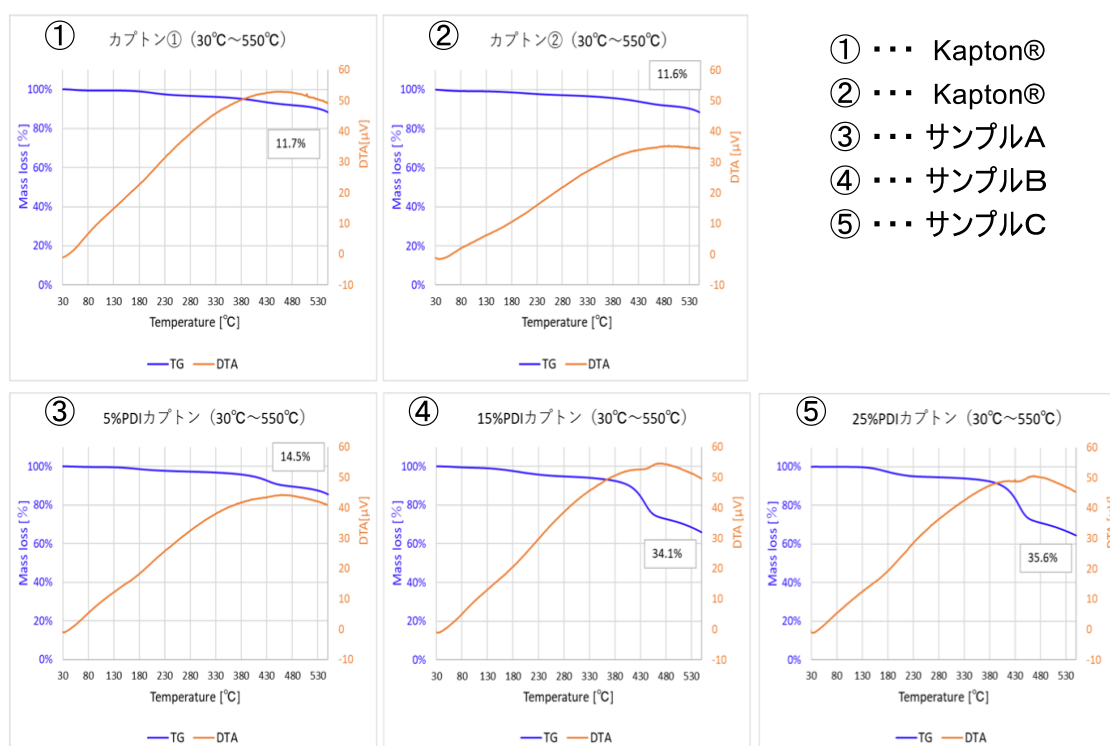


図 10

同様の手法により二種類の Kapton® を追加合成し、「Kapton® 様ポリイミド」を加えた材料性能評価を検討した。図 10 に示した熱重量分析(TG)および示差熱分析(DTA)の結果によると、一連の「Kapton® 様ポリイミド」には 450°C 付近に明らかな重量損失が認められ、高温領域での化学安定性の欠如が確認された。これは材料可溶性を確保するために導入したアルキル側鎖が影響したものと考察した。一方で、Kapton® についても、高温領域において緩やかな重量減衰傾向が認められたことから、本研究の検討で合成した一連のポリイミドサンプルには、反応溶媒など不純物の残留による化学的欠陥が含まれることが示唆された。このような材料品質への懸念は、示差走査熱量測定(DSC)結果においても確認されたことから、材料品質を向上させる製造プロセスの更なる改良が、熱電体性能評価に至る今後の研究展開を図るうえで不可欠な課題であることが明らかとなった。