

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B））

研究期間：2019～2022

課題番号：19KK0142

研究課題名（和文）近赤外有機半導体の創製

研究課題名（英文）Development of near-infrared organic semiconductors

研究代表者

瀧宮 和男（Takimiya, Kazuo）

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：40263735

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：2019年12月の研究開始直後にフランスにてミーティングを実施し、材料と光電変換デバイス応用のための議論と若手研究者のボルドー大での共同実験の予定を決定し、また共同研究契約締結に向けた準備を行った（その後締結完了）。しかし、2020年4月以降のCOVID-19感染症拡大のため、本格的な共同実験を実施することができず、オンラインによる情報の共有を行うことで、デバイス研究を進めることとなった。国内において材料開発を中心に研究を進め、アセンジチオフェン・キノイド系、チオフェン縮環ナフタレンジイミド系、ジシアノメチレン置換チエノチオフェン系骨格の開発を行い、太陽電池、トランジスタなどへの応用を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自の材料系である3種の異なる材料系の開発研究を行い、太陽電池、トランジスタなどへの応用を行うことで、新たな近赤外有機半導体の材料系を提案することができた。このうちアセンジチオフェン・キノイド系では分子設計により薄膜における選択的長波長化が可能であることを示すことが出来ており、他の材料系にも応用可能な分子設計法であるため、今後の近赤外吸収材料の開発における指針となると考えられる。また、ジシアノメチレン置換チエノチオフェン系骨格は新規なアクセプター性終端基として有機薄膜太陽電池用NFAの開発に有用であり、特に光電変換領域の近赤外化に有用であることから、今後の材料化発に資すると期待される。

研究成果の概要（英文）：A meeting was held in France immediately after the start of the research in December 2019 to discuss materials and photoelectric device applications and to schedule joint experiments at the University of Bordeaux by young researchers, as well as to prepare for the signing of a collaboration agreement (which was subsequently completed). However, due to the spread of COVID-19 infection after April 2020, it was not possible to conduct full-scale joint experiments, and we decided to proceed with device research by sharing information online. The research was conducted in Japan with a focus on materials development, and the development of acendithiophene-quinoid, thiophene-fused naphthalenediimide, and dicyanomethylene-substituted thienothiophene skeletons was carried out for application in solar cells, transistors, and other devices.

研究分野：有機化学，材料化学，物理有機化学

キーワード：近赤外吸収 有機トランジスタ 有機太陽電池 有機半導体 フォトディテクタ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

近赤外領域（700～2000 nm）に吸収極大を有する近赤外有機色素は、光学分野から生体・医療分野に至る幅広い分野で注目されている材料である。これまで古くより知られているシアニン系、フタロシアニン系、ジチオレン錯体系、アゾ系などの分子群が用いられてきた。しかしこれらの分子系では、吸収波長領域に制限があったり（例えば、1000 nm を超える吸収を持つ材料は実現が困難）、溶解性や安定性などの要件を満たさなかったり、といった問題があるため、従来にはない分子系から成る近赤外色素の探索が求められている。特に 1000 nm を超える近赤外領域での光化学的性質を自在に操る分子設計指針の確立が強く求められている。また、近赤外領域の光電子デバイスにも近年注目が集まっている。これは不可視性によるセキュリティー分野への応用や「見えない」インターフェースデバイスへの応用といった最先端の技術展開のみならず、エネルギー・環境問題解決への取組みの一環として、高効率の光電変換が重要な課題であることによる（図 1）。後者に関して、前述のように、2015 年頃まで有機半導体を用いた太陽電池の光電変換効率は 11%程度であったのに対し、近赤外まで光電変換領域を拡張することで 15%超の高効率デバイスが報告され始めている。このように光電子デバイス分野において、近赤外材料の利用が今後の発展の鍵を握ると考えられる。

このような背景のもと本研究において近赤外光を利用する光電子デバイスに用いる近赤外吸収有機半導体の開発を行うことを着想した。近赤外吸収色素には既に多くのものが知られているものの、波長制御性、特に 1000 nm を超える波長領域の制御に関する本質的な解決法は見出されておらず、また、光電子デバイスで鍵となる分子集合体（薄膜や固体状態）での物性に関する研究は殆どなされていない。特にデバイス特性を左右するキャリア輸送能を考慮して開発された近赤外吸収材料はほぼ皆無である。このような点に鑑み、固体状態での構造や分子間相互作用を考慮しつつ、近赤外領域の光物性を制御した材料群（これを近赤外有機半導体と定義する）の開発とその分子設計指針の確立を図るのが本研究の目指すところである。言い換えれば、デバイス応用に向けて近赤外有機半導体の合理的な分子設計が可能か、ということが本研究における核心をなす問いであり、日本における材料開発を中心に行う研究とフランスにおいて共同研究にて実施するデバイス応用を二つの柱とし、フランス・ボルドー大学の Lionel Hirsch 教授が率いる有機エレクトロニクス研究グループと共同研究を実施することを計画した。

### 2. 研究の目的

研究代表者の瀧宮は、2015 年よりフランス・ボルドー大学の Lionel Hirsch 教授が率いる有機エレクトロニクス研究グループと共同研究を開始し、日本側からのサンプル提供とフランス側でのデバイス応用という相補的な研究体制を確立した。さらに、本研究に先立ち、2017-2018 年度日本学術振興会「二国間交流事業（研究課題：界面の電子状態制御による革新的有機電子デバイスの開拓）」に採択されたことを受け、研究代表者が開発する有機半導体を最先端有機デバイスへ応用するための定期的なディスカッションと協同実験による共同研究に発展させ、2017 年度に開催した研究会議において「今後の有機デバイスにおけるフロンティアは何か？」ということ議論の中で、有機電子デバイスにおいて殆ど手付かずである近赤外光を活用する有機半導体デバイスが、基礎、応用ともに重要になるのではないかと、という結論に達した。これを受け、近赤外有機半導体に関する予備的な共同研究を実施する中で本研究に採択され、本格的に近赤外領域での光電変換機能に焦点を当て、先ず合目的な材料設計と合成、基礎的物性の評価を主として日本国内で実施し、この知見を基に光電変換特性を最適化し、これを基盤に近赤外センサーや太陽電池デバイスへの展開を若手研究分担者（3 名）がフランス・ボルドー大学にて、先方の支援を受け実施することを計画した。

### 3. 研究の方法

以上のような目的のもと、2019 年 12 月に研究を開始し、翌 2020 年 1 月にはフランスにて第一回目の研究ディスカッションを実施し、具体的な材料とその光電変換デバイスへの応用のための議論とサンプル、情報の共有、さらには若手研究者のボルドー大での共同実験の日程調整を行っただけでなく、国際共同研究のための共同研究契約締結に向けた準備を行った。しかし、2020 年 4 月以降の COVID-19 感染症拡大のため、研究期間終了（2023 年 3 月）まで、本格的な共同実験を実施することができず、オンライン会議とメール等による情報の共有、またサンプル送付によるデバイス研究を依頼することで、研究を進めざるを得なかった。このため、日本側で

は国内において材料開発を中心に研究を進め、研究提案時に中心となることを想定していた材料系である 1) アセンジチオフェン・キノイド系と 2) チオフェン縮環ナフトレンジイミド系を中心に材料開発を行った。また、これに加え、新規な電子不足ユニットとして 3) ジシアノメチレン置換チエノチオフェン系骨格の開発も行い、太陽電池への検討も実施した。以下、1)～3) について研究成果を詳述する。

#### 4. 研究成果

##### (1) アセンジチオフェン・キノイド系

近赤外吸収型有機半導体の開発には、電子豊富（ドナー）部位および電子不足（アクセプター）部位の連結により、HOMO と LUMO のエネルギーギャップを小さくするドナー-アクセプター（D-A）型の分子設計が広く用いられている。D-A 型の分子設計は吸収波長の長波長化において非常に有効であるが、電子供与性の非常に高いドナー部位は HOMO

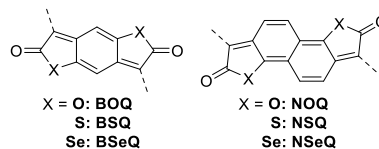


図 1 縮環キノイドアクセプター

準位を過剰に不安定化させ、材料の酸化に対する安定性を損なうことが懸念される。このため、LUMO 準位を低くすることによって HOMO-LUMO のエネルギーギャップを小さくする分子設計、すなわち高い電子受容性を有する  $\pi$  共役系分子骨格が、吸収の長波長化のみならず、材料の大気安定性の獲得に重要となる。また、このような D-A 型分子を、単なる近赤外吸収色素としてではなく、半導体として有用な材料とするためには、高いキャリア輸送能やプロセス性なども考慮する必要があり、これらを両立させるための近赤外吸収有機半導体分子の合理的な分子設計指針が求められる。

本研究では、近赤外領域（特に 1100 nm を超える波長域）に吸収を有する大気安定な近赤外吸収有機半導体の開発を目的とし、LUMO 準位を低く抑える電子欠損性の  $\pi$  共役系ビルディングユニット（アクセプター）として、瀧宮らが独自に開発してきた、縮環チエノキノイド（図 1 中、ベンゾジチオフェンジオン（BSQ）およびナフトジチオフェンジオン（NSQ）の硫黄原子を、酸素およびセレン原子に置換した類縁体を含む、一連のベンゾジカルコゲノフェンジオン（BXQ）およびナフトジカルコゲノフェン（NXQ）を基盤とした、種々のドナーアクセプター型の有機半導体オリゴマーおよびポリマーの合成とその評価に取り組んだ。

##### ① ナフトジチオフェンジオン/オリゴチオフェンから成る D-A-D トライアッド分子

図 2 の一般式を持つ化合物の合成法を開発し、順次ドナー部位（チオフェン部位）の拡張を試みたが、その低い溶解性のため、チオフェン末端に分岐アルキルを導入する必要があった。チオフェン部の拡張に伴い、順次長波長シフトが観測され、NSQ1T、NSQ2T、NSQ3T の吸収端波長はそれぞれ、薄膜において約 1100、1450、1600 nm に達し、特に NSQ3T は、熱アニーリング処理（180 °C）によって、長波長側の吸収強度が増加することで、さらに吸収端が 1700 nm へとレッドシフトした。これは中性の低分子有機半導体としては極めて小さな光学エネルギーギャップ（約 0.72 eV）である。一方で、溶液中のスペクトルと比較すると、薄膜において主要吸収帯は二つに分裂し、さらに長波長側のピークは相対的に弱くなっていることがわかる。このように波長選択性が低下したうえに長波長側の吸収が低下することが、この材料系の問題点であることも明らかとなった。

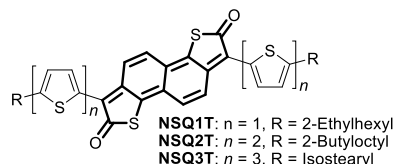


図 2. ナフトジチオフェンジオンを基盤とする D-A-D 型トライアッド分子

いずれの化合物も薄膜トランジスタにおいて両極性のトランジスタ応答を示し、その電子/ホール移動度は、最大で  $0.03 / 0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と近赤外吸収有機半導体として良好な電荷輸送特性を示した。以上の結果は、アセンジチオフェンジオン系化合物が近赤外有機半導体開発のプラットフォームとして有用であることを示している。

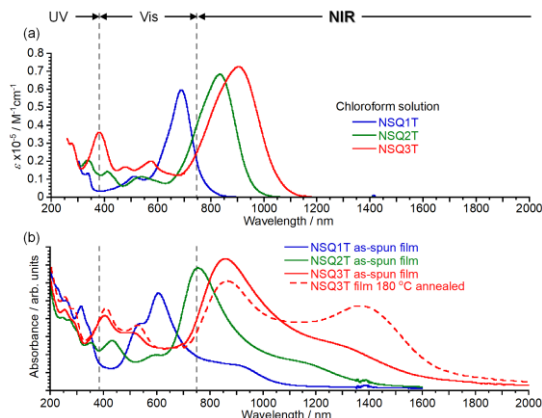


図 3. NTQ $n$ T の溶液(a)および薄膜(b)の紫外-可視-近赤外吸収スペクトル

## ② アセンジカルコゲノフェンジオンを基盤とする D-A-D トライアド分子

上記の結果は、本化合物系が赤外吸収有機半導体として十分機能しうることを示しており、課題として、薄膜での長波長吸収帯の強度低下の改善と移動度向上が考えられた。これらの課題に対し、カルコゲン原子の影響を調査する目的で、ベンゾジチオフェンジオン (BSQ) および NSQ 骨格の硫黄原子を、同族カルコゲン原子である酸素およびセレン原子に置換した一連の等電子構造類縁体 (ベンゾ-およびナフトジカルコゲノフェンジオン (BXQ, NXQ)) をアクセプター部位とする、D-A-D 型分子を合成し、評価した (図 4)

この系においても同様の近赤外吸収が確認された一方で、酸素体では短波長化が、セレン体では硫黄体とほぼ同様の吸収スペクトルであった。また、薄膜中における吸収帯の分裂は同様に観測されたことからカルコゲン原子の置換は、固体構造に大きな影響を与えないことが示唆された。一方、カルコゲン原子の置換によりキャリア移動度は大きな影響を受け、当初の予想に反して、酸素体が最も高い移動度 ( $\sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を示すことが明らかとなった。これは、酸素体は分子全体が平面構造をとることができるのに対し、硫黄、セレン体では平面構造が最安定構造とならないこと、さらに酸素体では剛直な構造に起因しキャリア輸送に関わる再配向エネルギーが小さくなることによると考えられた。従って、カルコゲン原子の選択は、吸収波長領域の選択に加え移動度の改善にも資する分子設計上のツールとなる事が明らかとなった。

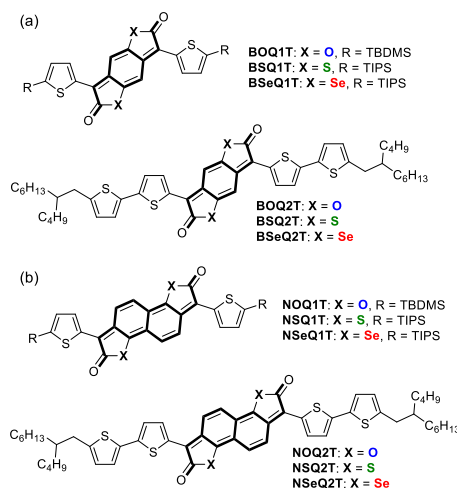


図 4. ベンゾ- (a) およびナフト- (b) ジカルコゲノフェンジオンを基盤とする D-A-D 型トライアド分子

## ③ ジアルキルナフトジチオフェンジオンを基盤とする D-A-D トライアド

上記の結果で未解決の問題は、低い溶解性と薄膜化により最大吸収波長が短波長シフトする点であった。これらの問題点の克服を目指し、中央ナフトキノイド骨格部へのアルキル基の導入を試みた (図 5)。

合成の詳細は割愛するが、期待通り溶解性が改善されただけでなく、薄膜において溶液中と比較して顕著な長波長化がみられ、吸収帯の分裂は見られなかった (図 6)。

単結晶 X 線構造解析の結果、各化合物の結晶は、いずれもアルキル部と  $\pi$ -共役系骨格部から成る分離積層構造を形成しており、いずれの構造においても最隣接した  $\pi$  スタックダイマーは J 会合体的な分子間の相対配置を有していた。置換基導入位置を末端チオフェン部から中央キノイド骨格部に変えることにより、H 会合体の寄与が抑制されることで、薄膜における吸収が長波長化したと考えられる。これらに加え、薄膜トランジスタは、最高で  $0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  電子移動度を示したことから、この分子設計が、可溶性、薄膜における長波長化、さらには高移動度化をも実現しうる優れた分子設計指針になると考えられた。

### (2) チオフェン縮環ナフタレンジイミド系

上記のアセンジチオフェン・キノイド系と同様に、近赤外領域での吸収を実現するには、ドナー部位とアクセプター部位を効果的に組み合わせる分子設計が有効である。有機薄膜太陽電池に用いられるフラレン骨格を含まないアクセプター分子 (NFA) における一般的な分子設計は、中央の電子供与性 (ドナー) 部位の両側にアクセプター部位を配した、A-D-A 型の構造であり、実際に報告されている多くの NFA 分子は近赤外領域での吸収を持つ。研究代表者は、2013 年に代表的なアクセプター骨格であるナフタレンジイミドに二つのチオフェン環を縮合した NDTI を、また 2015 年にチオフェン

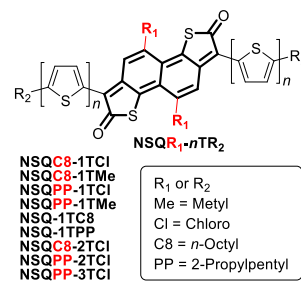


図 5. 4,9-ジアルキルナフトジチオフェンジオンを基盤とする D-A-D 型トライアド分子

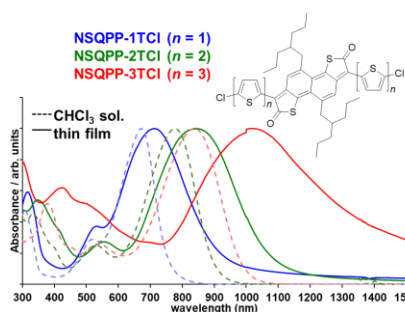


図 6. NSQPP-nTCl の溶液および薄膜の吸収スペクトル

環がナフタレンジイミドの片側のみに縮合した NTI を報告しており、前者は n 型半導体ポリマーの構成成分として、後者は A-D-A 型の分子構造におけるアクセプター性終端基として有用であること報告している。

これらの知見を基に、本研究では新たな NFA 分子として図 7 に示す種々の NTI を終端基とする A-D-A 型構造の NFA 分子を合成し、その近赤外有機半導体としての特性を評価するとともに、ドナーポリマーである PBDB-T との混合物を活性層とする有機薄膜太陽電池 (OPV) 素子を作製し評価した。光電変換効率の最高値は 9%程度であり、800 nm 程度までの近赤外領域の光も用いることができて一方、長波長化を狙い中央ドナー部分を拡張しても効果は限定的であった (図 8)。さらに NTI 上のアルキル基を変えることで溶解性と結晶性のバランスをとりつつ太陽電池特性の最適化を図ったものの、顕著な改善は見られなかった。光電変換効率は 9%程度にとどまり、最新の有機薄膜太陽電池の特性には大きく劣るものであった。これは、終端基として用いる NTI 構造上に可溶性置換基として分岐アルキル基を導入する必要があるため、これが立体障害となり効果的なキャリア輸送を妨げている可能性が考えられる。実際に予備的ではあるものの、単結晶 X 線構造解析により明らかにされた固体中での分子配列より窒素原子上のアルキル基の存在が効率的なアクセプター部位 (NTI 部位) 間の重なりを妨げている様子が見られており、今後は、材料の溶解性を確保しつつ、如何にアルキル部分を小さくするか、が分子設計上の鍵になると考えられる。

### (3) ジシアノメチレン置換チエノチオフェン系

上記の NTI を終端基とする NFA 材料の検討から、溶解性と高い電子求引性を両立できる立体的に嵩高くない  $\pi$  電子系から成る終端基の重要性を認識した。そこで、汎用されている電子受容性のインダノン (IC) 終端基のカルボニル基を硫黄に置換した、チエノチオフェン (TT) 骨格を基盤とする新規終端基を開発し、中央のドナー性  $\pi$  骨格である BTP ユニットと組み合わせることで、新たな近赤外有機半導体である BTP-TTH、BTP-TTBr、及び BTP-TTCl を合成し、その特性を評価した (図 9)。その結果、対応する IC 系 NFA 分子と比較し、TT 系終端基を持つ NFA では長波長シフトが確認され、特に TTBr、TTCl では極大吸収波長は 860 nm にまで達していた。この効果は太陽電池素子においても観測され、ドナーポリマーである PBDB-T と組み合わせた太陽電池素子は 10%を超える光電変換効率を示しただけでなく、900 nm を超える領域でも光電変換が確認された (図 10)。これらの結果は、TT 系終端基が、有機薄膜太陽電池に应用可能な NFA の開発に有用であるだけでなく、近赤外領域の光吸収や光電変換に寄与しうるものであることを示しており、今後の材料開発に資するものと期待される。

### (4) まとめ

COVID-19 感染症拡大のためフランス・ボルドー大における共同実験は実施できなかったものの、近赤外有機半導体の基本となる新規分子の開発を異なる分子系で行い、ポテンシャルをもつ材料を複数開発出来ている。フランス・ボルドー大とは引き続き情報共有と共同研究を継続しており、今後、今回開発した材料、またはここから派生した新規材料を用いて共同研究を実施することを計画している。

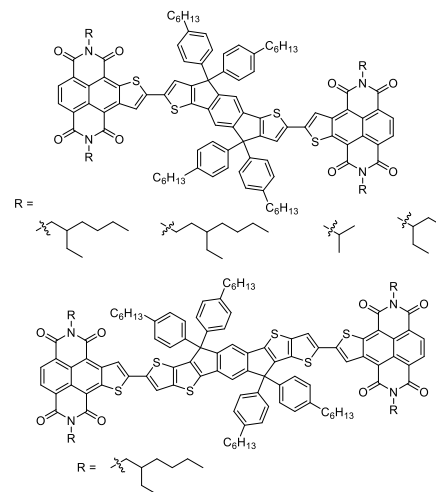


図 7. 標的とする NTI を基盤とする NFA の分子構造。

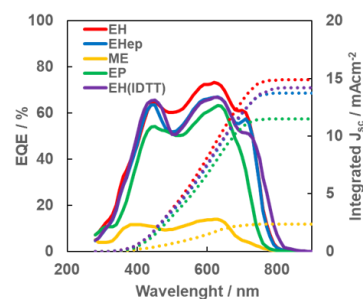


図 8. 作製した OPV デバイスの EQE スペクトル

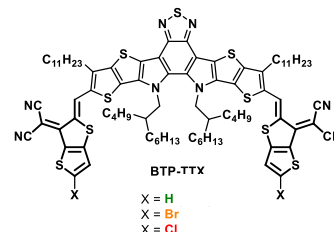


図 9. 新たな終端基を持つ NFA 分子

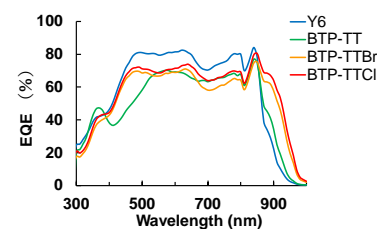


図 10. 作製した OPV デバイスの EQE スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawabata Kohsuke, Takimiya Kazuo	4. 巻 27
2. 論文標題 Quinoid Aromatic Resonance for Very Small Optical Energy Gaps in Small Molecule Organic Semiconductors: A Naphthodithiophenedione oligothiophene Triad System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15660 ~ 15670
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202102663	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 Self-assembled Structure of Amphiphilic Polythiophenes with Asymmetric Electronic Structures and its Photovoltaic Properties
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤本尚典、Rukiya Matsidik、瀧宮和男
2. 発表標題 3D-shaped N-type organic semiconductors based on naphthothiophene diimide: synthesis and applications
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村真人、澤本尚典、川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 ジシアノメチレン基が置換したチエノチオフェンを終端基に有する非フラレンアクセプターの合成と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 眞下清仁、川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 4,9-ジアルキルナフト [1,2-b:5,6-b']ジチオフェン -2,7-ジオン骨格を基盤とした近赤外光吸収有機半導体材料の開発
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 アセンジカルコゲノフェンジオン骨格を有するドナーアクセプター型有機半導体の構造と物性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Near-infrared Absorbing Organic Semiconductors Incorporating Acenedichalcogenophene diones
3. 学会等名 有機合成化学国際夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞下清仁、川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 ナフトジチオフェンジオンを基盤とする有機色素の合成、固体構造及び光吸収特性
3. 学会等名 第32回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 Donor-acceptor-type organic semiconductors based on acenedichalcogenophenediones
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川畑 公輔  (Kawabata Kohsuke)  (10710212)	東北大学・理学研究科・助教    (11301)	
研究分担者	大垣 拓也  (Ogaki Takuya)  (80804228)	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   (82401)	2019年度。
研究分担者	澤本 尚典  (Sawamoto Masanori)  (90880279)	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   (82401)	2020年度～2022年度。

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会



〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	University of Bordeaux			