

令和 2 年 5 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05830

研究課題名(和文) 光熱電機能開拓を目指したチエノイソインジゴ系狭エネルギーギャップポリマーの探索

研究課題名(英文) Development of narrow energy gap thienoisindigo-based polymer with the aim of producing photothermoelectric energy conversion activity

研究代表者

芦沢 実 (Ashizawa, Minoru)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80391845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新規な電子受容性骨格として、ジアザイソインジゴ及びチアジアゾロキノキサリンイミドの合成に成功した。チアゾロキノキサリンイミドは低い最低空軌道レベルを持ち、大気下でも安定な電界効果トランジスタ特性を示した。狭いエネルギーギャップを持つ (< 1.0eV) ホール輸送性のチエノイソインジゴポリマー及び電子輸送性のチアジアゾロキノキサリンイミドを用いたポリマーの開発に成功した。これらのポリマーを用いた光熱電変換素子を作成し、1700 nmの波長の光エネルギーを熱を介して熱起電力として出力することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外から赤外領域にわたる光は、高い生体透過性と人体の組織に対して害が少ない特徴を持つ。しかしこの領域の光を吸収するためには、非常に狭いエネルギーギャップを実現する必要があり、一般的にこの特性を持つポリマーの合成は困難であった。本研究課題はこの課題をクリアし、且つ領域の光エネルギーを熱エネルギーを介して電気エネルギーとして取り出すことに成功した。また国際共同研究を行い、人体への高い透過性を利用して腫瘍に対してこの領域の光を照射することで正確に腫瘍の位置をマッピングすることに成功したことはこれまでの電子材料としてのポリマーに新機能を付与した点で社会的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：As a versatile electron-accepting units, diazaisindigo and thiadiazole-fused quinoxalineimide molecules have been developed. Thiadiazole-fused quinoxalineimide molecules exhibited air stable n-channel field-effect transistor performance attributed to low-lying LUMO level.

We have developed novel hole-transporting thienoisindigo polymer and electron-transporting thiadiazole-fused quinoxalineimide bearing very low energy gap. The photothermoelectric conversion device utilizing these polymers displayed efficient energy conversion from near infrared light (NIR) of 1700 nm to respective p- and n-channel thermoelectric power.

研究分野：物性有機化学

キーワード：有機半導体 電子輸送性ポリマー 近赤外光 電界効果トランジスタ 光熱電変換素子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

狭いエネルギーギャップ ($< 1.0\text{eV}$) を持つ有機分子は、近赤外領域に効率的な光吸収特性を示す。また、電極界面におけるキャリア注入障壁を減少させ、ホール輸送 (p 型) と電子輸送 (n 型) を両立するアンバイポーラ特性の発現に有利である。近赤外光は身近に利用できるエネルギー源であり、また高い生体透過性という特徴を持つ。光熱電変換素子は光から熱を介して電気エネルギーを出力する素子である。次世代の光熱電変換素子には、素子構成の点から p 型及び n 型特性の両立とともに、近赤外領域から赤外領域にわたるエネルギーを有効活用する技術が要求されていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、狭いエネルギーギャップ ($< 1.0\text{eV}$) を示すホール輸送性のチエノイソインジゴ骨格に着目して、新規に電子輸送性の狭いエネルギーギャップを持つポリマーを開発することである。またこれらのポリマーの狭いエネルギーギャップに起因する近赤外から赤外領域にわたる光を熱に変換し、またこのエネルギーを電気信号として出力する素子を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

チエノイソインジゴ骨格を構成する電子供与性のチオフェン環を、電子受容性のチアゾール環に等電子置換した新規の骨格であるチアゾロイソインジゴ及びピリジン環で等電子置換したジアザイソインジゴを合成する。これらの電子受容性の骨格を組み合わせ、電子輸送性且つ狭いエネルギーギャップ ($< 1.0\text{eV}$) を持つポリマーを開発する。

ホール輸送性のチエノイソインジゴポリマー及び新規に合成した電子輸送性ポリマーを用いて、光熱電変換素子を作成し特性を評価する。ポリマー薄膜はスピンコート法により成膜し、電界効果トランジスタ素子型の素子を作成する。このポリマー薄膜に近赤外から赤外領域のレーザー光を照射し、薄膜の温度上昇を調べる (光熱変換)。さらにレーザー光照射部の温度上昇によって生じた温度差から熱起電力を出力する。

4. 研究成果

電子輸送性の新規骨格であるジアザイソインジゴの合成に成功した。しかしながら当初予定していたチアゾール環を持つチアゾロイソインジゴの合成は、反応中間体及び生成物が大気中で非常に不安定であり、単離することが出来なかった。

そこで申請者らが開発してきた電子受容性のキノキサリンイミドを改良し、強い電子受容を持つヘテロ環を縮環しキノイド構造を持つ新規骨格チアジアゾロキノキサリンイミドを設計し、合成に成功した。この基本分子を用いて電界効果トランジスタをもちいて電子輸送特性を調べて学術誌 (*Organic Letters*, 17, 3275-3278, 2017) に発表した。

チアジアゾロキノキサリンイミド骨格を用いてチエニルジケトピロロピロールと組み合わせたポリマーを合成した。このポリマーは当初予定していた狭いエネルギーギャップと電子輸送性を両立する。

ホール輸送性及び電子輸送性の狭いエネルギーギャップを持つポリマーの合成に成功したため、これらのポリマーを用いた光熱電変換素子を作成し、特性を評価した。両方のポリマーとも比較的優れた光熱変換効率 (約 30%) を達成し、光エネルギーを起電力として出力することに成功した。特に近赤外領域でも長波長の 1700nm のレーザー光を用いた高熱電

変換を観測した世界初の事例であり、この成果を学術誌 (*ACS Appl. Polym. Mater.* , **1**, 542–551, 2019) に発表した。

さらに国際共同研究として、ボストン大学とパデュー大学とともに狭いエネルギーギャップを持つチエノイソインジゴポリマーを用いた、前立腺がんの近赤外光を用いたバイオイメージングに成功し、学術誌 (*Small* 2001215(1-13), 2020) に発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Susumu Kawauchi, Hiroyasu Masunaga, Noboru Ohta, and Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Fluorination and chlorination effects on quinoxalineimides as an electron-deficient building block for n-channel organic semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 10807-10813
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/ C9RA02413A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Takaaki Manaka, and Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 1
2. 論文標題 p- and n-Channel photothermoelectric conversion based on ultralong near-infrared wavelengths absorbing polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 542-551
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.8b00234	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 -
1. 著者名 Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Koutarou Aoyagi, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, and Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 19
2. 論文標題 Thiadiazole-fused quinoxalineimide as an electron-deficient building block for n-type organic semiconductors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3275-3278
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.7b01424	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 -
1. 著者名 Dongho Yoo, Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Tadashi Kawamoto, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori	4. 巻 5
2. 論文標題 N-unsubstituted thienoisindigos: preparation, molecular packing and ambipolar organic field-effect transistors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2509-2512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7TC00327G	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 -

1. 著者名 Jiayingzi Wu, Hyeon Jeong Lee, Liyan You, Xuyi Luo, Tsukasa Hasegawa, Kai-Chih Huang, Peng Lin, Timothy Ratliff, Minoru Ashizawa, Jianguo Mei,* and Ji-Xin Cheng*	4. 巻 2020
2. 論文標題 Functionalized NIR-II Semiconducting Polymer Nanoparticles for Single-cell to Whole-Organ Imaging of PSMA-Positive Prostate Cancer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2001215(1-13)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1002/sml.202001215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Dongho Yoo,* Xuyi Luo, Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa,* Tadashi Kawamoto, Hiroyasu Masunaga, Noboru Ohta, Hidetoshi Matsumoto, Jianguo Mei, and Takehiko Mori*	4. 巻 1
2. 論文標題 n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Bisthienoisatin Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 764-771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00105	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15件(うち招待講演 1件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 D. Yoo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Matsumoto, T. Mori
2. 発表標題 Organic field-effect transistors based on bisthienoisatin analogs
3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsumoto, M. Ashizawa, T. Hasegawa
2. 発表標題 Development of ultra-low energy-gap conjugated polymers for photo-thermo-electric conversion
3. 学会等名 Collaborative Workshop on Organic Electronics and Molecular Photophysics/Photochemistry between Imperial College London and Tokyo Institute of Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 D. Yoo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Matsumoto, T. Mori
2. 発表標題 Organic field-effect transistors based on -substituted thienoisindigo derivatives
3. 学会等名 The international conference on science and technology of synthetic metals 2018 (ICSM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小原章宏, 長谷川司, 芦沢実, 松本英俊
2. 発表標題 キノイド構造を有するピスチエノイサチン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川司, 芦沢実, 川内進, 松本英俊
2. 発表標題 フッ素置換したキノキサリンイミド誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川司, 芦沢実, 川内進, 松本英俊
2. 発表標題 フッ素置換したキノキサリンイミド誘導体の合成とキャリア輸送特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小原章宏, 長谷川司, 芦沢実, 松本英俊
2. 発表標題 キノイド構造を有するベンゾジピロリドン誘導体の物性と電界効果トランジスタ特性
3. 学会等名 小原章宏, 長谷川司, 芦沢実, 松本英俊
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 劉東昊, 長谷川司, 芦沢実, 川本正, 松本英俊, 森健彦
2. 発表標題 ビスイサチン類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小原章宏, 長谷川司, 芦沢実, 松本英俊
2. 発表標題 キノイド構造を有するジピロロピラジンジオン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Ashizawa, T. Hasegawa, K. Aoyagi, H. Masunaga, T. Hikima, S. Kawauchi, H. Matsumoto
2. 発表標題 Synthesis and properties of quinoxalineimide-based electron-deficient building block for n-type organic semiconductors
3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Manaka, S. Kawauchi, H. Matsumoto
2. 発表標題 NIR-photo-thermo-electric conversion thin-film devices based on ultra-low energy-gap conjugated polymers
3. 学会等名 2017 E-MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 D. Yoo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto, T. Mori
2. 発表標題 N-Unsubstituted thienoisindigo derivatives: preparation, molecular packing, and ambipolar organic field-effect transistors
3. 学会等名 The 8th International Conference on Flexible on Printed Electronics 2017 (ICFPE 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 劉東昊, 長谷川司, 芦沢実, 川本正, 松本英俊, 森健彦
2. 発表標題 チエノイソインジゴの 位置換体を用いた有機電界効果トランジスタ
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 芦沢実, 長谷川司, 間中孝彰, 川内進, 松本英俊
2. 発表標題 狭エネルギーギャップポリマーの開発と光熱電変換特性: 分子設計からのアプローチ
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小原章宏, 長谷川司, 芦沢実, 増永啓康, 太田昇, 松本英俊
2. 発表標題 キノイド構造を有するピスチエノイサチン誘導体の合成と有機電界効果トランジスタへの応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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	松本 英俊 (Matsumoto Hidetoshi) (40345393)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	