

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15646

研究課題名(和文)アセンジカルコゲノフェンジオン骨格を有する有機近赤外フォトディテクター材料の開発

研究課題名(英文)Development of acenedichalcogenophenedione-based organic semiconductors for near-infrared-active organic photodetectors

研究代表者

川畑 公輔 (Kawabata, Kohsuke)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：10710212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外光受光素子に利用可能な近赤外吸収有機半導体の開発を目的とし、アセンジカルコゲノフェンジオンと呼ばれる、縮環キノイド構造を基盤とするドナー-アクセプター-ドナー型の有機半導体の合成と評価を行った。合成した一連の有機半導体は中性閉殻分子であるにもかかわらず、薄膜における吸収帯が1000 nmから1800 nmにも及ぶ近赤外吸収を示した。この薄膜を活性層とした有機電界効果トランジスタは大気中で安定な電荷輸送を示し、電荷移動度が最大で0.2 cm<sup>2</sup>/Vs程度の良好な半導体特性を示し、本縮環キノイド構造が近赤外吸収有機半導体における有望なビルディングユニットであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、近赤外光受光素子に用いられているシリコン半導体はその吸収波長域が1100 nmまでに限られていることから、さらに長波長域で利用可能な安価な半導体が求められている。近年、吸収波長域が1100 nmを超える近赤外吸収有機半導体が報告されているが、その多くは大気安定性が十分ではなかった。本研究で新たに開発した一連の有機半導体は、最長で1800 nmの吸収端を有するにもかかわらず、大気下で良好な電荷輸送特性を示したことから、本分子設計は新規材料開発における重要な知見となりうる。

研究成果の概要(英文)：For the development of near-infrared (NIR) absorbing organic semiconductors for the application of NIR-active photodetectors, a series of new donor-acceptor-donor (D-A-D) organic semiconductors based on acenedichalcogenophenediones, which are fused-ring quinoidal structures, were synthesized and characterized. The D-A-D organic semiconductors synthesized in this study have an intense absorption band around 600-1000 nm in the solution state, whereas in the thin-film state, the absorption edges red-shift to 1000-1800 nm despite their neutral and closed shell electronic structures. Furthermore, organic field-effect transistor devices based the thin films exhibited air-stable ambipolar charge transport properties with hole and electron mobilities of up to 0.2 cm<sup>2</sup>/Vs. These results suggest that the acenedichalcogenophenediones are the promising building units for the development of NIR-absorbing organic semiconductors.

研究分野：材料化学

キーワード：有機半導体 近赤外光吸収 有機電界効果トランジスタ キノイド ドナー-アクセプター カルコゲン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、近赤外光の受光素子にはシリコンや InGaAs 等の無機半導体が用いられており、高温高真空を必要とする製造プロセスのため、コストが高く、大面積化も困難である。特に、結晶性シリコンの吸収端波長 (1100 nm, 1.1 eV 相当) を超える領域において用いられる InGaAs は非常に高価である。一方、有機半導体は溶液プロセスによるデバイス作製が可能で、従来の印刷技術を用いることで大面積化や低コスト化を図ることができる。しかし、近赤外領域 (特にシリコン半導体の吸収端である 1100 nm を超える領域) に及ぶ光吸収帯と高い電荷輸送能および大気安定性を併せ持つ可溶性有機半導体の設計は容易ではない。これは、単純な  $\pi$  共役系の拡張によって HOMO-LUMO エネルギーギャップ ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) の小さい有機半導体を設計しようとすると、HOMO 準位が上がりやすく、空気酸化されやすいことに因る。このため、LUMO 準位を低くすることによって  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  を小さくする分子設計が、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。さらに、このような近赤外吸収  $\pi$  共役系分子を、単なる色素としてではなく半導体材料とするためには、溶液プロセス性、凝集状態における分子配列や配向、分子間の軌道相互作用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ている。

### 2. 研究の目的

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、申請者が独自に開発してきた、縮環チエノキノイド (図 1 中、BSQ および NSQ) を基盤としたドナーアクセプター型の

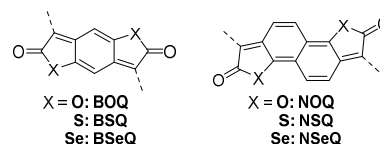


図 1 縮環キノイドアクセプター

低分子有機半導体の合成とその評価に取り組んだ。また、チエノキノイド部位の硫黄原子を、酸素およびセレン原子に置換した類縁体を合成し、縮環キノイド骨格および骨格に含まれるカルコゲン原子と、半導体分子の光吸収特性や半導体物性との相関を調査した。これらの研究を通して、近赤外吸収有機半導体の合理的な分子設計指針を見出すことを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、図 2 に示す、縮環キノイドアクセプター (アセンジチオフェンジオン) およびオリゴチオフェンドナーから成るドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D) 型のオリゴマーを合成し、光吸収特性を含む分子の電子構造について、実験と理論の両方から詳細に調査した。また、凝集状態における分子構造や電子構造、相転移挙動や溶解性などを調べ、化合物の化学構造と固体構造および物性の相関を明らかにした。さらに、合成した化合物を活性層に用いた電界効果トランジスタの作製と評価を通して、化合物の半導体特性の評価を行った。

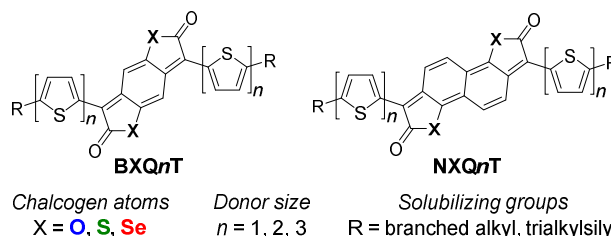
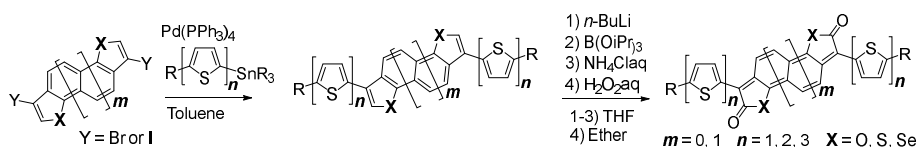


図 2. 本研究におけるアセンジカルコゲノフェンジオンを基盤とする D-A-D 型有機半導体

### 4. 研究成果

$\beta$ -ジヨードナフトジチオフェンとオリゴチオフェンドナーとのカップリングによって前駆体を得た後、ナフトジチオフェンの  $\alpha$  位のリチオ化、ボリル化、加水分解および酸化を経て、中央骨格がキノイド化された目的化合物 NSQnT を得た (Scheme 1,  $m = 1$ ,  $n = 1\sim 3$ ,  $X = S$ )。



Scheme 1. アセンジカルコゲノフェンジオンを基盤とする D-A-D 型有機半導体の合成

NSQ<sub>n</sub>T のクロロホルム溶液中での最大吸収波長は、末端のチオフェンの数が増えるにつれ、690、834、903 nm と可視領域から近赤外領域へとレッドシフトし、吸収端波長はそれぞれ 800、950、1050 nm に及んだ(図 3a)。一方、薄膜では NSQ<sub>n</sub>T の主たる吸収帯はどれも二つに分裂し、溶液中での最大吸収波長に対して短波長側に大きな吸収ピークと、長波長側に小さなショルダーを形成した。NSQ1T、NSQ2T、NSQ3T の吸収端波長はそれぞれ、約 1100、1450、1700 nm に及んだ(図 3b)。特に NSQ3T は、熱アニーリング処理(180 °C)によって、長波長側の吸収がさらに長波長化かつ吸収強度が増加することで、中性の閉殻構造の低分子としては極めて小さな光学エネルギーギャップ(約 0.7 eV)を示した。

NSQ1T、NSQ2T、NSQ3T の LUMO および HOMO 準位はそれぞれ -4.09/-5.25 eV、-4.16/-5.06 eV、-4.18/-4.94 eV であり、長波長化を目的とした一般的な  $\pi$  電子系の拡張と同様に、本系もドナーチオフェンの伸長により HOMO が不安定化しているものの、電子受容性の高いアクセプターを用いることで、系の LUMO 準位が低く抑えられ、ターチオフェン程度のドナーとの組み合わせにおいても、0.7 eV という極めて小さな光学エネルギーギャップを実現するに至った。

NSQ<sub>n</sub>T 薄膜を活性層に用いた有機電界効果トランジスタを作製・評価したところ、NSQ2T および NSQ3T は良好な両極性トランジスタ特性を示した(図 4)。ホールおよび電子移動度は NSQ2T、NSQ3T とともに 0.03/0.04 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 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。これらの素子は大気の影響を受けやすいボトムゲート-トップコンタクト型の素子であるにも関わらず、大気中において、不活性ガス雰囲気化と同様の素子特性を示した。この結果は、ナフトジチオフェンジオンの高い電子受容性が、フロンティア軌道のエネルギー準位を低下させ、化合物の大気安定性に寄与した結果と考えられる。

量子化学計算によって、NSQ<sub>n</sub>T の電子構造について詳しく調査したところ、基底状態におけるドナー-アクセプター間の分子内電荷移動の程度はそれぞれ、0.245e (NSQ1T)、0.300e (NSQ2T)、0.316e (NSQ3T) と大きく、この大きな分子内電荷移動がドナー-アクセプター間の共鳴、すなわち結合交替の減少を誘起すると考えられる。実際に、中央のキノイド骨格部の結合交替を算出すると、0.086 Å (NSQ)、0.057 Å (NSQ1T)、0.049 Å (NSQ2T)、0.047 Å (NSQ3T) とドナーを連結および拡張するに従って、結合交替が大きく減少することが確認された。また、中央のキノイド骨格のナフタレン部の NICS(1) (nucleus-independent chemical shift) 値はドナーの拡張に従い、1.1 (NSQ)、-3.2 (NSQ1T)、-4.8 (NSQ2T)、-5.3 (NSQ3T) と減少する、すなわち、芳香族性を獲得していることが示唆された。これらの結果を踏まえると、NQ<sub>n</sub>T は図 5 のような共鳴構造の寄与を有していると考えられ、ドナーの電子供与能の向上に伴って分子内電荷移動が促進され、minor 成分の寄与が大きくなることで、結合交替が減少する(≈キノイド部の芳香族性の獲得する)と考えられる。逆に、ナフトジチオフェンジオンは芳香族性の獲得を駆動力として、ドナー-アクセプター間の分子内電荷移動相互作用を促進することができる有望なアクセプター骨格であると考えられる。

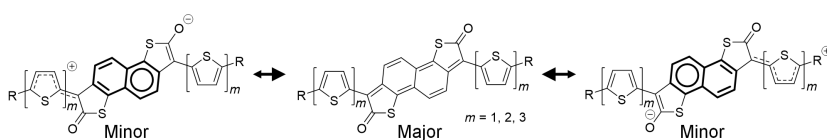


図 5. NSQ<sub>n</sub>T における共鳴構造の寄与

上記構造の類似骨格として、ナフトジチオフェンジオンの硫黄原子を同族の酸素およびセレンにそれぞれ置換した、ナフトジフランジオン (NOQ) およびナフトジセレンフェンジオン

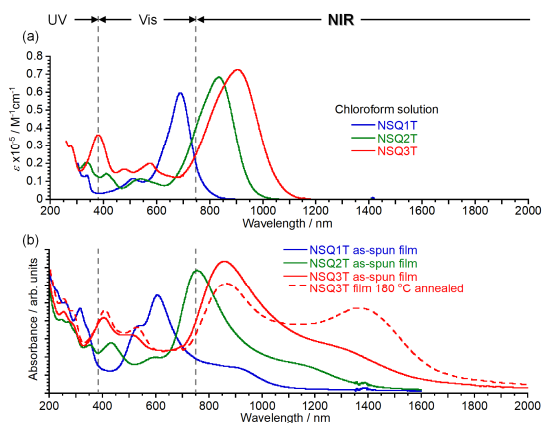


図 3. NTQ<sub>n</sub>T の溶液(a)および薄膜(b)の紫外-可視-近赤外吸収スペクトル

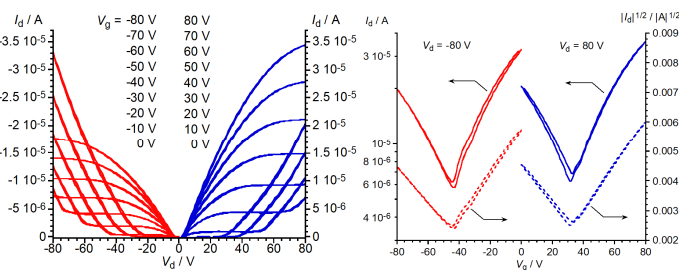


図 4. NSQ3T を用いた有機電界効果トランジスタの特性図

(NSeQ) またナフトキノジメタン骨格の代わりに、*p*-キノジメタン骨格を用いたベンゾカルコゲノフェンジオンを基盤とした D-A-D 型オリゴマー (Scheme 1 中、 $X = O, S, Se, m = 0, 1, n = 1, 2$ ) についても合成および物性評価を行った。可溶性置換基としてトリアルキルシリル基を導入したジチエニル型の D-A-D オリゴマー (AXQ1T) について、単結晶 X 線構造解析により、目的とした分子構造が得られていることを確認した。

クロロホルム中での最大吸収波長は BXQ1T ( $X = O, S, Se, m = 0, n = 1$ ) が約 600 nm、BXQ2T ( $X = O, S, Se, m = 0, n = 2$ ) が約 750 nm、NXQ1T ( $X = O, S, Se, m = 1, n = 1$ ) が約 670 nm、NXQ2T ( $X = O, S, Se, m = 1, n = 2$ ) が約 820 nm と、キノイド部位をベンゾジカルコゲノフェンジオンからナフトジカルコゲノフェンジオン骨格へ拡張することで、吸収波長が 70 nm 程度、また置換するチオフェン環の数を一つから二つにすることで 150 nm 程度レッドシフトした。カルコゲン原子による違いについては、 $X = S$  および  $Se$  を含む化合物間の違いはほとんどなく、一方で  $X = O$  の化合物は、含  $S$  および  $Se$  化合物に比べ、最大吸収波長が約 20 ~ 40 nm ほど短く、またモル吸光係数が高い傾向が見られた。また、可溶性置換基として 2-ブチルオクチル基を末端チオフェンに導入した BXQ2T および NXQ2T については、NSQ $n$ T の系と同様に、薄膜の形成により、溶液中で観測されていた主たる吸収帯が、短波長および長波長側に二つに分裂し、その吸収端は 1000 nm から 1800 nm にまで及んだ。

このように小さな光学エネルギーギャップを有するにも関わらず、AXQ $n$ T の HOMO および LUMO 準位は全て -4.0 および -5.0 eV を下回る値であった。BXQ2T と NXQ2T のスピンコート膜を用いた有機電界効果トランジスタは、NSQ2T および NSQ3T と同様に、大気中で安定な両極性トランジスタ特性を示し、電荷移動度は  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の範囲であった。興味深いことに、 $X = O$  の化合物は含  $S$  および  $Se$  化合物と比べ数倍高い電荷移動度を示した。各化合物の再配向エネルギーは、 $X$  原子を  $O, S, Se$  と変化させるに従い、大きくなる傾向が得られ、含  $O$  化合物の高い電荷輸送能の一因と考えられる。また、DFT 法により最適化構造を調べると、 $X = O$  の化合物はドナー-アクセプター間の二面角がほぼ 0 と高い共平面性を有している一方で、 $X = S$  および  $Se$  と変化させることで二面角が増加した。AXQ1T の単結晶構造においてもこの傾向は現れていることから、 $X = O$  の化合物はその他の化合物に比べ、固体構造中でより高い共平面性を有する結果、分子間相互作用の増大および構造乱れの抑制が電荷移動度の向上に寄与したと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

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を基盤とするドナーアクセプター型有機半導体
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021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近赤外吸収有機半導体の合成
3. 学会等名 第115回有機合成シンポジウム2019年<春>
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya
2. 発表標題 Near-infrared Absorbing Organic Semiconductors Based on Naphthodithiophenediones
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------