

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15650

研究課題名(和文) A2-D-A1-D-A2型構造を基盤とする低バンドギャップn型半導体の開発

研究課題名(英文) Development of low bandgap n-type semiconductors based on A2-D-A1-D-A2 type molecular structure

研究代表者

森 裕樹 (Mori, Hiroki)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・助教

研究者番号：20723414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の再生可能エネルギーである有機薄膜太陽電池において、高効率を達成できる新材料の開発を目的に、新骨格であるビニレン架橋ジフルオロベンゾチアジアゾール(FBTzE)を中心アクセプター骨格(A1)とし、末端の異なるアクセプター(A2)骨格をドナー骨格(D)で連結した高結晶性の新規A2-D-A1-D-A2型n型半導体の開発に成功した。目的のn型半導体は既存の原料から短工程で合成でき、従来のn型半導体と比較して、極めて高い結晶性を有する優位性が明らかとなった。現時点での変換効率は約1%であるが、得られた構造-特性相関から、高い結晶性を生かした新たな分子の設計により、高性能材料の開発が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池はこれまでの無機太陽電池と比較して、軽量かつ伸縮可能であるため、従来では不可能であった場所に設置できることから、低炭素社会の実現に向けて大いに期待されている技術である。しかしながら、わが国における有機薄膜太陽電池材料の開発に関する研究は、諸外国に比べ遅れている現状にある。本研究成果は、簡便かつ低コストで合成可能であり、高い変換効率を達成可能な有機薄膜太陽電池材料の開発に向けた新たな材料設計指針を与えるものであることから、有機薄膜太陽電池の発展に大いに寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Organic photovoltaic cells (OPVs) are well-known as next generation renewable energy sources. In order to develop the high-performance organic semiconductors for OPVs, we have succeeded in developing a novel highly crystalline A2-D-A1-D-A2 type n-type semiconductor with vinylene-bridged difluorobenzothiadiazole (FBTzE) as the central acceptor unit (A1) and different terminal acceptor units (A2) connected by donor units (D). The target n-type semiconductor can be synthesized from readily available starting materials in short synthetic steps, it has extremely high crystallinity compared to conventional n-type semiconductors. Although the current power conversion efficiency is about 1%, the obtained structure-property relationship can provide promise for the development of high-performance materials by designing new molecules that take advantage of their high crystallinity.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 有機半導体 n型半導体 結晶性薄膜 チアジアゾール誘導体

1. 研究開始当初の背景

広いバンドギャップ (E_g) を有する p 型ポリマーと狭い E_g を有する低分子系 n 型半導体から成る非フラーレン型有機薄膜太陽電池 (NF-OPV) は、優れた n 型半導体の開発によって飛躍的に性能が向上し、14% を超える変換効率を達成している¹。しかしながら、OPV はモジュール化に伴い変換効率が低下するため、実用化にはより高い効率を実現する n 型半導体を新たに開発することが不可欠である。

高効率 NF-OPV に用いる n 型半導体の多くは、ITIC² (図 1) に代表されるように、剛直な拡張電子骨格からなる電子豊富な芳香環 (ドナー, D) を中心骨格とし、スパーサーを介して連結、あるいは直接強い電子親和力を有する芳香環 (アクセプター, A) と連結した構造から成る A-D-A 型構造を有している。この構造に基づく強い分子内電荷移動 (ICT) と電子受容能によって、600-800 nm 付近に強い吸収を持つほか、n 型半導体として十分に低い LUMO レベルを有する。また、剛直な中心骨格によって再配向エネルギーが小さくなり、電子輸送に有利となるほか、高い相溶性によって適切な相分離構造を形成するため、高い変換効率を示す。しかしながら、A-D-A 型分子は、適切な p 型ポリマーと混合しても、300-450 nm 付近の変換効率が低い。これは、p 型ポリマーよりも高い吸光係数を示す n 型半導体が、600-800 nm 付近以外に強い吸収を持たないことに起因する。さらに、中心骨格の sp^3 炭素にかさ高いアルキルフェニル基を側鎖として導入しているため、ほとんどの A-D-A 型分子は結晶性が著しく低い。その結果、p および n 型半導体を混合した際、p 型ポリマーのみが結晶化し、移動度の低下を招く。そのため、より高効率化を達成するためには、上記二つの問題点を克服した新材料の開発が最重要課題である。

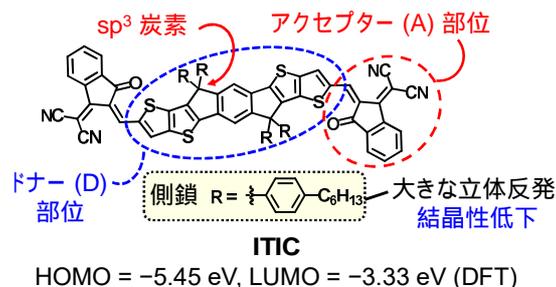


図 1. これまでに開発された A-D-A 型 n 型半導体 ITIC の構造と欠点

2. 研究の目的

本研究では、上記問題点を解決する新たな分子を開発するため、われわれが独自に開発した新規拡張電子系骨格である (E)-1,2-ビス(5,6-ジフルオロベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)エテン (FBTzE)³ を中心アクセプター (A_1) 骨格とし、末端に異なるアクセプター (A_2) 骨格をドナー骨格で連結した新規 A_2 -D- A_1 -D- A_2 型 n 型半導体 (FBTzE4T-IC, 図 2) の開発をおこなった。これまでと異なる A_2 -D- A_1 -D- A_2 型分子は、NF-OPV に用いた報告例があるものの、変換効率は低い。しかしながら、A-D-A 型分子と異なり、 A_2 -D- A_1 -D- A_2 型分子の多くは二種のアクセプターを中心骨格と末端に有することで、ICT の効果が変化する。その結果、長波長側の強い吸収に加え、骨格由来に起因する短波長側の吸収を持つ大きな利点を有するため⁴、これまでの問題点であった 300-450 nm の光を効率よく吸収できる。また、 A_2 -D- A_1 -D- A_2 型分子は、3 種の異なる骨格を修飾または他の骨格に変えることで吸収およびエネルギーレベルをより綿密に制御できるほか、これまで以上に多種多様な分子群を開発できる利点を有する。さらに、本研究で設計した新材料は、TD-DFT 計算により、代表的な A-D-A 型分子である ITIC よりも 1.3 倍程度振動子強度が増加するため、より強い光吸収能を有する。また、分子中心に高い電子受容能を有する FBTzE 骨格を用いることで ITIC と比べて遜色ない HOMO-LUMO レベルを実現できることを DFT 計算によって確認している。さらに、 $N \cdots H$ 、 $F \cdots H$ 、 $F \cdots S$ 、 $O \cdots S$ などの分子内非共有結合性相互作用によって、広く縮環した構造を持たずに剛直かつ高い共平面性を得られる。これに加え、可溶性側鎖はアルキル鎖をすべて sp^2 炭素上に導入するため、高い溶解性を保持しつつ、効果的な分子同士の重なりが実現し、高い結晶性を示すことが期待できる。また、複数の側鎖を導入することでアルキル鎖同士の入れ子構造の形成を阻害し、OPV に有利な face-on 配向の形成も期待できる。本研究では、FBTzE を主骨格とする A_2 -D- A_1 -D- A_2 型分子の効率的合成ならびに高性能 NF-OPV を指向した n 型半導体を開発し、15% の変換効率達成を目的とする。

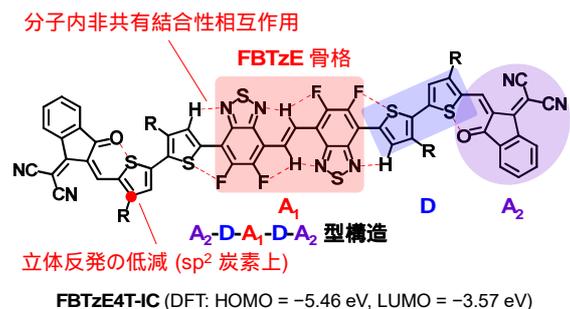


図 2. 本研究で開発する A_2 -D- A_1 -D- A_2 型 n 型半導体 FBTzE4T-IC の構造

3. 研究の方法

(1) FBTzE 骨格を主骨格とする A₂-D-A₁-D-A₂ 型 n 型半導体の合成手法の確立

これまでに合成法を確立している FBTzE を出発原料とし、脱水素型カップリング、アルキルチオフェンのスタニル化体との右田 - 小杉 - Stille カップリング、Vilsmeier-Haack ホルミル化、最後に Knoevenagel 縮合によって、目的の FBTzE4T-IC を合成する。まず、図 2 に示す FBTzE4T-IC の可溶性側鎖 (R) として、分岐アルキル基である 2-エチルヘキシル基を導入した n 型半導体 FBTzE4T-IC-EH の合成をおこなう。

(2) 基礎物理化学特性の評価と非フラレン型 OPV への応用

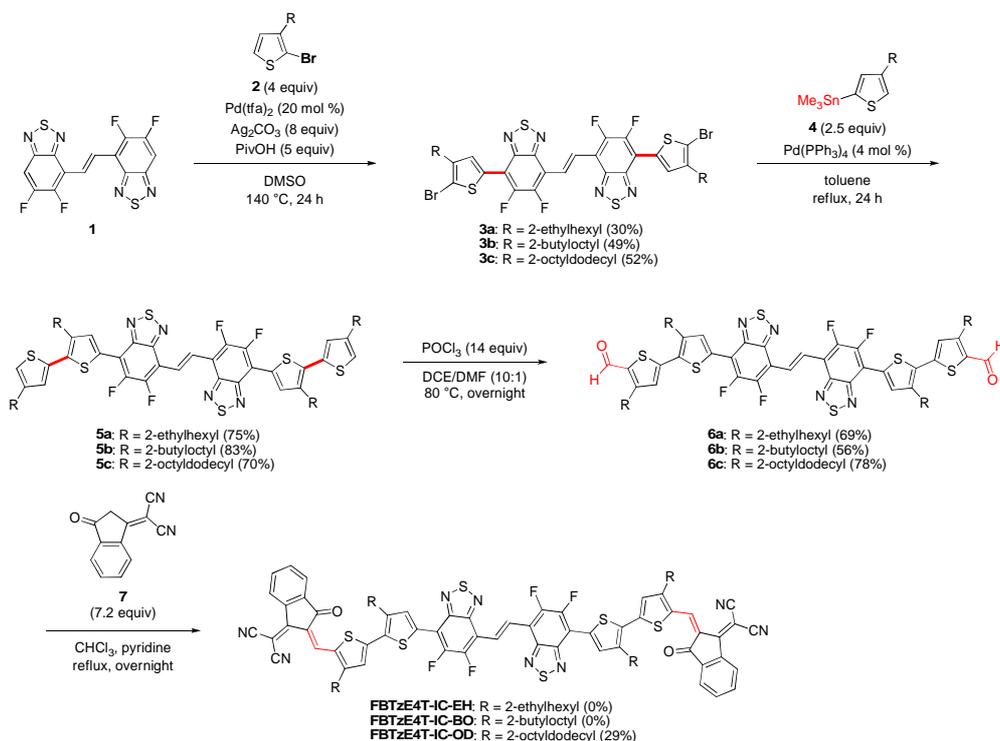
合成した n 型半導体の光吸収特性および HOMO-LUMO レベルを評価した後、典型的な逆型 OPV 素子を作製し、その特性を評価する。FBTzE4T-IC を n 型半導体とし、既存の p 型半導体ポリマーと混合した薄膜を OPV に用いる。さらに、詳細な薄膜構造の解析により、薄膜構造 - OPV 特性相関を明らかとし、次なる分子設計へとフィードバックする。得られた構造 - 特性相関を基に、可溶性側鎖の長さや形状を最適化し、高効率 OPV に適した溶解性や結晶性、分子配向を実現できる最適な可溶性側鎖を導入した n 型半導体 FBTzE4T-IC を開発する。さらに、得られた知見を基に、A₂-D-A₁-D-A₂ 型構造における新たな分子設計指針を確立する。

4. 研究成果

(1) FBTzE 骨格を主骨格とする A₂-D-A₁-D-A₂ 型 n 型半導体 FBTzE4T-IC の合成手法の確立

これまでに合成法を確立している FBTzE³ を出発原料とし、FBTzE4T-IC の合成をおこなった (スキーム 1)。まず、可溶性側鎖 (R) として 2-エチルヘキシル基を導入した FBTzE4T-IC-EH の合成を目指し、FBTzE 1 と対応するアルキルチオフェン誘導体 2a との脱水素型カップリング、続くアルキルスタニルチオフェン 4 との右田 - 小杉 - Stille カップリング、さらに Vilsmeier-Haack 反応により前駆体 6a の合成に成功した。続いて、Knoevenagel 縮合により目的の FBTzE4T-IC-EH を合成したところ、目的化合物と予想される濃青色の固体が得られたものの、様々な有機溶媒に不溶であり、化合物の同定および OPV 材料への応用は不可能であった。これは当初予定していた以上に目的の FBTzE4T-IC-EH の分子間相互作用が強く、想定外の結果が得られた。この結果を受け、溶解性の改善を目的に、より長鎖かつかさ高い可溶性側鎖である 2-ブチルオクチル基を導入した FBTzE4T-IC-B0 を同様の手法により合成を検討したが、FBTzE4T-IC-EH と同様に不溶性の固体が得られるのみであった。前駆体である化合物 6b は様々な有機溶媒に対して高い溶解性を有していることから、末端の A₂ ユニットの導入によって溶解性が著しく低下したことが明らかである。さらに溶解性を改善するため、より長鎖である 2-オクチルドデシル基を導入した FBTzE4T-IC-OD を合成したところ、低収率ではあるものの、目的の FBTzE4T-IC-OD を合成することに成功した。しかしながら、2-オクチルドデシル基を計 4 本導入したにもかかわらず、溶解性が極めて低く、熱クロロベンゼンに可溶といった結果が得られた。このように、多数の芳香環が縮環しているわけではなく、単にそれぞれのユニットを連結したのみでこのように強い分子間相互作用を示す分子は極めてまれであり、FBTzE 骨格の導入

スキーム 1. 新規 A₂-D-A₁-D-A₂ 型 n 型半導体 FBTzE4T-IC の合成経路



が分子の剛直性および強い分子間相互作用を著しく向上させることが明らかとなった。

(2) A₂-D-A₁-D-A₂ 型 n 型半導体 FBTzE4T-IC-OD の物理化学特性

合成に成功した n 型半導体の FBTzE4T-IC-OD の電子状態を調査するため、まず紫外 - 可視吸収スペクトルを測定した (図 3a)。TD-DFT 計算の結果より、A₂-D-A₁-D-A₂ 型構造では 300-450 nm の光吸収が増大する結果が得られていた。しかしながら、クロロベンゼン溶液中では 500-700 nm の領域に吸収係数が約 124,900 M⁻¹ cm⁻¹ のブロードな強い吸収が観測されており、300-450 nm の領域は吸収強度の改善には至らず、一般的な A-D-A 型と同等であった。また、薄膜では極大吸収波長が約 80 nm と吸収スペクトルが著しく長波長シフトしたほか、振動構造に由来する明確な二つのピークが観測された。このことより、薄膜状態では分子が規則的に配列した構造を形成したことが分かる。一方、吸収端から見積もったエネルギーギャップは 1.59 eV であり、一般的な A-D-A 型の n 型半導体である ITIC² (図 1) と同等の値を示した。続いて、サイクリックボルタメトリー (CV) 法により、FBTzE4T-IC-OD のフロンティア軌道エネルギーを算出した (図 3b)。FBTzE4T-IC-OD は明確かつ擬可逆的な酸化波および還元波を示した。得られた酸化波および還元波から HOMO および LUMO レベルを算出したところ、それぞれ -5.86 eV, -3.76 eV であった。また、代表的な多縮環系低分子 n 型半導体 ITIC² と比較すると、ほぼ同程度の LUMO レベルを有するため、OPV の n 型半導体として十分な電子受容性を有することが分かった。

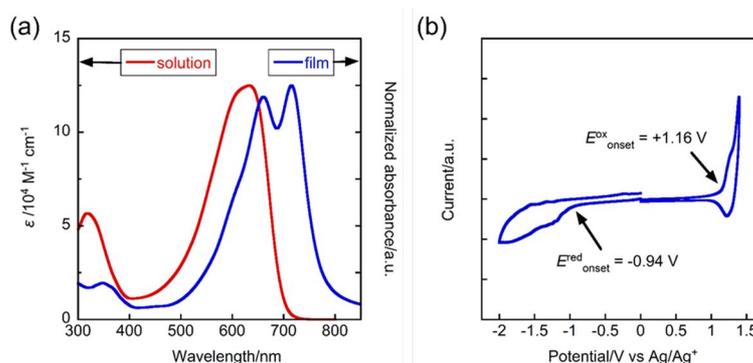


図 3. FBTzE4T-IC-OD の (a) 紫外 - 可視吸収スペクトルおよび (b) サイクリックボルタモグラム

改善には至らず、一般的な A-D-A 型と同等であった。また、薄膜では極大吸収波長が約 80 nm と吸収スペクトルが著しく長波長シフトしたほか、振動構造に由来する明確な二つのピークが観測された。このことより、薄膜状態では分子が規則的に配列した構造を形成したことが分かる。一方、吸収端から見積もったエネルギーギャップは 1.59 eV であり、一般的な A-D-A 型の n 型半導体である ITIC² (図 1) と同等の値を示した。続いて、サイクリックボルタメトリー (CV) 法により、FBTzE4T-IC-OD のフロンティア軌道エネルギーを算出した (図 3b)。FBTzE4T-IC-OD は明確かつ擬可逆的な酸化波および還元波を示した。得られた酸化波および還元波から HOMO および LUMO レベルを算出したところ、それぞれ -5.86 eV, -3.76 eV であった。また、代表的な多縮環系低分子 n 型半導体 ITIC² と比較すると、ほぼ同程度の LUMO レベルを有するため、OPV の n 型半導体として十分な電子受容性を有することが分かった。

(3) FBTzE4T-IC-OD を用いた逆型 OPV の作製と特性評価

合成した n 型半導体の OPV 材料としての有用性を調査するために、逆型バルクヘテロ接合太陽電池へと応用した。p 型半導体ポリマーとして PBDB-T を、n 型半導体として FBTzE4T-IC-OD を用いて図 4a のような逆型 OPV (ITO/ZnO/(PBDB-T:FBTzE4T-IC-OD

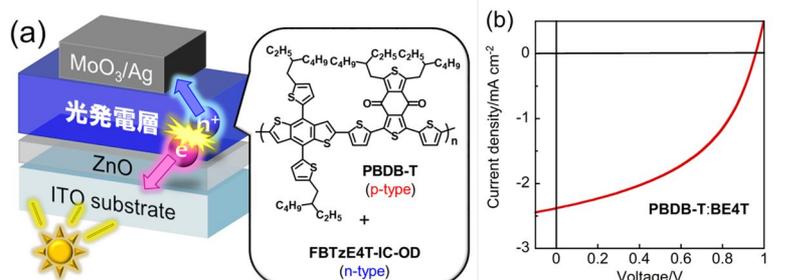


図 4. (a) 作製した OPV と PBDB-T の構造および (b) 得られた電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性

1:1)/MoO₃ (6 nm)/Ag (50 nm)) からなる典型的な逆型バルクヘテロ接合太陽電池素子を作製した。不活性雰囲気下、室温、擬似太陽光 (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻² (1 sun)) 照射下での電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性を図 4b に示す。

光発電層となる混合薄膜の作製条件を最適化した結果、p 型半導体ポリマーと n 型半導体の混合比を重量比で 1:1、スピコート溶媒に 2.5 vol% の 1,8-ジヨードオクタンを添加したクロロベンゼンを用いた素子において最も高い変換効率が得られた。開放電圧 (V_{oc}) は 0.96 V と非常に高い値を示し、代表的な多縮環系低分子 n 型半導体 ITIC と PBDB-T を用いた素子よりもわずかながら V_{oc} が向上した⁵。しかしながら、短絡電流密度 (J_{sc}) およびフィルファクター (FF) はそれぞれ 2.38 mA cm⁻², 0.46 と非常に低い値を示したため、変換効率は 1.05%にとどまった。

(4) FBTzE4T-IC-OD の薄膜構造と OPV 特性との相関

OPV において、活性層中における有機半導体の分子配向は特性に大きく影響を及ぼす。そこで詳細な分子配向を調査するため、PBDB-T/FBTzE4T-IC-OD 混合薄膜の微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定をおこなった (図 5a)。q_y 軸方向に スタック構造に由来する (010) 回折、q_z 軸方向にラメラ構造に由来する (h00) 回折が 4 次まで観測されたことから、非常に高結晶

性の薄膜を形成したことが明らかとなった。また、得られた回折から算出した スタック間距離 (d) は 3.51 \AA と非常に小さいことから、密に充填した薄膜構造を形成していた。一方、算出したラメラ間距離 (d) は 21.1 \AA であり、密度汎関数 (DFT) 法で算出した FBTzE4T-IC-OD のモデル化合物における分子長軸の長さ 40.3 \AA よりも非常に小さい値であった。そのため、分子末端を上下に配列した end-on 形式での配向ではなく、図 5b に示したような edge-on 配向を形成したことが分かった。また、単膜と比較するとこの回折は FBTzE4T-IC-OD 由来のものであり、PBDB-T はアモルファス、FBTzE4T-IC-OD のみが強く結晶化したことが分かった。このように、OPV に不利な edge-on 配向を形成したため、効果的な電子およびホール輸送が抑制され、低い J_{sc} と FF を示したと考えている。また、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察より、FBTzE4T-IC-OD が強く結晶化した大きな結晶ドメインを形成していた (図 5c)。そのため、効果的な電荷分離が抑制され、低い J_{sc} を示し、結果として低い変換効率を示した。

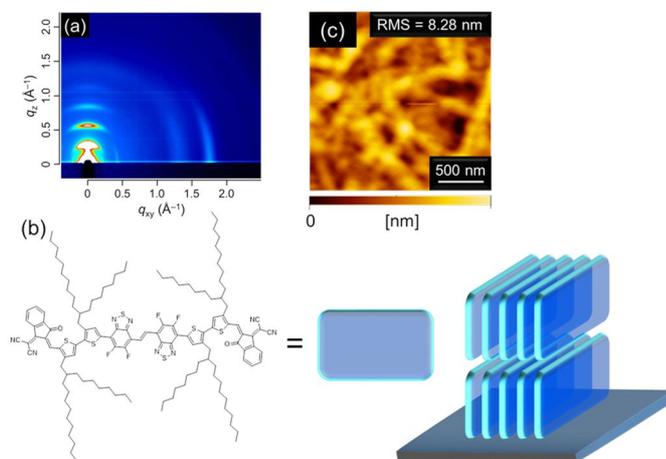


図 5. (a) PBDB-T/FBTzE4T-IC-OD 混合薄膜の GIWAXS 像および (b) edge-on 配向の模式図. (c) PBDB-T/FBTzE4T-IC-OD 混合薄膜の AFM 像

、FBTzE4T-IC-OD のみが強く結晶化したことが分かった。このように、OPV に不利な edge-on 配向を形成したため、効果的な電子およびホール輸送が抑制され、低い J_{sc} と FF を示したと考えている。また、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察より、FBTzE4T-IC-OD が強く結晶化した大きな結晶ドメインを形成していた (図 5c)。そのため、効果的な電荷分離が抑制され、低い J_{sc} を示し、結果として低い変換効率を示した。

(5) 今後の展望

本研究の結果より、新たに開発した n 型半導体 FBTzE4T-IC-OD は強く結晶化した大きな結晶ドメインを形成したほか、OPV に不適切な高結晶性の edge-on 配向を示したため、変換効率は 1.05% にとどまった。しかしながら、FBTzE4T-IC-OD は合成が簡便な非縮環系の n 型半導体であるにもかかわらず、多縮環系の低分子 n 型半導体を凌駕する結晶性を示した。特に、非常に長鎖かつ極めてかさ高い 2-オクチルドデシル基を計 4 本導入しても、極めて強い分子間相互作用を有しており、これは報告されている多縮環系の低分子 n 型半導体と比較してもここまで強い分子間相互作用を持つ分子は報告されていない。したがって、FBTzE 構造を中心アクセプター部位へと導入することは、高結晶性の低分子 n 型半導体を開発する手段の一つとして非常に有用であるといえる。また、この高い結晶性をそのままに適切な分子配向である face-on 配向の形成と高い溶解性を達成できれば、高性能な n 型半導体を開発できると考えている。FBTzE4T-IC-OD の溶解性が低下し、高結晶性の edge-on 配向を形成したのはその強い分子間相互作用だけでなく、分子構造が大きな要因と考えている。FBTzE4T-IC-OD は非常に直線的な構造を有しており、可溶性側鎖同士の疎水性相互作用による入れ子構造を形成できるだけの空間が存在するため、ラメラ構造の形成が促進され、高規則性の edge-on 配向を形成したと推測している。そのため、これらの結果から連結する D および A₂ ユニットを適切なものへと変化させ、分子の形状を直線状から湾曲した構造へと変える、過度な スタック構造の形成を阻害するような可溶性側鎖を導入することが今後の分子設計指針であり、FBTzE の高い結晶性を生かした新たな材料開発により、安価かつ高性能な n 型半導体の開発が期待できる。

< 引用文献 >

W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148-7151.

Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170-1174.

Y. Asanuma, H. Mori, R. Takahashi, Y. Nishihara, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 905-916.

S. M. McAfee, J. M. Topple, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80098-80109.

W. Hao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4734-4739.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Asanuma Yuya, Mori Hiroki, Nishihara Yasushi	4. 巻 48
2. 論文標題 Transistor Properties of Semiconducting Polymers Based on Vinylene-bridged Difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBTzE)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1029 ~ 1031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190304	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 Mori Hiroki	4. 巻 53
2. 論文標題 Development of semiconducting polymers based on a novel heteropolycyclic aromatic framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 975 ~ 987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00497-9	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3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Natsuki Hasegawa, Hiroki Mori, Yasushi Nishihara
2. 発表標題 Development of low bandgap n-type semiconductors based on a vinylene-bridged difluorobenzothiadiazole
3. 学会等名 SAKURA Science Program (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川 菜生、森 裕樹、西原 康師
2. 発表標題 ビニレンで架橋されたジフルオロベンゾチアジアゾールを主骨格とする低バンドギャップ n 型半導体の合成と物性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森 裕樹
2. 発表標題 新規複素多環芳香族骨格を基盤とした高分子半導体の開発
3. 学会等名 第35回中国四国地区高分子若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡山大学理学部化学科機能有機化学研究室ホームページ http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/
--

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