硫黄の脱離を分子設計の鍵とするｎ型有機半導体の可溶性前駆体の開発と有機薄膜太陽電池への応用

Development of a Soluble Precursor for a n-Type Organic Semiconductor by Utilizing Sulfur Extrusion Reaction as well as Its Application to Organic Photovoltaics

研究代表者　名古屋大学工学研究科　助教　福井識人
Norihito Fukui

Organic semiconductor is a key component of next-generation electronic devices such as organic light-emitting diodes and organic photovoltaics. Organic semiconductor is more flexible compared to inorganic semiconductor and applicable to solution process. The latter feature is useful for the device-fabrication by solution process, which should be important to realize the commercial use. However, the conventional organic semiconductors exhibiting high career mobility are poorly soluble in common organic solvents, which is not suitable for the solution process. The use of soluble precursors, which provide the corresponding semiconducting molecules upon appropriate external stimuli such as heat and light, is a promising approach to solve this issue. For p-type organic semiconductors, a wide range of soluble precursors has been developed. In contrast, comparable soluble precursors for n-type semiconductors remain elusive and would thus represent highly attractive research targets. The researcher recently synthesized ″sulfur-inserted perylene bisimide″ and found that this molecule underwent sulfur-extrusion reaction to furnish perylene bisimide, which is a representative n-type organic semiconductor. Then, the researcher set the purpose of this application to use the sulfur-inserted perylene bisimide as a soluble precursor of perylene bisimide to create organic photovoltaics.

要旨

代表者は最近、独自に開発した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」に光や熱を加えると、硫黄が脱離し、代表的なｎ型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化することを明らかにした。本研究ではこの「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を代表的なｎ型有機半導体であるペリレンビスイミドの可溶性前駆体として活用するとともに、これを利用した有機薄膜太陽電池を開発することを目的に研究を行った。その結果、（1）「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」が熱変換型可溶性前駆体と光変換型可溶性前駆体のいずれとしても機能することを実証するとともに、（2）「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」を大スケールで合成する新たな経路を確立した。加えて、研究を遂行する過程で想定外の成果にも恵まれ、論文として報告するに至った。

１．　序論

有機半導体は、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタならびに有機薄膜太陽電池といった有機電子材料の主要な構成要素である。有機半導体は無機半導体と比べて軽量で、フレキシビリティーに優れる。そのため、この特徴を活かせば電子ペーパーやフレキシブルディスプレイといった次世代デバイスの創出が可能となる。

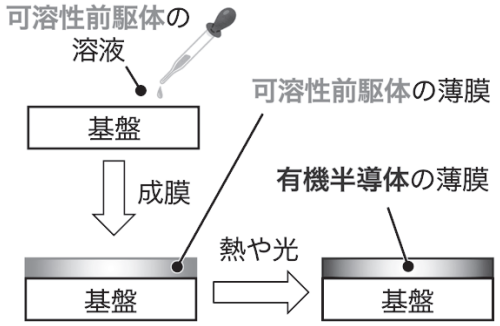

図１．可溶性前駆体を用いた有機半導体薄膜の作製

優れた電荷移動特性を示す多くの有機分子は剛直な平面構造を有し、有機溶媒に対する溶解性が低い。そのため、半導体薄膜の作製には、真空蒸着装置のよ

うな大掛かりな装置の導入が必要となる。一方、有機半導体膜を溶液プロセスによって成膜することができれば、インクジェットプリント技術が適用可能となり、将来的な素子の低価格化と大面積化につながる。しかし、有機半導体分子において優れた電荷移動特性と高い溶解性を両立することは、現状では困難な課題として位置づけられている。

可溶性前駆体の利用は上記課題への解決策の１つである（図１）[1]。可溶性前駆体とは、有機溶媒に対して優れた溶解性を示しつつ、光や熱といった外部刺激により半導体分子へと変換できる分子を指す。これらを活用すれば有機半導体膜を溶液プロセスにより成膜することが可能となる。これまでに、ポルフィリン、オリゴチオフェン、ペンタセンといったｐ型有機半導体に関しては対応する可溶性前駆体が開発されてきた（図２）。一方、ｎ型有機半導体の可溶性前駆体には限りがあり、その創出が求められていた。

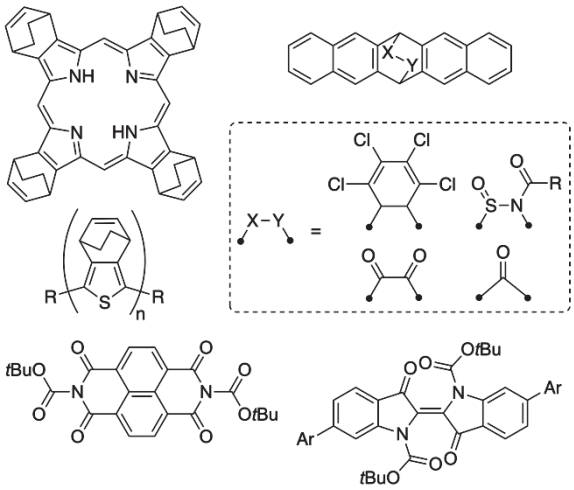

図２．過去に報告された可溶性前駆体

代表者は最近、独自に開発した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」に光や熱を加えると、硫黄が脱離し、代表的なｎ型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化することを明らかにした。本研究ではこの硫黄挿入型ペリレンビスイミドをペリレンビスイミドの可溶性前駆体として活用するとともに、これを利用した有機薄膜太陽電池を開発することを目的に研究を行った。

２．硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成と反応性の評価[1]

硫黄挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** の合成を図３ａに示す。臭素化されたナフタレンモノイミドの二量体 **3** に対して硫化ナトリウム作用させたところ、スルフィド挿入体 **1** が収率 47%で得られた。スルフィド挿入体 **1** にメタクロロ過安息香酸を作用させたところ、硫黄部位が酸化され、スルホキシド挿入体 **2** が収率 78%で得られた。スルフィド挿入体 **1** の構造は単結晶 X 線構造解析によって明らかにした（図３b）。この解析によって、スルフィド挿入体 **1** は中央の硫黄元素が突き出たような折れ曲がり構造を持つことが明らかとなった。これはペリレンビスイミドが平面構造を示すこととは対照的である。

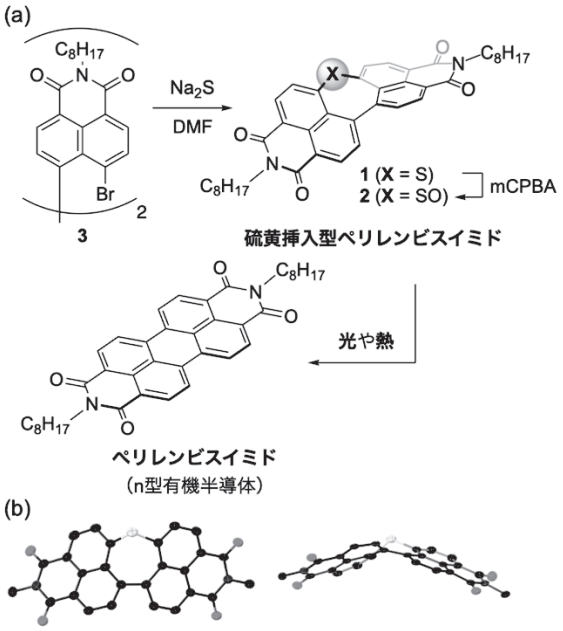

図３．(a) 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成と硫黄脱離反応
(b) 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの構造

スルフィド挿入体 **1** およびスルホキシド挿入体 **2** の塩化メチレンに対する溶解度を測定したところ、それぞれについて 2.9 および 5.1×10^{-1} g/[100 g CH_2Cl_2] という値が得られた。これはペリレンビスイミドの溶解度（3.3×10^{-3} g/[100 g CH_2Cl_2]）よりも格段に大きい。スルフィド挿入体 **1** およびスルホキシド挿入体 **2** の優れた溶解性は、構造の対称性が低くかつ非平面

に曲がった構造を有するためだと解釈できる。

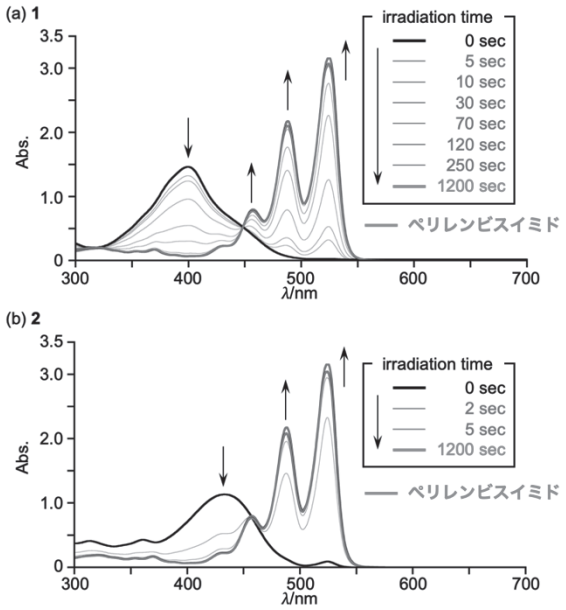

図４．光照射に伴う吸収スペクトルの変化

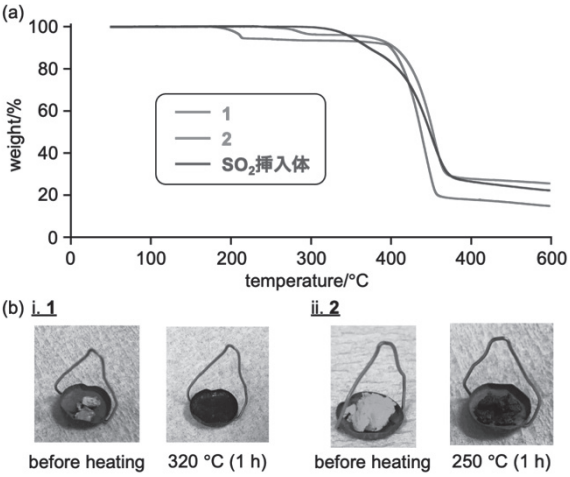

図５．光照射に伴う吸収スペクトルの変化

スルフィド挿入体 **1** およびスルホキシド挿入体 **2** の光による硫黄脱離反応について調査した（図４）。それぞれの化合物を塩化メチレンに溶解させ、得られた溶液に対して高圧水銀灯（380 nm 以下の光はフィルターによって除去）を用いて光を照射し、吸収スペクトルの変化を追跡した。その結果、光を照射するにつれて、ペリレンビスイミドに特徴的な吸収が立ち上がることがわかった。これは光照射によって硫黄脱離反応が進行したことを示している。変換が終了した段階でのスペクトルと、同じ濃度のペリレンビスイミドの吸収スペクトルを比較したところ、両者はほとんど一致した。これはスルフィド挿入体 **1** およびスルホキシド挿入体 **2** からの硫黄脱離反応がほぼ定量的に進行したことを意味している。

次に熱による硫黄脱離反応について調査した（図５）。スルフィド挿入体 **1** およびスルホキシド挿入体 **2** に対して熱重量分析を行なったところ、スルフィド挿入体 **1** については 300 度に、スルホキシド挿入体 **2** については 225 度に、硫黄部位の脱離に相当する重量減少が観測された。また、それぞれについて熱変換後に得られた生成物を、^{1}H NMR 測定および薄層クロマトグラフィーによって解析したところ、いずれもペリレンビスイミドがほぼ定量的に得られたことがわかった。

３．　熱変換型可溶性前駆体としての利用

「2. 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成と反応性の評価」で記述した検討から、硫黄挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** は、（1）有機溶媒に対して優れた溶解性を示すとともに、（2）光や熱によって n 型有機半導体であるペリレンビスイミドへと変化する、ことがわかった。これらは可溶性前駆体に求められる条件を満たしている。そこで硫黄挿入型ペリレンビスイミドを可溶性前駆体として用い、有機薄膜トランジスタを作製することにした。

前駆体としてはスルフィド挿入体 **1** もしくはスルホキシド挿入体 **2** が、硫黄脱離を引き起こす刺激としては光と熱が、それぞれ候補となる。しかし、スルフィド挿入体 **1** からは不純物として硫黄が発生する懸念があったため、気体である一酸化硫黄が脱離すると考えられるスルホキシド挿入体 **2** を対象として選んだ。また、刺激としては熱を先に検討することとした。

素子の作製は次に示すとおりに行なった。Al_2O_3/SiO_2 層を表面に持つシリコン基盤を用意し、この表面を 12-シクロヘキシルドデシルホスホン酸の単分子膜でコーティングした。スルホキシド挿入体 **2** の

クロロホルム溶液（濃度：5 g L^{-1}）を基盤に滴下し、これを 30 秒間、回転数 2000 rpm でスピンコートした。その結果、スルホキシド挿入体 **2** の薄膜が基盤上に成膜された。その後基盤を 230 度で 5 分間加熱することで、スルホキシド挿入体 **2** をペリレンビスイミドに変換した。最後に、得られた薄膜の上に金電極を蒸着させ、目的とする素子を得た。

得られた素子の伝達特性を評価した（図６）。その結果、移動度が最大 0.41 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ の n 型有機半導体として機能することが明らかとなった。なお、従来の真空蒸着によって成膜されたペリレンビスイミド薄膜の移動度は 0.60 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ と報告されている。すなわち、真空蒸着に匹敵する移動度を溶液プロセスによって実現することができた。なお、素子は合計 12 個作製したが、平均の移動度は 0.13 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ で、偏差は 0.13 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ であった。再現性の向上が今後の課題になると考えられる。

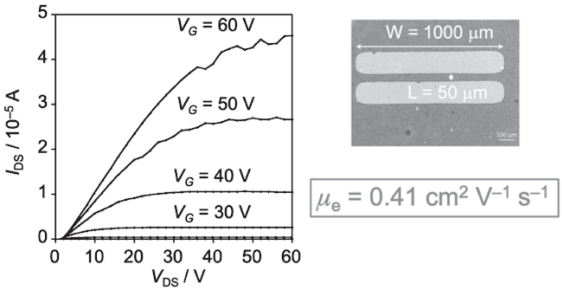

図６．作製した有機電界効果トランジスタの外観と素子特性

４．　光変換型可溶性前駆体としての利用

「3. 熱変換型可溶性前駆体としての利用」では、熱による硫黄脱離反応によって半導体薄膜が与えられることを実証した。一方、熱による変換では基盤の制約が大きく、特にプラスチックなどのフレキシブル基盤上への成膜を考慮した際には適切とは言い難い。そこで光変換によるペリレンビスイミド薄膜の作製についても検討を行なった。「3. 熱変換型可溶性前駆体としての利用」で示した手順に従い、スルホキシド挿入体 **2** の薄膜をシリコン基盤上に成膜した。得られた薄膜に対して青色 LED（波長：470 nm）を 30 分間照射した。光照射後の移動度を評価したところ、0.08 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ という値が得られた。これは熱変換の場合と比べると低い。ただし、いくつか素子を作ったところ、移動度のばらつきは熱変換と比べて低かった。

５．　多様性指向型合成法の開発

「2. 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成と反応性の評価」で示した硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成経路（図７a）には下記に示す２つの問題点があり、これが素子構造の最適化を効率的に実施するうえでのボトルネックとなっていた。

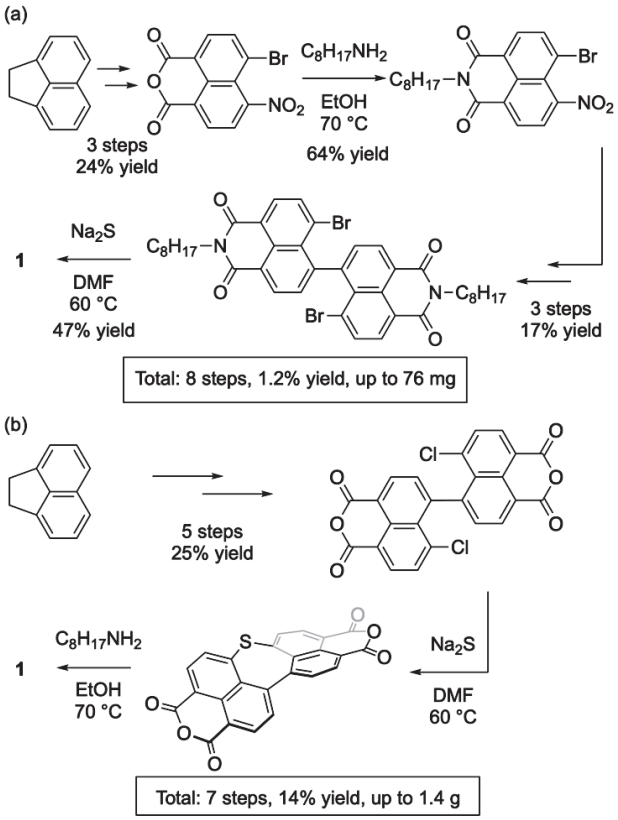

図７．(a) 最初に開発した合成経路と (b) 新たに開発した合成経路

（１）硫黄挿入型ペリレンビスイミドは市販の原料から８工程の分子変換を経て合成されたが、その総収率は 1.2%と低く、また 76 mg の標的分子を得るのが精一杯で大スケール化が困難であった。（２）ペリレンビスイミドのイミド基上の置換基は素子性を左右する重要な因子であるが、この合成法では４工程目でイミド基上の置換基を導入せねばならず、置

換基の異なる類縁体を数多く合成することが困難であった。

そこで新たに別の合成経路を開発した（図7b）。これにより、工程数は7に短縮されるとともに総収率は14%に改善した。また、大スケール化も可能で、硫黄挿入型ペリレンビスイミドを最大1.4 g得ることができた。また、イミド基上の置換基を最後のステップに導入することも可能となった。そこで、第一級アルキル基、第二級アルキル基、ベンジル基、フルオロアルキル基ならびにアリール基といった様々な置換基をイミド窒素上に持つ類縁体を計 12 種類創出した（図８）。

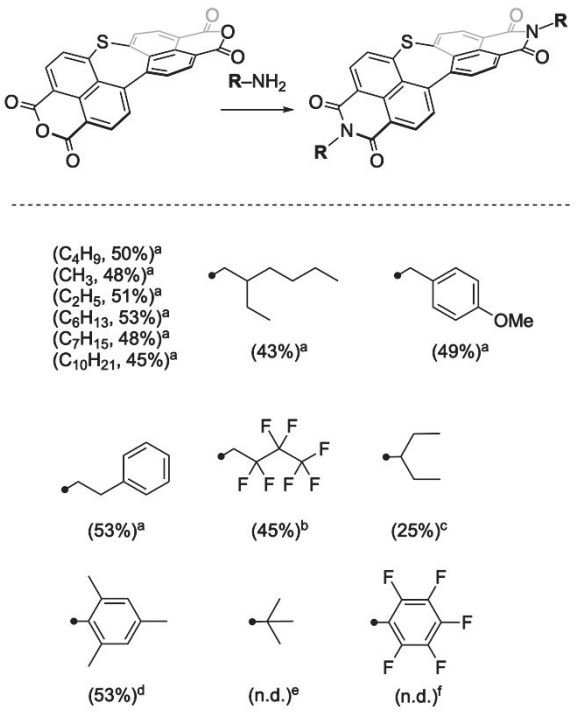

図８．イミド上の置換基が異なる類縁体の合成

６．　２つ硫黄が挿入された類縁体の創出と硫黄脱離反応 [2]

ペリレンビスイミドに２つ硫黄が挿入された分子**4**を新たに設計した（図９）[3]。4,5-ジブロモナフタレンモノイミドに対して硫化ナトリウムを作用させたところ、目的物**4**が収率36%で得られた。単結晶X線構造解析の結果、化合物**4**はV字型に折れ曲がった構造を取ることが分かった。なお、化合物**4**に対して光もしくは熱による硫黄脱離反応を検証したが、この場合はペリレンビスイミドを得ることはできなかった。

化合物 **4** にメタクロロ過安息香酸を作用させ、硫黄上の酸化を試みた。その結果、メタクロロ過安息香酸の当量を制御することで、片方の硫黄がスルホキシドに変化した化合物 **5** および両方の硫黄がスルホキシドに変化した化合物 **6** がそれぞれ得られた。いずれの化合物についても単結晶 X 線構造解析に成功しており、どちらも化合物**4**と同様にV字型に折れ曲がった構造を持つことを確認している。次に化合物**5**および**6**に対して硫黄脱離反応を検証した。それぞれに熱を加えた際は不溶性の固体を与えるのみで、ペリレンビスイミドは得られなかった。一方、それぞれの塩化メチレン溶液に対して高圧水銀灯（380 nm 以下の光はフィルターによって除去）を用いて光を照射し、吸収スペクトルの変化を追跡した。その結果、光を照射するにつれて、ペリレンビスイミドに特徴的な吸収が立ち上がることがわかった。これは光照射によって硫黄脱離反応が進行したことを示している。変換が終了した段階でのスペクトルと、同じ濃度のペリレンビスイミドの吸収スペクトルを比較したところ、両者はほとんど一致した。これは硫黄脱離反応がほぼ定量的に進行したことを意味している。

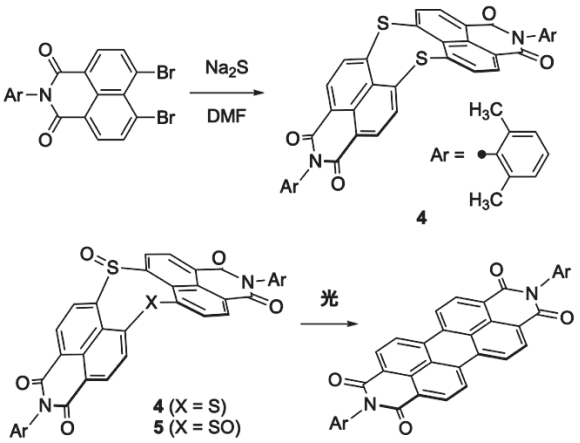

図９．２つ硫黄が挿入された類縁体の合成と硫黄脱離反応

７．　想定外の成果 [3] [4]

上記の研究を行う過程で２つの想定外の成果を得た。

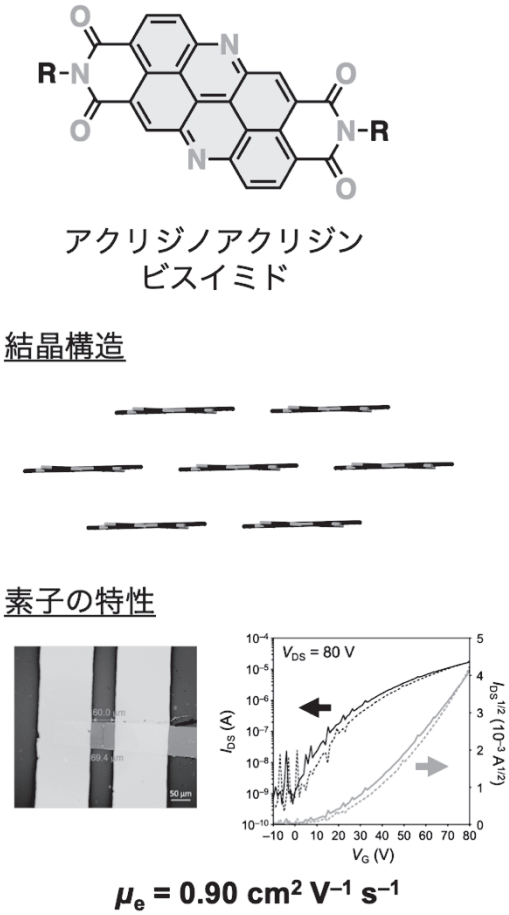

図１０．大気下で動作するｎ型有機半導体の開発

１つは大気下で動作する n 型有機半導体の開発である（図１０）。電子不足なπ共役分子は、電子豊富なπ共役分子と比べて数は限られるものの、n 型有機半導体や増感剤としての利用から高い注目を集めている。電子不足な π 共役分子を設計する上で一般的な戦略は２つある。１つはイミド基という電子求引性の置換基を周辺に導入することである。もう１つはイミン型窒素という電気陰性度の高い元素を骨格内部に導入することである。加えて近年では、これら２つの戦略が単一分子に適用された例がいくつか報告され、これらが高性能な n 型有機半導体として機能することが報告された。

代表者はアクリジノアクリジンビスイミドという分子を新たに創出した。この分子は、多環芳香族炭化水素の１つであるアンタアントレンにイミド基とイミン型窒素の両方が導入された分子である。電気化学測定の結果、この分子の還元電位はフェロセン基準で–0.72 V と、一般的な n 型有機半導体であるペリレンビスイミド（–1.08 V）やフラーレン（–0.97 V）よりも高電位側にあることが分かった。このことは、アクリジノアクリジンビスイミドが優れた電子受容性を有することを示している。また、結晶構造中でのパッキングに着目すると、ブリックワーク型の積層が見られ、二次元に広がる伝導経路が構築されている様子が見てとれた。さらに、単結晶について電子移動度を測定したところ、0.90 cm^2 V^{-1} s^{-1} という値が得られた。これは n 型有機半導体としては比較的高い値である。

もう１つは炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発である（図１１）。この分子は硫黄挿入型ペリレンビスイミドを参考に、硫黄の代わりに炭素を挿入することでデザインされた。炭素は有機分子の主要な構成要素であり、有機分子の多彩な機能の源である。また、近年では非平面構造を有する π 共役分子に高い注目が寄せられ、世界中の研究者によって精力的に研究されている。これは、非平面π共役分子が従来の平面 π 共役とは本質的に異なる機能（構造的柔軟性や分子内歪みに由来する特異な反応性）を数多く示すからである。

得られた炭素挿入型ペリレンビスイミドは高い酸性度を示し、ジアザビシクロウンデセンという塩基を作用させると容易に脱プロトン化体を与えた。この高い酸性度は、電子求引性のイミド基によるものと考えられる。また、興味深いことに、この脱プロトン化体を空気に晒すと、挿入された炭素部位で２つの分子が結合した二量体が得られた。さらにこの二量体を還元すると、脱プロトン化体が再び得られた。このような可逆的な炭素–炭素結合形成/切断は基礎学術的に興味深い。なお、二量体に関する単結晶 X 線構造解析から、２つの炭素挿入型ペリレンビスイミ

ドどうしは互いを避けるように位置していた。したがって、今回観測された炭素–炭素結合形成は分子の非平面性ゆえに実現したものと解釈される。

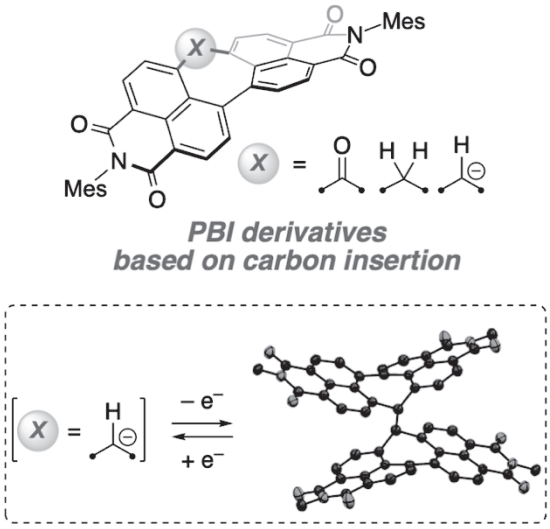

図１１．炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発

上記の２つの成果はいずれも Wiley-VCH 社発刊の *Angew. Chem. Int. Ed.*誌（2020 年インパクトファクター＝15.336）に掲載されている。

８．　まとめ

以上の検討によって得られた成果をまとめると以下の通りとなる。

（1）硫黄挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** を新たに創出した。また、**2** を熱変換型可溶性前駆体として用いることでペリレンビスイミドからなる n 型有機半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することを可能とした。さらには、これによって得られる半導体薄膜の移動度が、従来の真空蒸着によって得られる薄膜の移動度に匹敵することを実証した。

（2）**2** が光変換型可溶性前駆体としても利用できることを解明した。この知見は将来的なフレキシブルデバイス作製を達成する上で役に立つと考えられる。

（3）硫黄挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** を大スケールで合成する新たな経路を確立した。また、これによってイミド窒素上に種々の置換基を導入した類縁体を効率的に合成することが可能となった。これにより素子の最適化を効率的に実施することが可能となった。

（4）硫黄が２つ挿入された類縁体を創出し、これが光による硫黄脱離反応を示すことを明らかにした。この分子は、１つ硫黄が挿入された分子と比べて短工程で合成することが可能である。したがって、もしもこの分子を可溶性前駆体として用いることができれば、より安価に半導体薄膜を作製することが可能になると期待される。

なお、本提案では有機薄膜太陽電池の作製も視野に入れていたが、これを実現するには上記課題の解決が不可欠であると判断し、研究期間内は可溶性前駆体としての利用を推進する基盤固めを目的として検討を行なった。（2）と（3）の全てと（4）の一部は論文として未発表であるので、今後はこれらを論文としてまとめ、これが終了次第有機薄膜太陽電池の作製を進めたいと考えている。

発表論文

[1] “Dinaphthothiepine Bisimide and Its Sulfoxide: Soluble Precursors for Perylene Bisimide”, S. Hayakawa, K. Matsuo, H. Yamada, N. Fukui, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* (ACS publication), **142**, 11663–11668 (2020).

[2] "Dinaphtho[1,8-*bc*:1',8'-*fg*][1,5]dithiocine Bisimide", Y. Tanaka, K. Tajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Asian J. Org. Chem.* (Wiley-VCH), **10**, 541–544 (2021).

[3] "Acridino[2,1,9,8-*klmna*]acridine Bisimides: An Electron-Deficient π-System for Robust Radical Anions and n-Type Organic Semiconductors", K. Tajima, K. Matsuo, H. Yamada, S. Seki, N. Fukui, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* (Wiley-VCH), **60**, 14060–14067 (2021).

[4] "Non-Planar Perylene Bisimide Analogues with Inserted Carbonyl and Methylene Subunits", M. Odajima, K. Tajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* (Wiley-VCH), **60**, 15838–15843 (2021).

口頭発表

1)　「アクリジノアクリジンビスイミドの合成と物性」、第 47 回有機典型元素化学討論会、オンライン、2020/12/4、田島　慶太・松尾　恭平・山田　容子・関　修平・福井　識人・忍久保　洋

2)　「アクリジノアクリジンビスイミドの合成と物性」、日本化学会第101春季年会、オンライン、2021/3/19、田島　慶太・松尾恭平・山田　容子・関　修平・福井　識人・忍久保　洋
3)　「カルボニル基を挿入したペリレンビスイミド類縁体の合成と物性」、日本化学会第101春季年会、オンライン、2021/3/20、小田島・舞・田島　慶太・福井　識人・忍久保　洋
4)　「ジナフトジチオシンビスイミドの合成と物性」、日本化学会第101春季年会、オンライン、2021/03/20、田中　勇輝・田島慶太・福井　識人・忍久保　洋

受賞

（1）　日本化学会東海支部　奨励賞、分子骨格内部の変換を指針とした新規π電子系化合物の創出、2021年8月18日
（2）　第15回物性科学領域横断研究会　若手奨励賞、分子骨格内部の変換を指針とした新規π電子系化合物の創出、2021年11月27日
（3）　令和3年度（第34回）有機合成化学協会　三井化学 研究企画賞、分硫黄脱離反応によりn型有機半導体へと変化する可溶性前駆体の開発、2021年12月2日

参考文献

（1）　H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, *Chem. Commun.* **2008**, 2957.