

# 励起子束縛エネルギーが小さい有機半導体を利用した有機結晶型太陽電池の実現

大阪大学 産業科学研究所

陣内 青萌

## 1. はじめに

有機半導体デバイスは柔軟性や軽量性の他、印刷プロセスを利用した大面積デバイスが容易に実現可能であるなど、有機材料ならではの特性を活かした次世代デバイスとして注目されている。その中でも有機太陽電池・フォトダイオードなどの光電変換デバイスや、有機半導体を活性材料とする有機光触媒はスマート社会に向けた創エネルギー技術、センシング技術、分子変換技術として実現が期待されている。このような光電変換デバイス・

光触媒の特性は光エネルギーから電荷キャリアを生成する効率に大きく左右されるが、一般に有機半導体はシリコンなどの無機半導体と比較して励起子に働く束縛力(励起子束縛エネルギー、 $E_b$ )が桁違いに大きく、キャリア生成効率が小さい(図1)<sup>(1)</sup>。この有機半導体の大きい励起子束縛エネルギーは有機太陽電池や有機光触媒の特性を制限する重要課題の一つであり、有機系太陽電池の複雑なデバイス構造(バルクヘテロ接合や二酸化チタン多孔質電極の使用)や、有機光触媒の形態設計(ナノスケール粉末や多孔質構造の構築)が不可欠となる根本的な原因となっている。一方、材料開発を通じて有機半導体の励起子束縛エネルギーを十分に低下させることができれば、こういった複雑なデバイス構造を必要としない、単成分型有機太陽電池や固体有機光触媒の実現が期待される<sup>(2)</sup>。

励起子束縛エネルギーは古典的にクーロンの式で表現することができる<sup>(1)</sup>。分子設計を通じて材料の比誘電率を上昇させるか、または、励起状態での電荷間距離を大きくすることによって  $E_b$  の小さな有機半導体を実現することができる。これらを実現する分子設計指針として、極性官能基の導入や<sup>(3,4)</sup>、フロンティア軌道の分布制御<sup>(5)</sup>、薄膜状態での分子集積状態制御<sup>(6)</sup>、 $\pi$  共役骨格の拡張<sup>(7)</sup>が有効と考えられている。そこで本研究では、拡張した  $\pi$  共役骨格を有する新規構造の有機半導体分子 (TNTz-DCI) と、薄膜状態での分子集積状態の制御を指向した有機半導体分子 (TPE-DCIF) の開発を行い、分子構造が励起子束縛エネルギーに及ぼす影響を調べるとともに、これらを光電変換デバイス・光触媒へと応用し、その特性を調査した(図2)。

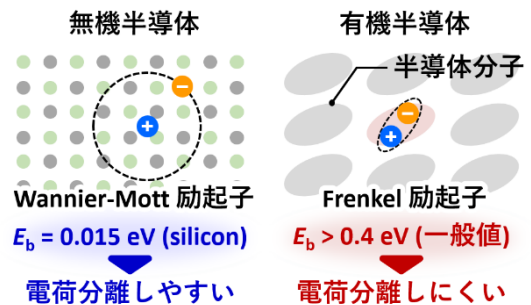


図1 励起子束縛エネルギー概念図

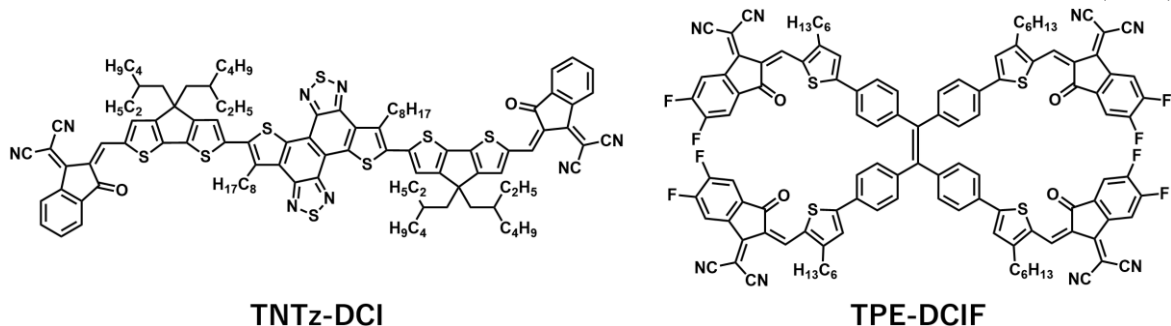


図2 TNTz-DCI と TPE-DCIF の分子構造

## 2. 拡張したπ共役骨格を有する新規構造の有機半導体分子の開発

当研究グループではナフトビスチアジアゾール (NTz) を電子受容性ユニットとして利用した有機半導体分子の開発に取り組んでいる<sup>(8-10)</sup>。本研究では NTz 骨格をベースとして、2つのアルキルチオフェン環を NTz 骨格に縮環させた新規電子受容性ユニット (TNTz) を合成し、これを有機半導体のπ共役骨格に組み込んだπ共役拡張型の新規有機半導体分子 (TNTz-DCI) を開発した(図3)。

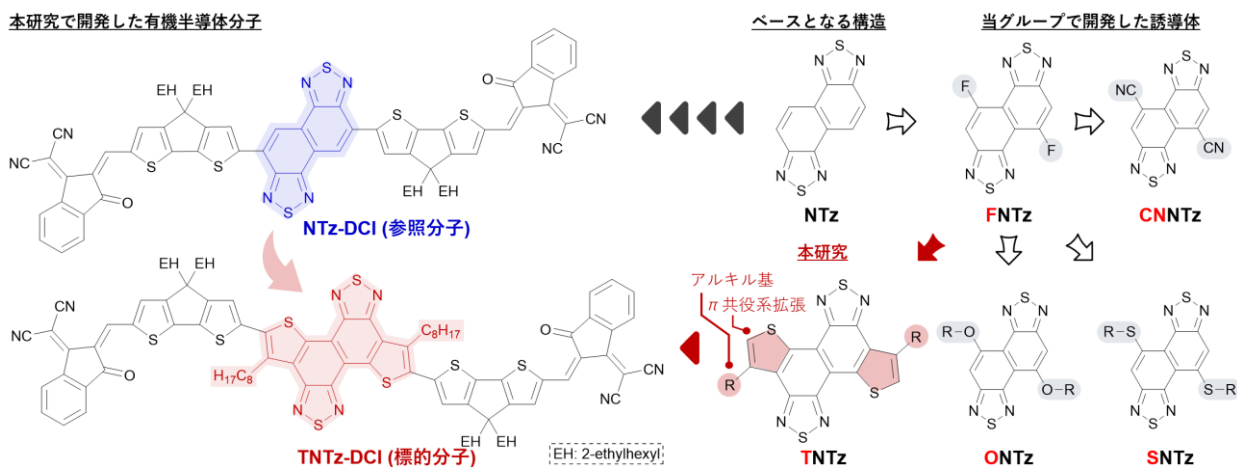


図3 当グループが開発してきた NTz 誘導体、および本研究の標的・参照分子の化学構造

TNTz 骨格は 5,10-ジブromo-4,9-ジフルオロナフトビスチアジアゾール (FNTz-Br) を出発原料として構築した<sup>(8)</sup>。TNTz の臭素化体 (TNTz-Br) の合成経路を図4に示す。菌頭-萩原クロスカップリング反応により、FNTz-Br とトリエチルシリルアセチレンを反応させ、化合物1を得た。続いて、ナトリウムメタンチオラートを用いた求核置換反応により化合物2を合成し、ヨウ素を利用した分子内環化反応を行うことで、β位にヨウ素が導入された TNTz 骨格 (化合物3) を得ることに成功した。その後、鈴木-宮浦クロスカップリング反応によってオクチル基を導入し、得られた化合物4を臭素で処理することで TNTz-Br を合成した。TNTz-DCI の合成経路を図5に示す。右田-小杉-Stille クロスカップリングを利用して TNTz-Br と化合物5を反応させることで化合物6を合成し、Vilsmeier-Haack 反応により化合物7を得た後、ジシアノメチレンインダノンとの Knoevenagel 縮合反応により TNTz-DCI を得た。

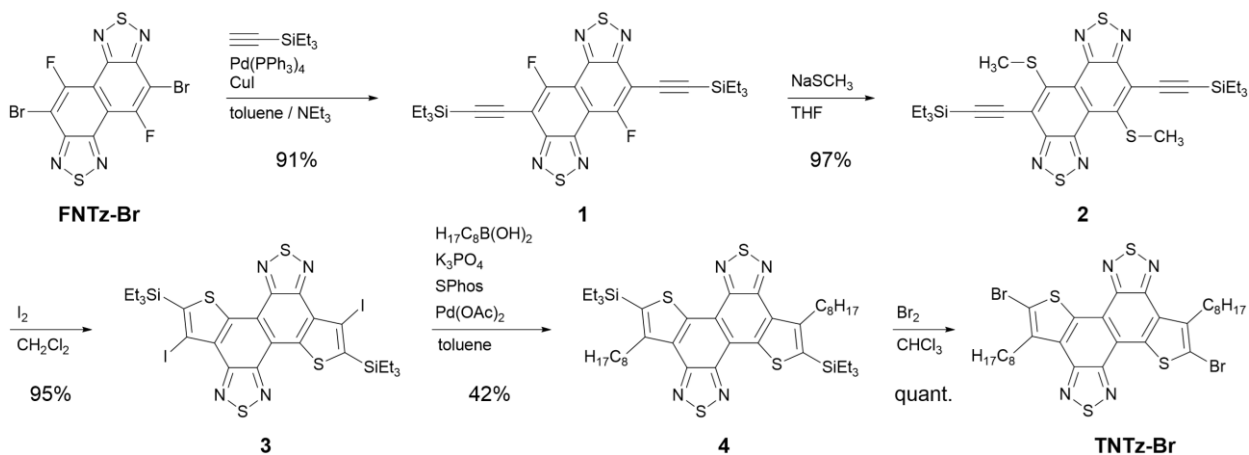


図4 TNTz-Br の合成経路

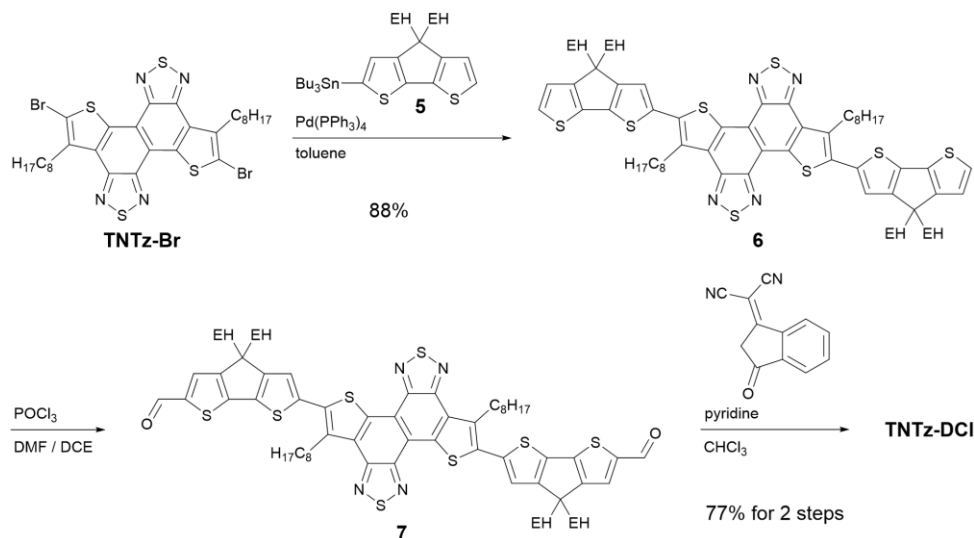


図 5 TNTz-DCI の合成経路

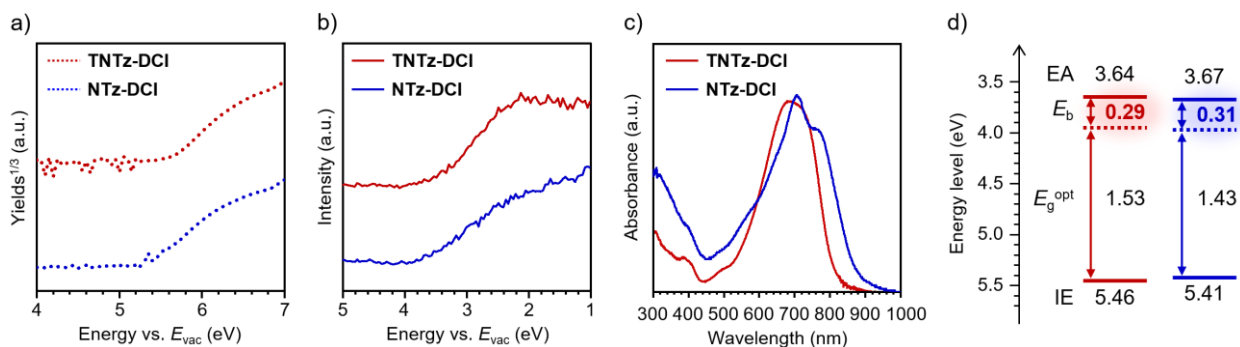


図 6 TNTz-DCI と NTz-DCI の (a) PYS、(b) LEIPS、(c) UV-vis、および(d)エネルギー準位図

標的化合物 (TNTz-DCI) と参照化合物 (NTz-DCI) の  $E_b$  を見積もるため、薄膜状態でのイオン化エネルギー (IE)、電子親和力 (EA)、光学的エネルギーギャップ ( $E_g^{opt}$ ) を、それぞれ光電子収量分光 (PYS) <sup>(11)</sup>、低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) <sup>(12)</sup>、電子吸収スペクトル (UV-vis) 測定から見積もった (図 6)。その結果、TNTz-DCI と NTz-DCI の IE/EA/ $E_g^{opt}$  値はそれぞれ、5.46/3.64/1.53 eV と 5.41/3.67/1.43 eV であった。これらの値を利用して  $E_b$  は実験的に以下の式で見積もることができる。

$$E_b = IE - EA - E_g^{opt} \quad (\text{式 1})$$

この式に基づき、TNTz-DCI および NTz-DCI の  $E_b$  値は、それぞれ 0.29 eV および 0.31 eV と算出された。

TNTz-DCI および NTz-DCI の光電変換特性を調べるため、indium tin oxide (ITO)/zinc oxide (ZnO)/PBDB-T (CAS Registry No. 1415929-80-4) <sup>(13)</sup>:acceptor (TNTz-DCI or NTz-DCI)/molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ )/Ag からなるバルクヘテロ接合型有機太陽電池素子を作製し、その特性を評価した。その結果、NTz-DCI をアクセプターとして用いた素子の光電変換効率は 4.39% であったのに対し、TNTz-DCI をアクセプターとして用いた素子では最大 6.84% の光電変換効率を示した。

(図7)。詳細なデバイス解析の結果、TNTz-DCIを用いた素子では、NTz-DCIを用いた場合と比較して電子輸送特性が向上し、さらに自由キャリア寿命が長くなることが明らかとなった。これらの特性改善が、太陽電池素子における短絡電流密度および曲線因子の向上に寄与したものと考えられる。また、ブレンド薄膜のX線回折(XRD)測定から、PBDB-T:NTz-DCI薄膜では、有機太陽電池の電荷輸送に一般的に不利とされるedge-on分子配向が観測された。一方、接触角測定および分子動力学シミュレーションの結果から、PBDB-T:TNTz-DCIでは $\pi$ 共役骨格がドナー/アクセプター界面側に配向しやすいことが示唆された。このような分子配向が界面における効率的な電荷分離に寄与したものと考えられる。以上の結果は、TNTzユニットが光電変換デバイスにおける有望な電子吸引性骨格であることを示すものである。

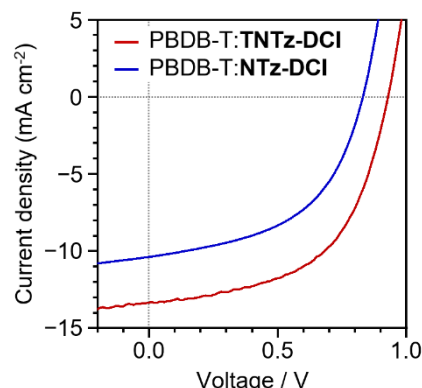


図7 太陽電池の電流-電圧特性

### 3. 分子集積状態の制御を指向した有機半導体分子の開発

$E_b$  は分子そのものの電子的性質のみならず、固体中での分子配列や凝集状態の影響を受ける。しかし有機半導体の分子構造が凝集状態や  $E_b$  に及ぼす影響を実験的に調べた研究例は限定的である。当研究グループでは最近、末端基に3-エチルロダニンを導入した星型 $\pi$ 共役分子(DBC-RDおよびTPE-RD)を開発し、分子構造が  $E_b$  に及ぼす影響について報告した<sup>(6)</sup>。これらの分子では、分子の中心骨格が及ぼす影響に焦点を当てて研究を行い、強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有するDBC骨格を用いると  $E_b$  を効果的に低下させられることが分かった(図8)。そこで本研究では、末端基が薄膜中の凝集状態と  $E_b$  に与える影響を調べるため、新たに二つの星型分子(TPE-DCIおよびTPE-DCIF)を設計・合成した。中心骨格には、 $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用の小さいTPE骨格を利用し、中心骨格の影響を小さくすることで、末端基に由来する影響を評価しやすくした。末端基としては、RDよりも強い分子間相互作用を示すジシアノメチレンインダノン(DCI)と、そのフッ素化誘導体であるDCIFを用いた(図8)。本研究では、これらの分子の凝集挙動、 $E_b$ 、および固体有機光触媒としての活性を明らかとした。

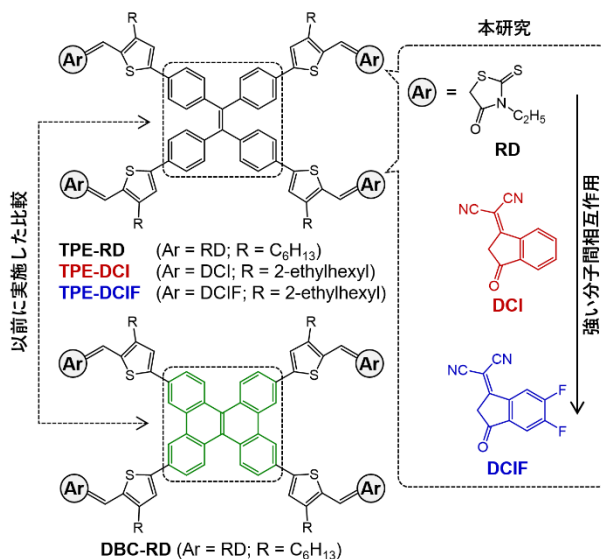


図8 本研究の有機半導体分子の化学構造

TPE-DCIおよびTPE-DCIFの合成経路を図9に示す。TPEのボロン酸ピナコールエステル(8)と5-ブロモ-3-オクチルチオフェン-2-カルボアルデヒド(9)を鈴木-宮浦クロスカップリング反応させることで、化合物3を得た。続いて、化合物10をDCIまたはDCIFとKnoevenagel縮合させることで、それぞれTPE-DCIおよびTPE-DCIFを得た。

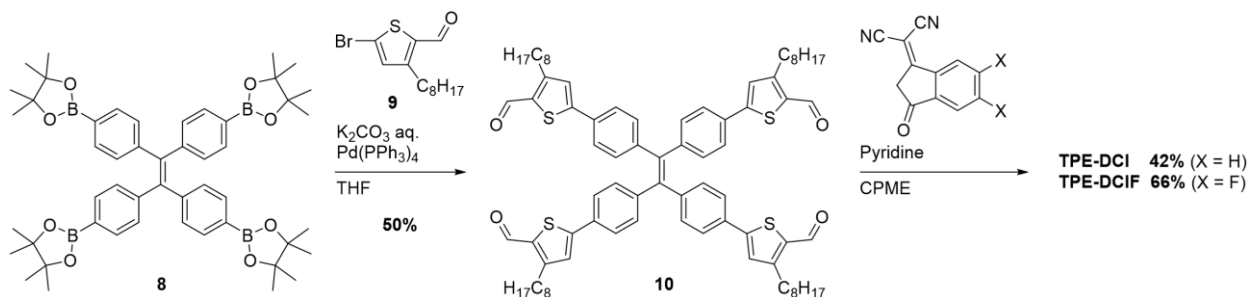


図 9 TPE-DCI と TPE-DCIF の合成経路

TPE-DCI と TPE-DCIF の  $E_b$  を見積もるため、薄膜状態での IE、EA、 $E_g^{opt}$  をそれぞれ見積もった (図 10)。その結果、TPE-DCI と TPE-DCIF の IE/EA/ $E_g^{opt}$  値はそれぞれ、6.17/3.86/1.99 eV と 6.33/4.13/1.96 eV であった。これらの値から TPE-DCI と TPE-DCIF の  $E_b$  値はそれぞれ 0.32 eV および 0.24 eV と算出された。以上の結果から、 $E_b$  は TPE-DCIF < TPE-DCI < TPE-RD の順に小さいことが明らかとなった。

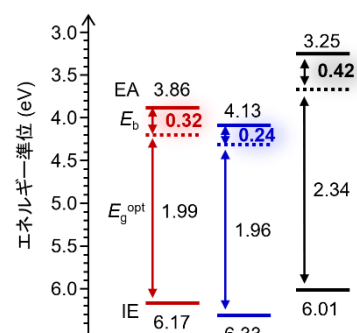


図 10 エネルギー準位図

TPE-DCIF、TPE-DCI、TPE-RD 薄膜の結晶性を調べるため XRD 測定を行った。その結果、TPE-RD はアモルファス状態と見なせるのに対して、TPE-DCIF および TPE-DCI では回折ピークが観測され、その強度から TPE-DCIF は TPE-DCI よりも高い分子配列性をもつことが分かった。全体として、結晶性は TPE-DCIF > TPE-DCI > TPE-RD の順で高いことが示唆された。固体状態における分子凝集構造を調べるため、分子動力学シミュレーションを行った。その結果、TPE-DCIF では約 3.7 Å に明確な  $g(r)$  のピークが観測されたのに対し、TPE-RD では対応するピークは見られなかった。このことから、TPE-DCIF は TPE-RD に比べて、末端基部分で  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造を形成しやすいことが示唆された。理論的には、末端基での  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造は、励起子の周囲に大きな電子分極を生じさせ、電子と正孔の間に働くクーロン引力を弱めると考えられている。したがって、TPE-DCIF の小さな  $E_b$  は、末端基での  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造に起因する可能性がある。

TPE-DCIF および TPE-RD の光触媒活性を比較するため、これらの分子を  $Al_2O_3$  粒子上に担持した固体光触媒を調製した。光触媒活性は、インドカルボシアニン色素である HITCI の退色反応を指標として評価した (図 11)。その結果、TPE-DCIF と TPE-RD では、担持量に対して異なる挙動を示すことが分かった。TPE-RD では、 $Al_2O_3$  上の担持量に依存せず光触媒活性を示した。一方、TPE-DCIF では担持量に依存した活性変化が見られ、0.1 wt%では HITCI の分解はほとんど進行しなかったが、担持量の増加に伴って分解反応が促進された。特に、2 wt%担持した試料では、TPE-RD よりも高い光触媒活性を示した。TPE-DCIF で見られたこの活性向上は、凝集構造の形成に伴う  $E_b$  の低下により、光誘起電荷分離が効率化され、光触媒反応が促進されたためであると考えられる。

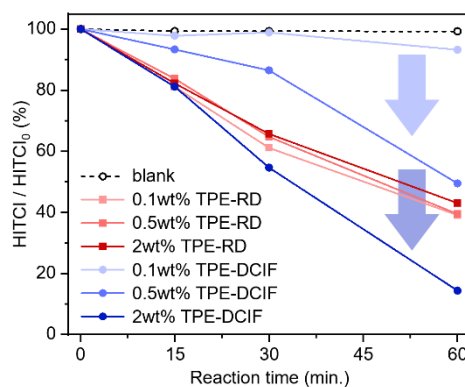


図 11 光触媒活性の比較

#### 4. 薄膜状態における結晶性が $E_b$ と発電特性に及ぼす影響の検討

当研究グループでは、スピロ構造を特徴とする、小さな励起子束縛エネルギー ( $E_b$ ) を示す有機半導体材料を見出している (図 1 2) (5)。本研究では、この有機半導体材料を基盤として、側鎖構造の制御により分子の結晶性を高めた新規有機半導体材料を開発し、それらを発電層に用いた単成分型有機太陽電池の作製と評価を行った。その結果、単成分型有機太陽電池の発電効率は、有機半導体材料の結晶性と相関することが分かり、高結晶性材料の利用が単成分型有機太陽電池の特性向上に有効であることが示唆された。現在、素子作製方法の最適化と、分子構造-分子物性-デバイス機能の相関関係の実験的解明に取り組んでいる。

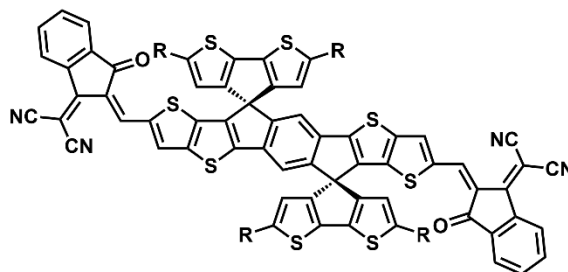


図 1 2 スピロ構造を特徴とする有機半導体

#### 5. まとめ

本研究では、励起子束縛エネルギー ( $E_b$ ) の低減を指向した新規有機半導体材料の創出、および、それらを光電変換材料として利用した有機太陽電池・有機光触媒の開発に取り組んだ。拡張  $\pi$  共役骨格を有する有機半導体分子の開発では、ナフトビスチアジアゾール (NTz) 骨格をベースとして、2つのアルキルチオフェン環を縮環させた新規電子受容性ユニット (TNTz) を構築し、これを分子構造に組み込んだ有機半導体分子 TNTz-DCI を開発した。その結果、TNTz-DCI は参照化合物 (NTz-DCI) と比較して僅かに小さい  $E_b$  を示した。TNTz-DCI をアクセプター材料として利用したバルクヘテロ接合型有機太陽電池は、NTz-DCI を利用したものと比較して優れた発電効率を示した。分子集積状態の制御を指向した有機半導体分子の開発では、分子集積状態が  $E_b$  に及ぼす影響を調べるため、末端基の異なる星型  $\pi$  共役分子 TPE-DCI および TPE-DCIF を開発した。その結果、TPE-DCIF は末端基  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに由来する高い結晶性を示し、また、TPE-RD よりも小さな  $E_b$  を示すことが明らかとなった。TPE-DCIF を  $Al_2O_3$  粒子上に担持した固体光触媒では、担持量の増加に伴い光触媒活性が向上する挙動が見られた。また、薄膜状態における結晶性が単成分型有機太陽電池の発電効率に及ぼす影響についても検討を行った。その結果、発電効率が材料の結晶性と相関することを見出した。以上の成果は、 $E_b$  の低減を指向した有機半導体材料の設計・開発と、それに基づく高性能な有機光機能材料の開発に有用な知見を与えるものである。

#### 謝辞

本研究は (公益財団法人) 天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。ここに記して、謝意を表します。

#### 参考文献

- (1) Y. Zhu, F. Zhao, W. Wang, Y. Li, S. Zhang, Y. Lin, "Exciton Binding Energy of Non-Fullerene Electron Acceptors," *Adv. Energy Sustainability Res.* **2022**, 3, 2100184.
- (2) 陣内青萌, "小さい励起子束縛エネルギーを示す有機半導体の開発: 単成分有機太陽電池の実現をめざして," *クリーンエネルギー* **2025**, 34, 39.

- (3) T. Li, K. Wang, G. Cai, Y. Li, H. Liu, Y. Jia, Z. Zhang, X. Lu, Ye. Yang, Y. Lin, "Asymmetric Glycolated Substitution for Enhanced Permittivity and Ecocompatibility of High-Performance Photovoltaic Electron Acceptor," *JACS Au* **2021**, *1*, 1733.
- (4) S. Jinnai, A. Oi, T. Seo, T. Moriyama, M. Terashima, M. Suzuki, K. Nakayama, Y. Watanabe, Y. Ie, "Green-Light Wavelength-Selective Organic Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Naphthobisthiadiazole-Containing Acceptors toward Agrivoltaics," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 1548.
- (5) K. Wang, S. Jinnai, T. Urakami, H. Sato, M. Higashi, S. Tsujimura, Y. Kobori, R. Adachi, A. Yamakata, Y. Ie, "Nonfullerene Acceptors Bearing Spiro-substituted Bithiophene Units in Organic Solar Cells: Tuning the Frontier Molecular Orbital Distribution to Reduce Exciton Binding Energy," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202412691.
- (6) H. Mori, S. Jinnai, Y. Hosoda, A. Muraoka, K. Nakayama, A. Saeki, Y. Ie, "A Dibenzo[*g,p*]chrysene-based Organic Semiconductor with Small Exciton Binding Energy via Molecular Aggregation," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202409964.
- (7) J. Zhang, J. Guan, Y. Zhang, S. Qin, Q. Zhu, X. Kong, Q. Ma, X. Li, L. Meng, Y. Yi, J. Zheng, Y. Li, "Direct Observation of Increased Free Carrier Generation Owing to Reduced Exciton Binding Energies in Polymerized Small-Molecule Acceptors," *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 8816.
- (8) S. Chatterjee, Y. Ie, T. Seo, T. Moriyama, G. Wetzelaer, P. Blom, Y. Aso, "Fluorinated Naphtho[1,2-*c*:5,6-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole-containing  $\pi$ -Conjugated Compound: Synthesis, Properties, and Acceptor Applications in Organic Solar Cells," *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 1016.
- (9) S. Jinnai, Y. Ie, "Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch- and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors," *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2021**, *34*, 285.
- (10) S. Jinnai, A. Oi, T. Seo, T. Moriyama, R. Minami, S. Higashida, Y. Ie, "Electron-accepting  $\pi$ -Conjugated Compound Containing Cyano-substituted Naphthobisthiadiazole as Nonfullerene Acceptor in Organic Solar Cells," *Synthesis* **2021**, *53*, 3390.
- (11) J. P. Yang, F. Bussolotti, S. Kera, N. Ueno, "Origin and Role of Gap States in Organic Semiconductor by UPS: As the Nature of Organic Molecular Crystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 423002.
- (12) H. Yoshida, "Near-ultraviolet Inverse Photoemission Spectroscopy using Ultra-low Energy Electrons," *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *539*, 180.
- (13) D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. Tan, J. Hou, "Design, Application, and Morphology Study of a New Photovoltaic Polymer with Strong Aggregation in Solution State," *Macromolecules* **2012**, *45*, 9611.