

研究成果報告書

研 究 題 目		アセン型骨格を有する半導体ポリマーの開発と太陽電池への応用	実 施 年 度 平成 28-29 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学異分野基礎科学研究所・教授	
	氏 名	西 原 康 師	印

1. 研究の目的・背景

電子豊富な芳香環（ドナー）と電子不足な芳香環（アクセプター）を組み合わせたドナー・アクセプター (D-A) 型ポリマーは、静電相互作用による強い分子間相互作用、深い HOMO レベル、可視光領域に幅広い吸収を持つことから、高性能半導体ポリマーを開発する上で極めて有用な手法として知られている¹⁾。これまでに高性能デバイス作製のため、様々な新規 π 電子骨格が設計され、これらを導入した高性能ポリマーが合成されてきた²⁾。しかしながら、優れた特性を示すアクセプター骨格は限られているのが現状である。高性能ポリマーを合成するためには、①効果的な π 軌道の重なりが可能で、高度に拡張した大きな電子親和力を持つ π 電子系から構成される元素モノマーをポリマー主鎖に導入する必要がある。さらに、②導入する元素モノマーの対称性を高め、より立体規則的な構造を持つことが望ましい。また、③完全な face-on 配向を形成するためには、二次元的に拡張した π 電子系を導入するほか、④ポリマー主鎖の共平面性を可能な限り高めることが鍵となる。さらに、⑤分子配向は側鎖の形状や長さのほか、主鎖の繰り返し構造が直線的か、または湾曲しているのかで大きく変化するため、側鎖のみならず主鎖構造を綿密に制御する必要がある。

本研究では、新たなヘテロ元素モノマーである、アントラ[1,2-c:5,6-c']ビス[1,2,5]チアジアゾール (ATz) を用い、様々な拡張した π 電子系元素モノマーと構成した新規半導体ポリマーの開発をおこなう。二つのチアジアゾール環が縮環した ATz は、強い電子親和力を持つだけでなく高対称性で高度に拡張した π 電子系であるため、上記①～③までの条件を満たすことが期待できる。さらに、チエノチオフェン (TT) のような平面性の高い元素モノマーと組み合わせても、ポリマー主鎖全体の共平面性は低下せず、④の条件を満たすことが可能となる。このように様々な多縮環系元素モノマーとの組み合わせにより、ポリマー主鎖構造を制御するほか、⑤に示したように、アルキル基やアルコキシ基、エステル基のような可溶性側鎖の最適化により、目的とする face-on 様式で高次に自己組織化した ATz ポリマーを開発し、変換効率 10% を目標にする。また、構造－特性相関を明らかにすることで、新たな分子設計の指針を提示できるように系統的な研究を目指す。

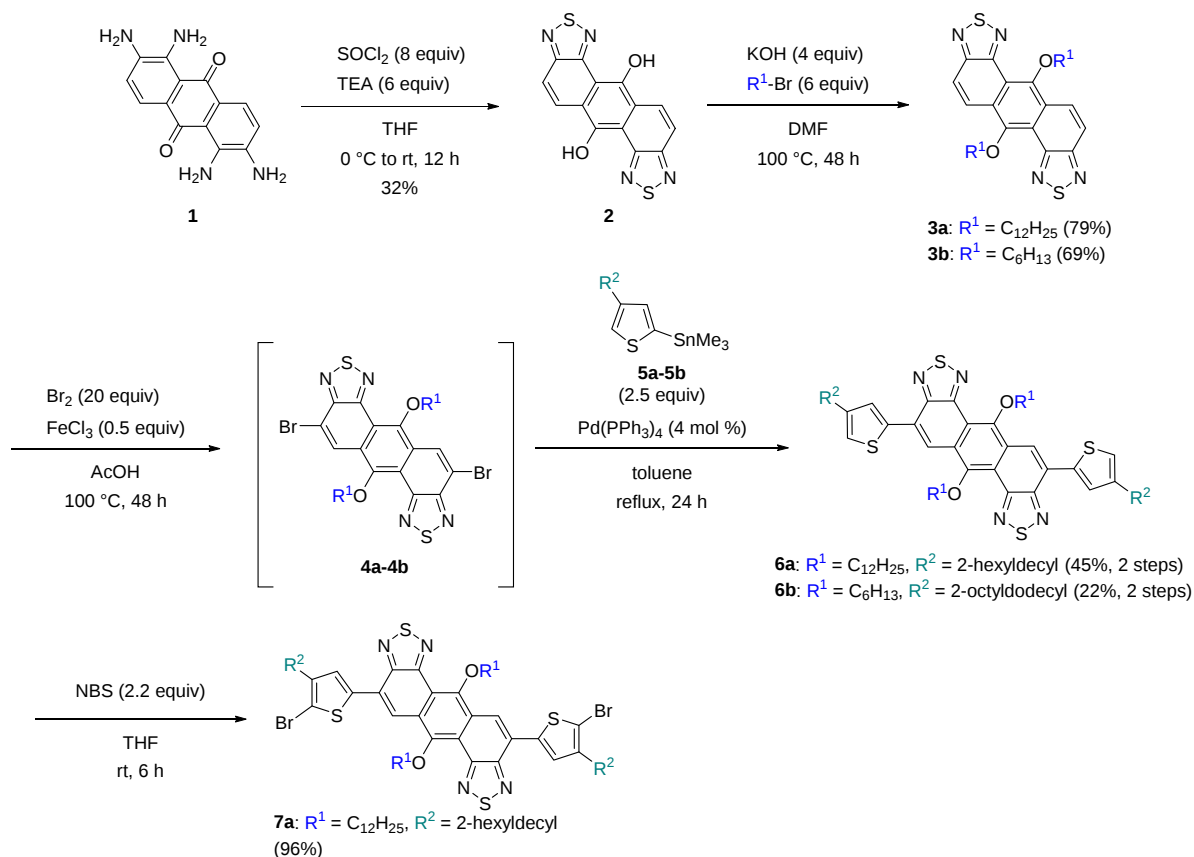
2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

（1年目）ATz ポリマー主鎖構造の制御

- ・アルコキシ置換 ATz 誘導体およびこれを主鎖に有する半導体ポリマーの合成

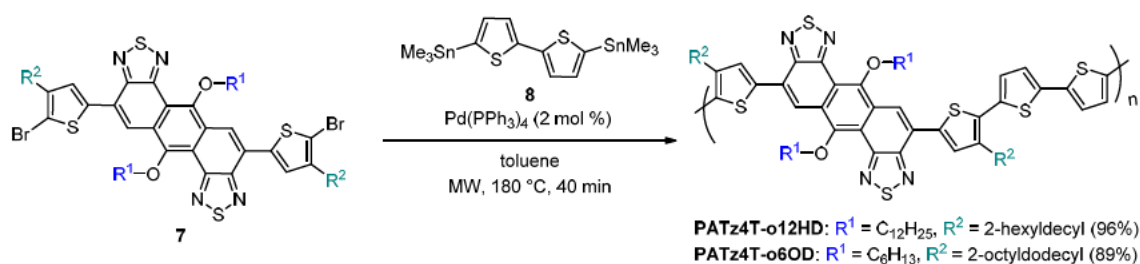
まず、容易に入手可能な 1,2,5,6-テトラアミノアントラキノン³⁾を出発物質とし、塩化チオニルを用いた環化反応により、ATz のジヒドロキシ誘導体 **2** の合成に初めて成功した（スキーム 1）。

スキーム 1. アルコキシ基を導入した ATz 誘導体の合成



続いて、ATz 誘導体 **2** を用い、ヒドロキシ基をアルコキシ基へと変換後、続く臭素化、2-トリメチルスタニル-4-アルキルチオフェンとの右田－小杉－Stille カップリング、最後に *N*-スクシンイミドを用いて臭素化をおこなうことで、異なる可溶性側鎖を有する 2 種の ATz モノマー **7a**, **7b** を計 4 ステップで合成した（スキーム 1）。得られた ATz モノマーを用い、ビチオフェンのスタニル化体 **8** との右田－小杉－Stille カップリングによる共重合をおこなうことで、目的のポリマーである **PATz4T-o12OD** および **PATz4T-o6OD** をそれぞれ収率 96% および 89% で得ることに成功した（スキーム 2）。これらの数平均分子量を算出したところ、**PATz4T-o12OD** で 63.3 kDa, **PATz4T-o6OD** で 41.5 kDa といずれも高性能有機電子デバイスに適切な高分子量のポリマーが得られた。

スキーム 2. ATz ポリマーの合成



(2 年目)

• PATz4T の物理化学特性

まず、得られたポリマーの紫外-可視吸収スペクトルを測定した (図 1a,b)。溶液および薄膜の吸収スペクトルにおいて、いずれも 700 nm までの可視光領域に幅広い吸収を有しており、薄膜における吸収スペクトルの吸収端から見積もったエネルギーギャップは約 1.8 eV であった。また、室温と加熱溶液の吸収スペクトルから、強く凝集した様子が見られたことから、ATz ポリマーは強い分子間相互作用を持つことが分かった。また、サイクリックボルタンメトリー法により HOMO および LUMO レベルを算出したところ、-5.4 eV 程度の深い HOMO レベルと -3.7 eV 程度の低い LUMO レベルを持つことが分かった (図 1c)。

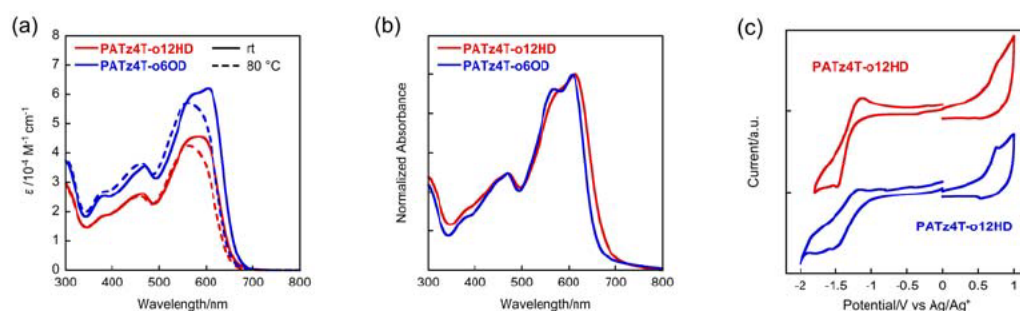


図 1. (a) PATz4T の溶液および (b) 薄膜の紫外-可視吸収スペクトル. (c) 薄膜における PATz4T のサイクリックボルタモグラム.

• PATz4T を用いた OFET 素子の特性と構造-特性相関

まず、合成した PATz4T の半導体材料としての可能性を調査するため、ボトムゲートトップコンタクト型 OFET 素子を作製し、その特性を評価した。素子作製条件の活性層は、3 g/L の α -ジクロロベンゼン溶液からスピコートすることで作製した。また自己組織化単分子膜 (SAM) は、最適化により 1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン (FOTS) を使用したものが最も高い特性を示した。室温、大気下、遮光の条件で測定した PATz4T-o12HD および PATz4T-o6OD を用いた OFET 素子の伝達特性を図 2a に示す。

作製した OFET 素子は、いずれも 250 °C で熱アニール処理をおこなった素子が最も高い特性を示したほか、典型的な p 型半導体特性を示した。飽和領域から算出した **PATz4T-o12HD** および **PATz4T-o6OD** を用いた OFET 素子の正孔移動度はそれぞれ最大で 0.025 および 0.032 cm² V⁻¹ s⁻¹ であり、**PATz4T-o6OD** がわずかに高い移動度を示した。これは、**PATz4T-o6OD** がより強い分子間相互作用を持つためと考えている。また、いずれの素子も 10⁴ を超えるオンオフ比を示したが、**PATz4T-o6OD** を用いた素子 ($V_{th} = -17$ V) は **PATz4T-o12HD** ($V_{th} = -11$ V) よりも低い閾電圧 (V_{th}) を示した。このことから、**PATz4T-o6OD** は OFET 材料としてより高い性能を示すことが明らかとなった。

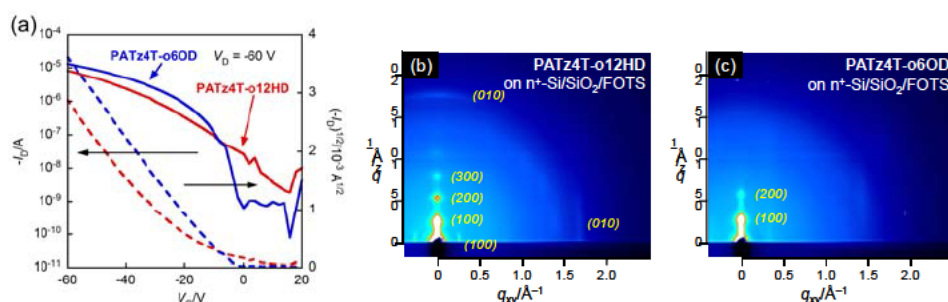


図 2. (a) 作製した OFET 素子の伝達特性および n⁺-Si/SiO₂ 基板上におけるポリマーの GIWAXS 像 ; (b) **PATz4T-o12HD** および (c) **PATz4T-o6OD**.

両者の特性に差が生じた要因をより詳細に調査するため、ポリマー薄膜における、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた表面観察および微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定による薄膜構造の解析をおこなった。まず、n⁺-Si/SiO₂ 基板上に作製したポリマー薄膜の表面観察をおこなったところ、いずれのポリマー薄膜においても二乗平均面粗さ (RMS) が 0.7 nm 程度の均質かつ平坦な薄膜を形成していることが明らかとなった。一方、これらの薄膜の GIWAXS 像から、**PATz4T-o12HD** は q_z 軸方向にポリマーのラメラ構造に由来する三次までの ($h00$) 回折がスポット状に観測されたほか、 q_{xy} 軸方向に π - π スタック構造に由来する (010) 回折が観測された。さらに、 q_{xy} 軸方向に (100) 回折、 q_z 方向にも (010) 回折が観測されたことから、**PATz4T-o12HD** 薄膜はポリマー主鎖平面が基板に対して垂直に配列した edge-on 配向と、基板に対して平行に配列した face-on 配向が混在した構造を持つことが分かる (図 2b)。一般に、半導体ポリマー内で発生したキャリアは各々の π 軌道を介して輸送されるため、基板に対して平行方向にキャリアを輸送する OFET の場合、edge-on 配向がキャリア輸送に適している⁴⁾。そのため、**PATz4T-o12HD** 薄膜では OFET に不利な face-on 配向が混在していることから、効果的なキャリア輸送が阻害されたことが示唆される。これが、高い結晶性と比較的短い π スタック間距離 ($d_\pi = 3.7$ Å) を有しているにもかかわらず、正孔移動度が向上していない大きな原因だと考えている。これに対して、**PATz4T-o6OD** は q_z 軸方向に二次までのラメラ構造の回折のみが観測されたことから、結晶性の低いアモルファス様の薄膜構造を形成していた (図 2c)。この異なる要因により、**PATz4T-o6OD** においても効果的なキャリア輸送が阻害され、適度な正孔移動度を示したと考えている。このように、薄膜の結晶性低下は、可溶性側鎖の影響に

よるものであると考えている。DFT 法による理論化学計算によって、ポリマーのモデル構造であるダイマーの最安定構造を算出したところ、ATz の 6,12 位に置換した 2 本のアルコキシ基は、ATz 骨格の π 平面に対して互いに垂直方向に位置していた。合成したポリマーは、いずれも長鎖のアルコキシ基を有しているため、ポリマー同士が効果的に重なることを阻害している可能性がある。そのため、適切でない可溶性側鎖の場合には結晶化が遅く、アモルファス様の薄膜を形成したと推察した。

・ PATz4T を用いた OPV 素子の特性と構造－特性相関

続いて、p 型半導体材料としての可能性を調査するため、n 型半導体として可溶性フラーレン誘導体(PC₆₁BM) を用い、ITO/ZnO/polymer:PC₆₁BM/MoO₃ (6 nm)/Ag(50 nm) から成る逆型バルクヘテロ接合 OPV を作製し、その特性を評価した。PATz4T-o12HD は PC₆₁BM との最適な混合比が重量比で 1:1、PATz4T-o6OD では 1:2 の混合比が最適条件であった。また、PATz4T-o12HD は *o*-ジクロロベンゼン溶液に 1 vol% の 1,6-ジヨードヘキサン(DIH) を添加剤として加え、PATz4T-o6OD では添加剤を加えずクロロベンゼンのみの溶液から活性層を作製した。室温、不活性雰囲気下、疑似太陽光照射条件 (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻²) における電流密度 (J)-電圧 (V) 特性を図 3a に示す。いずれのポリマーを用いた素子もほぼ同様の開放電圧 (V_{oc}) を示し、0.8 V を超える高い値を示した。これは、両者の HOMO レベルに差がないことや-5.4 eV の深い HOMO レベルを持つことに起因する⁵⁾。一方で、PATz4T-o6OD を用いた素子は、PATz4T-o12HD を用いた素子よりもわずかに低いフィルファクター (FF) を示したが、1.6 倍高い短絡電流密度(J_{sc}) が得られた。その結果、PATz4T-o6OD を用いた素子は、PATz4T-o12HD を用いた素子 (3.8%) よりも高い変換効率を示し、最大で 5.7% であった。また図 3b の外部量子効率 (EQE) スペクトルより、PATz4T-o6OD は PATz4T-o12HD と比べ、400-650 nm の範囲で約 60% を超える高い値を示したことから、より高い電荷分離効率を示したことが分かった。より高い J_{sc} を示した大きな要因は、おそらく空間電荷制限電流 (SCLC) 法により算出した縦方向の正孔移動度が約 1.6 倍高いためである (PATz4T-o12HD: $\mu_h = 2.75 \times 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹, PATz4T-o6OD: $\mu_h = 4.43 \times 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹)。これにより、効果的なキャリア輸送および取り出しが可能となり、結果として高い J_{sc} を導いたと考えている。

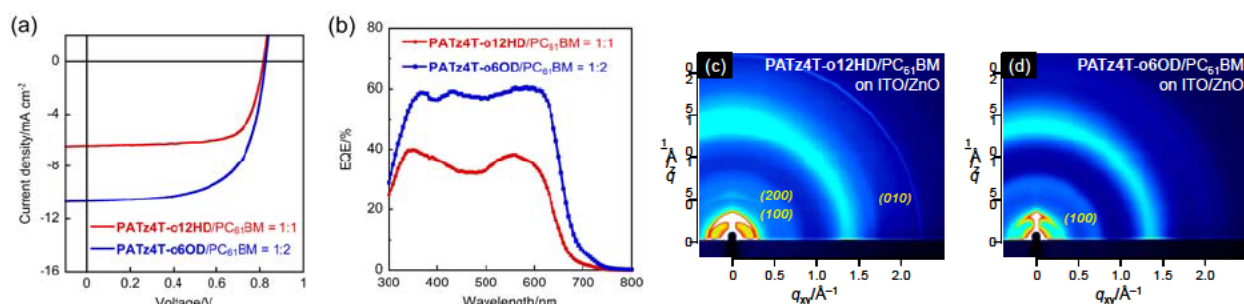


図 3. (a) 作製した OPV 素子の J - V 特性および (b) EQE スペクトル。ITO/ZnO 基板上におけるポリマー/PC₆₁BM 混合薄膜の GIWAXS 像；(c) PATz4T-o12HD および (d) PATz4T-o6OD.

得られた特性の差の要因を調査するため、混合薄膜の GIWAXS および AFM 測定をおこなった。ITO/ZnO 基板上におけるポリマー/PC₆₁BM 混合薄膜における GIWAXS 像より、**PATz4T-o12HD** は全体的に弧を描いた (*h*00) および (010) 回折が観測されたため、配向が大きく乱れていたものの、edge-on 支配的な配向を形成していた (図 3c)。これに対し、**PATz4T-o6OD** は、ほとんど明確な回折が観測されなかったことから、n⁺-Si/SiO₂ 基板上に作製したポリマー薄膜と同様にアモルファス様の薄膜を形成したことが明らかとなった (図 3d)。アモルファス薄膜は、全体的な移動度が低下するものの、等方的なキャリア輸送が可能であるため、OPV に不利な edge-on 配向よりも垂直方向に効果的なキャリア輸送が可能となる。これが OPV において、**PATz4T-o6OD** が高い正孔移動度、すなわち高い J_{sc} を示した一つの要因であると考えている。さらに、表面モルフォロジーの観察により、3.7 nm の比較的大きな RMS を示した **PATz4T-o12HD**/PC₆₁BM 混合薄膜に比べて、**PATz4T-o6OD**/PC₆₁BM 薄膜は、連続的かつミクロな相分離構造から成る表面構造が観測された (RMS = 1.4 nm)。このナノスケールでの相分離構造は、電荷分離および電荷輸送を促進するため、より高い J_{sc} 、すなわち高い変換効率を示したといえる⁶⁾。

参考文献

1. Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
2. Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666–12731.
3. Bracke, W.; Marvel, C. S. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* **1970**, *8*, 3177–3187.
4. Osaka, I.; Takimiya, K. *Polymer* **2015**, *59*, A1–A15.
5. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
6. Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

平成 28 年度に受領した 70 万円および平成 29 年度に受領した 60 万円を全て予定通り支出した。（詳細は会計報告書を参照のこと。）

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、新たな拡張 π 電子系アクセプターであるアントラビスチアジアゾール (ATz) 骨格の構築，およびアルコキシ基を導入した 2 種の ATz 系半導体ポリマーの合成に成功した。合成したポリマーは，約 1.8 eV 程度の広いエネルギーギャップと -5.4 eV 程度の深い HOMO レベルを持つことが明らかとなった。また，適切でない分子配向あるいはアモルファス様の薄膜構造を形成したものの，作製した典型的な OFET および OPV 素子は良好な特性を示し，最大で $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔移動度と 5.7% の変換効率を示した。これら ATz ポリマーの電子構造および薄膜構造は，6,12 位の置換基を変えることで容易に制御可能であるため，ポリマーの電子状態，結晶性や分子配向を制御することで，さらなる高性能化も可能な高いポテンシャルを有する骨格であるといえる。

今後は，**ATz** 骨格の大量合成を進めていくほか，チエノチオフェンのような縮環系ドナーやビニレン，フッ素を導入したビチオフェンなどのドナーと組み合わせた新規ポリマーの開発を目指す。また，**P-PDT-DFBT-12HD** においては，早急にポリマーを大量合成するとともに AFM による素子の表面観察をおこない，表面モルフォロジーの評価をおこなう。さらには，溶媒，膜厚，フラーレン誘導体などの最適化や，逆型太陽電池素子の作製・評価も検討する。そして得られたデータを基に，構造－特性相関を明らかとしていくほか，7~8% の光電変換効率を目指す。

5. 成果の発表（学会での発表，学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

（学会での発表）

西原康師 （口頭発表）

新規アクセプター部位を含む π 共役系高分子の合成と有機薄膜太陽電池への展開
特別企画 元素ブロック新素材，日本化学会第 96 春季年会，同志社大学 京田辺キャンパス，2016 年 3 月 24-27 日

西原康師 （口頭発表）

新規アクセプター部位を含む π 共役系高分子の合成と有機薄膜太陽電池への展開
文部科学省 科学研究費 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」
A02 班個別班会議，東広島芸術文化ホールくらら，2016 年 5 月 20 日

原 脩人，森 裕樹，西原康師 （ポスター発表）

フェナセン型アクセプターを有する半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用
第 65 回高分子討論会，愛媛大学 城北キャンパス，2017 年 9 月 20-22 日

（学術誌への投稿等）

Mori, Hiroki; Nishinaga, Shuhei; Takahashi, Ryosuke; Nishihara, Yasushi

Alkoxy-Substituted Anthra[1,2-c:5,6-c']bis([1,2,5]-thiadiazole) (ATz): a New Electron-Acceptor Unit in the Semiconducting Polymers for Organic Electronics

Macromolecules 投稿中