

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810129

研究課題名(和文) 拡張電子系アクセプター骨格を有する新規高性能半導体ポリマーの開発

研究課題名(英文) development of novel high-performance semiconducting polymers based on a pi-extended acceptor unit

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)：本研究では、印刷によって作製可能な次世代の太陽電池および電界効果トランジスタの高性能化を達成するため、ベンゼン環が多数縮環したピレノビスチアジアゾールと呼ばれる新しい化合物の構築と効率的合成手法、さらにこの化合物を高分子化することに成功した。合成したポリマーは、600 nmまでの可視光領域に強い吸収を持ち、有機薄膜太陽電池および電界効果トランジスタのp型半導体として、高い可能性を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve the high-performance and next-generation organic thin-film solar cells and field-effect transistors, a pyrenobisthiadiazole as a new electron-acceptor with extended  $\pi$ -electron systems and its semiconducting polymers were successfully synthesized and characterized. These polymers showed strong absorption up to 600 nm in the visible region, and have good potential for high-performance organic solar cells and field-effect transistors.

研究分野：有機材料化学

キーワード：半導体ポリマー 有機薄膜太陽電池 有機電界効果トランジスタ 有機半導体 共役系高分子

## 1. 研究開始当初の背景

軽量、低コストなどの利点を持つ有機電界効果トランジスタ (OFET) やポリマー/ $C_{60}$ 系太陽電池 (PSC) などの高性能プリンタブルエレクトロニクス開発のために、様々な溶液塗布可能なドナー・アクセプター (D-A) 型半導体ポリマーが開発されてきた。しかしながら、実用化を考慮した場合、より高性能な新規材料の開発が望まれている。

高性能 D-A ポリマーを開発するためには、ポリマーが自発的に高次構造へと自己組織化することが可能な強い分子間相互作用を付与することにあり、これを満たす新たな拡張  $\pi$  電子系骨格を開発し、ポリマー主鎖に導入することが極めて重要である。中でも、D-A ポリマーの構成要素のうち、優れたアクセプターユニットの開発例は少ないことから、より高性能な材料の創生には、これまでにないアクセプター骨格を創出することが極めて重要である。また、ポリマーの薄膜構造を制御することは高性能化に必要不可欠であるが、どのようなポリマー骨格であれば予想した薄膜構造を有するポリマーを開発できるのか、その相関関係が明確になった例は一部の限られた系のみである。そのため、特性の向上のみならず、高性能材料開発のための新たな設計指針を得るためには、新たな骨格を用いての配向制御が極めて重要となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能 D-A ポリマーを開発するために、新たな拡張  $\pi$  電子系アクセプター骨格であるピレノ [4,5-*c*:9,10-*c'*]ピス [1,2,5]チアジアゾール (以下、PyTz と略する) を主鎖に組み込んだ半導体ポリマー (図 1) を合成し、そのキャリア輸送および光電変換特性を評価することで、PyTz の半導体材料としてのポテンシャルを評価する。さらに、可溶性側鎖およびドナーユニットの  $\pi$  スペーサーを変化させることで、ポリマーの配向を制御し、OFET および PSC 特性と薄膜構

造の相関を調査する。これにより、配向を決定する駆動力を明らかにするとともに OFET において移動度  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、PSC において 10% を超える新規高性能半導体ポリマーの開発を目的とする。

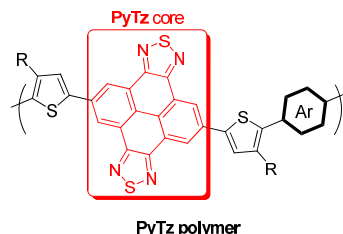


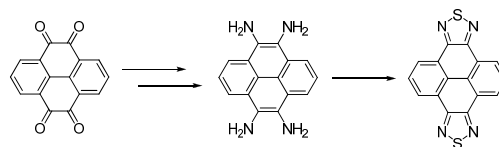
図 1. 目的ポリマーの構造

## 3. 研究の方法

### (1) PyTz 骨格の効率的合成法の開発

ピレン-4,5,9,10-テトラオンを出発原料とし、テトラアミノ誘導体へと変換後、塩化チオニルを用いたチアジアゾール環形成反応により、PyTz 骨格を構築する (スキーム 1)。

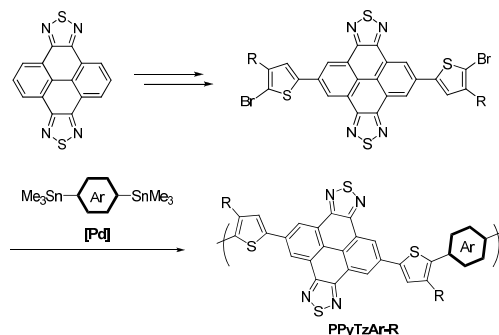
スキーム 1. PyTz 骨格の合成



### (2) PyTz 骨格の誘導体化とポリマー合成

PyTz 骨格のハロゲン化、アルキルチオフェンとのクロスカップリング、続く臭素化によって PyTz モノマーの合成手法を確立する。さらに、得られた PyTz モノマーと対応するドナーユニットとの右田 - 小杉 - Stille カップリングによる共重合反応により、目的ポリマーである PPyTzAr-DT の合成をおこ

スキーム 2. PyTz の誘導体化とポリマー合成



なう (スキーム 2)。

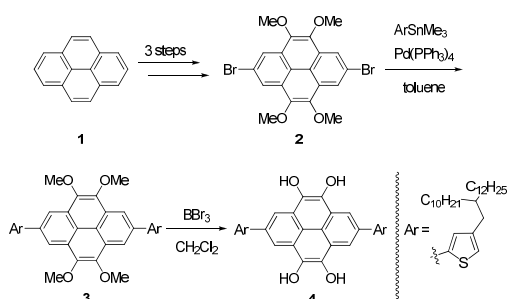
### (3) 物理化学特性と薄膜構造の評価および有機電子デバイスへの応用

分光学的および電気化学的手法により得られたポリマーのエネルギーレベルを決定するほか、熱分析によって耐熱性の評価をおこなう。また、得られたポリマーの薄膜を作製し、薄膜 X 線回折 (XRD) 測定により薄膜構造を明らかとする。その後、典型的な OFET 素子および PSC の p 型半導体として用いたデバイスを作製し、作製条件の最適化をおこなう。得られたデバイス特性と薄膜構造との相関を明らかとし、これを基に最適な可溶性側鎖およびドナーユニットの導入をおこない、高性能ポリマーを開発する。

### 4. 研究成果

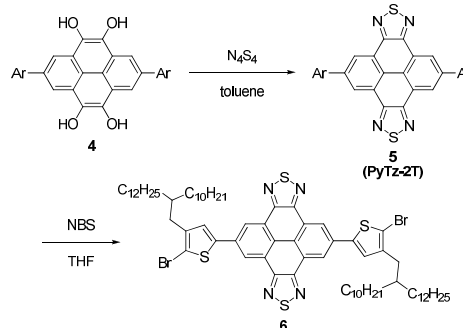
スキーム 1 で示したように、テトラアミノピレンからの PyTz 骨格構築は、溶解性が低いために全く進行しなかった。そこで、新たな反応経路により、PyTz 誘導体の合成をおこなった (スキーム 3)。既知の方法により、ピレン誘導体 2 の合成後、溶解性向上のため、長鎖アルキル基を導入したチオフェン誘導体をクロスカップリングにて導入し、四つのメトキシ基の脱メチル化をおこなうことでピレン誘導体 4 を高収率で得た。この化合物 4 のヒドロキシ基を酸化し、スキーム 1 と同様の手法にて PyTz 誘導体の合成をおこなったものの、痕跡量でしか得られなかった。

スキーム 3. PyTz 前駆体の合成



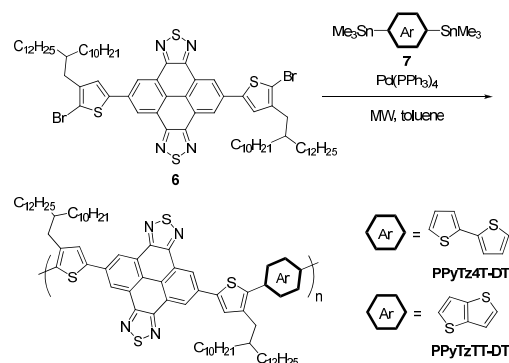
この結果を受け、反応経路を種々精査した結果、スキーム 4 に示すように、ピレン誘導体 4 を  $N_4S_4$  と反応させることで、チアジアゾール環形成が円滑に進行し、PyTz 誘導体 5 の合成に世界で初めて成功した。この反応は、グラムスケールでの大量合成が可能であり、新たな材料群としての供給が可能であることを示している。また、 $N_4S_4$  を用いた環化において、二つのヒドロキシ基存在下で反応が進行することはこの系が初めてであり、より広い基質の適用が可能であることが明らかとなった。この得られた PyTz 誘導体 5 を臭素化することにより、PyTz モノマー 6 を高収率で得た。

スキーム 4. PyTz モノマーの合成



得られたモノマーを用い、ピチオフェンまたはチエノチオフェンのスタニル化体との右田 - 小杉 - Stille カップリングによる共重合反応により、2 種の PyTz ポリマーの合成に初めて成功した (スキーム 5)。ソックスレー抽出により精製したところ、いずれもクロロベンゼンに可溶性ポリマーとして高収率

スキーム 5. PyTz 系ポリマーの合成



で得られた。高温 GPC により算出した数平均分子量、分散度、重合度は **PPyTz4T-DT** においてそれぞれ 22.2 kDa, 2.3, 17 であり、**PPyTzTT-DT** ではそれぞれ 48.7 kDa, 4.7, 37 であった。

まず、PyTz 骨格がどのような電子状態を有するかを調査するため、PyTz-2T 5 の紫外 - 可視吸収スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定をおこない、代表的なアクセプターとして知られるベンゾチアジアゾール誘導体 (BT-2T) との比較をおこなった (図 2)。BT-2T と比較した場合、PyTz-2T はより拡張した電子系を持つにもかかわらず、最大吸収波長が 100 nm 程度短波長シフトしており、エネルギーギャップも 0.4 eV 大きい結果が得られた。また、サイクリックボルタンメトリー法により算出した PyTz-2T の HOMO レベル (-5.75 eV) は 0.2 eV 程度低いことから、BT-2T よりも共役が拡張していないことが明らかとなった。これは理論化学計算より、ベンゾチアジアゾールの *o*-キノジメタン構造がピレン周辺のベンゼン環によって安定化を受けるため、キノイド性が低下したことに起因する。この結果から、PyTz は新たな種の弱い拡張  $\pi$  電子系アクセプターであることが明らかとなった。

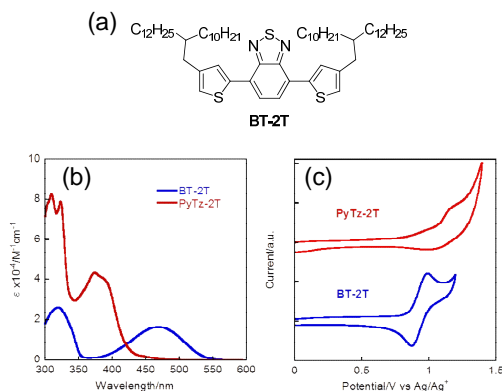


図 2 . (a) BT-2T の化学構造、(b) ジクロロメタン溶液中における PyTz-2T と BT-2T の紫外 - 可視吸収スペクトルおよび (c) サイクリックボルタモグラム

続いて、得られた 2 種のポリマーにおける溶液および薄膜の吸収スペクトルを測定した (図 3)。室温溶液の吸収スペクトルより、**PPyTz4T-DT** と **PPyTzTT-DT** はそれぞれ 527 および 533 nm に極大を有しており、600 nm までの吸収を持つポリマーであった。これらを 80 °C 付近まで加熱したところ、いずれも大きな強度減少とブルーシフトが観測されたことから、強い分子間相互作用を持つことが分かった。また、薄膜の吸収スペクトルから **PPyTzTT-DT** は **PPyTz4T-DT** よりも長波長側の吸収が強いことから、より配列した薄膜構造を持つことを示唆している。また、算出したエネルギーギャップはいずれも 1.95 eV であったことから、PyTz 系ポリマーは新たな広いエネルギーギャップを有するポリマーであることが明らかとなった。

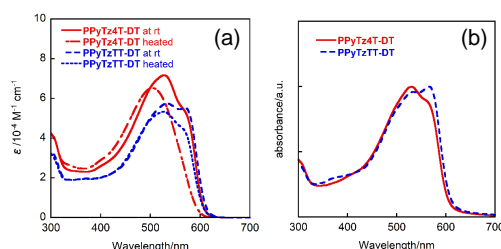


図 3 . (a) PyTz 系ポリマーのクロロベンゼン溶液および (b) 薄膜の吸収スペクトル

これらのポリマーを用い、可溶性フラーレン誘導体を n 型半導体として用いた逆型バルクヘテロ接合型太陽電池を作製し、その特性を評価した (図 4)。その結果、初期特性として、**PPyTz4T-DT** を用いた素子は最大 1.4% ( $J_{sc} = 3.55 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.74 \text{ V}$ ,  $FF = 0.51$ )、**PPyTzTT-DT** を用いた素子は最大 2.5% ( $J_{sc} = 6.59 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.81 \text{ V}$ ,  $FF = 0.47$ ) の変換効率を示した。最適化が十分でない初期特性であるため、まだ十分改善の余地はあるが、本 PyTz 系ポリマーは以下の理由により太陽電池材料として優れた候補として高く期待できる。これは、ごく最近に 600-800 nm までの近赤外領域に強い吸収を

有する優れた非フラレン系の n 型半導体が開発されたことによるものであり、本 PyTz 系ポリマーはこの材料とほぼ完全に相補的な吸収を持つポリマーである。したがって、より効率よく太陽光を吸収可能であり、高い特性を示すことが期待できる。特に近年、この非フラレン系の n 型半導体を用いた太陽電池の進歩は目覚ましいものであり、様々な研究機関が高効率を目指して精力的に研究がなされている。しかしながら、このような中、我が国における非フラレン系太陽電池の研究は遅れていることから、p 型半導体として極めて適した本 PyTz 系ポリマーは高い可能性を秘めている。そのため、今後この PyTz 系ポリマーを非フラレン系太陽電池へと応用することで、10% を超える高い変換効率のほか、我が国における本研究分野が飛躍的に発展し、実用化に大きく近づくことが期待される。

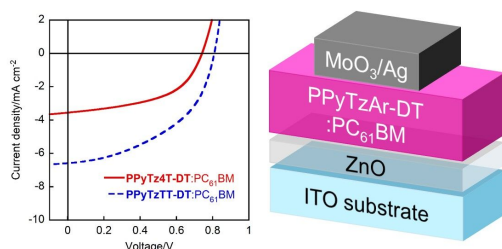


図 4 . PyTz 系ポリマー/可溶性フラレン誘導体を用いた逆型太陽電池素子の構造と電流密度 - 電圧特性

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Hiroki Mori、Hikaru Nonobe、Yasushi Nishihara、Highly crystalline, low band-gap semiconducting polymers based on phenanthrodi thiophene-benzothiadiazole for solar cells and transistors、Polymer Chemistry 誌、査読有、7 巻、2016、1549 - 1558、DOI: 10.1039/c5py01878a

[学会発表](計 2 件)

Wataru Kaneshika, Hikaru Nonobe, Ryosuke Takahashi, Hiroki Mori, Yasushi Nishihara、Synthesis and characterization of pyrenobisthiadiazole-based semiconducting polymers、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)、2015 年 12 月 15 日 ~ 20 日、Honolulu, Hawaii (USA)

金鹿渉、野々部瑛、高橋竜輔、森裕樹、西原康師、ピレノ [4,5-c:9,10-c'] ビス [1,2,5]チアジアゾールを基にした半導体ポリマーの開発と有機電子デバイスへの応用、2015 年日本化学会中国四国支部大会、2015 年 11 月 14 日 ~ 15 日、岡山大学 津島キャンパス (岡山県岡山市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権](計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/>

## 6 . 研究組織

(1)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