

高性能有機エレクトロニクスに向けた有機半導体開発



技術解説

安 蘇 芳 雄*, 家 裕 隆**

Development of Organic Semiconductors for
High Performance Organic ElectronicsKey Words : Field-effect transistor, Photovoltaics, Solar cells,
n-Type semiconductor, Carrier mobility

1. はじめに

π 電子共役化合物からなる有機半導体を薄膜活性層とする電界効果トランジスタ (OFET)、光電変換素子 (OPV、有機太陽電池)、発光ダイオード (OLED、有機 EL) などの有機エレクトロニクスは、薄型、軽量、フレキシブルなどの特徴から、また、溶液からの各種塗布プロセスを利用することができれば低コスト化や大面積化が可能となるため、次世代のエレクトロニクスとして期待されている。実際に、一部の有機 EL や有機太陽電池は既に実用化されている。

言うまでもなく、これらの素子では有機薄膜内を電荷キャリアが移動することで機能する。その際、構成有機分子では酸化と還元が繰り返されるので安定な酸化還元系である必要がある。これを担うのが分子の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) であり、HOMO と LUMO レベルの間に電子が存在

できる準位は無いので真性半導体である。無機系半導体と異なり、有機半導体では注入される電荷キャリアによって p 型 (HOMO 上の正孔伝導) となるか n 型 (LUMO 上の電子伝導) となるかが決まる。従って、望みの型で機能させるためには分子の設計による HOMO と LUMO のエネルギーレベルの調節が重要となる。本稿では、我々の、電子を輸送する高性能な n 型 OFET 材料の開発と、そこで開発された電子受容性 (アクセプター) ユニットを OPV 材料に展開した研究の概要を、分子設計の考え方を中心に紹介する。

図 1(a) には OFET の素子構造の模式図を示した。電極と絶縁体 (誘電体) 層と有機半導体の位置関係によって多くのバリエーションがあるが、我々が一般的に評価に使用しているボトムゲート・ボトムコンタクト型とボトムゲート・トップコンタクト型の素子構造を示してある。ゲート電極を印加すると電圧 (V_{GS}) に応じて有機半導体の絶縁体層界面に電荷が蓄積されてチャンネルを形成し、ソースドレイン間の印加 (V_{DS}) によって電流 (I_{DS}) が流れる。正の V_{GS} で LUMO に電子が注入されて n 型として動作し、負の V_{GS} で HOMO に正孔が蓄積されて p 型として動作する。一定のドレイン電圧 V_{DS} (出力特性で V_{DS} を変化させても I_{DS} が変化しなくなる飽和領域の V_{DS}) の印加下で、ゲート電位 V_{GS} によって I_{DS} が制御される様子を示したのが図 1(b) で、伝



*Yoshio ASO

1953年1月生
大阪大学大学院 理学研究科 有機化学
専攻 博士課程中途退学 (1981年)
(理学博士・大阪大学・1983年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 教授
理学博士 機能有機化学・構造有機化学
TEL: 06-6879-8475
FAX: 06-6879-8479
E-mail: aso@sanken.osaka-u.ac.jp



** Yutaka IE

1973年2月生
大阪大学工学研究科分子化学専攻博士後
期課程 (2000年)
現在、大阪大学 産業科学研究所
准教授 博士(工学) 構造有機化学
TEL: 06-6879-8476
FAX: 06-6879-8479
E-mail: yutakaie@sanken.osaka-u.ac.jp

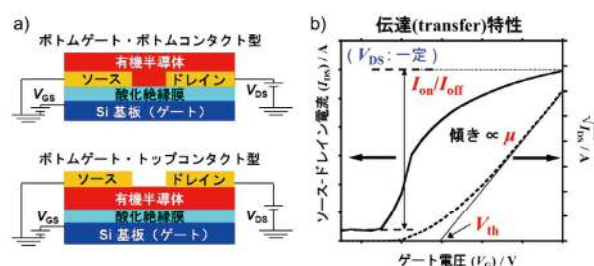


図1 有機電界効果トランジスタ (OFET)

達特性とよばれる。これから OFET の性能パラメータとして移動度 (μ)、閾値電圧 (V_{th})、オン/オフ比 (I_{on}/I_{off}) が得られる。高い移動度を得るためには、分子としての特性だけではなく、絶縁層の表面処理や半導体層の製膜プロセスの最適化によって、絶縁層界面で電荷移動に適した分子配列を実現することが重要である¹⁾。

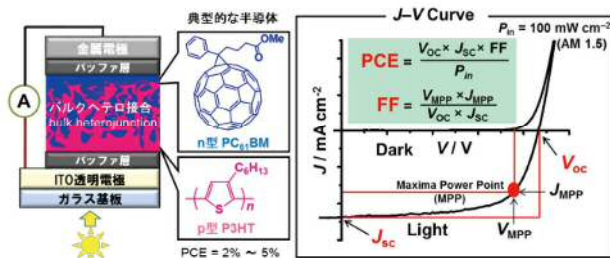


図2 有機光電変換素子 (OPV、有機太陽電池)

一方、OPV は、有機半導体からなる活性層薄膜が仕事関数の異なる電極で挟まれた構造をしている (図2)²⁾。活性層にはp型およびn型となる二種の半導体を混合させて用いるバルクヘテロ接合が主流で、両半導体の接触面積を増やすことで励起子からの電荷分離の効率を高めている³⁾。この素子を光 (擬似太陽光) 照射した時の電圧-電流特性から性能パラメータとして短絡電流密度 (J_{sc})、開放端電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) が得られ、それらからエネルギー変換効率 (PCE) を求めることができる。半導体の HOMO、LUMO エネルギーレベルの調節によって、可視から近赤外成分が強い太陽光の有効利用、効率的な電荷分離、高い V_{oc} の発現などが図られる⁴⁾。こうした分子レベルの物性制御にとどまらず、膜のモルフォロジー制御が重要であり、膜内で生成した電荷が効率良く電極まで輸送されるためには図に示したような伝導パスを形成する相分離構造が必要である。さらに、有機化合物は分子に局在したフランクフル励起子を生成し、その拡散長がせいぜい数十 nm に留まるため、そのサイズ程度の相分離構造であることが求められる⁵⁾。

本稿では、OFET と OPV について、それぞれ最も鍵となる移動度 μ とエネルギー変換効率 PCE に着目して話を進める。

2. n型 OFET 材料の開発

多くの π 電子共役系化合物は p 型半導体の性質を

示す。これに対して、安定に n 型特性を示す共役系の開発は遅れている⁶⁾。これは、共役系の LUMO 準位と電極フェルミ準位のミスマッチや、還元種 (ラジカルアニオン) が酸化種 (ラジカルカチオン) に比べて大気成分 (水や酸素分子) に対して本質的に不安定なこと、さらに電子伝導が正孔伝導に比べて不純物トラップの影響を受けやすいことに起因している。従って、n 型半導体材料の開発にはこれらの影響を受けにくい程度に LUMO が安定な (エネルギーが低い) 共役化合物の創製が求められる。

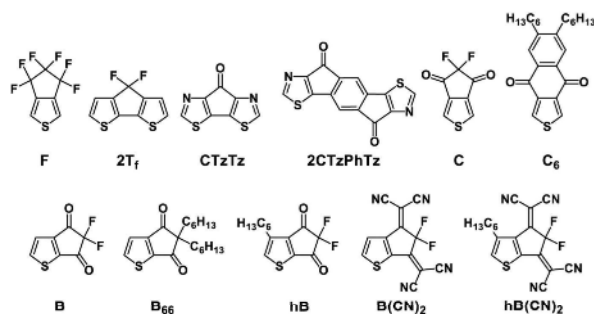
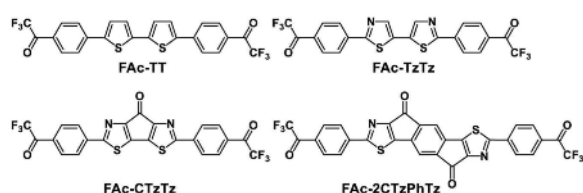


図3 開発した電子受容性ユニット

芳香族 π 電子系に電子求引性基を導入することで LUMO 準位を低下させ得ることは良く知られている。しかし、こうしたユニットを連結して共役系を拡張させる際に、導入した置換基が立体障害となって平面性を低下させ有効な共役を阻害する場合が多い。我々はこれを回避する手段として、6員環に比べて連結に際して共役を有効に拡張できる5員環ヘテロ芳香族に電子求引性基を縮環や架橋構造として導入した種々の π 電子系ユニットの開発を行っている (図3)。縮合多環系は、薄膜状態での分子間相互作用を誘起する観点からや電荷輸送における再配列エネルギーを小さくする観点からも好ましい。図3に示したユニットはいずれも共役系を拡張することで n 型トランジスタ特性の発現に寄与した。まずは、制御された均質な分子配列が得やすい真空蒸着による成膜で、大気下でも安定駆動する素子を目指した研究について紹介する。

以前に我々は、トリフルオロアセチルフェニル末端基 (FAC) が LUMO エネルギーの低下と規則的な π スタック構造の形成に寄与することを見出している⁷⁾。この末端基と無置換チオフェン2量体中央ユニットを組み合わせた FAC-TT は、真空蒸着で結晶性の薄膜を形成し、FET 素子は真空下で高い電



compounds	LUMO / eV	$\mu_e / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	
		in a vacuum	in the air
FAc-TT	-2.80 ^a	0.08	none
FAc-TzTz	-3.17	0.002	none
FAc-CTzTz	-3.64	0.06	0.013
FAc-2CTzPhTz	-3.79	0.39	0.14

^a calculated value

図4 真空蒸着系 n 型 OFET 材料

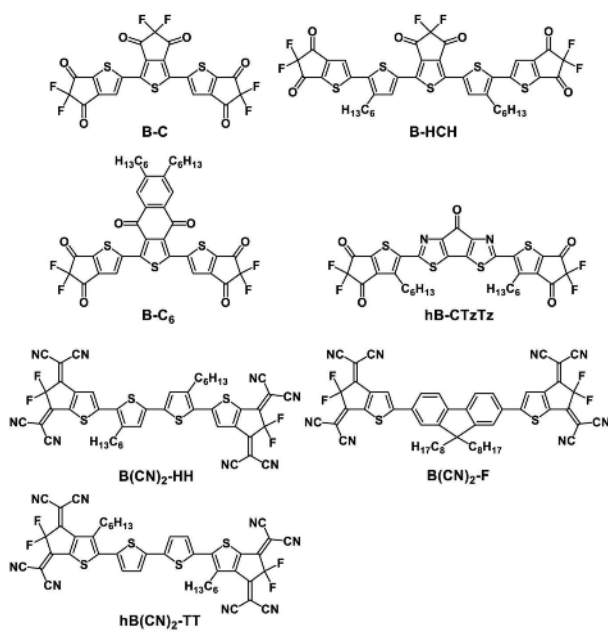
子移動度 ($\mu_e = 0.08 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) を示す (図4)⁸⁾。しかし、大気暴露で n 型 FET 特性は完全に失われる。この大気下での特性消失は、中央ユニットとしてチオフェンより電子受容性のチアゾールを用いた **FAc-TzTz** でも同様であった⁹⁾。**FAc-TzTz** の LUMO 準位はサイクリックボルタンメトリー (CV) で観測された還元電位から -3.17 eV と見積もられた。そこで、**TzTz** を強い電子求引性基であるカルボニルで架橋した **CTzTz** を開発した⁹⁾。これを中央ユニットとする **FAc-CTzTz** は LUMO エネルギーが大幅に低下 (-3.64 eV) し、真空蒸着で成膜したトップコンタクト型の FET 素子は真空下で $\mu_e = 0.06 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を示した。さらに期待した通り、大気開放 24 時間後でも $0.013 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の移動度を維持した。次いで、分子間のより強い π 相互作用を期待して縮環で π 共役系を拡張すると共に、さらなる LUMO 準位の低下を目指して 5 環縮合ユニット **2CTzPhTz** を設計し、**FAc-2CTzPhTz** を合成した¹⁰⁾。ボトムコンタクト型 FET 素子で、真空下で $0.39 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の優れた μ_e を示し、同じボトムコンタクト条件下での **FAc-CTzTz** の μ_e ($0.03 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) より一桁向上した。さらに、大気下でも $0.14 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の高い性能を保持した。これらの X 線結晶構造解析結果から計算された隣接分子間の LUMO の重なり積分は **FAc-2CTzPhTz** の方が 2 倍以上大きく、その μ_e の向上に寄与している。

FAc-TT、**FAc-CTzTz**、**FAc-2CTzPhTz** は X 線結晶構造解析で同様な π スタック構造を有し、薄膜の X 線回折 (XRD) 測定から結晶構造を反映した薄膜を形成していることが分かったため、これら化合物

は OFET 素子における大気成分の影響と分子物性の関係を調べるのに適していると考えられた。そこで、それぞれについて、乾燥空気と含水窒素ガス中における移動度の低下を真空下のものと比較した¹⁰⁾。その結果、**FAc-TT** は乾燥空気下で大きく移動度が低下し、含水窒素下で特性がほとんど失われた。**FAc-CTzTz** では含水窒素下で大きな移動度低下が観測され、**FAc-2CTzPhTz** はどちらの雰囲気下でも高い性能を維持した。これは、それぞれの材料の LUMO 準位と既存データから見積もられた酸素 (-3.55 eV) および水 (-3.79 eV) の還元準位とよく相関している。これら材料で大気成分が膜内に浸透する度合いは同程度と予想されるので、n 型 OFET のキャリア移動においては酸素分子より水分子の影響が大きいことが示された。但し、いずれの素子も再度真空中に戻すことで、 μ_e が元の値近くまで回復するので、酸素および水分子はチャンネル内で電子トラップとして働くが、半導体分子自体と不可逆な化学反応が起こっているのでは無いことがわかる。

こうした大気下での駆動安定性を示す材料を塗布プロセスに対応させようとする場合、有機溶媒への十分な溶解性を付与させるアルキル基の導入が必須となる。しかし、一般にアルキル基は π 電子系に対して電子供与基として働き、LUMO エネルギーを押し上げるので、より電子受容性の共役骨格が必要になる。そこで、**FAc** の分子配列制御能を維持しつつ、より電子不足な末端基として、**FAc** 類似の部分構造を有するジオキソジフルオロシクロペンテン縮環チオフェン **B** を設計開発した。併せて、中央骨格として同じ縮環基を持つ **C** ユニットの合成した。これらを組み合わせた **B-C** は極めて深い -4.14 eV の LUMO レベルを有する (図5)¹¹⁾。しかし、溶解性付与のためにヘキシルチオフェン (**H**) を導入した **B-HCH** の LUMO は -3.54 eV に上昇した¹²⁾。**B-HCH** は、クロロホルム溶液からのスピンコートで良好な成膜性を示し、真空下では n 型 FET 特性が得られたが、大気下でその特性は失われる。

そこで、ジオキソ環と可溶化アルキル基を併せ持つ電子受容性中央ユニットとして **C₆** を設計合成した¹³⁾。期待通り **B** を末端基とする **B-C₆** の LUMO レベルは -3.81 eV と **B-C** には及ばないものの十分に深い値であった。スピンコート成膜した素子は大気下でも n 型特性を維持し、その μ_e は、真空下よ



compounds	LUMO / eV	$\mu_e / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	
		in a vacuum	in the air
B-C	-4.14	none	not tested
B-HCH	-3.54	1.9×10^{-4}	none
B-C₆	-3.81	0.014	5.3×10^{-4}
hB-CTzTz	-3.83	0.011	1.6×10^{-3}
B(CN)₂-HH	-4.13	5.4×10^{-4}	4.6×10^{-4}
B(CN)₂-F	-4.15	3.5×10^{-3}	1.0×10^{-3}
hB(CN)₂-TT	-4.18	5.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}

図5 塗布系 n 型 OFET 材料

り二桁低下するものの良好な値であった。また、真空蒸着成膜で高い性能を示した **CTzTz** 骨格を塗布系に活用するために、上記とは逆に末端 **B** 骨格へのアルキル基の導入を試み、**hB** の開発に成功した¹⁴⁾。これを用いた **hB-CTzTz** も大気下で $1.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の良好な μ_e を維持した。**B-C₆** と **hB-CTzTz** において高い素子性能を得るためには薄膜の熱アニールが必須であり、XRD 測定において高い結晶性薄膜構造を示唆するピークが出現する。高い電子受容性、可溶性、分子配列制御性を兼ね備えた **C₆** および **hB** ユニットは、様々な電子不足ユニットと組み合わせが可能と考えられるので、塗布成膜 n 型半導体の構造多様性に寄与するものである。

B-C₆ および **hB-CTzTz** の素子においては、真空中から大気下の移動度に未だ数桁の低下がみられる。大気下で安定に n 型素子駆動を行うためには、LUMO レベルを -4.0 eV 以下にすることが有効で

あると提案されている¹⁵⁾。そこで、末端 **B** 骨格の化学修飾で LUMO レベルをさらに低下させることを計画した (図5)。より強い電子求引性基として、カルボニル基からの官能基変換手法が確立されているジシアノメチレン基に着目し、**B(CN)₂** の合成に成功した¹⁶⁾。可溶性の中央ユニットと組み合わせた **B(CN)₂-HH**、**B(CN)₂-F** の LUMO レベルは期待どおり -4 eV を下回り、対応する **B-HH** の -3.08 eV より 1 eV 以上も低下した。これを反映して、スピノート薄膜の大気中での μ_e は、真空中での値からほとんど低下していなかった。**B(CN)₂-F** の素子においては、大気下で 10 日間放置した後でも $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ レベルの μ_e が保たれることを確認している。薄膜の XRD 測定において、**B(CN)₂-F** からのみ弱いながらも明確なピークが観測されたことから、規則的な分子配列がその若干高い移動度に寄与したと思われる。しかし、逆にアモルファス性の高い薄膜でありながら大気下で良好な電子移動度が維持されたことは、**B(CN)₂** 末端ユニットの高い潜在能力を示している。**B(CN)₂** に可溶化ヘキシル基を導入した **hB(CN)₂** も **hB** から得ることができたので、中央ユニットに無置換ピチオフェンを用いた **hB(CN)₂-TT** へと展開した¹⁷⁾。この化合物の LUMO レベルは -4.18 eV と見積もられたことから、**B(CN)₂** あるいは **hB(CN)₂** ユニットを用いることで中央骨格に左右されることなく -4 eV を下回る低 LUMO 材料の合成が可能と考えられる。OFET 特性評価で、**hB(CN)₂-TT** のスピノート薄膜は真空下、大気下ともに $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ オーダーの μ_e を示し、**B(CN)₂-HH** より一桁向上した。**hB(CN)₂-TT** 薄膜の XRD 測定でやはり結晶性膜の形成が確認された。これらの結果から、精微な分子設計を施すことで、さらなる性能の向上が可能になると期待される。

3. p 型 OPV 材料の開発

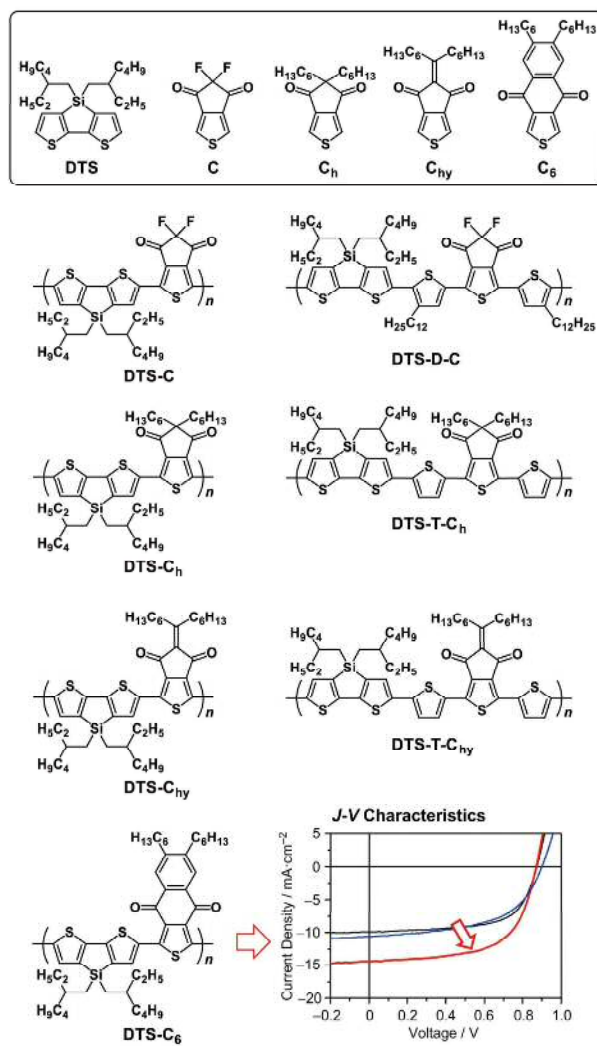
OPV の半導体材料として n 型はもっぱら可溶性フラーレン誘導体の [6,6]-phenyl-C_x-butyric acid methyl ester (**PC_xBM**; $x = 61 \text{ or } 71$) が、p 型は典型的に結晶性ポリマーのポリ (3-ヘキシルチオフェン) (**P3HT**) が用いられてきた (図2)。最近では、**P3HT** に代わる新たな p 型半導体として、主鎖にアクセプターユニットを組み込んだドナーアクセプター (D-A) 型コポリマーが盛んに開発されて、最高の PCE は

10%程度まで向上している。これは、アクセプターユニットの導入でHOMO-LUMOギャップが狭くなり、これら間の分子内電荷移動型の光遷移に基づく幅広い長波長吸収が J_{SC} の増大に寄与すること、および、HOMOレベルの低下によって、n型のLUMOレベルとのエネルギー差に相関している V_{OC} の向上が期待できるためである。しかし、D-A型ポリマーに適用できる有効なアクセプターユニットは限られている。そこで、我々は、前述のn型OFET材料で開発した電子受容性ユニット群が活用できると期待して、新規D-A型コポリマーの開発へと展開した。本稿では、ドナーユニットを代表的なジチエノシロール(DTS)に限定して比較検討を記述する(図6)。

まず、強い電子受容性のCをアクセプターユニットとして、DTSおよび3-ドデシルチオフェン(D)とのD-A型コポリマーDTS-D-Cの合成を行い、数平均分子量(M_n) 15,900のポリマーを得た¹⁸⁾。Dユニットは、当初合成したDTS-Cポリマーの難溶性とそれに起因する分子量の不足(M_n : 6,100)を改善するために導入した。DTS-D-C薄膜の吸収端は900 nm近くまでおよび、オンセットから見積もったHOMO-LUMOエネルギーギャップは1.44 eVであった。また、CV測定での酸化および還元波のオンセット値から見積もったHOMOおよびLUMOレベルから、期待どおり高いD-A性を有していることが示された。OFET素子の評価で $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔移動度(μ_h)を示し、OPVのp型材料として期待できるレベルであった。そこで、PC₇₁BMをn型材料とした混合薄膜を用いたOPVを作製して評価したが、PCEは0.77%と低いものであった。外部量子収率(EQE)のアクションスペクトルは、PC₇₁BM単独膜の吸収スペクトルに極めて類似しており、DTS-D-Cの光吸収の寄与はほとんど見られなかった。これは、PC₇₁BMのLUMOレベル(-3.91 eV)¹⁹⁾が、DTS-D-CのLUMOレベルに近いため、DTS-D-Cの励起子からの効率的な電荷分離が妨げられたためと考えられた。p型とn型のLUMOのエネルギー差は0.3 eV程度は必要とされている²⁰⁾。

この結果から、Cユニットの強すぎるアクセプター性と難容性を改善するために、フッ素原子をアルキル基に置換したC_hおよびC_{hy}ユニットを設計し、

DTSおよびDTS-Tドナーユニットと組み合わせた4種のD-Aポリマー(DTS-C_h, DTS-C_{hy}, DTS-T-C_h, DTS-T-C_{hy})を開発した²¹⁾。アクセプターユニットにアルキル基を導入したことで、上記のDTS-D-Cと異なり、連結部に無置換チオフェン(T)を使用することができた。これらポリマーの物性測定から



compounds	HOMO / eV	LUMO / eV	PCE / %	
			with PC ₆₁ BM	with PC ₇₁ BM
DTS-D-C	-5.38,	-3.73	0.61	0.77
DTS-C _h	-5.45,	-3.63	1.66	not tested
DTS-C _{hy}	-5.35,	-3.60	1.36	not tested
DTS-T-C _h	-5.21,	-3.41	2.68	5.17 ^a
DTS-T-C _{hy}	-5.08,	-3.43	2.31	3.79 ^a
DTS-C ₆ -L	-5.19, ^b	-3.56 ^b	4.12	4.87
DTS-C ₆	-5.25, ^b	-3.63 ^b	not tested	5.21 ^c
				7.85 ^d

^a with 3% DIO. ^b Determined by PESA and ΔE_g^{opt} .

^c 5.56% with 3% DIO. ^d o-DCB/CHCl₃ (v/v) = 4:1 with 3% DIO

図6 D-A型コポリマー OPV 材料

得られた結果をまとめると以下ようになる。溶液状態の吸収スペクトルは連結 **T** ユニットを含まないポリマーの方が高い **D-A** 性を反映して長波長に現れる。一方で、薄膜の吸収スペクトルは **C_{hy}** ユニットからなるポリマーは顕著なブロード化と長波長化を示し、その効果は **DTS-T-C_{hy}** の方が大きい。これは、**C_{hy}** および **T-C_{hy}** ユニットの平面的な構造に由来する鎖間 π 相互作用を示唆している。結果的に **C_{hy}** ユニットからなるポリマー薄膜の光学的 HOMO-LUMO ギャップ (1.56–1.57 eV) は **C_h** ユニットからなるポリマー (1.68–1.73 eV) より小さくなる。CV 測定から見積もられる LUMO エネルギーはいずれのポリマーも、期待どおり、良好な OPV 特性が期待できる適正な範囲にある (図 6)。これらのポリマーを **PC₆₁BM** と組み合わせた OPV 素子で、連結 **T** ユニット有しないポリマーの 1% 台の PCE に対して、**DTS-T-C_h** と **DTS-T-C_{hy}** からは 2% を超える PCE が得られた。空間電荷制限電流 (SCLC) 測定から電荷輸送特性を評価したところ、**DTS-C_h** と **DTS-C_{hy}** のブレンド膜は $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 台の正孔移動度を示すのみで、電子移動は観測されなかった。一方で、**DTS-T-C_h** と **DTS-T-C_{hy}** では共に $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 台の正孔移動と電子移動が観測され、OPV に適した相分離の形成を示唆している。AFM による表面観察から、**DTS-C_h**、**DTS-C_{hy}** のブレンド膜では平均ラフネス (*Ra*) が 0.23, 0.55 nm と、**DTS-T-C_h**、**DTS-T-C_{hy}** の 1.83, 1.51 nm に比べてかなり小さいことがわかった。これらのことは、鎖間 π 相互作用が弱い前者のポリマーは **PC₆₁BM** と混和してしまっていると考えられる。OPV のさらなる性能向上を目指して、**DTS-T-C_h** と **DTS-T-C_{hy}** について **PC₇₁BM** を *n* 型とするブレンド薄膜を調整した。**PC₇₁BM** は **PC₆₁BM** より可視光域の吸収が強いので、*J_{sc}* の増大に寄与することが知られており、実際に、これらの素子も PCE がそれぞれ 2.84% と 3.43% に向上した。さらに、**PCBM** のナノ相分離の促進に有効な場合が多いことが知られている 1,8-diiodooctane (DIO) をプロセス溶媒に 3% 添加することで **DTS-T-C_h** の PCE が 5.17% まで大幅に向上した。薄膜表面の AFM 観察から、DIO 添加の前後で *Ra* が 1.90 nm から 2.25 nm に増大し、期待した適正な相分離の促進が示唆された。

さらに、OPV に適用可能なアクセプターユニッ

トとして、**C₆** に着目した²²⁾。前述した OFET 材料において、**B-C₆** の LUMO レベルは **B-C** より 0.3 eV 高くなっており (図 5)、**C₆** ユニットの弱められた電子受容性を示している。また、 π 共役が三つの環に拡張した **C₆** では、ポリマーにおける鎖間 π 相互作用の増進が期待できる。**DTS-C₆** ポリマーの物性測定から、LUMO は期待どおり、**DTS-D-C** より 0.2 eV 程度上昇して OPV の *p* 型半導体として適正なレベルにある。**DTS-C₆** ポリマーのスピンコート薄膜の OFET 素子で正孔輸送特性の評価を行った結果、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の良好な *p* 型特性を示した。**DTS-C₆/PC₆₁BM** の OPV 素子で 4.12% の極めて有望な PCE が得られた。**PC₇₁BM** と組み合わせることで PCE は 4.87% まで向上した。そこでさらに、**DTS-C₆/PC₇₁BM** のモルフォロジー制御による性能向上を期待して、**DTS-C₆** の高分子量化に取り組んだ²³⁾。ここまで検討してきた **DTS-C₆** の *M_n* は 19,500 (以後このポリマーを **DTS-C₆-L** と表記する) であったが、Stille カップリングポリマー化の成分である **DTS** のビス (トリメチル) スズ体を逆相液体クロマトグラフィーで注意深く精製して、**C₆** のジブロモ体との当量を正確に合わせてポリマー化を行うことで、*M_n* を 42,800 まで向上させることができた。この **DTS-C₆** と **PC₇₁BM** から調整した OPV 素子で 5.21% の PCE が得られた。この PCE の向上は、*J_{sc}* と FF の向上によってもたらされているが、両者のポリマー物性や軌道エネルギーレベルに大きな変化はなく、XRD 測定ではどちらのブレンド膜もアモルファス性を示したことから、モルフォロジーの変化によると考えられる。実際に、ブレンド膜の SCLC 正孔移動度は **DTS-C₆-L/PC₇₁BM** の 3.4×10^{-5} から **DTS-C₆/PC₇₁BM** の $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ へと向上した。さらに、ブレンド薄膜のプロセス条件を最適化し、*o*-DCB/CHCl₃ (V/V) = 4:1 に 3% DIO を添加した溶媒をスピンコートに用いることで PCE を 7.85% まで向上させることができた。これに伴い、両キャリアの SCLS 移動度の向上、AFM 観察における *Ra* の増大 (2.1 から 3.4 nm)、2D GIXD 測定における **DTS-C₆** の配向性の改善が観測された。

以上の結果は、我々が創出してきた新規アクセプターユニットが OPV (太陽電池) に向けた **D-A** 型ポリマー材料においても有効に機能することを示す

ものである。また、分子設計によって適切に物性チューニングが行われた半導体材料において、真のパフォーマンスを引き出すには、プロセスを含めたデバイスの最適化が極めて重要であることもわかる。

参考文献

- 1) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **16**, 4436 (2004).
- 2) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001); L. o Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Rev.*, **115**, 12666 (2015).
- 3) C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.*, **22**, 3839 (2010).
- 4) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006); R. A. J. Janssen, J. Nelson, *Adv. Mater.*, **25**, 1847 (2013).
- 5) J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1700 (2009); M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, *Chem. Rev.*, **113**, 3734 (2013).
- 6) Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, *Adv. Mater.*, **25**, 5372 (2013).
- 7) Y. Ie, M. Nitani, and Y. Aso, *Chem. Lett.*, **36**, 1326 (2007).
- 8) Y. Ie, M. Nitani, T. Uemura, Y. Tominari, J. Takeya, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, Y. Aso, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17189 (2009).
- 9) Y. Ie, M. Nitani, M. Karakawa, H. Tada, Y. Aso, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 907 (2010).
- 10) Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, N. Tohnai, M. Miyata, H. Tada, Y. Aso, *Chem. Mater.*, **24**, 3285 (2012).
- 11) Y. Ie, Y. Umemoto, M. Okabe, T. Kusunoki, K.-i. Nakayama, Y.-J. Pu, J. Kido, H. Tada, Y. Aso, *Org. Lett.*, **10**, 833 (2008).
- 12) Y. Ie, M. Okabe, Y. Umemoto, H. Tada, Y. Aso, *Chem. Lett.*, **38**, 460 (2009).
- 13) Y. Ie, M. Nitani, H. Tada, Y. Aso, *Org. Electron.*, **11**, 1740 (2010).
- 14) M. Nitani, Y. Ie, H. Tada, Y. Aso, *Chem. Asia. J.*, **6**, 2352 (2011).
- 15) D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **87**, 53 (1997); T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 122105 (2007).
- 16) Y. Ie, K. Nishida, M. Karakawa, H. Tada, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, Y. Aso, *Chem. Eur. J.*, **17**, 4750 (2011).
- 17) Y. Ie, K. Nishida, M. Karakawa, H. Tada, Y. Aso, *J. Org. Chem.*, **76**, 6604 (2011).
- 18) Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso, *Jap. J. Apply. Phys.*, **51** 10NC08-1 (2012).
- 19) Y. He, G. Zhao, B. Peng, Y. Li: *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3383 (2010).
- 20) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil: *Chem. Rev.*, **104**, 4971 (2004).
- 21) J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15000 (2013).
- 22) Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso, *Macromolecules*, **45**, 4564 (2012).
- 23) J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, M. Saito, I. Osaka, Y. Aso, *Chem. Mater.*, **26**, 6971 (2014).