

## 構造拡張によりポリマー半導体の電荷移動度向上に成功 ～有機薄膜太陽電池の性能向上にも大きく貢献～

### 論文掲載

#### 【本研究成果のポイント】

- ポリマー半導体の剛直性と分子間相互作用を高めることができる新しい縮合多環  $\pi$  電子系骨格の開発に成功。
- 新しい  $\pi$  電子系骨格を用いたポリマー半導体は従来型より電荷移動度が高まり、有機薄膜太陽電池 (OPV) のエネルギー変換効率が約 1.3 倍向上。

#### 【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学プログラムの尾坂格 教授、三木江翼 助教、京都大学大学院工学研究科の大北英生教授らの共同研究チームは、ポリマー半導体に用いる新しい  $\pi$  電子系骨格を開発しました。これを用いて合成したポリマー半導体 [1] は電荷移動度 [2] が高く、有機トランジスタ (OFET) の電荷移動度と有機薄膜太陽電池 (OPV) [3] のエネルギー変換効率を大きく向上させることに成功しました。

ポリマー半導体は、印刷プロセスで簡便に薄膜化できる半導体であり、OFET や OPV など次世代の電子デバイスへの応用が期待されています。これらデバイスの高性能化の鍵は、高い電荷移動度を示すポリマー半導体の開発です。その有効な手段として、ポリマー半導体を構成する  $\pi$  電子系骨格を拡張することが挙げられます。これにより、電荷が流れる道となる  $\pi$  電子系が、ポリマー鎖内とポリマー鎖間の両方に広がり、電荷が効率的に流れ高い電荷移動度が期待できます。

本研究では、広島大学の研究グループが以前に開発した  $\pi$  電子系骨格である「ナフトビスチアジアゾール (NTz)」に、更にチオフェンを縮環して構造を拡張した「ジチエノナフトビスチアジアゾール (TNT)」を新たに開発しました。TNT を用いて合成したポリマー半導体 (TNT 系ポリマー) では、ポリマー鎖が剛直性を持つためねじれにくくなり、分子間相互作用が高まるため、ポリマー主鎖内と主鎖間で  $\pi$  電子系が広がり、効率的に電荷を輸送できるようになりました。その結果、OFET では、TNT 系ポリマーの電荷移動度は、NTz 系ポリマーに比べて大幅に向上し、アモルファスシリコンと同等の移動度である  $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える高い値を示しました。さらに、OPV では、TNT 系ポリマーのエネルギー変換効率は、NTz 系ポリマーに比べて 1.3 倍向上し、世界最高水準に近い 17.4% という高い値を示しました。本研究で開発した TNT を用いてさらにポリマー半導体を開発することで、さらに高いデバイス性能が期待されます。これにより、IoT 社会や低炭素化社会の実現に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2024 年 11 月 18 日 (月) 18 時 (日本時間) に英国王立化学会の総合科学誌「Chemical Science」にオンライン掲載されます。

#### <論文情報>

- 論文のタイトル : “ Dithienonaphthobisthiadiazole Synthesized By Thienannulation on Electron-Deficient Ring As Building Unit for High-Performance  $\pi$ -Conjugated Polymers ”

- 著者：Tsubasa Mikie, Tomokazu Morioku, Shota Suruga, Momoka Hada, Yuki Sato, Hideo Ohkita, and Itaru Osaka
- 掲載雑誌：Chemical Science
- DOI：10.1039/d4sc05793g

## 【背景】

ポリマー半導体は、印刷プロセスで簡便に薄膜化できる半導体であり、有機トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) などの次世代の電子デバイスへの応用が期待されています。これらデバイスの高性能化において、高い電荷移動度を示すポリマー半導体の開発は重要課題の一つです。ポリマー半導体の電荷輸送性を高めるためには、ポリマー主鎖の共平面性や剛直性を高めることが重要です。これによって、ポリマー主鎖に沿って電荷が流れやすくなるとともに、ポリマー主鎖同士が近づきやすくなるため、主鎖間でも電荷が流れやすくなります。そのためには、ポリマーの主鎖を構成するビルディングユニットとして縮合多環 (縮環) 系  $\pi$  電子系骨格を導入することが有効です (図 1a)。特に、チオフェンを構造末端に縮環して  $\pi$  電子系骨格を拡張することで、隣接するユニットとの立体障害が軽減され、ポリマー主鎖の共平面性と剛直性が向上します (図 1b)。したがって、チオフェン縮環  $\pi$  電子系骨格の開発は、高性能なポリマー半導体を開発する上で重要な課題となっていました。

## 【研究成果の内容】

広島大学の研究グループは以前に、「ナフトビスチアジアゾール (NTz)」(図 1c) という  $\pi$  電子系骨格を有するポリマー半導体を種々開発していました。NTz を有するポリマー半導体は、分子間相互作用が強く、電荷輸送性が高いため、OFET や OPV において高い性能を示します。そこで、広島大学の研究グループは今回、ポリマー半導体の更なる高性能化を目指して、NTz の末端にチオフェンを縮環した  $\pi$  電子系骨格である「ジチエノナフトビスチアジアゾール (TNT)」の開発を進めました (図 1c)。NTz のような電子不足性の  $\pi$  電子系骨格にチオフェンを縮環することは、反応機構上、非常に困難ですが、研究グループは、以前に名古屋大学の研究グループが開発したチオフェン縮環反応[4]に、さらにマイクロ波を用いることで反応が効果的に進行し、TNT が比較的高収率で得られることを発見しました。

続いて、TNT を有するポリマー PTNT2T と PTNT1-F を合成し、NTz を有するポリマー PNTz4T と PNTz1-F と物性やデバイス性能を比較しました (図 2)。まず、京都大学のグループと協力し、ポリマーの分光測定を行ったところ、TNT 系ポリマーは NTz 系ポリマーに比べて、ポリマー主鎖の剛直性やポリマー主鎖間の相互作用が向上していることが分かりました。これらポリマー半導体を活性層に用いた OFET を作製したところ、TNT 系ポリマーは NTz 系ポリマーに比べて大幅に高い電荷移動度を示し (図 3a)、特に、PTNT2T はアモルファスシリコンと同等の移動度である  $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える値を示しました。さらに、PTNT1-F を発電層に用いた OPV セルは、PNTz1-F を用いた OPV セルよりも 1.3 倍高い 17.4% のエネルギー変換効率を示しました (図 3b)。これは、OPV の世界最高水準に匹敵する値です。

今回、TNT という新しいチオフェン縮環  $\pi$  骨格を開発し、これを用いて合成したポリマー半導体が、従来のものに比べて大きく向上したデバイス性能を示すことを見出しました。本研究は、カーボンニュートラル実現に重要な次世代型技術として期待される OPV の高効率化を可能にする高性能なポリマー半導体の開発に向けた非常に重要な成

果といえます。

本研究は、広島大学大学院先進理工系科学研究科の尾坂格 教授、三木江翼 助教、森奥友和 氏（R2 年度博士課程前期修了）、駿河翔太 氏（R5 年度博士課程前期修了）、羽田百伽 氏（学部 4 年）京都大学大学院工学研究科の大北英生 教授、佐藤友揮 氏（大学院博士後期課程 2 年）らの共同研究によるものです。

本研究成果は、科学技術振興機構（JST）の未来社会創造事業（研究開発課題名：「革新的有機半導体の開発と有機太陽電池効率 20%への挑戦」、研究開発代表者：尾坂格（広島大学 教授）、研究開発期間：令和 2 年 11 月～令和 7 年 3 月）および新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）太陽光発電主力電源化技術開発事業（研究開発課題名：「シースルー型有機薄膜太陽電池の高効率化およびモジュール化技術開発」、研究開発代表者：尾坂格（広島大学 教授）、研究開発期間：令和 5 年 7 月～令和 7 年 3 月）の支援を受けて行われました。

### 【今後の展開】

TNT 系ポリマーを活性層とする OPV は、世界最高水準に匹敵する 17.4%のエネルギー変換効率を示しました。今後、TNT 系ポリマーの化学構造や成膜条件、OPV のセル構造を最適化することで、エネルギー変換効率 20%の達成が期待できます。また、今回開発した TNT を用いて新たな有機半導体材料を合成するとともに、さまざまな有機デバイスなどへ応用展開することも検討しています。これにより、ポリマー半導体の高性能化、ひいては IoT 社会や低炭素化社会の実現に貢献することができます。

### 【参考資料】

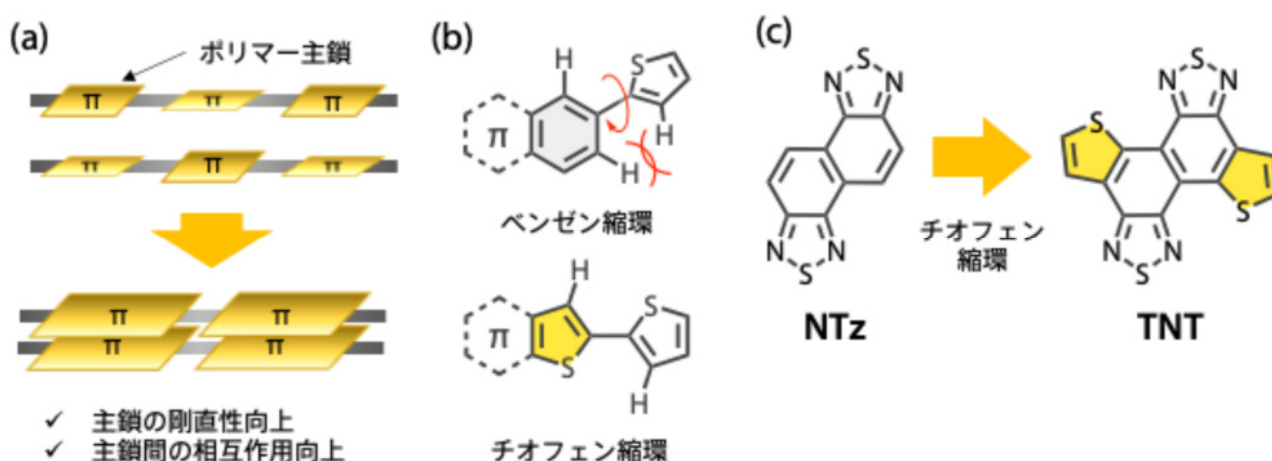


図 1. (a) ポリマー半導体の模式図。ビルディングユニット（ $\pi$  電子系骨格）の構造拡張により、ポリマー主鎖の剛直性や相互作用が向上する。(b) 構造末端にチオフェンを縮環することによる効果。例えば、6 員環であるベンゼンを縮環したときに比べると、5 員環であるチオフェンを縮環することで、立体障害が軽減され、ポリマー主鎖の共平面性が向上し、より剛直性や相互作用が向上する。(c) 広島大学の研究グループがこれまで用いていた縮環  $\pi$  電子系骨格「NTz」と本研究で開発したチオフェン縮環  $\pi$  電子系骨格「TNT」の化学構造。

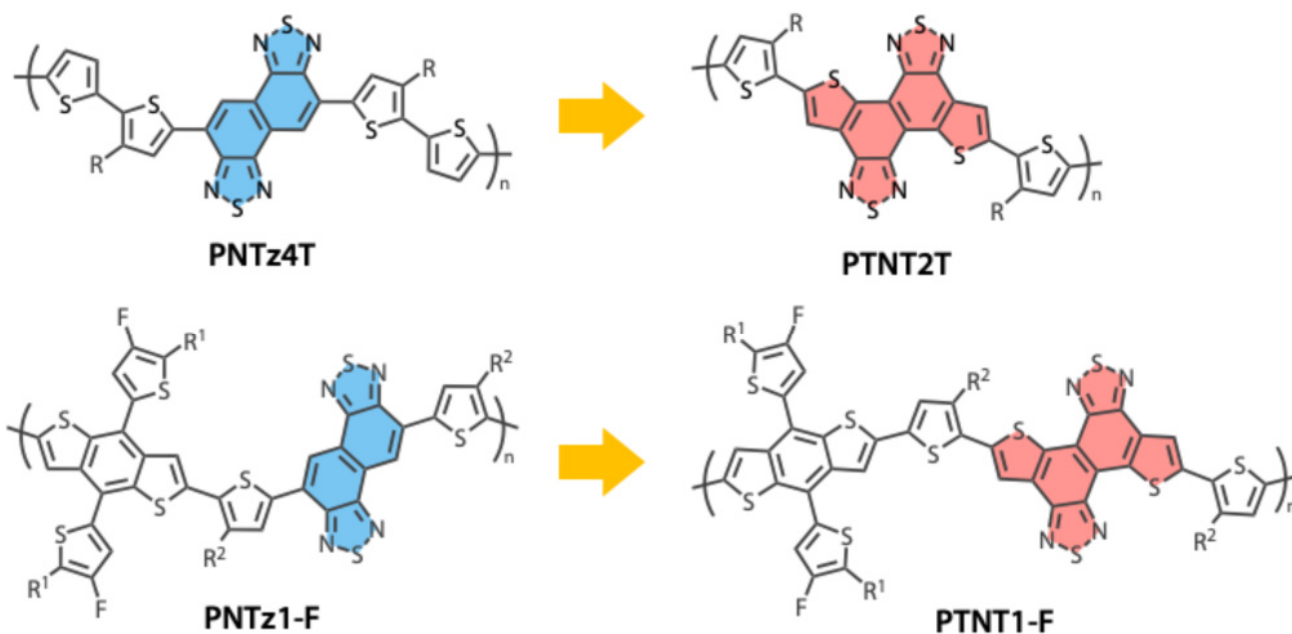


図 2. 以前に開発した NTz を有するポリマー半導体 (PNTz4T および PNTz1-F) と今回新たに開発した TNT を有するポリマー半導体 (PTNT2T と PTNT1-F)。

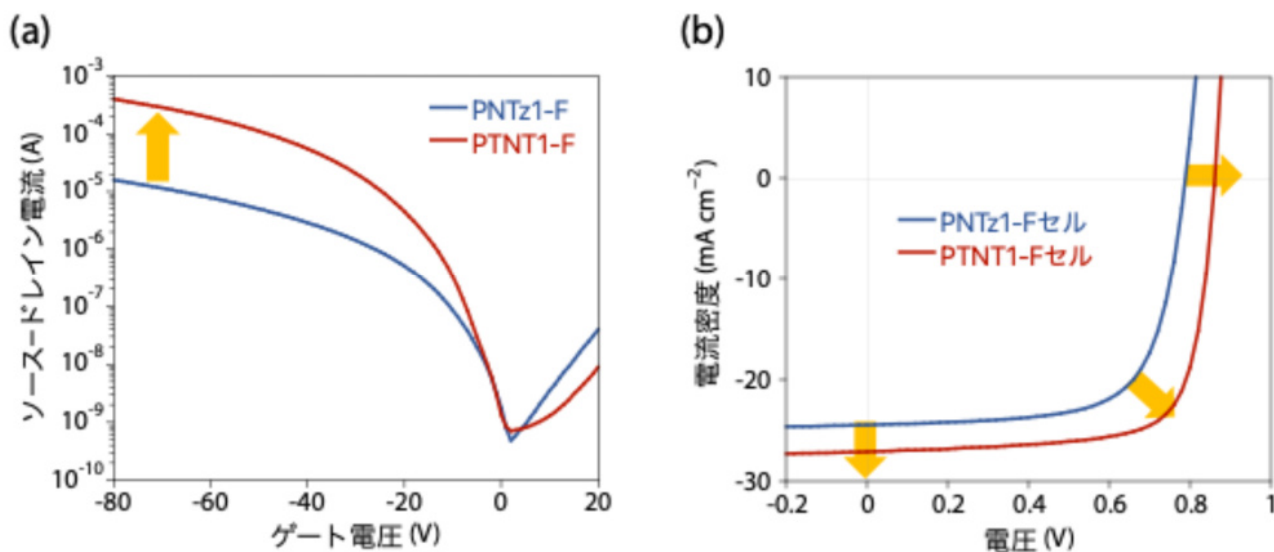


図 3. PNTz1-F と PTNT1-F のデバイス性能の比較。(a) OFET の電流-電圧特性。PTNT1-F では PNTz1-F に比べて大幅に電流値を増大し、電荷移動度が向上した。(b) OPV セルの電流-電圧特性。PTNT1-F では PNTz1-F に比べて短絡電流密度、開放電圧、曲線因子の全ての光電変換パラメータが増大し、エネルギー変換効率が向上した。

## <用語解説>

### [1] ポリマー半導体

炭素-炭素単結合と二重結合が交互に連なった $\pi$ 共役構造を主鎖にもつ有機高分子化合物（プラスチック）。 $\pi$ 共役系ポリマーとも呼ばれ、起源は白川英樹（2000年ノーベル化学賞受賞）らにより開発されたポリアセチレンにあり、日本発祥の材料である。プラスチックでありながら半導体の性質を持つ。有機溶剤に溶けて、薄膜を形成するため、印刷できる半導体として、プリンタブルデバイスに應用されている。

### [2] 電荷移動度

半導体中を電荷が単位電界（ $\text{V cm}^{-1}$ ）に対して移動する速さ（ $\text{cm s}^{-1}$ ）を示す。一般に、 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ の単位を用いる。電界効果トランジスタや空間電荷制限電流法の電流-電圧特性から求めることができる。

### [3] 有機薄膜太陽電池（OPV）

有機半導体を発電層として用いた薄膜太陽電池の総称。特に有機半導体の溶液を塗布して作製する有機薄膜太陽電池を塗布型OPVと呼ぶ。有機半導体としては、正孔を輸送するp型半導体（電子ドナーとも呼ぶ）であるポリマー半導体と電子を輸送するn型半導体（電子アクセプターとも呼ぶ）であるフラレン誘導体や $\pi$ 共役分子（非フラレンアクセプター）が一般的に用いられる。ペロブスカイト太陽電池のように発電材料に鉛のような重金属を含まないため、環境にやさしい新型太陽電池として注目されている。

### [4] チオフェン縮環反応

環化反応により分子末端にチオフェン環を形成する反応。本研究では、名古屋大学の研究グループが以前に開発したチオフェン縮環反応（*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 10351-10355.）を改良（マイクロ波を利用して活性化）した反応を用いて、NTzにチオフェンを縮環し、TNTを合成した。