

2018M-184

令和 2年 4月30日

平成30年度 次世代の再生可能エネルギーとして期待される
高効率有機薄膜太陽電池の開発に関する補助事業
に関する完了報告書

岡山大学異分野基礎科学研究所

西原 康師



目次

(1年目)

①アントラビスチアジアゾール (ATz) (2) の合成	2
②ATz への置換基導入	2
③高分子半導体の合成	2
④高分子半導体の物理化学特性の調査	3
⑤有機薄膜太陽電池としての評価	4
⑥原子間力顕微鏡 (AFM) による OPV 素子の表面観察	5
⑦まとめ	5

(2年目)

①ATzへの置換基導入へフィードバック	6
②高分子半導体の物理化学特性の調査	9
③有機薄膜太陽電池としての再評価	14
④まとめ	20

実施内容及び成果

(1) 研究進捗状況

本研究では、高性能半導体材料開発のため、新たな拡張 π 電子系電子不足芳香環であるアントラ[1,2-*c*:5,6-*c'*]ビス[1,2,5]チアジアゾール (ATz、Figure 1) を開発し、これらを主鎖に持つポリマーを合成した。さらに、有機薄膜太陽電池へと応用することで、高効率太陽電池の開発を目指した。

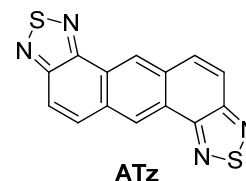
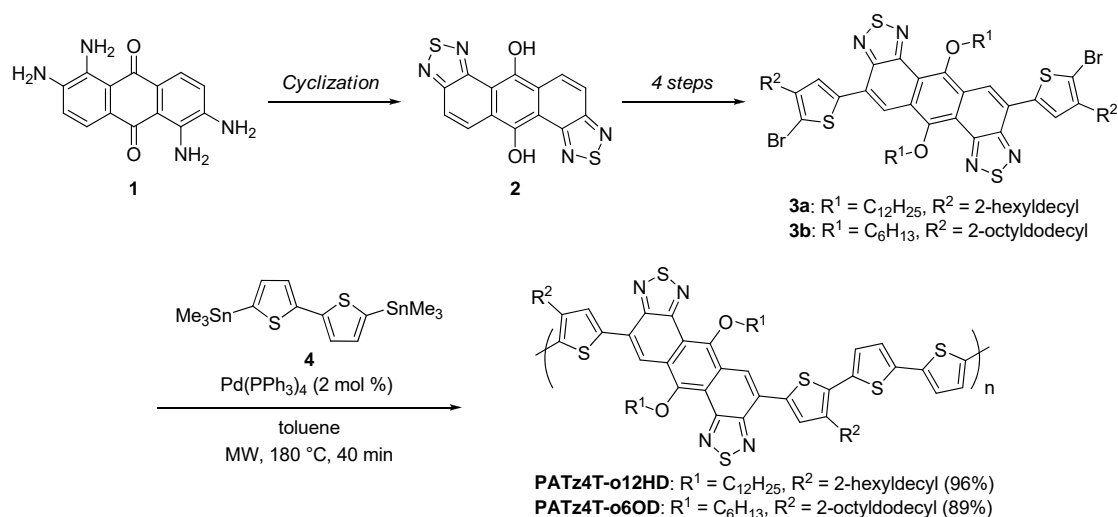


Figure 1. Chemical structure of ATz.

(1年目)

① アントラビスチアジアゾール (ATz) (2) の合成

Scheme 1. Synthesis of ATz derivatives and ATz-based polymers



1, 2, 5, 6-テトラアミノアントラキノンを出発物質とし、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 を合成した (Scheme 1)。

② ATz への置換基導入

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 モノマーを計 4 ステップで合成した。

③ 高分子半導体の合成

得られた ATz 誘導体 3 を用い、ビチオフェンのスタニル化体 4 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-o12HD 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。これらの数平均分子量を算出したところ、PATz4T-o12HD 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。

④高分子半導体の物理化学特性の調査

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ところ、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、その吸収端から見積もったエネルギーギャップは約 1.7 eV であった (Table 1)。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。

Table 1. Physicochemical Properties of PATz4T-o12HD and PATz4T-o6OD.

compound	$\lambda_{\max, \text{rt}} (\lambda_{\max, \text{heat}})/\text{nm}^a$	$\lambda_{\max}/\text{nm}^b$	$E_g^{\text{opt}} (E_g^{\text{CV}})/\text{eV}^c$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}^d$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}^e$
PATz4T-o12HD	586 (563)	576 (sh), 613	1.75 (1.72)	-5.38	-3.66
PATz4T-o6OD	569 [sh], 605 (563)	570, 608	1.76 (1.71)	-5.39	-3.68

^aAbsorption maxima in chlorobenzene solution at rt (out of parentheses) and at ca. 80 ° C (in parentheses). ^bAbsorption maxima in thin film. ^cOptical energy gap in thin film estimated from absorption edge (λ_{edge}). All the potentials were calibrated with the standard ferrocene/ferrocenium redox couple (Fc/Fc⁺: $E^{1/2} = +0.04$ V measured under identical conditions). ^dEstimated with the oxidation onset vs Ag/Ag⁺; $E_{\text{HOMO}} = -4.76 - E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$. ^eEstimated with the reduction onset vs Ag/Ag⁺; $E_{\text{LUMO}} = -4.76 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$.

続いて、2 種類の ATz ポリマーの電気化学特性を調査するために、薄膜のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定をおこなった。測定は、参照電極に Ag/Ag⁺、作用電極および対電極に白金、支持電解質としてテトラ n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト (TBAHFP) を用い、0.1 M のアセトニトリル溶液中、100 mV/sec の掃引速度でおこなった。また、薄膜の作製は、5 μm のダイヤモンドおよび 0.5 μm のアルミナ懸濁液を用いて研磨した 0.071 cm^2 の電極面積をもつ白金作用電極上に、1 gL^{-1} 程度に調整したポリマーのクロロホルム溶液をドロップキャストによっておこなった。測定の結果、いずれのポリマー

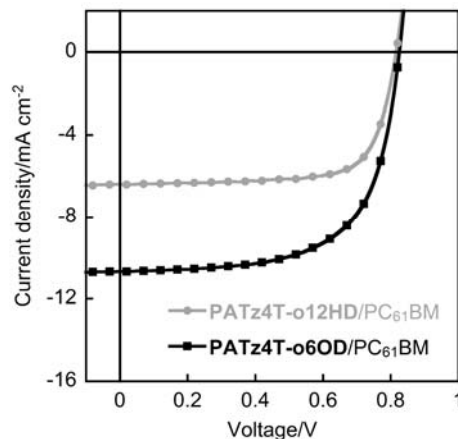


Figure 2. J-V curves of PATz4T-based inverted

薄膜においても明確な酸化波および還元波が観測できた。得られた酸化波から見積もった PATz4T-o12HD および PATz4T-o60D の HOMO レベルは、それぞれ -5.38 eV, -5.39 eV であった。また、還元波から見積もった PATz4T-o12HD および PATz4T-o60D の LUMO レベルは、それぞれ -3.66 eV, -3.68 eV であり、いずれのエネルギーレベルもほぼ同様の値であった。そのため、アルコキシ基およびチオフェン環上のアルキル側鎖長の違いにより、ポリマーの電子状態は大きく変化しないことがわかった。また、チアジアゾール系アクセプターとクオーターチオフェンを組み合わせたポリマー (PBTz4T, PNTz4T) と比較すると、ATz ポリマーはより深い HOMO レベルを有していることがわかった。一般に、p 型半導体ポリマーが深い HOMO レベルを有することで、OPV 素子へと応用した際に、大きな開放電圧を示すことが期待できる。これに加えて、ATz ポリマーは PBTz4T および PNTz4T よりも大きいエネルギーギャップを有することがわかった。これは、ATz 骨格の 6, 12 位に電子供与性のアルコキシ基を導入したことで、電子親和力が低下したためであると考えている。^{30, 32} 実際には、これは理論計算の結果とも一致しており、ATz 骨格の 6, 12 位へのアルコキシ基の導入により、わずかながら LUMO レベルが上昇していることがわかっている。

⑤有機薄膜太陽電池としての評価

続いて、得られたポリマーの太陽電池材料としての可能性を調査するため、ITO/ZnO/(PATz4T:PC₆₁BM)/MoO₃ (6 nm)/Ag (50 nm) からなる逆型太陽電池素子を作製し、その特性を評価した (Figure 2)。室温、不活性雰囲気下、擬似太陽光 (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻²) 照射下において、PATz4T-o12HD および PATz4T-o60D を用いて作製した素子の特性を評価したところ、それぞれ最大で 3.8% ($J_{sc} = 6.39$ mA cm⁻², $V_{oc} = 0.82$ V, FF = 0.73) および 5.7% ($J_{sc} = 10.67$ mA cm⁻², $V_{oc} = 0.83$ V, FF = 0.64) の光電変換効率を示した。特性に差が見られた要因は、両者の分子間相互作用の違いによって生じたモルフォロジーの変化によるものであると考えている。

PATz4T-o12HD は、効果的な電荷分離に不利とされる大きな相分離構造を形成したのに対し、PATz4T-o60D はナノスケールでのドメインからなる理想的な相分離構造を形成した。そのため、両者の短絡電流密度に大きな差が生じたと考えている。

また、可溶性フラーレン (PC₆₁BM) との混合薄膜における微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定から、両者ともに太陽電池に不利とされる edge-on 配向を形成したことが明らかとなった (Figure 3)。このように不利な配向を形成したにもかかわらず、 5.7% までの高い変換効率を示したことから、ATz 骨格の太陽電池材料として高い可能性を示しており、今後の分子修飾により、さらなる高効率太陽電池の開発が期待できる。

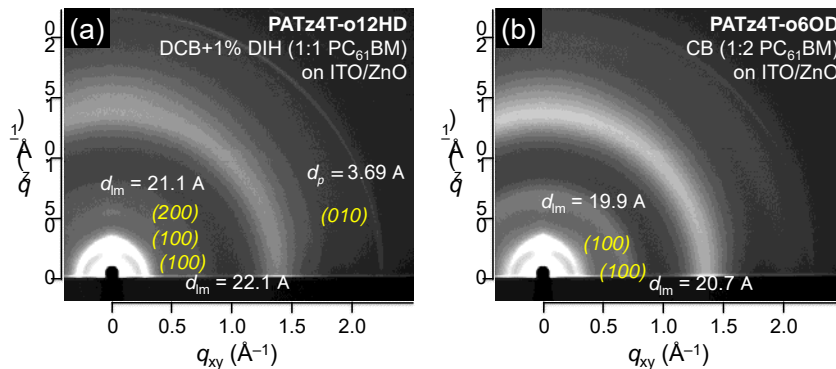


Figure 3. GIWAXS images of **PATz4T/PC₆₁BM** films on ITO/ZnO substrate; (a) **PATz4T-o12HD** and (b) **PATz4T-o60D**.

⑥原子間力顕微鏡 (AFM) による OPV 素子の表面観察

PATz4T-o12HD および **PATz4T-o60D** の OPV 特性に差が生じた要因を調査するため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、作製した OPV 素子の表面モルフォロジーを観察した (Figure 4)。その結果、**PATz4T-o60D** 薄膜表面の二乗平均面粗さ (RMS) の値は 1.37 nm であり、**PATz4T-o12HD** よりも連続的かつ細かな相分離構造を形成していることがわかる。このような連続的なナノ構造は、OPV のキャリア発生および輸送を促進するため、**PATz4T-o60D** が **PATz4T-o12HD** よりも高い OPV 特性を示したと言える。

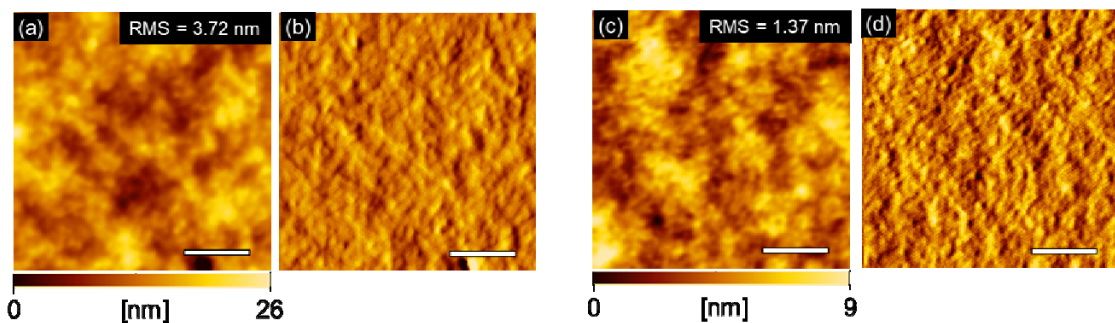


Figure 4. Topological (left) and error-signal (right) images of the thin film of (a,b) **PATz4T-o12HD** and (c,d) **PATz4T-o60D**.

⑦まとめ

本研究では、アントラセンに二つのチアジアゾール環を縮環した新規アクセプター骨格である、アントラ[1,2-*c*:5,6-*c'*]ビス[1,2,5]チアジアゾール (ATz) を新たに設計および合成した。さらに、ATz の半導体材料としてのポテンシャルを評価するために、ATz とク

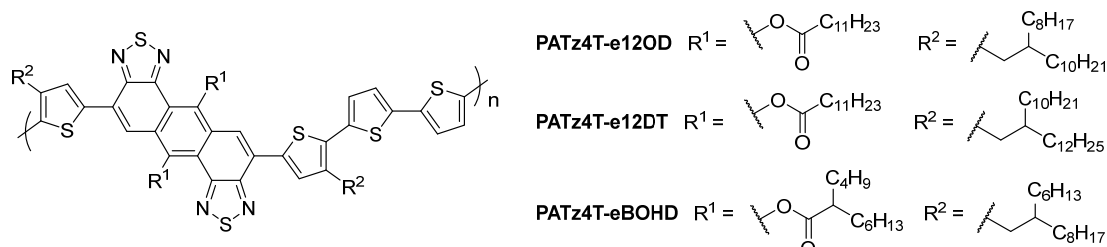
オーターチオフェンを組み合わせた新規 ATz 系ポリマーを合成した。安価かつ入手容易な 2,6-ジアミノアントラキノンを出発原料として、1,2,5,6-テトラアミノアントラキノンへと誘導した後、塩化チオニルを作用させることで、ATz 誘導体の合成に成功した。その後、種々変換反応をおこなうことで ATz モノマーへと変換し、スタニル化したビチオフェン誘導体との共重合反応により、2 種類の ATz ポリマーを合成することに成功した。これらを、OPV 素子へと応用したところ、ATz4T-o60D を用いて作製したデバイスがいずれも高い特性を示し、5.7% の光電変換効率を達成した。GIWAXS 測定によりポリマーの分子配向および結晶性を調査したところ、いずれのポリマーも低結晶性の edge-on 配向を形成していた。薄膜中におけるポリマーの結晶性が低い要因は、ATz 骨格中に可溶性側鎖であるアルコキシ基を導入したためであると考えている。実際に、理論計算の結果から、アルコキシ基はポリマーの π 平面に対して垂直方向に位置しており、これが分子間における効果的な相互作用を抑制したと考えている。しかしながら一方で、適切な薄膜構造を形成していないにも関わらず、ATz 系ポリマーは良好なデバイス特性を示した。そのため、ATz のさらなる分子修飾により、高性能半導体材料が開発できると考えている。

(2年目)

① ATzへの置換基導入へフィードバック

1 年目では、上記のような優れた新規骨格を開発するため、チアジアゾール縮環系の新たなアクセプターユニットとして、アントラ[1,2-c:5,6-c']ビス[1,2,5]チアジアゾール(ATz)を開発し、それらとクオーターチオフェンを組み合わせた新規 D-A 型ポリマー PATz4T-o60D の合成に成功している。PATz4T-o60D は -5.4 eV 程度の深い HOMO レベルを有するため、対応する BT 系ポリマーを用いた太陽電池よりも高い開放電圧 (> 0.8 V) を示した。また、合成したポリマーは良好なホール移動度を示し、フラーレン誘導体 (PC₆₁BM) を用いて作製した OPV 素子は、最大で 5.7% の変換効率を示した。しかしながら、PATz4T-o60D のエネルギーギャップは 1.76 eV であり、吸収領域が約 680 nm 付近までしか拡張していない問題点があった。この要因の一つとして、アクセプターユニットである ATz 骨格の 6,12-位に強い電子供与性のアルコキシ基を導入したため、ATz 骨格自体の電子親和力が低下し、ポリマーの LUMO レベルの上昇に伴い、エネルギーギャップが大きくなったと考えている。

Scheme 2. Synthesis of ATz derivatives with ester functionality and ATz-based polymers



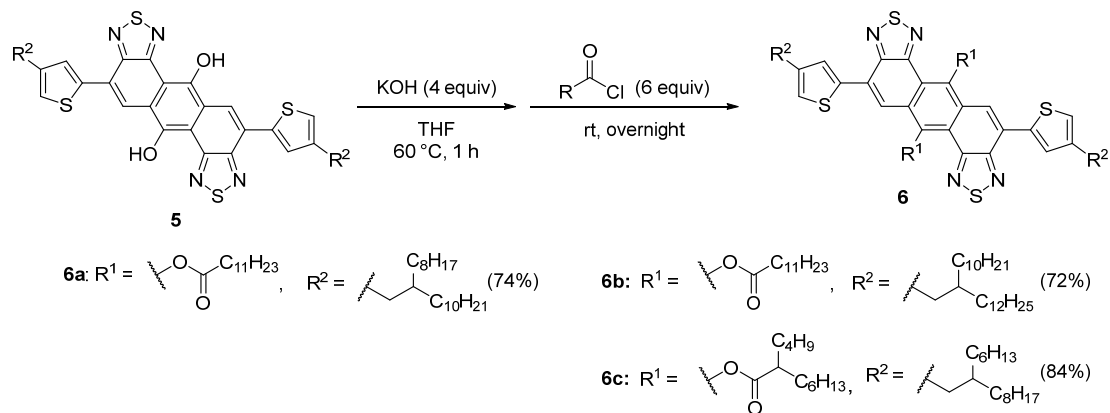
そこで 2 年目は, ATz 骨格におけるアントラセン部位の反応性が高く, 容易に官能基化が可能な特長に着目し, ATz の 6, 12 位に可溶性側鎖かつ電子求引性基であるアシルオキシ基を導入した ATz 系ポリマー $\text{PATz4T-eR}^1\text{R}^2$ を新たに設計した (Scheme 2)。電子求引性基のアシルオキシ基を導入することにより, ATz 骨格の電子親和力が向上することが期待できる。そのため, ポリマーの LUMO レベルが低下し, エネルギーギャップが小さくなることで, 吸収領域を拡張することができると考えた。実際に, 密度汎関数 (DFT) 法による理論化学計算により, ATz にチオフェンを二つ連結したモデル化合物の HOMO および LUMO レベルを算出したところ, アシルオキシ基を導入した ATz 誘導体 (ATz2TeMe) の LUMO レベルはアルコキシ基を導入した誘導体 (ATz2ToMe) よりも低下していた。LUMO レベルだけでなく, HOMO レベルも同時に低下しているが, 全体としてエネルギーギャップは, わずかではあるが小さくなっているため, 吸収領域が拡張することが期待できる。

今回, アシルオキシ基を導入し, 溶解性や薄膜構造を最適化するため, 異なる可溶性側鎖を導入した 3 種類の新規アシルオキシ置換 ATz ポリマーを開発し, OPV 素子へと応用した。また, それらの基礎物性や詳細な薄膜構造を調査し, OPV 特性との相関を明らかにした。

アシル化反応

次に, ATz 骨格上に電子求引性基であるアシルオキシ基を導入した化合物の合成をおこなった (Scheme 3)。THF 溶媒中, 対応する **5** と水酸化カリウムを加え 60 °C で 1 時間攪拌した。氷浴を用いて 0 °C に冷却した後, 対応する酸塩化物をゆっくりと加えた。反応溶液を室温まで昇温後, さらに一晩攪拌した。水を加えることで反応を停止させ, クロロホルムを用いて抽出した。飽和塩化ナトリウム水溶液で有機層を洗浄した後, 無水硫酸マグネシウムで乾燥し, この混合溶液をろ過後, ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで, 目的の化合物である **6a-6c** を赤色固体として 72-84% の収率で得た。

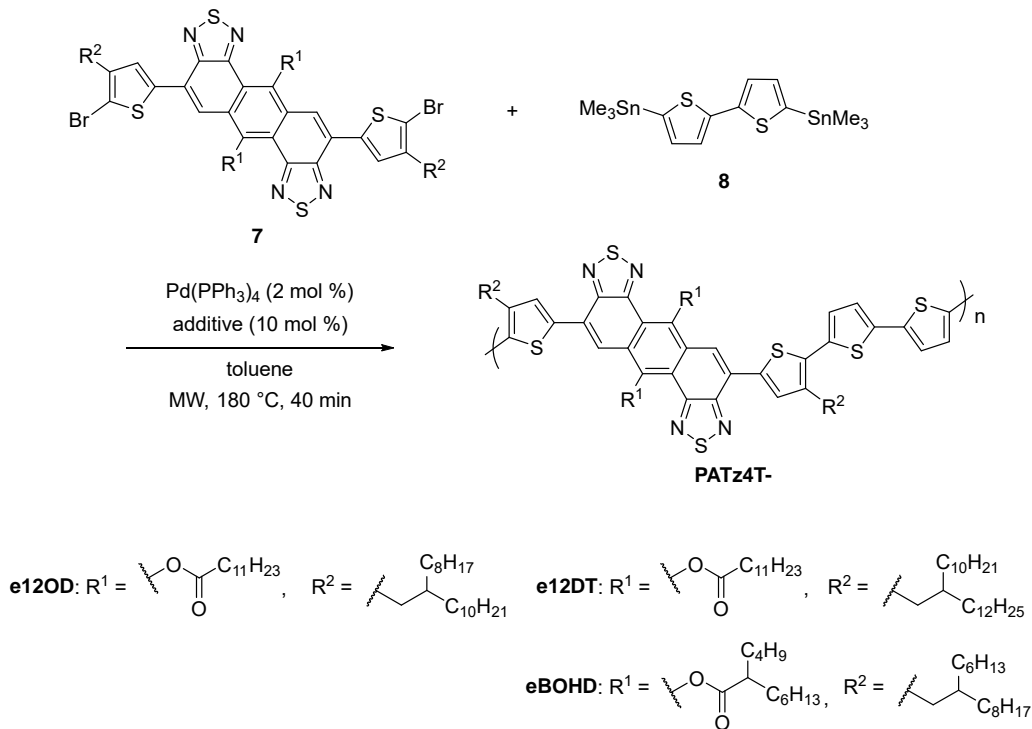
Scheme 3. Synthesis of ATz derivatives **6** with ester functionality



標的ポリマー PATz4T-eR¹R² の合成

アシルオキシ基を導入した ATz モノマー **7** とスタニルビチオフェン誘導体 **8** を用いて、右田-小杉-Stille カップリングによる共重合反応をおこなうことで、標的ポリマー PATz4T-eR¹R² を合成した (スキーム 4)。

Scheme 4. Synthesis of PATz4T-eR¹R²



アルゴン雰囲気下、トルエン溶媒中、それぞれ対応するモノマー **7** およびビチオフェン

のジスタニル化体 **8**, 触媒量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) を加え, マイクロ波照射下, 180 ° C で 40 分間反応をおこなった。また, **e12DT** の重合の際には, より高分子量のポリマーを得るために, トランスメタル化の促進剤としてヨウ化銅(I) を触媒量添加して重合をおこなった。反応終了後に反応溶液を確認したところ, いずれも完全にゲル状の固体に変化した様相が見られた。これは, 強い分子間相互作用をもつ高分子量ポリマーに多くみられる現象である。反応溶液をメタノールへ加え, 室温で 3 時間攪拌した。生じた沈殿物をろ過によって回収し, 次いでメタノール, ヘキサン, クロロホルム, クロロベンゼン溶媒を用いて, 順にソックスレー抽出による精製をおこなった。その後, 得られたポリマーをソックスレー抽出により精製した。その結果, 目的とする 3 種のポリマー **PATz4T-eR¹R²** (**eR¹R²** = **e120D**, **e12DT**, **eBOHD**) をクロロベンゼンまたはクロロホルムに可溶性成分として 87-95% の収率で得た (Table 2)。

Table 2: Synthesis of **PATz4T-eR¹R²**

PATz4T-eR¹R²	additive	Yield/%	M_n /kDa ^c	PDI ^c	DP _n ^d
e120D	none	95 ^a	31.6	1.86	20
e12DT	CuI	87 ^a	30.1	1.61	18
eBOHD	none	93 ^b	24.9	1.65	17

続いて, 高温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析を用いて得られたポリマーの分子量を決定した。算出した **PATz4T-e120D** と **e12DT** の数平均分子量 (M_n) は, いずれも 30 kDa 程度であり, 分散度 (PDI) はそれぞれ 1.86, 1.61 であった。一方, **eBOHD** の M_n はわずかに低い 24.9 kDa であり, PDI は 1.65 であった。これらの結果から, ポリマーの分子量に大きな違いは見られないため, 分子量が物理化学特性や半導体特性に及ぼす影響はほとんどない。そのため, アルキル側鎖の違いによる特性の差を純粋に議論することが可能であろうと考えた。

②高分子半導体の物理化学特性の調査

PATz4T-eR¹R² の光学特性

合成した 3 種のポリマーの光学特性を調査するため、溶液中および薄膜における紫外-可視吸収スペクトルを測定した (Figure 5, Table 3)。なお、溶液のスペクトル測定は、

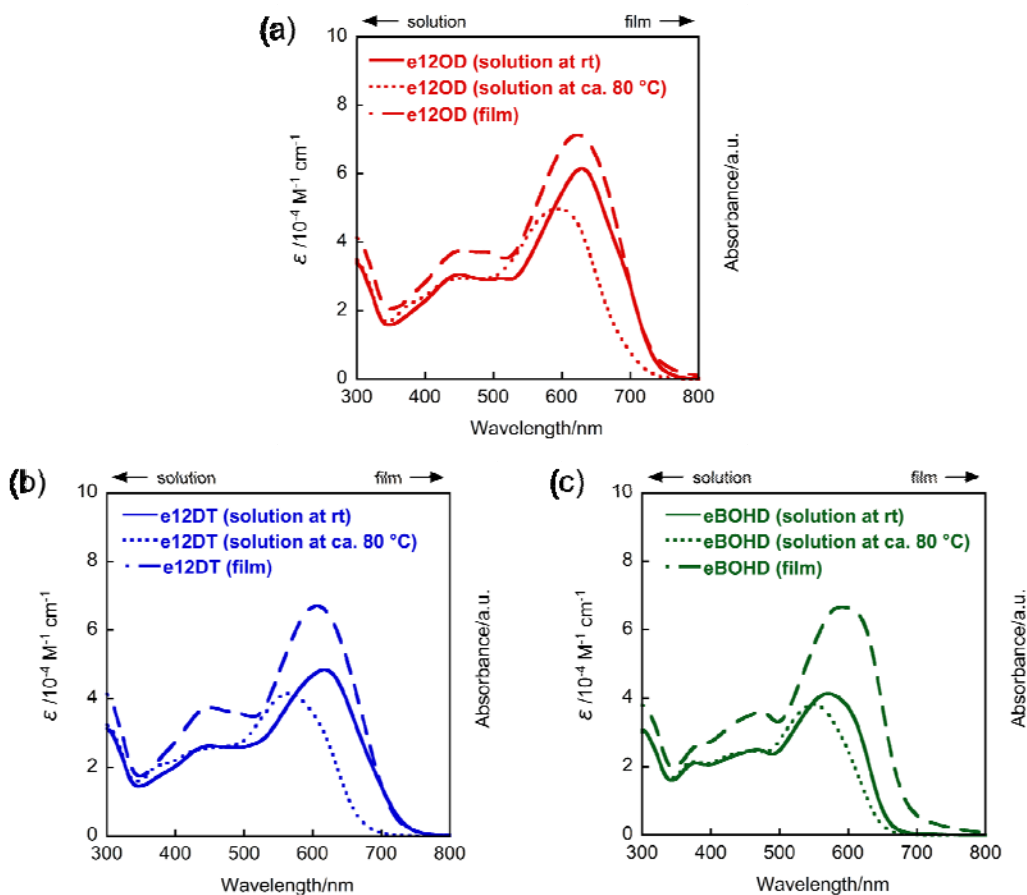


Figure 5: UV-vis spectra of PATz4T-e12OD (a), e12DT (b) eBOHD, and (c). thin-films and solution.

Table 3: Physicochemical properties of PATz4T-e12OD, e12DT, and eBOHD.

PATz4T-eR ¹ R ²	$\lambda_{\max, \text{sol}}^a$ ($\epsilon \times 10^{-4}$) ^b /nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		$\lambda_{\max, \text{film}}/\text{nm}^c$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}^d$
	rt	heated		
e12OD	629 (6.15)	595 (4.98)	623	1.59
e12DT	617 (4.84)	566 (4.16)	606	1.63
eBOHD	570 (4.13)	549 (3.81)	594	1.73

^aAbsorption maxima in chlorobenzene solution at rt and at ca. 80 ° C. ^bMolar absorption coefficients (in parentheses). ^cAbsorption maxima in thin film. ^dOptical energy gaps determined from absorption edge (λ_{edge}).

約 10^{-5} M の無水クロロベンゼン溶液を用いた。また、薄膜のスペクトル測定は、約 3 gL^{-1} の無水クロロベンゼン溶液を石英基板上に塗布し、500 rpm、30 秒でスピコートにより作製した薄膜を用いた。

まず、クロロベンゼン溶液中における紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、いずれも 700 nm 付近までの幅広い吸収領域を有していた。また、400-500 nm 付近に観測されたピークは、ATz 骨格の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属できる。室温溶液中における極大吸収波長は、それぞれ 629 nm (e120D)、617 nm (e12DT)、570 nm (eBOHD) であった。これらの溶液を 80°C 付近まで加熱したところ、吸収スペクトルの強度が減少したことに加え、それぞれ e120D は 34 nm、e12DT は 51 nm、eBOHD は 21 nm のブルーシフトが観測された。この現象は、加熱することによりポリマーの凝集が緩和したことを示唆している。加熱状態において e120D の極大吸収波長は、他のポリマーと比較して、より大きなレッドシフトが観測されているため、e120D の分子間相互作用が最も強いことがわかった。また、eBOHD は、室温での極大吸収波長が他のポリマーよりも大幅に短波長側に観測され、ブルーシフトの幅も小さいことから、溶液状態で凝集力が弱く、最も弱い分子間相互作用を有することがわかった。これは、かさ高い分岐アルキル基を ATz 骨格上に導入しているため、ポリマー主鎖同士の効果的な重なりを抑制し、分子間相互作用が低下したことに起因すると考えている。

続いて、薄膜状態での紫外-可視吸収スペクトルを測定した。その結果、いずれのポリマーも 600 nm 付近に一つのブロードなピークが観測された。これらは、いずれも室温溶液のスペクトルと類似しているため、室温溶液中で薄膜と同様の凝集構造を形成したことを示唆している。また、吸収端から見積もったエネルギーギャップ (E_g) は、それぞれ 1.59 eV (e120D)、1.63 eV (e12DT)、1.73 eV (eBOHD) であった。以前に報告しているアルコキシ基を導入した PATz4T-o60D の E_g は 1.76 eV であるため、電子求引性基のアシルオキシ基を導入することで、期待通りポリマーの E_g を小さくすることに成功した。一方で、eBOHD は、e120D および e120D の E_g よりも約 0.1 eV 程度大きいことがわかる。これは、かさ高い分岐アルキル基の存在により、効果的なポリマー主鎖同士の重なりが阻害され、密に充填した薄膜構造が形成できなかったためであると考えている。

電気化学的手法を用いた PATz4T-eR¹R² のエネルギーレベルの算出

続いて、合成したポリマーのフロンティア軌道を算出するため、サイクリックボルタメトリー (CV) 法により、ポリマー薄膜の HOMO レベルを算出した。測定は、参照電極に Ag/Ag^+ 、作用電極および対電極に白金、支持電解質としてテトラ n -ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト (TBAPF_6) を用いた 0.1 M のアセトニトリル溶液を用い、100 mV/sec の掃引速度で測定をおこなった。また、薄膜の作製は 5 μm のダイヤモンドおよ

び 0.5 μm のアルミナ懸濁液を用いて研磨した 0.071 cm^2 の電極面積を持つ白金作用電極上に、1 gL^{-1} 程度に調製したポリマーのクロロホルム溶液をドロップキャストすることでおこなった。測定結果を Figure 6 および Table 4 に示す。

測定の結果、いずれのポリマー薄膜においても明確かつ擬可逆的な酸化波が観測された。得られた酸化波から HOMO レベルを算出し、紫外-可視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を用いて、それぞれ LUMO レベルを算出した。その結果、e120D および e12DT の HOMO レベルは、それぞれ -5.18 eV、-5.13 eV と同程度の値であった。一方で、eBOHD は、-5.42 eV と e120D や e12DT と比較して深い HOMO レベルを有していた。このように、分岐アルキル基の導入によって HOMO レベルが低下する現象は、これまでに開発された D-A ポリ

マーにしばしば観測されているが、詳細な要因については明らかとなっていない。可能性の一つとしては、非常に嵩高い分岐アルキル基の存在により、薄膜中で大きな立体反発によってポリマーの主鎖構造がねじれ、ポリマー主鎖における HOMO における電子の非局在化が低減する。その結果、ポリマー主鎖の共役が途切れ、深い HOMO を示したと推察した。一方で、e120D と e12DT は電子求引性のアシルオキシ基を導入したにもかかわらず、以前報告しているアルコキシ基を導入した PATz4T-o60D (-5.39 eV) よりも高い HOMO レベルを示した。

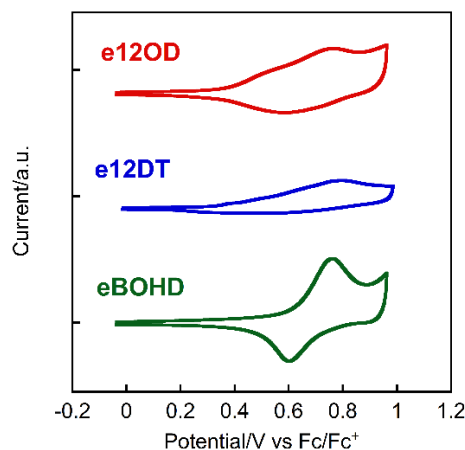


Figure 6: Cyclic voltammogram of PATz4T-e120D, e12DT, and eBOHD.

Table 4: Electrochemical properties of PATz4T-e120D, e12DT, and eBOHD.

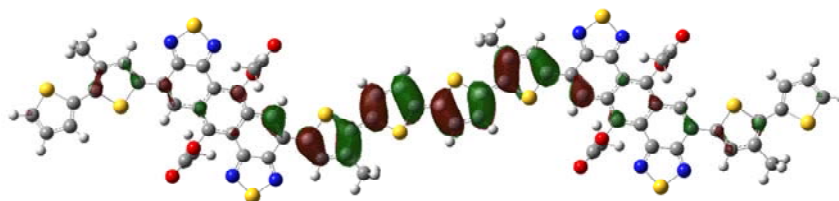
PATz4T-eR ¹ R ²	$E_{\text{onset}}^{\text{x}}/\text{V}^{\text{a}}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}^{\text{b}}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}^{\text{c}}$
e120D	+0.38	-5.18	-3.59
e12DT	+0.33	-5.13	-3.51
eBOHD	+0.62	-5.42	-3.69

^aOxidation onset vs Fc/Fc⁺. ^bEstimated with the oxidation onset; $E_{\text{HOMO}} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{x}}$. ^cEstimated with the following equation; $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$.

モデル化合物を用いた PATz4T-eR¹R² の理論化学計算

合成した PATz4T-eR¹R² の電子状態に対する知見を得るため、密度汎関数 (DFT) 法による理論化学計算をおこなった (Figure 7)。ポリマーのモデル化合物として、計算の簡略化のため、すべてのアルキル基はメチル基とし、最低限の繰り返し構造である二量体構造を用い、すべての計算は B3LYP/6-31G(d) のレベルを用いておこなった。

(a) PATz4T-eR¹R²: HOMO = -4.93 eV



(b) PATz4T-oR¹R²: HOMO = -4.77 eV

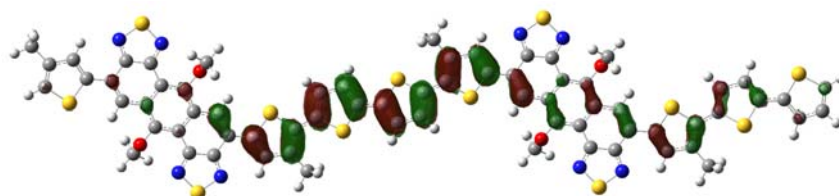


Figure 7: HOMO orbitals calculated based on the dimer structures of (a) PATz4T-eR¹R² and (b) PATz4T-oR¹R².

理論化学計算の結果から、ポリマー主骨格の共平面性は両者ともにほぼ同様であった。一方、アシルオキシ基を導入した場合、アルコキシ基を導入した場合よりも HOMO がクォーターチオフェン上に局在化していることがわかる。そのため、アシルオキシ基を導入した場合、共役の低減によって HOMO レベルが低下するという実験結果は、実際に実験により得られた結果とは一致していない。この要因について詳細は分かっていないが、ATz 骨格の 6, 12-位にはほとんど HOMO が存在していないため、実際の系にはアシルオキシ基による HOMO レベルの安定化の効果がほとんどなく、HOMO レベルが上昇したと推測している。しかしながら、アシルオキシ基を導入したポリマーは、アルコキシ基を導入したポリマーよりも溶解性が著しく低下したため、CV 測定に用いた薄膜は非常に凹凸の大きな不均質な膜であった。CV 測定は、薄膜の状態、例えば膜厚によって得られる特性が変化するため、算出した HOMO レベルに影響している可能性がある。そのため、今後は光電子分光法などの CV 以外の方法で HOMO レベルを算出する必要がある。

③有機薄膜太陽電池としての再評価

合成したポリマーの OPV 材料としての有用性を調査するため、逆型バルクヘテロ接合太陽電池素子を作製し、その特性を評価した。

PATz4T-eR¹R² を用いて、Figure 8 のようなデバイス構造をもつ逆型バルクヘテロ接合太陽電池素子を作製し、特性を評価した。まず、洗浄した ITO 基板上に、電子輸送兼ホールブロック層として酸化亜鉛前駆体溶液を 4000 rpm, 30 sec の条件でスピコートし、200 °C で 1 時間加熱することで、酸化亜鉛薄膜へと変換した。その基板上に、様々な条件からなる溶液を 600 rpm, 30 sec の条件でスピコートすることで活性層を作製した。最後に、ホール注入層として三酸化モリブデン、陽極として銀を真空蒸着することで、

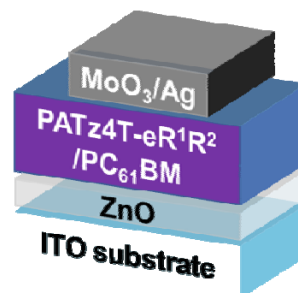


Figure 8: Device structure of fabricated inverted solar cell.

ITO/ZnO/(PATz4T-eR¹R²:PC₆₁BM)/MoO₃ (6 nm)/Ag (50 nm) からなる典型的な逆型バルクヘテロ接合太陽電池素子を作製した。測定は、不活性雰囲気を保つことが可能な密閉したカプセルに素子を設置し、室温、疑似太陽光 (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻² (1 sun)) 照射下でおこなった。

PATz4T-e120D を用いた逆型太陽電池への応用

まず、e120D を用いて作製した太陽電池素子の電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性を Figure 9 に、得られた光電変換特性を Table 5 に示す。まず、n 型半導体に PC₆₁BM を用い、混合比を 1:1, 1:2 とし、それぞれ添加剤として 1,8-ジヨードオクタン (DIO) を加えて OPV 素子を作製した。その結果、得られた変換効率 (PCE) は、それぞれ 2.35%, 2.86% であった。混合比を 1:1 から 1:2 へと変化させることで、短絡電流密度 (J_{sc}) および開放電圧 (V_{oc}) に大きな差は見られなかったものの、フィルファクター (FF) が大幅に向上した。そのため、フラーレン誘導体の混合比の違いにより、異なる薄膜

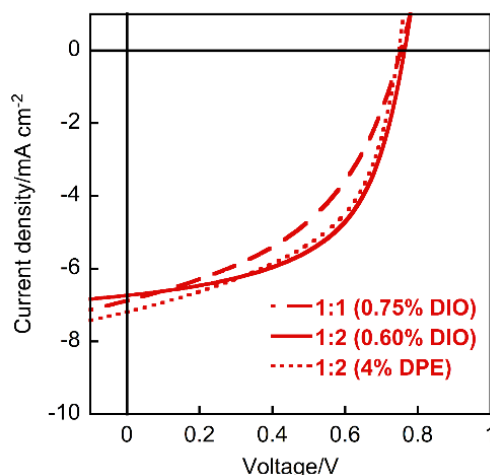


Figure 9. J - V curves of PATz4T-e120D based inverted solar cells.

構造を形成していることが示唆された。これらの結果より、混合比は 1:2 が最適だと判断した。

Table 5: Solar cell properties of **PATz4T-e12OD** based inverted solar cells.

solvent ^a	p/n ^b	additive ^c	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
CB 7.5 gL ⁻¹	1:1	0.75 vol % DIO	6.88 (6.70)	0.75 (0.75)	0.45 (0.40)	2.35 (2.05)
CB 6.0 gL⁻¹	1:2	0.60 vol % DIO	6.74 (6.71)	0.76 (0.75)	0.56 (0.48)	2.86 (2.42)
CB 6.7 gL ⁻¹	1:2	4 vol % DPE	6.58 (6.27)	0.75 (0.75)	0.51 (0.49)	2.51 (2.31)
CB 6.7 gL ⁻¹	1:2	8 vol % DPE	6.20 (5.93)	0.74 (0.74)	0.52 (0.49)	2.37 (2.16)
CB 6.7 gL ⁻¹	1:2	4 vol % CN	5.41 (5.27)	0.75 (0.75)	0.48 (0.43)	1.96 (1.68)
CB 6.7 gL ⁻¹	1:2	8 vol % CN	6.61 (5.57)	0.76 (0.75)	0.54 (0.51)	2.73 (2.15)

^aAverage values are shown in parentheses. ^cCB = chlorobenzene. ^bp/n ratios of p-type polymers and PC₆₁BM (w/w). ^cDIO = 1,8-diiodooctane. DPE = diphenyl ether. CN = 1-chloronaphthalene.

次に、スピコート溶媒に用いる添加剤の検討をおこなった。添加剤として、ジフェニルエーテル (DPE) または 1-クロロナフタレン (CN) を用い、添加量を 4 vol% と 8 vol% で作製したところ、いずれの場合もすべてのパラメータが低下したため、変換効率の向上には至らなかった。この要因は、**e12OD** の根本的な性質にあり、**e12OD** はその強い凝集力と低い溶解性のため、プロセス性に乏しく、140 ° C のクロロベンゼン溶液にも完全に溶解しなかった。また、高温溶液を滴下しても、基板上で速やかに固体が析出し、どの条件においても均一な薄膜を形成することができなかった。そのため、**e12OD** を用いた素子は最大でも 2.86% と低い値にとどまった。さらなるデバイスの最適化は、ポリマーの溶解性が低く困難であったため、これ以上の最適化は断念した。

PATz4T-e12DT を用いた逆型太陽電池への応用

次に、**e12DT** を用いて作製した太陽電池素子の電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性を Figure 10 に、得られた光電変換特性を Table 5 に示す。まず、スピコート溶媒としてクロロベンゼン、PC₆₁BM との混合比を 1:1, 1:2 とし、OPV 素子を作製した。その結果、混合比が 1:2 の場合に FF がわずかに向上したほか、より高い J_{sc} を示したため、最大で 1.37% とより高い変換効率を示した。このことから、混合比を 1:2 で作製した素子の方が、より適切な薄膜構造を形成していると考え、1:2 を最適条件とした。また、**e12DT** は **e12DT**

と比べて溶解性が向上しており、均質な薄膜を作製することに成功した。そのため、特性の違いは微細な薄膜構造の変化に強く依存する。続いて、溶媒添加剤を加えることで素子作製の最適化をおこなったところ、1 vol % の DIO を加えることで、短絡電流密度が 3.08 mA cm^{-2} から 6.61 mA cm^{-2} まで飛躍的に向上し、最大で 2.73% の光電変換効率を示した。これは、添加剤を加えたことでよく見られる現象であり、ポリマーおよびフラーレン誘導体における相溶性や溶解度の差、高沸点溶媒によるわずかな乾燥速度の違いなどによって混合薄膜における

相分離構造が変化し、より効果的な電荷分離を促したためと考えている。上記の結果より、添加剤を用いた薄膜構造の制御は効果的であると考え、添加剤の種類および添加量を最適化した。その結果、2 vol% の DPE を用いた場合、短絡電流密度が 9.04 mA cm^{-2} まで改善し、最大で 3.38% の変換効率を達成した。また、熱アニール処理は、ポリマーまたはフラーレン誘導体における可溶性側鎖を融解させ、室温に戻る際に薄膜構造の再配列を促すことにより、結晶性が向上することが知られている。そのため、この熱アニール処理によって特性を改善できないかと考え、薄膜作製後、 120°C で 30 分熱アニール処理を施した。しかしながら、短絡電流密度が大幅に低下したため、変換効率の改善には至らなかった。これは、熱アニール処理によって結晶化が促進し、相分離構造が大きくなり過ぎたことが一つの要因であると推察している。

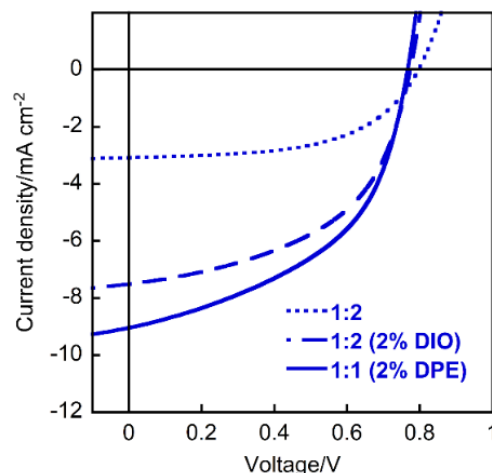


Figure 10. *J-V* curves of PATz4T-e12DT based inverted solar cells.

Table 5: Solar cell properties of **PATz4T-e12DT** based inverted solar cells.

solvent ^a	p/n ^b	additive ^c	T _{anneal} /°C ^d	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	FF	PCE/%
CB 8.3 gL ⁻¹	1:1	none	none	1.49 (1.48)	0.78 (0.79)	0.51 (0.51)	0.59 (0.59)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	none	none	3.08 (2.95)	0.80 (0.79)	0.56 (0.55)	1.37 (1.28)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:1	1 vol % DIO	none	5.54 (5.05)	0.79 (0.78)	0.58 (0.58)	2.54 (2.31)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	1 vol % DIO	none	6.61 (5.68)	0.78 (0.78)	0.53 (0.50)	2.73 (2.22)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	2 vol % DIO	none	7.51 (6.79)	0.77 (0.77)	0.51 (0.49)	2.96 (2.56)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	1 vol % DPE	none	8.87 (8.44)	0.78 (0.77)	0.49 (0.48)	3.36 (3.12)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	2 vol % DPE	none	9.04 (8.58)	0.77 (0.76)	0.49 (0.47)	3.38 (3.10)
CB 8.3 gL ⁻¹	1:2	1 vol % DPE	120	5.10 (4.60)	0.81 (0.80)	0.47 (0.45)	1.95 (1.67)

^aAverage values are shown in parentheses. ^cCB = chlorobenzene. ^bp/n ratios of p-type polymers

PATz4T-eBOHD を用いた逆型太陽電池への応用

最後に、**eBOHD** を用いて作製した太陽電池素子の電流密度 (J) – 電圧 (V) 特性を Figure 11 に、得られた光電変換特性を Table 6 に示す。まず、混合比を 1:1 および 1:2 とし、それぞれ 1 vol % の DIO を加えたクロロベンゼン溶媒を用いて素子を作製したところ、均一な薄膜を作製することができた。これは、**eBOHD** が ATz 骨格上にかさ高い分岐アルキル側鎖を有するためである。しかしながら、光電変換効率はいずれも 0.4% 未満と非常に低い値であった。**eBOHD** は、**e120D** や **e12DT** と比較して著しく低い J_{sc} を示したが、 V_{oc} は比較的高い値を示した。この要因として、**eBOHD** が **e120D** や **e12DT** と比べて深い HOMO レベルを有していたためと考えている。これらの結果から、混合比が 1:2 の条件で作製した素子がわずかに高い特性を示したため、混合比を 1:2 に固定し、作製条件の最適化をおこなった。クロロホルムを溶媒として素子を作製した結果、添加剤なしの素子および 1

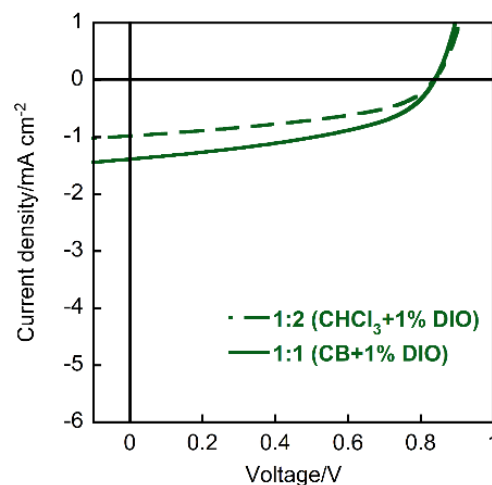


Figure 11. J - V curves of **PATz4T-eBOHD** based inverted solar cells.

vol % の DIO を加えて作製した素子のいずれにおいても、劇的な特性の向上は見られなかった。この依然として低い短絡電流密度を示した要因として、かさ高い分岐のアルキル基の存在により、効果的なポリマー主鎖同士の重なりが阻害され、効率的な電荷輸送ができず、 J_{sc} および FF が低下したと考えている。

Table 6: Solar cell properties of **PATz4T-eBOHD** based inverted solar cells.

solvent ^a	p/n ^b	additive ^c	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
CB 10.0 gL ⁻¹	1:1	1 vol % DIO	0.96 (0.83)	0.79 (0.77)	0.31 (0.31)	0.24 (0.20)
CB 10.0 gL ⁻¹	1:2	1 vol % DIO	0.98 (0.97)	0.84 (0.82)	0.45 (0.42)	0.37 (0.34)
CHCl ₃ 6.0 gL ⁻¹	1:2	none	0.45 (0.48)	0.82 (0.78)	0.40 (0.37)	0.15 (0.14)
CHCl ₃ 6.0 gL ⁻¹	1:2	1 vol % DIO	1.39 (1.37)	0.84 (0.83)	0.46 (0.33)	0.53 (0.38)

^aAverage values are shown in parentheses. ^bCB = chlorobenzene. ^cp/n ratios of p-type polymers and PC₆₁BM (w/w). ^dDIO = 1,8-diodooctane.

微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定による ITO 基板上での分子配向の調査

有機電子デバイスにおいて、活性層中の分子配向は特性に大きく影響を及ぼすため、薄膜中での分子配向調査による構造-特性相関の解明は、高性能材料の探索に対して極めて重要である。そこで詳細な分子配向を調査するため、**PATz4T-e120D**, **e12DT**, **eBOHD** の GIWAXS 測定をおこなった (Figure 12)。測定に用いたサンプルは、酸化亜鉛をスピコートした ITO 基板上にクロロベンゼンまたはクロロホルム溶液からスピコートすることで作製した薄膜あるいは太陽電池素子をそのまま用いた。なお、これらの薄膜はすべて実際のデバイスと同様の条件であり、直接的な比較が可能である。

まず、ポリマー単膜の薄膜構造を調査したところ (Figure 12 a-c), **e120D** および **e12DT** は、 q_z 軸方向にポリマーの π スタック構造に由来する (010) 回折、 q_y 軸方向にポリマーのラメラ構造に由来する (100) 回折が明確に観測された。このことから、両者は太陽電池に有利な face-on 配向を形成していることがわかった。また、より強い分子間相互作用を有する **e120D** は、**e12DT** 薄膜よりも強い回折を示しており、高い結晶性を有していた。一方、**eBOHD** も同様の回折が観測されたが、他のポリマーよりも著しく低い回折強度を示した。また、低角側の (100) 回折がリング状に観測されたことから、結晶性が低い、ランダムに配列した薄膜構造であることが明らかとなった。次に、それぞれの π スタック間距離を算出したところ、**e120D** および **e12DT** は 3.9 Å であったのに対し、分岐のアルキル基を有する **eBOHD** は 4.1 Å とより大きな値をもつことがわかった。このことは、ATz 骨

格上に分岐のアルキル基を導入することで、効果的なポリマー主鎖の重なりが阻害され、密にパッキングした構造を形成できないことを示唆しており、紫外-可視吸収スペクトルなどの結果と併せて考えると、**eBOHD** が他のポリマーよりも分子間相互作用が弱いこと、溶解性が高いことと一致する。また、以前報告されたアルコキシ基を有するポリマーが結晶性の低い edge-on 配向を形成することを考慮すると、少なくとも、ATz 上の可溶性側鎖が直鎖アルキル基であれば、結晶性の face-on 配向を形成できるため、アシルオキシ基を導入することで、ポリマーの本質的な結晶性および分子配向を改善できることがわかった。

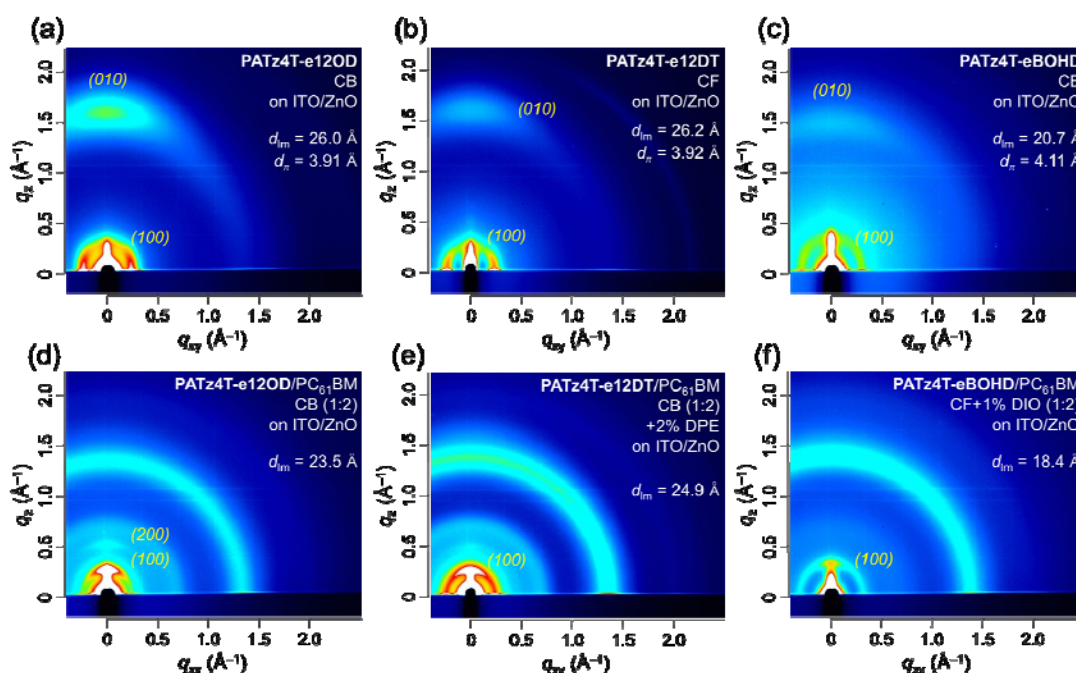


Figure 12: GIWAXS images of (a-c) polymer single films and (d-f) thin film mixed with PC₆₁BM on ITO/ZnO substrate.

続いて、今回合成した 3 種のポリマーと PC₆₁BM との混合薄膜の分子配向を調査したところ、ポリマー単膜とは異なる様相を示していた (Figure 12 d-f)。**e12OD** は q_z 軸方向にラメラ構造に由来する ($h00$) 回折が観測され、2 次の回折がわずかに見られた。このことから、**e12OD** の混合薄膜は微結晶性の edge-on 配向を形成していることがわかる。これに対し、**e12DT** の混合薄膜も q_z 軸方向にラメラ構造に由来する (100) 回折が観測されたが、高次の回折は確認されなかった。また、得られた (100) はリング状であったことから、結晶性の低いランダム配向であることがわかる。一方、**eBOHD** の混合薄膜では、回折強度が極めて低いリング状の (100) 回折のみが観測されたため、ほぼアモルファス様の薄膜構造を形成していることがわかった。このようにいずれの混合薄膜も、太陽電池に不利な edge-on 配向を形成し、結晶性が極めて乏しい。このような薄膜構造は、電荷分離によっ

て生じたキャリア輸送を抑制するため、ホール移動度の低下や移動度のバランスを悪化させる。その結果、今回合成したアシルオキシ基を有する 3 種のポリマーと PC₆₁BM を組み合わせたデバイス素子は、吸収領域が拡張したにもかかわらず、低い J_{sc} および FF を示したと考えている。

④まとめ

本研究では、新たな高性能 OPV 材料を開発することを目的として、以前当研究室で開発したアクセプターユニットである ATz 骨格の 6,12-位に、電子求引性基のアシルオキシ基を導入した ATz ポリマー (PATz4T-e120D, e12DT, eBOHD) を新たに開発した (Figure 13)。アルキルチオフェンを有する ATz のジヒドロキシ誘導体 **3** を選択的に合成し、続く酸塩化物を用いたエステル化および臭素化をおこなうことで、電子求引性基を有する ATz モノマーを合成することに成功した。得られたモノマーを用い、スタニル化されたビチオフェンとの右田-小杉-Stille カップリングによる共重合反応をおこなうことで、異なる 3 種類の可溶性側鎖を有する ATz 系ポリマーの合成に成功した。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ところ、ポリマーは期待通り吸収領域が拡張し、750 nm 付近までの幅広い吸収と約 1.6-1.7 eV のエネルギーギャップ (E_g) を示した。これは、電子供与性のアルコキシ基を導入した PATz4T-o60D ($E_g = 1.76$ eV) よりも小さな値であった。このことから電子求引性基のアシルオキシ基を導入することにより、ATz 骨格の電子親和力が向上し、エネルギーギャップが小さくなってと考えている。得られた 3 種のポリマーを用い、逆型太陽電池素子の作製条件を最適化したところ、p 型半導体に e12DT, n 型半導体に IT-M を用いて作製したデバイスにおいて、最大で 3.85% の変換効率を示した。し

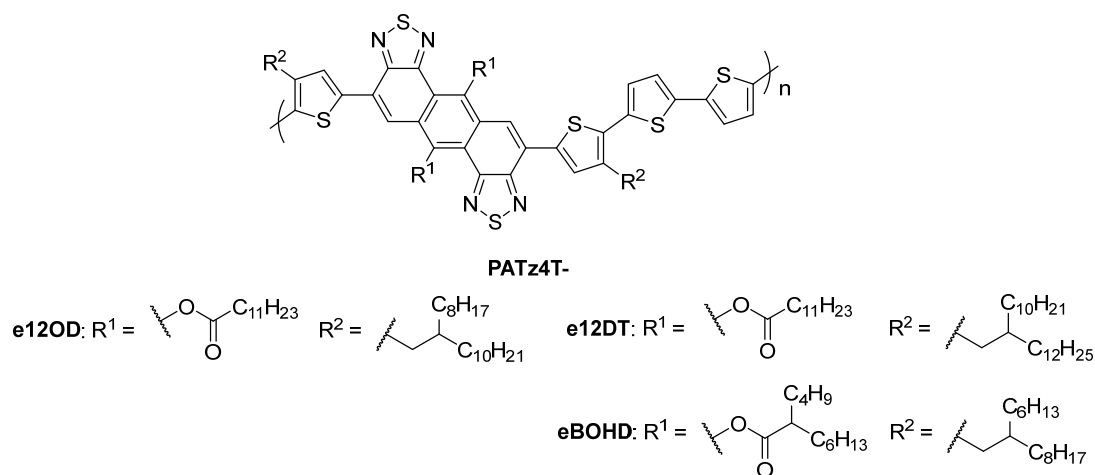


Figure 13: Structures of PATz4T-e120D, e12DT, eBOHD.

かし、この値は吸収領域が拡張したにもかかわらず、以前報告した PATz4T-o60D よりも低い特性であった。この要因を明らかにするために、GIWAXS 測定によって薄膜構造を調査したところ、ポリマー単膜であれば、ATz 骨格上に直鎖アルキル基を導入した場合、OPV に理想的な結晶性の face-on 配向を形成した。以前報告した PATz4T-o60D は、ポリマー単膜でも結晶性の低い edge-on 配向であったことを考慮すると、アシルオキシ基を導入することで結晶性および分子配向を改善できることがわかった。しかしながら、いずれのポリマーも n 型半導体と混合した際、結晶性が著しく低下したほか、不適切な相分離構造を形成していた。そのため、効果的な電荷分離やキャリア輸送が制限され、変換効率が低下したと考えている。結晶性が低かった要因は、GIWAXS 測定から算出した π スタック間距離が 3.7 Å と比較的大きいこと、さらに理論化学計算により算出したモデル化合物の 2 量体における最安定構造から、ATz 骨格の 6,12-位に導入したアシルオキシ基は、 π 平面に対して垂直方向に位置していたことである。以上のことから、アシルオキシ基の立体反発により、ポリマー主鎖同士における効果的な π 軌道同士の重なりが阻害されたと考えている。

4 事業実施に関して特許権、実用新案権等を申請又は取得したときはその内容 特になし

5 今後予想される効果

本研究における結果から、より高効率化を達成するためには、ATz 系半導体ポリマーの結晶性を改善する必要がある。そのためには、ATz の 6,12-位にポリマー主鎖同士の重なりを阻害しないような置換基を導入することが最も有効な手法であると考えた。そこで、ポリマーの結晶化を促進する手法として、無置換の ATz 系ポリマー (PATz4T-DT, PATz4T-DH, Figure 14) を提案したい。PATz4T-12DT はポリマー主鎖の ATz 骨格上にアルキル基を持たないため、立体障害が少なく、ポリマー主鎖が密に充填した薄膜構造をとる

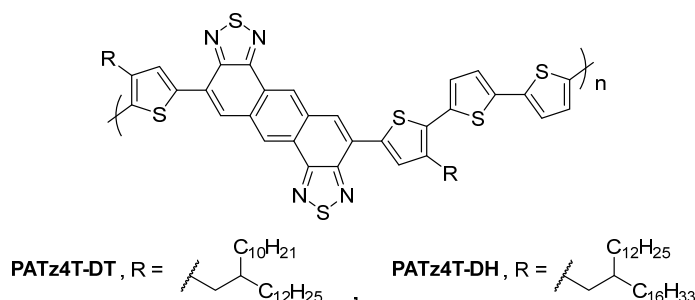
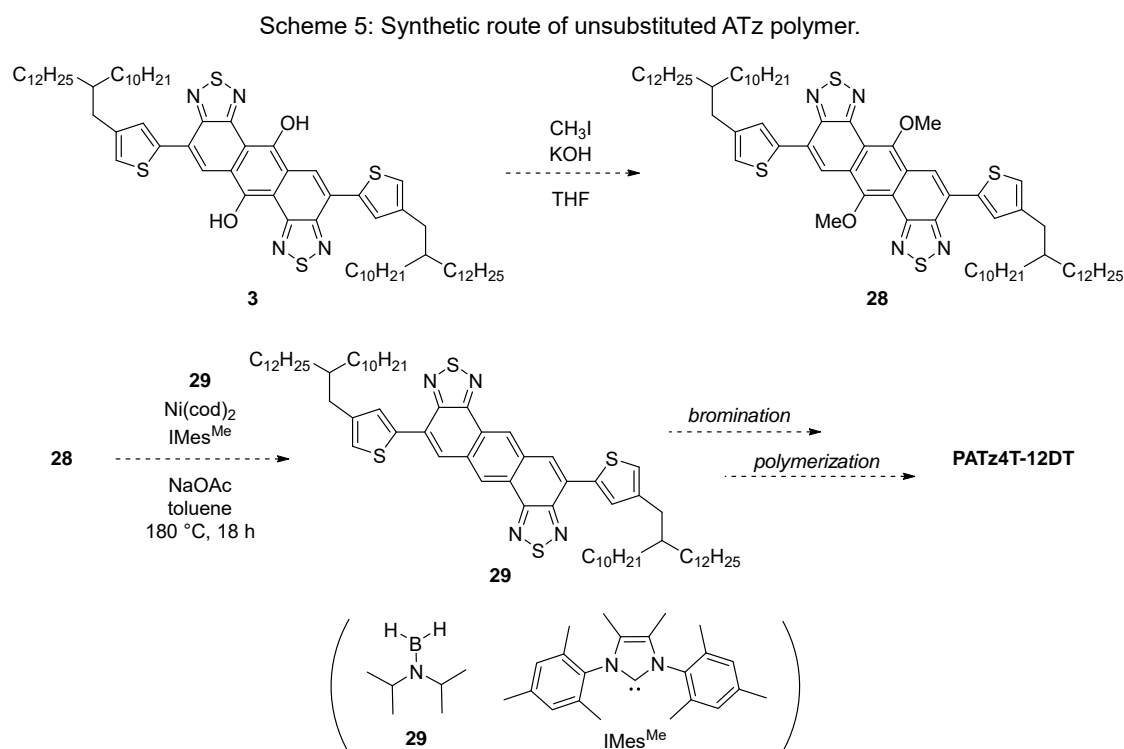


Figure 14: Structures of PATz4T-DT and PATz4T-DH.

ことが期待できる。具体的な手法としては、ヒドロキシ誘導体 **3** をメトキシ基へと変換し、鳶巣らによって報告されているニッケル触媒を用いた炭素-酸素結合の切断を伴う還元反応により、ATz 骨格上のメトキシ基を除去し、目的の無置換 ATz ポリマーを合成していく予定である (スキーム 5)。



また、ポリマーの結晶性を改善するもう一つの手法として、かさ高い置換基を有する場合でも効果的なポリマー主鎖同士の重なりを促す拡張 π 電子系ドナーを導入することが挙げられる (Figure 15)。アルキルチエニル基を導入したベンゾジチオフェン (BDT) は、拡張した π 電子系を有することに加えて、分子短軸方向に導入したアルキルチエニル基がポリマー主鎖同士の重なりを促進することが知られている。そのため、適切な可溶性側鎖を有する BDT 骨格の導入により、高い結晶性を有する ATz ポリマーの開発が期待できる。今後は、上記二つの手法により結晶性を改善し、より高い変換効率を示す材料の開発を目指す。

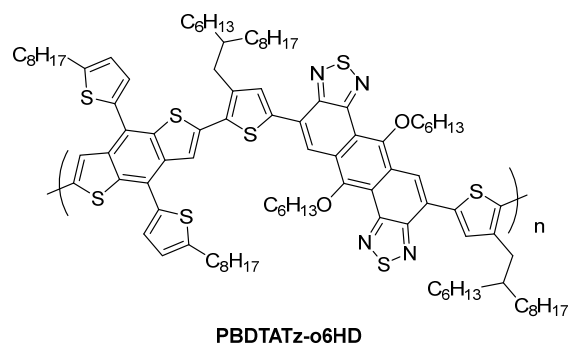


Figure 15: Structure of **PBDTATz-o6HD**.

6 本事業により作成した印刷物（研究報告書等）

(1) 原著論文（査読付, *Corresponding author）

1. 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
Hiroki Mori, Shuhei Nishinaga, Ryosuke Takahashi, and Yasushi Nishihara*
Macromolecules 51, 5473–5484 (2018).
2. Development of a Phenanthrothiophene-Difluorobenzoxadiazole Copolymer Exhibiting High Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells
Hiroki Mori, Ryosuke Takahashi, and Yasushi Nishihara*
J. Poly. Sci. Part A: Pol. Chem. 56, 2646–2655 (2018).
3. Vinylene-Bridged Difluorobenzo[*c*][1,2,5]-thiadiazole (FBTzE): A New Electron-Deficient Building Block for High-Performance Semiconducting Polymers in Organic Electronics
Yuya Asanuma, Hiroki Mori, Ryota Takahashi, and Yasushi Nishihara*
J. Mater. Chem. C 7 905–916 (2019).
4. Transistor Properties of Semiconducting Polymers Based on Vinylene-bridged Difluorobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (FBTzE)
Yuya Asanuma, Hiroki Mori, and Yasushi Nishihara*
Chem. Lett. 48, 1029–1031 (2019).

(2) 総説

特になし

(3) 著書

特になし

7 その他

<報告事項や特記事項があれば記入してください>

学会発表（連名の場合は、発表者に下線）

1. Yasuhiro Okuda, Jiao Jiao, Kiyohiko Nakajima, Akihiro Orita, Yasushi Nishihara,
Elucidation of Regioselective Silaboration of Alkynylboronates Catalyzed by

- Palladium, 43rd international Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018), Sendai, Japan, July 30–August 4, 2018 [招待講演]
2. Yasushi Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:1,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to organic photovoltaics, the First International Conference on 4D Materials and Systems (ECS 4DMS), Yamagata University, Yonezawa, Japan, August 26–30, 2018 [招待講演]
 3. Yasushi Nishihara, Keita Hyodo, Shino Hamao, Yuma Shimo, Hiroki Mori, Yoshihiro Kubozono, Synthesis and Transistor Properties of Dialkyl-Substituted Phenanthrodithiophenes, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28), Tokyo Institute of Technology, Japan, August 26–31, 2018 [招待講演]
 4. Masayuki Iwasaki, Natsumi Miki, Yuta Tsuchiya, Wataru Kaneshika, Kiyohiko Nakajima, and Yasushi Nishihara: Chelate-Assisted Direct Selenation of Aryl C-H Bonds with Diselenides and Elemental Selenium, 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4), Keio University, Yokohama, Japan, August 30–September 2, 2018 [ポスター発表]
 5. 森 裕樹, 渡部将也, 西原康師, 非フラーレン型太陽電池におけるフェナントロジチオフェン系半導体ポリマーの特性, 第 67 回高分子討論会, 北海道大学, 札幌, 2018 年 9 月 12–14 日. [ポスター発表]
 6. 山田裕貴, 森 裕樹, 西原康師, アントラビスチアアジアゾール骨格を有する半導体ポリマーの合成と物性, 第 67 回高分子討論会, 北海道大学, 札幌, 2018 年 9 月 12–14 日. [ポスター発表]
 7. Hiroki Mori, Masaya Watanabe, Yasushi Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:8,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to Organic Photovoltaics, The 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-13), Bangkok, Thailand, November 1–4, 2018 [招待講演]
 8. Y. Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:8,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to organic photovoltaics, The International Collaborative ‘111’ Project Based on “Reticular Chemistry of Porous Polymers” Northeast Normal University, China, November 9, 2018 [招待講演]
 9. Hiroki Mori, Shuhei Nishinaga, Ryosuke Takahashi, Yasushi Nishihara, Alkoxy-Substituted Anthrabisthiadiazole-Based Semiconducting Polymers: Synthesis and Application to Organic Electronic Devices, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018), Hiroshima, Japan, December 4–7, 2018. [口頭発表]
 10. Yuya Asanuma, Ryosuke Takahashi, Hiroki Mori, Yasushi Nishihara, Development of Semiconducting Polymers Based on Vinylene-Bridged Thiadiazoles, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018), Hiroshima, Japan, December 4–7, 2018. [ポスター発表]
 11. Masaya Watanabe, Hiroki Mori, Yasushi Nishihara, Development of High-Performance Non-Fullerene Solar Cells Based on Phenanthrodithiophene-Difluorobenzothiadiazole Copolymer, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018), Hiroshima, Japan, December 4–7, 2018. [ポスター発表]
 12. Yasushi Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:8,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to Organic Field-Effect Transistors (OFETs) and Organic Photovoltaics (OPVs),

- International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018), Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, December 10–14, 2018. [招待講演]
13. 森 裕樹, 渡部将也, 西原康師, フェナントロジチオフェン系ポリマーを用いた非フラレン型太陽電池の特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京, 2019 年 3 月 9–12 日 [口頭発表]
 14. 浅沼佑哉, 森 裕樹, 西原康師, ビニレンで架橋されたアルコキシフルオロベンゾチアジアゾールを主骨格とする半導体ポリマーの開発, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京, 2019 年 3 月 9–12 日 [ポスター発表]
 15. Yasushi Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:1,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to Organic Field-Effect Transistors (OFETs) and Organic Photovoltaics (OPVs), International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC2019), Czech Technical University, Prague, Czech Republic, June 30–July 5, 2019 [口頭発表]
 16. Hiroki Mori, Development of Semiconducting Polymers Based on New Electron-Deficient Aromatic Compounds, The 68th SPSJ Symposium on Macromolecules, Fukui, Japan, September 25–27, 2019 [招待講演]
 17. 皆川幸哉, 森 裕樹, 西原康師, ベンゾジチオフェン-アントラビスチアジアゾール系半導体ポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用, 第 68 回高分子討論会, 福井大学, 2019 年 9 月 25–27 日 [ポスター発表]
 18. Yasushi Nishihara, Phenanthro[1,2-*b*:1,7-*b'*]dithiophene (PDT): Application to Organic Field-Effect Transistors (OFETs) and Organic Photovoltaics (OPVs), The 45th Congress on Science and Technology of Thailand (STT45), Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand, October 7–9, 2019 [招待講演]
 19. 西原 康師, クロスカップリングを用いる有機半導体材料の創製, 第 2 回 SPERC 計算化学講演会～有機材料創製ミニシンポジウム～, 岩手大学理工学部, 2019 年 11 月 13 日 [招待講演]
 20. Yasushi Nishihara, Development of Organic Solar Cells Based on New Acceptor Units in Semiconducting Polymers, 2019 Annual Meeting of the International Collaborative ‘111’ Project Based on “Reticular Chemistry of Porous Polymers” Xiamen, China, November 16–17, 2019. [招待講演]
 21. 渡部将也, 森 裕樹, 西原康師, フェナントロジチオフェン系半導体ポリマーを用いた非フラレン型太陽電池の特性, 2019 年 日本化学会中国四国支部大会 徳島大会, 徳島大学常三島キャンパス, 2019 年 11 月 16–17 日 [口頭発表]
 22. 森 裕樹, 皆川幸哉, 西原康師, アルコキシ置換アントラビスチアジアゾールを有する新規半導体ポリマーの開発, 2020 年第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス, 2020 年 3 月 12–15 日 [口頭発表] (但し、新型コロナウイルス拡大のため中止)