

Material Matters™

VOLUME 12 • NUMBER 3

ソフトエレクトロニクス

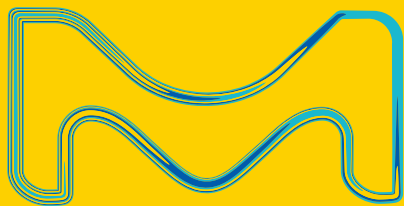
Sigma-Aldrich Presents: Flexible Futures

本質的に伸縮可能な
有機トランジスタ用高分子半導体

形状記憶ポリマー基板を用いた
有機オプトエレクトロニクス

有機太陽電池のIoT、建築、
ウェアラブルデバイスへの応用

プリントされたフレキシブル有機熱電素子：
可能性と課題



Introduction



Jia Choi, Ph.D.
Product Manager,
Electronic Materials

2017年のMaterial Matters™ 第3号では、高性能の伸縮可能でフレキシブルな電子デバイスと機能性電子材料を特集してお届けします。伸縮可能でフレキシブルなトランジスタ、バイオセンサー、アクチュエータ、発光ダイオード、光検出器アレイ、太陽電池および集積回路などのデバイスに向けた材料、設計、製造方法に非常に大きな進歩が見られています。本号では、伸縮可能でフレキシブルなエレクトロニクス/オプトエレクトロニクスデバイスの設計と、変形可能なデバイスにおける機能性有機電子材料の使用の急速な進展について概説します。

最初の論文では、Zhenan Bao博士ら (Stanford University、米国) が、有機電界効果トランジスタ (OFET) 用の本質的に伸縮可能な高分子半導体を開発するための5つの手法を紹介し、これらの方法では、ポリマーの剛性と結晶性を低下させて、次世代バイオエレクトロニクスである埋め込み可能なデバイスの開発に不可欠である柔軟性と可塑性に優れたフィルムが得られます。

2番目の論文では、Bernard Kippelen教授ら (Georgia Institute of Technology、米国) が、ソフト・オプトエレクトロニクス分野の進展について概説し、特にウェアラブル電子機器用途の形状記憶ポリマー (SMP) 基板上の有機オプトエレクトロニクスデバイスの開発について紹介します。SMP基板特有の性質とオプトエレクトロニクスを組み合わせることで、適合性に優れたスマートスキndevice、侵襲性を最低限に抑えたバイオメディカルデバイス、フレキシブルな照明/ディスプレイ技術など、新たな用途への道が開かれています。

3番目の記事 (Merck Performance Materials) では、「モノのインターネット」(IoT) やウェアラブル電子機器に使用されるエネルギーハーベスティングシステムとして、有機太陽電池 (OPV) 技術の概要が解説されています。既存の代替電源と比較して、OPVは性能、環境適合性、カスタム設計、形状の面で付加価値をもたらします。

最後の論文では、Jianguo Mei博士ら (Purdue University、米国) が、プリンテッドなフレキシブル有機熱電素子の可能性と課題について議論します。著者らは、フレキシブル熱電デバイスに使用されるn型またはp型半導体ポリマーなどの有機半導体を中心に研究を行っています。

Welcome to the Future of Material Matters™



Bryce P. Nelson, Ph.D.
Materials Science
Initiative Lead

Merck KGaA (ドイツ、ダルムシュタット) の一員となり、企業として成長し、お客様により良いサービスをご提供できることを誇りに思っています。Material Matters™のデザインが大きく変わったことにお気づきのことと思います。しかし、我々AldrichおよびSigma-Aldrichの製品・サービスに関する高い品質と信頼は変わることはありません。私たちは、今後も研究者の皆様に特別な価値をご提供してまいります。

新デザインとともに、今号でも、これまでと変わらぬ最新レビューをお届けします。Material Matters™のバックナンバーは、これまでと同様に「aldrich.com/ms-jp」で入手することができます。

表紙について

ソフトエレクトロニクスは有機材料やナノスケールの材料を用いて、自然界の形状や曲線の形状に順応して動くフレキシブルで伸縮可能なデバイスを実現します。このようなデバイスを実際に作製するためには、新規材料や先進デバイス、高効率の処理プラットフォームが必要になります。本号の表紙では、ソフトエレクトロニクスの最も基本的なコンセプトの1つである「フレキシブル回路」を描いています。

ご注文:

最寄の試薬代理店にご注文ください。代理店が不明の場合は、弊社カスタマーサービス sialjpcs@sial.com へお問合せください。

お問合せ:

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語Webサイト www.sigmaaldrich.com/japan でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサービス sialjpts@sial.com へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は2018年3月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。

Copyright © 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All rights reserved. Merck, the vibrant M, Mark¹, Mark² and Mark³ are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources. More information on our branded products and services on MerckMillipore.com

Table of Contents

Articles

本質的に伸縮可能な 有機トランジスタ用高分子半導体	3
形状記憶ポリマー基板を用いた 有機オプトエレクトロニクス	12
有機太陽電池のIoT、建築、 ウェアラブルデバイスへの応用	25
フレキシブルなプリントド有機熱電素子： 可能性と課題	43

Featured Products

Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl) A list of P3HT and P3AT materials for organic electronics	7
p 型低分子有機半導体 A selection of p-type materials	7
n型低分子有機半導体 A selection of n-type materials	9
n型半導体ポリマー A selection of n-type polymers	10
ポリジメチルシロキサン (PDMS) A selection of silicone and end group functionalized PDMS	18
有機EL・高分子有機EL材料 Light-Emitting Polymers, Light Emitters and Dopants, Host Materials, Hole Transport Material, Electron Transport and Hole Blocking Materials	19
カーボンナノチューブ A list of single, double, and multi-walled carbon nanotubes	23
有機太陽電池用ドナー材料 A list of OPV donor materials	34
非フラーレンアクセプター材料 A list of non-fullerene acceptors	36
フラーレン A list of fullerenes for organic electronics	38
チオフェンモノマー・ビルディングブロック A selection of thiophene monomers and building blocks	39
ITO透明導電性基板 A list of ITO substrates for organic electronics	41
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) A selection of PEDOT:PSS materials	48
その他PEDOT製品 A selection of other PEDOT materials	48

Your Material Matters



Ken Yoon

Ken Yoon, Ph.D.
Head of Lab and Specialty Chemicals

「こんな化合物を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。 sialjpts@sial.com までお気軽にお問い合わせください。

Mark Hersam教授 (Northwestern University) から、プリントドおよびソフトエレクトロニクスに使用される光学的にアニール可能なインクジェット印刷用グラフェンインク (900695) の製品化のご提案をいただきました。グラフェンは化学的に安定で、機械的柔軟性と導電性を有するため、従来の金属ナノ粒子や導電性ポリマーインクに代わる材料としてプリントドエレクトロニクス分野で注目を集めています¹。高速IPL (intense pulsed light) アニール法を用いたグラフェンインクのインクジェット印刷は、多様な基板上にグラフェンパターンを短時間かつロール・ツー・ロール (roll to roll, R2R) で作製するための理想的な方法です²。

References

- (1) Secor, E. B.; Prabhumirashi, P. L.; Puntambekar, K.; Geier, M. L.; Hersam, M. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1347–1351
- (2) Secor, E. B.; Ahn, B. Y.; Gao, T. Z.; Lewis, J. A.; Hersam, M. C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6683–6688.

Graphene dispersion

Graphene ink; Conductive ink

inkjet printable, photonically annealable

shear viscosity:	7-14 mPa.s at 10 s ⁻¹ (25 °C)
concentration:	2.2-3.4 wt. % (graphene and ethyl cellulose in cyclohexanone/terpineol)
surface tension:	28-36 dyn/cm
resistivity:	0.003-0.008 Ω-cm, thermally annealed 300 °C for 30 minutes, film thickness >100 nm
density:	0.9-1.1 g/mL, 25 °C

900695-5ML

5 mL

Make it Bright.



Livilux®は高品質で革新的な有機EL(OLED)材料のブランドで、既存の材料から最先端材料までの幅広いラインナップを取り揃えております。

主な特徴:

- 溶液処理が可能
- 優れた再現性
- 高効率
- 低い動作電圧
- 長寿命

Name	Description	カタログ番号
PDY-132	Super yellow light-emitting PPV copolymer	900438
PDO-123	Orange light-emitting PPV copolymer	900440
SPG-01T	Green light-emitting spiro-copolymer	900441
SPR-001	Red light-emitting spiro-copolymer, average M_w 180,000	900444
	Red light-emitting spiro-copolymer, average M_w 470,000	900447
	Red light-emitting spiro-copolymer, average M_w 720,000	900446

有機EL材料の最新情報はaldrich.com/oledをご覧ください。

本質的に伸縮可能な 有機トランジスタ用高分子半導体



Ging-Ji Nathan Wang, Zhenan Bao*

Department of Chemical Engineering, Stanford
University, Stanford, CA 94305-5025, USA
*E-mail: zbao@stanford.edu

はじめに

伸縮性エレクトロニクス (Stretchable Electronics) は、ウェアラブルもしくは埋め込み可能なデバイスに利用できることから、急速に成長している有機エレクトロニクスの新規分野です^{1,2}。これまで、伸縮可能な接続用部品や「バックリング (buckling、しわ状の凹凸構造)」を用いることで、リジッドな部品を用いた伸縮性発光ダイオード (LED: light emitting diode)³、太陽電池⁴、トランジスタ⁵が作製されていますが、本質的に (intrinsically) 伸縮可能な半導体の開発は、今後の低コストかつ高密度デバイスの実現に不可欠です。半導体ポリマーは、いくつかの理由から、本質的に伸縮可能な電子機器の作製に使用できる有望な材料とみられています。まず、半導体ポリマーの引張弾性率 (~1 GPa以下) はシリコンおよび無機半導体 (~100 GPa) と比較して低いため、バイオエレクトロニクスに適したより柔軟な界面が得られます。次に、有機化学の進歩により材料の高度な調節が可能となり、必要に応じた生体適合性や生分解性の付与が可能になりました⁶。高分子プラスチックであるため、ポリマー鎖の絡み合い、架橋、非共有結合性相互作用を介して、優れた強靭性や伸縮性、自己修復性が得られる可能性を秘めています (言うまでもなく、自然界のほとんどの生体組織が高分子です)。最後に、これら材料は溶液プロセスで処理できるため、大表面積への印刷やパターン作製が可能です。

しかしながら、半導体ポリマー開発における主な課題は、伸縮性と優れた半導体特性を同時に維持する点にあります。良好な電子的特性を得るためにはポリマー骨格の拡張 π 共役系が非常に重要であることから、半導体ポリマーには剛性を持ち、半結晶性であるものが少なくありません。この傾向は電界効果トランジスタにおいて特に顕著で、一般的に高い電荷キャリア移動度を得るために高い結晶性が必要です。これら両方の特性を改善する方法として、側鎖の修飾⁷、骨格のフラグメント化⁸、SEBS (styrene-ethylene/butylene-styrene) への半導体ナノファイバーの埋め込み⁹、移動度が高いポリマーと可塑性半導体のブレンド¹⁰など、複数の方法が報告されています。これら手法では、共役ポリマーの伸縮性・可塑性は改善されますが、高い移動度の維持は依然として課題です。

本稿では、有機電界効果トランジスタ (OFET: organic field-effect transistor) 用の本質的に伸縮可能な活性層に関する我々のグループが行った研究の例をいくつか挙げ、伸縮性電子デバイス開発に向けた過去数年間の成果を紹介します。我々のアプローチは、ポリマー構造の修飾と重合後の修飾の2種類に分けることができます。前者は、ポリマー骨格および側鎖の選択や、非共有結合性相互作用の導入など、共役ポリマーの設計を中心とする方法です。後者は、絶縁性であるものの伸縮可能なポリマー材料との架橋およびブレンドなど、高分子半導体に対して一般的に適用可能な方法に重点を置いています。

ポリマー構造の修飾

DeLongchampらによって、P3HTとpBTTTの比較から、半導体ポリマーの機械的性質の差異が初めて明らかになり¹¹、電界効果移動度 (μ^{FET}) と弾性率の間に直接的関係が見出されています。例えば、中程度の結晶性を有するP3HTは μ^{FET} が低く、結晶性の高いpBTTTは側鎖がお互いにかみ合った構造をとるため高い μ^{FET} および弾性率を示しました。しかし、近年、共役ポリマーにおける電荷移動の理解が深まり、低い結晶性で μ^{FET} の高いポリマーが開発されています¹²。例えば、Salleoらは、従来の考え方とは逆に、高分子量で分子間凝集が強く、秩序性が低いポリマーを使用して長距離電荷移動を実現できることを示しました¹³。

高度に凝集したドナー・アクセプター型ポリマー

上述の理解に基づき、我々は、凝集し、優れた電荷キャリア移動度を持つことが知られているドナー・アクセプター (D-A) 型ポリマーの研究を重点的に行っています。我々の開発したsoft contact lamination法を用いて、P11-2TがP3HTと同等の機械的特性を有しながら、100% ひずみで μ^{FET} が $1.52 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高いことを示しました (図1B)¹⁴。PDPP-FT4については、電荷移動に関しては優れているものの、伸縮性は不十分でした。

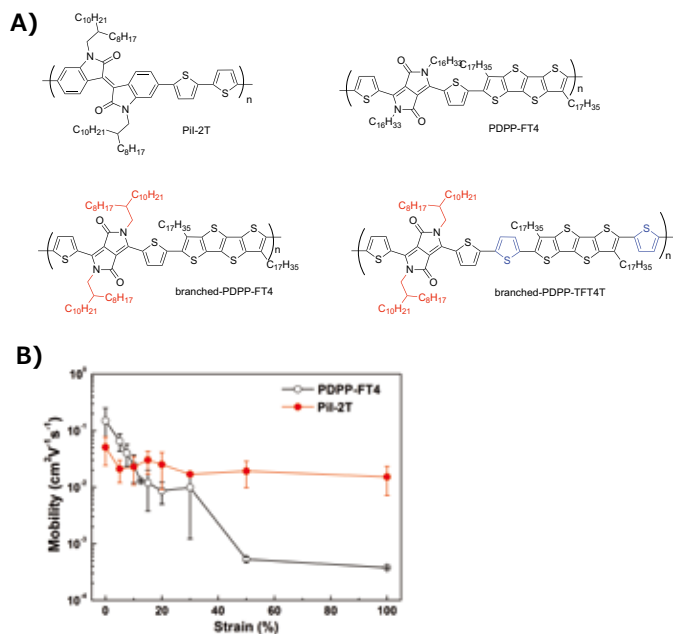


図1 A) Pii-2T、PDPP-FT4、分岐型PDPP-FT4および分岐型PDPP-TFT4Tの化学構造。
B) 様々な強度のひずみを加え、soft contact lamination法で測定したPDPP-FT4およびPii-2Tの μ^{FET} 。許可を得て転載。Copyright 2014 American Chemical Society¹⁴

骨格および側鎖の修飾

PDPP-FT4の持つ低い機械的性質の原因を探り、伸縮可能なD-A型ポリマーを設計する際の一般則を確立するため、我々は2種類のDPP型ポリマーをさらに検討しました。その1つは分岐した側鎖を持つ分岐型PDPP-FT4で、もう1つは分岐した側鎖および縮合テトラチエノアセンの間にスペーサーとしてチオフェンを持つ分岐型PDPP-TFT4Tです(図1A)¹⁵。我々は、引張弾性率の測定と伸長したポリマーフィルムを用いたOFETの作製を行い、分岐した側鎖の導入によって、弾性率が減少し、柔軟性が増加することを見出しました。さらに、チオフェンスペーサーを加えた場合、ポリマーフィルムは40%のひずみまで亀裂伝搬を示さず、100%ひずみでも最大 $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の正孔移動度を維持しました。微小角入射X線散乱法(GIXD: grazing-incidence X-ray diffraction) および原子間力顕微鏡法(AFM: atomic force microscopy)による観察から、これらは、ポリマーフィルムの結晶性の低下と絡み合った非繊維性構造に起因することが明らかになっています。骨格および側鎖を慎重に設計することで、良好な電荷輸送性を維持しながら、ポリマーの分子充填および骨格の剛性を操作することが可能です。

水素結合を介した応力散逸および修復機構

伸縮性の付与に効果的な方法の1つに、エネルギー散逸機構の導入があります¹⁶。我々は、これまでに行った高度に伸縮可能で自己修復性を持つエラストマーの研究¹⁷に基づき、中程度の水素結合(H-bonding) 強度を持つ2,6-pyridine dicarboxamide (PDCA) ユニートをDPPポリマーに導入し、PDPP-TVT-10PDCAを得ました(図2A)¹⁸。

対照ポリマーのPDPP-TVTと比較して、PDCAポリマーは引張弾性率が減少し、120%のひずみにおける破壊ひずみが増加しました。伸長したポリマーフィルムから作製したトランジスタは、最大100%のひずみで $1.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の安定した μ^{FET} を示しました。図2Bに示すように、このポリマー活性層の耐久性は高く、100%ひずみで100サイクルの引き伸ばしを行ったあとも、 μ^{FET} の減少は26%にとどまりました。この耐久性向上の要因は、PDCAユニットの弱い水素結合が伸長の際に犠牲結合として働くことで開裂し、ポリマー鎖が受ける応力を逃がすためと説明することができます。

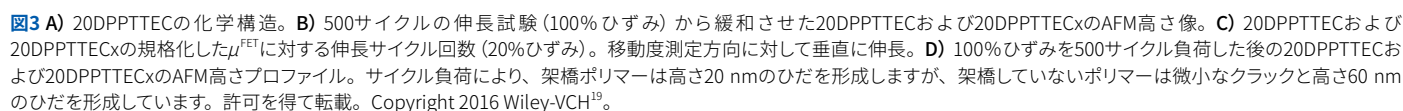
さらに、水素結合は動的な性質を持つため、PDPP-TVT-10PDCAフィルムは溶媒および熱アニールで修復が可能です。図2Eに、伸長後の損傷したフィルムと溶媒および熱アニール後の修復したフィルムのAFM画像を示します。当初は明らかなナノクラックが観察されますが、修復処理後に亀裂は見られなくなり、 μ^{FET} は $1.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上まで回復しました。これは、修復能力を持つ半導体ポリマーの最初の例です。

重合後の修飾

モノマー構造を修飾する方法とは別に、可塑剤の添加、物理的な混合、架橋、水素化など、材料の本質的な機械的性質を変化させることができる重合後の修飾方法が多数あります。これら手法は数十年間にわたって用いられていますが、共役ポリマーでは非常に少数の方法しか試されていません。重合後に修飾を行う利点は、多様な高分子半導体に適用できる点にあります。そのため、良好な μ^{FET} を示す弾性に乏しい(もろい)材料を伸縮可能な材料に変換できる可能性があります。

オリゴシロキサンとの架橋

ポリマー骨格の剛性を下げてアモルファス領域が増加すると、柔軟性の向上した柔らかい半導体が得られます。しかし、材料の弾性と耐疲労性を向上するためには、伸長時の不可逆的な変形を防ぐため、何らかの形の架橋が必要となります。そこで、我々は架橋可能な側鎖を20%含有するDPPランダム共重合体(20DPPTTEC)をPDMSオリゴマーと架橋し、20DPPTTECxを得ました¹⁹。架橋フィルムでは、バックリング開始時のひずみを測定することで決定された降伏点 σ_y が、8%から14%ひずみにまで向上しました。より重要なのは、100%ひずみの引っ張り試験を500サイクル行った後でも亀裂が観察されなかった点にあります。図3Dに、伸長したポリマーフィルムの高さプロファイルを示しました。架橋前のフィルムでは深さ40 nmの亀裂と高さ60 nmのひだが見られるのに対して、架橋フィルムでは高さ20 nmのひだのみが見られることから、弾性が向上したことが明らかです。ポリマーフィルムの耐疲労性を評価するため、20%ひずみの負荷を繰り返し与えました。架橋前のポリマーは10サイクル後に μ^{FET} が減少し始めたのに対して、架橋フィルムでは500サイクルまで μ^{FET} は $0.4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の値を維持しました。興味深いことに、シロキサン架橋剤にも可塑化効果があり、引張弾性率やGIXDで観測される結晶性の低下をもたらします。



SEBSポリマーとのブレンドによるナノコンファインメント

「ナノ領域への閉じ込め (nanoconfinement)」はポリマーの柔軟性、高分子鎖のダイナミクス、弾性率を変化させる手法として知られていますが、共役ポリマーに適用した研究はこれまでありませんでした。我々は、共役ポリマー DPPT-TT を 70 重量% の SEBS と混合することで、優れた電気的特性を維持したまま機械的性質が大幅に改善されたポリマーフィルムを作製しました²⁰。半導体とエラストマーの表面エネルギーが同程度であるため、混合すると図4Bに示すようなナノスケールの相分離が起こります。SEBSマトリックスによる閉じ込め効果のため、フィルム中の結晶化が抑制され、ポリマーのガラス転移温度が下がります。その結果、弾性率が低下して破壊および降伏ひずみが増加します。ブレンドしたフィルムは、クラックや明らかな μ^{FET} 値の減少を示すことなく100%のひずみまで伸長することが可能です。現時点で、ほぼすべての伸縮可能なポリマー活性層が、元のポリマーと比較して μ^{FET} の低下を示します。しかし、我々のSEBSポリマーブレンドは、DPPT-TT半導体自体と比較して電気的性質の低下を示しません。この理由は、ポリマーブレンド中では結晶性が低下するものの強い凝集が維持されるためです。さらに、SEBSはポリマーフィルムの弾性も向上させ、最大1000サイクル負荷 (25%ひずみ) まで安定した μ^{FET} を示します。図4Cに、完全に伸縮可能なトランジスタを引き伸ばしたり、ひねりを加えたり、鋭利な棒を突き刺したりした場合のドレイン電流を示します。いずれの場合でもドレイン電流は安定しており、このポリマーブレンドから作製したデバイスが高い堅牢性を持っていることを示しています。最後に、この方法の一般適用性について多様な共役ポリ

マーを用いて検証しました。新たに用いた4種類の高分子半導体のうち、3つのポリマーが100%のひずみで $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える μ^{FET} を示し、光学顕微鏡による観察で亀裂が見つかったポリマーはありませんでした。図4Dに、100%ひずみを加えた状態での、ナノコンファインメントによる各ポリマーの移動度向上を示します。前述した伸縮性の低いPDPP-FT4の場合でも、伸長によって均一なフィルムとなり、 μ^{FET} が4桁上昇しました。

結論

本稿では、OFET用の本質的に伸縮可能な高分子半導体を開発するための5つの異なる手法、つまり、D-A型ポリマーの高い μ^{FET} および凝集性の利用、側鎖および骨格の設計、水素結合に関与する構造の導入、共有結合性架橋構造の付与、SEBSブレンドによるナノコンファインメントの導入、について概説しました。これら方法によりポリマーの剛性および結晶性を低下させ、より柔らかく、柔軟性に優れたフィルムを得ることに成功しています。また、フィルムの耐久性および弾力性も大幅に改善され、破壊ひずみおよび耐疲労性が強化されます。さらに、水素結合ユニットを導入することで、溶媒および熱アニールにより膜のナノクラックを修復できるようになります。柔軟性、修復性、堅牢性に優れた本質的に伸縮可能なトランジスタの開発は、次世代のバイオエレクトロニクスのみならず、埋め込み可能なデバイスの開発に不可欠です。

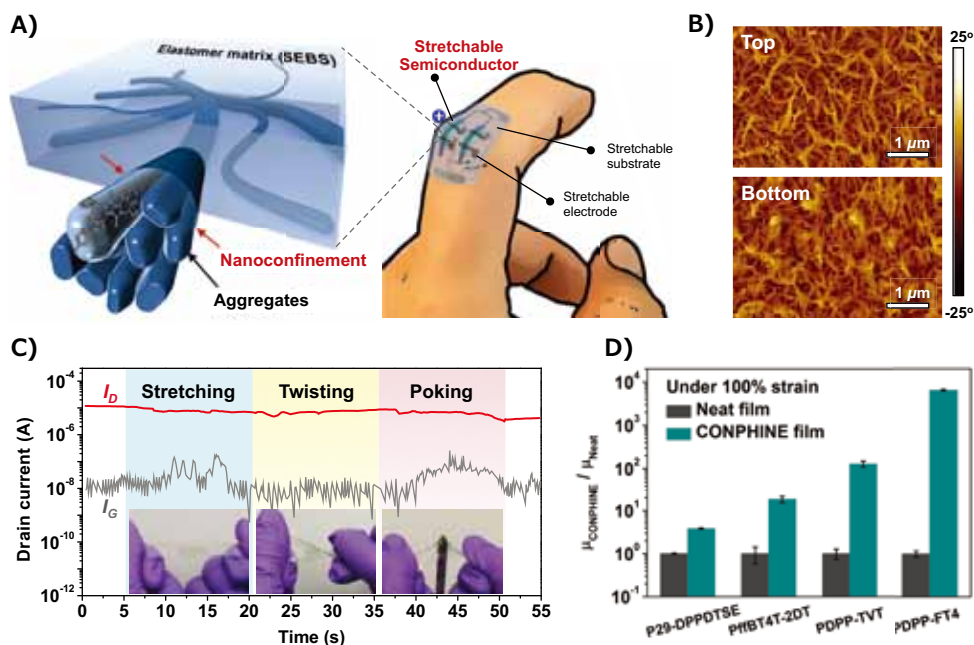


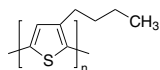
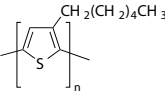
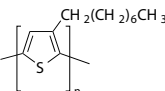
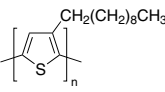
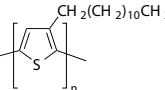
図4 A) 高度に伸縮可能でウェアラブルOFETの作製に使用可能な、埋め込まれた高分子半導体のナノスケールネットワークからなる理想的な形態を示した3D概略図。B) SEBS (70 wt%) と DPPT-TT (30 wt%) を使用したナノ閉じ込めフィルムの界面 (上部および下部) のAFM位相像。C) 完全に伸縮可能なトランジスタを引き伸ばし、ひねりを加え、鋭利な棒で突き刺した場合のドレイン電流 (I_D : drain current) とゲート電流 (I_G : gate current)。D) 各種共役ポリマーフィルム (neat、灰色) および対応するブレンドフィルムの100%ひずみ下での規格化された μ^{FET} 。許可を得て転載。Copyright 2017 AAAS¹⁹。

References

- (1) Lipomi, D. J.; Bao, Z. *MRS Bull.* **2017**, 42(2), 93–97.
- (2) Someya, T.; Bao, Z.; Malliaras, G. G. *Nature* **2016**, 540(7633), 379–385.
- (3) White, M. S.; Kaltenbrunner, M.; Glowacki, E. D.; Gutnichenko, K.; Kettlgruber, G.; Graz, I.; Aazou, S.; Ulbricht, C.; Egbe, D. A. M.; Miron, M. C.; Major, Z.; Scharber, M. C.; Sekitani, T.; Someya, T.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. *Nat. Photonics* **2013**, 7(10), 811–816.
- (4) Lipomi, D. J.; Tee, B. C.-K.; Vosgueritchian, M.; Bao, Z. *Adv. Mater.* **2011**, 23(15), 1771–1775.
- (5) Kim, D.-H.; Ahn, J.-H.; Choi, W. M.; Kim, H.-S.; Kim, T.-H.; Song, J.; Huang, Y. Y.; Liu, Z.; Lu, C.; Rogers, J. A. *Science* **2008**, 320(5875), 507–511.
- (6) Irimia-Vladu, M.; Troshin, P. A.; Reisinger, M.; Shmygleva, L.; Kanbur, Y.; Schwabegger, G.; Bodea, M.; Schwödiauer, R.; Mumyatov, A.; Fergus, J. W.; Razumov, V. F.; Sitter, H.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20(23), 4069–4076.
- (7) Savagatrup, S.; Printz, A. D.; Rodriguez, D.; Lipomi, D. J. *Macromolecules* **2014**, 47(6), 1981–1992.
- (8) Printz, A. D.; Savagatrup, S.; Burke, D. J.; Purdy, T. N.; Lipomi, D. J. *RSC Adv.* **2014**, 4(26), 13635.
- (9) Shin, M.; Oh, J. Y.; Byun, K.-E.; Lee, Y.-J.; Kim, B.; Baik, H.-K.; Park, J.-J.; Jeong, U. *Adv. Mater.* **2015**, 27(7), 1255–1261.
- (10) Sun, T.; Scott, J. I.; Wang, M.; Kline, R. J.; Bazan, G. C.; Connor, B. T. O. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 3, 1600388.
- (11) O'Connor, B.; Chan, E. P.; Chan, C.; Conrad, B. R.; Richter, L. J.; Kline, R. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Soles, C. L.; DeLongchamp, D. M. *ACS Nano* **2010**, 4(12), 7538–7544.
- (12) Zhang, X.; Bronstein, H.; Kronemeijer, A. J.; Smith, J.; Kim, Y.; Kline, R. J.; Richter, L. J.; Anthopoulos, T. D.; Sirringhaus, H.; Song, K.; Heeney, M.; Zhang, W.; McCulloch, I.; DeLongchamp, D. M. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1–9.
- (13) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* **2013**, 12(11), 1038–1044.
- (14) Wu, H.-C.; Benight, S. J.; Chortos, A.; Lee, W.-Y.; Mei, J.; To, J. W. F.; Lu, C.; He, M.; Tok, J. B.-H.; Chen, W.-C.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2014**, 26(15), 4544–4551.
- (15) Lu, C.; Lee, W.; Gu, X.; Xu, J.; Chou, H.; Yan, H.; Chiu, Y.; He, M.; Matthews, J. R.; Niu, W.; Tok, J. B.-H.; Toney, M. F.; Chen, W.; Bao, Z. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, 201600311, 1600311.
- (16) Sun, J.-Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R. K.; Chaudhuri, O.; Oh, K. H.; Mooney, D. J.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. *Nature* **2012**, 489(7414), 133–136.
- (17) Li, C.-H.; Wang, C.; Keplinger, C.; Zuo, J.-L.; Jin, L.; Sun, Y.; Zheng, P.; Cao, Y.; Lissel, F.; Linder, C.; You, X.-Z.; Bao, Z. *Nat. Chem.* **2016**, 8, 618–624.
- (18) Young Oh, J.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.; Chortos, A.; Lissel, F.; Wang, G.-J. N.; Schroeder, B. C.; Kurosawa, T.; Lopez, J.; Katsumata, T.; Xu, J.; Zhu, C.; Gu, X.; Bae, W.; Kim, Y.; Jin, L.; Won Chung, J.; B-H Tok, J.; Bao, Z. *Nature* **2016**, 539(7629), 411–415.
- (19) Wang, G.-J. N.; Shaw, L.; Xu, J.; Kurosawa, T.; Schroeder, B. C.; Oh, J. Y.; Benight, S. J.; Bao, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26(40), 7254–7262.
- (20) Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J. N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V. R.; F To, J. W.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C.; Young Oh, J.; Wang, Y.; Kim, Y.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; B-H Tok, J.; Won Chung, J.; Bao, Z. *Science* **2017**, 355(6320), 59–64.

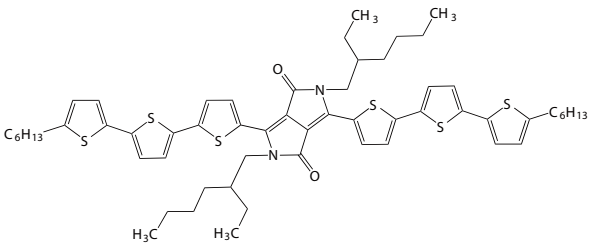
Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)

最新製品情報は Aldrich.com/polythio をご覧ください。

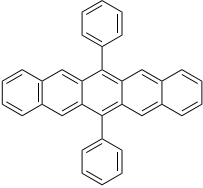
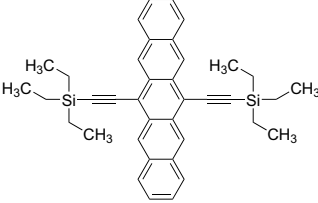
Name	Structure	Regioregularity	Molecular Weight	カタログ番号
Poly(3-butylthiophene-2,5-diyl)		regioregular regiorandom	M _w 54,000 (typical) -	495336-1G 511420-1G
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)		regioregular regiorandom	average M _w 50,000-100,000 average M _w 20,000-45,000 average M _w 50,000-75,000 average M _w 85,000-100,000 -	445703-1G 900563-1G 900563-5G 900550-1G 900550-5G 900549-1G 510823-1G
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl)		regioregular regiorandom	average M _n ~25,000 average M _n ~34,000 average M _n 22,000 average M _w 36,600	682799-250MG 445711-1G 510831-1G
Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)		regioregular	average M _n ~30,000 average M _w ~42,000	495344-1G
Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl)		regioregular regiorandom	average M _w ~60,000 average M _n 30,000 average M _w 70,000	450650-1G 510866-1G

p型低分子有機半導体

最新製品情報は Aldrich.com/psmall をご覧ください。

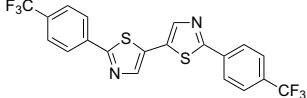
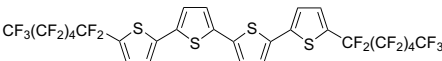
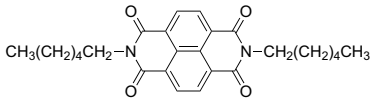
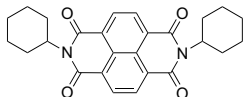
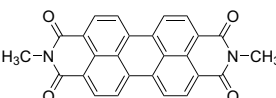
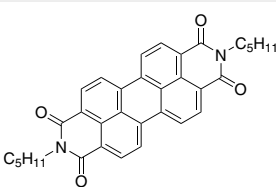
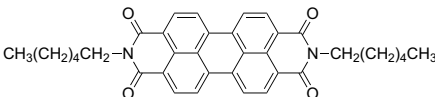
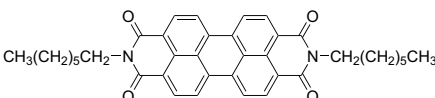
Name	Structure	Purity	Mobility	カタログ番号
SMDPPEH		97%, HPLC	~10 ⁻⁴ cm ² /V·s	753912-250MG

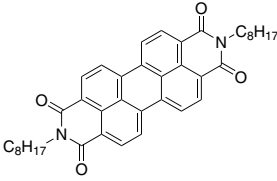
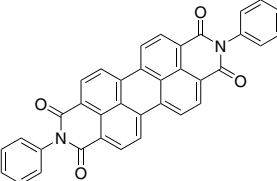
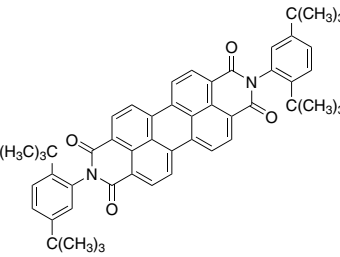
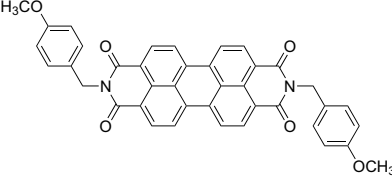
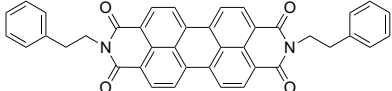
Name	Structure	Purity	Mobility	カタログ番号
Dinaphtho[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i>]thieno[3,2- <i>b</i>]thiophene DNTT		99%, sublimed grade	2 cm ² /V·s	767638-100MG 767638-500MG
2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2- <i>b</i>][1]benzothiophene DPh-BTBT		99%, sublimed grade	2 cm ² /V·s	767603-100MG 767603-500MG
C8-BTBT		≥99%, HPLC	5.5 cm ² /V·s	747092-100MG 747092-250MG
2,6-Diphenylbenzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene DPh-BDT		97%, sublimed grade	4.6×10 ⁻³ cm ² /V·s	767611-100MG 767611-500MG
2,6-Ditolylbenzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene DT-BDT		95%, sublimed grade	10 ⁻² cm ² /V·s	767646-100MG 767646-500MG
Naphtho[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophene NDT		97%	>0.5 cm ² /V·s	768677-500MG
ADT		97%	0.3 cm ² /V·s	754080-250MG
TES-ADT		>99%, HPLC	1 cm ² /V·s	754102-100MG
5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene		97%	0.04 cm ² /V·s	695947-1G
FTTF		sublimed grade	0.3 cm ² /V·s	754056-250MG
DH-FTTF		95%	0.05-0.12 cm ² /V·s	754064-250MG
α-Sexithiophene		-	0.075 cm ² /V·s	594687-1G
5,5''''-Dihexyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-sexithiophene		-	0.13 cm ² /V·s	633216-500MG
Pentacene		≥99.995% trace metals basis, triple-sublimed grade	0.4-3 cm ² /V·s	698423-500MG
		≥99.9% trace metals basis, sublimed grade	0.4-3 cm ² /V·s	684848-1G
		99%	0.4-3 cm ² /V·s	P1802-100MG P1802-1G P1802-5G

Name	Structure	Purity	Mobility	カタログ番号
6,13-Diphenylpentacene		98%	$8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	760641-1G
6,13-Bis((triethylsilyl)ethynyl)pentacene TES-pentacene		$\geq 99\%$, HPLC	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	739278-100MG 739278-500MG

n型低分子有機半導体

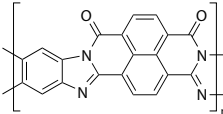
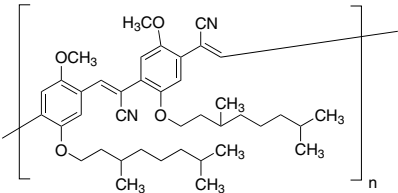
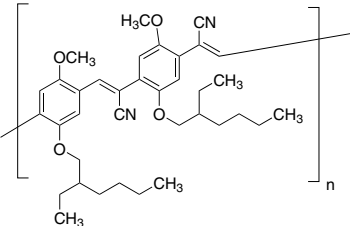
最新製品情報は Aldrich.com/nsmall をご覧ください。

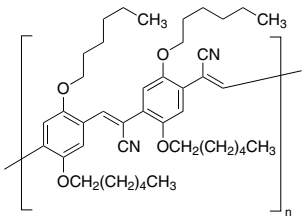
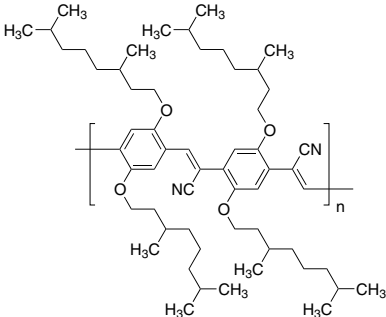
Name	Structure	Purity	Mobility	カタログ番号
2,2'-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-5,5'-bithiazole		97%	$1.83 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	749257-500MG
5,5'''-Bis(tridecafluorohexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene		-	$\leq 0.64 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	764639-250MG 764639-1G
2,7-Dihexylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone		$\geq 97.6\%$	$0.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	768464-500MG
1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-Tetraone, 2,7-dicyclohexylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline		98%	$6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	761443-1G
<i>N,N'</i> -Dimethyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98%	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	771481-1G 771481-5G
2,9-Dipropylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)tetrone		97%	$0.1\text{--}2.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	771635-1G
<i>N,N'</i> -Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98%	$\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	663921-500MG
2,9-Dihexylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)tetrone		98%	$0.1\text{--}2.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	773816-1G
2,9-Diheptylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)tetrone		99%	$1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	773824-1G

Name	Structure	Purity	Mobility	カタログ番号
<i>N,N'</i> -Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98%	1.7 cm ² /V·s	663913-1G
<i>N,N'</i> -Diphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98%	10 ⁻⁵ cm ² /V·s	663905-500MG
<i>N,N'</i> -Bis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide		97%	1.8x10 ⁻⁴ cm ² /V·s	264229-100MG
2,9-Bis[(4-methoxyphenyl)methyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'</i> ']diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)tetrone		99%	0.5 cm ² /V·s	771627-1G
1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-Tetraone, 2,9-bis(2-phenylethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'</i> ']diisoquinoline		98%, elemental analysis	1.4 cm ² /V·s	761451-1G

n型半導体ポリマー

最新製品情報は [Aldrich.com/npoly](https://www.aldrich.com/npoly) をご覧ください。

Name	Structure	Mobility	カタログ番号
Poly(benzimidazobenzophenanthroline)		0.1 cm ² /V·s	667846-250MG 667846-1G
Poly(5-(3,7-dimethyloctyloxy)-2-methoxy-cyanoterephthalylidene)		~10 ⁻⁵ cm ² /V·s	646628-250MG
Poly(5-(2-ethylhexyloxy)-2-methoxy-cyanoterephthalylidene)		~10 ⁻⁵ cm ² /V·s	646644-250MG

Name	Structure	Mobility	カタログ番号
Poly(2,5-di(hexyloxy)cyanoterephthalylidene)		$\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	646652-250MG
Poly(2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy)cyanoterephthalylidene)		$\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	646571-250MG

GRAPHENE SYNTHESIS MADE GREENER WITH CYRENE[®]

Cyrene (807796) は、グリーンケミストリー向けの新たな代替溶媒で、グラフェン合成においてNMP (*N*-Methyl-2-Pyrrolidone) に対して以下の利点があります。

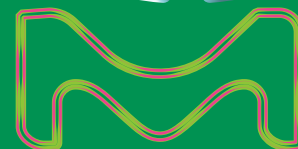
優れた性能: グラフェンが高濃度 (10倍) でCyreneに分散するため、サイズが大きく欠陥の少ない薄片が得られます。

より環境にやさしい: 双極性で非プロトン性のCyreneは、再生可能なセルロースから2段階で製造されます。

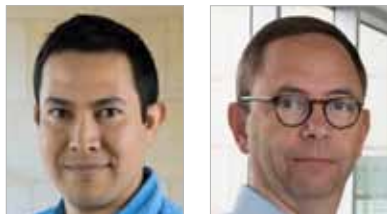
安全性の向上: Amesミニスクリーン試験ではCyreneに変異原性は見られず、Cyreneの使用は規制を受けません。

"Identification of high performance solvents for the sustainable processing of graphene" H. J. Salavagione, J. Sherwood, M. De bruyn, V. L. Budarin, G. J. Ellis, J. H. Clark and P. S. Shuttleworth *Green Chem.*, **2017**, *19*, 2550-2560. DOI 10.1039/C7GC00112F

MERCK



形状記憶ポリマー基板を用いた有機オプトエレクトロニクス



Canek Fuentes-Hernandez, Bernard Kippelen*

Center for Organic Photonics and Electronics (COPE), School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA
*E-mail: bernard.kippelen@ece.gatech.edu

はじめに

過去50年間にわたるデバイス集積化の結果、集積回路の驚くべき小型化と計算能力の向上が達成されています。モバイルコンピューティングの時代、ポケットサイズのスマートフォンには、数十億個のトランジスタを持つプロセッサと数百万画素のディスプレイおよびカメラが搭載され、1秒間に数十億回の計算を実行する能力を持ち、その計算能力は1996年に世界で最も高性能だったスーパーコンピュータのIBM Deep Blueすらも上回っています。モバイルコンピューティングは、この10年間でインターネットとともに情報革命を起こしています。そのため、ウェアラブル・デバイス、ロボット工学、自律走行車に使用される、軽量、フレキシブルで伸縮可能な電子機器に対して新たに関心が高まっており、ユビキタスコンピューティングおよびモノのインターネット (IoT: Internet of Things) というビジョンの実現に近づいています。同時期に、生物学的プロセスを制御する新技術によって生物学および医学にも革命が起きており、生物学的世界とオプトエレクトロニクス技術との間のギャップを橋渡しする、伸縮可能で柔軟な電子デバイスに対する期待が急速に高まっています。このような状況において、新世代の伸縮性半導体や基板、オプトエレクトロニクスデバイス構造が、モバイル機器の膨大な計算能力がもたらす情報を相互に補完する形状や機能 (センシング、発電および電力貯蔵、ワイヤレス通信など) をいつでも実現できる状態にあります。これら技術の融合により、人間の自然界とデジタル世界との体験、関わり方が劇的に変化する可能性があります。本稿では、形状記憶ポリマー (SMP: shape memory polymer) 基板を用いた有機オプトエレクトロニクスデバイスの開発を中心に、ソフト・オプトエレクトロニクス分野の進展についてレビューします。

ソフト・オプトエレクトロニクスの出現

近年、オプトエレクトロニクス用「ソフト材料」に対する関心が非常に高まっており、薄膜トランジスタ、太陽電池、イメージングアレイ、発光ダイオードをはじめとする、軽量、フレキシブルで伸縮可能なデバイスの優れた成果が多数報告されています¹。大幅な進歩がみられる

ものの、新規デバイス構造のみならず伸縮性半導体材料に関する革新がさらに要求されています。材料の観点から、セル構造材料 (cellular material)、エラストマー、ポリマー、ポリマー複合材料、セラミックなどの新規材料は、自然界の生物材料に見られる特性とより適合する熱機械的性質を持つように設計されなければなりません。同時に、これらの新たな材料がデバイス構造内で機能するために必要な光学および電気的な特性を維持する必要があります。これら要件を理解するために我々が考慮しなければならないのは、材料の種類にもよりますが、一般的に生物材料は低密度 ($<3 \text{ g/cm}^3$ 、ヤング率: $\text{kPa} \sim 100 \text{ GPa}$ 程度) で、降伏強度および破壊強度が数十 kPa から最大で数 GPa の間である点です²。例えば、天然のエラストマーである皮膚、筋肉、動脈のヤング率は 80 MPa 未満で、強度は 10 MPa 未満です²。これに対して、無機材料の密度は $2 \sim 20 \text{ g/cm}^3$ 、ヤング率は $10 \sim 1,000 \text{ GPa}$ 、強度は $8 \sim 2000 \text{ MPa}$ であるため^{3,4}、金属、金属酸化物、無機半導体のような剛性の高い材料で構成される従来型オプトエレクトロニクスデバイスとの差異は際立っています。さらに、これら材料は一般に高効率電荷輸送を可能にするための高い結晶性が必要であり、柔らかな生物物質とは通常相容れない高温で処理されます。

課題があるにもかかわらず、リジッドな材料はフレキシブルで伸縮可能でもあるオプトエレクトロニクスデバイスの作製に用いられています。これを理解するためには、剛性材料の薄い板の柔軟性が、(薄板の厚み)³に左右される「曲げ剛性 D 」として定量化され、ヤング率に比例し、 $1 - (\text{材料のポアソン比})^2$ に反比例する点が重要となります (ポアソン比とは、ある伸長方向に対して縦方向の変形に対する横方向のひずみの比で、通常は硬い材料の 0.1 から柔らかい材料の 0.5 の間の値を示します)⁵。そのため、数百 GPa 程度の大きなヤング率を持つ剛性材料 (ガラス、金属、シリコン、金属酸化物など) の膜を、通常は数十～数百ナノメートルの厚さまで十分に薄くすることで、比較的柔軟性をもたせることが可能です⁴。

剛性材料の薄膜で構成されるオプトエレクトロニクスデバイスはフレキシブルになり得るものの、通常、伸縮性はあまり高くありません。剛性材料から伸縮可能なデバイスを作製する方法として、図1に示す3つの主な方法が検討されています。第一の方法は、エラストマー基板に堆積または転写した個々の小型素子を伸縮可能な配線で接続する方法です。第二のより一般的な方法は、予め伸長したエラストマー基板の上にフレキシブルな機能性デバイスを作製または積層して、引っ張りから解放させたときにひだを作るようにする方法で、ポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) のような柔らかい弾性基板上にリジッドな材料で構成される伸縮性オプトエレクトロニクスデバイスの作製に使用されています^{1,6}。一方、ナノ粒子やナノワイヤなどのナノ構造材料の出現により、フレキシブルかつ伸縮可能なデバイスの実現に向けた別の方法が可能となっています。この方法では、Agナノワイヤのようなナノ材料をエラストマーモノマーと混合後に硬化させることで、PDMSなどのエラストマーマトリックスに埋め込まれたナノ材料のパターン構造を作製します⁷。さらに、ソフトリソグラフィを利用して共晶合金(室温で液体の共晶ガリウム-インジウム合金: EuGaIn)をPDMSに埋め込むことで伸縮可能なセンサーを作製する方法もあり、完全に伸縮可能な電極開発に向けた有望な手段となる可能性があります⁸。

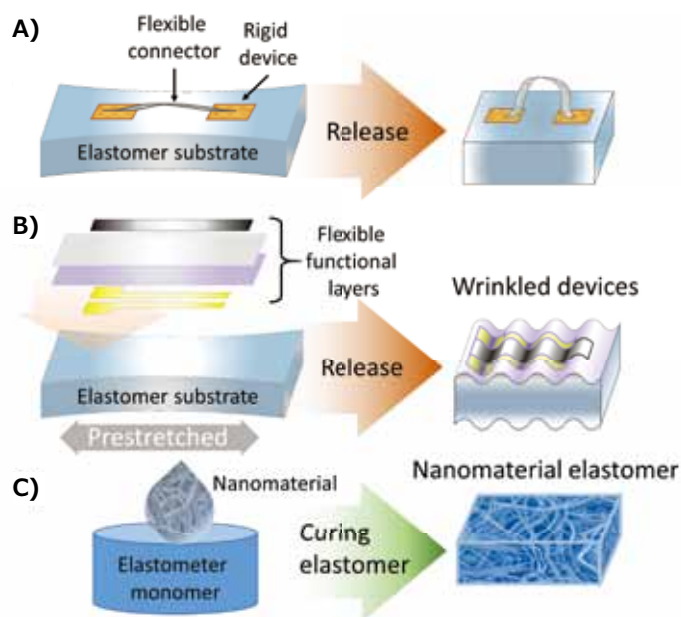


図1 伸縮可能なオプトエレクトロニクス実現へのアプローチ。A) 個々の素子を伸縮可能な配線で相互に接続する方法。B) 予め伸長したエラストマー(弾性)基板上にフレキシブルなデバイス層を堆積して、引っ張りから解放されたときにひだ状になる伸縮性デバイスを作製する方法。C) ナノ材料をエラストマー単量体と混合してから硬化する方法。

有機オプトエレクトロニクス

無機半導体とは対照的に、有機半導体の熱機械的特性(3 g/cm^3 未満の低密度および $0.1 \sim 1 \text{ GPa}$ のヤング率)⁹は、柔らかい生物材料の性質と良く適合します。さらに、有機半導体薄膜は、多様な種類の柔らかい弾性基板に適合する温度で溶液から処理されます。そのため、この有機半導体フィルム(ポリマー、低分子、ブレンド)を使用し、曲げ半径数マイクロメートルで曲げても作動を続ける薄膜トランジスタや太陽電池^{10,11}など、極めてフレキシブルなオプトエレクトロニクスデバイスが実現しています。これら有機半導体は本質的にフレキシブルですが、その伸縮性は分子量、固体状態での分子充填、分子組成に大きく依存します^{9,12-14}。一般に、アモルファスポリマー薄膜は伸縮性を含む優れた機械特性(小さなヤング率など)を示しますが、結晶性ポリマーや低分子のようなより剛性の高い材料からなる膜と比較すると、電荷輸送特性は劣っています¹²。このトレードオフの関係のため、伸縮可能なオプトエレクトロニクスデバイスでも、予め伸長した基板上にひだの寄ったデバイスを作製する方法や、弾性マトリックスに埋め込んだカーボンナノチューブなどのナノ材料を使用する方法¹⁵など、無機半導体と同様の方法が多く用いられています。しかし、近年、合成化学や組成操作による有機半導体特性の制御が可能になったことで、本質的に伸縮可能な有機半導体層の開発に向けた重要な成果が得られています。1つの方法として、柔軟性のある弾性マトリックス(SEBS: polystyrene-*b*-poly(ethylene-ran-butylene)-*b*-polystyrene)内部での相分離により、高移動度半導体ポリマーからなる高分子半導体ナノファイバーを形成する方法で、100%のひずみを加えても $0.5 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電荷移動度を示す高伸縮性高分子半導体フィルムや薄膜トランジスタが開発されています¹⁶。第二は、伸縮可能な配線による素子の接続と似た手法で、結晶領域の形成は阻害せず、アモルファス領域ではフレキシブルなポリマー鎖の間に動的な非共有結合性架橋を形成するような化学構造を共役ポリマー骨格に付加することで、共役ポリマーに分子的伸縮性を与える方法です。この動的結合は、ひずみが加わった際に容易に開裂してアモルファス領域を介したエネルギー散逸を可能とし、より秩序性の高い領域における電荷移動を維持します¹⁴。この方法で作製した半導体ポリマーフィルムや薄膜トランジスタは、約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電荷移動度を維持しながら最大100%ひずみまで伸長することができます¹⁴。加えて、優れた伸縮性が得られるだけでなく、自己修復も可能になります¹⁴。

新規の材料、材料加工、デバイス設計の開発における着実な進歩を受けて、有機薄膜トランジスタ(OTFT: organic thin-film transistor)、有機EL(OLED: organic light-emitting diode)、有機太陽電池(OPV: organic photovoltaic)などの有機系オプトエレクトロニクスデバイスの性能および安定性が大幅に向上しています。各分野での膨大な数の成果に関する詳細は、ここでは触れません。

柔軟性を有する弾性基板

弾性基板の選択は、すべての伸縮可能なオプトエレクトロニクスデバイスの作製において非常に重要となります。弾性基板に必要な特性として、(1) ヤング率が目標とする生物材料の値に近いこと(例えば、皮膚のヤング率は約0.7 MPa)、(2) 亀裂の形成を避けるためポアソン比が小さいこと、(3) 繰り返し変形に耐えるように熱機械的安定性に優れていること、(4) オプトエレクトロニクスデバイスの直接作製が可能な化学的安定性および生体適合性を有すること、(5) 標的とする生物材料との適合性、が挙げられます。現在、伸縮性デバイスの弾性基板には依然としてPDMSが最も広く使用されています。PDMSは優れた安定性と生体適合性を示しますが、通常、伸縮性は最大200%に制限されます。約700%の伸縮性を実現する代替材料には、Ecoflex(白金触媒を用いるシリコンラバー)やpoly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene]樹脂、3M™ VHB™ 4905(汎用アクリル系接着剤を使用した透明テープ)^{17,18}があります。その他の弾性基板として、ポリウレタンおよびポリアクリレート・エラストマーがあります⁶。

形状記憶ポリマー

将来性のある様々なソフト基板の中でも、生物医学、ロボット工学、自律走行車への応用開発において多数の魅力的な特性を持つ新たな刺激応答性ポリマーとして、形状記憶ポリマー(SMP: shape memory polymer)が注目を集めています。SMPは、外部刺激にตอบสนองしてその形状を変える能力を持っており、この刺激が温度の場合、SMPは熱応答性となります。熱応答性SMPは、温度に依存した3つの状態を取ります。低温のガラス状態は大きなヤング率と低い変形性が特徴です。温度を上げると、材料が軟化して弾性的な性質を示す領域が現れます。この領域を特徴付けるのがガラス転移温度 T_g で、ヤング率の値は T_g 付近で急激に減少します。 T_g より高い温度になるとSMPはゴム状領域に入り、低いヤング率と高い変形性を示します。この領域では、SMP形状を変化させることが可能で、温度を T_g 未満に下げても、変形した状態を保存(維持)できます。SMPを再度 T_g より高温に加熱すると、ゴム状状態に転移して元の形状に戻ります。この形状回復機構を理解するためには、系のエントロピーが最小となるような、応力のない、全体の自由エネルギーが最小となる状態でSMP内のポリマーネットワークが形成されることを考慮する必要があります。加熱、変形、冷却の際に、ポリマー鎖の配置が変化すると機械的応力が保存され、より高エントロピーの応力がかかった準安定な平衡状態になります。加熱し、さらなる機械的変形がなくなると、この平衡状態から元のポリマー形状によって特徴付けられる低エントロピーかつ応力フリーの状態に戻ります。図2にこの過程を示します。ここでSMPは湾曲した形に成型しています。SMPの形状回復能力は、回復可能なひずみとして定量化されます。その結果、SMP基板の剛性と形状の制御が可能であることから、ソフト・オプトエレクトロニクスデバイスの作製、操作、利用において弾性基板に対する利点となる可能性があります。

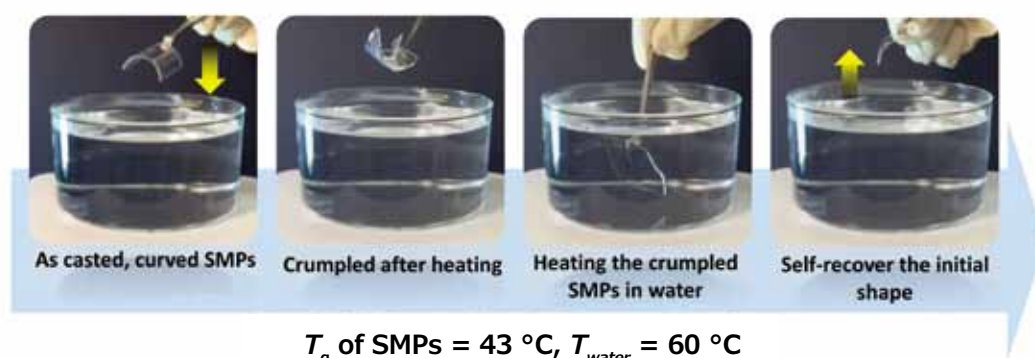


図2 湾曲した形状記憶ポリマー(SMP)の形状回復の様子

形状記憶ポリマー基板を用いた有機エレクトロニクス

最近、チオール-エン反応を用いた、生体適合性を示し¹⁹⁻²¹、機械的な適応性を有するOTFTのアクティブ基板²²⁻²⁶としての用途に適したSMPが開発されています。チオール-エン反応(クリック反応)に基づくSMPでは、重合反応が逐次的に進行するため低い硬化応力を示し、その結果、金属層への強い接着性だけでなく、収縮性および表面粗さの少ない、均一性と寸法安定性に優れたポリマーネットワークが得られます。さらに重要なのは、構成するモノマー濃度の制御によって多様な材料特性(T_g 、ゴム状弾性、疎水性など)を調節できる点にあります。例えば、1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione (TATATO)、trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMTMP)、および光硬化剤の2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPA) のブレンドにおいて、tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanol diacrylate (TCMDA) の濃度を変えると、SMPの T_g が変化します。最近、我々はこのSMPの組成を用いて、二層ゲート誘電体を用いたトップゲート型OTFTや有機ELの実現の可能性を探りました。

我々は以前、CYTOPの第一層と原子層堆積法(ALD: atomic layer deposition)で作製した金属酸化物の第二層からなる二層ゲート誘電体を使用すると、動作安定性および環境安定性に優れたnチャンネルおよびpチャンネルのトップゲート型OTFTを作製できることを示しました^{27,28}。この方法では、二層ゲート誘電体が環境に対する障壁の役割を果たし、電荷トラップにより起きる閾値電圧シフトを補う二次的な機構(双極子配向や電荷注入など)を提供します。このデバイス構造で作製したOTFTは、沸点に近い温度の水に長時間浸漬可能で²⁹、水性条件下で安定して作動する化学センサーおよび生体センサー^{30,31}の実現が期待されます。さらに、我々は T_g が43°Cになるように設計したチオール-エン反応で作製したSMP基板上的トップゲート型OTFTおよび回路の特性³²を研究しました。図3に、溶液プロセス法で作製したOTFTで構成される単独デバイスおよび疑似補型インバータ回路の特性を示します。二重層は35 nmのCYTOP層と厚さ31 nmの誘電体のナノラミネート構造²⁹で構成され、厚さ約130 μm のSMP基板上にALD法で作製しました。1種類の材料から作製したALD層と比較すると、ナノラミネート構造を用いたことで、おそらくALD層作製の際に生じた残留引張応力が減少するため、機械的な変形の際の亀裂が減少しました³³。ソース電極およびドレイン電極上へのp型ドーパントである $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (molybdenum tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene])³⁴⁻³⁷の蒸着により、SMP上のOTFTは接触抵抗が非常に小さく、移動度が $0.9 \pm 0.59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を示します。この性能は、ガラスまたはプラスチック基板上的トップゲート型OTFTに匹

敵しています。さらに、室温でデバイスは良好な柔軟性を示し、曲率半径が7 mm (約0.9%のひずみ) までの圧縮曲げサイクル試験の前後で伝達特性に変化は見られません。また、熱による形状変化をOTFTが受けた場合、曲げ半径が約14 mmまでデバイスは高性能を維持しますが、これを超えるとALDによるナノラミネート層に亀裂が生じ、性能は低下します。したがって、形状変化の過程でおそらくデバイスに大きなひずみが加わっていることが示唆されます。注目すべき点として、代表的な多結晶性有機半導体層^{9,12}やALD層³⁸では、約1~2%の範囲の臨界引張りひずみに達すると、大きな亀裂が発生したり、破損したりすることが知られています。ALD層の使用は完全に伸縮可能なデバイスの開発に制限を加える場合もありますが、極端に大きな変形を必要としない用途では、その制約は、デバイスの性能および安定性に関する利点によって相殺される可能性があります。他にも、予め伸長したSMP上にOTFTを作製することで、環境安定性および動作安定性に優れたOTFTの機械的な復元力を向上させる新たな方法が得られるかもしれません。

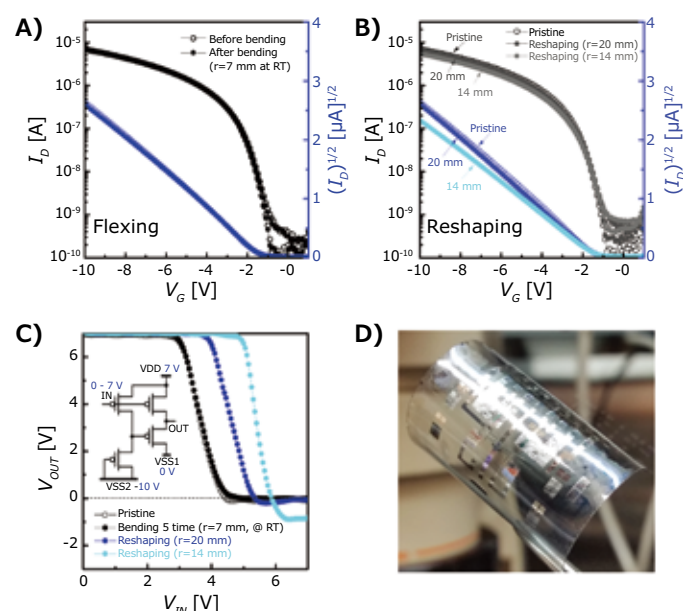


図3 A) SMP基板を用いたOTFTの曲げ前後の伝達特性。B) 60°Cでの熱による形状変化前後のSMP上のOTFTの伝達特性。C) 熱による形状変化前後の疑似補型インバータ回路の出力特性。D) 湾曲したSMP基板上的疑似補型インバータ回路の写真。

なお、上記以外にOTFTの環境安定性を向上するために7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) や2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ)および4-aminobenzonitrile (ABN)³⁹などの添加剤を使用して欠陥を除去する方法がありますが、動作安定性と環境安定性の双方に優れた伸縮性OTFTの開発するためには、アプローチの改善が必要です。

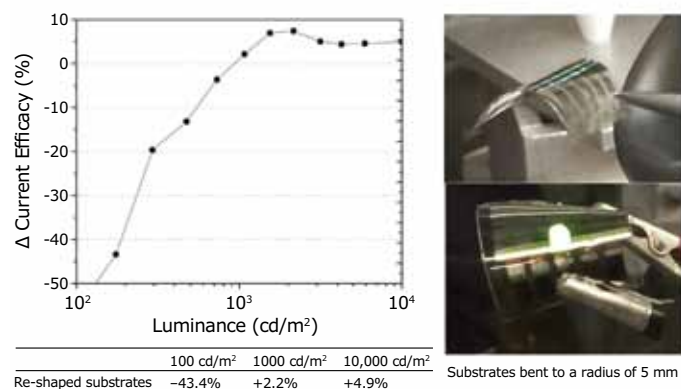


図4 形状回復後のSMP基板を用いた有機ELの電流効率の変化および湾曲させた状態でのデバイスの画像

一方、有機ELも、特に生体適合性SMP基板上に作製される場合、放熱の少ない、光遺伝学 (optogenetics、オプトジェネティクス) やその他生体工学用途で魅力的な特性を有する大面積光源の開発において非常に注目されています。SMP基板上の有機ELが最初に発表されたのは、酸化インジウムスズ (ITO) の代替として単層カーボンナノチューブ/ポリマー複合材料の電極を使用した例においてです。これらデバイスでは、最大電流効率が200 cd/m²において1.24 cd/A、ターンオン電圧が4.8 V、最大輝度が300 cd/m²を示しました。最近、我々はトップエミッション型逆構造緑色燐光有機ELを生体適合性SMP基板上に作製し、電流効率33 cd/A (3.4 Vの低ターンオン電圧、1,000 cd/m²の高輝度) が得られたことを報告しています。これら素子の最大輝度は30,000 cd/m²以上で、高レベルの照射量を必要とする生体工学用途に最適です⁴⁰。さらに、これらサンプルの形状を変えて軟化させ、曲げ半径5 mm (ひずみ約1.5%) の曲線形状にすることが可能です。このデバイスは、低輝度 (100 cd/m²) で性能が大幅に低下しますが、大きなバイアスを加えた場合でも同等の性能を示すため、高輝度を必要とする用途で非常に有望です (図4)。測定したすべての素子が最初の加熱および再成形に耐え、元の形状に戻りました。生体適合性SMP上の有機ELの性能および熱機械的性質をさらに改善する方法として、熱活性化遅延蛍光 (TADF: thermally-activated delayed fluorescence) 発色団⁴¹や、高い I_{on} を示す電子および正孔輸送材料⁴²の使用が考えられます。これら研究では、フレキシブルかつ適合性のある

デバイス向けに、トップエミッション型逆構造有機ELをSMP基板上に熱蒸着できることが示されており、幅広い応用可能性が紹介されています。ただし、これら蒸着有機ELの機械的性質にはまだ制約があり、形状変化を繰り返したり、より過酷な変形を受けた際に、金属層への亀裂や最終的な有機ELの破損につながる可能性があります。SMPを用いた有機ELに関する破損原因の評価や機械的信頼性を確保するための最善な方法を探るためには、詳細な研究が必要です

結論および今後の展望

SMPのような柔軟性基板上の有機オプトエレクトロニクスの可能性を最大限に活かすためには、いくつかの課題に取り組む必要があります。最優先すべき要件の1つは、ソフト基板上に作製したデバイスの環境安定性および動作安定性を十分に確保することです。環境安定性の改善と水分透過に関する制約の低減を目的に、リジッドなバリア層の使用可能性について理解を深めるため、柔らかい弾性基板上にALD法で堆積したバリア膜などの研究が必要です。材料の観点では、酸化されにくいフロンティア軌道を持つ有機半導体の開発において大幅な進歩がみられています^{30,43-45}。また、ナノ凝集体への電荷輸送の閉じ込めも、伸縮可能であると同時に周囲の酸素および水との相互作用を受けにくい材料の開発において有望な方法であると考えられます。さらに、分子添加剤によりOLED⁴⁶、OTFT³⁹、およびOPV⁴⁷の安定性が向上することが最近示されています。一方、界面設計に関する進展から、仕事関数の制御がデバイス安定性を改善する効果的な方法であることが示されています。例として、polyethylenimine ethoxylated (PEIE) および分岐ポリエチレンイミン (PEI: polyethylenimine) が、環境安定性を有する様々な導体から電子注入および収集が可能であることを我々は見出しましたが⁴⁸、OPVの安定性向上にも寄与することが明らかになっています⁴⁹。仕事関数を減少させる他にも、これら材料は有機半導体のn型ドーピングにつながり⁴⁸、その結果、n型ドーブ領域が相分離によって形成される可能性があり、OPV内で自己組織化した電子収集界面の生成が見られています⁵⁰。同じように、p型ドーパントを使用することで、反応性の高い金属を使用せずに環境安定性の高い界面を形成する方法の実現が期待され、デバイス構造の簡素化につながる可能性もあります。例として、我々は最近、薄膜作製後、リンモリブデン酸 (PMA: phosphomolybdic acid) のニトロメタン溶液中に浸漬すると、有機半導体膜が限定的な深さまで効率的にp型ドーピングされることを見出しました。界面を電氣的にドーピングできるため、用いる金属の仕事関数による制約がなくなり、膜形成前にPEIEを光活性層溶液に混合して作製したバルクヘテロ接合フィルムに適用することで、電子収集および正孔収集の機能性が光活性層に組み込まれた単層OPVを得ることができます⁵¹。このように、伸縮可能な有機半導体およびデバイスの開発はまだ初期段階にあるものの、有機オプトエレクトロニクス分野の進歩により、機械的に柔軟なだけでなく、次世代の伸縮性オプトエレクトロニクスデバイスに要求されるレベルの性能を発揮できるデバイスの実現が期待されます。

Acknowledgements

We would like to thank funding in part from MilliporeSigma (Sigma Aldrich), the Office of Naval Research Awards N00014-04-1-0313, N00014-14-1-0580, and N00014-16-1-2520 through the MURI Center CAOP.

References

- (1) Bauer, S.; Bauer-Gogonea, S.; Graz, I.; Kaltenbrunner, M.; Keplinger, C.; Schwödiauer, R. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 149–162.
- (2) Meyers, M. A.; Chen, P.-Y.; Lin, A. Y.-M.; Seki, Y. *Prog. Mater. Sci.* **2008**, *53*, 1–206.
- (3) Fleck, N. A.; Deshpande, V. S.; Ashby, M. F. *Proc. Royal Soc. A* **2010**, DOI: 10.1098/rspa.2010.0215.
- (4) McCoul, D.; Hu, W.; Gao, M.; Mehta, V.; Pei, Q. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1500407.
- (5) Greaves, G. N.; Greer, A. L.; Lakes, R. S.; Rouxel, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 986–986.
- (6) Qi, D.; Liu, Z.; Leow, W. R.; Chen, X. *MRS Bull.* **2017**, *42*, 103–107.
- (7) Xu, F.; Zhu, Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5117–5122.
- (8) Kim, M.-G.; Alrowais, H.; Pavlidis, S.; Brand, O. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604466.
- (9) Roth, B.; Savagatrup, S.; de los Santos, N. V.; Hagemann, O.; Carlé, J. E.; Helgesen, M.; Livi, F.; Bundgaard, E.; Søndergaard, R. R.; Krebs, F. C.; Lipomi, D. J. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2363–2373.
- (10) Yi, H. T.; Payne, M. M.; Anthony, J. E.; Podzorov, V. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1259.
- (11) Someya, T.; Bauer, S.; Kaltenbrunner, M. *MRS Bull.* **2017**, *42*, 124–130.
- (12) Onorato, J.; Pakhnyuk, V.; Luscombe, C. K. *Polym. J.* **2017**, *49*, 41–60.
- (13) Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J. N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V. R.; To, J. W. F.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C.; Oh, J. Y.; Wang, Y.; Kim, Y.-H.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; Tok, J. B.-H.; Chung, J. W.; Bao, Z. *Science* **2017**, *355*, 59–64.
- (14) Oh, J. Y.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Chortos, A.; Lissel, F.; Wang, G.-J. N.; Schroeder, B. C.; Kurosawa, T.; Lopez, J.; Katsumata, T.; Xu, J.; Zhu, C.; Gu, X.; Bae, W.-G.; Kim, Y.; Jin, L.; Chung, J. W.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. *Nature* **2016**, *539*, 411–415.
- (15) Lipomi, D. J.; Vosgueritchian, M.; Tee, B. C. K.; Hellstrom, S. L.; Lee, J. A.; Fox, C. H.; Bao, Z. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 788–792.
- (16) Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J. N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V. R.; To, J. W. *Science* **2017**, *355*, 59–64.
- (17) Cai, G.; Wang, J.; Qian, K.; Chen, J.; Li, S.; Lee, P. S. *Adv. Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/advs.201600190.
- (18) Zhu, S.; So, J.-H.; Mays, R.; Desai, S.; Barnes, W. R.; Pourdeyimi, B.; Dickey, M. D. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2308–2314.
- (19) Ware, T.; Simon, D.; Arreaga-Salas, D. E.; Reeder, J.; Rennaker, R.; Keefer, E. W.; Voit, W. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3470–3479.
- (20) Mather, P. T.; Luo, X.; Rousseau, I. A. *Annu. Rev. Mater.* **2009**, *39*, 445–471.
- (21) Meng, H.; Li, G. *Polymer* **2013**, *54*(9), 2199–2221.
- (22) Liu, Y.; Boyles, J. K.; Genzer, J.; Dickey, M. D. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1764–1769.
- (23) Wang, H.; Wang, Y.; Tee, B. C. K.; Kim, K.; Lopez, J.; Cai, W.; Bao, Z. *Adv. Sci.* **2015**, DOI: 10.1002/advs.201500103.
- (24) Avendano-Bolivar, A.; Ware, T.; Arreaga-Salas, D.; Simon, D.; Voit, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3095–3099.
- (25) Reeder, J.; Kaltenbrunner, M.; Ware, T.; Arreaga-Salas, D.; Avendano-Bolivar, A.; Yokota, T.; Inoue, Y.; Sekino, M.; Voit, W.; Sekitani, T.; Someya, T. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4967–4973.
- (26) Lu, H.; Liang, F.; Yao, Y.; Gou, J.; Hui, D. *Compos. Part B-Eng.* **2014**, *59*, 191–195.
- (27) Hwang, D. K.; Dasari, R. R.; Fenoll, M.; Alain-Rizzo, V.; Dindar, A.; Shim, J. W.; Deb, N.; Fuentes-Hernandez, C.; Barlow, S.; Bucknall, D. G.; Audebert, P.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4445–4450.
- (28) Hwang, D. K.; Fuentes-Hernandez, C.; Fenoll, M.; Yun, M.; Park, J.; Shim, J. W.; Knauer, K.; Dindar, A.; Kim, H.; Kim, Y. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 3378–3386.
- (29) Wang, C.-Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Yun, M.; Singh, A.; Dindar, A.; Choi, S.; Graham, S.; Kippelen, B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2016**, *8*, 29872–29876.
- (30) Roberts, M. E.; Mannsfeld, S. C. B.; Queralto, N.; Reese, C.; Locklin, J.; Knoll, W.; Bao, Z. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 12134–12139.
- (31) Yun, M.; Sharma, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Hwang, D. K.; Dindar, A.; Singh, S.; Choi, S.; Kippelen, B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 1616–1622.
- (32) Choi, S.; Fuentes-Hernandez, C.; Wang, C.-Y.; Wei, A.; Voit, W.; Zhang, Y.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *SPIE Organic Photonics Electronics* **2015**, 95680A-95680A-5.
- (33) Bulusu, A.; Singh, A.; Wang, C.; Dindar, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Kim, H.; Cullen, D.; Kippelen, B.; Graham, S. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 085501.
- (34) Davison, A.; Holm, R. H.; Benson, R. E.; Mahler, W. *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 8–26.
- (35) Qi, Y.; Sajoto, T.; Barlow, S.; Kim, E.-G.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12530–12531.
- (36) Tiwari, S. P.; Potscavage Jr, W. J.; Sajoto, T.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 860–863.
- (37) Choi, S.; Fuentes-Hernandez, C.; Wang, C.-Y.; Khan, T. M.; Larrain, F. A.; Zhang, Y.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2016**, *8*, 24744–24752.
- (38) Jen, S.-H.; Bertrand, J. A.; George, S. M. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 084305.
- (39) Nikolka, M.; Nasrallah, I.; Rose, B.; Ravva, M. K.; Broch, K.; Sadhanala, A.; Harkin, D.; Charnet, J.; Hurhangee, M.; Brown, A.; Illig, S.; Too, P.; Jongman, J.; McCulloch, I.; Bredas, J.-L.; Sirringhaus, H. *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 356–362.
- (40) Gaj, M. P.; Wei, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Zhang, Y.; Reit, R.; Voit, W.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2015**, *25*, 151–155.
- (41) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- (42) Gaj, M. P.; Fuentes-Hernandez, C.; Zhang, Y.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2015**, *16*, 109–112.
- (43) Hwang do, K.; Dasari, R. R.; Fenoll, M.; Alain-Rizzo, V.; Dindar, A.; Shim, J. W.; Deb, N.; Fuentes-Hernandez, C.; Barlow, S.; Bucknall, D. G.; Audebert, P.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4445–4450.
- (44) Knopfmacher, O.; Hammock, M. L.; Appleton, A. L.; Schwartz, G.; Mei, J.; Lei, T.; Pei, J.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 2954.
- (45) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319–1335.
- (46) Tsang, D. P.-K.; Matsushima, T.; Adachi, C. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22463.
- (47) Shang, Z.; Heumüller, T.; Prasanna, R.; Burkhard, G. F.; Naab, B. D.; Bao, Z.; McGehee, M. D.; Salleo, A. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1601149.
- (48) Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, *336*, 327–332.
- (49) Weerasinghe, H. C.; Rolston, N.; Vak, D.; Scully, A. D.; Dauskardt, R. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *152*, 133–140.
- (50) Kang, H.; Lee, J.; Jung, S.; Yu, K.; Kwon, S.; Hong, S.; Kee, S.; Lee, S.; Kim, D.; Lee, K. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11587–11591.
- (51) Kolesov, V. A.; Fuentes-Hernandez, C.; Chou, W.-F.; Aizawa, N.; Larrain, F. A.; Wang, M.; Perrotta, A.; Choi, S.; Graham, S.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Nat. Mater.* **2016**, DOI: 10.1038/NMAT4818.

ポリジメチルキロキサン(PDMS)

最新製品情報は [Aldrich.com/pdms](https://www.aldrich.com/pdms) をご覧ください。

SYLGARD® Silicone

Name	Description	Size	カタログ番号
SYLGARD® 184	Prewieghed monomer and curing agent in convenient blister packs.	10 g clip-pack	761036-5EA
		5 g clip-pack	761028-5EA
	SYLGARD 184 Silicone Elastomer Kit is comprised of Base/ Curing Agent to be mixed in a 10 (base) :1 (curing agent) ratio by weight for manual mixing.		
SYLGARD® 170 silicone elastomer	Form: Black liquid (part A), off-white liquid (part B) Viscosity: 3160 cPs (part A), 1110 cPs (part B)	10 cc dual syringe with the static mixer	805998-3EA

Hydride (H) Terminated PDMS

Name	Structure	Molecular Weight	Viscosity (cSt)	カタログ番号
Poly(dimethylsiloxane), hydride terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average $M_n \sim 580$	-	423785-50ML 423785-250ML
		average $M_n \sim 17,500$	~ 500	482064-100ML
		average $M_n \sim 24,000$	$\sim 1,000$	482145-100ML

Methyl (CH₃) Terminated PDMS

Name	Structure	Viscosity (cSt)	カタログ番号
Hexamethyldisiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0.65	469300-50ML 469300-250ML
Poly(dimethylsiloxane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1.0	469319-50ML
Poly(methylhydrosiloxane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	~ 3	482382-20ML
		12-45	176206-50G 176206-250G

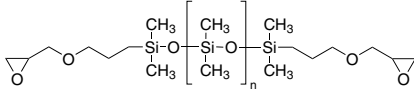
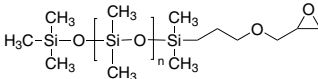
Hydroxy (OH) Terminated PDMS

Name	Structure	Viscosity	カタログ番号
Poly(dimethylsiloxane), bis(hydroxyalkyl) terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100 cP	481246-25ML 481246-100ML
Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~ 25 cSt	481939-100ML 481939-500ML
		~ 65 cSt	481955-100ML 481955-500ML
		~ 750 cSt	481963-100ML 481963-500ML
		2550-3570 cSt	432989-100ML 432989-500ML
		3,500 cSt	482161-250ML
		18,000-22,000 cSt	432997-100ML 432997-500ML
		$\sim 50,000$ cSt	482005-100ML
Poly(dimethylsiloxane), monohydroxy terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	~ 79 cSt	480355-50ML

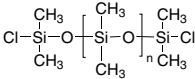
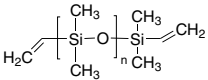
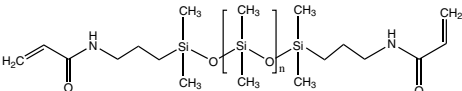
Amine (NH₂) Terminated PDMS

Name	Structure	Molecular Weight	Viscosity (cSt)	カタログ番号
Poly(dimethylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average $M_n \sim 2,500$	50	481688-10ML 481688-50ML
		average $M_n \sim 27,000$	2,000	481696-50ML

Epoxy Terminated PDMS

Name	Structure	Molecular Weight	Viscosity (cSt)	カタログ番号
Poly(dimethylsiloxane), diglycidyl ether terminated		average M_n ~800	15	480282-50ML 480282-250ML
Poly(dimethylsiloxane), monoglycidyl ether terminated		average M_n ~5,000	~65	480290-25ML

Other End Group Functionalized PDMS

Name	Structure	Molecular Weight	Viscosity (cSt)	カタログ番号
Poly(dimethylsiloxane), chlorine terminated		average M_n ~3,000	~3	481653-50ML
Poly(dimethylsiloxane), vinyl terminated		average M_w ~25,000	850-1,150	433012-100ML 433012-500ML
Polydimethylsiloxane-diacrylamide		average M_n 1,200	-	798266-1G

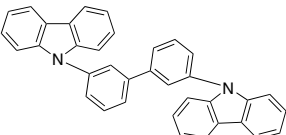
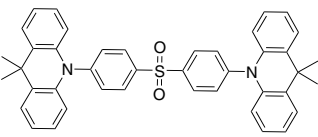
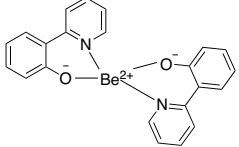
有機EL・高分子有機EL材料

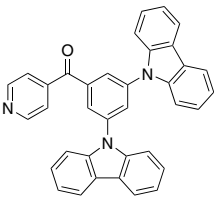
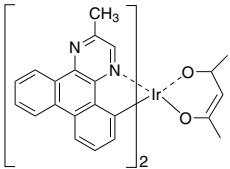
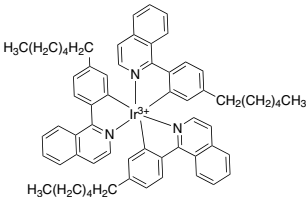
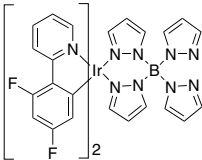
最新製品情報は Aldrich.com/oel をご覧ください。

発光ポリマー

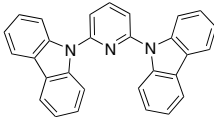
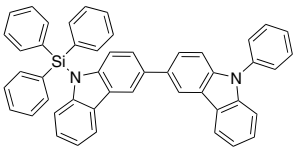
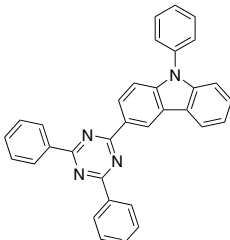
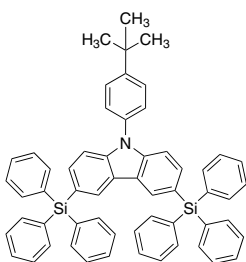
Name	Molecular Weight	カタログ番号
Super yellow light-emitting PPV copolymer	average M_n >400,000 average M_w >1,300,000	900438-1G
Orange light-emitting PPV copolymer	average M_n 340,000 average M_w 1,750,000	900440-1G
Green light-emitting spiro-copolymer	average M_n >100,000 average M_w >400,000	900441-250MG
Red light-emitting spiro-copolymer	average M_n 50,000 average M_w 180,000	900444-250MG
	average M_n 105,000 average M_w 470,000	900447-250MG
	average M_n 120,000 average M_w 720,000	900446-250MG
F8BT	average M_n >20,000 average M_w >20,000	900979-250MG
	average M_w 10,000-20,000	900978-250MG

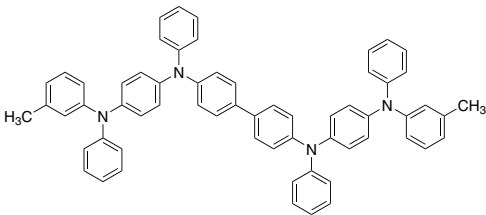
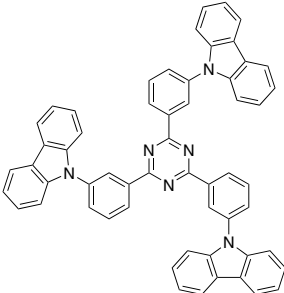
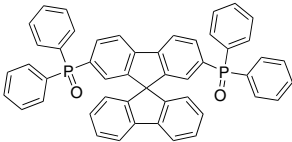
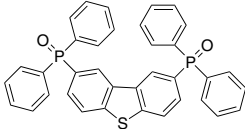
低分子発光材料・ドーパント

Name	Structure	Purity	カタログ番号
<i>m</i> -CBP		>99%, HPLC (sublimed)	900938-250MG 900938-1G
DMAC-DPS		>99%, HPLC (Sublimed)	900940-250MG 900940-1G
Bepp ₂		>99%, HPLC (sublimed)	900959-100MG 900959-500MG

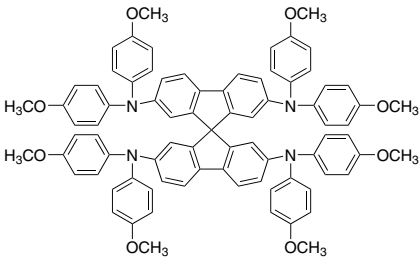
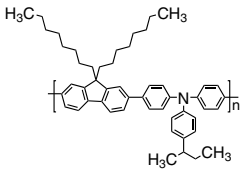
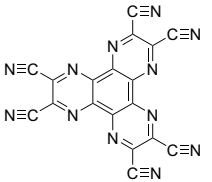
Name	Structure	Purity	カタログ番号
mDCBPY		≤98%	901039-500G
Ir(MDQ) ₂ (acac)		>99%, HPLC (sublimed)	901074-100MG 901074-500MG
Hex-Ir(piq) ₃		>99%	901104-100MG
FIr6		>99%	901106-100MG

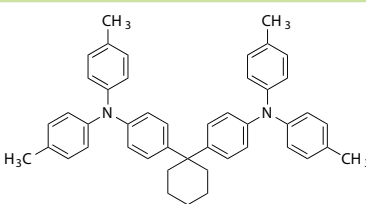
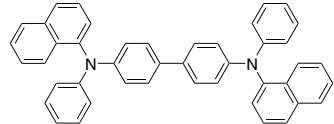
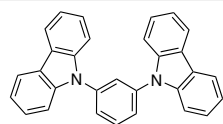
ホスト材料

Name	Structure	Purity	カタログ番号
2,6-Bis(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)pyridine		≥98%	900922-500MG
9-Phenyl-9'-(triphenylsilyl)-3,3'-bicarbazole		≤97%	900963-250MG
DPTPCz		≤97%	900964-500MG
CzSi		≤97%	900965-500MG

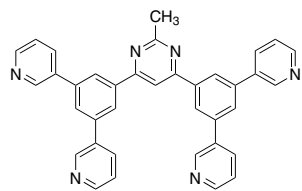
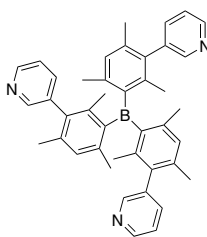
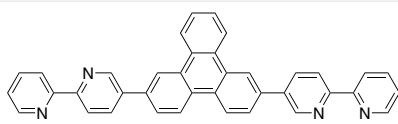
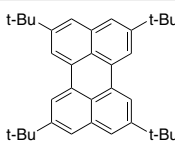
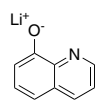
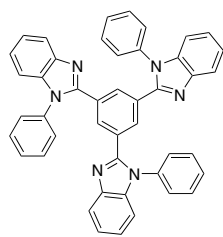
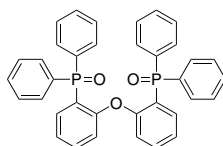
Name	Structure	Purity	カタログ番号
<i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>N,N'</i> -bis-[4-(phenyl- <i>m</i> -tolylamino)phenyl]biphenyl-4,4'-diamine		≥98%	900968-250MG
TCPZ		≥98%	900969-500MG
SPP013		>99%, HPLC	900977-100MG 900977-500MG
PPT		>99% (sublimed)	901102-250MG 901102-1G

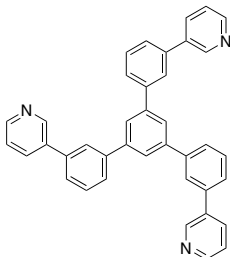
ホール輸送材料

Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
Spiro-MeOTAD		99%, HPLC	792071-1G 792071-5G
TFB		average M_w >30,000 by GPC	901101-250MG 901101-1G
2,2',7,7'-Tetrakis(<i>N,N</i> -diphenylamino)-9,9-spirobifluorene		99%, HPLC	765007-1G
Dipyrzino[2,3- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i>]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile		97%, HPLC	764957-1G

Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
4,4'-Cyclohexylidenebis[<i>N,N</i> -bis(4-methylphenyl)benzenamine]		97%	757284-1G 757284-5G
<i>N,N'</i> -Di(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine		96%	734594-5G
1,3-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)benzene		97%	701874-5G

電子輸送・ホールブロック材料

Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
B ₃ PYMPM		>99%, HPLC (sublimed)	900958-100MG 900958-500MG
3TPYMB		>99%, HPLC (sublimed)	900953-100MG 900953-500MG
BPy-TP2		>99%, HPLC (sublimed)	900939-100MG 900939-500MG
TBPE		>99%, HPLC (sublimed)	900937-250MG
Liq		>99.5%, HPLC (sublimed)	900928-1G
TPBi		≥99.5%, HPLC	806781-500MG
DPEPO		98%	805459-5G

Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
TmPyPB		99%, HPLC	790907-1G 790907-5G

カーボンナノチューブ

最新製品情報は [Aldrich.com/cnt](https://www.aldrich.com/cnt) をご覧ください。

単層カーボンナノチューブ

Production Method	Dimensions	Purity	カタログ番号
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	average diameter 2 nm	>70%	755710-250MG 755710-1G
CoMoCAT™ Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	average diameter 0.84 nm	≥95% (≥99% as carbon nanotubes)	775533-250MG 775533-1G
	average diameter 0.83 nm	≥90% (≥99% as carbon nanotubes)	704121-250MG 704121-1G
	average diameter 0.78 nm	≥95% (≥99% as carbon nanotubes)	773735-250MG 773735-1G
	average diameter 0.78 nm	≥90% (≥99% as carbon nanotubes)	704148-250MG 704148-1G
	diameter 1.3 nm	≥90% (≥80% as carbon nanotubes)	724777-250MG 724777-1G
	average diameter 0.82 nm diameter 0.7 - 1.3 nm	≥89% (≥99% as carbon nanotubes)	704113-250MG 704113-1G
Electric Arc Discharge Method	D × L 2-10 nm × 1-5 μm (bundle dimensions) 1.3-1.5 nm (individual SWNT diameter)	40-60 wt. %	698695-1G 698695-5G
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	2% (Metallic) 98% (Semiconducting)	750522-1MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750514-25MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750492-100MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	2% (Semiconducting) 98% (Metallic)	750530-1MG
Super-growth (SG) method	average diameter 3 - 5 nm L 300 - 500 μm (in forest)	≥98% (carbon basis)	900711-5G

二層カーボンナノチューブ

Production Method	Dimensions	Purity,	カタログ番号
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 3.5 nm × >3 μm (TEM)	Metal Oxide ≤10% TGA	755141-1G
	avg. diam. × L 3.5 nm × 1-10 μm (TEM)	Metal Oxide <10% TGA	755168-1G

多層カーボンナノチューブ

Production Method	Description	Purity	カタログ番号
CoMoCAT™ synthesis process	D × L 2.5-3 nm × 2-6 μm Deposition temp: 550 ± 50 °C G/D ratio: ≥10 (Raman) Median number of walls: 2 to 3 (TEM)	≥94%(carbon as CNT by TGA) moisture content ≤5 wt. % TGA	900788-1G 900788-250MG
Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	O.D. × L 10-40 nm × 0.5-1.5 mm diam. × L 10-40 nm × 0.5-1.5 mm flake of bundled CNTs	>95% carbon basis	901002-1G
	aspect ratio >100 (by FE-SEM) D/G ratio: 0.1 (by Raman spectroscopy)	>99.5% carbon basis (by X-ray fluorescence)	901019-25G
	O.D. × L 6-13 nm × 2.5-20 μm 12 nm (average diameter, HRTEM) 10 μm (average length, TEM)	>98% carbon basis	698849-1G
	D × L 110-170 nm × 5-9 μm	>90% carbon basis	659258-2G 659258-10G

Production Method	Description	Purity	カタログ番号
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 9.5 nm × <1 µm (TEM) thin and short	Metal Oxide <5% TGA	755117-1G
	avg. diam. × L 9.5 nm × 1.5 µm (TEM) thin	Metal Oxide <5% TGA	755133-5G
Electric Arc Discharge Method	O.D. × L 7-12 nm × 0.5-10 µm powdered cylinder cores	20-30% MWCNT basis	406074-500MG 406074-1G 406074-5G
	O.D. × L 7-15 nm × 0.5-10 µm as-produced cathode deposit	>7.5% MWCNT basis	412988-100MG 412988-2G 412988-10G
Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Method	diam. × L 100-150 nm × 30 µm (SEM) vertically aligned on silicon wafer substrate	>95 atom % carbon basis(x-ray)	687804-1EA

subscribe today

Don't miss another
topically focused technical review.

ご登録いただいた方に、*Material Matters™*を無料で
お送りしています。

- Advances in cutting-edge materials
- Technical reviews on emerging technology from leading scientists
- Peer-recommended materials with application notes
- Product and service recommendations



ニュースレターのダウンロードや
定期送付のお申し込みは下記サイトへ
aldrich.com/mscatalog-jp

MERCK

有機太陽電池のIoT、建築、ウェアラブルデバイスへの応用



Graham Morse,¹ Richard Harding,^{1*} Nicolas Blouin,² Hannah Buerckstrummer²
Not pictured: Agnieszka Pron,¹ Stephan Wieder,² David Mueller,² and Stephane Berny³

¹Merck Chemicals Ltd, Chilworth Technical Centre, University Parkway, Southampton. SO16 7QD, U.K.

²Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt I Germany

³Merck Selbstmedikation GmbH, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany

*Email: richard.harding@merckgroup.com

はじめに

高性能有機半導体が開発されたことで、有機太陽電池 (OPV: organic photovoltaic) がこの数年で重要な代替エネルギー技術として注目されています。新たに開発されたOPV用活性材料は非毒性で、費用効率がよく環境に優しいロール・ツー・ロール方式 (roll-to-roll) で作製することが可能で、この製造工程におけるエネルギー消費量は、従来の太陽電池と比較して数桁少なく抑えられます。その結果、OPVシステムは他の太陽光技術と比較して、ペイバックタイムが大幅に短くなります¹⁻³。OPVモジュールは薄くフレキシブルなラミネート構造で、標準的なガラスのラミネート加工をはじめ、様々な種類の基板や建築材料に容易に追加できます。さらに、OPVシステムの性能は、散乱光や高温などの屋外特有の条件下でも低下しません。活性材料を自在に調節して適応させることで、色、形状、透明度などの特別な要求を満たすモジュールデザインの作製が可能になります。そのため、OPVは、プロダクトデザイナーや建築家からの機能性および意匠性に関する要求により多く応えることができます⁴。図1に示すように、最近OPV技術を使用して>250 m²のフレキシブルな発電システムが作製され、半透明構造で平均約5%のエネルギー変換効率 (PCE: power conversion efficiency) の性能が得られています⁴。

「モノのインターネット」(IoT: Internet of Things) と呼ばれる概念が急速に発展しており、これは他のデバイスを検出して通信するために普段使用する「もの」がインターネットに接続されることを指します。IoTは、生活の質にプラスの影響を与え、かつ莫大なビジネスチャンスをもたらす可能性を秘めているため、非常に強い関心を集めています。IoTの恩恵を早くから受けているのは、エンジニアリング、物流、交通、管理・監視の各分野です⁵。McKinseyによるIoTのビジネスインパクトに関する最近の分析では、その関連テクノロジーの市場が2025年までに11兆米ドルに拡大するだろうと結論づけています⁶。IoTが成長するための鍵となる技術的な前提条件の1つは、オフィス、健康支援、小売店舗向けの、高い費用効率で低エネルギーかつメンテナンス不

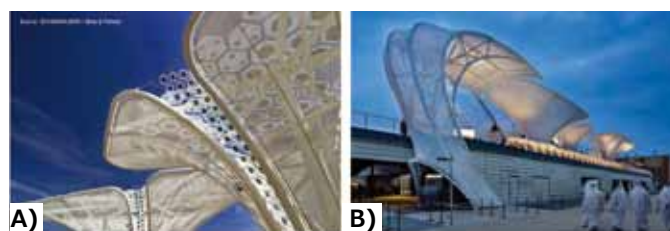


図1 2015年ミラノ国際博覧会のOPVソーラーツリー。A) 溶液堆積法で作製された一連のOPVソーラーモジュール (画像の青い六角形) が接続されて250 m²を超えるネットワークを形成し、日中に電池を充電します。B) 夜間は、ソーラーツリーの幹から発せられるOPVを電源とする光が、美しい陰影を作り出しています。

要な電源を使用した、革新的なハードウェア・インフラを開発者が構築可能である点にあります。太陽電池 (PV: photovoltaic) 技術は、小型化、自立・分散型用途での低電力動作や携帯性の可能性があるため、IoT用エネルギーハーベスティングシステムとして特に注目されています。

こうした理由から、建築要素、IoT、ウェアラブルデバイス用のエネルギー源として、OPVに対する関心が高まっています。本レビューでは、有機太陽電池の材料とデバイス設計に関する最近の進歩をいくつか紹介し、低電力、低メンテナンスで環境に優しいハードウェア・ソリューションの大規模な展開を可能にするエネルギー源としてOPV技術を用いた例を示します。

有機太陽電池の設計

溶液プロセスによる有機太陽電池は、HeegerとSariciftciによって最初に報告されました⁷。その後、励起子が拡散しなければならない平均経路長を最短に抑えながらデバイス内の光吸収を最大化するため、バルクヘテロ接合 (BHJ: bulk heterojunction) と呼ばれるコンセプトが

登場しました⁸。芳香族系化合物の設計に必要な最新の合成技術やツールが利用できるようになり、多様な材料をBHJ太陽電池に使用することが可能です。実験室におけるBHJ太陽電池の効率は、過去20年間で約3%⁸から12%以上⁹に向上しました。その結果、現在、OPVは商業的に大きな関心を集めており、大型、小型双方の新しい用途に影響を及ぼすことが期待されています。

バルクヘテロ接合のコンセプト

BHJ太陽電池の作製では、複数の層を連続塗布または印刷し、各層が電荷の生成、分離、抽出のそれぞれの役割を果たすような多層構造を形成します。各層は可溶性成分を含むインクを用いて印刷されるため、下の層が溶出しないようにそれぞれの層を設計する必要があり、直交性 (orthogonality) として知られています。BHJ太陽電池のデバイス構造は主に2種類あり、一般に従来型および逆構造型と呼ばれています (図2)。これらの構造では、通常は酸化インジウムスズ (ITO) またはITO-金属-ITO (IMI) などの透明導電体でガラスやプラスチック (PETまたはPEN) などの透明基板上にパターンを形成します。次に、正孔もしくは電子が選択的に通過するように設計された層を透明導電体表面に塗布します。中間層、ブロッキング層、または輸送層として知られるこれらの層には、有機化合物やポリマーから金属、金属酸化物にいたる幅広い種類の材料が使用されます。最も多用されているブロッキング層には、アノードを形成する電子ブロッキング層 (EBL : electron blocking layer) としてPEDOT:PSSや酸化モリブデン、カソードを形成する正孔ブロッキング層 (HBL : hole blocking layer) として酸化亜鉛、PFN、PEIEがあります。続くBHJが無極性芳香族溶媒に最も溶解するため、これら材料はBHJとの直交性を考慮し、極性溶媒に溶解するよう設計されます。

バルクヘテロ接合は2つの構成要素から形成され、ドナーとアクセプターは共通の溶媒系に相互に溶解します。インクの乾燥後、得られる膜にはドナーとアクセプターをそれぞれ多く含む相が形成され、ドナーとアクセプターのネットワークが互いに入り込んだバルクヘテロ接合となります。ドナー成分が正孔、アクセプター成分が電子を輸送

するように設計されます。励起子は界面で自由電荷に分離するため、二つの相の接触面積が大きいことが望まれます。これらの材料は有機低分子またはポリマーのいずれかですが、最も一般的なシステムでは高分子ドナー材料と可溶性低分子アクセプター材料が使用されています。高性能BHJ太陽電池に使用されるポリマーには、化合物設計およびその多様性に関する制限はなく、その中でも優れた材料は、光を吸収して多種多様な色を生み出す特性に影響を与えるバンドギャップについて、広い範囲をカバーします。最後に、BHJの上に相補的なブロッキング層が塗布され、続いて半透明または透明の上部電極が作製されます。多くの場合、上部電極は銀、アルミニウム、またはPEDOT:PSSを単独または組み合わせて作製します。

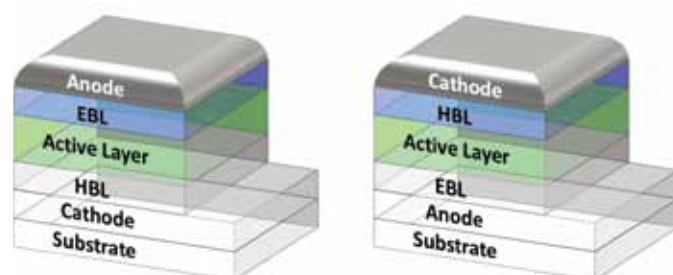


図2 従来型および逆構造型BHJ太陽電池の一般的な構造

OPVの材料開発

材料の設計

この20年間でOPV材料の分野は大幅に進歩しました^{8,9}。この進歩は、OPVデバイスの動作原理の理解が深まり、より適合性の高い有機材料が新たに開発された結果です。BHJはドナー (正孔を輸送) とアクセプター (電子を輸送) の混合物であり (図3)、これらが互いに入れ込んだ構造をとることで、励起子を高効率で自由電荷に分離することが可能になります。通常、BHJはポリマー、オリゴマーまたは低分子、 π 共役系ドナーやフラーレンアクセプターで構成されます¹⁰。

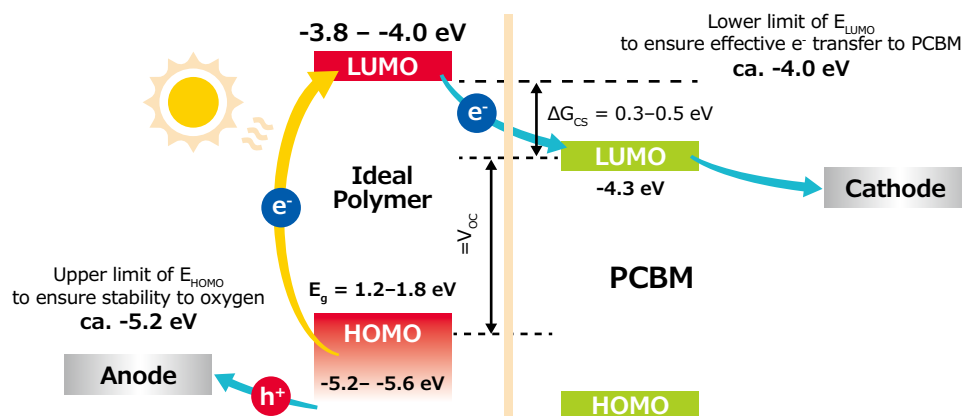


図3 ドナーポリマーのバンドギャップ (最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の差) のコンセプトを用いたOPV動作原理 (オリゴマーおよび低分子の場合も同様)

フラーレン誘導体とブレンドした際に、ドナーとして最適なポリマーは次の性質を示します。(1) -5.1 eV未満のHOMOエネルギー準位により、空気中での安定性の確保とポリマー：フラーレン／低分子化合物界面での効率的な電荷分離が可能となり、また高い開放電圧 (V_{oc}) が得られます。(2) -3.6～-4.0 eVの範囲のLUMOエネルギー準位により、励起子解離を促進する十分な駆動力が生成します。(3) 吸収スペクトルの広い、比較的小さなバンドギャップ (1.2～1.9 eV) により、太陽光を可能な限り吸収して高い短絡電流密度 (J_{sc}) を得ることが可能です。さらに、一般的な非塩素系有機溶媒に溶解しやすく、処理が容易である必要があります。

ローバンドギャップ共役系材料の開発には、主に2つの方法が用いられます。1つの方法は、励起状態でキノイド構造の形成を促進するユニットを組み込む手法です。別の方法に、材料骨格に電子供与性と電子受容性の構造を交互に組み込む手法があります (図4)。通常、ポリマーのHOMOエネルギー準位は電子豊富なユニットに由来し、LUMOエネルギー準位は電子不足ユニットに由来します。この方法によって、HOMOとLUMOの両エネルギー準位や溶解性も精密に調節することができます。

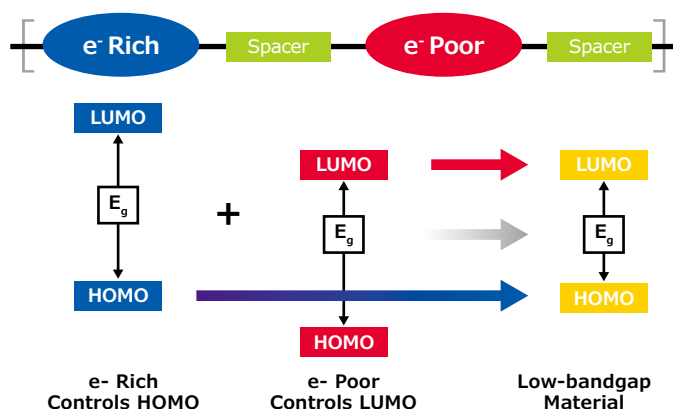


図4 ローバンドギャップOPV材料の設計原理

OPV材料は、多様な遷移金属を触媒とするクロスカップリング反応で合成されます。図5に示す3つの主な方法が、これら半導体ポリマーの合成に用いられています。

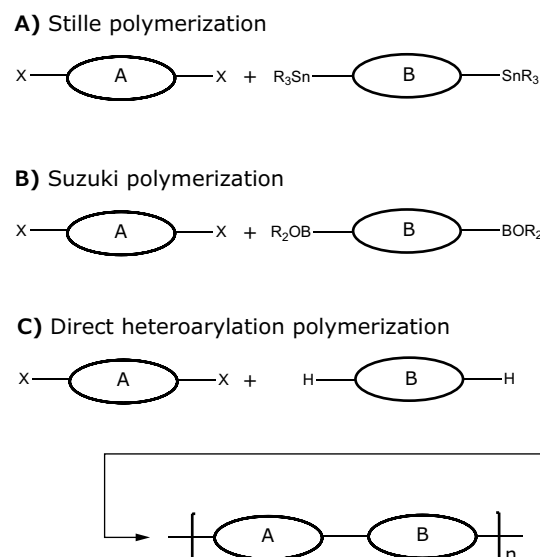


図5 OPVポリマーに用いられる重合反応

Stille重合は、共役ポリマーの合成法として最も汎用性の高い方法です。この方法は非常に強力なため、チオフェンや関連誘導体など既知の電子豊富な単量体の大部分に対して有効です。ただし、この方法の重大な欠点は、前駆体や廃棄物の安全な取扱いのための追加コストが必要な点にあります¹¹。鈴木カップリング重合を用いる方法もありますが¹²、特にOPVで使用されるチオフェンや関連誘導体のような電子豊富な単量体では、鈴木反応の条件に適合する単量体や官能基が限られています。さらに最近では、直接的ヘテロアリアル化重合が用いられています¹³。この場合、有機金属種の調製や精製が不要になるため、合成時間が短縮され、費用効率が向上します。ただし、直接的ヘテロアリアル化重合に適したモノマーはまだ少数しか見つかっておらず、この合成法の可能性と制約を完全に理解するためにはより詳細な研究が必要です。最新の低分子化合物やオリゴマーの多くは、類似のカップリング法を用いて調製されています。

将来の展望

新たなドナー材料の設計に関する研究が精力的に行われています。

図6は最も重要なドナーポリマーのいくつかを示したもので、材料設計における考え方の変化をよく表しています¹⁴⁻¹⁹。ポリマーの開発と同時に、低分子ドナー材料の開発も進められています。Bazanらは、低分子ドナー材料を用いたOPVで、7%を超える効率を達成しています²⁰。

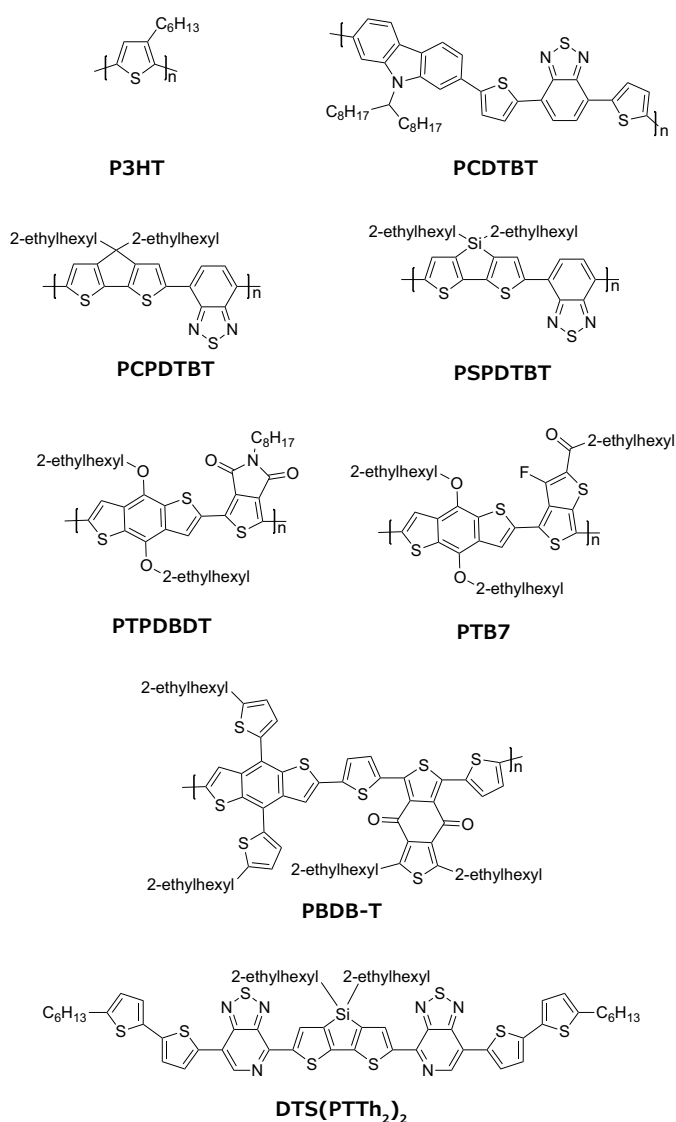


図6 OPV用ドナー材料の例

最近まで、アクセプター材料には、ほぼすべてフラーレン誘導体が使用されてきました(図7)。この分野の多くの研究では、BHJ有機太陽電池の V_{oc} 向上と、材料の溶解性改善のため、HOMO-LUMOエネルギー準位の精密な調整に重点が置かれています^{21,22}。

しかし、2014年以降、非フラーレンアクセプター(NFA: non-fullerene acceptor)を使用したOPVセルの性能が劇的に向上しており、その効率は2014年の5%²³から2016年末には12%²⁴にまで上昇しています。さらに、NFA材料の溶解性とエネルギー準位は従来のフラーレン系アクセプターよりも柔軟に調節できる可能性をもち、また強い光吸収体でもあるため、デバイス全体のEQE向上にも寄与します。このように、NFA材料には高い多様性があることがわかります²⁵。NFAの研究はまだ非常に初期の段階にありますが、NFAの利用によって最高20%のエネルギー変換効率の実現が期待されています。

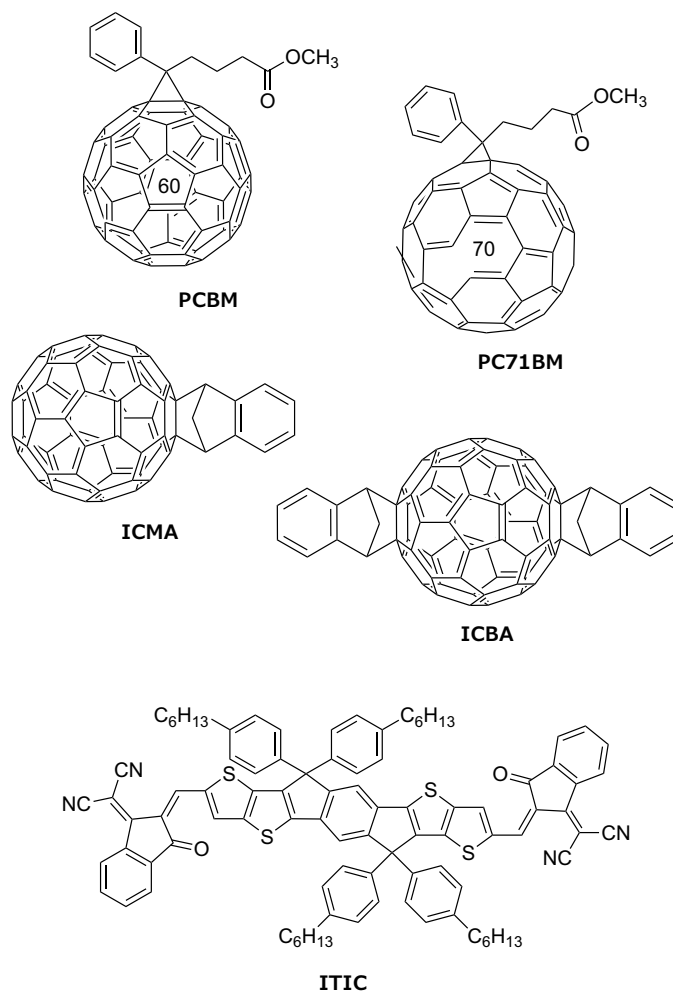


図7 OPVアクセプター材料の例

OPVの応用

OPV技術は、独特の色や色調のセルの実現を可能とします(図8A)。また、OPVシステムは軽量で、印刷やレーザー構造化技術を組み込むことが容易な溶液堆積法で製造されるため、本質的に設計の自由度を高くすることができます(図8Bおよび8C)。低電力IoTの実現には、多くの用途で(1)カスタマイズされたデザインや形状、(2)高性能および長寿命、(3)低メンテナンスのエネルギーハーベスティングシステムおよびデバイスや場所の相互運用性、が要求されます。ここでは、都市型建築、屋内IoT、ウェアラブルデバイスの3つのOPVの応用について紹介します。

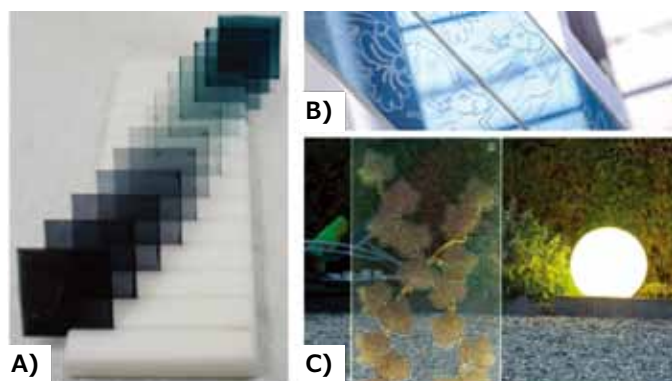


図8 有機太陽電池を使ったデザインの例 A) PV-Fシリーズ(Merckが開発したOPV活性インク)では、OPVモジュール製造用の大規模ロール・ツー・ロール装置との適合性を維持しながら、色や色調を選択できます。B) OPVIUS印刷システムによって製造された半透明OPVモジュール上のカスタマイズされたデザイン。C) Elektree: OPVIUS GmbHによるOPVを電源としたランプ。葉の形状をしたOPVモジュールを接続して作製されています。

OPVアーバン・ファサード

OPV技術をファサード(facade: 建物の正面をなす外観、デザイン)要素に統合する目的の1つは、建物のエネルギー消費量と二酸化炭素排出量をともに削減する点にあります。この世界的な傾向は、米国ではLEED (Leadership in Energy and Environmental Design) プログラムのような制度で実証され、欧州連合(EU)では、2021年までに新しい建物のエネルギー収支をほぼゼロにするという目標が設定されています。そのため、エネルギー管理システムの導入やスマートな建物の外観など、建物のエネルギー性能に関して積極的な取り組みが必要とされています。欧州委員会が近年発表した、気候変動と再生可能エネルギー分野に関する包括議案には、「スマートさの指標(SI: smartness indicator)」に関する法案が含まれています。これは、建物が居住者と対話する能力や、電力網からのエネルギー消費量を建物自体で管理する能力を評価するための指標です²⁶。

最新のスマート建築では、現在の建物に一般に見られる暖房や換気、空調システムを越えて広がる協調システムを装備することが期待されています。照明、セキュリティ、安全性、エネルギー需要、パーソナライズ機能を管理するシステムが今後さらに一般的になるでしょう。都市環境でさまざまなIoTの応用を大規模展開するためにはエネルギーハーベスティング(ガラスまたは膜材)の使用が鍵になると考えられています。現在は多くのIoTが配電網または電池を電源としており、寿命に限界があり頻繁な保守が必要です。そのワイヤレスソリューションの例として、換気²⁷や日よけ⁶用のセンサーおよび小型電動システムがあります。

従来型太陽光発電技術と比較すると、OPVはデザイナーや建築家の機能性と意匠性に関する要望により応えることができ、同時に建物と太陽電池との融合も可能とします。OPVモジュールは、すでに多くのガラス製ファサードや膜構造建築物に利用されています。一例として、アディスアベバ(エチオピア)にあるアフリカ連合の平和・安全保障ビルでは、建物全体でOPVを電源とする照明が使用され、熱負荷が大幅に抑制されています(図9A)。また、OPVを建築要素に取り入れた最近の例として、2016年にTimo Carl Architecture(カッセル、ドイツ)の指揮の下、OPVIUS GmbHとBGT Bischoff Glas Technik AGの共同開発があります(図9D)。この例では、ドイツのマールブルクにある既存の建物の外側に設置されたエレベーターシャフトのガラス製ファサードに、OPVモジュールをラミネート加工しています。発電された電力はシャフトの換気に用いられ、熱の蓄積を防ぐために役立てられています。これらガラス製ファサードはドイツの安全基準および建築法規に準拠することが実証されたことは、大きな成果だといえます。より最近の設置例に、ブラジルのSUNEW社が作製したOPVファサードがあります(図9C)。

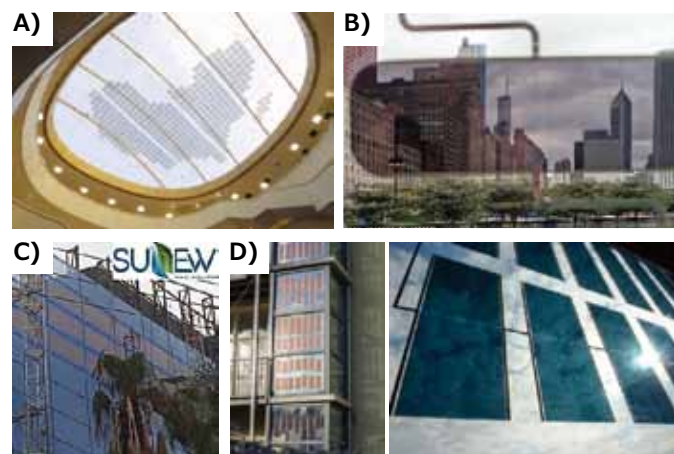


図9 A) アディスアベバのアフリカ連合平和・安全保障ビルに設置されている、MERCK PV-FシリーズとOPVIUS技術により作製したアフリカ大陸の形をしたOPVセル(帆)。B) Lisicon PV-Fシリーズを使用してOPVIUS GmbHが作製したグレーのOPVモジュール(効率は50 W/m²)。写真はアメリカのシカゴで開催されたArchitectures and Smart Materials Conferenceにて撮影。C) ブラジルのサンパウロにある建物にSUNEWが設置したOPVモジュール。D) ドイツのマールブルクにある屋外エレベーターの換気に使用されているOPVガラス製ファサード。

都市部では、スマートパーキングメーター、集中交通管理システム、アクティブディスプレイ、さらには自律走行車の管理などの普及とともに、新しい用途が生まれることが予想されます。OPVモジュールが軽量であるという利点を活用した興味深い方法の1つは、バス待合所などの設備にOPVモジュールを設置して「connected city (コネクティッド・シティ)」の発展を支援することです(図10A)。このような用途では、夜間照明用に電力を供給して利用者の安全性を向上させるだけでなく、大気環境や気温を計測するセンサー、リアルタイム交通監視用ハードウェア、電子機器用充電スタンドなどの装置が利用可能になります。

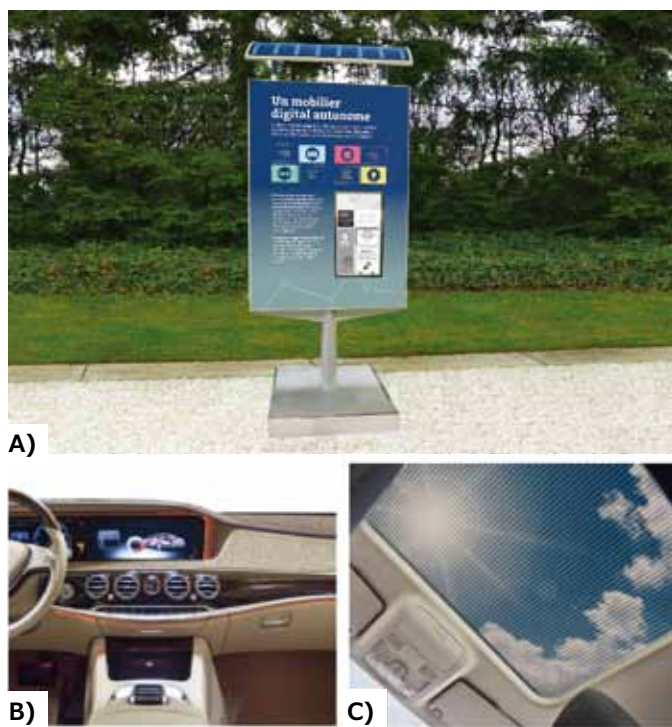


図10 A) JCDecaux社がArmor社と協力して考案した、モバイル技術、電子ペーパー画面、ASCA®太陽電池フィルムを備えたオフグリッド型キオスクの概念設計。B) OPVを使用する複数のIoTアプリケーションを装備したコンセプトカーの内装イメージ図。C) 太陽光の遮蔽、エネルギー効率の向上、IoTデバイスへの電力供給に使用可能なOPVを装備した自動車の屋根。コンセプトAにはARMOR ASCA OPVフィルム、コンセプトBとCにはOPVIUS GmbH Technologyが用いられています。

屋内IoT用OPV

屋外用途向けには基準太陽光スペクトル (AM1.5) が規定されていますが、屋内光の試験には、蛍光灯、LED、白熱電灯、窓越しの太陽光など、光源の種類が多いため基準がありません(図12A)²⁸。家庭またはオフィス環境で最も多用されている光源は蛍光灯または白色LEDであるため、技術的試験でもこれら照明が一般的に用いられています。その照度は、通常200ルクス(居室環境)から1000ルクス(オフィス環境)の範囲で、1 Sun条件の約100分の1から500分の1の光強度に相当します。屋内条件下で、ワイヤレスセンサーネットワークのノード(端末)のような低電力屋内デバイスのエネルギー消費量は数mWの範囲です²⁹。シリコン

系太陽電池のような確立された太陽電池技術は、このような弱い光でも十分な電力を供給できることがすでに明らかです。このような環境下での太陽電池技術の利用は、市販電池よりも環境に優しいだけでなく、低メンテナンスのデバイス製造の点でも有望です。その結果、この数年間に太陽電池技術を使用した屋内用製品がいくつか発売されており、その中にはOPVが用いられている製品もあります(図11)^{29,30}。

屋内IoT用途の場合、デザインの柔軟性や意匠性を向上し、重量の削減、そして最も重要な点である低照度下での効率改善によって、OPVは太陽電池システム固有の弱点に対処でき、システムの設置面積を抑えられます。最近の研究でCuttingらは、OPVデバイスへのLED光の照射により、屋外条件と比較して効率を最大350%向上できることを報告しています(図12B)。この結果は、同じ照射量の場合、シリコン系またはペロブスカイト型太陽電池の性能を大幅に上回っていることを示しています。この研究で使用されたOPVデバイスでは、無機系太陽電池よりも高い、20%PCE以上の高効率が得られています³¹。

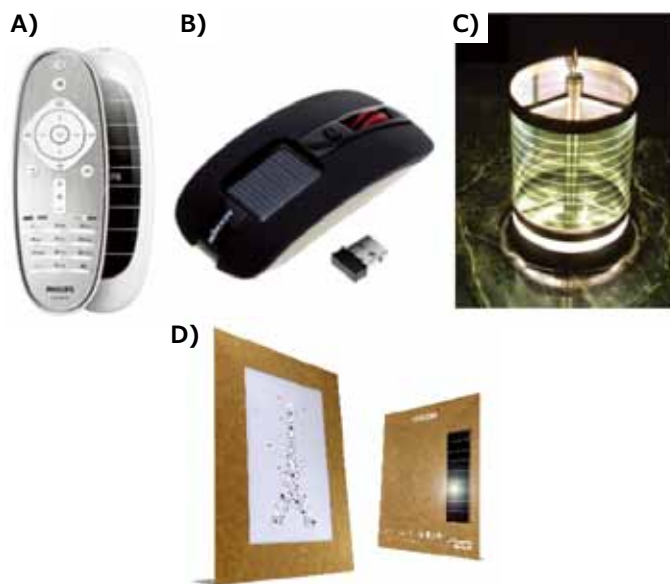


図11 A) フィリップス社製リモコン、B) ソーラーコンピューターマウス、C) 曲面OPVモジュールを使用したSTOOL屋内照明。D) LITOGAMI社がArmor社と共同開発した最新の「Citigami」は、超軽量かつフレキシブルなASCA®太陽電池フィルムを唯一のエネルギー源として組み込んだ、詩的、娯楽、教育、装飾用カードです。

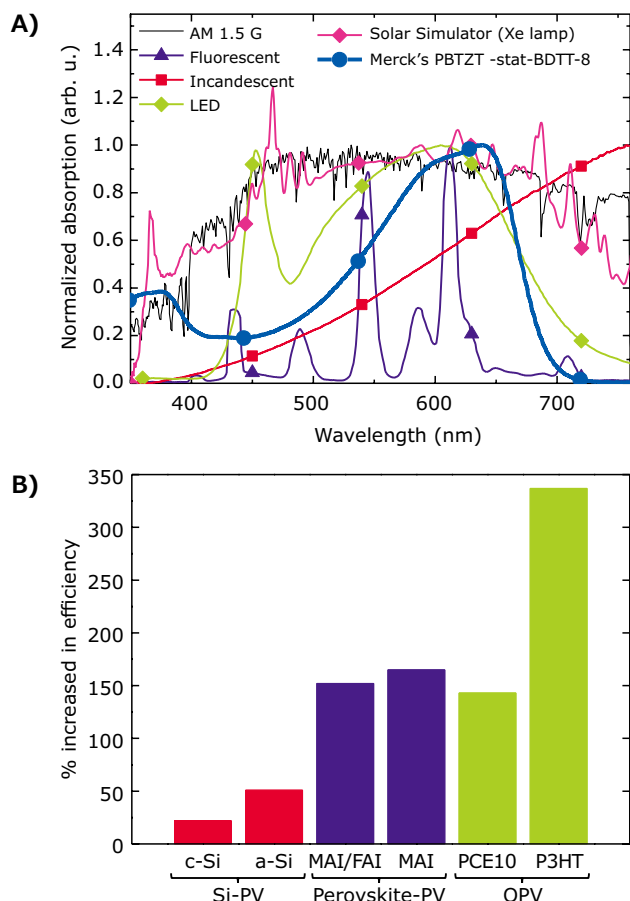


図12 A 異なる光源の規格化されたパワースペクトル：1 Sun AM1.5G (実線)、白熱電球2800 K (赤い四角形)、キセノンランプを使用したソーラシミュレータ (茶色のひし形)、CFL 6500 K (紫色の三角形)、LED (緑色のひし形)、およびPBTZ-stat-BDIT-8 (ドナー材料) とPV-A600 (アクセプター材料) のBHJを使用した有機太陽電池の規格化された吸収スペクトル (青い丸)。**B** 異なる太陽電池システムについて、白色LED照射下のエネルギー変換効率を屋外での効率に対してどれだけ増加したかを示したグラフ。グラフBのデータは文献31より許可を得て編集。

Leeらによる別の研究では、PCDTBTドナーポリマーとPCBM[70]アクセプター材料の組み合わせを使用したOPVシステムで、300ルクス未満の蛍光灯照射下でPCEが16%を超えることが示されています³²。興味深いことに、このBHJ有機太陽電池は屋外条件下では最高性能を発揮しません。その理由としては、最高性能を示したシステムのバンドギャップが、使用した光源のスペクトルに最も適合していたためと説明されています³²。このシステムでは300ルクス未満で $13.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の電力出力が得られ、同じ条件下でガリウムヒ素系および多結晶シリコン太陽電池についてTeranらが報告している $12.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ および $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を上回ります³³。また、De Rossiらの研究では、300ルクス未満の蛍光灯照射下でDSSCおよびa-Siからそれぞれ $12.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ および $9.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の電力を得ています³⁴。最終的に、Leeらは 100 cm^2 のOPVモジュールで1 mW近くの電力出力が得られることを示し、また最近では、Lecheneら²⁸がOPVとプリンテッドスーパーキャパシタを組み合わせ、低照度での光再充電可能なシステムを実証しています。

これらの研究から、OPVシステムでは低照度環境でも高い効率が既に達成されていることがわかります。他のPV技術とは対照的に、OPVシステムは、ドナー/アクセプター成分の分子設計、BHJ内のドナー/アクセプター比の変更、ある特定の形態が有利になるようなプロセスウィンドウの特定など、さまざまな方法で光吸収プロファイルを正確に制御することができます。OPV技術のこうした特性は、設計の自由度を高め、他の技術との融合を容易にすることから、将来の屋内IoT用途に最適です。

OPVのようなフレキシブルかつ高効率エネルギーハーベスティングシステムを利用することで、ネットワークに接続された温度計やワイヤレスセンサーなどをはじめとする複数の観点から、未来のスマートホームの実現に寄与することが期待されます。小売業界ではIoTの利用が在庫管理プロセスや販売分析に大変革をもたらす可能性があることを考慮に入ると、想定される用途はさらに広がります。この分野でIoTは、たとえば店舗のレイアウトや在庫のリアルタイム追跡などを含めた、バリューチェーン全体におけるゲームチェンジャーになると見られています。

ウェアラブルデバイス用OPV

有機材料の半導体特性がデバイス内で最初に実証されて以降、ウェアラブルシステムへの有機半導体技術の利用に関して大きな注目が集まっています。OPVの場合、KrebsらがOPVと衣服や布地の一体化に必要な一連の基本的な方法について最初に報告しました³⁵。その後、多くの研究者によってOPVをウェアラブルデバイス表面と一体化させるための多様なアプローチが試みられており、新たな材料や堆積法、革新的スタック構造の開発に研究の重点が置かれています。

この目的で、O'Connorらは皮膚の上に装着可能なポリイミド基板上にシステムを開発しました。彼らは、デバイスの可塑性を向上させるために、電荷輸送特性は低下するものの最適化されていないドナーポリマーをBHJに用い、また他の層に添加剤を追加しています³⁶。これにより、OPVデバイスを繰り返し曲げて変形させても、ドナー材料としてP3HTを使用した標準的なデバイス (図13A) と比較して機械的安定性 (伸縮性) が大幅に向上することを示しました。Leeらが報告した別の方法では、導電性繊維で機能化された布地電極上の有機太陽電池が使用され、OPVを布に縫合することが可能で³⁷、約2%のPCEが得られています。Gaudianaらは、紡織用繊維として使用可能な多層構造を有する画期的なOPVワイヤを開発しています³⁸。この積層構造ワイヤのオプトエレクトロニクス特性は、カスタマイズされた同軸設計によって実現されており、標準的な平面構造の性能を上回ることが可能です。これら研究の大部分は、OPVと布地との一体化を試みっていますが、実験室レベルの試作品に留まっています。この技術の実用化と大規模化を促進する取組みとして、メイン大学のAdvanced Structures and Composite Centerでは効率が7%のOPVワイヤを40,000フィート作製し、OPVワイヤから40平方フィートの織布を作りました (図13B)³⁹。

こうした研究と並行して、ここ数年間でいくつかの電子ウェアラブル機器や携帯製品が商業用に開発されており、IoT技術の発展のための下地が整っています。これら技術の影響をうけると予想される市場は、医療（診断、健康モニタリング）、衣類、拡張現実（AR）、フィットネス、セキュリティなどの分野です。図14B、C、D、Eに、テントやバック

パック、防水ジャケットなどのアウトドア用品にOPVが使用されている商品例を示しました。図14Aは、OPVを電源としてBluetooth経由でスマートフォンに接続するスマートバッグで、メッセージや通話の受信状況を知らせ、電話を置き忘れた場合は警告音を発します。

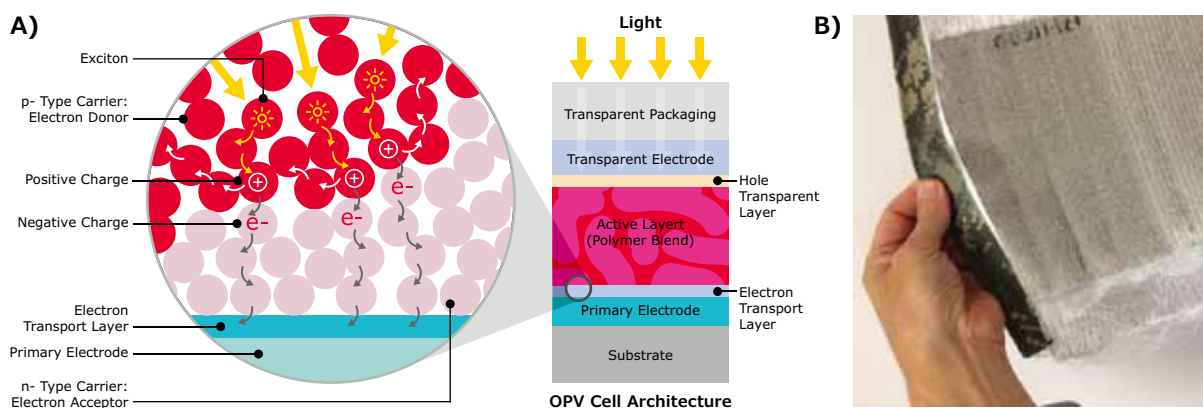


図13 A) OPVセルの動作原理。B) OPVワイヤで構成される織布を示した写真。画像および写真はメイン大学のAdvanced Structures and Composite Centerより提供



図14 A) 有機太陽電池モジュールの発電システム（赤の四角形内）とNFC技術が融合した、Kolon Industries社のオーダーメードスマートバッグ。B) OPVを電源としたLED照明を備えたKolon Industriesのスターテント。C) OPVモジュール、LED、Bluetoothが一体化したKolon Industriesのスマートジャケット。D) OPVを冷却ファン用電源として用いたKolon Industriesのバックパック。E) ASCA®太陽電池フィルムを電源に使用した、Armor社の設計、製造によるソーラーバッグ。

結論

OPV技術は、エネルギーハーベスティングシステムを必要とする製品の実現を可能にする、多くの特性を持つことが明らかになっています。既存の代替電源と比較して、OPVは性能、環境適合性、デザインの柔軟性、形状の点で付加価値をもたらします。

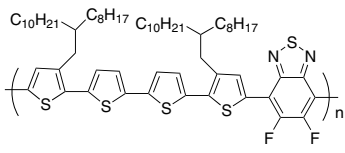
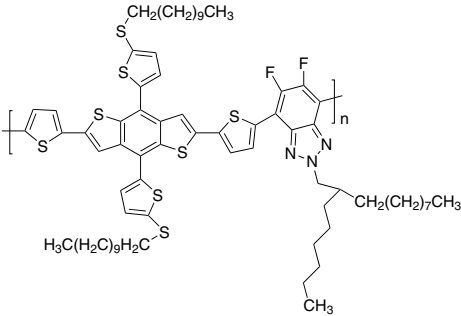
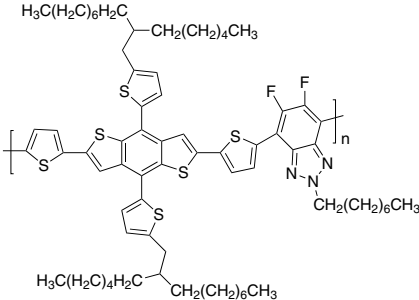
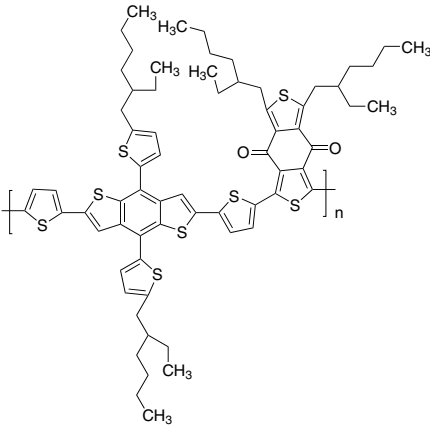
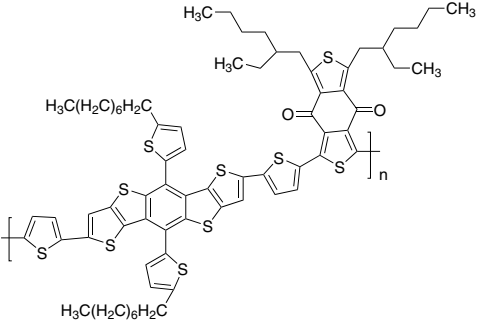
これまでに、OPV技術の応用として、スマート建築、アーバン・ファサードおよび膜構造建築への設置や、屋内／低照度用製品、ウェアラブルデバイスや携帯機器への利用が始まっています。OPVシステムの改善が続くことで、小売業やオフィス、住宅、輸送などのより幅広い市場への導入が期待されています。

References

- (1) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hosel, M.; Sondergaard, R. R. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 29.
- (2) Espinosa, N.; Hosel, M.; Angmo, D.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5117.
- (3) Emmott, C. J. M.; Ekins-Daukes, N. J.; Nelson, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1810.
- (4) Berny, S.; Blouin, N.; Distler, A.; Egelhaaf, H. J.; Krompiec, M.; Lohr, A.; Lozman, O. R.; Morse, G. E.; Nanson, L.; Pron, A., *Adv. Sci.* **2015**, *3*(5), 1500342.
- (5) Macaulay, J.; Buckalew, L.; Chung, G. *Internet of Things in Logistics* DHL Trend Research & Cisco Consulting Services, Troisdorf, Germany, **2015**.
- (6) Manyika, J.; Chui, M.; Bisson, P.; Woetzel, J.; Dobbs, R.; Bughin, J.; Aharon, D. *The Internet of Things : Mapping the Value Beyond the Hype*. McKinsey Global Institute **2015**. <http://www.mckinsey.com/business-functions/digital-mckinsey/our-insights/the-internet-of-things-the-value-of-digitizing-the-physical-world> (accessed September 20, 2017)
- (7) Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*(5087), 1474-1476, DOI:10.1126/science.258.5087.1474.
- (8) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791, DOI:10.1126/science.270.5243.1789.
- (9) Li, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Zhang, S.; Mukherjee, S.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*(42), 9423-9429, DOI:10.1002/adma.201602776.
- (10) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(4), 1324-1338, DOI:10.1021/cr050149z.
- (11) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524, DOI:10.1002/anie.198605081.
- (12) Miyauro, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*(7), 2457-2483, DOI:10.1021/cr00039a007.
- (13) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068-2071, DOI:10.1002/anie.201106411.
- (14) Yu, G.; Nishino, H.; Heeger, A. J.; Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *Synth. Met.* **1995**, *72*(3), 249-52, DOI:10.1016/0379-6779(95)03282-7.
- (15) Wakim, S.; Beaupré, S.; Blouin, N.; Aich, B.-R.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5351-5358, DOI:10.1039/B901302D.
- (16) Muehlbacher, D.; Schrabber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889, DOI:10.1002/adma.200600160.
- (17) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(48), 16144-16145, DOI:10.1021/ja806687u.
- (17) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aich, B. R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(15), 5330-5331, DOI:10.1021/ja101888b.
- (19) Zhao, W.; Qian, D.; Zhang, S.; Li, S.; Inganäs, O.; Gao, F.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4734-4739, DOI:10.1002/adma.201600281.
- (20) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C.; Bazan, G. C.; Heeger, A. *J. Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44-4 (2012), DOI:10.1038/nmat3160.
- (21) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*(3), 157-161, DOI:10.1021/ar00015a009.
- (22) Nardes, A. M.; Ferguson, A. J.; Whitaker, J. B.; Larson, B. W.; Larsen, R. E.; Maturová, K.; Graf, P. A.; Boltalina, O. V.; *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4115-4127, DOI:10.1002/adfm.201200336.
- (23) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170-1174, DOI:10.1002/adma.201404317.
- (24) Ye, L.; Zhao, W.; Li, S.; Mukherjee, S.; Carpenter, J. H.; Awartani, O.; Jiao, X.; Hou, J.; Ade, H. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *7*(7), 1602000, DOI:10.1002/aenm.201602000.
- (25) Lin, Y.; Zhao, F.; Wu, Y.; Chen, K.; Xia, Y.; Li, G.; Prasad, S. K. K.; Zhu, J.; Huo, L.; Bin, H.; Zhang, Z.-G.; Guo, X.; Zhang, M.; Sun, Y.; Gao, F.; Wei, Z.; Ma, W.; Wang, C.; Hodgkiss, J.; Bo, Z.; Inganäs, O.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604155.
- (26) <http://www.buildup.eu/en/practices/publications/european-commission-proposal-revised-energy-performance-buildings-directive-0> (accessed September 20, 2017)
- (27) Merck KGaA. (2017). *Innovation Award for Organic Photovoltaics at the BAU* [Press release]. Retrieved from <https://www.emdgroup.com/en/news/opv-innovation-award-19-01-2017.html>
- (28) Lechêne, B. P.; Cowell, M.; Pierre, A.; Evans, J. W.; Wright, P. K.; Arias, A. C. *Nano Energy* **2016**, *26*, 631-640.
- (29) Minnaert, B.; Veelaert, P. *Adv. Sci. Tech.* **2010**, *74*, 170-175.
- (30) Apostolou, G.; Reinders, A.; Verwaal, M. *Energy Science & Engineering* **2016**, *4*(1), 69-85.
- (31) Cutting, C. L.; Bag, M.; Venkataraman, D. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*(43), 10367-10370.
- (32) Lee, H. K. H.; Li, Z.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 253301.
- (33) Teran, A. S.; Wong, J.; Lim, W.; Kim, G.; Lee, Y.; Blaauw, D.; Phillips, J. D., *IEEE Trans. Electron Devices* **2015**, *62*, 2170.
- (34) De Rossi, F.; Pontecorvo, T.; Brown, T. M., *Appl. Energy* **2015**, *156*, 413.
- (35) Krebs, F.C.; Biancardo, M.; Winther-Jensen, B.; Spanggaard, H.; Alstrup, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1058-1067.
- (36) O'Connor, T. F.; Zaretski, A. V.; Savagatrup, S.; Printz, A. D.; Wilkes, C. D.; Diaz, M. I.; Sawyer, E. J.; Lipomi, D. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *144*, 438-444.
- (37) Lee, S.; Lee, Y.; Park, J.; Choi, D. *Nano Energy* **2014**, *9*, 88-93.
- (38) Lee, M. R.; Eckert, R. D.; Forberich, K.; Dennler, G.; Brabec, C.-J.; Gaudiana, R. A. *Science* **2009**, *324*, 232-235.
- (39) Private communication, David Erb, Advanced Structures and Copsite Center, University of Maine.

有機太陽電池用ドナー材料

最新製品情報は [Aldrich.com/oel](https://www.aldrich.com/oel) をご覧ください。

Name	Structure	Molecular Weight	カタログ番号
PfFBT4T-2OD		M_w 100,000-150,000 by GPC	900720-100MG
J61		M_w 50,000-100,000 by GPC (PS standard)	901045-100MG
J51		M_w 40,000-80,000 by GPC (PS standard)	901058-100MG
PBDB-T		M_w >50,000 by GPC (PC standard)	901099-100MG
PDBT-T1		M_w >35,000 by GPC (PS standard)	901097-100MG

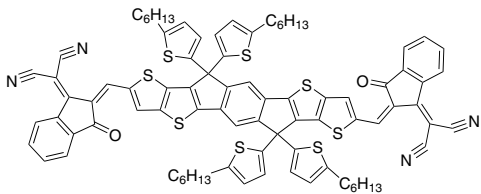
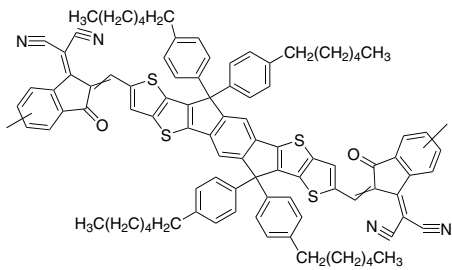
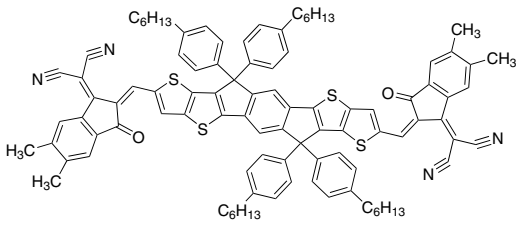
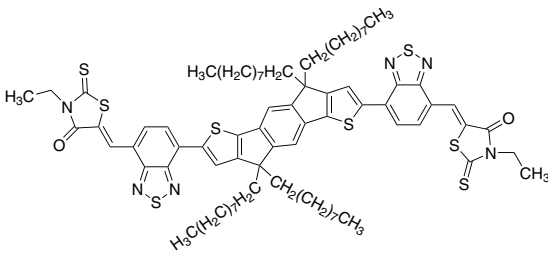
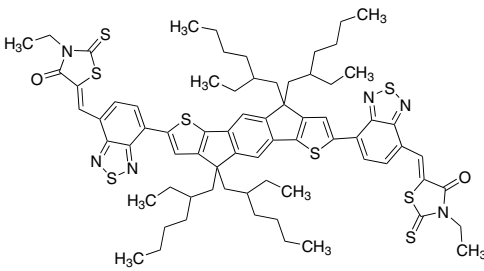
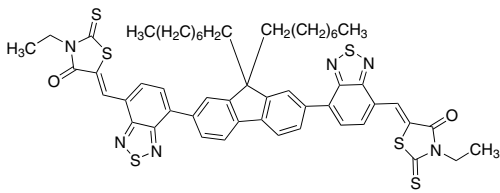
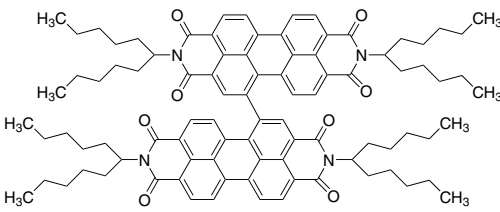
Name	Structure	Molecular Weight	カタログ番号
PBDTTT-C-T		average M_w 80,000-120,000	901067-100MG
PDPP2T-TT-OD		average M_w 40,000-60,000 by GPC	791989-100MG
PBDTBO-TPDO		average M_n 10,000-50,000	777080-100MG
PBDT-TPD		average M_n 10,000-50,000	776300-100MG
PBDT(EH)-TPD(Oct)		-	773514-100MG
PTB7		average M_w 80,000-200,000	772410-100MG
PBDTTT-CF		average M_w 53,000-83,000 by GPC	772402-100MG

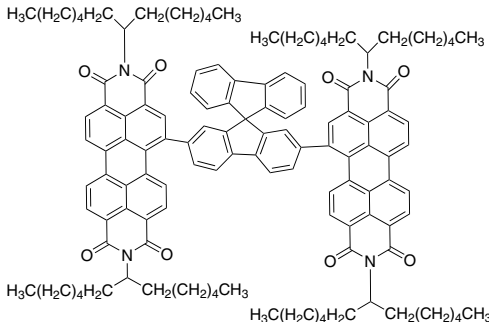
Name	Structure	Molecular Weight	カタログ番号
PSiF-DBT		average M_n 10,000-80,000	754021-100MG
PFO-DBT		average M_w 10,000-50,000	754013-100MG
PCPDTBT		average M_w 7,000-20,000	754005-100MG
PCDTBT		average M_w 100,000-140,000	753998-100MG
PBTPD		average M_n 3,500-20,000 g/mol	745901-100MG
TQ1		average M_n 12,000-45,000 g/mol	745898-100MG

非フラーレンアクセプター材料

最新製品情報は [Aldrich.com/oel](https://www.aldrich.com/oel) をご覧ください。

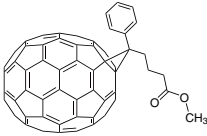
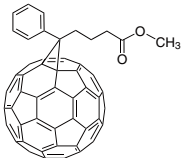
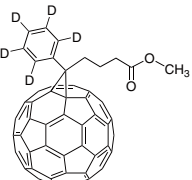
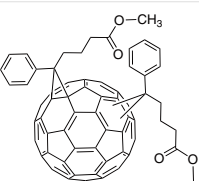
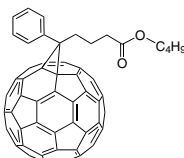
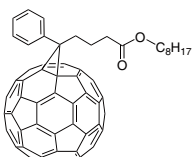
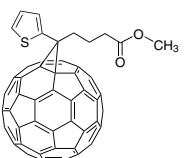
Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
ITIC		99%	900799-100MG 900799-50MG

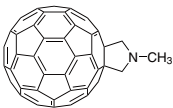
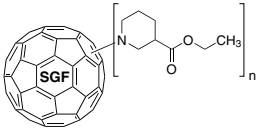
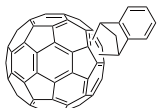
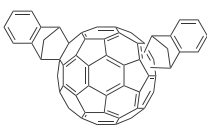
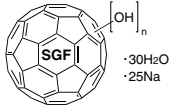
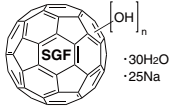
Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
ITIC-Th		99%	900800-50MG 900800-100MG
IT-M		99%	900947-50MG 900947-100MG
IT-DM		99%	900803-50MG 900803-100MG
O-IDTBR		99%	900810-100MG 900810-50MG
EH-IDTBR		99%	900853-50MG 900853-100MG
FBR		99%	900854-50MG 900854-100MG
2,2',9,9'-Tetrakis(1-pentylhexyl)-[5,5'-bianthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline]-1,1',3,3',8,8',10,10'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,9' <i>H</i>)-octone		99%, NMR	900774-100MG

Name	Structure	Purity/Molecular Weight	カタログ番号
SF-PDI		99%	900782-100MG

フラレン

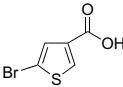
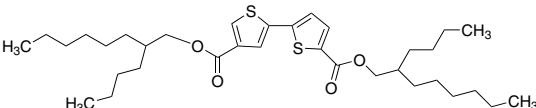
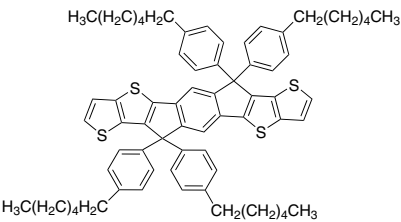
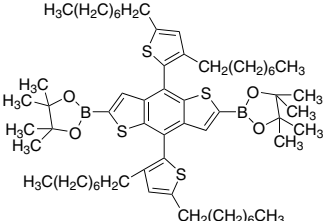
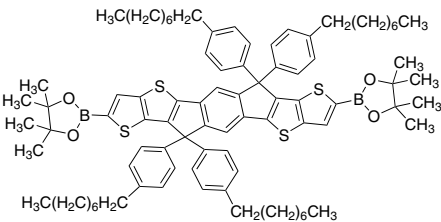
最新製品情報は [Aldrich.com/oel](https://www.aldrich.com/oel) をご覧ください。

Structure	Name	Purity	カタログ番号
	[6,6]-Phenyl C ₇₁ butyric acid methyl ester, mixture of isomers	99%	684465-100MG 684465-500MG
	[6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester	>99.9%	684457-100MG
		>99.5%	684449-100MG 684449-500MG
		>99%	684430-1G
	[6,6]-Pentadeuterophenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester	99.5%	684503-100MG
	[6,6] Diphenyl C ₆₂ bis(butyric acid methyl ester) (mixture of isomers)	99.5%	704326-100MG
	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ butyric acid butyl ester	>97%	685321-100MG 685321-1G
	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ butyric acid octyl ester	≥99%	684481-100MG
	[6,6]-Thienyl C ₆₁ butyric acid methyl ester	≥99	688215-100MG

Structure	Name	Purity	カタログ番号
	N-Methylfulleropyrrolidine	99%	668184-100MG
	Small gap fullerene-ethyl nipecotate	≥95%, fullerenes 50%	707473-250MG
	ICMA	97%	753947-250MG
	ICBA	99%	753955-250MG
	Polyhydroxy small gap fullerenes, hydrated	99.9%	745839-250MG
	Polyhydroxy small gap fullerenes, hydrated	Polyhydroxy SGFs(TGA) ~85%	707481-100MG

チオフェンモノマー・ビルディングブロック

最新製品情報は [Aldrich.com/oel](https://www.aldrich.com/oel) をご覧ください。

Name	Structure	Purity	カタログ番号
5-Bromothiophene-3-carboxylic acid		>98%	900764-250MG
[2,2'-Bithiophene]-4,4'-dicarboxylic acid, 4,4'-bis(2-butyloctyl) ester		>98%	900745-250MG
6,6,12,12-Tetrakis(4-hexylphenyl)-6,12-dihydro-dithieno[2,3-d':2',3'-d'']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene		>98%	900754-250MG
4,8-Bis(3,5-dioctyl-2-thienyl)-2,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene		>98%	900765-500MG
6,12-Dihydro-6,6,12,12-tetrakis(4-octylphenyl)-2,8-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene		>98%	900766-500MG

Name	Structure	Purity	カタログ番号
2,8-Dibromo-6,12-dihydro-6,6,12,12-tetrakis(4-octylphenyl)-dithieno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d'</i>]- <i>s</i> -indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophene		>98%	900767-500MG
2,2'-Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophene-2,5-diylbis-3-thiophenecarboxylic acid		>98%	900778-500MG
5-Octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione		≥99%	773859-1G
1,3-Dibromo-5-octyl-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6(5 <i>H</i>)-dione		≥99.5%, HPLC	766585-1G
1,3-Dibromo-5-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6(5 <i>H</i>)-dione		97%	759910-1G
4,7-Dibromobenzo[<i>c</i>]-1,2,5-thiadiazole		99.5%, GC	778109-1G
4,7-Dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole		≥99%, HPLC	746630-1G
4,7-Bis(2-bromo-5-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole		≥99.0%, HPLC	732435-1G
1,3-Dibromo-5-heptyl-4 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6(5 <i>H</i>)-dione		99%, HPLC	747114-1G
Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene-4,8-dione		97%	760137-1G
2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene		99%, HPLC	765023-1G 765023-5G

Name	Structure	Purity	カタログ番号
2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene		99.5%, HPLC	766550-500MG
9,9-Dioctyl-9 <i>H</i> -9-silafluorene-2,7-bis(boronic acid pinacol ester)		97%	760102-500MG
2,2'-(9,9-Dioctyl-9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diyl)bisthiophene		97%	763985-1G
2,2'-Bithieno[3,2- <i>b</i>]thiophene		96%	752908-1G

ITO透明導電性基板

Name	L × W × Thickness (mm)	Surface Resistivity (Ω/sq)	カタログ番号
Indium tin oxide coated PET	1 ft × 1 ft × 5 mil	60	639303-1EA 639303-5EA
		100	639281-1EA 639281-5EA
		200	749745-1EA 749745-5EA
		250	749761-1EA 749761-5EA
		300	749796-1EA 749796-5EA
		60	749729-1EA 749729-5EA
	1 ft × 1 ft × 7 mil	100	749737-1EA 749737-5EA
		200	749753-1EA 749753-5EA
		250	749788-1EA 749788-5EA
		300	749818-1EA 749818-5EA
Indium tin oxide coated glass slide, square	25 × 25 × 1.1	8-12	703192-10PAK
		30-60	703184-10PAK
		70-100	703176-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	75 × 25 × 1.1	8-12	578274-10PAK 578274-25PAK
		15-25	636916-10PAK 636916-25PAK
		30-60	636908-10PAK 636908-25PAK
		70-100	576352-10PAK 576352-25PAK

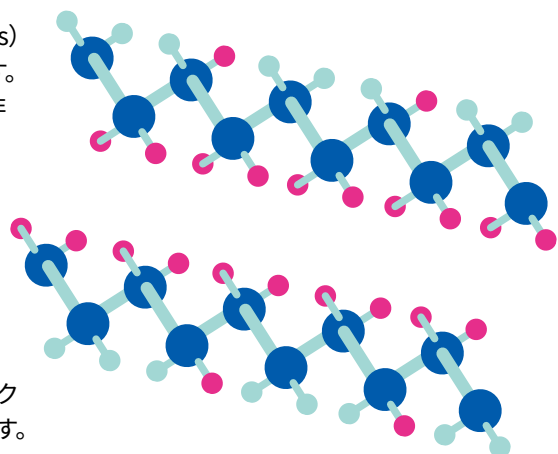
Product Highlight

Ferroelectrics Solved with Solvene® Electro Active Polymers

Solvane®電気活性ポリマー (EAP:electroactive polymers) は、最先端のプリントエレクトロニクスに適した材料です。この強誘電ポリマーおよびリクサー強誘電ポリマーは、非常に優れた電気機械的特性と加工容易性を有しています。

Solvane® P (VDF-TrFE) 共重合体は、本質的に優れた圧電性、焦電性、強誘電性を示し、プリントメモリー、センサー、アクチュエータ、スピーカー、音響トランスデューサー、エネルギーハーベスティングデバイスなどの用途に用いられます。

Solvane®は、従来の押出成形からフレキシブルプラスチックフィルムや紙への印刷まで、様々な加工方法が適用可能です。



● Carbon
● Fluorine
● Hydrogen

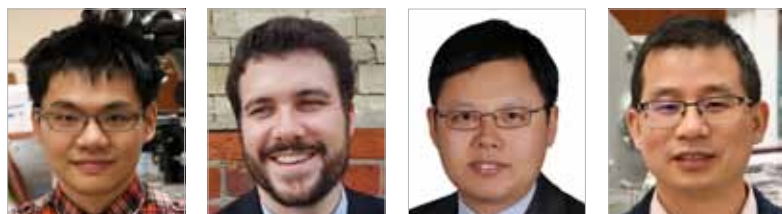
主な特徴

- 透明
- 圧電定数 (D33) ≥ -22 pC/N
- キュリー温度最高131°C

Name	Description	カタログ番号
Solvane® 200/P200	VDF 80 % mol., TrFE 20% mol., average molecular weight 200 Curie Peak: 131 +/-3 °C	900895
Solvane® 200/P400	VDF 80 % mol., TrFE 20% mol., average molecular weight 400 Curie Peak: 131 +/-3 °C	900903
Solvane® 250/P300	VDF 75 % mol., TrFE 25 % mol., average molecular weight 300 Curie Peak: 114 +/-3 °C	900905
Solvane® 250/P400	VDF 75 % mol., TrFE 25 % mol., average molecular weight 400 Curie Peak: 114 +/-3 °C	900904
Solvane® 300/P300	VDF 70 % mol., TrFE 30 % mol., average molecular weight 300 Curie Peak: 103 +/-3 °C	900906

強誘電ポリマーの最新情報は、
aldrich.com/FEPをご覧ください。

プリントされたフレキシブル有機熱電素子：可能性と課題



Xuyi Luo,¹ Bob C. Schroeder,^{2*} Chong-an Di,^{3*} Jianguo Mei^{1*}

¹Department of Chemistry, Purdue University, 560 Oval Dr. West Lafayette, IN, 47907, USA.

²The Organic Thermoelectric Laboratory, Materials Research Institute and School of Biological & Chemical Sciences, Queen Mary University of London, Mile End Road, London E1 4NS, United Kingdom.

³Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

*Email: b.c.schroeder@qmul.ac.uk, dica@iccas.ac.cn and, jgmei@purdue.edu

はじめに

人口増加や生活水準の向上に応じた需要のため、持続可能エネルギーを促進する技術に対する関心が今までに高まっています。米国エネルギー省によると、米国内で消費される全燃料のエネルギーの50%が排熱として環境に放出されています¹。商業活動や工業活動からの排熱を回収して電気に変換することができれば、米国の全電力需要の最大20%が満たされることになります。熱電素子は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するもので、再生エネルギー技術の中で最も有望視されている技術の1つです。

熱電材料に熱勾配を加えると、ゼーベック効果により電位が発生します(図1)。逆の過程はペルティエ効果として知られています。温度勾配が電荷キャリアの拡散を引き起こすため、得られる電位は材料の両端に与えられた温度差に直接比例します。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

ここで、 S はゼーベック係数です。熱電性能指数 ZT は次式で定義されます。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$

ここで、 σ は電気伝導率、 k は熱伝導率です。ゼーベック係数 S は、電荷輸送あたりの平均エントロピーに関わる係数で、温度勾配から大きな電圧差を得るためには大きな値である必要があります。ただし、最大の ZT を得るために最適化が必要なパラメータはゼーベック係数だ

けではありません。電荷輸送のジュール熱によるエネルギー散逸を最小限に抑えるため、電気伝導率は大きくなければなりません。上記2つのパラメータに加えて、優れた熱電材料を得るには、熱流を抑えて熱伝導率 k を低減する必要があります。電気伝導率と熱伝導率はキャリア濃度の関数であり独立した制御ができないため、高性能熱電材料の設計は容易ではなく、一方のパラメータを最適化するともう一方が悪影響を受けることになります²。この相互依存性は、長年にわたって熱電材料開発における障害となっています。無機ナノ構造材料を使用した進展が見られていますが、材料設計の複雑性が増加し、高い製造コストと高度な製造工程のため、代替エネルギー技術としての熱発電デバイスの市場への導入は困難になっています。

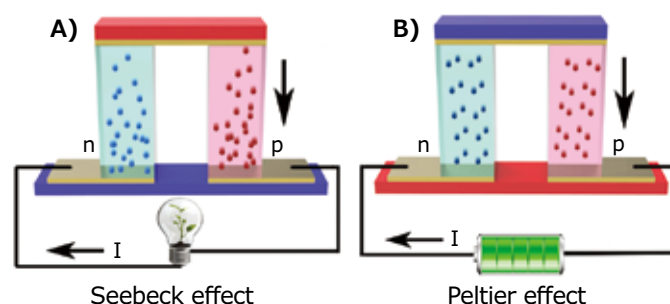


図1 A) 熱発電素子および B) ペルティエ素子の動作原理。一般に、熱電素子は電極を介して直列に接続されたp型とn型の熱電材料で構成されます。

有機熱電材料は、従来の熱電材料に代わるものとして注目が高まっており、急速に開発が進んでいます。特に、低質な排熱の回収において有望です。従来の有機半導体には良好な熱電性能を示すものが複数あり、p型とn型の有機熱電材料で、0.1を超える高いZT値が得られています^{3,4}。無機および有機熱電材料の開発には、「Electron Crystals and Phonon Glasses」と呼ばれる設計指針があります。無機熱電材料とは対照的に、有機半導体は本質的に熱伝導率が低いため、有機熱電材料の研究では「electron crystal」の実現が目指されています。S²すなわちパワーファクター (PF) を増加させることが、有機熱電材料の性能を向上させる重要な戦略となっています。電気伝導率 (σ) は、各キャリアの電荷e、移動度 μ 、キャリア濃度nを用いて次式で表されます。

$$\sigma = e\mu n$$

ただし、通常ゼーベック係数Sはキャリア濃度の増加に伴い減少します。このSと σ にトレードオフの関係があるため、パワーファクターの最適化が必要となり、現在はドーピングレベルの精密な調節によって達成されています。

有機熱電材料の進展

有機半導体は、本質的に低い熱伝導率 ($\approx 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と高い電気伝導率 ($> 1,000 \text{ S cm}^{-1}$) にもかかわらず、熱電材料として研究の対象にはほとんど取り上げられてきませんでした⁵⁻⁶。有機熱電素子の開発における2つの課題は、キャリア濃度とデバイス構造です。まず、高い電気伝導率とゼーベック係数を得るためには、ドーピングにより有機半導体の電荷キャリア密度を制御することが不可欠です。次に、最も一般的な熱電発電素子の構造は、p型とn型半導体の各単素子を熱

的に並列、電気的に直列に接続した構造です。代表的なp型およびn型の半導体ポリマーとドーパントを図2に示します。

今までに開発された最も成功を収めているp型材料は、言うまでもなく、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) であり、正に帯電したPEDOTと負に帯電したPSSで構成されます。PEDOT:PSSは水分散液として市販されているため処理が容易であり、このことも広く使われている理由になっています。PEDOT:PSSは多様な堆積法を用いて処理が可能で、その電気伝導率は、堆積の手順と使用する添加剤に大きく影響され、 10^2 から 10^3 S cm^{-1} の値をとります⁷。最も広く使用されている添加剤は、高沸点共溶媒や界面活性剤 (ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、Zonyl®など) で、PEDOT領域の秩序性が向上し伝導率が高くなります⁸。共役系PEDOTとは対照的に、飽和したPSSは絶縁性で電荷輸送を妨げます。そのため、堆積したPEDOT:PSSフィルムからPSSを除去することで、フィルム中の導電性PEDOTの重量分率を増加させ、伝導率を約 $1,000 \text{ S cm}^{-1}$ まで向上させることができます⁴。さらに、フィルムの堆積を十分に制御することでPEDOT:PSS膜中の相分離の制御が可能になり、PEDOT骨格に沿った乱れを抑え、PEDOT:PSSの電子特性を向上させることができます。その結果、伝導率として最高の $4,600 (\pm 100) \text{ S cm}^{-1}$ が得られています⁹。継続的なPEDOT:PSSの伝導率向上によって、熱電用途への利用可能性も高まっています。PEDOTフィルムのドーパ/脱ドーパは容易であるため、電気伝導率だけでなくゼーベック係数の調節にも適用可能です。Crispinらは、高伝導率PEDOT:tosylateをtetrakis(dimethylamino)ethyleneで脱ドーパすることで、 $300 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ のパワーファクターと0.25のZT値が得られたことを報告しています¹⁰。PEDOT:PSSの脱ドーパの他には、熱電特性の調節方法としてカーボンナノチューブやグラフェンの添加が

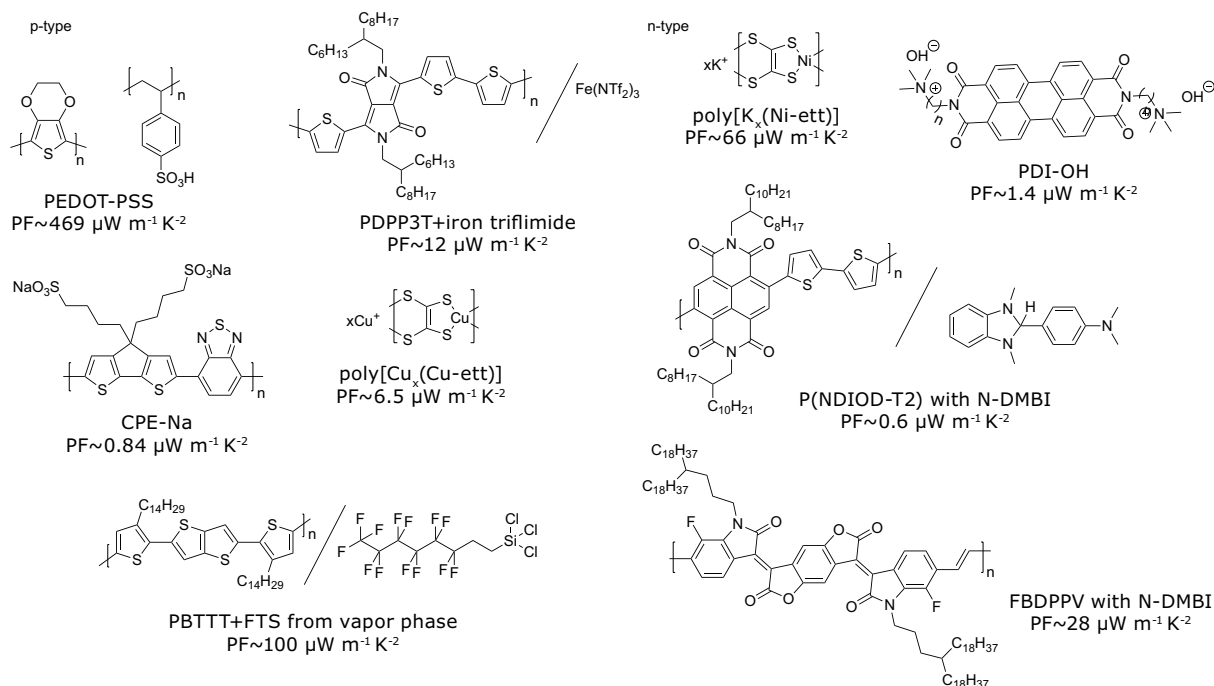


図2 代表的なp型およびn型の半導体ポリマーおよびドーパント

多用されています¹¹。複合フィルムを慎重に構築することで、伝導率 10^5 S m^{-1} およびゼーベック係数 $120 \mu\text{V K}^{-1}$ が測定されており、熱電パワーファクターは $2710 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ に達しています。これは、有機熱電材料に関して報告されている最高値の1つです¹²。

有機半導体のp型ドーピングは比較的容易ですが、n型ドーピングを行うにはより困難が伴います。電子不足性有機半導体は電子親和力が大きいため ($-3 \sim -4 \text{ eV}$)、負に帯電した分子が周囲の水や酸素と反応しやすくなります^{13,14}。熱電用途で最初に利用されたn型有機半導体の1つが電荷移動塩です。テトラシアフルバレン (TTF) とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の共結晶は、有望な熱電特性を示す電荷移動塩としておそらく最も研究されている材料で、その電気伝導率は 500 S cm^{-1} で、パワーファクターは最大 $40 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ という値が得られています。ただし、以下の欠点から、電荷移動塩を熱電材料として使用できる可能性は大幅に制限されています。まず、共結晶の化学量論性を厳密に守らなければならないため、組成変更の余地がほとんどなく、キャリア密度の調節が困難です。次に、共結晶の物理的性質が等方的ではなく、結晶軸に大きく依存してしまう点にあります¹⁵。熱電用途向けn型導電体の開発に関する他の手法として、ペリレンジイミドやナフタレンジイミド構造を含む有機半導体が注目されています。Segalmanらは、3級アミンを含む側鎖で修飾されたペリレンジイミド (PDI) 系分子半導体を開発しました¹⁶。熱アニールの際に、分子内の3級アンモニウム水酸化物の脱水反応を介して、官能基化PDI部分が自己ドーピングします。興味深いことに、自己ドーピングしたPDI化合物は、高い環境安定性と熱電特性を示します¹⁷。側鎖を慎重に設計することで、自己ドーピングしたPDI部分では伝導率 0.5 S cm^{-1} が得られ、パワーファクターは最高で $1.4 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ に達します。自己ドーピングしたPDIのX線回折パターンによると、電荷キャリアの輸送が結晶間の欠陥により制限されている可能性が高く、材料の最適化の余地は大きいと考えられます。Chabinyら、高性能n型ポリマーであるP (NDIOD-T2) (poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalenedicarboximide-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)]) を、分子ドーパントのN-DMBI (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl) でドーピングしています¹⁸。ドーパント添加量の増加に伴い伝導率が最初は上昇しますが、さらに添加すると伝導率は急激に低下します。この理由は、ポリマー相におけるN-DMBIドーパントの混和性が限られているため、高い添加量ではドーパントの結晶化によりポリマーマトリックスから相分離が起き、ドーピング効率が減少すると考えられます。形態の不安定性はあるものの、ゼーベック係数が $-850 \mu\text{V K}^{-1}$ 、パワーファクターは $0.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ の値が得られています。最近では、PeiらがBDOPVを基盤としたFBDDPPVポリマーを使用して $28 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ のパワーファクターを報告しています¹⁹。さらに興味深いことに、Huangらの報告によると、ピスマスをを用いた界面ドーピングによって、チオフェン-ジエチルピロロピロール系キノイダル (TDPPQ) で $113 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ という大きなパワーファクターが得られています。この値は、n型低分子で報告されている最高記録です²⁰。

有機熱電デバイスの進歩

有機熱電研究は、依然として最先端材料の開発を中心に行われていますが、次の2つの主な理由から、デバイス設計も重要な研究対象になっています。有機材料の構造と性質との関係を研究するためにパワーファクターとZTの値が広く用いられていますが、熱電性能を評価してこれら関係性を明らかにする最終的な方法として、デバイスの電力出力を用いることができます。さらに、応用を目指した研究の観点から見た場合、熱電デバイスの変換効率は素子構造や界面特性に強く依存します。したがって、デバイス構造の新たな設計、フレキシブルな熱電モジュールの作製、溶液プロセス (ロール・ツー・ロール方式およびインクジェット印刷) 法の開発を進めることは、発電、ペルティエ冷却、その他多くの用途の実現につながります。

これまでのところ、有機材料を使用した発電システムの例はまだ少数しかありません。一例として、Crispinらは、55本の単素子からなる縦型構造の有機発電デバイスについて報告しています²¹。この場合、マイクロピペットで前駆体溶液をくぼみに充填して、寸法が $1 \times 1.5 \times 0.03 \text{ mm}$ の単素子を作製します。注目すべきは、p型素子がEDOTの化学重合によって堆積したPEDOT-Tosで構成されるのに対して、n型素子はTTF-TCNQとPVCのブレンドで構成されている点です。この熱電モジュールでは、 ΔT が 10 K で最大電力出力 $0.128 \mu\text{W}$ が得られています。この結果は興味深いものの、n型材料のZT値が低く、厚さが限定されるため ΔT が小さくなることから、電力のさらなる向上は制限されます。Zhuのグループによって、異なる縦型構造の有機熱電発電デバイスが報告されています (図3A, B)²²。poly-(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) のような金属-有機導電性ポリマーをn型およびp型の材料として使用し、ポリマー粉末をペレット状に固め、寸法が $5 \times 2 \times 0.9 \text{ mm}$ の大型素子を作製されました。この方法により、熱電モジュールが高電力発電用のロバストなデバイスとして機能します。単素子の熱電性能のバランスが良く、厚さが増加しているため、35本の単素子からなる熱電モジュールでは ΔT を 82 K に維持したときに最大出力 $750 \mu\text{W}$ 、 0.26 V の V_{oc} が得られています。電力出力密度は 30 K で $1.2 \mu\text{W cm}^{-2}$ に達しています。

フレキシブルな熱電モジュールのプロトタイプ作製は、有機熱電材料の実用化に向けて非常に重要です。Zhuらは最近、220本の単素子を使用した高度に集積されたフレキシブルモジュールを検証しています²³。このデバイスでは、開放電圧が 1.51 V で短絡電流は 2.71 mA の値が得られています。最大電力出力は 1 mW を超えており、これまでに報告されている有機熱電モジュールの最高値です。作製されたモジュールは比較的高い出力電圧と大きな電力出力を示し、液晶電卓の動作が可能です。興味深いことに、富士フィルムは最近、わずか 1 K の温度差でも数ミリワットの発電容量をもつフレキシブルな熱電変換素子を発表しています²⁴。このデバイスに手を置くことで生じた温度差により、玩具のミニカーを動かすのに十分な電力が得られます。このモジュールは、健康モニタリングデバイス用のウェアラブル電源としての使用や、他のエネルギーハーベスティング素子との組み合わせが期待されています。

従来の発電素子だけでなく、多機能用途に向けた有機熱電デバイスに対する関心が最近高まっています。例えば、有機熱電デバイスを光エネルギーの直接回収に使用し、光熱電 (PTE: photo-thermo-electric) 変換素子とすることも可能です。KimらおよびHuangらによる最近の2件の研究では、フォトセレンオフェン誘導体 (hexyl-3,4-ethylenedioxyphenylene, EDOS-C6) およびpoly[Cux(Cu-ett)]を使用したPTEデバイスがそれぞれ独自に作製されています^{25,26}。これらのPTEデバイスでは、光熱 (PT: photothermal) 駆動と熱駆動の熱電変換が1つの素子で行われ、PTE変換が可能になります。EDOS-C6を使用したデバイスでは、中程度のNIR光照射下 ($808\text{ nm @ }2.33\text{ W cm}^{-2}$) で最高 $900\text{ }\mu\text{V}$ という高いゼーベック電圧が得られています。このPTE変換に加えて、有機活性材料の光誘起励起も起こり、熱電特性への明らかな影響が見られます。Huangらの研究 (図3C, D) では、poly[Cux(Cu-ett)]:PVDFフィルムにNIR光を照射し、ゼーベック係数が 52 ± 1.5 から $79\pm5.0\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ まで上昇しています。poly[Cux(Cu-ett)]:PVDFの顕著なPTE効果により、 12 mV のPTE電圧を得ることができます。このように、太陽エネルギーからの発電やNIR検出に有機熱電材料を利用できる可能性が生まれています。

センシングは、有機熱電材料の用途で関心を集めているもう一つの領域です。これに関して、熱電デバイスは温度センサーの有望な候補となっています。興味深いことに、Zhangらによる最近の研究では、MFSOTE (microstructure-frame-supported organic thermoelectric) が、自己発電型電子皮膚 (e-skin) の用途で圧力と温度のデュアルパラメータセンサーとして利用できることが示されています (図3E, F)²⁷。このデバイスでは、デバイスと対象物との間の温度差をゼーベック効果で検出し、デバイス抵抗の変化から圧力の偏りを検出します。

圧抵抗的 (piezoresistive) 機構と熱電的機構を組み込むことで、追加の分離処理を必要とせずに、温度と圧力の刺激を同時に検出することが可能になり、さらに、圧力感度と温度検出の精度はそれぞれ $>20\text{ kPa}^{-1}$ と $<0.1\text{ K}$ です。注目すべき点として、このフレキシブルなデュアルパラメータセンサーは自己発電型であり、アレイに集積することが可能で、ロボット工学や健康モニタリング製品などにおいて優れたアプリケーションを可能とします。

結論および展望

有機熱電デバイスの分野は、過去数年間に開発が急速に進んだ後、注目すべき進歩を遂げています。p型 (PEDOT:PSS) およびn型 (poly[Kx(Ni-ett)]) の材料を使用して、室温で 0.2 を超える高いZT値が得られることが明らかになっています。この値は、無機系熱電デバイスの低温での性能に匹敵するものです。さらに、複数の有機熱電デバイスが印刷法ですでに作製されており、この最先端分野が急速に進歩していることを示しています。

これら成果があるものの、有機熱電素子は依然として初期の開発段階にあり、いくつかの課題に直面しています。課題の1つは、高いZT値を示す有機熱電材料をより多く見つけ出す必要がある点です。今までのところ、熱電研究で有望な材料として探索されている有機化合物は少数に留まっており、構造と特性との関係性は未解決の問題として残されています。共役系骨格、側鎖、ポリマーの分子量、エネルギー準位が果たす重要な役割の理解を深めることで、最先端の有機熱電材料の開発が可能になるでしょう。高移動度有機半導体の多くは、基本的に熱電用途でも有望な候補となります。一般的には、低いキャリア密度が電気伝導度の改善を制限するため、熱電用途での使用を困

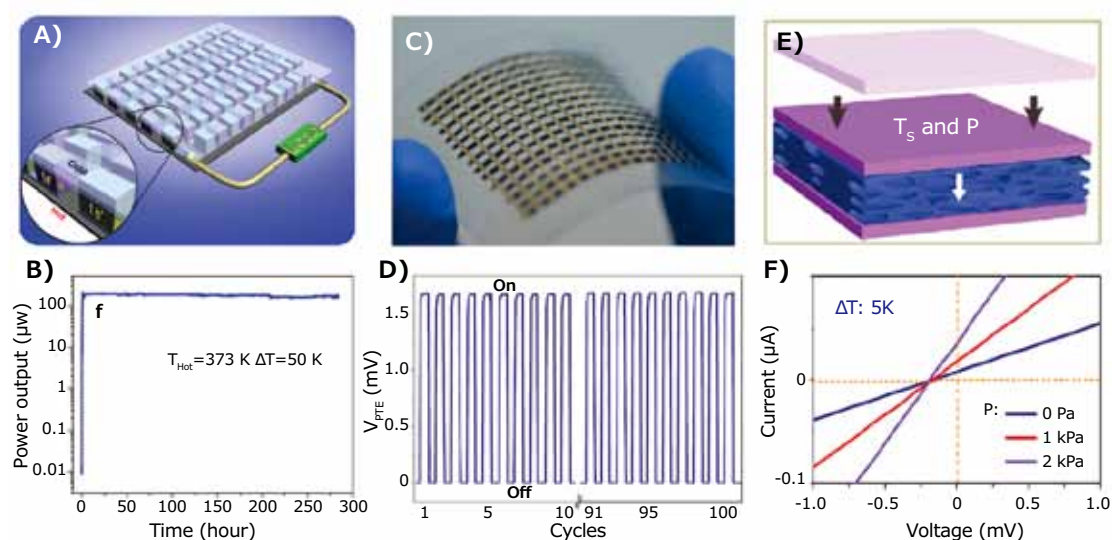


図3 A) 熱電モジュールの概略図。B) $T_{\text{hot}} = 373\text{ K}$ および $\Delta T = 50\text{ K}$ で動作する熱電モジュールの電力出力安定性。C) PTE効果に基づくフレキシブルなNIR検出器の写真。D) 強度 2.3 W cm^{-2} のレーザー照射下でのフレキシブルデバイスによるNIR検出のサイクル特性。E) MFSOTEデバイスを使用した温度-圧力センサーの概略図。F) 温度勾配が 5 K で圧力負荷が異なるMFSOTEデバイスのI-V曲線。文献22,25,27より許可を得て転載。

難なものとしています。有機半導体における電荷キャリア濃度の制御が重要な課題として浮上しており、したがって、高効率なドーピング方法の開発により、有機半導体から高性能熱電材料の実現が加速されることが予想されます。

第2の課題は、有機熱電素子の基本的メカニズムの理解が不足している点が挙げられます。熱電変換には、電荷輸送、フォノン輸送、フォノン散乱をはじめとする多数の物理プロセスの影響が複合的に関与しているため、その動作機構は複雑になっています。現在、解決が期待されている多くの重要な疑問があります。例えば、電荷輸送の立場から、どのような電荷キャリアが有機材料における電荷輸送に強く影響しているのか。多種多様な有機半導体やそのドーピングされた系において本質的な電荷輸送を最もよく表すモデルは何か。有機半導体の熱輸送特性を決定するキャリアやフォノンの重要な役割を、どうすればより明らかにすることができるか。さらに、 S - σ のトレードオフの関係、 σ - k の関係、エネルギー準位と S の関係など、有機熱電材料に関する幾つかの疑問を存在し、より詳細な研究が必要です。これらメカニズムを理解し、トレードオフの関係をどのように調整するかが課題として残されています。

第3の課題は、高出力密度のフレキシブルな有機熱電デバイスの開発です。有機熱電デバイスの出力電力は、材料の性質に支配されるだけでなく、材料の凝集構造や電極との界面の性質とも強く関連しています。デバイスの出力電力を最大化するために、精密に制御されたマイクロ／ナノ構造および機能性界面に注目する必要があります。低コスト用途向けのフレキシブルデバイスの作製を必要とする機会も存在しています。これらの要件を満たすためには、非常に多数の熱電単素子からなるフレキシブルな集積モジュールを溶液プロセス法で作製する必要があります。しかし、素子構造や有機熱電デバイスの統合は、どちらもまだ十分には開発されていません。

有機熱電研究における第4の課題は、 S 、 σ 、 k などの主要な熱電特性の精密な測定です。無機系熱電素子の特性評価方法が確立されているのに対して、有機熱電材料の標準的プロトコールは存在しません。熱電性能を正確に評価するためには、有機材料および電極のサイズと形状や基板の性質が明確に報告されていなければなりません。面内熱伝導率が簡単な方法で得られないことから、有機材料の性能評価には通常パワーファクターが用いられていることに注意が必要です。この数年の間に、有機熱電材料に対して 3ω 法が適用されていますが、デバイス作製や測定準備が困難なため、この方法はまだ広く受け入れられてはいません。

References

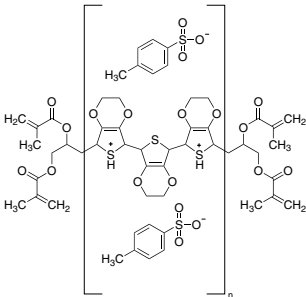
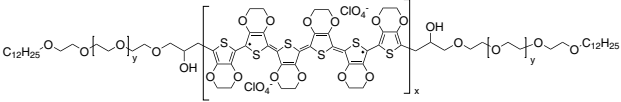
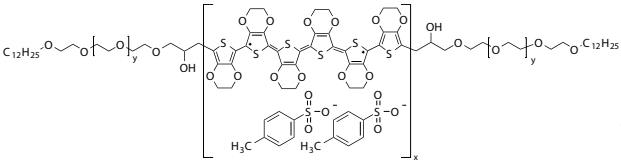
- (1) <https://energy.gov/eere/amo/articles/waste-heat-recovery-resource-page>
- (2) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- (3) Wang, H.; Hsu, J. H.; Yi, S. I.; Kim, S. L.; Choi, K.; Yang, G.; Yu, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6855.
- (4) Kim, G. H.; Shao, L.; Zhang, K.; Pipe, K. P. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 719.
- (5) Bubnova, O.; Crispin, X. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9345.
- (6) Cowen, L. M.; Atoyo, J.; Carnie, M. J.; Baran, D.; Schroeder, B. C. *ECSS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, *6*, N3080.
- (7) Shi, H.; Liu, C.; Jiang, Q.; Xu, J. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500017.
- (8) Rivnay, J.; Inal, S.; Collins, B. A.; Sessolo, M.; Stavrinidou, E.; Strakosas, X.; Tassone, C.; Delongchamp, D. M.; Malliaras, G. G. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11287.
- (9) Worfolk, B. J.; Andrews, S. C.; Park, S.; Reinspach, J.; Liu, N.; Toney, M. F.; Mannsfeld, S. C. B.; Bao, Z. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 14138.
- (10) Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Malti, A.; Braun, S.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Crispin, X. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 429.
- (11) Song, H.; Liu, C.; Xu, J.; Jiang, Q.; Shi, H. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22065.
- (12) Cho, C.; Wallace, K. L.; Tzeng, P.; Hsu, J.-H.; Yu, C.; Grunlan, J. C. *Adv. Energ. Mater.* **2016**, *6*, 1502168.
- (13) Anthopoulos, T. D.; Anyfantis, G. C.; Papavassiliou, G. C.; de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 122105.
- (14) Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5372.
- (15) Kwak, J. F.; Chaikin, P. M.; Russel, A. A.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1975**, *16*, 729.
- (16) Russ, B.; Robb, M. J.; Brunetti, F. G.; Miller, P. L.; Perry, E. E.; Patel, S. N.; Ho, V.; Chang, W. B.; Urban, J. J.; Chabiny, M. L.; Hawker, C. J.; Segalman, R. A. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3473.
- (17) Russ, B.; Robb, M. J.; Popere, B. C.; Perry, E. E.; Mai, C.-K.; Fronk, S. L.; Patel, S. N.; Mates, T. E.; Bazan, G. C.; Urban, J. J.; Chabiny, M. L.; Hawker, C. J.; Segalman, R. A. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1914.
- (18) Schlitz, R. A.; Brunetti, F. G.; Glauddell, A. M.; Miller, P. L.; Brady, M. A.; Takacs, C. J.; Hawker, C. J.; Chabiny, M. L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2825.
- (19) Shi, K.; Zhang, F.; Di, C. A.; Yan, T. W.; Zou, Y.; Zhou, X.; Zhu, D.; Wang, J. Y.; Pei, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6979.
- (20) Huang, D.; Wang, C.; Zou, Y.; Shen, X.; Zang, Y.; Shen, H.; Gao, X.; Yi, Y.; Xu, W.; Di, C. A.; Zhu, D. *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10672.
- (21) Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Malti, A.; Braun, S.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Crispin, X. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 429.
- (22) Sun, Y.; Sheng, P.; Di, C.; Jiao, F.; Xu, W.; Qiu, D.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 932.
- (23) Sheng, P.; Sun, Y.; Jiao, F.; Di, C.; Xu, W.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2014**, *193*, 1.
- (24) Hideyoshi, K. http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20130206/264517/
- (25) Huang, D.; Zou, Y.; Jiao, F.; Zhang, F.; Zang, Y.; Di, C. A.; Xu, W.; Zhu, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 8968.
- (26) Kim, B.; Shin, H.; Park, T.; Lim, H.; Kim, E. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5483.
- (27) Zhang, F.; Zang, Y.; Huang, D.; Di, C.; Zhu, D. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8356.

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)

最新製品情報は Aldrich.com/pedot-jp をご覧ください。

Description	Sheet Resistance (Ω/sq)	Viscosity	pH	カタログ番号
dry re-dispersible pellets	200-450	-	-	768618-1G 768618-5G
0.8% in H_2O , conductive inkjet ink	-	7-12 cP at 22 °C	1.5 - 2.5	739316-25G
5.0 wt. %, conductive screen printable ink	50-150	30,000-90,000 mPa.s at 22 °C	1.5 - 2.0	768650-25G
1.1% in H_2O , neutral pH high-conductivity grade	<100 (>70% visible light transmission, 40 μm wet)	<100 cP at 22 °C	5 - 7	739324-100G
1.1% in H_2O , surfactant-free, high-conductivity grade	<100 (<80% visible light transmission, 40 μm wet)	30-100 cP at 20 °C	<2.5	739332-100G
1.0 wt. % in H_2O , high-conductivity grade	50-120	7-12 mPa.s at 22 °C (typical)	1.8 - 2.2	768642-25G
high-conductivity grade	<200 (coating : 40 μ wet, drying: 6 min 130 °C)	<30 mPa.s at 20 °C	-	900181-100G
2.8 wt % dispersion in H_2O , low-conductivity grade	-	<20 cP at 20 °C	1.2 - 1.8	560596-25G 560596-100G
3.0-4.0% in H_2O , high-conductivity grade	500 (4 point probe measurement of dried coating based on initial 18 μm wet thickness.) 1500 (4 point probe measurement of dried coating based on initial 6 μm wet thickness.)	10-30 cP at 20 °C	1.5 - 2.5 at 25 °C (dried coatings)	655201-5G 655201-25G

その他PEDOT製品

Name	Structure	Description	Conductivity	カタログ番号
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)		in H_2O , dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) as dopant	-	675288-25ML
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), tetramethacrylate end-capped		0.5 wt. % (dispersion in propylene carbonate), p-toluenesulfonate as dopant 0.5 wt. % (dispersion in nitromethane), p-toluenesulfonate as dopant	0.1-0.5 S/cm (bulk) 0.1-0.5 S/cm (bulk)	649813-25G 649821-25G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated		0.8 wt. % (dispersion in propylene carbonate) 0.6-1.1 wt. %, perchlorate as dopant	10-45 S/cm (bulk)	736287-25G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated		0.6-1.0 wt. % (solid) 0.8 wt. % (dispersion in 1,2-dichlorobenzene), p-toluenesulfonate as dopant 0.7 wt. % (dispersion in nitromethane) 0.5-0.9 wt. % (solid concentration), p-toluenesulfonate as dopant	0.01-0.05 S/cm (bulk) 10 ⁻² -10 ⁻⁴ S/cm (bulk)	736309-25G 736295-25G



TRANSPARENT CONDUCTIVE CNT INKS

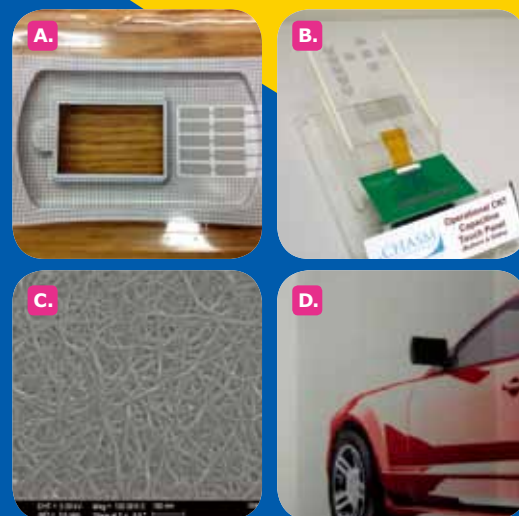
Printable | Environmentally Stable | Stretchable

CoMoCAT™カーボンナノチューブを含む導電性インクには、コーティングの種類に合わせた3つのタイプがあります。耐久性と環境安定性の必要な用途で、優れた透明導電性を示すコーティングが可能です。

V2V™: Print. Dry. Done.

導電性CNTインク (VC101) はスクリーン印刷に最適化されています

- 低温 (約100°C) で乾燥します
- 界面活性剤や電氣的に活性な分散剤やバインダーを含んでいません¹
- 一般的なスクリーン印刷用基板へ高い接着性を示します



- A. 熱成形したCNTタッチセンサー試作品
B. 容量性CNTタッチスクリーン
C. ロッドコーティングによるCNTネットワークのTEM画像 (~10 mg/mm₂)
D. CNT透明導電性薄膜 (可視光透過率: 95%)

Conductive CNT Inks

Sheet Resistance² (Ω/sq)

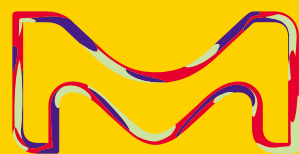
	Description	Purpose	85% VLT	90% VLT	92% VLT	カタログ番号
AC100	SWCNT in aqueous surfactant solution	Spray Coating	137	237	330	791490
AC200	SWCNT in aqueous surfactant solution	Meyer-Rod/Slot-Die Coating	166	251	317	791504
VC101	SWCNT in proprietary solvent system (V2V)	Screen Printing	783	1,466	2,206	792462

1. V2V inks (e.g., VC101) contain electrically inert sulfonated tetrafluoroethylene (Nafion).
2. SR measurements for AC100, 200 taken with top coat.

単層カーボンナノチューブの最新情報は aldrich.com/swnt をご覧ください。

Sigma-Aldrich

MATERIALS FOR INNOVATION



BIOMEDICAL

薬物送達・組織工学用材料、PEG、生分解性ポリマー、機能性ナノ材料、ブロック共重合体、デンドリマー、ナノクレイ

ELECTRONICS

ナノワイヤ、プリントエレクトロニクス用インク、OPV・OFET・OLED 用材料、グラフェン、カーボンナノチューブ、ナノ粒子、PVD・CVD 用前駆体材料

ENERGY

リチウムイオン電池・燃料電池用材料、ペロブスカイト太陽電池材料、水素貯蔵材料、金属有機構造体(MOF)、蛍光材料、熱電材料、ナノ材料、量子ドット、高純度無機塩類

製品の詳細はこちらから www.aldrich.com/ms-jp

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。本紙記載の製品構成は諸般の事情により予告なく変更となる場合がありますのでご了承ください。記載価格に消費税は含まれておりません。本文中のすべてのブランド名または製品名は特記なき場合、Sigma-Aldrich Co. LLC の登録商標もしくは商標です。本紙記載の内容は 2018 年 3 月時点の情報です。©2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved.

シグマ アルドリッチ ジャパン リサーチ事業部

〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

製品の最新情報はこちらwww.sigma-aldrich.com/japan

製品に関するお問い合わせは、テクニカルサービスへ

E-mail: sialjpts@sial.com Tel: 03-6756-8245 Fax: 03-6756-8302

在庫照会・ご注文に関するお問い合わせは、カスタマーサービスへ

E-mail: sialjpcs@sial.com Tel: 03-6756-8275 Fax: 03-6756-8301

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。

CHM001-1803-5K-E