

全 π 共役ブロック共重合体材料の開発と 多機能有機エレクトロニクスへの応用

All- π -conjugated block copolymers suited for multi-functional organic electronics materials

研究代表者 山形大学大学院有機材料システム研究科 教授 東原知哉

Tomoya Higashihara

Intrinsically stretchable semiconducting polymers derived from the entanglement of polymer chains have attracted much attention. Generally, there is a trade-off between semiconducting and mechanical properties, but this trade-off has not yet been resolved. This project aims to develop new all- π -conjugated block copolymer (BCP) materials in which main chains are bonded via π -conjugated units. It was found that *n*-type semiconducting polymer blocks in BCPs play a more critical role in the inter- and intramolecular charge transfer in organic solar cells. In addition, it was revealed that BCP materials have a potential application as organic transistor devices with intrinsically-stretchable semiconducting layer

要旨

高分子鎖特有の絡み合いに由来する本質的に伸縮可能な半導体高分子に注目が集まっている。一般に、半導体高分子の電荷移動度等の半導体特性と弾性率等の機械特性とはトレードオフの関係にあるが、その解消に至っていない。

本申請課題では、上記トレードオフを解消し、多機能有機エレクトロニクス材料群を創成することを目指し、主鎖がすべて π 共役ユニットで結合した新規全 π 共役ブロック共重合体(BCP)材料の開発を目的とした。有機太陽電池においては、BCP中の*n*型半導体高分子ブロックが鎖間/鎖内電荷移動において、重要な役割を担っていることが明らかになった。またBCPは、本質的な伸縮性をもつ有機トランジスタ材料としての応用も可能であることが示された。

1. 緒言

最先端の医療工学や健康診断分野では、皮膚に貼り付けたり、体内に埋め込んだりして稼動する生体センサやウェアラブル端末のフレキシブル化・ストレッチャブル化に関心が寄せられている。例えば、半導体素子への波型構造の導入^[1]や既存の有機半導体材料とゴム(エラストマー)材料とのブレンドの活用^[2]により、従来実現が難しかった応力緩和機能を持つ伸縮性エレクトロニクス素子が開発されている。しかしながら、素子加工技術による伸縮性付与については、煩雑な立体加工を余儀なくされるため、低コストな印刷製造プロセスに適合しにくい。また、ブレ

ンドのような複合材料は相分離構造と素子特性の制御が難しい系で、材料の種類や熱処理条件に大きく依存するため、一般的手法とまでは言えない。そこで、高分子鎖特有の絡み合いに由来する本質的に伸縮可能な単一材料として、精密設計された半導体高分子に注目が集まっている。電荷移動度等の半導体特性と弾性率等の機械特性はトレードオフの関係にある。応力緩和ユニットとして非 π 共役骨格を導入する分子設計が提案されているが、有効共役長の短縮を伴うため、その解消に至っていない。

本申請課題では、上記トレードオフを解消し、多機能有機エレクトロニクス材料群を創成することを目指し、主鎖がすべて π 共役ユニットで結合した新規BCP材料を開発することを目的とした。具体的には、BCP材料を設計・合成し、それらを用いた有機薄膜太陽電池及び有機電界効果トランジスタの作製・特性評価を行った。

2. 全 π 共役ブロック共重合体材料を用いた有機薄膜太陽電池の開発

2. 1 はじめに

有機太陽電池(OSC)は、持続可能なエネルギー、良好な機械的安定性、及び低コストの溶液加工可能な製造プロセス等の利点から、注目を集めている。現在、低分子系の非フラーレンアクセプター(SM-NFA)の開発により、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率(PCE)は18%を超えている^[3-5]。これまで報告されてきた高効率太陽電池の多くは、光電変換層に、ドナー

(D)材料とアクセプター(A)材料とが相互侵入ネットワークを形成し、ナノスケールのD/A相分離をもたらすバルクヘテロ接合(BHJ)型が採用されている。BHJのナノスケールでのモルフォロジーは、得られる素子特性と安定性において支配的な役割を果たすことが知られている^[7-9]。従って、D/Aの混和性から生じる問題を解決するため、化学結合を介してD/A構造をもつ単一の材料のみを用いた有機太陽電池(SCOSC)の開発が、近年注目を集めている^[15]。

本節では、電子欠損性のナフタレンジイミド(NDI)骨格を有する *n* 型半導体高分子(PNDI2T)をAとして選択し、Dとして広く用いられている *p* 型半導体高分子(PBDBT)とワンポットでブロック共重合することにより、セグメント比の異なる一連のBCP(PNDI2T-*b*-PBDBT)を合成し、それらを用いたSCOSCの作製・評価を行った。

2. 2 PNDI2T-*b*-PBDBTの合成

ワンポットでのモノマー追添法^[8]に基づき、右田-小杉-Stilleカップリング重縮合により、PBDBT鎖とPNDI2T鎖とかならなり、異なるセグメント比を持つ一連のBCPを合成した。特に、PNDI2T鎖よりもPBDBT鎖が重合溶媒に対して低溶解性を示すため、PNDI2Tを1stブロック、PBDBTを2ndブロックとした。図1にPNDI2T-*b*-PBDBTの合成経路を示した。D/A組成比を変更するため、1stブロックの重合時間とモノマー供給比率とを最適化した。

サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定によるPNDI2T-*b*-PBDBTの平均分子量(M_n)値は、18.0-24.0 kDaと算出された。PNDI2T:PBDBTの重量組成は、¹H NMR測定により65:35(P1)、52:48(P2)、及び32:68(P3)と算出された。以上より、目的のBCPの合成に成功した。

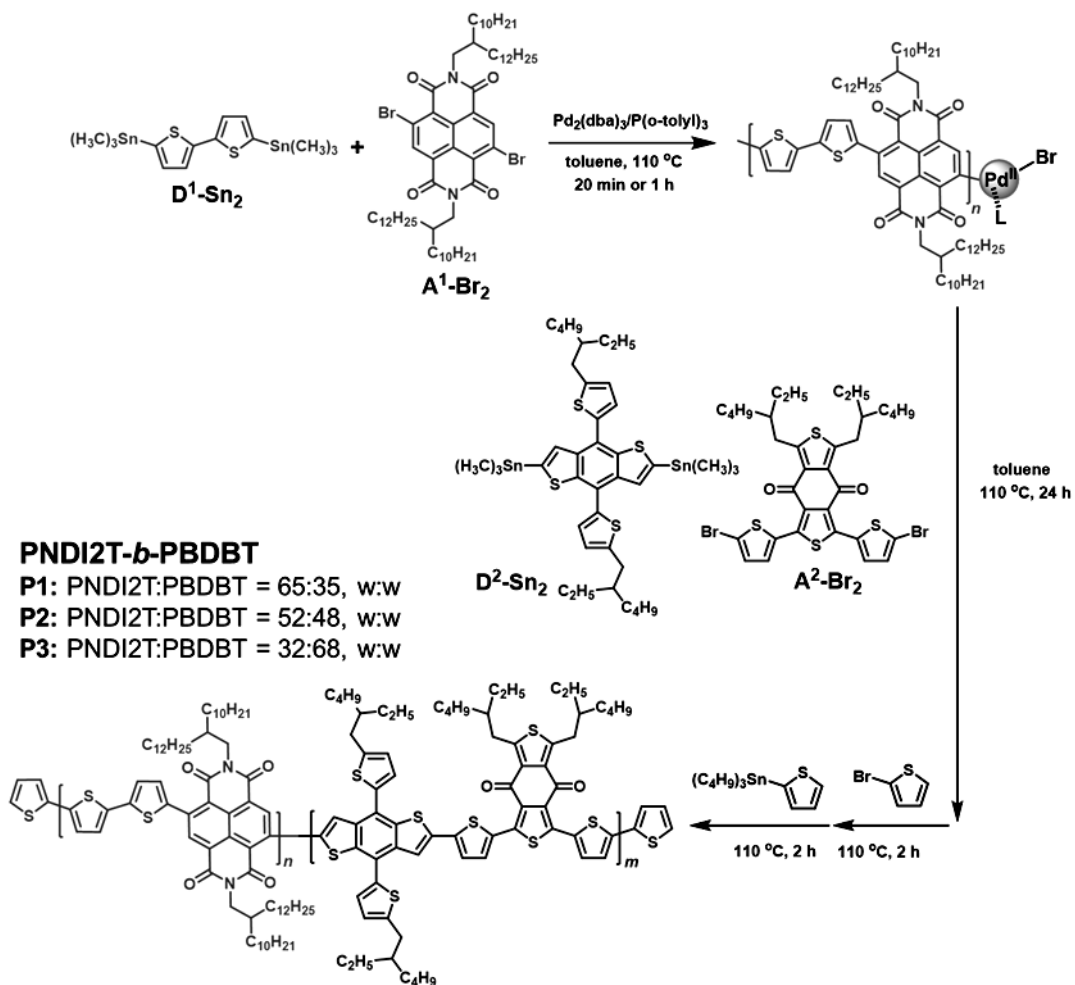


図1 PNDI2T-*b*-PBDBTの合成経路。Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

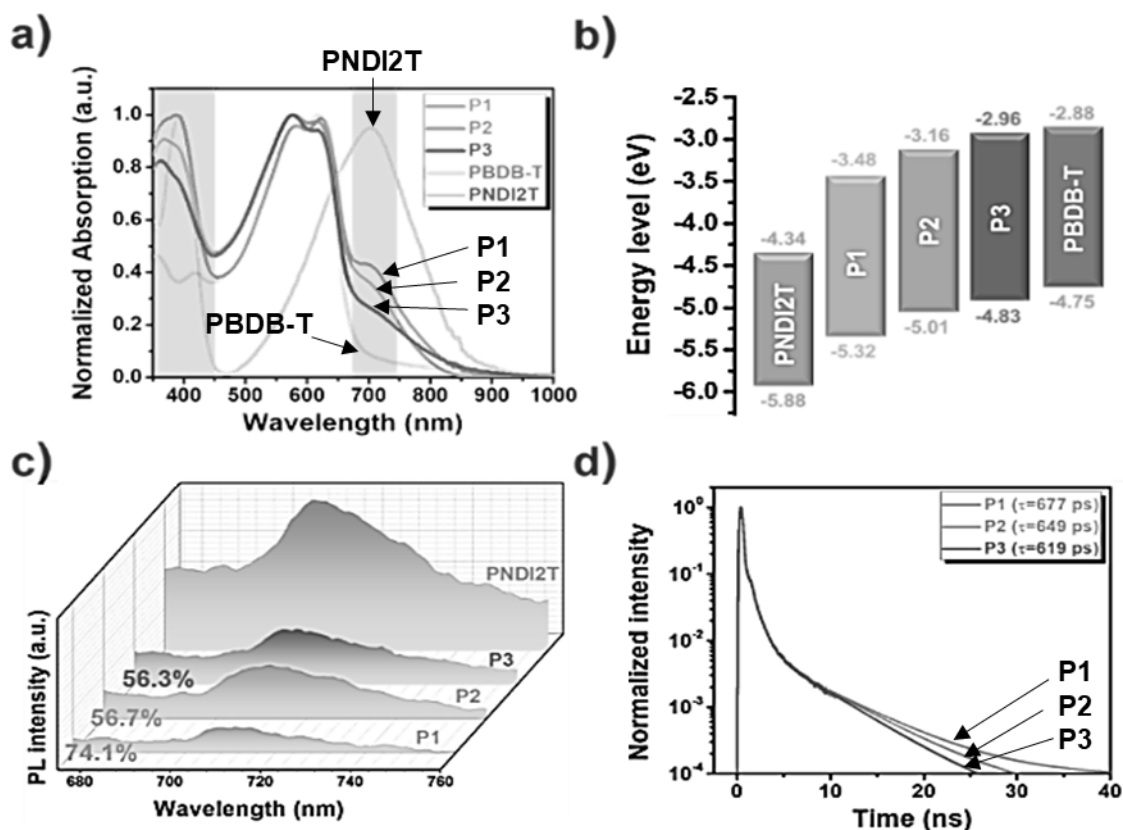


図 2 (a)P1-P3 及び構成セグメントの薄膜状態における規格化した紫外可視吸収スペクトル, (b)P1-P3 及び構成セグメントのエネルギー準位, (c)P1-P3 膜と PNDI2T 膜の 560 nm 励起の PL スペクトル, 及び(d)P1-P3 膜の規格化した時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) の近似曲線.
Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

2. 3 PNDI2T-*b*-PBDBT の熱特性

P1-P3 の熱特性は、熱重量分析 (TGA) 及び示差走査熱量 (DSC) 測定により評価した。その結果、いずれのポリマーも 415 °C 以上の高い 5 wt% 重量減少温度 (T_5) を示し、優れた熱安定性を示すことが分かった。P1 の DSC 曲線は、昇温過程及び冷却過程において 286 °C の融点 (T_m) 及び 243 °C の結晶化温度 (T_c) を示したが、他の 2 つのポリマーは 300 °C 以下の範囲では相転移挙動が見られなかった。この違いは、P1 の PNDI2T の含有量が、P2/P3 よりも多いことに起因している。PNDI2T は PBDBT (2-エチルヘキシル側鎖) よりもはるかに長い側鎖 (2-デシルテトラデシル) を持つため、高い可塑性を持つためと考えられる。

2. 4 PNDI2T-*b*-PBDBT の光・電気化学特性

P1-P3, PNDI2T, 及び PBDBT のフィルムを規格化した UV-Vis 吸収スペクトルを図 2a に示し、関連する光学特性を表 1 にまとめた。P1-P3 については、いずれも 350-450 nm と 500-700 nm とに明確な吸収帯があり、700 nm に肩ピークが見られた。この結果か

ら、PNDI2T-*b*-PBDBT の構成セグメント由来の光学特性が、ブロック化後にもそれぞれ保持されていることが分かった。なお、PNDI2T セグメントの組成比の増加に伴い、肩ピークの強度 (700 nm) が徐々に増加した。さらに、光吸収係数が P3, P2, 及び P1 の順に、徐々に増加することが分かり、P1 が最も高い光捕集機能を示すことが明らかとなった。

次に、これらのポリマーのエネルギー準位を評価した。最高被占分子軌道 (HOMO) エネルギー準位は、紫外光電子分光法 (UPS) を用いて実測した。最低被占分子軌道 (LUMO) エネルギー準位は、 $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$ の式により算出し、バンドギャップ (E_g) 値はそれらの対応する Tauc プロットから算出した。図 2b にまとめたように、P1, P2, 及び P3 の HOMO/LUMO エネルギー準位はそれぞれ -5.32/-3.48, -5.01/-3.16, 及び -4.83/-2.96 eV と求まり、各構成セグメント (PBDBT, PNDI2T) の値の間に収まった。P1-P3 膜はほぼ同じ E_g 値を持つが、*n* 型 PNDI2T セグメントの組成比が増加すると、HOMO/LUMO エネルギー準位が徐々に低下することが分かった。

表 1. P1-P3 の光学特性

Polymer	λ_{max} (nm) ^a	λ_{onset} (nm) ^a	E_g (eV) ^b	HOMO (eV) ^c	LUMO (eV) ^d
PNDI2T ^e	392, 703	874	1.54	-5.88	-4.34
PBDBT	580, 619	678	1.87	-4.75	-2.88
P1	387, 622	815	1.84	-5.32	-3.48
P2	369, 577	804	1.85	-5.01	-3.16
P3	362, 575	844	1.87	-4.83	-2.96

^a フィルムの紫外可視吸収スペクトルから求めた。

^b E_g は T_{ax} プロットから求めた。

^c HOMO 単位は紫外光電子分光法(UPS)から求めた。

^d LUMO = E_g (eV) + HOMO の式を用いて計算した。

^e PNDI2T の HOMO 単位を光電子分光法(PES)から測定した。

電荷移動(CT)特性に対する PNDI2T-*b*-PBDBT の組成比の影響を理解するため、P1-P3 膜及び PNDI2T 膜のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを測定した。図 2c に示すように、560 nm での励起下、P1 膜は P2 膜 (56.7%) 及び P3 膜 (56.3%) の値を超える 74.1% の最高の PL 消光効率を示した。この結果は、P1 が他の 2 つのポリマーより優れた励起子解離及び電荷移動の機能をもつことを示唆している^[11, 12]。また、*p* 型 PBDBT セグメントの含有量が増加しても、それ自身と *n* 型 PNDI2T セグメントとの間の電荷移動が必ずしも促進されないことが示された。従って、PNDI2T セグメントは分子間/分子内の電荷移動において、より重要な役割を担っているようである。次に、これらのポリマーの励起子寿命を評価した。図 2d に示すように、時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)により測定した。

得られた結果は、P1 の励起子が再結合を抑制するために有効な長い励起子拡散長を有する可能性を示唆しており、P2 や P3 よりも効率的な励起子の解離と電荷移動の機能が改めて確認された。

2. 5 PNDI2T-*b*-PBDBT を用いた有機薄膜太陽電池の評価

P1-P3 の光電変換特性を評価するため、図 3a に示すように、ITO/ZnO/P1-P3/MoO₃/Ag の逆型素子構成の SCOSC を作製した。得られた評価結果を表 2 にまとめた。100 °C/10 分間の熱処理により、素子特性が向上し、PCE 値は、P1 では 3.81% から 4.53%、P2 では 1.38% から 1.39%、P3 では 0.87% から 0.99% に向上した。これは、主に短絡電流密度 (J_{sc}) と曲線因子 (FF) の増加によることが分かった。従って、適切な熱処理が、

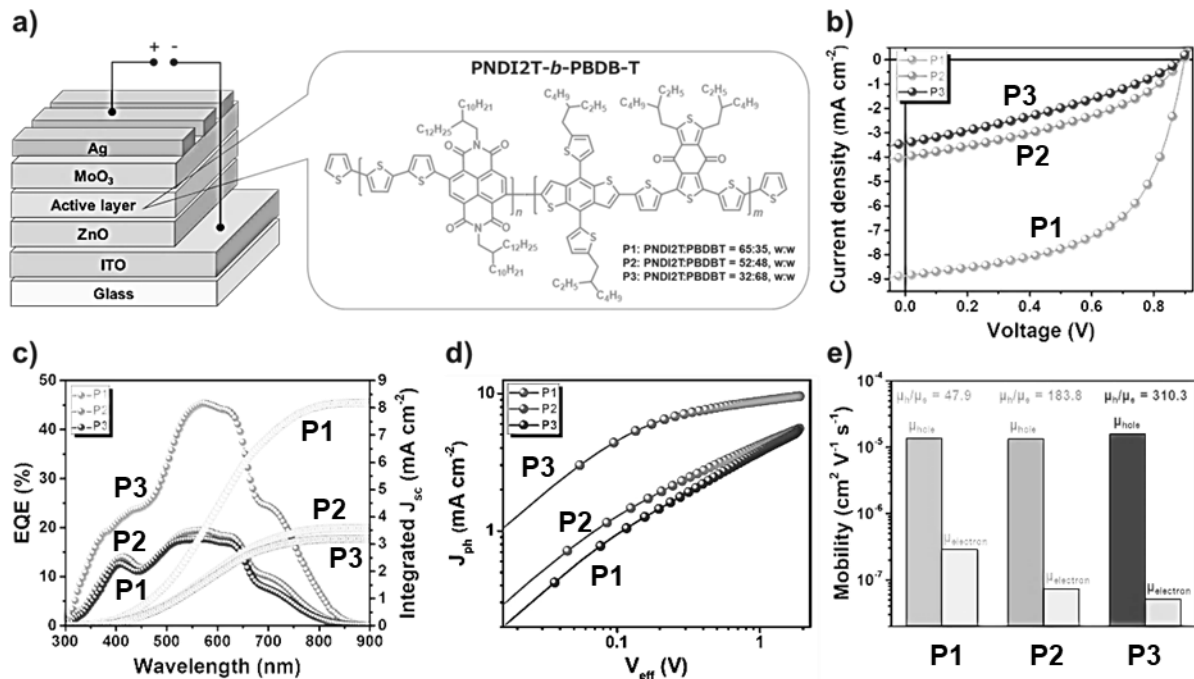


図 3 (a) 作製した SCOSC 素子の模式図と光電変換層に用いる単一材料 P1-P3 の化学構造, (b) 100 °C で 10 分間熱処理した P1-P3 膜を用いた SCOSC の $J-V$ 曲線, (c) 外部量子効率(EQE) 曲線, (d) 100 °C で 10 分間熱処理した P1-P3 膜を用いた SCOSC の $J_{ph}-V_{eff}$ 特性, 及び (e) 100 °C で 10 分間アニールした P1-P3 膜の SCLC 正孔・電子移動度。Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

2. 熱処理したP1-P3膜を用いて作製したSCOSCのAM1. 5G照明下(100 mW cm⁻²)での特性^{a,b}

	V_{oc} (V)	J_c (mA cm ⁻²)	J_{sc}^{cal} ^c (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ohm)	R_{sh} (Ohm)	μ_h/μ_e
P1	0.899 (0.895±0.004)	8.87 (8.57±0.30)	8.19	56.78 (56.35±0.25)	4.53 (4.33±0.19)	254 (257±3)	7938 (8313±375)	47.9
P2	0.888 (0.868±0.020)	3.99 (3.97±0.02)	3.59	39.09 (37.80±1.29)	1.39 (1.30±0.09)	860 (928±68)	5778 (5379±399)	138.8
P3	0.884 (0.843±0.041)	3.42 (3.20±0.22)	3.19	32.90 (34.95±2.05)	0.99 (0.94±0.05)	1419 (1256±163)	4823 (5357±534)	310.3

^a100°C, 10 minの熱処理済み.

^b10個以上の素子から得られた平均値

^c J_{sc}^{cal} はEQE曲線から得られた J_c の積分値を表す.

PBDBT (D) と PNDI2T (A) の自己組織化を促進し、より最適な相互侵入ネットワークを形成することが示唆された。また、P2/P3 素子の光電変換特性が P1 素子より劣っているのは、主に J_{sc} 及び FF の値が低いことに起因している。これらの素子の異なる光応答は、外部量子効率(EQE)曲線により明確に示されている(図 3c)。また、P1 素子は P2/P3 素子に比べて R_s 値が小さく、 R_{sh} 値が大きいことが分かった。このように、3 つの素子の内部抵抗が異なることから、FF 値が異なることが明らかとなった。

前節で述べたように、得られた光電変換機能の違いは、組成比によって励起子の解離と電荷移動の特性が異なる PL の結果と合致している。ここで、 J_{ph} は AM1. 5G 照明下で測定した電流密度差(J)と暗条件下で測定した電流密度差(J_0)とから、 $J_{ph} = J - J_0$ で定義される。 V_{eff} は $J_{ph} = 0$ で測定した電圧と電圧バイアスをかけた状態で測定した電圧との差で、 $V_{eff} = V_0 - V_{bias}$ で定義される。このように、 V_{eff} 値が高い場合、P1 素子の J_{ph} 値は飽和領域(J_{sat})に達し、生成されたキャリアが電極で効率的に捕集されたことが分かった。一方、P2/P3 素子の J_{ph} 値は飽和傾向を示さず、励起子の解離及び電荷移動が不十分な結果、電極でのキャリア捕集のために必要な内部電場が不足していることが示唆された。

以上、高性能な単一成分 D-A 型 BCP 材料を設計するための D/A 組成比の重要性が改めて浮き彫りになった。

2. 6 PNDI2T-*b*-PBDBT 薄膜のモルフォロジー

P1-P3 薄膜の結晶構造及び結晶配向性を微小角入

射広角 X 線散乱(GIWAXS)法により評価した。図 4a に P1-P3 薄膜の 2 次元 GIWAXS 画像を、図 4b と図 4c に P1-P3 薄膜及び構成ポリマー(PBDB-T, PNDI2T)薄膜の面外(out-of-plane, OOP)と面内(in-plane, IP)方向の 1 次元 GIWAXS プロファイルをそれぞれ示す。図 4b に示すように、PBDB-T 薄膜($q_z = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$)と PNDI2T 薄膜($q_z = 1.60 \text{ \AA}^{-1}$)では、いずれも OOP 方向に 3.8-3.9 Å の *d* 間隔をもつ π - π スタッキング構造に相当する(010)反射が観察され、 π 平面が基板と平行になるフェイスオン配向性を示すことが分かった。

P1-P3 薄膜でも同様に、OOP 方向($q_z = \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, *d* 間隔 = $\sim 3.85 \text{ \AA}$)に(010)反射を示したことから、P1-P3 薄膜はいずれもフェイスオン配向性を示すことが分かった。なお、P2/P3 薄膜では、PBDB-T ブロックの含有量が多いため、それに由来する OOP 方向($q_z = \sim 0.27 \text{ \AA}^{-1}$)に(100)反射が観察された。この結果から、P2 薄膜及び P3 薄膜では、フェイスオン配向に加え、 π 平面が基板と垂直になるエッジオン配向の結晶ドメインを含むバイモダル構造を示すことが分かった。

P1-P3 薄膜は、IP 方向($q_{xy} = 0.26\text{-}0.27 \text{ \AA}^{-1}$)に *d* 間隔 23.26-24.15 Å に相当する明らかな(100)反射を示した。また、 $q_{xy} = 0.47 \text{ \AA}^{-1}$ は PNDI2T ブロックの(200)反射、 $q_{xy} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ は PBDBT ブロックの(200)反射に相当することが分かった。それぞれのピーク強度は組成中の対応するブロック比率に伴って変化しており、PNDI2T ブロックの含有量が多い P1 薄膜では、P2/P3 薄膜よりも PNDI2T ブロックの(200)反射の強度が高く、PBDBT ブロックの(200)反射強度は低いことが分かった。

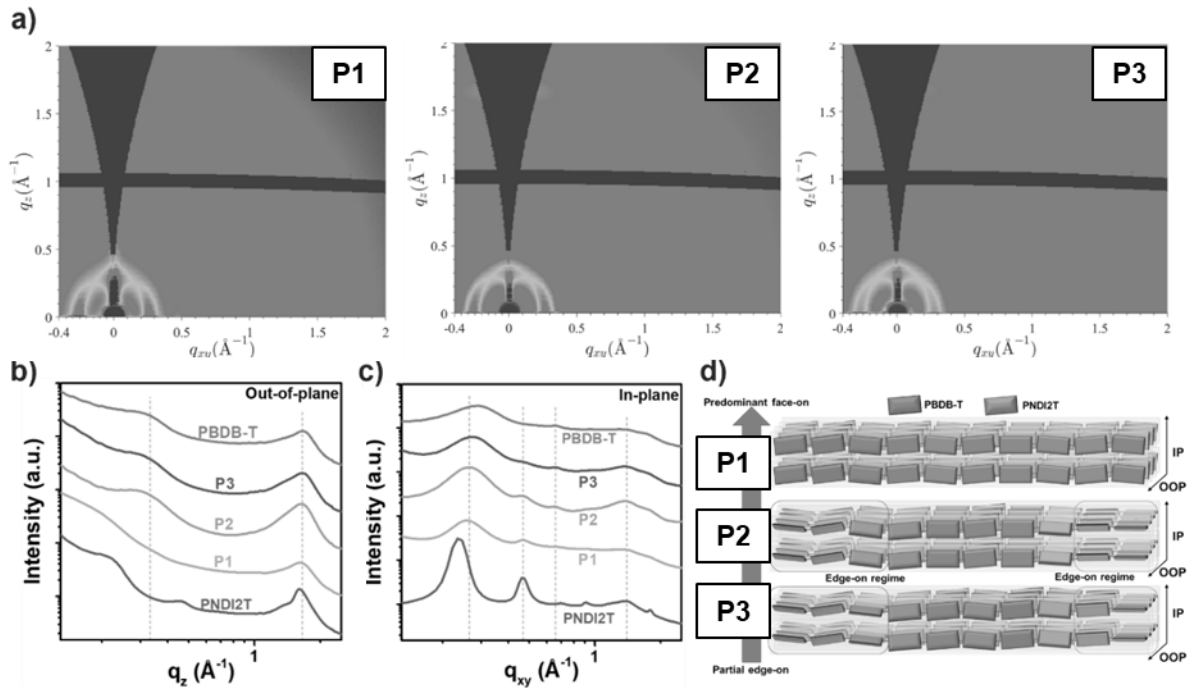


図4 (a) 100 °Cで10分間熱処理したP1-P3薄膜の2次元GIWAXSパターン及びP1-P3薄膜の2次元GIWAXSパターンから抽出した(b)面外方向及び(c)面内方向の1次元GIWAXSパターン、及び(d)P1-P3薄膜の結晶モルフォロジーの模式図。Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

さらに、P1-P3薄膜の結晶コヒーレンス長(CCL)をシェラーの式： $CCL = 2\pi / \Delta q$ (Δq は回折ピークの半値全幅(FWHM), ガウスフィッティングによる)より算出したところ、P1薄膜の(100)反射, PNDI2Tブロックの(200)反射, 及びPBDBTブロックの(200)反射に相当するCCL値はそれぞれ89.76, 104.72, 及び104.72 Åと求めた。これらのCCL値はいずれもP2薄膜やP3薄膜のCCL値より大きい。P1薄膜のラメラ積層構造はP2/P3薄膜よりIP方向に秩序化していると推測された。一方、P2/P3薄膜では、IP方向($q_{xy} = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$, d 間隔 = 4.6 Å)に π - π スタッキング間距離に相当する、より明確な(010)反射が観察された。OOP方向の結果と合わせると、P2/P3薄膜はP1薄膜よりも高いエッジオン配向性を示すことは明らかである。このように、P1薄膜ではより高い規則性を持ったモルフォロジーと支配的なフェイスオン配向性により、優れた励起子解離及び電荷輸送特性が実現されたと推定される。

3. 全 π 共役ブロック共重合体材料を用いた有機電界効果トランジスタの開発検討

本節では、BCPを利用することで、有機電界効果トランジスタ材料へのバイポーラ性及び伸縮性付与

を図った。実際、高いホール移動度を示すジケトピロロピロール(DPP)骨格及びイソインディゴ(IID)骨格をもつp型半導体高分子鎖から構成されるBCP P4(PDPP-*b*-PIID)を前節と同様の方法で合成することに成功した(図5)。

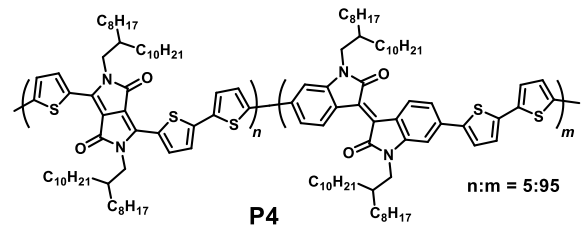


図5 全共役ブロック共重合体P4の化学構造

P4薄膜の伸縮に対する耐久性を評価するため、薄膜をポリジメチルシロキサン(PDMS)膜に転写し、所定の伸長歪みを加えた後、ガラス基板に再転写して作製したサンプルの光学顕微鏡(OM)像観察を行った。

図6に示す通り、対応するポリマーブレンド(PB, PDPP:PIID = 5:95)薄膜は0%の伸長歪み(再転写のみ)でもクラックが発生するのに対し、P4薄膜は10%の伸長歪みまでクラックが観察されないことから、ブロック化の効果により、伸縮性に対する耐久性を付与できることが分かった。

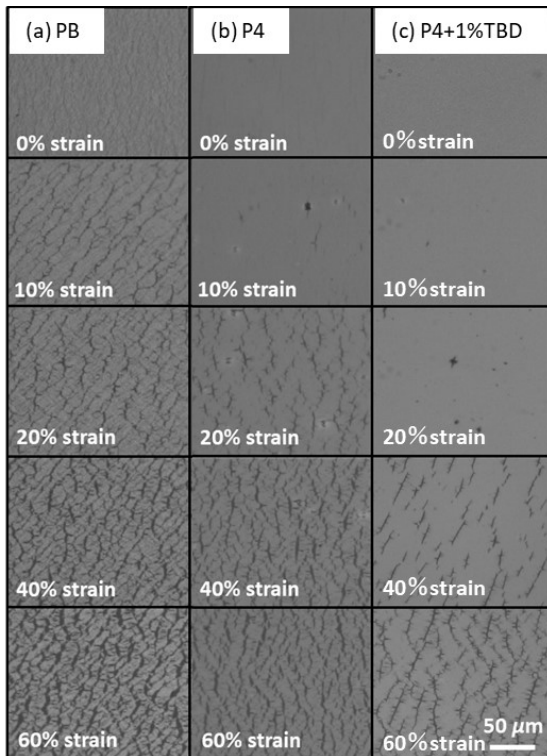


図6 伸長下での光学顕微鏡像：(a) ポリマーブレンド(PB) 薄膜、(b) P4 薄膜、及び(c) 1 wt%のTBDを添加したP4 薄膜。Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

次に、伸長歪みを加えた P4 薄膜の有機電界効果トランジスタを作製・評価した(図7)。本薄膜は、バイポーラ性を示し、0%伸長下では、ホール移動度： $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び電子移動度： $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。しかしながら、100%まで伸長させると、いずれも1桁低い $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの低い移動度を示した。そこで、*n*型ドーパントとして知られる1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene(TBD)を1 wt%添加した。その結果、ホール移動度及び電子移動度がどちらも1桁向上し、100%の高伸長下でも $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー以上の電荷移動度を示すことが分かった。面白いことにTBDを1 wt%添加したP4 薄膜は20%伸長まで耐久性を示すことが分かり、TBDがドーパントのみならず、可塑剤として働くことで、応力緩和機能を発現したと推定される。今後、全容解明のため、結晶構造やモルフォロジーの詳細解析が必要である。

4. まとめ

高分子精密合成技術を活かし、ワンポットでのモノマー追加法に基づく右田-小杉-Stille カップリング重縮合により、PBDBT 鎖と PNDI2T 鎖とからなるド

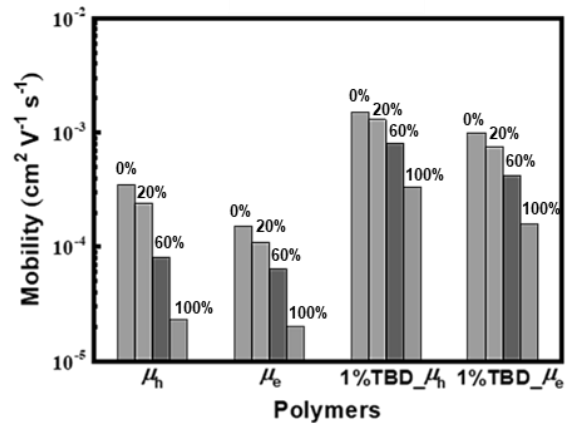


図7 伸長下でのP4 薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ特性より求めた電荷移動度。Copyright © Royal Society of Chemistry 2022.

ナー・アクセプター型BCP(P1-P3)の合成に成功した。PNDI2の組成比が大きいP1は、P2/P3よりも優れた分子間及び分子内の電荷移動が可能であることが分かった。また、P1 薄膜においては、励起子寿命が長いことから、励起子の拡散距離が長く、励起子の解離を促進させるのに有効であることが示唆された。さらに、P1 薄膜における結晶形態は、よりフェイズオン配向が支配的であり、高い規則性が認められた。したがって、P1 薄膜を使用したSCOSCは、合成されたBCPの中では最も高いPCE値4.53%を示した。

また、BCP材料の有機電界効果トランジスタ素子への応用も検討した。実際に、PDPP 鎖と PIID 鎖とからなるBCP(P4)の合成に成功した。P4 薄膜をPDMS膜上に転写し、所定の伸長負荷を与えた薄膜をガラス基板上に再転写し、光学顕微鏡観察を行った。その結果、ブロック化による薄膜の伸長負荷に対する耐久性の向上を確認した。最後に、P4の転写薄膜を用いた有機電界効果トランジスタを作製・評価した。*n*型ドーパントのTBDを1 wt%添加した結果、ホール移動度及び電子移動度がどちらも1桁向上し、100%の高伸長下でも $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー以上の電荷移動度を示すことが明らかとなった。

以上より、BCPの分子設計が有機薄膜太陽電池及び有機電界効果トランジスタの材料として有効である検証結果が得られた。

謝辞

本研究は、主に国立台湾大学 Wen-Chang Chen 教授及び Chu-Chen Chueh 教授との共同研究により得られた。また、サンプル合成は加藤碧斗氏及び吉田慶太博士の協力の下に行われた。

発表論文

- [1] Y.-C. Tseng, A. Kato, J.-F. Chang, W.-C. Chen, T. Higashihara, and C.-C. Chueh, Impact of Segment Ratio for A Donor-Acceptor All-Conjugated Block Copolymer in Single-Component Organic Solar Cells, *Nanoscale*, Vol. 14 (2022/8) p. 5472-5481.

口頭発表, 受賞等

- [1] T. Higashihara, Nonstoichiometric Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation for synthesizing π -conjugated polymers, *Polycondensation 2022*, Seoul, Korea (One-line), IL07, (2022/9) p. 28.
- [2] 東原知哉, ストレッチャブルデバイス用半導体ポリマー材料の開発, ポリマーフロンティア: フレキシブルエレクトロニクスの最前線, オンライン, (2022/3).
- [3] 東原知哉, π 共役高分子の精密合成と伸縮性有機エレクトロニクス材料への応用, 東京工業大学講演会, オンライン, (2022/1).
- [4] T. Higashihara, Precise Design and Synthesis of Semiconducting Polymers Suited for Organic Electronic Materials, Shiny Chemical Lectureship, National Taiwan University (One-line), (2022/1).

参考文献

- (1) D.-H. Kim, J. Song, W. M. Choi, and J. A. Rogers, Materials and Noncoplanar Mesh Designs for Integrated Circuits with Linear Elastic Responses to Extreme Mechanical Deformations, Vol. 105, No. 48, *PNAS* (2008/12) p. 18675-18680.
- (2) J. Xu, S. Wang, G.-J. N. Wang, C. Zhu, S. Luo, L. Jin, X. Gu, S. Chen, V. R. Feig, and Z. Bao, Highly Stretchable Polymer Semiconductor Films Through the Nanoconfinement Effect. Vol. 355, No. 6320, *Science* (2017/1) p. 59-64.
- (3) Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, C. An, C. He, Z. Wei, F. Gao, and J. Hou, Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency. Vol. 32, No. 19, *Adv. Mater.* (2020/5) p. 1908205.
- (4) P. Bi, S. Zhang, Z. Chen, Y. Xu, Y. Cui, T. Zhang, J. Ren, J. Qin, L. Hong, X. Hao, and J. Hou, Reduced Non-

radiative Charge Recombination Enables Organic Photovoltaic Cell Approaching 19% Efficiency. Vol. 5, No. 9, *Joule* (2021/9) p. 2408-2419.

- (5) S. Li, C.-Z. Li, M. Shi, and H. Chen, New Phase for Organic Solar Cell Research: Emergence of Y-Series Electron Acceptors and Their Perspectives, Vol. 5, No. 5, *ACS Energy Lett.* (2020/4) p. 1554-1567.
- (6) S. Kwon, H. Kang, J.-H. Lee, J. Lee, S. Hong, H. Kim, and K. Lee, Effect of Processing Additives on Organic Photovoltaics: Recent Progress and Future Prospects. Vol. 7, No. 10, *Adv. Energy Mater.* (2017/5) p. 1601496.
- (7) F. Zhao, C. Wang, and X. Zhan, Morphology Control in Organic Solar Cells. Vol. 8, No. 28, *Adv. Energy Mater.* (2017/5) p. 1703147.
- (8) A. Kato, L.-Y. Su, Y.-C. Lin, L. Wang, W.-C. Chen, C.-C. Chueh, and T. Higashihara, Naphthalene-diimide-based All-Conjugated Block Copolymer As An Effective Compatibilizer to Improve The Performance and Thermal Stability of All-polymer Solar Cells, Vol. 5, No. 19, *Mater. Chem. Front.* (2021/8) p. 1703147.
- (9) Y.-A. Su, N. Maebayashi, H. Fujita, Y.-C. Lin, C.-I. Chen, W.-C. Chen, T. Michinobu, C.-C. Chueh, and T. Higashihara, Development of Block Copolymers with Poly(3-hexylthiophene) Segments as Compatibilizers in Non-Fullerene Organic Solar Cells. Vol. 12, No. 10, *ACS Appl. Mater. Inter.* (2020/2) p. 12083-12092.
- (10) Y. He, T. Heumüller, W. Lai, G. Feng, A. Classen, X. Du, C. Liu, W. Li, N. Li, C., and J. Brabec, Evidencing Excellent Thermal- and Photostability for Single-Component Organic Solar Cells with Inherently Built-in Microstructure, Vol. 9, No. 21, *Adv. Energy Mater.* (2019/6) p. 1900409.
- (11) C. G. Park, S. Hong Park, Y. Kim, T. L. Nguyen, H. Y. Woo, H. Kang, H. J. Yoon, S. Park, M. J. Cho, and D. H. Choi, Facile One-pot Polymerization of A Fully Conjugated Donor-acceptor Block Copolymer and Its Application in Efficient Single Component Polymer Solar Cells, Vol. 7, No. 37, *J. Mater. Chem. A* (2019/9) p. 21280-21289.
- (12) S. H. Park, Y. Kim, N. Y. Kwon, Y. W. Lee, H. Y. Woo, W.-S. Chae, S. Park, M. J. Cho, and D. H. Choi, Significantly Improved Morphology and Efficiency of Nonhalogenated Solvent-Processed Solar Cells Derived from a Conjugated Donor-Acceptor Block Copolymer. Vol. 9, No. 21, *Adv. Sci.* (2020/2) p. 1902470.