

高性能有機電子デバイスのための半導体薄膜材料の配向解析 Orientation Analysis of Semiconductor Materials in Thin Films toward Highly Efficient Organic Electronic Devices

脇岡 正幸, 鳥居 直宏, 小澤 文幸
Masayuki Wakioka, Naohiro Torii, Fumiyuki Ozawa

京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University

ベンゾジチオフェン(BDT)骨格とベンゾトリアゾール(BTz)骨格を有する π 共役ポリマー PBDTBTz について、我々独自の直接的アリール化重合(DArP)触媒を用いて得られた生成物(P1)と従来の合成法である右田-Stille型カップリング重合により得られた生成物(P2)の基板上的分子配向と結晶性を2D-GIXDにより調べた。その結果、配向(face-on配向)に違いは見られなかったものの、DArPポリマーP1の方が、その制御された主鎖構造に起因し、より高い結晶性を示すことがわかった。

キーワード： 有機半導体材料、分子配向、2D-GIXD、有機薄膜太陽電池

背景と研究目的：

有機薄膜太陽電池(OPV)や有機電界効果トランジスタ(OFET)などの次世代有機電子デバイスの実用化に向け、その半導体材料となる π 共役ポリマーの開発研究が精力的に進められている。我々はこれまでに、 π 共役ポリマーの簡便な合成法である直接的アリール化重合(DArP)の開発を行ってきた[1,2]。また、高効率かつ高選択的なDArP触媒の開発に成功し、 π 共役ポリマーを高い精度で合成できることを示してきた。これらのポリマーは、従来の π 共役ポリマーの合成法である右田-Stille型カップリング重合により得られた生成物に比べ、より高いデバイス性能を示す。

本研究では、ベンゾジチオフェン(BDT)骨格とベンゾトリアゾール(BTz)骨格を有する π 共役ポリマーPBDTBTzを標的とした(Figure 1)。右田-Stille型カップリング重合により合成されたPBDTBTzは、OPVの材料として優れた特性を示し、小分子のn型半導体ITICと組み合わせることにより、光電変換効率(PCE)は11.4%にまで達することが知られている[3]。これまでに、PBDTBTzのDArP合成に成功し(P1: $M_n = 31,500$ (PDI = 4.1), クロスカップリング選択性98%)、その構造が右田-Stille型カップリング重合生成物(P2: $M_n = 32,100$ (PDI = 2.2), クロスカップリング選択性86%)よりも高度に制御されていることを明らかにしている。また、これらのポリマーとITICとを組み合わせるとOPVを作成すると、DArPポリマーP1がStilleポリマーP2よりも高い光電変換効率を示すという予備的な検討結果も得られている。そこで本研究では、これらのポリマーのOPV特性を支配する要因について明らかにすることを目的として、その薄膜の結晶状態、配向状態について解析を行った。

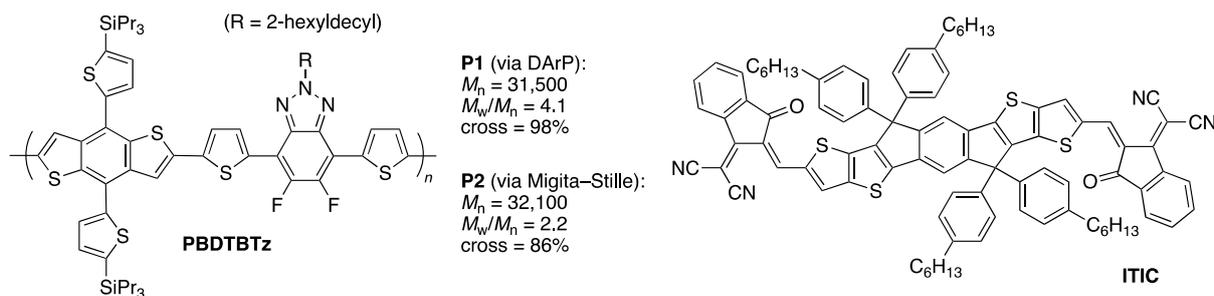


Figure 1. Structures of PBDTBTz and ITIC.

実験：

二次元検出器 (PILATUS300K) を用いた微小角入射法による半導体材料の薄膜の X 線回折測定を行った。具体的には、二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単色 X 線を 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線の波長は 1 Å (12.4 keV) とした。また、試料から検出カメラまでの距離は 174.8 mm とした。測定には多軸回折装置 (HUBER 社製) を用い、試料への X 線入射角は、半導体膜の全体に効率的に照射するため、全反射臨界角未満の 0.12° とした。

ITO 基板の上に、ポリマー単独、もしくは、ポリマーと ITIC (1 : 1) の混合膜をそれぞれスピコート法により製膜し、ホットプレート上で加熱 (150°C) した。これらのサンプルについて、X 線回折測定を行った (Figure 2)。

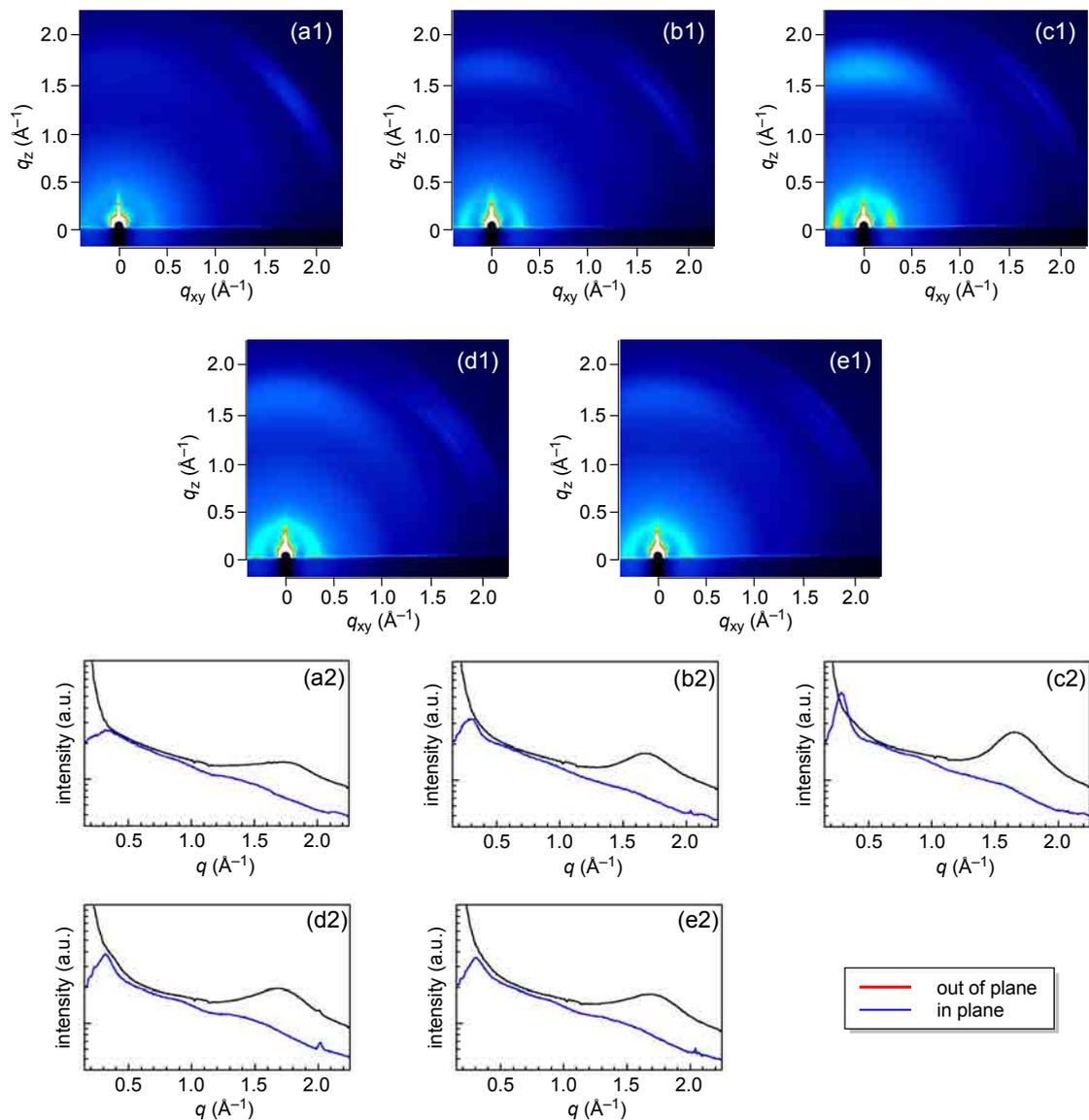


Figure 2. 2D-GIXD images (a1–e1) and their line cuts (a2–e2) of ITIC (a), P1 (b), P2 (c), P1:ITIC (1:1, w/w) (d), and P2:ITIC (1:1, w/w) (e) films.

結果および考察：

Figure 2 に 2D-GIXD 解析の結果を示す。P1 と P2 の薄膜は、共に face-on 配向に特徴的な回折ピークを示したが、その結晶性に差が認められた。ポリマー分子間の π - π スタッキング距離と lamellar

構造の格子間隔について、**P1** の場合には 3.72 Å および 20.2 Å、**P2** の場合には 3.82 Å および 22.0 Å であり、DAP ポリマー**P1** の方が高い結晶性を有することがわかった。一方、ITIC との混合膜においては、両者でほとんど差が認められなかった。これは、ITIC がポリマー由来のピークと近接した領域に幅広なピークを示すためであると推察された。以上のように、混合膜における結晶性の差については評価できなかつたものの、構造の制御された DAP ポリマーの方が高い結晶性を示すことがわかった。通常、ポリマーの結晶性が高く、分子間の相互作用が強いほど、電荷のホッピングが起こりやすく、優れた電荷輸送特性を示すことが知られている。したがって、DAP ポリマーはその結晶性の高さに起因して電荷輸送が効率的に起こり、これが高い光電変換効率が達成された要因の一つであることが示唆された。現在、薄膜の電荷輸送特性を評価中であり、薄膜構造(結晶性)と OPV 特性との相関関係を調査する予定である。

今後の課題：

本研究により、 π 共役ポリマーの主鎖構造を高度に制御することにより、ポリマーの結晶性が向上し、優れた電荷輸送特性を示すことが示唆された。これまで、右田-Stille 型カップリング重合により、優れた材料特性を示すポリマーが数多く合成されている。これらのポリマーについて、我々独自の DAP 触媒を用いて高い精度で合成を行うことにより、右田-Stille 型カップリング重合生成物を凌ぐ材料特性を示すことが期待される。

参考文献：

- [1] 脇岡正幸、小澤文幸、有機合成化学協会誌、**75** (8), 810(2017).
- [2] M. Wakioka, F. Ozawa, *Asian, J. Org. Chem.* **7** (7), 1206(2018).
- [3] Zhang, Li *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13651.