

前駆体法により成膜した非フラーレン n 型有機半導体の 2D-GIXD 測定 2D-GIXD Analysis of Non-Fullerene n-Type Organic Semiconductors Deposited through Precursor Approaches

鈴木 充朗^a, 山口 裕二^b, 小金澤 智之^c
Mitsuharu Suzuki^a, Yuji Yamaguchi^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a大阪大学, ^b東京化成工業(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^bTokyo Chemical Industry Co., Ltd., ^cJASRI

本利用課題では、前駆体法で成膜した非フラーレン n 型有機半導体の薄膜について 2D-GIXD 測定を行い、太陽電池性能と薄膜構造との相関を明らかにすることを目的とした。実験の結果、今回評価した化合物は、薄膜の結晶性が低い場合のほうが良好な太陽電池性能を与えることが分かった。自己凝集度や結晶化度を適度に抑制し p 型材料との良好な混和性を確保することが、太陽電池性能の向上につながったと考えられる。

キーワード： 有機半導体, 2D-GIXD, 有機太陽電池

背景と研究目的：

前駆体法を用いた成膜では、①可溶性前駆体を塗布プロセスで成膜、②熱や光などの外部刺激により可溶化ユニットを除去、という 2 段階プロセスによって目的化合物の薄膜を得る。ここで、前駆体から目的分子への反応は実質的に定量的で、かつ可溶化ユニットには気体として系中から除去可能な低分子量なものを用いる。そのため前駆体法では、有機電子デバイスへの応用が可能な高純度な有機半導体薄膜を作製することができる[1,2]。さらに、この成膜法を採用することで、一般的な塗布型材料で用いられるかさ高い可溶化置換基が不要になり、分子間 π - π 相互作用の最大化や分子パッキングの制御に特化したシンプルな置換基設計など、高性能有機半導体の開発においてユニークなアプローチが可能になる。

このような背景のもと、我々は前駆体法で成膜可能な有機半導体の開発を進めており、その中で従来とは全く異なる分子設計に基づく非フラーレン n 型材料の合成に成功した。非フラーレン n 型材料は近年の有機太陽電池の高性能化を牽引する化合物群であり[3]、新たに得られた化合物の特性にも興味をもたれる。そこで本利用課題では、その非フラーレン n 型材料の薄膜を 2D-GIXD により解析し、太陽電池性能と薄膜構造の相関を明らかにすることを目的として実験を行った。また、新たに合成した類縁体の評価も行い、今後の関連材料の開発に向けて、分子構造と分子パッキングとの相関について知見を得ることも期待した。

実験：

これまでに我々が合成した複数の非フラーレン型 n 型材料のうち、今回はベンゾポルフィリン (BP) 誘導体である「2CF3BP」(図 1a) を評価した。さらに、BP 骨格を二つもつダイマー型誘導体「BDB」(図 1b) の薄膜についても分析を行った。いずれの化合物も、対応する前駆体 (2CF3CP および CDC) を加熱することで定量的に得られる。2D-GIXD 測定に用いる薄膜サンプルは、ITO 基板上に前駆体を塗布したあと、異なる温度 (140–220°C) と時間 (10–40 min) で加熱したものを用意した。また、2CF3BP については p 型材料である P3HT との混合膜も作製した。

2D-GIXD 測定は、BL19B2 第 2 ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計において実施した。2 結晶分光器は 12.398 keV (1 Å) の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光した。また、試料に入射する X 線は、実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで H 0.1 mm × W 0.3 mm 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントし、試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS300K で検出した。光量は、試料上流側に設置したリボルバー式のアッテネ

ータで調整した。試料のアライメントは、試料ステージ z_s , rx_s , ry_s 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。また、測定の際の試料への入射角は回折計 th 軸で設定した。測定パラメータは以下の通りである：入射角 0.12 deg, 試料-検出器間距離 173.2 mm, 露光時間 30 s.

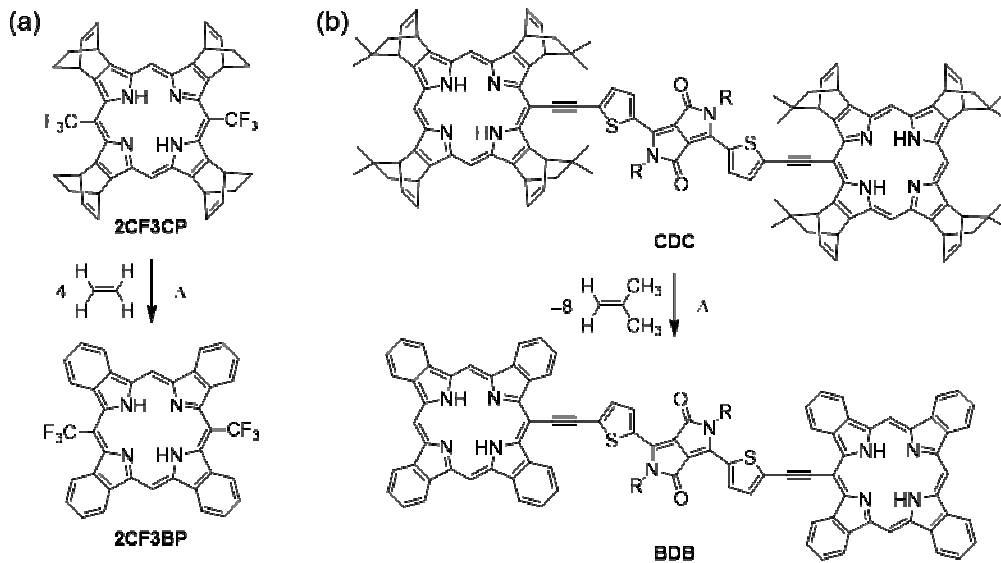


図 1. 本課題で評価した化合物およびその熱前駆体の化学構造。R: *n*-decyl.

結果および考察：

今回評価した P3HT:CF3BP 混合膜の中で最も高い太陽電池性能を示したものでは、*p* 型材料 (P3HT) の 100 面に帰属可能な回折ピークが qz 軸上に観測されるのみで、2CF3BP に由来する回折は観測されなかった (図 2a). すなわち、混合膜中で 2CF3BP 分子は規則的なスタッキングをせずランダムに存在しており、CF3BP 分子間の相互作用は比較的弱い状態であることが示唆された。これは、別途測定した紫外可視吸収スペクトルの結果とも一致する。一般に、熱前駆体法で成膜した BP 誘導体は、熱反応の際のアニリング効果により比較的結晶性の高い薄膜を与えることが多いが[4], CF3BP の場合は加熱条件を適切に制御することで結晶化を効果的に抑制できたと考えられる。有機太陽電池に用いる非フラーレン *n* 型材料の設計では、自己凝集性や結晶性を適度に緩和して *p* 型材料との良好な混和性を確保することが重要とされており、今回確認された 2CF3BP の特徴はそれと合致するものである。

一方、ダイマー型の BP 誘導体 BDB は、薄膜中で *face-on* 型のパッキングを形成する傾向が極めて強いことが分かった (図 2b). *Face-on* パッキングは、薄膜面外方向への電荷キャリアや励起子の輸送に適した構造であり、有機太陽電池への応用に適している。今後、この分子を基盤に新規材料の開発を進め、高性能な有機太陽電池の実現をねらう。

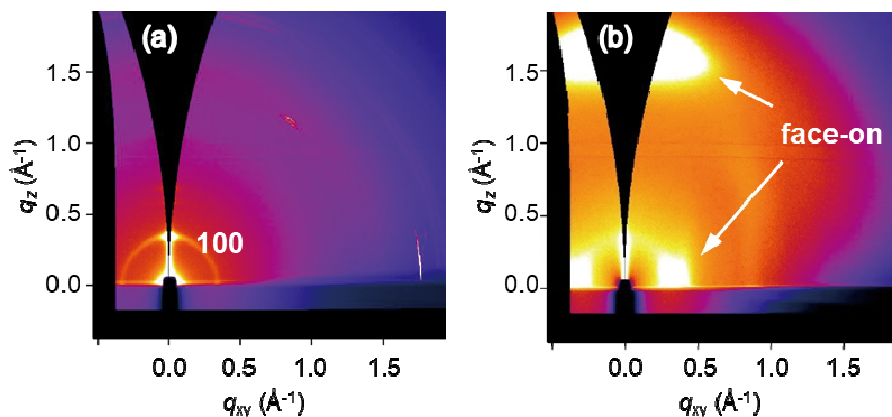


図 2. 本課題で得られた 2D-GIXD データ。(a) P3HT:2CF3BP (熱変換条件：140 °C, 15 分), (b) BDB (熱変換条件：180 °C, 30 分).

参考文献：

- [1] M. Suzuki et al. *J. Photochem. Photobiol. C* **18**, 50 (2014).
- [2] Saeki, H. et al. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5357 (2014).
- [3] Zhang, G. *Chem. Rev.* **118**, 3447 (2018).
- [4] Takahashi, K. et al. *J. Mater. Chem. A* **5**, 14003 (2017).