

# 前駆体法を用いた有機半導体の成膜における 薄膜構造形成プロセスの 2D-GIWAXS 分析 2D-GIWAXS Analysis of Morphological Evolution in the Preparation of Organic Semiconducting Thin Films via a Precursor Approach

鈴木 充朗<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 山口 裕二<sup>c</sup>  
Mitsuharu Suzuki<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Yuji Yamaguchi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>東京化成工業(株)  
<sup>a</sup>Osaka Univ., <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>TCI

熱前駆体法で成膜した有機半導体における分子パッキングと分子構造との相関を明らかにするため、2D-GIWAXS による分析を行った。対象化合物は、有機太陽電池への応用を志向して設計した新規テトラベンゾポルフィリン誘導体である。測定結果から、熱前駆体法は通常の塗布成膜に比べ、高い混和度や明確な分子配向制御などを実現できる可能性が示唆された。

キーワード： 有機半導体, 2D-GIWAXS, 有機太陽電池

## 背景と研究目的：

有機半導体薄膜の物性は、構成要素である $\pi$ 共役分子の構造だけでなく、分子の配向や配列などにも強く依存する。そのため、分子の集積挙動を制御することは有機半導体の開発において極めて重要である。しかしながら、分子集積はさまざまな相互作用が同時に寄与する複雑なプロセスであり、その制御に関する一般的な方法論はいまだ確立されていない。このような背景のもと、我々は「前駆体法」と呼ばれる成膜手法を基軸とした有機半導体開発に取り組んできた。前駆体法では、①塗布プロセスによる可溶性前駆体の成膜、②熱や光などの外部刺激による可溶化ユニットの除去、という2段階のプロセスによって薄膜を作製する。この手法を採用することにより、難溶性・高結晶性の材料を間接的に溶液プロセスで扱うことができるとともに、前駆体を目的物に変換する際の反応条件をパラメータとしたユニークな薄膜構造制御も可能になる[1,2]。

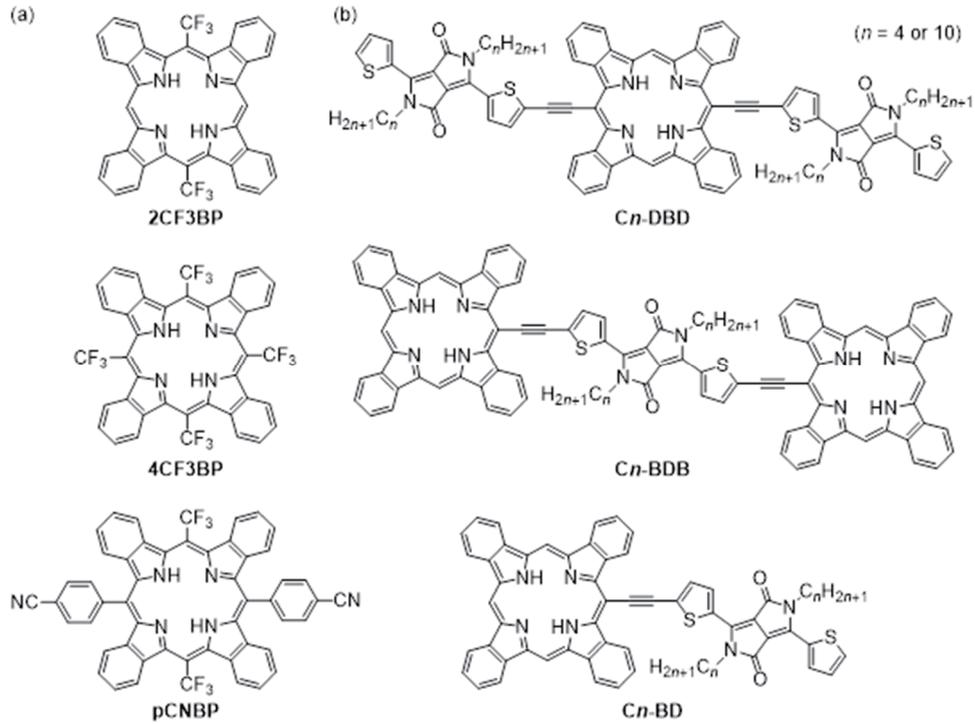
本課題では、前駆体法のうち外部刺激に熱を用いる「熱前駆体法」で作製した薄膜について、分子構造と分子集積様式との相関を明らかにするため、我々が最近開発したテトラベンゾポルフィリン (BP) 誘導体の薄膜構造を 2D-GIWAXS で評価した。具体的には、BP を中心骨格とする3種類の非フラレンアクセプター (NFA) 分子 (2CF<sub>3</sub>BP, 4CF<sub>3</sub>BP, pCNBP (Fig. 1a)) [3], および BP とジケトピロロピロール (DPP) を連結した6種類のドナー分子 (C<sub>n</sub>-DBD, C<sub>n</sub>-BDB, C<sub>n</sub>-BD ( $n = 4$  or  $10$ , Fig. 1b)) について、熱前駆体法で作製した薄膜を分析し結晶化度や分子配向を調査した。なお、これらの化合物はいずれも有機太陽電池 (OPV) への応用を志向して開発しているものである。現在、高輝度放射光を利用した 2D-GIWAXS は OPV の活性層の構造解析に不可欠なツールとなっており、本課題実験でも OPV の高性能化に向けた分子構造の最適化にフィードバックできる知見の獲得を狙った。

## 実験：

BP を中心骨格とする3種類の NFA 分子 (Fig. 1a) は、ドナー材料と混合したバルクヘテロジャンクション (BHJ) 薄膜として評価した。ドナーポリマーには P3HT (poly(3-hexylthiophene)) と PTB7 (poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)-carbonyl]-thieno[3,4-*b*]thiophenediyl]]) を用い、PTB7 に関しては3種類の NFA うち最も高い性能が期待された pCNBP との BHJ 膜のみを評価した。一方、6種類の BP-DPP 連結分子 (Fig. 1b) については、それぞれの単成分薄膜を分析した。各サンプルの成膜条件は次項の該当する図に記載した。

2D-GIWAXS 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。使用した X 線のエネルギーは2結晶分光器を用いて 12.398 keV (波長 1 Å) に調整し、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を行った。実験ハッチ最上流に設置してい

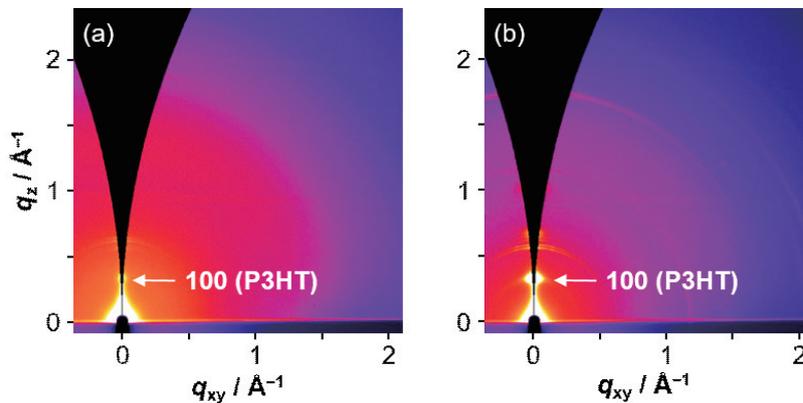
る 4 象限スリットで試料に入射する X 線を H 0.1 mm × W 0.3 mm 程度に成形し，入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は，回折計検出器軸に取り付けた二次元検出器 PILATUS300K で検出した。光量は，試料上流側に設置したリボルバー式のアッテネータで調整した。試料位置のアライメントは，試料ステージの  $z_s$ ,  $r_{xs}$ ,  $r_{ys}$  軸を用いて傾きと高さを調整した。また，測定の際の試料への入射角は回折計  $\theta$  軸で設定した。X 線入射角は  $0.12^\circ$ ，試料-検出器間距離は約 174 mm，露光時間は 30 s とした。



**Fig. 1** Chemical structures of the BP-based small-molecule organic semiconductors evaluated in this work: (a) NFA molecules; (b) BP-DPP conjugates.

**結果および考察：**

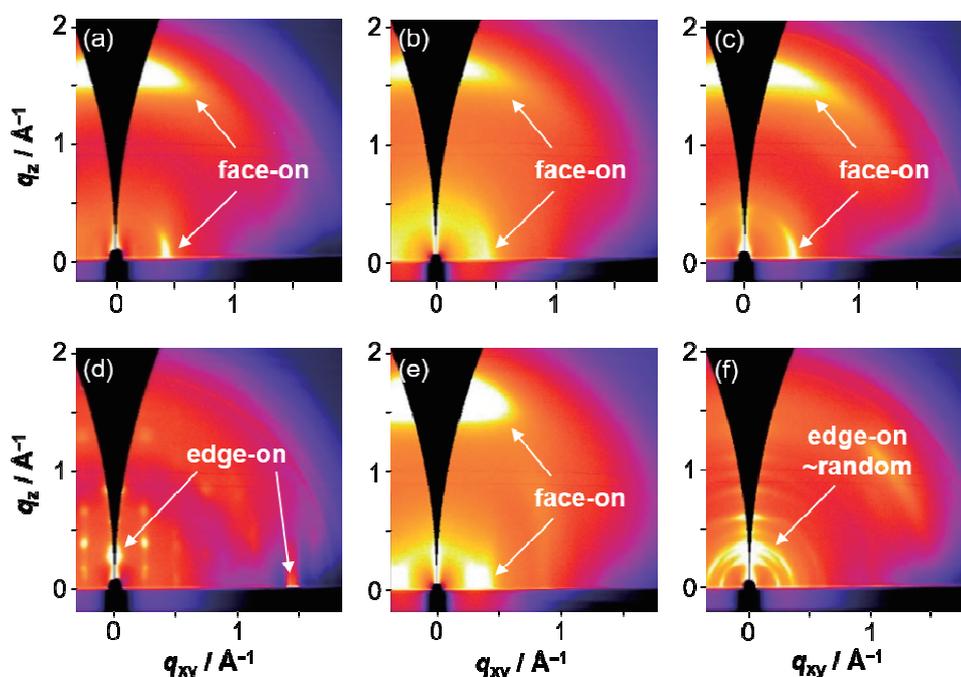
NFA 分子 (2CF3BP, 4CF3BP, pCNBP) の BHJ 膜では，いずれもドナーポリマーに帰属可能な回折ピークのみが観測され，NFA に由来する明確な回折は認められなかった。代表的な測定データとして，NFA が 2CF3BP，ドナーポリマーが P3HT の系について，熱変換反応前後の混合膜を



**Fig. 2** 2D-GIWAXS patterns: (a) Blend film of P3HT and the thermal precursor of 2CF3BP; (b) Blend film of P3HT and 2CF3BP prepared by the thermal precursor approach. Sample preparation: Spin-coating of a 10 mg mL<sup>-1</sup> solution of P3HT:2CF3CP (1:1 w/w) in chloroform at 800 rpm for 30 s; Without (for a) or with (for b) heating at 140 °C for 15 min.

分析した結果を Fig. 2 に示す。加熱前は P3HT の 100 回折が  $q_z$  軸上にわずかに観測されるのみであり、2CF3BP の熱変換型前駆体に対応する回折は見られない (Fig. 2a)。また、加熱後も 2CF3BP に由来する回折は認められず、P3HT 由来の回折が増強されるのみであった (Fig. 2b)。従って、BHJ 膜中で NFA 分子は非晶質状態で存在しているものと考えられる。低分子 NFA の開発では、ドナー材料との混和を妨げる点で過剰な結晶性が問題となる場合が多いが、上記の結果から我々が開発した BP 誘導体はその典型に該当しないことが分かった。これは、可溶化ユニットの存在によって分子間相互作用が抑制された熱前駆体分子の特性を反映した結果であると推測され、適切な条件で熱変換反応を行うことで、混和性の高い混合膜が得られると考えられる。

BP-DPP 連結分子については、前駆体から目的物への熱反応の進行に伴い、アモルファス状態から face-on 配向もしくは edge-on 配向のいずれかが支配的になる様子が観測された (ここでは  $\pi$  共役ユニットの長軸を edge と規定)。具体的には、DPP ユニット上のアルキル鎖長が短い C4 体では BP/DPP ユニットの連結パターンに関わらず、いずれも face-on 配向をとることが分かった (Fig. 3a-c)。一方、C10 体では DBD が edge-on、BDB が face-on 配向であり、BD は edge-on がやや優勢であるものの DBD および BD と比べて配向性が大幅に低かった (Fig. 3d-f)。現在、これらの配向特性は熱変換反応中の分子の可動性に依存しているという作業仮説に基づき、分光分析等の結果と合わせて解析を進めている。今回観測された配向特性を分子構造にフィードバックすることができれば、高性能な OPV 材料の設計に極めて有用な知見が得られると期待される。



**Fig. 3** 2D-GIWAXS patterns of BP-DPP conjugates deposited through a thermal precursor approach: (a,d) C4- and C10-DBD; (b,e) C4- and C10-BDB; (c,f) C4- and C10-BD. All thin films were prepared by heating the corresponding precursor films at 200 °C for 20 min.

#### 参考文献：

- [1] M. Suzuki, H. Yamada in “Light-Active Functional Organic Materials”, H. Yamada, S. Yagai ed., Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2019, Chapter 9.
- [2] K. Takahashi et al., *J. Mater. Chem. A* **27**, 14003 (2017).
- [3] E. Jeong et al., *J. Org. Chem.* **85**, 168 (2020).