

新規な屈曲型共役ユニットを用いた半導体高分子の薄膜構造解析 Film Structure Analysis of Semiconducting Polymers Containing Novel Bending Conjugated Units

但馬 敬介^a, Chen Fengkun^a, 小金澤 智之^b
Keisuke Tajima^a, Fengkun Chen^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a 理化学研究所 CEMS, ^b 高輝度光科学研究センター
^aRIKEN CEMS, ^bJASRI

半導体ポリマーのコンフォメーションは、薄膜状態での構造や電子特性に大きく影響を及ぼす。従来の半導体ポリマーのビルディングブロックの設計原理は、主に直線型の主鎖を用いて高い結晶性を維持することに焦点を当てていた。本研究では、トリフェニレンコアに融合した二つの1,2,5-チアジアゾール環を持ち、強力な電子吸引能力と拡張された π 共役面を特徴とする新しいV字型電子受容体ユニット TPTz を開発した。溶解性の高い共重合体 PTPTz-IDT は容易に合成することが可能で、1.94 eV の広い光学バンドギャップと、非フラーレン電子アクセプターとの組み合わせによる有機太陽電池 (OSC) の電子ドナーポリマーとして適切なエネルギーレベルを示した。ポリマー薄膜中の構造のアモルファス性にもかかわらず、PTPTz-IDT:Y6 を活性層とした単一接合 OSC において 10.4% の高い光電変換効率 (PCE) を達成した ($J_{SC} = 19.8 \text{ mA cm}^{-2}$; $V_{OC} = 0.80 \text{ V}$; $FF = 0.66$)。この研究は、TPTz がジグザグなコンフォメーションを持つ機能性ポリマーを開発するための有望なビルディングブロックであることを示している。

キーワード： 有機半導体薄膜、有機薄膜太陽電池、非晶性ポリマー、微小角入射 X 線回折測定

背景と研究目的：

半導体ポリマーは、有機発光ダイオード (OLED) [1]、有機電界効果トランジスタ (OFET) [2]、有機太陽電池 (OSC) [3] など、有機オプトエレクトロニクス分野で様々な用途が期待され、大きな注目を集めている。半導体ポリマーの利点の一つは、光吸収や分子のエネルギーレベル、薄膜のキャリア移動度などを容易に調整できる点である。ドナー (D) 部位とアクセプター (A) 部位の交互共重合は、望みの特性を持つ半導体ポリマーを設計するための最も効果的なアプローチであり、そのため新規な D および A ビルディングブロックの開発は、発光および光電変換への応用に関して、材料開発において重要な役割を果たしてきた。[4]

π 共役多環式芳香族化合物にヘテロ芳香族環を融合することで、 π 平面が拡張された新しいビルディングブロックが得られ、電子の非局在化と π 平面間の相互作用によって、薄膜中での電荷の分離と移動が効率化できると期待される。たとえば、2 つのチオフェン環を s-インダセンコアに統合すると、有望な donor ユニットである s-インダセノ [1,2-b : 5,6-b'] ジチオフェン (IDT) が得られる。このビルディングブロックを用いたポリマーは広く研究されている。さらに、2 つのベンゾ [c] [2,1,5] チアジアゾール (BTz) ユニットのナフタレンコアに融合することで、強力なアクセプター

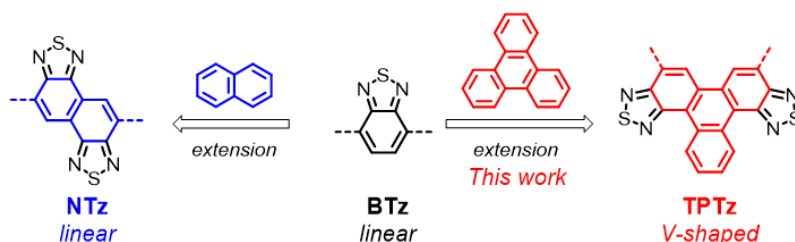


図 1 半導体ポリマー構築のためのアクセプターブロック NTz、BTz および TPTz の構造式。

ーであるナフト[1,2-c:5,6-c']ビス[2,1,3]チアジアゾール (NTz) が合成された (図 1)。拡張された π 共役により、NTz ベースのポリマーは BTz ベースのポリマーよりも優れた光電変換性能を示すことが報告されている。[5] しかし、これまでに報告されたビルディングブロックは一般に、ポリマーの結晶性を維持するために直線状の形状を有している。これは、有機エレクトロニクス用の高性能半導体ポリマーの前提条件の一つとして考えられており、これまでに非線形な形状の D-A ポリマーを構築するユニットに関する研究はほとんどない。

最近、非フラレン系電子アクセプター (SMA) の出現に伴い、混合バルクヘテロ接合 (BHJ) の OSC に用いる半導体ポリマーは、フラレンベースのアクセプター用の従来のポリマーとは異なる特性が要求されている。ドナーポリマーは、SMA の吸収を補うためのより広いバンドギャップと、混合薄膜における SMA の凝集構造の形成を促進することができる調整可能な結晶性を有する必要がある。一方で、BHJ OSC の性能は、分子配向、薄膜の結晶性、相溶性、エネルギー準位の相対的な配置などの様々な要因が複雑に影響している。これらの要因を同時に制御することができる新しいビルディングブロックの開発が必要である。

本研究では、2 つの 1,2,5-チアジアゾール環を、強力な電子吸引能力と拡張された共役面を備えたトリフェニレンコアに融合することにより、新しいアクセプター部位となる 4,7-ジブプロモトリフェニレン [1,2-c:7,8-c']ビス ([1,2,5]チアジアゾール) (TPTz) を設計した (図 1)。TPTz のユニークな V 字型は、ポリマー骨格に 60° の屈曲を誘起することで、特定の繰り返し単位内に分子軌道を局所化する。これは直線型の骨格で見られる軌道の非局在化とは対照的である。DFT 計算により、TPTz ベースのポリマーでは広い光学バンドギャップが期待できるとともに、BTz 部分の強力な電子吸引能力により、安定な HOMO 軌道が維持されることが予想された。一方、拡張された π 共役面とジグザグのコンフォメーションが薄膜中の形態と配向性に大きな影響を与える可能性がある。この設計概念を実証するため、TPTz と IDT を組み合わせた D-A コポリマー PTPTz-IDT を合成した。このポリマーと代表的な SMA である Y6 の混合 BHJ 薄膜を用いた単一接合 OSC を作成し、その構造と性能の相関を検討した。

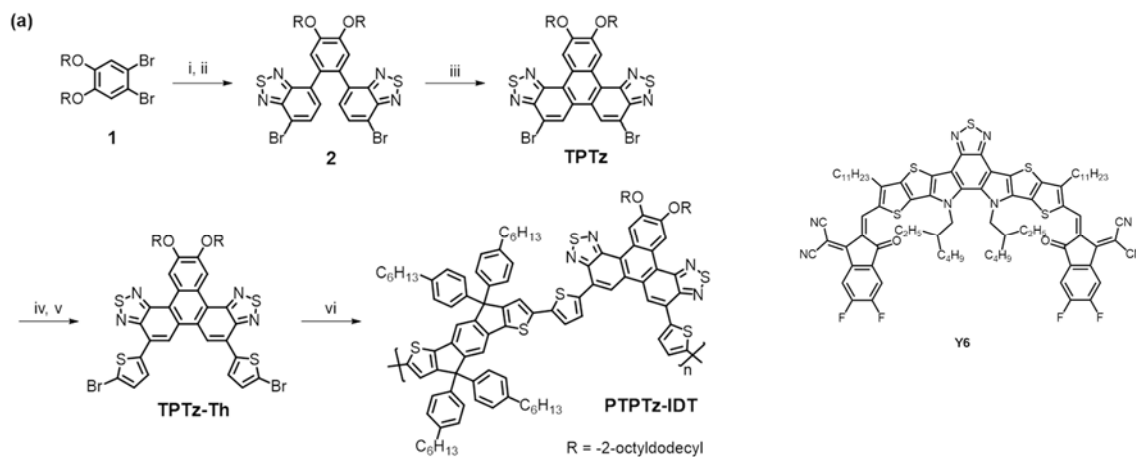


図 2 半導体ポリマー PTPTz-IDT の合成経路と電子アクセプター Y6 の構造式。

実験：

【試料】 実験に用いた半導体ポリマー PTPTz-IDT の合成経路および Y6 の構造を図 2 に示す。PTPTz-IDT と Y6 の混合溶液からスピコートにより薄膜を作製した。基板として Si/SiO₂ を用い、膜厚は約 100 nm であった。

【実験条件】 二結晶分光器で 12.4 KeV とした光をシンドリカルミラーによって集光するとともに高調波を除去した X 線を実験ハッチ内の 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形して試料に入射した。入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。測定には反射率実験・微小角入射 X 線回折実験に実績のある HUBER 社多軸回折装置を用い、試料への X 線入射角は有機膜の全反射臨界面未満の 0.12° とし、試料からの散乱・回折 X 線は多軸回折装置の受光側に設置した (カメラ長約 174 mm) PILATUS 300K で検出した。露光時間は 1 秒とした。

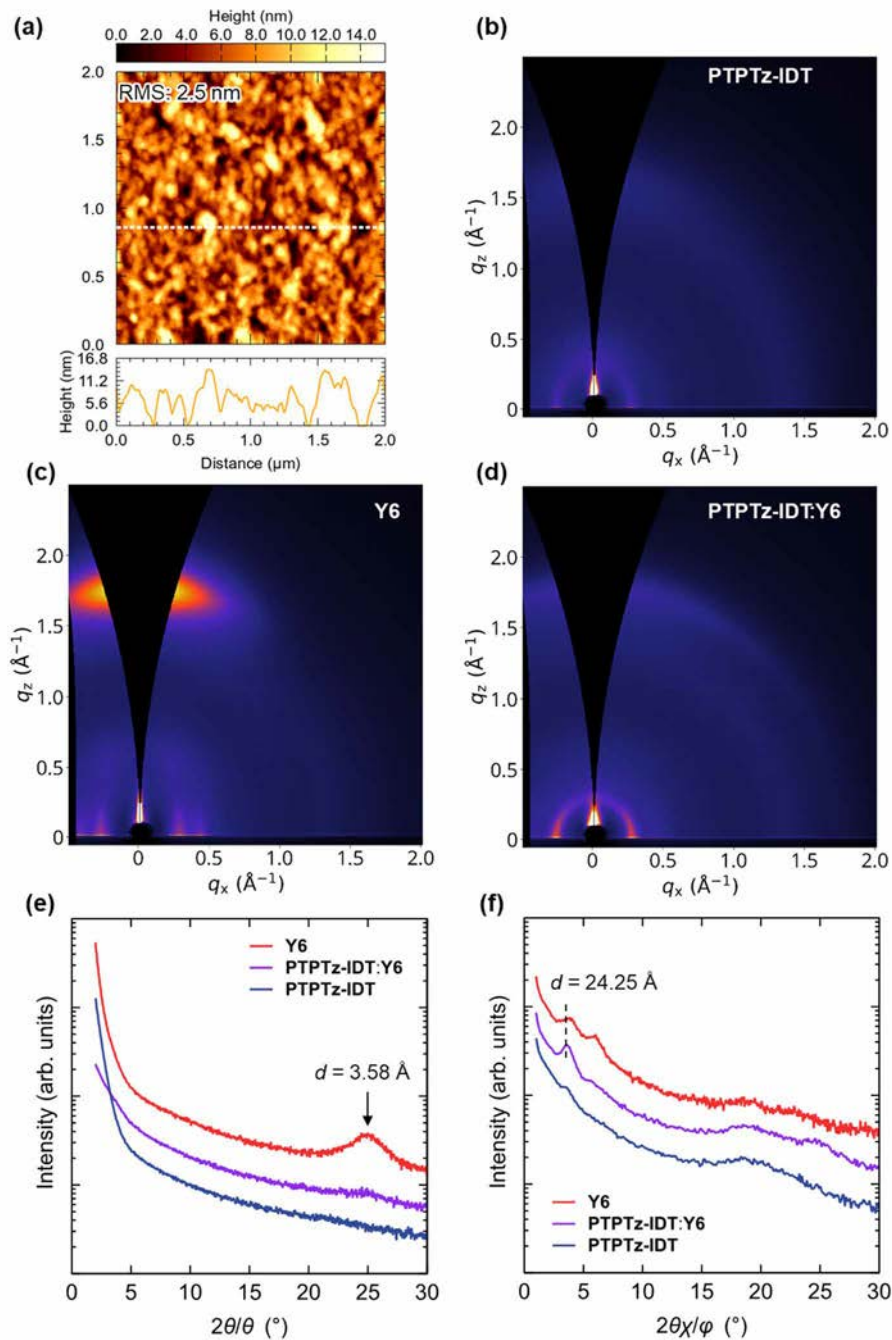


図3 (a) PTPTz-IDT:Y6 BHI 膜の AFM トポグラフィー画像。画像サイズ： $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 。下のパネルは、画像の中で破線で示された位置でのラインプロファイルを示している。(b) PTPTz-IDT 薄膜、(c) Y6 薄膜、および (d) PTPTz-IDT:Y6 BHI 薄膜の 2D-GIWAXS パターン。(e) 面外方向および(f) 面内方向の 1 次元 XRD パターン。

結果および考察：

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて PTPTz-IDT:Y6 BHI 薄膜の形態を評価した(図 3a)。高さ方向には明確な特徴は見られなかった。薄膜表面は平坦で、二乗平均平方根が 2.5 nm であったことから、PTPTz-IDT と Y6 の相溶性が良好であることが示唆された。2 次元微小角入射広角 X 線散乱法 (2D-GIWAXS) により、ポリマー薄膜と BHI 膜の構造を調べた。PTPTz-IDT 薄膜は、2D-GIWAXS パターンにピークが見られなかったが (図 3b)、Y6 薄膜は、面外方向に明確な π - π スタッキングのピーク、面内方向に弱いラメラピークが見られ、face-on 配向であることが示唆された (図 3c)。

PTPTz-IDT:Y6 BHJ 薄膜では、図 3d に示すように、 π - π スタッキングピークはほとんど消失し、弱いラメラピークが残っていた。さらに定量的な検討を行うために、図 3e (面外) および図 3f (面内) に示すような 1D-XRD パターンを測定した。面外では、BHJ 薄膜には回折が見られず、薄膜の法線方向の秩序が失われていることが示唆された。また、面内方向には Y6 分子の充填性に由来すると考えられる d 値 24.25 Å のラメラピークが観測されたことから、PTPTz-IDT は BHJ 膜中では予想通りアモルファス構造をとっていると考えられる。このように、ドナーポリマーに結晶性が無いにも関わらず、OSC での PCE は 10% を超える値が得られた。この結果は、溶液中で凝集挙動を示さないアモルファスなドナーポリマーは、BHJ 膜中でドメインサイズと純度が低い均質なモルフォロジーとなり、性能が低下するというこれまでの考え方に反する結果である。この結果は、ポリマー薄膜がアモルファスであっても、PTPTz-IDT 骨格の大きな π 共役面と face-on 配向が効率的な電荷輸送を実現していることを示唆している。

今後の課題：

アモルファスの構造を持つ薄膜の配向性を調べるために、分光エリプソメトリー測定と組み合わせた構造の解析を行う必要がある。また、薄膜の垂直方向の電荷移動度を測定し、OSC 性能との整合性について検討する。

参考文献：

- [1] (a) Cheng, P., Li, G., Zhan, X. & Yang, Y. *Nat. Photon.* **2018**, *12*, 131. (b) Karki, A.; Gillett, A. J.; Friend, R. H.; Nguyen, T.; *Adv. Energy Mater.* **2020**, 2003441. (c) Cheng, P.; Wang, J.; Zhan, X.; Yang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 2000746. (d) Armin, A.; Li, W.; Sandberg, O. J.; Xiao, Z.; Ding, L.; Nelson, J.; Neher, D.; Vandewal, K.; Shoaee, S.; Wang, T.; Ade, H.; Heumüller, T.; Brabec, C.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003570.
- [2] (a) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723. (b) Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10. (c) Zhang, K.; Hu, Z.; Sun, C.; Wu, Z.; Huang, F.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1, 141. (d) Inaganas, O. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800388. (e) Rasi, D. D. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806499.
- [3] (a) Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Yang, S.; Zhang, X.; Ding, L. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 272. (b) Jin, K.; Xiao, Z.; Ding, L. *J. Semicond.* **2021**, *42*, 010502. (c) Qin, J.; Zhang, L.; Zuo, C.; Xiao, Z.; Yuan, Y.; Yang, S.; Hao, F.; Cheng, M.; Sun, K.; Bao, Q.; Bin, Z.; Jin, Z.; Ding, L. *J. Semicond.* **2021**, *42*, 010501. (d) Li, C.; Zhou, J.; Song, J.; Xu, J.; Zhang, H.; Zhang, X.; Guo, J.; Zhu, L.; Wei, D.; Han, G.; Min, J.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Yi, Y.; Yan, H.; Gao, F.; Liu, F.; Sun, Y.; *Nat. Energy*, **2021**, *6*, 605-613.
- [4] For selected recent reviews: (a) Zhang, G.; Zhao, J.; Chow, P. C. Y.; Jiang, K.; Zhang, J.; Zhu, Z.; Zhang, J.; Huang, F.; Yan, H. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3447. (b) Yan, C.; Barlow, S.; Wang, Z.; Yan, H.; Jen, A. K.-Y.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18003. (c) Wadsworth, A.; Moser, M.; Marks, A.; Little, M. S.; Gasparini, N.; Brabec, C. J.; Baran, D.; McCulloch, I. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1596. (d) Li, S.; Li, C.-Z.; Shi, M.; Chen, H. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1554. (e) Liu, W.; Xu, X.; Yuan, J.; Leclerc, M.; Zou, Y.; Li, Y. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 598. (f) Wang, J.; Zhan, X. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 132.
- [5] (a) Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9638. (b) Osaka, I.; Shimawaki, M.; Mor, H.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3498. (c) Osaka, I.; Kahar, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8834. (d) Osaka, I.; Takimiya, K. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605218.