

有機半導体の薄膜中における配向状態解析 Analysis of Molecular Orientation in Organic Semiconductor Thin Films

尾坂 格^a, 但馬 啓介^a, 東原 知哉^b
Itaru Osaka^a, Keisuke Tajima^a, Tomoya Higashihara^b

^a理化学研究所, ^b山形大学
^aRIKEN, ^bYamagata University

本研究では、(i)ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー、(ii)主鎖末端にフッ素化アルキル基を有するポリチオフェン、(iii)チアジアゾールを有する半導体ポリマーの、薄膜中での分子配向を、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて評価した。

キーワード： 有機半導体、半導体ポリマー、薄膜、微小角入射 X 線回折、2 次元検出

背景と研究目的：

有機エレクトロニクスは、従来の無機半導体技術ではなし得ない、超薄型、フレキシブル、大面積なデバイス(ディスプレイや太陽電池など)を可能にする先端技術として世界的に注目され、実用化を見据えて活発な研究開発が行われている。有機半導体デバイスは、無機半導体に比べて、デバイス作製プロセスが非常に簡便であるため、低コスト化、エネルギー削減にも繋がり、低環境負荷技術という面でも注目度が高い。有機デバイスの根幹となる有機半導体材料は、デバイス性能を決定する極めて重要な技術であるため、“いい材料”を求める声は産学問わず非常に大きく、本課題も産学連携で実施している。

有機デバイスの性能は、有機薄膜中における有機材料分子の結晶性、配向性に強く依存するため、材料開発を推進する上で、分子構造と有機薄膜の結晶状態、配向状態の相関関係を知ることは極めて重要である。本研究では、(i)ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー、(ii)主鎖末端にフッ素化アルキル基を有するポリチオフェン、(iii)チアジアゾールを有する半導体ポリマーの、薄膜中での分子配向を、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて評価した。

実験：

- 試料：(i)ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー(PTzNTz, 図 1a)
(ii)主鎖末端にフッ素化アルキル基を有するポリチオフェン(P3BT-S, 図 2a)
(iii)チアジアゾールを有する半導体ポリマー

実験条件：

二結晶分光器で 12.4 keV とした光をシリ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角未満の 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。露光時間は試料の膜厚に応じて 1~5 分とした。

結果および考察：

(i)ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー(PTzNTz)

側鎖の R1 および R2 としてブチルオクチル基(BO)とヘキシルデシル基(HD)をもつ PTzNTz-BOHD と、R1 と R2 とともに BO の PTzNTz-BOBO では、PTzNTz-BOBO の方が著しく太陽電池特性が高いことが分かっている。この理由を調査するために、この 2 つのポリマーとフラーレン誘導体である PCBM との混合薄膜の X 線回折測定を行った(図 1b)。PTzNTz-BOBO では、 q_z 軸方向に π スタッキング由来の回折が現れているが、PTzNTz-BOHD ではほとんど見られず、結晶性に大きな違いがあることが分かり、これがデバイス特性に影響を与える大きな要因であることが示唆された。

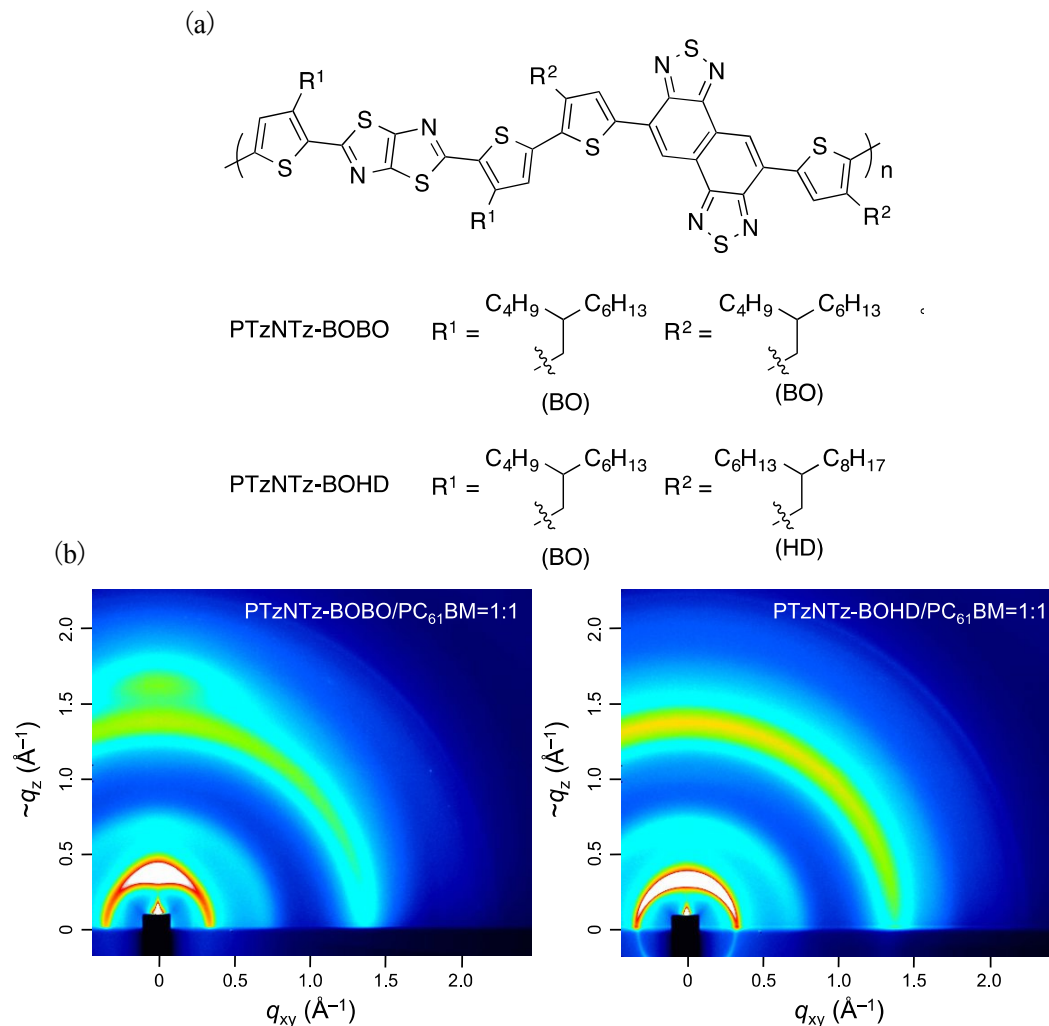


図 1. (a) PTzNTz の構造式. (b) PTzNTz と PCBM との混合膜の二次元 X 線回折像

(ii) 主鎖末端にフッ素化アルキル基を有するポリチオフェン

半導体高分子は、1 次元の強い異方的構造を持っているために、薄膜中の力学的・光学的および電気的な性質は主鎖の配向性の影響を非常に大きく受ける。一般的に半導体高分子は、薄膜中で膜表面に対して高分子鎖が平行になるように配向することが知られている (edge-on および face-on 配向)。我々は最近、高分子主鎖末端にフッ素化アルキル基の導入により、薄膜表面への偏析現象を利用して、高分子主鎖を表面に対して垂直に配向させることに成功している (end-on 配向)。この特異的な配向により、高分子半導体の垂直方向の電荷輸送特性を高めることで、飛躍的な有機太陽電池の性能向上することが期待できる。一方で、基板界面における主鎖の配向性はこの方法では制御できず、以前の放射光 X 線による検討によって edge-on 配向が残っていることが明らかとなった。薄膜全体での end-on 配向を達成するため、今回我々は新たにポリマー末端にチオール部位を有するポリマー-P3BT-S (図 2a) を合成し、これを用いた自己組織化単分子膜 (SAM) の形成を試みた (図 2b)。これが達成されれば、基板表面から end-on 配向が誘起されることが期待できる。

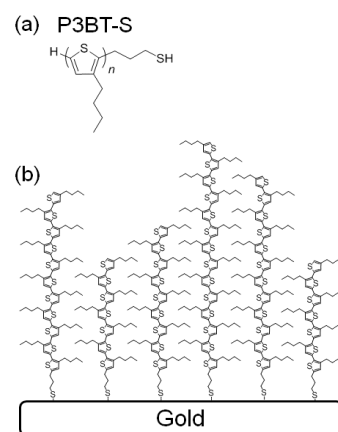


図 2. (a) ポリマーの構造式. (b) 自己組織化単分子膜 (P3BT-S) 形成の様式.

SAM の形成はエリプソメトリと X 線反射率測定などによって確認することができた。また、この SAM 上にスピコートした P3BT 薄膜の二次元 X 線回折像を測定した結果を下に示す。P3BT 薄膜は out-of-plane に強いラメラ由来のピークを示し、edge-on 配向していた(図 3a 上段)。一方、SAM 上にスピコートすることによって、out-of-plane のピーク強度は減少し、in-plane にラメラと π - π スタックのピークが現れた(図 3a 中段)。また、表面偏析して end-on 配向する P3BT-F と組み合わせることによってさらに

end-on 配向成分が増加し、また残存する edge-on 配向成分の角度分布が大きくなっていることが分かった(図 3a 下段)。これらの回折強度をプロットすることで、これらの傾向が明らかに示されている(図 3b)以上のことから、薄膜表面と基板界面の両方から end-on 配向を誘起することで、薄膜バルク中でのより高い P3BT の配向性を実現できることが明らかとなった。

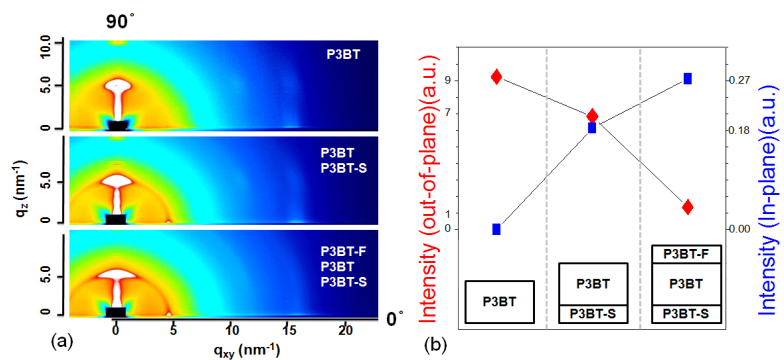
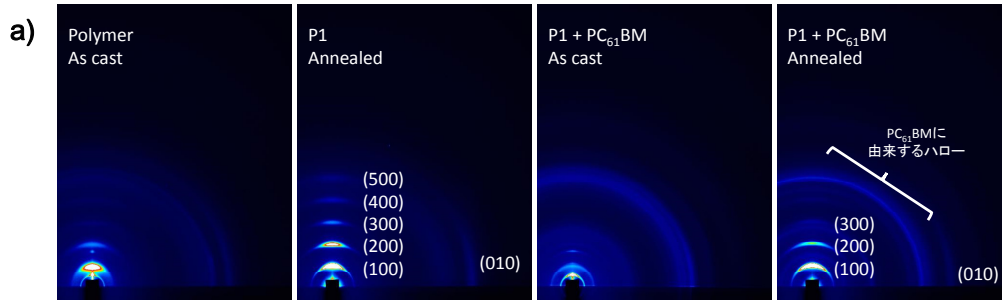


図 3. (a) P3BT 薄膜(上段)、P3BT-S 上に P3BT を積層した薄膜(中段)、および P3BT と P3BT-F の混合層を P3BT-S 上に積層した薄膜の二次元 X 線回折像. (b) それぞれの薄膜のラメラピークの強度比.

(iii) チアジアゾールを有する半導体ポリマー

膜厚 1 μm 程度の P1 薄膜および P1/PC₆₁BM(1:1 wt%)混合薄膜を、クロロホルム溶液から Si ウエハ上にドロップキャストすることで作成した。図 4a に各試料の二次元 X 線回折像を示す。加熱未処理の P1 薄膜において、アルキル側鎖間及び π - π スタッキングに由来する回折ピークがそれぞれ q_{xy} 、 q_z 方向に表れており、edge-on 配向を示すことがわかった。さらにこの配向は加熱処理によって一層顕著になり、(010)および(100)~(500)回折ピークが観測された。この高度な edge-on 配向性は PC₆₁BM との混合薄膜においても保たれており、P1 が高結晶・高配向性の高分子であることが示された。

図 4b に各回折ピーク位置より算出される π - π スタッキング間距離 $d(010)$ およびアルキル鎖間距離 $d(100)$ 、また同条件で測定された regioregular P3HT のデータを比較として示す。P1 のアルキル鎖間距離は 22.1 [Å] と見積もられ、可溶性基である n-ドデシル基の長さを反映して P3HT より広がっている。一方で π - π スタッキング間距離は P1 薄膜で 3.69 [Å]、P1/PC₆₁BM 混合薄膜で 3.63 [Å] となり、いずれも同条件下での P3HT より小さくなった。これはチアジアゾール骨格が 3,4 位に置換基持たず、主鎖の平面性が向上することで π - π スタッキングの際の立体障害が小さくなったためと考えられる。また、硫黄-窒素原子間の相互作用も π - π スタッキング間距離の低減に寄与しているものと考えられる。



b)

	Annealed pure films		Annealed blend films	
	$d(100)$ [Å]	$d(010)$ [Å]	$d(100)$ [Å]	$d(010)$ [Å]
P1	22.1	3.69	22.1	3.63
P3HT	16.1	3.78	16.1	3.80

図 4. (a) P1 薄膜および P1/PC₆₁BM 混合薄膜の二次元 X 線回折像.
 (b) P1 および P3HT それぞれの $d(100)$ 、 $d(010)$.