

実施課題番号：2007B1796

実施課題名：高性能有機 ambipolar-TFT 開発を目的とした溶液中での凝集形態を制御した
ポリチオフェン・フラーレン誘導体薄膜の高次構造評価

実験責任者所属機関及び氏名：九州工業大学情報工学部電子情報工学科 永松秀一

使用ビームライン：BL46XU

【目的】

有機半導体を用いた次世代の薄膜トランジスタ（TFT）の研究が近年盛んに行われている。有機半導体を用いることにより、柔軟性に優れ塗布印刷により製造可能な TFT 回路が可能となり、フレキシブルかつローコストのディスプレイ駆動回路や無線タグ回路へと応用されることが期待されている。現在、その実現において最大の課題は、高性能な p 型・n 型半導体性の両極性（ambipolar）を単一薄膜で実現することである。それぞれの極性を示す 2 種類の材料を混合することで試みられているが、その TFT 性能は材料の混合状態に大きく左右されてしまい、歩留まりよく再現できていないのが現状である。

可溶性有機半導体の構造およびその薄膜形成過程に関する研究は、形態観察を中心に行われているが結晶化度、結晶構造、結晶配向等の詳細な構造に関する本格的な研究はまだ始まったばかりである。またこれら可溶性有機半導体の構造要因に関する研究報告は、p 型有機半導体及び n 型有機半導体それぞれ単一材料の薄膜構造についての報告が殆どである。当該課題において、p 型有機半導体高分子材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型有機半導体材料である [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) について、その複合薄膜内部の微細構造及び高次構造などを詳細に調べ、高移動度、高性能な有機 ambipolar-TFT の作成条件を探索することを目的とする。

【利用方法】

BL46XU に設置された微小角入射 X 線回折装置 (ATX-GSOR) により、微小角入射 X 線回折法 (GIXD) により面内及び面外回折を測定し、試料調整条件による各薄膜試料の結晶性や分子配向などの相違を明らかにした。また微小角入射 X 線小角散乱法 (GISAXS) により試料調整条件による膜内での高次構造の相違を調査した。

試料として p 型高分子半導体である P3HT と n 型有機半導体である PCBM を用いた。P3HT:PCBM 複合薄膜の作製は、スピコート法により基板上に P3HT:PCBM 混合溶解溶液を回転塗布することで行った。このとき溶媒を P3HT の良溶媒であるトルエン ($C_6H_5CH_3$) を用いた Sample1 薄膜とトルエンと貧溶媒であるアニソール ($C_6H_5OCH_3$) との混合溶媒を用いた Sample2 薄膜を作製し、溶媒中での凝集形態の相違による薄膜構造への影響を調査した。波長約 0.1nm の X 線を入射角 0.14° で試料に入射し面内及び面外回折測定を行った。

【結果及び考察】

Fig. 1 に Sample1 及び Sample2 薄膜の面内回折プロファイルを示す。両サンプルともに回折角 15° 付近において P3HT の凝集を示すピークが観察され、Sample2 薄膜においては凝集状態の向上を示すピークの成長が確認された。これは、溶媒に貧溶媒であるアニソールを混合したことによって溶液中での P3HT の凝集が促進されていることを示している。また Sample2 薄膜において回折角 11° 付近にブロードな回折が確認された。溶媒にトルエン:アニソールを用いた P3HT 単体の薄膜ではこの回折は観察されていないことから、この 11° 付近の回折は混合溶媒を用いた P3HT:PCBM 複合薄膜特有の回折と推察される。

Fig. 2 に Sample1 及び Sample2 薄膜の面外回折プロファイルを示す。両サンプルともに P3HT の側鎖に起因する周期的な回折を示している。また Fig. 1 と同様に Sample2 薄膜においてそのピーク強度が成長していることから P3HT の凝集がアニソールによって促進されていることを確認した。また Sample2 薄膜ではその周期的な回折ピークが Sample1 薄膜に比べ広角側にシフトしていることが明らかとなった。P3HT 単体の薄膜では溶媒にトルエンまたはトルエン:アニソールを用いた場合とではこのようなピークの広角側へのシフトは観察されないことから、このピークシフトは混合溶媒を用いた P3HT:PCBM 複合薄膜特有の現象であると考えられる。

アニソールは PCBM に対しては良溶媒となることから、トルエン:アニソール混合溶媒による P3HT:PCBM の凝集過程には複雑な要素が多く存在していると考えられる。今後、薄膜中の GIXD および GISAXS だけでなく溶液中での in-situ X 線小角・広角散乱同時測定 (in-situ SWAXS) や、基板上での溶媒乾燥過程の in-situ GISWAXS などを行うことによって、混合溶媒 P3HT:PCBM 凝集過程の詳細を調査することにより、高性能な ambipolar-TFT 開発に向け、良好な P3HT:PCBM 複合薄膜を得るための最適なプロセス技術の構築が推進されると考えられる。

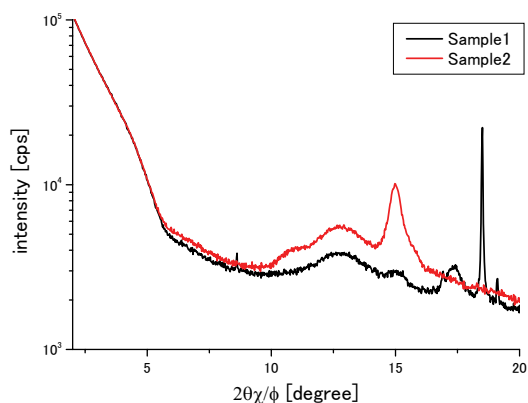


Fig. 1 面内回折プロファイル

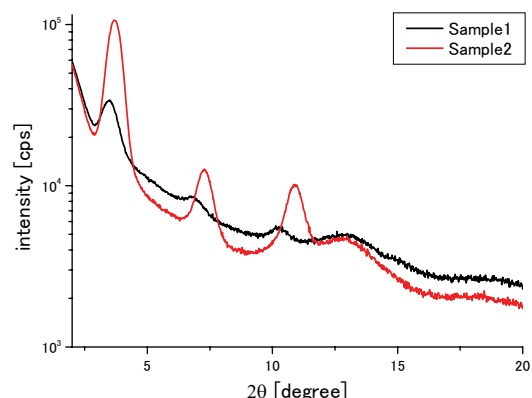


Fig. 2 面外回折プロファイル