

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
Itaru Osaka

広島大学大学院工学研究院
Graduate School of Engineering, Hiroshima University

本研究では、半導体ポリマー(PTzBT)/フラーレン誘導体(PCBM)混合膜の加熱前後の構造変化と太陽電池特性との相関、と半導体ポリマー(PTTD4T)の薄膜中での配向とトランジスタ特性の温度依存性について、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にてそれぞれの薄膜を解析することで評価した。

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。本分野は、これまで日米欧が中心となり研究が進められてきたが、近年では、韓国、中国からも多数の研究報告があり、競争が激化している。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い。

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有機薄膜の結晶状態、配向状態を制御すること、またその薄膜構造とデバイス特性との相関関係を知ることは極めて重要である。本研究では、半導体ポリマー(PTzBT)/フラーレン誘導体(PCBM)混合膜の加熱前後の構造変化と太陽電池特性との相関、と半導体ポリマー(PTTD4T)の薄膜中での配向とトランジスタ特性の温度依存性について、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にてそれぞれの薄膜を解析することで評価した。

実験：

試料：半導体ポリマー薄膜

PTzBT-14HD, -BOBO (Fig. 1): ポリマー/PCBM 混合物のクロロベンゼン溶液を ITO/PEDOT 基板上にドロップキャストすることで作製した。

PTTD4T (Fig. 2) : ポリマー薄膜(膜厚~1 μm)は、Si/SiO₂基板上にポリマーのクロロベンゼン溶液をドロップキャストすることで作製し、100、150、200、250、300℃でそれぞれ加熱処理を施した。

実験条件：BL19B2

二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単色 X 線を 4 象限スリットで横 1mm×縦 0.2mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線のエネルギーは 12.4 keV とした。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 PILATUS 300K で検出した。

結果および考察：

直鎖状アルキル基と分岐状アルキル基をそれぞれ側鎖に有する PTzBT(PTzBT-14HD)と分岐状アルキル基のみ有する PTzBT-BOBO と PCBM の混合膜の 2 次元 X 線回折像を Fig.1 に示す。PTzBT-14HD で

は、100°Cで加熱後にポリマーやPCBMに由来する回折が見られず、材料の結晶性が失われていることが分かる。一方で、PTzBT-BOBOでは加熱前後においてほとんど回折像に変化が見られず、結晶性に変化がないことが示唆された。これは、PTzBT-14HD/PCBMを用いた素子が加熱することで特性が大きく劣化する一方で、PTzBT-BOBO/PCBM素子では特性に変化がないこととよく一致する。このことから、嵩高い分岐状アルキル基を導入することが、太陽電池素子の耐熱性に効果的であることが明らかとなった。

Fig.2にPTTD4T薄膜の2次元X線回折像を示す。いずれも π - π スタッキングに由来する回折($q=1.7\text{\AA}^{-1}$ 付近)は q_{xy} および q_z 軸方向ともに見られる。これは、ポリマー主鎖が基板に対して平行(face-on)または垂直(edge-on)に配向している成分が混在していることを示す。しかし、薄膜の加熱温度が上昇するに連れて、 q_{xy} 軸方向の π - π スタッキングの回折がより強く現れることから、加熱によりedge-on配向した成分が増大していることが示唆された。また、回折像の断面プロファイルを解析すると、加熱によりピークが先鋭化していることが明らかとなり、結晶性が向上していることが分かった。これは、PTTDを用いたトランジスタ素子の特性が加熱により向上していることとよく一致する。

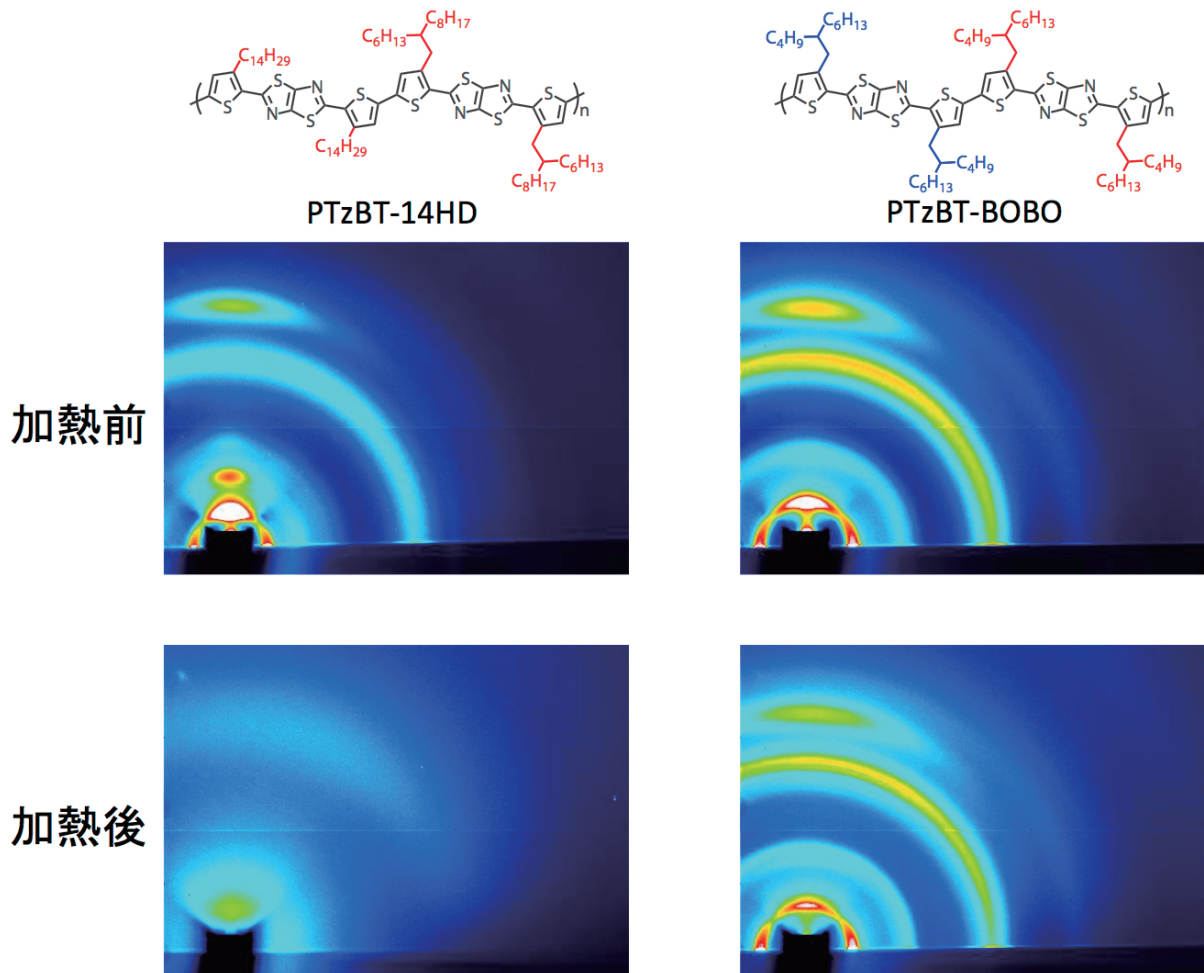


Fig.1. PTzBT/PCBM 薄膜の二次元 X 線回折パターン。(左)R₁=直線状(linear)、R₂=分岐状(branched)アルキル基を有するポリマー、(右)R₁およびR₂ともに分岐状アルキル基を有するポリマー。

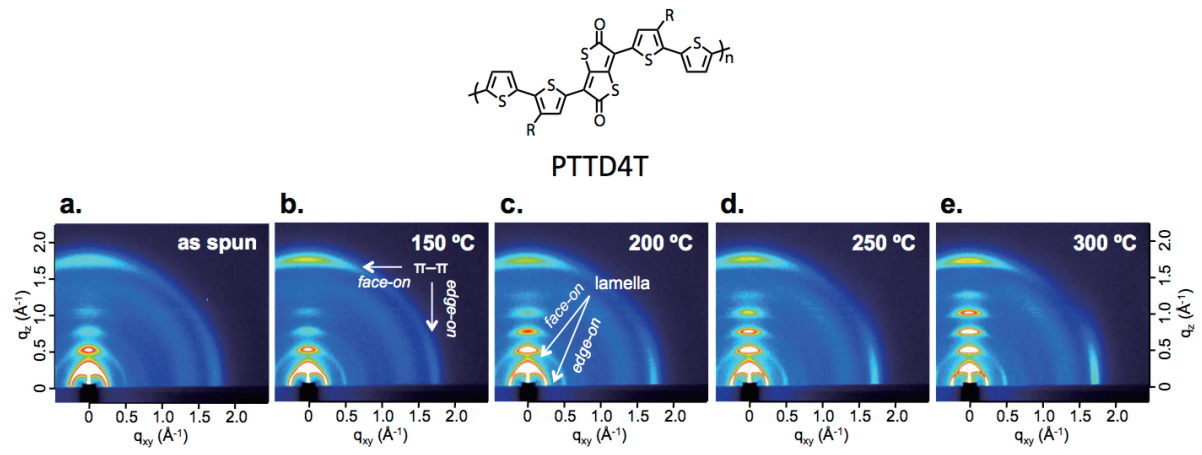


Fig.2. PTTD4T 薄膜の各熱処理温度における二次元 X 線回折パターン