

高分子系有機半導体薄膜の配向状態解析 Analysis of Molecular Ordering in Polymer Semiconductor Thin Films

尾坂 格^a, 但馬 敬介^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)チアゾロチアゾール系半導体ポリマーの薄膜の、膜厚方向におけるポリマー配向の勾配解析、(ii)PCBM 薄膜の熱アニーリングによる結晶化挙動解析、(iii)P3HT とポリ(ナフタレンジイミド-*alt*-チオフェン)からなる p/n 型ブロックポリマーの薄膜中の分子配向評価を、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて行った。

キーワード： 半導体高分子、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)チアゾロチアゾール系半導体ポリマーの薄膜の、膜厚方向におけるポリマー配向の勾配解析、(ii)PCBM 薄膜の熱アニーリングによる結晶化挙動解析、(iii)P3HT とポリ(ナフタレンジイミド-*alt*-チオフェン)からなる p/n 型ブロックポリマーの薄膜中の分子配向評価を、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて行った。

実験：

- 試料：** (i)チアゾロチアゾール系半導体ポリマーの膜厚方向の“配向勾配”解析
(ii)PCBM 薄膜の熱アニーリングによる結晶化挙動
(iii)P3HT とポリ(ナフタレンジイミド-*alt*-チオフェン)からなる p/n 型ブロックポリマー

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)チアゾロチアゾール系半導体ポリマーの膜厚方向の“配向勾配”解析

側鎖の異なる PTzBT(図 1a)について、ポリマー膜(Si/SiO₂ 基板上にスピコート)およびポリマー/PC₆₁BM 混合膜(ITO ガラス基板上にスピコート)における薄膜構造の膜厚依存性を評価した。図 1b および 1c に、それぞれの薄膜におけるラメラ構造由来の回折について、 q_{xy} (面内)方向のピーク(I_{ip})と q_z (面外)方向のピーク(I_{op})の強度比(I_{ip}/I_{op})を、膜厚に対してプロットした。 I_{ip}/I_{op} は、それぞれ膜厚が最大るとき 1 とした。また、 I_{ip}/I_{op} が大きいほど、エッジオン配向に対してフェイスオン配向の割合が大きいことを示す。膜厚が小さいほど、薄膜は基板との界面の影響を大きく受

けるため、 I_{ip}/I_{op} の膜厚依存性によって、基板界面付近とバルクでの配向の変化を評価することができる。ポリマー膜(図 1b)においては、PTzBT-14HD および-EHHD は膜厚によらず、 $I_{ip}/I_{op} = 0$ であるため、エッジオン配向を形成することが分かる。それに対して、PTzBT-12OD および-BOHD では、膜厚が小さいほど I_{ip}/I_{op} が小さく、エッジオン成分が増大していた。すなわち、PTzBT-12OD および-BOHD は、バルクではフェイスオン配向が支配的ではあるが、基板界面付近ではエッジオン配向が支配的であることが示唆された。この結果は、基板界面付近のキャリア輸送が特性を決定する有機トランジスタでは、いずれのポリマーもほぼ同様の特性を示すことと相関する。一方で、混合膜ではいずれのポリマーも膜厚の減少により I_{ip}/I_{op} が低下したが、特に PTzBT-14HD と -EHOD では、顕著に低下することが分かった。すなわち、ポリマー単独ではエッジオン配向を形成する PTzBT-14HD と -EHOD は、PC₆₁BM と混合することで、フェイスオン配向へと配向が変化するものの、基板界面付近ではエッジオン配向成分が支配的であることを示していると考えられる。これは、PTzBT-12OD および-BOHD の方が有機薄膜太陽電池の特性が高いことと相関する。

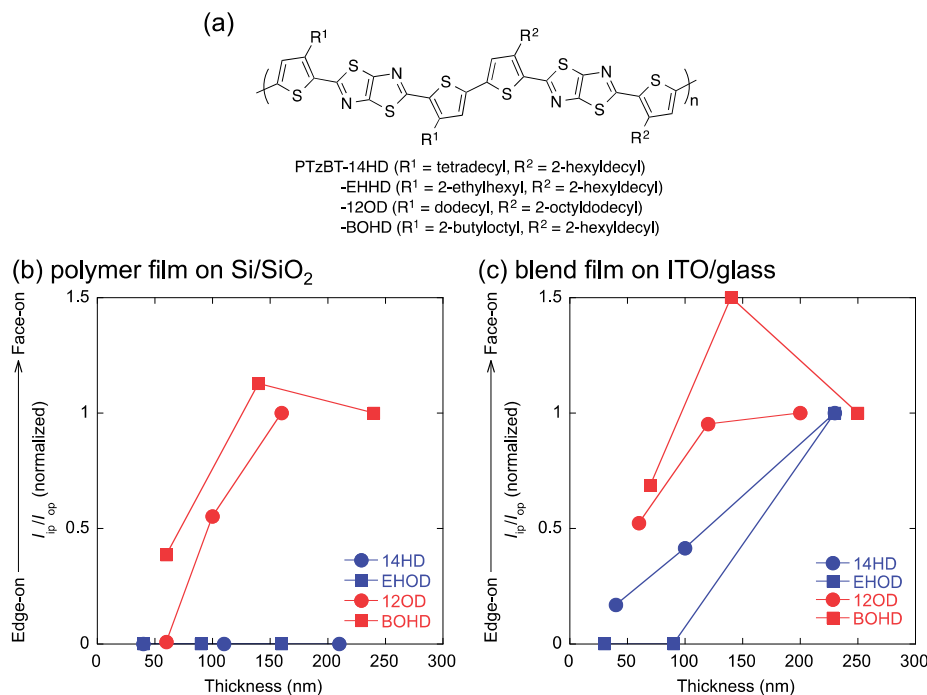


図 1. (a)チアゾロチアゾール系ポリマーの構造式。ラメラ構造に対応する回折ピークの強度比(I_{ip}/I_{op})の膜厚依存性；(b)ポリマー膜、(c)ポリマー/PC₆₁BM 混合膜。

(ii) PCBM 薄膜の熱アニーリングによる結晶化挙動

二層型ヘテロ接合構造をもつ有機太陽電池のアクセプター分子の結晶性と太陽電池性能の相関を明らかにする目的で、フラーレン誘導体 PCBM 薄膜の熱アニーリングによる結晶性の変化を観測した(図 2)。薄膜はスピコート法により作成し、濃度を調整することで膜厚を 20 nm と 5 nm のものを作成した。アニーリング条件は 150°C で 5 分間、窒素雰囲気下で行った。アニーリング前にはどちらの薄膜においても結晶性は観測されなかった。アニーリング後の膜厚 20 nm の試料には明瞭な回折スポットが観測された。PCBM の結晶化が進行していることが明らかになった。

回折がリングではなくスポット状に観測されたことから、PCBM の結晶は薄膜中で単一方向に配向していることがわかる。また、膜厚 5 nm の試料においても、微弱ではあるが同様の回折ピークが in-plane 方向に観測された。これは実験室の X 線回折装置では強度の問題で観測できなかった現象である。この結果から、PCBM 薄膜は太陽電池デバイスに用いる条件(約 20 nm)および光子分光分析に用いる条件(約 5 nm)いずれにおいても配向結晶化していることが明らかになった。太陽電池デバイスの性能評価と合わせることで、界面での電荷分離における結晶化の影響が明らかになると期待される。

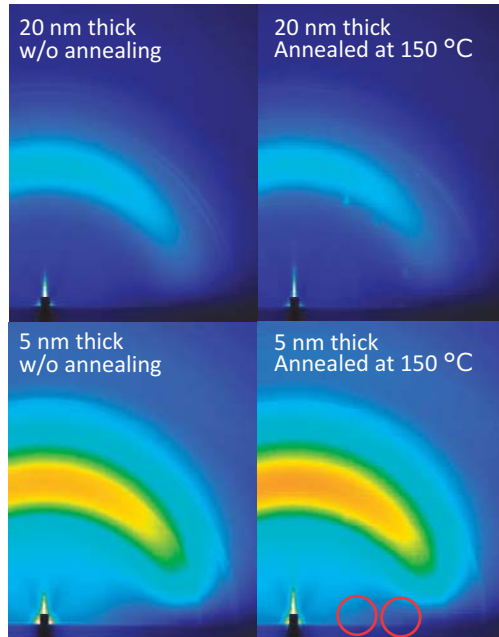


図 2. PCBM 薄膜の GIXD パターン

(iii)P3HT とポリ(ナフタレンジイミド-*alt*-チオフェン)からなる p/n 型ブロックポリマー

膜厚 1 μm 程度の P3HT/PNDI-1Th(1:1)ブレンド薄膜およびブロックポリマー **P1** 単体膜を、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 3 にポリマーの構造式、図 4 に各試料の二次元 X 線回折像(図 4 左)と q_{xy} (In-plane)、 q_z (Out-of-plane)方向の強度プロファイル(図 4 右)を示す。As cast、150 $^{\circ}\text{C}$ 、230 $^{\circ}\text{C}$ の測定温度を変化させたところ、いずれもサンプルでも温度上昇により回折強度が増し、よりシャープになることから、結晶性の向上が認められた。また、いずれのサンプルでも P3HT 結晶相のアルキル鎖間距離 $d(100)$ に相当する回折ピークが q_z 方向に強く現れており、edge-on 配向性を示すことから、単体 P3HT の結晶配向性と変わらないことが分かった。しかし PNDI-1Th に関しては、単体でほぼ完全な Face-on 構造を示すものの、ブレンド膜と **P1** 単体膜で相違した傾向が見られた。ブレンド膜では、 q_{xy} 、 q_z 両方向に PNDI-1Th 結晶相のアルキル鎖間距離 $d(100)$ に相当する回折ピークがはっきりと観察されたが、一方 **P1** 単体膜では、ほとんど q_{xy} 方向にのみ同ピークが現れ、PNDI-1Th 単体膜に見られる Face-on 構造を示した。

ブレンド膜では、P3HT の大きな結晶相が影響し、PNDI-1Th 結晶相の一部が edge-on 配向へ変わったのに対し、ブロックポリマー場合は、自己組織化による P3HT の小さな結晶配列が、PNDI-1 結晶相の配向性にほとんど影響を与えなかったと推察できる。

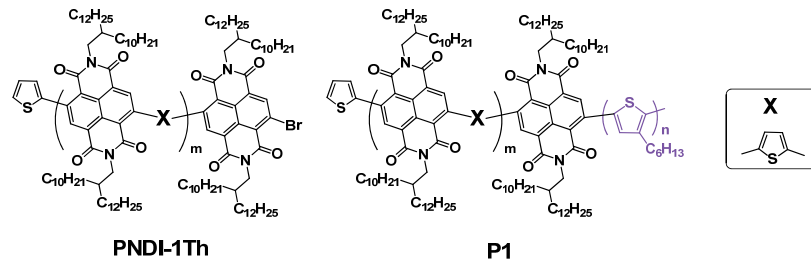


図 3. ポリマーの構造式

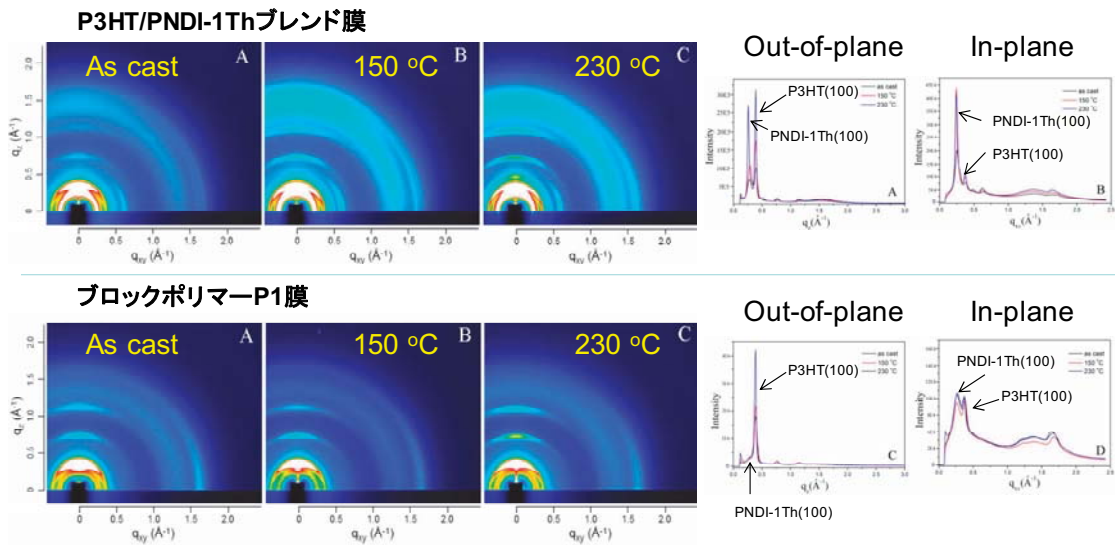


図 4. ポリマーの 2D-GIXD パターン(左)、 q_{xy} (In-plane)、 q_z (Out-of-plane)方向の強度プロファイル(右)