

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, 斎藤 慎彦^a, 内田 総一^b, 朝野 剛^b
Itaru Osaka^a, Masahiko Saito^a, Soichi Uchida^b, Tsuyoshi Asano^b

^a広島大学大学院工学研究院, ^bJX 日鉱日石エネルギー

^aGraduate School of Engineering, Hiroshima University, ^bJX Nippon Oil & Energy

本研究では、アルキル置換基の組み合わせの異なるチアゾロチアゾール系半導体ポリマー (PTzBT)の微小角入射 X 線回折測定を行い、アルキル基がポリマーの配向に与える影響について考察した。さらに、これによる有機薄膜太陽電池特性との相関関係を解析した。

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：

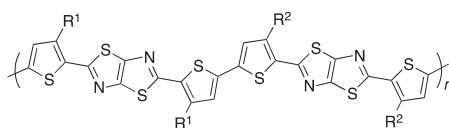
有機エレクトロニクスは、従来の無機半導体技術ではなし得ない、超薄型、フレキシブル、大面積なデバイス(ディスプレイ屋太陽電池など)を可能にする先端技術として世界的に注目され、実用化を見据えて活発な研究開発が行われている。有機半導体デバイスは、無機半導体に比べて、デバイス作製プロセスが非常に簡便であるため、低コスト化、エネルギー削減にも繋がり、低環境負荷技術という面でも注目度が高い。本分野は、これまで日米欧が中心となり研究が進められてきたが、近年では、韓国、中国からも多数の研究報告があり、競争が激化している。有機デバイスの根幹となる有機半導体材料は、デバイス性能を決定する極めて重要な技術であるため、“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、有機薄膜太陽電池にて高い特性を示すポリマーPTzBT[1]のアルキル置換基の組み合わせが結晶状態、配向性に及ぼす影響を、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて解析し、さらに有機デバイス特性との相関関係について評価した。

実験：

試料： 半導体ポリマー(アルキル基の異なる PTzBT 誘導体：図 1)薄膜

ポリマー薄膜(膜厚~1 μm)は、ITO 基板の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た。



PTzBT-10HD (R ¹ = C10, R ² = HD)	PTzBT-EHHD (R ¹ = EH, R ² = HD)
PTzBT-10OD (R ¹ = C10, R ² = OD)	PTzBT-EHOD (R ¹ = EH, R ² = OD)
PTzBT-12HD (R ¹ = C12, R ² = HD)	PTzBT-BOBO (R ¹ = BO, R ² = BO)
PTzBT-12OD (R ¹ = C12, R ² = OD)	PTzBT-BOHD (R ¹ = BO, R ² = HD)
PTzBT-14HD (R ¹ = C14, R ² = HD)	PTzBT-BOOD (R ¹ = BO, R ² = OD)
PTzBT-14OD (R ¹ = C14, R ² = OD)	

C10 = decyl, C12 = dodecyl, C14 = tetradecyl
EH = 2-ethylhexyl, BO = 2-butyloctyl, HD = 2-hexyldecyl, OD = 2-octyldecyl

図 1. PTzBT 誘導体の構造

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 1 mm×縦 0.2 mm 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 で検出した。

結果および考察：

PTzBT 薄膜の二次元 X 線回折パターンを図 2、3 に示す。R₁として tetradecyl 基(C14)、R₂として 2-hexyldecyl 基(HD)を有する PTzBT-14HD は、 q_{xy} 軸に π スタック由来の回折($q_{xy} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$)が見られることから、ポリマー主鎖が基板に垂直に配向(edge-on 配向)していることが分かる。R₂を HD 基のまま、R₁を C12、C10 と短くする(12HD、10HD)に連れ、徐々に π スタック由来の回折が q_z 軸方向に現れるようになった。これは、R₁が HD(R₂)の長鎖部位の長さ(C10)に近づく、すなわち分岐状アルキル基の特性が色濃くなるに連れ、ポリマー主鎖が基板に平行に配向(face-on 配向)しやすくなることを示す。同様に、14OD と 12OD を比べると、12OD の方がより face-on 配向性が強くなっている(π スタック由来の回折が q_z 軸により強く現れている)ことが分かる。一方で、R₁、R₂ともに分岐状アルキル基を有するポリマーでは、PTzBT-EHOD 以外は face-on 配向性が強いことが分かる。EHOD が edge-on 配向する理由は明らかではないが、分岐状アルキル基を導入することで、ポリマーはより face-on 配向しやすいことが伺える。また、BOOD、BOHD、BOBO を比べると、R₁と R₂のアルキル基の長さが近づくに連れ、より π スタックの回折が強く出ており、長さを揃えることが結晶性を高める重要な要因であることも分かる。さらに、これらのポリマーの有機薄膜太陽電池では、face-on 配向しやすいポリマーほど、高い電流値を示し、変換効率が高くなる傾向にあることが分かった。これは、face-on 配向することで基板面外方向へのキャリアが効率的に輸送されることに起因すると考えられる。

これらのことから、アルキル基の組み合わせを選択することで、非常に精密にポリマーの配向性を制御でき、有機薄膜太陽電池の高効率化に繋がるということが明らかとなった。

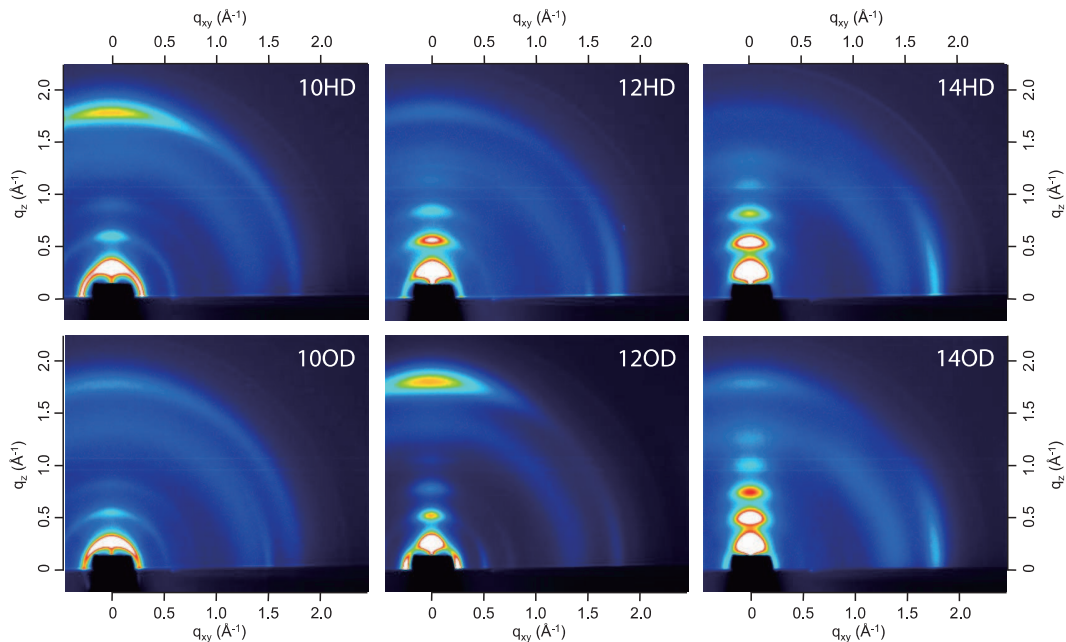


図 2. PTzBT 薄膜の二次元 X 線回折パターン。

R₁=直線状(linear)、R₂=分岐状(branched)アルキル基を有するポリマー

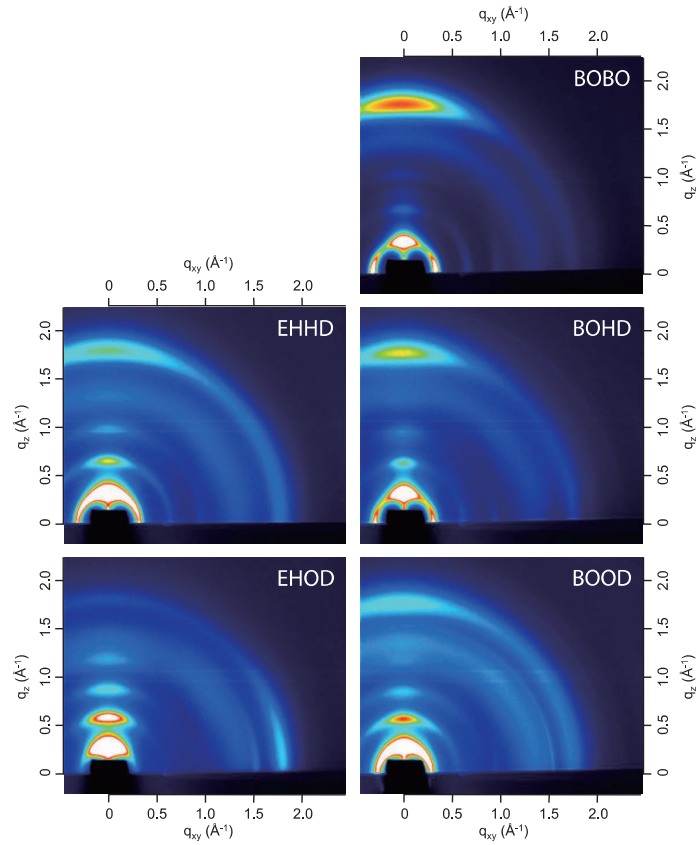


図 3. PTzBT 薄膜の二次元 X 線回折パターン。
R₁ および R₂ ともに分岐状アルキル基を有するポリマー。

今後の課題：

今回、薄膜バルクでのポリマー配向を解析することができたが、当初の研究計画として挙げている、基板界面付近での配向状態解析について、今後検討する必要がある(今回、X 線の入射角度を変えて測定したが、薄膜表面の平滑性が低いためか、浅い入射角では回折が得られず、解析不能であった)。

参考文献：

[1] I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater* **2012**, *24*, 425.