

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
(現所属：理化学研究所創発物性科学研究センター RIKEN Center for Emergent Matter Science)

本研究では、ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマーにおける、共重合ユニットと分子配向の相関関係について、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り、種々の材料の検討を行っている。本報告は、課題実施により系統的データが得られたナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマーにおける共重合ユニットと分子配向の相関関係について、二次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定にて検討したそれぞれの薄膜の解析の結果である。

実験：

試料： ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー(図 1)の薄膜

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た。

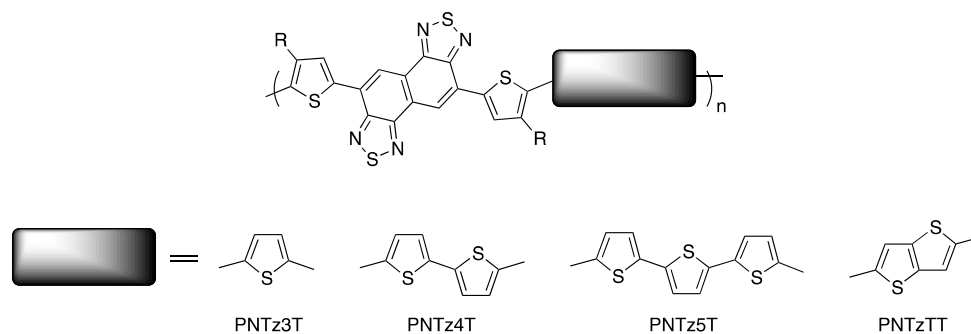


図 1. ナフトビスチアジアゾールを有する半導体ポリマー

実験条件：

測定は BL19B2 で行った。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：

ポリマー薄膜の二次元 X 線回折像を図 2 に示す。PNTz3T および PNTzTT では、ラメラ構造由来の回折が q_{xy} 軸(試料面内方向)に、 π - π スタッキング構造由来の回折が q_z 軸(試料法線方向)上に現れていることから、基板上にポリマー主鎖面が平行に配向した face-on 構造を形成していることが示唆された。一方で PNTz4T および PNTz5T では、ラメラ構造由来の回折が q_z 軸に、 π - π スタッキング構造由来の回折が q_{xy} 軸上に現れていることから、ポリマー主鎖が垂直に配向した edge-on 構造を形成していると考えられる。このように、共重合ユニットのチオフェン環の数により、ポリマーの配向性が大きく変化することが分かった。このような配向の変化は、分子間相互作用の違いに起因すると考えられる。PNTz3T では、共重合ユニットがチオフェンであり、PNTz4T、PNTz5T ではチオフェン環数が 2、3 となる。また、PNTzTT ではチオフェン環が 2 つ縮合しており、これらを見比べると、PNTz3T、PNTzTT、PNTz4T、PNTz5T の順に共重合ユニットが長くなっていることが分かる。すなわち、この順にアルキル基同士の間により大きな空間ができるようになり、上下の分子間でアルキル基が相互に入れ子構造(interdigitation)をとりやすくなると考えられ、そのためより強い相互作用を持つと予想される。そうなることで、分子間で集合状態を形成した方がより安定であるために、基板との相互作用が弱い、すなわち edge-on 配向構造を形成するのではないかと考えられる。一方で、PNTz3T などのようにアルキル基間の距離が短い場合は、interdigitation の度合いが小さく、分子間相互作用が弱いために、ある程度分子間でパッキングするものの、基板とも相互作用するようになるのではないかと考えている。

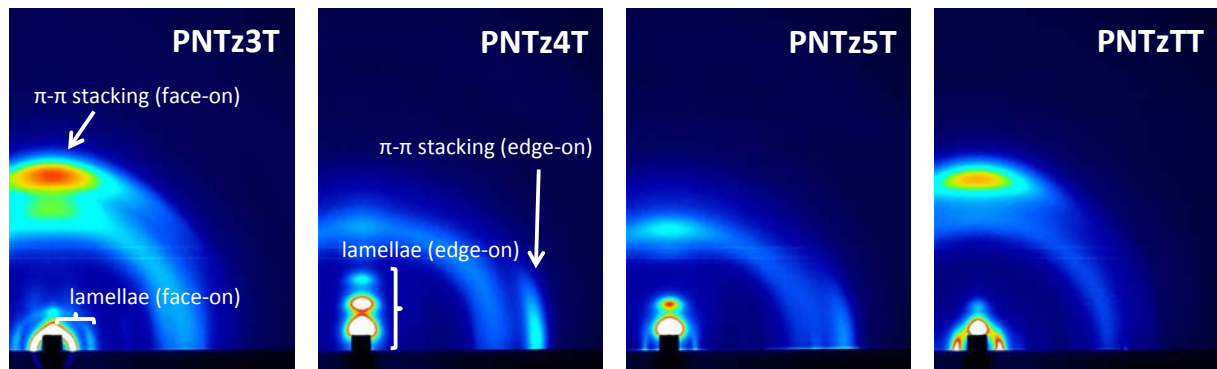


図 2. ナフトジチオフェンを有するポリマー薄膜の二次元 X 線回折パターン
横が q_{xy} 方向、縦が q_z 方向