

半導体ポリマー薄膜の配向状態解析 Analysis of Molecular Ordering in Polymer Semiconductor Thin Films

尾坂 格^a, 川島 和彰^a, 但馬 敬介^a, 小金澤 智之^b
Itaru Osaka^a, Kazuaki Kawashima^a, Keisuke Tajima^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a(独)理化学研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aRIKEN, ^bJASRI

ナフトビスチアジアゾールの類縁体であるナフトビスオキサジアゾールおよびナフトビスセレナジアゾールを有する半導体ポリマーの薄膜構造を GIWAXS 測定にて解析し、有機デバイス特性との相関関係を調査した。また、ポリジメチルシロキサン基を側鎖に有するジケトピロロピロール系半導体ポリマーを合成し、側鎖が薄膜構造に与える影響を GIWAXS 測定にて解析した。

キーワード： 半導体ポリマー、配向、有機薄膜太陽電池、微小角入射 X 線回折(GIWAXS)測定

背景と研究目的：

半導体ポリマーを用いた塗布型有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブルであり、塗布プロセスを用いることから、生産性が高く、低コスト化が期待される技術として期待されている。有機薄膜太陽電池においては、エネルギー変換効率の向上が最大の課題であり、近年、それに向け新規半導体ポリマーの開発が活発に行われている。

課題 1

我々は最近、ナフトビスチアジアゾール(NTz)を有する半導体ポリマーを用いた太陽電池が、高い変換効率を示すことを見出した[1]。今回、その類縁体として、ナフトビスオキサジアゾール(NOz)およびナフトビスセレナジアゾール(NSz)を有するポリマーを合成したので(Fig.1a)、これらポリマーの薄膜構造解析を GIWAXS 測定にて行い、カルコゲン原子による影響を調査した。

課題 2

一方、半導体ポリマーを開発する上で、溶解性は素子作製プロセスにおいて重要なポイントとなる。最近、シロキサン基を側鎖に有するポリマーが、高い溶解性を与えるとともに、嵩高いにも関わらず、よい結晶性を与えることが報告されている。そこで、より高い溶解性を与えると期待されるポリジメチルシロキサン(PDMS)基を有するジケトピロロピロール系ポリマーを合成した(Fig.1b)。今回、課題 1 と同様に、GIWAXS 測定により、側鎖が薄膜構造に与える影響について調査した。

実験：

ポリマー薄膜(約 200 nm)は、Si 基板上にポリマーのジクロロベンゼン溶液をスピコートすることにより作製した。エネルギーを 1 Å に調整した X 線(0.12°)を、ポリマー薄膜に照射し、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS300K で検出した。

結果および考察：

課題 1

ポリマーの薄膜の 2 次元 X 線回折像を Fig.2 に示す。以前に開発した PNTz4T(硫黄体)は、低角領域には q_z 方向、広角領域には q_{xy} 方向に回折が見られたことから、ポリマー主鎖同士が π スタックし、c 軸が基板垂直であるエッジオン配向をとることが分かった。また、低角領域の回折は 4~5 次回折まで見られたことから秩序度が高く、さらに、 π スタック間距離は約 3.5 Å と半導体ポリマーとしては短いことから、結晶性が高いことが分かった。PNOz4T(酸素体)は PNTz4T と同様の配向様式をとるものの、低角領域に q_{xy} 、広角領域に q_z 方向にも回折が見られたことから、c 軸が基板平行であるフェイスオン配向をとる成分も混在することが分かった。一方で、PNSz4T(セレン体)は、低角領域に 1 次回折のみが見られることから、結晶性が低いことが分かった。このように、カルコゲン原子によって大きく、薄膜構造が変化することは興味深く、現在、原因を調査

中である。

また、これらのポリマーの有機トランジスタ特性および有機薄膜太陽電池特性を評価した。有機トランジスタでは、PNTz4T と PNOz4T は、約 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と同様のホール移動度を示したが、PNSz4T は、約 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と著しく低いものであった。また、有機薄膜太陽電池においても、PNTz4T と PNOz4T は、8~9% と高い変換効率を示したものの、PNSz4T は 2~3% と低い効率であった。これらの特性は、GIWAXS 測定から得られた構造の違いとよく一致することが分かった。

課題 2

ポリマーの 2 次元回折像を Fig.3 に示す。まず、as-cast 膜のサンプルでは PDMS 鎖の有無に関わらず有機半導体ポリマーは face-on 配向を示した。次に、熱アニールによる効果を検討した。250°C で 5 分間アニールを行ったサンプルでは、PDMS 鎖の有無に関わらず配向の一部が face-on から edge-on に変化することが確認された。また、PDMS 側鎖の割合が高くなるにしたがって $\pi-\pi$ スタッキングのピークが広角側にシフトする一方で、ラメラ構造のピークは低角側にシフトすることがわかった。これは π 平面間の距離が短くなる一方で、ラメラ構造の距離が大きくなったことを示している。現在、有機トランジスタ特性との相関関係について評価を行っている。

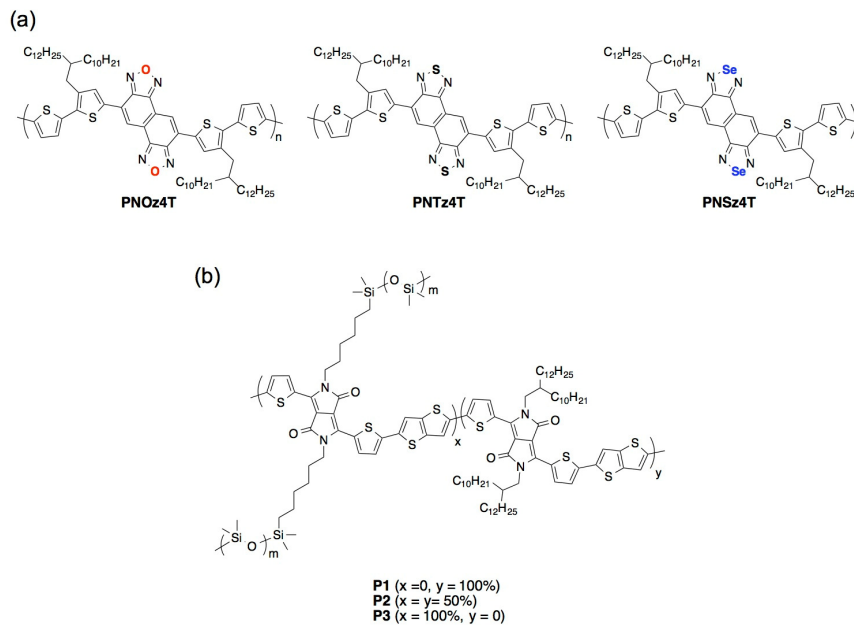


Fig.1. ポリマーの構造式

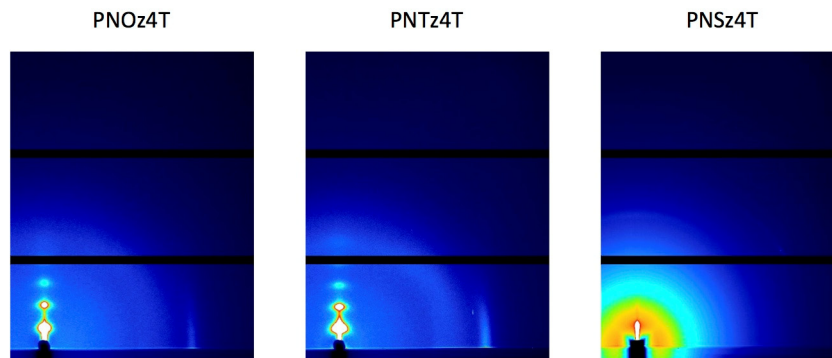


Fig.2. PNOz4T, PNTz4T,および PNSz4T の GIWAXS 像

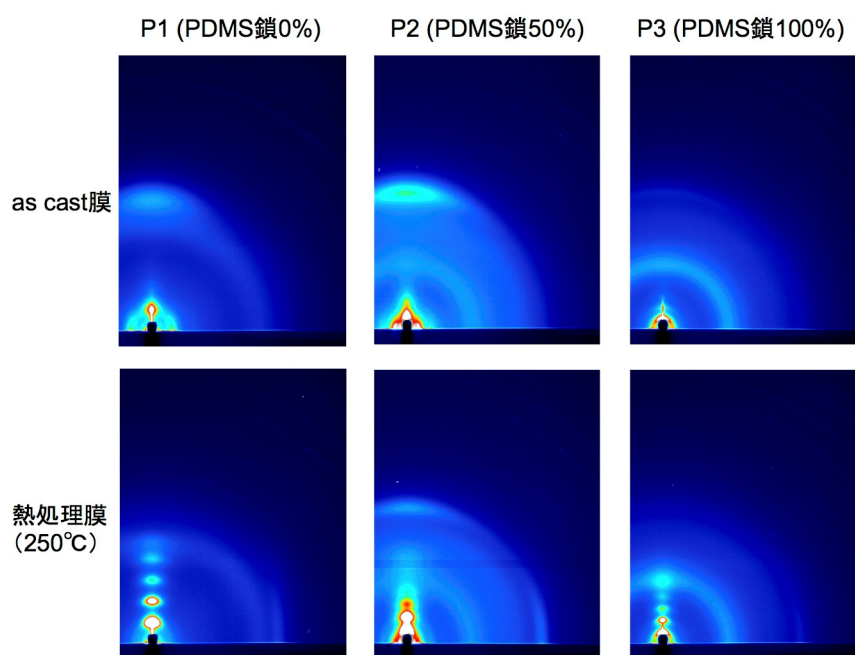


Fig.3. PDMS 基を側鎖に有するポリマーの、熱処理前後による薄膜の GIWAXS 像

参考文献：

[1] I. Osaka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3498 (2012).