

## 高分子半導体の薄膜構造解析と有機電子デバイス特性との相関 Analysis of Thin-Film Structure in Semiconducting Polymer and Relationship between Thin-Film Structure and Device Performance

森 裕樹<sup>a</sup>, 野々部 瑛<sup>a</sup>, 西原 康師<sup>a</sup>, 尾坂 格<sup>b</sup>  
Hiroki Mori<sup>a</sup>, Hikaru Nonobe<sup>a</sup>, Yasushi Nishihara<sup>a</sup>, Itaru Osaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>岡山大学大学院自然科学研究科, <sup>b</sup>(独)理化学研究所  
<sup>a</sup>Okayama University, <sup>b</sup>RIKEN

ITO/ZnO 基板上に作製した半導体ポリマー(P-PDT-DFBT-DT)とフラーレン誘導体(PC<sub>61</sub>BM)の混合薄膜(有機太陽電池)および  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したポリマーのみの薄膜(有機トランジスタ)の微小角入射 X 線回折を行ったところ、前者のデバイスには不利な、後者には有利とされる高規則性のエッジオン配向を形成することが明らかとなり、それぞれのデバイス特性との良い相関が見られた。

**キーワード：** 半導体ポリマー、有機薄膜太陽電池、有機電界効果トランジスタ、微小角入射 X 線回折測定

### 背景と研究目的：

半導体ポリマーを用いた有機薄膜太陽電池(PSC)および有機電界効果トランジスタ(OFET)などの有機電子デバイスは、従来のシリコンデバイスに代わる次世代のエレクトロニクスとして注目されている。しかしながら、実用化に向けてはさらなる変換効率および移動度の向上を目的に、新たな材料の開発が必要不可欠である。最近われわれは、優れた半導体特性を示すピセン類縁体であるフェナントロジチオフエン(PDT)を新たに開発し[1]、ドナー・アクセプター型ポリマーの主鎖に組み込んだ新規ポリマーを合成している [2]。典型的なアクセプター分子であるジフルオロベンゾチアジアゾール誘導体と共重合したポリマー(P-PDT-DFBT-DT、図 1)は、非常に強い分子間相互作用を持つほか、400–700 nm までの広い吸収帯と–5.4 eV 程度の非常に深い HOMO レベルを持つ。実際にこれらを用いて逆型 PSC および典型的な OFET 素子を作製し、その特性を評価したところ、PSC においては短絡電流密度が 10 mA cm<sup>-2</sup> にも満たず、4%と低い変換効率であった。一方、OFET 素子は 0.2 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> までの高いホール移動度を示しており、薄膜構造がデバイス特性に大きく影響を与えていることが予想される。そこで、薄膜構造が特性に及ぼす影響を調査するため、微小角入射広角 X 線回折測定により、ZnO を塗布した ITO 基板上の P-PDT-DFBT-DT/PC<sub>61</sub>BM 混合膜および  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上の P-PDT-DFBT-DT 膜の構造解析をおこなった。

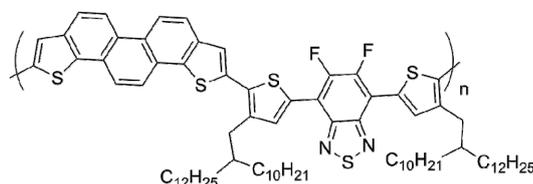


図 1. P-PDT-DFBT-DT の構造

### 実験：

[試料] P-PDT-DFBT-DT, P-PDT-DFBT-DT/PC<sub>61</sub>BM(重量比 1:1) 薄膜; 基板 ITO/ZnO,  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub>, 膜厚 50-150 nm

[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  $0.12^\circ$  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 5 min とした。

### 結果および考察：

図 2(a)に ITO/ZnO 基板上(PSC 素子)に作製した P-PDT-DFBT-DT/PC<sub>61</sub>BM 薄膜(膜厚：約 130 nm)の二次元回折像を示す。 $q_z$  軸方向に 4 次までのポリマー主鎖のラメラ構造に対する回折および  $q_{xy}$  軸方向にポリマー主鎖間の  $\pi$ - $\pi$  スタックに対する回折が観測されたことから、ポリマー主鎖が基板に対して垂直に配列したエッジオン配向を形成していることがわかった。また、その回折が非常に明確であることから、PC<sub>61</sub>BM が混在しても極めて高い結晶性を持つことが明らかとなった。しかしながら、PSC は基板に対して垂直方向に電流が流れるため、高規則性のエッジオン配向は PSC に不適切な構造である。そのため、キャリアの輸送および取り出しの効率が低下し、その結果、低い短絡電流密度および光電変換効率を示したと考えられる。

一方で、図 2(b)の  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上(OFET 素子)に作製した P-PDT-DFBT-DT 薄膜(膜厚：約 50 nm)の二次元回折像から、 $q_z$  軸および  $q_{xy}$  軸方向に上記と同様の回折が観測された。このことから、 $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上においても P-PDT-DFBT-DT は、高結晶性のエッジオン配向を形成していることが分かる。基板に対して平行方向に電流が流れる OFET 素子において、エッジオン配向は適した配向であり、高い移動度を示したと考えられる。しかしながら、回折強度は低いものの、弧状に広がった回折パターンも観測されており、薄膜中において配向が乱れた部分が存在していた。配向の乱れは、キャリアのトラップになることを考慮すると、配向の乱れを抑制することでより高い移動度を実現できることを示唆している。

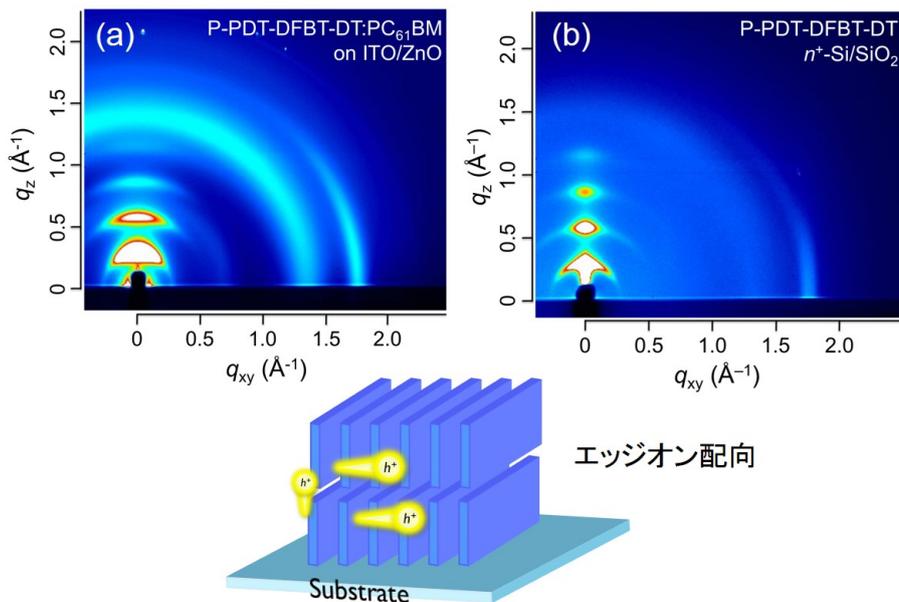


図 2. 測定した微小角入射広角 X 線回折パターン：(a) ITO/ZnO 基板上の P-PDT-DFBT-DT/PC<sub>61</sub>BM 混合膜および(b)  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上の P-PDT-DFBT-DT 膜

### 参考文献：

- [1] Y. Nishihara et al., *RSC Adv.* **3**, 19341 (2013).
- [2] H. Mori et al., *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* **53**, 709 (2015).