

**$\mu$ -Contact Print 法による自己組織化膜を下地層とした Regioregular poly(3-hexylthiophene)薄膜の配向状態の解析**  
**Analysis on Orientation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) with Self-Assembled Underlayer Prepared by  $\mu$ -Contact Printing**

串田 尚<sup>a</sup>, 佐藤 和彦<sup>b</sup>, 堀内 健<sup>b</sup>, 杉本 健二<sup>b</sup>  
Takashi Kushida<sup>a</sup>, Kazuhiko Sato<sup>b</sup>, Ken Horiuchi<sup>b</sup>, Kenji Sugimoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 帝人(株)新事業開発グループ 融合技術研究所 第二研究室,

<sup>b</sup> 帝人(株)新事業開発グループ 構造解析研究所

<sup>a</sup> Research Laboratories II, Integrated Technology Research Institute, New Business Development Group, TEIJIN LIMITED

<sup>b</sup> Material Analysis Research Laboratories, New Business Development Group, TEIJIN LIMITED

ビームライン BL46XU を用いた GIXD(すれすれ入射 X 線回折)による in-plane 及び out of plane 回折により、有機半導体の下地層として用いられる octadecyltrichlorosilane(OTS)薄膜の製膜法により、その上に形成される regioregular poly(3-hexylthiophen) (P3HT)の配向状態が異なることを明らかにした。液相法(LPD 法)で作製された OTS 自己組織化膜上の P3HT は従来報告の通り基板に対して edge on 配向を示す。一方  $\mu$ -コンタクトプリント法( $\mu$ CP 法)で作製された OTS 自己組織化膜上の P3HT は低配向の結晶構造をとっていることが判明した。

**キーワード：** ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、マイクロコンタクトプリント、自己組織化、GIXD

**背景と研究目的：**

有機半導体を用いた薄膜トランジスタ(TFT)の研究が近年盛んに行われている。有機半導体を用いることにより、柔軟性に優れ塗布印刷により製造可能な TFT 回路が可能となり、フレキシブルかつローコストのディスプレイ駆動回路や無線タグ回路へと応用されることが期待されている。有機半導体の特性は結晶構造、配向度等に大きく影響を受けることが知られている。例えば代表的な有機半導体である P3HT は、誘電体表面を SAM(self-assembled monolayer)処理等により疎水化することにより自己凝集的に edge on 配向をとりやすくなる。それにより面内 $\pi$ - $\pi$ スタッキングが増加し、移動度が向上することが知られている[1]。一般に下地層として用いる SAM の種類により P3HT の配向状態が異なることが知られており[2]、[3]、主として SAM の表面エネルギーが影響を及ぼしていると考えられている。

我々はこれまでのラボ実験により、同一の自己組織化膜(self-assembled layer: SAL)を用いた場合においても、その形成法により P3HT の配向挙動が変化している可能性を見出した。今回はそれを確認するため BL46XU を用いて in-plane および out of plane の GIXD 測定を行った。

**実験：**

**サンプル**

基板として 300nm 厚の熱酸化膜付 n-ドーピングシリコンウエハを用い、UV-オゾン洗浄を 30 分行ったものを用いた。OTS SAL の作製は $\mu$ CP 法、LPD 法共に湿度 3%程度に調整したドライボックス中で行った。 $\mu$ CP 法は、50mM OTS のヘキサン溶液に poly(dimethylsiloxane)のシートを浸漬し、窒素気流下で 10 分間乾燥させた後に、上記基板に 2 時間接触させ作製した。LPD 法 SAL は、20mM OTS のトルエン溶液に基板を 7 日間浸漬した。反応後、それぞれヘキサン、トルエンで洗浄し、エタノール中で 1 分間超音波洗浄を実施した。その後、大気下に出して純水で洗浄し、100°Cで 5 分間熱処理をおこない SAL 付基板を作製した。

P3HT は Plextronics 社製の Plexcore OS 1100 をそのまま使い、1%のトルエン溶液を用いて、上記 SAL 付基板にスピコートした。製膜後、真空下で 150°Cで 1 時間アニールをおこなった。膜

厚はエリプソメーターで、接触角は純水を用いてそれぞれ測定した。

### GIXD 測定

BL46XU ビームラインにおいて HUBER 製 8 軸回折計を用い、X 線エネルギー 10KeV、入射角  $0.14^\circ$  の条件で in-plane および out of plane 測定を実施した。

### 結果および考察：

表 1 に LPD 法および  $\mu$ CP 法で作製した OTS SAL の膜厚、純水の接触角を示す。OTS を用いた SAM の膜厚は  $28\text{\AA}$  程度であることが報告されており [4]、[5]、今回作製した SAL はいずれもほぼ単分子膜の厚みを有している。また接触角もほぼ同一の値であり、表面エネルギーに大きな差異はないことがわかる。また  $20\mu\text{m}$  角の視野で AFM にて測定した平均二乗粗さ (RMS) の値からは  $\mu$ CP 法 SAL の方が平坦性が高いことがわかる。

表 1.  $\mu$ CP および LPD SAL の特性

SAL	膜厚	接触角	RMS
$\mu$ CP SAL	$31.8\text{\AA}$	$108^\circ$	$4.7\text{\AA}$
LPD SAL	$29.3\text{\AA}$	$108^\circ$	$5.7\text{\AA}$

Fig.1 に  $\mu$ CP 法および LPD 法 SAL を下地層とした場合の P3HT 薄膜の out of plane GIXD のプロファイルを示す。いずれのサンプルも明確な (100)、(200)、(300) の回折ピークが観測された。これは P3HT のラメラ構造に由来しており、P3HT のアルキル鎖が基板に対して垂直に立った edge on 配向が存在していることを示している。また  $\mu$ CP 法 SAL の場合は、(n00) と併せて (010) のピークが存在する。これはチオフェン環の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに由来しており、チオフェン環が基板と平行な配置を取る face on 構造をとっていることを意味している。つまり  $\mu$ CP 法 SAL を用いた場合は、edge on 配向結晶と face on 配向結晶が共に存在する比較的ランダムな配向状態を取っていると考えられる。

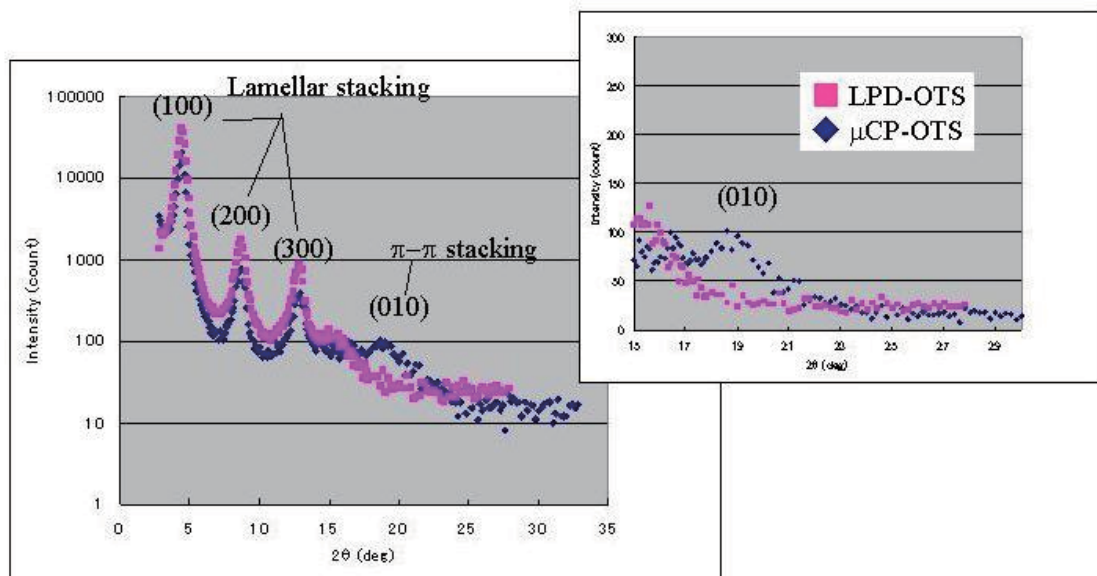


Fig.1. P3HT の out of plane GIXD (右上は部分拡大図)

つぎに Fig.2 に各サンプルの in-plane GIXD のプロファイルを示す。いずれのサンプルも out of plane GIXD と比較して (n00) のピークは小さくなっている。一方 LPD 法 SAL の場合は (010) のピークが観測され、面内に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが存在していることが示された。これは out of plane の結果と併せると、面内に  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、面外にラメラ構造を有する edge on 配向した従来の報告どおりの配向挙動をとっていることが確認された。一方  $\mu$ CP 法 SAL は、ピーク強度が弱いこともあり、(010) のピークは観測されなかった。したがってこれも同様に edge on 配向結晶と face on 配向結晶が共に存在する比較的ランダムな配向状態を取っていること裏付けると考えられる。

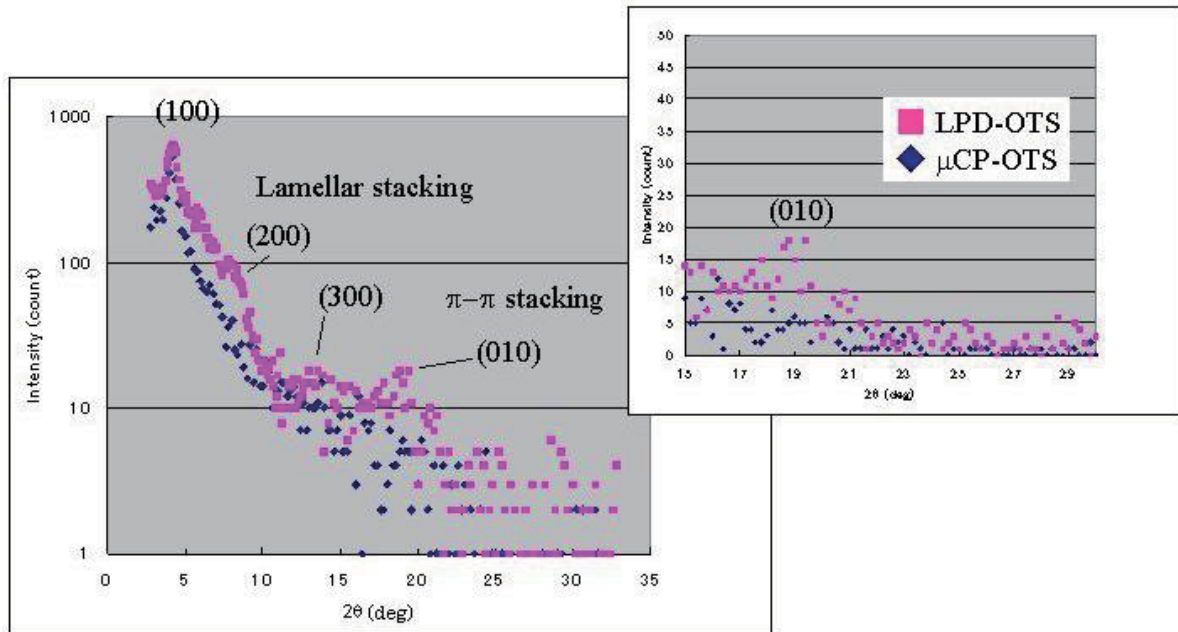


Fig.2. P3HT の in-plane GIXD (右上は部分拡大図)

同一化学種を用いて表面処理で下地層の SAL の製膜法で配向挙動が変わる理由については現在検討中である。しかし表面平坦性の高いμCP法 SALの方がP3HTが低配向になって折り、表面形状の影響のみでこの現象が生じているわけではないと思われる。

#### 今後の課題：

今回測定条件の設定が最適でなく、rocking curve等のデータを得ることができなかった。今後その他のSALの場合を含めて、詳細なデータを取得する必要がある。μCP法SALを用いることにより、P3HTの配向が低いにもかかわらず、半導体特性に優れる可能性を見出しており、今後電気特性と配向状態の相関について精査する。

#### 参考文献：

- [1] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, 280, 12, 1741-1744 (1998)
- [2] D. H. Kim, Y. Yang, Y. D. Park, and K. Cho, *Langmuir*, 21, 8, 3203-3206 (2005)
- [3] R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nature Mater.*, 5, 222-228 (2006)
- [4] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, 5, 1074-1087 (1989)
- [5] A. Y. Fadeev, and T. J. McCarthy, *Langmuir*, 16, 7268-7274 (2000)