

有機半導体薄膜の表面から誘起した結晶構造および配向解析 Analyses of Surface-induced Structures And Orientations in Organic Semiconductor Films

但馬 敬介^a, 王 威智^{a,b}, 小金澤 智之^c
Keisuke Tajima^a, Wei-chih Wang^{a,b}, Tomoyuki Koganezawa^c

^a 理化学研究所 CEMS, ^b 国立交通大学, ^c 高輝度光科学研究センター
^aRIKEN CEMS, ^bNCTU, ^cJASRI

表面から有機薄膜の結晶化を誘起することを目的として、溶液塗布によって作成した 3-Rf-TPBi/TPBi の薄膜において、様々な条件で作製したサンプルの 2D GIWAXS 測定を行った。その結果、表面偏析膜の有無による結晶化温度の変化は見られたものの、結晶構造が表面構造によって制御されているという確かな証拠は得られなかった。一方で、真空蒸着によって作成したアモルファス TPBi 薄膜では、結晶化前に分子配向の異方性 (out-of-plane 方向に π - π スタッキングに由来するブロードなピーク) が観測された。興味深いことに、この構造異方性の有無と、ケルビンプローブによって測定した薄膜における巨大表面電位 (GSP) の発現との間には相関が見られた。この結果は、分子の永久双極子モーメントが薄膜の構造異方性によって配列することで、薄膜中の分極が残るといった機構を支持するものである。

キーワード： 有機半導体薄膜、結晶化、配向、微小角入射 X 線回折測定、表面電位

背景と研究目的：

有機半導体材料を用いた薄膜電子デバイスは、有機発光ダイオード (OLED) を皮切りにすでに応用・製品化が進んでおり、さらに有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV)、有機光検出器 (OPD) などについても、研究開発から応用に向けた検討がなされている。これらの有機電子デバイスの性能をさらに向上させて実用化へとつなげる上で、薄膜における結晶性や分子配向性などの構造を制御することは、材料に依存しない極めて一般的な重要性を持っている。特に半導体高分子はその一次的な構造から、様々な特性の異方性が極めて高く、一般に高分子主鎖方向および π 平面の重なり方向に電荷移動度が高いことが知られている。そのため半導体高分子を用いた OFET においては、edge-on 配向 (π 平面が基板に垂直) を持たせることが性能向上につながるかとされている。一方で、有機薄膜太陽電池 OPV においては、半導体高分子の face-on 配向 (π 平面が基板に垂直) が有利とされている。

我々はこれまでに、有機半導体薄膜中の構造制御を精密に行える一般的な原理として、薄膜表面に自発的に形成した単分子膜 (表面偏析単分子膜) を用いることを提唱している (図 1) [1]。この単分子膜は、分子の低表面エネルギーを駆動力とした自発的な表面偏析現象を利用して、スピノコートなどの溶液塗布プロセス中で分子自己集合により形成させることができる。表面偏析単分子膜は、薄膜表面において高密度かつ高い分子配向性をもって形成し、さらに熱処理によって薄膜内部の結晶化を誘起し、分子の配向を制御することが可能であることが明らかになってきた[2-5]。この方法は、既存の塗布手法による薄膜形成と容易に組み合わせることができるため、実際の

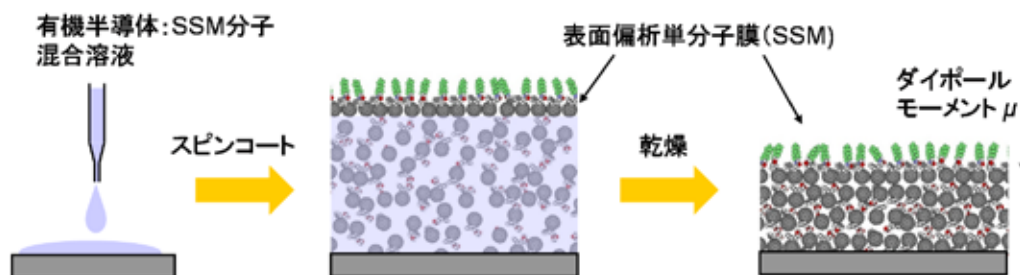


図 1 有機半導体薄膜中での表面偏析単分子膜形成の模式図。

デバイス製造過程との親和性が高く、産業界からも注目されている。

本研究では、様々な分子を設計して表面偏析単分子膜を形成し、それらが有機半導体薄膜内部の構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。また、薄膜の面内一軸異方性を誘起する方法としては、有機薄膜表面のラビングが報告されている。この手法と表面からの結晶化の誘起を組み合わせることで、面内・面外での分子配向性のさらに高度な制御を達成し、電荷移動度などに及ぼす影響を明らかにする。これにより、様々な有機電子デバイスの性能向上に有用な一般的な手法の確立を目指す。

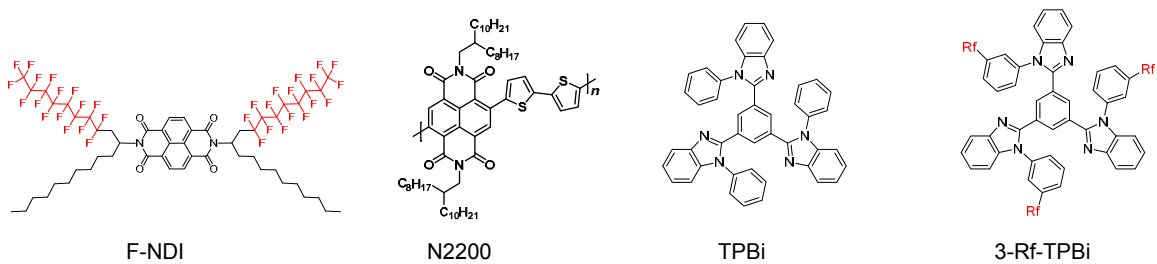


図2 本研究で用いた有機半導体ポリマーの構造式。

実験：

【試料】 実験に用いた有機半導体の構造を図2に示す。F-NDIとN2200、及び3-RF-TPBiとTPBiの混合溶液からスピコートにより薄膜を作製した。TPBiは真空蒸着でも薄膜を作成した。基板としてSi/SiO₂を用い、膜厚は約100nmであった。

【実験条件】 二結晶分光器で12.4KeV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1mm×縦0.2mm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面角未満の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174mm) PILATUS 300Kで検出した。露光時間は1秒とした。

結果および考察：

新たに合成した表面偏析分子(F-NDI)によって、薄膜中高分子(N2200)の配向を表面から制御することを目的に、様々な製膜条件で作成した高分子膜の2D GIWAXS測定を行った。その結果、新たに合成を行った低分子系の表面偏析分子を用いた場合でも、高分子の配向をある程度face-onへと制御することが可能であることが明らかになった(図3)。しかし、今回合成した低分子化合物F-NDIは、高温でのアニーリング時に昇華して表面から除かれてしまうことも明らかになり、

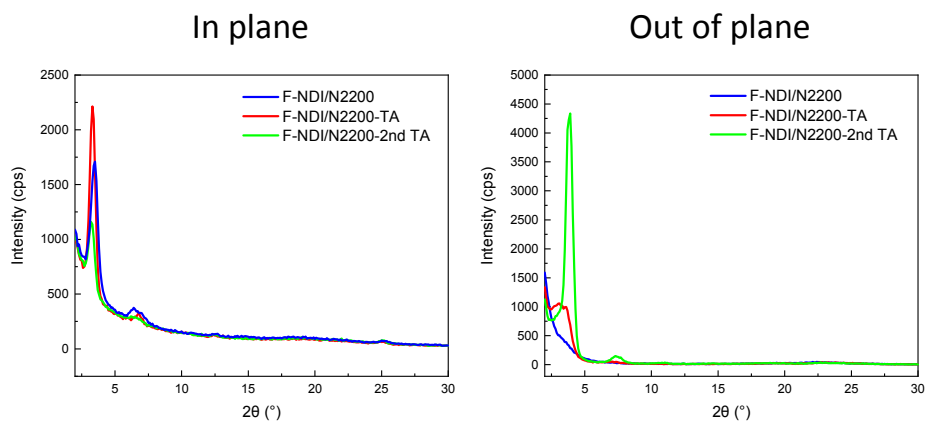


図3 F-NDI/N2200 薄膜の熱処理前後の回折プロファイル。

今後はより安定して配向制御に利用できる分子設計が必要であることがわかった。

また、表面からの化合物の結晶化を誘起する系 (3-Rf-TPBi) について、溶液塗布によって作成した TPBi との混合薄膜において、薄膜表面からの結晶化の誘起を検討するため様々な条件でのサンプルの 2D GIWAXS 測定を行った。その結果、表面偏析膜の有無による結晶化温度の変化は見られたものの、結晶構造が表面構造によって制御されているという確かな証拠は得られなかった。一方で、真空蒸着によって作成したアモルファス TPBi 薄膜では、結晶化前に分子配向の異方性 (out-of-plane 方向に π - π スタッキングに由来するブロードなピーク) が観測された (図 4 左)。興味深いことに、この構造異方性の有無と、ケルビンプローブによって測定した薄膜における巨大表面電位 (GSP) の発現との間には相関が見られた (図 4 右)。また、別途行った同一薄膜に対する分光エリプソメトリーの結果も、GSP と構造異方性の相関を示した。GSP の発現機構にはいまだ諸説あるが、これらの結果は、分子の永久双極子モーメントが薄膜の構造異方性によって配列することで、薄膜中の分極が残るという機構を支持するものである。現在、この仮説に基づいた分子設計と合成を行っており、より高い異方性・配向性制御を目指す。

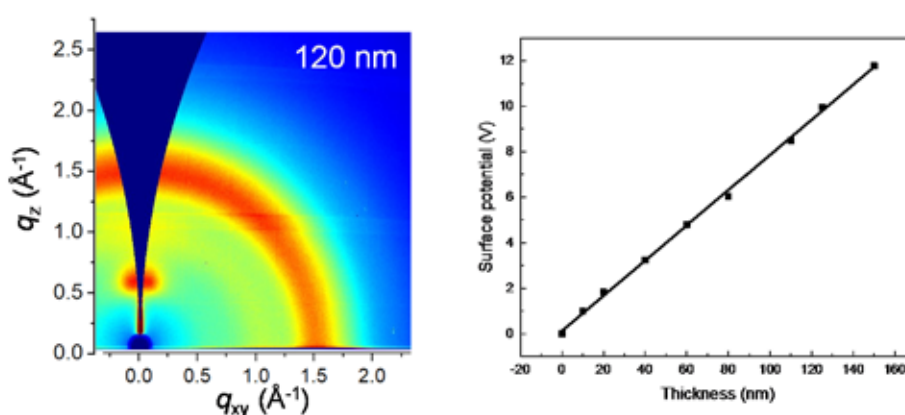


図 4 TPBi 蒸着膜の 2D GIWAXS パターン (左) と、膜厚と表面電位の関係 (右)。

今後の課題 :

Rf-TPBi/TPBi の系については、Rf 基の導入位置を変えることによって、表面からの結晶化誘起にどのような影響がみられるかについて明らかにしていく。加えて、今回得られた知見を基にバルク中の TPBi 分子を新たに設計によって、より大きな GSP を形成する分子の開発につなげる。

参考文献 :

- [1] Wei, Q. S, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 19597.
- [2] Wang C., et al., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 4702-4708.
- [3] Wang W.C, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 4, 2070013.
- [4] Wang F., et al., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 22880-22898.
- [5] Wang F., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 8901-8908.