

2007B 重点産業利用課題報告書

- ・実施課題番号課題番号： 2007B1966
- ・実施課題名： 溶液プロセスによる有機 TFT 開発を目的とした可溶性半導体高分子のフィブリル構造形成過程に関する研究 ()
- ・実験責任者所属機関及び氏名： 産業技術総合研究所・吉田 郵司
- ・使用ビームライン： BL46XU

・実験結果

フレキシブルかつプリンタブル有機薄膜トランジスタ (TFT) の開発を目的として、有機半導体材料であるポリチオフェンの溶液からの薄膜形成条件を検討した。現在、最大の課題は、溶液プロセスにおけるデバイス性能の再現性の悪さであり、高性能なトランジスタ特性を示すポリチオフェン薄膜の形成条件を精細に調べる研究が重要である。本実験では、溶媒依存性および表面処理の効果等をパラメータにして、構造との相関を調べることで、溶液プロセスにおける最適なポリチオフェン薄膜の構造を明らかにするものである。

本研究では、ポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) を試料として、クロロホルム溶液およびキシレン溶液に溶解し、スピンコート法により製膜した。基板として酸化膜シリコンを用いたが、その表面処理としてヘキサメチルジシラザン (HMDS) によるシラン処理を行った。また、アニーリング処理による構造への影響も加えて調べた。FET デバイスに関しては、ボトムゲート・トップコンタクト型のデバイスを作製し、移動度を比較した。薄膜の構造評価は BL46XU (X 線エネルギー 12.4 KeV) に設置された ATX-GSOR を用い、斜入射 X 線回折 (GIXD) の In-plane 測定モードにより面内構造を、Out-of-plane 測定モードにより積層構造を観察して分子配向や結晶性等を評価した。

GIXD プロファイルでは、P3HT の高分子鎖 (チオフェン骨格) の間隔に対応する (100) 回折ピーク、チオフェン環の電子スタッキングの間隔周期を表す (010) 回折ピークの出方に注目して考察を行った。特に、移動度に深く関係するチオフェン環の電子スタッキング方向が面内にある場合に (010) が観測され、(100) は寧ろ強度が弱くなる。この時、チオフェン環は垂直配向しており、移動度も高い値が観測される。

実験の結果、HMDS で表面処理したものでこの垂直配向が確認され、酸化膜表面に直接製膜したものでは寧ろ平面配向であった。更に、アニーリングの効果は、150 以上で顕著であったが、(010) ピークの強度がアニーリングにより増していることが分かった。(図 1 のクロロホルム溶媒からの P3HT 薄膜のプロファイル参照。) これは、結晶性の向上を示しているが、デバイス特性の向上に必ず資するものとは言えない。寧ろ、結晶化による結晶粒界の成長で特性が悪化していることが予測される。最後に、溶媒依存性に関しては、クロロホルム溶液からのスピンコート膜ではチオフェン環が基板に平行配向しているものが存在するが、キシレン溶液か

らの製膜では一様に垂直配向の膜が形成されている事が明らかに成った。(図1のクロロホルムおよびキシレン溶媒からのP3HT薄膜のプロファイル参照。)キシレン溶媒の揮発性の遅さのみならず、P3HTの構造形成における溶媒の相互作用が密接に関係している事を示唆した重要な結果と考えている。即ち、キシレンとアルキル鎖の親和性がナノフィブリル構造の形成に寄与して、チオフェン環の垂直配向が促進されたと考えている(図2)。

これらの結果を踏まえて、デバイス特性に大きく影響を与える溶液からのナノフィブリルの形成過程のその場X線観察(in-situ GISAXS&GIWAXS)を今後行っていく予定である。

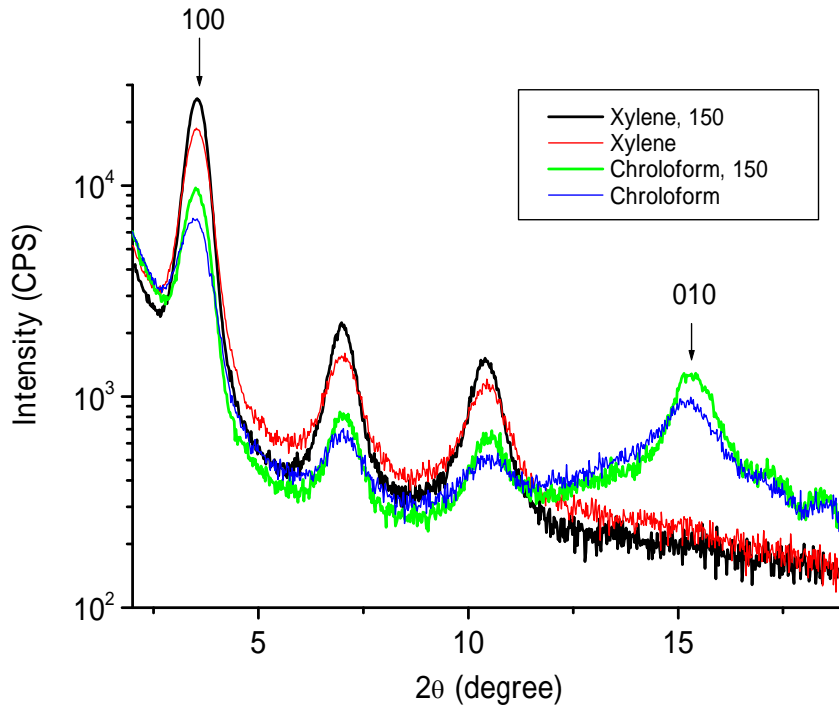


図1 P3HTのキシレンおよびクロロホルム溶媒から製膜したスピコート膜のOut-of-planeX線回折プロファイル。

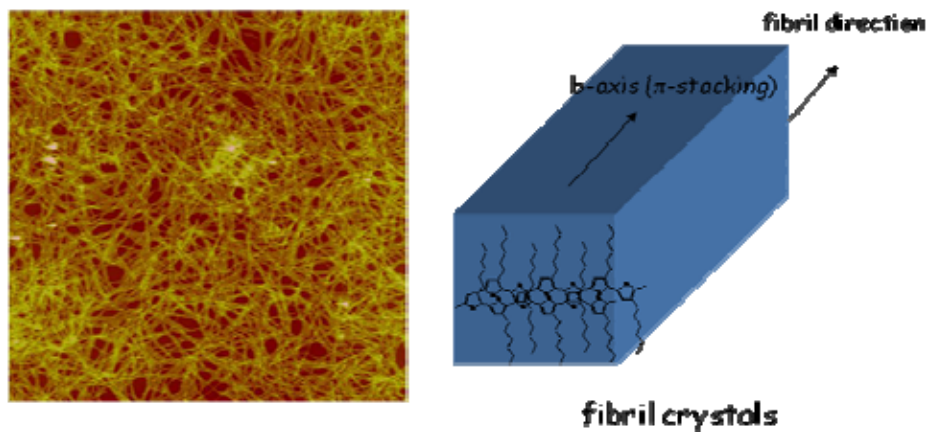


図2 P3HT薄膜のAFM像およびナノファイバー内部の構造。