

高性能有機電子デバイスのための半導体薄膜材料の 結晶性と配向性の解析

Analysis of Orientation and Crystallinity of Semiconductor Materials in Thin Films toward Highly Efficient Organic Electronic Devices

脇岡 正幸
Masayuki Wakioka

京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University

ポリチエニレンビニレン (PTV) の側鎖のアルキル鎖の長さ、および、ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) 誘導体の分子形状が、薄膜の結晶性・配向性に及ぼす影響を調べた。PTV については、アルキル基が短くなるほど、ポリマー分子間の π - π スタッキング距離が短くなる(結晶性が高くなる)という傾向が認められた。また、P3HT については、分子配向がその形状によって変化することがわかった。すなわち、直線形の P3HT は edge-on 配向を示すのに対し、T 字形の π 共役リンカーで連結した P3HT は face-on 配向を示すことがわかった。

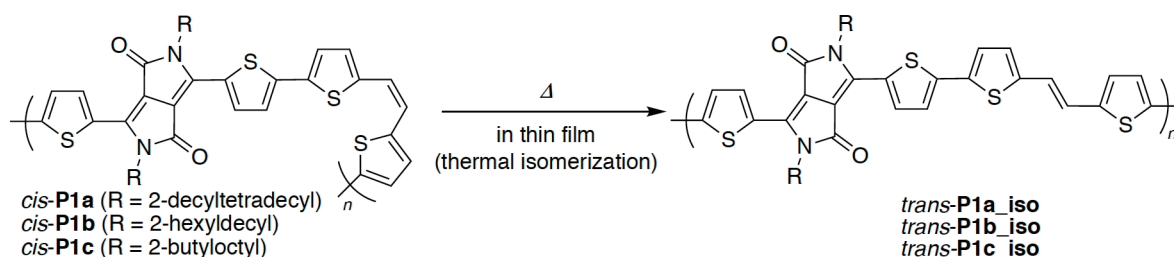
キーワード：有機半導体、分子配向、2D-GIXD、有機薄膜太陽電池、有機電界効果トランジスタ

背景と研究目的：

ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) に代表される π 共役ポリマーは、溶液塗布法により容易に薄膜を形成することから、半導体材料として、有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などへの応用が期待されている。しかし、現段階において、各種デバイスの出力値は実用化の水準に達していない。これは、半導体として最も基本的で重要な電荷輸送特性が低いことに起因している。電荷輸送特性は、薄膜中におけるポリマー分子の結晶性・配向性に強く依存する。したがって、高性能な材料を開発するためには、ポリマー薄膜の結晶状態、配向状態を解析し、分子構造との相関を明らかにすることが必要不可欠である。本研究では、 π 共役ポリマーの結晶性と配向性に関連して、以下の取り組みを行った。

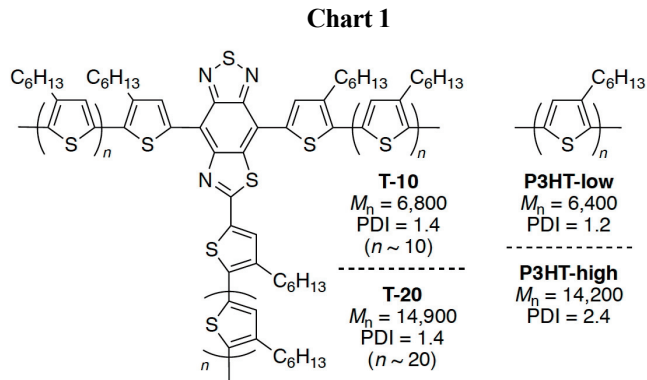
(1) 高結晶性 π 共役ポリマー材料の創出 *trans*-ポリチエニレンビニレン (PTV) は、有機 OFET の優れた半導体材料として知られている。OFET の素子を作製する際、*trans*-PTV の薄膜を溶液塗布法により作製するため、*trans*-PTV を有機溶媒に溶かす必要がある。そのため、通常、*trans*-PTV の側鎖には、長鎖のアルキル基が存在する。これは、ポリマー鎖間の π - π 相互作用を阻害し、有機溶媒に対する溶解性を確保するためである。一方で、 π - π 相互作用が弱まると、 π 軌道の重なりが小さくなり、ポリマー鎖間における電荷輸送の効率が低下することが予想される。したがって、より短い側鎖を有する *trans*-PTV は、より高い電荷輸送特性を示す可能性があるものの、溶解性の問題により合成できないというジレンマがあった。本研究では、溶解性の高い *cis*-PTV から *cis-trans* 熱異性化を経て *trans*-PTV を調製するという手法を用いて、この問題の解決に取り組んだ (Scheme 1)。なお、トランス体ポリマー (*trans*-P1) の溶解性を調べたところ、OFET の構成材料として優れた特性を示すことが報告され

Scheme 1



ている *trans-P1a*¹については、高分子量体が得られたのに対し、側鎖アルキル基の短い *trans-P1b* については、溶解性が低く高分子量体は得られなかった。一方、シス体ポリマー *cis-P1a-P1c* は、溶解性が高く、側鎖のアルキル基が短いものについても高収率で高分子量体が得られた。

(2) T 字形 P3HT の配向性 OPV においてデバイス特性を高めるためには、 π 共役ポリマーを基板に対して平行に配向 (face-on 配向) させ、垂直方向の電荷輸送を促進する必要があると言われていた。これまでに face-on 配向する π 共役ポリマーは数多く報告されているが、配向制御の指導原理は未だ確立されていない。そこで、 π 共役ポリマーの幾何構造を変えることにより、配向を制御できないか検討した。具体的には、チアゾール縮環ベンゾチアジアゾール (TBT) を核、P3HT を枝として有する T 字形ポリマー (T-10、T-20) と同程度の分子量を有する直線形 P3HT (P3HT-low、P3HT-high) について、薄膜中における分子配向を比較した (Chart 1)。



実験：

二次元検出器 (PILATUS300K) を用いた微小角入射法による半導体材料の薄膜の X 線回折測定を行った。具体的には、二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単色 X 線を 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線の波長は 1 Å (12.4 keV) とした。また、試料から検出カメラまでの距離は 175.7 mm とした。測定には多軸回折装置 (HUBER 社製) を用い、試料への X 線入射角は、半導体膜の全体に効率的に照射するため、全反射臨界角未満の 0.12° とした。

PTV については、鈴木-宮浦カップリング重合により合成したものを、P3HT については、直接的アリール化重合により合成したものをを用いた²。PTV については、オクタデシルトリエトキシシラン (ODTS) で表面処理を行った Si/SiO₂ 基板上にスピコート法により製膜し、必要に応じてホットプレート上で熱異性化の進行する 200 °C で加熱した (30 分)。P3HT については、Si/SiO₂ 基板上にスピコート法により製膜した。以上のサンプルについて、X 線回折測定を行った。

結果および考察：

(1) 高結晶性 π 共役ポリマー材料の創出 *cis-P1* および熱異性化により調製した *trans-P1_iso* の薄膜構造を 2D-GIXD により調べた (Figure 1)。加熱前の *cis-P1a* は、回折ピークを示さず、非晶質であることが示唆された (Figure 1a)。一方、加熱後に生じた *trans-P1a_iso* は、面外 (q_z) 方向にラメラ構造、面内 (q_{xy}) 方向に π スタック由来の回折ピークを示し、いずれも edge-on 配向していることが分かった (Figure 1b)。この配向様式は、OFET における電荷輸送に有利とされており、別途合成したトランス体 (*trans-P1a*) の場合と同じであった。また、*trans-P1a_iso* と *trans-P1a* のポリマー分子間の π - π スタッキング距離 (d_π) は全く同じであり (3.84 Å)、熱異性化が高効率で進行していることが示唆された。*cis-P1b* と *cis-P1c* も *cis-P1a* と同様の挙動を示し (Figure 1c-f)、異性化により生じた *trans-P1_iso* については、側鎖アルキル基を短くなると、 d_π が短くなる (結晶性が高くなる) という傾向が認められた [3.84 Å (P1a), 3.69 Å (P1b), 3.61 Å (P1c)]。

(2) T 字形 P3HT の配向性 T 字形および直線形 P3HT の薄膜 (薄膜作成時のスピン速度: 1000 rpm) について、2D-GIXD により分子配向を評価した (Figure 2)。T 字形ポリマー (T-10、T-20) は面内 (q_{xy}) 方向にラメラ構造、面外 (q_z) 方向に π スタック由来の回折ピークを示したことから、face-on 配向していることがわかった (Figure 2a, 2b)。一方、直線形 P3HT (P3HT-low、P3HT-high) は、面外方向にラメラ構造、面内方向に π スタック由来の回折ピークを示したことから、いずれも edge-on 配向していることがわかった (Figure 2c, 2d)。T-10 と P3HT-low、また、T-20 と P3HT-high の分子量は同程度であることから、分子配向の違いは主鎖の幾何構造の違いに起因していると考えられる。T 字形の構造により、edge-on 配向が抑制され、結果的に face-on 配向が誘起されたものと推定された。

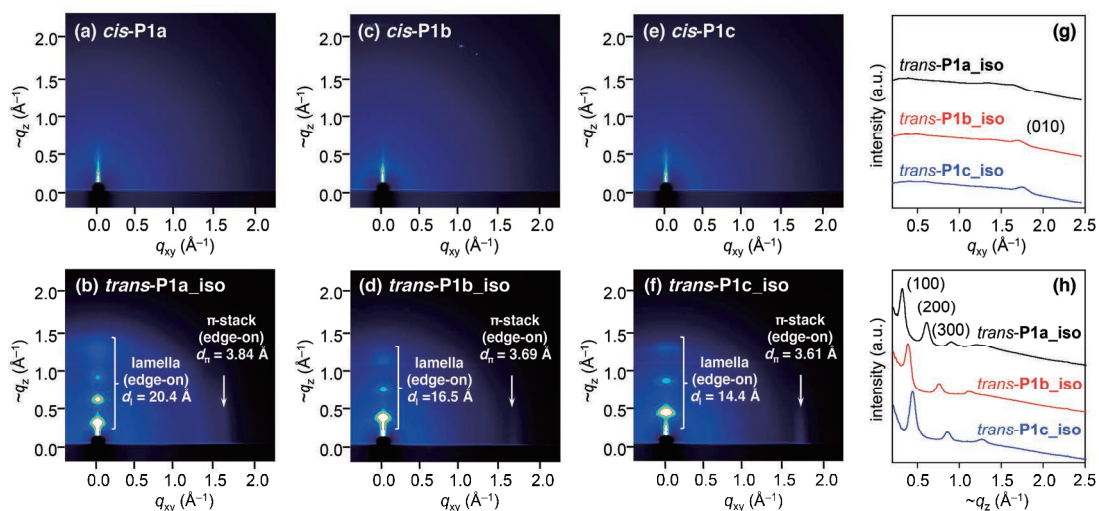


Figure 1. 2D-GIXD images of the thin films of *cis*-P1 (a, c, e) and *trans*-P1_{iso} (b, d, f) and cross-sectional profiles of the thin films of *trans*-P1_{iso} (g and h) cut from the 2D-GIXD images. (g) profiles along the q_{xy} axis (in-plane) and (h) profiles along the $-q_z$ axis (out-of-plane).

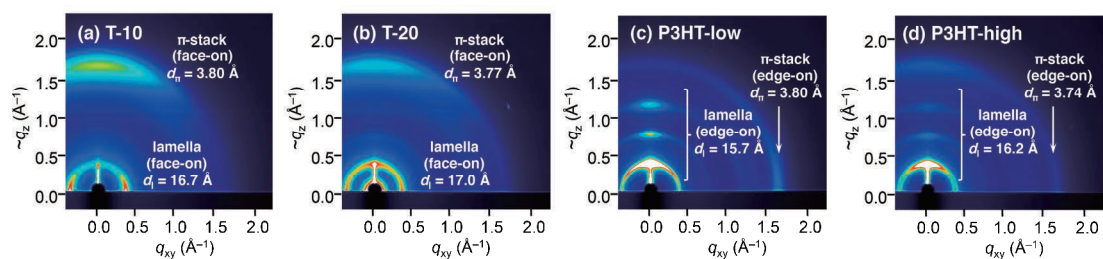


Figure 2. 2D-GIXD images of the thin films of T-10 (a), T-20 (b), P3HT-low (c), and P3HT-high (d).

続いて、分子配向について定量化するために、小角領域のラメラ構造に由来する回折について、方位角プロファイルを用いて edge-on 成分 (A_z ; $\chi = 55-125^\circ$) に対する face-on 成分 (A_{xy} ; $\chi = 0-45^\circ$ および $55-125^\circ$) を算出した (A_{xy}/A_z ; Figure 3)。その結果、 A_{xy}/A_z の値は、T-10 (2.28) > T-20 (1.08) > P3HT-high (0.35) > P3HT-low (0.20) の順番で大きくなることがわかった。この順番は、結晶領域における face-on 配向のしやすさの序列に対応している。すなわち、T 字形 P3HT の中でも低分子量である T-10 が最も face-on 配向しやすい一方、低分子量の直線形 P3HT (P3HT-low) は最も face-on 配向しにくいことがわかった。

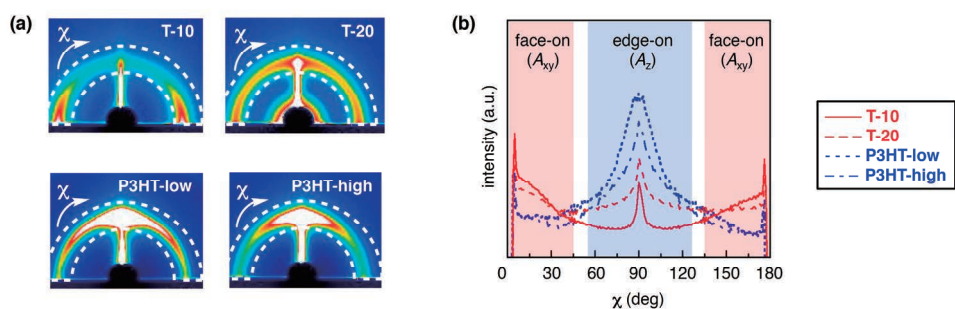


Figure 3. (a) Close-ups of the 2D-GIXD images of the thin films of polymers (T-10, T-20, P3HT-low, and P3HT-high) around the lamella diffraction. The diffraction in the area shown by the dotted line was collected and plotted as a function of polar angle (χ). (b) Pole figure plots extracted from the lamellar diffraction in the thin films.

参考文献：

- [1] I. Kang, H.-J. Yun, D. S. Chung, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (40), 14896 (2012).
 [2] M. Wakioka, F. Ozawa, *Asian, J. Org. Chem.* **7** (7), 1206 (2018).