

## 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・配向性解析

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

脇岡 正幸, 山下 菜摘, 小澤 文幸

Masayuki Wakioka, Natsumi Yamashita, Fumiyuki Ozawa

京都大学化学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University

主鎖のビニレン部位がシス構造に制御されたポリ(アリーレンビニレン) (*cis-P2*) の熱異性化により生じたトランス体 (*trans-P2<sub>iso</sub>*) の薄膜と別途合成したトランス体 (*trans-P1*) の薄膜について、結晶性と配向性の比較を行った。その結果、配向性については同様であったものの、結晶性については明らかな差が認められ、*trans-P2<sub>iso</sub>* の方が高い結晶性を示すことがわかった。また、*trans-P2<sub>iso</sub>* の薄膜は均質であるのに対し、*trans-P1* の薄膜は溶解性の悪さに起因してその薄膜が不均質であった。以上の結果より、シス体がトランス体の優れた前駆体として機能することが示唆された。

キーワード：有機半導体材料、分子配向、2D-GIXD、有機薄膜太陽電池

#### 背景と研究目的：

有機電界効果トランジスタ (OFET) などの次世代有機電子デバイスの半導体材料である  $\pi$  共役ポリマーについて、その高性能化のためには、「成膜性(溶解性)」と「結晶性」、「配向性」を高め、電荷輸送を効率的に行わせる必要がある。しかし、これらの要件のうち、「成膜性(溶解性)」と「結晶性」はトレード・オフの関係にある。我々は、これらの特性を同時に実現可能なポリ

マーとして、主鎖のビニレン部位がシス構造に制御されたドナー・アクセプター型ポリ(アリーレンビニレン)について検討を行っている (Scheme 1)。これまでに、シス体はそのジグザグ構造に起因してトランス体よりも結晶性が低く、高い溶解性と優れた成膜性を示すこと、また、シス体は薄膜中、加熱条件下において、結晶性の高いトランス体に片道異性化することを見出している。すなわち、シス体がトランス体の優れた前駆体として機能する可能性を見出している。

本研究では、本手法の有用性を検証するために、シス体 (*cis-P2*) から異性化により調製したトランス体の薄膜と別途合成したトランス体 (*trans-P1*) の薄膜について、「結晶性」と「配向性」の比較を行った (Chart 1)。さらに、熱異性化条件の最適化を目的として、シス体のサンプルを加熱しながら X 線を照射し、結晶性・配向性の経時変化を調べた。

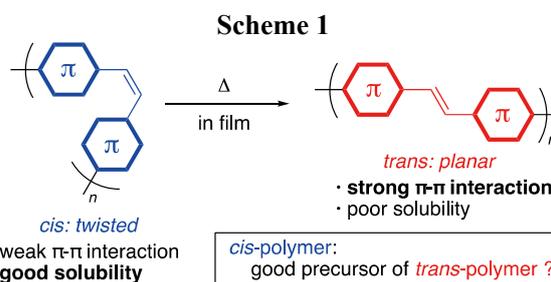
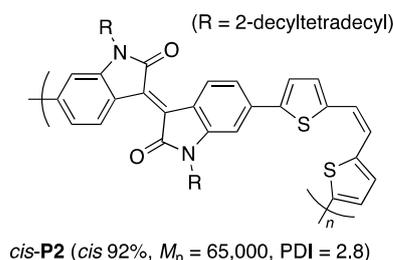
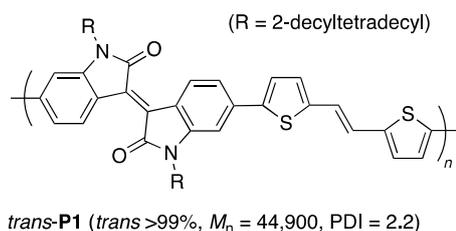


Chart 1



## 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) を使い、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。

トランス体ポリマー (*trans*-P1) とシス体ポリマー (*cis*-P2) については、直接的アリアル化重合により合成したものを用いた [1][2]。n-オクチルトリエトキシシラン (OTS) で表面処理を行った n+-Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に、ポリマーを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 240°C で加熱した (30 分)。これらのサンプルについて、X 線回折測定を行った (Figure 1)。また、経時変化については、ビームラインに備え付けの薄膜試料加熱装置 (DHS 1100) を使用し、加熱を行いながら X 線回折測定を行うことにより調べた (Figure 2)。なお、加熱は 40°C より 20°C ごとに 240°C まで昇温させて行い、それぞれの温度において 10 分間加熱させた後に測定を行った。

## 結果および考察：

### (1) *cis*-P2 と *trans*-P1 の比較

*cis*-P2 は、面外・面内方向にハローを示したことから ( $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ )、非晶質であり、ランダムに配向していることがわかった (Figure 1a)。一方、熱異性化後には、面外方向にラメラ構造、面内方向に  $\pi$  スタッキング由来の回折ピークを示し、edge-on 配向へと変化した (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*-P1) の場合と同じであった (Figure 1c)。しかし、 $q_z$  方向の回折強度には大きな差が認められた。すなわち、*trans*-P1 では三次までしか観測されなかったのに対し、異性化を経由して得られたトランス体 (*trans*-P2<sub>iso</sub>) では四次まで観測された。また、 $\pi$  スタッキングの面間距離については、*trans*-P1 (3.74 Å) よりも *trans*-P2<sub>iso</sub> の方が短かった (3.69 Å)。以上の結果より、異性化経路で得られたトランス体の結晶性がより高いことが明らかとなった。さらに AFM を用いて解析した結果、*trans*-P2<sub>iso</sub> の薄膜は均質であるのに対し、*trans*-P1 は溶解性の悪さに起因してその薄膜が不均質であった。以上のように、熱異性化を経由する本手法により、均質かつ結晶性の高い薄膜が調製できることが明らかとなった。

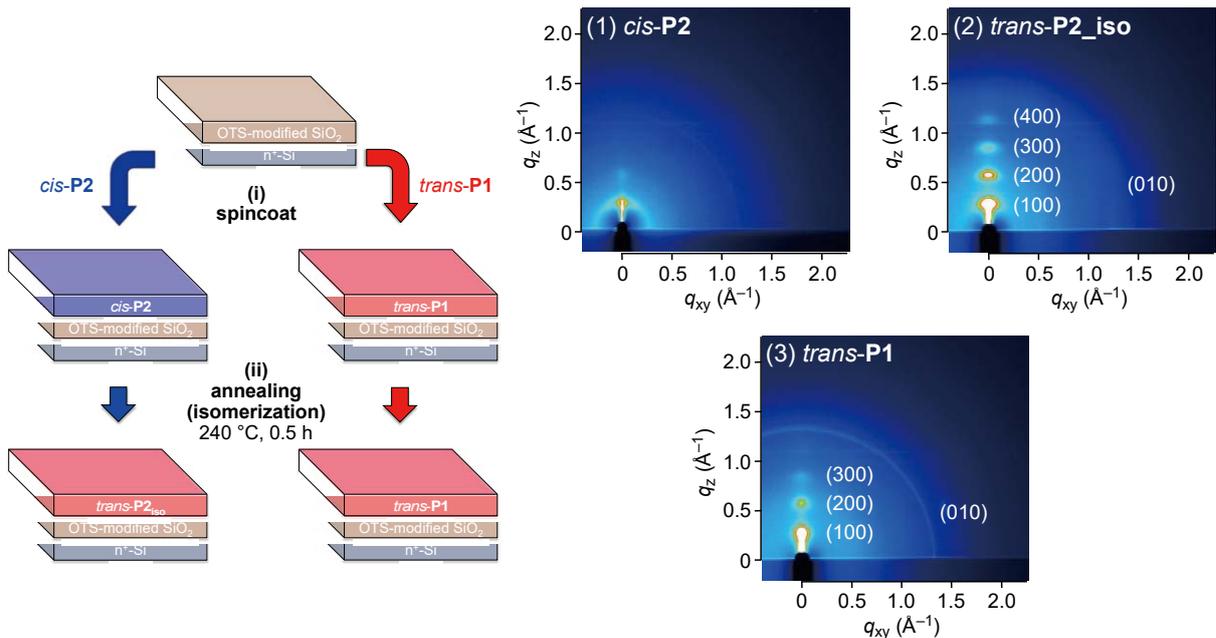


Figure 1. 2D-GIXD images of the thin films of *cis*-P2 (a), *trans*-P2<sub>iso</sub> (b), and *trans*-P1 (c).

## (2) 熱異性化の経時変化

示差走査熱量測定(DSC)を用いた解析の結果、*cis*-**P2**は、200°Cから240°Cにおいて不可逆な発熱反応を起こすことがわかっている。この発熱反応は、熱力学的に不安定なシス体から安定なトランス体への異性化に伴うものであり、異性化を起こすためには200°C以上に加熱する必要があることを示唆している。この結果に基づき、(1)の熱異性化は240°Cで行っている。一方、X線回折測定により熱異性化の経時変化を調べた結果、結晶性・配向性については200°C未満においても変化していることが明らかとなった(Figure 2)。

40°Cにおいては、面外・面内方向のハロー(ラメラ構造由来の回折ピーク)が一次までしか観測されなかったのに対し、60°Cにおいては二次まで、80°Cにおいては三次まで、140°Cにおいては四次まで観測された。これらのハローは、加熱に伴って面外方向のピークへと収束していき、180°Cでは*trans*-**P2**<sub>iso</sub>(Figure 1)と同様の形状となった。また、トランス体の場合において、面内方向に観測されるπスタック由来の回折ピークについては、40°Cから180°Cの間では全く観測されず、200°Cより高い温度で加熱すると観測された。以上の結果は、まず200°C以下において規則的なラメラ構造が形成された後、200°C以上において異性化が進行するとともにπスタックが起こることを示している。今後、さらなる検討が必要ではあるが、180°Cで加熱してラメラ構造を構築させた後に200°C以上で加熱を行うなど、加熱条件の最適化により結晶性・配向性を高めることができるという可能性が示唆された。

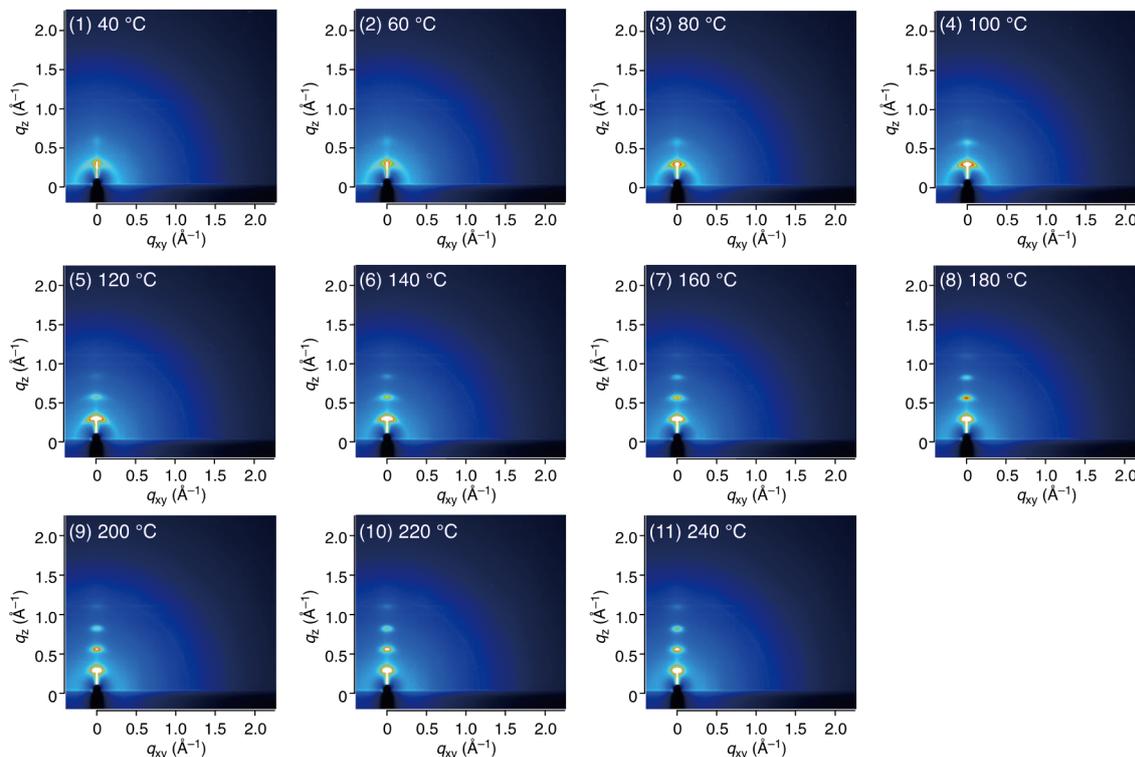


Figure 2. 2D-GIXD images of the thin film of *cis*-**P2** after thermal annealing.

## 参考文献：

- [1] M. Wakioka, F. Ozawa, *Asian, J. Org. Chem.* **7** (7), 1206 (2018).
- [2] M. Wakioka, N. Yamashita, H. Mori, Y. Nishihara, F. Ozawa, *Molecules* **23** (4), 981 (2018).