

有機半導体ポリマーの NEXAFS による配向性評価

Orientation of organic semiconductor polymers by NEXAFS

辻 淳一^a, 国須 正洋^a, 藤田 学^a, 八尋 惇平^a, 宮本 隆志^a, 山本 修平^b, 山中 恵介^c,
太田 俊明^c

**Junichi Tsuji^a, Masahiro Kunisu^a, Manabu Fujita^a, Jumpei Yahiro^a, Takashi Miyamoto^a,
Shuhei Yamamoto^b, Keisuke Yamanaka^c, Toshiaki Ohta^c**

^a(株)東レリサーチセンター, ^b東レ(株), ^c立命館大学 SR センター

^aToray Research Center, Inc., ^bToray Industries, Inc., ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

有機半導体ポリマーでは、配向性は重要なファクターの一つである。本研究では、Si 基板上に成膜した P3HT、および N-P7 について、角度分解 C K 端 XAFS 分析を行い、それぞれの配向性を調べた。XANES スペクトルより、P3HT では主鎖、側鎖ともに配向性を有しており、主鎖 π 共役面が基板に対して垂直に配向していると推察される。N-P7 では主鎖、側鎖ともに配向性を有しており、主鎖 π 共役面が基板に対して並行に配向していると推察される。ただし、主鎖に対して側鎖は配向度が非常に小さい可能性が考えられる。

In organic semiconductor polymers, the orientation is one of the important factors. In this study, angle resolved C K-edge XAFS spectra of P3HT and N-P7 polymer film on Si substrates were measured, and their orientations were investigated. In P3HT polymer film, it is inferred that the main chain π conjugated plane orients perpendicularly to the Si substrate. In N-P7 polymer film, it is inferred that the main chain π conjugated orients in parallel to the Si substrate, and the orientation degree of the main chain may be very smaller than that of the side chain.

Keywords: organic semiconductor polymers, orientation, angle resolved C K-edge XAFS spectra

背景と研究目的： 有機半導体ポリマーは、有機エレクトロニクス研究の鍵となる材料であり、電界効果トランジスタ、有機太陽電池、電気化学センサーなど、種々の分野への適用が検討・研究されている。この有機半導体ポリマーは基板上的薄膜にて利用するが、その機能発現のため、重要なファクターの一つが配向性である。例えば、電界効果トランジスタの代表的な材料であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) では、基板面上の一方方向に高分子鎖が並び、垂直方向に分子面が立つことにより、高い電界効果移動度が得られる。そのため、成膜後の配向性評価は、非常に重要な位置付けとなる。

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析は元素毎の測定手法であり、化学状態に関する情報を得ることができる。また、XAFS は放射光による測定が一般的であるが、通常、放射光は水平面に直線偏光しているため、試料に対する入射角を変化させ、測定を行うことにより、配向性に関する情報を得ることが出来る。

本研究では、Si 基板上に成膜した有機半導体ポリマー膜について、入射 X 線の角度を変化させる角度分解 C K 端 XAFS 測定を行うことにより、化学状態と共に配向性の評価を行うことを目的とする。

実験： 測定試料は、Si 基板上に約 100nm の厚さで成膜された有機半導体ポリマー 2 試料とした。一つは P3HT であり、もう一つはフルオレン共重合体(N-P7)である。それぞれの構造を Fig. 1, 2 に示す。

角度分解 C K 端 XAFS 測定は、立命館大学 SR センター BL2 で実施した。回折格子 (1200 本/mm) にて分光し、試料電流モードにて計測

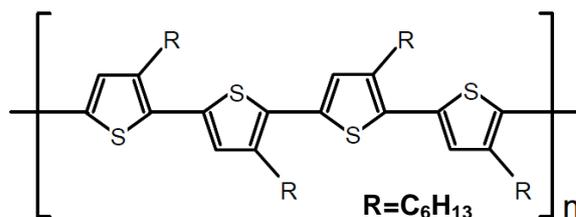


Fig. 1. Schematic of P3HT

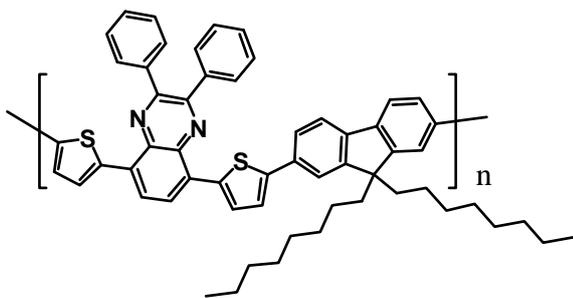


Fig. 2. Schematic of N-P7

を行った。試料面と入射 X 線が成す角について、10, 30, 50, 70, 90 度の 5 角度にて測定した。エネルギー校正として、HOPG の π^* ピークを 285.5eV に合わせた。

結果、および、考察： Fig. 3, 4 に、それぞれ P3HT および N-P7 の角度分解 C K 端 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを示す。Fig. 3 より、P3HT では、285.5eV 付近に $\pi^*(C=C)$ 由来のピーク、および 287.5eV 付近に $\sigma^*(C-H)$ 由来のピークが認められる。両ピークともに角度の変化に伴い、強度が変化するため、P3HT は配向性を有していると考えられる。ピーク強度の変化について、 $\pi^*(C=C)$ および $\sigma^*(C-H)$ 由来のピークともに、「低角度 < 高角度」の関係が認められる。これより、P3HT のチオフェン環の π 共役面、アルキル側鎖ともに基板に対して垂直に配向していると推察される。

Fig. 4 より、N-P7 では、P3HT と同様に $\pi^*(C=C)$ および $\sigma^*(C-H)$ 由来のピークが認められ、角度の変化に伴い、強度が変化している。このため、P3HT と同様に N-P7 も配向性を有していると考えられる。ただし、角度変化に対する $\pi^*(C=C)$ および $\sigma^*(C-H)$ 由来のピーク強度の変化は P3HT と逆であり、「高角度 < 低角度」の関係が認められる。これより、N-P7 のチオフェン環などの主鎖 π 共役面、およびアルキル側鎖は基板に対して平行に配向していると推察される。ただし、角度に対する $\sigma^*(C-H)$ 由来のピーク強度の変化は、 $\pi^*(C=C)$ と比較すると、非常に小さい。N-P7 の官能基成分の中で、C-H 結合は主鎖であるチオフェン環などにも存在するが、アルキル側鎖が有する C-H 結合の割合が最も高い。XANES スペクトルでは、 $\sigma^*(C-H)$ ピークについて官能基ごとの区別は付けられず、全体の平均情報となるため、N-P7 の中で最も C-H 結合を有する割合が高いアルキル側鎖は他の官能基成分と比較して、配向度が非常に小さい可能性が考えられる。

論文・学会等発表（予定）
未定

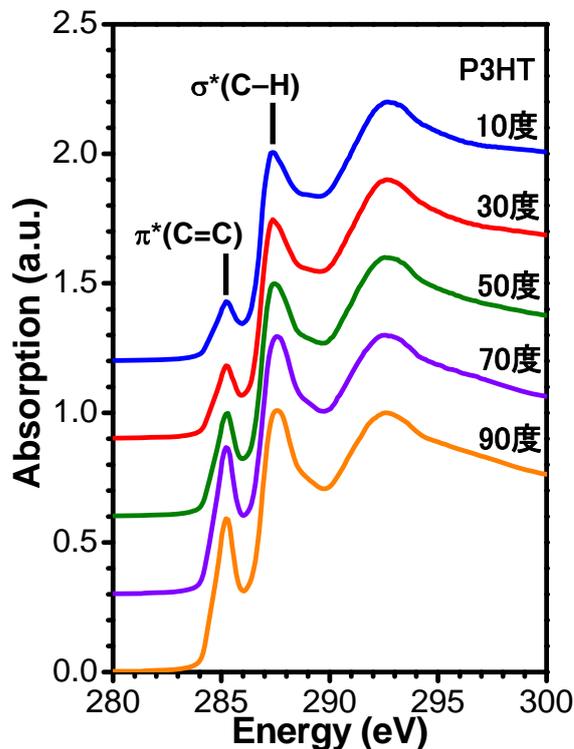


Fig. 3. C K-edge XANES spectra of P3HT at the different incident angles

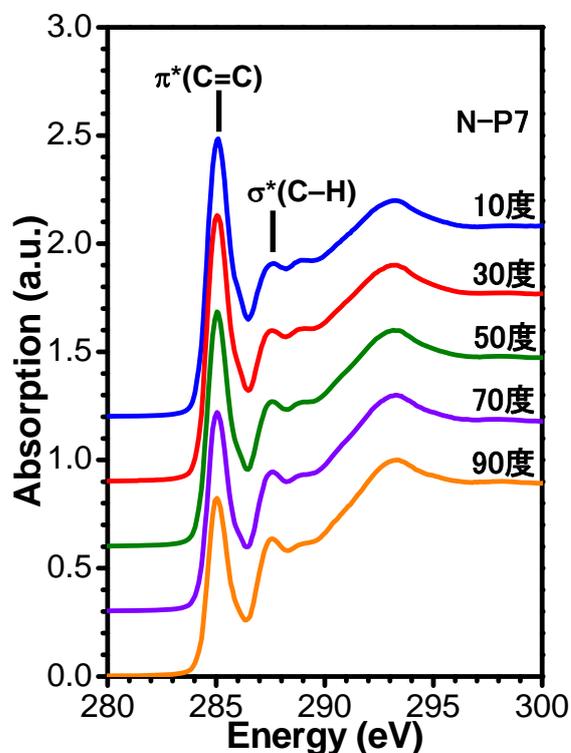


Fig. 4. C K-edge XANES spectra of N-P7 at the different incident angles