

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05050

研究課題名(和文)不均一系有機薄膜のデバイス駆動状態における局所価電子状態の2次元分布の観測

研究課題名(英文) Two-dimensional distribution of local electronic structure of inhomogeneous organic thin film under operating state

研究代表者

奥平 幸司 (Okudaira, Koji)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50202023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高分子タイプの有機半導体(P3HT-PCBM系)の斜入射X線回折と軟x吸収ベクトルの測定から、分子配向の平均値を求めただけでなく、結晶質と非晶質部分の割合を決めることに成功した。ボトム型トランジスタの基板にみられる複数の物質(SiO₂と(酸化)銅)上に作成したDN₂T薄膜の、分子の回転角まで含めた分子配向を精密に決定した。P3HT-PCBMおよび、DN₂T/SiO₂、DN₂T/Cuこれらの系は結晶性の部分と非晶質に近い部分が混在し、イオン化ポテンシャルの2次元分布がみられる不均一系であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体デバイスの電荷の移動層は、結晶質領域と非晶質領域が共存しており、それぞれの領域のモルフォロジーだけでなくイオン化ポテンシャルが異なる2次元不均一系である。本研究では、代表的な有機高分子系であるP3HT-PCBM薄膜や、本来結晶性が高いと考えられるDN₂Tなどの小分子量有機半導体薄膜の分子配向を異なる手法で精密に調べ、その結果から結晶領域と非晶質領域の膜作成プロセスによる変化に関する知見を得ることができた。本研究の結果は、有機デバイスの電荷移動機構に関する知見を与えるだけでなく、より高移動度の有機デバイス作成プロセスへの指針を与えるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：We determined not only the average value of the molecular orientation but also the ratio of crystalline and amorphous parts of the polymer type organic semiconductor (P3HT-PCBM system) by using grazing incident x-ray diffraction and near-edge x-ray absorption fine structure. Furthermore, the molecular orientation, including the rotation angle of the molecule as well as molecular tilt angle of organic semiconductor (DN₂T) thin film on SiO₂ and copper (oxide), which constitute the substrate of the bottom type organic field transistors, were precisely determined. It was clarified that P3HT-PCBM, DN₂T/SiO₂, and DN₂T/Cu are heterogeneous systems in which crystalline part and near amorphous part coexist and two-dimensional distribution of ionization potential would be observed.

研究分野：物理化学

キーワード：有機デバイス 不均一系 分子配向 イオン化ポテンシャル 有機薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機LEDや有機トランジスタ、有機太陽電池にいたる有機デバイスは、近年その輝度、電荷移動度、エネルギー変換効率等の性能面において無機半導体に匹敵するものが開発されている。しかしながら、無機デバイスに匹敵する高機能な有機デバイスは一般的にC60やペンタセン等の低分子量材料を用いて、均一で高い結晶性を持つ薄膜を用いることで達成されている。そのため成膜コストは高く、有機デバイスの本来の長所である安価な生産コストが達成できていないのが現状である。これを解決するためには、液相からの製膜プロセスが適用できる有機高分子を用いた有機デバイスの開発が望まれている。高分子を用いた有機デバイスの性能は、Fig.1に示すような高分子の相分離を伴い互いに3次元ネットワーク状に入り組んだバルクヘテロ構造をとる。このバルクヘテロ構造が高分子系有機デバイスの性能に大きな影響を与えていると考えられる。



Figure 1 有機太陽電池にみられるバルクヘテロ構造

一方有機デバイスの高集積化を考えた場合、金属電極配線部分と絶縁層が混在した複合基板上に、有機層を堆積させなければならない。このような系では、基板の不均一さに由来する分子配向や、結晶性などが不均一な有機半導体層が形成される。

一方有機デバイスの特性は、素子の構成要素である有機層、金属基板間の界面の構造や電子状態に依存する。そのため、これまでは均一な基板上に作製された有機薄膜の表面や界面の電子物性や界面構造に関して、種々の電子分光法などによって研究されてきた。しかしながらバルクヘテロ構造などを有する高分子系有機半導体や、金属電極と絶縁体表面が数10nmから数100nmの領域で混在する基板上に作製した有機半導体層のように、複合構造を持つ有機半導体において、デバイス稼働状況(不均一系に電場がかかった状況)で、デバイス特性に大きく関係する分子配向や結晶性などに由来するイオン化ポテンシャルの2次元分布に関する知見はほとんど明らかにされていない。

2. 研究の目的

有機トランジスタにおいて、実デバイスで集積化を考えた時必須となる金属と絶縁層が混在する複合基板を用い、実デバイスの駆動状態での、イオン化ポテンシャル2次元分布を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

実駆動状態で光電子放出顕微鏡(PPEM)像からイオン化ポテンシャルの2次元分布解析するための、予備的な各種測定を行った。具体的には

- (1)大量生産が可能な塗布法が適用できることから、実用有機薄膜トランジスタに最も近いと思われる高分子タイプの有機半導体(具体的にはP3HT-PCBM系)に着目した。P3HT-PCBMは、複数の有機半導体からの混合物であるが、その構造においても結晶性の部分と、結晶性の低い(非晶室に近い)部分が混在し、イオン化ポテンシャルの2次元分布がみられる不均一系であると考えられる。P3HT-PCBMの斜入射X線回折だけでなく、同じ試料の、軟x線吸収スペクトルも測定した。これにより、分子配向の平均値を求めただけでなく、X線回折からは知見が得られにくく、これまで有益な知見がなかった結晶性の低い領域に着目し、結晶質と非晶性部分の割合を定量的に決めることに成功した。上記の実験には高強度のX線源、軟x線領域での波長選択が必要なことから、放射光施設で実験を行った。
- (2)有機半導体として高い移動度を示すDNTT分子を用いた。またボトムタイプ(OTFT)の実デバイス構造(基板として、絶縁層SiO₂に電極である銅が配線されていること)を考慮して、銅基板(わずかに大気にさらすだけで実際のプロセスで用いられる基板に近い)を用いた、銅上のDNTT分子薄膜の軟x線吸収スペクトルや、紫外光電子スペクトルを測定し、その分子配向、およびイオン化ポテンシャルを明らかにした。

4. 研究成果

(1)有機半導体のバルクヘテロ接合において混合膜の膜構造制御が重要である。有機薄膜太陽電池の仕組みから、膜構造の中でも有機半導体の分子配向、結晶性、混和性などが特に変換効率に関係してくると考えられている。また熱処理(アニール処理)により有機薄膜太陽電池の発電効率が改善するという研究報告がある。この熱処理(アニール処理)によってどのような膜構造変化

が起っているのかを NEXAFS、XPS、UPS、GIXD などを用いて明らかにし、発電効率の改善に大きく寄与している膜作成プロセスによる結晶領域と非結晶領域の分布について明らかにした。

(1-a) P3HT/PCBM(Chlorobenzene(CB))/SiO₂ の NEXAFS による分子配向評価

P3HT/PCBM/SiO₂ のアニールなし、90 °Cアニール、120 °Cアニール、170 °Cアニール、220 °Cアニールについて NEXAFS 測定を行い、理論値と比較を行うことにより分子配向評価を行った。NEXAFS 実験は、高エネルギー加速器研究機構の PF 内 BL-27A で、全電子収量法で測定した。Fig. 2 に S1s の NEXAFS 測定の結果を示す。hv=2474 eV に現れる First Peak は入射角 α が小さくなるにつれて強くなる。

一般的に π 共役系の分子の LUMO は π^* であることから NEXAFS の First Peak は S1s $\rightarrow\pi^*$ の遷移に由来するピークであると帰属した。この遷移強度と実測スペクトルの First Peak の強度を比較する。First Peak の強度はバックグラウンドからピークトップまでと定めた。それぞれの入射角 α に対して強度を計算し、遷移強度の理論式にプロットし最小二乗法で平均配向角を見積もった。

求めた配向角の結果を Table1 にまとめた。120 °Cアニールまでは配向角は高角にシフトしそれより高温のアニールでは低角にシフトしている。アニールにより分子配向の変化が確認できた。

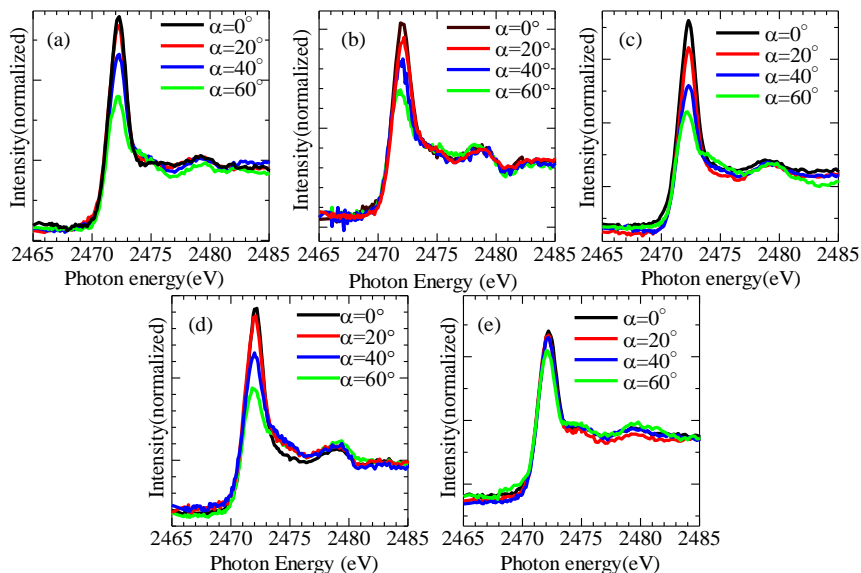


Fig.2 S K-edge NEXAFS スペクトル (a)P3HT/PCBM アニールなし (b) P3HT/PCBM 90°Cアニール(c) P3HT/PCBM 120°Cアニール (d) P3HT/PCBM 170°C アニール(e) P3HT/PCBM 220°C アニール

Table1 P3HT/PCBM(CB)配向角

	アニールなし	90 °Cアニール	120 °Cアニール	170 °Cアニール	220 °Cアニール
P3HT/PCBM(CB) 配向角(°)	61°	62°	67°	63°	55°

(1-b) GIXD による P3HT/PCBM/SiO₂ の結晶領域での分子配向評価

Figure 3 に P3HT/PCBM アニールなし、Figure 4 に P3HT/PCBM 120 °Cアニールの XRD の回折パターン像を示す。XRD の測定は Spring-8(BL46XU)で行った

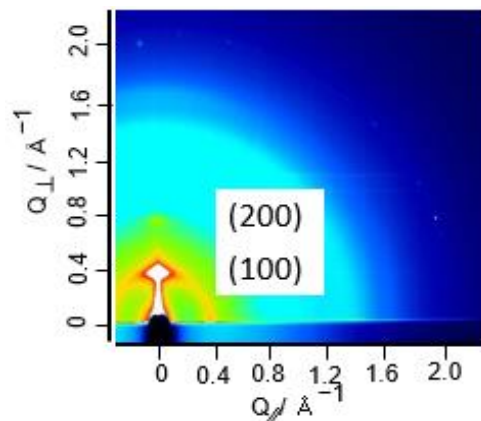


Fig. 3 2D-GIXD P3HT/PCBM アニールなし

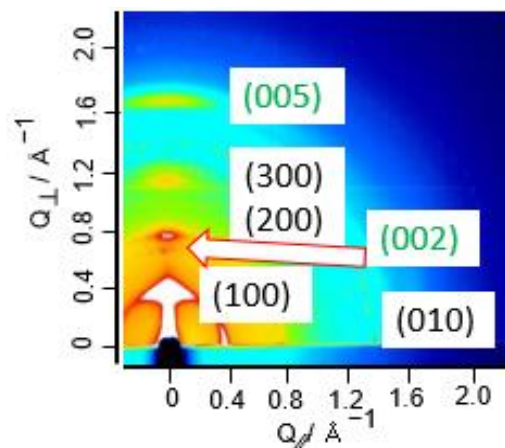


Fig. 4 2D-GIXD P3HT/PCBM 120 °Cアニール

これらの回折マップから 1 次元強度プロファイルを作製したところ、P3HT/PCBM 膜はアニール

により(100)面の回折強度が基板垂直方向だけでなく基板水平方向にも強くなることが分かった。そして non アニールでは見られないがアニールすることで PCBM の回折スポットが現れる。P3HT ブレンド膜ではアニールにより edge-on 構造の結晶成長と face-on 構造の結晶ができたことがわかる。

(1-c) NEXAFS と GIXD の結果から、結晶領域と非結晶領域の割合を見積もる

NEXAFS の結果は非晶質(マジックアングル分子配向 $\beta=55^\circ$)と結晶質(分子配向 90°)を一定の割合で足し合わせた平均角であると考え 2 種の成分から実験結果を再現し結晶質、非晶質の割合を見積もった

NEXAFS の傾き角 $\beta=60^\circ$ の理論曲線は $\beta=90^\circ$ の理論曲線と $\beta=55^\circ$ の理論曲線を 0.25:0.75 で足し合わせるにより再現できた。同様に $\beta=65^\circ$ の理論曲線は 0.45:0.55 の割合で、 $\beta=70^\circ$ の理論曲線は 0.65:0.35 の割合で足し合わせるにより再現できた。NEXAFS での分子配向が 5° しか変化がなくても結晶質、非晶質の割合は大きく変化しているとわかった。この結果はアニールにより、結晶領域と非結晶領域の割合が大きく変化している可能性を示唆している。

NEXAFS, GIXD 等の結果、およびここでは示さなかったが表面感度の高い UPS の結果を総合した結果、P3HT 表面数 nm にはランダム配向な P3HT と PCBM があり、数十 nm には P3HT の基板垂直方向の結晶、P3HT 微結晶、P3HT 非晶質、PCBM が混ざっている。P3HT 基板垂直方向の結晶は P3HT アニールなしの膜より少ない。120 °Cアニールにより表面数 nm のランダムな非晶質 P3HT が増え、数十 nm には P3HT の基板水平方向の結晶が少し増え基板垂直方向の結晶とランダム配向の微結晶が少し増えることがわかった。P3HT/PCBM のアニールなし、120°Cアニールの膜構造の模式図を、Figure 4、Figure 5 にそれぞれ示す

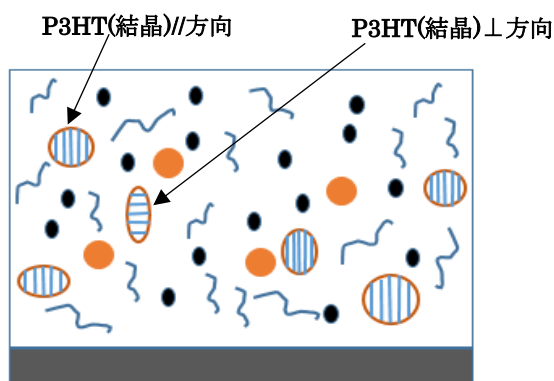


Fig. 4 P3HT/PCBM アニールなし模式図

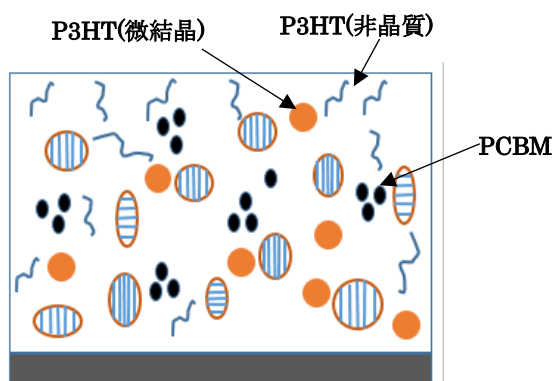


Fig. 5 P3HT/PCBM 120°Cアニール模式図

P3HT/PCBM 120°Cアニール膜は(ここでは結果を示していないが)(1)P3HT 120°Cアニールの膜より基板垂直方向の結晶は少ないが結晶の総量が多いこと、(2)基板垂直方向の結晶だけでなくランダム配向な微結晶があること、からバルクヘテロ接合を有する太陽電池に適した構造を有していることが示唆された。

(2)実駆動状態で光電子放出顕微鏡(PEEM)像からイオン化ポテンシャルの2次元分布解析するための、予備的な各種測定を行った。具体的には、有機半導体として有機薄膜トランジスタ(OTFT)の半導体層として用いた場合、高い移動度を示す DNNT 分子を用いた。またボトムタイプ(OTFT)の実デバイス構造(基板として、絶縁層 SiO₂に電極である銅が配線されていること)を考慮して、SiO₂ および銅を選定した。PEEM で2次元分布が得られるイオン化ポテンシャルは、使用する有機半導体の電子構造だけでなく、その分子配向にも依存する。そこで、実デバイス作成時と同じ表面処理をした SiO₂ および(酸化)銅上の DNNT 分子薄膜の軟 x 線吸収スペクトルや、紫外光電子スペクトルを測定し、その分子配向、およびイオン化ポテンシャルを明らかにした。

NEXAFS 測定による DNNT/SiO₂、DNNT/CuO の分子配向評価

DNNT(1.5nm)/SiO₂, DNNT(1.5nm)/CuO の S-K-edge NEXAFS 測定を行い、理論値と比較を行うことにより分子配向評価を行った。NEXAFS 実験は、高エネルギー加速器研究機構の PF BL-27A で行い、全電子収量法で測定した。Figure 6、7 にそれぞれ DNNT(1.5nm)/SiO₂, DNNT(1.5nm)/CuO の K-edge の NEXAFS 測定の結果を示す。

膜厚や a-TES 層の有無にかかわらず $h\nu=2473\text{eV}$ に現れる First Peak は入射角 α が大きくなるにつれて強くなり、Second Peak(2475 eV)は弱くなっている。ピークの帰属は DFT 計算を用いた理論計算から行った。その結果 $1s \rightarrow \sigma^*$ への遷移に由来するピークであることがわかった。その結果分子の回転角(ΦM)= $70^\circ \sim 90^\circ$, 分子の傾き角(β)= $70^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあることが分かった。一方、IP(イオン化ポテンシャル)が分子配向に依存することから、UPS から IP をもとめ、さらに分子配向(分子の傾き角や回転角などの)分子配向の絞り込みを行った。UPS で求めた DNNT(1.5nm)/SiO₂ と DNNT(1.5nm)/CuO の IP がそれぞれ、5.57eV と 5.76eV であった。なおこの得られた DNNT の IP から、PEEM 測定のための光源として D2 ランプ光源が適当であること

をわかった。分子の傾き角 β が大きい Stand-up 配向では、分子が寝た配向している場合より IP が小さくなることを考えると、DNNT(1.5nm)/SiO₂ では $\Phi M=70^\circ$, $\beta=80\sim 90^\circ$ 、DNNT(1.5nm)/CuO では $\Phi M=70\sim 80^\circ$, $\beta=70\sim 80^\circ$ であることが分かった。

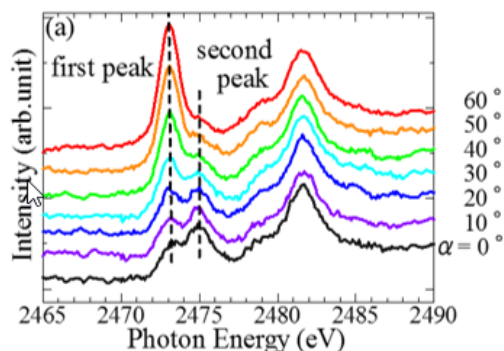
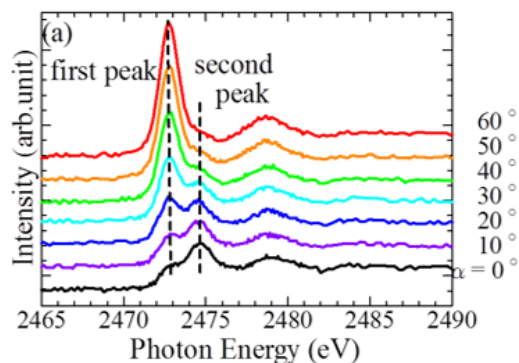


Fig.6 DNNT(1.5nm)/SiO₂ の S K-edge NEXAFS Fig.7 DNNT(1.5nm)/CuO の S K-edge NEXAFS

これらの結果から、ボトムコンタクトタイプの有機薄膜トランジスタの基板上に混在する絶縁層(SiO₂ など)と電極層(Au や Cu)上で、DNNT などの有機半導体分子異なる分子配向を有していることが分かった。このような基板面内での分子配向の2次元分布は、イオン化ポテンシャルの2次元分布をもたらし、これにより電荷移動も影響を受けるものと考えられる。

論文発表

(2)に関して、DNNT(1.5nm)/SiO₂, DNNT(6.0nm)/SiO₂, DNNT(1.5nm)/酸化銅の S1s NEXAFS をさらに詳細に解析することで、分子の回転角まで含めた分子配向を決定した論文が、2020年6月の時点で Accept されている。

現時点で掲載ページ等未定のため、本報告書の末尾に記載した

Determination of Both Tilting and In-Plane Molecular Rotational Angles for Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene Using Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

Kazuaki Iwasawa, Yuu Urabe, Keisuke Honya, Hiroyuki Yoshida, and Koji K. Okudaira

The Journal of Physical Chemistry C 2020 accepted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野本真司、奥平幸司
2. 発表標題 熱処理によるシリコン自然酸化膜上のP3HT/PCBM薄膜の膜構造変化
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本谷 圭佑、岩澤 和明、奥平幸司
2. 発表標題 ジアミン系分子接合材層導入による銅上のDNIT膜の分子配向変化
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦邊祐、岩澤和昭、下山巖、野本真司、吉田弘幸、奥平幸司
2. 発表標題 ジアミン系分子生都合剤(a-TES)層導入による酸化銅上のDNIT膜の分子配向制御
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥平幸司
2. 発表標題 分子接合材膜上に作製した有機分子薄膜の分子配向
3. 学会等名 第31回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 翠川千博, 奥平幸司
2. 発表標題 , Au および SiO ₂ 上に作成した -sexithiophene 薄膜構造における硫黄原子の効果
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥平幸司, 翠川千博
2. 発表標題 Au薄膜上およびSiO ₂ 上に作成した -sexithiophene薄膜 の分子配向変化
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考