

# 学位論文の要約

題目 Development of Analytical Technique of Molecular Orientation in a Thin Film and Its Application to Low-Crystallinity Organic Thin Films Having a Surface Roughness

(非平滑・非晶質有機薄膜の分子配向解析を可能にする解析手法の構築および応用)

氏名 塩谷 暢貴

## 序論

有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などの電子デバイスに使われる有機半導体の薄膜中における凝集構造 (分子配向・結晶性) は、電荷輸送の方向や、電荷の発生および再結合過程に大きく影響を及ぼす。このため、デバイスの高効率化のためには、薄膜中の凝集構造を分子レベルで解析し、制御することが重要である。しかし、これまで、薄膜の構造制御は経験に基づいて行われており、機能を分子論的に理解する基盤ができていない。

従来、有機半導体薄膜の構造解析は、X線回折法 (XRD) のような結晶学に基づいた解析手法を用いることが多い。しかし、この方法では、長周期構造をもたない‘非晶質薄膜’の構造解析には向かない。一般に、OPV や有機 EL 素子の活性層として使われる半導体材料は非晶成分を多く含むため、非晶質中の分子構造解析が不可欠である。

一方、この困難を克服する方法として、分光エリプソメトリー法による非晶質有機薄膜の構造解析も行われている。しかしこの手法では、スピコート膜のような不均一な厚さをもった‘非平滑薄膜’に対しては予めそのラフネスを考慮してモデルを組まなければならないため、解析に高度な技術を要し、また、測定結果に任意性が生じるという問題点がある。このように、実用的デバイスの構成素子である非平滑・非晶質の有機薄膜層を測定するための適した解析手法がなく、これまで十分な構造解析が行われていない。

本研究では、これらの問題点を解決する手法として、当研究室で独自に開発された“赤外 pMAIRS 法”を用いた。この方法では、従来の透過および反射吸収スペクトルに相当するデータを同時に得ることができる。得られた 2 つのスペクトルを比較することで官能基ごとの配向が非平滑薄膜でさえも結晶性に関係なく定量的に議論できる。ここで、使用する基板に応じて最適な入射角条件を選ぶことで、薄膜や基板についての光学定数を予め用意することなく配向解析が行える。しかし、これまでその条件は特定の基板材料に対してのみ半定量的にしか決められていなかった。加えて、この手法による従来の解析では、屈

折率 ( $n$ ) が赤外領域における有機化合物の一般的な値 ( $n = 1.5$ ) から外れる薄膜材料に対しては大きな解析誤差を含むという問題点もあった。本研究では、pMAIRS 法が抱えるこれらの問題を克服することで、その定量精度を格段に向上し実用的手法として使うための道筋を作った。さらに、実際に使われる高分子デバイス材料へと応用した。以下にその詳細を述べる。

### 光学等方性薄膜の Berreman 効果を利用した赤外 pMAIRS 測定条件の実験的最適化

従来の‘配向性’試料を標準試料として用いる最適化法では、異なる基板上に同じ分子構造をもつ薄膜を作製する必要があったが、これは普通困難である。そこで本研究では、‘光学等方性（無配向）’試料を標準試料として用いる新たな最適化法を提案した。無配向試料であれば、基板に依らず同一構造の薄膜が用意できる。この際、最適条件の判断は、強い吸収をもつ振動がその薄膜構造に関係なく pMAIRS の面外スペクトルのみに特異的に起こすバンドシフト (Berreman 効果) の値を、理論的な計算結果と比較することで行った。この方法を用いることで、あらゆる赤外透過性基板に対する最適な入射角条件を統一的に定めることができる。実際に、代表的な基板材料である、ゲルマニウム、シリコン、セレン化亜鉛およびフッ化カルシウムに対して最適な入射角条件を決定した。

### 薄膜の屈折率を考慮した赤外 pMAIRS 法の分子配向解析の高精度化

薄膜の屈折率による pMAIRS スペクトルへの影響を、電磁気学に基づいて従来の配向解析の式に組み込んだ。また、この解析をするうえで必要になる、使用する基板に固有の補正係数も実験的に算出した。これにより、一般的な有機化合物と比べて大きく異なる屈折率を有するフラーレン (約 1.8) やフッ素系化合物 (約 1.3) に対しても高い精度で定量的な構造解析が行えるようになった。

### 赤外 pMAIRS 法によるポリアルキルチオフェン薄膜の分子配向制御機構の解明

代表的な高分子半導体材料である P3HT は、薄膜中で製膜条件に応じて、チオフェン環が基板に対して平行に横たわった face-on 配向と垂直に立った edge-on 配向を取ることが知られている。そして、これら配向は薄膜のラメラ (結晶) 構造中で形成する描像が長年信じられてきた。しかし、この根拠となる XRD による回析結果は、非晶成分を多く含む P3HT の薄膜においてそのマイナー (結晶) 成分を見ているだけに過ぎず、メジャー (非晶) 成分を無視した議論であった。そこで、実際に pMAIRS 法を用いた解析を行うと、薄膜中の結晶性と配向状態に強い相関があることを見出した。すなわち、低結晶性であるほど、face-on 配向を促進することを明らかにした。このことは、face-on 配向が、主として有機半導体薄膜の非晶質領域で作られることを明確に示した。