

pMAIRS 法による非晶質・非平滑有機薄膜の構造異方性解析

Structural Analysis of an Amorphous Thin Film Having a Coarse Surface Using pMAIRS

塩谷 暢貴¹、波田 美耶子¹、下赤 卓史¹、枝 和男²、長谷川 健¹ (1.京大化研、2.神戸大院理)

°Nobutaka Shioya¹, Miyako Hada¹, Takafumi Shimoaka¹, Kazuo Eda², Takeshi Hasegawa¹

(1. Kyoto Univ., 2. Kobe Univ.)

E-mail: nobutaka@env.kuicr.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜デバイスの機能を分子論的に理解するためには、適した構造解析を行い正確な薄膜構造を知ることが重要である。従来、有機半導体薄膜の構造解析は、X線回折法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、いわゆる‘非晶質薄膜’の構造解析には向かない。一般に、有機薄膜太陽電池や有機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んでおり、その機能を理解するうえでは、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、最近、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。この手法では、平滑で単純な層構造を仮定したモデルに基づいた理論計算が合致する極めてフラットな表面をもつ薄膜に対しては威力を発揮するが、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いけないため、解析に高度な技術を要し、また、測定誤差が大きくなるという問題点がある。このように、非平滑・非晶質薄膜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。

これらの問題点を解決する手法として、多角入射分解分光 (pMAIRS) 法[1]がある。pMAIRS法は膜表面のラフネスに応じた複雑な光学モデルを考慮することなく、膜物質の結晶性に依らず分子配向解析ができるため、非平滑・非晶質有機薄膜の構造解析に特に適している。この方法では、1つの薄膜試料から面内 (In-plane; IP) および面外 (out-of-plane; OP) のスペクトル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、薄膜の集合体構造を分子配向の観点から明らかにすることができる。

これまでの研究で、pMAIRS法を用いて様々な有機半導体薄膜の構造解析を行ってきた。本発表では、代表的な高分子半導体材料である poly(3-alkylthiophene) (P3AT) や PBTBT のスピコート薄膜への応用例を示す。結果として、1) P3AT がアモルファス薄膜中でユニークな配向構造をとること[2]や、2) アルキル側鎖長や、PBTBT の主鎖に含まれるチエノチオフェンが薄膜構造に及ぼす影響、3) PBTBT のアルキル側鎖が通説と異なり gauche 構造を多分に含むことなどを明らかにした。さらに、正確な薄膜構造を示すことで、これら半導体分子が高い機能性を示す一因を明らかにすることができた。

[1] Hasegawa, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4385. [2] Shioya, *et al.*, *PCCP* **2015**, 17, 13472.