

ポリ-3-ヘキシルチオフェン薄膜の最表面分子軌道：平均分子量の違いによる影響

(千葉大院 融合科学研究科¹, 千葉大院 自然科学研究科², 高エネルギー加速器研究機構³)

鈴木 雄一郎¹, 細貝 拓也², X.T.Hao², 解良 聡^{1,2}, 間瀬 一彦³, 奥平 幸司^{1,2}, 上野 信雄^{1,2}

【序】有機電界発光素子や有機太陽電池に代表される有機光電子デバイスは、有機ヘテロ接合界面におけるキャリアの「やり取り」によって機能する。そのため、それらデバイスの機能発現および高効率化には、有機ヘテロ界面における HOMO や LUMO などのエネルギー準位接合に加え、界面における波動関数の重なりが重要である。

代表的な有機デバイス材料であるポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)(図 1)は、製膜法・条件によって薄膜中の結晶性や基板に対する分子配向が異なり、それによりキャリア移動度も大きく変化することが知られている[1]。これまで我々は、スピンコート法の回転速度を変えて作製した P3HT 薄膜(平均分子量 M_w : ~87000)に準安定励起原子電子分光法(MAES)および軟 X 線吸収分光法(NEXAFS)を適用し、P3HT の HOMO を含む 軌道の膜表面から外側への張り出しが表面分子配向に依存することを明らかにしてきた[2][3]。しかし、得られた表面分子配向角を考慮すると、膜表面の多くは側鎖のアルキル基の σ 軌道に覆われており、軌道の拡がりはずかと思える。

今回我々は、 M_w の小さい P3HT(M_w :~17500)薄膜の MAES スペクトルのスピンコート法の回転速度依存性を測定し、 M_w :~87000 との比較を行った。その結果、 M_w が小さい P3HT 薄膜の最表面の分子軌道分布は、 M_w が大きいものと同様な回転速度依存性を顕著に示した。また、HOMO を含む 軌道の拡がりはずかと思えることを小さくすることで大きくできることがわかった。

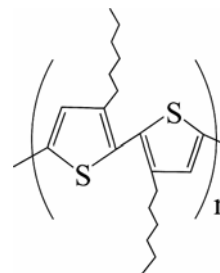


図 1 P3HT の化学構造式

【実験】 Au コートした Si ウェハース上に、大気下で P3HT のスピンコート膜を回転速度を変化(4500, 2500, 1000, 500 rpm)させて製膜した。P3HT 溶液の濃度は 0.05 mg/mL で、膜厚は全て触針式膜厚計で 10 nm とした。その後、試料を超高真空チャンバー(8×10^{-8} Pa)にて試料内部の不純物を取り除き、膜の結晶性を高めるため 180 °C、1 時間の加熱処理を行った。加熱後は自然冷却させ室温で MAES を測定した。

【結果と考察】 図 2 にスピンコート法の回転速度を変えて製膜した P3HT(M_w :~17500)薄膜の MAES スペクトルの()全領域と() 電子領域を示す。横軸は基板のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーを示す。()に着目すると(b),(c),(d)の特徴的なピークが現れている。まず(b)に注目すると、回転速度が遅いほどバンドピークとしてはっきりしている。一方で、(c)のピークは回転速度が遅いほど強度が強くなっているのがわかる。また、回転数によらず、(b)~(d)の中では(d)の強度が最も強い。これまでの研究から、(b)と(d)はそれぞれ主鎖面内方向に広がるヘキシル基の C-C 軌道およびヘキシル基先端の C-H₃ 軌道、一方(c)は主鎖面外方向に広がるヘキシル基の擬 σ 軌道に由来していることがわかっていて[2]。そのため(b)と(d)に対する(c)の強度変化から、回転速度が遅くなるに従ってヘキシル基は基板面に対して平行から垂直な配向に変化していることが示唆される[2]。

P3HT の HOMO を含む 軌道は全て主鎖の面外方向に分布している。そのため膜表面の分子配向が変化することで、それら 軌道の膜外側への張り出しも異なることが予想される。そこで次に 電子領域に着目する。図()を見ると、回転速度が遅いほど、3 ~ 4 eV にわずかに見られる構造とスペクトルの立ち上がりが弱くなるのが分かる。これまでの研究より、3 ~ 4 eV に見られる構造はチオフェン環上の

軌道、また(a)で示す領域は HOMO を含む主鎖上に非局在化した C=C 軌道に帰属される。

つまり、Mw:~17500 の P3HT 薄膜の表面の軌道の張り出し具合は、回転速度が遅くなるほど小さくなるのがわかった。これは Mw:~87000 と同様な傾向である[3]。

次に Mw の違いが P3HT 薄膜の最表面の分子軌道分布に及ぼす影響を調べるため、図3に異なる Mw の MAES スペクトルの回転速度が速い場合(4500 rpm) ()と遅い場合(400~500 rpm) ()の全領域をそれぞれ示す。図()の回転速度が速い場合では、Mw が小さい方が(c)の構造や 3 ~ 4 eV のチオフェン

環上の 軌道が強く、スペクトルの立ち上がりがより明瞭に現れている。一方、図()の回転速度が遅い場合では、Mw が小さい方が(b)の強度は強いが、3 ~ 4 eV の強度やスペクトルの立ち上がりは Mw の大小に関わらず同じく弱い。これらの比較から、P3HT の HOMO を含む 軌道の膜表面外側への張り出しは、回転速度が速いときは Mw が小さい方がより大きくなり、回転速度が遅いときは Mw に関係なく非常に弱くなることわかった。P3HT は製膜時における溶媒の保持時間によって、基板上での分子配向が異なり、保持時間が長いと結晶化が促進され基板に垂直になるように配向する。一方で、製膜時の溶媒の保持時間が短いと十分に結晶化されず、基板に平行なものが混在することになる。今回の結果は、スピンの回転速度が 400~500 rpm と非常に遅い場合は Mw に関わらず十分に結晶化し、一方で 4500 rpm と速いときは Mw の違いによって結晶化具合が異なり、表面の分子配向にも影響してくると考えられる。今後、X 線回折による膜の結晶状態や NEXAFS による表面分子配向を調べ、本結果で得られた Mw の違いを明らかにするとともに、P3HT 薄膜表面の 軌道の拡がりをより大きくすることができる手法を提案していく予定である。

【参考文献】

- [1] H. Sirringhaus, et. al., *Nature*, **401**(1999)685.
- [2] X. T. Hao, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**(2006)182113.
- [3] X. T. Hao, et. al., *J. Phys. Chem. B*, accepted(2007).

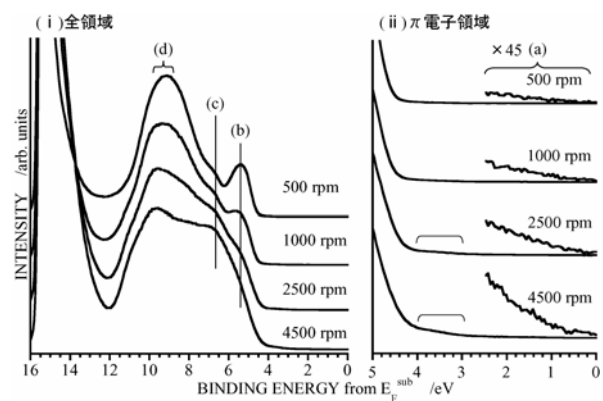


図2 P3HT 薄膜の MAES スペクトルのスピンの回転速度依存性：()全領域、()π電子領域

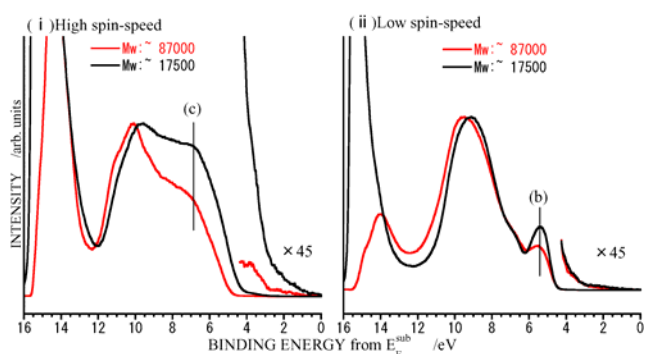


図3 Mw の異なる P3HT 薄膜の MAES スペクトル ()回転速度:4500 rpm, ()回転速度 400~500 rpm.