

## 2P074

### 角度分解紫外光電子分光法によるポリ-3-ヘキシルチオフェン薄膜の電子構造

(千葉大院 融合科学研究科<sup>1</sup>, チュービンゲン大学<sup>2</sup>, 高エネルギー加速器研究機構<sup>3</sup>)

鈴木 雄一郎<sup>1</sup>, 細貝 拓也<sup>1,2</sup>, 永松 伸一<sup>1</sup>, 隅井 良平<sup>3</sup>, 解良 聡<sup>1</sup>, 奥平 幸司<sup>1</sup>, 上野 信雄<sup>1</sup>

【序】代表的な有機光電子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・条件を変えることで基板に対する主鎖平面が平行な配向(図2(a) face-on)と、垂直な配向(図2(b) edge-on)をとることがX線回折(XRD)の結果から知られている[1]。これまで我々は、製膜法・条件を変えて作製したP3HT(平均分子量 Mw: ~87000)薄膜に準安定励起原子電子分光法(MAES)を適用し、膜内部の分子配向に依存して MAES

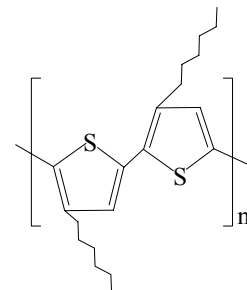


図1 P3HTの化学構造式

スペクトルの形状が大きく異なり、膜最表面における分子配向がより(a)face-onに近い配向と、より(b)edge-onに近い配向をとることを明らかにしてきた。しかし、基板に対する主鎖平面の傾き角など、分子配向に関して定量的な決定がなされていない。

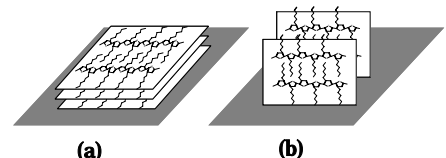


図2 分子配向の異なるP3HT薄膜 (a) face-on, (b) edge-on

そこで本研究ではスピンの回転速度を変えて作製した2種のP3HT薄膜(spin-coat法回転速度( )4500 rpm,

( )400 rpm)に対して膜内部の基板に対する主鎖平面の傾き角を調べるため軟X線吸収分光法(NEXAFS)の測定を行った。NEXAFSは分子配向を定量的に見積もることができ、さらに全電子収量法を用いることにより比較的膜内部の分子配向を評価できる手法である。さらに10°程度の膜表面近傍の分子配向も定量的に決定するために、( ), ( )のP3HT薄膜それぞれに対し角度分解紫外光電子分光法(AR-UPS)の測定を行い光電子強度の放出角度( )依存性から分子配向を調べ、膜最表面の情報を反映するMAESの結果とNEXAFSで推定される膜内部の結果の比較を行ったので報告する。

【実験】大気下において、AuをコートしたSi wafer上にspin-coat法で回転速度を変えた2種のP3HT薄膜(( )4500 rpm 濃度:5 mg/ml, ( )400 rpm 濃度:0.5 mg/ml)を作製した。その後、低真空下で180 °C、1時間の加熱処理を行った。NEXAFSの測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPhoton Factory(PF)BL13Cで行い、吸収強度の入射角( )依存性を調べた。またAR-UPSの測定は分子科学研究所の極端紫外光実験施設(UVSOR)BL8B2で行い、光電子の放出角度( )依存性を調べた。

【結果と考察】図3にNEXAFSのスペクトルを示す。測定は全電子収量で行った。横軸は入射エネルギー、縦軸は光の吸収強度を示している。スペクトルは( ), ( )のP3HT薄膜それぞれ入射角  $\theta_i = 0^\circ, 30^\circ, 70^\circ$  を示している。図中に(c)で示すピークはC 1sから \*への吸収を表しており、入射角によって吸収強度が異なっていることがわかる。図4に図3の(c)で示された \*吸収強度(縦軸)の入射角(  $\theta_i$ :横軸)依存性を示す。プロットは実験値を示し、実線は基板に対する主鎖平面の傾き角( )をある値に固定したときの \*吸収強度の理論計算値を示す。なお吸収強度のフィッティン

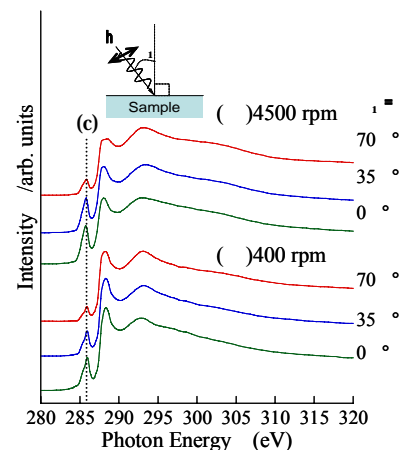


図3 C 1s NEXAFSスペクトル (( )4500 rpm, ( )400 rpm)

グには以下の式(\*)を用いた。

$$I_v = A\{P[2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \cos^2 \theta \sin^2 \phi] + (1 - P) \sin^2 \theta\} \quad (*)$$

( $I_v$ : 吸収強度、 $A$ : 定数、 $P$ : 偏光度(0.9)、 $\theta$ : 入射角、 $\phi$ : 基板に対する主鎖平面の傾き角)

図 4 より、膜内部の基板に対する主鎖平面の傾き角は ( )4500 rpm で  $\phi = 60^\circ$  ( )400 rpm で  $\phi = 72^\circ$  となることがわかった。この結果から、( ), ( )の P3HT 薄膜は膜内部において face-on や edge-on で期待される大きな配向の違いが現れていないことがわかった。つまり、MAES 結果を合わせて考慮すると膜最表面と膜内部での分子配向に違いがあることがわかる。

図 5 に ( ), ( )の P3HT 薄膜の AR-UPS スペクトルを示す。横軸は基板のフェルミ準位( $E_F$ )を基準とした電子の束縛エネルギー、縦軸は入射光強度で規格化した光電子強度を示している。図 5 の ( ), ( )において 3.6 eV 付近に現れているピーク(d)は、主鎖骨格を構成しているチオフェン環上の  $\pi$  軌道 ( $\pi(S 3p_z + C 2p_z)$ )に帰属されており[2]、それぞれの膜においてピーク(d)の放出角( $\theta$ )依存性に違いが見られた。 $\theta = 0^\circ$  ではどちらも(d)のピークが確認できるが、高角になるに従って( )で(d)のピークはほぼ消失している。一方、( )の P3HT 薄膜では高角になるに従って(d)のピーク強度が小さくなっているが、まだ強度を残していることがわかる。

次にピーク(d)の放出角( $\theta$ )依存性を極座標表示したものを示す(図 6)。( )では  $\theta = 20^\circ$  ( )では  $\theta = 30^\circ$  でいずれもブロードなパターンであるが極大値にわずかな差があり光電子放出角( $\theta$ )依存性が異なることがわかった。このことは膜表面近傍における( ), ( )の P3HT 薄膜の分子配向が異なることを示唆している。なお発表当日は、基板に対する分子配向が異なる P3HT 薄膜の放出角( $\theta$ )依存性の理論計算と比較し、表面近傍における分子配向の詳細を定量的に調べることで、膜最表面と膜内部の各領域での分子配向に関する考察を行う予定である。

[1] H. Sirringhaus *et al.*, Nature **401**(1999)685.

[2]X. T. Hao *et al.*,J.Phys.Chem.B **111**(2007)10365

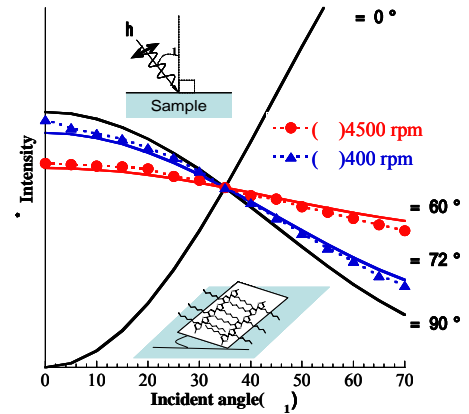


図 4 吸収強度(C 1s)依存性

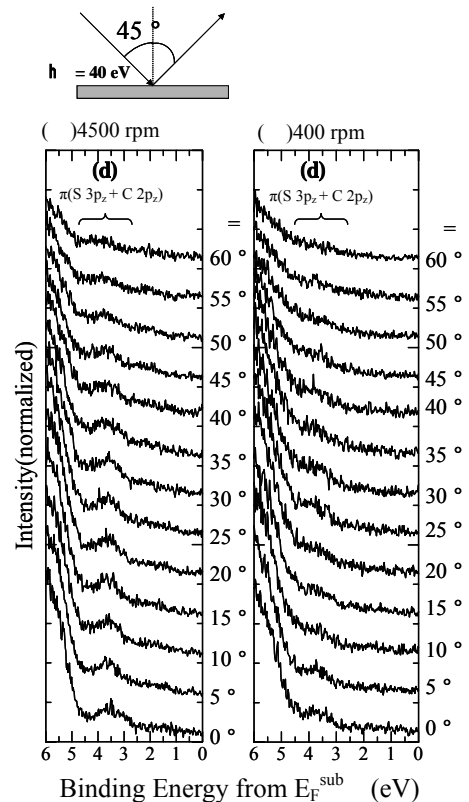


図 5 AR-UPS スペクトル (( )4500 rpm, ( )400 rpm)  $h\nu = 40$  eV

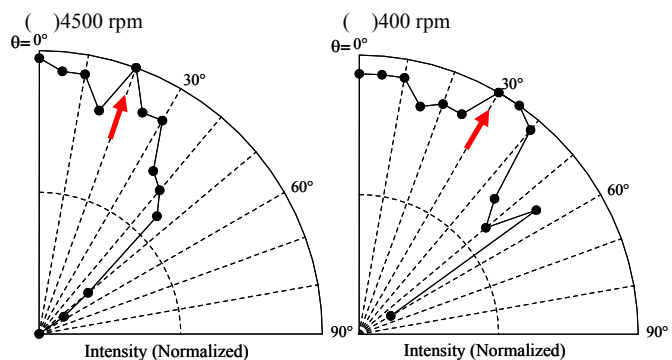


図 6 P3HT 薄膜の光電子放出角( $\theta$ )依存性 (( )4500 rpm, ( )400 rpm)