

ソフト摩擦転写法による P3HT の一軸配向膜の作製

(広島大院理¹, 広島大自然セ², 広島大理³, 高輝度光科学研究センター⁴)○今西 正義¹, 加治屋 大介^{2,3}, 小金澤 智之⁴, 齋藤 健一^{1,2,3}

Fabrication of uniaxially oriented P3HT film by soft friction transfer method

(Graduate School of Science,¹ N-BARD,² Faculty of Science,³ Hiroshima Univ., JASRI⁴)○Masayoshi Imanishi,¹ Daisuke Kajiya,^{2,3} Tomoyuki Koganezawa,⁴ Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】 分子性固体の薄膜は、配向により光物性や電子物性に異方性が発現する。分子配向法の一つとして、配向した基板を用いて、その上に任意の分子を配向させる方法が知られている^[1]。配向した基板の作製には、ラビング法や摩擦転写法が用いられる。ラビング法では、ポリミド膜等を布で直接擦り、配向膜を作製する^[2]。摩擦転写法では、加熱した基板に PTFE 等を擦り、配向膜を作製する。近年、一軸配向した PTFE やポリエチレンの上での導電性高分子の配向膜の形成が報告されている^[3]。本研究では、ITO 膜付きガラスの表面を布で擦ると、その上に導電性高分子の P3HT (図 1) が配向することを見出した。柔らかい布を用い、基板を加熱せず配向膜の作製が可能であるため、この手法をソフト摩擦転写法とした。ソフト摩擦転写法を用いると、全てのプロセスを常温で行い、高分子の一軸配向膜を作製できる。

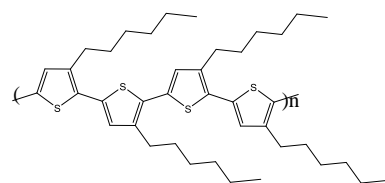


図 1. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

【実験】 2 cm 角の ITO 膜付きガラス基板 (FLAT ITO, Geomatec) を、ガラス基板用洗剤、蒸留水、酸素プラズマの順で洗浄し、ITO 表面をベルベット布で一定方向に擦った。擦った基板の上に、P3HT 薄膜をスピコート法で成膜した。比較のため、擦っていない基板上でも同様に P3HT 薄膜を成膜した。P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトル測定を、紫外可視分光光度計と偏光子を用いて測定した。また、薄膜の二次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD) を、SPring-8(BL19B2)で測定した。測定は、12.39 keV の X 線を入射角 0.12 度で試料に照射し、試料からの回折 X 線を 2 次元検出器 PILATUS300K で検出した。その他、走査型電子顕微鏡 (SEM)、偏光顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光 (XPS) を測定した。

【結果と考察】 図 2 に、擦った基板上の P3HT 薄膜の SEM 像 (左) と偏光顕微鏡像 (右) を示す。擦った方向に沿った異方的な構造が見られる。図 3a に、

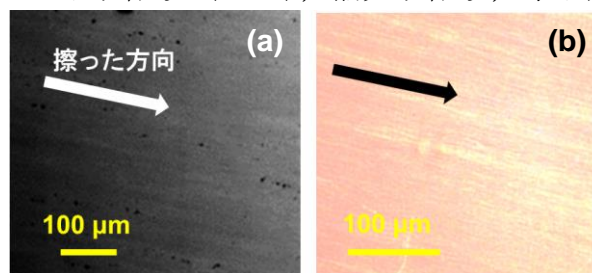


図2. 擦った基板上のP3HT薄膜の(a)SEM像と(b)偏光顕微鏡像

P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトル ($\pi\pi^*$ 遷移) を示す。擦った方向と平行の偏光を入射すると ($//$), 垂直の偏光を入射するより (\perp), 吸光度が高い。これは, P3HT 分子が擦った方向に配向していることを意味している。 $//$ と \perp の吸光度比 R は 2.4 を示しており, 配向度 $S = (R-1)/(R+1)$ が 0.4 の P3HT 薄膜が形成している。また, P3HT 薄膜の膜厚依存性の結果から, 基板表面から数 10nm の厚さまで P3HT が一軸配向していることが確認された。

擦った基板上的 P3HT 薄膜の構造を考察するため, P3HT 薄膜の GIXD 測定を行った。図 3b 上と 3b 下は, それぞれ擦った基板上的 P3HT 膜と, 擦らない基板上的 P3HT 膜の GIXD 測定結果である。擦った基板では P3HT(100)の回折ピークが z 方向 (面外) と x 方向 (面内) に観測され, 擦らない基板では z 方向にのみ観測されている。この結果から, 擦った ITO 基板上的 P3HT の face-on 構造が増加し, 擦る前より約 3 倍増加した。

擦った ITO 基板表面の SEM 測定より, 筋状の様子が観測された。AFM 測定より, 筋状の様子は, サブミクロン間隔の凹凸であることが明らかとなった (図

3c)。この凹凸を XPS 測定したところ, 炭化水素化合物であることが確認された。そこで, 量子化学計算より, ポリチオフェンと炭化水素化合物の安定構造を計算した。その結果, 炭化水素化合物の水素原子 ($\delta+$) にチオフェン環の π 共役平面 ($\delta-$) が近接する構造が安定であることが確認された。これは, 炭化水素化合物にチオフェン環が face-on 構造をとることを示しており, GIXD の実験結果ともよく対応している。以上より, ソフト摩擦転写法で作製した P3HT 配向膜は, ITO 表面を布で擦ることにより ITO 表面に炭化水素化合物が付着し, その上に P3HT が配向した。なお, 擦った ITO 基板を超音波洗浄すると, ITO 表面の異方的構造は消失し P3HT は一軸配向しないことも確認している。この結果からも, ITO 基板を布で擦るプロセスが, P3HT の一軸配向を誘起するドライビングフォースであることを示している。

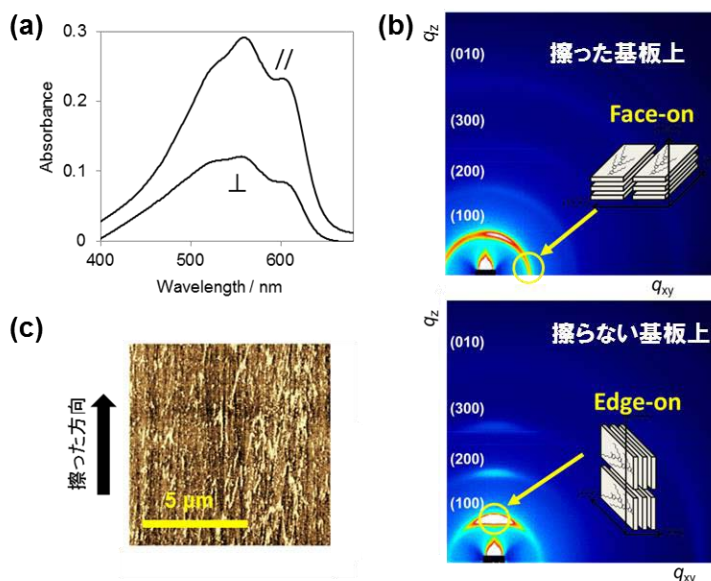


図3. (a) 擦った基板上的P3HT薄膜の偏光吸収スペクトル. (b) GIXD 測定結果. (c) 擦った基板表面のAFM像

References:

- [1] J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, **1991**, 352, 414.
- [2] J. Hoogboom, T. Rasing, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1305.
- [3] (a) X. L. Chen et al, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 344.; (b) H. Dong et al., *Chem. Sci.* **2011**, 2, 590.; (c) H. Zhou et al, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 13449.