

導電性高分子薄膜の最表面分子軌道の観測

鈴木 雄一郎¹, 細貝 拓也¹, X.T.Hao¹, 解良 聡¹, 間瀬 一彦², 奥平 幸司¹, 上野 信雄¹
千葉大院 融合科学研究科¹, 高エネルギー加速器研究機構²

【序論】ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)などのアルキル基を側鎖に持つ導電性高分子は、一般に浸漬法やスピコート法など真空プロセスを必要とせず製膜ができるため、有機電子デバイスの材料として非常に重要である。有機電界効果トランジスタなどの有機デバイスは、複数の有機、無機(金属電極)薄膜から形成され、それら薄膜界面におけるキャリア移動がデバイス効率に大きく影響する。界面におけるキャリア移動を効率化させるためには、一般に異種薄膜界面における電子準位の相対位置関係が重要なことが知られているが、一方で波動関数の重なりも不可欠である。しかし、P3HTのように製膜法・条件によって分子配向が異なることが知られている導電性高分子では、膜表面にアルキル基が存在し界面で絶縁層を形成してしまう可能性がある。

そこで我々は、製膜法・条件を変えて作製した P3HT 薄膜の最表面に存在する分子軌道を、準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて観測したので報告する。

【実験と結果】Au コートした Si 基板上に、P3HT の 2 種類のスピコート膜()4500 rpm、()400 rpm)、および()浸漬膜を作製した。製膜時間は 1 分間とし、膜厚が 10 nm 以下となるように濃度をそれぞれ調整した。作製した薄膜は、膜中の不純物や溶媒を取り除き、さらに膜の結晶性を高めるため、超高真空下で 180 °C、1 時間の加熱処理を施した。その後室温下で MAES の測定を行った。

Fig.1 に、()~()の P3HT 薄膜の MAES スペクトルを示す。図中に示すように、複数の特徴的なバンドピーク a~d が観測された。分子軌道計算により、スペクトルの帰属を行ったところ、a で示す領域は HOMO を含む主鎖上およびチオフェン環上の 軌道、b は S 原子の孤立電子対、c₁, c₂ は側鎖上の擬 軌道、d は側鎖先端に主に分布するメチル基の 軌道であった。各スペクトルにおいて d の強度と比較したときの b, c のバンド強度は、()では c₁, c₂ などの分子平面垂直方向に分布する軌道由来の強度が強いが、()や()では 4500 rpm に比べて c₁, c₂ の強度が弱く、分子平面内方向に広がる b が顕著

に観測されている。これらの結果は、膜表面において()の方が、分子平面をより基板に対して平行方向に傾けていることを示唆している。一方、a の 電子領域に着目すると、()の方が()や()に比べて強度が強い。特に、わずかではあるが、()では基板のフェルミ準位近傍まで渡る HOMO バンドの tailing が明らかに観測されているのに対し、()と()ではほとんど見られない。つまり、P3HT 薄膜の表面においては、製膜法・条件を変えることによって、膜外側への 軌道の張り出し具合が異なることがわかった。

なお研究会では、作製した各薄膜の膜表面層(~数 nm)における主鎖の分子配向角を軟 X 線吸収分光法(NEXAFS)により求めたので合わせて報告する。

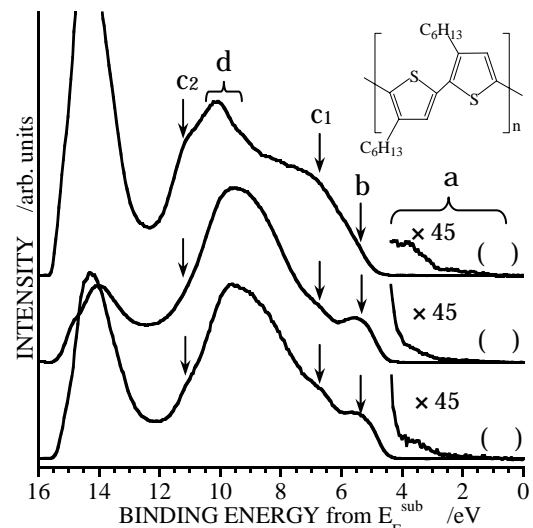


Fig.1 製膜法、製膜条件に依存したP3HT 薄膜のMAESスペクトル()スピコート膜4500 rpm、()スピコート膜400 rpm、()浸漬膜。

【参考文献】

- [1] Sirringhaus, H., et. al., *Nature*, **401**(1999)685
- [2] Chang, J.-F., et. al., *Chem. Mater.*, **16**(2004)4772
- [3] X. T. HAO, et. al., *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006)182113