

放射光 X 線回折・散乱に基づく n 型半導体分子の精密構造解析

○城戸信人¹、石毛亮平²、Young-Yong Kim³、Brian Ree³、平井智康^{1,2}、高原 淳^{1,2}

¹九大院工、²九大先導研、³POSTECH

ペリレンジイミド (PDI) 誘導体はフラーレン誘導体に代替される電子受容性材料として大きく注目されている。その機能を最大に発揮するためには、薄膜状態における秩序構造の形成およびその配向制御が必要不可欠である。これまでに、真空蒸着法に基づきPDI誘導体を製膜することで、PDI部位の高度な秩序化、およびそれに伴う優れた電気特性の発現が成し遂げられているものの、今後益々求められる低コスト化には限界がある。本研究では新規PDI含有高分子の創成を行い、スピんキャスト膜内部に形成される分子鎖凝集構造を放射光X線測定に基づき明らかにすることで材料設計指針を明確にすることを目的とした。側鎖にPDI 基を有する高分子をニトロキシド媒介ラジカル重合法に基づき合成した。得られた高分子の5wt%クロロベンゼン溶液より、シリコン基板上に3,000 rpmでスピんキャスト法に基づき薄膜を調製した。これらの薄膜を融点463 Kで12 時間熱処理した後、薄膜中に形成される高次構造を微小角入射広角X 線回折測定 (SPring-8 BL40B2) より評価した。その結果、PDIの芳香環面が基板に対してスペーサー長の短い高分子では垂直方向、スペーサー長の長い高分子では水平方向にそれぞれ配向することが明らかとなった。スピんキャスト法による製膜ではせん断応力によって分子長軸となる分子鎖が基板に対して伸長されることで配向する。一般的に、高分子は主鎖骨格が側鎖基と比較して長く、主鎖が分子長軸として振る舞う。本研究より、側鎖基が主鎖と比較して長い場合には、側鎖基が分子長軸として振る舞うことは明らかである。詳細は当日報告する。



放射光X線回折・散乱に基づくn型半導体分子の精密構造解析

○城戸信人¹, 石毛亮平², Young-Yong Kim³, Brian Ree³, 平井智康^{1,2}, Moonhor Ree³, 高原 淳^{1,2}
¹九大理工, ²九大先導研, ³POSTECH

緒言

有機薄膜太陽電池



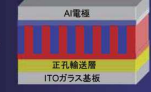
- 塗布プロセスにより製膜可能
 - 多様な分子設計
 - 次世代の電子デバイスとして期待
- 実用化には更なる高効率化が不可欠
http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20120530/220883/7SSimgview&FD=1423875742

バルクヘテロ接合型



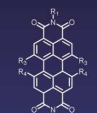
ドメインの配列が無秩序
電荷の再結合による失活

相互貫入型



電荷の失活を抑制し
更なる高効率化を達成

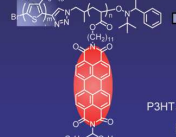
ペリレンジイミド(PDI)誘導体



- 電子受容性分子
- 高結晶性
- 耐酸化性
- HOMO、LUMO準位を制御可能

低分子蒸着膜が基板上で結晶化
 → 高い電子移動度を達成 (3.5 cm²/Vs)
Zhan et al., Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 203303

側鎖型PDI含有高分子

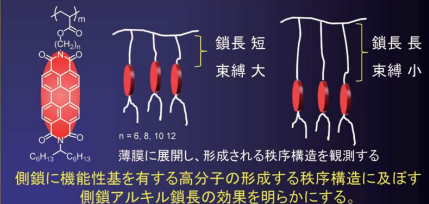


Thelakkat et al., Macromolecules 2013, 46, 4403.
 P3HTとのブロック共重合体が明確なマイクロ相分離構造を形成
 ドメイン内部でのPDI成分の結晶化が課題

目的

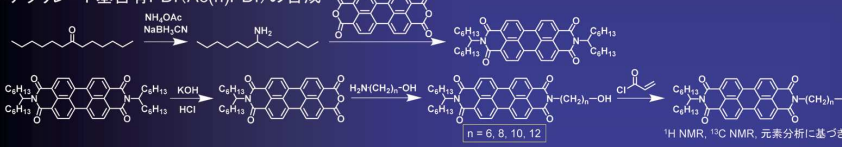
基板上においても秩序構造を発現する
新規側鎖型電子受容性高分子の創製を目指す

PDIは高分子化に伴って結晶性が低下
 → 主鎖によるPDI部位の束縛に起因するのではないかと

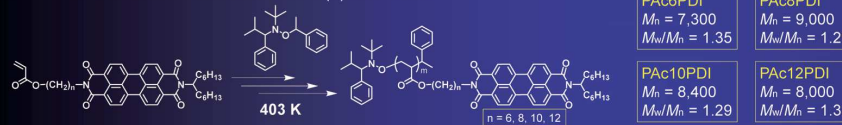


側鎖型PDI含有高分子の合成

アクリレート基含有PDI(Ac(n)PDI)の合成



NMPに基づく側鎖型PDI含有高分子(PAc(n)PDI)の重合



実験条件

薄膜の調製
 親水化Si基板 → 5 wt% PAc(n)PDI クロロベンゼン溶液 → 3000 rpm, 60 sec

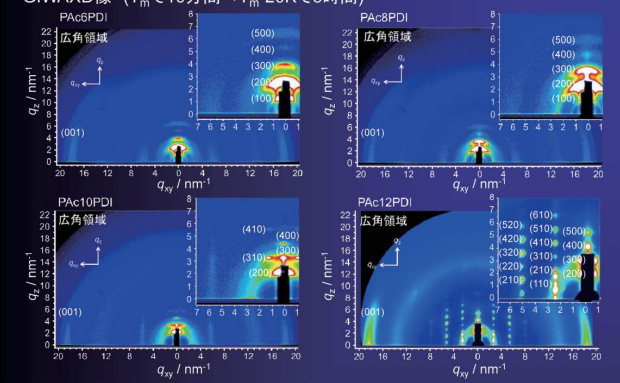
熱処理条件
 条件②: T_mで10分間 → T_m-20Kで3時間
 条件①: T_mより20K低温で12時間

GIWAXD測定
 Spring-8 λ = 0.1 nm
 入射角 α = 0.12°
 カメラ長: 406 mm

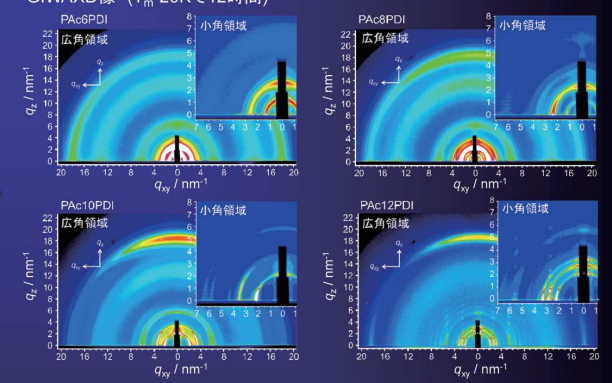
$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$
 q: 散乱ベクトル
 θ: Bragg角
 λ: 波長

結果と考察

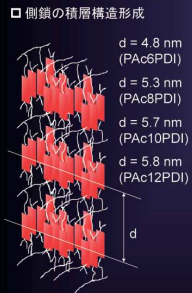
GIWAXD像 (T_mで10分間 → T_m-20Kで3時間)



GIWAXD像 (T_m-20Kで12時間)



分子鎖凝集構造評価

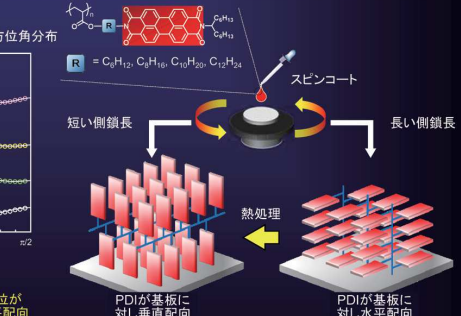
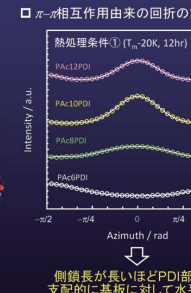


□結晶格子の形成

PAC10PDI (斜方晶)	a = 5.12 nm b = 5.30 nm c = 0.34 nm
PAC12PDI (単斜晶)	a = 5.68 nm b = 2.41 nm c = 0.34 nm γ = 71.87°
	a = 5.68 nm b = 2.38 nm c = 0.34 nm γ = 71.23°
	a = 5.68 nm b = 3.18 nm c = 0.34 nm γ = 65.32°

π-π相互作用の状態に応じて3種類の結晶多形を生じる。
Kido et al., Adv. Electron. Mater. accepted.

分子配向評価



結論

- 側鎖型PDI含有高分子は側鎖長が長くなるにしたがって、より高度に秩序化した構造を形成することが明らかとなった。
- 側鎖型PDI含有高分子の側鎖長の変化に伴って、微結晶の配向が劇的に変化することを明らかにした。
- 長距離隣接構造を形成するためには、側鎖の長さを考慮した分子設計が必要不可欠である。