

静電塗布法と低蒸気圧溶媒を用いた新しい結晶成長方式による 分子ドーピングされた有機薄膜単結晶の成長

Growth of molecularly doped organic single crystal by a novel method using electrospray and low vapor pressure solvent

上智大理工¹, 上智ナノテクセンター², °上田 裕之¹, 寺田 諒¹, 竹内 啓太¹, 菊池 昭彦^{1,2}

Sophia Univ.¹, Sophia Nanotech center.², °Hiroyuki Ueda¹, Keita Takeuchi¹, Akihiko Kikuchi^{1,2}

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

背景: 有機半導体単結晶は、高い電荷移動度、高い電流密度耐性、大きな遷移双極子モーメントなどの特徴を有する魅力的なデバイス材料である。この有機単結晶に制御性の良い分子ドーピングが可能になれば、応用ポテンシャルが飛躍的に向上すると期待される。我々は過去に低蒸気圧液体薄膜を結晶成長場とし、溶質を静電塗布法で供給する新しい結晶成長方式を提案している。本稿では、この手法を用いた色素ドーピング有機単結晶の成長を目的とし、ワイドギャップ蛍光性有機低分子材料である2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)の板状単結晶に対する、赤色レーザ色素である4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4-H-pyran (DCM)のドーピング濃度制御とそれに伴うDCMからの発光強度変化について報告する。

実験: 基板にはITOコートガラス、低蒸気圧液体には油状液体であるセバシン酸ジオクチル(DOS)を、溶質にはホスト単結晶材料としてPBDとドーパント(ゲスト分子)としてDCMを用いた。まず、室温(25℃)において飽和量(2.5~3.0 mg/ml)のPBDを溶解させたPBD飽和DOSを調整した。次に、親水化処理をした基板上に厚さ約5 μmのPBD飽和DOS薄膜を形成した。この液体膜の上方から静電塗布法で溶液を噴霧し、液相中での色素ドーピング単結晶の成長を試みた(Fig.1)。噴霧溶液には、80 vol%のクロロベンゼン(CB)と20 vol%のジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶媒にPBDを0.3 mg/mlとなるように溶解させ、さらにDCMを0 (non-dope), 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 20.0, および50.0 %w/w (PBDに対するDCM重量比)の濃度で添加した溶液を用いた。成膜中の基板温度は25℃、静電塗布装置の溶液供給速度を2.0 μl/minに制御し、360分間溶液を噴霧した。

結果と考察: 噴霧終了後のDOS溶液膜中には、すべてのDCM濃度において対角線長約200 μmの六角形薄膜単結晶が析出した。Fig.2(a)と(b)にDCM濃度0%w/wおよび20%w/w溶液を用いた場合の蛍光顕微鏡像を示す。DCM濃度0%w/wではPBD本来の発光色である青紫色の蛍光を示したが、DCMを添加すると結晶全面が黄色の発光を呈し、PBD結晶へのDCMドーピングが確認された。これらのPBD単結晶に対して波長325 nmのHe-Cdレーザー励起による室温PLスペクトル測定を行った結果をFig.3に示す。波長400 nmと570 nmにピークをもつ二峰性のスペクトルが得られた。400 nmのピークはPBDの発光であり、DCMに起因すると考えられる570 nmのピーク強度比($I_{\text{DCM}}/I_{\text{PBD}}$)は、DCM溶液濃度の増加に伴い単調に増加し、10%w/wで最大となり20%w/wと50%w/wで

は減少に転じた。 $I_{\text{DCM}}/I_{\text{PBD}}$ の減少は結晶中のDCM分子間距離の減少に伴う無輻射遷移過程による消光などが原因と考えられる。以上の結果から、PBD中のDCMドーピング濃度が噴霧溶液中のDCM濃度によって制御可能であることが示された。

結論: 簡便かつ制御性の良い有機単結晶へのドーピング技術について報告した。本手法は、多様な組み合わせのドーピング有機単結晶の成長に応用可能であり、有機光・電子デバイス技術の進展への寄与が期待される。

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K14260 および JP17H02747 の援助を受けて行われた。

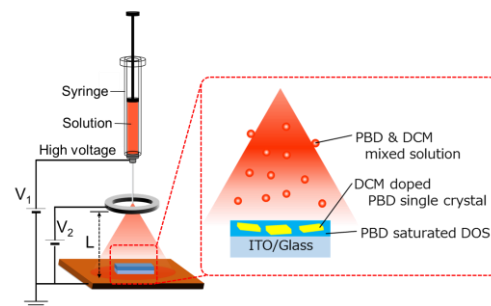


Fig.1. Schematic of ESD system and crystal growth image.

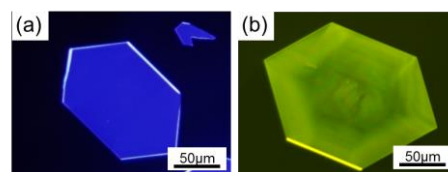


Fig.2. Fluorescence microscopy images of (a) non-doped and (b) DCM doped (20%w/w in spraying solution) PBD crystal.

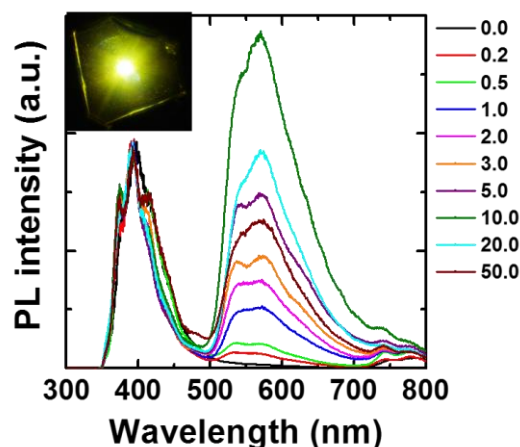


Fig.3. PL spectra of doped crystal with various doping concentration.