

DA 型共重合体配向膜における光学・電氣的異方性の相関評価

Evaluation on relationship between optical and electronic anisotropy of Donor-Acceptor copolymer thin film

東工大・工 土屋春樹, 田口大, 間中孝彰

Tokyo Tech, Haruki Tsuchiya, Dai Taguchi, Takaaki Manaka

Email: manaka@ome.pe.titech.ac.jp

1. はじめに

π 共役型構造を持つ DA 型共重合体は、低コスト、軽量、大面積での応用可能性といった有機半導体の特長を活かし、有機 EL や有機太陽電池、有機電界効果型トランジスタの材料として幅広い応用が期待されている。この材料系ではラビング法や LB 膜、又は材料自体の結晶性を利用することで主鎖の配向を揃えた配向膜を作製し光学・電氣的な性能の向上が図られてきた。本研究で使用している Floating Transfer Method (FTM) 法[1]もそのような配向膜作製手法の一つである。配向膜の研究ではしばしば物理量の角度依存性（異方性）を測定することによって評価がなされてきたが、薄膜構造との関連性を議論することもまた物理量の由来を明らかにする意味で重要である。高分子材料の配向膜では配向度合いを統計的に表すオーダーパラメータがしばしば構造を表す指標として用いられてきた。そこで本研究ではまず実験より PCPDTBT の吸収・移動度異方性の相関を明らかにした上で、量子化学計算とオーダーパラメータの考え方に基づいた異方性の物理モデルを提案し、実験結果に対する本物理モデルの有効性を検討した。

2. 実験・計算手法

独自の改良を施した FTM 法を用いて複数の異なる配向度を有する PCPDTBT 薄膜を得た。吸光度の角度分解測定によって吸収異方性を、EFI-SHG 法[2]を用いて移動度異方性の測定を行った。

量子化学計算では 6-311G(d)[3]を基底関数として構造最適化を行い、CIS 法にて吸収ピークに対応する遷移ダイポールモーメント、Splitting approach[4]にてマーカス理論[5]で移動度を評価する際に必要なパラメータの算出を Gaussian で行った。オーダーパラメータを検討する際には、薄膜内の分子は平均的に主鎖方向を向いており $S_2 = \langle (3\cos^2\theta - 1)/2 \rangle$ で表される乱れのみを持つと考えた。

3. 結果と考察

FTM 法を用いる際に、下地溶液のエチレングリコール比率を 100%, 75%, 50%, 0% とすることで粘性を変化させ、異なる配向度を有する薄膜を得た。これらの配向膜の吸収異方性と正孔移動度異方性を測定した結果、両者は図 1 に示す正の相関があることが確認された。

量子化学計算より、吸光度測定で観測した 711nm 前後に対応する主要な遷移ダイポールモーメントが単独で存在することを確認した。次に高分子系の移動度を計算するため、ここではオリゴマーに対する計算を行った。移動度の計算に必要な繰り返し数を検討し、主鎖方向で重合度 8、分子間方向で 2 程度にて妥当な計算結果が得られる事を確認した。

その上で、主鎖・分子間方向それぞれの transfer integral を計算し、移動度異方性 14.7 を得た。

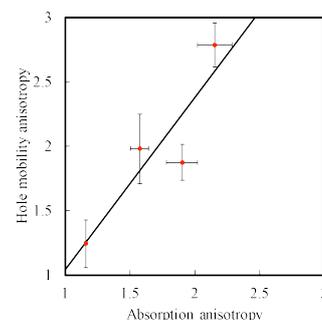


図 1: Anisotropy of carrier mobility (EFI-SHG result), as a function of optical absorption anisotropy

Gaussian での計算結果から薄膜中の分子が完全に配向している ($S_2 = 1$) 場合、吸収異方性は単一の遷移ダイポールモーメントのため無限大となるが、正孔移動度異方性は有限の値を取る。これを元に薄膜が任意の S_2 を持つ場合に測定される吸収異方性 A_o 、正孔移動度異方性 A_e について式 1, 2 の物理モデルを考案した。なお、 A'_e は理想的な配向膜での正孔移動度異方性である。

$$A_o = \frac{2S_2 + 1}{1 - S_2} \quad (\text{式 1})$$

$$A_e = \frac{A'_e(2S_2 + 1) + (1 - S_2)}{A'_e(1 - S_2) + (2S_2 + 1)} \quad (\text{式 2})$$

本モデルから、実験で得られた吸収異方性から S_2 を求め、 S_2 から正孔移動度異方性を算出した。この値は実験で得られた正孔移動度異方性と比較的一致することを確かめた。

4. 結論

DA 型共重合体の吸収異方性と正孔移動度異方性を 2 次の配向オーダーパラメータ S_2 の問題として量子化学計算を用いてモデル化した。実験で得た薄膜の S_2 は 0.05-0.28 でありこの範囲でモデルと実験結果は一致した。また $S_2 = 1$ の場合に移動度が最大で 2.4 倍の $0.057\text{cm}^2/\text{Vs}$ まで向上できるとわかった。以上より S_2 を媒介にした本モデルが光学異方性だけではなく、キャリアの移動度の異方性や最大値の判定に有効であることを実験と計算の両面から実証した。

5. 参考文献

[1] T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima, and K. Kaneto, *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 11, 2009. [2] K. Matsubara, T. Manaka, and M. Iwamoto, *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 4, p. 41601, 2015. [3] M. Qiu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 16, pp. 8501–8511, 2015. [4] L. Zhu, Y. Yi, A. Fonari, N. S. Corbin, V. Coropceanu, and J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14150–14156, 2014. [5] R. A. Marcus and N. Sutin, *BBA Rev. Bioenerg.*, vol. 811, no. 3, pp. 265–322, 1985.