

電流計測原子間力顕微鏡でみる共役高分子薄膜のナノ電子構造

辨天 宏明・尾坂 美樹・大北 英生・伊藤 紳三郎

Hiroaki Benten, Miki Osaka, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

近年盛んに開発が進んでいる π 共役系高分子（共役高分子）は、光吸収、発光、電子ドナー/アクセプター性、電荷輸送能を合わせ持つ有機半導体である。共役高分子の薄膜は、印刷技術や roll-to-roll 法を用いて高速かつ大量に製造可能であることから次世代エレクトロニクス of 基幹材料としてトランジスタや太陽電池などへの応用が期待されている。共役高分子の半導体特性は高分子主鎖に沿った π 電子の非局在化、主鎖間での π 電子雲の広がり起因し、数~数十ナノメートルのサイズで起る高分子鎖の凝集や結晶化、相分離が材料のマクロ電子物性・機能と密接につながっている。このような背景から、X 線回折・散乱や電子顕微鏡測定により共役高分子薄膜のナノ構造解析が行われてきた。一方で、これらの構造解析から得る“ナノスケールの構造”と、デバイスの特性評価から得る“マクロスケールの物性・機能”は本来、空間的にも質的にも違う次元の情報であり、両者の比較により機能発現の根源を理解するには限界がある。ナノ構造からマクロ機能に至る道筋を明らかにし、材料の高機能化・高性能化のための指針を得るには、バルク測定からは平均化されて“みる”ことのできない、高分子薄膜のナノ構造に固有の電子的特性を解明する必要がある(Figure 1)。

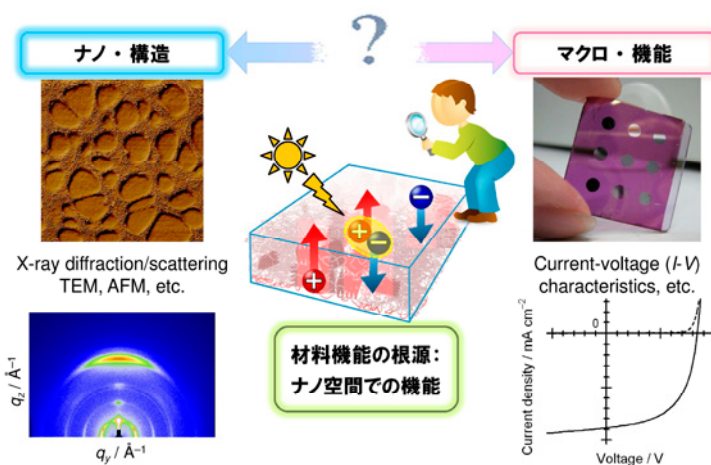


Figure 1. 材料のナノ構造とマクロ機能を結びつけるには、ナノ空間における電子的特性を直接みる必要がある。

2. 電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)

電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)は、金属コートした AFM 探針をナノサイズの電極として用い、探針直下の試料形状と電流の同時計測を可能にする技術である。Figure 2 に示すように、電極基板上に試料を作製し、印加する電圧を変化させながら基板垂直方向に流れる電流を AFM 探針で検出する。得られる電流-電圧(I - V)特性から、導電率

や電荷移動度など、材料の電子物性を 20 nm に迫る空間分解能で解析できる。また、試料表面を走査しながら電流計測を行うことで、試料が有するナノスケールでの電子物性の空間分布像を得ることが可能となる^{1,2)}。さらに、光照射下で C-AFM 測定を行えば、光電流や光起電力といった光電変換機能をナノ空間で評価することができる。我々は C-AFM が有するこのような潜在能力に着目し、これまで平均値や混合値から推察するしかなかった、高分子ナノ構造に固有の電子的特性を直接みることで、マクロ電子機能の根源に迫るべく研究を展開してきた³⁻⁶⁾。

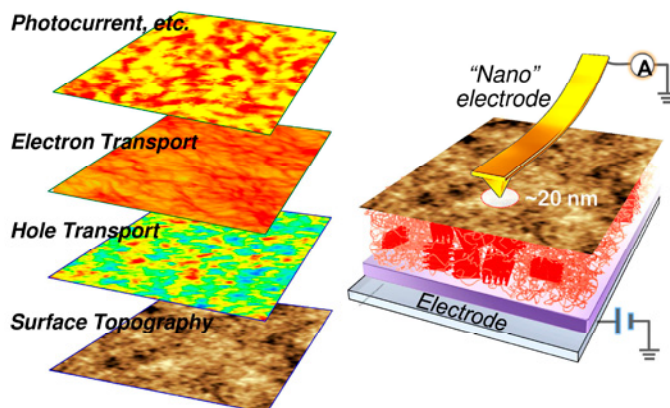


Figure 2. C-AFM を用いれば薄膜のナノ構造が有する様々な電子的特性や機能を可視化できる。

3. 正孔輸送性共役高分子薄膜のナノ電子構造

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Figure 3a) は代表的な正孔輸送性共役高分子であり、分子量や側鎖位置規則性(regioregularity)、溶媒や熱アニールなどの製膜条件を最適化することで、優れた正孔輸送特性を発現できる。P3HT は主鎖間での強い π - π 相互作用により結晶化し、膜内には結晶相と非晶相が混在することが X 線回折・散乱測定からわかっている⁷⁻⁹⁾。薄膜の正孔輸送能の違いを、結晶/非晶領域の割合、結晶サイズや配向と結びつけた議論がこれまでに数多くなされてきたが、その実態は十分に明らかになっていない。そこで我々は、C-AFM を用いて高効率正孔輸送を担う P3HT 薄膜のナノ電子構造を評価した^{4,5)}。

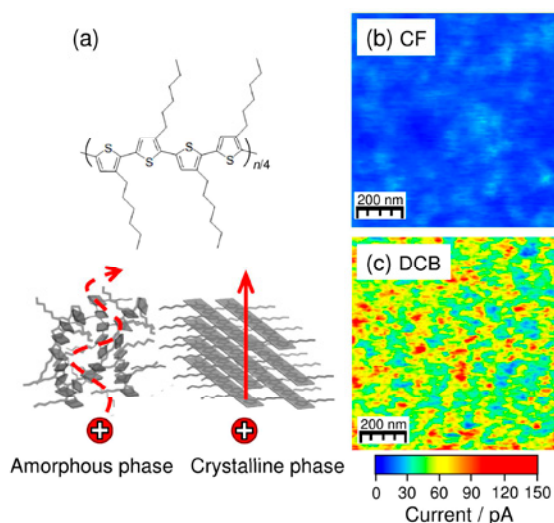


Figure 3. (a) P3HT の構造式と非晶、結晶構造の模式図。(b) Chloroform, (c) dichlorobenzene 溶液から製膜した P3HT の C-AFM 正孔電流像。

Figure 3b,c は沸点の異なる二種類の溶媒、chloroform (CF, b.p. = 61 °C) と dichlorobenzene (DCB, b.p. = 181 °C) からスピコートで製膜した P3HT の C-AFM 電流像である。両方の膜で膜厚が等しいにもかかわらず(~60 nm)、DCB から作製した膜を流れる電流量が CF の膜に比べ約 4 倍に増加しており、正孔輸送特性の向上が一目瞭然となっている。また、DCB の膜にはサイズ 100 nm 程度の高導電性ドメイン (黄～

赤色領域)の成長が確認できる。電流像の解析から、高導電性ドメインを流れる電流量は観測領域全体を流れる電流量の66%に達しており、高効率正孔輸送を担う鍵となる構造であることが示唆された。そこで、製膜条件の異なるP3HT薄膜に対し、C-AFM電流像の範囲($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)を流れるミクロな電流値の総和を縦軸に、直径3 mmの蒸着電極を用いたバルクのI-V測定から得られるマクロな電流値を横軸にプロットした結果をFigure 4に示す。両電流値が比例関係にあることから、C-AFM電流像の変化は、マクロな正孔輸送性の変化を反映した結果であるといえる。このように、C-AFMを用いてナノ空間での正孔輸送構造を可視化した結果、高導電性ドメインの存在を明らかにできた⁴⁾。

次に、P3HT薄膜の高効率正孔輸送を担うナノ電子構造をより詳細に検討するため、ピエゾスキャナと試料ステージの間に加熱用プレートを入れた測定系を新たに構築し(Figure 5a)、熱アニール前後で試料の同一場所を測定した⁵⁾。試料にはCFからスピコートしたP3HT薄膜を用い、表面形態像と電流像を同時に測定した後、100℃で10分間熱アニールした。薄膜が室温まで冷却した後に、熱アニール前と同一の場所で再びC-AFM測定を行った。続けて、140℃、180℃で10分間熱アニールを行ない、冷却後、同様に測定を行った。Figure 5bに表面形態像と正孔電流像の結果を示す。表面形態像からは、一連の熱アニールに伴う変化は明確には確認できなかった。一方、電流像では、熱アニールにより正孔輸送特性が次第に向上する様子が明らかになっている。さらに、熱アニール温度が高くなるに従い、高導電性ドメイン(黄～赤色領域)の成長が確認できた。P3HT薄膜の正孔輸送特性が熱

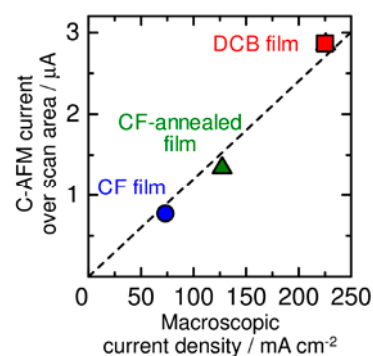


Figure 4. 製膜条件の異なるP3HT薄膜から得られた、マクロ電流量とC-AFM電流量。

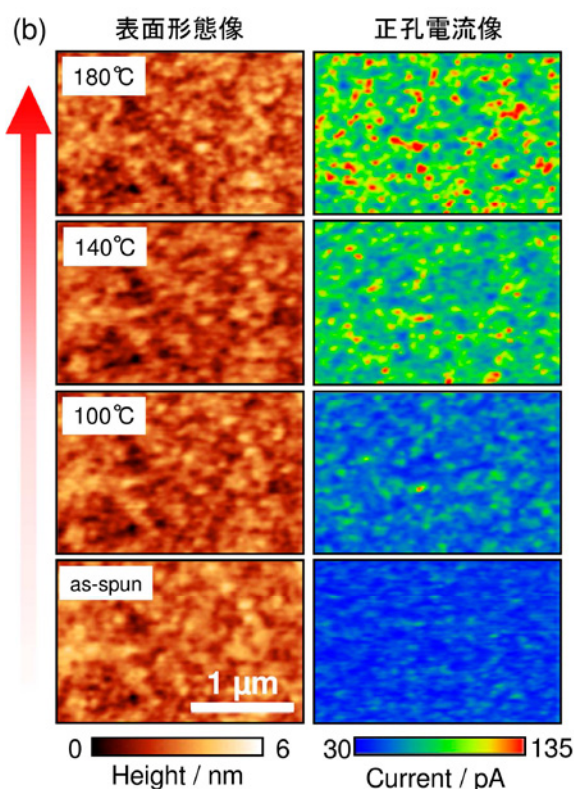
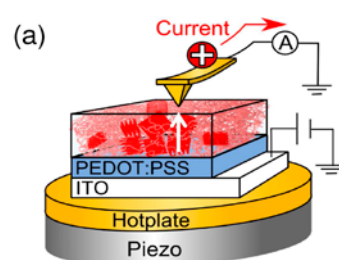


Figure 5. (a) C-AFM 定点測定に用いる試料ステージの構造。(b) 熱アニールによるP3HT薄膜の表面形態像と正孔電流像の変化。

アニールによって向上する場合も、高沸点溶媒 DCB を用いた場合と同様に、高導電性のドメイン成長が重要な役割を担っていることがわかる。

Figure 6a,b には、熱アニール前(as-spun)と 180 °C で 10 分間熱アニールした後の電流像を拡大して比較してある。ここでは、周囲より電流量の多い領域が黄~赤色で、少ない領域が水~青色で表示されるように、両画像のカラースケールを別々に調整した。また、電流像内の黒色と白色の描線は、導電性が高い領域と低い領域に対応し、両画像内の同じ位置に書き加えてある。両画像を比較すると、高導電性と低導電性領域の空間分布が、熱アニール前後でほぼ同じであることがわかった。Figure 6c に示すように、電流像の断面プロファイルからも、100–200 nm 程度の高導電性領域が熱アニール前後で位置を変えずに成長していることがわかる。すなわち、熱アニール後に観測される高導電性ドメインの位置はスピンコート製膜時にほぼ決定されているといえる。そこで、Figure 6a の高導電性と低導電性に対応する領域を流れる電流量が熱アニールでどのように向上するかを追跡した。その結果、Figure 7 に示すように、高導電性領域(○)では、低導電性領域(□)に比べ、熱アニールによる電流量の増加が著しいことがわかった。

C-AFM 電流像から明らかになったナノスケールでの正孔輸送構造と P3HT の結晶化とのつながりを明らかにするため、熱アニール前後の P3HT 薄膜に対して微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)測定を行った。二次元散乱プロファイル(Figure 8a)から膜内の P3HT 結晶は基板に対して face-on 配向(Figure 8b)していることがわかった。また、基板面内(q_y)、面外(q_z)方向の散乱プロファイルを Scherrer の式で解析し、P3HT 結晶サイズを見積もった結果、熱アニールによって(100), (010)方向にそれぞれ、10 nm, 数 nm 程度成長することがわかった(Figure 8c)。しかしながら、180 °C でアニールした後の膜であっても、P3HT 結晶のサイズは

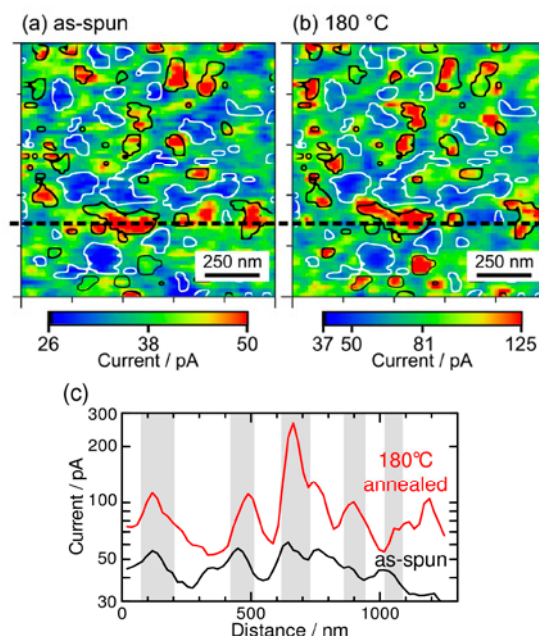


Figure 6. (a) 熱アニール前と(b) 180 °C で 10 min 熱アニールした後の正孔電流像 (同一箇所)。(c) 電流像の破線部分の断面プロファイル。

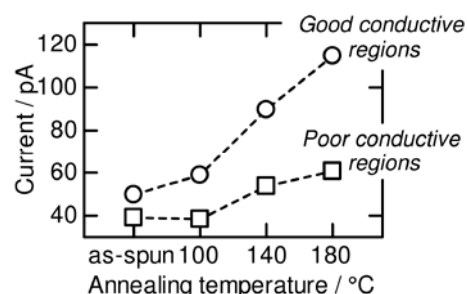


Figure 7. 熱アニールによる電流量の変化。○は Figure 6a の高導電性領域、□は低導電性領域を流れる電流量の平均値をプロットしたもの。

高々20 nm であり、C-AFM で観測された高導電性ドメインのサイズと比較して5から10分の1程度しかない。この結果は、高導電性ドメインが単独のP3HT結晶ではなく、結晶の集まりで形成されていることを意味している。すなわち、C-AFMでは、P3HT結晶が周囲よりも密に分布している場所が高導電性領域として観測されており、電流像でみる正孔輸送特性の空間不均一構造は、膜内に分布するP3HT結晶の粗密を反映していることがわかった。Figure 9に示すように、P3HT結晶が密な領域では、熱アニールにより個々の結晶サイズが数nm成長するだけでも、結晶間の電気的つながりが良くなり、導電性が効率よく向上できると考えられる。逆に結晶が疎な領域では、P3HT非晶構造が電荷輸送のボトルネックとなり、導電性の向上が僅かであったと考えられる。また、P3HT結晶の融点は220 °Cであり⁸⁾、熱アニール中に結晶が完全に溶解することはない。導電性の空間不均一構造が熱アニール前後でほぼ同じであったのは、as-spun膜内の粗密構造を維持したまま、個々の結晶が成長したためであると考えられる。

以上、C-AFMを用いてP3HT薄膜のナノ電子構造を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 高沸点溶媒からの製膜や熱アニールにより、正孔輸送性が向上したP3HT薄膜では、100–200 nmの高導電性ドメインが高効率正孔輸送を担っている。
- (2) 高導電性ドメインは単独のP3HT結晶ではなく、いくつかの結晶が集まり電気的なネットワークを作ることによって形成されている。
- (3) P3HT薄膜の正孔輸送性はナノスケールで見ると不均一である。この空間不均一構造は膜内に分散したP3HT結晶の粗密を反映したものである。
- (4) P3HT結晶が密な領域では、個々の結晶サイズが数nm成長するだけでも、電気的なネットワークが形成されやすい。このような領域で

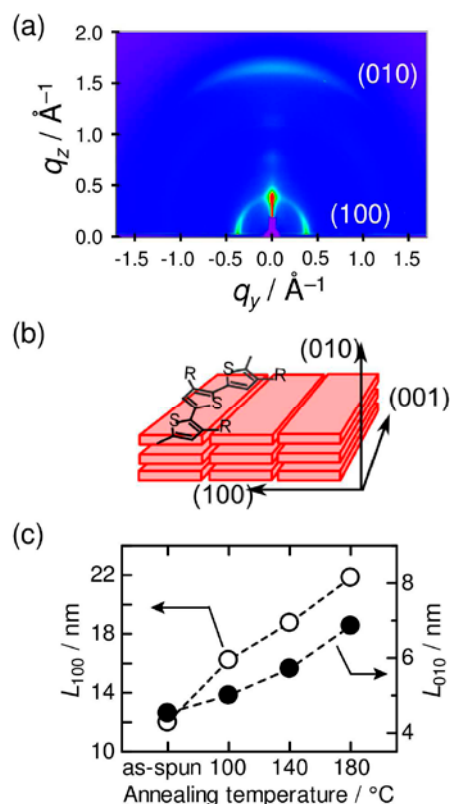


Figure 8. (a) GIWAXS 二次元散乱プロファイル。(b) P3HTの結晶配向。(c) P3HT結晶サイズの熱アニール依存性。

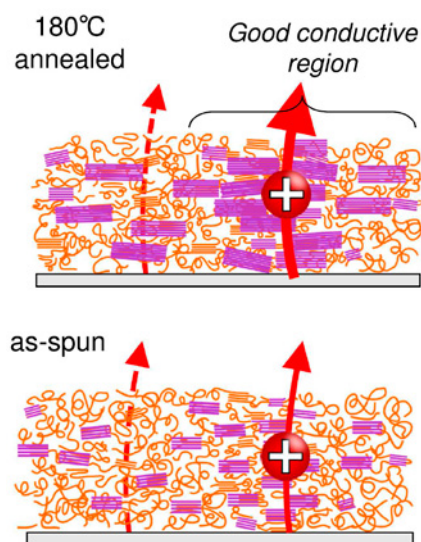


Figure 9. 熱アニールによるP3HT高導電性ドメインの成長メカニズム。

は、熱アニールによって効率よく正孔輸送性が向上する。一方、疎な領域では非晶構造が電荷輸送のボトルネックとなり、正孔輸送性の向上が限定的である。

(5) その結果、P3HT 薄膜のマクロな正孔輸送特性は、ナノスケールでの不均一性を保持しながら向上する。

4. 電子輸送性共役高分子薄膜のナノ電子構造

電子輸送性共役高分子の種類は未だ限定的ではあるが、最近になり優れた電子輸送能を示す共役高分子がいくつか合成されるようになってきた¹⁰⁾。このような共役高分子に対し C-AFM を用いたナノスケールでの電子物性評価が可能になれば、高効率電子輸送を担う薄膜構造を電子的な視点から解明し、新しい電子輸送性共役高分子の開発につなげることができる。電子電流を測定するには仕事関数の小さな金属を電子注入電極として用いる必要があるが、大気中で安定に使用できる電極の作製が困難であり、これまで実現できていなかった。我々は、高分子電解質 ethoxylated polyethylenimine (PEIE) を ITO 透明電極上にコートすることで、大気中においても安定な電子注入電極 (PEIE 電極) を作製し¹¹⁾、この問題を解決した⁶⁾。電子輸送性共役高分子には N2200 を用いた (Figure 10a)。Figure 10b に示すように、PEIE 電極から N2200 の LUMO へ電子を注入し、膜内を流れた電子電流を Au コートした AFM 探針で検出する。さらに比較のため、ITO 透明電極上に PEDOT:PSS をコートした基板を正孔注入電極 (PEDOT:PSS 電極) として用いた。Figure 10c に、PEIE および PEDOT:PSS 電極上で測定した N2200 と P3HT ニート膜の C-AFM ミクロ I - V 特性を示す。N2200 に対しては、PEIE 電極を用いた場合にのみ電子電流が検出された。これは、PEDOT:PSS 電極では N2200 の LUMO への電子注入がエネルギー障壁により起らないためだと考えられる。一方、

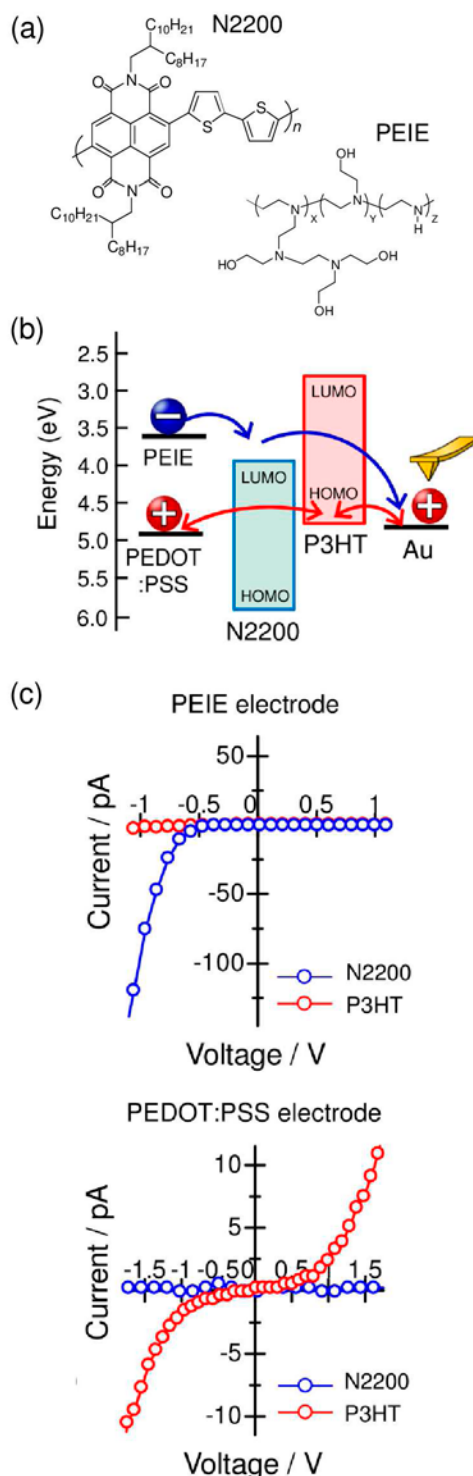


Figure 10. (a) PEIE, N2200 の構造式。 (b) PEIE, PEDOT:PSS 電極と N2200, P3HT のエネルギーダイアグラム。 (c) N2200, P3HT ニート膜のミクロ I - V 特性。

P3HT に対しては、PEDOT:PSS 電極を用いた場合にのみ正孔電流が検出された。これは、PEDOT:PSS 電極と Au 探針のいずれからも P3HT の HOMO へ正孔が注入できることで、電流が検出されたと考えられる。このように、PEIE 電極を用いることで N2200 を流れる電子電流を評価できるようになった。また、電極を使い分けることで、PEIE 電極では N2200 に由来する電子電流のみを、PEDOT:PSS 電極では P3HT に由来する正孔電流のみを選択的に検出できることがわかった。

PEIE 電極を用いることで、電子電流を選択的に検出できることが実証できたので、これを利用して、相分離薄膜が有するナノスケールでの電子輸送構造の解明に挑んだ。

Figure 11a には、PEIE 電極上に P3HT/N2200 ブレンド薄膜を作製し、C-AFM 測定を行

なった結果を示す。赤色の領域が電子電流を検出した部分であり、相分離膜内の電子輸送構造が明瞭に評価できている。対応する表面形態像では数百ナノメートルの大きさの相分離構造が観察されており、両画像の断面プロファイルを比較すると、山の部分から選択的に電子電流が検出されることがわかった。すなわち、山の部分には主に N2200 が存在し、電子の輸送経路を形成していると考えられる。一方、PEDOT:PSS 電極上で測定した結果を Figure 11b に示す。今度は、赤色の領域が正孔電流を検出した部分であり、PEIE 電極の場合とは逆に相分離膜内の正孔輸送構造が明瞭に評価できている。対応する表面形態像との断面プロファイルを比較すると、谷の部分を選択的に正孔電流を流していることがわかる。すなわち、谷の部分には主に P3HT が存在し、正孔の輸送経路を形成していることがわかった。

このように、PEIE 電極と C-AFM を用いることで、これまで困難であった共役高分子薄膜の電子輸送特性をナノメートルの空間スケールで評価することを可能にした。さらに、この手法を共役高分子のブレンド薄膜に適用し、電子と正孔の両輸送ネットワーク構造を区別して可視化することに成功した⁶⁾。

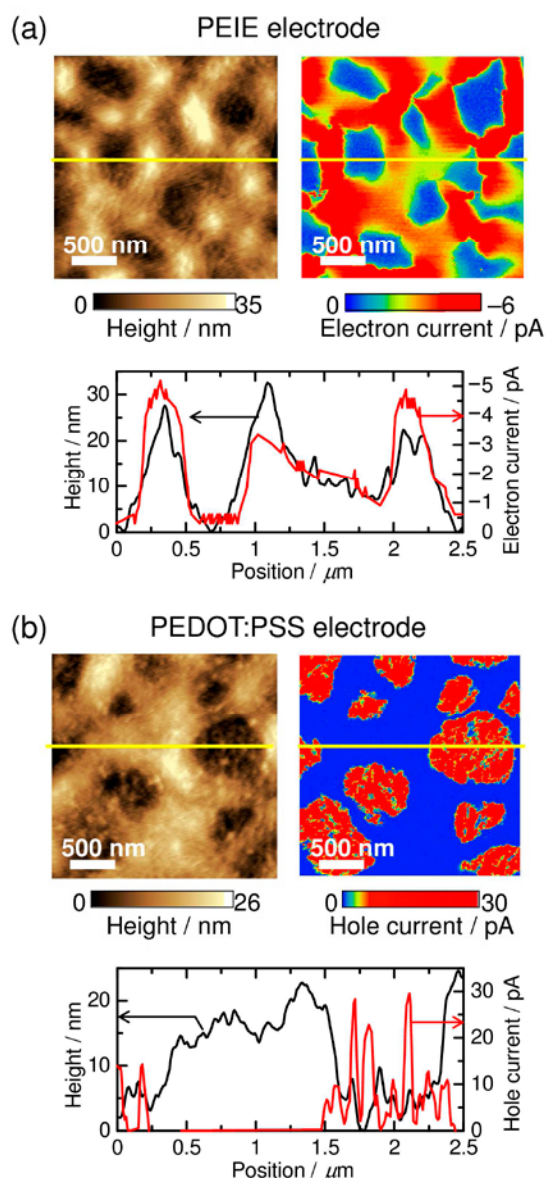


Figure 11. P3HT/N2200 ブレンド薄膜の表面形態像と電流像、黄色線部分の断面プロファイル。(a) PEIE 電極 (b) PEDOT:PSS 電極を用いて測定した結果。

5. おわりに

C-AFM を用いれば以下のことが可能になることを実証した

- (1) 正孔輸送、電子輸送といった半導体特性の違い、材料の種別を認識できる。
 - (2) 正孔輸送、電子輸送を担うナノ構造を高いコントラストと数十 nm の分解能で可視化できる。
 - (3) 局所の I - V 特性から導電率や電荷移動度など、高分子鎖の結晶化、相分離構造が持つ固有の電子物性をナノスケールで評価できる。
 - (4) 表面形態ではなく、電子的特性を反映した薄膜内部のナノ構造が可視化できる。
- このように C-AFM が明らかにするナノスケールでの電子的特性とその空間分布情報から、薄膜材料の電子機能を支配する高分子ナノ構造そのものを“みる”ことができるようになった。

謝辞

GIWAXS 測定をご指導下さいました京都大学化学研究所の金谷利治先生、小川紘樹先生に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H.-N. Lin, H.-L. Lin, S.-S. Wang, L.-S. Yu, G.-Y. Perng, S.-A. Chen, S.-H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2572 (2002).
- 2) A. Alexeev, J. Loos, M. M. Koetse, *Ultramicroscopy*, **106**, 191 (2006).
- 3) L.-T. Lee, S. Ito, H. Benten, H. Ohkita, D. Mori, *Ambio*, **41**, 135 (2012).
- 4) M. Osaka, H. Benten, L.-T. Lee, H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **54**, 3443 (2013).
- 5) M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, H. Ogawa, T. Kanaya, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24307 (2015).
- 6) Y. Kondo, M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, *ACS Macro Lett.*, **4**, 879 (2015).
- 7) R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **5**, 222 (2006).
- 8) S. Joshi, P. Pingel, S. Grigorian, T. Panzner, U. Pietsch, D. Neher, M. Forster, U. Scherf, *Macromolecules*, **42**, 4651 (2009).
- 9) S. Joshi, S. Grigorian, U. Pietsch, *Phys. Status Solidi A*, **205**, 488 (2008).
- 10) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **457** 679, (2009).
- 11) Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science*, **336**, 327 (2012).