

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.1 Fabrications and Structure Controls

📅 Wed. Sep 18, 2024 1:00 PM - 6:00 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 4:00 AM - 9:00 AM UTC 🏢 D63
(Bandaijima Bldg)

[18p-D63-1~17] 12.1 Fabrications and Structure Controls

Ryosuke Matsubara(Shizuoka Univ.), Shunsuke Yamamoto(Kyoto Univ.), Kouki Akaike(AIST)

1:00 PM - 1:30 PM JST | 4:00 AM - 4:30 AM UTC

[18p-D63-1]

[The 22nd Molecular Electronics and Bioelectronics Division Encouragement Award Speech]
Fluoroalkyl-based polar molecules exhibiting spontaneous orientation polarization

○Masaki Tanaka¹ (1.Tokyo Univ. Agri. Tech.)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[18p-D63-2]

Giant Surface Potential of Caffeic Acid

○Kouki Akaike¹, Yukihiro Shimoi¹, Takuya Hosokai¹, Yutaro Ono², Yoichi Yamada² (1.AIST, 2.Univ. of Tsukuba)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[18p-D63-3]

Surface Segregated Monolayers of Fluoroalkylated Rod-like Molecule for Asymmetric Charge Transport at Organic Semiconductor Interfaces

○Takaho Yokoyama¹, Keisuke Tajima¹ (1.RIKEN CEMS)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[18p-D63-4]

【Absence】 Molecular Orientation Growth of Perylene Diimide in Low-Temperature Deposited Films

○Emi Sugimoto¹, Nobutaka Shioya¹, Takayuki Oka¹, Takeshi Hasegawa¹ (1.Kyoto Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[18p-D63-5]

Optimal Annealing Conditions for Organic Thin Film Transistors Using Ph-BTBT-10 Revealed by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction

○(D)Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, Hiroki Nakano², Hiroaki Iino², Takeshi Hasegawa¹ (1.ICR, Kyoto Univ., 2.FIRST, Tokyo Tech.)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[18p-D63-6]

Optimal annealing conditions for Ph-BTBT-10 polycrystalline thin films after heating at liquid crystal temperature

○Hiroki Nakano¹, Takayuki Oka², Nobutaka Shioya², Takeshi Hasegawa², Hiroaki Iino¹ (1.FIRST, Tokyo Tech., 2.ICR, Kyoto Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[18p-D63-7]

Crystallization behavior of C8-BTBT thin films from the liquid crystal state controlled by film thickness

○(M1)Yusuke Nakano¹, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹ (1.Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[18p-D63-8]

Spatiotemporal Control of Fullerene Crystallization with Focused Laser Beam

○Wataru Fushimoto¹, Hozumi Takahashi¹, Mihoko Maruyama¹, Ryo Suzuki², Masaru Tachibana², Teruki Sugiyama³, Hiroshi Yoshikawa¹ (1.Osaka Univ., Japan, 2.Yokohama City Univ., Japan, 3.National Yang Ming Chiao Tung Univ., Taiwan)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[18p-D63-9]

Anisotropic crystal growth and control of nucleation point in blue phase liquid crystal

○(DC)Kazuma Nakajima¹, Masanori Ozaki¹ (1.Osaka Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[18p-D63-10]

【Absence】 Polarization State of Ferroelectric Nematic Liquid Crystal Induced by Interfacial Symmetry

○Hirokazu Kamifuji^{1,2}, Kazuma Nakajima^{1,2}, Mahiro Nakase¹, Yuji Tsukamoto¹, Hirotsugu Kikuchi³, Masanori Ozaki¹ (1.Osaka Univ., 2.JSPS Research Fellow, 3.Kyushu Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ English Presentation

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[18p-D63-11]

Observation of Precursor Film Growth from Smectic Liquid Crystal State of Vacuum-deposited 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene Thin Film

○MEIYU CHEN¹, Shingo Maruyama¹, Keita Aizawa¹, Naoya Otsuka¹, Eita Shoji¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹ (1.Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[18p-D63-12]

Pseudo-reversible chromism of an organic-inorganic hybrid water inclusion crystal

○Jun Kuwada¹, Matsuo Takumi^{1,2}, Hayashi Shotaro^{1,2} (1.Kochi Univ. of Tech., 2.Res. Int. KUT)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[18p-D63-13]

OECT with temperature-responsive copolymer and PEDOT:PSS blend films

○Kotaro Nara¹, Shunsuke Yamamoto^{1,2}, Masaya Mitsuishi¹ (1.Tohoku Univ., 2.Kyoto Univ.)

◆ English Presentation

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[18p-D63-14]

Photopolymerization of Polydiacetylene using Evanescent Waves

○Hongfei Sun¹, Feng Wei¹, Dai Taguchi¹, Takaaki Manaka¹ (1.Tokyo Tech)

◆ English Presentation

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[18p-D63-15]

Relationship between molecular packing and high degree of orientation in azo dye films

○(D)Jian Yu^{1,2}, Atsuya Muranaka³, Kiyohiro Adachi⁴, Masamitsu Ishitobi⁵, Hirohito Umezawa⁶, Masanobu Uchiyama³, Daisuke Hashizume⁴, Yutaka Yamagata², Toshihiko Tanaka², Shinya Matsumoto^{1,2}, Tetsuya Aoyama² (1.Yokohama Nat. Univ., 2.RIKEN RAP, 3.RIKEN CSRS, 4.RIKEN CEMS, 5.Central Glass Co., Ltd., 6.NIT, Fukushima College.)

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[18p-D63-16]

Polarized Light-emitting Electrochemical Cells using Polyfluorene and Polycaprolactone Blend Film by Floating-film Transfer Method

○Towa Nagao¹, Masaki Yasukawa¹, Shyam Pandey¹, Masahiro Misaki², Shuichi Nagamatsu¹ (1.Kyutech, 2.Nara KOSEN)

5:45 PM - 6:00 PM JST | 8:45 AM - 9:00 AM UTC

[18p-D63-17]

Fabrication of p-i-n type Indoor Organic Photovoltaics using Floating-Film Transfer Method

○Ryushin Nakamichi¹, Shyam Pandey¹, Shuichi Nagamatsu¹ (1.Kyutech)

自発配向分極を示すフッ化アルキル極性分子の開発

Fluoroalkyl-based polar molecules exhibiting spontaneous orientation polarization

東京農工大¹ ○田中 正樹¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, ○Masaki Tanaka¹

E-mail: m-tanaka@me.tuat.ac.jp

Alq₃などの極性分子が真空蒸着過程で永久双極子（PDM）を膜厚方向へ平均的に配向し、自発的な配向分極（SOP）を示すことが報告されている^[1]。PDM配向のメカニズムは未解明の部分が多いが、蒸着速度や基板温度によりSOPを制御できることが見出されている^[2]。一方で、薄膜内部の分子の平均的な配向方向を改善するための本質的な分子設計はほとんど開発されていない。本研究では、真空蒸着による分子配向形成が、成膜過程における分子の異方的な相互作用に由来すると考え、フッ化アルキル（CF₃）基を部分的に導入した極性分子を設計した^[3]。CF₃基は分極率が小さいため、分子間の相互作用が相対的に弱まることで、成膜過程表面でCF₃基が表面（真空）側に優先的に配向し、分子配列方向が平均的に揃った薄膜を形成できると期待した。

開発したフッ化アルキル極性分子の真空蒸着薄膜の膜厚に対する表面電位の変化をFig. 1示す。 δ^- に分極したヘキサフルオロプロパン（6F）基を有する極性分子6F-2TRZの真空蒸着薄膜は膜厚に比例して増大する負の表面電位を示した。負の表面電位極性は、6F基が平均的に薄膜表面側へ配向していることと対応しており、6F骨格を利用した配向制御が可能であることがわかった。また、6F基の配向誘起効果を利用してSOP極性を制御するために、強い電子求引性を示すベンゾニトリル基を導入した6F-2BNを新たに設計した。相対的に δ^+ に分極した6F基を有する6F-2BNの蒸着薄膜は正の表面電位を示したことから、6F骨格分子において、分子内のPDM方向を制御することで、正・負のSOPを自在にデザインできることがわかった。これまでに、大きなPDMと高配向を両立する極性分子を開発しており、大きなSOP（単位膜厚あたりの表面電位：200 mV/nm 以上）を実現したので、本講演で合わせて紹介する予定である。

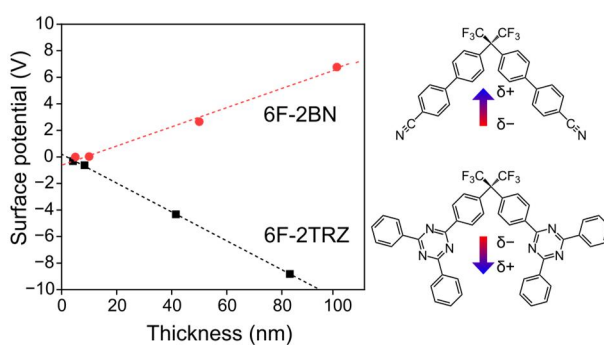


Fig. 1. Thickness dependence of surface potentials on vacuum-deposited films of polar molecules.

[謝辞]共同研究者：九州大学 安達千波矢教授、中野谷一准教授、Morgan Auffray 博士。本研究の一部は、JSPS 科研費、JST 創発、稲森財団、マツダ財団、服部報工会、カシオ財団、新世代研究所、徳山科学技術振興財団の助成を受けて行われました。

[参考文献][1] E. Ito et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 7306 (2002).[2] Y. Noguchi et al., *Synth. Met.* **288**, 117101 (2022). [3] M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).

カフェ酸の巨大表面電位

Giant Surface Potential of Caffeic Acid

産総研¹, 筑波大² ○赤池 幸紀¹, 下位 幸弘¹, 細貝 拓也¹, 小野 裕太郎^{1,2}, 山田 洋一²

AIST¹, Univ. of Tsukuba², °Kouki Akaike¹, Yukihiro Shimoi¹, Takuya Hosokai¹, Yutaro Ono^{1,2}, Yoichi Yamada²

E-mail: kouki.akaike@aist.go.jp

地球規模の問題となっている電子ゴミの廃棄環境負荷を低減するため、生分解性材料、植物由来材料をエレクトロニクスに応用する動きが出てきている[1]。我々は、コーヒーなどに含まれるカフェ酸(CfA、Fig. 1)を電極修飾層に応用し、有機エレクトロニクス分野で用いられる各種電極表面の仕事関数を増やし、ホール注入障壁を低下させることで、単層デバイスに流れる電流密度を増幅できることを報告した[2]。CfA は、アクリル酸に金属と相互しやすいカテコール基が結合している。この官能基が優先的に金属表面に吸着することで永久双極子をある程度揃え、双極子層を形成すると考えられる。最近、超高真空ケルビンプローブ(KP)を用いて CfA の膜厚に対する表面電位の変化を改めて調べた。その結果、双極子層の形成後に CfA をさらに堆積すると、電位勾配は小さいが、巨大表面電位(GSP)が発生することを発見したので、本講演で発表する。

インジウムスズ酸化物(ITO)基板を溶媒洗浄後、CfA を高真空中(5×10^{-4} Pa)、1 Å/s で蒸着した。得られた試料を超高真空中(ベース圧： 3×10^{-7} Pa 以下)で、*in situ* で KP 測定を行った(Fig. 1)。水晶振動子で測定した膜厚が 1 nm 前後で、表面電位が -500 mV 上昇し(仕事関数の増加に対応)、2 nm までは変化がなかった。これは、文献[2]と同様に、界面双極子層の形成を示唆する。2 nm 以降も徐々に表面電位が変化し、30 nm 以降では、-6.85 mV/nm の傾きで表面電位が上昇するため、GSP が発生したと考えられる。この GSP は、大気曝露すると消失した。最近、バイカレインなどの漢方成分でも GSP が生じることがわかってきたが[3]、極性植物分子で負の GSP が初めて観測された例となる。

なお、CfA を 50 nm まで逐次堆積した試料の大気中 KP 測定では、10 nm 程度の膜厚で仕事関数の値が飽和した[2]。この結果は、界面双極子層の形成を実験的に裏付けられたが、GSP は発生しないと結論づけた[2]。

<文献>

- [1] Su *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **125**, 100917 (2022).
- [2] Akaike *et al.*, *Adv. Mater. Interf.* **10**, 2201800 (2023).
- [3] Akaike *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 19402 (2023).

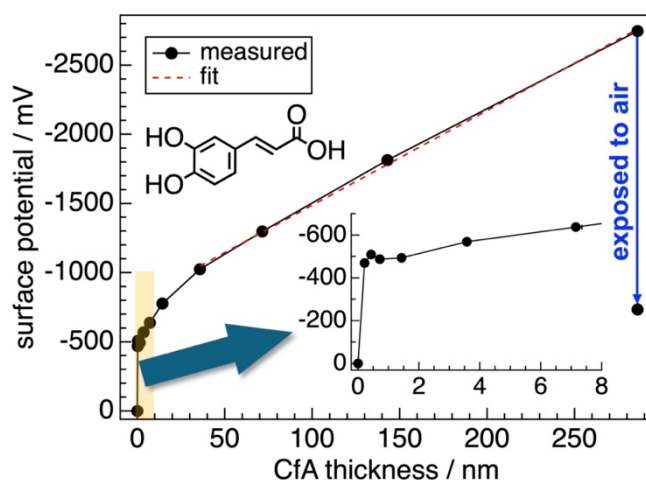


Fig. 1 Evolution of CPD against thickness of CfA. The inset magnifies the change in CPD in the range of 0-8 nm. The molecular structure of CfA is also illustrated.

棒状分子による高密度な表面偏析単分子膜の形成と 非対称な電気伝導特性の発現

Surface Segregated Monolayers of Fluoroalkylated Rod-like Molecule for Asymmetric Charge Transport at Organic Semiconductor Interfaces

理研 CEMS¹, °横山 高穂¹, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, °Takaho Yokoyama¹, Keisuke Tajima¹

E-mail: takaho.yokoyama@riken.jp

表面偏析単分子膜(SSM)は、表面エネルギーの低い部分を有する分子が、自由エネルギーの最小化を駆動力として有機薄膜上に自発的に形成する2次元層を指す[1]。SSMはこれまで、有機半導体分子の一部を修飾することで形成されてきたが、薄膜材料に合わせた合成が必要であった。そこで本研究では、薄膜の分子との類似性に依らない分子設計により高密度なSSMを形成することを目的として、Fig. 1内に示すビフェニルとフルオロアルキルを有する棒状分子(F-BiPh-Ph)を合成した。ポリチオフェン系の半導体高分子であるP3HTとF-BiPh-Phの混合溶液を用いて基板上にスピコートで製膜を行い、表面偏析挙動と電子物性に関する各種評価を行った。

紫外線光電子分光(UPS)によってイオン化ポテンシャル(IP)を評価したところ、溶液中のF-BiPh-Ph濃度とともにIPが増加し、飽和を迎えた(Fig. 1)。IPの増加は、F-BiPh-Phが有する双極子モーメントがSSM内で配列することで生じる真空準位(E_{vac})のシフトに由来する。飽和となる濃度で製膜した際のF-BiPh-Phの表面被覆率を角度分解X線光電子分光(AR-XPS)により評価したところ、 2.9 nm^2 と見積もられ、自己組織化単分子膜(3.3 nm^2)[2]に近い密なSSMが形成されることを見出した。

薄膜転写法[3]によりSSMをP3HTの間に導入し電流密度-電圧(J - V)特性を評価したところ、電流の方向に依存した非対称な伝導性が観測された(Fig. 2)。この非対称性は、SSMによる E_{vac} のシフトによりホール伝導に際してエネルギー障壁が一方向で生じるためと考えられる。

以上、新規棒状分子によるSSMの形成とそれに伴う界面での電気伝導特性への影響を明らかにした[4]。

[1] K. Tajima, *Polym. J.* **2019**, 51, 1117.

[2] K. Tamada, *et al. Langmuir* **2001**, 17, 1913.

[3] Q. Wei, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1865.

[4] T. Yokoyama and K. Tajima, *ACS Appl. Electron. Mater.*

Accepted for publication

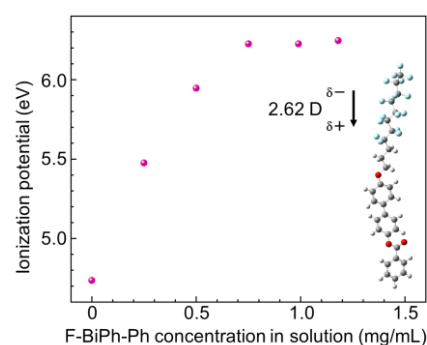


Fig. 1 Ionization potential of P3HT films with SSM prepared by variable concentration of F-BiPh-Ph. The inset shows the molecular structure and the calculated dipole moment of F-BiPh-Ph.

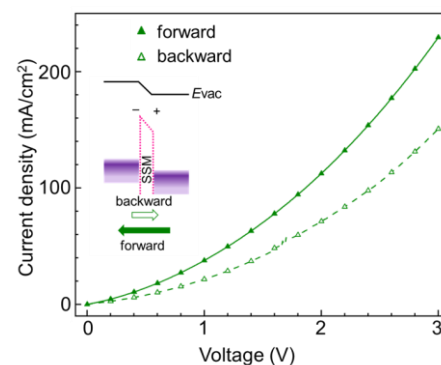


Fig. 2 Direction dependent J - V characteristics of P3HT films with SSM in between. The inset shows energy level alignments of the HOMO band of P3HT (purple boxes) near the interface.

低温下におけるペリレンジイミド蒸着膜の分子配向成長

Molecular Orientation Growth of Perylene Diimide in Low-Temperature Deposited Films

京大化研¹ °(M2)杉本 恵美¹, 塩谷 暢貴¹, 岡 昂徹¹, 長谷川 健¹

Kyoto Univ.¹, °Emi Sugimoto¹, Nobutaka Shioya¹, Takayuki Oka¹, Takeshi Hasegawa¹

E-mail: sugimoto.emi.38n@st.kyoto-u.ac.jp

有機半導体の薄膜中における分子配向はデバイスの物性に大きく影響を与えるため、薄膜デバイスの高効率化には、分子配向を自在に制御する技術の開発が長い間望まれている。例えば、低分子系の半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池では、Face-on 配向膜が優れた特性を示すことが報告されている^[1, 2]。しかし、実際に使われる低分子性半導体材料の多くは、薄膜中で典型的に End-on 配向を示すため^[3]、Face-on 配向に制御する手法が特に望まれている。これまでに我々の研究グループは、基板温度を低温に制御し蒸着することで、ペンタセンやペリレンジイミド誘導体 (PTCDI- C_n ; Fig. 1) の Face-on 配向を実現している^[4]。このように低温蒸着法は薄膜中の分子配向を制御する手法として有用である一方、低温下における配向成長の機構は未だ明らかになっていない。本研究では、PTCDI- C_n をモデル化合物として選び、低温下における薄膜の成長機構を明らかにするため、膜厚が異なる薄膜試料の構造を二次元微小角入射 X 線回折法 (2D-GIXD) および赤外 p 偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS) により解析した。

PTCDI- C_n 蒸着膜の分子配向を 2D-GIXD および pMAIRS を用いて解析した結果、厚さが数十 nm 以上の薄膜においては、これまでの結果と同様にして、分子は主として Face-on 配向を示すことが分かった。他方、10 nm 以下の超薄膜では、低温蒸着法を用いているにもかかわらず、室温で製膜した場合と同様な End-on 配向が形成されるという予想外の結果が得られた。実際、膜厚の異なるこれら薄膜のオーダーパラメータを pMAIRS スペクトルから求めると、膜厚との間に明確な相関関係が認められた。一般的に、常温下で作製した蒸着膜においては、膜厚に対してこのような劇的な配向変化を示さないため、本研究結果は興味深い。発表当日は、本研究で明らかにした膜厚に依存する分子配向の制御機構を考察する。

References 1) N. A. Ran, et al., *Nat. Commun.* **2017**, 8,

79. 2) B. P. Rand, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2012**,

22, 2987. 3) A. Sugie, et al., *J. Phys. Chem. C*

2020, 124, 9765. 4) N. Shioya, et al., *Sci. Rep.*

2019, 9, 579.

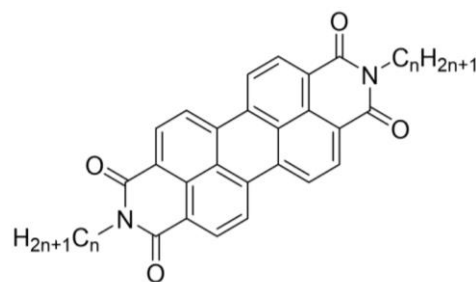


Fig 1. Chemical structure of PTCDI- C_n .

赤外分光法と X 線回折法で解明する Ph-BTBT-10 薄膜トランジスタの最適なアニール条件 Optimal Annealing Conditions for Organic Thin Film Transistors Using Ph-BTBT-10 Revealed by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction

京大化研¹, 東工大未来研² °岡 昂徹¹, 塩谷 暢貴¹, 中野 博貴², 飯野 裕明², 長谷川 健¹

ICR, Kyoto Univ.¹, FIRST, Tokyo Tech.²

°Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, Hiroki Nakano², Hiroaki Iino², Takeshi Hasegawa¹

E-mail: oka.takayuki.58v@st.kyoto-u.ac.jp

低分子有機半導体材料は、有機物の軽量かつ柔軟な性質を利用したフレキシブルデバイスへの応用や、溶液プロセスによる大面積加工の産業的価値の観点から注目を集めている。特に、2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-10 ; Fig.1a)は、p 型半導体材料として大きな注目を集めている[1]。この化合物の薄膜は熱アニールによって電荷輸送特性が大幅に向上するため[1]、その構造-物性相関を調べることは重要である。これまでの研究によると、熱アニールに伴い“薄膜相”と呼ばれる薄膜に特有の構造から単結晶と同じ構造である“バルク相”へと変化することが調べられている[1]。加えて、熱アニールの温度や室温までの冷却速度に依存して、形成されるバルク相の分子パッキングに乱れが生じることが X 線回折法 (XRD) から調べられている[2, 3]。一般的に、このような分子パッキングの乱れは電荷輸送に負の影響を及ぼすため、Ph-BTBT-10 を用いたトランジスタの高性能化には、秩序性の高いバルク相の薄膜を得ることが必要不可欠である。本研究では、XRD と赤外分光法を用いて、結晶構造解析と“官能基単位のパッキング解析”を組み合わせることで、薄膜中で分子パッキングの乱れが生じる原因を解明した。得られた知見に基づいて、乱れを抑制するための最適なアニール条件を検討した。

スピスコート膜に液晶相転移点 (423 K) 以上で熱アニールを行った場合、高温状態からの急激な冷却によって分子パッキングの乱れが生じることを XRD の解析結果から明らかにした (Fig.1c)。また、赤外スペクトルの解析結果から、乱れた分子パッキングを有する薄膜においては、アルキル側鎖のコンフォメーションも一部乱れていることを見出した (Fig.1b)。つまり、加熱により部分的に溶融したアルキル側鎖が分

子の結晶化を阻害していることが示唆される。発表ではアルキル側鎖のコンフォメーションに注目し、分子パッキングの乱れを制御するための最適なアニール条件について詳しく述べる。

References 1) Iino, H.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6828. 2) Hofer, S.; et al. *Chem. Mater.* **2021**, 33, 1455. 3) Shioya, N.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 11918.

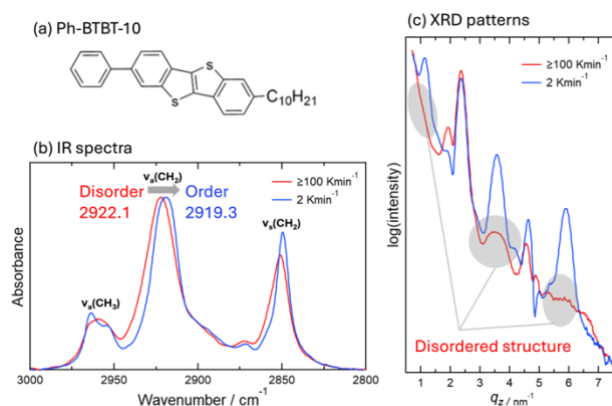


Fig.1 (a) Chemical structure of Ph-BTBT-10. (b) IR spectra and (c) XRD patterns of thin films.

液晶相温度で加熱後の Ph-BTBT-10 多結晶薄膜における 高移動度を示すための最適な熱アニール処理条件

Optimal annealing conditions for Ph-BTBT-10 polycrystalline thin films after heating
at liquid crystal temperature

東工大未来研¹, 京大化研² °中野 博貴¹, 岡 昂徹², 塩谷 暢貴², 長谷川 健², 飯野 裕明¹

FIRST, Tokyo Tech.¹, ICR, Kyoto Univ.²

°Hiroki Nakano¹, Takayuki Oka², Nobutaka Shioya², Takeshi Hasegawa², Hiroaki Iino¹

E-mail: nakano.h.aj@m.titech.ac.jp

液晶性有機半導体である 2-decyl-7 phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-10: Fig.1(a)) は、液晶薄膜を前駆状態として高い配向秩序性を有しながら平坦、均一な多結晶薄膜が実現可能であり、その優れた特性から有機薄膜トランジスタへの応用が期待されている。さらに Ph-BTBT-10 は、143～210℃までの温度領域にて固体に近い高秩序の液晶相であるスメクチック E (SmE) 相を発現することで、有機溶媒への高い溶解性と有機半導体薄膜の高い耐熱性を実現する材料になる。Ph-BTBT-10 結晶薄膜の加熱過程では 143℃までは結晶状態を保持できるが、143℃以上の SmE 相温度に加熱すると Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜の移動度が低下する傾向がある[1]。工業的には、デバイス作製時に様々な熱プロセスへの耐久性が求められ、143℃以上の SmE 相温度に加熱しても移動度が高く保たれることが求められる。そこで本研究では、SmE 相温度である 150℃に加熱後の Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜に対して、最適な熱アニール処理を行うことで高移動度のトランジスタの実現を目指した。

Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜を熱酸化膜付きのシリコンウェハ上に溶液プロセスであるスピコート法にて製膜する。冷却過程で液晶相を示す温度で製膜し液晶薄膜を前駆状態とすることで、平坦な多結晶薄膜を形成することができる。この多結晶薄膜を 150℃の SmE 相温度に加熱し、その後、急冷や徐冷など様々な熱アニール条件で熱処理を行った。移動度はボトムゲートボトムコンタクト構造のトランジスタを作製し、その特性より求めた。

Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜において、120℃で 15 分間の熱アニールを行うとバイレイヤー結晶構造（バルク相）が形成され、移動度は $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示した (Fig.1(b) annealed)。一方、Ph-BTBT-10 多結晶薄膜を SmE 相の温度である 150℃で 15 分間の加熱を行った後、急冷すると移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ まで低下した (Fig.1(b) 150℃_rapid)。再度 120℃で 15 分間の熱アニールを行っても、移動度は $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ までしか向上しなかった。一方で、SmE 相温度で加熱した SmE 薄膜を室温まで徐冷した多結晶薄膜は、追加の熱アニールをしなくても移動度は $1.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した (Fig.1(b) 150℃_slow)。当日は、前講演の赤外線分光法と X 線回折法で明らかになった構造・物性相関と合わせて、最適な熱アニール処理条件について考察する。

[1] H. Iino et al., *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015).

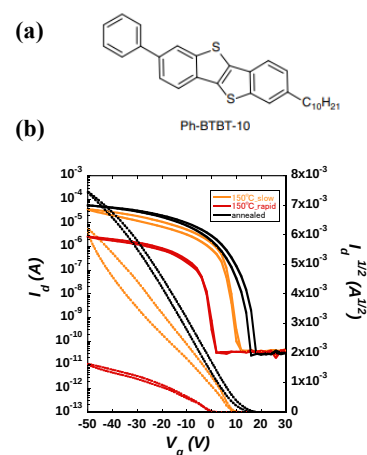


Fig.1 Transistor characteristic of Ph-BTBT-10. (a) Chemical structure. (b) Transfer characteristics.

C8-BTBT 薄膜における液晶状態からの結晶化挙動の膜厚による制御

Crystallization behavior of C8-BTBT thin films

from the liquid crystal state controlled by film thickness

東北大院工[○](M1) 中野 佑亮、丸山 伸伍、神永 健一、松本 祐司

Tohoku Univ., [○]Yusuke Nakano, Shingo Maruyama, Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: nakano.yusuke.r6@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】高品質な結晶性有機半導体薄膜の作製技術は、デバイス特性の向上において重要である。特に、SiO₂膜やガラスなどの非晶質基板上に単結晶性の薄膜を大面積成長させる薄膜プロセスが求められている。我々のグループでは、SiO₂/Si 基板上に真空蒸着した 2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2b]ベンゾチオフェン (C8-BTBT) について、ポストアニールによる液晶状態を経由した結晶化プロセスを、基板温度の勾配を用いて制御することで、mm スケールの比較的大きなドメインを有する薄膜が作製できることを報告してきた^[1]。しかし、この方法は温度勾配を実現するための特殊な基板ステージを必要とすることから実用性は低かった。そこで、本研究では、一般的な蒸着装置でも容易に実現可能な、基板内の膜厚の変化を用いて薄膜の結晶化挙動を制御することを目指し、C8-BTBT 薄膜の液晶状態からの結晶化挙動の膜厚依存性を調査した。

【実験方法】C8-BTBT 薄膜は、赤外レーザー蒸着法を用いて、室温で SiO₂/Si(100)基板上に蒸着速度 6 nm/min で製膜した。この際、蒸着面積を一定にするためにメタルマスクを用いた。結晶核形成および成長速度の膜厚依存性を調査するために、膜厚 400-2400 nm の試料を作製した。これらの試料を、窒素 200 Torr 雰囲気下で C8-BTBT の液晶転移温度 (110℃) 以上である 115℃まで昇温して膜全体を液晶状態にした後、105℃まで 50℃/min で降温して静置し、偏光顕微鏡を用いて結晶化過程のその場観察を行った。

【結果と考察】Fig.1 に膜厚 1600 nm における偏光顕微鏡観察の結果を示す。105℃に到達した時間を 0 s として、3222 s 後に結晶核が形成し、169 μm/s の速度で放射状に結晶化が進行した。同様の観察を、異なる膜厚をもつ C8-BTBT 薄膜に対して行い、結晶化進行速度と核形成時間を膜厚に対してプロットした (Fig.2)。結晶化進行速度は、膜厚に大きく依存せず 130-200 μm/s の値を示した。一方で、核形成時間は膜厚に反比例して減少した。この挙動は、均一核形成の理論によって説明できる^[2]。当日は、この実験結果に基づいて、基板内の薄膜の膜厚変化を利用した C8-BTBT 薄膜の結晶成長制御についても報告する。

【参考文献】[1] K. Tsujita *et al.*, *CrystEngComm*, **25**, 64-71 (2023).

[2] L. Yu *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**:e1602462 (2017).

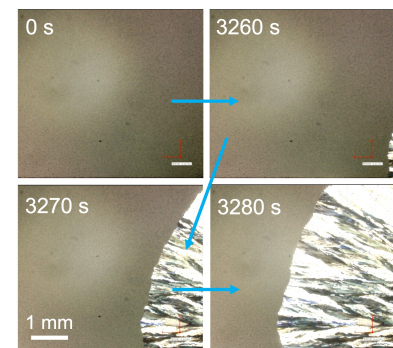


Fig. 1 POM images during crystallization.

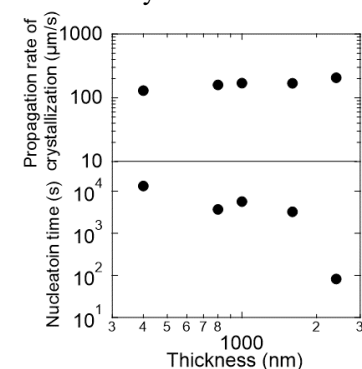


Fig.2 Dependences of the propagation rate of crystallization and the nucleation time on the film thickness.

集光レーザービームを用いたフラーレン結晶化の時空間制御

Spatiotemporal Control of Fullerene Crystallization with Focused Laser Beam

阪大院工¹, 横浜市大院生命ナノ², 陽交大応化³

○(M2) 伏本 航¹, 高橋 秀実¹, 丸山 美帆子¹, 鈴木 凌², 橘 勝², 杉山 輝樹³, 吉川 洋史¹

Osaka Univ., Japan¹, Yokohama City Univ., Japan², National Yang Ming Chiao Tung Univ., Taiwan³

°Wataru Fushimoto¹, Hozumi Takahashi¹, Mihoko Maruyama¹, Ryo Suzuki², Masaru

Tachibana², Teruki Sugiyama³, and Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: fushimoto.w@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】高開口数の対物レンズを用いて集光されたレーザービームは光力や局所的な温度上昇など種々の物理現象を誘起することができる。近年、本技術は分子を捕捉対象として、集光領域に分子を濃縮させることで結晶の核発生や成長を時空間制御する手法としても活用されている[1]。本研究では、集光レーザービームを用いた結晶化制御の新しい対象としてフラーレンに着目した。フラーレンは弱い分子間引力（例: van der Waals 力）によって様々な形状・構造の分子性結晶を形成することが知られており、また分子性結晶としては非常に大きな弾性変形を示すなど、特異な力学的・電気的性質を示す材料として注目されている[2]。そこで本研究ではフラーレン結晶の形状・構造を制御可能な新規手法開発を目指し、フラーレン結晶の成長の速度や方向、結晶の力学特性に集光レーザービームが与える影響を評価した。

【実験】結晶形成の実験では、フラーレン C₆₀ を乳鉢/乳棒で 30 分粉碎し、トルエン中でさらに 30 分間超音波を印加しながら溶解させた。溶解度の最も高い 5 °C の保冷庫で 24 時間、室温下でさらに 24 時間静置させた溶液を PTFE (0.2 μm) フィルターでろ過することでフラーレンの過飽和溶液（溶解度 @25°C: 2.9 mg/mL）を調製した。この溶液を特注石英セルへ加え、対物レンズ (50×, NA=0.8, Olympus) を用いて近赤外波長の連続発振レーザー (λ=1064 nm, 直線偏光, レンズ透過後出力 1 W) を気液界面へ集光照射した。結晶化の様子は CMOS カメラを用いて透過像として撮影した。結晶成長の実験では、上記のトルエン過飽和溶液を石英セル中で蒸発させることで種結晶を作製し、その結晶の近傍 (15-20 μm) にレーザーを集光照射した。力学特性の評価には微小探針の押込みによるインデンテーション試験を実施した。

【結果】図 1a には巨大結晶が得られた際の様子を示す。5 分で約 10 μm の結晶が形成され、10 分で約 100 μm の巨大結晶へ成長した。図 1b にはシート状結晶（幅 50 μm, 厚さ 10 μm）の近傍に集光レーザービームを照射した際の様子を示す。レーザー照射直後から照射領域方向への成長が促進され、成長速度が最大で約 20 倍増加することがわかった。本結果は、集光レーザービームがフラーレンの結晶化（結晶核生成・成長）を促進する効果があることを明確に示している。また、レーザーで結晶を強制的に成長誘起させた結晶はヤング率が低下する結果を得ており、力学特性への影響についても報告する。

[1] T. Sugiyama, et al., *Acc. Chem. Res.* **45**, 11, 1946–1954 (2012). [2] Y. Funamori, et al., *Carbon* **169**, 65–72 (2020).

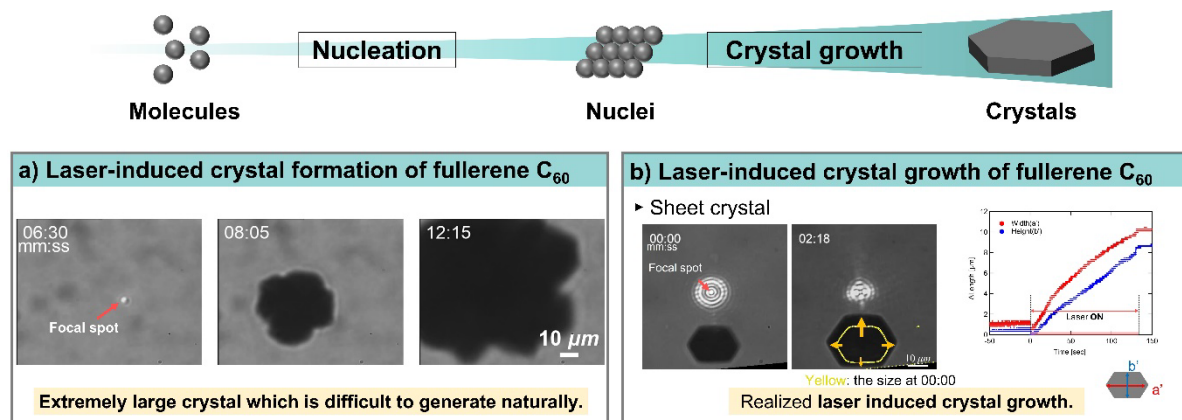


Figure 1. Overview of fullerene crystallization by using a focused laser beam.

ブルー相液晶の異方的結晶成長と核成長起点の制御

Anisotropic crystal growth and control of nucleation point

in blue phase liquid crystal

阪大工¹, ^{○(DC)}仲嶋 一真¹, 尾崎 雅則²

Osaka Univ.¹, ^{○(DC)}Kazuma Nakajima¹, Masanori Ozaki²

E-mail: knakajima@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp



ブルー相 (BP) 液晶は三次元周期構造を自己組織するキラル液晶相であり、コレステリック (Ch) 相と等方相との間で発現する。BP 液晶は光学的等方性やサブミリ秒の電界応答等の特性を有し、ディスプレイや位相変調素子への応用に向けて研究が行われている。BP 液晶の配向制御はデバイス性能向上に寄与するが、その複雑な液晶分子配列から、十分な結晶方位制御や巨大なドメインを得る配向手法は未だ開発されていない。本研究では、一様に配向させた Ch 相から BPI へと相転移させることで、BPI の巨大な単結晶が得られるとともに、BPI が結晶性固体のような結晶成長特性を示すことを見出した。また、Ch 相での配向状態に局所的な変化を印加することで、BPI の核生成位置を制御できることを実証した。

一様配向の Ch 相から相転移して結晶成長した BPI は、図 1 に示すように四角い形状となり、その形状と結晶軸が対応する。よって、BPI は結晶成長速度に異方性を有し、菱形十二面体となることが示唆された。また、Ch-BPI 相転移が局所的に大きな弾性エネルギーを有する領域から生じる特性を利用し^[1]、光配向によって Ch の配向状態を局所的に変化させることで、図 2 のように BPI の核生成位置を制御することに成功した。本研究は、ソフトマター結晶成長に関する興味深い知見を提供するとともに、巨大な BPI 結晶の作製技術を提供し、BPLC デバイスの電気的および光学的性能の向上に貢献することが期待される^[2]。

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費助成金 (JP23H02038)

および特別研究員奨励費 (23KJ1507) の援助のもとに行われた。

【参考文献】[1] K. Nakajima *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **17**, 046002 (2024).

[2] K. Nakajima *et al.*, *Soft Matter*, **20**, 4072 (2024).

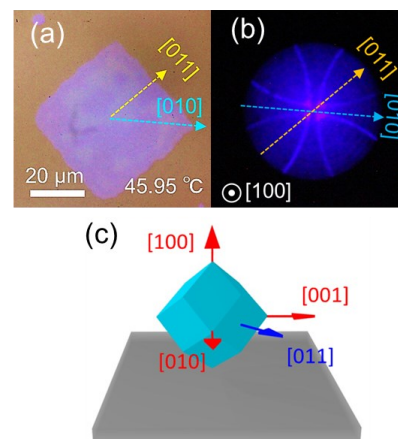


Fig 1. (a) POM image and (b) Kossel diagram of the BPI crystal transitioned from uniformly oriented Ch. (c) Schematic of BPI crystal geometry in perspective view.

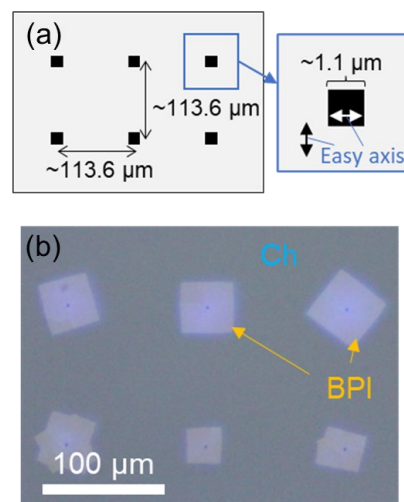


Fig 2. (a) Schematic of photoalignment pattern with locally disordered easy axis. (b) POM image of Ch-BPI phase transition on the pattern.

界面对称性により誘起される強誘電性ネマティック液晶の分極状態

Polarization State of Ferroelectric Nematic Liquid Crystal Induced by Interfacial Symmetry

阪大院工¹, 特別研究員 DC1², 九大先導研³ ○(D1)上藤 大和^{1,2}, 仲嶋 一真^{1,2},
中瀬 蒔優¹, 塚本 脩仁¹, 菊池 裕嗣³, 尾崎 雅則¹

Osaka Univ.¹, JSPS Research Fellow.², Kyushu Univ.³, °Hirokazu Kamifuji^{1,2}, Kazuma Nakajima^{1,2},
Mahiro Nakase¹, Yuji Tsukamoto¹, Hirotsugu Kikuchi³, Masanori Ozaki¹

E-mail: hkamifuji@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【緒言】 近年, 流動性を有しながら対称性の高い相状態で固体強誘電体に匹敵する強誘電特性を発現する強誘電性ネマティック液晶 (NFLC) が発見され^[1], 液晶性と強誘電性を兼ね備えた新規の応用が期待されている. これらの応用には, 基板界面での配向処理により分子・自発分極の配列を意図的に制御した分極ドメインのデザインが求められる. しかし, NFLC の分子配向メカニズムには未解明な要素が多く, 最も汎用的なラビング処理をポリイミド膜に施した場合においても, 基板界面において分極方向が一様に固定されることが明らかになったが^[2] 直接的な要因は明らかでない. 本研究では, 配向処理により界面に付与されるパラメータの内, 後述する界面の対称性に関するものが分子配向に大きく影響すると考え, それらが NFLC の分極状態に及ぼす影響を調査した.

【実験】 本研究では界面でのパラメータとして, 主に界面近傍での分子傾斜である「プレチルト」と「配向膜の極性」に着目した. プレチルトの効果の調査のため, ポリイミド系・アゾ系配向剤にそれぞれラビング・斜め光照射処理を施すことでプレチルトを付与した. 最後に2枚の基板を貼り合わせ NFLC を封入した. 同時にプレチルトを付与しない素子も作製し, その配向状態を偏光顕微鏡 (POM) により観察した. 配向膜の極性の効果及びその他の結果の詳細については当日発表する.

【結果・考察】 Fig. 1 に各条件の素子における POM 像を示す. 同一配向膜においてそれぞれの POM 像は全く異なるが, プレチルトに着目した際, POM 像のテクスチャがそれぞれ類似していることが読み取れる. ここで, プレチルトがある素子に対して先行研究のモデル^[2] を仮定した透過率シミュレーション, プレチルトがない素子に対して電界応答観察を行うことで, プレチルトがそれぞれの界面の分極状態に及ぼす効果を調査した. これらの実験より, プレチルトがある場合, 界面での分極方向が一様に固定され, プレチルトがない場合, 界面で分極方向が一様に固定されず2つの安定状態が混在していることが明らかになった (Fig. 2). これは, プレチルトによって界面での極角方向の対称性が崩れ, 界面の分極方向に起因する2つの安定状態に有意な差が生じたためであると考えられる.

【謝辞】 本研究の一部は, 文部科学省科研費 (20H00391, 21K18722), JSPS 科研費 (23H00303) 及び特別研究員奨励費 (24KJ1622) の支援を受けた. また, 試料の一部は JNC から提供支援を受けた.

【参考文献】

- [1] H. Nishikawa *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1702354 (2017).
[2] H. Kamifuji *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **16**, 071003 (2023).

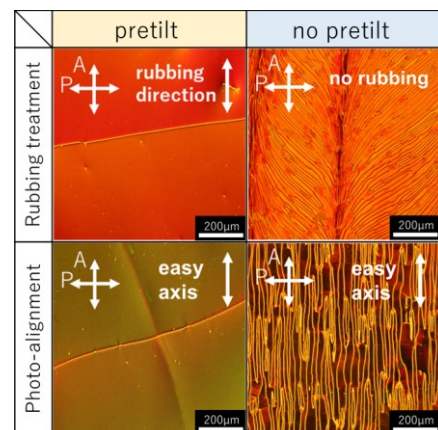


Fig. 1. POM images under each pretilt condition.

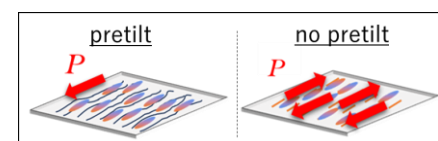


Fig. 2. Effect of pretilt on the polarization state of NFLC at the substrate interface.

Observation of Precursor Film Growth from Smectic Liquid Crystal State of Vacuum-deposited 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene Thin Film

Tohoku Univ., °(M2)Meiyu Chen, Shingo Maruyama, Keita Aizawa, Naoya Otsuka, Eita Shoji,

Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: chen.meiyu.s2@dc.tohoku.ac.jp

[Introduction] The macroscopic wetting spread of a droplet is often accompanied by its molecular-level thick precursor film extending ahead of the front of the droplet contact line.^[1] Although there have been conducted many studies on precursor films for various liquid materials such as polymers, the precursor films of liquid crystal materials have been still poorly understood.^[1,2] We have reported the growth of precursor film from thin-film 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) in the SmA phase.^[3] In this study, we investigated the growth of precursor film from thin film 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene (D12AB, Fig.1 (a)), which reportedly has a smectic C phase at 78-121°C.^[4]

[Experimental] ~80-nm-thick D12AB thin films were vacuum-deposited on Si (100) substrates. The substrates were cleaned by soaking in piranha solution ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) before they were introduced into the deposition chamber. To prepare a bare substrate region for precursor film growth adjacent to the deposited film on a sample, a metal mask was used to limit the deposition area, as shown in Fig.1. To observe the precursor film growth, we used a method of phase-shifting imaging ellipsometry (PSIE).^[5]

[Results & Discussion] Fig. 2(a) shows PSIE images of a sample taken at 110°C. Precursor films were observed to start growing from the edges of the deposited areas when the sample temperature became above 78°C, the transition temperature to the smectic C phase. The growth length of the precursor film (d), defined as the distance from the edge of the deposited area to the growth front, was found proportional to the square root of time (t) for any investigated sample temperature as shown in Fig. 2(b). This behavior indicates that D12AB molecules are diffusively transported from the deposited area to the growth front.^[6] In addition, the growth rate (slope) of the precursor film increased with the temperature. In the presentation, we will discuss more details on the temperature dependence of precursor film growth.

[References] [1] M. N. Popescu et al., J. Phys.: Condens. Matter, 24, 243102 (2012). [2] L. Xu et al., Phys. Rev. Lett., 84, 1519 (2000). [3] K. Tsujita et al., The 85th JSAP Autumn meeting, 20p-C106-4 (2022). [4] W. E. Acree et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 35 1051 (2006). [5] E. Shoji et al., Optics and Lasers in Engineering, 112, 145-150 (2019). [6] R. Lucht and Ch. Bahr, Phys. Rev. Lett. 85, 4080 (2000).

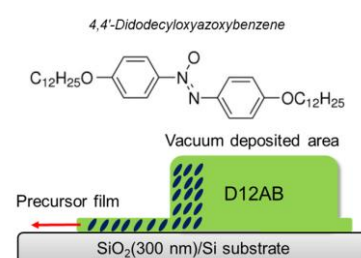


Fig.1 Molecular structure of D12AB and cross-sectional illustration of the sample during precursor film growth.

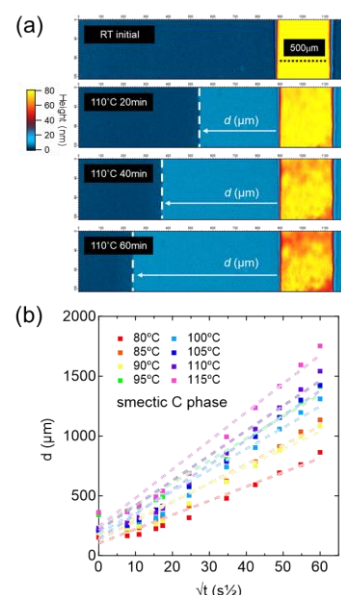


Fig.2 (a) PSIE images taken during the course of annealing. (b) d vs. $t^{1/2}$ plots for different sample temperatures.

有機無機ハイブリッド含水結晶の擬似可逆クロミズム

Pseudo-reversible chromism of an organic-inorganic hybrid water-inclusion crystal

高知工大理工¹ 高知工大総研² ○(B) 栗田 隼¹, 松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2}

Kochi Univ. of Tech.¹, Res. Int. KUT², °Jun Kuwada¹, Takumi Matsuo^{1,2}, Shotaro Hayashi^{1,2}

E-mail: 250211y@ugs.kochi-tech.ac.jp

有機分子結晶は構成分子の骨格を設計することで所望の機能が得られることや、結晶化プロセスにより様々な単結晶が作製できる点で魅力的な材料である。近年、ガス状分子や溶媒分子を包摂する有機分子結晶に関する研究が盛んに行われているが¹⁾、包摂分子を取り除くと容易に結晶が崩壊するため、その過程で単結晶性を維持するものはわずかである²⁾。

本研究では、水和されやすく³⁾、嵩高く強力な Lewis 酸 tris(pentafluorophenyl)borane (TPFB) と、対となる基質をスクリーニングすることにより選ばれた 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (DMTP) の共結晶のユニークな物性について評価した。単結晶 X 線回折(SXRD)解析や熱重量分析(TGA)、蛍光スペクトル等により、構造転移と光学特性に基づく擬似可逆性現象が明らかとなった。

TPFB と DMTP の結晶化により、緑色発光を示す黄色結晶(C1)が得られた。C1 についての SXRD 解析により、複数の水分子を取り込んでいることが明らかとなった。そこで、TGA 測定に基づく C1 の 110°C までの加熱観察を行なったところ、赤色発光を示す赤色結晶(C2)へ変化した。発光色の変化は、TGA と C2 の SXRD 解析から、一部の水分子の脱離に伴う充填構造の変化に起因することが示唆された(Figure 1)。興味深いことに、C2 を大気下で放置すると、大気中からの水分子包摂によって C1 と同様の発光を示す結晶へと変換し、SXRD 解析から C1 の結晶構造と一致することが明らかとなった(Figure 1)。これらの変化の過程において明確な結晶性の低下は見られず、水分子の吸脱着を伴う擬似可逆的な単結晶—単結晶転移を誘起する共結晶の創出を達成した。

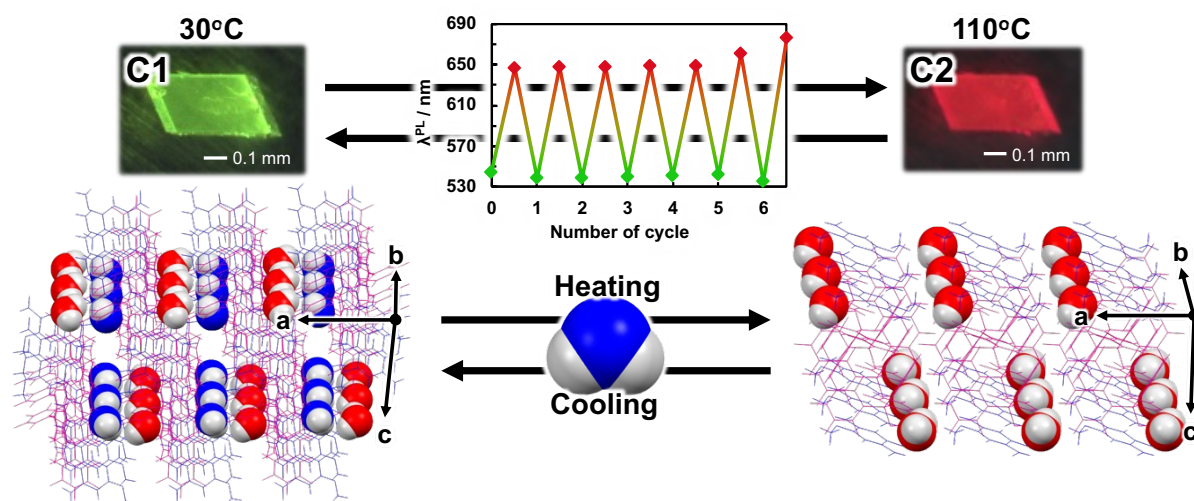


Figure 1. Pseudo-reversibility based on water adsorption/desorption. Images and crystal structures of C1 and C2.

1) T. Ono, M. Sugimoto and Y. Hisaeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 9519-9522.

2) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki and H. Sakurai, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 9687-9690.

3) A. A. Danopoulos et al., *Chem. Commun.*, **1998**, 22, 2529-2560.

温度応答性共重合体と PEDOT:PSS ブレンド膜による OEET の作製

OEET with temperature-responsive copolymer and PEDOT:PSS blend films

東北大院工¹, 京大院工² °(M2)奈良 紘太郎¹, 山本 俊介^{1,2}, 三ツ石 方也¹

Tohoku Univ.¹, Kyoto Univ.², °Kotaro Nara¹, Shunsuke Yamamoto^{1,2}, Masaya Mitsuishi¹

E-mail: nara.kotaro.s5@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】有機電気化学トランジスタ(OEET)は生体適合性や柔軟性の観点からウェアラブルデバイスへの応用が期待されている。以前の報告で PNIPAM と導電性高分子 PEDOT:PSS (Fig.1a)のブレンド膜では表面への PNIPAM の偏析が確認された。本研究では偏析の改善を目指し、P(NIPAM-co-SSNa)の合成を行い、PEDOT:PSS ブレンド膜の作製と OEET 活性層としての使用を検討した。

【実験】フリーラジカル重合によって温度応答性共重合体である PNIPAM と種々の組成のランダム共重合体 P(NIPAM-co-SSNa) (Fig.1b)を合成した。合成したポリマーと PEDOT:PSS 水分散液を混合した後、GOPS と PEGDE の混合架橋剤を添加し、スピンコーティングによってブレンド膜を作製した。作製したブレンド膜の構造評価、OEET 測定を行った。

【結果と考察】P(NIPAM-co-SSNa) は PNIPAM 同様、温度上昇に伴いポリマーが水溶性から非水溶性へと相転移する下限臨界溶液温度(LCST)を示し、共重合体にしても温度応答性が変化しないことが確認された。ブレンド膜の SEM 画像 (Fig.2) では表面に網目状の構造が確認され、P(NIPAM-co-SSNa)中の SSNa 割合の増加に伴い網目構造が不明瞭化していくことが確認された。続いて、ブレンド膜を OEET の活性層に用いて OEET 測定を行った (Fig.3)。ブレンド膜 OEET は正のゲート電圧(V_G)を印加することによりドレイン電流(I_D)の減少が確認され、PEDOT:PSS の neat 膜の OEET 同様、ディプレッションモード動作を確認した。ブレンド膜に P(NIPAM-co-SSNa)を用いることで OEET の性能指標となる g_m が PNIPAM ブレンド膜よりも向上することを確認した。以上より P(NIPAM-co-SSNa)を混合した PEDOT:PSS ブレンド膜は OEET デバイスへ応用可能であることが示された。

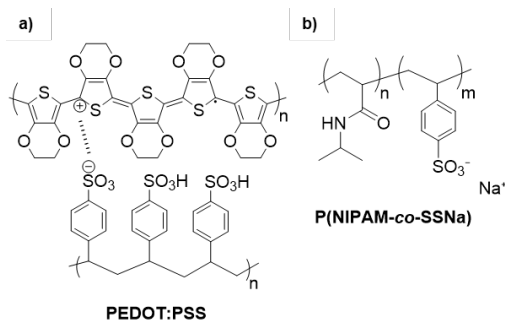


Fig.1 Chemical structures of (a) PEDOT:PSS, and (b) P(NIPAM-co-SSNa).

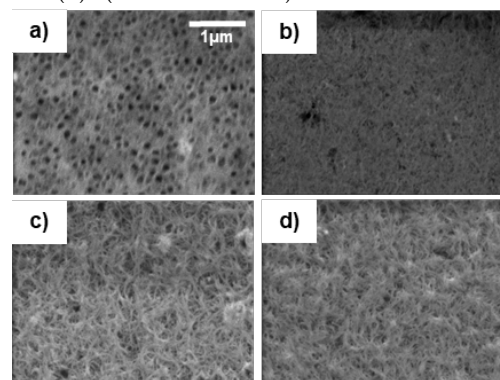


Fig.2 SEM images of 1:2 blend films (PEDOT:PSS / Polymer = 1:2 blend): (a) NIPAM / SSNa = 100:0, (b) 76:24 (c) 54:46 and (d) 29:71.

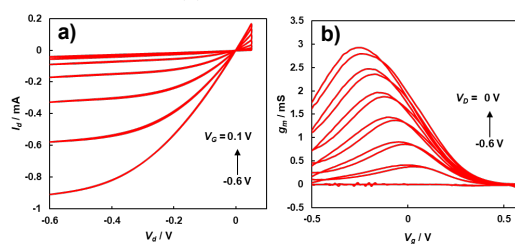


Fig.3 (a) Output and (b) transfer curves of 1:1 blend film (P(NIPAM-co-SSNa) of NIPAM:SSNa = 50:50).

Photopolymerization of Polydiacetylene using Evanescent Waves

Tokyo Tech, [○]Hongfei Sun, Feng Wei, Dai Taguchi, Takaaki Manaka

E-mail: sun.h.ad@m.titech.ac.jp; manaka.t.aa@m.titech.ac.jp

Evanescent waves are electromagnetic waves, usually generated by total internal reflection at the interface between two different media, in which energy is concentrated in very thin layer (often on the nanoscale) near the interface. Photopolymerization using such evanescent wave is a powerful technique for producing nanoscale polymer structures with high precision, offering significant advantages for applications in micro-optics and nanotechnology[1]. However, research on using evanescent waves to initiate polymerization reactions are still relatively limited, and in most cases the reaction requires the introduction of a photoinitiator[2]. In this study, we succeeded for the first time in synthesizing polydiacetylene (PDA) using evanescent waves without the use of photoinitiators, exploring a novel polymerization method.

In the experiment, we used an mercury-xenon light source to ensure sufficient ultraviolet (UV) light energy to excite 10,12-tricosadiynoic acid (TDA) monomer and initiate the polymerization reaction (see the experimental setup in Fig.1). Figure 2 shows the time evolution of polymerization at different UV light intensities. As shown in the figure, the light intensity had a significant effect on the polymerization rate of PDA. Specifically, polymerization was completed gradually as the irradiation time increased, and the higher light intensity accelerated the polymerization without changing the degree of polymerization of the final product. By adjusting the incident light intensity and irradiation time, we can control the polymerization process of PDA.

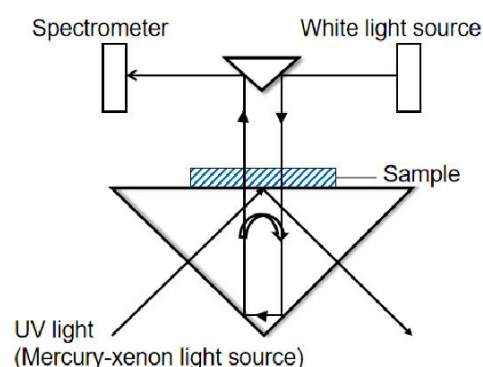


Fig.1 The experimental setup.

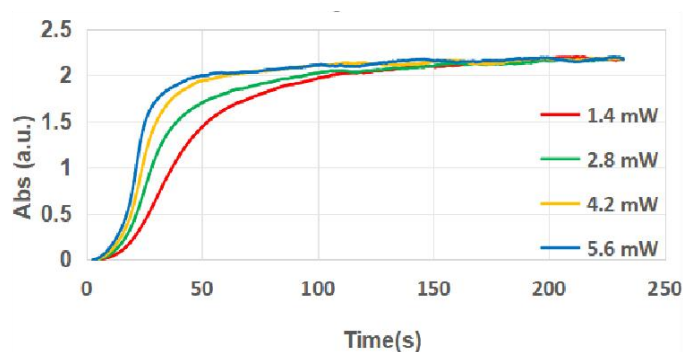


Fig.2 Normalized absorption spectra for different irradiation power.

Power represents the total power over the entire wavelength range emitted from the light source.

References:

- [1] M. Jakusch, et al., Anal. Chem., 71, pp.4786-4791 (1999).
- [2] Y. Fuchs et al., Chem. Mater., 23, pp.3645-3651 (2011).

Relationship between molecular packing and high degree of orientation in azo dye films

Jian Yu^{1,2}, Atsuya Muranaka³, Kiyohiro Adachi⁴, Masamitsu Ishitobi⁵, Hirohito Umezawa⁶,

Masanobu Uchiyama³, Daisuke Hashizume⁴, Yutaka Yamagata², Toshihiko Tanaka²,

Shinya Matsumoto^{1,2}, Tetsuya Aoyama²

Yokohama Nat. Univ.¹, RIKEN RAP², RIKEN CSRS³, RIKEN CEMS⁴, Central Glass Co., Ltd.⁵,

NIT, Fukushima College.⁶

E-mail: taoyama@riken.jp

Highly oriented molecules are expected to improve optical properties and mobility in optoelectronic devices such as lasers and sensors. We have studied a molecularly-oriented azo dye film (Fig.1) with a high dichroic ratio of 130 [1]. In this presentation, we investigate the relationship between the molecular packing and high orientational degree in the azo dye films.

The azo dye was deposited onto polytetrafluoroethylene (PTFE) alignment layers prepared on glass substrates. Then, the thin film was characterized using a grazing incidence wide angle X-ray scattering (GI-WAXS) diffractometer.

The GI-WAXS patterns indicated that the molecular long axis aligns with the rubbing direction, as evidenced by the 200 diffraction peaks lying on the equator (Fig.2a). When the X-ray was injected parallel to the rubbing direction, broad peaks were observed (Fig.2b). It means that there are not only grains with face-on configuration parallel to the substrate, but also slightly tilted grains with the direction of the molecular short axis (Fig.2c). It should be noted that this variation does not affect the dichroic ratio. On the other hand, sharp peaks were observed in the perpendicular incident configuration (Fig.2a), indicating that the molecular long axes in all grains are parallel to the substrate. According to our previous report [2,3], the reported azo dyes are trapped in the atomic grooves formed between each of the aligned PTFE chains. In this dye, the long axis of all molecules in the crystal unit is parallel to each other and also parallel to the substrate, which can promote the crystal growth with the trapped molecules as nuclei. As a result, all the molecules in the thin film are easily oriented in the rubbing direction, resulting in a high degree of orientation.

[Acknowledgments] JSPS KAKENHI (JP17K04996, JP18K04930, JP21K04813 and JP23K04885), Iketani Science and Technology Foundation (0361270-A).

[1] *Langmuir* **2001**, 17, 2192. [2] *Chem. Lett.* **2018**, 47, 55. [3] *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3, 5.

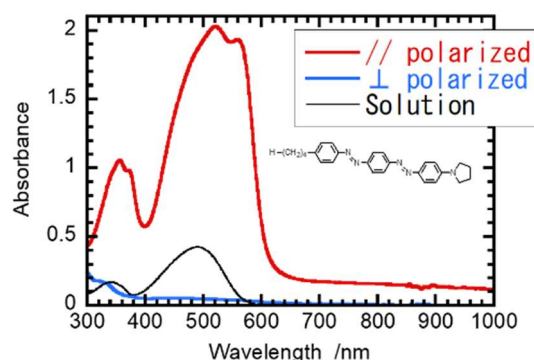


Figure 1. Polarized UV-visible absorption spectra of azo dye (inset) films deposited on a rubbed PTFE layer.

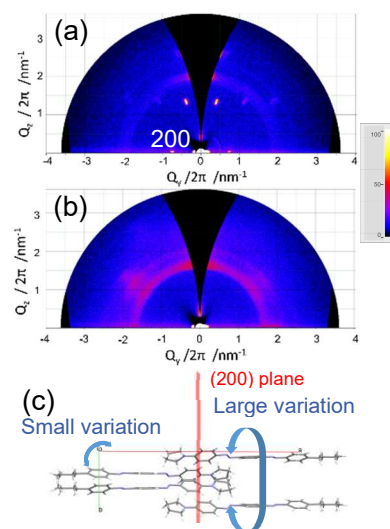


Figure 2. The GI-WAXS patterns of the incident light (a) perpendicular to and (b) parallel to rubbing direction. (c) The molecular packing in the films.

浮遊薄膜転写法を用いた高分子偏光電気化学発光セルの作製

Polarized Light-emitting Electrochemical Cells using Polyfluorene and Polycaprolactone Blend Film by Floating-film Transfer Method

九工大情工¹, 九工大生命体², 奈良高専³ ◯長尾 永遠¹, 安川 雅城¹, シyam パンディ²,
三崎 雅裕³, 永松 秀一¹

Kyutech CSSE¹, Kyutech LSSE², Nara KOSEN³ ◯Towa Nagao¹, Masaki Yasukawa¹,
Shyam S. Pandey², Masahiro Misaki³, Shuichi Nagamatsu¹

E-mail: nagamatsu@phys.kyutech.ac.jp

高分子電気化学発光セル (PLEC) は、発光高分子 (LEP)、イオン液体 (IL)、およびイオン溶媒和性高分子のブレンド膜で構成され、透明電極と対向する金属電極に挟まれた単層サンドイッチ型素子構造を持つ。複数層の積層が必要な有機発光ダイオード (OLED) と比較して簡易なプロセスで作製が可能である。一方、IL 存在下での LEP の分子配向制御は容易ではなく、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製は困難である。我々は LEP である poly(9,9-dioctylfluorene) (PF8) にイオン溶媒和性高分子である polycaprolactone (PCL) をブレンドした薄膜に、後処理により IL を効率的に浸透させることが可能であることを報告した。[1] 今回、PF8 と PCL のブレンド溶液を浮遊薄膜転写法 (FTM) に適用することで、PF8 主鎖が一軸配向した PF8:PCL ブレンド配向薄膜を作成し、後処理により IL を浸透させることで PLEC 発光層とし、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製を試みた。

ITO 電極上部に、PF8 と PCL を重量比 10:1 で混合し FTM により成膜した。PF8:PCL 薄膜をイオン液体である EMIm:TFSI に浸漬し 5 分間静置することで、イオン液体の浸透を施した。最後に上部電極としてアルミニウムを真空蒸着することでイオン液体浸透型 PLEC を作製した。FTM により形成した PF8:PCL 薄膜内で PF8 主鎖は一軸配向しており光吸収・蛍光特性共に明確な二色性を示した。作製した PLEC の偏光発光特性を Fig.1 に示す。電気化学発光においても、PF8 主鎖の一軸配向に由来する明確な偏光特性を得ることができ、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製に成功した。

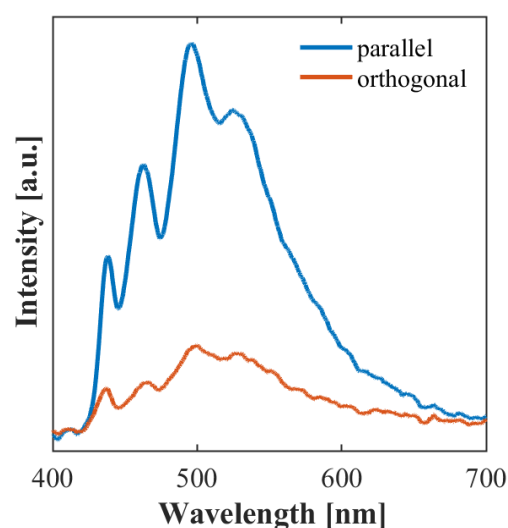


Fig. 1. Polarized ECL spectra

References

- [1] 長尾永遠 他, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 22a-B205-4

浮遊薄膜転写法を用いた p-i-n 構造室内光有機薄膜光電池の作製

Fabrication of p-i-n type Indoor Organic Photovoltaics

using Floating-Film Transfer Method

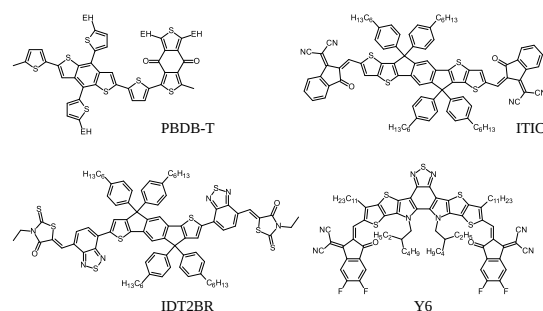
九工大情工¹, 九工大生命体² ○中道 龍信¹, シヤム パンディ², 永松 秀一¹

Kyutech CSSE¹, LSSE², Ryusin Nakamichi¹, Shyam S. Pandey², °Shuichi Nagamatsu¹

E-mail: nagamatsu@phys.kyutech.ac.jp

我々は新たな高分子薄膜作成手法として浮遊薄膜転写法 (FTM) を提案してきた。[1,2] FTM は、導電性高分子溶液を親水性粘性液体面上に展開することで、液面上に導電性高分子薄膜を得る手法である。我々は種々の導電性高分子を FTM に適用し成膜を試み、薄膜の形成および薄膜内部での分子配向について報告してきた。また、数 10 μ l の高分子溶液から大面積の薄膜を得ることが可能な材料利用効率の高さを有している成膜手法である。更に、FTM では液面上の高分子薄膜をスタンプ法により基板上に転写するため、薄膜の積層による膜厚の制御および有機薄膜を所望の順序で積層することが可能である。今回 FTM を用い、ドナー高分子とアクセプター分子からなる p-i-n 構造室内光有機薄膜光電池 (OPV) の作製を試みた。

陰極に PEI 修飾した ITO を、n 層に PCBM スピンコート膜を用い、i 層としてドナー高分子 (PBDB-T) とアクセプター分子 (ITIC, IDT2BR, Y6) の混合溶液をエチレングリコール上で FTM することで得た FTM 混合膜を、p 層として PBDB-T の FTM 薄膜を形成し、最後に陽極として MoOx:Al を形成することで p-i-n 型 OPV とした。作製した p-i-n 型 OPV は整流比 10⁴ 以上の良好な整流特性を示した。Fig. に 1000 lx の白色 LED 照射下の各 p-i-n 型 OPV 特性を示す。すべてのデバイスで良好な光電変換特性を示し、Y6 を用いた場合、短絡電流密度 (J_{sc}) 48 μ A/cm²、開放端電圧 (V_{oc}) 0.48 V、フィルファクター (FF) 0.50、変換効率 (η) 3.7 %を示した。FTM を用いることで各有機層の積層が可能となり、p-i-n 構造 OPV を容易に作製することに成功した。



Schematic Structure of Materials

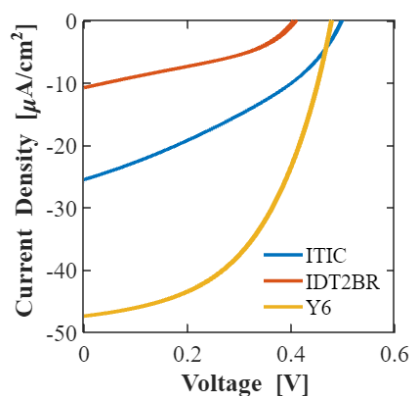


Fig. Characteristics of Fabricated p-i-n type OPV

References

- [1] T.Morita et al, Appl.Phys.Express, 2(2009)111502
- [2] M.Pandey et al, J.Mater.Chem.C. 7(2019)13323-13351