



Doctoral Thesis

Ordering molecular organics into functionality

Author(s):

Wolfer, Pascal

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006676311> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 19794

Ordering Molecular Organics into Functionality

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

PASCAL WOLFER

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

born January 8, 1981

citizen of Ossingen (ZH), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner

Prof. Dr. Dirk J. Broer, co-examiner

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt, co-examiner

Dr. Assunta Marrocchi, co-examiner

Dr. Natalie Stingelin, co-examiner

Zürich, 2011

SUMMARY

In recent years, organic materials have attracted much attention for potential use in a variety of optic, electronic and optoelectronic applications. Generally, target functionalities and the performance of devices created with such organic compounds strongly depend on the order of the active species over a range of length scales, from the sub-molecular and molecular to microscopic and macroscopic levels. Hence, in order to fine tune and optimize functionalities of organic species, it is crucial to obtain a comprehensive understanding of structure-property interrelations at these different levels. As the different structural scales often are interdependent, though, consideration of isolated regimes is not sufficient resulting in the necessity to take structural characteristics and phenomena at all length scales involved into account.

Due to their rich chemistry, organic compounds provide ideal model systems for investigating order-related effects – indeed over a wide range of length scales. Compared to macromolecular species, small molecules feature well-defined chemical structures and corresponding physicochemical properties. In addition, they provide the option of homogeneously incorporating them in polymeric matrices. For these reasons, studies described in this thesis are based principally on molecular organic species.

In a first part, a series of small-molecular trisazobenzene derivatives is explored. Azobenzene moieties attached to the side-groups of these species impart optical activity to the systems investigated, providing insight in the correlation of sub-molecular chemical modifications and the compounds' optical activity. Employing a large library of such trisazobenzene species, it is demonstrated that stable light-induced alignment in initially amorphous thin films is only observed for derivatives with a chemical structure that allows formation of both an amorphous and a liquid-crystalline (LC) phase, thus, indicating the interdependence of molecular architecture, phase behavior and optical characteristics. Interestingly, compounds exhibiting a latent liquid-crystalline phase are found to display a “post-development”, *i.e.*, an increase of photo-induced alignment that is observed after arresting exposure to light. Most intriguingly, the order in photo-oriented domains can be significantly enhanced by selected annealing protocols, allowing manipulation of photo-induced alignment with light *and* temperature.

Subsequently, thin films of these trisazobenzenes are employed as alignment layers for commercial nematic liquid-crystalline compounds. Different surface characterization techniques and concomitant optical analysis indicate that organization of the LC species

into macroscopic domains by such films is induced via an inter-molecular attractive interaction between the azobenzene containing layer and the LC material – and not by a surface relief structure. Accordingly, these azobenzene based systems allow straightforward photo-induced patterning of manifold structures without requiring tedious relief structuring of the commanding surface.

In a second part, the interrelation of order and electronic characteristics of blends of small-molecular semiconductors and insulating polymers are studied. Besides improved film-forming characteristics, imparted by the polymeric component, these binaries provide the possibility for manipulating their phase behavior and, hence, the microstructure induced with both temperature and composition, significantly expanding the range of processing options compared to single-component systems. Structure-property investigations reveal that the extent of solid-solid phase separation that occurs during formation of films of the blends strongly affects the electronic performance of devices fabricated with them. One approach employed to create particular thin-film microstructures is based on solidification-rate-control – here by increasing the processing temperature applied, generally resulting in finer structured and more homogeneous active layers that exhibit clean field-effect transistor (FET) characteristics. However, as for many applications processing of active species at ambient conditions is desirable, alternatively, the phase behavior can be tailored by adjusting the molecular architecture of the semiconducting species. This procedure offers further processing routes for the binaries explored, allowing film fabrication at room temperature without sacrificing the blends' electronic characteristics. For instance, binaries of insulator contents as high as about 70 to 80 wt-% feature electronic properties in FETs comparable to those of the neat small-molecular organic semiconductor.

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in optischen, elektronischen und optoelektronischen Anwendungsgebieten stiessen organische Materialien in den letzten Jahren auf ein breites Interesse. Die angestrebten Funktionalitäten sowie die Leistung von Bauelementen, welche auf solchen organischen Materialien basieren, hängen erheblich von der Ordnung der aktiven Verbindungen in den verschiedenen Längenskalen vom submolekularen und molekularen Regime bis hin zu mikroskopischen und makroskopischen Bereichen ab. Zur Optimierung der meisten Funktionalitäten von organischen Materialien ist deshalb ein umfassendes Verständnis des Zusammenhangs von Struktur und Eigenschaften auf den entsprechenden Längenskalen unerlässlich. Dabei gilt es stets zu beachten, dass Effekte auf den unterschiedlichen Skalen oft miteinander verflochten sind. Folglich reicht die Betrachtung von einem isolierten Längenbereich oft nicht aus, sondern nur die gleichzeitige Berücksichtigung von strukturellen Eigenschaften und Phänomenen aller Grössenskalen führt zum Ziel.

Um strukturbezogene Effekte über einen grossen Bereich von Längenskalen zu erforschen, stellen organische Verbindungen dank ihrer vielseitigen chemischen Natur ideale Modellsysteme dar. Verglichen mit Makromolekülen weisen kleine Moleküle sowohl wohldefinierte chemische Strukturen wie auch physikalisch-chemische Eigenschaften auf und können ohne grössere Schwierigkeiten homogen in eine Polymermatrix eingebettet werden. Aus diesen Gründen basieren die Studien, die in dieser Arbeit abgehandelt werden, auf kleinen organischen Molekülen.

In einem ersten Schritt werden sternförmige Trisazobenzolmoleküle untersucht. Azobenzoleinheiten, welche in den Seitengruppen von solchen Molekülen integriert sind, vermitteln dabei den untersuchten Systemen eine optische Aktivität. Diese Funktionalität ermöglicht es, einen Zusammenhang zwischen chemischen Eingriffen auf dem submolekularen Level und den optischen Eigenschaften von solchen Verbindungen herzustellen. Basierend auf einer breiten Palette von solchen Trisazobenzolen wird gezeigt, dass eine stabile lichtinduzierte Orientierung in anfänglich amorphen Dünnschichten nur dann möglich ist, wenn die chemische Struktur der untersuchten Verbindungen die Ausbildung sowohl einer amorphen wie auch einer flüssigkristallinen Phase erlaubt. Damit verdeutlichen diese Ergebnisse den Zusammenhang von Moleküldesign, Phasenverhalten und optischen Eigenschaften. Interessanterweise tritt bei Verbindungen mit einer latenten flüssigkristallinen Phase auch eine Nachentwicklung auf, d. h. es wird ein Anstieg der

lichtinduzierten Orientierung beobachtet, welcher nach dem Ausschalten der Einschreiblichtquelle einsetzt. Bemerkenswert ist, dass die lichtinduzierte Ordnung in solchen Domänen deutlich erhöht werden kann, wenn die beschriebenen Filme spezifischen Wärmebehandlungen unterzogen werden. Eine solche Behandlung ermöglicht in der Folge eine Anpassung der lichtinduzierten Orientierung sowohl mittels Licht wie auch mittels Temperatur.

In aufbauenden Versuchen werden Dünnschichten von Trisazobenzolen zur Orientierung von kommerziell erhältlichen, nematischen Flüssigkristallen verwendet. Verschiedene Oberflächencharakterisierungstechniken und einhergehende optische Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Orientierung der flüssigkristallinen Verbindungen durch eine intermolekulare anziehende Wechselwirkung zwischen der Orientierungsschicht und dem Flüssigkristall hervorgerufen wird. Diese Ergebnisse schliessen folglich aus, dass die Orientierung durch eine Reliefstruktur in der Oberfläche verursacht wird. Aus diesen Gründen ermöglichen solche azobenzolbasierten Filme eine unkomplizierte Herstellung vielfältiger lichtinduzierter Strukturierungen, ohne dazu eine aufwändige Bearbeitung der Filmoberfläche zu benötigen.

In einem weiterführenden Abschnitt wird der Zusammenhang von Ordnung und elektronischen Eigenschaften anhand von Mischungen kleiner halbleitender Moleküle mit isolierenden Polymeren untersucht. Im Vergleich zu Einkomponentensystemen erlauben solche Mischungen eine Einflussnahme auf ihr Phasenverhalten und ihre Mikrostruktur sowohl mittels Temperatur als auch über die Zusammensetzung, was den Spielraum an möglichen Verarbeitungsverfahren erheblich erweitert. Ein weiterer positiver Effekt ist dabei, dass sich Dünnschichten dank der Zugabe eines Makromoleküls wesentlich leichter aus einer Lösung herstellen lassen. Eine Analyse des Zusammenhangs von Struktur und Eigenschaften von solchen Mischungen zeigt dabei deutlich, dass der Grad an fest-fest Phasenseparation, welcher während der Verarbeitung eingestellt wird, einen erheblichen Einfluss auf die Leistung der produzierten elektronischen Bauelemente hat. Eine Möglichkeit, um die gewünschten vorteilhaften Mikrostrukturen zu erzielen, basiert auf einer exakten Kontrolle der Eintrocknungsgeschwindigkeit von Filmen während ihrer Herstellung. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass die Verarbeitungstemperatur erhöht wird, was zu feinstrukturierten und homogenen aktiven Schichten führt. Diese wiederum verfügen über gute charakteristische Kennwerte in sogenannten Feldeffekttransistoren. Für viele Anwendungen ist es jedoch von erheblichem Vorteil, wenn die halbleitenden Filme bei Raumtemperatur hergestellt werden können. Unter diesen Voraussetzungen kann das

Phasenverhalten alternativ auch über eine Anpassung der Molekülstruktur zweckdienlich verändert werden. Diese Methode eröffnet neue Verarbeitungsmöglichkeiten für die untersuchten halbleitenden Mischungen, welche die Herstellung von Filmen bei Raumtemperatur ermöglichen, ohne dabei Einbussen bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. So können Filme mit 70 bis 80 Gew.-% Isolatorgehalt hergestellt werden, welche elektronische Kennwerte aufweisen, die mit jenen des reinen niedermolekularen organischen Halbleiters vergleichbar sind.