

(様式第4号)

実施課題名：有機 π 電子系化合物の薄膜中での分子配列の解明

English: Investigation of Molecular Arrangement of Organic π -Conjugated Molecules in Thin Solid Films

著者氏名 中島 清彦、倪 陽、菅野研一郎、高橋 保

English NAKAJIMA, Kiyohiko, NI Yang, KANNO Ken-ichiro, TAKAHASHI Tamotsu

著者所属 愛知教育大学、北海道大学触媒化学研究センター、SORST

English Aichi Univ. of Education; Catalysis Research Center, Hokkaido Univ., SORST

1. 概要

ジプロピルー、およびヘキサプロピル置換アントラ[*b*]チオフェン誘導体を用いて薄膜を作成し、それらの NEXAFS スペクトルから、薄膜固体中での分子配列に及ぼす置換基の効果、および製膜法の影響について考察した。ジプロピル置換体では、分子配列は観測されなかったが、ヘキサプロピル置換体はアニーリングにより分子が基板平面に対し 78° の角をなして配列していることが分かった。

(English)

Thin-films of dipropyl- and hexapropyl-substituted anthra[*b*]thiophenes were fabricated and examined by NEXAFS spectroscopy to elucidate the effects of the substitution pattern and fabrication method on their molecular arrangement in the thin solid film. Although no molecular arrangement was observed for the thin-film of dipropylanthra[*b*]thiophene, that of hexapropyl-substituted one showed significantly aligned structure, and the angle of molecular plane and the substrate was estimated at 78° .

2. 背景と研究目的：

近年、有機 π 電子系化合物の薄膜が半導体としての性質を示すことが見出され、大きな注目を集めている。その性能の良し悪しは、用いる化合物の違いだけでなく、薄膜の作成法や作製条件によっても大きな影響を受ける。しかし、分子構造や成膜条件の違いが、どのように分子配列に影響するのかは、いまだ明確にされていない。

我々のグループではこれまでに、有機金属錯体を用いた一連の多置換アセン類の新規合成法を開発してきた[1]。これらの方法では、アセン骨格に導入できる置換基の数、位置、および種類を、多様に制御することが可能であり、それにより、得られるアセン類の物性を幅広くチューニングすることができる。

そこで本研究では、シンクロトロン放射光を用いた NEXAFS 測定から、有機薄膜中の分子配列の解析を行い[2]、分子構造や成膜条件との関係を考察することを目的とする。

3. 実験内容：

薄膜作成に用いた化合物

1: 4,6,7,8,9,11-Hexapropylantra[*b*]-thiophene

2: 4,11-Dipropylantra[*b*]thiophene

基板：シリコンウエハー (n型、低抵抗、(100)面)

真空蒸着サンプル：蒸着速度、約 3 \AA/s 、膜厚：

化合物**1**: 84 nm、化合物**2**: 85 nm

キャスト：化合物**1**または**2**のトルエン溶液をシリコン基板にのせ、真空下で乾燥した。

表 1. サンプル名と作成方法

サンプル名	化合物	成膜法	アニーリング
VD104	1	蒸着	90°C , 10 min
VD203	2	蒸着	なし
VD204	2	蒸着	115°C , 10 min
CA102	1	キャスト	90°C , 10 min
CA201	2	キャスト	なし
CA202	2	キャスト	115°C , 10 min

NEXAFS測定：SAGA-LS, BL12使用、軟X線、炭素K-edge, 275-340 eVの範囲を測定。入射角：20, 40, 55, 75, 90° 、全電子収量法 (試料電流測定)

4. 結果、および、考察：

図 1 および 2 には、サンプル VD104 (化合物 **1**、蒸着成膜、アニーリングあり)、および VD204 (化合物 **2**、蒸着成膜、アニーリングあり) の NEXAFS スペクトルをそれぞれ示した。いずれのスペクトルでも、低エネルギー側に観測される比較的鋭い吸収帯は、炭素 1s 軌道から π^* 軌道への電子遷移 (π^* 吸収帯) による吸収に帰属される。また、高エネルギー側の幅広いなだらかな吸収帯は、炭素 1s 軌道から σ^* 軌道への遷移に帰属される (σ^* 吸収帯)。

図 1 に示したジプロピルアントラチオフェン **1** のスペクトルでは、X 線の入射角が変化しても、

吸収帯強度の変化はほとんど変化していない。これは、アントラチオフェン分子が薄膜中ではほとんど配列しておらず、ほぼ完全なアモルファス状態であることを示している。これは、キャスト法により成膜した CA201 でも同様であった。

これに対し、図2に示したヘキサプロピルアントラチオフェン2のスペクトルでは、X線の入射角が大きくなるにつれて π^* 吸収帯の強度が著しく増加しているのが分かる。これは、アントラチオフェン2の分子が、薄膜中で配列していることを示している。この強度変化の入射角依存性を解析した結果、アントラチオフェン2の分子平面は、基板に対し78°の角度で立ち上がって配列していることが分かった。同様の強度変化は、キャスト法で成膜したサンプル CA202 でも観測され、真空蒸着の際とほぼ同様の分子配列をしていることが明らかとなった。

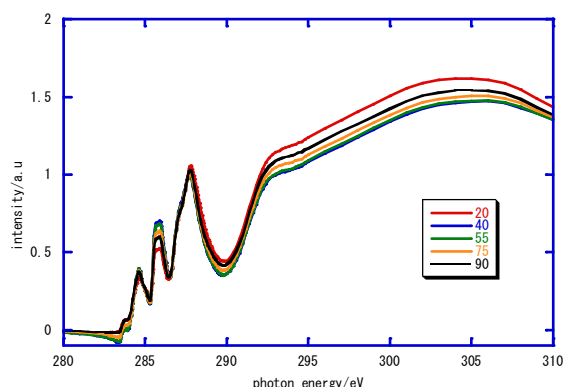


図1. サンプルVD104（化合物1、蒸着成膜、アニーリングあり）のNEXAFSスペクトル

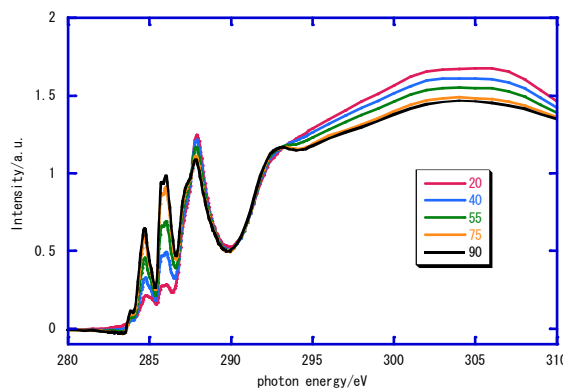


図2. サンプル VD204（化合物2、蒸着成膜、アニーリングあり）のNEXAFSスペクトル

なお、化合物2の薄膜で見られた分子配列には、アニーリングの効果も重要であることがわかった。顕著な分子配列を示したサンプル VD204、および CA202 に対し、アニーリングをしていないサンプル VD203、および CA201 では、 π^* 遷移の吸収強度は入射角を変化させてもほとんど変化がなく、これらでは分子が配列していないこ

とを示していた。

以上の結果から、アントラチオフェン誘導体の薄膜中の分子配列には、分子骨格上の置換様式と成膜時のアニーリングが大きく影響することが明らかとなった。特に、置換様式が及ぼす影響は顕著であり、ヘキサプロピル置換体2ではアニーリングによって良好な分子配列が観測されたのに対し、ジプロピル置換体1では、アニーリングを施したにも関わらず、分子の明確な配列は観測されなかった。このことは、置換基の選択によって、薄膜中の分子配列高度に制御可能であることを示唆しており、大変興味深い結果である。

5. 今後の課題：

分子骨格に導入する置換基の違いが分子配列に及ぼす影響をさらに調べるために、他の置換様式を持ったアントラチオフェン誘導体の薄膜を用いた NEXAFS 測定が必要である。また、分子配列の様子と、その薄膜が示す物理的性質との関係を解明することも重要である。特に、有機薄膜中の電気伝導には、分子が適切な配列をなしていることが必須であるため、その解明は、有機半導体素子としての応用において重要な情報を与えると推測される。

6. 論文発表状況・特許状況

現在準備中

7. 参考文献

- (a) Takahashi, T.; Kitamura, M.; Shen, B.; Nakajima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12876-12877. (b) Takahashi, T.; Hara, R.; Nishihara, Y.; Kotora, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5154-5155. (c) Takahashi, T.; Li, Y.; Stepnicka, P.; Kitamura, M.; Liu, Y.; Nakajima, K.; Kotora, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 576-582. (d) Takahashi, T.; Kashima, K.; Li, S.; Nakajima, K.; Kanno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15752-15753. (e) Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967-7977. (f) Seri, T.; Qu, H.; Zhou, L.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 388-392. (g) Li, S.; Li, Z.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 2722-2726.
- DeLongchamp, D. M.; Lin, E. K.; Fischer, D. A. in "Organic Field-Effect Transistors" Bao, Z.; Locklin J. Eds. CRC Press, Boca Raton, 2007, Section 4.2, pp.277-299.

8. キーワード

・有機半導体

半導体の性質を示す有機化合物の総称。向き半導体と同様に、p型、n型に分類され、前者の代表例として、ペンタセン、フタロシアニン、後者の例としてフラーレン、ペリレンテトラカルボン酸の誘導体がある。無機化合物にはない特徴を持った新規材料として注目されている。

