

2011B1684

BL37XU

両親媒性有機半導体化合物の単成分および混合単分子膜における分子配列構造の X 線反射率解析

A X-ray Reflectivity Study on Molecular Arrangement in Pure and Mixed Monolayers of Amphiphilic Organic Semiconductor Compounds

赤羽 千佳^a, 宇留賀 朋哉^b, 谷田 肇^c, 豊川 秀訓^b, 寺田 靖子^b,
飯村 兼一^a, 尾形 葵^a, 三浦 隆博^a, 豊田 彩^a

Chika Akabane^a, Tomoya Uruga^b, Hajime Tanida^c, Hidenori Toyokawa^b, Yasuko Terada^b,
Ken-ichi Iimura^a, Aoi Ogata^a, Takahiro Miura^a, Aya Toyoda^a

^a 宇都宮大学, ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c 京都大学
^aUtsunomiya Univ., ^bJASRI, ^cKyoto Univ.

両親媒性の p 型, n 型有機半導体分子に Langmuir-Blodgett 法を適用し、水面上単分子膜の分子レベルでの構造を X 線反射率法によって解析した。疎水性と親水性のバランスが異なる 3 種類のフラーレン誘導体の中で、親水性が比較的強い化合物に関して、最も良好な製膜性が示された。また、この化合物単分子膜に対して、表面圧を変化させることで、より分子の配列性が向上した単分子膜形成が可能となった。

キーワード： Langmuir-Blodgett (LB) 膜、有機半導体分子、気/水界面、X 線反射率法

背景と研究目的：

近年、有機半導体分子の持つ自己組織化能を利用して作製した有機薄膜素子が注目を集めている。これらの素子のキャリアの伝導性に関しては、活性層である有機薄膜層内の分子の自己組織化構造と配列・配向が大きく影響することが知られており、特に変換効率向上の技術開発が急がれる太陽電池分野にとって、これらの制御の重要性が高まっている。しかしながら、この分子の自己組織化を制御することは容易ではない。そこで本研究では、分子配列・配向を能動的に制御する手法として、Langmuir-Blodgett (LB) 法を採用した。この方法では、水面上の展開単分子膜の分子レベルでの分子配列・配向を、可動式のバリアによる圧縮という巨視的な操作によって連続的に変化させることができることから、有機半導体分子の自己組織化構造を分子レベルで制御できる可能性がある。また、構造解析の手法として、薄膜・多層膜の深さ方向の内部構造、特に各層の膜厚、電子密度、界面のラフネスを非破壊的に求めることができる解析技術の 1 つである X 線反射率法 (X-ray Reflectometry, 以下、XR) を採用した。単分子膜は、有機半導体の分子構造と配列・配向、光電流特性の相関を検討するのに適した最もシンプルなモデル系であり、一連の研究から得られる成果は、有機薄膜太陽電池の高性能化や実用化に向けた極めて有意義な知見を与えるものと考えられる。現在は、p 型半導体分子である Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl [4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithio-phene-2,6-diyl]] (PCPDTBT) と n 型半導体分子である両親媒性フラーレン誘導体との単分子膜の分子配向・配列の制御により、更に高い光電変換能をもつ新規な有機薄膜構造の構築を目指した研究が進行中である。その一環として、本研究では、膜構造と半導体特性の相関を見出すことを最終目的とし、これら有機半導体分子の単分子膜の分子配列・配向構造を XR によって詳細に検討した。

実験：

【装置】SPRING-8 BL37XU の実験ハッチ内に設置した溶液表面用 XR 装置 (図 1) を用いて測定を行った。検出器には、二次元ピクセル検出器 PILATUS 100K を用いた。使用する X 線は、15 keV の単色 X 線とし、ビームライン輸送系の水平偏向ミラーを用い高調波除去を行った。試料台上に置かれた Langmuir 水槽の水面 (単分子膜試料) への X 線の入射角度は、試料上流のサブステージ上の回折計に設置された Ge 結晶を用いて調節した。反射光路上に検出系を移動させ、 $Q_z = 0 \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ で測定を行った。入射角度により反射 X 線強度は 10^{-8} 程度変動するので、Al 減衰板を組み合

わけて広い強度測定レンジに対応した。

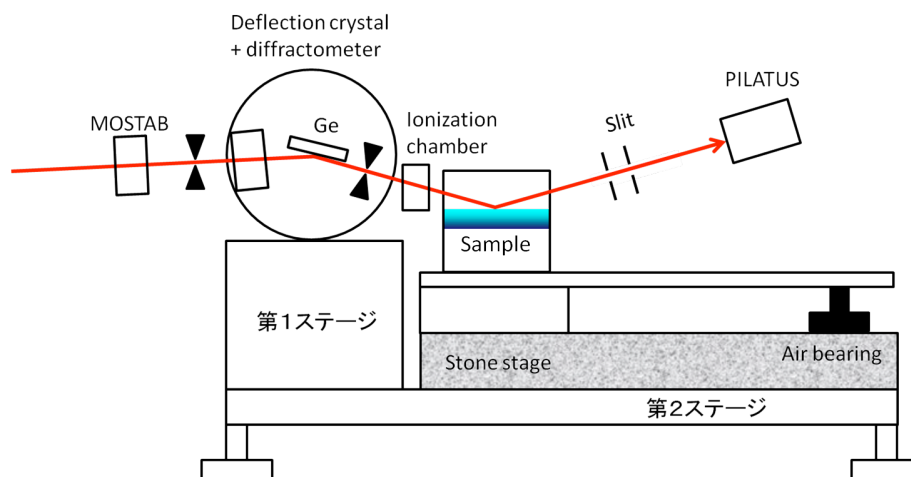


図 1 溶液表面用 XR 装置

【膜物質】p 型有機半導体分子として PCPDTBT、n 型有機半導体分子として異なる親水基—疎水鎖構造を有する 3 種の両親媒性フラーレン誘導体 (図 2) を用いた。水面上にこれらの単分子膜を展開し、可動式のバリアによる圧縮に伴う分子の配列・配向構造を検討した。本実験で使用した両親媒性フラーレン誘導体は、C₆₀ ピロリジントリカルボン酸 (PTA) を基本骨格としており、疎水基としてドデシル鎖 (導入した鎖の本数: $m = 1 \sim 3$)、親水基としてカルボキシル基 (官能基数: $n = 3 - m$) を有する化合物を用いた。

【方法】ハッチ内の試料台上に Langmuir トラフを設置し、トラフの超純水上に揮発性有機溶媒に溶解させた膜物質を展開し、単分子膜を作製した。この膜を可動式のバリアによって任意の表面圧 (分子密度) まで圧縮し、XR 測定を行った。

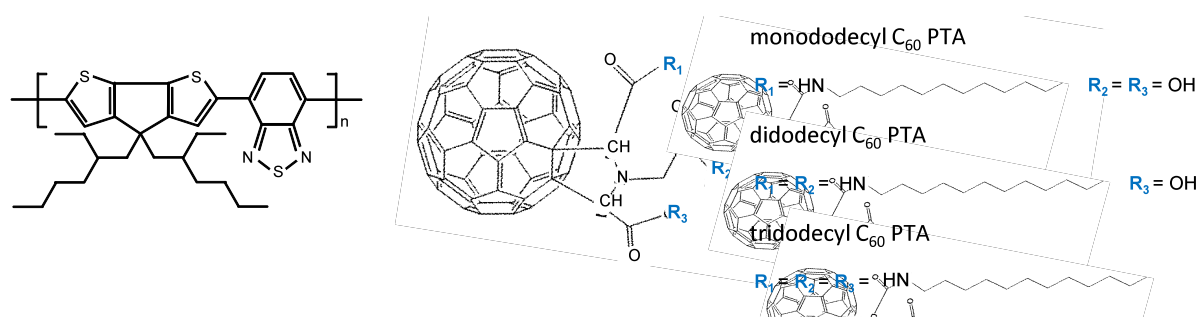


図 2 本実験で用いた (左) PCPDTBT、(右) 両親媒性 C₆₀ PTA 誘導体の構造式

結果および考察：

PCPDTBT 膜の反射率プロファイルにおいては、低角度から XR 強度が急激に減少する傾向が見られた。これは、今回の実験範囲である表面圧 10 ~ 50 mN/m で認められた。この減衰は、大きなラフネスによって説明することができる。30 mN/m で固体基板上に移行した PCPDTBT 膜の原子間力顕微鏡イメージ (図 3) を見ると、粒状凝集体が寄せ集められるようにして形成されており、大きなラフネスが確認されていることから、XR プロファイルの解釈を支持する結果であると考えられる。PCPDTBT は強い分子間相互作用を示すと考えられ、溶液中または薄膜作製時にすでに何らかの会合状態をとっていることが紫外可視吸収スペクトルより示唆されていることから、大きなラフネスはこの会合体形成に起因するものと思われる。

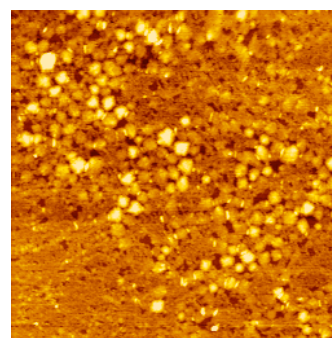
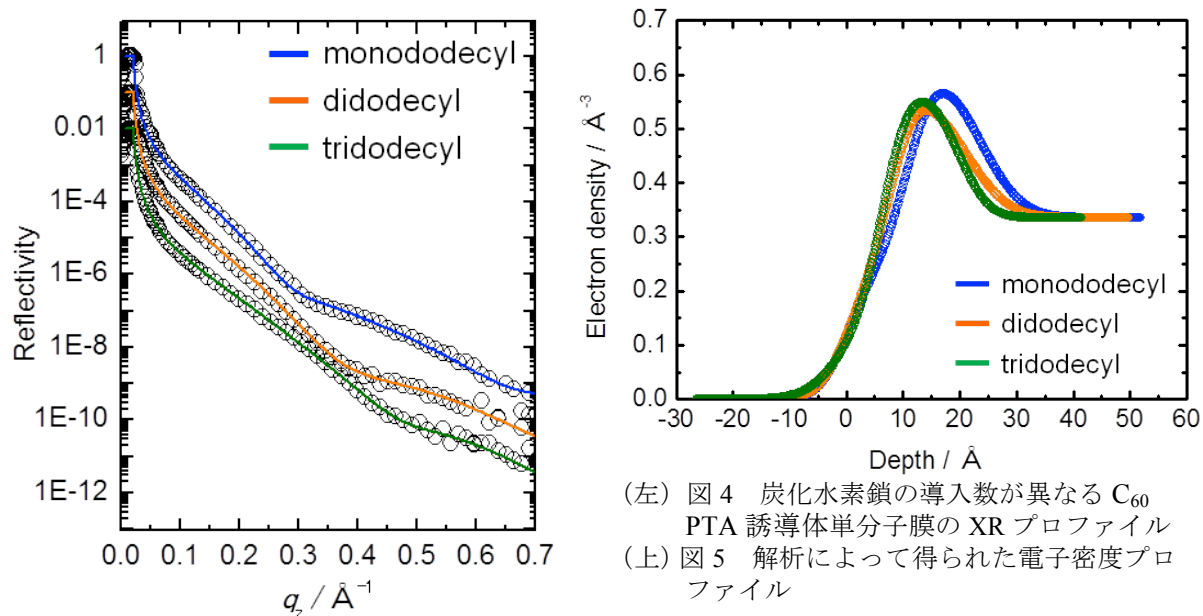


図 3 PCPDTBT 膜の AFM 画像 (5 × 5 μm²)

図 4 には、炭化水素鎖の導入数が 1~3 本のフラーレン誘導体（導入した炭化水素鎖が 1, 2, 3 本の化合物をそれぞれ monododecyl C₆₀ PTA, didodecyl C₆₀ PTA, tridodecyl C₆₀ PTA と称する）の 30 mN/m における単分子膜の XR プロファイルを示す。図中のプロットが実験値、各色の実線が解析結果である。フィッティング解析では、単分子膜が、炭化水素鎖と PTA の複合層および C₆₀ 層の 2 層からなると仮定した^[1]。なお、解析パラメータの妥当性を検討するために、解析で得られた電子密度、層の厚さ、分子占有面積の 3 つを掛け合わせたものを実験から得られた電子数とし、各層を構成する元素の種類とそれらの数から見積もられる理論電子数と比較した。また、ここでは C₆₀ が水面側、複合層が空気側に配列した単分子膜モデルを仮定した。解析によって得られた電子密度プロファイルを図 5 に示す。また、解析によって得られたベストフィットパラメータを表 1 に示す。表中の d , ρ , σ はそれぞれ各層の厚さ、電子密度、界面のラフネスを表している。得られた解析結果をみると、どの化合物においても C₆₀ 層に関しては、フラーレンがとりうる結晶構造^[2]から見積もられる電子密度よりも高い値をとることが示された。また、それぞれの単分子膜の複合層と C₆₀ 層に関して、解析で得られた電子数と理論電子数を比較すると、複合層では前者が後者よりも小さく、C₆₀ 層では大きかった。これらの結果は、C₆₀ 層内に側鎖が入り込んでいることを示唆するものとして解釈できる。monododecyl C₆₀ PTA 単分子膜においては、炭化水素鎖層が最も厚く、電子密度が高い。これは、可動式のバリアで圧縮することで親水基が水に接した状態で、炭化水素鎖が空気側に配列したことを示している。一方、炭化水素鎖の導入数が 2 本以上の誘導体に関しては、炭化水素鎖の数が増えるほど、複合層の厚さ、電子密度共に低下する傾向が見られた。なお、ドデシル鎖がオールトランス状態で伸長している場合の長さは約 16 Å^[3]であり、その状態で分子占有面積を 20 Å²/molec.^[4]と仮定した場合の電子密度は 0.3 Å⁻³である。解析によって得られたドデシル鎖の鎖長と電子密度は、これらの値よりも小さかったことから、didodecyl および tridodecyl C₆₀ PTA 単分子膜内では、ドデシル鎖が乱れた状態で充填されているものと予想される。また、炭化水素鎖の付与数が増えるにつれて、複合層と C₆₀ 層における解析で得られた電子数と理論電子数を比較した際の差（過不足分）の絶対値が大きくなったことから、複合層の C₆₀ 層への侵入の程度がより大きくなったものと考えられる。このことは、XR フィッティング解析において、ドデシル鎖の付与数が増えるほど、計算上の分子占有面積がより大きな値を示したことから確かめられた。

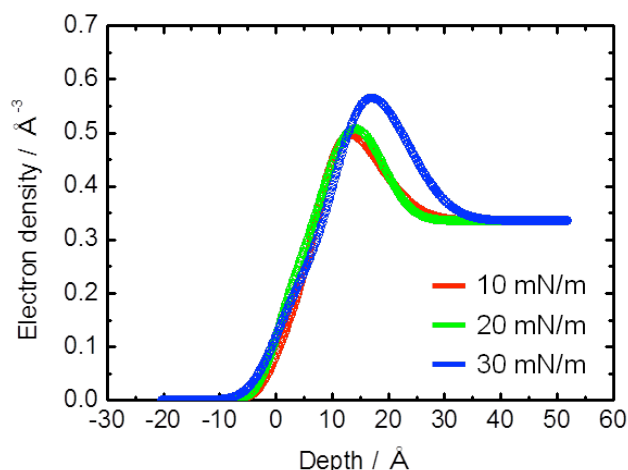
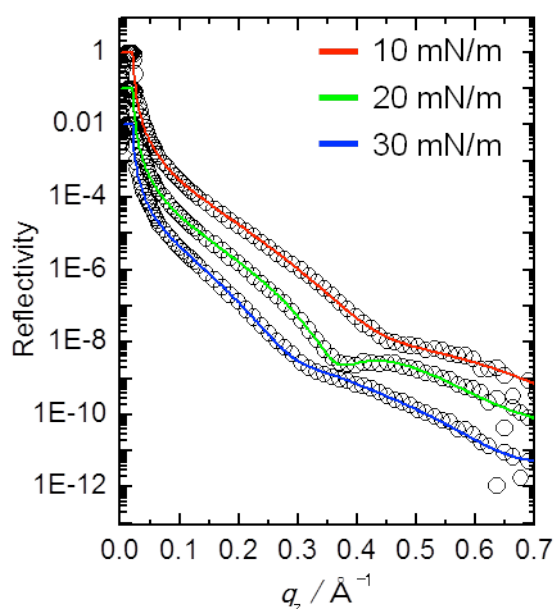


(左) 図 4 炭化水素鎖の導入数が異なる C₆₀ PTA 誘導体単分子膜の XR プロファイル
(上) 図 5 解析によって得られた電子密度プロファイル

表 1 C₆₀ PTA 誘導体単分子膜の XR 解析パラメータ

	複合層			C ₆₀ 層			下層
	$d[\text{Å}]$	$\rho[\text{Å}^{-3}]$	$\sigma[\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	$\rho[\text{Å}^{-3}]$	$\sigma[\text{Å}]$	$\sigma[\text{Å}]$
monododecyl C ₆₀ PTA	10.9	0.231	3.82	12.4	0.634	3.99	5.95
didodecyl C ₆₀ PTA	8.05	0.229	3.98	13.0	0.578	3.50	5.96
tridodecyl C ₆₀ PTA	6.77	0.191	5.37	13.0	0.576	3.46	4.18

図 6, 7 には、monododecyl C₆₀ PTA 単分子膜の XR プロファイルとフィッティング解析によって得られた電子密度プロファイルの表面圧依存性を示す。圧縮に伴って、各々の層で厚さと電子密度の増加がみられた。表面圧 30 mN/m における単分子膜に対しては、炭化水素鎖が空気側に配列する単分子膜構造が示唆されたが、低い表面圧では、複合層がよりフラーレン層に侵入した単分子膜構造が示唆された。これらのことにより、低い表面圧では水面上で分子がランダムな方向で存在していたのに対して、高い表面圧においては、炭化水素鎖が秩序性良く空気側に配列するようになると推察された。XR 解析パラメータの詳細を表 2 にまとめた。



(左) 図 6 monododecyl C₆₀PTA 単分子膜の XR プロファイルの表面圧依存性

(上) 図 7 解析によって得られた電子密度プロファイル

表 2 表面圧が異なる monododecyl C₆₀PTA 単分子膜の XR 解析パラメータ

monododecyl C ₆₀ PTA	複合層			C ₆₀ 層			下層
	d[Å]	ρ[Å ⁻³]	σ[Å]	d[Å]	ρ[Å ⁻³]	σ[Å]	σ[Å]
10 mN/m	7.61	0.149	2.81	10	0.575	3.54	5.38
20 mN/m	8.49	0.212	2.80	10	0.576	4.19	4.27
30 mN/m	10.9	0.231	3.82	12.4	0.634	3.99	5.95

今後の課題：

本研究では、n 型半導体分子である C₆₀ PTA 誘導体の水面上単分子膜を作製し、これらの分子配列・配向に関する精度の高い直接的な情報を得ることができた。比較的親水性が強い monododecyl C₆₀PTA で、配向性が高く良質な単分子膜の形成が確認された。また、疎水基と親水基の立体的な配置が、製膜性には重要なファクターであることも示唆された。

測定対象がたった 1 分子程度の厚みしか持っていないことに加えて、測定対象が常に揺らぎのある水面上に存在することから、研究室レベルの X 線源を用いて水面上単分子膜の XR をその場測定することは容易ではなく、シンクロトロン放射光を利用した測定でのみ可能である。今回の実験で得られたデータにより、PCPDTBT や C₆₀ PTA 誘導体などの有機半導体分子による展開単分子膜の構造や薄膜における半導体特性の分子レベルでの理解がより一層進展するものと期待される。ここで得られた知見は、効率的なデバイス作製の重要な足掛かりになるとと思われる。

参考文献：

[1] E. Mouri, T. Nakanishi, N. Nakashima, H. Matsuoka: *Langmuir*, **18**, 10042 (2002).

[2] V. V. Tsukruk, *Langmuir*, **10**, 996 (1994).

[3] Spartan'10ソフトウェアを用いた*ab initio* 法の3-21G基底系の計算により算出.

[4] H. E. Ries, *Sci. Amer.*, **244**, 152 (1961).

© JASRI

(Received: March 11, 2013; Early edition: July 30, 2013; Accepted: November 1, 2013;
Published: December 10, 2013)