

ポリアルキルチオフェンナノ結晶のサイズ制御と評価

Size Control and Characterization of Polyalkylthiophene Nanocrystals

山形大院理工¹, 山形大工², 有機エレクトロニクス研究センター³, 東北創生研⁴○増原 陽人^{1,3,4}, 本間 宏志²

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.¹,
 Faculty of Engineering, Yamagata Univ.², Research Center for Organic Electronics³,
 Research Institute for Tohoku Revitalization⁴,
 ○Akito Masuhara^{1,3,4}, Hiroshi Honma²
 E-mail: masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp

【概要】当研究室では、有機デバイスの構成素子としてナノ結晶のデバイスへの導入を試みている。ナノ結晶の内部構造制御は電気特性に大きく影響し、デバイス特性へ直結する課題である。そこで本研究では、再沈法を用いたナノ結晶作製において、作製条件を変えることによるナノ結晶内部の構造制御を目指した。再沈法¹とは、ナノ結晶化対象化合物の溶液を無限希釈可能な貧溶媒中に激しく攪拌しながら一気に注入することで、再沈殿効果によりナノ結晶を作製する手法であり、使用する溶媒、濃度、温度等の条件設定により結晶径や形状の制御²を容易に行うことが可能である。

【実験】ナノ結晶化対象化合物は、p 型の有機半導体として多用されているポリアルキルチオフェン(PAT)のうち、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)及びポリ(3-オクチルチオフェン)(P3OT)の2種を選択し、比較検討を行った。再沈法によるナノ結晶の作製条件として、主に良・貧溶媒の組み合わせや分散安定剤の添加によるナノ結晶の内部構造への影響を検討した。具体的には、吸収・蛍光スペクトル測定、電子顕微鏡観察及び F. Spano の式³を用いた評価を行った。

【結果】良・貧溶媒の組み合わせとしてクロロベンゼン-アニソール系を一例として示す。Fig. 1 に SEM 画像を示す。平均粒子径は 30 nm 以下であり、微小なサイズで単分散なナノ結晶の作製に成功した。Fig. 2 に UV-vis 吸収スペクトルを示す。波長 600 nm と 560 nm 付近に π - π スタッキング由来の吸収が見られ、時間経過とともにこの吸収強度が増大していることが判る。これはナノ結晶内で π - π スタッキングが進行していることが原因である。また、P3OT は P3HT に比べ再沈直後はこの吸収が見られないことから、側鎖長によりスタッキング形成速度に差が生じていると考えられる。つまり、側鎖長がスタッキング形成速度を決定する要因の一つと考えられる。Fig 3 に蛍光スペクトルを示す。時間経過とともに蛍光強度の減少が観測された。これは、吸収スペクトルの結果と合わせて考慮すると、H 会合体形成による励起子相互作用での消光が発生していると考えられる。H 会合体の形成については、F. Spano 式(1)を用いて検討を行い、各種条件で作製したナノ結晶内での会合状態の違いを明らかにした。

$$A_{0-0}/A_{0-1} \approx \{(1 - 0.48J_0/E_p)/(1 + 0.146J_0/E_p)\}^2 \quad (1)$$

【参考文献】

- 1) H. Masuhara, H. Nakanishi and K. Sasaki, *Single Organic Nanoparticles*. Springer, Berlin (2003).
- 2) A. Masuhara, *FULLERENE NANOWHISKERS*, K. Miyazawa Ed., 89-101 (2011).
- 3) J. D. Roehling, I. Arslan, and A. J. Moule, *J. Mater. Chem.*, **22**, 2498 (2012).

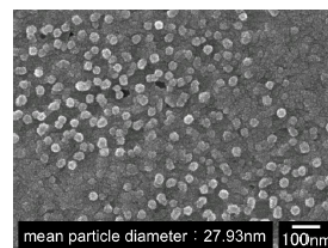


Fig 1. SEM image of P3HT nanocrystals.

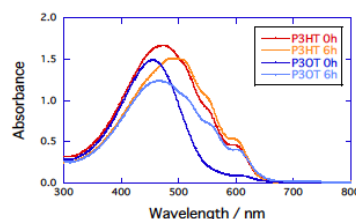


Fig 2. UV-vis Absorption spectra of Polyalkylthiophene anisole dispersion.

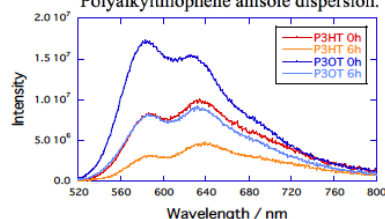


Fig 3. Fluorescence spectra of Polyalkylthiophene anisole dispersion.