

有機半導体単層 2 分子膜におけるヘリンボーン型層内分子配列とアルキル鎖層の役割

Role of Alkyl-Chain Layers in Intralayer Herringbone-Type Molecular Packing of Single Molecular Bilayers of Organic Semiconductors

東大院工¹, 産総研², 日本化薬³, 高エネ研⁴ ○荒井 俊人^{1,2}, 森田 楓¹, 堤 潤也², 井上 悟³,
田中 睦生², 熊井 玲児⁴, 長谷川 達生^{1,2}

Univ. of Tokyo¹, AIST², Nippon-Kayaku Co. Ltd.³, KEK⁴, °Shunto Arai^{1,2}, Kaede Morita¹, Jun'ya Tsutumi², Satoru Inoue³, Mutsuo Tanaka², Reiji Kumai⁴, Tatsuo Hasegawa^{1,2}

E-mail: arai@ap.t.u-tokyo.ac.jp

パイ電子骨格を直鎖アルキル基により非対称に置換した層状有機半導体において、我々は、層間フラストレーションの導入により、単層 2 分子膜の構築が可能なことを前回までに報告した[1]。すなわち Ph-BTBT-C_n 系において、長さの異なるアルキル基 (-C_n、-C_{n'}) を持つ 2 種分子を混合して製膜を行うことによって、層間方向の厚みが単一ユニットのみに限られた極薄かつ高均質な単層 2 分子膜を、きわめて広い面積にわたって再現性よく得ることが可能である。今回、同様な効果をモノアルキル置換 BTBT (mono-C_n-BTBT) 系で確認するとともに、様々な鎖長 (4 ≤ n ≤ 14) の組み合わせにより構築した単層 2 分子膜の偏光吸収スペクトルの系統的な測定をもとに、層内ヘリンボーン型分子配列構造の決定要因を明らかにしたので報告する。

単層 2 分子膜の製膜は、異なる鎖長 (n ≠ n') を持つ 2 種分子を混合した溶液のブレード掃引により行った(図 a)。得られた薄膜のクロスニコル顕微鏡像と AFM 像から単層 2 分子膜の形成を確認するとともに、X 線反射率測定とその解析(図 b)から、アルキル鎖層がパイ電子骨格層を上下から挟み込んだ 2 分子膜構造の形成が確認された。これら単層 2 分子膜の偏光吸収スペクトルを、単成分溶液を用いた製膜により得た薄膜の吸収スペクトルと比較した結果、単層 2 分子膜の吸収ピークエネルギーと偏光依存性は、短鎖側の分子によるものと同一になる傾向があることが分かった(図 c)。以上の結果は、単層 2 分子膜の層内分子配列が、短鎖側分子による層内分子配列により決定されることを示している。すなわち、層間フラストレーション効果により構築した単層 2 分子膜では、アルキル鎖長のばらつきが多重積層の阻害要因として有効に作用する一方で、層内分子配列構造は、パイ電子骨格間の分子間相互作用と短鎖側アルキル鎖によるアルキル鎖層内の分子間相互作用が決定要因になることが明らかになった。[1] 荒井ら、第 64 回 応用物理学会。

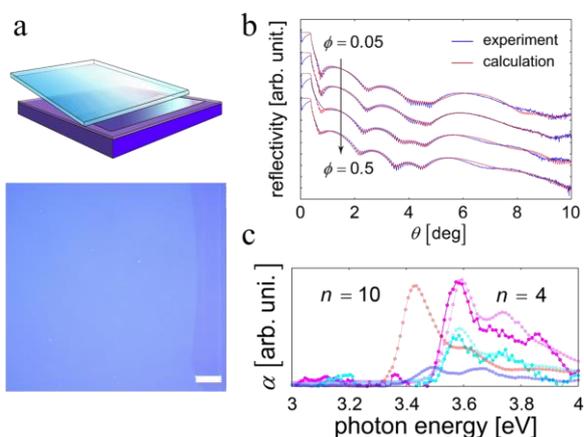


図 a: Single molecular bilayer formation. Blade coating (top), and a fabricated film (bottom), b: X-ray reflectivity spectra for mono-C_n-BTBT, c: Optical absorption spectra.