

溶液および界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

—赤外分光法によるポリ(3-ヘキシルチオフェン)薄膜の分子配向解析—

京都大学化学研究所 分子環境解析化学領域 下赤卓史

背景と目的 ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は、ヘテロ接合太陽電池の p 型半導体として使用される高分子で、より高い変換効率の達成を目指した研究が進められている。P3HT は、薄膜化によりチオフェン環が平面に配置し、長周期での π - π 共役を実現することで可視光領域での電子励起が可能になる。また、薄膜中における共役平面の配向も重要で、膜面に横たわった face-on 配向のとき垂直方向の電荷輸送が起こりやすく、高い変換効率を得られる。一方、共役平面の短軸が垂直に立ち上がった edge-on 配向の薄膜は、膜面と平行な電荷輸送が求められる有機電界トランジスタに適している。

このように、P3HT の薄膜中での分子配向は、有機デバイスの実用性からみて非常に重要である。一般的に、有機半導体薄膜の配向解析は X 線回折法を用いることが多く、結晶面の異方性を調べることで配向を決定できるが、face-on 配向の P3HT 薄膜は結晶性が低いため解析が困難である。また高感度の解析には放射光を要するため、分析法としての汎用性も低い。

本研究では、薄膜の分子配向解析に実績のある赤外 p-MAIRS 法^[1]を、P3HT 薄膜の配向解析に適用した。赤外分光法は官能基の基準振動エネルギーに相当する赤外光の吸収を観測し、振動の遷移モーメントの方向と吸収強度の関係から分子配向を議論できる。また、分子自体の吸収を観測しているため、結晶性によらず配向解析が可能である。特に、MAIRS 法では一つの薄膜試料からその面内 (IP) および面外 (OP) 方向の吸収スペクトルを同時に得ることができ、基板上での分子配向をより詳細に議論できる。今回は、P3HT のクロロホルム溶液を用いてスピンコーティングにより作製できる face-on の薄膜と、1,2,4-trichlorobenzene (TCB) 溶液により作製できる edge-on の薄膜について p-MAIRS 測定を行い、配向評価法を確立した。また、チオフェン環とアルキル側鎖由来の振動バンドの解析により、共役平面の長さやアルキル鎖のコンホメーションに関する議論も行った。

実験・計算 試料には Regioregular-P3HT (Sigma Aldrich) を使い、クロロホルムおよび TCB 溶液を調製し、Si ウエハーにスピンコーティング膜を作製した。得られた薄膜試料の赤外 p-MAIRS スペクトルは、赤外 MAIRS 自動分析アクセサリを装着した Thermo-Fisher Scientific 社製 Nicolet 6700 FT-IR を用いて測定した。振動バンドの帰属と、分子配向解析に必要な振動の遷移モーメントの方向を得るため、3-ヘキシルチオフェン 4 量体の量子化学計算を行った。計算は密度汎関数法 (B3LYP) を採用し、基底関数 6-31++G(d,p)を用いて構造最適化と基準振動計算を行い、得られた振動数は 0.9613 のスケール因子を乗じて、赤外スペクトルと比較した。

結果と考察 Fig. 1 に、赤外 p-MAIRS スペクトルの指紋領域の結果を示す。Fig. 1a と b は、溶媒としてクロロホルムおよび TCB を用いたもので、前者が face-on、後者が edge-on 配向の膜と予想される。820 cm^{-1} 付近に観測されたバンドは、Fig. 1a では OP スペクトルに強い吸収を示したが、Fig. 1b では

IP スペクトルに強く現れた。このことは、用いた溶媒により配向状態の異なる膜ができたことを示す。量子化学計算の結果、このバンドはチオフェン環の C-H 面外変角振動 ($\gamma(\text{CH})$) に帰属され、遷移モーメントはチオフェン環にほぼ垂直であることがわかった。Fig. 1a では、チオフェン環に垂直な $\gamma(\text{CH})$ バンドが OP スペクトルに強く観測されていることから、ほぼ face-on 配向であることがわかった。

一方、Fig. 1b は $\gamma(\text{CH})$ バンドが IP スペクトルに強く観測され、チオフェン環が膜面にほぼ垂直配向していることを示すものの、このバンドだけでは、膜面に対する長軸と短軸の向きを判別することはできない。Fig. 1b で IP と OP スペクトルにおけるバンド強度が異なるものとして 1510 cm^{-1} 付近のバンドがある。量子化学計算の結果、このバンドはチオフェン環内の 2 つの C=C 結合が逆位相で伸縮振動するモード ($\nu_a(\text{C}=\text{C})$) で、ほぼ長軸方向の振動であることがわかった。

この長軸方向の振動に由来するバンドが IP スペクトルに強く観測されていることから、Fig. 1b の薄膜は edge-on 配向であることがわかり、p-MAIRS 法を用いることで face-on と edge-on 配向を見分けることができた。

1456 cm^{-1} には、チオフェン環の C=C 結合が同位相で伸縮振動するバンド ($\nu_s(\text{C}=\text{C})$) が観測されている。

Furukawa らは、 $\nu_a(\text{C}=\text{C})$ と $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ のバンドの強度比 (I_{1510}/I_{1456}) が分子の平均的な共役長を表す指標となること明らかにしており、この比が大きいほど共役

長が長いことを示す^[2]。Fig. 1a の IP スペクトルから I_{1510}/I_{1456} を見積もると 0.5 前後であった。バルク固体の時の値は 0.40 であり、薄膜化により共役長が伸びたことも確かめられた。これは同時に、薄膜中で分子が配向していることを裏付ける一因となる。

一方、Fig. 2 に示す高波数領域の CH_2 の逆対称および対称伸縮振動バンドの波数位置から、アルキ

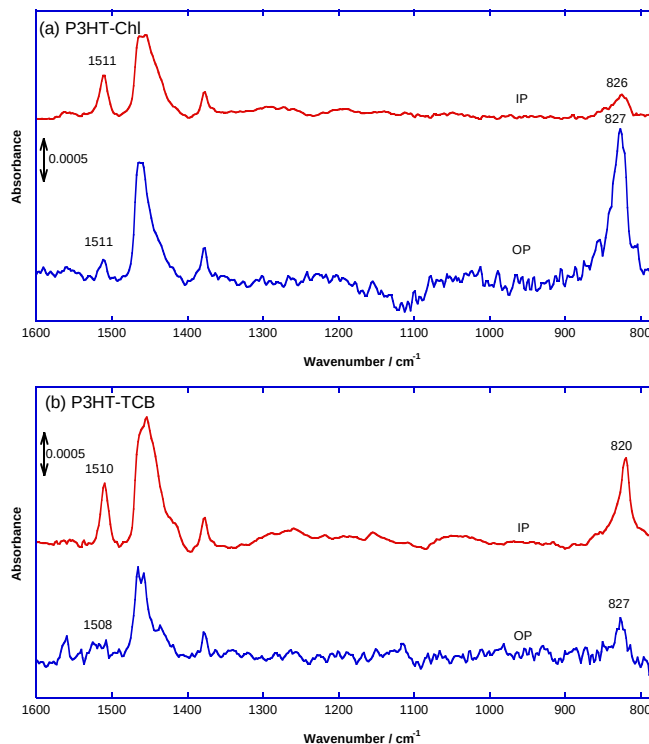


Fig. 1. The fingerprint region of the IR p-MAIRS spectra of a P3HT thin film deposited on a Si substrate prepared by using a (a) chloroform and (b) TCB solution.

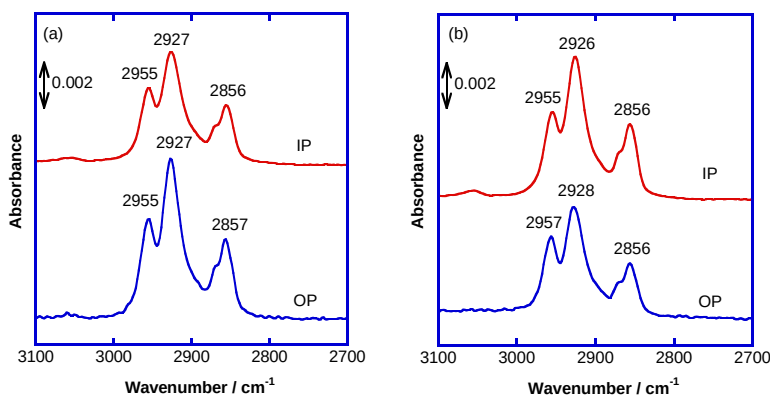


Fig. 2. The C-H stretching vibration band region of the IR p-MAIRS spectra of a P3HT thin film deposited on a Si substrate prepared by using a (a) chloroform and (b) TCB solution.

ル鎖の構造はオールトランスジグザグ構造ではなく、コンホメーションが乱れていることが示唆された。また、その IP および OP スペクトルのバンド強度比からアルキル鎖は無配向状態であることも明らかになり、P3HT 薄膜のチオフェン骨格が剛直であるのに対し、アルキル鎖は柔軟であることがわかった。

このように、p-MAIRS 測定により各官能基に局在した振動モードを解析することで、P3HT の配向を解析することができ、本手法による有機半導体薄膜の配向解析の礎を築くことができた^[3]。

文献

- [1] T. Hasegawa, *Anal. Chem.* **79**, 4385-4389 (2007).
- [2] Y. Furukawa et al., *Synth. Met.*, **18**, 151-156 (1987).
- [3] N. Shioya et al., *Chem. Lett.* **43**(8), 1198-1200 (2014).