

溶液および界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

京都大学化学研究所・分子環境解析化学領域

長谷川 健

研究成果概要

ポリマー骨格にチエノチオフェン環を含む高分子有機半導体 (PBTBT) の薄膜は, チオフェン環のみで構成される poly(3-alkylthiophene) (P3AT) をしのぐ高い電荷移動度をもつ[1]. この違いの原因とされる ‘PBTBT の高い凝集性’ を分子配向と関連付けて議論するため, 赤外 pMAIRS 法[2]を用いた研究を行った. 本手法は, 有機半導体薄膜のデバイス特性に大きく影響する分子配向の定量的な評価法として確立しており[3], 官能基単位での配向解析と分子凝集構造解析をラボレベルで行うことができる. 今回, PBTBT 薄膜の分子配向を定量的に評価し, 同じ長さのアルキル側鎖をもった P3AT と比較することで, チエノチオフェン環の導入による性質向上の原因について議論した.

薄膜試料の配向を解析するうえで必要な, PBTBT の振動バンドの帰属を行うため, バルク固体の赤外 ATR スペクトルを測定した. チオフェン環由来のピークは P3AT とほぼ同じ位置に観測されることがわかり, PBTBT に固有の振動バンドも観測された. 量子化学計算による検討の結果, これらはチエノチオフェン環に関連した振動バンドと帰属できた. 比較的吸収強度の大きい 1173 cm^{-1} および 801 cm^{-1} のバンドは, それぞれチエノチオフェンの C-H 面内変角振動 ($\delta(\text{C-H})$), C-H 面外変角振動 ($\gamma(\text{C-H})$) に帰属できた. これらのバンドに着目して pMAIRS スペクトルを解析することで, チエノチオフェン環のみに着目した配向解析を行うことができる.

PBTBT 薄膜の赤外 pMAIRS スペクトルを測定した結果, IP スペクトルに明確に強い $\delta(\text{C-H})$ バンドが現れた. pMAIRS 法の表面選択律と遷移モーメントの向きから, ポリマー鎖が基板に対して高度に平行配向していることを示す. 一方, $\gamma(\text{C-H})$ バンドは IP と OP で同程度の強度で観測された. チオフェン環が膜面にほぼ平行に配置する P3AT に比べ, PBTBT は短軸が基板から立ち上がっていることを示す. 凝集性の高い有機半導体分子は, このような配向を取りやすい傾向があり, 成膜過程で膜面方向に結晶化が進んだと考えられる. この配向は膜面方向の電荷移動に有利なため, PBTBT の高い電荷移動度を説明できる.

C-H 伸縮振動バンドから, アルキル鎖は薄膜中で折れ曲がった *gauche* 構造を含んでおり, P3AT に比べてもさらにアルキル鎖が乱れていることがわかった. これは, 隣接するポリマー鎖のアルキル側鎖が互いに入れ子構造を形成し安定化するという通説を否定する結果である. PBTBT の高い凝集力にアルキル鎖の寄与はほとんどなく, チエノチオフェン基の平面性が大きく関わっていることがわかり, PBTBT が示す高い機能性の要因を整理することができた.

References: [1] McCulloch, I. et al., *Nat. Mat.* **2006**, 5, 328. [2] Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4385. [3] Shioya, N. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 13472.