

自己組織化単分子膜表面上の有機半導体分子の配列に関する
分子動力学シミュレーション
(産総研・ナノシステム) ○小畑繁昭, 下位幸弘

【はじめに】

有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発では、有機半導体層におけるキャリア移動度の向上が重要な課題の一つである。有機薄膜トランジスタの性能を向上させるため、有機半導体層と絶縁体の界面を自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾することがあり、有機半導体のキャリア移動度は、SAM 表面上での有機半導体分子の配列様式により変化することが知られている。例えば、高い正孔輸送能を有する poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は、チオフェン環の面を SAM 表面に対し垂直にする edge-on 配向、あるいはチオフェン環の面を SAM 表面に対し平行にする face-on 配向を取りうるが、キャリア移動度は edge-on 配向の方が高い[1]。P3HT の分子配列様式は SAM の種類により変化するが[2]、疎水性 SAM 表面上において P3HT が edge-on 配向と face-on 配向のどちらを優位に示すかは未だ不明な点が多い[2-4]。そこで本研究では、疎水性 SAM 表面上の P3HT 分子配列様式 (edge-on 配向, face-on 配向) を決定づける重要な因子について、分子動力学 (MD) シミュレーションにより考察した。

【方法】

炭素原子 19 の直鎖飽和炭化水素 182 分子を用いて、平坦な octadecyl-trichlorosilane (OTS) SAM 表面を想定した計算モデルを構築した。SAM 表面上には、P3HT の結晶構造[5]から生成した P3HT 12 量体, 28 分子を edge-on 配向, また face-on 配向により初期配置した。構築した 2 種類の SAM/P3HT モデルは、GROMACS 4.5.4 を用いて、温度 300 K での定温定積 MD シミュレーションを 2 ns 行った。分子力場は、General Amber Force Field (GAFF) を利用し、直鎖飽和炭化水素分子、および P3HT 分子の各原子電荷は GAUSSIAN09 より求めた HF/6-31G*レベルの静電ポテンシャルから Antechamber を用いて計算した RESP 電荷を使用した。なお、MD シミュレーションは 2 次元 (xy) の周期境界条件の下で行った。

【結果と考察】

各 SAM/P3HT モデルの全ポテンシャルエネルギーの総和 ($E_{\text{tot}}(\text{system})$), SAM と P3HT の分子内相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{intra}}(\text{SAM}, \text{P3HT})$), SAM-P3HT 間の分子間相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$), および P3HT-P3HT 間の分子間相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$) について表 1 に示した。各エネルギー値は、それぞれ 1.7 ~ 2.0 ns 間のシミュレーションから得られたエネルギー値の平均値である。また、2 ns のシミュレーション後における各 SAM/P3HT モデルのスナップショットを図 1 に示した。

表 1 より、 $E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$ は、edge-on 配向 (図 1a) に比べ face-on 配向 (図 1b) の方が約 300 kJ/mol 低い。一方 $E_{\text{tot}}(\text{system})$ は、 $E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$ におけるエネルギー差により、edge-on 配向の方が約 1, 000 kJ/mol も低くなっている。P3HT は、チオフェン環の π - π スタッキングにより積み重なる

ことで P3HT 層を形成し、アルキル鎖を介して P3HT 層間が相互作用している (図 1). $E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$ における edge-on 配向, face-on 配向間のエネルギー差は, P3HT 層内の P3HT 分子間相互作用の方が, P3HT 層間の分子間相互作用に比べ強いことが原因として考えられる.

実際の SAM 表面上での分子配列は, 上述のエネルギー的な視点に加え, 成膜過程の影響を受ける可能性もある. 例えば, 良溶媒からの成膜や P3HT の融点温度環境下では P3HT の積層数が少なく配向変化が容易になると考えられ, また face-on 配向による SAM-P3HT 分子間相互作用の方が強い. このため, まず SAM 表面上に face-on 配向に P3HT が吸着し, これを核とし P3HT の積層構造生成が起こり, face-on 配向の P3HT 分子配列が形成される可能性もありうる. 疎水性 SAM 表面上の P3HT 分子配列様式は, SAM-P3HT 間の分子間相互作用のほか, チオフェン環の π - π スタッキングによる P3HT の積層構造形成や積層数が影響すると考えられる.

本研究では, SAM 表面の平坦性の違いによる各エネルギー値の変化についても検討した.

表 1. SAM /P3HT モデルのポテンシャルエネルギー

Model	Potential Energy (kJ/mol)			
	$E_{\text{tot}}(\text{system})$	$E_{\text{intra}}(\text{SAM, P3HT})$	$E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$	$E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$
edge-on orientation	39, 512	73, 832	-702	-7, 025
face-on orientation	40, 633	73, 628	-997	-5, 415

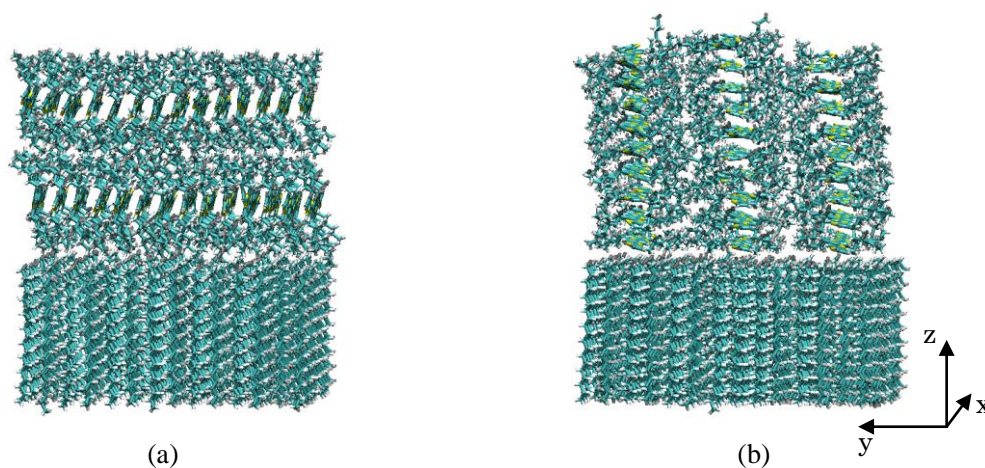


図 1. SAM/P3HT モデルのスナップショット (2 ns 後) (a) edge-on orientation, (b) face-on orientation.

【参考文献】

- [1] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwing, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [2] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mat.* **2006**, *5*, 222.
- [3] Porzio, W.; Scavia, G.; Barba, L.; Arrighetti, G.; Milita, S. *Eur. Poly. J.* **2011**, *47*, 273.
- [4] Kim, D. H.; Jang, Y.; Park, Y. D.; Cho, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5843.
- [5] Kayunkid, N.; Uttiya, S.; Brinkmann, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4961.