

新規セキシチオフェン誘導体/Zr(IV)ハイブリッド薄膜の 作製と光機能物性

(¹東邦大院理・²東工大院理工・³新潟大自然) 小平 晃¹, 原田 拓典¹,
朴 鐘震¹, 森山 広思*¹, 佐原 豪², 石谷 治², 由井 樹人³

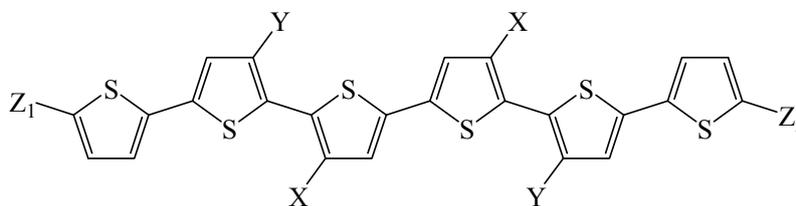
Fabrication of Sexithiophene/Zr(IV) hybrid films and their photofunctional properties

(¹Toho Univ., ²Tokyo Tech., ³Niigata Univ.) KODAIRA, Akira¹; HARADA, Takunori¹; PAC,
Chyongjin¹; MORIYAMA, Hiroshi*¹; SAHARA, Go²; ISHITANI, Osamu²; YUI, Tatsuto³

【序】従来の無機電子デバイスと比較し、有機電子デバイスは低コスト、フレキシブル、軽量、小型化などの利点を持つことから注目を集めている。透明電極である ITO 電極基板上に、配向性に優れた有機/無機ハイブリッド薄膜を作製することは、有機電子デバイスにとって重要な課題である。特に薄膜を作製する分子と電極間の化学結合による界面制御は、キャリアの高効率な移動に大きな影響を及ぼすと考えられることから、デバイス性能を左右する。今回、layer-by-layer 法を用いることにより、セキシチオフェン/Zr(IV)ハイブリッド薄膜を作製し、その光電気化学特性を検討した。

本研究では有機薄膜材料としてπ共役系分子である低分子系化合物のオリゴチオフェンに着目した。オリゴチオフェンは光・電氣的に活性であり、熱・光安定性が高いことから電子素子への応用が期待されている。

今回、我々はチオフェン 6 量体であるセキシチオフェン (ST) に、ITO 電極基板と化学吸着可能なホスホン酸基と、有機溶媒への溶解性向上や分子配向性の制御を目的としてヘキシル基を導入した、それぞれホスホン酸基の導入数とヘキシル基の導入位置が異なる 3 種類の ST 誘導体を合成した (Fig. 1)。オリゴチオフェンのような低分子化合物は、構造が明確であり分子サイズが一定であるため、ITO 基板上に密な薄膜形成が期待できる。両端にホスホン酸基を導入した **ST1**, **ST2** は、Zr(IV)と積層構造が可能となり、被覆率やキャリア移動度の向上が見込まれる。これに対し、ホスホン



ST1: X=H, Y=C₆H₁₃, Z₁=Z₂=PO(OH)₂
ST2: X=C₆H₁₃, Y=H, Z₁=Z₂=PO(OH)₂
ST3: X=C₆H₁₃, Y=H, Z₁=PO(OH)₂, Z₂=H

Fig. 1. Structure of Sexithiophene derivatives **ST1 - 3**

酸基を片方にのみ導入した **ST3** との比較も行った。また、ヘキシル基の導入位置の異なる **ST1**, **ST2** を比較することにより、薄膜内の分子配向を検討した。

【実験】 UV-O₃ 処理を行った ITO 基板を

ST 溶液と ZrOCl₂ 水溶液中に交互に浸漬させることにより、ST/Zr(IV)膜を作製した。UV-vis, XPS 測定により薄膜を同定した。また AFM, SEM により薄膜の表面形態を観察した。作製した薄膜を電極として電位を掃引中に可視光を照射した時の光電流応答を観測した。

【結果と考察】 ST 溶液と製膜後の ITO 基板では類似した UV-vis スペクトルを示すため、ITO 上に ST が製膜されていることを確認した。Fig. 2 に示すように積層回数を重ねるにつれて吸収が増加し、また XPS スペクトルから硫黄やリンのピークが観測されたことから、ST が ITO 上に製膜されていることを示す。薄膜に可視光を照射すると、ITO から ST に電子が移動する過程を観測することが出来、また積層回数を重ねるごとに光電流が増加した。**ST1**, **ST2**, **ST3** の 7 cycle の光電流を比較したものを Fig. 3 に示した。ホスホン酸基を片方にのみ導入した **ST3** ではホスホン酸基両方に導入した **ST1**, **ST2** に比べ、光電流の減少が大きかったことが明らかになった。

† This work was supported by a MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities.

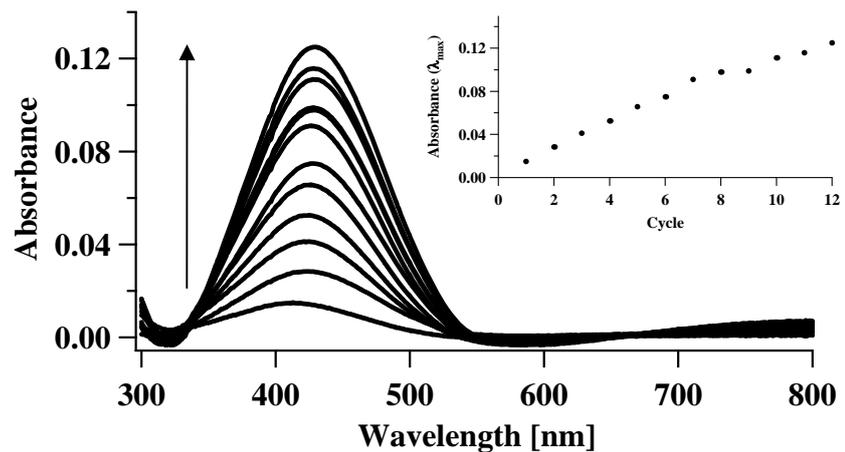


Fig. 2. UV-vis spectra of fabricated ITO/(ST1/Zr(IV))_n (n = 1-12 cycle) multilayers.

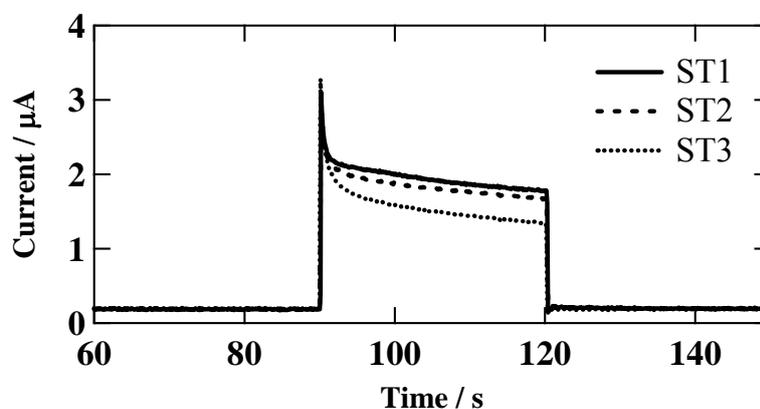


Fig. 3. Photocurrent transient for ITO/(ST1-3/Zr(IV))_n (n = 7 cycle).