

電流—電圧特性計測による単分子接合の電子状態解明

(東工大院・理工)○小本祐貴,藤井慎太郎,木口学

Investigation on the electronic structure of the single molecular junction based on the current-voltage characteristics

(Tokyo Tech.)○Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi

【序】

2つの金属電極間に単一もしくは少数の分子が架橋した系である分子接合は、近年、単一分子に素子機能を持たせる単分子エレクトロニクスへの応用が期待され、活発に研究が行われている[1],[2]。しかし、分子接合構造を直接観察することは極めて困難であるため、伝導度計測の際に分子接合中の分子数や架橋状態を判別できないという問題がある。従って、これまでの単分子接合に関する研究は、伝導度を決定するのみの研究が多く、接合構造やそれに関連する電子状態など、分子接合に関する詳細な情報については明らかではなかった。

分子接合の電子状態に関する情報は電流—電圧特性から求められることが知られている。エネルギー E の電子の分子接合における透過率 τ は Breit-Wigner の共鳴伝導モデル

$$\tau = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(E - \varepsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (1)$$

により表される。ここで、 $\Gamma_{L,R}$ は分子-左右電極間のカップリング、 ε は伝導軌道のエネルギーである。本研究では、電極間のバイアス電圧を掃引し、単分子接合の電流—電圧特性を計測すること、すなわち伝導度のバイアス電圧依存性を計測することで、伝導度のみならず、伝導に寄与する軌道エネルギー、カップリング定数の決定を目的とした。

【実験】

1mM の 1,4-ベンゼンジアミン(BDA)、1,4-ベンゼンジチオール(BDT) 分子含有溶液を金蒸着マイカ上に滴下し、自己組織化膜を成膜することによりサンプル基板を調製した。分子接合作製法には、Scanning Tunneling Microscope-Break Junction(STM-BJ)法を用い、アンカー部位の異なる BDA、BDT の分子接合を作製した。STM-BJ 法は、STM 金探針と金基板の間の金ナノ接合を破断することで、金ナノ電極を作製し、その電極間に分子を架橋させることで分子接合を形成させる方法である。バイアス電圧は、400Hz、-1V から+1V の範囲で掃引した。BDA、BDT が架橋した分子接合の電流—電圧特性計測を行い、Breit-Wigner の共鳴伝導モデルを用いて統計的に解析した。

【結果と考察】

図1に BDA と BDT の電流-電圧特性の2次元ヒストグラムを示す。BDA(a)は単一の分布を示しているのに対して、BDT(b)では幅広く分布し、複数の伝導状態が存在することがわかる。この原因として、BDA 接合では窒素原子の非共有電子対と金原子間に一様な配位結合が形成しているのに対し、BDT では硫黄原子と金原子間の複数の結合様式の分子接合が形成しているためだと考えられる。

BDA、BDT それぞれ得られた電流-電圧特性を 0.3V における電流値をもとに、伝導度領域ごとに選別し、その電流-電圧曲線を平均化し、各領域における電流-電圧特性を得た。図 2 に BDT の平均化した電流-電圧曲線を示す。この平均化した電流-電圧特性についてフィッティングを行い、カップリング定数の和 Γ 、伝導軌道のエネルギー ε を求めた。フィッティングには Breit-Wigner の共鳴伝導モデルを用いた。フィッティング結果より BDA では、 $\Gamma=0.07\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.61\text{eV}$ と求まった。BDT は複数の伝導状態が見られたため、小さい伝導度を示すものから架橋本数として $n=1,2,3,4$ を乗じ、フィッティングを行った。その結果、低伝導度領域 ($<0.015G_0, 350\text{nA} @ 0.3\text{V}$) では、いずれの電流-電圧特性においても、 $\Gamma=0.040\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.70\text{eV}$ であり、この領域の複数の伝導状態が架橋本数によるものであることが明らかになった。さらに高伝導度領域 ($>0.02G_0, 460\text{nA} @ 0.3\text{V}$) の電流-電圧特性について、 $n=5,6$ と置きフィッティングを行った結果、先に述べたカップリング、軌道エネルギーと一致しなかった。これは高伝導度領域の接合の架橋構造が低伝導度領域と異なることにより、異なる金属電極との異なるカップリングを持つためと考えられる。高伝導度領域でそれぞれ平均化した電流-電圧曲線を $n=1,2,3$ としてフィッティングすると $\Gamma=0.08\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.75\text{eV}$ となり、高伝導度領域の単分子接合では、低伝導度領域と比較して、2 倍程度大きな、カップリング定数持つことが明らかとなった。BDT 分子接合の電流-電圧特性について、架橋分子数を見積るとともに、カップリング定数、軌道エネルギーを決定することで、一定バイアス下における測定で区別することができない、異なる架橋構造に起因すると考えられる複数の伝導状態を明らかにした。

以上、本研究は BDA, BDT の単分子接合の電流-電圧特性を測定し、窒素および硫黄アンカー基の結合様式の違いによる電流-電圧特性を明らかにした。BDT では、電極-分子間のカップリング定数、伝導軌道のエネルギーの異なる複数の伝導状態が見られ、架橋状態に依存した伝導特性を明らかにした。

【参考文献】

- [1] Y. Komoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013): 24277-24282.
 [2] D. Murai, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014): 15662-15666.

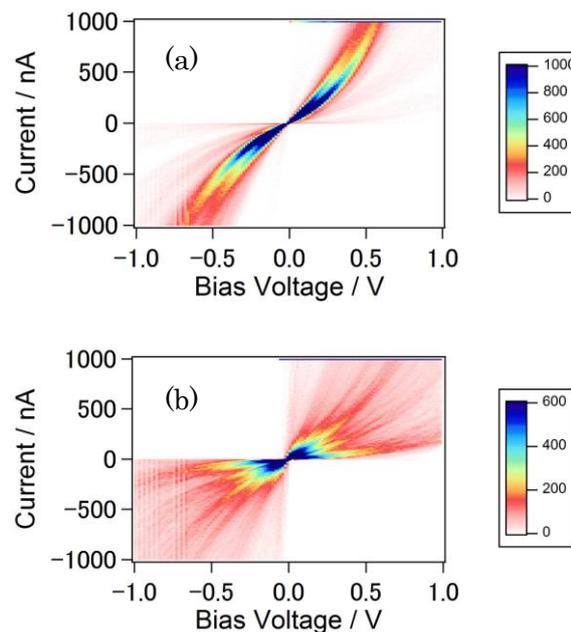


図 1 STM-BJ 法により作製した分子接合の電流-電圧特性ヒストグラム.(a)BDA(b)BDT

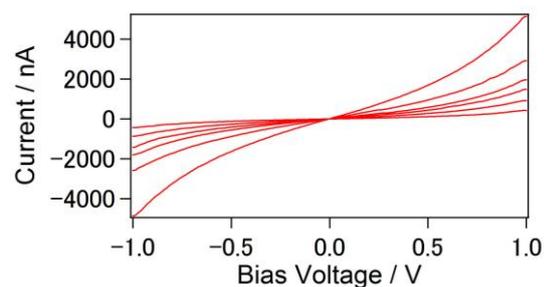


図 2 伝導度領域ごと平均化した BDT の電流-電圧特性

単分子抵抗スイッチの開発

(東工大 理工¹, 研ナノシステム², 物質材料機構³) ◦木口学¹, 大戸 達彦², 藤井 慎太郎¹, 杉安 和憲³, 中島 誉人¹, 竹内 正之³, 中村 恒夫²

(Tokyo Institute of Technology, AIST, NIMS) Manabu Kiguchi, Tatsuhiko Ohto, Shintaro Fujii, Kazunori Sugiyasu, Shigeto Nakajima, Masayuki Takeuchi, Hisao Nakamura

序： 金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は1分子に素子機能を持たせる単分子エレクトロニクスへの応用が期待され、活発に研究が行われている[1,2]。現在では、単分子トランジスタ、単分子ダイオード、単分子スイッチの動作が報告されている。単分子スイッチ研究では、フォトクロミック分子など分子固有の特徴を利用した光スイッチなどの報告があるが、本研究では単分子接合に特徴的なスイッチとして金属—単分子接合界面制御によるスイッチに注目した。複数の界面構造を作りわけスイッチとして利用するものである。一方、これまでの単分子スイッチでは、金属と分子の接合位置は一カ所に限定されており、伝導度は2値までしか制御できない。単分子スイッチのさらなる高機能化を目指すには多段階のスイッチの開発が強く望まれている。そこで、本研究では金属との接合部位を4カ所有するオリゴチオフエンを用いて、多段階の抵抗値を示す単分子スイッチの開発を行った。

実験： 単分子接合は図1に示すようなSTMを用いた Break junction 法により作製した。分子には4つのチオフエン環を連結した被覆オリゴチオフエン分子を用いた。分子を被覆することで、分子がスタックすることを防ぎ、また、被覆部位の両側のチオフエン環で Au 電極に対し接続させることが出来る。被覆オリゴチオフエン分子を含むテトラグライム溶液中で Au の STM 探

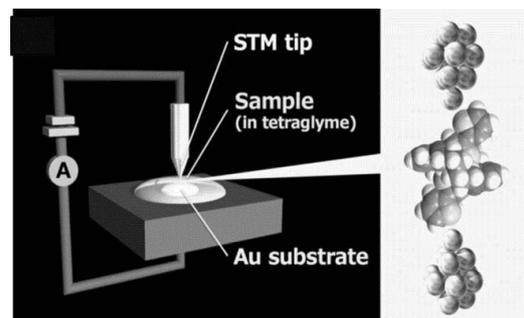


図1. STM BJ法および被覆オリゴチオフエン単分子接合のモデル図

針を Au 結晶に接触、破断を繰り返した。Au 探針を接触させることで Au 接合を作製し、その後 Au 接合を破断することで、Au ナノギャップを作製し、オリゴチオフエン分子をナノギャップ間に架橋させた。実験では、バイアス電圧 20mV に固定し接合の破断過程における接合の電気伝導度変化を計測した。

実験結果： 図2に被覆オリゴチオフエン分子溶液中で Au 接合を破断した際の伝導度変化の2次元ヒストグラムを示す。ここで、原点は Au 単原子接合が破断した点とし

た。図中で H, M, L で示される伸張距離 0.4nm, 0.7nm, 1.2nm、伝導度 $5 \times 10^{-2} G_0$ ($2e^2/h$), $5 \times 10^{-3} G_0$, $5 \times 10^{-4} G_0$ の 3 つの領域に分布が観測された。この結果は、単分子接合が 3 つの異なる伝導度を示すことを示している。Au 接合が破断した時に接合の変形を無視すれば 0nm のギャップが形成され、そこから伸張した距離は金属電極間距離に対応する。オリゴチオフェンの硫黄の位置を左から T1, T2, T3, T4 とすると中心の T2-T3 の距離は 0.44nm, T1-T3 あるいは T2-T4 は 0.78nm, 一番外側の T1-T4 は 1.18nm である。実験で観測された 3 つの伝導度領域に対応する電極間距離とよく一致しており、3 つの伝導度状態は被覆オリゴチオフェン分子における硫黄原子と Au の接合位置の違いに対応していることを示している。

続いて、電極間距離を変えることで積極的に 3 つの伝導度状態間をスイッチング出来ないか検討を行った。まず溶媒中で電極間距離を変化させた所、電極間距離に応じてトンネル電流が単調に変化する様子が観測された。分子溶液中で同様の計測を行うと階段状の伝導度変化および伝導度が電極間距離に依存せず一定値を示す様子が観測された。図 3 は電極間距離を変調させた際の接合の伝導度変化である。伝導度が H, M, L に対応する伝導度領域間を可逆的にスイッチしていることが分かる。

以上、金属電極に対し複数の接続位置を有する被覆オリゴチオフェンを用いることで、3 つの異なる伝導度を示す単分子接合を作製し、機械的な摂動により動作する多段階の単分子抵抗スイッチの作製に成功した。

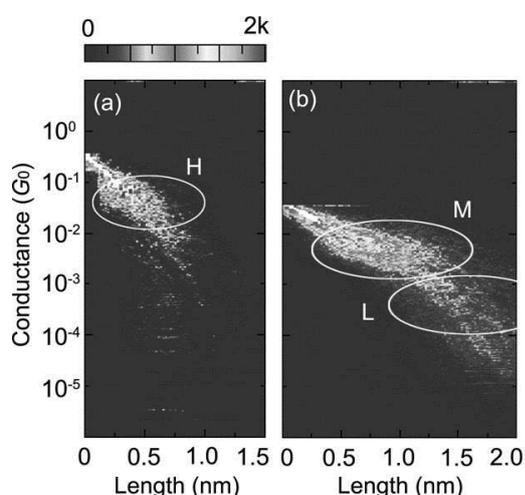


図 2. 接合破断過程における伝導度の 2次元ヒストグラム

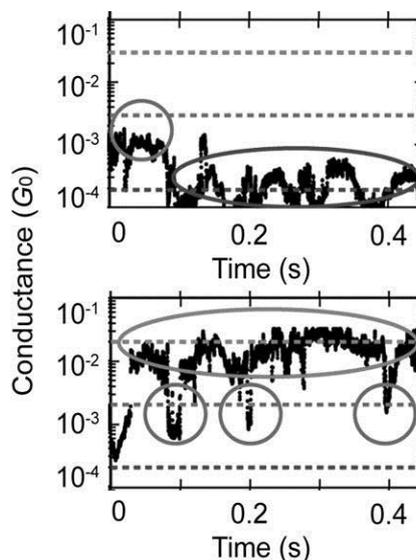


図 3. 電極間距離を変調させた際の接合の伝導度変化

参考文献

1. M. Kiguchi, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202-6205 (2013)
2. T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009-1014 (2013).
3. M. Kiguchi, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327-7332 (2014)

分子層を介した電気化学反応における分子コンダクタンスの影響

(北大院理¹、JST さきがけ²) 佐藤志野¹・村越敬¹・池田勝佳^{1,2}**Effect of molecular conductance on electrochemical reaction
through molecular layers**(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²) Shino Sato¹, Kei Murakoshi¹, Katsuyoshi Ikeda^{1,2}**【序論】**

金属表面への分子修飾により、分子の持つ様々な機能性を導入することが可能である。例えば、酸素還元(ORR)触媒分子を電極表面に固定することで、ORR 活性を持つ電極を構築することができる。このような分子修飾電極の高機能化のために、分子設計による触媒分子の高活性化が試みられてきた。しかし、実際の電極触媒活性は、触媒分子を電極表面に固定する連結層の電子伝導性によって大きく左右されると考えられる。分子修飾電極における分子内電子伝導も、これまでに様々な系で調べられている。しかし、電子伝導と触媒分子-反応基質間の電子移動が競合する電極触媒反応において、電気伝導が全体の反応速度におよぼす影響は十分に理解されていない。そこで本研究では、様々な連結分子上に ORR 触媒分子を固定した ORR 活性電極を構築し、その電極-分子界面構造が電極触媒反応速度に及ぼす影響を調べることで、各電子移動過程の解析を行った。特に、連結分子長やアンカーが ORR 活性に与える影響を調べ、電極-分子間の界面構造最適化の指針を明らかにすることを目指した。

【実験】

原子レベルで平滑な Au 電極表面に、連結分子として様々な自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。その上に、ORR 触媒分子のモデルとして、コバルトポルフィリン(CoTPP)を配位結合により吸着させ、CoTPP 単層膜を作成し、ORR 活性の比較を行った。図 1 に示すように、分子長やアンカーの異なる連結分子を用いて、電極-触媒分子間の電子移動速度を変え、

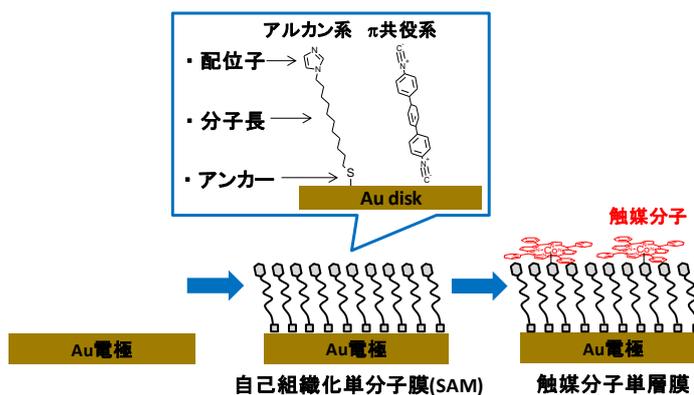


図 1. layer-by-layer 法による触媒分子単層膜の構築模式図.

ORR 活性へ与える影響を調べた。ORR 測定は、回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode: RDE)法を用いて行った。酸素飽和にした 0.5 M H₂SO₄ 水溶液にて、酸素還元電流の RDE 回転数依存性を測定した。

【結果と考察】

図2は、連結分子のコンダクタンスが ORR 活性に与える影響を示している。同程度の長さの連結分子で比較を行うために、長さ 1.6 nm 程度のアルカン系(C11)と π 共役系(TPDI)を比較したところ、TPDI の ORR 電流曲線は、C11 のものと比べて過電圧が小さくなっていることが分かる。両者の Koutecky-Levich 解析から 0.2 V(vs. RHE)における反応速度定数を見積もると、TPDI では C11 の 2 倍程度の値を示し、連結分子による違いが確認された。連結分子のコンダクタンスは、アルカン系よりも π 共役系の TPDI の方が大きく、連結分子内の電子伝導速度の違いが反応過電圧の差に寄与していると考えられる。

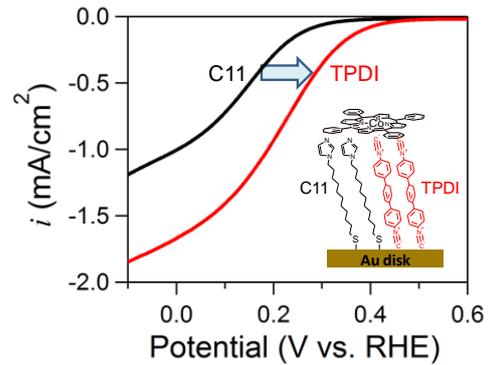


図 2. 同程度の分子長を持つアルカン系(C11)と π 共役系(TPDI)を連結分子とした際の CoTPP 単層膜における ORR 電流-電位曲線. 電極回転速度は 1000 rpm.

分子内電子伝導速度は、連結分子長にも依存する。図3は、ORR 反応速度の連結分子長依存性を示している。アルカン系のプロット(○)において、長さ 1.3 nm 以上の領域では炭素鎖長に対して反応速度定数が指数関数的に減衰の様子が見られた。同じ領域において、 π 共役系のプロット(Δ)はアルカン系に比べて反応速度の大幅な向上を示した。これらの結果は、この鎖長領域の ORR 反応律速が、トンネリングによる電子伝導であることを示している。

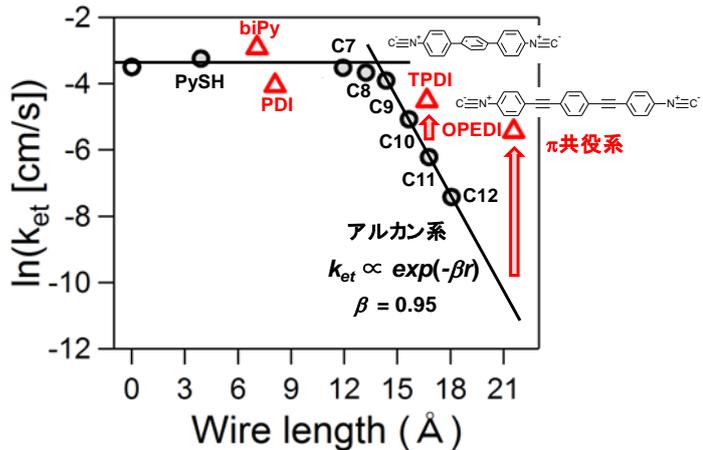


図3. 各 CoTPP 単層膜の反応速度定数の連結分子長に対するプロット.

一方、アルカン系が 1.3 nm より短い領域では、鎖長によらず反応速度定数がほぼ一定の値を示した。また、この短鎖領域では、 π 共役系による反応速度の向上は認められなかった。この結果は、ORR 反応の律速過程が、連結分子長の短いときには、CoTPP から酸素分子への電子移動に変化したことを示唆している。当日の発表では、アンカーの影響や界面電子状態の制御による反応速度の向上に取り組んだ結果も報告する。

以上のように、分子修飾電極において、連結分子構造の違いによる ORR 反応速度の変化を系統的に測定することにより、電極-触媒分子間の電子伝導反応と触媒分子-反応基質間の電気化学的電子移動の競合した系における詳細な解析に成功した。

ヘテロ積層したパイスタック分子の整流特性

(東工大院・理¹, 東工大・元素戦略センター², 東大院・工³)
 ○藤井 慎太郎¹, 小本 祐貴¹, 金 相殷¹, 木口 学¹, 多田 朋史²,
 大須賀 孝史³, 村瀬 隆史³, 藤田 誠³

Electrical rectification in hetero-stacked π -conjugated molecules

(Tokyo Tech.¹, Tokyo Tech., MCES², Tokyo Univ.³)

○Shintaro Fujii¹, Yuki Komoto¹, Sougin Jin¹, Manabu Kiguchi¹,
 Tomofumi Tada², Takafumi Osuga³, Takashi Murase³, Makoto Fujita³

【序】 π 共役分子の集積体 (π スタック) を介した電荷輸送は、有機電子デバイスにおいて重要な役割を担っている。近年では、単一分子レベルでの π スタックを介した伝導特性が報告され、その単分子エレクトロニクスへの応用が期待されている[1,2]。本研究では、カゴ状錯体中に π 分子が積層して閉じ込められた π スタックについて、その伝導特性の機能化に着目した。特に、ドナー π 分子とアクセプタ π 分子がヘテロ積層した Aviram-Ratner 型の単一 π スタックに注目し、その分子ダイオード特性 [3,4]の計測を目指した。

【実験】マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°C で 2 時間アニーリングすることで Au (111) 基板を作製した。この基板の上に、アクセプタ分子 (ナフタレンジイミド、図 1 a) とドナー分子 (トリフェニレン、図 1 b) をヘテロ積層させたカゴ状錯体 (図 1 c) を分散させた。STM ブレイクジャンクション法に従い、大気中、金探針と金基板間のポイントコンタクトを破断することで金ナノ電極を形成させ、そのナノ電極間にカゴ状錯体を捕捉することで分子接合を作製し、その電流-電圧特性の計測を行った。整流特性の期待されるヘテロ積層 π スタック (図 1 c) に加えて、対照実験としてホモ積層 π スタック (図 1 d) の電流-電圧特性の計測も併せて行った。電流-電圧特性の計測は、バイアス電圧窓: ± 1 V、掃引時間: ~ 8 ms の条件で行った。ヘテロ積層およびホモ積層 π スタックについて、それぞれ 500 個の分子接合の電流-電圧特性を計測し、伝導度-電圧特性のヒストグラムを作成することで統計的な解析を行った。

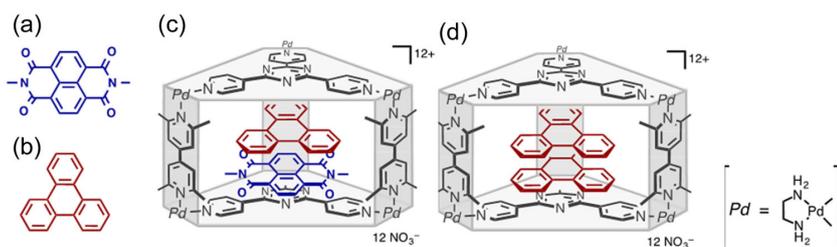


図 1 (a) (b) π 分子と (c) (d) カゴ状錯体中の π スタック

【結果】 図 2 ab にヘテロ積層およびホモ積層 π スタックの伝導度–電圧特性を示す ($G_0 = 2e^2/h$, $e =$ 電気素量, $h =$ プランク定数)。電圧 ± 1.0 V において、ホモ積層 π スタックは $10^{-2} \sim 10^{-1} G_0$ 領域に分布の狭い伝導度を示すのに対して、ヘテロ積層 π スタックは $3 \times 10^{-3} \sim 10^{-1} G_0$ 領域に幅広な伝導度分布を示し、分子種に依存した伝導度–電圧特性を示す事が分かる。また、バイアス電圧 $0.4 \sim 0.6$ V の領域の伝導度ヒストグラムを解析すると (図 2c)、ホモ積層 π スタックは $5 \times 10^{-2} G_0$ に単一の伝導度ピーク構造を示すのに対し、ヘテロ積層 π スタックは $2 \times 10^{-2} G_0$ と $3 \times 10^{-3} G_0$ に複数の伝導度ピークを示す事が明らかとなった。この結果は、ヘテロ積層 π スタックに特徴的な、アクセプタおよびドナー分子の積層順序に起因する整流特性を示している。個別の伝導度–電圧特性を精査すると、ホモ積層 π スタックは対称な伝導度–電圧特性を示すのに対して、ヘテロ積層 π スタックは非対称な伝導度–電圧特性を示し、整流特性が発現していることが確認された (図 2 ab、黒線)。ヘテロ積層 π スタックの整流性について、500 個の分子接合の伝導度–電圧特性から統計的な解析を行った結果、バイアス電圧 ± 0.5 V において、2 倍以上の整流比を示すことが分かった。また、第一原理計算から、(ドナー) \rightarrow (アクセプタ) 方向に電子が流れ易いことが確認された。

以上、 π – π 相互作用を制御した π スタックを作製し、その伝導度–電圧特性の統計的な解析を行うことで、単一分子レベルのダイオード機能の確認に成功した。

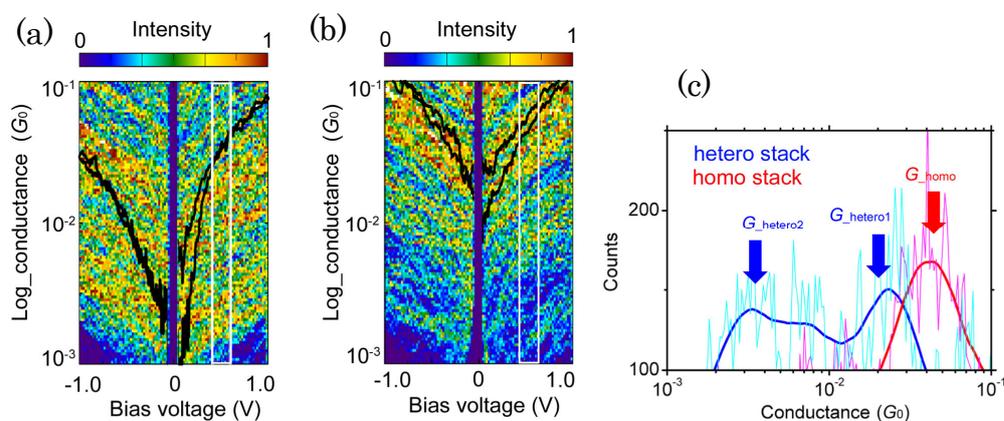


図 2 (a,b) 伝導度–電圧特性の二次元ヒストグラム (a) ヘテロスタック (b) ホモスタック分子、黒線は伝導度–電圧特性の一例 (c) バイアス電圧 $0.4 \sim 0.6$ V での伝導度ヒストグラム、(a) (b) 中に、電圧範囲が白線で示されている。矢印 (G_{homo} , $G_{hetero1}$, $G_{hetero2}$) は伝導度ピークを示す。太線は隣接平均法によるスムージング結果。

【参考文献】

- [1] Kiguchi, M., Takahashi, T., Takahashi, Y., Yamauchi, Y., Murase, T., Fujita, M., Tada, T. & Watanabe, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5708–5711 (2011).
- [2] Schneebeli, S. T., Kamenetska, M., Cheng, Z., Skouta, R., Friesner, R. A., Venkataraman, L. & Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2136–2139 (2011).
- [3] Aviram, A. & Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
- [4] Tsuji, Y., Staykov, A. & K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2575–2580 (2012).

4B05

イオン液体/ルブレン単結晶界面の微視的構造評価とデバイス特性

(阪大院基礎工¹, 東大院新領域²)

横田 泰之¹, 原 援又¹, 森野 裕介¹, 坂東 賢一¹, 今西 哲士¹,
岡田 悠悟², 松井 弘之², 植村 隆文², 竹谷 純一², 福井 賢一¹

Structural and transport properties of ionic liquid / rubrene single crystal interfaces

(Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.¹, Grad. Sch. Front. Sci., Univ. Tokyo²)

Y. Yokota¹, H. Hara¹, Y. Morino¹, K. Bando¹, A. Imanishi¹,
Y. Okada², H. Matsui², T. Uemura², J. Takeya², K. Fukui¹

【序】

近年、動作電圧の大幅な低下やキャリア密度の増加が容易に実現できることから、イオン液体-固体界面を利用した電気二重層 FET が注目を集めている[1]。イオン液体は電位窓が広いといったユニークな特徴を有しているため近年急速に電気化学デバイスへの応用が展開されている。中でも、ルブレン単結晶とイオン液体の界面を利用した電気二重層 FET では移動度が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る値が報告されており[2]、界面の微視的理解による更なる性能向上が期待されている。我々は、周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた実験により、イオン液体中でグラファイトやマイカなど原子レベルで平坦な表面上にイオン液体分子からなる固体的な構造が不均一な厚みで形成することを明らかにしており[3]、このような構造がルブレン界面においても形成すると FET の高速動作に大きな影響を与えると考えられる。そこで本研究では FM-AFM を用いてイオン液体/ルブレン単結晶界面の局所構造の観察を行うことで、表面形状とデバイス特性の関係について検討を行った。

【実験】

実験には、Agilent Technology 社製の 5500 SPM と Nanonis 社製 OC4 を組み合わせた電気化学 FM-AFM [4]を用いた。試料は、ガラス基板に貼り付けたルブレン単結晶に BMIM-TFSI イオン液体を滴下したものを使用し、カンチレバーは背面 Au コートの Si 製カンチレバー (PPP-NCHAuD、NanoSensors、バネ定数 40 N/m)を用いて測定した。電気化学 FM-AFM の場合には、動作電極として金基板上にルブレンを貼り合わせたものを用い、参照電極と対電極にはそれぞれアニール処理後の金線と白金線を用いた(図 1)。

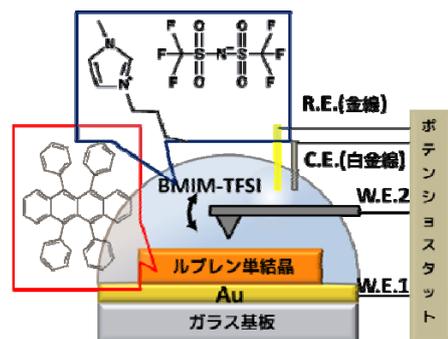


図 1. 電気化学環境下での FM-AFM 測定

【結果と考察】

大気中観察でほとんどステップが観測されない平坦なルブレン単結晶を注意深く作製し、BMIM-TFSI 中で FM-AFM 観察を行った[5]。イオン液体を滴下して 30 分後の表面には、大気中では見られなかった小さな分子欠陥が多数観察された(図 2(a))。26 時間後には欠陥のサイズが大きくなり、ルブレン 1 層分に対応する 1.4 nm のステップ構造として観察された(図 2(b)(d))。さらに時間が経過すると欠陥同士が融合することで平坦な構造に回復していった(図 2(c))。このようなルブレン分子の自発的な溶出は、AFM 探針の掃引効果による溶出とは時間スケールが全く異なるこ

とが分かっている[6]。図(b)(c)から明らかなように表面二層目の溶出はほとんど進行しないことから、自発的溶出は元々存在する表面欠陥サイトから進行していると考えられる。

高分解能観察を行うと分子スケールの周期構造が観察され(図2(e))、この周期構造はルブレン結晶の分子配列と良い一致を示した(図2(f))。この像は、湊らによる超高真空中の NC-AFM によるルブレン単結晶表面の観察結果とも良く対応する[7]。以上の結果から、イオン液体中の FM-AFM で観察されているのはルブレン表面であり、グラファイトやマイカ上で確認されたようなイオン液体の固体的な層は、ルブレンと

の界面には形成されないことが明らかとなった。分子動力学計算の結果から、ルブレン表面とイオン液体の相互作用は比較的弱いことが分かり、これはグラファイトやマイカの場合に顕著な疎溶媒性相互作用や静電相互作用が弱いためであると考えている。

以上の結果から、ルブレン単結晶をイオン液体中に浸漬することで、欠陥の少ない分子レベルで平坦な面が形成されることが分かった。電気二重層 FET では界面近傍のみに大きな電場がかかるため、分子欠陥やステップの増減が FET 特性に大きな影響を及ぼすことが予想される[8]。そこで、図3に示した電気二重層 FET を作製し、デバイス特性の経時変化の検討を行ったところ、FM-AFM 測定におけるルブレン分子の自発的溶出とほぼ同程度の時間スケールでデバイス特性が向上する結果が得られた。これは、キャリア移動を妨げる原因となる表面欠陥やステップが、時間とともに減少したためであると考えられる。発表では、デバイス特性の詳細について議論する予定である。

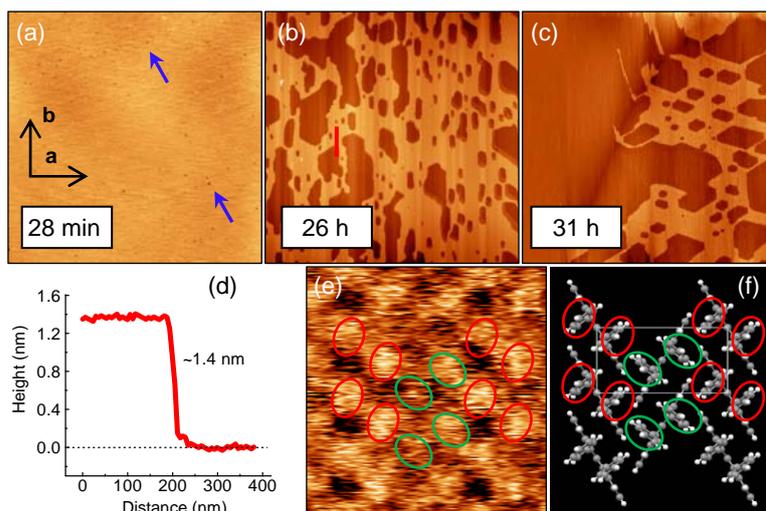


図2. (a)–(c) BMIM-TFSI/ルブレン界面の FM-AFM 像($3 \times 3 \mu\text{m}^2$)。 (a) $A_{p-p} = 0.80 \text{ nm}$, $\Delta f = +120 \text{ Hz}$, (b) $A_{p-p} = 1.41 \text{ nm}$, $\Delta f = +100 \text{ Hz}$, (c) $A_{p-p} = 0.74 \text{ nm}$, $\Delta f = +200 \text{ Hz}$ 。 (d) 像(b)のラインプロファイル。 (e)(f) 高分解 FM-AFM 像とルブレン単結晶の分子配列。 $A_{p-p} = 1.37 \text{ nm}$, $\Delta f = +500 \text{ Hz}$ 。 (f)の四角はユニットセル($7.2 \text{ \AA} \times 14.2 \text{ \AA}$)を表す。

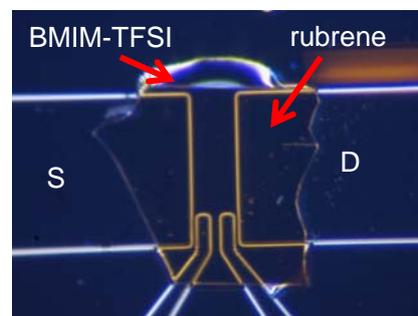


図3. 電気二重層 FET の写真。
S: ソース電極、D: ドレイン電極。

References

- [1] T. Fujimoto, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8983 (2013).
- [2] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103313 (2008).
- [3] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
- [4] K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104 (2010).
- [5] Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596, (2013).
- [6] Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014).
- [7] T. Minato, H. Aoki, H. Fukidome, T. Wagner, K. Itaya, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093302 (2009).
- [8] E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **16**, 2097 (2004).

ケージドオレイン酸油滴に見られる特異な自発運動ダイナミクス

(神奈川大理*, 東大院総合・複雑系生命システム研究センター**)

○鈴木健太郎**, 中山直之*, 菅原正**,

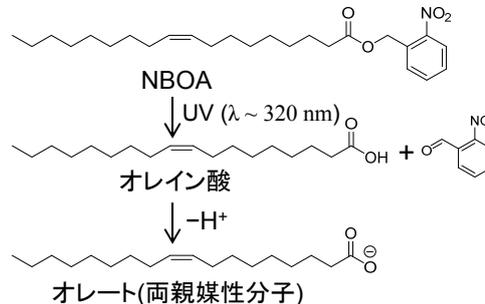
Novel Self-driven Motion of Oil-droplets of Caged Oleic Acid

(Kanagawa Univ.*, Univ. of Tokyo**)

Kentaro Suzuki**, Nakayama Naoyuki*, Tadashi Sugawara**,

【序】「動き」は、生命現象を特徴付けるダイナミクスとしてだけでなく、分子が集合体内で協同的に作り出すダイナミクスと言う観点から、新しい物性現象としても注目されつつある。そのようななか我々は、油滴中でのオレイン酸無水物の加水分解によるオレイン酸/オレートの生成[1]や、界面活性剤の分解反応[2]などを利用して、化学反応に基づいて油滴が自発的に運動を開始する系の構築に成功している[3]。対称性の高い球形構造を持った油滴から、指向性のある運動が生み出される過程はきわめて興味深い。これらの系では、油滴の運動にあわせて調製された水相に油滴を導入した直後から運動が開始されるため、油滴自身の震動や、周辺の水の動きなどの影響は除外できず、運動開始直前直後の状態を詳しく知る事が困難であった。

そこで本研究では、紫外線応答型保護基であるニトロベンジルアルコールにより、オレイン酸のカルボン酸部位を保護したオレイン酸ニトロベンジル(NBOA)を合成し、非侵襲な外場である紫外線により、その運動性を制御できる新しい自己駆動油滴系の構築を行った。塩基性水溶液中において、オレイン酸はオレートとなり界面活性剤を示すため、非極性分子である NBOA はそのケージド化合物と見なすことができる。



【実験】 NBOA の合成は、高純度オレイン酸(99%以上)を出発原料に定法により行った。得られた NBOA に界面活性剤としてオレイン酸を 1%(v/v)加えた油状物 1 μL を、1 mL の pH 測定用標準ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 9.2)に加え、ボルテックスミキサーで数秒間攪拌することで、粒径数十～百 μL の油滴を含む分散液を得た。紫外線照射前後のダイナミクスの観察は、プレパラートに封入した油滴分散液を微分干渉顕微鏡にマウントし、十分な時間を置いた後に行った。紫外線源としては、紫外線硬化樹脂用 LED-UV 光源および、蛍光顕微鏡用高圧水銀灯を用いた。

【結果】

1. 弱い紫外線を照射した場合の油滴の運動

低出力の LED 光源(出力 230-270 mW)による紫外線を、水中に静止した油滴(直径 100-200 μm)に連続照射した。照射後しばらくすると、油滴内部に一对の対流が生じ運動を開始し、照射をやめるまで運動が

維持された。油滴は、常に光源のある方向に運動し、運動中に照射位置を変えることで、方向の転換も可能であった。弱い紫外線の照射では、NBOA の光分解反応によるオレイン酸生成は、主に紫外線に照らされた表面付近で起こると考えられるため、ここで観測された運動は、無水オレイン酸油滴系[1]と同様の、界面活性剤が生成する反応点が運動方向前面にある運動機構で説明される。すなわち、反応点付近で生じたオレイン酸(オレート)による表面張力低下が、油滴表面に表面張力差が生み出し、これが油滴内部対流を持続させ、油滴を駆動したものとみられる。

2. 強い紫外線を照射した場合の油滴の運動

高圧水銀灯(出力 100 W)による紫外線を、水中に静止した複数の油滴(直径 100-200 μm)に連続照射した場合、ランダムな運動後、油滴表面からベシクルを放出しながら溶解していくダイナミクスが見られたが、方向性を持った動きは観測されなかった。

一方、照射時間を数秒に限った場合には、紫外線照射後、ある程度の誘導期間を経て、指向性のある油滴運動が開始された(図1)。運動を開始した油滴は、数十秒後に運動を停止する。しかし、運動後の油滴に再度紫外線照射すると、再び運動が開始される。静止前の運動方向と、運動再開後の移動方向との間に相関はない。なお、運動開始までの時間、初期加速度や移動距離は、油滴の大きさや状態(照射回数等)によって異なる。従来の化学反応を伴う自己駆動油滴系[1-3]では、継続して起こる化学反応が、運動の維持に重要であったが、本ダイナミクスでの化学反応時間は光照射の間に限られており、その違いは興味深い。

紫外線照射によって生じるオレイン酸は、油滴表面で両親媒性を持つオレートとなり、これが油滴の表面積を増加させようとする。一方、油滴を構成する分子の総量は変化しないので、油滴体積は反応後もあまり変化しない。この不均衡は、不足体積分に相当する水を、オレートに覆われた逆ミセルとして油滴内部に取り込むことで解消されるが、この過程が、運動に重要な油滴内部の流れを生み出すものと考えられる。強い紫外線を用いた場合、紫外線は油滴の表面の NBOA だけでなく、内部の NBOA にも作用するため、オレイン酸の生成は油滴内部でも起こる。油滴内部から表面へのオレイン酸の移動は、油滴内の拡散に支配されるが、粘性を持った油滴中で起こるオレイン酸の拡散は比較的遅いため、この過程は緩やかに起こることとなる。これが、本系における運動が、化学反応後に、ある程度の誘導期間と持続時間を持つことの原因であると、推測している。

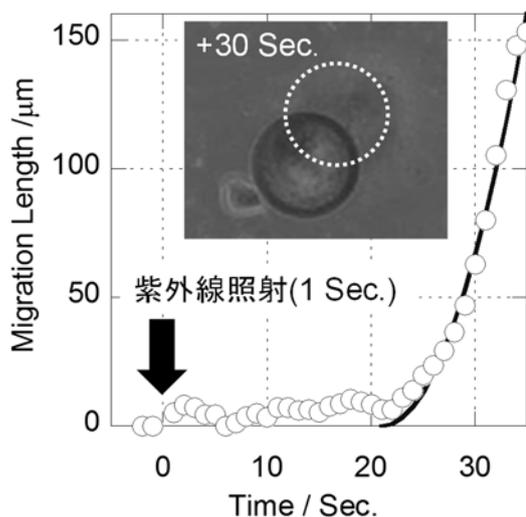


図1 直径 230 μm の油滴に、高圧水銀灯による紫外線の短時間照射を行った場合の、油滴位置の時間依存性。紫外線照射(1 Sec.)後、21 秒後に運動が開始された。開始後の挙動を二次関数で最小自乗し、初期加速度は約 80 $\mu\text{m}/\text{s}^2$ と見積もられた。(挿入図) 紫外線照射後 30 秒後の油滴の様子。破線は初期位置。

参考文献

- 1) M.M. Hanczyc, T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9386-9391 (2007).
- 2) T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5012-5013 (2009).
- 3) K. Suzuki, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **38**, 1010-1015 (2009) [Highlight Review].

ゲスト - ホスト系における直線状色素分子の選択的分子配向制御

(九大・分子システム*, 九大・OPERA**, 九大・WPI-I2CNER***)

○小簗剛^{*,**}, 田中啓之^{**}, 安達千波矢^{*,**,***}

Selectively Controlled Orientational Order in Linear-Shaped Thermally Activated Delayed Fluorescent Dopants

(Program for Leading Graduate Schools, Kyushu Univ.*,
OPERA, Kyushu Univ.**, WPI-I2CNER, Kyushu-Univ.***)

○Takeshi Komino^{*,**}, Hiroyuki Tanaka^{**}, Chihaya Adachi^{*,**,***}

【序】無機固体と比較した場合、分子集合体の特徴は、構成単位が分子であることであり、この特徴を最大限に生かすことが、今後の有機電子素子の研究を加速させることに繋がる。この観点から、我々は、分子がもつ電氣的・光学的異方性を有機電界発光素子における性能の向上に応用するための研究を進めている。特に注目している課題が非晶質薄膜における分子配向秩序の制御である。真空蒸着法により成膜した有機薄膜において、成膜中の基板の温度(成膜温度)が低い程、構成分子は分子長軸を基板水平方向に向けることが一般に知られており [1]、これまでの研究では、単一成分から成る薄膜について分子配向秩序の成膜温度依存性が調べられてきた。そこで今回、我々は、大多数のホスト分子の中に分散された少数の直線状ゲスト分子に着目し、ホスト分子の無秩序配向を保持したままゲスト分子の配向秩序を選択的に制御することができるかどうかを調べた [2]。

【分子配向の成膜温度依存性】実験に用いた分子を図 1(a)に示す。直線状の発光色素(緑色: 発光の中心波長は、530 nm)である PXZ-TRZ を用いて、成膜温度の制御により分子配向秩序を制御することを試みた。ホストマトリックスの分子配向を無秩序に保つため、200–300 K の広い成膜温度範囲で無秩序配向を保持する mCBP をホストマトリックスに用いた。

ホストマトリックス中に少量分散している発光色素の分子配向を調べる上で、二色性や複屈折は利用できないため、色素の発光を利用した配向測定用の装置を作製し、有機薄膜中に存在する光学モードのシミュレーションを用いて実験結果の解析を行った。図 1(b)は、15 nm の膜厚でガラス基板上に成膜した 6wt%-PXZ-TRZ:mCBP 薄膜からの光励起発光 (PL) 強度 (530 nm、Transverse Magnetic モード) を基板法線の周りの角度に対してプロットしたものである。分子配向は、配向秩序パラメータ S を用いて評価した。

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (1)$$

ここで、 θ は、発光の遷移双極子と基板法線がなす角であり、すべてのゲスト分子が基板に対

して水平、無秩序、垂直に配向している場合、それぞれ $S = -0.5$ 、 $S = 0$ 、 $S = 1$ となる。成膜温度の低下 (300、250、200 K) に伴い、 S の値は、0.05、 -0.12 、 -0.31 と小さくなることが明らかになった。300 K で垂直配向が支配的であることの原因は現時点で明らかでないが、低温成膜により分子配向が水平配向に転じる傾向は、単一成分から成る薄膜と同様である。

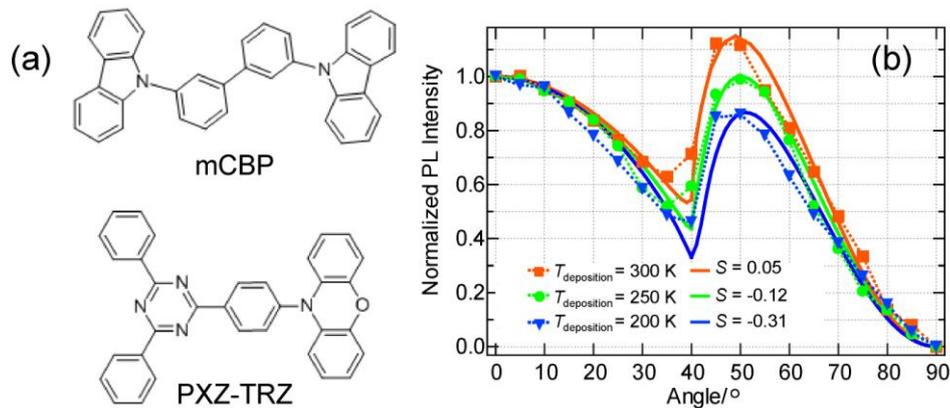


図 1 (a) 分子構造 (b) 6wt%-PXZ-TRZ:mCBP (15 nm) 薄膜における角度依存 PL 測定結果

【分子配向秩序の形成機構】先の討論会において、我々は、単一成分薄膜における分子配向秩序の成膜温度依存性が薄膜表面における分子の動的挙動に起因することを報告した [3]。具体的なシナリオとして、薄膜表面を構成する分子群との非弾性衝突により、薄膜最表面上に到達した蒸着分子の運動エネルギーが減衰し、最終的に、薄膜表面上に置かれた分子のポテンシャルエネルギーが最小となるように分子の向きが決まることを想定している。これまでのところ、このことを示す直接的な実験結果はないが、非晶質蒸着薄膜における分子配向秩序について、我々は、薄膜最表面における分子の向きの重ね合わせがその実態であると考えている。凝集状態における分子の動きやすさの指標として、ガラス転移温度 (T_g) が挙げられる。PXZ-TRZ および mCBP の T_g は、それぞれ 358 K と 370 K であり、両者に大きな違いはない。しかしながら、事実として mCBP の分子配向は広い温度範囲で無秩序であり、これは、mCBP の非直線型の分子構造や配座異性体の数に起因する効果であると考えられる。他方、PXZ-TRZ は、直線状分子であるため、薄膜表面上に置かれた分子のポテンシャルエネルギーの分子配向依存性が mCBP に比して大きいことが考えられる。

【謝辞】

本研究は、最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。また、本研究の一部は、文部科学省 WPI 研究プログラムの支援のもとに実施されたものである。

【参考文献】

1. Yokoyama, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19187.
2. Komino, T., Tanaka, H., Adachi, C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3665.
3. 小篁剛, 野村洗子, 八尋正幸, 安達千波矢, 第 5 回分子科学討論会 2011 札幌, 1C05.

4B08

P3HT 薄膜への Si ナノ結晶の混合による 光伝導特性の著しい増加：成膜法と界面の効果

(¹広島大学, ²高輝度光科学研究センター) ○加治屋大介¹, 小金澤智之², 齋藤健一¹

Enhancement of photoconductivity in Si-nanocrystal/P3HT hybrid film prepared by successive drop casting method

(¹Hiroshima Univ., ²JASRI) ○Daisuke Kajiya,¹ Tomoyuki Koganezawa,² Ken-ichi Saitow¹

【序】 有機高分子と半導体ナノ粒子の複合膜を活性層に用いた有機/無機ハイブリッド太陽電池は、軽量、フレキシブル、高耐久であり、またナノ粒子による量子サイズ効果やマルチエキシトン効果が期待できる太陽電池として、盛んに研究されている。代表的なポリチオフェン系高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と、シリコン (Si) のナノ構造体を組み合わせた P3HT/Si 太陽電池では、光電変換効率 10%が報告されている^[1]。更なる高性能化には P3HT/Si 薄膜の光伝導特性の増加とそのメカニズムの理解が重要である。本研究では、液相パルスレーザーアブレーション法を用いて作製した Si ナノ結晶を P3HT に混合し、キャリア移動度が 50 倍増加することを見出した。

【実験】 Si ナノ結晶は、プロパノール中での Si 基板のパルスレーザーアブレーションにより作製した。Si ナノ結晶溶液を ITO 膜付きガラス上に塗布し、その上に P3HT 溶液を塗布し、P3HT/Si 薄膜を作製した (successive drop casting 法)。比較のため、Si を混合しない P3HT 薄膜も作製した。キャリア移動度は、パルス光伝導法で測定した。光源に Nd:YAG レーザー 2 倍波の波長 532 nm, エネルギー 0.5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ を薄膜に照射し、正孔の過渡光伝導波形を測定した。また、薄膜の構造を原子間力顕微鏡 (AFM)、電子吸収スペクトル、振動ラマンスペクトル、微小角入射 X 線回折 (GIXD)、フォトルミネッセンス (PL) 寿命測定、エネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDX)、レーザー顕微鏡で測定した。

【結果と考察】 図 1 に、P3HT 薄膜と P3HT/Si 薄膜の模式図と移動度の測定値を示す。P3HT/Si 薄膜の移動度が P3HT 薄膜より 50 倍大きいことがわかる。この結果は、P3HT 薄膜へ Si ナノ結晶を混合するとキャリア輸送特性が 50 倍増加したことを示している。

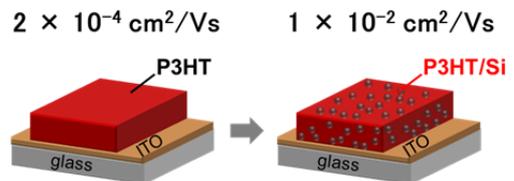


図1. P3HT薄膜とP3HT/Si薄膜のキャリア移動度(正孔)

図 2a に、薄膜表面の AFM 像を示す。P3HT/Si 薄膜ではナノワイヤ状の P3HT が多数見られ、P3HT 薄膜ではナノワイヤが見られない。ナノワイヤは、長軸方向への P3HT 分子の π スタックにより形成されることが知られている。従って、P3HT へ Si を混合すると、 π 共役面の重なりが局所的に増加することが明らかとなった。また、吸収スペクトル測定 (図 2b, P3HT の $\pi\pi^*$ 遷移) とラマンスペクトル測定 (図 2c, P3HT の

C=C 伸縮振動) からも, Si ナノ結晶の混合による P3HT の凝集が確認された。GIXD 測定からは, P3HT の結晶性増加とチオフェン環の π - π スタッキングにおける面間隔の減少が確認された (図 2d)。以上より, Si ナノ結晶を P3HT 薄膜へ混ぜると P3HT の結晶性が増加し, キャリア輸送特性の向上が明らかにされた。また, 結晶性増加とチオフェン環の面間距離の低下も同時に観測された。

光伝導測定より, Si ナノ結晶の混合による 80 倍強い過渡光伝導波形, 光電流量の増加が観測された。膜中の Si 分布を SEM-EDX で観測したところ, Si ナノ結晶は膜中に均一に分布していた。蛍光寿命測定より, Si ナノ結晶の混合による P3HT 励起子の短寿命化が観測され (図 3 左), Si 濃度の増加に伴い寿命は更に短くなった。以上より, Si の混合により P3HT/Si ヘテロ界面で励起子が電荷分離 (図 3 右), この電荷分離の増

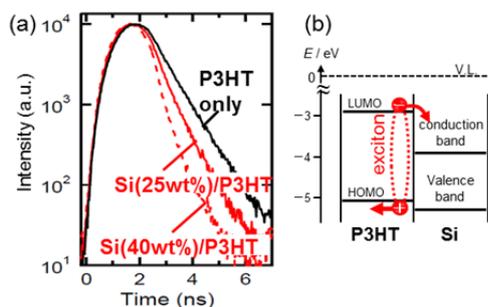


図3. (a) 薄膜のPL減衰 ($\lambda_{ex} = 453 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 720 \text{ nm}$)
(b) P3HT/Si界面での電荷分離の模式図

加が光電流増加を生み出すと判断される。本研究で観測された Si ナノ粒子添加による 50 倍の移動度増加ならびに 80 倍の光電流量増加は, successive drop casting 法で成膜した膜で得られた。この成膜法により, 従来の塗布法と比べ平坦性が 9 倍高く, 結晶性の高い膜が得られた (図 4)。また, 本研究で作製した Si ナノ結晶は表面が炭化水素で覆われていた。炭化水素基で表面修飾された基板上では結晶性の高い P3HT 膜が得られることが過去の研究より報告されている。以上, 炭化水素で表面修飾された Si ナノ結晶を successive drop casting 法で成膜することにより, 結晶性の増加ならびに電荷分離と電荷輸送が向上した。すなわち, P3HT のハイブリッド膜による著しい光伝導特性が見い出された。これらの結果は, 有機/無機ハイブリッド太陽電池の性能向上への基礎データとなることが期待される。

References:

[1] Y. Wu, X. Zhang, J. Jie, C. Xie, X. Zhang, B. Sun, Y. Wang, P. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11968.

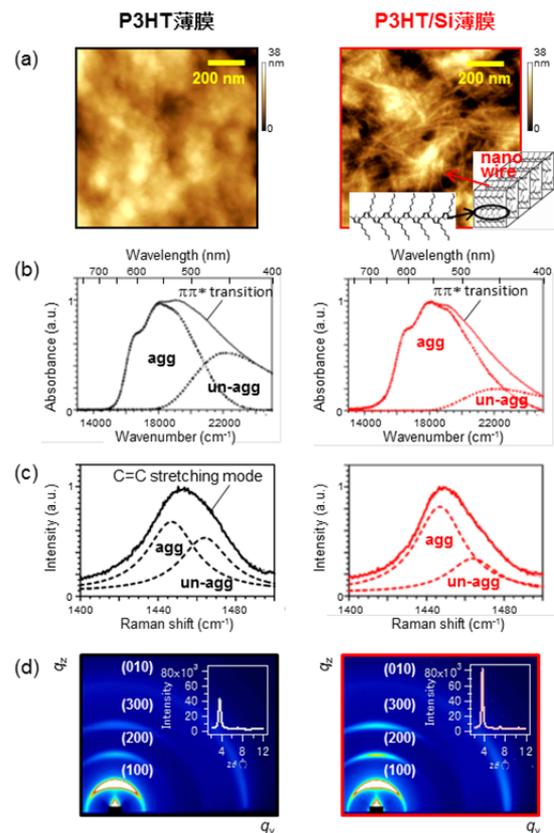


図2. P3HT/Si薄膜(右)とP3HT薄膜(左)の, (a) AFM, (b) 吸収スペクトル, (c) 振動ラマン, (d) GIXD測定結果
agg: aggregate, un-agg: un-aggregate

加が光電流増加を生み出すと判断される。

本研究で観測された Si ナノ粒子添加による 50 倍の移動度増加ならびに 80 倍の光電流量増加は, successive drop casting 法で成膜した膜で得られた。この成膜法により, 従来の塗布法と比べ平坦性が 9 倍高く, 結晶性の高い膜が得られた (図 4)。また, 本研究で作製した Si ナノ結晶は表面が炭化水素で覆われていた。炭化水

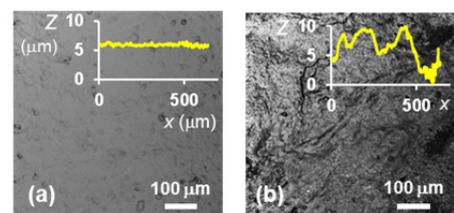


図4. 異なる成膜法で作製したP3HT/Si薄膜の表面粗さ。 (a) 本研究 (Successive drop casting法)
(b) 従来法のdrop casting法

ソフト摩擦転写法による P3HT の一軸配向膜の作製

(広島大院理¹, 広島大自然セ², 広島大理³, 高輝度光科学研究センター⁴)○今西 正義¹, 加治屋 大介^{2,3}, 小金澤 智之⁴, 齋藤 健一^{1,2,3}

Fabrication of uniaxially oriented P3HT film by soft friction transfer method

(Graduate School of Science,¹ N-BARD,² Faculty of Science,³ Hiroshima Univ., JASRI⁴)○Masayoshi Imanishi,¹ Daisuke Kajiya,^{2,3} Tomoyuki Koganezawa,⁴ Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】 分子性固体の薄膜は、配向により光物性や電子物性に異方性が発現する。分子配向法の一つとして、配向した基板を用いて、その上に任意の分子を配向させる方法が知られている^[1]。配向した基板の作製には、ラビング法や摩擦転写法が用いられる。ラビング法では、ポリミド膜等を布で直接擦り、配向膜を作製する^[2]。摩擦転写法では、加熱した基板に PTFE 等を擦り、配向膜を作製する。近年、一軸配向した PTFE やポリエチレンの上での導電性高分子の配向膜の形成が報告されている^[3]。本研究では、ITO 膜付きガラスの表面を布で擦ると、その上に導電性高分子の P3HT (図 1) が配向することを見出した。柔らかい布を用い、基板を加熱せず配向膜の作製が可能であるため、この手法をソフト摩擦転写法とした。ソフト摩擦転写法を用いると、全てのプロセスを常温で行い、高分子の一軸配向膜を作製できる。

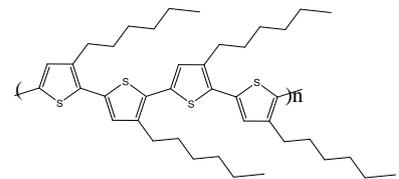


図 1. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

【実験】 2 cm 角の ITO 膜付きガラス基板 (FLAT ITO, Geomatec) を、ガラス基板用洗剤、蒸留水、酸素プラズマの順で洗浄し、ITO 表面をベルベット布で一定方向に擦った。擦った基板の上に、P3HT 薄膜をスピコート法で成膜した。比較のため、擦っていない基板上でも同様に P3HT 薄膜を成膜した。P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトル測定を、紫外可視分光光度計と偏光子を用いて測定した。また、薄膜の二次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD) を、SPring-8(BL19B2)で測定した。測定は、12.39 keV の X 線を入射角 0.12 度で試料に照射し、試料からの回折 X 線を 2 次元検出器 PILATUS300K で検出した。その他、走査型電子顕微鏡 (SEM)、偏光顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光 (XPS) を測定した。

【結果と考察】 図 2 に、擦った基板上の P3HT 薄膜の SEM 像 (左) と偏光顕微鏡像 (右) を示す。擦った方向に沿った異方的な構造が見られる。図 3a に、

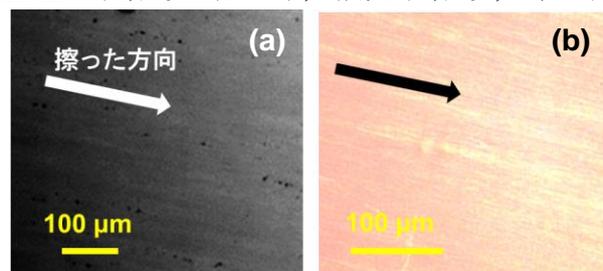


図2. 擦った基板上のP3HT薄膜の(a)SEM像と(b)偏光顕微鏡像

P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトル ($\pi\pi^*$ 遷移) を示す。擦った方向と平行の偏光を入射すると ($//$), 垂直の偏光を入射するより (\perp), 吸光度が高い。これは, P3HT 分子が擦った方向に配向していることを意味している。 $//$ と \perp の吸光度比 R は 2.4 を示しており, 配向度 $S = (R-1)/(R+1)$ が 0.4 の P3HT 薄膜が形成している。また, P3HT 薄膜の膜厚依存性の結果から, 基板表面から数 10nm の厚さまで P3HT が一軸配向していることが確認された。

擦った基板上的 P3HT 薄膜の構造を考察するため, P3HT 薄膜の GIXD 測定を行った。図 3b 上と 3b 下は, それぞれ擦った基板上的 P3HT 膜と, 擦らない基板上的 P3HT 膜の GIXD 測定結果である。擦った基板では P3HT(100)の回折ピークが z 方向 (面外) と x 方向 (面内) に観測され, 擦らない基板では z 方向にのみ観測されている。この結果から, 擦った ITO 基板上的 P3HT の face-on 構造が増加し, 擦る前より約 3 倍増加した。

擦った ITO 基板表面の SEM 測定より, 筋状の模様が観測された。AFM 測定より, 筋状の模様は, サブミクロン間隔の凹凸であることが明らかとなった (図

3c)。この凹凸を XPS 測定したところ, 炭化水素化合物であることが確認された。そこで, 量子化学計算より, ポリチオフェンと炭化水素化合物の安定構造を計算した。その結果, 炭化水素化合物の水素原子 ($\delta+$) にチオフェン環の π 共役平面 ($\delta-$) が近接する構造が安定であることが確認された。これは, 炭化水素化合物にチオフェン環が face-on 構造をとることを示しており, GIXD の実験結果ともよく対応している。以上より, ソフト摩擦転写法で作製した P3HT 配向膜は, ITO 表面を布で擦ることにより ITO 表面に炭化水素化合物が付着し, その上に P3HT が配向した。なお, 擦った ITO 基板を超音波洗浄すると, ITO 表面の異方的構造は消失し P3HT は一軸配向しないことも確認している。この結果からも, ITO 基板を布で擦るプロセスが, P3HT の一軸配向を誘起するドライビングフォースであることを示している。

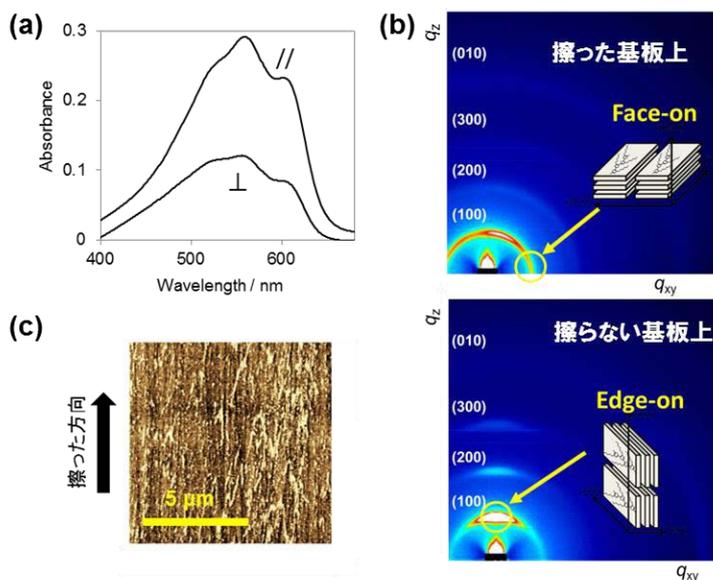


図3. (a) 擦った基板上的P3HT薄膜の偏光吸収スペクトル. (b) GIXD 測定結果. (c) 擦った基板表面のAFM像

References:

- [1] J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, **1991**, 352, 414.
- [2] J. Hoogboom, T. Rasing, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1305.
- [3] (a) X. L. Chen et al, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 344.; (b) H. Dong et al., *Chem. Sci.* **2011**, 2, 590.; (c) H. Zhou et al, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 13449.