

有機分子配向膜の作製と光学的特性

鈴木 克紀(すずき かつのり)

白石 洋太郎(しらいし ようたろう)

川上 春雄(かわかみ はるお)

1 まえがき

近年、有機物質の電気伝導や光放出の能力に大きな関心が寄せられている。富士電機でも、有機材料の将来性に着目し、有機材料を用いた薄膜デバイスの基礎研究に取り組んでいる。

無機材料にはない有機材料の特長の一つとして、個々の分子を設計することができ、機能を付与できることを挙げることができる。特に、導電性ポリマーは、電子の移動度が大きく、ドーピングにより金属化することが知られており、活発に研究が行われている。しかし、それらはサイズ分布が大きく、構造的な欠陥が多いために、物性にそれらの乱れが反映されてしまう。それに対して、オリゴマーは化学構造が正確に決定でき、共役系の長さも精密に制御できる。このため代表的な導電性ポリマーであるポリチオフェンのモデル化合物として、チオフェンオリゴマーおよびチオフェンオリゴマー中にバリヤ構造を挟み込んだ擬一次元ヘテロ構造の分子の光物性について調べた。一方、有機分子を用いて機能をもつデバイスに仕上げるために、分子をうまく配列させる必要がある。そこで、分子の配向薄膜の作製を試みた。特に、分子の配向性と蒸着方法、配

向しやすい分子の骨格構造の関係について検討した。

2 光学的特性の制御

図1(a)に示すチオフェンオリゴマー(T_n)の分子構造は、炭素の二重結合と一重結合が交互に連なった構造(共役構造)をしており、電子状態は硫黄原子により弱く搅乱(かくらん)されている。

図2に希釈溶液中でのチオフェンオリゴマーの吸収および発光スペクトルを示す。吸収および発光スペクトルのピークは、分子の長さ(チオフェンの数:n)を増していくと共役系が広がるために低エネルギー側にシフトする。

図3に吸収と発光のピークエネルギーをnに対してプロットする。実線は単純な量子井戸モデルに基づく計算結

図2 チオフェンオリゴマーの吸収および発光スペクトルのサイズ依存性

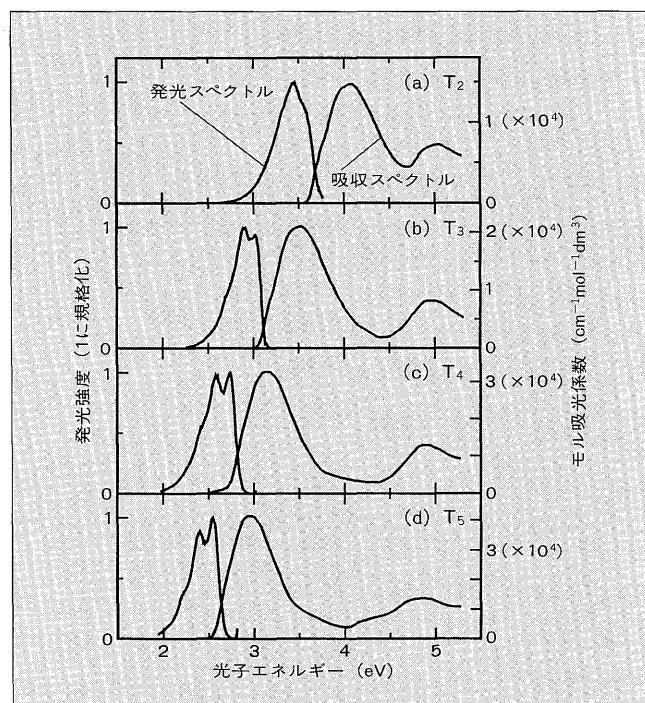
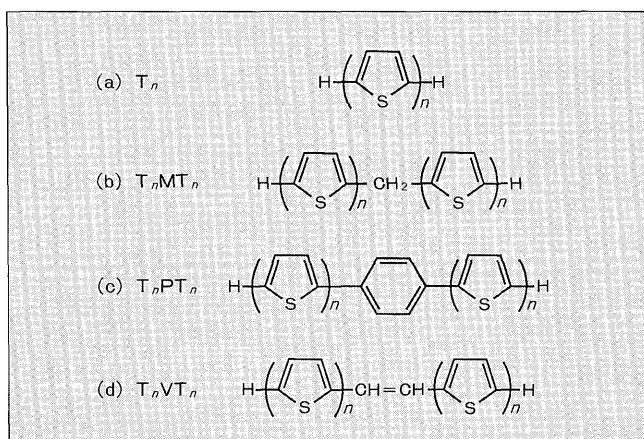


図1 チオフェンオリゴマー(T_n)とバリヤ分子を挟んだヘテロ構造チオフェン(T_nMT_n , T_nPT_n , T_nVT_n)の化学構造



鈴木 克紀



有機電子材料の研究・開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所先端材料研究所先端材料Iグループ。



白石 洋太郎

有機感光体(OPC)、有機発光素子の開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所先端材料研究所先端材料Iグループ。

川上 春雄



原子力材料、感光体、光記録媒体、化合物半導体、有機電子材料の開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所先端材料研究所先端材料Iグループ研究マネージャー。工学博士。

図3 チオフェンオリゴマーの吸収および発光スペクトルのピークエネルギーのサイズ依存性

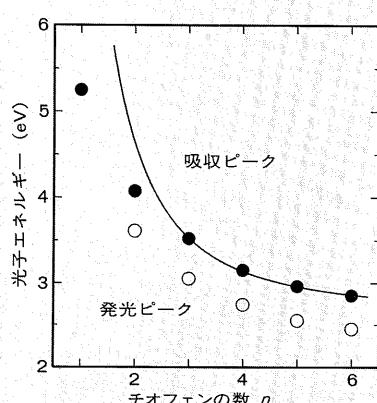
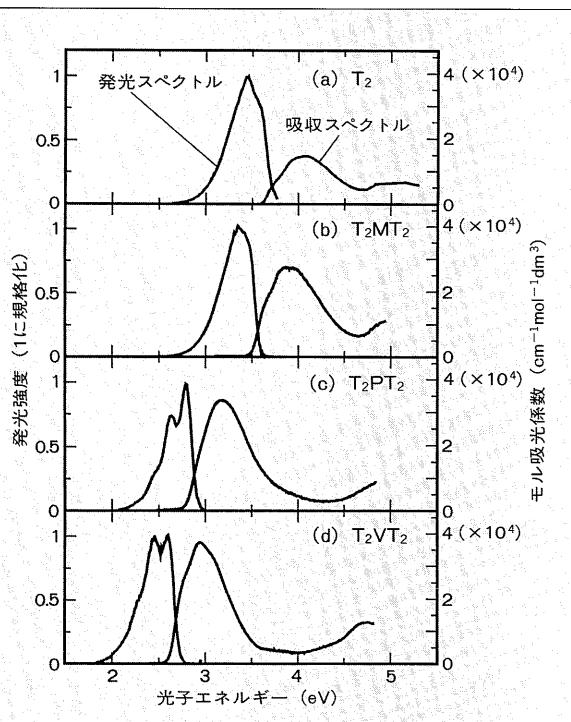


図4 バリヤ構造を挟んだヘテロ構造チオフェンの吸収および発光スペクトル



果である。このモデルは実験結果をほぼ再現しており、ユニット数を無限大にしたときのエネルギーギャップの値(2.6 eV)が、電解重合で作製されたポリチオフェンのエネルギーギャップと一致した。これらの結果は、チオフェンオリゴマーが、ポリチオフェンの長さを n が数個まで短くしたものと考えることができ、これらのサイズでは量子サイズ効果を強く反映していることが分かった。

次に、チオフェンオリゴマー中にバリヤ構造を挟み込んだ擬一次元ヘテロ構造の分子設計を行った。図1(b)~(d)に示すように、チオフェンオリゴマーを井戸構造とし、フェニレン、ビニレン、メチレンをバリヤ構造として、井戸層-バリヤ層-井戸層の構造をもつ分子を作製した。一次元の超格子的な構造を精密に作製することにより、共役系を制御し、新しい物理現象の発現を狙った。フェニレン、ビ

ニレンおよびメチレンはどれも、エネルギーギャップがチオフェンより大きいので、量子閉込め効果の発現が予測される。

図4にチオフェンオリゴマー中に片側のチオフェンの数を2として、バリヤ構造を挟み込んだ化合物の希釈溶液中の吸収および発光スペクトルを示す。バリヤ構造を挟み込むことによって吸収・発光ピークの位置、吸収強度、吸収・発光スペクトルの形が大きく変化した。メチレンを挟んだものは、チオフェンだけのものと同じエネルギーギャップの値を示す。メチレンをバリヤ構造とした分子は、チオフェンオリゴマーのちょうど2倍の吸収量をもっていた。すなわち、メチレンをバリヤとした分子は、独立した二つのチオフェンオリゴマーの物性に似ていることを示している。一方、フェニレンおよびビニレンをバリヤとした分子のエネルギーギャップは、 $n = 2$ のチオフェンオリゴマーよりも小さい。また、フェニレンとビニレンをバリヤ構造としたものは、メチレンをバリヤ構造としたものより吸収量が大きい。これらから、フェニレンとビニレンはバリヤとしての役割を果たしておらず、むしろ共役系を広げていることが分かる。これらの結果は、バリヤ構造の種類に光学的特性が大きく依存していることを示している。

以上の結果は、GaAsなどの無機半導体で見られるような量子閉込めの効果とは異なる現象であった。ビニレンやフェニレンをバリヤ構造とするものでは、閉込めは起こらず、反対に共役系は広がった。また、メチレンをバリヤ構造とした場合には共役系は切断されているものの、これはエネルギーギャップが大きいからではなく、分子がメチレン構造を頂点とする“く”の字形の構造をしており、共役系が広がることができないためと考えられる。したがって、今回作製したこれらの擬一次元ヘテロ構造は、分子の性質を強く反映したものといえる。

③ 分子の配列化

図5に T_4 の希釈溶液、分子分散膜および蒸着膜における吸収と発光スペクトルを示す。希釈溶液と分子分散膜の吸収および発光スペクトルはほぼ同じであった。しかしながら、蒸着膜の吸収および発光スペクトルは希釈溶液と分子分散膜のスペクトルとは大きく異なっていた。ここで、希釈溶液、分子分散膜および蒸着膜中の T_4 分子の状態の違いについて考察する。まず、希釈溶液中においては、 T_4 分子は互いに接することなく自由に運動している。次に分子分散膜においては、各分子は自由に動くことはなく、希釈溶液中と同様に互いに接することはない状態にある。最後に、蒸着膜においては各分子は互いに接し、自由に運動することはないと考えられる。これらの実験結果と考察から、 T_4 分子の光学的特性において、分子の運動の効果や分子-マトリックス間の相互作用は小さいが、分子-分子間の相互作用は非常に大きいと考えられる。そこで、分子-分子間の相互作用を詳細に調べるために、真空蒸着法を用いてチオフェンオリゴマーの配向薄膜の作製を試みた。

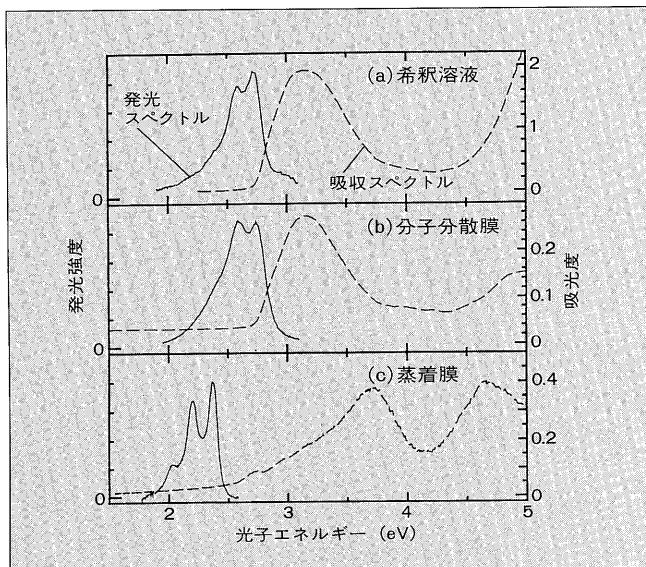
図5 T_4 分子の吸収および発光スペクトル

図6 チオフェンオリゴマー薄膜の偏光吸収スペクトル

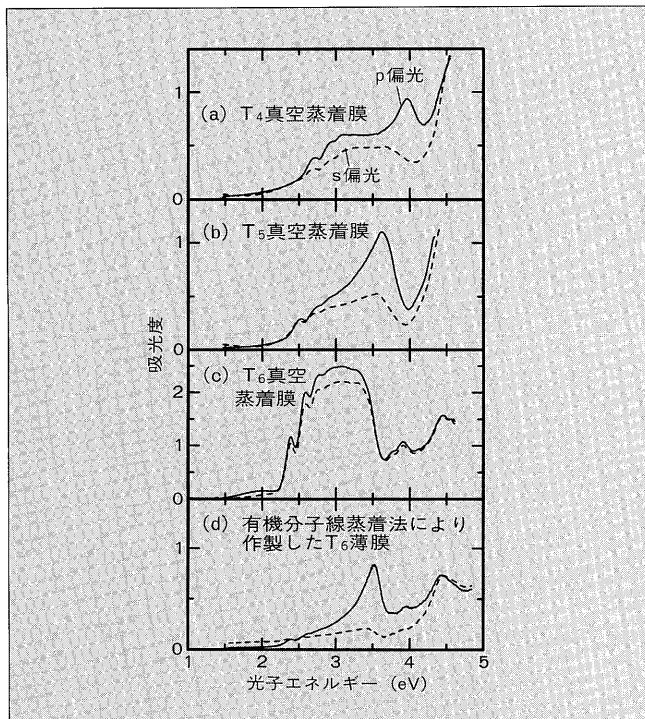


図6(a)～(c)に、通常の真空蒸着法によって作製した T_4 ～ T_6 薄膜の偏光吸収スペクトルを示す。膜厚は 250 nm である。図7に示すような光学系で、偏光した光を用いて薄膜中の分子の配向性を調べることができる。 T_4 と T_5 薄膜においては、p 偏光入射の吸収量に対して s 偏光の吸収量が小さい。これは、分子の遷移モーメントが基板に対して垂直方向に向いていることを示している。分子の遷移モーメントの方向は、チオフェンオリゴマーでは分子軸と同方向であるので、分子は基板に対して垂直方向に配向していることが分かる。配向した T_4 と T_5 薄膜の吸収ピークは、溶液中の T_4 と T_5 分子の吸収ピークに比べて半価幅が鋭く、高エネルギー側にシフトしている。この現象は、分子が配向したことにより分子間の相互作用が働き、励起状態

図7 偏光吸収スペクトル測定の光学系

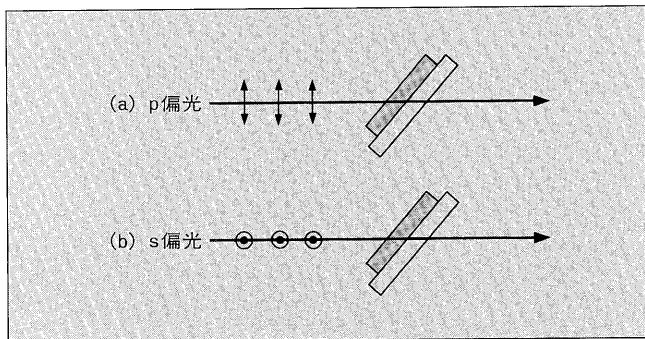
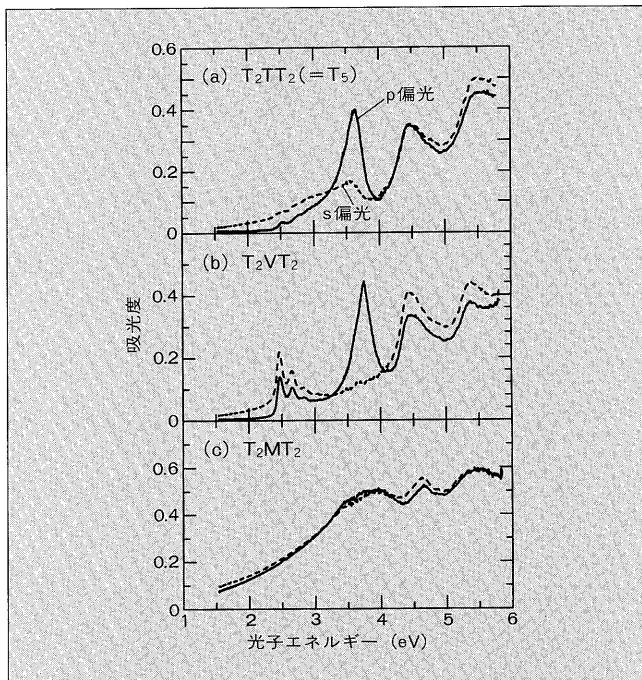


図8 バリヤ構造を挟んだヘテロ構造チオフェンの真空蒸着膜における偏光吸収スペクトル



の高エネルギー状態だけが許容遷移となつたことを示しており、H会合体の形成を示唆している。

しかし、図6(c)に示すように、 T_6 分子の真空蒸着膜においては p 偏光における吸収と s 偏光における吸収との差はほとんどなく、分子はほとんど配向していない。そこで通常の真空蒸着よりも高真空中において非常に遅い蒸着を行う手法（有機分子線蒸着法）により、 T_6 の配向薄膜の作製を試みた。図6(d)に有機分子線蒸着法により作製された薄膜の偏光吸収スペクトルを示す。この薄膜の膜厚は約 200 nm である。二色比が非常に大きく、ピークは非常に鋭かった。これは、分子が配向し、かつ H 会合状態を形成していることを示している。チオフェンオリゴマーは配向させることによって電子の移動度が非常に大きくなるという報告もあり、この配向薄膜は薄膜トランジスタなどへの応用が有望と考えている。^{(2),(3)}

最後に、片側のチオフェンの数を 2 として、前述のバリヤ構造を挟み込んだ分子を用いて、真空蒸着膜を作製した図8にその擬一次元ヘテロ構造の偏光吸収スペクトルを示す。ビニレン基をバリヤ構造とすることで、 T_4 ～ T_6 の真

空蒸着膜よりも二色比の大きい薄膜を作製することができた。⁽³⁾また、この膜の吸収ピークと発光ピークのストークスシフトは有機物質としては非常に小さく（～30 meV）、結晶的な性質を強く反映している。反対に、メチレン基をバリヤ構造として用いた場合、分子はほとんど配向しなかった。これらの結果から、薄膜中の分子の配向性がバリヤ構造に大きく依存することが明らかになった。

④ あとがき

有機材料から機能を最大限に取り出すために、機能をもつ分子構造を分子設計し、それらの分子を配列化することを試みた。チオフェンオリゴマー中にバリヤ構造を挟み込んだ擬一次元ヘテロ構造の分子を合成し、その溶液および薄膜での光学的特性について調べた。チオフェンオリゴマーの長さとバリヤ構造を変化させることにより、オリゴマーの光学的特性を制御できた。さらに、分子骨格の構造（バリヤ構造）により、分子薄膜の配向性も制御できることを見いだした。

この研究の一部は筑波大学との共同研究であり、金光義彦講師からは多くのご指導をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- (1) Kanemitsu, Y. et al. : Optical Properties of Quasi-One-Dimensional Thiophene-Based Oligomers. *Phys. Rev. B*, Vol.50, p.2301–2305 (1994)
- (2) Hamano, K. et al. : Organic Molecular Beam Deposition of α -Sexithienyl. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.33, p.L1031–L1034 (1994)
- (3) Suzuki, K. et al. : Optical Properties of Oriented Crystalline Oligothiophene Thin Films. Materials Research Society 1995 Fall Meeting, Boston, USA (to be published)
- (4) Garnier, F. et al. : Molecular Engineering of Organic Semiconductors : Design of Self-Assembly Properties in Conjugated Thiophene Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.115, p.8716–8721 (1993)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する商標または登録商標である場合があります。