

六車 仁志

芝浦工業大学工学部電子工学科

1. まえおき

オリゴチオフエン系化合物は、有機分子導電体であり、層状構造を持つ自己組織能を有することに特徴がある。オリゴチオフエンは、チオフエン環と呼ばれる硫黄原子を含む炭素の五員環が数個つながった分子である。強い π - π 相互作用により、層状構造を持ち、かつ高い結晶性を持つために、有機分子の中では、高い電子移動度を持つ[1-3]。このように、オリゴチオフエン系化合物は、有機電子材料としては大変魅力的であるが、今後の発展の鍵は、オリゴチオフエンの物性を保ったまま、薄膜化、細線化、箱化すること、つまり、ナノ構造の構築することにある。そのことにより、新たな物性、デバイス、システム創製への展開が期待できる。ナノ構造化の際に、従来は半導体プロセスを利用したのに対し、本研究のアプローチは有機合成・自己組織化による。

しかし、最近になってこの化合物にも結晶多形が存在することが報告されている[4,5]。結晶多形が電子物性やデバイス特性に大きな影響を与えるため、その構造を制御することは重要である。さらに、結晶多形のメカニズムを解明することは、オリゴチオフエン化合物のナノ構造体の開発には不可欠となる。しかし、このような観点での研究はほとんどなされていない。本研究では、オリゴチオフエン化合物の多形の制御とその多形間の転移のメカニズム解明を目的とした。本研究のモデル化合物として、図1に示すように5,5'''-[(2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンチル)エチル]-2,2':5':2'',5'':2'''-クォータチオフエン(化合物1)および

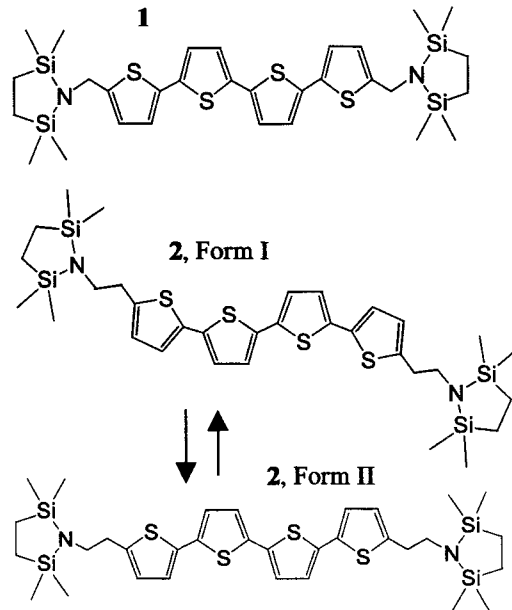


図1 化合物1および2の化学構造。

5,5'''-[(2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンチル)エチル]-2,2':5':2'',5'':2'''-クォータチオフエン(化合物2)を用いた。単結晶構造解析から、化合物1は、チオフエン環の硫黄原子がトランス位に全て配置するall-S-*anti*構想を持つ。それに対し、化合物2では、硫黄原子がシス位配置するS-*syn-anti-syn*構想(Form I)が最も安定な構造であることが知られている。その他に、化合物2は、準安定なall-S-*anti*構想(Form II)もとることがわかり、多形が存在することがわかってきた。

2. 実験

化合物1と2の合成および精製方法は、文献[6]に記載されている。装置は、示差走査熱量計法(DSC)は、TA Instruments社製(DSC2920)、赤外吸収スペクトル(IR)は、日本分光社製、ラマンスペクトルは、Bruker社製(RFS 100、励

起波長：1064 nm)、固体核磁気共鳴は、Chemagnetics 社製 (CMX-300)、薄膜 X 線は、日本分光社製、原子間力顕微鏡 (AFM) は、セイコー社製 (Nanopic 1000) を用いた。薄膜作製は次のように行った。キャストイングでは、試料をクロロホルム溶液に 1 mg/mL の濃度で溶かし、窒素雰囲気中で基板の上に溶液を滴下したのち、溶媒を蒸発させた。真空蒸着では、まず、5 mg の試料をタングステンボードに入れた。次に、ベースの真空度が 5×10^{-3} Pa になるまで吸引し、そのあと、タングステンボードを抵抗加熱により 180°C 以上に加熱する。膜の成長速度は、水晶振動子で測定した。

3. 結果と考察

化合物 2 の結晶構造は、次のように報告されている [7]。空間群： $P2_1/c$ 、格子定数： $a=19.809$ Å, $b=6.158$ Å, $c=15.749$ Å, $\beta=97.20^\circ$, $Z=2$ 。化合物 2 は、中心対称性を持ち、チオフェン環の面内が互いにほぼ同一平面になり、かつ硫黄原子が *S-syn-anti-syn* に配置される。結晶内の分子のパッキングは、2 個のチオフェン環がずれることで重なり、チオフェン環は面同士が向かい合って配置されており、従来のオリゴチオフェンで観測されるような「ヘリンボン」構造は消失している。これは、末端のバルキー基のために、パッキングの充填度が低いためである。図 2 には、化合物 2 の真空蒸着膜とキャストイング膜の X 線回折パターンである。真空蒸着膜は、成膜時の基板温度依存性についても示している。図 2 では、層間隔に基づくの 2 種類ピーク ($d=19.62$ Å および 18.17 Å) が観測されている。前者の面間隔は、結晶構造の格子定数の一つ ($a \sin \beta=19.65$ Å) にほぼ一致している (Form I と定義する)。また、高次の回折ピーク (面指数：(300)、面間隔： 6.54 Å、面指数：(400)、面間隔： 4.91 Å) も観測されている。(200) のピークは、消滅して観測されていない。後者の面間隔である 18.17 Å ($h'00$) と定義する

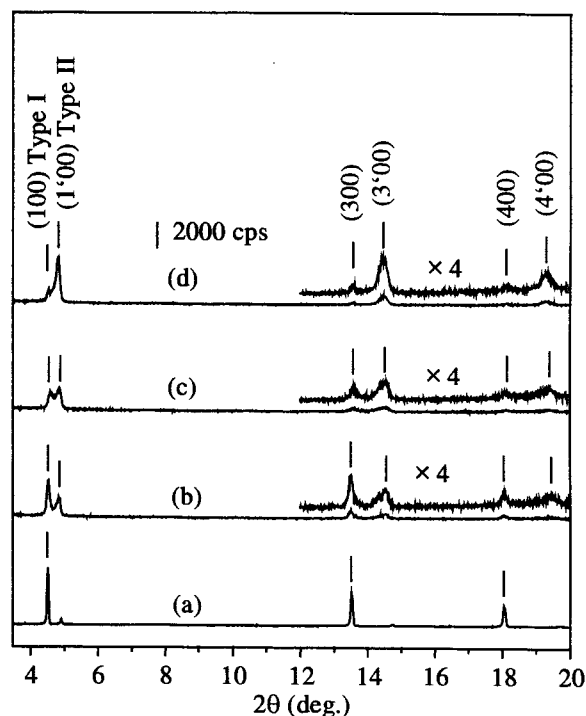


図2 化合物2の膜のX線回折パターン。(a) キャストイング膜。(b)蒸着膜、基板温度：18°C。(c)蒸着膜、基板温度：50°C。(d)蒸着膜、基板温度：80°C。

は、結晶構造のどの格子定数にも一致しない、別の相に由来する (Form II と定義する)。一方、化合物 1 の真空蒸着膜については、化合物 2 で観測されるような多形は観測されなかった。

薄膜プロセスには、熱プロセスを避けることができないので、化合物 1 と 2 の熱特性、つまり、加熱溶解と冷却凝固の特性を DSC 法で調べた。図 3 には、化合物 1 と 2 の DSC プロファイルを示す。両者は、160~170°C での吸熱ピーク (融解に伴う) と 120°C 付近の放熱ピーク (固体化に伴う) が観測される。他のオリゴチオフェン化合物の融解温度は、200°C 以上であることから、バルキー基導入により、分子間のパッキングエネルギーが低いことがわかる。また、吸熱ピークと発熱ピークの温度差が 50°C 以上と大きいのは、結晶化速度が小さいことを意味する。この事実が、特に化合物 2 の多形の様子を説明できる。

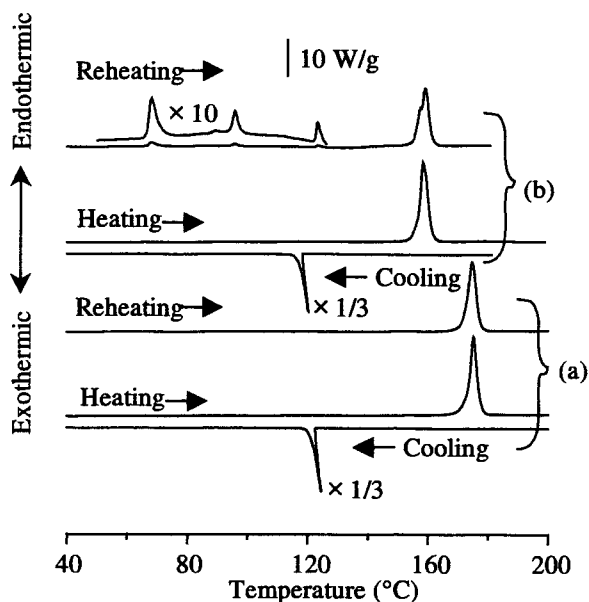


図3 DSCプロファイル。(a) 化合物1。(b) 化合物2。

化合物 1 は、170°C 付近に溶解ピークが観測される。最初の融解ピークと 2 回目の融解ピークでは、位置や形状は全く同じである。これより、化合物 1 には多形は存在しないことがわかる。化合物 2 では、164°C 付近に溶解ピークが観測される。最初の融解ピークと 2 回目の融解ピークでは、形状が異なり、後者のピークでは、2 つの山からなることがわかる。また、2 回目の昇温時には、80, 90, 120°C 付近に小さい融解ピークが観測される。これより、化合物 2 は、融解した後凝固した場合、2 つの相、つまり、多形が存在することがわかる。

図 4 には、Form I および II が支配的な化合物 2 の真空蒸着膜の原子間力顕微鏡による表面形状である。Form I が支配的な膜表面 (図 4a) では、大きさが 840×840 nm のテラス状の粒が観測された。これは、単結晶成長のための核が表れていると考えられる。Form II が支配的な膜表面 (図 4b) では、大きさが 370×370 nm の小さな球状の島が観測され、Form II のそれとは形状が異なっている。これは、結晶成長時の分子のパッキングの違いが表れている。

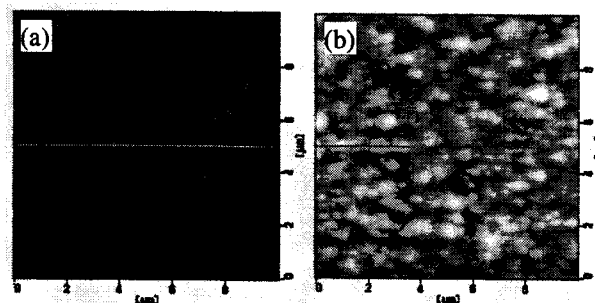


図4 化合物2の真空蒸着膜のAFM像。(a)Form Iが支配的。(b)Form IIが支配的。

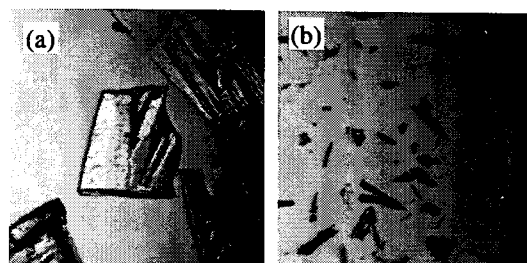


図5 化合物2のバルクの光学顕微鏡像。大きさ：0.5×0.5 mm。(a)Form I。(b)Form II。

Form I のパッキング密度が大きく、より安定な相であると言える。

図 5 には化合物 2 バルクの Form I および Form II の光学顕微鏡写真を示す。Form I は単結晶で平均サイズは、0.5 mm である。Form II は、多結晶でサイズも 0.1 mm 以下である。不安定な相であるので、これ以上は結晶成長することは難しい。パウダーの X 線回折は、図 2 に示す薄膜のものと同じであった。これより、多形は薄膜だけでなくバルクでも存在することがわかった。

図 6 に示すように、2 種類の相の存在割合は、成膜時の基板温度と成膜速度に依存することがわかった。Form I は、より低い基板温度とより遅い成長速度で支配的であることがわかった。しかし、この傾向は、他の分子 (銅フタロシアニン、ペンタセン) の多形とは異なる。これらの分子の安定相 (Form I) は、より高い基板温度とより遅い成長速度で支配的である [8,9]。この理由については、次のように考察する。すなわち、Form I と II 間の転移エネルギー

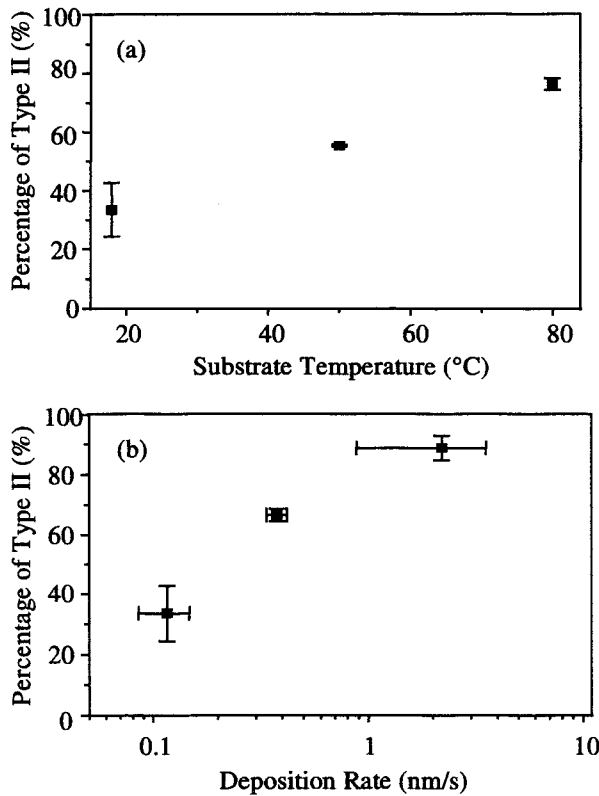


図6 (a)化合物2の真空蒸着膜のForm IIの存在割合の基板温度依存性。(b)化合物2の真空蒸着膜のForm IIの存在割合の成膜速度依存性。

一は、気相状態では小さく、かつ、両者間のエネルギー差は小さいので、両相の存在比はほぼ等しい。しかし、薄膜が堆積し成長するのは、固相状態であり、この時には、転移エネルギーは大きくなり、Form IIへの転移が妨げられ、結果として、Form Iが支配的になると考えられる。まとめると、この結果から、薄膜の多形の層は、薄膜プロセス（真空蒸着）のパラメータを制御することで意のままに制御できることを示している。

図7は、化合物2のバルクおよび薄膜のIRスペクトルである。バルク（図7a）やキャスト膜（図7b）の 1440 cm^{-1} 付近のバンド（図7中の矢印参照）は、弱くてブロードである。これに対し、図7c,dのバンドは、より鋭く明確になっている。一方、図8に示すように、化合物1のバルクおよび真空蒸着膜の 1440 cm^{-1} 付近のバンド（図8中の矢印参照）は、ど

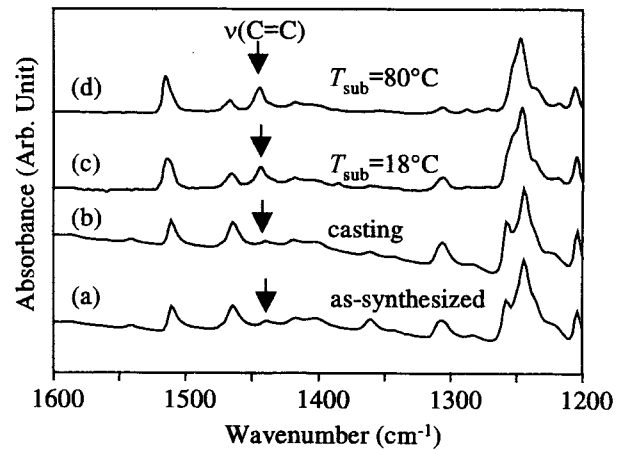


図7 化合物2のバルク、キャスト膜、および真空蒸着膜のIRスペクトル。

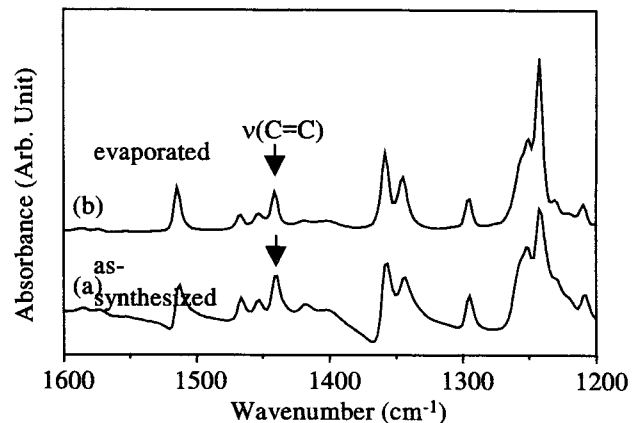


図8 化合物1のバルクおよび真空蒸着膜のIRスペクトル。

ちらも全く同じであり、鋭く明確である。この 1440 cm^{-1} のバンドは、二重結合の炭素原子の伸縮振動に由来するものであり、チオフェン環のコンフォメーションの状態をよく表す。

図9は、化合物1と2のバルクおよび真空蒸着膜のラマンスペクトルである。化合物1のバルク（all-S-anti、図9a）とForm IIが支配的な化合物2（図9d）のスペクトルの 1480 cm^{-1} 付近のピークの位置と形状は、同じであり、さらに、これらは、ジメチルクォーターチオフェン（all-S-anti）と同じ[10]である。一方、化合物2のバルク（図9b）とForm Iが支配的な化合物2（図8c）のスペクトルのピークは、位置と形状が同じである。しかし、位置が 1470 cm^{-1}

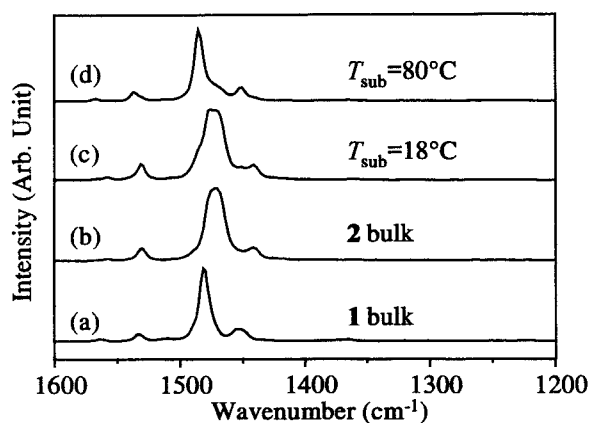


図9 化合物1および2のバルクおよび真空蒸着膜のラマンスペクトル。

付近になり、ピーク幅が大きくなっている。

図10は、化合物1、Form Iが支配的な化合物2、Form IIが支配的な化合物2の¹³C固体NMRのチオフェン環に由来するピーク付近のスペクトルである。化合物1とForm IIが支配的な化合物2のβ位の炭素原子に由来する(125 ppm)付近のスペクトルが似ていることがわかる。Form Iの125ppm付近のスペクトルは一つであるが、化合物1やForm IIのそれは、4つのピークに分裂している。

以上、IR、ラマン、固体NMRスペクトルより、化合物2の多形は、チオフェン環の硫黄原子の配置がことなることによる。すなわち、コンフォメーション多形であることがわかった。化合物2は、オリゴチオフェン骨格の硫黄原子が完全な *S-syn-anti-syn* コンフォメーションの最初の報告である。多くのオリゴチオフェンは *S-all-anti* である。一方、化合物1は *S-all-anti* であった。

化合物1と化合物2は構造が類似でありながら一方のみがなぜ *S-syn-anti-syn* が安定であるかについての解明を試みた。温度可変NMRとIRスペクトルから化合物1と化合物2の回転異性の活性化エネルギー ΔG はそれぞれ、22.1以上、17.3-20.2 kcal/mol、標準生成エネルギー G_0 は両者とも0.8-1.2 kcal/molであった。経験

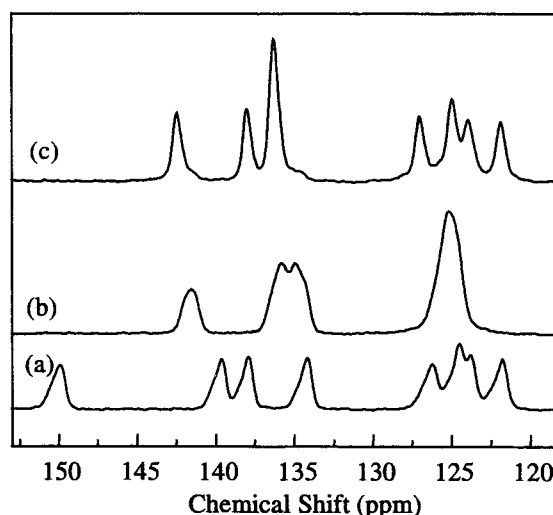


図10 固体NMRスペクトル。(a)化合物1。(b)化合物2 Form Iが支配的。(c)化合物2 Form IIが支配的。

的分子軌道法(PM3)の結果と併せると、両分子の安定コンフォメーションの違いはそれぞれの分子の電子構造の違いによるのではなく、分子回転軸の慣性テンソルの違い、溶媒効果などの外的要因が深く関わっていることが推定できる。分子の構造のみならず化合物2の薄膜は多形を示すことがわかった。これは、真空中では、溶媒効果がないため活性化エネルギーが低くなり、コンフォメーションの変化が容易になったためと考察した。また、DSC測定から結晶化速度がバルキー基の影響で遅いこともわかった。末端の修飾が分子の構造のみならず薄膜のモルフォロジーにも影響を与えることを意味する。

4. まとめ

末端にバルキー基を持つオリゴチオフェン化合物の多形について調べた。この多形は、チオフェン環の結合の回転角がことなるコンフォメーション多形であった。多くのオリゴチオフェンが *all-S-anti* をとるのに対し、化合物2のみが *S-syn-anti-syn* 配置を持つことがわかった。この多形は、薄膜プロセスにより制御できることがわかった。以上の知見は、オリゴチオ

フェンの機能発現の分子設計に一つの指針を与えることができる。さらに、高性能な有機トランジスタや有機発光素子を期待できる。

謝辞

本研究は、財団法人高柳記念電子科学技術振興財団から研究助成を受けております。財団および財団の皆様にあたたかくお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] H.E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 671.
- [2] G. Horowitz, *Adv. Mater.* 10 (1998) 365.
- [3] S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.* 5 (1993) 896.
- [4] T. Siegrist, C. Kloc, R.A. Laudise, H.E. Katz, R.C. Haddon, *Adv. Mater.* 10 (1998) 379.
- [5] L. Antolini, G. Horowitz, F. Kouki, F. Garnier, *Adv. Mater.* 10 (1998) 382.
- [6] H. Muguruma, T. Saito, S. Sasaki, S. Hotta, I. Karube, *J. Heterocyclic Chem.* 33 (1996) 173.
- [7] H. Muguruma, K. Kobiro, S. Hotta, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1459.
- [8] S. Heutz, S.M. Bayliss, R.L. Middleton, G. Rumbles, T.S. Jones, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7124.
- [9] C.D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 2501.
- [10] V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, L.J. Alemany, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 289.