混合分子膜の成長をナノスケールで調べる

6 年 D 組　小早川なの
指導教員　増井　大二
松浦　紀之

１．要約

テレビやスマートフォンの普及とともに,液晶ディスプレイや有機発光ディスプレイに用いられる機能性分子膜の高性能化・高機能化が図られている。自発的に分子膜を形成し，異なる融点を持つ分子であるジヘキシルクアテルチオフェンとジヘキシルセキシチオフェンの混合物について，融点や分子膜の成長の様子を調べることを目的とし，アニール温度と混合比の条件を変え，混合物の表面を原子間力顕微鏡(AFM)で測定した。

キーワード　分子膜　原子間力顕微鏡　液晶　有機 EL　チオフェン

２．研究の動機

私は大阪大学 SEEDS プログラムの講義が進む中で，ナノテクノロジー，特に，走査型プローブ顕微鏡（SPM）や走査型電子顕微鏡（SEM）を用いたナノスケールでの物質の構造解析に興味を持った。

これらの顕微鏡を用いてナノの世界を探求したいという一心で実感コースを受講し，本テーマの研究を始めるに至った。

３．研究の背景と目的

３．１ 背景

液晶ディスプレイや有機発光ディスプレイには，機能性分子膜が使われている。テレビやスマートフォンが生活に欠かせない今，機能性分子膜はさらに高性能化・高機能化が求められている。これらの課題を解決する新規の材料を開発するためには，分子膜の成膜過程について調べる必要性がある。

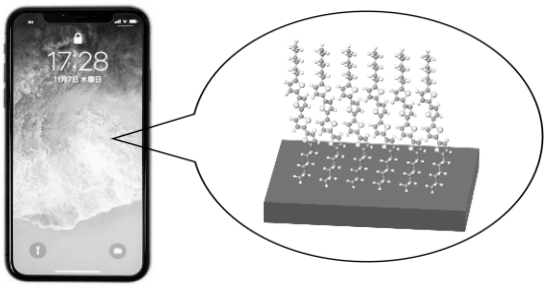

Fig. 1　自己組織化膜の応用例

３．２ 機能性分子膜とは

分子膜の中には，自発的に分子が集合し，所定の温度で整った構造を持つものがある。このように，分子間の相互作用(主に分子間力)により，固体表面の分子が自発的に高い配向性・密度の膜を作ることを「自己組織化」という。これは液晶ディスプレイを始め，有機半導体として有機 EL や太陽電池

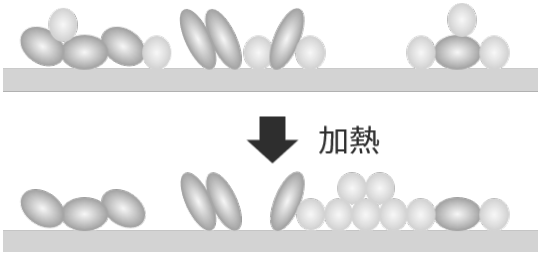

Fig. 2　混合物の成膜過程

にも応用されている。

３．３ 目的

３．１の「機能性分子膜の高性能化・高機能化」とは，より誘電率が高く薄い分子膜を作ることで，それにはより高い配向性や密な構造を持たせる必要がある。高校化学では，アルミナの融解塩電解に用いられるホール・エルー法や混合溶液の凝固点降下など，添加物や混合物により本来の融点を下げる方法を学んだ。

そこで，純粋な分子材料の場合ではなく，異なる分子の混合物について考える。異なる融点を持つ 2 種類の分子を混ぜた時，それらの特徴はどう変化するのだろうか。アニール温度や混合比の条件を変え，原子間力顕微鏡（AFM）で測定することで，融点や分子膜の成長の様子を明らかにすることを目的とした。

４．研究内容

４．１ 試料の測定

2 種類の分子（４．３参照）を，以下の割合で混合し, Si 基板上に塗る（ラビング）。それぞれ下の温度に炉で 20 分間保った（アニール）後, 室温に 20 分置いたものを AFM で測定した。

●混合比（%）

DH4T	0	25	50	75	100
DH6T	100	75	50	25	0

●アニール温度

室温, 320 K, 340 K, 360 K, 380 K, 400 K

４．２ 原子間力顕微鏡 - Atomic Force Microscope

ナノスケールで物質の画像を得ることができる顕微鏡で，走査型プローブ顕微鏡（SPM）の一種。カンチレバーという先端が鋭い短針で表面をなぞることで，試料表面の垂直方向と水平方向の情報を得る。

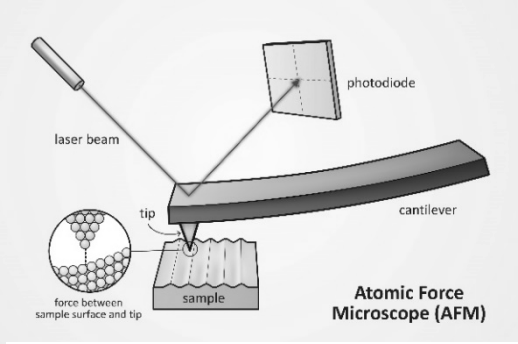

Fig. 3　AFM の仕組み[6]

ナノスケールで物質の挙動に着目したとき，固体の表面は内部（バルク）とは異なる性質を持っている。それは Fig. 4 のように，バルクに比べ表面の分子はより小さな分子間力しか受けないためである。特に分子膜すなわち薄膜では，バルクよりも表面が大きな影響を与えることがわかる。

今回使用したのは大阪大学大学院理学研究科所有の JEOL 社製 AFM である。

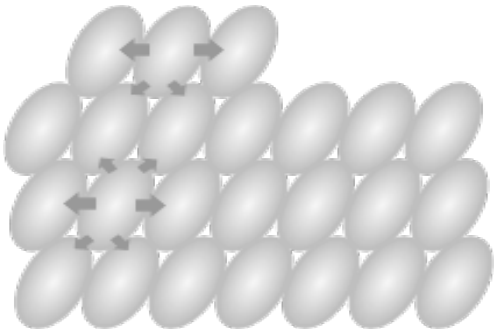

Fig. 4　固体表面とバルクの違い

４．３ 測定試料

●ジヘキシルクアテルチオフェン

—Dihexylquaterthiophene（以下，DH4T）

融点：453K, 結晶：層状に成長

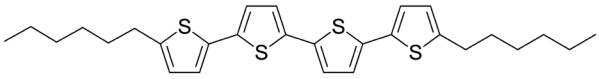

Fig. 5　DH4T の構造式

●ジヘキシルセキシチオフェン
—Dihexylsexithiophene（以下，DH6T）
融点：553K，結晶：層状に成長

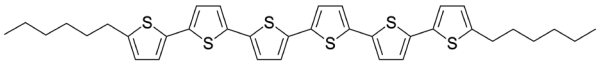

Fig. 6　DH4T の構造式

５．結果と考察

５．１　ＡＦＭ像からの考察

プローブ顕微鏡用解析ソフト Gwyddion を用いて，測定データから 2 次元の画像の作成や補正を行った。Fig. 7 に各条件下での AFM 像を示した。

①一定のアニール温度における混合比変化

画像から，DH4T の割合が大きくなるとより滑らかな分子膜を形成することがわかる。これは DH4T を付加することで DH6T の融点が下がったことを意味している。どちらか一方の分子が固まって成長した様子はなく，両分子は基板上で混在していることから，確かに添加物により融点を下げる効果が確認できた。

②一定の混合比におけるアニール温度変化

温度が高くなるほど，より滑らかな膜を形成する。DH4T，DH6T 単体のみの場合と変わらずアニールの効果が表れていることが確認できる。

４．２ ヒストグラムを用いた解析

測定データから AFM 像の高さの分布を表すグラフであるヒストグラムを作成した。これにより，成膜過程を明らかにする手がかりとなる分子膜の 1 層の高さの解析を試みた。

縦軸は線密度[nm^{-1}]，横軸は高さ[nm]を表す。最も大きなピークから 2.8 nm（DH4T の結晶の 1 分子の長さ）ごとに●(黒)を，3.6 nm（DH6T の結晶の 1 分子の長さ）ごとに●(青)を打ち，ピークの差に着目して解析を行った。

Fig. 8 では同じ混合比の条件下でアニール温度の変化に着目したヒストグラムを，Fig. 9 では 360 K において混合比の変化に着目したヒストグラムを示した。

①一定のアニール温度における混合比変化（Fig. 9）

DH4T の比率が高いほど，ピークが鋭くなっていることが読み取れる。これはピークの高さの点がより多く分布している，すなわち分子膜がより滑らかであることを示している。

②一定の混合比におけるアニール温度変化（Fig. 8）

Fig. 8 からは，全体を通じて部分的な相分離が読み取れた。ピークが●(黒)や●(青)の付近にあることから，部分的に分離していると考えられるが，ピークがゆるやかで完全に分離しているとは言えない。したがって，分子膜の 1 層の高さを断定するには至らなかった。

特に(d)ではピークが●(青)と同じ間隔で表れており，1 層の高さが 3.6 nm であることが予想できるが，ここでもピークがゆるやかなために DH6T の層であると断定はできない。

ヒストグラムに鋭いピークが現れなかった理由として，DH4T と DH6T は非親和性があまりないため相分離が起きないか，もしくはデータを統計的に扱うには，基板のゆがみなども関係して測定精度が甘かった可能性も考えられる。

６．今後の展望

振り返ると，新参の初心者として最低限の結果は得られたとしても，経験の未熟さを思い知らされる研究であった。第 2 ステップの研究や実験に進む前に，AFM や自己組織化膜，表面化学などさまざまな知識を蓄えておく必要を感じている。

７．参考文献

[1] 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー知識研究会．ナノテクノロジー・ハンドブック．日経 BP 社, 2003.

[2] 西久保晴彦．最新 半導体の仕組み．ナツメ社, 2010.

[3] 川合知二．ナノテクノロジー大事典．工業調査会, 2003

[4] A. Facchetti, et al., *J. Am. Chem. Soc*., **126**, pp. 13480-501(2004).

[5] F. Garnier, et al., *Chem. Mater.*, **1998**(10), pp. 3334-3339(1998).

[6] NISE NET. Scientific Image - Atomic Force Microscope Illustration. https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-atomic-force-microscope-illustration

８．謝辞

本研究を行うにあたりご指導くださった大阪大学大学院理学研究科准教授 加藤浩之先生，本校理数科の先生方に厚く御礼申し上げます。

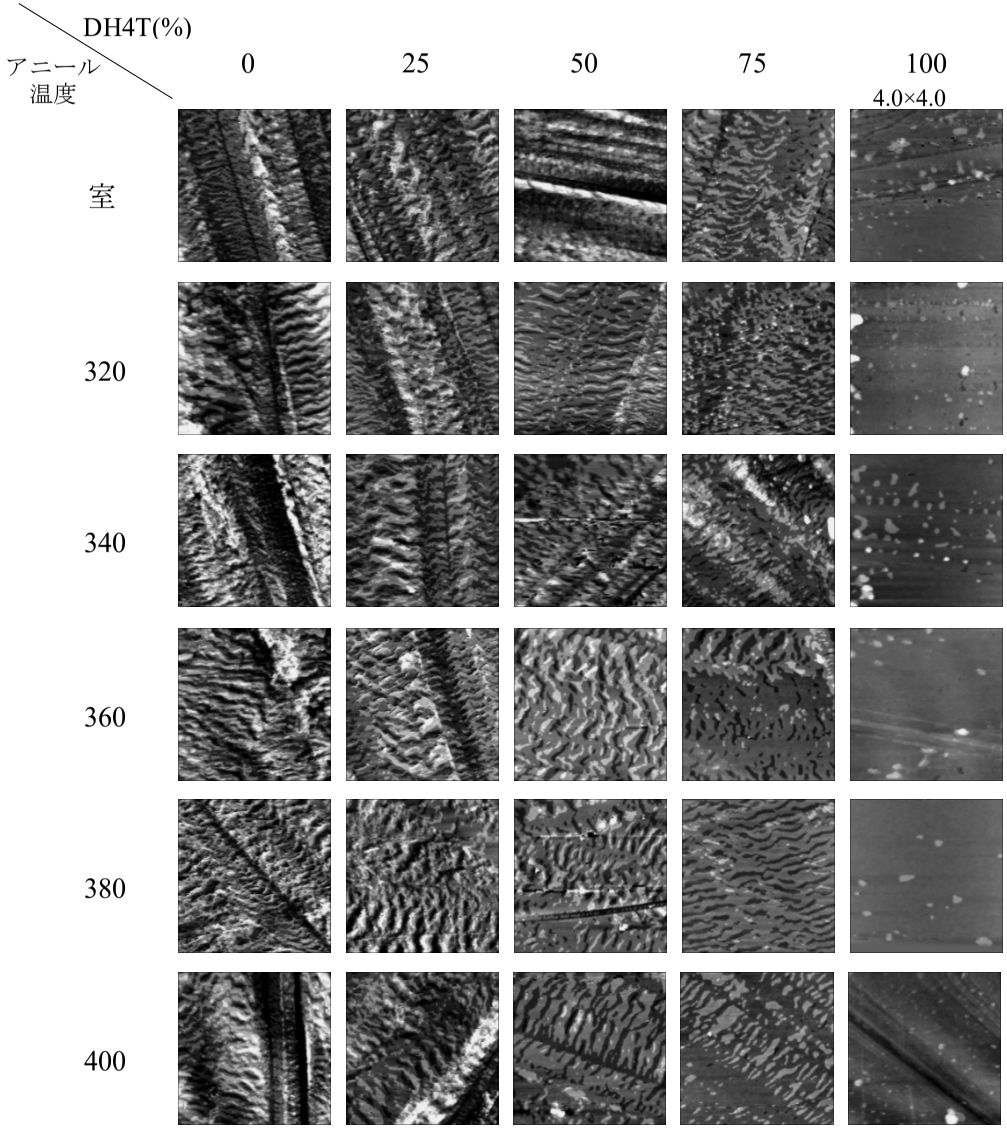

Fig. 7　AFM 像

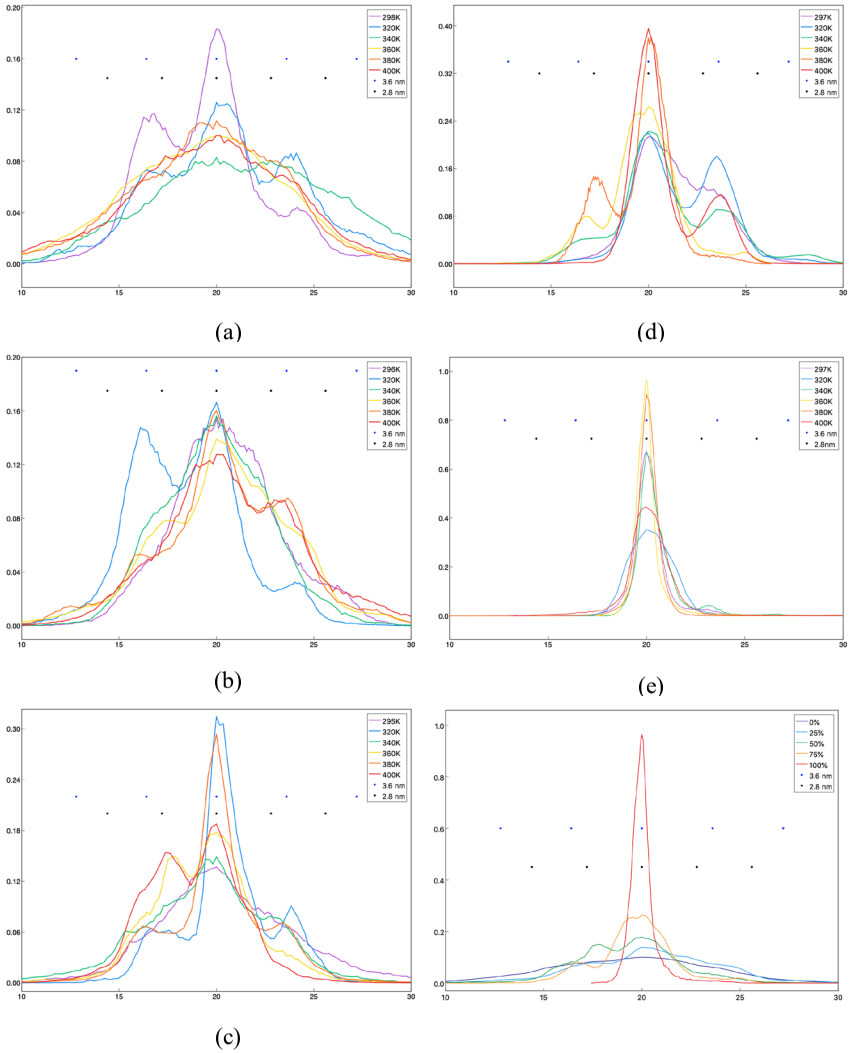

Fig. 8(a)~(e)　同じ混合比(DH4T の比率)条件下でアニール温度を変化させたヒストグラム

Fig. 9　360K において混合比の条件を変化させたヒストグラム