

2010B1682

BL37XU

ドナー／アクセプター結合型有機半導体における展開単分子膜
における分子配列構造の XR/GIXD 解析
XR/GIXD Studies on Molecular Arrangement in Spread Monolayers of
Donor/Acceptor Organic Semiconductor Molecules

赤羽 千佳¹, 飯村 兼一¹, 宇留賀 朋哉², 谷田 肇², 寺田 靖子²,
山本 洋平³, 松崎 智子¹, 大吉 茜¹, 尾形 葵¹, 三浦 隆博¹
Chika Akabane¹, Ken-ichi Iimura¹, Tomoya Uruga², Hajime Tanida², Yasuko Terada²,
Yohei Yamamoto³, Tomoko Matsuzaki¹, Akane Ohyoshi¹, Aoi Ogata¹, Takahiro Miura¹

¹宇都宮大学, ²(財)高輝度光科学研究センター, ³(独)科学技術振興機構
¹Utsunomiya Univ., ²JASRI, ³JST

水面上に両親媒性有機半導体分子を展開して作製した単分子膜における分子配列・配向構造を、X 線反射率法 (XR) と微小角入射 X 線回折法 (GIXD) を用いて明らかにした。可動式バリアによる単分子膜の圧縮に伴う膜構造の変化や、混合膜における膜構造の組成依存性について検討した。電子アクセプター部位を持たない分子と電子アクセプター部位を親水基末端に有する分子の混合膜において、後者のモル分率が 10 % 付近のときに、光電流が増大する傾向が見られた。これは、この混合条件では、キャリアパスの確保と電荷分離の促進の両方が達成されたことによるものと思われる。

【背景および目的】

近年、次世代の太陽電池の開発が盛んに行われており、その中でも活性層に有機分子を用いた薄膜太陽電池が注目を集めている。有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブルという特長を有している一方で、その変換効率は現在主流のシリコン系太陽電池には及ばず、有機薄膜太陽電池の実用化のためには、変換効率の向上が必須である。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、電子アクセプター分子と電子ドナー分子がそれぞれに適切な配列・配向を達成し、かつ、互いに適した空間分布で相分離する必要があるが、この分子の自己組織化を制御することはそれほど容易ではない。

上記の課題を解決するためには、有機薄膜内での自己組織化構造を、より能動的で精密制御が可能な手法によって構築する必要がある。そこで本研究では、分子の配向・配列を連続的に制御できる Langmuir-Blodgett (LB) 法に着目し、分子の自己組織化構造の制御と光電変換効率の向上を図った。界面は、面内方向にはバルクの次元を持つが、面外方向には分子・原子の厚さしか持たない特異な場であり、界面におかれた分子は、自由空間では見られない構造体を形成し、機能を発現することがある。また、本研究では、 π 共役系が発達したディスク状の電子ドナー分子であるヘキサベンゾコロネン (HBC) 化合物の誘導体を用いたが、これらは、 π - π 相互作用によって、互いに分子平面を向かい合わせて自発的にスタックする傾向があり、配列性の優れた分子組織体を形成する。また、形成された組織体の中では、配列方向に沿ってキャリアが移動するために、優れた正孔輸送能を有する[1]。さらに、本研究で使用した誘導体は、電子アクセプター部位として機能するフラーレン (C₆₀) [2]や、トリニトロフルオレノン (TNF) [3, 4]を有してい

るため、膜構造を積極的に制御し、分子や機能性原子団の適した空間配置を誘導することによって、光電変換効率が向上されるものと期待される。

これらを踏まえ、本研究では、グラフェン部分骨格である HBC 部位と電子アクセプター部位を分子内に併せ持つ一連の誘導体に LB 法を適用し、構造制御された高効率な有機薄膜光電変換素子を構築することを最終目的としている。本実験はその一環として、有機半導体分子膜における分子レベルでの構造解析を、XR と GIXD 測定によって行った。本研究から得られた光電変換能を左右する分子レベルおよび集合体レベルでの構造相関に関する知見は、将来的に、有機薄膜太陽電池に対する重要な設計指針を与えるものと期待される。

【実験】

実験方法： 本研究では、両親媒性を有し、親水基構造を変化させた一連の HBC 誘導体を使用した (Fig. 1)。親水基末端には、電子アクセプター部位となる C₆₀ や TNF を持つ誘導体を用いた。これらの化合物群に対して、単成分単分子膜、あるいは電子アクセプター部位を持たない化合物との混合膜を作製し、可動式バリアによる圧縮度合いや、混合組成に依存した膜構造の検討を行った。混合膜作製の際には溶液の段階で任意のモル組成になるように一定量を展開溶液中で混合し、超音波照射したのちに水面上に展開した。

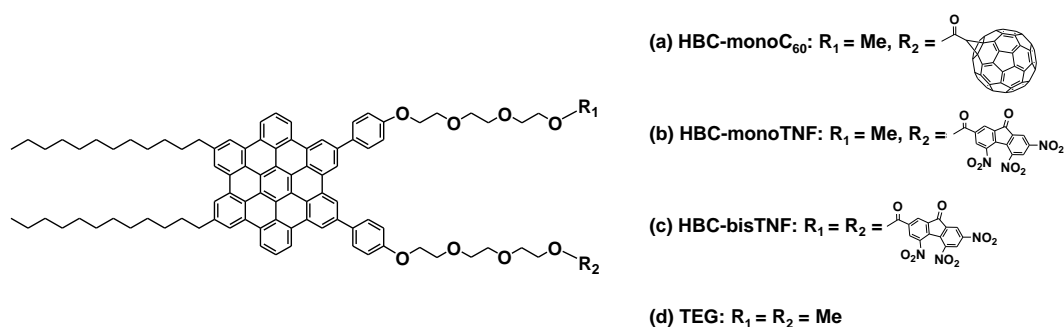


Fig. 1 両親媒性 HBC 誘導体。

実験装置： 実験ハッチ内に設置した溶液表面用 XR/GIXD 装置 (Fig. 2) を用いて測定を行った。検出器には、二次元ピクセル検出器 PILATUS 100K を用いた。使用する X 線は、15 keV の単色 X 線で、ビームライン輸送系の水平偏向ミラーを用い高調波除去を行った。試料セル中に置かれた Langmuir 水槽の水面 (単分子膜試料) への X 線の入射角度は、試料上流のサブステージ上の回折計に設置された Ge 結晶を用いて調節した。XR 測定の場合には、反射光路上に検出系を移動させ、 $Q_z = 0 \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ で測定を行った。入射角度により、反射 X 線強度は 10^8 程度変動するので、Al 減衰板を組み合わせて広い強度測定レンジに対応した。GIXD の場合は、PILATUS 前にソーラスリットを置き、入射角を全反射臨界角以下に設定して行った。XR と GIXD のセッティングの切り替えは、XR 測定時の Al 減衰板と GIXD 測定時のソーラスリットの光路からの移動をモータ制御とし、自動化することで対応した。ビームサイズは、スリットにより調整し、フットプリントの長さが水槽幅よりも充分短くなるようにした。

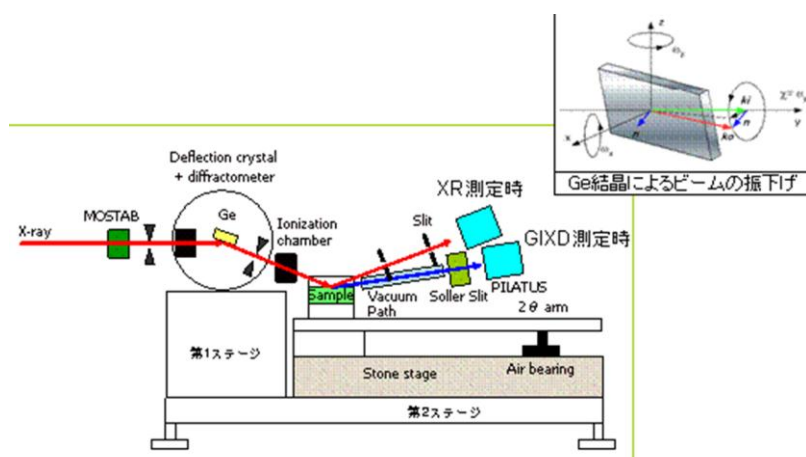


Fig. 2 溶液表面用 XR/GIXD 装置.

【結果と考察】

電子ドナー/アクセプター型 HBC 誘導体の一つである HBC-monoTNF 単成分単分子膜と、電子アクセプター部位を持たない TEG 分子単成分単分子膜の XR 測定結果とボックスモデルでのフィッティング解析によって得られた電子密度プロファイルを、それぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示した。HBC-monoTNF は、Fig. 1 に示したように、親水基末端に電子アクセプター部位を有しているため、TEG に比べて厚い膜を形成することが予想されたが、TEG 単分子膜のほうがより厚い膜を形成することが解析によって示された。また、HBC-monoTNF 単分子膜の 20 mN/m における分子占有面積と、TEG 単分子膜の 30 mN/m における分子占有面積を比較すると、前者の方が

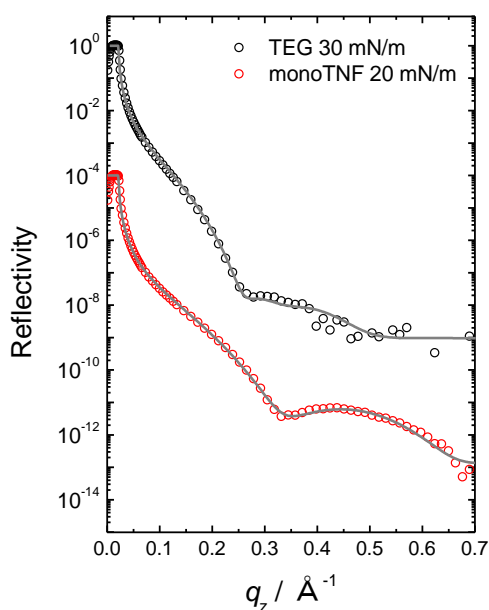


Fig. 3 水面上単成分単分子膜の XR プロファイル.

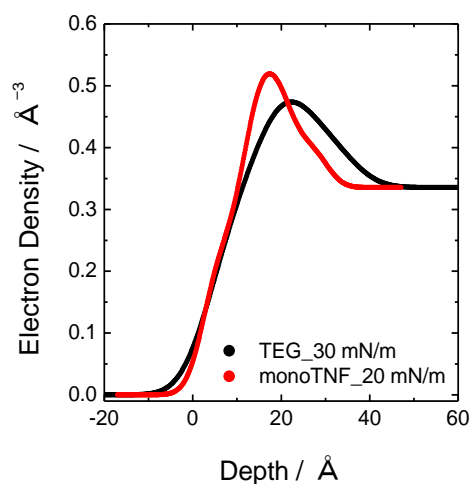


Fig. 4 解析によって得られた電子密度プロファイル.

広い分子占有面積を示すことが表面圧-分子占有面積曲線からわかっている。その一方で、Fig. 4の横軸15~25 Å付近に見られる電子密度の極大値（HBC層に相当する）に比較から、広い分子占有面積を示すHBC-monoTNF膜のHBC層の方が高い電子密度を示すことが明らかになった。これらの結果から判断すると、親水鎖であるエチレングリコール鎖が水面に向かって折れ曲がった構造をとり、TNF部位が、本来HBC部位が互いにスタッキングしている間に入り込んだ状態で存在していることが予想される。このTNF部位のHBC部位への挿入は、電子ドナーであるHBC部位と電子アクセプター部位であるTNF間に働く電荷移動（CT）相互作用に起因すると思われる。一方、これらの単分子膜を固体基板上に移行した試料に関して、面内の光電流発生量を比較したところ、HBC-monoTNF分子は、電子アクセプター部位を有しているにもかかわらず、TEG単分子膜の光電流よりも小さい値を示した。これは、キャリアパスとして機能するHBC部位がスタックして形成されるカラム状の分子組織体の配列秩序性が低下し、電荷キャリアの伝達が阻害されたためであると思われる。また、HBC層の配列性の乱れは、固体基板上に移行した膜の紫外可視吸収スペクトルからも支持された。

TEG単分子膜内のHBC層の配列秩序性と、電荷分離の促進を図るための電子ドナー部位と電子アクセプター部位の共存を同時に達成させるために、TEGとHBC-monoTNF結合型の誘導体の混合膜を作製した。TEGのモル分率が増加するに従って、フリンジの低 q_z 側へのシフトが観察され、膜厚が増加していることが示唆された。これは、TEGの混合比が増加することによって、折れ曲がる親水鎖の割合が減少したためであると考えられる。単成分単分子膜と同様に、固体基板上に移行した試料に関して光電流測定を行ったところ、HBC-monoTNFのモル分率が10%付近で光電流が増加する傾向が見られた。これらの現象は、他の電子ドナー/電子アクセプター結合型分子とTEGの混合膜でも見られ、ともに電子ドナー/電子アクセプター結合型分子のモル組成が10%付近で大きな光電流発生が観察された。この組成付近では、電荷キャリアパスの経路の確保と、電子ドナー/電子アクセプター部位間での電荷分離の促進の両者が効果的に達成されたと考えられ、これが光電流値の増大に寄与したものと推察される。

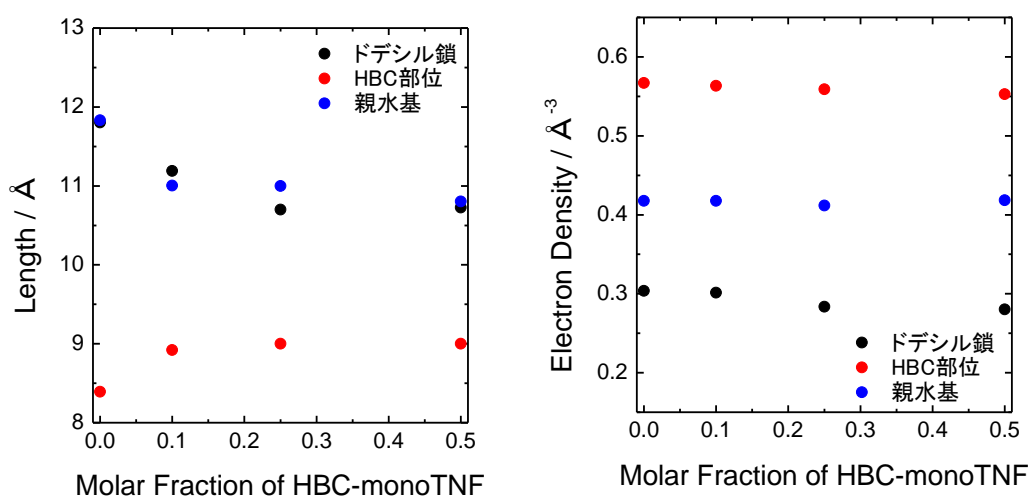


Fig. 5 TEG/HBC-monoTNF 混合単分子膜の解析結果：モル分率に対する各層の厚さ（左）と電子密度（右）。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構 ERATO-SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用」の相田卓三教授（東京大学）、福島孝典博士（現東京工業大学）のご協力のもとに行われました。記して感謝いたします。

【参考文献】

- [1] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, (1999), 1469.
- [2] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin a , T. Fukushima, N. Ishii, A. Saekie, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, (2009), 21051.
- [3] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science* , **314**, (2006), 1761.
- [4] Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 9276.