

# 蒸着膜の分子配向制御におけるアルキル鎖長の影響の調査

當摩 哲也<sup>1,2,3</sup>、平山 智輝<sup>2</sup>、宮寺 哲彦<sup>3</sup>、近松 真之<sup>3</sup>、吉田 郵司<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 金沢大学 ナノマテリアル研究所, <sup>2</sup> 金沢大学大学院 新学術創成研究科, <sup>3</sup> 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター)

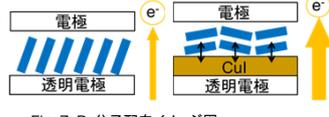
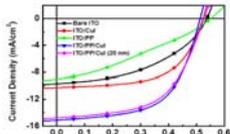
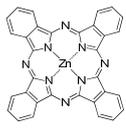
\*E-mail: taima@se.kanazawa-u.ac.jp

## Introduction

### 【研究背景】

分子配向制御・・・有機薄膜太陽電池 (OPV) の性能向上の手段として有用

Zinc Phthalocyanine (ZnPc) (Fig. 1) をCopper Iodide (CuI) 基板上に製膜することで、 $\pi$ -d相互作用によりlying-down配向となる<sup>[1]</sup>。当研究室はこの系を用い、光吸収や電荷輸送効率の増大から素子性能が向上することを報告している<sup>[2]</sup>。



### 【目的】

PTCDI-Cn { ○ 有機トランジスタ  
× 有機薄膜太陽電池



・電荷移動度  
1.7 cm<sup>2</sup>/Vs (PTCDI-C8) > 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs (C<sub>60</sub>)

OPVへの応用で性能の向上が期待できる

アルキル基による配向への影響は依然不明

### 本研究

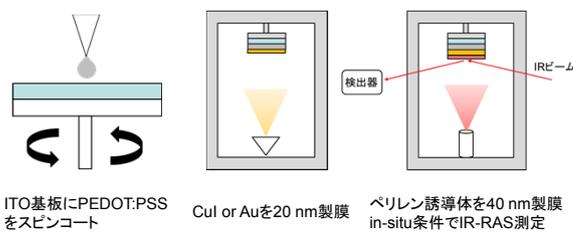
ベリリン誘導体のアルキル鎖長が配向に及ぼす影響を、IR-RAS法を用いて調査する

配向制御する必要あり

Fig. (上)有機トランジスタ (下)有機薄膜太陽電池のイメージ図

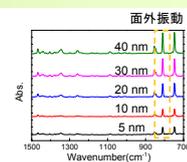
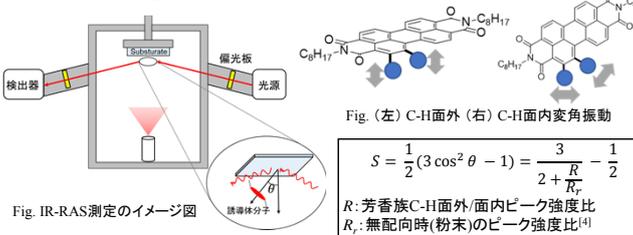
## Experimental section

### 【サンプル作製手順】



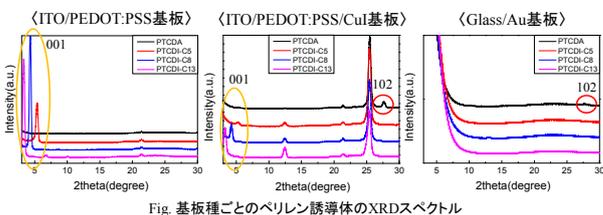
### This work

IR-RAS測定から得られたIRスペクトルから以下に示す配向パラメータS<sup>[3]</sup>を算出し、配向の同定を行う



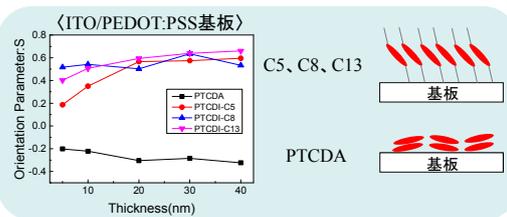
膜厚の増加に伴うC-H面外ピークの増加  
→ lying-down配向

## Orientation control by $\pi$ -d interaction



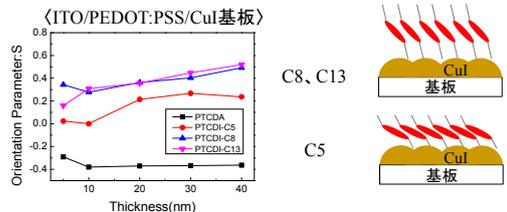
誘導体分子の(001)面 (standing-up配向) 由来のピークのみ観測可能

その他の結晶はCuI, Au基板上では結晶性が悪く、XRD測定では同定不可能

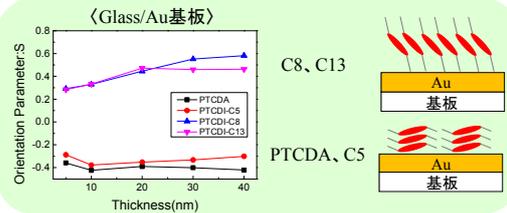


PEDOT:PSS基板との相互作用がなく、アルキル基による強い分子間相互作用が働いた

分子が自己凝集し立った配向になった



CuIが連続膜となっており、 $\pi$ -d相互作用による配向の大きな変化は見られなかった



CuIより強い $\pi$ -d相互作用により、C5分子はPTCDAと同程度の寝た配向になったしかし...

C8, C13分子の配向は変化しなかった

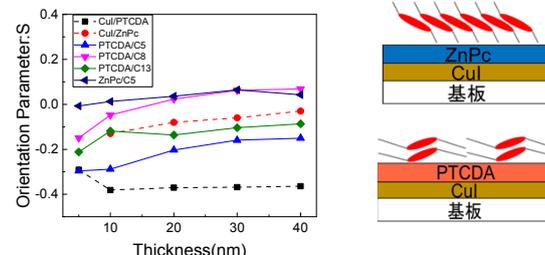
アルキル基の長さにより相互作用の大きさが変化

Fig. 基板種ごとの各ベリリン誘導体の配向パラメータSの膜厚依存性と配向イメージ図

アルキル基が短い: $\pi$ -d (基板-分子間) > アルキル基 (同分子間)  
アルキル基が長い: $\pi$ -d (基板-分子間) < アルキル基 (同分子間)

## Orientation control by $\pi$ - $\pi$ interaction

同じ分子骨格を持つPTCDAと異なる分子骨格を持つZnPcとの間に $\pi$ - $\pi$ 相互作用が働か調査した



PTCDA上においては、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用の影響が強く見られlying-down配向に制御されたが、ZnPc上では、PTCDAと比較してS値が大きく $\pi$ - $\pi$ 相互作用の影響が弱かったと考えられる

PTCDI-C8, C13では $\pi$ - $\pi$ 相互作用が働かないことが示唆される

## Conclusions

- 基板-分子間の $\pi$ -d相互作用とアルキル基同士の分子間相互作用は競争関係にあり、アルキル基が短い場合は $\pi$ -d相互作用が強く働くが、アルキル基が長くなるとアルキル基同士の分子間相互作用の方が強く働くことが分かった。
- XRDスペクトルとIR-RAS測定の結果から、XRD測定では配向同定できないような場合でも、IR-RAS測定では可能であることが分かった。
- 同じ分子骨格を持つPTCDAを配向制御層にした場合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強く働きlying-down配向を示すが、異なる分子骨格を持つZnPc上では相互作用は弱く、配向制御もされにくいことが示唆された。

## References

[1] T. Chikamatsu, T. Taima, et al., ACS Omega, 3, 5678 (2018).  
[2] Y. Zhou, T. Taima, et al., Applied Physics Letters, 100, 233302 (2012).  
[3] D. Yokoyama et al., Organic Electronics, 10, 127 (2009).  
[4] M. K. Debe, Journal of Applied Physics, 55, 3354 (1984).