

研究成果報告書

研究題目		有機太陽電池分子材料の分子間インターフェースの解析	実施年度
			24,25年度
代表研究者	所属	広島大学大学院先端物質科学研究科	
	氏名	鈴木 仁	印

1. 研究の目的・背景

クリーンな電気エネルギーの生成技術の一つとして、太陽光を有効に活用する太陽電池の性能向上、コスト削減が求められている。特に、廉価で作製可能な有機分子材料を利用した太陽電池の素子能力を向上させることができれば、太陽光発電自体を安価で普及させることができると考えられている。

有機太陽電池では、電子供与性分子（p型半導体分子）と電子受容性分子（n型半導体分子）を共存させ、光によって電子供与性分子中に生成した励起子から電子を電子受容性分子へ移動させ、最終的に電流を取り出す（図1）。このとき重要になるのは、電子供与性分子と電子受容性分子のエネルギーレベルが適切な上下関係にあることに加えて、これらの分子が適切な配置関係にあることである。

本研究では、走査トンネル顕微鏡によって、電子供与性分子と電子受容性分子のバルクの界面ではなく、ナノメートルスケールの分子界面として、分子が自発的に形成する相互配置関係と電子状態を解析し、単一分子レベルでの分子間インターフェースの解明をめざす。このような基礎的な表面科学の手法によって、有機太陽電池の性能向上のために最適な分子配置のための指針を得ることをめざす。そのために、同一の基板上で電子供与性分子と電子受容性分子を共存させ、これらの分子が混在したときにそれらが自己組織的に形成する構造を走査トンネル顕微鏡によって単一分子レベルの分解能で解析する。また、自己組織的構造形成時の特徴や電子特性を解析することで、構造と電子移動特性のメカニズムを解明することをめざす。

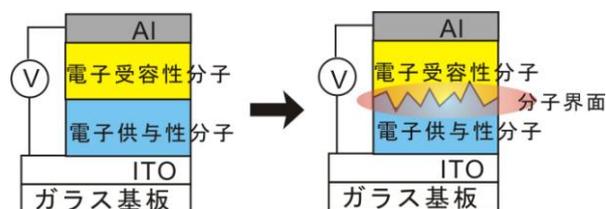


図1 有機太陽電池の構造の模式図。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究において、使用した有機分子材料は、有機太陽電池の典型的な電子受容性分子であるフラーレン（C60）（図2）およびフラーレン誘導体分子（PCBM）（図3）と電子供与性分子である銅フタロシアン（CuPc）（図4）である。PCBMは、C60と同じかご状の構造にフェニル酪酸メチルエステル（エステル部）が結合した構造である。本助成によって整備した蒸着装置を用いて、金(111)基板表面上にこれらの分子を蒸着し、超高真空走査トンネル顕微鏡（STM）によって、これらが形成する超構造の観察をおこなった。金(111)基板表面は、あらかじめ超高真空チャンバー内において、アルゴンイオンによるスパッタとアニールの繰り返しによって、原子レベルで清浄な表面を準備した。この金(111)表面は、原子配列が再構成されたヘリングボーン構造と呼ばれる屈曲した縞模様の構造を持つことが知られている。

電子供与性分子であるC60とPCBMの金(111)基板上での構造形成を観察した結果、C60は基板上で互いに集合し基板のステップエッジから広がる六方格子の集合構造を形成している様子が観察された（図5左）。これらの構造は室温においても安定して観察できた。一方、室温におけるPCBMは基板上で拡散するため安定したSTM像を取得することは困難であったが、135Kに冷却することで、単一のPCBMが金(111)のヘリングボーン構造のエルボー部分に吸着し、ステップエッジにはPCBMが2列に並んで吸着することが観察された（図5右）。

C60とPCBMを同一表面上に蒸着した場合には、PCBMで観察されたエルボー部分とステップエッジへの吸着以外に、C60と同様の六方格子状の集合構造が観察された（図5）。しかし、0.2nm高くなっている分子や分子間の空隙が観察され、C60の集合構造とは異なっていることがわかった。この0.2nm高い分子は、PCBMのエステル部分によって通常のC60よりも嵩高くなっているためと考えられる。また、空隙は二つのPCBMがエステル部分を側面方向に向けて水素結合を形成し、空隙を開けていると考えられる。一方、それ以外はC60の集合構造とほぼ同一であり、これはPCBMとC60が混在して集合構造を形成していることを示している。

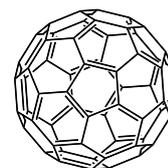


図2 フラーレン

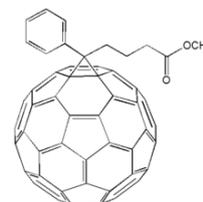


図3 PCBM.

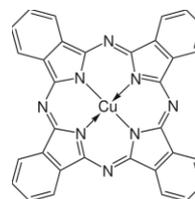


図4 銅フタロシアン分子.

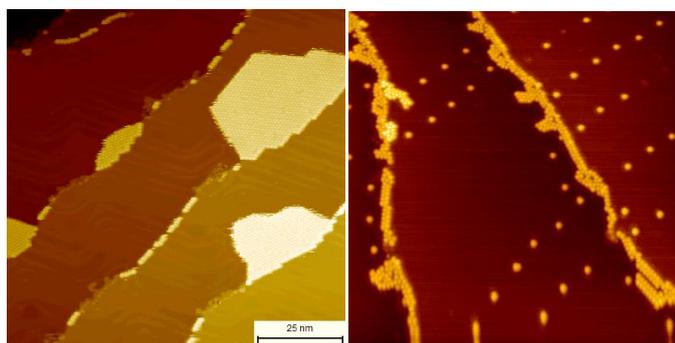


図4 金(111)表面上のC60の室温でのSTM像(左)およびPCBMの135KでのSTM像(右)。個々の輝点が分子一つに対応する。

つまり、このような C60 と PCBM が混在した場合には、互いの分子の C60 部分での相互作用が強いため、PCBM 単独の場合よりも集合構造を形成しやすくなり、このような構造が観察されたと考えられる。したがって、太陽電池において、PCBM をクラスター状に集合させたい場合には C60 を混在させる方法が有効であることが示唆される。このような知見は想定していた計画外の成果である。

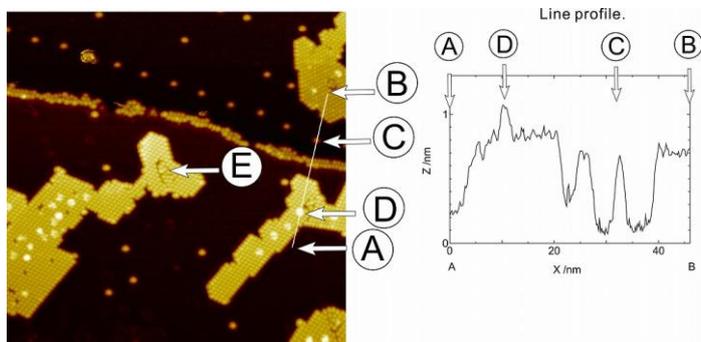


図5 PCBM と C60 の形成する集合構造とその高さプロファイル. (C) エルボー部分の PCBM. (D) 0.2nm 高くなっている PCBM. (E) 集合構造内の空隙.

電子供与性分子 PCBM と電子受容性分子 CuPc を同一の金基板上に蒸着した場合の STM 像を図 6 に示す. エルボー部分およびステップエッジに輝点は PCBM である。これに対して、個々の CuPc は判別することはできなかった。

A-D 間の高さプロファイルでは、0.1nm の窪んでいる部分 (B) と 0.2nm の窪んでいる部分 (C) が観察された。これは PCBM 単独の場合には観察されなかった構造で、基板上に堆積している CuPc によって形成されたと考えられる。つまり、堆積した CuPc が約 0.1nm × 2 層を形成し、1 層欠損している部分が 0.1nm の窪み、2 層欠損している部分が 0.2nm の窪みになっ

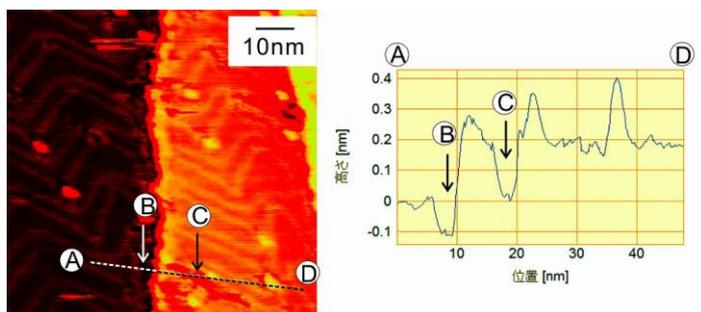


図5 PCBM と CuPc の形成する集合構造とその高さプロファイル. (B)0.1nm の窪み, (C)0.2nm の窪み.

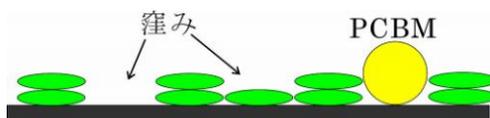


図7 PCBM, CuPc の共存系 (図5) のモデル図.

たと考えられる。このとき、テラス上の PCBM の高さは PCBM 単独の場合より 0.2nm 低くなっており、PCBM の周囲に CuPc が堆積し、埋まっているモデルで解釈することができる (図7)。

今回得られた成果は、PCBM と CuPc を高さで判別することができたが、配置構造を完全に解析するところまで到達できなかった。今回、CuPc が大量 (約 2 層) に堆積したため、分子間の相互作用によって形成される集合構造が埋没して観察できなくなったと考えられる。したがって、更に蒸着条件を変えて研究を進める必要がある。

このような成果は、当初計画に対する到達度は計画の約 50% といえる。また、前述の想定外の成果が得られたことは、+20% 程度の価値があると考えられる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

初年度において、蒸着システムの整備を中心に経費を使用した。蒸着システムの根幹をなす部分として、ダブルセル蒸着源を備品として購入した。また、この蒸着源の既存システムへの組み込みに必要な超高真空装置の改造をおこなうために、真空部品（六方管やニップルなど）やガス配管部品を購入した。これに伴い真空排気装置の一部を改造したため、その電気制御系の電気部品（コネクタやスイッチ）を購入した。観察対象である有機分子材料も購入した。

二年目においては、主に実験で使用される真空機器用消耗品であるガスケットやSTMで消耗する探針用の材料および部品、探針作製の機械部品、試料保管用ケースなどに助成金を使用した。

これらの用途は申請時の計画である設備備品費 110 万円、消耗品費 40 万円に対して、設備備品費 95 万円、消耗品費 55 万円であり、ほぼ当初の計画通り実施できた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究の成果において、PCBM と C60 は互いに親和性が高く、PCBM 単独の場合よりも密な集合構造を形成することがわかった。この結果は、C60 のかご状の部分同士に引力的相互作用が働いていることを示しており、予想外の結果であった。このような結果、太陽電池内において PCBM を集合させる場合には、C60 を混入させる方法が有効であることを示唆する新しい知見が得られた。このような知見は、太陽電池における PCBM の集合構造の制御に有効である。

PCBM と CuPc が混在した場合には、分子構造の違いに対応した厚さの違いを計測できたが、これらによって形成される集合構造を単一分子レベルで観察できなかった。これは主に分子蒸着量の制御が十分ではなかったためと考えられる。この部分について更に研究を継続し、データを蓄積する必要がある。

現段階の研究結果は、有機太陽電池の改良に反映させるには不十分であるが、今回の結果をふまえ、さらにデータを蓄積することで、単なるノウハウだけではない、分子レベルの相互作用の裏付けに基づいた太陽電池の性能向上技術に生かせると考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表，学術誌への投稿等を記載．予定を含む）

- ・ Hitoshi Suzuki, Keijiro Todaka, Hiroyuki Sakaue, Takayuki Takahagi, “Intermixing aggregation of C₆₀ and PCBM on Au(111) surface”, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2012), 2012 年 12 月.
- ・ 鈴木 仁, 戸高 圭二郎, 坂上 弘之, 高萩 隆行「PCBM と C₆₀ の混合により形成された超構造」 2013 年 3 月 応用物理学会春季大会
- ・ Hitoshi Suzuki, Keijiro Todaka, Hiroyuki Sakaue, Takayuki Takahagi, “Orientation of PCBM in an intermixing overlayer of C₆₀ and PCBM on Au(111) surface”, 19th International Vacuum Conference (IVC19) , 2013 年 9 月.