

ITO 電極表面におけるオリゴチオフェン誘導体の 配向制御と光電気化学特性

(¹東邦大院理・²高麗大学) 賣野 寛人¹, 小平 晃¹, 矢口 夢人¹,
朴 鐘震², 森山 広思*¹

Controlling Orientation and Photochemical Behavior of Oligothiophen Derivatives on the ITO Surface

(¹Toho Univ., ²Korea Univ.) URINO, Hiroto¹; KODAIRA, Akira¹;
YAGUTHI, Yumeto¹; PAC, Chyongjin²; MORIYAMA, Hiroshi*¹

【序】金属電極表面に有機薄膜を作製し、界面修飾することで光機能性を向上させる試みが活発に行われている。電極上において高密度に配向性を有する SAM (Self-assembled monolayer) の作製には、基板および吸着する分子構造の選択はとりわけ重要である。今回、基板として有機電子デバイスにおいて可視光領域の光透過性が高く、電気化学測定的作用電極として一般的に用いられる ITO (Indium-tin-oxide) を選択した。ITO は光電気化学的に優れた特性を有する π 共役拡張分子の測定に適しているが、理想的な清浄金表面などと比較して表面のラフネスが大きく、吸着有機分子配向が明らかになった研究例は少ない。本研究においては ITO と強い共有結合を有する

ホスホン酸基をアンカー基としたチオフェンの6量体、セキシチオフェン(ST)および骨格を縮小したチオフェンの4量体、クォーターチオフェン(QT)に着目した。

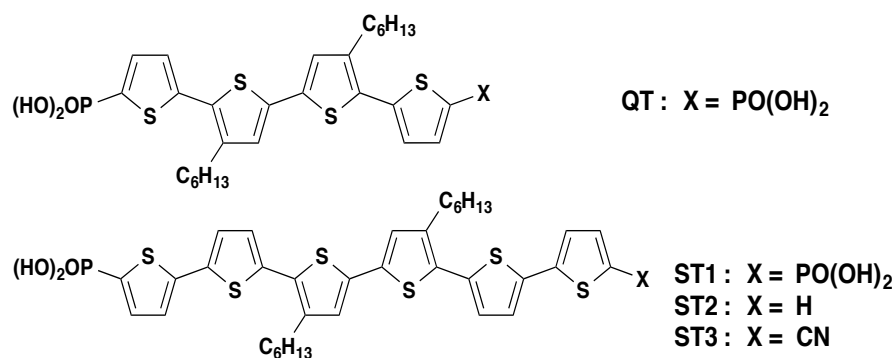


Fig 1. Structures of ST(sexithiophene derivatives) and QT (Quarter thiophene derivative)

(Fig 1.) β 位に長鎖のヘキシル基を導入することで、溶解性が向上し浸漬法への応用が可能となる。また、 α 位の置換基にホスホン酸を導入した ST1 ではホスホン酸基間の水素結合によって積層膜を作製することができる。また、シアノ基を導入した ST3 では ST2 と比較してより強固な π - π スタッキングによって分子間距離が異なるため、異なる配向を示すことが期待される。3つの ST 誘導体の合成および薄膜作製を行い、

分子配向および光電流応答を検討した。また、比較として **QT** を合成し、同様の条件で製膜し薄膜物性評価を行った。

【実験】 UV-O₃ 処理を行った ITO 基板表面に浸漬法を用いてオリゴチオフェン薄膜を作製し、薄膜の同定は XPS スペクトルおよび UV-vis スペクトルを使用し、電極表面の被覆密度は UV-vis スペクトルおよび CV によって見積もった。また、ITO 電極からの電子移動を観察するために電気化学計測と光源を組み合わせた光応答測定を行った。作用電極として **ST/ITO** と **QT/ITO** を、還元方向 (-0.1 V) に掃引させ、それぞれの分子の最大吸収波長付近の 420 nm および 410 nm の単色光を照射した。

【結果と考察】 **ST**, **QT** 共に溶液と製膜後の ITO 基板では類似した UV-vis スペクトルを示すため、ITO 上に製膜されていることを確認した。(Fig 2.)

また、XPS スペクトルから硫黄やリンのピークが観測されたことから、ITO 上に製膜されていることを示した。見積もられた ITO 基板上の **ST** と **QT**

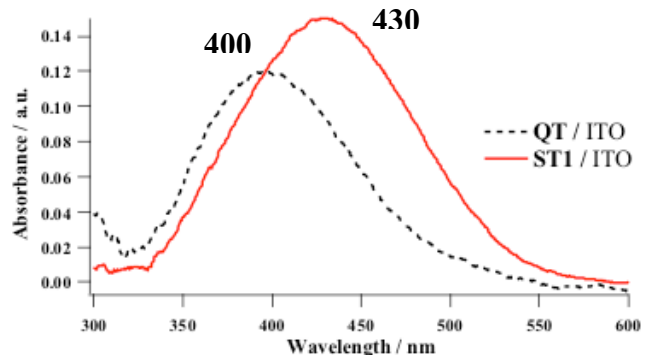


Fig 2. UV-vis spectra of ST1 / ITO and QT / ITO

の被覆密度にほとんど差がないこと、および **ST** の末端のホスホン酸基の数に依存して吸着形態が変化することから、吸着形態は骨格ではなくホスホン酸基に依存することが考えられる。その結果、**QT** に比べて **ST1** の光照射に伴う発生した光電流密度は、約 18 倍と著しく増大した(Fig 3.)。 **ST1** の HOMO レベルが、ITO の仕事関数の近傍に存在することによって、効率的なキャリア移動が起こることが示唆された。

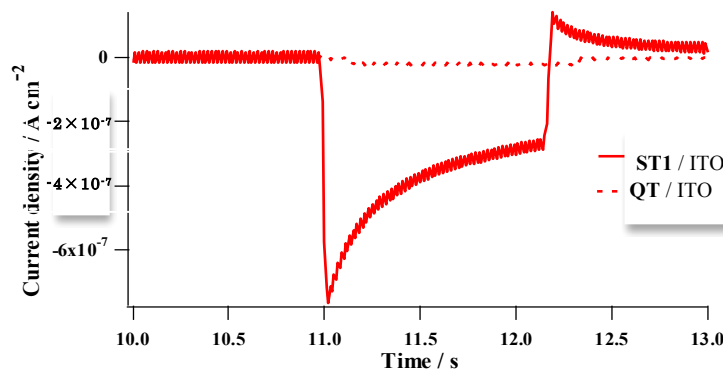


Fig 3. Photocurrent transient of ST / ITO and QT / ITO at 420 nm