

機関番号：14401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20686064

研究課題名（和文） 量子ビーム・マイクロ波複合利用による有機半導体の電荷ナノダイナミクス

研究課題名（英文） Nanometer-scale charge carrier dynamics in organic semiconductors studied by the combination of quantum beam and microwave

研究代表者

佐伯 昭紀 (SAEKI AKINORI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10362625

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 原子力学

キーワード：放射線工学・ビーム科学、量子ビーム、マイクロ波、有機半導体、電荷キャリア

1. 研究計画の概要

本課題では量子ビーム（主に光・電子線）とマイクロ波を複合利用することで、有機半導体材料中の電荷キャリアのナノ秒～ミリ秒におけるダイナミクスと薄膜構造（ナノ～マイクロメートルスケール）の相関を研究する。マイクロ波を電極レス電気伝導度測定に用い、電子線をパルスラジオリシスの照射源として利用し、両者の結果を併せることで、未だ不明な点が多い有機半導体中の電荷ダイナミクスの基礎科学に貢献する。本課題の成果は高性能有機デバイスの実現、量子ビーム・マイクロ波技術利用の進展に寄与すると期待される。

2. 研究の進捗状況

単結晶ルブレン中の電荷キャリアダイナミクスをフラッシュフォトリシス・時間分解マイクロ波伝導度測定法（FP-TRMC）および過渡吸収分光法（TAS）を用いて研究した。両者の信号は同じ時間挙動を示し、励起強度を上げることで減衰が加速されことから、結晶中で電荷が高効率で移動し2次の反応速度にしたがう電荷再結合が起きていることが分かった。さらにナノ秒電子線パルスラジオリシスによる過渡種の同定と併せて、電荷キャリア移動度・両極性・異方性・キャリア生成量子効率・S-S 消光の励起強度依存性・一電子酸化還元状態の吸光係数・電荷再結合速度を実験的に求めることに成功した。

また、同様の手法で超分子ナノチューブのチューブ内電荷移動度の定量を行った。TRMC 測定から平面 π 共役分子であるヘキサベンゾコロネン(HBC)にフラーレン(C₆₀)を結合した分子からなる超分子集合体は、ドナー・アクセプターによる効率的な電荷分離

と HBC 分子の π スタックに基づく高い電荷移動特性を持つことを示した。TAS の結果と併せて電荷生成効率 ϕ を実験的に求めることに成功した。この結果と TRMC の結果より、HBC ナノチューブは $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にもおおよぶ高いチューブ内1次元方向のホール移動度を示すことが明らかとなった。

さらに、チオフェン・フェニレンからなる π 共役オリゴマーの光電気特性および光特性の相関を検討した。この材料の光電気特性については、高い発光量子収率のトレードオフとして光電荷キャリア生成効率が非常に低いため、これまで研究が行われていなかったが、TRMC と TAS により、光電荷キャリアを精度よく測定することに成功し、そのダイナミクスとレーザー発振との相関をレート方程式により解析した。その結果、発光の誘導放出はキャリア生成効率を非線形に下げていることが分かり、また光増幅が起こらない条件では、長いエキシトン拡散長のため、エキシトン消滅が効率よく起きていることが判明した。これにより光・電気デバイスへの応用において、重要な知見が得られた。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

（理由）

当初の計画通り、TRMC 法・TAS 法・量子ビームを用いたパルスラジオリシス法を組み合わせ、単結晶ルブレン・超分子有機ナノ構造体・共役高分子などのナノスケール電荷キャリア移動度定量に成功し、高いキャリア輸送特性を実証した。本課題を開始して以降、発表論文は 50 報近くあり、招待講演・受賞記念講演も含む学会発表を多数に及ぶ。本課題で得られたスキームは、さらに発展可

能であり、単に測定したというのではなく、有機半導体分野における分子設計指針・安定な電気特性評価という点においても、波及効果も大きいと考えられる。

4. 今後の研究の推進方策

TRMC 法では過渡伝導度が得られ、TAS 法では過渡吸収スペクトルから過渡種の種類、および吸光係数と濃度の積が得られる。本課題では、電荷キャリア移動度を求めるに、吸光係数を電子線パルスラジオリシスなどで別途求めた。このスキームは非常に有効ではあるが、手間と時間もかかる。その代替手段を検討し、本課題をさらに発展させる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 47 件)

1) A. Saeki, S. Seki, Y. Shimizu, T. Yamao, and S. Hotta, "Photogeneration of charge carrier correlated with amplified spontaneous emission in single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer" *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 134509/1-134509/7.

2) Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, and T. Aida, "Ambipolar-transporting coaxial nanotubes with a tailored molecular graphene-fullerene heterojunction" *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** (2009) 21051-21056.

3) A. Saeki, S. Seki, N. Satoh, K. Yamamoto, and S. Tagawa, "Long-Lived Hole Stabilized at a Triphenylamine Core and Shielded by Rigid Phenylazomethine Dendrons: A Pulse Radiolysis Study", *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 15540-15545.

4) A. Saeki, S. Ohsaki, S. Seki, and S. Tagawa, "Electrodeless Determination of Charge Carrier Mobility in Poly(3-hexylthiophene) Films Incorporating Perylenediimide as Photoconductivity Sensitizer and Spectroscopic Probe", *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 16643-16650.

5) A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Tagawa, "Mobility and Dynamics of Charge Carriers in Rubrene Single Crystals Studied by Flash-Photolysis Microwave Conductivity and Optical Spectroscopy", *Adv. Mater.* **20** (2008) 920-923. Selected as Inside Front Cover.

[学会発表] (計 31 件)

1) 佐伯 昭紀, 関 修平, "時間分解測定による有機半導体材料の電荷ダイナミクス" 2010 年応用物理学会秋季大会・講演奨励賞受賞記念講演 (2010 年 9 月 15 日、長崎)

2) A. Saeki, S. Seki, and S. Tagawa, "Charge Carrier Dynamics in Organic Semiconductors Studied by Microwave Conductivity" 42nd IUPAC Congress (Glasgow, UK, August 2nd 2009).

3) A. Saeki, S. Seki, and S. Tagawa, "Charge dynamics in organic crystals, supermolecules, and dendrimers", PULS'2008 (8th International Conference on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics) (Krakow, Poland, September 6th 2008).

[図書] (計 3 件)

1) 関修平, 麻野敦資, 本庄義人, 佐伯昭紀 "有機デバイスの非接触迅速診断技術", プリンテッドエレクトロニクス技術最前線, CMC 出版 (2010) 72-78. ISBN 978-4-7813-0234-8

2) 関修平, 佐伯昭紀 "マイクロ波による共役分子の分子内電荷移動度の定量" 有機薄膜太陽電池の最新技術 II, CMC 出版 (2009) 38-57. ISBN 978-4-7813-0075-7

3) 関修平, 佐伯昭紀 "マイクロ波による共役ポリマー分子鎖の 1 次元伝導特性の電極レス評価", 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, CMC 出版 (2009) 397-406. ISBN 978-4-7813-0073-3

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 導電性組成物

発明者: 田川精一、佐伯昭紀、関修平、田中健太、東村秀之、栗田靖之

権利者: 住友化学株式会社・国立大学法人大阪大学

種類: 特許権

番号: 特願 2008-163486

出願年月日: 2008/6/23

国内外の別: 国内

[その他]

Researcher ID

<http://www.researcherid.com/rid/B-7756-20>

11

Home page

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~cmpr-ab/>