

平成22年 6月18日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760206
 研究課題名（和文） 時間分解光音響法による有機半導体のエネルギー失活過程に関する基礎研究
 研究課題名（英文） Study on nonradiative recombination in organic semiconductors using a time-resolved photo acoustic technique
 研究代表者
 森宗 太郎（MORIMUNE TAICHIRO）
 香川高等専門学校・電子システム工学科・講師
 研究者番号：30455167

研究成果の概要（和文）：

本研究では、薄膜形態の有機半導体デバイスの電荷発生過程を明らかにすることを目的とした。有機薄膜デバイスの熱失活過程について測定する方法を確立するために、検出器としてマイクロホンを使用する場合と圧電センサーを使用する場合の両方面から検討した。

マイクロホン法では透明ラバーとデバイス基板を利用して密閉セルを構成することで、薄膜デバイス駆動時の光音響信号と光電流を同時に測定できることを実証した。光照射時における電圧印加時の光電流特性と光音響特性は一致することから光電流により発生する熱成分が観測できていることが分かった。一方、トランスデューサー法では入射光として短パルス YAG レーザー(532 nm)を使用し、試料基板に高感度圧電センサーを取り付けることで有機薄膜の膜厚変化に伴った弾性波の変化を観測することができた。本件で使用した素子の感度が低いため、バイアス印加時における弾性波信号の変化は得られなかったが、数十ナノメートル程度の膜厚変化に伴う信号変化を観測することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, measurement techniques of nonradiative process in organic semiconductor thin film devices were developed by using microphone technique and transducer technique. In microphone technique, measurement cell was made up of silicon rubber and a substrate of devices, and it is demonstrated that the photo-acoustic signal and the photocurrent signal under applying voltage were measured at the same time. As a result of that, the both characteristics show good agreement under applying voltage and red illumination light. On the other hand, in a transducer technique, output signal was increasing with increasing the film thickness.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |
| 2009年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：電気・電子材料（半導体、誘電体、磁性体、超誘電体、有機物、絶縁体、超伝導体など）

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を用いた半導体デバイスの研究開発が盛んに行われており、光を電気信号に変換できる高感度な有機受光素子の実現が期待されている。

デバイス内部で吸収された光エネルギーは、発光や熱、化学変化、光電流成分に変換される。受光材料において発光と化学変化は観測されていないため、ほとんどの光エネルギーは熱に変換されると考えられる。このとき発生する熱成分の観測方法としてマイクロホン法とトランスデューサー法があり、様々な材料について報告されている。しかし薄膜形態デバイスの駆動時における電荷発生過程を明らかにするためには電圧印加時の熱失活過程を測定する技術が必要となる。

2. 研究の目的

一般的な有機半導体デバイスは無機半導体と比較して導電性が低いため、数十 nm～数百 nm 程度の薄膜を電極で挟んだ構造になっている。マイクロホン法とは測定試料を密閉容器に閉じ込め、断続光を試料に照射した時に試料で発生する熱膨張と収縮を密閉ガスを介してマイクロホンで検出する方法である。この方法ではマイクロホンの RC 時定数が高いため、時間的な熱失活成分の解析には不向きであるが、試料に対して検出器を非接触で測定できることから非破壊で測定することが可能となる。そこで本研究ではマイクロホン法を用いて有機受光素子の電圧印加時の熱失活成分を測定する方法の確立を目的の一つとした。

一方、トランスデューサー法は断続光照射時に物質の光吸収により熱が発生したとき、物質内で膨張と収縮が起こる。このとき物質中を伝搬する疎密波を熱弾性波と呼ぶ。弾性波信号は振動センサーを用いて検出することができる。しかし試料と検出器である圧電センサーを直接接触させる必要があるため、非破壊での測定は難しいとされてきた。そこで本研究では測定場所から距離を置いた場所に高速で高感度な振動センサーを取り付けることで非破壊測定と熱信号成分の時間変化を観測する方法について検討する。

3. 研究の方法

まず、マイクロホン法の有機受光素子駆動時における可能性を確認し、その後、トランスデューサー法による測定について検討することで測定系の確立を目指した。

具体的には、以下の手順である。

① マイクロホン法による電圧印加光音響測

定装置の開発

- ② マイクロホン法による電圧印加時の光音響信号と光電流の比較
評価用有機受光素子提供（担当：大森）
- ③ 圧電素子法による光音響測定装置の開発
- ④ 有機薄膜試料の光音響時間減衰特性
弾性波発生、伝搬モデル構築と圧電素子最適選定
- ⑤ 弾性波発生、伝搬モデルによる圧電素子取り付け位置の最適化
- ⑥ 電圧印加の影響検証
- ⑦ 駆動時の熱による弾性波の差別化

(1) マイクロホン法の測定系

本研究で用いた素子は、ITO透明電極基板上に正孔輸送層としてCuPc、電子輸送性材料としてBPPCを真空蒸着 (2×10^{-7} Torr) により成膜し、ヘテロ構造を形成することにより光電変換できる構造にした。膜厚はそれぞれ 60nm に固定した。陰極としてAuを蒸着した。

図1に電圧印加用の光音響(Photoacoustic: PA) 信号測定系とデバイス構造を示す。希ガス雰囲気中で密閉した測定セル中に作製されたデバイスを入れ、電極を取り出せる構造にした。HeNe レーザー (632.8 nm) の断続光を石英窓側から入射し、デバイスの熱膨張をマイクロホンによって検出した。

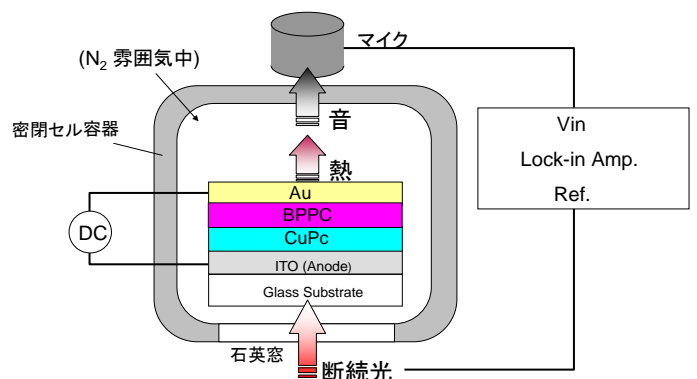


図1 電圧印加用 PA 測定系とデバイス構造

(2) トランスデューサー法の測定系

本測定法では圧電素子を用いた光音響法によって有機薄膜試料や有機受光素子の熱失活過程を時間的に測定する方法を提案する方法を検討する。光吸収した部位が変換された熱失活エネルギーにより局所的に熱伸縮を生じる。瞬間的な熱伸縮は弾性波となり石英ガラス基板を伝搬する。この弾性波エネルギーを高感度で高速な圧電素子 (Acoustic Emission センサー: AE センサー) を用い

で測定する。測定試料は石英ガラス基板上にスピコート法によってP3HT薄膜を成膜し、膜厚が54nm, 87nm, 160nm, 238nm, 478nmのものを用意した。励起光としてYAGレーザー(波長532nm)を使用した。有機薄膜の基板として使用した石英ガラスは可視光領域において高い透過率を持つため、有機薄膜における光吸収を観測するのに適している。

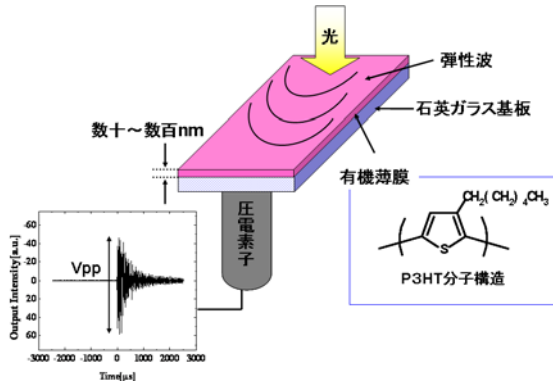


図2 弾性波の観測概略図

4. 研究成果

(1) マイクロホン法による成果

図3(a)にバイアス電圧印加に伴う光電流密度の変化を示す。逆バイアス電圧印加に伴い光電流が増加していることが分かる。この光電流の発生機構は、光吸収によって生成された励起子がヘテロ界面で乖離し、逆バイアス電圧印加によって加速されて取り出されると理解される。

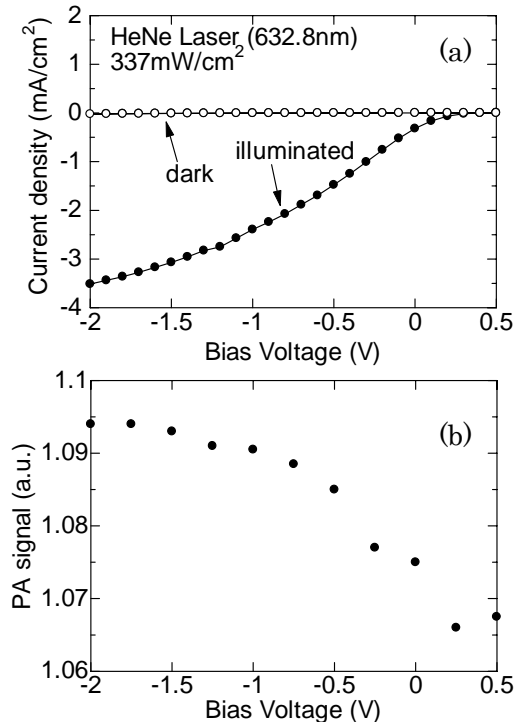


図3. (a)光電流密度と(b)光音響信号の電圧印加依存性

各バイアス電圧印加状態において入射される光強度は一定であるため光吸収量も一定と仮定すると、低バイアス状態で取り出される光電流量が少ない理由は、低バイアスでキャリアが生成されているが熱失活することでキャリアが取り出されていないのか、もしくは低バイアス状態ではキャリアが生成されておらず、電圧印加に伴った励起子の乖離が起こっていると考えられる。

図3(b)にバイアス電圧印加に伴う光音響信号の変化を示す。図3(a)との比較から、光電流の増加に伴い光音響信号が増加していることが分かる。これより、低バイアス状態ではキャリアが生成されておらず、電圧印加によってキャリアの乖離が増加していると考えられる。

これまで述べたようにデバイス状態の光電流特性と光音響信号測定を比較検討することで、デバイス駆動時の電荷発生過程について議論することが可能となった。

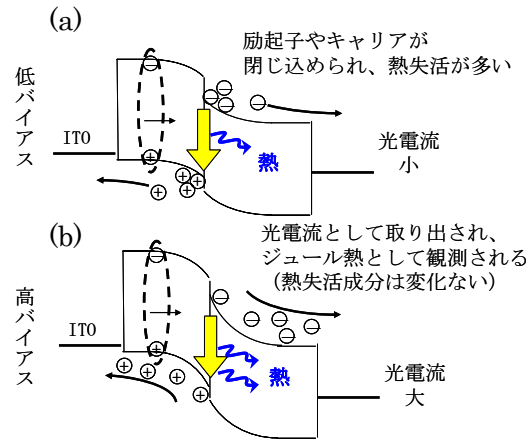


図4 有機受光素子内部の電荷発生過程のモデル図

(2) トランスデューサー法による成果

図2に示したように短パルスレーザー光(パルス幅:約1ns)が有機膜に入射したとき圧電素子により検出された信号は減衰振動として観測された。これは入力信号の変化量を微分したものであり、最大振幅Vppが出力信号の大きさを表している。

図5は測定された検出信号のVppと有機薄膜の膜厚の関係および膜厚と吸収率の関係を示したものである。Vppは膜厚に対して直線的な変化をするのに対し、吸収率は指数関数的な変化をしていることが分かる。すなわち有機薄膜の光吸収量と検出信号Vppは比例関係に従わないことが分かる。また大気中のみだけでなく、同様の結果が真空中でも得られることが分かった。吸収された光エネルギーのほとんどは熱失活として放出され

ているので、熱弾性波に変換された圧電素子で検出できている場合、 V_{pp} と膜厚の関係は指数関数的な変化をすると考えられる。詳細を検討するため、図6に示すように吸収係数の異なる様々な膜厚を有する CuPc 薄膜を用意して測定した。その結果、両薄膜の膜厚 L と吸収係数 α を乗じた値 $\alpha L=1\sim 5$ 付近において V_{pp} 信号強度が低下することが分かった。このことは試料の伸縮効果とバイモルフ効果の競合の結果生じると考えられ、現状では熱解析からは予測できていない。

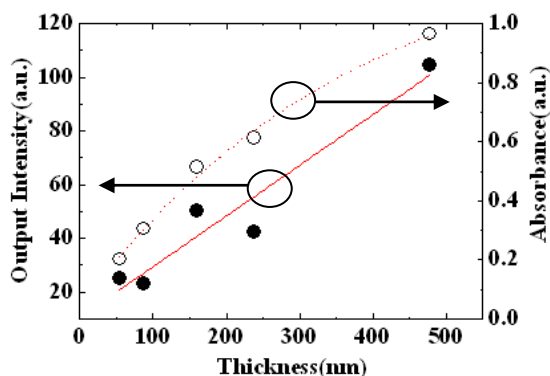


図5 V_{pp} —膜厚と吸収—膜厚の関係

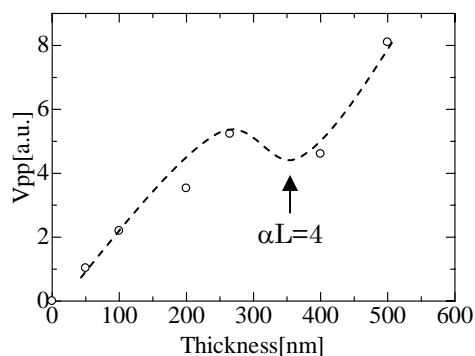


図6 CuPc 薄膜の V_{pp} —膜厚の関係

5. 主な発表論文等

(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3件)

- ① Hamasaki Tatsunari, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Fabrication and characteristics of polyfluorene based organic photo detectors using fullerene derivatives, thin solid films, 査読有, Vol 518, 2009, pp548—550.
- ② Hamasaki Tatsunari, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Organic Photo detectors Using Triplet Materials doped in Polyalkylfluorene, IEICE Transactions on Electronics, 査読有, Vol E91-C,

2008, pp1859—1862.

- ③ Yutaka Ohmori, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, High-speed organic photo-detectors fabricated by vacuum and solution processes and application for optical transission, Proc. SPIE, 査読有, 6999 巻, 2008, 69990W-1-8.

[学会発表] (計16件)

- ① Yutaka Ohmori, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, High Speed response properties of Organic Photo-Detector (OPD) as an Opto-Electrical Conversion Device and its Application, 2009 Kagawa NCT -Cheng Shiu University Joint Seminar on Science Technology, Vol 1, 2009, 73—84.
- ② Yutaka Ohmori, Hamasaki Tatsunari, Hirotake Kajii, Taichiro Morimune, Organic photo sensors operating at high speed utilizing poly (9,9-dioctyl fluorene) derivative and fullerene derivative fabricated by solution process, SPIE Optics Optoelectronics, 査読有, Vol 7356, pp. 73560W-73560W-8.
- ③ 矢木正和、森宗太一郎、光デバイス材料の新型セルを用いた光音響分光測定、第15回高専シンポジウム、P247、C-14、2009
- ④ 石川和稔、森宗太一郎、圧電素子による有機薄膜の熱弾性波観測、第15回高専シンポジウム、P247 C-13、2009
- ⑤ 濱寄達成、森宗太一郎、梶井博武、大森裕、溶液プロセスで作製したポリフルオレン誘導体を用いた有機受光素子、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会
- ⑥ 濱寄達成、森宗太一郎、梶井博武、大森裕、熱処理がフルオレン系材料とフルオレン誘導体による有機受光素子の特性に及ぼす影響、平成21年度第70回秋季応用物理学学会学術講演会
- ⑦ Yutaka Ohmori, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, High-speed Organic Photo-detectors Fabricated by Vacuum and Solution Processes and Application for Optical Transmission, SPIE Photonics Europe, 査読有, 6999-32, (2008).
- ⑧ Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Organic Photo-detectors using triplet materials doped in polyalkylfluorene, ISOME2008, 査読有, 3C1 (2008).
- ⑨ Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Frequency responses of organic photodetectors utilizing conducting polymers and fullerene derivatives, SCIENT 2008, 査読有, P-11

- (2008).
- ⑩ Yutaka Ohmori, Taichiro Morimune, Tatsunari Hamasaki, Hirotake Kajii, Printable Photodiodes Utilizing Conducting Polymers and Fullerene Derivative, 14th Microoptics Conference, Diamant Conference and Business Centre, 査読有, H-11 (2008).
- ⑪ Yutaka Ohmori, Tatsunari Hamasaki, Noriyoshi Takahota, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, High Speed Operation of Organic Light Emitting Diodes and Photodetectors for Optical Signal Transmission, KJF2008, 査読有, O-1 (2008).
- ⑫ Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Satoshi Minakata, Ryoji Tsuruoka, Toshiki Nagamachi, Yutaka Ohmori, Characteristics of polyfluorene based organic photodetectors using fullerene derivatives, KJF2008, 査読有, P25-022 (2008).
- ⑬ Tatsunari Hamasaki, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Taichiro Morimune, Satoshi Minakata, Tyoji Tsuruoka, Toshiki Nagamachi, Current polarity of polyfluorene based organic photodetectors using fullerene derivatives, ICNME 2008, 査読有, PI-61 (2008).
- ⑭ 森宗太一郎、大西宏昌、石川和稔、矢木正和、濱寄達成、梶井博武、大森 裕、有機光電変換デバイスに関する光音響信号のバイアス電圧依存性、電子情報通信学会 2009 総合大会、C-13-5.
- ⑮ 矢木正和、森宗太一郎、様々な形状・サイズの固体試料に適用可能な光音響セル、2009 年春季第 56 回応用物理関係連合講演会、30a-N-7.
- ⑯ 濱寄達成、森宗太一郎、梶井博武、南方聖司、窪岡亮治、長町 俊希、大森 裕、フルオレン系材料とトシル基を持つフラーレン誘導隊による有機受光素子の特性、2009 年春季第 56 回応用物理関係連合講演会、1a-A-15.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森宗 太一郎 (MORIMUNE TAICHIRO)

香川高等専門学校・電子システム工学科・講師

研究者番号：30455167

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

大森 裕 (OHMORI YUTAKA)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・教授

研究者番号：50223970