

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710092

研究課題名(和文) 界面自己組織化を利用した有機電子デバイスの構築

研究課題名(英文) Fabrication of Organic Electronic Devices by Interfacial Self-organization

研究代表者

但馬 敬介(TAJIMA KEISUKE)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：90376484

研究成果の概要(和文)：

本研究では、新たに開発した薄膜転写法を用いて、半導体ポリマーの溶液塗布プロセスにおいて生成した気/液界面における自発的な構造形成を用いて、高度な規則性を持つ界面を電界効果トランジスタの電荷輸送層として利用した。その結果、電荷の移動度およびデバイスの印加電圧に関する安定性が大きく向上することが示された。さらに、有機電界効果トランジスタにおける膜厚方向の電荷分布を実験的に実証するという基礎的に興味深い応用を示した。

研究成果の概要(英文)：

In this study, we utilized a new film transfer method to fabricate organic field effect transistors. Self-organized surface structure during the spin-coating could be placed at the charge transport interface without changing the structures. As the result, the charge mobility and device stability toward the bias stress were improved due to the ordered interfacial structure. Moreover, this technique was used to investigate the charge distribution in the thin films in organic field effect transistor devices, which had a fundamental importance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	0	1,900,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	510,000	4,110,000

研究分野：有機電子デバイス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

有機電子デバイスにおいては、有機物/金属などのヘテロ界面における電荷の移動は重要な役割を担っている。例えば、界面を横切るような電極と有機物間の電荷注入はほぼすべての有機電子デバイスにおいて必要とされ、注入効率はデバイス性能に直結する。

また、OFETにおいて電荷が輸送される領域は、誘電膜との界面のごく近傍(ほぼ単分子層)であり、界面の影響を非常に大きく受ける。これらの界面の改変は多くの場合、金属酸化物などのバッファ層の挿入によって行われている。しかし、多層化は製造プロセスの複雑化を意味するため、有機デバイスの持つ低

コスト化などの利点を損なうと考えられる。そのため、自己組織化プロセスを利用して多層膜を簡便に形成することが求められていた。

## 2. 研究の目的

研究代表者は最近、ある種の低表面エネルギー化合物の混合溶液からの界面自己組織化によって、有機半導体分子を高密度・高配向で界面に配置する方法を新たに発見した。本研究は、この現象の更なる解明を目指すとともに、これを用いた有機電界移動型トランジスタ (OFET) などの高性能化や有機薄膜太陽電池 (OPV) における界面電荷移動の制御の可能性を探る基礎研究である。

## 3. 研究の方法

研究代表者は最近、圧力や熱を加えずに非常に穏和な条件下で有機薄膜を転写する方法を開発している。この方法は犠牲層として水に可溶性なポリマー層を用い、2つの基板を重ねあわせた後、水を基板の端に垂らすことによって水を犠牲層に浸入させる。有機薄膜は剥離し、また界面の疎水的な相互作用によって薄膜が転写され、積層構造が容易に得られるというものである (図1)。

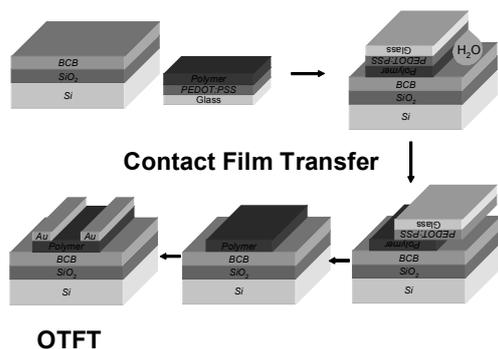


図1 接触転写法を用いた電界効果トランジスタの作成

このようにして得られた有機界面は、元の薄膜を作成したときに溶液と気相の界面で形成したポリマーの結晶構造・配向性を保持していると考えられる。この界面を利用した有機電子デバイスを用いて、界面構造とデバイス性能の相関を調べた。

## 4. 研究成果

図1のようにして作成した絶縁体/半導体ポリマー界面を用いてOFETを作成したところ、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用いて、0.1 cm/Vsを超える高い移動度が再現性良く得られた。また、ポリマー側鎖のアルキル基の長さを変えて同様の実験を行ったが、移動度の依存性はほとんどなかった。これは、従来のスピノコート法を用いたデバ

イスの結果と全く異なった傾向であり、スピノコート中に気/液界面に形成するポリマーの構造が、edge-on型の配向性を取っていることを強く示唆している。さらに興味深いことに、転写によって作成したOFETはゲート電圧によるヒステリシスを示さず、従来大きな問題であったbias stressによる不安定性がほとんど見られないという優れた特徴を持っていた。

またこの転写法を用いて、絶縁層の上にスピノコートしたフラーレン化合物 (PCBM) 上にP3HTを転写することができた。この構造を用いてOFETを作成すると、p型とn型の両方の挙動を示すアンバイポーラの高い特性を示した。このことから、転写した有機界面は高い平滑性を保っており、有機界面でホールの移動が可能であることを示している。さらに、このような平滑で制御された界面を持つp-n接合を、照射射下でOPVとして動作させることに成功している。この時、接合界面はもともと表面であったことを利用して、我々が最近開発した表面偏析膜を組み合わせることで、p-n界面に自己組織的に形成した電気双極子層を挿入することが可能となった。この双極子層の導入によって、ドナー/アクセプター間の相対的なエネルギーレベルがシフトすることで、デバイスのVOCが連続的に変化することが見出された。この結果は、ドナー/アクセプター界面のエネルギー的な制御がデバイス性能の向上に有効であることを直接的に示している。

このように、接触転写法を用いて界面構造を制御することで、デバイス性能との相関を明らかにすることができた。これらの手法は今後、電子デバイスの更なる高性能化に向けた有用な知見を与えるものと期待できる。

## 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6件)

1. Wei Q.S.; Hashimoto K.; Tajima K.; Experimental Investigation of Charge Carrier Transport in Organic Thin-film Transistors with "Buried Surface Layers". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 139-142.
2. Tajima K.; Hashimoto K.; Nanostructure Control in Polymer Solar Cells by Self-Organization. *Chem. Rec.*, **2011**, 11, 8-17.
3. Wei Q. S.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Electrical Instability of Polymer Thin-Film Transistors Using Contact Film Transfer Methods. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 243301.
4. Wei, Q. S.; Miyanishi, S.; Tajima, K.

- Hashimoto, K., Enhanced Charge Transport in Polymer Thin-Film Transistors Prepared by Contact Film Transfer Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 2660.
- Wei, Q. S.; Tajima, K.; Tong, Y. J.; Ye, S.; Hashimoto, K., Surface-Segregated Monolayers: A New Type of Ordered Monolayer for Surface Modification of Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 19597.
  - Wei, Q. S.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Bilayer Ambipolar Organic Thin-Film Transistors and Inverters Prepared by the Contact-Film-Transfer Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1865.

[学会発表] (計 10 件)

- Keisuke Tajima, Qingshuo Wei, Shoji Miyanishi, Akira Tada and Kazuhito Hashimoto, "Polymer Thin Film Transistors and Photovoltaic Devices Prepared by Contact Film Transfer Method", 2010 MRS Spring Meeting, 2010/4/8, San Francisco, USA
- K. Tajima and K. Hashimoto, "Nanostructure Control In Organic Photovoltaic Devices", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010) 2010/7/6 京都国際会議場
- K. Tajima; K. Hashimoto, "Nanostructure control in polymer solar cells" PACIFICHEM2010 2010/12/18 Honolulu, Hawaii, USA
- Keisuke Tajima, "Polymer Synthesis for Nanostructured Organic Photovoltaics", 3rd International Symposium for Young Organic Chemist (3rd ISYOC) 2011/3/4 物質材料研究機構
- Keisuke Tajima, Qingshuo Wei, Shoji Miyanishi and Kazuhito Hashimoto, "Enhanced Charge Transports in Polymer Thin Film Transistors Prepared by Contact Film Transfer Method", ISSP 国際ワークショップ「界面パイ電子系における新現象と物理」, 2009/8/11, 東京大学物性研究所
- Keisuke Tajima and Kazuhito Hashimoto, "NANOSTRUCTURE CONTROL IN ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS", 第 8 回日仏ナノマテリアルワークショップ, 2009/6/16, 物質・材料研究機構
- Akira Tada, Keisuke Tajima, and Kazuhito Hashimoto, "Application of Contact Film Transfer Method to Fabrication of Multilayer Organic Solar Cells", 日中光知能シンポジウム(SIEMME'16), 2009/9/26, 中国・長春
- 但馬 敬介・橋本 和仁, "ポリマー薄膜太陽電池・電子デバイスのナノ構造制御",

第 9 0 日本化学会春季年会, 2010/3/27, 近畿大学

- 多田 亜喜良, 但馬 敬介, 衛 慶碩, 橋本和仁, 電気双極子層の挿入による有機薄膜太陽電池の界面制御, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010/3/17, 東海大学
- 衛 慶碩, 但馬 敬介, 橋本 和仁, 接触転写を用いた共役ポリマー薄膜トランジスタの電氣的安定性の研究, 第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010/3/18 東海大学

[図書] (計 5 件)

- 但馬敬介・橋本和仁 CSJ カレントレビュー-02『人工光合成と有機系太陽電池』(化学同人) 第 15 章「ポリマー薄膜太陽電池のナノ構造制御」担当 (2010)
- 但馬敬介・橋本和仁 有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで-(オーム社)5・5 節「有機光電変換デバイス・ナノ構造」担当(2010)
- 但馬敬介 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 (サイエンス&テクノロジー社) 第 3 章第 1 節「高効率化のための材料設計」執筆担当(2009)
- 但馬敬介 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 (サイエンス&テクノロジー社) 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 第 5 章第 1 節 「自己組織化によるナノ構造導入」執筆担当(2009)
- 但馬敬介 有機薄膜太陽電池の最新技術 II (シーエムシー出版) 第 5 章第 1 節 「半導体高分子を用いる有機薄膜太陽電池の最新技術」執筆担当(2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

該当なし。

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.light.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

但馬 敬介 (TAJIMA KEISUKE)

研究者番号 : 90376484

(2) 研究分担者

該当なし。

(3) 連携研究者

該当なし。