

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25620192

研究課題名(和文)高双極子モーメントの有機物を用いた有機半導体の分子配向制御とキャリア伝導度の向上

研究課題名(英文) Enhancement of Conductivity for Organic Semiconductor device by the Molecular Arrangement Caused by the High Dipole Moment Organics

研究代表者

仁科 辰夫 (Nishina, Tatsuo)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60172673

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高双極子モーメントの有機物により液晶分子が配向制御され、電子相互作用により導電率が向上することを実証した。特に4デバイ以上の双極子モーメントを持つものが有効だった。ダークインジェクション法の装置は、(株)沖田製作所製のNWG-104型高速水銀リレーを用いたものがうまく動作した。電流測定ではブリッジバランスが重要であり、高速アンプの採用は期待したほどの効果が得られなかった。特に浮遊容量の打消しは重要で、ポリバリコンの採用により合わせ込みの高精度化が可能となった。いずれにしても、高誘電率なC=O基を有する材料は電子相互作用が大きく、電流増加に効果的であった。

研究成果の概要(英文)：Enhancement of conductivity for organic semiconductor device by the molecular arrangement caused by the high dipole moment organics have been investigated. The leakage current of liquid crystals increased with adding the organics having higher dipole moment than 4 Debye. This phenomena would be attributed to the rearrangement of the phenyl group of liquid crystal molecules, and it makes the Pai-electron overlaps between the each phenyl group. Dark injection equipment has been made by applying Hg-wetted relays. The performance for 100ns level was strongly affected by the balancing of the bridge unit for current detector. Anyway, dielectric behavior and dipole moment of molecules strongly affected to not only the carrier conductivity of organic semi-conductor but also the contacting resistance of battery current collector.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・デバイス関連化学

キーワード：半導体デバイス 高双極子モーメント 有機半導体 キャリア移動度 有機エレクトロニクス ダークインジェクション

1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイスは、フレキシブル性、軽量性等の特徴からその早期実用化が囑望されている。特に、有機薄膜太陽電池の研究開発が活発になされている。現在の有機半導体デバイスの研究開発では、高分子等のナノ結晶化により、pn 接合部のヘテロ接合部面積を増大させ、内部抵抗の減少とそれによる高効率化を目指している。これは、また昨今のナノテクブームと重なり、ほぼ唯一の行動原理指針となっているようである。

しかし、これに対して申請者は新たな行動指針を提案する。これは、分子長が長く高双極子モーメントのものをドーパントとして採用することにより、有機半導体分子間の配向状態を分子レベルで制御し、キャリア伝導度を向上させようというものである。これは液晶セルの漏れ電流低減に関する研究から発展した。液晶セルでは、電圧保持率は表示デバイスとして重要な特性であり、漏れ電流の存在はデバイスの性能を低下させ、消費電流を増加させる。この漏れ電流はイオン性の不純物によって引き起こされると考えられていたが、我々の研究ではそもそも液晶へのイオン性物質の溶解自体が難しく、期待したほど漏れ電流は増加しないことから、他の要因が原因であると考え、様々な有機分子のドーブを実施した。その結果、双極子モーメントが $\mu > 4$ Debye のものは、軒並み液晶セルの漏れ電流を増加させ、しかも、液晶の配向方向が遷移する閾電圧も増加することを見出した。

液晶のダイレクターが水平配向から垂直配向へ変化する閾電圧が高くなるということは、液晶場の配向エネルギーが大きく安定化されていることを示しており、それでも漏れ電流が増加することから、 π 電子相互作用に基づく機構を提案し、論文として応用物理学会誌に発表した(Ikue Kaneko, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, Koichiro Yonetake, and Yoshihiro Ohba, Relationship between Dipole Moment of Organic Compound Impurity in Liquid Crystal Field and Leakage Current of Liquid Crystal Cell, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 10PG06, 1-4 (2011))。この機構は有機半導体の高導電率化に向けた重要な示唆・行動指針を与えるものであることに気付いた。すなわち、高双極子モーメントのものをドーブすることにより、フェニル基の配向をあたかもアントラセンのような形で高度に配向制御できる可能性があり、これによりキャリア伝導度は数桁の規模で向上させうる。これが有機半導体の分野に資する程度は計り知れないものになるだろう。

2. 研究の目的

我々は、プロピレンカーボネート(PC)等の高双極子モーメントを有する有機物をドーブすることで、液晶系の漏れ電流が著しく増加する現象を見出した。これに対して、水のように誘電率は大きくとも双極子モーメントの小さなものは液晶の漏れ電流を増加させない。これは $\mu \leq 4$ Debye では本来の液晶分子間の電場補償による配向状態を変化させるよりも、むしろ近接分極子間の

静電相互作用を安定化させうるものであるが、分子長が長く高双極子モーメントのもの ($\mu > 4$ Debye) では、液晶分子間の静電反発をドーパントが相殺し、フェニル基面をそろえるように配向状態を変えることでエネルギー的に安定化するためと考えている。

もし、これが正しければ、キャリア伝導度の小ささのために効率が上がらない有機薄膜太陽電池等の有機半導体デバイスに対して、そのキャリア伝導度向上に向けた分子・デバイス設計に新たな行動指針を与える重要なものになる。そこで、本研究では、有機半導体の高伝導度化を実現するために、以下の研究を行う。

- (1) 絶縁体と言われている液晶にプロピレンカーボネート(PC)等の高双極子モーメントを有する有機物をドーブすることで、液晶分子が配向制御され、 π 電子相互作用の発現によりトンネルホッピング確率が増加し、導電率が向上することを実証する。
- (2) 有機半導体のキャリア伝導度を測定するための高速応答 Dark Injection 法用パルス電源・電流測定系を構築する。
- (3) 上記機構を有機半導体に応用し、実際にキャリア伝導度が向上することを実証する。

3. 研究の方法

- (1) 絶縁体と言われている液晶にプロピレンカーボネート(PC)等の高双極子モーメントを有する有機物をドーブすることで、液晶分子が配向制御され、 π 電子相互作用の発現によりトンネルホッピング確率が増加し、導電率が向上することを実証する。

液晶分子としては Merck 製の ZLI-2293 を主とするが、誘電異方性や分子長・末端官能基の異なる他の液晶系も試す。ドーパントとしては、図 1 に示した有機分子を最小し、そのドーブ濃度をパラメータとして交流重畳ボルタムメトリーにより導電率や位相の変化を測定する。使用する液晶セル・測定系は図 2 に示したものを採用する。

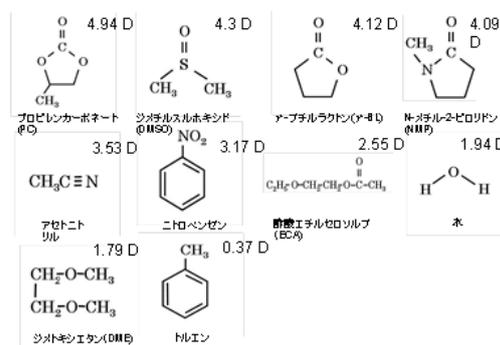


図 1 実験に供するドーパント分子

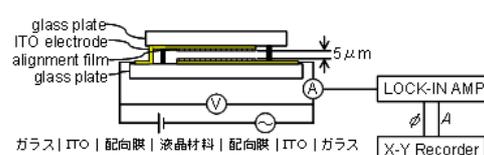


図 2 液晶セルと測定系

- (2) 有機半導体のキャリア伝導度を測定するための高速応答 Dark Injection 法用パルス電源・電流測定系を構築する。

これは、有機 EL の第一人者として名高い、本学の城戸淳二教授のグループに 5 年前に依頼され、作成・提供した図 3～図 6 の回路の装置を使用するオペアンプ IC や電源構成などを見直し、改良した装置を自作する。一番のカギはパルス電源部に使用する水銀リレーである。図 4 の差動アンプには EL2142CS が使われているが、この IC はノイズが多く、電圧の安定性も低いため、AD8130 や LMH6654 等の高性能アンプに変更し、回路の最適化を行う。図 3 の V_0 モニターに使っている HA-5033-5 バッファアンプは 0.1%セッティングタイムが 50ns と若干遅いため、0.1%セッティングタイムが 9ns の LMH6559 バッファアンプに変更する。

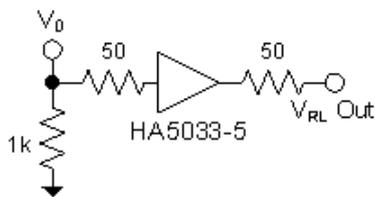


図 3 V_0 モニタ

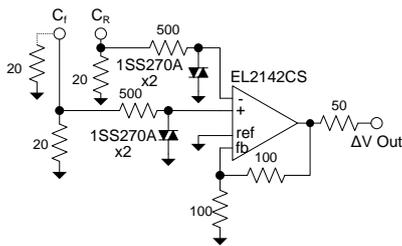


図 4 差動アンプ

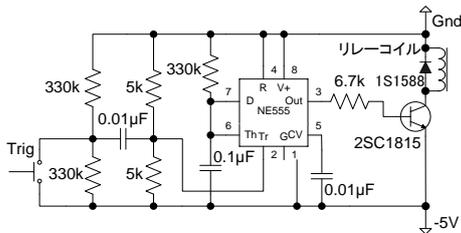


図 5 リレー制御・ドライブ回路

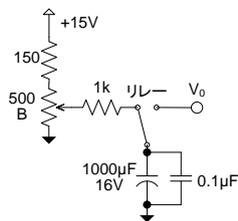


図 6 リレー・パルス電源

- (3) 上記機構を有機半導体に応用し、実際にキャリア伝導度が向上することを実証する。

有機 EL や有機半導体の合成を研究している本学の太場好弘教授や城戸淳二教授にヒアリング調査を実施し、高双極子モーメントの有機分子とベストマッチングとなるであろう有機半導体のスクリーニングを行い、Dark Injection 用パル

ス電源系と現有する高速デジタルオシロを用いて、有機半導体のキャリア伝導度測定を行う。一方では、液晶分子自体が通常は大きな誘電異方性を有し、双極子モーメントも大きいので、液晶分子自体をドーパントとしての特性評価も試みる。

4. 研究成果

- (1) 絶縁体と言われている液晶にプロピレンカーボネート(PC)等の高双極子モーメントを有する有機物をドーピングすることで、液晶分子が配向制御され、 π 電子相互作用の発現によりトンネルホッピング確率が増加し、導電率が向上することを実証する。

図 7 に有機物ドーパントの双極子モーメントと液晶セルの漏れ電流・閾電圧の関係を示す。やはり 4 デバイ以上の高双極子モーメントを有する有機分子は、液晶の漏れ電流を増大させると結論することができた。これは、以下のように考えられる。図 8(b)に示したように、 $\mu \leq 4$ Debye では本来の液晶分子間の電場補償による配向状態を変化させるよりも、むしろ近接分極子間の静電相互作用を安定化させる。分子長が長く高双極子モーメントのもの($\mu > 4$ Debye)では、図 8(c)のように液晶分子間の静電反発をドーパントが相殺し、フェニル基面をそろえるように配向状態を変えることでエネルギー的に安定化する。このため、フェニル基面間の π 電子の重なりが生じ、図 8(d)のように π 電子相互作用により電子ホッピングにより導電率が上昇する。

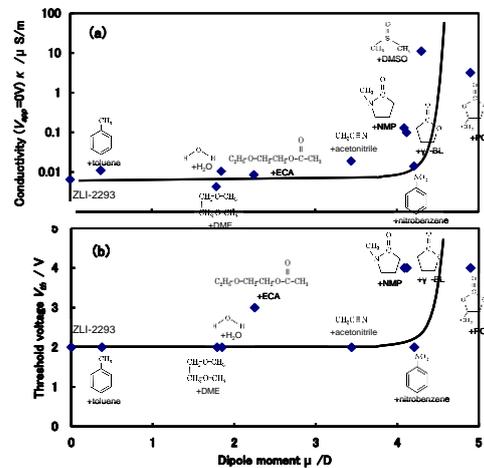


図 7 有機物ドーパントの双極子モーメントと液晶セルの漏れ電流・閾電圧の関係

このような現象は、Ag ナノ粒子やアセチレンブラック等のカーボンブラック系ナノ粒子を液晶に添加した場合にも漏れ電流の増加がみられる。ナノ粒子界面での吸着や配向により、液晶分子がフェニル基面をそろえるように配向状態を変えることでエネルギー的に安定化するため、このようなナノ粒子界面領域のみで漏れ電流が増加するものと考えられる。

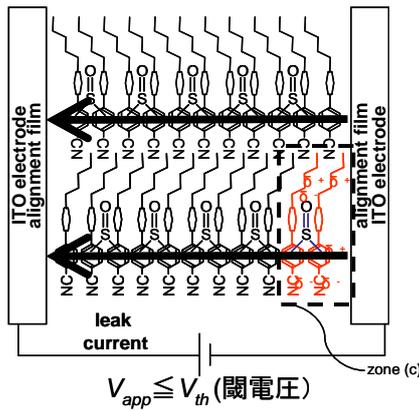
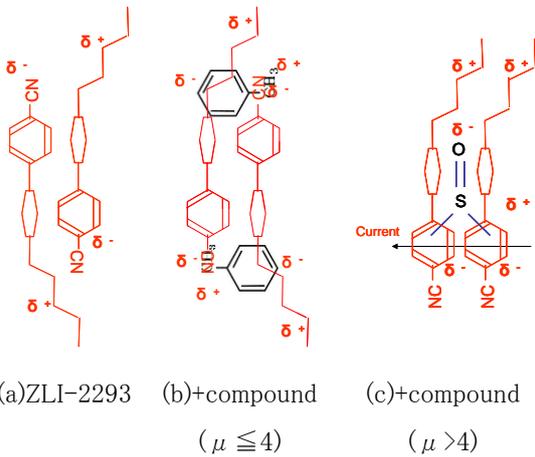


図 8 高双極子モーメントを有する有機物のドープによる液晶セルの漏れ電流発現機構

(2) 有機半導体のキャリア伝導度を測定するための高速応答 Dark Injection 法用パルス電源・電流測定系を構築する。

ここでの重要な要素は、水銀リレーである。昔は NEC が高速水銀リレーを製造していたのだが、環境問題の観点からか、製造中止になってしまった。このため、他のメーカー製の水銀リレーを探していたのだが、(株)沖田製作所が今でも製造していることを知り、NWG-104 型高速水銀リレーを購入して装置の試作を行った。差動アンプには AD8130 か LMH6654 を用いたバージョンを試作し、 V_0 モニタには LMH6559 バッファを採用した。

試作した装置の特性は、EL2142 を用いた初期版からの性能向上は小さく、むしろブリッジ部のバランスが重要であることが分かった。デバイスには ITO 部分の抵抗や電極間の浮遊容量があり、キャリアインジェクションが起こっていない低電圧領域では RC の直列接続回路として近似できる。これをブリッジとしてバランスさせて相殺するため、ラジオ用のポリバリコンと小型半固定抵抗を直列接続したダミーセルを用意し、差動アンプでのバランス性を向上させたところ、100ns でも十分にバランス性を維持できるものができた。個々のデバイスは R や C がばらつくものであり、バリコンと半固定抵抗による調整は必須である。

(3) 上記機構を有機半導体に応用し、実際にキャリア伝導度が向上することを実証する。

本研究の提案時は、有機半導体の配向制御による導電性向上を目指したものにしていたが、実用性の点で需要が大きいリチウム電池系の正極集電体部の接触抵抗の検討に計画を変更した。これは、正極集電体には Al が用いられているが、その表面には絶縁体であるはずの陽極酸化被膜が生成し、耐食性を維持しているのも関わらず、大電流を流すという不可解な挙動が、バインダ樹脂の配向に関係していることがわかってきたためである。

図 9 に Al 陽極酸化皮膜の膜厚と PVDF バインダの種類をパラメータとした電流密度と接触コンダクタンスの関係を示す。膜厚が薄いと PVDF バインダの種類によって接触抵抗に違いが見られるが、膜厚が 7nm と厚くなると被膜の導電率支配となり、バインダの種類に依存しなくなる。ここでのバインダ樹脂はどちらも PVDF であり、誘電率の大きな樹脂であるが、ここで使用した樹脂には誘電率に微妙な違いがある。この違いによって、接触抵抗に大きな違いが見られる。

これは以下のように考えることができる。図 10 に正極集電体表面のモデルとしての等価回路を示した。不動態被膜は絶縁体であるが、電子物性からすれば、バンドギャップの大きな半導体と捉えることができ、正極活物質が接触している部分には空乏層が生成し、Al から活物質や炭素に至る経路は FET のように考えることができる。ここに誘電率の大きなバインダ樹脂が吸着することにより、空乏層の広がり小さくなり、接触抵抗が小さくなると考えられる。

このモデルが正しければ、正極活物質が接触しないように炭素アンダーコート層を作ればよい。実際、これにより接触抵抗が劇的に改善されることは、経験として知られていることである。

このような接触抵抗の変化は、活物質の種類によっても変化する。LiMn₂O₄ では空乏層が広く生成し、バインダ樹脂の種類による接触抵抗の変化や炭素アンダーコート層の効果が大きい、LiCoO₂ ではその変化が小さい。いずれにしても、界面での有機分子の配向・吸着が大きな電子物性の変化を誘発することは間違いなく、高誘電率の分子は効果は大きいことが分かった。

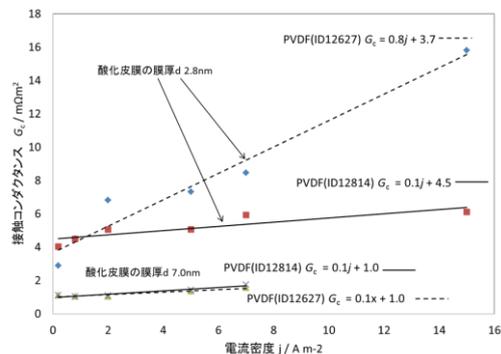


図 9 酸化皮膜の膜厚と PVDF バインダの種類をパラメータとした電流密度と接触コンダクタンスの関係

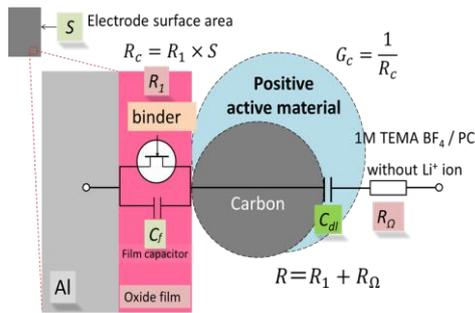


図 10 正極集電体表面のモデルとしての等価回路

(4) 結論

絶縁体であるはずの有機分子や酸化被膜なども、高双極子モーメントを持つ物や、高誘電率なものは、キャリア伝導率を驚くほど大きくすることがある。そのカギは π 電子相互作用や半導体としての空乏層の広がりをあたかも FET のゲート電極のように制御するためと考えられる。 π 電子相互作用の視点でいえば、カルボニル基は、グラファイトのキノン基とも同様に電極反応に活性であると同時に π 電子も持っており、導電性向上には有効であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Chiaki HONDA, Shuto KIKUCHI, Tomoyuki ITO, Shinya ONODERA, Tomohiro ITO, Kazuhiro TACHIBANA, and Tatsuo NISHINA, Evaluation of Contact Resistance of Aluminum Current Collector Surfaces for Energy Storage Systems, *Electrochemistry*, 査読有, 82, 2014, 328-330, <http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.82.328>
2. 本田千秋、小野寺伸也、伊藤知之、小林卓巨、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、亀田恭男、リチウムイオン二次電池合材スラリーにバインダーとして使われる PVDF の NMP 溶液の電気化学的挙動、*科学・技術研究*、査読有、2, 2013, 69-74

[学会発表] (計 16 件)

1. 伊藤知之、加藤直貴、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、炭素導電助剤分散用高分子化合物がリチウムイオン二次電池の劣化に及ぼす影響、2014 年電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日～2014 年 3 月 31 日、吹田、関西大学千里山キャンパス
2. 小野寺伸也、加藤直貴、人見正俊、西谷諒太、伊藤智博、川合貴裕、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池用バインダーの種類が活物質と導電助剤の粒子の接触抵抗に及ぼす影響、2014 年電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日～2014 年 3 月 31 日、吹田、関西大学千里山キャンパス
3. 小野寺伸也、加藤直貴、伊藤智博、立花和

宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池におけるカーボンナノチューブアンダーコートの影響、表面技術協会第 129 回講演大会、2014 年 3 月 13 日～2014 年 3 月 15 日、野田、東京理科大学野田キャンパス

4. 伊藤知之、加藤直貴、高林哲、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池電解液中に溶解した鉄の負極集電体への析出とセパレータ貫通による化学短絡、表面技術協会第 129 回講演大会、2014 年 3 月 13 日～2014 年 3 月 15 日、野田、東京理科大学野田キャンパス
5. 伊藤知之、高林哲、本田千秋、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池充放電時の炭素材料中の異物金属粒子の溶解と析出による化学短絡、第 40 回炭素材料学会年会、2013 年 12 月 3 日～2013 年 12 月 5 日、京都、京都教育文化センター
6. 本田千秋、伊藤知之、小野寺伸也、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、交流インピーダンス測定によるリチウムイオン二次電池の合材スラリーの分散安定モニタリング、第 40 回炭素材料学会年会、2013 年 12 月 3 日～2013 年 12 月 5 日、京都、京都教育文化センター
7. 永井明雄、高橋夏美、小野寺伸也、本田千秋、伊藤智博、立花和宏、仁科辰夫、炭素中心ラジカルを指標としたリチウムイオン二次電池材料分析、第 40 回炭素材料学会年会、2013 年 12 月 3 日～2013 年 12 月 5 日、京都、京都教育文化センター
8. 小野寺伸也、菊池秀人、本田千秋、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池の集電体アルミニウムと活材層の接触抵抗に対する CNT アンダーコートの効果、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日～2013 年 11 月 8 日、弘前、弘前パークホテル
9. 伊藤知之、高林哲、本田千秋、小野寺伸也、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池のアルミニウム集電体と活材層の接触抵抗にスラリー中の金属異物粒子が及ぼす影響、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日～2013 年 11 月 8 日、弘前、弘前パークホテル
10. 本田千秋、小野寺伸也、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池のアルミニウム集電体と活材層の接触抵抗に PVDF バインダーの溶媒膨潤性が及ぼす影響、第 30 回 ARS 弘前コンファレンス、2013 年 11 月 7 日～2013 年 11 月 8 日、弘前、弘前パークホテル
11. 本田千秋、小野寺伸也、立花和宏、仁科辰夫、リチウムイオン二次電池の電極塗工時に用いるバインダーの種類がアルミニウム集電体と合材の接触抵抗に及ぼす影響、第 54 回電池討論会、2013 年 10 月 7 日～2013 年 10 月 9 日、大阪、大阪国際会議場
12. Naoki Kato, Shinya Onodera, Chiaki Honda,

- Tomohiro Ito, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, The Effect of Water Dispersed Binders on the Alkali Corrosion of Aluminum Current Collector, 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、仙台、東北大学川内北キャンパス
13. Kei Kato, Tomoyuki Ito, Tomohiro Ito, Kazunori Kuwana, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, Simplified Measurement Method for Flash Point by the Spark of Lithium Battery Electrolyte, 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、仙台、東北大学川内北キャンパス
14. Kaoruko Fukase, Takumi Kobayashi, Chiaki Honda, Tomohiro Ito, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, Effect of Impurity Ions Contained in the Electrolyte on the Battery Reaction, 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、仙台、東北大学川内北キャンパス
15. Ryota Nishiya, Tomoyuki Ito, Chiaki Honda, Tomohiro Ito, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, Surface Analysis of Rapid Rechargeable Lithium manganese Oxide, 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、仙台、東北大学川内北キャンパス
16. Takumi Kobayashi, Kazuhiro Tachibana, Tomohiro Ito, Tatsuo Nishina, The Chemicals management in Education Institution that Utilize the e-learning System, 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、仙台、東北大学川内北キャンパス

[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 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

仁科 辰夫 (NISHINA, TATSUO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:60172673

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし