

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03552

研究課題名(和文)半導体性混合液晶材料の電子・光物性と光電デバイス応用

研究課題名(英文)Electronic and optical properties and photoelectric device application of semiconducting liquid crystal mixtures

研究代表者

藤井 彰彦 (FUJII, AKIHIKO)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：80304020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：我々が見出した高キャリア移動度を示す液晶性フタロシアニンを基盤とし、同族列分子及び類似構造液晶性分子との混和性を積極的に活用した半導体性混合液晶材料を開発し、半導体性混合液晶の電子・光物性を明らかにした。また、この半導体性混合液晶材料を用いて、塗布製膜により高次構造を有する薄膜作製を行い、高移動度有機薄膜トランジスタ、及び高効率バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を開発すると共に、キャリア生成機構、並びにキャリア輸送機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：By using the homologue and analogue molecules of liquid crystalline phthalocyanines, which exhibit the high carrier mobility and miscible properties, the mixed liquid crystalline semiconducting materials have been developed, and the optical and electronic properties have been clarified. Fabricating thin films with high order structure of the mixed liquid crystalline semiconductors, organic thin-film transistors and organic bulk-heterojunction thin-film solar cells have been developed, and carrier generation and transport mechanism have been investigated.

研究分野：電気電子材料・デバイス

キーワード：有機・分子エレクトロニクス 電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

電子デバイス応用が期待されている有機半導体の研究は、世界的に活発に行われ、印刷プロセスによる作製、低環境負荷性、低コスト性といった観点で注目されている。有機半導体材料の開発のトレンドとしては、高分子材料で検討される共役系骨格の制御、置換基修飾を基本とする分子デザイン、低分子材料を利用した高品質単結晶成長を目指した分子デザインなどが挙げられる。いずれも応用用途に従った材料物性の制御を目指し開発が進められている。

分子設計が種々進歩しているが、実用化においては、材料面：堅牢な分子構造で高い安定性、薄膜状態での耐久性、精製により高純度化が可能、プロセス面：可溶性を有し、印刷プロセスによる作製が可能、薄膜構造：電荷輸送に有利な分子配列・配向の秩序性が高く、高いキャリア移動度を示すなど、高性能化が不可欠である。さらに、半導体として重要なエネルギーギャップの制御が課題となっている。この解決により所望の半導体デバイスの開発が容易となるが、単一材料の設計だけは限界があり、新概念による課題解決手法が望まれる。

従来、複合化手法により機能分離型の薄膜構造、すなわち異種分子の混合によるバルクヘテロ構造が提案されたが、実際には薄膜中でミクロ相分離構造をとり、化合物半導体の混晶とは本質的に異なり、エネルギーギャップや電子物性の制御は難しい。言い換えれば、分子レベルでの混合と電子軌道の相互作用が発現する「混合分子性半導体」を実現すれば、有機半導体材料の新展開につながるという。

2. 研究の目的

我々が見出した液晶性半導体で世界最高レベルのキャリア移動度 ($1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示す液晶性フタロシアニン₂を基盤とし、同族列分子及び類似構造液晶性分子との混和性を積極的に活用した「半導体性混合液晶材料」を開発し、半導体性混合液晶の電子・光物性の体系化と設計指針を確立することを目的とした。

また、この「半導体性混合液晶材料」を用いて、塗布製膜により高次構造を有する薄膜作製を行い、高移動度有機薄膜トランジスタ、及び高効率バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の評価を通じて、キャリア生成機構、並びにキャリア輸送機構を解明することを目的とした。

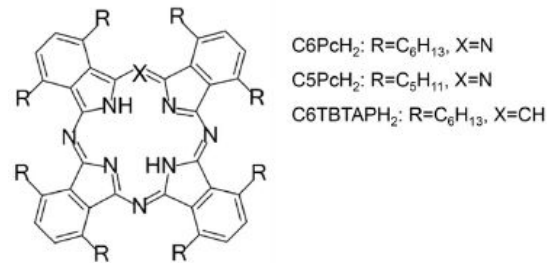
3. 研究の方法

本研究では、(A)半導体性混合液晶材料の開発と秩序構造・結晶構造解析、(B)半導体性混合液晶材料の電子・光物性の解明、(C)半導体性混合液晶材料を用いた薄膜デバイスにおけるキャリア生成・輸送現象の解明の3項目について重点的に検討を行った。

特に(A)では、半導体性混合液晶材料の設計指針の確立と体系化を目指し、我々が開発した高移動度を示す液晶性フタロシアニン₂ (C6PcH_2)を基盤として、種々の同族列体、類似構造体の開発と混合液晶化を試み、DSCを用いた熱物性評価と偏光顕微鏡観察におけるテクスチャー変化を合わせて相図の決定を行うと共に、液晶相、結晶相における混和性、薄膜中の結晶構造、面内及び面外分子配向秩序を電子線回折、XRDを用いて明らかにする。これらにより、半導体性混合液晶材料の基礎物性の体系を明らかにする。

(B)では電子デバイス材料としての基礎物性、性能を評価し、上記(A)で開発する混合液晶について、電子・光物性について評価し、エネルギー準位及びキャリア輸送特性を明らかにし、電子デバイス材料としての性質を明らかにする。また、分子の配向秩序については、偏光分光手法を用いて配向方向を明らかにし、混合液晶材料における分子の配向秩序の状態を決定する。

これら(A)および(B)の結果を考慮して、(C)で半導体性混合液晶材料を用いた有機薄膜トランジスタおよび有機薄膜太陽電池の開発を行うと共に、キャリア生成機構、並びにキャリア輸送機構を検討した。



本研究で用いた代表的な有機半導体材料

4. 研究成果

(A-1) アルキル置換フタロシアニン同族列を用いた混合液晶の開発

C6PcH_2 の異種アルキル置換基体である同族列フタロシアニン (CnPcH_2)との混合液晶を調製し、DSCを用いた熱物性評価と偏光顕微鏡観察から同混合系の相図を決定した。共晶型の混合材料であり、液晶相、結晶相において混和性を示すことが、X線回折測定により明らかとなった。

(A-2) アルキル置換金属フタロシアニンを用いた混合液晶の開発

フタロシアニン骨格の中心位に種々の金属 (Cu, Zn, Ni 等)を有する同族列フタロシアニン (C6PcM)との混合液晶を調製し、その混和性と結晶構造を明らかにした。

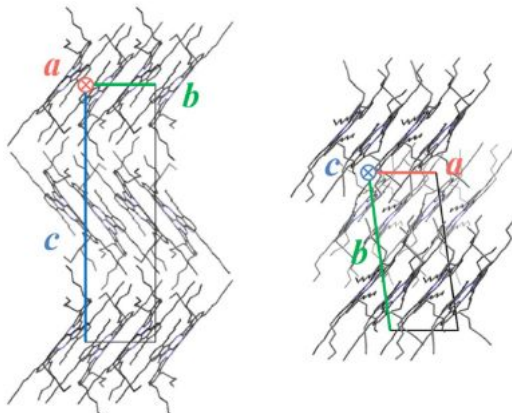
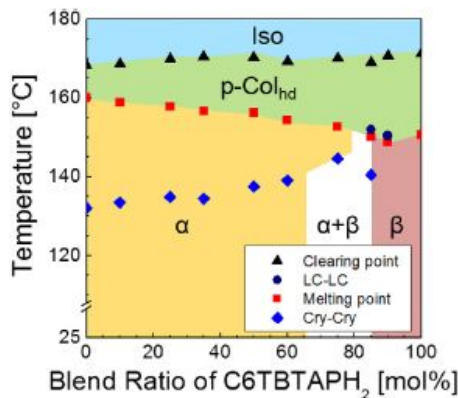
(A-3) 異種置換基含有フタロシアニンを用いた混合液晶の開発

チオアルキル基、分岐アルキル基といったフタロシアニン骨格の電子状態に影響を与える異種置換基を有するフタロシアニンと

の混合液晶を調製し、その混和性の評価と結晶構造を明らかにした。

(A-4) アルキル置換ベンゾポルフィリン及び中間体を用いた混合液晶の開発

ベンゾポルフィリン、及びベンゾポルフィリンとフタロシアニンとの中間体分子のアルキル置換体について電子状態を調べ、特に分子コア部内の分子軌道の相違点を明らかにした。また、相互に類似構造を有する分子同士の混合液晶を調製し、その熱物性評価において混和性を調べ、2分子系の相図を明らかにすると共に、各結晶相における結晶構造を明らかにした。



本研究で明らかにした2分子系の相図、及び混合結晶の結晶構造例

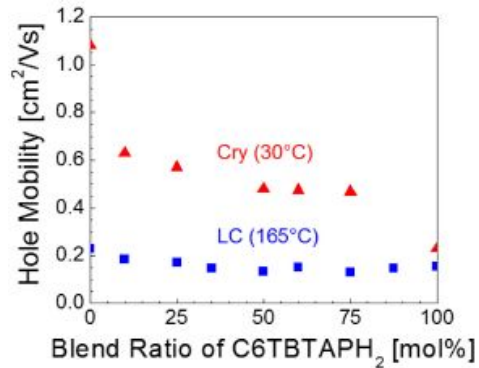
(B-1) 光学特性評価による電子状態の決定

紫外可視分光法及び光電子分光法を用いた光学特性評価より、フタロシアニン骨格が示すBバンド、Qバンドなど光学遷移に対応するエネルギー準位を明らかにした。また、偏光分光手法を用いて、偏光二色性を調べ、液晶状態、結晶状態における光学的異方性と分子配向秩序を明らかにした。

(B-2) キャリア種の同定と電気的性質について評価

Time-of-Flight法及びphoto-CELIV法により、キャリア移動度を調べ、薄膜中におけるキャリア輸送において両極性を示すことを明らかにした。暗状態及び光照射下の電流電

圧特性の比較から、導電率および光導電率を明らかにし、分光感度特性評価より光学遷移確率と光誘起電荷生成の関係を明らかにした。



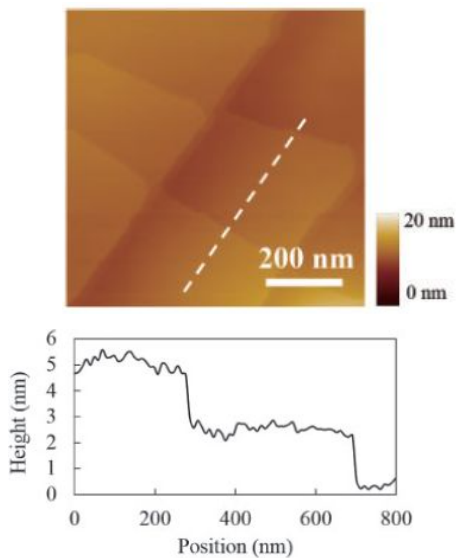
2分子混合液晶における混合比率と移動度の関係例

(B-3) 高分解能仕事関数マッピング測定

評価装置として導入したケルビンプローブ力顕微鏡を用いて、仕事関数、もしくはフェルミ準位の2次元マッピング測定を行い、表面エネルギー分布を明らかにした。

(B-4) 分子配列及び界面エネルギー状態の観察

基底状態及び光励起状態における分子配向を偏光顕微鏡及びAFM観察により明らかにした。特に、高移動度を示す液晶性半導体の薄膜状態における特異なカラム構造の配向方向と分子層形成を明らかにすると共に、基板との接合界面における分子の配向状態を明らかにした。



AFMで観察される薄膜表面におけるテラス-分子ステップ構造

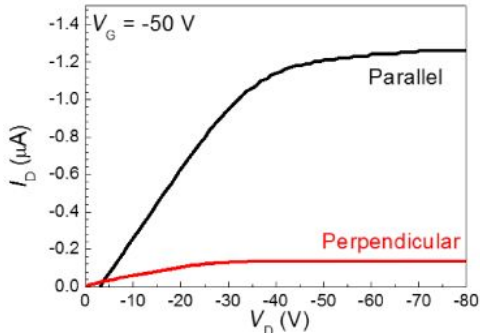
(C-1) 塗布製膜による薄膜形成機構の解明

薄膜への溶媒蒸気処理、作製温度、アニール処理の効果を調べ、塗布製膜過程における結晶間相転移、薄膜単結晶成長の実現に成功

した。

(C-2) 電界効果移動度測定によるトランジスタ構造内のキャリア輸送特性の解明

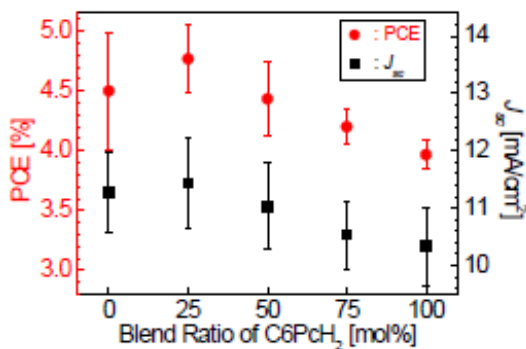
半導体性混合液晶を用いた電界効果トランジスタ活性層を塗布製膜法で作製し、そのデバイス特性の評価を行い、電界効果移動度を明らかにした。混合液晶のカラム構造に基づく電気的異方性が明らかとなり、キャリア輸送特性と液晶材料の混和性の相関性を示した。



典型的なトランジスタ特性における電気的異方性

(C-3) バルクヘテロ接合構造中における光誘起キャリア生成機構の解明

バルクヘテロ接合構造太陽電池素子の作製を行い、その光電変換特性の評価を行った。薄膜中のモルフォロジ観察を行い、混合液晶相のドメイン形態を明らかにした。薄膜中における励起子の拡散長を明らかにし、キャリア拡散、ドリフトを考慮したキャリア輸送機構を検討し、薄膜中での移動度評価に成功した。本研究で示した半導体性混合液晶が太陽電池活性層のドナー材料として有効に機能することを明らかにした。



2分子混合ドナー材料を用いた有機薄膜太陽電池における変換効率と短絡光電流の混合比率依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計30件)

Y. Nakata, T. Usui, Y. Nishikawa, F. Nekelson, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, "Sandwich-cell-type bulk-heterojunction organic solar

cells utilizing liquid crystalline phthalocyanine", Jpn. J. Appl. Phys., 57 (2018) 03EJ03-1-5. DOI: 10.7567/JJAP.57.03EJ03

K. Watanabe, K. Watanabe, N. Tohnai, H. Itani, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, "Ambipolar Carrier Transport Properties and Molecular Packing Structure of Octahexyl-substituted Copper Phthalocyanine", Jpn. J. Appl. Phys., 57 (2018) 04FL01-1-4. DOI: 10.7567/JJAP.57.04FL01

Y. Nishikawa, Y. Nakata, S. Ikehara, A. Fujii and M. Ozaki, "Evaluation of ambipolar carrier mobility in alkyl-substituted phthalocyanine thin film", J. Photon. Energy, 8 (2018) 032214-1-9. DOI: 10.1117/1.JPE.8.032214

T. Usui, Y. Nakata, G. D. R. Banoukepa, K. Fujita, Y. Nishikawa, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, "Glass-sandwich-type organic solar cells utilizing liquid crystalline phthalocyanine", Appl. Phys. Express, 10 (2017) 021602. DOI: 10.7567/APEX.10.021602

K. Fujita, D. Nakagawa, C. Nakano, Q.-D. Dao, A. Fujii and M. Ozaki, "Bulk-Heterojunction Thin-Film Solar Cells Utilizing Miscible Binary Donor Materials of Liquid Crystalline Phthalocyanine and its Analogue", J. Phys. Conf. Ser., 924 (2017) 012003-1-7. DOI: 10.1088/1742-6596/924/1/012003

D. Nakagawa, C. Nakano, Q. D. Dao, H. Itani, Y. Shimizu, A. Fujii and M. Ozaki, "Miscibility and Carrier Transport Properties in Binary Blend System of Non-Peripherally Octa-hexyl-substituted Phthalocyanine Analogues", Org. Electron., 44 (2017) 67-73. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.02.003

C. Nakano, M. Ohmori, N. Tohnai, A. Fujii and M. Ozaki, "Single Crystal Preparation and X-ray Structure Analysis of Non-peripherally Alkyl-substituted Phthalocyanine Blends", J. Cryst. Growth, 468 (2017) 810-815. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2016.11.095

A. Fujii, H. Itani, K. Watanabe, Q.-D. Dao, L. Sosa-Vargas, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Improved Synthesis of Non-peripherally Alkyl-substituted Tetrabenzotriazaporphyrins", Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 653 (2017) 22-26. DOI: 10.1080/15421406.2017.1348802

Q.-D. Dao, A. Fujii and M. Ozaki, "Fabrication of tandem solar cells with all-solution processed multilayer structure using non-peripherally substituted octahexyl tetrabenzotriazaporphyrins", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 03DB01. DOI: 10.7567/JJAP.55.03DB01

A. Fujii, S. Nakano, H. Fukui, T. Saito, M. Ohmori, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Ambipolar Carrier Mobility in Binary Blend Thin Film of Non-Peripheral Alkylphthalocyanines", *J. Phys. Conf. Ser.*, 704 (2016) 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/704/1/012006

Q.-D. Dao, L. Sosa-Vargas, T. Higashi, M. Ohmori, H. Itani, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Efficiency enhancement in solution processed small-molecule based organic solar cells utilizing various phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles", *Org. Electron.*, 23 (2015) 44-52. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.04.009

[学会発表](計87件)

A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Fundamental Properties of Liquid Crystalline Phthalocyanine Analogues and Their Solar Cell Application" (OL-13), India-Japan Expert Group Meeting on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJEGBE), Kyushu Institute of Technology, Japan, December 22-25, 2015.

A. Fujii, Q.-D. Dao, M. Ohmori, L. Sosa-Vargas, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Organic Thin-Film Solar Cells Utilizing Liquid Crystalline Semiconductors Based on Alkyl-Substituted Phthalocyanine-Porphyrin Hybrid Macrocycles" (C051), International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), Guangzhou Baiyun International Convention Center, Guang Zhou, China, June 26 - July 1, 2016.

A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Solution-Processable Bulk-Heterojunction Solar Cells Utilizing Non-Peripherally Alkyl-Substituted Phthalocyanine-Tetrabenzoporphyrin Hybrid Macrocycles" (Invited),

International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Jiangsu Conference Center, Nanjing, China, July 3-8, 2016.

C. Nakano, M. Ohmori, N. Tohnai, A. Fujii and M. Ozaki, "Single Crystal Preparation and X-ray Structure Analysis of Non-peripherally Alkyl-substituted Phthalocyanine Blends" (ThP-T08-16), The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya, Japan, August 7-12, 2016.

D. Nakagawa, C. Nakano, M. Ohmori, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Thermal Phase Transition and Carrier Transport Properties in Binary Blend System of Non-peripherally Octahexyl-substituted Phthalocyanine Analogues" (P1-1), 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, December 14-16, 2016.

K. Fujita, D. Nakagawa, Q.-D. Dao, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Organic Thin-film Solar Cell Utilizing Binary-blended Donor Material of Non-peripheral Octahexylphthalocyanine and its Analogue" (P1-18), 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, December 14-16, 2016.

A. Fujii, T. Higashi, M. Ohmori, T. Uno, M. F. Ramanarivo, Y. Anzai, M. Nakatani, T. Kitagawa, K. Sudoh and M. Ozaki, "Single-Crystalline Thin-Film Growth of Polymorphic Alkyl-Substituted Phthalocyanine", 13th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π -13), Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China, June 4-9, 2017.

A. Fujii, T. Kitagawa, Y. Anzai, M. Nakatani, M. Ohmori, H. Kajii and M. Ozaki, "Fabrication of Single-Crystalline Thin-Film Utilizing Liquid-Crystalline Alkyl-Substituted Phthalocyanine" (PS-10-01), 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2017), Sendai International Center, Sendai, Japan, September 19-22, 2017.

A. Fujii, Q. D. Dao, M. Yoneya, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Organic Solar Cells Utilizing Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine and its Analogues" (4We0.5.3), 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27), Lake Biwa Otsu Prince Hotel, Japan, November 12-17, 2017.

藤井彰彦, 「アルキルフタロシアニンの単結晶薄膜成長と電子デバイス応用」, 日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会有機光エレクトロニクス部会第78回研究会(2017/11/10)東京理科大学 PORTA 神楽坂

〔図書〕(計1件)

藤井彰彦、相互浸透構造、オーム社、先端有機半導体デバイス 基礎からデバイス物性まで、2015、117-183.

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤井 彰彦 (FUJII, Akihiko)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80304020

(2)研究分担者

尾崎 雅則 (OZAKI, Masanori)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50204186

吉田 浩之 (YOSHIDA, Hiroyuki)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80550045

(3)連携研究者

清水 洋 (SHIMIZU, Yo)
産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究グループ長
研究者番号：40357223

阿部 真之 (ABE, Masayuki)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：00362666