

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13775

研究課題名(和文)有機半導体-酸化物界面の双極子制御による革新的デバイス

研究課題名(英文)Development of novel organic devices by controlling dipole characteristics at the interface between organic semiconductors and oxide substrate

研究代表者

瀧宮 和男(Takimiya, Kazuo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・グループディレクター

研究者番号：40263735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体デバイスにおける有機半導体-酸化物(基板)の界面を自己組織化単分子膜(SAM)で修飾し、SAMが誘起する双極子の効果によりデバイスの高性能化を試みた。まず、両極性有機半導体の単極性化、及び、これと基板の選択的SAM修飾を組み合わせることで、単一の両極性材料から成る高性能相補型インバータを実現することを成功した。次に強い双極子モーメントを誘起するSAMを有機太陽電池中の酸化物-活性層の界面に適用したところ、誘起された双極子の方向に応じて特性の低下/改善が見られた。これらの成果は、分子層一層でありながら、界面修飾が有機半導体デバイスの特性改善(または制御)に有用であることを示している。

研究成果の概要(英文)：This project has aimed to improve organic devices by inserting self-assembled monolayer (SAM) in the interface between the oxide and semiconductors. The SAMs were designed to have large dipole moment, which enables to induce interface potential. The expected effect was observed when the SAMs were introduced between the Si/SiO₂ substrate and ambipolar polymer semiconductor; depending on the surface potentials induced by SAMs, selective unipolarization either for hole or electron transport was achieved. Furthermore, by patterning two different SAMs on the substrate, CMOS-like inverters with ideal switching characteristics were obtained. The technique was further transferred into the fabrication of OPVs. Interestingly, depending on the SAMs, the device performances were largely altered. With the SAM enabling efficient electron collection, the overall performances of solar cells were improved, but with the SAM with opposite dipole moment, the device performances were greatly reduced.

研究分野：有機機能化学

キーワード：自己組織化単分子膜 双極子モーメント 界面電荷 両極性有機半導体 相補型インバータ 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を電子デバイスに用いる研究が、基礎、応用の両面から世界的に広く研究されている。これらの研究では、デバイス作製の際に、無機物の基板が用いられることが多く、有機半導体と接触する表面は酸化物 (SiO_2 、 TiO_2 、 MoO_x 、 AlO_x 等) であることが殆どである。この基板表面、即ち、有機半導体 - 酸化物界面を制御することは、デバイス特性改善の有力な手法である。例えば、有機電界効果トランジスタ (FET) では、オクチルトリクロロシラン (OTS) などの自己組織化単分子膜 (SAM) を SiO_2 上に形成することで、キャリアトラップとなる表面 OH 基の終端と基板表面の表面自由エネルギーの制御による結晶性と配向性の改善により、移動度が向上することが知られている。また、Max-Planck 研究所の Klauk らは、 AlO_x にリン酸残基をアンカーとした緻密な SAM を形成することで、超極薄のゲート絶縁膜として利用できることを明らかにしており、これにより、有機 FET の低電圧駆動を実現している。

申請者は、有機半導体材料の開発の中で、両極性を示しかつ電子、ホール共に高い移動度を兼ね備えた高分子半導体の開発に成功し (JACS, 2013, 135, 11445) その FET 素子の最適化検討において、興味深い実験結果を得た。即ち、従来用いてきた OTS に代えて、FDTS (フッ素化デシルトリクロロシラン) を SAM に用いた素子では、本来の両極性挙動から p 型のみ単極性に変化する、というものである。さらに、FDTS と逆方向の双極子モーメントを誘起するアミノ基を有する SAM を用いると、n 型のみ単極性挙動が観測された。従来、SAM 由来の双極子モーメントにより閾電圧がシフトすることは知られていたが、両極性材料を単極性化することは全く新たな発見である。この実験結果を受け、界面双極子制御を利用することで、有機半導体デバイスの高性能化の有力な手段が開発出来るのではないかと考え、本研究を実施することとした。

2. 研究の目的

有機半導体を用いる電子デバイスの多くは、有機半導体 - 酸化物の界面を持つ。この界面を自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾し、SAM が誘起する界面双極子により、デバイスにおける有機半導体中のキャリアを制御することが本研究の目的である。この目的のため、大きな双極子を誘起できる SAM を探索するだけでなく、双極子の方向を自在に制御できる SAM 材料と酸化物の組み合わせ、さらにはこの手法を活かせるデバイスへの応用を見出すことを目指す。

この目的のため、両極性有機半導体の単極性化、及び、これと基板の選択的 SAM 修飾を組み合わせることで、単一の両極性材料から成る高性能相補型インバータを実現する。次

に、有機薄膜太陽電池の陰陽両極の中間層として用いられている酸化物に対し SAM 修飾を行うことで、開放電圧 (V_{oc}) ロスの低減を試みる。これらのデバイスにより、有機半導体 - 酸化物界面の双極子制御が、有機デバイスの多様化と高性能化の有力な手段となることを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) SAM の探索に両極性材料の単極化

研究着手時に FDT-SAM (フッ素化デシルトリクロロシラン - 自己組織化単分子膜) 上でホール伝導のみの単極性 p 型トランジスタとなったことを見出しただけでなく、プロトン化されたアミノ基を有する SAM が単極性の n 型トランジスタ挙動を示すことを観測していた。しかし、移動度は 2 桁以上の低下したため、適切な SAM 分子の構造を探索することから研究に着手した。

(2) 両極性材料からなる高性能相補型インバータ、SAM の塗り分けによる相補型インバータの作製と評価

移動度を落とさず n 型挙動のみに変換できる SAM 材料を開発した後、SAM の選択的な塗り分け法を開発することで、単一基板上に p と n 型領域を作り分け、一つの両極性材料を塗布することで高性能相補型インバータを形成する。SAM の塗り分けには、一旦形成した SAM に光マスクと紫外光照射による SAM の部分的分解、その後、第一の SAM が取り除かれた領域に第二の SAM を形成する。

(3) 界面双極子を利用する有機薄膜太陽電池の高 V_{oc} 化

両極性トランジスタの研究で明らかにした SAM が誘起する双極子モーメントの方向と大きさに関する知見を活かしつつ、太陽電池用の SAM 材料の検討を行う。具体的には「逆構造」型の太陽電池構造で、カソードの ZnO 用の SAM から検討する。異なる大きさや方向の双極子を誘起する SAM を適用し、 V_{oc} 、短絡電流密度 (J_{sc}) とフィルファクター (FF) についても注目し、SAM 分子と太陽電池特性の各パラメータの相関について検討する。

4. 研究成果

(1) 両極性有機半導体を単極化できる SAM 分子の探索を行い、p 型への単極化 SAM のフッ素化デシルトリクロロシラン (FDTS) に加えて、ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン (MAPS) が n 型単極化 SAM として、望み通りの特性を発現することを見出した (図 1)。

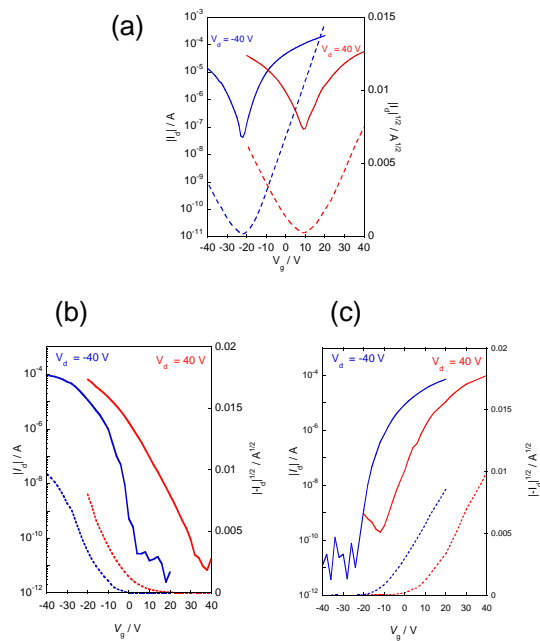


図1. (a) アルキル SAM (オクタデシルトリクロロシラン(ODTS)上でのトランジスタ特性. 典型的な両極性を示している. (b) FDTS 上のトランジスタ特性. p 型 (ホール伝導) のみとなっている. (c) MAPS 上でのトランジスタ特性. n 型 (電子伝導) のみとなっている.

また、単なる材料探索にとどまらず、これら明確な単極化を実現した SAM で修飾した基板の表面電位をケルビンプローブ法で評価したところ、FDTS では負の、MAPS では正の表面電荷が観測され、これが有機半導体層中に逆の電荷を誘起することが強く示唆された。即ち、両極性有機半導体中に誘起された電荷は、電子、またはホールのトラップとして寄与できるため、これが SAM による単極化の起源であると考えるのが合理的であることが示された。この結果は、トランジスタによる特性評価によらず、ケルビンプローブによる表面電荷の直接評価で SAM 材料の探索に明確に指針を与えることが出来ることに相当する。更に、観測された表面ポテンシャルの大きさ、方向について、計算による評価も行った。DFT 法を用い、SAM 分子が誘起する双極子モーメントの方向と大きさを予測し、報告されている基板上での SAM の密度と誘電率を用い計算したところ、比較的良好な一致で実験値を再現することが出来た。このことは、SAM 分子の設計や選択を行う際に、計算による予測がある程度の指針を与えることを示しており、今後、望みの物性をもつ材料の探索において有用であると考えられる (図 2)。

	FDTS	ODTS
Dipole moment (P_z) (DFT calculations)		
	-3.2674 Debye	+0.8410 Debye
Estimated V_{surf}	-820 ± 410 mV	+215 ± 105 mV
$V_{\text{SAM}} = \frac{N_{\text{SAM}} P_z}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SAM}}}$		
Surface potential (V_{surf}) (Kelvin probe)	-520 mV	+260 mV
	$DV = -780 \text{ mV}$	

図2. FDTS 修飾による表面ポテンシャル (実測値) と計算によるシミュレーション結果。比較的良好な一致を示している。

(2) 上記二種の SAM の塗り分けを種々の方法にて検討した。その結果、FDTS が気相法で、MAPS が溶液法で形成できるという特徴を利用して、単純なマスク法で p, n それぞれの領域を形成することが、簡便かつ再現性の高い方法であることが明らかとなった。この方法により二つの異なる SAM を形成した領域を有する基板を用い、両極性有機半導体をスピンコート、さらにパターン化した電極を蒸着することで、インバータを作製した。その結果、一枚の基板上に単一の有機半導体材料から理想的なインバータ特性をもつデバイスを作製することに成功した (図 3)。

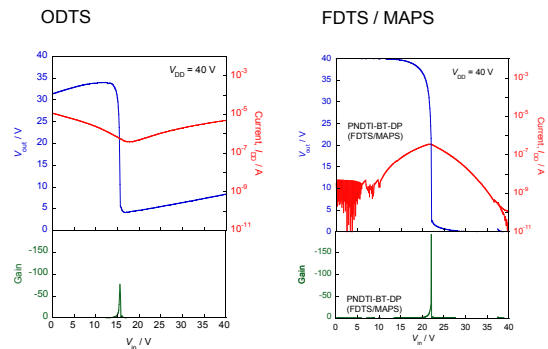


図3. 単一の両極性半導体ポリマーを用いた CMOS インバータの特性。(左) SAM に ODTS を用いた素子。z 字型のスイッチング (青線) を示しリークが見られるとともに、素子を流れる電流 (貫通電流、赤線) が大きく、理想的な特性を示していない。(右) p 領域、n 領域にそれぞれ FDTS、MAPS 処理を施し作製した CMOS では、理想的なスイッチング (青線) と小さい貫通電流が実現できた。

(3) 上記の結果は、SAM が誘起する双極子モーメント、若しくはそこから得られる界面電荷が有機半導体中のキャリアに直接影響を及ぼし、デバイスでの特性を劇的に変化させたものと捉えることが出来る。同様の現象

を有機薄膜太陽電池の活性層（バルクヘテロジャンクション層）と酸化物界面にも適用すれば、その界面電荷（若しくは界面双極子モーメント）により特性改善に繋がると期待できる。そこで、逆構造型太陽電池セル（ITO/ZnO/活性層/MoO_x/Ag）のカソードを構成するZnO上に、上記二種類のSAMを形成し、その特性変化を確認することとした。活性層としてPTzNTzBOBOとPC₆₁BMのバルクヘテロ層を用い、FDTSを適用した太陽電池では、J_{SC}に大きな変化は見られなかったものの、FFの低下と共に、約0.14VものV_{OC}の大きな低下が見られた。結果として、光電変換効率（PCE）は9.0%から6.3%程度まで減じることが明らかとなった。ZnO上のFDTSは、ZnO層からバルクヘテロ層に向かう双極子モーメントにより負の界面電荷を形成すると考えられ、これがバルクヘテロ層で発生した電子をカソードに引き出す際のブロック層の役割を果たしたのと考えられる。実験的に観測されたV_{OC}の大きな低下とFFの減少はこのようなFDTSの効果で説明できる。

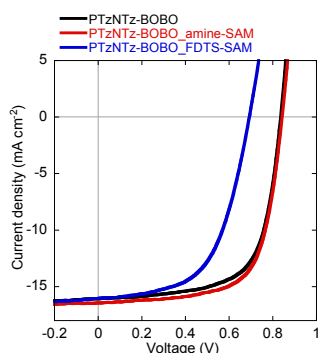


図4 . SAM による太陽電池特性の変化（活性層：PTzNTzBOBO/PC₆₁BM）。

一方、MAPSを同様に用いた場合、FDTSほど劇的ではないものの、J_{SC}、V_{OC}、FFがいずれもわずかながら向上し、結果として9.4%の光電変換効率を得られた。これらの結果はZnO上のSAMが有機薄膜太陽電池の特性に大きな影響を与えることを実験的に確認したものであり、デバイス特性の改善に効果的であると考えられた。そこで、同様のSAMの導入を異なる活性層（PCE10+PC₆₁BM）でも行った。MAPSを用いたところ、先の例と同様にJ_{SC}、V_{OC}、FFが少しずつ向上し、未導入デバイス（PCE, 7.2%）と比較して、確実なPCE（7.9%）の向上が見られた。以上の結果からMAPSは太陽電池特性の改善に効果があり、これらはMAPSが誘起する界面ポテンシャルが電子の引き出しをアシストするためと考えることが出来る。これらのSAMが太陽電池特性に与える影響について、現在、論文発表の準備を行っている。

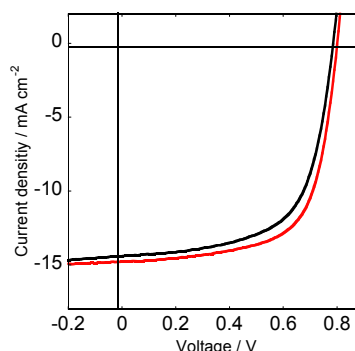


図4 . MAPS による太陽電池特性の改善（活性層：PCE-10/PC₆₁BM）。

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 1 件)

Control of major carriers in ambipolar polymer semiconductor by self-assembled monolayers, M. Nakano, I. Osaka, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1602893. (DOI: 10.1002/adma.201602893)

〔学会発表〕(計 21 件)

瀧宮 和男, 高移動度有機半導体の分子設計～限界と可能性～, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月16日, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市

瀧宮 和男, 有機-金属界面の電子構造・電子物性, 北里大学理学部セミナー, 2016年12月22日, 北里大学理学部, 神奈川県相模原市

瀧宮 和男, 含硫黄縮合多環芳香族(チエノアセン)~p型半導体応用と最近の展開~, 高分子学会埼玉支部第28回埼玉地区懇話会, 2016年12月13日,

瀧宮 和男, RECENT RESEARCH ACTIVITIES IN EMERGENT MOLECULAR FUNCTIONAL GROUP: THIENOACENES; MOLECULES FOR ORGANIC SEMICONDUCTORS AND BEYOND, 2016 CEMSupra Workshop: 2016 International Workshop on Supramolecular Chemistry & Functional Materials, 2016年12月5日, 万座ホテル日進館, 群馬県吾妻郡

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格, Thienoacenes; molecules for organic semiconductors and Beyond, The Solvay workshop on 'Charge, spin, & heat transport in organic semiconductors', 2016年11月15日, (ULB)Universite Libre de Bruxelles, Slvay Room, ブリュッセル, ベルギー

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格,

Thienoacenes; molecules for organic semiconductors and beyond, C&FC 2016: International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016, 2016年11月12日, Howard Civil Service International House, Taipei, Taiwan, 台湾台北市

瀧宮 和男, 複素芳香族化合物を基盤とした有機半導体材料の開発, 薄膜材料デバイス研究会第13回研究集会, 2016年10月21日, 龍谷大学響都ホール校友会館, 京都府京都市

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格, Thienoacenes: Molecules for Organic Semiconductors and Beyond, 日中半導体会議: The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2016年10月17日, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格, Thienoacenes: molecules for organic semiconductors and beyond, NMS-X11: IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016年10月15日, 湖南農業大学, 中国湖南省長沙市

瀧宮 和男, Thienoacenes; molecules for organic semiconductors and beyond, ICCAS: International Symposium on Material Frontiers Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016年10月9日, 中国科学院化学研究所, 中国北京市
瀧宮 和男, 複素芳香族を基盤とした有機半導体材料の開発, 第65回高分子討論会, 2016年9月14日, 神奈川大学横浜キャンパス, 神奈川県横浜市

瀧宮 和男, Thienoacenes; molecules for organic semiconductors and beyond, Pre-ICMM2016 in Nagoya "New Research Crossroads in Molecular Conductors and Magnets", 2016年9月3日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市

瀧宮 和男, 含硫黄縮合多環芳香族(チエノアセン)~p型半導体応用と最近の展開~, 名古屋大学キックオフシンポジウム, 2016年6月23日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市

瀧宮 和男, Organic Semiconductors and Their Applications in Various Hybrid Devices, Gordon Research Conferences: Hybrid Electronics & Photonic Materials and Phenomena, 2016年6月21日, The Hong Kong University of Science and Technology Hong Kong, 香港, 中国

瀧宮 和男, 有機半導体材料への合成化学的アプローチ, 独立行政法人日本学術振興会創造機能化学, 2016年6月14日, 学士会館202号室, 東京都

第116委員会「創造機能化学講演会」

瀧宮 和男, Thienoacenes; molecules for organic semiconductors and beyond, International Workshop on Organic/Hybrid

Electronics and photovoltaic, 2016年5月22日, ポルクロード島, フランス

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格 Electron-Deficient Thienoacenes for Electronic Materials, 2016 MRS Spring Meeting and Exhibit, 2016年3月31日, フェニックスコンベンションセンター, アリゾナ州, フェニックス, アメリカ合衆国

中野 正浩, 尾坂 格, 瀧宮 和男, 自己組織化単分子膜を用いた両極性半導体のキャリア制御, 第63回応用物理学学会春季学術講演会, 2016年3月21日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都

瀧宮 和男, Electron-deficient thienoacenes for opto/electronic applications, 2016 ACS Spring National Meeting & Exposition~ACS 251st National Meeting~, 2016年3月14日, Marriott Marquis San Diego Marina, カリフォルニア州, サンディエゴ, アメリカ合衆国

瀧宮 和男, 中野 正浩, 尾坂 格 Electron-Deficient Heteroarenes: Synthesis and Applications, ISFM2016: International Symposium on Functional, 2016年1月27日, OIST: 沖縄科学技術大学院大学, 沖縄県国頭郡

② 瀧宮 和男, Electron Deficient Thienoacenes; Synthesis and Applications, CEMSupra 2016, 2016年1月14日, 東京大学伊藤謝恩ホール, 東京都

〔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:
http://emfr.riken.jp/research/research_en.html

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
瀧宮 和男 (TAKIMIYA, Kazuo)
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・グループディレクター
研究者番号: 40263735
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
中野 正浩 (NAKANO, Masahiro)
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員
研究者番号: 80724822
- (4) 研究協力者
なし