

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20686064

研究課題名（和文）

量子ビーム・マイクロ波複合利用による有機半機半導体の電荷ナノダイナミクス

研究課題名（英文）

Nanometer-scale charge carrier dynamics in organic semiconductors studied by the combination of quantum beam and microwave

研究代表者

佐伯 昭紀 (SAEKI AKINORI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10362625

研究成果の概要（和文）：量子ビーム（主に光・電子線）とマイクロ波を複合利用することで、有機半機半導体材料中の電荷キャリアのナノ秒～ミリ秒におけるダイナミクスと、化学構造・膜組織構造との相関を研究した。測定システムの高度化・高性能化と解析法の開発により、単結晶有機半機半導体の高角度分解測定や、ホール・電子の移動度の寄与の分離、さらには電荷移動度の実験的完全定量が可能になった。これにより、高性能有機デバイスの実現に向けたキャリアダイナミクスの基礎科学を確立した。

研究成果の概要（英文）：Correlation of charge carrier dynamics on the nanosecond to millisecond time scales with film morphology and chemical structure of organic semiconductors has been investigated by the combination of quantum beam (mainly, light pulse and high-energy electron beam) and microwave. Improvement of the measurement system and development of new analysis method allowed for versatile evaluation such as electrode-less anisotropic mobility with high angle resolution, separation of hole electron contributions, and mobility determination based only on experiments. Through this research, fundamental aspect of charge carrier dynamics was established towards the realization of high-performance organic electronic devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
総計	18,600,000	5,580,000	24,180,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 原子力学

キーワード：放射線化学、ビーム科学、量子ビーム、マイクロ波、有機半機半導体、電荷キャリア

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロ波と電荷の相互作用

マイクロ波が電荷キャリアなどに相互作用すると、電荷の移動度と数に応じて吸収が起こる。つまりマイクロ波領域の電磁波の吸収は、物質の電気伝導度に比例する。本研究

では独自の空洞共振器を利用して高感度の測定を可能にすることで、近年、フレキシブル半機半導体や EL 材料として特に注目を集めている有機エレクトロニクス材料の電気特性評価に非常に有効である。

(2) 有機エレクトロニクス材料の問題点

有機材料は合成・精製方法や構造的な理由から、電荷キャリアのトラップサイトとなる不純物や構造欠陥が多く含まれる。一般に有機半導体材料の電気伝導度・移動度を測定するのに用いられる電界効果型トランジスタ(FET)や飛行時間測定法(TOF)といったDC(direct current)法では、材料そのものの伝導度というよりも、材料中に含まれる不純物やマクロな薄膜の状態に極端に依存する伝導度が観測される。

(3) 本課題の特徴

本課題では AC(Alternating current)法に分類されるマイクロ波をプローブとして用い、さらに量子ビーム(主に光・電子線)パルスで電荷キャリアを生成し、かつ非接触で外部電場を印加できるため、電極レスでナノスケール電気伝導度を測定することができる。さらに、ナノ秒の時間分解能で電荷ダイナミクスを追跡することで、共役高分子、有機単結晶、自己組織化構造体といった有機エレクトロニクス中で、未だ明らかになっていないナノスケールからマイクロスケールの物理化学過程を明らかにすることができる。

2. 研究の目的

本課題は、近年非常に盛んになっている有機電子材料に関する研究であるが、量子ビーム(光・電子線パルス)を電荷キャリア生成のツールとして用い、マイクロ波をプローブに用いて電極レスで電気伝導度を測定するという点が他に類を見ない。さらに、ナノスケールの薄膜構造と過渡伝導度の相関について新たに着目し、有機材料における AC 過渡伝導度ダイナミクス基礎科学の確立を目指すことで、一般的な有機デバイス研究で重要な表面モーフロジーと関連づけることができ、材料設計や製造プロセスへの波及効果も期待される。また、どのような材料(アモルファス・結晶・溶液)にも適応できるため、迅速に研究を推進することができ、将来、実用が期待されている材料(超分子・カーボンナノチューブ等)にも研究の範囲を広げることができる。ナノ電気伝導度・電荷ダイナミクス・ナノ構造の3者の相関を同時に測定できるのは本研究手法だけであり、有機半導体分野・量子ビーム利用分野における波及効果は大きい。この特徴を活かし、以下の代表的な材料について研究を行う。

(1) 単結晶有機半導体

(2) 共役高分子

(3) 自己組織化ナノ構造体

3. 研究の方法

有機半導体材料(σ ・ π 共役低分子・高分子材料、有機半導体結晶)を種々のプロセスにより基板上に薄膜生成し、光励起あるいは電

子ビーム照射(28 MeV)により生じる過渡伝導度をマイクロ波伝導度測定(TRMC)、電荷濃度変化を光過渡吸収測定で測定した。さらに、パルスラジオリシスを用いてスペクトル同定・光特性評価(例えば吸光係数)といった基礎科学的知見を固め、量子ビームを用いた2つの測定手法を複合的に利用することで、有機半導体材料のナノ構造とダイナミクスの相関に関する研究を行った。さらに原子間力顕微鏡等による膜表面観察を併せて、現象にアプローチした。共役材料に種々の電子受容体・供与体を添加・修飾した系でも同様に実験を行い、新たなシミュレーションコードを作成し、反応の解析を行った。また、測定装置の性能向上のため、装置の開発と解析(データ処理等)技術も開発した。

4. 研究成果

(1) 単結晶有機半導体

単結晶ルブレン中の電荷キャリアダイナミクスをフラッシュフォトリシス・時間分解マイクロ波伝導度測定法(FP-TRMC)および過渡吸収分光法(TAS)を用いて研究した。両者の信号は同じ時間挙動を示し、励起強度を上げることで減衰が加速されことから、結晶中で電荷が高効率で移動し2次の反応速度にしたがう電荷再結合が起きていることが分かった。さらにナノ秒電子線パルスラジオリシスによる過渡種の同定と併せて、電荷キャリア移動度・両極性・異方性・キャリア生成量子効率・S-S消光の励起強度依存性・一電子酸化還元状態の吸光係数・電荷再結合速度を実験的に求めることに成功した。

また、チオフェン・フェニレンからなる π 共役オリゴマー単結晶の光電気特性および光特性の相関を検討した。この材料の光電気特性については、高い発光量子収率のトレードオフとして光電荷キャリア生成効率が非常に低いため、これまで研究が行われていなかったが、TRMCとTASにより、光電荷キャリアを精度よく測定することに成功し、そのダイナミクスとレーザー発振との相関をレート方程式により解析した。その結果、発光の誘導放出はキャリア生成効率を非線形に下げていることが分かり、また光増幅が起らない条件では、長いエキシトン拡散長のため、エキシトン消滅が効率よく起きていることが判明した。これにより光・電気デバイスへの応用において、重要な知見が得られた。

(2) 共役高分子の分子内電荷移動度

チオフェン・フルオレンコポリマーのチオフェンユニットの数、ならびにその導入割合を系統的に変えた高分子を合成し、FP-TRMC法を用いて1次元分子内電荷移動度を定量した。合成したコポリマーは、導入割合とオリゴチオフェンユニット数に依存して、吸収ピークが長波長シフトし、また、

ある導入割合以上で、発光ピークも単調に長波長シフトした。これらのコポリマーを石英基板上にキャストしてフィルムを作成し、FP-TRMC 測定を行ったところ、ほぼすべてのサンプルの過渡伝導度信号 $\phi\Sigma\mu$ (ϕ : 装置の時間分解能での1フォトン吸収あたりの電荷キャリア生成効率、 $\Sigma\mu$: 正負電荷のTRMC電荷キャリア移動度の和)は、半減期60 ns程度の速い減衰を示した。このことは、アモルファス性のコポリマー中に生成した電荷キャリアが、分子間の障壁、分子内のKink・共役セグメント間バリア等に起因するトラップサイトに、直ちにトラップされていることを示唆している。 ϕ を電極法で独立に測定し、各コポリマーの移動度 $\Sigma\mu$ を求めたところ、オリゴチオフェンユニットの偶数・奇数、および導入割合に応じた依存性が明らかとなった。

(3) 自己組織化ナノ構造体

超分子ナノチューブのチューブ内電荷移動度の定量を行った。TRMC 測定から平面 π 共役分子であるヘキサベンゾコロネン(HBC)にフラレン(C₆₀)あるいはトリニトロフルオレン(TNF)を結合した分子からなる超分子集合体が、ドナー・アクセプターによる効率的な電荷分離とHBC分子の π スタックに基づく高い電荷移動特性を持つことを示した。TASの結果と併せて電荷生成効率 ϕ を実験的に求めることに成功した。この結果とTRMCの結果より、HBCナノチューブは2~3 cm²/Vsにもおよぶ高いチューブ内1次元方向のホール移動度を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計60件)

- 1) **A. Saeki**, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki "Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales" *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2549-2554. (査読有)
- 2) **A. Saeki**, T. Fukumatsu, and S. Seki, "Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity" *Macromolecules* **44** (2011) 3416-3424. (査読有)
- 3) **A. Saeki**, S. Seki, Y. Shimizu, T. Yamao, and S. Hotta, "Photogeneration of charge carrier correlated with amplified spontaneous emission in single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer" *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 134509/1-134509/7. (査読有)
- 4) **A. Saeki**, S. Seki, N. Satoh, K. Yamamoto, and S. Tagawa, "Long-Lived Hole Stabilized at

a Triphenylamine Core and Shielded by Rigid Phenylazomethine Dendrons: A Pulse Radiolysis Study", *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 15540-15545. (査読有)

- 5) **A. Saeki**, S. Ohsaki, S. Seki, and S. Tagawa, "Electrodeless Determination of Charge Carrier Mobility in Poly(3-hexylthiophene) Films Incorporating Perylenediimide as Photoconductivity Sensitizer and Spectroscopic Probe", *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 16643-16650. (査読有)
- 6) **A. Saeki**, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Tagawa, "Mobility and Dynamics of Charge Carriers in Rubrene Single Crystals Studied by Flash-Photolysis Microwave Conductivity and Optical Spectroscopy", *Adv. Mater.* **20** (2008) 920-923. (査読有)

[学会発表] (計43件)

- 1) **佐伯 昭紀**, 関 修平, "時間分解測定による有機半導体材料の電荷ダイナミクス" 2010年応用物理学会秋季大会・講演奨励賞受賞記念講演 (2010年9月15日、長崎)
- 2) **A. Saeki**, S. Seki, and S. Tagawa, "Charge Carrier Dynamics in Organic Semiconductors Studied by Microwave Conductivity" 42nd IUPAC Congress (Glasgow, UK, August 2nd 2009).
- 3) **A. Saeki**, S. Seki, and S. Tagawa, "Charge dynamics in organic crystals, supermolecules, and dendrimers", PULS'2008 (8th International Conference on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics) (Krakow, Poland, September 6th 2008).

[図書] (計5件)

- 1) 関修平, 麻野敦資, 本庄義人, **佐伯昭紀** "有機デバイスの非接触迅速診断技術", プリンテッドエレクトロニクス技術最前線, CMC 出版 (2010) 72-78. ISBN 978-4-7813-0234-8 (Total 294 pages)
- 2) 関修平, **佐伯昭紀** "マイクロ波による共役分子の分子内電荷移動度の定量" 有機薄膜太陽電池の最新技術 II, CMC 出版 (2009) 38-57. ISBN 978-4-7813-0075-7 (Total 316 pages)
- 3) 関修平, **佐伯昭紀** "マイクロ波による共役ポリマー分子鎖の1次元伝導特性の電極レス評価", 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, CMC 出版 (2009) 397-406. ISBN 978-4-7813-0073-3 (Total 445 pages)
- 4) J. Belloni, R. A. Crowell, Y. Katsumura, M. Lin, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, Y. Muroya, **A. Saeki**, S. Tagawa, Y. Yoshida, V. De Waele,

and J. F. Wishart, "Ultrafast Pulse Radiolysis Methods" in Ch. 5, Recent Trends in Radiation Chemistry World Scientific Pub Co Inc (2010) 121-160. ISBN: 978-9814282079. Editors: J. F. Wishart and B. S. M. Rao. (total 636 pages)

- 5) **A. Saeki**, S. Seki, K. Kobayashi, and S. Tagawa "Nanoscale Charge Dynamics and Nanostructure Formation in Polymers", Charged Particle and Photon Interactions with Matter, -Recent Advances, Applications, and Interfaces CRS Press (2011) 671-710. ISBN 978-1-4398-1177-1. Editors: Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder. (Total 1064 pages)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：導電性組成物

発明者：田川精一、**佐伯昭紀**、関修平、田中健太、東村秀之、栗田靖之

権利者：住友化学株式会社・国立大学法人大阪大学

種類：特許権

番号：特願 2008-163486

出願年月日：2008/6/23

国内外の別：国内

[その他]

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~cmpc-lab/>

<http://www.researcherid.com/rid/B-7756-2011>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐伯 昭紀 (SAEKI AKINORI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10362625