

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360140

研究課題名(和文)化学修飾したナノ粒子による有機・無機ハイブリッドの新機能性と革新的デバイスの創成

研究課題名(英文)New functionality of organic-inorganic hybrids with chemically modified nanoparticles and development of innovative devices based on the hybrids

研究代表者

内藤 裕義 (NAITO, Hiroyoshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90172254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：表面を化学修飾したシリカナノ粒子の合成、シリカナノ粒子と有機半導体による有機・無機ハイブリッドの疎水性表面への塗布およびシリカナノ粒子に起因する有機半導体の結晶性の向上により良好な特性を有する薄膜トランジスタ特性を実証した。これにより、新規薄膜トランジスタ作製プロセスを確立した。有機・無機ハイブリッドバルクヘテロ接合太陽電池と従来の構造を有するバルクヘテロ構造有機太陽電池を作製し、有機・無機ハイブリッド太陽電池のデバイス寿命が良好なことを示した。薄膜トランジスタの界面状態密度をインピーダンス分光で評価し、有機・無機ハイブリッドゲート絶縁膜が低い状態密度を有することを実証した。

研究成果の概要(英文)：Thin film transistors have been fabricated using a mixture of organic semiconductors silica nanoparticles whose surfaces are chemically modified. The thin film transistors exhibit excellent electrical characteristics because of improved coatibility on hydrophobic surfaces and improved crystallinity of organic semiconductors. New thin film transistor production processes have been established from the findings. Organic-inorganic hybrid bulk heterojunction solar cells have also been fabricated, and the device lifetime of the hybrid solar cells is found to be much improved in comparison with conventional organic solar cells. The interface density of states of the thin film transistor has been determined with impedance spectroscopy, and it is demonstrated that the density of states at the organic-inorganic hybrid gate insulator/organic semiconductor interface is extremely low, indicating that the hybrid materials are suitable to a gate insulator for thin film transistors as well.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電子・電気材料 電子デバイス・機器 半導体物性 光物性 太陽電池

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、大面積、軽量デバイスに最適であり、申請当時においても活発に研究が展開されていた。当時では、残念ながら有機半導体デバイスの性能、すなわち、有機半導体の物性は、フレキシブルデバイス応用に際しては、十分とは言い難かった。そこで、有機半導体にナノ粒子を添加し、その機能、性能を飛躍的に向上させることを当初の目的とした。

表面を化学修飾したナノ粒子による有機・無機ハイブリッドは、ナノ粒子を合成した後は有機溶剤にナノ粒子、有機半導体を溶解させ、塗布することで作製できる（プリンタブル）。極めて簡単な作製プロセスで様々な機能性を有するハイブリッド材料を製膜できる。

2. 研究の目的

1) シリカナノ粒子を添加した様々な有機半導体の溶液（有機・無機ハイブリッド）は疎水性ゲート絶縁膜表面にも容易に塗布できることを示す。なぜ、塗布が可能になったのか、シリカナノ粒子添加にともなう溶液の粘性、表面エネルギーの変化を明らかにし、塗布性向上のメカニズムを明らかにする。

2) 塗布性、結晶性を同時に向上させ、フレキシブルトランジスタ製作プロセスを開発する。トランジスタ特性を評価し、電界効果移動度は $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、閾地電圧のばらつきは $\pm 1 \text{ V}$ 以内に設定できることを実証する。

3) フレキシブルトランジスタを申請者が開発してきたインピーダンス分光法などによりデバイス評価する。あわせて、デバイスシミュレーションによりデバイス設計手法を確立する。

4) 安定した高効率太陽電池特性を得るため、有機・無機ハイブリッドでバルクヘテロ接合を有する薄膜太陽電池を作製する。実際にバルクヘテロ接合で電子、正孔の伝導パスを形成することをインピーダンス分光によるドリフト移動度評価により明らかにする。

3. 研究の方法

1) 表面を化学修飾したシリカナノ粒子の合成、シリカナノ粒子と有機半導体による有機・無機ハイブリッドの疎水性表面への塗布およびシリカナノ粒子の自己凝集を用いた新規フレキシブルトランジスタ製作プロセスの開発

表面をアルキル基、フェニル基で化学修飾した平均粒径 13 nm のシリカナノ粒子を合成する。疎水性ゲート絶縁膜表面（表面エネルギーが小さく撥水性がある）上に有機半導体を塗布すると有機半導体の結晶性が向上してトランジスタ特性が向上することが知られている。しかし、有機半導体の溶液を疎水

性ゲート絶縁膜表面に塗布、製膜することは撥水性のため極めて困難である。ここで、シリカナノ粒子を添加した様々な有機半導体の溶液（有機・無機ハイブリッド）は疎水性ゲート絶縁膜表面にも容易に塗布できることを示す。これにより塗布製膜可能なフレキシブル薄膜トランジスタのプロセスが簡便になり、性能が向上すると期待できる。

塗布性、結晶性を同時に向上させ、フレキシブルトランジスタ製作プロセスを開発する。薄膜トランジスタの静特性を評価し、電界効果移動度は $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、閾地電圧のばらつきは $\pm 1 \text{ V}$ 以内に設定できることを目指す。

2) 有機・無機ハイブリッド バルクヘテロ接合太陽電池の開発

有機太陽電池はバルクヘテロ接合と有する。バルクヘテロ接合とは、ドナー性の有機高分子とアクセプター性の低分子をジクロロベンゼンなどの有機溶剤に溶かして塗布し、自己組織的に形成するものである。有機半導体の励起状態の拡散距離が $2\text{-}3 \text{ nm}$ と短いため、平坦なドナー/アクセプター界面では光電荷生成効率が大きく向上しないため、ドナー/アクセプター界面の比表面積を増大させるためにバルクヘテロ接合を形成する。これにより光電荷生成効率は飛躍的に増大するが、バルクヘテロ接合の熱処理温度により凝集形態が異なるため、電荷のドリフト移動度などの光電特性が大きく変化する（すなわち、電荷移動パスが大きく変化する）。

有機・無機ハイブリッド バルクヘテロ接合太陽電池と従来の構造を有するバルクヘテロ構造有機太陽電池との太陽電池特性（電力変換効率、曲線因子、短絡電流、開放起電力等）の比較を行う。

3) インピーダンス分光によるフレキシブルトランジスタ、太陽電池のデバイス評価とデバイスシミュレーション

フレキシブルトランジスタをインピーダンス分光法などにより評価する。また、デバイスシミュレーションにより、トランジスタの動作解析を行う。

有機・無機ハイブリッド太陽電池、有機太陽電池において、実際に電子、正孔の伝導パスが形成されていることをインピーダンス分光によるドリフト移動度評価により明らかにする。あわせて、デバイスシミュレーションによるデバイス特性予測を吟味する。

4. 研究成果

1) 可溶性高分子半導体は、塗布型有機薄膜トランジスタの半導体層として重要な材料群である。可溶性高分子有機半導体にシリカナノ粒子を添加した結果、ゲート絶縁膜上への濡れ性が改善されることを見出した。

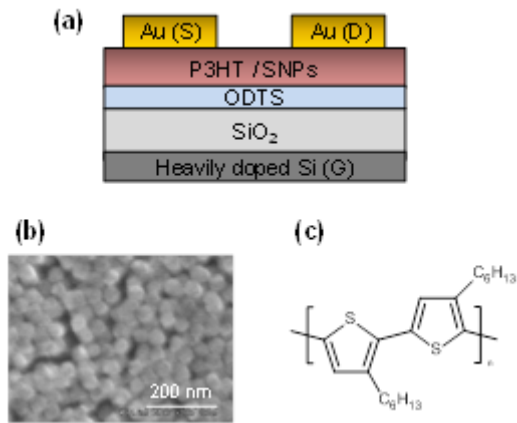


図1 シリカナノ粒子添加 P3HT 薄膜トランジスタの構造(a)。粒径 38 nm のシリカナノ粒子添加 P3HT 薄膜の SEM 画像(b)。regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) の化学構造

図1に示すような厚さ 300 nm の SiO₂ を有する高ドープの n 型シリコン基板を用いて、ボトムゲート、トップコンタクト型の薄膜トランジスタを作製した。SiO₂ 表面を octadecyltrichlorosilane (ODTS) により処理し、自己組織化単分子膜(SAM)を作製した。水接触角 105 °の撥水性表面を形成できた。

シリカナノ粒子はゾルゲル法で作製し、その表面はメチル基およびフェニル基で化学修飾をした。ナノ粒子の平均直径は 38 nm、15 nm のものを用いた。

図2には、ODTS 処理した SiO₂ 上に塗布した表面をフェニル基で化学修飾した直径 38nm シリカナノ粒子含有 P3HT の塗布膜、直径 15 nm シリカナノ粒子含有 P3HT の塗布膜、表面をメチル基で化学修飾した直径 14 nm シリカナノ粒子含有 P3HT の塗布膜の写真である。メチル基で化学修飾した直径 14 nm シリカナノ粒子の高濃度添加によっても薄膜が形成できているが、表面をフェニル基で化学修飾したシリカナノ粒子では、均一な薄膜が形成されていることがわかる。シリカナノ粒子無添加の P3HT は基板表面の撥水性のため、全く塗布できなかった。これによりシリカナノ粒子により ODTS 処理した SiO₂ 上に薄膜形成が可能となったことが示された。

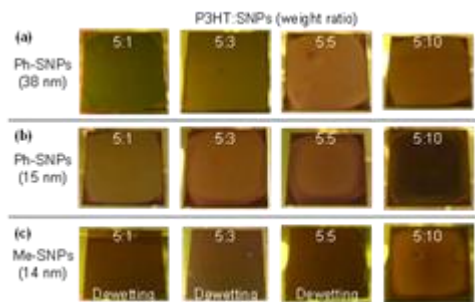


図2 ODTS 処理した SiO₂ 上に塗布した表面をフェニル基で化学修飾した直径 38nm シリ

カナノ粒子含有 P3HT の塗布膜(a)、直径 15 nm シリカナノ粒子含有 P3HT の塗布膜(b)、表面をメチル基で化学修飾した直径 14 nm シリカナノ粒子含有 P3HT の塗布膜(c)の写真

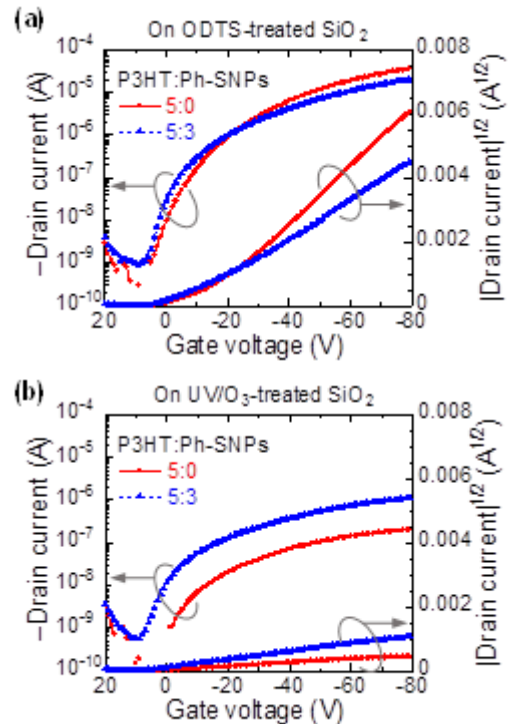


図3 表面をフェニル基で化学修飾した直径 38nm シリカナノ粒子含有 P3HT およびシリカナノ粒子無添加 P3HT のトランジスタの伝達特性。ODTS 処理した SiO₂ 表面(a)、UV オゾン処理した SiO₂ 表面(b)

図3には、表面をフェニル基で化学修飾した直径 38nm シリカナノ粒子含有 P3HT およびシリカナノ粒子無添加 P3HT の薄膜トランジスタの伝達特性を示す。ODTS 処理した SiO₂ 表面では電界効果移動度が若干減少しているが、UV オゾン処理した SiO₂ 表面では逆に増大していることがわかる。図4には ODTS 処理した SiO₂ 表面、および、UV オゾン処理した SiO₂ 表面上のシリカナノ粒子含有 P3HT の電界効果移動度をシリカナノ粒子の P3HT への添加量の関数として示す。ODTS 処理した SiO₂ 表面では電界効果移動度がシリカナノ粒子の添加量に伴い減少していくが、(表面をフェニル基で化学修飾したシリカナノ粒子) /P3HT=0.6 のときにシリカナノ粒子無添加の P3HT と同程度の移動度を呈していることがわかる。これよりシリカナノ粒子添加により、薄膜形成能を向上させ、かつ、移動度も P3HT と同程度である組成があることを見出せた。さらに、UV オゾン処理した SiO₂ 表面では移動度は増大し、(表面をフェニル基で化学修飾したシリカナノ粒子) /P3HT>1 で飽和することがわかった。このような結果は、シリカナノ粒子添加により溶剤の揮発速度が低下し、

P3HT の結晶性が向上するためと推察される。

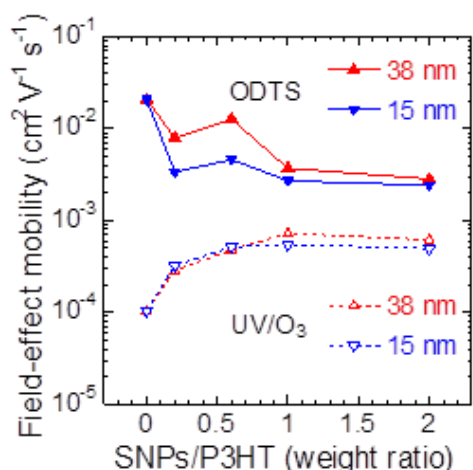


図4 ODTS 処理した SiO₂ 表面、および、UV オゾン処理した SiO₂ 表面上のシリカナノ粒子含有 P3HT の電界効果移動度とシリカナノ粒子の P3HT への添加量依存性

MoO₃ ナノ粒子は MoO₃ 粉末のクロロベンゼン溶液の上澄み液から抽出した。この MoO₃ ナノ粒子クロロベンゼン溶液と 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (C8-BTBT) クロロベンゼン溶液 (C8BTBT 濃度 2 wt%) を重量比 1 : 1 で混合し、MoO₃ ナノ粒子添加有機半導体溶液を得た。ガラス基板上に架橋剤 poly(melamine-co-formaldehyde) を添加した poly(4-vinylphenol) (PVP) 溶液をスピコートし、熱硬化させた。ソース・ドレイン電極として Cr、Au の順に真空蒸着し、電極基板を作製した。なお、Cr 層は Au 電極と基板との密着性を向上させる密着層として用いた。作製した基板に前述の MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 溶液 をスピコート法により塗布、乾燥させることで有機・無機ハイブリッド半導体層を形成した。その後、ゲート絶縁層として CYTOP をスピコート法により塗布し、乾燥させた。最後にゲート電極として Al を真空蒸着した。

比較対象として、MoO₃ ナノ粒子を含有しない C8BTBT クロロベンゼン溶液を用いた薄膜トランジスタも作製した。すなわち、同様な Cr/Au のソース・ドレイン電極を有するトップゲート型 C8-BTBT 薄膜トランジスタも作製した。Au 電極の膜厚は 40 nm 程度とした。なお、薄膜トランジスタのチャンネル幅 W は 3 mm とし、チャンネル長 L は 350 μm とした。トランジスタ測定は酸素や水分の影響を防ぐ

ためにグローボックス内 (窒素雰囲気中、露点約 -80 °C) で行った。

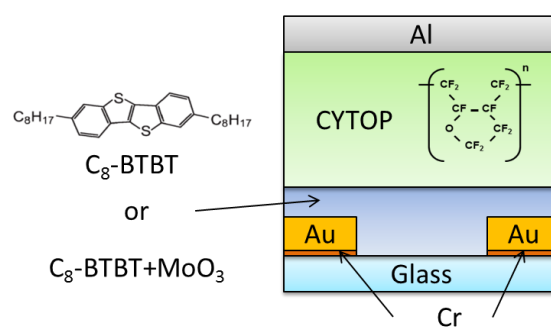


図5 MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの構造

MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡観察を行った。図6に示す通り、MoO₃ ナノ粒子を分散させた C8BTBT 薄膜は、MoO₃ ナノ粒子を添加していない C8BTBT 薄膜に比べて微結晶のサイズが小さくなり、微結晶のサイズのばらつきが減少し、均一な微結晶薄膜が製膜できた。

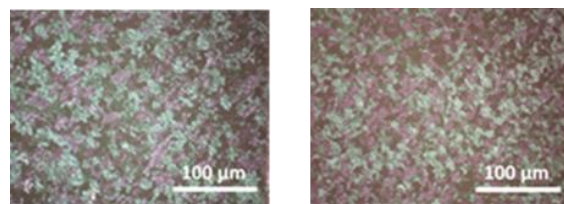


図6 MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡写真 (左図) および MoO₃ ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡写真 (右図)

図7に MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性を示す。MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性は、ゲート電圧 V_g の掃引に対して、殆どヒステリシスを示さず、MoO₃ ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性と同様に高い動作安定性が得られることが分かった。また、MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタでは、-15V 程度の閾値電圧、 10^7 以上の高いオンオフ比を示し、電界効果移動度は最高で 2.1 cm^2/Vs 、平均で $1.3 \pm 0.30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。MoO₃ ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタ特性と比較すると、閾値電圧 (-2 V 程度の低い閾値電圧) が大きく、移動度 (平均で $3.2 \pm 0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) も低下することが分かった。

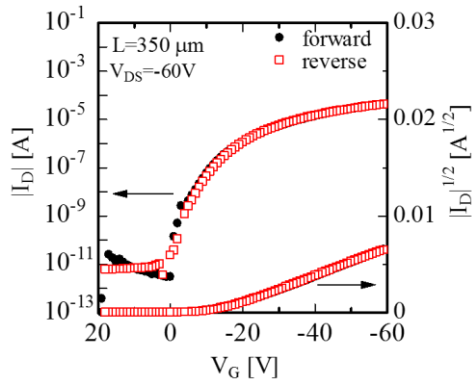


図7 MoO₃ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性

C8-BTBT 溶液(トルエン溶媒 1 wt%)を用いて図5の構造の薄膜トランジスタを作製した。図8に非ハロゲン溶剤であるトルエンを溶媒として作製したトップゲート型 C8-BTBT FET の伝達特性を示す。伝達特性は、オン/オフ比が 10^8 以上、および急峻な立ち上がり特性(SS=0.3 V/dec.)を示した。また、電界効果移動度は平均で $4.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧 0.61 V を示した。これまで報告してきたクロロベンゼン溶媒を用いた薄膜トランジスタと比べ、同等程度の性能を示した。また、トルエン溶媒を用いた薄膜トランジスタでは、移動度、閾値電圧のばらつきが極めて小さいことを見出した。特に閾値のばらつきは $\pm 1 \text{ V}$ 以内で、目的に掲げた数値目標を達成した。

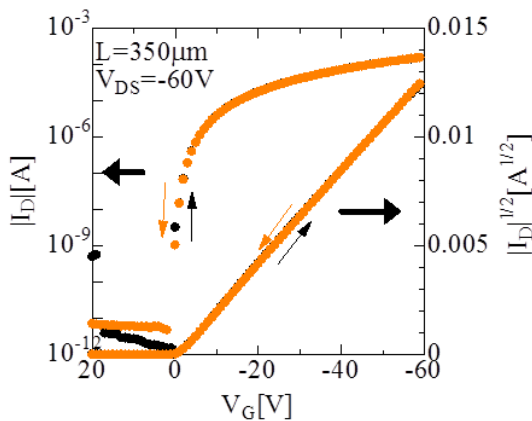


図8 トルエン溶媒 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性

ITO ガラス基板上に、陰極として TiO₂ をスプレー法により製膜し、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で加熱処理を行った。バルクヘテロ接合として P3HT、[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) のクロロベンゼン溶液を塗布した。乾

燥後、正孔注入層として MoO₃ を、陽極として Au をそれぞれ蒸着した。素子構造は、ITO/TiO₂ (40 nm)/P3HT:PCBM (100 nm)/MoO₃ (10 nm)/Au (40 nm) であり、素子面積は 5 mm^2 である。素子作製後に封止を施し、有機・無機ハイブリッドバルクヘテロ接合太陽電池を作製した。同様にバルクヘテロ接合を、thieno[3,4-*b*]thiophene and benzodi-thiophene (PTB7): [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) とした有機・無機ハイブリッド太陽電池も作製した。

図9に有機・無機ハイブリッド太陽電池の電流-電圧特性を示す。P3HT:PCBM ハイブリッド太陽電池では電力変換効率 3.1%、PTB7:PC₇₁BM ハイブリッド太陽電池では電力変換効率 6.0% が得られた。これらの有機・無機ハイブリッド太陽電池は通常の有機太陽電池と比べ光照射による劣化の度合いが小さいことを見出し、ハイブリッド太陽電池の優位性を示すことができた。

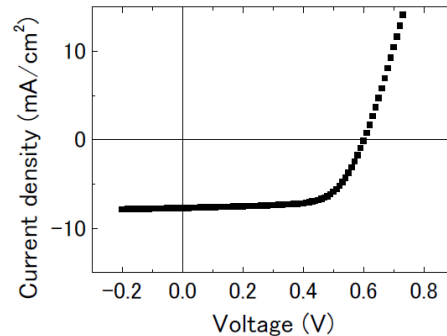


図9 有機・無機ハイブリッド太陽電池の電流-電圧特性

有機薄膜トランジスタの半導体層/ゲート絶縁膜界面には、構造不規則性等に由来した局在準位が存在する。トランジスタの特性向上のためには、界面の局在準位に関する知見が重要となる。

塗布型ゲート絶縁膜として、有機・無機ハイブリッドゲート絶縁膜、poly(methyl silsesquioxane) (PMSQ) を用いた。洗浄した ITO 基板上に PMSQ 及び P3HT をスピコート法により薄膜形成し、Au 電極を上部電極として真空蒸着することで MIS ダイオードを作製した。IS 測定には Solartron 1260 impedance analyzer 及び 1296 誘電率測定用 interface を使い、周波数域 $100 \text{ mHz} \sim 1 \text{ MHz}$ におけるインピーダンス特性を測定した。温度依存性の評価は、真空プローバー (Cryogenics TTP4) を用いて 310 K から 280 K の範囲で行った。

測定したインピーダンススペクトルにコンダクタンス法 (Dispersion model) を用いて解析を行った結果を図10に示す。

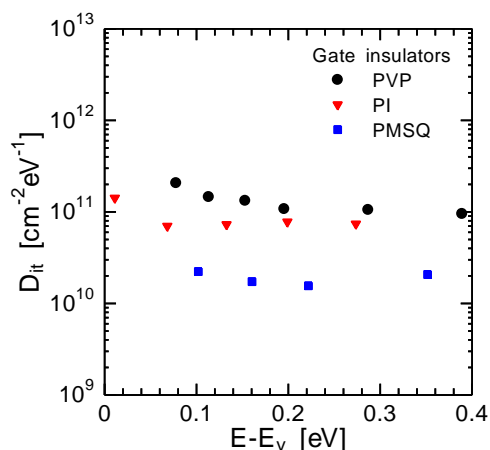


図10 さまざまなゲート絶縁膜上の P3HT の界面状態密度。PVP はポリビニルフェノール、PI はポリイミドである。

図10は3つの異なる塗布型ゲート絶縁膜を用いた P3HT MIS ダイオードにおいて決定した価電子帯端上の界面準位密度のエネルギー分布である。PMSQを用いた P3HT MIS ダイオードは PVP や PI 絶縁膜を用いた MIS ダイオードと比較して低い界面準位密度を有することが分かった。これは、PMSQ 表面において、より結晶性の高い半導体層が形成され、実際の薄膜トランジスタも安定に動作することとよく対応している。

ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₁BM/Ca/Al 構造の素子を作製（電力変換効率は 5.3-7.4%）した。この素子においてインピーダンス測定を行うことにより、コンダクタンスの周波数特性で現れる走行時間効果からキャリア移動度を算出することができる。さまざまな電力変換効率を有する太陽電池の電子、正孔移動度比と電力変換効率の関係を調べたところ、移動度のバランスが取れると電力変換効率が向上していることがわかる。これはデバイスシミュレーション結果 (Appl. Phys. Lett. 100, 013306 (2012)) とよく一致している。

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 24 件)

- ① K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, High performance top-gate field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) with different alkyl chain lengths, Org. Electron., 査読有、15、2014、372-377
- ② T. Kushida, T. Nagase, H. Naito, Angular distribution of field-effect mobility in oriented poly[5,50-bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,20-bithiophene] fabricated by roll-transfer printing, Appl. Phys. Lett., 査読有、104、2014、93304

- ③ M. Yanagida, Y. Numata, K. Yoshimatsu, M. Ochiai, H. Naito, and L. Han, Structure of electron collection electrode in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Electrochimica Acta, 査読有、87 巻、2013、309-316
- ④ K. Matsukawa, M. Watanabe, T. Hamada, T. Nagase, and H. Naito, Polysilsesquioxanes for gate insulating materials of organic thin-film transistors, International Journal of Polymer Science, 査読有、2012 巻、2012、852063

[学会発表] (計 60 件)

- ① Y. Kimura, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, Device performance of top-gate organic transistors with embedded electrodes: Effects of thin and planar C8-BTBT layer on FET characteristics, International Conference on Solid State Devices and Materials 2013, 2013 年 09 月 25 日～2013 年 09 月 27 日, Fukuoka
- ② H. Naito, Impedance Spectroscopy for Characterization of Organic Light-emitting Diodes and Organic Solar Cells (Plenary Talk), 9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2013 年 06 月 17 日～2013 年 06 月 21 日, Okinawa

[図書] (計 4 件)

- ① 内藤裕義、情報機構、有機発光ダイオードの in-situ 測定による劣化解析の原理、2013、301-306

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

[その他]

ホームページ等

<http://pe3.pe.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 裕義 (NAITO, Hiroyoshi)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90172254

(2) 研究分担者

小林 隆史 (KOBAYASHI, Takashi)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10342784

永瀬 隆 (NAGASE, Takashi)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00399536

松川 公洋 (MATSUKAWA, Kiminori)

大阪市立工業研究所・電子材料研究部・部長

研究者番号：90416321