

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月28日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750206

研究課題名（和文）イオン化ポテンシャルを制御したシロール誘導体を添加した塗布型有機撮像素子

研究課題名（英文）Printed Organic Image Sensor with Silole Derivatives with Different Ionization Potentials

研究代表者

福田 武司（FUKUDA TAKESHI）

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40509121

研究成果の概要（和文）：

高効率な有機イメージセンサーを実現するために、新規シロール誘導体を添加する手法を検討した。その結果、イオン化ポテンシャルを制御したシロール誘導体の添加で有機層中のキャリア分離効率を向上させることに成功して、50%を超える外部量子効率を有する有機光電変換効率を実現した。また、ピコ秒オーダーの過渡吸収測定の結果、特定のシロール誘導体を添加することで、キャリア分離効率が得られることを実験的に確認した。

研究成果の概要（英文）：

To realize efficient organic image sensors, we investigated a doping method of silole derivative in the organic photoconductive device. As a result, we achieved the high external quantum efficiency of over 50% by optimizing the ionization potential of silole derivative. In addition, the improved carrier separation efficiency was observed by measuring the transient absorption spectrum at picosecond time scale.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機撮像素子、シロール誘導体、有機光電変換素子、キャリア分離効率、過渡吸収特性

1. 研究開始当初の背景

デジタルカメラに代表されるデジタルイメージング機器の分野は、日本が国際的にトップシェアを持つ唯一のデジタル家電の分野となっている。しかし、韓国のサムソン電子が、この分野で世界のトップシェアを取るべく、2010年4月に子会社のサムスンデジタルイメージングを本社に統合し、海外での一眼レフデジタルカメラ等の事業展開が始まっている。日本が今後世界のトップを維持するためには次世代の独自技術の確立が必須である。

このような状況を鑑みて、積層型有機撮像素子に関する研究を進めている。このような積層型構造を実現するためには、有機材料の

選択的な吸収スペクトルや高い吸収係数を活用することが期待され、既に波長選択型の有機撮像素子が実証されている。また、有機撮像素子は波長選択型有機光電変換素子を組み合わせる構造をしており、申請者らは塗布法による波長選択型有機光電変換素子に関して報告している。しかし、現状では実用化レベルの高い光電変換効率は得られていない。

2. 研究の目的

シロール誘導体を添加した高効率な波長選択型有機光電変換素子を実現するために、下記の目的を達成する。

(1) 次世代の有機撮像素子を製品化する

るために必要な青、緑、赤色に選択的に感度を有する波長選択型有機光電変換素子を塗布法で実現する。

(2) 有機光電変換素子のドーパント材料であるシロール誘導体のイオン化ポテンシャル及び凝集性の制御技術を確認する。

(3) フルオレンポリマー（青色）、ローダミン色素（緑色）、可溶性金属フタロシアニン（赤色）に新規合成するシロール誘導体を添加した有機光電変換素子の光電変換効率の向上（10%以上）及び暗電流の低減（10nA/cm²以下）を実現する。

3. 研究の方法

(1) 新規シロール誘導体の合成及び基礎物性評価

波長選択型有機光電変換素子の光電変換効率を向上させるためには、有機層中のキャリア分離効率を高める必要がある。例えば、電子吸引性のシロール誘導体を添加することで、光励起で生成した電子が効率的にシロール誘導体へ移動し、正孔との再結合確率が低下する。その結果、電極から取り出されるキャリアの割合、つまり光電変換効率が向上する。有機層中のキャリア分離効率を向上させるためには、シロール誘導体のイオン化ポテンシャルや凝集性の制御が重要である。本研究では、これまでの知見を活かしてシロール誘導体の分子構造を設計し、イオン化ポテンシャル、吸収スペクトル、凝集性などの基礎的な物性を評価する。

(2) シロール誘導体を添加した波長選択型有機光電変換素子の試作・評価

合成したシロール誘導体を添加した有機光電変換素子を試作・評価した。素子構造は将来の低コスト化を意識して、Indium Tin Oxide (ITO)/有機層/LiF/Al という単純な構造で、有機層はスピコート、LiF/Al は真空蒸着法を用いた。作製した素子は入射光子数（照射した青色LEDの光強度から計算）に対する出射光子数（光電流から計算）の比として光電変換効率を見積もった。

(3) フェムト秒ポンププローブ法を利用した有機層中のキャリアダイナミクス評価

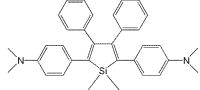
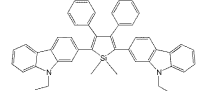
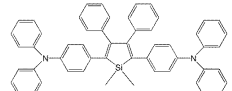
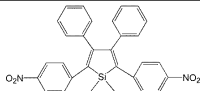
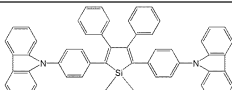
シロール誘導体の添加による有機薄膜中のキャリア分離効率を評価するために、フェムト秒ポンププローブ法を利用した過渡吸収測定を行った。ポンプ光の波長は有機材料の吸収（青：470nm）に合わせ、過渡吸収をモニタする波長を可視～赤外（3440nm）の範囲で変化させる。短波長域では分子集合体、赤外域では励起子やキャリアの密度に応じた吸収変化が観測されるので、モニタ波長を変化させることで光照射後の励起子やキャリア密度の経時変化を定量化することができる。

4. 研究成果

(1) 新規シロール誘導体の合成及び基礎物性評価

新規に合成した5種類のシロール誘導体の分子構造と薄膜化後に測定したイオン化ポテンシャルを表1にまとめる。シロールの基本骨格に異なる置換基を用いることで、イオン化ポテンシャルを5.19～6.30eVの範囲で制御することに成功した。

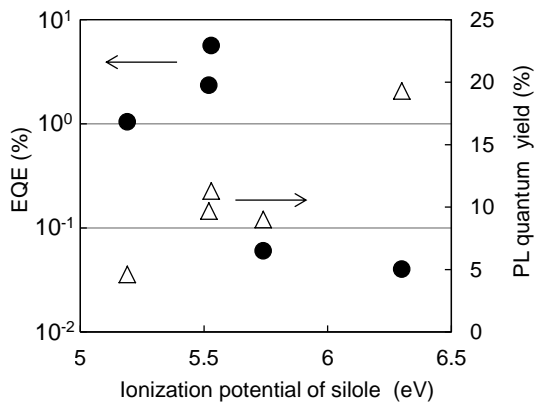
表1 シロール誘導体の分子構造及びイオン化ポテンシャル

	Molecular structure	Ionization potential (eV)
NMe ₂		5.19
EtCz		5.52
NPh ₃		5.53
NO ₂		5.74
PhCz		6.30

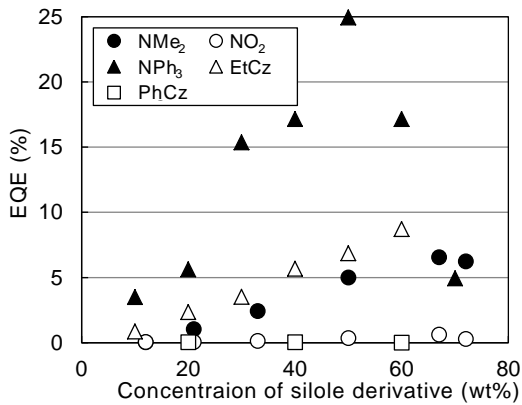
(2) シロール誘導体を添加した波長選択型有機光電変換素子の試作・評価

シロール誘導体の添加効果を評価するために、青色に選択的に吸収を有する有機光電変換素子の試作・評価を行った。図1(a)に作製した有機光電変換素子の-15MV/mの電界印加時における外部量子効率と添加したシロール誘導体のイオン化ポテンシャルの関係を示す。外部量子効率はシロール誘導体のイオン化ポテンシャルに対して指数関数的に変化する傾向が得られた。ここで、poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) に対して低いイオン化ポテンシャルのシロール誘導体を添加すると、外部量子効率とS/Nは共に向上した。一方、高いイオン化ポテンシャルを持つシロール誘導体を添加した場合は、F8BT (F8BT)単層の素子と比較しても性能が低下した。特に、イオン化ポテンシャルが5.53eVのNPh₃-シロールで最も高い特性が観測されており、シロール誘導体の添加が光電変換効率の向上に有効であると分かった。

発光量子収率は外部量子効率と逆の傾向を示し、シロール誘導体のイオン化ポテンシャルが小さくなるほど、発光量子収率は減少



(a)



(b)

図1 (a) シロール誘導体のイオン化ポテンシャルと外部量子効率・発光量子収率
(b) シロール誘導体の添加濃度と外部量子効率の関係

した。ここで、光励起で生成したキャリアの再結合確率が高いほど発光量子収率は高くなる。また、光電変換効率は逆に光励起で生成したキャリアが再結合せずに電極から取り出さえることで高くなる。そのため、図1に示すように外部量子効率と発光量子収率は逆の傾向を示したと結論付けられる。

図1(b)はシロール誘導体の添加濃度を変化させた時の外部量子効率を示す。いずれのシロール誘導体においても、添加量の増加に伴って、外部量子効率が増加して、50wt%程度の添加量の場合に最大値を示した。また、いずれの添加濃度においても NPh₃-シロールを用いた場合に外部量子効率が最大となり、最適なドーパントであることが示された。

図2に±15MV/mの電界印加時における外部量子効率及び発光量子効率の NPh₃-シロール添加濃度依存性を示す。添加濃度を増加させると、順バイアスと逆バイアス電界印加時のどちらの場合においても外部量子効率は増加し、50wt%で最も高い効率を示した。しかし、60wt%以上添加した場合は、外部量子効率が減少した。一方、発光量子効率は添加量を増大させると低下していき、50wt%添加時

に最小値を示した。また、50wt%以上添加した場合は、発光量子効率の増加が見られた。

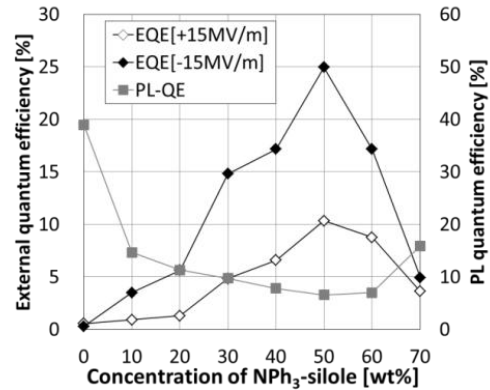
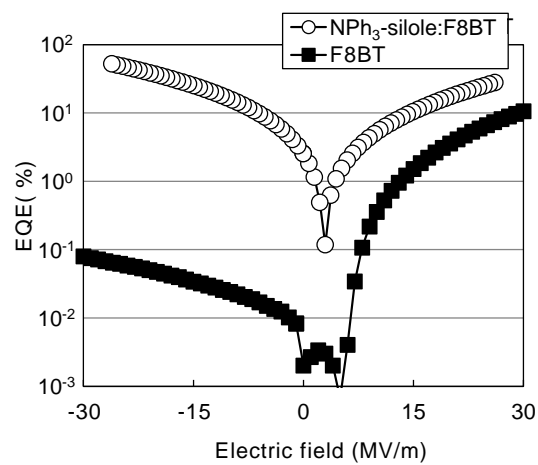
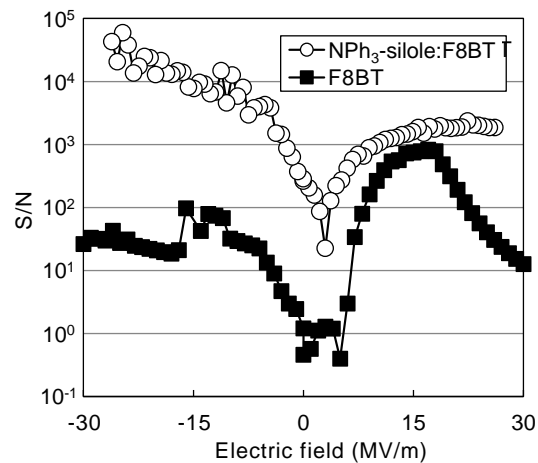


図2 NPh₃-シロールを用いた素子の添加量と外部量子効率及び発光量子収率



(a)



(b)

図3 NPh₃-シロールを50wt%添加した素子の (a) 外部量子効率及び (b) S/Nの印加電界強度依存性

発光量子効率は、光照射で生成した励起子の内、発光再結合に使われる割合を表したものである。つまり、発光量子効率の低下は光電変換層内でのキャリア再結合確率の低下

を示していると考えられる。キャリア再結合確率が低下する原因は、 NPh_3 -シロールが F8BT よりも低い HOMO レベルを有することにより、正孔が F8BT から NPh_3 -シロールに移動するためである。そのため、 NPh_3 -シロールの添加によって光電変換層内でキャリア分離効率が向上して、素子の外部量子効率が向上したと結論付けられる。一方、 NPh_3 -シロールを 60wt% 以上添加した場合は、シロールの凝集が顕著になる。そのため、凝集した NPh_3 -シロールが光励起で生成した励起子やキャリアの移動を妨げていると推測される。その結果、外部量子効率の低下及び蛍光量子効率の増加が観測されたと考えられる。

図 3 は NPh_3 -シロールを 50wt% とした素子の (a) 外部量子効率と (b) S/N を示す。 NPh_3 -シロールの添加濃度 50wt%、 -26MV/m の電界強度の条件下で最大の外部量子効率は 52%、S/N は 4.3×10^4 となった。以上の結果から、シロール誘導体の添加で、塗布法を用いた有機光電変換素子の作製及び高効率化が実現可能であることが示された。

(3) フェムト秒ポンプローブ法を利用した有機層中のキャリアダイナミクス評価

作製したサンプルフェムト秒ポンプローブ法を用いて過渡吸収特性を評価した。励起パルスの繰り返し周波数は 500Hz、集光スポットサイズは約 $0.3\text{mm}\phi$ であった。

図 4 に F8BT 中に添加した NMe_2 -シロールの濃度を変化させた薄膜の過渡吸収特性の励起強度依存性を示す。ここで、吸収変化量 (ΔOD) は有機薄膜の吸収率を考慮して、入射光を 100% 吸収したとした場合の吸収変化量として計算した。有機分子の励起状態や電荷分離によって生成するイオンや電子の吸収は主に赤外域に現れることから、赤外域での過渡吸収は光励起したキャリアの緩和過程を示していると考えられる。しかし、高分子材料では光励起だけではほとんどキャリアが発生しないため、初期の過渡吸収は主に F8BT の励起子を観測しているものであると

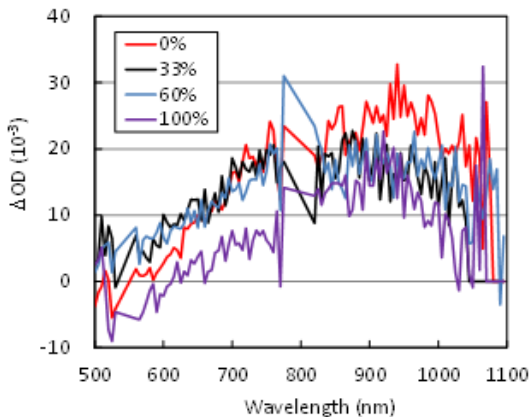


図 4 パルスレーザー照射 3ps 後の NMe_2 -シロール添加 F8BT 薄膜の過渡吸収スペクトル

考えられる。また、ポンプ光の波長である 480nm 付近では F8BT の吸収係数が大きいため、ポンプ光の照射で F8BT 中に励起子が生成される。その後、 NMe_2 -シロールへ電子が移動し、正孔が F8BT 中に残ることでキャリア分離が起こると考えられる。

図 5 に NMe_2 -シロール添加 F8BT 薄膜の添加量を変化させた時の (a) 600nm と (b) 900nm の吸収変化量を示す。600nm の結果は、 NMe_2 -シロール添加の添加によって吸収が増加したことを示しており、この結果は NMe_2 -シロールと F8BT を混合したことで光励起のキャリアが効率的に分離したことを示している。そのため、前述のようにこの材料の組み合わせで素子特性が向上したと結論付けられた。また、図 5 (b) に示すように、900nm の波長では全てのサンプルで 1ps 以下の速い領域で過渡吸収の励起強度依存性が見られた。さらに、 NMe_2 -シロールの添加濃度を増やすに従って、吸収変化量が小さくなった。一方、10ps 以上の遅い領域では吸収変化量に励起強度依存性が観測されなかった。詳細なキャリアダイナミクスは可視波長域での過渡吸収特性まで含めて議論する必要があるが、この結果から NMe_2 -シロール:F8BT 中のキャリアダイナミクスは下記のように推測される。

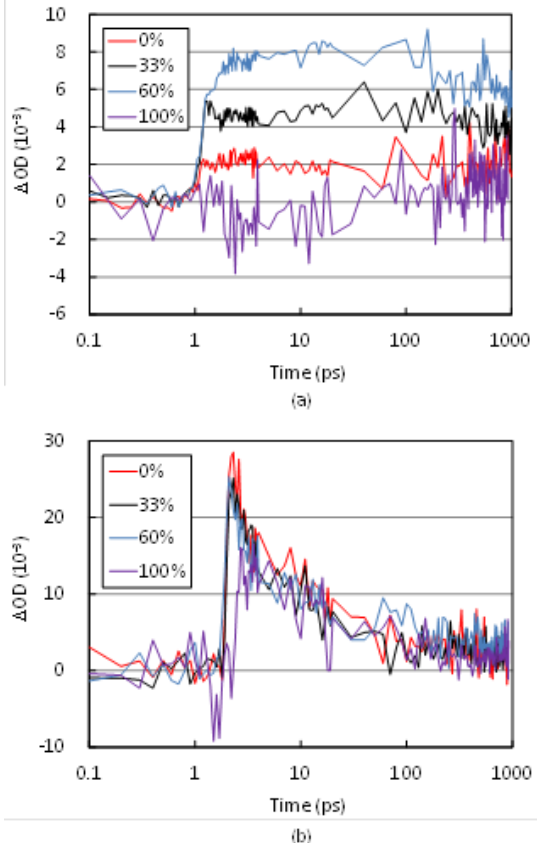


図 5 (a) 600nm と (b) 900nm における吸収の時間変化

一般的に、反応速度の次数は電子-正孔対

の濃度に依存し、高濃度の場合は二次の速度式に従う。つまり、1ps 以下の速い減衰は励起子の二次的な再結合による緩和過程を示している。また、10ps から 100ps の領域では励起強度依存性が観測されなかったことから、励起子のトラップや一次の再結合過程によるものである。さらに、100ps 以上の最も遅い領域では、光励起によって生成された励起子によって、NMe₂-シロールへ移動した電子や F8BT 中に残っている正孔の濃度、つまり NMe₂-シロール:F8BT 中のキャリア濃度を示していると推測される。そのため、100ps 以上の遅い領域での吸収変化量が NMe₂-シロールの添加濃度を増やすに従って増加する傾向が得られた。つまり、NMe₂-シロールの添加で有機層中でのキャリア発生効率の向上が示唆された。

最も素子特性が良かった NPh₃-シロールを用いた系の過渡吸収特性を測定した結果を示す。図 6 は異なる添加濃度の NPh₃-シロール:F8BT 薄膜の過渡吸収スペクトルを示す。この結果から、NPh₃-シロールを添加することで、特異的な吸収が 750nm 帯に現れた。つまり、これらの吸収帯が NPh₃-シロールの添加で新たに発生したものであり、キャリア分離効率を議論するためには、これらの波長帯の評価が重要であることが分かった。そのため、750nm において、精密な過渡吸収測定を行った。

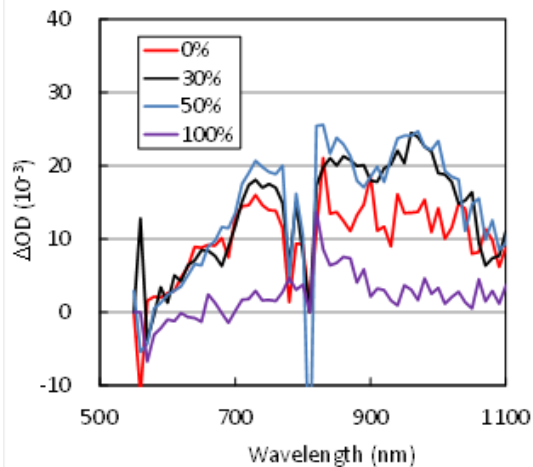


図 6 パルスレーザー照射 3ps 後の NPh₃-シロール添加 F8BT 薄膜の過渡吸収スペクトル

図 7 に 750nm における (a) 吸収の時間変化と (b) 吸収極大/100~500ps の範囲の吸収と NPh₃-シロール添加量の関係を示す。750nm の吸収極大は ps オーダーの超高速なホール移動に起因するものであり、吸収極大が増加していることがキャリア分離効率の向上を示唆している。そのため、NPh₃-シロールの添加量の増加に従って、吸収極大が増加していることが、NPh₃-シロールの添加がキャリア分離効率の向上に有効であると結論付けられる。

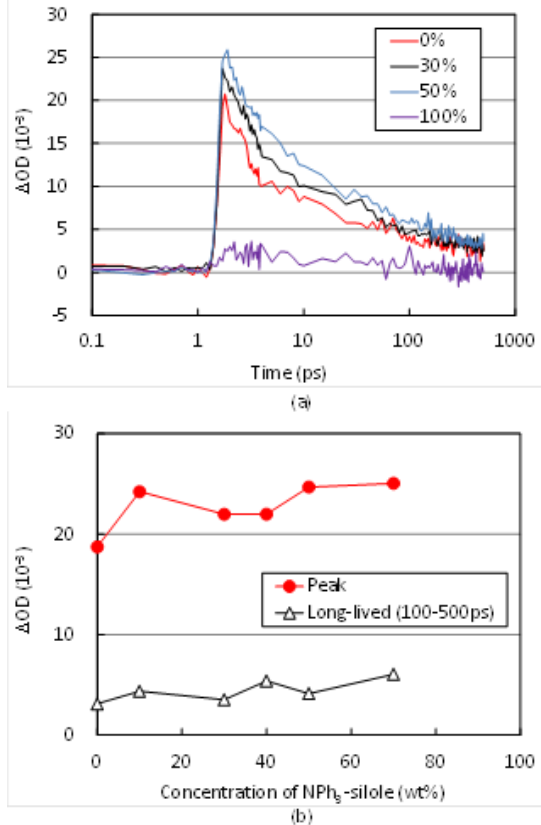


図 7 (a) NPh₃-シロール添加 F8BT 薄膜の 750nm における吸収の時間変化と (b) 吸収極大/100-500ps の吸収と NPh₃-シロール添加の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

- ① T. Fukuda, S. Kimura, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, Improved Signal-to-Noise Ratio of Green-Sensitive Organic Photoconductive Device by Doping Silole Derivative, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted, 査読あり
- ② T. Fukuda, S. Kimura, Z. Honda, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, Improved Optical-to-Electrical Conversion Efficiency by Doping Silole Derivative with Low Ionization Potential, *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 209, pp. 2324-2329 (2012), 査読あり, DOI: 10.1002/pssa.20122842
- ③ S. Kimura, T. Fukuda, Z. Honda, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, Doping Effect of Ethylcarbazole-Contained-Silole in Blue-Sensitive Organic Photoconductive Device, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 566, pp. 54-60 (2012), 査読あり, DOI: 10.1080/15421406.2012.701120
- ④ T. Fukuda, S. Kimura, Z. Honda, N. Kamata, Solution-processed green-sensitive organic photoconductive device using rhodamine 6G, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,

vol. 566, pp. 67-74 (2012), 査読あり, DOI: 10.1080/15421406.2012.701830

⑤T. Sakai, H. Seo, S. Aihara, M. Kubota, N. Egami, K. Mori, T. Fukuda, K. Hatano, N. Kamata, Doping Effect of シロール Derivative in Coumarin 30 Photoconductive Film, Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 568, pp. 74-81 (2012), 査読あり, DOI: 10.1080/15421406.2012.710188
他

〔学会発表〕(計 12 件)

①T. Fukuda, S. Kimura, Z. Honda, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, Doping effect of silole derivative on green-sensitive organic photoconductive device, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, p. 65, Tohoku Univ. (2012. 8. 30)

②T. Fukuda, S. Kimura, Z. Honda, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, A. Furube, Transient absorption and photoconductive characteristics of NPh₃-silole doped fluorene blend film, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 684-685, WINC AICHI (2011. 9. 29)

③S. Kimura, T. Fukuda, Z. Honda, N. Kamata, K. Mori, K. Hatano, Influence of Ionization Potential of Silole Derivative on Photoconductive Characteristics of Blue-Sensitive Organic Photoconductive Device, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, p. 54, Gyeongju, Korea (2011. 9. 17)

④T. Fukuda, S. Kimura, Z. Honda, N. Kamata, Green-sensitive organic photoconductive device using rhodamine 6G, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, p. 59, Gyeongju, Korea (2011. 9. 17)

⑤T. Sakai, H. Seo, S. Aihara, M. Kubota, N. Egami, K. Mori, T. Fukuda, K. Hatano, N. Kamata, Doping Effect of Silole Derivative in Coumarin 30 Photoconductive Film, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, p. 245, Gyeongju, Korea (2011. 9. 16)

他

〔図書〕(計 1 件)

①福田 武司, 鎌田 憲彦, 有機撮像素子-塗布プロセスでの波長選択性と高効率化-, 株式会社シーエムシー出版「有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価」, 第

13 章, 第 4 節, pp. 172-180 (2011)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福田 武司 (FUKUDA TAKESHI)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 40509121