

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350013

研究課題名(和文)有機半導体薄膜界面における非占有電子状態の系統的研究

研究課題名(英文)Unoccupied Electronic Structure at Interface of Organic Semiconductor films

研究代表者

金井 要 (Kanai, Kaname)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：10345845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、導電性高分子とフラーレンや、その誘導体を活性層に用いた有機薄膜太陽電池は、新しい性能を持つ太陽電池として、注目を集めてきた。本研究では、典型的な有機太陽電池の電子輸送性材料である様々なフラーレン誘導体の電子構造を、光電子分光と逆光電子分光を用いて直接観測し、分子構造と電子構造の関連を明らかにした。この研究成果は、今後の有機太陽電池の高効率化のための材料開発にとって、重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Organic photovoltaics (OPV) devices containing a polymer/fullerene-based bulk heterojunction, have attracted much interest because of their potential for low-cost, large-area, lightweight, and flexible devices with simple structures. The fullerenes and their derivatives bearing various functional group side chains have been used as n-type semiconductor materials in OPV devices with high-efficiency photoelectric conversion. Electronic structure of the fullerene derivatives has been systematically investigated in this study by photoemission and inverse photoemission spectroscopy. It was found that the electronic structures of the fullerene derivatives strongly depended on structural features, including the type of backbone, number of side chains, side chain length, and functional groups. Fundamental information about the electronic structure of fullerene derivatives obtained in this study can be expected to guide the synthesis of new molecules optimized for high-performance OPVs.

研究分野：物性物理学

キーワード：電子構造 有機半導体 有機デバイス 有機薄膜太陽電池 光電子分光 逆光電子分光

1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体薄膜を用いた新しいエレクトロニクスの研究・開発が盛んに行われている。本研究開始当初において、すでに有機電界発光素子(OLED)は薄型ディスプレイに実用化されていた。また、安価な製造コストや柔軟性など、新しい特性を持つ有機電界効果トランジスタ(OFET)と有機薄膜太陽電池(OPV)も、近い将来の実用化が期待されているのが現状である。

OLED や OFET、OPV のような有機デバイスは、性質の異なる数種類の有機半導体分子が活性層の材料として使用されている。そのため、有機デバイスの電気、光学特性には、有機半導体分子の性質が強く反映される。したがって、デバイスの性能向上のためには、新たな材料開発がきわめて重要となる。

有機半導体分子の材料開発の指針は、分子構造と電子構造の関連を解明し、より良いデバイス性能の発現が達成できる分子設計を行うことにある。そのためには、分子そのものや、分子の固体薄膜の電子構造を直接観測することが本質的に重要となる。

本研究の開始当初、有機半導体の電子構造の研究において残された大きな課題のひとつは、非占有電子構造(非占有電子状態)の系統的な理解であった。ここで、占有電子構造とは、フェルミ準位(E_F)より束縛エネルギーの高い、電子に占有された準位を指し、非占有電子構造とは E_F より運動エネルギーの高い、電子に占有されていない準位を指す。非占有電子構造は、光などの外的な刺激によって励起された電子を収容したり、電極から注入された電子を収容、輸送する準位であるため、これを知る事はあらゆる物性研究において重要である。

有機半導体の占有電子構造の研究は、これまで主に紫外光電子分光(UPS)を用いて多くの研究者によって精力的に進められてきており、有機半導体の HOMO のエネルギー、すなわち正孔注入障壁、正孔輸送準位の知見は蓄積されつつある。一方で、非占有電子構造の研究はきわめて遅れており、研究報告例は占有電子構造に比べ桁違いに少なかった。

物質の非占有電子構造を直接観測することができる最も有力な実験手法は、逆光電子分光(IPES)である。IPES の他にも非占有電子構造の情報を得ることができる手法はあるが、試料の種類や観測可能なエネルギー範囲に制約があったり、得られた結果の解釈が難しかったりして、真に直接観測が可能なものはない。それに比べ、IPES は比較的手軽に、様々な物質の非占有電子構造を直接観測することができるほとんど唯一の方法と言ってよい。

2. 研究の目的

以上の背景のもとに、本研究では以下のテーマを研究の目的とした。

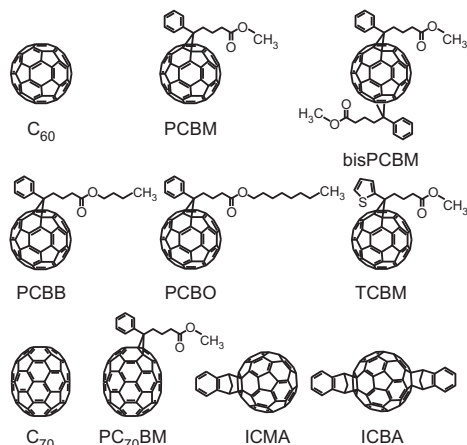


図1 本研究で扱った、OPV のアクセプター(n型)材料。

OPV および、有機デバイスの関連材料の非占有電子構造の解明

OPV は、光照射時の励起子生成と、ドナー・アクセプター界面における励起子の解離・電荷分離が起きる事で動作する。したがって、ドナーやアクセプター分子の HOMO と併せて LUMO のエネルギーを知ることは、励起子の束縛エネルギーの決定や、解放端電圧の成因を解明する上で必要不可欠である。そこで、本研究では UPS と IPES を用いて、OPV に用いられる様々なアクセプター材料、特に、図1に示したような典型的な OPV のアクセプター(n型)材料である各種フラーレン誘導体の非占有電子構造を明らかにすることを目的とした。これらの分子は、C₆₀ や C₇₀ といった基本的なフラーレン骨格に、様々な側鎖を付加した構造を持っており、その分子構造と電子構造の関連を突き止めることは、同様の材料開発にとって、重要な知見となる。

本研究では、最終的には、実験的に得られた電子構造の知見を OPV の性能との関連を検討することを研究のゴールに設定した。

さらに、OFET や OPV のための新しい有機デバイスの電極材料として注目を集めている金属ナノ粒子の電子構造の解明を行い、その高い電気伝導性の発現機構を解明することも目的とした。

3. 研究の方法

占有電子構造を観測する方法として、UPS を、非占有電子構造を観測する方法として、IPES 使用した。IPES は、申請者が、これまでに開発した有機試料用 IPES 装置を活用した。試料は、ITO や Si ウェハなどの導電性基板上に真空蒸着や、スピコーティングによって、各種フラーレン誘導体や金属ナノ粒子の薄膜を作製した。また、本研究では、実験データの解釈のために、密度汎関数法

(DFT)による分子軌道計算を行い、その結果を元に、UPS、IPES スペクトルのシミュレーションを行った。

4. 研究成果

本研究の成果は以下の3つに分けられる。

(1) 近年、有機太陽電池において最も重要なアクセプター材料の一つである PC₇₀BM を含め、OPV に関連する様々なフラレン誘導体分子の電子構造を、UPS と IPES を用いて、実験的に明らかにした。

(2) (1)の実験で得られた UPS と IPES スペクトルと DFT を用いた分子軌道計算との比較から、フラレン誘導体の側鎖と骨格の電子構造への影響について系統的な解釈を与えた。PCBM や PC₇₀BM では、側鎖からフラレン骨格へ僅かな電子供与があり、軌道エネルギーが不安定化するため、電子親和力が減少することを示した。これは C₆₀ や C₇₀ を用いた太陽電池に比べて、PCBM や PC₇₀BM を用いた太陽電池の解放端電圧が高い値を示すことを良く説明する。また、PC₇₀BM では、PCBM と比べてエネルギーギャップが狭窄化していることを示し、可視光域における吸収波長が広帯域化することを説明した。これは、PCBM を用いた太陽電池に比べて、PC₇₀BM を用いた太陽電池の短絡電流が大幅に向上することを良く説明する。

本研究では、以上の(1)と(2)で得られた実験的事実と有機太陽電池の変換効率との関係について、はじめて、系統的に論ずることができた。この研究成果は、有機太陽電池の動作原理の解明に向けた重要な知見を含むものであり、今後の有機太陽電池への高効率化への指針を与えるものである。

(3) 最近、OPV や OFET といった有機デバイスの電極材料として、やはり塗布プロセスが使える金属ナノ粒子が注目されている。従来の金属ナノ粒子電極は、塗布後に 150 °C 程度の高温加熱処理が必要であり、それに伴う素子の劣化が懸念されてきた。そこで、最近、岡山大学の金原らによって、加熱処理なしで高い導電性を発現する「 π 接合金ナノ粒子 (AuNPs)」が開発された。しかし、その高い導電性の発現機構に関しては明らかになっていなかった。そこで、本研究では、UPS と IPES を用いて、AuNPs の電子構造を直接観測し、高い導電性の発現機構を微視的な立場から説明することを試みた。その結果、配位子の最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)の差(エネルギーギャップ)と AuNPs 薄膜の電気伝導度との間に明白な相関を見出すことができた。さらに、ナノ粒子の表面に吸着している配位子はナノ粒子の表面状態と結合していること、ナノ粒子間の伝導に配位子間の相互作用が重要な役割

を果たしていることを見出すことができた。また、本研究では、実際に AuNPs を用いた OFET の作製、評価も行い、実際に作製した OFET が高い性能を示すことが分かった。

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7件)

- ① Yuichi Abe, Masayuki Kanahara, Kaname Kanai, Electronic Structure of Phthalocyanine Derivative-protected π -junction Au Nanoparticles, *Organic Electronics*, 査読有, vol. 15, 2014, pp. 3465-3470, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.035>,
- ② Rie Nakanishi, Ayumi Nogimura, Ritsuko Eguchi, Kaname Kanai, Electronic structure of fullerene derivatives in organic photovoltaics, *Organic Electronics*, 査読有, vol. 15, 2014, pp. 2912-2921, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.013>,
- ③ Ayumi Nogimura, Kouki Akaike, Rie Nakanishi, Ritsuko Eguchi, Kaname Kanai, *Organic Electronics*, 査読有, vol. 14, 2013, pp. 3222-3227, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.031>,
- ④ Harunobu Koike, Takashi Kubo, Kazuyuki Uchida, Masayuki Chikamatsu, Reiko Azumi, Kazuhiko Mase, Kaname Kanai, Direct observation of energy band development in a one-dimensional biradical molecular chain by ultraviolet photoemission spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 査読有, vol. 102, 2013, pp. 134103-1-4, 10.1063/1.4799493,
- ⑤ Kouki Akaike, Kaname Kanai, Yukio Ouchi, Kazuhiko Seki, Side chain effect on electronic structure of spin-coated films of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester and its bis-adduct, *Chemical Physics*, 査読有, vol. 415, 2013, pp. 31-35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.02.011>,

- ⑥ Kaname Kanai, Electronic structure of organic biradical molecular films, Journal of The Vacuum Society of Japan, 査読有, vol. 56, 2013, pp. 32-38, <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jvsj2/-char/ja/>,
- ⑦ Kaname Kanai, Electronic structure of Ionic Liquids, Journal of The Vacuum Society of Japan, 査読有, vol. 56, 2013, pp. 61-66, <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jvsj2/-char/ja/>,

[学会発表] (計 13 件)

- ① 中西利栄, 野木村あゆ美, 江口律子, 金井要, 有機太陽電池における n 型有機半導体分子の電子構造, 応用物理学会秋期学術講演会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道),
- ② 山根航, 古池晴信, 近松真之, 久保孝史, 西内智彦, 金井要, 電極修飾による両極性有機電界効果トランジスタの高性能化, 応用物理学会秋期学術講演会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道),
- ③ Kaname Kanai, Electronic structure of fullerene derivatives in organic photovoltaics, International Mini-Symposium on Organic Semiconductors: Their Electronic Structures and Device Physics, 2015 年 1 月 28 日, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉県),
- ④ Kaname Kanai, Electronic Structure of OPV-related acceptor molecules, JSPS-NSFC 二国間交流研究事業 "Workshop on Physics in Organic Optoelectronics", 2013 年 11 月 13 日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県),
- ⑤ 安部裕一, 金原正幸, 金井要, フタロシアン誘導体に保護された π 接合 Au ナノ粒子の電子構造, 応用物理学会秋期学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県),
- ⑥ 古池晴信, 山根航, 近松真之, 久保孝史, 金井要, 一重項ビラジカル分子 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた両極性有機電界効果トランジスタの作製と電極界面の電子構造の解明, 応用物理学会秋期学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県),

- ⑦ 古池晴信, 近松真之, 阿澄玲子, 小川一道, 久保孝史, 金井要, 一重項ビラジカル分子 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を用いた両極性有機電界効果トランジスタの作製, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府),
- ⑧ 野木村あゆ美, 赤池幸紀, 中西利栄, 江口律子, 金井要, PC_{70}BM 薄膜の電子構造と表面の膜形態, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府),
- ⑨ 安部裕一, 板子健太郎, 佐藤大気, 金井要, Au ナノ粒子が拡散した PEDOT:PSS 薄膜の電子構造, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府),
- ⑩ Kaname Kanai, Electronic structure at organic/metal-oxide interface, Workshop on Nature of Gap States in Organic Devices, 2012 年 12 月 18 日, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉県),
- ⑪ 古池晴信, 長谷川秀平, 水津理恵, 仲武昌史, 吉田弘幸, 金井要, 環状チアジラジカル BDTDA 薄膜の電子構造の解明, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学(愛媛県),
- ⑫ 佐藤幹夫, 東海林葵, 小泉健二, 間瀬一彦, 金井要, 共鳴光電子分光による有機半導体/ TiO_2 薄膜界面の電子構造の直接観測, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学(愛媛県),
- ⑬ 中西利栄, 北原義丈, 野木村あゆ美, 金井要, フラーレン誘導体の電子構造の系統的研究, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学(愛媛県).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :
 国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ
<http://kanai-tus.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

金井 要 (KANAI, Kaname)
東京理科大学・理工学部・准教授 研究者番号：10345845