

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654087

研究課題名(和文) ESRによる有機半導体光デバイス中のキャリア観測法の開拓

研究課題名(英文) Development of carrier observation method based on ESR techniques in organic semiconductor photodevices

研究代表者

黒田 新一 (Shin-ichi, Kuroda)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20291403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い光電変換効率を示すことから近年注目される導電性高分子/フラーレン複合体におけるキャリアの伝導機構や再結合過程を、電子スピン共鳴(ESR)法や伝導測定から明らかにした。結晶性の高い高分子を用いた複合体では、正・負のキャリア2つずつが同時消滅する4分子再結合過程が室温まで観測された。この過程は、高い規則構造を持つ高分子に生成されるバイポーラロンに起因すると考えられる。また、フラーレン混合比率の変化に伴うキャリア移動度の変化をFET特性から直接求めた。正孔移動度は分子配向の変化を反映して変化し、電子と正孔の移動度が等しくなる混合比率で最も光電変換効率が向上することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The blend films of conducting polymers and fullerenes have been widely studied for photovoltaic applications. In this study, conduction and recombination mechanisms of charge carriers in these blend films are clarified by using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, together with the conductivity measurements. The blends using semicrystalline polymers exhibit quadrimeric recombination kinetics of photogenerated carriers, where two positive polarons on the polymer chain and two fullerene radical anions annihilate simultaneously, up to room temperature. This process presumably originates from the formation of doubly-charged bipolarons on the ordered polymer chain. In addition, carrier mobilities are directly determined from the FET characteristics. The hole mobility depends on the mixing ratio of the fullerene through the change of polymer orientation. It is clarified that the photon-to-current efficiency shows maximum where the electron and hole mobilities match each other.

研究分野：有機固体物性、磁気共鳴

キーワード：共役高分子 フラーレン 電子スピン共鳴 光伝導 有機電界効果トランジスタ 有機光電変換デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

導電性高分子やフラーレンなどの有機半導体を用いた光電変換デバイスは、近年、変換効率が 10% に迫る高性能素子が開発されるなど、著しい性能向上が実現している。これらの高い変換効率の起源や、デバイス中のキャリアの伝導機構の解明は、高性能素子の開発につながる物性研究の重要な課題である。従来、これらの物性研究には電氣的及び分光的手法が主に用いられていた。一方、研究代表者らは、有機デバイス中のキャリアのスピンを直接検出する新しい手法として電子スピン共鳴 (ESR) 法の適用を提案し、有機電界効果トランジスタ (FET) 中のキャリアの ESR 観測に世界で初めて成功し、キャリア波動関数や局所分子配向の解明など、有機デバイスの物性解明に新展開をもたらした。さらに、研究代表者らは光誘起 ESR (LESR) 法を用い、結晶性の高い導電性高分子である P3HT と C<sub>60</sub>、あるいは可溶性フラーレン PCBM の複合体薄膜における光キャリアの研究をすすめ、2 つの正キャリアと 2 つの負キャリアが同時消滅する 4 分子再結合過程などの新規な光キャリアダイナミクスを解明してきた。一方で、実際にデバイスが駆動する室温付近では、従来の LESR 手法では微弱な信号の観測が困難であった。LESR 法を光電流が観測される室温付近まで適用できれば、ミクロなキャリア特性とマクロなデバイス駆動をつなぐ革新的な知見が期待されるが、そのような研究はほとんど報告されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、LESR 法におけるキャリア観測を室温まで可能とし、光生成キャリアによる ESR 信号を光電流と共に観測することで、光電変換素子における光キャリアの電子状態や再結合過程の新たな知見を得ることを目的とした。対象とする材料は、典型的な太陽電池材料として期待される、導電性高分子と PCBM の複合体膜、及びそれを用いた光伝導セルである。また、これらの複合体薄膜における伝導機構をより深く理解するため、両極性 FET 素子を作製し、FET 特性から正・負のキャリアの移動度を明らかにする。それとともに、キャリアの電場誘起 ESR (FI-ESR) 観測を行い、デバイス界面に蓄積されたキャリアの電子状態や局所分子配向をミクロな観点から明らかにする。これらの知見に基づき、高移動度の FET 素子や、高い変換効率を示す光電変換デバイス開発指針を得ることを目指した。さらに、トランジスタ構造を用いた高分子の単体薄膜への正・負キャリアの注入、及びその FI-ESR 観測に挑戦し、正・負のキャリアの波動関数などのミクロ情報を同一材料において明らかにする研究を推進した。

### 3. 研究の方法

導電性高分子/フラーレン複合体では、照射射により光誘起電荷分離が起こり、高分子上の正ポーラロン、及びフラーレンのラジカルアニオンが生成され、これらが正・負のキャリアとして光伝導を担う。これらのキャリアは LESR 法により直接観測でき、信号の g 値の違いに基づき正・負のキャリアの情報を独立に取得できる。本研究では、LESR 法の時間分解能を向上すると共に、レーザーパルスに同期した積算システムを構築することにより、室温近傍でも光キャリア (正ポーラロン) の観測を可能とした。対象とする物質は、高結晶性の導電性高分子である P3HT と PBTTT、結晶性の低い MEH-PPV、及び、ドナー・アクセプター (DA) 型構造を有する PCDTBT と PCBM の複合体である。LESR 信号強度の励起光強度依存性や時間応答特性の解析により、光キャリアの再結合過程をミクロに調べた。同様に、複合体薄膜を用いた光伝導セルにおいても、光電流の解析から再結合過程を評価した。

一方、複合体の FET は、低ドーピング Si/SiO<sub>2</sub> 基板上有機半導体薄膜を形成し、その上部にソース/ドレイン電極を形成することにより作製した。FI-ESR 法は、FET のゲート電圧印加により界面に蓄積されたキャリアを直接観測できる。FI-ESR 信号の g 値からキャリアの電子状態やダイナミクスを明らかにすると共に、g 値や線幅の角度依存性から、界面における局所分子配向を評価した。

また、導電性高分子の単体膜への電子と正孔の注入には、イオン液体をゲート絶縁膜とするトランジスタ構造を用いた。高分子材料には、電子と正孔の移動度が近く、有機発光素子などへの応用が期待される F8BT を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 導電性高分子/PCBM 複合体における光キャリアの再結合

導電性高分子 P3HT と C<sub>60</sub>、あるいは PCBM の複合体では、2 つの正ポーラロンと 2 つの C<sub>60</sub> アニオンが 4 体消滅する 4 分子再結合過程が研究代表者らの LESR 測定から明らかになっている。この新規な再結合過程の起源として、高いキャリア移動度を示す立体規則性高分子では、2 つの正ポーラロンがバイポーラロン (またはポーラロン対) を形成し 4 分子再結合をもたらす可能性が考えられる。4 分子再結合定数の温度依存性は、低温での温度によらないトンネル型から、高温での熱活性化型ヘクロスオーバーするが、これまでの測定は高温で LESR 信号が減少することから、約 150 K 以下に限られていた。本研究では、過渡信号の積算により、室温まで測定領域をひろげることに成功した。

P3HT/PCBM 複合体では、LESR 信号の減衰は温度上昇と共に早くなり、再結合時間が減少した。さらに、室温付近でも 4 分子再結合型

の減衰曲線が観測された。また、LESR 信号強度の光強度( $I$ )依存性も、2分子型の  $I^{0.5}$ ではなく、4分子型の  $I^{0.25}$ でよく再現された。再結合定数の温度依存性は 150 K から室温まで活性化型に従い、活性化エネルギーは約 0.1 eV と求めた。一方、P3HT に比べてさらに結晶性が高い高移動度高分子材料である PBTTT と PCBM の複合体においても LESR 観測を行い、P3HT の場合と同様な 4 分子再結合過程を観測した。PBTTT の場合、P3HT に比べて LESR 信号の減衰が速く、大きな再結合定数を持つことが明らかになった。この結果は、PBTTT の高い結晶性を反映し、P3HT に比べて高い移動度を持つことと符合する。

また、光キャリアの 4 分子再結合過程は、平行電極構造を持つ光伝導セル(サーフェスセル)における光伝導測定からも確認された。サーフェスセル構造は、大きな電極間距離によりキャリアの走行時間が長くなるため、光電流の減衰における再結合の寄与がクローズアップされる。実際に、P3HT/PCBM 複合体、及び、PBTTT/PCBM 複合体を用いたサーフェスセルの光伝導測定から、4 分子再結合過程が明瞭に示された。さらに、光電流とトランジスタの同一試料による測定により、電子と正孔がともに流れる両極性領域では再結合が抑制されることを実証した。これに対して、不規則な構造をとる MEH-PPV では、4 分子再結合は全く観測されず、通常の半導体と同じ 2 分子過程のみとなることがわかった。このことは 4 分子再結合が高い構造規則性をもつ高分子のみに特徴的にみられる現象であることを強く示唆する。

(2) ドナー・アクセプタ型導電性高分子 PCDTBT/PCBM 複合体薄膜を用いた両極性 FET とその FI-ESR 観測

ドナー・アクセプタ(DA)型共重合体である PCDTBT と PCBM の複合体は、変換効率が 7% を超える高効率な有機太陽電池材料として注目されている。本研究では、PCDTBT/PCBM 複合体について、正・負キャリアの移動度を電界効果トランジスタ(FET)構造により直接評価した。移動度の PCBM 混合比依存性を測定した結果、PCDTBT 上の正キャリアは PCBM 混合による移動度の変化がごくわずかであることがわかった。これは、P3HT 系では PCBM 混合により移動度が顕著に低下することと対照的であり、PCDTBT はアモルファス的で PCBM 混合による構造変化が少ないのに対し、P3HT は結晶性が高く構造変化が大きいためと考えられる。このため、正・負キャリアの移動度がバランスする質量比は、P3HT/PCBM 複合体では 1:1、PCDTBT/PCBM 複合体では 1:4 近傍となり、それぞれ光電変換効率が最大となる濃度とほぼ一致することがわかった。この結果は、正・負キャリアの移動度のバランスが高効率太陽電池の設計上重要な因子であることを実験的に示している。

さらに、PCBM 混入による界面分子配向の変

化を、FI-ESR 法により直接調べた。ESR 信号の角度依存性から、PCDTBT/PCBM 複合体では、PCBM 比率を変えても  $g$  値の異方性は大きく変化せず、界面分子配向の変化が小さいことが明らかになった。この結果は、PCDTBT の配向性が PCBM 濃度によらず低いことを反映しており、正孔移動度の PCBM 濃度依存性が小さいことと符合する。一方、結晶性の高い P3HT では、PCBM の混入により界面の分子配向が乱れ、移動度が顕著に低下する。これらの結果は、複合体薄膜における分子配向とキャリア移動度、及び光電変換効率の相関を示す新規な知見を与えている。

(3) イオン液体トランジスタを用いた導電性高分子への両極性キャリア注入と ESR

有機太陽電池や有機電界発光素子では、電子と正孔が共にデバイス機能を担う。一方、これらの有機デバイスにおける両極性キャリアの ESR 観測は、これまで導電性高分子/フラーレン複合体に限られてきた。本研究では、薄膜トランジスタ(TFT)構造を用いて高分子の単体薄膜に正・負のキャリアを生成し、FI-ESR 法によりその電子状態を調べた。キャリアの高効率注入のため、イオン液体をゲート絶縁膜に用いた TFT を作製し、導電性高分子 F8BT に正・負のキャリアを注入した。TFT に印加するゲート電圧の極性により、正キャリア、及び負キャリアの FI-ESR 信号が明瞭に観測された。正・負のキャリアの信号は異なる  $g$  値を示し、 $g$  値の自由電子の値からのシフトは負キャリアで顕著に大きくなった。このことは、産総研の下位による  $g$  値の DFT 計算ともよく一致しており、負キャリアの波動関数がベンゾチアジアゾール(BT)基の硫黄原子上で大きくなることを反映する。また、 $g$  値の角度依存性を DFT 計算の結果と比較した結果、高分子鎖は基板面内にあるが、分子面は面直方向から面内方向までランダムに配向することが明らかになった。F8BT の分子骨格におけるフルオレン基とチアジアゾール基間の分子面の回転角の分布が示唆される。

本研究で得られたキャリアのミクロ情報は、正キャリアと負キャリアが共に機能発現を担う発光素子や有機太陽電池の機能解明に有用であり、今後、ESR 法に基づく素子評価手法の発展が期待される。

## 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 11 件)

- (1) H. Tanaka, E. Sawada, K. Azuma, and S. Kuroda, "Direct probing of gate-bias stress effect in organic transistors by electron spin resonance spectroscopy", Appl. Phys. Express 8, (2015) 051603-1-4.
- (2) 黒田新一, 「電子スピン共鳴法を用いた有

- 機エレクトロニクス材料およびデバイスの研究」, 電子スピサイエンス, 第 13 巻 春号 (通号 24) (2015) 4-11.
- (3) T. Harada, H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka and S. Kuroda, "Signature of the insulator-metal transition of a semicrystalline conjugated polymer in ionic-liquid-gated transistors", *Appl. Phys. Express* 8, (2015) 021601-1-4.
- (4) Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya, and S. Kuroda, "Low-temperature carrier dynamics in high-mobility organic transistors of alkylated dinaphtho-thienothiophene as investigated by electron spin resonance", *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 033301-1-5.
- (5) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, and S. Kuroda, "Microscopic Signature of Metallic State in Semicrystalline Conjugated Polymers Doped with Fluoroalkylsilane Molecules", *Adv. Mater.* 26, (2014) 2376-2383.
- (6) H. Ito, T. Tokai, J. Suzuki, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Photocarrier Recombination of Polymer/Fullerene Composites in Surface-Type Photocells", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, (2014) 01AB09-1-4.
- (7) 黒田新一, 「有機エレクトロニクス材料・デバイスの ESR 研究」, 電子スピサイエンス, 第 11 巻 春号 (通号 20) (2013) 30-35.
- (8) H. Ito, T. Iwata, S. Watanabe, and S. Kuroda, "Balanced Ambipolar Transport of the Composite Film of a Carbazole-Benzothiadiazole Copolymer with a Fullerene Derivative", *Appl. Phys. Express* 6, (2013) 051601-1-3.
- (9) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, K. Kaneko, K. Marumoto, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Kuroda, "Electron spin resonance observation of charge carrier concentration in organic field-effect transistors during device operation", *Phys. Rev. B*, 87, (2013) 045309-1-7.
- (10) Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe, and S. Kuroda, "Variable-Range Hopping Conduction in Ion-Gel-Gated Electrochemical Transistors of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)", *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, (2012) 114721-1-4.
- (11) Y. Shimoi, K. Marumoto, and S. Kuroda, "Theoretical ESR g Values in Rubrene and Oligoacenes: Implication to Molecular Orientation at Interfaces in Organic FETs", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 566, 33-37 (2012).
- [学会発表](計 20 件)
- (1) 黒田新一, 「有機エレクトロニクス材料およびデバイスの ESR」, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年), 領域 3, 領域 7, 領域 5 合同シンポジウム「スピン分光法の最近の現状と展望」, 22pAD-2, 早稲田大学早稲田キャンパス, 東京, 2015 年 3 月 21-24 日 (招待講演)
- (2) S. Kuroda, "Electron Spin Resonance Studies of Organic Electronic Materials and Devices", Joint conference of APES2014, IES, SEST2014 (APES-IES-SEST2014), Nara, Japan, November 12-16, 2014. (平成 26 年度電子スピサイエンス学会受賞講演「電子スピ共鳴法を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスの研究」)
- (3) S. Kuroda, "ESR spectroscopy of charge carriers in recent high-mobility organic transistors", 5th international meeting on spin in organic semiconductors (SpinOS), Himeji, Japan October 13-17, 2014. (Invited)
- (4) S. Kuroda, Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya, "Direct observation of field-induced charge carriers in high-mobility transistors of polycrystalline C10-DNTT by ESR", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2014), Turku, Finland, June 30-July 5, July 4, 2014. (Oral)
- (5) 黒田新一, 中村悠基, 西尾聡志, 田中久暁, 下位幸弘, 「イオン液体トランジスタ構造を用いた導電性高分子へのキャリアドーピングと ESR」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 8aAL-4, 中部大学, 愛知, 2014 年 9 月 7-10 日
- (6) 黒田新一, 西尾聡志, 安藤良洋, 田中久暁, 伊東裕, 「イオン液体トランジスタによる導電性高分子 PBTBT の電子状態制御と ESR」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 28aAN-3, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川, 2014 年 3 月 27-30
- (7) S. Kuroda, "ESR observation of field-induced charge carriers in high-mobility organic transistors", the 12th European Conference on Molecular Electronics (ECME2013), September 3-7 (3), London (Imperial college). (Oral)
- (8) 黒田新一, 「電場誘起 ESR 法による有機半導体のキャリア観測」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 領域 7, 領域 3 合同シンポジウム「有機半導体におけるスピン自由度と電荷ダイナミクス」, 27pDK-3, 徳島

- 大学、徳島、2013年9月25-28日（招待講演）
- (9) 黒田新一、「高移動度有機トランジスタ中のキャリア ESR 観測」、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日 立命館大学（滋賀県）（招待講演）
- (10) 黒田新一、木下裕太郎、長谷川裕哉、田中久暁、下位幸弘、瀧宮和男、「高移動度分子 C8-BTBT の電子状態」、日本物理学会第68回年次大会、27pXP-3、広島大学、広島、2013年3月26-29日
- (11) H. Ito, T. Tokai, J. Suzuki, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Photocarrier recombination of polymer/fullerene composites in surface-type photocells", 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, March 17-19, 2013, 福岡（福岡県）
- (12) H. Ito, T. Tokai, J. Suzuki, S. Watanabe, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Photocurrent of Polymer/fullerene Composites in Surface-Type Photocells", BIT's 2nd Annual World Congress of Nanoscience and Nanotechnology, October 26-28, 2012, Qingdao, China (Invited).
- (13) 黒田新一、長谷川裕哉、田中久暁、「立体規則性ポリチオフェン/可溶性フラレン複合体における光キャリアの再結合過程」、日本物理学会2012年秋季大会、20pHA-4、横浜国立大学、神奈川、2012年9月18日-21日
- (14) H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Variable-Range Hopping Transport in Ion Gel-Gated Electrochemical Transistors of Regioregular Conjugated Polymers", IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), September 23-28, 2012 横浜（神奈川県）
- (15) H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, K. Takimiya, and S. Kuroda, "ESR Observations of Charge Carrier Dynamics in Thienothiophene-Based High-Mobility Transistors" 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES2012), Beijing, China, October 11-15, 2012 (Invited).
- (16) H. Tanaka and S. Kuroda, "ESR Observation of Low-Temperature Carrier Dynamics in High-Mobility Organic Transistors of a Thienothiophene-Based Small Molecule C8-BTBT" The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2012), Tokyo, September 6-8, 2012.(Invited)
- (17) S. Kuroda, H. Tanaka, S. Watanabe, and Y. Shimoi, "ESR Studies of Charge-Carrier g-values and Interfacial Molecular Orientation in High-Mobility Organic Transistors", The Second International Symposium on Electron Spin Science (ISESS), Sendai, July 24, 2012. (Oral)
- (18) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, K. Marumoto, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Kuroda, "Direct Observation of Charge Carrier Concentration in Operating Organic Transistors by Electron Spin Resonance", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), Atlanta, July 11, 2012. (Oral)
- (19) H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, K. Takimiya, and S. Kuroda, "ESR Observation of Charge Carriers in High-Mobility Organic Transistors of a Thienothiophene-Based Small Molecule C8-BTBT", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), Atlanta, July 12, (July 9-13) 2012.
- (20) H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, S. Kuroda, "Variable-range hopping conduction behavior in ion gel-gated thin-film transistors of regioregular poly(3-hexylthiophene)", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), Atlanta, July 10, 2012.

#### 〔その他〕

##### 受賞

黒田新一、平成26年度電子スピンスイエンス学会賞「電子スピン共鳴法を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスの研究」

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

黒田 新一 (KURODA SHIN-ICHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20291403