

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790040

研究課題名(和文) 分子配向が制御された界面におけるキャリア注入機構の解明

研究課題名(英文) Analysis of charge-carrier injection at molecular orientation-controlled interfaces

研究代表者

松島 敏則 (Matsushima, Toshinori)

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：40521985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子配向制御により光吸収量、キャリア移動度、励起子拡散長、HOMO-LUMO差を向上させ、有機太陽電池の変換効率を約3倍に向上させることに成功した。冷間等方圧加圧を行うことでキャリア移動度を約2000倍に向上させ、有機EL、有機トランジスタ、有機太陽電池特性を向上させることに成功した。また、熱間等方圧加圧により圧縮した有機粉末をトランジスタ動作させることに成功した。熱間等方圧加圧により有機・無機ペロブスカイト薄膜のモルホロジーを改善した結果、太陽電池特性が向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Control of molecular orientation led to an enhancement in light absorption, carrier mobilities, exciton diffusion lengths, and HOMO-LUMO differences, resulting in a significant enhancement in organic solar cell efficiencies three times. Cold isostatic pressing of an H2PC film was found to enhance its hole mobility 2000 times as well as performances of organic light-emitting diodes, organic thin film transistors, and organic solar cells. Operation of organic transistors containing organic powder compressed with hot isostatic pressing as a semiconductor was demonstrated to be possible. Hot isostatic pressing of organic-inorganic perovskite layers was very effective for improving perovskite film morphology and enhancing solar cell characteristics.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：分子配向 イオン化ポテンシャル キャリア移動度 有機太陽電池 表面ダイポール 開放電圧 冷間等方圧加圧 熱間等方圧加圧

1. 研究開始当初の背景

通常の積層型の有機デバイスではヘテロ接合界面に大きなキャリア注入障壁があるために、デバイスが高電圧駆動化してしまうことが問題である。申請者は、ラビングによりチオフェンオリゴマー(6T)を基板に対して垂直配向から面内配向に変化させることに成功した(Matsushima et al., Appl. Phys. Lett. 98, 253307 (2011))。このラビング層を正孔注入層として有機 EL に応用したところ、垂直配向の時と比較して、面内配向させることで 50 mA/cm²における駆動電圧が約 40% 減少し、駆動電圧が減少したためにエネルギー変換効率が約 26% 向上することを見出した(Matsushima et al., J. Appl. Phys. 112, 024503 (2012))。つまり、分子配向を制御することで、ヘテロ接合界面におけるキャリア注入の問題を解決できる可能性がある。他の材料系においても同様な効果が得られており、分子配向を制御することは駆動電圧を減少させるための汎用性が高い手法であることを確認した。

分子配向により表面ダイポールが変化するために有機薄膜のイオン化ポテンシャルや電子親和力が変化することが知られている(Nature Mater. 7, 326 (2008)や Ying and Matsushima et al., Org. Electron. 13, 1853 (2012))。また、スタックの方向(ヘリンボーン構造などの分子短軸方向)では有機分子間の波動関数の重なりが大きくなるために有機薄膜のキャリア移動度が大きく向上することが知られている(J. Chem. Phys. 118, 3764 (2003))。つまり、分子配向によりダイポールや波動関数の重なりが変化したために、ヘテロ接合界面におけるキャリア注入効率が向上し、申請者の有機 EL 素子の駆動電圧が減少した可能性がある。しかし、このことはまだ推測の段階であり、駆動電圧が減少した理由ははっきり分かっていない。分子配向により有機デバイスの駆動電圧をさらに減少させることを目指すためには、ヘテロ接合界面における分子配向とキャリア注入の関係性を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、キャリア注入に影響を及ぼすと考えられるキャリア注入障壁と波動関数の重なりについて検討を行うことから、ヘテロ接合界面における分子配向とキャリア注入の関係を明らかにすることを目指す。このために研究期間内に次のことを明らかにする。

(1)ITO 電極や金属電極の表面で分子配向を精密に制御するための技術確立する。この分子配向が制御されたサンプルを用いて表面ダイポールの向きや強さが有機薄膜のイオン化ポテンシャルや電子親和力などの電子物性に及ぼす影響を明らかにする。

(2)分子軌道計算により有機分子の構造と電子状態を最適化する。この結果から、分子配

向が波動関数の重なりに及ぼす影響を明らかにする。

(3)シングルキャリアデバイスを作製し、電流密度-電圧特性を測定する。これまでの研究で得られた分子配向特性、電子物性、波動関数の重なり、および電気物性の結果を基にして、キャリア注入障壁と波動関数の重なりがヘテロ接合界面におけるキャリア注入に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

水素末端されたチオフェンオリゴマー(H-6T)、フッ素で置換されたチオフェンオリゴマー(F-6T)、アルキル鎖で置換されたチオフェンオリゴマー(C6-6T)を合成し、ラビングにより分子配向を制御した際のイオン化ポテンシャルを光電子収率分光により測定した。H-6Tを一軸ラビングもしくは多軸ラビングし、その上に 50nm の H-6T を成膜した。さらにその上に 50 nm の PTCBI を成膜した。H-6T と PTCBI の積層膜を用いて太陽電池を作製した。

メタルフリーフタロシアニン(H₂PC)薄膜に 200MPa・60 分間の条件で冷間等方圧加工を行った際の分子配向特性およびキャリア伝導特性について検討した。有機粉末を冷間等方圧加工もしくは 90 °の温水を使った熱間等方圧加工で圧縮し、トランジスタ駆動させることを試みた。また、有機・無機ペロブスカイト薄膜に熱間等方圧加工を行うことでモルホロジーおよび太陽電池特性を向上させることを試みた。

4. 研究成果

まず最初に H-6T、F-6T、C6-6T の分子配向とイオン化ポテンシャルの関係について検討した。ラビングにより H-6T の分子配向を基板に対して垂直配向から水平配向に制御すると、膜表面から内部に向かう表面ダイポールが増強されるために、イオン化ポテンシャルが約 0.4 eV 増加することを見出した。電子吸引性のフッ素で置換された F-6T が垂直配向していると強力な表面ダイポールが形成されるが、面内配向すると表面ダイポールが弱まるためにイオン化ポテンシャルが約 0.6eV 減少した。一方、電子供与性のアルキル鎖で置換された C6-6T が垂直配向していると逆向きのダイポールが形成されているが、面内配向すると表面ダイポールが弱まるために、イオン化ポテンシャルが約 0.1eV 増加することわかった。つまり、本研究で観測されたイオン化ポテンシャルが増減する量や方向は、膜表面に形成される表面ダイポールの強さや向きで制御可能であることがわかった。

ラビングした H-6T の上にホモエピタキシャル的に H-6T を成長させると、H-6T が基板に面内配向することが分かった(図 1a)(Solar Energy Materials & Solar Cells, 123, 81-91 (2014))。さらに、一軸ラビング

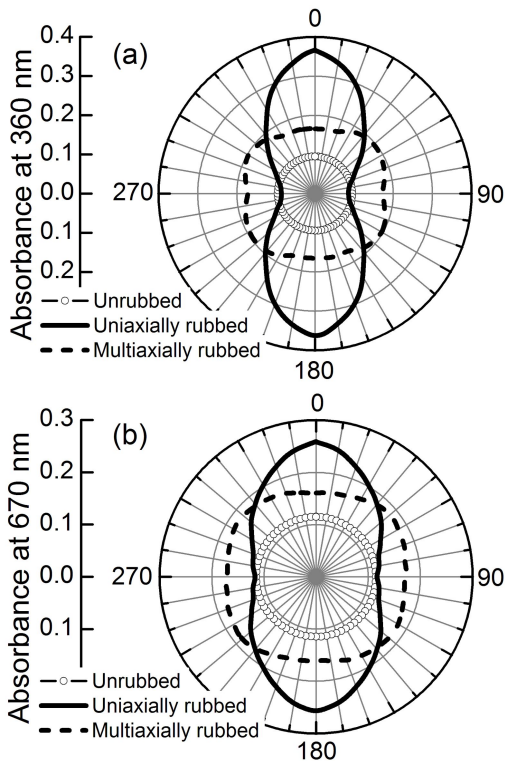


図 1. (a)H-6T と(b)PTCBI の偏光吸収の角度依存性. ラビングしていないサンプルと比べると一軸ラビングしたサンプルと多軸ラビングしたサンプルの角度依存性の面積が大きくなっていることは、H-6T と PTCBI が面内配向している割合が増加したことを示す. 一軸ラビングしたサンプルにおいては、ラビング方向に大きな偏光吸収が観測され、H-6T と PTCBI がラビング方向に一軸配向していることがわかった. 一方、多軸ラビングしたサンプルからは偏光吸収の角度依存性はほとんどなかった. つまり、H-6T と PTCBI が面内ランダム配向していることを示す.

した層上では H-6T は一軸配向するが、多軸ラビングした層上では H-6T は面内ランダムに配向することを見出した. 配向した H-6T 上に PTCBI を成長させると、同様に PTCBI が配向することを見出した(図 1b). このことは PTCBI が H-6T 上でヘテロエピタキシャル的に成長していることを示すものである. P 層として H-6T と N 層として PTCBI を用いた有機太陽電池を作製し、分子配向が太陽電池特性に及ぼす影響を検討した. 一軸ラビングと多軸ラビングの差は見られなかったが、ラビングにより H-6T と PTCBI を水平配向させると短絡電流、開放電圧、フィルファクターが向上することを見出した(図 2). 変換効率については約 3 倍に向上した. 各種検討を行った結果、分子配向制御により光吸収量が増加した、キャリア移動度が増加した、励起子拡散長が増加した、有機太陽電池の開放電圧に影響を及ぼすことが知られている HOMO-LUMO 差が増加したために、太陽電池特性が向上したことを突き止めた.

前年度まではラビング法により分子配向

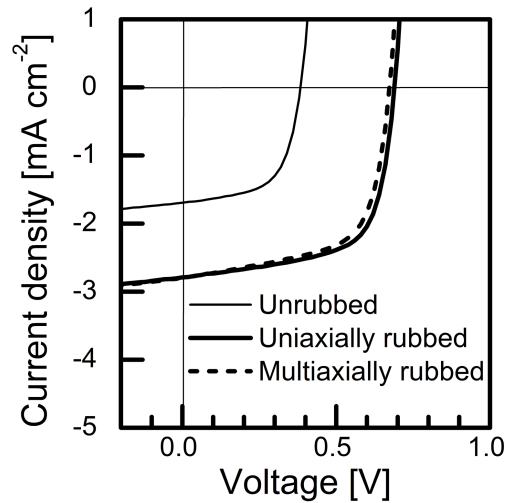


図 2. ラビングしていない太陽電池、一軸ラビングした太陽電池、多軸ラビングした太陽電池の電流密度-電圧特性(AM1.5, 100mW/cm² の擬似太陽光下で測定した).

を制御することを試みてきた. しかし、この方法で分子配向を高度に制御することは難しかった. そこで次年度は、有機薄膜中の分子配向を制御するために様々な手法を検討することから着手した. その結果、冷間等方圧加圧法を用いると分子配向が変化することを見出した(Applied Physics Letters 105, 243301 (2014)). 真空蒸着法で成膜した H₂PC 薄膜に 200MPa・60 分間の条件で冷間等方圧加圧を行うと、キャリア移動に劣る c 軸方向からキャリア移動に優れた a 軸方向に分子配向が変化することを見出した. 冷間等方圧加圧により分子配向を制御することで、H₂PC バルクのホール移動度が約 2000 倍に向上することを見出した(図 3). また、電極から染み出した電子雲と H₂PC の軌道の重なりが向上するために、電極から H₂PC 薄膜へのホール注入効率も向上することを見出した. 別途の研究で、膜中の空隙が押し潰されること、キャリアトラップが減少することもキャリアの注入と輸送が向上した原因であること

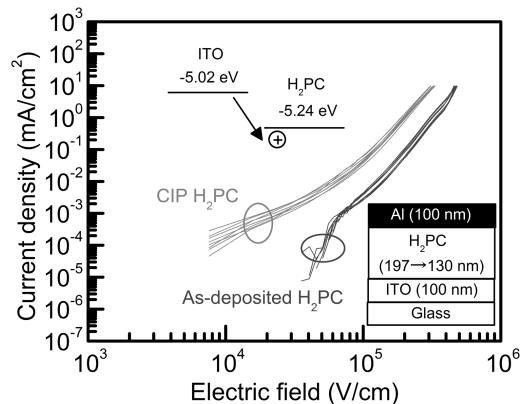


図 3. 冷間等方圧加圧(CIP)を行っていない H₂PC 薄膜と行った H₂PC 薄膜の電流密度-電圧特性

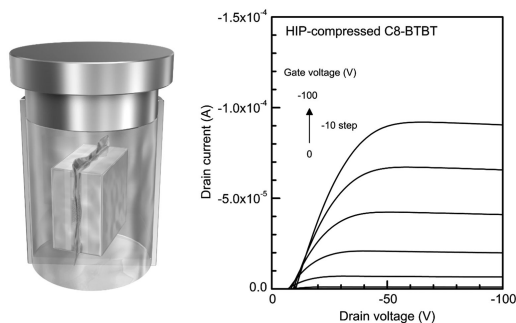


図 4. 冷間等方圧加圧と熱間等方圧加圧(HIP)の模式図および C8-BTBT 粉末を圧縮して作製したトランジスタの飽和曲線。

を突き止めた。本手法は、 H_2PC のような結晶性薄膜や溶液法で成膜したポリマー薄膜に応用可能であることを実証した(論文投稿準備中)。また、本手法を用いると有機 EL の駆動電圧が約 2 V(at 50 mA/cm²)減少し、有機トランジスタのホール移動度が約 16 倍に向上し、有機太陽電池の短絡電流密度と変換効率が約 1.5 倍に向上することを見出した(論文投稿準備中)。さらに本手法を発展させ、下記のような研究成果が得られた。

(1) 有機粉末を冷間等方圧加圧もしくは 90 °の温水を使った熱間等方圧加圧で圧縮し、トランジスタ駆動させることに成功した(図 4)(論文投稿中)。圧縮条件や有機粉末の種類を検討した結果、最大で 0.22cm²/Vs のホール移動度を得ることに成功した。この値は、アモルファスシリコンに匹敵する値であり、通常の有機半導体薄膜で観測される移動度と比べても比較的高い値である。高価な真空蒸着装置や有害な有機溶媒を用いずとも有機半導体を作製し、トランジスタ動作させたことは産業応用の面から意義深いと考えられる。

(2) 有機・無機ペロブスカイトを成膜すると、濡れの問題や結晶化の問題により薄膜中に多くのピンホールが形成され、太陽電池特性が低下する原因の一つとして考えられている。本研究では、ペロブスカイト薄膜に熱間等方圧加圧処理を行うとピンホールや結晶子間の空隙を取り除くことができ、さらに結晶性が向上することがわかった(図 5)(論文投稿準備中)。これに伴い、ペロブスカイ

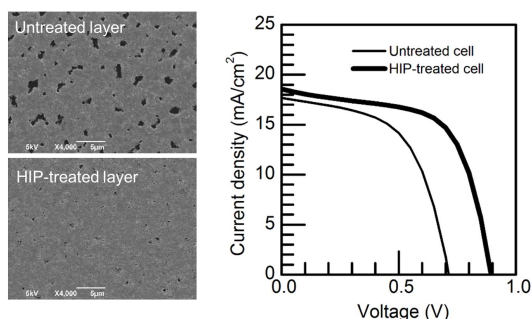


図 5. 熱間等方圧加圧によるペロブスカイト層のモルホロジー変化および太陽電池特性。

ト太陽電池の短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率が向上することわかった。熱間等方圧加圧処理を行った太陽電池の変換効率は $10.6 \pm 0.7\%$ であり、未処理の太陽電池 ($7.20 \pm 0.59\%$) と比較すると約 1.5 倍高い変換効率であった。

次年度は当初の予定を変更して冷間等方圧加圧と熱間等方圧加圧に関する研究を行った。その結果、上記のような興味深い成果が得られた。科研費のご支援に感謝する。今後は、本手法を溶液プロセスで作製した有機 EL やパルクヘテロ太陽電池へと応用し、デバイス特性を向上させることを狙いたいと考えている。

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 8 件)

- (1) Atula S. D. Sandanayaka, Kou Yoshida, Toshinori Matsushima, and Chihaya Adachi, Exciton Quenching Behavior of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules by Charge Carriers, The Journal of Physical Chemistry C, 119, 7631-7636 (2015). doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01314, 査読有
- (2) Munetomo Inoue, Toshinori Matsushima, Hajime Nakanotani, and Chihaya Adachi, Introduction of Oxygen into Organic Thin Films with the Aim of Suppressing Singlet-Triplet Annihilation, Chemical Physics Letters, 624, 43-46 (2015). doi:10.1016/j.cplett.2015.02.010, 査読有
- (3) Toshinori Matsushima,* Yu Esaki and Chihaya Adachi*, Enhancement of the electrical characteristics of metal-free phthalocyanine films using cold isostatic pressing, Applied Physics Letters, 105, 243301 (2014). doi: 10.1063/1.4904463, 査読有
- (4) Siti Zulaikha Ngah Demona, Yoshihiro Miyauchi, Goro Mizutani*, Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Optical Second Harmonic Generation Phase Measurement at Interfaces of Some Organic Layers with Indium Tin Oxide, Applied Surface Science, 311, 715-720 (2014). doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.142, 査読有
- (5) Toshinori Matsushima, Hitoshi Matsuo, Tetsuo Yamamoto, Akichika Nakao, Hideyuki Murata*, Horizontally oriented molecular thin films for application in organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 123, 81-91 (2014). doi:10.1016/j.solmat.2014.01.004, 査読有

- (6) Toan Thanh Dao, Toshinori Matsushima, Motonobu Murakami, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, and Hideyuki Murata*, Enhancement of Ultraviolet Light Responsivity of a Pentacene Phototransistor by Introducing Photoactive Molecules into a Gate Dielectric, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 02BB03 (2014). doi:10.7567/JJAP.53.02BB03, 査読有
- (7) Toan Thanh Dao, Toshinori Matsushima, Hideyuki Murata*, Controllable threshold voltage of a pentacene field-effect transistor based on a double-dielectric structure, Organic Electronics, 14, 2007-2013 (2013). doi:10.1016/j.orgel.2013.04.045, 査読有
- (8) Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata*, Charge transfer-induced horizontal orientation of organic molecules near transition metal oxide surfaces, Organic Electronics, 14, 1149-1156 (2013). doi:10.1016/j.orgel.2013.01.038, 査読有

[学会発表](計 30 件)

- (1) Toshinori Matsushima, Yuu Esaki, and Chihaya Adachi, Cold isostatic pressing as an effective method to enhance electrical properties of organic films, The 6th Asian Conference on Organic Electronics 2014 (A-COE 2014), 2014 年 11 月 12 日-14 日, 台湾.
- (2) Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Influence of charge transfer-induced molecular orientation on charge injection and transport of organic devices, International Symposium on Optics & Photonics 2013, co-located with SPIE's Annual Meeting, 2013 年 8 月 25 日-29 日, San Diego, USA.
- (3) 松島敏則、中野谷一、安達千波矢, 有機 EL の基礎と最近の研究動向, 2014 年 応用物理学九州支部 特別共通セミナー「有機エレクトロニクスの最前線」, 2014 年 12 月 7 日, 大分大学.
- (4) 松島敏則, 分子配向によるキャリア注入・輸送制御, 第 9 回有機デバイス院生研究会, 2014 年 6 月 18 日, 九州大学.
- (5) 松島 敏則, 村田 英幸, 有機 EL の界面制御技術, 次世代化学材料評価技術研究組合 CEREB A 有機 EL 実践技術講, 2014 年 1 月 14 日, 産業技術総合研究所.
- (6) 松島 敏則, 村田 英幸, 分子配向によるキャリア注入制御, 有機 EL 討論会第 17 回例会, 2013 年 11 月 18 日-19 日, 朱鷺メッセ, 新潟県.
- (7) Munetomo Inoue, Toshinori Matsushima, Hajime Nakanotani, and Chihaya Adachi, Introduction of oxygen into solid-state organic films to suppress singlet-triplet annihilation, The 6th Asian Conference on Organic Electronics 2014 (A-COE 2014), 2014 年 11 月 12 日-14 日, 台湾.
- (8) Toan Thanh Dao, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Near Ultraviolet Organic Light-emitting Diodes with a Wide Bandgap Semiconductor of carbazole derivative for Optoelectronics, International Symposium on Nano - materials, Technology and Applications, 2014 年 10 月 15 日-17 日, ベトナム.
- (9) Toshinori Matsushima, Atula D. Sandanayaka and Hideyuki Murata Analysis of degradation mechanisms of TADF-based organic light emitting diodes by time-resolved photoluminescence spectroscopy, TADF workshop, 2014 年 3 月 14 日, Fukuka, Japan.
- (10) T. Matsushima and H. Murata, Enhanced charge-carrier injection caused by molecular orientation, TADF workshop, 2014 年 3 月 14 日, Fukuka, Japan.
- (11) S.Z.N. Demon, Y. Miyauchi, G. Mizutani, T. Matsushima and H. Murata Study of ITO/Organic Interfaces by Optical Second Harmonic Generation (SHG) Phase Measurement, The 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2013 (ALC'13), 2013 年 12 月 2 日-6 日, Hawaii, USA.
- (12) Siti Zulaikha Ngah Demon, Yoshihiro Miyauchi, Goro Mizutani, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Study of ITO/organic Interfaces by Optical Second Harmonic Generation Phase Measurement, the JAIST International Symposium, 2013 年 10 月 17 日, JAIST, Japan.
- (13) Toan Thanh Dao, Toshinori Matsushima, Motonobu Murakami, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, and Hideyuki Murata, Enhancement of UV light responsivity of a pentacene phototransistor by introducing photoactive molecules into gate dielectric, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013 年 6 月 17 日-20 日, Kanazawa, Japan.
- (14) Siti Zulaikha NGAH DEMON, Yoshihiro MIYAUCHI, Goro MIZUTANI, Toshinori MATSUSHIMA and Hideyuki MURATA, Study of the ITO/Organic Interfaces by Optical Second Harmonic Generation (SHG), The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and

Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013年6月17日-20日, Kanazawa, Japan.

- (15) Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata*, Charge transfer-induced horizontal orientation of organic molecules near transition metal oxide surfaces, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013年6月17日-20日, Kanazawa, Japan.
- (16) Toshinori Matsushima, Hitoshi Matsuo, Tetsuo Yamamoto, Akichika Nakao, Hideyuki Murata, Horizontally oriented molecular films for application in organic solar cells, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013年3月17日-19日, Fukuoka International Congress Center, Japan.
- (17) Atula S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, and C. Adachi, Exciton Quenching of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日-14日, 東海大学 湘南キャンパス.
- (18) Chuanjiang Qin, T. Matsushima, C. Adachi, Efficient and Stable Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日-14日, 東海大学 湘南キャンパス.
- (19) 井上 棟智、松島 敏則、安達 千波矢, 有機薄膜への酸素の導入による Singlet-Triplet Annihilation の抑制, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日-14日, 東海大学 湘南キャンパス.
- (20) 新田 篤志、桑江 博之、吉田 功、井上 棟智、松島 敏則、水野 潤、安達 千波矢ノ微細構造 OLED を用いた Singlet-Polaron Annihilation の抑制, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日-14日, 東海大学 湘南キャンパス.
- (21) 松島敏則, 江崎有, 安達千波矢, 圧縮粉末を用いた有機トランジス, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日-14日, 東海大学 湘南キャンパス.
- (22) 江崎有, 松島敏則, 安達千波矢, 冷間等方圧加圧による有機薄膜の電気伝導性の向上, 「有機EL討論会」第19回例会, 2014年11月27日-28日, 沖縄県市町村自治会館.
- (23) 松島敏則, 江崎有, 安達千波矢, 冷間等方圧加圧による有機薄膜の電気伝導性の向上, 2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17日-20日, 北海道大学.

- (24) 伊原知幸, Siti Zulaikha NGAHDEMON, 松本一樹, Muhammad Samir Ullah, 水谷 五郎, 松島敏則, 村田英幸, SHG 分光法による劣化有機 EL 素子の評価に関する研究, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日-30日, 東海大学.
- (25) Siti Zulaikha Ngah Demon, Yoshihiro Miyauchi, Goro Mizutani, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Interface of indium tin oxide with organic semiconductor by optical second harmonic generation phase measurement, 平成25年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2013年11月22日, 金沢工業大学.
- (26) 松島 敏則, 村田 英幸, 有機薄膜の密度分布解析, 有機EL 討論会第17回例会, 2013年11月18日-19日 (朱鷺メッセ, 新潟県).
- (27) 松島 敏則, 村田 英幸, 有機薄膜の密度の厚み依存性, 2013年 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月16日-20日 同志社大学京田辺キャンパス.
- (28) 松島 敏則, Atula S. D. Sandanayaka, 村田 英幸, 有機薄膜の密度とキャリア移動度の相関, 有機EL 討論会第16回例会, 2013年6月27-28日, 日本科学未来館.
- (29) 岩橋 哲也, 奈須川 佑太, 松島敏則, 村田 英幸, イリジウム錯体系青色りん光有機EL素子の劣化解析, 2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27日-30日, 神奈川工科大学.
- (30) 松島 敏則, 村田 英幸, 遷移金属酸化物との電荷移動による有機分子の配向変化, 2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27日-30日, 神奈川工科大学.

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: 有機半導体素子の製造方法および有機半導体素子
発明者: 松島敏則, 江崎有, 安達千波矢
権利者: 国立大学法人九州大学
種類: 特許
番号: 特願2014-175177
出願年月日: 2014年8月29日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者
松島 敏則 (MATSUSHIMA, Toshinori)
九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・准教授
研究者番号: 40521985