

一般セッション(ポスター講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス：12.4 有機EL・トランジスタ

■ 2023年9月19日(火) 16:00 ~ 18:00 | 会場 P03 (熊本城ホール)

■ [19p-P03-1~15] 12.4 有機EL・トランジスタ

[19p-P03-1] 2積層エキサイプレックス型有機ELの電流密度-電圧特性

○安田 剛¹、坂本 謙二¹、竹内 正之¹ (1.NIMS)

[19p-P03-2] 定常電流に重畳したパルス列による高分子発光ダイオードの過渡エレクトロルミネッセンス

○伊澤 泰之¹、永瀬 隆^{1,2}、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2} (1.大阪公大工、2.大阪公大分子エレクトロニクス研)

[19p-P03-3] アップコンバージョン過程を用いた低電圧逆構造有機発光ダイオードの作製と特性評価

○奥田 萌斗¹、木下 喬之¹、伊澤 泰之¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大工、2.大阪公立大分子エレクトロニクスデバイス研)

[19p-P03-4] 過渡発光パラメータを活用したTADF材料の機械学習への取り組み

○細貝 拓也^{1,2}、宮田 哲²、椿 真史¹ (1.産総研、2.東理大)

[19p-P03-5] ドナー/アクセプタ界面のspacerによりエネルギー移動を制御した励起錯体アップコンバージョン型青色発光有機EL

○深澤 亮祐¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[19p-P03-6] 励起錯体をおよび金属フタロシアニンを利用した近赤外有機ELデバイスの作製と低電圧駆動

○畑佐 達也¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[19p-P03-7] 光学活性二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と円偏光特性評価(III)-ハロゲン種による制御-

○山下 翔太郎¹、藤田 正博¹、竹岡 裕子¹、陸川 政弘¹ (1.上智大理工)

[19p-P03-8] LARP法に基づくMnドーピング2D鉛ハライドペロブスカイトの合成

○(M2)宮田 匠¹、濱中 泰¹ (1.名工大院)

[19p-P03-9] ZnSe 量子ドットの光・電子物性

○(M2)木下 喬之¹、長岡 朋希¹、池田 浩^{1,2}、穴戸 寛明¹、永瀬 隆^{1,2}、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2} (1.大阪公立大院工、2.大阪公立大分子エレクトロニクスデバイス研)

[19p-P03-10] 両イオン性フォトクロミック分子を用いたCsPbI₃ナノ結晶のON/OFF発光スイッチング

○末成 裕貴¹、明石 優志¹、Ashkan Mokhtar¹、猪股 雄介²、小澄 大輔³、深港 豪²、木田 徹也² (1.熊大院自然、2.熊大院先端、3.熊大産業ナノ)

[19p-P03-11] プラズモニック有機太陽電池を積層したペンタセン薄膜ホトトランジスタの作製と評価

○前山 悠真¹、皆川 正寛²、城内 紗千子¹、大平 泰生¹、馬場 暁¹、加藤 景三¹、新保 一成¹ (1.新潟大工、2.長岡高専)

[19p-P03-12] 銅フタロシアニン結晶ドメインにおけるキャリア輸送評価

○(M2)西村 勇亮¹、田口 大¹、間中 孝彰¹ (1.東工大)

[19p-P03-13] ジナフトチエノチオフェンを用いたフローティングゲート有機トランジスタの書込特性

○服部 秀政¹、安達 天規¹、森川 和慶¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大、2.大阪公立大分子エレクトロニクスデバイス研)

[19p-P03-14] 層状有機半導体・*p*Tol-BTBT- C_n 系の C_n 偶奇効果とTFT特性との相関

○井上 悟¹、東野 寿樹²、二階堂 圭¹、宮田 稜¹、松岡 悟志¹、田中 睦生³、都築 誠二¹、堀内 佐智雄²、近藤 隆祐⁴、佐賀山 遼子⁵、熊井 玲児⁵、関根 大輝⁶、小柳 恭徳⁶、松原 正和⁶、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.産総研、3.埼玉大、4.岡山大、5.KEK物構研、6.東北大)

[19p-P03-15] DPP誘導体峽バンドギャップポリマーを用いて電界効果トランジスタ素子の作製とキャリア輸送特性の評価

○翁 偉峻¹、西山 智貴¹、鬼頭 宏任¹、田中 仙君¹、大久保 貴志¹ (1.近大理工)

2 積層エキサイプレックス型有機 EL の電流密度-電圧特性

J-V Characteristics of Exciplex-type OLEDs Based on HTL/ETL Bilayer

NIMS, °安田 剛, 坂本 謙二, 竹内 正之

NIMS, °Takeshi Yasuda, Kenji Sakamoto, Masayuki Takeuchi

E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

【緒言】現在実用化している有機 EL は真空蒸着膜の多積層で構成されている。その各界面にはそれぞれのキャリア注入障壁があり、さらには各膜内のキャリア移動度が異なるため、その電流密度-電圧 (J-V) 特性は解析的には求まらず、様々なパラメーターを調整したシミュレーションで予想される。一方、Bässler 等は正孔輸送層/電子輸送層からなる 2 積層有機 EL の全界面でキャリア注入障壁がなく、注入されたキャリアは全て正孔輸送層/電子輸送層界面で再結合すると仮定した場合、その J-V 特性は解析的に $J = B(V - V_{bi})^2$ (式 1) となることを 2001 年に報告している¹。ここで B は後述するようにキャリア移動度等を含む定数、 V_{bi} はビルトインポテンシャルである。

本研究では、正負の電極/電荷輸送層界面がオーミック接触である場合、正孔輸送層/電子輸送層の界面で発光に至る 2 積層エキサイプレックス型有機 EL の J-V 特性が式 1 に従うことを明らかにし、実測値より得られる式 1 の B 値からキャリア移動度を導出したので報告を行う。

【実験】ITO/PEDOT:PSS/m-MTDATA(40 nm)/BPhen (40 nm)/LiF/Al 構造の有機 EL を作製した。スピンコート法で PEDOT:PSS を製膜後、全ての薄膜を真空蒸着法で作製し、各種測定は窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】上記で作製した有機 EL は、m-MTDATA/BPhen 界面に由来するエキサイプレックスからの発光のみであった。図 1 はその J-V 特性であり、実測値は式 1 でフィット出来ることから、今回作製した有機 EL は Bässler 等の仮定を満たしていることが分かる。

式 1 で各膜厚を 40 nm とした場合、B 値と正孔移動度、電子移動度との関係は図 2 で示される。m-MTDATA(40 nm)のホールオンリーデバイスの SCLC より求めた正孔移動度 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と図 1 の実測値より得られた B 値の 16 を用いて BPhen の電子移動度を導出すると $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。当日はこれらのキャリア移動度の妥当性や他材料系での J-V 特性の解析も報告する。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 JP23K04884 の支援により行われた。

【参考文献】[1] V. Nikitenko and H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1823-1826 (2001).

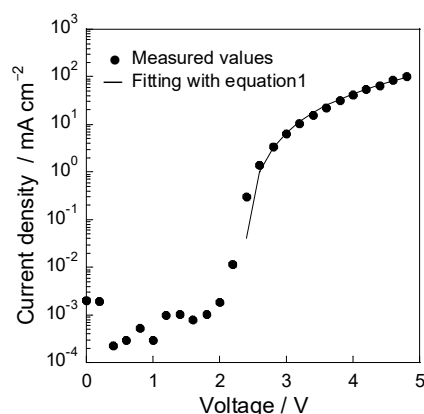


Fig.1 J-V characteristics of OLED based on m-MTDATA/BPhen.

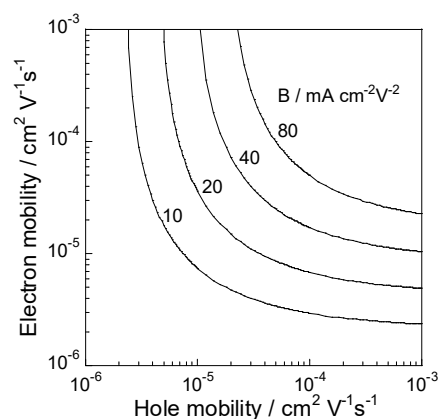


Fig.2 Relationship between B values and carrier mobilities.

定常電流に重畳したパルス列による高分子発光ダイオードの 過渡エレクトロルミネッセンス

Transient electroluminescence of polymer light-emitting diodes induced
by pulse trains superimposed on steady-state excitation

○伊澤 泰之¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}

○Y. Izawa¹, T. Nagase^{1,2}, T. Kobayashi^{1,2}, H. Naito^{1,2}

1. 大阪公大工, 2. 大阪公大分子エレクトロニック研

1. Osaka Metropolitan University, 2. RIMED

E-mail: sa22919y@st.omu.ac.jp

1. はじめに

Li-Fi (Light Fidelity) は、LED 照明の光に音声、動画、データなどの信号を高速に変調させ伝送する光無線通信技術である。電波干渉などの影響がなく、高周波制限環境で用いることができる特長がある。有機 LED (OLED) 照明が実用化されつつある中でバンド幅が 200 MHz を超える OLED による可視光通信 (VLC) が報告されている[1]。

我々は、過渡エレクトロルミネッセンス(EL)特性が電子物性に依存することを示した[2]が、本報告では、OLED (以下では高分子 LED: PLED) の Li-Fi 特性を調べるため、定常発光する PLED の印加電圧にパルス電圧列を重畳した際の過渡 EL 特性を測定した。

2. 実験

発光層として Super Yellow (SY: Sigma Aldrich) を用いて、AZO/PEI/SY/MoO₃/Al なる素子構造の逆構造 PLED を作製した。ここで PEI は polyethyleneimine である。過渡 EL 測定は、PLED にパルス発生器(Agilent, 81101A)で発生させたパルス電圧列を印加し、PLED からの EL を光検出器(Thorlabs, PDA8A)で検出した。過渡 EL はデジタルオシロスコープ (Teledyne LeCroy, HDO4034)で観測した。

パルス電圧列を印加する際、0V から 7V のパルス電圧列を印加した場合と、6V を印加した定常発光状態に振幅 1V のパルス電圧列を重畳印加した場合の 2 種類の測定を行い、結果を比較した。

3. 結果

SY PLED の過渡 EL の立ち上がり特性を図 2 に示す。0V から 7V のパルス電圧列を印加した場合の過渡 EL 特性に比べて、6V を印加した定常発光状態に 1V のパルス電圧列を重畳した場合の過渡 EL 特性の方が、応答が速いことがわかった。

一方、作製した逆構造 PLED の過渡 EL の立ち下がり特性を図 3 に示す。印加電圧を 6V から 0V にした場合の過渡 EL 特性に比べて、7V から 6V にした場合の過渡 EL 特性の方が、減

衰が緩やかであり、応答が遅くなることがわかった。

当日はこのような結果の解釈、PLED の変調特性の周波数特性についても議論する。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成金 (JP20H02716, JP20K21007, JP21H04564) の助成を受けて行った。

参考文献

[1] Yoshida, K., *et al.* Nat Commun **11**, 1171 (2020).

[2] 富士本 直起 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演予稿集, 11-003 (2020).

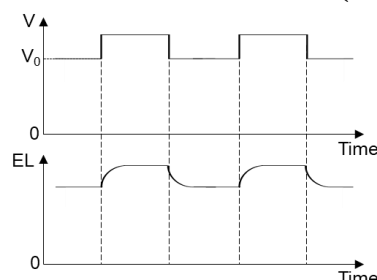


Fig. 1 Waveforms of applied voltage to PLED and transient EL.

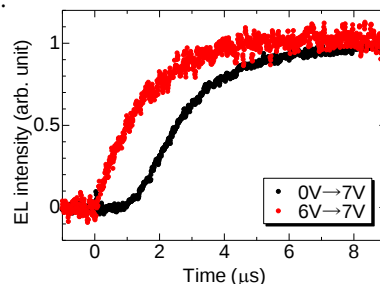


Fig. 2 Rise of transient EL of the PLED.

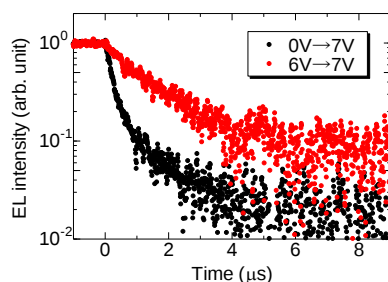


Fig. 3 Decay of transient EL of the PLED.

アップコンバージョン過程を用いた低電圧逆構造有機発光ダイオードの作製と特性評価

Fabrication and characterization of inverted organic light-emitting diodes with low driving voltage utilizing upconversion process

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研²

○奥田 萌斗¹, 木下 喬之¹, 伊澤 泰之¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED, Osaka Metropolitan Univ.²

○M. Okuda¹, T. Kinoshita¹, Y. Izawa¹, T. Kobayashi^{1,2}, H. Naito^{1,2}, T. Nagase^{1,2}

E-mail: si23010p@st.omu.ac.jp

1. はじめに

有機発光ダイオード (OLED) はエミッタ材料のバンドギャップエネルギーを下回る 2 V 以下の電圧で発光させることが一般に困難である。一方、ドナー/アクセプター界面で生成された電荷移動 (CT) 状態を介して三重項-三重項消滅 (TTA) に基づくアップコンバージョン (UC) 過程を利用した OLED ではバンドギャップエネルギー以下で発光させることが可能であり、近年、高効率化に向けた研究が活発化している[1,2]。本研究では、溶液プロセスによる素子作製や大気安定性の向上に適した低駆動電圧 OLED を開発することを目的とし、真空蒸着したドナー層と塗布成膜したアクセプター層を有する逆構造 OLED を作製し、特性評価を行った。

2. 実験

図 1(a)に作製した逆構造 OLED の構造を示す。アクセプター材料には高移動度 n 型高分子半導体 poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)} (N2200) を用い、電子注入層となる polyethylenimine (PEI) (Sigma-Aldrich 408727) を形成した ITO 基板上にスピンコート法により成膜した。ドナー材料として rubrene を真空蒸着により成膜した後、正孔注入層 MoO₃ 及びアノード電極 Al をマスク蒸着により作製した。素子を封止剤で封止し、電流-輝度-電圧特性及び EL 発光スペクトルを室温大気中で測定した。

3. 結果及び考察

図 1(b)に電流密度-輝度-電圧特性を示す。作製した素子は rubrene のバンドギャップエネルギーの 2.2 eV よりも十分に低い電圧から発光することが分かった。輝度 1 cd/m² が得られるターンオン電圧は 1.3 V 程度となり、2.2 V の電圧印加で 78 cd/m² 程度の比較的高い輝度を示した。図 1(c)に示す様に EL 発光スペクトルには 600 nm 付近に rubrene に由来した発光が見られた。N2200 が rubrene に比べて深い LUMO 準位を有し、UC 発光に適したドナー/アクセプター界面が形成されたものと考えられる。一方、損失に繋がる発光が 850 nm 付近に観測されることが分かった。当日は他の可溶性アクセプターを用いた素子についても報告する予定である。

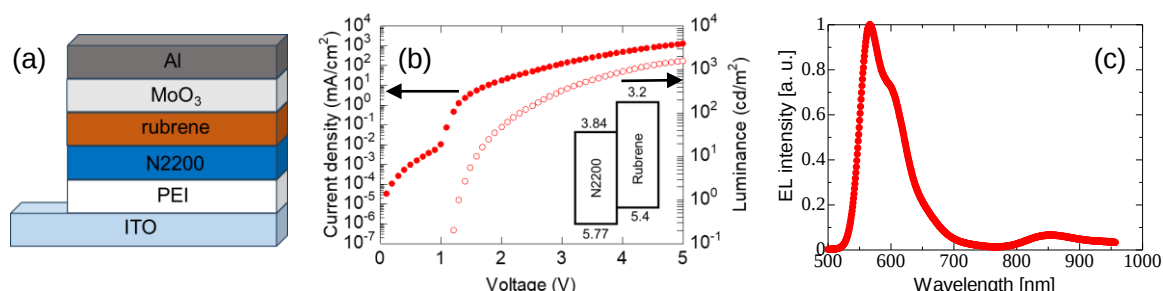


Fig. 1. (a) Structure of inverted OLED with a rubrene/N2200 heterojunction. (b) Current density-luminance-voltage characteristics and energy band diagram. (c) EL emission spectrum obtained at 2.1 V.

参考文献

[1] C.Xiang, C. Peng, Y. Chen, and F. So, *Small*, **40**, 5439 (2015).

[2] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2101710 (2022).

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564) の助成を受けて行われた。

過渡発光パラメータを活用した TADF 材料の機械学習への取り組み

Construction of machine learning model of TADF materials using parameters evaluated from transient photoluminescence profiles

産総研¹, 東理大² [○]細貝 拓也^{1,2}, (M1)宮田 哲², 椿 真史¹

AIST¹, Tokyo Univ. Sci.², [○]Takuya Hosokai^{1,2}, Satoshi Miyata², Masashi Tsubaki¹

E-mail: t.hosokai@aist.go.jp

TADF 材料は希少金属を使わない次世代の高効率有機 EL 用発光材料として注目を集めている。TADF 発光において最も重要な脱励起過程は逆系間交差(RISC)であり、現在その速度定数 k_{RISC} を機械学習の学習パラメータとして活用した分子構造予測の取り組みが世界中で進められている。しかしながら、現状として Li らが 2022 年に報告[1]した通り、 k_{RISC} の予測精度は系間交差(ISC)の速度定数 k_{ISC} と比べて明らかに劣っており、困難である。これは k_{ISC} に比べて k_{RISC} のデータ範囲に偏りが生じていることが理由と指摘されている。すなわち、 k_{RISC} の予測精度の改善のためには、 k_{RISC} の良質かつ桁で異なる値の多量のデータの収集が求められる。

最近我々は、独自の計測システムを構築して TADF 材料の過渡発光プロファイルを秒単位と、既存の(時間相関)単一光子計数法より桁違いに早く計測できる装置を開発した[2]。そこでは、TADF 材料が示す励起一重項状態 S1 から光励起後に直接放出される瞬時蛍光(PF)と、一度、励起三重項状態 T1 を経由して S1 から発光した DF の二つの発光時間曲線が時間的に途切れることなく、信号ダイナミックレンジ7桁で計測することができる。これによって、PF と DF の発光強度比からそれぞれの発光収率を絶対発光量子収率 PLQY を用いて直接算出することが可能となり、これまでに低発光収率によって評価できなかった微弱 TADF 発光材料の k_{RISC} の評価も可能とした。

本研究では、我々が開発した迅速過渡発光分光計測装置で収集した TADF 材料の過渡発光パラメータをターゲットとして、現在取り組んでいる TADF 材料の光物性予測のための機械学習モデルの検討状況について紹介する。例えば、ケモインフォマティクス用のオープンソース ツールキットである RDKit で作成したいくつかの分子の物性記述子と PLQY、PF の発光寿命、DF の発光寿命、PF と DF の強度比のそれぞれとの相関を調べたところ、2 つ以上の物性記述子を組み合わせることである程度実験値との相関が得られることが分かっている。本発表では、このような機械学習の取り組みとともに、本装置から算出された様々な TADF 材料の k_{RISC} の値についても論じたい。

謝辞：TADF 材料は九州大学の安達千波矢教授、および中野谷一准教授のグループから提供されたことをお礼申し上げます。

参考文献

[1] P. Li, Z. Wang, W. Li, J. Yuan, R. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 13, 9910 – 9918 (2022).

[2] M. Furukori, Y. Nagamune, Y. Nakayama, T. Hosokai, *J. Mater. Chem. C*, 11, 4357 - 4364 (2023).

ドナー/アクセプタ界面の spacer によりエネルギー移動を制御した 励起錯体アップコンバージョン型青色発光有機 EL

Exciplex up-conversion blue organic light-emitting diode with controlled energy transfer
by spacer at donor/acceptor interface

富山大・院理工 °深澤 亮祐, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama, °Ryosuke Fukazawa, Masahiro Morimoto*, and Shigeki Naka

E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

ディスプレイを構成する色の中で青色はエネルギーが高いため、駆動電圧の低減が切望されている。低電圧化の戦略として、我々は励起錯体アップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED) を見出した。ExUC-OLED はドナー/アクセプタ(D/A)界面の励起錯体(Exciplex)から発光層の三重項励起状態(T_1)にエネルギー移動させ、三重項三重項アップコンバージョン(TTU)を利用し、従来の約半分の電圧から発光できる^{1,2)}。しかし適切な Exciplex を形成するドナーとアクセプタの組み合わせが必要となる。本研究では D/A 界面の spacer によってドナーとアクセプタ間のクーロン束縛を弱めることで Exciplex エネルギー(E_{Ex})を上昇させ³⁾、発光層へのエネルギー移動を制御した。

2. 実験

ExUC-OLED は Indium-Tin-Oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として MoO₃ (10 nm)、発光層兼ドナー層として 9-(1-naphthyl)-10-(2-naphthyl)anthracene (α , β -ADN) (50 nm)、spacer として bathocuproine (BCP) (d nm)、アクセプタ層として ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C₈) (50 nm) または 2,7-di(9H-fluoren-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (HFI-NDI) (50 nm)、電子注入層に LiF、陰極に Al (70 nm) を真空蒸着法により成膜した。Spacer の膜厚は $d = 0, 3, 6, 9$ nm で作製した。また比較としてアクセプタ層を 1,3,5-tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBi) (50 nm) とした従来型 OLED を作製した。

3. 結果・考察

発光開始電圧は TPBi デバイスで約 3 V であったが、HFI-NDI、PTCDI-C₈ デバイス($d=0$ nm)は共に約 1.4 V と低電圧駆動した(Fig. 1)。 α , β -ADN の発光波長は 430 nm 付近であり、本来では約 3 V の電圧が必要であるが、HFI-NDI、PTCDI-C₈ デバイスでは ExUC の利用により約半分に相当する電圧から発光を開始した。青色発光波長における最大外部量子効率(blue EQE_{max})と Spacer 膜厚(d nm)の関係(Fig. 2)から、 $d = 0$ nm では HFI-NDI デバイスは 0.41%、PTCDI-C₈ デバイスは $8.3 \times 10^{-4}\%$ であった。このことから α , β -ADN の T_1 にエネルギー移動するための E_{Ex} として α , β -ADN/HFI-NDI 界面の方が α , β -ADN/PTCDI-C₈ 界面よりも適していると考えられる。一方で、EQE は spacer を挿入することで PTCDI-C₈ デバイスでは向上、HFI-NDI デバイスでは低下した。Spacer によって E_{Ex} が増加することで α , β -ADN の T_1 へのエネルギー移動が PTCDI-C₈ デバイスでは促進され、HFI-NDI デバイスでは阻害されたと考えられる。Spacer 挿入により E_{Ex} を変化させることで ExUC-OLED の材料選択の幅を広げることが可能である。

本研究の一部は泉科学技術振興財団、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPNP20004)により支援された。

参考文献

1. S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., **10**, 2101710 (2022).
2. T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, (2023). DOI: 10.1002/pssa.202300239
3. H. Nakanotani T. Furukawa, K. Morimoto, and C. Adachi, Sci. Adv. **2**, e1501470 (2016).

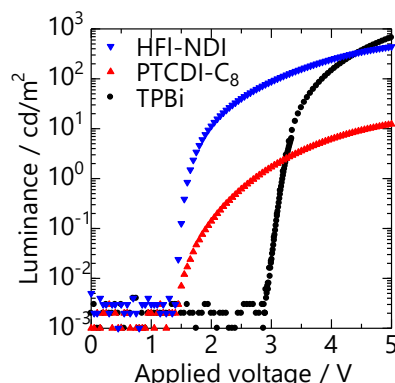


Fig. 1 L - V curves of ExUC-OLEDs (HFI-NDI, PTCDI-C₈) and conventional-OLED (TPBi).

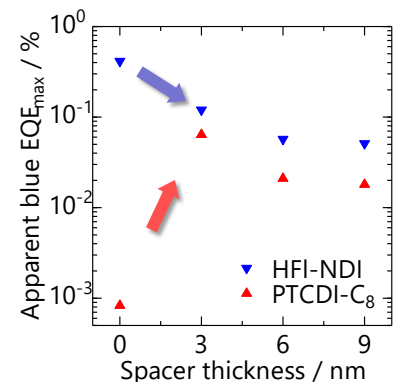


Fig. 2 Spacer thickness (d nm) dependence of apparent blue EQE_{max} for ExUC-OLEDs.

励起錯体をおよび金属フタロシアニンを利用した 近赤外有機 EL デバイスの作製と低電圧駆動

Fabrication and low-voltage drive of near-infrared OLED devices
using exciplexes and metal phthalocyanines

富山大・院理工 [○]畑佐 達也, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama [○]Tatsuya Hatasa, Masahiro Morimoto*, and Shigeki Naka

*E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

近赤外光は 700–2500 nm 程度の波長域の光であり、最小限のダメージで人体を透過する性質を持つ。そのため、近赤外有機 EL デバイスは X 線に代わる比較的安全な光化学療法として期待を集めている¹⁾。しかし、近赤外発光材料はエネルギーギャップ則より、無輻射失活しやすいことから可視光と比べて発光量子効率が低い傾向にある。そこで、励起錯体状態を経由させることで低電圧化および発光量子効率が向上すると考えた。

本研究では低電圧駆動する高効率な近赤外領域での発光を目指して、励起錯体を利用し発光材料に金属フタロシアニンをを用いたデバイスの特性を評価した。

2. 実験

Indium-Tin-Oxide (ITO)基板上にエタノールで希釈した PEDOT:PSS 水分散液を窒素雰囲気下(湿度 25%以下)でスピンコート成膜した。その後 rubrene (30 nm)、rubrene と金属フタロシアニン(MgPc, TiOPc, AlClPc)の共蒸着膜(重量比 99:1, 20 nm)、電子輸送材料(50 nm)、LiF、Al を真空蒸着法により成膜した。

3. 結果と考察

作製したデバイスの EL スペクトルから、全てのデバイスで rubrene 由来(ピーク波長 560 nm)の発光が確認された(Fig. 1)。また、w/MgPc では 690 nm、w/TiOPc では 705 nm、w/AlClPc では 780 nm をピークとする近赤外発光が確認された。各金属フタロシアニン材料の吸収端から推測されるエネルギーギャップは MgPc では 1.76 eV、TiOPc では 1.71 eV、AlClPc では 1.55 eV であるが、近赤外領域(>700 nm)での発光強度(L)-電圧(V)特性より全てのデバイスがエネルギーギャップ相当以下の電圧値で近赤外発光していることを確認した(Fig. 2)。これは励起錯体を形成した後、rubrene の三重項励起状態(T_1)へ移動し、三重項三重項アップコンバージョン(TTU)することで一重項励起状態(S_1)へ昇圧したからであると考えられる。今後の展望として、アップコンバージョン材料や構成最適化により、さらに低電圧化や発光量子効率の向上が期待出来る。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費(20KK0323)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Luo, E. Zhang, Y. Su, T. Cheng, and C. Shi, Biomaterials, **32**, 7127 (2011).

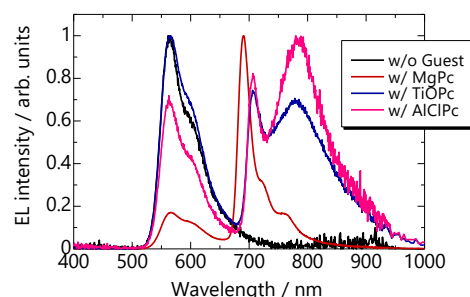


Fig. 1 EL spectra of devices w/o Guest, w/ MgPc, w/ TiOPc, and w/ AlClPc.

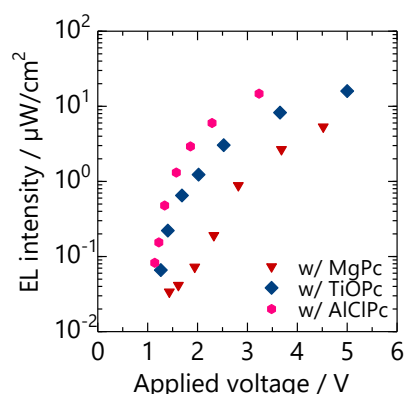


Fig. 2 L - V curves in the near-infrared region (>700 nm) of devices w/ MgPc, w/ TiOPc, and w/ AlClPc.

光学活性二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と円偏光特性評価 (III) -ハロゲン種による特性制御-



Preparation of optically active two-dimensional perovskite nanoparticles and evaluation of their circular polarization properties (III) - Control of optical properties by halogen species -

上智大理工¹ ^{○(M2)}山下 翔太郎¹, 藤田 正博¹, 竹岡 裕子¹, 陸川 政弘¹

Sophia Univ.¹, ^{○(M2)}Shotaro Yamashita¹, Masahiro Yoshizawa-Fujita¹,

Yuko Takeoka¹, Masahiro Rikukawa¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【緒言】ハロゲン化鉛系擬二次元ペロブスカイト化合物 $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{X}_7$ は、ハロゲン化鉛八面体 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ が二層積層した無機層と有機アンモニウム RNH_3^+ 層からなる層状構造を形成する。無機層に閉じ込められた励起子由来の優れた発光特性を示し、光学材料として期待されている。これまでの研究では、ハロゲンに臭素を用いた系において、円偏光特性が付与されたペロブスカイトナノ粒子(P-NPs)の作製に成功した。本研究では、ハロゲン種の変更による円偏光波長制御を目的とし、光学活性アミンヨウ化水素酸塩を用いてヨウ化鉛系擬二次元 P-NPs を作製し、円偏光特性の評価を行った。

【実験】S-Methylphenethylamine hydroiodide (S-MPAI)、有機配位子である oleylamine、oleic acid を含む 1-octadecene 溶液に、methylamine hydroiodide (MAI) と PbI_2 の各 N,N-dimethyl formamide 溶液を加えた。S-MPAI、MAI、 PbI_2 の物質質量比は 2 : 1 : 2 とした。この溶液を chloroform に滴下後、室温で 1 時間攪拌し、13500 rpm で遠心分離を行うことで P-NPs を回収した。P-NPs を toluene に分散した溶液の光学特性を UV-vis 吸収、蛍光、円二色性(CD)吸収スペクトル測定により評価した。

【結果と考察】S-MPAI、MAI、 PbI_2 を用いて得られた P-NPs の toluene 分散溶液の UV-vis 吸収、CD スペクトルをそれぞれ図 1 に示す。作製した P-NPs では、二次元量子閉じ込め構造に起因すると考えられる急峻な励起子吸収が 614 nm に観察された。CD スペクトル測定より、励起子吸収に対応する波長領域に正の Cotton 効果が観察された。これより、光学活性アミン由来の円偏光特性を有する P-NPs の形成を確認した。図 2 に P-NPs 分散溶液の蛍光測定の結果を示す。励起子発光由来の単色性の高い赤色発光が 621 nm に観察された。蛍光量子収率 PLQY は 50.7 % であった。

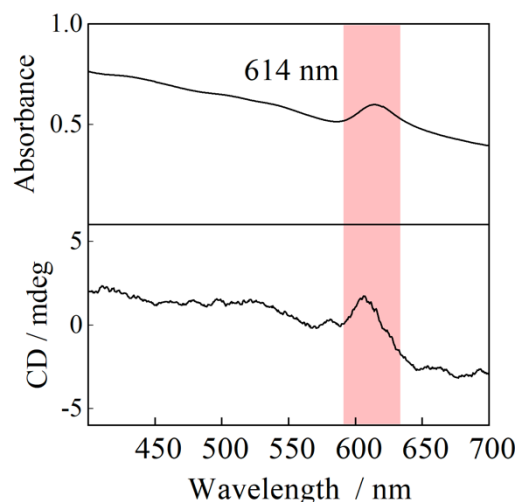


Figure 1. UV-vis absorption and CD spectra of P-NPs in toluene.

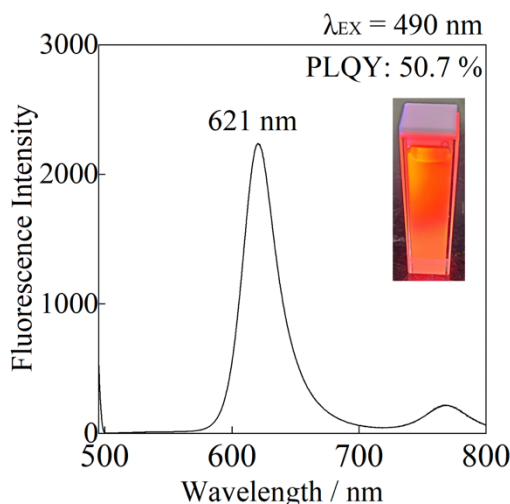


Figure 2. Fluorescence spectrum of P-NPs in toluene.

LARP 法に基づく Mn ドープ 2D 鉛ハライドペロブスカイトの合成

Synthesis of Mn-doped lead halide perovskite semiconductors by LARP technique

名工大院、[○](M2)宮田 匠、濱中 泰

Nagoya Inst. Tech., [○]T. Miyata, Y. Hamanaka

E-mail: cmm12090@ict.nitech.ac.jp

【背景】ワイドバンドギャップ半導体に Mn をドープすると、ホスト半導体の励起により Mn^{2+} へのエネルギー移動に続いて 2eV 付近の赤橙色の発光が生じる[1]。近年は鉛ハライドペロブスカイト半導体をホストとした Mn ドープの研究が盛んである。薄い半導体層が積層した 2 次元(2D)ペロブスカイトは、強い量子効果により 3eV 以上のバンドギャップをもつので、Mn ドープによる UV→VIS の波長変換材料として注目されている。しかし先行研究の合成法では、厳密な合成条件の調整が必要である[2][3]。そこで我々は、ペロブスカイトナノ粒子の簡便な作製法として知られる配位子支援沈殿(LARP)法による Mn ドープ 2D ペロブスカイトの合成を試みた。

【実験方法】 PbBr_2 と MABr をそれぞれ 1M の濃度となるよう DMF に溶解し、前駆体溶液を作製した。この溶液 0.2ml を、ブチルアミン 0.12mL を加えた攪拌中のトルエン 10mL に一気に加え、2D 構造の BA_2PbBr_4 を得た。次に Mn 添加を行うために、 BA_2PbBr_4 /トルエンに MnBr_2 /アセトン(0.5M)を、溶媒のトルエンとアセトンが 3:1 の割合となるよう加えた。生成物は遠心分離した。

【結果と考察】Mn 添加した試料は UV 光下で赤橙色の蛍光を示した。Mn 添加と未添加の試料の PL・吸収スペクトルを、それぞれ BA_2PbBr_4 ホスト(3eV)の強度で規格化して Fig.1 に示す。どちらにも 3eV 付近の 2D ペロブスカイトのバンド間遷移の吸収ピークが見られる。一方、Mn 添加した試料の PL スペクトルには 3eV 付近の 2D ペロブスカイトのシャープなピークに加えて、2eV 付近にも強いピークが現れた。これは Mn^{2+} の発光であり、ホストを励起した結果、 Mn^{2+} へのエネルギー移動が生じたことがわかる。それぞれの XRD パターンを Fig.2 に示す。どちらの場合にも 2D 層状構造に由来する等間隔のピークが見られ、2D ペロブスカイトホストに Mn がドープされたことを示唆している。今後は Mn 添加量を変化させ赤橙色発光の効率の最適化を図る。

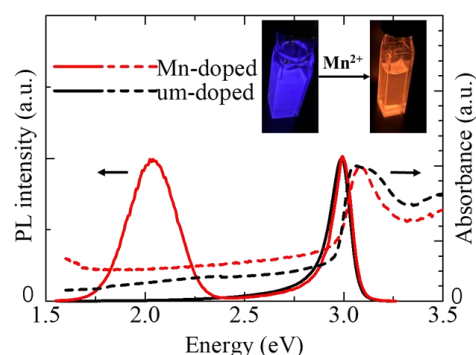


Fig. 1 Absorption and PL spectra of Mn-doped and un-doped samples.

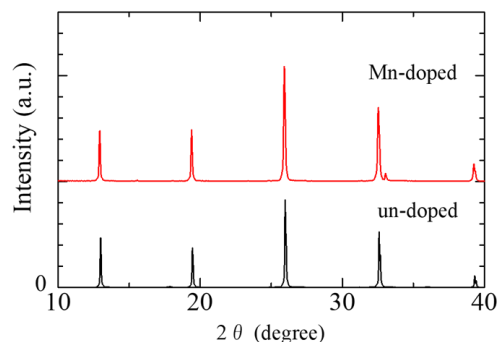


Fig.2 XRD patterns of Mn-doped and un-doped samples.

[1] N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 2574–2577.

[2] C. Sun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 34109–34116.

[3] G. Zhou et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 4706–4712.

ZnSe 量子ドットの光・電子物性

Optical and electronic properties of ZnSe quantum dots

○(M2)木下 喬之¹, 長岡 朋希¹, 池田 浩^{1,2}, 矢戸 寛明¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}
(1. 大阪公立大院工, 2. 大阪公立大分子エレクトロニックデバイス研)

○T. Kinoshita¹, T. Nagaoka¹, H. Ikeda^{1,2}, H. Shishido¹, T. Nagase^{1,2}, T. Kobayashi^{1,2}, H. Naito^{1,2}
(1. Osaka Metropolitan Univ. Grad. Sch. of Engineering, 2. Osaka Metropolitan Univ. RIMED)

E-mail: sb22099v@st.omu.ac.jp

はじめに

コロイダル量子ドット (QD) は、有機発光ダイオード (OLED) と類似の塗布プロセスで QD 発光ダイオード (QLED) が作製できるため、次世代ディスプレイ材料として注目されている。一方で、OLED 材料と同様に青色発光 QLED の実現は重要な課題である [1]。

我々は ZnSe QLED が電流注入により青色発光することを報告したが、QLED の最適設計のために、本稿では、ZnSe QD の光・電子物性について報告する。

実験

Si 基板上にドロップキャスト法で製膜した ZnSe QD (QNA Technology) 薄膜の X 線回折 (XRD) 測定を行った。

サファイヤ基板上にドロップキャスト法で製膜した ZnSe QD 薄膜のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを 10 K から 300 K の間で測定した。

結果

Fig. 1 に Si 基板上に製膜した ZnSe QD 薄膜の XRD パターンを示す。Fig. 1 の結果は ZnSe XRD パターン [2] とよく一致した。なお測定中に X 線ルミネッセンスを観測した。

ZnSe QD 溶液の PL 量子効率、0.4 程度であった。Fig. 2 には ZnSe QD 薄膜の PL スペクトルの温度依存性を示す。同図より、600 nm 付近に低エネルギー発光が観測された。低エネルギー発光 (LE) と高エネルギー発光 (HE) との発光強度比 (LE/HE) は、約 0.03 でほとんど温度依存性を示さなかった。

Fig. 3 に HE のピークエネルギーの温度依存性を示すが、ZnSe 単結晶の Varshni 則 [3] とほぼ同様の傾向を示すことが分かった。

当日は電子物性についても報告する。

【参考文献】

- [1] G. Liu, *et al.*, *Progress in Quantum Electronics*, 100415 (2022).
- [2] T. T. K. Chi, *et al.*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **21**, 4, 2582-2587 (2021).
- [3] L. Malikova, *et al.*, *Physical Review B*, **54**, 3, 1819 (1996).

【謝辞】

本研究は、科学研究費補助金 (JP20H02716、20K21007、JP21H04564) の助成を受けた。

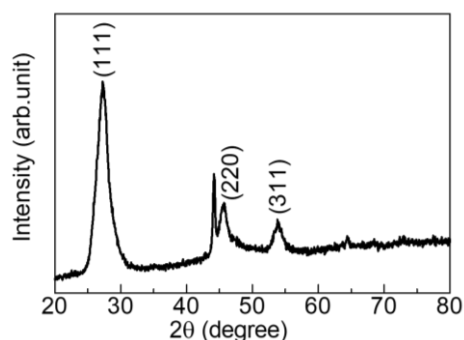


Fig. 1 XRD pattern of ZnSe QD.

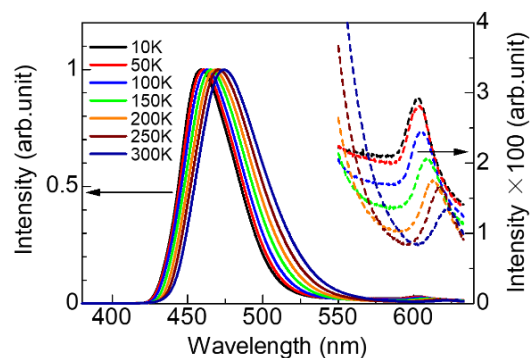


Fig. 2 Temperature dependence of PL spectra of ZnSe QD.

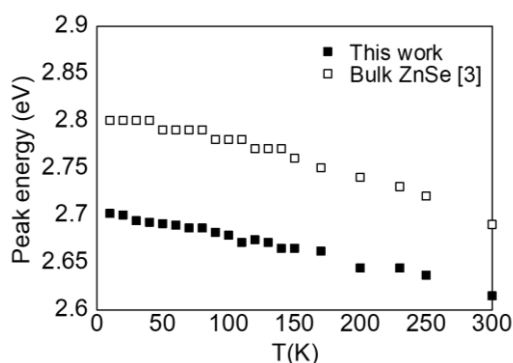


Fig. 3 Temperature dependence of the PL peak energies.

両イオン性フォトクロミック分子を用いた CsPbI₃ ナノ結晶の ON/OFF 発光スイッチング

Reversible ON/OFF Luminescence Photoswitching of CsPbI₃ Nanocrystals Coupled with Zwitterionic Photochromic Molecules

熊大院自然¹, 熊大院先端², 熊大産業ナノ³

○末成裕貴¹, 明石 優志¹, Ashkan Mokhtar¹, 猪股 雄介², 小澄 大輔³, 深港 豪², 木田 徹也²

Kumamoto Univ. GSST¹, Kumamoto Univ. FAST², Kumamoto Univ. IINa³

○Yuki Suenari¹, Yuji Akaishi¹, Ashkan Mokhtar¹, Yusuke Inomata², Daisuke Kosumi³,

Tuyoshi Fukaminato², Tetsuya Kida²

E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

鉛ハロゲン系ペロブスカイトの一つである CsPbX₃ (X=Cl, Br, or I) ナノ結晶は、高い量子効率で非常にシャープな発光を示すことから、新たな発光材料として近年注目を集めている。最近、我々は CsPbBr₃ ナノ結晶の分散液にフォトクロミック分子の一つであるジアリールエテンを混合することで、ナノ結晶の発光強度を光可逆的にスイッチできることを見出し、これらの消光メカニズムが光誘起電子移動 (PET) と Förster 蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) によるものであることをフェムト秒ポンプ・プローブ分光測定により明らかにした^[1,2]。PET は消光に寄与する一方で、ナノ結晶内部に強い酸化力のある正孔を生成させ、スイッチングのサイクル安定性を大きく損なわせた。そのため、長いサイクルで安定にナノ結晶の発光をスイッチングさせるには純粋な FRET が望まれる。そこで本研究では、PET の発生を防ぐためにバンドギャップを調節した CsPbI₃ ナノ結晶を合成し、そこにより吸着力が強い両イオン性ジアリールエテン配位子を混合させた。そして、得られた混合液についてスイッチング特性およびスイッチングメカニズムを調査した。

CsPbI₃ ナノ結晶は、ホットインジェクション法により合成した。得られた CsPbI₃ ナノ結晶をトルエンに分散させ、そこに所定の量の両イオン性ジアリールエテンを混合した。得られた混合液に対して 365 nm の紫外光と白色光を交互に照射し、光照射後の PL 強度を測定した。この操作を繰り返し、PL 強度の変化を追跡した。Fig. 1 は CsPbI₃ ナノ結晶/ジアリールエテン溶液に紫外/可視光を交互に照射した時の PL 強度の変化を示している。紫外/可視光を交互に照射することで PL 強度の ON/OFF スwitching が観察された。消光効率は約 90% と高く、3 サイクルの間、安定した ON/OFF スwitching が観測された。スイッチング過程での最大 PL 波長の推移に着目すると、ON 状態の最大 PL 波長が OFF 状態の最大 PL 波長より小さいことから消光が FRET に基づいていることが示唆された。

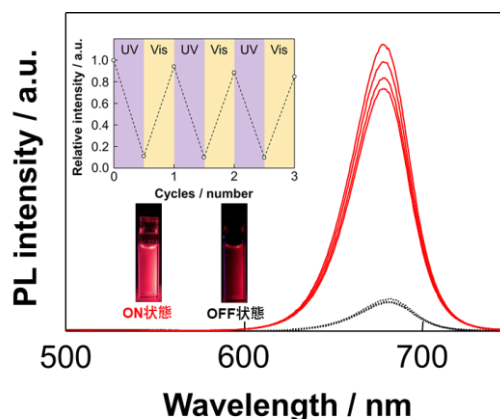


Fig. 1 CsPbI₃ ナノ結晶/ジアリールエテン溶液に紫外/可視光を交互に照射した時の PL 強度変化。

参考文献

[1] Y. Akaishi *et al.*, *Chem. Commun.* 2019, 55, 8060–8063.

[2] Y. Akaishi *et al.*, *Small*. 2022, 18, 2205046.

プラズモニック有機太陽電池を積層した ペンタセン薄膜ホトトランジスタの作製と評価

Preparation and Evaluation of Pentacene Phototransistor

Having Plasmonic Organic Solar Cell

新潟工¹ 長岡高専² °前山 悠真¹, 皆川 正寛², 城内 紗千子¹,

大平 泰生¹, 馬場 暁¹, 加藤 景三¹, 新保 一成¹

Niigata Univ.¹, NIT, Nagaoka Coll.², Yuma Maeyama¹, Masahiro Minagawa²,

Sachio Jonai¹, Yasuo Ohdaira¹, Akira Baba¹, Keizo Kato¹ and °Kazunari Shinbo¹

E-mail: kshinbo@eng.niigata-u.ac.jp

有機ホトトランジスタ (OPT) は、光検出・増幅機能を有しフレキシブル撮像素子を始め広範な利用が期待される。我々は OPT の高性能化を目的として、金属微粒子の局在型表面プラズモン (LSPR) や金属薄膜上の伝搬型表面プラズモン (PSPR) の励起を用いることを検討してきている [1]。今回は、プラズモニック太陽電池をゲート電極側に積層した素子を作製し、基礎特性を評価したので報告する。

作製した試料構造の概略を図 1 に示す。市販の DVD-R 基板を洗浄し、ITO 薄膜をスパッタ法により堆積した。ここに、正孔取り出し層として PEDOT:PSS、活性層として P3HT:PCBM ブレンド層をスピスコートにより堆積し、次いで Al を真空蒸着して有機太陽電池 (OSC) とした。DVD-R のグレーティング構造と入射光 (図中の p 偏光成分) により、Al 金属電極上に伝搬型の表面プラズモンを励起でき、プラズモニック有機太陽電池となる。さらに、Al 上に形成される酸化膜を絶縁層とし、その上にペンタセン層、トップコンタクト電極として Au を堆積してホトトランジスタとした。ITO 電極にゲート電圧を印加するとともに、OSC の発生電圧を利用する。

素子は、p チャネルの FET として動作した。図 2 に、ITO 側から種々の角度で白色光 (3 mW/cm²) を照射した際のドレイン電流を示す ($V_D = -2.0$ V, $V_G = -3.0$ V)。入射角を大きくすると p 偏光照射時の OSC の出力電圧が高くなり、電流増加が観測された。これは、P3HT の光感度が高い波長で表面プラズモンが励起されているためと考えられる。詳細は当日報告する。

[1] 堀内他 : 2023 春応物 17a-PA04-18

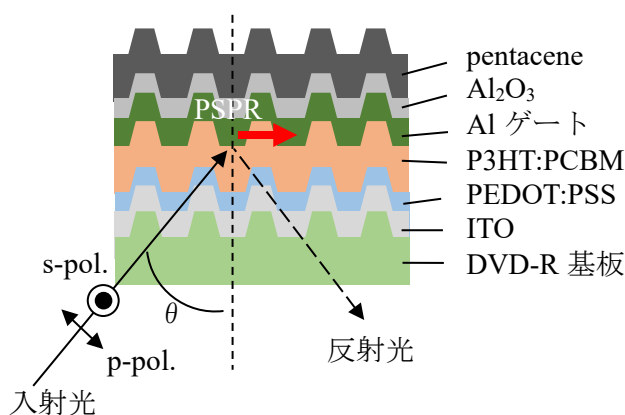


図 1 素子構造 (トップ電極図示せず)

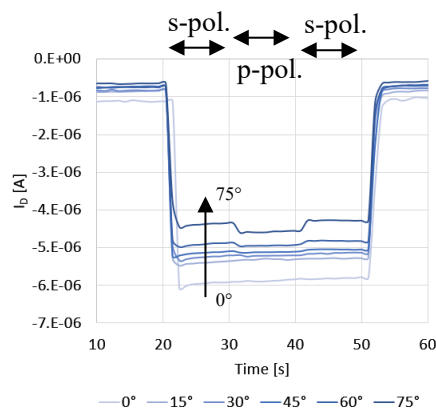


図 2 光照射によるドレイン電流の変化

銅フタロシアニン結晶ドメインにおけるキャリア輸送評価 Evaluation of Carrier Transport in Crystal Domain of copperphthalocyanine

東京工業大学, °(M2) 西村 勇亮, 田口 大, 間中 孝彰

Tokyo Tech, °(M2)Yusuke Nishimura, Dai Taguchi, Takaaki Manaka

E-mail: manaka.t.aa@m.titech.ac.jp

はじめに

有機多結晶薄膜の移動度向上には、配向制御により結晶ドメインの面内方向を揃えるとともに、それぞれの結晶ドメインも高いキャリア移動度を有することが重要である。そのため、単一の結晶ドメインにおいて、移動度異方性を含めたキャリア輸送を評価する必要がある。しかし、有機薄膜トランジスタを用いたIV測定による移動度評価からは、ドメイン内と結晶粒界におけるキャリア輸送を分離することが困難である。本発表では、時間分解電界誘起光第2次高調波発生 (TRM-SHG) イメージングにより、銅フタロシアニン (CuPc) 薄膜中のキャリア輸送を直接可視化し、結晶ドメインのキャリア輸送を評価した。

実験と結果

図1(a)に作製したデバイスの断面図を示す。熱酸化膜が形成された高ドーピングSi基板にポリイミド膜を塗布し、その上にCuPc薄膜を蒸着した。その後、260℃で約1時間熱処理を行い、CuPc薄膜を相転移させ、結晶ドメインを成長させた。図1(b)に熱処理後の薄膜の偏光顕微鏡写真を示す。図からわかるように、熱処理によって大きさが数十μm程度の結晶ドメインが形成された。TRM-SHG法では、ゲート電極を接地し、上部電極にパルス電圧を印加した。パルス電圧に一定の遅延時間をおいてレーザーを照射し、遅延時間を徐々に変化させ、各時間におけるSHG像を観測した。図2に正のパルス電圧を印加した場合の結果を示す。パルス電圧印加直後に電極のエッジで観測されていたSHGが徐々に薄膜中に移動していき、これは電極から注入されたホールが薄膜中を広がる様子を示している。キャリア移動距離の時間依存性は、 $x = \sqrt{2\mu V} \sqrt{t}$ (x : 距離, V : 印加電圧, t : 時間) で表される [1]。ここから、キャリア移動度は $\mu = 2.0 \times 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ と求められた。一方でトランジスタのI-V測定から得られたキャリア移動度は $\mu = 0.3 \times 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ であった。今回、IV測定から得られる移動度がTRM-SHG測定によって得られる移動度の値よりも小さくなったが、多結晶薄膜におけるIV測定では、チャンネル間に複数の結晶ドメインがランダムに配向しているため、移動度が最大となる配向がソース-ドレイン方向と必ずしも一致せず、また結晶粒界の影響も無視できないことが原因と考えられる。

まとめ

CuPc結晶ドメインのキャリア移動度をTRM-SHG法により直接評価した。複数ドメインを跨ぐキャリア輸送を評価するIV測定と比較して、TRM-SHG法によって得られる移動度は約6倍となり、TRM-SHG測定を行うことで、多結晶中の単一結晶ドメインにおけるキャリア輸送特性を選択的に評価できた。

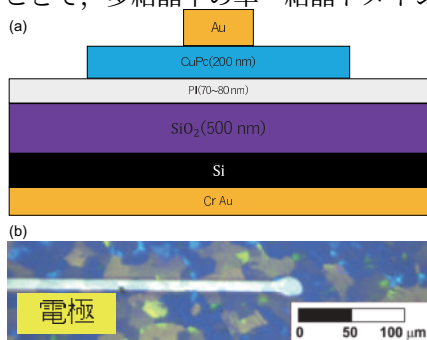


図1: (a)TRM-SHG測定に用いたデバイスの断面図
(b) 上部電極蒸着後の偏光顕微鏡像

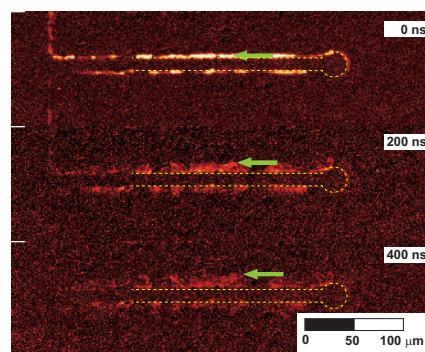


図2: TRM-SHGの測定結果

参考文献

- [1] T. Manaka et al., Light:Sci.Appl. 5, e16040 (2016).

ジナフトチエノチオフェンを用いたフローティングゲート 有機トランジスタの書込特性

Programming characteristics of floating-gate organic transistor based on dinaphthothienothiophene

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研²

○服部 秀政¹, 森川 和慶¹, 安達 天規¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED²

○Shusei Hattori¹, Kazuyoshi Morikawa¹, Takaki Adachi¹,

Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sh23987l@st.omu.ac.jp

1. はじめに 半導体層に poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を有するトップゲート有機トランジスタ (OFET) に高分子絶縁体と可溶性低分子半導体の混合体から成るフローティングゲート層 (FG 層) を用いることで、照射下のみ動作する不揮発性メモリの作製が可能となる[1]。これまでに我々は P3HT を用いた OFET メモリへの書込特性が LED 光の波長によって異なり、赤色 LED 光を用いた際に繰り返し書込後のドレイン電流値や減衰速度が照射光強度によって大きく変化するシナプス特性を示すことを報告した[2,3]。本研究では、ワイドギャップ有機半導体の dinaphtho [2,3-b: 2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT) を用いた OFET メモリを作製し、書込特性を調べた。

2. 実験 ガラス基板上に poly(4-vinylphenol) (PVP) の熱架橋膜を作製した後、チャンネル長 10 μm の S-D 電極 (Cr/Au) をフォトリソグラフィにより形成した。電極基板上に真空蒸着により DNNT を製膜した後、PMMA と TIPS-pentacene の混合膜 (重量比にて 90:10) をスピンコート法により塗布し、熱処理を施すことで FG 層を形成した。ゲート絶縁膜 (CYTOP/parylene) 及び Al ゲート電極を積層することで、図 1(a)に示すトップゲート OFET メモリを作製した。

3. 結果及び考察 図 1(b)に DNNT を用いた OFET メモリに赤色 LED 光 (660 nm) を用いて書込を行った際の伝達特性を示す。DNNT は赤色光に殆ど吸収を示さないが、閾値電圧が正電圧側にシフトすることが分かった。この様な正電圧側への閾値電圧シフトは FG 層に電子が蓄積されていることを示唆している。図 1(c)に示す様に、赤色光照射下では正ゲート電圧の印加によって FG 層内の TIPS-pentacene で光キャリア生成が行われ、正孔が脱離することで FG 層への電子の蓄積が行われることが明らかとなった。図 1(d)は光強度を変化させて、正ゲート電圧 (30 V, 100 ms) を 10 秒毎に 100 回印加した際のドレイン電流の変化である。繰り返し書込によって電流値が徐々に増加し、飽和し始めていることが分かる。通常、蓄積電荷量の上限はゲート電圧によって決まり、弱い光でも繰り返し書込によって同程度の電流値に達するものと考えられる。図 1(d)の結果は光強度が弱いほど保持特性が低下することを意味しており、FG 層におけるキャリア生成が OFET メモリに観測されたシナプス特性[2,3]の起源であることが分かった。

参考文献 [1] F. Shiono *et al.*, Org. Electron. **67**, 109 (2019). [2] 森川他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 11-159 (2022). [3] 森川他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 11-221 (2023).

謝辞 本研究はマツダ財団、双葉電子記念財団及び科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564) の助成を受けて行われた。

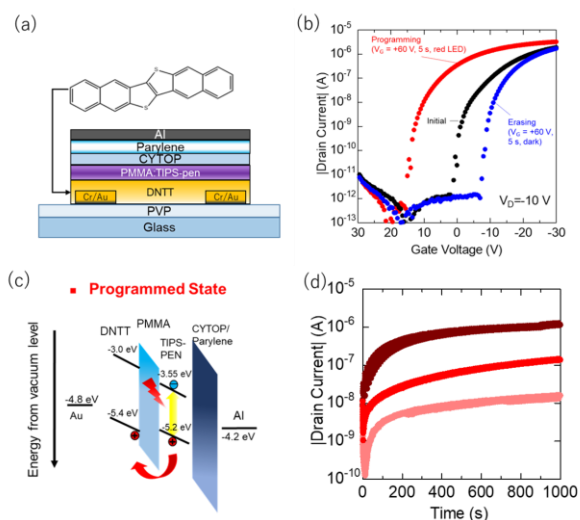


Fig. 1. (a) Structure of top-gate DNNT FET memory. (b) Transfer characteristics measured before and after programmed under red LED light (660 nm). (c) Energy band diagram for the programming process under red LED light. (d) Drain current recorded during repeated programming with red LED at different intensities.

層状有機半導体・ $p\text{Tol-BTBT-}C_n$ 系の C_n 偶奇効果とTFT特性との相関

Correlation between C_n odd-even effects and TFT characteristics
in *para*-tolyl substituted layered organic semiconductor, $p\text{Tol-BTBT-}C_n$.

東大院工¹, 産総研², 埼工大³, 岡山大⁴, KEK 物構研⁵, 東北大⁶, [○]井上 悟¹, 東野 寿樹²,
二階堂 圭¹, 宮田 稜¹, 松岡 悟志¹, 田中 睦生³, 都築 誠二¹, 堀内 佐智雄², 近藤 隆祐⁴,
佐賀山 遼子⁵, 熊井 玲児⁵, 関根 大輝⁶, 小柳 恭徳⁶, 松原 正和⁶, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, AIST², SIT³, Okayama Univ⁴, KEK IMSS⁵, Tohoku Univ.⁶

[○]Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino², Kiyoshi Nikaido¹, Ryo Miyata¹, Satoshi Matsuoka¹,
Mutsuo Tanaka³, Seiji Tsuzuki¹, Sachio Horiuchi², Ryusuke Kondo⁴, Ryoko Sagayama⁵, Reiji
Kumai⁵, Daiki Sekine⁶, Takayoshi Koyanagi⁶, Masakazu Matsubara⁶, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: satoru.inoue@ap.t.u-tokyo.ac.jp

有機トランジスタの高度化には、良質な絶縁層／半導体層界面形成に有効な層状結晶性とその制御が重要であることが明らかになってきた[1]。われわれはこれまでに、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)等の π 電子骨格をアルキル基とその対となる置換基で化学修飾した非対称な棒状分子が、分子長軸方向を揃えた分子層を形成する性質(=高い層状結晶性)を示すことを明らかにしてきた[2,3]。さらに最近、パラトリル基を導入した $p\text{Tol-BTBT-}C_n$ 系有機半導体では、*head-to-head*の層間相互作用が弱められ、分子層間の接続が互い違いになる非極性な2分子膜構造(*b*-LHB)と、層間が全て *head-to-tail* となる極性型積層構造(*pol*-LHB)が、アルキル炭素数の偶奇により交互に現れることを見出した[4]。本講演では、これら積層構造様式の違いにもとづく単結晶デバイス特性の偶奇効果を中心に、 $p\text{Tol-BTBT-}C_n$ 系半導体の偶奇効果の全貌を報告する。

$p\text{Tol-BTBT-}C_n$ ($n=5-14$)の結晶構造は、短鎖($n \leq 8$)では分子長軸が互い違いになって形成される分子層がアルキル基を噛み合わせて積層した *interdigitate* 構造を取る。一方で、長鎖化($n \geq 9$)によって分子長軸が揃った分子層が形成されるようになり、奇数の場合に *b*-LHB 構造、偶数の場合に *pol*-LHB が構築される (Fig.(B)-(D))。さらに、ブレードコート法により作製した単結晶薄膜を用いたトランジスタ特性には顕著な偶奇性が見られ (Fig.(F))、特に *pol*-LHB 構造は SS 値が 100 mV/dec 近傍となるきわめて高急峻なスイッチング性能を示すことがわかった。講演では、極性／非極性構造様式の発現の起源とともに、これらの積層様式によって溶解度、熱物性、光第二次高調波発生などの諸特性に現れる偶奇効果について議論する。

[1] 長谷川・井上、応用物理 91, 613 (2022). [2] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809-3812. [3] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 72-83. [4] 井上ら、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N205-3.

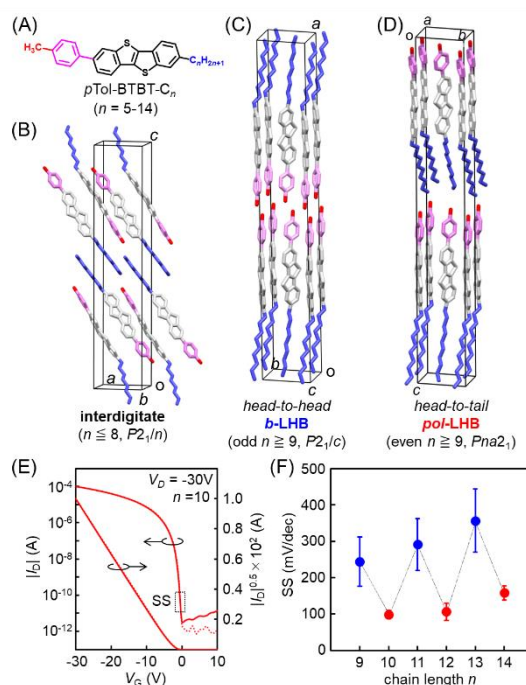


Fig. (A) Chemical structure of $p\text{Tol-BTBT-}C_n$. Crystal packings of $p\text{Tol-BTBT-}C_n$ for (B) $n \leq 8$, (C) odd $n \geq 9$, and (D) even $n \geq 9$. (E) Transfer characteristics of single-crystal top-contact-type TFT. (F) Alkyl chain length dependence of subthreshold swing.

DPP 誘導体狭バンドギャップポリマーを用いて 電界効果トランジスタ素子の作製とキャリア輸送特性の評価

Using DPP Derivative Narrow Band Gap Polymer Fabrication of Field Effect Transistor Devices
and Evaluation of Carrier Transport Properties

近畿大理工¹, ○(M2)翁 偉峻¹, (D)西山 智貴¹, 鬼頭 宏任¹, 田中 仙君¹, 大久保 貴志¹
Kindai Univ.¹, °Weng Weichun¹, Tomoki Nishiyama¹, Hirotaka Kito¹, Senku Tanaka¹,

Takashi Okubo¹

E-mail: okubo_t@emat.kindai.ac.jp

有機半導体を用いた電子デバイスは、安価かつ簡単な低温塗布プロセスで作製できるため、近年有機薄膜太陽電池や有機トランジスタ (OFETs)、有機 EL 素子 (OLEDs) などへの応用が行われ、研究・開発が盛んに行われている。特に、OFETs は、フレキシブルな電子デバイスのスイッチング素子としての応用が期待されるとともに、有機半導体材料のキャリア移動度の評価方法としても活用できる。本研究室では様々な有機薄膜太陽電池の半導体材料を合成しており、本研究ではそれら有機半導体のキャリア移動度を評価することを目的として種々の半導体材料の OFET の作製と評価を行っている。今回、有機薄膜太陽電池の狭バンドギャップポリマーとして合成した Fig.1 の新規ポリマー材料 PEDPP-S-EH を半導体層としたトップゲート型 OFET を作製し、その評価を行った。具体的には、まずシリコン基板を洗浄後、UV/オゾン処理を行い、HMDS

(Hexamethyldisilazane) の SAM (Self-Assembled Monolayer) を成膜した後、PEDPP-S-EH を溶媒に溶かしてスピコートすることで活性層を成膜した。その基板の上にマスクを用いてパターンニング Au 電極を蒸着することで OFET を作製した。

Fig. 3 に PEDPP-S-EH を活性層とした OFET の出力特性を示す。PEDPP-S-EH はマイナス側にゲート電圧を印加することでドレイン電流が増大したことから p 型半導体であることがわかる。これらの出力特性の線形領域からキャリア移動度 μ を見積もったところ、PEDPP-S-EH の μ は $6.47 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。現在、同様の骨格を有する狭バンドギャップポリマーについても評価を進めている。

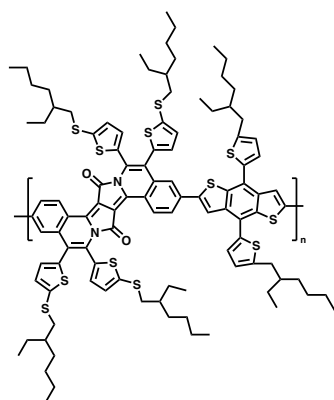


Fig.1 PEDPP-S-EH

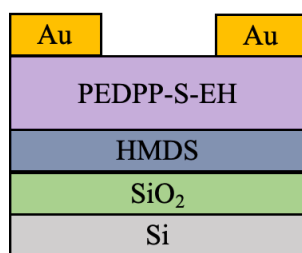


Fig.2 Device structure

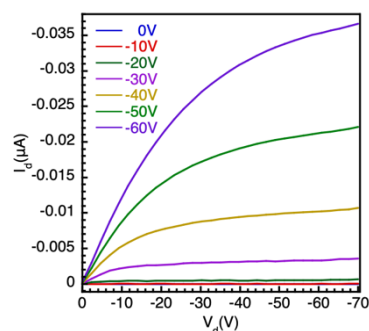


Fig.3 Output characteristic