

修士論文

極薄有機光検出器の作製と 大気安定性の向上

Ultraflexible Organic Photodetectors and
Improvement of Their Air Stability

平成27年 2月5日提出

指導教員 染谷 隆夫 教授

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻
染谷研究室

37-136453 北之迫 浩輝

目次

1. 序論	1
1.1. 研究背景.....	1
1.2. 研究目的.....	2
2. 有機光検出器.....	3
2.1. 光検出器とは.....	3
2.1.1. 無機半導体を用いた光検出器.....	3
2.1.2. 有機半導体を用いた光検出器.....	5
2.2. 有機光検出器の動作原理	8
2.3. 有機光検出器の構造.....	9
2.4. 有機光検出の評価パラメータ	10
2.5. 有機光検出の研究動向	12
2.6. 薄膜基板デバイス	14
2.6.1. 積層フィルムにおける歪計算.....	14
2.6.2. 薄膜基板の吸着性.....	16
2.6.3. 薄膜基板デバイスの研究動向.....	16
3. フレキシブル基板上への有機光検出器の作製.....	21
3.1. 材料	21
3.1.1. 基板.....	21
3.1.2. 活性層	25
3.1.3. 電極.....	29
3.2. 作製手順.....	31
4. 有機光検出の電気特性	36
4.1. 評価手法.....	36
4.2. 基板表面の観察と活性層厚の決定.....	37
4.3. ガラス基板上とフレキシブル基板上での比較	39
4.4. 外部量子効率の膜厚依存性.....	41
4.5. カソード電極による特性変化.....	43
4.6. 剥離試験.....	46
4.7. 大気安定性の評価	47
4.7.1. 評価手法.....	47
4.7.2. パリレン封止した有機光検出器の大気安定性	48
4.7.3. Au/PEIE カソード電極の劣化の有無	52
4.7.4. スーパーバリアフィルムによる封止.....	53
4.7.5. PTB7 を用いた有機光検出器の大気安定性	54

5. 有機デバイスとの集積化.....	58
5.1. 有機トランジスタとの集積化.....	58
5.1.1. 有機トランジスタの動作原理.....	58
5.1.2. 有機トランジスタの作製手順.....	59
5.1.3. 集積化デバイスの電気特性	60
5.2. 有機 EL との集積化	62
6. まとめと今後の展望.....	64
6.1. まとめ	64
6.2. 今後の展望	65
実績リスト	66
参考文献	67
謝辞.....	77

1. 序論

1.1. 研究背景

シリコンをはじめとする無機デバイスは高性能を追求して発展してきたが、それとは相補的に、機械的に柔軟で曲げることができる有機エレクトロニクスが発展してきた。有機エレクトロニクスならではの特徴を活かして、人工皮膚[1]や医療応用[2]など新たな応用が期待されている。

有機半導体を用いたデバイスとして、有機トランジスタ (Organic Thin film Transistor: OTFT)、有機 EL (Organic Light Emitting Diode: OLED)、有機太陽電池 (OPV: Organic Photovoltaics) などがある。すでに、OLED はテレビ、スマートフォンなどのディスプレイとして実用化されている[3]。また、OPV も官民一体となり 2015 年の実用化を目指して研究が盛んに行われている[4, 5]。近年では、その効率は 10% 近くに達し[6]、わずか 1 μm の基板上に作製されたものも報告されている[7]。

OPV と同様に光電変換を利用したものに、有機光検出器 (OPD: Organic Photodetector) がある。OPD は他の有機デバイスと同様、低温プロセス・溶液プロセス可能といった特徴がある。これらの特徴から、プラスチック基板上に大面積に作製することができ、プロセスコストを抑えることができる。これに加えて、材料の多様性があげられる。それぞれの材料の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)・LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ギャップに対応した吸収波長帯を持っているため、材料を選択することにより任意の波長を検出することができる。300 nm から 1450 nm までを検出することができる OPD[8]や、逆に特定波長のみの検出可能な OPD を用いてスタック構造を持つイメージセンサ[9]が報告されている。また、解像度の点においても無機のイメージセンサに劣ることなく、磯野らは画素ピッチ 0.9 μm 、300 万画素のイメージセンサを作ること成功した[10]。また、イメージセンサとしてだけでなく、医療応用として OPD と OLED を組み合わせて、脈拍の測定や血中酸素濃度を測定した報告もすでになされている[10, 11]。

このように様々な研究が報告されているが、改善する点も残っている。その 1 つが、基板の柔軟性が乏しいことである。OPD は各層の厚さが薄いため、基板表面粗さの影響を受けやすい。そのため、ガラスやサファイアのような硬い基板が用いられていることが多い。また、イメージセンサのための集積化には無機トランジスタが用いられることがほとんどであり、これによりフレキシブル性が制限されている。また、大気安定性に乏しい点も課題としてあげられる。電極、有機材料ともに大気不安定なものが使われていることが多く、封止なしではすぐに劣化してしまうのが現状である。

代表的な OPD の先行研究を表 1-1 にまとめる。ここでは検出波長が 500 nm 付近のものを取り上げた。

表 1-1 代表的な OPD の先行研究

	[12]	[13]	[14]	[15]
発表年	2012	2011	2013	2008
基板	ガラス	サファイア	25 μm 厚 PET	PEN
トランジスタ	-	有機	有機	a-Si:H
評価条件 波長 [nm]	500	580	525	488
電圧 [V]	-0.5	-4	-2	-4
暗電流 [A/cm ²]	10 ⁻⁹	3 \times 10 ¹⁰	10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁹
LDR [dB]	> 120	~90	-	-
比検出能力 [Jones]	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹²	7.8 \times 10 ¹²
量子効率 [%]	79.5	17.8	~60	35

1.2. 研究目的

本研究では、フレキシブル基板上へ大気安定な OPD の作製を試みる。基板が薄くなるほど、密着性や機械的耐久性が向上すること[16, 17]から、数 μm 厚の基板を用いることとする。大気安定性は、封止によっても向上させることができるが、デバイスの厚みが犠牲になってしまう。そのため、材料を選定することにより大気安定性の向上を試みる。また、応用として、他の素子との集積化が考えられるが、その際にもフレキシブル性が確保できるよう、薄膜基板上での OTFT や OLED との集積化も行うこととする。

本研究の目的をまとめると以下の通りである。

- 厚さ 1 μm 程度の基板上への OPD の作製
- 暗電流 1 nA/cm² 以下、比検出能力 10¹³ Jones 以上を持つ OPD の作製
- 封止なしでも 1 週間以上の安定性をもつ OPD の作製
- 薄膜基板上での OTFT および OLED との集積化

2. 有機光検出器

2.1. 光検出器とは

光検出器とは、光を電気に変換する素子であり、一概に光検出器といっても、無機または有機を用いたものともにその種類は多様である。その種類を簡単に分けたものを表 2-1 にまとめた。

表 2-1 光検出器の種類

量子型			熱型
外部光電効果	内部光電効果		
	無機	有機	
光電管 光電子増倍管 イメージ管	光起電力素子 ・ ショットキー接合 ・ pn 接合 ・ pin 接合 ・ アバランシェ フォトトランジスタ 光導電体素子 ・ イントリンシック型 ・ エキシトリンシック型 ・ 量子井戸型	光起電力素子 ・ 薄膜 ・ 色素増感 フォトトランジスタ 光導電体素子	焦電素子 ゴーレイセル 熱電対、サーモパイル ボロメータ、サーミスタ

本節では 2.1.1 項にて、無機の光検出器の代表的なものについて述べた後に、項で有機光検出器について述べていく。

2.1.1. 無機半導体を用いた光検出器

● フォトダイオード

pn 接合フォトダイオードの構造を図 2.1(a)に示す。熱平衡状態では、pn 界面で拡散により空乏層ができ、内部電界を生じる。光が入射されると、空乏層内、p 層または n 層で電子正孔対が発生する。空乏層内の場合、電子正孔ともに内部電界により、正孔は p 層に電子は n 層へ蓄積される。空乏層以外で励起が起きた場合でも、p 層の電子、n 層の正孔は拡散により空乏層へ流れていき、辿り着いたものは電界により加速され、各層に電荷が蓄積される（図 2.1(b)）。このとき、電極が開放状態であれば開放電圧が、短絡状態であれば短絡電流が測定できる。また、周波数特性や感度を上げるため、pin 接合で逆バイアスをかけ

て用いるフォトダイオードもある[18]。他にも高い S/N 比を得ることができるアバランシェフォトダイオードや金属-半導体界面でのショットキー接合を利用したフォトダイオードもある。

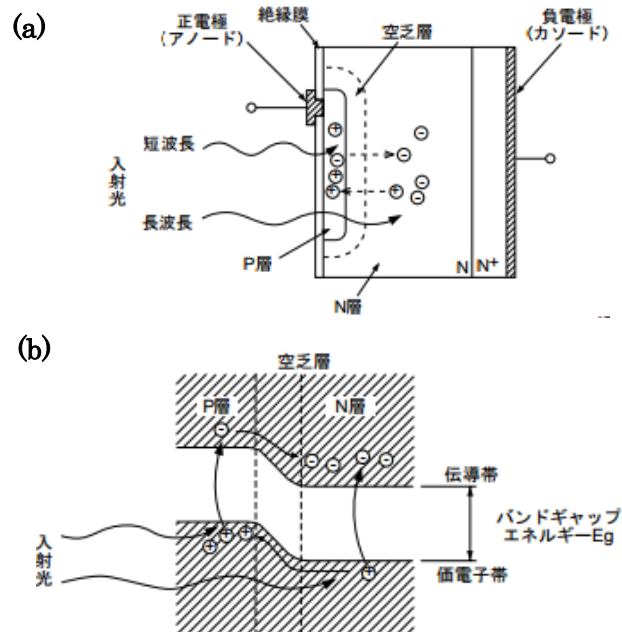


図 2.1 pn 接合フォトダイオード[18] (a)断面図 (b)エネルギーバンド図

● フォトトランジスタ

フォトトランジスタはバイポーラトランジスタの構造をとっており、等価回路で示すと図 2.2 で表すことができる。光の受光部には、ベース・コレクタ接合が用いられ、3 端子または、ベースを繋がない 2 端子の素子である。npn 構造を考えたとき、受光部に光が当たると電子はコレクタに、正孔はベースに流れる。その結果、ベース・エミッタ間に順バイアスがかけられた状態となり、エミッタ・コレクタ間にベースの信号が増幅された電流が流れることになる。フォトトランジスタはフォトダイオードとくらべて、増幅させる分感度は高くなるが、応答速度が遅くなってしまうという点で劣る。

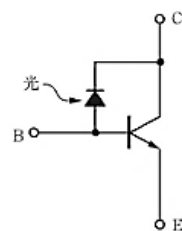


図 2.2 フォトトランジスタの等価回路[19]

● 光導電体素子

光導電体素子は、高抵抗の半導体でできており、光が素子に入射されると電子-正孔対が発する。これらが電流として流れるため、電気抵抗が低くなりそれを検出することにより光量を測定することができる。Si や InGaAs などの真性半導体を用いたものをイントリンシック型、不純物半導体を用いたものをエキシトリンシック型と呼ぶが、エキシトリンシック型は不純物準位が存在するため、バンドギャップよりも低いエネルギーつまり長波長の光を検出できる。しかし、接合型の素子と比較すると暗電流やノイズが大きいことがあげられる。

一般的に硫化カドミウム (CdS) がよく用いられており、抵抗変化が大きく、広い波長域での検出が可能である。また、赤外線検出には、PbS, PbSe, MCT や量子井戸を利用したもの[20, 21]や酸化物を用いて紫外光を検出するもの[22]も報告されている。

2.1.2. 有機半導体を用いた光検出器

有機材料を用いた光検出器の特徴として、図 2.3 に示されるように材料の多様性があげられる。それぞれの有機材料は HOMO-LUMO ギャップに応じた吸収波長を持つため、測定対象に対応した材料を用いることにより、測定感度を向上させることができる。一般には、高分子材料は広い波長域、低分子材料は狭い波長域での吸収を持つ。しかし、材料ごとに構造や溶解性などが異なるため、それぞれに対して最適化を行わなければならないという点が難しいところである。

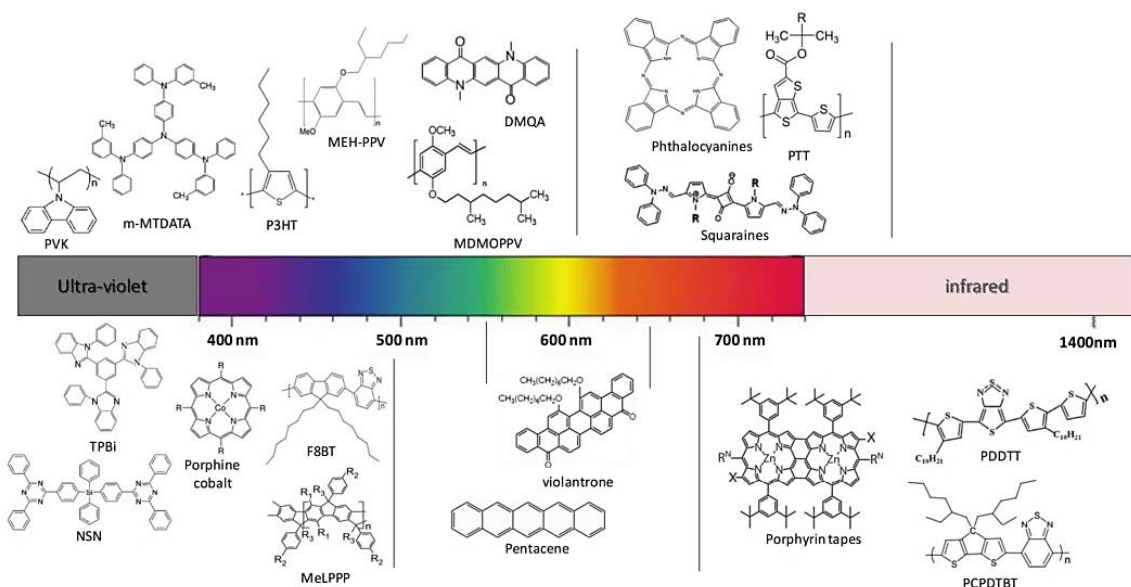


図 2.3 紫外光から赤外光まで様々な吸収波長をもつ有機材料[23]

- フォトダイオード

フォトダイオードは、活性層に 2 種類の有機半導体、電子供与体（ドナー、p 型半導体）と電子受容体（アクセプタ、n 型半導体）が用いられ、図 2.4(a)の構造をもつ。また、量子ドットを混ぜ、吸収波長域を近赤外領域まで広げたものもある[24]。この素子の基本的な構造は有機太陽電池と同様であり、現在その電力変換効率は 10%近くまで達成されている[6]。

この有機フォトディテクタは、本研究で用いたものであり、次節以降でこの詳細を述べるものとする。これ以降、有機光検出器または OPD と記述した場合はこの素子を指すものとする。

- フォトトランジスタ

フォトトランジスタと一言で言っても、その構造は様々である。その一つは、図 2.4(b)に示すような構造をもち、光照射によって電子正孔対が発生し、それがキャリアとして伝導することで、ゲートバイアスをかけていない状態でも電流が流れるようになる。グラフで示すと図 2.5(a)のようになり、光照射によってしきい値が変化しているとも言える。電流値の変化は、蓄積状態での電圧で見ると非線形であるが、非蓄積状態での最小電流をみると線形となっている[25]（図 2.5(b)）。また、発生した電子正孔対を効率よく伝導に用いるため、チャンネル層に p 型、n 型半導体の両方が用いられり[26]、p 型フォトトランジスタの絶縁膜に電子トラップが多い材料が用いられり[27]と、オンオフ比が大きいものでは 10^6 を超えるものも報告されている[28, 29]

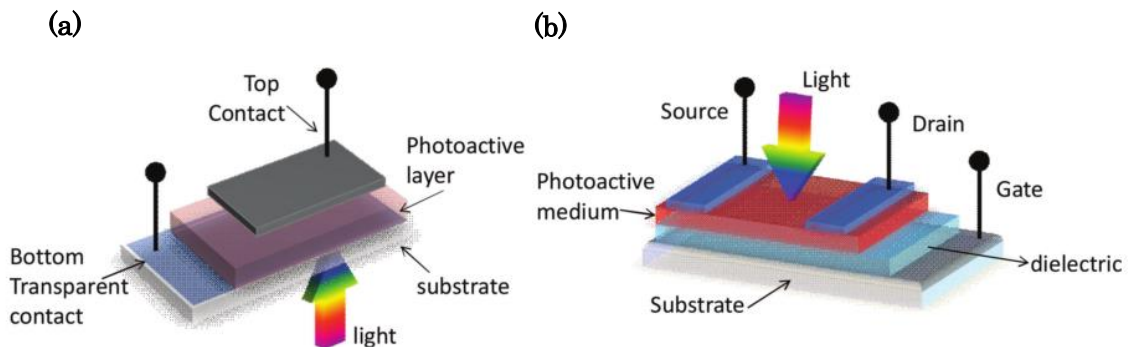


図 2.4 有機光検出器の構造[23] (a)フォトディテクタ (b)フォトトランジスタ

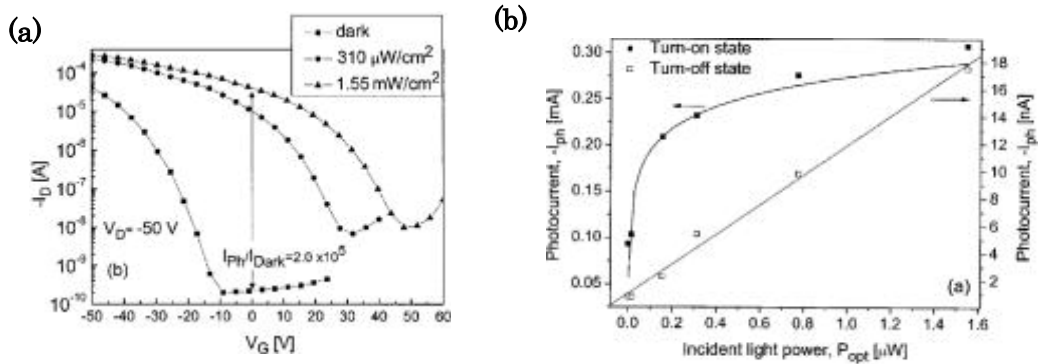


図 2.5 フォトトランジスタの特性変化[25] (a)伝達特性 (b)電流変化 ●: $V_G = -50 \text{ V}$, ○: 最小電流値

● 光導電体素子

有機光導電体は、通常電荷生成層と電荷輸送層の積層になっており、電荷生成層の厚みが数 100 nm であるのに対して、輸送層は数 μm 程度の厚みを持っている。実用例としては、複合機やレーザープリンタの感光ドラムのほぼ 100% に用いられている。もちろん、光検出器としても用いられており、無機材料を混ぜることで吸収波長を変えたもの[30, 31]や、 a-Si:H のマトリックスと組み合わせたイメージセンサが報告されている[32]。近年では、1 次元の有機ナノ構造を用いた光検出器についての研究もされており[33–35]、さらにサリー大学の Curry グループからは図 2.6 に示すようにフォトドーピングすることで外部量子効率が 100% 近いものも報告されている[36]。

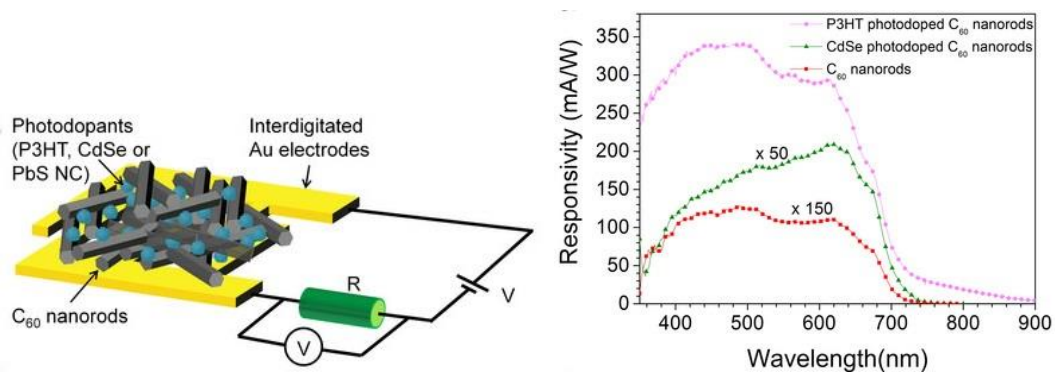


図 2.6 フォトドーピングした C_{60} ナノロッド光導電素子[36]

2.2. 有機光検出器の動作原理

今回作製した OPD は、ドナーとアクセプタを接合したフォトダイオードである。その電荷生成過程は図 2.7 の(a)~(d)のようになっている。

- I. ドナーまたはアクセプタ内で光励起が起こる。
- II. 励起子がドナー・アクセプタ界面に向かって拡散する。
- III. ドナー（アクセプタ）から、アクセプタ（ドナー）へ電子（正孔）が移動する。この電荷の移動の過程はサブ 100 fs で起こる[23]。このとき、電子正孔対はまだクーロン力によって結合した状態である。
- IV. 電荷が分離され、自由電荷キャリアとなる。この分離過程については、未だよくわかっていないが、フォノンやエントロピー、ダイポールの影響などいろいろな説が提唱されている[37]。
- V. 自由電荷キャリアが電極に向かって輸送される。

開放電圧は、一見するとドナーの HOMO とアクセプタの LUMO の差 ΔV になるはずである。しかし、実際にはそれより低い値となる。開放電圧の起源は未解明であるが、経験的にドナーの HOMO とアクセプタの LUMO と相関することが知られている。

OPD の量子効率 η_{EQE} は次の式で表すことができる。

$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \quad (1)$$

ここで、 η_A ：活性層での光吸収効率、 η_{ED} ：接合界面への拡散効率、 η_{CT} ：接合界面での電荷生成効率、 η_{CC} ：輸送される電荷の電極から外部回路への取り出し効率を示す。吸収効率 η_A を大きくするためには、活性層を厚くすれば良い。しかし、有機半導体中での励起子の拡散長は数 nm~数十 nm であるため、活性層が厚くなると図 2.7(e)に示すように励起子の失活で拡散効率 η_{ED} が減少してしまう。また、励起子がドナー・アクセプタ界面で電子正孔対となった後も再結合が起こることがあり、すべてが電荷として取り出せるわけではない(図 2.7(f))。そこで、吸収効率と拡散効率のトレードオフ関係を解消する方法として、バルクヘテロ接合型が 1990 年代に蒸着法[38]、溶液法[39]ともに提案され、現在この構造が主流となっている。

図 2.8 (b) に示すように、ドナーとアクセプタが相互に入り組んだ構造を持ち、ドナー/アクセプタ界面が活性層全体に分布している。作製方法としては、真空プロセスを用いて共蒸着を用いる方法と、ドナーとアクセプタを有機溶媒に溶解し、それを塗布と乾燥によって成膜する方法がある。この構造のため、高い拡散効率を得ることが可能である。その一方で、平面ヘテロ接合型と比べて、再結合が生じやすく η_{CC} が小さくなっている。キャリア輸送をスムーズに行うため、有機溶媒の種類[40]や成膜後の熱処理の条件[41]により、微細構造の最適化がなされている。

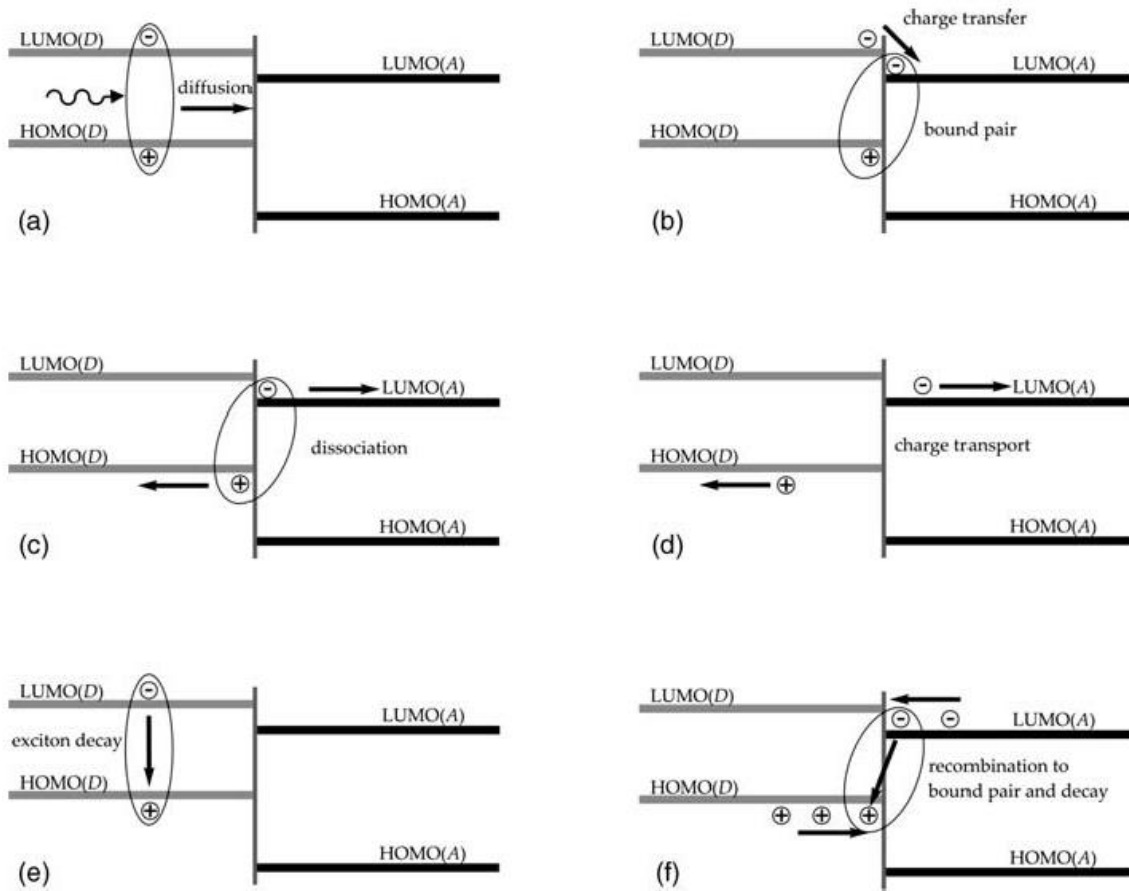


図 2.7 OPD の動作原理と電荷生成過程におけるロス[42] (a)光吸収による励起子の発生とドナー-アクセプタ界面への拡散 (b)ドナー-アクセプタ界面で電子がアクセプタへ移動し電子正孔対へ変化 (c)電子正孔対が分離して自由電荷キャリアを生成 (d)電荷がそれぞれ電極に向かって輸送 (e)励起子の失活 (f)電子正孔対または自由電荷の2分子再結合

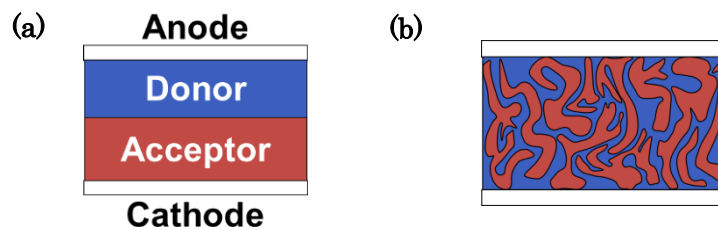


図 2.8 活性層の構造 (a)バイレイヤー (b)バルクヘテロジャンクション

2.3. 有機光検出器の構造

OPD が研究され始めた当初は、図 2.9(a)の構造のみが用いられていた。しかし、この構造ではカソード電極として仕事関数の浅い金属を用いるため、大気中で酸化腐食しやすく、大気中で連続駆動ができない。そこで図 2.9(b)のような逆型構造が、金沢大学の高橋グル

ープによって提唱された[43]。この構造では、透明電極の上に正孔ブロック層（電子捕集層）を置くことにより、透明電極をカソードとして用いている。そして、アノードには安定な Au などを用いているため電極が腐食することがない。それと同時に、アノード電極が金属封止の役割も果たしており、100 時間後も効率を 99%保つことができている。特性に関しては、どちらの構造が良いとは一概には言えず、報告例によってまちまちである。さらに、2010 年にミュンヘン工科大学の Scarpa らによって、基板側からではなく上から集光する構造が報告された[44, 45]。その構造を図 2.9(c)に示す。OPD は安定性が乏しいため、集積化の際には最後に作製するのが好ましい。そのため、基板側から集光するのでは他の素子や配線などにより開口率が低くなるが、この構造であれば開口率を最大限に大きくすることができる。本研究では、OPD と OTFT の集積化を考えているため、上から集光する逆型構造を採用した。

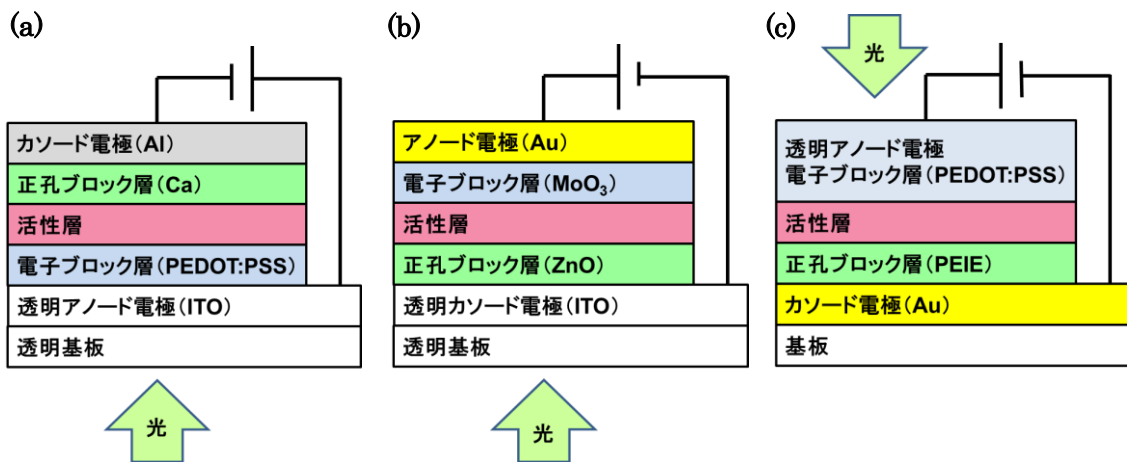


図 2.9 OPD の構造。材料は代表的なものを示している (a)一般的な構造 (b)逆型構造 (c) 上面集光逆型構造

2.4. 有機光検出の評価パラメータ

ここで、OPD の特性を評価するための指標をいくつか定義しておく。また、図 2.10 に典型的な OPD の電気特性を示す。

- 暗電流 J_D :
光を遮ったときの電流値
- 光電流 J_P :
ある電圧での光強度と電流のプロットに近似直線を引き、その直線上で 1 mW/cm^2 を照射したときの電流値。本研究では、近似直線を引くときには、光照射下の 12 の測

定点のうち、図 2.10(b)の光強度が弱い方から数えて 2-7 番目の点を用いた。

- 受光感度 R (Responsivity) :
電流密度を光強度で合わせた値。

$$R = \frac{J_p}{L_{int}} [A/W] \quad (2)$$

- 外部量子効率 EQE (External Quantum Efficiency) :
入射した光子の数と取り出した電子の数の比

$$EQE = R \frac{hc}{\lambda q} [\%] \quad (3)$$

λ : 入射した光の波長, q : 電気素量, h : プランク定数, c : 光速

- 比検出能力 D^* :
1 W の光入力があったときに、検出素子の交流的な S/N がどれだけあるかを示すものであり、受光面積 1 cm^2 と雑音帯域 1 Hz で規格化されたものである。雑音等価入力 (Noise Equivalent Power: NEP) は雑音量に等しい入射光量であり次のように表す。

$$NEP = \frac{\text{雑音電流}}{\text{受光感度}} = \frac{S_{\text{noise}} \sqrt{\Delta f}}{R} \quad (4)$$

ここで、 S_{noise} : ノイズ空間密度 [$A/\sqrt{\text{Hz}}$], Δf : 測定バンド幅 [Hz]である。OPD ではショットノイズが支配的であるため、 $S_{\text{noise}} = \sqrt{2qI_{\text{dark}}}$ と表せる。 I_{dark} は暗電流を示す。この NEP を Δf と受光面積 A で規格化し逆数をとったものが D^* であり次のように表される。

$$D^* = \frac{\sqrt{\Delta f \cdot A}}{NEP} = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2qI_{\text{dark}}}} = \frac{R}{\sqrt{2qI_{\text{d}}}} [\text{cmHz}^{\frac{1}{2}}/\text{W}] \text{ or } [\text{Jones}] \quad (5)$$

- Linear dynamic range LDR:
OPD がどのくらいの範囲で線形性を保っているかを表す指標。

$$LDR = 20 \log \left(\frac{J_p}{J_d} \right) [\text{dB}] \quad (6)$$

無機の光検出器の場合、比検出能力 D^* は Si デバイスで 10^{13} オーダー、InGaAs であれば 10^{12} オーダーである。また、LDR はそれぞれ 120 dB、66dB を示す[8]。これらのパラメータの改善には、いくつかの方法があるがその一つとして、活性層の膜厚を厚くすることにより暗電流が試みられている[46]。

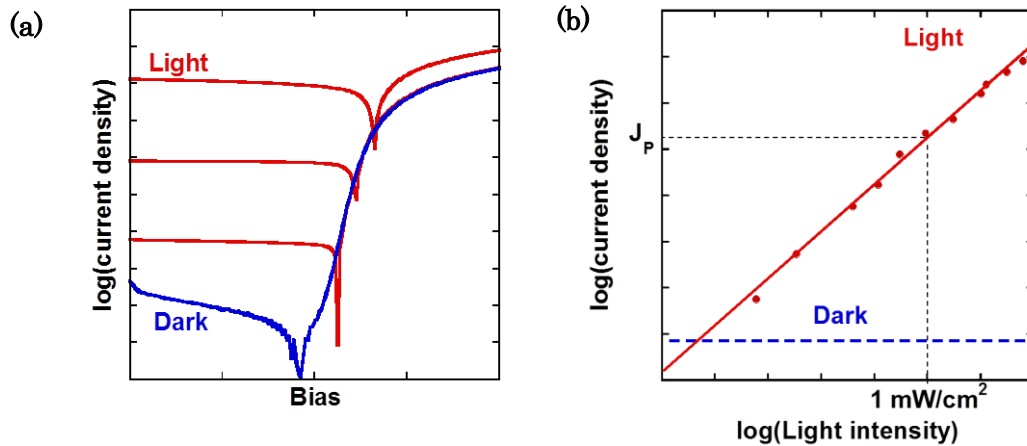


図 2.10 典型的な OPD 特性 (a)電流-電圧特性 (b)光応答特性

2.5. 有機光検出の研究動向

ここでは、これまでに報告されている有機光検出についていくつか紹介していく。

● 広波長域検出可能な有機光検出

無機の写真ディテクタは、Si であれば 400-1100 nm、InGaAs であれば 1000-1800 nm の波長域での動作が可能である。一方、カルフォルニア大学の Gong らは 350-1450 nm と範囲の波長を検出できる OPD を報告した[8]。これは n 型半導体で短波長側の、p 型半導体で長波長側の吸収を行うことにより広い波長域の検出を可能としている (図 2.11(a))。このように材料の組み合わせにより吸収波長域が変えられるというのは、OPD の 1 つの利点としてあげられる。検出波長だけでなく、図 2.11(b)から分かるように検出能力に関しても 10^{13} オーダーと無機と同等の特性を達成していることが確認できる。

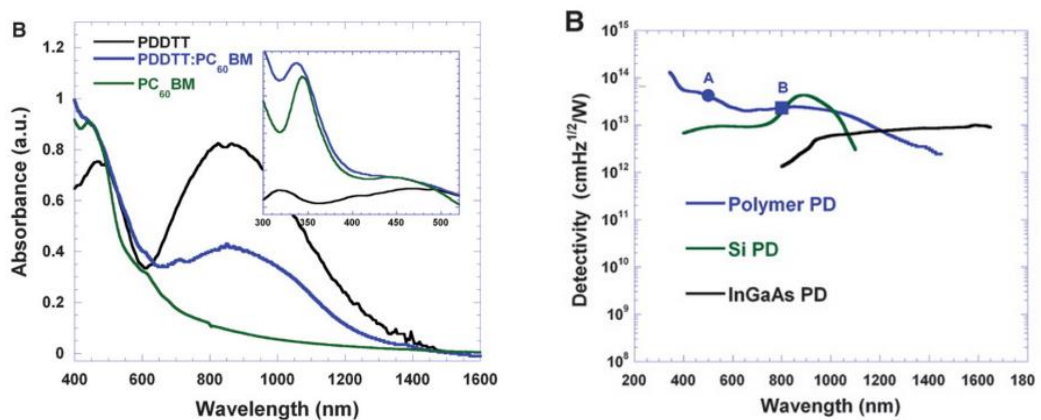


図 2.11 広波長域検出可能 OPD[8] (a)吸収波長 (b)比検出能力

- 有機-無機ハイブリッド光検出器

有機材料だけでなく、無機材料と組み合わせるという試みもなされている。ドイツの Rauch らは、可視光に吸収スペクトルをもつ有機材料に PbS の量子ドットを加える事で、近赤外領域の検出を可能とした[24]。この OPD は 1210 nm において受光感度が 0.16 A W^{-1} 、EQE が 16.5 % という値を示している。比検出能力は $2.3 \times 10^9 \text{ Jones}$ を示しており、先に示した広波長域 OPD と比較して低い値となっているが、これは暗電流が大きいことに起因するものであり、加える量子ドットの量を多くすると光電流が増加するが、同時に暗電流も増加するというトレードオフの関係が見られる。また、加える量子ドットの径を変えることで検出波長域が変化することも確認されている（図 2.12(a)）。彼らはアモルファスシリコンアクティブマトリックス (a-Si AM) と集積化してイメージセンサを作製し、1310 nm の波長での画像の撮影に成功している（図 2.12(b)）。

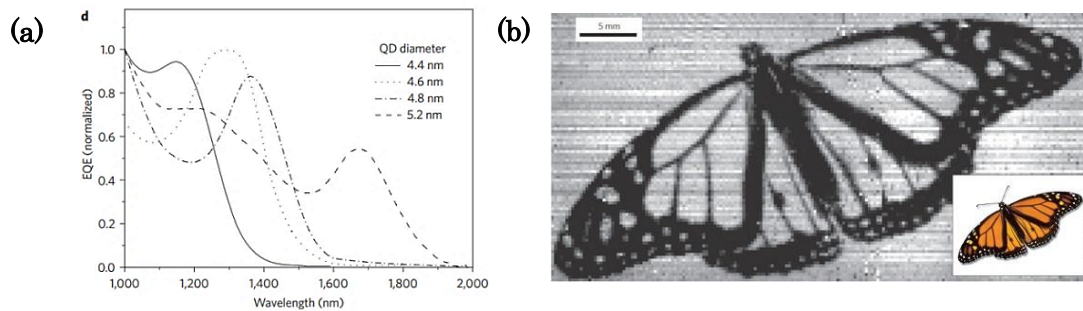


図 2.12 量子ドットの添加による近赤外 OPD[24] (a)量子ドット径による吸収波長変化 (b)a-Si AM と集積化したイメージセンサ（波長 1310 nm）

- 有機トランジスタと集積化した有機光検出

先に挙げた以外にも無機回路と集積化したイメージセンサは報告されている[9, 15]が、有機デバイスの特徴である高いフレキシブル性が無機回路によって制限されてしまう。そのため、フレキシブル性を高める点においては、OTFT と集積化させるのが望ましい。ミシガン大学の Tong らは、固い基板上であるが OTFT と OPD の集積化に成功している[13]。P 型 OTFT のドレインに OPD のカソードを接続した構造（図 2.13(a)）をとっており、この OPD は溶液プロセスではなく熱蒸着により成膜されている。集積化前後の特性を比較してみると、集積する前の受光感度が 0.085 A/W だったのに対して集積化したデバイスは 0.083 A/W と、集積化をしても検出感度は劣化しないことが確認されている。

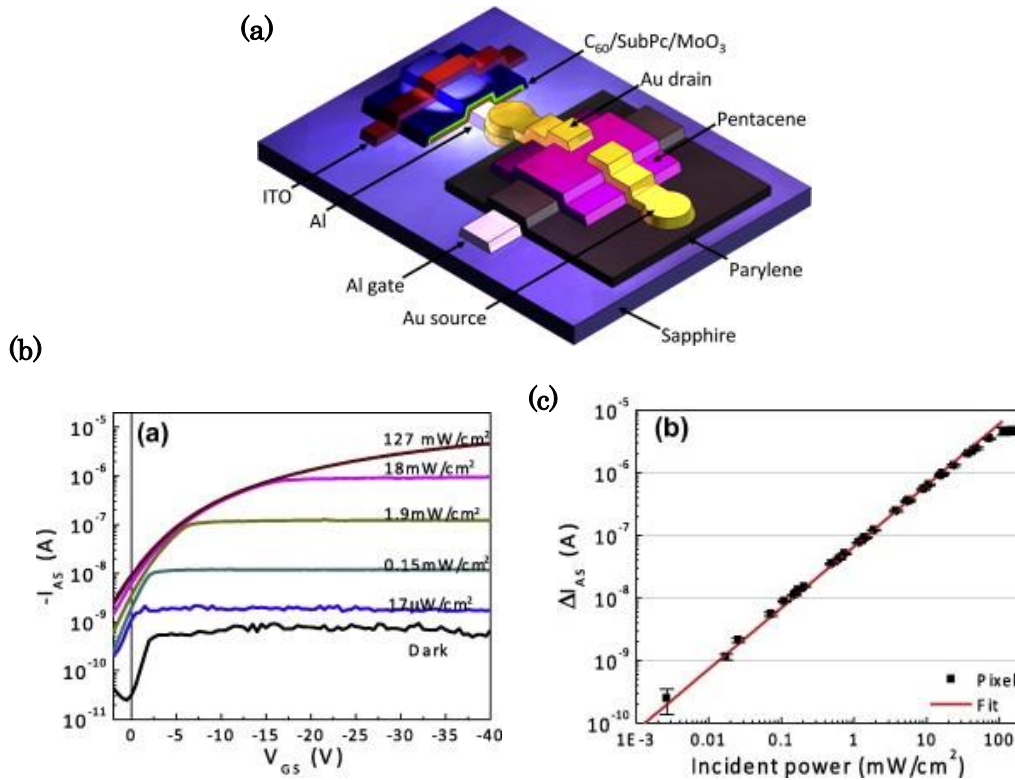


図 2.13 OTFT と集積化した OPD[13] (a)デバイス構造 (b)アノード-ソース電流伝達特性 (c)光応答特性

2.6. 薄膜基板デバイス

有機デバイスは、材料自体のヤング率が小さいことから、無機デバイスと比べてフレキシブル性に富んでいると言われている。しかし、デバイスのフレキシブル性は基板の材料や厚みによって決まることがほとんどである。ここでは 2.6.1 項、0 項で基板の薄膜化の重要性について述べ、2.6.3 項では近年報告されている薄膜基板用いたデバイスについて幾つか紹介する。

2.6.1. 積層フィルムにおける歪計算

本節では、ヤング率が異なるフィルムを積層したときの曲げによる歪みについて説明する。図 2.14 のように xyz 軸を定め、y 軸を中心に半径 R で曲げた場合、A 層上面は伸長し、B 層下面は圧縮されることになる。このときの歪み ε は、伸長方向 (A 層上面)、圧縮方向 (B 層下面) それぞれにおいて、式(7), (8)で表される[17, 47]。

$$\text{伸長方向 (A 層上面)} \quad \varepsilon = \frac{1 + 2\eta + \chi\eta^2}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \frac{d_a + d_b}{2R + d_a + d_b} \quad (7)$$

$$\text{圧縮方向 (B 層下面)} \quad \varepsilon = -\frac{1 + 2\eta + \chi\eta^2}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \frac{d_a + d_b}{2R + d_a + d_b} \quad (8)$$

ここで、 d_a , d_b はA層、B層それぞれの厚み、 R は曲げ半径、 η はA層とB層の厚みの比(d_a/d_b)、 χ はヤング率の比(Y_a/Y_b)である。有機デバイスにおいては、電極を含めた有機デバイスの厚みは数 100 nm であることが多く、一方基板は薄くて数 μm である。このモデルにおいて、A層を有機デバイス層、B層を基板とした場合、基板厚さ d_b が支配的となるため、基板の厚さを薄くすることにより、曲げにおける歪み ε を小さくすることが可能である。

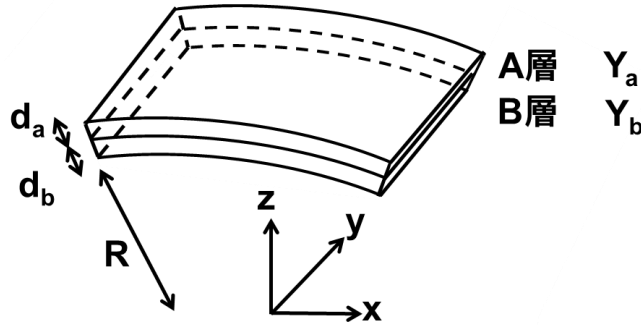


図 2.14 積層フィルムの曲げモデル

また、式(7), (8)から、多層膜中に置いて理論的には全く歪みが加わらない位置 (Neutral strain position) があることが分かる。デバイスへの歪みを最小限に抑えるためこの位置にデバイスを置いたという報告は多くされており[2, 48, 49]、我々の研究室でも基板の厚みを変えることにより、デバイスの限界曲げ半径が大きく変わることを確認している[2] (図 2.15)。

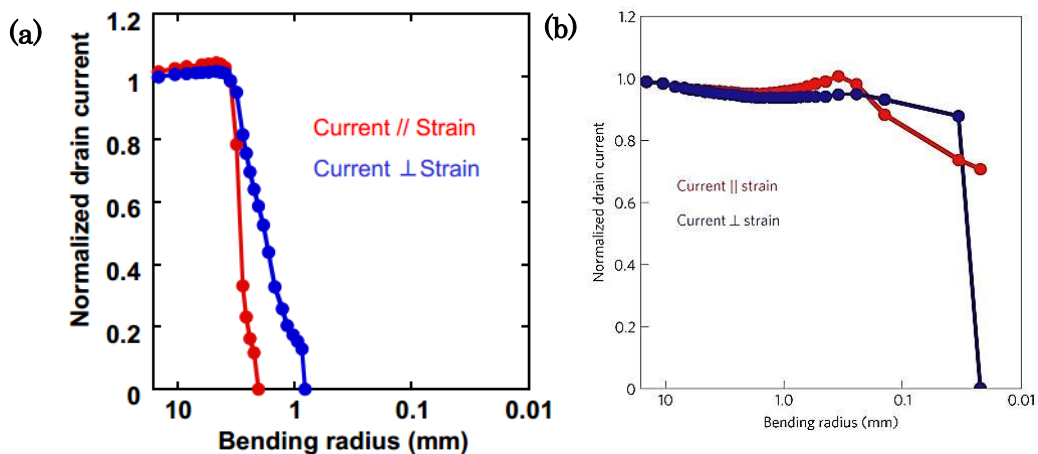


図 2.15 有機トランジスタの曲げ特性[2] (a)75 μm 厚基板/有機トランジスタ/13 μm 厚封止、(b) 12.5 μm 厚基板/有機トランジスタ/13 μm 厚封止

2.6.2. 薄膜基板の吸着性

ここでは、薄膜フィルムの密着性について説明する。図 2.16(a)のように、厚さ h のフィルムが半径 R 、長さ b の円筒に貼り付く状態を考える。 b は紙面奥行き方向である。このとき、以下の式(9)を満たすときにエネルギー的に安定になり、基板が円筒に吸着する[16, 50]。

$$\gamma \geq \gamma_c = \frac{D}{2R^2b} \quad (9)$$

ここで、 γ は単位面積当たりの付着エネルギー、 D は曲げ剛性を表す。付着エネルギーとは薄膜と基板の二つに別けるのに必要となるエネルギーである。また、曲げ剛性 D は、式(10)で表され、フィルム厚を小さくすれば、曲げ剛性も小さくなることがわかる。

$$D = EI = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (10)$$

E は曲げモーメント、 ν はポアソン比である。よってフィルム厚を小さくすると、式(9)を満たす半径 R は小さくなる。つまり、厚さを薄くすることで小さい半径の円筒にも吸着しやすくなるということである。

また、以下の図 2.16(b)のような複数の円筒が並んでいる状態では、たわんで完全に密着する場合、たわむが完全には密着しない場合、全くたわまない場合の三つの状態に分けられるが、全体の厚さが薄くなると吸着しやすくなるという関係は円筒が 1 つの場合と同様である。

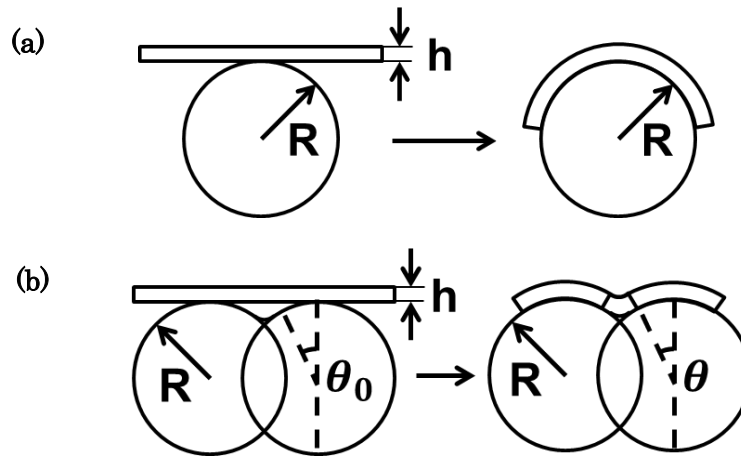


図 2.16 円筒への基板の吸着モデル(a)単数円筒 (b)複数円筒

2.6.3. 薄膜基板デバイスの研究動向

ここでは基板の薄膜化の重要性を述べるため、これまでに報告されている薄膜基板上に作製されたデバイスについて幾つか紹介する。

イリノイ大学の Rogers グループは、2010 年に生体測定用の電極について報告している[16]。この中での生体計測とは皮膚ではなく、脳のような表面が凸凹しているようなものが

想定されている。図 2.17 から分かる通り、基板の厚みが減少するに従って凹凸への密着性が増していることが確認できる。

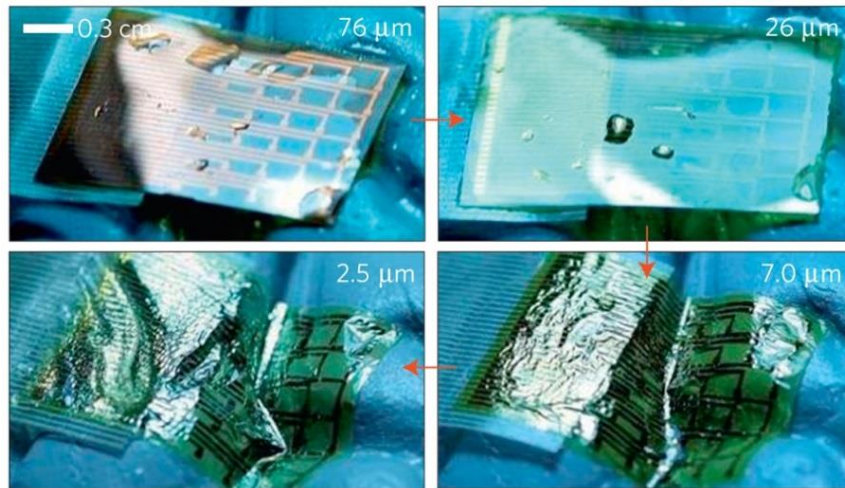


図 2.17 ポリイミド基板上の神経電極アレイ[16] 基板の厚みは（左上）76 μm （右上）26 μm （右下）7 μm （左下）2.5 μm

フランスの Malliaras グループでは全体で約 4 μm 厚の有機電気化学トランジスタ (OECT) を作製している[51, 52]。OECT では、PEDOT:PSS がチャンネルに用いられており、生体信号によりチャンネル部分への+イオンの吸着や脱離が行われることでチャンネルの抵抗が変化する。そのため、OECT の電流値を読むことで増幅された生体信号を取得することができる。ここでも基板、封止ともにパリレンが使われており、チャンネルや配線部分は Neutral strain position に置かれている。そのため、しわくちゃにする前後を比較した場合、トランスコンダクタンスや応答速度の変化は 5%以下となっている（図 2.18(a)）。彼らは、OECT を脳表面上に貼付け、皮質脳波 (Electrocorticogram: ECoG) を取得したものである。図 2.18(b)をみて分かるように、脳表面にフィルムが密着しており、OECT の電流値を読み出すことで、針電極と遜色ない信号を取得できていることが分かる。

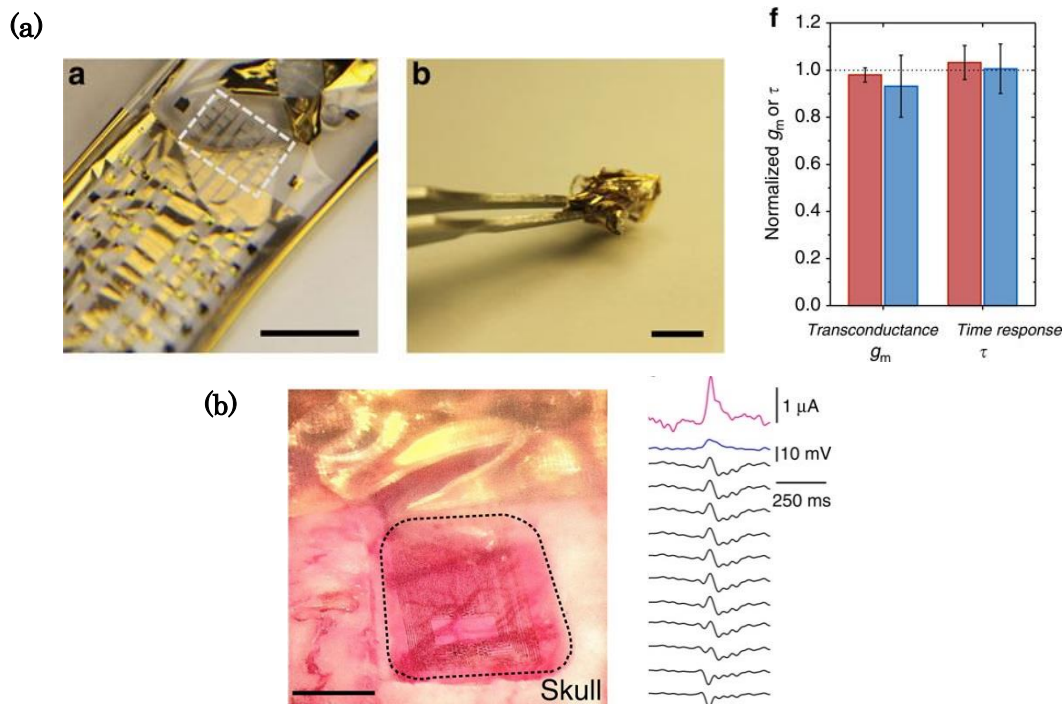


図 2.18 薄膜基板上的 OEET (a)しわくちやにした前後の特性比較[51] (b)ECoG 測定[52] OEET の電流値 (ピンク)、脳表面電位 (青)、針電極 (黒)

我々の研究室も、薄膜基板上へのアクティブ素子の作製を得意としており、有機トランジスタを用いたものでは、アクティブマトリックス化してセンサと組み合わせたもの[53]や p 型トランジスタのみを用いた擬 CMOS インバータにより筋電計測用のシート[54]を報告している。1.4 μm 厚の PET フィルム上に作製された有機トランジスタは、デバイスの曲げ半径 5 μm 以下の環境下でも、オン電流、移動度、しきい値ともにほとんど変化は見られない。

有機トランジスタはフィルムに対して電流が流れる向きが水平であるが、有機太陽電池や OLED はフィルムに対して電流が垂直に流れるため、基板表面の影響を受けやすい。しかし、表面が粗い薄膜基板上においても太陽電池は動作し、基板が薄いため髪の毛に巻きつけることも可能である。また、単位重さあたりの発電量では世界最高の値を示している[7]。OLED も同様のフィルム上に作製することに成功しており、伸縮基材に貼付けて 50% 圧縮させても問題なく動作する[55]。

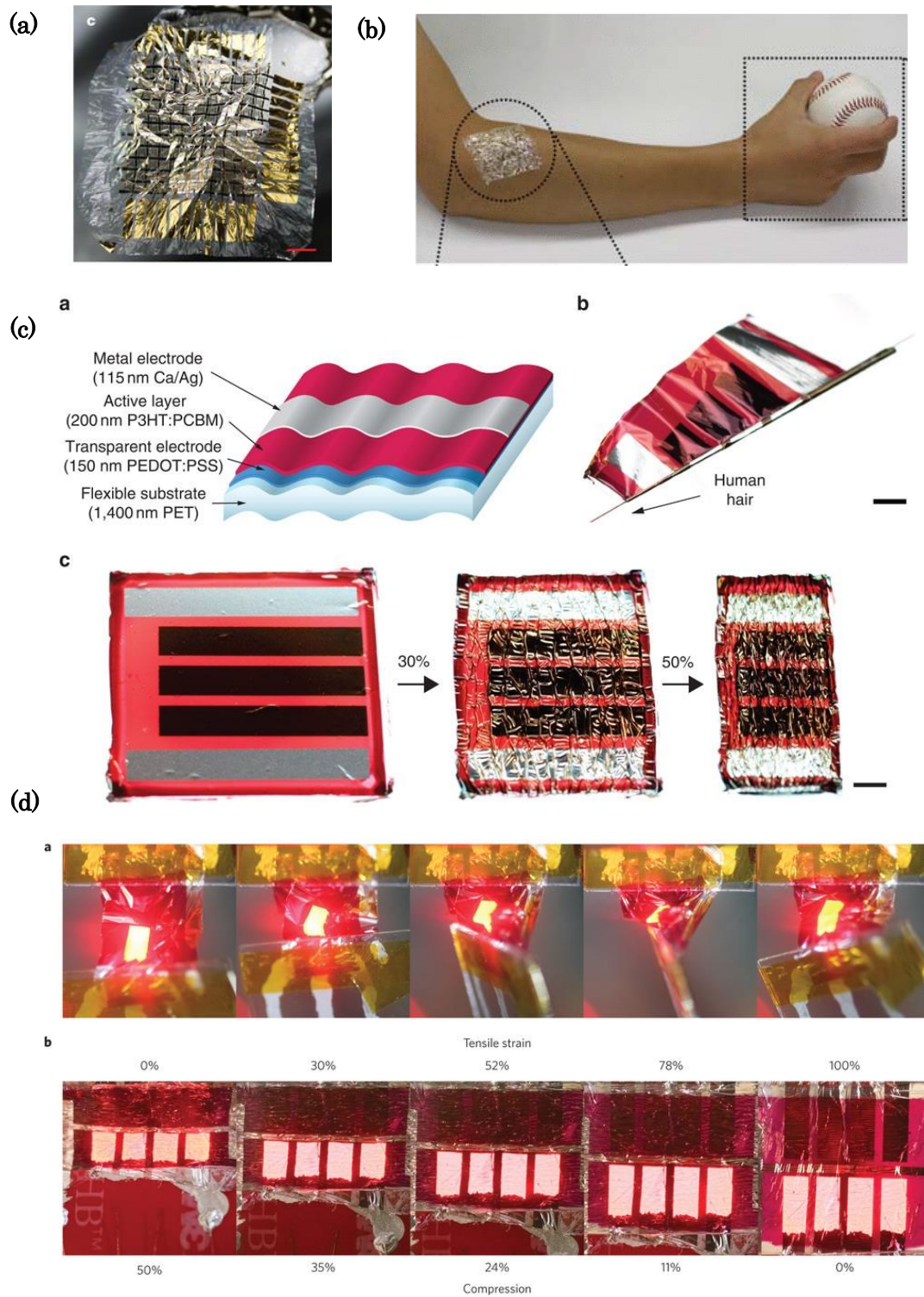


図 2.19 1.4 μm 厚基板上に作製された有機トランジスタ集積回路 (a)アクティブマトリックス[53] (b)筋電測定シート[54] (c)世界最軽量太陽電池[7] 髪の毛に巻きつけることができ、80%の圧縮化でも動作 (d)高い柔軟性を持つ OLED[55]

ここで取り上げたものはすべて、有機半導体を用いたデバイスで基板の厚みが 10 μm 以下のものである。また、シリコン[56–58]や酸化物半導体[59]を用いた場合でも、基板を薄膜化することで高い柔軟性をもたせた報告もされている。薄膜基板を用いたデバイスは、高い機械的耐久性が示されているのはもちろん、デバイスの軽量化や測定対象への負担も軽減できるため、今後デバイスをウェアラブルデバイスや医用用途に応用していく上では、基板の薄膜化は重要になってくると考える。

3. フレキシブル基板上への有機光検出器の作製

本章では、まず本研究で作製したデバイスの中で重要と考えられる材料について説明を行う。続いて、作製手順、特性評価の装置と手法について述べた後に、作製したデバイスの結果と順に説明していく。

3.1. 材料

3.1.1. 基板

本研究では、フレキシブルな OPD の作製することを目的の 1 つとしているため、基板選びは重要な点としてあげられる。今回フレキシブル基板として、1.4 μm 厚 PET フィルム、125 μm 厚スーパーバリアフィルム、800 nm 厚パリレンの 3 種類を用いた。ここでは、それぞれの基板についての特徴や成膜方法などについて順に説明する。

- 1.4 μm 厚 PET

基板に厚さ 1.4 μm の PET フィルム (DuPont Teijin Films™ Mylar® 1.4 CW02) を用いた。図 3.1 を見て分かるように非常に薄くそのままでは扱うことが難しいため、詳しくは 3.2 節にて後述するがガラスをサポート基材として用いた。表 3-1 に PET フィルムの特性を示す。このフィルムは、ロールツーロールプロセスで製造されているため、わざと表面を粗くしてある。



図 3.1 PET フィルムの写真

表 3-1 PET フィルムの特性[60]

フィルム	PET フィルム (Mylar® 1.4 CW02)
引張弾性率 [MPa]	4300
引張強度 [MPa]	180
伸び率 [%]	60
収縮率 [%] (150°C, 30 min)	2.1
表面ラフネス Ra / Ry [nm]	26 / 700
絶縁破壊電圧/電界 [V] / [V/m]	280 / 2×10^8
比誘電率	3.25
誘電正接	0.005

● スーパーバリアフィルム[61]

有機デバイス、特に OLED などの寿命には封止技術の効果が大きく、実用化されているものでは防湿性の高いガラス基板間に挟持された構造が一般的である。しかし、それではフレキシブル性が損なわれてしまう。そこで、この高い封止性能を持ちつつ柔軟性を確保したスーパーバリアフィルムが富士フィルムにより開発された。

従来ガスバリアフィルムは、主として包装材料分野に用いられるが、その水蒸気バリア性能は、 $1 \sim 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{d}$ 程度であるが、OLED の劣化を抑制するには、その $1/10000$ である $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{d}$ 以下の水蒸気透過率が要求される。この要求を達成するため、スーパーバリアフィルムは、図 3.2 に示すようにプラスチックフィルムの上に、有機層と無機層の多層膜が形成されている。無機層だけでは柔軟性に乏しくクラックなどの破壊が起きるが、有機層ではさむことにより柔軟性を確保している。このフィルムを OLED に用いた例も報告されている[62, 63] (図 3.3)。



図 3.2 スーパーバリアフィルムの構造[61]

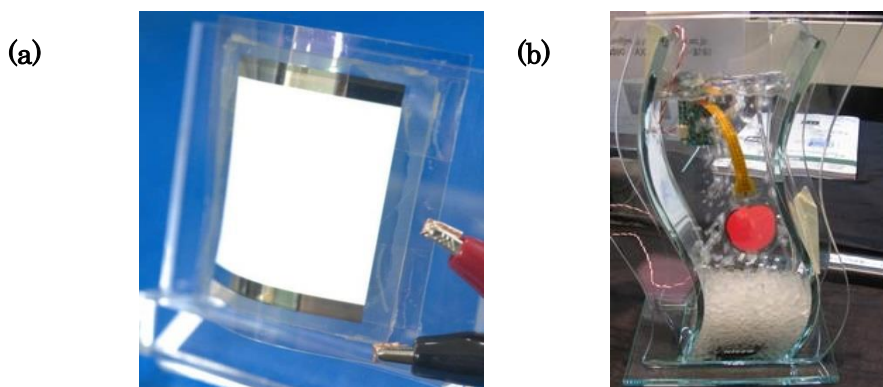


図 3.3 スーパーバリアフィルムを用いた有機 LE(a)2 段マルチフォトン蛍光白[62]、(b) 液体中で光る OLED[63]

● パリレン

パリレンは、ベンゼン環が CH_2 を介してつながった構造をしたポリマーの総称をさす。パリレンの種類の一部を図 3.4 に示す。パリレンの中には、生体適合性が確認されているものや耐薬品性が優れているため、医療器具の分野で広く用いられている。それに加えて、優れた絶縁性、耐湿性、耐紫外線性に優れているため、過酷な環境下にある自動車のエンジンルーム内や航空機、人工衛星の電子部品の保護などにも用いられている[64]。

また、パリレンは化学気相成長 (CVD) 法により室温かつ大面積に成膜できるため、有機デバイスとの相性がよいとされる。詳しい条件は書かれていないが KISCO 株式会社の HP によれば、図 3.5 に示すように水蒸気透過率、酸素透過率ともに比較的低い値を示している[64]。そのため、有機デバイスの層間絶縁膜[53]や封止材料[65]として用いられている。また有機トランジスタの絶縁膜として用いた報告も多くされており[66–68]、パリレン絶縁膜はデバイス特性のばらつきが抑えられる、また印刷技術との相性が良いなどの利点がある[69]。本研究では、第三化成の diX SR を基板としてだけでなく層間絶縁膜としても用いた。diX SR の構造は社外秘のためここで示すことはできない。

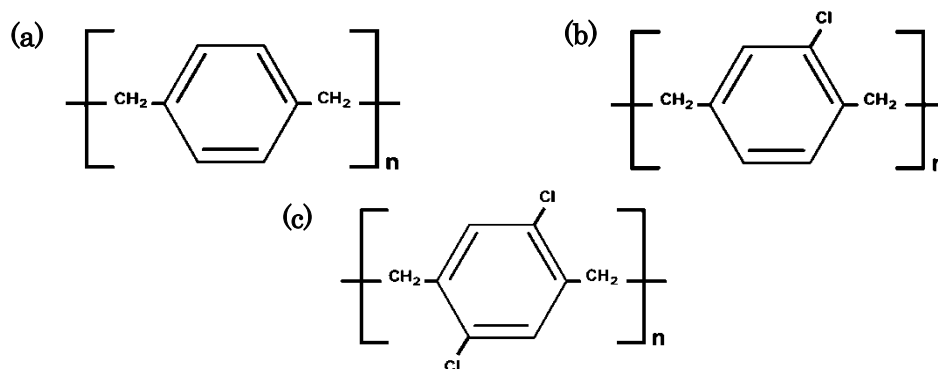


図 3.4 パリレンの分子構造[66] (a) Poly-p-xylylene (diX N) (b) Poly chloro-p-xylylene (diX C) (c) Poly dichloro-p-xylylene (diX D)

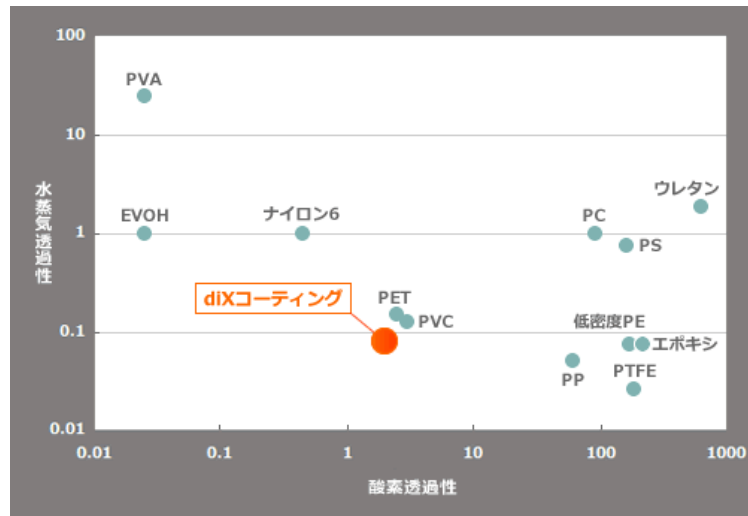


図 3.5 パリレンのガスバリア性能[64]

図 3.6 にパリレン成膜のフローを示す。本研究では、パリレンの成膜には日本パリレン合同会社の SCS Labcoater® 2 (PDS 2010) を用いた。まず、パリレンを成膜させたいデバイスを蒸着室に、パリレンダイマーの粉末を気化炉にセットする。ここで仕込むダイマー粉末の量により、成膜後のパリレンの膜厚が決まる。その後、ロータリーポンプより高真空にした状態で、気化炉を徐々に 175°C まで加熱し、ダイマーを昇華させる。そして、 690°C まで加熱された分解炉を通過することにより、ダイマーがモノマーガスとなる。そして、蒸着室でモノマーガスが基板上に付着し、そこから高分子重合することによりパリレン膜ができる。このときの蒸着室の圧力は 35 Pa 程度になるように制御されている。

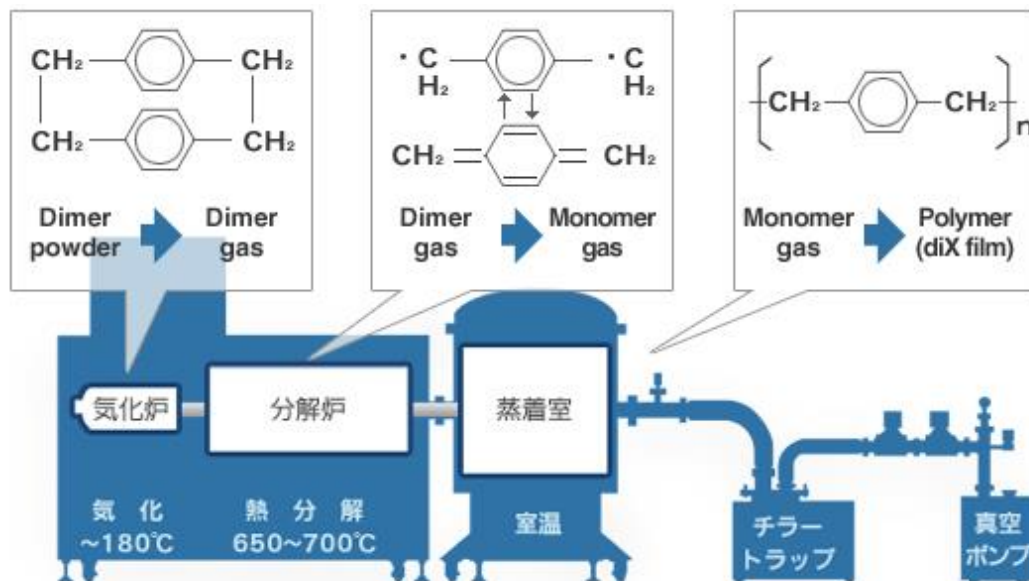


図 3.6 パリレン成膜プロセス[70]

3.1.2. 活性層

● Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) は、ポリチオフェン誘導体の一つであり p 型有機半導体であり、導電性高分子としては古くから研究がなされてきた材料の一つである。その構造を図 3.7(a)に示すが、隣り合う側鎖の向きによって head-to-tail (HT) と head-to-head (HH) と呼ばれ、HT と HH がランダムに並んでいるものを regiorandom P3HT、HT または HH のみが並んでいるものを regioregular P3HT と呼ぶこともある。Regioregular P3HT の割合が高いほど、図 3.7(b)に示すように自己組織的に配向しやすいことが知られており、それに伴いトランジスタにおける移動度が増加することが知られており、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるものも報告されている[71, 72]。

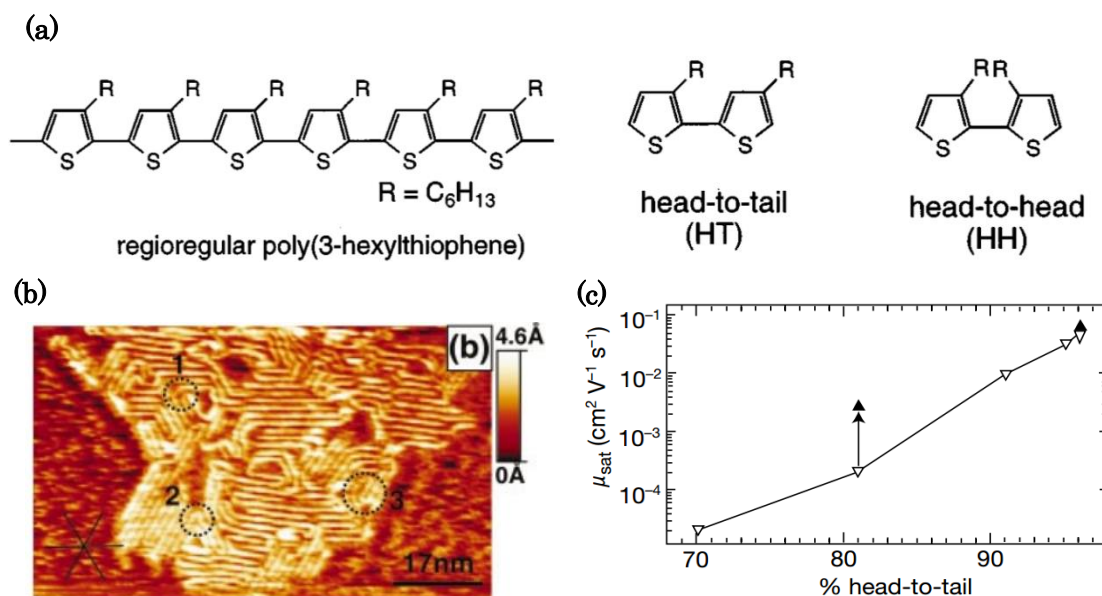


図 3.7 (a)P3HT の構造[73] (b)走査型トンネル顕微鏡による P3HT の配向の観察[74]
(c)Regioregular P3HT と移動度の関係[72]

また、太陽電池の材料としても最も研究がなされてきた材料であり、400~650 nm の波長に対して大きな吸収を持つ。PC₆₁BM と組み合わせて用いたものは 2002-2010 年の間に 1000 本以上もの論文が出ている (図 3.8)。これまでに報告された最高電力変換効率は 6.65 % と高い値を示している[75]。

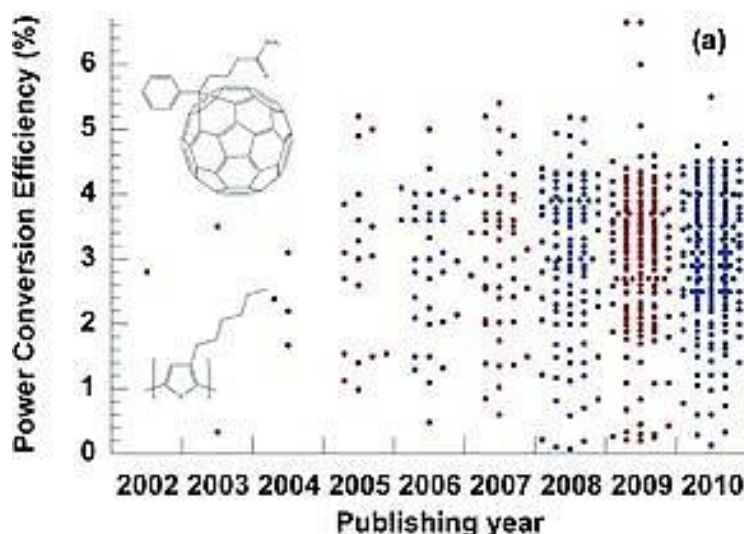


図 3.8 2002 から 2010 年の間に報告された P3HT:PC₆₁BM 太陽電池の効率[76]

このように、P3HT は有機半導体材料として期待されているが、大気不安定であるという欠点も見られる。大気中で起こる反応としては、酸素ドーピング[77–80]、側鎖の酸化反応[81]、チオフェン環の酸化反応[81, 82]などが報告されている。

酸素ドーピングとは、P3HT と酸素の間で電荷のやりとりが行われ、酸素分子は負に帯電し、P3HT に可動性の正孔が現れる反応のことである（図 3.9(a)）。暗い環境下においても電荷移動が起きるが、可視光や赤外光下ではこの反応が加速されることがわかっている[79, 80]。P3HT を用いた OTFT では、ゲート電圧に印加しない状態でも酸素ドーピングによりキャリアが発生しオフが切れなくなるという報告もされている[77]。また、酸素ドーピングは可逆プロセスであり、P3HT をガラス転移温度以上とすることで酸素の脱離が起こる[79, 80]。P3HT と PC₆₁BM の組み合わせでは、PC₆₁BM の混合比が増えるにつれてガラス転移点温度の上昇が見られ、12.1 °C から 131.2 °C の間で変化する[83]。

側鎖やチオフェン環の酸化反応は、図 3.9(b), (c)に示すようなプロセスで進むとされている[81]。この反応には、酸素分子だけでなく、水分子、そして光や熱エネルギーが必要となる。この反応の結果、 π 接合距離の減少に伴う吸収波長の青方偏移やチオフェン環が開環することによる π 接合の損失などが起きる。他にも、1 重項酸素分子によりポリマー鎖が切れるといった報告もある[82]。

以上述べたように大気安定性には優れていないが、OPV や OPD として広く用いられており、薄膜上に作製する上での参考資料や特性の比較のデータが多く得られるため、本研究では最初に扱うドナー材料として P3HT を採用した。

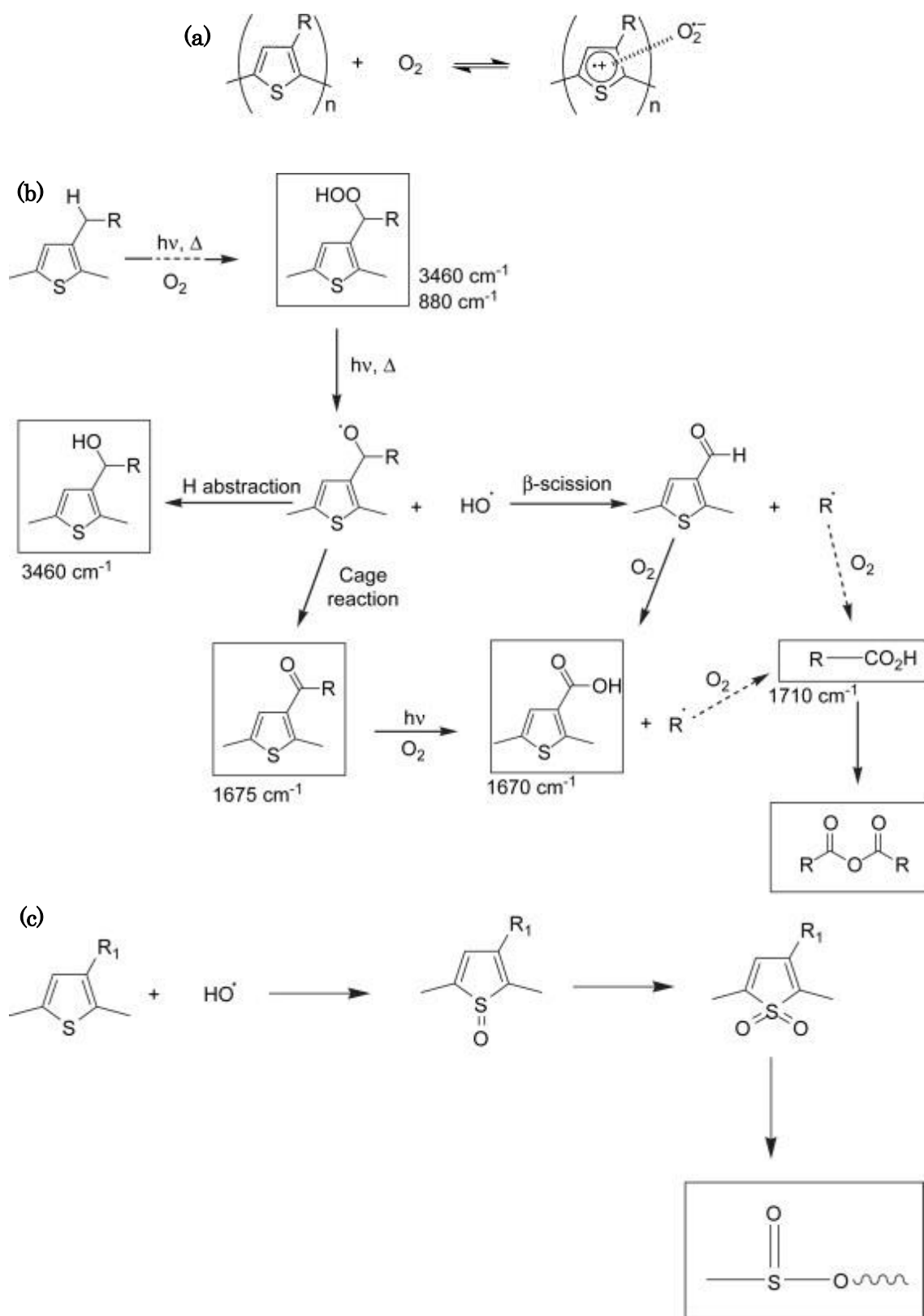


図 3.9 大気中での P3HT の反応 (a)P3HT^{•+}:O₂^{•-} complex formation[78] (b)側鎖の酸化反応 [81] (c)チオフェン環の酸化反応[81]

● PTB7

PTB7は、電子が豊富な benzodithiophene (BDT) と電子不足の thienothiophene (TT) からなる polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB) の 1 種であり、その構造は図 3.10(a)である。PTB7 の持つ BDT と分岐状側鎖により、有機溶媒へ可溶性が高く、フラーレン誘導体ともよい混和性を示す[84]。PTB7 と PC₇₁BM を用いた太陽電池では、9.2%と高い電力変換効率を示すものも報告されている[6]。この高い効率は、基底状態と励起状態のダイポールモーメントの差が大きく、それにより電荷分離が起きやすいためだと報告されている[85]。また、沸点の高い diiodooctain (DIO) を少量溶媒に加えると、ヨウ素原子と電荷不足の PC₇₁BM との相互作用により、PC₇₁BM の集合がとけ、可溶性が向上する。これにより、ドナー・アクセプタのドメインサイズが小さくなり電荷分離が起きやすくなる[86]。PTB7 の吸収スペクトルは図 3.10(b)に示す通りであり、P3HT と比較すると長波長側に吸収ピークを持つ。

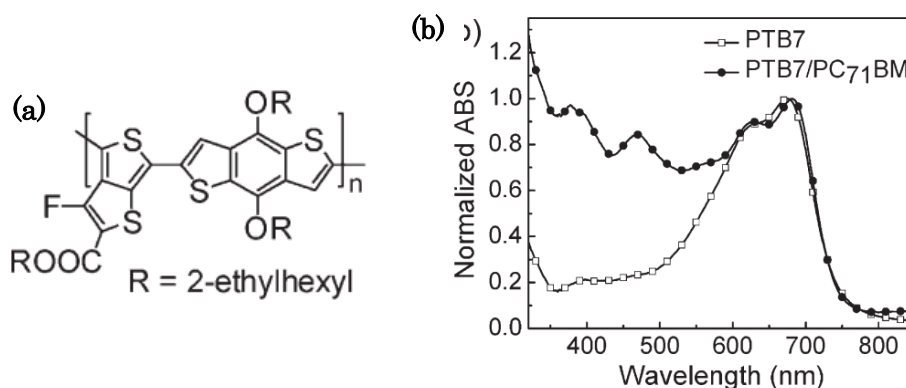


図 3.10 PTB7 の(a)構造式と(b)吸収スペクトル[84]

● [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester

フェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester: PC₆₁BM) は、図 3.11 に示すフラーレン誘導体のうちの 1 つである。1990 年に Krätschmer らによって大量の合成と単離が可能となったフラーレン (C₆₀) [87]は、ドナー材料からの電荷分離が高速で行われる[88]など、それまで用いられていたアクセプタ材料と比較して優れた特性を示した。しかし、C₆₀ は有機溶媒への可溶性が低く、ドナー・アクセプタ混合比を容易に変えることができなかった。しかし、Hummelen らによって開発された PCBM は優れた可溶性を示し[89]、ドナー・アクセプタ混合比を最適化できるようになった。これ以降、アクセプタ材料に PC₆₁BM を用いたバルクヘテロジャンクション構造の太陽電池の研究が盛んに行われ続けている。また、有機トランジスタとして用いた場合には、n 型半導体として動作し、その移動度は高いもので 0.2 cm²/Vs を示している[90]。近年では、PC₆₁BM だけでなく可視光の吸収が多い PC₇₁BM[91]や、結晶性の高い SIMEF[92]など他のフラーレン誘導体の研究も盛んに行われている。

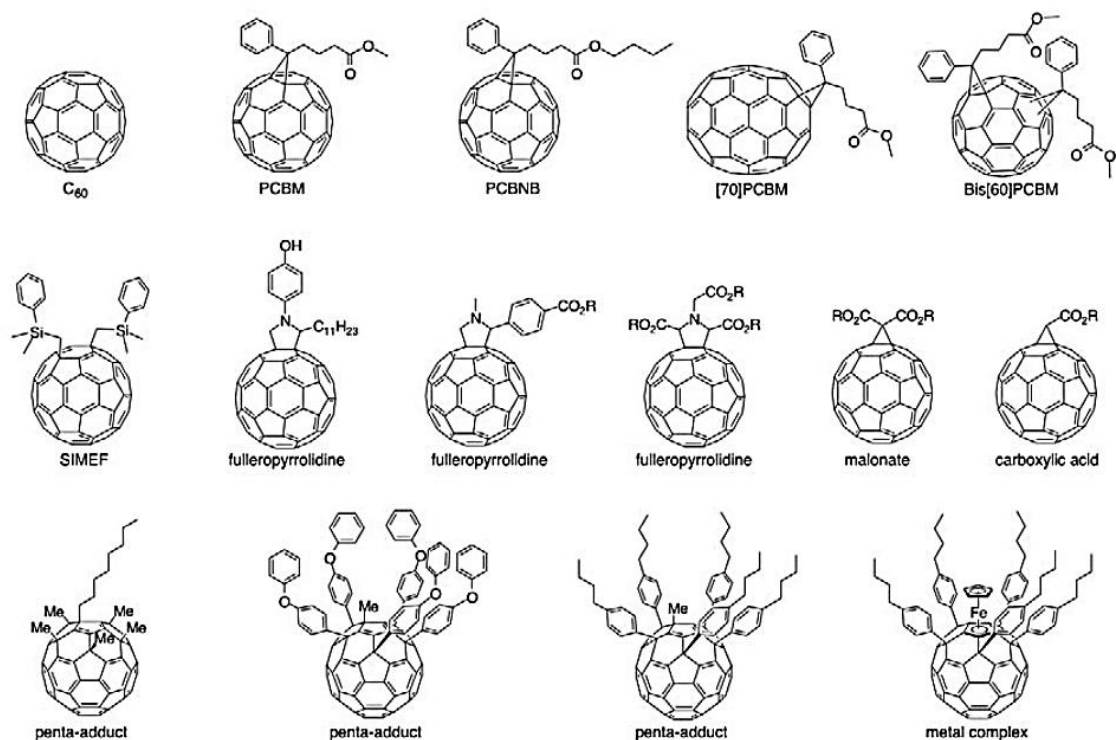


図 3.11 種々のフラーレン誘導体[93]

3.1.3. 電極

本研究では、アノードとして導電性高分子である PEDOT:PSS、カソードには Al, Ti, Au/PEIE の三種類を用いた。Al、Ti に関しては特に説明の必要はないと考え、ここでは、PEDOT:PSS と Au/PEIE について説明する。

● PEDOT:PSS

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) は、1980 年台にドイツの BAYER 社により開発された導電性高分子である。透明導電材料としては ITO が一般的に用いられているが、In が希少金属でありコストに問題があることから、PEDOT:PSS が代替材料として注目を集めている。また、ITO は機械的な歪みに弱くクラックなどが生じる。そのため、柔軟性という点においても PEDOT:PSS が有効であると考えられている。

PEDOT は、 π 共役系導電性高分子でありホールをキャリアとしているが、水や溶媒に溶けにくいいためこのままでは印刷などの溶液プロセスに用いることは難しい。そこで、高分子電解質である PSS を添加することで溶解性が向上し、また PEDOT へのドーパントとしての機能を併せ持つことで導電性も向上することがわかっている[94]。PEDOT はオリゴマーを形成しやすく、図 3.12 のように PSS 鎖の上に飛び飛びで PEDOT があるという構造をとっている。そのため、PEDOT と PSS の混合比を変えることで導電性が変化すること

もわかっている[95]。

また、PEDOT:PSS に添加物を加える事で導電性や機械的特性を向上する取り組みも多く行われている[95–97]。最もよく知られているのは Dimethylsulfoxide (DMSO) であり、これは 2 次ドーパントとして働き、PEDOT : PSS のモルフォロジーが改善され、導電性が 2-3 桁上がることが知られているが、スタンフォード大学の Bao グループはさらに fluorosurfactant Zonyl-FS300 (Zonyl)を加える事で、PEDOT リッチな部分が増え、それによって導電性が向上し、また濡れ性が改善されたと報告している[97]。本研究では、彼女らのレシピを参考にして、PEDOT:PSS に DMSO と Zonyl を加えたものを用いた。

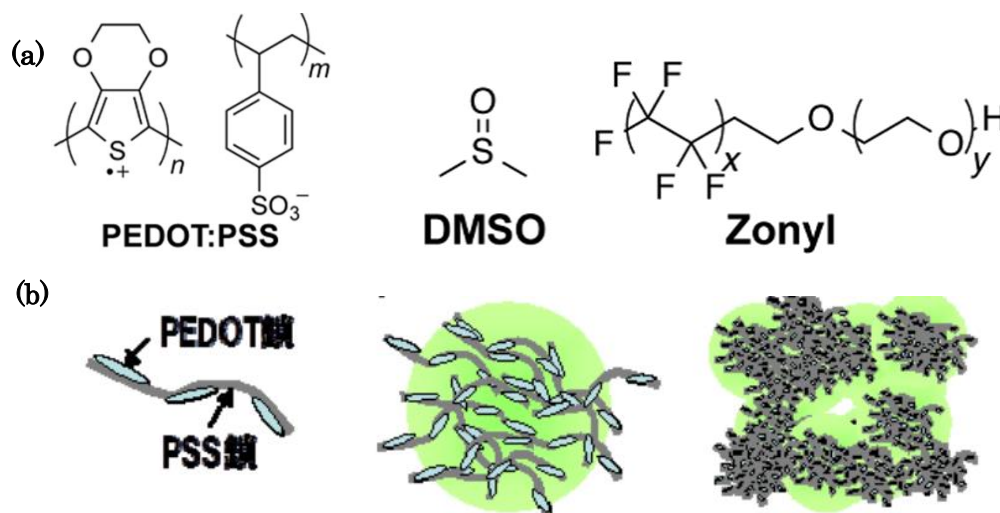


図 3.12 (a)PEDOT:PSS, DMSO, Zonyl の構造式[96] (b)PEDOT:PSS の分子構造[95]

● Au/PEIE

Au の仕事関数は、 -5 eV 程度であり[98]、OPD のカソードとして用いるには深すぎる値である。有機デバイスでは、電極-半導体界面が重要であるため、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) [99–101]やポリマー[102][103]を用いて電極表面の仕事関数を変化させる場合があるが、本研究では Polyethylenimine, 80% ethoxylated (PEIE) を用いて、電極の仕事関数を浅くすることを行った。

PEIE は図 3.13 に示す構造をとっており、金属表面に物理吸着する。仕事関数が下がるメカニズムは、2 つのダイポールモーメントが寄与している。1 つは、エチルアミンの分子内のダイポール (μ_{MD}) であり、もう一つは電極とエチルアミン分子界面にできるダイポール (μ_{ID}) である。金表面では分子内ダイポールにより 0.5 eV 、界面ダイポールにより 0.8 eV 変化するとされており、これらを合わせると仕事関数の変化は 1.3 eV となる。この値は一定ではなく電極材料により仕事関数の変化量も大きくまた変わる。また PEIE を修飾した電極は熱安定性、大気安定性ともに高く、空気中で $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱しても仕事関数に変化はない[104]。

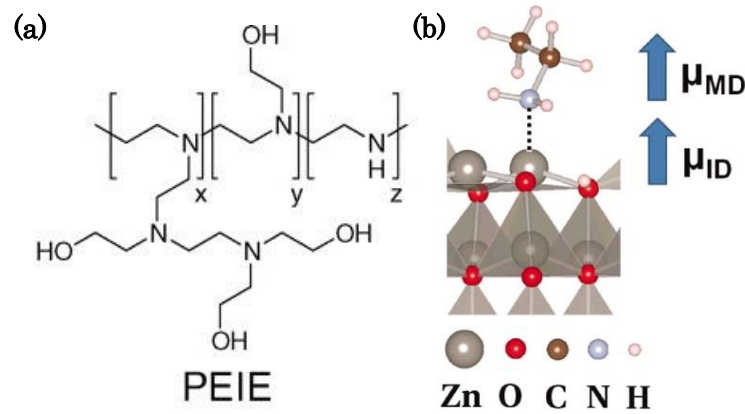


図 3.13 (a)PEIE の分子構造 (b)ダイポールモーメント[104]

本研究で使用した電極材料と有機材料のエネルギーバンド図をまとめると図 3.14 のようになっている。

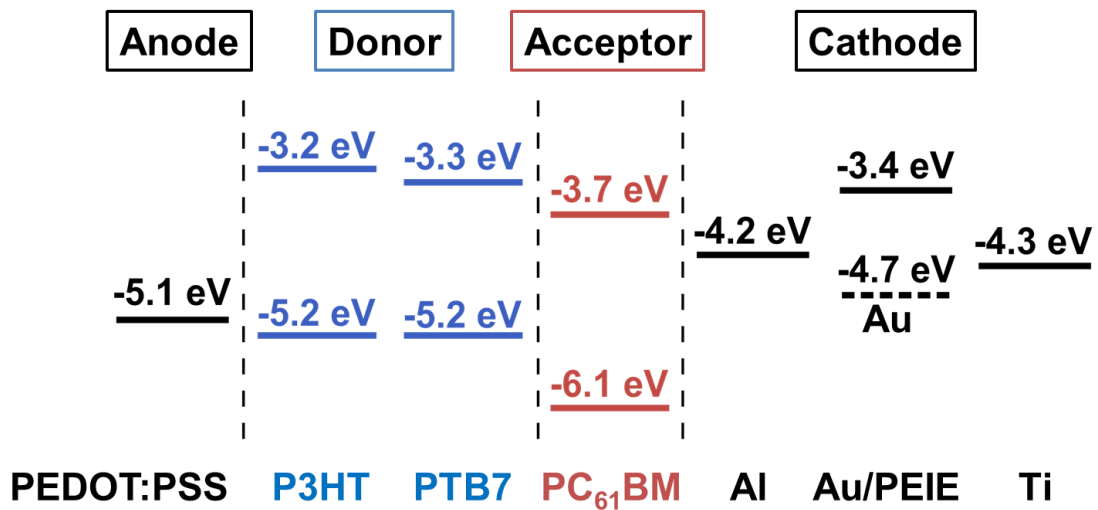


図 3.14 電極・有機材料のエネルギーバンド図[84, 104, 105]

3.2. 作製手順

今回作製した OPD は、OTFT との集積化を考えたものとなっている。有機フォトディテクタを大気暴露させる時間を出来る限り少なくするため、最後に作製するのが好ましい。そのため、先に有機トランジスタを作製することになるが、一般的な下から受光する構造を用いると開口率が制限されてしまう。従って、今回は上から受光する構造を採用した。

I. 基板準備

今回フレキシブル基板として、①1.4 μm 厚 PET フィルム、②125 μm 厚スーパーバリアフィルム、③800 nm 厚パリレン、を用いた。基板のサイズは 2.5×2.5 cm^2 であり、基板準

備の工程はそれぞれ次のように行った。

① 1.4 μm 厚 PET フィルム

サポート基板としてガラス基板を用いた。まずガラスのクリーニングとしてエタノール洗浄、プラズクリーナー (PC-300, SAMCO 株式会社) による酸素プラズマ処理を行った。このときのプラズマ処理の条件は 300 W, 10 分間である。その後に 2 液付加重合タイプのシリコーン樹脂 (SILPOT184, 東レ・ダウコーニング株式会社) とヘキサンを材料 A:材料 B:ヘキサン=質量比 10:1:11 の割合で混合したものを 2000 rpm、60 秒の条件でスピコートした。それを 100 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分程度アニールを行った。このとき、ヘキサンの沸点は 69 $^{\circ}\text{C}$ と低いため、はじめから 100 $^{\circ}\text{C}$ で加熱するとヘキサンの急な蒸発により膜の表面に凹凸ができることがある。そのため、最初は 80 $^{\circ}\text{C}$ 程度から徐々に温度を上げていくのが望ましい。ここに 1.4 μm 厚の PET フィルムを貼付けて、再び 100 $^{\circ}\text{C}$, 30 分間のアニールを行う。

② スーパーバリアフィルム

このフィルムは厚みが 125 μm あり、十分ハンドリングが可能なためサポート基板は用いず、そのまま作製を行った。

③ 800 nm 厚パリレン

サポート基板としてシリコンウェハを用いた。その基板にスリーエムジャパン株式会社のフッ素系コーティング剤 (NovecTM 1700:NovecTM 7100 =1:6) を 2000 rpm, 60 秒間の条件でスピコートを行った。その後、Labcoater を用いてパリレン基板の成膜を行った。パリレンダイマーの仕込み量は 1 g であり、レーザー顕微鏡を用いて評価した膜厚は 800-900 nm であった。

その他に、特性比較のためにガラスを基板として用いたが、これは①と同様の方法でクリーニング処理を行ったガラスを用いた。

II. 配線

Au をメタルマスクによるパターニングを行い、抵抗加熱蒸着法により 50-70 nm 程度の膜厚になるよう成膜した。

III. 層間絶縁膜

配線と素子部分を電氣的に分離するため層間絶縁膜が必要となる。そこで、層間絶縁膜としてパリレンを成膜した。パリレンを基板として準備したときと同じく、仕込み量 1 g を堆積させた。

IV. ビアホール

配線とカソードをつなぐためのビアホールが必要となる。そのため、層間絶縁膜である 800 nm 厚のパリレンに Reactive Ion Etching (以下 RIE) 装置 (RIE-10NR, SAMCO 株式会社) を用いてビアホールを作製した。RIE 条件は、200 W で 3 分半とした。プロセス時間はパターニングを行う方法により異なる。今回は、シャドーマスクによるパターニングとフォトレジストによるパターニングの 2 つを用いた。

シャドーマスクには、125 μm 厚ポリイミド (ユーピレックス®-S, 宇部興産株式会社) を用い、ビアホールサイズは $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ である。このときの RIE のプロセス時間は 5 分である。

もう一つのパターニング方法では、ポジ型フォトレジストである AZ P4400 (Merck KGaA) を用いた。まず、5000 rpm, 30 秒でスピコートし、溶媒を除去するために 110 $^{\circ}\text{C}$, 1 分間プリベークを行った。露光には株式会社 PMT のプロジェクション描画装置を用いた。この露光装置は、波長 365 nm の LED を採用しており、フォトマスクを用いることなく CAD データを直接描画できる。その後露光後ベイクを 90 $^{\circ}\text{C}$, 1 分間を行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) (トクソーSD-1, 株式会社トクヤマ) を用いて現像を行った。現像は室温, 3 分間の条件で行い、純水によるリンスを行いパターニング完了となる。この方法でパターニングした場合、RIE プロセスは 3 分 30 秒で行った。

V. カソード

先に述べたように、カソードとして Al, Ti, Au/PEIE の 3 種類用いた。Al, Au は抵抗加熱蒸着法、Ti は電子ビーム蒸着法により 70 nm 程度成膜した。これら金属はカソードとしてだけでなく、ビアホールを通じて上下の層の導通を取る役目も担っているため、厚い方が望ましい。パターニングはメタルマスクにより行った。

Au の場合、さらに PEIE を成膜した。PEIE は 2-methoxyethanol と体積比 1:100 の割合で混合し、4000 rpm, 60 秒でスピコートした。その後、100 $^{\circ}\text{C}$, 60 秒のアニールを行った。PEIE 溶液は、作ってから 2 週間以上たったものは使用せず、新しく作るようにした。

VI. 活性層

活性層溶液の作製には 1 日以上必要とするため、前もって準備をしておく必要がある。ドナー材料により少し異なる点があるため、順に説明していく。

- P3HT:PC₆₁BM 溶液

ドナー材料の P3HT を 30 mg、アクセプタ材料の PC₆₁BM を 27-30 mg、溶媒としてクロロベンゼン (chlorobenzene: CB) または *o*-ジクロロベンゼン (*o*-dichlorobenzene: DCB) を 1 ml の割合で混ぜる。次に、ホットスターラーの上で CB の場合は 60 $^{\circ}\text{C}$ 、DCB の場合は 100 $^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら粒子が見えなくなるまで攪拌させる。粒子が見えなくなったら、

作製手順の中で特記していない場合は、大気中でプロセスを行った。また、基本的にクリーンルーム内で作製を行ったが、パリレン成膜の際にクリーンルームの外に持ち出す必要があるため、ホコリ等がつかないように細心の注意を払う必要がある。

図 3.15 にデバイス写真と構造を示す。カソードはそれぞれ違うが、アノードは共通である。また、ピクセルサイズは $1 \times 1 \text{ mm}^2$ である。

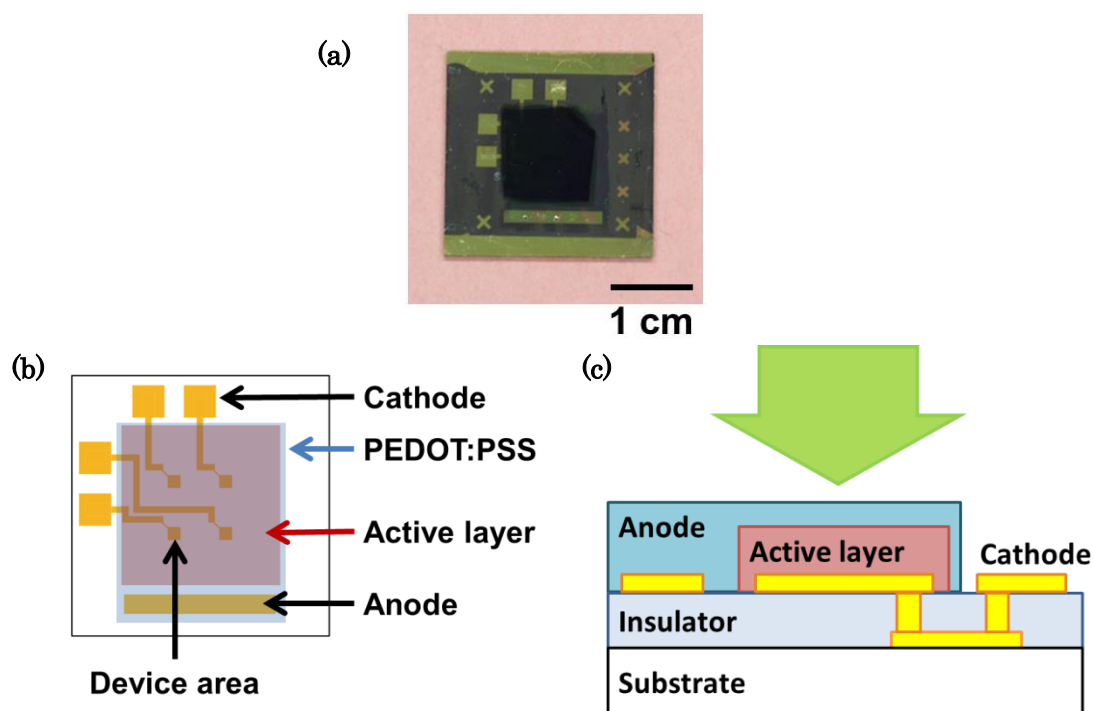


図 3.15 作製した OPD (a)デバイス写真 (b)上面図 (c)断面図

4. 有機光検出の電気特性

ここでは、4.1 節で OPD の評価方法を述べ、4.2 節で薄膜基板の観察をした後に、4.3 節以降では基板、膜厚、電極を変えた際のそれぞれの光強度に対する応答性の評価を行った。OPD の大気安定性について 4.7 節以降では述べていくものとする。

4.1. 評価手法

本研究では、OPD の特性を評価するため、光源には 543 nm の単色レーザー (R-30968, Newport Corporation) を用いた。このレーザーは TEM₀₀ モードであり、その光源のビーム径 w は 0.72 mm であるが、そこにビームエクスパンダ (T81-3X, Newport Corporation) をつけてビーム径 2.16 mm とした。さらに、3 段のフィルタを用意した (図 4.1)。上から 1, 2 段目は、それぞれ 6 段階調節できるようになっており、3 段目はフィルタがありかなしかの 2 段階である。

測定点は、暗状態を含め 13 点計測し、それぞれの点におけるレーザー光源からの出力はパワーディテクタ (918D-SL-OD3R, Newport Corporation) とパワーメータ (1928-C, Newport Corporation) により測定を行った。フォトディテクタからの出力は、半導体パラメータアナライザ (4155C, Agilent) を用いて測定した。測定条件は、-2 V から 2 V まで 25 mV 刻みである。

ピクセル面積、電流密度、光強度は以下のように算出した。

$$\text{ピクセル面積 } A = \frac{\pi w^2}{4} [\text{cm}^2] \quad (11)$$

$$\text{電流密度 } J = \frac{\text{測定した電流値 } I}{A} [\text{A/cm}^2] \quad (12)$$

$$\text{光強度 } L = \frac{\text{測定したレーザー出力}}{A} [\text{W/cm}^2] \quad (13)$$

0 節で評価パラメータについて説明を行ったが、今回受光感度 R を算出する際には基本的には、光強度が 1 mW/cm² の点を用いたが、EQE を算出する際には測定点の中で 10 mW/cm² に最も近い点を用いることとした。また、光源、フィルタ、OPD の位置関係により、OPD に入る光強度が最大で 10% 程度ばらつく。そのため、EQE については測定誤差と特性の違いが明確に分かる時のみ、論じるものとする。

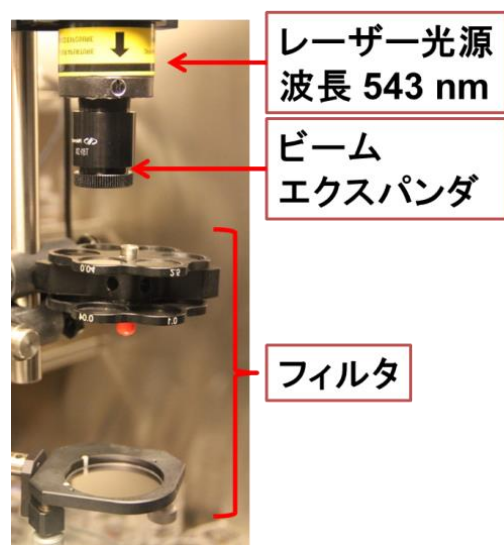


図 4.1 レーザー光源とフィルタ

4.2. 基板表面の観察と活性層厚の決定

OPD は、通常各層の厚みが数 10 – 数 100 nm オーダーであり、流れる電流が基板と垂直方向であるため、基板の粗さが OPD の特性、例えば暗電流などに影響を与えると考えられる。そのため、始めに基板表面の観察を行い、その結果を踏まえて活性層の膜厚を決定することとした。

表面の観察には、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM, NanoScope IIIa, ブルカー・エイエックスエス株式会社) を用いた。1.4 μm 厚 PET フィルムの最大高さは表 3-1 のデータシートでは、最大高さ R_y が 700 nm となっているが、これは図 4.2(a)に見られるようなスパイク状の形をしていることが確認できた。また、測定した二乗平均粗さ R_q と算術平均粗さ R_a はそれぞれ 42 nm と 28 nm であった。一方、スーパーバリアフィルムは R_q , R_a がそれぞれ 0.3 nm, 0.29 nm と、ガラスなどの固い基板と比較しても、同等がそれ以上の高い平坦性をもっている。そのため、このフィルムであれば OPD を作製する上では問題ないと考えられる。Si ウェハ上に作製したパリレンは、グレインのようなものが形成されており、 R_q が 4.3 nm、 R_a が 3.4 nm と Si ウェハと比べると粗くはなっているものの、PET フィルムのようなスパイクは見られない。

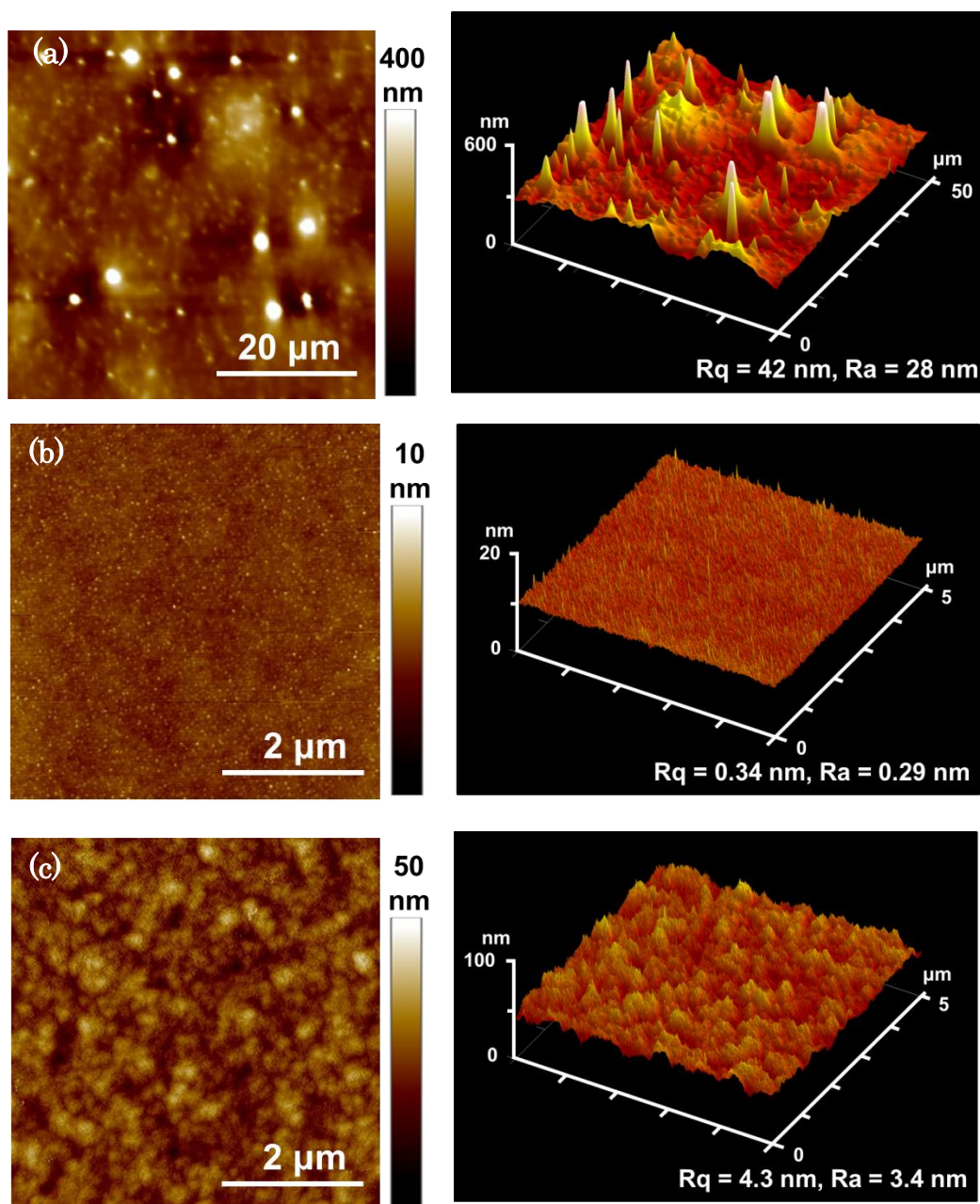


図 4.2 AFM による基板表面の観察 (a)1.4 μm 厚 PET (b)スーパーバリアフィルム (c)Si ウェハ上パリレン膜

【考察】

PET フィルム上に、歩留まり良く作ることを考えると、活性層にスパイクの高さ以上の厚みを持たせるのがいいと考える。データシート上では PET フィルム表面の最大高さ R_y は 700 nm であり、AFM による観察においても 600 nm 以上である。そのため、活性層の厚みは 800-1000 nm 程度が適当だと考える。

そこで、スピncóórtの条件を変えて、活性層の厚みがどう変わるか確認した。膜厚の評価には段差計（DektakXT, ブルカー・エイエクssues株式会社）を用いた。表 4-1 に条件を変えたときの膜厚の変化を示した。1500 rpm, 120 秒の条件でスピncóórtされたものは太陽電池用に最適化されたもので、膜厚は 200 nm である[7]。しかし、これではスパイクの高さの半分程度のためリークパスが出来てしまう可能性がある。そこで、スピncóórt速度を遅くし、スピncóórt時間を短くしたところ 1000 rpm では 735 nm、600 rpm では 950 nm であった。この結果より、P3HT:PC₆₁BM の場合には 600 rpm を用いることとした。

表 4-1 スピンコート条件による膜厚変化

材料混合比（溶媒 1 ml あたり）	30 / 30	30 / 27	
P3HT [mg]/ PC ₆₁ BM [mg]			
スピコート速度 [rpm]	1500	1000	600
スピコート時間 [s]	120	60	60
厚み [nm]	200 [7]	725	950

4.3. ガラス基板上とフレキシブル基板上での比較

フレキシブル基板上でもきちんと動作するか確認するため、最も表面の粗かった PET フィルム上に前節で決めた条件で OPD の作製を行った。比較のため、同様の条件でガラス基板上にも作製を行った。ここで用いた構造は、カソード電極にアルミを用いたものである。

比較をする際には、逆バイアスをどれだけかけたときの特性比較をするか決めなければならない。暗状態での電流密度のグラフを図 4.3(a)に示すが、赤線で示した PET 基板の暗電流が 0 V 付近ではきれいな曲線ではなく、ふらついている。これは、測定時の配線が長い
ためノイズが乗りやすく、電流値が小さいときにはその影響が大きく出ていると考えられる。また、スweep速度を変えると電流の最小値を取る点がシフトするなど、測定条件が測定結果に少なからず影響することも確認している。これらの影響をできるだけ排除したいため、今後 OPD のパラメータ評価を行う際には、断りがなければ印加電圧-1 V のところを用いるものとする。

2つの基板の電流-電圧特性を図4.3(b)に示す。このグラフには、暗状態での電流、最大照射強度での電流、その他2つの異なる照射強度での電流が表されている。また、図4.3(c)のグラフは光応答特性を示しており、それぞれプロットが実測値、実線が近似直線、点線が暗電流を表している。

表 4-2 に示したように数値で比較してみると、受光感度、比検出能力ともに 20%を超える値の違いがあるものの、PET 基板上で比検出能力も 10^{12} オーダーと高い値を示している。また、フォトディテクタは図 4.3(c)のように対数軸で評価することが多いが、このグラフ

上においてはほとんど一致していることが確認できる。このため、薄膜基板上に作製しても固い基板上と遜色なく動作していると言える。

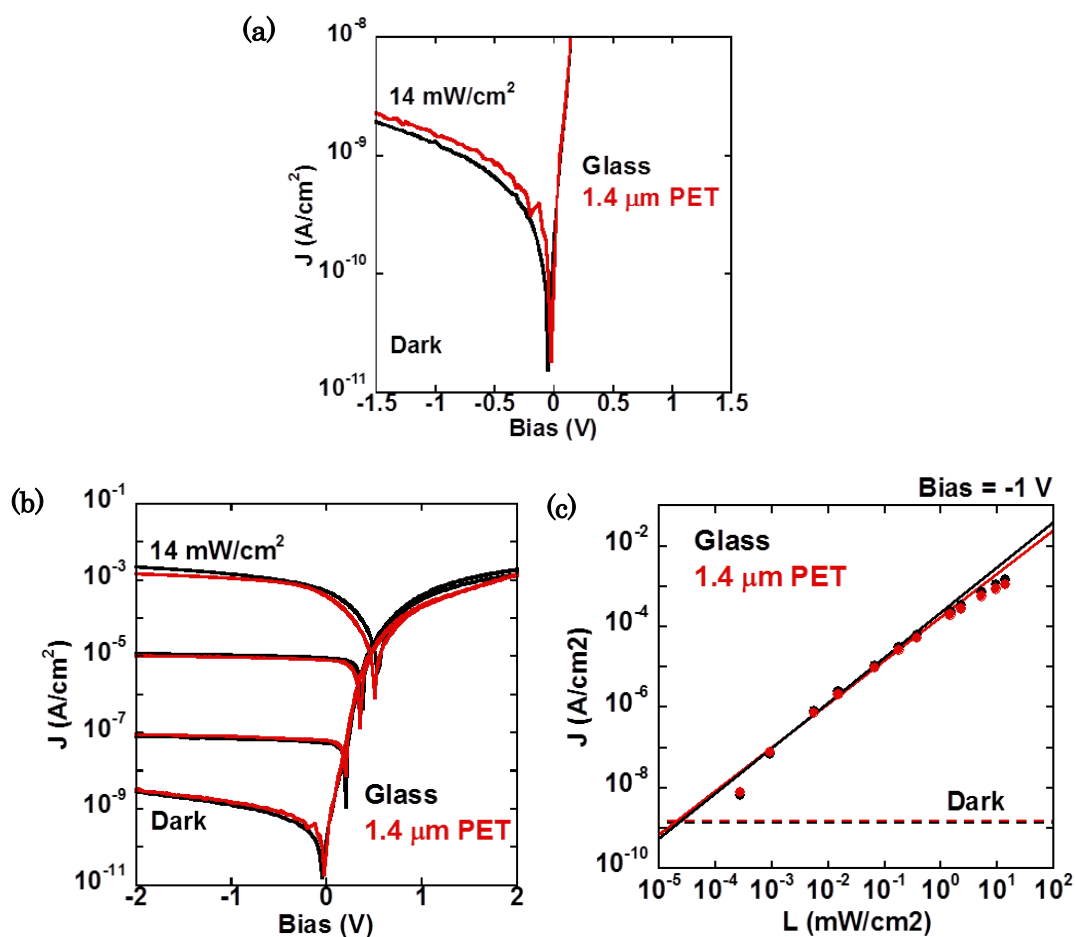


図 4.3 ガラス基板と PET 基板に作製した Al カソード OPD (a)暗電流特性 (b)電流-電圧特性 (c)光応答特性

表 4-2 ガラス基板と PET 基板の比較 (bias = -1 V)

	ガラス基板 a	PET 基板 b	変化率 $\frac{b-a}{a}$ [%]
暗電流 J_D [A/cm ²]	1.31×10^{-9}	1.51×10^{-9}	14.7
外部量子効率 EQE [%]	27	21	-24.9
比検出能力 D^* [Jones]	1.10×10^{13}	7.79×10^{12}	-29.3
LDR [dB]	105	101	-3.4

【考察】

狙い通りに厚い活性層が PET フィルムの表面のスパイクをカバーできているかどうかを AFM 画像により確認した。図 4.4 に各層の AFM 画像を示すが、アルミ表面では PET フィルム起因の大きい凹凸が確認できる。一方、活性層の成膜後にはラフネスが 20 nm とまだ大きな値を示しているものの、一様に凸凹がありスパイクは確認されないため、活性層がスパイクをきちんと覆っていると考えられる。活性層表面のラフネスは、P3HT の自己組織化と相関があることが報告されており[107, 108]、P3HT の結晶性が高いほど表面は粗くなるとされている。このことから、今回作製したフィルムは高い結晶性を示しており 900 nm という厚い活性層においても比較的高い効率が得られたと考えられる。

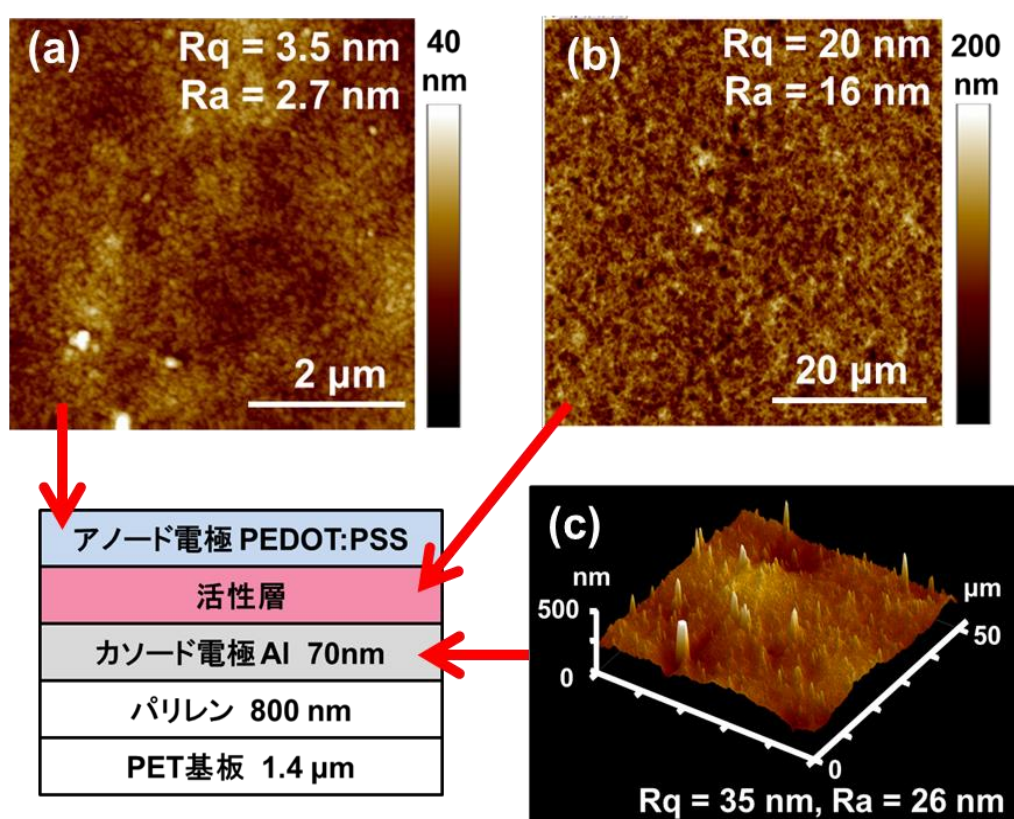


図 4.4 AFM による各層の観察 (a)PEDOT:PSS (b)活性層 (c)Al

4.4. 外部量子効率の膜厚依存性

本研究では、粗い基板の影響を少なくするため、スピスコートを 500 rpm または 600 rpm で行い 900 nm 厚の活性層を作製した。しかし、有機太陽電池を作製する場合、200~300 nm 程度が最適とされている[109]ため、膜厚を厚くした分特性が劣っていると考えられる。そこで、理化学研究所の但馬敬介先生協力の下、膜厚を変えたときのそれぞれの外部量子効率を測定した。

外部量子効率の測定は大気中で行うため、基板にはガラスを用いることとした。作製したデバイスの構造は図 2.9(a)に示した Standard-bottom emission structure である。ここでは作製手順について詳細は述べないが、アノードとして ITO、電子ブロック層として PEDOT:PSS、カソードには Ca/Al を用いた。活性層は膜厚を変えるため、スピncコート条件は 500 rpm, 800 rpm, 2000rpm, 5000 rpm の 4 つを用いた。活性層を作製した後のプロセスはすべて窒素雰囲気下で行い、エポキシ樹脂を用いてガラス封止を行い大気劣化がないようにした。

【考察】

これらの OPD の外部量子効率を図 4.6(a)に示す。このグラフにおいて、測定都合上各値の絶対値の正確性は担保されていない。そのため、グラフの形に着目して議論を進めるものとする。図 4.6(b)に典型的な EQE のグラフを示すが、5000 rpm のスピncコート条件のグラフの概形と似通っている。波長 500 nm 付近のピークは P3HT 由来のものであり、この膜厚のときには P3HT で吸収した分が、効率よく電流として回収されていると言える。しかし、スピncコートスピードを下げていく、つまり膜厚を厚くしていくと 500 nm 付近の量子効率が減少していくのが見て取れる。これは、P3HT で光は吸収されているものの、電荷の輸送経路が長いと再結合などが起きやすく、電流として取り出せる量が減っていると考えられる。また、P3HT の結晶性がよくなると長波長側の吸収が多くなると言われている[107]が、500 rpm においては長波長側の吸収が多くなっている傾向が見られる。この結果は、前節で述べた活性層表面が粗く結晶性がよいという結論とも一致している。

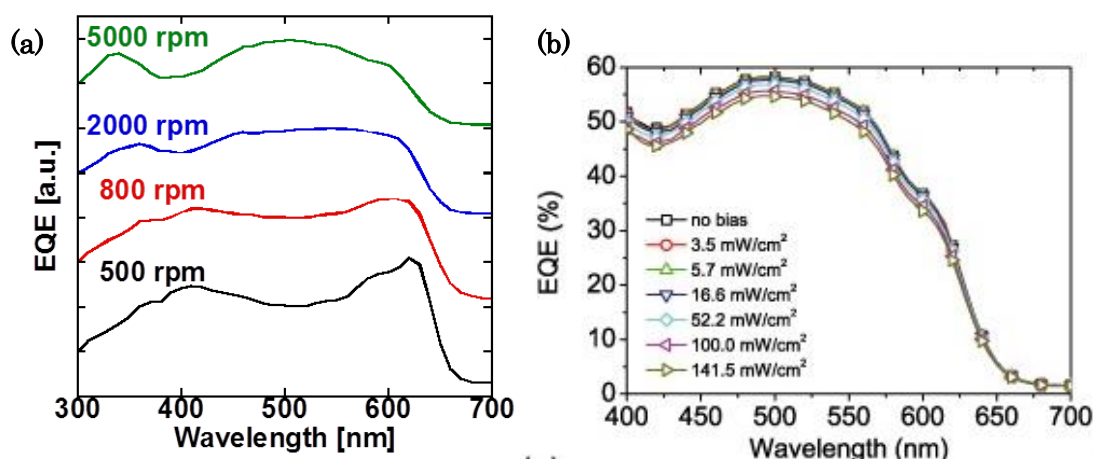


図 4.5 OPD の外部量子効率 (a)膜厚依存性 (b)典型的な EQE グラフ($t=130$ nm)[110]

活性層を厚くした際に、膜内部がどうなっているかを確認するため、SEM(S-4800 形電界放出形走査電子顕微鏡: FE-SEM, 株式会社日立ハイテクノロジーズ)での観察を試みた。SiO₂ 膜付の Si ウェハ上に、活性層を 600 rpm でスピncコートし、OPD デバイスと同様に

酸素プラズマ処理、PEDOT:PSS をスピコートした後に窒素雰囲気下で 110 °C, 10 分間加熱したものをサンプルとして準備した。

【考察】

SEM で観察した結果を図 4.6(c)に示す。このサンプルの活性層は 800 nm 程度であるが、その活性層内部では、2 層にわかれていることが確認できる。膜厚を厚くした分 pn 界面が増えるのではなく膜内で P3HT と PC₆₁BM が相分離を起こし、ある一定の膜厚以上は電荷生成に関わる面積は一定となると考えられる。また、膜厚を厚くし P3HT リッチな層の厚さも増したことで結晶性が良くなったのではないかと考えられる。

膜厚を厚くすることで、暗電流を減らし粗い基板上でも歩留まりよく作製できるものの、相分離が起きるため電荷生成の量はあまり変わらず、むしろ電荷輸送経路が長くなることによるロスで量子効率は低下してしまうというトレードオフの関係があると言える。

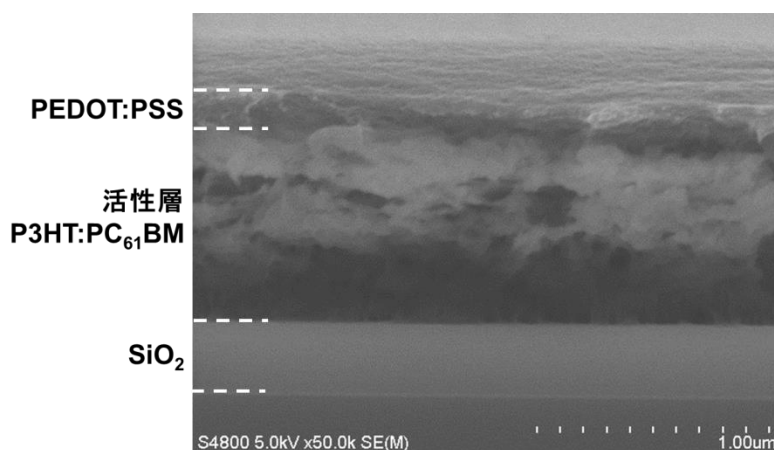


図 4.6 活性層の断面 SEM 画像

4.5. カソード電極による特性変化

4.3 節にて表面の粗い基板上にも OPD が作製できることを示したが、大気安定性を考えると Al を電極に用いるのは好ましくない。そこで、代替の電極として Au に PEIE で表面修飾した電極と Ti 電極の 2 種類を準備した。

それぞれの電極で作製した OPD の特性を図 4.7 に示した。電流電圧特性でバイアスが 0 V 付近で光電流に大きな違いが見られたため、光応答特性は 0 V での特性を示した。また、それぞれの評価パラメータを表 4-3 に示す。暗電流は、Al, Au/PEIE, Ti 電極の順で低くなっている。比検出能力、LDR においても暗電流の値が大きく影響するため、同様の順番で良好な特性を示している。しかし、外部量子効率については異なっている。Au/PEIE 電極が最もよい 51%を示しているのに対して、Ti 電極では 16%、Al 電極に関しては 8.1%と低

い値となっている。Al 電極の場合、光強度が上がるにつれて 0 V 付近で図 4.7(a)に見られるような電流の大きな減少が見られ、それによって光強度を大きくした場合でも電流があまり変化せず飽和していく様子が観察できる。

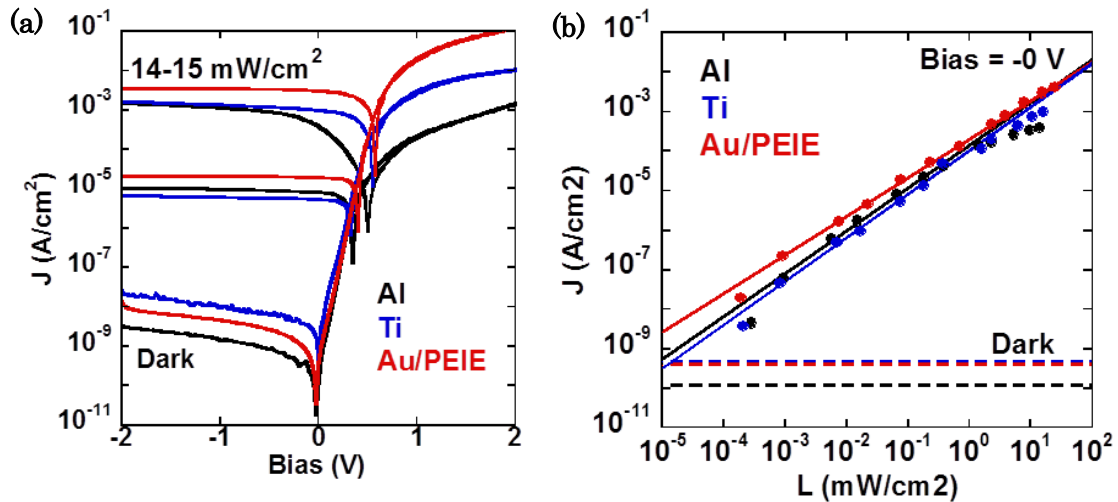


図 4.7 カソード電極による特性変化 (a)電流-電圧特性 (b)光応答特性

表 4-3 異なるカソード電極をもつ OPD 特性(bias = 0 V)

カソード電極	Al	Ti	Au/PEIE
暗電流 J_D [A/cm ²]	1.17×10^{-10}	4.64×10^{-10}	3.95×10^{-10}
外部量子効率 EQE [%]	8.1	16	51
比検出能力 D^* [Jones]	2.35×10^{13}	8.77×10^{12}	1.81×10^{13}
LDR [dB]	122	107	114

【考察】

ここで、Al 電極のときに低い暗電流が得られ、また外部量子効率が低い原因についてはアルミ酸化膜の存在が影響していると考えられる。活性層の作製は大気中で行っているため、その際カソードとして成膜したアルミ電極の表面に数 nm の自然酸化膜が形成されるはずである。その場合、直列抵抗として寄与するため開放電圧の低下などが起きると考えられる。実際、15 mW/cm² 付近の光照射下では、Au/PEIE 電極に比べて Al 電極を用いたときの開放電圧は 75 mV 低下している。

また、活性層なしのデバイスを作製し、配線抵抗を測定したものを表 4-4 に示す。PEDOT:PSS を成膜する前の配線部分では、Al 電極も Au/PEIE 電極も同じオーダーの抵抗値を示しているが、PEDOT:PSS 成膜後は 1 桁の違いが見られる。これは、PEDOT:PSS 成膜後の加熱により酸化膜の形成が促進されたためだと考えられる。

表 4-4 配線抵抗

カソード電極	Al	Au/PEIE
PEDOT:PSS なし	$6.3 \times 10^1 \Omega$	$2.3 \times 10^1 \Omega$
PEDOT:PSS あり	$7.0 \times 10^3 \Omega$	$1.0 \times 10^2 \Omega$

アルミ酸化膜を含んだエネルギーバンド図を図 4.8(a)に示す。また、電流・電圧特性の第 4 象限を線形でプロットしたものを図 4.8(b)に示す。Au/PEIE 電極では、きれいな出力特性を描いているのに対して、Al 電極ではキックが見られる。この曲線は S-shape と呼ばれ、その原因は電極・活性層界面の注入障壁[111]、電極界面の劣化[112]、ダイポールによる影響[113]などが挙げられているが、香港理工大学の Chan らはアクセプタ-カソード間の電子ブロック層による影響だと報告している[114]。電子ブロック層を 15 nm より厚くすると電子の蓄積が起こり、再結合が起こることにより S-shape が起きているとしている。本研究の場合、アルミ酸化膜が電子ブロック層として働いていると考えられる。そのため、キャリアの蓄積が起こり S-shape が発生していると考えられる。一方で、Ti 電極表面にも酸化膜があるはずだが、Al 電極のような S-shape は見られない。これは、チタン酸化膜の Conduction Band Minimum (CBM) は、 -4.2 eV であり、PC₆₁BM の LUMO より深い準位となっているため電子の輸送には影響していないと考えられる。

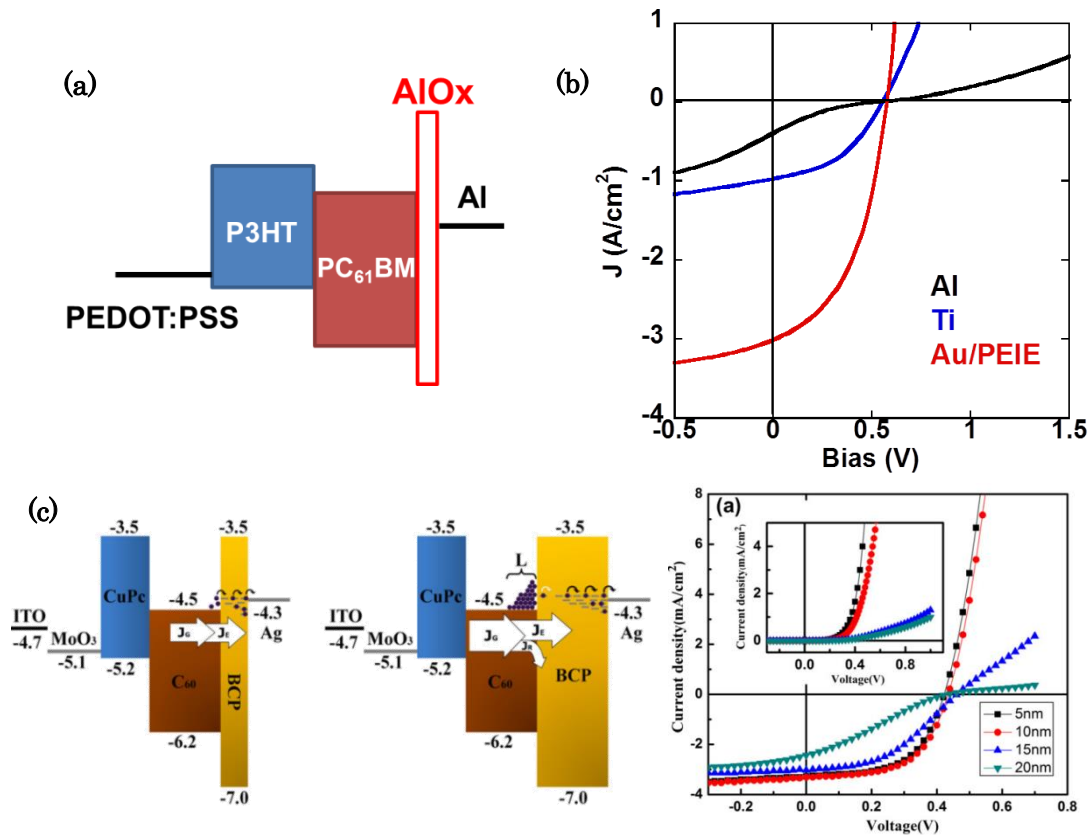


図 4.8 AlO_x のデバイスに対する影響 (a)アルミ酸化膜を含んだエネルギーバンド図 (b) 第 4 象限での電流電圧特性 (c)S-shape に関する先行研究[114]

これらの結果から、Al 電極は電流の飽和が他の電極より早いことや、アルミ酸化膜がデバイス特性に大きく影響することから大気安定性の面から見ても好ましくない。また、Ti 電極と比べて、Au/PEIE 電極の方が良好な特性を得られているため、これ以降は Au/PEIE 電極を用いるものとする。

4.6. 剥離試験

2.6 節にて、デバイスを薄膜化するメリットとして、機械的耐久性の向上を示した。ここでは作製した OPD にも十分な耐久性があるかを確認した。しかし、薄膜基板デバイスであるため曲げ特性など段階的な変化を示すことは難しい。そのため、サポート基材から剥離し、別のサポート基材に移すことを行った。剥離する段階でいくらかフィルムが変形し、局所的には数 10 μm の曲げ半径となるところもあるはずである。

ここでは、パリレン薄膜基板上に作製した OPD を用いた。OPD を Neutral strain position に置くためパリレンを 1 g 成膜を行い、大気中にて Si サポート基材から剥離し、液晶保護フィルム (EF-FL121HG, ELECOM) への転写を行った。図 4.9(a)に剥離の様子を示す。剥離の際にしわが発生したり、完全に剥がしたときには丸まったりしているのが見て取れる。

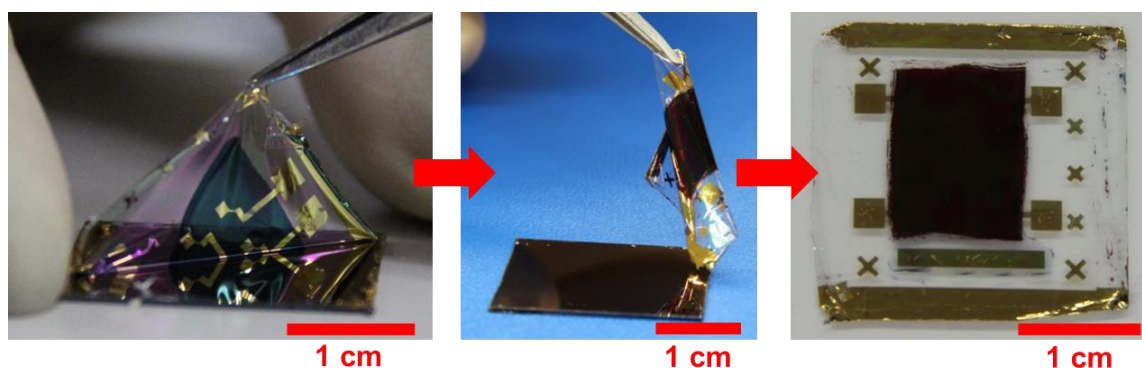


図 4.9 剥離の様子の写真

【考察】

OPD をパリレン封止する前後と剥離・転写した後の特性を図 4.10 に示す。電流電圧特性では、剥離後の OPD の順方向電流に少し減少が見られるものの、逆方向バイアスをかけたときの電流特性はほとんど一致していることが確認できる。パラメータにおいても、封止・剥離する前後で特性の違いは小さく劣化は見られない。そのため、薄膜基板を用いたことにより十分な機械的耐久性が得られたといえる。

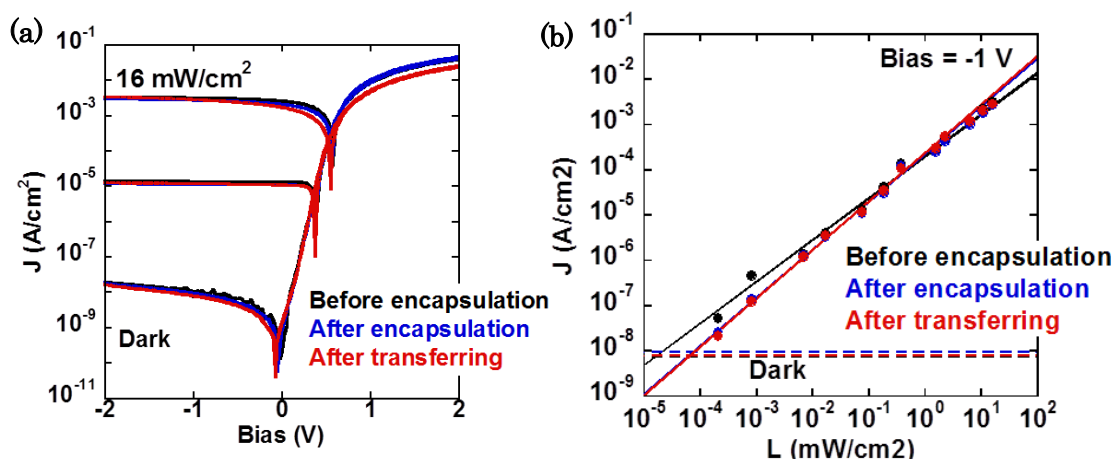


図 4.10 剥離前後の特性 (a)電流・電圧特性 (c)光応答特性

表 4-5 剥離前後の OPD 特性の比較(bias = -1 V)

	パリレン封止前	パリレン封止後	剥離後
暗電流 J_D [A/cm²]	7.57×10^{-9}	9.45×10^{-9}	7.95×10^{-9}
外部量子効率 EQE [%]	49	39	44
比検出能力 D^* [Jones]	4.2×10^{12}	4.4×10^{12}	4.8×10^{12}
LDR [dB]	89	88	90

4.7. 大気安定性の評価

有機材料は大気不安定な材料が多いため、ガラス封止などがよく用いられるが、その場合薄膜基板上に作製できるメリットが損なわれてしまう。本研究では、薄膜基板上に作製し、フレキシブル性を保ちつつ大気安定性を確保することを試みた。

4.7.1. 評価手法

ここでは光源に無機 LED を用いて、図 4.11(a)のように光源と OPD を配置した。使用した LED の発光スペクトルを図 4.11(b)に示す。光源が LED であるため OPD にあたる光強度を算出するのは困難である。そのため、電流源（6221 型 AC/DC 電流源, TFF Corporation Keithley Instruments）を用いて LED に 30 mA 流して発光させたときと案状態のときの 2 値のみの測定とし、それぞれの環境下での時間に対する電流値の変化を観測することで大気安定性の確認を行った。電流値の測定にはこれまでと同様に半導体パラメータアナライザを用いた。

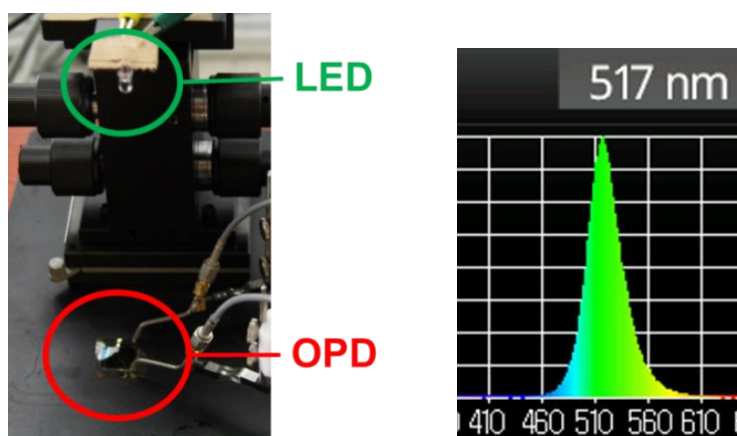


図 4.11 大気安定性評価手法 (a)測定の設定アップ (b) LED の発光スペクトル

4.7.2. パリレン封止した有機光検出器の大気安定性

薄膜パリレンを基板とした OPD を用意し、4.6 節で剥離試験を行った時と同様パリレンによる封止を行った。大気中にて、明暗を交互に 9 回ずつ測定を行った結果を図 4.12(a) に示す。測定回数とともに暗電流が急激に増加していくのが確認できる。光電流においても、暗電流ほどの大きな変化ではないが、電流値の低下が見られる。9 回目の測定において、バイアスが -2 V のところではオンオフ比が 1 桁より小さくなっており、この状態では光検出器として動作させることは困難である。また、順方向電流についても光電流と同程度の低下が見られる。バイアスが -1 V の点を時間軸でプロットしたものを図 4.12(b) に示す。時間軸は大気中での最初の測定点を 0 秒とした。暗電流は最初の測定と 2 回目の測定で最も大きな変化が見られ、その後は log スケールで直線的な変化、つまり指数的な電流値増加となっている。光電流においても、時間が経つにつれて log スケールでの直線的な変化が確認できる。

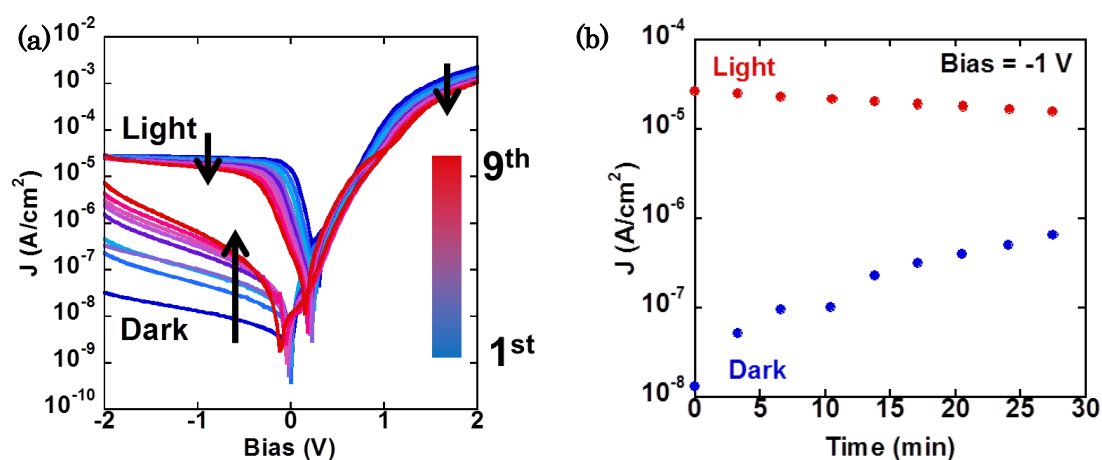


図 4.12 P3HT デバイスの大気安定性 (a)繰り返し測定による特性変化 (b)電流値の時間プロット

この繰り返し測定の劣化が、大気暴露によるものかどうかを確認するため、劣化した OPD をグローブボックス内に戻し、窒素雰囲気下での繰り返し測定を試みた。その結果を図 4.13 に示す。大気中での繰り返し測定の時と光照射下での電流値が大きく異なっているが、これは光強度が異なるためであり、電流値の時間変化の観察については問題無いと考える。

図 4.13(a)では、繰り返しをしても電流-電圧曲線が重なっている。また、バイアスが -1 V での電流値の時間変化を見ても、大気中では 15 分間で暗電流が 1 桁増大したのに対して、窒素雰囲気下では一定の値を保っていることが図 4.13(b)からも確認できる。

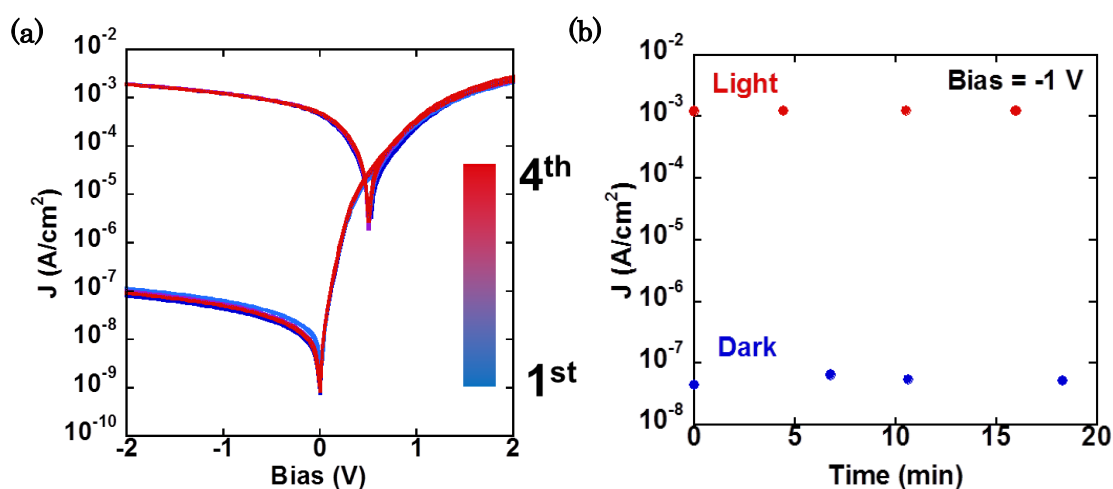


図 4.13 窒素雰囲気下での繰り返し測定 (a)電流-電圧特性 (b)電流値の時間プロット

先の 2 つの結果により、大気中で繰り返し測定をする劣化することが確認できた。今度は、大気中での「駆動」が劣化にどの程度影響するのかを確認するため、次の 2 つの条件で測定を行った。

- デバイス 1: 測定 (窒素中) → 測定 (大気中) → 測定 (窒素中)
- デバイス 2: 測定 (窒素中) → (大気暴露) → 測定 (窒素中)

2 つのデバイスの違いは大気中で測定したかしていないである。これらのデバイスの大気暴露前後に窒素中で測定した結果を図 4.14 に示す。大気暴露前と比較して大気暴露後は、デバイス 1 では光電流が 46%に減少し、暗電流が 400%に増加したのに対して、デバイス 2 では光電流は 90%に、暗電流においては増加ではなく 31%に減少した。

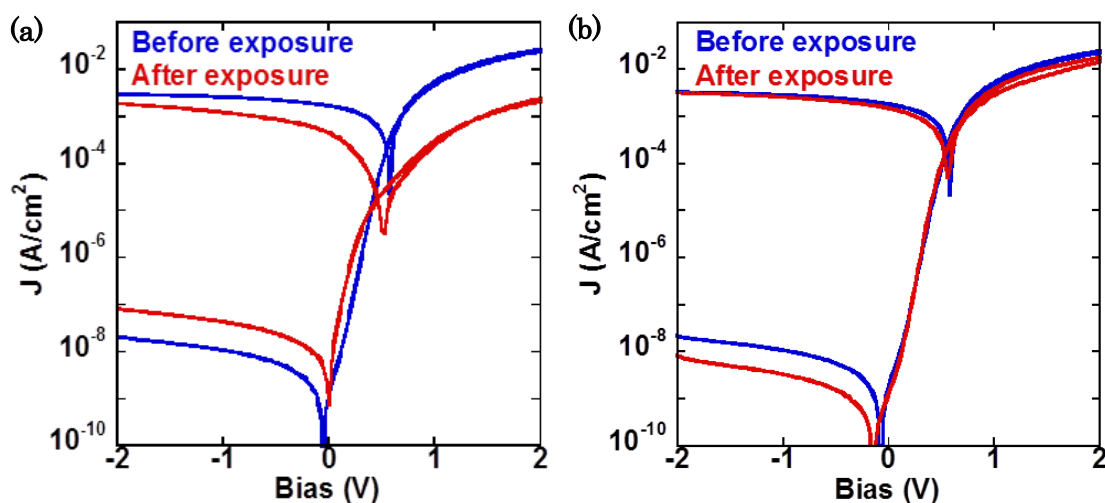


図 4.14 大気中での駆動が特性劣化に及ぼす影響 (a)デバイス 1: 大気中で測定あり (b)デバイス 2: 大気中で測定なし

OPD に流れる電流を図 4.15(a)に示すように、暗電流、光電流、順方向電流とおおまかに分けることとする。大気中での駆動において、どの電流領域での駆動が劣化に大きく影響を与えるかを確認するため、1 つずつ切り分けて動作させることを行った。

まずは、暗電流領域での影響を見るため、DC バイアス測定を行った。バイアスは -1 V とし、測定には大気暴露してすぐのデバイスではなく、何度か測定を行った劣化後のデバイスを用いた。測定結果を図 4.15(b)に示す。劣化により増加した暗電流が減少していくのが確認でき、70 分後には最初の点と比べて $1/5$ まで低下している。これより、暗い環境下では大気中での駆動においても劣化せず、むしろ劣化から回復していくことが確認できた。劣化が起きていないことは、図 4.15(c)に示した DC 測定前後で順方向電流の低下が起きていないことから確認できる。

続いて、順方向電流の影響を確認するため、暗状態での繰り返し測定を行った。逆バイアス領域での暗電流が劣化に影響しないことを確認したため、もしここで劣化が見られたとすれば順方向電流の影響だと考えることができる。繰り返し測定の結果を図 4.15(d)に示す。繰り返し測定をしても電流曲線に変化は見られないことから、順方向電流においても劣化に影響は無いといえる。

最後に、光電流による影響を確認するために、逆バイアスをかけた状態で LED をオンオフして電流値がどのように変化するかを観察した。その結果を図 4.15(e)に示す。このグラフのスケールでは、LED をオンしたときに急激に立ち上がるのが確認できる。しかし、LED をオフしたときにはある電流値までは急激に減少するものの、そこからはゆるやかな減少に変わる。さらに、LED のオンオフを繰り返すと変化が緩やかになる電流値が徐々に増加していくのが確認できる。このことから、光照射下での逆バイアス駆動により OPD に劣化が起きることがわかった。

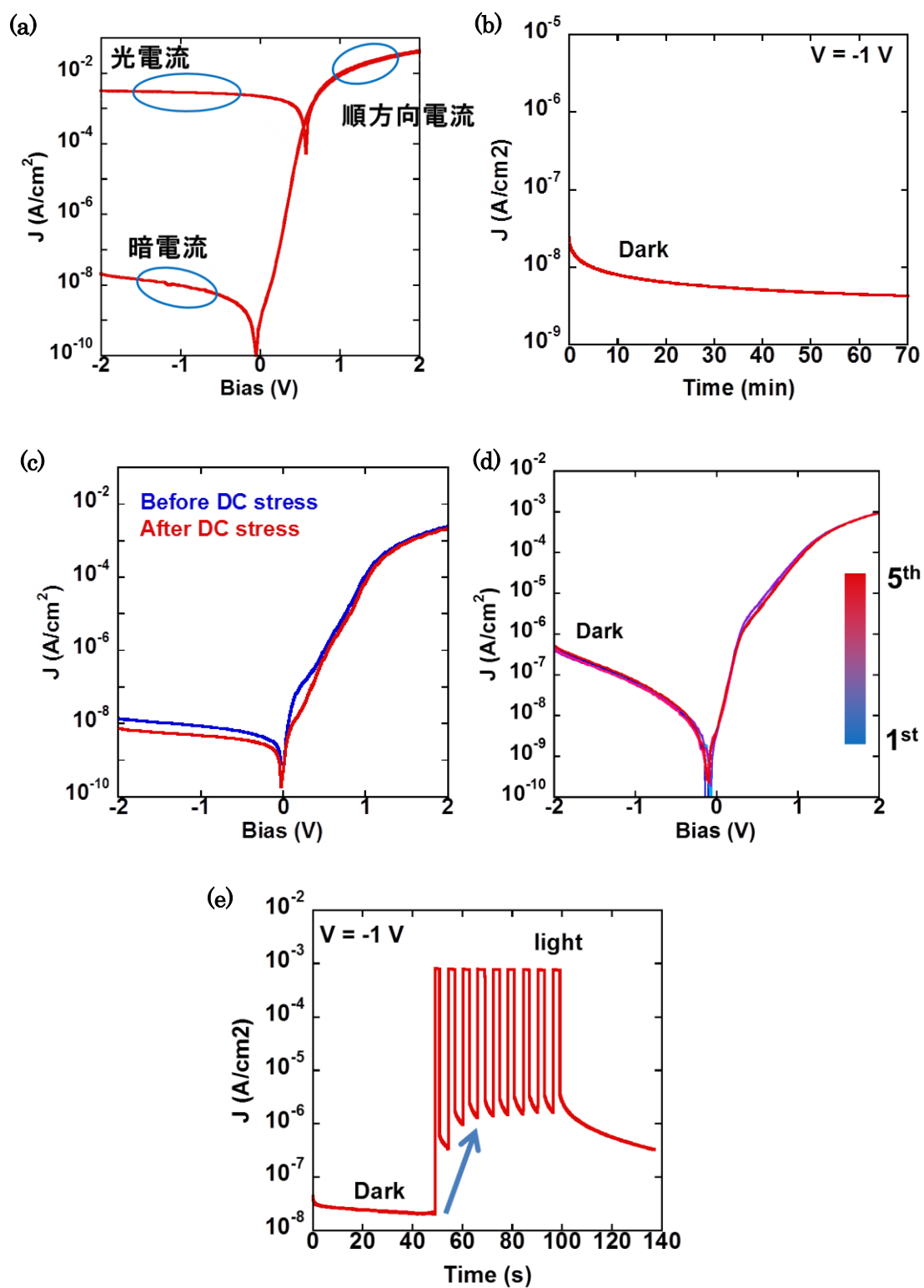


図 4.15 大気中での OPD 駆動 (a)OPD に流れる電流 (b)暗電流の DC バイアス測定 (c)DC 測定前後の暗状態での特性 (d)暗状態での繰り返し測定 (e)明暗を交互に繰り返した際の電流値の時間変化

ここまでの結果をまとめると以下の通りである。

- 大気中での駆動により、暗電流の増加、光電流の減少などの劣化が見られる
 - 大気暴露をしても駆動しなければ劣化しない
 - 光照射下での駆動で劣化が起きるが、暗状態での駆動では劣化しない
- 窒素雰囲気下で繰り返し測定を行っても特性は劣化しない

【考察】

3.1.2 項にて、P3HT と大気での反応として、酸素ドーピングと酸化反応を示したが今回の場合その両方が起こっていると考えられる。

まず、暗電流の増加には酸素ドーピングが影響していると考えられる。活性層がバルクヘテロジャンクション構造をとっているときにはアノード・カソード間に片方の有機半導体のみのパスが少なからず存在すると考えられる。その場合、P3HT のみのパスの抵抗値が酸素ドーピングで得たキャリアにより低下し、暗状態においても電流が流れるようになったと考えられる。酸素ドーピングは光照射下で促進されるとされている[79]が、今回の場合は駆動させなければ暗電流の増加は起きなかったため、酸素と P3HT での電荷のやりとりでの結合力はかなり低いといえる。

また、順方向電流の劣化が酸素ドーピングであったとすれば、暗電流の変化と順方向電流の変化に相関があるはずである。しかし、図 4.15(c)に示した暗状態での DC 測定前後で暗電流が減少したのに対して、順方向電流は一定であった。このことから、少なくとも 2 つ以上の反応が起きていると考えられる。そして光電流、順方向電流の両方の低下が見られることから活性層の導電性が低下したと考えられる。つまり、酸化反応により π 接合が弱まった結果だと考えられる。

4.7.3. Au/PEIE カソード電極の劣化の有無

P3HT は大気不安定な材料であるため、大気暴露による OPD の特性の劣化は予想された。ここでは、大気不安定な Al カソード電極の代替として用いた Au/PEIE 電極が大気安定かどうかを確かめる。電極に変化が生じたのであれば、それは不可逆なプロセスだとされている[115]。一方、P3HT における酸素ドーピングは可逆プロセスである[77]。また、酸化反応により π 接合が損なわれた場合でも、加熱により活性層内の再配向により元には戻らないまでも、ある程度の可逆性があると考えられる。そこで、劣化したデバイスを窒素中でアニールすることに特性がどのように変化するかの確認を試みた。測定の流れは次のとおりである。

- 測定（窒素中）→ 測定（大気中）→ アニール（窒素中）→ 測定（窒素中）

測定した結果を図 4.16 に示す。大気中での測定で劣化した特性がアニールによって復元しているのが見て取れる。暗電流は大気暴露前と変わらない値であり、光電流・順方向電流においては初期より大きい値を示しているため、再配向が起こったものと考えられる。そして、この結果より大気中での劣化は可逆プロセスであることが確認されたため、Au/PEIE 電極は大気安定であると言える。

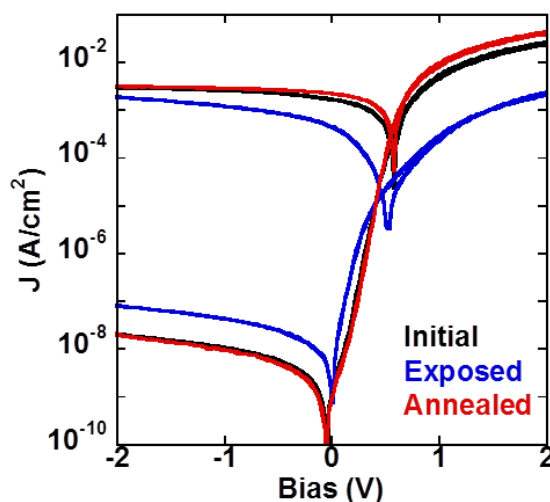


図 4.16 大気暴露後のアニール効果

4.7.4. スーパーバリアフィルムによる封止

本研究では、薄膜基板上に OPD を作製すること目的としたが、用途によっては 1 μm 厚薄膜基板ほどフレキシブル性がなくてもよい場合もある。その場合は基板や封止の厚さを犠牲にし、封止特性を向上させることが好ましい。そこで、ここでは十分な封止特性が確認されているスーパーバリアフィルムを基板と封止に用いた OPD を作製することを試みた。

3.2 節の手順でスーパーバリアフィルム上に OPD を作製した後、高透明性接着剤転写テープ (8171CL, スリーエム ジャパン株式会社) を用いて、デバイス上面にスーパーバリアフィルムを貼り付けた。フィルムに吸着している酸素、水分子を除去するため、貼り合わせる転写テープとスーパーバリアフィルムをグローブボックス内に放置し、その後貼り合わせを行った。スーパーバリアフィルムが 125 μm 厚、転写テープが 25 μm 厚であるため、トータルの厚みは 275 μm 厚となる。

この OPD の大気安定性を測定した結果を図 4.17(a) に示す。10⁵ 秒 (約 1 日) 経過後までは、暗電流・光電流ともに一定に保たれているが、それ以降は暗電流の増加、光電流の減少が見られ、11 日後にはオンオフ比が 1 桁減少した。そのときの電流-電圧特性を図 4.17(b) に示すが、パリレン封止を行った OPD の劣化と同様に暗電流の増加、光電流と順方向電流の減少が確認できる。

【考察】

スーパーバリアフィルムの封止性能が十分だと考えると、今回作製したものは封止フィロムの端とピクセルまでの距離が 3 mm 程度であったため、デバイスの上下からではなく、横方向からの酸素・水分子の侵入があると考えられる。

今後このような形で大気安定性を確保する場合には、ピクセルと封止の端を十分に離す必要がある。

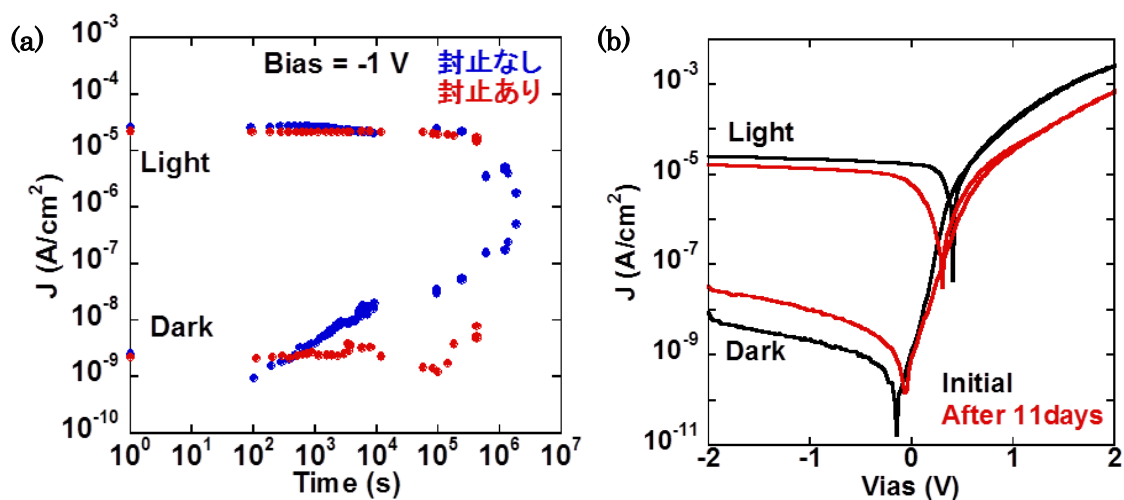


図 4.17 スーパーバリアフィロム封止デバイスの大気安定性(a)時間による電流変化
(b)11 日後の電流・電圧特性

4.7.5. PTB7 を用いた有機光検出器の大気安定性

前節では、封止層による大気安定性の向上を試みたが、それではデバイス全体の厚みが増し、フレキシブル性が損なわれてしまう。そのため、フレキシブル性と大気安定性を両立するためには材料自体の大気安定性が最も重要となる。ここでは、大気不安定である P3HT を別のドナー材料に変えることで大気安定性の向上を試みた。ドナー材料を選ぶ上で、必要要件としたのは以下の 2 つである。

- 良好な受光感度を持つこと
- P3HT と近いバンド構造を持つこと

受光感度は OPD の性能に直結するため重要である。また、OPD においては半導体・電極のバンド構造が特性に大きく影響する。これまで P3HT で良好な特性が得られているため、代替材料として同じバンドを持つ材料であれば、同様の特性を得ることができると考えられる。これらの要件から、PTB7 をドナー材料として用いることとした。

3.2 節で示した手順で、PTB7 を用いたデバイスの作製を行った。これまでの PTB7 を用いた OPV では、活性層成膜後にアニールは必要ないと報告されている[6, 84]が、本研究で作製したデバイスは、図 4.18(a)に示すようにアニールすることにより劇的に特性の改善が見られた。ポストアニール後の OPD の特性を図 4.18(b), (c)に示す。P3HT を用いた時と比較して、逆バイアス印加時の電流値の直線性が弱いことが確認される。しかし、きちんと光応答を示しており、表 4-6 でパラメータを比較しても外部量子効率以外は同等の値を示し、OPD をとして良好な特性が得られている。

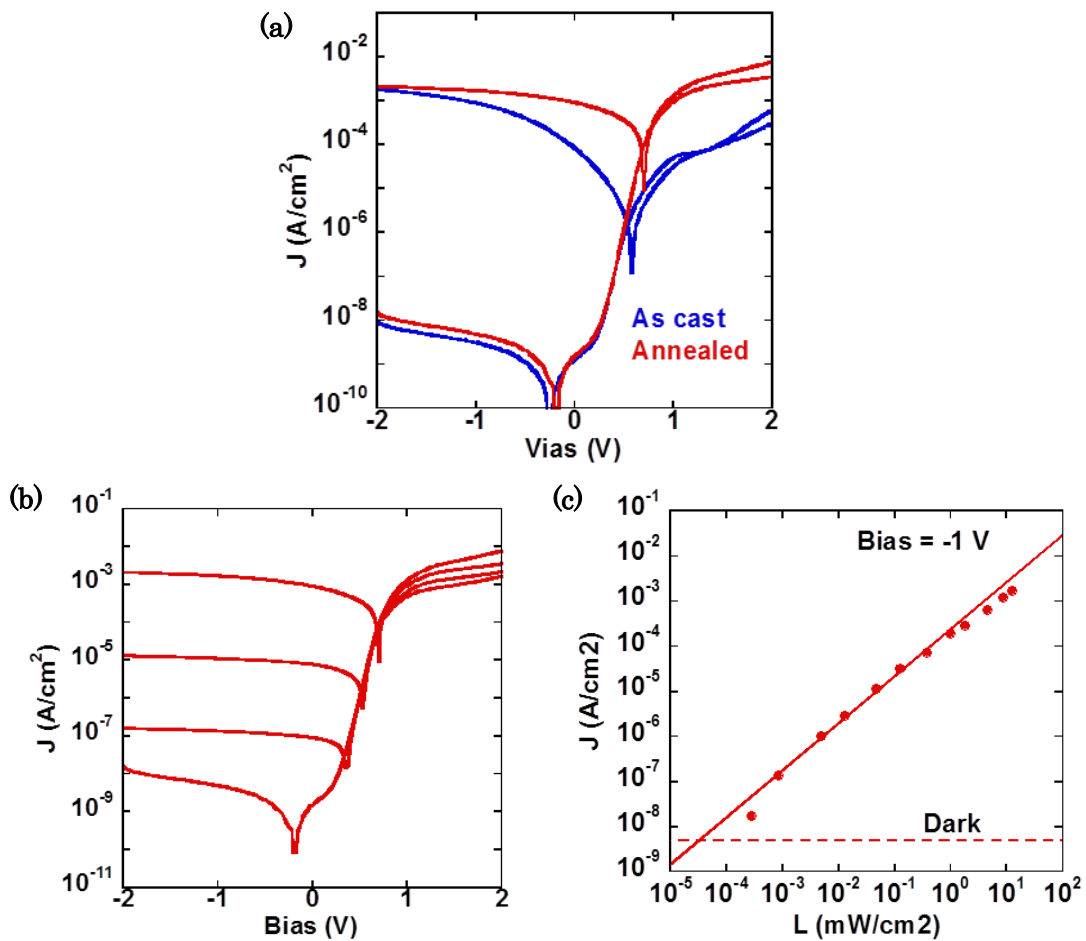


図 4.18 PTB7 デバイスの電気特性 (a)ポストアニールによる特性の変化 (b)電流-電圧特性 (c)光応答特性 (bias = -1 V)

表 4-6 ドナー材料による特性の比較 (bias = -1 V)

	P3HT デバイス	PTB7 デバイス
暗電流 J_D [A/cm^2]	4.58×10^{-9}	4.89×10^{-9}
外部量子効率 EQE [%]	55.6	31.7
比検出能力 D^* [Jones]	5.66×10^{12}	6.19×10^{12}
LDR [dB]	93.5	94.0

【考察】

OPV 材料として用いたときの最適な活性層の厚さは P3HT が 270 nm であるのに対して、PTB7 は 100 nm である[116]。これは、PTB7 の移動度は $5.8 \times 10^{-4} cm^2/Vs$ と P3HT と比べて低く[84]、電荷輸送でロスが多いためである[116]。本研究では活性層を厚くしているため、アニールによる相分離により電荷輸送効率の改善が必要であったと考えられる。

外部量子効率で違いがでた理由としては、材料自体の光吸収特性の違いによるものだと考えられる。今回波長 543 nm の光源を用いているが P3HT の吸収スペクトルはその波長付近に吸収ピークを持つ。一方で、PTB7 は 700 nm 付近に吸収ピークを持ち[117]、543 nm の吸収は P3HT に劣る。

図 4.19 に、PTB7 を用いた OPD の大気安定性を示す。このデバイスは封止層を設けていないが、暗電流に揺らぎが見られるものの 2 週間後まではほぼ一定のオンオフ比が保たれている。しかし、それ以降暗電流が急激に増加し光電流にも減少傾向が確認できる。

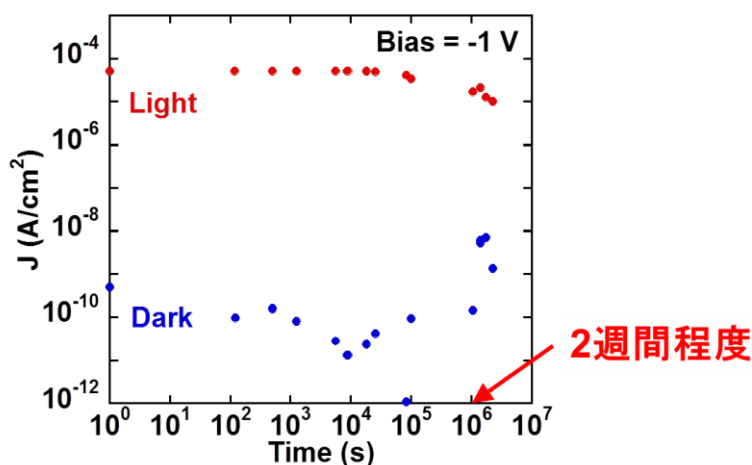


図 4.19 PTB7 デバイスの大気安定性

近年、PTB7 を用いた太陽電池の劣化プロセスが報告されており、劣化の酸化プロセスは 2 つのステップに分けられるとされている[117]。1 つ目のステップは、BDT の部分の C-H が C-OH に置き換わる酸化プロセスであるが、この反応は π 結合には変化をもたらさないとされている。しかし、2 つ目のステップで π 結合の要と成っているチオフェン環の酸化が起こり、その結果 π 結合が失われるとされている。本研究の結果と照らし合わせてみると、2 週間経つまでは酸化プロセスのステップ 1 がすでに起きており、それ以降にステップ 2 が進み始めたと考えられる。その結果、2 週間後から急に劣化が見え始めたのではないかと予想される。

5. 有機デバイスとの集積化

OPD の実用化を考えた場合、トランジスタやその他の素子などと集積化する必要がある。しかし、集積化する素子が OPD 同様に薄膜基板に作製されていなければ、デバイス全体としての優れた機械的耐久性や密着性は得られない。そこで、本研究では薄膜基板に作製可能な有機デバイスとの集積化を試みた。5.1 節にて OTFT と、5.2 節にて OLED との集積化について述べる。

5.1. 有機トランジスタとの集積化

5.1.1. 有機トランジスタの動作原理

Si トランジスタでは Si に不純物をドーピングすることにより、p 型、n 型半導体を形成する。これに対して、有機半導体ではソース・ドレイン電極に使用される金属の仕事関数と有機半導体の HOMO と LUMO の位置関係により、p 型、n 型が決定される。ソース・ドレイン電極金属の仕事関数が有機半導体の HOMO に近い場合、電極からのホール注入のほうで電子注入よりも起こりやすく p 型として動作する。逆に、LUMO に近ければ n 型として動作する。例えば、一般的に広く使用されているペンタセンの HOMO は -5.0 eV であり、LUMO は -3.0 eV である。Au の仕事関数は -5.1 eV であり、これはペンタセンの HOMO に近く、Au を電極として用いた場合、p 型半導体として動作する。仕事関数が -2.9 eV である Ca を電極として用いた場合、ペンタセンは n 型半導体として動作する[98]。

有機トランジスタの動作原理は無機半導体を用いた薄膜トランジスタ (TFT) のそれと同様に扱うことができる[118]。ゲート電圧 V_{GS} がしきい値電圧 V_{TH} よりも低い場合、チャネル領域にはキャリアが存在しないため、ソース・ドレイン間電圧 V_{DS} をかけてもドレイン電流 I_{DS} は流れない。ゲート電圧がしきい値電圧よりも高い場合、チャネル領域に電子が蓄積しソース・ドレイン間電圧をかけるとドレイン電流が流れはじめ、ソース・ドレイン間電圧がある値を越えるとドレインは一定となる。このときのそれぞれの領域を線形領域、飽和領域と呼ぶ。それぞれの領域でのドレイン電流は式(14), (15)で表される。

$$\text{線形領域} \quad I_{DS} = \mu C \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{TH})V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (14)$$

$$\text{飽和領域} \quad I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (15)$$

μ は電界効果移動度、 C はゲート絶縁膜の単位面積当り静電容量、 W はチャネル幅、 L はチャネル長を表している。移動度としきい値以外は測定により求められるため、ドレイン電流の平方根とゲート電圧の関係をプロットし、その近似直線を引くことにより移動度としきい値が算出できる。

5.1.2. 有機トランジスタの作製手順

集積化デバイスの構造だが、OTFT 作製中はデバイスが大気にさらされるため、先に OTFT を作製し、その後 OPD を作製するという形をとった。OTFT の構造はいくつかあるが、集積化に用いたトランジスタには図 5.1(a)に示す比較的高い特性を得やすいボトムゲートトップコンタクト構造を用いた。800 nm 厚のパリレンを基板として用い、絶縁膜にも均一な膜を成膜できることからパリレンを採用した。集積化にはトランジスタ単体ではなく図 5.1(b)に示す 2×2 のアクティブマトリックスを使用した。以下に OTFT の作製手順を述べる。

I. 基板

基板にはパリレンを用いたが、その作製手順は 3.2 節、手順 I で示した OPD 基板として用いたときと同様である。

II. ゲート電極

ゲート電極には Au を用い、真空蒸着法によりメタルマスクを用いてパターニングを行い 50 nm 成膜した。

III. 絶縁膜層

パリレンを U-diX コーティング装置 (DACS-0600V-HL, KISCO 株式会社) を用いて 50 nm 成膜した。この装置は、ターボ分子ポンプを備えており高真空下での成膜が可能であるため、絶縁性の高いパリレン膜を得ることができることが報告されている[119]。

IV. 有機半導体層

有機半導体には *dinaphtho[2,3-*b'*:2',3'-*f'*]thieno[3,2-*b*]thiophene* (DNTT) [120]を用いた。DNTT の HOMO、LUMO の準位はそれぞれ -5.4 eV、 -2.4 eV であり、ソース・ドレイン電極として Au を用いた場合、p 型の有機半導体として動作する。また、パリレン絶縁膜上では 140 °C までは移動度が低下しないため[119]、OPD 作製中の加熱プロセスにも耐えうると考えられる。この DNTT を真空蒸着法によりメタルマスクを用いてパターニングを行い 30 nm 成膜した。

V. ソース・ドレイン電極

ソース・ドレイン電極には Au を用い、真空蒸着法によりメタルマスクを用いてパターニングを行い 50 nm 成膜した。W/L は $5040 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ とした。

作製した OTFT の伝達特性を図 5.1(c)に示す。 50 nm 厚とポリマー絶縁膜としてはかなり薄い、低いリーク電流が得られており、移動度は $0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とこちらも良好な値が得

られている。

集積化するには、図 5.1 (d)に示すように OTFT のドレイン電極と OPD のカソード電極を接続した。OTFT 作製後の OPD 集積化プロセスは、OPD 単体 (3.2 節手順 III 以降) と同様のプロセスで行った。

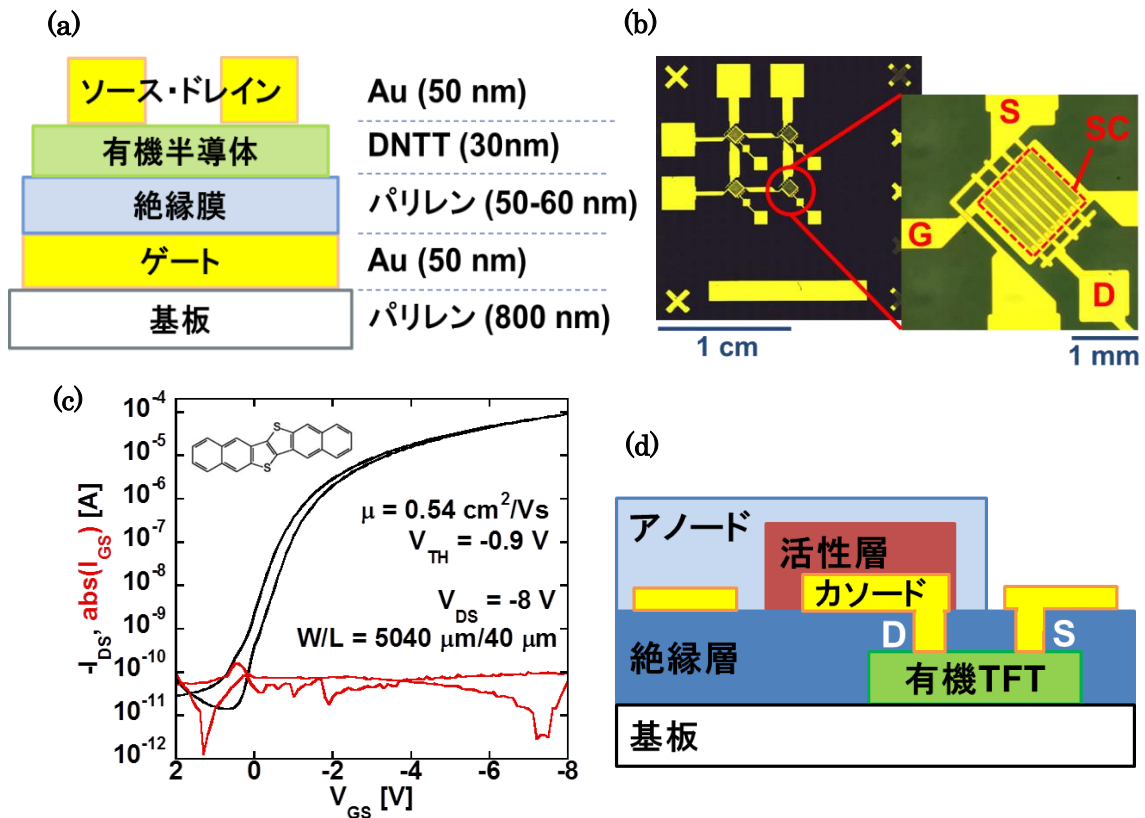


図 5.1 OTFT との集積化 (a)OTFT のデバイス構造 (b)2×2 アクティブマトリックス写真(c)OTFT の伝達特性 (d)OTFT 集積化構造

5.1.3. 集積化デバイスの電気特性

光強度を変化させたときの集積化デバイスの特性を図 5.2(a)に示す。どの光強度下においても、OTFT によりきちんとオフがきれている、また OTFT がオンのときには OPD により電流値が光強度に対して変化していることが確認できる。

【考察】

光照射なしのときには大きなヒステリシスが見られる。この原因を考えるため、暗電流と OTFT のゲート電流をプロットした (図 5.2(b))。暗電流同様にゲート電流にもヒステリシスが見られる。ゲート電流のヒステリシスは OTFT の単体のときにも見られ、ゲート絶縁膜のトラップサイトの影響である。この暗電流とゲート電流を比較すると、ヒステリシ

スはほとんど同じ大きさであるため、暗電流のヒステリシスはゲート絶縁膜のトラップ電流によるものだと考えられる。そのため、暗電流とゲート電流の差分をとってやると図 5.2(b)に示すようにほとんど一定値となる。これが、OPD の実際の暗電流だと考えられ、この値は OPD 単体の暗電流と比較してもほとんど同じ値を示している。また、測定した光照射下では電流値が桁で変化するため、トラップ電流によるヒステリシスの影響は小さくなっている。

しかし図 5.2(c)から分かるように、光強度を大きくした際には電流値が飽和していることが分かる。これは、OPD の出力に対して OTFT のオン抵抗が高いためであり、外部量子効率²は 9%にとどまっているものの、表 5-1 に示す他のパラメータにおいては OPD 単体を上回る値を示している。今後、移動度の高い半導体を用いる、W/L を大きくするなどを行い OTFT のオン抵抗を下げる、または OPD の大きさを小さくして電流量を減らすなど改善の余地がある。

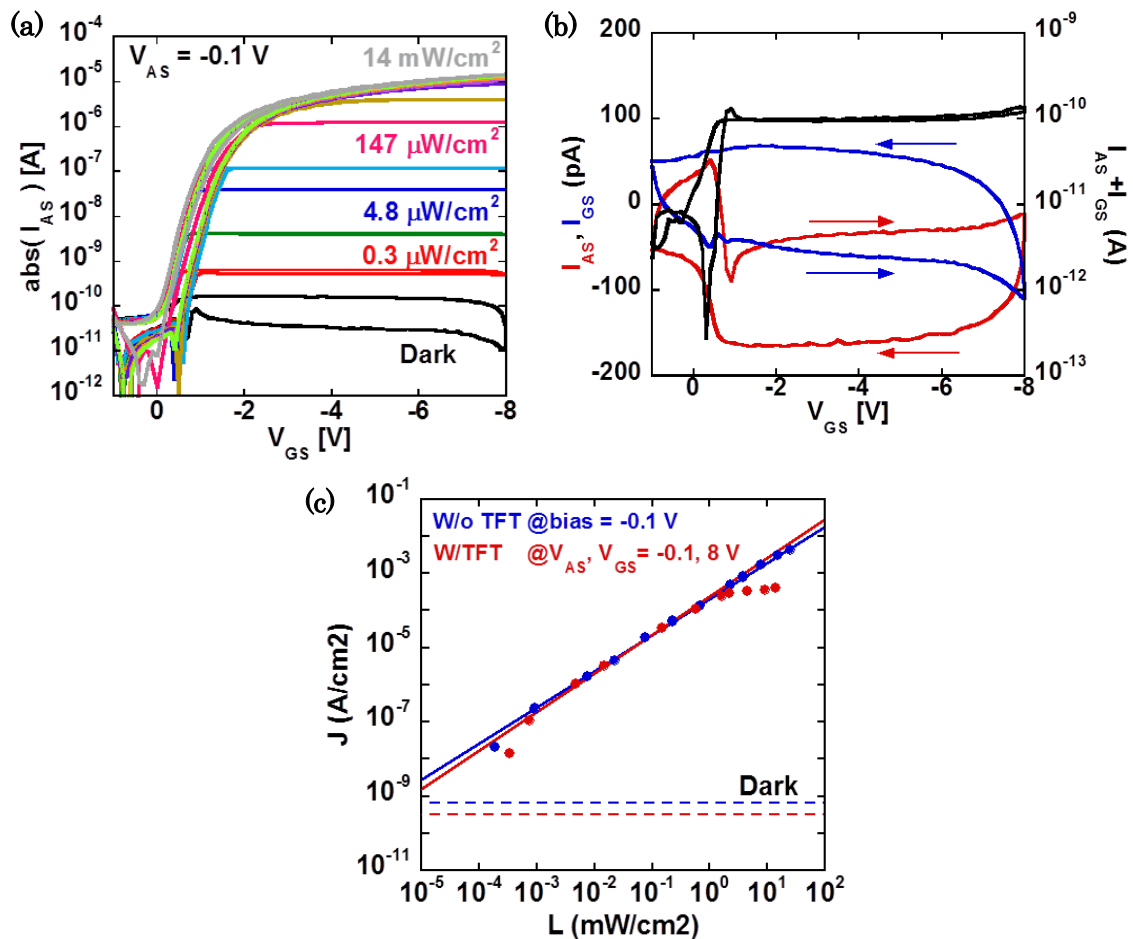


図 5.2 OTFT 集積化デバイスの電気特性 (a)電流-電圧特性 (b)暗電流のヒステリシス (c)光応答特性

表 5-1 OPD 単体と OTFT 集積化デバイスとの比較 (bias = -0.1 V)

	OPD 単体	集積化デバイス
暗電流 J_D [A/cm ²]	6.41×10^{-10}	3.18×10^{-10}
外部量子効率 EQE [%]	52	9.1
比検出能力 D^* [Jones]	1.44×10^{13}	2.31×10^{13}
LDR [dB]	110	117

5.2. 有機 EL との集積化

本研究では、OTFT だけでなく薄膜基板上で OLED との集積化も試みた。OPD よりも OLED の大気劣化の方が懸念されたため、パリレン薄膜基板上に OPD を最初に作製し、続いて OLED を作製した。OLED の作製は当研究室の他のメンバーにより行われたため、ここでは詳細を述べないこととする。ここで用いた OLED の発光ピークは 517 nm である。

ここでは、この OLED 集積化デバイスを用いて脈拍の検出を行った。血液中のヘモグロビンの吸収スペクトルを図 5.3(a)に示すが、550 nm 付近で大きな吸収があることが確認できる。そこで、皮膚の表面に緑色の光源と光検出器を並べて置き光源を発光させると、光がいくらか血液で吸収されるが、いくらかは反射され光検出器に届く。図 5.3 (b)のように脈によって血管が伸縮すると吸収される光の量が変わり、それに応じて反射し検出される光の量も変化する。動脈以外は短時間での変化は起きないため、検出信号の変化分をそのまま動脈の厚みの変化つまり脈拍として良い。

図 5.3 (c)に集積化デバイスを皮膚に貼り付けた様子を示す。大面積かつ曲面に貼り付けているにも関わらず、皮膚に密着していることが確認できる。更にこの状態から、OPD の両端の電極をオシロスコープにつなぎ、OLED を発光させて反射してきた光信号を開放電圧の変化として読みだした。図 5.3 (d)がその時のグラフであり、周期的に波形が繰り返されているのが確認できる。

【考察】

この波形の形は、既存のパルスオキシメータで取得された脈拍信号と形が一緒であることから、薄膜基板上に作製した OLED 集積化デバイスで脈拍の検知ができていると言える。また、従来のパルスオキシメータは、発光素子やセンサの位置ずれによって測定値の信頼性が損なわれることが考えられるが、この薄膜デバイスであれば、どんな形状にも密着し追従するため位置ずれが起きにくいことが 1 つの大きなメリットとして考えられる。

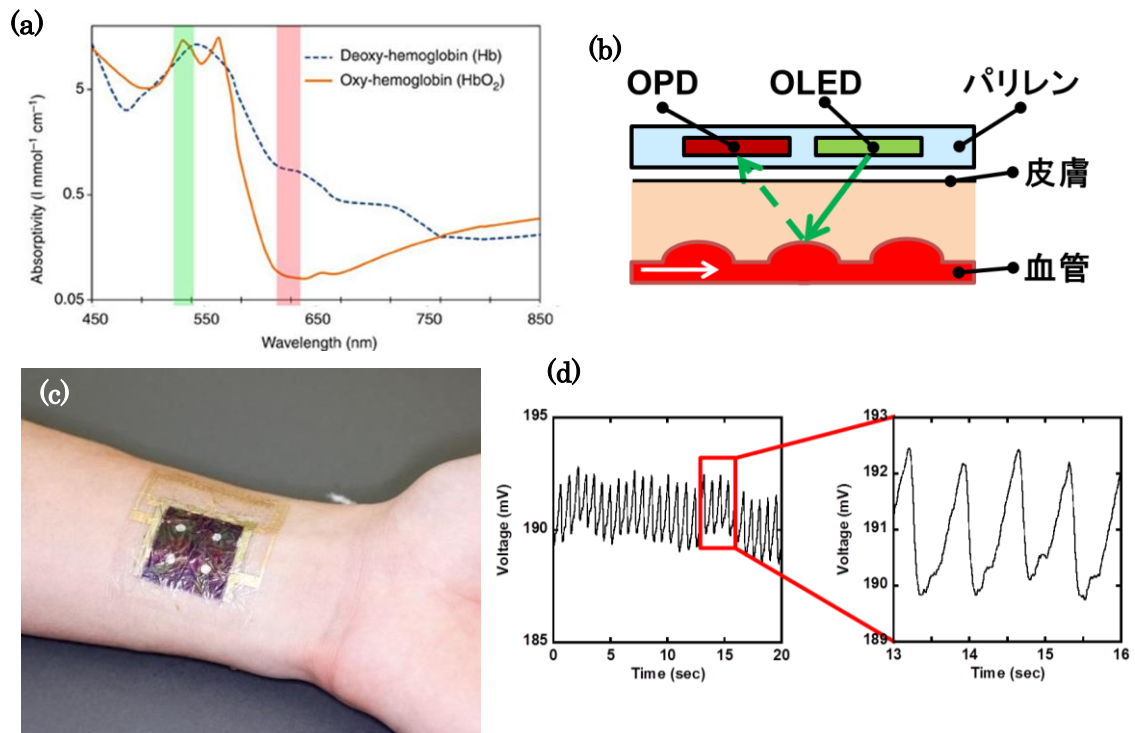


図 5.3 OLED と OPD を用いた脈拍センサ (a)ヘモグロビンの吸収スペクトル[10] (b)脈拍センサの仕組み (c)皮膚に貼り付けたときの写真 (d)OPD からの出力電圧

6. まとめと今後の展望

6.1. まとめ

本研究で得られた結果について以下にまとめる。

- 1.4 μm 厚薄膜基板上への OPD の作製
活性層の膜厚を 900 nm とすることで、粗い薄膜基板上でもガラス基板と比較して 70%以上の特性が得られた。また、剥離試験を行っても光応答性には変化が見られず、十分な機械的耐久性を持っていることを示した。
- 大気安定なカソード電極への変更
大気不安定とされる Al 電極の代替として、Au/PEIE 電極を用いた OPD の作製に成功した。置き換えることにより、バイアスが 0 V 付近での光応答性の改善につながり、また大気中で駆動しても電極には劣化がないことが確認された。
- ドナー材料の変更
大気中での駆動で酸素との反応が見られた P3HT を PTB7 に置き換えることで、封止なしでも 2 週間安定して駆動させることに成功した。
- OTFT との集積化
パリレン薄膜基板上へ作製した OTFT アクティブマトリックスとの集積化に成功した。集積化プロセスにおいて OTFT にも OPD にも劣化がないことが確認された。
- OLED との集積化
パリレン薄膜基板上への OLED との集積化に成功した。薄膜デバイスであるため人の肌に密着させることができ、さらに脈拍情報の取得可能であることを示した。

本研究の成果と先行研究との比較を表 6-1 に示す。

表 6-1 代表的な OPD の先行研究との比較

	[12]	[13]	[14]	本研究		
				P3HT デバイス	集積化 デバイス	PTB7 デバイス
基板	ガラス	サファイア	25 μm 厚 PET	1 μm 厚フィルム		
トランジスタ	-	○	○	-	○	-
評価条件						
波長 [nm]	500	580	525	543		
電圧 [V]	-0.5	-4	-2	-0.1		
暗電流 [A/cm ²]	10 ⁻⁹	3×10 ¹⁰	10 ⁻⁶	6×10 ⁻¹⁰	3×10 ⁻¹⁰	7×10 ⁻¹⁰
LDR [dB]	> 120	~90	-	110	117	108
比検出能力 [Jones]	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹³	2×10 ¹³	10 ¹³
量子効率 [%]	79.5	17.8	~60	51	9	19

これまでに報告されている固い基板上の OPD と比較して、同等またはそれ以上の特性をもつ OPD が作製できたと言える。

6.2. 今後の展望

活性層の膜厚に対する特性の変化は、厚みが 500 nm 以下の領域ではいくつか報告がなされているが、それ以上厚みを増やしたときの報告はなされていない。本研究では、活性層の厚みを一定として行ったが、500 nm 以上で膜厚を変更した際の特性変化の観察によって新たな知見が得られる可能性がある。

今回は機械的耐久性の確認として剥離試験のみを行ったが、曲面に貼り付けて使用すること想定すると歪みを加えた状態ではどのように変化するかの観察は興味深いところである。

また、本研究では、OPD 単体、OTFT・OLED 集積化に成功したが、その大きさは 3 cm 角に留まった。これはスピンコートにより作製されたためであるが、大面積化かつ低コストに抑えるために他の印刷法を用いた作製方法の確立が望まれる。

このように研究の余地は多く残されているが、今後さらに OPD、有機デバイスの研究が進み、ウェアラブルデバイスや医用デバイスとして応用されることを期待するとともに、本研究がその足がかりとなることを願う。

実績リスト

1. (ポスター) 北之迫浩輝, 寺川雄貴, 徳原健富, 横田知之, 関谷毅, 染谷隆夫, “高分子絶縁膜を用いた低電圧駆動可能なフレキシブル有機トランジスタの作製”, 公開シンポジウム「ナノ量子情報エレクトロニクスの新展開」, 東京大学, 5月19-20日 (2014)
2. (口頭発表) 北之迫 浩輝, Martin Kaltenbrunner, 横田 知之, 関谷 毅, 染谷 隆夫, “極薄フィルム基板上への有機光検出器の作製”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 12.3 18p-A3-11, 北海道大学, 9月17-20日 (2014)

参考文献

- [1] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 9966 (2004).
- [2] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, *Nat. Mater.* **9**, 1015 (2010).
- [3] ソニー株式会社, 「世界初 有機 EL テレビ発売」, 2007. [Online]. Available: <http://www.sony.jp/CorporateCruise/Press/200710/07-1001/>.
- [4] NEDO, 「NEDO:有機系太陽電池の実証試験がスタート」, 2013. [Online]. Available: http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100212.html.
- [5] TORAY, 「ポリマー有機薄膜太陽電池で世界最高レベルの変換効率を達成」, 2013. [Online]. Available: <http://www.toray.co.jp/news/rd/nr130920.html>.
- [6] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, *Nat. Photonics* **6**, 591 (2012).
- [7] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, *Nat. Commun.* **3**, 770 (2012).
- [8] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, *Science* **325**, 1665 (2009).
- [9] H. Seo, S. Aihara, T. Watabe, H. Ohtake, T. Sakai, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 024103 (2011).
- [10] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre, and A. C. Arias, *Nat. Commun.* **5**, 5745 (2014).
- [11] A. K. Bansal, S. Hou, O. Kulyk, E. M. Bowman, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* (2014).
- [12] X. Liu, H. Wang, T. Yang, W. Zhang, and X. Gong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 3701 (2012).
- [13] X. Tong and S. R. Forrest, *Org. Electron.* **12**, 1822 (2011).

- [14] G. H. Gelinck, A. Kumar, D. Moet, J.-L. van der Steen, U. Shafique, P. E. Malinowski, K. Myny, B. P. Rand, M. Simon, W. Rütten, A. Douglas, J. Jorritsma, P. Heremans, and R. Andriessen, *Org. Electron.* **14**, 2602 (2013).
- [15] T. N. Ng, W. S. Wong, M. L. Chabiny, S. Sambandan, and R. a. Street, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 213303 (2008).
- [16] D.-H. Kim, J. Viventi, J. J. Amsden, J. Xiao, L. Vigeland, Y.-S. Kim, J. a Blanco, B. Panilaitis, E. S. Frechette, D. Contreras, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Y. Huang, K.-C. Hwang, M. R. Zakin, B. Litt, and J. a Rogers, *Nat. Mater.* **9**, 511 (2010).
- [17] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1177 (1999).
- [18] 浜松ホトニクス, 光半導体素子ハンドブック, 2013.
- [19] 播口 正雄, 実践・電子回路設計講座 NO3 オプトエレクトロニクス回路設計. 株式会社工学研究社 (2009).
- [20] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1092 (1987).
- [21] B. F. Levine, C. G. Bethea, G. Hasnain, J. Walker, and R. J. Malik, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 296 (1988).
- [22] K. W. Liu, J. G. Ma, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Y. Jiang, B. H. Li, D. X. Zhao, Z. Z. Zhang, B. Yao, and D. Z. Shen, *Solid. State. Electron.* **51**, 757 (2007).
- [23] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.* **25**, 4267 (2013).
- [24] T. Rauch, M. Böberl, S. F. Tedde, J. Fürst, M. V. Kovalenko, G. Hesser, U. Lemmer, W. Heiss, and O. Hayden, *Nat. Photonics* **3**, 332 (2009).
- [25] Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B.-J. Jung, E. Lim, and H.-K. Shim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 043501 (2005).
- [26] H. Xu, J. Li, B. H. K. Leung, C. C. Y. Poon, B. S. Ong, Y. Zhang, and N. Zhao, *Nanoscale* **5**, 11850 (2013).

- [27] Y. Hu, G. Dong, C. Liu, L. Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 072108 (2006).
- [28] Y.-H. Kim, J.-I. Han, M.-K. Han, J. E. Anthony, J. Park, and S. K. Park, *Org. Electron.* **11**, 1529 (2010).
- [29] Y. S. Kim, S. Y. Bae, K. H. Kim, T. W. Lee, J. a Hur, M. H. Hoang, M. J. Cho, S.-J. Kim, Y. Kim, M. Kim, K. Lee, S. J. Lee, and D. H. Choi, *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 8907 (2011).
- [30] H. Y. Yang, D. I. Son, T. W. Kim, J. M. Lee, and W. Il Park, *Org. Electron.* **11**, 1313 (2010).
- [31] J.-J. Wang, Y. Wang, F. Cao, Y. Guo, and L. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12218 (2010).
- [32] R. A. Street, J. Graham, Z. D. Popovic, A. Hor, S. Ready, and J. Ho, *J. Non. Cryst. Solids* **299–302**, 1240 (2002).
- [33] Y. Zhou, L. Wang, J. Wang, J. Pei, and Y. Cao, *Adv. Mater.* **20**, 3745 (2008).
- [34] N. Ai, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Chen, J. Wang, J. Pei, and Y. Cao, *Org. Electron.* **14**, 1103 (2013).
- [35] G. a. O'Brien, a. J. Quinn, D. a. Tanner, and G. Redmond, *Adv. Mater.* **18**, 2379 (2006).
- [36] R. Saran, V. Stolojan, and R. J. Curry, *Sci. Rep.* **4**, 5041 (2014).
- [37] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov, *Adv. Mater.* **22**, 4097 (2010).
- [38] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- [39] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and a. J. Heeger, *Science (80-.)*. **270**, 1789 (1995).
- [40] M. a. Ruderer, S. Guo, R. Meier, H.-Y. Chiang, V. Körstgens, J. Wiedersich, J. Perlich, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3382 (2011).

- [41] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1071 (2007).
- [42] L. J. A. K. and P. W. M. B. Gert-Jan A.H. Wetzelaer, Bimolecular and Trap-Assisted Recombination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, in *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, V. D. Christoph Brabec, Ullrich Scherf, Ed. Wiley-VCH, 2014.
- [43] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1476 (2008).
- [44] D. Baierl, B. Fabel, P. Gabos, L. Pancheri, P. Lugli, and G. Scarpa, *Org. Electron.* **11**, 1199 (2010).
- [45] D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa, *Org. Electron.* **12**, 1669 (2011).
- [46] M. Ramuz, L. Bürgi, C. Winnewisser, and P. Seitz, *Org. Electron.* **9**, 369 (2008).
- [47] 徳原 健富, 東京大学工学部 電気電子工学科 卒業論文 (2011).
- [48] T. Sekitani, Y. Kato, S. Iba, H. Shinaoka, T. Someya, T. Sakurai, and S. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073511 (2005).
- [49] D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers, *Science* **320**, 507 (2008).
- [50] 寺川 雄貴, 東京大学工学部 電気電子工学科 卒業論文 (2012).
- [51] D. Khodagholy, J. Rivnay, M. Sessolo, M. Gurfinkel, P. Leleux, L. H. Jimison, E. Stavrinidou, T. Herve, S. Sanaur, R. M. Owens, and G. G. Malliaras, *Nat. Commun.* **4**, 2133 (2013).
- [52] D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Hervé, S. Sanaur, C. Bernard, and G. G. Malliaras, *Nat. Commun.* **4**, 1575 (2013).
- [53] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, *Nature* **499**, 458 (2013).

- [54] H. Fuketa, K. Yoshioka, Y. Shinozuka, K. Ishida, T. Yokota, N. Matsuhisa, Y. Inoue, M. Sekino, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* **1** (2014).
- [55] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Glowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. a. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Nat. Photonics* **7**, 811 (2013).
- [56] L. Xu, S. R. Gutbrod, A. P. Bonifas, Y. Su, M. S. Sulkin, N. Lu, H.-J. Chung, K.-I. Jang, Z. Liu, M. Ying, C. Lu, R. C. Webb, J.-S. Kim, J. I. Laughner, H. Cheng, Y. Liu, A. Ameen, J.-W. Jeong, G.-T. Kim, Y. Huang, I. R. Efimov, and J. a Rogers, *Nat. Commun.* **5**, 3329 (2014).
- [57] D. Son, J. Lee, S. Qiao, R. Ghaffari, J. Kim, J. E. Lee, C. Song, S. J. Kim, D. J. Lee, S. W. Jun, S. Yang, M. Park, J. Shin, K. Do, M. Lee, K. Kang, C. S. Hwang, N. Lu, T. Hyeon, and D.-H. Kim, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 397 (2014).
- [58] J. Kim, M. Lee, H. J. Shim, R. Ghaffari, H. R. Cho, D. Son, Y. H. Jung, M. Soh, C. Choi, S. Jung, K. Chu, D. Jeon, S.-T. Lee, J. H. Kim, S. H. Choi, T. Hyeon, and D.-H. Kim, *Nat. Commun.* **5**, 5747 (2014).
- [59] G. a Salvatore, N. Münzenrieder, T. Kinkeldei, L. Petti, C. Zysset, I. Strebel, L. Büthe, and G. Tröster, *Nat. Commun.* **5**, 2982 (2014).
- [60] DuPont Teijin Films, Mylar® polyester film Product Information. .
- [61] 富士フイルム株式会社, スーパーバリアフィルム | 富士フイルム, 2009. [Online]. Available: <http://www.fujifilm.co.jp/corporate/jobs/aboutus/technology/01/review07.html>.
- [62] 山形大学工学部有機エレクトロニクスイノベーションセンター 有機 EL-Team, 2013 年 1 月 30 ~ 2 月 1 日 プリントブルエレクトロニクス 2013, 2013. [Online]. Available: http://inoel.yz.yamagata-u.ac.jp/suzuri-lab/printable_2013.html.
- [63] コーポレーション株式会社ステラ, nano tech 2014/新機能材料展 2014/Printable Electronics 2014(1 月 29~31 日), 2014. [Online]. Available: <http://www.stellacorp.co.jp/media/1401nanotech.html>.

- [64] 第三化成株式会社, コーティングサービス, 2013. [Online]. Available:
<http://www.dsk-goi.com/html/dix.html>.
- [65] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y.-L. Loo, and T. Someya, *Nat. Commun.* **3**, 723 (2012).
- [66] T. Yasuda, K. Fujita, H. Nakashima, and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6614 (2003).
- [67] K. Fukuda, T. Suzuki, D. Kumaki, and S. Tokito, *Phys. status solidi* **209**, 2073 (2012).
- [68] G. Mordì, S. Jandhyala, C. Floresca, S. McDonnell, M. J. Kim, R. M. Wallace, L. Colombo, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 193117 (2012).
- [69] 横田 知之, 東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 修士論文 (2010).
- [70] KISCO 株式会社, 「diX | KISCO(キスコ)株式会社」. [Online]. Available:
<http://www.kisco-net.co.jp/dix/index.html>.
- [71] H. Sirringhaus, *Science (80-.)*. **280**, 1741 (1998).
- [72] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature* **401**, 685 (1999).
- [73] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [74] B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, and J. P. Travers, *J. Chem. Phys.* **118**, 7097 (2003).
- [75] S.-H. Lee, J.-H. Kim, T.-H. Shim, and J.-G. Park, *Electron. Mater. Lett.* **5**, 47 (2009).
- [76] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [77] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4518 (1997).

- [78] A. Guerrero, P. P. Boix, L. F. Marchesi, T. Ripolles-Sanchis, E. C. Pereira, and G. Garcia-Belmonte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 185 (2012).
- [79] S. Bellani, D. Fazzi, P. Bruno, E. Giussani, E. V. Canesi, G. Lanzani, and M. R. Antognazza, *J. Phys. Chem. C* **118**, 6291 (2014).
- [80] H. H. Liao, C. M. Yang, C. C. Liu, S. F. Horng, H. F. Meng, and J. T. Shy, *J. Appl. Phys.* **103**, 104506 (2008).
- [81] M. Manceau, A. Rivaton, J. L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître, *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 898 (2009).
- [82] S. Holdcroft, *Macromolecules* **24**, 4834 (1991).
- [83] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, and B. Van Mele, *J. Phys. Chem. B* **113**, 1587 (2009).
- [84] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.* **22**, 135 (2010).
- [85] L. Lu and L. Yu, *Adv. Mater.* **26**, 4413 (2014).
- [86] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, and L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20661 (2011).
- [87] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [88] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, a J. Heeger, and F. Wudl, *Science (80-.)*. **258**, 1474 (1992).
- [89] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins, *J. Org. Chem* **60**, 532 (1995).
- [90] T. B. Singh, N. Marjanović, P. Stadler, M. Auinger, G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, R. Schwödiauer, and S. Bauer, *J. Appl. Phys.* **97**, 083714 (2005).
- [91] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. a van Hal, and R. a J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **42**, 3371 (2003).

- [92] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009).
- [93] SIGMA-ALDRICH, 材料科学の基礎 有機薄膜太陽電池の基礎. [Online]. Available: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1313_mmb4.pdf. [Accessed: 30-Jan-2015].
- [94] S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005).
- [95] K. Onishi, R. Kunikata, and S. Nakajima, *JAE Techmical Rep.* 1 (2013).
- [96] S. Savagatrup, E. Chan, S. M. Renteria-Garcia, A. D. Printz, A. V. Zaretski, T. F. O'Connor, D. Rodriguez, E. Valle, and D. J. Lipomi, *Adv. Funct. Mater.* n/a (2014).
- [97] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 421 (2012).
- [98] 岩佐 義宏 and 竹延 大志, 応用物理 (2008).
- [99] A. Sharma, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, and B. Kippelen, *J. Appl. Phys.* **105**, 084507 (2009).
- [100] X. Bulliard, S.-G. Ihn, S. Yun, Y. Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, M. Kim, M. Sim, J.-H. Park, W. Choi, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 4381 (2010).
- [101] S.-N. Hsieh, S.-P. Chen, C.-Y. Li, T.-C. Wen, T.-F. Guo, and Y.-J. Hsu, *Org. Electron.* **10**, 1626 (2009).
- [102] Y. Zhou, F. Li, S. Barrau, W. Tian, O. Inganäs, and F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 497 (2009).
- [103] G. Jo, S.-I. Na, S.-H. Oh, S. Lee, T.-S. Kim, G. Wang, M. Choe, W. Park, J. Yoon, D.-Y. Kim, Y. H. Kahng, and T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 213301 (2010).
- [104] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, *Science* **336**, 327 (2012).

- [105] a. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, and R. a J. Janssen, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **9**, 727 (2008).
- [106] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and a. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005).
- [107] K. S. Nalwa, Y. Cai, A. L. Thoeming, J. Shinar, R. Shinar, and S. Chaudhary, *Adv. Mater.* **22**, 4157 (2010).
- [108] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005).
- [109] A. J. Moule, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz, *J. Appl. Phys.* **100**, 094503 (2006).
- [110] T. J. K. Brenner, Y. Vaynzof, Z. Li, D. Kabra, R. H. Friend, and C. R. McNeill, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 415101 (2012).
- [111] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, and P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **18**, 2872 (2006).
- [112] D. Gupta, M. Bag, and K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 35 (2008).
- [113] A. Kumar, S. Sista, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **105**, 094512 (2009).
- [114] J. C. Wang, X. C. Ren, S. Q. Shi, C. W. Leung, and P. K. L. Chan, *Org. Electron.* **12**, 880 (2011).
- [115] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo, and P. Heremans, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **12**, 736 (2011).
- [116] A. Guerrero, N. F. Montcada, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, and E. Palomares, *J. Mater. Chem. A* **1**, 12345 (2013).
- [117] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J.-S. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20189 (2014).
- [118] 薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ. コロナ社 (2008).
- [119] 徳原 健富, 東京大学大学院工学系研究科 電気系工学専攻 修士論文 (2013).

- [120] T. Yamamoto and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2224 (2007).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々からのご支援とご協力を賜りました。この場をお借りして皆様に感謝の意を申し上げます。

指導教員である染谷隆夫教授には、普段のミーティングや学会前の準備段階において多くのご意見・ご指導をいただきました。特に、研究を行うだけでなくプレゼンテーションの大切さにつきましては、アドバイスをいただくだけでなく先生の講演からも多くを勉強させていただきました。また、国際色豊かな研究室で、日本にしながら異文化に触れるという環境に身を置かせていただき、毎日が充実しておりました。心より感謝申し上げます。

関谷毅教授には、多忙な中研究に対する貴重なご意見を頂きました。特に、輪講前には発表に対して的確なアドバイスを賜りました。大阪大学に移られてからもお会いした際には、研究の進捗を気にかけいただき大変感謝しております。ありがとうございました。

横田知之特任助教には、研究を進める上で多くのご助言を賜りました。研究で方向性を決めるとき、困難に面したときなど相談をさせていただくのはいつも横田助教でした。研究室の外ではマラソンに誘っていただき、一緒に完走の感動を味わえたことは大変良い思い出となっております。本当にありがとうございました。

第三化成株式会社様には、パリレン材料を提供して頂きました。感謝申し上げます。

ブルカー・エイエックスエス株式会社様には、Dektak を用いて活性層の厚みという OPD 作製における重要な基礎データの測定を行っていただきました。本当にありがとうございます。

理化学研究所の但馬敬介先生には、PTB7 を提供して頂き、我々の作製した OPD の EQE を測定して頂きました。それだけでなく、先生とのディスカッションをさせていただき、そこで研究を進める上でのアイデアを多くいただきました。心より感謝申し上げます。

研究員の Martin Kaltenbrunner 氏には、本研究の基礎を築いていただき、OPD について知識から作製手順まですべてを教えて頂きました。意思疎通の際には私の英語力の無さにより多くの迷惑をかけたと存じますが、それでも私の研究の進捗を気にしてくださったり、実験の成功と一緒に喜んでいただいたりと、今や世界的に有名な研究者と一緒に研究をさせていただいたことはすごく光栄に思っております。心より感謝申し上げます。

旭化成の大井寛崇さんには、社会人としての一面を拝見させていただき、学生の立場しか知らない私にとってとても新鮮で多くの刺激を受けました。心より感謝いたします。

研究員である高島健太氏、Sung Won Lee 氏、Peter Zalar 氏、研究室の先輩である栗原一徳氏、平田郁恵氏、徳原健富氏、永井（旧姓：三浦）淳氏、Amir Reuveny 氏、松久直司氏、Sunghoon Lee 氏、伊藤篤義氏、武直矢氏、寺川雄貴氏には、豊富な知識と技術から大変多くの素養を学ばせていただきました。研究員と学生、先輩と後輩という立場の違いに縛られることなく多くを議論させていただいたことは、研究をする上での大きな糧となりました。深く感謝申し上げます。

研究室の同期である志立錬氏、依田玲央奈氏、Wonryung Lee 氏、平井宏光氏とは、良いところも悪いところも共有し、切磋琢磨することが出来ました。居室で同期で向かい合って、公私について話した日常はとても印象深いものとなっております。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である甚野裕明氏、Philipda Luangprasert 氏、山本直人氏、 Dongkai Cheng 氏、Pollawat Prisawong 氏、Suksmandhira Harimurti 氏、坂本弘明氏、Jin Hanbit 氏、奥谷智裕氏、嶋田啓氏、Ju Yanyang 氏からは、若さと元気を多くいただきました。ときには私の研究を手伝っていただき、ときには他愛もない話に付き合っていていただき大変感謝しております。これからも充実した研究を続けていただけるよう期待しています。

外国人研究員の Jonathan Reeder 氏、Porrathon Tantitarnton 氏、Ji Zhouyu 氏、Christian Siket 氏、Warren Rieutort-Louis 氏、Tahir Patel 氏とは研究だけでなく、語学や外国文化など多くを学ばせて頂きました。感謝いたします。

技術補佐員である小泉真里氏、雪田和歌子氏、立花勇太郎氏には、特に OLED との集積化プロセスにおいて、多くのご協力を賜りました。居室での横田助教を含めた 4 人の雰囲気は大好きで居心地がよい場所でした。心より感謝申し上げます。

網盛一郎氏、中島正雄氏、田代真沙美氏、相川遊太氏とは、違うグループで関わることは多くはなかったですが、それでも社会人としての考え方や研究に対する姿勢などについて多く学ばせて頂きました。本当にありがとうございました。

ERATO 研究推進主任酒井真里氏、秘書の鷹野玲美氏、田代陽子氏、松岡一代氏、三浦真帆氏、山崎祥子氏、山口彰子氏、高見沢かつみ氏には、快適な研究生活を送る上で事務手続きに始まる様々なサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

最後になりますが、本研究を行うにあたりご協力いただいた皆様に、改めて深く御礼申し上げます。