

# 塗布法を用いた波長選択型有機光電変換素子

## Color-Selective Organic Photoconductive Device Fabricated by Wet Process

福田 武司\*、小林 諒平、幡野 健、鎌田 憲彦、照沼 大陽

Takeshi Fukuda, Ryohei Kobayashi, Ken Hatano, Norihiko Kamata, Daiyo Terunuma

埼玉大学 大学院理工学研究科 物理機能系専攻

Department of Functional Materials Science, Saitama University

### Abstract

Organic image sensor have been attracting considerable attention for sensing applications owing to several special characteristics compared to semiconductor materials, such as high absorption coefficient, flexibility, stacked structure, and low fabrication cost. By now, our research group reported a color selective organic photoconductive device via a wet process. In this report, we investigated optical characteristics of a blue-sensitive organic photoconductive device by doping several silole derivatives to improve a device performance. We used poly(dioctylfluorenyl-co-benzo-thiadiazole) [F8BT] as a photoconductive and blue sensitive polymer because of its high carrier mobility and absorption coefficient. Most of silole derivatives showed only the absorption bands at blue or violet wavelength regions. Therefore, silole derivative is found to be suitable material for a blue-sensitive organic photoconductive device. A maximum external quantum efficiency of 8.9% was obtained by doping 1,1-dimethyl-2,5-bis(N,N-dimethylaminophenyl)-3,4-diphenylsilole in F8BT. This value was two orders higher than that of the reference device with F8BT only.

**Key Words:** Organic image sensor, Silole derivative, Photoconductive device, Wavelength selectivity

### 1. 背景

有機機材料の優れた発光特性や光電変換特性を利用したデバイスが注目されており、世界中の多くの機関で精力的な研究開発が進められている。その中でも、有機エレクトロルミネッセンスを利用した薄型ディスプレイは自発光・薄型などの特徴を活かして携帯電話のメイン/サブディスプレイなどで実用化に至っている。Si や化合物半導体などで作製する無機デバイスと比較して有機デバイスが優れている点は、安価な製造コストやフレキシブル基板上への直接形成ができる点である。特に、スクリーン印刷やグラビア印刷、インクジェット法などのウエッ

トプロセスは真空蒸着法などのドライプロセスと比較して初期の設備導入コストが安価であり、スループットが高いなどの利点がある。一方、有機材料の可視光波長域の特異的な吸収スペクトルと Si よりも 1 桁以上の高い吸収係数を活かした有機撮像素子に着目した研究も近年注目を集めている[1-4]。

### 2. 有機撮像素子

現在、デジタルスチルカメラやデジタルビデオカメラなどには図 1 に示すような Si を用いた撮像素子が搭載されている。撮像素子にはカラーフィルターで分光した光を一枚の撮像素子で記録する単板式と入射光をプリズムで三原色に分光した光を三枚の撮像素子で記録する三板式が主に利用されている。単板式では、カラー

\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5  
電話：048-858-3526 FAX：048-858-3526  
Email：fukuda@fms.saitama-u.ac.jp

フィルターを利用して光の三原色である青、緑、赤の光信号の強度分布を記録しているため、光の利用効率が悪いという課題がある。また、3板式では、3波長共に光の利用効率はほぼ100%であるが、複数のプリズムを用いるために小型化が困難であるという問題がある。前者は小型化・薄層化が要求されるモバイル用のデジタルスチルカメラなど、後者は高解像度のビデオカメラなどの用途に幅広く用いられている。しかし、いずれの方式でも一長一短があり、両者の利点を両立した高解像度かつ軽量小型を実現した素子は報告されていない。

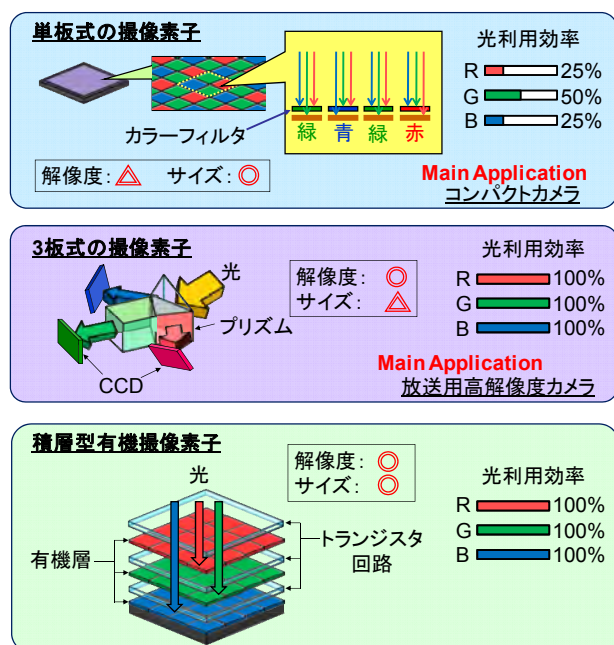


Fig. 1 Schematic configuration of conventional image sensor and stacked organic image sensor.

我々は有機材料の優れた光吸収特性および光導電性に着目し、図1に示した積層構造を持つ積層型有機撮像素子の実現を目指し研究を進めている[4-9]。このような素子ではそれぞれの有機層の間にトランジスタ回路を形成し、有機層で発生した光電流を測定することで撮像素子に照射された光の強度を判別できる。また、有機材料には特定の波長域に選択的に吸収を有しているものがあり、青、緑、赤に選択的に吸収を有する有機材料を積層化することで入射した光を

特定の有機層で吸収することが可能である[9]。つまり、光の入射方向で分光し、光電変換を行うため高い開口率が実現し、高解像度化が期待できる。また、多くの有機材料は一般的な無機撮像素子に用いられているSiよりも1~2桁程度高い吸収係数を有しており、数10nmから数100nmの薄膜でも入射光の大部分を吸収可能である[5,8]。有機素子では低いキャリア移動度を補うために、薄膜化が重要となってくるが、高い吸収係数を有する有機材料を選択することで薄膜化と高い光の吸収性能を両立可能である。また、有機材料が高い吸収係数を有しているために、隣接する他の画素への光の回り込みが少なく、高解像度の撮像が可能になるというメリットも期待される。

このような有機撮像素子では高性能化のために真空蒸着を用いた手法が広く用いられている[1-3]。これに対して、我々の研究グループでは低コスト化を目指したウエットプロセスによる高効率な素子の作製を試みてきた[6,8]。本論文ではスピコート法を用いた単層構造の光電変換素子の光電変換効率の向上について報告する。具体的には、光電変換層に高移動度かつ青色を選択的に吸収する Poly (dioctylfluorenyl-co-benzo-thiadiazole)[F8BT]と様々なシロール誘導体の混合膜を用いた光電変換素子の作製及び評価を行った[6,8]。作製した素子は外部量子効率の評価に加え、光電変換層の蛍光量子効率からシロール誘導体の添加効果を検証した。

### 3. 有機光電変換素子作製及び評価方法

初めに、Indium Tin Oxide (ITO)をスパッタしたガラス基板の表面不純物を除去するために、界面活性剤入り洗剤、純水、有機溶媒を用いて超音波洗浄を行った。次に、UV オゾン洗浄を20分間行った後に、窒素ガスで充填したグローブボックス中でシロール添加 F8BT の混合膜をスピコート法で成膜した。ここで、スピコートの回転数は1000rpmとした。最後に LiF(蒸着速度：0.1nm/s)と Al(蒸着速度：2~3nm/s)を有

機層上部に真空蒸着した。ここで、素子構造は、図 2 に示すようにガラス基板/ITO (150nm)/シロール:F8BT (200-350nm)/LiF (1nm)/Al (100nm) とした。また、使用したシロール誘導体の分子構造を図 2 に示す。

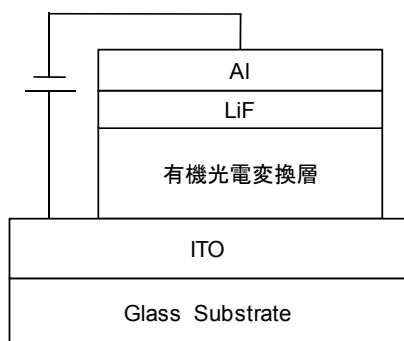


Fig. 2 Cross sectional view of wavelength selective organic photoconductive device

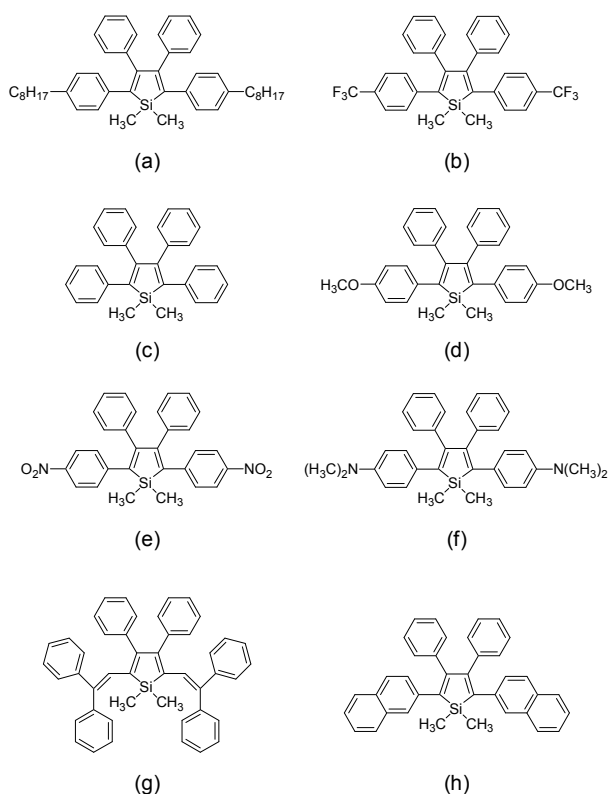


Fig. 3 Molecular structure of used silole derivative

作製した有機光電変換素子は、中心波長 470nm、強度  $0.92\text{mW}/\text{cm}^2$  の青色 LED 照射時の光電流密度、非照射時の暗電流密度を測定した。また、外部量子効率是有機層に入射した光子数と素子から取り出された光子数の比として見積もった[6]。また、シロール:F8BT 中のキャリア分離効率を評価するために蛍光量子効率測定システム(QEMS-2000、システムズエンジニアリング)を用いて蛍光量子収率を測定した。さらに、使用したシロール誘導体の吸収特性を評価するために、石英基板上にスピンコート法で成膜したシロール単層膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 光吸収特性

図4にシロール単層膜の吸収スペクトルを示す。分子構造によって、吸収ピークが大きく変化しているが、いずれの材料においても青～紫外域のみに選択的に吸収を有しているという結果が得られた。この結果は、今回評価した全てのシロール誘導体が緑と赤の光をほぼ 100%透過することを示しており、青色を選択的に吸収する有機光電変換素子の添加材として適していることを示している。

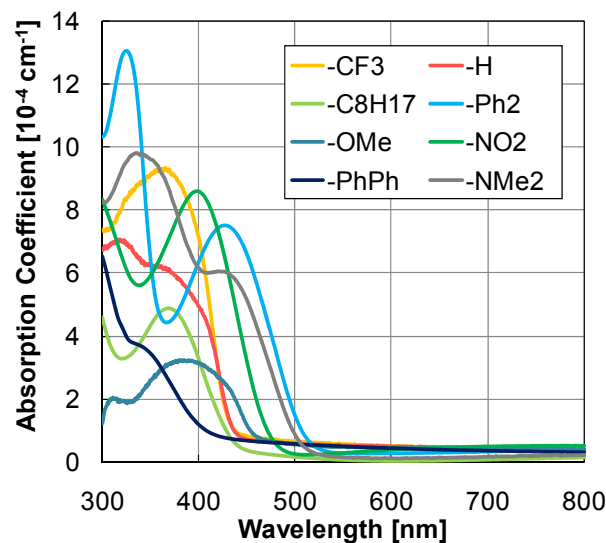


Fig. 4 Absorption spectrum of silole neat film

今回検討を行った8種類のシロール誘導体の中でNO<sub>2</sub>(e)、NMe<sub>2</sub>(f)、Ph<sub>2</sub>(g)の3種類が青色領域で10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>を超える高い吸収係数を得ており、これらの材料は特に青色に選択的に感度を有する有機光電変換素子に有用であると期待される。また、これらのシロール誘導体をF8BT中に12mol%添加して作製した薄膜では480nmにおける吸収率88.4から97.2%となり、いずれの場合に関しても青色光に対する高い吸収特性を示した。

#### 4.2 外部量子効率及びPL量子収率

図5に電界強度-10及び-20MV/mの場合における素子の外部量子効率の測定結果を示す。ここで、シロール誘導体には最も高い外部量子効率を得たNMe<sub>2</sub>-シロール(f)を用いた[8]。NMe<sub>2</sub>-シロールの添加量が43mol%以下の場合では、添加量が増加するに従って、外部量子効率が増加する傾向が得られた。また、過剰なNMe<sub>2</sub>-シロールの添加は外部量子効率を低下させる傾向があることも分かった。NMe<sub>2</sub>-シロールの添加量43mol%の時に得られた最大の外部量子効率は8.9%となり、この値はF8BTのみを用いた素子よりも2桁程度大きい結果となった。また、NMe<sub>2</sub>-シロールを添加することで撮像素子で問題となってくる暗電流の低減も可能であり、SN比の改善も実現した。

単層膜のPL量子収率を測定した結果も図5に合わせて示す。PL量子収率は外部量子効率とは逆の傾向となり、NMe<sub>2</sub>-シロールの添加量が43mol%の最小値を示した。PL量子収率は光励起で生成したキャリアの再結合確率の割合を示しており、PL量子収率が低い場合にはキャリアの再結合確率が低いと考えられる。そのため、有機層に生成した光励起キャリアが再結合せずに効率的に電極から光電流として取り出されることになる。つまり、PL量子収率が低くなるような有機材料を添加することで高い外部量子効率を有する素子を実現できることを実験的に確認した。

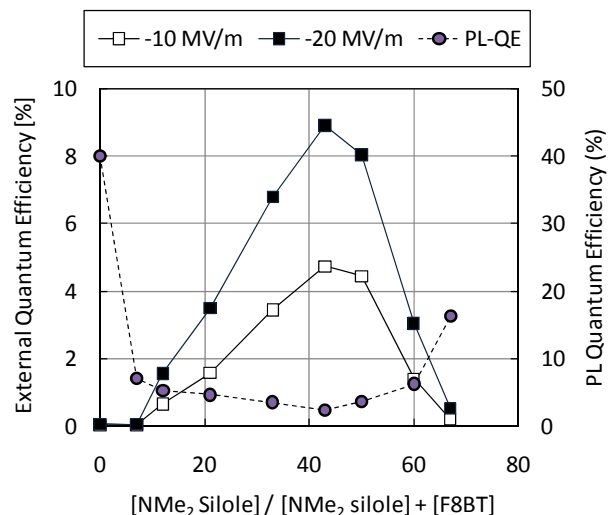


Fig. 5 External quantum efficiency of device and the PL quantum efficiency of neat film as a function of the concentration of NMe<sub>2</sub>-silole in F8BT.

## 5 . 結論

本研究では、青色に選択的に感度を有する有機光電変換素子の高効率化のためにシロール誘導体の添加効果を評価した。今回使用した8種類のシロール誘導体では青～紫外域での選択的かつ高い吸収を有していることが分かった。また、NMe<sub>2</sub>-シロールを用いた素子では2桁程度的大幅な外部量子効率の向上を実現し、塗布法を用いた有機撮像素子の実現に向けた大きな進展が得られた。

## 6 . 謝辞

本紀要はNHK放送技術研究所との共同研究の成果であり、この場を借りて御礼申し上げます。

## 7 . 参考文献

[1] H. Seo, S. Aihara, T. Watabe, H. Ohtake, M. Kubota, and N. Egami, "Color sensors with three vertically stacked organic photodetectors" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, pp.L1240-L1242 (2007).

- [2] B. Lamprecht, R. Thünauer, S. Köstler, G. Jakopic, G. Leising, and J. R. Krenn, “Spectrally selective organic photodiodes”, *Phys. Status Sol. Rapid Res. Lett.*, **2**, pp.178-180 (2008).
- [3] S. Aihara, H. Seo, M. Namba, T. Watabe, H. Ohtake, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, H. Nitta, and T. Hirao, “Stacked Image Sensor With Green- and Red-Sensitive Organic Photoconductive Films Applying Zinc Oxide Thin-Film Transistors to a Signal Readout Circuit”, *IEEE Trans. Electron.*, **56**, pp.2570-2576 (2009).
- [4] T. Fukuda, M. Komoriya, R. Mori, Z. Honda, K. Takahashi, and N. Kamata, “Read-out frequency response of solution-processed organic photoconductive devices”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **504**, pp.212-222 (2009).
- [5] 金海峰, 福田武司, 鎌田憲彦, 石丸雄大, “可溶性金属フタロシアニンを用いた波長選択型有機光電変換素子”, *信学技報*, **109**, pp.37-40 (2010).
- [6] T. Fukuda, R. Kobayashi, N. Kamata, S. Aihara, H. Seo, K. Hatano, and D. Terunuma, “Improvements in Photoconductive Characteristics of Organic Device Using Silole Derivative”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 01AC05 (4pages) (2010).
- [7] T. Fukuda, T. Suzuki, R. Kobayashi, Z. Honda and N. Kamata, “Organic photoconductive device fabricated by electrospray deposition method”, *Thin Solid Films*, **518**, pp.575-578 (2009).
- [8] 小林諒平, 福田武司, 相原聡, 瀬尾北斗, 鎌田憲彦, 幡野健, 照沼太陽, “波長選択型有機光電変換素子におけるシロール誘導体の添加効果”, *信学技報*, **109**, pp.41-44 (2010).
- [9] T. Fukuda, M. Komoriya, R. Kobayashi, Y. Ishimaru, and N. Kamata, “Wavelength-selectivity of organic photoconductive devices by wet process”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C162 (5page) (2009).