



Quantum chemical and experimental study on halogenated copper phthalocyanine for organic photovoltaics application

Kuzumoto, Yasutaka

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2016-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6085号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006085>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

(氏名: 葛本 恭崇 NO. 1)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 葛本 恭崇 _____

専 攻 _____ 電気電子工学専攻 _____

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Quantum chemical and experimental study on halogenated copper
phthalocyanine for organic photovoltaics application
(有機太陽電池応用に向けたハロゲン化銅フタロシアニンに関する
量子化学的および実験的研究)

指導教員 _____ 北村 雅季 _____

(注) 2, 000 字~4, 000 字でまとめること。

有機薄膜太陽電池は軽量、フレキシブル、低コスト、といった特徴があり、その実現が期待されている。有機薄膜太陽電池の実用化に向けた課題の一つには、安定な有機半導体材料の開発が挙げられる。金属フタロシアニンは一般に高安定性の p 型有機半導体材料として知られ、有機トランジスタや有機太陽電池等の様々な有機デバイスへの応用が検討されている。一方、本論文にて注目するハロゲン化銅フタロシアニンは安定な n 型有機半導体材料として知られているが、これらを用いた有機デバイスは良好な特性が得られておらず、材料物性や膜特性の評価検討も十分には行われていなかった。本論文では、安定な n 型有機半導体の材料開発の面から、ハロゲン化銅フタロシアニンの材料ポテンシャルを評価することを目的とした。量子化学計算と実験の両面から、ハロゲン化銅フタロシアニンの電子構造および薄膜物性の評価を行い、ハロゲン化銅フタロシアニンの有機太陽電池応用への可能性について検討した。

本論文は 7 章から構成される。

第 1 章「Introduction」では研究背景として、太陽光発電への注目の高まりについて述べた後、有機薄膜太陽電池の現状と課題等について概説した。また、本論文で注目する銅フタロシアニン(CuPc)とハロゲン化 CuPc について、その特徴や合成方法について述べた。CuPc とハロゲン化 CuPc の特徴を説明するにあたり、CuPc のハロゲン化による最高被占軌道(HOMO)と最低非占軌道(LUMO)の軌道エネルギー変化について量子化学計算から検討した。その結果、ハロゲン化は HOMO および LUMO のエネルギーを低下させる効果があること、およびハロゲン化の中でフッ素化が最も大きく HOMO および LUMO のエネルギーを低下させることを明らかにした。本章の最後にて、本論文の研究目的と論文構成について説明した。

第 2 章「Quantum Chemical Calculation in Organic Electronics」では、有機材料開発および有機デバイス開発における計算の位置付けについて述べた後、量子化学計算の概略を説明した。代表的な計算手法であるハートリー・フォック法や密度汎関数理論について説明すると共に、計算コストと計算精度の関係について述べた。例として、銅フタロシアニンについての計算レベルと分子構造データの実験値との一致度、および計算レベルと計算コストの相関を示し、また、分子サイズの異なる亜鉛フタロシアニン誘導体について同一レベルで計算を行い、分子サイズと計算コストとの相関を示した。

第 3 章「Partially Fluorinated Copper Phthalocyanine toward Band Engineering for High-Efficiency Organic Photovoltaics」ではフッ素化銅フタロシアニン F_xCuPc ($x = 0, 4, 8, 12, 16$) について量子化学計算を行い、その電子構造および振動構造を評価した。特にエネルギー準位に注目し、 F_xCuPc の HOMO および LUMO のエネルギーはフッ素数の増加に伴って減少すること、およびフッ素数が同じ分子においては β 位置換体のバンドギャップが大きくなり、 α 位置換体のバンドギャップが小さくなることを明らかにした。さらに、 F_xCuPc ($x = 0, 8, 16$) については薄膜の分光学的評価を行い、計算で得られた HOMO, LUMO 軌道エネルギー

(氏名：葛本 恭崇 NO. 2)

ギーのフッ素数依存性の傾向が分光学的にも得られることを確認した。

第4章「Electronic Structure and Spectra of Fluorinated Copper Phthalocyanine Dimer: Quantum Chemical Study」では、量子化学計算を用いて $F_xCuPc(x=0, 8, 16)$ ダイマーの電子構造を評価した。ダイマーの両分子の π 共役面が並行である場合についてダイマーのポテンシャルエネルギー面(PES)を算出した。得られた PES から、安定構造になるダイマーの配向は、片方の分子の銅原子がもう片方の分子の銅-窒素原子の直線の直上にある配向であることが予測され、これは実験データがある $CuPc$ と $F16CuPc$ については定性的に実験結果と一致していた。また、PES 上には実験の安定構造とは異なる配向方向にも極小点があり、実験で得られていない安定構造が理論的に存在しうることを示した。また、 $CuPc$ ダイマーについて励起状態計算による吸収スペクトルシミュレーションを行った。 α 結晶相と β 結晶相の $CuPc$ で吸収スペクトルが異なる実験結果を再現でき、これは分子間相互作用によるものと説明できた。さらに、 $F8CuPc$ ダイマーが $CuPc$ と同様の構造変化を起こすと仮定した時、 $CuPc$ と似た吸収スペクトル変化を起こすことが予測できた。

第5章「Structural and Electrical Properties of Fluorinated Copper Phthalocyanine toward Organic Photovoltaics: Post-Annealing Effect under Pressure」では、 $F_xCuPc(x=0, 8, 16)$ の薄膜の成膜条件による構造的特性および電気的特性の変化について検討した。 $CuPc$ 単膜素子については蒸着時の基板加熱によって良好な整流特性が得られた一方、 $F16CuPc$ 単膜素子では整流性が悪く、低い印加電圧で絶縁破壊が生じた。これは表面形状の観察結果と併せて、 $F16CuPc$ の表面凹凸が大きいことに由来するリーク電流および絶縁破壊パスの生成によるものと考察できた。 $F16CuPc$ の単膜素子について、蒸着時の基板温度を室温から徐々に上げていくプロセスによって、絶縁破壊を抑制することができた。 $F8CuPc$ 単膜素子についても低い印加電圧での絶縁破壊と、基板温度を徐々に上げていくプロセスによる絶縁破壊電圧の向上が確認できた。また、 $F16CuPc$ 単膜素子については蒸着後のアニールを 4.1 MPa の加圧下で行う実験を行った結果、劇的に整流特性が改善した。これは、 $F16CuPc$ の表面凹凸を低減できた効果と考えられる。さらに、蒸着後の加圧下でのアニール処理を $CuPc/F16CuPc$ の pn 接合膜について行った結果、 $CuPc/F16CuPc$ 薄膜系での太陽電池特性を得ることに初めて成功した。本章での結果は、 $F16CuPc$ のみならず、表面凹凸が大きいその他の有機薄膜について適用できる可能性がある。

第6章「Work Function of Gold, Silver, and Copper Surfaces Modified using Substituted Benzenethiols」では、チオール修飾による金、銀、および銅表面の仕事関数変化について、5種の置換ベンゼンチオールを用いて系統的に評価した。有機薄膜太陽電池の特性には有機膜-金属電極間のキャリア注入効率も大きく寄与し、電極に用いる金属材料の仕事関数がキャリア注入効率に影響する。そのため、本検討は有機太陽電池の特性向上に向けて有用な知見を与える。用いた置換ベンゼンチオールによって金表面の仕事関数は 4.37 eV(4-(dimethylamino)benzenethiol)から 5.48 eV(perfluorobenzenethiol)まで変化した。銀および

(氏名：葛本 恭崇 NO. 3)

銅表面の仕事関数はそれぞれ 4.15 から 5.61 eV および 4.24 から 5.32 eV まで変化した。置換ベンゼンチオールの金表面修飾反応における反応時間及び反応濃度の金表面の仕事関数への影響を調べた結果、Langmuir の吸着式によって金表面の仕事関数の変化を説明できることを明らかにした。また、修飾金表面の熱的安定性を評価した。373K 以上の加熱で修飾金表面の仕事関数は、未修飾金表面の仕事関数に近づいていくことを確認した。この結果は置換ベンゼンチオール分子が金表面から脱離していることを示している。また、熱脱離スペクトルの分析結果から、金表面からのチオールの脱離には Au-S 結合と S-C 結合の2種類の結合の解離が含まれていることを明らかにした。

第7章「Conclusions」では、第1章から第6章で得た知見から、ハロゲン化銅フタロシアニンの有機薄膜太陽電池応用への可能性について述べると共に、本論文で得た知見を他の材料系に適用できる可能性についても述べた。

以上、本論文では、量子化学計算と実験的検討から、ハロゲン化銅フタロシアニンの電子構造と、薄膜の構造および電気的物性について調べ、その材料ポテンシャルについて評価した。 $CuPc$ のハロゲン化によって、エネルギー準位制御が可能であることを明らかにし、薄膜に対する加圧下でのアニールによって、 $CuPc/F16CuPc$ の pn 膜構造で初めて光起電力特性を得ることに成功した。本論文で得られた結果はハロゲン化銅フタロシアニンの有機太陽電池への応用可能性を示すものであり、ハロゲン化銅フタロシアニン分子を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた有用な指針となる。

氏名	葛本 恭崇		
論文題目	Quantum chemical and experimental study on halogenated copper phthalocyanine for organic photovoltaics application (有機太陽電池応用に向けたハロゲン化銅フタロシアニンに関する量子化学的および実験的研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	准教授	北村 雅季
	副査	教授	藤井 稔
	副査	教授	喜多 隆
	副査	教授	森 敦紀

要旨

将来のエネルギー資源問題を解決するために自然エネルギーを活用した発電技術の開発が重要視されてきている。その中で太陽光発電技術は無尽蔵の太陽エネルギーを活用すると共に、発電時に二酸化炭素を発生しないクリーンな発電技術であるため特に注目を集めている。太陽光発電デバイスの中で、結晶シリコンを代表とする無機系の太陽電池が現在の主流デバイスであるが、有機系太陽電池は軽量で柔軟性を有し、低コストでの作製が可能といった無機系太陽電池にはない特徴を有するため、次世代太陽電池として注目を集めている。有機太陽電池の課題としてデバイスの耐久性の向上が挙げられる。フタロシアニン系材料は高安定性の材料として古くから知られており、有機薄膜太陽電池、有機 TFT、ガスセンサ等への応用が検討されている。フタロシアニン系材料には p 型半導体特性を有するものが多く、それらについては多数の検討がなされているが、n 型半導体特性を示すフタロシアニン材料については十分な検討がなされていない。本論文の研究対象であるハロゲン化銅フタロシアニン類は安定な n 型半導体材料として数種類が知られており、有機太陽電池の耐久性向上に貢献できる候補材料と考えられる。しかしながら、これらを用いた有機デバイスは良好な電気的特性が示されておらず、材料物性や膜特性の評価検討も十分には行われていなかった。本論文では、ハロゲン化銅フタロシアニンの材料ポテンシャルを電子構造や薄膜の構造および電気的物性の観点から評価することを目的とし、ハロゲン化銅フタロシアニンの有機太陽電池応用への可能性について検討している。検討は、量子化学計算と実験の両面から行われている。

本論文は7章から構成されており、以下に各章の内容を示す。

第一章では、有機薄膜太陽電池の概説として、有機薄膜太陽電池の太陽電池分野における位置付けや開発課題、有機薄膜太陽電池に用いられる代表的な有機半導体材料および有機半導体膜の成膜手法等について述べている。また、本論文の研究対象である銅フタロシアニン(CuPc)およびハロゲン化銅フタロシアニンの特徴や合成手法についても述べている。また、本章でハロゲン化銅フタロシアニンの分子軌道エネルギーの置換ハロゲン種依存性について量子化学計算を用いて検討しており、ハロゲン化によってCuPcの最高被占有軌道(HOMO)および最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー準位が低下することと、その減少度合いがフッ素化銅フタロシアニンで最も大きいことを示している。最後に、本章の総括として研究の目的と各章の概略を説明している。

第二章では、有機材料および有機デバイスの開発における計算の位置づけを述べた後、量子化学および量子化学計算についての概説として、量子化学の開発史、代表的な量子化学計算手法、実際の量子化学計算の流れ、量子化学計算の精度と計算コストの関係について論じている。また、計算レベルの異なる量子化学計算をCuPcについて行い、計算レベルと得られる物性値との一致度および計算コストとの関連の評価によって、CuPcの量子化学計算におけるベンチマークとなる結果を得ている。

氏名	葛本 恭崇
----	-------

第三章ではフッ素化銅フタロシアニン($F_xCuPc(x=0, 4, 8, 12, 16)$)の電子構造および振動構造のフッ素数依存性を量子化学計算によって評価している。特に軌道エネルギー準位に注目しており、計算によって各 F_xCuPc 分子の HOMO および LUMO が、フッ素数の増加に従って減少していくことを明らかにしている。また、その減少量はフッ素基の導入位置によって異なることを明らかにしている。 $F_xCuPc(x=0, 8, 16)$ の薄膜の分光測定を行い、計算と薄膜分光測定による軌道エネルギーの傾向が一致することを確認している。即ち有機薄膜太陽電池の特性向上に繋がるバンドエンジニアリングにおいて重要な HOMO および LUMO のエネルギー制御を、フッ素化によって詳細に行うことができることを見出している。

第四章では、量子化学計算から $F_xCuPc(x=0, 8, 16)$ ダイマーの電子構造を評価している。ダイマー中の2分子の配置を変えてエネルギー計算を行いダイマーの分子間配置に対するポテンシャルエネルギー面(PES)を得ている。得られた PES は、実際の結晶構造におけるダイマー配置が PES の極小が存在する軸上にあることから実験と定性的に一致しており、また PES から、結晶分子のダイマー配置以外にもエネルギー的に安定になり得る配置が理論的に存在することを明らかにしている。また、CuPc 薄膜の吸収スペクトルが α 結晶相と β 結晶相で異なることについて、CuPc ダイマーの励起状態計算から解析を行い、吸収スペクトルの変化が分子間相互作用に基づいていることを示している。実験的に結晶構造が知られていない $F8CuPc$ について、 $F8CuPc$ ダイマーが CuPc と同様のダイマー配置変化を起こすと仮定した場合、CuPc ダイマーと同様の吸収スペクトルの変化が起きることを予測している。

第五章では、 $F_xCuPc(x=0, 8, 16)$ の薄膜について、その膜構造および膜の電気的特性の成膜条件依存性を評価している。主に CuPc と $F16CuPc$ について検討しており、本検討で、蒸着時の $120^\circ C$ 基板加熱によって CuPc 単膜素子の電流特性が向上することを示している。また、 $F16CuPc$ 単膜素子について、蒸着成膜時の基板温度を室温から段階的に上げることで低電圧下での絶縁破壊を抑制できることを明らかにしており、蒸着後に加圧下でアニールすることで $F16CuPc$ 単膜素子の整流性の劇的な向上がみられることをさらに明らかにしている。これらは、室温からの段階的な基板加熱あるいは加圧下でのアニールによって $F16CuPc$ 薄膜の表面凹凸を低減できたためと論じている。さらに本検討では CuPc/ $F16CuPc$ の pn 接合素子についても評価しており、pn 膜に対する加圧下アニールによって、CuPc/ $F16CuPc$ の pn 接合素子で初めて太陽電池としての動作を確認している。この結果は、CuPc/ $F16CuPc$ 膜が光起電力効果を示さないことが報告されていた従来の状況から飛躍的に進歩したことを示し、 $F16CuPc$ 膜の太陽電池への適用可能性を示している。また、加圧下でのアニール技術は、膜凹凸が大きい有機膜について有効な技術である可能性があると論じている。

第六章では、ベンゼンチオール類での表面修飾による金、銀、銅の各金属表面の仕事関数変化について検討している。金属の仕事関数は有機デバイスの有機-金属電極界面におけるキャリア注入効率に影響するため、有機太陽電池開発の観点からは、第五章までの有機半導体層の材料あるいは膜の物性に関する検討に対し、本章は有機半導体層-電極間のキャリア注入に関する検討という位置づけである。本章では特に金表面について検討しており、ベンゼンチオール類のダイポールの大きさと反応条件による仕事関数の変化具合と、修飾した金表面の熱的安定性を体系的に評価している。また、金の仕事関数が 4-(dimethylamino)benzenethiol 修飾時の 4.37 eV から perfluorobenzenethiol 修飾時の 5.48 eV まで変化したことを報告している。ベンゼンチオール類の溶液濃度と反応時間による金表面の仕事関数変化を Langmuir の吸着式から説明している。さらに、ベンゼンチオール類で修飾した金電極は、373K 以上の加熱で未修飾の金電極の仕事関数に近づいていくことを示し、加えて、金電極上のベンゼンチオール類の脱離における結合の解離様式が Au-S 結合の解離と S-C 結合の解離の2通り存在することを熱脱離スペクトルの分析結果から示している。

第七章では、ハロゲン化銅フタロシアニンの材料物性および膜物性等について第一章から第六章までで得られた知見を有機薄膜太陽電池応用の観点から総括すると共に、本論文で得られた知見の他の系への応用可能性についても論じている。

本研究は、以上のように、有機薄膜太陽電池材料として期待されるハロゲン化銅フタロシアニンについて、その電子構造と、薄膜の構造および電気的物性を研究したものであり有機薄膜太陽電池の設計について重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の葛本恭崇は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。