

BEANS Project Seminar

有機分子のナノ構造・配列配向制御が創り出す 次世代有機・熱電デバイス

2013年7月4日

BEANS研究所

Life BEANSセンター九州

九州大学

最先端有機光エレクトロニクス研究センター

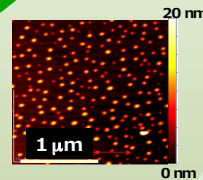
安達千波矢・安達淳治



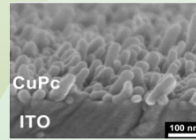
有機・ナノ界面融合/有機高次構造形成



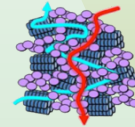
分子配向制御



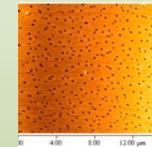
ナノドット
φ40nm



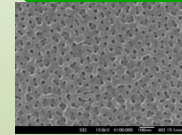
ナノピラー
φ30nm×100nm



ナノグレイン



ナノポア
φ80nm



ナノポーラス
φ20~50nm

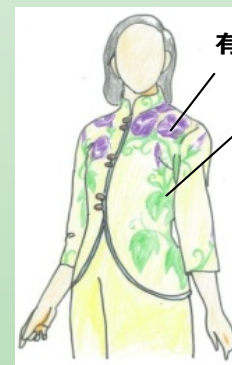
高発光効率の有機EL



有機EL照明&ディスプレイ



有機太陽電池ガラス



有機太陽電池

熱電デバイス

ウェアラブルデバイス



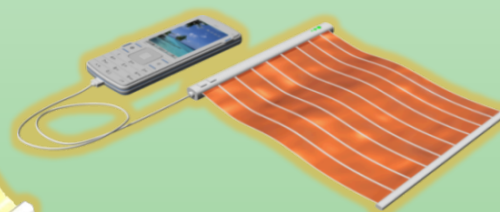
ビル・住宅ガラス



フレキシブルディスプレイ



フレキシブル太陽電池



自動車 (レーフ・リアウィンドウ)

リアウィンドウにも使える
ソーラータイプ

振動を吸収し発電するMEMS

排熱を利用する熱電発電

有機材料融合プロセス技術の研究推進体制 Life BEANS九州

研 究 開 発 項 目	研究開発テーマ	九州 大学	BEANS研究所								
			九州 先端 科学 技術 研究所	九州 工業 大学	3D BEAN S 東北 大学	リン テック (株)	パナソ ニック (株)	大電 (株)	東京 大学	オリ ン パス (株)	(株) デン ソー
研究マネジメント		○	○								
(1B) 有機・ナノ 界面融合 プロセス 技術	(1B)－1 ナノマーキング・配向 制御によるナノ構造形成 【有機太陽電池】	○				○	○	○			
	(1B)－2 トップダウンプロセス によるナノ構造形成 【有機薄膜エッチング】	○			○						
(2B) 有機高次 構造形成 プロセス 技術	(2B)－1 有機分子の構造・結晶 制御による高次構造形成 【有機ELデバイス】	○				○	○	○			
	(2B)－2 ナノポーラス構造形成と熱 電特性評価 【熱電デバイス】	○		○		○					
BEANS 成果促進	赤外線共鳴 アンテナへの適用 【赤外線センサ】	○	○				○		○	○	○

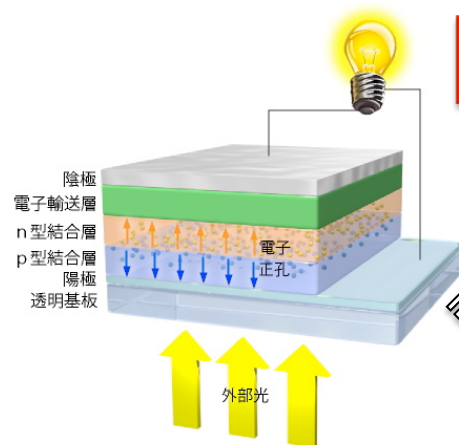
有機材料のナノ構造形成の重要性：有機太陽電池

有機薄膜のナノ構造制御により有機太陽電池の性能を飛躍的に向上させる

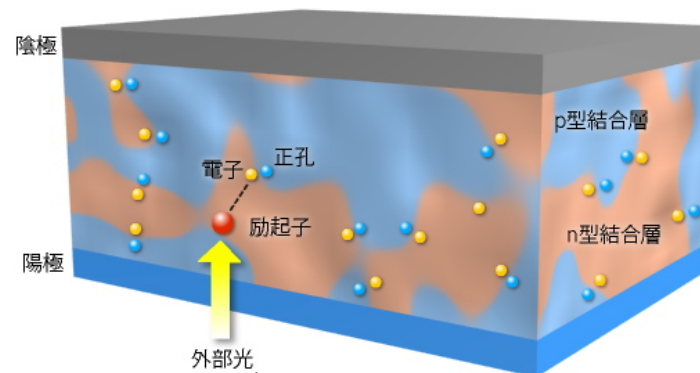
エネルギー変換効率2倍以上！

ナノグレイン制御

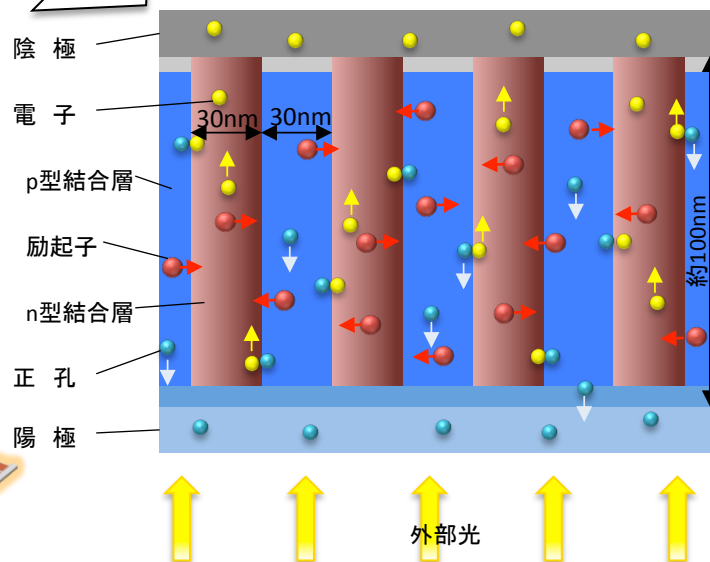
ナノ構造形成



積層型セル構造



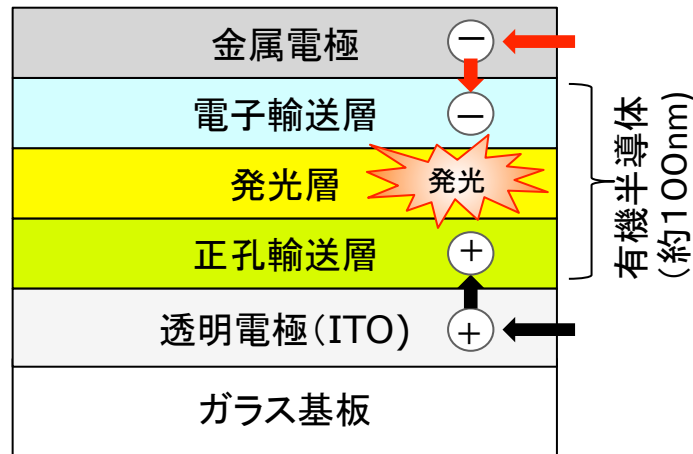
バルクヘテロ
ジャンクション型セル構造



ナノピラー型セル構造

有機材料のナノ構造形成の重要性：有機EL

分子配向により光取り出し効率1.6倍！ 移動度10倍以上！



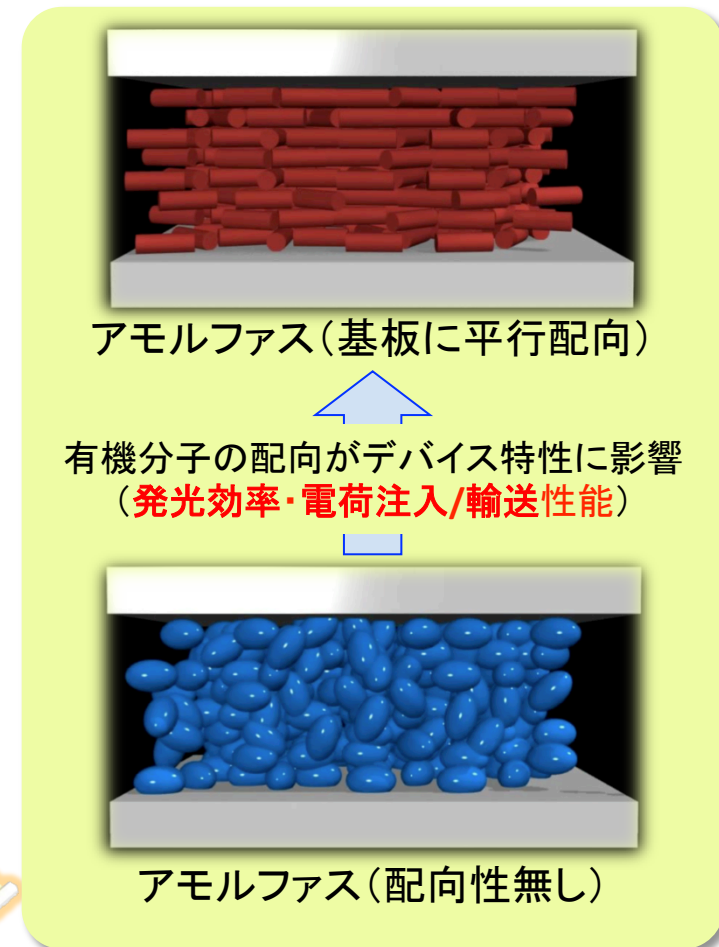
有機ELの発光原理



有機EL照明&ディスプレイ



フレキシブルディスプレイ



分子配向と有機EL特性

有機材料のナノ構造形成の重要性：熱電デバイス

低コスト・大面積・フレキシブル、かつ高性能化をめざす

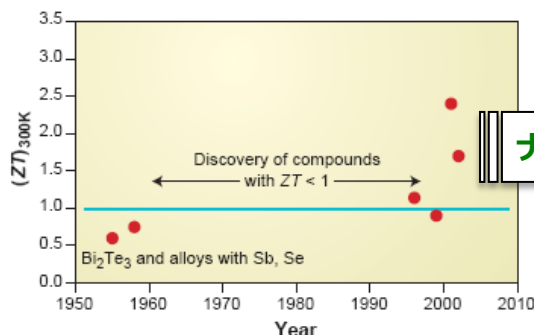
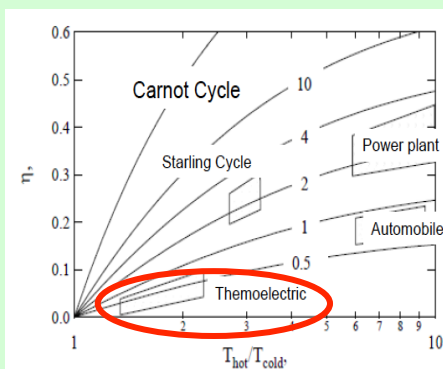
バルク材料の2倍以上の熱電特性を達成！

生活空間にある廃熱を利用できる唯一の方法

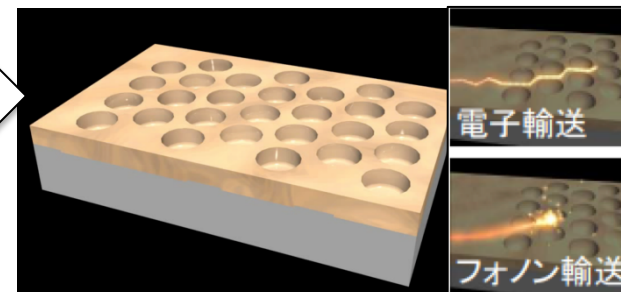
ナノ構造導入によりバルク材料の物性を超える熱電特性を実現

100nm以下のナノポーラス構造による高電気伝導度、低熱伝導度を両立

高効率化
大面積・フレキシブル化



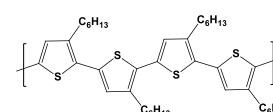
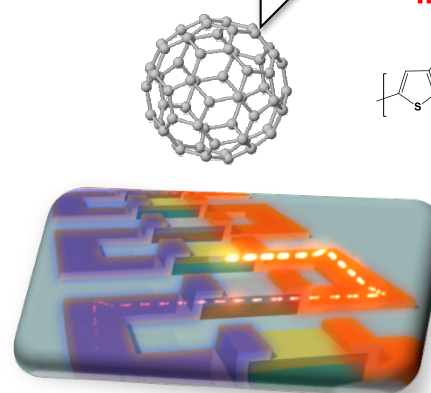
ナノポーラス化



世界トップレベルの有機熱電デバイス

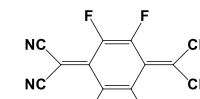
熱伝導度の小さい有機半導体の応用

ナノレベルの膜厚制御と新規デバイス構造による高い熱電特性の達成



Cell_p

Cell_n

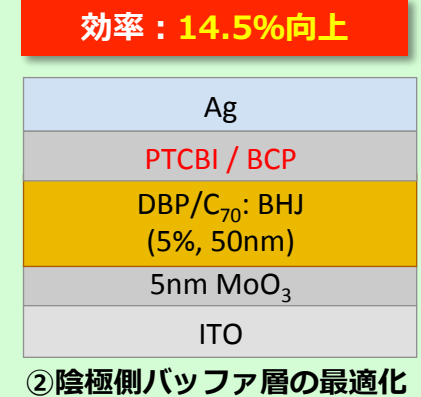
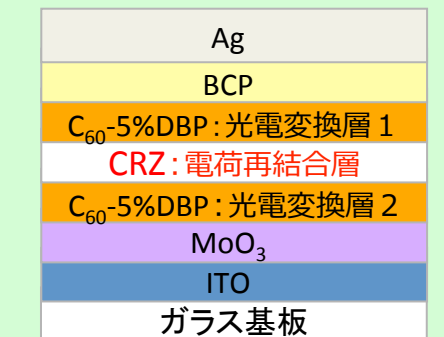
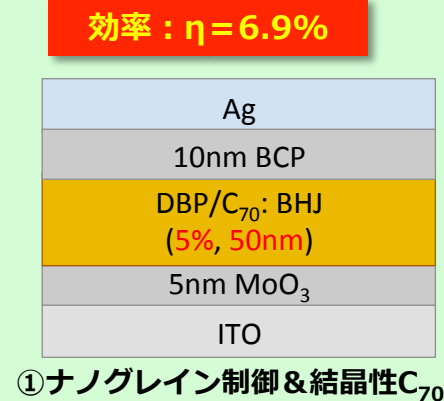
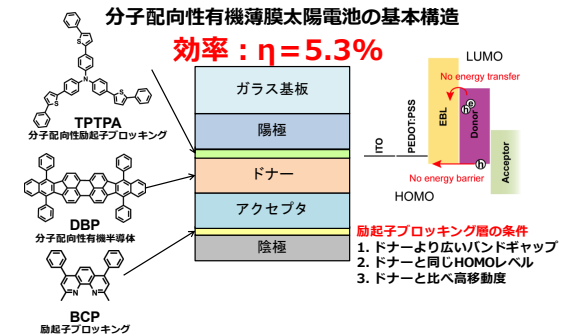
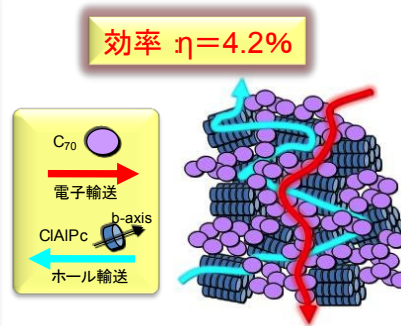
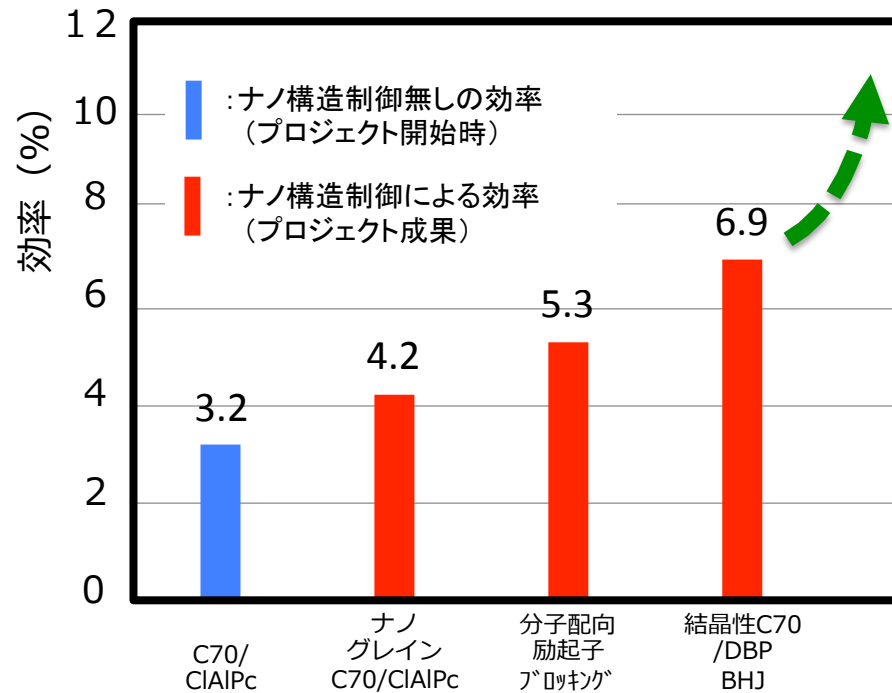


F ₄ -TCNQ (5 nm)
Pentacene (8 nm)
HMDS Substrate
Cs ₂ CO ₃ (5 nm)
C ₆₀ (50 nm)
HMDS Substrate

ナノグレイン・配向制御によるナノ構造形成が 有機太陽電池の変換効率を飛躍的に向上：従来比2.2倍を達成

ナノ構造・分子配向制御により
光電変換効率を従来比2.2倍の
エネルギー変換効率6.9%を達成

デバイス構造最適化、及びタンデム化
の組み合わせで
10%超の高効率化の達成可能性を示す

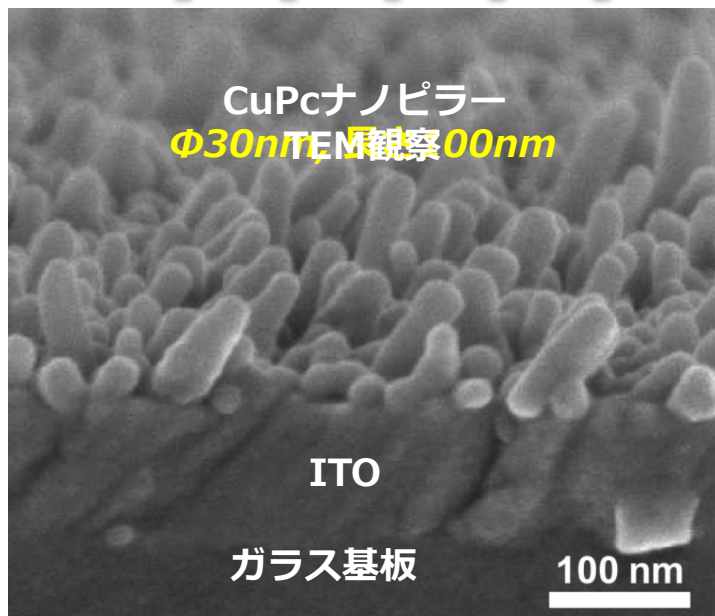
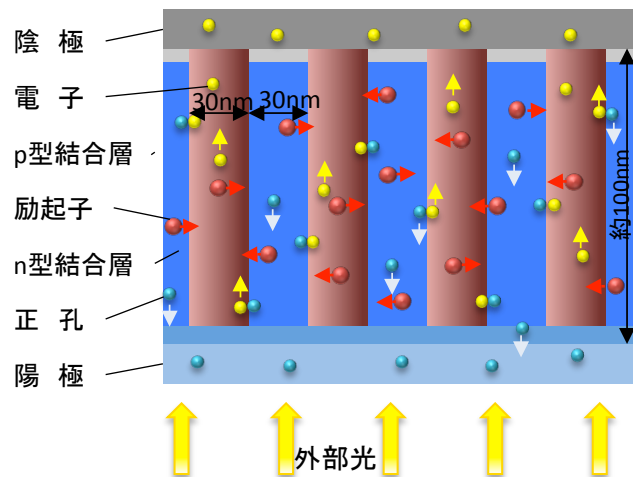


タンデム化により
単層セルに比べ
1.85倍の効率を実現

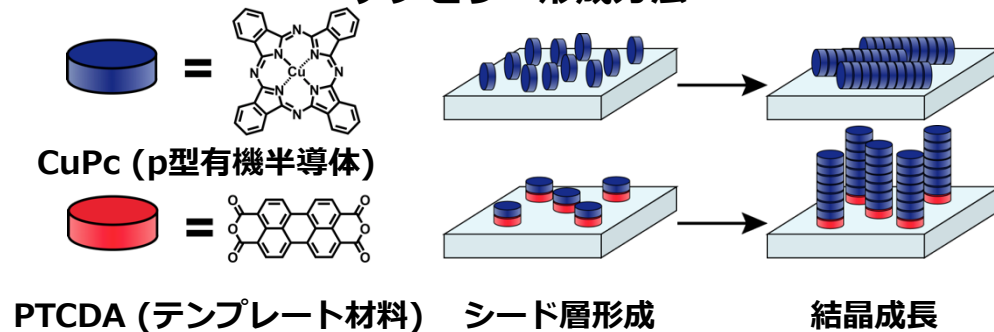
3つの手法を組み合わせで、
効率10%を超える可能性を示唆

有機ナノピラー構造形成と有機太陽電池への応用

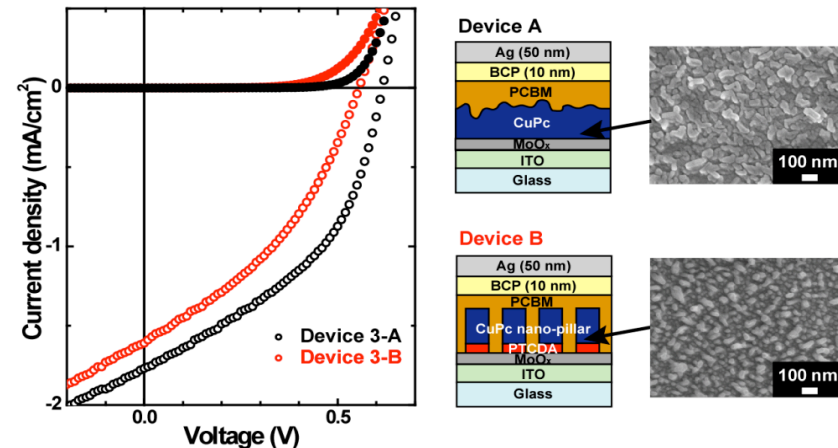
理想的とされる太陽電池構造



ナノピラー形成方法



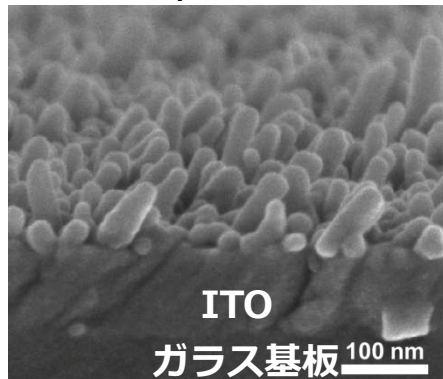
太陽電池特性の比較



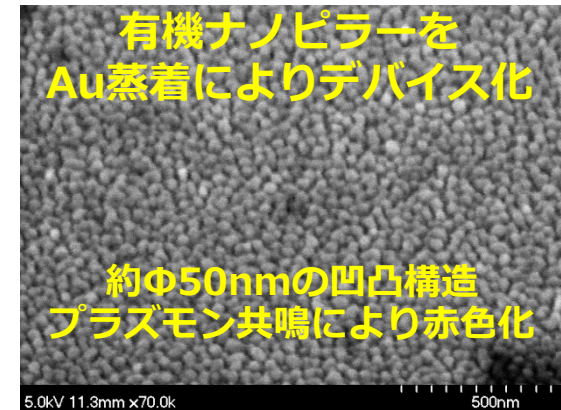
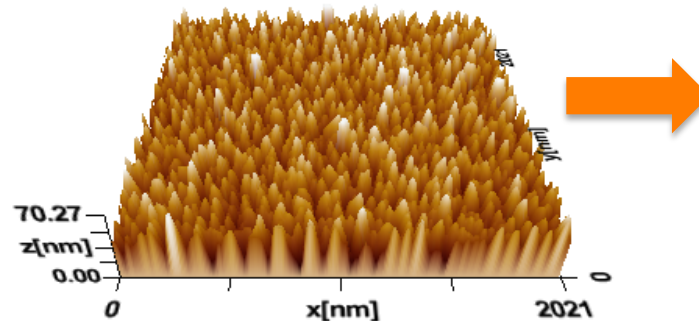
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
ピラーなし	-1.77	0.61	0.43	0.47
ピラーあり	-1.61	0.56	0.37	0.33

プラズモン共鳴アンテナ構造を持つ赤外線センサ 有機ナノピラーの適用により10倍の効果を確認

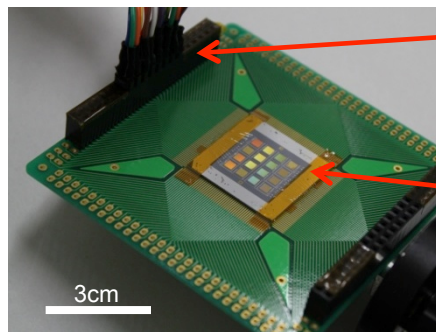
CuPcナノピラー
φ30nm, 長さ100nm



真空蒸着によるSi基板上への
CuPcナノピラー形成に成功



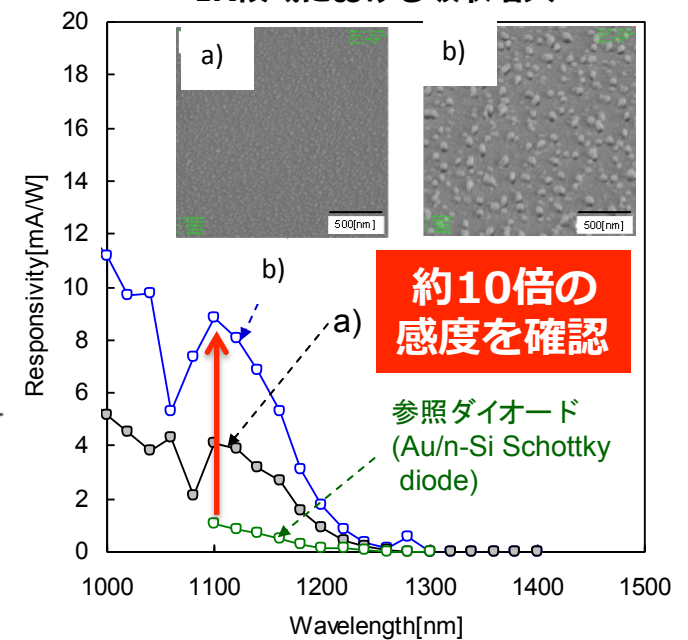
トップダウンによる
Auグレイティング構造形成とアレイ化



CuPcナノピラー利用
Auナノグレイティング



IR領域における吸収増大

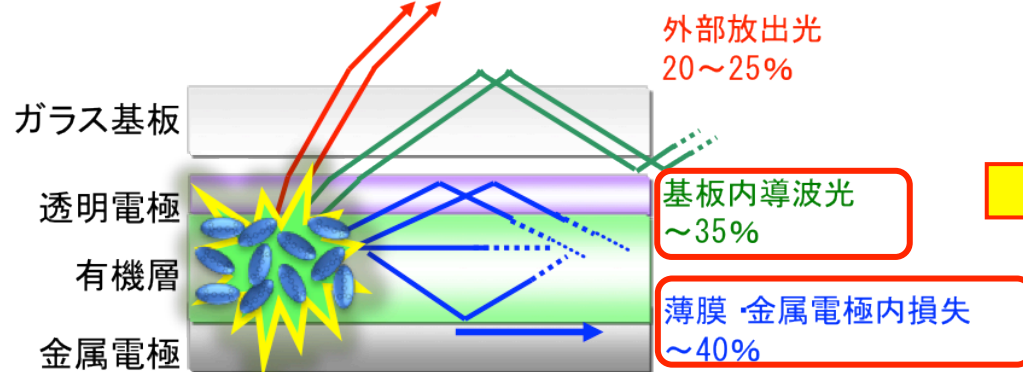


約10倍の
感度を確認

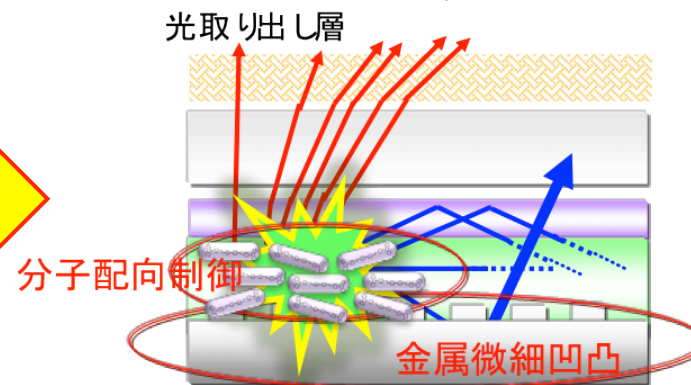
参照ダイオード
(Au/n-Si Schottky
diode)

分子配向・ナノ構造による有機EL光取り出し効率の向上

光の20～25%しか我々の目に届かない

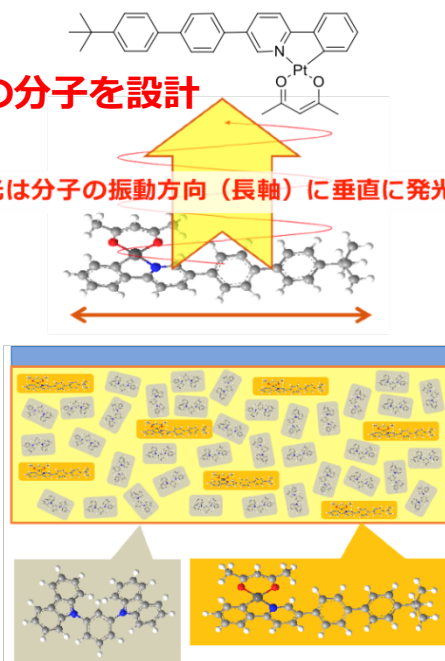


分子配向&ナノ構造で光取り出しアップ

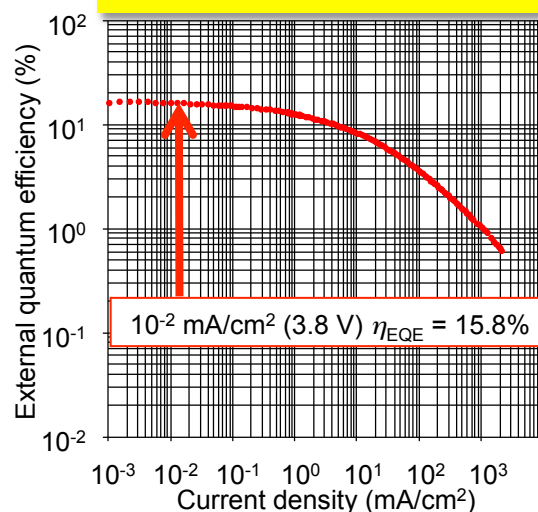


棒状の分子を設計

光は分子の振動方向（長軸）に垂直に発光



内部量子効率：50%
外部量子効率：16%



光取り出し効率：32%
従来比：1.6倍のアップ

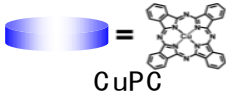
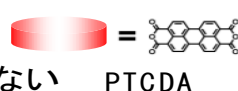
Ag (20 nm)
Mg/Ag (100 nm)
Alq ₃ (40 nm)
BCP (10 nm)
6wt%-e1Pt/mCP (20 nm)
mCP (10 nm)
NPD (40 nm)
ITO
Glass substrate

分子配向・ナノ構造による有機EL光取り出し効率の向上

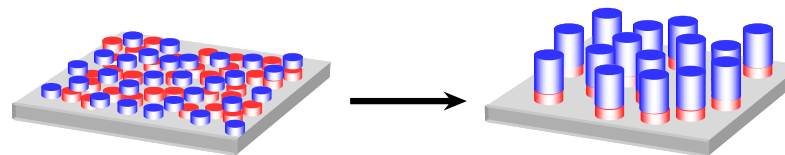
凹凸基板の特徴と作製プロセス

有機ナノピラー

ランダムな微細凹凸
作製時間が面積に依存しない

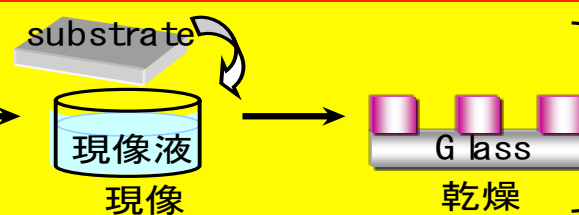
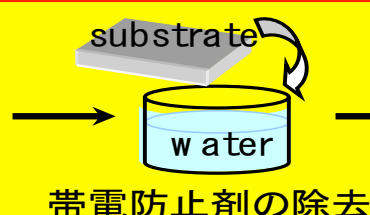


構造: Glass/PTCDA (3nm)/CuPC (3nm)/CuPC (30nm)

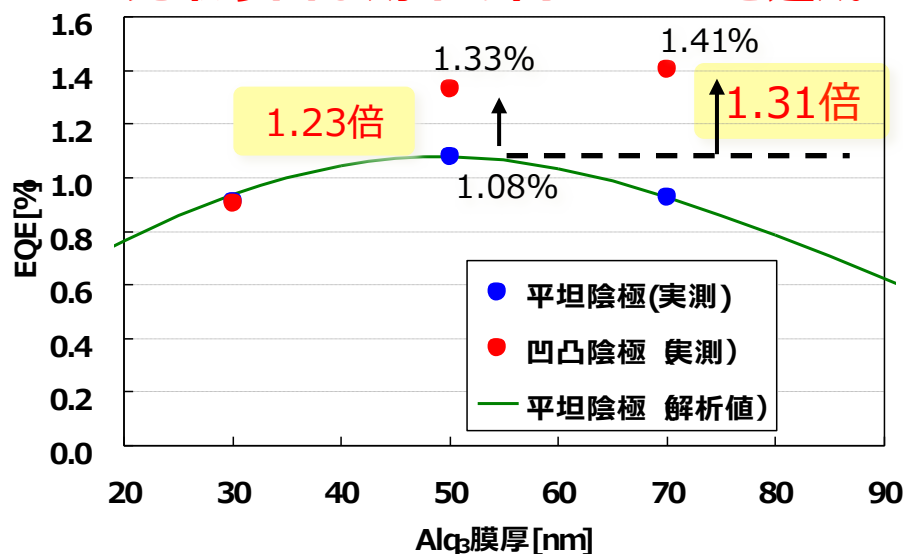
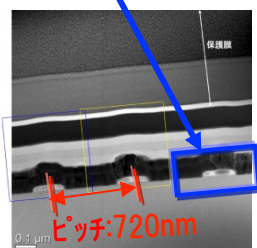
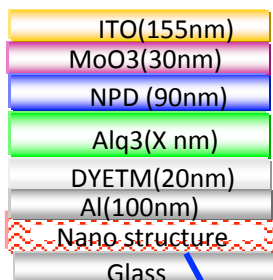


EB リソグラフィー

規則的な微細凹凸
作製時間が面積に依存



光取り出し効率の向上31%を達成



有機EL光取り出し効率

分子配向で1.6倍
ナノ構造導入で1.3倍

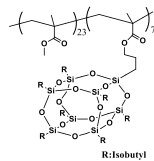
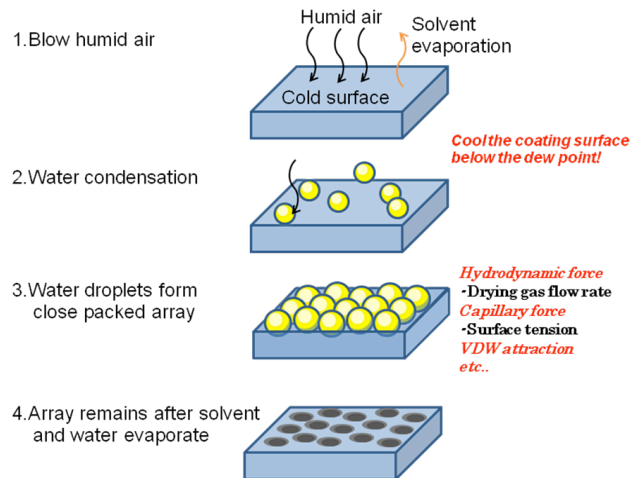
組み合わせにより
更なる効率アップが可能

フレキシブル熱電デバイスの実用化への可能性を示す 有機・無機ハイブリッド熱電素子 p型：ZT1.3、n型：ZT1.5を実現

狙い：100nm以下の均質なナノポア構造をテンプレートとしてナノポーラス熱電半導体を形成

ナノミスト法：80nmのナノポア構造に成功
しかし、膜厚に制限がありデバイス化が困難

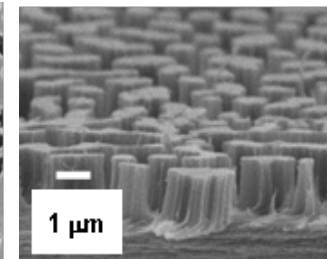
ブロックコポリマー（BCP）をテンプレートとする
有機-無機ハイブリッド材料の熱電デバイス作製



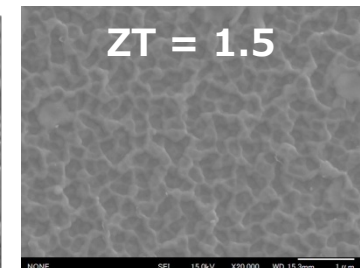
Mn :52100g/mol
Mw :54700g/mol
PDI :1.05

500 nm

BCPによるテンプレート



ナノポーラス熱電素子

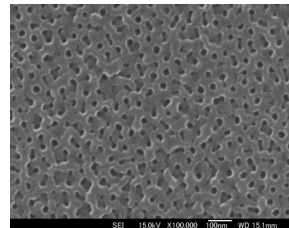


陽極酸化アルミナをテンプレートにZT1.8を達成
しかし、自立膜とならないためデバイス化が困難

ZT=1.8 ★世界トップレベル★

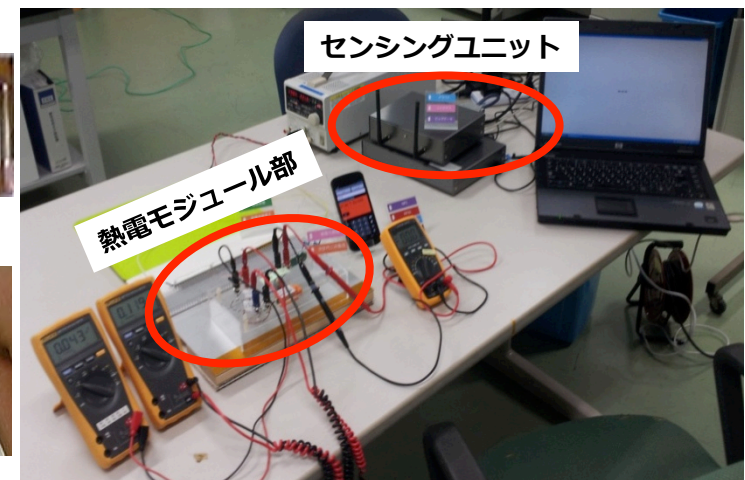


→
B₂Te₃を蒸着



ゼーベック係数 :197.5 μ V/K
電気伝導度 :400S/cm
熱伝導率 :0.25 W/(m·K) / バルク物性値の1/5

試作したフレキシブル熱電デバイスとデモンストレーション

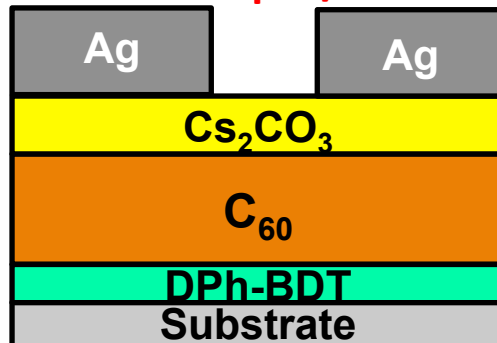


有機半導体応用熱電デバイス 熱電特性（パワーファクター）従来比2桁アップ

機能分離積層型有機薄膜熱電素子で世界トップレベルのパワーファクターを達成

n型 (Cs₂CO₃ / C₆₀ / DPh-BDT)

PF = 27 μW/mK²



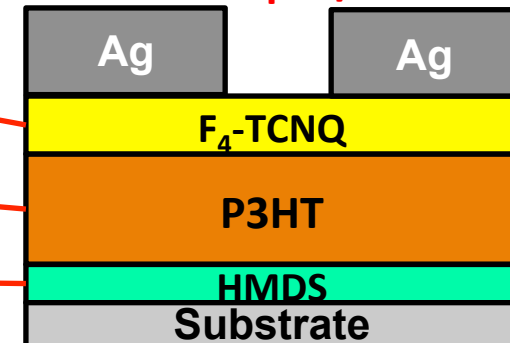
キャリア生成層

キャリア輸送層

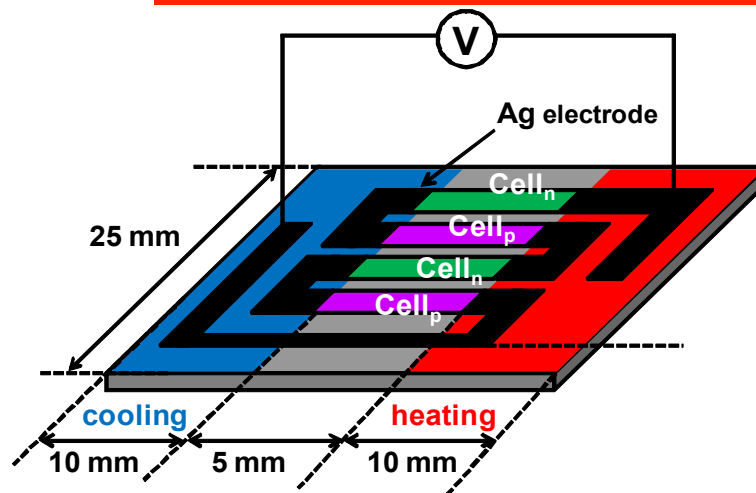
表面改質層

p型 (F₄-TCNQ/P3HT/HMDS)

PF = 20 μW/mK²

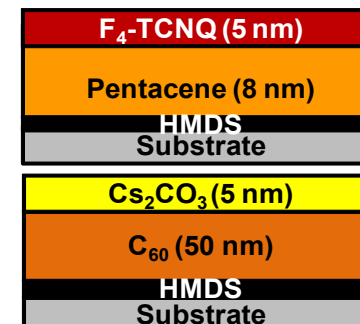


直列有機薄膜熱電デバイスを試作：実用化への可能性を示す



Cell_p

Cell_n



九州大学、及び福岡地域における 有機光エレクトロニクスの産業化への取り組みの紹介

内閣府FIRST（トップ30）プログラム

◆九州大学の安達千波矢教授が国内研究者トップ30に選出!!

- 平成21年に政府が世界のトップを目指すことができる研究課題に対して、1,000億円の大型研究費の支援(5年間)を行う我が国初のプログラム「最先端研究開発支援プログラム(FIRST)」を創設しました。
- 内閣府の内閣総理大臣が議長を務める「総合科学技術会議」により、国内トップ30人の研究者が選定され、iPS細胞で有名なノーベル賞受賞者山中先生やノーベル賞受賞者の田中耕一フェローとともに、関西以西では、唯一、九州大学の安達千波矢教授の研究課題「スーパー有機ELデバイスとその革新的材料への挑戦」が採択(32.4億円)されました。

国が選定した主な研究者トップ30



九州大学 安達千波矢教授
有機ELの世界的権威



京都大学 山中伸弥教授
ノーベル賞受賞者：iPS細胞



島津製作所 田中耕一
ノーベル賞受賞者



◆九州大学が、「最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA)」を設立 (H22.4)

- 九州大学では、安達千波矢教授の研究課題の推進組織として、平成22年4月に、有川総長を総括責任者とする「最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA/通称オペラ)」を設立しました。
- 現在、OPERAでは、国内の産学官の約20機関(現在約200名以上)が共同で、次世代の有機ELデバイスの実現に向けた基礎研究に取り組んでいます。

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター



2011.8 九大伊都キャンパス内にOPERA研究開発拠点を整備(2400m²)



3F: 会議室、光物性、薄膜物性実験室

2F: 研究員居室、物性実験室、有機合成実験室

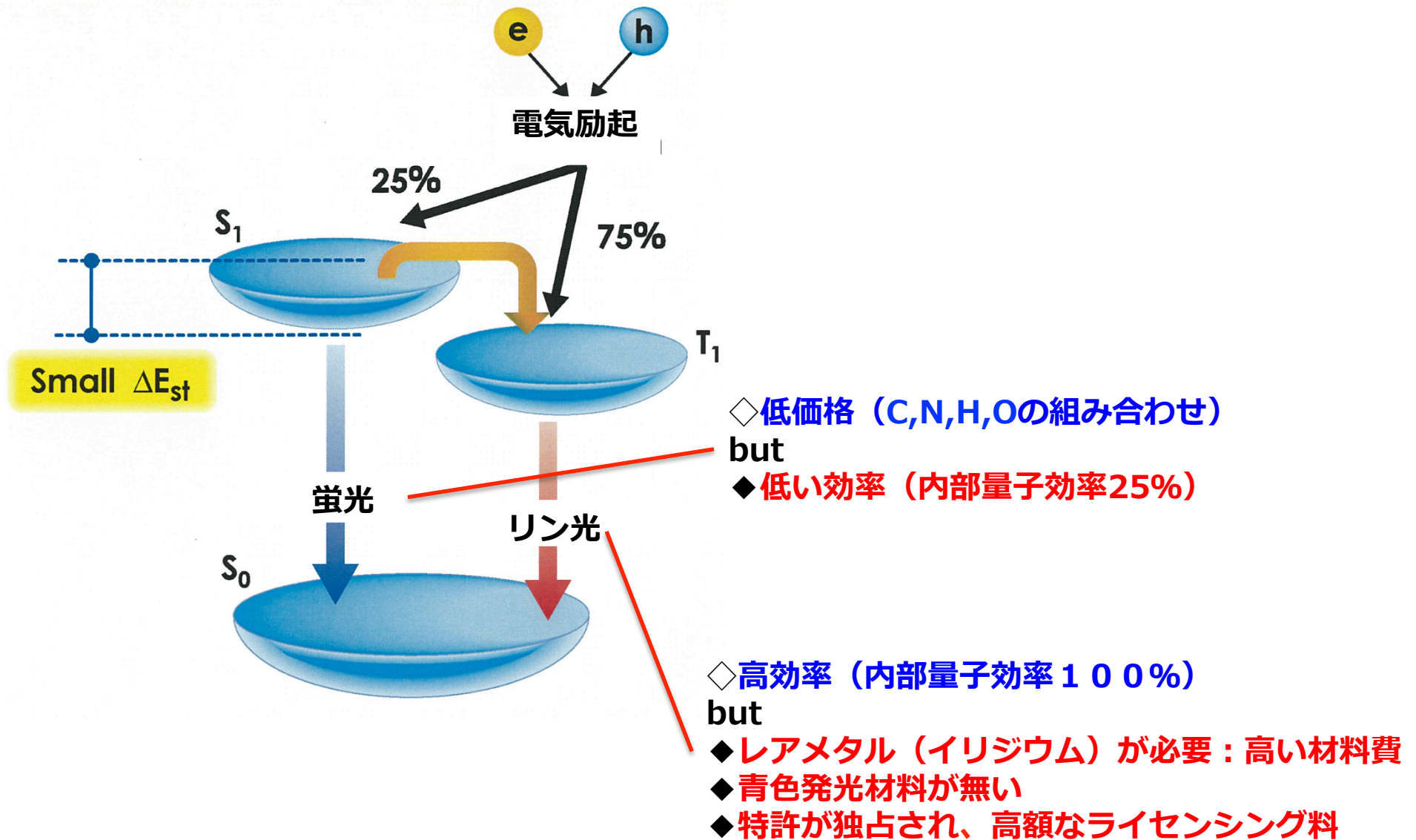
1F: 支援事務室、クリーンルーム（クラス1000）、物性解析室、カフェ



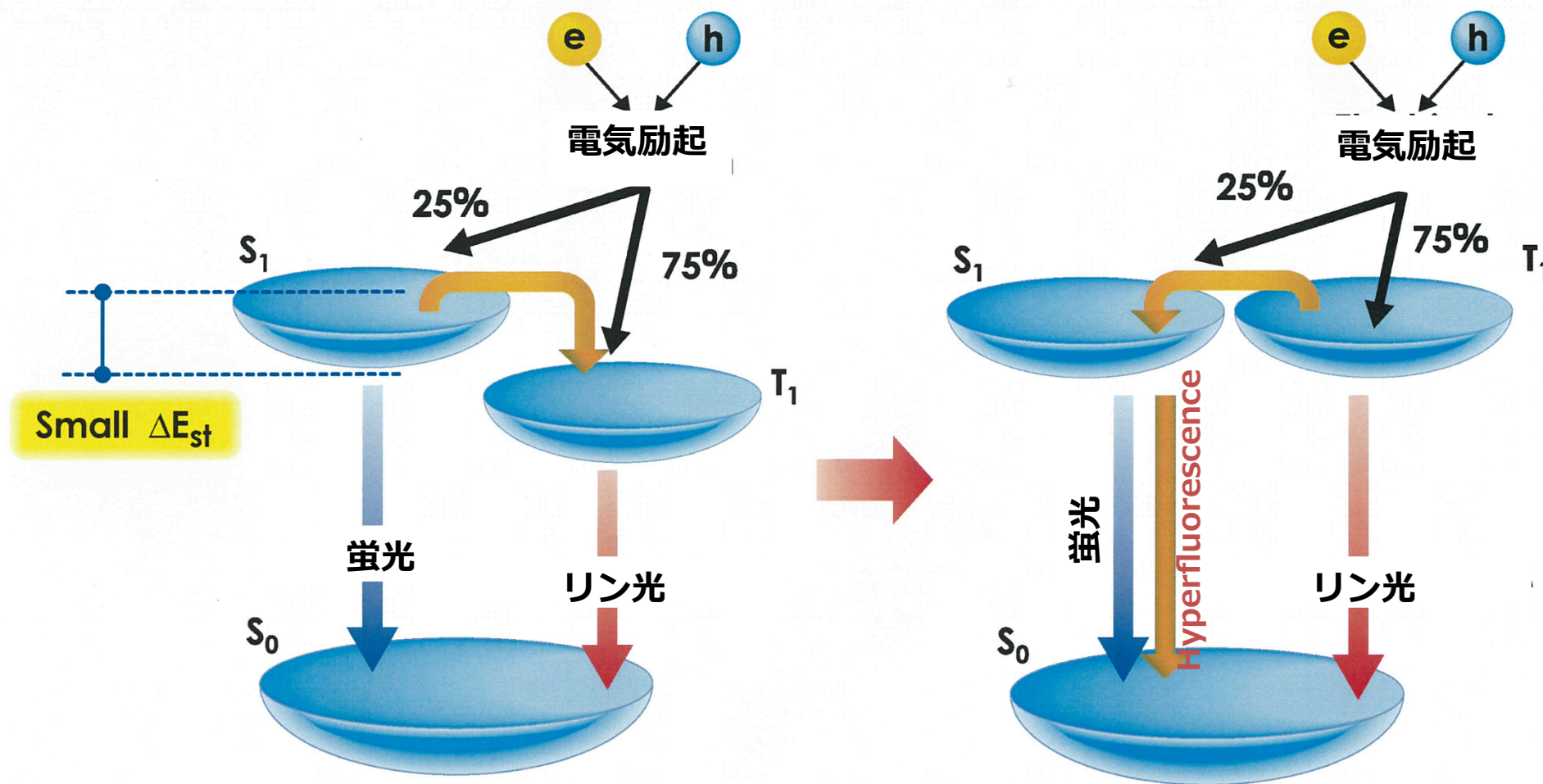
BEANS Laboratory Life BEANS センター九州



第3世代発光Hyperfluorescenceの基本原理



第3世代発光Hyperfluorescenceの基本原理



一重項 (S_1) と三重項 (T_1) の励起状態のエネルギー差 ΔE_{st} を小さくする

T_1 から S_1 に励起子が移動し、 S_1 から発光(Hyperfluorescence)する

効率100%! Hyperfluorescence の開発に成功!

nature

International weekly journal of science

Home | News & Comment | Research | Careers & Jobs | Current Issue | Archive | Audio & Video | For

Current Issue | Letters | Article

NATURE | LETTER

日本語要約

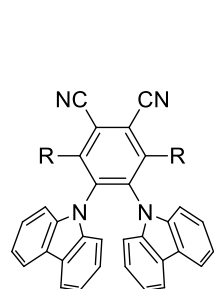
Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence

Hiroki Uoyama, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroko Nomura & Chihaya Adachi

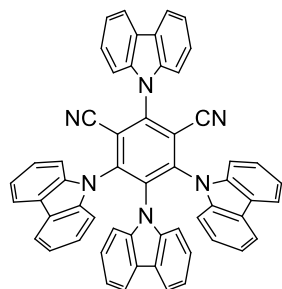
Affiliations | Contributions | Corresponding author

Nature 492, 234–238 (13 December 2012) | doi:10.1038/nature11687

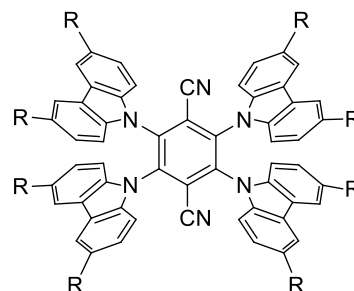
Received 20 July 2012 | Accepted 18 October 2012 | Published online 12 December 2012



4CzPN: R = carbazoyl
2CzPN: R = H



4CzIPN



4CzTPN: R = H
4CzTPN-Me: R = Me
4CzTPN-Ph: R = Ph

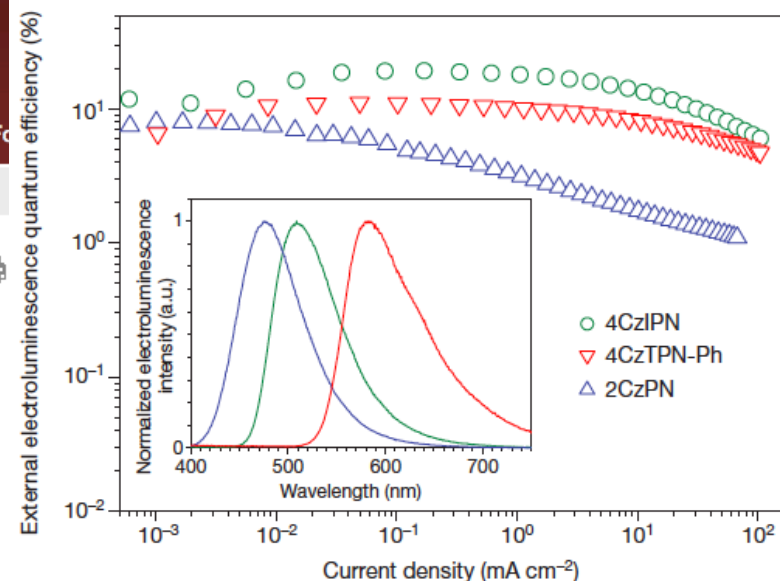


Figure 5 | Performance of OLEDs containing CDCB derivatives. External electroluminescence quantum efficiency as a function of current density for OLEDs containing 4CzIPN (green circles; error within 1.5%), 4CzTPN-Ph (red triangles; error within 1.0%) and 2CzPN (blue triangles; error within 1.0%) as emitters. Inset, electroluminescence spectra of the same OLEDs (coloured accordingly) at a current density of 10 mA cm⁻².

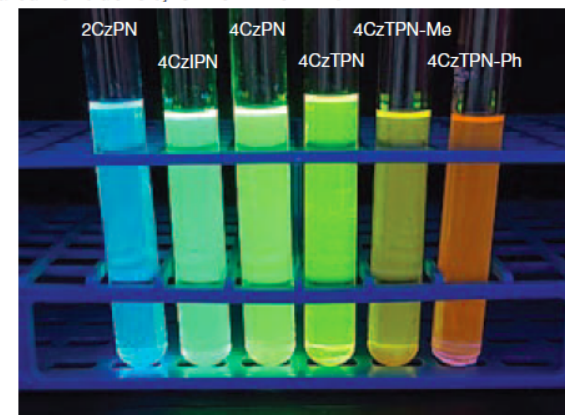


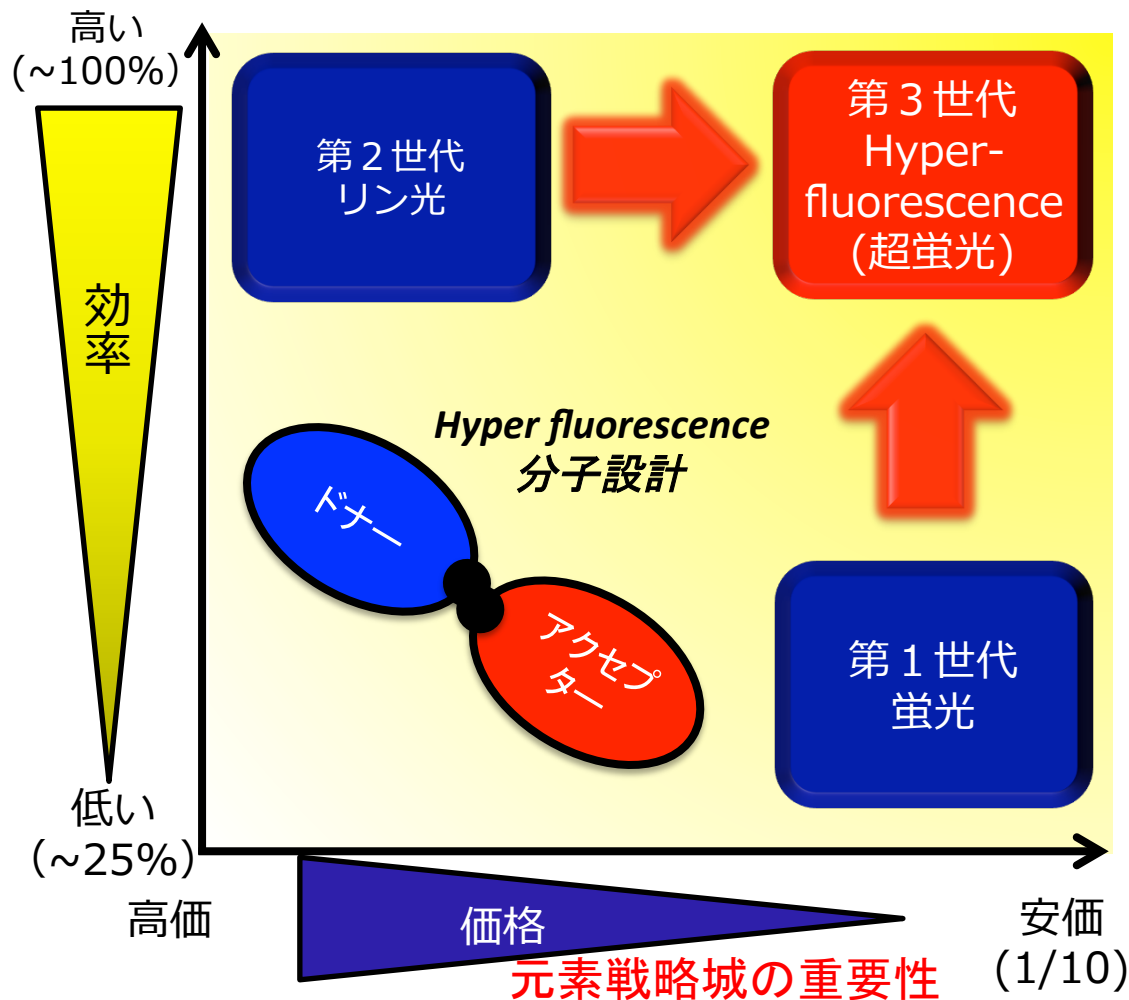
Figure 3 | Photoluminescence of the CDCB series. a, Photoluminescence spectra measured in toluene. b, Photograph under irradiation at 365 nm.



BEANS Laboratory Life BEANS センター九州



Hyperfluorescenceの実用化加速：全発光材料を置き換える



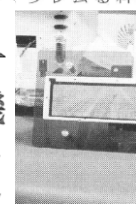
2012.12.13
日刊工業、朝日新聞、西日本新聞各社報道

2012. 12. 13 日刊工業新聞 28面

次世代照明機器向け 有機EL発光材を開発 九大 レアメタル不使用

九州大学先端有機光
エレクトロニクス研究セ
作ディンフレイ

九大が開発した
有機EL用発光
材料を使った
LED照明機器は、
従来の有機ELに
比べて、レアメ
タルを含まない
ため、レアメタル
の不足による価格
上昇のリスクが
低減される。今
後は、LED照明
機器の普及を促
すことが期待さ
れる。



有機EL 新素材を開発

九州大学先端有機光エ
レクトロニクス研究セ
ンターは、次世代
のディスプレイや照明に
て注目される「有機EL」
の発光材料を、レアメタル
の不足による価格上昇の
リスクを低減させるため、
低コストで高効率な有機
ELを開発することに成功
した。

九大研究センター

有機ELは、レアメタルを
含むため、レアメタルの
不足による価格上昇の
リスクが高くなる。今
後は、LED照明機器の
普及を促すことが期待
される。

九州大学先端有機光エ
レクトロニクス研究セ
ンターは、次世代の
ディスプレイや照明に
て注目される「有機EL」
の発光材料を、レアメ
タルの不足による価格
上昇のリスクを低減さ
せるため、低コストで
高効率な有機ELを開
発することに成功した。
今後は、LED照明機
器の普及を促すことが
期待される。

九州大学先端有機光エ
レクトロニクス研究セ
ンターは、次世代の
ディスプレイや照明に
て注目される「有機EL」
の発光材料を、レアメ
タルの不足による価格
上昇のリスクを低減さ
せるため、低コストで
高効率な有機ELを開
発することに成功した。
今後は、LED照明機
器の普及を促すことが
期待される。

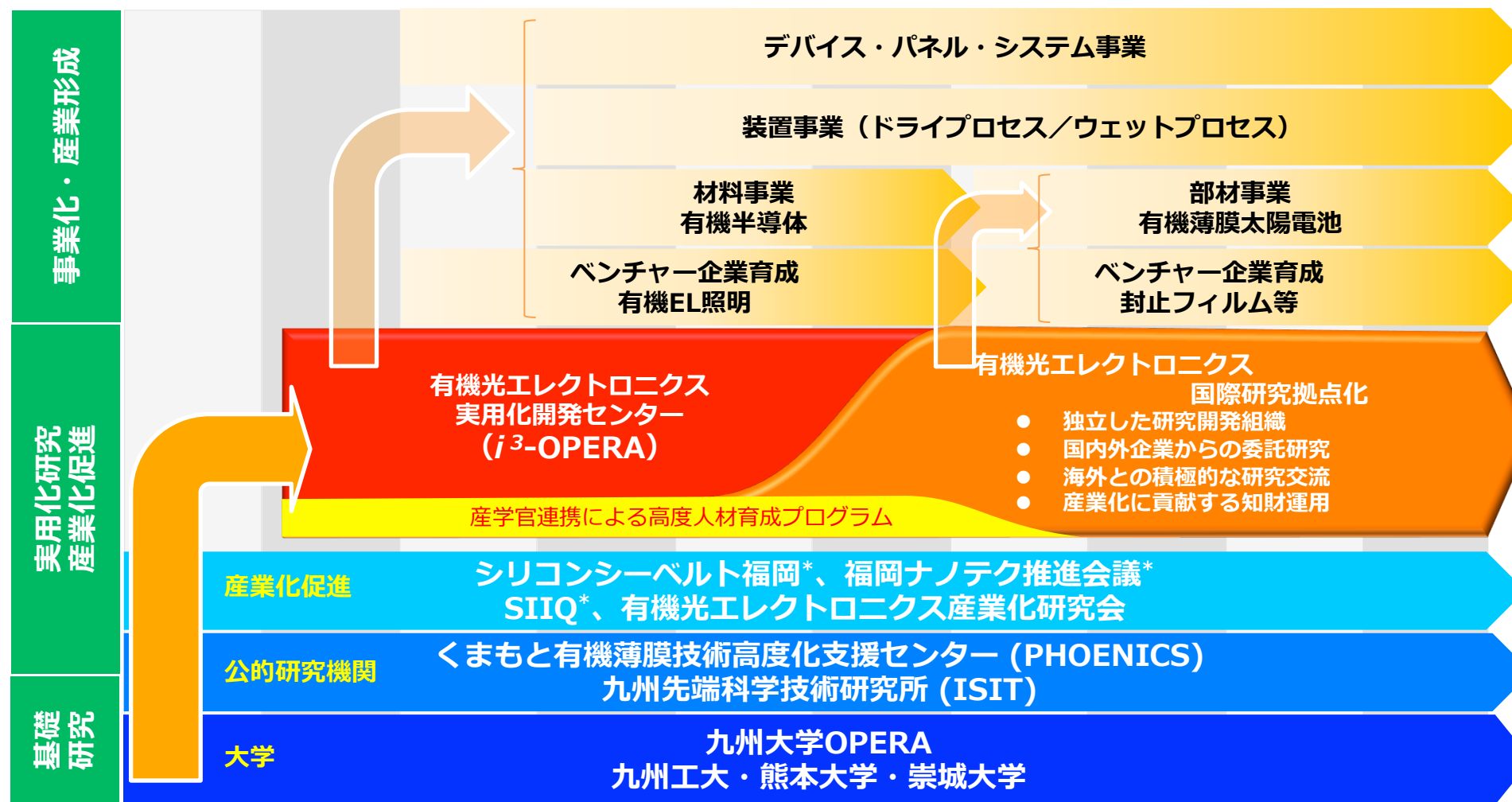
イリジウム、プラチナ等のレアメタルを必要としない安価な芳香族化合物で高効率な発光を実現
リン光材料の実用化への課題「高い」「安定供給への不安」「特許問題」の三重苦を一気に解消
全ての発光材料の置き換えを狙い、実用化の加速させ、わが国の国際競争力を向上させる



福岡県産業・科学技術振興財団（ふくおか I S T）が経産省の補助金を受け2013年4月に開設
九州大学、福岡県、福岡市、九州先端科学技術研究所の協力を得て推進
大学の先端研究の成果を企業との共同開発を通し実用化を加速させる

i³(i-cube) : Industry, International, Incubation

産業化促進体制の構築



* シリコンシーベルト福岡

: http://www.silicon-seabelt.org/index_e.html

* 福岡ナノテク推進会議

: <http://www.nano-fukuoka.jp/english/english.html>

* SIIQ

: <http://www.siiq.jp/en/index.html>

有機太陽電池で発電し有機ELで発光

オール有機半導体による光→電、電→光変換

有機太陽電池
発電効率
PCE=7%

有機EL
発光効率
EQE>32%

たためる薄膜太陽電池

九州大学などの産学連携で、有機太陽電池は住宅の壁や携帯用機器への応用が期待される。新しい薄膜太陽電池の性能を高められる製造技術を開発した。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。

「シリコン並み」発電効率にメド

九州大学などの産学連携で、有機太陽電池は住宅の壁や携帯用機器への応用が期待される。新しい薄膜太陽電池の性能を高められる製造技術を開発した。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。

九州大学などの産学連携で、有機太陽電池は住宅の壁や携帯用機器への応用が期待される。新しい薄膜太陽電池の性能を高められる製造技術を開発した。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。2011年、有機太陽電池の性能を大きく向上させた。

2011.1.24: 日経新聞
次世代有機太陽電池
に関する新聞記事

ビル・住宅ガラス

自動車 (ルーフ・リアウィンドウ)

