

V-2 ①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討

ボトムアップ型の有機高次構造形成プロセス技術として、本項ではナノインプリント技術を利用した有機ナノ構造体形成の検討を行った。また、ナノインプリントを施した有機ナノ構造体テンプレートに対し、異なる有機材料の充填プロセスの検討も行った。有機ナノ構造体形成および充填プロセス技術の評価手段としては、これらナノ構造を有する有機太陽電池デバイスを作製し、光電変換特性を測定した。ナノインプリントによる構造体のサイズとしては、有機半導体中の励起子拡散長である数 10 nm 程度であることが望ましく、本稿では 100nm 以下のピッチサイズのナノ構造体形成プロセスおよびその間隙への有機材料充填プロセス検討の成果と今後の課題を報告する。

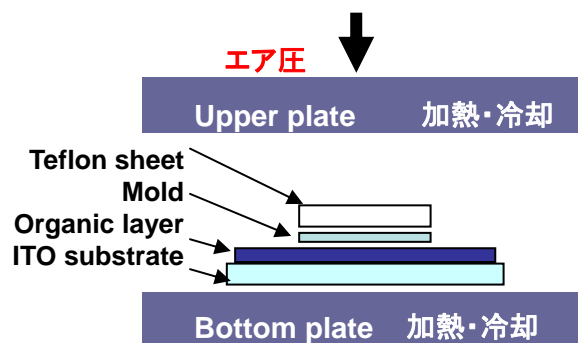
(1B)-1-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成

有機材料に対するナノインプリントの手法のひとつとして、光硬化性の樹脂を光透過性の石英ガラスなどからなるモールドでインプリントし、紫外線照射によってインプリントされた樹脂を硬化させる UV インプリントが挙げられる。しかし一般に太陽電池材料として用いられる有機半導体に紫外線を照射すると、分子の結合が切断され導電性が失われるという欠点がある。その他のナノインプリント手法としては、有機材料の熱可塑性を利用した熱ナノインプリントがある。そこで、有機太陽電池材料自体へのナノインプリントには、熱ナノインプリントによる型形成を試みることにし、有機半導体の特性を維持しつつナノオーダーに制御された構造形成プロセスの構築を目標とした。具体的には、100 nm 以上のピッチの形成には市販のインプリントモールドを用い、100 nm 以下のピッチのモールドには、アルミの陽極酸化法により作製したものを用いた。

(1B)-1-1-1 熱ナノインプリント装置による有機テンプレート作製プロセス

有機薄膜材料へ均質なムラのないナノ形状をインプリントするために熱インプリント装置を導入した。インプリント駆動用の最大一次空気圧は 0.8MPa（荷重約 6kN に相当）であり、平行出が可能な上下プレートを急速加熱・冷却出来る装置構成をとった（図①-(1B)-1-1.1 参照）。装置全体は窒素雰囲気下のグローブボックス

ス内に設置され、サンプルの大気暴露なしのインプリントプロセスを可能とした。



図①-(1B)-1-1-1.1 熱ナノインプリント装置概略図

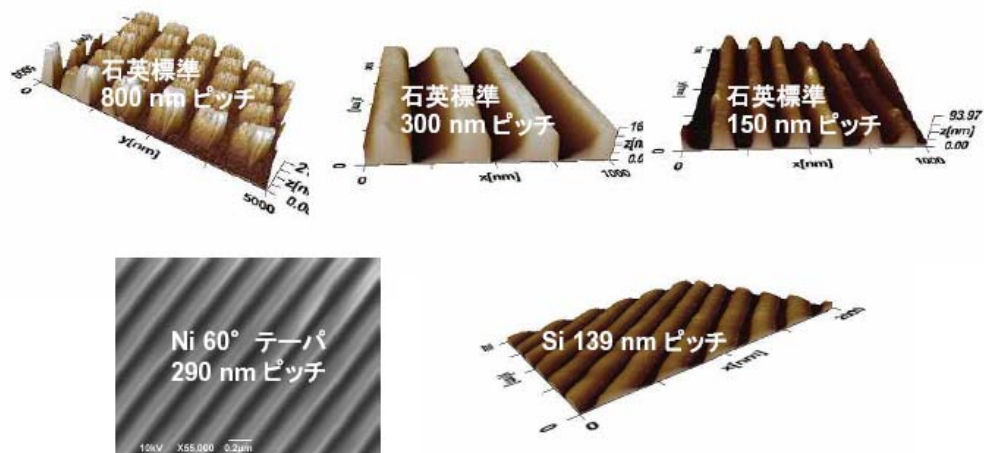
有機薄膜のナノインプリントには、表①-(1B)-1-1-1.1 に示すような各種タイプのモールドを使用した。モールドは原則としてインプリント前に離型処理を施した [ダイキン HD-1101TH (石英用) および HD-2101TH (Ni 用)]。また、プレートとモールド間に緩衝シートを置くことでインプリントのムラを防止できることがわかった。緩衝シートの種類としては (a) グラファイトフォイル (b) シリコンゴム (c) テフロンを使用した結果、テフロンシートがムラ防止に最も効果的であった。

表①-(1B)-1-1-1.1 使用モールド一覧

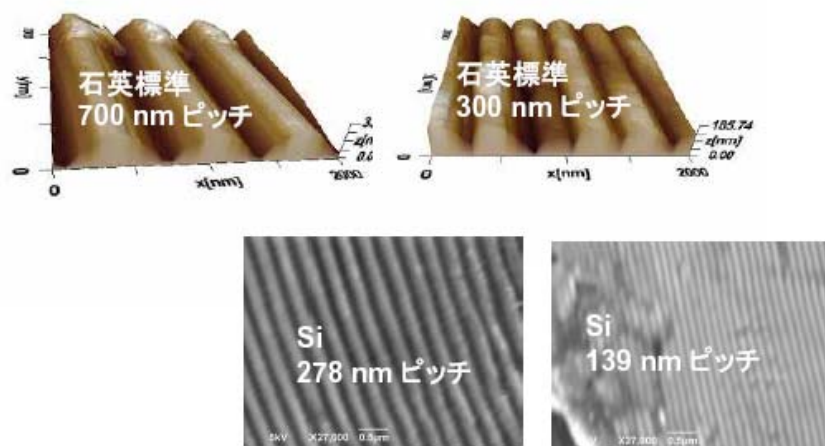
タイプ	石英標準	Ni 60° テーパ	Ni 凹凸	Si 凹凸①	Si 凹凸②
パターン	各種	L & S	L & S	L & S	L & S
ピッチ	各種	290 nm	290 nm	278 nm	139 nm
深さ	各種	180 nm	140 nm	110 nm	60 nm

上記装置とモールドを用いて、真空蒸着法あるいはスピコート法で作製された代表的な有機材料薄膜サンプルでナノ構造体テンプレートを作製した。図①-(1B)-1-1-1.2 から図①-(1B)-1-1-1.5 に作成した有機薄膜テンプレートの代表例 [poly-3-hexylthiophene (P3HT), [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), copper phthalocyanine (CuPc), 4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine (2T-NATA), pentacene] の

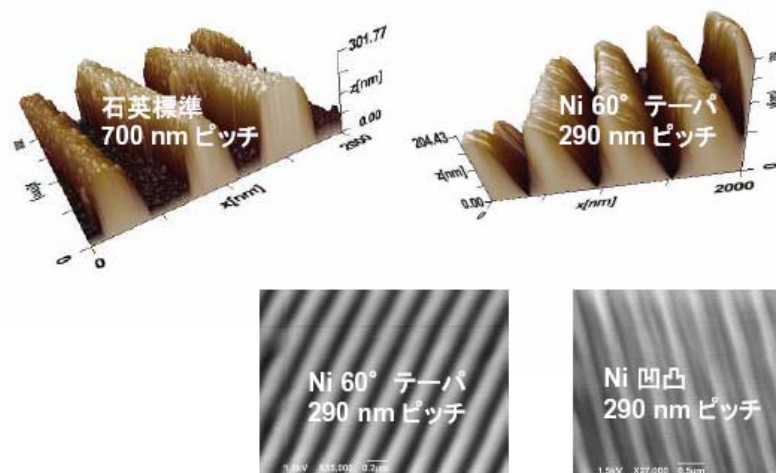
AFM および SEM 像を示す。



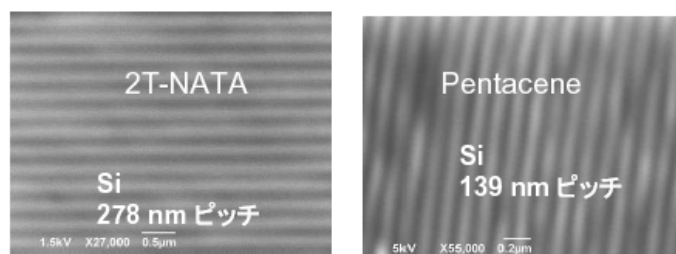
図①-(1B)-1-1-1.2 P3HT ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.3 PCBM ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.4 CuPc ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.5 2T-NATA および pentacene ナノ構造体テンプレートの SEM 像

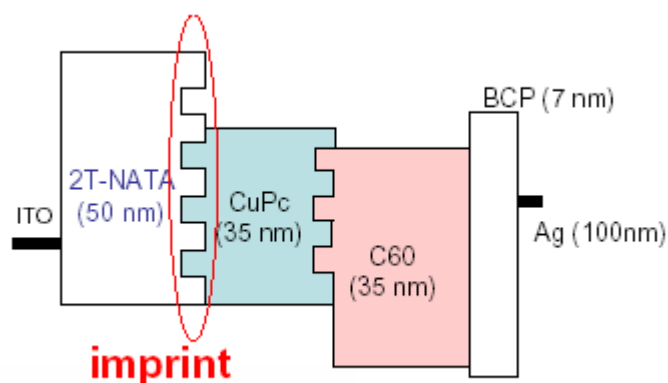
傾向として、適度な温度でガラス転移を起こす P3HT や 2T-NATA をインプリント後に室温まで急冷することで良好なナノ構造テンプレートが作製できた。ガラス転移を起こさない CuPc や PCBM 等の有機薄膜であっても適度に大きな押し圧を与えることによってナノ構造テンプレートが作製可能なことがわかった。表①-(1B)-1-1-1.2 に代表的有機薄膜サンプルのナノテンプレートを 5 mm 角サイズで作製する際におけるインプリント条件を示す。

表①-(1B)-1-1-1.2 使用モールド一覧

有機薄膜	P3HT	PCBM	CuPc	2T-NATA
温度	110 °C	室温	室温	110 °C
一次圧	0.2 MPa	0.8 MPa	0.8 MPa	0.6 MPa

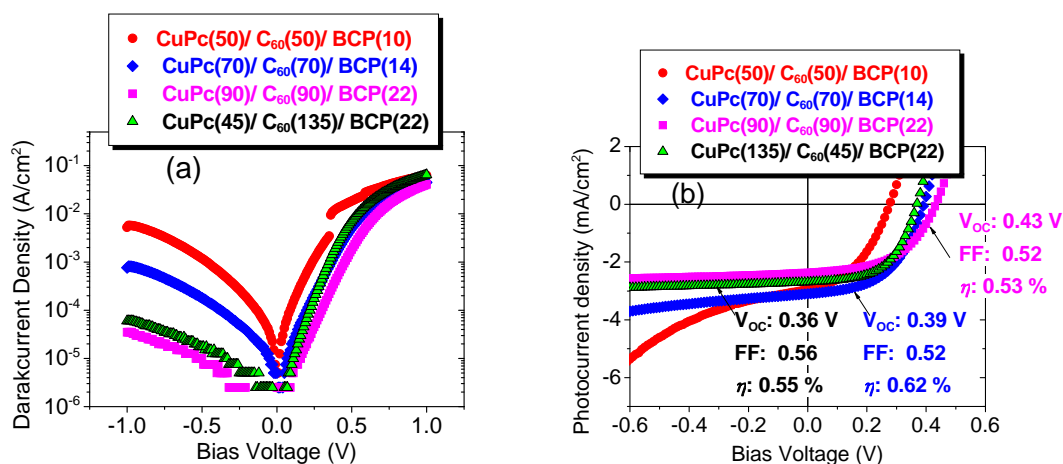
(1B)-1-1-2 熱ナノインプリント有機太陽電池評価

熱ナノインプリントされた有機薄膜をテンプレートとして太陽電池を作製した場合、光励起によるキャリア発生箇所であるドナー・アクセプター界面の面積が増大することが期待できる。また、ナノインプリントによって制御された理想的なドナー・アクセプター界面構造では、発生したキャリアが陽極と陰極に取り出される際の障害がない。しかし、ナノインプリントプロセスで使用する離型剤や、意図しない塵・汚れの付着などがドナー・アクセプター界面でのキャリア発生を妨げる可能性もある。そこで本稿では、図①-(1B)-1-1-2.1 に示すような 2T-NATA をテンプレートとしたナノインプリント太陽電池作製を試みた。この構造は CuPc と C60 界面に直接インプリントせず、下地の 2T-NATA をテンプレート上に上記ドナーとアクセプターを蒸着することで、下地ナノ構造を CuPc/C60 界面まで引き継ぐことを目的としている。



図①-(1B)-1-1-2.1 2T-NATA をテンプレートとしたナノインプリント太陽電池のエネルギーダイヤグラム

図①-(1B)-1-1-2.2 に、Si 凹凸 279nm ピッチモールドを使用して作製したナノインプリント太陽電池の特性を示す。標準膜厚である CuPc: 35 nm、C60: 35 nm のサンプルではセルが短絡して特性を測定することが不可能であったので、膜厚をそれぞれ 50 nm から 135 nm まで厚膜化させた。



図①-(1B)-1-1-2.2 Si 279nm ピッチモールドを使用したナノインプリント太陽電池の
(a) 暗電流-電圧特性と (b) 光電流-電圧特性

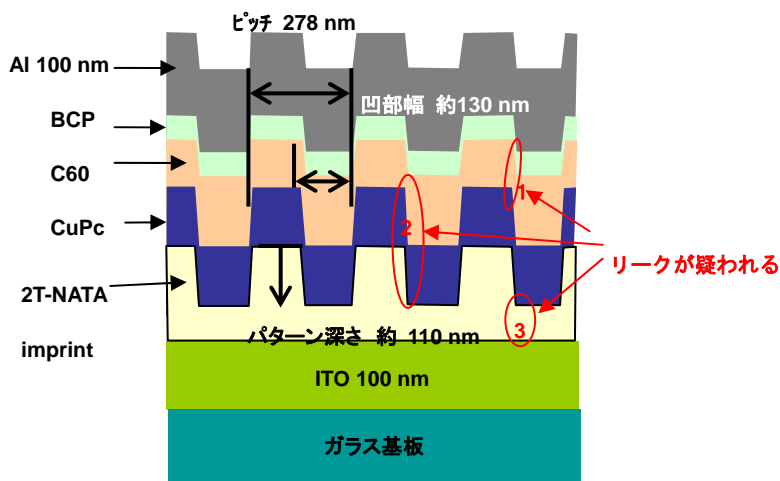
図より膜厚を厚くするに従い暗電流-電圧特性におけるリーク電流は減少していき、それに伴い光電流も減少していることがわかる。光電流減少の第一の要因は厚膜化による直列抵抗の増大であると考えられる。また厚膜化によって、セル内部における光吸収効率の最適平面が、ドナー・アクセプター界面から遠く離れていることも要因のひとつであろう。よってナノインプリント太陽電池の厚膜化はその電池特性において開放電圧の増大には寄与するが、変換効率の増大には寄与しないことがわかった。それぞれの膜厚において算出された太陽電池特性を表①-(1B)-1-1-2.1にまとめる。

表①-(1B)-1-1-2.1 ドナー・アクセプター膜厚とナノインプリント太陽電池特性の関係

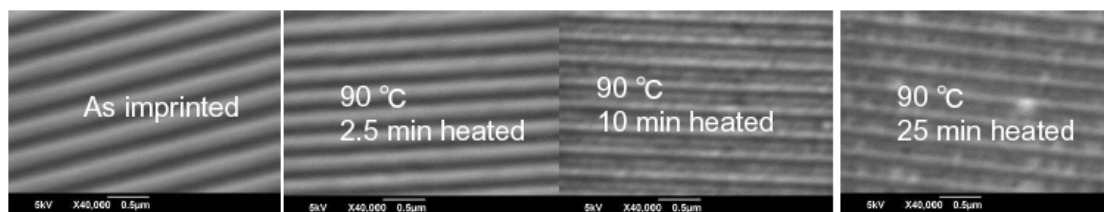
CuPc膜厚	C60膜厚	V_{oc} (V)	η (%)
50	50	0.27	0.35
70	70	0.39	0.62
90	90	0.43	0.52
45	135	0.36	0.55

ナノインプリントされた太陽電池における大きなリーク電流の原因としてはナノ構造の凹凸が深すぎて、そのエッジ部分でダイオード特性が破られることが考えられる[図①-(1B)-1-1-2.3 参照]。そこで Si 凹凸 279nm ピッチモールドでナノイ

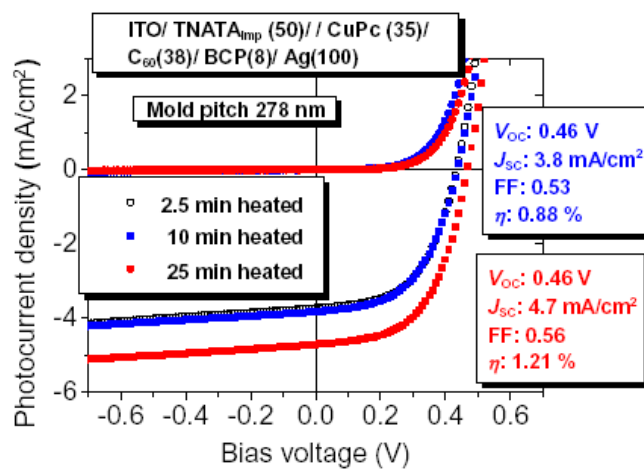
ンプリントされた 2T-NATA テンプレートをホットプレートで加熱し、凹凸を鈍らせたところ、凹凸が鈍るに従い標準膜厚のセルにおいても短絡がなくなり、良好な太陽電池特性が現れることがわかった[図①-(1B)-1-1-2.4 および 図①-(1B)-1-1-2.5 参照]。



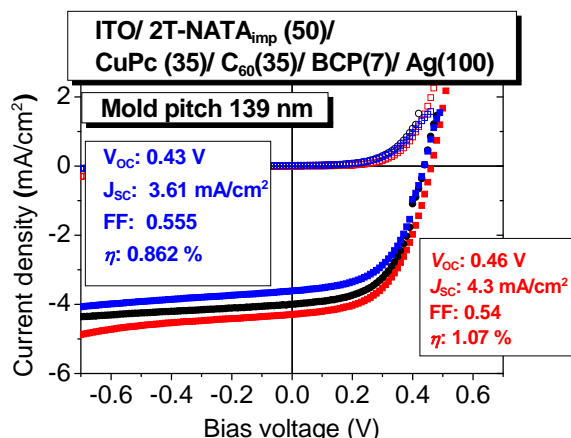
図①-(1B)-1-1-2.3 リークするナノインプリント太陽電池断面想像図



図①-(1B)-1-1-2.4 熱処理された 2T-NATA テンプレート表面の SEM 像



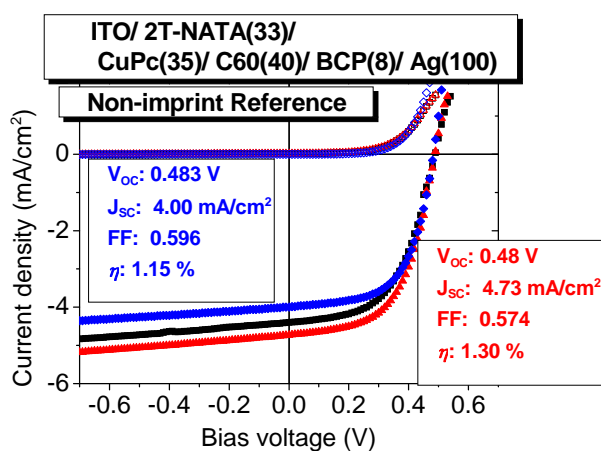
図①-(1B)-1-1-2.5 熱処理された 2T-NATA テンプレートを用いた太陽電池セル特性



図①-(1B)-1-1-2.6 Si 139 nm ピッチモールドを使用したナノインプリント太陽電池の光電流－電圧特性

上記の結果は、ナノインプリントのパターン深さとセル短絡特性の密接な関係を示唆する。そこで、モールドの凹凸深さが 60 nm と比較的浅い 138 nm ピッチの Si モールドを用いて、同様に 2T-NANA ナノインプリント太陽電池セルを作成した。図①-(1B)-1-1-2.6 に示すように、このセルでは 2T-NANA テンプレートに熱処理を施さなくても良好な太陽電池特性が得られた。

ここで比較のため、上記ナノインプリント太陽電池とほぼ同一のセル構造とプロセスで作製され、インプリントを施さなかったリファレンスセルの太陽電池特性を図①-(1B)-1-1-2.7 に示す。また表①-(1B)-1-1-2.2 にナノインプリント太陽電池特性とリファレンス太陽電池特性の比較を示す。



図①-(1B)-1-1-2.7 リファレンス太陽電池の光電流－電圧特性

表①-(1B)-1-1-2.2 ナノインプリント太陽電池特性(a)とリファレンス太陽電池特性(b)の比較

(a) Imprint					(b) Nom-imprint				
セル#	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	セル#	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	0.43	3.6	0.56	0.86	1	0.48	4.0	0.60	1.15
2	0.43	4.0	0.57	0.97	2	0.48	4.4	0.55	1.17
3	0.46	4.3	0.54	1.07	3	0.48	4.7	0.57	1.30

この特性比較よりナノインプリントされた太陽電池においては、その効率がインプリントによって向上したとは言えず、現条件下ではむしろリファレンス特性に比べ効率が低下している傾向が見られる。ナノインプリントされたセルのSEMによる表面観察では、ドナー・アクセプター層の蒸着後もセル表面は凹凸形状を保っており、これによりpn界面も凹凸形状を成している、すなわちpn界面の面積はインプリントされていない場合に比べ増大していることは明らかである。しかしながら、ナノインプリントされたセルからはpn接合面積の増大による光短絡電流の増加傾向は確認出来ない。この理由としては(i)ナノインプリントされた際のpn界面が光吸収の最適面からずれている、(ii)電極間に存在する電界と平行な向きのpn界面での電荷分離が効率的に起こっていない、(iii)pn界面の凹凸形状が電子と正孔の移動にとって最適ではなく再結合が生じている等、様々な要因が推察され、その現象解明が今後の課題である。

(1B)-1-1-3 まとめと今後の課題

本稿では各種の有機薄膜材料に対して、熱ナノインプリントプロセスを用いてナノ構造体テンプレートが作製可能であることを示した。作製したナノ構造体テンプレートは有機太陽電池デバイスに応用することが可能であるが、デバイスの短絡を招きやすいという問題も露呈した。解決手法としてはまず、凹凸の深さが適当なモールドにてテンプレートを作製することが考えられる。また、現状としてはナノインプリントによるpn接合面積の増大から期待される太陽電池特性向上の結果が得られていない。今後はナノインプリント太陽電池のドナー・アクセプター層の膜厚を変化させ、またサイズと形状の異なるモールドでナノインプリントした場合の特性比較を行い、その現象を解析してゆく必要があるものとする。その他、今後はUVナノインプリントプロセスを活用した有機太陽電池の検討も

バリエーションとして試み、より高性能なナノインプリント太陽電池の実現を目指してゆく。

(1B)-1-1-4 陽極酸化法によるナノポーラスアルミナテンプレートの作製

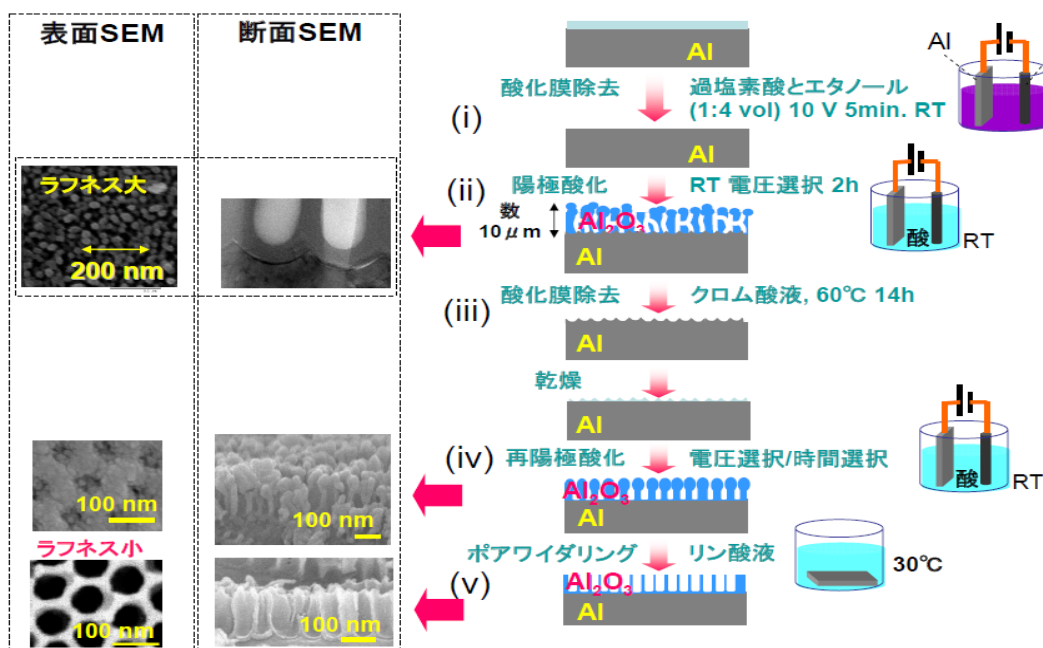
大面積且つ 10 nm から 100 nm の微小ピッチを有するインプリント用モールドの作製は、電子線リソグラフィなどの手法では、時間やコストがかかり過ぎるため困難である。一方でアルミの陽極酸化法では、10 nm から 100 nm のポーラス構造を任意の大きさで大面積に形成することが可能である。このため、10 nm から 100 nm のインプリント用モールドとして、アルミを陽極酸化することによって得られるナノポーラスアルミナ膜を検討した。以下、アルミナのナノポーラス構造を有するモールドの作製手順に関して述べる。

図①-(1B)-1-1-4.1 にポーラスアルミナ作製の手順を示す。高純度アルミシート（フルウチ化学社製 99.99%）を過塩素酸とエタノールの混合溶液（1 : 4 vol）で室温 10V の条件で 5 分間処理し、表面の酸化膜除去を行った(i)。その後、時間を置かず、硫酸またはシュウ酸の水溶液の浴中で、図①-(1B)-1-1-4.2 (a)に示す電圧と溶液濃度の条件で、アルミシートを陽極に、カーボン電極を陰極として、室温で 2 時間の間陽極酸化処理を行った。このように処理することで、アルミシートの表面にポーラスナノ構造が形成される (ii)。このようにして得られる酸化膜のナノ構造はヘイズが大きく、ポーラス構造も一様ではないため、充填の評価の阻害因子となると考えられる。このため、一度この酸化膜を除去した後、再度陽極酸化反応を行うことで、低ヘイズ且つ均一なポアを有する陽極酸化膜の作製を行った^{1)~3)}。(ii)の陽極酸化された状態の基板をクロム酸 (1.8 wt%)とリン酸 (6.0 wt%)の混合水溶液中で 60°C の条件で 14 時間処理することで酸化膜除去を行った (iii)。酸化膜除去されたアルミシートを純粋で濯いだ後、室温で 1 時間自然乾燥させた。その後、再度先と同じ条件で陽極酸化処理し、ポーラスアルミナ構造を形成した。

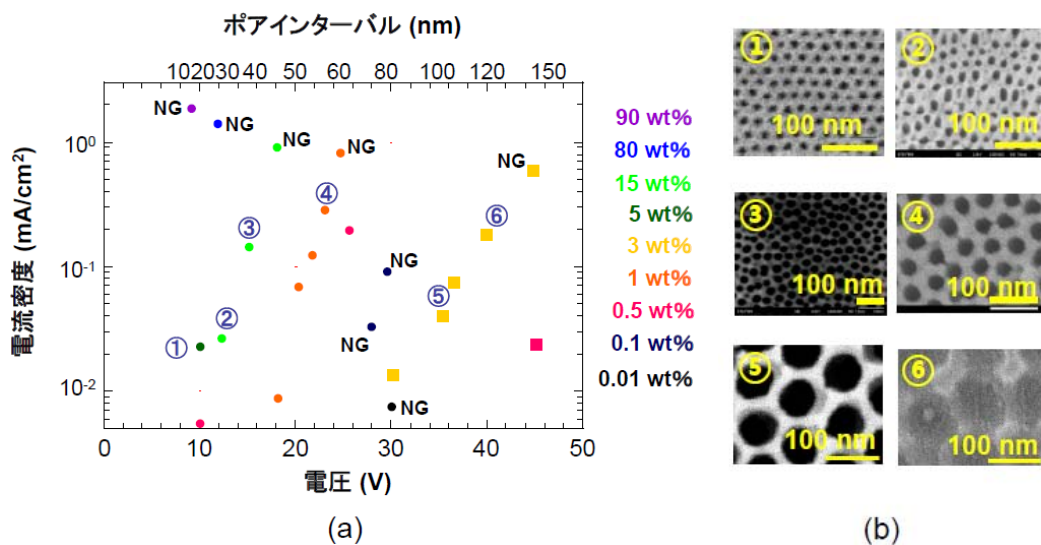
このようにして作製されたポーラスアルミナの構造は、(iv) に示すように基本ハニカム骨格が形成され、その中に小さなポアが無数に形成された状態となり、この状態ではナノインプリントのためのモールドや、分子充填を確認するためのテンプレートとして用いることはできない。この状態で 5 wt%のリン酸水溶液で適切な時間処理することで、(v) のようにハニカム構造を崩すまでポアが広がっていき、適切なエッチング時間を選択することで、高密度のポーラスアルミナ酸化膜が形成された。

図①-(1B)-1-1-4.2 には、陽極酸化時の印加電圧と溶液濃度の違いによる、ナノポ

ーラスアルミナのインターバルの違いを示す。基本的に陽極酸化時の電圧は、ハニカム構造を有するアルミナポアのインターバルを決定する。硫酸水溶液を用いる場合、高電圧を印加すると硫酸の電気分解により、アルミの表面がダメージを受けるため、50 nm~100 nm のポアサイズを形成するためには、シュウ酸水溶液を用いた。20 nm~50 nm のポアサイズを得るためには硫酸水溶液を用いた。このように、陽極酸化の電圧を制御することで、図①-(1B)-1-1-4.2(b)のように 20 nm~100 nm のナノポーラス構造の作製を制御することが可能になった。



図①-(1B)- 1-1-4.1 陽極酸化法によるナノポーラスアルミナテンプレートの作製手順



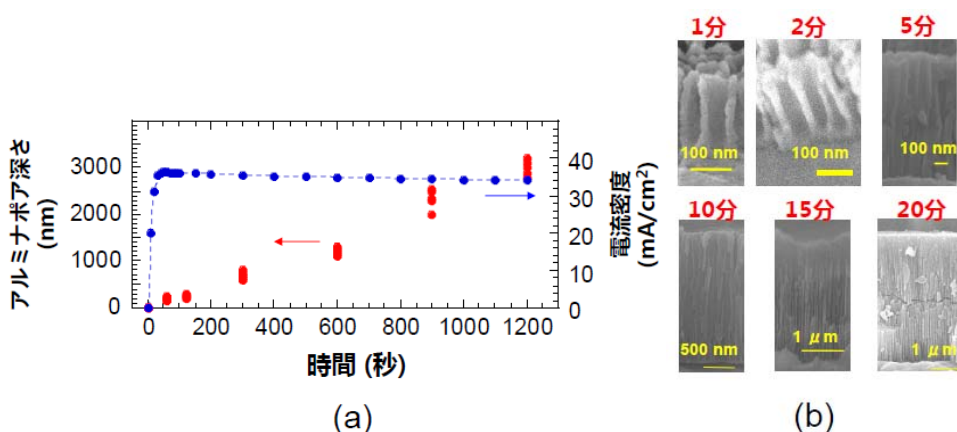
図①-(1B)-1-1-4.2 陽極酸化時に用いる酸溶液の濃度、印加電圧、およびナノポーラスアルミナのポアインターバルの関係

(a) 用いる薬液濃度と印加電圧とポアインターバルの関係

円プロットは硫酸使用時の場合、四角プロットはシュウ酸使用時の場合、図中 NG はアルミが焼け焦げた結果ポーラス構造が得られない場合を示す。

(b) (a)に示す条件で作製されたナノポーラスアルミナの表面 SEM 像

またアルミナ自体は非常に弱いため、ポア深さを浅くし、インプリント時の荷重に耐えられるように、深さが浅いナノポーラスアルミナ構造を作製する必要がある。またこの底浅のポーラスアルミナ構造は、分子充填の評価の際にも重要である。図①-(1B)-1-1-4.3 に再陽極酸化時の電圧処理時間とポア径深さの関係を示す。ポアの深さは陽極酸化時間に比例し、深さを制御することが可能であった。



図①-(1B)-1-1-4.3 再陽極酸化時間と電流密度とポア深さの関係

(a)再陽極酸化時間と電流密度とポア深さの関係

(b)各時間におけるナノポーラスアルミナの断面 SEM 像

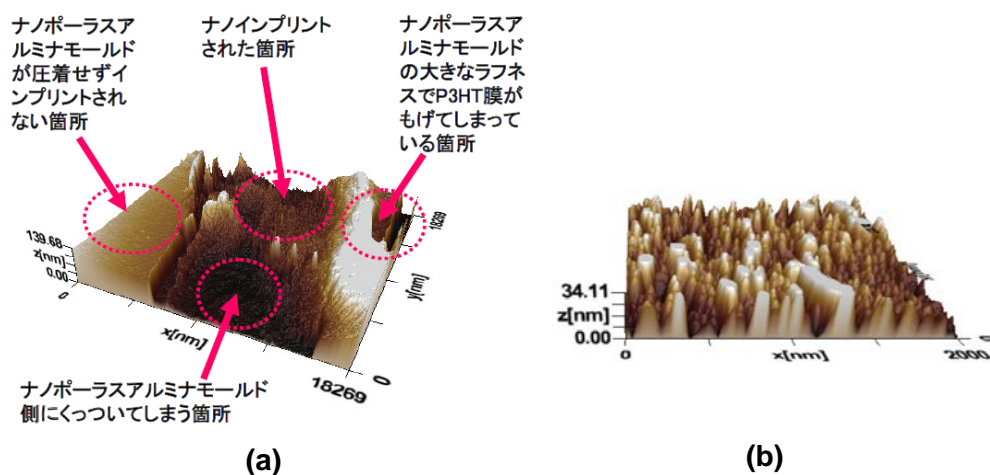
(上記は 3 wt%シュウ酸内で 5 V の電圧で再陽極酸化を行った際のデータ)

以上のように、20 nm から 100 nm のポア径、300 nm 以下のポア深さを有するポーラスアルミナナノ構造体の作製および制御が可能になった。

(1B)-1-1-5 ナノポーラスアルミナをモールドに用いたナノインプリント

図①-(1B)-1-1-5.1 には作製されたポーラスアルミナをインプリントのモールドとして用いた際の結果を示す。70 nm のポア径を有するモールドを用いた場合は、離型剤の処理の有無にかかわらず、インプリントが可能であった。結果として、

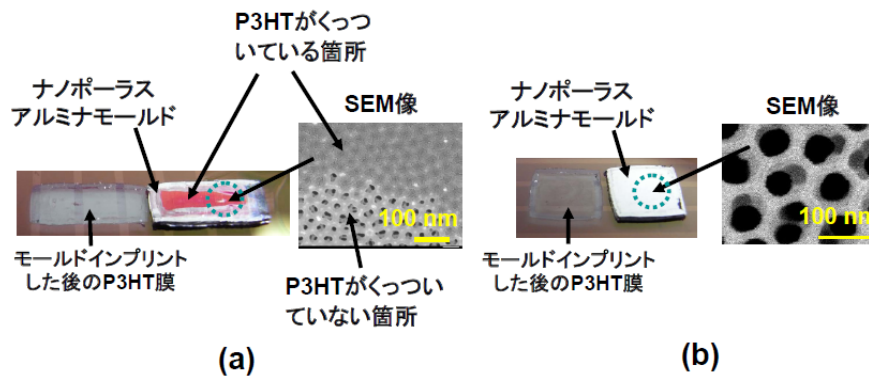
図①-(1B)-1-1-5.1(b)のような幅 70 nm、高さ 30 nm の P3HT のナノピラーが形成された。しかし、ポーラスアルミナをテンプレートとしてインプリントした場合、図①-(1B)-1-1-5.1(a)のようにインプリントされている箇所とされていない箇所が観察された。これはアルミナ酸化膜の平滑性が悪いことに依存している。



図①-(1B)-1-1-5.1 70 nm のポア径を有するアルミナテンプレートを用いてインプリントされた P3HT のナノピラー構造。

P3HT の膜厚は 60 nm インプリントの条件は N_2 下、 $150^\circ C$ 、 36 MPa/cm^2 である。((a) $18 \mu\text{m}^2$ の AFM イメージ (b)インプリントがなされている箇所($2 \mu\text{m}^2$)の AFM イメージ)

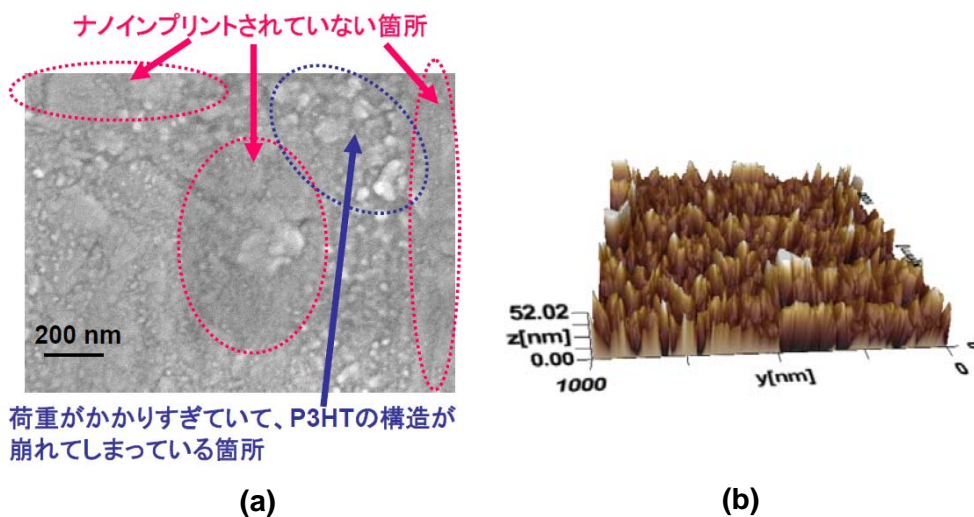
また、一方で、図①-(1B)-1-1-5.2 のように、40 nm のポア径を有するモールドを用いた場合は、離型剤の処理の有無に関わらずインプリント後にモールドから P3HT が抜けず、PEDOT/PSS が成膜された ITO 基板から P3HT が剥離してしまう問題が生じた。そこで、モールド自体を塩化水銀でアルミを溶解し、その後水酸化ナトリウムでポーラスアルミナ部分を溶解する手順でモールド自体を溶解することで、P3HT の構造得る手法を試みた⁴⁾。その結果、図①-(1B)-1-1-5.3(b)のように幅 30 nm と高さ 30 nm の P3HT のナノ構造の形成に成功した。現在高分子系有機半導体のナノピラー構造の最小値幅は 70 nm である⁴⁾。図①-(1B)-1-1-5.3(b)のナノピラーは高分子系の有機半導体のナノピラーサイズとしては世界最小のサイズである。しかし、この場合も、図①-(1B)-1-1-5.3(a)のようにインプリントされる箇所とされない箇所がまばらであるという問題点が残っている。またモールドを溶解させる際に水溶液を用いることで、有機半導体へのダメージも懸念される。



図①-(1B)-1-1-5.2 異なるポア径のポーラスアルミナモールドを用いた場合の P3HT 薄膜へのナノインプリントの状況。

P3HT の膜厚は 60 nm インプリント条件は大気下 150°C48 MPa/cm² である。

((a) ポア径 40 nm のモールドの場合 (b) ポア径 70 nm のモールドの場合)



図①-(1B)-1-1-5.3 40 nm のポア径のポーラスアルミナモールドを用いてインプリントされた P3HT 膜の SEM 像および AFM イメージ。

P3HT の膜厚は 60 nm で、インプリントの条件は真空中 250°C、10 MPa/cm² の荷重である。((a)広範囲の SEM 像、(b) 1 μm² の AFM イメージ)

以上より、今後はナノサイズの構造を、デバイス形成可能な数 cm² の面積で形成するために 2 つの課題の克服が必要となる。第 1 にナノメートルサイズの超微小領域からセンチメートルサイズの巨視的領域での平滑性の高いモールドを用いてインプリント工程を行うことが重要である。第 2 に、インプリントされた後、モールドから完全に離型するように、モールド側に適切な表面処理を行う、もしくは離型しやすいような材料からなるモールドを用いる必要があると考えられる。

(1B)-1-1-6 まとめと今後の課題

本稿では各種の有機薄膜材料に対して、熱ナノインプリントプロセスを用いてナノ構造体テンプレートが作製可能であることを示した。作製したナノ構造体テンプレートは有機太陽電池デバイスに応用することが可能であるが、デバイスの短絡を招きやすいという問題も露呈した。解決手法としてはまず、凹凸の深さが適当なモールドにてテンプレートを作製することが考えられる。また、モールドの作製では、陽極酸化時の電圧、溶液濃度、酸化時間を制御することで 20 nm から 100 nm のポア径と数 100 nm の深さを有する高密度ポーラスアルミナテンプレートの作製に成功した。このモールドを用いたインプリントプロセスにより、最小 30 nm の径の有機半導体ナノピラー構造を確認した。しかし、形成されたナノピラー構造は数 mm^2 角の面積ではごく一部にしか形成されていない。また、インプリント後には、デバイスのショートを引き起こすような一部大きな突起状の形成物が形成されることが確認された。これらは、大きな領域におけるポーラスアルミナモールドのラフネスが大きいことに由来し、均一なインプリントができていないことによると考えられる。今後はより平滑性の高いポーラスアルミナのモールドを作製する必要がある。更に、50 nm を切るようなインプリントプロセスでは、離型剤の処理の有無に関わらず、インプリント物が離型されない問題が観察された。今後は、モールド側の適切な表面処理もしくは離型しやすいような材料からなるモールドを用いる必要があると考えられる。その他、今後は UV ナノインプリントプロセスを活用した有機太陽電池の検討もバリエーションとして試み、より高性能なナノインプリント太陽電池の実現を目指してゆく。

(1B)-1-2 充填プロセスの検討

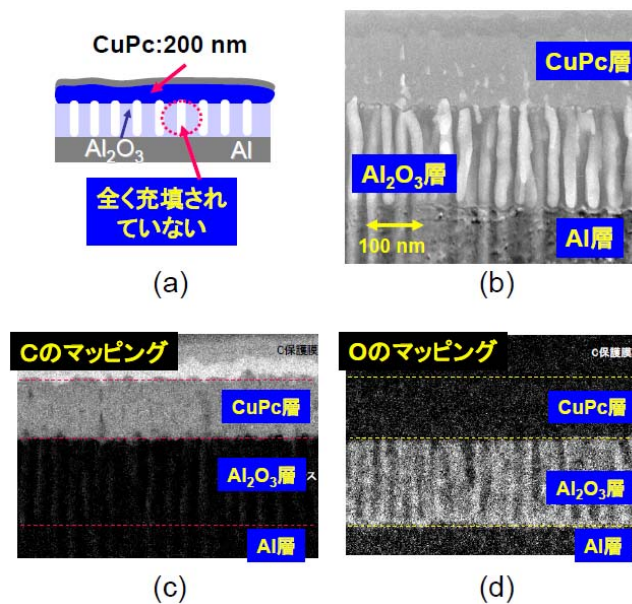
これまでに、2 種の異なる分子を混合し相分離を誘発させることで自発的に形成されるナノ構造の評価の報告はなされている。一方で、トップダウン手法などにより形成された 100 nm 以下の空隙を有するナノ構造体に、異種の材料の充填を行った際の充填度合いを具体的に評価した例はこれまでにない。

そこで、本検討では(1B)-1-1-4 で示した陽極酸化法によって形成されたナノポーラスアルミナ構造体に、さまざまな手法で有機物を充填した際の充填の度合いの評価を行った。また、ポーラスチタニアのナノ構造体へ様々な充填手法を試み、

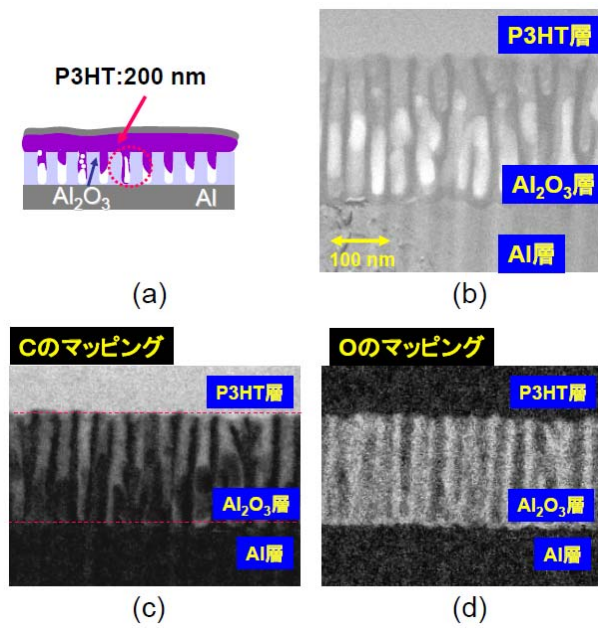
その際の光電特性の違いを評価した。

(1B)-1-2-1 ナノポーラスアルミナ中への有機化合物の充填

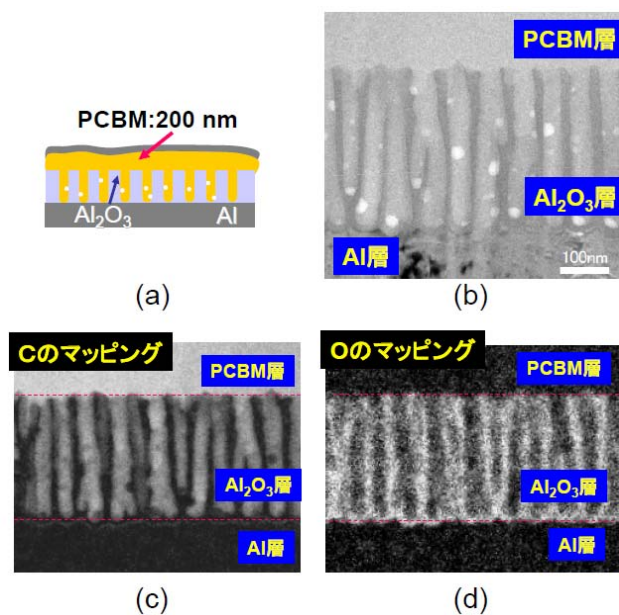
(1B)-1-1-4 の手法で作製した、ポア 30 nm、深さ 200 nm のポーラスアルミナテンプレートに実際の有機薄膜太陽電池で用いられ Cupper Phthalocyanine(以下 CuPc)、[6]-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-[5]-1-phenyl-[6,6]-C61(以下 PCBM)、Regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(以下 P3HT)を成膜した。CuPc は真空蒸着法で 5 nm の条件で 200 nm 成膜し、P3HT と PCBM は、10 ml のクロロホルム溶媒中に 1 mg を溶解させた溶液をポーラスアルミナテンプレート上に塗布し、徐々に溶媒を蒸発させることで成膜した。このサンプルの断面観察を行うために、FIB 加工で厚さ 100 nm 程度の TEM 測定用の断面試料を作製し、TEM 観察を行った。またこの断面観察用試料に対して、イールス(EELS,Electron Energy-loss Spectroscopy)の元素分析を行うことで、炭素の存在と酸素の存在をマッピングした。



図①-(1B)-1-2-1.1 ポーラスアルミナ上へ CuPc を真空蒸着した場合の充填度合い
(a)充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像
(c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している



図①-(1B)-1-2-1.2 ポーラスアルミナ上へ P3HT を成膜した場合の充填度合い
 (a) 充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像
 (c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している

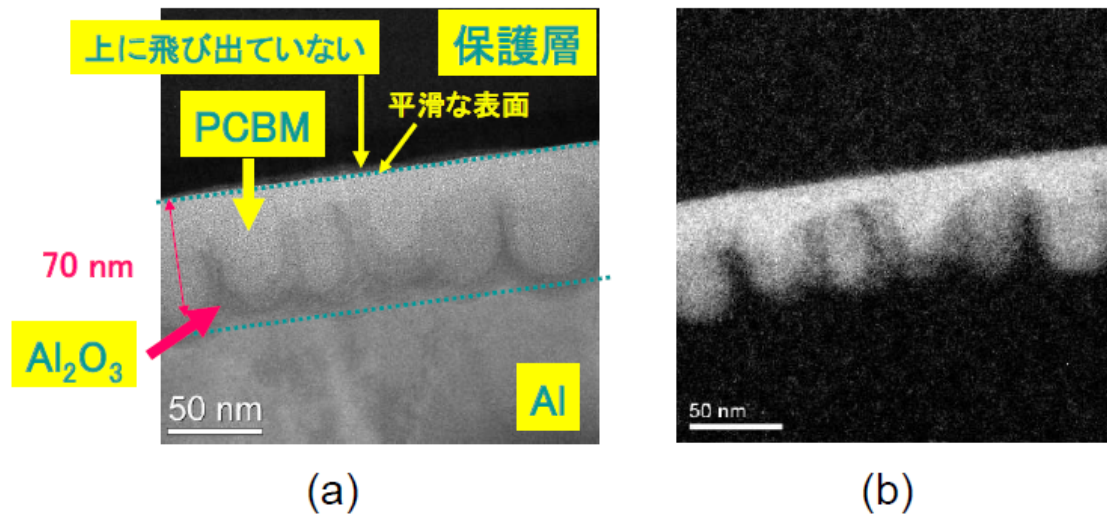


図①-(1B)-1-2-1.3 ポーラスアルミナ上へ PCBM を成膜した場合の充填の度合い (a)
 充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像.
 (c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している

図①-(1B)-1-2-1.1~3 は、FIB 加工後の TEM 像およびイールスの炭素と酸素のマ

ッピングの結果である。図①-(1B)-1-2-1.1(b)のように、真空蒸着によって成膜した有機半導体はTEM像ではポーラスアルミナ中に入り込み充填されているように見えるが、図①-(1B)-1-2-1.1(c)や(d)の結果から、炭素はアルミナのポアの中に全く存在していない。それゆえ、真空蒸着プロセスは 50 nm のナノ構造体の充填には適していない。また、図①-(1B)-1-2-1.2 のように、高分子の P3HT を溶液状態から塗布した場合は、図①-(1B)-1-2-1.2(c)の結果から、アルミナのポアの中に侵入していることが確認されるが、一部充填されていない箇所も多く、完全な充填に対しては懸念が残る。これは、高分子の溶液中の慣性半径が大きいために、数 10 nm の空隙へは浸透していくことができないことによるものと考えられる。一方で、図①-(1B)-1-2-1.3 のように、低分子の PCBM を溶液状態から塗布した場合、図①-(1B)-1-2-1.2(c)や(d)のイールスのマッピング結果からほぼ完全に充填されていることが観測される。以上から、ウェットプロセスによる低分子の成膜方法が、ナノ空隙への充填の有効な手法となることが明確になった。

また、実際の有機半導体デバイスを作製する場合、成膜後の高い膜の平滑性を得るために、スピコート法などの成膜手法が用いられる。そこで、実際の有機ナノ構造のモデルとして、40 nm のポア径と 50 nm のポア深さを有するポーラスアルミナを用い、その上へ PCBM の低分子溶液をスピコートすることで、充填の度合いを調査した。その結果、図①-(1B)-1-2-1.4 に示すように、アルミナのナノ構造上に高平滑性の有機膜が完全に充填された状態で形成していることを確認することに成功した。この結果からも低分子のスピコート法が、ナノ構造の充填のための有効な手法であることがわかる。



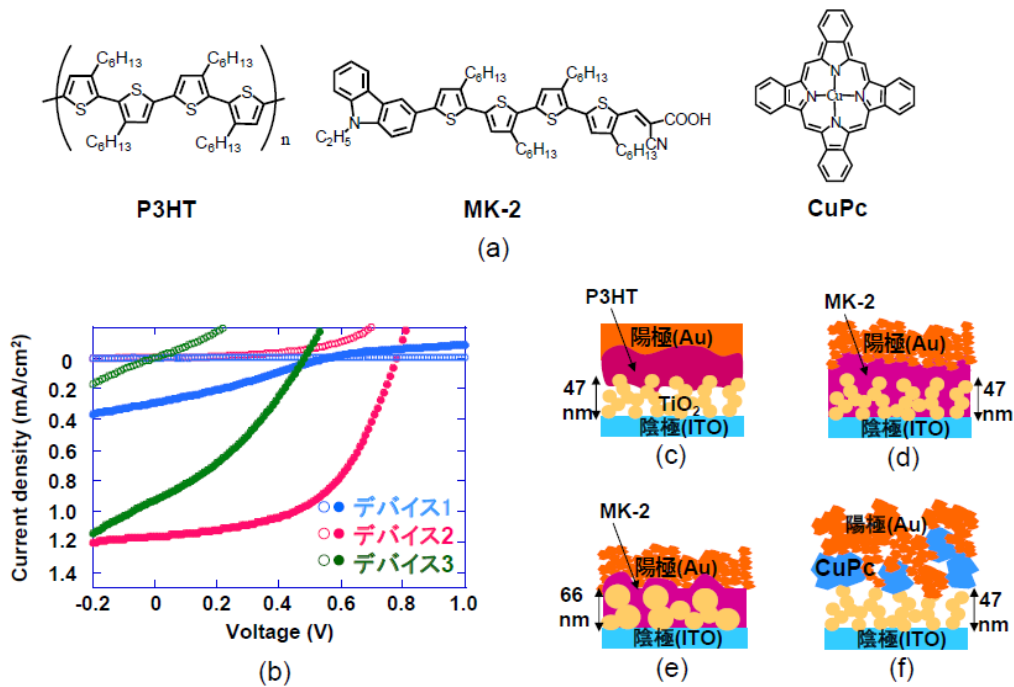
図①-(1B)-1-2-1.4 幅 40 nm、深さ 50 nm のポーラスアルミナ上へ
PCBM をスピコート法によって成膜した場合の PCBM の充填の度合い

(a)TEM 像 (b)カーボンマッピング像

(b)では白い場所に炭素原子が存在していることを示している

(1B)-1-2-2 ナノポーラスチタニアへの有機半導体の充填方法の違いによる光電特性の違い

(1B)-1-2-1 から、ウェットプロセスによる低分子の成膜方法が、ナノ構造への充填への手法として有効であることが確認されている。しかしポーラスアルミナは絶縁性のため、直接的に有機半導体デバイスへの応用することはできない。そこで、N 型の半導体特性を有するナノポーラスチタニア膜を作製し、その上にさまざまな手法で P 型の有機半導体分子を成膜した、図①-(1B)-1-2-2.1(c)から(f)のような 4 種の構造の素子を作製し、光電変換特性の評価を行った。



図①-(1B)-1-2-2.1 ポーラスチタニアと P 型有機半導体からなる光電変換素子
 (a)用いた P 型有機半導体の分子構造 (b) 作製した光電変換素子の太陽電池特性
 (c)デバイス 1 の素子構造 (d)デバイス 2 の素子構造
 (e)デバイス 3 の素子構造 (f)デバイス 4 の素子構造

作製した基本的なデバイス構造は ITO/TiO₂/P 型有機半導体層/Au (100 nm)である。まず、界面活性剤、純水、アセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄された ITO 電極付ガラス基板を UV オゾン洗浄処理し、その上に酸化チタンペースト[デバイス 1、2、4 の場合はソーラロニクス TSP(平均粒子径 13 nm)、デバイス 3 の場合はソーラロニクス T20/SP(平均粒子径 20 nm)]を 6000 rpm30 秒の条件で成膜し、その後 450℃で 30 分焼成することで、ITO 基板の上に厚さ 50 ~60 nm のポーラスチタニアが成膜された基板を得た。デバイス 1 の場合は、その上に 1 mg の P3HT をクロロホルム 1 ml に溶解させた溶液を 1500 rpm30 秒の条件で成膜した。デバイス 2 および 3 の場合は、その上に 1 mg の 2-Cyano-3[5''-(9-Ethyl-9H-carbazole-3-yl)-tetra-n-hexyl-[2,2',5',2'',5'',2''']quarterthiophenyl-5-yl]acrylic acid (以下 MK-2、総研化学社製)をクロロホルム 1 ml に溶解させた溶液を 1500 rpm 30 秒の条件で成膜した。デバイス 4 の場合は、CuPc を真空蒸着法により 0.5 nm の速度で成膜した。各有機材料の構造式は図①-(1B)-1-2-2.1(a)に示す。その後、全素子に関して、陽極として金を 100 nm 蒸着し光電変換素子を得た。

作製された素子の光電変換特性を AM 1.5G、100 mW/cm² の擬似太陽光 (ソーラ

一シミュレータ：OTENTO-SUN II（分光計器製）で特性を評価した。充填の度合いは、得られた太陽電池の短絡電流密度（JSC）の値から評価した。P型の有機半導体分子がN型のポーラスチタニア中に充填されていれば、P型の有機半導体分子とN型のポーラスチタニアの表面積が大きくなり、得られる太陽電池のJSCが大きくなることが予想される。図①-(1B)-1-2-2.1(b)に電流密度（J）-電圧（V）曲線を、表①-(1B)-1-2-2.1に太陽電池特性を示す。

表①-(1B)-1-2-2.1 太陽電池特性

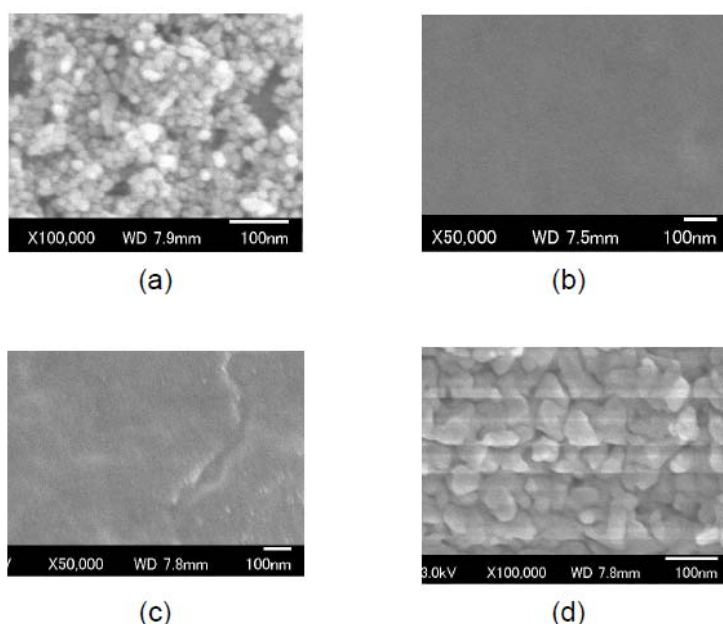
デバイス	TiO ₂ (スピコート膜)			有機層膜厚 (nm)	効率 (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)
	粒子径 (nm)	膜厚 (nm)	ラフネス (nm)				
1	9	47	7.8	60	0.023~0.072 (0.0040~0.0072)	0.18~0.53 (0.06~0.55)	0.35~0.46 (0.22~0.46)
2	9	47	7.8	57	0.31~0.48 (0.14~0.48)	0.65~0.80 (0.34~0.80)	1.02~1.16 (1.01~1.45)
3	20	66	11.4	57	0.12~0.22 (0.059~0.22)	0.48~0.65 (0.23~0.65)	0.74~0.86 (0.48~0.97)

括弧外は同一Lot内の素子の結果(N=4)、括弧内は異なるLotの素子の結果(N=3)

表①-(1B)-1-2-2.1に示すように、作製した光電変換素子の特性は非常に分散が大きなものとなり、場合によってはショートしてしまう素子も多かった。また、デバイス1から3に関しては、異なるロットの素子でVoc（開放電圧）や変換効率に大きな変動があるがJscは大きな変動はなかった。これは、ポーラスチタニアのようにラフネスが大きな膜の上に成膜した場合、リークの確率が増大し、その影響でVocが低下し、これが要因で変換効率が減少しているためと考えられる。リーク電流の度合いでVocの値が大きく変動するため、Jscの違いで充填の度合いを考察する。

図①-(1B)-1-2-2.1(b)と表①-(1B)-1-2-2.1の結果より、ウェットプロセスで低分子のMK-2成膜した場合の素子（デバイス2）の太陽電池の特性は、ウェットプロセスによって高分子のP3HTを成膜した素子（デバイス1）の太陽電池のものと比較して、Voc、Jscとも高く、結果として変換効率は高いものとなった。特にJscの値が大きい。このことから、デバイス1と2の場合、図①-(1B)-1-2-2.1(d)のように、低分子はナノポーラスチタニアの中に浸透し、チタニアとの十分な接触面積により高いJscが観測されるが、図①-(1B)-1-2-2.1(c)のように、高分子はチタニアのポア中に十分浸透せず、結果的に接触面積が減少し、低いJscが観測されているものと考えられる。図①-(1B)-1-2-2.2(a)に、有機膜を成膜する前の状態の素子の

表面のSEM像を、(b)と(c)にデバイス1と2のAuを蒸着する前の素子の表面のSEM像を示す。高分子膜であるP3HTを成膜したデバイス1の場合は、平滑な膜が得られているのに対し、低分子のMK-2を成膜した場合は、有機膜を成膜する前の下地のTiO₂の形状に依存した緩やかな凹凸が観測される。このことから、低分子で充填した場合は、ポーラスチタニア中まで分子が浸透して充填されているのに対して、高分子で成膜した場合はポーラスチタニア上に堆積されているだけの状態になっていると考えられる。今後、より詳しく解析をするためには、断面の形状観察が必要である。



図①-(1B)-1-2-2.2 ポーラスチタニア上への有機物成膜時のSEM像

- (a)有機膜成膜前の状態 (b)ポーラスチタニア上にP3HTを成膜した場合
 (c)ポーラスチタニア上にMK-2を成膜した場合
 (d)ポーラスチタニア上にCuPcを成膜した場合

また、図①-(1B)-1-2-2.1(b)と表①-(1B)-1-2-2.1にてウェットプロセスで低分子のMK-2成膜した素子(デバイス2と3)同士の比較を行うと、より小さいサイズのポーラスチタニアを用いたデバイス2の方がJSCが大きく、結果として変換効率は高いものとなった。これは、より小さなチタニア膜を用いた方が、P型分子とN型のチタニア粒子との接触面積が増大することによるものだと考えられる。

一方で、ポーラスチタニア上に、真空蒸着法によりCuPcを成膜した素子(デバイス4)はショートし光電特性を得ることはできなかった。これは図①-(1B)-1-2-2.1(f)のように、ナノ構造体上への真空蒸着によって形成された膜は、下

地の構造を引きずりポーラスな状態の膜を形成する傾向があり、図①-(1B)-1-2-2.2(d)のように、50 nm程度の真空蒸着膜ではピンホールが存在し、そこに一部のAuが侵入しデバイスをショートさせているからである。有機半導体デバイスでは、内部抵抗を低減させるように薄膜化が必要とされるため、基本的には薄い50 nmが必要とされる。このため、基本的に真空蒸着による成膜手法は、充填がされにくくなるという難点以外に、ピンホールを成形しやすくなるという観点からも、充填手法に用いる成膜方法としては好ましくないことがわかる。

以上の光電特性の評価からもウェットプロセスによる低分子の成膜手法が、ナノ構造体への充填の手法として良好であることが確認された。

(1B)-1-2-3 まとめ

本項では、陽極酸化法によって形成されたナノポーラスアルミナ構造体に、さまざまな手法で有機物を充填した際の充填の度合いの評価を行った。また、ポーラスチタニアのナノ構造体へ様々な充填手法を試み、その際の光電特性の違いを評価した。

100 nm以下レベルのナノ構造体への充填に関しては、ウェットプロセスによる低分子の充填が良好であることが、TEM観察より明らかになった。また、ポーラスチタニアを用いた光電変換素子においてもウェットプロセスによる低分子の充填が良好な特性を示した。

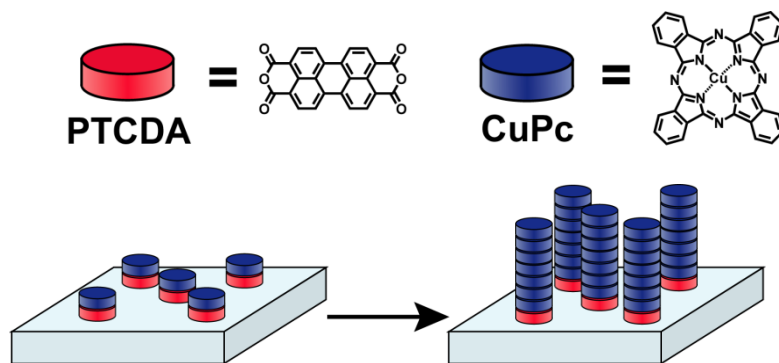
有機半導体ナノ構造体へウェットプロセスを用いて低分子の充填を行う場合、塗布する溶液の溶剤によって下時のナノ構造が溶解してしまう問題が生じるため、今後は、ナノ構造体を形成し且つ不溶化するような有機半導体材料の開発が必要になると考えられる。

(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填

(1B)-2-1 気相成長法によるナノピラー構造の形成および光電変換特性

本研究では、D/A 界面を増加させる手段として、ナノピラー構造に注目した。これにより、D/A 界面の増加だけに留まらず、電極への電荷の輸送パスが形成されるために、効率的に電荷が外部電極へ取り出すことができると考えられる⁵⁾⁷⁾。また、結晶性のナノピラー構造とすることで、素子の内部抵抗を低減することができ、素子の厚膜化が可能になるため、 η_A の向上が期待できる。本研究では結晶性ナノピラー構造の構築手段として、気相成長法を用いた。また、基板に選択的に結晶を成長させるために、基板に数分子層程度結晶核を蒸着し、これを用いて結晶成長させた。この結晶核には copper phthalocyanine (CuPc、図①-(1B)-2-1-1)を用いた。この材料はドナー性材料であり、針状結晶が得られるためにピラー構造が容易に得られると考えられる。

また CuPc 分子は 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA、図①-(1B)-2-1.1)層に積層させることによって基板に対し平行配向することが知られており⁸⁾、この性質を利用し、配向制御を行った CuPc 分子を結晶核とし、結晶成長させることでピラー構造の構築を目指した。これにより、基板に対して垂直方向に成長した CuPc のピラー構造が得られると考えられる(図①-(1B)-2-1.1)。



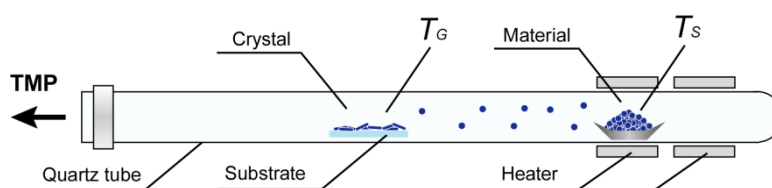
図①-(1B)-2-1.1 PTCDA、CuPc の構造式、気相成長法を用いた結晶性ナノピラー構造構築プロセスの概略図

本章はこの手法を用い、結晶性ナノピラー構造を構築し、OSC へと応用することで、高効率化を目指した。

(1B)-2-1-1 実験方法

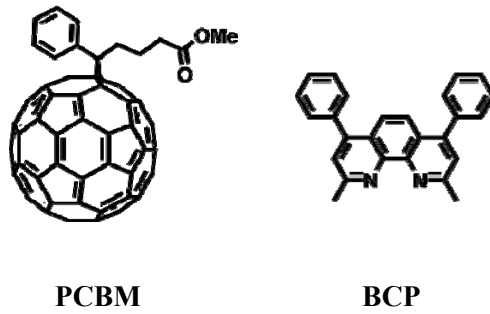
2 mm 幅のパターンを有する Indium-tin-oxide (ITO)電極を有するガラス基板を 25

mm 角に切り、窒素ブローにより切り屑を取り除いた後、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールを用いて超音波洗浄を行った後、イソプロパノールを煮沸させ、基板を引き上げ乾燥させた。その後、UV/O₃ 処理を行い、基板上有機物の除去を行った。その基板に真空蒸着法をにより PTCDA (3 nm) / CuPc (3 nm) を順次積層させ、配向制御された結晶核を得た。この基板を昇華精製装置へ導入し、 $\sim 1 \times 10^{-2}$ Pa の真空下において CuPc の結晶成長を行った。装置の概略図を図(1B)-2-1-1-1 に示す。材料の加熱温度(T_S)を 380 °C とし、基板部分の温度(T_G)を変え、様々なナノピラー構造を得た。



図①(1B)-2-1-1.1 結晶成長装置の概略図

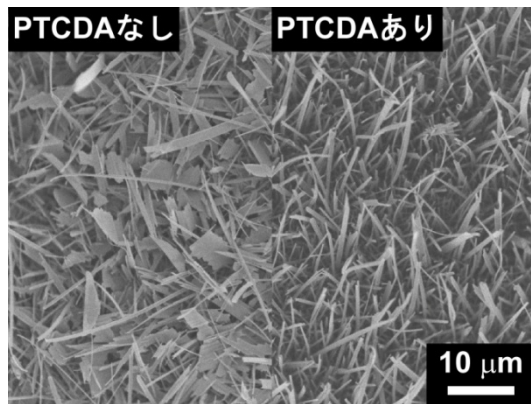
このナノピラー構造をドナー層とし、ここにアクセプター層として 6,6-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM、フロンティアカーボン、図(1B)-2-1-1-2)層をスピコート法により嫌気雰囲気下で成膜した。塗布には 30 mg/ml のクロロベンゼン (シグマアルドリッチ) 溶液を用いた。スピコートの条件は 1000 rpm、60 秒、または 2500 rpm、60 秒であり、ガラス基板上に成膜した場合の膜厚はそれぞれ、約 120 nm、約 50 nm であった。さらに、ホールブロッキング層として bathocuproine (BCP、図①-(1B)-2-1-1-2、10 nm) を真空蒸着法によって成膜したのち、シャドーマスクを通じ、陰極の Ag (50 nm) を蒸着することでデバイスを作製した。デバイスの面積は 2×2 mm² である。蒸着速度は、BCP は 0.03 nm/s、Ag は 0.2 nm/s であった。材料の精製には昇華精製法を用い、CuPc、BCP は 2 回、PTCDA は 1 回精製を行った。デバイス作製後、窒素雰囲気下においてガラス缶封止を行い、AM1.5G、100 mW/cm² の疑似太陽光 (OTENTO-SUN II、分光計器) の照射下で直流電源 (R6243、Advantest) を用いて光電流の測定を行った。作製したナノ構造体の観察および有機薄膜の表面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM、JSM-6701F、日本電子)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM、JSPM-5400、日本電子) を用いて行った。また、膜内配向性やナノ構造中の結晶性の評価には、X 線回折装置 (X-ray Diffraction : XRD、ultima IV、Rigaku) を用いた。



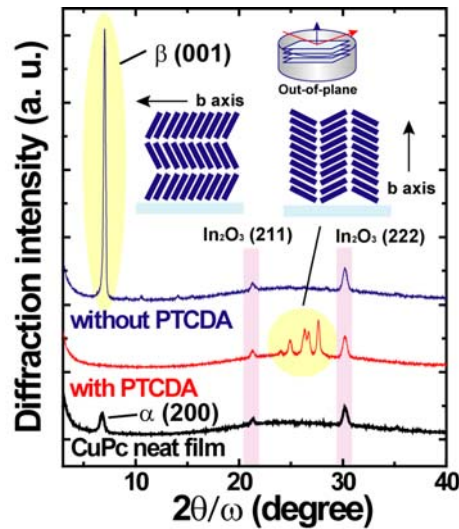
図①-(1B)-2-1-1.2 PCBM、BCP の構造式

(1B)-2-1-2 気相成長法によるナノピラー構造の形成、およびOSCの光電変換特性

PTCDA層によるCuPc層の配向制御層を用いて結晶成長を行ったCuPcの結晶性ナノピラー構造のFE-SEM像を図①-(1B)-2-1-2.1に示す。この時の基板部分の温度はTG = 180 °Cであった。また、PTCDA層を用いていない場合も同時に示す。このように、PTCDA層を用いていない場合は、基板に対して平行方向に成長したのに対し、PTCDA層を用いた場合は基板に対し垂直方向に成長した結晶が得られた。また、これらのサンプルのXRD回折パターンを図①-(1B)-2-1-2.2に示す。

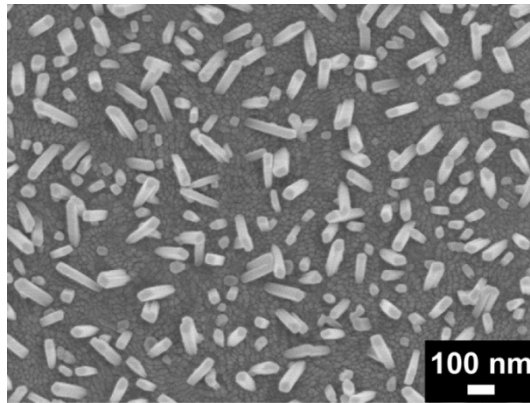


図①-(1B)-2-1-2.1 CuPcの結晶性ナノ結晶のFE-SEM像 (左) : PTCDAなし、(右) : PTCDAあり



図①-(1B)-2-1-2.2 X回折パターン(青): PTCDA なし、(赤): PTCDA あり、(黒): CuPc 蒸着膜

PTCDA を用いた場合は、 $2\theta = 7.02^\circ$ に CuPc の $\beta(001)$ に相当するピークが得られた⁹⁾。このことは、CuPc の結晶中の b 軸は基板に対して平行方向を向いていることを示しており、結晶は基板に対して平行方向に成長していると示唆される。一方で、PTCDA 層を用いた場合はこのピークは見られなくなったが、 $2\theta = 24.0^\circ, 25.0^\circ, 26.4^\circ, 26.7^\circ, 27.7^\circ$ にピークが得られた。面間隔はそれぞれ $d = 0.370$ nm、 0.356 nm、 0.337 nm、 0.333 nm、 0.322 nm であり、これらのピークは、CuPc 分子が平行配向している時の $\alpha(111)$ 、 $\alpha(112)$ 、 $\alpha(31-2)$ 、 $\beta(20-1)$ 、 $\alpha(313)$ に帰属される⁹⁾。このことは、このときの CuPc の結晶中の b 軸は基板に対し垂直方向を向いていることを示している。以上より、PTCDA の配向制御層を用いることで CuPc の結晶の成長方向が制御可能となり、ナノピラー構造を容易に形成できるということが示された。しかしながら、図①-(1B)-2-1-2.1 に示すような結晶は長すぎるために、リーク電流の増加を引き起こすと予想され、デバイスには不向きである。次に、結晶の成長時間を短くして、長さが数 100 nm 程度の結晶を得た。得られた結晶の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.3 に示す。



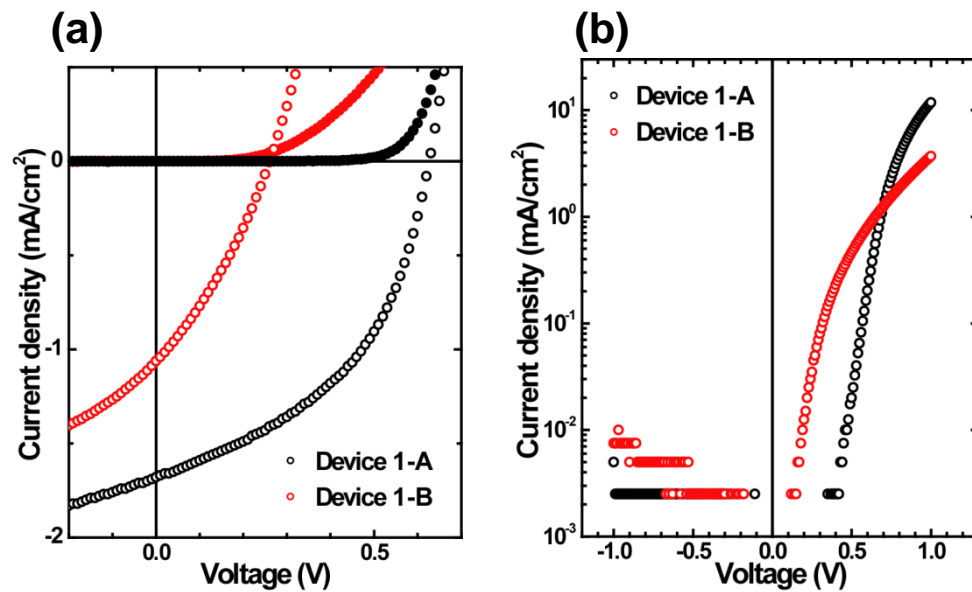
図①-(1B)-2-1-2.3 CuPc 結晶性ナノピラー構造の FE-SEM 像

また、この構造を用い、以下のような構造の OSC を作製した。

Device 1-A : ITO / CuPc (30 nm) / PCBM (120 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device 1-B : ITO / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (120 nm) /
BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

また、これらのデバイスにおける J-V 特性を図①-(1B)-2-1-2.4 に、各特性を表①-(1B)-2-1-2.1 に示す。



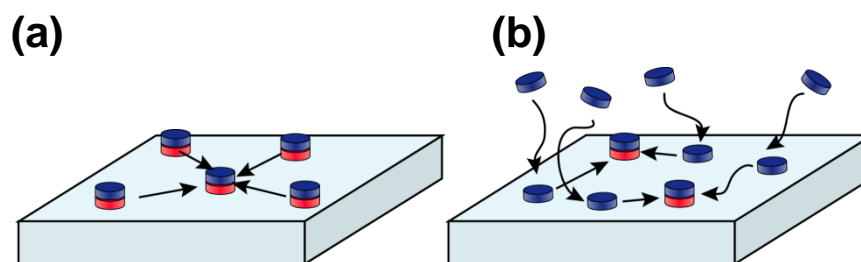
図①-(1B)-2-1-2.4 デバイス 1-A、1-B における(a)暗電流、光電流の J - V 特性、(b)暗電流の J - V 特性の対数表示

表①-(1B)-2-1-2.1 デバイス 1-A、1-B の太陽電池特性

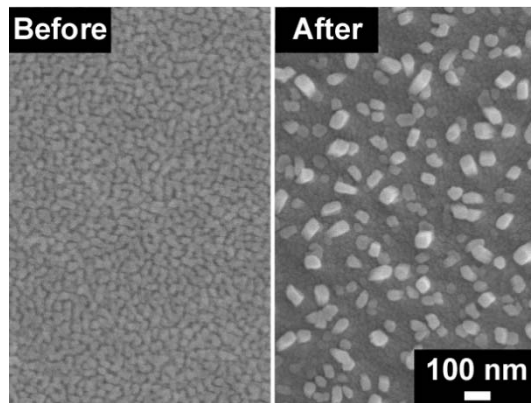
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 1-A	-1.68	0.62	0.46	0.48
Device 1-B	-1.06	0.26	0.31	0.087

Device 1-A では $J_{SC} = -1.68$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.62$ V、FF = 0.46、 $\eta = 0.48$ %、Device 1-B においては $J_{SC} = -1.06$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.26$ V、FF = 0.31、 $\eta = 0.087$ %の値が得られた。このようにリファレンスセルである Device 1-A に対して、 J_{SC} 、 V_{OC} は共に低下し、 η が大幅に低下した。 J_{SC} に関しては、ピラーの密度が疎であり、十分な広さの D/A 界面を形成できなかったためだと考えられる。また、図①-(1B)-2-1-2.4 (b) に示すそれぞれのデバイスの暗電流の対数プロットの逆電流領域からも明らかなように、リーク電流が増加したことや、陽極とアクセプター層が接触することでビルトインポテンシャルが低下し、電荷の注入が起こり易い構造となったことも原因と考えられる。

ピラーが低密度になる原因として、結晶核の凝集が考えられる。結晶を成長させる際に、基板部分の温度は 180 °C 程度に達しており、このため結晶が成長する前に結晶核が熱により凝集し、核の低密度化が生じることが考えられる (図①-(1B)-2-1-2.5 (a))。石英管の中で加熱だけ行った場合の結晶核の加熱前後における FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.6 に示す。また、析出した分子も基板上で拡散し、結晶核を起点に結晶成長するために、先に示したような低密度なピラー構造が得られると考えられる。(図①-(1B)-2-1-2.5 (b))



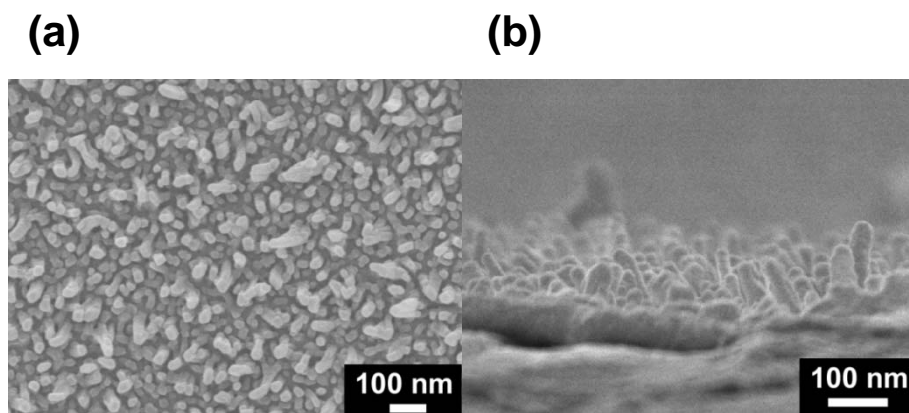
図①-(1B)-2-1-2.5 結晶成長中における(a)熱による結晶核の凝集、(b)CuPc 分子の拡散の概略図



図①-(1B)-2-1-2.6 PTCDA/CuPc 積層膜からなる結晶核(左)加熱前、(右)加熱後

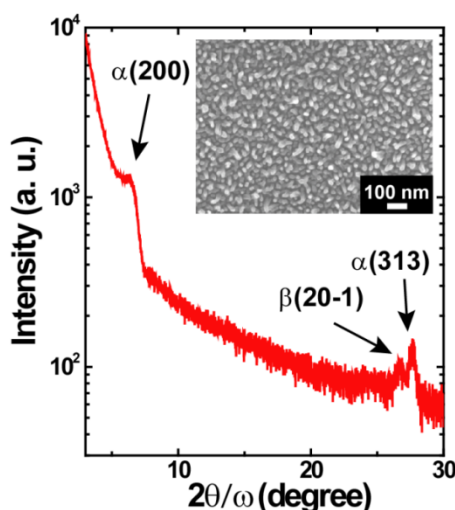
そこで、結晶核の凝集を抑制するために、低温度領域での結晶成長を試みた。結晶成長時の基板部分の温度を 85 °C 程度にし、ピラー構造の作製を行った。また、これまでは 25 mm 角の ITO 基板の上にこの構造を作製していたが、基板が大きく膜厚にバラつきがあることや、スピコートの際に均一な膜が形成されなかったという問題点があったため、ガラス基板一面に ITO が成膜された基板を 13 mm 角に切り、この基板を用いて従来通りデバイスの作製を行った。陰極は 1 mm ϕ のシャドーマスクを通して成膜し、 J - V 特性の測定は UFO チャンバを用いて真空下において金線でコンタクトを取った。デバイスサイズの縮小に伴い、以下の J - V 特性の評価には有効桁数の多い半導体パラメーターアナライザー(4156C/41501B、Agilent 製)を用いた。

低温度領域で得られた結晶の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.7 (a)に示す。また、このときの断面の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.7 (b)に示す。



図①-(1B)-2-1-2.7 低温度領域で結晶成長させたナノピラー構造の FE-SEM 像(a)表面像、(b)断面像

この様に、直径 30 nm 程度であり、これまでに比べ、密度の高いピラー構造を得ることができた。また、断面像よりピラーの長さが 100 nm 以下程度であり、デバイスに適した構造が得られた。また、ピラー内の分子配向の評価を XRD により行った。非晶質からのハローの影響を防ぐために酸化膜を有していない Si ウェハを基板として用いた。この構造から得られた回折パターン、および Si 基板上に得られたナノピラー構造の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.8 に示す。SEM 像からも明らかのように、ITO 基板上とほぼ同様の構造が得られており、ITO 基板上でも同様の回折パターンが得られると考えられる。この構造における回折パターンにおいては、 $2\theta = 6.3^\circ$ 、 26.7° 、 27.6° にピークが得られており、それぞれ面間隔は $d = 0.140$ nm、 0.333 nm、 0.322 nm であり、b 軸が基板に平行方向時の $\alpha(200)$ 、b 軸が基板に垂直方向時の $\beta(20-1)$ 、 $\alpha(313)$ に帰属することができ⁹⁾、これまでと同様に結晶中の b 軸が基板に対し、垂直方向を向いた構造が得られた。



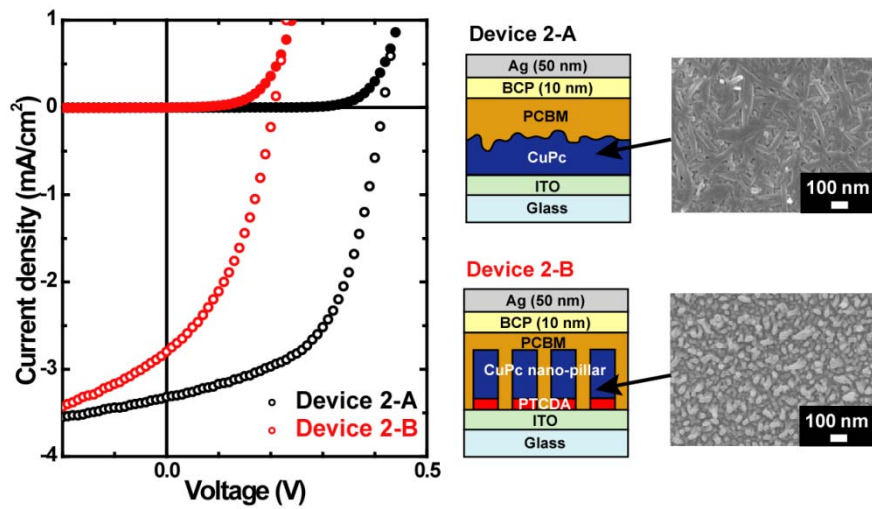
図①-(1B)-2-1-2.8 Si 基板上に作製したピラー構造の X 線回折パターンおよび Si 基板上に得られたピラー構造の FE-SEM 像

次に、この構造を用いた太陽電池の作製を行った。素子構造を以下に示す。また、リファレンスとして PTCDA 層を用いずに結晶成長させたデバイスも作製した。

Device 2-A : ITO / CuPc crystal (30 nm) / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device 2-B : ITO / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

これらのデバイスの構造および、得られた $J-V$ 特性を図(1B)-2-1-2.9 に示す。また、各特性を表①-(1B)-2-1-2.2 に示す。

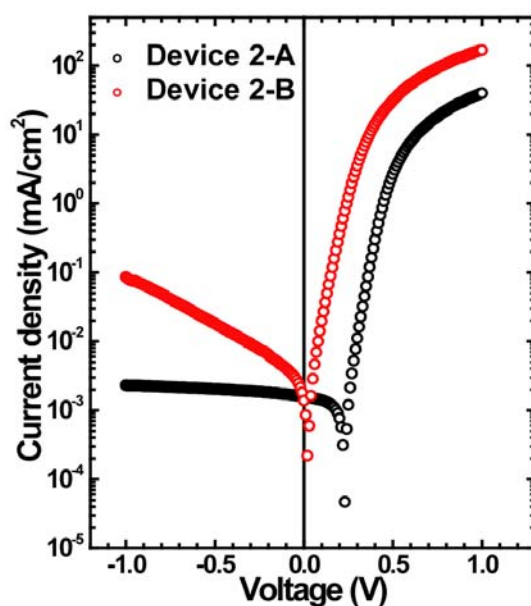


図①-(1B)-2-1-2.9 デバイス 2-A、2-B における暗電流、光電流の J - V 特性、デバイス構造、およびナノ構造体の FE-SEM 像

表①-(1B)-2-1-2.2 デバイス 2-A、2-B の太陽電池特性

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 2-A	-3.32	0.41	0.55	0.76
Device 2-B	-2.80	0.21	0.40	0.23

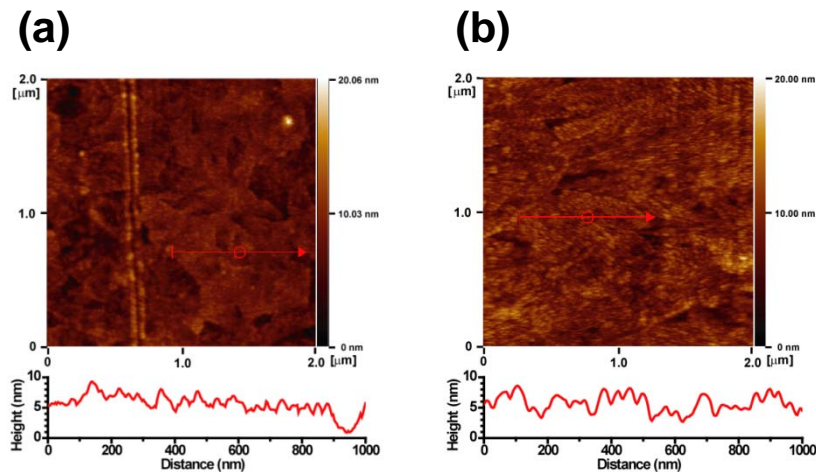
Device 2-A では $J_{SC} = -3.32$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.41$ V、FF = 0.55、 $\eta = 0.76$ %、Device 2-B においては $J_{SC} = -2.80$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.21$ V、FF = 0.40、 $\eta = 0.23$ %の値が得られた。このように、Device 2-B においてこれまでの低密度のナノピラー構造を有する Device 1-A と比べて、変換効率の向上が見られた。これは、ピラーの密度が高くなったことによって、D/A 界面が増加し、励起子拡散効率が向上したためと考えられる。しかしながら、PTCDA の配向制御層を有していない、Device 2-A と比べた場合、 V_{OC} が大きく低下しており、結果としてピラー構造導入による変換効率の向上は見られなかった。また、暗電流の J - V 特性の測定を行い、リーク電流の評価を行った(図①-(1B)-2-1-2.10)。



図①-(1B)-2-1-2.10 デバイス 2-A、2-B における暗電流の J - V 特性

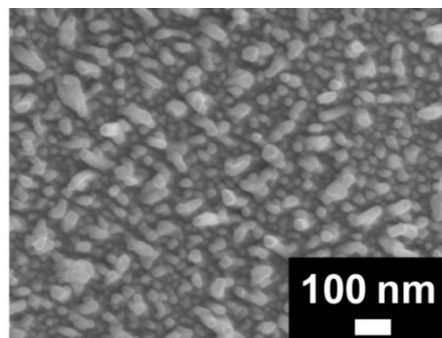
このように、Device 2-B においては Device 2-A よりも逆バイアス領域の $V = -1$ V において、二桁程度大きな電流値が観測された。ピラー構造を導入することで素子内でのリーク電流が増加していることが確認でき、このことが、 V_{oc} 低下の原因であると考えられる。これはこれまでのように、ナノ構造を導入することで、陰極成膜時に銀が素子内に侵入しやすくなったためと考えられる。また、陽極とアクセプター層の接触によりビルトインポテンシャルが低下し、電流が注入されやすい構造となったことも要因の一つであると考えられる。

リーク電流、陽極とアクセプター層の接触を抑制するために、酸化モリブデン (MoO_x) をバッファ層に用いたデバイスの検討を行った。 MoO_x は陽極と活性層との間のバッファ層として多く用いられており、本研究においても有効であると考えられる^{7),10),11)}。ここでは、バッファ層として 1 nm の MoO_x 層を用い、これまで通りに結晶成長を行い、デバイス化を行った。図①-(1B)-2-1-2.11 に、ITO 基板および ITO 基板上に成膜した MoO_x 層の AFM 像を示す。



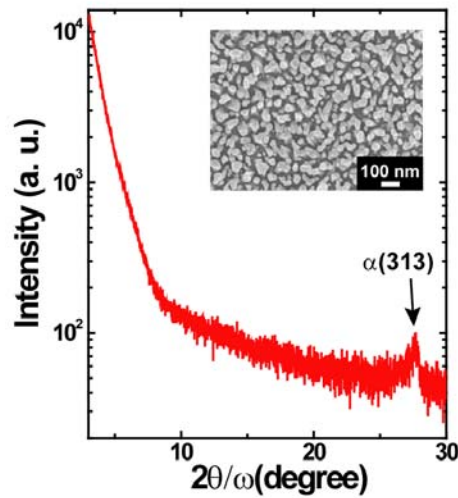
図①-(1B)-2-1-2.11 (a)ITO 基板、および(b)膜厚 1 nm の MoO_x層を有する ITO 基板の AFM 像および断面プロファイル

AFM 像からも明らかなように MoO_xを 1 nm 蒸着した時点で ITO 基板はほぼ全面覆われており、リーク電流および陽極とアクセプター層の接触は抑制されると考えられる。また、この基板の上に成長させたピラー構造の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.12 に示す。



図①-(1B)-2-1-2.12 MoO_xバッファ層上に作製した CuPc ナノピラー構造

このように、MoO_xバッファ層上にもナノピラー構造が形成可能であることが確認された。続いて、Si 基板の上に同様の構造を作製し、XRD によって、この構造中の分子配向の評価を行った。得られた回折パターンを図①-(1B)-2-1-2.13 に示す。2θ=27.6°にピークが得られており、CuPc 結晶の b 軸が基板に対し垂直方向を向いている場合のα(313)に対応する面間隔 $d = 0.322 \text{ nm}$ が確認できた⁹⁾。以上の結果より、MoO_x のバッファ層を用いた場合もピラー内の分子は基板に対して平行にスタックしていることが確認された。

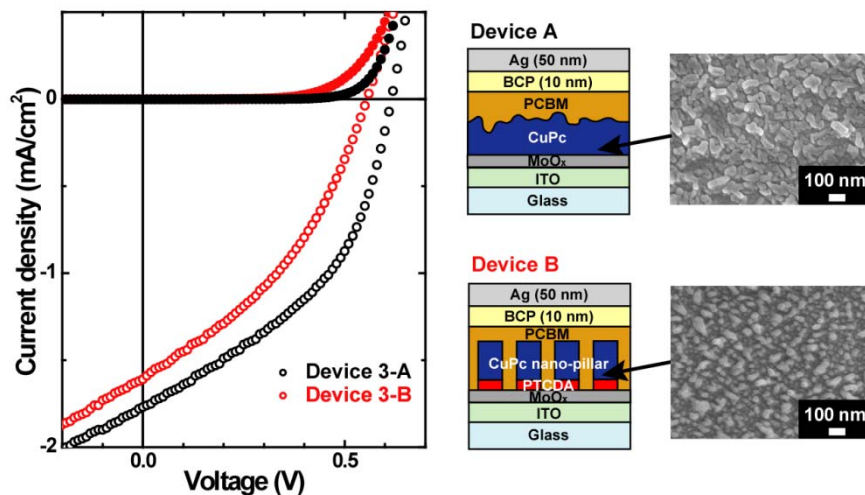


図①-(1B)-2-1-2.13 Si基板/MoOXバッファ層上に作製したCuPcナノピラー構造のX線回折パターン、および得られたピラー構造のFE-SEM像

Device A : ITO / MoO_x (1 nm) / CuPc crystal / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device B : ITO / MoO_x (1 nm) / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

これらのデバイスの構造および、得られた $J-V$ 特性を図(1B)-2-1-2.14 に示す。また、各特性を表①-(1B)-2-1-2.3 に示す。



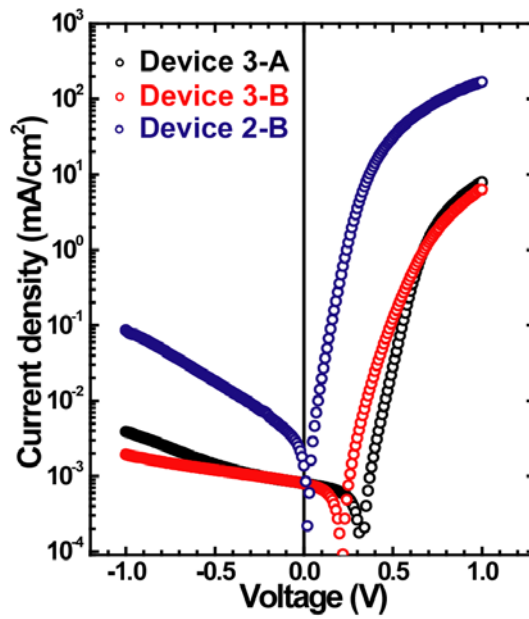
図①-(1B)-2-1-2.14 デバイス 3-A、3-B における暗電流、光電流の $J-V$ 特性、デバイス構造、およびナノ構造体の FE-SEM 像

表①-(1B)-2-1-2.3 デバイス 3-A、3-B の太陽電池特性

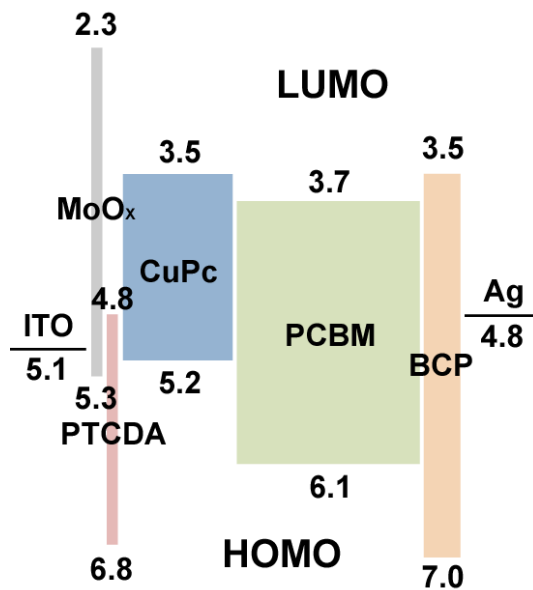
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 3-A	-1.77	0.61	0.43	0.47
Device 3-B	-1.61	0.56	0.37	0.33

ピラー構造を持たない Device A では $J_{SC} = -1.77$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.61$ V、FF = 0.43、 $\eta = 0.47\%$ 、ピラー構造を有する Device B においては $J_{SC} = -1.61$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.56$ V、FF = 0.37、 $\eta = 0.33\%$ の値が得られた。このように、MoO_xバッファ層を導入することで、 V_{OC} の低下を抑制することはできたが、ピラー構造を導入したにも関わらず、 J_{SC} および変換効率の向上は見られなかった。以下、 V_{OC} の低下が抑制されたこと、 J_{SC} および変換効率の向上が見られなかったことについて考察する。

まず、 V_{OC} について議論する。リーク電流の影響を確認するために、図①-(1B)-2-1-2.15 にこれらのデバイスの暗電流の J - V 特性を示す。また、比較としてピラー構造を有し、MoO_xバッファ層を有していない Device 2-B も示す。このように、各デバイスに $V = -1$ V の電圧印加時の電流密度は Device 2-B においては $J = 85.9$ μ A/cm² なのに対し、Device 3-A においては $J = 3.6$ μ A/cm²、Device 3-B においては $J = 1.92$ μ A/cm² と二桁程度の違いがみられた。また、図①-(1B)-2-1-2.16 にここで用いた材料のエネルギーダイアグラムを示す。ITO、Ag の仕事関数はそれぞれ 5.1 eV⁸、4.8 eV⁸、MoO_x の伝導帯、価電子帯、および PTCDA、CuPc、PCBM、BCP の HOMO、LUMO のエネルギー準位はそれぞれ、2.3 eV、5.3 eV⁶、6.8 eV、4.8 eV⁹、5.2 eV、3.5 eV¹⁰、6.1 eV、3.7 eV⁶、7.0 eV、3.5 eV¹⁰ である。このように、MoO_x のバッファ層を用いてアクセプター層と陽極の接触を抑制することで、ビルトインポテンシャルが増加し、注入が起こりにくい構造になったために、 V_{OC} が向上したと考えられる。

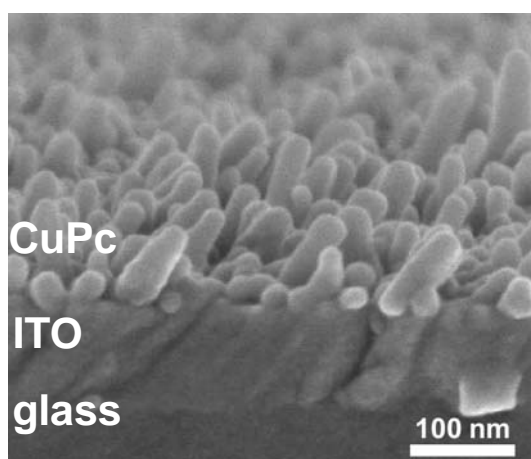


図①-(1B)-2-1-2.15 デバイス 3-A、3-B、2-B における暗電流の J - V 特性



図①-(1B)-2-1-2.16 本研究で用いた材料のエネルギーダイアグラム

次に、 J_{SC} と変換効率について議論する。ここで、得られた CuPc ピラー構造の断面 SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.17 に示す。



図①-(1B)-2-1-2.17 CuPc ナノピラー構造の断面 SEM 像

このように、ピラー同士の間隔は狭いところで数 10 nm 程度、広いところでは 100 nm 以上であり、ピラーの長さも不均一である。CuPc の励起子拡散長が 10 nm 程度¹⁴⁾、PCBM も 10 nm 程度¹⁵⁾であることから、生成した励起子が D/A 界面までたどり着くことができないと考えられる。ピラー径が 30 nm 程度であることを考えると、界面までたどり着けない励起子の割合は PCBM 側で多いと考えられ、今後、更なるピラーの高密度化が必要であると考えられる。これにより励起子拡散効率も向上し、 J_{SC} の向上が期待される。以上より、変換効率の向上を目指すためには、ピラーの密度の向上(間隔 50 nm 以下)、そして長さの均一化が必要であると結論する。

(1B)-2-1-3 まとめ

本章では、PTCDA の配向制御層を用い、配向制御がなされた CuPc の結晶核を起点に気相成長法で結晶性ピラー構造を得た。PTCDA の有無での結晶の成長方向は XRD から違いが見られており、ピラー構造中では、CuPc の b 軸は基板に対し垂直方向を向いており、キャリア輸送に有利な構造を有していることが明らかになった。また、デバイス化を実現するために、低温度領域(~80 °C)で結晶成長を行った。これにより高密度かつ直径 30 nm 程度、100 nm 以下の長さのピラー構造の構築に成功した。これは、成長温度を下げることで、結晶核の凝集、および分子の拡散を抑制することができたためであると考えられる。また、この構造中においても、結晶中の分子の b 軸は基板に対し垂直方向を向いていることが確認できた。

次に、この構造を有機太陽電池へと応用した。PTCDA の配向制御層を用い、CuPc

のナノピラー構造とすることで、 $V_{oc} = 0.42 \text{ V}$ から $V_{oc} = 0.21 \text{ V}$ と V_{oc} の低下が見られた。これは、リーク電流の増加、陽極とアクセプター層が接触することでのビルトインポテンシャルの低下が原因であると考えられる。これらを抑制するために、 MoO_x のバッファ層を用いた。これにより、 $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ とピラー構造導入による起電力の低下を抑制することができた。これは、リーク電流が抑制できたとともに、陽極とアクセプター層の接触がなくなり注入されにくい構造を構成できたためであると考えられる。

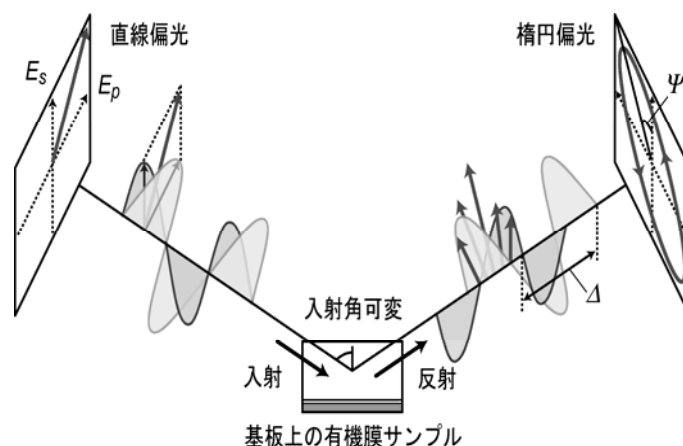
また、PTCDA の配向制御層の有無で比較を行ったが、ピラー構造を導入したにも関わらず、変換効率の向上は見られなかった。これは、断面の SEM 像からも明らかのように、ピラーが低密度であったり、長さが不均一であるために生成した励起子が、D/A 界面に到達する前に失活してしまい、キャリアとして外部電極に取り出せなかったためであると考えられる。今後、ピラーの密度の向上、長さの均一化が必要であると結論する。また、本プロセスにおいては大気曝露する必要があるために、その際に酸素や水分が吸着し、トラップとして働いたことも影響していると考えられる。今後、ピラーの密度の向上、長さの均一化、大気曝露を行わない新規プロセスの開発が必要であると結論する。

(1B)-3 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価

(1B)-3-1 分子配向による高次構造制御

近年、有機アモルファス膜は、優れた平滑性により高いデバイス安定性を実現できるため、有機 EL 素子等のデバイスにおける発光層および電荷輸送層として中心的な役割を担っている。有機アモルファス膜は、(1) ナノメートルオーダーの極めて良好な表面平滑性を有すること、(2) 任意の厚みで成膜が可能であること、(3) 下層に依存せず積層構造を作製できること、(4) 真空蒸着により高い純度で容易に形成できるなどの利点から、有機 EL のみならず、汎用的な有機半導体デバイスにおいて、欠くことのできない薄膜形態である。

一方で、有機分子の持つポテンシャルを薄膜状態で最大限に活かすためには、分子の配向状態を制御する必要があるが、真空蒸着により形成した有機アモルファス膜は等方的であり、その膜中で分子は三次元的にランダムに配向しているものと考えられてきた。実際、本格的な有機 EL の研究開始以来、約 20 年が経過しているが、有機アモルファス膜中の分子配向に注目した研究例は極めて少ない。ほぼ唯一と言える例が台湾の C. C. Wu の研究グループによる報告であり、彼らはフルオレン系材料のアモルファス膜に注目し、その光学異方性を多入射角分光エリプソメトリー (variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(1B)-3-1.1) により検出している^{16), 17)}。彼らの報告はアモルファス膜中における分子配向を示す極めて重要な結果であるが、有機薄膜電子デバイス分野においてエリプソメトリーによる異方性分析の認知度は低く、また、特定の材料に限定した研究であるため、十分にその研究結果が評価されているとは言い難い状況である。

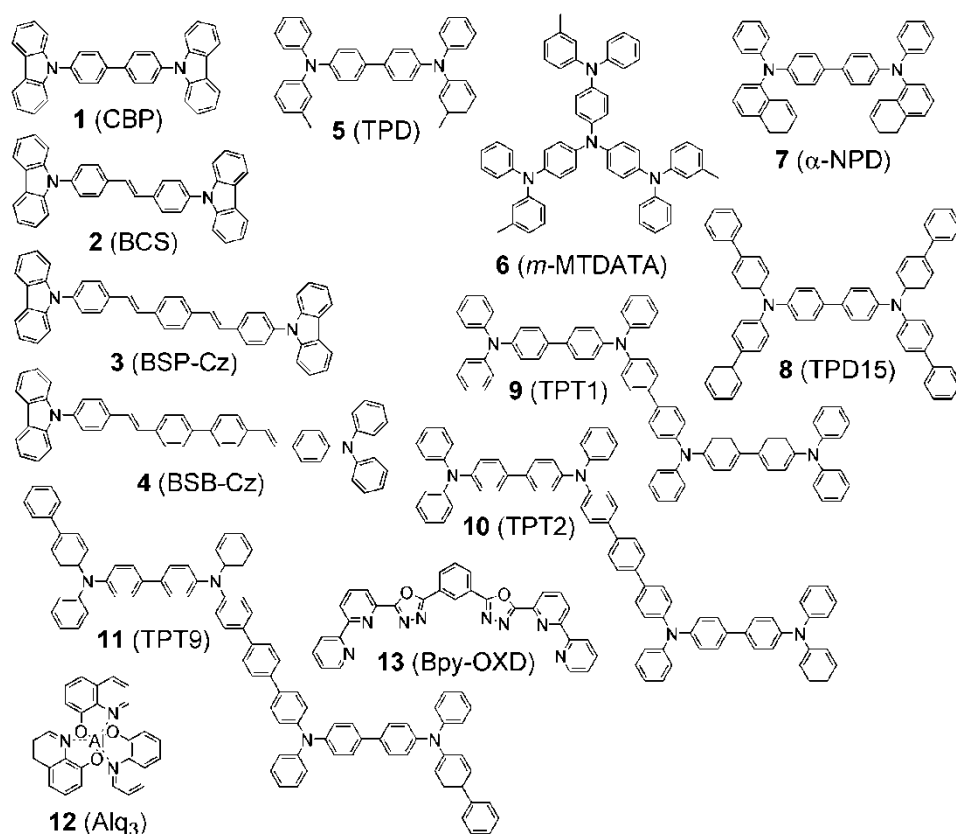


図①-(1B)-3-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図

本研究では、VASE を用いて蒸着薄膜の分子配向性について評価を行い、細長い分子骨格もしくは平面状の分子骨格を有する分子が、アモルファス膜中において基板に対し平行に配向することを明らかにした。さらに、端面カットオフ発光測定 (Cutoff emission measurement; CEM) の解析結果も VASE の評価結果と完全な一致を示し、有機アモルファス膜内における分子配向を明確化した。その結果、様々な下層の上で分子が配向する様子が見られ、等方的なホストマトリックス膜中にドーピングした分子も基板に対して平行配向することを見出した。分子の長さ・平面性等の分子骨格形状と分子の配向度間に大きな相関が見られ、電荷輸送特性への影響を示唆する結果も得られた。報告ではアモルファス膜内の分子配向について述べ、これらの分子配向はレーザーの閾値低下にも大きな影響があることを指摘する。

(1B)-3-2 分子配向と光学物性

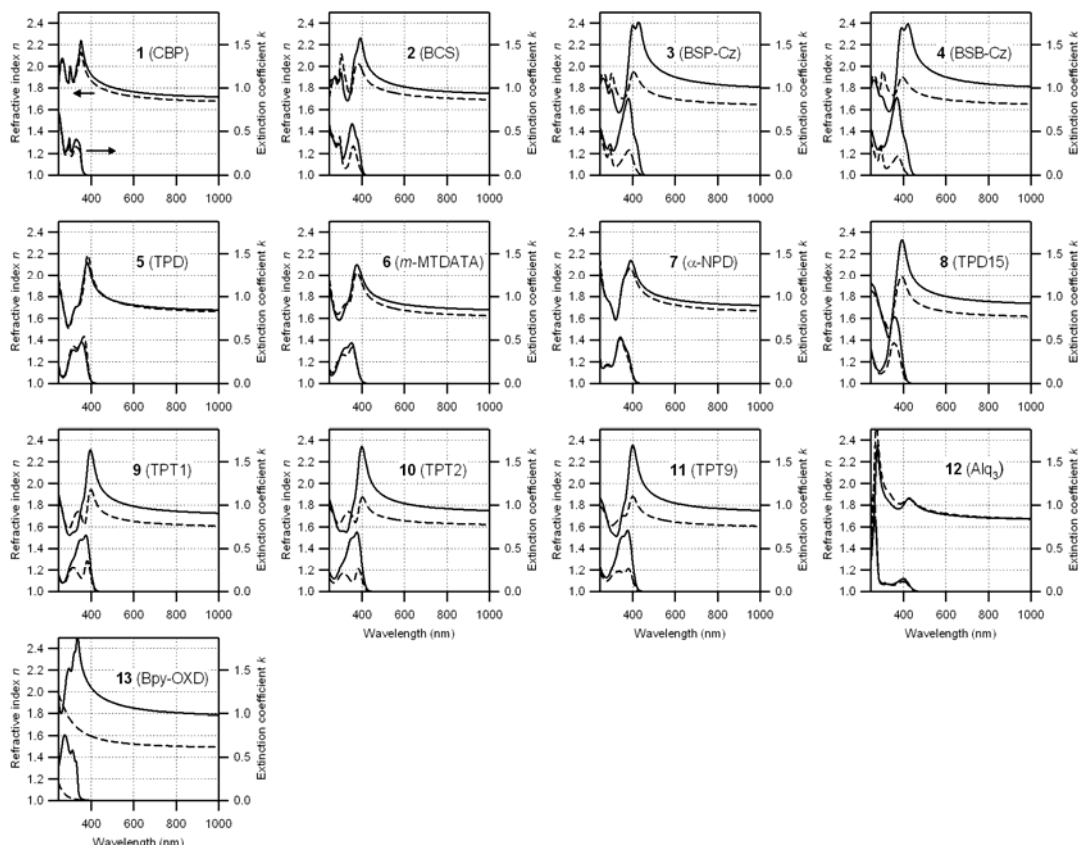
エリプソメトリー分析は、基板上の薄膜サンプルに直線偏光を照射し、反射した楕円偏光の特性から、薄膜の光学特性をモデル化し逆算する手法である²¹⁾。VASE は、多入射角・多波長による測定で多くの測定情報を取得し、それらの情報をまとめて同時に一括解析を行うことで、任意性の低い解析が可能である²²⁾。特に多入射角による測定は光学異方性に対して敏感であり、実際に高分子膜の異方性検出にもこれまで頻繁に用いられている²³⁾。異方性評価に用いた各種材料を (図①-(1B)-3-2.1) に示す。これらのうち、**4** はレーザ活性が著しく高いビススチリルベンゼン誘導体である²⁴⁾。また、**5-11** は正孔輸送材料²⁵⁾、**12** および **13** は電子輸送材料として用いられている²⁶⁾。解析方法の詳細については、文献 18), 19) を参照されたい。



図①-(1B)-3-2.1 評価対象とした発光材料・電荷輸送材料

VASE による解析結果から、多くの膜について等方的な光学モデルでは測定結果を再現することができず、異方性モデルを用いた場合に限り良好な再現を得ることができる。図①-(1B)-3-2.2 に、一軸異方性モデルを用いた解析により得られた各種アモルファス膜の屈折率・消衰係数を示す。特に長い骨格あるいは平面状の骨格を有する分子の膜の光学異方性が大きく、基板平行方向に大きな屈折率・吸収係数を有していることが見いだされた。大きな屈折率・消衰係数の異方性は、膜内における分子配向を反映している。例えば、BSB-Cz(4)の分子は細長い骨格を有しており分子軌道計算によりその遷移双極子モーメントは分子長軸に平行であることが分かっている。分子分極率も基板平行方向に大きい。したがって、この大きな複屈折(波長 550nm において $\Delta n=0.23$) は、BSB-Cz 分子が基板に対し横たわっていることを示している。また、サンプルを回転させても測定結果が変わらないことから、BSB-Cz 分子は、面内においてはランダムに配向していることを示している。原子間力顕微鏡で調べた BSB-Cz 膜の表面は極めて平滑であり (RMS 0.4 nm)、XRD 測定でも明確な回折ピークを示さなかったことから、アモルファス膜内において BSB-Cz 分子は基板に対して平行に緩やかに配向していると結論した。BSB-Cz に

については、Si 基板のみならず、ガラス基板上、蒸着成膜された Ag 層上・CBP(1)層上、スパッタ成膜された ITO 層上といった様々な下層の上に成膜し異方性評価を行ったが、定量的には異なるものの、いずれの下層の上においても大きな光学異方性が得られた。



図①-(1B)-3-2.2 多入射角分光エリプソメトリー測定と異方性解析により得られた各種発光材料・電荷輸送材料のアモルファス膜の屈折率と消衰係数 (実線：基板平行方向 n_0 および k_0 、点線：基板垂直方向 n_e および k_e)

両端にカルbazol基を有する **1-4** の結果から、分子が長いほど光学異方性が大きいことが分かる。さらに VASE による評価結果を分子配向の異方性と直接関連付けるため、下記式の配向パラメータ S ²⁹⁾を導入し評価を行った。

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o} \quad (①-22)$$

ここで<...>は平均値を意味し、 θ は分子軸と基板法線方向のなす角、 k_o および k_e はそれぞれピーク波長における基板平行方向および垂直方向の消衰係数を示している。分子が完全に平行配向している場合は $S = -0.5$ となる。2つ目の等号は、

分子の遷移双極子モーメントが分子軸に平行であるときに成り立つ。配向パラメータは **1-4** でそれぞれ、 -0.07 、 -0.17 、 -0.29 、 -0.33 と求まり、分子長と分子配向度との相関が明確に示された。

トリフェニルアミン系正孔輸送材料 **5-11** については、長い骨格(**9-11**)あるいは拮がった平面状骨格(**8**)を有する材料の膜に大きな異方性が見られた。算出された配向パラメータを(表①-(1B)-3-2.1)に示す。過去に、これら正孔輸送材料のガラス転移温度(T_g)と、正孔輸送層の厚膜化によるデバイスの駆動電圧変化(ΔV)との間に相関が見られるという報告をしてきたが²⁵⁾、これらと配向パラメータとの間にも相関が見られ、 T_g と ΔV の相関関係の間に分子配向が関わっている可能性が示唆される。

表①-(1B)-3-2.1 正孔輸送材料の配向パラメータと各種特性

	T_g (°C) ⁰⁰¹	MW	S	ΔV (V) ⁰⁰¹
5	58	517	0.02	2.01
6	75	789	-0.04	1.90
7	96	589	-0.01	1.60
8	132	793	-0.15	1.41
9	144	975	-0.20	0.96
10	150	1051	-0.28	0.60
11	155	1204	-0.27	0.37

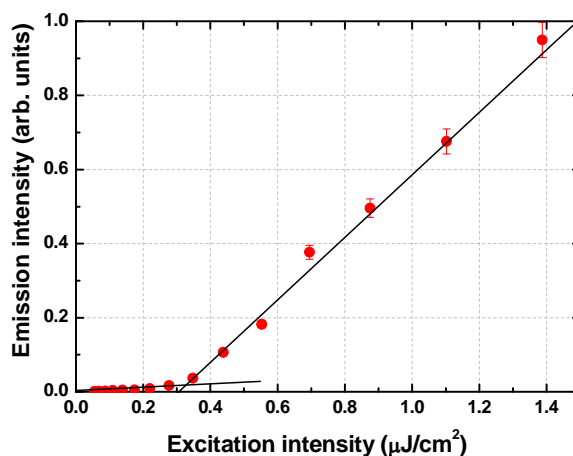
電子輸送材料 **12,13** についても特徴的な結果が得られた。優れた電子輸送特性を示す **13** の膜^{26),30)} に、極めて大きな光学異方性が見られた。平面性の高い安定配座構造³⁰⁾ が厚み方向にスタッキングすることで、大きな一軸異方性が生じているものと考えられ、 π 電子系の大きな重なりが優れた電気特性に寄与しているものと予想される。

以上に示したような分子の平行配向は、有機 EL 素子における効率的な光取り出し・電荷輸送にとって好ましい。Kim らは、ランダム配向および平行配向した発光分子を持つ高分子有機 EL 素子の光取り出し効率について見積りを行い、平行配向の方が 1.5 倍程度大きな値が得られると算出している³¹⁾。低分子を用いた素子においても、分子を平行に配向させることで光取り出し効率の向上が期待される。特に、低い屈折率を有するホスト膜中における発光分子の配向は、発光を効率的に外部に取り出すのに適している。また、電荷輸送材料の特性で見られたように、

分子の平行配向が優れた電気特性に寄与している可能性が高く、分子配向を利用した有機アモルファス膜のさらなる電荷輸送性向上が期待される。

(1B)-3-3 低閾値有機レーザー材料

有機分子の光学的性質は、PL 絶対量子効率(ϕ_f)、蛍光寿命(τ_f)、自然放射失活速度定数(k_r)、Triplet-Triplet 吸収、 $n-\pi^*$ 遷移の自己吸収などの諸光物性値から決定される。光増幅作用である amplified spontaneous emission (ASE)閾値(E_{th})と ϕ_f 、 τ_f の間には直接的な相関は見られないものの、 k_r とは大きな相関が見られる。特に、剛直で棒状の骨格を有する BSB-Cz は $k_r \sim 10^9$ に達する高い値を有し、極めて低閾値での ASE 特性 (発振波長(λ_{ASE})=461nm、 $E_{th} \sim 0.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を示す²⁴⁾ (図①-(1B)-3-3.1)。レーザー閾値の支配因子として、励起状態吸収による影響も明確であり、BSB-Cz においては、一重項励起状態吸収、三重項励起状態吸収が共に ASE 発振波長域には存在しない。一方、ヘテロ環を含有する化合物は高閾値を示し、これは $n-\pi^*$ 遷移による自己吸収が閾値上昇の原因であることが特定されている。そして、BSB-Cz は、X 線回折では完全なアモルファス凝集状態を示すが、VASE の測定から、BSB-Cz の遷移双極子モーメントは、ほぼ分子長軸に平行であり、波長 550 nm において $\Delta n=0.23$ の大きな複屈折は、BSB-Cz 分子が基板に対し平行配向していることを示している。このような薄膜中における分子配向は、光増幅過程に参与する遷移双極子モーメントが膜内で揃っていることを意味しており、単位長さあたりの光増幅率が飛躍的に向上する。そのために、レーザー発振閾値の著しい低下が生じると考えられる。



図①-(1B)-3-3.1 6wt%-BSB-Cz:CBP 薄膜の ASE 発振特性。 $E_{th}=0.32\text{mJ}/\text{cm}^2$ に閾値を示す。

固体薄膜中において、有機発光材料からの高い発光効率や低閾値レーザー発振を実現するためには、濃度消光を抑制する必要がある。一般には、レーザー色素をホストマトリックス中に分散する手法が採られる。これまでに、レーザー色素としては、スチリルアミン系、クマリン系、シアニン系材料など 2 万種類を超える様々な分子が合成されてきたが、固体分散膜中でも BSB-Cz は優れた性能を示す。これは固体分散膜中においても、分子が基板に対して平行配向するためである¹⁸⁾。ドーピング状態でもゲスト分子の分子配向が実現できることは非常に興味深い。

(1B)-3-4 まとめ

本研究により、一般に細長い骨格もしくは平面状の骨格を有する分子がアモルファス膜中において基板に対し平行に配向することが明らかとなった。様々な下層の上で配向が見られ、等方的な膜中にドーピングした場合も平行配向する。分子の長さ・平面性等の分子骨格形状と、分子の配向度に間に大きな相関が見られ、電荷輸送特性への影響を示唆する結果も得られた。このような分子の平行配向は、有機アモルファス膜の光・電気特性の基礎的理解のために極めて重要な概念であり、デバイス特性を向上させるためにも積極的に活用することが可能である。分子配向は低閾値レーザーにとっても重要な凝集状態制御であり、今後、分子形状と配向性の相関がより進展することを期待する。

(1B)-4 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査

有機材料融合プロセス技術において、有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向、及び有機高次構造形成プロセス技術の研究動向をあわせて、本年度は欧州の研究機関を訪問し研究動向調査を実施した。

【期間】

2009年6月8日（月）～12日（金）（出張期間：6/6～14）

【調査先】

6月8日（月） フィンランド国立研究所 VTT：フィンランド、オウル市

6月9日（火） フラウンホーファー研究所 ISC：ドイツ、Würzburg 市

6月10日（水） IMEC：ベルギー、Leuven 市

6月11日（木）～12日（金） Leti マイクロ・ナノ研究開発拠点 MINATECH 訪問：
フランス、グルノーブル市

【目的】

欧州を代表する研究機関を訪問し、各研究所における有機半導体デバイスを中心とした最新研究動向を調査し、有機材料融合プロセス研究調査を行う。

【結果】

◆フィンランド国立研究所 VTT 訪問

- ・面談者

Harri Kopola 教授、Markku Kansakoski 氏

- ・VTT はフィンランドの国立研究所
- ・3,000 名が所属（人口が日本の 1 / 20 の国であることを考慮すると大規模といえる）
- ・最大の拠点はヘルシンキ郊外 Espoo：1,800 名
- ・Oulu は 2 番目：400 名
- ・MEMS、micro-nano の研究の中心は Espoo の MicroNOVA（ヘルシンキ工科大との共同運営）
- ・Printed Intelligence（印刷技術によるデバイス作製プロセス）研究センター
- ・総勢 100 名（うち 60 名が Oulu）
- ・所長：Harri Kopola 教授
- ・1990 年代後半から地元の製紙工業界とタイアップし紙と印刷技術の新たな取り組みとして研究開始
- ・EU の FP6、FP7 でもプロジェクト化し推進
- ・年間予算：約 10M ユーロ（EU、フィンランド政府等の複数ファンドの合計）

- ・材料・プロセス・デバイスをカバーする **Interdisplenary** な人材を集結
- ・印刷プロセス開発に注力しながら、ディスプレイ、エネルギー、センサー、医療等幅広いアプリケーションを想定
- ・東大生研の年吉先生との **MEMS** ディスプレイの紹介あり
- ・長期の研究と短期のアウトプットのバランスをとりながらすすめている。
- ・FP7 では IMEC、Leti と連携し推進
- ・直近の重点課題は、医療の **Point of Care**（自宅での診断デバイス）用印刷タイプのバッテリー、太陽電池との組み合わせるエネルギーハーベスティング
- ・通信機能を有するデバイス（血糖センサのように見えた）
- ・RtoR の印刷装置現在は第3世代のパイロットプラントを開発
- ・その他にセラミックの積層である LTCC 技術も開発
- ・体内埋め込み型血糖センサの基板に応用
- ・埋め込みのための表面材料については課題があるとのこと
- ・印刷技術はインク状にした有機材料、無機ナノパーティクルを使うが、いずれも対酸素・水分耐性が課題
- ・最終的にはこれらの材料開発、またはバリア膜開発がキーとなる

◆フラウンホーファー研究所 ISC

【面談者】

Dr. Michael Popall (ISC のマイクロシステムユニットのリーダー)

Dr. Ruth Houbertz (Hybrid Materials for Microsystem & Micromedicine 研究グループリーダー)

Dr. Klaus Rose (Hybrid Polymer Coating Materials 研究リーダー)

Dr. Kai-C. Muller (Electrochemical Energy Storage and Conversion 研究リーダー)

Dr. Herbert Wolter (Hybrid Polymers for Microsystems)

- ・ISC は 58 ある Fraunhofer 研究所の一つ
- ・表面化学に強みを持つ
- ・290 名の研究者（180 名がパーマネント、パーマネントになるには 7 年間かかる）
- ・予算額：15.9M ユーロ
- ・10.4M ユーロ：企業、EU、国とのコントラクトリサーチ
- ・5.5M ユーロ：Fraunhofer の予算

- ・ 12 のコンピテンスチームを作り、複数のチームが協力して研究を推進
- ・ 有機無機ハイブリッドポリマー（ORMOCER）の開発とアプリケーション開発に注力

- ・ 基本的には Si を骨格に持つ無機材料とポリマーとのハイブリッド材料
- ・ 組み合わせを変化させることでコーティング、エネルギーハーベスティング、マイクロシステム、ライフサイエンス、バリア層、誘電体等に応用
- ・ Life BEANS 九州のテーマの中で試してみたい材料もあり、今後もコンタクトをとる

◆IMEC

- ・ 設立は 1984 年フランダース州のサポートにより地元の大学に共通な電子技術研究を推進する研究所として設立

- ・ 2008 年時点で 1650 名の研究者が 66 カ国から集まる
- ・ 3-10 年の R&D プロジェクトをターゲット
- ・ More Moore : CMOS の最新プロセスを企業とともに開発（Panasonic, Sumsong など

- ・ More than Moore : 異分野融合デバイス、有機デバイス（EU のプロジェクトや自身の資金を投入）

- ・ 異分野融合デバイス（Heterogeneous Integrated MST）
- ・ コンセプトは BEANS と非常に似ている
- ・ 身体にデバイスを密着させるために伸縮性の配線パターンを開発
- ・ 体内での移動に使えるアクチュエータの開発
- ・ Bio アプリ向けナノピラーアレイの開発
- ・ モスキートニードル
- ・ Body Area Wireless Network
- ・ 体内、体表面、衣服に装着したセンサをネットワーク
- ・ 複合センサ : 1 立方センチ、100 μ W（2008）2015 年には 10 μ W 以下を目指す
- ・ エネルギーハーベスティング

・ Organic Device

- ・ 研究者 : 25 名
- ・ フレキシブルサブストレートへの OPV の印刷に注力
- ・ プロセスを評価するために P3HT+PCBM を使用

- Organic VPD にも注力
- IMEC からの直接投資は急速に拡大：IMEC の注力領域であることを示す

◆Leti マイクロ・ナノ研究開発拠点 MINATECH

- 参加者 30 名

(日本：9名、フィンランド VTT：2名、ドイツ Fraunhofer：1名、
イタリア ST マイクロ：2名、スイス：1名、残りは Leti)

- 日本からの参加者（敬称略）

藤田博之（東大生産技術研究所）

安達千波矢（九大未来化学創造センター）

岡野克哉（NEDO 技術開発機構）

浅野由香（経済産業省）

八尋正幸（九州先端科学技術研究所）

中田安一（リンテック（株））

田中雅彦（住友精密（株）、STS（英国出向））

片白雅浩（(財) マイクロマシンセンター）

安達淳治（BEANS 研究所）

- プログラム

June 11, 2009

- Components / specific applications.

Philippe Robert : Overview of MEMS activities/products at Léti

中田安一: Micro-Nano Solutions at Lintec

片白雅浩: Optical Applications at OLYMPUS

- Integration, Packaging & Reliability.

Gilles Poupon : The strategy of MEMS packaging and 3D integration at Léti

Didier Bloch: MEMS Reliability studies

安達淳治: Unique Packaging Solutions at Panasonic

田中雅彦: Development Activities for MEMS & IC Packaging SPP and STS

- Standardization in the MEMS processes.

François Perruchot : Towards generic process flows for MEMS

安達淳治: Current Status and Strategy of Standardization in MEMS

- Advanced components and NEMS.

Philippe Andreucci : Development of NEMS and the nanoVLSI Alliance

安達淳治: Novel Fabrication Technology for 3D Nano-structures

安達千波矢: Advancement in OLED application: Display and Lighting

八尋正幸: Nanostructured Organic Semiconductors

June, 12, 2009

- Federating projects / collaborations.

Leti CEO : Outlines of Leti in MicroNano Technology

浅野由香: METI's INNOVATION POLICY

藤田博之: BEANS Project: Hetero-functional Integrated Device Technologies

André Rouzaud: Projects of More than Moore Devices in FP7

- Discussion Roundtable
- ST Microelectronics Crolles の CMOS ライン見学
- Leti の 200mmMEMS ラインの見学 (4,000m²)

• 日本からは企業の技術とアプリケーション紹介、標準化への取り組み、BEANS プロジェクトの紹介と研究内容について 10 のプレゼンテーションを行った。

• Leti は高い Si プロセス技術を有しており、その強みを生かし、More Moore を推進するとともに、More than Moore では、他の研究機関とアライアンスを組み進めている。

- Heterogeneous Technology Alliance

Leti、Fraunhofer 研究所、VTT、CSEM による異分野融合技術開発

- NanoVLSI Alliance

Leti、Caltech

バイオ、センシング分野の NEMS 開発

• この活動の中で、日本とのアライアンス構築を標榜しており、その対象が MMC、BEANS 研究所。

今回は最後のディスカッションの結果、以下の 3 項目について協力関係を構築するための活動を開始することになった。

1. Surface Functionalization

(Bio, Chemical Sensing に向けた表面改質、修飾)

2. 有機デバイス用バリア層、封止技術

(水分、酸素のバリアー技術とその性能評価)

3. MEMS 分野の国際標準化

(材料評価、デバイス、プロセスの標準化)



写真 : LETI/MINATEC 前で日本側参加者全員

参考文献

- 1) H. Masuda and K. Fukuda: *Science*, **268** (1995) 1466.
- 2) H. Masuda and M. Satoh: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L129.
- 3) H. Masuda, M. Nagai, T. Morikawa and K. Nishio: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L406.
- 4) J. S. Kim, Y. Park, D. Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim and K. Cho: *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 1.
- 5) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, 1 (2010).
- 6) M. Aryal, F. Buyukserin, K. Mielczarec, X. M. Zhao, J. Gao, A. Zakhidov, and W. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 2562 (2008).
- 7) N. Li and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123309 (2009).
- 8) S. R. Forrest, *Chem. Rev.*, **97**, 1793 (1997).
- 9) M. K. Debe and K. K. Kan, *Thin Solid Films*, **186**, 289 (1990).
- 10) V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073508 (2006).
- 11) N. Li, B. E. Lassiter, R. R. Lunt, G. Wei, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 023307 (2009).
- 12) 小山田崇人、中島嘉之、安達千波矢、AC-1による有機薄膜の仕事関数の測定
- 13) T. Maruyama, A. Hirasawa, T. Shindow, K. Akimoto, H. Kato, and A. Kakizaki, *J. Luminescence*, **87**, 782 (2000).
- 14) P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126 (2001).
- 15) S. Cook, A. Furube, and L. Han, *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 33 (2009).
- 16) H.-W. Lin, C.-L. Lin, H.-H. Chang, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, Y.-M. Chen, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, and K.-T. Wong, *J. Appl. Phys.* **95**, 881 (2004).
- 17) H.-W. Lin, C.-L. Lin, C.-C. Wu, T.-C. Chao, and K.-T. Wong, *Org. Electron.* **8**, 189 (2007).
- 18) D. Yokoyama, M. Moriwake, and C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **103**, 123104 (2008).
- 19) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, *Org. Electron.* **10**, 127 (2009).
- 20) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173302 (2008).
- 21) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley,

New York (2007).

- 22) J. A. Woollam B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay, Proc. SPIE CR72, 3 (1999).
- 23) M. Tammer and A. P. Monkman, Adv. Mater. 14, 210 (2002).
- 24) T. Aimonio, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 86, 071110 (2005).
- 25) M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe, T. Miki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007).
- 26) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, J. Mater. Chem. 16, 221 (2006).
- 27) Marcuse, D. Theory of Dielectric Optical Waveguides, 2nd revised ed., Academic Press, San Diego (1991).
- 28) B. E. A. Saleh and M. C. Teich, Fundamentals of Photonics, Wiley, New York (1991). I. M. Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Applied Science Publishers, London (1975).
- 29) M. Ichikawa, N. Hiramatsu, N. Yokoyama, T. Miki, S. Narita, T. Koyama, and Y. Taniguchi, phys. stat. sol. (RRL) 1, R37 (2007).
- 30) I.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, J. Appl. Phys. 88, 1073 (2000).

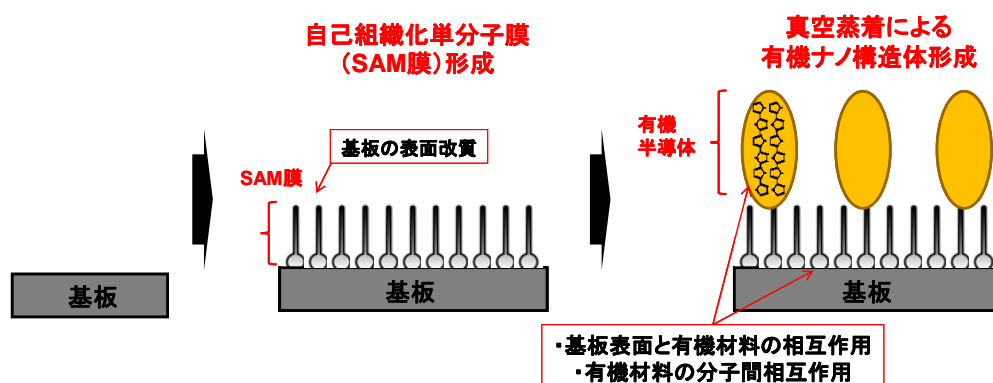
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成

これまで本プロジェクトの検討結果として、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM) により表面を修飾した基板上に低分子有機半導体材料を真空蒸着する簡便な手法を用いて、自己組織的にナノ構造体が構築することを見出し、径約 150 nm の TPD ナノドットを実現した。本項では、ドットサイズ制御因子の抽出とドット径 100 nm 以下のナノ構造体形成、また有機ナノ構造体を導入した有機薄膜太陽電池に関する検討を行ったので報告する。

(2B)-1-1 ナノ構造体サイズ制御因子検討と素子作製条件

図①-(2B)-1-1.1 に真空蒸着を用いたナノ構造体の形成手法を示す。基板と成膜する有機材料との間の相互作用を SAM 処理で制御できることを利用し、簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法により、有機ナノ構造体を自己組織的に形成する手法である。ナノ構造体形成基板としては、所定のサイズに切りだしたシリコン基板または ITO 基板を用いた。シリコン基板は 98%の硫酸と 30%の過酸化水素水を体積比 4 : 1 で混合し、70°C に加温した硫酸過水に 10 分間漬け込み、基板表面に付着した有機物の除去を行い、基板表面を親水化した。純水で十分に硫酸を洗い流したあと、純水、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、10 分間の UV オゾン処理を行った。ITO 基板についても、中性洗剤、純水、アセトン、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、10 分間の UV オゾン処理を行った。SAM の成膜には、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用い、HMDS 溶液を 70°C で加熱した飽和雰囲気中に、基板を 30 分間曝露することにより SAM を作製した。真空蒸着条件としては、 4.0×10^{-4} Pa の真空度のもと、水晶振動子により膜厚、蒸着速度を測定して成膜した。

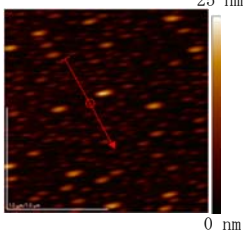
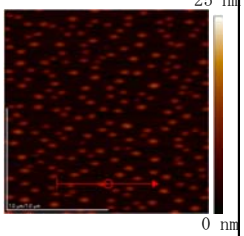
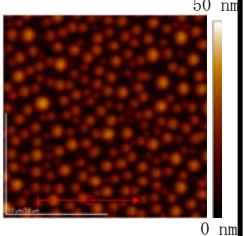


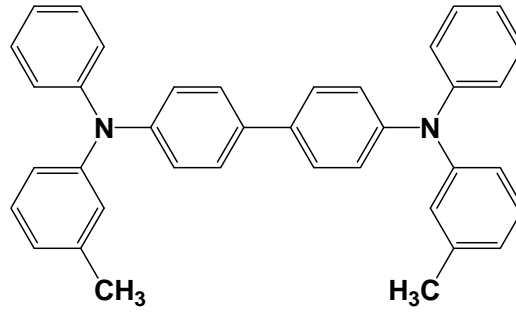
図②-(2B)-1-1.1 ナノ構造体作製方法

(2B)-1-2 平均膜厚がナノドットサイズに与える影響

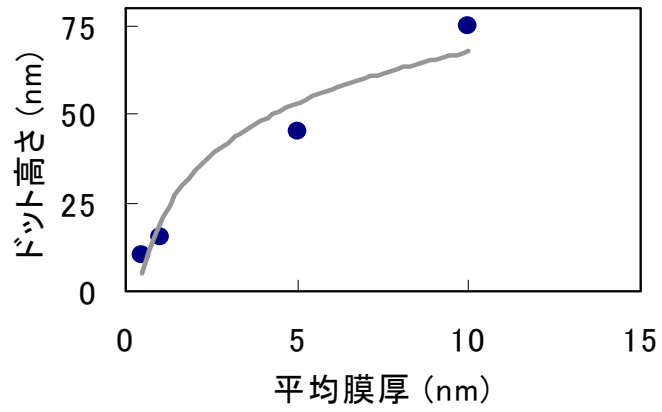
サイズ制御因子検討に関する有機半導体材料としては、N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) を用いた。図①-(2B)-1-2.1 に TPD 分子構造を、表①-(2B)-1-2.1 に基板温度が常温 (Room Temperature : RT)、蒸着速度が 0.01 nm/s において膜厚を 0.5 nm、1.0 nm、5.0 nm と変化させたときの TPD ナノドットの原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (スケール: $2 \times 2 \mu\text{m}$) を示す。表①-(2B)-1-2.1 より、膜厚を薄くすることによりドット径が小さくできることが確認できる。膜厚 0.5 nm において、ドット径約 75 nm、ドット高さ約 10 nm、アスペクト比 (ドット高さ/ドット径) 約 0.13 のナノ構造体が形成でき、平均膜厚の制御により 100 nm 以下のナノ構造体作製が実現できることが示せた。また、平均膜厚とナノドット高さの関係を図①-(2B)-1-2.2 に、平均膜厚とドット径の関係を図①-(2B)-1-2.3 に、平均膜厚によるドットサイズ分布を図①-(2B)-1-2.4 に示す。これらの結果より、膜厚を小さくすると、ドット高さ、ドット径ともに減少することが分かった。これら平均膜厚による表面形状の変化は Gibbs-Thomson 効果と考えられる。ナノドットが形成されて凸になった部分に、分子がさらに吸着すると表面積が増加するので、表面エネルギーという点において不利である。一方、凹んだ部分に分子が吸着すると表面積が減少するのでエネルギー的に有利となり、凸部にはさらに分子が吸着して大きな凸部を形成しにくくなり、凹部に分子が吸着しやすくなり平坦化される。つまり、基板-分子間及び分子-分子間のエネルギー差 (ぬれ性) の制御だけではなく、ナノドット形状のエネルギー的な安定性も強く関与するため、平均膜厚もナノ構造体形成において重要な制御ファクターとなる。

表①-(2B)-1-2.1 平均膜厚がナノドットサイズに与える影響

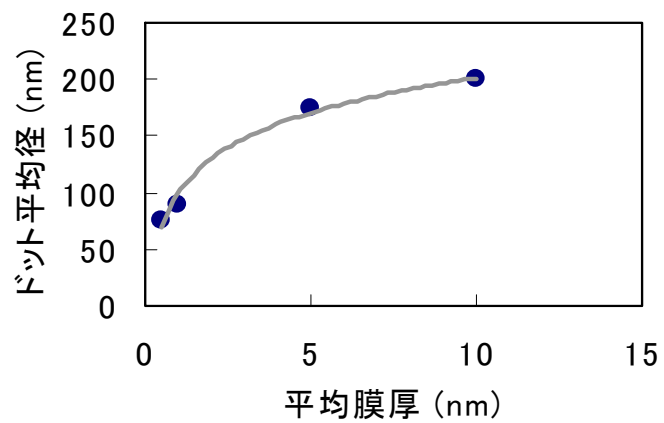
平均膜厚	0.5 nm	1.0 nm	5.0 nm
AFM像			
平均径	75 nm	90 nm	175 nm
平均高	10 nm	15 nm	30 nm
アスペクト比	~0.13	~0.17	~0.17



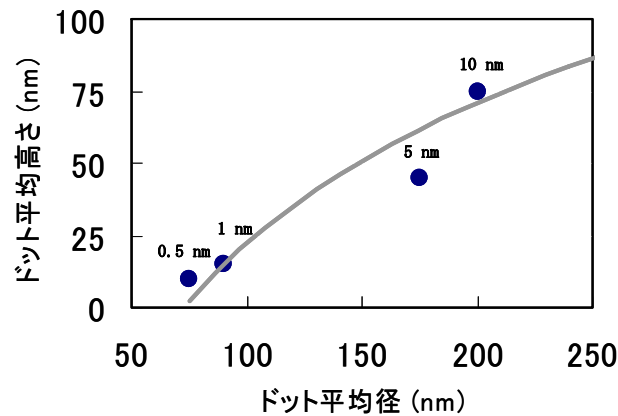
図①-(2B)-1-2.1 TPD 分子構造



図①-(2B)-1-2.2 平均膜厚とドット高さの関係



図①-(2B)-1-2.3 平均膜厚とドット平均径の関係



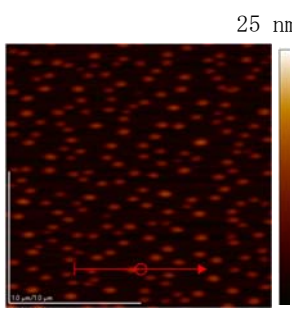
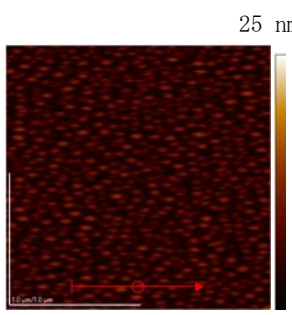
図①-(2B)-1-2.4 平均膜厚とドットサイズの関係

(2B)-1-3 蒸着速度、基板温度がナノドットサイズに与える影響

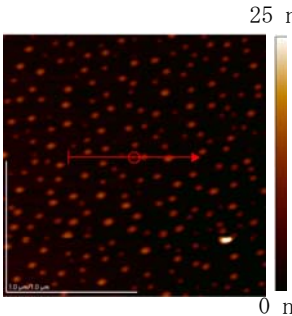
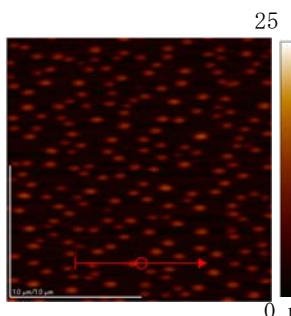
次に蒸着速度、基板温度がナノドットサイズに与える影響について検討を行った。基板温度が常温 (Room Temperature : RT)、平均膜厚 1.0 nm の条件において、蒸着速度を 0.01 nm/s、0.1 nm/s と変化させたときの TPD ナノドットの AFM 像 (スケール : $2 \times 2 \mu\text{m}$) を表①-(2B)-1-3.1 に示す。表①-(2B)-1-3.1 より、蒸着速度を遅くすることによりドット径が小さくできることが確認できる。蒸着速度 0.01 nm/s において、ドット径約 90 nm、ドット高さ約 15 nm、アスペクト比 (ドット高さ / ドット径) 約 0.17 のナノ構造体が形成できた。蒸着速度を遅くすると分子のマイグレーションが小さくなり、ドットの凝集が抑制されたと考えられる。

次に基板温度がナノドットサイズに与える影響について検討を行う。平均膜厚が 1.0 nm、蒸着速度が 0.01 nm/s、基板温度を -20°C 、RT と変化させたときの TPD ナノドットの AFM 像 (スケール : $2 \times 2 \mu\text{m}$) を表①-(2B)-1-3.2 に示す。表①-(2B)-1-3.2 より、基板温度を低下させることによりドット径を小さくできる傾向があることが分かった。基板温度 -20°C において、ドット径約 70 nm、ドット高さ約 10 nm、アスペクト比約 0.14 のナノ構造体が形成できた。蒸着時の基板温度を低くすると、蒸着速度を遅くすることと同様に分子のマイグレーションが小さくなり、ドットの凝集が抑制されることが確認できた。

表①-(2B)-1-3.1 蒸着速度がナノドットサイズに与える影響

蒸着速度	0.01 nm/s	0.1 nm/s
AFM像		
平均径	90 nm	100 nm
平均高	15 nm	17 nm
アスペクト比	~0.17	~0.17

表①-(2B)-1-3.2 基板温度がナノドットサイズに与える影響

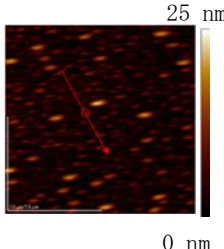
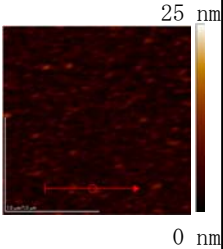
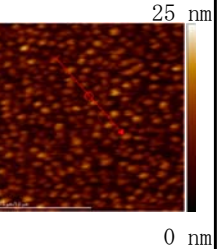
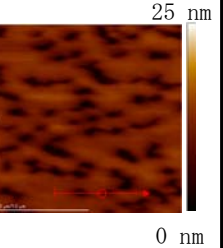
基板温度	-20°C	RT
AFM像		
平均径	70 nm	90 nm
平均高	10 nm	15 nm
アスペクト比	~0.14	~0.17

(2B)-1-4 条件の複合化がドットサイズに与える影響

次にナノドット作製条件の複合化がナノドットサイズに与える影響について検討を行った。前項までの検討により、基板温度、平均膜厚、蒸着速度がドットサイズ制御因子であることを見出した。これまでは、基板温度 RT、平均膜厚 1 nm、

蒸着速度 0.01 nm/s を基準とし、それぞれの因子のみを変更して比較していた。本項では、それぞれの因子を複合させたときの影響について示す。複合条件がドットサイズに与える影響を AFM 像（スケール：2×2μm）にて表①-(2B)-1-4.1 に示す。表①-(2B)-1-4.1 より、前項までの検討結果と同様に基板温度小、平均膜厚小、蒸着速度小のとき平均径、平均高さともに小さくなることが確認できた。しかし、条件の複合化がアスペクト比に与える影響は小さく、複合化特有の効果を確認することは出来なかった。これまでの検討結果より、ドットサイズ制御因子を抽出でき、素子作製条件が、基板温度-20℃、平均膜厚 1.0 nm、蒸着速度 0.01 nm/s のとき、最小径約 40 nm のナノ構造体が形成されるなど、ドットサイズ低減が実現できた。

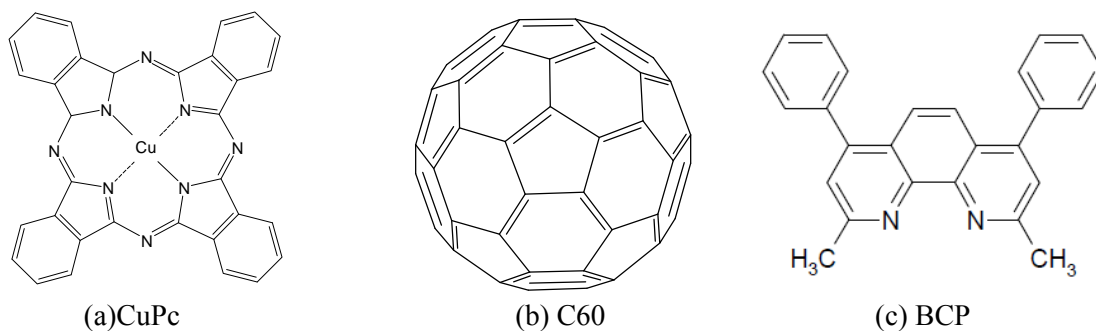
表①-(2B)-1-4.1 条件複合化がナノドットサイズに与える影響

基板温度	-20℃	-20℃	-20℃	-20℃
平均膜厚	0.5 nm	0.5 nm	1.0 nm	5.0 nm
蒸着速度	0.01 nm/s	0.1 nm/s	0.1 nm/s	0.1 nm/s
AFM像				
平均径	75 nm	100 nm	100 nm	ポア径：10 nm
平均高	15 nm	15 nm	15 nm	ポア深さ：8 nm
アスペクト比	～0.20	～0.15	～0.15	—

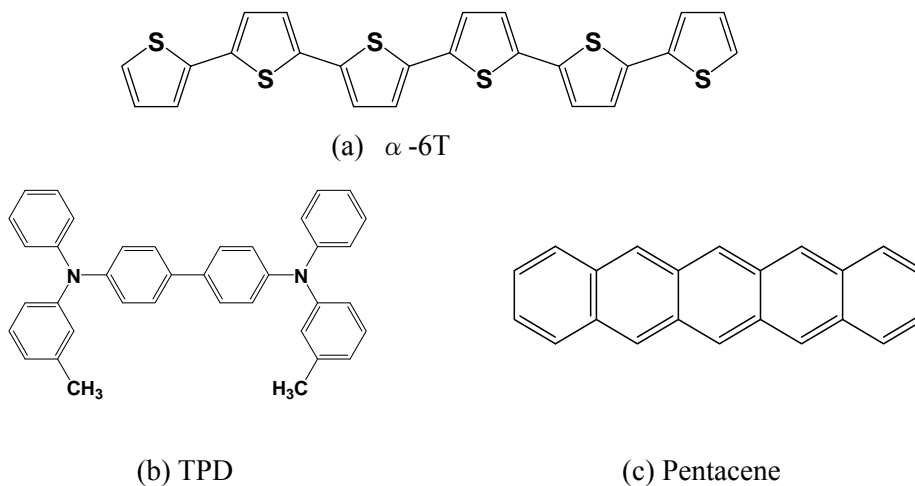
(2B)-1-5 ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池と素子構成

ナノ構造体の有機デバイス応用について検討を行うため、ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池の作製評価を行った。図①-(2B)-1-5.1 に太陽電池構成に用いた有機材料の分子構造を示し、図①-(2B)-1-5.2 にナノ構造体下地層として用いた有機材料の

分子構造を示す。また、図①-(2B)-1-5.3 に検討する有機太陽電池構成を示す。本検討では、P 型半導体材料として CuPc を使い、N 型半導体材料として C₆₀ を用いたヘテロ型太陽電池にナノ構造体下地層膜厚 3 nm を導入し、太陽電池特性に与える影響を調べた。



図①-(2B)-1-5.1 低分子型有機太陽電池構成有機材料



図①-(2B)-1-5.2 ナノ構造体下地層材料



図①-(2B)-1-5.3 有機薄膜太陽電池デバイス構成

(2B)-1-6 ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響

ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響を表①-(2B)-1-6.1 に示す。下地層なしにおいては変換効率が 0.81 %であるのに対し、 α -6T、ペンタセンを挿入した場合は効率が向上し、一方、TPD は効率が低下していることが確認できる。TPD は α -6T やペンタセンと比べ移動度が低いこと、さらにエネルギー準位で比較すると、ITO の仕事関数 5.0 eV に対して Pentacene の HOMO 5.1 eV、 α -6T の HOMO が 5.3 eV、TPD の HOMO が 5.5 eV と TPD が最もキャリア取り出しの障壁が大きいことから、ペンタセン導入素子において効率は 1.04 % と最大になったと考えられる。次項より、ペンタセン導入による効率向上要因について検討を行う。

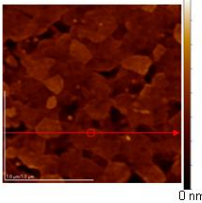
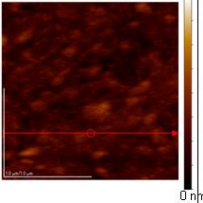
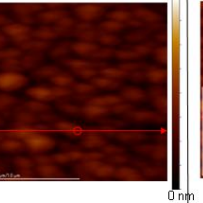
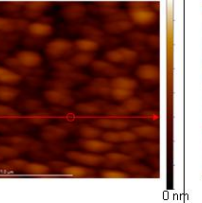
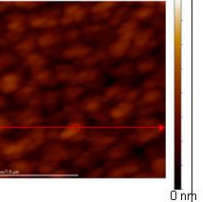
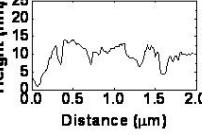
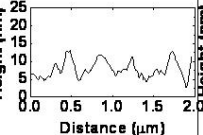
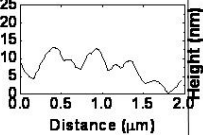
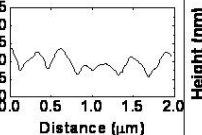
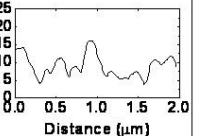
表①-(2B)-1-6.1 ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響

下地層なし	α -6T	TPD	Pentacene
η : 0.81 %	η : 0.85 % ↑	η : 0.79 % ↓	η : 1.04 % ↑ (20%UP)
J_{sc} : 3.3 mA/cm ² V_{oc} : 0.43 V FF: 0.57	J_{sc} : 3.5 mA/cm ² V_{oc} : 0.47 V FF: 0.52	J_{sc} : 3.5 mA/cm ² V_{oc} : 0.43 V FF: 0.53	J_{sc} : 4.0 mA/cm ² V_{oc} : 0.45 V FF: 0.58

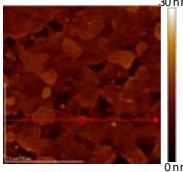
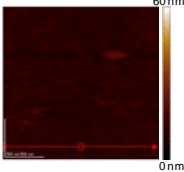
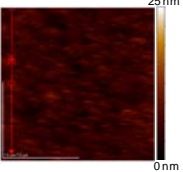
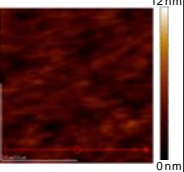
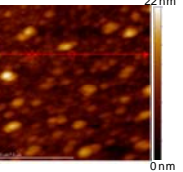
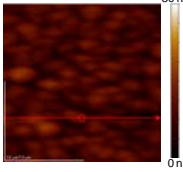
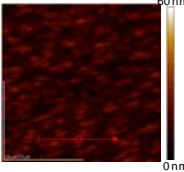
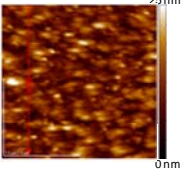
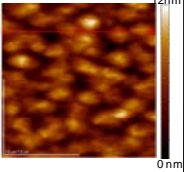
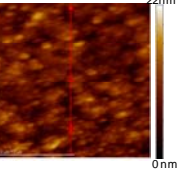
(2B)-1-7 ペンタセン下地層導入による効率向上要因の解明

ペンタセン導入が表面形状に与える影響を調べるため、太陽電池構成の各層における AFM 像の観察を行った。ITO/ペンタセン(0 nm, 1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm)における AFM 像を表①-(2B)-1-7.1 に示す。表①-(2B)-1-7.1 より、ペンタセン未蒸着の ITO 表面平均粗さが $R_a=1.98$ nm であるのに比べ、ペンタセンを 5 nm 以上蒸着することにより表面粗さが増加することが確認できた。次に ITO/ペンタセン(3 nm)/CuPc(40 nm)/C₆₀(30 nm)/BCP(10 nm)/Ag(80 nm)素子の各層界面における表面形状像を表①-(2B)-1-7.2 に示す。ペンタセン導入により、CuPc/C₆₀ 界面、C₆₀/BCP 界面においては表面粗さが大きく増加すること、BCP/Ag 界面、Ag 表面においては、CuPc/C₆₀ 界面や C₆₀/BCP 界面と比べ、表面粗さの増加が小さいことが確認できた。このため、ペンタセン導入による太陽電池特性向上の要因として、ペンタセン導入による CuPc/C₆₀ 界面の増加と励起子拡散効率の向上であると示唆される一方、BCP/Ag 界面の表面粗さは小さいことより、光閉じ込め効果の影響は小さいと考えられる。

表①-(2B)-1-7.1 ナノ構造体導入が表面形状像に与える影響 (ITO/Pentacene)

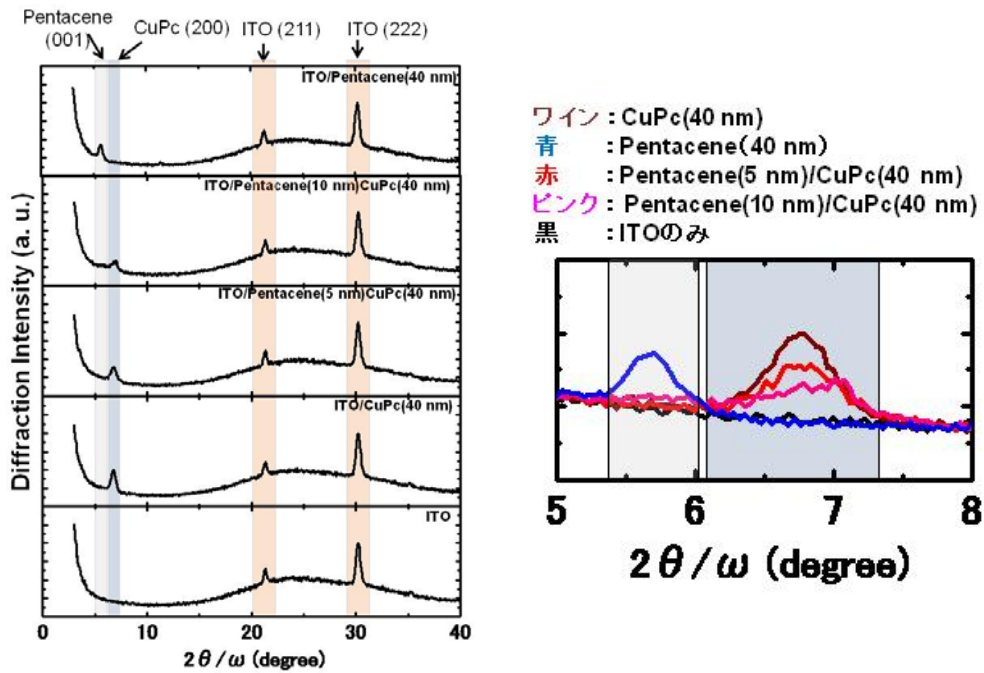
ITOのみ	1 nm	3 nm	5 nm	10 nm
				
				
Ra (平均粗さ)=1.98 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 1.80 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 1.90 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 2.52 nm 高低差: 10 nm ~ 15 nm	Ra = 2.23 nm 高低差: 10 nm ~ 15 nm

表①-(2B)-1-7.2 ナノ構造体導入が各層界面に与える影響

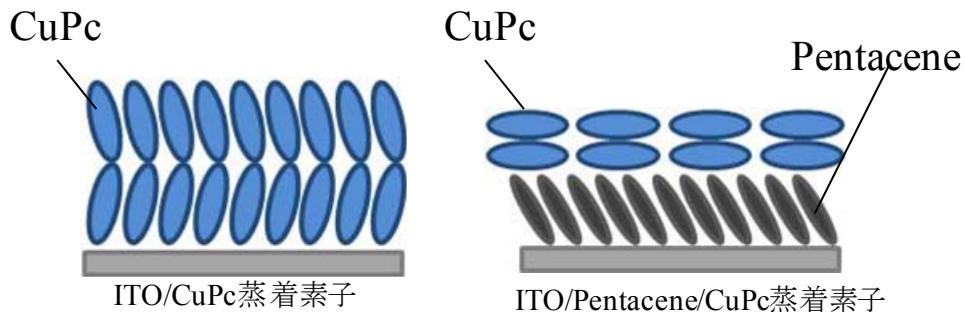
	ITO基板	CuPc (40 nm)	C ₆₀ (30 nm)	BCP (10 nm)	Ag (80 nm)
下地なし	 Ra = 2.0 nm	 Ra = 1.0 nm	 Ra = 1.2 nm	 Ra = 1.0 nm	 Ra = 2.1 nm
Pentacene 3 nm	 Ra = 1.9 nm	 Ra = 3.8 nm	 Ra = 3.2 nm	 Ra = 1.6 nm	 Ra = 2.2 nm

次に、ペンタセン導入が CuPc の配向に与える影響を検討するため、ITO/Pentacene(0 nm, 5 nm, 10 nm)/CuPc(40 nm)素子を XRD にて測定した。図①-(2B)-1-7.1 に XRD 測定結果を示す。図①-(2B)-1-7.1 より、ペンタセン膜厚を増加させると、CuPc(200)が有する 6.7 度付近ピークの減少がみられ、ペンタセン導入が CuPc 材料の配向に影響を与えることが分かった。図①-(2B)-1-7.2 に、CuPc 配向に与える影響の概念図を示す。CuPc は基板に対し垂直な構造をとることが知られているが、ペンタセン導入により、配向がランダム化すると考えられる。ナノドットを導入することで材料の配向変化を実現できることが分かり、配向のランダム化はナノ

ドット導入による効率向上の要因であると考えられる。



図①-(2B)-1-7.1 XRD 測定結果



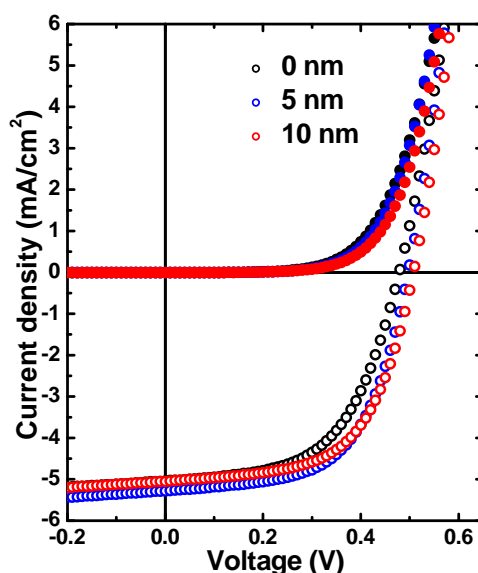
図①-(2B)-1-7.2 配向変化の概念図

(2B)-1-8 下地層膜厚による太陽電池特性の最適化

Pentacene 下地層の膜厚について 0 nm から 60 nm まで変化させたときの影響を表 ①-(2B)-1-8.1 に、J-V 特性を図①-(2B)-1-8.1 に示す。Pentacene 膜厚 5 nm にて効率が最大となり、Pentacene を導入していない素子を参照素子として用いると変換効率約 20%増加を実現した。

表①-(2B)-1-8.1 下地層膜厚が太陽電池諸特性に与える影響

thickness	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	F.F.	η (%)
0 nm	4.78	0.48	0.57	1.31
3 nm	5.12	0.49	0.60	1.49
5 nm	5.20	0.50	0.60	1.56
10 nm	5.05	0.50	0.60	1.51
20 nm	4.92	0.51	0.59	1.47
40 nm	4.57	0.52	0.60	1.42
60 nm	4.33	0.52	0.59	1.34



図①-(2B)-1-8.1 下地層膜厚が J-V 特性に与える影響

(2B)-1-9 検討結果まとめと今後の課題

ドットサイズ制御因子の検討により、蒸着膜厚、蒸着速度、基板温度が影響要因であることを明らかとし、構造体作製要因の最適化により、最小径 40 nm のナノ構造体形成を実現した。また、ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池を作製し、pn 界面積と p 型材料配向の向上を確認した。ナノ構造体導入デバイスは、未導入素子と比較して太陽電池変換効率の 20%向上を実現した。今後は、凹凸基板へのナ

ノ構造体形成検討や、ナノ構造体導入太陽電池の更なる特性向上、さらに有機 LED など他の有機デバイスにおけるナノ構造体導入検討を行う予定である。

(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価

(2B)-2-1 中性粒子ビームエッチング

(2B)-2-1-1 はじめに

a. 背景

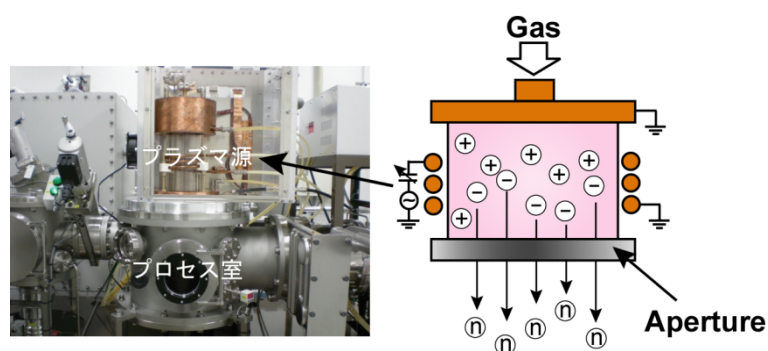
現在、有機物を対象としたナノ構造形成手法としては、自己組織化などによるボトムアッププロセスが主に用いられている。例えば、ブロックコポリマーの相分離を用いることで、ラメラ構造やシリンダ構造などナノ構造の制御が可能となることから、これらの手法を有機太陽電池に対し、応用した例が報告されている。しかしながら、この手法の場合、有機材料や基板材料など多くの制限があり、大面積かつ均一な構造の形成は困難である。一方で、無機半導体の分野では、フォトリソグラフィ、プラズマエッチング等、トップダウンでの加工が主に用いられており、簡便かつ大面積を任意の形に加工することが可能である。しかしながら、これらトップダウンプロセスは有機物には適さないと考えられる。これはプロセス中に、プラズマ中に存在する多くの荷電粒子や紫外線などの高エネルギー粒子に有機材料が曝露されるため、プラズマを有機物に照射した際、膜の破壊が生じてしまうからである。そのため、トップダウンプロセスを用いた有機材料に対するナノ構造体形成、そして、デバイスへの応用は非常に困難であると考えられる。

そこで、本研究では有機ナノ構造体を構築する新しいプロセスとして中性粒子ビームを用いたトップダウンプロセスでの有機薄膜の加工に注目した。本章では、中性粒子ビームによるエッチング技術を用いたナノ構造体形成、デバイス応用を目指し、ビーム照射による有機薄膜表面の構造、配向性、結合状態の変化の評価・追跡を行った。

b. 中性粒子ビーム

近年、LSI (Large Scale Integration)などの集積回路の微細化が進んできており、それに伴い、より微細な構造体を形成する必要性が高まっている。従来のトップダウンプロセスでは、誘導結合プラズマ(Inductive Coupled Plasma : ICP)などの高密度プラズマがプロセス粒子として用いられてきているが、これらの手法の短所はエッチングの際、被照射物にイオンや電子、紫外線などが照射されるという点である。これにより、被照射物のチャージアップによるパターンの変形や、被照射物に欠陥が生じる。そのため、10 nm 程度のスケールの構造をトップダウンプロセスで作製するには、パターンの変形や欠陥の生成を抑制する必要がある。そこで考

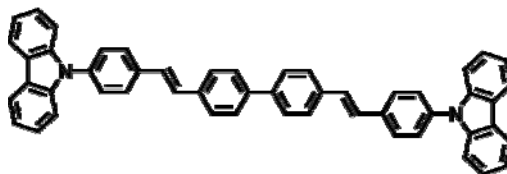
案されたのが中性粒子ビームという手法である。中性粒子ビーム照射装置、および装置概略を図①-(2B)-2-1-1.1 に示す。中性粒子は ICP 中で発生したイオンを、多数のアパーチャーを有するカーボン電極に通すことで電荷のやり取りが行われ、カーボン電極によってプラズマ中に存在する紫外線、イオン、電子などの影響を抑制することができる。また、アパーチャーを通すことで、中性粒子に直進性を持たせることができ、パターンの変形も抑制可能である。この手法を用いることで、無機半導体材料への様々な微細な構造体の作製に成功している²⁾。本研究では、この手法を有機半導体材料に適用し、ナノスケールの構造体を低損傷で構築し、デバイスへ応用することを最終的な目的とした。



図①-(2B)-2-1-1.1 中性粒子ビーム照射装置(左)およびプロセス室の概略図(右)

(2B)-2-1-2 前年度の結果

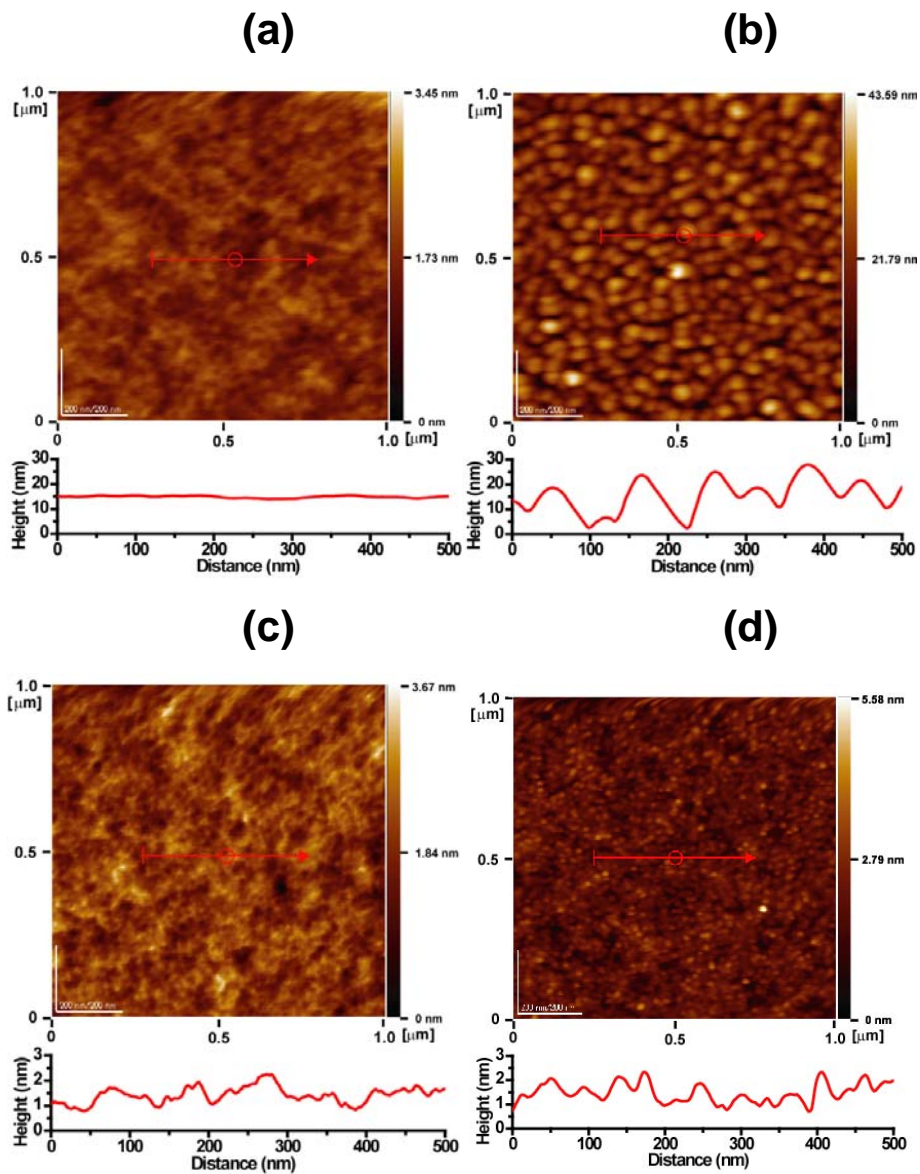
前年度は、様々な有機半導体薄膜に中性粒子ビームの照射を行い、膜表面の形状変化、配向の変化について評価を行ってきた。その中で、アモルファス性有機半導体材料である 4,4'-bis[(*N*-calbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz、図①-(2B)-2-1-2.1) に表①-(2B)-2-1-2.1 の条件でビーム、およびプラズマを照射することで図①-(2B)-2-1-2.2 に示すように BSB-Cz 薄膜の表面構造の変化が見られた。



図①(2B)-2-1-2.1 BSB-Cz の構造式

表①-(2B)-2-1-2.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビームおよびプラズマ照射条件

No.	Gas		Pressure	Power	Time	Temp.
1	O ₂	Beam	0.75 mTorr	1 kW	10 min	22 °C
2	O ₂	Plasma	23 mTorr	1 kW	0.5 min.	-20 °C
3	Ar	Beam	0.75 mTorr	1 kW	3 min.	22 °C
4	Ar	Plasma	0.75 mTorr	1 kW	1 min.	-20 °C



図①-(2B)-2-1-2.2 ビーム、プラズマ照射前後における BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(a)未照射、(b)No.2、(c)No.3、(d)No.4

このように、O₂ ビーム、Ar プラズマでは膜表面にグレインが形成されたのに対し、Ar ビームを用いた場合は膜表面に目立った形状の変化は見られなかった。一方で O₂ ビームを照射した場合は有機膜がすべてエッチングされてしまった。この表面状態の形状変化の原因を明らかにするため、表面のダメージ評価を行った。

(2B)-2-1-3 実験方法

基板には 300 nm の酸化膜絶縁層を有する n⁺⁺-Si ウェハを用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するために UV/O₃ 処理を行った。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 6×10⁻⁴ Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により有機物の蒸着を行った。これにより、200 nm の膜厚を有する BSB-Cz 薄膜を得た。上記のように作製したサンプルを、ダミーウェハに真空グリスを用いて固定し、中性粒子ビーム照射装置にセットし、チャンバ内を真空にした。真空度が 3×10⁻⁴ Pa 程度に到達した後、O₂、Ar、N₂ のガスを流しプラズマを発生させ、そこから得られた中性粒子をサンプルに照射した。照射したサンプルの表面形状は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM、JSPM-5400、JEOL)を用いて観察を行った。また、有機膜表面の結合状態の評価には X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS、ESCA5800、ULVAC-PHI)法を用いた。

(2B)-2-1-4 有機膜表面のダメージ評価

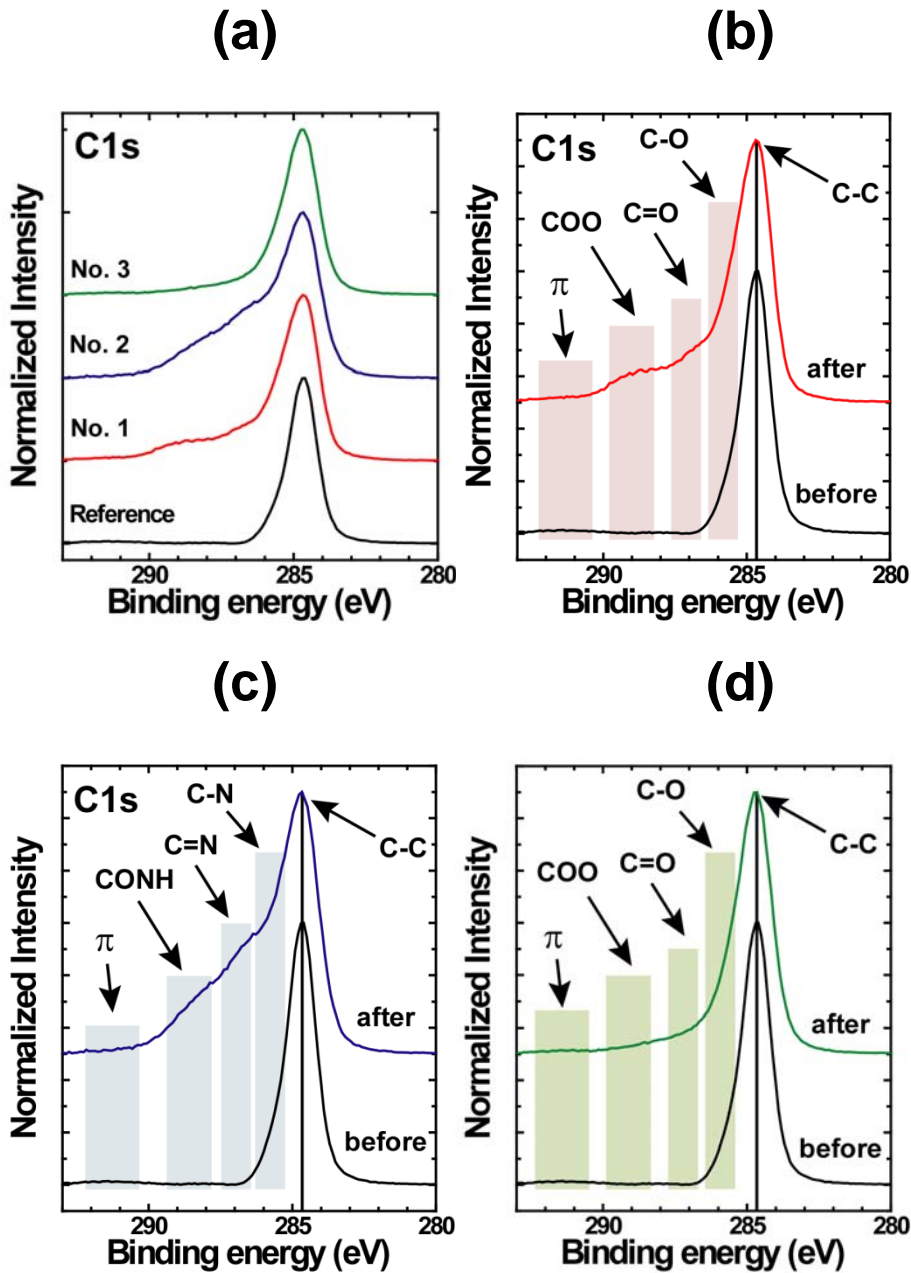
有機膜のダメージを評価するために、表面の結合状態の評価を XPS により行った。表①-(2B)-2-1-4.1 に示す条件で BSB-Cz の O₂ ビーム、N₂ ビーム、Ar ビームを照射し、有機膜表面の結合状態の評価を行った。

表①-(2B)-2-1-4.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビーム照射条件

No.	Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
1	O ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C
2	N ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min.	~7 °C
3	Ar	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを

図①-(2B)-2-1-4.1 (a)~(d)に示す。



図①-(2B)-2-1-4.1 ビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の XPS スペクトル
(a)まとめ、(b)O₂ ビーム、(c)N₂ ビーム、(d)Ar ビーム

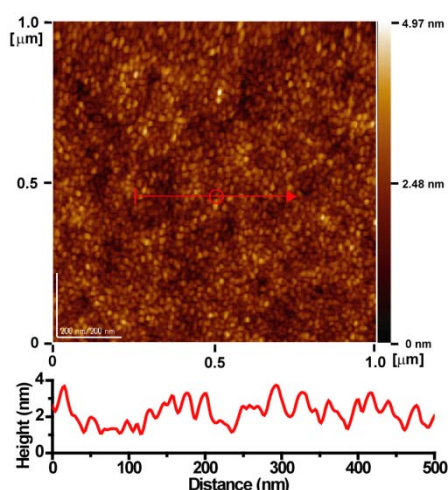
図①-(2B)-2-1-4.1 (a) に示すこれらのスペクトルからも明らかのように、ビーム照射により、表面の結合状態が変化していることが分かった。図①-(2B)-2-1-4.1 (b) に示すように、No. 1 の条件で O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する $E_B = 284.7$ eV のピーク、および芳香環の π 電子に由来する $E_B = 290 \sim 293$ eV のブロードなピークの他に $E_B \sim 286$ eV、287 eV、289 eV 付近に新たなショルダーが得

られた。これらはそれぞれ C-O、C=O、COO 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、 π 電子由来のピークが見られなくなったことより、分子中の結合が切れ共役系の広がりが小さくなっていることが示唆される。

N₂ビームを照射した No. 2 においても図①-(2B)-2-1-4.1 (c)に示すように照射後に、 $E_B \sim 286$ eV、 287 eV、 288.5 eV に新たなショルダーが現れ、これらはそれぞれ C-N、C=N、CONH 結合に由来するものと帰属され、N₂ビームを照射することで、有機薄膜表面が窒化されることが分かった。最後に Ar ビームを照射した No. 3 の条件について述べる。Ar ビームは反応性を有しておらず、結合状態の変化は観測されないと予想されたが、それに反し、図①-(2B)-2-1-4.1 (d)に示すように C-C 結合に由来するピークのわずかなブロード化が観測され、有機膜表面の結合状態の変化が示唆された。これは、有機膜成膜後に大気曝露した際、有機膜表面に酸素が吸着し、その状態で Ar ビームを照射することで反応が起こり、結合状態が変化したものと考えられる。スペクトル変化が非常に小さいことから、結合の帰属には至っていないが、有機膜表面では酸化が生じているものと考えられる。

また、No. 2 の条件で、N₂ビームを照射した後の BSB-Cz の表面の AFM 像を図①-(2B)-2-1-4.2 に示す。このように、O₂ ビーム、Ar プラズマの時と同様にグレイン形成が見られた。

以上の結果を踏まえて、BSB-Cz 薄膜表面へのグレイン形成のメカニズムについて考察する。グレイン形成は O₂、N₂ ビームおよび Ar プラズマを照射した場合において観察された。これらの処理を行った場合、XPS の結果より表面の結合の切断や酸化、窒化が生じていることが確認でき、このことが原因でグレインが形成されていると考えられる。つまり、結合の切断や結合状態が変化したものが、ビーム、プラズマ照射によって生じた熱によって凝集し、グレインを形成したものであると考えられる。



図①-(2B)-2-1-4.2 N₂ ビーム照射後の BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(2B)-2-1-5 まとめ

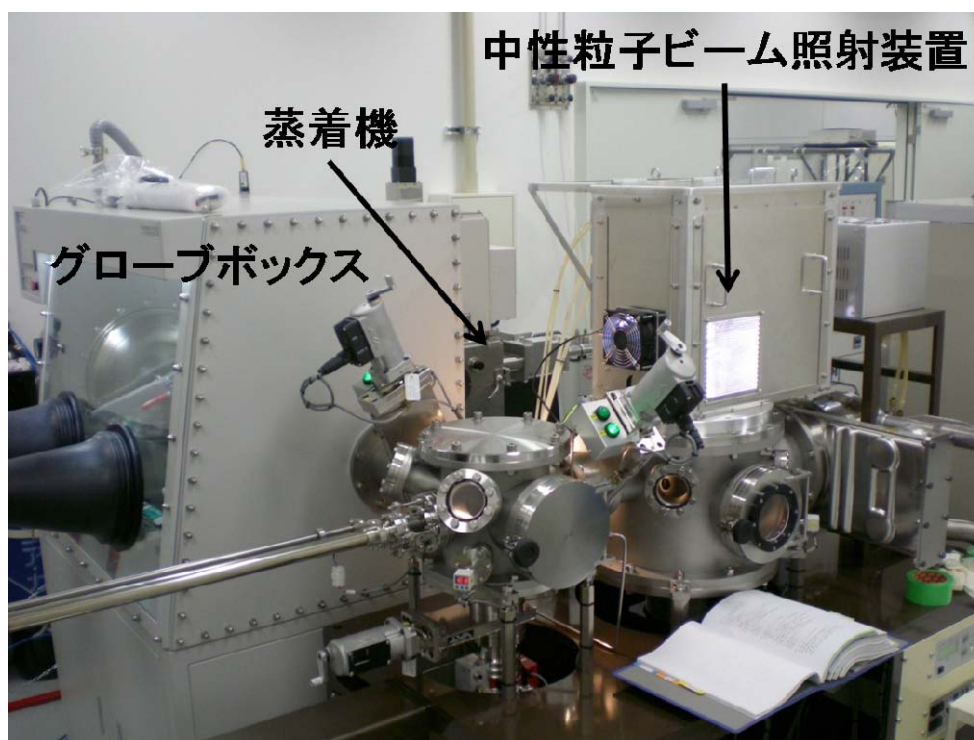
本章で得られた結果および考察をまとめる。本章では、BSB-Cz 薄膜へのビーム照射による表面形状変化の原因を明らかにするため、XPS 測定を行った。それにより BSB-Cz に O₂、N₂ ビームを照射することで、分子中の結合の切断、および酸化、窒化が起きていることが確認できた。また、Ar ビーム照射時においても表面に吸着した分子により、わずかながら酸化が起きていることが示された。酸化、窒化の影響が顕著なほど、グレイン形成が明瞭に見られることから、分子の結合が切断され、結合状態が変化したものがビームの熱により凝集し、結果、グレインを形成するという機構が考えられる。通常のプラズマプロセスでは膜の破壊も同時に起こるのに対し、本手法は酸化、窒化膜をトップダウンプロセスで、低損傷かつ、容易に形成できる新たなプロセスとして有効であると考えられる。今回得られた酸化・窒化膜を電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor : FET)のゲート絶縁膜へと応用することにより、分子レベルでの密着性を有している有機絶縁膜を形成することができ、トラップフリーの高移動度 FET の作製も可能であると考えられる。

(2B)-2-2 中性粒子ビーム照射システムの導入

これまで、有機薄膜の成膜を行った後、大気曝露を行い、中性粒子ビーム照射装置へと導入していたが、大気曝露を行うことで水分、酸素の吸着が生じてしまう。また、九州大学から東北大学への輸送に際し、経時変化の影響も考えられるために、ビーム照射による膜の変化の検討が行えない問題点があった。そのため、大気曝露を行うことなく、成膜後に迅速にビーム処理を行う必要があり、これに伴い、有機膜成膜からビーム照射まで大気曝露することなく処理できる中性粒子ビーム照射システムの導入、立ち上げを行った。

(2B)-2-2-1 装置概要

導入した装置を図①-(2B)-2-2-1.1 に示す。



図①-(2B)-2-2-1.1 中性粒子ビーム照射システム

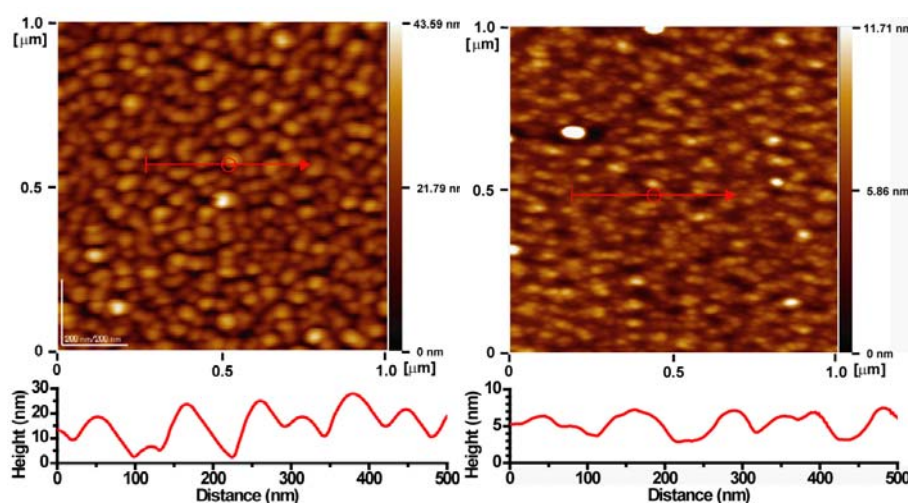
このように真空蒸着機で有機薄膜の成膜を行い、グローブボックスへと搬送し、ロードロックを介してプロセスチャンバへと搬送することができ、大気曝露を行うことなく、ビーム処理を行うことができる。

(2B)-2-2-2 再現実験

本装置を用いて東北大で得られた結果の再現実験を行った。条件を表①-(2B)-2-2-2.1 に示す。

表①-(2B)-2-2-2.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビーム照射条件

No.	Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
東北大	O ₂	0.1 Pa	30 mm	1 kW	10 min	22 °C
九大	N ₂	0.2 Pa	30 mm	1 kW	20 min.	20 °C



図①-(2B)-2-2-2.1 ビーム照射後における BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(a)東北大、(b)九大

このように、東北大の結果と全く同じではないが、酸素ビームを照射することによって BSB-Cz 膜上にグレインを形成することができた。このことより、立ち上げが完了したと言える。

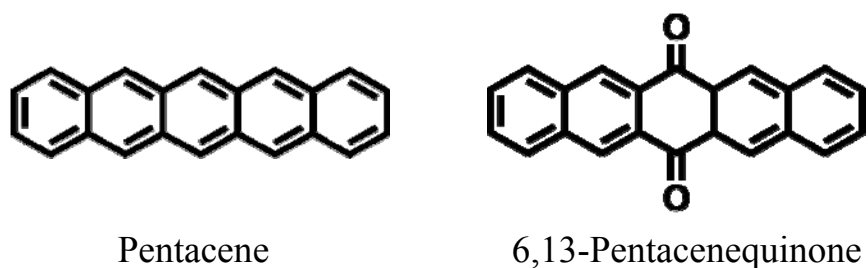
(2B)-2-2-3 単結晶薄膜への O₂ ビーム照射

(2B)-2-1 で示したように、有機薄膜へ O₂ ビームを照射することで膜表面が酸化されていることが明らかになった。この有機酸化膜形成可能である新規プロセスを用いて、FET のゲート絶縁膜へと応用することにより、分子レベルでの密着性を有している有機絶縁膜を形成、およびトラップフリーの高移動度 FET の作製を目指し、トランジスタ材料への O₂ ビーム照射、および表面状態の観察を行った。

これまでの結果より、O₂ ビームを照射することによって、有機薄膜上にグレイ

ンが形成されることが明らかになっている。そのため、蒸着膜を用いた場合は平滑な酸化膜の形成は困難であると考えられる。そこで本研究では、より剛直な構造を有し、表面形状の変化が小さいと予想される単結晶薄膜に注目した。材料としては高い移動度が報告されている Pentacene を用いた(図①-(2B)-2-2-3.1)。また、Pentacene の酸化物である 6,13-Pentacenequinone(図①-(2B)-2-2-3.1)は絶縁性を示すことから、Pentacene に O₂ ビームを照射した場合、絶縁膜が形成できると考えられる。

以上、本研究では O₂ ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O₂ ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。



図①-(2B)-2-2-3.1 Pentacene、および 6,13-Pentacenequinone の構造式

(2B)-2-2-4 実験方法

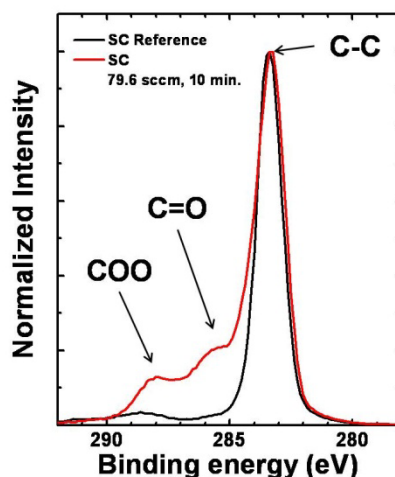
Pentacene 単結晶は気相成長法を用いて成長させ、洗浄した熱酸化膜(300 nm)付 Si ウェハに静電的に張り付けた後、O₂ ビームの照射を行った。その後、照射後の膜の表面観察、および結合状態の評価を AFM、XPS を用いて行った。条件を表①-(2B)-2-2-4.1 に示す。

表①-(2B)-2-2-4.1 Pentacene 単結晶への O₂ ビームの照射条件

Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
O ₂	0.20 Pa	30 mm	1 kW	10 min	26 °C

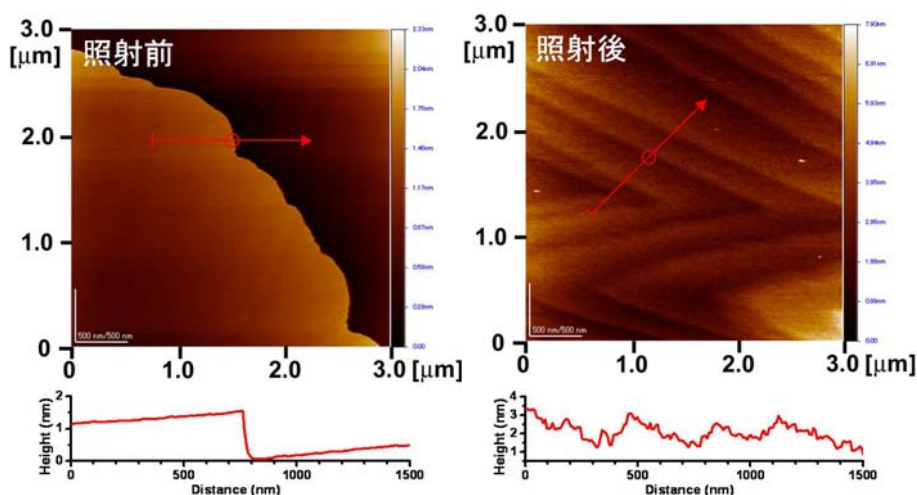
(2B)-2-2-5 O₂ ビーム照射後の結晶表面の変化

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを図①-(2B)-2-2-5.1 に示す。



図①-(2B)-2-2-5.1 O₂ ビーム照射後における Pentacene 単結晶薄膜の XPS スペクトル

図①-(2B)-2-2-5.1 に示すこれらのスペクトルからも明らかなように、ビーム照射により、単結晶薄膜表面の結合状態が変化していることが分かった。O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する $E_B \sim 283.4$ eV のピーク、および芳香環の π 電子に由来する $E_B = 290 \sim 292$ eV 付近のブロードなピークの他に $E_B \sim 285.5$ eV、288 eV 付近に新たなショルダーが得られた。これらはそれぞれ C=O、COO 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶薄膜の膜表面の AFM 像を図①-(2B)-2-2-5.2 に示す。照射前には Pentacene 分子の単分子ステップ (~ 1.4 nm) を有するテラス構造が形成されていることが確認できた。ビームを照射することでもテラス構造を有していることから、結晶性を維持していることがわかった。また、照射前後において異なるテラス構造を有しているために酸化物が結晶構造をとっていると考えられる。今後、この表面の組成の評価を行っていく必要がある。



図①-(2B)-2-2-5.2 O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶表面の AFM 像

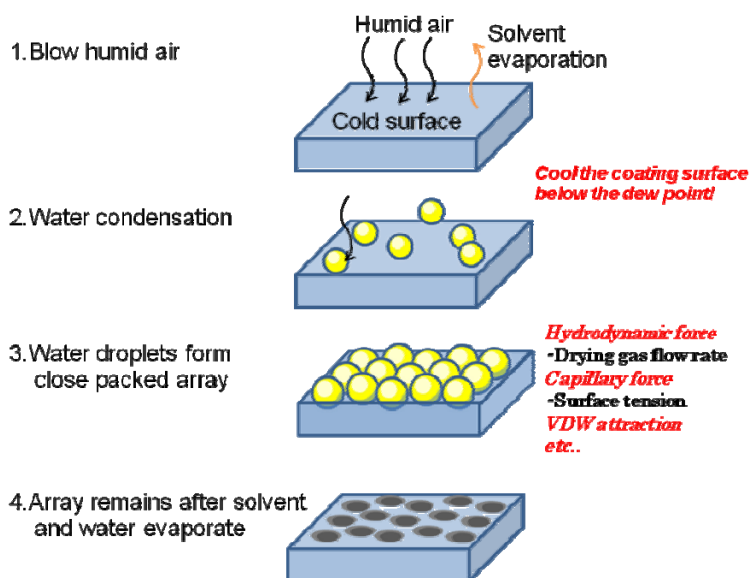
(2B)-2-2-6 まとめおよび今後の展開

本研究ではO₂ ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O₂ ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。その結果、Pentacene 単結晶に O₂ ビームを照射することで、薄膜同様に酸化されることが確認でき、また、表面に照射前とは異なるテラス構造の確認ができた。このことは酸化物が結晶性を有していることを示しており、今後、組成の評価を行うとともに、絶縁性の評価、デバイス応用を行っていく予定である。

(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築

(2B)-3-1 ディッピング法によるナノポーラス膜の形成

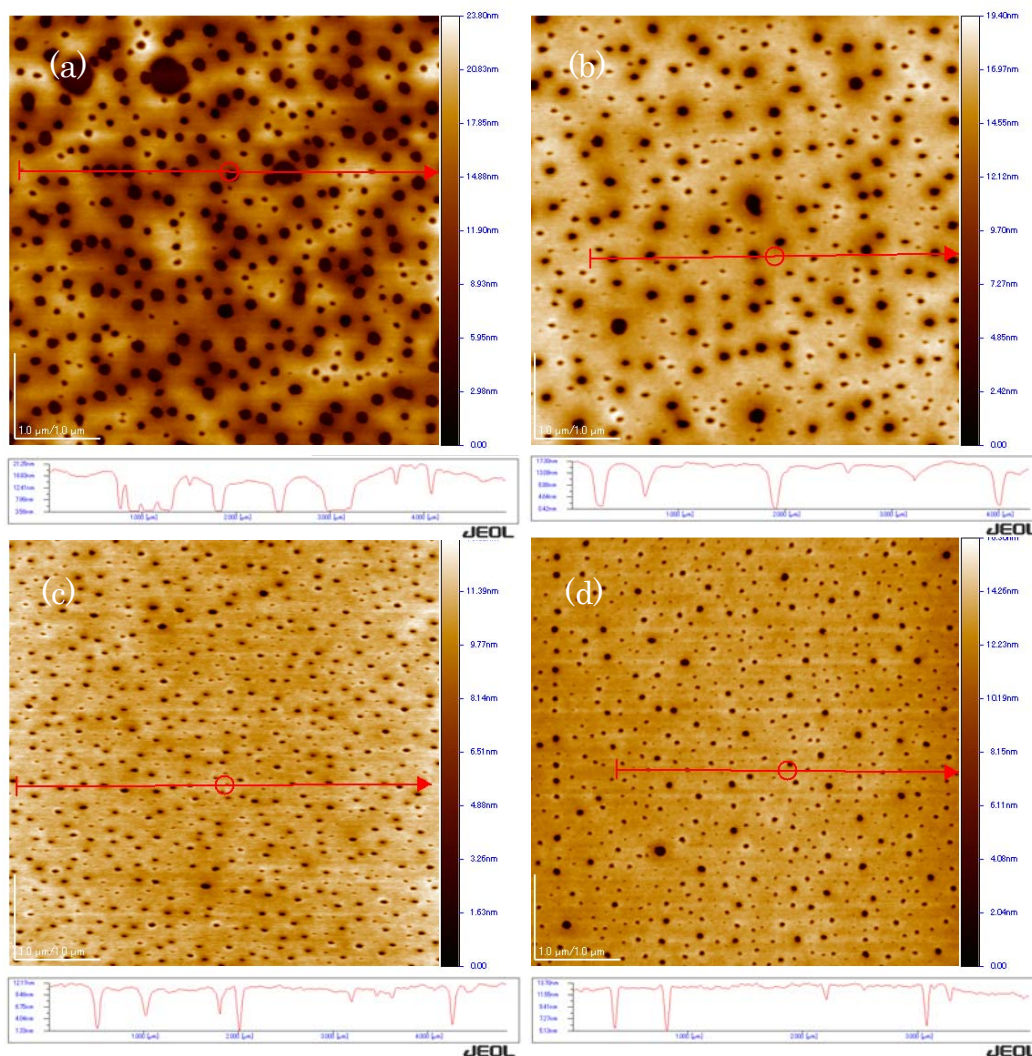
高湿度の空気を疎水性のポリマー溶液上に吹きつけた後乾燥させると、ポアが規則的に配列したポーラス構造が得られる¹⁾。ポーラス構造は、(i)蒸発による塗膜表面温度の低下によって空気中の水蒸気が塗膜表面で凝縮、(ii)凝縮によって生じた水滴が溶媒蒸発過程で生じる対流や毛管力によって集合、(iii)溶媒が乾燥することで水滴を鋳型としてポアが形成というステップを経て形成される(図①-(2B)-3-1.1)。従来の研究では、ドロップキャスト法で製膜し、温湿度制御されたチャンバー内で乾燥させる手法²⁾⁻⁶⁾や、ノズルから塗膜表面に加湿空気を吹き付けて乾燥させる手法⁷⁾⁻⁸⁾が多く用いられている。また、凝縮・乾燥時における塗膜表面温度の低下を促すために、基板を冷却板上に設置することで100 nm～300 nm 径のポアが混在したポーラス構造が得られている⁹⁾。成膜方法としては、スピンドーティング¹⁰⁾やディップコーティング¹¹⁾⁻¹²⁾を用いる場合もあるが、いずれの場合も100 nm 以下のポア径を有するパッキング構造は得られていない。ポリマー薄膜のナノポーラス構造は、熱電変換素子をはじめとした様々なデバイスへの応用が期待されており、連続プロセスで安定生産できる条件を見出すことは非常に重要である。



図①-(2B)-3-1.1 水蒸気凝縮によるポーラス構造の形成プロセス

(2B)-3-2 平成 21 年度の成果/ナノポア構造の塗布液温度依存性

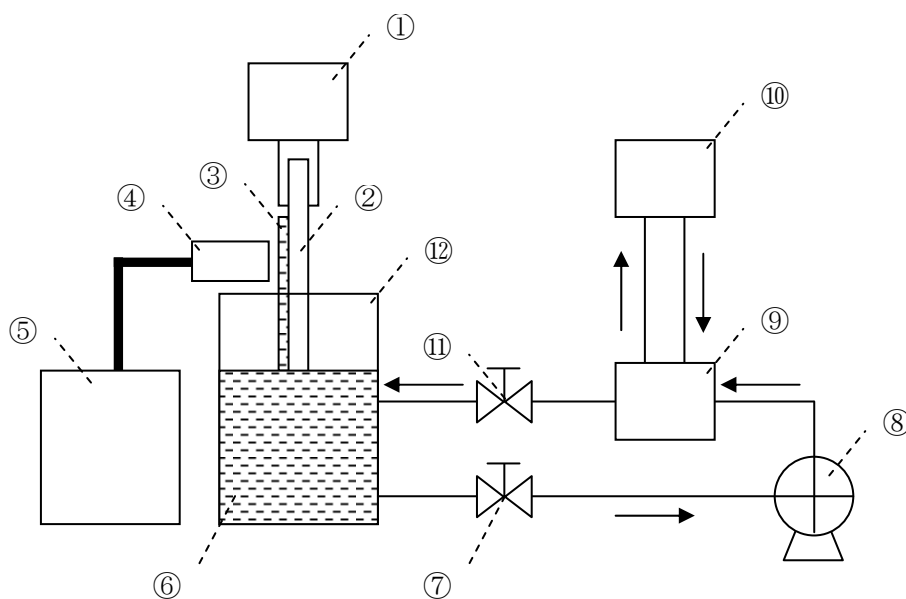
図①-(2B)-3-2.1 に塗布液の温度を調節した 0.2 wt%ポリスチレン溶液(ジクロロメタン希釈)を塗布速度 4 mm/sec で形成した塗膜の AFM 画像を示す。液温 4°C にて 80~150 nm のポアが形成された。温度が低くなるに従って、径の大きいポアが増えた。これは液滴の合体によるものと考えられる。また、温度が 5°C の場合はポアの数が少なくなった。これは、冷却温度を高くしたことで乾燥速度が速くなり、水蒸気凝縮時の塗膜固形分が増加したことによって、液滴の集合と合体が抑制されたためであると考えられる。液温によってポア径とポア同士の間隔が変化するため、所望の径を有するポアを高密度にパッキングするためには、液組成と同時に液温を制御する必要があることがわかった。



図①-(2B)-3-2.1 ポア径の冷却温度依存性 (a):2°C、(b):3°C、(c):4°C、(d):5°C

(2B)-3-3 温度調節機構付ディッピング装置の設計

(2B)-3-2 の実験結果から、塗布液の液温制御がナノポアを制御する上で重要であることがわかった。そこで、更に微細なポアを高密度に形成するために、温度調節機構付ディッピング装置を設計した。図①-(2B)-3-3.1 に装置構成の概略図、表①-(2B)-3-3.1 に各部の名称を示す。塗布液は熱交換器によって冷却後、ディップ槽を通り、熱交換器に戻るよう循環路を形成した。



図①-(2B)-3-3.1 装置構成の概略図

表①-(2B)-3-3.1 各部名称一覧

番号	名称	番号	名称
①	基板引き上げチャック	⑦	循環バルブ
②	基板	⑧	セラミックポンプ
③	塗布膜	⑨	熱交換器
④	高温空気吹きつけノズル	⑩	チラーユニット
⑤	加湿器	⑪	給液バルブ
⑥	塗布液	⑫	ディップ槽

(2B)-3-4 検収項目

温度調節機構付ディッピング装置は以下の項目を満たす仕様とした。

(2B)-3-4-1 ディップコーター

基板サイズは幅 50 mm×長さ 100 mm×厚さ 1.0 mm のガラス基板であり、ナノポア作製には基板の昇降速度および停止位置、停止時間が重要な制御パラメータとなるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・基板昇降速度は 1 mm/sec～30 mm/sec の範囲で、1 mm/sec 単位での制御が可能であること。
- ・基板昇降機能のストロークは、100 mm 以上であること。
- ・基板停止位置は、1 mm～100 mm 以内において 1 mm 単位で制御できること。

(2B)-3-4-2 ディップ槽

ナノポア作製に用いる溶液は、サンプル調整の点から少ないほうが好ましい。さらに、温度調整した溶液の液面高さ変化が抑制された構造である必要があるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・ナノポア作製に必要な溶液量は、循環装置部含め 500 ml 以下であること。
- ・ディップ槽内寸は 70 mm×40 mm×70 mm 以下とする。
- ・ディップ槽の材質は SUS304 であること。
- ・液面確認用の機構を設けること。
- ・ディップ槽内に温度センサーを有すること。
- ・ディップ槽は、内槽と外槽を有する二重構造とし、内槽からあふれ出る溶液量を調節することにより、溶液の液面変化が抑制された構造であること。
- ・ディップ槽には着脱可能な固定式のフタを設けること。

(2B)-3-4-3 循環装置部

循環装置には、温度調整した塗布液を循環させるとともに、ディップ槽内の液面変化を抑制し、ディップ槽内の塗布液の流れを乱しにくい構造が必要であるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・溶液の脈動が抑制でき、接液部の材質はセラミックであること。
- ・循環ポンプの回転数は、20 rpm～400 rpm とし、最小流量 1 ml/min 以下～最大流量 250 ml/min 以上の範囲で制御できること。
- ・給液配管には開閉バルブを有すること。

- ・塗布液と接する部材には、SUS304 またはセラミック、フッ素系ポリマー被覆材で保護した材料を用い、耐有機溶剤性を有するとともに、配管内に残留した溶剤を容易に取り除くことができること。

(2B)-3-4-4 溶液冷却部

溶液温度制御のため、熱交換式の冷却部を有することが必要である。そこで、検収項目を以下のとおりとした。

- ・溶液冷却部の機構は熱交換方式とし、銅製の熱交換器を使用すること。
- ・温度制御を行うチラーユニットは、 -20°C ～ 20°C 以上の範囲で制御でき、熱交換器を通して循環する塗布液によって、ディップ槽内の温度管理範囲を 4°C 以下～ 15°C 以上に制御できること。
- ・チラーユニットの温度制御精度は、 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ 以上の精度を有すること。

(2B)-3-4-5 除震台

塗布液の液面高さの変化を抑制するために、ディップ槽は除震台に設置する必要があるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・除震台の固有振動数は、垂直 1.5 Hz ～ 2.5 Hz 、水平 3.0 Hz ～ 3.8 Hz であること。
- ・除震方式は圧縮空気の供給による全方位対応三次元空気バネ方式であること。
- ・除震台はディップ槽が必要十分に搭載できる寸法であること。

(2B)-3-4-6 風防

ナノポアを制御良く作製するには、成膜時の雰囲気制御が非常に重要であるため、検収項目を以下のとおりとした。

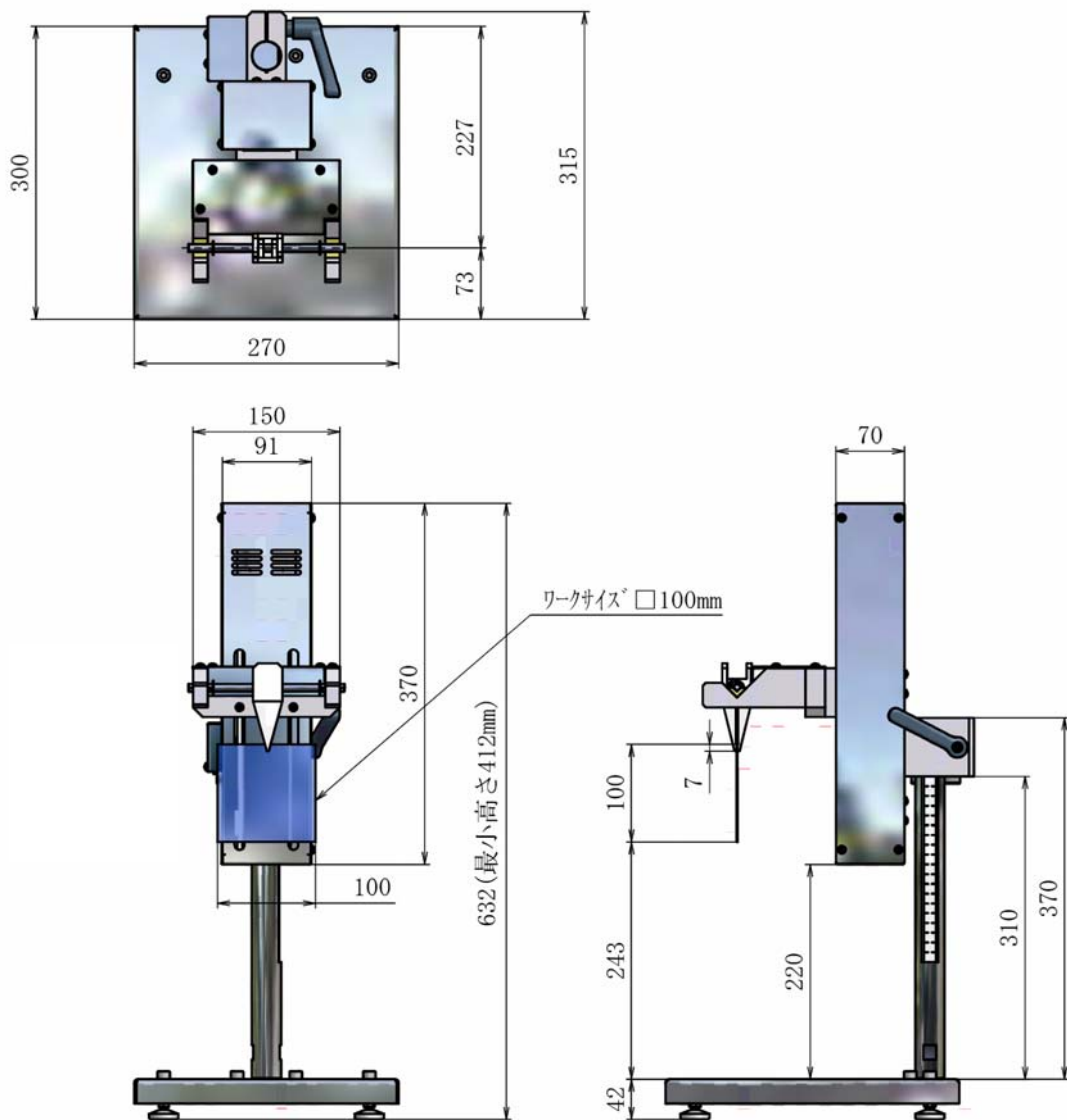
- ・アルミフレーム製のアクリル製風防を有すること。
- ・風防は、基板昇降機能、ディップ槽及び除震台を必要十分に覆うことができる寸法を有すること。
- ・風防は両開き式の扉を有すること。

装置の搬入・据付後、上記の項目について確認を行った結果、全ての要件を満たしていたため、2010年2月26日付で検収完了とし検収調書を提出した。次項にて、装置各部の詳細を説明する。

(2B)-3-5 装置各部詳細

(2B)-3-5-1 ディップコーター

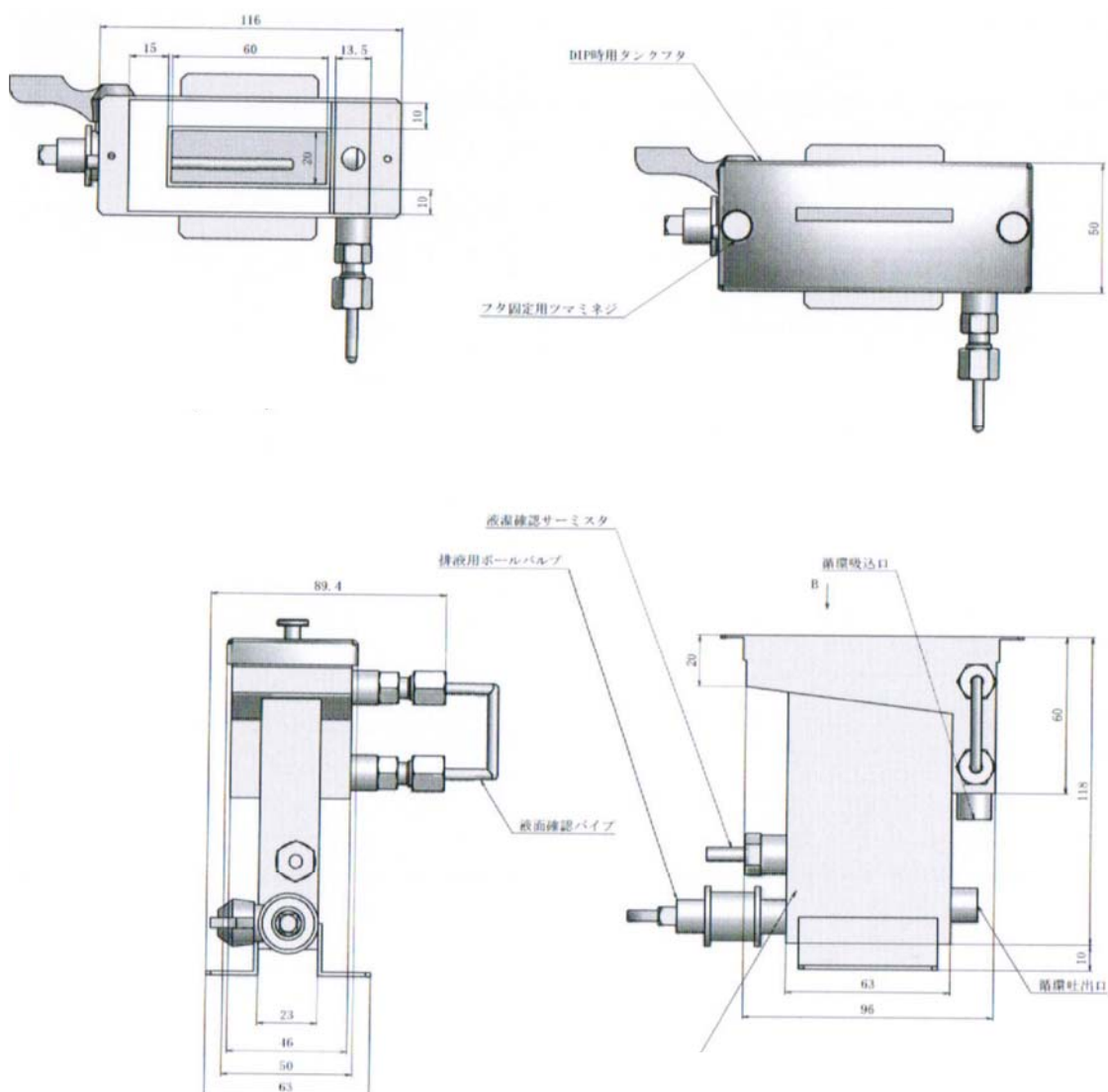
図①-(2B)-3-5-1.1 にディップコーター(あすみ技研 MS-115)の図を示す。引き上げ速度は膜厚や高湿空気吹き付け時間等に影響するため、 $1\mu\text{m}/\text{sec}$ 単位で可変できるタイプを選択した。また、 $50\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ サイズの基板への塗布を想定し、ストローク長を 115 mm とした。



図①-(2B)-3-5-1.1 ディップコーター寸法図

(2B)-3-5-2 ディップ槽

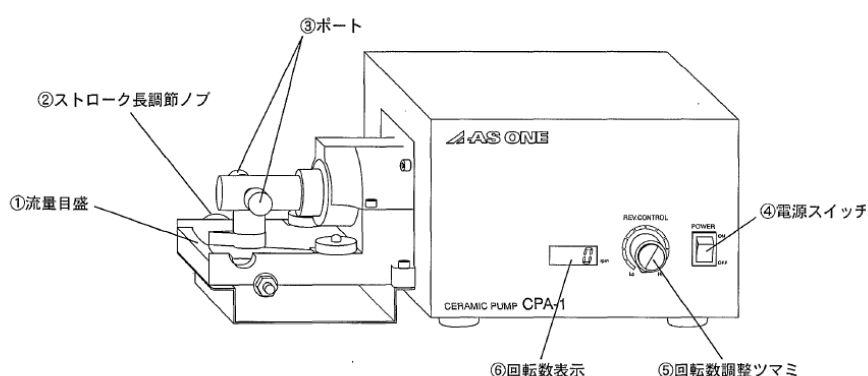
図①-(2B)-3-5-2.1 にディップ槽の図を示す。図に示すように、ディップ槽は2重構造となっており、内側の槽へ給液し外側の槽へオーバーフローすることで、槽内に満たされる塗布液量（液面高さ）を一定に保つ設計とした。また、ディップ槽はディップコーターとともに除震台の上に設置し、外乱による液面の揺れを排除する設計とした。塗布液が満たされる内側の槽に測温抵抗体を設置し、液温を常時測定すると同時に、温度実測値をチラーユニットにフィードバックし、液温の制御を行った。



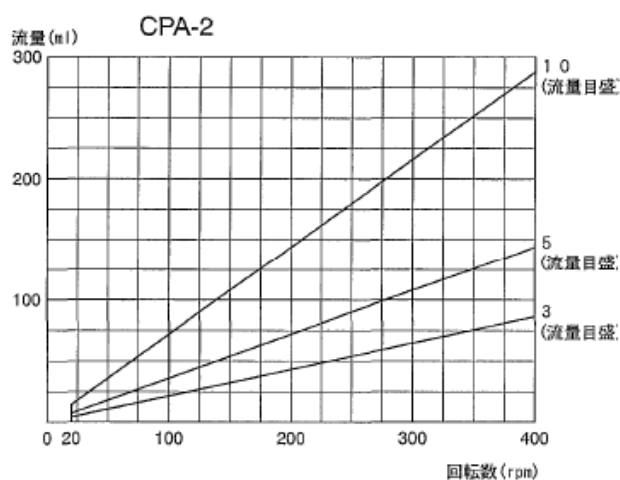
図①-(2B)-3-5-2.1 ディップ槽寸法図

(2B)-3-5-3 循環ポンプ

図①-(2B)-3-5-3.1 に循環ポンプの図を示す。ジクロロメタン等の有機溶剤を希釈溶剤として用いるため、接液部に耐溶剤性を有するセラミック部品を用いたポンプ（アズワン社製 CPA-2）を選択した。また、塗布液の固形分が低く、比較的 low 粘度であることから、給液方式はシリンダー方式とし流量目盛（ポンプヘッド部開口度）とモーター回転数によって流量を制御することとした(図①-(2B)-3-5-3-2)。また、ポンプから熱交換器ならびにディップ槽からポンプへの給液は PFA チューブを用いた。



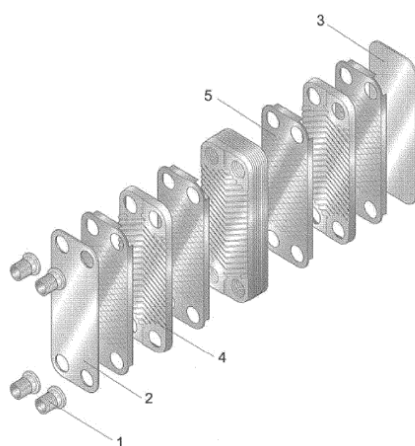
図①-(2B)-3-5-3.1 循環ポンプ各部名称



図①-(2B)-3-5-3.2 モーター回転数と流量目盛による流量の変化

(2B)-3-5-4 溶液冷却部

図①-(2B)-3-5-4.1 に熱交換ユニット(日阪製作所社製 BX-02)の構造を示す。伝熱プレートで隔てた個々の流路に、塗布液と冷却水を流すことで熱交換ができる仕組みとなっている。伝熱プレートは熱伝導率の高い銅製を選択した。また熱交換器からディップ槽への給液は PTFE チューブ、熱交換器からチラーユニットへの給液は断熱ホースを用いた。なお、チラーユニットはアズワン社製 LTC450N を用いた。



番号	名称
1	出入り口ノズル
2	S フレーム
3	E フレーム
4	伝熱プレート
5	ロウ材

図①-(2B)-3-5-4.1 熱交換ユニットの構造

(2B)-3-5-5 加湿器

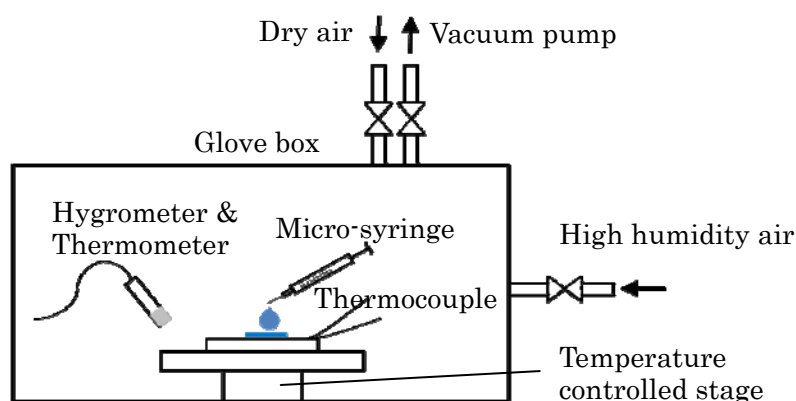
加湿方式には、大きく分けて水噴霧式、蒸気式、気化式の 3 つがある。水噴霧式は超音波や遠心力を利用して微細な水滴を発生させる方法であり、他の方式と比べて湿度制御性がよいとされているが、最小液滴径は μm オーダーであり、本件の加湿方式として用いるには液滴径が大きすぎる。蒸気式は水を加熱して蒸気を発生させる方法であり、容易に高湿度空気を発生させることができるが、送風中の温度低下によって水蒸気が凝縮し、液滴径が大きくなるおそれがある。気化式は常温の水を蒸発させる方法であり、送風中の水蒸気の凝縮を抑制することができる。本件で扱う塗膜は、常温・低風量条件でも短時間で乾燥することから、気化式加湿器の一つである透湿膜式加湿器(三菱重工社製ナノミスト¹³⁾)を用いた。

(2B)-3-6 平成 22 年度実施計画

平成 22 年度は、ナノ構造体を耐熱性有機材料へ展開する他、テンプレートとして利用するだけでなく、有機半導体へ応用し膜自体に機能性を持たせることで、その構造体のもつ特性を評価する。

(2B)-3-7 デIPPING法によるナノポーラス膜の形成

昨年までにディップコート法を用いてポーラス有機薄膜を生成、溶媒や温度、湿度を調整し、最小で直径 80nm のナノポーラス有機薄膜を生成した¹⁴⁾。本年度は、ディップコート法を用いず、ドロップキャスト法¹⁵⁾を利用することでポーラス構造を生成することを試みた。生成には図①-(2B)-3-7.1 に示すようにグローブボックスへ高湿度高温の空気を導入することで、薄膜生成雰囲気制御、一方で有機薄膜を生成する基板をペルチェ素子で温度制御して条件を整えた。

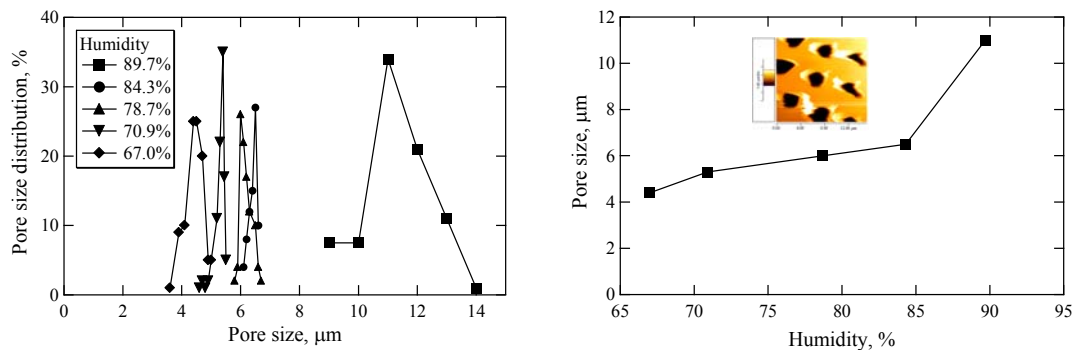


図①-(2B)-3-7.1 ポーラス有機薄膜生成装置概略図

はじめに昨年度までにノウハウを積んできたポリスチレンをポーラス薄膜の原料に選択し、クロロホルムに溶解して実験した。ドロップキャスト法に適したポリスチレン濃度を調べるため、0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%、3.0 wt% でポーラス薄膜を生成した。その結果、ポリスチレン濃度が 0.5 wt% と薄いときには、クロロホルムの蒸発が早く表面が潜熱によって強く冷却されるため、水滴サイズ（孔直径）が大きく、分布もまだらであった。一方、ポリスチレン濃度を高めると溶液の蒸発に時間がかかり、水滴同士の合体が進むため、孔直径が不均一となった。上記条件内で溶液蒸発の時間が適度な長さで孔直径が均一となるポリスチレン濃度は 1.0 wt% であった。以後、ポリスチレン濃度を 1.0 wt% で固定してポーラス膜の生成を進めた。

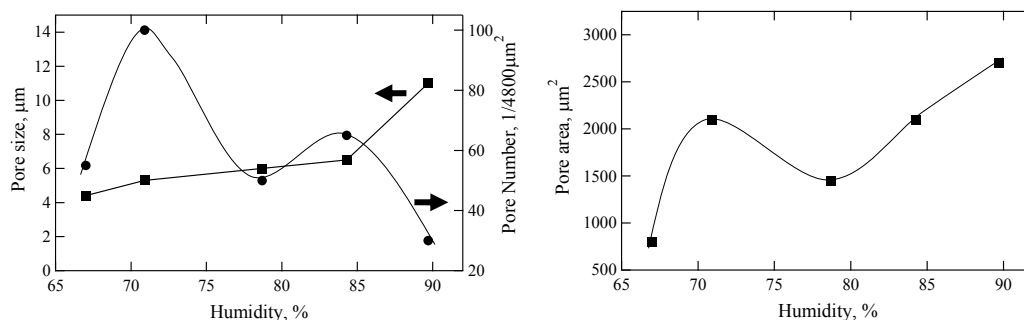
次に高湿度蒸気の温度とポーラス薄膜を生成する基板との温度差を 5°C に固定し、湿度がポーラス膜構造に与える影響を調べた。湿度を 67.0% から 89.7% まで調節して得た結果を図①-(2B)-3-7.2 に示す。左図がそれぞれの湿度に対する孔直径の分布、右図が湿度に対する孔直径の平均値をプロットしたものである。右図には、

湿度を 78.7%として生成したポーラス膜の AFM 像も示す。空気の湿度が上昇するにつれて、孔直径は 4.4 μm から 11 μm まで増加し、高湿度空気と溶液温度の差が等しければ、湿度が高いほど水が多く凝縮し、水滴の成長も早かった。



図①-(2B)-3-7.2 ポーラス薄膜のポーラス径分布とその平均直径

上記の結果より、高い湿度を用いても孔直径と分布の均一化につながらない結果が得られた。本ポーラス膜の最終目標は、均一な孔分布と密集した孔構造である。図①-(2B)-3-7.2 の左図から、70.9%湿度で生成したポーラス膜の孔直径分布が最もシャープであることがわかるが、この結果をさらに明確にするため、孔の数密度と孔面積について整理しなおした結果を図①-(2B)-3-7.3 に示す。横軸は空気の湿度である。

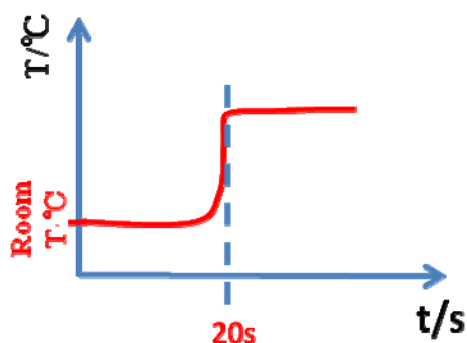


図①-(2B)-3-7.3 ポーラス直径と数密度 (左)、ポーラス面積 (右)

図①-(2B)-3-7.3 の左図中の●印は、孔の数密度を示しており、湿度が 70.9%の条件において最も高い値を取っている。この条件は、右図からわかるように 2300 μm^2 の孔面積となっており、空隙率に換算すると 50%程度にまで達している。他湿度と比較して、小さな孔直径、大きな孔面積の両方を満たす条件として最適値があることを示した。さらにドロップキャスト法で溶液を滴下する量を一定 (60 μl) としながら、滴下面積を変えて、その影響も調べたところ、広く薄く滴下したほ

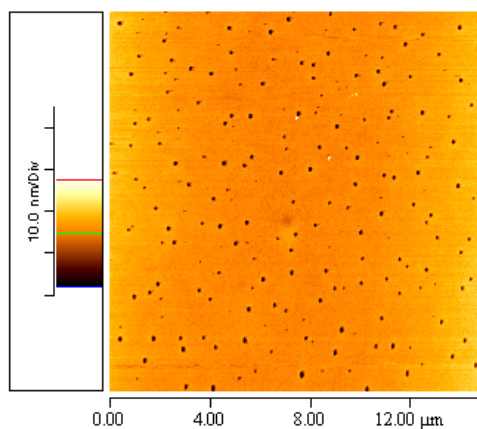
うが溶液の乾燥時間が短くなり、結果として水滴が成長しきれずにポーラス径が小さくなることも確認した。上記の条件で同様の生成を繰り返したところ、孔最小直径 $4.4\ \mu\text{m}$ を $3\ \mu\text{m}$ にまで小さくできた。

さらにポーラス薄膜が成長する様子を光学顕微鏡で観察したところ、液滴同士の合体が孔直径の均一化の妨げになっていた ((2B)-6 に詳細説明)。そこで薄膜を生成する基板の温度を下げ、水滴の数密度を増加させた後、基板温度を上昇させることで液滴の成長を妨げ、液滴同士の接触と合体が生じる前に溶液を蒸発させてポーラス薄膜を生成することを試みた (図①-(2B)-3-7.4)。

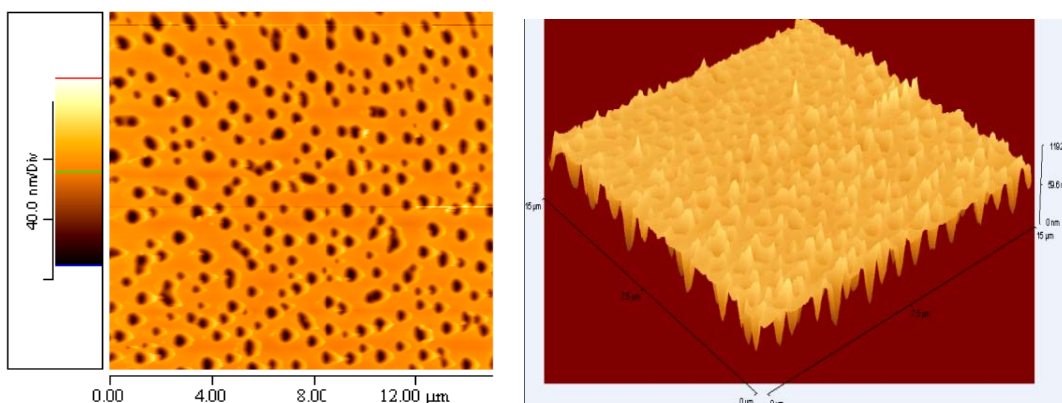


図①-(2B)-3-7.4 プロセスの温度履歴概略

温度コントロールにより生成したポーラス膜の AFM 像を図①-(2B)-3-7.5 に示す。湿度 86.1% の条件下で孔直径は $150\ \text{nm}$ となり、温度コントロールをしないで自然乾燥させたときの孔直径 $4\ \mu\text{m}$ を大幅に小さくできた。しかし、孔の分布はまばらであり孔の数密度を増加させる必要がある。そのため基板温度をさらに細かく制御するなどの工夫をしたが数密度の増加にはつながらなかった。ポリスチレン膜、クロロホルムと水滴を利用したポーラス膜生成では、ほぼ限界と考えられ、次に異なる溶媒として THF を用いてポーラス膜を生成した。

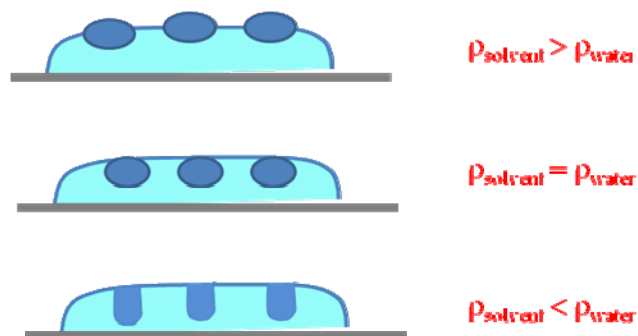


図①-(2B)-3-7.5 温度コントロールして得たポーラス薄膜の AFM 像



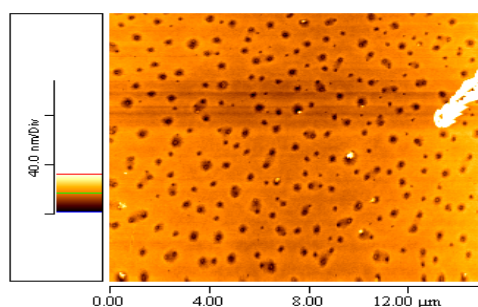
図①-(2B)-3-7.6 溶媒 THF で生成したポーラス膜の AFM 像

生成したポーラス膜を AFM で観察した結果を図①-(2B)-3-7.6 に示す。クロロホルムを溶媒として生成してきた膜よりも周期性が崩れ、孔数密度にもあまり改善がみられなかった。孔直径も最小で 450 nm 程度であり、温度制御しても湿度の条件を振っても縮小できなかった。しかしながら熱電ポーラス膜を作製するにあたり好条件な、孔が深くなる結果（アスペクト比が増加）が得られ、クロロホルムを溶媒とした生成では孔深さが 30 nm 程度であったが、THF では 60 nm とほぼ倍に増加した。



図①-(2B)-3-7.7 ポーラス膜断面と溶媒密度の概略図

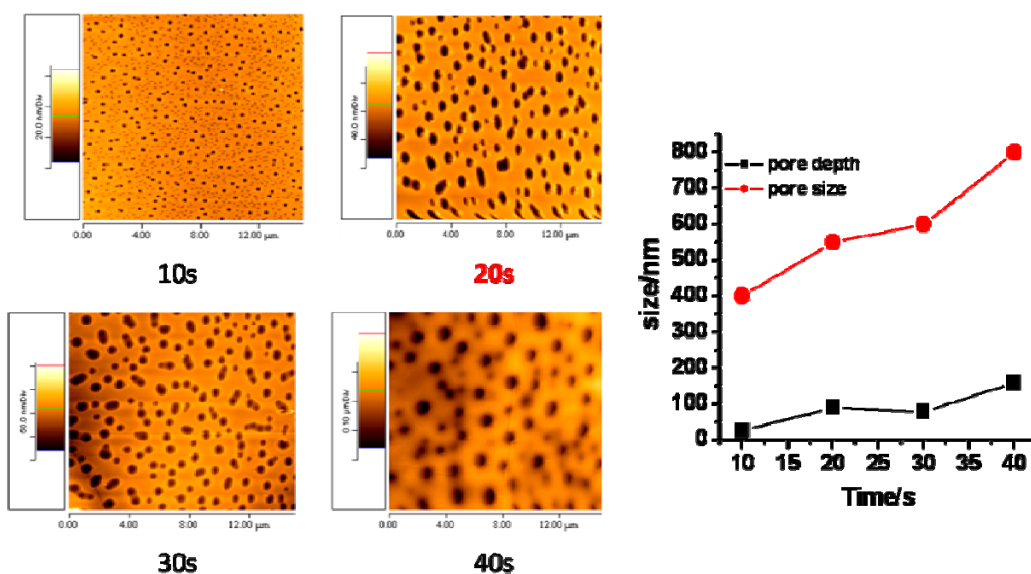
これは、溶媒と水の密度差で考察でき（図①-(2B)-3-7.7）、水の密度が THF の密度（0.89 g/ml）より大きく、一方でクロロホルムの密度 1.489 g/ml より小さいことと対応している。そこで THF よりもさらに密度の小さいトルエン（0.866 g/ml）を溶媒としてポーラス膜を生成した。生成した薄膜の AFM 像を図①-(2B)-3-7.8 に示す。



図①-(2B)-3-7.8 トルエンを溶媒として生成したポーラス薄膜

トルエンの沸点は 110.6 °C であり、大気圧で自然乾燥させることができなかったため、雰囲気圧力を下げ、さらに基板を 75 °C まで加熱して乾燥させた結果である。結果として孔深さは 11 nm となり、アスペクト比を改善するまでには至らなかった。溶媒の密度だけでなく、沸点をはじめとする他物性値も変化する難しさが課題として浮き彫りとなった。

そこでアスペクト比が最大となった THF を溶媒とする条件の下、乾燥時間を制御すること（基板温度を制御）で孔面積を増加させることを狙った。生成した薄膜の AFM 像とそれら进行处理してプロットした結果を図①-(2B)-3-7.9 に示す。



図①-(2B)-3-7.9 乾燥時間と孔直径と孔深さ

乾燥時間を 20sec としたときに最も孔直径と孔深さの比を大きくできた。上記のように個々の材料や溶媒に対して、基板温度や湿度、ポリマー濃度などを調整することで孔直径を小さくしながら深さを深くし、密度を上げることも可能なことは示せた。しかし、材料を変える毎に試作して条件を揃える必要があり、プロセス開発の観点からは非効率である。ポーラス薄膜生成メカニズムやモデルを抽出した数値解析などにより、その条件を絞り込む作業も必要であり、一方で生成条

件に左右されない材料の利用も今後の重要課題である。

ポラス有機薄膜生成について、ポリスチレンをクロロホルムに溶かした溶液での実験を中心に進めた。熱電薄膜の特性改善のために必要な 100 nm オーダーのポラス有機薄膜をドロップキャスト法でも作製できる条件（溶液濃度、高湿度雰囲気温度・湿度、基板温度）を見出した。特に温度と湿度の条件が重要であったが、薄膜を生成する基板の温度制御により液滴の成長を止めることで、ポラス薄膜の孔直径を制御できることも直接観察を通して提案した。ただし現段階では以上の孔径縮小化について、温度や湿度の条件変更だけで試みるには限界が見えてきており、今後の課題として、孔直径のさらなる縮小については、表面活性剤を溶液に加えるなどして、液滴同士の成長を抑える材料面からの工夫が必須である。有機薄膜自体の材料面でも課題が浮き彫りとなってきた。熱電材料を蒸着する際にはポリイミドのような耐熱性のある膜が必須であり、ポリスチレンポラス薄膜で得たノウハウを今後ポリイミド薄膜生成へ活かし耐熱性のあるポラス有機薄膜の生成を進める。一方で、この手法を単にナノ構造生成のテンプレートだけに利用するだけでなく、機能性有機薄膜に適用し、ナノ構造デバイスの作製とその評価を進めることも今後の課題である。

(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成

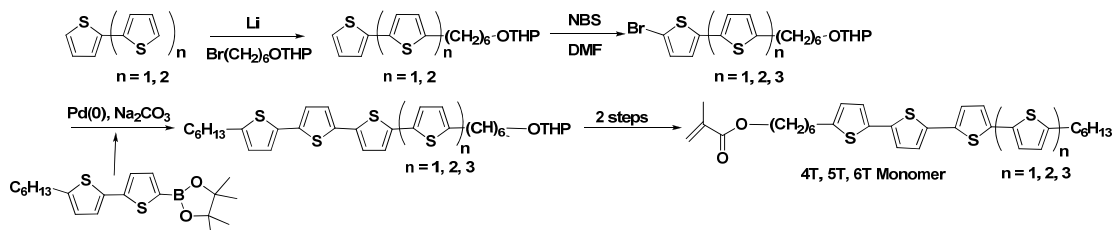
(2B)-4-1 ブロック共重合体によるナノ構造形成

有機半導体材料のナノ構造化は、デバイス性能を大きく変化させることが期待されている。そこで、様々な手法を用いたナノ構造体形成が研究されている。その中でもブロックコポリマー (BCP) のマイクロ相分離構造の利用は、材料の自己組織化を利用したプロセスであり、近年、機能性モノマーユニットを含む BCP を利用した有機デバイスに注目が集まっている。しかしながら有機半導体材料を用いてデバイス展開を試みた報告例は多いが、規則性の高いマイクロ相分離を達成している例は少ない。一方、デバイス応用を試みてはいないが、マイクロ相分離構造制御を高いレベルで実現している研究例もあり、それらの材料には共通して液晶性を有するような材料が用いられている(液晶の自己組織化の利用)。

そこで本研究では代表的な有機半導体であるオリゴチオフエンを側鎖に導入した液晶性有機半導体ブロックコポリマー (BCP) を合成し、物性及びマイクロ相分離挙動の評価と、デバイス化について検討を行った。

(2B)-4-1-1 液晶性有機半導体モノマーの合成と物性評価

有機半導体特性を有し、マイクロ相分離構造を高いレベルで制御するために、図①-(2B)-4-1.1 のスキームに従い液晶性の発現が期待される新規液晶性有機半導体モノマーの合成を行った。モノマーの合成は n-BuLi を用いたアルキル化、NBS による臭素化、Pd 触媒を用いた鈴木カップリング反応により主骨格を形成し、縮合反応により重合基を導入しモノマー合成を行った。合成した化合物は全て ¹H-NMR 測定を行い目的の化合物が来ていることを確認した。また、DSC 測定、偏光顕微鏡観察 (POM 観察) により熱特性の分析を、さらに、フィルム-溶液状態の分光特性を UV-vis 吸収スペクトル測定により行った。



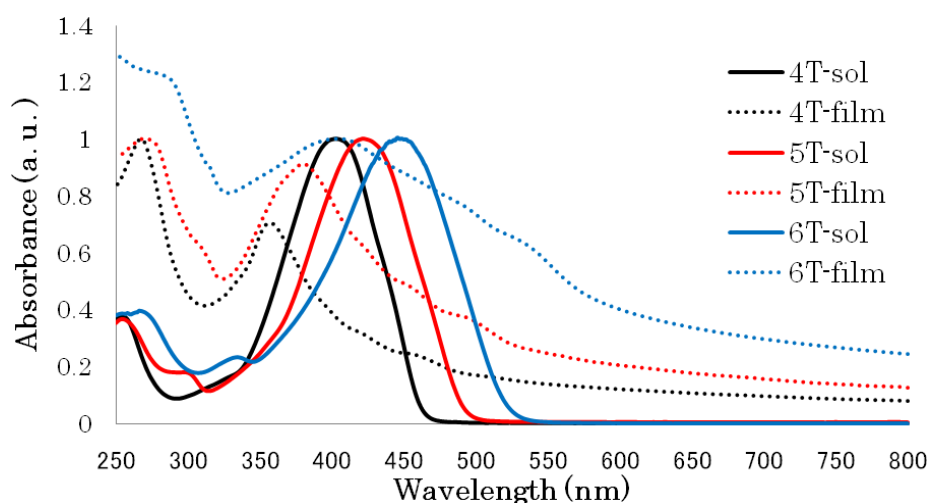
図①-(2B)-4-1.1 液晶性有機半導体モノマーの合成スキーム

今回合成したモノマーの熱特性と溶液、フィルム状態の極大吸収波長を表①-(2B)-4-1.1 に、各種モノマーの UV-vis 吸収スペクトルを図①-(2B)-4-1.2 に示す。今回合成したモノマーは全て液晶性を有することが確認できた。よってこれらの

モノマーを用いて BCP の合成を行う。

表①-(2B)-4-1.1 合成したモノマーの熱特性及び極大吸収波長

Monomer	Thermal property(°C)	λ_{max} (nm)	
		Solution	Film
4T	Tm 162 Sm 183 Ti	403	357
5T	Tm 168 Sm 211 Ti	422	381
6T	Tm197 Sm 225 Ti	448	404



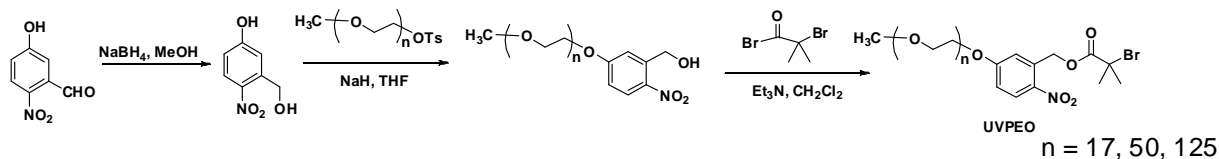
図①-(2B)-4-1.2 合成したモノマーの UV-vis 吸収スペクトル

(2B)-4-1-2 原子移動ラジカル重合法 (ATRP) を用いた BCP の重合

BCP は 2 種類以上のポリマー鎖を連結したもので、組み合わせる材料、組成により様々な構造体をとることが知られており、構造制御は分子 1 ユニットの長さである数 10nm オーダーでの制御が可能である。また、シリンダー構造などの任意の部位を除去してポラス構造体を作製する研究も行われているが、酸素プラズマや酸・アルカリによるエッチング処理によって除去する手法が主流となっている。近年開始剤部位にニトロベンジル基を導入することにより、UV 光照射による光開裂を利用した、ソフトプロセスの選択的除去手法がある。そこで、今回分子量分布の狭い BCP の重合と設計値通りの分子量を有する BCP の重合条件の確立を目指し、汎用モノマー (MMA、tBMA)、合成した有機半導体モノマーで検討を行った。また分子量による相分離構造への影響を調べるために、種々の分子量の光開裂型開始剤を使用して BCP の合成検討を行った。

a. UV開裂型開始剤の合成

合成した、UV開裂型の開始剤のスキームを図①-(2B)-4-1.3に示す。原料である5-ヒドロキシ-2-ニトロベンズアルデヒドを水素化ホウ素ナトリウムで還元し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルをp-トルエンスルホン酸クロリドでトシル化を行った。さらに、酸ブロマイドで活性プロモ末端を導入し目的の化合物を合成した。1H-NMR測定を行い、2.0ppmに末端メチル基に起因するピークが観測されたことから、目的の化合物が合成できていることを確認した。

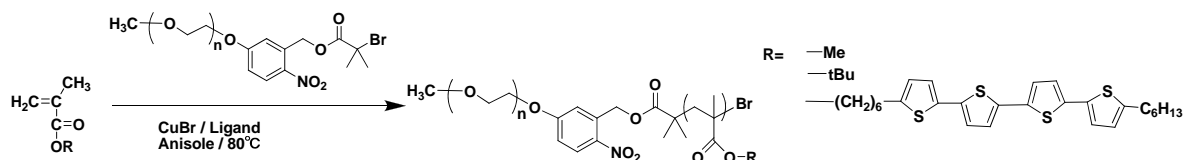


図①-(2B)-4-1.3 光開裂型開始剤の合成スキーム

b. ATRP法を用いたBCPの合成

BCPの合成スキームを図①-(2B)-4-1.4に示す。使用したモノマー(MMA、tBMA)、リガンドであるPMDETAは減圧蒸留により精製した材料を使用した。また、溶媒であるアニソールは金属ナトリウムで錯形成を行い脱水した後、減圧蒸留により精製を行った。金属触媒である臭化銅は窒素雰囲気下、酢酸溶液中で一晩撹拌を行い、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランで洗浄することで精製を行った。合成時のモノマー仕込み比及び反応溶媒等重合条件を表①-(2B)-4-1.2に示す。

汎用性モノマーMMA、tBMAを用いた場合は設計値通りの分子量が得られ、狭い分子量分布を有するBCPの重合処方を見出された。一方前項で合成した有機半導体モノマー4Tを用いたATRP法においては、リガンド種の検討、反応溶媒、重合温度、重合時間等種々検討を行ったが、全ての条件において重合が初期段階で停止してしまっているため、重合方法の検討が必要である。



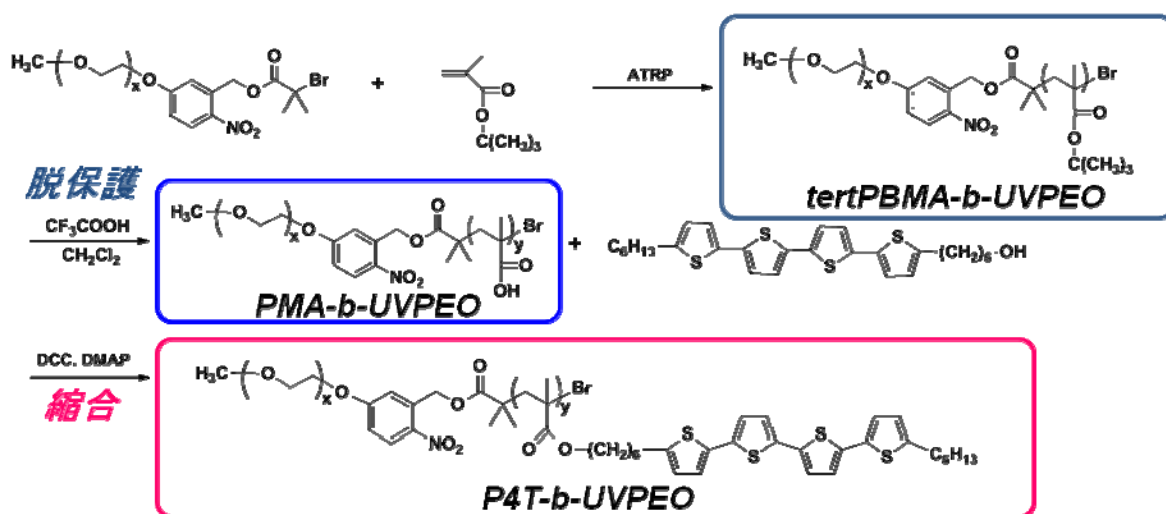
図①-(2B)-4-1.4 ATRP法によるBCPの合成スキーム

表①-(2B)-4-1.2 ATRP 実験条件と GPC 測定結果

R	リガンド	[M]/[I]	溶媒	Time (h)	温度 (°C)	Mn(設計値)	Mn(GPC)	Mw/Mn
Me	PMDETA	120	アニソール	24	90	15000	12000	1.28
tBu	↑	80	↑	↑	70	14360	10000	1.21
4T	↑	60	↑	↑	↑	33000	5300	1.04

c. 有機半導体ポリマー (4T) の重合手法の検討

有機半導体モノマー(4T)の ATRP 法によるブロック共重合体の合成検討を行っていたが、反応が初期で停止してしまうという問題点が生じている。しかしながら汎用モノマーでは定量的に重合が進行しているの、はじめに汎用モノマーで主骨格を形成し、その後 4T モノマーを ATRP 法ではなく反応条件がより温和である縮合反応で導入する手法を検討した。(図①-(2B)-4-1.5)



図①-(2B)-4-1.5 縮合による有機半導体 BCP の合成スキーム

d. tert-PBMA-b-UVPEOのトリフルオロ酢酸による脱保護反応

ATRP 法により重合した **tert-PBMA-b-UVPEO** の tert ブチル基を脱保護し、縮合反応用に末端カルボキシル基にするために、重合したポリマーをトリフルオロ酢酸、ジクロロメタン溶媒下、室温で脱保護反応を行った。反応終了後、GPC 測定、NMR 測定により脱保護反応が定量的に進行していることを確認し、NMR で末端カルボキシル基の数を確認した。その時の分子量及び分子量分布、末端カルボキシル基の数を表①-(2B)-4-1.3 に示す。脱保護した BCP を用いて縮合反応を行う。

表①-(2B)-4-1.3 脱保護前後による GPC 測定結果

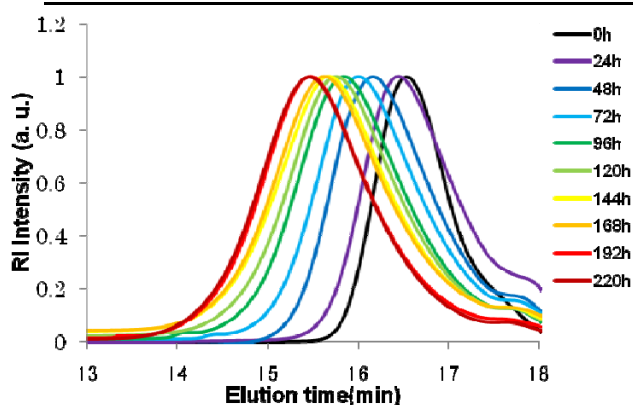
Run	脱保護前		脱保護後			-COOH 基の数 (NMR in DMSO)
	Mn(GPC)	Mw/Mn	Mn(GPC)	Mn(NMR)	Mw/Mn	
1	6800	1.13	4400	4460	1.12	17
2	10000	1.21	5700	5300	1.13	27

e. 4TモノマーとPMA-b-UVPEOの縮合反応

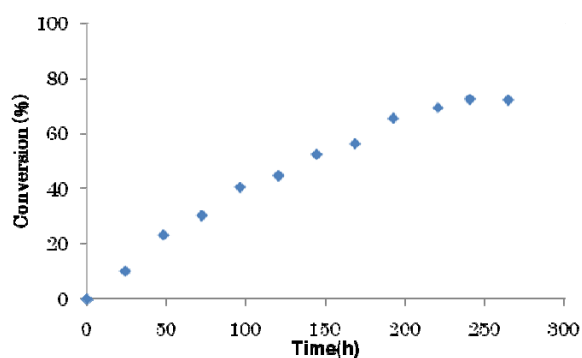
脱保護した PMA-b-UVPEO と有機半導体モノマー4T-OH にジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)を加え縮合反応を行った。重合した BCP の分子量及び熱特性を表①-(2B)-4-1.4 に示す。また 2a の各種反応時間における GPC 測定結果を図①-(2B)-4-1.6 に、反応時間における反応率を図①-(2B)-4-1.7 に示す。合成した BCP は全て液晶性を有することを確認した。このように縮合反応を利用することで目的の液晶性と有機半導体特性を有する BCP の合成手法を確立した。

表①-(2B)-4-1.4 BCP の分子量及び熱特性

Sample	X : Y	Mn (GPC)	PDI	反応率(%)	Thermal property (°C)
P4T	0:13	8080	1.20	48 (13 量体)	C 133 Sm 250 I
BCP1	50:18	14600	1.18	72 (18 量体)	C 154 Sm 208 I
BCP2	125:21	22000	1.22	58 (21 量体)	C 79 Sm 152 I



図①-(2B)-4-1.6 反応時間による BCP1 の分子量の推移

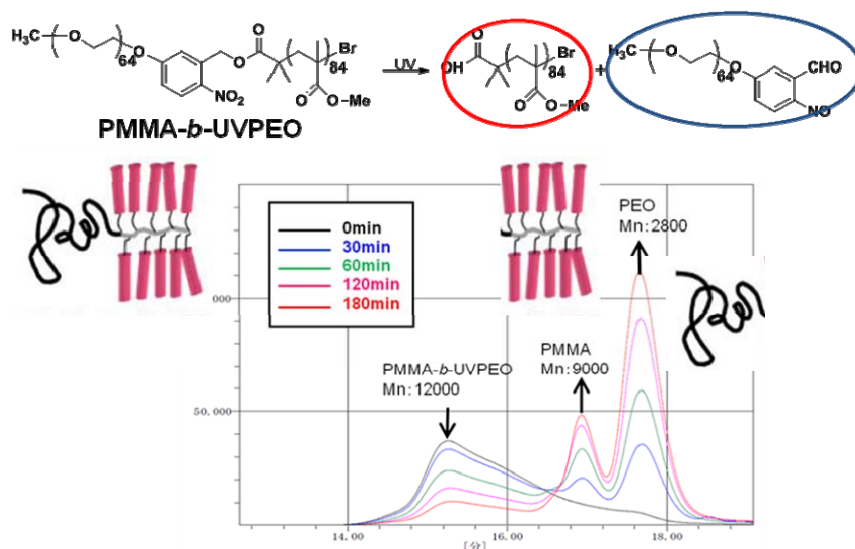


図①-(2B)-4-1.7 BCP1 の反応時間と反応率の関係

(2B)-4-2 BCPによるナノ構造制御条件探索

(2B)-4-2-1 UV開裂型光開始剤の開裂挙動の確認

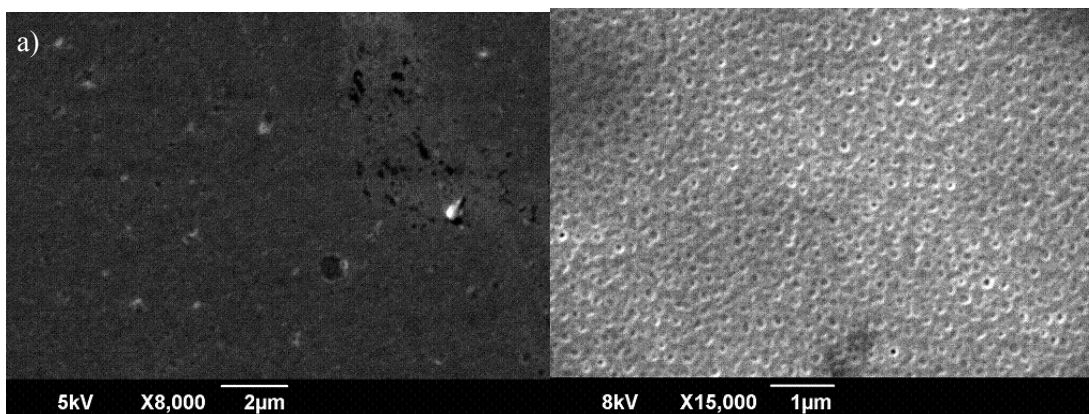
選択的除去により有機半導体のポーラス膜を作製するために、合成した光開裂型開始剤を含むBCPの光開裂挙動に関して検討を行った。ポリマー溶液に各種時間UV光を照射した時のGPC測定結果を図①-(2B)-4-2.1に示す。GPC測定の結果より、UV照射により、BCPの部分のピークが減少し、初期状態にはないPMMA由来、PEO由来のピークが生じている。またUV光の照射量が増加するに従いピークが増加していることから定量的に光開裂が生じていることが示唆された、このことから合成したBCPに関して相分離構造の誘起後、UV照射-アルコールでの選択的除去を行いポーラス構造体の作製が可能であることが分かった。



図①-(2B)-4-2.1 各種時間UVを照射した時のGPC測定

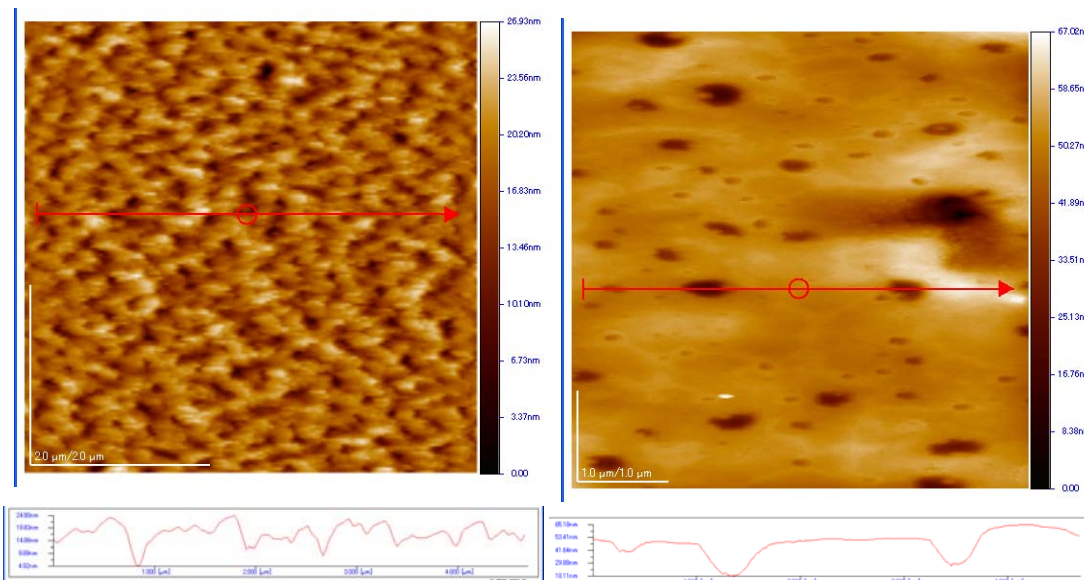
(2B)-4-2-2 BCP1、2を用いたナノ構造制御条件探索

合成したBCPのマイクロ相分離構造に影響を与える因子として、アニール条件、膜厚、分子量分布、組成比などがある。そこでまずアニール条件が相分離構造に与える影響を調べるために、BCP2を用いて各種温度でのアニール処理とベンゼン溶媒での溶剤アニリング処理後のSEM、AFM測定を行った。その時のSEM像を図①-(2B)-4-2.2に、AFM観察結果を図①-(2B)-4-2.3に示す。SEM、AFM観察の結果から熱処理によるアニール処理を行ってもほとんど相分離は誘起されなかった。一方、溶剤アニリング処理を行うことで、フィルム全面に約200nmの径を有するポア形成を確認した。



図①-(2B)-4-2.2 各種アニール条件での SEM 観察

a) 170°Cアニール処理 b) ベンゼン溶媒でのソルベントアニール処理



図①-(2B)-4-2.3 各種アニール条件での AFM 観察

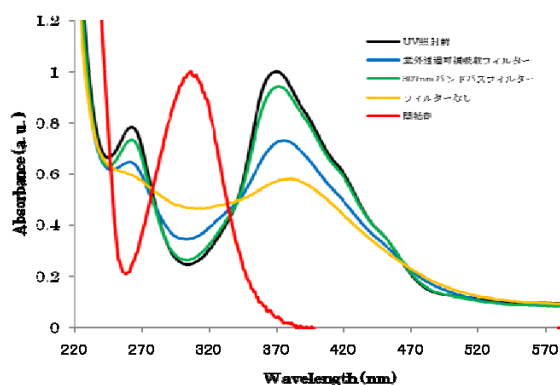
a) 170°Cアニール処理 b) ベンゼン溶媒でのソルベントアニール処理

(2B)-4-2-3 BCPへのUV照射とリンス処理によるポーラス化の検討

a. フィルターによる有機半導体部分の分解挙動

UV 照射時に BCP の有機半導体部分が分解すると、ポーラス化のときに構造体が破壊される恐れがある。そのため、開始剤部位は反応して有機半導体部位が反応しない波長の光で反応させる必要がある。そこで、開始剤の極大吸収付近のみを透過する 307 nm のバンドパスフィルターと紫外透過可視吸収フィルターとフィルターを使用しない場合において、UV 光を 16.2 J (@365 nm)照射したときの光

分解挙動について検討した。また、光分解率は製膜後 BCP2 の極大吸収波長である 370 nm の吸光度より算出した。実験は厚み 50 nm の BCP2 フィルムで行った。UV 照射後の UV-vis 吸収スペクトル変化を図①-(2B)-4-2.4 に、光分解率を表①-(2B)-4-2.1 に示す。16 mJUV 光を照射することで、フィルターを使用しない場合では 43 %分解しており、紫外透過可視吸収フィルターでも 28 %分解が生じていることが確認できた。



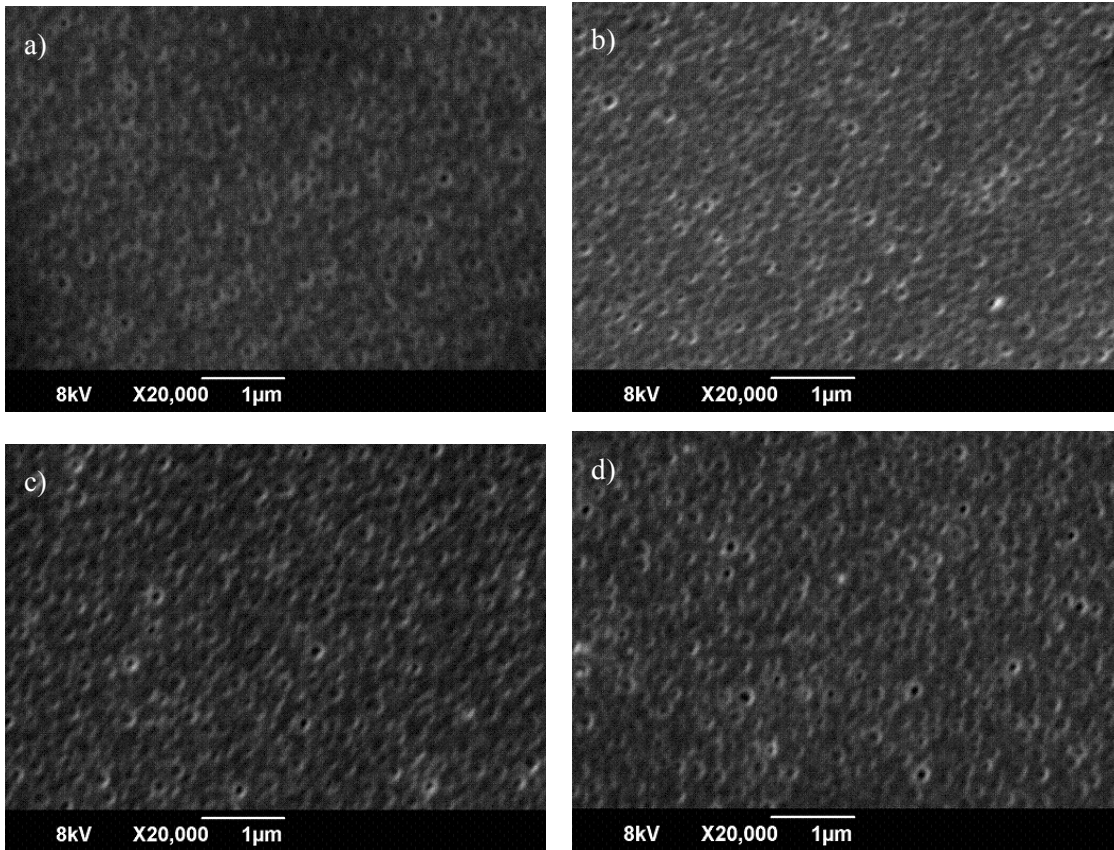
図①-(2B)-4-2.4 UV 照射後の UV-vis 吸収スペクトル

表①-(2B)-4-2.1 フィルターごとの光分解率

フィルター	光分解率 (@370nm)
紫外透過可視吸収フィルター	28%
307 nm バンドパスフィルター	6.5%
フィルターなし	43%

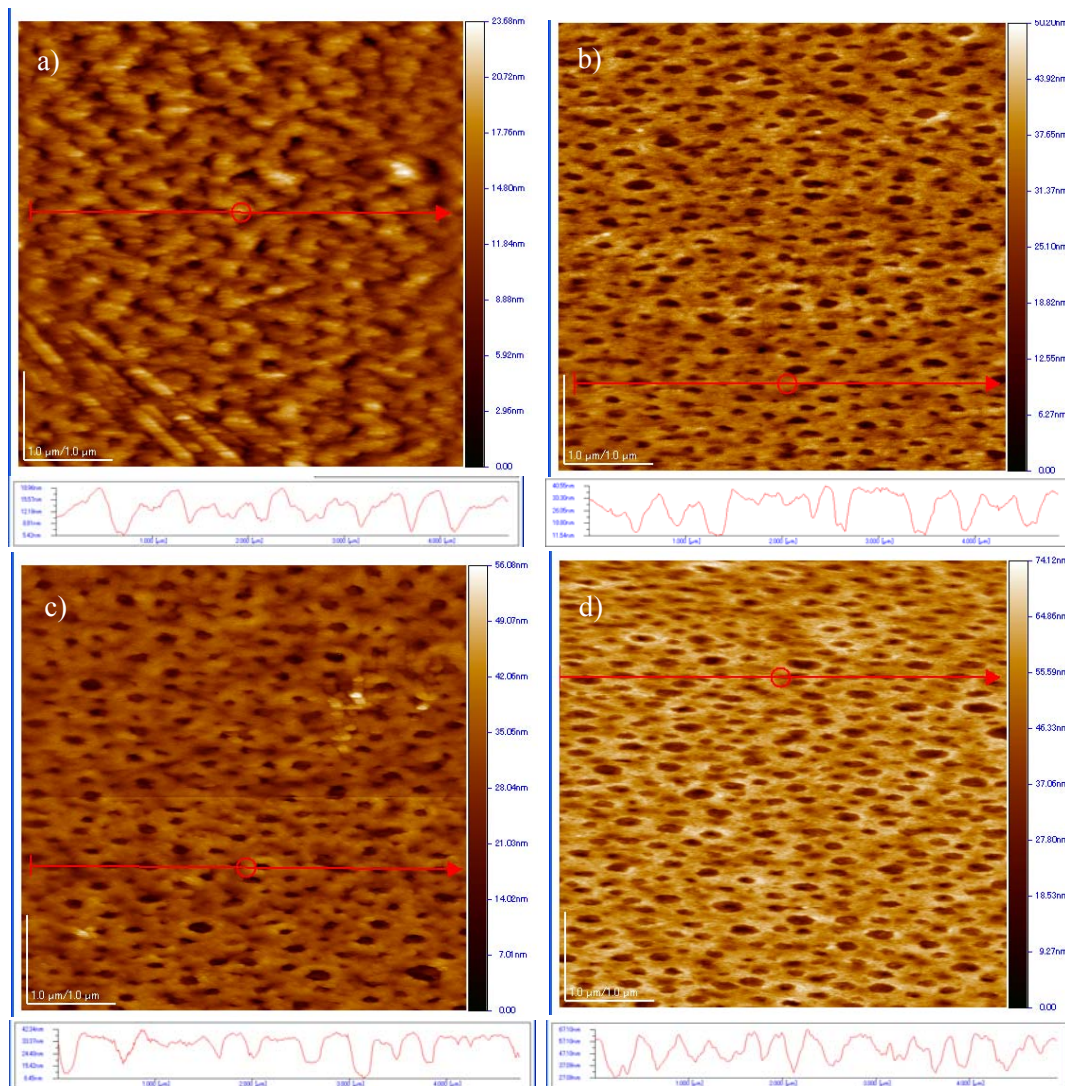
b. リンス処理によるポーラス化の検討

各種フィルターを用いて光反応を行うことで、光分解量の異なるフィルムを製作した。そのフィルムをメタノールによるリンス処理を行い、PEO 部を選択的に除去した際の構造について SEM、AFM 観察により評価を行った。その時の SEM 観察の結果を図①-(2B)-4-2.5 に AFM 測定の結果を図①-(2B)-4-2.6 に示す。UV 照射のみのポーラス膜の SEM 観察像はコントラストが低く、孔の高さもまた低いことがわかった(表①-(2B)-4-2.2)。UV 照射とリンス処理によって初めてポーラス膜の SEM 観察像のコントラストは向上し、孔の高さも増加していることから、PEO 部のみが選択的に除去できていることが分かった。一方、フィルターを使用しない場合は、ポーラス膜の孔径が拡大していることから、UV 照射により分解した 4T 部分がリンス時に一緒に洗い流されていると考えられる。



図①-(2B)-4-2.5 リンス処理後の SEM 観察

- a) UV 照射後 b) フィルターなし c) 紫外透過可視吸収フィルター
d) 307nm バンドパスフィルター



図①-(2B)-4-2.6 リンス処理後の AFM 観察

- a) UV 照射後 b) フィルターなし c) 紫外透過可視吸収フィルター
d) 307nm バンドパスフィルター

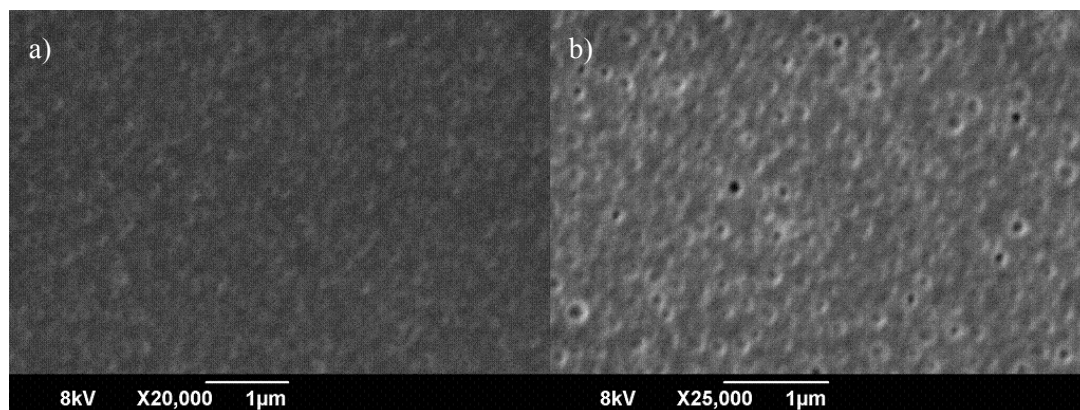
表①-(2B)-4-2.2 リンス処理後の表面形状とポーラス構造

フィルター	RMS	ポーラス径(nm)	孔の高さ(nm)
UV 照射後	3.77	100~200	5
フィルターなし	5.97	200~400	10~20
紫外透過可視吸収フィルター	7.59	100~300	20~30
307nm バンドパスフィルター	10.25	100~300	20~40

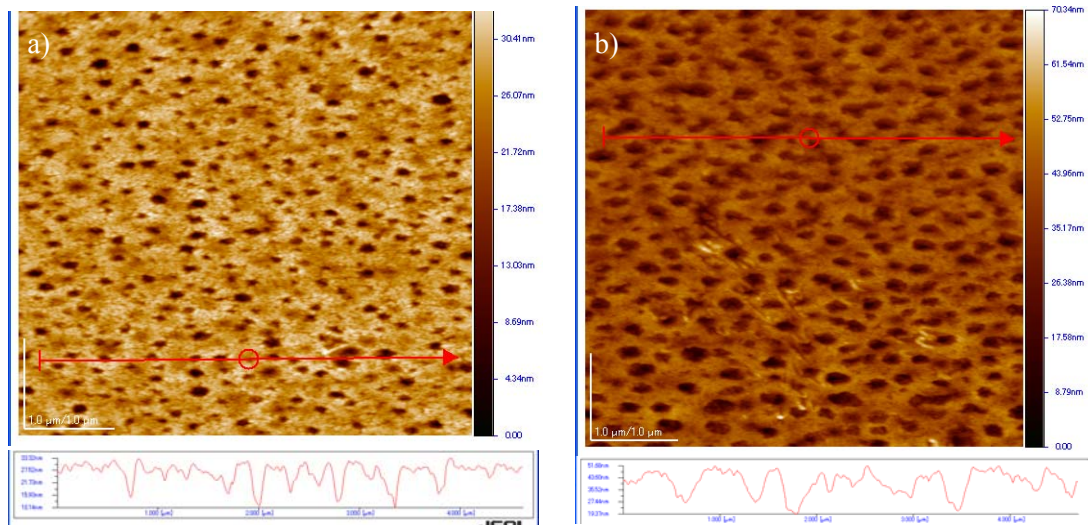
c. BCP分子量が及ぼす構造体への影響の検討

UV 照射及びリンス処理により孔径約 200nm のポーラスフィルムが作製出来ることを確認した。さらに、親水部の含有量（開始剤 PEO 部の分子量）が及ぼすナノ構造体への影響を調べるために BCP 1、2 の相分離構造を SEM、AFM で観察を行った。その時の SEM 観察の結果を図①-(2B)-4-2.7 に AFM 測定の結果を図①-(2B)-4-2.8 および表①-(2B)-4-2.3 に示す。

BCP2 の場合、ポーラス膜面内における孔の密度は高いが、孔の径は大きい。一方 BCP1 を用いた場合では孔の径は小さく、膜面内における孔の密度は低くなることが分かった。次に、構造体形成時の配向状態について調べるため、UV 照射後、BCP1、2 それぞれのポーラス膜について XRD 測定を行った。XRD 測定結果を図①-(2B)-4-2.9 に示す。XRD 測定結果から UV 照射のみでは回折パターンは見られていないが、リンス処理を行った XRD パターンでは高次構造由来のパターンは観察されなかったが、チオフェン四量体 1 ユニットの分子長に相当する回折ピークが得られたことから、溶剤アニール処理により分子鎖が基板に対して垂直に配向していることが確認できた。



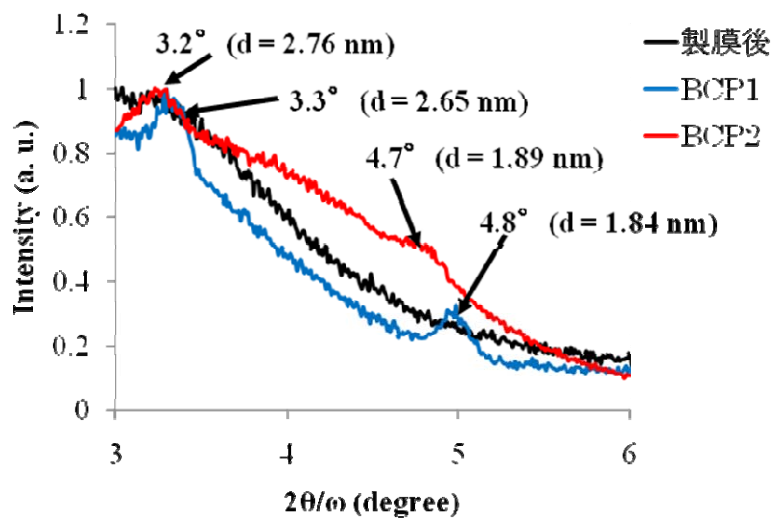
図①-(2B)-4-2.7 BCP1,2 の SEM 観察 a)BCP1 b) BCP2



図①-(2B)-4-2.8 BCP1,2 の AFM 観察 a)BCP1 b) BCP2

表①-(2B)-4-2.3 リンス処理後の表面形状とポーラス構造

サンプル	RMS	ポーラス径(nm)	ポーラス深さ(nm)
BCP1	3.77	100~200	10~20
BCP2	7.75	100~300	20~40



図①-(2B)-4-2.9 UV 照射後 BCP1、2 ポーラス膜の XRD パターン

(2B)-4-3 BCPの素子化の検討

(2B)-4-3-1 BCPを用いたFETの作製と構造体による移動度の測定

BCP 相分離構造のデバイス性能への影響を調べるために P4T、BCP1、BCP2 フィルムに各種処理（アニール処理など）を行い FET 素子を作製し、移動度の測定を行った。素子の作製はシリコン基板の上に、ポリマーをスピコート法により 40nm 製膜し、その上から酸化モリブデンを 3nm 蒸着し、ソース電極、ドレイン電極として金を 50nm 真空蒸着することでトップコンタクト型 FET を作製した。

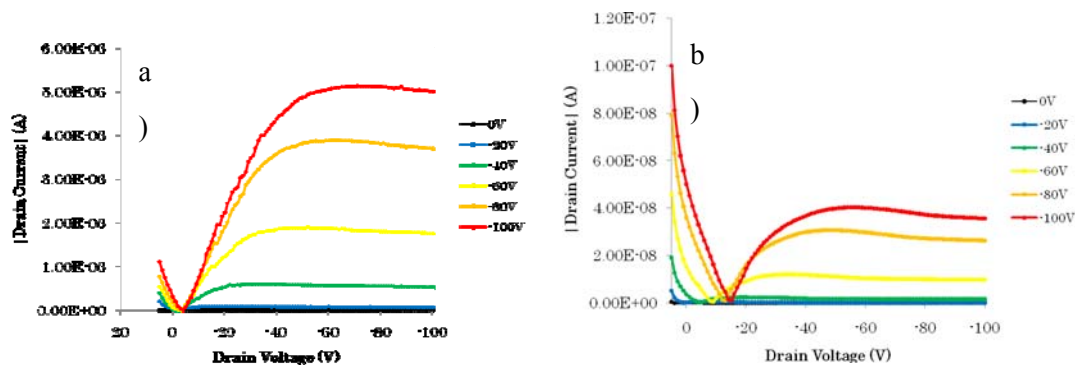
また、評価したサンプルとして材料 P4T、BCP1、BCP2 を用いてさらに BCP 基板に対しては

- ・製膜後
- ・製膜後 150°C で 3 時間アニール処理
- ・製膜後ベンゼン溶媒でソルベントアニール処理 48h

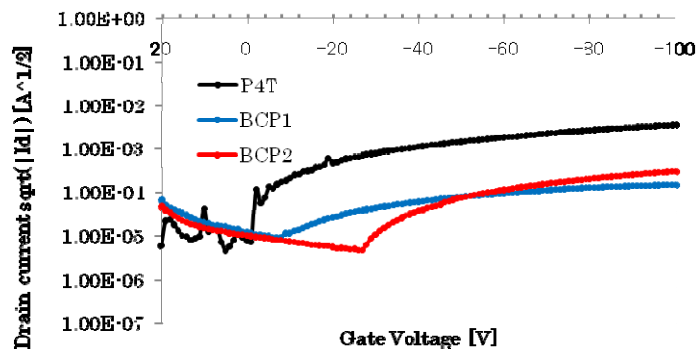
の処理を GB 内で行ったフィルムを用いた。

チャンネル幅 50 μm の時の各材料における Id-Vd 曲線を図①-(2B)-4-3.1 にトランスファークラークを図①-(2B)-4-3.2 に、各種処理ごとの移動度を表①-(2B)-4-3.1 示す。製膜のみでは FET 駆動せずアニール処理を行うことで FET 駆動した。この結果は、熱処理によって未処理膜中のチオフェン部がランダムであったのに対し、熱処理品によってチオフェン部の配向性が向上した事を示唆している。

また、P4T ホモポリマーの結果を合わせて、PEO 分子量と移動度の関係のグラフを図①-(2B)-4-3.3 に示す。PEO 部分の分子量が大きくなるに従って移動度が低下すると予想していたが、BCP1 と BCP2 の場合だと BCP2 を用いた方が移動度は速くなっている。これは、AFM、SEM 観察の結果より BCP2 の相分離構造がより明確であることから、フィルム内でのチオフェン部の配向性が高いためだと示唆される。



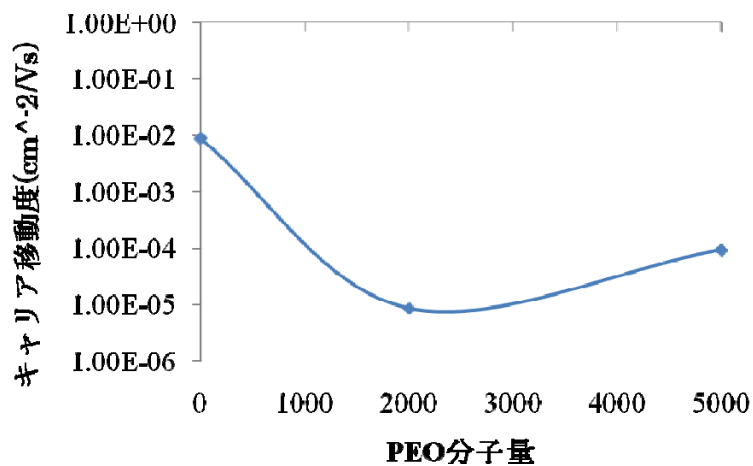
図①-(2B)-4-3.1 Id-Vd 曲線 a)P4T b)BCP2



図①-(2B)-4-3.2 各種ポリマーのトランスファー曲線

表①-(2B)-4-3.1 各種処理ごとのキャリア移動度

サンプル	製膜後	アニール処理後	ソルベントアニール後
P4T	駆動せず	8.7×10^{-3}	-
BCP1	駆動せず	駆動せず	8.5×10^{-6}
BCP2	駆動せず	9.3×10^{-5}	6.3×10^{-5}



図①-(2B)-4-3.3 PEO 分子量と移動度の関係

(2B)-4-4 まとめと今後の課題

以上より、新規液晶性有機半導体モノマーを合成し、縮合反応により分子量の異なる BCP の合成手法を確立した。また、BCP をソルベントアニール処理することで目的である、孔径約 200 nm のポーラスフィルムの作製に成功した。さらなるポーラス径の縮小化には PEO 分子量の増加と分子種の変更が必要であると考えて

いる。

また、相分離構造のデバイス性能への影響を調べるために有機 FET を作製したところ、P4T においてペンダント型のポリマーとしては比較的高いキャリア移動度が得られ、BCP においては当初は絶縁部である PEO の含有量に依存すると考えていたが、AFM 像や XRD パターンの結果より、相分離構造がより明確である方が導電性部位であるチオフェンユニットの配向性が向上しているために移動度が高くなる傾向が見られた。

本研究のように、縮合反応を利用することで有機半導体モノマーのような機能性ユニットに関しても分子量分布の狭い BCP の合成が可能になり、液晶性の付与により従来の機能性材料より構造が明確な構造体の形成が可能になった。このことから今回の手法を用いてさらに材料の吸収波長を長波長側になるよう分子設計をすることで、太陽電池材料などさらなる用途展開が可能であると考えられる。

(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価

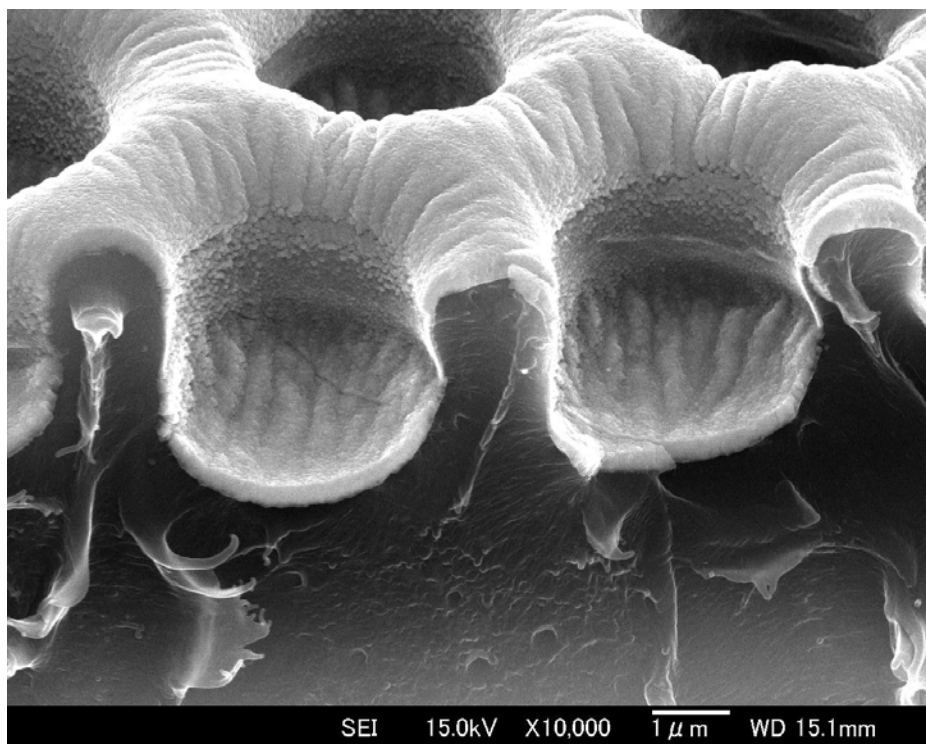
(2B)-5-1 ナノポーラス熱電薄膜の生成と評価

これまでに作製してきたポーラス有機薄膜上に p 型 Bi_2Te_3 を蒸着し、ポーラス構造を有する熱電半導体薄膜を作製した。昨年度までの実験では、有機ポーラス膜の孔形状のアスペクト比が低かったため、表面と孔底部の Bi_2Te_3 薄膜が繋がり、目的のポーラス薄膜を得ることができなかった。本年度は、孔形状のアスペクト比が大きい有機薄膜を利用、作製を進めた。得られたサンプルの SEM による観察した結果を図①-(2B)-5-1.1~図①-(2B)-5-1.3 に示す。これらの観察結果から、孔形状のアスペクト比が大きい有機ポーラス薄膜を利用することでポーラス構造が埋まることなく、 Bi_2Te_3 薄膜が蒸着されていることがわかる。特に図①-(2B)-5-1.3 に着目すると、孔壁面において蒸着された Bi_2Te_3 薄膜は島状の成長で止まっており、 Bi_2Te_3 連続膜が形成されておらず、目的のポーラス熱電薄膜を作製できていることを確かめた。

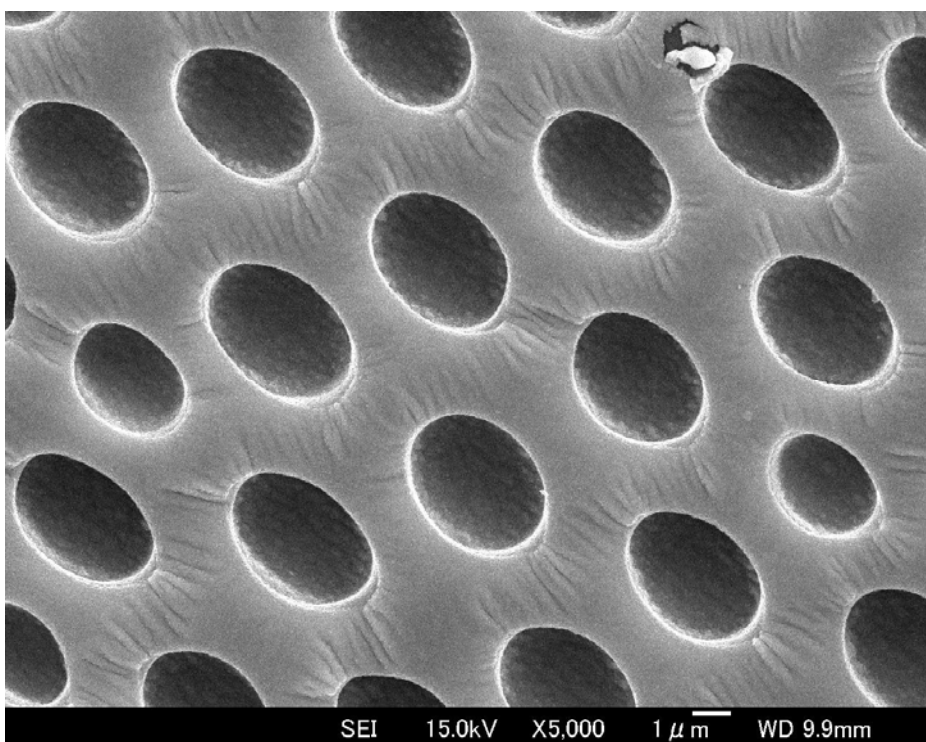
次に作製したポーラス熱電薄膜の電気的特性および熱的特性を比較測定した。熱伝導率については、サンプルが自立膜でないこともあり原理上直接測定が難しいため、比較測定とした。比較測定のため、ポーラス構造を持たない有機薄膜上に蒸着した Bi_2Te_3 薄膜が必要であり、これを参照サンプルとした。薄膜サンプルの片端を加熱することで薄膜両端に温度差をつけ、発生した起電力からゼーベック係数を測定、電気伝導度、熱伝導率ともに薄膜面方向の物性値を測定した。膜厚については SEM 観察結果とリファレンスサンプルを触針型膜厚測定器で測定した結果でダブルチェックした値を用いた。熱伝導率の面方向測定については、リファレンスとなるポーラス構造のない熱電薄膜と作製したポーラス熱電薄膜の一端を同様に加熱し、加熱していない片端の低温部での双方の温度差を測定することで比較測定した。温度測定については、測定精度を高めるため断熱を考慮し、赤外線カメラを用いて非接触で温度測定した。測定した結果、ゼーベック係数は作製したポーラス熱電薄膜が $181.2 \mu\text{V/K}$ 、参照薄膜が $176.6 \mu\text{V/K}$ であり、測定の誤差範囲 ($\pm 5\%$) で一定と判断できる値だった¹⁾。電気伝導度は、ポーラス熱電薄膜が 38.8 S/cm 、参照薄膜が 50.0 S/cm であり、電気伝導率が 78%程度に低下していた。熱伝導率測定 (温度測定) では、加熱していない側の温度が定常状態において、ポーラス熱電薄膜のほうが参照薄膜より低く、その値はおおよそ 86%であった。このことからポーラス薄膜の熱伝導率はそのまま参照サンプルの約 86%であることが言える。本実験により、ポーラス構造を有する熱電半導体薄膜を作製す

ることで、ゼーベック係数を一定に保ちながら、みかけの熱伝導率と電気伝導度を構造で抑えられることを示した。しかし、ポーラス構造の孔間隔（孔直径と対応）が $2\mu\text{m}$ 程度だったため、熱的な輸送特性と電気的な輸送特性に違いを見出すまでに至らなかった。 Bi_2Te_3 の熱伝導率温度依存性からフォノンの平均自由行程を見積もると、およそ $60\sim 80\text{nm}$ 程度であるため¹⁶⁾、さらに孔間隔を狭める必要がある。

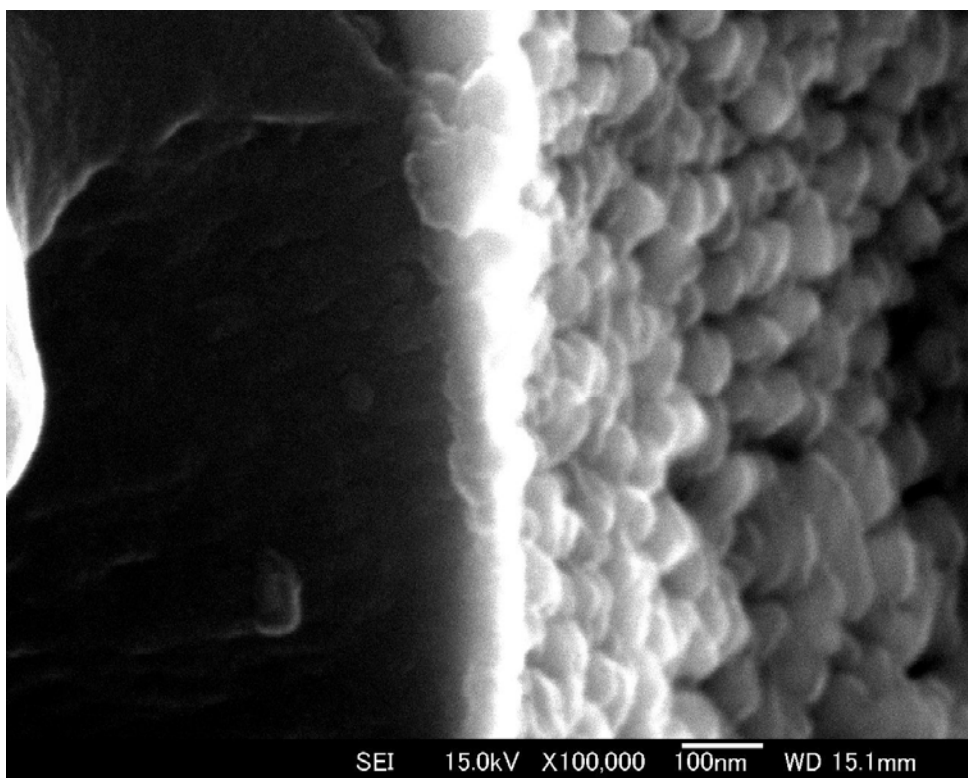
そこで、陽極酸化で作製したポーラスアルミナを基板として、数 10nm スケールのポーラス構造を有する熱電薄膜の作製を試みた。作製したポーラス熱電薄膜表面を SEM 観察した結果を図①-(2B)-5-1.4 に示す。膜厚は 100nm としたとき、蒸着された Bi_2Te_3 薄膜表面に孔が確認できた。これより薄い場合は、電気的特性が測定できず、厚い場合には孔構造を保つことができなかった。次に作製したポーラス熱電薄膜のゼーベック係数と電気伝導度を測定した。ゼーベック係数は $197.5\ \mu\text{V/K}$ と、バルクとほぼ変わらずナノポーラス構造としても値を保つことができた。一方、電気伝導度は 400S/cm であった。電気的特性の低下が大幅に抑制されており、想定していたとおりの結果が得られている。ポリマー上に作製した薄膜と比較しても大幅に電気伝導度に改善が見られており、基板に熱伝導率の大きなアルミ（表面はアルミナ）を用いたことで蒸着時の基板温度が改善側に働いたものと考えている。独立気泡からなるポーラス体の見掛けの輸送特性については、Eucken や Russel らによって提案されており¹⁷⁾、図①-(2B)-5-1.5 に見掛けの電気伝導度 σ_{eff} と母材の電気伝導度 σ_{ref} との比を横軸に空隙率としてプロットした。研究室で従来作製してきた薄膜の電気伝導度がおよそ 550S/cm であること¹⁸⁾を利用して考察すると、SEM 観察結果から得た薄膜の空隙率 25%を利用すると、Eucken の式から、ポーラス薄膜の電気伝導度はおよそ 400S/cm となるため、電気伝導度は従来の見積もりどおりの低下で、狙い通りだった。今後、熱伝導率を測定することで熱電特性が向上しているかどうかを確認する。さらに作製ノウハウも積み上げ、ポーラス基板の孔直径、孔間隔を変化させることで、熱伝導率と電気伝導度がどのように変化するかを測定、材料と最適なナノポーラス構造の関係を明らかにすることが課題である。



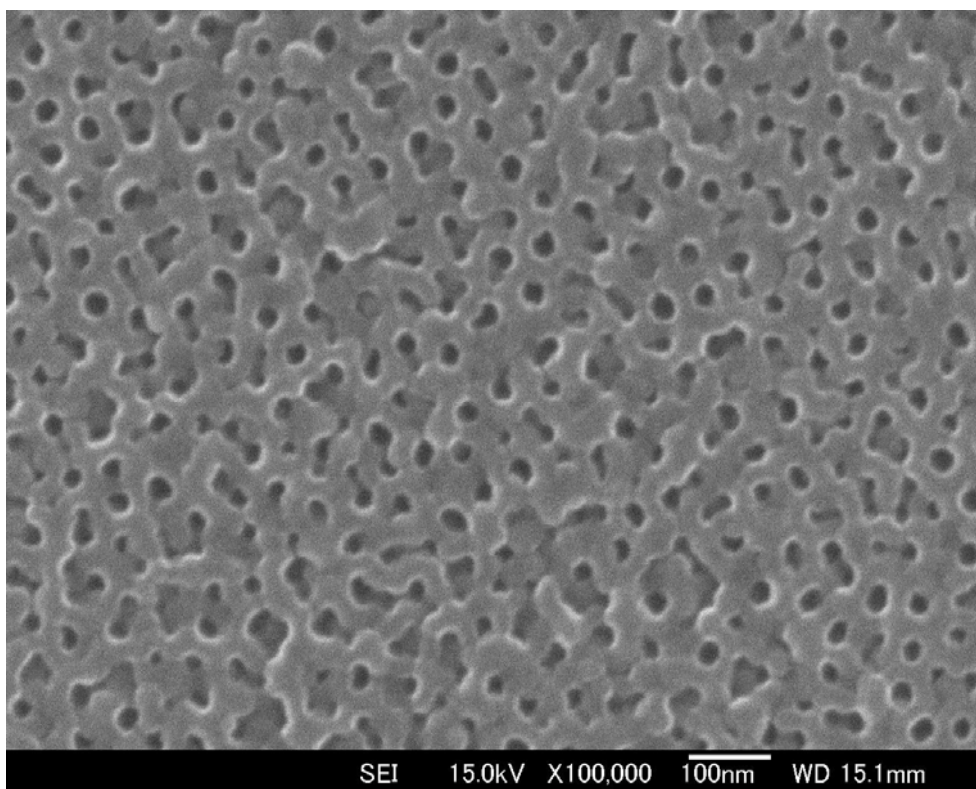
図①-(2B)-5-1.1 作製したサンプルの SEM による表面観察結果



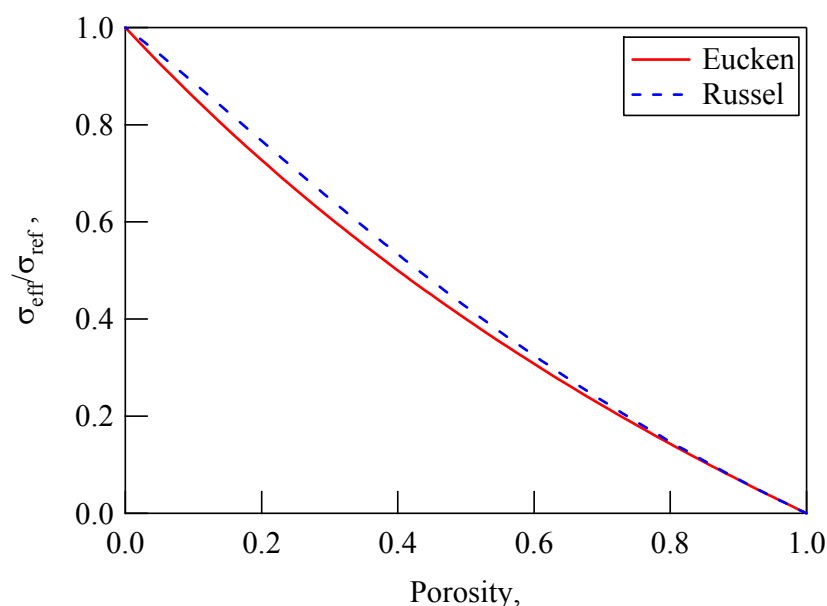
図①-(2B)-5-1.2 作製したサンプルの SEM による断面観察結果



図①-(2B)-5-1.3 作製したサンプルの孔壁面の観察画像



図①-(2B)-5-1.4 見掛けの電気伝導度と空隙率の予測式



図①-(2B)-5-1.5 見掛けの電気伝導度と空隙率の予測式

ポーラス熱電薄膜については、ポーラス有機薄膜ならびにポーラスアルミナ上へビスマステルライド熱電材料を蒸着することでポーラス構造の熱電薄膜を作製した。ポーラス有機薄膜へ蒸着したポーラス熱電薄膜については、ポーラス径を含む全体の構造がマイクロオーダーであったため、熱と電気特性は両方とも従来どおりの構造に対する低下となっており、熱電材料の特性改善にまで至らなかった。ナノ構造を得るため、ポーラスアルミナ基板に作製したポーラス熱電薄膜については電気的特性まで測定した。孔径が40nm程度のナノ構造であるにもかかわらず、ナノ多孔体特有の大きな電気伝導度低減がみられず、目的を満たす構造であることを確認した。現状の構造では、特性評価に必須となる熱伝導率測定が困難であるが、サーモリフレクタンス法など特殊な熱伝導率測定法で対応できると考えられ、外注含め緊急課題として取り組むことで熱電特性を明確にする。ポーラスアルミナ上への熱電薄膜作製を継続し、熱電特性改善に最適なポーラス構造を提案していくことが今後の課題である。

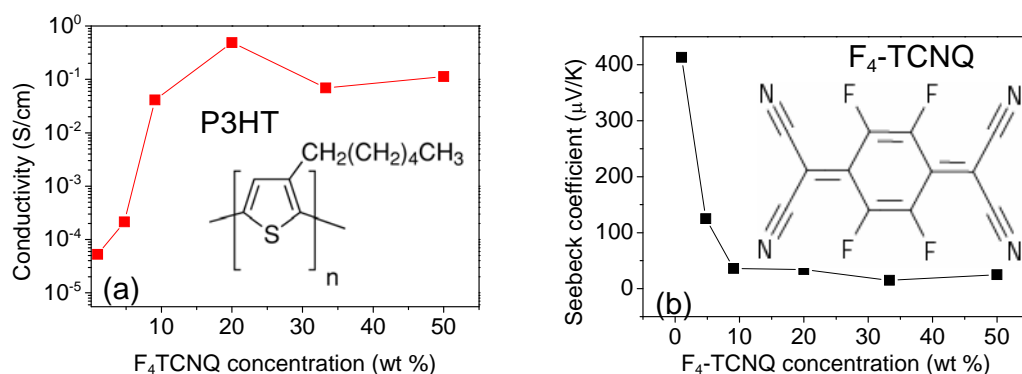
(2B)-5-2 有機半導体の熱電特性評価

有機材料は資源が豊富でコストも安く、大量生産が可能でフレキシブルなデバイスが作製可能という点で大きな利点を有する。しかしながら有機材料を用いた熱電デバイスに関する研究例はこれまで少なく、その熱電性能も無機材料に比べて劣っており、デバイス化の方法も確立されていない。

このため本項では、各種有機材料の熱電性能評価と、その熱電変換デバイス構造に関する検討を行った。まず第一に導電性ポリマー、次のアプローチとして高い電気伝導率が期待できる電荷移動錯体(CT 錯体)を用い、その熱電性能の向上に関して検討した。さらに比較的高いゼーベック係数を示す低分子有機半導体にキャリアドーピングを施し、また、そのデバイス構造を工夫することで熱電性能を向上させる手法を検討した。

(2B)-5-2-1 導電性ポリマーの熱電特性

まずチオフェン系高分子材料の中より、太陽電池材料などに用いられ、高い移動度を持つことが知られている P3HT を検討対象として選んだ、また、薄膜中のキャリア濃度を飛躍的に高めるためのドーパントとして、強いアクセプター性を持つ F₄-TCNQ を用いることとした。図①-(2B)-5-2.1 にスピコート法で成膜した P3HT: F₄-TCNQ 混合薄膜の電気伝導率とゼーベック係数を示す。

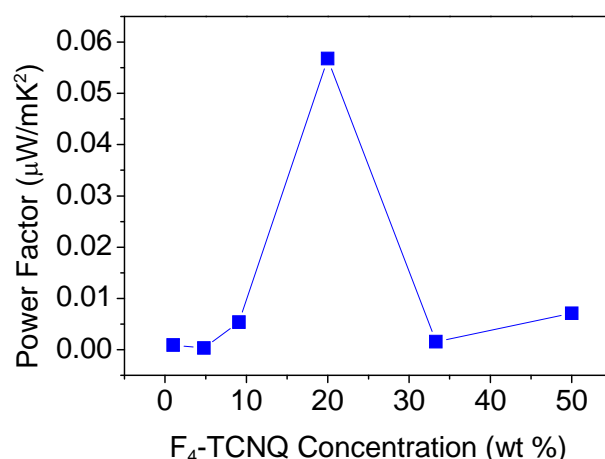


図①-(2B)-5-2.1 P3HT: F₄-TCNQ 薄膜の(a)電気伝導率と(b)ゼーベック係数. 挿入図は (a)P3HT (b)F₄-TCNQ の化学式

図より F₄-TCNQ のドーピング比が高まるにつれ、電気伝導率が飛躍的に増大し、しかし 20%以上のドーピングにおいては電気伝導は飽和していることがわかる。

また、ゼーベック係数は 10%以上のドーピングにおいては非常に小さい値となっている。これらの高濃度ドーパサンプルにおいては、その吸収スペクトルがアンドーパサンプルと比べ大きく異なり、P3HT 由来の可視吸収ピークが減少し、代わって赤外領域に新しいピークが増大してゆく傾向が確認された。このことより、高濃度ドーパによって P3HT: F₄-TCNQ の新たなCT錯体が形成されていることが明らかである。

上記の結果より得られた P3HT: F₄-TCNQ 薄膜の熱電パワーファクターを図①-(2B)-5-2.2 に示す。パワーファクターは F₄-TCNQ の濃度が 20%程度の際に 0.055 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 程度の極大値を示すが、それ以外のドーピング濃度では低い値に留まっている。この要因として薄膜の電気伝導率が膜質に制限されており、また金属的なCT錯体の形成によりゼーベック係数が低い値にとどめられていることが挙げられる。



図①-(2B)-5-2.2 P3HT: F₄-TCNQ 薄膜のパワーファクター

(2B)-5-2-2 CT体の熱電特性

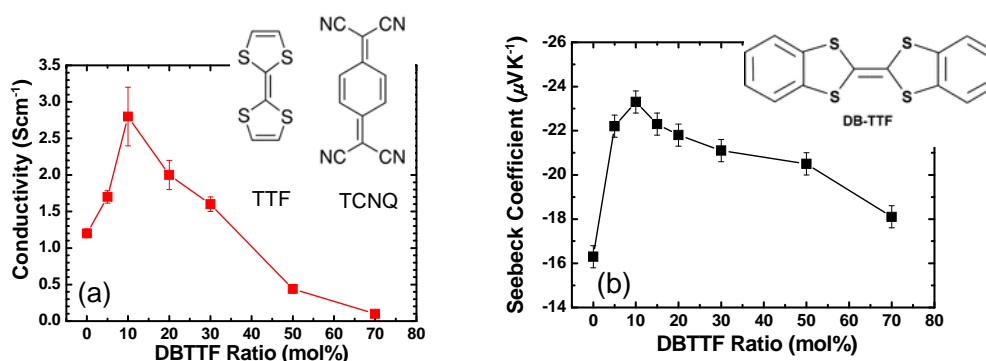
次に代表的な高導電性 CT 錯体である TTF-TCNQ について、キャスト法により薄膜を作成し、電気伝導率とゼーベック係数の測定を行いパワーファクターを算出した。表①-(2B)-5-2.1 に TTF-TCNQ における熱電性能を示す。

表①-(2B)-5-2.1 TTF-TCNQ キャスト膜の熱電性能

材料	電気伝導率	ゼーベック係数	パワーファクター
TTF-TCNQ	1.2 ± 0.3 S/cm	16 ± 0.5 μ V/K	0.031 ± 0.01 μ W/mK ²

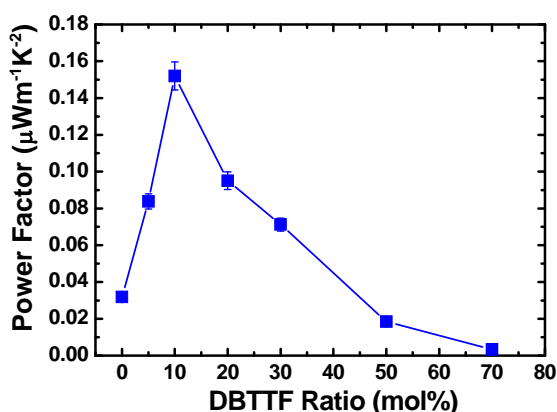
TTF-TCNQ では期待通りの高い電気伝導率が得られたものの、ゼーベック係数は低い値を示し、このため得られたパワーファクターも極めて低い値であった。TTF-TCNQ 薄膜が金属伝導体であると仮定した場合、ゼーベック係数をさらに増大させるためには、フェルミ準位近傍の状態密度を変化させるか、あるいは状態密度の傾きが最適であるエネルギー的位置にフェルミ準位をシフトさせてやる必要があると予想される。このため、本実験では TTF-TCNQ に異種の CT 錯体を混入させることで、異種錯体間の電子状態密度差を利用して TTF-TCNQ のフェルミ準位近傍の状態密度を変化させようと試みた。

予備的な実験より、TTF-TCNQ に異種 CT 錯体の DBTTF-TCNQ が混合された際にゼーベック係数が上昇することがわかった。そこで TTF-TCNQ と DBTTF-TCNQ の混成率を変化させ、それぞれの場合における熱電性能を測定した。図①-(2B)-5-2.3 に DBTTF ドープ量に対する電気伝導率、ゼーベック係数の関係を示す。図より、ゼーベック係数、電気伝導率ともに DBTTF 添加量が 10 mol% のときに最大値を得た。この理由のひとつとしては、DBTTF-TCNQ から TTF-TCNQ にキャリアがドープされたことにより電気伝導率が向上し、さらにこのときのフェルミ準位が状態密度の傾きが負に大きいところに位置したことが考えられる。



図①-(2B)-5-2.3 TTF-DBTTF-TCNQ 薄膜の(a)電気伝導率と(b)ゼーベック係数。挿入図は(a)TTF-TCNQ (b)DBTTF の化学式

図①-(2B)-5-2-4 に DBTTF ドープ量とパワーファクターの関係を示す。これよりパワーファクターの最大値は $0.15 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ であり、表①-(2B)-5-2.1 の TTF-TCNQ 単層でのパワーファクターと比べると改善が見られた。しかしながら、大幅なパワーファクターの向上は見られず、文献で紹介されている導電性高分子系熱電材料と比べてもまだ低いレベルである²²⁻²⁴)。フェルミ準位近傍の状態密度の制御によるゼーベック係数の向上は可能であることは確認出来たが、これ以上の大幅なゼーベック係数の向上を行うことは本混合系では容易ではないと考えられる。

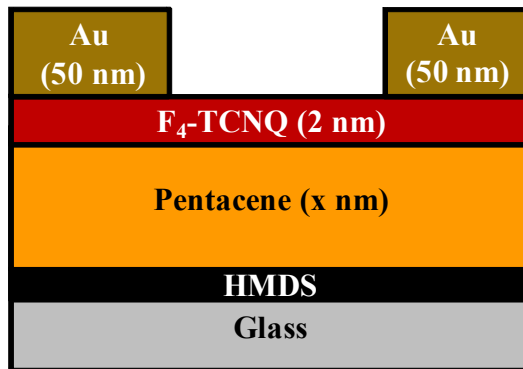


図①-(2B)-5-2.4 TTF-DBTTF-TCNQ 薄膜のパワーファクター

(2B)-5-2-3 高移動度低分子半導体の熱電特性

比較的キャリア数の少ない非縮退系半導体伝導では、加熱によって活性化するキャリア数の増加分が大きく、よって高温部と低温部との間の化学ポテンシャルの傾きが大きくなるため一般的にゼーベック係数は高い。一方、高いキャリア移動度は電気伝導率を向上させるため、高移動度は熱電材料としては有利である。そこで次のアプローチとして、有機半導体の中では最もホール移動度が高い材料の一つであるペンタセンに注目した。

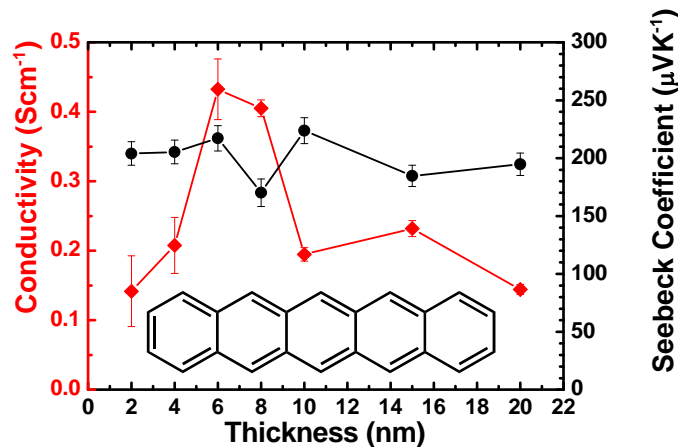
予備実験によりペンタセンにドーパントとして $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を共蒸着させた薄膜では、電気伝導が不純物散乱によって若干妨げられることがわかった。そこでドーパントの存在によるキャリア移動度低下をなくするために、アンドープのペンタセンの層の上から $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ のニート膜を積層させ、この2層の二次元的な界面でキャリアを発生させる pentacene/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 積層構造 (図①-(2B)-5-2.5 参照) を検討した。



$x : 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20$

図①-(2B)-5-2.5 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造

この系において F₄-TCNQ は 2 nm で固定し、ペンタセンの膜厚を 2 nm ~ 20 nm の間で変化させた。図①-(2B)-5-2.6 にペンタセン層の膜厚と電気伝導率、ゼーベック係数の関係について示す。

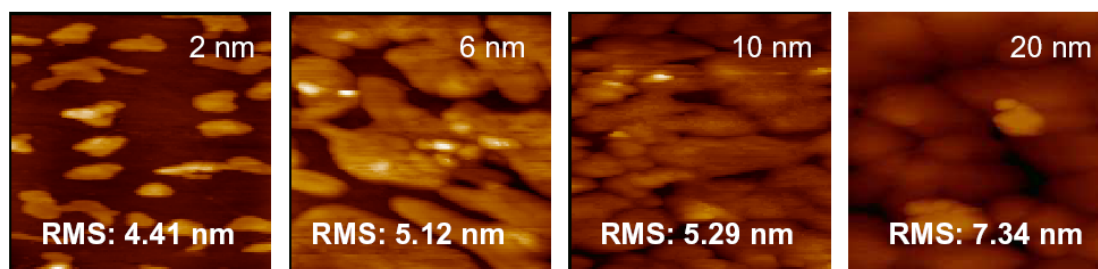


図①-(2B)-5-2.6 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造における電気伝導率とゼーベック係数。挿入図は pentacene の化学式

この pentacene/F₄-TCNQ 積層構造には、共蒸着構造よりも電気伝導率が 1 桁以上高いことが明らかとなった。この積層構造における電気伝導率はペンタセンの膜厚に依存し、最適な膜厚が存在することも確認できる。まず、膜が非常に薄い段階(< 6 nm)では、いまだペンタセンが基板全面に渡って成膜されていないと推察される。そしてペンタセン層を徐々に厚くしていくに従って、均質な膜が基板全面に形成されることで電気伝導率が上昇し、最大の電気伝導率を得る過程が予想

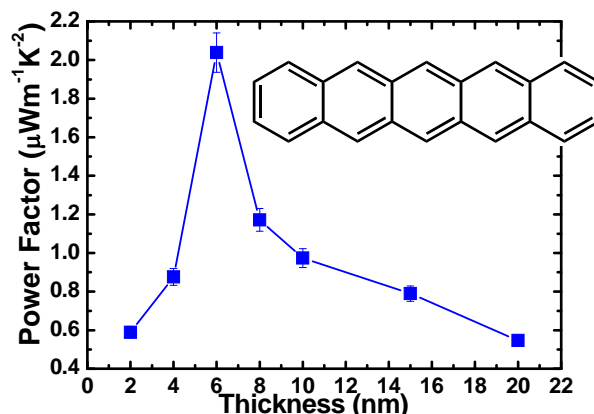
できる。さらに膜厚を厚くしていった場合(> 8 nm)電気伝導率が低下する理由については、ひとつには二次元的な界面からの注入キャリア数が限定されていること、またペンタセン層の表面、すなわちキャリア発生個所である F₄-TCNQ 層との界面での均質なモルフォロジーが損なわれて、電気伝導性が劣化していくことにより説明ができる。

上記の確認のために、各膜厚におけるペンタセン超薄膜表面の AFM 観察を行った。図①-(2B)-5-2.7 の AFM 像に示されるように、ペンタセンを 2 nm 積層した場合は基板全面に渡って成膜できていない様子が見られ、6 nm 程度の積層では基板がペンタセン薄膜で覆われていく過程、そして 20 nm 積層ではグレインの成長が起こり、表面の均質なモルフォロジーが損なわれていることが確認できた。



図①-(2B)-5-2.7 ペンタセン薄膜（膜厚 2、6、10、20 nm）表面の AFM イメージ

この構造で最適値が得られた膜厚 6 nm における電気伝導率、ゼーベック係数はそれぞれ 0.43 S/cm、220 μ V/K であり、このとき 2.0μ W mK^2 のパワーファクターを得ることに成功した（図①-(2B)-5-2.8 参照）。これは報告されている導電性高分子のパワーファクター値²²⁻²⁴)に匹敵する熱電性能である。



図①-(2B)-5-2.8 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造におけるパワーファクター

(2B)-5-2-4 まとめと今後の展望

本項では、世界的にも研究例が少ない低分子系有機熱電材料について、材料・デバイス構造の検討を行った。ペンタセン薄膜においては、キャリアドーピングすることで電気伝導率は飛躍的に向上するが、それと同時に不純物による移動度の低下の影響によって、高いパワーファクターが得られない。このため、熱電デバイスとして最適な構造を検討した結果、ペンタセン薄膜上に F₄-TCNQ を積層させ、二次元的な CT 界面よりキャリアをアンドープ層に供給する構造を用いれば、高いパワーファクターが得られることがわかった。

最適なペンタセン層の膜厚においては、 $2.0 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^2$ と有機材料としては非常に高いパワーファクターが得られた。このことからペンタセンは有望な有機熱電変換材料であると考えられる。

今後の展開としては、基板の表面処理法やペンタセン蒸着条件を最適化することでキャリア移動度を向上させること、さらに単結晶ペンタセンのデバイスへの組み込みも検討し、導電性高分子系有機熱電材料を超えるパワーファクターを目指す。また、本項では低分子材料では p 型半導体の熱電性能に関する検討を行ったが、本格的な熱電デバイス作製には n 型材料も不可欠である。このため、低分子 n 型材料として C₆₀ などの熱電性能の検討も行い、最終的に p-n 両タイプの有機材料を用いた高効率熱電変換素子の作製を行うことが目標である。

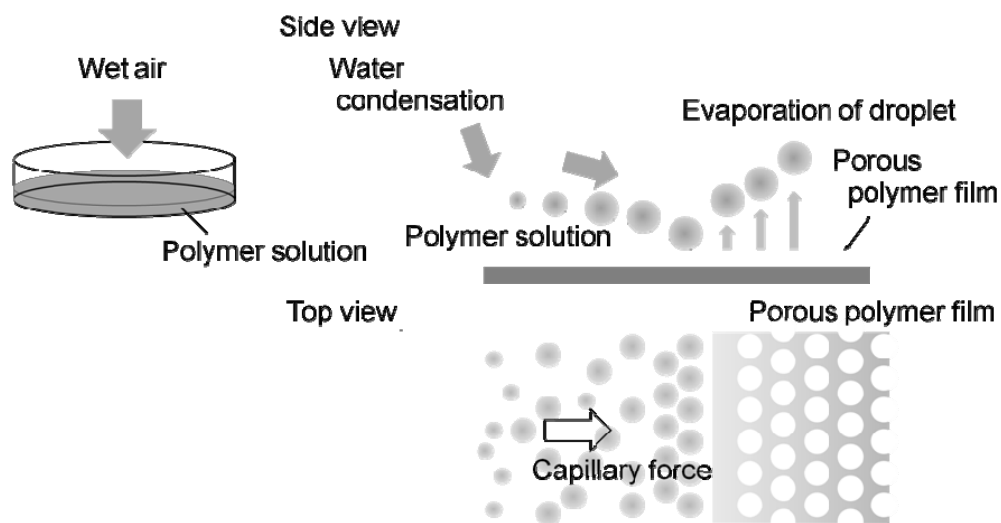
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化 ポーラス薄膜形成メカニズム

本手法における薄膜形成メカニズムを図①-(2B)-6-1.1 に示す。本手法は、成膜材料（高分子材料）を水と混和しない有機溶媒に溶かし、その溶液を高湿度雰囲気下で基板の上に塗布することで、ナノポーラス有機薄膜を作製する方法である^{25),26)}。高分子溶液を基板の上に塗布すると、溶媒のみが揮発し高分子薄膜が作製される。溶媒が揮発する際の潜熱で基板の上に塗布された溶液の表面が冷却され、水分子が液膜表面に凝縮する、この凝縮した水滴が成長、同時に溶媒の表面張力により自己集合を起こして細密のポーラス構造を生成する。観察結果（図①-(2B)-6-1.2）より、さきに溶媒が揮発し水滴が凝集、その後水滴が蒸発することで、水滴を鑄型とした細密構造の多孔薄膜が形成されることがわかった。そこでモデル化においてはポーラス形状を決定する水滴の凝縮に着目した。水滴は液膜表面に凝縮した水分子の核形成と核成長により生じる。製膜中の液膜表面を光学顕微鏡により観察した結果を図①-(2B)-6-1.3 に示す。基板温度を 9.1°C としたとき、成長初期段階における水滴の数密度が低いため、水滴同士の接触が起こらず、個々の水滴が成長している様子が見られた。液滴サイズがおおよそ均一で構造もおおむね細密構造となっていた。一方、基板温度を 8.4°C と低くしたときは、水滴の数密度が高くなり水滴同士が接触・合体を起こして成長する様子が観察された。その結果、直径のばらつきも大きくなっていることもわかる。このことより、水滴同士の接触・合体を抑えることがクラスタ直径分布を均一化することに寄与することもわかってきた。

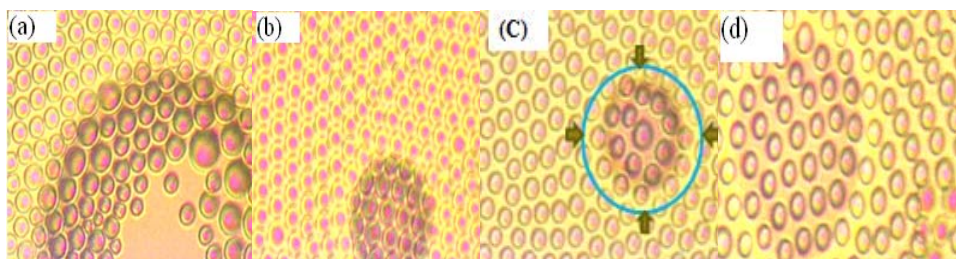
クラスタ成長モデルを水滴成長に適用することで、ナノポーラス有機薄膜成長をモデル化した。その結果、よく詳細の知られていない水滴直径の成長やその分布などを示すことができた。

計算を進める中で、水滴直径の分布が水滴同士の合体によって幅広くなることがわかってきた。このことは水滴成長の直接観察でも確認できており、ポーラス薄膜の孔直径の均一化、孔分布の均一化については、水滴同士の合体を防ぐことが有効であることを提案した。ポーラス直径の実験との定量的な一致のためには、水の凝縮量を決定する必要がある、みずほ情報総研から得られた結果を反映することで改善が見られると考えている。さらに液滴同士の合体による液滴成長がポーラス有機薄膜を生成する際の重要なメカニズムとなっているため、モデル式の液滴合体の項に材料特性を反映させられるパラメータを導入して定量的評価につなげる課題も見えてきた。ポーラス有機薄膜を生成する際、材料を変更すると必ず温度、湿度などの様々な諸条件を最適化するため、モデルの改良、

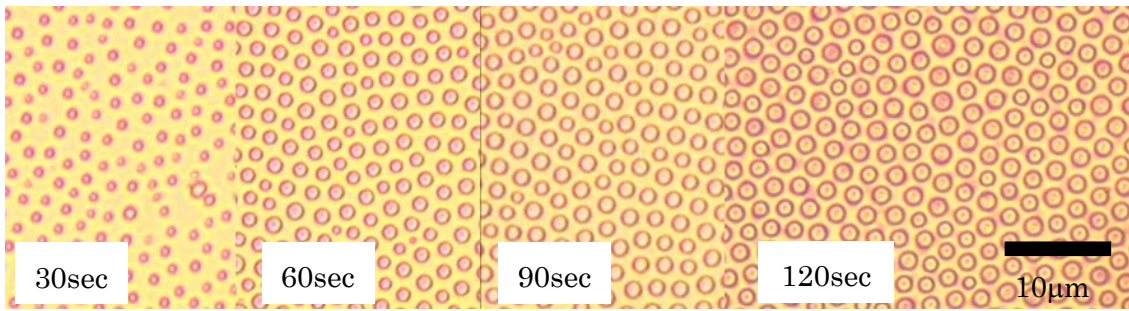
モデルへの正確な水凝縮量の導入を通して、定量的なポーラス構造の予測精度向上するのが今後の課題である。



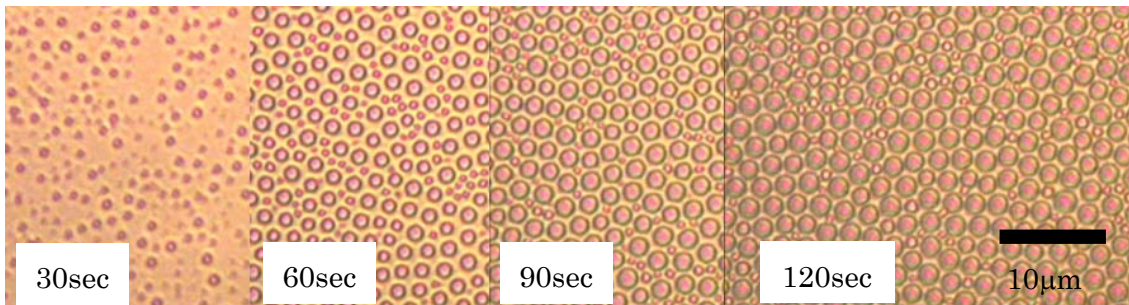
図①-(2B)-6-1.1 ポーラス薄膜成長モデル



図①-(2B)-6-1.2 溶媒の揮発による水滴凝集の様子



基板温度 9.1°C



基板温度 8.4°C

図①-(2B)-6-1.3 水滴の接触と合体による成長の直接観察

(2B)-6-2 水滴成長の数値解析

観察結果からは影響を把握しにくい物性がポーラス構造に与える影響を知るため、大気中及び液膜表面の水分子の挙動について、拡散係数などを用いてモデル化し、次式で水滴凝縮の自己組織化を表現した。

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = (1-Z)Q - \frac{n_1}{\tau_{eva}} - \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i D \frac{n_1 n_i}{1-Z} \quad (①-23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_k}{\partial t} = & \sigma_{k-1} D \frac{n_1 n_{k-1}}{1-Z} - \sigma_k D \frac{n_1 n_k}{1-Z} + ZQ n_{k-1} - ZQ n_k \\ & + \sum_{\substack{m \leq n \\ m+n=k}} 2\pi(R_m + R_n) \left(\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_m + \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_n \right) \frac{n_m n_n}{1-Z} - \sum_{m=1}^{\infty} 2\pi(R_k + R_m) \left(\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_k + \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_m \right) \frac{n_k n_m}{1-Z} \end{aligned} \quad (①-24)$$

$$Z = \sum_{i=2}^{\infty} \pi R_i^2 n_i \quad (①-25)$$

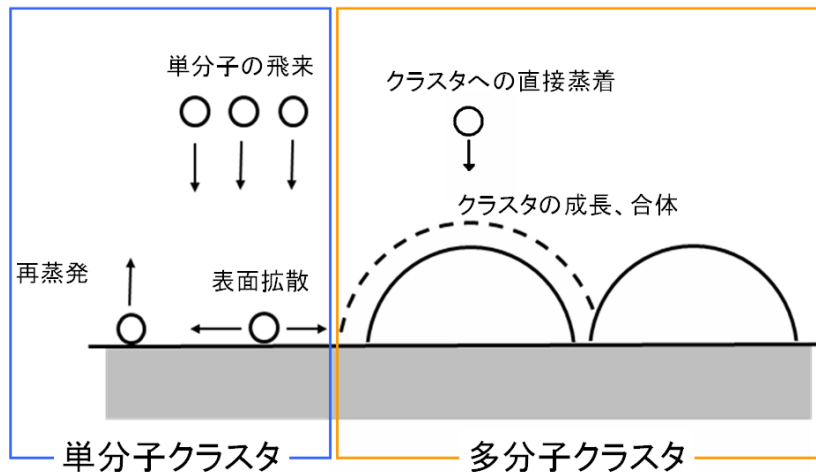
$$\sigma_i = 4 \frac{R_i}{R_1} \quad (①-26)$$

モデルを図①-(2B)-6-2.1 に示す。クラスタの形成・成長は水単分子の凝縮と2次元的な熱運動による表面拡散によるものとした。このモデルは島状成長する薄膜のクラスタ成長にも使われるモデルである²⁷⁾。式(①-23)に示す水単分子の単位

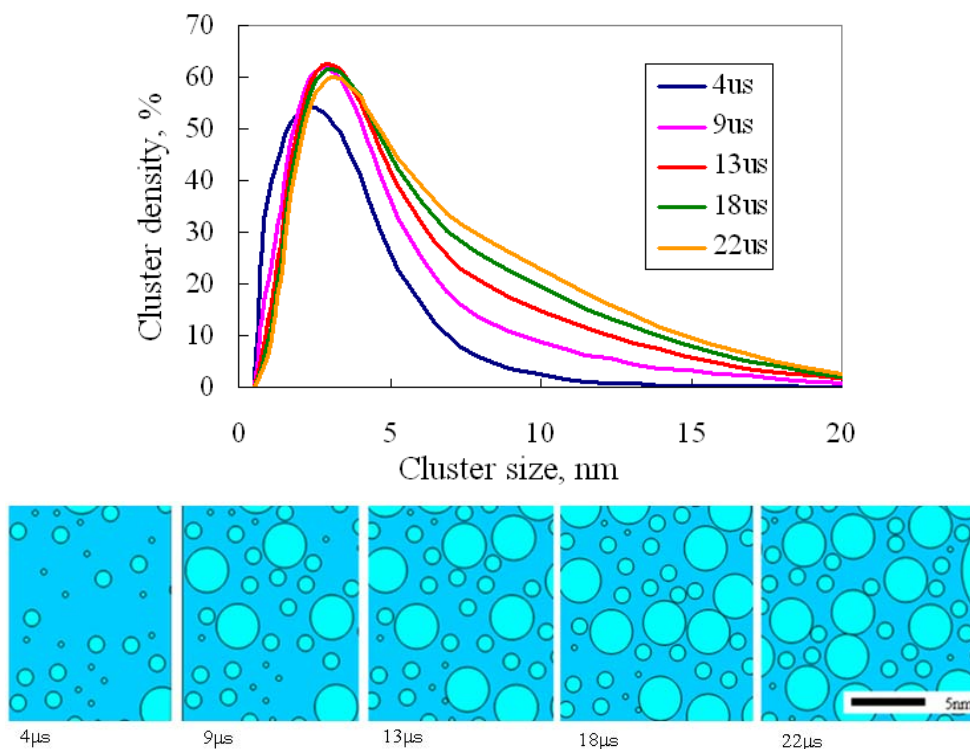
面積当たりの個数（数密度） n_1 の時間変化は、水滴のない表面 1-Z（Z: 水滴の表面被覆率）に凝縮する水の量 Q で増加、 τ_{eva} を時定数とする再蒸発で数密度が減少、拡散係数 D で表面を運動する水単分子がサイズ i の水滴（クラスタ）に取り込まれて減少することで表現されている。 σ は捕獲数と呼ばれるパラメータで水分子が水滴に捕獲される度合いを表す係数である。本来であれば、物性に関わるパラメータであるが、今回は簡単化のため形状のみに依存、水滴直径に比例することを仮定した（式(①-26)）。上記の水単分子が種となって、水滴が成長する様子を表わしているのが式(①-24)であり、サイズ k の水滴の数密度 n_k の時間変化を表わしている、右辺第 1 項は、サイズ $k-1$ の水滴が単分子をとりこんでサイズ k となる項、第 2 項は、サイズ k の水滴が単原子をとりこんでサイズ $k+1$ になりサイズ k の水滴の数密度が減少する項である。第 3 項、第 4 項は、水単分子の水滴への直接凝縮によってサイズ k の水滴が増減する様子をモデル化しており、第 5 項、第 6 項は水滴同士の接触・合体によるサイズ k の水滴の数密度の増減を表している項である。水滴の接触は水滴の周長が大きいほど確率が高まることを仮定、成長速度が大きいほど合体の確率が高まるものとしている。

以上のモデルより計算された液滴の成長過程を図①-(2B)-6-2.2 に示す。本モデルでも特定のサイズにピークが見られ、時間の経過とともにピーク位置が大きくなっていることが示している。ただし本モデルでは、液滴の接触と合体に捕獲数のようなパラメータを入れていないため、液滴は合体しやすい状態にあり、時間の経過とともに液滴の接触と合体が水滴成長の主要因となり、徐々に曲線のピークが広がっていることもわかる。実験では、両親媒性ポリマーを加えると均一なサイズで水滴が成長（ポラス径が一定のポラス薄膜が得られる）することが知られており²⁵⁾、水滴合体の度合いを示すパラメータを追加してモデルを改良する必要がある。グラフではわかりにくいいため、得られた数密度分布に従って、水滴を配置した絵もグラフと併せて示す。液滴と液滴の合体が起こりやすい状態で実験した時と同様に直径のばらつきが大きいのが確認できる。このことから均質なポラス薄膜生成のためには、いかにして液滴同士の合体を防ぐかに注力を行う必要があることが数値解析の結果から把握できてきた。次に拡散係数による水滴成長の変化を図①-(2B)-6-2.3 に示す。拡散係数の増加に伴い、クラスタサイズも同様に増加していく一方でピーク値の広がりも大きくなっている。拡散係数は溶媒の種類と温度に関係しており、ピークをシャープにするためには、温度を下げたほうが良いこと、溶媒としては水の拡散係数の小さくなるものを選ぶ必要が示された。しかし、本計算では短時間で液膜の表面が埋まってしまい、大きな液滴

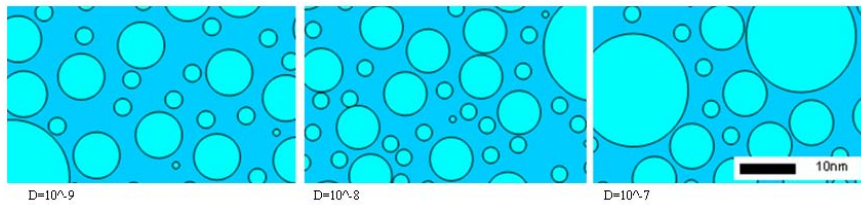
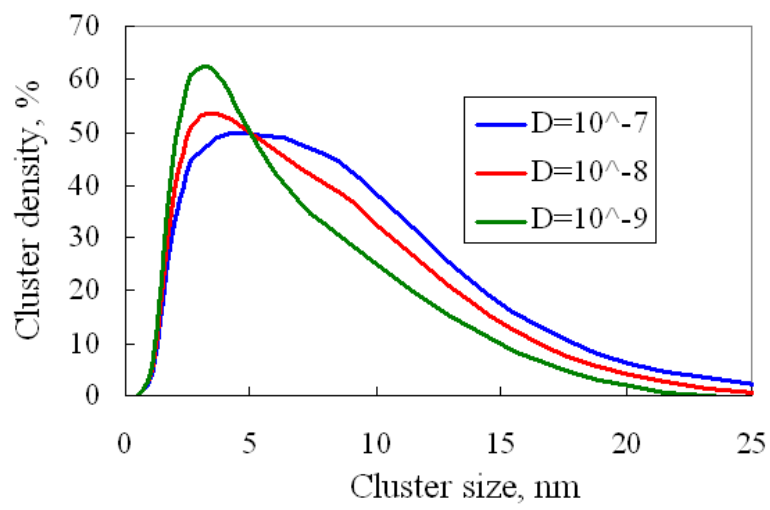
に成長する様子をモデル化できていない。これには、水の凝縮量、再蒸発量が深くかかわっており、熱流体解析から得た水の凝縮量を反映することで改善できる。みずほ情報総研からの成果を本モデルに反映させることが緊急の課題である。



図①-(2B)-6-2.1 水滴成長のモデル化（単分子の凝縮と水滴の合体）



図①-(2B)-6-2.2 水滴成長の数値解析結果



図①-(2B)-6-2.3 水単分子の溶液中における拡散係数の水滴サイズに及ぼす影響

参考文献

- 1) B. Francois: "Self organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films", *Nature*, 369, 387-389 (1994)
- 2) Y. Xu: "A study on formation of regular honeycomb pattern in polysulfone film", *Polymer*, 46, 713-717 (2005)
- 3) Y. Shi: "Formation of Honeycomb-Patterned Polyetherketone Cardo (PEK-C) Films in a Highly Humid Atmosphere", *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1998-2005 (2006)
- 4) W. Dong: "Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method", *Langmuir*, 25 (1), 173-178 (2009)
- 5) M. Shimomura: "Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates", *Thin Solid Films*, 327-329, 854-856 (1998)
- 6) Y. Tian: "The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films", *Polymer*, 47, 3866-3873 (2006)
- 7) J. Peng: "The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating", *Polymer*, 45, 447-452 (2004)
- 8) M. Shimomura: "Water-Assisted Formation of Micrometer-Size Honeycomb Patterns of Polymers", *Langmuir*, 16 (15), 6071-6076 (2000)
- 9) M. Hernandez-Guerrero: "Polystyrene combpolymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films", *European Polymer Journal*, 41, 2264-2277 (2005)
- 10) M. Park: "Porous Structures of Polymer Films Prepared by Spin Coating with Mixed Solvents under Humid Condition", *Langmuir*, 22, 4594-4598 (2006)
- 11) E. Bormashenko: "Free-Standing, Thermostable Micrometer-Scale Honeycomb Polymer Films and their Properties", *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 872-877 (2008)
- 12) O. Gendelman: "Formation of Films on Water Droplets Floating on a Polymer Solution Surface", *Chem. Phys.*, 208, 702-709 (2007)
- 13) Y. Akita: "Development of High Moisture Permeable Materials for Humidifier Applications", *三菱重工技報*, Vol.41, No.2 (2004)
- 14) T. Nishio, M. Kashiwagi, K. Miyazaki, M. Yahiro, and C. Adachi, *Appl. Phys.*

Exp., Vol. 3, 025201 (2010).

15) M. Shimomura, *Thin Solid Films*, Vol. 327-329, 854-856 (1998).

16) M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, and H. Tsukamoto, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, 084302 (2008).

17) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, 養賢堂

18) M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Thin Solid Films*, Vol. 516, 6336-6343 (2008).