

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390115

研究課題名(和文) CVD法・環化反応によるn型有機半導体ナノロッド形成技術の開発と太陽電池応用

研究課題名(英文) Synthesis and fabrication of n-type phthalocyanine nanorods by chemical vapor deposition for organic photovoltaic cells

研究代表者

小柴 康子 (Yasuko, Koshiba)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助手

研究者番号：70243326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：n型有機半導体であるオクタシアノ金属フタロシアニン(MPc(CN)8)のナノロッドを有機薄膜太陽電池に応用するために、金属極薄膜上での化学気相成長(CVD)法によるテトラシアノベンゼン(TCNB)の環化反応を検討した。原料TCNBの蒸発・昇華過程に着目し、大気圧から真空下でのTCNBの熱物性の測定を行った。銅(Cu)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)の極薄膜(6nm)上での気固相反応により、それぞれの金属を中心金属とするMPc(CN)8が生成しロッドが形成された。金属種により、生成量、ロッド成長に違いが見られ、Cu極薄膜上で高密度かつ均一なロッドを作製することができた。

研究成果の概要(英文)：The thermal behavior of 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) was measured under vacuum to atmospheric pressure conditions. We investigated the synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octacyanophthalocyanine (MPc(CN)8) molecules and the growth of MPc(CN)8-M nanorods on ultrathin metal (Cu, Fe, Ni : 6nm) films in vacuum by chemical vapor deposition (CVD). MPc(CN)8 molecules were synthesized and MPc(CN)8-M nanorods were formed on all substrates. Among them, CuPc(CN)8 molecules were synthesized in high yield, and CuPc(CN)8-Cu nanorods were deposited uniformly and in high density. These results can be explained by the stability of the MPc(CN)8-M complex, the oxide formation on the metal thin films, and the diffusion of metal atoms during the reaction.

研究分野：応用物理化学

キーワード：n型有機半導体 ナノロッド エネルギー変換 化学気相成長法 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

日本のエネルギー事情が大きく変化する中、再生可能エネルギーへの関心は高まり、次世代太陽電池の有力候補として有機薄膜太陽電池の研究が活発化していた。2012年三菱化学は塗布型有機薄膜太陽電池で変換効率 11.0% を発表し、Yang Yang らはタンデムセルで変換効率 10.6% を報告するなど、有機薄膜太陽電池の実用化に向けて高い可能性が示されていた。有機薄膜太陽電池の発電原理は無機半導体とは異なり励起子生成、拡散、電荷分離、正孔/電子拡散からなり、励起子の電荷分離過程がエネルギー変換効率に大きく影響を及ぼす。申請者らは、電荷分離に有利な p 型/n 型界面を得る方法として、CVD(Chemical Vapor Deposition)法によるオクタシアノ金属フタロシアニン(MPc(CN)₈)-金属錯体薄膜の触系状の結晶成長に着目し、原料であるテトラシアノベンゼン(TCNB)と KCl 単結晶との気固相反応において、反応条件を制御しサイズの揃ったナノロッドの形成に成功し、FET 特性評価・イオン化ポテンシャル測定より n 型有機半導体であることを確認した。この K₂Pc(CN)₈-K ナノロッドを n 型有機半導体層に用いた有機薄膜太陽電池の作製を行ったが、KCl 単結晶上に成長した K₂Pc(CN)₈-K ナノロッドを有機薄膜太陽電池に実装するには水面上での薄膜の剥離が必要であり、開発した素子のエネルギー変換効率は低かった。

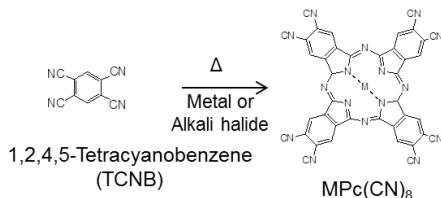


図 1. TCNB、MPc(CN)₈・OcPc の分子構造と環化反応の反応式

そこでナノロッド作製条件をさらに検討し、透明電極 (ITO) 上に MPc(CN)₈ を直接ロッド状に成長させることができれば薄膜の水面剥離の必要はなくエネルギー変換効率の向上が期待できると考えた。

2. 研究の目的

MPc(CN)₈ ナノロッドを n 型有機半導体層とする相互貫入型有機薄膜太陽電池を作製するために MPc(CN)₈ ナノロッドを電極上に直接成長させる技術を開発する。

このために、気固相反応の詳細な検討として原料 TCNB の大気圧下から真空中での熱物性の検討と、反応後に金属が ITO 上に残留し、仕事関数に影響することを避けるために金属極薄膜上での MPc(CN)₈ ナノロッド生成条件の検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) TCNB 大気圧・真空中での熱重量示差熱分析(TG-DTA)測定

1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) を 10.0mg 秤量し、昇温レート 2.0 /min で、大気圧(1.013 × 10⁵Pa)、5.0 × 10⁴Pa、1.6 × 10⁴Pa、2.6 × 10³Pa、2.9 × 10²Pa ~ 1.2 × 10²Pa、5.0 ~ 1.1Pa、1.5 × 10⁻³Pa の異なる 7 つの雰囲気下で真空 TG-DTA 同時測定を行った。測定には真空排気を装備した DTA-TG 装置を用いた。

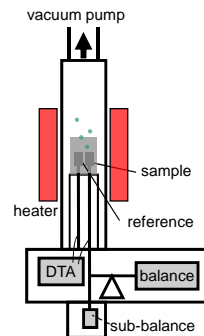


図 2. 真空 TG/DTA 装置の概略図

(2) 金属極薄膜上でのオクタシアノ金属フタロシアニンナノロッド作製条件の検討

洗浄した石英基板に Cu、Fe、Ni を 6 nm 真空蒸着した。この基板と原料である TCNB(約 0.6 mg)をパイレックスガラス管(10 mm、長さ約 10 cm) 入れ、アルゴン雰囲気下で 5kPa 程度まで減圧しながら封管した。この封管を 300 °C に温めた電気炉中に入れ、1~6 時間加熱した。作製した薄膜を紫外可視 (UV-Vis) および、赤外 (IR) 吸収スペクトル測定、SEM 観察により行った。

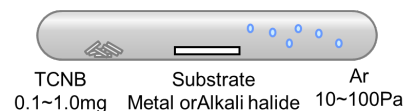


図 3. 反応管(封管)の概略図

4. 研究成果

(1)

図 4 に真空度 1.5 × 10⁻³Pa ~ 大気圧で測定した TCNB の TG 曲線を示す。大気圧下では、約 200 °C で重量減少が観測されたが、高真空になるほど TG 曲線は低温側にシフトし、1.5 × 10⁻³Pa では約 55 °C で重量減少がみられた。

図 5 に TG と同時測定した DTA 曲線を示す。1.6 × 10⁴Pa より高真空では昇華に伴う吸熱のみを示し、その温度は高真空化とともに低下した。一方、大気圧および 5.0 × 10⁴Pa では融解および蒸発に起因する吸熱が見られた。真空度とともに蒸発温度は変化するのに対し、融解温度はほぼ同じ温度を示した。固相から液相への相転移である融解は、この真空度の差では明確な温度差が生じないことが明ら

かになった。

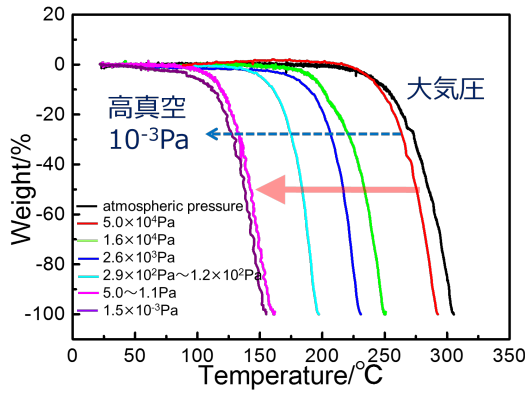


図 4. TCNB の TG 曲線の圧力依存性

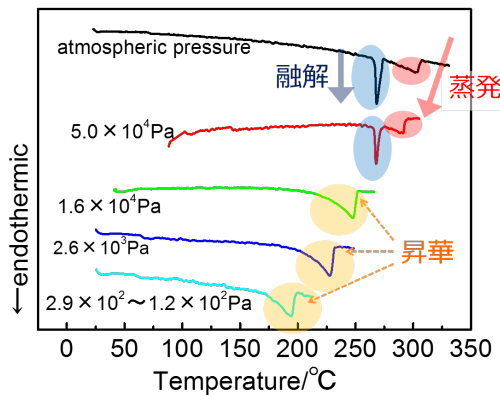


図 5. TCNB の TG 曲線の圧力依存性

封管中での反応において、封入時の圧力は約 5kPa である。この真空度では、TCNB は溶解、蒸発ではなく、昇華過程で気化することがわかった。また大気圧下でも融点より低い温度で重量減少が起こり、大気圧下での CVD による反応も可能であると考えられた。

(2)

Cu 蒸着膜(6 nm)と TCNB を封管中で 300 °C、24 h 加熱すると、基板の上に緑色の薄膜が生成した。薄膜の UV-vis スペクトルを図 6 に示す。716, 670, 643 nm にフタロシアニン類の π - π^* 遷移に基づく Q バンドの吸収、361 nm にソラーレー帯に基づく吸収が見られた。

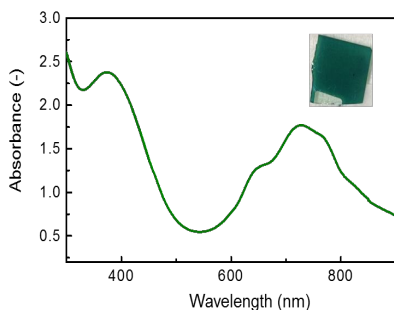


図 6. Cu 蒸着膜上の生成物の UV-vis スペクトル

図 6 にこの薄膜の FT-IR スペクトルを示す。2250 cm^{-1} にはシアノ基伸縮振動に由来するピーク、1600 ~ 1000 cm^{-1} にはフタロシアニン環に特有の C-C(1100 cm^{-1})、C-N(1230 cm^{-1})、C=N(1300 ~ 1600 cm^{-1})伸縮振動に由来するピークが観察された。

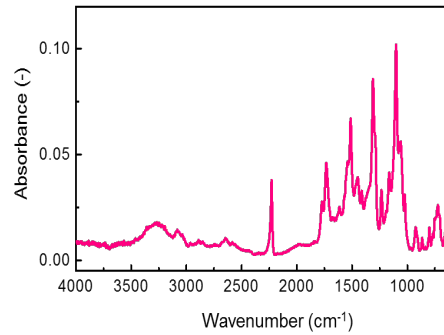


図 6. Cu 蒸着膜上の生成物の UV-vis スペクトル

図 7 に Cu 蒸着膜と反応後の薄膜の XPS スペクトルを示す。Cu 蒸着膜は 928.5 eV に $\text{Cu}2p_{3/2}$ のピークが見られたが、加熱後の薄膜では $\text{Cu}2p_{3/2}$ のピークが 934.5 eV に見られ、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ 生成の際にピークシフトしていることが確認された。

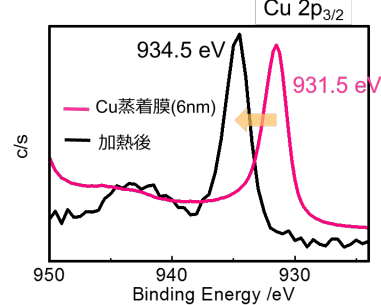


図 7. Cu 蒸着膜上の生成物の UV-vis スペクトル

$\text{Cu}2p_{3/2}$ のピークシフトより、Cu の蒸着膜の Cu 原子が TCNB との四量化反応により $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ の中心に配位したことが示唆された。

以上より、Cu 極薄膜上の反応で $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ が生成したことが明らかとなった。

図 8 に各金属極薄膜上で 300 °C、5 時間反応後の薄膜の UV-vis スペクトルを示す。

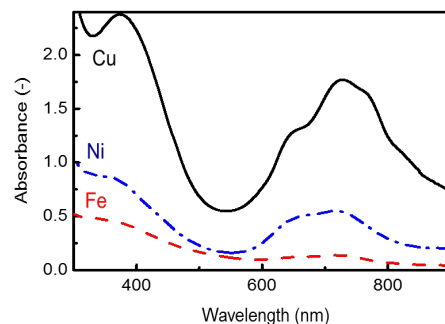


図 8. 各金属蒸着膜上の生成物の UV-vis スペクトル

Fe, Ni 蒸着膜との反応でも基板の上に緑色の薄膜が生成し、UV-vis スペクトルおよび IR スペクトルの結果から、オクタシアノ金属フタロシアニンの生成が確認された。吸光度の値は Cu 蒸着膜上での薄膜が最も大きく、環化による $\text{MPc}(\text{CN})_8$ の生成反応は Cu 上が最も進みやすいと考えられた。

$\text{MPc}(\text{CN})_8$ は末端の CN 基と金属が $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ 錯体を形成し、ロッド状に成長すると考えられる。図 9 に各金属蒸着膜上に生成した薄膜の SEM 像を示す(反応時間: 5 時間)。全ての金属蒸着膜上に $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ のロッド成長が観察された。Cu 蒸着膜上では 200~700 nm のロッドが高密度に生成したのに対し、Fe, Ni 蒸着膜上ではロッドは不均一に成長した。

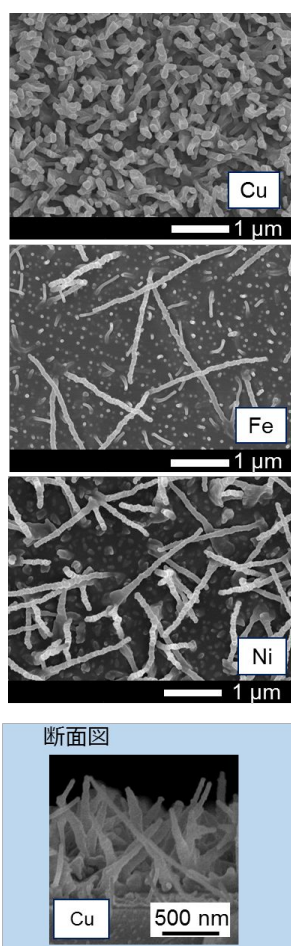


図 8. 各金属蒸着膜上の生成物の SEM 像

$\text{MPc}(\text{CN})_8$ の生成のしやすさは金属の引き抜き、金属とフタロシアニン環との錯体の形成のしやすさが、また、 $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ 錯体形成については CN 基と金属との錯体の形成のしやすさが関わっている。 $\text{MPc}(\text{CN})_8$ の生成とロッド成長について、金属蒸着膜の表面状態、金属の凝集力、イオン化傾向、Irving-Williams 系列から考察を行った。Irving-Williams 系列では $\text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cu}$ となり、Cu が最も錯体を形成しやすいとされるが、 $\text{MPc}(\text{CN})_8$ 生成量にも

この傾向が見られることがわかった。また、反応前の金属極薄膜の XPS スペクトルより、Fe, Ni 極薄膜では Cu 極薄膜では観察されなかった酸化物に起因するピークが観察され、イオン化傾向の低い Cu と比べて空気中で酸化されていることがわかった。酸化物の結合エネルギーは金属結合のエネルギーよりも高いことから、Ni, Fe 極薄膜上では環化反応の初期核の形成が阻害されたと考えられる。一方、Cu の凝集エネルギーは Fe, Ni に比べて低いために、環化反応の核となる Cu 原子は Fe, Ni 原子に比べて引き抜きやすい状態であったと考えられる。これらの要因から $\text{CuPc}(\text{CN})_8\text{-Cu}$ ロッドのみ高密度・均一に成長したと考えられた。

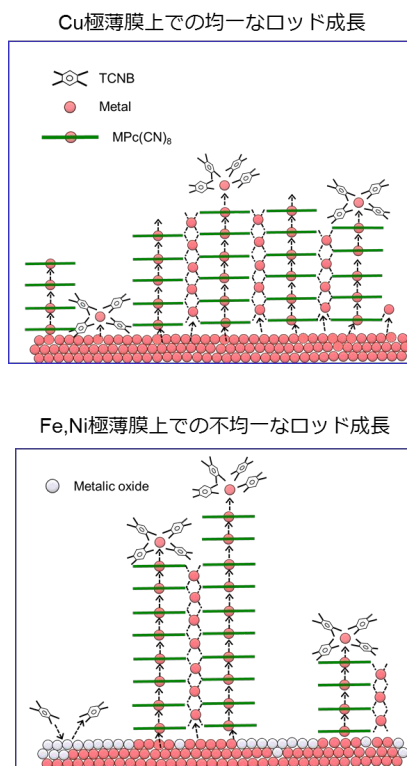


図 9. 金属蒸着膜上での $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ ロッド成長のモデル図

(3)まとめ

本研究では、有機薄膜太陽電池への応用を指向し、n 型有機半導体ナノロッドを ITO 電極上へ直接作製するために、TCNB と金属との CVD 法による環化反応に着目した。

まず、原料 TCNB の蒸発・昇華過程に注目し、大気圧から真空下での TG-DTA 測定を行った。TCNB は大気圧下では融解、蒸発過程を経て気化するが、CVD 用反応管に封入時の圧力下では融解せずに昇華することがわかった。

金属極薄膜上での $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ ロッド形成を検討し、Cu, Fe, Ni 極薄膜(6nm)上での $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$ ロッド作成に成功した。金属種による $\text{MPc}(\text{CN})_8$ の生成、および $\text{MPc}(\text{CN})_8\text{-M}$

ナノロッド成長の違いを金属蒸着膜の表面形状・金属の凝集力・イオン化傾向・Irving-Williams 系列より考察し、Cu 上で高密度で均一な CuPc(CN)₈-Cu ロッド成長がみられたことについての金属極薄膜上でのロッド成長のモデルを提案した。

Cu 極薄膜上で太陽電池応用可能な高密度かつ均一な n 型有機半導体のロッド作製に成功した。今後反応条件の最適化を行い有機太陽電池への実装を検討していく。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Yasuko Koshiba, Mihoko Nishimoto, Asuka Misawa, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Synthesis and nanorod growth of n-type phthalocyanine on ultrathin metal films by chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 03DD07-1-5, 2016, DOI:http://doi.org/10.7567/JJAP.55.03DD07

Takaaki Inoue, Akimitsu Mori, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, In-plane polarization switching of highly crystalline vinylidene fluoride oligomer thin films, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 8, 111601-1-3, 2015, DOI:http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.111601

Shohei Horike, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Crystal growth of rubrene in ionic liquids by vacuum vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 05FT03-1-4, 2014, DOI:http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FT03

Yasuko Koshiba, Toshiki Onishi, Hiroyuki Saeki, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Yasukiyo Ueda, Photovoltaic properties of organic solar cell with octafluorophthalocyanine as electron acceptors, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 01AE07-1-4, 2014, DOI: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.01AE07

大西俊輝, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, ホスホン酸 SAM を用いた銅フタロシアニンの配向制御, 信学技報 IEICE Technical Report OME2013-56, 査読無, 77-81, 2013.

〔学会発表〕(計 10 件)

三宅 優美, 小柴康子, 武智 恭世, 三崎雅裕, 石田謙司, n 型半導体 MPc(CN)₈ のイオン液体中反応その場観察と反応条件最適化, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.14, 名古屋国際会議場(愛

知県)

Yasuko Koshiba, Mihoko Nishimoto, Asuka Misawa, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Fabrication of n-Type Phthalocyanine Nanorod on Ultrathin Metal Films by Chemical Vapor Deposition, The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 2015.9.3, Osaka Prefecture University (Osaka)

Yasuko Koshiba, Mihoko Nishimoto, Asuka Misawa, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Chemical reaction process and nanorod growth of octacyanometalphthalocyanine on ultrathin metal films, Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), 2015.6.23, Tower Holl Funabori (Tokyo)

小柴康子, 三澤 明日香, 西本 光穂子, 三崎 雅裕, 石田謙司, 金属薄膜上での気固相反応によるオクタシアノ金属フタロシアニン合成とナノロッド成長, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.12, 東海大学(神奈川県)

Asuka Misawa, Mihoko Nishimoto, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Metal dependence of octacyanophthalocyanine formation by chemical vapor deposition, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2014), 2014.12.17, 神戸国際会議場(兵庫県)

小柴康子, 松本 美菜子, 三宅 優美, 三崎 雅裕, 石田謙司, イオン液体中でのテトラシアノベンゼン四量化反応によるオクタシアノフタロシアニンの生成と評価, 2014 年秋季第 78 回応用物理学会学術講演会, 2014.9.17, 北海道大学(北海道)

小柴康子, 大西俊輝, 三崎雅裕, 石田謙司, フタロシアニン薄膜のナノ構造制御と光電変換特性評価, 第 60 回高分子研究発表会(神戸), 2014.7.25, 兵庫県民会館(兵庫県)

小柴康子, 西本光穂子, 松本美菜子, 三崎雅裕, 石田謙司, 気固相界面でのテトラシアノベンゼン四量化反応の機構解析, 応用物理学会関西支部平成 26 年第 1 回講演会, 2014.6.26, 京都大学(京都府)

大西俊輝・小柴康子・三崎雅裕・石田謙司, ホスホン酸 SAM を用いた銅フタロシアニンの配向制御, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(OME), 2013.10.11, 大阪大学中之島センター(大阪府)

小柴康子, 大西俊輝, 佐伯宏之, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清. オクタフルオロフタロシアニン薄膜を用いた有機薄膜太陽電池の作製と光電変換特性評価, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.19, 同志社大学(京都府)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小柴 康子 (KOSHIBA YASUKO)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号：70243326

(2) 研究分担者

石田 謙司 (ISHIDA KENJI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20303860

上田 裕清 (UEDA YASUKIYO)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40116190