

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25706019

研究課題名(和文)光異性化分子による有機ナノ結晶の配向制御と有機薄膜太陽電池への応用

研究課題名(英文)Orientation control of organic nano-crystal by light isomerization molecule and its application to organic photovoltaics

研究代表者

三崎 雅裕 (Misaki, Masahiro)

神戸大学・学内共同利用施設等・助教

研究者番号：00462862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：レーザーアニール法は、アモルファスシリコンからポリシリコンへ変換する技術として既に実用化されているが、有機系薄膜材料への応用展開は未だ十分な検討がなされていない。本研究では、プリントドエレクトロニクスへの関心とともに注目されている有機熱変換材料に対してレーザーアニール法を適用し、ナノ構造を制御した有機薄膜の作製やパターニング技術について検討した。その結果、有機EL画素の微細パターニングや配向制御による有機薄膜太陽電池の高効率化に成功し、プリントドエレクトロニクスの共通基盤技術に成り得ることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Laser annealing process is popular way of changing amorphous Si to polycrystalline Si. In this study, we applied laser annealing technique to the precursor of organic semiconductor in order to induce thermal conversion, local patterning and control of the molecular orientation in the films. The effects of laser irradiation on the thermal conversion behavior, molecular orientation, structure and morphology of the films were investigated in detail. We demonstrated that proposed laser annealing process was one of basic technologies common to printed electronics.

研究分野：半導体工学

キーワード：有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

インク化した有機半導体材料を塗布プロセスにより薄膜化し、有機 EL や太陽電池などの有機薄膜デバイスを製造する研究が活発化している。既存の印刷技術を用いて有機薄膜デバイスを安価に、且つ、量産しようとするプリンテッドエレクトロニクスへの大きな期待が背景にある。しかし、印刷に代表される塗布プロセスでは、高性能な有機薄膜デバイスを作製する上で様々な課題がある。例えば、従来用いられる有機半導体材料は有機溶媒に不溶なものが多く、またアルキル鎖などの置換基を付与して可溶化すると本来の半導体特性が失われる場合が多い。また、有機薄膜太陽電池では、バルクヘテロジャンクションと呼ばれるナノ構造が高効率化の重要な因子であるが、膜中の有機ナノ結晶の配列制御を行なうことは困難であり、塗布プロセスで高性能な有機薄膜デバイスの製造は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、プリンテッドエレクトロニクスを志向して、塗り重ね・塗り分け技術を可能とする熱変換型有機半導体材料に着目した。この材料は、加熱前は有機溶媒に可溶であり、インク化して薄膜を形成することができる。また成膜後は、加熱することで置換基が脱離して不溶化するため、インクの重ね塗りが可能となる。そのため、熱変換材料はプリンテッドエレクトロニクスに好適な材料と言える。本研究では、この熱変換材料に対し、ホットプレートによる加熱ではなく、赤外線レーザーを局所的に照射することで、光制御による局所的な薄膜形成を試みる。特に、光照射条件を検討することで、膜中の有機ナノ結晶の配向制御に挑戦し、有機薄膜太陽電池の高効率化を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、CO<sub>2</sub> レーザー (日本レーザー製、CW 発振) を使用し、波長域は 9.3~10.7μm、出力は 5W になるように調整した。シリンドリカルレンズを装着することによって、約 500μm 幅の線状にビームを加工して試料に照射した。目的を達成するため、各種熱変換材料に対して、レーザー照射条件を検討し、①有機 EL の高精細画素形成、②有機ナノ結晶の配列化および有機薄膜太陽電池の高効率化について調査した。

(1) 有機 EL の高精細画素形成

使用した熱変換型前駆体 (pre-α,β-TNB)

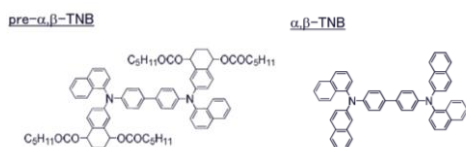


図1 pre-α,β-TNB およびα,β-TNB

及び熱変換後の分子構造 (α,β-TNB) を図 1 に示す。この材料は有機 EL のホール輸送層としての利用が可能で、アモルファス材料であることが特徴である。また、この分子は CO<sub>2</sub> レーザーの波長域 (9.3~10.7μm) に大きな吸収を持たないため、熱変換はガラスなどの赤外線吸収基板からの熱伝導を利用する。特に高精細な画素を形成するため、レーザー照射時間の短縮化について詳細な検討を行うとともに、有機 EL への実装を試みた。

(2) 有機ナノ結晶の配向化および有機薄膜太陽電池の高効率化

使用した熱変換型有機半導体材料を図 2 に示す。この材料は、有機薄膜太陽電池の p 型半導体材料として高い性能を示すことが知られている。

まず、レーザー走査速度をコントロールすることで、一軸配向膜の

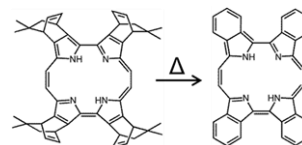


図2 BPc-pre および BPc

形成を試みた。更に、配向度や結晶化度を精緻に制御し、有機薄膜太陽電池への実装を行うことで、高効率化に挑んだ。

4. 研究成果

(1) 有機 EL の高精細画素形成

はじめに、レーザー照射による熱変換を確認した。ガラス基板上に pre-α,β-TNB のクロロホルム溶液 (1wt %) をスピコートして、その膜上面からレーザーを照射した。照射部の吸収スペクトル

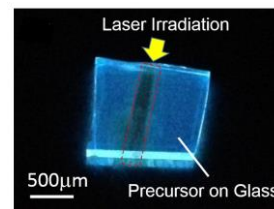


図3 レーザー照射による熱変換の確認

がα,β-TNB と一致したため、レーザーによる熱変換が可能であることが実証された。図 3 にレーザーを 30 分間照射した後の膜の写真を示す。UV ランプを照射すると前駆体部分のみが青色に発光している様子が観測された。この時の微細化の限界は約 300μm であった。

更なる微細化を進めるために、基板種の違いによるパターニングの変化について調査した。図 4 は 2mm 幅の ITO 電極を備えたガラス基板に pre-α,β-TNB のクロロホルム溶液 (1wt %) をスピコートし、その膜上面から線状のレーザーを照射した際の光学顕微鏡像である。位置

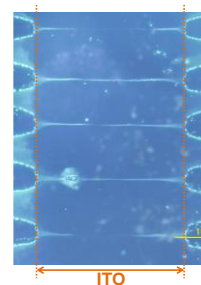


図4 ITO 基板による微細化

を変えながら照射した5本のラインは、いずれもガラス上（写真の両端）に比べてITO上（写真の中央付近）で細線化されている様子が確認できる。これはITO上で熱拡散が抑制されたためと考えられる。

上述のように、微細化は基板からの熱拡散を抑制することがキーとなる。したがって、レーザー照射時間を短縮できれば、更なる微細化が期待できる。これまでの調査で pre- $\alpha,\beta$ -TNB は 130 °C で加熱すると C5H11COOH（カプロン酸）を脱離し、蒸発する温度（200°C付近）まで膜中に液体として共存することが分かった。レーザー照射によってこれら一連のカプロン酸の脱離と蒸発を完了させるためには、数分の時間を要するため、基板からの熱拡散の影響が無視できず、100 $\mu$ m以下の微細化は困難であった。そこで本研究では、ホットプレートによる加熱も併用（アシスト加熱）することで、レーザーの照射時間の短縮化を試みた。ITO基板上に pre- $\alpha,\beta$ -TNB および BSB-OMe(pre- $\alpha,\beta$ -TNB に対して BSB-OMe を 1 wt%) のクロロホルム溶液（1wt%）をスピコートした後、この膜を 120°C（熱脱離開始温度よりも 10°C 低い温度）に保ったホットプレートに設置し、上面からレーザーを 10 秒間照射した。最後に



図5 アシスト加熱による微細化

2-プロパノール溶液でリンスすることで未照射部分（pre- $\alpha,\beta$ -TNB）を除去した。図5に、リンス前後における光学顕微鏡像を示す。アシスト加熱により、熱転換に必要なレーザー照射時間を大幅に短縮（分単位→秒単位）し、基板からの熱拡散を最小限に留めた結果、目標を大きく超える線幅 12  $\mu$ m のラインの形成に成功した。

高精細なラインパターンを形成させるために、移動サンプルステージ（駆動：ステッピングモータ、分解能：約 1 $\mu$ m）を導入し、その上にホットプレートを設置した。

pre- $\alpha,\beta$ -TNB スピコート膜をホットプレートで 120 °C に加熱しながら、上面からレーザーを 10 秒間照

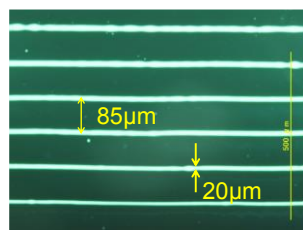


図6 高精細ラインパターンニング

射した。シャッターの開閉によるレーザーのオン・オフの切り替えとステッピングモータによるステージ移動を繰り返し行い、最後に 2-プロパノール溶液でリンスした。光学顕微鏡で観察したところ、線幅 20  $\mu$ m のラインが約 85  $\mu$ m のピッチで繰り返し形成されていることが確認された（図6）。これは 1200dpi 相当の解像度に相当し、本技術が高精細なラインパターンの形成に有効であることが実証された。

最後に有機 EL 素子へ実装を試みた。ここでは HTL である PEDOT:PSS 上で熱変換およびパターンニングの検証を行った。ITO ガラス基板上にスピコート法で PEDOT:PSS を成膜し、110°C で熱処理をした。PEDOT:PSS 膜上に、発光層として緑色蛍光色素（BSB-OMe）をドーピングした pre- $\alpha,\beta$ -TNB を用いて前述の通りパターンニングを行なった。ホールブロッキング層（HBL）としてバソクプロイン（BCP）、電極として LiF/Al を順番に真空蒸着してデバイスを作製した。PL 発光と同様に EL 発光でも線幅 20 $\mu$ m のラインパターンで発光する様子が観察された（図7(a)）。EL スペクトルでは、520 nm 付近にドーパント由来の発光ピークが観測された。最大輝度は 3720 cd/m<sup>2</sup>、発光開始電圧は約 7 V、電流効率率は 0.6 cd/A を示した（図7(b),(c)）。また、最大外部量子効率率は 0.2 % と算出され、ホットプレート加熱で作製したデバイスとほぼ同等の性能を示した。

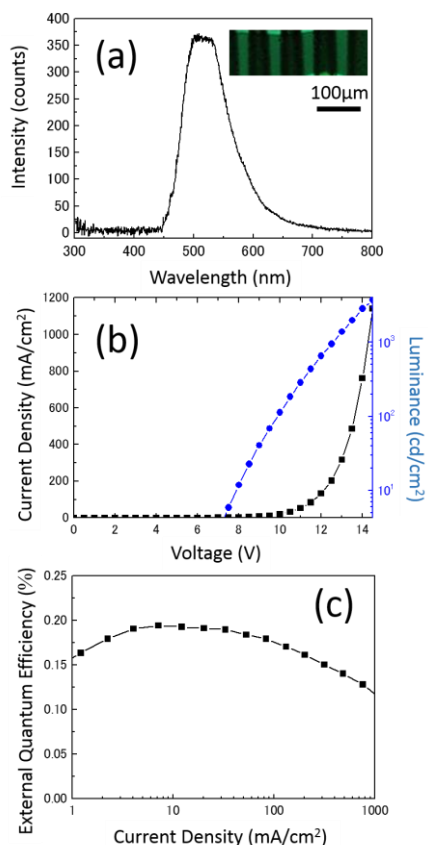


図7 高精細有機 EL 画素とその発光特性

(2) 有機ナノ結晶の配向化および有機薄膜太陽電池の高効率化

BPc-pre は 0.5wt%ジクロロメタン溶液からスピコート法により成膜した。青色のBPc-pre 薄膜に対し、移動ステージ上で 4.8W の赤外レーザー光を照射すると、ホットプレート上で加熱した場合と同様に熱転化反応が進行し、薄膜は黄緑色に変化した。図 8 に BPc-pre、レーザーの照射により転化した BPc、ホットプレート上で加熱した BPc のそれぞれの可視吸収スペクトルを示す。レーザー加熱した BPc において、転化による  $\pi$  共役の拡張に伴う吸収ピークの長波長シフトが観測された。また、ホットプレート上で加熱した BPc とピーク形状が一致したことから、レーザーの照射による BPc-pre の転化が確認された。

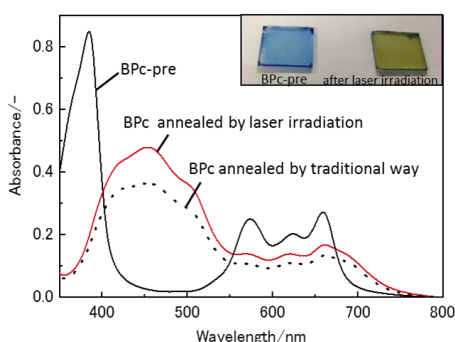


図 8 BPc-pre、レーザーの照射により転化した BPc、ホットプレート上で加熱し転化した BPc の吸収スペクトル

転化率は走査速度に依存し、BPc-pre においては走査速度が 0.3mm/s 以下の場合に転化がほぼ完了することが明らかとなった。偏光顕微鏡によるクロスニコル観察において、試料の回転により視野全体で明暗が観測された。図 9 に示すように、センチメートルオーダーという広い範囲にわたって光学的に同一方位のドメインが形成されていた。AFM により表面形状を観察すると、レーザー走査後の薄膜には走査方向と平行に筋状の構造が形成されていることが分かった。この筋状構造はホットプレートにて加熱し、転化させた BPc 薄膜には見られないことか

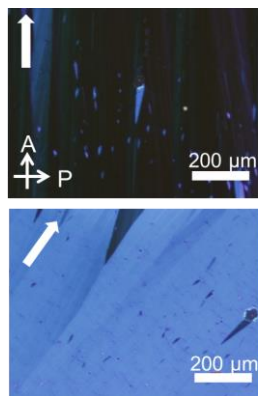


図 9 レーザーの照射により転化した BPc の偏光顕微鏡像。45 度回転させると明暗が反転。

ら、レーザー走査に特有の構造であることが判明した。XRD 測定を行ったところ  $2\theta=5.94^\circ$ 、 $12.06^\circ$  に鋭い回折ピークが観測され、薄膜中の BPc は高い結晶性を有することが分かった。回折ピークはそれぞれ BPc 結晶の (010) 面および (020) 面に由来し、BPc 分子は基板に対して斜立し、edge-on 吸着していた。

図 10 にレーザーを照射で形成した BPc 膜の高分解能電子線回折 (HRED) パターンを示す。回折はスポット状の単結晶様パターンを示した。BPc の格子定数を用いて指数付けしたところ回折は  $b^*$  軸投影であり、BPc 分子は基板に対し Edge on 吸着しており面内で高度に一軸配向していることが分かった。また、レーザーの走査方向と平行に形成された筋状構造と電子線回折の  $a^*$  軸方向が一致していたことから、面内で BPc は走査方向と  $\pi$  スタッキング方向の  $a$  軸が平行に配列していることが分かった (図 11)。

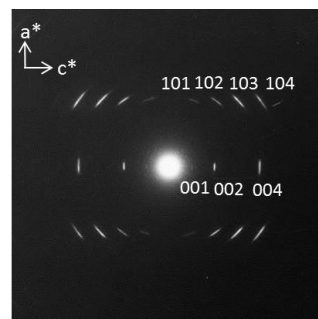


図 10 レーザー照射で形成した BPc 膜の HRED

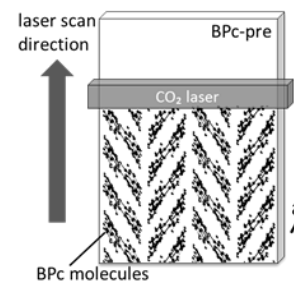


図 11 レーザー走査方向と配向方向の関係

このような有機ナノ結晶の配向化における駆動力は、熱転化の課程において急峻な温度勾配を分子が受けることにより、より相互作用が強い  $\pi$  スタッキング方向において早い成長速度を示すことに関係していると思われる。

最後に、配向した BPc ナノ結晶上に n 型半導体としてフラーレンの可溶性誘導体である [6,6]-Phenyl-C61-butyl acid methyl ester (PCBM) (0.5wt%, クロロホルム溶媒) をスピコート法で、Al を真空蒸着でそれぞれ成膜し、プラナー pn 接合型有機薄膜太陽電池を作製した。J-V 曲線 (図 12) は良好な太陽電池特性を示し、変換効率 (PCE) は 1.10% と算出された。プラナー pn 接合型では高効率化にも限度があるが、今後はバルクヘテロ型や pin 接合型の太陽電池を検討していくことにより、更なる高効率化が期待できると考える。



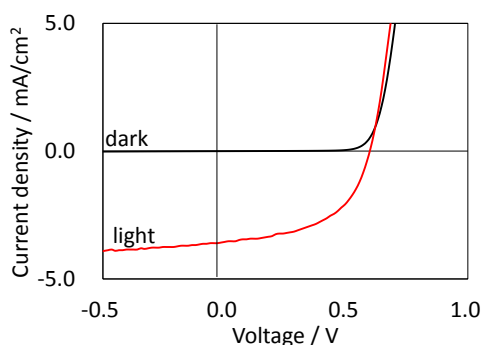


図 12 有機ナノ結晶を用いた有機薄膜太陽電池の特性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Koshiba, M. Nishimoto, A. Misawa, M. Misaki, K. 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, 2016, 03DD07-1-6, DOI: 10.3169/mta.3.143
- ② M. Misaki, A. Toba, D. Goto, C. Adachi, Y. Koshiba, K. Ishida, Y. Ueda, Laser-Induced Micro-Patterning of Organic Semiconductor Layers for Use in Organic Light-Emitting Diode Displays, ITE Transactions on Media Technology and Applications (MTA), 査読有, vol. 3, 2015, 143-148, DOI: 10.3169/mta.3.143
- ③ H. Saeki, O. Kurimoto, H. Nakaoka, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, K. Ishida, Y. Ueda, Effect of Crystallinity in Small Molecular Weight Organic Heterojunction Solar Cells, Journal of Material Chemistry C, 査読有, Vol. 2, 2014, 5357-5364, DOI: 10.1039/C4TC00183D
- ④ Y. Koshiba, T. Onishi, H. Saeki, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Synthesis, Photovoltaic Properties of Organic Solar Cell with Octafluorophthalocyanine as Electron Acceptors, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 40, 2013, 01AB04-1-4, DOI: 10.7567/JJAP.53.01AB04
- ⑤ H. Saeki, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, Fabrication of Phase-Separated Benzoporphyrene / [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester Films for Use in Organic Photovoltaic Cells,

Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 52, 2013, 111601-1-5, DOI: 10.7567/JJAP.52.111601

[学会発表] (計 5 件)

- ① 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61回高分子学会年次大会, 2015.7.17, 平塚市
- ② 鳥羽亜沙美, 佐伯宏之, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 葛原大軌, 山田容子, 上田裕清, レーザーによる熱変換有機半導体薄膜の配向制御と機能評価, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17, 相模原市
- ③ 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, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.16, 京田辺市
- ④ 鳥羽亜沙美, 佐伯宏之, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 葛原大軌, 山田容子, 上田裕清, レーザーアニールによる熱変換型分子の配向制御, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.16, 京田辺市
- ⑤ 三崎雅裕, 鳥羽亜沙美, 石田謙司, 上田裕清, 後藤大輔, 安達千波矢, 有機薄膜を対象とした熱アシストレーザーパターニング技術の開発, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.16, 京田辺市

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: パターン化した有機半導体化合物含有層の製造方法

発明者: 後藤大輔, 上田裕清, 三崎雅裕, 鳥羽 亜沙美, 安達千波矢

種類: 特許

番号: 特願 2013-137377

出願年月日: 平成 25 年 6 月 28 日

国内外の別: 国内

[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

三崎 雅裕 (MISAKI, Masahiro)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環・特命助教

研究者番号: 004628620