

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871056

研究課題名(和文)共蒸発分子誘起結晶化法の異種材料展開と原理探求

研究課題名(英文)Expansion of Co-evaporant induced crystallization method for various materials

研究代表者

嘉治 寿彦(KAJI, Toshihiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90463794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：共蒸発分子誘起結晶化法は、有機薄膜太陽電池への応用を意図して考案した、真空蒸着中に液体を導入することで有機混合膜の結晶化を促進する手法である。しかし、研究を進めるうちに、この手法は有機混合膜結晶化に限らない真空蒸着法の本質的な拡張法であることが明らかになってきた。本研究ではこの方法の適用範囲を結晶性有機半導体のみから、アモルファス性の有機半導体や無機材料などの異種材料へ拡張することを目的として、研究をおこなったところ、試した全ての有機半導体で結晶粒子の大きさを変化させることに成功した。一方、有機材料と無機材料とのハイブリッド系では、明確な変化がみられる系と見られない系に分かれる結果となった。

研究成果の概要(英文)：Co-evaporant induced crystallization method is, first, invented for organic photovoltaic cells (OPVs). After the development of the study of this method, it has been clarified that this method is not limited for crystallization of blend film in OPVs but essentially expands the ability of vacuum deposition method. In this study, we aimed to expand the group of the materials controllable by this method, from crystalline organic semiconductors to various groups, such as amorphous organic semiconductors and inorganic materials. All the organic materials we tried showed clear size change of crystalline grains by this method. On the other hand, organic-inorganic blends showed both clear change and little change, depending on the materials.

研究分野：有機半導体エレクトロニクス

キーワード：薄膜成長 結晶成長 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

研究代表者が最近、有機薄膜太陽電池への応用を意図して考案した手法「共蒸発分子誘起結晶化法」は結晶成長の観点からドライプロセスとウェットプロセスの良いところ取りをして生まれた手法で、有機半導体分子の真空蒸着時に素子基板に残存しない液体分子を衝突させることで、分子結晶膜の従来の限界を大幅に超えた成長制御を可能にした手法である。(T. Kaji et al. Co-evaporant induced crystalline donor:acceptor blends in organic solar cells, *Adv. Mater.*, 23, 3320-3325 (2011).)

しかし、研究を進めるうちに、この手法は有機混合膜結晶化に限らない真空蒸着法の本質的な拡張法であることが明らかになってきた。

真空蒸着法は従来のもでも、携帯電話のディスプレイなどの有機 EL の生産法にも用いられる、多層膜の形成や膜厚の精密制御など様々な面で優れた手法で、スナック菓子の包装の金属コーティングにも使われる様に低価格化・大面積化も可能である。

この真空蒸着法に更なる魅力を付け加えるために共蒸発分子誘起結晶化法の応用範囲を拡張することを考えた。

2. 研究の目的

この方法の適用範囲を、既に確認していた結晶性の有機半導体である C_{60} から、他の結晶性の有機半導体、アモルファス性材料や無機材料まで、薄膜成長の基礎の観点から拡張するのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

上記の目的のため、順次、結晶性有機半導体・アモルファス性の有機半導体材料および、無機材料と有機材料を混合した有機無機ハイブリッド系において「自由で連続的な粒子サイズの制御」が実現できるか検証していった。共蒸発分子誘起結晶化法により薄膜を作製する。具体的には、従来の真空蒸着法による成膜と本研究の共蒸発分子誘起結晶化法を用いた成膜とを順次おこない、作製した試料を X 線回折法や紫外可視分光による結晶性の比較、素子表面・断面の光学顕微鏡、走査電子顕微鏡による微細形状観察、などの一連の測定を繰り返し、共蒸発分子誘起結晶化法の有効性を確認した。

4. 研究成果

まず上記目的のため、蒸着装置における成長制御法の精密化を進めるとともに、結晶性有機半導体として、 C_{60} ・ H_2Pc ・ルブレネン、アモルファス性有機半導体として Alq_3 を用いて、共蒸発分子誘起結晶化法により薄膜を作製した。その結果、上記のどの有機半導体を用いても、共蒸発分子誘起結晶化法を用いた場合に、用いない場合と比べて大幅に薄膜形態が変化することが確認された。その一方で、

C_{60} 分子以外の分子においては、基板温度が 70°C の時、基板温度の影響による薄膜中の結晶核の 3 次元成長を抑えられないために、成膜後の定量的な評価が難しくなる問題も露呈した (図 1)。この解決策として、特に H_2Pc において、基板温度 40°C での薄膜成長をおこなったところ、3 次元成長を抑制しながら、共蒸発分子誘起結晶化法により結晶粒子の大きさを変化させることに成功した (図 2)。次に有機材料と無機材料とのハイブリッド系に材料系を拡張するため、既に精密制御可能な C_{60} と、無機アルカリハライド材料である LiF との混合膜を作製したところ、共蒸発分子誘起結晶化法の有無による明確な変化は見られなかった。一方、ヨウ化金属化合物とヨウ化水素酸有機化合物との混合膜を作製すると、共蒸発分子誘起結晶化法により結晶粒子の大きさを変化させることに成功した。この変化の詳細については、今後の更なる研究が必要であり、特に、有機無機ハイブリッド系において、明確な変化が起きる場合と起きない場合で何が異なるのか、今後、明らかにしていきたい。

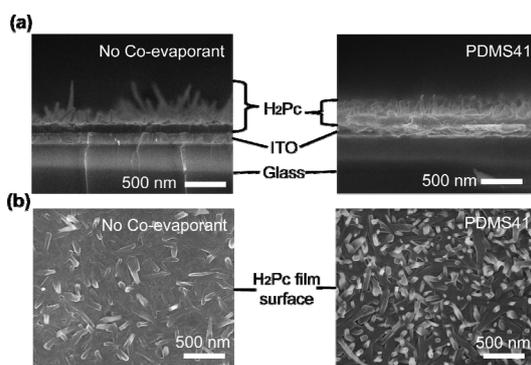


図 1. 基板温度 70°C で成長した H_2Pc 薄膜 (200 nm) の断面 (a) と表面 (b) の走査電子顕微鏡像。左が従来の真空蒸着法。右が本研究の共蒸発分子誘起結晶化法。どちらの膜も 3 次元成長を抑えられていないため、違いも分かりづらい。

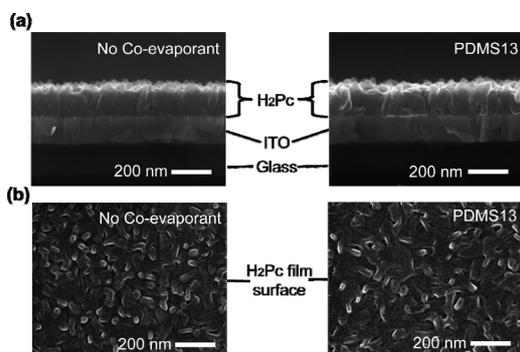


図 2. 基板温度 40°C で成長した H_2Pc 薄膜 (200 nm) の断面 (a) と表面 (b) の走査電子顕微鏡像。左が従来の真空蒸着法。右が本研究の共蒸発分子誘起結晶化法。どちらの膜も 3 次元成長を抑えられたため、共蒸発分子誘起結晶化法を用いると結晶粒を水平方向に大きくできたことがわかる。

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3件)

- ① 嘉治寿彦, 「有機薄膜太陽電池の有機半導体混合膜の共蒸発分子誘起結晶化法による結晶化」, 『日本結晶成長学会誌』, 査読有, 第41巻2号, 96-101頁 (2014).
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009841769>
- ② 嘉治寿彦, 「真空蒸着中の液体同時蒸発による有機薄膜太陽電池の結晶化と相分離構造制御」, 『表面科学』, 査読有, 第35巻4号, 184-189頁 (2014).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/35/4/35_184/_article/-char/ja/
- ③ Toshihiko Kaji*, Satoru Nakao, and Masahiro Hiramoto, 「Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films」, 『Molecular Crystals and Liquid Crystals』, 査読有, 578, 63-67, (2013).
DOI:10.1080/15421406.2013.804376

[学会発表] (計11件)

- ① (招待講演・国際学会) Toshihiko Kaji, 「Effect of co-evaporant on vacuum deposition of organic photovoltaic cells」, 『2nd ANGEL symposium』, 山形大学米沢キャンパス, 2015年11月5日.
- ② (依頼講演) 嘉治寿彦, 「有機薄膜太陽電池の共蒸発分子誘起結晶化法による形態制御」, 『第64回高分子討論会』, 東北大学 川内キャンパス, 2015年9月17日.
- ③ (招待講演・国際学会) Toshihiko Kaji, 「Co-evaporant induced crystallization for organic solar cells and other organic electronics」, 『11th International Conference on Nano-Molecular Electronics』, 神戸国際会議場, 2014年12月17日.
- ④ (国際学会) Toshihiko Kaji, Mikimasa Katayama, Satoru Nakao, and Masahiro Hiramoto, 「Co-evaporant induced crystallization for realization of crystalline ideal structure of organic

photovoltaic cells.」, 『The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion』, 6Tu0.15.4, 京都国際会館, 2014年11月25日.

- ⑤ (招待講演) 嘉治寿彦, 「共蒸発分子誘起結晶化法による有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の検討」, 『電子情報通信学会2014年ソサイエティ大会』, 徳島大学 常三島キャンパス, 2014年9月24日.
- ⑥ (国際学会) Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, 「Co-evaporant induced crystallization for phase-separation and crystallization of donor:acceptor blends in organic photovoltaic cells」, 『ISOME2014』, P-1, 東京農工大小金井キャンパス, 2014年5月15日.
- ⑦ (招待講演) 嘉治寿彦, 「有機薄膜太陽電池の理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現」, 『日本学術振興会 結晶成長の科学と技術 第161委員会第86回研究会「太陽電池用結晶成長の科学と技術の新展開」』, 名古屋大学東山キャンパス, 2014年4月11日.
- ⑧ (招待講演・国際学会) Toshihiko Kaji, 「Co-evaporant induced crystallization for organic solar cells and other organic electronics」, 『International Conference in Asia of the International Union of Materials Research Societies 2013』, バンガロール, インド, 2013年12月19日.
- ⑨ (招待講演) 嘉治寿彦, 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演「有機薄膜太陽電池のドナー:アクセプター混合層の共蒸発分子誘起結晶化」, 『第74回応用物理学会秋季学術講演会』, 19a-C6-1, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013年9月19日.
- ⑩ (招待講演) 嘉治寿彦, 「共蒸発分子誘起結晶化法の研究開発とその有機薄膜太陽電池応用」, 『第4回 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会』, レイクフォレストリゾート, 京都, 2013年9月3日.
- ⑪ (国際学会) Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, 「Co-evaporant induced crystallization for improving photocurrent of organic solar cells.」, 『The 40th International Symposium on Compound Semiconductors』, MoB4-4, 神戸国際会議場, 2013年5月20日.

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~kaji/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嘉治 寿彦 (KAJI, Toshihiko)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90463794