

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410215

研究課題名(和文) アモルファス膜の結晶化を利用する結晶薄膜作製と有機デバイスの高性能化に関する研究

研究課題名(英文) Development of polycrystalline thin film fabrication techniques by crystallization of amorphous thin films for improvement of organic electronics device performance

研究代表者

景山 弘 (KAGEYAMA, Hiroshi)

琉球大学・工学部・准教授

研究者番号：50294038

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)：有機アモルファス薄膜の加熱処理による新しい有機結晶薄膜作製技術を開発した。得られた結晶薄膜を用いる有機電界効果トランジスタ(OFET)の移動度は、アモルファス膜を用いるOFETのそれに比べて約70倍に向上することがわかった。また、有機アモルファス固体を加熱することにより得られる過冷却液体の流動性を利用する新しい相互陥入様構造形成法を開発し、この技術を用いることにより、有機薄膜太陽電池の短絡光電流密度および曲線因子が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A new technique for the fabrication of organic polycrystalline thin films by a thermal annealing of amorphous thin films was developed. Organic field effect transistors (OFETs) using the polycrystalline films showed ca. 70-times larger mobilities as compared with OFETs using the amorphous thin films. A new method for the fabrication of interpenetrating network (IPN)-like structures by using the fluidity of super-cooled liquids obtained by heating of amorphous solids above the glass-transition temperatures was developed. Implementation of the IPN-like structures in organic solar cells improved the short-circuit current densities and fill factors, thus improved the power conversion efficiencies.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機結晶薄膜 アモルファス薄膜 結晶化 界面制御 有機電界効果トランジスタ 有機薄膜太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、アモルファス固体に比べて結晶の方が電荷移動度が高いため、有機薄膜太陽電池 (OSC) や有機電界効果トランジスタ (OFET) など、有機デバイスの性能向上の観点からは、結晶性材料を用いることが望ましい。有機デバイスに用いられる有機膜の膜厚は、多くの場合、数 10~数 100 nm であり、このようなごく薄い結晶膜を作製するために、結晶性材料を対象とした様々な製膜プロセスが提案されているが、結晶性材料は一般に製膜性に乏しいものが多い。

結晶性材料に対して、アモルファス材料は製膜性に優れ、均質な薄膜を容易に形成する。また、アモルファス固体は熱力学的に不安定な非平衡系であり、熱や溶媒蒸気などの外部刺激により、熱力学的平衡系である結晶へと緩和する。有機アモルファス薄膜に外部刺激を加えて結晶薄膜が得られれば、それは、結晶薄膜を作製するための新しい技術として期待される。

アモルファス膜への外部刺激による結晶化は、単に結晶薄膜を得るためだけの手段としてだけではなく、有機多層膜における界面制御の観点からも興味深い。アモルファス固体は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上に加熱されると過冷却液体となり流動性を帯びるため、アモルファス膜を含む多層膜を  $T_g$  以上に加熱することによって界面構造が変化することが予想される。この現象を利用することにより、多層膜界面の構造を制御するための新しい手法が開発されることが期待される。

## 2. 研究の目的

本課題では、アモルファス薄膜への外部刺激による結晶薄膜作製技術および界面制御技術の開発と、それを用いることによる OFET および OSC の性能向上の可能性を検討することを目的として、以下の研究を行った。

### (1) OFET 用結晶薄膜の作製と評価

OFET は、有機半導体薄膜にソース・ドレイン・ゲート電極が取り付けられた構造を有している (図 1)。本課題では、まず有機半導体のアモルファス薄膜を作製し、それに外部刺激を加えることにより結晶化させる技術の開発と、得られた結晶薄膜を用いることによる OFET の性能向上の可能性を検討した。

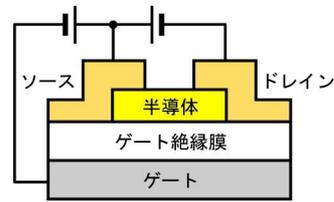


図 1 典型的なトップコンタクト型 OFET の構造。

### (2) 界面制御技術の開発と OSC への応用

OSC は、p 型および n 型有機半導体が陽極および陰極で挟まれた構造を有している (図 2)。p 型あるいは n 型有機半導体が光を吸収することによって生成した励起子が pn 界面に拡散すると、電荷移動反応によるラジカルイオン対の生成を経て正孔および電子が生成され、これらがそれぞれ陽極および陰極に捕集されることにより外部回路に電気が流れる。有機半導体の励起子拡散長は一般に短いため、図 2a に示したような単純な二層型 (Planar 型) 構造では電荷分離効率が低い。pn 界面の面積を拡大する観点から、現在、図 2b に示したような、p 型および n 型半導体の混合層を用いるバルクヘテロ接合型 (BHJ 型) 素子が主流となっている。BHJ 型 OSC は、電荷分離効率が高い反面、生成した正孔・電子の再結合確率も高いため、より高い性能を目指すためには、正孔および電子の輸送経路が確保された相互貫入型 (IPN 型) 構造 (図 2c) が望ましい。

本課題では、アモルファス膜を  $T_g$  以上に加熱して得られる過冷却液体の流動性とそれに引き続く結晶化を利用する新しい IPN 様構造形成技術の開発と、それを利用する OSC の性能向上の可能性を検討した。

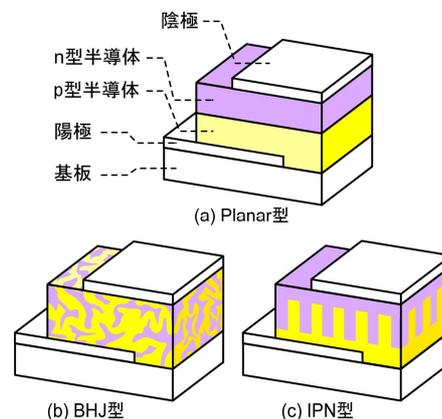


図 2 OSC の構造の例。

### 3. 研究の方法

有機アモルファス材料としては、TTPA および TPTPA を対象とした。これらの化合物は、室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成する。 $T_g$  は、それぞれ、70 および 83°C であり、 $T_g$  以上に加熱すると、過冷却液体を経て結晶化する。また、これらのアモルファス状態における正孔移動度は有機アモルファス固体としては世界最高レベルであり、OFET や OSC 用の p 型半導体として有用である。

これらの材料を用いた結晶薄膜作製技術および IPN 様構造形成技術を開発するとともに、得られた膜を用いる OFET および OSC を作製し、それらの性能を、アモルファス膜を用いる素子のそれらと比較・検討した。

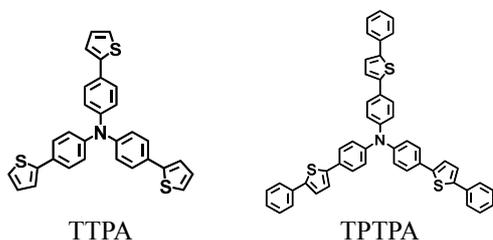


図 3 TTPA および TPTPA の分子構造。

### 4. 研究成果

#### (1) OFET 用結晶薄膜の作製と評価

外部刺激としては、(a) 溶媒蒸気暴露、(b) ヒーター加熱、(c) レーザー加熱の三種類を検討した。これらのうち、ヒーター加熱法により得られた結晶膜が最も良質であったため、以下、この手法を用いて得られた結果について記述する。

アモルファス固体を  $T_g$  以上に加熱すると、過冷却液体を経て結晶となるため、アモルファス薄膜をそのまま加熱した場合、後述するように、過冷却液体になった際に表面張力により液滴状に凝集し、結晶薄膜は得られない。表面張力による凝集を防ぐための手法として、アモルファス薄膜上に高分子薄膜を積層してから加熱処理する新しい手法を開発した。その概念を図 4 に示す。まず、真空蒸着法により TTPA あるいは TPTPA アモルファス薄膜を作製し、その上に、高分子薄膜を製膜する。この多層膜をアモルファス材料の  $T_g$

以上に加熱すると、生成する過冷却液体は基板と高分子膜の間に留まり、液滴状に凝集することなく結晶化する。



図 4 アモルファス膜の加熱処理による結晶薄膜作製の概念。

高分子層は溶液から製膜する必要があるため、製膜時に、既に製膜されている TTPA あるいは TPTPA アモルファス膜が溶解する可能性がある。したがって、TTPA や TPTPA を溶解しない溶媒に可溶性高分子材料を選択する必要がある。また、高分子材料には、TTPA あるいは TPTPA アモルファス膜を加熱処理する温度においてモルフォロジー変化しないことも求められる。このような条件を満たす高分子として、本課題では、ポリ(4-ビニルフェノール) (PVPh) を選択した。PVPh は、TTPA や TPTPA の溶解性が低いアルコール系溶媒に可溶であり、製膜時の TTPA や TPTPA への影響を低減することができる。また、PVPh は高い  $T_g$  (> 150°C) を有しており、加熱処理時のモルフォロジー変化が少ない。

図 5a に、145°C で加熱した TPTPA 単層膜 (膜厚: 50nm) の光学顕微鏡写真を示す。前述のように、TPTPA 単層膜を  $T_g$  以上に加熱すると過冷却液体となり、表面張力により液滴状に凝集するため、結晶薄膜は得られない。

図 5b~d に、TPTPA / PVPh 積層膜の光学顕微鏡写真を示す。加熱処理を行っていない TPTPA / PVPh 積層膜の偏光顕微鏡像は全面が暗視野であった (図 5b)。すなわち、この多層膜は等方性であり、TPTPA 蒸着膜は、その上から PVPh をスピコートしてもアモルファス状態を保っていることがわかった (図 5b)。一方、この TPTPA / PVPh 積層膜を加熱して得られた膜の偏光顕微鏡写真には複屈折現象による明視野部が認められ、TPTPA アモルファス膜は液滴状に凝集することなく結晶化していることが確認された (図 5c および d)。また、加熱温度が低い場合はサイズの小さい結晶が多数生成したのに対して (図 5c)、加熱温度を高くするとともに結晶サイズは大きくなることがわかった (図 5d)。

アモルファス状態から  $T_g$  以上に加熱する

と、結晶核生成とそれに引き続く結晶成長により結晶化が進行する。一般に、結晶核生成温度域は、結晶成長温度域よりも低い。また、結晶核生成速度は温度の上昇に伴って増加するが、ある温度で最大値に達し、それよりも温度を高くすると逆に低下するのに対して、結晶成長速度は温度が高くなるにつれて一様に増加する。したがって、低温で加熱した場合は、結晶核生成が優先するため微結晶の集合体となったが、加熱温度を高くするとともに結晶核生成が抑制されるとともに、結晶成長速度が大きくなることにより、比較的大きな結晶が生成したものと考えられる。

以上のように、アモルファス薄膜上に高分子膜を積層してから加熱処理することにより、膜の凝集が抑制され、薄膜状態を保持したまま結晶化が可能であること、また、結晶サイズは、加熱処理温度により制御可能であることがわかった。

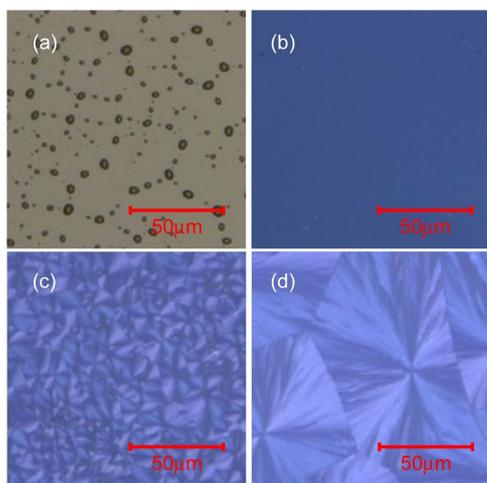


図5 (a) TPTPA 単層膜の光学顕微鏡写真 (平行ニコル) . 加熱温度: 145 °C . (b)~(d) TPTPA / PVPh 積層膜の光学顕微鏡写真 (直交ニコル) . 加熱温度: (b) 未加熱、(c) 120 °C、(d) 160 °C . TPTPA 膜厚: 50 nm .

次に、得られた結晶薄膜を用いる OFET を作製し、その性能を評価した。図6に、素子構造を示す。ゲート電極として、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で修飾した SiO<sub>2</sub> 膜 (膜厚 500nm) を有する n 型ドーパ Si 基板を用いた。SiO<sub>2</sub> 上に、TPTPA アモルファス膜を真空蒸着法により製膜した。さらに、正孔注入バッファ層およびソース・ドレイン電極として、それぞれ、MoO<sub>3</sub> および金 (Au) を、シャドーマスクを介して真空蒸着法により製膜した。この上から、PVPh を 2-プロパノ

ール溶液 (1 wt%) からのスピコート法により製膜した後、加熱処理を行った。大気の影響を避けるため、加熱処理は窒素雰囲気下で行い、素子は、同様に、窒素雰囲気下で封止した。チャンネル長は 20 μm、チャンネル幅は 1 mm とした。ソース・ゲート間電圧 (V<sub>G</sub>) およびソース・ドレイン間電圧 (V<sub>D</sub>) を印加し、ソース・ドレイン間電流 (I<sub>D</sub>) を測定した。

図7a および b に、それぞれ、出力特性および伝達特性を示す。未加熱膜を用いる OFET の I<sub>D</sub> は小さく、V<sub>G</sub> = V<sub>D</sub> = -100 V において、約 6×10<sup>-7</sup> A であったが、加熱処理を行うことにより I<sub>D</sub> は増加した。160 °C で加熱した膜を用いる OFET の I<sub>D</sub> は、同条件下で約 3×10<sup>-5</sup> A であり、未加熱膜を用いる OFET のそれに比べて約 50 倍になった。

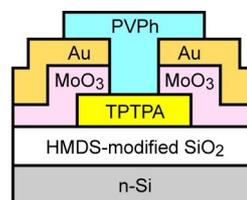


図6 作製した OFET の構造 .

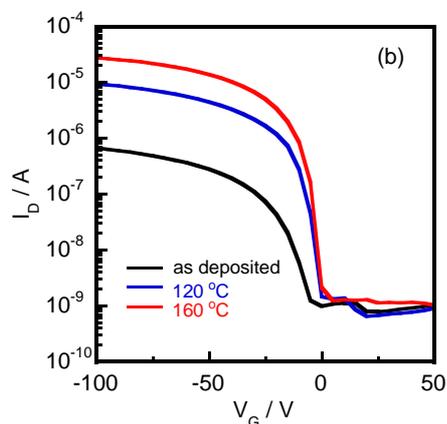
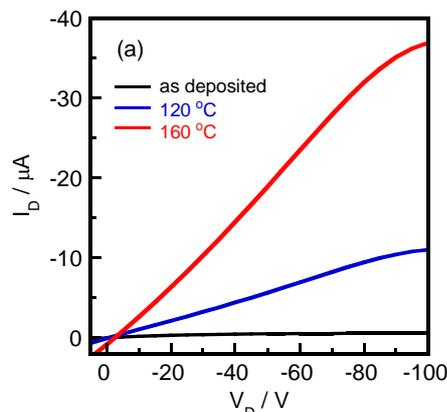


図7 作製した OFET の (a) 出力特性 (V<sub>G</sub> = -100 V)、および、(b) 伝達特性 (V<sub>D</sub> = -100 V) .

図 8 に、on / off 比および飽和領域における移動度の加熱温度依存性を示す。未加熱膜を用いる素子の on / off 比および移動度は、それぞれ、約  $1 \times 10^3$  および約  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。また、閾値電圧および sub-threshold swing (S 値) は、それぞれ、 $-4 \text{ V}$  および約  $7 \text{ Vdec}^{-1}$  であった。on / off 比および移動度は加熱処理温度の上昇にともなって向上し、 $160 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で加熱処理した場合に最高値 (それぞれ、約  $3 \times 10^4$  および約  $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を示した。また、閾値電圧および S 値も、それぞれ、 $-0.4 \text{ V}$  および約  $3 \text{ Vdec}^{-1}$  に向上した。on / off 比、移動度、および S 値の向上は、加熱温度の上昇にともなって結晶サイズが大きくなったことが原因であると考えられる。

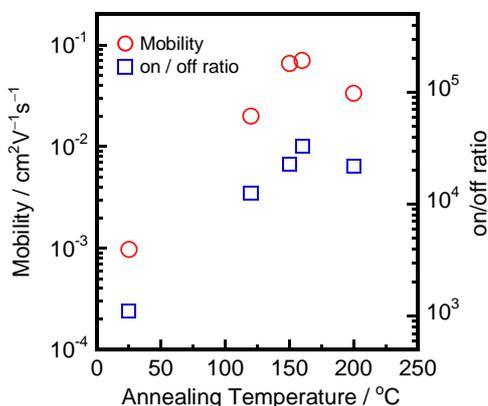


図 8 on / off 比および飽和領域における移動度の加熱温度依存性。

## (2) 界面制御技術の開発と OSC への応用

図 9 に、アモルファス膜の加熱処理による IPN 様構造形成の概念を示す。まず、結晶性 n 型半導体を真空蒸着法により製膜した後、その上から、アモルファス性 p 型有機半導体を製膜する。この二層膜を、p 型半導体の  $T_g$  以上に加熱すると、p 型半導体は流動性を帯び、毛管現象により n 型半導体膜の結晶粒界に浸透する。この膜を冷却することにより、p 型半導体は結晶化し、IPN 様構造が形成される。

作製した素子の構造を図 10 に示す。indium-tin-oxide (ITO) 付きガラス基板の上に、陰極バッファとして titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ) 層を製膜し、その上から、多結晶性 n 型有機半導体として  $\text{C}_{70}$ 、および、アモルファス性 p 型有機半導体として TTPA を真空蒸着法によ

り製膜した。この多層膜を加熱・冷却後、陽極バッファおよび陽極として、それぞれ、 $\text{MoO}_3$  およびアルミニウム (Al) を製膜した。大気の影響を避けるため、加熱処理は窒素雰囲気下で行い、作製した素子は窒素雰囲気下で封止した。作製した素子に、疑似太陽光 ( $\text{AM1.5G}$ ,  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) を照射し、電流密度-電圧特性 (J-V 特性) を測定した。

図 11 に、未加熱膜、および、加熱処理した膜を用いる素子の疑似太陽光照射下における J-V 特性を示す。未加熱膜を用いる素子の短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、開放電圧 ( $V_{oc}$ )、曲線因子 (FF) および変換効率 (PCE) は、それぞれ、 $4.2 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $0.83 \text{ V}$ 、 $0.50$ 、および、 $1.7 \%$  であった。 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  で加熱処理した素子の性能は、加熱処理を行っていない素子のそれとほとんど差はなかったが、加熱温度を高くするにつれて、主に  $J_{sc}$  および FF が向上した。 $180 \text{ }^\circ\text{C}$  において加熱処理した膜を用いる素子の  $J_{sc}$  および FF は、それぞれ、 $5.0 \text{ mAcm}^{-2}$  および  $0.56$  であり、結果として、PCE は  $2.6 \%$  に向上した。これらの結果は、加熱温度が低い場合は過冷却液体の粘性が高いため、TTPA が  $\text{C}_{70}$  の結晶粒界に浸透しにくかったのに対して、加熱温度の上昇にともなって粘性が低下し、 $\text{C}_{70}$  の結晶粒界に浸透しやすくなり、IPN 様構造が形成されやすくなったことを示していると考えられる。

この仮説を検証するため、TTPA の融点 ( $186 \text{ }^\circ\text{C}$ ) よりも高い  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  において加熱処理したところ、 $J_{sc}$  および FF はさらに向上し (それぞれ、 $6.2 \text{ mAcm}^{-2}$  および  $0.58$ )、結果として、PCE は  $3.1 \%$  に向上した。このことから、液体状態の粘性の制御が、IPN 様構造形成に重要であることが明らかとなった。

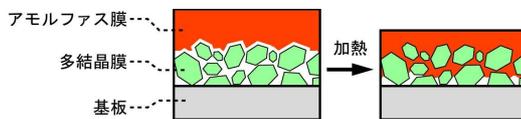


図 9 アモルファス膜の加熱処理による IPN 様構造形成の概念。

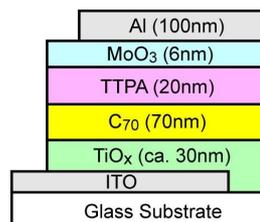


図 10 作製した OSC の構造。

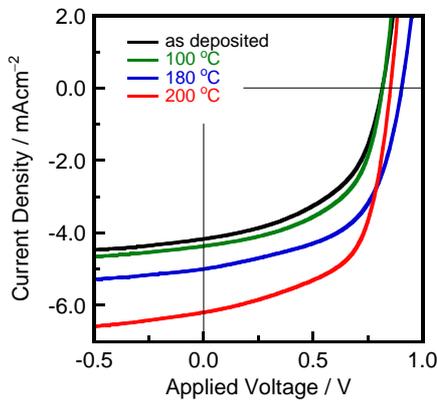


図 11 疑似太陽光照射下における J-V 特性 .

### (3) まとめ

本課題では、アモルファス材料の有する高い製膜性と、加熱処理により過冷却液体状態を経て結晶化するという特徴を生かした結晶薄膜作製・界面制御技術の開発、ならびに、それを用いることによる OFET および OSC の性能向上の可能性を検討した。

真空蒸着法により製膜した有機アモルファス薄膜上に高分子薄膜を製膜した後で加熱処理する新しい結晶化法を開発するとともに、得られた結晶膜を用いることにより、OFET の性能が向上することを明らかにした。また、アモルファス材料を加熱して得られる過冷却液体の流動性を利用する新しい界面制御技術を開発するとともに、この手法を用いて OSC の性能が向上することを明らかにした。

このように、本課題では、有機デバイス作製のための新しい方法論を提示しており、本課題で得られた成果は、有機エレクトロニクス分野の今後の発展に寄与すると期待される。

### 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 12 件)

- [1] 石川岩道、比嘉 晃、景山 弘  
MoO<sub>3</sub> / Mg 陰極バッファを用いるタンデム型有機薄膜太陽電池の作製と評価  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会、  
パシフィコ横浜、神奈川県横浜市、2017  
年 3 月 14-17 日
- [2] 景山 弘  
MoO<sub>3</sub> と Mg の化学反応を利用する陰極  
バッファ材料の開発と有機薄膜太陽  
電池への応用 (招待講演)

エコ薄膜研究会、琉球大学、沖縄県中頭郡、2017 年 1 月 30 日

- [3] 景山 弘  
有機発光ダイオードおよび有機薄膜太陽電池の基礎と先端動向 (招待講演)  
応用物理学会フォトンクス分科会第一回  
フォトンクス研究会、沖縄県民会館、沖  
縄県那覇市、2016 年 12 月 2-3 日
- [4] 景山 弘、林翔太郎、長谷部大知、石川  
岩道、仲本裕介、森宗太郎  
有機薄膜太陽電池の性能におよぼす  
MoO<sub>3</sub> 陰極バッファの効果 (招待講演)  
電子情報通信学会 有機エレクトロニ  
クス (OME) 研究会、沖縄県立博物館・  
美術館、沖縄県那覇市、2016 年 4 月 8-9  
日
- [5] 景山 弘、林 翔太郎、田場俊宏、石川  
岩道、長谷部大知、梶井博武、大森 裕、  
城田靖彦  
MoO<sub>3</sub> 陰極バッファを用いる有機薄膜  
太陽電池および有機エレクトロルミネ  
ッセンス素子の開発 (特別講演)  
有機 EL 討論会第 19 回例会、沖縄県市町村  
自治会館、沖縄県那覇市、2014 年 11 月  
27-28 日
- [6] H. Kageyama, S. Hayashi, T. Taba, I.  
Ishikawa, T. Hasebe, H. Kajii, Y. Ohmori,  
and Y. Shirota  
Development of Organic Solar Cells and  
Organic Light-Emitting Diodes Using  
MoO<sub>3</sub> as a Cathode Buffer Material  
(Invited)  
14th International Symposium on Advanced  
Organic Photonics (ISAOP-14), Osaka  
University, Osaka, Suita, November 4-5,  
2014
- [7] S. Tsujio, H. Kajii, H. Kageyama, Y.  
Shirota, and Y. Ohmori  
Improved performance in organic  
photodetectors with high mobility materials  
14th International Symposium on Advanced  
Organic Photonics, Osaka University,  
Osaka, Suita, November 4-5, 2014.  
(他 5 件)

### 6 . 研究組織

#### (1) 研究代表者

景山 弘 (KAGEYAMA, Hiroshi)  
琉球大学・工学部電気電子工学科・准教授  
研究者番号 : 50294038