

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト

目次

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発	V-156
概要	V-156
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	V-178
(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成	V-178
(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成.....	V-239
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術.....	V-284
(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成	V-284
(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価	V-349
(2B)-3 赤外共鳴アンテナの実証.....	V-403

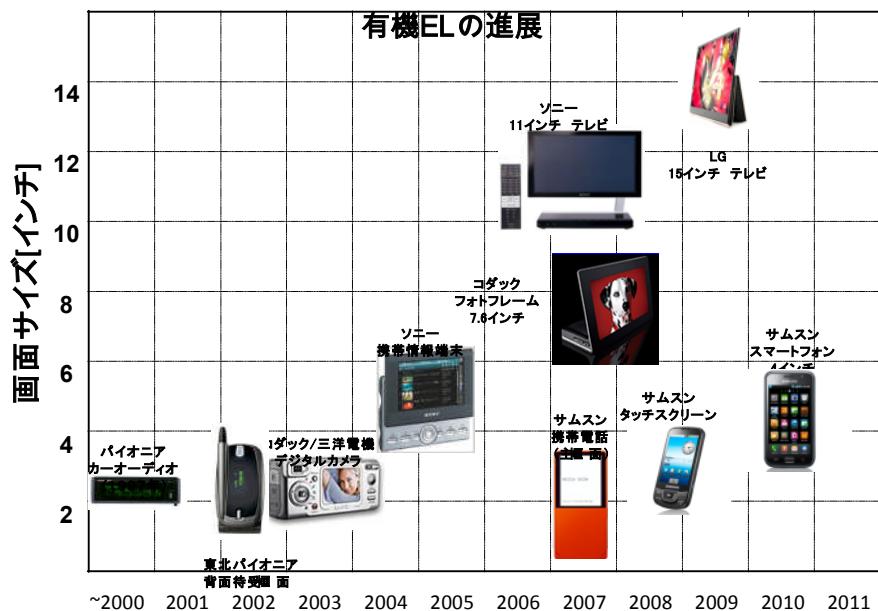
①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

概要

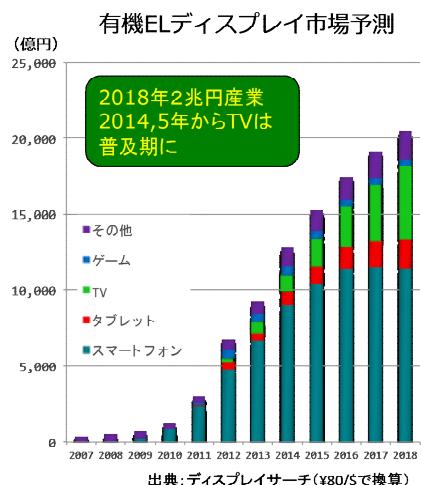
◆Life BEANS センター九州の取組みの背景

トップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセス等を融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術などを確立するため、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、有機半導体等の合成有機分子に代表される有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。その背景には近年急速に進む有機半導体材料の移動度等の電気特性の飛躍的な向上、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに代表されるナノカーボン材料の実用化の進展、及びこれらの新規材料を利用する有機デバイスの高性能化がある。有機半導体材料は1988年代後半に蛍光材料による有機ELデバイスの発表以降急速に開発が進み、図①-B.1に示すように1997年にはパイオニア(株)が有機ELディスプレイ搭載する世界初のカーオーディオを製品化し、その後携帯情報端末、デジタルカメラ、さらに2007年にはSamsungが携帯電話の主画面、ソニーが11インチの有機ELテレビを製品化し、現在ではスマートフォンのディスプレイを中心に世界市場規模は6,000億円となり、2018年にはTVも含め2兆円を越えると予測されている。(図①-B.2)一方、高効率次世代照明として期待されている有機EL照明についても2015年から本格的に市場が立ち上がり、2018年には6,000億円に達すると予測されている。(図①-B.3)さらにクリーンで低コストのエネルギー源として期待されている有機太陽電池は低価格、フレキシブル、大面積という特長が期待できるため、1990年代後半から研究開発が活発になり、図①-B.4で示すように2000年以降光電変換効率は急速に高まり、2005年から2012年の7年間で2倍以上となり現在世界最高で11.4%を達成し、実用化への取組みが進められている。

図①-B.5に示すように比較的温度が低い領域の未利用の熱エネルギーを有効に利用できる唯一の方法が熱電半導体による熱電デバイスである。しかし、エネルギー変換効率は10%より小さいことが実用化への課題であった。熱電効率を大きくするには材料物性である無次元性能指数ZTの高い材料を探索する必要があり、図①-B.6に示すように1960年代から2000年に至るまでZT=1を越える材料を見つけることができなかつた。しかし、2000頃から材料のナノ構造を制御することでバルクとしての物性を上回るZTを実現しており、実用化に向け新たなステップに入ったといえる。



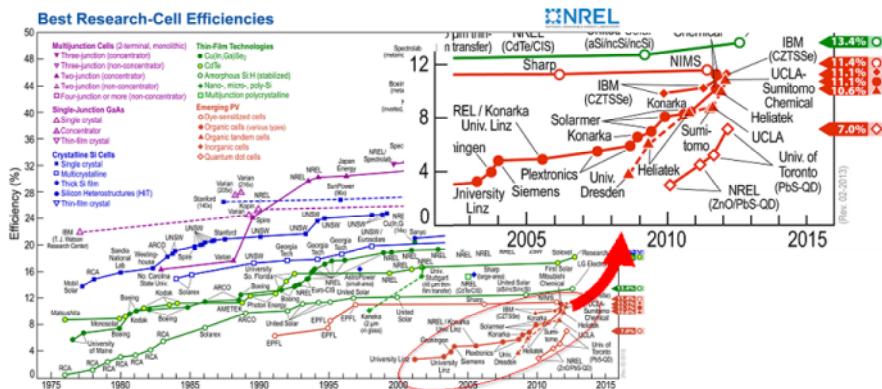
図①-B.1 有機ELディスプレイの実用化の進展



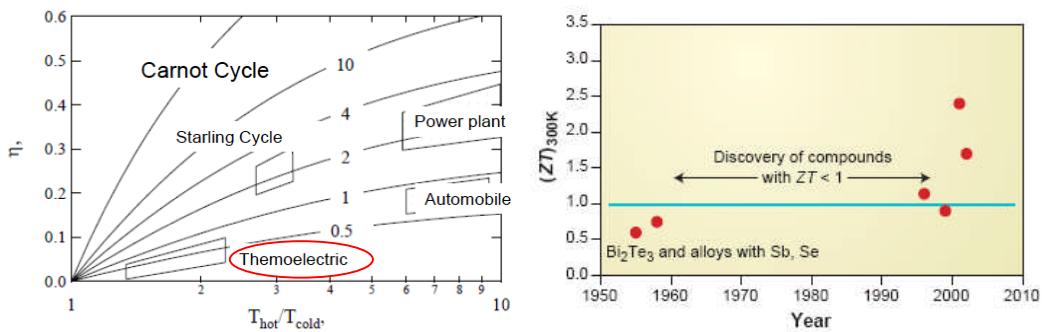
図①-B.2 有機ELディスプレイ市場予測



図①-B.3 有機EL照明市場予測



図①-B.4 有機太陽電池、及び各種太陽電池の効率の変遷



図①-B.5 各種熱機関と効率の関係

図①-B.6 热電デバイスの ZT の変遷

これら有機デバイスや熱電デバイスが現在の LSI や MEMS のように社会に広く浸透するためにはさらなる高性能化と低価格を両立させる必要がある。そこで、われわれ注目したのが有機半導体材料を中心とした有機機能材料の分子配向の制御プロセス、及びナノ構造形成プロセスによる有機デバイス等の特性の飛躍的な向上である。

図①-B.7 に Life BEANS センター九州における有機材料融合プロセス開発とそのデバイス展開に関するコンセプトを示す。



図①-B.7 有機材料融合プロセス開発とそのデバイス展開

◆有機材料融合プロセス技術の位置付け

有機材料融合プロセスとしての分子配向、及びナノ構造形成と有機デバイス、熱電デバイスの性能向上の関係について有機EL、有機太陽電池、熱電デバイスを例に以下に説明する。

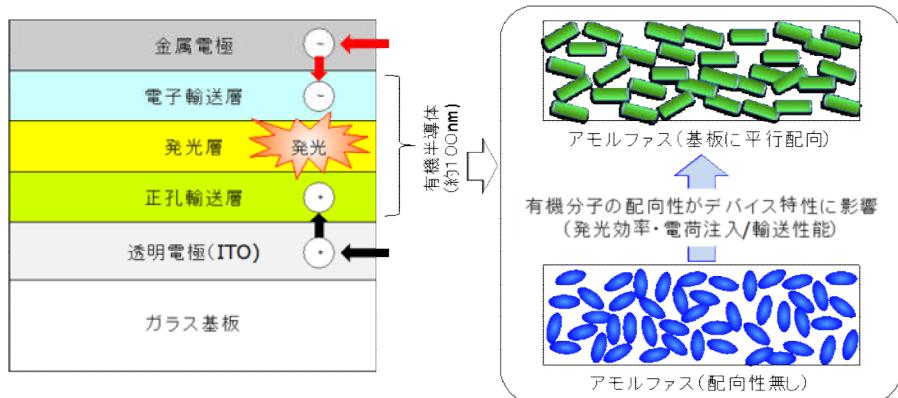
有機ELデバイスは図①-B.8の右図に示すように、透明電極からホール（正孔）を金属電極から電子を有機半導体層に注入し、発光層で両者が結合し光に変換される。この時電荷を注入するために有機半導体層の膜厚は全体で100 nm程度であり、その間に3～7層の有機半導体層を形成する。そのため、膜厚が均一でかつ、表面はnmレベルで平滑であることが求められる。この製膜条件を満たすために、従来有機半導体層はアモルファスであることが必要であった。一方、デバイスの電子特性（電荷移動度等）を高めるには結晶性の有機半導体材料の方が高性能である。しかし、結晶性材料では平滑性が確保できないため、デバイス性能の向上と高信頼性を両立するための課題となっていた。そこで、本プロジェクトにおいて、薄膜の平滑性と、高性能化を両立する手法として分子の配向の制御に着目しそのプロセス開発を研究開発課題とした。（図①-B.8左図参照）

有機太陽電池は、図①-B.9に示すように有機半導体材料が光を吸収し、励起子が生成される。p-n界面に励起子が達すると電子と正孔に分離し、電子がn型結合層

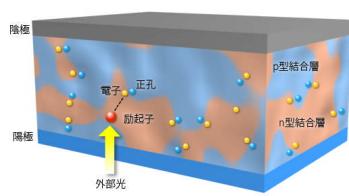
を介し陰極（金属電極）へ、正孔が p 型結合層を介し陽極（透明電極）に移動し、電荷収集され発電する。高効率化を実現するには、材料の光吸収性能、電荷移動性能も重要であるが、有機半導体においては励起子の移動距離が約 20 nm と短いため、生成した励起子をいかに効率よく p-n 界面で電荷に分離できるかが鍵となる。そのためには、生成された励起子から p-n 界面までの距離が 20 nm 以内であることが理想的であり、これを実現できるナノ構造を形成するプロセス技術が必要となる。図①-B.10 に理想的といわれるナノ構造の例を示す。有機半導体の光吸収性能から膜厚は約 200 nm、n型、あるいはp型半導体が直径 20~30 nm のピラー形状で、ピラー間の距離が 20~40 nm でその隙間を一方の有機半導体によって充填されている。このようなナノ構造であれば、高い光吸収、励起子生成、励起子分離、電荷輸送を実現でき、飛躍的な効率向上が期待できる。

熱電デバイスは、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる p 型、n 型の熱電半導体材料により構成されるが、その性能を示す ZT は、一般のバルク材料では材料固有の物性値として扱われる。しかし、100 nm 以下の間隙や層構造では、熱の移動が阻害され、電機の移動が阻害されない状態を創り出すことが可能になる。これは熱移動を司るフォノンの自由行程が電子の移動を司る電子（エレクトロン）の平均自由行程より大きいため、100 nm 程度の間隙が存在すると、フォノンの移動が阻害され熱伝導度が低くなり、平均自由行程が小さい電子の移動は阻害されないため電気伝導度を保つことができ、結果として ZT がバルクの値より大きくなる。これは、材料ナノ構造を制御することで従来材料毎に不变であると考えられてきた物性値を変化させることができることを示している。そのナノ構造の一例が図①-B.11 に示すナノポーラス構造である。

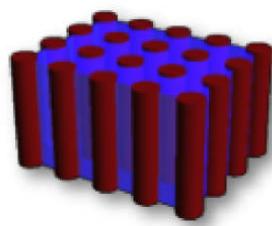
有機ELの基本構造と発光メカニズム、及び分子配向がデバイス特性に与える影響



図①-B.8 有機ELデバイスと分子配向



図①-B.9 有機太陽電池



図①-B.10 ピラー型有機太陽電池



図①-B.11 ナノポーラス膜

これらのデバイスを出口デバイスと想定し、プロジェクトでは有機材料が本来有する低価格で、大量に供給できるという特長を活かすため、真空蒸着や塗布というプロセス的にも安価な手法を用いナノ構造・高次構造を形成するアプローチを中心に以下の技術開発を実施した。

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

ナノレベルのマーキングを用い有機半導体ナノ構造（ナノドット、ナノピラーチ、分子配向等）を形成するプロセス開発を、有機太陽電池をターゲットデバイスとして推進。

(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

低損傷エッチング手法として期待されている中性粒子ビームを有機薄膜のナノ構造形成に適用する。3D BEANS センターとの融合テーマとして推進。

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

分子配向、及びトップダウンプロセスによるナノ構造をベースに高次構造を形成するプロセス開発を、有機 EL をターゲットデバイスとして推進。

(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

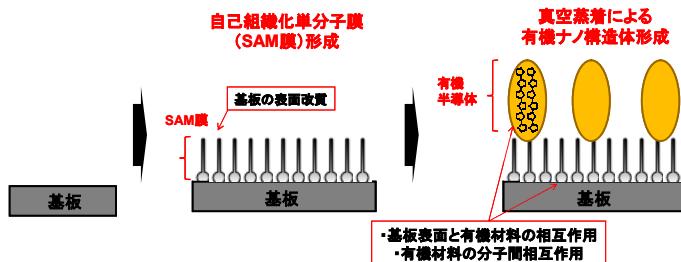
有機・無機材料のナノポア構造を形成し、これをテンプレートとして熱電半導体のナノポーラス膜を形成するプロセス開発を推進。また、有機半導体薄膜のナノ構造を制御し有機熱電デバイスの高性能化を推進。

◆有機材料融合プロセス技術の成果概要と今後の展開

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

1) ナノドット形成プロセス開発と有機太陽電池効率の向上

透明電極 (ITO) 上に図①-B.12 に示す自己組織化单分子膜 (SAM) を製膜し、表面エネルギーを制御し、かつ真空蒸着による蒸着量・速度・基板温度をパラメータとして有機半導体ナノドットの作製プロセスを開発した。蒸着条件を最適化することで表①-B.1 に示すように最小直径 70 nm、高さ 10 nm のナノドットを実現した。

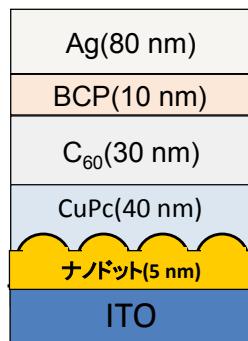


図①-B.12 ナノ構造体作製方法

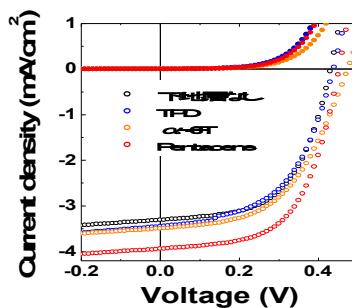
基板温度	-20°C	RT
AFM像		
平均径	70 nm	90 nm
平均高	10 nm	15 nm
△A/A 外比	~0.14	~0.17

表①-B.1 ナノドット形状

Pentacene ナノドットを ITO 上に形成した有機太陽電池（図①-B.13）によるデバイス特性への効果を検証した結果、ナノドット無しの場合と比較し光電変換効率 η が 20% 向上を確認し、有効性を示すことができた。（図①-B.14、表①-B.2）効率向上の要因として、ナノドット形成による p-n 界面の増加による励起子分離性能、及びナノドットにより通常は基板に垂直に配向する p 型半導体 CuPc がナノドット上では水平に配向することによる電荷移動性能の向上があげられる。



図①-B.13 ナノドット有機太陽電池



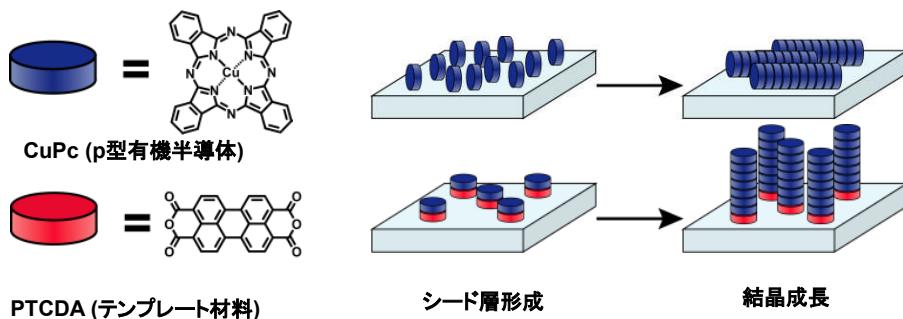
図①-B.14 太陽電池 I-V 特性

表①-B.2 ナノドットの有無による太陽電池性能の向上

	w/o	α -6T	TPD	Pentacene
Efficiency (η)	0.81 %	0.85 % ↑	0.79% ↓	1.04 % (20%UP)

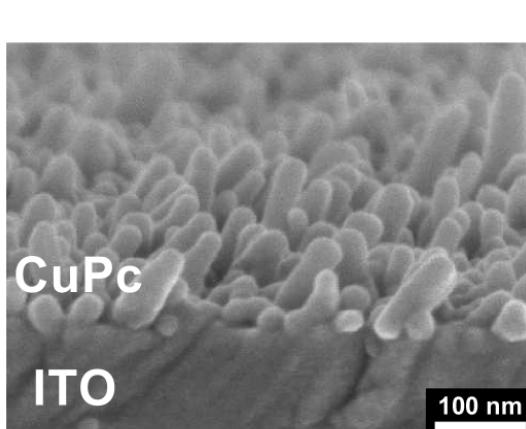
2) ナノマーキングによる世界初の有機半導体ナノピラー形成とデバイスへの応用

図①-B.10 に示すように有機太陽電池の理想的な構造とされるナノピラー構造を実現するため、有機太陽電池の p 型半導体として知られている銅フタロシアニン(CuPc)を用いた。円盤状の形状を持つ CuPc は図①-B.15 上段にあるように通常基板に垂直に配向し、分子相互の作用でスタッキングし、基板に水平なピラー形状をとる。しかし、図①-B.15 下段のように、この CuPc を蒸着する前に少量の PTCDA をテンプレート材料として蒸着しシード層を形成すると PTCDA は基板に水平に配向するため、その後に蒸着される CuPc は分子間作用によりスタッキングし基板に垂直方向にピラーを形成する。

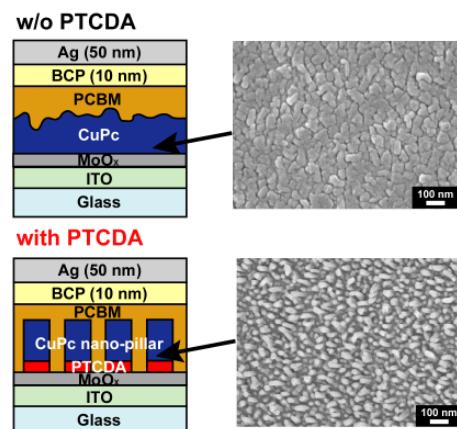


図①-B.15 ナノマーキングによる CuPc ナノピラー形成

ナノマーキング、及び蒸着条件を最適化することで、図①-B.16 に示す世界初の高密度の有機半導体ナノピラー（最小直径 30 nm、長さ約 100 nm）形成に成功した。



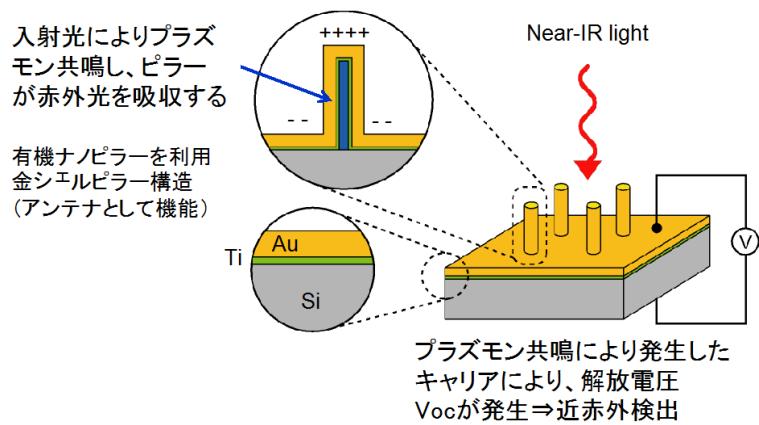
図①-B.16 CuPc ナノピラー



図①-B.17 ナノピラー有機太陽電池

図①-B.17 に示すように、このナノピラーを用いた有機太陽電池を作製し、特性を比較したが、期待された性能の向上は確認できなかった。これは、有機太陽電池作製プロセスにおいて、ナノピラーを一旦、大気中に暴露する必要があり、その際に CuPc が酸素により劣化することと、ピラーの長さが一定には制御できておらず、ナノピラーが陰極（金属電極）に接しショートしていることが原因と考えられる。

太陽電池特性の向上にはいたらなかったが、この成果は注目を浴びとうこうした学会誌 Applied Material Interfaceにおいて 2011 年度第 1 四半期において最も読まれた論文 Top10 に選定された。また、このナノピラーに金をコーティングし、赤外共鳴アンテナに応用するという取組みが（図①-B.18）BEANS プロジェクト成果促進テーマに選定され、成果をあげている。



図①-B.18 ナノピラー応用赤外共鳴アンテナの概念

3) ナノ構造制御による有機太陽電池の効率向上

分子配向、及ナノ構造制御による有機太陽電池の高性能化について、p 型 n 型の有機半導体を積層するプラナー型、及び p 型 n 型を混合させるバルクヘテロジヤンクション型（BHJ）について取り組んだ。

- ・ナノグレイン制御 C70/ClAlPc BHJ 有機太陽電池（図①-B.19）

p 型半導体 ClAlPc、n 型半導体 C70 の BHJ 有機太陽電池において、混合比及び蒸着温度を最適化することで、分離した電荷の輸送性能を高め効率 4.2% を実現。

- ・分子配向・励起子ブロッキング プラナー型有機太陽電池（図①-B.20）

基板に平行に配向する p 型半導体 DBP、及び n 型半導体 C70 を組み合わせる有機太陽電池に、励起子が電極に到達し、電荷分離せずに失活することを防ぐブロッキング層として、従来用いられていた陰極側の BCP に加え、陽極側に分子配向性の有機半導体 TPTPA を導入。配向による電荷移動、励起子移動に加え励起子ブロッキングにより、効率 5.3% を実現。

- ・分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ 有機太陽電池（図①-B.21）

ホール輸送性能の高い分子配向性有機半導体 DBP と結晶性 C70 の混合比を最適化し、DBP 5 wt% で、ホールと電子の輸送性能がバランスし、低分子を用いる有機太陽電池としては世界トップレベルの効率 7% を実現。

- ・分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ+BCP/配向性 PCTBI ホール・励起子ブロッキング有機太陽電池（図①-B.22）

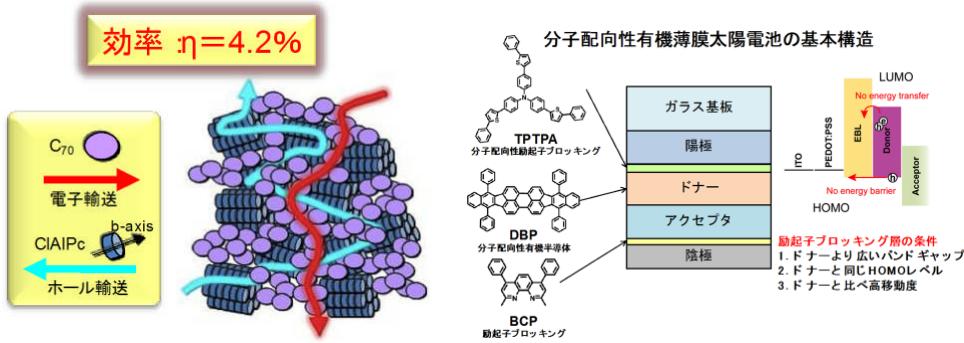
ホールブロッキング層を PTCBI 5 nm、BCP 5 nm と複層にすることで、ホールブロッキング性に加え、PTBCI の配向性が励起子ブロッキング機能も加わり、BCP 単層の場合に比べ、14.5% 効率が向上させることに成功。この手法は発電層との組み合せに依存しないものであるため、上述の有機太陽電池に適用することで、効率 8.0% ($7.0\% \times 1.145 = 8.0\%$) の実現が可能であると考える。

- ・タンデム型分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ+BCP/配向性 PCTBI ホール・励起子ブロッキング有機太陽電池（図①-B.23）

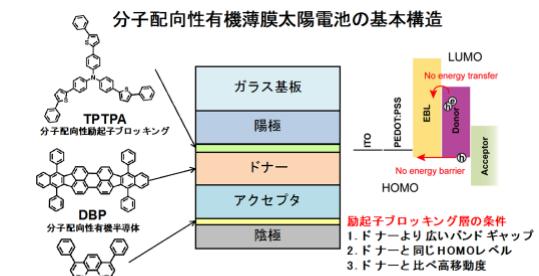
低分子蒸着型の有機太陽電池は容易に積層し、タンデム型の太陽電池を作製できる利点がある。タンデム型で高性能を実現するには、中間層である電荷再結合層 (CRZ) の材料選定、開発が重要となる。この CRZ に大電のドープ型電子輸送材料を用いることで、単層に比べ 1.85 倍の効率向上を実現した。この構成を上述の太陽電池の用いることで、最大で効率 14.8% ($8.0\% \times 1.85 = 14.8\%$) の実現が可能であることを示した。ただし、タンデムタイプでは単純な掛け算で効率が実現できるわけではなく、最適化できても効率が多少下がることが想定される。しかし、その低下分を考慮しても 10% を大きく上回ることが予測できる。

今後の展開としては図①-B.24 に示すようにタンデム型でかつ広範囲な光吸収帯域を有する有機太陽電池の開発へつなげ、効率 15% を実現し、実用化を目指す。

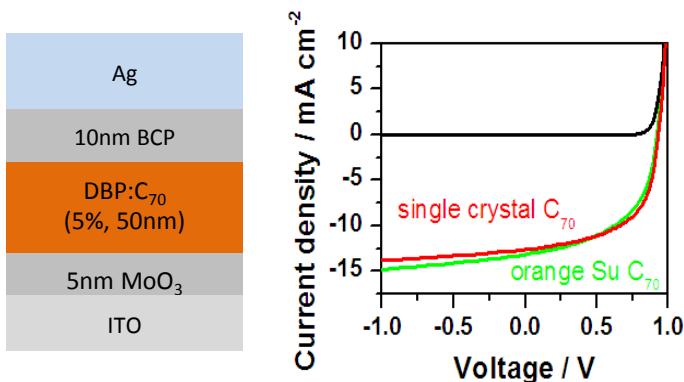
これまでの取組みを効率の観点でまとめたものを図①-B.25 に示す。



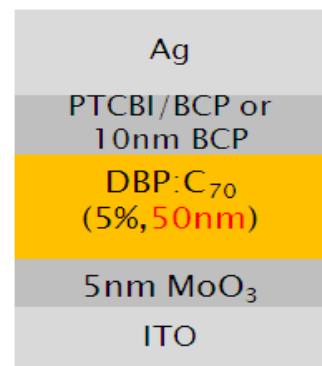
図①-B.19 ナノグレイン型



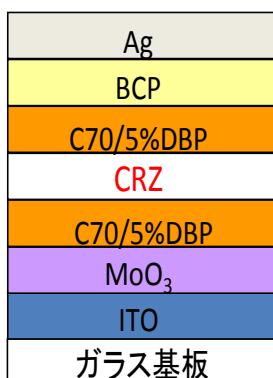
図①-B.20 分子配向励起子ブロッキング型



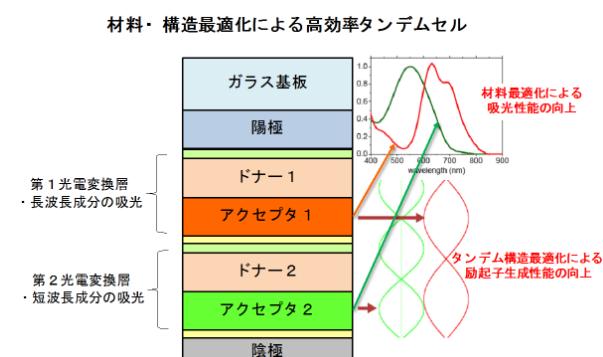
図①-B.21 分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ 型



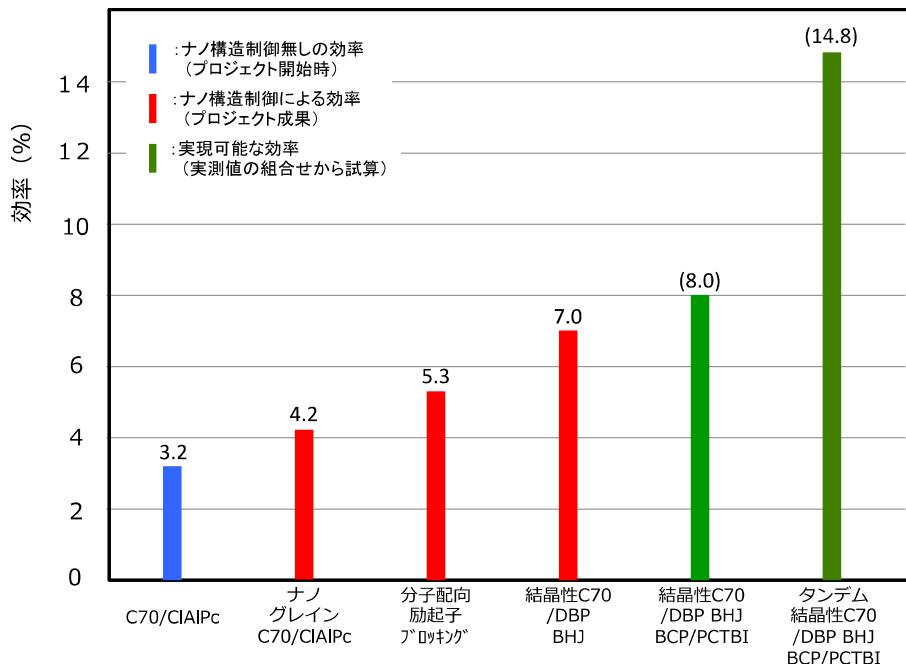
図①-B.22 BCP/配向性 PCTBI



図①-B.23 タンデム型 BHJ



図①-B.24 広範囲光吸收 タンデム型

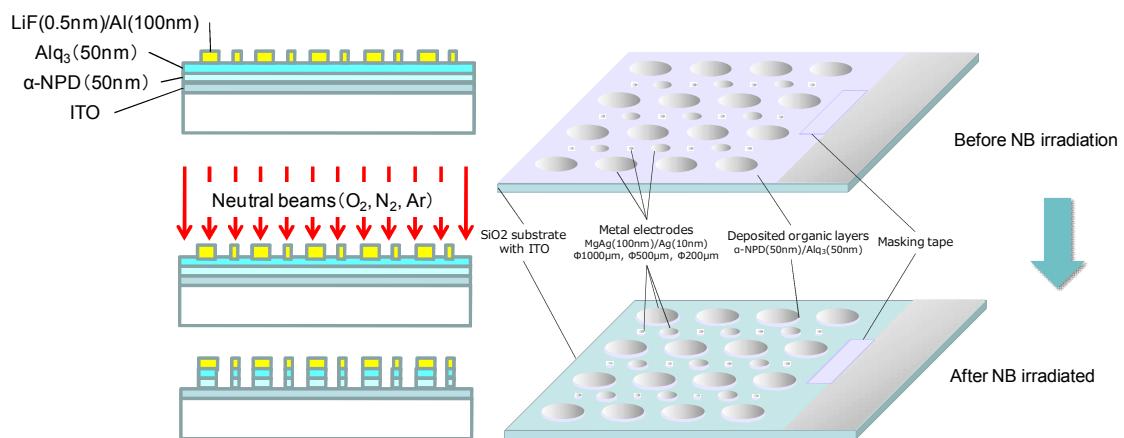


図①-B.25 BEANS プロジェクトにおける変換効率の向上

(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

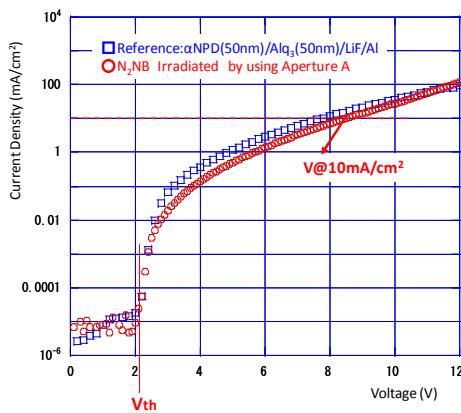
中性粒子ビームを有機半導体薄膜の微細加工に適用した。有機半導体に直接照射し、表面へのナノ構造形成に成功したが、照射面が酸化、あるいは窒化するためデバイスと機能することは確認できなかった。一方、有機 EL デバイスにおいて、陰極である金属電極をマスクとして照射し、デバイスをエッチングするプロセスにおいては、エッチングの有無によるデバイス特性の劣化を 7%に押さえることに成功、劣化を 10%以下に押さえるという目標を達成した。図①-B.26 に作製プロセスを、図①-B.27 に特性評価結果を、また、表①-B.3 に特性の比較結果を示す。

今後は、本手法により実現できるデバイスを活用できるアプリケーション開発が重要となる。

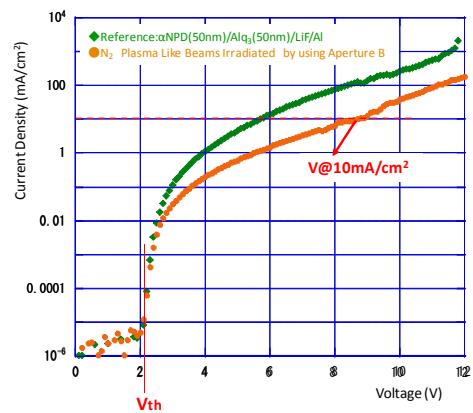


図①-B.26 円盤状有機EL作製プロセス概略

J-V Characteristics of OLEDs



J-V Characteristics of OLEDs



図①-B.27 円盤状有機ELデバイスのJ-V特性

(左) 中性粒子ビーム照射

(右) 疑似プラズマ照射

表①-B.3 円盤状有機ELデバイスのJ-V特性へのビーム照射の影響

		Vth		V@ 10mA/cm²	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子ビーム照射	Ref.	2.09		7.98	
	N₂ NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ照射	Ref.	2.09		5.71	
	N₂ Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

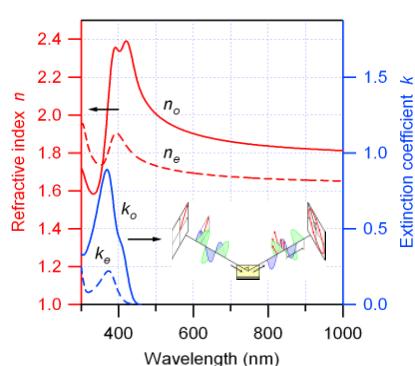
1) 有機半導体材料の配向制御による有機デバイス特性の向上

有機デバイスの特性向上の手法として有機分子の配向性に着目し、以下の取組みを実施した。

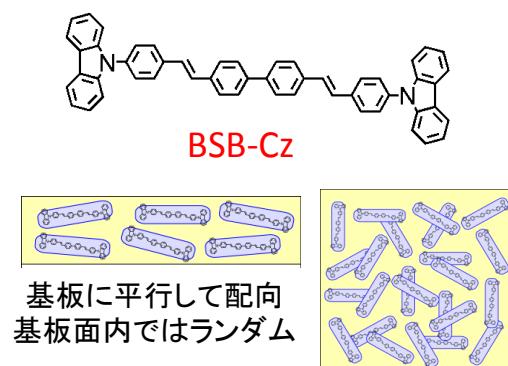
- ・配向性評価手法の開発
- ・分子形状と配向性、及び配向の有無によるデバイス特性の評価
- ・開発した新規材料による有機ELデバイスの高性能化の確認

評価法の開発においては、蒸着プロセス中の分子配向状態を評価できる分光エリプソメータによる配向性評価手法の開発に世界で初めて成功した。その結果、アモルファス膜の光学異方性から配向の程度を定性的に評価し、さらに蒸着条件による配向制御を可能にした。図①-B.28 に測定結果の一例を、図①-B.29 に配向の状態を示す。

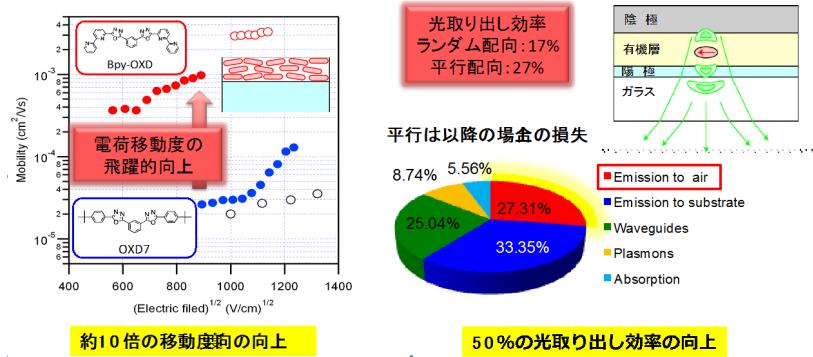
分子形状による配向性については、棒状の分子、あるいは平板上の分子が基板に平行配向する傾向のあることが判明した。さらに、配向性の有無がデバイスに与える影響について、電子移動度では実測値で 10 倍以上の性能向上を、有機 EL の光取り出しでは計算値で、効率が 1.5 倍に向上することが予測された。その結果を図①-B.30 に示す。



図①-B.28 分光エリプソメータ測定例



図①-B.29 BSB-Cz の配向状態

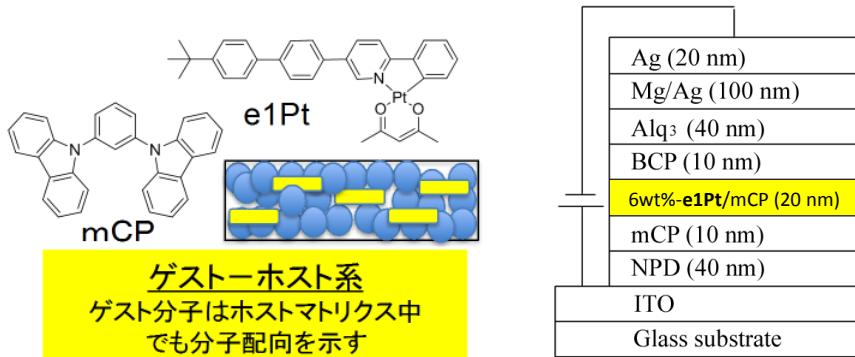


図①-B.30 配向性分子によるデバイス特性の向上

最後に、配向性分子を設計し有機ELデバイスの特性向上について推進した。ここでは上記の計算で求めた1.5倍光取り出し効率の達成を目指とした。図①-B.31に示す白金錯体リン光材料を設計、新規に合成し有機ELデバイスを作製し(図①-B.32)、特性を評価した。その結果、外部量子効率16%を達成、内部量子効率が50%であるため、光取り出し効率は32%となる。一般にランダム配向材料による光取り出し効率は20%であり、1.6倍の光取り出し効率の向上となり、目標を達成した。(図①-B.33、図①-B.34)

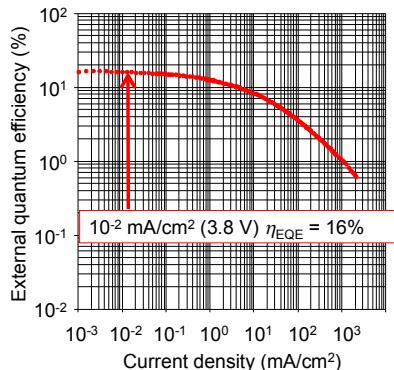
また、実用化に向けた寿命向上の取組み、発光色の多色化、及び内部量子効率向上(80%以上)を目標に取り組み全てをクリアしている。

今後は、配向性材料設計の指針を、第3世代の有機EL発光材料に展開し、レアメタルフリー、高性能、低価格の発光材料創出。事業化に取り組む。



図①-B.31 分子配向性白金錯体材料 e1pt

図①-B.32 デバイス構造



図①-B.33 有機 EL 発光効率

$$\eta_{EQE} = \Phi_{out} \times \eta_{\phi(int)}$$

$$= \gamma \times \eta_{ST} \times \Phi_{PL} \times \Phi_{out}$$

$$\Phi_{out} = 32 \%!$$

($\Phi_{PL} = 50\%$, $\gamma = 100\%$, $\eta_{ST} = 100\%$)

図①-B.34 光取り出し効率の算出

2) ナノ構造導入による有機 EL デバイスの光取り出し効率の向上

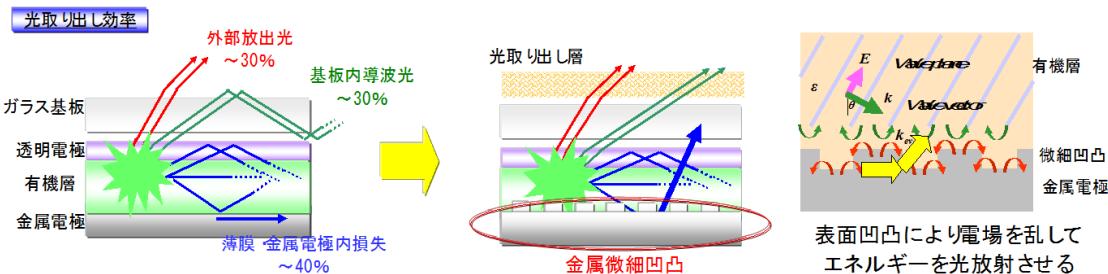
有機 EL では、リン光材料を用いることで注入した電子と正孔が全て光に変換され、内部量子効率 100%を実現している。しかし、図①-B.35 左図に示すように、その光の 70%以上がガラス基板内、有機薄膜内、あるいは金属電極表面等デバイス内部で消失し、外部に光として取り出せる効率は通常 20～30%にとどまっている。上述の分子配向制御ではガラス基板内、及び有機薄膜内の消失を低減したが、ここでは、金属電極（陰極）へのナノ構造を導入することにより陰極表面のプラズモン現象で失われる光を取り出すことができることに着目し、BEANS プロジェクトで開発したナノ構造形成プロセスのデバイスへの適用として取り組んだ。ナノ構造導入の有無による効率向上の目標として、光学シミュレーションの結果を参考に 20%と設定した。

図①-B.35 右図に有機 EL の光取り出し効率と金属電極へのナノ構造導入の効果を示す。また、図①-B.36 に陰極にナノ凹凸を形成するプロセスとして取り組んだナノマーキング+ナノドット（ボトムアッププロセス）と EB リソグラフィーパターンニング（トップダウンプロセス）による 2 種類について概要を示す。

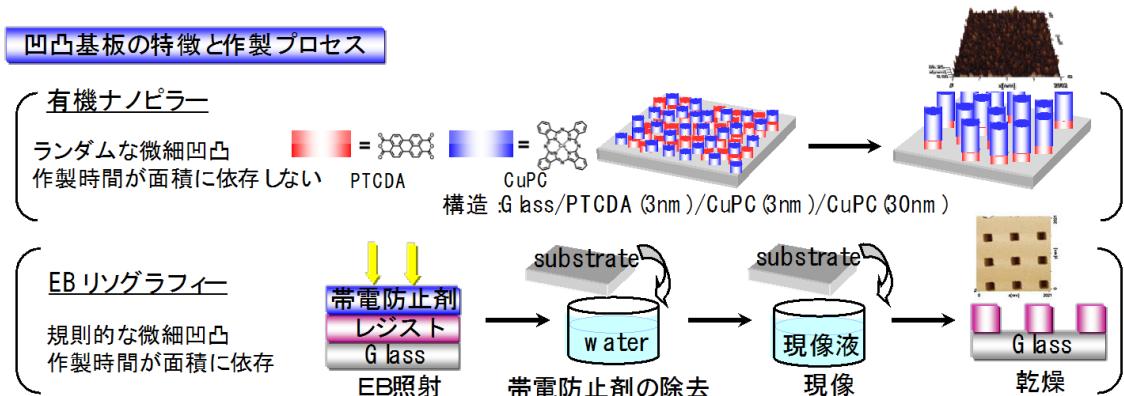
上記ナノ構造を導入しデバイス作製するには通常透明電極基板への有機層の製膜から開始するプロセスとは逆に金属電極への製膜プロセスから開始する必要があり、そのためのプロセス、及び材料開発にも取り組んだ。さらに、TEM 観察により得られた正確な形状を考慮した光学シミュレーションにより、最適なナノ構造を導出し、凹凸ピッチ 720nm の構造を形成することで、目標の 20%を 1.5 倍以上、上回る 31%の光取り出し効率向上を実現した（図①-B.37）。

今後は、この手法を用いることで、有機 EL 照明の発光効率を約 3 割向上で

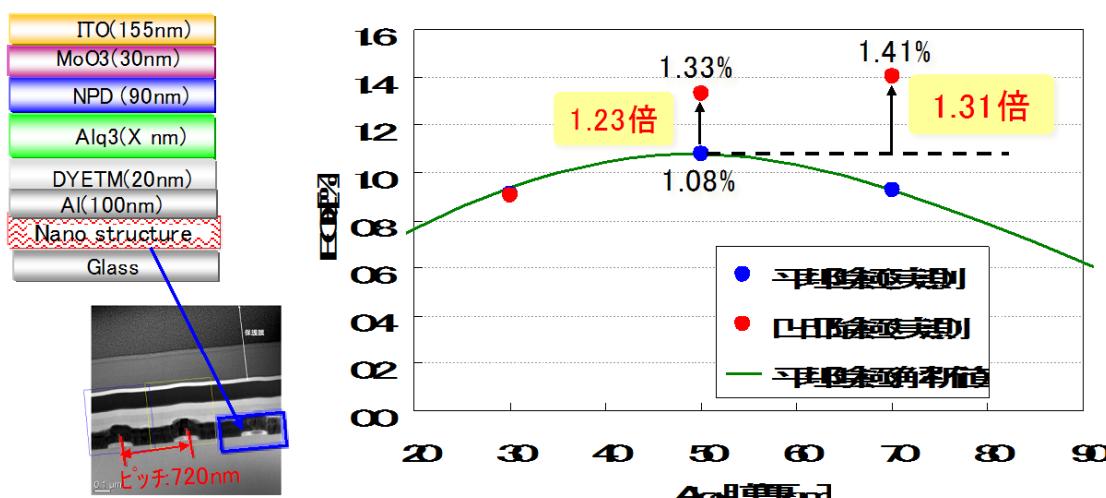
き、同時に 30%の省エネルギーも達成できるため、耐久性の評価を進め次世代の有機EL照明に採用するべく実用化技術開発が推進される予定である。



図①-B.35 有機ELの光取り出し効率と金属電極へのナノ構造導入の効果



図①-B.36 ナノ凹凸基板作製プロセス



図①-B.37 デバイス構造と光り取り出し効率向上31%の達成

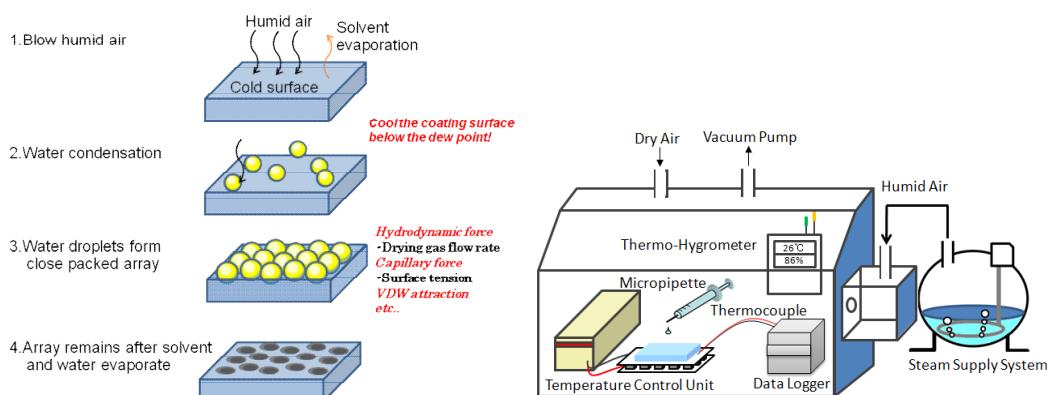
(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

熱電デバイスへのナノポーラス構造の導入により、通常のバルク材料の熱電物性 $ZT=0.6\sim0.8$ を越える性能 $ZT=1.0$ を達成することを目標に設定した。無機熱電半導体としてビスマステルル合金を用い、ナノポーラス構造を持つテンプレートを作製し、その上に無機熱電半導体を蒸着により形成し、テンプレートのナノ構造を活用し、ナノ構造形成を実現する方法を用いた。テンプレートの作製には以下の3種類のアプローチで進めた。尚、ナノ構造の導入による熱電性能の向上には 100nm 以下のポーラス構造が有効であり、これ目標とした。

1) ナノミストにより形成したナノポーラス有機膜をテンプレートとする方法

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、ボアが規則的に配列したポーラス構造が得られるが、図①-B.38 にナノポーラス膜製作プロセスを、図①-B.39 にナノポーラス有機膜生成装置の概要を示す。

有機材料、及びプロセス条件を検討することで最小直径 80 nm のポーラス膜を生成することに成功した。しかし、ポーラス構造の密度が小さく、及び貫通する穴の深さ足らないため、無機材料を蒸着した際に、有効なナノ構造を転写することができなかつた。



図①-B.38 ナノポーラス膜製作プロセス 図①-B.39 ナノポーラス有機膜生成装置

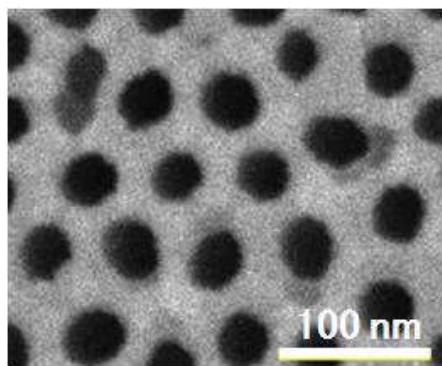
2) ナノポーラスアルミナをテンプレートとする方法

アルミの陽極酸化を利用してテンプレートを作製する方法である。

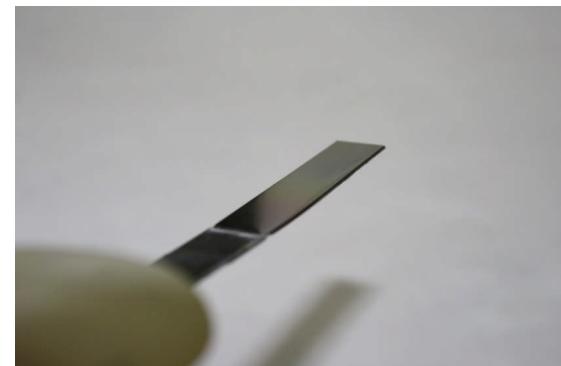
この手法を用いて作製したポーラスアルミナの SEM 像を図①-B.40 に示す。作製条件を制御することで、平均ポーラスサイズ 40 nm、ポーラスの中心間平均

距離 50 nm のポーラス構造が形成された。このテンプレート上に $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 蒸着し膜厚 100 nm の薄膜を形成した（図①-B.41）。このデバイスはナノポーラスアルミナの構造を転写する形で図①-B.42 に示すように、100 nm 以下のポーラス構造をとっており、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率の測定結果から、室温の無次元性能指数 ZT を計算すると 1.87 と世界トップレベルの極めて高い値が得られた。

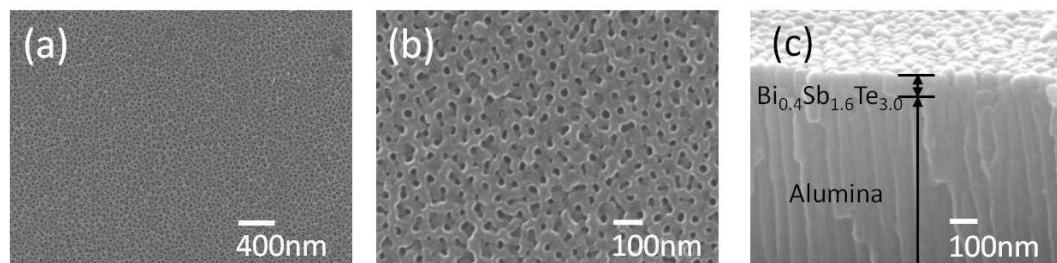
しかし、このアプローチではポーラスアルミナ基板上に作成するため、フレキシブルデバイス化が困難である。また、熱電デバイスの膜厚が 100 nm と薄いため発電量を大きくできないという実用化への課題が残されている。



図①-B.40 ポーラスアルミナ



図①-B.41 p 型 Bi_2Te_3 热電ポーラス薄膜



図①-B.42 ナノポーラス热電薄膜の SEM 画像

3) ブロック・コポリマー (BCP) によるナノポーラス膜をテンプレートとする方法

図①-B.43 に示すように BCP として耐熱性と耐エッチング性を併せ持つ PMA- POSS ユニットを含む PMMA-b-PMAPOSS を用いミクロ相分離膜を形成し、さらに RIE によるエッチングを利用して、図①-B.44 に示すナノポーラス膜を作製した。ナノ構造導入による热電物性の高性能化を行うために、この BCP 相分離膜をマスクとしてポリイミドフィルムをエッチングし、図①-B.45

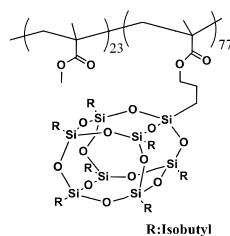
に示すポア径 300~500 nm、ポア深さ 1 μm の高アスペクト比ポーラス膜の作製に成功した。

4) デバイスへの応用

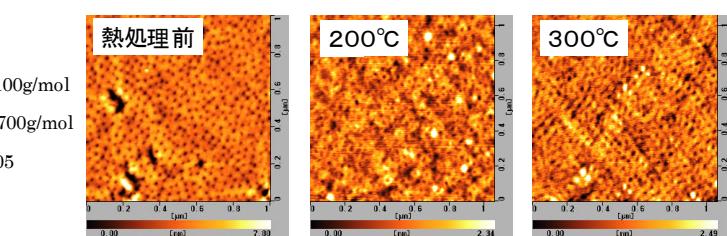
このフィルムをテンプレートとしてアークプラズマ蒸着法で熱電薄膜を成膜すし、p 型で ZT=1.34、n 型で ZT=1.47 とともにバルク材料の 1.5 倍以上の性能指数を達成し、目標である ZT > 1.0 を達成した。

作製した熱電半導体膜を用い、図①-B.46 に示すように熱電デバイスを作製、図①-B.47 に示す検証実験に成功した。

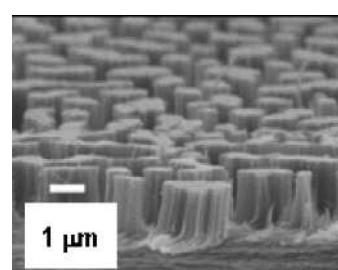
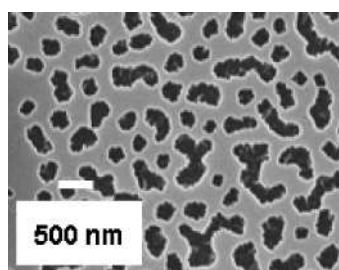
今後はさらに厚膜化、高性能化のための技術開発を進め、図①-B.48 に示すような小型機器への適用から、将来的には汎用のモバイル機器などの補助電源として実用化をめざす。



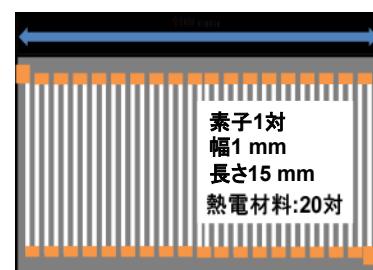
図①-B.43 BCP の構造



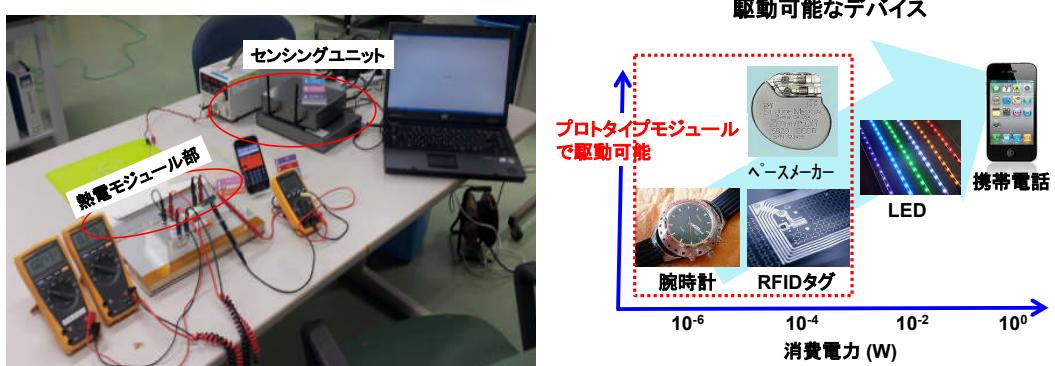
図①-B.44 热処理後 BCP フィルムの AFM 像



図①-B.45 ナノポーラス膜の SEM 画像



図①-B.46 热電デバイス



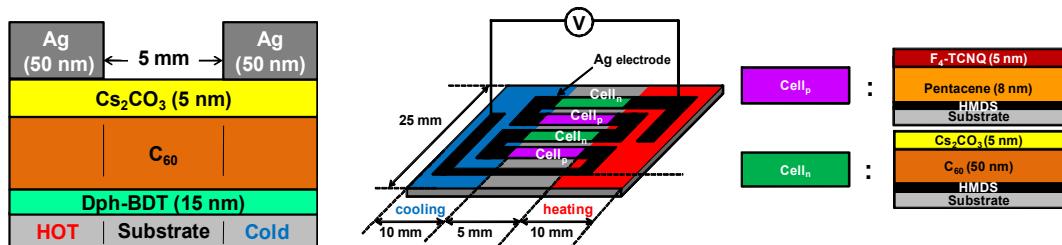
図①-B.47 热電デバイスの実証実験 図①-B.48 想定されるアプリケーション

5) 有機半導体による热電デバイス

有機半導体の新たな応用分野として、フレキシブル有機热電デバイスに着目し、パワーファクターで導電性高分子の5倍の $10 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 以上を目標に、ナノレベルの構造を制御することで高性能化の可能性を検討した。

電荷発生と電荷移動をそれぞれ機能分離する積層デバイスを作製（図①-B.49）、材料の組み合せと膜厚を最適化することで、p型（F₄-TCNQ/P3HT/HMDS）でパワーファクター $20 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を、n型（Cs₂CO₃/C₆₀ / DPh-BDT）パワーファクター $27 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を達成し、従来比で10倍以上の高性能化を実現した。また、図①-B.50に示すようにデバイスへの応用を見据えp-nプロトタイプ热電デバイスを作製し動作確認を行った。

今後は、高性能材料、デバイス構造の研究を進め実用化の可能性を示す。



図①-B.49 有機熱電デバイス 図①-B.50 p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

(1B)-1-1 はじめに¹⁾⁻¹⁷⁾

近年、有機薄膜太陽電池、有機EL、有機電界効果トランジスタなど有機半導体材料を用いたデバイスが注目を集めている。これら有機半導体デバイスは、有機電荷移動錯体や有機光伝導体等の研究成果を基礎として、薄型、軽量性、フレキシブル性など、無機半導体材料を用いたデバイスにはない多くの特徴から活発な研究開発が行われている。有機分子は、本質的に分子内で閉じた物性を持っており、無機半導体におけるバンド構成で示される原子集団全体に広がる物性とは大きく異なる。有機半導体デバイスの多くは、真空蒸着法などの薄膜形成プロセスにより、僅か数百 nm 程度の厚みで構成され、有機半導体デバイスはピンホールのないアモルファス薄膜で作製されるのが一般的である。しかし、アモルファス薄膜の低い移動度、光電特性、極薄膜で用いることによる光学ロスなど解決すべき課題は多く、特性向上のために結晶性向上や配向性制御、また、有機デバイスへの構造体導入による高効率化の検討も行われている。しかし、有機デバイスへの構造体導入においては、有機デバイスがナノスケールで制御された構造であるため、構造体もナノスケールで制御する必要がある。この場合、有機デバイスに適したナノ構造の形成プロセスおよび、ナノ構造体への有機材料充填技術が重要な技術になると考えられる。

有機材料はナノ構造体を形成する自己組織化特性という、特徴的な性質を持つ。実際に有機半導体デバイスの光電特性向上のために、ブロックコポリマーの相分離、混合ポリマーなどによる様々なナノ構造体形成技術が開発されている。しかし、低分子有機半導体材料でのナノ構造体形成に関する報告例は非常に少なく、O. Karthau らがディウェッティング法により *N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine* (TPD) にてドーム形状の構造体形成を報告しているが、その直径は約 2-3 μm と大きく、ナノメートルサイズの構造体形成は報告されていない。そのため、本プロジェクトでは、有機材料の自己組織化特性を利用したナノメートルサイズの構造体形成技術を研究対象の一つとしている。

開発したナノ構造体の応用展開として、ここでは、有機薄膜太陽電池および有機ELへの応用に注目した。まず、有機薄膜太陽電池への応用を述べる。有機薄膜太陽電池は有機材料を用い、真空蒸着、スピンドルコート法、インクジェット法な

どの低コストプロセスで作製される。しかし、実用化のためには 10%を超える高い光電変換効率が必要とされる。近年、高分子型有機薄膜太陽電池をタンデム構造にすることで 10%の効率が報告されているが、ヘテロ接合型の太陽電池は、励起子拡散距離により、活性層の膜厚は 5-30 nm 度に制限される。しかし、バルクヘテロ接合を用いることによって、この問題を解決することが出来る。バルクヘテロ型デバイスは層界面の状態が光電変換効率を決める重要な役割を果たすと考えられる。本研究では、ドナーとアクセプターのブレンド層を導入し、ドナー濃度を最適化することで高効率化を検討した。

次に有機ELへの応用について述べる。有機ELは数十ナノメートルの膜厚を積層した有機薄膜層を電極で挟んだサンドイッチ構造で構成され、電極に電圧を印加することで、有機層から発光を得るデバイスである。有機ELは面発光、高効率、高演色性などの特徴を有することから照明用光源やディスプレイ用光源としての応用展開が期待されている。しかし、有機ELの光取り出し効率（有機層で発生した光が大気に取り出せる割合）は 20%程度であるため、光取り出し効率の向上が求められる。光取り出し効率低下の要因として、電極に光反射性の金属材料が用いられることで、金属表面においてエネルギーが伝搬・損失する現象(表面プラズモン)が上げられる。表面プラズモンによる損失エネルギーを取り出す検討として、金属表面に凹凸構造を配する試みがなされている⁴⁻⁶⁾。本研究では、ナノメートルサイズで制御した構造体を用いた鏡面微細凹凸基板の作製プロセスを開発し、その開発基板を用いて有機ELデバイスの高効率化の検討を行った。

本項目では以下の内容について報告する。要素研究では、主に実証/基板技術研究で行ったナノ構造の太陽電池および有機EL応用の要素技術に関して研究を行った。具体的にはナノマーリングによる有機材料充填、有機ナノピラー構造体の形成と応用、自己組織化单分子 (SAM) 膜合成と充填技術展開およびFET 応用、SAM を用いた低分子有機ナノ構造体形成と太陽電池への応用、ナノグレイン制御による光電変換特性の向上研究などを行った。

実証/基盤技術研究では、アクセプター性材料である C₇₀ に、ドナー性材料を 5wt%で混合させたブレンド層(膜厚 40 nm)からなるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製した。良好な光吸収特性を示す DBP をドナーとして使用した時、5.93%という高い光電変換効率が得られた。ブレンド層の膜厚を最適化したところ、50 nm の時光電変換効率が 6.96%と非常に高い値が得られた。ドナー濃度を変化させたブレンド層について発光スペクトルを観測することで、5wt%のドナーが C₇₀ の励起子のアニヒレーションを防いでいることが示唆された。アクセプター材

料として Single crystal C₇₀ を用いた太陽電池で、光電変換効率 6.96%が得られた。

(項目(1B)-1-a-1、(1B)-1-a-2、(1B)-1-a -3-に相当)

ランダムな構造が作製可能な有機ナノピラーおよび規則的な構造が作製可能な電子線描画法で作製した基板において、構造の作製制御を行い、この微細凹凸構造をテンプレートとした金属薄膜を成膜することで、鏡面微細凹凸基板が作製できることを確認した（項目(1B)-1-a-4 に相当）。作製した鏡面微細凹凸基板上に有機ELを形成し、鏡面微細凹凸基板が陰極の役割を果たし、有機ELデバイスが駆動することを確認した。また、微細凹凸構造および有機EL構造を最適化することで、光取り出し効率が 20%向上することを確認し、従来技術に対して優位性があることを示すことができた（項目(2B)-1-3 に相当）。

(1B)-1-2 要素研究の概要 (H-20-H22)

本項目では有機デバイス応用の基礎技術となるナノ構造形成プロセス、有機材料の充填プロセスに取り組んだ。また、それらを用いたデバイスの作製、特性評価を行った。以下に取り組み概要を示す。

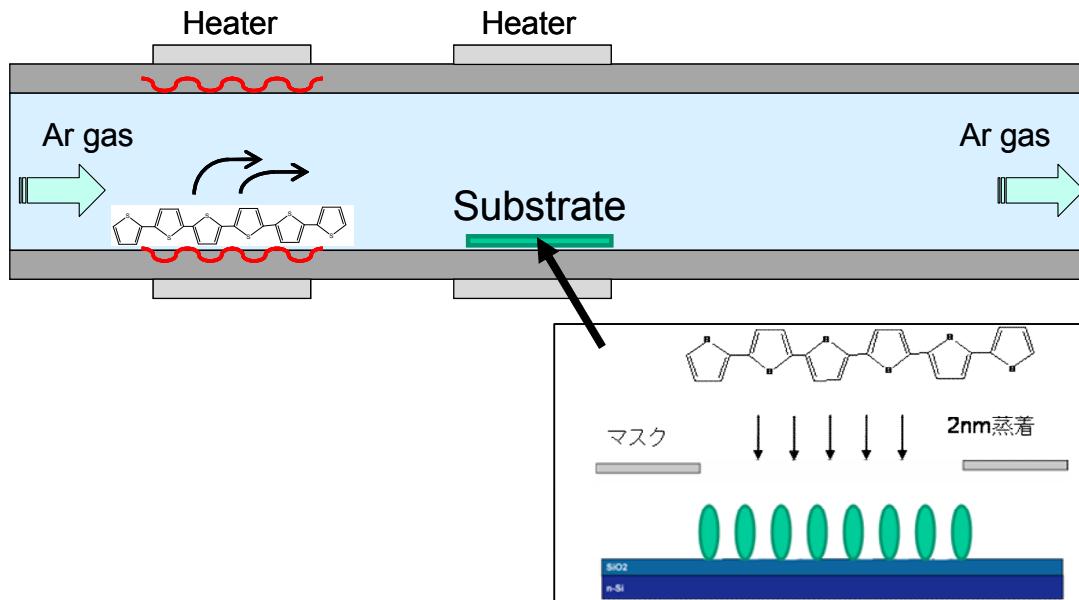
(1B)-1-2-1 ナノマーキングによる有機材料の充填

有機半導体電子デバイスの特性向上の手法として、有機単結晶を用いる研究が注目されている。ボトムコンタクト構造の単結晶 FET は結晶成長をチャネルとなる電極間に選択的に充填する必要があるため、任意の場所で結晶成長させる技術が必要となる。しかし、任意の場所で結晶成長を行う方法が無いことから、ボトムコンタクト構造で単結晶 FET を報告した例は無い。そこで、任意位置への有機充填技術を開発し、ボトムコンタクト構造の単結晶 FET の作成を試みた。

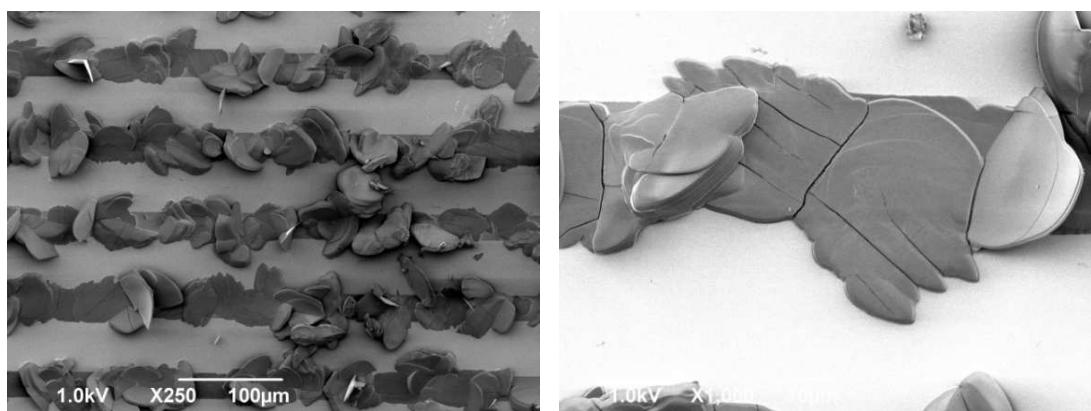
シリコン熱酸化膜を有したシリコン基板およびITO基板にSAM処理を行い、結晶性の薄膜を形成する α -sexithiophene(α -6T)を真空度 4.0×10^{-4} Pa、蒸着速度 0.1 Å/s の条件で、マスクを介して真空蒸着により 2 nm 製膜を行った(ナノマーキング)。以下に詳細を示す。

シリコン基板は、98 %の濃硫酸と 30 %過酸化水素水を体積比 4 対 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。さらに、純水で十分に硫酸を洗い流した後、純水、アセトン、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、SAM 成膜直前には UV/オゾンを 10 分行った。また ITO 基板は、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 分間の超音波洗浄を行い、SAM 成膜直前にはシリコン基板と同様に UV/オゾンを 10 分行った。SAM 膜の成膜方法としては気相反応を用い、70°Cに加熱した HMDS 蒸気に 30 分間曝し、基板表面への化学吸着を用いた。洗浄後の基板表面と純水との接触角はシリコン基板、ITO 基板それぞれ 32.5°、約 45.6°であるが、SAM 処理後の接触角はそれぞれ約 96.8°、約 79.1°となり、HMDS 処理により基板の表面エネルギーが変化したことを確認した。次に、結晶成長 α -6T 素子の形成方法を図①-(1B)-1-a-2-1.1 に示す。ガラス管内にアルゴンを流入し、ガラス管に設置した高温側ヒーター上に材料源として α -6T を設置、低温側ヒーター上に前記洗浄基板を設置することにより、基板上に結晶成長を促進させた。結晶成長条件は、アルゴン流量 50 ml/min、材料源温度 235°C、成長温度 210°Cにて行った。

ナノマーキングにより成長位置を制御した基板上に結晶成長を行うことにより、チャネル長 25 μm のボトムコンタクト FET 電極間の任意の位置への有機充填に成功した(図①-(1B)-1-a-2-1.2)。また結晶成長ボトムコンタクト基板の FET 移動度は、真空蒸着法による FET 移動度と比べ、その値が大きく向上した(図①-(1B)-1-a-2-1.3)。



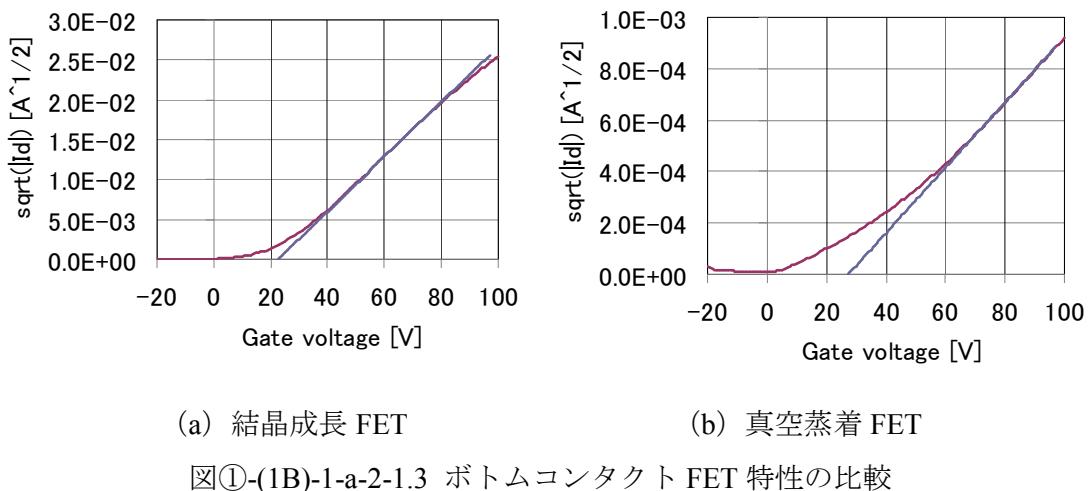
図①-(1B)-1-a-2-1.1 α-6T 結晶成長実験手法



(a) 250 倍

(b) 1000 倍

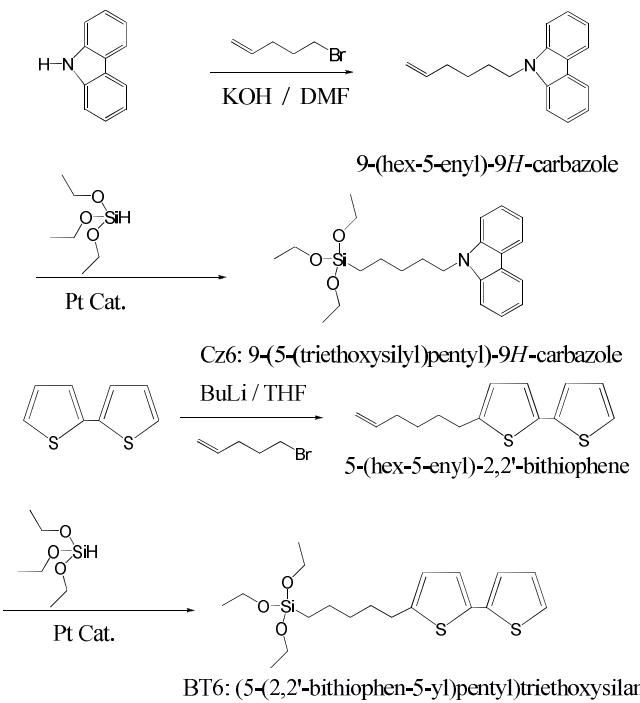
図①-(1B)-1-a-2-1.2 充填密なチャネル部の SEM 像



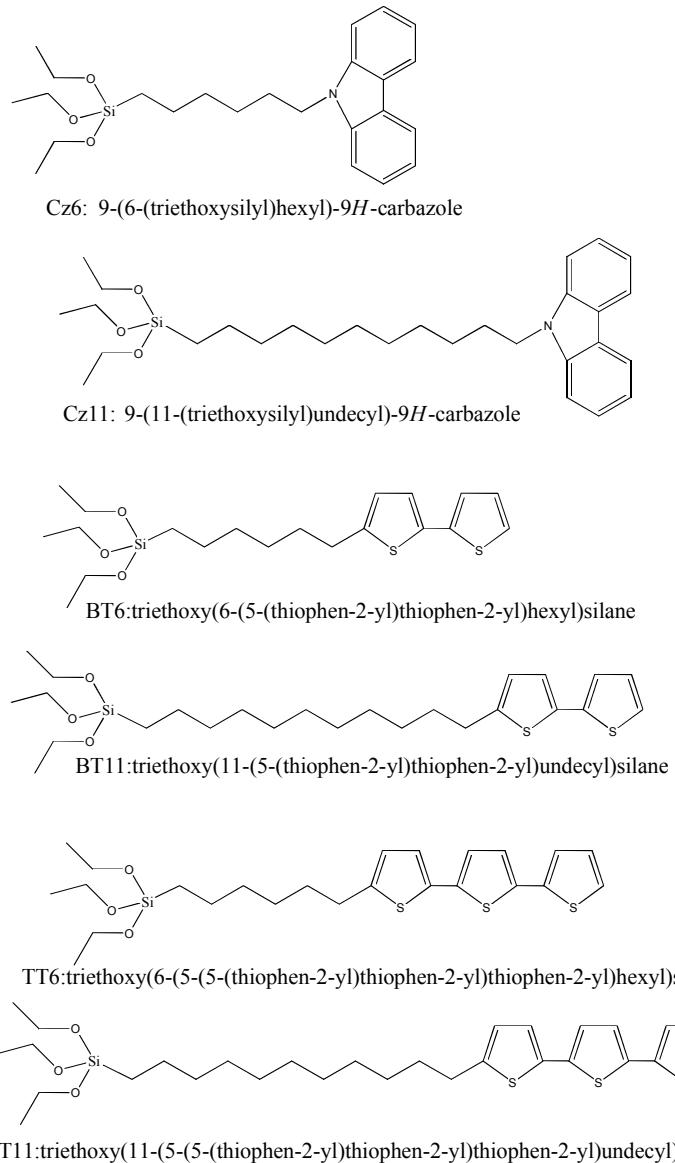
(1B)-1-2-2 自己組織化单分子膜合成と充填技術展開およびFET応用

有機材料を用いたナノ構造の形成には、自己組織化单分子膜（Self-Assembled Monolayer: SAM）を利用したボトムアップ手法を用いることができる。SAM 膜によって表面エネルギーを制御した基板、あるいは構造体に、機能性分子を成膜することによって、機能性分子の配向制御や、選択的配置、固定化、被覆の密度改善を図ることが可能となる。特に、有機半導体を用いた電子デバイスの機能性向上に、SAM による基板の表面エネルギー制御は著しく貢献する。

SAM による表面修飾の検討に用いる材料として、既存の SAM を形成する物質であるヘキサメチルジシラザン（HMDS : Hexamethyldisilazane）、オクタデシルトリエトキシシラン（OTS : Octadecyltrioctoxysilane）を選択し、シリコン基板上への形成を行った。また、カルバゾール、チオフェンを有する機能性 SAM の形成を目的として新規に Cz6、BT6、TT11 を合成し、シリコン基板上へ SAM 膜の形成を行った(図①-(1B)-1-a-2-2.1,2)。一方の分子配向性を評価する材料としては、合成した新規材料であるチオフェン環からなる α -6T (α -sexithiophene) を 50 nm、電極として金を 50 nm 真空蒸着して FET 構造を形成した。分子の配向性を評価する指標として FET 構造での移動度を採用した。



図①-(1B)-1-a-2-2.1 新規 SAM の合成経路 (a) Cz6、(b) BT6

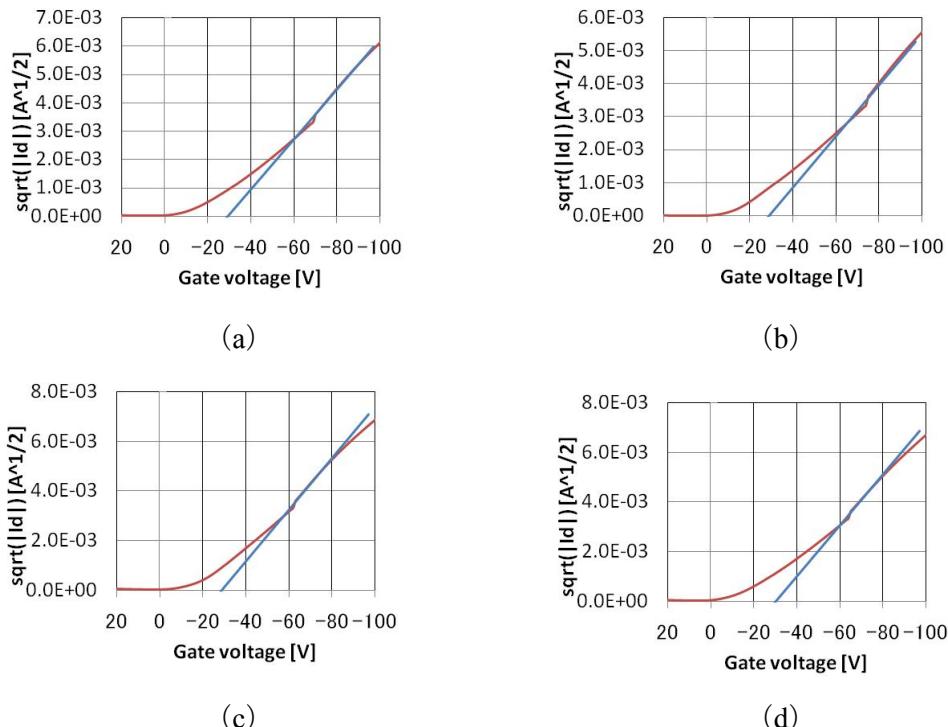


図①-(1b)-1-2-2-2 合成した機能性 SAM の化学式と名称および略称

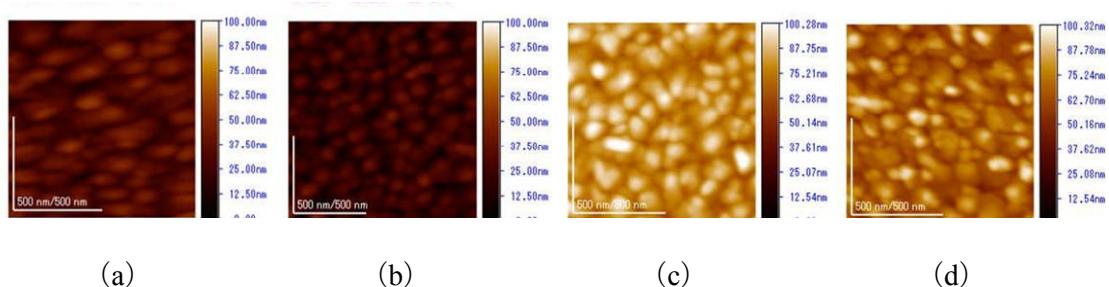
図①-(1B)-1-a-2-2.3 の勾配より、各移動度 (μ) を算出した。その結果、SAM 処理なしで $\mu = 0.033 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、Cz6 処理では $\mu = 0.023 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、BT6 処理では $\mu = 0.029 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、TT11 処理では $\mu = 0.042 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ との値を得た。このように α -6T では、側鎖の長い SAM を用いることで、若干の移動度向上が見られたものと推察される。一方、表面形状においては図①-(1B)-1-a-2-2.4 に示すようにどのグレインもおおよそ 100 nm 程度の大きさで大きな差はなく、本検討において合成した SAM 材料は α -6T の移動度向上に貢献しなかった。SAM 化合物の化学種よりも SAM 膜によって変化した表面エネルギーが移動度向上に寄与するものと考える。

本結果より、有機半導体を用いたトップコンタクト型の FET を作成し移動度と

表面形状の観察することによって、SAM による分子の配向性寄与を評価することができた。FET を作成した際、有機半導体のグレインサイズが大きいほど、移動度が向上する傾向がみられた。自己組織化单分子膜である SAM 膜による基板の表面エネルギー制御によって、その表面に形成される有機薄膜の結晶・配向状態を変化させることができ、またその変化に関し、FET 構造で得られる移動度から評価することが可能となった。



図①-(1B)-1-a-2-2.3 V_g - $(I_d)^{0.5}$ 曲線: (a) SAM 处理なし、(b) Cz6 处理、(c) BT6 处理、(d) TT11 处理.

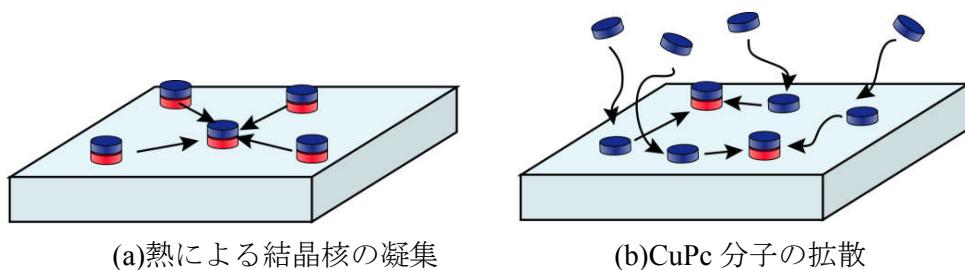


図①-(1B)-1-a-2-2.2 AFM 表面形状像: (a) SAM 处理なし、(b) Cz6 处理、(c) BT6 处理、(d) TT11 处理.

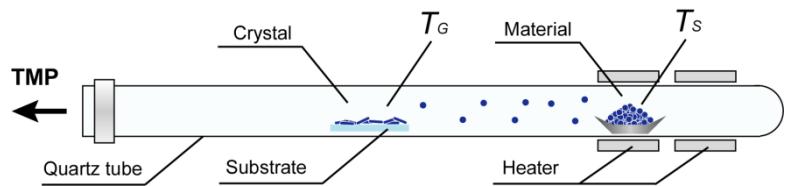
(1B)-1-2-3 有機ナノピラー構造体の形成と応用

有機薄膜太陽電池の活性層はドナー性分子とアクセプター性分子とから形成され、界面面積が大きいほど、光励起による電荷分離種の形成に有利である。本研究では、ドナー・アクセプター界面(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¹⁾⁻³⁾。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、効率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の結晶核を蒸着し、これを用いて結晶成長を行った。この結晶核には copper phthalocyanine (CuPc)を用いた。この材料はドナー性材料であり、針状結晶を形成することから、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)層に積層させることによって、基板に対して平行に配向することが知られており⁴⁾、この性質を利用して、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)-1-a-2-3.1)。ガラス基板上に真空蒸着法により 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、~ 1×10^{-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①-(1B)-1-a-2-3.2 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。

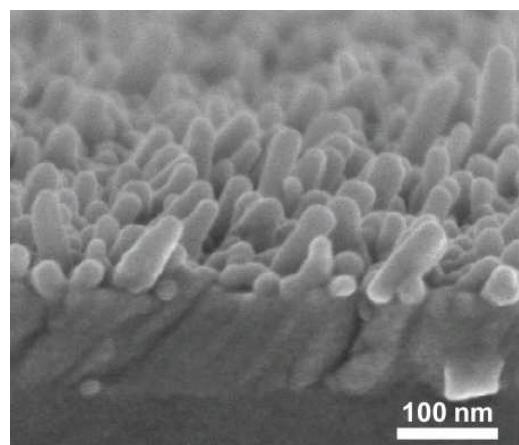


図①-(1B)-1-a-2-3.1 結晶成長の概略図

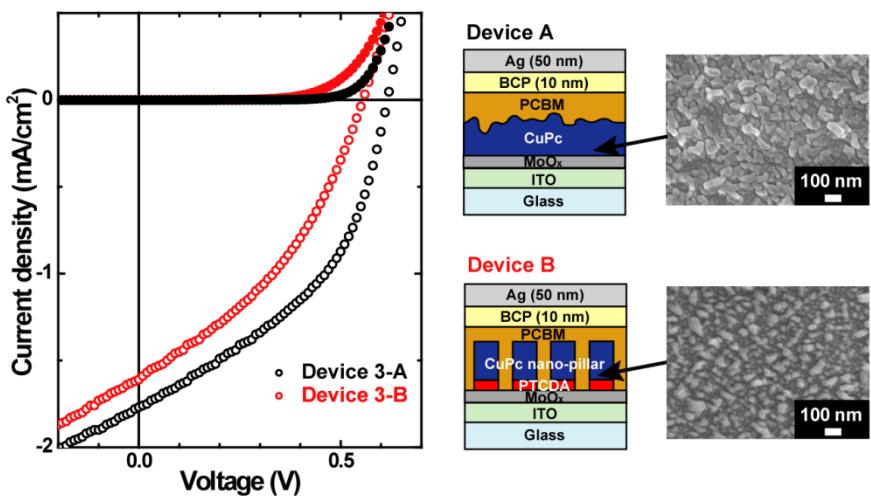


図①-(1B)-1-a-2-3.2 結晶成長装置の概略図

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、高密度かつ直径 30 nm 程度、100 nm 以下の長さのピラー構造を得た(図①-(1B)-1-a-2-3.3)。この構造を有機太陽電池へと応用したところ、デバイスの駆動を確認した。ただし、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(図①-(1B)-1-a-2-3.4、表①-(1B)-1-a-2-3.1)。これは、断面の SEM 像からも明らかなようにピラーが低密度であることや、長さが不均一であることにより、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つたためであると考えられる。



図①-(1B)-1-a-2-3.3 CuPc ナノピラー構造の断面 SEM 像



図①-(1B)-1-a-2-3.4 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)-1-a-2-3.1 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 (%)
ピラーなし	-1.77	0.61	0.43	0.47
ピラーあり	-1.61	0.56	0.37	0.33

(1B)-1-2-4 自己組織化単分子を用いた低分子有機ナノ構造体形成と太陽電池への応用

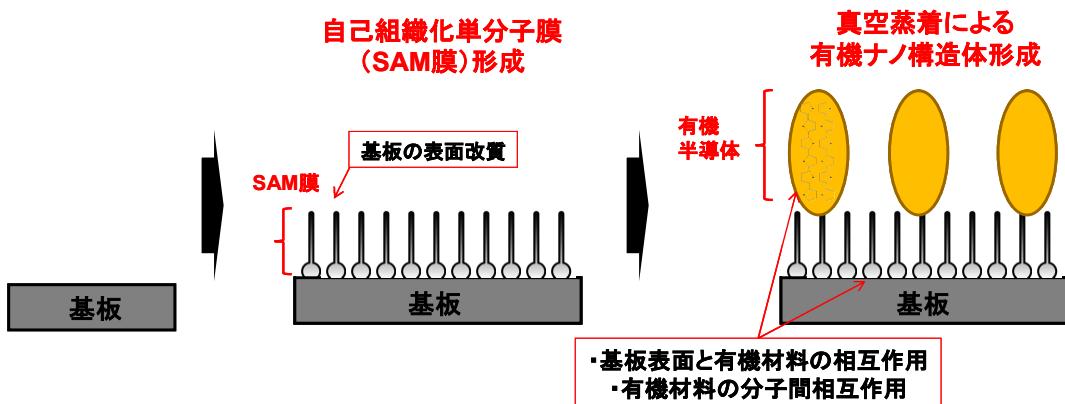
本稿では、基板と成膜する有機材料との間の相互作用を SAM 处理で制御できることを利用し、簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法により、有機ナノ構造体を自己組織的に形成する手法について検討した。ナノ構造体の作成概要を図①-(1B)-1-a-2-4.1 に示す。HMDS を 70°C で加熱した飽和雰囲気中に、Si 基板を 30 分間曝露することにより SAM を作製した。真空蒸着条件 4.0×10^{-4} Pa の真空度のもと、水晶振動子により測定した 0.01 nm/s の蒸着速度で有機薄膜を成膜した。

HMDS 处理有無における TPD 膜(10nm)の表面形状像 (atomic force microscope(AFM)像、スケール : $2 \mu m \times 2 \mu m$) を図①-(1B)-1-a-2-4.2 に示す。HMDS 未処理基板では、平均径約 $0.5 \mu m$ の大きなドーム状のドットが形成され、ドットが部分的に繋がっている様子が確認できた。一方、HMDS 処理基板においては、平均径約 150 nm、高さ約 60 nm、アスペクト比 (高さ:径) 約 1:3 のドーム状で、個々に独立した密度の高いドットの形成が見られた。SAM により表面修飾した基板と簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法を用いることで、直径が

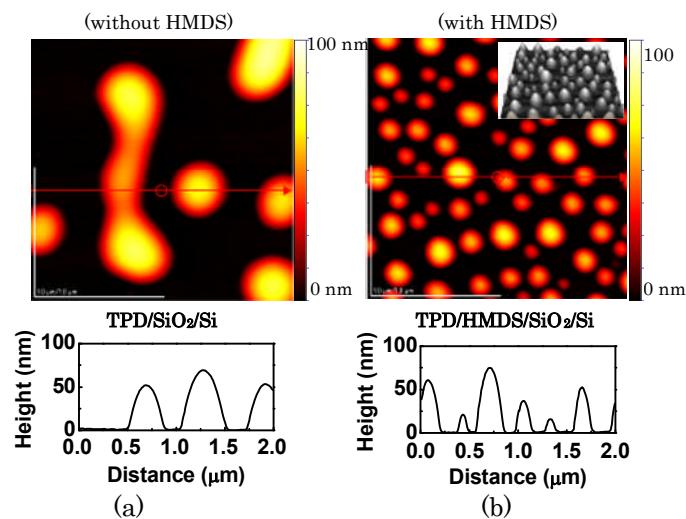
100 nm 以下の低分子有機ナノ構造体を形成する手法を見出した。

次に、有機ナノ構造体の有機半導体デバイス応用として、ナノドット構造を下地層として導入した有機薄膜太陽電池の作製を行った。デバイスは ITO 基板上に、真空蒸着法により低分子有機半導体の極薄膜層として 5 nm の Pentacene 薄膜、 α -6T 薄膜、TPD 薄膜を形成した。さらに、p 型有機半導体材料として 40 nm の Copper phthalocyanine (CuPc) 薄膜、n 型有機半導体材料として 30 nm の Fullerene(C_{60})薄膜を形成し、ホールブロッキング層として Bathocuproine (BCP)、陰極に Ag を用いた低分子ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製した。光電流の測定は、AM1.5G、100mW/cm² の疑似太陽光照射下で行った。図①-(1B)-1-a-2-4.3 中の(a)にナノドット導入有機薄膜太陽電池の素子構成を示す。

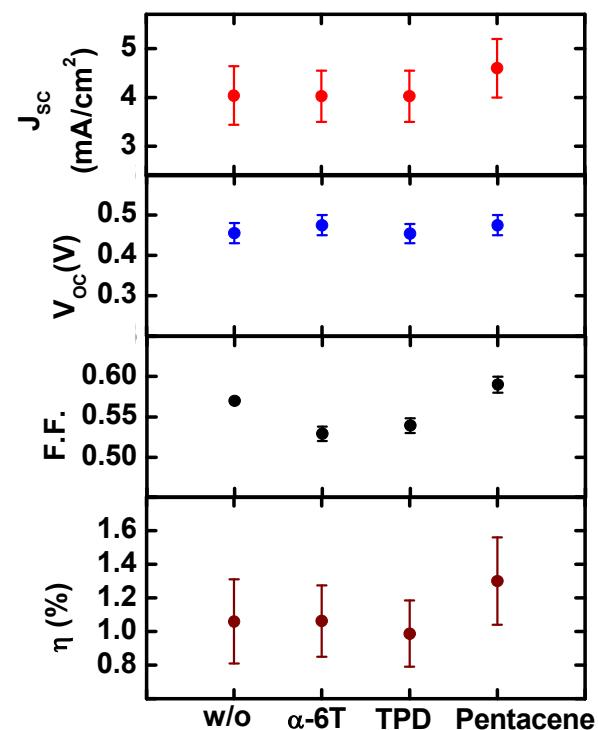
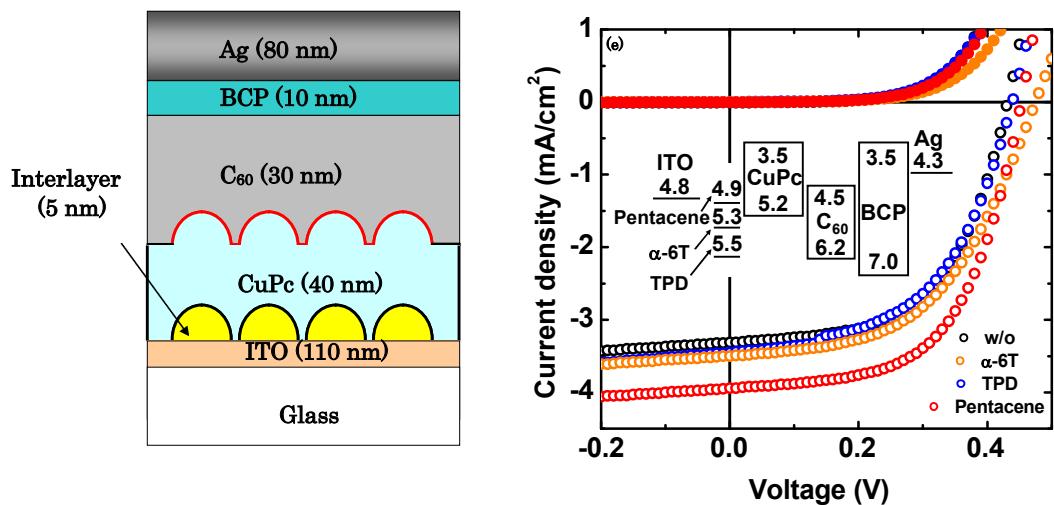
ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響を図①-(1B)-1-a-2-4.3 の(b)、図①-(1B)-1-a-2-4.4 に示す。下地層を形成せずに作製した有機薄膜太陽電池の変換効率が 0.81 %であるのに対し、ペンタセンを下地層として導入したデバイスでは効率が向上し、 α -6T の導入では効率の変化は小さく、TPD では効率が低下することが確認できた。また、ペンタセン導入素子については、その変換効率は 1.04 %であり、効率が 20% 向上していた。下地層が CuPc の配向特性に与える影響を図①-(1B)-1-a-2-4.5 に示す。下地層がない CuPc/ITO/Glass 基板において、 $2\theta = 7.02^\circ$ に CuPc の β (001) に相当するピークが得られた。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、ペンタセン下地層を用いた場合はこのピーク強度は弱くなり、 $2\theta = 26.7^\circ, 27.67^\circ$ に新たなピークが得られた。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、ペンタセン下地層を用いることで CuPc の配向が基板に対して垂直方向から平行方向に変化していることが確認できた。

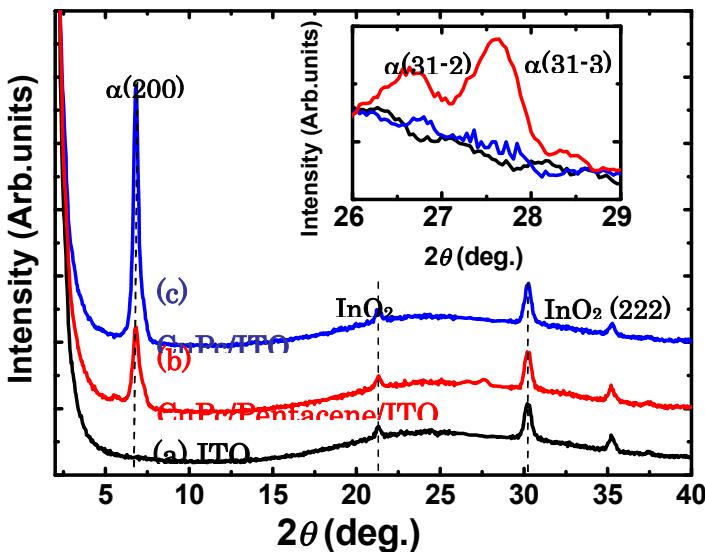


図①-(1B)-1-a-2-4.1 ナノ構造体形成手法の概念図



図①-(1B)-1-a-2-4.2 本手法を適用した TPD 膜と Pentacene 膜の表面形状像
(TPD 膜厚 : a=10nm、 b=50~100nm)





図①-(1B)-1-a-2-4.5 下地層導入が CuPc 配向特性に与える影響

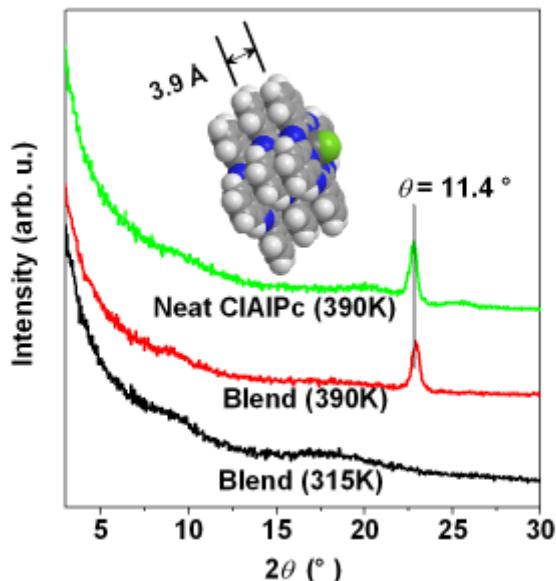
(1B)-1-2-5 ナノグレイン制御による光電変換特性の向上

有機太陽電池の実用を可能にするためには、新規材料の開発もさることながら、有機太陽電池内部構造に創意工夫を施し、さらなる変換効率向上を図るプロセス技術が重要になってくるものと考えられる。そこで本項では、有機高次構造形成プロセス技術の応用の一環として、ナノグレイン制御による有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上の検討を行った。具体的には、低分子バルクヘテロ型有機太陽電池を試作し、バルクヘテロ層（光電変換層）材料の真空蒸着プロセス中における基板温度をコントロールすることで、バルクヘテロ層中に高次ナノグレインを形成することに成功した(図①-(1B)-1-a-2-5.1)。

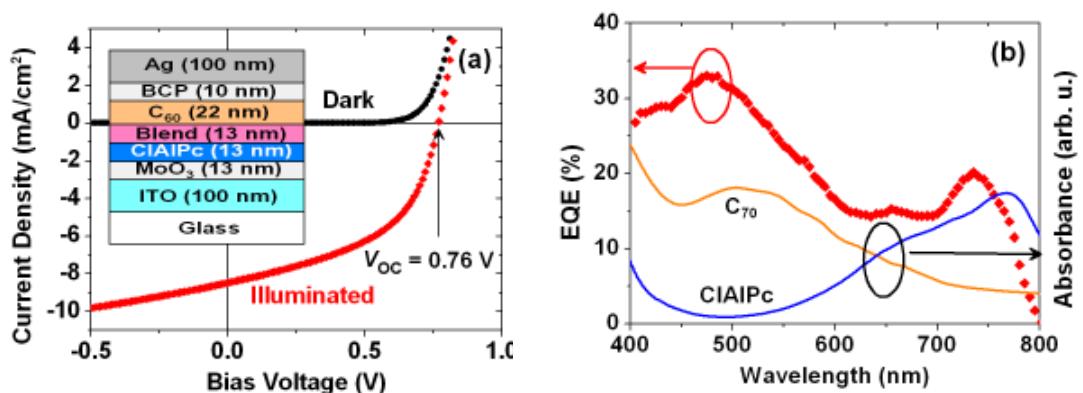
低分子バルクヘテロ層を構成するアクセプターおよびドナー材料としてフラーレン C_{70} (以下 C_{70}) とフタロシアニンクロロアルミニウム (以下 ClAlPc) をそれぞれ用いた。 C_{70} は C_{60} と比べ、より幅広い吸収スペクトルを持っており、バルクヘテロ層においてより多くの励起子が生成され、大きな短絡電流密度 (J_{SC}) が得られることが期待される。また、ドナーとして ClAlPc を用いた主な理由は深い HOMO 準位にあり、これにより高い開放電圧 (V_{OC}) が期待できる。

低分子バルクヘテロ有機薄膜太陽電池構成と基本特性を図①-(1B)-1-a-2-5.2 に高次構造制御技術を用いた光電変換性能を図①-(1B)-1-a-2-5.3 に示す。この結果から低分子有機薄膜太陽電池において、高次構造制御によりその光電変換性能を向上

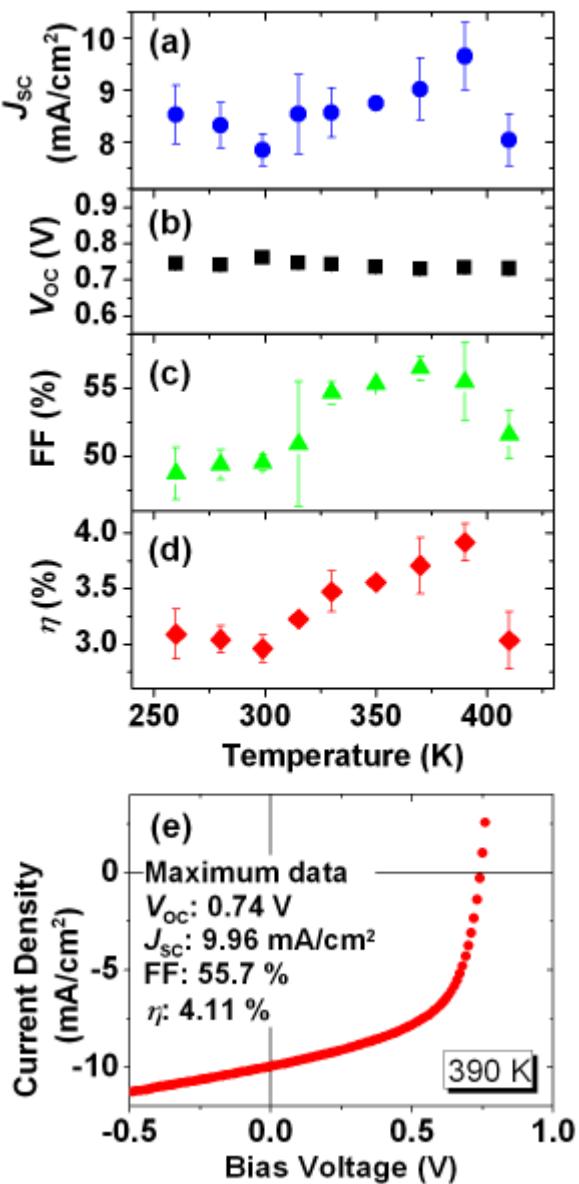
させることが可能なことが分かる。バルクヘテロ層 ClAlPc のナノグレイン成長は作製時の基板温度によって制御可能であり、390 K で作製したバルクヘテロ有機薄膜太陽電池では、最大で 4.1% の変換効率が得られ、ナノグレイン構造を有しない場合に比べ 32% の光電変換特性の向上が確認された。



図①-(1B)-1-a-2-5.1 室温 (315 K) と高温 (390 K)で作製した有機層の X 線回折 (In-Plane)



図①-(1B)-1-a-2-5.2 低分子バルクヘテロ有機太陽電池構成と基本特性：(A)室温作製デバイスの電流電圧特性およびデバイス構成図(b) 同デバイスの外部量子効率およびC₇₀とClAlPc材料単層膜の吸収スペクトル



図①-(1B)-1-a-2-5.3 バルクヘテロ有機太陽電池の光电変換特性と蒸着時基板温度との関係 (a) J_{sc} (b) V_{oc} (c) フィルファクター (d) 変換効率 (e) 390 K で作製した素子の電流電圧特性

(1B)-1-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

(1B)-1-3-1 高効率なバルクヘテロ接合太陽電池の作製と評価¹⁸⁾⁻³¹⁾

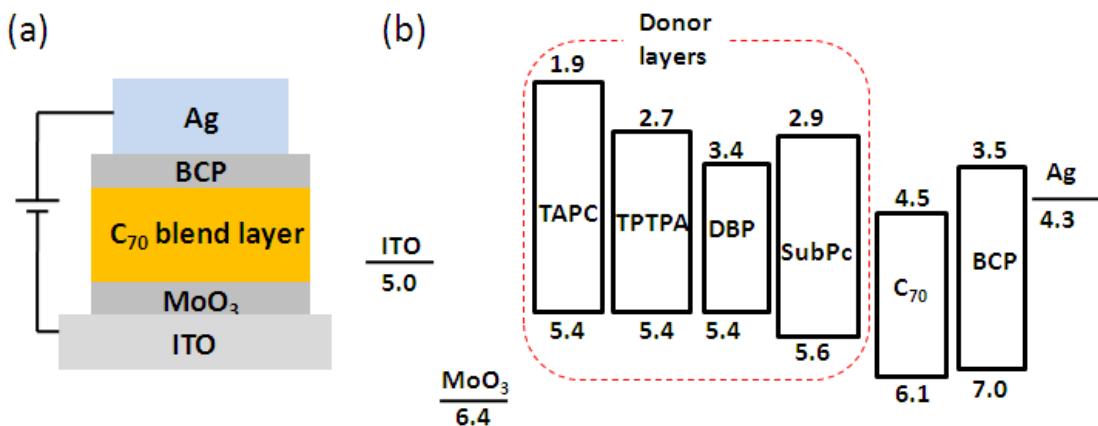
(成果達成票の項目(1B)-1-a-1、項目(1B)-1-a-2、項目(1B)-1-a-3に相当)

有機低分子、あるいはポリマーを用いた有機薄膜太陽電池(OPV)は、真空蒸着法やスピンドルコートィング、インクジェット等によって、比較的低温かつ低成本で、作製可能であると言われている。光電変換効率(η_{PCE})10%を達成することが、実用化には必要であるとされている。ポリマー系 OPV では、単セル構造で 8%、タンデムセル構造で 10%をこえる η_{PCE} が報告されている。有機小分子を用いた平面ヘテロ接合型 (PHJ) 有機薄膜太陽電池では、励起子拡散長の制限から、活性層の厚みの制限が 5-30 nm とされている。これに対し、バルクヘテロ接合型 (BHJ) 有機薄膜太陽電池では、ドナー分子は 15~50%の濃度でアクセプター分子とブレンドされ、対応する平面ヘテロ接合型 (PHJ) 有機薄膜太陽電池と比べて光電変換効率がある程度上昇する。近年、C. W. Tang らが、バルクヘテロ接合型 (BHJ) の有機薄膜太陽電池 (OPV) のドナー濃度を通常より低くして、アクセプターである C₆₀ や C₇₀ の層と陽極バッファ層である MoO₃ の間にショットキー接合を形成することで、 η_{PCE} が 5.23%にまで向上したことを報告している。有機薄膜太陽電池材料の一つであるテトラフェニルジベンゾペリフランセン (DBP) は、2009 年に PHJ デバイスのドナー材料として報告され、 $\eta_{PCE} = 3.6\%$ を達成した優れた材料である。平面型の分子である DBP は、アモルファス薄膜中で基板に対して水平に配向することで、薄膜でも高い吸収能を持つことができる。薄膜中における水平配向のように、有機分子がナノサイズで構造的特徴を持って配列することによって、有機薄膜太陽電池の η_{PCE} を 8%に到達させることを最終目標として、研究を実施した。具体的には、DBP をはじめとする様々なドナーを、5%の濃度でアクセプターとブレンドした太陽電池を作製し、デバイスの性能評価を行った。

a. ショットキー接合型 BHJ 太陽電池の高効率化

アクセプターとして C₇₀ を用い、ドナー材料として TPTPA、DBP、TAPC、SubPc をそれぞれ 5%でブレンドした BHJ 太陽電池を作製した。デバイス構造は、ITO/MoO₃(5 nm)/ 5% donor: 95% C₇₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Ag であり、陽極バッファ層として MoO₃、陰極バッファ層としてバソクプロイン (BCP) を使用した。ショットキー接合を利用した BHJ 太陽電池の概念図、及び使用したドナー分子と C₇₀ のエネルギー準位図を図①-(1B)-1-a-3-1.1 に示す。HOMO の値

は 5.4-5.6 eV であり、最も深い HOMO を持つ SubPc を使用することで、高い開放電圧 (Voc) が得られると期待できる。TPTPA、DBP、TAPC は、HOMO レベルが 5.4 eV と同一であるが、DBP は 615 nm 周辺に強い吸収帯を持ち、TPTPA と DBP はアモルファス薄膜中で水平に配向する性質があることから、TPTPA と DBP を使用した太陽電池は、TAPC を使用した電池より高い効率を示すと期待される。



図①-(1B)-1-a-3-1.1 ショットキー接合を利用した BHJ 太陽電池の模式図(a)とドナー材料と C₇₀ のエネルギーダイアグラム(b)

図①-(1B)-1-a-3-1.2 に室温で作製した太陽電池の電流密度-電圧(J-V)特性と IPCE スペクトルを示す。作製した太陽電池の特性を表①-(1B)-1a-3-1.1 に示す。ドナーを 5% の濃度でアクセプターにブレンドすることによって、J_{sc} が 9.5~12.09 mA/cm²、Voc が 0.88~1.11 V とそれぞれ高い値を得ることができた。作製した BHJ 太陽電池中では、MoO₃ とブレンド層の C₇₀ がショットキー接合しているため、MoO₃ の深い HOMO レベルによって、高い Voc が得られたと考えられる。あるいは、MoO₃ がドナーとのエネルギー障壁を和らげ、HOMO と LUMO のギャップが大きくなったりとも、影響している可能性がある。

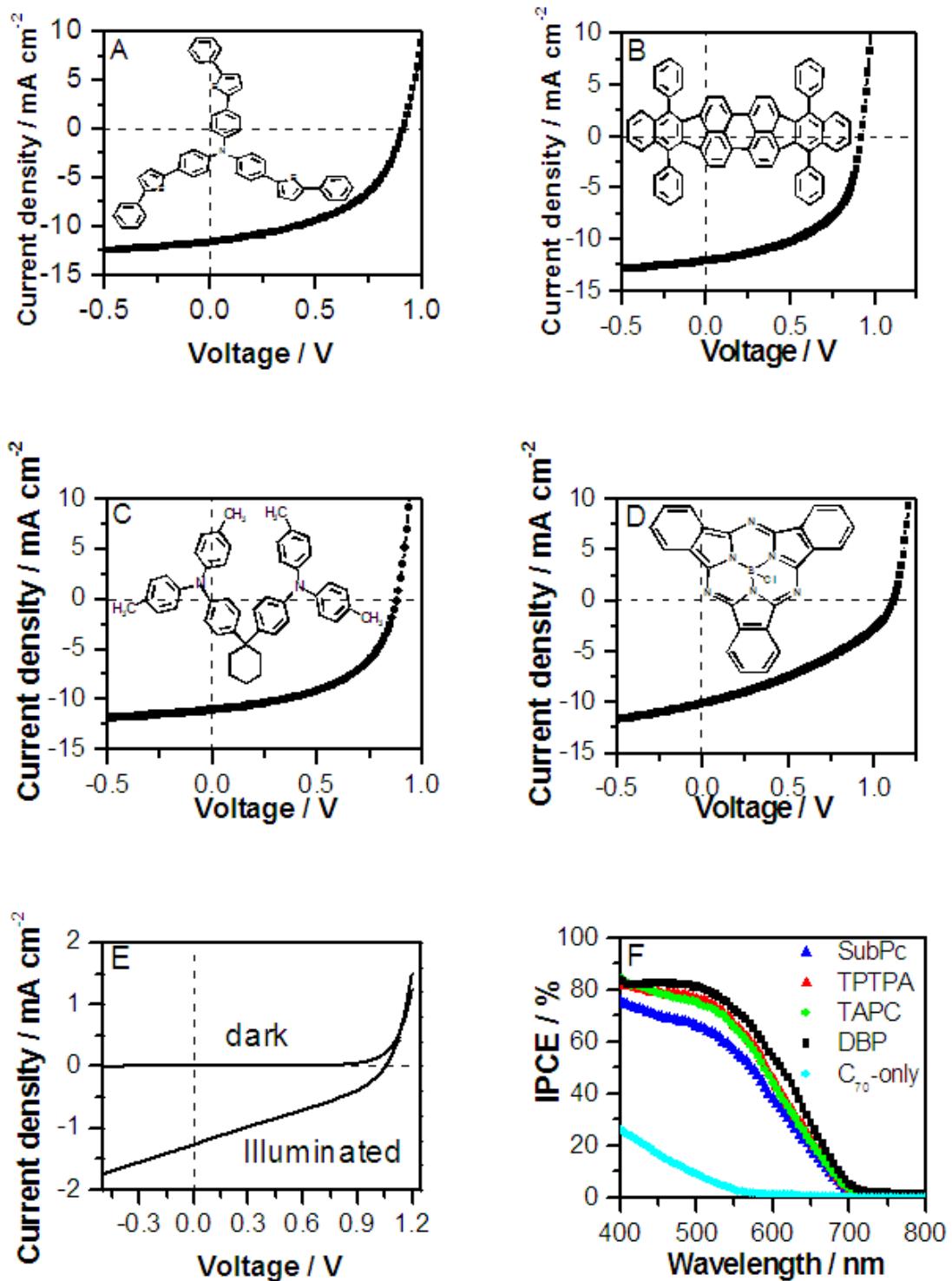
TAPC を使用した BHJ 太陽電池の η_{PCE} は 5.04% であり、M. L. Zhang と C. W. Tang らの結果である 5.23% と同等のパフォーマンスを再現できている。TAPC が可視域に吸収を持たないにも関わらず、良好なパフォーマンスを示しているのは、TAPC の高いホール移動度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) によるものであると考えられる。TPTPA のホール移動度は TAPC と同程度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) であるが、420 nm 付近に吸収体を持ち、分子が有機薄膜中で水平に配向することか

ら、より多くの光を吸収することができるので、TAPC よりも高い η_{PCE} が得られている。DBP は移動度が低いにもかかわらず($8.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、615 nm 付近に強い吸収帯を持ち、有機薄膜中で水平に配向することから、5.93%と最も高い η_{PCE} が得られたと考えられる。

対象デバイスとして、C₇₀のみを使用した太陽電池を作製した(図①-(1B)-1-a-3-1.1、図①-(1B)-1-a-3-1.2)。太陽電池の特性は、報告されている C₆₀ を用いた太陽電池と同等の性能であった。いずれのドナーの吸収帯も C₇₀ の吸収と重なっているため、IPCE スペクトルはドナー成分と関係なく、C₇₀ の吸収スペクトルと似た形状である。C₇₀ の吸収ピークである 490 nmにおいて、IPCE は C₇₀ のみを使用した太陽電池では約 10%であるが、DBP を使用した太陽電池では、83%であった。配向性を示し、可視域で強い吸収を示す DBP をショットキー接合型 BHJ 太陽電池のドナーとして使用したことで、最も高いパフォーマンスを得ることができた。

表①-(1B)-1a-3-1.1 作製した太陽電池の特性

Donor	Jsc (mA/cm ²)	Voc(V)	FF	η_{PCE} (%)
SubPc	9.5	1.11	0.371	3.90
DBP	12.1	0.92	0.533	5.93
TPTPA	11.6	0.91	0.496	5.23
TAPC	11.1	0.88	0.518	5.04
C ₇₀ -only	1.28	1.05	0.325	0.43

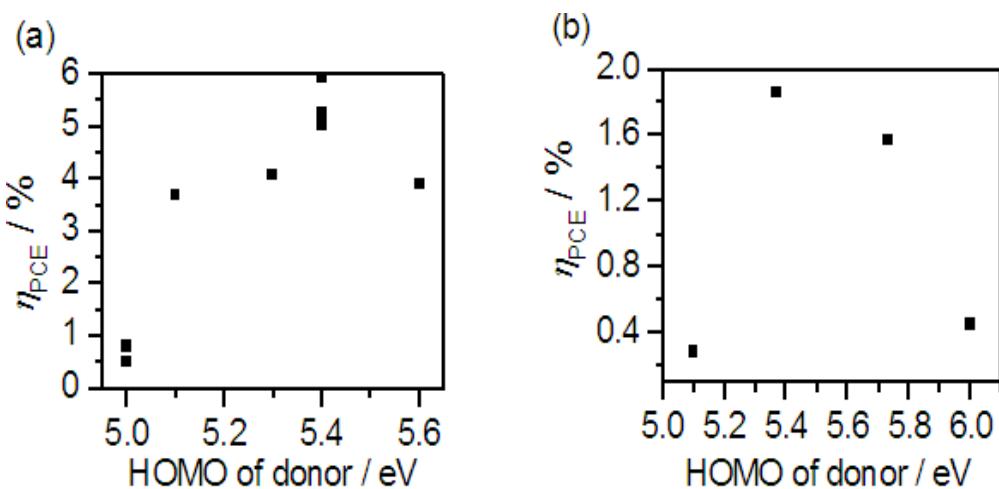


図①-(1B)-1-a-3-1.2 作製した BHJ 太陽電池の J-V プロット: (A)TPTPA、(B)DBP、(C)TAPC、(D)SubPc、(E)ドナー無し、(F)各種太陽電池の IPCE スペクトル

b. ショットキー接合型バルクヘテロ接合型太陽電池の汎用性の評価

BHJ 太陽電池の高効率化に対する、ショットキー接合の汎用性を調べる目

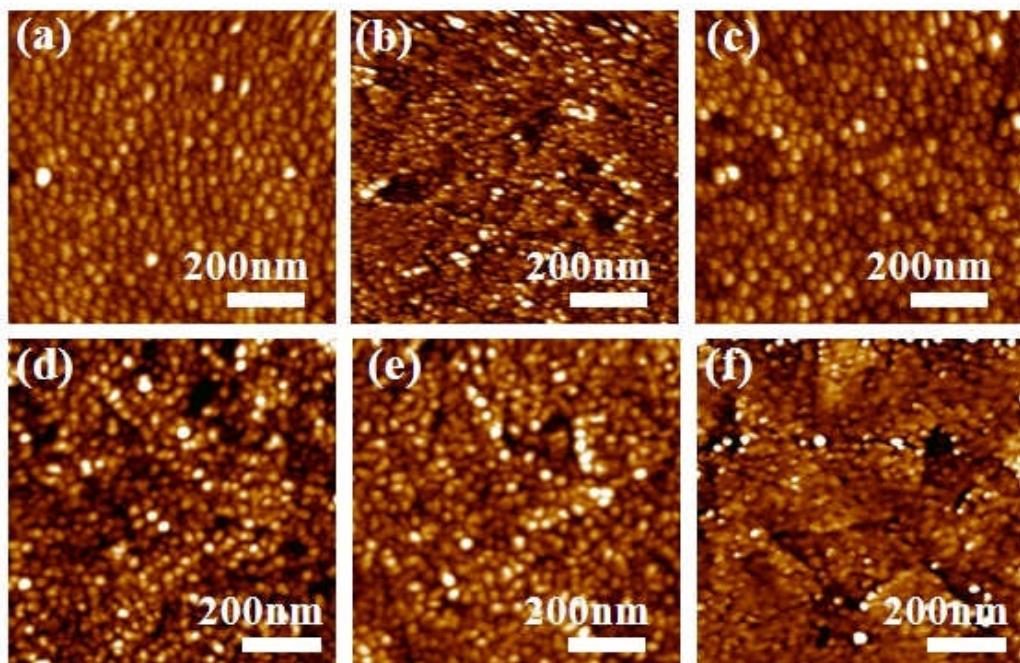
的で、ドナー材料として AlClPc、CuPc、ペンタセンをそれぞれ 5%の濃度で C₇₀にブレンドした、BHJ 太陽電池を作製した。AlClPc (HOMO 5.3 eV)を使用した BHJ 太陽電池は 4.0%以上の高いη_{PCE}を得ることができた。しかし、CuPc とペンタセンを使用した BHJ 太陽電池は 1.0%よりも低いη_{PCE}しか得られず、通常の BHJ 太陽電池よりもむしろパフォーマンスが低かった。ドナー材料の HOMO レベルと η_{PCE} の相関を調べるため、OLED に使用される材料である m-MTADATA、CBP、BSB-Cz、BT-DDP を使用した太陽電池を作製した。ドナーを 5%で C₇₀にブレンドし太陽電池のη_{PCE}と HOMO レベルの相関を、図①-(1B)-1-a-3-1.3 に示す。太陽電池、OLED いずれに使用される材料でも、HOMO レベルが 5.4 eV の時、最大のη_{PCE}が得られた。HOMO レベルが 6.0 eV (CBP)と深すぎたり、5.0 eV (CuPc, m-MTADATA, pentacene) と浅すぎたりする場合、η_{PCE}の値は低かった。



図①-(1B)-1-a-3-1.3 ドナーの HOMO レベルと η_{PCE} の相関、(a) 太陽電池ドナー材料 (b) OLED に使用される材料

図①-(1B)-1-a-3-1.4 に ITO/MoO₃(5nm)/5% donor: 95%C₇₀(40nm)と積層させた薄膜と、ITO/MoO₃(5nm)/C₇₀(40nm)と積層させた薄膜の AFM 画像を示す。C₇₀ は MoO₃ 薄膜上に均一で 20~25 nm のグレインを形成していた。TPTPA、DBP、TAPC、SubPc のブレンド薄膜では、20~30 nm のグレインの形成が観測された。C₇₀ は、バルクヘテロ層中の濃度が 50%以上になると、小さなグレインを形成することが報告されている。いずれの薄膜も、ブレンド薄膜に C₇₀ が 90%以上の濃度で含有されているので、ブレンド薄膜上で C₇₀ の小さなグレインが観測されている。TAPC ブレンド層では、他の薄膜に対してより小さなグレインが

観測されていることから、より平面性の高い薄膜が形成されていると考えられる。C₇₀の薄膜は、2.5%でDBPをブレンドした薄膜とモルフォロジーが近いことから、少量のDBPがC₇₀の隙間を埋めていると考えられる。表面のラフネスは、5%のDBP、40%のDBPをブレンドした層でそれぞれ、2.79 nmと1.77 nmである。このことから、40%のDBPをブレンドした薄膜は、5%のDBPをブレンドした薄膜よりもランダムな構造をしていると示唆される。



図①-(1B)-1-a-3-1.4 ブレンド層(40 nm)のAFM像: (a) 5% DBP, (b) 5% TAPC, and (c) 5% SubPc, (d) neat C₇₀, (e) 2.5% DBP blend layer and (f) 40% DBP blend layer.

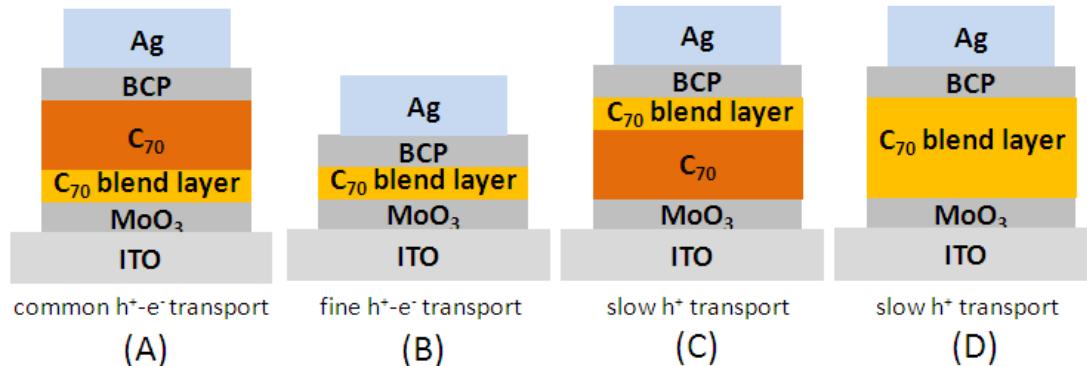
c. 性能向上のメカニズム検討

ショットキー接合型 BHJ 太陽電池を作製した際、最も高い η_{PCE} を与えたDBPは、規則性を持った細長いストライプを形成していた。観測されたストライプ幅は28.6-40 nmで、ストライプの高さは7.4-12.1 nmである。周期的なテクスチャの形成は、蒸着速度とドナー分子間の相互作用に依存していると思われる。TPTPAとTAPCは指向性を持って結晶が成長することで、フィルム上にストライプ状の構造を形成したと思われる。SubPcは交差するストライプのテクスチャを示しており、正孔輸送チャネルが一次元ではなくなるため、FFを小さくしてしまっていると考えられる。

図①-(1B)-1-a-3-1.5 に、DBPをドナーとした様々なデバイス構造のショット

キー接合型 BHJ 太陽電池の概略図を示す。J-V デバイスの特性を表①-(1B)-1-a-3-1.2 に示す。デバイス C は、Voc は 0.95 V と大きく、FF と Jsc がそれぞれ低い値であり、 η_{PCE} は 0.51% であった。デバイス A と B は、高い FF および Jsc を与え、 η_{PCE} はそれぞれのデバイスで 3.24% と 1.98% であった。デバイス B と比較して、デバイス A はブレンド層と C₇₀ 層の界面でも電荷分離を起こすことができるため、高い Jsc が得られたと考えられる。デバイス C の Jsc が低いのは、C₇₀ の正孔輸送性が乏しいためである。C₇₀ のみのデバイス D とデバイス C の性能が同程度であるので、デバイス C ではブレンド層は有効に働いていないと考えられる。

ブレンド層内で DBP と C₇₀ はそれぞれ正孔と電子の輸送チャネルを形成し、C₇₀ とブレンド層界面で電荷分離を起こすことができたデバイス A で最も高い Jsc を得ることができた。



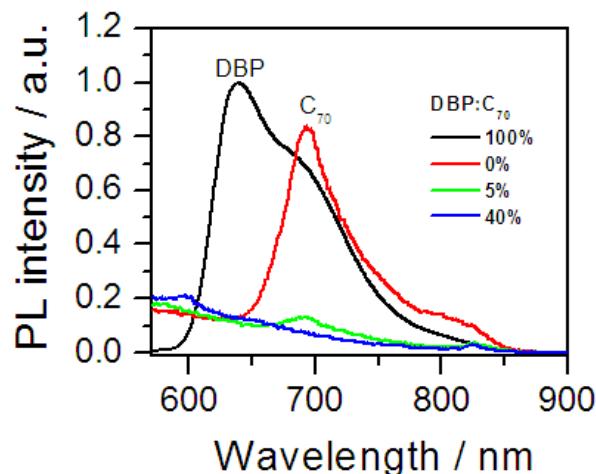
図①-(1B)-1-a-3-1.5 作製した太陽電池の概略図

表①-(1B)-1-a-3-1.2 作製した太陽電池の特性

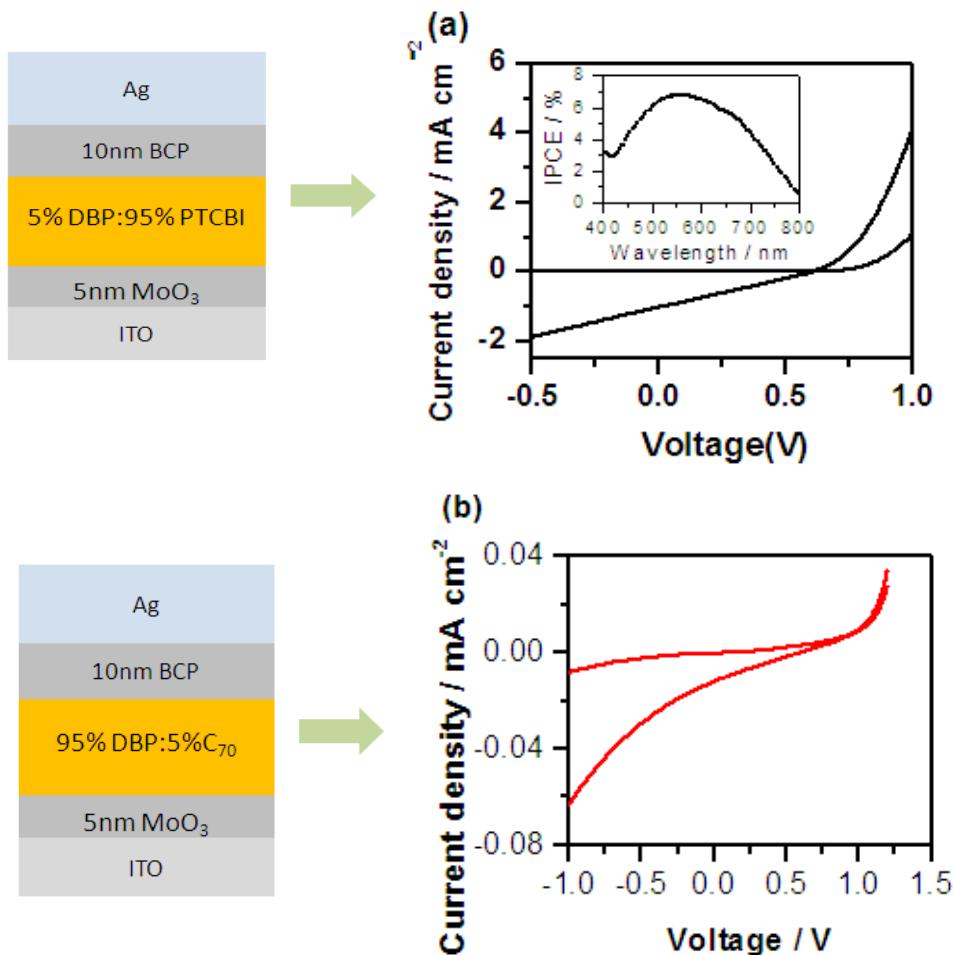
Cells	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η_{PCE} (%)
A. 10nm blend	3.91	0.81	0.624	1.98
B. 10 nm blend-30 nm C ₇₀	6.14	0.91	0.58	3.24
C. 30 nm C ₇₀ -10 nm blend	1.77	0.95	0.305	0.51
D. 40 nm C ₇₀	1.28	1.05	0.325	0.43

d. ブレンド層の蛍光スペクトル

DBP と C₇₀ の相互作用を調べるために、DBP-C₇₀ ブレンドフィルムの DBP の比率を 0, 5, 40, 100% にしたものについて、発光スペクトルを測定した。図①-(1B)-1-a-3-1.6 に示すように、DBP 薄膜はピークトップ 638 nm の発光を示した。C₇₀ 薄膜は、693 nm にピークトップを持つ弱い発光を示す。この発光は、5% の DBP をドープするだけで、強度が 85% 程度減少する。これは、C₇₀ と DBP の間で電荷分離種が形成されていることを示唆する。DBP の濃度を 40% にしたとき、完全に C₇₀ の発光は消光される。このことから、DBP は 5% で十分に C₇₀ との電荷分離種を形成し、太陽電池として作用することが示唆される。



図①-(1B)-1-a-3-1.6 PL スペクトル : quartz/DBP (decreased by a factor of 50 for comparison), quartz/C₇₀, quartz/DBP:C₇₀ (5%) and quartz/DBP:C₇₀ (40%).



図①-(1B)-1-a-3-1.7 (a) BHJ デバイスの J-V 特性 (5% DBP:95% PTCBI) および IPCE スペクトル (b) BHJ デバイスの J-V 特性 (95% DBP:5% C₇₀)

表①-(1B)-1-a-3-1.3 作製した太陽電池の特性

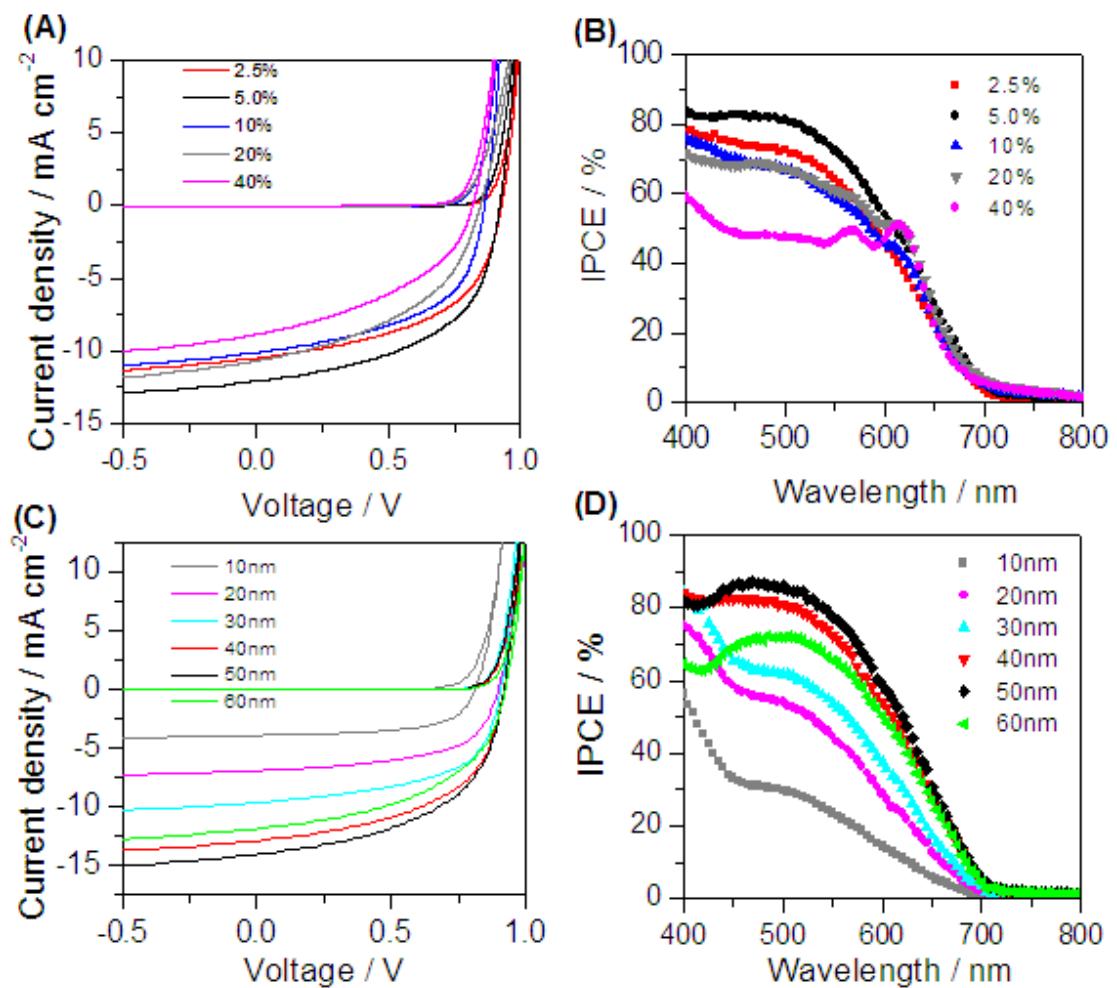
Cells	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η_{PCE} (%)
5% DBP:PTCBI	1.0	0.60	0.261	0.16
95% DBP:5% C ₇₀	0.012	0.60	0.238	0.002

少量のドナー分子の影響を考察するため、95%-DBP:5%-C₇₀ ブレンド薄膜を活性層とした太陽電池を、参照デバイスとして作製した。何もかも違うので比較できないと思う。デバイスの Jsc と FF はそれぞれ 0.012 mA/cm² と 0.238

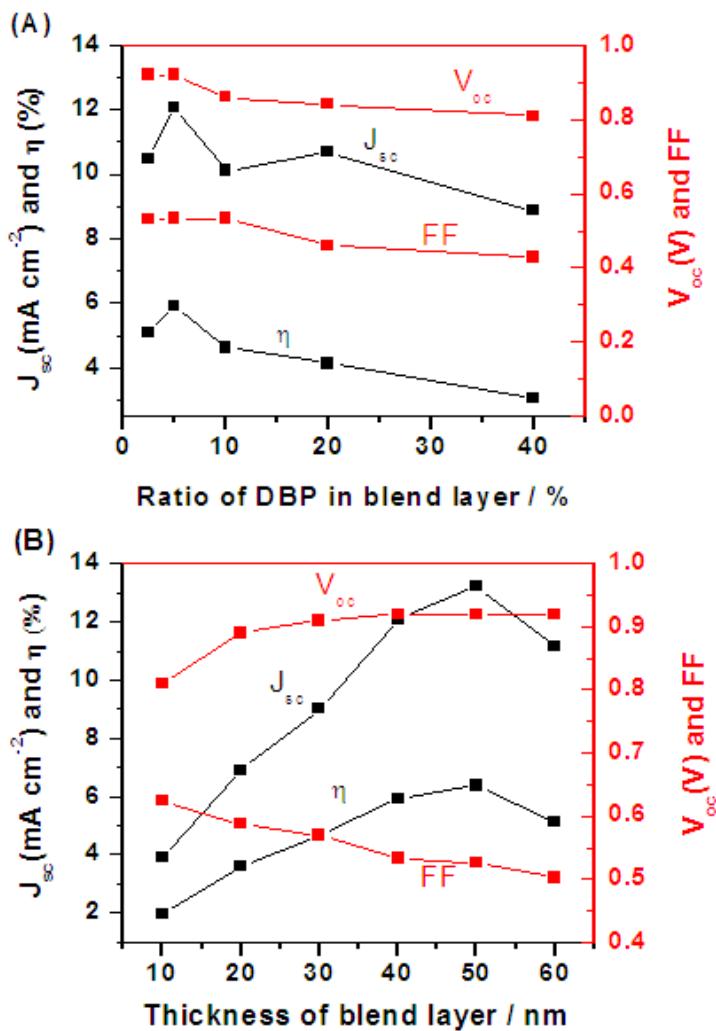
であり、 η_{PCE} は 0.002%と、低い効率であった。アクセプターの効果を調べるために、PTCBI をアクセプターとして用いた。5% DBP:PTCBI を活性層とした太陽電池の J-V 特性と IPCE スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-1.7 に、測定結果を表①-(1B)-1-a-3-1.3 に示す。PTCBI を使用したデバイスは η_{PCE} が 0.16%と低かった。 C_{70} は球状分子であり、電荷の伝導に方向性が無い特殊な分子である。この構造的特徴を持つ C_{70} が、ブレンドレイヤー中で高濃度に存在し、接触することで輸送パスを作っていると考えられる。

e. ブレンド層の厚さ及び DBP の濃度の影響

ブレンド層における DBP の濃度を変化させた BHJ 太陽電池の特性と、DBP の濃度を固定して膜厚を変化させた BHJ 太陽電池の特性を、図①-(1B)-1-a-3-1.8 に示す。5%から 40%まで DBP の濃度を増加させていくと、600 nm 付近の DBP の吸収に由来するピークの出現に伴って IPCE スペクトルの減衰が見られた。ドナーの濃度を 5%に固定して、ブレンド層の膜厚を変化させた時、50nm で最も高い光電流が得られた。図①-(1B)-1-a-3-1.5 に示した、ドナー濃度が 0%の太陽電池 (表①-(1B)-1-a-3-1.2) では、Voc が 1.05 V であったが、DBP を 2.5%ブレンドした太陽電池では、Voc が 0.92 V へと低下した。DBP 濃度の増加に伴って、Voc は低下する傾向にあった。



図①-(1B)-1-a-3-1.8 作製した太陽電池の J-V プロット(A、C)と IPCE スペクトル(B、D)、(A)と(B) は濃度を、(C)と(D)はブレンド層の膜圧をそれぞれ変化させたときの特性の変化を示す



図①-(1B)-1-a-3-1.9 各種太陽電池の特性

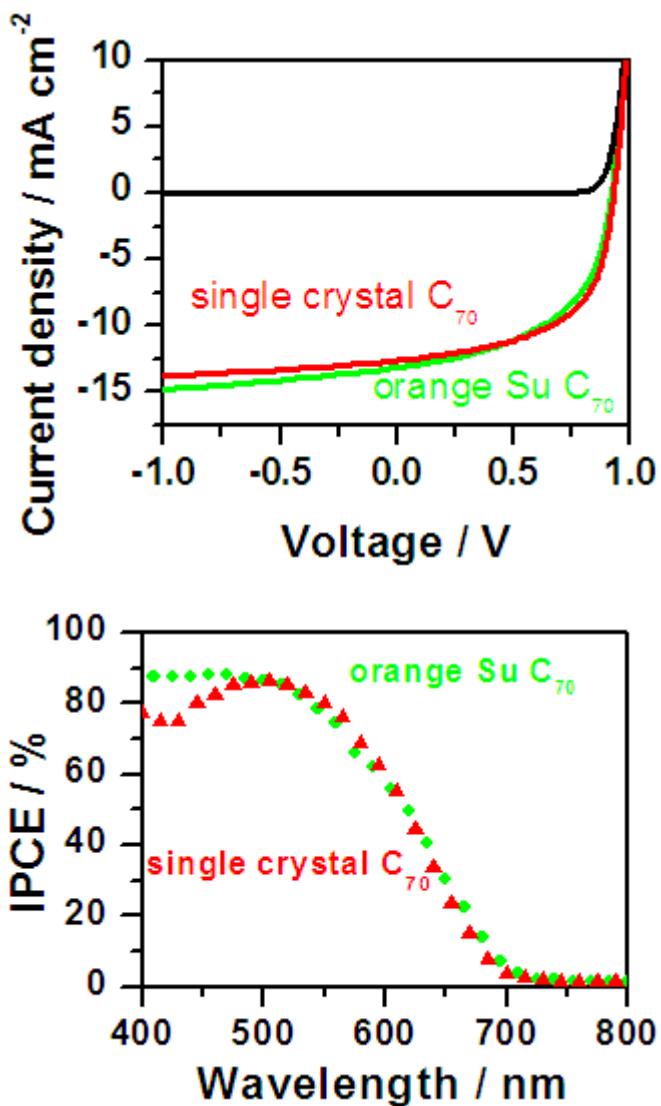
通常の BHJ 太陽電池の場合、 V_{oc} はドナーとアクセプターの HOMO-LUMO ギャップに依存している。DBP の濃度を変化させた時の V_{oc} の変化をみると、DBP の HOMO レベルがわずかに変化していることが示唆された。ブレンド層の DBP 濃度が減少するとともに、DBP の HOMO レベルが低エネルギー側にシフトしている。FF についても同様の傾向が見られた。 J_{sc} は、C₇₀ のみのデバイスの時は 1.28 mA/cm² であったが (表①-(1B)-1-a-3-1.2)、DBP をブレンドすることで大きく上昇し、DBP の濃度が 5% の時に最大値である 12.09 mA/cm² が得られた。この時、PCE は 5.93% と非常に高い値を得ることができた。 J_{sc} の急激な上昇は、C₇₀ マトリックス中の電荷分離の効率がわずかに DBP の添加によって大幅に向上することと、正孔輸送チャネルができることで光電流が生成されることによると考えられる。DBP の濃度を 5% に固定して、ブレンド層の膜厚を変化させて検討を行ったところ、 V_{oc} は 10 nm で 0.81 V であ

り、膜厚を増加することで、30 nm までは上昇する傾向が見られ、30 nm で 0.91 V が得られた。それ以降は、厚みを増してもあまり変化が見られなかった。これに対し、FF は厚さの増加に伴って線形に減少していた。J_{sc} は、50 nm までは厚みに比例して増加し、50 nm で最大値 13.2 mA /cm² を与えた。この時、PCE は最大値である 6.4% が得られた。さらに膜厚を上げると、J_{sc} は低下してしまった。

DBP と C₇₀ を使用した、ショットキー接合型 BHJ 太陽電池の構造の最適化を行うことで、DBP 濃度が 5%、ブレンド層の膜厚が 50 nm の時に、PCE が 6.4% という非常に高い値を得ることができた。

f. Single Crystal C₇₀ を使用した太陽電池

5% DBP:C₇₀ の太陽電池をさらに高効率化するために、通常の C₇₀ よりも高い電子移動度が期待できる single crystal C₇₀ を使用した。デバイスの特性を図①-(1B)-1-a-3-1.10 と表①-(1B)-1-a-3-1.4 に示す。(orange Su は、通常使用していた C₇₀ である。) orange Su C₇₀ を使用したデバイスの J_{sc} は single crystal C₇₀ を使用したデバイスとほぼ同様であり、FF は Single crystal C₇₀ のデバイスで優位な結果が得られた。



図①-(1B)-1-a-3-1.10 作製した太陽電池の J-V プロットと IPCE スペクトル.

表①-(1B)-1-a-3-1.4 作製した太陽電池の特性

Blend material	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η_{PCE} (%)
50 nm orange Su	13.2	0.92	0.526	6.4
50 nm crystal C ₇₀	12.7	0.93	0.578	6.8 (average)
50 nm crystal C ₇₀	13.0	0.93	0.576	7.0 (highest)

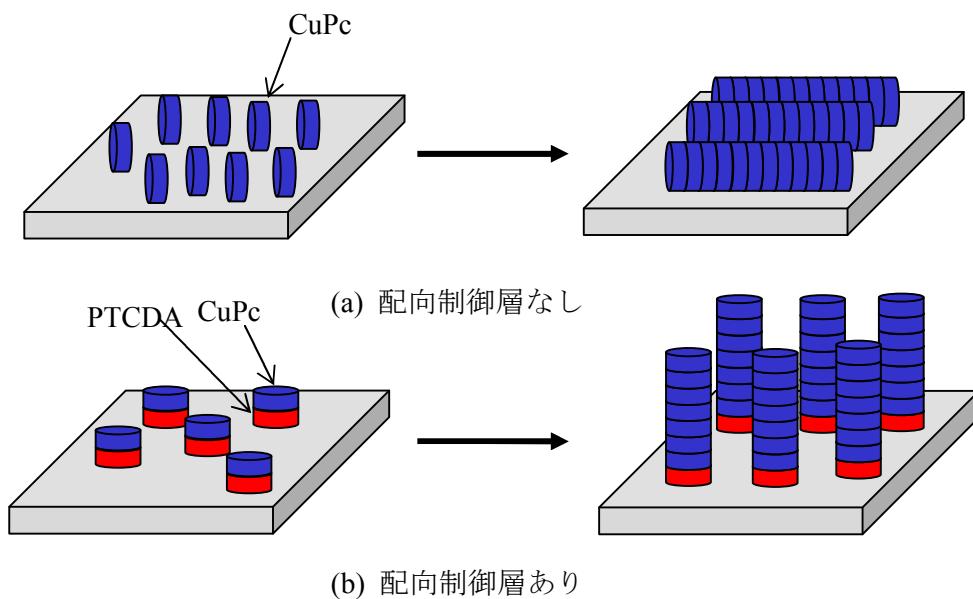
(1B)-1-3-2 鏡面電極上への微細凹凸構造形成³²⁾⁻⁴²⁾

(成果達成票の項目(1B)-1-a-4に相当)

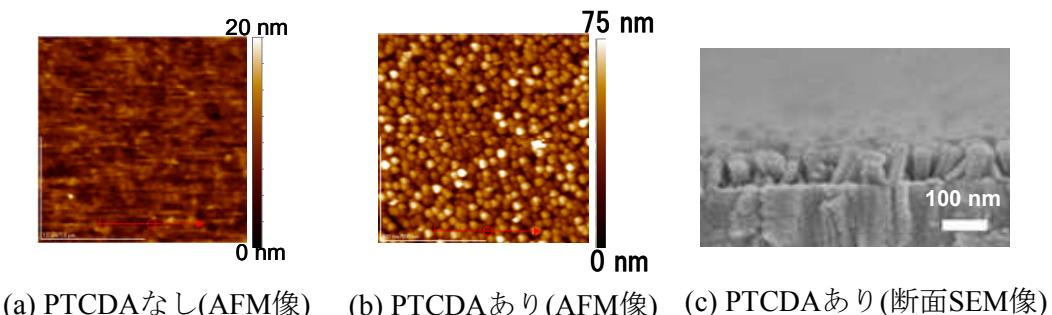
a. 有機ナノピラーを用いた鏡面微細凹凸基板の形成

これまでに、電気炉を用いた気相成長法や真空蒸着法による有機ナノピラー構造の形成について検討を行い、直径 30 nm、長さ 100 nm の有機ナノピラー構造の形成に成功した。本項ではナノピラー構造およびグリッド構造をナノメートルオーダーで制御し、金属薄膜を積層することで、微細凹凸構造を有する金属電極を形成可能なことを示したので報告する。

有機ナノピラーの形成メカニズムは、配向制御材料として、3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) を用い、結晶成長材料としては、copper phthalocyanine (CuPc)を用いた。ここで、CuPc の蒸着膜中の分子は、相互作用の小さな基板上では、基板に対して垂直配向 (edge-on) するため、単純に蒸着させた薄膜において、CuPc の配向は、基板に対して平行方向である（図①-(1B)-1-a-3-2.1）。一方、PTCDA の蒸着膜は基板に対し、平行配向 (face-on) し、そこに積層させた CuPc も平行配向する性質を持っているため、PTCDA を結晶核として配向制御された CuPc ナノ構造体は、基板に対し垂直方向に成長する。以下に素子作製条件を示す。基板は Indium-tin-oxide (ITO) 電極を有するガラス基板を用い、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールによる超音波洗浄を行った後、煮沸したイソプロパノールより基板を引き上げて乾燥させた。その後、UV/O₃処理を行い、基板上の有機物の除去を行った。この基板上に、真空蒸着法を用いて 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。さらに真空を維持した状態で基板加熱により結晶核を凝集させ、その後、CuPc を真空蒸着法により 15 nm 成膜した。本手法を用いて作製した有機ナノ構造体を PTCDA の有無で比較した AFM 像と、PTCDA を用いた場合の断面 SEM 像にて、図①-(1B)-1-a-3-2.2 に示す。PTCDA がない場合は、基板に対して平行方向に成長するが、PTCDA を用いた場合は基板に対し垂直方向に成長する有機ナノピラーが形成を実現できる。



図①-(1B)-1-a-3-2.1 配向制御層の有無が CuPc 配向に与える影響



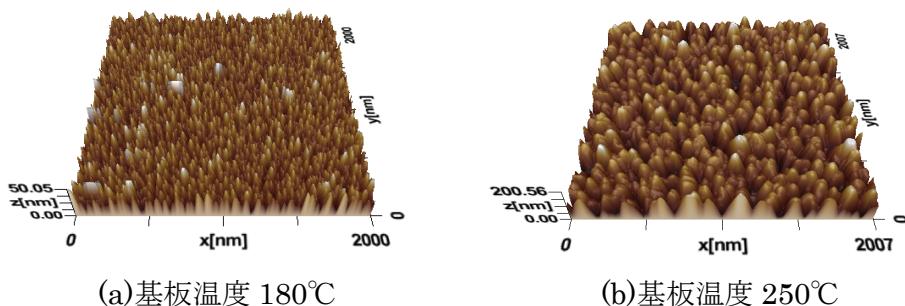
図①-(1B)-1-a-3-2.2 有機ナノピラーの AFM、SEM 像

有機ナノピラー構造を有機ELの光取り出し効率向上検討に用いるためには、ピラー径および高さの制御を行う必要がある。そこで、有機ナノピラー作製工程において、ガラス基板上への PTCDA(3 nm)/CuPc(3 nm)蒸着後の基板過熱温度および有機薄膜成膜膜厚条件を変化させ、有機ナノピラーの構造制御を行った。なお、基板加熱温度および有機薄膜成膜膜厚の水準は 180 °C、150 °C および CuPc 膜厚 0 nm、6 nm、13 nm とした。ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.3 および表①-(1B)-1-a-3-2.1 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性に、ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.4 および表①-(1B)-1-a-3-2.2 に示す。なお、基板加熱温度依存性での CuPc 膜厚は 30 nm とし、CuPc 膜厚依存性での基板加熱温度は 250°C とし

た。

基板温度を 180°Cから 250°Cに上昇させることで結晶核の凝集が促進され、ピラー直径が 60 nm から 150 nm に大きくなり、ピラー最大高さが 45 nm から 160 nm に高くなることが確認された。したがって、表面粗さ Ra も 5 nm から 30 nm と粗くなっている。また、CuPc 膜厚依存性では CuPc 膜厚 0 nm、6 nm、13 nm の順に、ピラー直径は 100 nm、150 nm、150 nm、ピラー高さは 60 nm、70 nm、135 nm、表面粗さは 7 nm、9 nm、18 nm であった。即ち、CuPc 膜厚を増やすことによってピラー直径が大きく、ピラー高さが高い有機ナノピラーが作製できる。

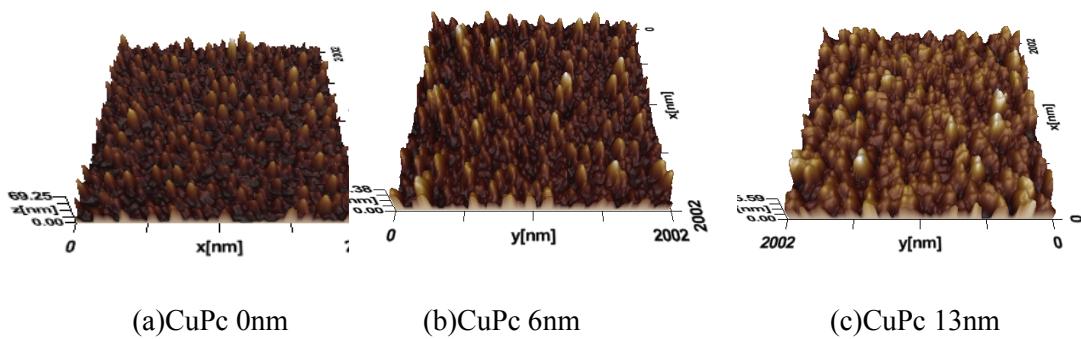
上記結果より、有機ナノピラー作製時の基板温度および有機薄膜膜厚により、ピラー直径と高さがそれぞれ 60 nm~150 nm、45~160 nm の範囲で制御可能なことを確認した。



図①-(1B)-1-a-3-2.3 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性

表①-(1B)-1-a-3-2.1 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性

基板加熱温度 [°C]	ピラー高さ [nm]	ピラー直径 [nm]
180	45	60
250	160	150



(a)CuPc 0nm

(b)CuPc 6nm

(c)CuPc 13nm

図①-(1B)-1-a-3-2.4 ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性

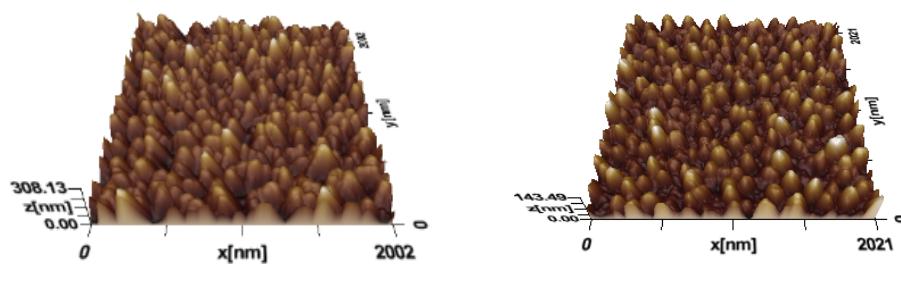
表①-(1B)-1-a-3-2.2 ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性

CuPc膜厚[nm]	ピラー高さ[nm]	ピラ一直径[nm]
0	60	100
6	70	150
13	135	150

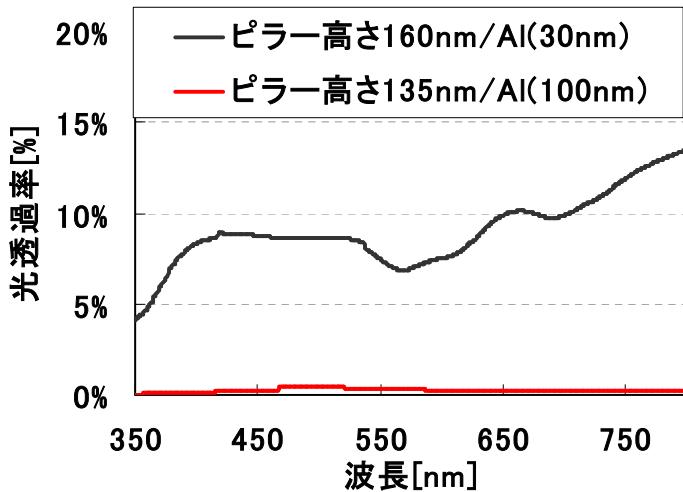
次に、作製した有機ナノピラー上へ Al 薄膜を積層することにより、鏡面微細凹凸基板を作製した。用いた有機ナノピラー基板は 250°C の基板温度で作製した CuPc 膜厚 13nm の基板(a)および 30nm の基板(b)とした。Al 薄膜は真空蒸着法にてそれぞれ、35nm および 100nm の膜厚で成膜した。Al 薄膜を積層した有機ナノピラー基板上の AFM 像を図①-(1B)-1-a-3-2.5 に示す。また、図①-(1B)-1-a-3-2.6 に Al を成膜したナノピラー基板の光透過率を示す。

AFM 像から基板(a)(b)共に、有機ナノピラー基板の形状を追随していることが確認できるが、Al 薄膜成膜前後で、基板(a)はピラー最大高さが 160 nm から 300 nm に増加しているのに対し、基板(b)は最大高さが 135nm で変わらなかつた。有機ナノピラーの光透過率では基板(a)では 5%以上の光を透過しているのに対し、基板(b)ではほぼ光は透過していない。上記の結果から、基板(a)では有機ナノピラー高さに対し、Al 薄膜の膜厚が薄く、ピラー形状を Al が追随しきれていないと考えられる。一方、基板(b)で成膜した厚み 100 nm の Al 薄膜は、ピラー形状を追随するのに十分な膜厚であったことがわかる。

上記結果により、有機ナノピラー上に Al 薄膜を成膜することで鏡面微細凹凸基板が作製できることを示した。



図①-(1B)-1-a-3-2.5 Al 薄膜を積層した有機ナノピラー基板上の AFM 像



図①-(1B)-1-a-3-2.6 Al を成膜したナノピラー基板の光透過率

b. EB リソグラフィーを用いた鏡面微細凹凸基板の形成

前述の項より、有機ナノピラー基板を用いて鏡面微細凹凸基板を作製できることを示した。本項ではランダム配列な有機ナノピラー基板に対し、規則的な配列を有する鏡面微細凹凸基板の作製を行った。微細凹凸作製技術には日本電子製電子線描画機 JBX5500FS による電子線描画（EB リソグラフィー：以下 EB リソと記す）を用いた。

EB リソは電子線描画用のレジストをガラス基板上に成膜し、電子線描画機にて EB 照射を行い、レジスト成膜基板を現像液に浸すことによって、EB 照射されたレジストが現像液に溶け出すことにより、任意の微細構造を形成できる。

基板の作製は、始めにガラス基板上にレジスト成膜安定化のため、ヘキサジメチルジシラザン(HMDS)を 2000rpm で 30 秒間スピンドルコート成膜し、110°C で 5 分間焼成した。次にレジスト（日本ゼオン製：ZEP520A-7）を 4000rpm で 30 秒間スピンドルコート成膜し、180°C で 2 分間焼成した。最後に帯電防止剤（昭和電工：エスペイサー）を 2000rpm で 30 秒間スピンドルコート成膜し、80°C で 2 分間焼成した。

この基板を電子線描画装置で EB 照射を行った後、水で帯電防止剤を洗い流し、現像液(日本ゼオン製：ZED-N50)に 90 秒間浸し、IPA でリシスを行い現像した。

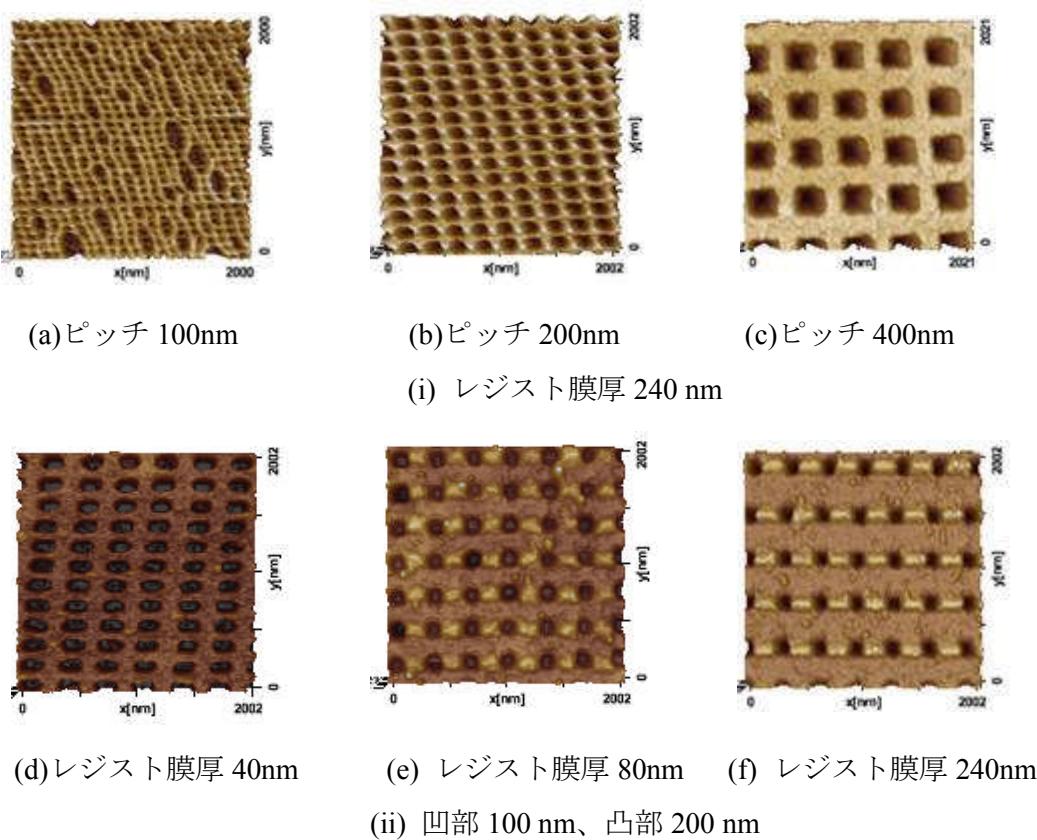
図①-(1B)-1-a-3-2.7 に EB リソグラフィーにてレジストに凹凸構造を形成した

基板（以下 EB リゾ基板）の表面 AFM 画像を示す。描画した構造は凹部凸部の一辺の長さが等しいグリッド構造とした。凹部は正方形とし、厚み 240 nm のレジストに凹部と凸部の一辺を足し合わせたピッチ幅が 100 nm、200 nm、400 nm のグリッド構造を作製した。また、凹部 100nm、凸部 200nm とし、レジスト膜厚を 40nm、80nm、240nm とした構造の AFM 像もあわせて示す。

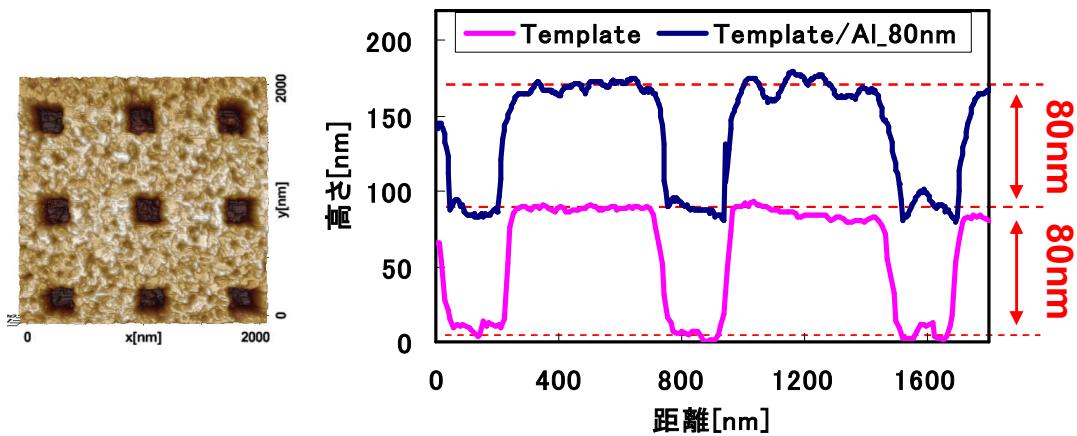
AFM 像から、ピッチ幅 100 nm～400 nm、レジスト膜厚 40 nm～240 nm の範囲でグリッド構造が形成できていることが確認できる。

また、80 nm のレジスト厚に凹部 200nm 凸部 500 nm のグリッド構造を形成し、その基板上へ 80 nm の Al 薄膜を成膜した場合の AFM による表面像および断面プロファイルを図①-(1B)-1-a-3-2.8 に示す。厚さ 80 nm の Al 薄膜が EB リゾ基板のグリッド構造を追随していることが分かる。

上記結果より、EB リソグラフィーを用いることで、規則的な配列を有する鏡面微細凹凸基板が作製できることを示した。



図①-(1B)-1-a-3-2.7 EB リゾで作製したグリッド構造基板



(a)表面像(Al成膜後)

(b)断面プロファイル

図①-(1B)-1-a-3-2.8 EBリソグラフィーで作製したグリッド構造基板

c. 鏡面微細凹凸基板上へ形成する有機EL素子構造の選定

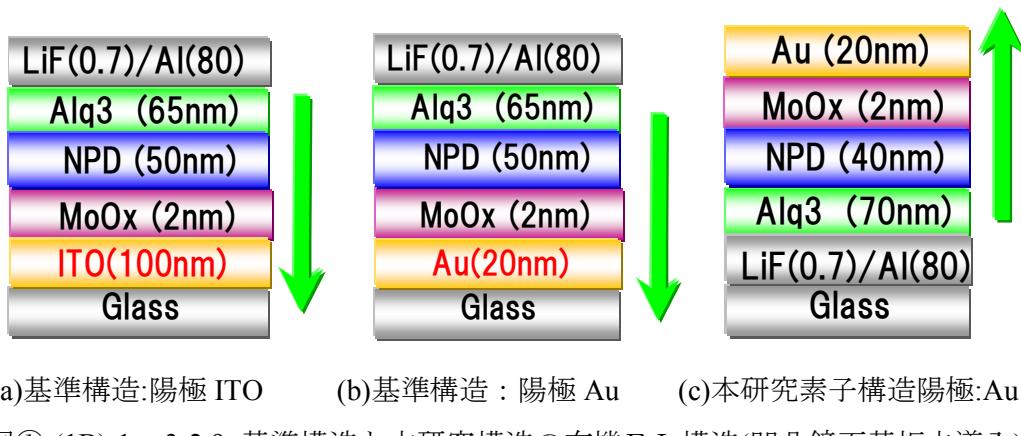
(成果達成票の項目(2B)-1-3に相当)

ここでは、鏡面電極上へ作製した有機EL素子の特性の評価を行った。本研究に用いる陽極および陰極共に金属材料を用いる構造（以下、本研究素子）と比較するため、基準素子として陽極に透明電極、陰極に金属電極を用いた素子を作製した。

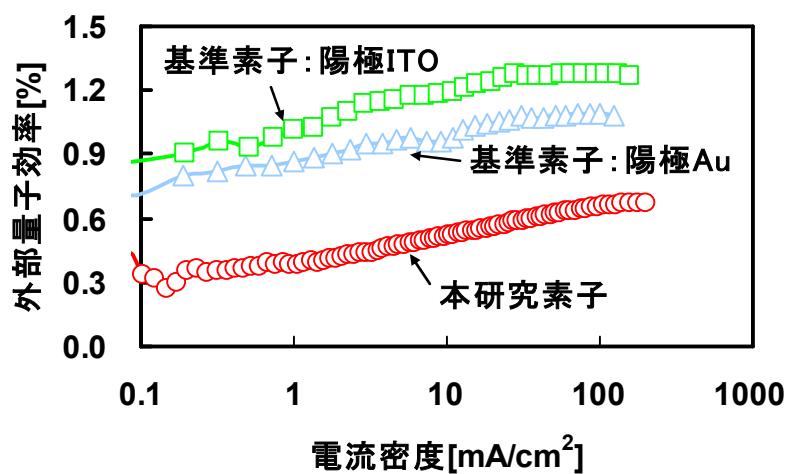
素子構造および作製工程を以下に示す。基準構造は Indium-tin-oxide (ITO) 電極（膜厚 100 nm）を有するガラス基板を、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールによる超音波洗浄を行った後、煮沸したイソプロパノールより基板を引き上げて乾燥させ、UV/O₃処理にて基板上の有機物の除去を行った。その後、真空蒸着法により MoO₃(2 nm)/N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(α -NPD, 50 nm)/tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃, 65 nm)/LiF(0.7 nm)/Al(80 nm)を連続成膜した。本研究素子構造は基準構造と同様の工程で洗浄したガラス基板上に真空蒸着法にて Al(80 nm)/LiF(0.7 nm)/Alq₃(70 nm)/ α -NPD(50 nm)/MoO₃(2 nm)/Au(20 nm)を連続成膜した。これにより発光面積 2 mm × 2 mm の有機EL素子を得た。作製した素子構造図を図①-(1B)-1-a-3-2.9 に示す。なお、本研究素子の陽極については、有機層上への ITO スパッタリングは有機層に大きなダメージを与え、安定な発光特性が得られないため、Au の半光透過膜を用いた。また、基準構造の陽極は ITO に加え、本研究素子構造と同条件の Au (20 nm)

を用いたサンプルも作製した。作製した有機ELのEQEの電流密度特性を図①-(1B)-1-a-3-2.10示す。

電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の外部量子効率を比較すると、基準構造では陽極ITOとAuでそれぞれ、1.19%および0.98%であるのに対し、本研究素子構造では0.53%だった。本研究素子構造では基準構造の陽極Auに対して半分程度の低い効率に留まった。この理由として、①電子注入層LiFの効果低下、②正孔注入層の効果低下、③Al陰極表面の酸化による電子注入効率低下、④Au蒸着時の有機層への熱ダメージなどが考えられる。そこで、LiFに変わる電子注入材料としてDYETM-17Bを導入した構造を検討した。

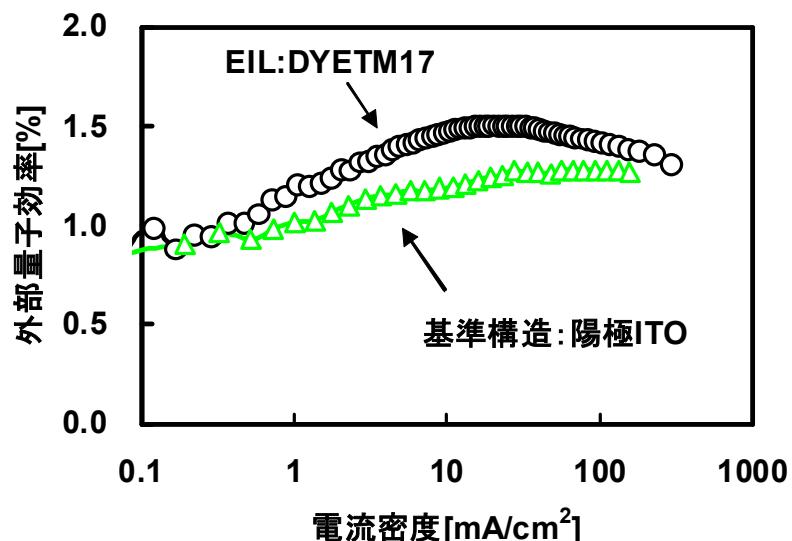


図①-(1B)-1-a-3-2.9 基準構造と本研究構造の有機EL構造(凹凸鏡面基板未導入)



図①-(1B)-1-a-3-2.10 基準構造と本研究構造の外部量子効率・電流密度依存性

DYETM-17B を用いた素子の構造は図①-(1B)-1-a-3-2.9(c)に示した構造の LiF を DYETM-17B (20nm) に変えた構造である。DYETM17-B はブタノールに 9 mg/ml で混合攪拌し、Al を成膜した基板上へ 4000 rpm でスピンドルコート成膜した後、窒素雰囲気下で 100 °C × 30 分間加熱処理をした。DYETM17-B 膜厚を 20nm とし、それに伴い陰極/発光位置間距離を合わせるため Alq₃ の膜厚は 50 nm とした。DYETM17-B を用いた本研究有機ELの外部量子効率-電流密度特性を図①-(1B)-1-a-3-2.11 に示す。なお、比較のため図①-(1B)-1-a-3-2.9 で示した基準素子および本研究素子の外部量子効率-電流密度特性も同図に記載した。DYETM17-B を用いた本研究素子の外部量子効率は電流密度 10 mA/cm² 時において、1.57%と基準素子と比べても高い特性を示した。このことから本研究構造の効率を下げていた要因は LiF を用いることで LiF/Al 界面での電子注入特性が低下していたためと考えられる。

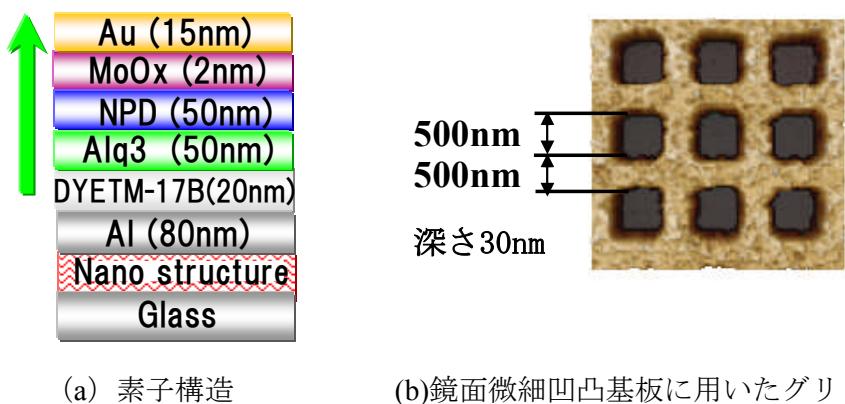


図①-(1B)-1-a-3-2.11 本研究有機ELの外部量子効率-電流密度特性

d. 鏡面微細凹凸基板上に形成した有機ELの発光確認

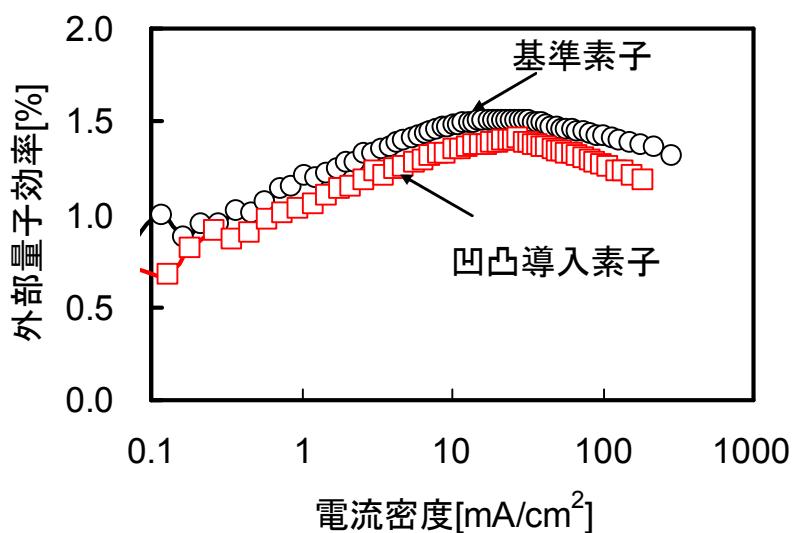
ここまでに、有機ナノピラーおよび EB リソを用いたグリッド構造上に Al 薄膜を成膜することで鏡面微細凹凸基板が作製できることを示し、さらに、本研究構造においても基準構造と同等以上の特性が得られることを示した。そこで、本項では膜厚数十ナノメートルの層を積層する有機ELが数十ナノ

メートルの凹凸を有する基板上で発光するか否かを確認することを目的とし、グリッド構造を有する鏡面微細凹凸基板上に本研究構造の有機ELを作製した。鏡面微細凹凸基板上に形成した有機ELの構造および鏡面微細凹凸基板に用いたグリッド構造の表面AFM像を図①-(1B)-1-a-3-2.12に示す。



図①-(1B)-1-a-3-2.12 鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造

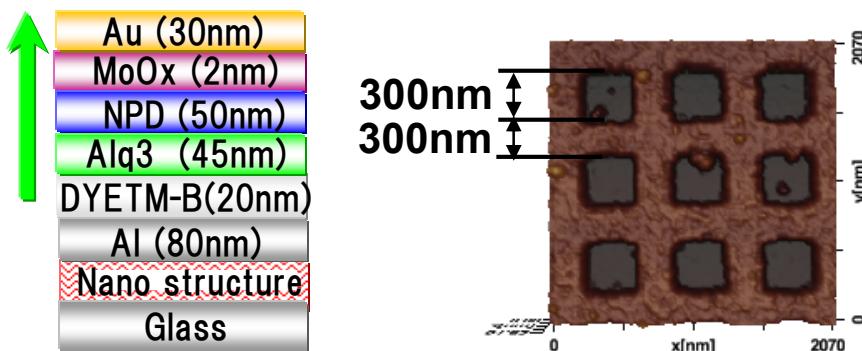
鏡面微細凹凸基板上に形成した本研究有機ELの諸特性を図①-(1B)-1-a-3-2.13に示す。図には外部量子効率の電流密度特性および光束の電流密度特性を記載した。鏡面凹凸基板上に形成した本研究有機ELの外部量子効率は電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時で1.35%であった。30 nmのグリッド深さを有する鏡面凹凸基板上に形成した有機ELからの発光を得ることに成功したが、凹凸基板を用いない素子の1.47%に比べてやや低い値であった。



図①-(1B)-1-a-3-2.13 鏡面微細凹凸基板上に形成した本研究有機ELの諸特性

次に、本研究素子が駆動可能な凹凸深さ限界を検証するとともに、有機ELデバイス特性変化に影響を与える凹凸深さを明らかにすることを目的に、導入する凹凸基板の凹凸深さ依存性を検証した。凹凸深さは 45 nm、75 nm、90 nm、160 nm とした。鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造を図①-(1B)-1-a-3-2-4.14 に示す。なお、凹凸深さ増大による断線抑制のため Au 陽極の膜厚は前実験から 15 nm 増の 30 nm とした。図①-(1B)-1-a-3-2.15 に外部量子効率の凹凸深さ依存性を、図①-(1B)-1-a-3-2-4.16 に発光スペクトルの凹凸深さ依存性を示す。発光スペクトルは形状を比較するため、基準素子はピーク波長を 1.0 とし、鏡面微細凹凸導入素子は 550 nm 付近のピーク波長を 1.0 として図示した。凹凸深さによる外部量子効率は、低電流密度においては、バラつきがあるものの、光電流密度域においては凹凸深さによらず、0.6%程度の外部量子効率が得られている。しかしながら、いずれも鏡面微細凹凸基板を用いない基準素子の 0.8%より 25%ほど低い値であった。正面出射されたスペクトルでは、620 nm 付近にピーク波長を持つ基準素子(Ref)に対し、鏡面微細凹凸基板を用いたものは、550 nm 付近にもう一つのピーク波長が現れている。凹凸深さを深くするほど、620 nm 付近の波長が弱くなつて、550 nm 付近の波長が強くなっている。凹凸深さ 160 nm の鏡面微細凹凸基板を導入した素子からは発光が得られなかった。これは凹凸深さが深いことで、いずれかの層が断線したものと考えられる。

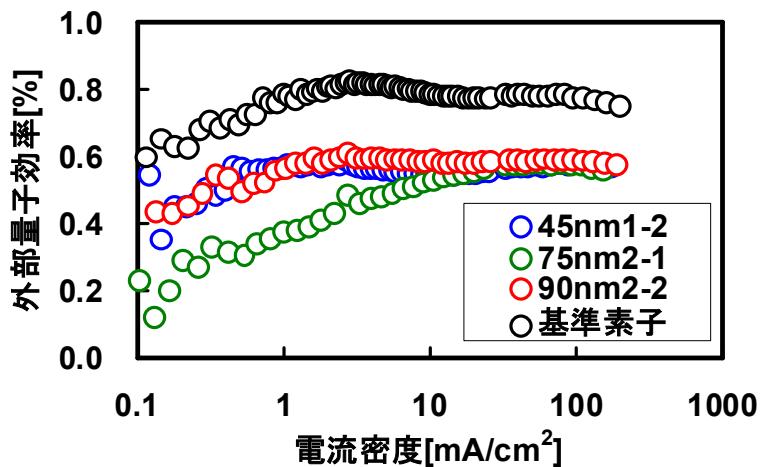
上記の点から、凹凸深さは 90 nm 以下であれば有機EL素子が駆動し、今回検討した凹凸深さ 45 nm 以上の基板において、有機EL特性に光学的な変化があることが示された。



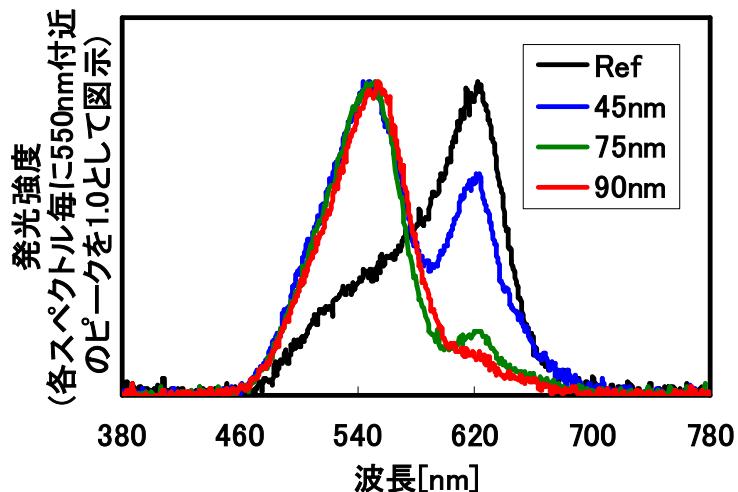
(a) 素子構造

(b) 鏡面微細凹凸基板に用いたグリッド構造

図①-(1B)-1-a-3-2.14 鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造



図①-(1B)-1-a-3-2.15 外部量子効率の凹凸深さ依存性



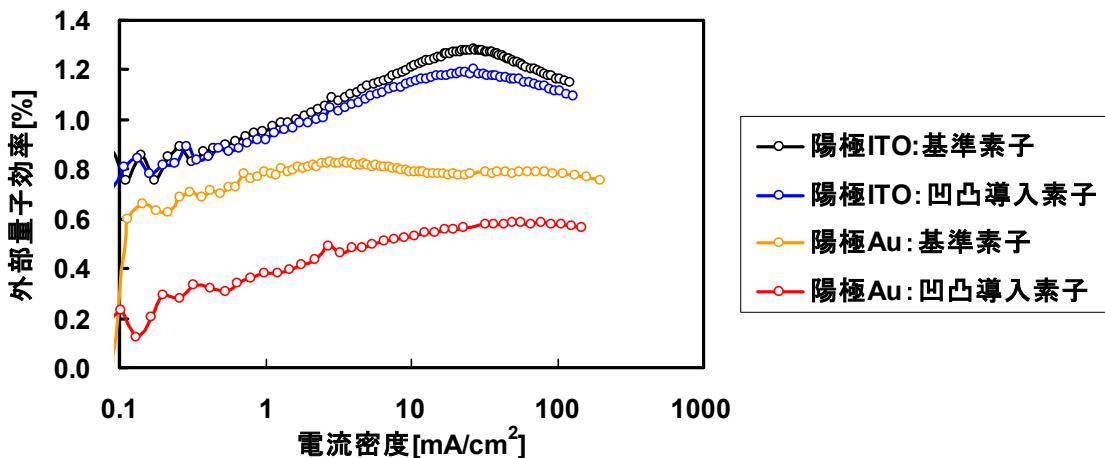
図①-(1B)-1-a-3-2.16 発光スペクトルの凹凸深さ依存性

鏡面微細凹凸基板の導入において効率が向上しない要因を、陽極に Au を用いていることと考え、陽極材料を Au から透明導電膜である ITO に変えて実験を行った。ITO の膜厚は 90 nm とした。なお、 MoO_3 を HIL に用いない構造と、膜厚 30 nm で用いた構造を検討した。

鏡面微細凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.17 に示す。なお、同図には図①-(1B)-1-a-3-2.4 で示した基準素子および凹凸深さ 75 nm の凹凸導入素子の特性も記載した。また、 MoO_3 を HIL に用いない構造はショートにより、駆動せず、発光が得られなかつたため同図には記載しない。100 mA/cm^2 時の外部量子効率は陽極に ITO を用いた場合、

基準素子で 1.17%、凹凸導入素子で 1.11% と、凹凸導入による効率低下は 0.4% であり、凹凸導入素子と基準素子の特性がほぼ同等であった。陽極に Au を用いた場合の効率低下が 25% であるため、陽極に Au を用いていたことが凹凸導入による効率低下の要因であったと考えられる。この要因として、Au を用いた場合、両電極が光反射性の金属電極になることがあげられる。この構造は両電極界面での光反射によって干渉効果増強される構造（マイクロキャビティ構造）になるため、凹凸構造が導入されることで、干渉効果が崩れ、その結果効率が下がったと考えられる。

上記の結果から、凹凸構造を導入する本研究構造では陽極に光反射性の Au ではなく、透明導電膜 ITO を使う必要があることが示された。また、HIL に 30 nm の MoO₃ を用いることで、上部陽極に ITO スパッタを行ってもデバイスが駆動することが確認され、MoO₃ が有機物に与える ITO スパッタのダメージを軽減していることが示唆された。

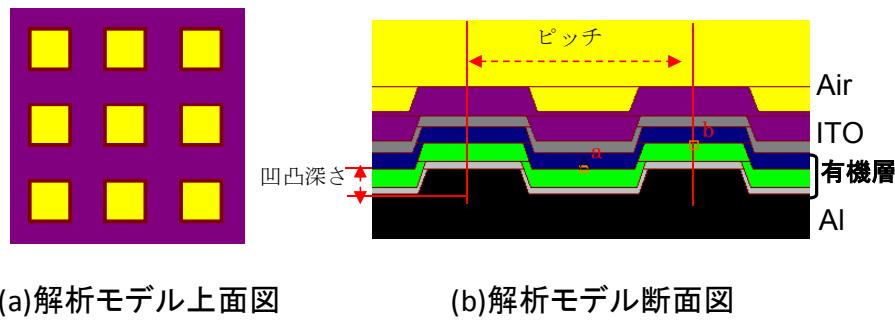


図①-(1B)-1-a-3-2.17 凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性

e. シミュレーションを用いた有機ELデバイスへ導入する鏡面微細凹凸構造の最適化

ここでは、有機ELデバイスに導入する鏡面微細凹凸構造を最適化するため、3 次元構造を有するデバイスの電磁界解析に用いられる時間領域差分法 (FDTD 法) を用いた。行った計算は発光効率の凹凸ピッチ依存性および凹凸深さ依存性である。FDTD 計算は Alq₃ の発光ピーク波長である 530 nm について行い、各層の光学定数 (屈折率、消衰係数) は各層の実測値を用いた。光学定数の実測値は各層を Si 基板上に 50 nm～100 nm の膜厚で成膜し、分光エリプソ

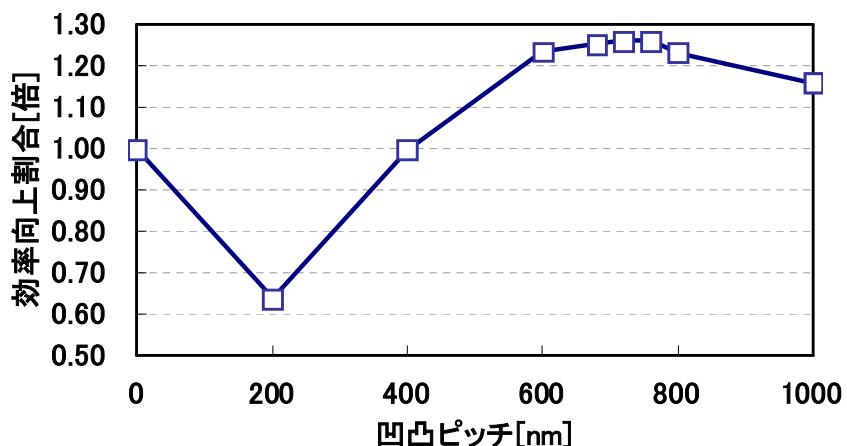
メトリー法により測定した。なお、解析に用いた構造は Al(200 nm)/DYETM17(20 nm)/Alq₃(50 nm)/NPD(45 nm)/MoO₃(30 nm)/ITO(90 nm)とした。解析モデルを図①-(1B)-1-a-3-2.18 に示す。解析に用いたモデルでは同(a)図の解析モデル上面図に示したように、実際に EB リソグラフィーで作製した鏡面微細凹凸基板と同様の井形構造とした。凹凸ピッチと凹凸深さは同(b)図の解析モデル断面図に示すように、ピッチを構造の 1 周期、深さを Al の凹凸の凹部と凸部の差とした。また、発光位置は Alq₃ 中の NPD 界面に設定した。ただし、凹部に発光位置がある場合と凸部に発光位置がある場合に分けて、図中に四角（オレンジ）で示した a 位置と b 位置の 2箇所をそれぞれ分けて計算を行った。



図①-(1B)-1-a-3-2.18 FDTD 解析に用いた計算モデル

上記解析モデルを用いて効率向上割合の凹凸ピッチ依存性を計算した結果を図①-(1B)-1-a-3-2.19 に示す。凹凸ピッチは 0 nm、200 nm、400 nm、600 nm、680 nm、720 nm、760 nm、800 nm、1000 nm とした。同図に記載したグラフは鏡面微細凹凸が無い基準素子を想定した凹凸ピッチ 0 nm 時の出射光強度を 1.0 として規格化し、凹凸導入効果割合として図示した。また、この時の凹凸深さは 70 nm とした。

凹凸ピッチ依存性を計算したところ、凹凸ピッチ 600 nm～1000 nmにおいて凹凸導入割合が 1.0 倍以上であった。最も高い値は、凹凸ピッチ 720 nm および 760 nm の 1.26 倍であった。

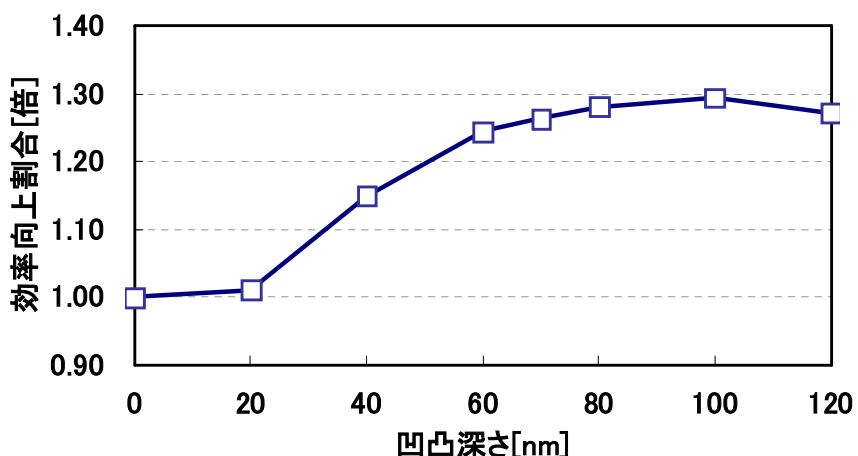


図①-(1B)-1-a-3-2.19 効率向上割合の凹凸ピッチ依存性（計算）

凹凸ピッチ依存性計算結果から最適凹凸ピッチを 720 nm とし、凹凸深さ依存性計算を行った。その結果を図①-(1B)-1-a-3-2.20 に示す。本計算結果に関しても凹凸ピッチ依存性同様、凹凸無しの構造を 1.0 として効率向上割合を図示した。凹凸深さは 0 nm、20 nm、40 nm、60 nm、70 nm、80 nm、100 nm、120 nm とした。

凹凸深さ依存性を計算したところ、凹凸深さ 40 nm 以上の深さにおいて、1.1 倍以上の効率が得られており、最大効率は深さ 100 nm の 1.29 倍であった。

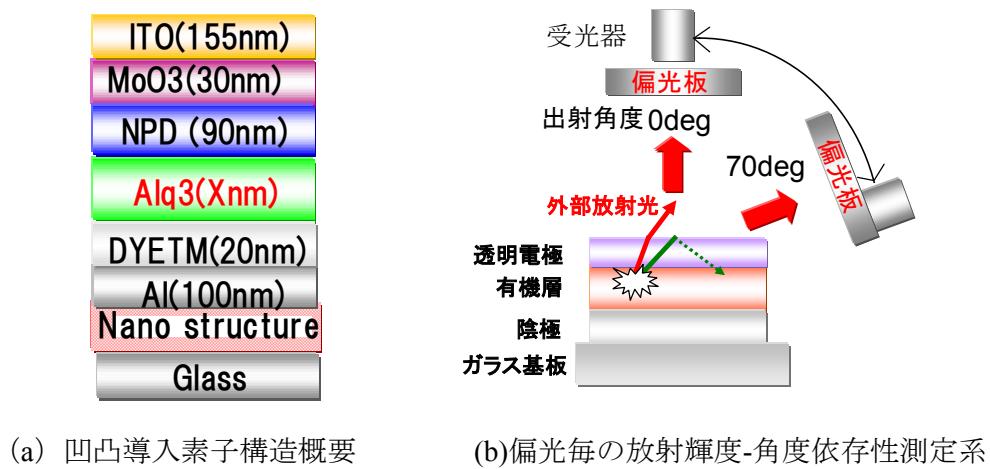
これらの結果より、本研究で用いる有機ELデバイスに導入する鏡面微細凹凸構造は凹凸ピッチを 720 nm とし、深さは駆動実績があり、本研究の目的である効率向上 1.2 倍以上が期待できる 70 nm とした。



図①-(1B)-1-a-3-2.20 効率向上割合の凹凸深さ依存性（計算）

f. 凹凸およびデバイス構造の最適化による鏡面微細凹凸効果の確認

これまでに陽極に ITO を用いることで、鏡面微細凹凸を導入しても効率低下が起こらないことを示し、さらにシミュレーションを用いて最適化凹凸構造を示した。本項では、陽極に ITO を、鏡面微細凹凸構造に最適化された構造を用いて、効率向上の確認を行った。図①-(1B)-1-a-3-2.21 に素子構造概要図、偏光毎に測定した放射輝度の角度依存性およびスペクトルの測定系概要図を示す。構造は Al(100 nm)/DYETM17(20 nm)/Alq₃(X nm)/NPD(90 nm)/MoO₃(30 nm)/ITO(155 nm) とし、Alq₃ 膜厚は 30 nm、50 nm、70 nm、90 nm、130 nm の 5 水準とした。鏡面微細凹凸基板の凹凸構造はシミュレーションで最適化した凹凸ピッチ 720nm、凹凸深さ 70nm の井形構造とした。なお、陽極側の NPD、MoO₃、ITO の膜厚は電気的および光学的效果を考慮して上記の膜厚に設定した。偏光毎の放射輝度-角度依存性および発光スペクトルの測定は出射角度 10deg 每の発光スペクトルを偏光板越しに測定することで行った。なお、偏光の定義は光の入射面に対し、電界が垂直に振動する光を S 偏光、平行に振動する光を P 偏光とする。

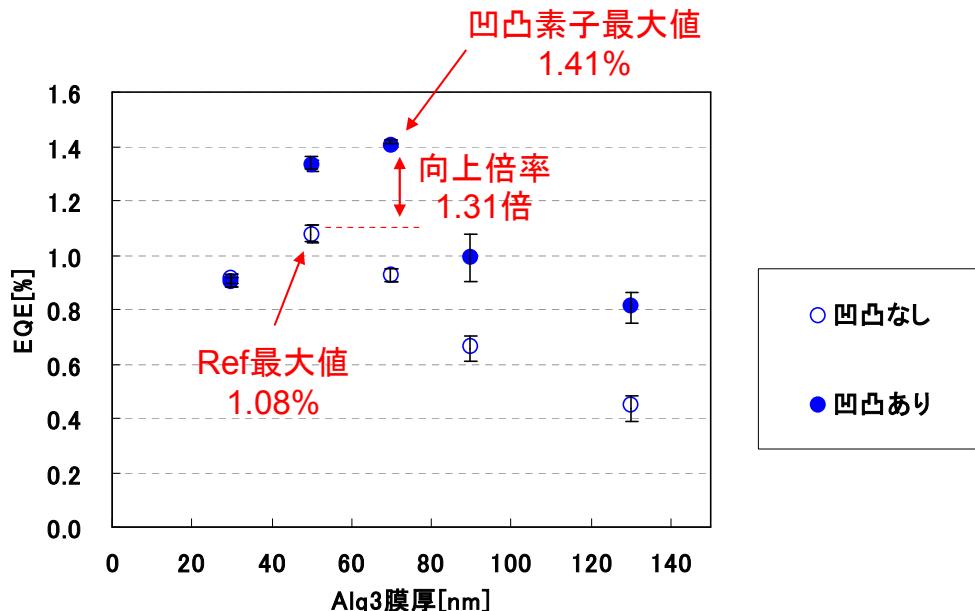


図①-(1B)-1-a-3-2.21 凹凸導入素子構造概要図および測定系

凹凸構造有無での外部量子効率-Alq₃ 膜厚依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.22 に示す。凹凸構造を用いない基準素子の最大外部量子効率は Alq₃ 膜厚 50 nm の 1.08% であったのに対し、凹凸導入素子では Alq₃ 膜厚 70 nm の 1.41% であった。この凹凸導入素子の効率は凹凸構造を用いない基準素子に比べて 31% 高い結果である。また、凹凸導入効果の有無を同一 Alq₃ 膜厚で比較すると、Alq₃ 膜

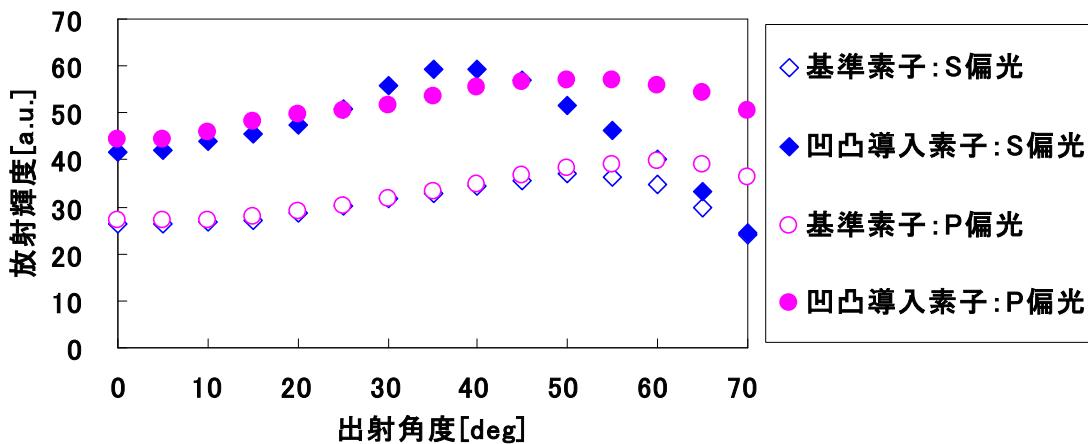
厚 30 nm 時には凹凸導入による効率向上が無いに対し、50 nm 以上の膜厚においてはいずれも 1.1 倍以上の効率向上があった。

上記結果から、有機ELデバイスに鏡面微細凹凸構造を用いることで、効率が向上することが示された。さらに、凹凸構造およびデバイス構造の最適化をすることで、最大で 31% の効率向上が確認された。



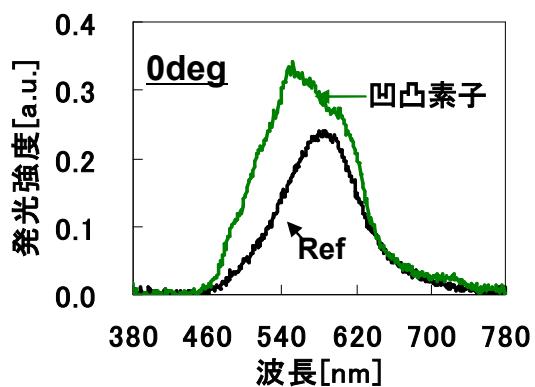
図①-(1B)-1-a-3-2.22 凹凸構造導入有無による外部量子効率(EQE)の Alq₃ 膜厚依存性

Alq₃ 膜厚 70 nm 時における偏光毎の凹凸構造有無での放射輝度の角度依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.23 に示す。S 偏光、P 偏光共に、鏡面微細凹凸構造を導入することで、全ての出射角度において放射輝度値が基準素子に対して向上している。S 偏光の出射角度 0deg 時では約 1.6 倍、30~40deg では約 1.7 倍であることが確認できる。ただし、S 偏光では 50deg よりも高角度になるにつれ、向上効果が低下し、出射角度 70deg で基準素子と同等の効率を示す。一方、P 偏光では S 偏光に比べ、高角度側での向上効果の低下が小さく、出射角度 70deg においても約 1.4 倍の効率向上が確認できる。

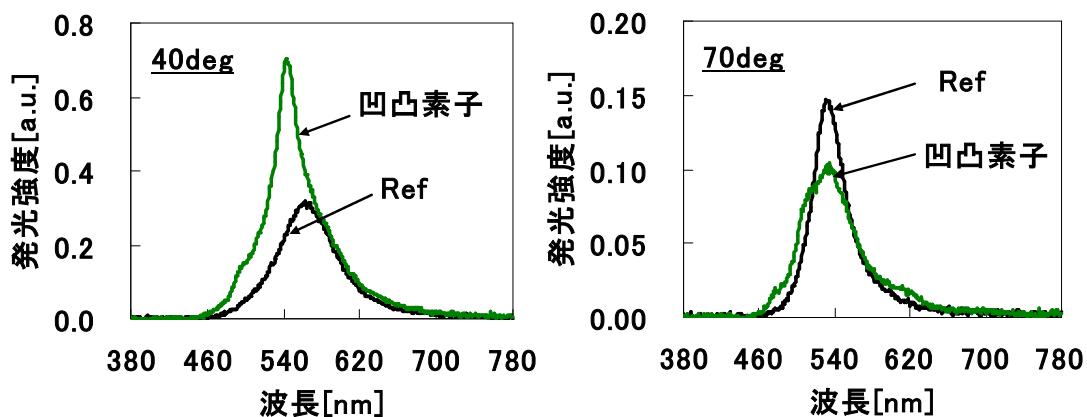


図①-(1B)-1-a-3-2.23 偏光毎の放射輝度-角度依存性

放射輝度の向上が確認されたデバイスにおける光学特性変化を確認するため、出射角度の偏光ELスペクトル依存性を測定した。凹凸導入有無の正面発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.24に、出射角度40degおよび70degのS偏光発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.25に、出射角度40degおよび70degのP偏光発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.26に示す。出射角度0deg時における凹凸導入素子の発光スペクトルは基準素子に比べ、ピーク波長が590 nmから550 nmにシフトし、強度が460 nm～620 nmの波長域において増強している。また、出射角度40deg時における凹凸構造導入素子のS偏光スペクトルは550 nmにピークを持つ急峻なスペクトルを示し、ピーク強度も基準素子の2.3倍に増大している。このことから、特定波長の強度が増強され、急峻なスペクトルを示す場合において、放射輝度の向上効果が大きくなることが示唆される。一方、P偏光スペクトルでは、S偏光のような急峻なスペクトルは見られないが、図①-(1B)-1-a-3-2.26に示した40degおよび70degのスペクトルのように、S偏光には現れない640nm付近の増強が確認できる。

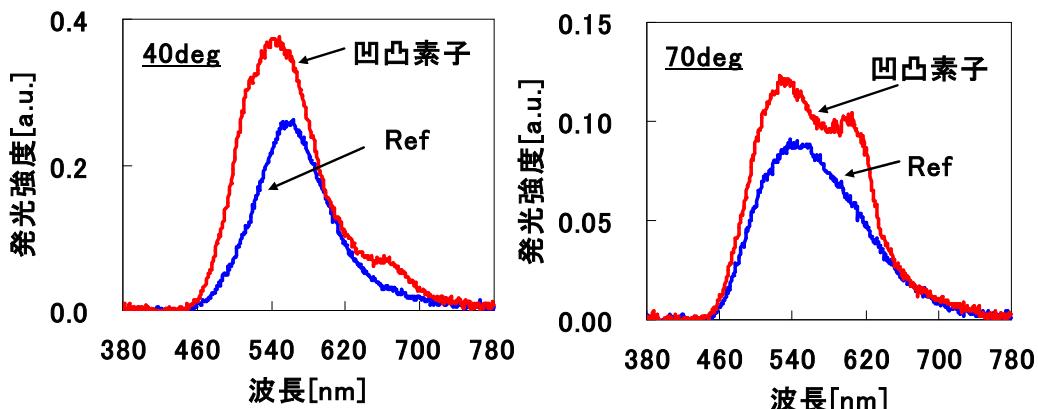


図①-(1B)-1-a-3-2.24 凹凸導入有無の正面発光スペクトル



(a) 凹凸構造有無の S 偏光スペクトル
(出射角度 40deg) (b) 凹凸構造有無の S 偏光スペクトル
(出射角度 70deg)

図①-(1B)-1-a-3-2.25 凹凸導入有無の S 偏光発光スペクトル (40deg および 70deg)

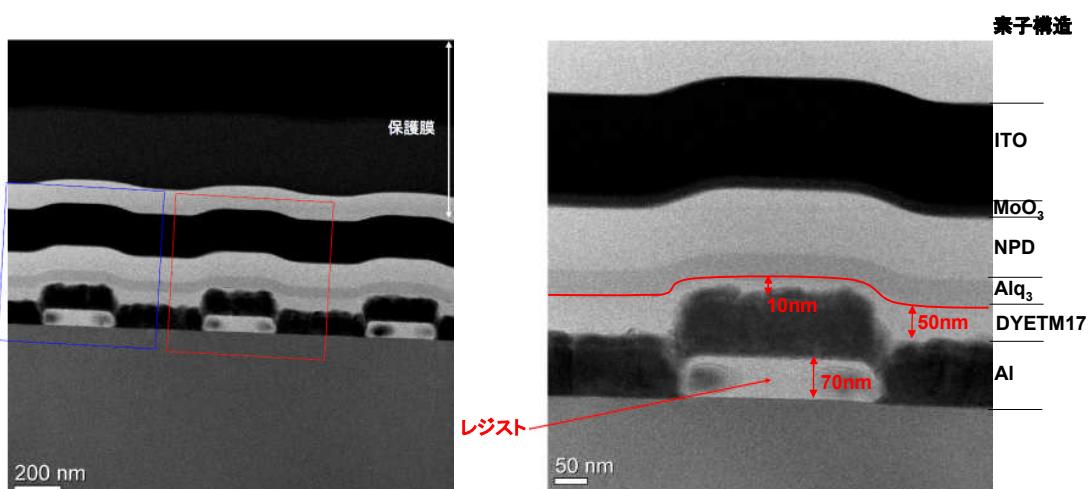


(a) 凹凸構造有無の P 偏光スペクトル
(出射角度 40deg) (b) 凹凸構造有無の P 偏光スペクトル
(出射角度 70deg)

図①-(1B)-1-a-3-2.26 凹凸導入有無の P 偏光発光スペクトル (40deg および 70deg)

効率向上が確認できた Alq₃ 膜厚 70nm の素子について断面 TEM 観察を行った（観察：株式会社住化分析センター）。断面観察結果を図①-(1B)-1-a-3-2.27 に示す。

断面 TEM 観察の結果、Al 薄膜が EB リソグラフィーで作製した凹凸基板を追隨しており、狙いの構造が作製できていることが確認できる。Al 上に成膜した DYETM17 は平坦な基板に成膜した場合の膜厚が 20nm であるのに対し、凹部の膜厚は 50nm に厚くなっている、凸部の膜厚は 10nm に薄くなっている。これは、DYETM17 の成膜法が塗布法であるため、凹部と凸部で均一に成膜されず、凹凸が緩和される結果がえられたと考えられる。DYETM17 以降に連續成膜した薄膜は真空蒸着法およびスパッタ法を用いており、DYETM17 上の凹凸を追隨していることが分かる。



(a) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像 (b) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像(拡大)

図①-(1B)-1-a-3-2.27 鏡面微細凹凸導入素子の断面 TEM 像

(1B)-1-4 まとめ

(1B)-1-4-1 高効率なバルクヘテロ接合太陽電池の作製と評価

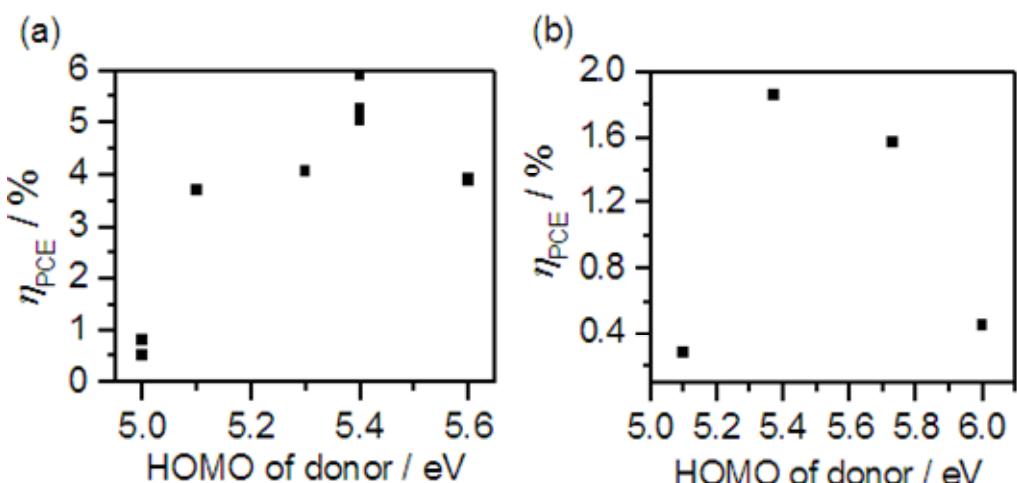
(成果達成票の項目(1B)-1-a-1、項目(1B)-1-a-2、項目(1B)-1-a-3 に相当)

本項目では、有機分子がナノサイズで構造的特徴を持って配列することによって、有機薄膜太陽電池の η_{PCE} について 8% を達成目標として実施した。

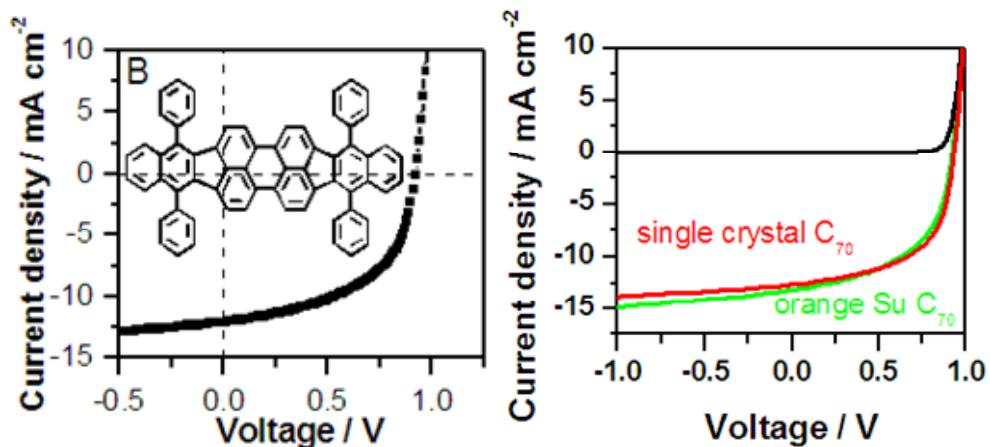
DBP をはじめとする様々なドナーを、5% の濃度でアクセプターとブレンドした BHJ 型有機薄膜太陽電池を作製し、 η_{PCE} と HOMO レベルの相関を検証した（図①-(1B)-1-a-4-1.1）。HOMO レベルが 6.0 eV (CBP) と深すぎたり、5.0 eV (CuPc,

m-MTDATA, pentacene) と浅すぎたりする場合に η_{PCE} の値が低くなることが分かった。このときの最大 η_{PCE} が得られた時の HOMO レベルは 5.4 eV であった

5% DBP:C₇₀ の太陽電池をさらに高効率化するために、通常の C₇₀ よりも高い電子移動度が期待できる single crystal C₇₀ を使用した。デバイスの特性を図①-(1B)-1-a-4-1.2 と表①-(1B)-1-a-4-1.1 に示す。(orange Su は、通常使用していた C₇₀ である。) orange Su C₇₀ を使用したデバイスの Jsc は single crystal C₇₀ を使用したデバイスとほぼ同様であり、FF は Single crystal C₇₀ のデバイスで優位な結果が得られた。本構造により、PCE は最大 7.0% と高い効率を得ることに成功した。目標としていた 8% の効率を得るには至らなかったが、構造のタンデム化などの高効率化方策と組み合わせることで、目標値以上の効率が期待できる。



図①-(1B)-1-a-4-1.1 ドナーの HOMO レベルと η_{PCE} の相関; (a) 太陽電池ドナー材料 (b) OLED に使用される材料

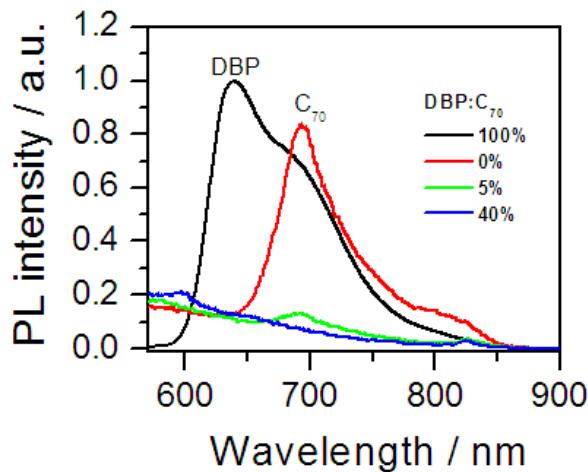


図①-(1B)-1-a-4-1.2 作製した DBP BHJ 太陽電池の J-V プロット (左) orange Su C₇₀ (右) single crystal C₇₀.

表①-(1B)-1-a-4-1.1 作製した太陽電池の特性

Donor	Jsc (mA/cm ²)	Voc(V)	FF	PCE (%)
40 nm orange Su	12.1	0.92	0.533	5.9
50 nm orange Su	13.2	0.92	0.526	6.4
50 nm crystal C ₇₀	13.0	0.93	0.576	7.0

DBP と C₇₀の相互作用を調べるため、DBP-C₇₀ブレンドフィルムの DBP の比率を 0, 5, 40, 100%にしたものについて、発光スペクトルを測定した。図①-(1B)-1-a-4-1.3 に示すように、DBP 薄膜はピークトップ 638 nm の発光を示した。C₇₀ 薄膜は、693 nm にピークトップを持つ弱い発光を示す。この発光は、5%の DBP をドープするだけで、強度が 85%程度減少する。これは、C₇₀ と DBP の間で電荷分離種が形成されていることを示唆する。DBP の濃度を 40%にしたとき、完全に C₇₀ の発光は消光される。このことから、DBP は 5%で十分に C₇₀ との電荷分離種を形成し、太陽電池として作用することが示唆される。



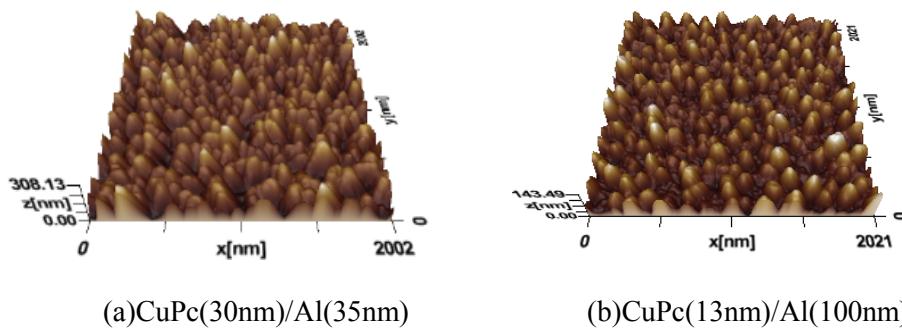
図①-(1B)-1-a-4-1.3 PL スペクトル：quartz/DBP, quartz/C₇₀, quartz/DBP:C₇₀ (5%) and quartz/DBP:C₇₀ (40%).

(1B)-1-4-2 鏡面電極上への微細凹凸構造形成

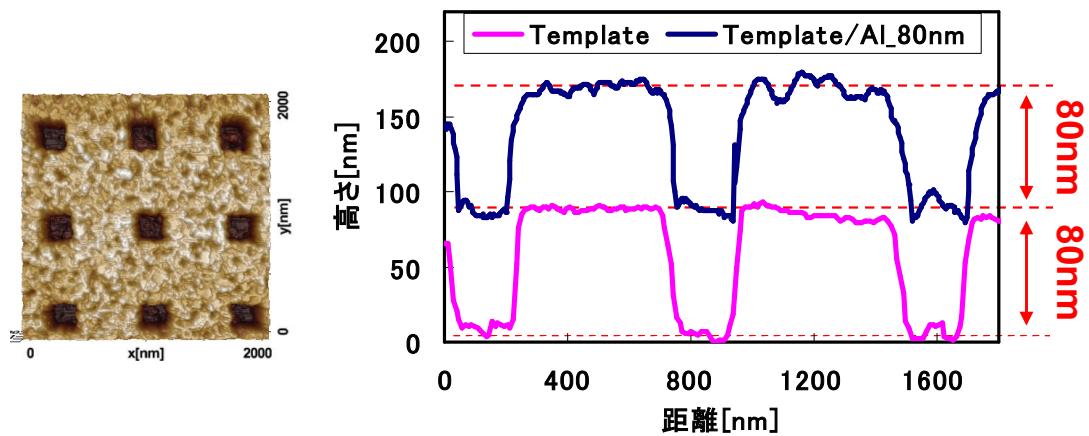
(成果達成票の項目(1B)-1-a-4、項目(2B)-1-3に相当)

真空蒸着法を用いて、基板温度及び蒸着膜厚を制御することにより、有機薄膜が有するナノピラー形状を、直径60~150 nm、高さ60~160 nmの範囲で制御する

ことに成功した(図①-(1B)-1-a-4-2.1)。有機薄膜で作製した有機ナノピラーもしくは電子線描画を行ったレジストで作製したグリッド構造上に、金属薄膜を構造深さと同程度以上に成膜することで、ナノ構造を有する鏡面凹凸基板が作製できることを確認した(図①-(1B)-1-a-4-2.1,2)。また、陰極基板上に作製した有機ELデバイスにおいて、EILにDYETM17を用いることで、従来構造と同等の特性を確認した(図①-(1B)-1-a-4-2.3)。さらに、凹凸導入効果をFDTD法にて計算したところ、凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの凹凸構造で1.2倍以上の凹凸導入効果が得られる結果が得られ(図①-(1B)-1-a-4-2.4,5)。実際に凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの構造を作製した鏡面微細凹凸基板を用いて有機ELデバイスを作製したところ、基準素子に比べ31%の効率向上効果を得ることに成功した(図①-(1B)-1-a-4-2.6,7)。



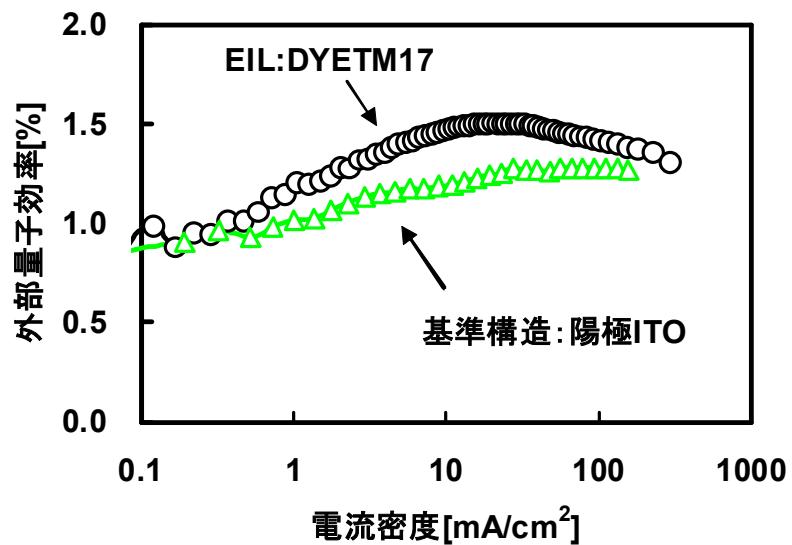
図①-(1B)-1-a-4-2.1 Al薄膜を積層した有機ナノピラー基板上のAFM像



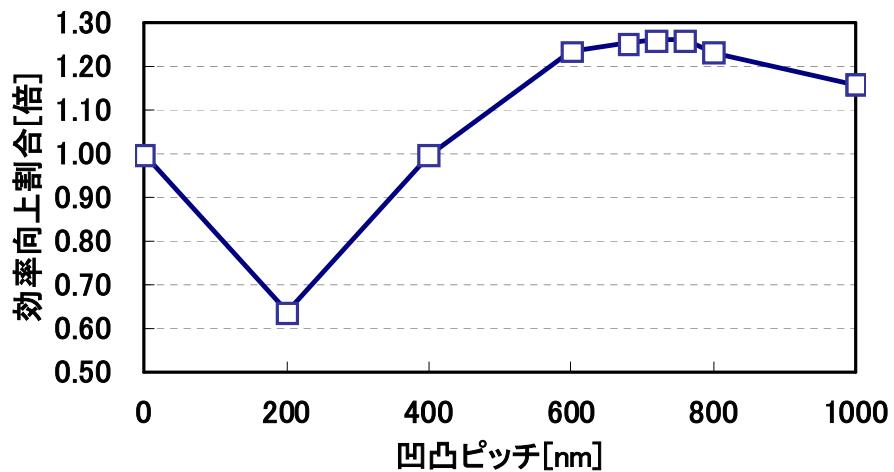
(a)表面像(Al成膜後)

(b)断面プロファイル

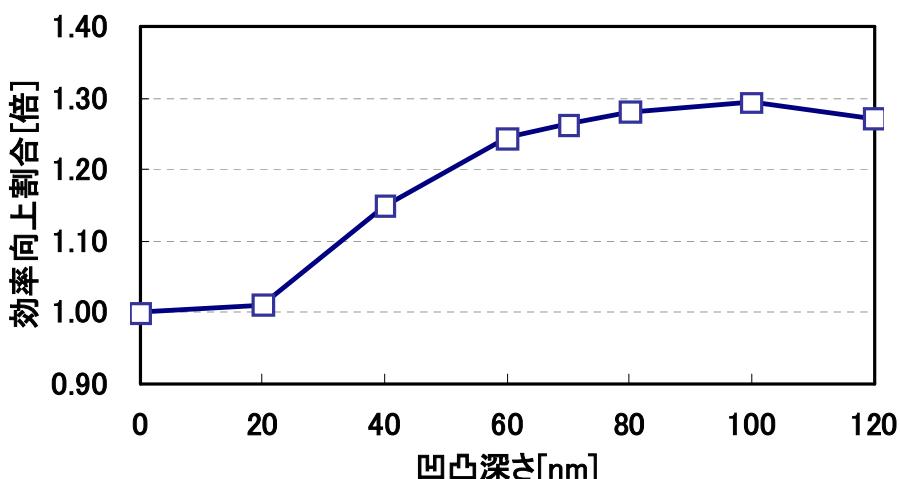
図①-(1B)-1-a-4-2.2 EBリソグラフィーで作製したグリッド構造基板



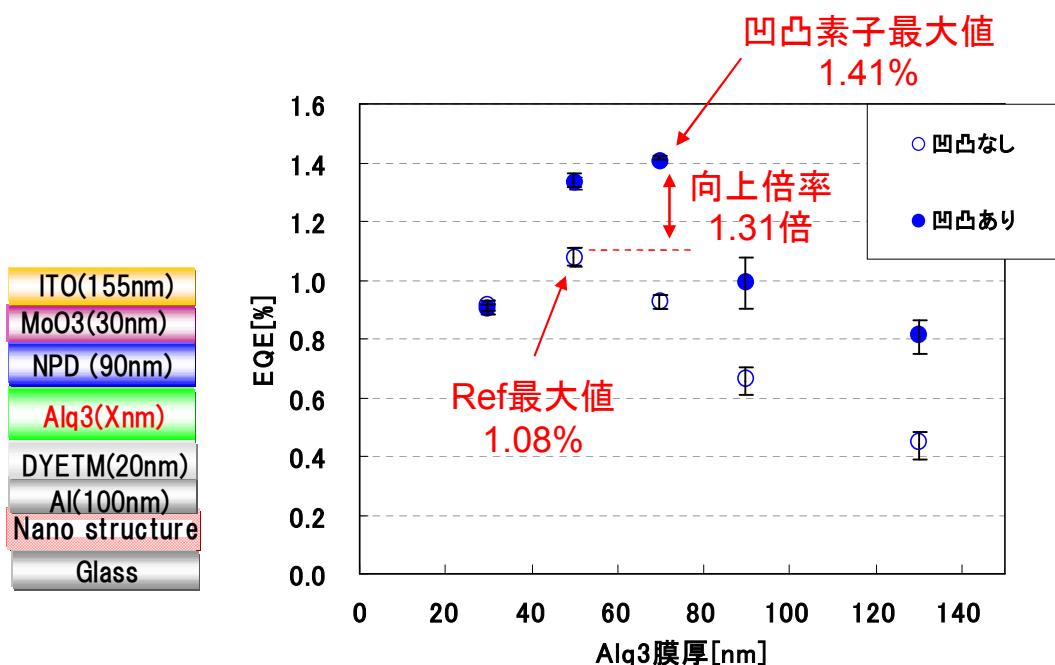
図①-(1B)-1-a-4.3 凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性



図①-(1B)-1-a-4.4 効率向上割合の凹凸ピッチ依存性（計算）



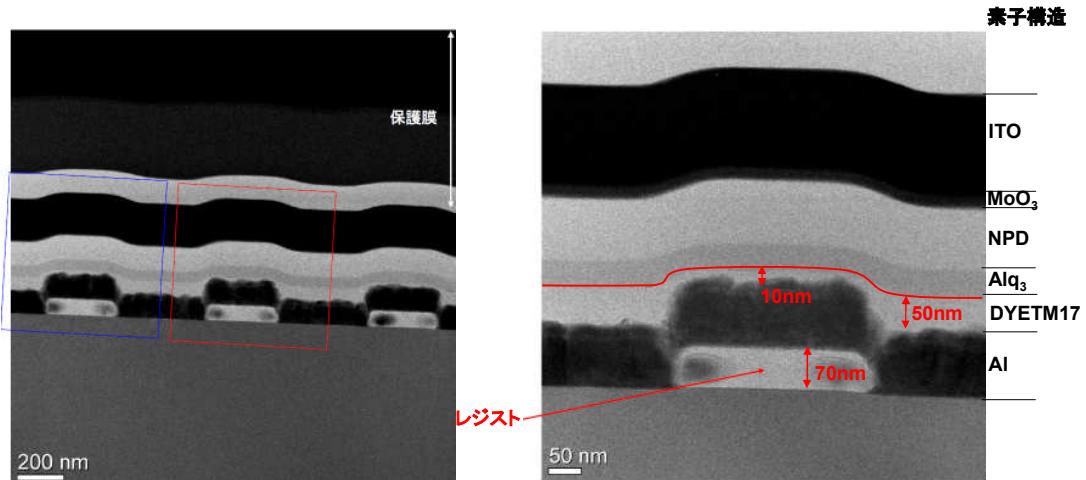
図①-(1B)-1-a-4.5 効率向上割合の凹凸深さ依存性（計算）



(a) 素子構造

(b)凹凸有無の外部量子効率-Alq₃膜厚依存性

図①-(1B)-1-a-4.6 凹凸構造導入有無による外部量子効率(EQE)の Alq₃膜厚依



(a) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像 (b) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像(拡大)

図①-(1B)-1-a-4.7 鏡面微細凹凸導入素子の断面 TEM 像

参考文献

- 1) C.W.Tang and S.A.VanSlyke:"Organic electroluminescent diodes", *Appl.Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- 2) J. H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns and A.B.Holmes,"Light-emitting diodes based on conjugated polymers",*Let.Nature.* **347**, 539 (1990)
- 3) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells,"*Nat.Mat.*, **3**, 601-605 (2004).
- 4) K. Okamoto, A. Scherer, Y. Kawakami, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 2822-2824 (2008).
- 5) R. W. I. De Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A*, **201**, 1302 (2004)
- 6) S.C.B. Mannsfeld, A. L. Briseno, S. Liu, C. Reese, M. E. Roberts and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3545 (2007)
- 7) A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, 1498 (1994)
- 8) X. M. Zhao, Y. Xia and G. M. Whitesides, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1069 (1997)
- 9) N. Yoneya, M. Noda, N. Hirai, K. Nomoto, M. Wada, and J. Kasahara, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4663 (2004)
- 10) C. Xia and R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **13**, 1682 (2001)
- 11) S. A. Ponomarenko, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A. Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, and D. de Leeuw, *Chem. Mater.*, **18**, 4101 (2006)
- 12) S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997)
- 13) W. Chen, H. Huang, S. Chen, L. Chen, H. L. Zhang, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 114102 (2007)
- 14) S. Heutz and T. S. Jones, *J. Appl. Phys.*, **92**, 63039 (2002)
- 15) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells,"*Nat.Mat.*, **3**, 601-605 (2004).
- 16) K. Okamoto, A. Scherer, Y. Kawakami, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 2822-2824 (2008).
- 17) W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature*, **424**, (2003)
- 18) X. H. Li, W. C. H. Choy, L. J. Huo, F. X. Xie, W. E. I. Sha, B. F. Ding, X. Guo, Y. F. Li, J. H. Hou, J. B. You, and Y. Yang, *Adv. Mater.* **24**, 3046 (2012).

- 19) UCLA. UCLA engineers create tandem polymer solar cells that set record for energy -conversion, http://www.eurekalert.org/pub_releases/2012-02/uoc--uec021312.php.
- 20) Heliatek GmbH, press release of April 27, 2012 (<http://www.heliatek.com>).
- 21) D. Fujishima, H. Kanno, T. Kinoshita, E. Maruyama, M. Tanaka, M. Shirakawa, and K. Shibata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **93**, 1029 (2009).
- 22) D. Yokoyama, Z. Q. Wang, Y. J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, and Z. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **98**, 472 (2012).
- 23) F. Deschler, E. Da Como, T. Limmer, R. Tautz, T. Godde, M. Bayer, E. von Hauff, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 127402 (2011)
- 24) H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, and Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3948 (2009).
- 25) G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, *Adv. Mater.* **24**, 2768 (2012).
- 26) H. Ding, Irfan, Y. Gao, Proc. SPIE 7415, Organic Light Emitting Materials and Devices XIII, 74150J (2009).
- 27) G.Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, *Adv. Mater.* **24**, 2768 (2012).
- 28) M. L. Zhang, H. Wang, H. K. Tian, Y. H. Geng, and C. W. Tang, *Adv.Mater.* **23**, 4960 (2011).
- 29) M. T. Lin, M. H. Li, W. H. Chen, M. A. Omary, and N. D. Shepherd, *Solid-State Electron.* **56**, 196 (2011).
- 30) H. Ohishi, M. Tanaka, H. Kageyama, and Y. Shirota, *Chem. Lett.* **33**, 1266 (2004).
- 31) M. Hirade, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 153302 (2011).
- 32) T. D. Heidel, D. Hochbaum, J. M. Sussman, V. Singh, M. E. Bahlke, I. Hiromi, J. Lee, and M. A. Baldo, *J. Appl. Phys.* **109**, 104502 (2011).
- 33) Yan-Gang Bi, Jing Feng, Yun-Fei Li, Yu Jin, Yue-Feng Liu, Qi-Dai Chen, and Hong-Bo Sun, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 053304 (2012)
- 34) Ki Youl Yang, Kyung Cheol Choi, and Chi Won Ahn, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173301 (2009)
- 35) J.Frischeisen, Q.Niu, A.Abdellah, J.B.Kinzel, R.Gehlhaar, G.Scarpa, A.Chihaya, P.Lugli, and W.Brütting, *Opt. Express*, **19**, 133491,(2011)
- 36) Se Joong Shin, Tae Hyun Park, Jin Hwan Choi, Eun Ho Song, Hakkoo Kim, Hyun Jun Lee, Jeong-Ik Lee, Hye Yong Chu, Kyu Back Lee, Young Wook Park, Byeong-Kwon Ju , *Org. Electron* ,**14**, 1566-1199,(2012)

- 37) Won Hoe Koo , Soon Moon Jeong , Suzushi Nishimura , Fumito Araoka , Ken Ishikawa ,Takehiro Toyooka , and Hideo Takezoe, Adv. Mater, **23**, 1003–1007,(2011)
- 38) Dawn K. Gifforda, Dennis G. Hall, Opt. Express, **81** (23),4315(2002)
- 39) Bert J. Scholz, J"org Frischeisen, Arndt Jaeger, Daniel S. Setz, Thilo C. G. Reusch, and Wolfgang Brutting, Opt. Express, **20**, 153762(2012)
- 40) Mauro Furno, Malte C. Gather, Bjo"rn Lu"ssem, and Karl Leo, Appl. Phys. Lett , **100**, 253301 (2012)
- 41) Arunandan Kumar, Ritu Srivastava,, Dalip Singh Mehta, M.N. Kamalasan, Org. Electron ,**13**, 1566-1199(2012)
- 42) Mihee Heo., Heesook Cho, Jae-Woo Jung , Jong-Ryul Jeong , Soojin Park , and Jin Young Kim, Adv. Mater, **23**, 5689–5693, (2011)

(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

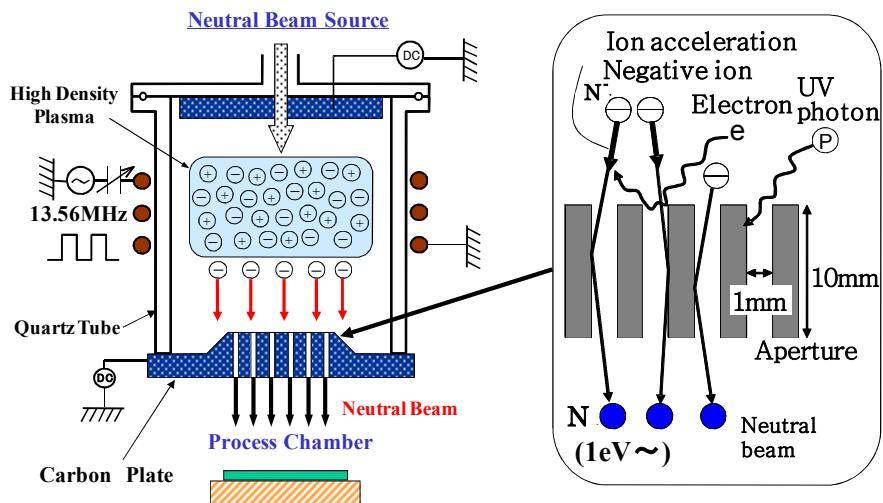
(1B)-2-1 はじめに¹⁾⁻⁴⁾

現在、有機物を対象としたナノ構造形成手法としては主に、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ドラ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ー、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、この中性粒子ビームによるナノ構造体形成、デバイス応用を目指した。以下、中性粒子ビームについて説明する。

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^{1),2)}。中性粒子ビーム照射装置、および装置概略を図①-(1B)-2-1.1 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得られ、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

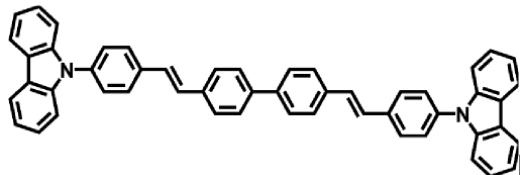
に直進性を持たせることができ、パターンの変形も抑制可能である。この手法を用いることで、無機半導体材料への様々な微細な構造体の作製に成功している³⁾。また中性粒子ビームをカーボンナノチューブに照射し表面修飾に適用した例がある⁴⁾。



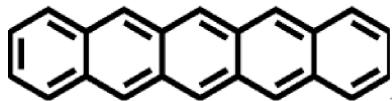
図①-(1B)-2-1.1 中性粒子ビーム照射装置プロセス室の概略図(左)とカーボンプレート(アパチャー)による紫外線、電子のカットとイオンの中性化メカニズムの概略(右)

本研究では、この手法を有機半導体材料の適用し、ナノスケールの構造体を低損傷で構築し、デバイスへの応用することを最終的な目的とした。

要素研究においては、中性粒子ビームを有機半導体薄膜に照射し、膜表面の形状変化、配向の変化について評価をおこなった。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-(1B)-2-1.2)に中性粒子ビーム照射することで、照射面にナノドットを形成することを確認した。また結晶性の有機半導体 Pentacene(図①-(1B)-2-1.3)にビームを照射した場合には、Pentacene の酸化によりナノレベルのテラス構造をとることが確認された。これは、酸化後の有機半導体材料も結晶性を有することを示唆している。これらより、中性粒子ビームの照射による有機薄膜のナノ構造形成が可能であることが示されたので、デバイスとして機能するかどうかをプロセス条件等の面で検証を進める。



図①-(1B)-2-1.2 BSB-Cz の構造



図①-(1B)-2-1.3 Pentacene の構造

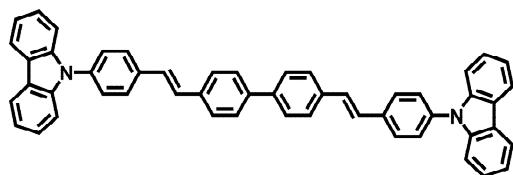
実証/基盤技術研究ではデバイス応用を検討するため、有機EL素子を対象として低損傷プロセスの開発に取り組んだ。ここで、実用に供する低損傷の度合いについて、照射しない場合に比べ特性の低下があった場合でも10%以内に押さえることを目標として設定した。

(1B)-2-2 要素研究の概要 (H-20-H22)

本項目では中性粒子ビームを有機半導体薄膜に照射し、膜表面の形状変化、配向の変化等有機薄膜のナノ構造形成について検討し、デバイスの作製、損傷評価を行った。以下に取り組み概要を示す。

(1B)-2-2-1 中性粒子ビームによる有機薄膜のナノ構造形成

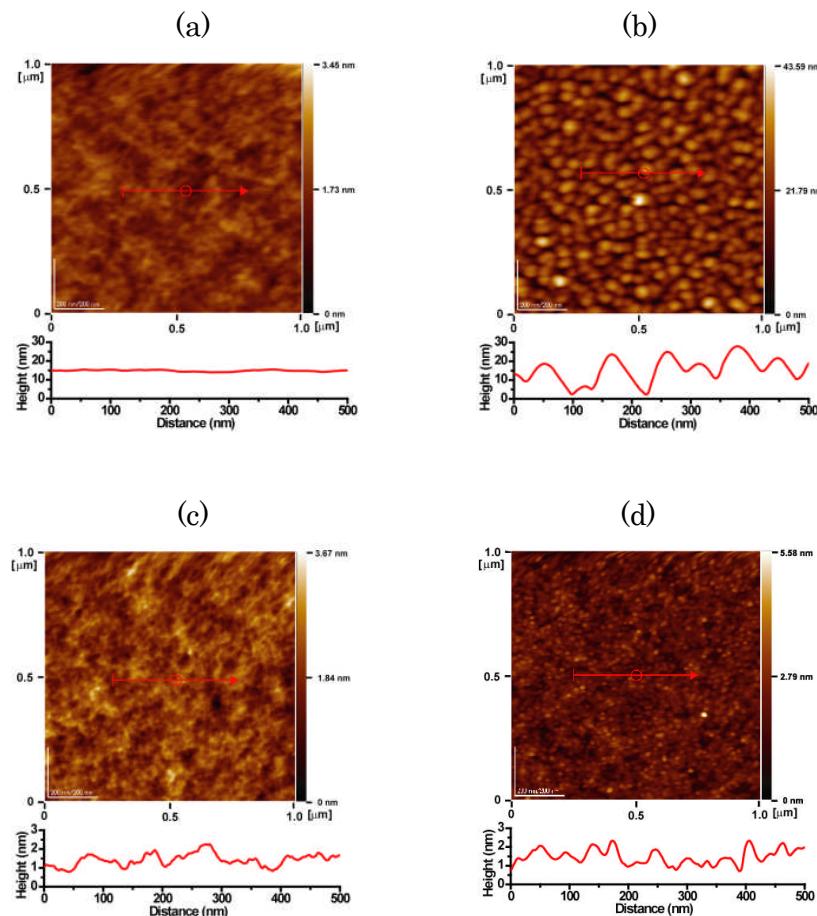
中性粒子ビームを様々な有機半導体薄膜に中性粒子ビームの照射を行い、膜表面の形状変化、配向の変化について評価を行ってきた。その中で、アモルファス性有機半導体材料である4,4'-bis[(N-cbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz、図①-(1B)-2-2-1.1)に表①-(1B)-2-2-1.1に示す条件でビーム、およびプラズマを照射することで図①-(1B)-2-2-1.2に示すようにBSB-Cz薄膜の表面構造の変化が見られた。



図①-(1B)-2-2-1.1 BSB-Cz の構造式

表①-(1B)-2-2-1.1 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	1min.	-20 °C



図①-(1B)-2-2-1.2 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ティ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。

a. 実験方法

基板には 300 nm の酸化膜絶縁層を有する n++-Si ウェハーを基板として用いた。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 处理を行った。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、ダミーウェハー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、チャンバー内を真空にした。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。

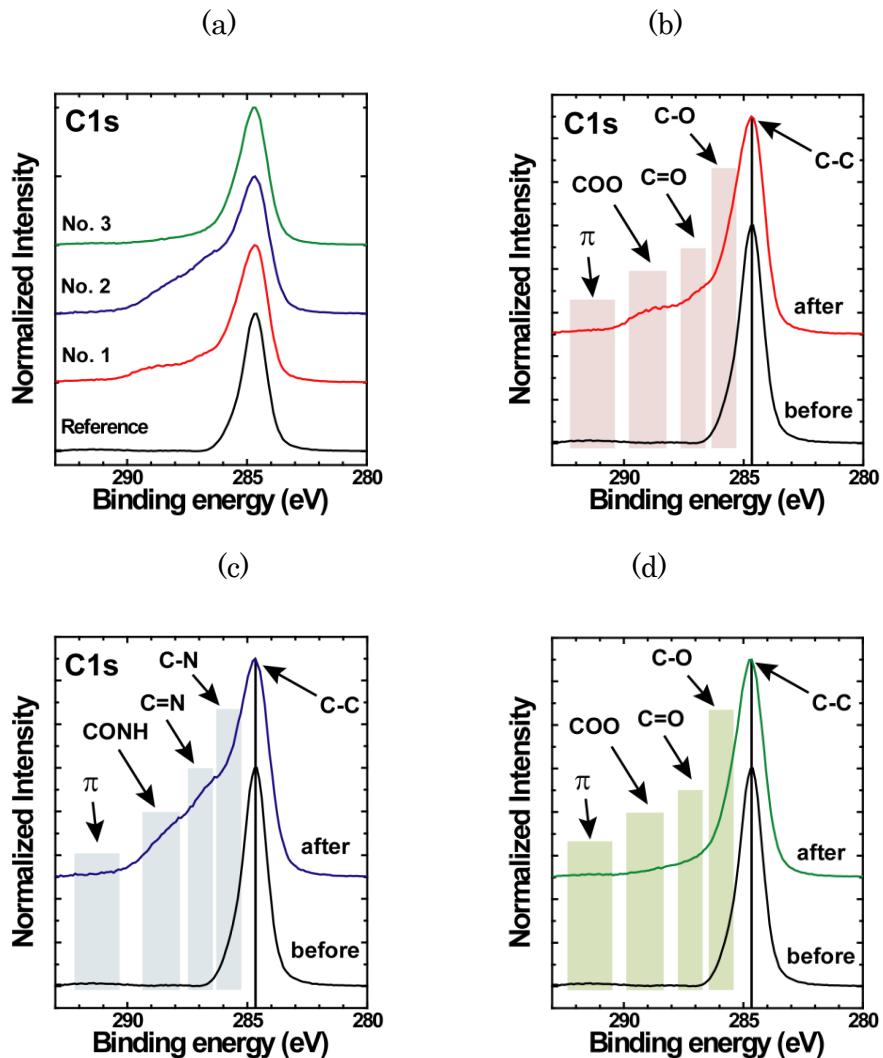
b. 有機膜表面のダメージ評価

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-(1B)-2-2-1.2 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-(1B)-2-2-1.2 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-(1B)-2-2-1.3(a)~(d) に示す。



図①-(1B)-2-2-1.3 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) O_2 ビーム、(c) N_2 ビーム、(d)Ar ビーム

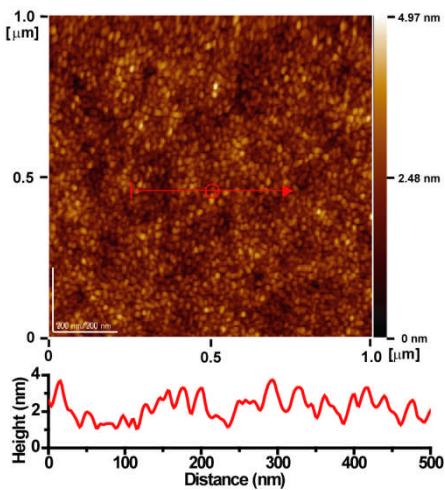
図①-(1B)-2-2-1.3(a)に示すこれらのスペクトルからも明らかなように、ビーム照射により、表面の結合状態が変化していることが分かった。図①-(1B)-2-2-1.3(b)に示すように、No. 1 の条件で O_2 ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する $EB = 284.7$ eV のピーク、および芳香環の π 電子に由来する $EB = 290 \sim 293$ eV のブロードなピークの他に $EB \sim 286$ eV、 287 eV、 289 eV 付近に新たなショルダーが得られた。これらはそれぞれ C-O、C=O、COOH 結合に由来するものであり、 O_2 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。

N_2 ビームを照射した No. 2 においても図①-(1B)-2-2-1.3(c)に示すように照射後に、EB ~ 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、 N_2 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-(1B)-2-2-1.3(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、 N_2 ビームを照射した後の BSB-Cz の表面の AFM 像を図①-(1B)-2-2-1.4 に示す。このように、 O_2 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 O_2 、 N_2 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。



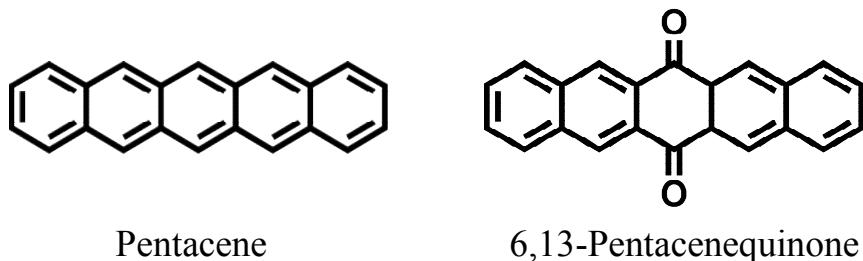
図①-(1B)-2-2-1.4 N_2 ビーム照射後の BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(1B)-2-2-2 中性粒子ビームによる単結晶薄膜のナノ構造形成

(1B)-2-2-1 で示したように、有機薄膜へ O_2 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 O_2 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、 O_2 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-(1B)-2-2-2.1)。また、Pentacene の酸化物である 6,13-Pentacenequinone(図①-(1B)-2-2-2.1)は絶縁性を示すことから、Pentacene に O_2 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 O_2 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 O_2 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-(1B)-2-2-2.1 Pentacene、および 6,13-Pentacenequinone の構造式

a. 実験方法

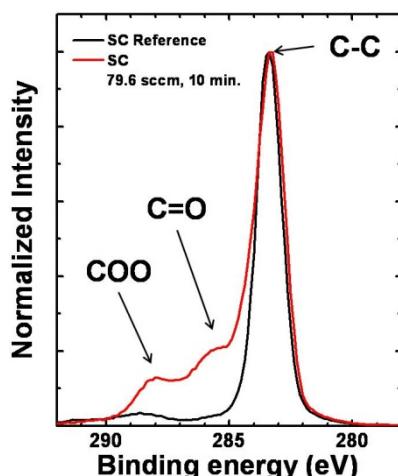
Pentacene 単結晶は気相成長法を用いて成長させ、洗浄した熱酸化膜(300 nm)付 Si ウエハーに静電的に張り付けた後、O₂ ビームの照射を行った。その後、照射後の膜の表面観察、および結合状態の評価を AFM、XPS を用いて行った。条件を以下に示す。

表①-(1B)-2-2-2.1 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

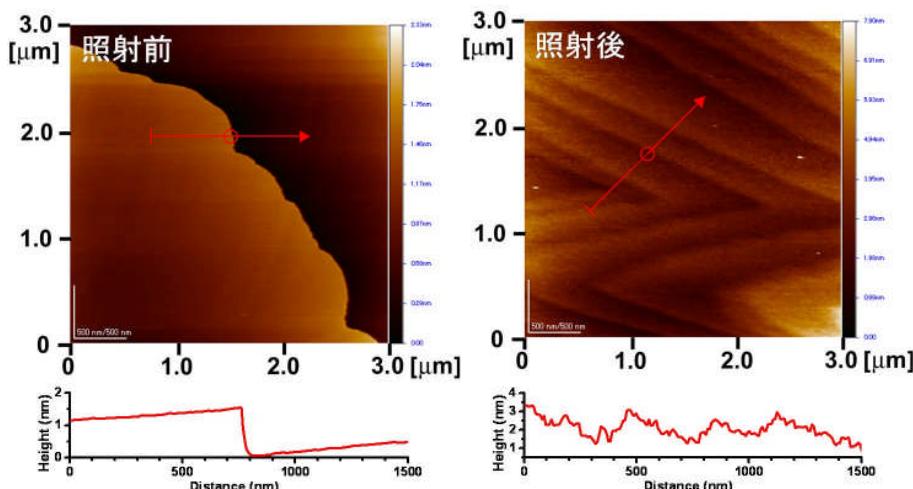
b. O₂ ビーム照射後の結晶表面の変化

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-(1B)-2-2-2.2 に示す。



図①-(1B)-2-2-2.2 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-(1B)-2-2-2.2 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、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 EB ~ 283.4 eV のピーク、および芳香環のπ電子に由来する EB = 290 ~ 292 eV 付近のブロードなピークの他に EB ~ 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、COOH 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-(1B)-2-2-2.3 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-(1B)-2-2-2.3 O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶表面の AFM 像

(1B)-2-2-3 要素研究まとめ

本研究では、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ことを確認した。

また、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、デバイス応用への可能性を見いだした。

(1B)-2-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

(1B)-2-3-1 中性粒子ビームによる有機半導体薄膜のエッティング

a. 実験方法

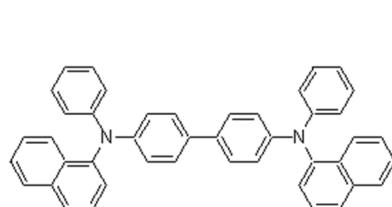
基板には 150 nm の透明導電膜 (ITO) を有するガラスを基板として用いた。

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 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により有機 EL デバイスにおいて正孔輸送層 (HTL) として用いられる芳香族化合物 N,N'-diphenyl- N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'- biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) (図①-(1B)-2-3-1.1) を ITO 基板に 100 nm 真空蒸着 した。また、同様の基板、条件で有機 EL デバイスの発光層として用いられるアルミニウム錯体 tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq₃) (図①-(1B)-2-3-1.2) を 100 nm 真空蒸着しサンプルを作製した。この有機半導体薄膜サンプルを真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、窒素(N₂) 中性粒子ビームを表①-(1B)-2-3-1.1 の条件で照射し、照射後に膜厚計で膜厚を測定し、エッティングレートを求めた。このとき、中性粒子ビーム照射前後のエッティング量の測定は膜厚サンプルの一部をカットテープで覆い中性粒子ビームをカットし、照射前後の膜の段差から求めた。

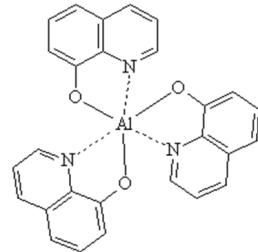
また、中性粒子ビームとプラズマでのエッティングレートの違いを評価するため、2種類のアパーチャを用いた。アパーチャ A は孔径 1 mm、深さ 10 mm、アスペクト比 10 の孔を開口率 50% になる加工されたガーボンプレートで、中性粒子ビーム向けに開発された標準形状である。一方、本装置ではプラズマを直接基板に照射できない。そこで、孔径 3 mm、深さ 2 mm のアスペクト比 2/3 で開口率は同じく 50% であるアパーチャ B (図①-(1B)-2-3-1.3) を用い、意図的に紫外線、電子がアパーチャを通過する、及び負イオンを中性化できない確率を高くした。具体的には、図①-(1B)-2-3-1.4 に示すようにアスペクト比の違いによる生成されたプラズマ内の紫外線、電子、負イオンは孔側面に衝突し、カット、又は電子交換による中性粒子化されずに直接基板に照射される頻度は、アパーチャ B ではアパーチャ A に比べ開口角の二乗に比例するため、

ほぼ 100 倍になる。つまり、アーチャ B ではプラズマ照射に近い状態でビームが照射される。これを疑似プラズマと呼ぶこととする。

さらに、エッチング照射条件がエッチングレート、有機薄膜に与えるダメージを検討するため、アーチャ A を用い RF バイアスを 10 W と 5 W の条件で比較した。



図①-(1B)-2-3-1.1 α -NPD の分子構造



図①-(1B)-2-3-1.2 Alq₃ の分子構造

表①-(1B)-2-3-1.1 有機薄膜への中性粒子ビームおよび疑似プラズマ照射条件

Gas	Beam	Pressure	Power	RF	Bias	Flow Rate	Temp.
N ₂	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	10W		80sccm	-21 °C
N ₂	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	5W		80sccm	-21 °C
N ₂	Plasma like	0.20 mTorr	1 kW	10W		90sccm	-21 °C

Aperture A: for Neutral Beams



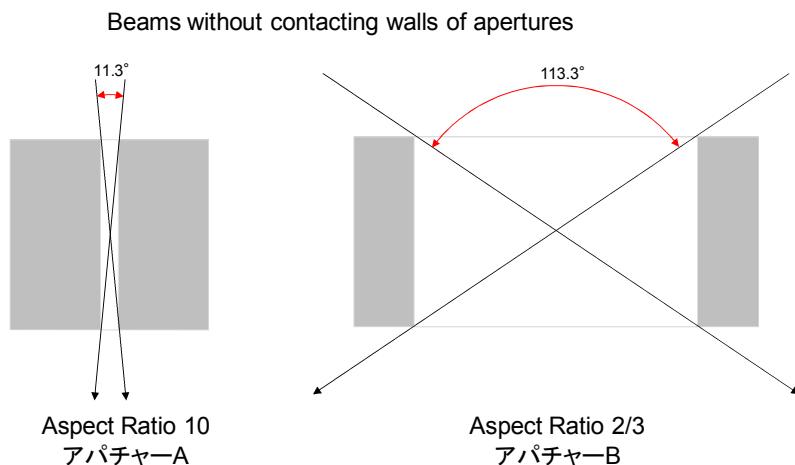
Aperture A: $\Phi 1\text{mm}$, L 10mm
Neutral Beam irradiation

Aperture B: for Plasma like Beams



Aperture B: $\Phi 3\text{mm}$, L 2mm
Plasma like irradiation

図①-(1B)-2-3-1.3 中性粒子ビーム照射アーチャ A (右) と疑似プラズマ照射アーチャ B (左)

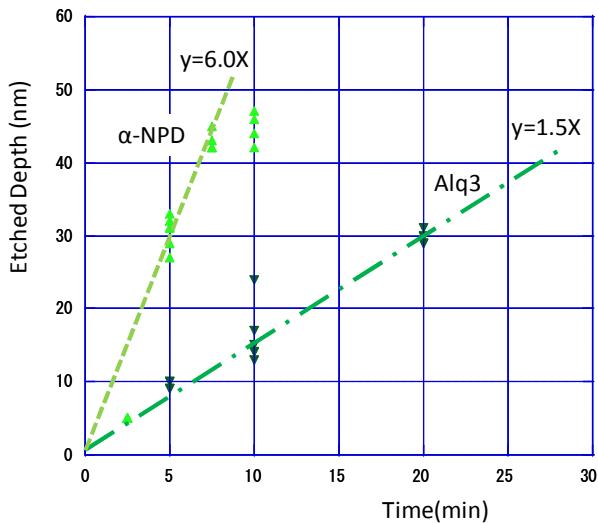


図①-(1B)-2-3-1.4 アパー チャ A、Bにおいて壁面衝突せずに通過するビームの比較

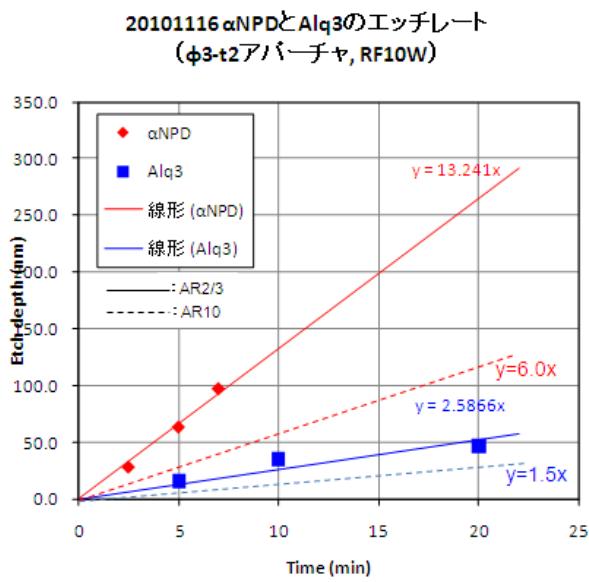
b. エッチングレートの比較

α -NPD、Alq₃ のエッチングレートの測定結果を図①-(1B)-2-3-1.5、図①-(1B)-2-3-1.6 に示す。エッチングレートはアパー チャ A の場合、 α -NPD が 6.0 nm/min、Alq₃ が 1.5 nm/min であった（図①-(1B)-2-3-1.5）。また、アパー チャ B では α -NPD が 13.2 nm/min、Alq₃ が 2.6 nm/min であった（図①-(1B)-2-3-1.6）。アパー チャ A、B 共に α -NPD のエッチングレートは Alq₃ のそれより大きい。これは図①-(1B)-2-3-1.1、図①-(1B)-2-3-1.2 に示す材料構造からもわかるように α -NPD は芳香族化合物であるのに対し、Alq₃ は Al 錯体である。Al は比較的反応性が小さいこと、また炭素、水素、窒素等芳香族化合物を構成する元素に比べ重い元素である。そのため、Alq₃ のエッチングレートが小さくなると考えられる。一方、アパー チャ A を用いた場合のエッチングレートはアパー チャ B に比べ小さい。これは、図①-(1B)-2-3-1.4 に示すよう生成されたプラズマ内の紫外線、電子、負イオンが中性粒子化されずに直接基板に照射される頻度がほぼ 100 倍になる。その結果、大きいエネルギーを持った状態で基板に到達するためと考えられる。

Etching Condition
 Gas: Nitrogen, Flow rate: 80sccm,
 Power: 1kW pulse, RF 10W,
 Temperature: -21°C



図①-(1B)-2-3-1.5 N_2 中性粒子ビーム（アパー チャ A）照射時の α -NPD および Alq_3 のエッチングレート



図①-(1B)-2-3-1.6 N_2 疑似プラズマ（アパー チャ B）照射時の α -NPD および Alq_3 のエッチングレート

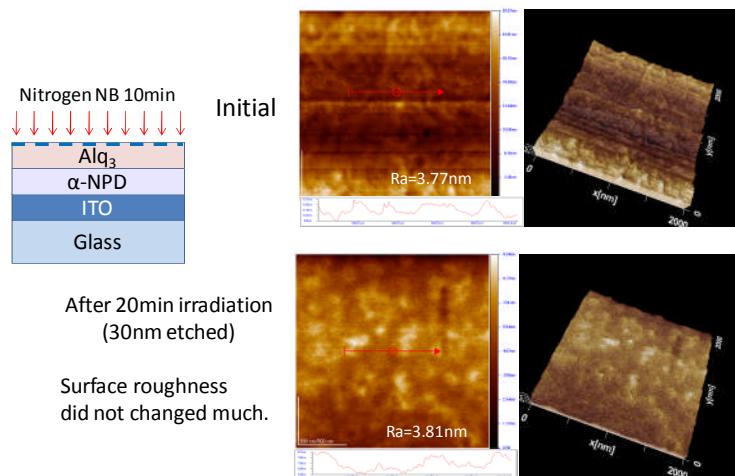
c. エッチング条件による有機薄膜へのダメージの比較

中性粒子ビームの照射パラメータは、プラズマパワー、RF バイアス、ガス種、ガス流量が挙げられる。プラズマパワーは、生成するプラズマ粒子数を

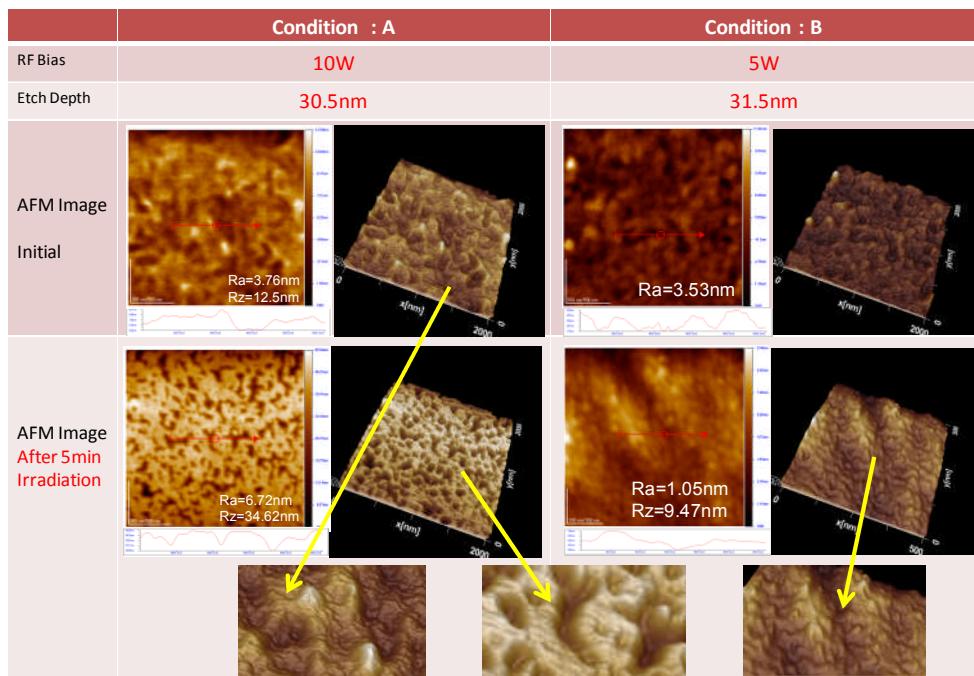
制御し、RF バイアスは発生した負イオンの基板への照射速度を制御し、また、ガス種は、エッティングの反応等のメカニズムに関わる。これら 3 つのパラメータは、エッティングレート、薄膜へのダメージに影響すると考えられる。

図①-(1B)-2-3-1.7 に原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) による Alq₃ の表面形状観察結果を中性粒子ビーム照射前、照射後 (RF バイアス 10 W) について示す。Alq₃ の表面形状は照射前後で算術平均粗さ (Ra) が 3.77 nm、3.81 nm 変化は小さく、AFM イメージを比較しても大きな差は見られなかった。図①-(1B)-2-3-1.8 に AFM による α-NPD の表面形状観察結果を中性粒子ビーム照射前、照射後 (RF バイアス 10 W, 5 W) について示す。α-NPD の表面形状は中性粒子ビーム照射前と RF バイアス 10 W での照射後で大きく異なる。照射前後の表面粗さ Ra は 3.76 nm、6.72 nm と大きくなり、十点平均粗さ (Rz) は 12.5 nm、34.62 nm と約 3 倍と大きく変化している。AFM イメージも大きく変化し、照射後の最表面はフラットであるが大きな凹部がみられ、中性粒子ビーム照射の影響で大きなグレイン単位で膜がエッティングされておりダメージが大きいといえる。一方、RF バイアス 5 W 照射前後で、Ra が 3.53 nm から 1.05 nm と減少、AFM イメージも表面の突起部がなくなりスムーズな表面になっていいると考えられる。一方、α-NPD のエッティングレートは RF バイアス 10 W、5 W で 6.1 nm/min、6.3 nm/min と大きな差が無く、RF バイアスがエッティングレートに与える影響は小さく、プラズマパワー、ガス種により変化するものと考えられる。

これらの結果から、中性粒子ビームによる有機薄膜へのダメージは材料により大きく異なる。同じ材料の場合 RF バイアスの影響が大きく、プラズマパワーの影響は小さいといえる。この知見を下に有機デバイスへのダメージの小さい中性粒子ビーム照射条件の指針を得ることができた。



図①-(1B)-2-3-1.7 中性粒子ビーム照射前後の Alq₃ 薄膜表面の AFM 観察



図①-(1B)-2-3-1.8 中性粒子ビーム照射条件の違いによる照射前後の α-NPD 薄膜表面の AFM 観察画像の比較

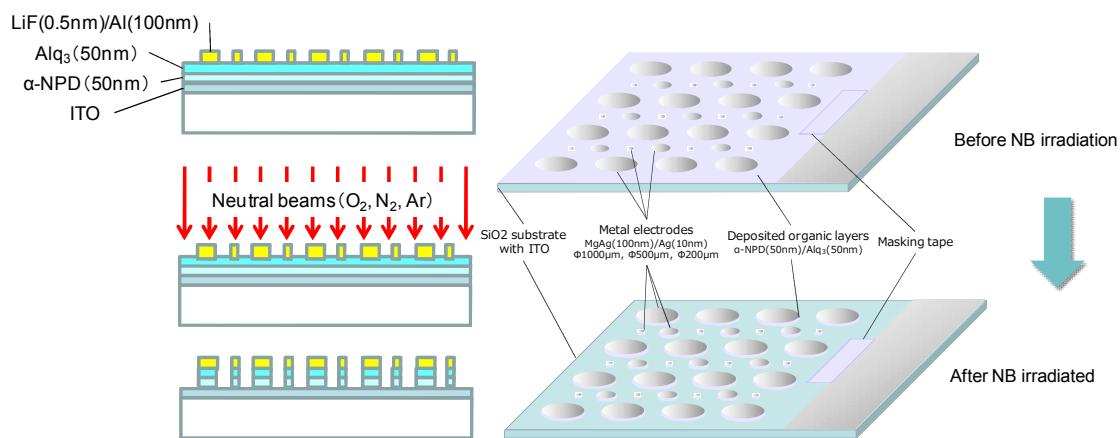
(1B)-2-3-2 有機 EL 陰極（金属電極）をマスクに用いる有機薄膜エッティングによる円盤状有機 EL の作成とデバイス特性評価

a. 実験方法

基板には 150nm の透明導電膜 (ITO) を有するガラスを基板として用いた。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 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により正孔輸送層（HTL）とし、50nm の N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) を ITO 基板に真空蒸着し、次に HTL 上に 50nm の tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium (Alq₃) を発光層(EML) として真空蒸着し、さらに 0.5nm のフッ化リチウム (LiF) 及び 100 nm のアルミニウム (Al) 層を陰極として同様に真空蒸着し、有機 EL デバイスを作成した。作成された有機 EL デバイスは真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、エッティングレート測定時と同様の条件（表①-(1B)-2-3-2.1）で N₂ 中性粒子ビームを求めたエッチャートより換算し、有機薄膜がエッチできる時間の 1.2 倍の時間照射した。（図①-(1B)-2-3-2.1）作成した有機 EL の電気特性を計測した。

表①-(1B)-2-3-2.1 有機 EL への中性粒子ビームおよび疑似プラズマ照射条件

Gas	Beam	Pressure	Power	RF	Bias	Flow Rate	Temp.
N2	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	10W	80sccm	-21 °C	
N2	Plasma like	0.20 mTorr	1 kW	10W	90sccm	-21 °C	

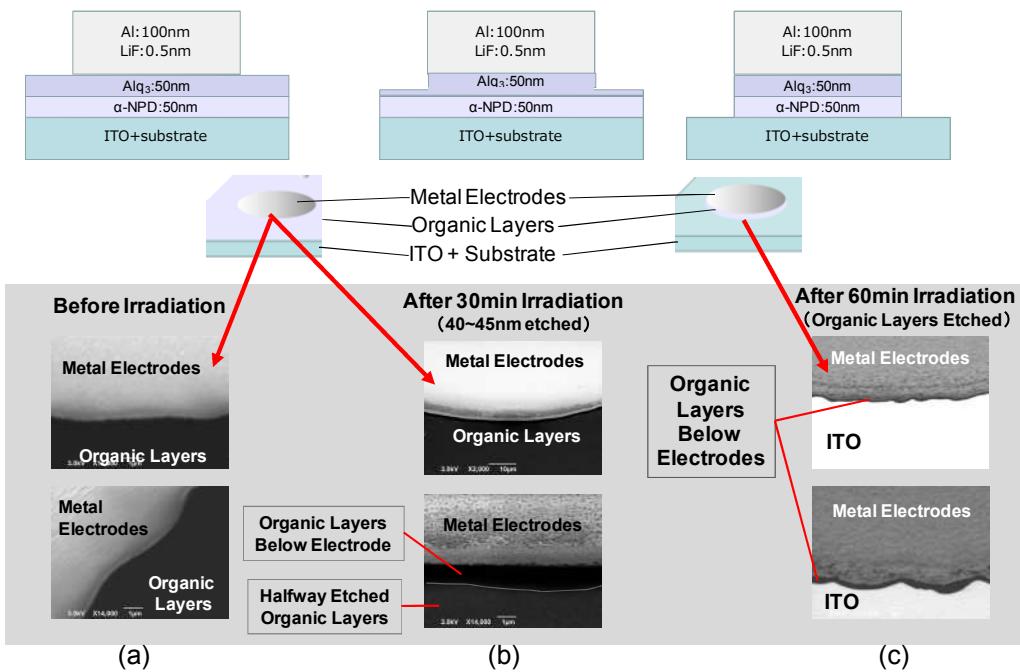


図①-(1B)-2-3-2.1 円盤状有機EL作製プロセス概略

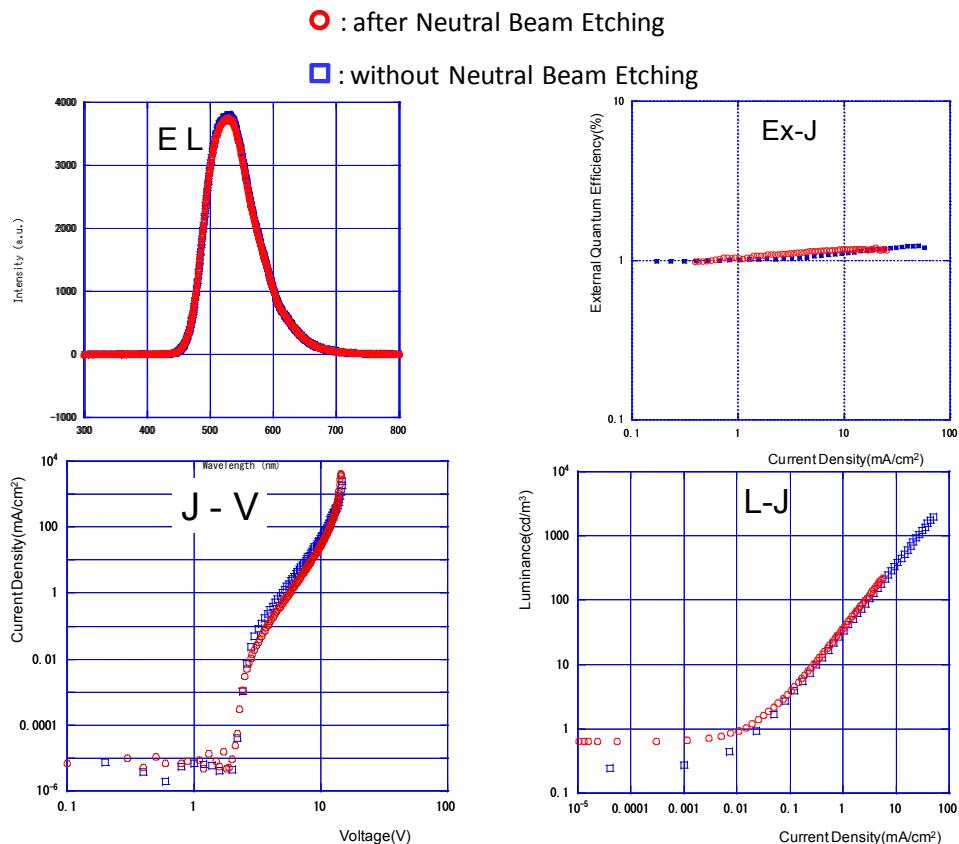
b. 円盤状有機ELデバイスのエッティングの有無による電気特性の比較

アーチャAを用いN₂中性粒子ビームでエッティングした有機ELデバイスのエッティングの様子のSEM観察結果を図①-(1B)-2-3-2.2に示す。観察は陰極直下の有機薄膜が観察できるよう約40度傾斜させて行った。図中の(a)は中性粒子ビーム照射前で有機薄膜層が陰極周りに黒く見える。(b)は照射途中のイメージであるが、こちらも陰極周りはまだ有機薄膜で覆われている。しかし、陰極直下とその周りとでかすかに色の濃さに違いがあり、この部分は陰極下にエッティングされずに残っている有機薄膜が見えていると考えられる。(c)は有機薄膜が完全にエッティングされ、ITOが白く観察されている。陰極周りの陰のように見える黒い部分が陰極直下の有機薄膜層である。この黒い有機薄膜があたかも陰のように陰極の形状を映していることから、有機薄膜は陰極をマスクとしてほぼ垂直にエッティングされたと言える。

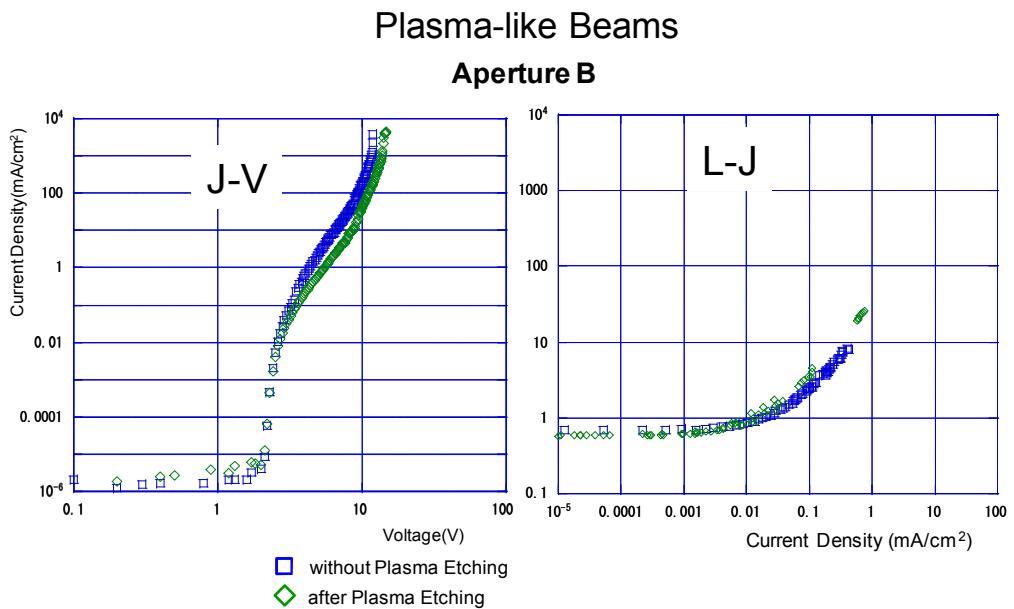
測定したEL特性、電流～電圧(J-V)、外部量子効率～電流(Ex-J)、及び輝度～電流(L-J)の電気特性を示した。(図①-(1B)-2-3-2.3の赤色プロット)比較のため同じ条件で作製し、中性粒子ビームを照射していないデバイスの特性データを図①-(1B)-2-3-2.3の青色プロットで示した。中性粒子ビーム照射による有機薄膜エッティング前後でデバイス特性の差がないことを示している。つまり、有機ELデバイスの陰極をマスクとして用い、特性に影響させずエッティングすることが可能であることを示した。このときの一方、アーチャBを用い同様の比較を行った結果を図①-(1B)-2-3-2.4の緑色プロットに示す。ここでも比較のため疑似プラズマを照射していないデバイスのデータを青色プロットで示す。緑と、青のプロットは比較的よく一致している。



図①-(1B)-2-3-2.2 中性粒子ビーム照射によるエッチング状態のSEM観察



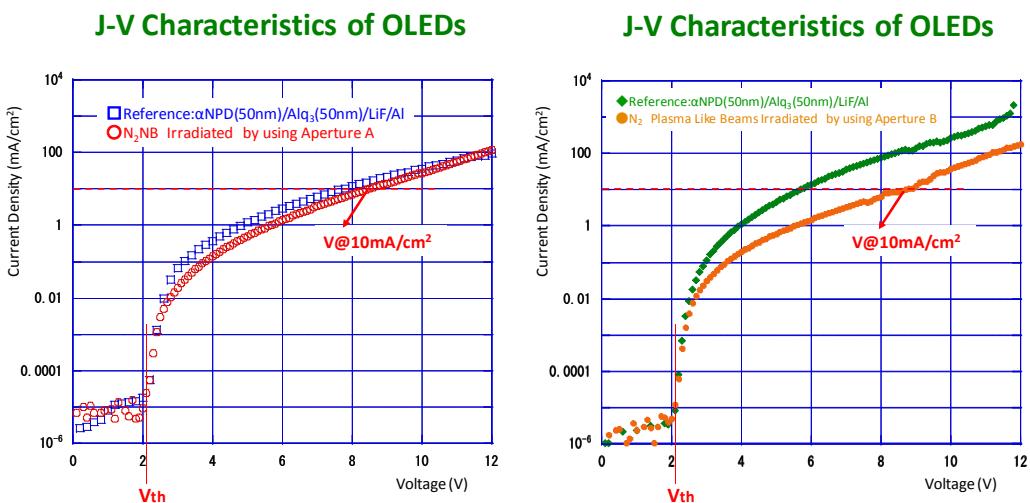
図①-(1B)-2-3-2.3 中性粒子ビーム照射の有機ELデバイス特性の比較



図①-(1B)-2-3-2.4 疑似プラズマ照射の有機ELデバイス特性の比較

c. 円盤状有機ELデバイスのエッチングの有無による特性の定量評価

円盤状有機ELデバイスのエッチングの有無による特性の違いを詳細に検討するため図①-(1B)-2-3-2.3、及び図①-(1B)-2-3-2.4のJ-V特性のX軸を線形にプロットしたものをそれぞれ図①-(1B)-2-3-2.5（左）、図①-(1B)-2-3-2.5（右）に示した。



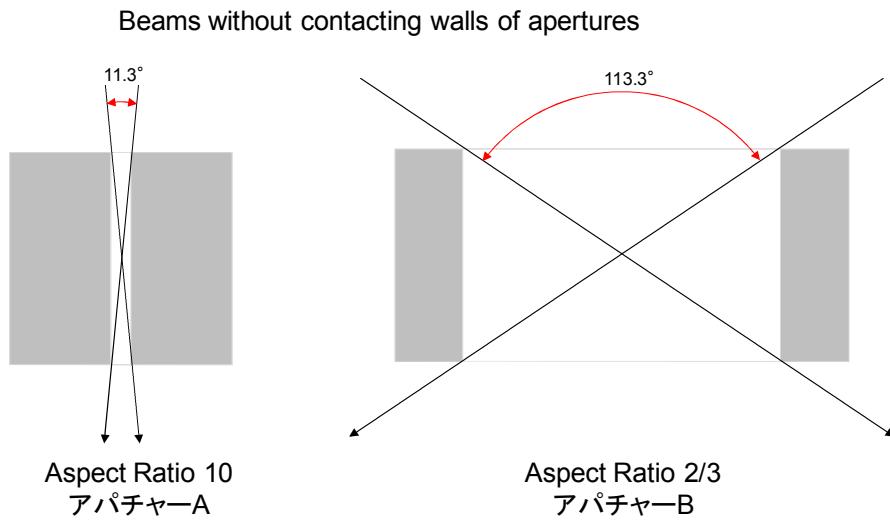
図①-(1B)-2-3-2.5 円盤状有機ELデバイスのJ-V特性
(左) 中性粒子ビーム照射 (右) 疑似プラズマ照射

有機 EL の性能を比較する際に用いられるパラメータに、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} とデバイスの実用域である電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の電圧 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ がある。 V_{th} は有機 EL への電荷注入の抵抗を示すもので低い値が望まれる。一方、 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ は実用域での EL 発光が起こる電圧で消費電力の観点から低い値が望まれる。これらの値と、損傷度合いを評価するためリファレンスデバイスの値との比較を表①-(1B)-2-3-2.2 に示した。

表①-(1B)-2-3-2.2 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性へのビーム照射の影響

		V_{th}		$V@10\text{mA}/\text{cm}^2$	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子 ビーム照射	Ref.	2.09		7.98	
	N2 NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ 照射	Ref.	2.09		5.71	
	N2 Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

評価結果から電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} は中性粒子ビーム照射、疑似プラズマ照射、及び照射しないリファレンス、全てのデバイスで同じ値を示した。一方 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ は中性粒子ビーム照射ではリファレンスに比べ 7% 大きな値を示した。この値は、損傷による特性低下を 10% 以下に抑えるという開発目標を達成した。それに比べ疑似プラズマ照射においてはリファレンスデバイスより 54% 大きな値を示しており、疑似プラズマ照射の方の損傷が大きいといえる。



図①-(1B)-2-3-2.6 アパーイヤ A、B における壁面衝突せずに通過するビームの比較

この理由として以下のように考察する。

1. 疑似プラズマ照射の場合、図①-(1B)-2-3-2.6 に示すようにアパーイヤの開口角が中性粒子ビーム照射に比べ 113.3° と約 10 倍大きく、その結果有機薄膜エッチング側面の損傷が大きくなると考えられる。しかし、有機薄膜の膜厚は 100nm でありプラズマが側面から到達する深さは、単純計算で 148nm。周囲からの深さであるので、直径 1mm ($1,000 \mu\text{m}$) の金属電極の場合、プラズマが到達しない領域は $D=1000-(.148 \times 2)=999.704 \mu\text{m}$ 。その比は 1.0003 つまり影響は 0.03% となる。実際には影響が 54% であることから考えるとこの仮定では説明できない。
2. 疑似プラズマの場合、紫外線、負の電荷粒子がアパーイヤを通過する確率はアパーイヤ A に比べ開口角の二乗に比例するため、ほぼ 100 倍になる。その結果大きいエネルギーを持った状態で基板に到達するためと考えられる。その結果として以下のメカニズムにより損傷を与えると考えられる。
 - (ア) 金属電極が加熱され、その熱が下部の有機薄膜に伝熱し劣化させる。
 - (イ) 高エネルギーの紫外線、粒子が約 100nm 金属電極を通過し下部の有機薄膜を損傷させる。

結論として、2 の仮定を検証してメカニズムを解明し、その対応策を中性粒子ビーム照射の場合に適用すれば更に損傷を小さくできる。

しかしながら、表①-(1B)-2-1-2.2 の結果を見ると、中性粒子ビームと疑似プラズマ照射のリファレンスデバイスの $V@10\text{mA/cm}^2$ の値がそれぞれ 7.98 (V)、

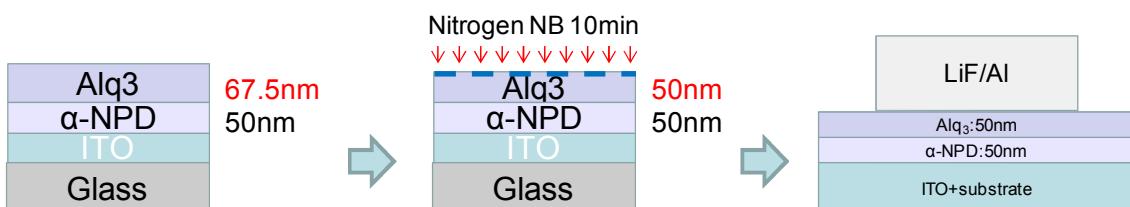
5.71 (V)と大きな差があり、また J-V 曲線が異なっている。上述の議論は、リファレンスデバイスを基準に比較したものであるので、このリファレンス値にはばらつきがある場合には、上述の結果を結論とはできない。よって今後、基準となるリファレンスが安定した状態での比較を行うべく検討を進める。

(1B)-2-3-3 中性粒子ビームエッチングが与える有機薄膜積層界面へのダメージ評価

a. 実験方法

これまでに取り組んだ中性粒子ビーム照射による有機薄膜表面の形状分析の結果より、中性粒子ビームによるダメージが α -NPD より Alq_3 が小さいと考えられるため、 Alq_3 と陰極間界面へのダメージの影響を検討する。

(1B)-2-3-2 と同様の基板を用い、 α -NPD を 50nm 真空蒸着し、 Alq_3 を 60 nm 真空蒸着し、この段階でグローブボックスを経由して中性粒子ビームチャンバーにセットし、所定の真空度に達した後、表①-(1B)-2-1-2.1 の条件で N_2 中性粒子ビームを照射し、 Alq_3 を 50 nm までエッチングし、グローブボックスを経由し、再度真空蒸着装置で、(1B)-2-2-2 と同様に LiF 0.5 nm、Al 100 nm 真空蒸着し陰極（金属電極）を形成しデバイスを作製した。このデバイスの電気特性を評価することで、 Alq_3 と陰極界面に中性粒子ビーム照射の影響を検討した。図①-(1B)-2-3-3.1 にサンプルの作製プロセスを示す。

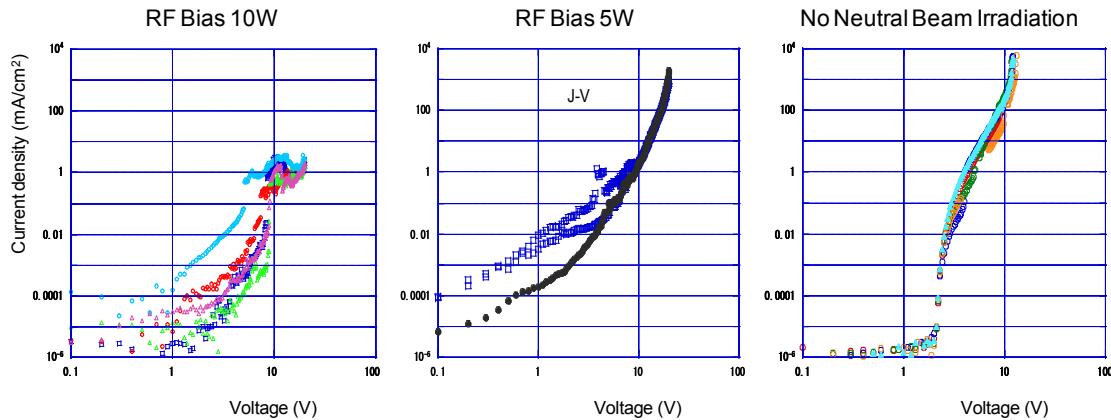


図①-(1B)-2-3-3.1 サンプル作製プロセス

b. 中性粒子ビーム照射による有機薄膜有機EL特性への影響

図①-(1B)-2-3-3.2 に RF バイアス 10 W、及び RF バイアス 5 W でエッチングした場合の有機 EL デバイスの J-V 特性を示す。通常の有機 EL の J-V 特性も比較のため示した。J-VRF バイアス 10 W の J-V 特性は大きく乱れ、ばらつき也非常に大きい。この結果から RF バイアス 10 W の中性粒子ビーム照射では Alq_3 と陰極界面のダメージが大きいと考えられる。また、RF バイアス 5 W でエッチングした場合の有機 EL デバイスの J-V 特性は低電圧時の電流値が有機 EL

本来の特性に比べ大きく、これは Alq_3 と陰極界面でのリークが大きいためである。RF バイアス 10 W の時に比べ改善されているがデバイスとして機能するにはダメージが大きいといえる。



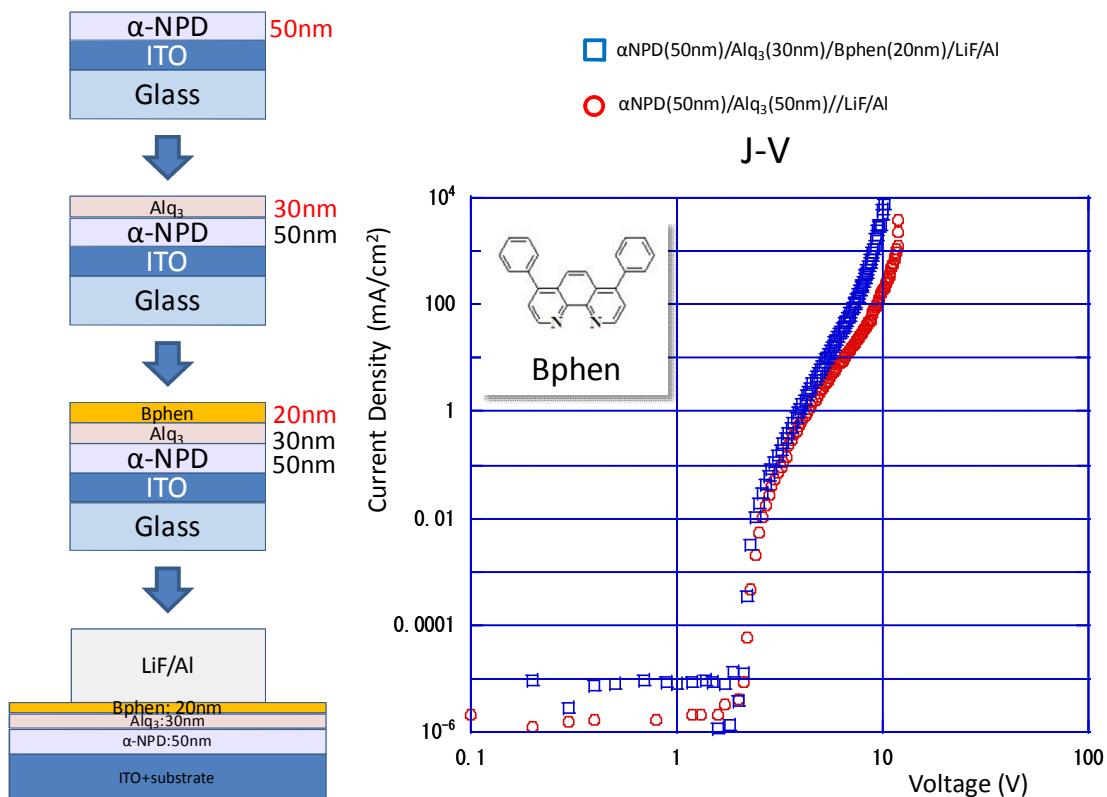
図①-(1B)-2-3-3.2 RF バイアス 10 W、5 W 中性粒子ビーム照射時、及び中性粒子ビーム照射前の J-V 特性の比較

(1B)-2-3-4 電子輸送層に Bphen を用いた有機 E L デバイスによる中性粒子ビーム照射ダメージの低減の検討

a. 有機 E L デバイスの作製と特性評価

これまで検討した有機 EL デバイスは α -NPD を正孔輸送層に、 Alq_3 電子輸送層と発光層として用いてきたが、中性粒子ビームの照射による照射界面の影響が大きく EL 特性を示さない。そこで、蒸着より有機層への損傷が大きいといわれるスパッタリングによる Al 電極形成の際に、 Alq_3 より E L 特性への影響が少ないといわれる 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen)（図①-(1B)-2-3-4.1(右)）を電子輸送層として用いるデバイス構造で、中性粒子ビーム照射による有機薄膜積層界面への影響の低減を試みる。図①-(1B)-2-3-4.1(左)に Bphen を電子輸送層に用いるデバイスの作製プロセスと構造を示した。また、作製したデバイス α -NPD/ Alq_3 /Bphen の J-V 特性（青□）を α -NPD/ Alq_3 （赤○）と比較し、図①-(1B)-2-3-4.1(右)に示した。2 つのデバイスの J-V 特性を比較すると電子注入の開始電圧はほぼ同じであるが、Bphen を電子輸送層に用いたデバイスでは電子輸送性能が高いため電流密度が大きい領域での印加電圧が小

さくなることが確認できる。



図①-(1B)-2-3-4.1 Bphen を電子輸送層に用いたデバイス;(左) : デバイス作製プロセスと構造、(右) : デバイスの J-V 特性

b. Bphen のエッチングレート算出

中性粒子ビームによる Bphen のエッチングレートを以下の方法で求めた。基板には 150 nm の透明導電膜 (ITO) を有するガラスを基板として用いた。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 UV/O₃ 処理を行う。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により Bphen を ITO 基板に 100 nm 真空蒸着した。この有機半導体薄膜サンプルを真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、窒素 (N₂) 中性粒子ビーム、及びアルゴン (Ar) 中性粒子ビームを表①-(1B)-2-3-4.1 の条件で照射し、照射後に膜厚計で膜厚を測定し、エッチ

ングレートを求めた。このとき、中性粒子ビーム照射前後のエッティング量の測定は膜厚サンプルの一部をカプトンテープで覆い中性粒子ビームをカットし、照射前後の膜の段差から求めた。

中性粒子ビームの照射条件はこれまでの検討結果から、有機薄膜をエッティングするには出力1kWを用い、有機薄膜表面への損傷を低減するためにはRFバイアスを小さくし1W、及びRFゼロの条件でエッティングレートを算出した。また、ガス種としてこれまでの窒素に加え、アルゴンも用いた。これは、アルゴンは反応性が窒素に比べ小さく、化学反応による損傷を小さくでき、粒子の運動エネルギーによる損傷のみを検討できると考えたからである。

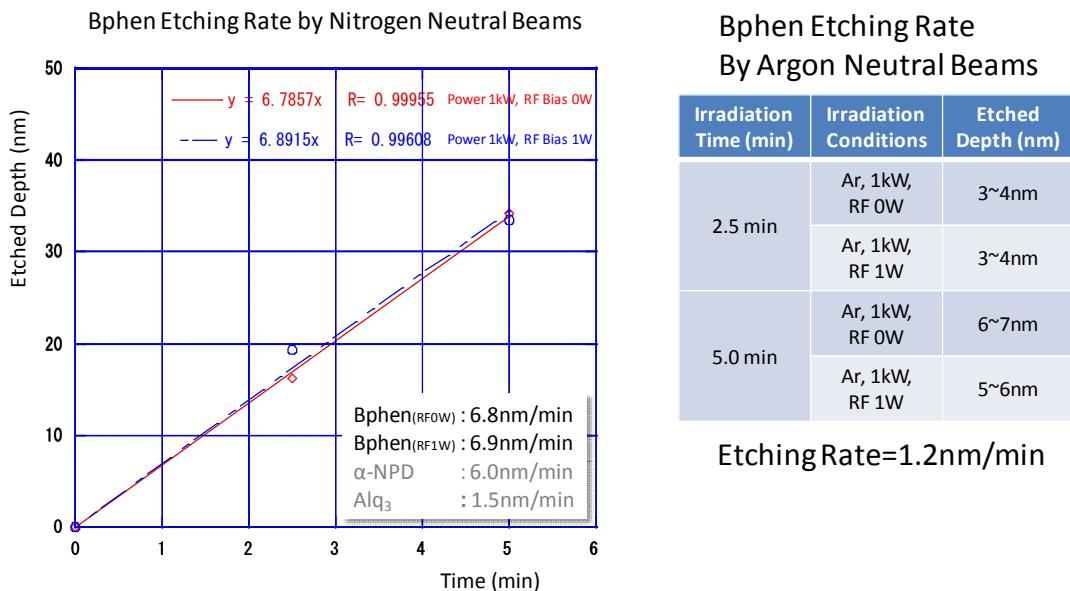
その結果を図①-(1B)-2-3-4.2に示す。図①-(1B)-2-3-4.2(左)に示す窒素中性粒子ビームでは2条件ともほぼ同じエッティングレートRFバイアス1W:6.9nm/min、RFバイアスゼロ:6.8 nm/minであった。この結果はAlq₃、α-NPDのエッティングレート算出で得た、エッティングレートにはRFバイアスの影響が小さいという結果と一致する。また、エッティングレートの値はAlq₃の1.5 nm/min、α-NPDの6.0 nm/minと比較すると、同じ芳香族化合物であるα-NPDに近く、エッティングレートは芳香族と金属錯体で大きく異なり分子構造に依存していることがわかる。また、図①-(1B)-2-3-4.2(右)に示すようにアルゴン中性粒子ビームの場合は同じエネルギーで照射してもエッティングレートが1/5以下と小さく、RFバイアス1W、ゼロの場合で大きな差はなく、予測したとおりエッティング性能が低い。エッティングレートはばらつきが大きいが、RF1W、ゼロともに平均で1.2 nm/minとした。

以上の結果から、有機薄膜のエッティングレートには、分子構造、特に金属など重元素の錯体と、芳香族系という分子構造が大きく影響すること。また、反応性を有する窒素と反応性を有しないアルゴンを比較より、エッティングレートには照射エネルギーより照射ガスの反応性が大きく寄与する、つまり有機薄膜のエッティングは運動エネルギーによる分子間結合の破断より、熱エネルギーと化学反応による分解の方が大きく寄与することを示唆している。

表①-(1B)-2-3-4.1 Bphen エッティングレート換算中性粒子ビーム照射条件

Gas	Beam	Pressure	Power	RF Bias	Flow Rate	Temp.
N2	Neutral Beam	0.19 mTorr	1 kW	1W	80sccm	-21 °C
N2	Neutral Beam	0.19 mTorr	1 kW	0W	80sccm	-21 °C

Ar	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	1W	80sccm	-21 °C
Ar	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	0W	80sccm	-21 °C



図①-(1B)-2-3-4.2 Bphen のエッチングレートの算出; (左)窒素中性粒子ビーム照射、(右)アルゴン中性粒子ビーム照射

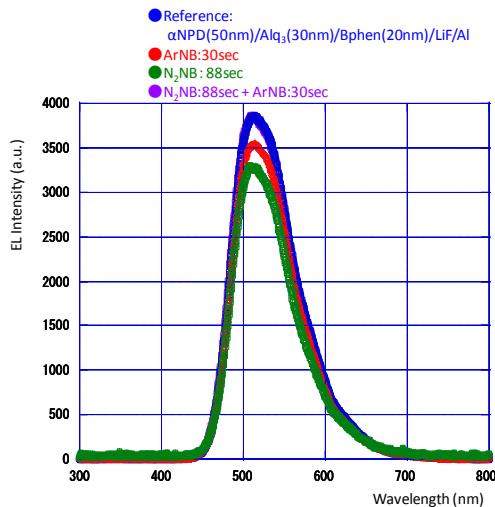
c. 有機薄膜界面への中性粒子ビーム照射による損傷評価

中性粒子ビーム照射による有機薄膜の損傷評価は、図①-(1B)-2-3-4.3 に示すように ITO 基板上に抵抗加熱法により α -NPD を 50 nm 真空蒸着し製膜後、Alq₃ を同様に 30 nm 真空蒸着した後、Bphen を 20 nm + α 真空蒸着により製膜する。ここで + α は中性粒子ビーム照射によるエッチング量を想定しており、窒素ビーム 88 秒照射の場合 10 nm、アルゴンビーム 30 秒照射の場合は 0 nm とした。表①-(1B)-2-3-4.2 に示すサンプルにより損傷状態を比較した。Sample 1 は窒素中性粒子ビームにより 10 nm エッチングした後、アルゴン中性粒子ビームを 30 秒照射し、損傷を除去できるか否かを検討するサンプル。Sample 2 は窒素中性粒子ビームによる 10 nm エッチングによる損傷を評価するサンプル。Sample 3 はアルゴン中性粒子ビーム 30 秒照射し損傷を評価するサンプル。Sample 4 はリファレンスとして中性粒子ビーム照射をしないサンプルである。

作成した 4 種類のサンプルの有機 EL 特性を評価した。EL 特性は図①-(1B)-2-3-4.4 に示すように、中性粒子ビームを照射していないサンプルも、他の中性粒子ビームを照射したサンプル 3 種類も全て同じ EL 特性を示した。一

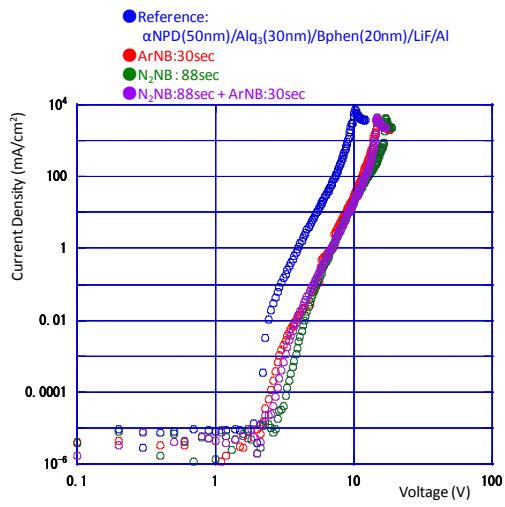
方、図①-(1B)-2-3-4.5 に J-V 特性を示す。中性粒子ビームを照射したサンプルは全て、無照射のリファレンスサンプル Sample 4 と比べ、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} は Sample 1、及び Sample 3 はほぼ同じであるが、Sample 2 は V_{th} が大きい。また、中性粒子ビーム照射サンプル全てにおいて 0.01 mA/cm^2 以下の低電流密度領域で電流密度の立ち上がりが鈍い。一方、電流密度が 0.1 mA/cm^2 より大きい領域での J-V の傾きの差は少ない。

EL Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-3-4.4 EL 特性

J-V Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-3-4.5 J-V 特性

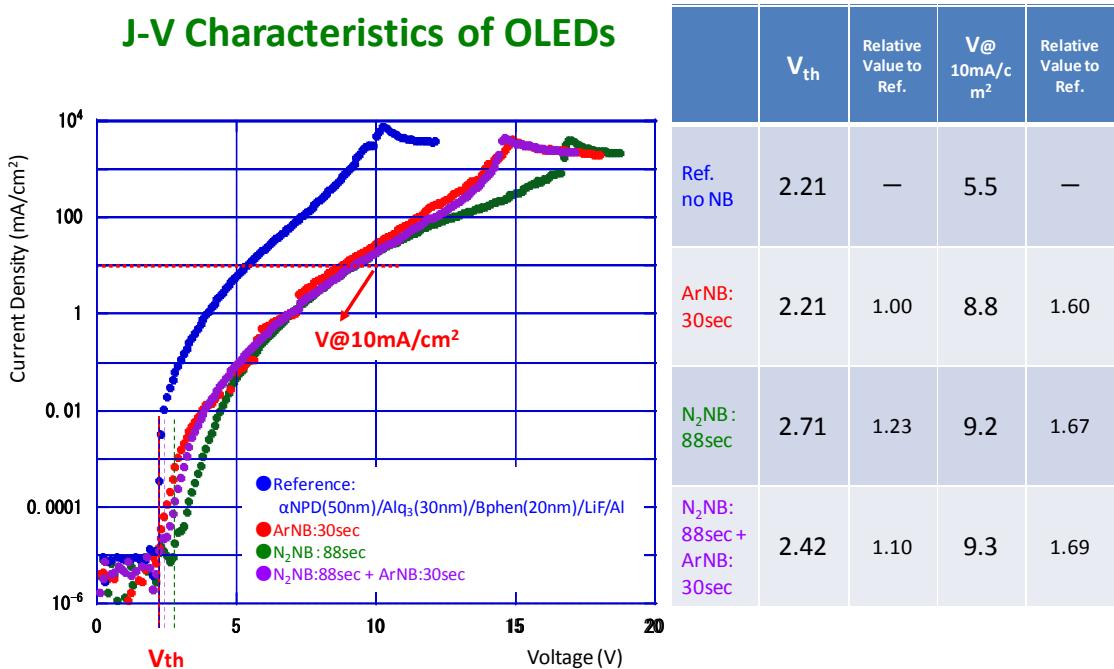
更に詳細に J-V 特性を比較するため、横軸（電圧）を対数軸から線形軸に変えた結果を図①-(1B)-2-3-4.6 に示す。有機 EL の性能を比較する際に用いられるパラメータに、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} とデバイスの実用域である電流密度 10 mA/cm^2 時の電圧

$V@10 \text{ mA/cm}^2$ がある。 V_{th} は有機 EL への電荷注入の抵抗を示すもので低い値が望まれる。一方、 $V@10 \text{ mA/cm}^2$ は実用域での EL 発光が起こる電圧で消費電力の観点から低い値が望まれる。この V_{th} と $V@10 \text{ mA/cm}^2$ の値を比較したのが表①-(1B)-2-3-4.2 である。 V_{th} では Sample 1、Sample 3 は、リファレンスサンプルと同じ、または差が 10% と影響を受けていない。しかし、Sample 2 は V_{th} が 23% 大きくなり、窒素中性粒子ビーム照射により電子注入の障壁が大きくなつたと考えられる。Sample 3 の V_{th} が Sample 2 に比べ改善していることから、窒素中性粒子ビーム照射による損傷をアルゴン中性粒子ビーム照射により一部除去できている可能性がある。このことは V_{th} だけでなく電流密度が

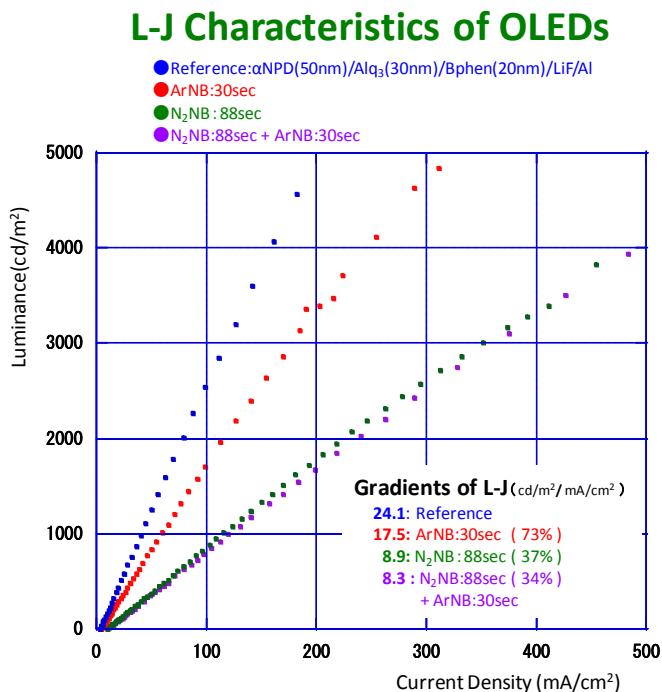
0.01 mA/cm²以下の領域の J-V 特性についても改善されていることからも裏付けられる。

V@10 mA/cm² は中性粒子ビーム照射の影響が大きく、最も照射量の小さい Sample 1 においてもリファレンスサンプル Sample 4 と比べ 1.6 倍 (60%) 大きい値を示した。Sample 2,3 については、窒素中性粒子ビーム照射の影響が加わり、それぞれ 67%、69% 大きい値となっている。また、ここではアルゴン中性粒子ビーム照射による特性改善はみられない。このことから、アルゴン中性粒子ビーム照射による Bphen の損傷は電極との界面における電子注入障壁においては小さく、Bphen の電子輸送性能への影響が大きいといえる。つまり、Bphen 層の内部に電子移動を妨げるトラップが生成されていると思われる。

表①-(1B)-2-3-4.2 V_{th} と V @10mA/cm² の比較



図①-(1B)-2-3-4.6 J-V 特性 (X 軸線形表示)



図①-(1B)-2-3-4.7 L-J 特性

また、図①-(1B)-2-3-4.7 に示す発光性能と電流密度の関係を示す L-J 特性においては、電流密度当たりの発光は大きい（傾きは大きい）ほど特性が優れるのであるが、アルゴン照射のみの Sample 1 でリファレンスの 73% と傾きは小さく、27% 低下しているといえる。窒素中性粒子ビームを照射した Sample 2, Sample 3 では更に傾きは小さく、特性低下が 63%、66% となる。これは中性粒子ビーム照射により有機薄膜中にトラップが形成され、注入した電荷が結合し発光する前に消失していることを示している。また、その度合いは窒素中性粒子ビームの照射が大きいが、アルゴン中性粒子ビーム 30 秒の照射でも 3 割近く特性が低下しており、中性粒子ビーム照射による損傷は大きいといえる。

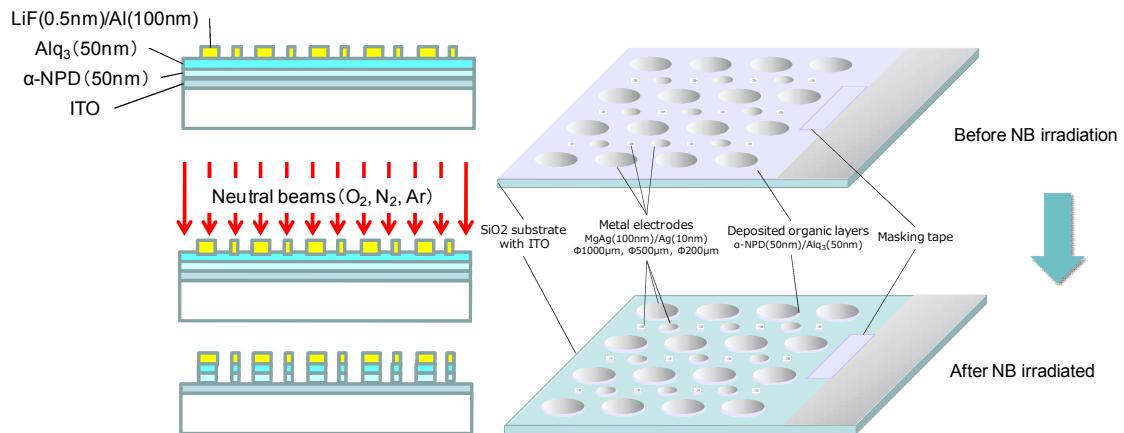
1. 以上の結果から、中性粒子ビームを有機薄膜に照射し、エッチングした界面を用いる有機デバイスにおいては、以下の結果が得られた。
2. Alq_3 薄膜に窒素中性粒子ビームを照射し作製した有機 EL は、多くのデバイスで EL 発光を観測できないほど界面の損傷が大きい。
3. ラジカル粒子への耐性が強いといわれる Bphen を電子輸送層に用いた有機 EL における中性粒子ビーム照射の影響は Alq_3 の場合に比べ、EL 発光は安定して観測され、Bphen を用いることで損傷度合いは低減できる。
4. 中性粒子ビームを照射していないリファレンスサンプルとの V_{th} の比較では、アルゴン中性粒子ビーム照射によって、窒素中性粒子ビーム照射の影響を一部除去でき目標である特性低下を 10% 以内に抑えることができる。
5. しかし、有機 EL の実用域での特性を示す $V@10 \text{ mA/cm}^2$ では、アルゴン中性粒子ビームを 30 秒照射しただけで特性は低下し、 $V@10 \text{ mA/cm}^2$ が 1.6 倍、特性の劣化として捉えると $1/1.6 = 0.625$ 、つまり 37.5% 劣化したことになる。

これらの結果から判断すると、中性粒子ビームを照射した有機薄膜界面を用いて作製する有機デバイスの特性劣化を 10% 以内に抑えることは困難であるといえる。

(1B)-2-4 まとめ

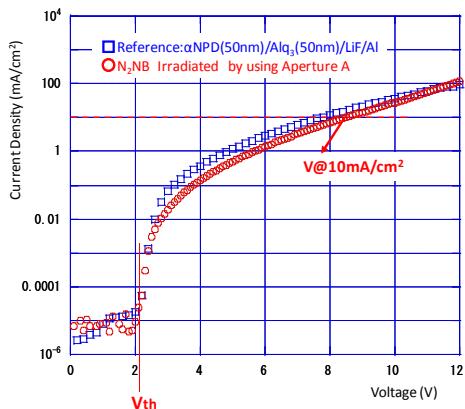
中性粒子ビームを有機半導体薄膜の微細加工に適用した。有機半導体に直接照射し、表面へのナノ構造形成に成功したが、照射面が酸化、あるいは窒化するためデバイスとして機能することは確認できなかった。一方、有機ELデバイスにおいて、陰極である金属電極をマスクとして照射し、デバイスをエッチングするプロセスにおいては、エッチングの有無によるデバイス特性の劣化を7%に押さえることに成功、劣化を10%以下に押さえるという目標を達成した。図①-(1B)-2-4.1に作製プロセスを図①-(1B)-2-4.2に特性評価結果をまた、表①-(1B)-2-4.1に特性の比較結果を示す。

今後は、本手法により実現できるデバイスを活用できるアプリケーション開発が重要となる。

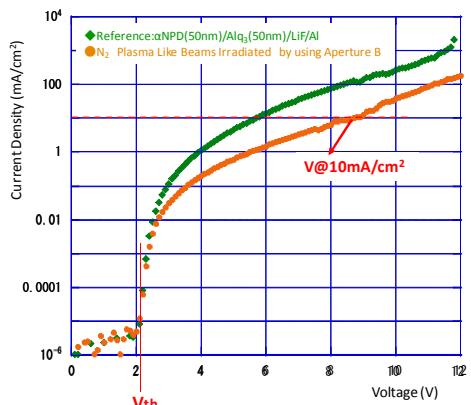


図①-(1B)-2-4.1 円盤状有機EL作製プロセス概略

J-V Characteristics of OLEDs



J-V Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-4.2 円盤状有機ELデバイスのJ-V特性

(左) 中性粒子ビーム照射

(右) 疑似プラズマ照射

表①-(1B)-2-4.1 円盤状有機ELデバイスのJ-V特性へのビーム照射の影響

		V _{th}		V@ 10mA/cm ²	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子 ビーム照射	Ref.	2.09		7.98	
	N ₂ NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似 プラズマ 照射	Ref.	2.09		5.71	
	N ₂ Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

参考文献

- 1) S. Samukawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L779 (2001).
- 2) S. Samukawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L997 (2001).
- 3) K. Endo, *et al.*, “Fabrication of FinFET by Damage-free Neutral Beam Etching Technology.” IEEE Transactions on Electron Devices, **53**, 1826 (2006).
- 4) S. Samukawa, Y. Ishikawa, K. Okumura, Y. Sato, K. Tohji, T. Ishida, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 024006 (2008).

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

(2B)-1-1 はじめに

有機EL、有機薄膜太陽電池、有機熱電デバイスといった、有機アモルファス薄膜を使用したデバイスは、低コスト化、フレキシブル化、軽量化といった観点から注目をされている分野である¹⁾。有機分子は炭素、水素およびヘテロ原子の結合様式により、その可能性は無限であることから、毎年じつに多彩な有機材料が報告され、各種デバイスに対応した物性値の向上が報告されている。100-200 nm の有機薄膜からなるデバイスでは、そのデバイス中にナノオーダーの特異的な構造形成することによって、同じ材料で構成されているにもかかわらず、デバイスの特性を向上させることが可能となる場合がある。例えば、薄膜中にナノサイズのシリンドラ状のポアを形成させることで、薄膜平面方向におけるフォノンの移動に影響を与えることが可能となる。すなわち、薄膜を形成する分子自体の物性に、ナノ構造の効果を付与できるということであり、単分子から想定される限界値を超えたデバイス特性を発現できる可能性が、そこに存在することを意味する。通常、ナノ構造の形成には、MEMS 技術のような加工技術が必要とされるが、有機分子は無機材料と異なり、ファンデルワールス力をはじめとする分子間力によって固体を形成することから、適当な分子設計を行うことで、目的としたナノ構造を自己組織化によって形成することができる。

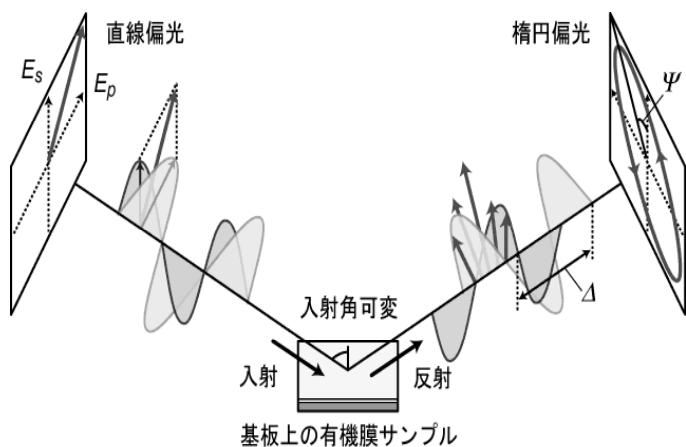
20年度から22年度にかけては、要素研究として構造体の形成自体を目的とした研究を行った。目的とするナノ構造は、1) 分子配向による高次構造制御、2) ブロック共重合体によるナノ構造形成、3) 長鎖アルキル基を導入したπ-共役系におけるナノ秩序構造の形成の 3 つとした。この中で、新規にナノ構造形成指針を立てることができた 1) については、実証/基板技術研究として、有機 EL への応用を目的とし、23 年度から 24 年度にかけて研究を行った結果を、(2B)-1-3 で記述する。また、良好な結果が得られた 2) については、熱電変換デバイスへの応用を目的とした研究へと展開した成果についてを、(2B)-2 中に記載する。

(2B)-1-1-1 分子配向による高次構造制御

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。そこで、J.A. Woollam 社製 M-2000U を使用し、様々な有機 EL 材料の薄膜について、光学異方性を多入射角分光エリプソメトリー²⁾ (variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(2B)-1-1-1.1) により分子の配向性を測定し、分子構造と配向性の相関を調べた。分子長の長さと水平配向性との相関を明らかにし、さらにはドナー・アクセプター型の分子構造が水平配向性を誘起することを見出した。

有機アモルファス薄膜を形成する分子自体の水平配向性のみならず、薄膜中に少量ドープされた発光材料の水平配向性についても検討を行い、配向性を示すりん光発光性ドーパントを新規に合成するに至った。

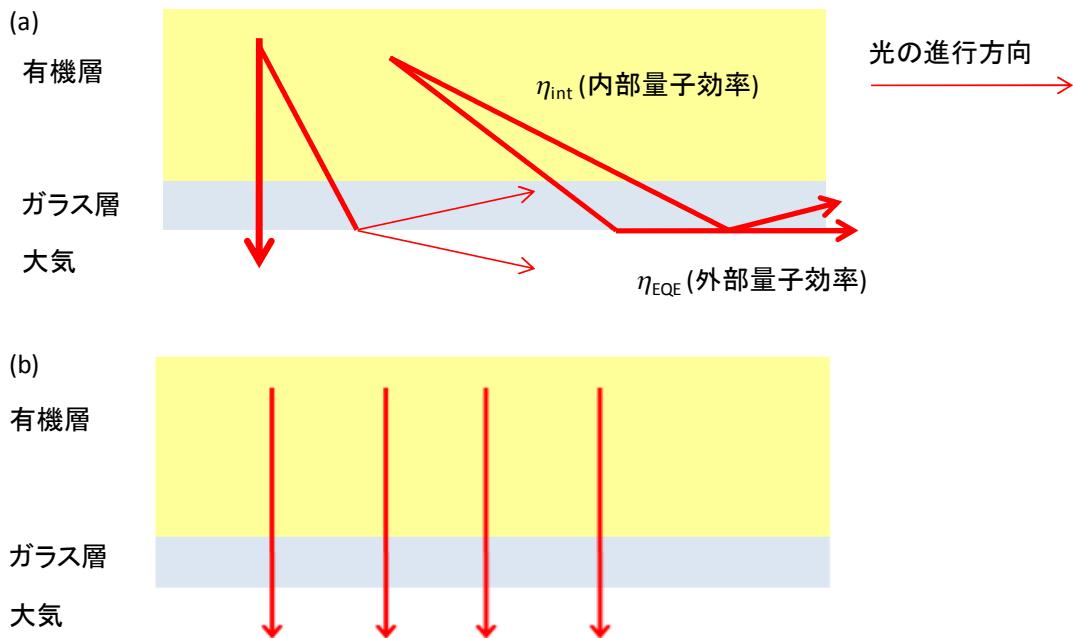


図①-(2B)-1-1-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図。

上記要素研究によって得られた成果をもとに、有機 EL への応用研究を実証/基板技術研究として行った。有機 EL の発光層から生じる発光は、すべてを外部に取り出すことができるわけではなく、デバイスを形成する有機層、ITO 透明電極、ガラス基板の屈折率の違いによる導波や全反射、そして金属薄膜電極表面で生じるプラズモン吸収によるロスのため、ボトムエミッション型デバイスでは、内部の発光の 20%程度しか外部に取り出すことができないとされてきた³⁾。りん光發

光性有機ELでは、重原子を含む発光材料(金属錯体)を使用することで、重原子効果によって項間交差を促進させて、電荷再結合によって生じる励起子を100%使用できるとされているが、その場合においても、光取り出し効率の制限によって、外部量子効率の上限値は20%程度である。

発光分子の遷移双極子モーメントを基板に対して水平に配向させ、発光の方向を制御することができれば、より多くの光を外部に取り出すことが可能となる⁴⁾(図①-(2B)-1-1-1.2)。分子の水平配向と、高い発光量子収率を両立し、有機ELデバイスの外部量子効率を向上させることを目的とし、発光材料の発光量子収率80%以上を目標値と設定して、実証/基板技術研究を行った。



図①-(2B)-1-1-1.2 多入射角分光エリプソメトリーの概略図.

(2B)-1-1-2 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。ブロック共重合体(BCP)のミ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、規則性の高いミ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、ミ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

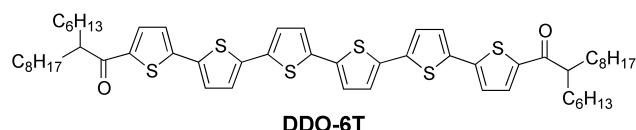
晶性を有するような材料が用いられており、液晶部位の自己組織化を利用してい
る。

要素研究として、代表的な有機半導体であるオリゴチオフェンを側鎖に導入し
た液晶性有機半導体 BCP を合成し、物性及びミクロ相分離挙動の評価を行い、構
造体の形成法を確立した。さらに、エッティング耐性を有するポリヘドラルオリゴ
メリックシルセスキオキサン(POSS)ユニットとメチルメタクリレート(PMA)ユニ
ットからなる BCP を合成し、ナノ構造を形成した後、エッティング処理を行うこと
によって、20 nm 程度のポアを有機薄膜上に形成することに成功した。

(2B)-1-1-3 長鎖アルキル基を導入したπ-共役系におけるナノ秩序構造の形成

スピンドロート等の湿式プロセスによる有機薄膜デバイスの作製は、真空蒸着法
より簡便なプロセスであり、コストを低減させることが可能となる。現在、スピ
ンドロート法には、溶解性が高く、均一な薄膜を形成できるという観点から高分子
系有機半導体が多く用いられている。しかし、高分子系有機半導体は一般的に低
分子系有機半導体と比べて、キャリア移動度が低いこと、結晶構造の制御が難し
いなどの問題点がある。また、有機半導体の合成という観点からは、固有の分子
量をもつ低分子化合物の方が合成・精製が容易で、結果的に製造コストの削減に
もつながると考えられる。

要素研究として、高いキャリア移動度、秩序構造形成能を有するオリゴチオフェン
をモチーフにして、分子末端に分岐アルキル鎖を導入することにより、有機
溶媒への高い溶解性を付与した新規オリゴチオフェン誘導体(**DDO-6T**)を設計・合
成した(図①-(2B)-1-1-3.1)。合成したオリゴチオフェン類と PCBM を混合してス
ピンドロートした太陽電池活性層は、ナノ秩序構造を形成していることが、X 線回
折パターンと AFM 像によって示唆された。



図①-(2B)-1-1-3.1 **DDO-6T** の分子構造.

(2B)-1-2 要素研究の概要(H20-22)

各種ナノ構造について、以下のように中間目標を設けて、平成 20 年度から平成 22 年度にかけて研究を行った。

(1) 分子配向による高次構造制御

- ・VASE によって各種有機半導体材料の分子配向性を評価し、分子設計指針を抽出する(中項目設定(1B)-1a、平成 21 年度 ii)1 に該当)。
- ・ホスト分子中にドープした時に水平配向するドーパントを新規に合成し、有機 EL の光取り出し効率向上の可能性を見出す。

(2) ブロック共重合体によるナノ構造形成

- ・有機半導体部位を有する BCP を合成し、特徴を生かしたナノ構造の形成について検討を行う。
- ・異なる分子腫をブロック共重合することで、高分子の一次構造がサイズや形状に与える影響を調査する。

(3) 長鎖アルキル基を導入したπ-共役系におけるナノ秩序構造の形成

- ・末端に長鎖アルキル基を導入した新規π-共役系分子を合成する。
- ・π-スタッキングを介してナノ秩序構造を形成し、ホール・電子輸送に最適な分離積層型集合体の形成を検討して、光電変換デバイスを作製する。

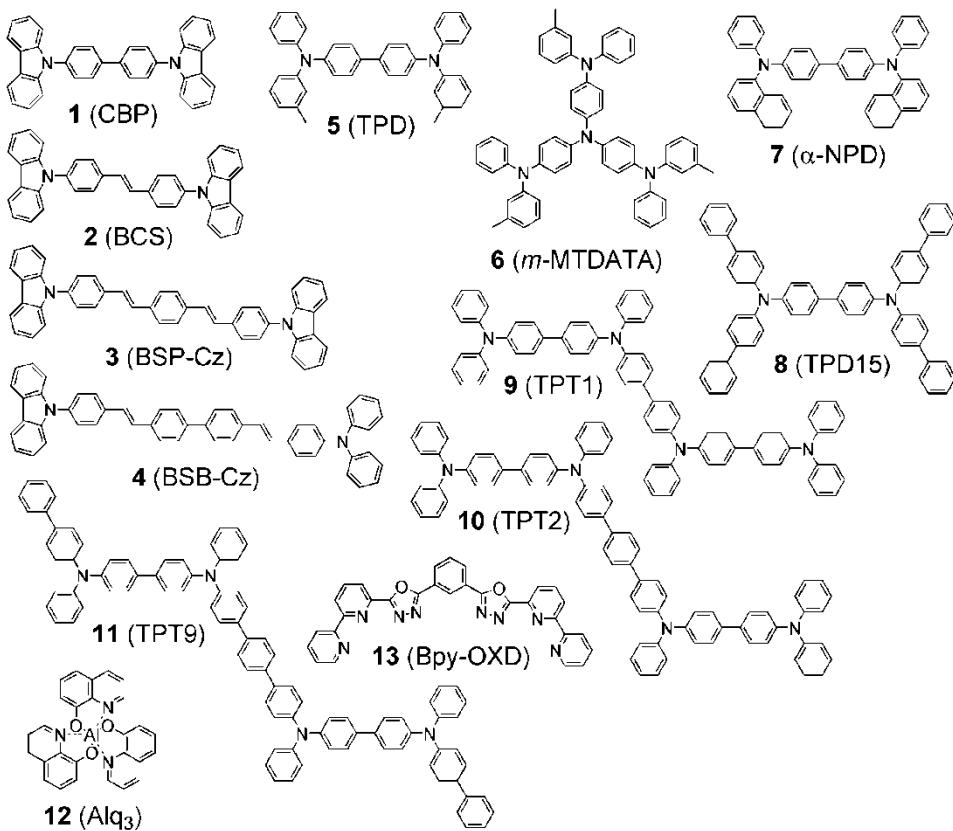
(2B)-1-2-1 分子配向による高次構造制御の要素研究

要素研究として、有機薄膜を形成する分子について、VASE による配向性評価を行った。その結果に基づいて、水平配向性を示す分子の設計指針を考察した。また、それとはまったく異なる、水平配向性を誘起する分子設計指針を考案した。有機薄膜中にドープするりん光発光性材料について、水平配向性を示す分子を設計・合成し、有機 EL デバイスの発光材料として、使用した時の特性を評価した。

a. 配向性評価と分子設計指針

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⁶⁾。そこで、J.A. Woollam社製M-2000Uを使用し、様々な有機EL材料の薄膜について、VASEにより分子の配向性を測定した(図①-(2B)-1-2-1.1)。



図①-(2B)-1-2-1.1 評価対象とした発光材料・電荷輸送材料

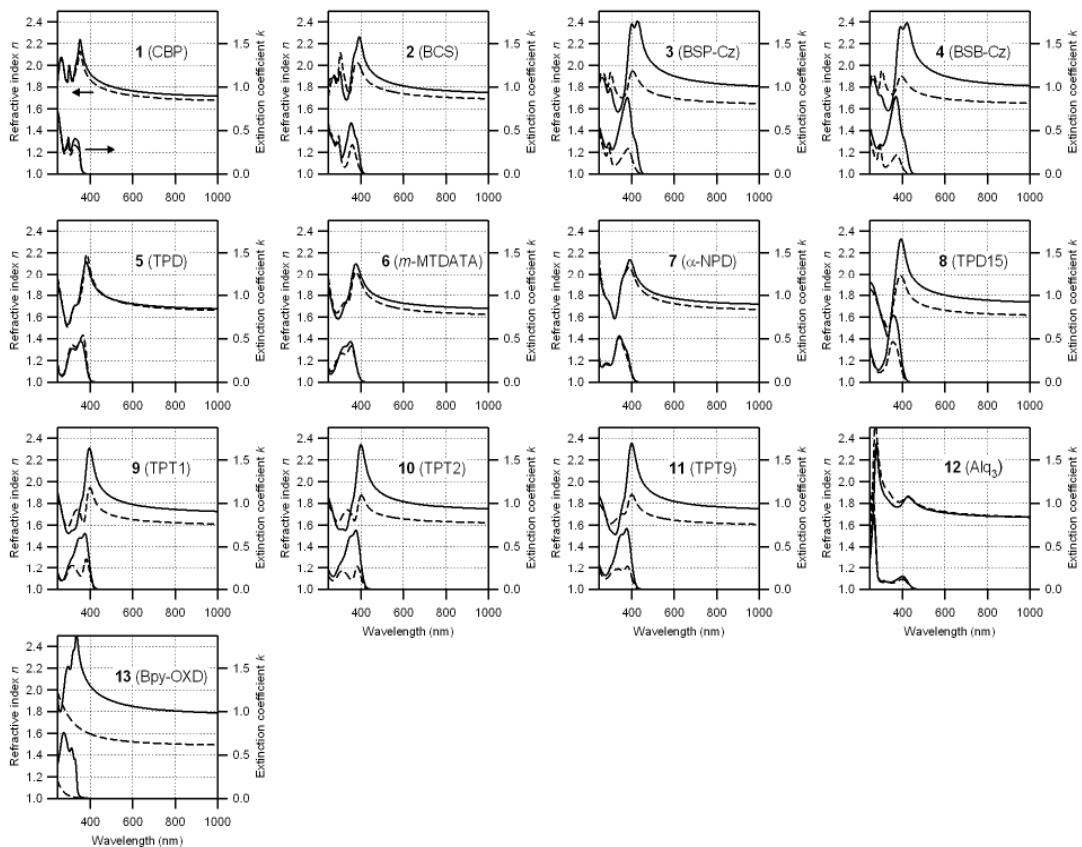
図①-(2B)-1-2-1.2に、一軸異方性モデルを用いた解析により得られた各種アモルファス膜の屈折率・消衰係数を示す。特に長い骨格あるいは平面状の骨格を有する分子の膜の光学異方性が大きく、基板平行方向に大きな屈折率・吸収係数を有していることが見いだされた。

両端にカルバゾール基を有する**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を導入し評価を行った⁶⁾。

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \right\rangle = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

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_e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。



図①-(2B)-1-2-1.2 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)

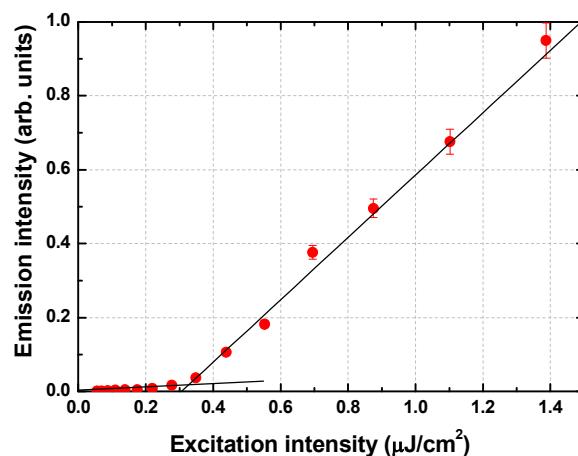
トリフェニルアミン系正孔輸送材料 5-11 については、長い骨格(9-11)あるいは拡がった平面状骨格(8)を有する材料の膜に大きな異方性が見られた。算出された配向パラメータを(表①-(2B)-1-2-1.1)に示す。過去に、これら正孔輸送材料のガラス転移温度(T_g)と、正孔輸送層の厚膜化によるデバイスの駆動電圧変化(ΔV)との間に相関が見られるという報告をしてきたが⁷⁾、これらと配向パラメータとの間にも相関が見られ、 T_g と ΔV の相関関係の間に分子配向が関わっている可能性が示唆される。

表①-(2B)-1-2-1.1 正孔輸送材料の配向パラメータと各種特性

T_g (°C) ^[10]	MW	S	ΔV (V) ^[10]
5	58	517	0.02
6	75	789	-0.04
7	96	589	-0.01
8	132	793	-0.15
9	144	975	-0.20
10	150	1051	-0.28
11	155	1204	-0.27

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^{4,8)}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⁴⁾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。

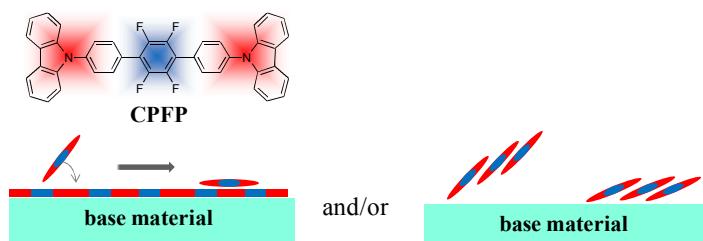
BSB-Cz は、ホスト分子の薄膜中にドープした場合においても水平配向する傾向がある。これは光增幅過程に関与する遷移双極子モーメントが膜内で揃っていることを意味しており、単位長さあたりの光增幅率が飛躍的に向上する。そのために、レーザー発振閾値の著しい低下が生じると考えられる。



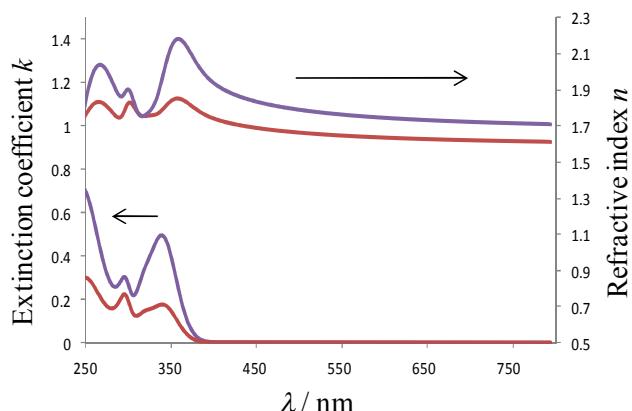
図①-(2B)-1-2-1.3 6wt%-BSB-Cz:CBP 薄膜の ASE 発振特性. $E_{th}=0.32 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ に閾値を示す.

b. 新奇分子設計指針による分子の水平配向

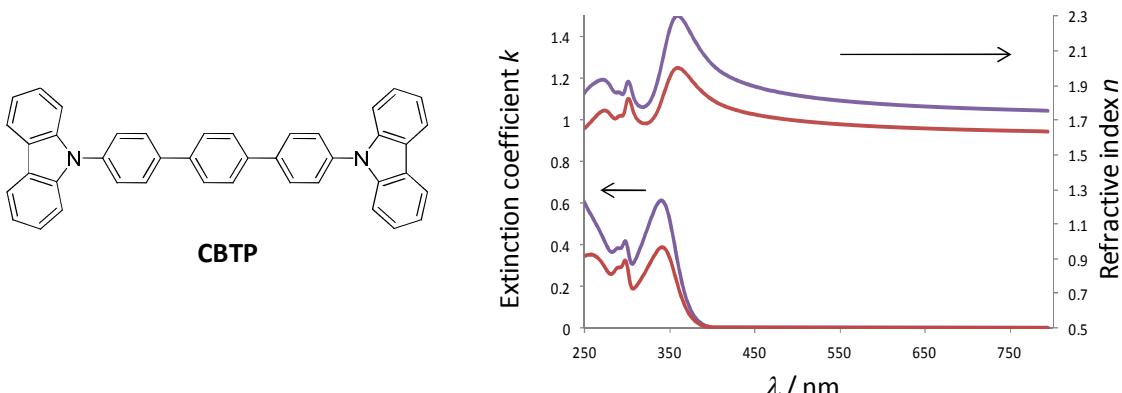
分子長を長くすると水平配向性が向上することが示されたが、これは同時に共役系の拡張によるバンドギャップの低減を伴うことを意味する。有機 EL ホスト材料等への応用を考えると、このことは、水平配向性材料の用途を強く制限する要因となってしまう。つまり、分子長を伸ばすことなく、分子を水平配向させる手法を開発することが、より好ましい。パーフルオロフェニル基とフェニル基は、通常の π - π スタッキングとは異なり、ドナー・アクセプター相互作用によって、二枚の芳香環が上下にきれいに重なるという性質がある⁹⁾。ドナーポジションとアクセプターポジションを同時に有する分子では、それぞれの部位が重なってスタッキングすることから、分子が垂直に立つことが困難になると期待できる（図①-(2B)-1-2-1.4）。あるいは、電荷の偏りから、末端のカルバゾール部位が基板上に接触した後、反対の電荷をもつアクセプターユニットが基板に対して接触しようとするため、水平に配向しやすくなることが期待できる。ドナー・アクセプター型分子として、1,4-ビス{4-(N-カルバゾリル)フェニル}-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン (**CPFP**) を新規に合成した。シリコンウェハー上に **CPFP** を膜厚が 60 nm になる様に蒸着した膜について、エリプソメトリー測定を行った。解析結果を図①-(2B)-1-2-1.5 に示す。消衰係数より算出される S の値は -0.29 であり、分子が薄膜中で高度に水平配向していることが示された。対象化合物として、**CPFP** と分子長が全く同一である、*p,p'*-ビスカルバゾリルターフェニル(**CTP**)の水平配向性を評価したところ、S の値は -0.14 であった（図①-(2B)-1-2-1.6）。このことから、ドナー・アクセプター構造をとらせることが水平配向性に有効に働いていることが示された。



図①-(2B)-1-2-1.4 ドナー・アクセプター型分子の水平配向模式図



図①-(2B)-1-2-1.5 CPF-P 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線 : nx,kx ; 青線 : nz,kz)

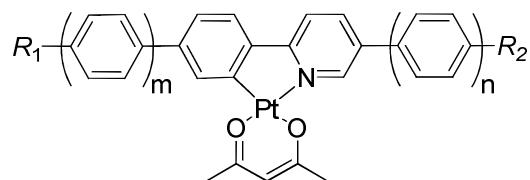
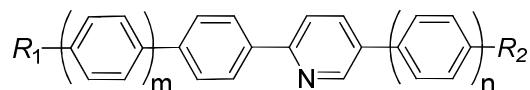


図①-(2B)-1-2-1.6 CTP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線 : nx,kx ; 青線 : nz,kz)

c. 水平配向性を示すりん光発光性ドーパントの合成と有機EL特性

有機ELの発光層からの発光は、その方向性がランダムであることから、デバイスを構成する各層と大気との屈折率の違いと電極のプラズモン吸収によって、わずか20%程度しか外部に取り出すことができない³⁾。これに対し、発光分子の遷移双極子モーメントを水平に配向させることで発光の向きを制御することで、光を取り出す効率(Φ_{out})を向上させることが可能となる⁴⁾。有機EL中の電荷再結合によって生じる励起子は、一重項が25%、三重項が75%であると言われており、重原子効果によって項間交差が促進されるような発光材料を使用した場合、生成した励起子の100%を利用することができる。このことから、りん光発光性金属錯体が発光材料として良く使用されている。白金(II)錯体は、発光量子収率が一般に低いと認識されており、平面型4配位構造をとるため、会合体を形成しやすく、アニヒレーションを起こしやすいことから、有機EL発光材料としてはあまり好まれる化合物系ではない¹⁰⁾。しか

しながら、水平配向性を示す発光材料の開発という観点においては、平面4配位型という白金(II)錯体の構造的特徴は有効であると期待できる。一般的な白金(II)錯体の一つである、フェニルピリジンとアセチルアセトンを配位子とした白金(II)錯体を母骨格として、フェニルピリジン配位子の共役系を直線状に拡張した配位子を合成し、錯体としたもの(図①-(2B)-1-2-1.7)について、水平配向性を検討し、有機ELデバイスを作製し、特性を評価した。



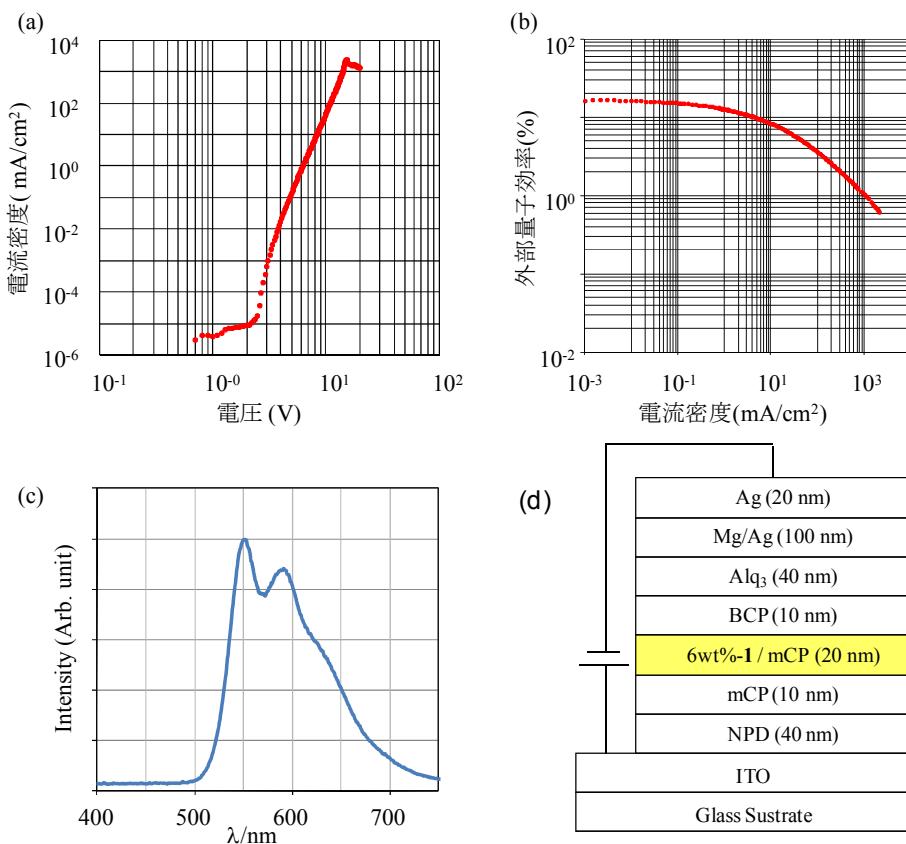
$$m + n = 2, R_1, R_2 = \text{H or } {}^t\text{Bu}$$

図①-(2B)-1-2-1.7 水平配向するように分子設計した配位子と錯体の構造式

[アセチルアセトナト- $\kappa\text{O}_2,\kappa\text{O}_4$][1-[{4-(4-*tert*-ブチルフェニル)フェニル}-2-ピリジル- κN]フェニル- $\kappa\text{C}2$]白金(II) (e1Pt)は、光励起によって $\Phi_{\text{PL}} = 50\%$ で 550 nm にピークトップを持つ黄色のりん光発光を示し、CBP、mCP 中で水平に配向することを明らかにした。錯体 e1Pt を発光材料として、有機 EL デバイスを作製したところ、外部量子効率 η_{EQE} が最大で 15.8% であった。デバイスの構造と特性を図①-(2B)-1-2-1.8 に示す。有機 EL デバイスの η_{EQE} は、次式で定義される。

$$\eta_{\text{EQE}} = \Phi_{\text{OUT}} \times \gamma \times \eta_{\text{ST}} \times \Phi_{\text{PL}}$$

ここで、 Φ_{OUT} は光の取り出し効率、 γ はキャリアの再結合率、 η_{ST} は励起子の生成効率、 Φ_{PL} は発光量子効率である。白金(II)錯体はりん光発光分子であり、励起子の生成効率 η_r は、重原子効果による項間交差の促進を加味して、1 とみなすことができる。キャリアバランス γ を 1 と仮定したとき、 Φ_{OUT} は少なくとも 32% 以上であると算出され、従来限界値とされてきた Φ_{OUT} と比較して 60%、値を向上することに成功した¹¹⁾。



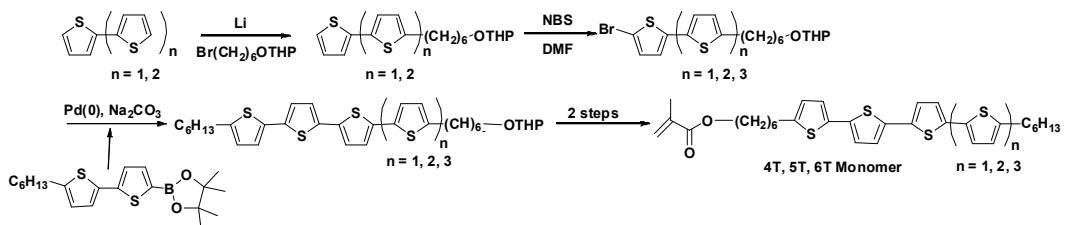
図①-(2B)-1-2-1.8 有機ELデバイスの (a) J-Vプロット、(b) Ex-Jプロット、(c) ELスペクトル、(d) デバイス構造。

(2B)-1-2-2 ブロック共重合体によるナノ構造形成についての要素研究

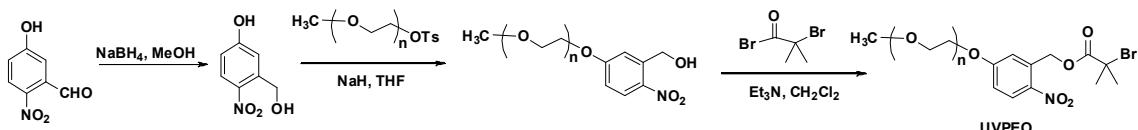
要素研究として、代表的な有機半導体であるオリゴチオフェンを側鎖に導入した液晶性有機半導体ブロックコポリマー (BCP) を合成し、物性及びミクロ相分離挙動の評価と、デバイス化について検討を行った。その結果を基に、ナノポア構造の構築を目的として、エッチング耐性を有する POSS ユニットを持つ BCP を合成し、ミクロ相分離構造形成の検討を行った。

a. 液晶性有機半導体ブロックコポリマーの合成とポーラス構造形成

図①-(2B)-1-2-2.1 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(4T, 5T, 6T)の合成を行った。また、UV開裂型の開始剤(UVPEO)は、図①-(2B)-1-2-2.2 に示す手法で合成した。

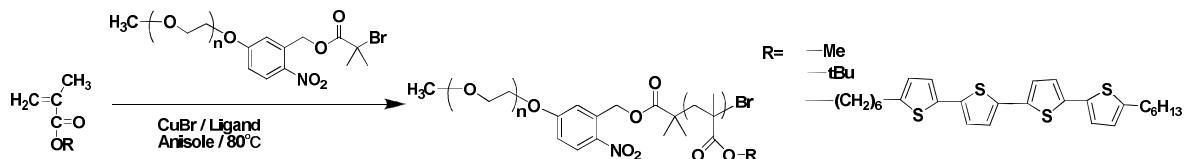


図①-(2B)-1-2-2.1 液晶性有機半導体モノマーの合成スキーム

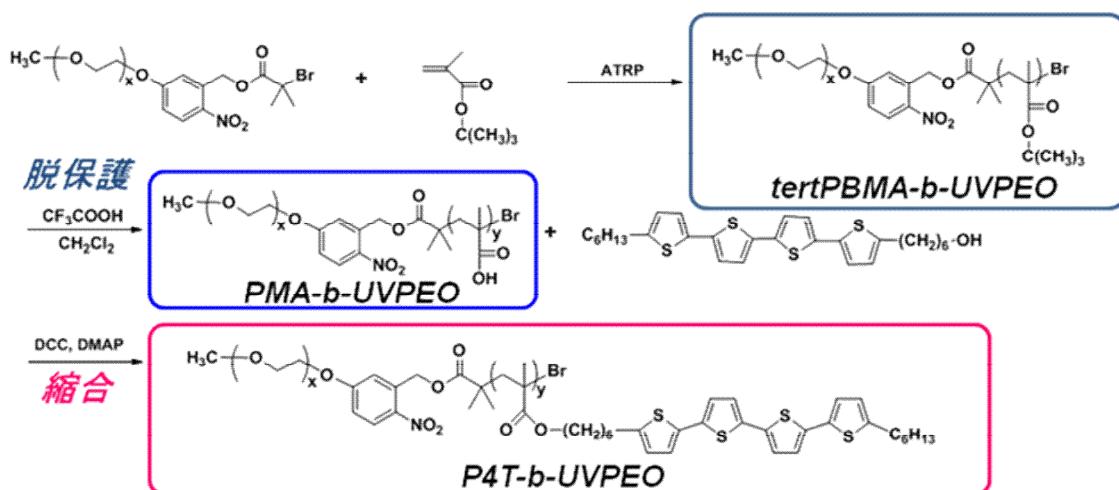


図①-(2B)-1-2-2.2 光開裂型開始剤の合成スキーム (n = 17, 50, 125)

開始剤 UVPEO に汎用性モノマーである MMA、tBMA を用いて、ATRP 法による重合をおこなうことで、狭い分子量分布を有する BCP の重合处方を確立出来た(図①-(2B)-1-2-2.3)。モノマー4T を使用した場合、重合が初期段階で停止してしまうことが明らかになったので、ATRP 法により重合した *tert*-PBMA-*b*-UVPEO の *tert*-ブチル基を脱保護し、末端に有機半導体モノマー 4T-OH を縮合させることで、液晶性と有機半導体特性を有する BCP の合成に成功した(図①-(2B)-1-2-2.4)。ポリマー溶液に各種時間 UV 光を照射した時の GPC 測定結果を表①-(2B)-1-2-2.1 及び図①-(2B)-1-2-2.5 に示す。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。



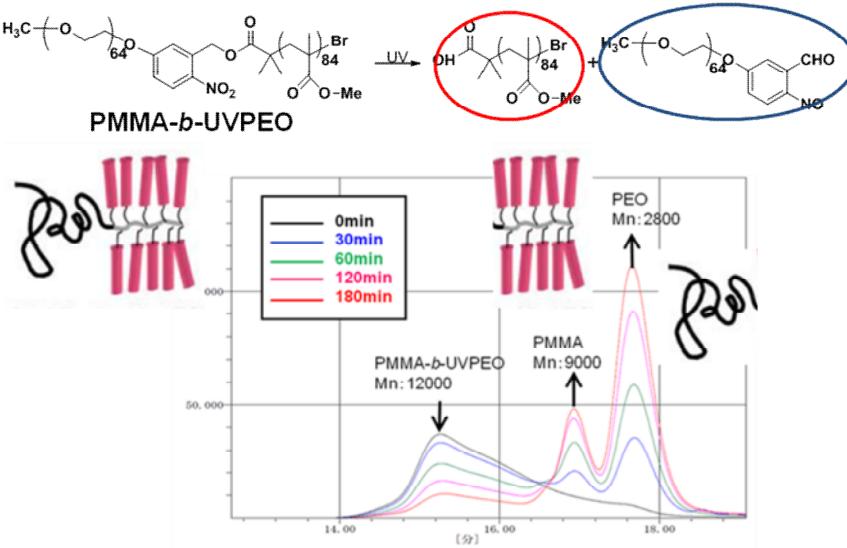
図①-(2B)-1-2-2.3 ATRP 法による BCP の合成スキーム



図①-(2B)-1-2-2.4 縮合による有機半導体 BCP の合成スキーム

表①-(2B)-1-2-2.1 BCP の分子量及び熱特性

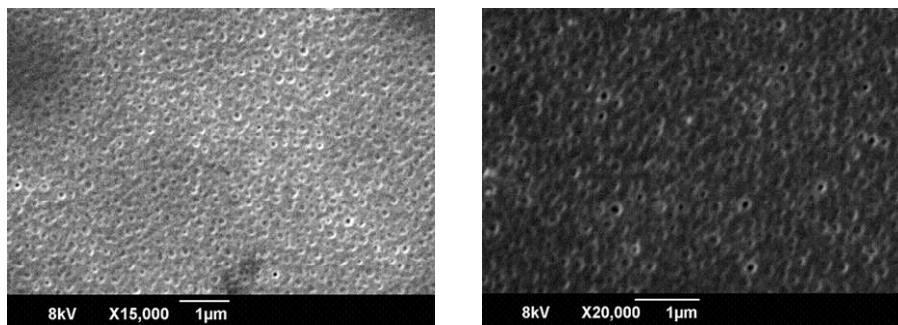
Sample	X : Y	Mn (GPC)	PDI	反応率(%)	Thermal property (°C)
P4T	0:13	8080	1.20	48 (13 量体)	C 133 Sm 250 I
BCP1	50:18	14600	1.18	72 (18 量体)	C 154 Sm 208 I
BCP2	125:21	22000	1.22	58 (21 量体)	C 79 Sm 152 I



図①-(2B)-1-2-2.5 各種時間 UV を照射した時の GPC 測定

合成した BCP2 の薄膜について、ソルベントアニール処理を行うことで、フ

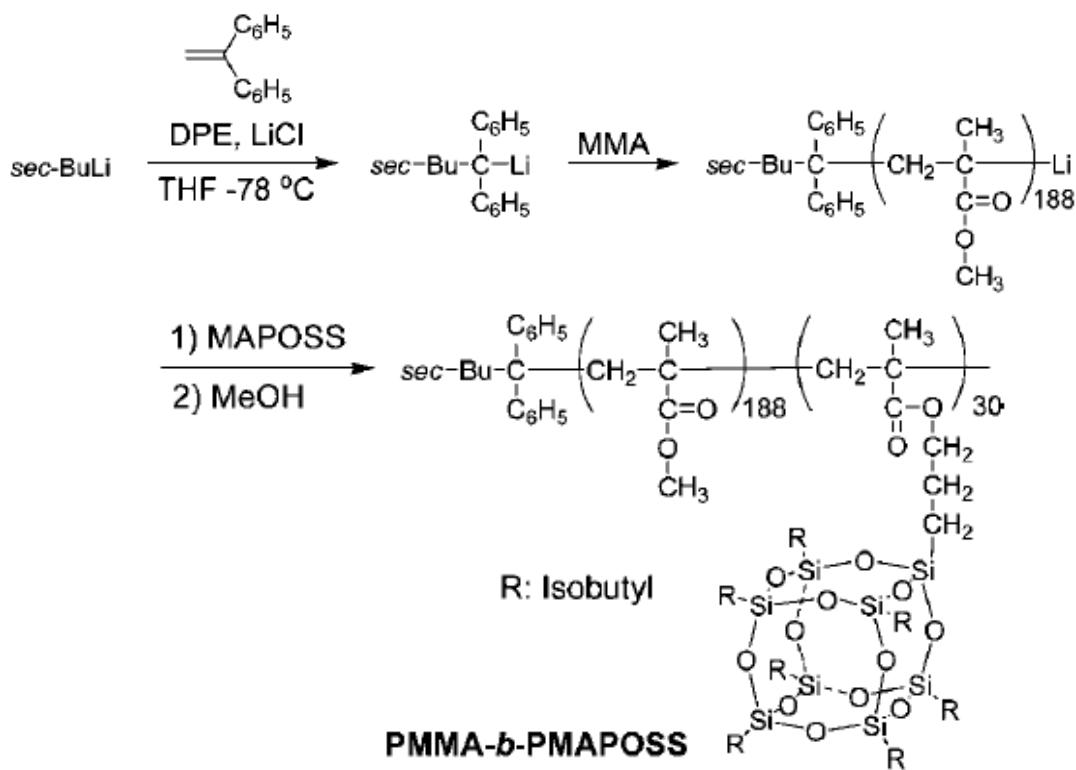
イルム全面にミクロ相分離構造による、約 200 nm の径を有するポアを形成することに成功した。307 nm のバンドパスフィルターを使用して UV 照射を照射し、メタノールによるリシス処理を行うことで、PEO 部位のみを選択的に除去し、ポーラス膜の SEM 観察像のコントラストの向上と、孔の高さの増加が確認できた(図①-(2B)-1-2-2.6)。



図①-(2B)-1-2-2.6 ベンゼンによるソルベントアニール処理をした BCP2 薄膜の SEM 像(左)と UV 照射後リシス処理をした薄膜(右).

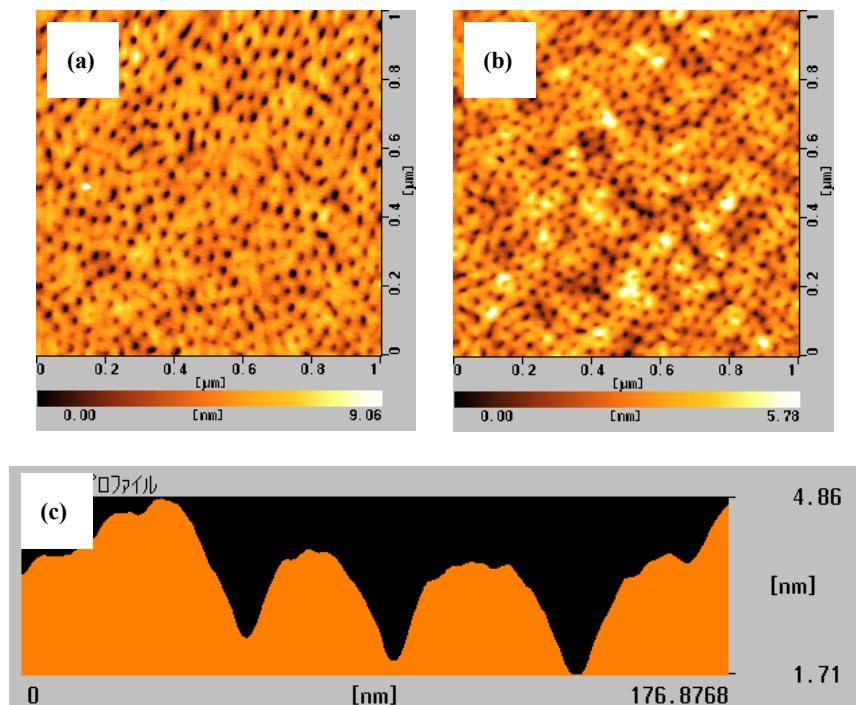
b. BCP への耐エッティング性ユニット導入とポーラス構造の微細化

さらなる微細構造の作製を目指し、耐エッティング性を有するポリヘドランオリゴメリックシリセスキオキサン(POSS)ユニットとメチルメタクリレート(MMA)ユニットからなる BCP を、図①-(2B)-1-2-2.7 に従い合成した¹²⁾。



図①-(2B)-1-2-2.7 PMMA-*b*-PMAPOSS の合成スキーム

合成した PMMA-*b*-PMAPOSS の薄膜を二硫化炭素でソルベントアニールすることで、ポアサイズ径 30 nm のシリンドラ構造体が作製できた。リアクティブイオンエッティング装置を用いて、出力 100 W で 10 秒間、酸素プラズマエッティング処理を行うことで、ミクロ相分離により形成されたシリンドラ構造体の PMMA 部分のみが選択的にエッティングされ、ポア径約 20 nm 程度の孔の形成が確認された。図①-(2B)-1-2-2.8 にプラズマ処理後の AFM 観察結果を示す。この孔径は熱電変換デバイスに応用するにあたり要求される構造条件を満たしておりデバイスへの応用の詳細は、中項目(2B)-2 で記載する。



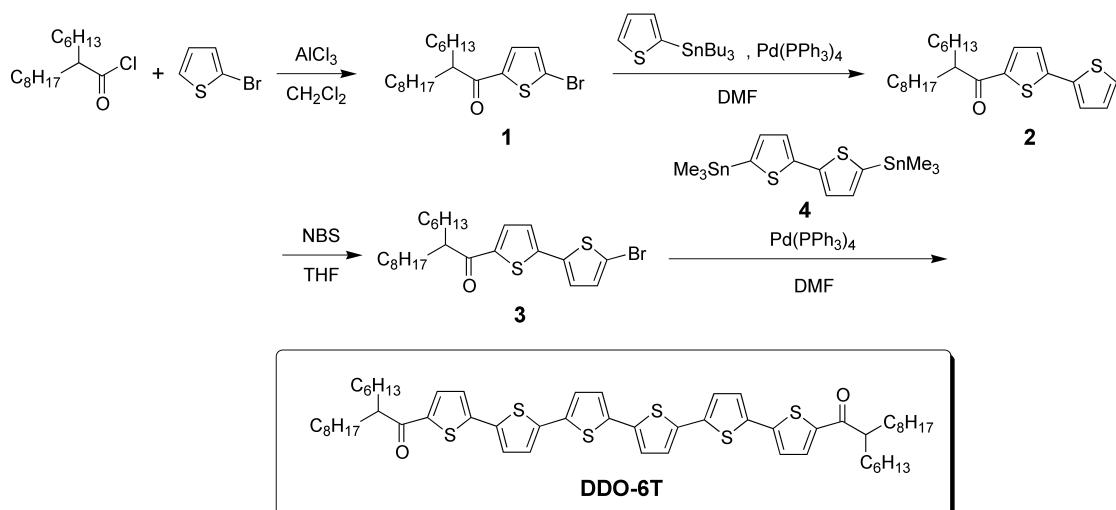
図①-(2B)-1-2-2.8 酸素プラズマエッチング処理後の AFM 像(a) 膜厚 15 nm, (b) 膜厚 50 nm, (c) 断面プロファイル.

(2B)-1-2-3 長鎖アルキル基を導入したπ-共役系におけるナノ秩序構造の形成の要素研究

要素研究として、有機薄膜太陽電池のドナーユニットとなりうるオリゴチオフェンをモチーフにして、分子末端に分岐アルキル鎖を導入することにより、有機溶媒への高い溶解性を付与した新規オリゴチオフェン誘導体を設計・合成し、太陽電池デバイスを湿式プロセスで作製した。

a. 溶解度を向上させたオリゴチオフェン類の合成

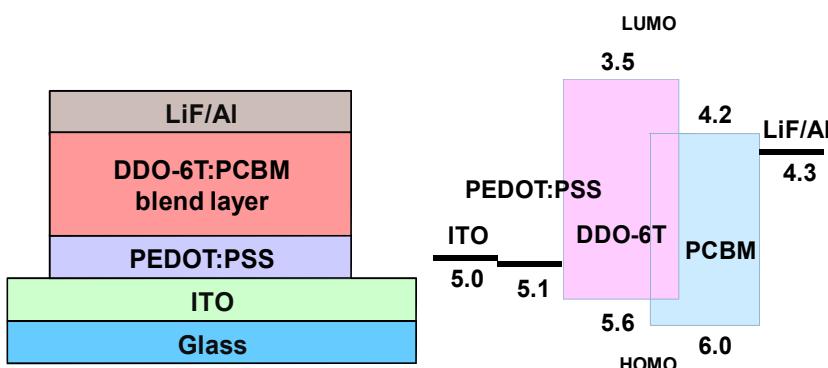
新規可溶性オリゴチオフェン (DDO-6T) は、図①-(2B)-1-2-3.1 に示すスキームに基づいて合成した。まず、Friedel-Crafts アシル化反応を用いて、2-ヘキシルデカノイル基をチオフェン環 2 位に導入し、化合物 **1** を得た。次いで、2-トリブチルスタニルチオフェンとの Stille カップリング反応により、チオフェン環を伸長した化合物 **2** を合成した。さらに、*N*-ブロモスクシンイミド (NBS) により末端部位のブロモ化を行い、化合物 **3** を得た。最後に、化合物 **3** とジスタニルビチオフェン **4** との Stille カップリング反応により、DDO-6T を合成した。精製後、DDO-6T は赤色粉末として収率 92% で得られた。



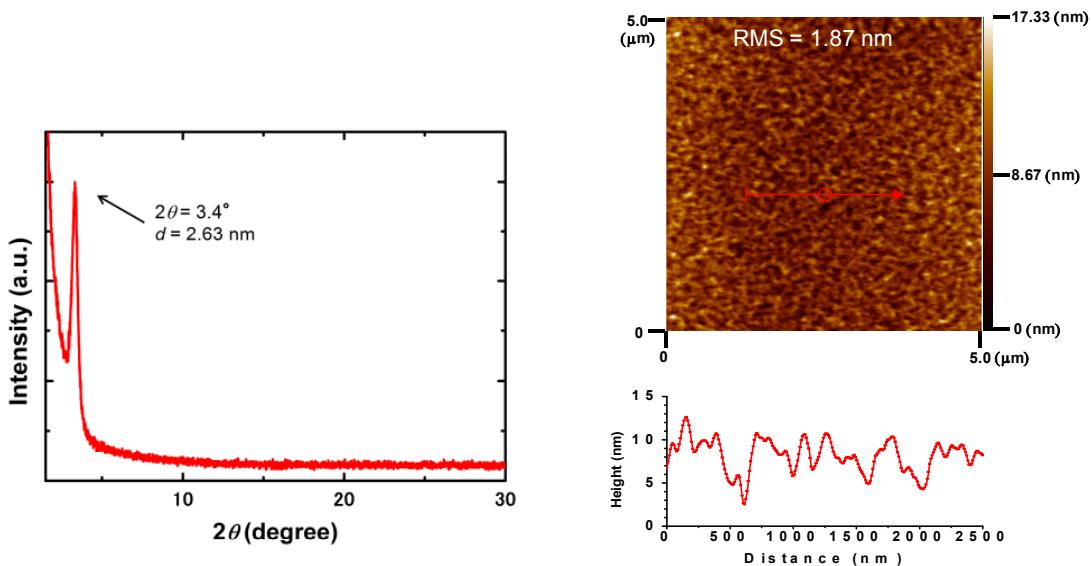
図①-(2B)-1-2-3.1 可溶性オリゴチオフェン誘導体の合成スキーム。

b. 新規可溶性オリゴチオフェンを使用した湿式プロセスによる太陽電池の作製

DDO-6T (ドナー):PCBM (アクセプター) 混合スピンドルコート膜を活性層として用いた太陽電池を作製した。素子構造とエネルギーダイアグラムを図①-(2B)-1-2-3.2 に示す。材料混合比 6:4 の場合に良好な特性を示し、光電変換効率は 0.74%、Voc は 0.9 V であった。カルボニル基の電子求引効果のため、DDO-6T は深い HOMO エネルギー準位を有し、高い V_{OC} が得られた。X 線回折パターンと AFM 像から、DDO-6T:PCBM を太陽電池に用いた場合には、ナノ秩序構造を保持した活性層を形成していることが示唆された(図①-(2B)-1-2-3.3)。



図①-(2B)-1-2-3.2 太陽電池の素子構造とエネルギーダイアグラム



図①-(2B)-1-2-3.3 DDO-6T 薄膜の X 線回折パターン（左）と AFM 像（右）

(2B)-1-2-4 中間成果のまとめ

分子配向による高次構造の構築を目的として、種々の有機 EL 材料について、VASE によって配向性を評価し、オーダーパラメータを導出することによって配向性の度合いを数値化して、分子構造と水平配向性の相関を明らかにした。分子長が長いほど、分子は有機薄膜を形成した時に水平配向性を示す傾向があった。水平配向性を示す分子の設計指針として、分子の長さを長くすることが有効であるということを提示できた。

同一の分子長である CTP と新規に合成した CPF において、ドナー・アクセプター構造を有する CPF がより強く水平配向性を示すことを明らかにした。水平配向性分子を得るにあたり、分子長を伸ばすという分子の物理的特徴における分子設計指針とはまったく異なる、ドナー・アクセプター型構造の形成という分子設計指針が有効であるということを提示した。

従来ランダム配向であると思われてきた、有機アモルファス薄膜中における分子が、形状によっては水平配向することを明らかにし、分子設計指針に基づいて合成した分子を水平配向させることに成功した。

共役系を直線状に拡張したフェニルピリジン配位子を有する白金(II)錯体である e1Pt が、有機ELホスト材料が形成する薄膜中に共蒸着法によってドープした時、水平に配向することを明らかにした。錯体 e1Pt を、有機 EL デバイスの発光材料として用いたとき、外部量子効率 $\eta_{EQE} = 15.8\%$ 、光取り出し効率 $> 32\%$ であった。通常の有機ELデバイスの光取り出し効率は20%程度であることが言われており、

今回得られた値は従来の値と比較して 60% 値が向上したことになる。

分子の水平配向性に関連した研究は、以上のように良好な結果が得られたので、実証/基盤研究を平成 23 年度から 24 年度にかけて行った。

ブロック共重合体によるナノ構造形成を目的として、オリゴチオフェン部位を有する BCP の合成法を確立した。合成した BCP 薄膜をソルベントアニールすることでミクロ層分離構造を形成し、バンドパスフィルターを介して UV 処理を行うことで、ナノポーラス薄膜を得ることができた。耐エッチング性ユニットの POSS 部位を有する BCP を合成し、その有機薄膜について二硫化炭素でソルベントアニール処理を行った後、酸素プラズマエッチングを行うことで、ポア径 20 nm 程度のナノポーラス薄膜を形成することに成功した。

薄膜中のフォノンの伝導に影響を与えるのに、十分に微細なサイズのポアを有するナノポーラス薄膜の形成に成功したので、この構造体を熱電変換デバイスへ応用することとし、中項目(2B)-2 として平成 23 年度から 24 年度にかけて実証/基盤研究を行った。

長鎖アルキル基を導入したπ-共役系におけるナノ秩序構造の形成を目的とし、オリゴチオフェンに分岐アルキル鎖を導入して溶解性を向上させた化合物 DDO-6T を合成した。DDO-6T と PCBM の混合溶液をスピンドルコートしたものを活性層とした有機薄膜太陽電池を作製し、駆動を確認した。活性層について、AFM、X 線回折パターンの測定を行ったところ、ナノ秩序構造を形成していることが示唆された。有機薄膜太陽電池については、中項目(2A)-1 において良好な結果が得られたため、これ以上の検討は本項目では行わなかった。

(2B)-1-3 実証/基盤技術研究

分子配向による高次構造の構築に関する要素研究の結果を基に、平成23年度から24年度にかけては、実用化を目指した有機ELデバイスの開発研究を行った。要素研究で、水平配向性分子を得るには、直線状に長い構造を持たせることと、ドナー・アクセプター型の構造をとらせることが、分子設計指針として有効であることを明らかにした。

有機ELデバイスに電圧をかけたとき、電荷再結合によって生じる励起子の生成効率は、一重項が25%、三重項が75%であり、りん光発光性デバイスでは、重原子効果を利用して項間交差を促進させることで、100%の励起子を発光に使用することができる。このことから、りん光発光性金属錯体を発光材料とすることが望ましく、水平配向性を示すには、分子の平面性が高いほうが好ましいことから、白金(II)錯体に着目して要素研究を行った。フェニルピリジンを直線上に伸ばした配位子を持つアセチルアセトナト白金(II)錯体elPtは水平配向を示し、黄色の発光を呈する、外部量子効率 $\eta_{EQE} = 15.8\%$ 、光取り出し効率 $\Phi_{OUT} > 32\%$ の有機ELデバイスを形成することができた¹¹⁾。

発光材料の水平配向による、光取り出し効率の向上は確認できたものの、発光性錯体自身の発光量子収率が50%と中程度であったため、有機ELデバイス自身の η_{EQE} は16%にとどまっていた。光取り出し効率の上限が従来20%程度であるとされてきたことから、りん光発光性有機ELデバイスの η_{EQE} の上限は20%であるとされ、Ir(III)錯体系を使用したデバイスでこの値に近いものが報告してきた。本項目では、より安価なメタルソースである白金を使用して、この上限値である20%に匹敵するデバイスの実現を目指とした。また、実用化に当たっては、発光色の多色化(RGB色の実現)が必要となる。そして、デバイス自体の寿命の向上も、重要な課題の一つとなる。このことから、発光材料自身の安定性の向上と、デバイス構造自体の検討が必要となる。

発光材料の検討以外にも、デバイスを形成する周辺材料(ホール輸送性材料、電子輸送性材料、ホスト材料等)の改良も視野に入れる必要がある。周辺材料の電荷輸送性を向上させることは、デバイスの低電圧駆動を可能とすることから、省エネ化、発熱を抑えることによるデバイスの長寿命化につながる。分子を水平配向させることによって、π-共役系の軌道の重なりを大きくすれば、電荷輸送能が向上すると期待される。しかしながら、分子長を伸ばし、共役系を拡張して分子を配向させた場合、分子のバンドギャップが狭くなり、励起子のエネルギーをロスさせてしまう可能性が生じる。そこで、共役系を拡張せずに分子を

配向させる分子設計指針である、ドナー・アクセプター型構造を持つ分子を各種合成し、有機EL材料への応用を目的として移動度の評価を行った。

以上のように、実証/基盤技術研究として、1) 発光材料の発光量子収率の向上、2) 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上、3) 発光の多色化、4) 発光材料の安定性の向上、5) 構造改良によるデバイスの長寿命化、6) 水平配向性を有する周辺材料の開発を行った。1) の項目については、発光量子収率 80% を目標値と定め、検討を行った。2) については、有機ELデバイスの外部量子効率 η_{EQE} が 20% に到達することを目標とした。3) については、RGB三原色の発光を目標とした。4) については、発光材料が 350 度程度で分解しないことを目標とした。5) については、100 時間以上の駆動が可能となるデバイスの作製を目指とした。6) については、要素研究において高度な水平配向性を示した BSB-Cz のオーダーパラメータ $S = -0.33$ 以下となるような分子の創成を目標とした。

(2B)-1-3-1 りん光発光性白金(II)錯体の発光量子収率向上

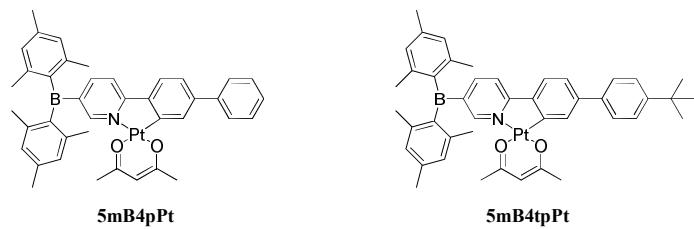
有機ELデバイスの η_{EQE} は、次式で定義される。

$$\eta_{EQE} = \Phi_{OUT} \times \gamma \times \eta_{ST} \times \Phi_{PL}$$

ここで、 Φ_{OUT} は光の取り出し効率、 γ はキャリアの再結合率、 η_{ST} は励起子の生成効率、 Φ_{PL} は発光量子効率である。水平配向によって Φ_{OUT} を向上させたとしても、 Φ_{PL} の値が低いと、デバイスの η_{EQE} は向上しない。白金(II)錯体は一般に、 Φ_{PL} が低いと認識されているが¹⁰⁾、高い Φ_{PL} を与える分子の合成を目的として、検討を行った。

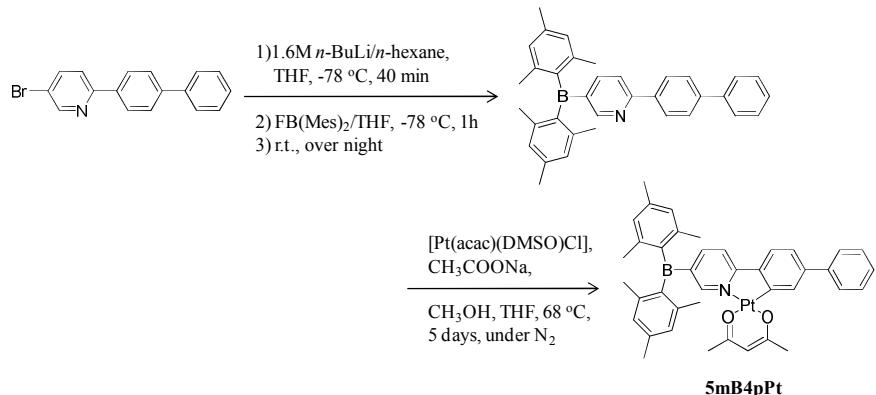
a. ジメシチルボランの導入による発光量子収率向上

フェニルピリジル白金(II)錯体の配位子にジメシチルボランを導入することが、発光量子収率の向上に有効であることが報告されている¹³⁾。そこで、直線型白金(II)錯体にジメシチルボランを導入した **5mB4pPt**、**5mB4tpPt** (図①-(2B)-1-3-1.1) を合成した。

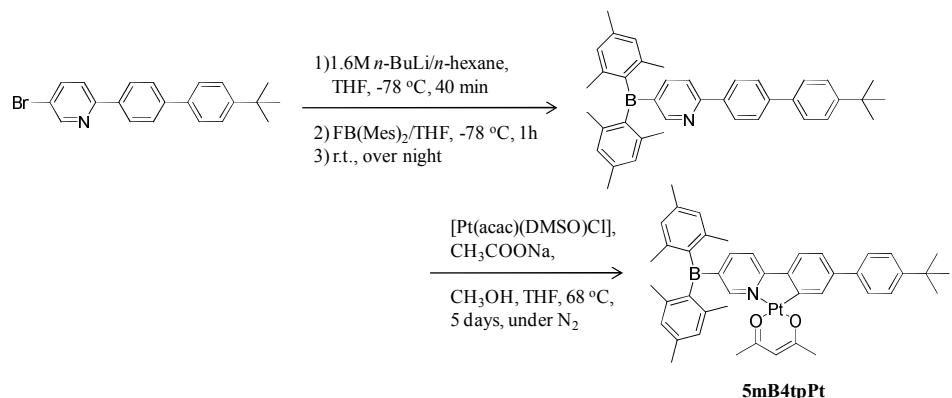


図①-(2B)-1-3-1.1 ジメシチルボラン部位を持つ直線型白金(II)錯体の構造

配位子の合成は、対応する 5-ブロモ-2-アリールピリジンとジメシチルフルオロボランを反応させることで合成した。合成した配位子と $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{acac})\text{Cl}]$ と酢酸ナトリウムを、脱水したメタノール中で 5 日間加熱攪拌することで、**5mB4pPt** と **5mB4tpPt** を合成した。合成スキームを図①-(2B)-1-3-1.2,3 に示す。



図①-(2B)-1-3-1.2 **5mB4pPt** の合成

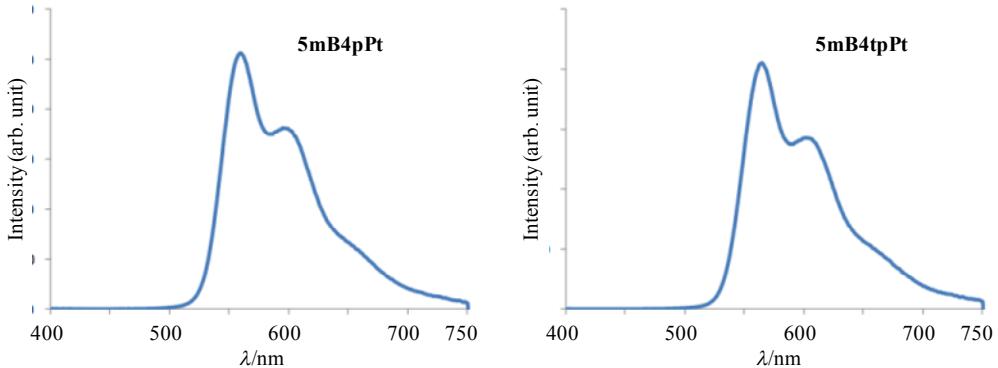


図①-(2B)-1-3-1.3 **5mB4tpPt** の合成

錯体 **5mB4pPt** と **5mB4tpPt** をそれぞれ 6wt%で mCP にドープした薄膜 (膜厚 100 nm) を、337 nm の紫外光で励起した際の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-1.4 に示す。両錯体とも、**5TPPhPt** の発光と比べて長波長シフトしており、発光色は橙色であった。 Φ_{PL} の値は約 70%と向上しており、ジメチルボランの導入はこの系においても有効であった。(表①-(2B)-1-3-1.1) この化合物系で配向性を確認することができれば、OLED の η_{EQE} が 20%を超えることが期待できる。

表①-(2B)-1-3-1.1 **5mB4pPt**、**5mB4tpPt** のドープ膜の光物性

錯体	λ_{max}/nm	Φ_{PL}
5mB4pPt	560	69
5mB4tpPt	564	70

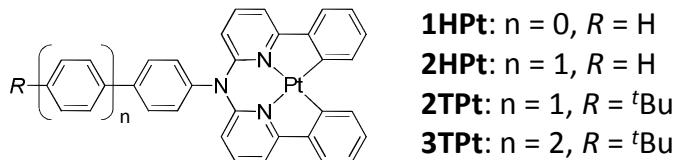


図①-(2B)-1-3-1.4 **5mB4pPt** と **5mB4tpPt** をそれぞれ 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光スペクトル(膜厚 100 nm、励起光 337 nm)

b. ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレン 4 座配位子の導入による発光量子収率向上

要素研究で使用してきた、フェニルピリジン類とアセチルアセトンを配位子とした白金(II)錯体系ではなく、4 座配位子として作用するビス(フェニルピリジル)アミノフェニルを使用した白金(II)錯体(**1HPt**、図①-(2B)-1-3-1.5)が、高い Φ_{PL} を示すことが報告されている¹⁴⁾。この錯体は、Pt-O 結合を含まないことと、4 座配位によるキレート効果が得られることから、従来検討してきたアセチルアセトナト白金(II)錯体系よりも化学的安定性が向上することも期待できる。そこで、この化合物系に水平配向性を持たせることを目的として、架橋アミノフェニルのパラ位

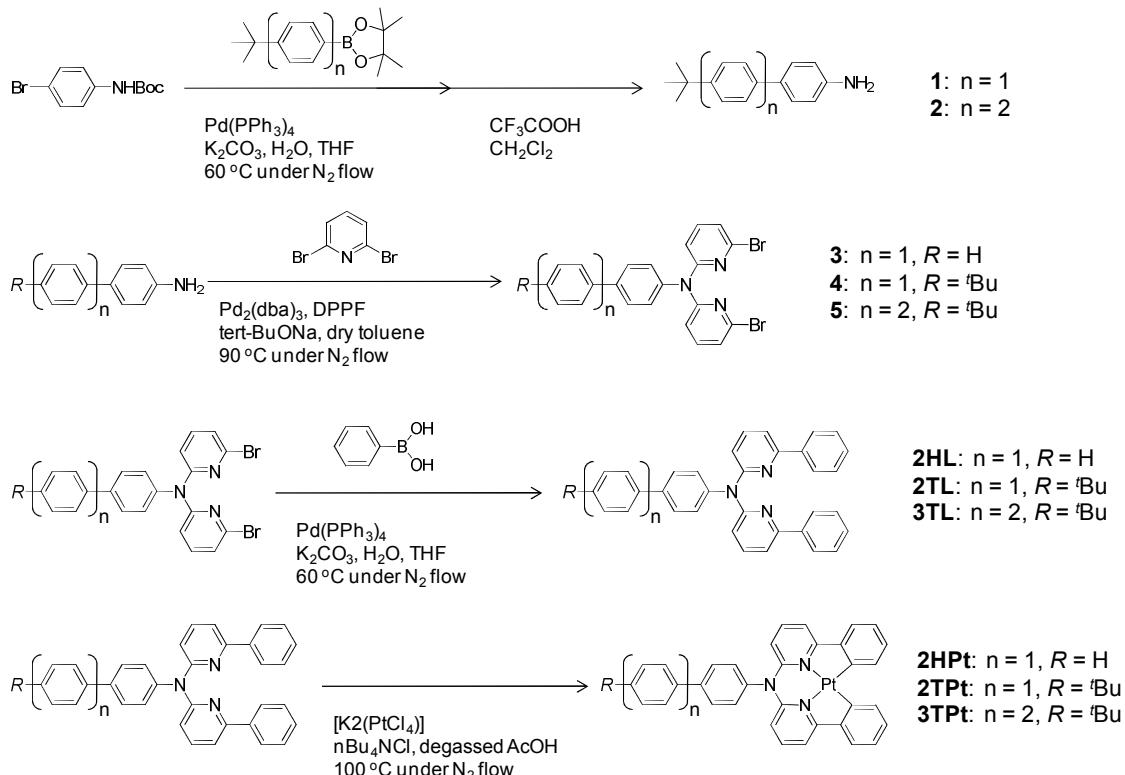
にフェニレン鎖を導入し、直線性を向上させた白金(II)錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt**(図①-(2B)-1-3-1.5)を合成した。



図①-(2B)-1-3-1.5 錯体 **1HPt**, **2HPt**, **2TPt**, **3TPt** の構造

ア. 錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の合成

4座配位子 **2HL**、**2TL**、**3TL** は、対応するアミノフェニレンと 2,6-ジブロモピリジンとをカップリングさせて *N,N*-ビス(2-ブロモピリジル-6-イル)アミノフェニレンとし、フェニルボロン酸エステルと鈴木カップリング反応によって縮合することによって合成した。合成した配位子とテトラクロロ白金(II)酸カリウムとを、少量の塩化 *n*-テトラブチルアンモニウム存在下、酢酸溶媒中で加熱することによって、目的の **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** を得た。合成スキームを、図①-(2B)-1-3-1.6 に示す。



図①-(2B)-1-3-1.6 4座配位子 **2HL**、**2TL**、**3TL** 及び錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の合成

1: Br(C₆H₄)NHBoc (1.50 g, 5.5 mmol)、*tert*-ブチルフェニルボロン酸エステル (1.30 g, 5.0 mmol)、脱水 THF (200 ml)、Pd(PPh₃)₄ (0.58 g, 0.5 mmol)、2M K₂CO₃ aq (5 mL)を窒素雰囲気下の 500 ml 三口フラスコに入れ、60 °Cで 24 時間攪拌した。室温に戻した後、エバポレーターで溶媒を除去した。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿を行った後、ろ過してイオン交換水で洗浄し、真空乾燥を行った。その後、別のフラスコに移し、トリフルオロ酢酸 (20 mL)、ジクロロメタン (20 mL)を加えて 24 時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン)で精製し、白色の粉末 (収率 0.28 g, 25%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 3.69 (s, 2H; NH₂), 6.74 (td, J= 8.45 Hz, J= 2.33 Hz, 2H; ArH), 7.39- 7.43 (m, 4H; ArH), 7.47 (tt, J= 8.35 Hz, J= 2.02 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for C₁₆H₁₉N: C, 85.28%; H, 8.50%; N, 6.22%. Found: C, 84.58%; H, 8.34%; N, 6.21%

2: 化合物 **1** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 3.73 (s, 2H; NH₂), 6.77 (td, J= 8.55 Hz, J= 2.36 Hz, 2H; ArH), 7.44- 7.48 (m, 4H; ArH), 7.56- 7.63 (m, 6H; ArH). Anal. Calcd for C₂₂H₂₃N: C, 87.66%; H, 7.69%; N, 4.65%. Found: C, 87.73%; H, 7.66%; N, 4.61%

3: アミノビフェニル (1.69 g, 10 mmol)、2,6-Dibromopyridine (5.92 g, 25 mmol)、Pd₂(dba)₃ (0.18 g, 0.2 mmol)、DPPF (0.22 g, 0.4 mmol)、ナトリウム *tert*-ブキシド (2.4 g, 25 mmol)、脱水トルエン (200 mL)を窒素雰囲気下の 300 ml 三口フラスコに入れ 90 °Cで 48 時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン)で精製し、黄色の粘性のある液体(収率 1.92 g, 40%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.98 (d, J= 8.1 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, J= 7.60 Hz, 2H, ArH), 7.24- 7.26 (m, 2H; ArH), 7.34- 7.46 (m, 5H; ArH), 7.60- 7.63 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for C₂₂H₁₅Br₂N₃: C, 54.91%; H, 3.14%; N, 8.73%. Found: C, 55.08%; H,

3.07%; N, 8.74%

4: 化合物 **3** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 6.98 (d, J = 8.1 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, J = 7.45 Hz, 2H, ArH), 7.24 (dd, J = 8.5 Hz, J = 1.92 Hz, 2H; ArH), 7.40 (t, J = 7.91 Hz, 2H; ArH), 7.47 (dd, J = 8.41 Hz, J = 1.88 Hz, 2H; ArH), 7.55 (dd, J = 8.46 Hz, J = 1.90 Hz, 2H; ArH), 7.61 (td, J = 8.55 Hz, J = 2.22 Hz, 2H; ArH).

Anal. Calcd for C₂₆H₂₃Br₂N₃: C, 58.12%; H, 4.31%; N, 7.82%. Found: C, 58.14%; H, 4.34%; N, 7.71%

5: 化合物 **3** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 6.98 (d, J = 8.0 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, J = 7.35 Hz, 2H, ArH), 7.25- 7.27 (m, 2H; ArH), 7.40 (t, J = 7.87 Hz, 2H; ArH), 7.49 (dd, J = 8.45 Hz, J = 1.87 Hz, 2H; ArH), 7.59 (dd, J = 8.45 Hz, J = 1.87 Hz, 2H; ArH), 7.64- 7.67 (m, 6H; ArH). Anal. Calcd for C₃₂H₂₇Br₂N₃: C, 62.66%; H, 4.44%; N, 6.85%. Found: C, 62.88%; H, 4.44%; N, 6.83%

2HL: 化合物 **3** (1.92 g, 4 mmol)、フェニルボロン酸 (1.21 g, 10 mmol)、脱水THF (250 mL)、Pd(PPh₃)₄ (0.92 g, 0.8 mmol)、2M K₂CO₃aq (10 mL)を窒素雰囲気下の 500 ml 三口フラスコに入れ、60 °Cで 24 時間攪拌した。室温に戻した後、エバポレーターで溶媒を除去した。ジクロロメタンとメタノールで再沈殿を行った後、ろ過してメタノールで洗浄した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン : ヘキサン) で精製し、白色の粉末 (収率 1.71 g, 90%) を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (d, J = 8.10 Hz, 2H; ArH), 7.32- 7.48 (m, 12H; ArH), 7.64- 7.67 (m, 6H; ArH), 7.87- 7.89 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for C₃₄H₂₅N₃: C, 85.87%; H, 5.30%; N, 8.84%. Found: C, 85.33%; H, 5.39%; N, 8.63%

2TL: 配位子 **2HL** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 7.08 (d, J = 7.85 Hz, 2H; ArH), 7.30- 7.39 (m, 8H; ArH), 7.42 (d, J = 7.15 Hz, 2H; ArH), 7.49 (d, J = 8.50, J = 2.10, 2H; ArH), 7.59- 7.66 (m, 6H; ArH), 7.86- 7.88 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for

$C_{38}H_{33}N_3$: C, 85.84%; H, 6.26%; N, 7.90%. Found: C, 85.39%; H, 6.21%; N, 7.75%

3TL: 配位子 **2HL** と同様の方法で合成を行った。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.38 (s, 9H; $-C(CH_3)_3$), 7.10 (d, J = 8.15 Hz, 2H; ArH), 7.31- 7.44 (m, 10H; ArH), 7.49 (dd, J = 8.40 Hz, J = 1.85, 2H; ArH), 7.60 (dd, J = 8.40 Hz, J = 1.85 Hz, 2H; ArH), 7.64- 7.74 (m, 8H; ArH), 7.87- 7.89 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for $C_{44}H_{37}N_3$: C, 86.95%; H, 6.14%; N, 6.91%. Found: C, 86.89%; H, 6.15%; N, 6.87%

2HPt: 配位子 **2HL** (0.67 g, 1.4 mmol)、テトラクロロ白金(II)酸カリウム (0.58 g, 1.4 mmol)、塩化 *n*-テトラブチルアンモニウム(少量)、酢酸(20 mL)を窒素雰囲気下の 100 ml 三口フラスコに入れ、100 °C で 48 時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液をろ過した。イオン交換水、メタノール、ヘキサンの順で洗浄し乾燥させた。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン) で精製し、黄色の粉末(収率 0.23 g, 25%)を得た。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.57 (d, J = 8.05 Hz, 2H; ArH), 7.21- 7.24 (m, 2H; ArH), 7.44- 7.49 (m, 5H; ArH), 7.54 (t, J = 7.60 Hz, 2H; ArH), 7.63 (d, J = 7.45 Hz, 2H; ArH), 7.72- 7.76 (m, 4H; ArH), 7.81 (d, J = 6.85 Hz, 2H; ArH), 7.92- 7.93 (m, 2H; ArH), 8.42 (d, J = 6.95 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for $C_{34}H_{23}N_3Pt$: C, 61.07%; H, 3.47%; N, 6.28%. Found: C, 60.81%; H, 3.42%; N, 6.25%

2TPt: 錯体 **2HPt** と同様の方法で合成を行った。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.40 (s, 9H; $C(CH_3)_3$), 6.57 (d, J = 8.60 Hz, 2H; ArH), 7.21- 7.24 (m, 2H; ArH), 7.44- 7.47 (m, 4H; ArH), 7.54 (m, 2H; ArH), 7.62- 7.67 (m, 4H; ArH), 7.74 (t, J = 8.15 Hz, 2H; ArH), 7.81 (d, J = 6.90 Hz, 2H; ArH), 7.91 (tt, J = 8.45 Hz, J = 2.23 Hz, 2H; ArH), 8.47 (d, J = 7.30 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for $C_{153}H_{126}Cl_2N_{12}Pt_4$: C, 61.58%; H, 4.26%; N, 5.63%. Found: C, 61.28%; H, 4.24%; N, 5.53%

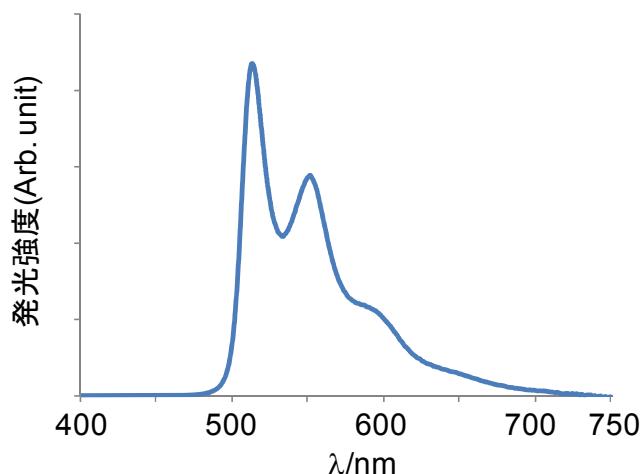
3TPt: 錯体 **2HPt** と同様の方法で合成を行った。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.39 (s, 9H; $-C(CH_3)_3$), 7.45- 7.54 (m, 7H; ArH), 7.63- 7.65 (m, 4H; ArH), 7.75- 7.83 (m, 9H; ArH), 7.97- 7.99 (m, 2H; ArH), 8.42 (d, J = 7.05 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for $C_{89}H_{72}Cl_2N_6Pt_2$: C, 65.99%; H, 4.41%; N,

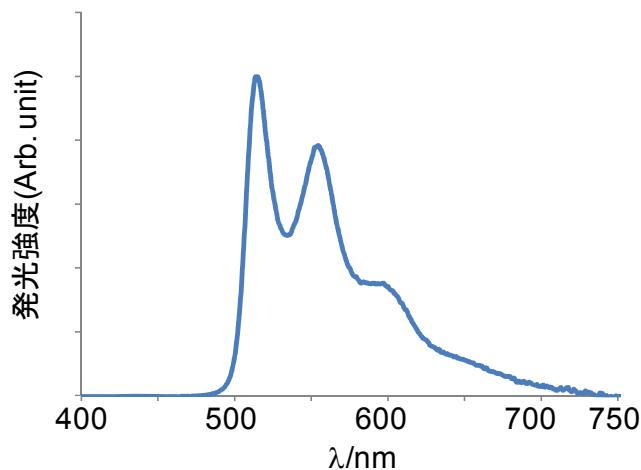
5.25%. Found: C, 63.28%; H, 4.31%; N, 4.93%

イ. mCP 中に **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** をドープした薄膜の光学物性

合成した**2HPt**、**2TPt**、**3TPt**を、6wt%でmCPにドープした薄膜(膜厚50 nm)を337 nmの光で励起した時の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-1.7, 8, 9に、発光量子収率を表①-(2B)-1-3-1.2に示す。いずれの錯体も発光のピークトップは513 nm付近であり、**2HPt**が $\Phi_{PL} = 85\%$ と、もっとも高い量子収率を示した。錯体**2HPt**と**3TPt**で、目標値である80%を上回る Φ_{PL} が得られた。

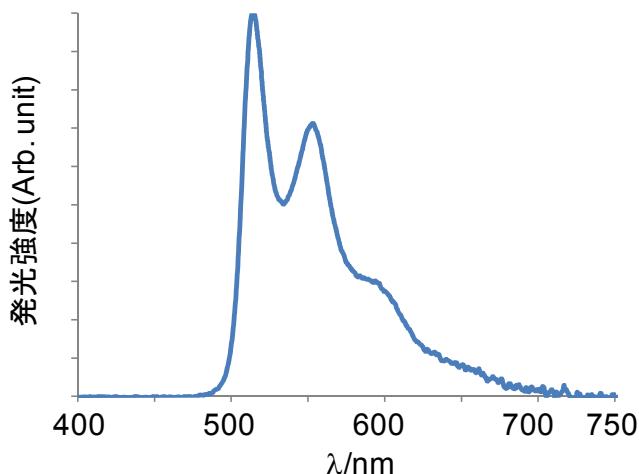


図①-(2B)-1-3-1.7 錯体 **2HPt** を 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光スペクトル(膜厚 50 nm、励起波長 337 nm)



図①-(2B)-1-3-1.8 錯体 **2TPt** を 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光スペクトル(膜厚

50 nm、励起波長 337 nm)



図①-(2B)-1-3-1.9 錯体**3TPt**を6wt%でmCPにドープした薄膜の発光スペクトル(膜厚50 nm、励起波長 337 nm)

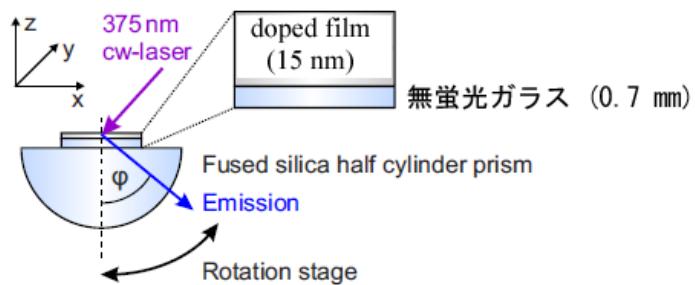
表①-(2B)-1-3-1.2 錯体**2HPt**、**2TPt**、**3TPt**をそれぞれ6wt%でmCPにドープした薄膜の発光量子収率(励起波長 337 nm)

錯体	2HPt	2TPt	3TPt
Φ_{PL} (%)	85	74	82
λ_{max} (nm)	513	514	513

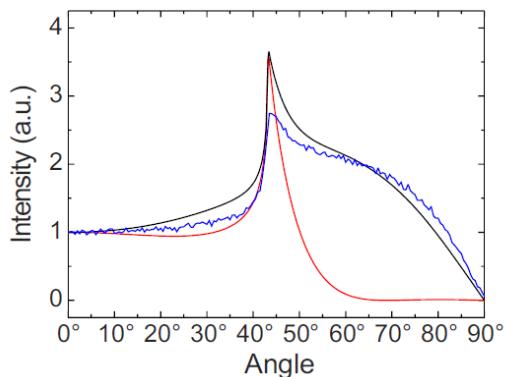
(2B)-1-3-2 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上

有機薄膜の配向性を評価する方法として、VASE が有効であることを、要素研究で示した。しかしながら、VASE は消衰係数の測定であるため、ホスト分子中に少量ドープされたドーパントについては、薄膜中におけるドーパント由来の消衰係数が検出限界を下回ってしまうため、VASE による配向性評価を行うことができない。Brütingらは、無蛍光ガラス基板上に作製した有機薄膜について、図①-(2B)-1-3-2.1 に示すような光学系で測定を行い、発光強度の角度依存性を測定することで、配向性の評価を行っている¹⁵⁾。ランダム配向である Ir(ppy)₃のデータと比較して、50-70 度近辺の相対強度が低いとき、発光の双極子モーメントが水平に配向していることを示す。図①-(2B)-1-3-2.2 中の青い曲線は、ランダム配向である Alq₃を mCP 中にドープした時の測定結果である。図中の赤い曲線は、水平配向性分子について、黒い曲線はランダム配向の分子について、それぞれシミュレー

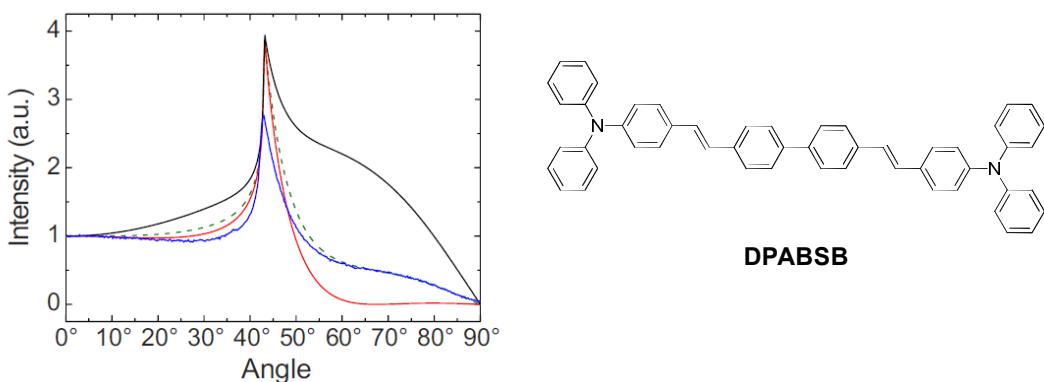
ションを行うことによって得られる曲線である。図①-(2B)-1-3-2.3 中の青い曲線は、水平配向性を示す **BSB-Cz** の類似化合物である、**DPABSB** を mCP 中にドープした薄膜について、測定を行った結果である。50-70 度近辺の相対強度が低下していることが見て取れる。逆に、相対強度が向上しているときは、発光の双極子モーメントがむしろ垂直に配向していることになる。この光学系を使用して、高い FPL を与えた **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** について、分子の水平配向性を評価し、配向性を示した錯体について、有機 EL デバイスを作製し、特性を評価した。



図①-(2B)-1-3-2.1 ドーパントの水平配向性を評価するための光学系



図①-(2B)-1-3-2.2 Alq_3 を mCP 中にドープした薄膜の測定結果(青)とランダム配向性分子、及び水平配向性分子の発光についてシミュレーションを行うことで得られた曲線(黒、赤)



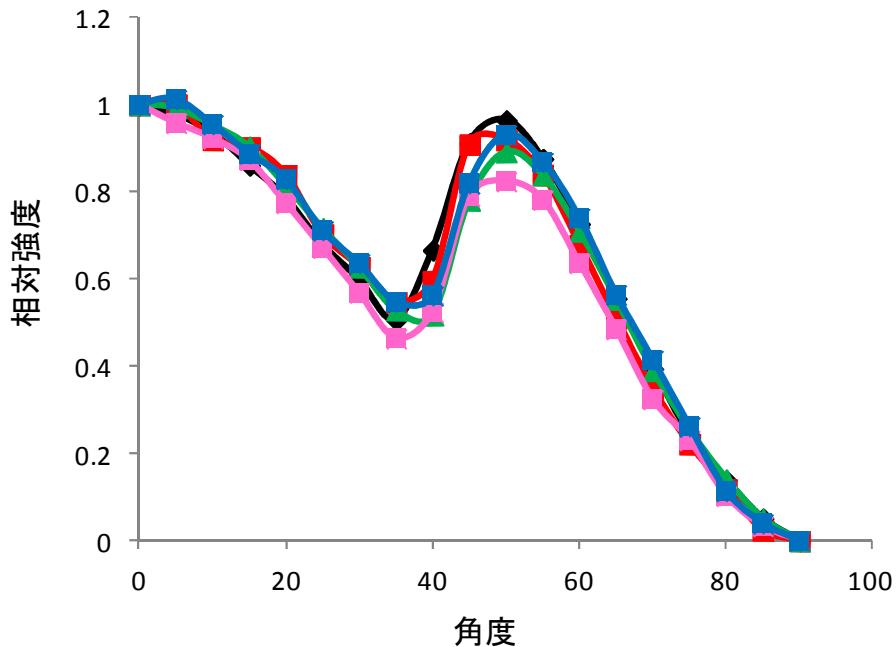
図①-(2B)-1-3-2.3 DPABSB の構造(右図)、mCP 中にドープした薄膜の測定結果(青)とランダム配向性分子、及び水平配向性分子の発光についてシミュレーションを行うことで得られた曲線(黒、赤)

a. 白金(II)錯体 **1HPt**、**2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の水平配向性評価

無蛍光ガラス上に、各錯体を 6wt%でドープした mCP 薄膜を 15 nm の膜厚で真空蒸着により成膜し、無蛍光ガラスによって封止を行ったものを、サンプルとして使用した。図①-(2B)-1-3-2.1 に示す光学系のシリンドリカルレンズに、マッチングオイルを介してガラス基板を接触させ、ガラス基板/空気界面の影響を無視できるようにして、測定を行った。励起光波長 375 nm、励起光出力 20 nW 以下でドーパントを励起して発光させ、偏光板を介してファイバースコープ(PMA-12)で発光強度を測定することで、発光の p 偏光について、相対強度の角度依存性を測定した。発光は、s 波と p 波から構成されるが、s 波は基板に対して水平方向の双極子モーメントをもつ発光の関数であるのに対し、p 波は水平方向、垂直方向の両方についての関数であらわされる。このことから、p 偏光について測定を行うことによって、より鮮明に配向に関する測定を行うことができる。

図①-(2B)-1-3-2.4 に測定結果を示す。図より、既知化合物である **1HPt** は、配向性を示さないことが分かる。これに対し、**2HPt**、**2TPt** と分子長を伸ばすごとに、水平配向性の向上がみられる。しかしながら、**3TPt** については、もっとも長い分子構造であるにもかかわらず、微弱な水平配向性しか示さなかった。通常の有機分子とは異なり、末端の白金錯体部位に重原子である白金原子が存在することと、電荷の偏りがあることが、配向性に影響を与えた可能性があるが、詳細は不明である。いずれにせよ、水平配向性ドーパントの分子設計指針として、分子が長すぎてはいけないという可能性が示唆され

た。



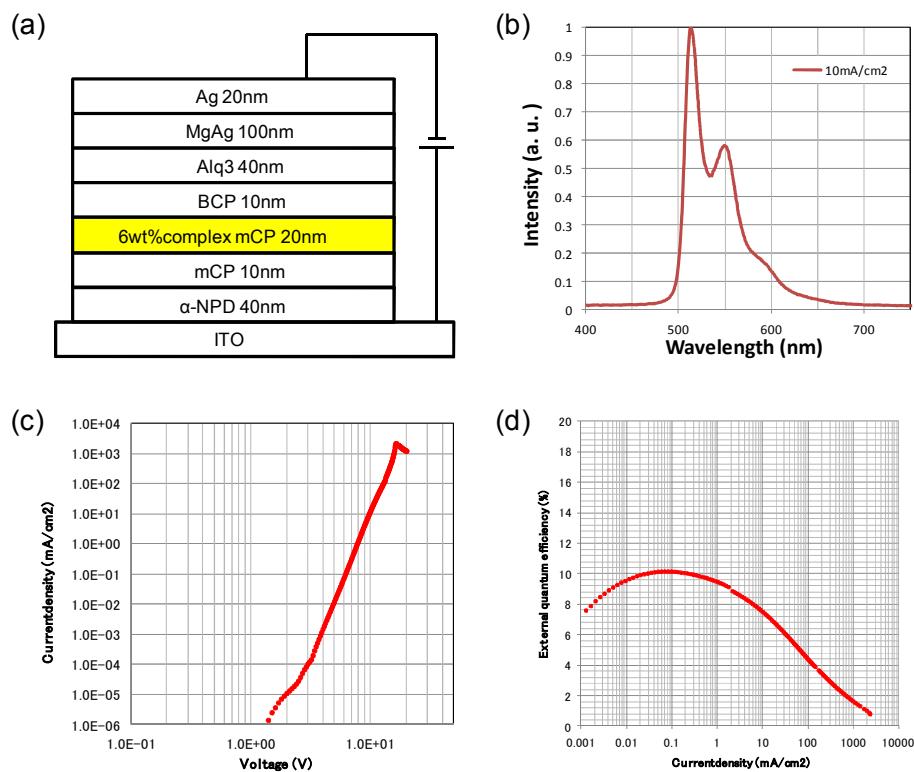
図①-(2B)-1-3-2.4 各種錯体を 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光強度の角度依存性: 黒 Ir(ppy)₃、赤 1HPt、緑 2HPt、桃色 2TPt、青 3TPt

b. 白金(II)錯体 1HPt、2HPt、2TPt、3TPt を使用した有機 EL デバイス特性

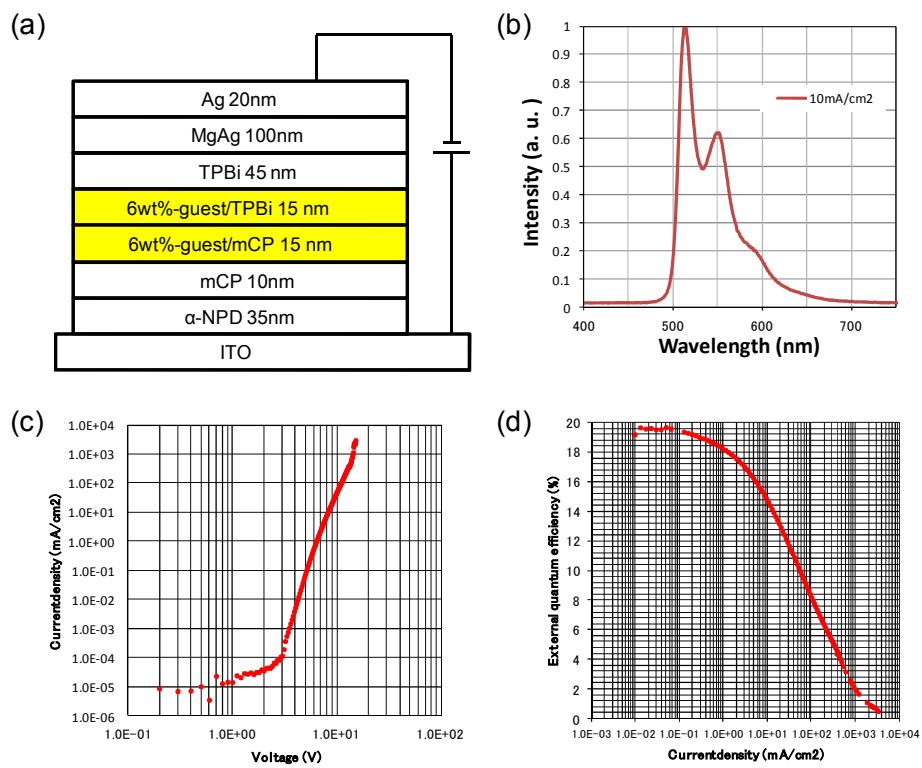
水平配向性を示し、合成が比較的容易であった **2HPt** を発光材料として、要素研究で高い外部量子効率が得られたデバイス構造を適用し、有機 EL デバイスを作製した(デバイス A)。デバイス構造、及びデバイス特性を図①-(2B)-1-3-2.5 に示す。錯体 **2HPt** の Φ_{PL} は 85%であるので、 Φ_{OUT} が 20%と仮定したとき、 η_{EQE} は 17%程度得られると期待できる。しかしながら、デバイス A の η_{EQE} は、最大でも 10.2%であり、十分なデバイス特性が得られていない。報告されている **1HPt** について、報告されているデバイス構造は、発光層が発光材料、TCTA、TPBi を酸源蒸着することによって形成されており、混合ホストという特殊な構造を使用することで効率を出すに至っている¹⁴⁾。この知見をもとに、発光層をホール輸送性がある mCP と電子輸送層として使用される TPBi の 2 層構造とし、デバイスを作製して検討を行った(デバイス B)。作製したデバイスの構造と特性を、図①-(2B)-1-3-2.6 に示す。デバイスの効率は良好で、電流密度が 0.01 mA/cm²(4.3 V)の時に η_{EQE} が最大で 19.7%と、ほぼ 20%の値を得ることに成功した。このとき、キャリアバランス γ を 1 と仮定して Φ_{OUT} を

算出すると 23%であり、水平配向性によって光取り出し効率が向上していることが示唆された。高電流密度領域ではロールオフによる効率の低減が見られるものの、 10 mA/cm^2 (8.2 V)で η_{EQE} が14.7%であり、電力効率は8.2 lm/wであった。

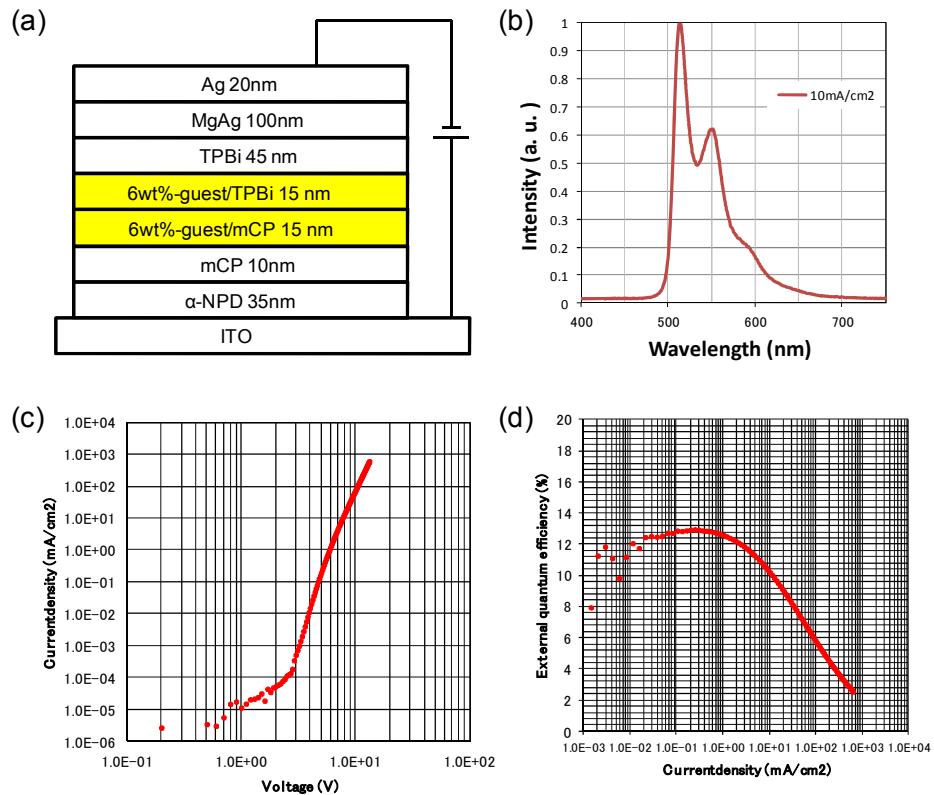
より高い配向性を示した **2TPt** を発光材料として、デバイス B の構造を適用して有機 EL デバイスを作製した(デバイス C)。作製したデバイスの構造と特性を、図①-(2B)-1-3-2.7 に示す。発光材料の水平配向性が向上しているにもかかわらず、デバイス特性は芳しくなく、 η_{EQE} の最大値は電流密度が 0.1 mA/cm^2 (4.7 V)の時に 12.9%であった。キャリアアバランスマ γ を 1 と仮定して Φ_{OUT} を算出すると 17%であるが、分子が水平配向していることを考えると、 η_{EQE} を低いものとしている要因は、キャリアアバランスマ γ であると考えられる。ほとんど電子状態に差異がないと考えられる **2HPt** と **2TPt** の影響で、デバイスのキャリアアバランスマ γ が変化していることが示唆されており、今後の検討課題の一つである。



図①-(2B)-1-3-2.5 錯体 **2HPt** を発光材料として使用した有機 EL デバイス A の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット



図①-(2B)-1-3-2.6 錯体 **2HPt** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス B の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット。

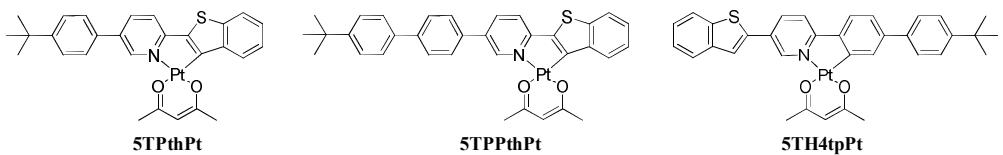


図①-(2B)-1-3-2.7 錯体 **3TPt** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス C の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット

(2B)-1-3-3 発光色の多色化の試み

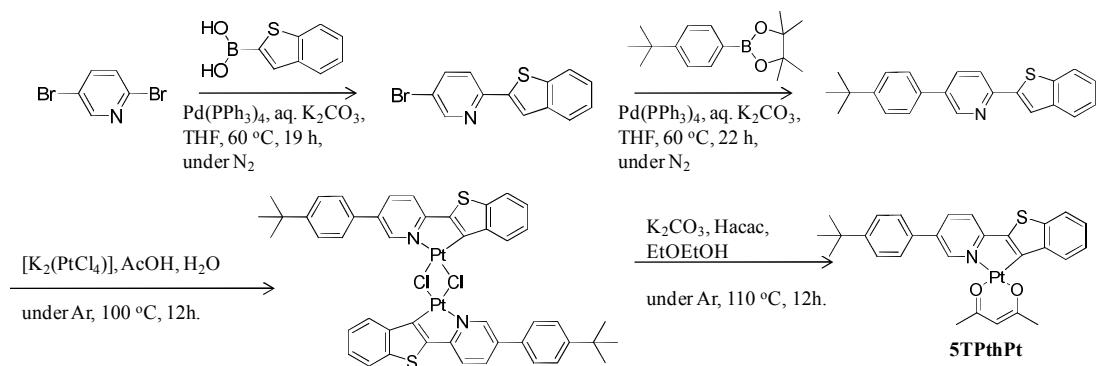
実用的な発光材料を目指す以上、多色化は避けて通ることのできない課題の一つである。水平配向性を維持しつつ、分子の発光色をチューニングすることを目的とし、フェニルピリジルアセチルアセトナト白金(II)錯体系化合物について、種々の錯体を合成した。

この化合物系は、フェニルピリジン配位子の共役系を直鎖状に伸ばすことで水平配向性を達成しているため、発光波長のブルーシフトは非常に困難である。錯体 **e1Pt** で既に発光色が黄色であるため、その周辺の色調である赤と緑についての発光を得ることを目的とした。2-(ピリジル-2-イル)チアゾールを配位子とした錯体が、赤色発光を示すことが知られているので¹³⁾、その類縁体として、錯体 **5TPthPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** (図①-(2B)-1-3-3.1)の合成を行った。

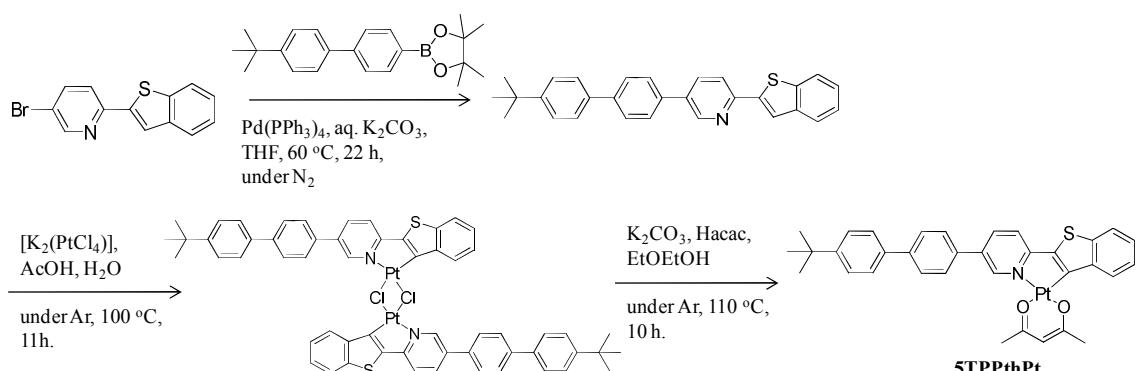


図①-(2B)-1-3-3.1 ベンゾチアゾール部位を持つ直線型白金(II)錯体の構造

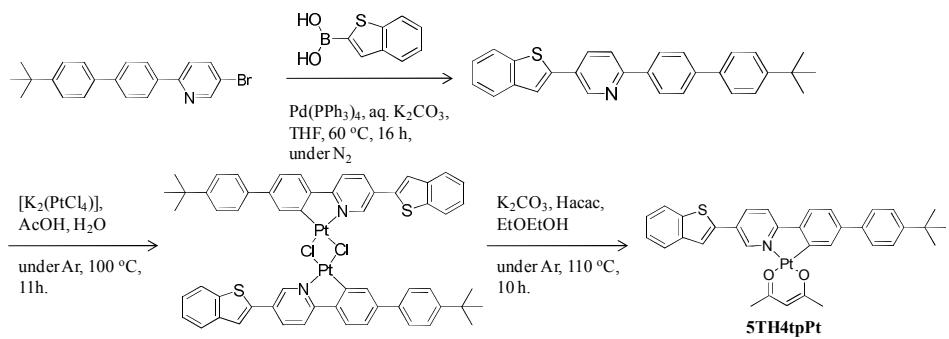
配位子は、いずれも 2,5-ジブロモピリジンを出発物質として、対応するボロン酸あるいはボロン酸エステルと鈴木カップリング反応を行うことによって合成した。合成した配位子をテトラクロロ白金(II)酸カリウムと反応させて二核錯体とした後に、エトキシエタノール中、炭酸カリウムとアセチルアセトンで処理することによって、目的の錯体を得た。合成スキームを図①-(2B)-1-3-3.2, 3, 4 に示す。



図①-(2B)-1-3-3.2 5TPtPhPt の合成

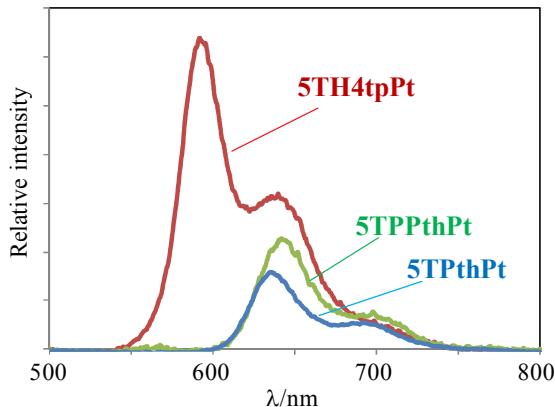


図①-(2B)-1-3-3.3 5TPPthPt の合成



図①-(2B)-1-3-3.4 **5TH4tpPt** の合成

脱気ジクロロメタン溶媒中における各錯体の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-3.5に示す。いずれの錯体も、**5TPPphPt** と比べて発光は赤色シフトしており、**5TPthPt** と **5TPPthPt** は赤色、**5TH4tpPt** は深橙色の発光を示した。しかしながら、 Φ_{PL} は、いずれの錯体も低かった。(表①-(2B)-1-3-3.1) 以上のことから、ベンゾチアゾールは、発光を赤色シフトさせる反面、 Φ_{PL} を著しく低下させる傾向があるとわかった。

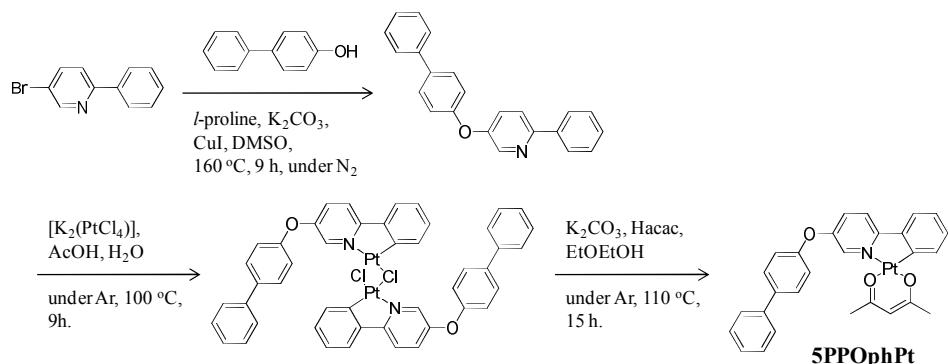


図①-(2B)-1-3-3.5 脱気ジクロロメタン中における **5TPthPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** の発光スペクトル

表①-(2B)-1-3-3.1 **5TPtPhPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** の脱気ジクロロメタン中における光物性

錯体	λ_{\max}/nm	Φ_{PL}
5TPtPhPt	638	2.7
5TPPthPt	642	3.5
5TH4tpPt	594	10.5

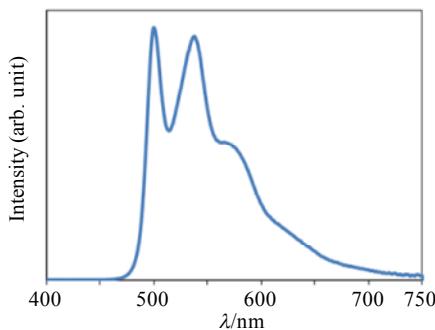
共役系を伸ばさずに分子長を長くする試みとして、エーテル架橋した配位子を持つ錯体 **5PPOphPt** を合成し、物性を検討した。配位子の合成は、2-ブロモ-5-フェニルピリジンと 4-フェニルフェノールとを Ullmann カップリング反応で縮合することによって行った。合成した配位子をテトラクロロ白金(II)酸カリウムと反応させて二核錯体とした後に、エトキシエタノール中、炭酸カリウムとアセチルアセトンで処理することによって、目的の錯体を得た。合成スキームを図①-(2B)-1-3-3.6 に示す。



図①-(2B)-1-3-3.6 **5PPOphPt** の合成

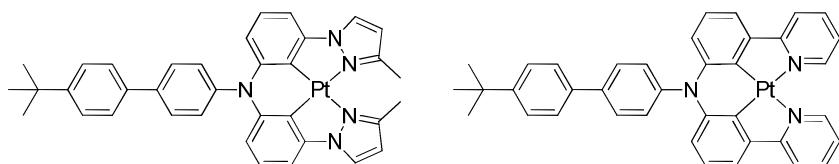
5PPOphPt を 6wt% で mCP にドープした薄膜 (膜厚 100 nm) を、337 nm の紫外光で励起した際の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-3.7 に示す。発光スペクトルのピークトップは 500 nm であり、フェニルピリジン白金(II)acac 錯体の発光より浅色シフトしており、発光色は緑色であった。 Φ_{PL} の値は 72% であり、無置換のフェニルピリジン錯体の 15% と比べて大きく向上していた。

非線形で長い分子が水平配向を示すことができれば、発光色のチューニングだけでなく、発光量子収率の向上も期待できることが示唆された。



図①-(2B)-1-3-3.7 **5PPOphPt** を 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光スペクトル(膜厚 100 nm、励起光 337 nm)

ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレンを配位子とした白金錯体系は、配位子のアミノフェニレン部位の共役系のつながりが、白金(II)錯体中心と途切れているため、フェニレン鎖が伸びても色調及び発光量子収率にほとんど影響が見られなかつた。このことから、この錯体系においては、白金(II)錯体中心の構造で発光色を決定し、アミノフェニレン部位で配向性を制御することができると考えられる。配向性を示す骨格は、**2HPt** 及び **2TPt** であったので、アミノフェニレン部位をアミノビフェニル、*p*-*tert*-ブチルアミノビフェニルとして、図①-(2B)-1-3-3.8 に示すような錯体を合成すれば、RGB 発光色を達成することができると期待される。

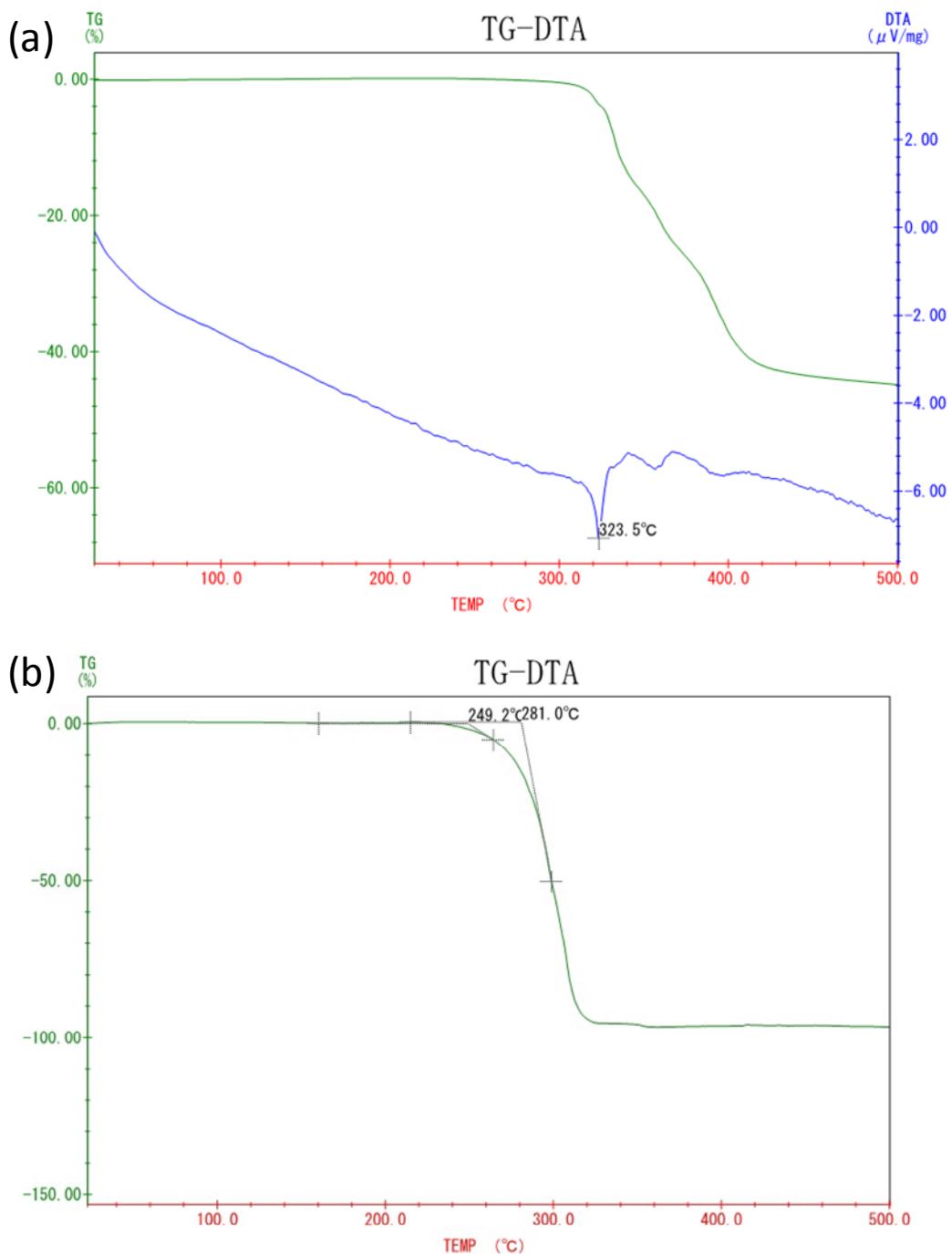


図①-(2B)-1-3-3.8 水平配向性を示し青色発光(左)及び赤色発光(右)を呈すると期待できる白金(II)錯体の構造

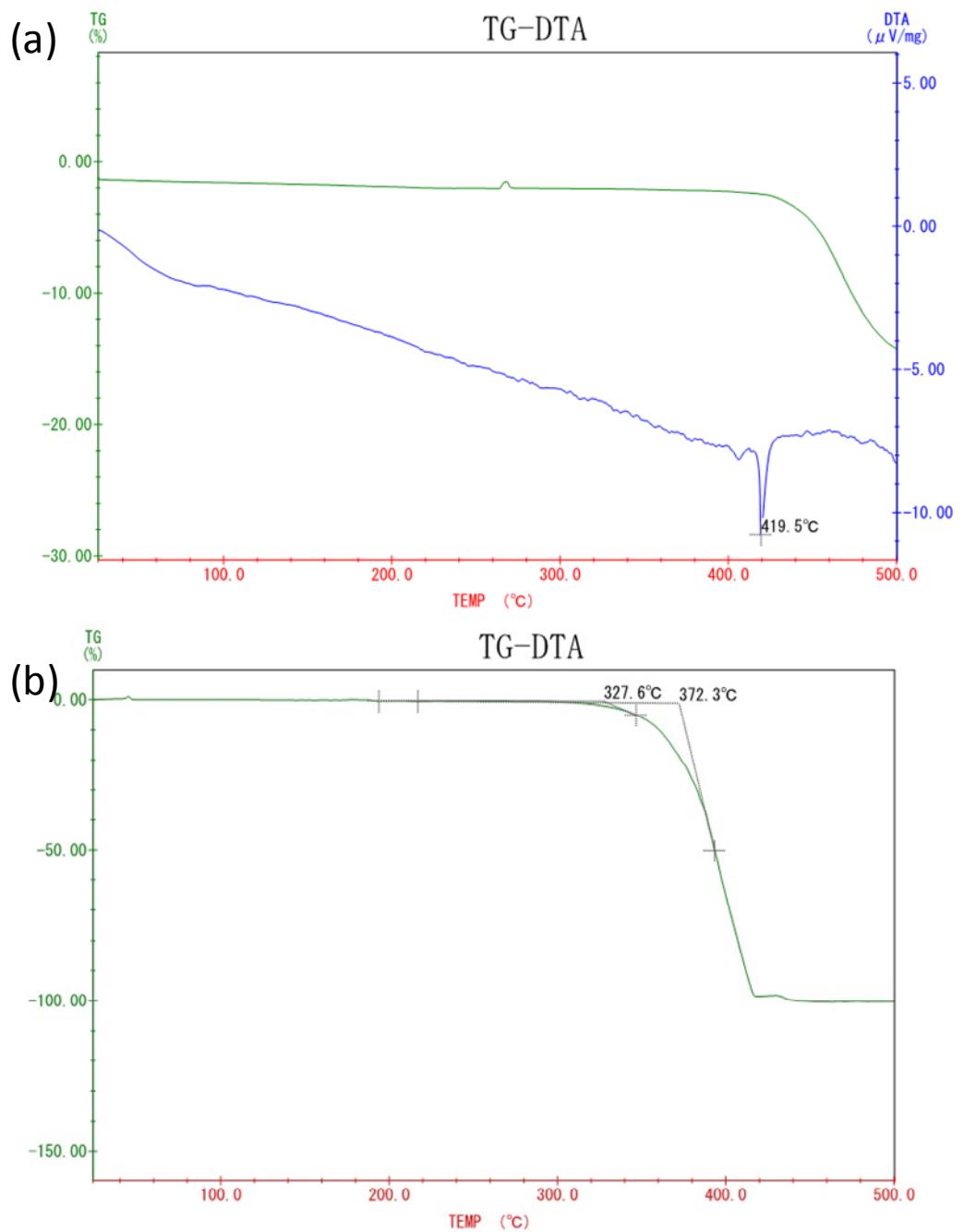
(2B)-1-3-4 りん光発光性白金(II)錯体の熱安定性

要素研究で高い Φ_{OUT} を達成した e1Pt 錯体は、熱的に不安定であり、蒸着時に昇温スピードが速すぎると、熱分解を起こしてしまうという問題点がある。白金(II)と錯形成を成す結合に Pt-O 結合が含まれており、この結合様式は一般的に強くないとされている。結合を強化し、分子自体を安定化することは、熱的安定性の向上のみならず、有機 EL デバイス中における断続的な励起子の生成に対しても安定性が向上することも期待できる。新規に合成し、高い Φ_{PL} と水平配向性を示し

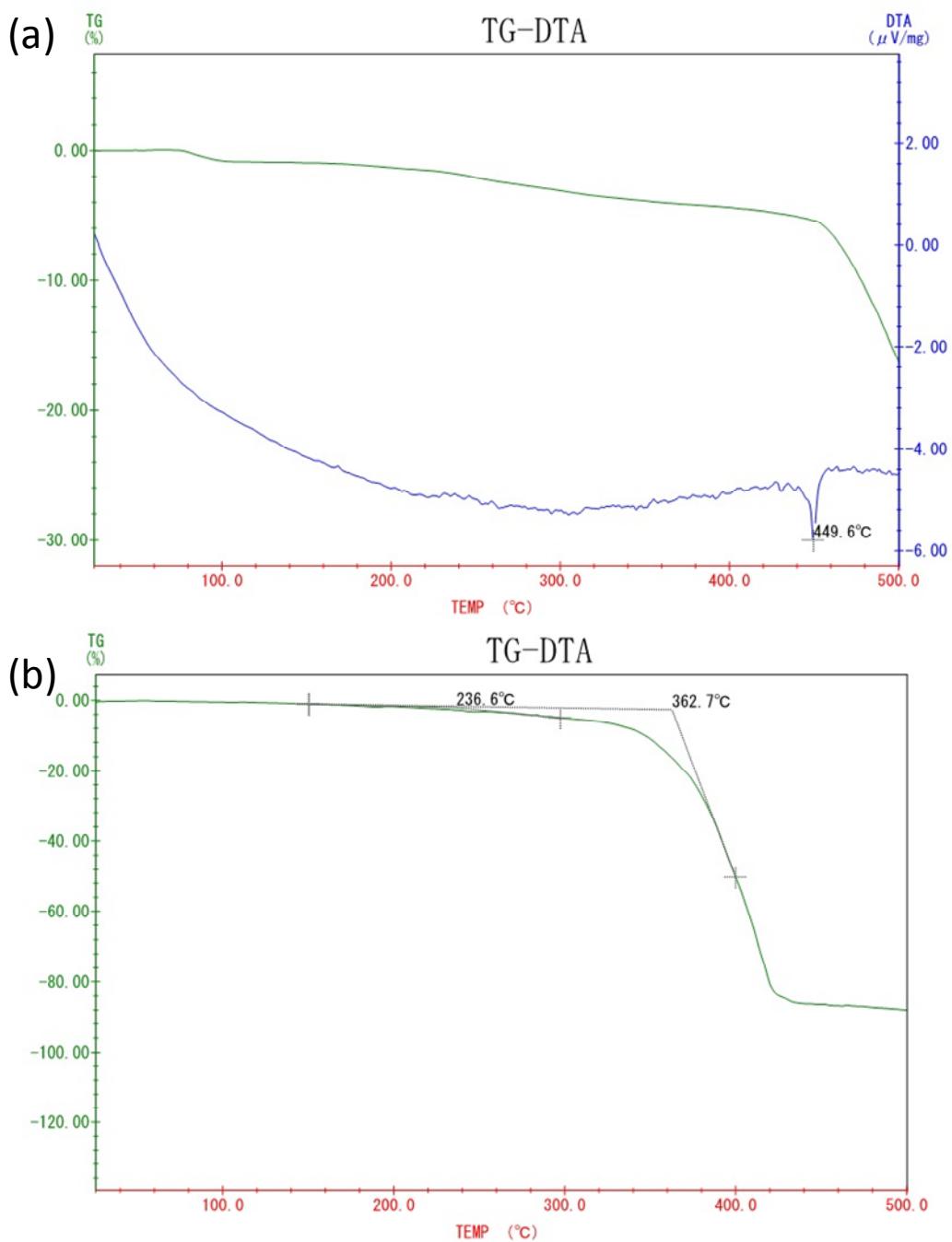
た錯体 **2HPt**、**2TPt** は、分子中に Pt-O 結合を含まず、むしろ強固な結合である Pt-C 結合を 2 か所所有し、4 座配位子としてのキレート効果も得られることから、**e1Pt** 類と比べて熱安定性が向上すると期待できる。錯体の熱安定性を調べるため、常圧における TG-DTA 測定、および真空条件下(1 Pa)における TG 測定を、TG-DTA 2400SA (BRUKER 社製)を使用して行った。錯体 **e1Pt**、**2HPt**、**2TPt** についての測定結果を、図①-(2B)-1-3-4.1, 2, 3 にそれぞれ示す。結合様式に Pt-O を含む **e1Pt** は、常圧条件で 323°C で分解することが示唆された。これに対し、錯体 **2HPt**、**2TPt** は 412°C、450°C でそれぞれ分解することが示唆され、熱安定性が向上していることが明らかになった。しかしながら、真空条件下における TG 測定の結果から、昇華開始温度は **e1Pt**、**2HPt**、**2TPt** それぞれで 249 °C、328 °C、約 330 °C であり、昇華条件の改善には至らなかった。固体状態における **2HPt** 同士の相互作用が強いため、昇華温度を上昇させていると考えられる。



図①-(2B)-1-3-4.1 錯体 e1Pt の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線



図①-(2B)-1-3-4.2 錯体 **2HPt** の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線

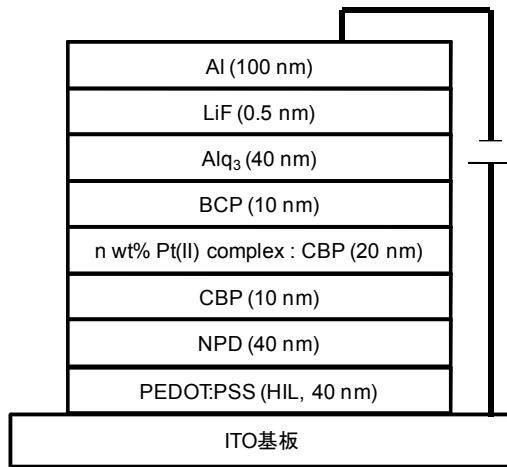


図①-(2B)-1-3-4.3 錯体 **2TPt** の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線

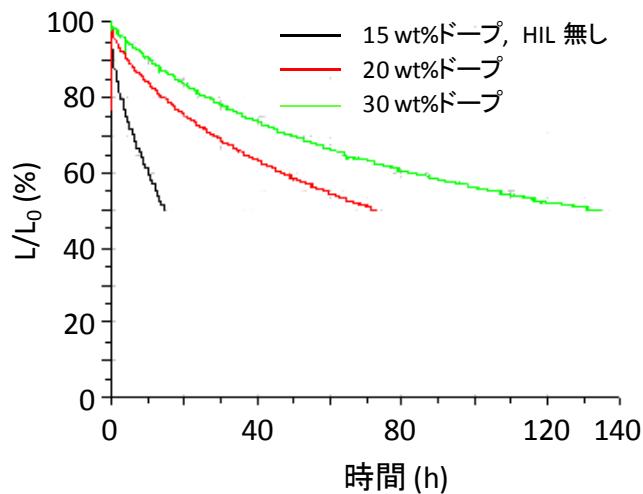
(2B)-1-3-5 100 時間以上駆動可能な高効率デバイス構造の模索

要素研究で高い Φ_{OUT} を達成した e1Pt 錯体を発光材料として、半減期が 100 時間で連続駆動可能なデバイスの作製を目標とし、検討を行った。大電株式会社の協力のもと、ホールインジェクション層として ITO 透明電極上に PEDOT-PSS 層を形

成し、白金(II)錯体のドープ濃度を 20、30%にして(図①-(2B)-1-3-5.1)、発光輝度 500 cd/m^2 を起点に連続運転を行った結果を、図①-(2B)-1-3-5.2 に示す。対照試験として、PEDOT-PSS 層が無いデバイスで、ドープ濃度 15% のデバイスについても検討を行った。PEDOT-PSS 層を導入したことで寿命は向上し、ドープ濃度を向上させることで、デバイスの半減期は 100 時間を超えることができた。



図①-(2B)-1-3-5.1 駆動時間の向上を目指したデバイス構造



図①-(2B)-1-3-5.2 500 cd/m^2 を基準としたデバイス連続駆動試験

(2B)-1-3-6 高度に水平配向する機能性分子の創成

有機アモルファス薄膜中で分子を水平に配向させることは、光取り出し効率の向上や電荷の移動度の向上といった、様々な効果をもたらすことが期待できるところから、今後さらなる注目を集め得る分野であることが、容易に予想される。要

素研究で、分子長が長いことが、水平配向性を誘起する分子設計指針であることを示し、BSB-Czが最も基板に対して水平に近く配向していたことを明らかにした。オーダーパラメータ S を、

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \right\rangle = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

と定義して配向性を数値化したとき、検討した化合物系でもっとも分子長が長く水平配向性が高かった BSB-Cz の S は -0.33 であった。分子長を伸ばす方法とは別に、分子にドナー・アクセプター性を持たせることが、水平配向性分子を得る分子設計指針として有用であることを、要素研究で明らかにし、BSB-Cz よりもはるかに分子長が短い **CPFP**において、S = -0.27 と高い配向性を示すことに成功している。水平配向が、有機 EL 材料特性に与える影響を検討する目的で、**CPFP**を使用したホールオンリーデバイス、及び電子オンリーデバイスを作製し、移動度の測定及び解析を行った。短い分子長で、より水平配向性が高い材料を得ることを目的とし、**CPFP**類縁体の合成を行った。

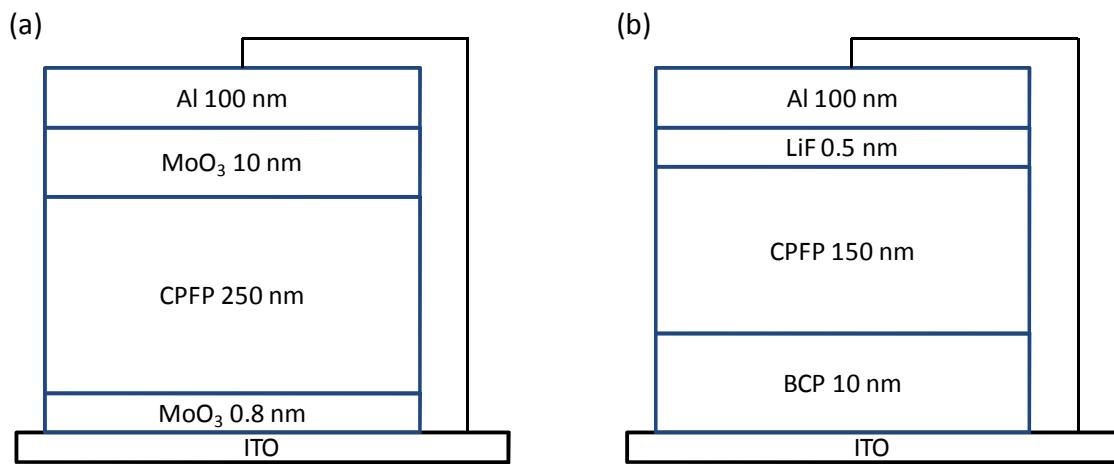
a. 水平配向性分子 **CPFP** の移動度測定

CPFPについて、図①-(2B)-1-3-6.1 に示すデバイス構造のホールオンリーデバイス、及び電子オンリーデバイスを作製し、電気的特性を測定した。得られた J-V プロットを、図①-(2B)-1-3-6.2 に示す。対照実験として、CBP についても同様のデバイスを作製した図①-(2B)-1-3-6.3。得られた曲線を、Pool-Frenkel の式でフィッティングすることによって、移動度と電場の相関を得た(図①-(2B)-1-3-6.4)。

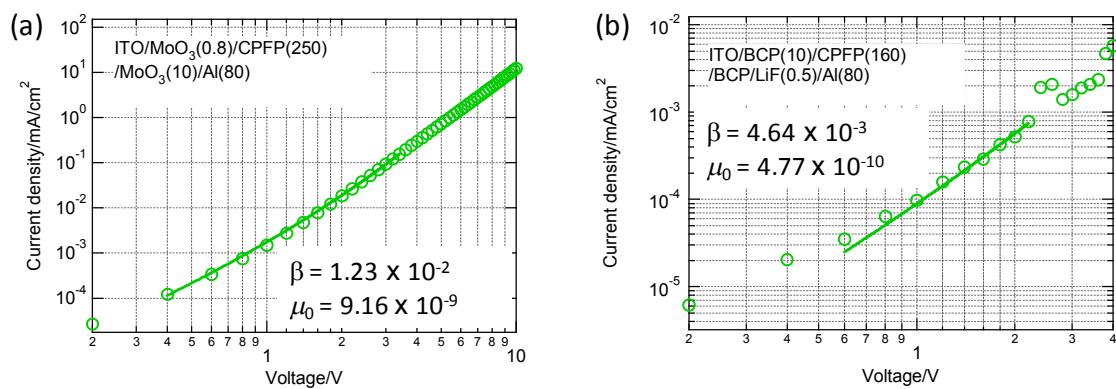
Pool-Frenkel の式

$$J = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon V^2 L^{-3} \exp(-\beta V^{0.5})$$

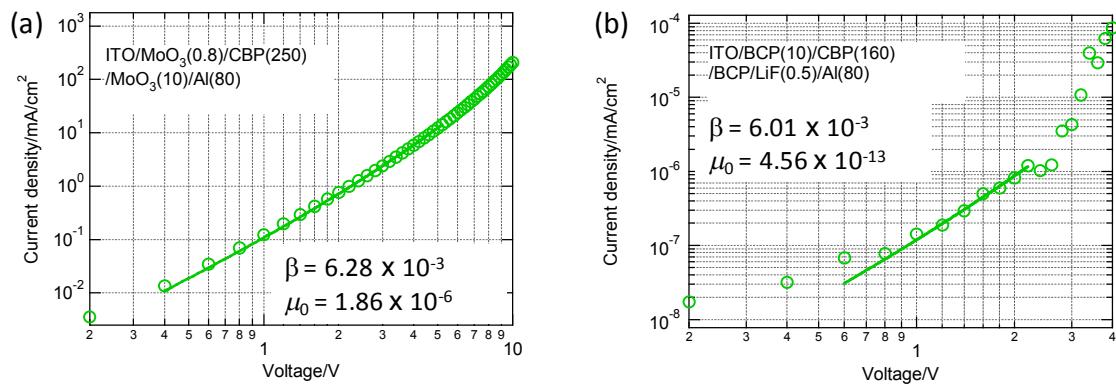
$$\mu = \mu_0 \exp(-\beta V^{0.5})$$



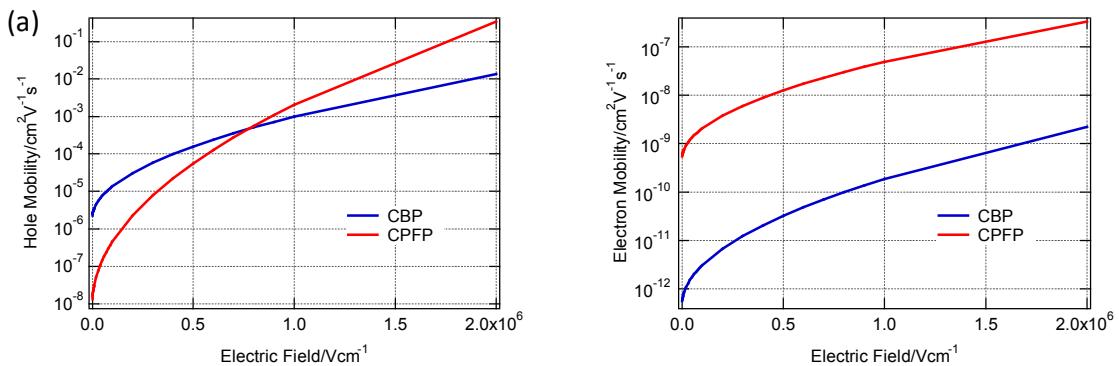
図①-(2B)-1-3-6.1 CPFP を使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスのデバイス構造



図①-(2B)-1-3-6.2 CPFP を使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスの J-V プロットとフィッティングにより得られたパラメータ



図①-(2B)-1-3-6.3 CBP を使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスの J-V プロットとフィッティングにより得られたパラメータ

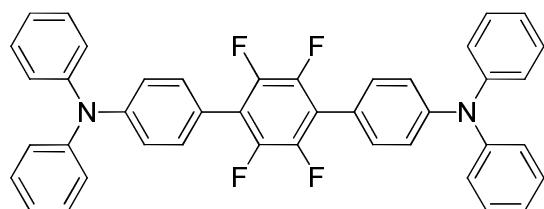


図①-(2B)-1-3-6.4 CBP と CPF の移動度と電場の相関: (a) ホール移動度, (b) 電子移動度; 赤: CPF, 青: CBP

有機ELデバイスを形成する有機層の膜厚は、通常では 100 nm 程度であるので、 10^6 Vcm^{-1} の時の移動度を比較するのが好ましい。図①-(2B)-1-3-6.4 に示すように、水平配向性分子である CPF は、ホール移動度も電子移動度も、既存のランダム配向性ホスト分子である CBP よりも高いことを明らかにした。

b. 高い水平配向性を示す分子の合成

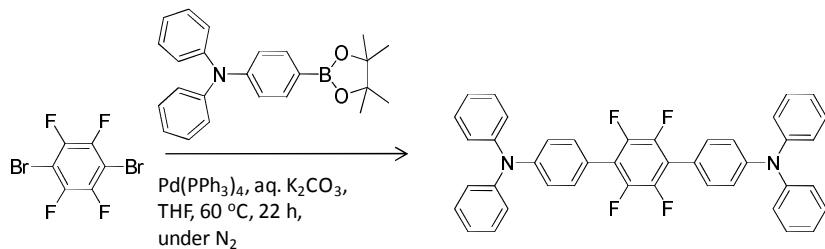
分子長が長い BSB-Cz の S が -0.33 であったのに対し、比較的短い分子である CPF は S が -0.27 と、近い値を示していた。CPF に近しい構造である、分子末端をカルバゾリル基からジフェニルアミノ基に変換した化合物 **DPAPFP**(図①-(2B)-1-3-6.5)を新たに合成し、物性を評価した。



図①-(2B)-1-3-6.5 CPF の構造

ア. DPAPFP の合成

合成は、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジプロモベンゼンと対応するボロン酸エステルとを、鈴木カップリングによって縮合することによって行った(図①-(2B)-1-3-6.6)。

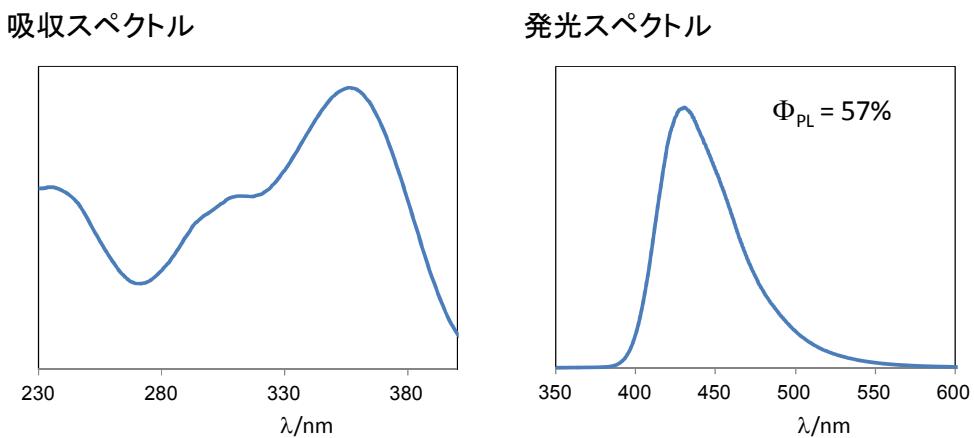


図①-(2B)-1-3-6.6 **DPAPFP** の合成

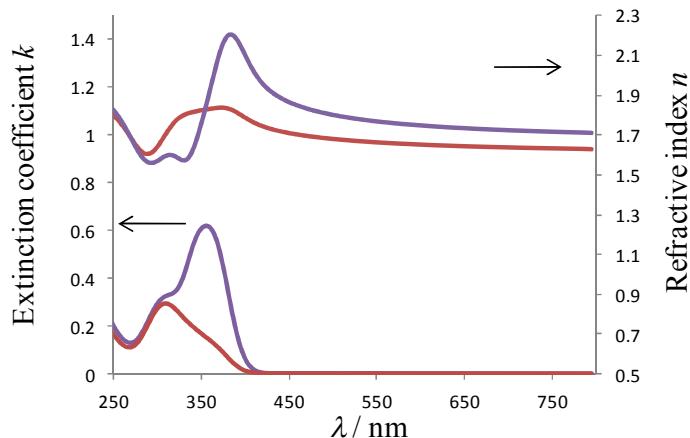
滴下装置及び搅拌装置付きの容器内に原料化合物として、1,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジブロモベンゼン(608 mg, 2 mmol)を収容した後、窒素雰囲気化、Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)と、炭酸カリウム(2.54 g, 18 mmol)と、50 mlのTHFと、12 mlの水と、を加えて、脱気した後、60 °Cに加熱した。次いで、1,4-{4-(ジフェニルアミノ)フェニル}-4,4,5,5-テトラメチル 1,3,2-ジオキサボロラン(1485 mg, 4 mmol)を10 mlのTHFに溶解させて脱気したものを12時間かけて滴下し、さらに22時間の条件で加熱搅拌した。次いで、得られた反応溶液から溶媒をエバポレートした後、生じた沈殿を濾取した。次いで、得られた残留固体物をジクロロメタンに溶解させ、溶液を水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレートして得られた残渣について、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行うことで、白色粉末として、1,4-ビス{4-(ジフェニルアミノ)フェニル}-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン(675 mg, 1.06 mmol)を得た。

イ. **DPAPFP** の光学物性と水平配向性評価

吸収スペクトル、発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-6.7に示す。Siウェハー上に製膜した**DPAPFP**薄膜(60 nm)について、配向性をVASEによって評価した結果を、図①-(2B)-1-3-6.8に示す。消衰係数から算出されたSは-0.34であり、**DPAPFP**は**BSB-Cz**よりも分子長が短いにもかかわらず、同程度の水平配向性を示すことを明らかにした。



図①-(2B)-1-3-6.7 DPAPFP の光学物性



図①-(2B)-1-3-6.8 DPAPFP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： nx, kx ; 青線： nz, kz)

(2B)-1-3-7 実証/基盤技術研究の成果

新規有機 EL デバイス材料の実用化を目指し、1) 発光材料の発光量子収率の向上、2) 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上、3) 発光の多色化、4) 発光材料の安定性の向上、5) 構造改良によるデバイスの長寿命化、6) 水平配向性を有する周辺材料、以上6項目について、研究開発を行った。1) の発光材料の発光量子収率の向上については、目標値を上回る 85% でりん光発光可能な材料 **2Hpt** を新規に合成するに至った。2) については、新規に合成した **2Hpt** を発光材料として使用し、有機 EL デバイスの構造を検討することで、外部量子効率 η_{EQE} が 20% に到達した。電極に Mg と Ag の合金を使用しており、これをより

反射率が高い Al 電極とし、デバイス構造を最適化することで、さらに η_{EQE} を向上させることができると期待できる。3) については、**2HPt** の構造が水平配向性誘起部位と色調制御部位からなることを見出し、RGB 三原色の発光を可能とする分子設計指針を導出した。水平配向性を誘起するフェニレンアミンについては、合成法を確立しているので、今後多色化を行っていくことでより有用な材料系を確立できると期待できる。4) については、新規に開発した **2HPt** 系の材料が熱的に安定であることを TG-DTA 測定によって明らかにした。5) については、大電株式会社の協力によって、e1Pt を発光材料としたデバイスで半減期が 100 時間を超えるデバイスの作製に成功した。新規に開発した **2HPt** 材料系で検討を行うことで、より寿命は向上可能であると期待できる。6) については、BSB-Cz よりも短い分子長でありながら、S が -0.34 と高い水平配向性を示す **DPAPFP** を合成することに成功した。

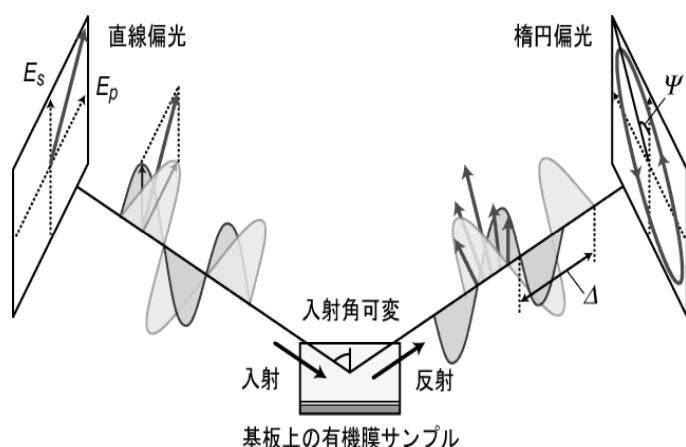
分子の水平配向という、切削加工のような物理的プロセスとは異なった、分子自身の物性によるナノ構造の形成を利用した、物性値の向上を有機 EL デバイスに応用することに成功し、今後展開していくべき材料の指針を示すことができた。

(2B)-1-4 まとめ

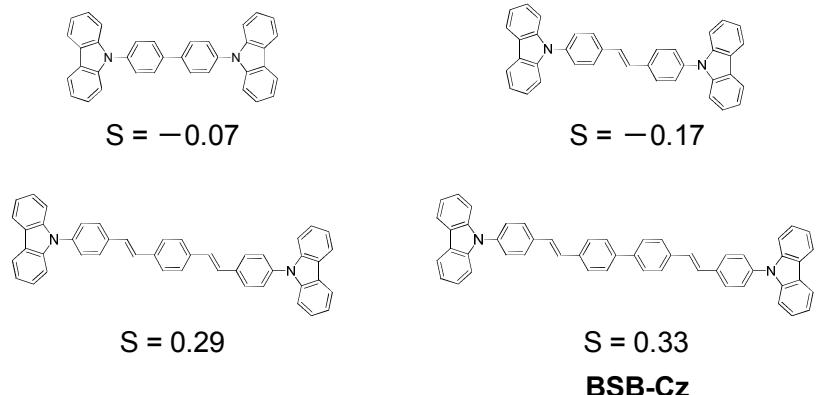
有機分子の特徴を生かし、ナノサイズの高次構造を構築することで、単分子から想定される数値以上の特性をデバイスとしてアウトプットすることを目的とした取り組みを行った。分子設計による自発的分子配向、ブロック共重合体(BCP)を利用したナノポーラス構造、長鎖アルキル基-p-共役系ハイブリッド材料によるナノ秩序構造の3項目について要素研究を行い、良好な結果が得られた分子配向に関する研究については、実証/基盤技術研究を行い、実用的有機ELデバイス材料の開発に取り組んだ。また、ナノポーラス構造形成手法を確立できたBCPを使用した研究については、中項目①-(2B)-2 中で、熱電変換デバイスへの応用を行った研究について、記載する。ナノ秩序構造は、有機薄膜太陽電池への応用を期待していたが、中項目①-(1B)-1 で示したように、ドナー・アクセプター材料の配合比を最適化したデバイスにおいて良好な結果が得られたため、深く検討は行わなかつた。

(2B)-1-4-1 分子配向による高次構造制御に関する成果

分子の配向性を評価する手法として、多入射角分光エリプソメトリー(variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(2B)-1-4-1.1) を導入し、既存の有機EL材料について薄膜の光学異方性を測定し、水平配向性を評価した。分子の配向性を評価する数値としてオーダーパラメータ S を算出し、各種材料の分子構造と配向性の相関を調べることで、分子長を長くすることが、水平配向性分子を得る分子設計指針となることを見出した(図①-(2B)-1-4-1.2)。

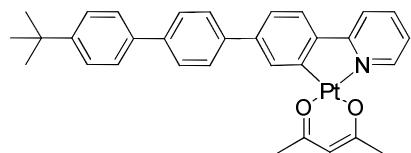


図①-(2B)-1-4-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図

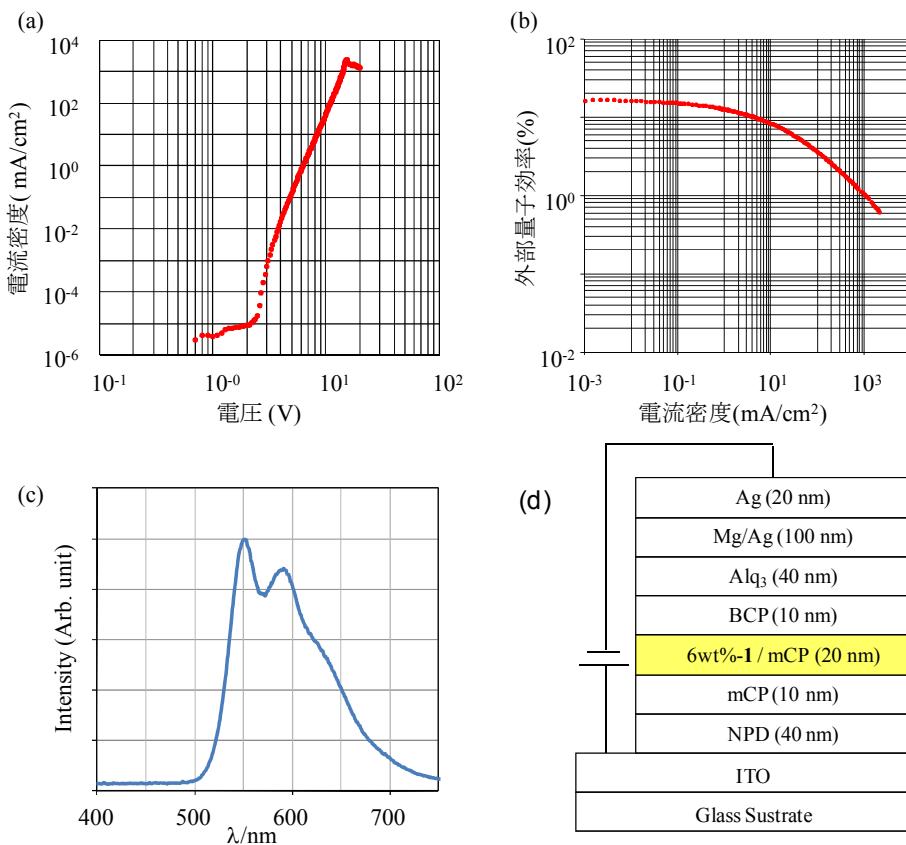


図①-(2B)-1-4-1.2 分子長と水平配向性の相関

分子を直線上に長くするという分子設計指針を、フェニルピリジルアセチルアセトナト白金(II)錯体系に適用することで、ドープ薄膜中で水平配向性を示す白金(II)錯体 **e1Pt** を新規に合成した(図①-(2B)-1-4-1.3)。錯体 **e1Pt** は発光量子収率 50% で黄色の発光を示し、有機 EL デバイスの発光材料として使用することで、外部量子効率 $\eta_{EQE} = 16\%$ 、光取り出し効率 $\Phi_{OUT} = 32\%$ という、良好な値を得ることができた(図①-(2B)-1-4-1.4)。通常のデバイスでは Φ_{OUT} は 20% であり、分子の水平配向性によって、 Φ_{OUT} を 60% 向上させることに成功した。

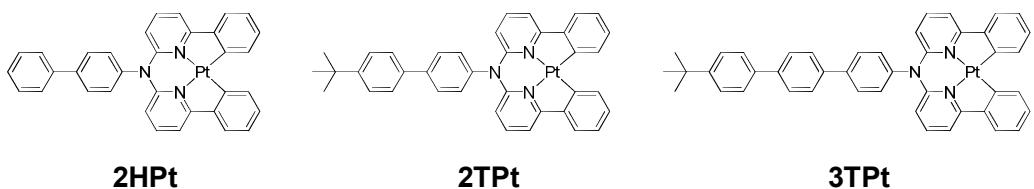


図①-(2B)-1-4-1.3 錯体 **e1Pt** の構造



図①-(2B)-1-4-1.4 有機ELデバイスの (a) J-Vプロット、(b) Ex-Jプロット、(c) ELスペクトル、(d) デバイス構造

発光材料の安定性と発光量子収率の向上を目指して、ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレン類を4座配位子とした白金(II)錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt**を新規に合成した(図①-(2B)-1-4-1.5)。いずれの錯体も発光量子収率が高く、80%程度の発光量子収率で緑色の発光を示した(表①-(2B)-1-4-1.1)。各種錯体について、Bruttingらが報告している光学系(図①-(2B)-1-4-1.6)によって、p偏光の角度依存性を測定し、配向性評価を行ったところ、**2HPt**と**2TPt**で、水平配向性が確認された(図①-(2B)-1-4-1.7)。このことから、白金錯体をドープした時の水平配向性に関しては、分子長に最適な値があることが示唆された。

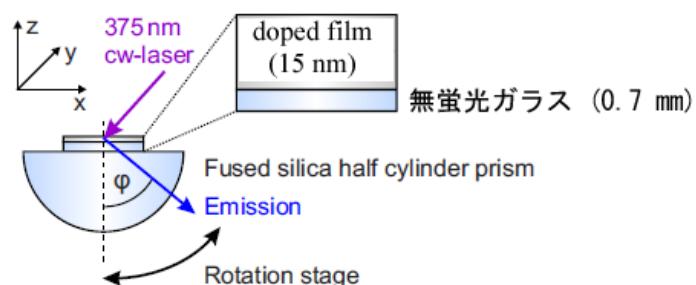


図①-(2B)-1-4-1.5 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の構造

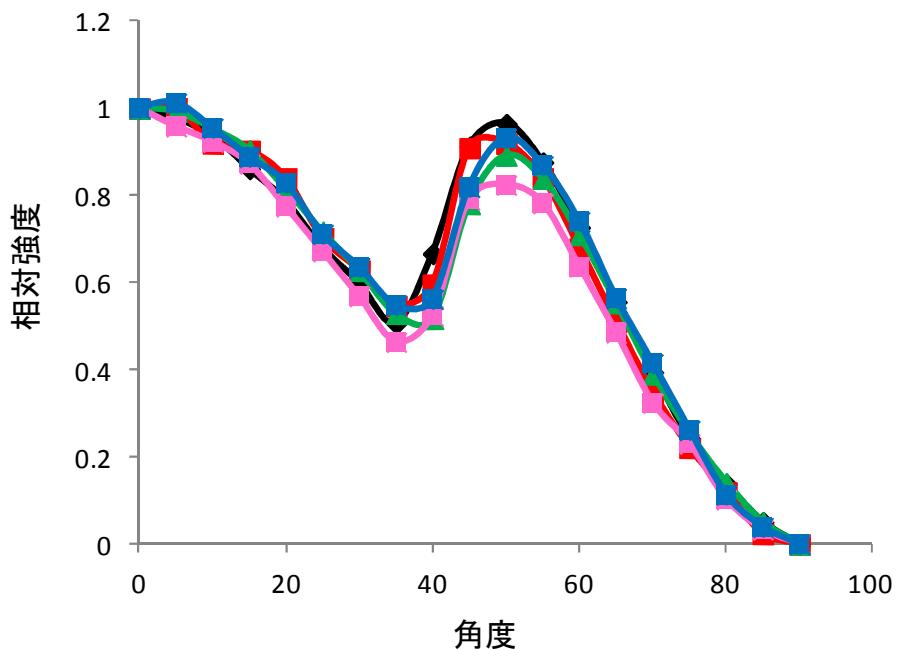
表①-(2B)-1-4-1.1 錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt**をそれぞれ6wt%でmCPにドープした薄膜

の発光量子収率(励起波長 337 nm)

錯体	2HPt	2TPt	3TPt
Φ_{PL} (%)	85	74	82
λ_{max} (nm)	513	514	513
DTA on-set	412	450	--

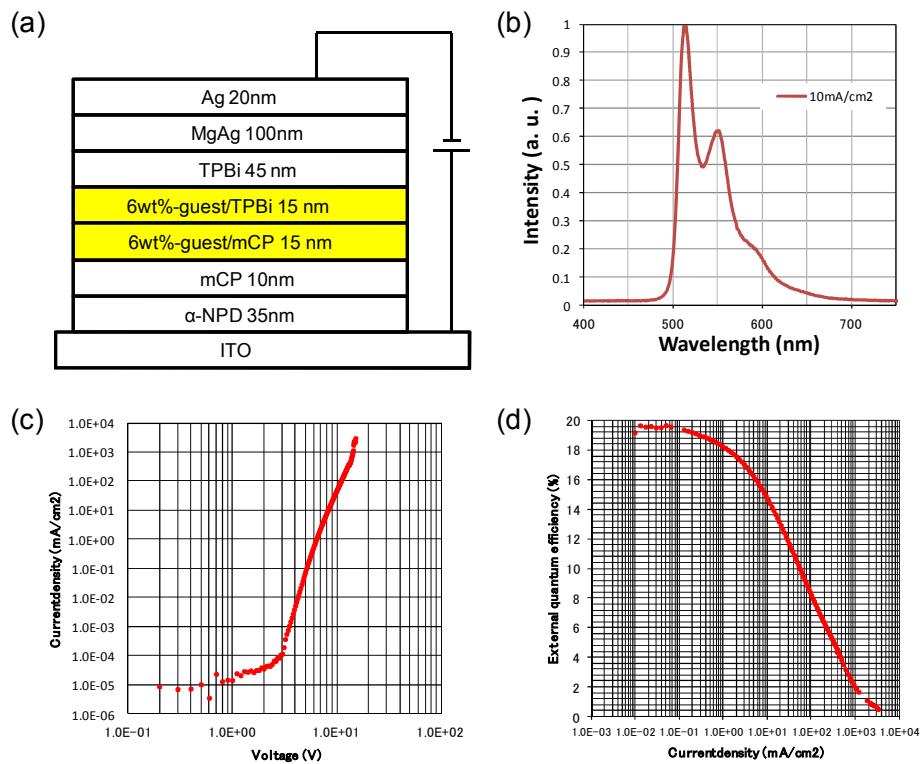


図①-(2B)-1-4-1.6 ドーパントの水平配向性を評価するための光学系



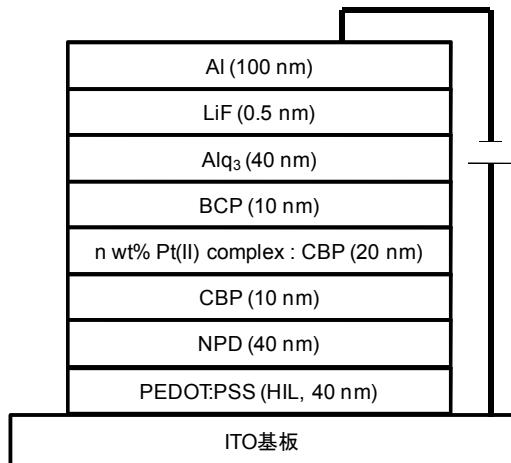
図①-(2B)-1-4-1.7 各種錯体を 6wt%で mCP にドープした薄膜の発光強度の角度依存性:黒 Ir(ppy)₃、赤 1HPt、緑 2HPt、桃色 2TPt、青 3TPt

水平配向性を示した **2HPt** を発光材料として有機 EL デバイスを作製し、特性評価を行ったところ、 $\eta_{EQE} = 20\%$ と高い値を得ることができた(図①-(2B)-1-4-1.8)。キャリアバランスを 1 と仮定すると、 Φ_{OUT} は 23%と算出され、高い発光量子収率と水平配向性によって、高い η_{EQE} がもたらされたことが分かった。

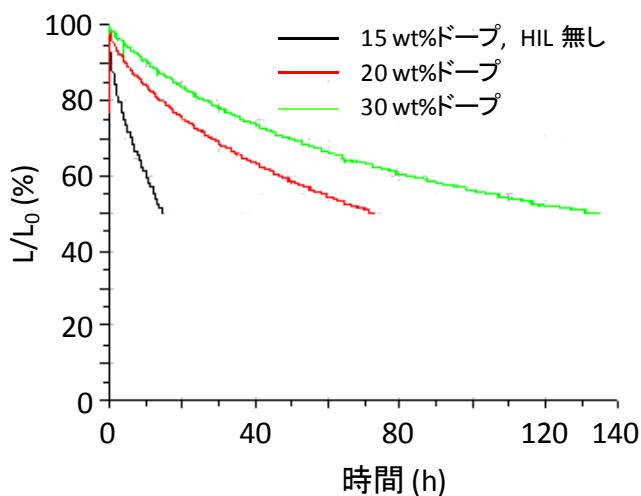


図①-(2B)-1-4-1.8 錯体 **2HPt** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス B の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット

デバイスの長寿命化を目指し、大電株式会社に協力を得て、**e1Pt** を発光材料としたデバイスを作製した。ホール注入層として PEDOT-PSS を用い、発光材料のドープ濃度を 30% にすることで、500 cd/m² を起点として連続駆動した時の半減期が 100 時間を超えるデバイスを作製することができた(図①-(2B)-1-4-1.9,10)。

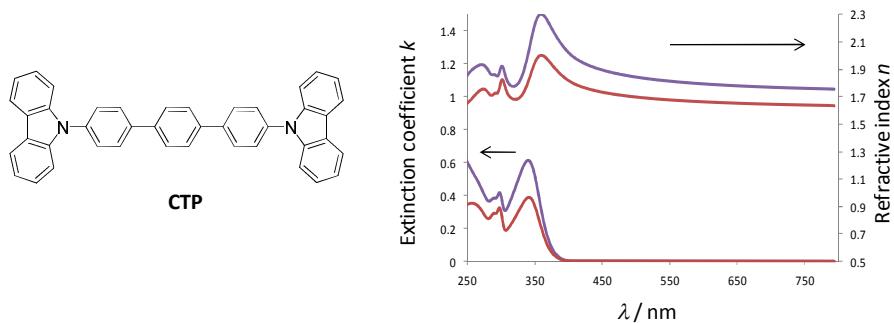
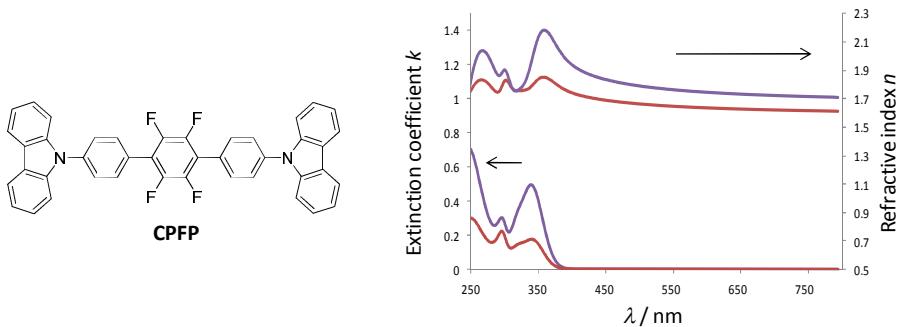


図①-(2B)-1-4-1.9 駆動時間の向上を目指したデバイス構造

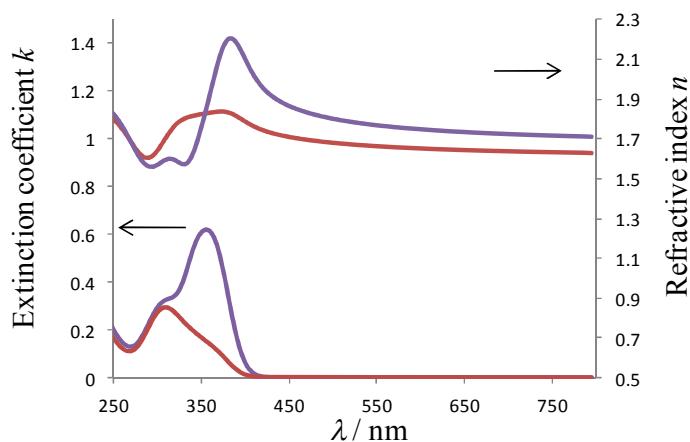


図①-(2B)-1-4-1.10 500 cd/m²を基準としたデバイス連続駆動試験

ドナー・アクセプター型の分子である **CPFP** を新規に合成し、分子長が全く同じである **CTP** と水平配向性を比較した(図①-(2B)-1-4-1.11)。オーダーパラメータ S はそれぞれ -0.27、-0.14 であり、ドナー・アクセプター型の分子構造が水平配向性分子を得るのに有効な分子設計指針であることを明らかにした。水平配向性を示した **CPFP** の分子末端をビスアミノフェニル基とした **DPAPFP** は、より高い水平配向性を示し、S は -0.34 であり(図①-(2B)-1-4-1.12)、分子長が短いにも関わらず BSB-Cz と同程度の水平配向性を示すことに成功した。



図①-(2B)-1-4-1.11 CPFP、CTP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： nx, kx ; 青線： nz, kz)

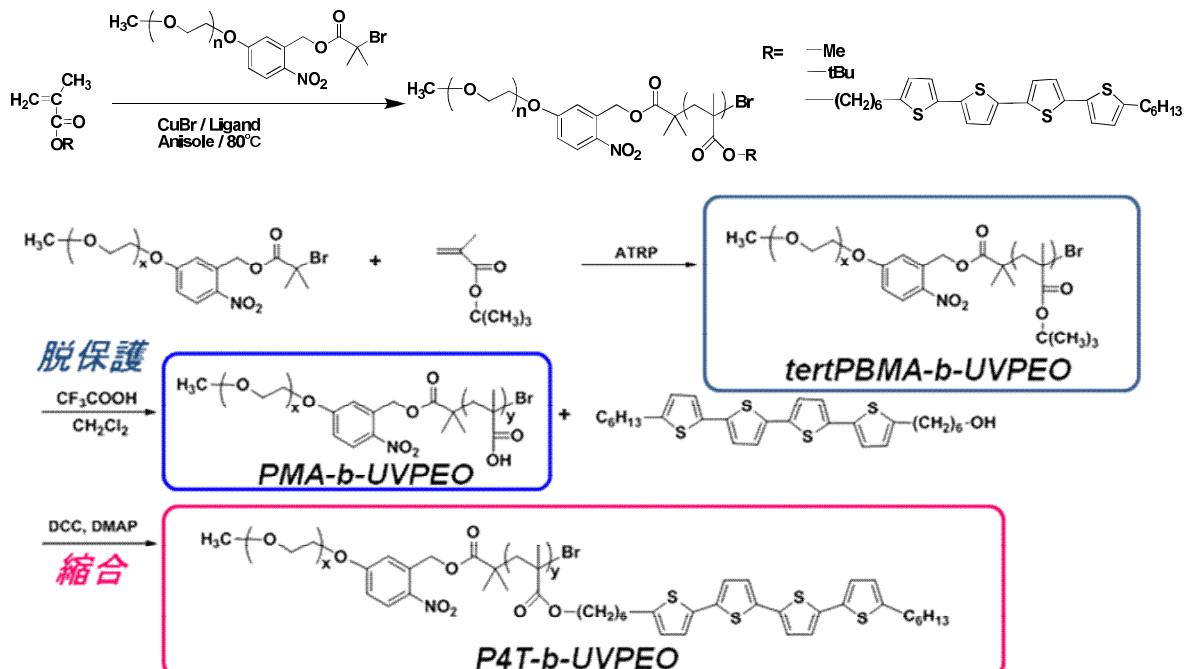


図①-(2B)-1-4-1.12 DPAPFP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： nx, kx ; 青線： nz, kz)

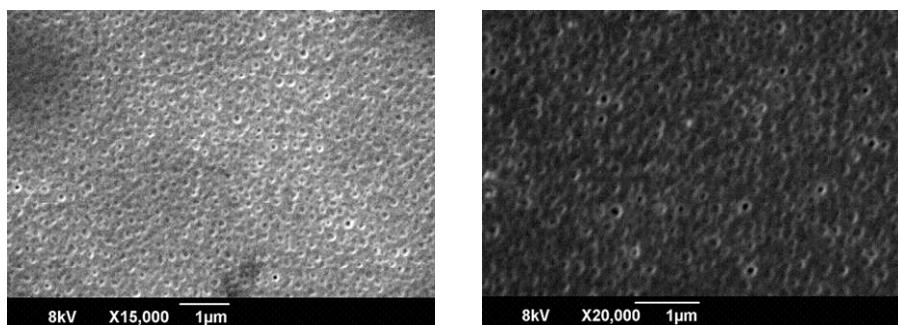
(2B)-1-4-2 ブロック共重合体によるナノ構造形成に関する成果

自己組織化によってナノ構造を形成することが可能であるブロック共重合体(BCP)の合成と、有機薄膜中にナノ構造を形成する方法について、検討を行った。

有機半導体として使用されるオリゴチオフェン部位を持つ BCP を合成し（図①-(2B)-1-4-2.1）、薄膜を形成した後、ソルベントアニール処理に続く UV 処理によって、ポーラス薄膜を形成することに成功した（図①-(2B)-1-4-2.2）。



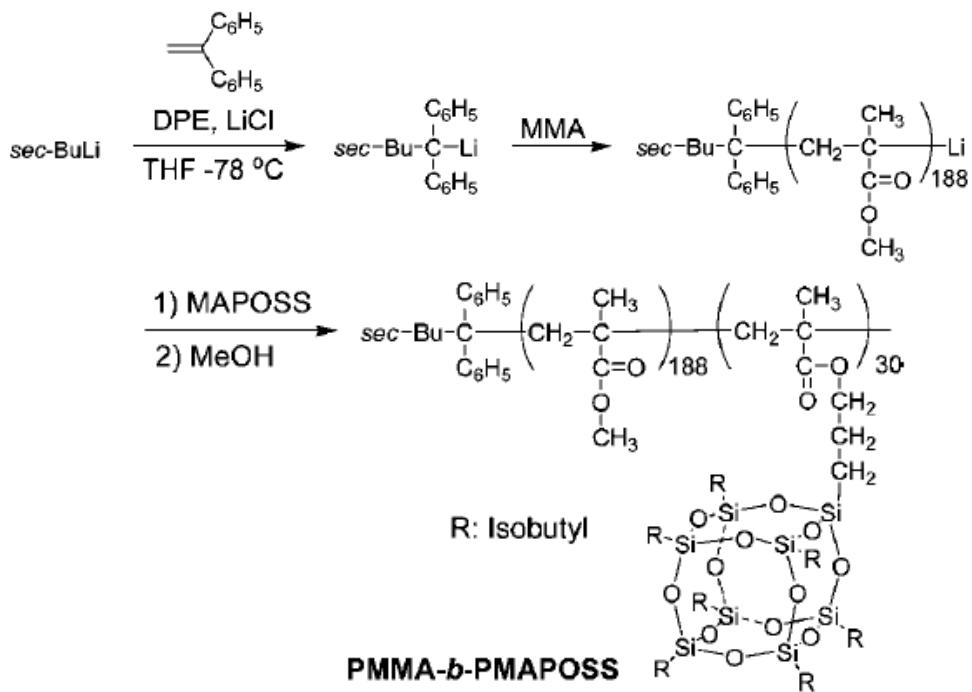
図①-(2B)-1-4-2.1 オリゴチオフェンを有する BCP の合成法



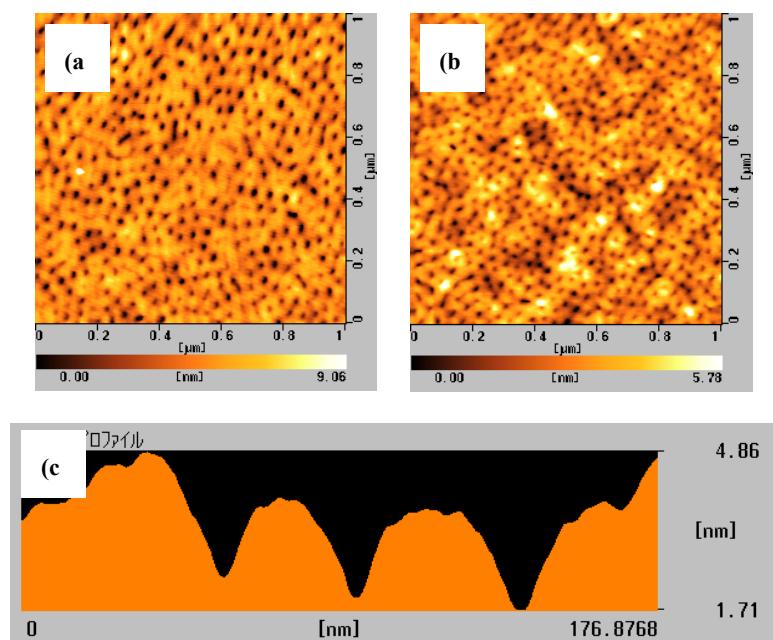
図①-(2B)-1-4-2.2 ベンゼンによるソルベントアニール処理をしたオリゴチオフェン含有 BCP 薄膜の SEM 像(左)と UV 照射後リンス処理をしポーラス構造を形成した薄膜(右)

耐エッティング性を有する POSS ユニットを持つ BCP を合成し（図①-(2B)-1-4-2.3）、形成した薄膜について二硫化炭素でソルベントアニールし、酸素プラズマエッティング処理を行うことで、ポア径 20 nm のナノポーラス薄膜を形成することに成功した（図①-(2B)-1-4-2.4）。この孔径は熱電変換デバイスに応用するにあたり要求

される構造条件を満たしており、デバイスへの応用の詳細は、中項目(2B)-2 で記載する。



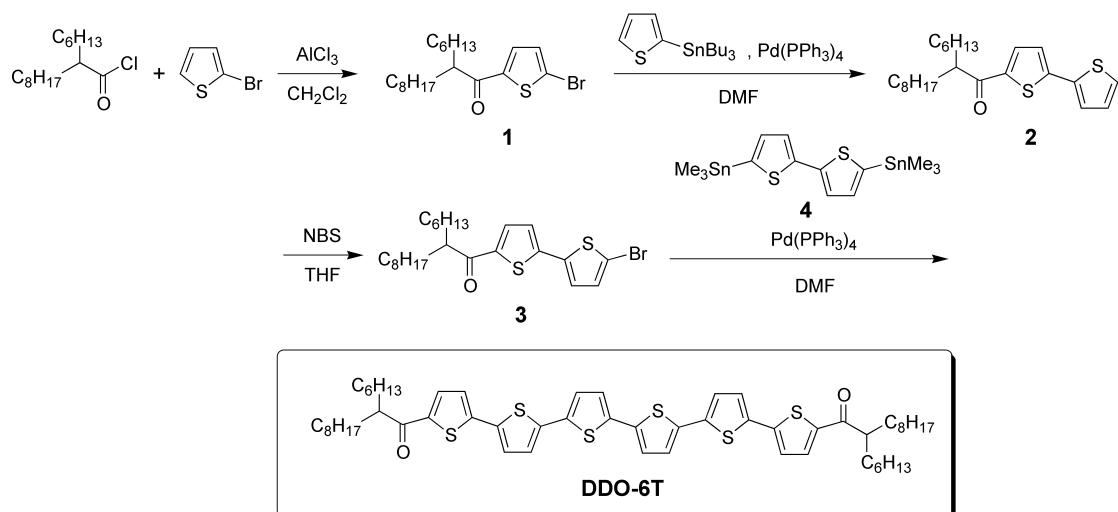
図①-(2B)-1-4-2.3 耐エッチング性 POSS 部位を含む BCP の合成



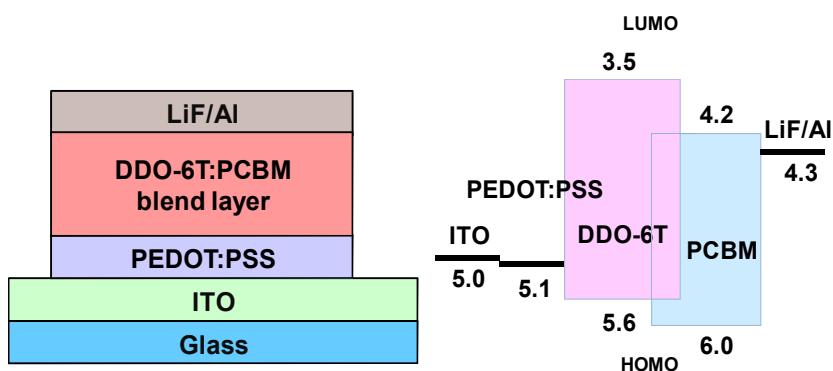
図①-(2B)-1-4-2.4 酸素プラズマエッチング処理後の AFM 像(a) 膜厚 15 nm, (b) 膜厚 50 nm, (c) 断面プロファイル

(2B)-1-4-3 長鎖アルキル基- π -共役系ハイブリッド材料によるナノ秩序構造に関する成果

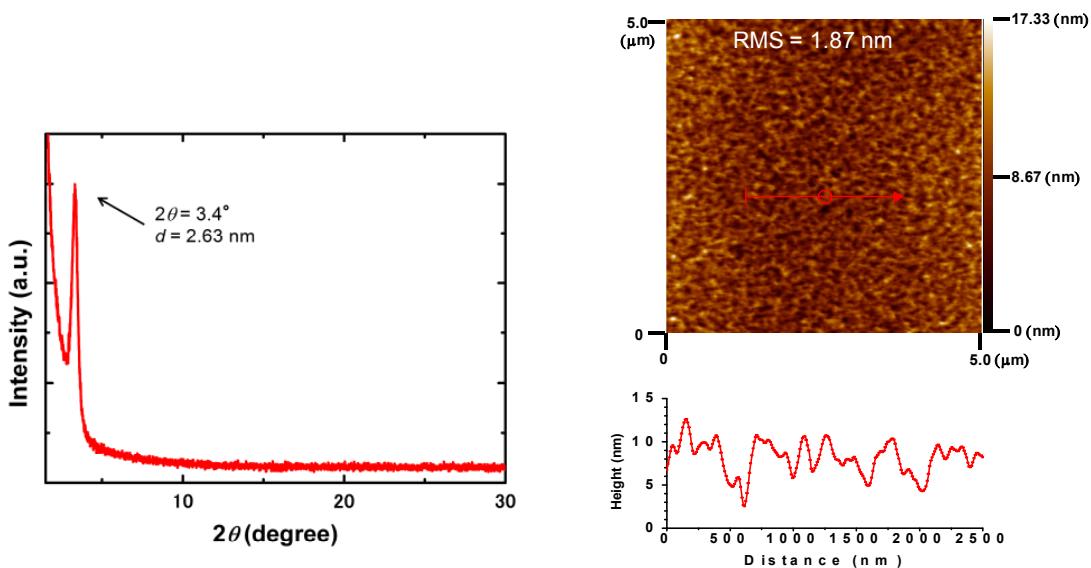
有機薄膜太陽電池のドナーユニットとなりうるオリゴチオフェン末端に分岐アルキル鎖を導入し(図①-(2B)-1-4-3.1)、溶解度を向上させ、湿式プロセスで有機薄膜太陽電池を作製した(図①-(2B)-1-4-3.2)。アクセプター分子としてPCBMを使用し、ドナーとアクセプターの混合比を6:4で溶液を調整して太陽電池を作製したところ、光電変換効率は0.74%であった。活性層のX線回折パターンとAFM像から、ナノ秩序構造の形成が示唆された(図①-(2B)-1-4-3.3)。



図①-(2B)-1-4-3.1 可溶性オリゴチオフェン誘導体の合成スキーム



図①-(2B)-1-4-3.2 太陽電池の素子構造とエネルギーダイアグラム



図①-(2B)-1-4-3.3 DDO-6T 薄膜の X 線回折パターン（左）と AFM 像（右）

(2B)-1-4-4 今後の展開

BCP を使用したナノ構造形成については、今後の展開として既に中項目①-(2B)-2 で検討を行っているので割愛する。

分子を有機アモルファス薄膜中で水平に配向させるという、高次ナノ構造形成を分子設計によって発現することに成功しており、この成果を今回は有機 EL について適用し、高効率のデバイスを得ることに成功した。水平配向性は、有機 EL に限らず広く有機デバイスに応用展開が可能であることから、この技術を生かし、各種デバイスの高効率化に展開していくことが期待できる。有機 EL デバイスに関しても、りん光発光分子の合成を今回は行ったが、近年注目を集めている熱活性型遅延蛍光発光材料系¹⁶⁾に分子設計指針を適用することによって、有機 EL に新たな展開をもたらす可能性がある。

水平配向性と高発光量子収率を同時に達成した **2HPt**、**2TPt** を新規に合成することに成功しており、今回すでに外部量子効率 20% と十分な有機 EL デバイス特性を得ることができたが、デバイス構造の最適化を検討することで、さらなる高効率化、長寿命化が期待できる。錯体が配向性誘起部位と発光色調制御部位とから構成されているので、色調制御部位である錯形成中心を分子修飾することで、RGB 色を再現できると期待できる。

参考文献

- 1) 安達千波矢編、有機半導体のデバイス特性、講談社(平成 24 年)
- 2) J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay, Proc. SPIE, **CR72**, 3 (1999)
- 3) V. Bulovic, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, and S. R. Forrest: Phys. Rev. B **58** (1998) 3730; S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, and W. Brütting: J. Appl. Phys. **104** (2008) 123109.
- 4) J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, J. Appl. Phys. **88**, 1073 (2000).
- 5) 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); H.-W. Lin, C.-L. Lin, C.-C. Wu, T.-C. Chao, and K.-T. Wong, Org. Electron. **8**, 189 (2007); D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. **93**, 173302 (2008); D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, Organic Electronics, **10**, 127 (2009).
- 6) M. Ichikawa, N. Hiramatsu, N. Yokoyama, T. Miki, S. Narita, T. Koyama, and Y. Taniguchi, Phys. Stat. Sol. (RRL) **1**, R37 (2007).
- 7) M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe, T. Miki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. **90**, 183503 (2007).
- 8) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, J. Mater. Chem. **16**, 221 (2006).
- 9) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Zilley, E. B. Lobkovsky, and R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., **120**, 3641 (1998); B. Strehmel, A. M. Sarker, J. H. Malpert, V. Strehmel, H. Seifert, and D. C. Neckers, **121**, 1226 (1999).
- 10) B. Ma, P. I. Djurovich, S. Garon, B. Alleyne, and M. E. Thompson: Adv. Funct. Mater. **16** 2438 (2006); V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, and M. E. Thompson: New J. Chem. **26** 1171 (2002), J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, and L. Murphy: Coord. Chem. Rev. **252** 2596 (2008), X. H. Yang, Z. X. Wang, S. Madakuni, J. Li, and G. E. Jabbour: Adv. Mater. **20** 2405 (2008).
- 11) M. Taneda, T. Yasuda, and C. Adachi, Appl. Phys. Exp., **4**, 07162 (2011).
- 12) T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J. Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, and P. Gopalan, Adv. Mater., **21**, 4334 (2009).
- 13) Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, H. Amarne, Z.-H. Lu, S. Wang, Adv. Funct. Mater.,

20, 3426 (2010).

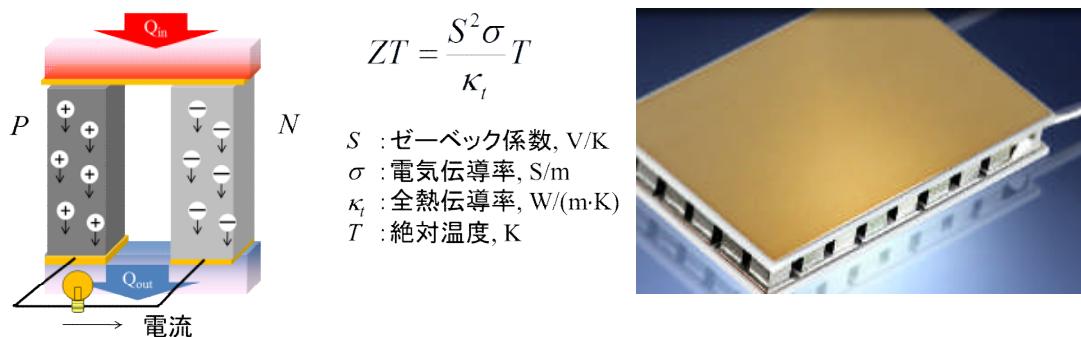
- 14) D. A. K. Vezzu, J. C. Deaton, J. S. Jones, L. Bartolotti, C. F. Harris, A. P. Marchetti, M. Kondakova, R. D. Pike, S. Huo, Inorg. Chem., **49**, 5107-5119 (2010).
- 15) J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi, W. Brütting, Appl. Phys. Lett., **96**, 073302 (2010).
- 16) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, Nature, **492**, 234 (2012).

(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

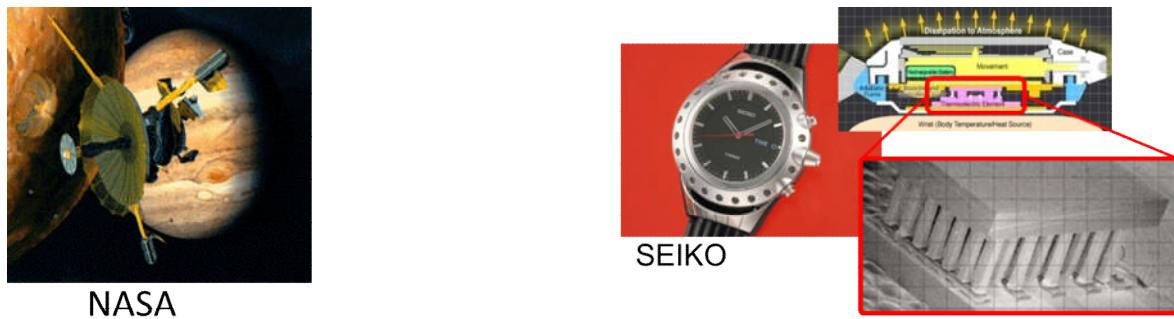
(2B)-2-1 はじめに

熱電発電は高温部（温度 T_h [K]）と低温部（温度 T_c [K]）の間に p 型と n 型の材料を挟むだけで直接発電（図①-(2B)-2-1.1）する方法である。可動部を持たないため小型化が容易で、かつ動作が安定する上に寿命も長いことが知られている。この利点を活かし、図①-(2B)-2-1.2 に示す光の届かない深宇宙探索機の発電¹⁾や、体温で発電して動作する腕時計²⁾応用されるなど、質の低いエネルギーすなわち環境温度に近い熱源からも発電できることが他発電方法には見られない特長でもある。様々な側面からエネルギー問題を解決する必要がある現状において、未利用廃棄から直接発電できる技術として脚光を浴びてもよいようにも思われる。この画期的な技術が日常生活に姿を現さないのは、ひとえに極めて低い発電効率にある。熱電発電の効率を熱入力と電気出力の比として最高効率 η_{\max} を計算すると、その値は電気的な特性（導電率 σ [S/m]、ゼーベック係数 S [V/K]）と熱伝導率 κ [W/(m·K)]の比である性能指数 Z [1/K](= $\sigma S^2 / \kappa$)と作動平均温度 T (= $(T_h+T_c)/2$)の積である無次元性能指数 ZT をパラメータとして示すことができる。

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_c}{T_h}} \quad m_{opt} = \sqrt{1 + ZT} \quad Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad \cdots(1)$$



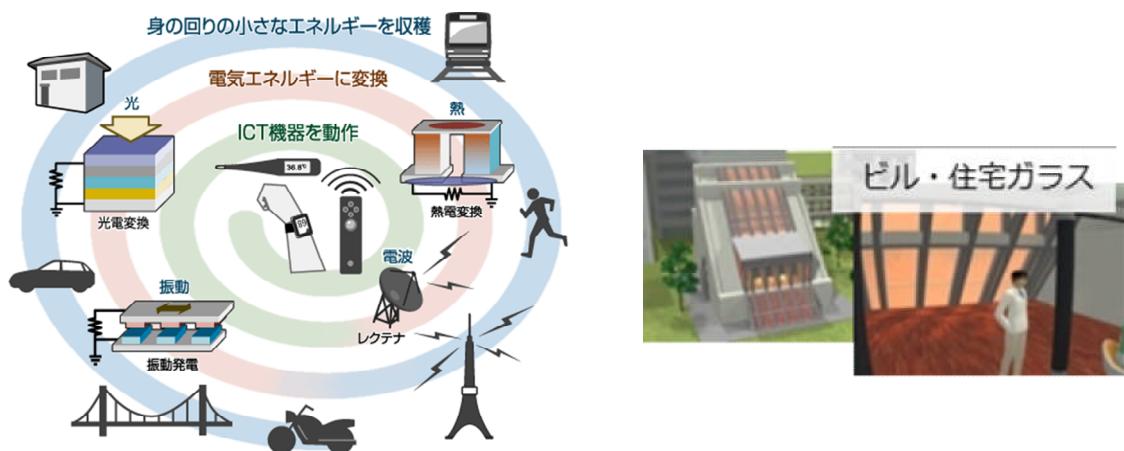
図①-(2B)-2-1.1 热電発電概略図と热電変換モジュール



図①-(2B)-2-1.2 热電発電の応用例 (宇宙探索機、腕時計)

無機材料では、1993年に米国マサチューセッツ工科大学の Dresselhaus 教授らのグループにより、ナノテクで熱電半導体の物性の壁を越えた高効率化³⁾が提案されて後、ナノ構造を利用して、電気的特性を保ちながら熱伝導率を抑えることで人工的にZTを高める研究が盛んとなっている⁴⁾。このような熱電発電において、有機材料は本来の物性として熱伝導率 κ が低いことから熱電材料の候補として期待され、90年代後半から研究が進められている⁵⁾。低い熱伝導率に加えて、無機材料にはない特徴として、希少元素を必要としないこと、フレキシブルなこと、薄膜積層化が可能なこと、軽量なこと、インクジェット技術の利用が可能なことなど、その利点も多い。この電気の流れにくい有機材料で高い性能指数Zを得るためにには高い導電率が必須である。そのため、一般的には導電性有機材料が熱電材料の候補であり、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどでその特性が良く調べられ、特性向上の研究も進んでいる⁴⁾。特に上記の材料では、延伸させることで導電性が高くなり、熱電特性を向上させる指針が示されている。

以上の点を踏まえ、本項目では有機熱電材料、無機熱電材料両方の熱電特性の向上に対し、ナノ構造-ナノ界面の制御による性能向上について検討を行った。具体的な性能としては本プロジェクト期間において開発した有機熱電材料で出力因子(パワーファクター) $10 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 以上を達成する材料の開発。無機熱電材料とナノ構造を組み合わせることで無次元性能指数(ZT)=1.0を超えるフレキシブル熱電半導体デバイス作製を行った。このようなナノ構造の利用による熱電材料の高性能化を達成することで図①-(2B)-2-1.3に示すようにエネルギーハーベスティング用途⁶⁾などセンシングデバイスへの応用や室内や身の回りへの適用などの可能性が期待できる。



図①-(2B)-2-1.3 热電発電の応用例

(2B)-2-1-1 要素研究での取り組み

前項で記載した目標達成に向けて、2つの観点から要素研究を行った。有機熱電材料の開発に関しては、まだまだ有機材料を熱電変換材料に適用した事例も少なく、性能指数の式より有機材料の中では電気伝導率が高い材料や、有機半導体に用いられるような材料へのキャリアドープなどの検討など材料探索やデバイス構成の探索といった基本事項を要素研究として行った。一方、無機熱電材料の開発に関しては、バルク型熱電変換材料ではナノ構造の導入により熱物性を制御し性能を向上したという報告例がある。結晶粒界など何らかのナノ構造によって、電気エネルギーを輸送する電子の運動を妨げずに熱エネルギーを輸送するフォノンの運動を抑制する考え方であり、フォノングラスエレクトロンクリスタル(PGEC)と呼ばれている。ナノ構造としては、超格子構造^{7,8)}、ナノワイヤー⁹⁾、ナノコンポジット¹⁰⁾、ナノ結晶¹¹⁾など様々な構造が提案され、その性能向上も示されてきた¹²⁾⁻¹⁴⁾。このように、電気特性を維持して熱エネルギーのみを遮断できる構造スケールの計算とそのような構造体の作製プロセス及び構造体への均一な熱電材料成膜プロセスの検討を要素研究として取り組んだ。結果、有機熱電材料はペンタセン、C₆₀といった高電荷移動度材料を用い、デバイス各層の機能分離を行うことで材料のキャリア濃度を調整し、p型でパワーファクター2 μWm⁻¹K⁻²、n型で20 μWm⁻¹K⁻²を達成した。また、無機熱電材料もアルミナ陽極酸化により作製した孔径40 nm、深さ1 μmの基板上に熱電材料を成膜することで熱伝導率を大幅に低減し、p型 Bi₂Te₃では世界トップクラスのZT=1.8を達成した。詳細については事項に記載する。

(2B)-2-1-2 実証/基盤技術研究の狙い

上記要素研究で得た技術をもとに本項での最終目標であるp型、n型有機熱電材料で出力因子（パワーファクター） $10 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 以上を達成する材料の開発。無機熱電材料とナノ構造を組み合わせることで無次元性能指数($ZT = 1.0$)を超えるフレキシブル熱電半導体デバイス作製を行うために、下記実証/基盤技術研究の検討を行った。

○有機熱電

- ・ベンタセン、C₆₀などの高電荷移動度材料を用いたデバイス構造最適化
- ・有機熱電デバイス作製プロセスの開発

○無機熱電

- ・屈曲性を有し、大面積化可能な材料を用い高いアスペクト比のポーラスフィルムの開発
- ・面方向熱伝導率の特性評価方法の検討

(2B)-2-2 要素研究の概要

本項では下記中間目標を達成するために4つの要素研究目標に沿って検討を進めた。

バイオ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法を決定する。有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポーラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法を選定する。バイオ・有機高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

- ・低分子有機半導体材料の熱電特性についても評価を進め、作製しやすくかつ熱電特性の高い膜を探査し、ナノ膜厚制御による新規熱電素子構造の検討と熱電特性の性能評価を行う。
- ・電子デバイスへの展開を念頭に、耐熱性や導電性高分子材料を用いてポーラス構造を作製し、熱電変換・光電変換素子等の性能評価を行う。
- ・無機熱電材料をナノ構造有機材料上に成膜し、ナノポーラス無機薄膜の形成と熱電特性の性能評価を行う。

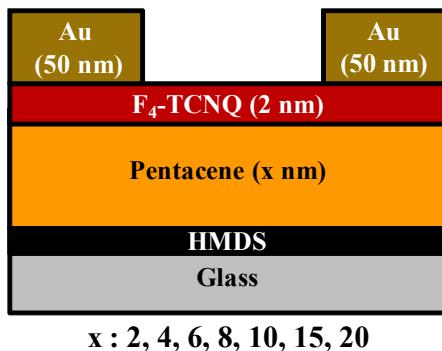
(2B)-2-2-1 有機半導体の熱電特性評価

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。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。

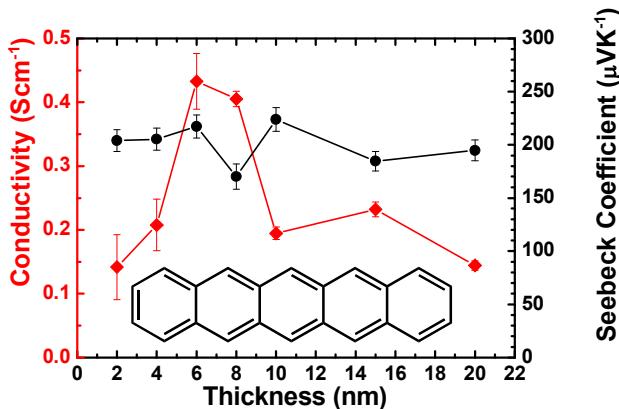
(2B)-2-2-2 高移動度低分子半導体の熱電特性

ペンタセンにドーパントとして $F_4\text{-TCNQ}$ 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ために、アンドープのペンタセン層の上から $F_4\text{-TCNQ}$ 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/ $F_4\text{-TCNQ}$ 積層構造（図①-(2B)-2-2-2.1 参照）を検討した。



図①-(2B)-2-2-2.1 Pentacene/ $F_4\text{-TCNQ}$ 積層構造

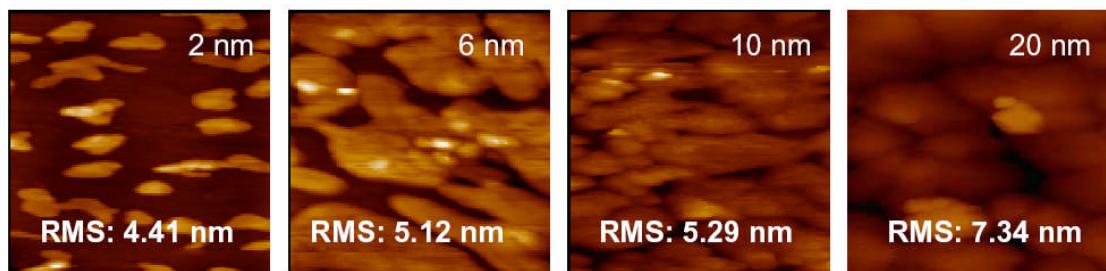
この系において $F_4\text{-TCNQ}$ は 2 nm で固定し、ペンタセンの膜厚を 2 nm ~ 20 nm の間で変化させた。図①-(2B)-2-2-2.2 にペンタセン層の膜厚と電気伝導率、ゼーベック係数の関係について示す。



図①-(2B)-2-2-2.2 Pentacene/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 積層構造における電気伝導率とゼーベック係数の関係

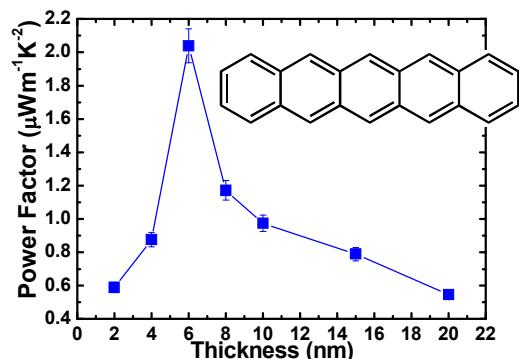
この pentacene/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 積層構造では、共蒸着構造よりも電気伝導率が 1 枠以上高いことが明らかとなった。この積層構造における電気伝導率はペンタセンの膜厚に依存し、最適な膜厚が存在することも確認できる。まず、膜が非常に薄い段階($< 6 \text{ nm}$)では、いまだペンタセンが基板全面に渡って成膜されていないと推察される。そしてペンタセン層を徐々に厚くしていくに従って、均質な膜が基板全面に形成されることで電気伝導率が上昇し、最大の電気伝導率を得る過程が予想できる。さらに膜厚を厚くしていった場合($> 8 \text{ nm}$)電気伝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箇所である $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 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薄膜表面の AFM 観察を行った。図①-(2B)-2-2-2.3 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)-2-2-2.3 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 2.0 μ W/mK² のパワーファクターを得ることに成功した（図①-(2B)-2-2-2.4 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¹⁵⁾⁻¹⁷⁾ に匹敵する熱電性能である。



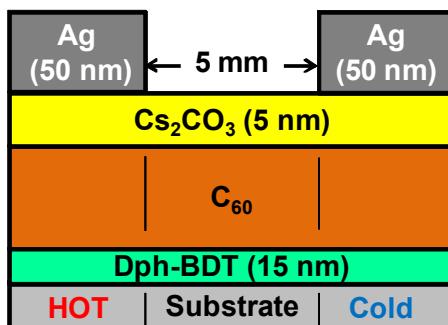
図①-(2B)-2-2-2.4 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造におけるパワーファクター

(2B)-2-2-3 ナノ構造制御による高性能有機熱電変換素子の作製

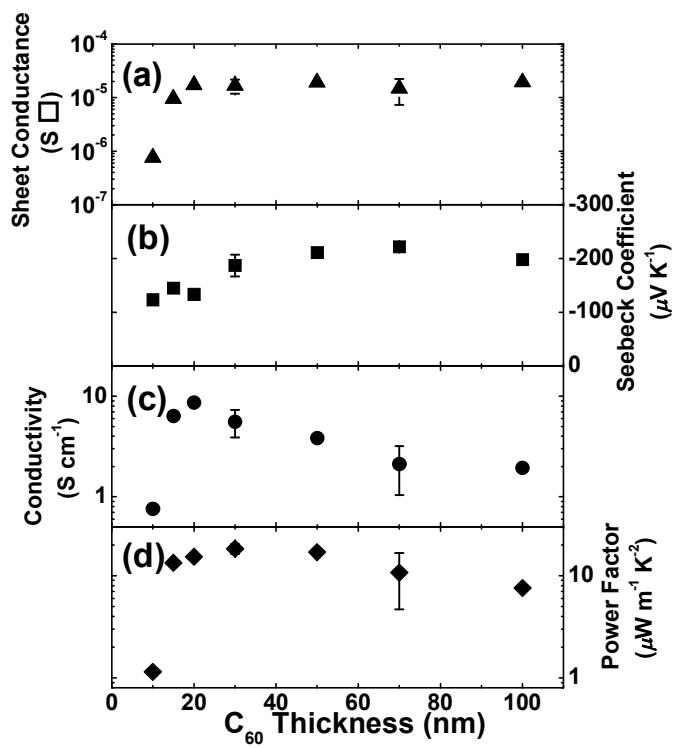
本項では薄膜有機熱電変換素子の実用化を目指し、ナノ構造である電荷輸送層/ドープ層二層積層構造による n 型有機熱電素子の作製と熱電特性の評価を行った。電荷輸送層/ドープ層二層積層構造による n 型熱電特性は前項の成果のペンタセンを用いた p 型二層積層構造と同様に非常に性能の高い（パワーファクターの高い）熱電素子の作製に成功した。さらに実用化に向けて p 型熱電素子と n 型熱電素子を 2 つずつ直列につないだプロトタイプ熱電素子の作製も行いその動作確認も行った。

(2B)-2-2-4 DPh-BDT 基板処理による C₆₀熱電素子

n型熱電素子のパワーファクターの向上のために、DPh-BDTで基板表面を処理した際の C₆₀/Cs₂CO₃二層積層熱電素子の検討を行った。DPh-BDT処理をすることでHMDS処理の時よりも移動度が3倍程度向上することが知られている。図①-(2B)-2-2-4.1にこのデバイス構造と熱電性能のまとめを示す。図①-(2B)-2-2-4.2(a)より、DPh-BDT処理をすることでシート抵抗がC₆₀の膜厚が20nm以上で飽和している様子が確認できる。すなわち、導電性の高い領域はCT界面から20nm程度である。また、図①-(2B)-2-2-4.2(b)より、この素子のゼーベック係数も膜厚が大きくなるに従い増大していく傾向が確認できた。また、図①-(2B)-2-2-4.2(c)よりDPh-BDT処理により高い電気伝導率が得られており、特にC₆₀膜厚が20nmの時に最大で8.6S/cmと有機材料としては非常に高い電気伝導率が得られた。DPh-BDT処理の素子のパワーファクターを図①-(2B)-2-2-4.2(d)に示す。C₆₀が30nmの時に最大で20μWm⁻¹K⁻²のパワーファクターが得られた。単結晶のn型高性能有機熱電素子における報告はいくつかあるものの、今回のC₆₀/Cs₂CO₃熱電素子はn型有機薄膜熱電素子においては最高トップレベルのパワーファクターであることから、C₆₀は将来の有機熱電デバイスにおける有望な熱電材料の候補であると言える。



図①-(2B)-2-2-4.1 C₆₀の膜厚依存性評価時の熱電素子構造

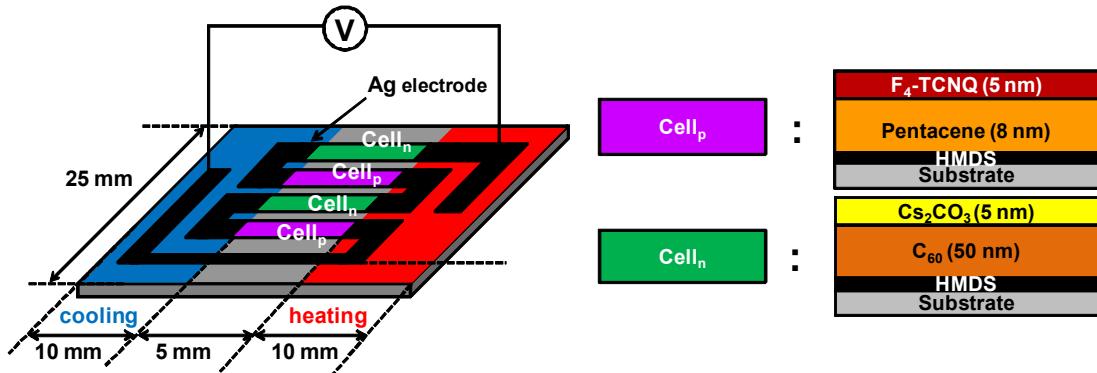


図①-(2B)-2-2-4.2 DPh-BDT 処理における C_{60} 二層積層熱電素子の熱電特性

(a) シート抵抗 (b) ゼーベック係数 (c) 電気伝導率 (d) パワーファクター

(2B)-2-2-5 p-n プロトタイプ有機薄膜熱電素子の作製

p 型熱電素子の成功¹⁸⁾ および n 型熱電素子の成功の結果を踏まえて、次に図①-(2B)-2-2-5.1 に示すような 4 端子型 p-n プロトタイプの熱電素子を作製し、その熱起電力の評価を行った。表②-(2B)-2-2-5.1 の結果から、p 型、n 型それぞれのユニットセルにおける熱起電力の和がプロトタイプ素子のゼーベック係数に一致することが確認できる。このことから、p 型と n 型の熱電素子を直列につなげることでより多くの起電力を得ることができると言える。全体の直列抵抗は予想値よりも高くなっている。これは未知の接触抵抗等が影響を与えているものと考えられる。このプロトタイプ熱電素子作製の成功は、将来における本格的有機熱電デバイスの実現に向けた一歩であると考えられる。



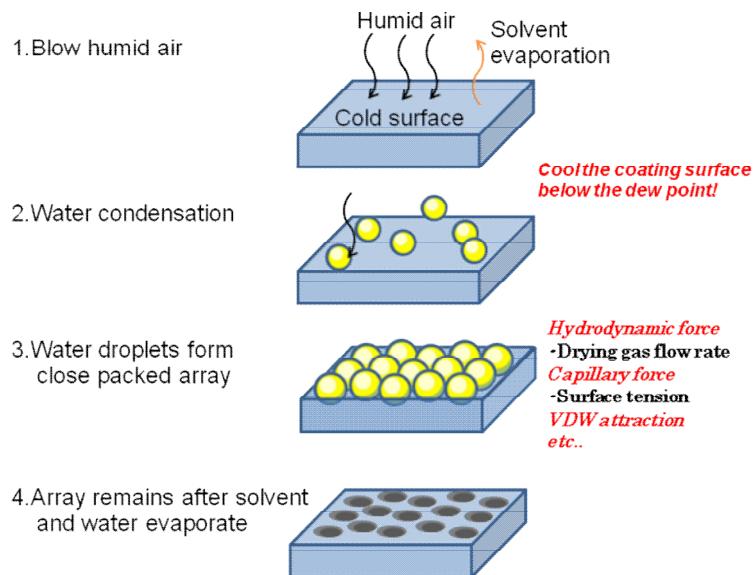
図①-(2B)-2-2-5.1 p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

表①-(2B)-2-2-5.1 p-n プロトタイプ熱電素子の熱電特性

Cell	Thermovoltage/ ΔT (mVK ⁻¹)	Resistance (MΩ)
p-type	0.18	1.1×10^6
n-type	0.09	2.5×10^5
p-n prototype	0.52	3.6×10^7

(2B)-2-2-6 ナノポーラス薄膜の生成

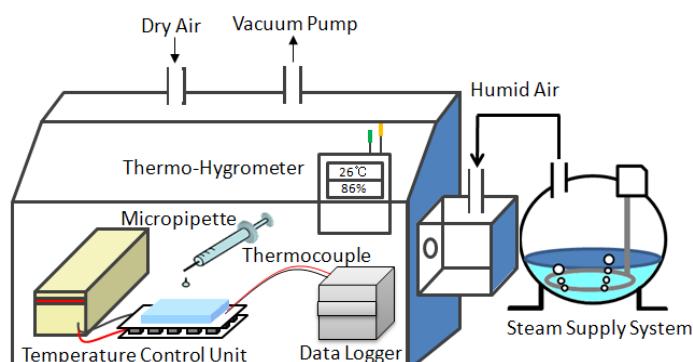
高湿度の空気を疎水性のポリマー溶液上に吹きつけた後乾燥させると、ポアが規則的に配列したポーラス構造が得られる¹⁹⁾。ポーラス構造は、①蒸発による塗膜表面温度の低下によって空気中の水蒸気が塗膜表面で凝縮、②凝縮によって生じた水滴が溶媒蒸発過程で生じる対流や毛管力によって集合、③溶媒が乾燥することで水滴を鋳型としてポアが形成、というステップを経て形成される図①-(2B)-2-2-6.1。凝縮・乾燥時における塗膜表面温度の低下を促すために、基板を冷却板上に設置することで 100 nm~300 nm 径のポアが混在したポーラス構造が得られている²⁰⁾。製膜方法としては、スピンコーティング²¹⁾やディップコーティング^{22),23)}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。本項では、汎用高分子材料であるポリスチレンや耐熱性樹脂のポリイミド、有機半導体材料の P3HT 薄膜表面に、50 nm~100 nm 径のポアがパッキングされ、深いポア径を持つポーラス構造を連続プロセスで形成することを目的とした。



図①-(2B)-2-2-6.1 水蒸気凝縮によるポーラス構造の形成プロセス

(2B)-2-2-7 ナノポーラス膜の作製

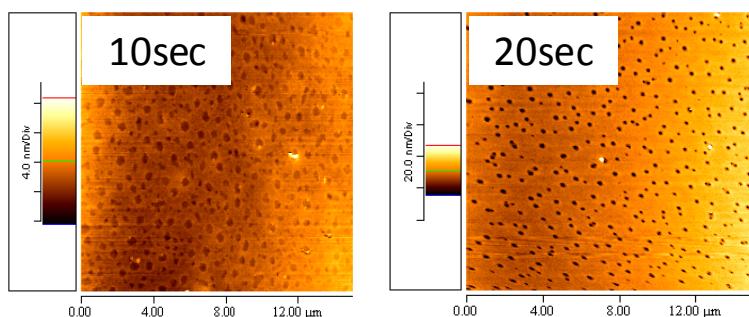
ポーラス有機薄膜生成装置を図①-(2B)-2-2-7.1 に示す。孔直径制御に重要となる基板温度制御を素早く行うため、ペルチェ素子を利用した。雰囲気の温度と相対湿度測定と基板温度測定のためにデータロガーを用いた。雰囲気温湿度を制御するために、薄膜生成装置内を一度真空に引き、乾燥空気を導入した後、高温水を通した。高湿度雰囲気を導入する手法を用いた。



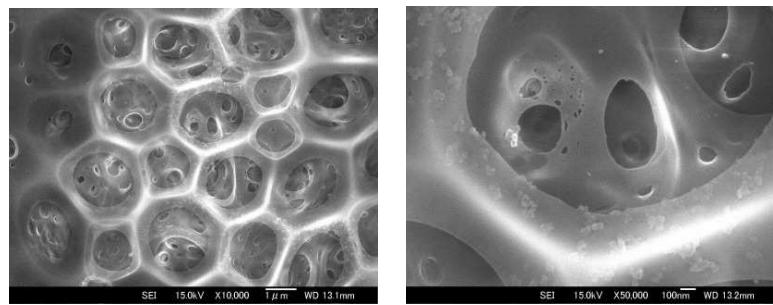
図①-(2B)-2-2-7.1 ポーラス有機薄膜生成装置

薄膜生成条件は、溶媒にクロロホルムを用い、原料がポリスチレンの場合は濃度を 1 wt%、ポリサルファン、ポリイミド、P3HT はクロロホルムに溶解しにくいため、0.5 wt%と低い溶液濃度で成膜した。成膜条件は、ポリスチレンは室温なら

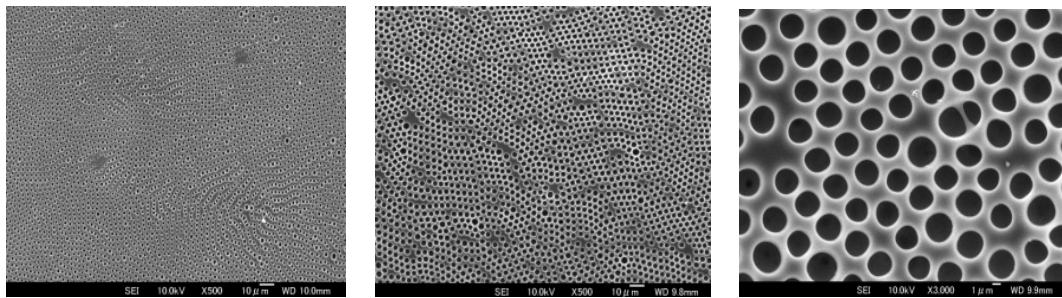
びに溶媒温度を 17 °C、基板温度を室温より 5 °C 低い 12 °C とし、相対湿度を 85 %以上に保って実験し、ポリイミドでは雰囲気温度を 21 °C、相対湿度を 55%、基板温度を 15 °C とし、ポリサルファンは雰囲気温度を 13 °C、相対湿度を 63%、基板温度を 7 °C とし、自然乾燥した。機能性薄膜の代表として P3HT にも本手法を適用した。室温、基板温度ともに 15 °C、相対湿度を 74.2% と設定し、10秒後に基板温度を上昇させて高速乾燥させた。作製したポリスチレンポーラス膜表面の AFM 測定結果を図①-(2B)-2-2-7.2 にポリイミドポーラス膜の SEM 像を図①-(2B)-2-2-7.3 にポリサルファンポーラス膜の SEM 画像を図①-(2B)-2-2-7.4 に P3HT ポーラス膜の SEM 画像を図①-(2B)-2-2-7.5 に示す。ポリスチレンを用いた薄膜では孔径 100 nm 以下の微細な構造体が作製できたがポア深さが数 nm と熱電材料に応用するにはポア深さが不十分であった。残りの材料についてはポア深さの深い構造物も作製できたがポア径が 1 μm 以上と大きくなり数値計算結果より熱電材料の熱伝導率を低減させるには大きすぎる孔径となった。今回用いた湿度や雰囲気制度によるポーラス構造体の作製方法は大面積化に適しておりプロセス自体は容易であるが、高いアスペクト比の構造物の作製にはプロセスの検討が必要であることが分かった。



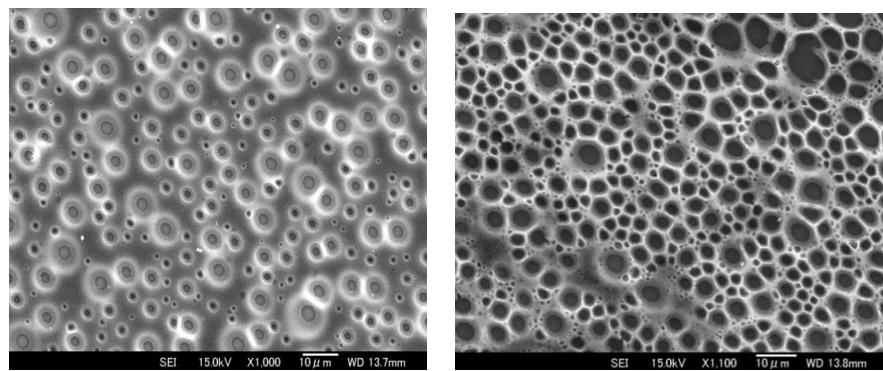
図①-(2B)-2-2-7.2 ナノポーラス膜 AFM 観察結果



図①-(2B)-2-2-7.3 ポリイミドポーラス膜の SEM 観察結果



図①-(2B)-2-2-7.4 ポリサルファンポーラス膜のSEM観察結果

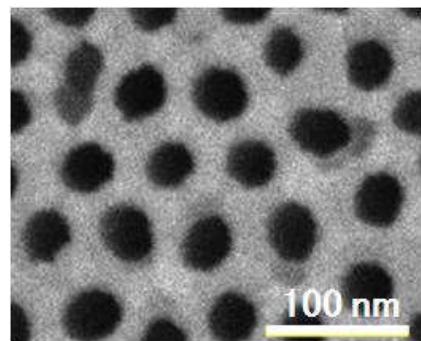


図①-(2B)-2-2-7.5 P3HT ポーラス膜表面のSEM画像

(2B)-2-2-8 ポーラスアルミナの作製

前項までで検討している有機ナノポーラス薄膜と並行して、より深いポア深さの達成が期待されるポーラスアルミナを基板として利用しすることを検討した。陽極酸化を利用したポーラスアルミナは、その作製手法が確立されており、孔直径や間隔の制御、規則正しい孔配置となるポーラス膜などが報告されている。ポーラスアルミナの具体的な作製手法を以下に述べる。

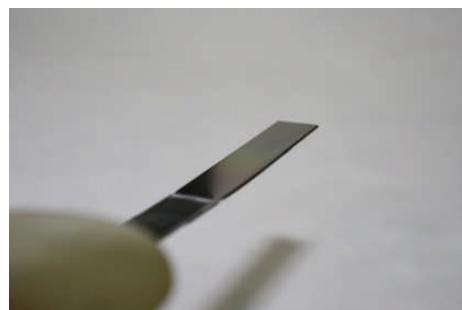
アルミ板を過塩素酸とエタノールの混合溶液（体積比1:4）で20°C、10Vの条件で5分間処理し、表面の酸化膜除去を行った。さらに硫酸水溶液(0.3 wt%)中で20°C、20Vの条件でアルミ板を陽極に、カーボンロッドを陰極として2時間陽極酸化を行った。陽極酸化した基板をクロム酸(1.8 wt%)とリン酸(6.0 wt%)の混合水溶液中、60°Cの条件で14時間処理することで酸化膜を除去し、アルミ板を純水で洗浄、5分間自然乾燥させた。乾燥後、硫酸水溶液(0.3 wt%)中で20°C、20Vの条件で5分間陽極酸化した。このようにして作製したポーラスアルミナの構造はハニカム骨格が形成される。さらにリン酸(5.0 wt%)中30°Cの条件で15分間エッティングを行い、孔直径を拡張し、高密度なポーラスアルミナ酸化膜を作製した（図①-(2B)-2-2-8.1）。SEM画像より、平均ポーラスサイズ40 nm、ポーラスの中心間平均距離50 nmのポーラス構造が形成された。



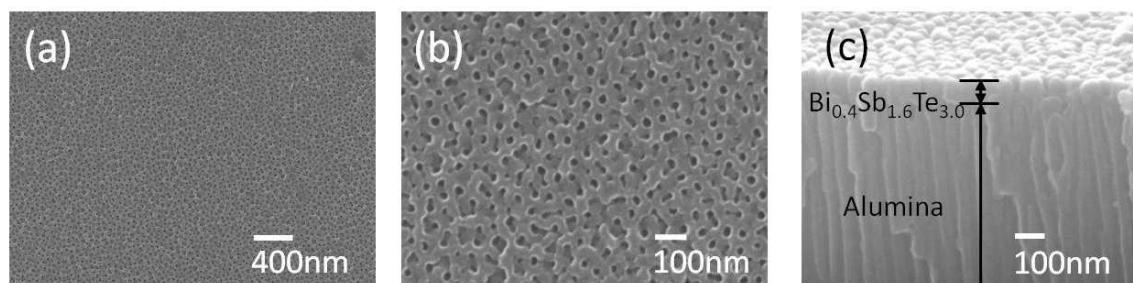
図①-(2B)-2-2-8.1 ポーラスアルミナの SEM 観察像

(2B)-2-2-9 ポーラス熱電薄膜の作製と評価

(2B)-2-1-2-8 で作製したポーラスアルミナ上に p 型 Bi_2Te_3 である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ をフラッシュ蒸着法で成膜した。図①-(2B)-2-2-9.1 に膜全体の写真を、図①-(2B)-2-2-9.2 に SEM 画像を示す。自己組織化により、広い面積にわたって微細なナノ構造を生成できていることがわかる（図①-(2B)-2-2-9.1）。作製したナノ構造は、SEM 観察から平均ポーラスサイズ 20 nm、ポーラスの中心間平均距離 50 nm のポーラス構造になっており充填率 78 %、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の膜厚は 100 nm、アルミナの膜厚は 1 μm であった。



図①-(2B)-2-2-9.1 生成した p 型 Bi_2Te_3 热電ポーラス薄膜

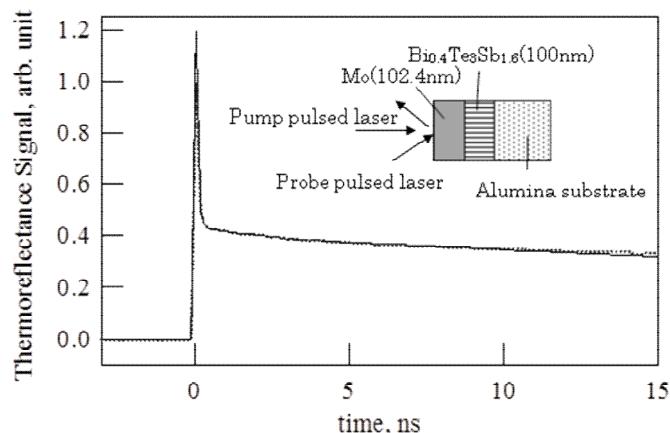


図①-(2B)-2-2-9.2 ナノポーラス熱電薄膜の SEM 画像

次に熱電特性を評価した。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し、4 探針法により電気伝導度を測定した。測定されたゼーベック係数は、 $198 \mu\text{V/K}$ で測定誤差も考慮するとほぼバルクと同等の物性値を保っている。電気伝導度についても 398 S/cm とバルク値と比較すると低下しているものの、ポーラス構造の充填率 78 %にほぼ比例した低減であり、電子の拡散輸送を保っているポーラス形状と判断できる。次にポーラス熱電薄膜の熱伝導率測定結果を図①-(2B)-2-2-9.3 に示す。表面に凹凸があり 3ω 法が適用できないため、ピコ秒サーモリフレクタンス法^{24),25)} により測定した。この手法は、まずサンプルの表面に YAG レーザー光をよく吸収し、熱物性値もよく把握されているモリブデン膜を蒸着する。次にこの膜を YAG レーザーで加熱、モリブデン膜の測定光に対する反射率温度依存性を利用して、短い時間のモリブデン膜表面の温度変化を測定、背後にあるサンプルの熱浸透率を測定する手法である。図①-(2B)-2-2-9.3 中の実線がモリブデン膜表面の温度測定結果、点線が次式で示される 1 次元熱伝導方程式の解によるフィッティングである。

このフィッティングより、モリブデン膜の熱浸透率とポーラス熱電薄膜の熱浸透率で表わされる γ が得られ、ポーラス熱電薄膜の熱伝導率が得られる。

$$T_{Mo}(t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \exp\left(-n^2 \frac{\tau_{Mo}}{t}\right) \right] \quad \gamma = \frac{b_{Mo} - b_{Sample}}{b_{Mo} + b_{Sample}}$$



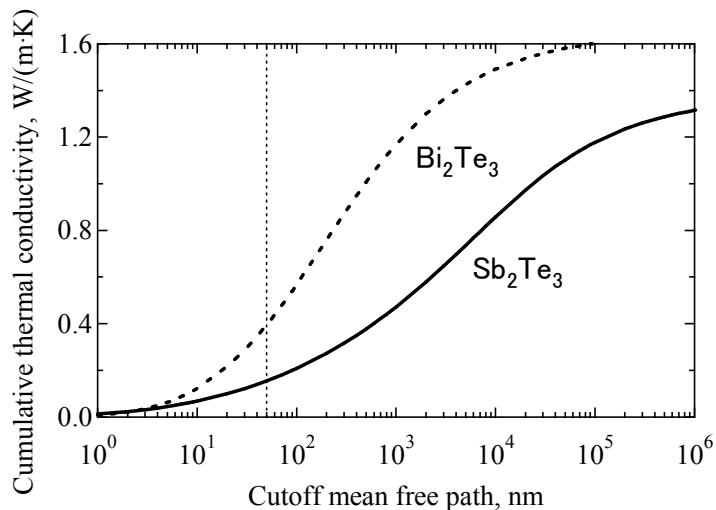
図①-(2B)-2-2-9.3 ナノポーラス熱電薄膜の熱伝導率測定結果

今回の測定結果では $\gamma = 0.89$ となり、モリブデン膜の熱容量 C_{Mo} 、と密度 ρ_{Mo} を物性値である $249 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ と $10,220 \text{ kg/m}^3$ ^{26),27)} とし、モリブデン膜厚の測定結果 102 nm を用いた。ポーラス熱電薄膜の熱容量を C_{sample} と密度を ρ_{sample} それぞれ $192 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ と $5,265 \text{ kg/m}^3$ とし、 ρ_{sample} は $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の物性値 $6,750 \text{ kg/m}^3$ に充填率 78% を乗じて、見かけの熱伝導率を得ることとした。その結果、作製したナノポーラス熱電薄膜の熱伝導率は $0.25 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ となった。誤差は実験値と解析解とのフィッティングによるものが考えられ $\pm 0.05 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ である。熱伝導率のみ膜厚方向のものであるが、ナノ構造を有する薄膜の熱伝導率は、面内方向と膜厚方向の両方向でほぼ同等に低減することが解析でも実験でも多くの例が示されており^{28),29)}、熱伝導率低減の指標になるとを考えている。この $0.25 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ については、アモルファスの熱伝導率解析³⁰⁾ や第一原理分子動力学計算³¹⁾ で得られる Bi_2Te_3 の最小熱伝導率とほぼ同等の値であり、ナノ構造によりフォノン輸送を大きく妨げられたことを示している。さらに本測定結果の妥当性を示すため、キャラウェイモデル^{32),33)} によるフォノンの累積熱伝導率を Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 対して計算した(図①-(2B)-2-2-9.4)³⁴⁾。今回の p 型 Bi_2Te_3 は、 80% の Sb_2Te_3 を含むため、 Sb_2Te_3 の見積もりに近い熱伝導率を示すと考えられる。大まかな見積もりとして、 50 nm の孔間隔によってフォノンの平均自由行程が 50 nm にカットされると大胆な仮定をすると、バルク値 $1.2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導率が $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ にまで低減されることが示され、実験結果が妥当なことも示された。

上記の電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率の測定結果から、室温の無次元性能指数 ZT を計算すると 1.87 と世界トップレベルの極めて高い値が得られた。ただし測定誤差を考慮すると、特に熱伝導率の測定の難しさから $\pm 28\%$ の測定誤差を含んでいることには注意が必要である。

表②-(2B)-2-2-9.1 ポーラス熱電薄膜の熱電特性比較

	$\sigma [\text{S/cm}]$	$S [\mu\text{V/K}]$	$\kappa [\text{W/(m}\cdot\text{K)}]$
Flash evaporation $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	550	252	1.0
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	610	160	...
Porous $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	398	198	$0.25(\pm 0.05)$



図①-(2B)-2-2-9.4 Callaway モデルで計算される Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の累積熱伝導率

(2B)-2-2-10 中間成果のまとめ

有機熱電材料では p 型有機半導体材料のペンタセンと $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ の積層構造を用いた熱電デバイス及び n 型熱電材料の C_{60} とドナー性材料の Cs_2CO_3 を用いて $\text{C}_{60}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ の二層積層構造の熱電デバイスを作製した。最適な条件では、パワーファクターが p 型 $2.0 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 、n 型 $20 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ と有機熱電材料としては世界トップレベルの高い熱電性能が得られた。また、p-n プロトタイプの熱電素子を作製し、素子数に応じた熱起電力が確認できた。

無機熱電材料に向けたポーラス薄膜作製プロセス開発及びポーラス熱電材料の作製を検討した。有機材料を用いたポーラス膜を作製した際には、孔径の小さな構造物も作製できたがポア深さが十分ではなかった。一方、二段陽極酸化法を使用してハニカム構造の周期的なナノ孔を有するアルミナポーラスを作製し、その膜上に p 型 Bi_2Te_3 である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ を蒸着することで熱電ナノポーラス薄膜を生成した。平均ポーラスサイズ 20 nm 、ポーラスの平均中心間距離 50 nm 、充填率 78%、膜厚 100 nm のポーラス熱電薄膜を cm^2 オーダーの大面積で作製し、この熱電薄膜の熱電特性を測定した。その結果、この熱電ポーラス薄膜はフォノンの平均自由行程 ($\sim 100 \text{ nm}$) よりも短い間隔で孔が配置されていることから、ナノポーラス構造によって、フォノンの輸送を弾道的にしてその熱輸送を妨げ、一方で電子の平均自由行程 (30 nm) よりも長い間隔で孔が配置されているため、電気伝導率の低減を抑えることができた。そのため熱電特性の指標である無次元性能指数を人工的に向上させることができ、その値は室温 (300 K) で 1.87 と極めて高い値を得た。

(2B)-2-3 実証/基盤技術研究

(2B)-2-3-1 諸言

有機半導体を用いた熱電変換素子は豊富な資源や低コスト、低熱伝導率などの点から近年注目を浴びている。熱電特性は $ZT = (\sigma S^2) T/\kappa$ で表される。ここで σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率を表す。 σS^2 をパワーファクターと呼び、こちらも熱電特性を示す簡易的な指標となる。一般的にキャリア濃度の上昇によって電気伝導率は上昇するが、反対にゼーベック係数は減少するため熱電特性の最適化にはキャリア濃度の最適化が必要となる（図-(2B)-2-3-1.1）。我々が以前に検討した積層構造はキャリアドーピングによる活性層のキャリア移動度の低下を抑制し、熱電特性の向上につながった。しかし、界面でのキャリアドーピングでは発生するキャリア量が少なく、キャリア量の制御も困難であるなどの問題点も存在した。そこで本研究では新たに高分子熱電変換素子を検討した。キャリアの輸送機構がホッピング伝導である低分子系は不純物の添加によりキャリア移動度が低下するが、高分子系のキャリア輸送機構は主鎖伝導とホッピング伝導に分けられるため、低分子系に比べ不純物添加によるキャリア移動度の低下が抑制されると考えられる。さらに、高分子系はキャリアドーピングによるバイポーラロンバンドの重なりによって主鎖伝導が金属伝導に近づきキャリア移動度が上昇するため、熱電変換材料として有望であると考えられる。

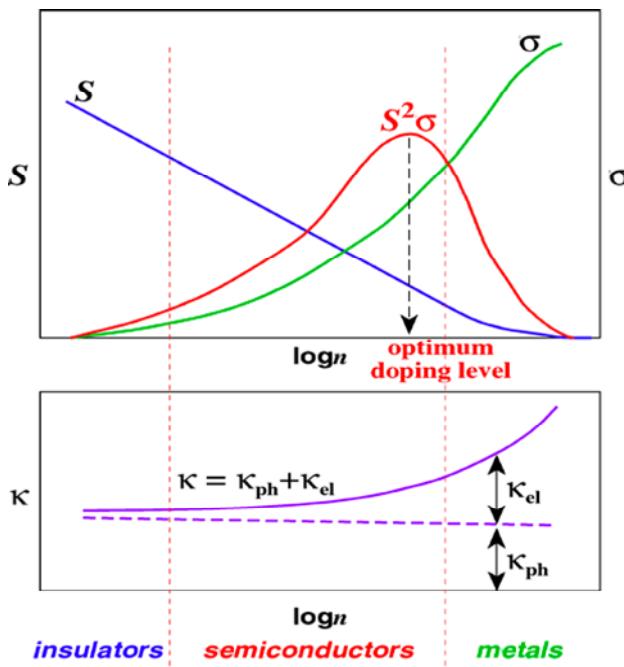


図 - (2B)-2-3-1.1 σ 、 S 、 κ のキャリア濃度依存性

(2B)-2-3-2 実験方法

a. 材料

高分子半導体には高いホール移動度を有する P3HT を検討した。電子受容性材料には電子受容性の強い F_4 -TCNQ を使用した。図 - (2B)-2-3-2.1 にこれらの分子構造を示す。

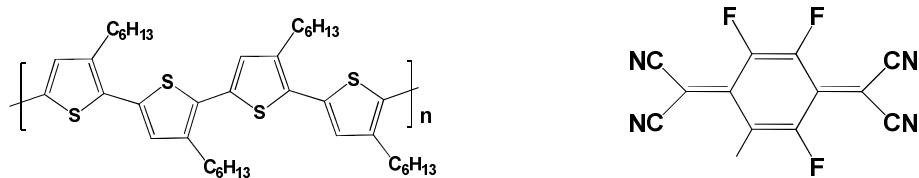


図 - (2B)-2-3-2.1 P3HT と F_4 -TCNQ の分子構造

b. デバイス作製方法

25 mm × 25 mm 角のガラス基板を用意し、基板用洗剤で 5 分 × 2 回、その後アセトンで 5 分 × 2 回、イソプロパノールで 5 分 × 2 回超音波洗浄を行った。その後、イソプロパノールで煮沸し、UV オゾンクリーナーで約 12 分洗浄し

た。

P3HT を 1,2-dichlorobenzene (DCB) 溶液に 5 mg/mL の濃度で溶解させ、スピノコート法を用いて洗浄した基板上に約 27 nm の薄膜を成膜し、100 °C で 30 分アニール処理を行った。アセトニトリルに溶かした濃度の異なる F₄-TCNQ 溶液に薄膜を一定時間浸漬させキャリアドーピングを行った。図 -(2B)-2-3-2.2 に模式図を示す。取り出した薄膜上には F₄-TCNQ が析出しているがリーンス処理を行うと脱ドープが起こるためリーンス処理は行わずに常温で乾燥した。作製した薄膜に金電極を 50 nm 成膜しデバイスを作製した。

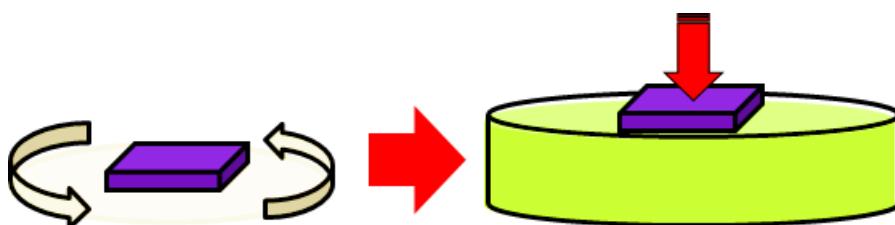


図 -(2B)-2-3-2.2 デバイス作成方法の模式図

c. 測定法

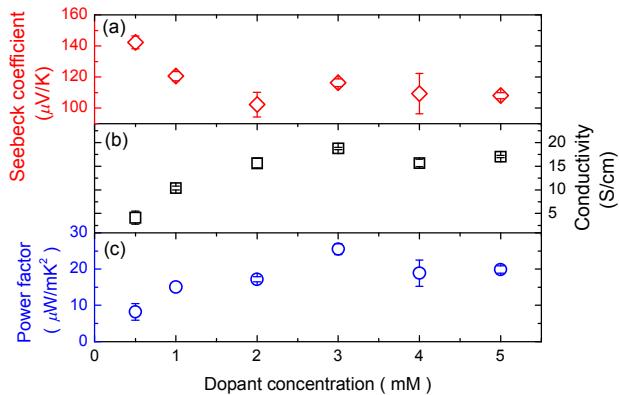
エレクトロメータを用いて、電圧を 1~10 V まで 1 V 間隔で電流-電圧特性を測定し、その傾きとデバイスのチャネル長(5 mm)、幅(10 mm)、触針式膜厚測定計で測定した膜厚から電気伝導率を算出した。測定系には 5 mm の間隔をあけた 2 つの銅ブロックが設置されており、その上に作製したデバイスを設置し、測定端子が埋め込まれたアクリル板で固定した。それぞれの銅ブロックにはハロゲンランプが埋め込まれており、放射熱により銅ブロックを加熱した。冷却にはチラーを用い、温度の制御を行った。アクリル板に取り付けられた端子は同軸ケーブルでエレクトロメータに接続されており、熱起電力を測定した。デバイスの温度差はサーモカメラを用いて測定を行い、その温度差 - 热起電力プロットの傾きからゼーベック係数を求めた。

(2B)-2-3-3 結果

a. デバイス特性

図①-(2B)-2-3-3.1 に作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクターを示す。F₄-TCNQ 濃度の上昇に伴い電気伝導率は増加しゼーベック係数が減少した。これは電子受容性材料である F₄-TCNQ 濃度によってキ

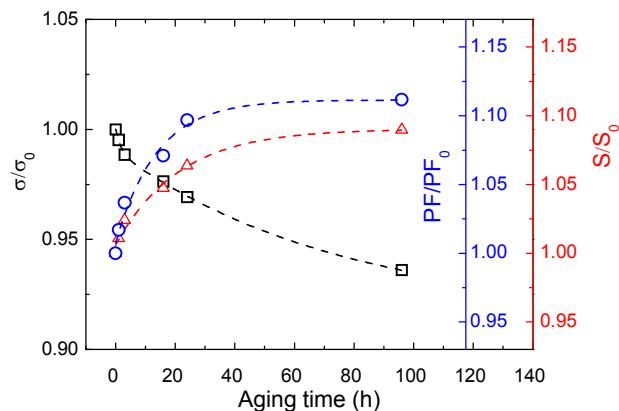
キャリア濃度変化していることを示している。電気伝導率は最大で 20 S/cm に、最適化したパワーファクターは $27 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ に達し、積層構造デバイスより高い熱電変換特性が得られた。



図①-(2B)-2-3-3.1 (a)ゼーベック係数、(b)電気伝導率、(c)パワーファクター

b. デバイスの大気安定性評価

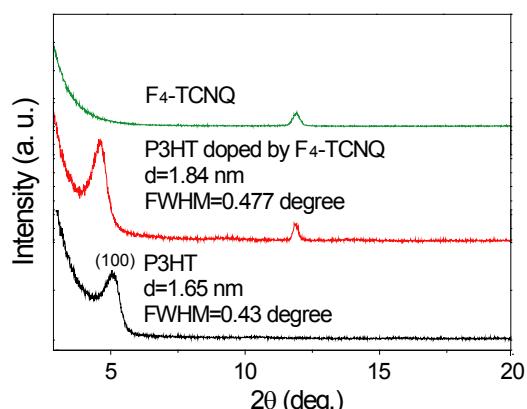
デバイスの大気安定性を評価するため、大気暴露後のデバイス特性を測定し、初期の熱電物性値で規格化を行った。図①-(2B)-2-3-3.2 に結果を示す。一般的に分子半径の小さなイオン性化合物や分子でドーピングを行うと、ポリマー中でこれらの分子が拡散するため電気伝導率は急速に劣化する。今回のデバイスにおいても電気伝導率は減少したがその割合は 96 時間経過後も 10 %以下に抑えられており、この劣化は分子の拡散というよりはむしろキャリア濃度の減少によるものであることが分かる。このように今回作製したデバイスは非常に高い大気安定性を有していることがわかる。



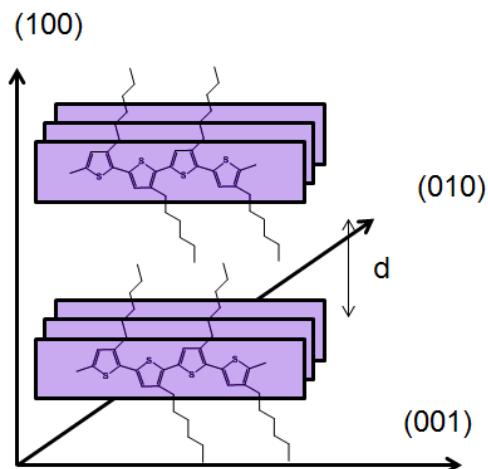
図①-(2B)-2-3-3.2 大気暴露後のゼーベック係数、電気伝導率、パワーファクター

c. P3HT 薄膜とドープ膜の分子配向評価

P3HT 単膜とドープ膜における分子配向の変化をみるために X-ray diffraction (XRD)による分子配向評価を行った。図①-(2B)-2-3-3.3 に P3HT 単膜とドープ膜、F₄-TCNQ の Out-of-plane の XRD パターンをそれぞれ示す。P3HT 単膜は、5° 付近に回折ピークが得られ、ラメラ構造に起因する(100)面（図①-(2B)-2-3-3.4）に帰属される。またドープ膜においては4° 付近の(100)面に帰属されるものと、12° 付近のP3HT 薄膜表面に結晶化している F₄-TCNQ の回折ピークに対応する二つの回折ピークが得られた。また、ドーピングすることによって(100)面のピークが低角度側へシフトしていることからドーパントの添加により格子間隔が広がっていることが確認される。しかし、ピークの半値幅(FWHM)を比較すると単膜とドープ膜でほとんど変わらないことから、ハイドープ状態においても結晶構造が維持されていると考えられる。したがってドープ膜はパワーファクターを高めるために必要な高いホール移動度を保持していると考えられる。



図①-(2B)-2-3-3.3 P3HT 単膜とドープ膜の F₄-TCNQ の Out-of-plane の XRD パターン



図①-(2B)-2-3-3.4 XRD パターンから考察された P3HT の構造

(2B)-2-3-4 縦型デバイスの検討

a. 諸言

有機半導体を用いた熱電変換素子は低温発熱(100 °C 以下)での使用が想定され、有機物特有の柔軟性からウェアラブルデバイスなど従来の無機熱電変換素子には無い新しいアプリケーションも期待される。ウェアラブルデバイスを想定した場合、温度差は横方向よりも縦方向にとることが求められる。実際に縦方向に温度差を与えるようなモジュールも報告されているが、縦方向の材料特性は測定できていない。また、有機半導体のキャリア輸送に異方性があるため、特性も異なることが予想される。したがって本項目では温度差を縦方向にとる縦型デバイスの構造、装置、評価方法に関する検討を行った。

b. 実験の詳細

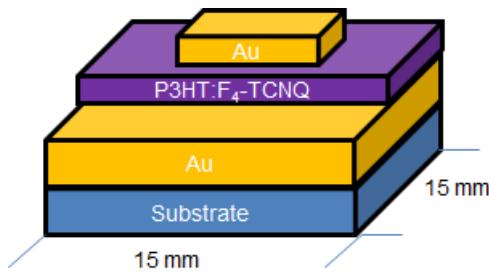
ア. 材料

材料には横型デバイスで用いた系をそのまま適用した。有機材料には高いホール移動度を有する P3HT を検討した。電子受容性材料には電子受容性の強い F₄-TCNQ を検討した。クロロホルムに P3HT を、アセトニトリルに F₄-TCNQ を溶解させ、溶液を調製した。

イ. デバイス作製方法

垂直方向に温度差をとるため、基板は熱導電率の高いシリコン基板を用いた。シリコン基板を洗浄後、基板上に真空蒸着法によりクロムを 3 nm、金電

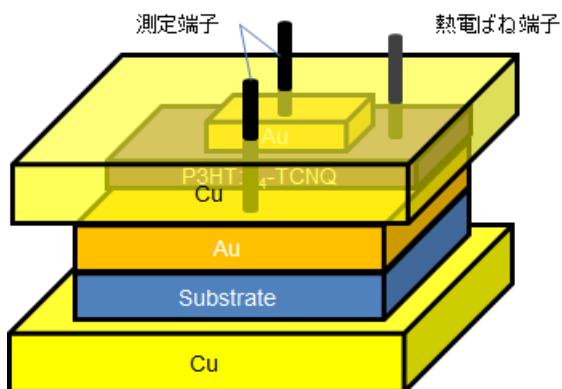
極を 50 nm を蒸着した。その上にスピンドルコート法、キャスト法により数百 nm ～数 μm の膜を成膜し、F₄-TCNQ 溶液に浸漬させドーピングを行った。その後、下側の金電極と端子接触させるために P3HT 膜をふき取り、膜上に金蒸着を 50 nm 蒸着しデバイスを作製した。図①-(2B)-2-3-4.1 にデバイス構造を示す。



図①-(2B)-2-3-4.1 作製したデバイスの構造

c. 測定系

チャンバー内に図①-(2B)-2-3-4.2 のような縦型測定系を構築した。上下二つの銅ブロックで熱電デバイスを挟み込み上下間で温度差を発生させる仕組みである。上側のブロックに測定端子と熱電ばね端子を埋め込み、デバイスの上下の金属電極とデバイス上部の温度を測定する。デバイス下側の温度は銅ブロックの温度と同じものとする。



図①-(2B)-2-3-4.2 縦型測定系

d. 結果

測定を行ったが素子のリークが数多く起り素子の測定が困難であった。その理由として採用した P3HT 薄膜のナノ多孔質性により、金電極を蒸着した際に膜上下の電極同士の接触や、測定端子に直接接触による電極貫通などが考

えられる。厚膜にすることにより解決できると考えられるが、今回用いた方法ではこれ以上の厚膜化は困難であり、別の方を検討する必要がある。

縦型デバイス測定ではサーモカメラにより温度差を確認することができないため、デバイスに異なる温度差を与える起電力の変化を確認した。しかしこのようなサンドイッチ構造では設定したような温度差が生まれず熱起電力もほとんど発生しなかった。銅ブロックとサンプルをしっかりと挟まなければ熱が逃げてしまい、設定したような温度差が発生しない。しかしサンプルに力を加えることはデバイスの特性に影響を与えるかねないので望ましくないことが分かる。

このように直接温度を与えて温度差を与え、さらにそれを確認することは非常に困難であることが分かった。今後は横方向に温度差を与えて縦方向に温度差を発生させるような測定系を構築する必要があると考えられる。

(2B)-2-3-5 溶液プロセスを用いた高性能 n 型有機熱電変換素子の作製

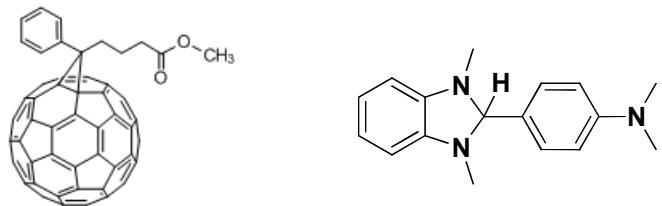
a. 諸言

熱電モジュール作製には p 型材料と n 型材料が必要であるが、有機材料の課題の一つに n 型の材料が少ないことが挙げられる。その理由には酸素に対して不安定であることや、ドーパント材料が少ないとなどがある。近年、有機 n 型半導体に関する研究は進んできているが、熱電分野に関しては数件程度の報告しか無く、そのほとんどが蒸着プロセスを用いている。本研究では溶液プロセスで作製可能な n 型デバイスの実現を目指し材料検討を行った。

b. 実験の詳細

ア. 材料

n 型材料には溶液処理が可能で最も実用的な n 型半導体である [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM)を用いた。ドーパント材料には (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (N-DMBI)を用いた。図①-(2B)-2-3-5.1 にこれらの分子構造を示す。

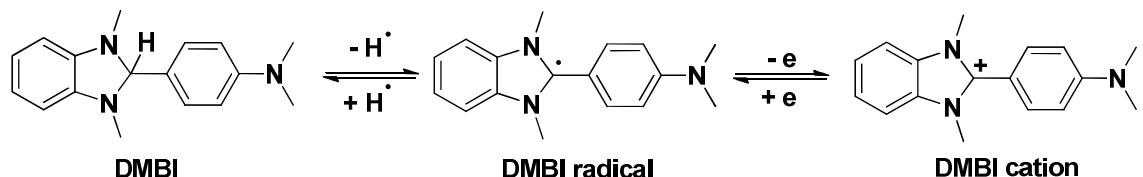


図①-(2B)-2-3-5.1 PCB-M と N-DMBI の分子構造

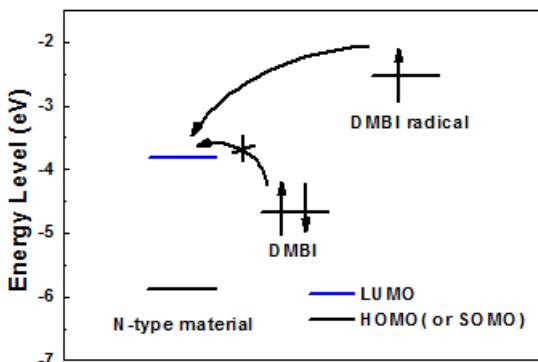
1. 溶液調製

クロロベンゼンに一定量の PCBM と X mol% (X:3.3, 9.2, 14.4, 18.5, 25.4, 37.1) N-DMBI を添加し、その混合溶液を 80 °C で 1 晩中加熱攪拌した。これらの作業は全て窒素雰囲気下で行った。

N-DMBI は 80 °C で加熱することによりプロトンが解離しラジカルが生成する（図①-(2B)-2-3-5.2）。ラジカル状態の半占軌道のエネルギー準位は-2.36 eV と PCBM に電子を与えるのに充分浅く、溶液中で容易に電子移動が起こると考えられる。図①-(2B)-2-3-5.3 に DMBI のドーピングメカニズムを示す。



図①-(2B)-2-3-5.2 N-DMBI の 80 °C におけるプロトン解離とラジカル生成



図①-(2B)-2-3-5.3 DMBI のドーピングメカニズム

ウ. デバイス作製方法

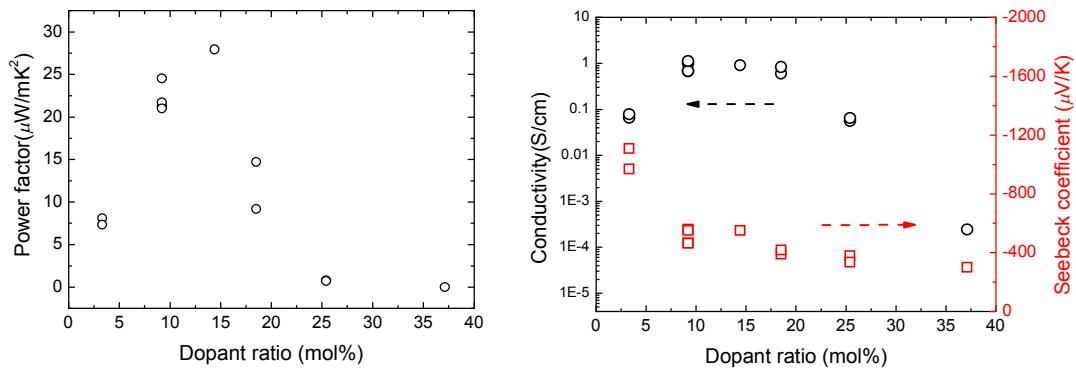
洗浄したガラス基板上にスピンドルコート法により 60~100 nm の膜厚を有する薄膜を成膜した。その薄膜上に金電極を 50 nm 蒸着しデバイスを作製した。

エ. 測定法

測定は(2B)-2-2-2 C で行った方法と同様に行った。

オ. 結果

図①-(2B)-2-3-5.4 に作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクターを示す。ドーピング濃度に伴い電気伝導率が変化した。これは図①-(2B)-2-3-8.2 にあるように PCBM ドープ膜のモルフォロジー変化によりキャリア移動度が低下したためと考えられる。一方、ゼーベック係数もドープ量が増えるに従い減少した。電気伝導率は最大で 1 S/cm もの電気伝導率が得られた。この値はこれまでの n 型熱電変換材料の中でも高く、前項で開発した炭酸セシウムによりドープした C₆₀ 薄膜材料に匹敵する値である。最適化したデバイスのパワーファクターは最大で 28 μW/(m·K²) が得られた。このように溶液プロセスにおいても p 型デバイスと同等の性能を有する塗布により成膜可能な n 型熱電材料を実現した。



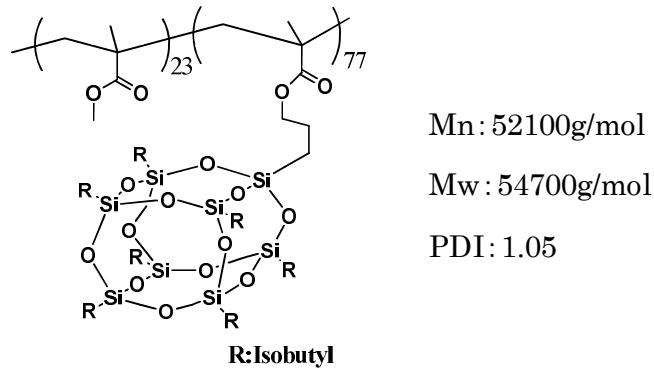
図①-(2B)-2-3-5.4 作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクター

(2B)-2-3-6 ブロックコポリマーを用いたナノポーラス無機薄膜の形成と熱電特性の性能評価

熱電変換素子デバイスは、異種の金属あるいは半導体を接合することで、ゼーベック効果（熱電発電）により温度差から電気を取り出すことができるため、近年多くの研究が行われている。デバイスの性能向上には、高い電気伝導性と低い熱伝導性を合わせ持つ材料を用いることが好ましい³⁵⁾。例えば、数10 nmピッチの円柱孔を有する基板（ナノテンプレート）にデバイスを作製することで、理論上熱伝導のみを選択的に抑制することが可能である¹⁴⁾。円柱孔構造体を作製する手法として、相分離処理を施したブロックコポリマー（BCP）にUV照射や、プラズマエッチング処理を行う方法が挙げられる。しかし、多くのBCPは有機材料であり、UVやプラズマエッチングに対する耐性に乏しく、構造体を形成できても耐熱性に乏しいことから熱電変換素子の基板材料としては不向きであった。そこで本項では耐エッチング性、耐熱性を有する無機－有機ハイブリッド型BCPであるポリヘドロラオリゴメリックシリセスキオキサン（POSS）³⁶⁾を用いて、ナノポーラス構造作製プロセスを検討し、熱電変換材料用ナノテンプレートとしての構造体の最適化を試みた。上記、ポーラス熱電半導体材料の物性評価さらには素子化して熱電特性を測定、ナノポーラス構造の熱電特性向上に与える効果を考察した。

(2B)-2-3-7 ポーラスフィルムの作製

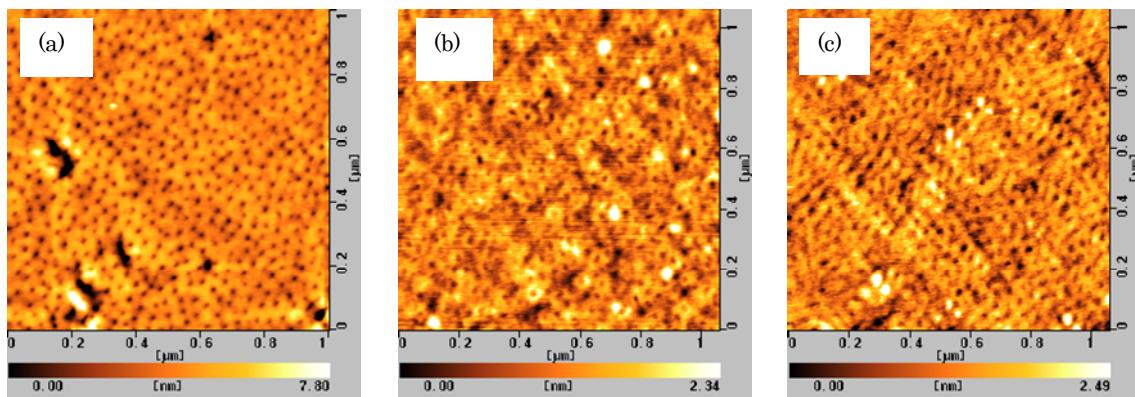
熱伝導率を低減するためのナノテンプレートに求められる要求性能としては、1) 热電変換デバイス作製時における高温処理でナノ構造が変化しないこと、2) 蒸着する熱電変換材料が十分な物性（ゼーベック係数）を発現するポア深さを有すること、3) 热伝導率を低減できるポア径とポア間距離を有する構造体が必要である。本項では1)～3)の要求性能をみたすために図①-(2B)-2-3-10.1に示す耐熱性と耐エッチング性を併せ持つPMAPOSSユニットを含むPMMA-b-PMAPOSSをスピンドルコート法で製膜、二硫化炭素溶媒下で20時間処理することで相分離を誘起した。



図①-(2B)-2-3-10.1 ポーラス基板作製に用いた BCP

a. ポーラス基板の耐熱性評価

作製したポーラス基板の耐熱性を評価するために相分離後、温度範囲(100 °C ~ 300 °C)で加熱処理したサンプルのAFM測定にて形状の保持性を確認する耐熱性試験を行った。図①-(2B)-2-3-10.2 に、相分離後のフィルムを各温度で10分間熱処理した時のAFM像を示す。相分離後のフィルムのAFM像と200 °C、300 °Cで加熱後のAFM像に大きな変化は見られなかった。このことから用いたBCP材料は熱電変換材料用ポーラス基板として問題ない耐熱性を有していると考える。

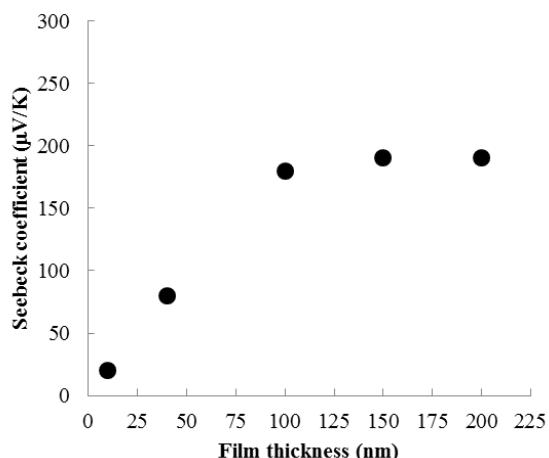


図①-(2B)-2-3-10.2 热処理後 BCP フィルムの AFM 像. (a) 热処理前;(b) 200 °C;(c) 300 °C

b. 热電薄膜の厚み依存性

热電薄膜のゼーベック係数は、膜厚が薄くなると低下することが知られており³⁷⁾、高性能なポーラス热電薄膜を得るためにには、膜厚を増加させ、バルク材料と同等のゼーベック係数を発現することが必須である。一方、作製し

たポーラス基板にポア深さ以上の材料を蒸着するとポーラス構造が埋没し、目的のナノポーラス構造熱電材料が得られなくなる。以上の関係を考慮した熱電薄膜の膜厚とポア深さの最適化は必須である。まず膜厚が異なる p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} 薄膜をフラッショウ蒸着法により蒸着し³⁸⁾、ゼーベック係数を測定し、バルク材料と同等なゼーベック係数をもつために必要な膜厚を調べた。その結果を利用して、ポーラス基板に必要なポア深さを検討する。図①-(2B)-2-3-10.3 に異なる膜厚の p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} 薄膜のゼーベック係数を示す。膜厚 100 nm 以上で製膜することで、バルク材料と同程度の 198 μV/K を得た。以前の報告例で同じビスマステルル系材料である p-Bi_{0.5}Te_{3.0}Sb_{1.5} 薄膜の場合、バルク材料と同程度のゼーベック係数を得るためにには 500 nm 以上の膜厚が必要であった⁴⁾。本研究で用いた熱電材料はアンチモンの比率がわずかに多く、報告例とは異なるため、やや結果に違いが見られたと考えられる。以上の結果より、作製するポーラスフィルムのポア深さは 100 nm 以上必要と判断した。

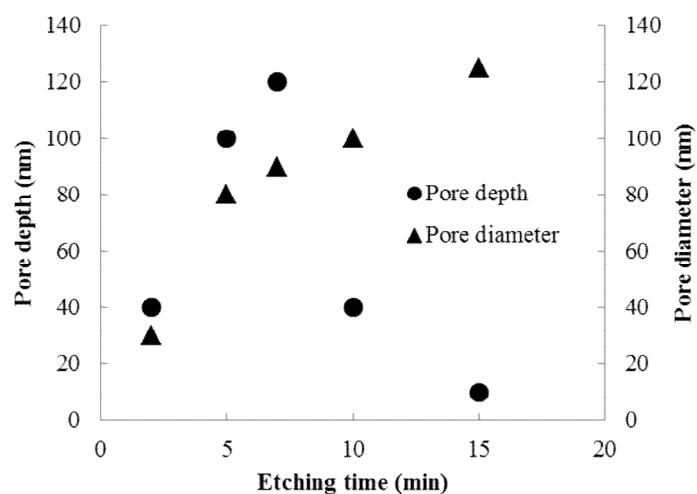


図①-(2B)-2-3-10.3 フィルム厚みごとのゼーベック係数

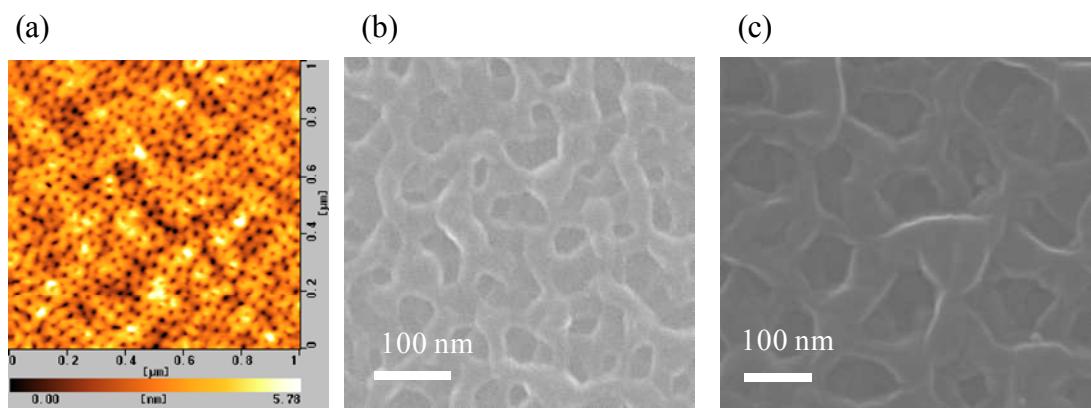
c. RIE 処理条件とポア径、ポア深さの検討

前項でバルク材料と同程度のゼーベック係数を得るためにには、ポア深さが 100 nm 以上必要であることがわかった。膜厚 250 nm の相分離後のフィルムに処理ガスとして酸素を用い、出力 250 W、圧力 5 Pa で異なる処理時間プラズマエッティング処理した際のポア径と深さについて検討した。図①-(2B)-2-3-10.4 にエッティング処理時間ごとのポア径とポア深さに関し、図①-(2B)-2-3-10.5 に 1 分間、7 分間、15 分間エッティング処理した時の AFM 像と SEM 写真を示す。これらのポア形成は酸素プラズマエッティングにより選択的に PMMA ユニットが

エッティングされるためと考えられる。5分以上のエッティング時間により、ポア深さが100 nm以上となった。SEM写真とAFM像よりエッティング初期はPMMAユニットのみが選択的にエッティングされていると考えられるため(a)のようにポアは均一な形状になっているが、十分なポア深さを稼ぐために高出力で処理を行った結果、ポアは深くなったがポア径も広がった。さらに15分処理した膜は、膜厚50 nmとPMAPOSSユニットまでもがエッティングされ、ポア深さも浅くなった(図①-(2B)-2-2-1.4)。このことから最適な条件として処理時間を7分と設定し、ポア径90 nm、ポア深さ120 nmのフィルムを得た。次に作製したポーラスフィルムを基板として、ポーラス熱電半導体を作製した。



図①-(2B)-2-3-10.4 エッティング処理時間ごとのポア深さとポア径の関係



図①-(2B)-2-3-10.5 エッティング処理後のAFM、SEM像。(a)1分;(b)7分;(c)15分

(2B)-2-3-8 ポーラス熱電半導体の作製

作製した熱電半導体薄膜は単金属ではないため、組成比率を維持して蒸着するのが困難であるとされている。そこで本報告では合金の組成が維持でき、高い精度で膜厚制御が可能な真空アーク放電法を用いた³⁹⁾。表①-(2B)-2-3-11.1 に薄膜の EDX 測定結果を示す。p,n 型材料ともに真空アーク放電法で熱電薄膜を成膜することで、組成ずれが少なく高性能の薄膜の作製が可能となった。

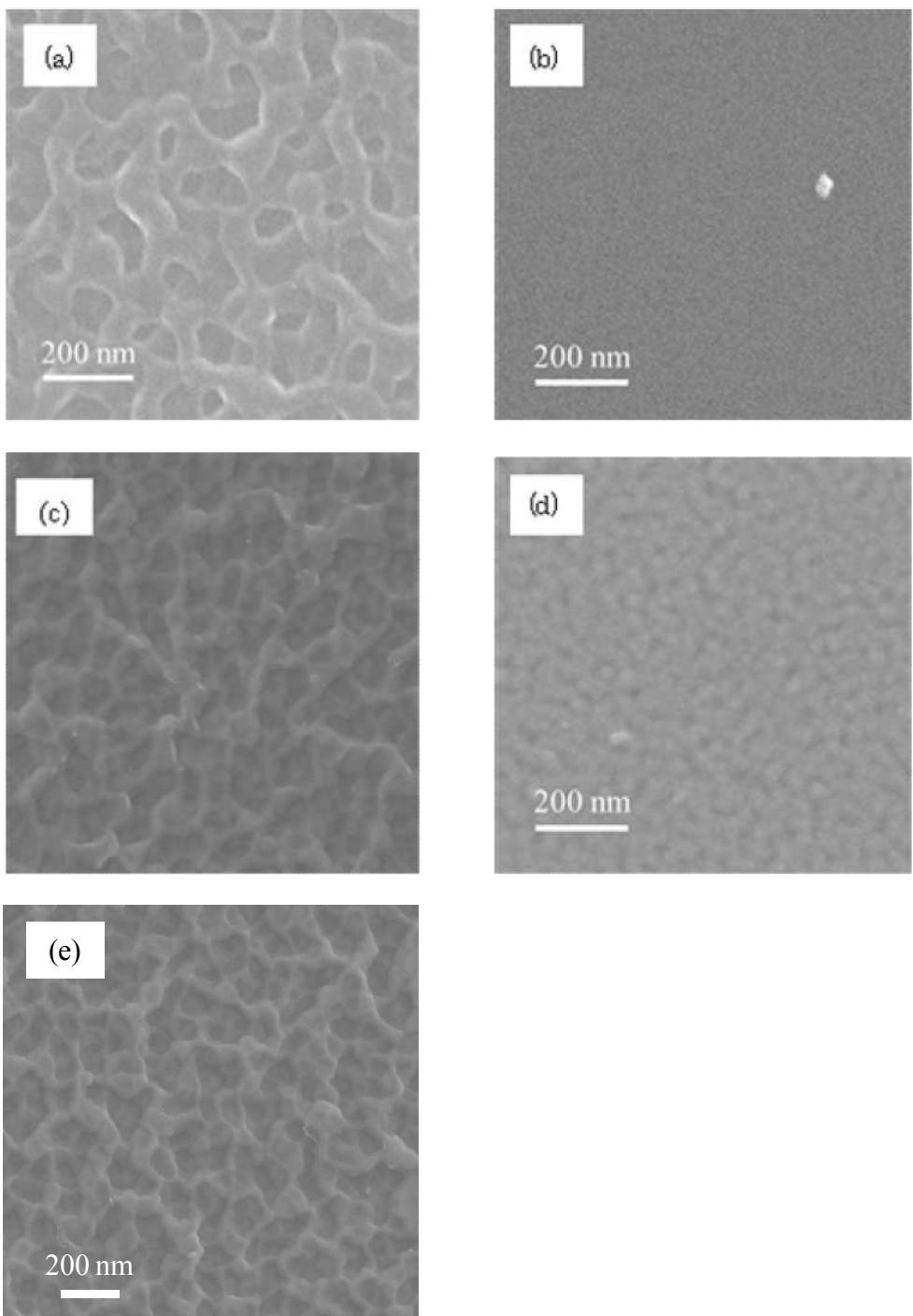
表①-(2B)-2-3-11.1 作製した薄膜 の組成

(a) p 型 Bi_{0.4}Te₃Sb_{1.6} (b) n 型 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}

(a)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Sb [At%]	(b)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Se [At%]
Bulk		8	60	32	Bulk		40	54	6
Flash Evaporation		4	70	26	Flash Evaporation		15	77	8
Arc Plasma Evaporation		9	60	31	Arc Plasma Evaporation		42	52	6

a. ポーラス熱電半導体薄膜の熱伝導率評価

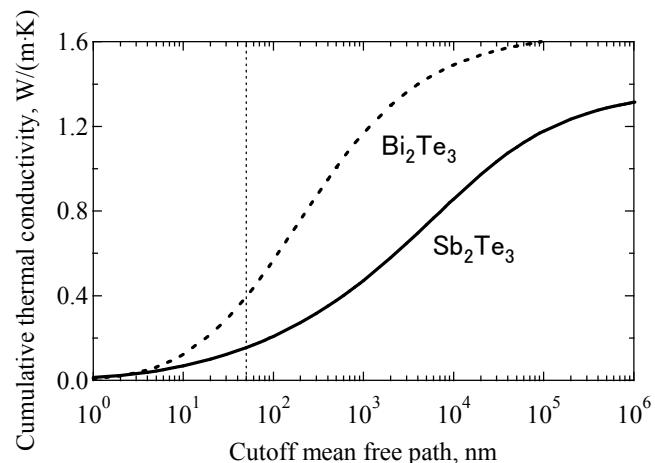
前項の手法を用いてポーラス基板上に熱電半導体材料を蒸着し、熱伝導率を 3ω 法で測定した。ナノポーラス構造の効果を調べるために、ナノポーラス構造を持たない BCP 基板上に熱電材料を蒸着したフィルム、ナノポーラス構造を持つ BCP 基板上に熱電材料を蒸着したフィルムの表面を観察し、併せて熱伝導率を測定した。図①-(2B)-2-3-11.1 に作製したフィルムの SEM 像を表①-(2B)-2-3-10.2 に測定した熱伝導率を図①-(2B)-2-3-11.2 に Callaway モデルで計算した累積熱伝導率を示す³²⁾。熱電材料をナノポーラス構造化することで、厚み方向の熱伝導率が 1/6 にまで低減した。SEM 像からも明らかなように、100 ~ 200 nm の径を有するポーラス構造が生成され、100 nm 以上の平均自由行程を持つフォノンの輸送を妨げた結果によるものと考える。Callaway モデルより計算した 100 ~ 200 nm 以上のフォノン輸送を遮断した場合の累積熱伝導率は 0.26 であり、測定結果との良い一致を見た。



図①-(2B)-2-3-11.1 熱伝導率測定サンプルのSEM像; (a) エッチング後BCP、(b) ナノ構造なし p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6}、(c) ナノ構造あり p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6}、(d) ナノ構造なし n-Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}、(e) ナノ構造あり n-Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}

表①-(2B)-2-3-10.2 サンプルの熱伝導率測定結果

Sample	Thermal Conductivity [W/(m · K)]
PMAPOSS	0.23
Flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	1.2
Porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	0.26
Flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	0.95
Porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	0.22



図①-(2B)-2-3-11.2 Callaway モデルで計算される Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ の累積熱伝導率

b. ポーラス熱電半導体の熱電物性評価

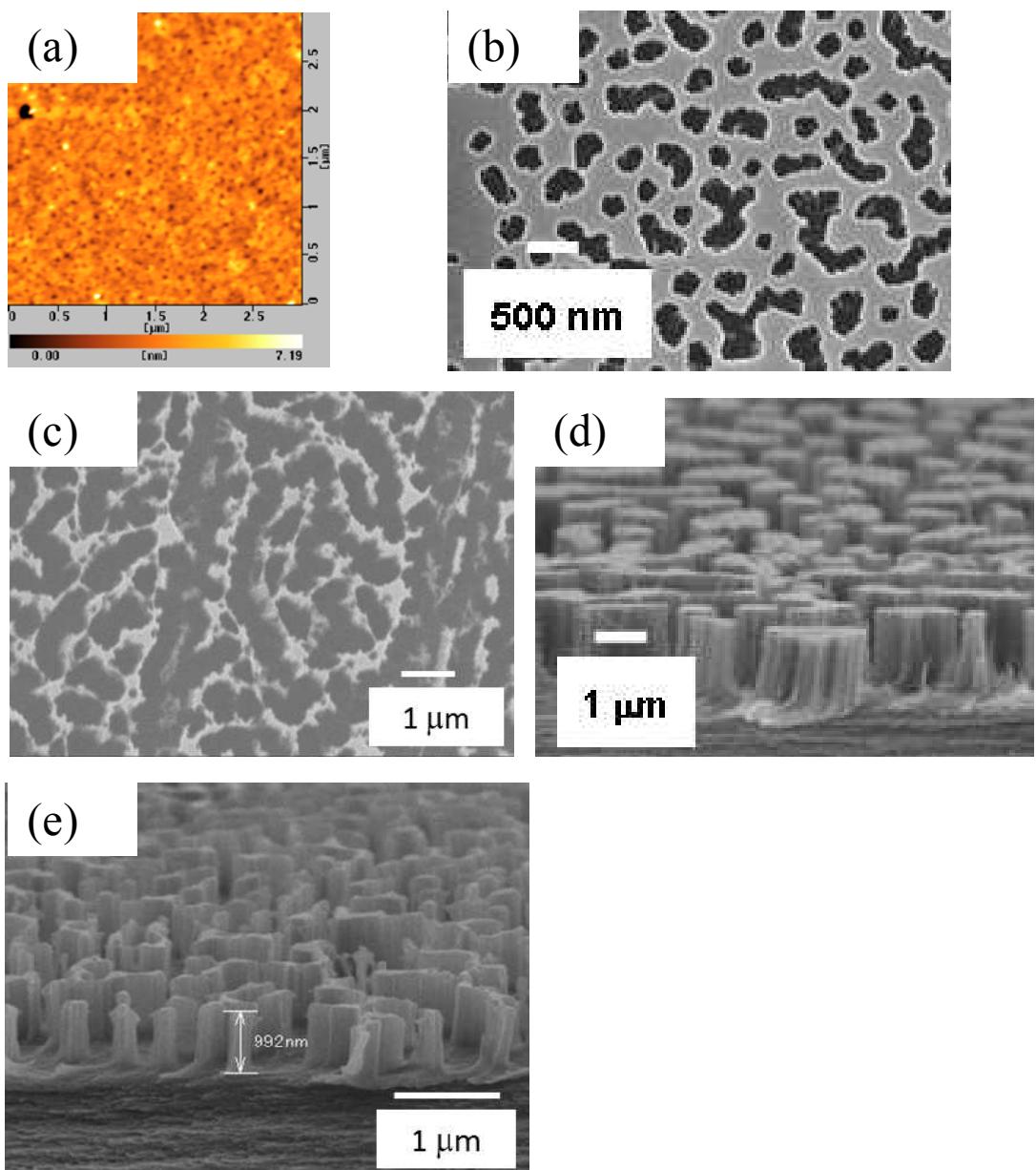
作製したポーラス熱電薄膜の熱電物性を評価した。薄膜サンプルの片端を加熱することで薄膜両端に温度差をつけ、発生した起電力からゼーベック係数を測定し、4 探針法により電気伝導度を測定した。得られた測定結果から室温での無次元性能指数 ZT を得た。表①-(2B)-2-3-11.3 に作製したポーラス熱電半導体の熱電特性を示す。ナノポーラス化した熱電半導体材料のゼーベック係数はバルク値と同程度であり、電気伝導率の低減も空隙率により説明できる程度の低減であった⁴⁰⁾。熱伝導率を大幅に低減出来たため、p 型、n 型ともにバルクサンプル⁹⁾より大きい値を示し、最終目標である薄膜型で ZT > 1 を達成した。

表②-(2B)-2-3-11.3 サンプルの熱電物性評価

Sample	σ (S/cm)	S (μ V/K)	κ [W/(m·K)]	ZT (300K)
Bulk Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	840	212	1.5	0.8
flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	420	215	1.2	0.49
porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	240	220	0.26	1.34
Bulk Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	925	-177	1.6	0.6
flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	560	-200	0.95	0.7
porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	270	-200	0.22	1.47

(2B)-2-3-9 高アスペクト比ナノ構造テンプレートの作製

ナノ構造テンプレートを用いて熱電材料に 100 nm 程度の微細な凹凸構造を持たせることで、熱伝導率を大幅に低減し ZT > 1 の熱電材料の開発に成功した。これらの熱電材料をセンシングデバイス等の駆動に用いるためには大きな出力を得ることが必要である。そのためには熱電材料の厚膜化が重要となってくる。そこで高出力化に向けてポア深さが 1 μ m 以上で、構造体のアスペクト比が 3 以上のナノ構造テンプレートの作製プロセスを検討した⁴¹⁾。ポリイミドフィルム上に PMMA-b-PMAPOSS の BCP を 10 nm 成膜し、二硫化炭素雰囲気下 20 時間相分離処理を行った。作製した相分離薄膜に酸素プラズマエッチングを行いポーラス基板の作製を行った。図①-(2B)-2-3-12.1 に相分離後の薄膜の AFM 像と酸素プラズマエッチング後の表面と断面の SEM 画像を示す。ポリイミド上に製膜した BCP フィルムは孔密度も高く、ポア径 50 ~ 100 nm 程度のポーラス構造体を得ることが出来た。50 W で 15 分間処理したフィルムは、孔一つ一つがはっきりと観察でき、孔径 300 ~ 500 nm、孔深さ 1 μ m のポーラス構造体が作製できた。250 W で処理したフィルムは孔が広がり、下地のポリイミドフィルムがほとんどむき出しになっていた。この条件ではエッチング処理によりマスク層である 10 nm の POSS ユニットが破壊したため構造がきれいに転写できていない、一方 50 W で処理したフィルムは BCP マスク層の破損が少ないと相分離後からほとんど孔の広がりのない構造体が作製できた。

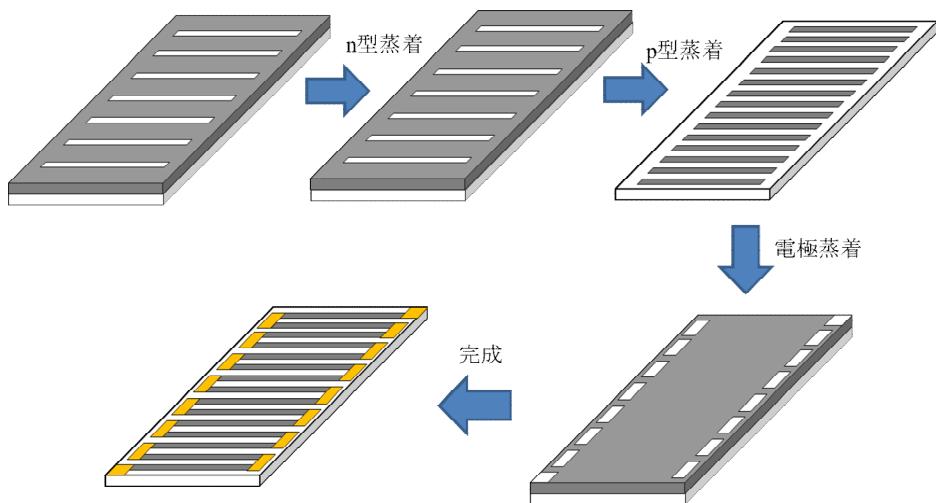


図①-(2B)-2-3-12.1 相分離後の AFM 像を酸素プラズマエッチング後の SEM 像
 (a)20 時間相分離後 (b)50 W 処理フィルムの表面像 (c) 250 W 処理フィルムの表面像
 (d)50 W 処理フィルムの断面像 (e) 250 W 処理フィルムの断面像

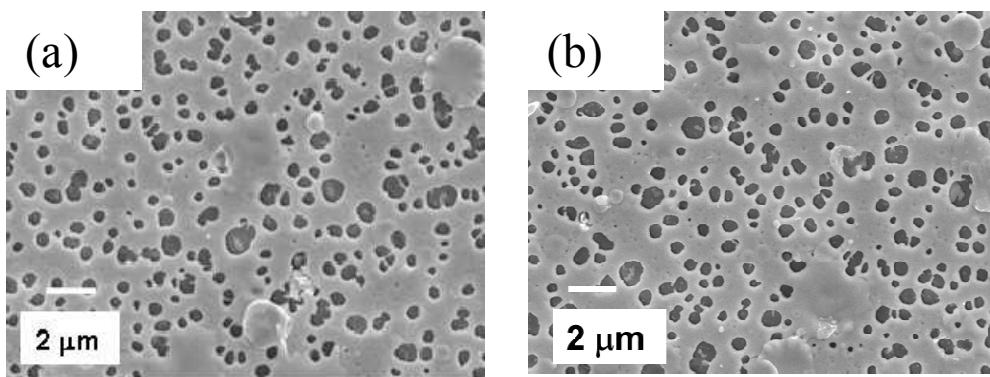
(2B)-2-3-10 ポーラス熱電モジュールの作製とモジュール特性及び熱電物性評価

作製する基板の厚みによる熱の影響を検討するためにガラス基板(厚み 0.7 mm)、ポリイミドフィルム(厚み 7.5 μm)上に作製したポーラスフィルム上にマスクを介して p,n-Bi₂Te₃ を 1 μm 成膜し、p 型 250 °C、n 型 300 °C で水素-アルゴン混合ガス雰囲気下でアニール処理を行い、銅を電極として 500 nm 蒸着することで、図①-(2B)-2-3-13.1 に示す熱電モジュールを作製した。作製したモジュールの片端を室

温から 200 °C まで加熱しモジュール両端に温度差を付け、その時の電気抵抗と電圧を測定し電力を計算した。作製したポーラス熱電薄膜モジュールの熱電物性は前述の方法で測定した。得られた測定結果から室温での無次元性能指数 ZT を得た。また、作製したモジュールの SEM 観察により熱電薄膜の表面構造の評価を行った。図①-(2B)-2-3-13.2 に作製したモジュールの p,n-Bi₂Te₃ 部分の表面 SEM 画像を示す。作製した熱電薄膜は孔径 300~500 nm、深さ 1 μm とポーラス基板の下地構造に起因するナノ構造を有していた。表①-(2B)-2-3-13.1 に作製した熱電モジュールの熱電物性を示す。前述のポーラス熱電材料と同様に空隙率伴う電気伝導率の低下と孔径に準じた熱伝導率の低減が見られ、ZT = 1 以上となった。図①-(2B)-2-3-13.3 にモジュールの加熱温度ごとのモジュール内部抵抗、解放電圧、最大出力、低温部の温度の関係を示す。薄膜基板を用いことでナノ構造の効果が得られ、図(a)に示すように薄膜ポリイミドフィルム上で作製したモジュールは低音部の温度上昇を抑制することが出来、大きな温度差が生じた。そのため生じる熱起電力が大きくなり、加熱温度 100 °C 以上でナノ構造を導入したモジュールのほうが、出力が大きくなり最大で 1.5 倍となった。



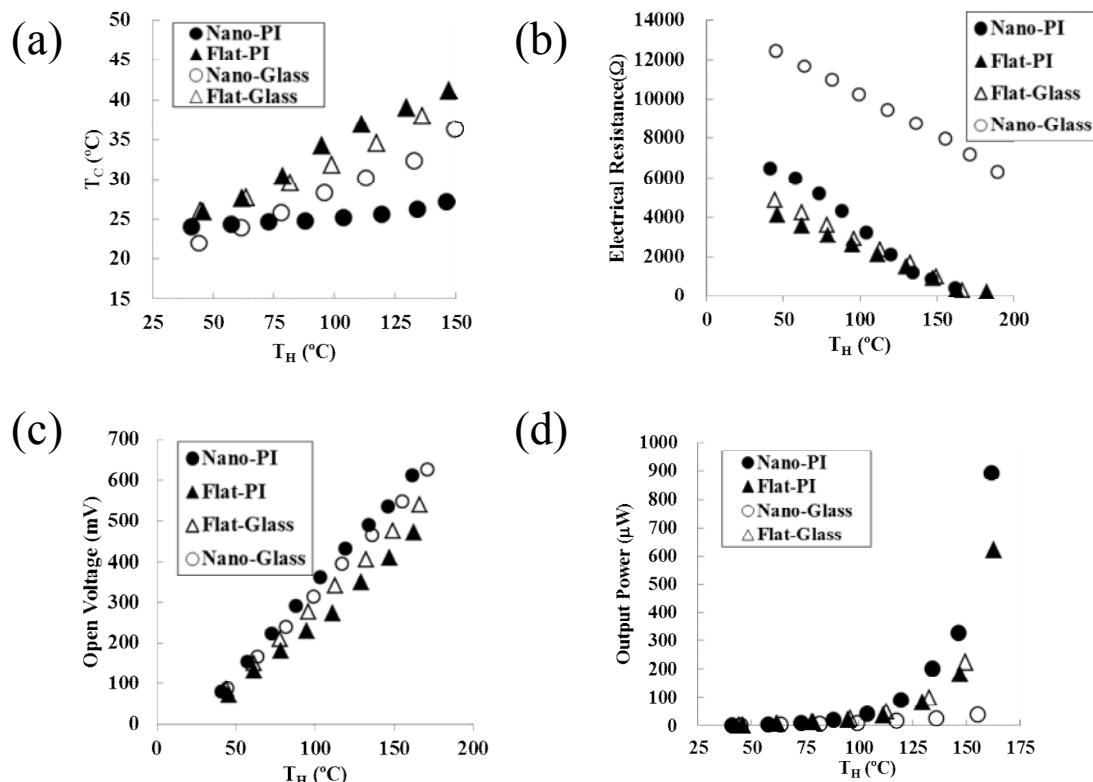
図①-(2B)-2-3-13.1 热電モジュールの作製プロセス



図①-(2B)-2-3-13.2 热電モジュールのSEM画像 (a)p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} (b)n-Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}

表②-(2B)-2-3-13.1 サンプルの热電物性評価

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [W/(m·K)]	ZT (300K)
flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	940	178	1.3	0.67
porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	450	176	0.4	1.0
flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	960	-160	1.2	0.6
porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	500	-165	0.42	1.0



図①-(2B)-2-3-13.3 加熱温度とモジュール物性の関係; (a)低温側温度 (b)電気抵抗 (c)開放電圧 (d)出力

(2B)-2-3-11 ポーラス熱電モジュールの作製とモジュール特性及び熱電物性評価

(2B)-2-3-13 でモジュール基板の厚みはモジュール特性に大きな影響を与えることが分かった。これら差を詳細に考察するため、熱電材料厚みにおいて基板の厚みを変化させたときの伝熱量を計算した。計算に使用した式を(1)~(3)に示す。

図①-(2B)-2-3-14.1 に基板厚みごとの熱電材料への伝熱量の関係を示す。

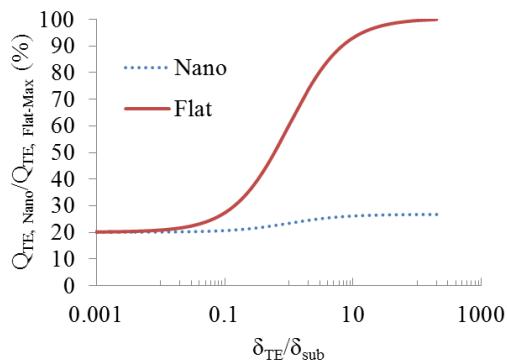
δ_{TE}/δ_{Sub} が大きいときはナノ構造有と無の熱伝導率の差が QTE にも反映されているが、 δ_{TE}/δ_{Sub} が小さいときは基板と熱電材料の膜厚の差の方がより大きく反映されることが分かった。今回使用したガラス基板は 0.7 mm であるため、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 2.9 \times 10^{-3}$ である。この時、 $Q_{TE,nano} = 16.8$ 、 $Q_{TE,flat} = 17.0$ となっており、先に述べたようにナノ構造有と無に関わらず同程度の熱量が熱電材料に流れている。そのため、実際に測定した温度上昇もナノ構造有と無で同じような結果が得られたと考えられる。しかし、ポリイミドフィルムは厚み 7.5 μm であり、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 0.27$ 、 $Q_{TE,nano} = 18.9$ 、 $Q_{TE,flat} = 34.3$ となっており、 Q_{TE} の値に約 1.8 倍の差がある。このため、実際に測定した際にもナノ構造を含む薄膜ではナノ構造の効果が表れ、低温側の温度上昇がみられなかったと考えられる。

$$Q = qA \quad (1)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE}\kappa_{TE} + \delta_{sub}\kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \quad (2)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE}\kappa_{TE} + \delta_{sub}\kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \times \frac{\delta_{TE}}{\delta_{TE} + \delta_{sub}} \quad (3)$$

Q_{TE} : 热電材料に流れる熱量、 δ_{TE} : 热電材料厚み = 2×10^{-6} [m]、 δ_{sub} : 基板厚み [m] (可変 : 10 nm ~ 1 cm)、 $\kappa_{TE,Nano}$: ナノ構造有热電材料の热伝導率 = 0.4 [W/(m · K)]、 $\kappa_{TE,Flat}$: ナノ構造無热電材料の热伝導率 = 1.5 [W/(m · K)]、 κ_{sub} : 基板热伝導率 = 0.25 [W/(m · K)]、 ΔT : 両端の温度差 = 100 [°C]、 L : 両端の距離 = 1.5 [cm] = 0.015 [m]



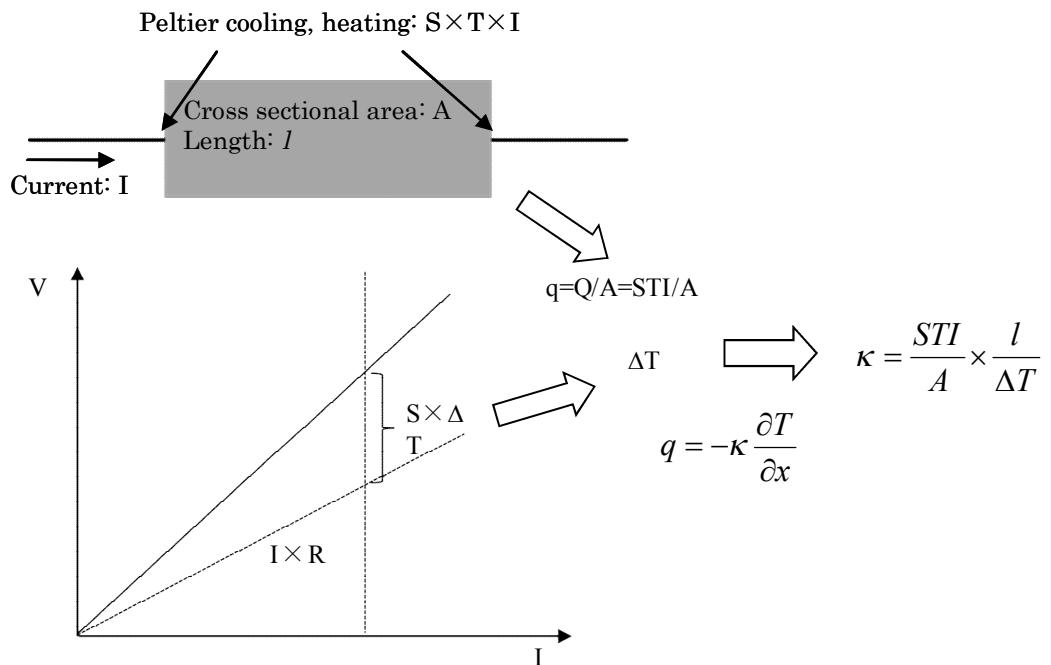
図①-(2B)-2-3-14.1 基板厚みごとの熱電材料への伝熱量の関係

(2B)-2-3-12 热電薄膜の面方向熱伝導率測定方法の検討

熱電変換材料の特性は無次元性能指数 $ZT(Z=\sigma S^2/\kappa)$ 、 σ :導電率、 S :ゼーベック係数、 κ :熱伝導率)で示され、導電率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定する必要がある。特性の高い熱電材料ほど、その異方性が強いことがあり、特に薄膜化した熱電材料の特性評価では、上記 3 つの物性測定の方向を揃えたほうがよいことは容易に理解できる。ここでは、面方向に使うことの多い薄膜材料に対して、薄膜面方向の熱伝導率を測定する方法とその結果について考察する。

(2B)-2-3-13 ハーマン法⁴²⁾による熱伝導率測定

ハーマン法とは対象となる熱電材料に電流を印加して、材料の両端生じるペルチエ吸熱とペルチエ発熱を利用する。印加した電流から熱電材料を通過する熱量を知ることができることに加え、材料自身の熱起電力を利用して、両端の温度差を同時に測定できることから、熱伝導率を得ることできる(図①-(2B)-2-3-16.1)。ペルチエ吸熱(発熱) Q は温度に比例し、ペルチエ係数を用いて $\Pi \times I$ と書ける。ケルビンの関係式より $\Pi = ST$ とペルチエ係数がゼーベック係数で表せることも知られている。一方、材料両端の温度差を ΔT と書くと材料両端で測定される電圧は材料の内部抵抗分に温度差で生じる熱起電力 $S\Delta T$ 分だけさらに上乗せされる。従って熱電材料に電流を印加しながら電圧を測定すると熱伝導率が測定できる。

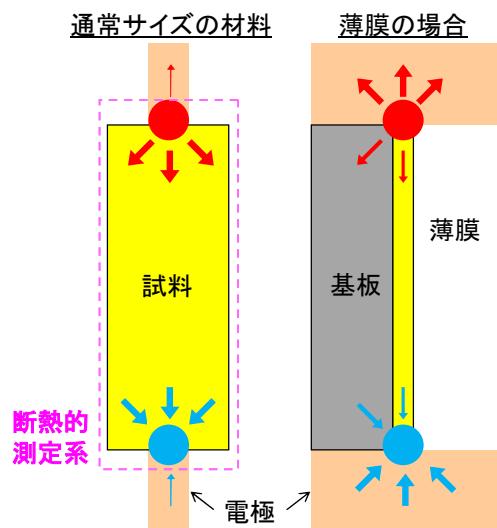


図①-(2B)-2-3-16.1 ハーマン法による熱伝導率測定の概略

(2B)-2-3-14 薄膜へのハーマン法適用の理論的検討

本開発項目では、無次元性能指数 ZT を直接得るハーマン法の薄膜測定への適用可能性ならびに特殊な対象が持つ測定結果に与える影響を物理現象的に検討するため、ハーマン法による薄膜の熱電特性計測に関わるシミュレーションを実施し、ハーマン法の測定原理で仮定されている理想的な測定状態とシミュレーション結果とを比較した。

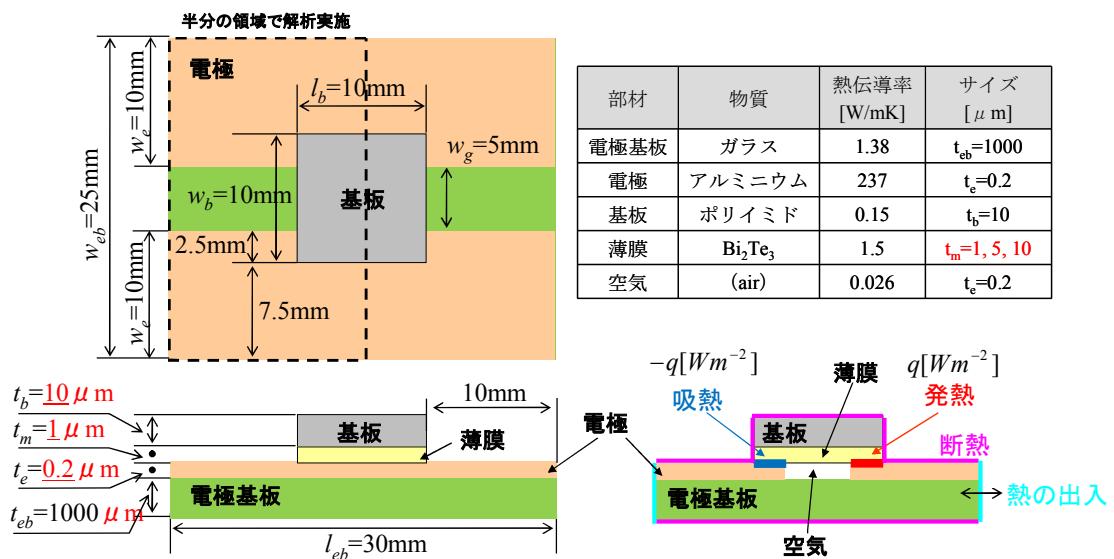
ハーマン法による熱電性能指数の直接測定においては、試料が断熱的な環境に配置されていることが仮定されている。通常サイズの試料に対してハーマン法を実施する場合は、周辺の空気の熱伝導率が小さいこと、電極が試料にくらべて相対的に小さいことにより、断熱環境が実現されている。しかしながら、薄膜に適用した場合には、非常に薄い試料の保持のために基板が必要であることや、また、電極も相対的に大きくなるため理想的な断熱環境が実現されない（図①-(2B)-2-3-17.1）。



図①-(2B)-2-3-17.1 ハーマン法の適用

さらにハーマン法での測定時には、試料に交流および直流電流を流すことになるが、試料の薄膜化により電流密度が大きくなることが想定され、ジューール発熱の影響が相対的に強くなると考えられる。したがって、このような状況下で、熱電変換性能指数を評価した場合に、性能指数に対してどのような影響があるかを予め知り、対策する必要がある。

そこで、薄膜系への適用において特に懸念される現象として、熱伝導の状況を明らかにすることに焦点をあて、シミュレーションを実施した。具体的には、薄膜系においてジューール熱の発生が無視できると仮定した場合の熱流の状況と、ジューール熱が実際に発生する場合の違い、および、薄膜の厚さを変更した場合のジューール熱の発生状況の変化に伴う熱流の変化について、数値シミュレーションした。シミュレーションは、次の体系の定常状態について解析を行った(図①-(2B)-2-3-17.2)。



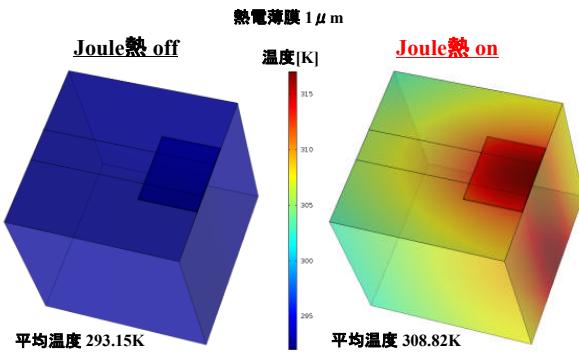
図①-(2B)-2-3-17.2 解析体系

表①-(2B)-2-3-17.1 解析ケース

Case	薄膜厚 [μm]	電流値 A	電流密度 (接触面) A/m^2	電流密度 (薄膜) A/m^2	ジューク熱 W/m^3	ペルチエ吸熱・発熱 W/m^2
A	1	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	8.00×10^{-1}	1.71×10^{-5}	90
B	5	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	4.00	4.27×10^{-4}	90
C	10	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	8.00	1.71×10^{-3}	90

a. 温度分布

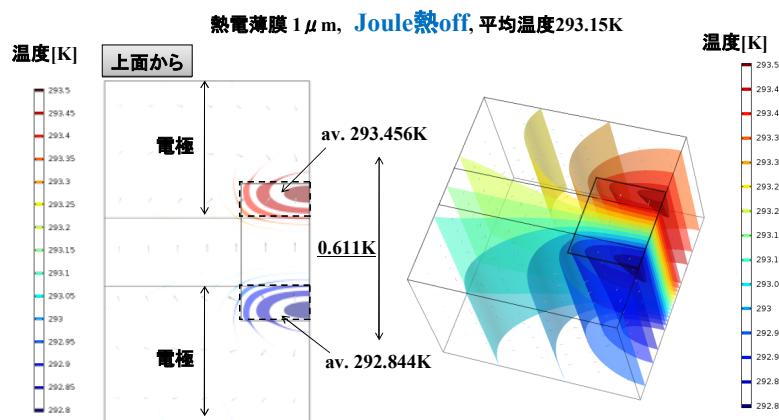
Case A のシミュレーションでのジューク熱 on/off による温度分布を示す(図①-(2B)-2-3-17.3)。ジューク熱が無い場合には、系の平均温度は境界に設定した温度(293.15 K)と等しくなる。ジューク熱を導入すると薄膜近辺の系全体の温度が上昇し、平均温度は 15 K 程度の温度上昇となる。



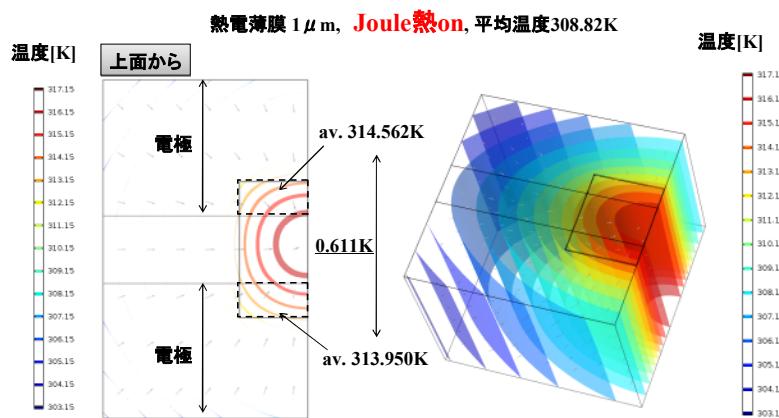
図②-(2B)-2-3-17.3 ジュール熱の影響(Case A)

b. 等温面

ジュール熱を off にした場合(図①-(2B)-2-3-17.4)と on にした場合(図①-(2B)-2-3-17.5)の等温面の状況を以下に示す。



図①-(2B)-2-3-17.4 Case A ジュール熱 off の場合の等温面



図①-(2B)-2-3-17.5 Case A ジュール熱 on の場合の等温面

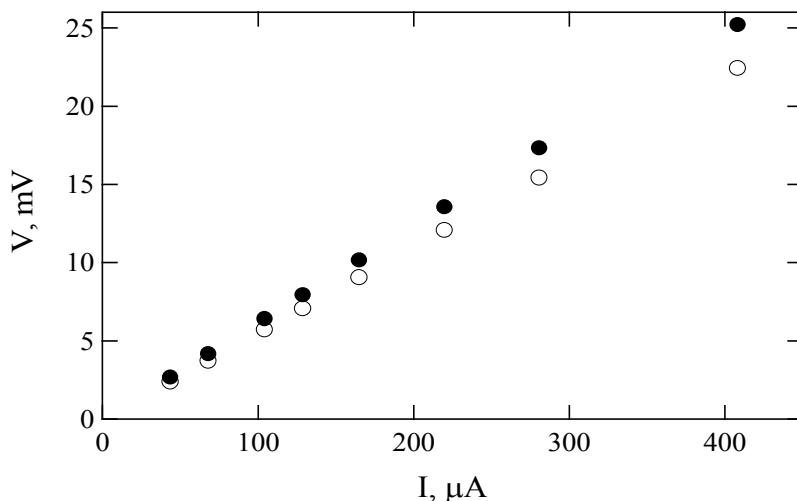
ジュークル熱が off の場合には、ペルチエ吸熱・発熱部位間に均一な等温面が形成される。一方、ジュークル熱を on にした場合には、ジュークル発熱による温度の山が大きく形成され、ペルチエ吸熱/発熱の谷/山が消失することにともない、ペルチエ吸熱・発熱部位間の均一な温度勾配も消失する。ペルチエ吸熱・発熱部位の平均温度は、ジュークル熱 on により全体的に温度が上がるものの、ペルチエ吸熱・発熱部位の平均温度の差はほとんど変化していない。

(2B)-2-3-15 ハーマン法シミュレーションまとめ

形状が薄膜でジュークル発熱による温度上昇があつても、熱電薄膜の両端に生じる温度差はジュークル発熱しないときと変わらず薄膜の熱伝導率を得ることができることを確認した。詳細については述べなかつたが、基板と熱電薄膜の積層基板の温度分布についても確認したところ、古典的な並列モデルで説明できることも確かめた。

(2B)-2-3-16 ハーマン法による熱電薄膜の熱伝導率測定

p型 Bi_2Te_3 薄膜のハーマン法測定結果を図①-(2B)-2-3-19.1 に示す。熱電薄膜の成膜には、アークプラズマ放電蒸着法³⁹⁾を用い、幅 10 mm、長さ 50 mm、厚さ 7.5 μm のポリイミドフィルム（熱伝導率 0.16 [W/(m·K)]) に蒸着した。蒸着した薄膜の熱電特性を高めるため、アルゴン・水素混合ガス雰囲気中で 250 °C で 60 分間アニールした。作製した熱電薄膜の膜厚は触針段差計(Dektak150, Veeco)を用いて測定し、4.3 μm の薄膜が生成されていた。電極としてニッケル電極を蒸着し、細線からの熱の漏れを抑えるため、熱伝導率の低いチタン細線($\phi 50 \mu\text{m}$)を銀ペーストで電極に接続した。黒丸は材料両端で測定された電圧差、白丸は薄膜の電気抵抗 R に横軸の電流 I を印加した時に生じる電圧差 IR を示している。電気抵抗 R は四探針法(Loresta-GP, 三菱化学)で測定した伝導率から 55 Ω であった。黒丸と白丸の差が薄膜両端に生じた温度差によって得られる熱起電力であり、定常法で測定したゼーベック係数 140 $\mu\text{V/K}$ から、それぞれの電流印加条件における温度差を得た。



図②-(2B)-2-3-19.1 p型 Bi_2Te_3 薄膜のハーマン法測定結果

図①-(2B)-2-3-19.1 の結果から得られる熱伝導率は、ポリイミドフィルムと熱電薄膜を併せた 2 層膜の見かけの熱伝導率 κ_{eff} となるため、以下の式を用いて p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率が得られる。

$$\kappa_{eff} = \frac{\delta_{TE} \kappa_{TE} + \delta_{sub} \kappa_{sub}}{\delta_{TE} + \delta_{sub}}$$

δ は膜厚、 κ は熱伝導率、下付き TE は熱電薄膜、sub はポリイミドフィルムを示す。結果、p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率 κ_{TE} は $0.34 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と測定された。

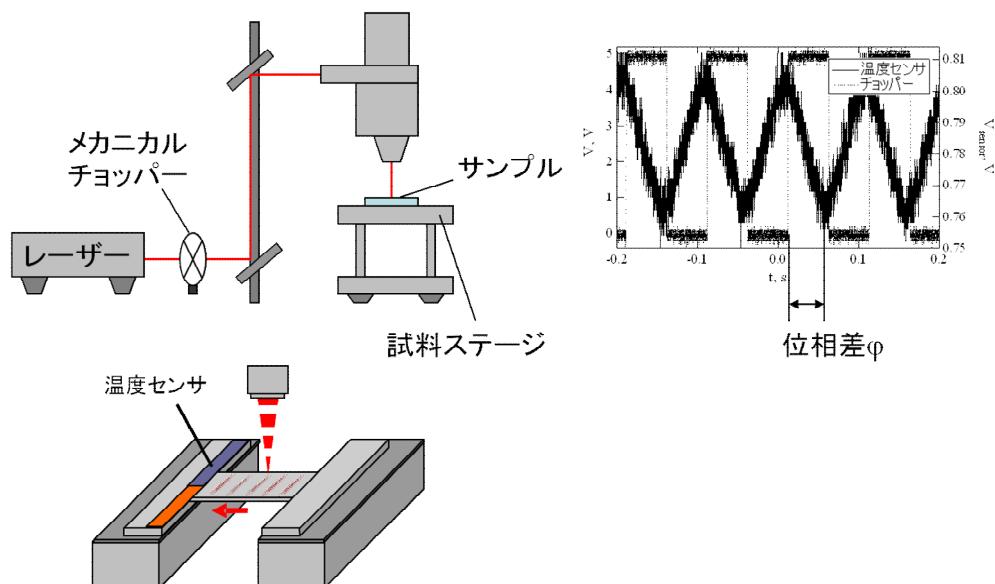
(2B)-2-3-17 レーザー周期加熱法⁴³⁾による熱伝導率測定

レーザー周期加熱法では、熱伝導の遅い応答を利用して、熱伝導率を測定する。測定法の概略を図①-(2B)-2-3-20.1 に示す、薄膜の一端をレーザーで周期的に加熱し、加熱部から離れた距離で温度を測定し、加熱と温度応答の位相差 φ から熱伝導率を測定する。非定常熱伝導方程式から温度伝播率 α [m²/s] は以下の式で得られる。

$$\alpha = \frac{\pi f}{(d\varphi/dL)^2}$$

表①-(2B)-2-3-20.1 レーザー周期加熱法による薄膜の横方向熱伝導率測定結果

	熱拡散率 α [$\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$]	熱伝導率 λ [W/(m·K)]
P型 Bi ₂ Te ₃ 薄膜	0.218	0.373
N型 Bi ₂ Te ₃ 薄膜	0.237	0.405



図②-(2B)-2-3-20.1 レーザー周期加熱法の概略

$f[\text{Hz}]$ は周期加熱の周波数、 $L[\text{m}]$ は加熱部とセンサの距離である。熱伝導率 κ と温度伝播率 α は、 $\kappa=\rho C_p \alpha$ (ρ :密度[kg/m³]、 C_p :比熱[J/(kg·K)])の関係にあるから、測定結果から熱伝導率を得ることができる(表①-(2B)-2-3-20.1)。密度、比熱は文献値を用いた。先のハーマン法で得たp型Bi₂Te₃薄膜の熱伝導率 κ_{TE} が本手法によると0.37 W/(m·K)として得られ、異なる測定法でほぼ同じ結果を得た。

(2B)-2-3-18 まとめ

本実証/基盤研究内において有機熱電材料開発に関しては、P3HTとF₄-TCNQを用いたp型有機熱電変換材料を開発しキャリア濃度の最適化を行うことで電気伝導率は最大で20 S/cm、パワーファクターは27 μW/(m·K²)に達し、積層構造デバイスより高い熱電変換効率が得られた。またこれら材料を用いてIn-plane型及びOut-of plane型の熱電変換デバイスへの応用を検討した。また無機熱電材料開発に

においてはブロックコポリマーを利用した単層及び 2 層型ポーラスフィルムを作製し、 $ZT > 1$ の p,n-Bi₂Te₃ 材料を開発した。またこれらの材料とプロセスを用いてフレキシブル基板であるポリイミド基板上でデバイスを作製したところデバイス加熱温度 100 °C 以上で構造を持つ熱電モジュールが高出力となり最大で 1.5 倍の出力差が生じるなど、ナノ構造の大きな効果が得られた。また、面方向熱伝導率の特性評価方法の検討としてはハーマン法とレーザー周期加熱法の異なる手法により薄膜の横方向熱伝導率を測定した。基板付きの熱電薄膜の熱伝導率の見かけの熱伝導率から熱電薄膜のみの熱伝導率を並列モデルによって求め、その仮定が成り立つこともハーマン法数値シミュレーションによっても確かめた。薄膜に電流を印加することによって生じるジュール発熱がハーマン法の仮定を崩すものでないことも数値シミュレーションから確かめた。その結果、p 型 Bi₂Te₃ 薄膜の熱伝導率はハーマン法で 0.34W/(m·K)、レーザー周期加熱法で 0.37 W/(m·K) と測定され、双方で良い一致をみることができ、測定手法を確立した。

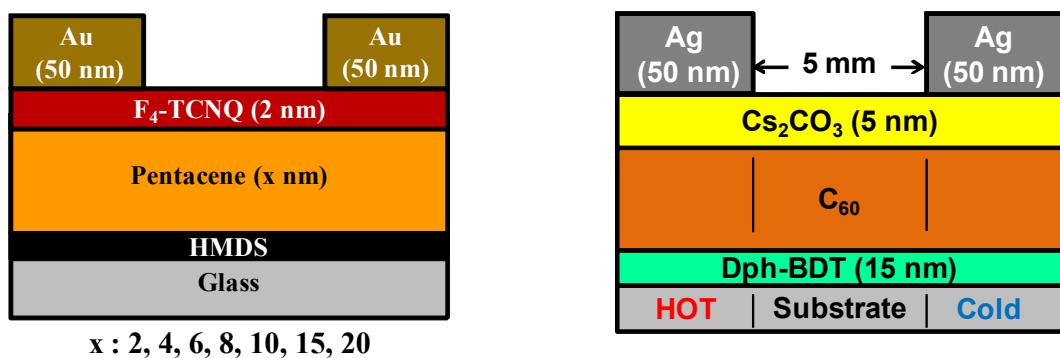
(2B)-2-4 まとめ

(2B)-2-4-1 有機熱電材料開発まとめ

本項目では有機熱電材料、無機熱電材料の熱電特性の向上に対し、ナノ構造-ナノ界面制御による性能向上について検討を行った。

有機熱電材料に関しては p 型、n 型両材料に対して今まで熱電材料では用いられていなかった積層構造といった新たなアプローチを行った。薄膜界面の機能分離を行い、キャリア移動度を向上させることで熱電特性を改善させることや、キャリアドーピングによりキャリア濃度を制御することによって最適なデバイス構成を見出した。その結果、図①-(2B)-2-4-1.1 に示すデバイス構成で p 型材料に P3HT と F₄-TCNQ を用い、n 型材料に C₆₀ と Cs₂CO₃ を用いることで表①-(2B)-2-4-1.1 のような熱電物性が得られた。従来報告されているポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールといった有機薄膜では、延伸することでその導電率を改善できることが示されてきたが、それらとは異なる手法で有機熱電材料の導電率を向上させた。また、今回開発した材料を用いて図①-(2B)-2-4-1.2 に示すプロトタイプモジュールを作製した。一端を加熱して実験したところ、モジュール全体の熱起電力は 0.52 mV/K となり、ほぼ設計値どおりの熱起電力が測定された。しかし電気抵抗が極めて高く、材料の導電率から計算される熱電モジュールの抵抗値よりもはるかに高い値となった。この高い電気抵抗は、電極-有機薄膜間の接触抵抗に起因していると考えられ、実用化の際には熱電材料開発だけでなく、モジュールと

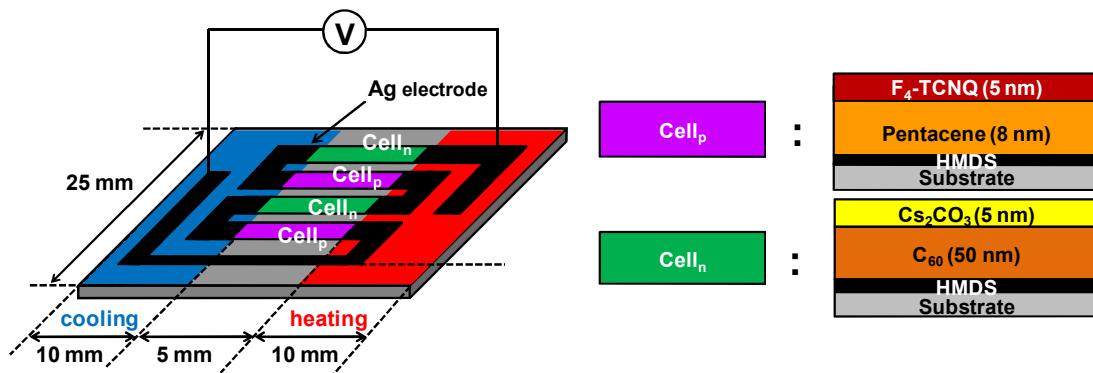
する際の電極材料選択といった新たな課題も浮き彫りとなった。導電性高分子などの p 型有機熱電材料や単結晶の n 型高性能有機熱電素子における報告はいくつかあるが、今回の P3HT/F₄-TCNQ、C₆₀/Cs₂CO₃ 热電素子は有機薄膜热電素子においては最高トップレベルのパワーファクターであることから、C₆₀ や積層構造を用いた手法は将来の有機熱電デバイスにおける有望な熱電材料の候補であると言える。



図①-(2B)-2-4-1.1 作製した有機熱電材料のデバイス構成

表①-(2B)-2-4-1.1 作製した有機熱電材料の熱電特性

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	P.F. [$\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]
P3HT/F ₄ -TCNQ	20	117	27.3
C ₆₀ /Cs ₂ CO ₃	8.6	-155	20.7



図①-(2B)-2-4-1.2 開発した p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

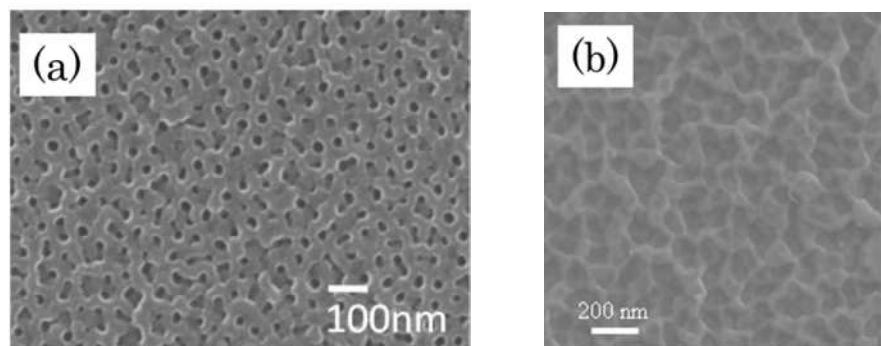
表①-(2B)-2-4-1.2 作製したモジュールの出力特性

Cell	Thermovoltage/ ΔT (mVK ⁻¹)	Resistance (MΩ)
p-type	0.18	1.1×10^6
n-type	0.09	2.5×10^5
p-n prototype	0.52	3.6×10^7

(2B)-2-4-2 無機熱電材料開発まとめ

無機熱電材料に関しては従来から広く知られている古典的な量子力学に基づき、電子の平均自由行程より長く、フォノンの平均自由行程より短い距離で孔が存在するポーラス構造の作製プロセスの検討を行った。汎用高分子や機能性高分子の成膜時に湿度のコントロールを行い構造を作製する方法やアルミナの二段階陽極酸化やブロックコポリマーのミクロ相分離を利用する手法などを検討した。その結果、陽極酸化や相分離を用いたプロセスにおいて孔径 100 nm 以下で均一な構造体の作製プロセスを確立した。また熱電薄膜の成膜方法に従来熱電材料の成膜に用いられてきたフラッショ蒸着法とより成膜時に高い出力を加えることができ、高い精度で厚みの制御が出来る真空アーク放電法を用いることで図②-(2B)-2-4-2.1 に示すナノ構造熱電材料を作製し、表①-(2B)-2-4-2.1 に示すような $ZT > 1$ を超える高性能な熱電薄膜の生成に成功した。当初の狙い通り、ナノ構造により 100 nm 以上のフォノンの弾道輸送を遮断することが出来たため大幅に熱伝導率を低減することが出来た。特にポーラスアルミナ上で作製した熱電材料は $ZT = 1.8$ 以上と Bi_2Te_3 系熱電材料の性能指数として世界トップレベルの性能を実現した。ポーラス基板にブロックコポリマーを用いた材料に関しては基板の大面積化に非常に有利であり熱電モジュールのフレキシブル化にもつながるという点で非常に有意義な成果だと言える。今回のナノ構造熱電材料をモジュール化につなげるために、ナノ構造熱電材料の厚膜化が可能なテンプレートフィルムの開発も行った。作製した BCP を極薄膜とし、エッチング用のマスクとして用い基板材料を直接酸素プラズマエッチングすることで、図①-(2B)-2-4-2.2 に示すような単一有機材料では作製困難なアスペクト比が 1 を超えるテンプレートフィルムの作製に成功した。この基板を利用して p,n-20 対からなるプロトタイプモジュールを作製した。図①-(2B)-2-4-2.3 に作製したモジュールの出力特性を図①-(2B)-2-4-2.4 に作製したモジ

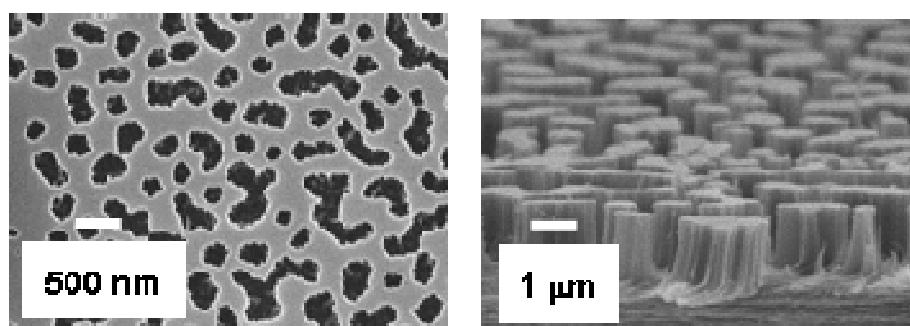
ュール写真を示す。ナノ構造を導入することでデバイス両端での温度差が大きくなり出力が最大 1.5 倍となった。作製したデバイスは写真のように曲げた状態でも発電することを確認しており、熱電材料や電極材料にクラックなど欠陥が生じることもなく、3 cm×10 cm 程度の大きさのデバイスで 0.8 V、1 mW とエネルギー・ハーベスティングなどのセンシング・ネットワークデバイスへ適用可能な出力を取り出すことが可能となった。



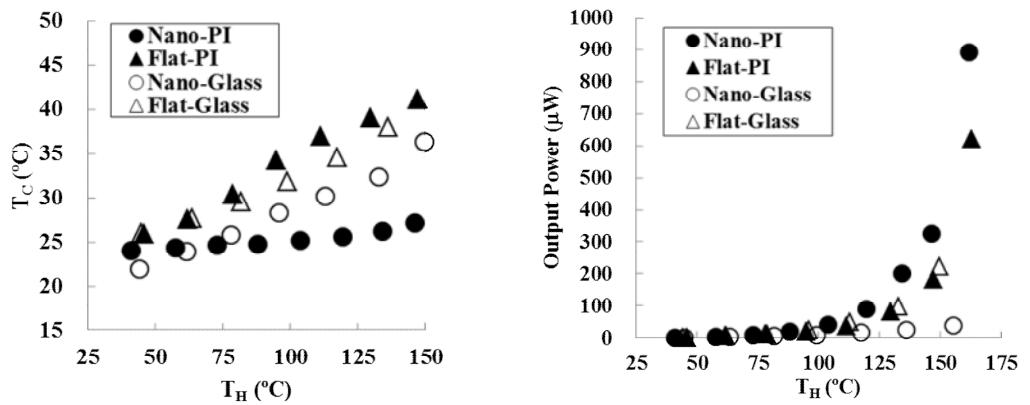
図①-(2B)-2-4-2.1 開発したナノ構造熱電薄膜の SEM 画像

表①-(2B)-2-4-1.2 作製した熱電薄膜の熱電特性

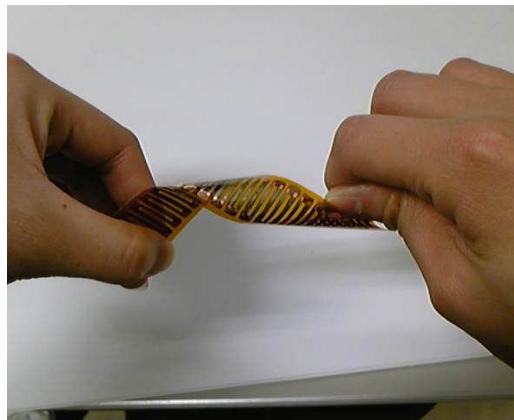
Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [W/(m·K)]	ZT (300K)
Bulk Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	840	212	1.5	0.8
Alumina-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	398	198	0.25	1.87
porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	240	220	0.26	1.34
Bulk Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	925	-177	1.6	0.6
porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	270	-200	0.22	1.47



図①-(2B)-2-4-2.2 開発した高アスペクト比テンプレートの SEM 画像



図①-(2B)-2-4-2.3 作製したフレキシブル熱電モジュールの出力特性



図①-(2B)-2-4-2.3 作製したフレキシブル熱電モジュールの写真

参考文献

- 1) D.M. Rowe: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (CRC Press, 1995).
- 2) M. Kishi et al.: Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, 301 (1999).
- 3) 日本熱電学会編, 热電変換技術の基礎と応用, (シーエムシー出版, 2011).
- 4) 梶川武信, 河本邦仁, 热電材料と製造プロセス技術, (サイエンス&テクノロジー社, 2012).
- 5) 梶川武信, 热電変換技術ハンドブック, (NTS, 2008).
- 6) 株式会社富士通研究所 H.P.より引用
- 7) R.Venkatasubramanian et al.: Nature **413**, 597 (2001).
- 8) T.C. Harman et al.: Science, **297**, 2229 (2002).
- 9) A.I. Hochbaum et al.: Nature, **451**, 163(2008).
- 10) K. Biswas et al. : Nature, **489**, 414(2012).
- 11) B. Poudel et al.: Science **320**, 634 (2008).
- 12) J. Tang et al. : Nano Letter, **10**, 4279(2010).
- 13) A. Yamamoto, H. Takazawa, and T. Ohta: Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, 428 (1999).
- 14) M.Kashiwagi et al. : Applied Physics Letters, 98, 023114 (2011).
- 15) Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy and A. G. MacDiarmid, J. Chem. Phys., Vol. **73**, 946 (1980)
- 16) Y. W. Park, Y. S. Lee, C. Park, L. W. Shacklette and R. H. Baughman, Solid State Commun., Vol. **63**, 1063 (1987)
- 17) K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Nakanishi, H. Oikawa and Y. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **48**, 071501 (2009)
- 18) K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, and K. Miyazaki, Appl. Phys. Lett., **96**, 253304 (2010)
- 19) B. Francois, Nature, **369**, 387(1994)
- 20) M. Hernandez-Guerrero, European Polymer Journal, **41**, 2264(2005)
- 21) M. Park, Langmuir, **22**, 4594 (2006)
- 22) E. Bormashenko, Macromol. Mater. Eng., **293**, 872 (2008)
- 23) O. Gendelman, Chem. Phys., **208**, 702 (2007)
- 24) N. Taketoshi, T. Baba, E. Schaub, and A. Ono, Rev. Sci. Inst., **74**, 5226 (2003)
- 25) N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono, Rev. Sci. Inst., **76**, 094903 (2005)

- 26) W. K. Liebmann and E. A. Miller, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2653 (1963)
- 27) G. Chen, C. L. Tien, X. Wu, and J. S. Smith, *J. Heat Trans.*, **116**, 325 (1994)
- 28) M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Thin Solid Films.*, **516**, 6336 (2008)
- 29) I. H. Kim, *Mater. Lett.*, **44**, 75 (2000)
- 30) D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B*, **46**, 6131 (1992)
- 31) B.-L. Huang and M. Kaviani, *Phys. Rev. B*, **77**, 125209 (2008)
- 32) J. Callaway, *Phys. Rev.*, **113**, 1046 (1959)
- 33) C. Dames and G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **95**, 682 (2004)
- 34) 田中三郎, 高尻雅之, 宮崎康次, 熱物性, **24**, 94 (2010)
- 35) A. Majumdar, *Science* **303**, 777 (2004).
- 36) T. Hirai, et al., *Adv. Mater.* **29**, 1 (2009).
- 37) I. H. Kim, *Mater. Lett.* **44**, 75 (2000).
- 38) M. Takashiri et al., *J. Alloy & Compd.* **490**, L44 (2010).
- 39) 阿川義昭、宋 顕一郎、齋藤敦史、山口広一ほか、 *ULVAC TECHNICAL JOURNAL* **65** (2006).
- 40) J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 1, 3rd ed. 440 ,(1904).
- 41) Oun-Ho Park et al. *Adv.mater.*, 2008, 20, 738.
- 42) T.C. Harman, *J. Appl. Phys.* **29**,1373,(1958).
- 43) G.Chen, C. L. Tien, X. Wu, and J.S. Smith, *J. Heat Trans.* **116**, 325,(1994).

(2B)-3 赤外共鳴アンテナの実証

(2B)-3-1 はじめに

赤外線センサは、車載用のナイトビジョンなどに使用されているが、現状、基板に InSb 等の半導体化合物を使用しており、非常に高価である（車載用で 10～20 万円）。もし、半導体化合物に代わり、シリコンを基板とすることが出来れば、非常に安価（30 千円）な製品が出来る可能性がある。現状、車載用のナイトビジョンは高級車のみに搭載されているためグローバル市場は 140 億円程度であるが、全ての自動車の 30% に搭載されると 50 倍程度（7000 億円）の市場が期待できる。また、安価による普及の増大は、事故率の高い雨天時（晴天時の約 5 倍）の事故大幅軽減にも期待できる。

シリコンを基板とした赤外線センサを実現するためには、2 つの課題がある。すなわち、いかに効率よく赤外光を吸収させるか、いかに効率良く赤外光を電流に変換するか、の 2 つである。シリコンのハンドギャップは赤外光のそれより大きいため、赤外光はシリコンを透過してしまう。そこで、赤外光を吸収させるためのアンテナ機能と、赤外光を電流に変換する光電変換機能を、シリコン基板上で実現することが課題となる。

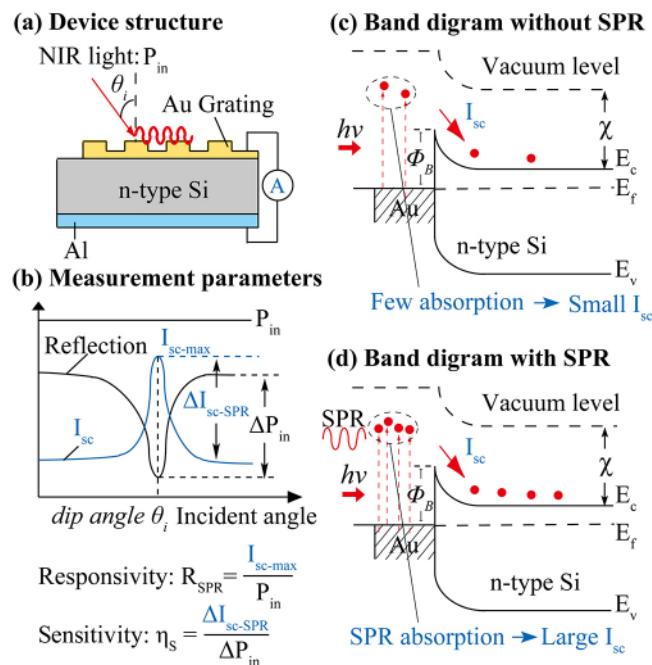
これらの課題を踏まえて有機高次構造形成プロセス技術—ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成の成果である有機半導体ナノピラーを、赤外光を吸収するアンテナ機能を発現する“赤外共鳴アンテナ”構造として、活用する。この有機半導体ナノピラーは、プロジェクト目標である直径 $\phi 50\text{nm}$ 、間隔 100nm 、を大幅に上回る世界最小、かつ最高密度の自己組織化ナノピラー構造（直径 $\phi 30\text{nm}$ 、間隔 50nm 以下、長さ $100\text{nm} \sim 1000\text{ nm}$ ）である。

本報告では、まずトップダウン的な手法として回折格子とプラズモン共鳴を用いたアンテナ機能と、金膜とシリコン接合によるショットキバリアダイオードを用いた光電変換機能を実現したデバイスについて報告する。次に、自己組織化ナノピラー構造とシリコン基板を用い、プラズモン共鳴によるアンテナ機能と、ショットキバリアによる光電変換機能を実現したデバイスについて報告する。さらにデバイスの産業化を念頭に置いた、アレイ化したデバイスの評価結果について報告する。

(2B)-3-2 取り組み内容

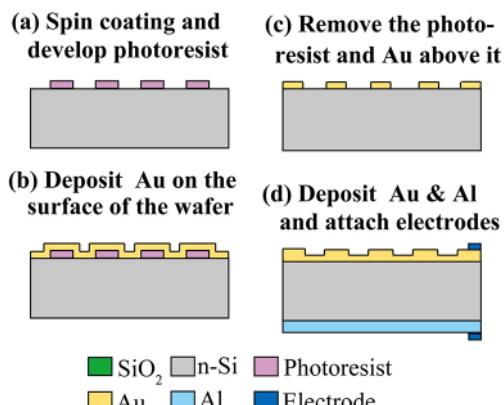
(2B)-3-2-1 基礎光学設計と、トップダウン等の試作評価

シリコンのバンドギャップ E_c-E_v は近赤外の光エネルギー $h\nu$ より大きいため、シリコンフォトダイオードでは通常、近赤外光は検出できない。しかし、ショットキー接合を用いれば、バンドギャップ以下エネルギーを持つ波長の光を検出可能である。これは、金/シリコン界面には 0.7eV 程度（波長 1.77μm に相当）のショットキーバリアが形成されるためである。そこで金/シリコンのショットキーを利用し、SPR 金属表面構造を用いた近赤外光ディテクタを試作し、機能検証を行った。構造は図①-(2B)-3-2-1.1 (a) 示すように、n-type シリコン基板の上に金膜を成膜した構造である。金膜に 3μm 程度のピッチの回折格子を作っている。入射光が共鳴条件で金回折格子に入射すると SPR（表面プラズモン共鳴）により入射光がほぼ吸収される。吸収された光は金内部の自由電子を励起する。前述したように、近赤外の光によって電子が得るエネルギーは、ショットキーバリア Φ_B よりも十分高くなるので、ショットキー界面に入射した電子はバリアを越え、光電流が流れる（図①-(2B)-3-2-1.1 (c)、(d)）。図①-(2B)-3-2-1.1 (b) のように、金回折格子面からの反射光が極小、つまり吸収が生じているときに、短絡電流 I_{sc} がピーク値を示すような応答が得られる。



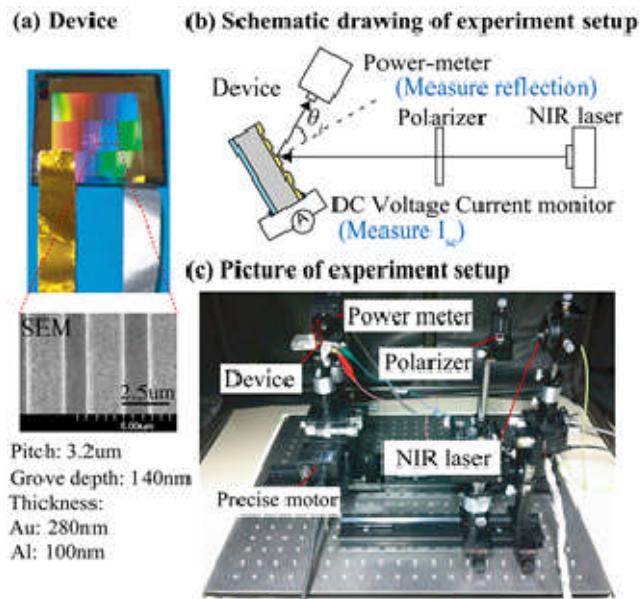
図①-(2B)-3-2-1.1 光検出原理

デバイス製作方法を図①-(2B)-3-2-1.2 に示す。金属回折格子を作るために、まず n-type シリコン基板上にレジストでラインアンドスペースパターンをつくる。そのパターン上に、直接金を蒸着する。リフトオフ法により、レジスト上に成膜された金を除去する。さらに、この上に金を蒸着することで、n-type シリコン基板上にラインアンドスペースの金回折格子構造が形成できる。シリコン基板下部にアルミ膜を製膜し、カソード電極とする。金膜上面をアノード電極として以下の実験では短絡電流の計測を行った。



図①-(2B)-3-2.2 製作方法

製作したデバイスの写真を図①-(2B)-3-2-1.3(a)に示す。虹色の光が観察される部分が金回折格子を構成した部分である。SEM 画像で観察したところ、金回折格子が問題なく形成できていることが確認できた。デバイスの格子ピッチは 3.2μm であり、金の下地膜の厚さは 140nm、格子部分の高さは 140nm である。このデバイスを図①-(2B)-3-2-1.3(b)に示す SPR 計測系に組み込み、波長 1500nm 近傍の近赤外光の TM(Transverse magnetic)波を、入射角度を変えながらデバイスに照射し、反射光強度と短絡電流 Isc を同時に計測した (図①-(2B)-3-2-1.3(b), (c))。

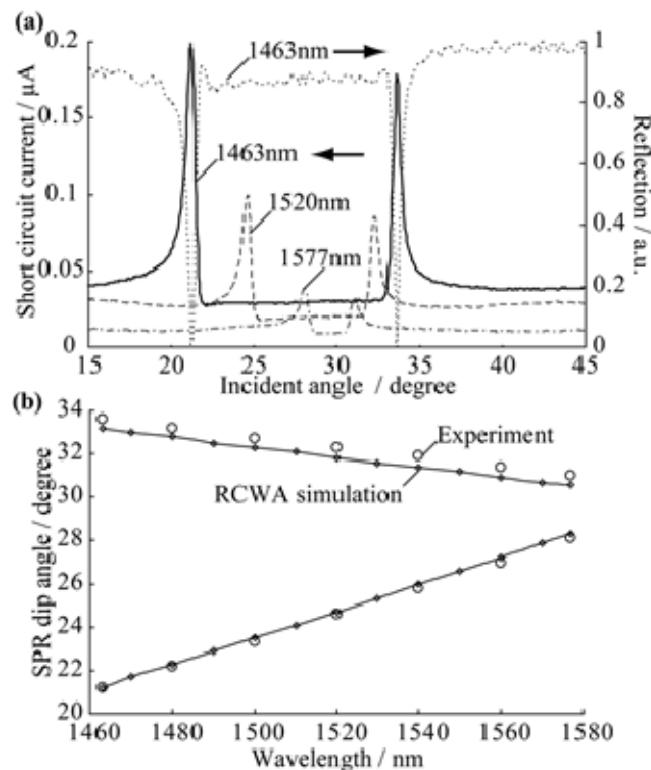


図①-(2B)-3-2-1.3 デバイスの写真と実験セットアップ

図①-(2B)-3-2-1.3.4 (a)にその結果を示す。横軸が入射角度であり、縦軸が短絡電流 I_{sc} と反射率である。たとえば、グラフ中 1463nm と書かれている実線と点線のグラフは、それぞれ波長 1463nm の近赤外光が照射されたときの短絡電流と反射率に対応する。反射光のグラフを見ると、 21° と 34.5° 近辺にディップ状に反射率が急激に減少している場所が存在する。この角度において、入射光が SPR により吸収されていることを意味する (SPR 角)。このとき、短絡電流のグラフを見ると、二つの SPR 角の両者において I_{sc} が極大値を示していることが明瞭にわかる。このディップが SPR 起因であることは、シミュレーションによつても確認された。図 ①-(2B)-3-2-1.4(b)は RCWA (Regorous Coupled Wave Analysis) による計算結果であるが、横軸が入射波長、縦軸を SPR 角としてプロットした。実験値と計算結果には非常に整合的であり、SPR 起因であることが裏付けられた。以上の結果から、SPR による入射光の吸収と、それによって励起された自由電子をショットキーダイオードで検出する、提案した近赤外検出方法が有効に機能していることがわかる。

次に、提案する近赤外ディテクタの性能を決定するポイントと、構造改善による機能向上について述べる。本センサの性能評価指標として、Responsivity を用いる。Responsivity はセンサ面に対して入射した単位時間あたりのエネルギーに対して、どの程度の短絡電流 I_{sc} が発生するかによって定義され、A/W の単位で表示される。Responsivity が光検出に関与する各ステップの効率の積により決定されるならば、

本センサの場合には SPR 効率と Sensitivity の積によって決定される。SPR 効率は入射した光をどの程度 SPR により吸収したかを示すエネルギー吸収率であり、Sensitivity はセンサ面に吸収されたフォトンのうち、どの程度がショットキー界面で電流に変換されたかを示す指標である。SPR 効率は図①-(2B)-3-2-1.1(b)を用いれば、 $(Pin - \Delta P)/Pin$ で定義される。Pin 入射エネルギーである。一方、Sensitivity η_s は $\eta_s = \Delta Isc-SPR / \Delta P$ で定義される量である。以下では、この二つの量における機能改善について述べる。



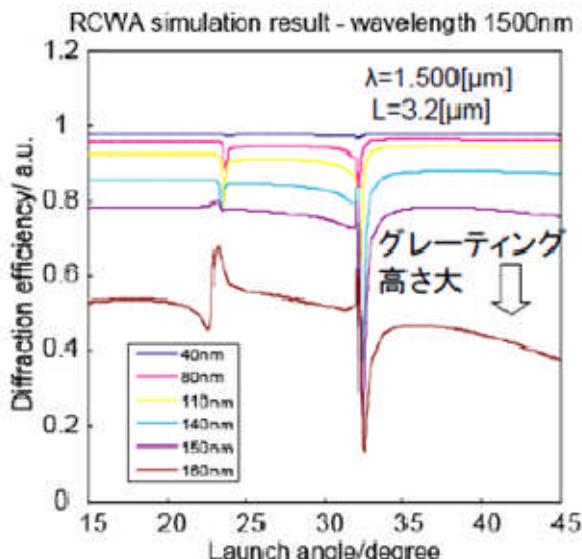
図①-(2B)-3-2-1.4 SPR と Isc の同時計測

① グレーティング形状による SPR 効率向上

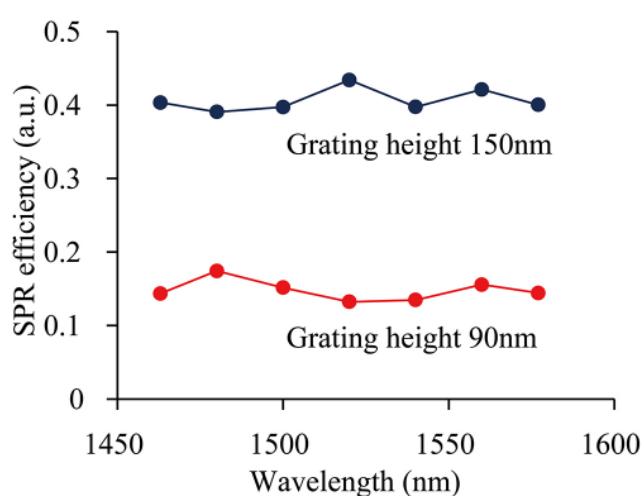
SPR 効率を向上する上で回折格子の高さに注目して解析と実験を行った。格子高さは凸部の突起部の高さで定義する。入射波長を 1500nm に固定し、回折格子のピッチを 3.2 μm としたときに、格子の高さをパラメータとして振ったときの RCWA シミュレーション結果を図①-(2B)-3-2-1.5 に示す。横軸は入射角度を意味し、縦軸の Diffraction efficiency が反射率を示す。異なる色の線は格子高さに対応している。格子高さによる SPR ディップの深さの変化は顕著であり、40nm の高さの場合にはほとんど SPR ディップは観察されないが、格子が高くなるにつれてデ

イップはより明瞭になり、150nm の格子高さで SPR 効率が最大になることが確認できた。

この知見を実験的に確認するために、90nm と 150nm の高さの回折格子を試作し、SPR 効率の比較を行った。図①-(2B)-3-2-1.6 に横軸が入射光の波長で縦軸が SPR 効率である。二つの格子それぞれにおいて、波長に関係なく SPR 効率がほぼ一定の値を示すことが見て取れる。このとき、格子高さが 90nm のときの SPR 効率は 0.14 だが、格子高さ 150nm の場合の SPR 効率は 0.42 であった。格子高さ 90nm は、本デバイスデザインの試作スタート時に採用していた値であるため、回折格子高さの改善により SPR 効率は約 3 倍向上したことになる。



図①-(2B)-3-2-1.5 格子高さと SPR 効率の関係



図①-(2B)-3-2-1.6 格子高さによる SPR 効率向上

② レジストテンプレート法からリフトオフ法への製作方法変更、および下地金膜厚の薄膜化による Sensitivity 向上

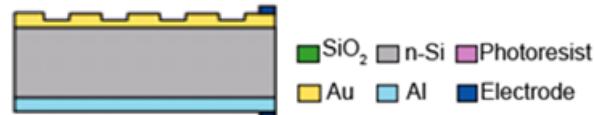
Sensitivity η s 向上のための方法として、二つの構造改善に取り組んだ。一つ目は、金回折格子の製作手法の改善であり、もう一つは金回折格子の下地金膜厚さの改善である。本節の冒頭で説明した回折格子構造は、すべて金で構成された構造であるが、課題開始当初は図①-(2B)-3-2-1.7(a)に示すように、レジストによるラインアンドスペース上に金を蒸着した構造であった。この構造は、レジスト上に金を一度蒸着することで製作可能であるため採用したものであるが、レジストは絶縁体であり、電子注入時の抵抗となり、短絡電流 I_{sc} が低下することが懸念された。そこで、リフトオフ法を用いて、回折格子部分を全て金にすることで、金/シリコン界面における抵抗の低減を目指した。下地膜厚 150nm、回折格子高さ 90nm の条件のリフトオフ法のデバイスで計測を行ったところ、レジストテンプレート法と比較して η s は約 14 倍の 0.0539mA/W となり、飛躍的な増大が得られた。

Sensitivity η s 向上のための方法として、二つの構造改善に取り組んだ。一つ目は、金回折格子の製作手法の改善であり、もう一つは金回折格子の下地金膜厚さの改善である。本節の冒頭で説明した回折格子構造は、すべて金で構成された構造であるが、課題開始当初は図①-(2B)-3-2-1.7 (a)に示すように、レジストによるラインアンドスペース上に金を蒸着した構造であった。この構造は、レジスト上に金を一度蒸着することで製作可能であるため採用したものであるが、レジストは絶縁体であり、電子注入時の抵抗となり、短絡電流 I_{sc} が低下することが懸念された。そこで、リフトオフ法を用いて、回折格子部分を全て金にすることで、金/シリコン界面における抵抗の低減を目指した。下地膜厚 150nm、回折格子高さ 90nm の条件のリフトオフ法のデバイスで計測を行ったところ、レジストテンプレート法と比較して η s は約 14 倍の 0.0539mA/W となり、飛躍的な増大が得られた。

(a) レジストテンプレート法

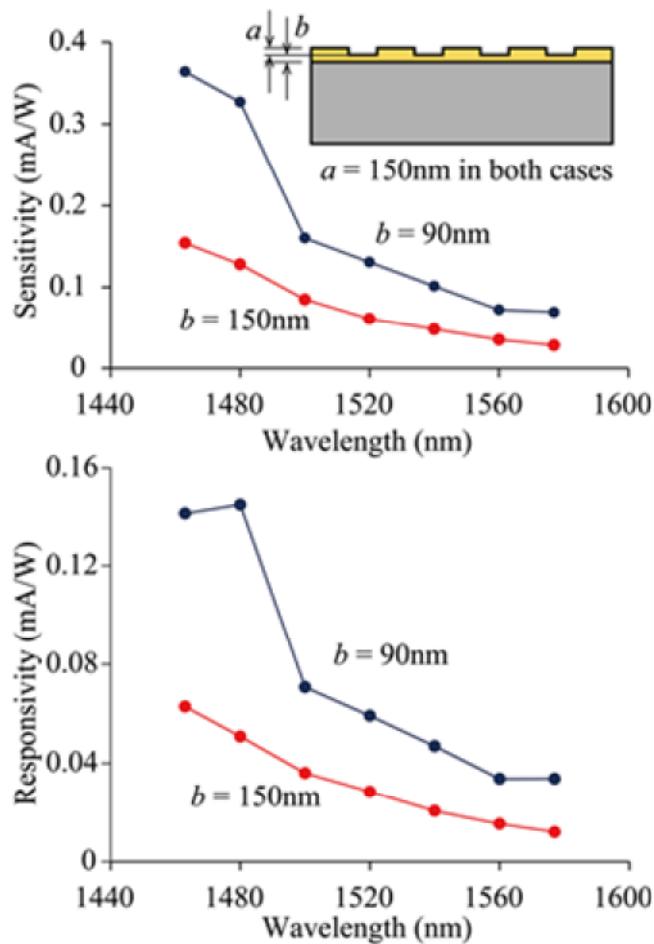


(b) リフトオフ法



図①-(2B)-3-2-1.7 回折格子製作方法の変更

次に、リフトオフ法における Sensitivity η s 向上をはかった。一般的に、シリサイドなどを用いた光検出デバイスでは、ショットキーを構成する金属膜の膜厚を薄くする方法が採用されている。これは、金属膜を薄膜にすることで、ショットキー界面に飛び込む電子が高い運動量を持ちうるため、ショットキーバリアを飛び越える確率が増大し、結果的に Sensitivity が向上するためである。この効果の提案センサにおける適用可能性を調べるために、格子高さ a は 150nm で一定とし、下地金膜の厚さ b を 150nm と 90nm の 2 パターンを用いて Sensitivity η s を比較した（図①-(2B)-3-2-1.8 上参照）。図①-(2B)-3-2-1.8 (a)に横軸波長、縦軸 Sensitivity η s を示す。すべての波長において、 $b=90\text{nm}$ の Sensitivity が上回っていることがわかる。増大幅は、約 3 倍程度であった。なお、グラフが波長に対して右肩下がりとなるのは、光の量子エネルギーが長波長側に行くほど小さくなるため、ショットキーのバリア高さと比較したときに、エネルギーの上回り幅も小さくなり、バリアを越えられる電子の確率が減少するためと考えられる。最後にセンサのトータルの性能指標である Responsivity を比較すると（図①-(2B)-3-2-1.8(b)）、ここでもおよそ三倍の向上が見られることが分かった。



図①-(2B)-3-2-1.8 下地厚さ変更による Sensitivity、Responsivity 向上

以上のように、Responsivity を向上する上で重要なと考えられる SPR 効率と Sensitivity の向上を構造のレベルで改善をはかった。これらの措置により、プロジェクトスタート時にレジストテンプレート法で製作したセンサでは 0.00320mA/W であった Responsivity が、これらの措置により 0.141mA/W へと約 2 柄向上した（波長 1460nm で比較）。これにより、回折格子型の SPR 式近赤外ディテクタの基本性能評価は完了したと考え、以下の章で述べるデバイス产业化評価と有機半導体ピラーを用いたデバイスの評価へと移る。なお、さらなる機能向上のためには、適切な材料の選択、バイアス電圧の印加や、これらの構造の更なる最適化などにより実現が可能と考えられる。

(2B)-3-2-2 ナノピラー構造の作製検討

a. はじめに

これまで、基板の表面エネルギー制御及びナノマーキング形成技術により、直径 $\phi 50\text{ nm}$ 、間隔 100 nm 、を大幅に上回る世界最小、かつ最高密度の有機半導体ナノピラー（直径 $\phi 30\text{ nm}$ 、間隔 50 nm 以下、長さ $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ）の自己組織化ナノ構造形成に成功した。この成果を公表した研究論文は、学会誌から 2011 年第一四半期に最も注目された論文トップ 10 にも選出される世界的にも注目される研究成果となった。そこで本章では、実用デバイスへの応用展開をさらに進めるため、表面プラズモン共鳴現象を利用した高感度赤外線共鳴アンテナ実現を目指し、直径、高さ、間隔を高度に制御した有機半導体ナノピラーの作製技術の開発実験を行った。

b. これまでの作製プロセスを活用した高制御ナノピラーの作製及び制御

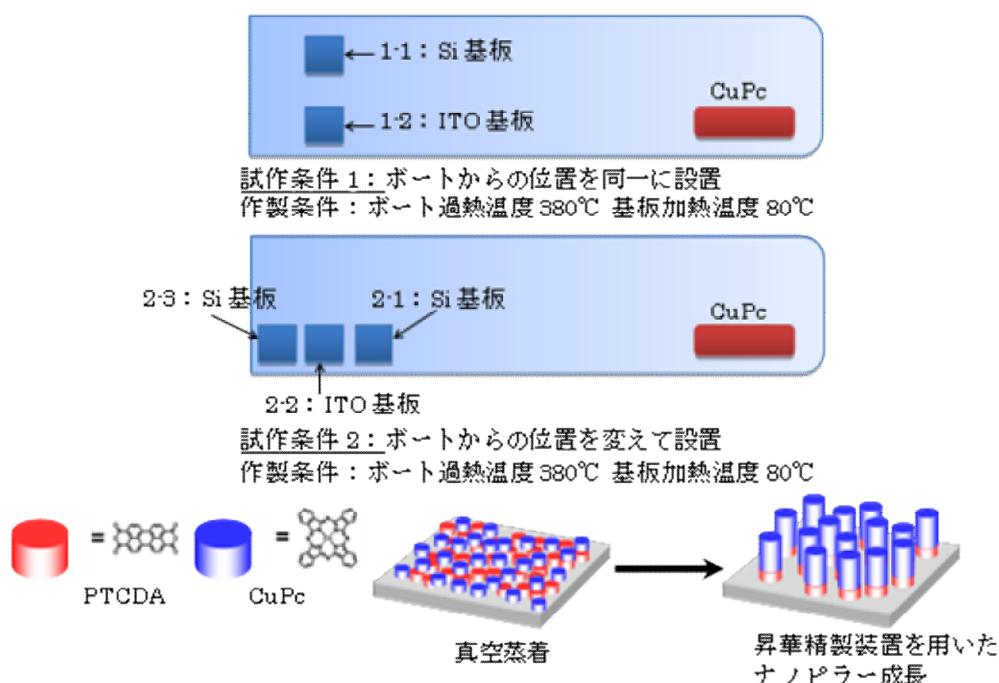
光学シミュレーションの結果、ナノピラーの形状は、直径 $\phi 100\text{ nm}$ 程度、高さ $50\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ のピラーが直立した構造で有り、ブロードな波長域に対応するためにランダム配置、電極接触面の確保のために“粗”であるナノピラー構造体が、赤外線共鳴センターへの適用のため必要な条件である。そこで、これまでの成果を活用し、ナノピラー材料には、perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) を種結晶とし、copper phthalocyanine (CuPc) を PTCDA 上へ成長させるピラー材料として用いた。高制御性ナノピラー作製には、昇華精製装置及び温度可変真空蒸着装置を用いた。

ア. 昇華精製装置を用いた有機半導体ナノピラーの作製及び制御

平滑面を有するシリコン基板および平均自乗粗さが 1.0 nm 程度の indium-thin oxide (ITO) 電極基板をナノピラー成長用基板に用いた。これらの基板をウェット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O₃ クリーニングを行った。種結晶用材料として PTCDA を 3 nm 、ナノピラー作製用材料として CuPc を 3 nm 室温で基板上へ真空蒸着した。一度大気中へ取り出し、昇華精製装置に CuPc と共に石英管へ仕込み、CuPc の加熱温度を 380°C 、基板の仕込み位置の温度を 80°C になるように制御し、ナノピラーを成長させた。

昇華精製装置を用いたナノピラー成長装置・成長条件の概略図を図①-(2B)-3-2-2.1 に示した。本実験において、試作条件 1 では、Si 基板と ITO 基板

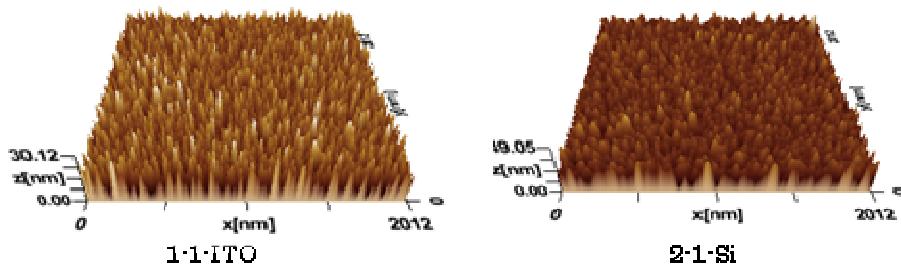
とで最大高低差（ナノピラー高さ）に差異が観察され、ITO 基板の方が 5 nm 程度高く成長することが明らかとなった。さらに、試作条件 2 では、原料である CuPc に近い方が、より成長速度は速くなる傾向があった。どちらの試作条件においても要求を満たすナノピラーを作製できず、ナノピラー間の粗密の制御は不可能であったものの、基板種類や原材料から基板の設置位置を制御することによりナノピラーの成長を制御できることが分かった。本試作条件で作製したナノピラーの形状を表①-(2B)-3-2-2.1 にまとめ、試作条件 1-1 及び 2-1 でのナノピラーの AFM 像を図①-(2B)-3-2-2.2 に示した。



図①-(2B)-3-2-2.1 昇華精製装置を用いたナノピラー成長装置・成長条件の概略図

表①-(2B)-3-2-2.1 昇華精製法を用いたナノピラーの形状

	試作条件	表面粗さ (Ra)	最大高低差 (Rz)
試作 1	1-1-ITO	2.5	34
	1-2-Si	3.4	29
試作 2	2-1-Si	4.3	49
	2-2-ITO	4.2	46
	2-3-Si	4.1	34

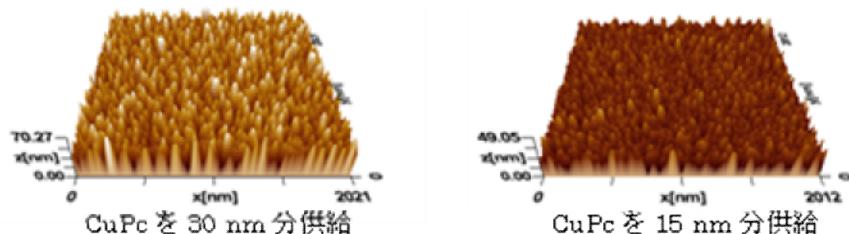


図①-(2B)-3-2-2.2 昇華精製装置を用いたナノピラーAFM像

イ. 温度可変真空蒸着装置を用いたナノピラーの作製及び制御

平滑面を有するシリコン基板をウェット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O₃クリーニングを行った。種結晶用材料としてPTCDAを3 nm、ナノピラー作製用材料としてCuPcを3 nm室温で基板上へ真空蒸着した。さらに同一真空中で基板温度を80°Cに設定し、CuPcをさらに30 nmまたは15 nm成膜することによって、ナノピラーを成長させた。原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、形状を観察した。

前項では、昇華精製法を用いてナノピラーの育成を行ったが、CuPcの仕込み量や基板の位置に対して非常に敏感で有り、高度な制御は困難であった。しかし、真空蒸着法は、オングストローム単位の分解能を示す水晶振動子を用いた膜厚計が装備されており、ナノピラー成長材料の基板への供給量を厳密に制御できる可能性がある。そこで、真空蒸着法を用いて、ナノピラーの作製を行った。図①-(2B)-3-2-2.3に示した様に、後工程において、CuPcの蒸着量を多くするとナノピラーの高さを制御することが可能であることが分かった。表①-(2B)-3-2-2.2に真空蒸着法で作製したナノピラーの形状をまとめた。しかし、本プロセスにおいても、ナノピラーは密集して成長することから、ナノピラー密度を粗にする開発研究が必要である事が分かった。



図①-(2B)-3-2-2.3 温度可変真空蒸着装置を用いて作製したナノピラーAFM像

表①-(2B)-3-2-2.2 溫度可変真空蒸着法を用いたナノピラーの形状

CuPc 膜厚	ピラー経 (nm)	ピラー高さ (nm)	最大高低差 (nm)
15	94	25	37
30	120	38	46

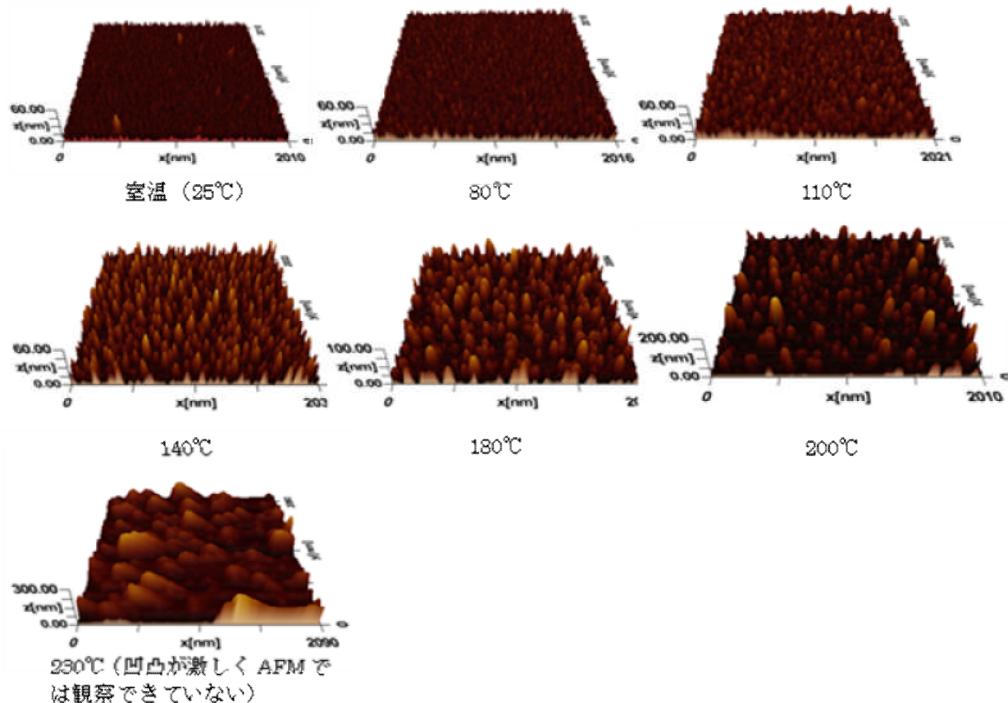
ウ. 有機半導体ナノピラー高制御作製プロセスの開発

これまでの成果は、最小かつ細密なナノピラーの育成方法であったため、本手法を展開し、高度に制御したナノピラーを作製するためには、ナノピラーをさらに高くすること、および、ナノピラー間隔を広くする（粗にする）ことが課題として残っていた。さらに、赤外線共鳴アンテナヘナノピラーを応用する場合、これまで取り組んできたように、ナノピラーを形成する有機半導体界面がデバイスとして動作することはなく、ナノ構造テンプレートとして働けば良い。そこで、ナノピラー作製を大気圧の窒素雰囲気中で加熱することによって、ナノピラーの成長を制御できないか検討を行った。

平滑面を有するシリコン基板をウエット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O3 クリーニングを行った。種結晶用材料として PTCDA を 3 nm、ナノピラー作製用材料として CuPc を 3 nm または 5 nm 室温で基板上へ真空蒸着した。クローブボックス中で、80°C～230°Cまでホットプレートを加熱し、成膜基板 1 時間加熱した。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて形状を観察した。

窒素雰囲気中の加熱温度を、80°C、110°C、140°C、180°C、200°C、230°C に制御して作製したナノピラーの AFM 像を図①-(2B)-3-2-2.4 に示した。対照サンプルとして、室温のまま放置したサンプルも合わせて示した。その結果、図に示した様に、温度の上昇と共にナノピラ一直径、ナノピラー高さが増加することが分かり、230°Cの条件では、AFM で観察できないほどナノピラー凹凸が激しくなった。さらに、ナノピラー間隔も加熱温度の増加と共に大きくなっていくことが分かり、高温であるほど、ナノピラーは粗に制御可能であることが分かった。図①-(2B)-3-2-2.5 及び表①-(2B)-3-2-2.3 に示した様に、ナノピラ一直径が 100 nm、ナノピラー高さが 50 nm～200 nm に制御できる範囲として、基板加熱温度は 180°C～200°C の範囲にあることが分かった。また、参考サンプルとした室温放置した基板でも、ナノピラー高さは 15 nm 程度有り、最大高さとして 30 nm 程度のナノピラーが成長していた。これは、CuPc は結晶性が高いために、膜厚として薄い領域では、海島構造を取りやすいためと考えられる。その基板を加熱することにより、ナノピラーが成長していくことから、大気圧下においても、加熱することによって付着した分子が再

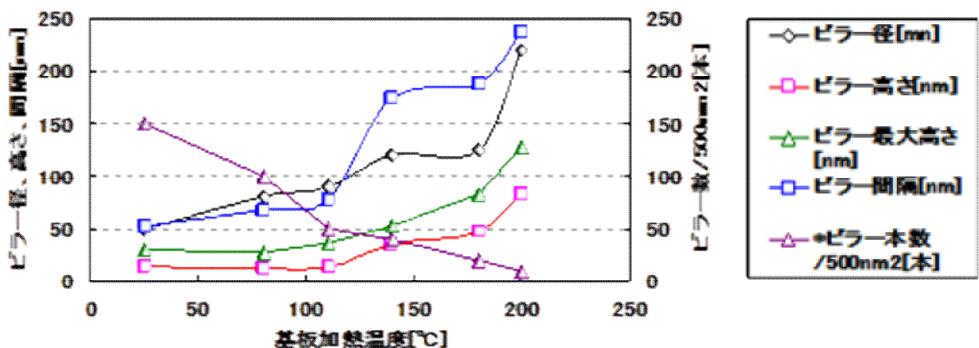
度動くことが可能となり、ピラーの成長が引き起こされたと考えられる。次に、図①-(2B)-3-2-2.6 に示した様に、5 nmCuPc を成膜した基板では、3 nm よりもナノピラー高さが高くなっていることから、CuPc の供給量と基板加熱温度で精密にナノピラー形状を制御できることが示された。本手法では、真空蒸着法を用いて精密に材料供給量を制御可能で有り、大気圧下で加熱温度を設定できることから、高い制御性があり、目的の形状のナノピラーを作製できる手法である。



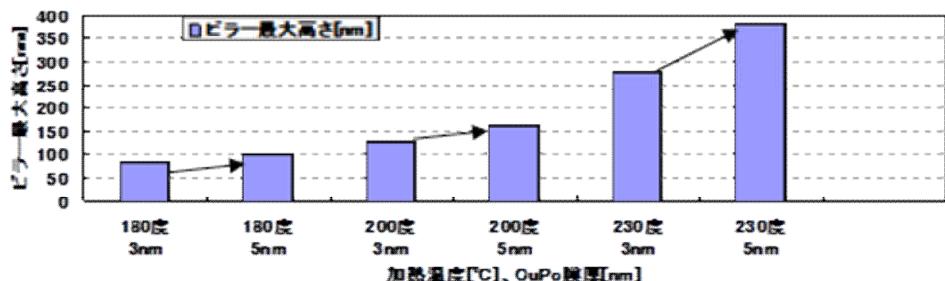
図①-(2B)-3-2-2.4 CuPc を 3 nm 成膜したナノピラーの加熱温度による AFM 像

表①-(2B)-3-2-2.3 ナノピラーの加熱基板温度依存性

	ピラー径 [nm]	ピラー高さ [nm]	ピラー最大高さ [nm]	ピラーサンク [nm]	*ピラー本数 / 500 nm ² [本]
基板温度 °C	25	50	15	30	150
	80	80	13	28	100
	110	90	14	36	50
	140	120	35	53	40
	180	125	47	83	20
	200	220	83	128	10
	230			(参考値) 280	



図①-(2B)-3-2-2.5 ナノピラー形状の加熱基板温度依存性



図①-(2B)-3-2-2.6 ナノピラー高さの材料供給量、基板加熱温度依存性

二. まとめ

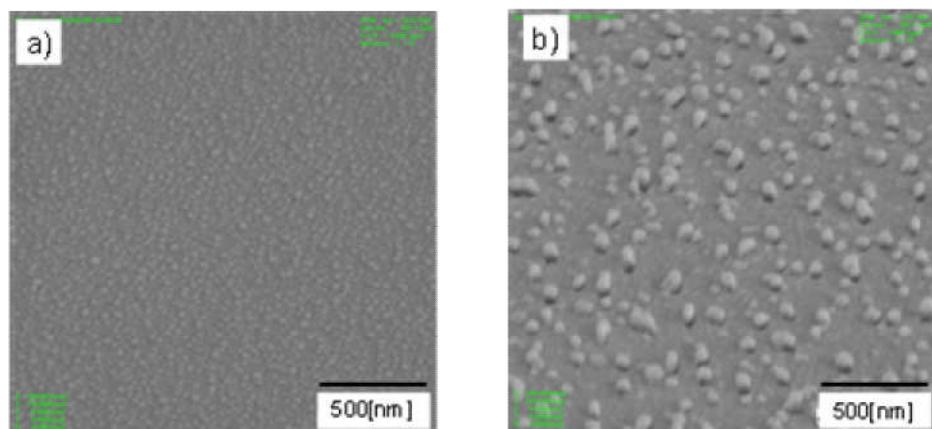
基板の表面エネルギー制御及びナノマーキング形成技術により、赤外線共鳴センサへの応用を目指して、ナノピラー形状の高度な制御を行った。当初、世界最小、かつ最高密度の有機半導体ナノピラーの自己組織化ナノ構造形成に成功した手法を用いて検討を進めたが、センサに必要な“粗”の状態を実現できなかった。しかし、基板状へのナノマーキングと、材料供給のみを真空プロセス中で行い、真空から取り出して窒素雰囲気中で加熱する非常に簡便な手法で、ナノピラー形状を精密に制御可能であることを明らかにした。本手法は、真空中での加熱制御プロセス等が不要で有り、コストおよびスループットの観点からも適した手法である。この取り組みにより、ナノピラー構造形成プロセスの精密制御の手法の明確化ができた。本成果は、プロジェクトが目指す有機・無機材料の融合、トップダウンとボトムアッププロセスの融合において、プロジェクト開始時には想定していなかった革新的な赤外共鳴アンテナを有するセンサ技術への適用の可能性が検討できることから、プロジェクト成果の幅広い産業分野への今後の展開が望める。

c. ナノピラー構造を用いたセンサーデバイスの評価

作製されたn型シリコン基板上のナノピラー構造を用いて、金属・半導体接合（ショットキー接合）型ダイオードを作製し、評価を行った。評価項目としては、デバイスの表面及び断面観察/電流電圧特性/分光感度特性/デバイス構造を反映したシミュレーションの4点である。以下、各々の項目について結果を示す。

ア. デバイスの表面及び断面観察

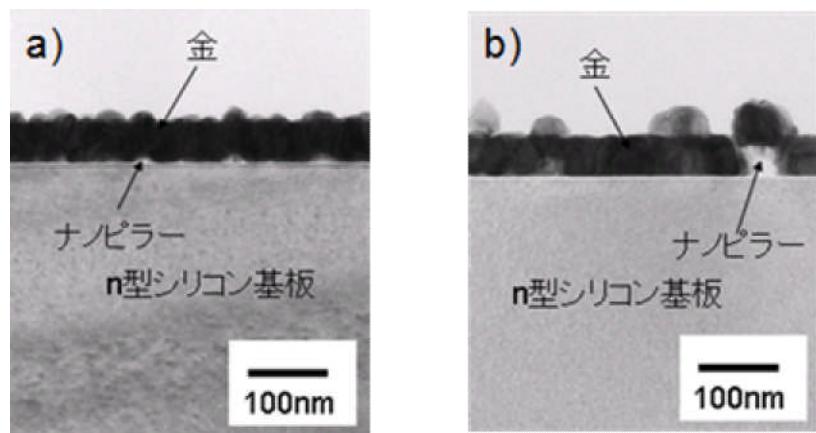
ナノピラー構造上に、真空蒸着装置にて金を 50[nm]蒸着し、その表面及び断面を走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察を行った。観察を行ったサンプルは、真空蒸着法で作製したものであり、a)基板加熱温度が 110[°C] b) 基板加熱温度が 200[°C] であった。これらの SEM 像について、図①-(2B)-3-2-2.7 に示す。



図①-(2B)-3-2-2.7 ナノピラー構造の SEM 像（金蒸着後） a)基板加熱温度が 110[°C]、
b)基板加熱温度が 200[°C]

デバイス a)と b)とを比較すると、ピラーが基板温度により成長していることが分かる。これらのピラーについて、基板に対する配向性を確認するためには、これらのサンプルの TEM 像を取得した。これを図①-(2B)-3-2-2.8 に示す。デバイス b)にて、ピラーがシリコン基板に対し、上方向に配向していることを確認できた。また、注目すべきは、図①-(2B)-3-2-2.8 にて、いずれのサンプルに於いても、金とシリコン基板との界面に、8~10 ナノメートル程度の層（有機半導体）が確認されることである。

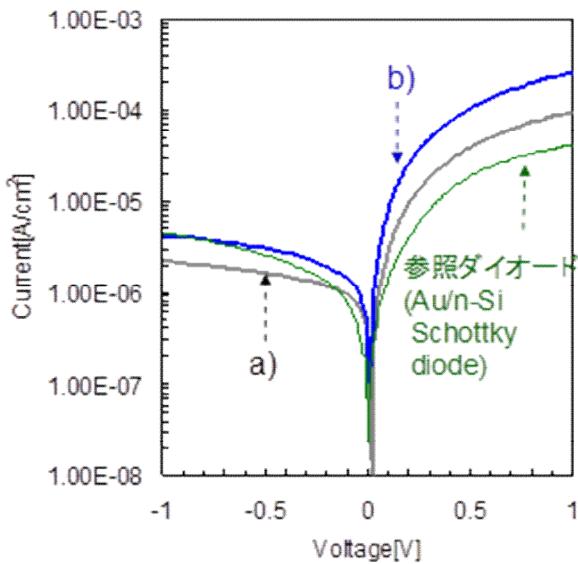
これは、金とシリコン基板との接触を確認できないことを意味している。つまり、作製したダイオードの電流経路は、金膜から直接シリコン基板を経る経路ではなく、シリコン基板よりピラー材料である有機半導体を経由し、シリコン基板へと流れる経路であると考えられる。この経路を経ることで、ダイオード動作が実現できるかどうか知る必要がある。そこで、このデバイスについて、電流・電圧特性を取得し、その特性から、ダイオードの特性を把握した。これについて、次項に示す。



図①-(2B)-3-2-2.8 ナノピラー構造の TEM 像（金蒸着後）、a)基板加熱温度が 110[°C] b)基板加熱温度が 200[°C]

イ. 電流電圧特性の評価

先項で観察したデバイスについて、金膜を正極、n 型シリコン基板側を負極にとり、電流・電圧特性を取得した。尚、n 型シリコン基板側については、オーミックコンタクトを取るために、アルミニウムを蒸着している。この結果について、図①-(2B)-3-2-2.9 に示す。図①-(2B)-3-2-2.9 では、参照用のデバイスとして、ピラー構造のない金・n 型シリコン接合ダイオード（金膜の厚さは 50nm）の結果についても示す。



図①-(2B)-3-2-2.9 ナノピラー構造を持つダイオードの電流・電圧特性、a)基板加熱温度が 110[°C]、b)基板加熱温度が 200[°C]

この結果から、順方向に流れるキャリアは電子であることが言える¹⁾。また、これらのダイオードの寄生抵抗(R_s)、ショットキー障壁高さ (Φ_b) 及び n 値を求めるることは、本ダイオードの特長を知る上で重要である。特にショットキー障壁高さについては、赤外光センサの検出帯域を決定するものである。そこで、文献 2) 記載の方法でこれらのパラメータを求めた。これを表①-(2B)-3-2-2.4 に示す。これらのパラメータについてピラーが存在するもの(デバイス a,b)と、ピラーが存在しないもの(参照として作製したダイオード)とを比較すると、①寄生抵抗については、ピラーが存在するデバイスは低い②ショットキー障壁高さについては、殆ど変わらないことが分かる。①については、金と n 型シリコンとの接触面積よりも、金とナノピラーを形成している有機半導体との接触面積が大きくなり、電流経路が増えたためと想定される。一方、②については、このデバイスを赤外線センサとして用いる場合、検出帯域は参照として作成したダイオードデバイスのそれと殆ど変わらないことが考えられる。また n 値については、どれも 1.5 以下である。これは、本ダイオードの駆動電流に於いて、支配的な電流は拡散電流であり、これは欠陥が少ない良好なダイオード動作を実現していることを示すものである。従って、これらの結果から、本ナノピラーを用いたデバイスは、金と n 型シリコン間

に電流経路が無くとも、金・n型シリコンと変わらないショットキー障壁を実現することから、目論見に近いデバイス動作をするものと期待される。そこで、本デバイスを用いて分光感度特性を評価し、赤外光の検出を試みた。これらについて、次項に示す。

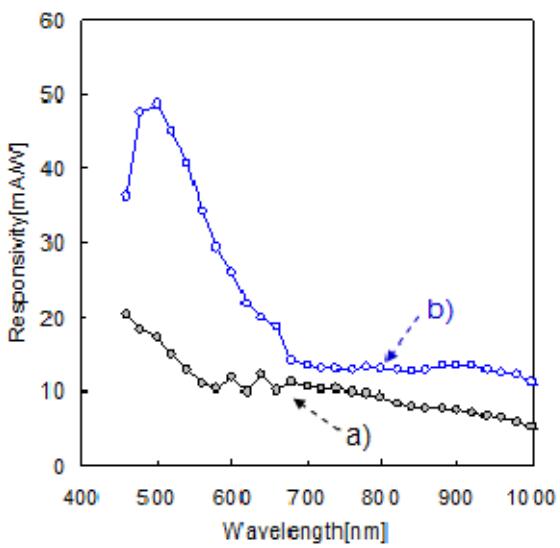
表①-(2B)-3-2-2.4 ナノピラーを用いたダイオードパラメータ

デバイス	Rs [kΩ]	Φb [eV]	n [-]
(a)	9.53	0.811	1.16
(b)	3.68	0.788	1.07
参照	24.2	0.814	1.36

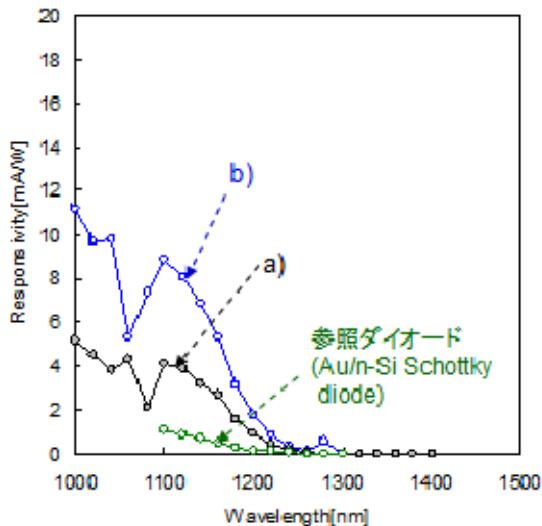
ウ. 分光感度特性の評価

前項にて作製した、ナノピラーを用いたダイオードを用いて、分光感度特性を取得した。その光源には白色レーザを用い、そのレーザを分光することにより、入射するレーザ光の波長を変化させた。波長と感度特性との関係を図①-(2B)-3-2-2.10 に示す。

この結果より、近赤外領域（波長 $\lambda = 800 \sim 1000$ [nm]）にて、ピラー形状が大きいデバイス（デバイス b）が感度が高いことが分かった。そこで、更に波長の長い領域の評価を行うため、波長領域を $\lambda = 1000 \sim 1500$ [nm]に絞り感度の評価を行った。この結果を図①-(2B)-3-2-2.11 に示す。



図①-(2B)-3-2-2.10 ナノピラー構造を持つダイオードの分光感度特性 ($\lambda = 400 \sim 1000 [\text{nm}]$) a)基板加熱温度が 110°C 、b)基板加熱温度が 200°C



図①-(2B)-3-2-2.11 ナノピラー構造を持つダイオードの分光感度特性 ($\lambda = 1000 \sim 1500 [\text{nm}]$) 、a)基板加熱温度が 110°C 、b)基板加熱温度が 200°C

この結果では、前項にて参考として作製されたダイオードの分光感度特性についても示している。 $\lambda = 1200 [\text{nm}]$ での感度特性について比較すると、デバイス a)が $0.945 [\text{mA}/\text{W}]$ 、デバイス b)が $1.79 [\text{mA}/\text{W}]$ 、参考として作製したダイオードは、 $0.141 [\text{mA}/\text{W}]$ であった。この結果から、ピラー形状を大きくすると、本波長での感度が高くなることがわかった。デバイス(b)の感度を参考のダイオードの感度と比較すると、約 12.7 倍であり、一桁の感度向上を確認するこ

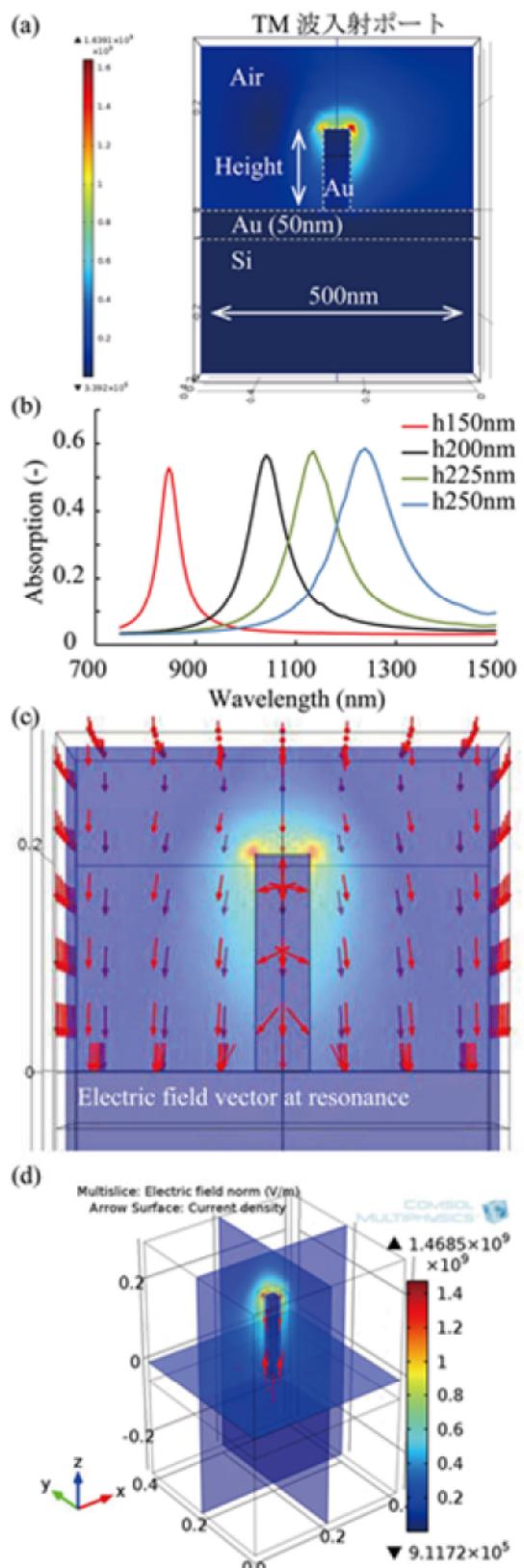
とができた。この波長 ($\lambda=1200[\text{nm}]$) を持つフォトンのエネルギー ($h\nu=1.03[\text{eV}]$) はシリコンのバンドギャップ ($E_g=1.12[\text{eV}]$) 以下であるため、この波長での光吸収は金膜にて行われていると考えられる。この波長でのナノピラー構造を持つダイオードの感度は、参照のダイオードとそれと比較して大きくなっていることから、金膜での吸収が大きくなっていることが言える。そこで、金膜での光吸収が大きくなった要因として、プラズモンによる共鳴が寄与しているか否か確認するために、シミュレーション (COMSOL) を行い、この光吸収がプラズモンによる共鳴かどうか検討を行った。これについて次項に示す

エ. デバイス構造を反映したシミュレーション

COMSOL Multiphysics を用いて、ピラー構造の電磁界シミュレーションを試みた。製作した構造と同程度の寸法の金ピラーが林立して生えている基板上に光を照射し、近赤外領域に吸収ピークが存在するか確認した。計算モデルと計算結果の電界強度分布を図①-(2B)-3-2-2.12(a)に示す。計算モデルは、シリコン基板上に 50[nm] 厚さの金薄膜が蒸着されており、中央部に幅 50nm、高さ $h[\text{nm}]$ の金ナノピラーが立っている構造である。簡単のため、有機半導体は計算から除外した。境界条件としてピラー側面方向に周期境界条件を適用したので、図①-(2B)-3-2-2.12(a)の場合であれば、基板上に 500[nm] ピッチで平面を埋め尽くすようにナノピラーが林立している構造となる。今回はピラー高さ h とピラーピッチ (図①-(2B)-3-2-2.12(a)では 500[nm] だが(b)は 400[nm] に対応) この構造に対して、上面側から垂直入射の TM (Transverse Magnetic) 波を入射し、反射率 R と透過率 T から 1-T-R 計算によって基板表面による吸収率を計算した。異なるピラー高さに対する吸収率スペクトルを図①-(2B)-3-2-2.12 (b)に示した。

$h = 150\sim250[\text{nm}]$ のナノピラーが赤色可視光領域から 1500nm の領域において、シングルピークの共鳴点で吸収が増大していることが判明した。これにより、今回製作した領域のピラー構造によって、近赤外領域において吸収ピークがあるようなフォトダイオード応答が生じうるといえる。図①-(2B)-3-2-2.12(a) は共鳴が生じているときのピラー周囲の電界強度分布を図示した分布が認められ、ダイポール的なプラズモンモードが励起されていることが示唆される。実際に吸収ピークにおける振動がダイポール的な応答か調べるために、電界分布をベクトル表示して解析した (図①-(2B)-3-2-2.12(c))。この結果、ピラー

先端を起点とする電界が、基板表面に垂直に入射し、終端していることがわかった。ピラーが金属基板表面から直立して生えているため、基板内部の鏡像の位置に負電荷が誘起されることで、このような上半分のダイポール状の電界分布を形成している可能性がある。一方、このときの電流分布を可視化したのが図①-(2B)-3-2-2.12(d)である。これを見ると、電流がピラー先端部に向かって流れていることがわかり、ピラー先端の電荷密度が上昇していることが示唆された。以上の解析により、共鳴時においてはピラー先端に電荷分布が発生し、ダイポール状のプラズモンモードが励起されていることが分かった。したがって、COMSOL の解析により、製作したデバイスの光吸収・検出が表面構造のプラズモン共鳴によって促進されている可能性がある。



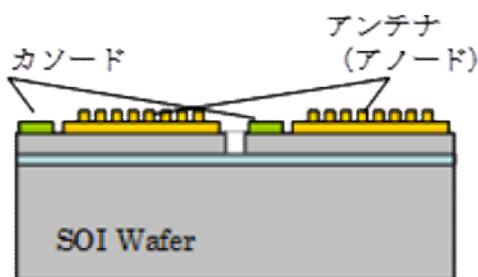
図①-(2B)-3-2-2.12 COMSOL シミュレーション；a)シミュレーション画像、b)ナノビラー吸収スペクトル、c)共鳴時の電界ベクトル、d)電流分布

【参考文献】

- 1) Sze S M 1981 Physics of Semiconductor Devices 2nd edn (NewYork: Wiley)
- 2) Guirong Liang, Tianhong Cui , Kody Varahramyan,” Fabrication and electrical characteristics of polymer-basedSchottky diode” Solid-State Electronics 47 (2003) 691-694

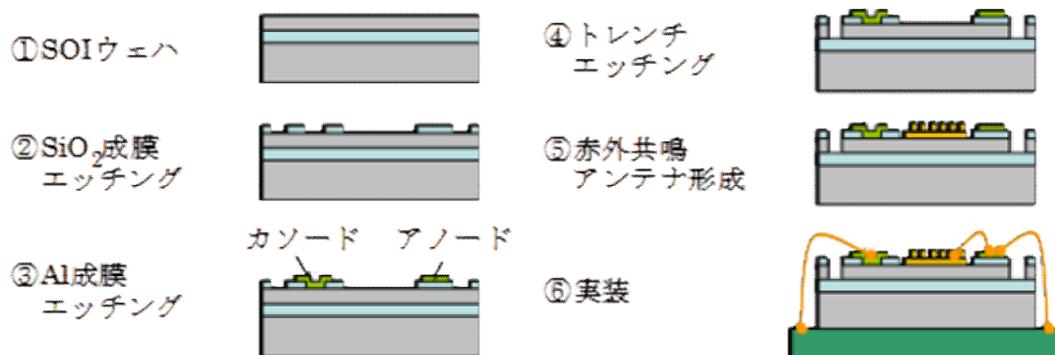
d. デバイスの産業化可能性評価

赤外共鳴アンテナを用いた受光デバイスの産業化を見極めるためには、デバイスのアレイ化の検討が求められる。そこで、図①-(2B)-3-2-2.13 に示す SOI(Silicon on Insulator)基板の活性層を D-RIE(Deep Reactive Ion Etching)によりエッチングすることでアレイ化する方法を検討した。



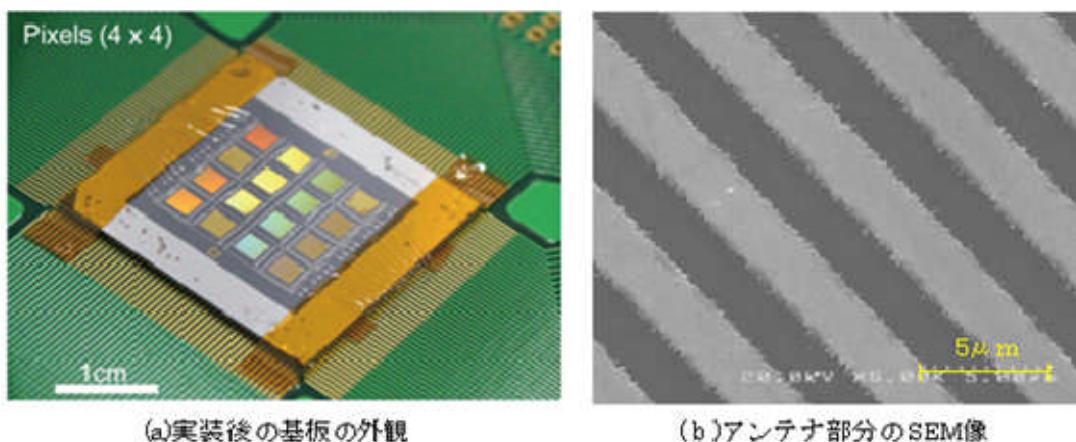
図①-(2B)-3-2-2.13 アレイ化の構造

図①-(2B)-3-2-2.14 にアレイ化構造作製のプロセスフローを示す。まず、電極、配線の下地となる酸化膜形成($0.1\text{ }\square\text{m}$ 厚さ)及びパターニングを実施した。その後、電極となる Al をスパッタにより成膜($0.6\text{ }\square\text{m}$ 厚さ)し、ウェットエッチングにてパターニングした。電極形成の後に D-RIE によるトレチエッティングを行い、素子分離を行った。素子分離を実施したウエハにアンテナ部分を形成することでアレイ化を実現した。アンテナの形成は Au の蒸着及び、パターニングにより実施した。アンテナとアノードとの電気接続は実装時のワイヤボンディングで行った。尚、使用した SOI ウエハは活性層厚 $15\text{ }\square\text{m}$ 、抵抗率 $0.01\sim0.02\text{ }\square\text{cm}$ の n 型を用いた。これにより、ドーピングレベルを $2\times10^{18}\sim3\times10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度とし、アンテナ材の金とのショットキーバリアの高さを近赤外光検出に必要な 0.74eV 程度とした。



図①-(2B)-3-2-2.14 アレイ化構造作製のプロセスフロー

実装後のウェハの外観を図①-(2B)-3-2-2.15に示す。今回は 4×4 の16素子のアレイを製作した。1素子は約3mm \square のアンテナ形成エリアを持つもので、取り出し用の電極を上下に配置したものである((a)参照)。また、作製したアンテナパターンは2500~6000nm程度のピッチを持つ回折格子としている((b)参照)。アノード、カソード間のIV特性から多少の寄生抵抗は確認されたものの、各素子がショットキーダイオードとして振る舞うことを確認している。

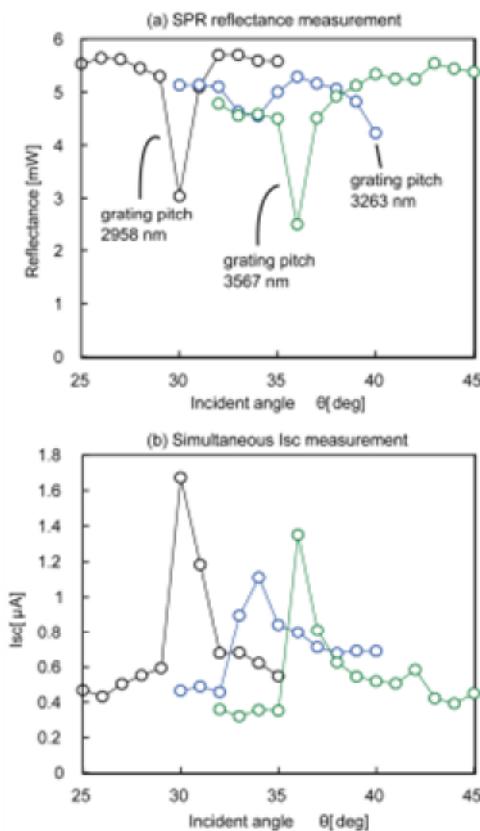


図①-(2B)-3-2-2.15 作製したウェハの外観

近赤外領域における光計測の性能を評価するために、1500nmの波長のレーザを各ピクセルに照射する実験を行った。波長1500nmはSiのバンドギャップよりも小さいエネルギーであるため、AuによるアンテナとSi基板間のショットキーダイオードが機能しなければ光計測はできない。また、検出した光がアンテナによるSPR(Surface Plasmon Resonance)によって増強されたものであることを確認するため、異なるピッチを有する素子を用いて反射光強度及び、

アノード、カソード間の短絡電流 I_{sc} のレーザの入射角度依存性を評価した。図①-(2B)-3-2-2.16 にこれらの結果を示す。尚、今回評価したアンテナの回折格子のピッチは 2958、3263、3567nm であった。

図①-(2B)-3-2-2.15(a)は反射光強度のレーザ入射角依存性である。格子ピッチ 2958nm の場合、入射角 30° の位置に反射のディップが見られる。この反射ディップは、入射光のエネルギーが SPR としてグレーティング表面の金自由電子振動に吸収されていることを示す。他の 2 つのピクセルにおいてもそれぞれの格子ピッチに対応した角度において SPR ディップを持つことが確認された。このとき同時に計測した I_{sc} の結果を図①-(2B)-3-2-2.16 (b) に示す。グラフの各線の色は (a) のグラフと対応する格子のピッチを意味する。図①-(2B)-3-2-2.16(a) 及び、(b) を比較すると、SPR のディップが確認された入射角度において明瞭に I_{sc} のピークが計測されたことが分かる。また、SPR による感度増大の寄与は 2958nm の格子の場合、 0.48 mA/W であった。以上の結果から、金回折格子による SPR 効果を利用した近赤外検出が、アレイ化基板上で機能していることが結論付けられた。



図①-(2B)-3-2-2.16 NIR 計測特性（波長 1500nm）

(2B)-3-3 まとめ

本課題では、BEANS成果である有機高次構造形成プロセス技術—ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成の成果を活用して、赤外共鳴アンテナ構造を形成し、シリコン基板上における赤外光の検出機能の実現と機能検証に取り組んだ。

まず、トップダウン的な手法として、回折格子とプラズモン共鳴を用いたアンテナ機能と、金膜とシリコンの接合面に形成されるショットキーバリアダイオードを用いた光電変換機能の検証に取り組み、シリコンのバンドギャップよりも低いエネルギーを持つ波長 1500nm 近傍の光を検出できることを確認した。その際に、回折格子の凹凸高さがアンテナ機能の指標である SPR 効率を決定する上で重要なことがわかった。波長 1500nm の赤外光に対し、 $3.2\mu\text{m}$ のピッチを有する回折格子が 150nm の凹凸高さを持つときに SPR 効率が最大となることを計算と実験により確かめた。また、ショットキーバリアにおける電流検出感度を高めるために、回折格子の下地金膜の薄膜化が必要であることがわかった。下地金膜の厚さを 150nm から 90nm に減少することで、感度が 3 倍程度向上することがわかった。これらの結果、波長 1460nm の赤外光を Responsivity 0.141mA/W で検出できた。以上により、提案する赤外共鳴アンテナの計測原理がシリコン基板による赤外光の検出方法として有効に機能することを確認できた。

次に、シリコン基板上においてナノピラー有機膜の形成方法について検討を行った。目標構造は、赤外光のアンテナとして機能するように、高さ 100nm 以上のピラーが独立して疎に分布する構造である。ナノピラー材料として、種結晶である PTCDA とピラー構造材料である CuPc を用いた。形成方法として、昇華生成方法、温度可変真空蒸着方法と、真空蒸着後のアニーリングによる材料の再配置方法の 3 つの方法を検討した。このうち、昇華生成方法と温度可変真空蒸着方法では、それ単独では疎に分布するナノピラーを形成することは難しいことが判明した。一方、真空蒸着と窒素雰囲気下でのアニーリングを組み合わせた方法では、アニーリング温度の増加にしたがって分子の再配置と集中が進むことがわかった。アニール温度 200°C のときに、ピラー高さ 83nm、ピラー間隔 237nm の疎かつ高いピラーを実現可能となった。

さらに、シリコン基板上に形成したナノピラー有機膜上に金薄膜を形成し、赤外光の検出可能性の評価を行った。ナノピラー有機膜上に真空蒸着により金を約 50nm 積層し、その表面構造と断面構造にそれぞれ SEM と TEM 観察を行った。有機膜形成時の基板温度により異なる形態のナノピラーが形成されることがわかり、

基板加熱を行わずに形成した場合に、ピラー長が最も長くなった。TEM による断面観察により、シリコンと金が直接接合することではなく、両者の間に有機膜が介在していることが分かった。I-V 計測により、この構造においてもショットキーバリアダイオードは形成されており、バリアの高さはシリコンと金で形成されるバリア高さと同程度の 0.7~0.8eV となることがわかった。この構造に対して赤外光を照射したところ、ナノピラーの長さが大きくなるほど、1200nm 近辺の光検出感度が高くなる傾向が見られた。波長 1200nm の赤外光に対し 1.79mA/W の Responsivity が得られた。また、有限要素シミュレーションにより、この吸収がナノピラーにおけるダイポール様の SPR 共鳴振動によって生じている可能性が示唆された。

最後に、これらの構造の産業化可能性を検討するために、アレイ化したデバイスにおける赤外光検出性能を確認した。SOI 基板上にトレンチを掘ることで素子分離した 4x4 の一区画 3mm 角のシリコン画素上にトップダウン構造の検証時に利用した金回折格子を形成した。画素ごとに異なるピッチの格子を形成し、それぞれ異なる光入射角度で SPR 共鳴が生じる構成とした。この素子に対して 1500nm の赤外光を照射し、短絡電流を計測したところ、SPR の発生が確認された角度において、短絡電流が増大していることが確認され、アレイ化デバイスにおいても提案手法が有效地に機能することが確認された。さらなるプロセス条件や材料の見直しにより、寄生抵抗などを減少し、機能向上が可能であるとの分析結果を得た。

以上により、本課題ではトップダウンデバイスとボトムアップデバイスの双方において、赤外共鳴アンテナを構成し、提案する方法がシリコン基板上において赤外光を検出する方法として有望であるとの検証結果を得た。有機ナノピラー形成技術は、当初想定した熱電、光電変換デバイスだけではなく、Si 赤外線画像デバイスにもその応用可能性が見いだされ、複数のアプリケーションに展開するプラットフォームとしての可能性を示した。今後の方向としては、構造や材料のチューニングにより、計測可能な光の波長をさらに長波長域に伸ばすことを検討している。