

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.1 Fabrications and Structure Controls

📅 Fri. Sep 22, 2023 1:30 PM - 7:00 PM JST | Fri. Sep 22, 2023 4:30 AM - 10:00 AM UTC | 🏠 B205 (Civic Auditorium)

[22p-B205-1~19] 12.1 Fabrications and Structure Controls

Yasuko Koshiba(Kobe Univ.), Hiroyuki Hasegawa(Shimane Univ.), Eiji Itoh(Shinshu Univ.), Kei Noda(Keio Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[22p-B205-1] Structure of Two-Dimensional Covalent Organic Framework Films Prepared by Alternating Vapor Deposition with Solvent Vapor Annealing

○(D)Masaki Kato¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2} (1.CSE. Hokkaido Univ., 2.Eng. Hokkaido Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[22p-B205-2] Preparation of thin film ionic liquids with different long alkyl chains and evaluation of their air exposure stability

○Fumihiko Kimiduka¹, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹ (1.Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[22p-B205-3] Azimuthal dependence of pentacene molecular orientation on rutile TiO₂(110)

○(M2)Tomoki SUGIE¹, Masaru Takizawa¹, Kodai Imura¹, Toshitaka Nakada¹ (1.Ritsumeikan Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[22p-B205-4] Fabrication of layered organic-inorganic hybrid perovskite thin films by post-annealing of vacuum-deposited DDAI/SnI₂ bilayers

○Ren Abe¹, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹ (1.Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[22p-B205-5] Structural Rearrangements in Ph-BTBT-C_n Thin Films Revealed by In-situ Temperature-dependent Measurements

○Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, Shingo Maruyama², Takeshi Hasegawa¹ (1.Kyoto Univ., 2.Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ English Presentation

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[22p-B205-6] Directed Self-Assembly by Liquid-Solid Nonequilibrium Heterointerface for High-Resolution Soft Electronics

○Lingying Li¹, Wanli Li², Masayuki Kanehara³, Takeo Minari¹ (1.NIMS, 2.Jiangnan Univ., 3.C-INK)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[22p-B205-7] Interfacial Molecular Compatibility for Programming Organic-Metal Oxide Superlattices

○(M2) Takeshi Ono¹, Sae Mitamura¹, Takuro Hosomi¹, Hikaru Saito², Midori Ikeuchi², Jiangyang Liu¹, Kazuki Nagashima³, Tsunaki Takahashi¹, Wataru Tanaka¹, Masaki Kanai², Takeshi Yanagida^{1,2} (1.Eng., The Univ. of Tokyo, 2.IMCE, Kyushu Univ., 3.Hokkaido Univ.)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[22p-B205-8] Formation of Plated Wiring on Three-Dimensional Resin Moldings by Molecular Bonding Technology

○Kazuyuki Meguro¹, Emi Kurosu¹, Yoshiyuki Yamazaki¹, Kazunori Suzuki¹ (1.Iwate Industrial Research Inst.)

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[22p-B205-9] Fabrication of the resistance humidity sensors consisting of the multi-walled carbon nanotube / polyimide composite film

○Jotaro Iguchi¹, Eiji Itoh¹ (1.Shinshu Univ.)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[22p-B205-10] Selective Metal Deposition using Organic Films - Controlling Factor of Metal Atom Desorption and Metal Pattern Preparation based on Maskless Vacuum Deposition -

○Tsuyoshi Tsujioka¹ (1.Osaka Kyoiku Univ.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[22p-B205-11] Fabrication of Ultra-thin Films of Organic-inorganic Layered Hybrid Perovskite Utilizing LB method and Intercalation IV

○Yasuhiro Miura¹, Yoshiya Akagi¹, Toshihiko Tanaka¹, Tetsuya Aoyama², Shotaro Yamashita³, Yuko Takeoka³ (1.Hamamatsu U. Sch. Med., 2.RIKEN RAP, 3.Sophia Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[22p-B205-12] Preparation of Lead Bromide-Based Layered Perovskite Quantum-Well Films by Molecular LEGO Technique and Their Structural and Optical Properties

○Masanao Era¹, Takanori Yamada¹, Masato Doi¹ (1.Saga Univ.)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[22p-B205-13] Fabricated of inverted perovskite solar cells with transfer printed electron transporting layers

○Tatsuya Koike¹, Itoh Eiji¹ (1.Shinshu Univ.)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[22p-B205-14] Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Layers on ZnO Nanowires and Their Thermal Stability

○(M1) Sae Mitamura¹, Takeshi Ono¹, Takuro Hosomi¹, Hikaru Saito², Midori Ikeuchi², Jiangyang Liu¹, Kazuki Nagashima³, Tsunaki Takahashi¹, Wataru Tanaka¹, Masaki Kanai¹, Takeshi Yanagida^{1,2} (1.Eng., The Univ. of Tokyo, 2.IMCE, Kyushu Univ., 3.RIES, Hokkaido Univ.)

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[22p-B205-15] Single Crystal Growth and Electronic Structure Calculations of Cyclopenta-fused Aromatic Molecules

○Takuma Yuki¹, Hirohiko Tanoguchi¹, Seiya Yokokura², Toshihiro Shimada² (1.CSE, Hokkaido Univ., 2.Eng, Hokkaido Univ.)

6:00 PM - 6:15 PM JST | 9:00 AM - 9:15 AM UTC

[22p-B205-16] Oversaturated CO₂ reduction in water using C₃N₅

○Kosei Ito¹, Kei Noda¹ (1.Keio Univ.)

6:15 PM - 6:30 PM JST | 9:15 AM - 9:30 AM UTC

[22p-B205-17] Control of spontaneous orientation polarizations of bent-shaped polar molecules

○Masaki Tanaka¹ (1.Tokyo Univ. Agri. Tech.)

6:30 PM - 6:45 PM JST | 9:30 AM - 9:45 AM UTC

[22p-B205-18] Orientational control of permanent dipoles in aromatic polyester thin films by substrate surface treatment

○Ryosuke Matsubara¹, Shuichiro Aida¹, Seiji Onohara², Yasuko Koshiba², Shohei Horike², Kenji Ishida^{2,3}, Atsushi Kubono¹ (1.Shizuoka Univ., 2.Kobe Univ., 3.Kyushu Univ.)

6:45 PM - 7:00 PM JST | 9:45 AM - 10:00 AM UTC

[22p-B205-19] Ambipolar Operation in NDI-polymer OTFT with bottom-gated configuration

○Thuyoshi Wasano¹, Shyam Pandey¹, Shuichi Nagamatsu¹ (1.Kyutech)

交互蒸着と溶媒蒸気アニールを用いて作製した 二次元共有結合性有機構造体膜の構造

Structure of Two-Dimensional Covalent Organic Framework Films

Prepared by Alternating Vapor Deposition with Solvent Vapor Annealing

北大院総化¹, 北大院工² ○(D)加藤 将貴¹, 横倉 聖也^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

CSE. ¹&, Eng. ² Hokkaido Univ., ○Masaki Kato¹, Seiya Yokokura^{1,2}, and Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: kato_m@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】周期的な細孔を有する二次元高分子は共有結合性有機構造体 (covalent organic frameworks, COF)とも呼ばれ、細孔の大きさ・形状・性質などを自在に制御できるため、触媒、分離膜といった様々な応用が期待されている。COF の応用には加工性の良い一枚の膜として作製することが重要であるが、交互蒸着重合とその後の真空アニールを用いて作製した COF 膜は、層の絡みあいや貫入により細孔秩序の形成が不十分であった[1]。そこで、COF の骨格を変更し、溶媒蒸気中でアニールを行ったところ、結晶性の COF 膜を作製できることが分かった。本講演では、作製した COF 膜の構造評価について詳細に報告する。

【実験】原料に 1,3,5-Tris(4-formylphenyl)benzene (TFPB), もしくは TFPB の水素の一部をフッ素に置き換えた F-TFPB と 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB)を原料に用いて、2 種類の COF(H-COF, F-COF)膜を作製した(Fig. 1(a))。試料は、各原料を Si 基板上に 50-100 回交互に真空蒸着した後に、密閉容器中でメシチレン : 1,4-ジオキサン : 酢酸=9:1:1(体積比)の混合蒸気に試料を 60 °C, 48 時間アニールを行って作製した。

【結果と考察】原料同士の反応の完了は、赤外およびラマン分光により確認した。面外 XRD パターンとモデル構造から、H-COF 膜では層がずれて積み重なった AB スタッキング構造を形成することが示唆された(Fig. 1 (b))。走査透過電子顕微鏡により、約 0.33 nm の層間距離で各層が積層する様子が観察された。一方、F-COF では XRD パターンとモデル構造の比較により、層がずれずに積み重なる AA スタッキングを形成することが示唆された(Fig. 1 (c))。

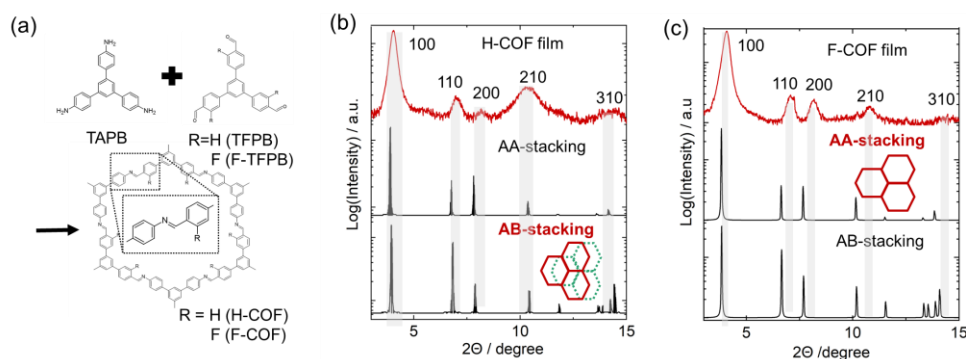


Fig.1 (a) synthetic scheme of COF. Out-of-plane XRD of (b) H-COF and (c) F-COF films with calculated stacking patterns.

[1] M. Kato *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 2, 2367–2374 (2022)

異なるアルキル鎖長を有するイオン液体薄膜の作製と その大気暴露安定性の評価

Preparation of thin film ionic liquids with different long alkyl chains and evaluation of their air exposure stability

東北大院工 °君塚 文彦, 丸山 伸伍, 神永 健一, 松本 祐司

Tohoku Univ., °Fumihiko Kimiduka, Shingo Maruyama, Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: fumihiko.kimiduka.s8@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】イオン液体・液晶を電子デバイスへ応用するためには、それらの薄膜作製技術の確立が重要である。我々はこれまでに $[C_n\text{mim}]^+$ カチオンと $[\text{TFSA}]^-/[\text{PF}_6]^-$ アニオン(Fig.1)からなるイオン液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$ ^[1]やイオン液晶 $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ ^[2]の均一膜を作製する技術を開発してきたが、これらの室温蒸着膜では、数日間の大気暴露で薄膜形状が変化^[2]するなど、大気暴露安定性に課題があった。そこで本研究では、より長いアルキル鎖を有する $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ 薄膜を作製し、その大気暴露安定性等を評価した。

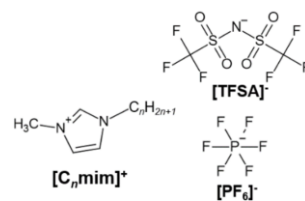


Fig.1 Cations and anions of ionic liquids/liquid crystals.

【実験方法】赤外レーザ真空蒸着法を用いて、Si 基板上に、膜厚 100 nm の $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ を室温で真空蒸着した。また、比較のために同条件で $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ および $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TFSA}](n=16,18)$ 薄膜も作製した。これらの試料を、大気中で光学顕微鏡や原子間力顕微鏡(AFM)、X 線回折(XRD)等を用いて評価した。

【結果と考察】XRD 測定から、作製した薄膜はすべて室温で層状構造を有する結晶状態であることがわかった。

$[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ 薄膜の表面が比較的均一であった(Fig.2a)のに対して、同じアルキル鎖長の $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{TFSA}]$ 薄膜は液滴形状を含む不均一な表面を示した(Fig.2c)。これは $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{TFSA}]$ の融点が 42°C ^[3]と室温に近いことから、一部が過冷却液体状態で蒸着されたためと考えられる。一方、より長いアルキル鎖を持つ融点が 61°C ^[4]の $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ 薄膜は、均一な薄膜を形成した。均一膜を形成した $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ と $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ について、大気中に 3 日静置後の薄膜形状を調べた結果、 $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ において析出物が多く観察され表面粗さが顕著に増大したのに対し、 $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ 薄膜の表面形状はほとんど変化しなかった(Fig.2d)。このように、長いアルキル鎖と十分に高い融点を持つ $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ は、室温蒸着でも、均一かつ大気中で安定な薄膜を形成することが分かった。当日は、製膜温度に依存した各イオン液体・液晶材料の薄膜表面形状やその水接触に対する安定性についても報告する。

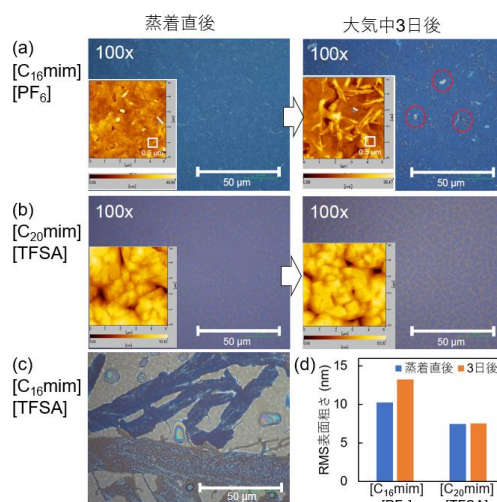


Fig.2 Optical microscope and AFM images of (a) $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ and (b) $[\text{C}_{20}\text{mim}][\text{TFSA}]$ thin films, respectively for the samples as-deposited and after 3 days-left in air. (c) Optical microscope image of an as-deposited $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{TFSA}]$ thin film. (d) Comparison of RMS roughness values estimated from the samples (a&b) before and after the air exposure.

[1] Maruyama *et al.*, *ACS Nano*, 12, 10509 (2018). [2] Komatsu *et al.*, *Chem. Lett.*, 51, 162 (2022). [3] Bradley *et al.*, *Chem. Mater.*, 14, 629 (2002). [4] Pontoni *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 123, 3058 (2019).

Rutile $\text{TiO}_2(110)$ 上 Pentacene 分子配向の方位角依存性

Azimuthal dependence of pentacene molecular orientation on rutile $\text{TiO}_2(110)$

立命館大理工¹, ○(M2) 杉江 知輝¹, 滝沢 優¹, 井村 滉男¹, 中田 俊隆¹

Ritsumeikan Univ.¹, °Tomoki Sugie¹, Masaru Takizawa¹, Kodai Imura¹, Toshitaka Nakada¹

E-mail: rp0083xf@ed.ritsumei.ac.jp

シリコン半導体に代わる次世代の半導体として有機半導体が注目されている。有機材料を用いた薄膜デバイスの高効率化には分子配向制御が不可欠である[1]。pentacene は高いキャリア移動度を備えており、有機電子デバイスに最も広く使用されている分子の 1 つである。SiO₂ などの半導体基板上で pentacene は基板に対して垂直配向するが、Au などの金属基板上では水平配向することが先行研究より明らかになっている。Rutile $\text{TiO}_2(110)$ は [001] 方向に酸素が架け橋状に列をなす異方性のある構造を持つことから有機分子の配向制御の可能性が期待される。分子配向は基板の表面状態や構造の影響を受け変化するが、有機分子と基板の相互作用は未解明な部分が多い。そこで本研究では、異なる表面状態の Rutile $\text{TiO}_2(110)$ に pentacene を真空蒸着した薄膜の分子配向を [001], [110] の 2 方位で偏光依存性 X 線吸収分光法によって調べた。

実験は立命館大学 SR センター BL-8 にて行った。図 1 に、Ar⁺ sputtering と annealing を複数回行い還元した rutile $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の pentacene について、放射光の電場ベクトルと 2 つの基板方位角を並行にし、異なる入射角度で測定した C の K 吸収端スペクトルを示す。[110] 方位では Pentacene のメインピークである ~285 eV の 2 つのピークで偏光依存性が無く、ランダムな配向であることが分かった。また、[001] 方位では分子面が基板に対して並行な配向をしていることが分かった。288 eV 付近の C=O 由来のピークでは [110] 方位で偏光依存性が顕著に見られるが、[001] 方位では偏光依存性が反転し変化が小さいことが示された。本公演では、異なる基板表面状態、膜厚でのスペクトルも併せてより詳細な報告を行う。

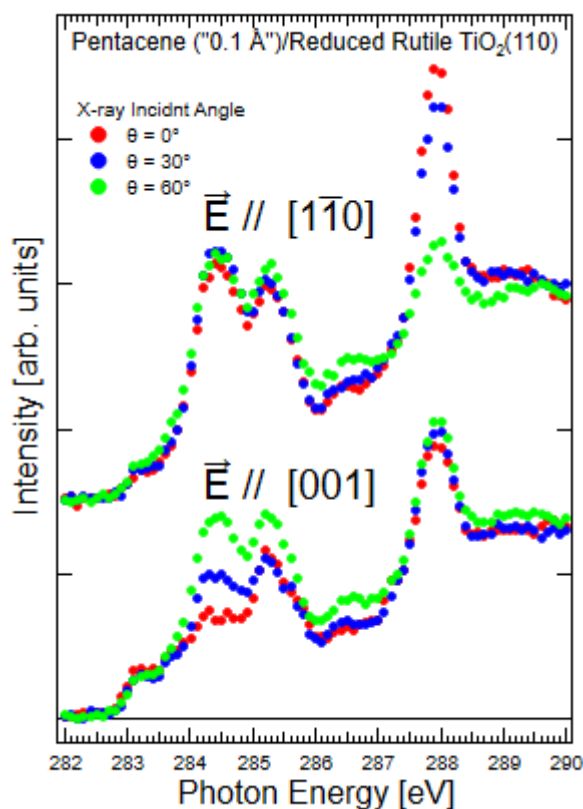


Fig. 1 Polarized dependence of C K-edge NEXAFS spectra of pentacene on reduced rutile $\text{TiO}_2(110)$. Pentacene thickness is “0.1 Å”.

[1] J. Götzen *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 085440 (2010).

真空蒸着 DDAI/SnI₂ 二層膜のポストアニールによる 有機-無機層状ハイブリッドペロブスカイト薄膜の作製

Fabrication of layered organic-inorganic hybrid perovskite thin films

by post-annealing of vacuum-deposited DDAI/SnI₂ bilayers

東北大院工¹ ○(M1)阿部 錬¹, 丸山 伸伍¹, 神永 健一¹, 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹, ○Ren Abe¹, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹

E-mail: ren.abe.q2@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】長鎖アルキル有機カチオンをもつ有機-無機層状ハイブリッドペロブスカイト材料は、その自然量子井戸構造におけるユニークな輸送・光学特性や、高い大気安定性を示す太陽電池応用の観点から注目されている^[1]。このような材料の薄膜作製には、これまで溶液法^[2]や Langmuir-Blodgett (LB)法^[3]が主に用いられており、クリーンで制御性に優れた真空蒸着法を用いた研究は僅少^[4]である。そこで本研究では、真空蒸着法を用いて製膜したヨウ化ドデシルアンモニウム(DDAI)と SnI₂ の二層構造薄膜のポストアニールによって有機-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の作製を試みたので報告する。

【実験】Si(100)基板上に、赤外レーザ蒸着法と膜厚傾斜法^[5]などを用いて室温で DDAI 薄膜を 6-44 nm 蒸着、続いて同温度で SnI₂ を 20-48 nm 程度蒸着し、様々な膜厚比の DDAI/SnI₂ 積層薄膜を作製した。その後、サンプルを大気暴露することなく、真空中でポストアニール処理を行った。得られたサンプルは、大気中・室温において X 線回折(XRD)を用いて評価した。

【結果と考察】Fig. 1 に、異なる温度でアニールした DDAI/SnI₂ 積層薄膜の XRD パターンを示す。40℃でアニールした試料においては、DDAI/SnI₂ の蒸着膜厚比にかかわらず層状ハイブリッドペロブスカイト DDA₂SnI₄^[2]の 00l 回折ピークが確認された。一方、80℃アニール試料では DDASnI₃^[2]の生成が確認された。図 2 に、XRD 測定から得られた生成物について DDAI/SnI₂ 膜厚比とアニール温度の 2 つのパラメータで整理した分布図を示す。これらの結果から、DDAI/SnI₂ 積層膜のアニール処理による生成物は積層膜厚比とアニール温度に強く依存することが示され、特に DDAI/SnI₂ 膜厚比が 0.4 以下では、アニール温度によって DDASnI₃ と DDA₂SnI₄ を選択的に作製できることがわかった。

【参考文献】[1] Wong *et al.*, Sol. RRL, 5, 2000395 (2021). [2] Z. Xu and D. B. Mitzi, Inorg. Chem., 42, 6589 (2003). [3] M. Era and S. Oka, Thin Solid Films, 376, 232 (2000). [4] M. Era, K. Maeda and T. Tsutsui, Thin Solid Films 33, 285 (1998).[5] M. Haemori *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 44, 3740–3742 (2005).

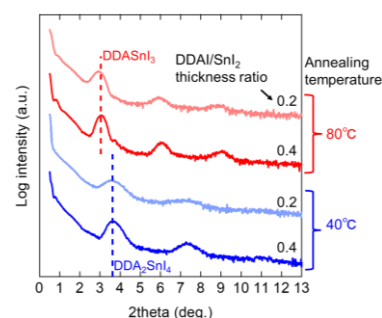


Fig. 1. XRD patterns of DDAI/SnI₂ thin films annealed at 40°C and 80°C.

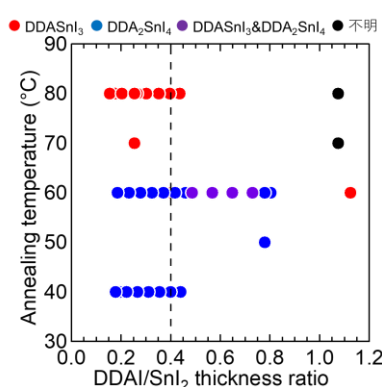


Fig. 2 Product map of annealed DDAI/SnI₂ thin films.

温度可変 in-situ 測定で解明する Ph-BTBT- C_n 薄膜の構造再配列

Structural Rearrangements in Ph-BTBT- C_n Thin Films Revealed by In-situ Temperature-dependent Measurements

京大化研¹, 東北大院工² °岡 昂徹¹, 塩谷 暢貴¹, 丸山 伸伍², 長谷川 健¹

Kyoto Univ.¹ Tohoku Univ.²

°Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, Shingo Maruyama², Takeshi Hasegawa¹

E-mail: oka.takayuki.58v@st.kyoto-u.ac.jp

有機半導体材料の電荷輸送特性は薄膜の結晶多形に大きく影響を受けるため、その構造を詳しく知ることは重要である。近年注目されている高性能有機半導体材料の 2-alkyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT- C_n ; Fig. 1)¹⁾は、アルキル側鎖の導入により液晶性や溶解性などの機能を有し、側鎖の長さによって結晶構造が変化する²⁾。このため、側鎖が結晶構造の形成に及ぼす影響を解明することは、デバイス特性の制御にとって本質的に重要である。アルキル鎖の長さ (n) が 10 の Ph-BTBT- C_{10} は、薄膜に特有の結晶構造である“薄膜相”と単結晶と同じ構造である“バルク相”の 2 つの結晶多形をとり、薄膜相からバルク相への構造再配列が加熱やエイジングによって起こることが報告されている^{1), 3)}。これらの構造再配列にアルキル側鎖間の相互作用が寄与していることが示唆されているが^{3), 4)}、Ph-BTBT- C_n 薄膜の鎖長を系統的に変えて構造再配列の過程を追跡した研究例はない。本研究では $n = 4, 6, 8, 10, 12$ のスピコート膜について、X 線回折法 (XRD) および赤外分光法 (IR) を用いた温度可変 in-situ 測定により、構造再配列にアルキル側鎖が果たす役割を検討した。

XRD の測定結果より、室温で製膜した薄膜は鎖長の長さに依らずいずれも薄膜相を形成することがわかった。得られた薄膜の加熱過程を調べたところ、鎖長が長いほどバルク相への構造転換が容易に進行することを明らかにした。さらに、これらの薄膜を SmE 相の転移点以上まで加熱した後室温まで冷却すると、鎖長が短いほど秩序性の低い多結晶構造が得られることも明らかにした。このように、Ph-BTBT- C_n 薄膜のアルキル鎖長が結晶構造の再配列に影響を及ぼすことを初めて観測した。本発表では、これらの解析結果に IR スペクトルの議論を組み合わせることで、アルキル側鎖が結晶構造の転換に果たす役割を解明する。

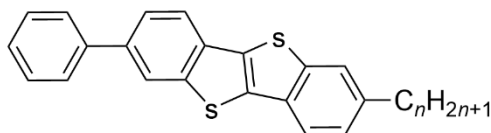


Fig. 1 Chemical structure of Ph-BTBT- C_n .

References 1) Iino, H.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6828.

2) Inoue, S.; et al. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (11), 3809–3812.

3) Oka, T.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127 (15), 7560–7564.

4) Shioya, N.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13 (51), 11918–11924.

Directed Self-Assembly by Liquid-Solid Nonequilibrium Heterointerface for High-Resolution Soft Electronics

NIMS.¹, Jiangnan Univ.², C-INK.³,[○]Lingying Li¹, Wanli Li², Masayuki Kanehara³, Takeo Minari¹

E-mail: LI.Lingying@nims.go.jp

We propose a novel directed self-assembly system induced by liquid-solid nonequilibrium heterointerface (NEHI) for spontaneous patterning of soft electronics with high resolution, functionality, and scalability. The NEHI consists of a continuous liquid phase and a patterned solid phase varied by surface free energy and polarity, which allows for distinctive wetting/dewetting of colloidal inks over substrates and precise alignment of the dispersed functional micro-/nanomaterials into arbitrary structures after room-temperature drying. By simple bar coating, various functional patterns (e.g., gold nanoparticles (AuNPs) and silver nanowires (AgNWs)) can be self-assembled on the substrates with unprecedentedly high resolution (600 nm in width) and reliable performance (Fig. 1a). The proposed system further enables layer-by-layer fabrication of organic thin-film transistors (OTFTs) with a short channel length of 1 μm (Fig. 1b). These findings demonstrate that the NEHI successfully overcomes the bottleneck issues of low resolution and poor performance in the development of directed self-assembly technology and sheds light on soft electronics manufacturing in a cost-effective and sustainable manner.

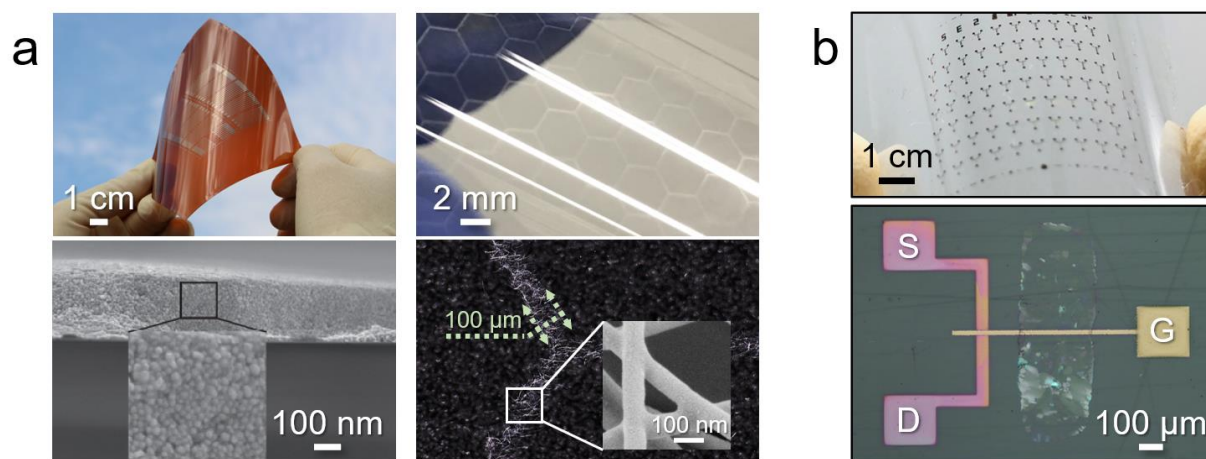


Fig. 1 a) Photographs and scanning electron images of patterned AuNP (left) and AgNW (right) circuits. b) Photograph and optical image of patterned short-channel OTFT arrays.

Reference:

1. L. Li, et al. Adv. Mater. Technol. 2101687 (2022).
2. L. Li, et al. Small 17, 2101754 (2021).
3. X. Liu, et al. Adv. Mater. 28, 6568 (2016).
4. T. Minari, et al. Adv. Funct. Mater. 24, 4886 (2014).

有機-金属酸化物超格子設計における界面相互作用

Interfacial Molecular Compatibility for Programming Organic-Metal Oxide Superlattices

東大院工¹, 九大先導研², 北大電研³ ○(M2)小野 越¹, (M1)三田村 紗江¹, 細見 拓郎¹, 斉藤 光², 池内 みどり², 劉 江洋¹, 長島 一樹³, 高橋 綱己¹, 田中 航¹, 金井 真樹², 柳田 剛^{1,2}

Eng., The Univ. of Tokyo¹, IMCE, Kyushu Univ.², RIES, Hokkaido Univ.³, °Takeshi Ono¹, Sae

Mitamura¹, Takuro Hosomi¹, Hikaru Saito², Midori Ikeuchi², Jiangyang Liu¹, Kazuki Nagashima³,

Tsunaki Takahashi¹, Wataru Tanaka¹, Masaki Kanai², and Takeshi Yanagida^{1,2}

E-mail: monotakeshi1156@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】有機-無機超格子は、材料選択の自由度と機能性から近年注目を集めている。しかしながら従来報告されている有機-無機超格子の材料選択は散発的であり、どのような有機-無機材料の組合せが所望の超格子構造を形成可能かは未解明であった。本研究では末端官能基の異なる脂肪族ホスホン酸分子膜(SAM)並びに原子層堆積(ALD)を扱うことで、有機材料と無機材料を系統的に変調した。IR 法、STEM 観察並びに QCM 法を活用し多角的に調査することで、有機-金属酸化物超格子を作製する上で有機材料及び無機材料に求められる要件を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】単結晶 ZnO ナノワイヤを水熱合成により Si 基板あるいは QCM センサの金電極上に成長させた。次いで ZnO ナノワイヤを脂肪族ホスホン酸 THF 溶液に浸漬し脂肪族ホスホン酸分子 SAM を修飾した。その後 ALD により有機金属錯体と H₂O の連続的な反応により金属酸化物を堆積した。

【結果および考察】ZnO ナノワイヤ上に OH 基末端を有する脂肪族ホスホン酸分子 SAM を修飾したのち ALD により TiO₂ 堆積を行った。STEM 観察及び EDS による元素マッピングの結果、所望の有機-無機超格子構造 (ZnO-SAM-TiO₂) が形成されていることを確認した(Figure 1a and 1b)。TiO₂ に限らず MgO、Al₂O₃、ZrO₂、SnO₂ 及び HfO₂ も同様の超格子構造を与えた

一方で、ZnO は薄膜状堆積を生じなかった。IR スペクトルから算出した OH 基の ALD における転換率より、有機薄膜の末端官能基と ALD に用いる有機金属錯体の反応における活性化エネルギー(1)が重要であることが明らかとなった。次に SAM の足場となる金属酸化物を ALD により変調することで、SAM の修飾密度制御を試みた。IR 法及び QCM 法より、有機分子の自己集合に伴う末端官能基密度の増大(2)が ALD において重要であることが判明した。以上の見出した指針(1)及び(2)に基づき材料を選定することで、より多層にわたる有機-無機超格子を作製することに成功した^[1]。

[1] Ono et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (22), 27099–27109.

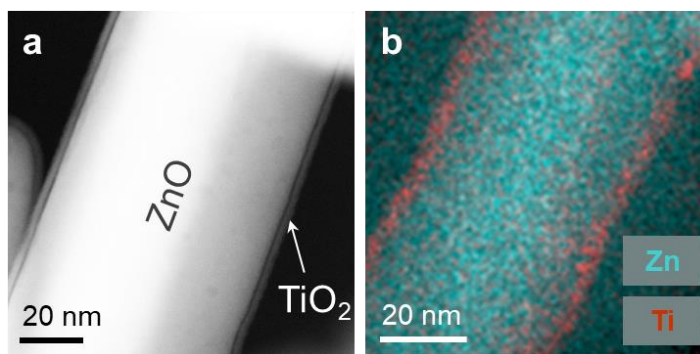


Figure 1. (a) A STEM image of ZnO nanowire after modification of OH-terminated aliphatic phosphonic acid and ALD of TiO₂. (b) The corresponding EDS elemental mapping image of (a).

分子接合技術による立体樹脂成形体へのめっき配線形成

Formation of Plated Wiring on Three-Dimensional Resin Moldings by Molecular Bonding Technology

岩手県工技センタ °目黒 和幸, 黒須 恵美, 山崎 善之, 鈴木 一孝

Iwate Industrial Research Inst.

°Kazuyuki Meguro, Emi Kurosu, Yoshiyuki Yamazaki, Kazunori Suzuki

E-mail: kmeguro@pref.iwate.jp

1. はじめに 自動車や各種電子機器に各種センサ等を数多く実装するために、樹脂成形体表面に三次元的な電子回路を形成した 3 次元成形回路部品 (3D-MID) が注目されている。従来の 3D-MID 工法の多くは、レーザ光や化学エッチングによって樹脂表面を粗化させることによりアンカー効果を利用しためっきによる回路パターン形成が主である。5G などの高速通信に対応する 3D-MID のニーズが高まっており、表皮効果による導体損失を低減させるために樹脂を粗化させずに平滑な界面を有するめっき配線技術が求められている。

本研究では、高周波伝送対応 3D-MID への展開を目指し、分子接合技術(i-SB 法)を用いて平滑な樹脂材料表面へめっき配線形成と、三次元形状に対するマスクレス・ダイレクトパターンニング法の開発を行った結果について報告する。

2. 実験方法と結果 試料には、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂の板材(厚み 2 mm, 東レプラスチック精工 無充填グレード PPS-2000)と、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)樹脂の成形体(出光興産, ガラスフィラー入)を用いた。

それぞれの樹脂試験片は洗浄・乾燥した後、大気圧プラズマ装置(日本プラズマトリー(株) FG5001+RD1004)、により表面活性化を行った。活性化した樹脂基材を分子接合剤((株)いおう化学研究所 MB1013)に浸漬処理を行い、分子接合剤を導入した。この MB1013 は適切な波長と強度の紫外線を吸収すると樹脂基材と共有結合を形成する。その後、エタノールでの現像、触媒付与を経て無電解 Ni めっきを行った。

フォトマスクを用いて PPS 樹脂平板に微細なパターンめっきを施した結果を図 1 に示す。用いたフォトマスクは内側に行くほど細かいパターンが刻まれており、約 28 μm のラインまで分離していることが確認された。微細なパターンが再現できていないのは樹脂平板に反りがありマスクと十分に密着していないためと考えられる。また、



Figure 1 Photo of Pattern plating using photomask (left) and plating cross section (right) on PPS resin plate.

樹脂とめっきの界面は非常に平坦に接合されており、元の樹脂の粗さである Ra 0.13 μm を維持したままめっきが密着していることが分かる。

次にレンズで $\phi 100 \mu\text{m}$ 程度に絞った紫外光を試料へ照射し、試料をステージで移動させて任意の形状へ走査露光を行うマスクレス・ダイレクトパターンニング装置を試作し、立体成形体へのパターン形成を試みた。高低差 1 mm、45°の傾斜部を有する SPS 樹脂へのパターン形成の結果を図 2 に示す。めっきの線幅は約 0.3 mm であり、まだ微細なパターンは描けないが、ダイレクトパターンニングの原理確認に成功した。

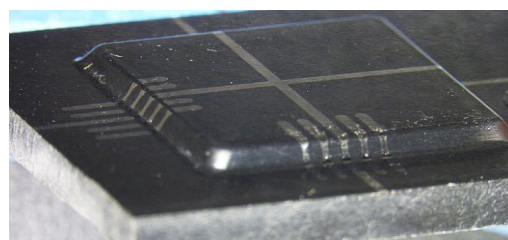


Figure 2 Photograph of plating patterns drawn on a 45° slope on SPS resin plate by direct patterning.

3. まとめ 高周波用途 3D-MID を目指して i-SB 法を用いた平滑界面へのパターンめっきと、複雑な三次元形状を有する 3D-MID への対応のためのマスクレス・パターンめっきについて検討を行った。

【謝辞】 本研究は、文部科学省 地域イノベーション・エコシステム形成プログラムの支援を受けて行われたものです。

多層カーボンナノチューブとフッ素化ポリイミドの複合膜を用いた抵抗式高分子湿度センサの作製

Fabrication of the resistance humidity sensors consisting of the multi-walled carbon nanotube/polyimide composite film

信州大工, °(M2) 井口 丞太郎, 伊東栄次

Shinshu Univ., °Jotaro Iguchi, Eiji Itoh

E-mail: eitoh@shinshu-u.ac.jp

【はじめに】従来の抵抗式湿度センサは水で解離したイオン伝導を用いており、温度と湿度の両方の増加で抵抗が指数的に減少する。このため、抵抗式高分子湿度センサの多くは応答が温度に対して非線形であることや温度依存性が大きく、温度補正が必要であるといった点が課題であった。一方で導体のナノカーボンには温度変化が小さく、イオン伝導を用いた時とは逆に湿度上昇とともに抵抗がわずかに増加する。また、カーボンナノチューブ(CNT)は柔軟性と化学安定性、高い導電性を持つことから安定動作するウェアラブル湿度センサーの材料としての利用が期待できる。CNTと化学的、熱的安定性に優れたポリイミドを複合化することで密着性や機械的強度に優れたセンサの実現が期待できる。通常のポリイミドは親水性により湿度変化に対する応答が遅いと考えられるが、フッ素化ポリイミド(FPI)により応答性の改善が期待できる。そこで、本研究ではMWCNTとFPIの複合体による抵抗式高分子湿度センサを作製した。また、ポリイミドフィルムを基板に用いることでフレキシブル湿度センサーの試作を行った。

【実験方法】PIフィルム基板を洗浄し、取り出し用のパッド電極として2mm幅のAu電極を1.5mm又は0.1~0.2mm離して蒸着した。PDMSスタンプ上にMWCNTのアルコール分散液をメニスカス法で10mm/s, 3往復し、これを1回又は2回繰り返す、アルコールですすいで分散材を除去した。その後2~7wt%に薄めたフッ素化ポリイミド酸(FPAA)のNMP溶液をメニスカス法で塗布し、複合体を形成した。その後、抜き版を用いて2mm幅にパターン化してからPIフィルム基板上へ転写した後、300°Cでイミド化した。また、比較としてガラス基板へ3-Phenylaminopropyltrimethoxysilaneで表面処理したものを用意した。PDMSスタンプ上へメニスカス法で10mm/s, 3往復し、分散材を除去した後、FPAA溶液をメニスカス法で塗布し、ガラス基板に転写して、イミド化を行った。センサ応答の測定は自作の湿度制御システムを用いて加湿した空気と乾燥空気を交互に入れ替えて抵抗値を評価して行った。

【実験結果】Figure 1に相対湿度20,40,60,80% RHにおけるPIフィルム基板の湿度センサの加湿時と除湿時の時間応答を示す。MWCNTとFPIの複合体を用いた湿度センサの抵抗変化は相対湿度に対して線形性を示し、20~80%RHの湿度範囲の広い湿度範囲で安定動作することが分かる。また、Figure 2にガラス基板とPIフィルム基板の異なる基板上に作製した湿度センサの相対湿度80%RHにおける応答を比較した図を示す。加湿時の応答はガラス基板上に作製した湿度センサの方が速いが、これはガラス基板上の素子のMWCNTとFPIの複合体の厚さがPIフィルム基板の複合体に比べて約半分と薄かったからであると考えられる。対して、除湿時の応答はほぼ同じであることから、厚さよりも複合体からの水の脱離の影響を反映していると考えられる。

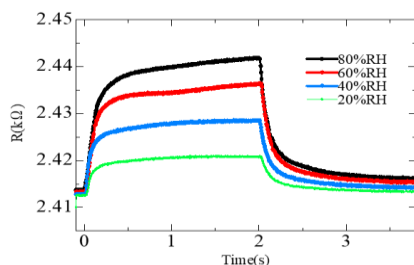


Figure1. 相対湿度20~80%RHの時間応答

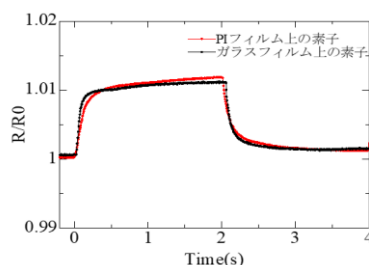


Figure2. 相対湿度80%RHでの応答比較

【参考文献】

- 1)Hamid Farahani et.al. Sensors **14**,7881-7939(2014).
- 2)Eiji Itoh et.al. Jpn.J.Appl.Phys. **56** 05EC03(2017).
- 3)Su Ding et al.Langmuir.**39**,1474-1481(2023).

有機膜を用いた金属蒸着選択性 —金属原子脱離の支配因子とメタルパターンのマスクレス蒸着形成—

Selective Metal Deposition using Organic Films

- Controlling Factor of Metal Atom Desorption and Metal Pattern Preparation based on Maskless Vacuum Deposition -

大阪教育大, °辻岡 強

Osaka Kyoiku Univ., °Tsuyoshi Tsujioka

E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

我々是有機膜表面の機能として、真空蒸着時における金属原子脱離現象と、それを用いたマスクレス蒸着によるメタルパターン形成について報告してきた¹⁾。しかし当初使用していたフォトリソミックジエチルエテンでは、エレクトロニクス分野で多用される Ag や Cu などの金属に対しては実現できなかった²⁾。最近我々は偶然に、フッ素系有機材料の中でもある特定材料が高い効率で多種の金属を脱離させることを見出した³⁾。ここでは金属原子脱離の支配因子と、マスクレス蒸着法による多種の金属のメタルパターン形成について報告する。

金属脱離を支配する因子としては、表面の柔軟性と表面自由エネルギーの London 分散成分(γ^P)が重要である。フッ素系有機材料の中でも、分子中にエーテル基が導入されフレキシブルな構造を有する Perfluoropolyether(PFPE)系材料が、柔軟な表面と、20 mJ/m² 以下の小さな γ^P を兼ね備えており、多種の金属原子に対して高い効率の脱離を実現する。このような性質を有し、且つ真空蒸着可能な材料として、シランカップリングサイトを有する離型・防汚剤

(KY-1901、信越化学) を、Fig.1 に示されるプロセスでシャドウマスクを用いてガラス基板に蒸着し、その後各種金属をマスクレス蒸着した。その結果、図 2 に示すように極めて多種の金属種に対してメタルパターン形成することが可能になった。

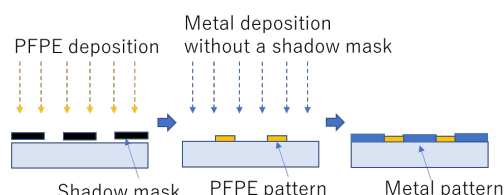


Fig. 1 Preparing process of metal pattern

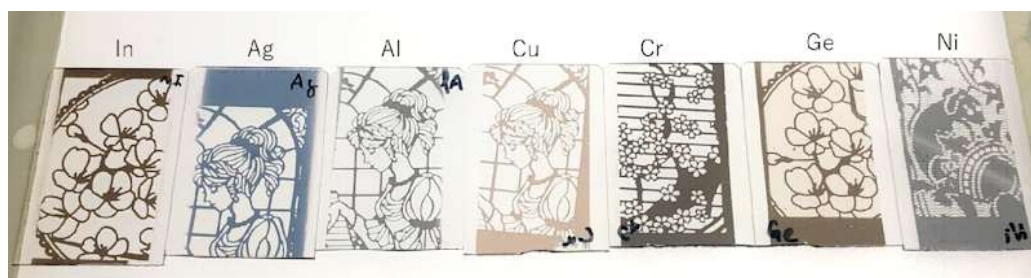


Fig. 2 Metal patterns prepared by maskless vacuum deposition. Scale bar: 10 mm.

- 1) *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10740 (2008), *Chem. Rec.*, **16**, 231 (2016).
- 2) *J. Mater. Chem. C*, **6**, 9786 (2018).
- 3) *Adv. Mater. Interface*, **9**, 2201096 (2022).

LB 法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製 (IV)

Fabrication of Ultra-thin Films of Organic-inorganic Layered Hybrid Perovskite Utilizing LB method and Intercalation IV

浜松医大医¹, 理研 RAP², 上智大理工³

○三浦 康弘^{1*}, 赤城 嘉也¹, 田中 利彦¹, 青山 哲也², 山下 翔太郎³, 竹岡 裕子³

Hamamatsu Univ. Sch. of Med.¹, RIKEN RAP², Sophia Univ.³, [○]Yasuhiro F. Miura^{1*}, Yoshiya Akagi¹, Toshihiko Tanaka¹, Tetsuya Aoyama², Shotaro Yamashita³, Yuko Takeoka³

*E-mail: yfmiura@hama-med.ac.jp

【序論】我々は、オクタデシルアミン($C_{18}-NH_2$) LB 膜を PbI_2/HI 水溶液に浸漬すると、インターカレーションによりヨウ化鉛系 2 次元層状ハイブリッドペロブスカイト(2D LHP) $[(C_{18}-NH_3)_2PbI_4]$ 超薄膜が形成されることを報告している^[1]。さらに、この方法を用いると、ハロゲン元素の種類を変えても $(C_{18}-NH_3)_2PbX_4$ ($X = Cl, Br, I$) 超薄膜が作製できることも報告した^[2]。 $X = Cl, Br, I$ の場合に、それぞれ 331 nm, 389 nm, 486 nm に先鋭な励起子吸収ピークが見られ、量子井戸構造を有する高秩序な超薄膜系の形成が示唆される。しかしながら、構造評価については、 $X = I$ の 2D LHP 系以外は充分ではなく、また、 $X = Cl, Br, I$ の何れの 2D LHP 系についても、インターカレーションの機構が充分に明らかになっていなかった。今回、我々は、それぞれの 2D LHP 膜系の構造、および、インターカレーションの機構について検討した結果を報告する。

【実験方法】 水面上の $C_{18}-NH_2$ の単分子膜を、ガラス板、熔融石英板、Si wafer 上に LB 法で累積し(3 層～21 層)、 PbX_2/HX ($X = Cl, Br, I$) 水溶液に浸漬した。作製した超薄膜を各種分光法、XRD, AFM, 光学顕微鏡法で評価した。

【結果と考察】 $C_{18}-NH_2$ LB 膜を $PbBr_2/HBr$ 水溶液に 90 min 浸漬した前後の FT-IR スペクトルを FIG. 1 に示す。 $C_{18}-NH_2$ LB 膜のスペクトルに見られる 3337 cm^{-1} の吸収は、末端のアミノ基の N-H 伸縮振動と同定されるが、 $PbBr_2/HBr$ 水溶液に浸漬すると、 $3000\text{—}3200\text{ cm}^{-1}$ にブロードな吸収帯が現れる。このブロードな吸収帯は一級アミン塩の持つ NH_3^+ の逆対称、および、対称伸縮振動に起因すると考えられる。水溶液中でアミノ基にプロトンが付加してアルキルアンモニウムが形成され、負電荷を帯びた臭化鉛の八面体がインターカレートすると考えられる。当日は、XRD, AFM, 偏光顕微鏡法等を用いた評価結果を交えて議論する。

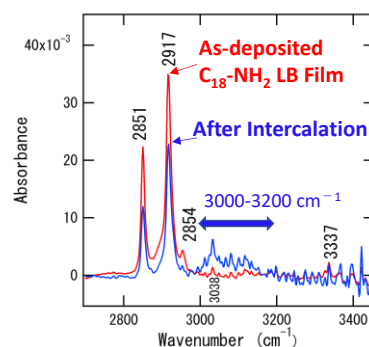


FIG. 1 Transmission FT-IR spectra of the $C_{18}-NH_2$ LB film (21 layers) before and after immersing in $PbBr_2/HBr$ aq. solution.

【参考文献】 [1] Y. F. Miura, Y. Akagi, D. Hishida, and Y. Takeoka, *ACS Omega*, 7, 47812-47820, 2022.; [2] 三浦 康弘, 赤城 嘉也, 田中 利彦, 青山 哲也, 山下 翔太郎, 竹岡 裕子, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会

分子 LEGO 法によるアントラセン発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト有機・無機量子井戸薄膜の作製及びその構造、光学特性

Preparation of Lead Bromide-Based Layered Perovskite Quantum-Well Films by Molecular LEGO Technique and Their Structural and Optical Properties

佐大理工 °江良正直¹, 山田貴徳, 土井雅人

Saga Univ, °Masanao Era¹, Takanori Yamada, Masato Doi

E-mail: era@ccc.saga-u.ac.jp

ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイト $[(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4]$ は、有機アンモニウム (RNH_3) 層とハロゲン化鉛 (PbX_6) 無機半導体とが交互に積層した量子井戸構造を自己組織的に形成する物質系である。この有機層に有機半導体を導入すると、無機半導体層のワニエ励起子と有機半導体層のフレネル励起子がカップリングしたハイブリッド励起子系を構築することが可能である。強結合ハイブリッド励起子系を構築するための有機半導体としてはアントラセンが有望であることが指摘されている。しかし、かさ高いアントラセンを無機半導体層の励起子と強く相互作用できるように遷移モーメントが互いに平行になるように導入するためには、分子長軸を無機層と平行にする必要がある。そのため、アントラセン発色団が無機半導体層と平行となるような2種類の有機アミン分子を合成した (図1)。しかしながら、アントラセン誘導体単独では導入することができなかったが、アントラセン発色団を導入するに十分なスペースを作るように適切な有機アンモニウム分子を混合することで導入可能であることがわかった。本研究では、この手法 (分子 LEGO 法) によりアントラセン発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト有機無機量子井戸薄膜の構造の詳細と光学特性を評価した。

AnthC2 はプロピルアンモニウムブロマイド C3 と混合することにより層状ペロブスカイト有機無機量子井戸構造を形成することが示された。また、AnthBPC3 は BPC3 と混合することにより、同様に層状ペロブスカイト有機無機量子井戸構造を形成することが示された。

また AnthC2:C3=2:1 の量子井戸薄膜の発光特性を評価したところ、アントラセン発色団からの燐光発光のみが観測されたことから、弱結ハイブリッド励起子が形成されていることが確認できた。以上の構造及び光学特性の詳細については当日述べる。

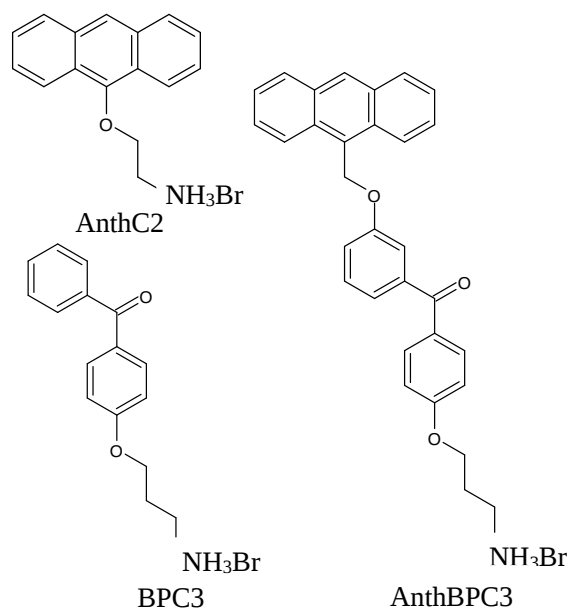


図1 アントラセン誘導体の分子構造

電子輸送層を転写法で作製した逆構造ペロブスカイト太陽電池

Fabricated of inverted perovskite solar cells
with transfer printed electron transporting layers

信州大工¹, ○(M2)小池 達也¹, 伊東 栄次¹

Shinshu Univ.¹, ○Tatsuya Koike¹, Eiji Itoh¹

E-mail: 22w2038b@shinshu-u.ac.jp

【はじめに】ペロブスカイト太陽電池はシリコン系太陽電池に匹敵する 20%以上の高い変換効率が報告されており、注目を集めている太陽電池の一つである[1]。Amran らは、正孔バッファ層として MeO-2PACz の自己組織化単分子膜(SAM)を用いて低温プロセスで作製された逆構造ペロブスカイト太陽電池 (IPSCs)を報告している[2]。我々は電極以外をすべて塗布形成した IPSC に着目し ITO/MeO-2PACz/ペロブスカイト(PVK)/電子輸送層(ETL)/Al(or Ag) 構造の素子の研究を進めているが ZnO ナノ粒子層を電子取り出し層とした素子はアルコールを分散液に用いており 100 度以上の熱処理を必要とするため、積層時にペロブスカイト層の組成や結晶性を劣化させる。またフラーレン誘導体やナノ粒子などの電子輸送材料は相対的にコストが高い。スピンコート法は材料利用率が低く実用化は不向きであり、スピンコート法による発電層の製膜は鉛の廃棄量が多いことや有害な貧溶媒の使用が問題である。本研究ではプッシュコート法及び転写法による積層方法や大面積化に有効なメニスカスコート法に着目した。ZnO の製膜はスタンプ上に行い加熱、転写することでペロブスカイト層へのダメージを減らして積層できると考えた。また、メニスカスコート法による製膜は材料ロスの削減や均一膜化、発電層では鉛の廃棄量の減少や有害な貧溶媒を使用せず製膜することが期待できる[3]。そこで、スピンコート法で積層した従来法とメニスカスコート法や転写法等を組み合わせる積層した素子の比較・検討・評価を行った。

【作製方法】ITO 上に正孔輸送性の自己組織化単分子膜の MeO-2PACz の 0.1mM 溶液に浸漬後、加熱(N₂ 中, 100 度/10min)することで正孔バッファ層を製膜した。その後、ペロブスカイト前駆体溶液をスピンコート中にクロロベンゼンをドリッピング後に加熱した。次に従来法の場合はペロブスカイト層上にスピンコート法によって PCBM 溶液(30g/L)を 50μL 滴下し製膜し、ZnO 分散液を 50μL 滴下し製膜し加熱(N₂ 中, 100 度/10min)を行った。新規法では PDMS スタンプ上に離型層として PCBM(3~10nm)の薄膜を製膜した後、ZnO をメニスカスコート法(10μL)を用いて製膜し加熱(N₂ 中, 120 度/20min)した。ペロブスカイト膜側には PCBM(20g/L)を 5μL 滴下しメニスカスで製膜した後 ZnO が製膜されたスタンプにトルエンを浸透させた後 PCBM 膜上に置きプレスし転写した。最後に Al(80 nm)を電極面積が 2×2mm² となるように蒸着した。

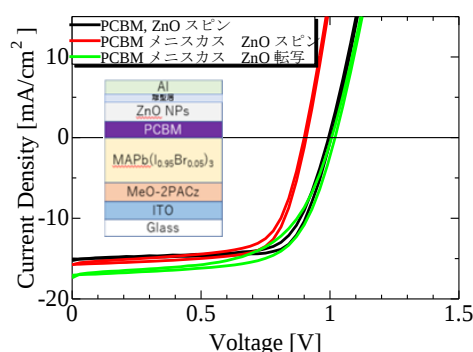
【結果と考察】従来法で作製した素子は V_{oc} は 1.00V, J_{sc} は 15mA/cm², FF は 0.73, 効率は 11.1%であった。これに対して、PCBM をメニスカスコートし ZnO を転写した場合は V_{oc} は 1.02V, J_{sc} は 17mA/cm², FF は 0.65, 効率は 11.2%となった。また、発電層上に PCBM をメニスカスコートしその上に ZnO をスピンコートし加熱して作製した場合は V_{oc} は 0.91V, 効率は 10.0%に低下した。PDMS 上に ZnO 製膜し加熱後、転写することでペロブスカイト層への損傷が減少したことで開放端電圧が向上したと考える。また、ZnO を別の基板上で 120 度で加熱することやメニスカスコート法で溶液を往復させながら製膜することで、ピンホールが少ない均一膜となり短絡電流密度が向上したと考えている。PCBM や ZnO の使用量はスピンコート法と比較し 1/10 以下に抑えることができコスト面でも有為性がある。

本研究の一部は科研費 21K04153 の支援により遂行された。

【参考文献】 [1] M. Green a et al., Prog. Photovoltaics, 29, 3-15, 2021.

[2] Amran Al-Ashouri et al., Energy Environ. Sc i., 12, 3356-3369, 2019.

[3] Hanlin Hu et al., Adv. Funct. Mater., 29, 19000, 2019



ZnO ナノワイヤ上における有機-無機多層構造の合成と熱耐性評価
Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Layers on ZnO Nanowires
and Their Thermal Stability

東大院工¹, 九大先導研², 北大電研³ ○ (M1) 三田村 紗江¹, (M2) 小野 赳¹, 細見 拓郎¹, 齊藤 光², 池内 みどり², 劉 江洋¹, 長島 一樹³, 高橋 綱己¹, 田中 航¹, 金井 真樹¹, 柳田 剛^{1,2}
Eng., The Univ. of Tokyo¹, IMCE, Kyushu Univ.², RIES, Hokkaido Univ.³, Sae Mitamura¹, ○
Takeshi Ono¹, Takuro Hosomi¹, Hikaru Saito², Midori Ikeuchi², Jiangyang Liu¹, Kazuki Nagashima³,
Tsunaki Takahashi¹, Wataru Tanaka¹, Masaki Kanai², and Takeshi Yanagida^{1,2}
E-mail: t-hosomi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】有機薄膜と無機層をナノレベルの厚さで積層した有機-無機多層構造は、その特異な物性から近年注目されている。一方で、原子層レベルでの精密な構造制御や評価が必要なため、その作製方法や物性は発展途上の段階にある。本研究では、自己組織化有機単分子膜 (SAM) 上の親水性官能基を出発点とした金属酸化物の原子層堆積法 (ALD) を用いた有機-無機多層構造体の合成手法開発を行い、得られた多層構造体内部の SAM 膜の熱耐久性を調査した。

【実験方法】水熱合成法により Si 基板上に作製した単結晶酸化亜鉛ナノワイヤを 12-Hydroxydodecyl phosphonic acid (12HDPA) の 0.1 mM THF 溶液に浸漬し、12HDPA の SAM 膜を形成させた。この SAM 膜上に種々の金属酸化物前駆体を用いて ALD を行い、金属酸化物層の形成を行った。SAM・金属酸化物層の形成はそれぞれ IR (赤外吸収分光) 法および QCM (水晶振動子マイクロバランス) 法によって追跡した。SAM と金属酸化物層の堆積を繰り返して得られたサンプルに対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と元素分析を行うことで多層構造の形成を確認した。さらに、多層構造を電気炉で加熱し IR スペクトルの変化を観察することにより、内部の SAM 構造の熱耐久性を調べた。

【結果および考察】透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察および元素分布解析により、有機層 (12HDPA) と無機層 (ZnO, TiO₂, Al₂O₃) の厚みが厳密に規定された有機-無機多層構造を大面積で均一に形成できることが確認された (Figure 1)。IR 測定により、ALD 法による金属酸化物堆積の前後で OH 基のピークが消失することが確認できたことから、SAM 分子末端の OH 基が ALD プロセスにより消費され、適切に金属酸化物層が形成されたと考えられる。また、ALD 堆積中は QCM 法による一定の発振周波数変化が確認され、この堆積が均一かつ均一に成されていることが確認できた。さらに熱耐久性試験から、多層構造体内部の SAM は通常の SAM と比較して顕著な高温耐性を有することが明らかになった。これは、有機分子の反応性をその周辺空間によって大きく変調可能であることを示唆する結果である。

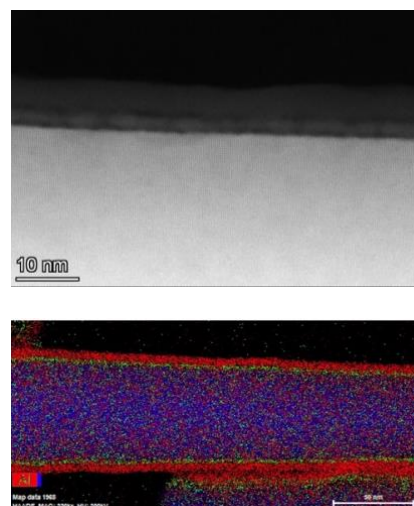


Figure 1. A TEM image of the organic-inorganic multilayer and the elemental distribution analysis (Blue: Zn, Green: Ti, Red: Al).

五員環縮合芳香族分子の単結晶作製と電子状態計算

Single Crystal Growth and Electronic Structure Calculations of Cyclopenta-fused Aromatic Molecules

¹北大院・総化,²北大院・工 〇結城 拓真¹, 田野口 文彦¹, 横倉 聖也², 島田 敏宏²

E-mail: yktaku1999@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】有機半導体を実用化するにあたって、解決すべき課題が大きく3つある。1)高い移動度を示すこと、2)十分な化学的安定性であること、3)簡便な合成が可能(製造コストが低い)であることが必要となってくる。例えば、ペンタセンやルブレンは高い移動度を示す一方で、その合成は容易でないため製造コストが高くなってしまい、化学的安定性にも欠けている。これらの課題を解決するために、今回私たちは五員環を縮合した芳香族分子について単結晶を作製し、構造と物性の相関を実験、理論の両面から探索することで、新たな有機半導体材料を開拓した。

【実験】Figure1aに本研究で用いた五員環縮合芳香族分子の一例を示す。結晶成長には、昇華法と我々の研究室で開発された、「ナフタレンフラックス法」(Figure1b)を用いることにより結晶化を行い、X線構造解析によって結晶構造を決定した。また電子状態計算には、gaussianとCATNIPを用いて計算を行った。

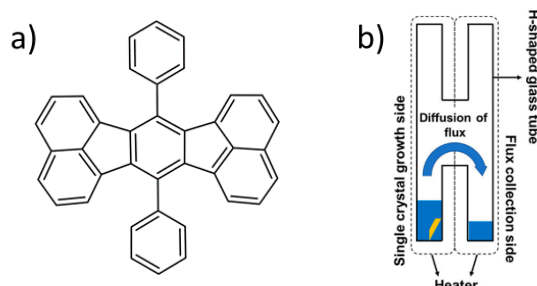


Figure1. a) An example of Cyclopenta-fused aromatic molecules (DFA) b) Schematic illustration of the naphthalene flux method

【結果・考察】初めに、今回用いた分子について分子軌道計算を行ったところ、HOMOの準位がp型半導体として安定的に動作が可能である準位にあることが分かった。次に、Figure2に各結晶成長法を用いて作製した単結晶を示す。得られた単結晶は、ナフタレンフラックス法によって得られた単結晶はブロック型であり、昇華法によって得られた単結晶はフィルム状の結晶であった。それぞれの結晶についてX線構造解析を行ったところ、ブロック型の結晶は直方晶であり、フィルム状の結晶は単斜晶であることがわかり、本分子が2つの結晶多型を持つことを明らかにした。それぞれの結晶について、電子状態計算によって十分な半導体特性があることが示唆された。他の分子についても結晶構造と電子状態計算の結果を用いてさらに詳しく説明する予定である。

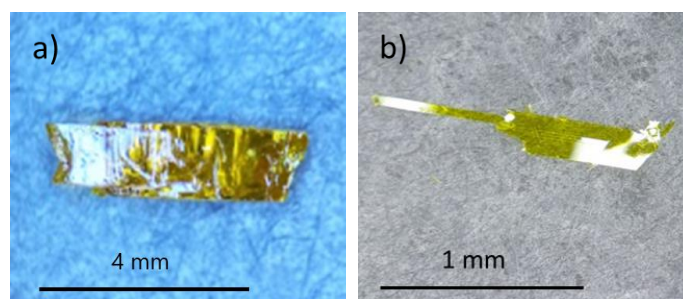


Figure 2. Appearance of the single crystals grown by a) naphthalene flux method and b) sublimation method

References

[1] T. Yanase *et al.*, *Cryst. Growth Des.* 2021, 21, 8, 4683–4689

C₃N₅ を利用した水中の過飽和 CO₂ 還元

Oversaturated CO₂ reduction in water using C₃N₅

慶應大・理工 °伊藤 皇聖、野田 啓

Keio Univ. °Kosei Ito, Kei Noda

E-mail: itokose-82145579@keio.jp

【背景と目的】光触媒は太陽光の力でクリーンに CO₂ を還元する材料として注目を集めているが、その高効率化と反応生成物の選択性制御が実用化への大きな足かせになっている。我々は、新たな高性能可視光応答型光触媒として n 型の高分子半導体でもある C₃N₅ を報告してきた[1]。本発表では、この還元力に優れた C₃N₅ を用いた、水中での過飽和 CO₂ 選択的還元について報告する。

【実験方法】50 ml ビーカーに純水 50 ml と C₃N₅ 粉末試料 200 mg 加え 15 分攪拌した後、CO₂ で 5 分間バブリングを行った。次に閉鎖系のガス循環測定系内に上記のビーカーを設置し、蓋をした後、取り付けポンプで系内を循環させた (図 1)。最後に可視光 (385~740 nm) を 3 時間、外部からビーカー内に照射し、発生

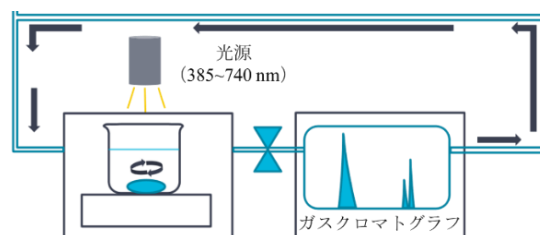


図 1. 光触媒測定系の模式図。

した気体と液体をガスクロマトグラフ (GC) によって分析した。モニタリング対象とした気体は H₂、CO、CH₄、CO₂、C₂H₄、C₂H₆、液体は、CH₂O、CH₃OH、HCOOH である。各気体は光照射開始から 30 分毎に検出する一方、各液体については 1 時間光照射した後のビーカー内の水溶液をサンプリングし、GC による定量的評価を行った。

【結果】上記の測定では、水素 (H₂) とメタノール (CH₃OH) のみが選択的に生成される結果となった。また、一般的な CO₂ の光触媒還元とは異なり、本測定では CO 等の中間生成物が検出されなかった。また、CH₃OH は水分解水素生成時の犠牲材としても広く知られるが、図 2 に示すように光照射時間の経過と共に、H₂ 生成速度が減少したことから、H₂ の発生源は CH₃OH でなく、H₂O と CO₂ であると考えられる。今回の実験で生成された CH₃OH は水溶液内に存在する一方、H₂ は水に溶けないガス種として存在するため、CO₂ 還元で生じる生成物を選択的に回収することが容易である。このように、CO₂ 光還元用の新たな機能性材料として、C₃N₅ の有用性が示された。

[1] 伊藤皇聖、野田啓、17p-B409-2、2023 年 (第 70 回) 応用物理学会春季学術講演会。

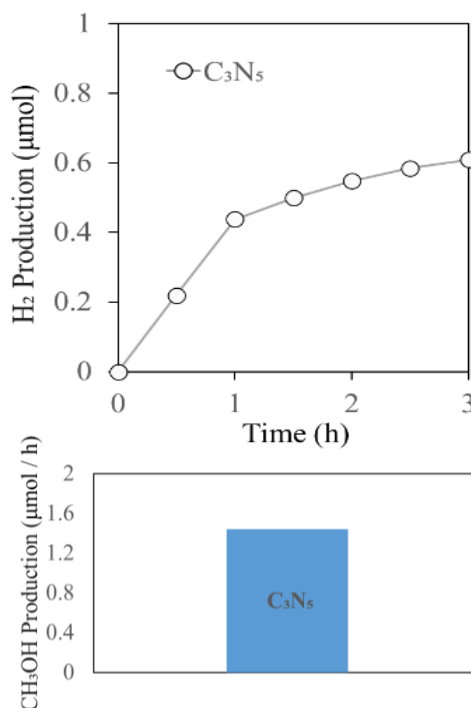


図 2. CO₂ 光還元測定結果 (上図は H₂ 生成量、下図は CH₃OH 生成量)。

屈曲型極性分子における自発配向分極の制御

Control of spontaneous orientation polarizations of bent-shaped polar molecules

農工大院工¹ ○田中 正樹¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, ○Masaki Tanaka¹

E-mail: m-tanaka@me.tuat.ac.jp

有機 EL で用いられる一部の極性分子は、永久双極子モーメント (PDM) が膜厚方向に平均的に傾いて配向することで、表面電位 (GSP) を有する分極膜が形成されることが知られている[1]。GSP 薄膜は、有機 EL 素子の中で電荷注入や蓄積、励起子解離に影響するため、素子性能を最適化するためには、分子設計の観点から GSP を制御する手法の開拓が必要である[2]。

筆者のグループは、CF₃ 基を有する分子骨格が GSP 制御に有用であることを報告した[3]。CF₃ 基を有する屈曲型形状の分子において、表面張力が小さい CF₃ 基は蒸着過程で真空側へ優先的に配向することで比較的高い PDM 配向性を示し、最大で+218 mV/nm の GSP を示す極性分子の開発に成功した[4]。しかし、開発した極性分子群において、CF₃ 基は分子内の屈曲部位に結合しているため、薄膜内で屈曲部位が真空側へ配向 (Λ 型配向) していることに対応する GSP 極性を示しており、屈曲部位が基板側に配向 (V 型配向) する CF₃ 極性分子の例はない (Fig. 1(a))。本研究では、自発配向制御に有用な新たな分子骨格の探索を目的として、V 型配向性を示す CF₃ 極性分子の設計・合成・配向性評価を行った。

6FDI-2BN (Fig. 1(b)) は正の GSP を示す極性分子であり、PDM の方向および GSP 極性から Λ 型配向に対応する。6FDI 骨格の Λ 型配向性を反転させるために、屈曲型分子の末端にビス (トリフルオロメチル) ベンゼンを有する化合物 1 (Fig. 1(c)) を設計・合成した。DFT 計算より、PDM の方向は 6FDI-2BN と同様であることを確認した。Fig. 2 に、ケルビンプローブで測定した真空蒸着薄膜の表面電位を示す。化合物 1 の蒸着薄膜は負の GSP を示し、これは PDM の向きと合わせて考えると薄膜内で V 型配向をとっていることに対応する。化合物 1 が V 型配向を示した理由は、分子末端に導入した 4 つの CF₃ 基および屈曲部位の 2 つの CF₃ 基がそれぞれ競争的に真空側へ配向しようとした結果、CF₃ 基数が多い分子末端側がより優先的に真空側へ配向したためと考えられる。

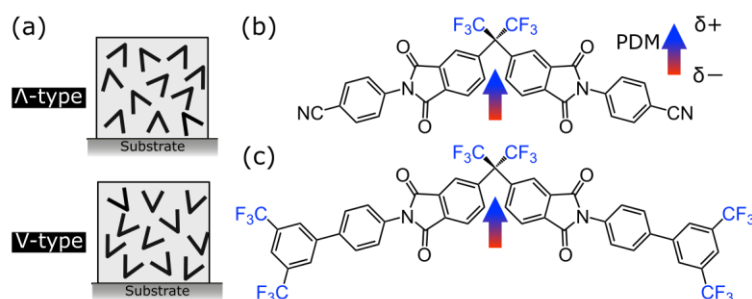


Fig. 1. (a) Schematics of the Λ-type and the V-type orientations. The molecular structures of (b) 6FDI-2BN and (c) 1.

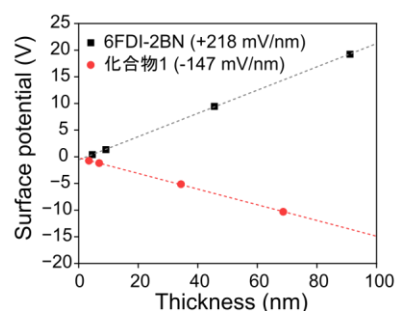


Fig. 2. Thickness dependence of the surface potentials of the vacuum-deposited films.

謝辞 表面電位測定にご協力いただいた九州大学 安達・中野谷研究室に感謝申し上げます。本研究の一部は、新世代研究所 (ATI 研究助成)、カシオ科学振興財団、服部報公会および JSPS 科研費 JP23K13716 の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- [1] E. Ito et al., *J. Appl. Phys. Lett.* **92**, 7306 (2002).
- [2] Y. Noguchi et al., *Synth. Met.* **288**, 117101 (2022).
- [3] M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).
- [4] 田中正樹、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、16p-E402-6 (2023).

基板表面処理による垂直配向芳香族ポリエステル薄膜における 双極子配向制御

**Orientational control of permanent dipoles in aromatic polyester thin films
by substrate surface treatment**

静大院総合¹, 神戸大院工², 九大院工³ ○松原 亮介¹, 藍田 秀一郎¹,

斧原 誠司², 小柴 康子², 堀家 匠平², 石田 謙司^{2,3}, 久保野 敦史¹,

Shizuoka Univ.¹, Kobe Univ.², Kyushu Univ.³, °Ryosuke Matsubara¹, Shuichiro Aida¹, Seiji Onohara²,

Yasuko Koshiba², Shohei Horike², Kenji Ishida^{2,3}, and Atsushi Kubono¹

E-mail: matsubara.ryosuke@shizuoka.ac.jp

【緒言】芳香族ポリエステル薄膜を圧電デバイスに応用するためには、主鎖が垂直に配向しかつ永久双極子の向きも揃った薄膜が必要である。我々はこれまでに、熱化学気相成長法により成長した垂直配向芳香族ポリエステル薄膜が逆圧電効果を発現することを見出し、永久双極子が向きを揃えて配向していること報告した（第83回応用物理学会秋季学術講演会）。その後さらなる圧電性向上に向けて双極子配向決定メカニズムの調査を続けてきたが、本発表では、基板の表面処理が分極方向を決定する一つの要因となっていることを示唆する結果が得られたので報告する。

【実験方法】基板にはアルミを蒸着したスライドガラスを用い、基板表面処理の効果を調べるため、基板表面を3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランによりアミノ基で修飾した。原料モノマーには4-アセトキシ安息香酸を用い、前報告と同様、外部蒸発源、導入管、成長チャンバーで構成される成膜装置を用いて重縮合させながら成膜した。外部蒸発源および導入管の温度を190℃、成長チャンバー壁の温度を240℃に制御し、基板温度が200℃に到達した時点で原料供給を開始した。成膜中は、重縮合による副生成物の除去を行うため排気を行い、成長チャンバー内が一定圧力（10.5 Pa）になるようにバルブの開度を調節した。

【結果と考察】高感度反射 FT-IR 測定の結果から、表面処理の有無によらず芳香族ポリエステル薄膜の形成が確認された。エステル結合の C=O 伸縮振動強度とベンゼン環骨格振動のピーク強度比から主鎖の配向方向を評価したところ、表面処理による明確な違いは確認されなかった。しかし、同バッチで成膜した薄膜の逆圧電測定を行ったところ、Fig. 1 に示すように表面処理を行った試料の方が逆圧電定数が大きい結果となった。このことから、基板表面をアミノ基修飾することで、アミノ基とモノマー末端のカルボキシ基によるイオン結合により第一層目のモノマーが基板に対して一定の向きに規定されたことが示唆される。

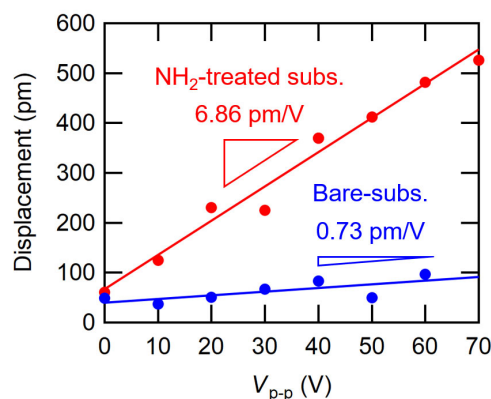


Fig. 1 Inverse piezoelectric properties of aromatic polyester films on NH₂-treated and bare substrates.

ボトムゲート構造 OTFT における NDI-polymer の両極性駆動

Ambipolar Operation in NDI-polymer OTFT with bottom-gated configuration

九工大情工¹, 九工大生命体² [○]和佐野剛史¹, シyam パンディ², 永松 秀一¹

Kyutech CSSE¹, LSSE², [○]Tsuyoshi Wasano¹, Shyam S. Pandey², Shuichi Nagamatsu¹

E-mail: nagamatsu@phys.kyutech.ac.jp

我々は新たな高分子薄膜作成手法として浮遊薄膜転写法 (FTM) を提案してきた。[1,2] FTM は導電性高分子溶液を親水性粘性液体面上に展開することで、液面上に導電性高分子薄膜を得る手法である。我々は種々の導電性高分子をFTMに適用し成膜を試み、薄膜の形成および薄膜内部での分子配向について報告してきた。更に、FTMでは液面上の高分子薄膜をスタンプ法により基板上に転写するため、薄膜の積層による膜厚の制御が可能である。この特徴から超撥水撥油性を示すCYTOPなどのフッ素系高分子上への高分子薄膜の堆積が容易に行える。ナフタレンジイミド系ポリマー (NDI-polymer) poly{[N,N'-bis(2-hexyldecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)} (N2300) は良好なn型高分子半導体として用いられている。NDI-polymerのambipolar性についてはトップゲート構造トランジスタにおいて報告されているが、正孔移動度は電子移動度の3桁ほど低い。本研究では、酸化膜付きSiウェハ上に高分子絶縁膜を被覆したボトムゲート構造トランジスタにおける、N2300のnチャネルとpチャネルの両極性駆動を報告する。

親水性粘性液体としてエチレングリコールを用いホットプレート上で80℃に熱した状態でFTMを行った。FTM薄膜の展開方向を一方向に制御するスライダに濃度5mg/mlのN2300クロロホルム溶液を10μL滴下することで、リボン状の高分子配向薄膜を形成した。形成したFTM薄膜を、CYTOP, PMMA, PSを被覆した100nm酸化膜付きSiウェハ上に転写した。最後に金電極 (W=2mm、L=20μm) をN2300薄膜上部に、真空蒸着法で堆積しボトムゲート・トップコンタクト型のOTFTとした。

Fig.にCYTOP被覆したOTFTの出力特性を示す。nチャネル駆動では電子移動度は0.14 cm²/Vs、閾値電圧31Vを示し、pチャネル駆動では正孔移動度は0.07 cm²/Vs、閾値電圧-27Vを示し、良好な両極性電荷輸送特性を示した。

References

- [1] T. Morita et al, Appl. Phys. Express, 2(2009)111502.
- [2] M.Pandey et al, J. Mater. Chem. C, 7(2019)13323.

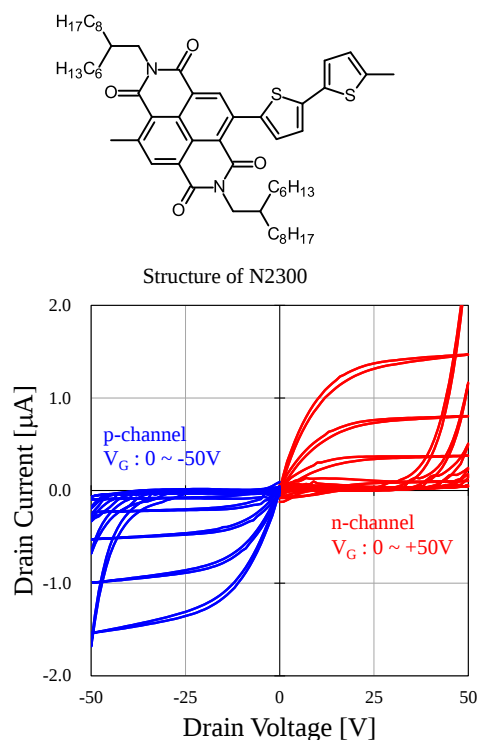


Fig. Ambipolar OTFT characteristics of N2300