

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06127

研究課題名(和文) 超臨界流体を用いた3次元ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池の構築

研究課題名(英文) Fabrication of ordered bulk hetero junction photovoltaics using supercritical fluid

研究代表者

百瀬 健 (Momose, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：10611163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池の3次元形成に向けて、超臨界流体を用いたナノ充填技術を検討した。超臨界流体は温度や圧力を変化させることにより、物質の溶解度を多く変化させることができるため、半導体分子の超臨界流体中の溶解度の温度依存性を活用し、析出を促した。テトラセンをモデル物質として検討したが、従来技術では達成の難しい極薄連続膜の形成に成功した。また、得られた薄膜は高い結晶性を有していた。アスペクト比が10のマイクロトレンチに対しても薄膜形成が可能となったが、充填するには至らず、更なる検討が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界流体中の物質の溶解度の温度依存性を活用することにより、テトラセンをモデル物質として、結晶性の高い極薄連続膜の堆積に成功した。従来技術に比べ、結晶サイズが大きく、結晶性が高いことから高い移動度が期待できる。有機半導体デバイスでの検証次第ではあるが、高い移動度が期待できる。また、埋め込み性に関しては完全な埋め込みには至らなかったが、従来技術ではアスペクト比1以下の構造でのみ充填が確認されており、有機薄膜太陽電池に限らず、ナノ充填技術として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Nanofilling technology using supercritical fluid was investigated for the formation of three-dimensional organic photovoltaics. Supercritical fluid can drastically change the solubility of materials by tuning the temperature and pressure. In this study, the temperature dependence of the solubility of semiconductor molecules in supercritical fluid was utilized to allow the deposition. The formation of ultra-thin continuous films, which is difficult to achieve with conventional techniques, was successfully achieved using tetracene as a model substance. The obtained films had high crystallinity. It was possible to form the tetracene thin film onto microtrenches with an aspect ratio of 10, but it was not possible to fill the film. Further study is necessary.

研究分野：薄膜プロセス工学

キーワード：ナノ充填 有機半導体 超臨界流体 プロセス 有機薄膜太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球規模のエネルギー問題が深刻化する中、軽量でフレキシブルな有機薄膜太陽電池が注目されている。実用化への一番の課題はエネルギー変換効率にあり、材料設計およびデバイス構造最適化の両側面から進展が図られてきた。材料開発は数十年間継続的に行われている一方で、構造に関しては20年ほど前に平面積層構造からp型、n型のナノ粒子を積み上げるバルクヘテロ構造へ移行して以来発展していない(図1)。しかし、本構造は大きな光吸収面積(p/n接合界面面積)を担保できる一方で、電極に接触していないドメインからは電荷を取りだせず電荷輸送にとっては最適な構造と言えない。原理的には、櫛歯状の3次元pn接合を作ることができれば、光吸収面積の増大、電荷輸送効率の向上が見込め、高変換効率を実現できる[1]。しかし、真空蒸着やスピニングなどの既存の堆積手法ではアスペクト比(溝の縦横比)が1を超える構造に有機分子を充填できないため、ほとんど議論されていない。平面積層構造およびバルクヘテロ構造はいずれも既存手法により形成でき容易に構造を変更できたのに対し、3次元ナノ櫛歯構造の実現には新規手法の開発を伴うことがハードルとなっている[2]。しかしながら、変換効率を試算するとそのポテンシャルが見えてくる。チップ上にトレンチ面積、非トレンチ面積を1:1でレイアウトし、アスペクト比20のトレンチを形成し、単位面積当たりの変換効率を1%と仮定した場合(平面では2-3%)、変換効率は21%に達する。バルクヘテロ型での変換効率は材料設計が奏功し、ここ10年で5%程度増加しているが、未だ11.1%であることを考えると新規手法の開発意義は大きい。

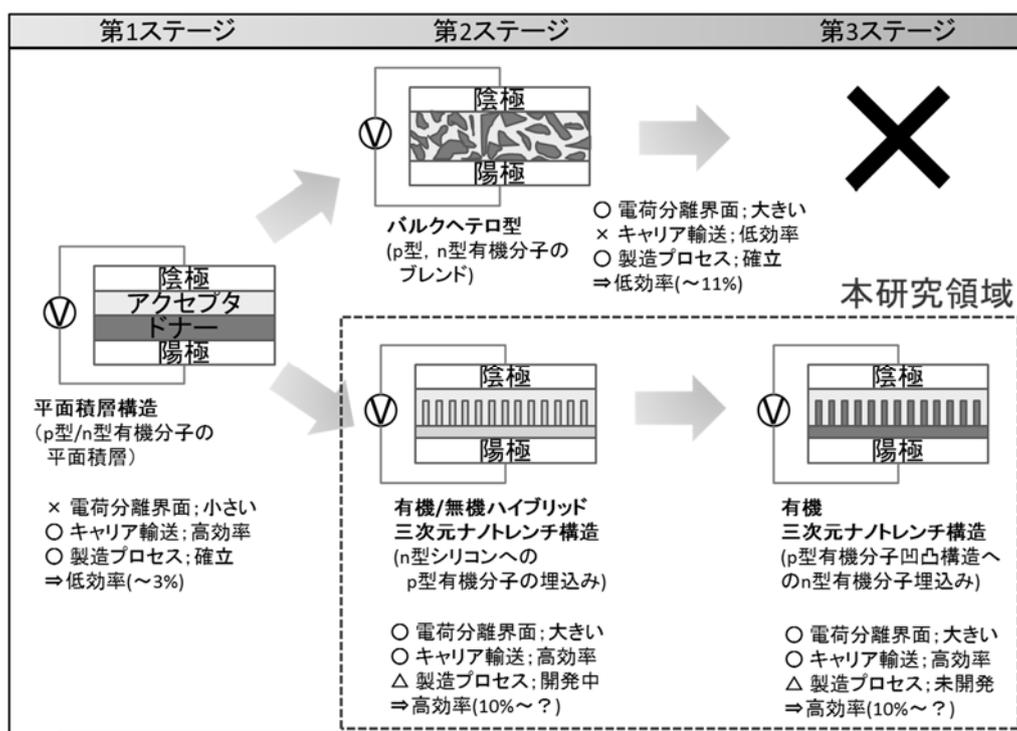


図1. 有機薄膜太陽電池の変遷と本研究の狙い。

研究代表者は、超臨界流体を用いた高アスペクト比構造への有機分子充填技術(Temperature-driven Supercritical Fluid Deposition ; TSFD)を独自に開発し、特許出願を終えた。本法は、有機分子を高温にて超臨界流体中に飽和溶解させた後、冷却された基板表面に供給することにより基板近傍で過飽和を促し、基板の上に析出・堆積させる手法である(図2) [3]。なお、高純度の有機半導体材料は高価な場合が多く、循環流通系を組むことにより原料を無駄なく利用できることも重要な特徴である。これまでにアントラセンをモデル物質としてアスペクト比10のマイクロスケールトレンチへの高い充填能、高い結晶性を実証し、製膜メカニズムを明らかにしてきた。なお、現時点では他グループからの報告は見当たらず、独自技術である。

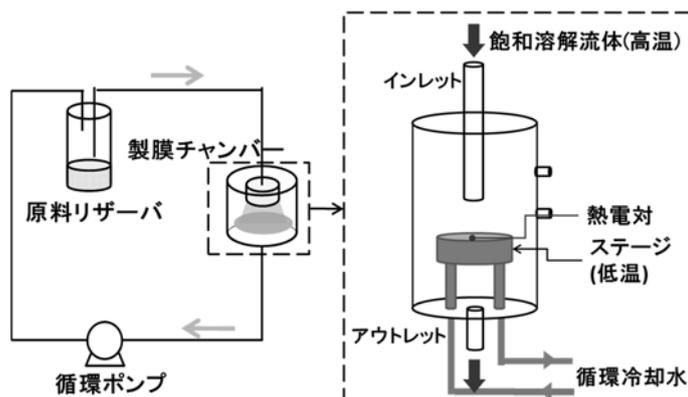


図2. TSFD プロセス概略。

## 2. 研究の目的

本研究では、この TSFD 技術をナノプロセスへと発展させ、3次元ナノ構造へ充填する技術を確認するとともに、ナノ空間内に充填された有機材料の結晶性制御を通じて従来のバルクヘテロ型構造では達成できなかった高効率電荷分離と広接合面積による高変換効率を目指した。本研究は TSFD を応用し 3次元ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池を実現するものである。有機薄膜太陽電池の開発の両輪は材料設計と構造最適化であるが、携わる研究者のほぼ全ては有機合成・電気電子を専門とし、材料設計に傾倒し過ぎている感は否めない。このような状況の中、プロセス開発を専門とする研究者の参画により 3次元ナノ櫛歯構造が現実味を帯びてくれば、有機薄膜太陽電池におけるプロセス開発の重要性が見直され、有機材料の 3次元充填という新たな学問領域を創出する可能性を秘めている。これらは結果として材料設計と構造最適化の両輪駆動による有機薄膜太陽電池の適切な研究開発につながると期待している。

## 3. 研究の方法

本研究では、原料を含む容器を高温に保持し、超臨界流体を流通させ飽和溶体とし、低温の基板へ供給することで、基板近傍の温度勾配による溶解度変化から過飽和状態を促し、原料を析出させた。原料溶解温度と圧力は目的の過飽和度となるように調節し、基板温度は基板の置かれているステージ内を流れる冷媒水の流量で制御した。実験中はポンプにより飽和溶体を一定圧力で循環させ、基板に流れ続けるようにした。作製した結晶は光学顕微鏡の蛍光観察、SEM、EDS、XRD 等により評価した。

## 4. 研究成果

### (1) テトラセンの溶解度測定

検討開始当初はアントラセンをモデル物質として検討を行った。しかしながら、成長速度が極めて速く、数秒のうちにナノ厚さの極薄膜成長過程を終え、ミクロン厚さの膜となってしまい、ナノ薄膜形成を目指す本研究には適さないことが分かった。最終的には、半導体特性が重要であるが、TSFD のナノ充填技術が確立できていない状況であったため、これまでに得られた製膜挙動に関する知見が使用できるアセン系化合物の中で材料を検討した。3つのベンゼン環からなるアントラセンに対し、4つのテトラセンは超臨界二酸化炭素中の溶解度が数桁低く、適度な成長速度が得られると期待し、モデル物質として選定した。本技術は、超臨界流体中における有機分子の溶解度の温度依存性がキーであるが、既存の溶解度データは 100℃以下の低温領域に限定されており、本プロセスに必要な高温域 (100-200℃) の溶解度を測定した。図 3 は得られた溶解度データである。溶解度は窓付き耐圧セルを通過する光の吸光度から算出した。左図は 100℃における溶解度データである。測定波長による影響を調査した結果、波長 260nm および 426nm では同等の結果が得られた。また、既報値ともよく一致しており、十分な測定精度を有していることを確認した。右図は温度 100-180℃、圧力 10-20MPa における溶解度データである。測定した溶解度は超臨界流体中の物質の溶解度相関に頻繁に用いられる Chrastil 式によって相関できることを確認した(右図点線)。これにより今後の製膜・充填に関する検討の基礎を固めることができた。

なお、最終的には、適切に電荷分離可能なバンドアライメントおよび、超臨界流体中での適度な溶解度が必要であり、チオフェン系化合物が適していると考えられる。そのため、Terthiophene, Quaterthiophene, Didodecyl-quaterthiophene を選定し、これらの溶解度についても測定したところ、Terthiophene の溶解度が他に比べ数倍から一桁程度高く、本手法に適していると判断した。

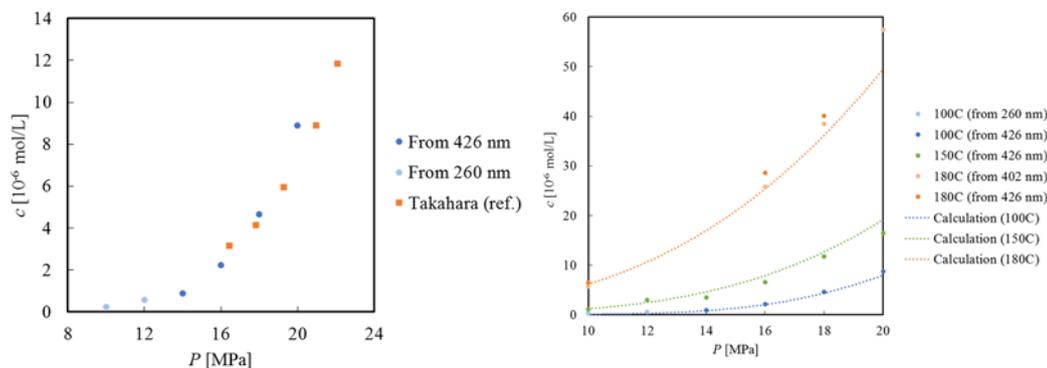


図 3. 超臨界二酸化炭素中におけるテトラセンの溶解度.

### (2) テトラセン製膜の検討

続いて、テトラセンの極薄連続膜の形成指針に関して検討した。図 4 は過飽和度と基板温度の依存性である。低過飽和度条件では、核が発生せず、膜形成には至らなかった。しかしながら、結晶はテトラセンの安定形である六角形をしており、良好な核発生ができれば、結晶性の高い極薄連続膜が期待できることも分かった。高過飽和度条件では、堆積量は十分であるものの、デンドライト結晶であり、高い移動度は期待できない。低過飽和度で析出した結晶は凹凸の少ない単

純な形状となったが析出量は少なく、一方で高過飽和度にするると基板は被覆されたが結晶は凹凸の激しいデンドライト状となった。微細構造への埋め込みという目的から、結晶形は前者が理想だが、連続膜作製のため析出量を増やさなければならない。他の条件においても検討したが、同様にいずれの条件においても極薄連続膜の実現には至らなかった。極薄膜形成には高過飽和度で初期核を形成し、低過飽和度で沿面成長させることが重要であるが、これらの結果は単一の堆積条件でこれを実現することは難しいことを示唆している。

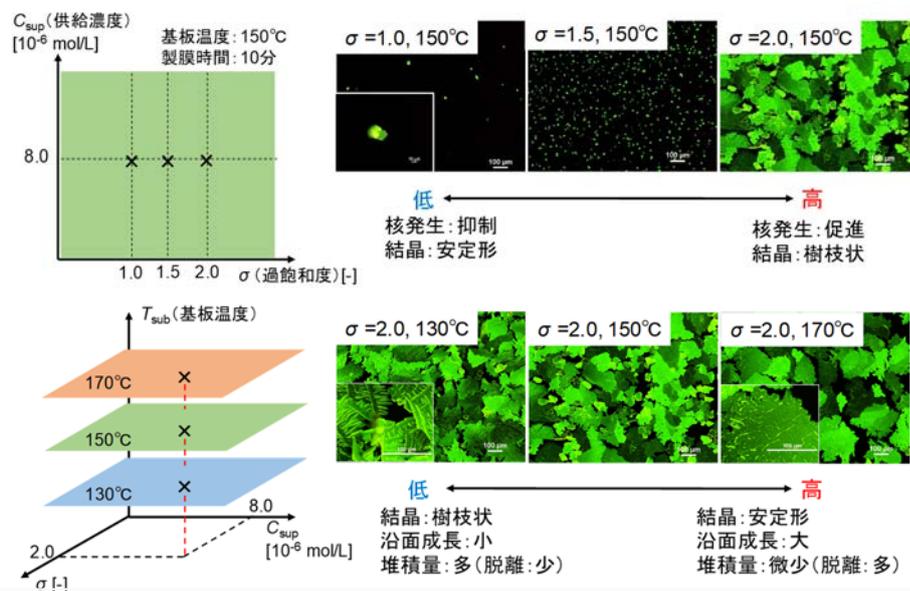


図 4. テトラセン製膜の過飽和度・基板温度依存性。

そこで、初期核形成のみ高過飽和度条件で行い、その後基板温度を上げ低過飽和度条件へ移行することで、初期核を中心に低速で結晶成長させる二段階成長を検討した。本検討では、超臨界流体中におけるテトラセンの溶解度データから、成長中に基板温度を上昇させれば、成長中に過飽和度を低減でき、かつ基板温度の上昇により基板表面での分子拡散を促進できるため、極薄膜形成に必要な条件を満たしていることが分かった。実際に基板温度を上げた二段階成長の結果を図 5 に示す。核成長段階の過飽和度の値を小さくすると (a→b→c)、安定した沿面成長が達成できた。図 5(c) の製膜時間を延長すると、樹枝状傾向を抑えたままサイズを大きくでき (図 6(a))、さらに沿面成長を促進させるため、図 5(c) の過飽和度変化を保ちつつ二段階成長の両段階で基板温度を高めると図 6(b) となった。表面拡散促進により結晶形状はより安定したが、脱離が多くなり堆積量が減ってしまった。そこで、製膜時間を延長し、図 6(a) と比較してより安定形状で沿面成長させることに成功した (図 6(c))。

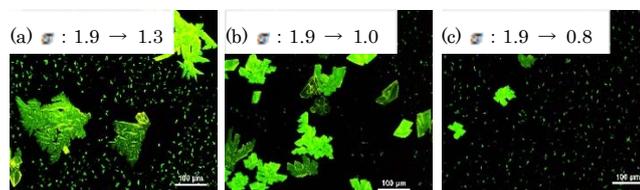


図 5. 二段階成長後のテトラセンの析出結果。

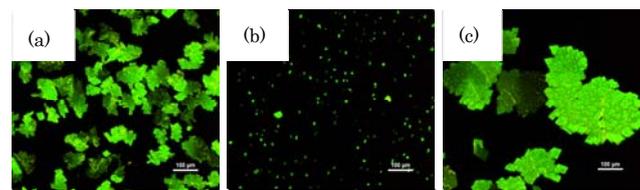


図 6. (a) 図 5(c) 条件にて製膜時間を 2 倍にした結果. (b) (c) は図 5(c) の過飽和度変化を保ったまま基板温度を変化させ二段階成長させた結果. (b) は製膜 40 分, (c) は 120 分。

#### (4) 極薄連続膜形成

前記の通り、二段階成長により初期核の横方向成長が促進され、極薄連続膜形成につながることを見出した。一方で、狙いとなるナノスケール薄膜以外にもミクロンスケールの粒子が生じることがあり、デバイス応用を考えると、抑制が必要であった。検討を進めたところ、供給流量の増加と共に微粒子の発生量が減少することを見出し、高流量ポンプを導入した。また、流量の安定性も重要な因子であることが分かり、脈動対策を施し、圧力変動のない環境下での製膜を可能にした。さらに、原料濃度、過飽和度、温度に関し条件検討を行い、ミクロンスケールの粒子発生を抑制するに至った。この時、堆積物は厚み数十 nm のシート形状をしており、連続膜にはなっていなかったが、二段階成長を使用せずとも、横方向成長が進行していることを確認した。そのため、プロセス時間を延ばすことにより、数十 nm の極薄連続膜の形成に成功した。製膜後の基板に UV 照射を行うと、基板表面全体からテトラセン由来の緑色発光が観察され、また、X 線

回折から強い(001)配向が確認できた。

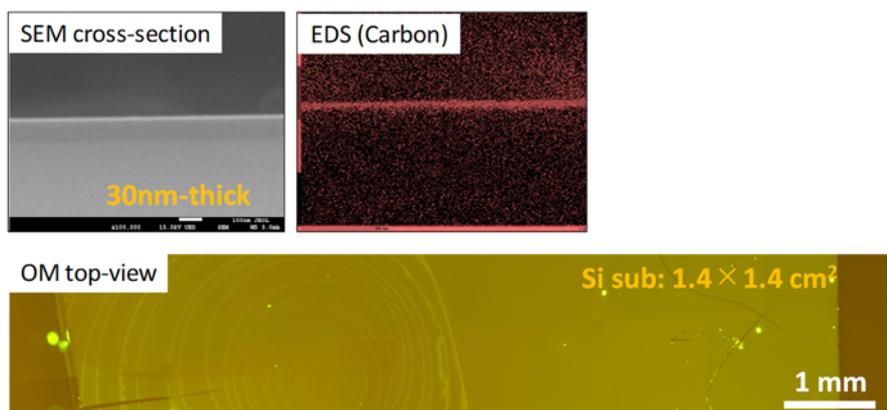


図 7. 極薄連続テトラセン薄膜の断面 SEM 像および表面光顕像.

### (5) 3次元構造への薄膜形成

極薄連続膜が形成できるようになったことから、成長機構の解明と 3次元構造への埋め込みに取り組んだ。薄膜成長中には、核発生後に高さ 100nm 以下の極薄の島が形成され、横方向成長することにより所望の極薄膜を形成する様子が見られた。一方で、高さ数十  $\mu\text{m}$  の島も同時に形成されやすく、この島の形成を抑制することが極薄連続膜形成には重要である。これには、基板温度が有効であることを明らかにした。3次元構造への埋め込みについては、条件の検討により、アスペクト比 10 のトレンチ底部にアントラセンの堆積を可能とした。但し、完全な充填には至っておらず、更なる検討が必要である。

After deposition

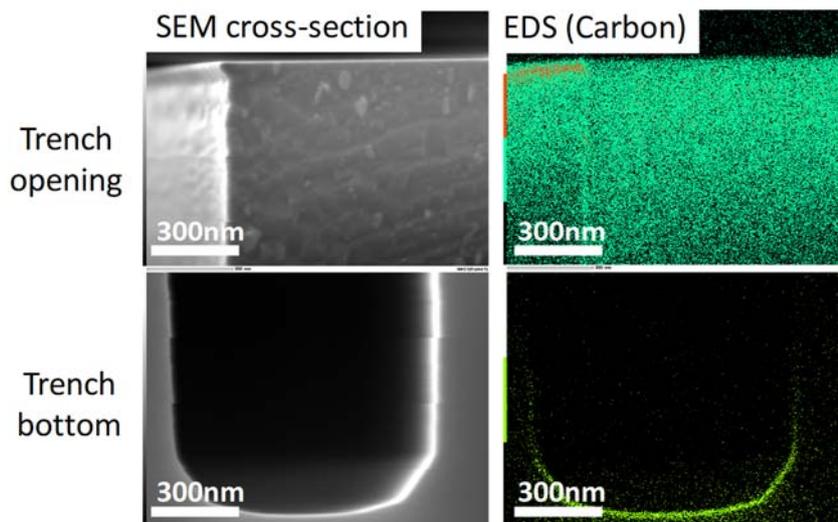


図 8. ミクロトレンチへのテトラセン製膜結果.

### 【文献】

[1] 松尾豊, 有機薄膜太陽電池の科学, 化学同人, 2011, [2] S. Gunes, Chem. Rev. 2007, [3] T. Momose, European Meeting on Supercritical Fluids, 2012, [4] A. O'Neil, Angew. Chem. Int. Ed. 2002.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 黎 彦助, 出浦 桃子, 下山 裕介, 霜垣 幸浩, 百瀬 健
2. 発表標題 Tetracene thin film formation for organic photovoltaics by temperature-driven supercritical fluid deposition
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 レイ ゲンショウ, 出浦 桃子, 下山 裕介, 霜垣 幸浩, 百瀬 健
2. 発表標題 Ultra-thin continuous crystalline tetracene film formation by temperature-driven supercritical fluid deposition
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下 圭, 下山 裕介, 霜垣 幸浩, 百瀬 健
2. 発表標題 超臨界流体の温度勾配を利用したテトラセン製膜技術の構築
3. 学会等名 第19回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 1. Yanshao Lee, Momoko Deura, Yusuke Shimoyama, Yukihiro Shimogaki, and Takeshi Momose
2. 発表標題 Crystalline ultra-thin tetracene film formation by temperature-driven supercritical fluid deposition
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----