

令和元年6月11日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12649

研究課題名(和文)単結晶有機半導体太陽電池構築のための分子層ヘテロエピタキシャル成長の確立

研究課題名(英文)Molecular layer heteroepitaxial growth for fabricating high performance organic photovoltaic devices

研究代表者

伊崎 昌伸 (Izaki, Masanobu)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30416325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単結晶級有機半導体エレクトロニクスを形成することを目的として、酸化アルミニウムなどの単結晶基板上に真空蒸着法によって形成したC8-BTBTならびにPTCDI-C8の単層膜ならびに積層体の結晶方位と成長過程を検討した結果、基板材料と方位、成膜温度や厚さ、単層膜・積層体によらずC8-BTBT層ならびにPTCDI-C8層は(001)方位を有すること、高さ一定の島状粒子の横方向成長による合体によって均一層が形成されることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、単結晶級有機半導体層の形成技術とその成長モデルを提供するものであり、有機半導体材料とそのエレクトロニクスの性能向上に貢献すると共に、従来になかった新規なエレクトロニクス構造の実現に直結することから、高性能有機太陽電池の実用化による太陽光エネルギーの有効利用とIoT環境に対応する分散型電源の普及促進、高輝度・高精細軽量ディスプレイの実用化による大容量情報社会の実現などに貢献する。

研究成果の概要(英文)：The preferred orientation and growth mechanism of single and bi-layers of C8-BTBT (2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes) and PTCDI-C8 (N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide) were investigated for developing the high-performance organic semiconductor electronics. The C8-BTBT and PTCDI-C8 layers possessed the (001) preferred orientation irrespective of the substrate material and orientation, preparation condition and the thickness, single layer or bi-layer, and the oriented continuous single and bi-layers were formed by the coalescence of the oriented islands with the flat top surface.

研究分野：固体電気化学

キーワード：有機半導体 ヘテロエピタキシャル成長 結晶方位

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体エレクトロニクスは有機太陽電池や有機発光ダイオードなどへと急速に発展するとともに、無機化合物と組み合わせたハイブリッドエレクトロニクスは急激な進展を見せている。20 世紀の無機半導体の劇的な発展は、不純物ドーピングによる電氣的性質の精密制御とヘテロエピタキシャル成長による高品質化によってもたらされた。申請者らは、すでに有機半導体のドーピング技術を確立した。一方、現在用いられている有機半導体層は微細多結晶もしくは非晶質であり、キャリアの輸送特性と密接に関係する移動度は極めて小さい。しかし、単結晶においては無機半導体に匹敵することが報告されていることから、単結晶有機半導体層を形成し適用することは、有機半導体ならびにハイブリッドエレクトロニクスに大きなブレークスルーをもたらす可能性があるが、分子単位で振舞う有機半導体のヘテロエピタキシャル成長については未開と言わざるを得ない。

2. 研究の目的

本研究では、有機半導体薄膜ならびに有機半導体エレクトロニクスの飛躍的性能向上を目的として、p 型 n ならびに n 型有機半導体材料を酸化アルミニウムなどの単結晶基板上に真空蒸着法により形成し、精密な結晶方位解析とナノスケール形態観察を行い、有機半導体の分子層ヘテロエピタキシャル成長の技術と学理の確立に取り組むと共に、分子層ヘテロエピタキシャル成長技術の有効性を検証・実証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、有機半導体として、C8-BTBT (2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes) と PTCDI-C8 (N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide) を用いた。基板には、結晶方位が (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 02) の C, A, R-単結晶酸化アルミニウム (サファイア) 基板、(001) および (111) 方位の単結晶酸化マグネシウム (MgO) 基板、ならびに石英ガラス基板を用いた。成膜には、高真空多元蒸着装置を用いた。形成した有機半導体層の構造は、ディフラクトメータ法ならびにイメージングプレートを用いた X 線回折法により評価した。単結晶基板ならびに有機半導体層の表面形態の観察には、原子間力顕微鏡 (AFM) とケルビンフォース顕微鏡 (KFM) を用いた。

4. 研究成果

結晶方位が (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 02) の C, A, R-単結晶酸化アルミニウム (サファイア) 基板、(001) および (111) 方位の単結晶酸化マグネシウム (MgO) 基板、ならびに石英ガラス基板上に、真空蒸着法により形成した厚さ 100nm-C8-BTBT 膜は、X 線回折図形において (00n) 回折線のみを示し、(001)-out-of-plane 方位を有していた。また、イメージングプレートにより測定した X 線回折図形は、スポットパターンを示し、基板の影響は認められず、100nm-C8-BTBT 膜は、基板材料と方位によらず、類似した in-plane 方位を有していた。C8-BTBT 材料の粉末 X 線回折図形においても、(00n) 回折線のみが認められたことから、C8-BTBT 分子は粉末状態でも π - π スタッキングしていることを示唆した。石英ガラス、C-sapphire、ならびに (100)-MgO 基板上に形成した 100nm-C8-BTBT 層は粒状結晶粒の集合体であり、その表面粗さ (Ra) は、それぞれ 4.4、10.6、13.4 nm であった。

C8-BTBT (001) 面と (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 02) の C, A, R-単結晶酸化アルミニウム (サファイア) 基板、(001) および (111) 方位の単結晶酸化マグネシウム (MgO) 基板との方位関係を考察した結果、一般に無機化合物同士のヘテロエピタキシャル成長の条件となる 10% 以下のミスマッチを満たす組み合わせはなかった。また、石英ガラス基板では、方位関係は存在しない。このことから、C8-BTBT 膜における (001)-out-of-plane 方位と in-plane 方位は、基板に依存して形成されたのではなく、C8-BTBT 分子間の相互作用が支配していると考えられた。

そこで、C-sapphire 基板上に 300K~373K において厚さ 5nm~100nm の C8-BTBT 膜を形成し、その成長過程と方位変化を、AFM および X 線回折により検討した。成膜温度ならびに膜厚によらず、C8-BTBT 膜は、(001)-out-of-plane 方位と類似した in-plane 方位を有しており、波長 358nm における光吸収係数は、 $3.2 \times 10^4 \sim 6.8 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ であった。Figure 1 に示すように、C8-BTBT 分子は、成膜温度によらず、C-sapphire 基板上に高さが一定で上面が極めて平坦な島状粒子を形成し、横方位成長により合体することによって均一平坦層を形成した後、layer-by-layer 成長した。平坦島状粒子の高さは、C8-BTBT の c 軸長さの整数倍であり、成膜温度とともに変化した。以上の結果から、基板上での方位制御された C8-BTBT 膜の成長モデルを提案した。さらに、C-sapphire 基板上の PTCDI-C8 膜の成長過程を検討した結果、C8-BTBT 膜と同様なモデルにより説明できることを示した。

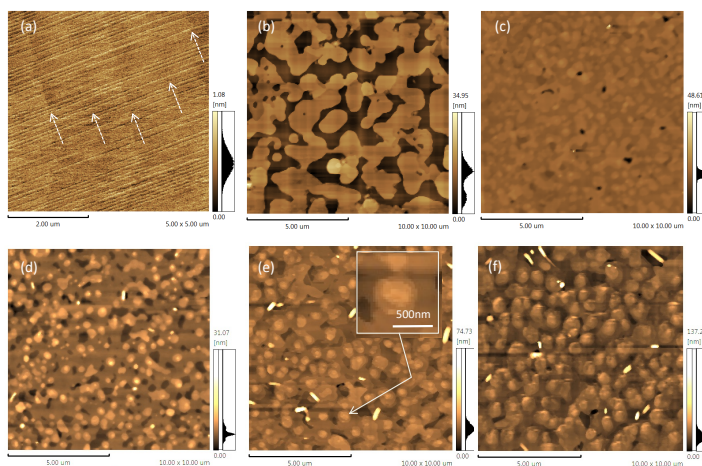


Figure 1 AFM images for bare C-sapphire substrate and C8-BTBT layers prepared at 300K with the thickness of 5(b), 10(c), 15(d), 50(e), and 100 nm (f).

真空蒸着法により形成した 100nm-C8-BTBT/100nm-PTCDI-C8 ならびに 100nm-PTCDI-C8/100nm-C8-BTBT 積層体では、C8-BTBT 層ならびに PTCDI-C8 層共に (001)-out-of-plane 方位を有していたが、表面形態と KFM による表面電位均一性は大きく異なり、C8-BTBT/PTCDI-C8/C-sapphire 積層体が 2.8nm の表面粗さ (Ra) と均一な表面電位を示し、積層順が重要な因子であることが明らかとなった。

本研究の主たる成果は、無機材料基板上に中間層なしに単配向有機半導体単層膜ならびに積層体を形成する技術ならびに成長モデルを提案し、実証したことである。この成果を活用することによって、有機半導体の課題であった小さい拡散長 (小さい移動度) を克服するために提案されたバルクヘテロ型太陽電池から有機半導体の能力を発揮しうる新規な太陽電池構造の実現を可能とする。研究代表者らは、本研究成果を活用して、C8-BTBT ならびに PTCDI-C8 の多積層型横型有機太陽電池において、光照射により生成したキャリアの 93%以上が 0.14 mm 以上の長距離を拡散移動することを示し (M. Kikuchi, M. Izaki, et al., *ACS Appl. Energ. Mater.*, (2019), DOI:10.1021/acsaem.8b02135)、本研究の重要性を実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Aye Myint Moh, Pei Loon Khoo, Kimihiro Sasaki, Seiji Watase, Tsutomu Shinagawa, Masanobu Izaki, Growth and Characteristics of C8-BTBT Layer on C-Sapphire Substrate by Thermal Evaporation, *Phys. Status Solidi A*, 査読あり, 215, 2018, 1700862. DOI:10.1002/pssa.201700862.
- ② Aye Myint Moh, Kimihiro Sasaki, Seiji Watase, Tsutomu Shinagawa, Masanobu Izaki, Preferred orientation of C8-BTBT molecules on inorganic single crystal substrates with various orientation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読あり, 53, 2018, PV 17001. DOI: 10.7567/JJAP.57.08RE04.
- ③ Aye Myint Moh, Seiji Watase, Masanobu Izaki, Surface State of Thermally Evaporated PTCDI-C8/C8-BTBT Bi-Layer, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 査読あり, 69, 2018. 249. DOI:10.4139/sfj.69.249.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Aye Myint Moh, Pei Loon Khoo, Kimihiro Sasaki, Seiji Watase, Tsutomu Shinagawa, Masanobu

Izaki, Preferred Orientation and Morphology of C8-BTBT layer Prepared on C-Sapphire Substrate by Thermal Evaporation, European Materials Research Society International Conference, Strasbourg, France, 2017.

② Aye Myint Moh, Kimihiro Sasaki, Seiji Watase, Tsutomu Shinagawa, Masanobu Izaki, Preferred Orientation of C8-BTBT Molecules on Inorganic Single Crystal Substrates with Various Orientation, PVSEC-27 International Conference, Shiga, Japan, 2017.

③ Aye Myint Moh, Seiji Watase, Masanobu Izaki, Effect of Stacking Sequence on the Structure of PTCDI-C8/C8-BTBT Bi-layer”, The 8th, International Conference on Advanced Materials Research (ICAMR), Fukuoka, Japan, 2018.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等：なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：

については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。