

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550095

研究課題名(和文) プラズモン共鳴を活用した有機/無機ハイブリッド太陽電池ヘテロ界面電子状態制御

研究課題名(英文) Preferred orientation and energy state of the heterointerface of organic and inorganic hybrid 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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：無機化合物層上に方位制御した有機半導体層形成技術を確立するために、C, A, R-単結晶酸化アルミニウム基板、(001)および(111)方位の単結晶酸化マグネシウム(MgO)基板上に、C8-BTBTとPTCDI-C8層を真空蒸着装置により成膜し、その構造を評価した。C, A, R-単結晶酸化アルミニウムならびに(001)および(111)方位の単結晶酸化マグネシウム(MgO)基板に、基板材料によらずout-of-planeならびにin-plane方位の揃ったC8-BTBTならびにPTCDI-C8薄膜が得られた。

研究成果の概要(英文)：Organic semiconductors of C8-BTBT and PTCDI-C8 layers were prepared on C, A, R- single crystal aluminum oxide and (111), (100)-MgO substrates by a vacuum evaporation technique to develop the techniques for controlling the preferred orientation of organic semiconductors. Both the C8-BTBT and PTCDI-C8 layers prepared on single crystal substrates showed characteristic spot X-ray diffraction patterns without any debye rings, suggesting the formation of oriented C8-BTBT and PTCDI-C8 layers irrespective of the substrate materials and orientation.

研究分野：環境学

キーワード：有機半導体 太陽電池 ハイブリッド 方位制御 ヘテロ界面 成長

1. 研究開始当初の背景

ハイブリッド太陽電池は、PCBMなどのポリマー系もしくはフタロシアニン化合物などの低分子系有機半導体と組み合わせた2種類に大別されるが、有機太陽電池の変換効率が10%を超える現状においても、変換効率は低く、その能力を発揮していない。

伊崎らは、 $p\text{-Cu}_2\text{O}/\text{C}_{60}$ ハイブリッド太陽電池において、光電流を取り出すためにはヘテロ界面状態制御が不可欠であること[1]、 $n\text{-ZnO}/$ フタロシアニン(H_2PC)ハイブリッド太陽電池において、ヘテロ界面への $i\text{-ZnO}$ 層の導入による再結合損失抑制によって変換効率が約2000倍向上することを明らかにし[2]、ヘテロ界面での電子状態制御の重要性を指摘した。しかし、 $i\text{-ZnO}$ 層を導入しただけでは、単位格子の大きさが大きく異なる有機半導体と無機半導体の極めて接触面積の小さいヘテロ界面でのキャリア輸送特性を改善するには限界があり、新たな発想が必要となった。

また、ハイブリッド太陽電池を構成する無機半導体の不純物ドーピングによる電気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技術はすでに確立され、半導体素子形成の基本技術となっている。有機半導体においても、ドーピング技術は確立されている[3]が、微細多結晶もしくは非晶質であるため、移動度は $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度と極めて小さいことが課題となっている。しかし、エレクトロニクスとして利用可能な高移動度を実現する有機単結晶薄膜を製造する技術は現時点では確立されていない。

2. 研究の目的

有機半導体と無機半導体から構成される高効率ハイブリッド太陽電池を実現するためには、高移動度を実現する単結晶級有機半導体層とその無機化合物層への成長、ならびに有機半導体と無機半導体のヘテロ界面にAuクラスターを導入すると共に太陽光照射下における準位制御の学理を明らかにし、ハイブリッド太陽電池の高効率化への指針を明確にする。

3. 研究の方法

(1)ハイブリッド太陽電池のヘテロ界面制御
ハイブリッド太陽電池の基本構成は、すでに

作製している $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{PC}$ とする。 ZnO 層は、水溶液電気化学製膜法により作製し、電気的性質ならびに優先方位を制御した単配向高移動度平滑 $\langle 0001 \rangle\text{-ZnO}$ 層を用いる。これらの酸化物層上にAuクラスターを堆積させる。 H_2PC 層は、高真空蒸着装置を用いて製膜し、成長速度を、クオーツ膜厚制御装置を用いて $0.01\sim 2\text{nm/s}$ で制御する。さらに、高真空蒸着装置内において、 MoO_3 、Auを連続製膜することによって $\text{GZO}/n\text{-ZnO}/i\text{-ZnO}/\text{Au}$ クラスター/ $\text{H}_2\text{PC}/\text{MoO}_3/\text{Au}$ ハイブリッド太陽電池を形成し、分光量子効率を含めた太陽電池特性を評価する。

(2)成長制御による単結晶級有機半導体層の形成

有機半導体として、図1に示す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。これらのサファイアならびに MgO 基板については、大気中 1200°C 1時間加熱して実験に使用した。成膜には、ターボ分子ポンプとスクロールポンプからなる真空排気系を有する高真空多元蒸着装置を用い、成膜速度は水晶発振式成膜コントローラーにより制御・モニターした。

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。ディフラクトメータ法による測定には、Rigaku RINT2500を用い、 $\theta\text{-}2\theta$ 法により回折図形を測定した。イメージングプレートを用いた測定にはRigaku RINT-RAPIDIIを用い、イメージングプレートを用いて回折図形を測定した。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、原子間力顕微鏡を用いた。

4. 研究成果

[研究の主な成果]

(1)ハイブリッド太陽電池のヘテロ界面制御
 ZnO と H_2PC 層間のAuクラスターを導入したところ、In-darkにおける整流性と光電変換

機能が消失した。Au クラスター形成条件を広範囲で変化させたが、良好な電氣的性質は得られなかった。図1に、基板に用いたFTO表面のAFM像を示す。基板表面は非常に大きな起伏を有しており、形成したZnO層もランダム方位を有して非常に大きな凹凸を有していたことから、形成したAuクラスターが均一分散せずに凝集したために、横方向の電気伝導性を示すと共に、粗大化したために整流性が喪失したものと考えられた。このことは均一で平滑な表面形態を有する基板が必要であることを示している。そこで、図1に示す単結晶酸化アルミニウム（サファイア）基板を用いることとした。

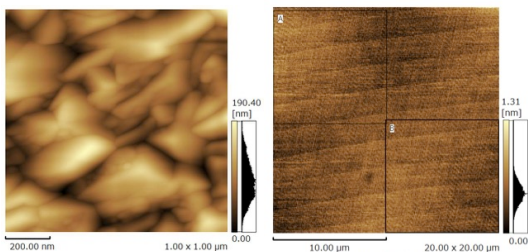


図1 FTOならびにC-サファイア基板表面の原子間力顕微鏡像

(2) 成長制御による単結晶級有機半導体層の形成

C-sapphire 基板上に形成した C8-BTBT 層は(00n)に指数付けできる回折線しか示さなかったことから、(001)-out-of-plane 方位を有している。C, A, R-sapphire 基板と C8-BTBT の間では成長に影響する明瞭な方位関係は考察できないが、A, R-sapphire, (111), (100)-MgO 基板においても、C8-BTBT 層が(001)-out-of-plane 方位を有することが確認できた。

図2にA, C, R-sapphire, (111), (100)-MgO 単結晶基板上に形成した C8-BTBT 層の X 線回折図形を示す。基板の材料ならびに方位によらず、(001)-out-of-orientation に由来する測定面に直行する 2θ 軸方向の回折スポットに加え、多くの回折スポットが確認できる。いずれの回折スポットも β 軸方向への広がりはないことから、(001)-out-of-plane 方位に加え、in-plane 方位も確定している、すなわち単結晶化していることを示唆している。しかし、前述のようにいずれの単結晶基板と C8-BTBT 層の間にもミスマッチが小さ

い方位関係がないことは、無機化合物間でのヘテロエピタキシャル成長とは異なる機構が存在することを示している。

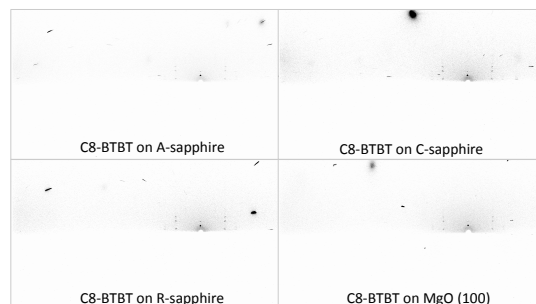


図2 A, C, R-サファイアならびに(100)MgO基板上に形成したC8-BTBT層のイメージングプレートにより測定したX線回折図形

図3にC-sapphire 基板上に形成したPTCDI-C8のX線回折図形を示す。A, C, R-sapphire, (100)-MgO 単結晶基板上に形成したPTCDI-C8層も、基板の材料ならびに方位によらず、(001)-out-of-orientation に由来する測定面に直行する 2θ 軸方向の回折スポットに加え、多くの回折スポットが確認できる。いずれの回折スポットも β 軸方向への広がりはないことから、(001)-out-of-plane 方位に加え、in-plane 方位も確定している。

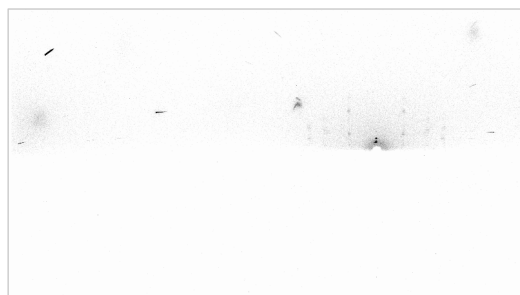


図3 C-サファイア基板上に形成したPTCDI-C8層のイメージングプレートにより測定したX線回折図形

[国内外における研究成果の位置付けとインパクト]

有機半導体層の方位制御は有機太陽電池、有機発光ダイオード、ハイブリッド太陽電池などの有機半導体を用いた半導体素子の基本技術である。本研究では、基板材料や方位によらず類似した方位を有する有機半導体層が形成できることを示しており、このことはヘテロ界面での原子配列が大きな支配因子である無機化合物とは大きく異なっており、その成長制御と学理において大きなインパクトを与えるものである。

[今後の展望]

有機半導体層の方位制御は、キャリア移動度や各山頂と密接に関係する極めて重要な技術であることから、作成した有機半導体層の電気的性質ならびに形成した太陽電池などの素子との相関を明らかにし、有機半導体素子の性能向上に寄与できるものと確信する。

<引用文献>

1. M. Izaki, et al., *ACS, Appl. Mater. & Interface*, 4 (2012), 3558.
2. M. Izaki, et al., *ACS, Appl. Mater. & Interface*, 5 (2013), 9386.
3. M. Hiramaoto, M. Izaki, et al., *electronics*, 3(2014),351.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

1. A. M. Moh, K. Sasaki, S. Watase, T. Shinagawa, M. Izaki, Preferred Orientation and Morphology of C8-BTBT Layer Prepared on C-Sapphire Substrate by Thermal Evaporation, E-MRS 2017 Spring Meeting, 2017 年 5 月 22 日 (Strasburg)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊崎昌伸 (Masanobu Izaki)

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科・教授

研究者番号：30416325

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし