

溶液成長可能な高移動度有機半導体分子間における  
ヘテロエピタキシャル p-n 接合形成の探索  
**Heteroepitaxy of Solution-processable Organic Semiconductor Molecules  
Exhibiting High Charge Carrier Mobility**

中山 泰生<sup>a</sup>, 小沼 武彦<sup>a</sup>, 笠松 昂平<sup>a</sup>, 遠藤 豪太<sup>a</sup>, 伊藤 航世<sup>a</sup>, 中西 優生<sup>a</sup>, 杉村 理恵<sup>a</sup>,  
ロシャンタ クマーラ<sup>b</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>

Yasuo Nakayama<sup>a</sup>, Takehiko Konuma<sup>a</sup>, Kohei Kasamatsu<sup>a</sup>, Gota Endo<sup>a</sup>, Kosei Ito<sup>a</sup>, Yuki Nakanishi<sup>a</sup>,  
Rie Sugimura<sup>a</sup>, Rosantha Kumara<sup>b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東京理科大学理工学部・大学院理工学研究科, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>JASRI

高いキャリア移動度が期待できる単結晶性の有機半導体 p-n 接合を溶液プロセスから製造することを目的とし、高移動度が得られることで知られる溶媒可溶 p 型有機半導体材料である 2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン(C8-BTBT)結晶薄膜上へ代表的な可溶化 n 型分子である *N,N'*-ジオクチル-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシミド(PTCDI-C8)を積層した試料における界面結晶構造を二次元微小角入射 X 線回折法(2D-GIXD)により検証した。その結果、結晶性の良い C8-BTBT 結晶薄膜を得ることに成功し、その上に PTCDI-C8 が結晶性の界面を形成することを確認した。

**キーワード：** 二次元微小角入射 X 線回折法、C8-BTBT、PTCDI-C8、エピタキシャル成長

**背景と研究目的：**

いわゆる「Society5.0」の実現には、我々が生活する「フィジカル空間」で起こる現象を「サイバー空間」が取扱い可能なデータに変換するセンサを、世の中のあるあらゆる所に配備することが求められる。こうしたセンサの多くは、半導体を用いて現象からの物理刺激を電気信号に変換するものが殆どである。センサのエピタキス実装のためには、半導体素子を低コスト・大量かつ歩留まり良く製造するプロセスの開発が鍵となる。この意味で、資源的制約が少なく、溶液成膜など低コストな低温プロセスで製造可能であり、軽量・フレキシブルなプラスチック上に構築できるため設置コストも小さい有機半導体デバイスは、潜在的に有望な基盤技術と期待されている。

多くの半導体センサの機能中心は p-n 接合部であるが、有機半導体においては p-n 接合を単一材料のみで構成することは実質的に難しく、一般に二種類の有機半導体材料を組み合わせた『p-n ヘテロ接合』を必要とする。有機 EL など従来の有機半導体デバイスは非晶質有機半導体の積層により p-n ヘテロ接合を構成することが一般的である。一方、こうした非晶質有機半導体におけるキャリア移動度はシリコンなど無機半導体と比べて極めて小さく、有機半導体の弱点の一つと考えられてきた。これに対し、有機半導体材料も単結晶化により多結晶シリコンに迫る移動度を示すことが知られており、しかもこうした有機半導体単結晶「ウェハ」を溶液から製造することが可能であることも既に報告されている[1]。

本研究では、溶液プロセスによる高移動度単結晶形成が可能な p 型および n 型有機半導体材料を相互に積層した有機半導体 p-n ヘテロ接合の全溶液製造と結晶構造解析を通して、単結晶有機半導体のもつ優れたキャリア輸送特性を利用した高効率な光デバイスを低コストな溶液プロセスで実現することを目的とし、可溶化 p 型有機半導体である 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) 結晶薄膜上に n 型分子である *N,N'*-dioctyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C8)を積層した p-n ヘテロ接合を作製し、その界面結晶構造を検証した。

**実験：**

C8-BTBT 結晶薄膜は、濃度 15 mg/mL のトルエン溶液 0.03 mL を水平面から 2° - 3° 傾斜させた

Si 基板上に滴下し、温度 11°C の環境で徐々に溶媒を乾固させることで作製した。PTCDI-C8 の溶液からの製膜にはクロロホルム飽和溶液を用い、これを C8-BTBT 結晶薄膜上へ滴下して p-n 接合形成を試みた。対照試料として、PTCDI-C8 を真空蒸着により C8-BTBT 結晶薄膜上へ厚さ 50 nm 積層したもの、および純クロロホルム溶媒を C8-BTBT 結晶薄膜上へ滴下した試料を作製した。

作製した試料の結晶構造は SPring-8 BL46XU において二次元微小角入射 X 線回折法(2D-GIXD)により評価した。既報[2]と同様に、X 線の波長は 0.100 nm、試料表面方向からの視射角は 0.12° に設定した。測定には、試料の面内回転中心から X 線入射方向とは対向側に 175.7 mm の距離に配置した二次元 X 線検出器 PILATUS300K を用い、試料面内方向を反時計回りに毎秒 0.4° の速度で 360° にわたって回転させながら、一フレームあたり 0.5 s の露光時間で一連の 2D-GIXD データを取得した。

### 結果および考察：

図 1(a)に C8-BTBT 結晶薄膜の 2D-GIXD データを面内方位角 360° にわたって積算した回折パターン (2D-GIXD 方位角積算像) を示す。得られた回折像は、報告されている C8-BTBT の結晶構造[3]について表面を(001)面と仮定した場合に予想されるパターンとよく一致している。例えば、散乱ベクトルの表面平行成分  $q_{xy} \sim 8 \text{ nm}^{-1}$  に見られる一連の回折スポットは 01 $l$  回折スポットに対応する。このことから、本研究で目的とする p-n 接合の溶液成長へ向け、基材となる C8-BTBT は溶液から比較的良好な結晶性で製膜することが可能であると言える。

C8-BTBT 結晶薄膜上に PTCDI-C8 を真空蒸着により積層した試料の 2D-GIXD 方位角積算像を図 1(b)に示す。C8-BTBT に帰属される回折スポットに加えて、表面垂直方向にストリーク状の構造をもつ新たなパターンが識別できる。 $q_{xy}=0$  において、C8-BTBT に由来する一次と二次の回折の中間領域に新たに生じている回折は PTCDI-C8 の 001 回折に起因すると帰属でき、報告されている PTCDI-C8 結晶構造[4]の(001)面を仮定した場合の 0 $\pm 1l$  回折の予想位置と  $q_{xy} \sim 7.5 \text{ nm}^{-1}$  に現れている回折パターンがよく一致していることから、PTCDI-C8 は C8-BTBT 結晶薄膜(001)面上に結晶性の薄膜を形成する、すなわち C8-BTBT と PTCDI-C8 からなる結晶性の p-n 接合が実際に形成されることが明らかとなった。

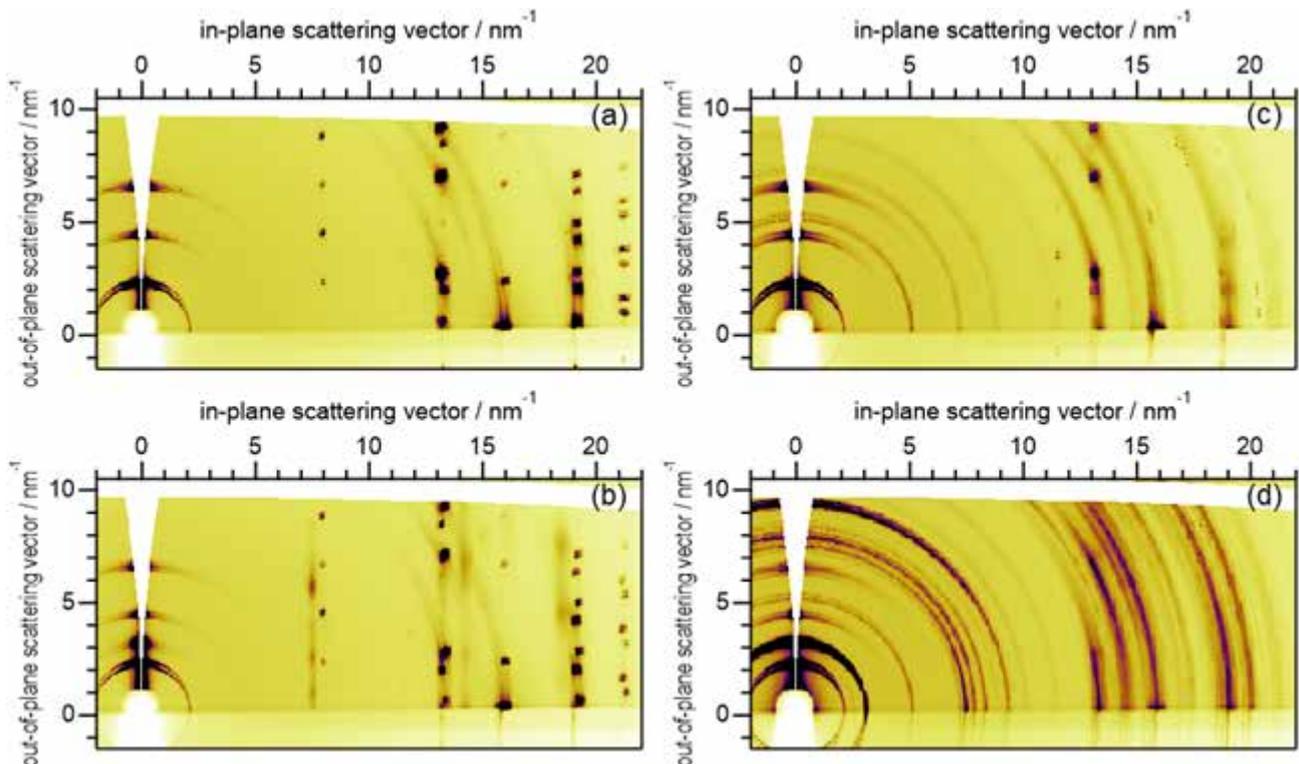


図 1: (a) C8-BTBT 結晶薄膜の 2D-GIXD 方位角積算像。(b) PTCDI-C8 を真空蒸着で積層した C8-BTBT 結晶薄膜の 2D-GIXD 像。(c) クロロホルムを滴下した C8-BTBT 結晶薄膜の 2D-GIXD 方位角積算像。(d) PTCDI-C8 飽和クロロホルム溶液を滴下した C8-BTBT 結晶薄膜の 2D-GIXD 方位角積算像。

一方、PTCDI-C8 の溶媒であるクロロホルムを C8-BTBT 結晶薄膜に滴下した試料では、2D-GIXD 方位角積算像 (図 1(c)) に円弧状の構造が生じ、試料の結晶配向がランダム化していることが見て取れる。このことは、滴下したクロロホルムにより C8-BTBT が一部溶解し、多結晶的に再結晶化したことを示唆している。C8-BTBT 結晶薄膜上に PTCDI-C8 の飽和クロロホルム溶液を滴下した試料では、2D-GIXD 方位角積算像に現れている円弧の数が増えており、その位置から C8-BTBT だけではなく PTCDI-C8 も多結晶状に成長していることが示唆される。

#### 今後の課題：

本研究では、結晶性の有機半導体 p-n 接合を溶液から製造することを目指し、溶液から成長させた p 型有機半導体 C8-BTBT 結晶薄膜上に、可溶化 n 型分子である PTCDI-C8 を積層した界面の構造を 2D-GIXD により評価した。その結果、良好な結晶性を有する(001)配向の C8-BTBT 結晶薄膜の製造に成功し、その上に PTCDI-C8 が結晶性の p-n 接合を実際に形成することを明らかにした。一方、C8-BTBT 結晶薄膜上に PTCDI-C8 のクロロホルム溶液を滴下して接合形成を試みた試料では、積層された PTCDI-C8 だけでなく下地の C8-BTBT についても多結晶化を示唆する回折パターンが得られた。同様の多結晶化は C8-BTBT 結晶薄膜上にクロロホルムのみを滴下した試料でも見られたことから、C8-BTBT のクロロホルムへの溶解が示唆される。全溶液プロセスでのヘテロエピタキシャル有機半導体 p-n 接合形成を実現するためには、上部材料の積層の際に下地結晶を溶解させない最適な溶媒選定が課題である。

#### 参考文献：

- [1] A. Yamamura, et al., *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2017).
- [2] R. Tsuruta, T. Koganezawa, Y. Nakayama, *Materials (Basel)*, submitted.
- [3] T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **20**, 3388 (2008).
- [4] A. L. Briseno, et al., *Nano Lett.* **7**, 2847 (2007).