



Title	一軸掃引塗布法を用いた半導体薄膜作製における高次構造の配向制御に関する研究
Author(s)	鶉野, 弦也
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91941
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (鷲野 弦也)

論文題名

一軸掃引塗布法を用いた半導体薄膜作製における高次構造の配向制御に関する研究

論文内容の要旨

本博士論文では、印刷製膜が適用でき、電子デバイス応用が期待される塗布型半導体における電荷輸送特性の改善を目的として、塗布型半導体の一軸掃引塗布過程における結晶成長に着目し、塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御を提案した。以下に各章における内容の要約を示す。

第1章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本論文の研究対象である低分子有機半導体と有機無機ハイブリッドペロブスカイトについて概説した。また、当該分野における本研究の位置づけおよび本博士論文の目的・構成について述べた。

第2章では、嵩高い $tert$ -ブチル基を有し、分子の配向および高次構造のカラムの配向制御が困難であった低分子有機半導体2, 9, 16, 23-tetra- $tert$ -butyl-29*H*, 31*H*-phthalocyanine (t -BuPcH₂) について、結晶成長速度を考慮した超低速の一軸掃引塗布法による配向薄膜作製を検討した。作製した t -BuPcH₂薄膜は偏光フィルムに匹敵する高い二色比を示し、トランジスタ素子における移動度にも異方性が現れるなど、高い配向性に起因する特性が得られ、配向制御の有用性を示した。

第3章では、3次元ペロブスカイト上に2次元ペロブスカイトを積層した2次元/3次元積層構造における電荷輸送特性改善を目的として、2次元ペロブスカイトの配向制御を検討した。積層構造を作製する際の3次元ペロブスカイトの結晶方位に着目し、3次元ペロブスカイトの結晶方位をテンプレートとして成長させることで2次元ペロブスカイトの配向を制御する手法を提案した。一軸掃引塗布法を用いた3次元ペロブスカイトから2次元ペロブスカイトへの変換によりテンプレート成長を誘起し、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向の2次元ペロブスカイトおよび傾斜配向の2次元ペロブスカイトを実現した。また、テンプレート成長による配向制御には3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの間の格子整合が必要であるが、0.5 Å程度の不整合は許容され、配向制御が実現されることを示した。

第4章では、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの八面体層数、および2次元ペロブスカイトの配向を制御する手法として、Dion-Jacobson相2次元ペロブスカイトを用いた2次元/3次元積層構造の作製を提案した。Dion-Jacobson相を用いることで、八面体層数 $n = 1$ の2次元ペロブスカイトが3次元ペロブスカイト上に積層された、安定性の面で最適な2次元/3次元積層構造を実現した。この $n = 1$ の2次元ペロブスカイトの配向は、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向および傾斜配向が誘起された。また、Dion-Jacobson相2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、特性を評価した結果、水平に配向した2次元ペロブスカイトが太陽電池素子における電荷輸送の障害となったのに対し、傾斜配向の2次元ペロブスカイトは電荷輸送を阻害しなかった。さらに、傾斜配向2次元/3次元積層構造を用いることで、1000時間の大気暴露後も特性が低下しない太陽電池素子を実現した。すなわち、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御がペロブスカイト太陽電池の高い変換効率の維持と安定性の改善に有効であることを示した。

第5章では、第2章から第4章までで得られた塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御に関する研究成果を総括し、本研究の結論とした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鶴 野 弦 也)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	尾崎 雅則
	副 査	教 授	森 勇介
	副 査	准教授	藤井 彰彦
	副 査	招へい教授	光井 将一
	副 査	特任教授	菰田 卓哉 (エマージングサイエンスデザイン R ³ センター)

論文審査の結果の要旨

本博士論文では、印刷法を用いた電子デバイスへの応用が期待される塗布型半導体における電荷輸送特性の改善を目的として、塗布型半導体の一軸掃引塗布過程における結晶成長に着目し、塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御について検討を行っている。以下に各章における内容の要約を示す。

第1章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本論文の研究対象である低分子有機半導体と有機無機ハイブリッドペロブスカイトについて概説している。そのうえで、当該分野における本研究の位置づけならびに本博士論文の目的および構成について述べている。

第2章では、嵩高い *tert*-ブチル基を有し、分子の配向および高次構造のカラムの配向制御が困難とされてきた低分子有機半導体 2, 9, 16, 23-tetra-*tert*-butyl-29H, 31H-phthalocyanine (*t*-BuPcH₂) について、結晶成長速度を考慮した超低速の一軸掃引塗布法による配向薄膜作製を検討している。本手法で作製した *t*-BuPcH₂ 薄膜は偏光フィルムに匹敵する高い二色比を示し、トランジスタ素子の移動度にも異方性が現れるなど、高い分子配向性に起因する特性が得られ、本手法による配向制御の有用性を示している。

第3章では、3次元ペロブスカイト上に2次元ペロブスカイトを積層した2次元/3次元積層構造における電荷輸送特性の改善を目的として、2次元ペロブスカイトの配向制御の検討をおこなっている。特に、積層構造を作製する際の3次元ペロブスカイトの結晶方位に着目し、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて2次元ペロブスカイトの配向を制御するテンプレート成長による配向制御を提案している。一軸掃引塗布法を用いた3次元ペロブスカイトから2次元ペロブスカイトへの変換によりテンプレート成長を誘起することで、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向の2次元ペロブスカイトおよび傾斜配向の2次元ペロブスカイトを実現に成功している。また、テンプレート成長による配向制御には3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの間の格子整合が必要であるが、0.5 Å 程度の不整合は許容されることを明らかにしている。

第4章では、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの八面体層数、および2次元ペロブスカイトの配向を制御する手法として、Dion-Jacobson 相2次元ペロブスカイトを用いた2次元/3次元積層構造の作製を提案している。Dion-Jacobson 相を用いることで、八面体層数 $n = 1$ の2次元ペロブスカイトが3次元ペロブスカイト上に積層され、安定性の面で最適な2次元/3次元積層構造を実現している。この $n = 1$ の2次元ペロブスカイトの配向は、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向および傾斜配向が誘起されている。また、Dion-Jacobson 相2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、特性を評価した結果、水平に配向した2次元ペロブスカイトが太陽電池素子における電荷輸送の障害となるのに対し、傾斜配向の2次元ペロブスカイトは電荷輸送を阻害しないことを確認している。さらに、傾斜配向2次元/3次元積層構造を用いることで、1000 時間の大気暴露後も特性が低下しない太陽電池素子を実現している。すなわち、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御がペロブスカイト太陽電池の高い変換効率の維持と安定性の向上に有効であることを明らかにしている。

第5章では、第2章から第4章までで得られた塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御に関する研究成果を総括し、本研究の結論としている。

以上のように、本論文は、塗布型半導体材料の一軸掃引塗布過程における分子・結晶配列機構の解明を行っており、塗布プロセスで極めて優れた分子・結晶配向状態を実現し、電子デバイスの優れた特性を引き出す手法を提案している。これは、塗布型半導体材料を電子デバイスへ応用するにあたって極めて重要な知見を与えており電気電子情報通信工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。