

ペンタセン単結晶上に成長した C_{60} エピタキシャル接合の
2次元微小角入射 X線回折による分析
2D-GIXD Analysis on an Epitaxial Overlayer of C_{60}
Formed on Pentacene Single Crystal

中山 泰生^a, 山本 真之^a, 水野 裕太^a, 細貝 拓也^b, 小金澤 智之^c
Yasuo Nakayama^a, Masayuki Yamamoto^a, Yuta Mizuno^a, Takuya Hosokai^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a千葉大学, ^b産業技術総合研究所, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aChiba University, ^bAIST, ^cJASRI

有機分子間界面の形成メカニズムを分子スケールで明らかにすることを目的に、ペンタセン単結晶表面上に C_{60} を積層した高秩序な有機 pn ヘテロ接合試料に対し、2次元微小角入射 X線回折法(2D-GIXD)による研究を行った。その結果、 C_{60} がペンタセンの基板格子に対してエピタキシャルに成長し、数 100 nm にもおよぶ大サイズな単結晶性の被覆層を形成することを明らかにした。

キーワード： ペンタセン, C_{60} , ドナー・アクセプター界面, 有機 pn ヘテロ接合,
有機太陽電池

背景と研究目的：

π 共役系をもつ有機分子を『半導体』として活用する有機エレクトロニクスは、資源的な制約が従来技術より小さく、また低消費エネルギー・低コスト製造を可能にする「プリンタブルエレクトロニクス」への応用展開への期待から、環境負荷の低い有望な新世代エレクトロニクス技術として国内外で注目を集めている。現在、有機 EL がここ 10 年における研究開発の目覚ましい進展により産業技術としての成熟をむかえており、その次のターゲットとして有機太陽電池に関する熾烈な開発競争が国内外で繰り広げられている。2012 年に国内外の企業から 10% を超える効率を示す素子が相次いで発表されたが、ここしばらくは実用目標である 15% にはまだ隔たりがある段階で壁に突き当たっている感があり、いま一步のブレイクスルーを実現する革新的なデバイス開発が待望されている。

有機デバイスの動作効率は、素子を構成する分子固体と電極金属、あるいは異なる種類の分子層間にできる界面によって大部分が決まっているといっても過言ではない。有機太陽電池に関しては、電荷分離が起こるドナー・アクセプター界面(pn 接合)まで光吸収によって生成した分子励起子が効率的に到達できるような数 10~100 nm オーダーで幾何的に入り組んだテクスチャ(バルクヘテロ接合)と、対生成した電荷を再結合ロスなく有効に両電極へ輸送できる良好な結晶性とを併せ持つような界面設計を実現することが、デバイス開発における最重要課題の一つとなっている。しかし、現状のデバイス作製技術では接合部の幾何形状や結晶性をこのサイズオーダーでコントロールすることは困難といえる。実際のデバイス製造プロセスにおいて、単なる試行錯誤を超えて、意図した通りの界面構造を実現するためには、ドナー・アクセプター両者が接触している領域でそれぞれの分子がどのように動き回り相互に接合するかを理解することが第一に必要な。逆に、有機 pn ヘテロ接合の形成過程を分子スケールで解明できれば、それを踏まえた適切な条件設定により、高い励起子解離効率と電荷輸送特性とを両立する理想的な界面構造をもったデバイスを実際に製造することが可能となり、変換効率 15% に達する有機太陽電池を実現する糸口ともなり得るだろう。

本研究では、ペンタセンの単結晶表面上に C_{60} 分子を吸着させた構造秩序性の高い有機 pn ヘテロ接合を例として、ドナー・アクセプター分子間接合部における結晶性界面の形成プロセスを 2次元微小角入射 X線回折法(2D-GIXD)により精密に追跡することを目的とした。それぞれが典型的な p 型/n 型有機半導体材料である両分子の組み合わせは、有機太陽電池のプロトタイプ素子としても知られており[1], これまでもしばしば界面物性研究や理論計算の対象となるなど[2, 3], 応用サイドからも注目されている。また、分子形状やサイズ、結晶構造の対称性などの点でも対

照的であり[4], こうした結晶表面上での薄膜成長様式を追究することは, 学術的にも新しい挑戦であるといえる。本研究の結果, ペンタセン単結晶表面上にエピタキシャルな C_{60} 被覆層が形成されることを示唆する結果が得られたので, 以下に詳細を報告する。

実験:

物理気相成長法[5]によって作製した厚さ数 μm , 幅数 mm 四方の薄片状のペンタセン単結晶を Si ウェハ片に固定し, その上に異なる膜厚の C_{60} を室温で真空蒸着したものを所属機関において事前に調製し, 測定試料とした。被覆層の成長様式を追跡するため, C_{60} の膜厚として, 1 nm, 5 nm, 10 nm, 20 nm のものを準備した。なお, ペンタセン単結晶のサイズは Si 基板より小さいため, 試料にはペンタセン単結晶上に C_{60} 被覆層が成長した部分と, Si 基板上に C_{60} が積層した部分とが混在する。測定にあたっては, 後者からのシグナルの混在を可能な限り抑えるため, ペンタセン結晶の外側の領域をカッターナイフで機械的に削り落とす処理を施した。参照試料として, C_{60} を蒸着していないペンタセン単結晶, および Si 基板上に C_{60} を真空蒸着したものも測定した。

ヘテロ界面の結晶構造は, SPring-8 BL19B2 において, 2D-GIXD によって評価した。X 線の波長は 0.1 nm, 試料への入射角は表面平行方向から 0.12 度に固定し, 試料から 174.5 mm に配置した 2 次元ピクセル検出器(PILATUS300K)により回折像を取得した。面内方位を 0.5 度刻みで 280 度回転し, 結晶軸の面内方位の整合関係の評価した。

結果および考察:

図 1 に 20 nm の C_{60} で被覆したペンタセン(Pen)単結晶の 2D-GIXD パターンを示す。ただし, この画像は, 異なる方位角で計測された 11 枚の回折像を合成して得られたものである。図中に青で示したペンタセン単結晶に由来する回折スポットに加えて, C_{60} 被覆層に起因する回折スポット(赤印)が明瞭に観察されている。 C_{60} に帰属される回折スポットは膜厚が 1 nm の試料でも検出されており, 界面成長の初期段階から C_{60} が結晶化していることを示唆している。また, 回折スポットはペンタセン単結晶のものと同様にシャープであり, C_{60} 被覆層の結晶子サイズが極めて大きい(~ 100 nm)ことが判る。これらの回折スポットの内, 3 点の強度を試料の方位角に対してプロットしたものを図 2(a)に示す。ペンタセンの晶系は三斜晶であり, 表面には(001)面が露出しているため, 表面格子は 2 回対称である。実際, ペンタセン単結晶の(100)回折スポットは $180.0^\circ (\pm 0.4^\circ)$ おきに出現している。これに対し, $C_{60}(11\bar{1})$ および (220) 回折スポットは $60^\circ (\pm 1^\circ)$ 周期で生じ

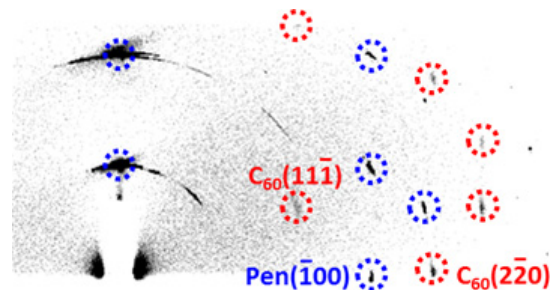


図 1. 20 nm の C_{60} で被覆したペンタセン単結晶試料の 2D-GIXD パターン。ペンタセンあるいは C_{60} に帰属される回折スポットをそれぞれ青あるいは赤丸で示している。

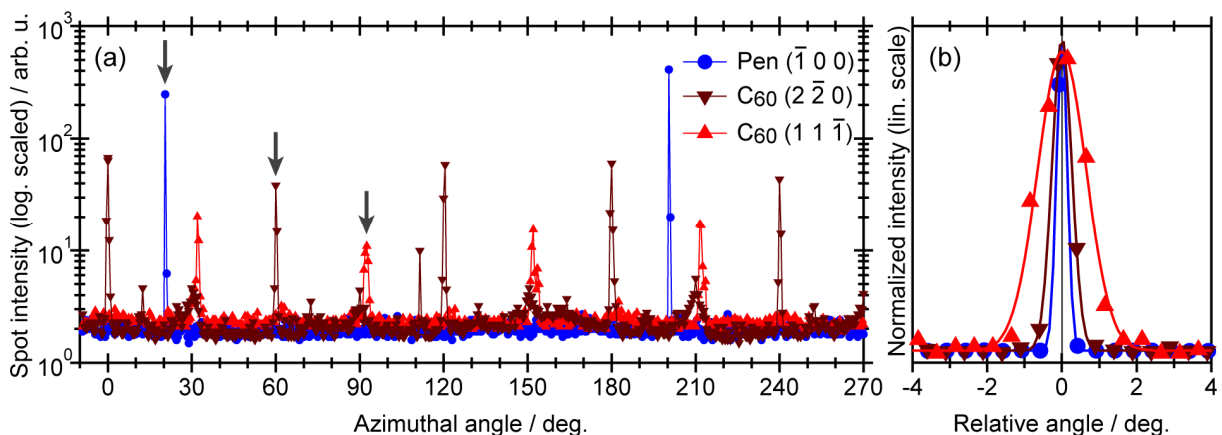


図 2. (a): 図 1 に示した 3 つの回折スポット強度の方位角依存性。縦軸は対数スケールで表示している。(b): (a)中に矢印で示した 3 つのピークのプロファイルを示したもの。横軸は各ピークを中心に対する相対角度で示し, 縦軸は各強度で規格化の上, 線形スケールで表示している。

ている。図 2(b)に示すように、 C_{60} 由来の回折スポットが現れる方位角の分散は精々 $\pm 1^\circ$ と狭く、 C_{60} 結晶子の面内配向が極めて揃っていることを示している。以上の結果は、 C_{60} 被覆層がペンタセン単結晶「基板」に対してエピタキシャルな最密充填結晶を生じていることを強く示唆している。

C_{60} (220)回折スポットは Pen ($\bar{1}00$)に対して 39.5° ($\pm 0.5^\circ$)遅れて出現することが、図 2(a)より判る。このことより、 C_{60} 被覆層は、ペンタセン単結晶「基板」の表面格子に対して、図 3 に示すような面内方位関係で結晶化していると考えられる。ただし、ペンタセンおよび C_{60} の結晶構造としては、それぞれ文献 [6]および[7]の値を用いた。ペンタセン表面格子の $(-1,2)$ 方位に対して C_{60} 被覆層の結晶軸が整合し、特に Pen $(-2,4)$ 格子点に C_{60} 被覆層の格子点がほぼ合致していることが示唆される。その他の方位についても、Pen $(6,5)$ 格子点に C_{60} 被覆層の格子点が概ね整合し、Pen $(1,1)$ 点に対する C_{60} 格子点の一致も比較的良好。このような格子間の整合関係の結果、試料全面にわたって方位が均一な、単結晶的な C_{60} 被覆層がペンタセン結晶上に自己組織的に形成されると考えられる。 C_{60} 結晶子がペンタセン結晶の特定の方位軸に沿って配列する理由を明らかにするためには、結晶表面の分子力場を詳細に計算することが必要であり[8]、今後の課題である。

今後の課題：

本研究では、ペンタセン結晶表面上に室温で真空蒸着された C_{60} 分子が、100 nm オーダーのサイズのエピタキシャル結晶子を自己組織的に形成することが明らかになった。実際の有機太陽電池素子の製造にあたっては、分子層内で発生した励起子の解離効率を最大化するため、有機 pn 接合の構造を励起子拡散長と同程度の数 10~100 nm レベルで緻密に制御することが鍵となる。被覆層の蒸着速度や温度など界面成長のパラメータを系統的に変化させた高秩序分子間接合の結晶構造を明らかにしていくことで、有機 pn ヘテロ界面構造の自在なコントロールに向けたガイドラインを確立することが今後の課題である。

参考文献：

- [1] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5427 (2004).
- [2] e.g.; I. Salzmann et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 114518 (2008).
- [3] e.g.; Y.-T. Fu, C. Risko, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **25**, 878 (2013).
- [4] A. Hinderhofer, F. Schreiber, *ChemPhysChem*, **13**, 628 (2012).
- [5] R. Laudise, C. Kloc, P. Simpkins, *J. Cryst. Growth*, **187**, 449 (1998).
- [6] C. Mattheus et al., *Acta Cryst. C*, **57**, 939 (2001).
- [7] D. L. Dorset, M. P. McCourt, *Acta Cryst. A*, **50**, 344 (1994).
- [8] D. Kasemann et al., *Langmuir*, **25**, 12569 (2009).

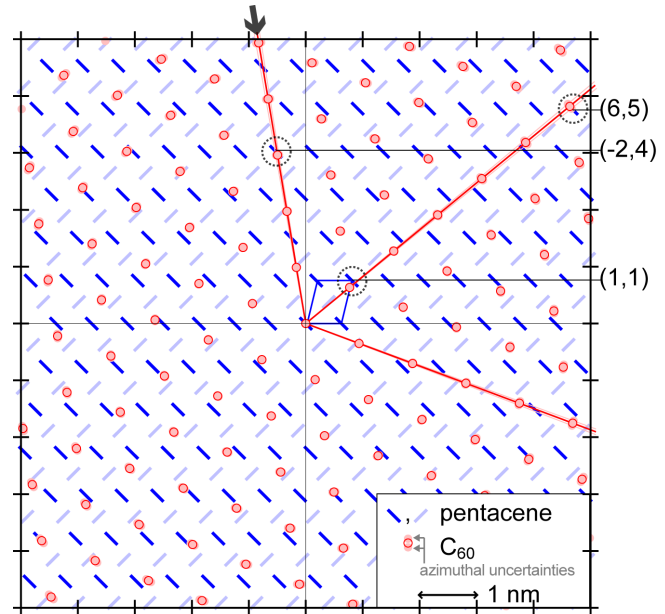


図 3. 2D-GIXD パターンの方位角依存性から導かれる、ペンタセン単結晶表面格子(青印)に対する C_{60} エピタキシャル被覆層(赤)の結晶方位の実空間イメージ。ペンタセン単結晶表面は”herring-bone”型の分子配列を示し、単格子内には 2 つの非等価なペンタセン分子を含む。その内の一方の分子を薄い青印で示した。