

高分解能微小角入射 X 線回折による C₆₀/ペンタセン単結晶
ヘテロエピタキシャル被覆層の結晶性解析
**Crystallinity of Hetero-epitaxial C₆₀ Overlayers on Pentacene Single
Crystals Studied by High-resolution Grazing Incidence X-ray Diffraction**

中山 泰生^a, 水野 裕太^b, 鶴田 諒平^a, 細貝 拓也^c, 小金澤 智之^d
Yasuo Nakayama^a, Yuta Mizuno^b, Ryohei Tsuruta^a, Takuya Hosokai^c, Tomoyuki Koganezawa^d

^a東京理科大学, ^b千葉大学, ^c産業技術総合研究所, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bChiba University, ^cAIST, ^dJASRI

ペンタセン単結晶(PenSC)表面上に C₆₀ フラーレンを積層して形成される分子間ヘテロエピタキシャル接合の結晶性と成長メカニズムを解明することを目的に, 高分解能微小角入射 X 線回折法による研究を行った。その結果, エピタキシャル C₆₀ 被覆層の面内結晶子サイズが数 10 nm オーダーであることが確認され, 成長温度の上昇に伴って結晶子サイズが増大する傾向が確認された。

キーワード: ペンタセン単結晶, フラーレン, ドナー-アクセプター界面, 有機太陽電池

背景と研究目的:

有機太陽電池は, 環境負荷の低い有望な新世代エレクトロニクス産業技術として国内外で注目を集めているが, 実用目標である 15%を前に頭打ちになっている光電変換効率[1]の向上が目下の課題となっている。効率の最大化のためには, ドナー材料とアクセプター材料とが接触している有機半導体 pn 接合部分の構造を最適化することが求められる[2]。本研究で対象物質としたペンタセン(C₂₂H₁₄)および C₆₀ は, それぞれ代表的な p 型(ドナー)および n 型(アクセプター)有機半導体材料であり, 両者の積層構造は実際に有機太陽電池として動作することが報告されている[3]。加えて, この 2 種類の材料は分子形状(ペンタセン: 長方板状, C₆₀: 球状)および結晶構造(ペンタセン: 三斜晶, C₆₀: 立方最密充填)が対照的であり, 両者を組み合わせた系における結晶成長を実証することは基礎科学的な観点からも興味深い[4]。実際, ペンタセンと C₆₀ との接合部の物性は, これまで多くの実験的[5]および理論的研究[6]の対象とされてきた。しかし, 後者は基本的に単結晶状の理想的な分子配列を前提として高秩序界面における分子の振舞を予測しているのに対し, 前者の実験結果は多結晶ないしは非晶質の分子膜上に相手の分子を蒸着して形成される構造秩序性の低い試料を取り扱っているものであるため, 両者を直接比較できない問題があった。

我々の研究グループでは, ルブレン(C₄₂H₂₈)単結晶の電子構造計測に世界で初めて成功するなど[7][8][9], 有機半導体単結晶の表面物性計測において成果を挙げてきた。また, ルブレン単結晶表面をベースとして, その上に絶縁性分子を積層した界面の幾何構造・電子構造を実測することにも成功している[10]。ペンタセンと C₆₀ との有機半導体 pn ヘテロ接合についても, ペンタセン単結晶の価電子領域[11]および内殻準位[12]の電子構造計測を皮切りに, ペンタセン単結晶(PenSC)上に C₆₀ を積層した分子間接合の電子構造を実証することにも成功している[13]。こうした研究成果の発展として, 2014B 期には PenSC 表面上において C₆₀ がエピタキシャルに成長した結晶性の被覆層を形成していることを, 2次元微小角入射 X 線回折によって明らかにした[14]。本研究では, 上記 C₆₀-PenSC 高秩序ヘテロエピタキシャル接合に対して, 高分解能微小角入射 X 線回折法(HR-GIXD)を適用することで, 接合部における結晶性を定量的に明らかにするとともに, 接合形成条件を変化させることで結晶性を制御することを試みた。

実験:

物理気相成長法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, その表面上に厚さ 20 nm の C₆₀ 被覆層を異なる試料温度にて真空蒸着することで, 測定試料を作製した。GIXD 測定は, BL46XU において, X 線の波長を 0.1 nm, 試料への入射角を表面平行方向から 0.12°に固定して行った。まず, 2次元ピクセル検出器(PILATUS100K)により結晶軸の方位を大まかに決定した後, アナライザ結晶およびシンチレーションカウンタに

より回折スポットのプロファイルを高精度で計測することで、 C_{60} 被覆層の結晶子サイズを決定した。さらに、計測後の試料を大気中でホットプレートにより 100°C に加熱し、再度 GIXD 測定を実施した。

結果および考察：

室温で PenSC 表面上に厚さ 20 nm の C_{60} を積層した試料に対し、2 つの異なる方位角 ϕ で計測した 2 次元 GIXD パターンを図 1 に示す。基板 PenSC はもとより、 C_{60} に由来する回折スポットが明瞭に観察されており、被覆層の良好な結晶性を示している。 $C_{60}(220)$ に帰属される回折スポットは、PenSC($\bar{1}00$)由来のスポットから約 20° 離れた方位角において観察され、かつ約 60° 周期で出現することが確認された。これらの結果は、過去に行った 2 次元 GIXD 計測の結果[14]をよく再現している。

PenSC($\bar{1}00$)および $C_{60}(220)$ 回折強度の面内散乱角(q_{xy})依存性から、Scherrer の式を用いてそれぞれの結晶子サイズ(コヒーレント長)を算出した。基板である PenSC に由来する回折スポットの面内方位角分散は本実験における角度分解能(~ 0.05 mrad)と拮抗するほどシャープであり、結晶子サイズは少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上であると言える。一方、見積もられた C_{60} 被覆層の結晶子サイズの、成長時の試料温度依存性を図 2 に示す。試料個体や見積もりに用いた回折スポットによって値にばらつきが見られるものの、被覆層の面内結晶子サイズは数 10 nm から 200 nm であり、成長時の基板温度の上昇に伴って結晶性が向上する傾向が確認できる。一方、製膜後のポストアニールの効果については、結晶子サイズの若干の向上は見られるものの、劇的な変化は示さないことが判った。

今後の課題：

本研究で得られた被覆層の結晶子サイズは、同一条件で作製した試料であっても個体間のばらつきが大きく、さらにサンプル数を蓄積することで、被覆層の成長条件(基板温度および蒸着速度)の変化に伴う C_{60} 結晶子サイズの増減を系統的に解析することが課題である。また、一般に有機太陽電池製造にあたってはヘテロ接合の結晶性制御のために加熱処理を施すことが有効であると考えられていることに対して、本研究は全く対照的な結果を示しており、興味深い。この点も含めて、高秩序界面の結晶構造評価を通して、ヘテロ接合部における分子の吸着・拡散挙動を直接的に解明し、分子間接合部分における結晶性の制御と

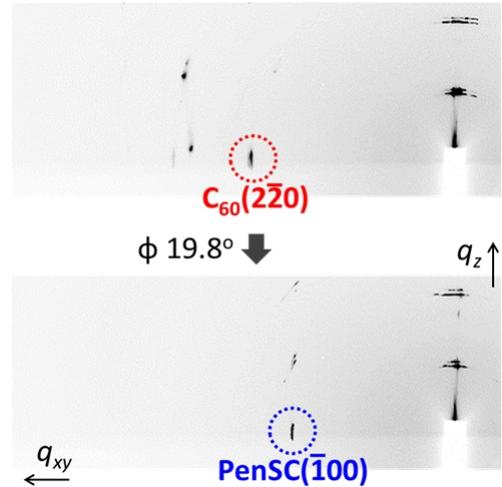


図 1. PenSC 上に 20 nm の C_{60} を積層した試料の 2 次元 GIXD パターン。

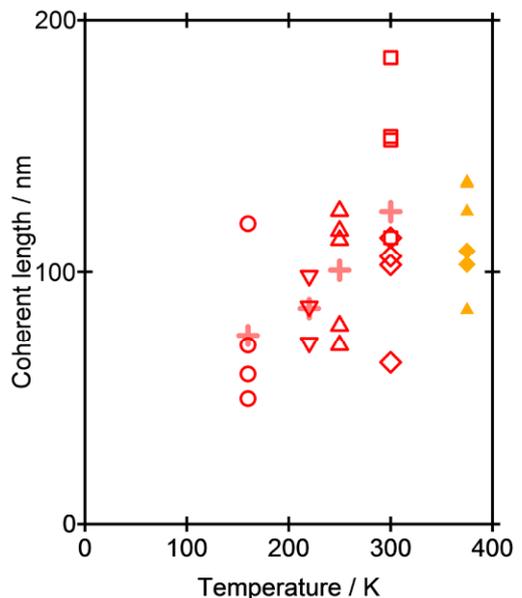


図 2. エピタキシャル C_{60} 被覆層の結晶子サイズの PenSC 基板温度依存性。それぞれ異なる試料個体の結果は、異なる形の記号で表し、各温度における結晶子サイズの平均値を+で示した。オレンジ色の記号は、大気中でポストアニールを行った試料の結晶子サイズを表す。

分子間接合部分における結晶性の制御と

参考文献：

- [1] <http://www.nrel.gov/ncpv/> (accessed Aug./26/2015).
- [2] P. Peumans et al., *Nature*, **425**, 158 (2003).
- [3] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5427 (2004).
- [4] A. Hinderhofer, F. Schreiber, *ChemPhysChem*, **13**, 628 (2012).
- [5] e.g.; I. Salzmann et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 114518 (2008).

- [6] e.g.; Y.-T. Fu, C. Risko, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **25**, 878 (2013).
- [7] Y. Nakayama et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173305 (2008).
- [8] S. Machida et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [9] 中山泰生、石井久夫、表面科学、**35**, 215 (2014).
- [10] Y. Nakayama et al., *Org. Electron.* **14**, 1825 (2013).
- [11] Y. Nakayama et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- [12] Y. Nakayama et al., *J. Phys.: Condens. Mater* in press.
- [13] M. Yamamoto et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **13**, 59 (2015).
- [14] 中山泰生 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1641.