

ルブレ単結晶表面上へ形成される C₆₀ ヘテロエピタキシャル被覆層の結晶子サイズの最大化への試み

Challenge for Maximization of the Crystallinity of the Heteroepitaxial Organic Semiconductor pn-Junction of C₆₀ Overlayers on Single Crystal Rubrene

中山 泰生^a, 鶴田 諒平^a, 山中 宗一郎^a, 小金澤 智之^b, 細貝 拓也^c
Yasuo Nakayama^a, Ryohei Tsuruta^a, Soichiro Yamanaka^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Takuya Hosokai^c

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

n 型分子である C₆₀ フラーレンを, p 型有機半導体材料であるルブレ単結晶上に成膜した有機半導体 pn ヘテロエピタキシャル接合の結晶性を, 高分解能微小角入射 X 線回折法によって評価した。C₆₀ 分子は, ルブレ単結晶の [0 2 1] 方位 あるいは [0 -2 1] 方位に整合した二種類のエピタキシャル結晶ドメインを形成するが, 形成される C₆₀ 被覆層の結晶性は整合軸によらず等価であることが明らかになった。

キーワード: 有機半導体, ルブレ, フラーレン, ドナー・アクセプター接合, 微小角入射 X 線回折法

背景と研究目的:

いわゆる「もののインターネット (IoT)」の進展に伴い, 軽量・フレキシブル・低い環境負荷という有機材料の特性を活用した電子デバイスを実現する有機エレクトロニクスに対する産業界の期待が高まっている。有機 EL や有機太陽電池のデバイス開発において, 電子機能性界面としてのドナー・アクセプター接合 (有機半導体 pn 接合) における電荷移動効率の最大化, および無機半導体と比べて低い電荷移動度の改善は, 重要な技術目標となっている。これらの課題の解決には, 有機半導体ヘテロ界面における分子間接合構造の理解と結晶性の向上が必要とされる。たとえば, 有機太陽電池の発電機能を向上させるためには, ①有機材料内部での励起子拡散能, ②pn ヘテロ接合部での電荷分離効率, ③対生成した電子・正孔両方の移動度, 以上の 3 点を改善することが必要とされるが, 分子間接合構造を最適化することによって②の, 有機 pn ヘテロエピタキシャル接合における結晶性を高めることによって①および③の改善が, それぞれ見込まれる。この観点から, 本報告者らは, 代表的な p 型有機半導体であるペンタセン (C₂₂H₁₄) の単結晶表面上に n 型有機半導体材料を積層したヘテロエピタキシャル接合の構造解析を進め, 報告してきた [1-7]。さらに, これまでの研究により, これらのヘテロエピタキシャル接合の結晶性は, 成長時の基板温度によってコントロールできることが明らかになっている [8]。

本研究課題では, ペンタセンと並んで代表的な p 型有機半導体として知られるルブレの単結晶表面上にエピタキシャル成長した n 型半導体 C₆₀ の結晶性を最大化することを目標とした (図 1)。ルブレ単結晶 (001) 表面上において, C₆₀ 被覆層がルブレの [2 1 0] あるいは [2 -1 0] いずれかの方位に整合した結晶ドメインが混在した複ドメインが形成されることを, 申請者らは既に明らかにしている [9]。興味深いのは, ルブレ単結晶上の C₆₀ 被覆層では方位の異なる二種類の結晶ドメインが混在するにもかかわらず, 単一ドメインが成長するペンタセン単結晶上と比べて, 接合部における結晶子サイズの低下は見られず, むしろ若干の拡大を示している可能性があることである。そこで, 本研究では, ルブレ単結晶上における C₆₀ ヘテロエピタキシャル被覆層の結晶性拡張の要因を探ることを目的に, 整合軸の異なる二種類の結晶ドメインの平均結晶子サイズを高分解能微小角入射 X 線回折 (GIXD) により解析した。

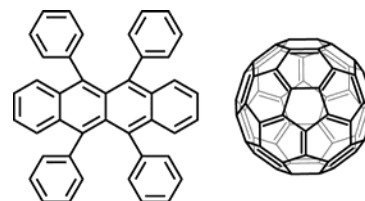


図 1. ルブレ (左) および C₆₀ (右) の分子構造

実験：

既報[9]と同様に、面内寸法が約 2 mm 四方の薄片状のルブレネ単結晶をシリコンウェハ上に静電気力により付着させ、その表面上に真空蒸着法により 20 nm の C_{60} 分子を室温で製膜して、測定試料を作製した。試料の面内平均結晶子サイズは、SPtring-8 BL46XU において、Ge(111)アナライザ結晶および NaI シンチレーション検出器を用いた高

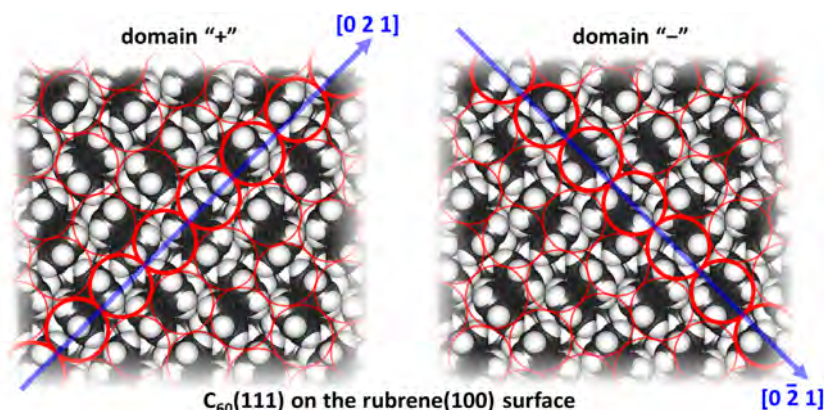


図 2. ルブレネ単結晶上の異なる結晶方位に整合した C_{60} エピタキシャル被覆層(赤丸)の二種類の結晶ドメイン。

分解能 GIXD(HR-GIXD)によって評価した。図 2 に示すように、 C_{60} 被覆層は、結晶軸をルブレネ単結晶の $[0\ 2\ 1]$ 軸および $[0\ -2\ 1]$ 軸に揃えてエピタキシャル成長する(以下、前者を domain “+”, 後者を domain “-” と称する)ため、 C_{60} 由来の回折点は X 線入射角に対して試料の結晶方位がある特定の方位角となった時のみ出現する。ここで、 C_{60} 由来の回折が生じる面内方位と、ルブレネ単結晶由来の特定の回折が生じる方位との角度差から、 C_{60} の当該回折がいずれの結晶ドメインに由来するものか、幾何的に導くことができる。本研究では、 $C_{60}\{2\ -2\ 0\}$ 回折スポットの半値幅より、Scherrer の公式に基づいて、 C_{60} ヘテロエピタキシャル被覆層の面内平均結晶子サイズを評価した。

結果および考察：

ルブレネ単結晶上に成長した二種類の C_{60} ヘテロエピタキシャル結晶ドメインの面内平均結晶子サイズを図 3 に示す。得られた平均結晶子サイズの平均値は、domain “+” については 115 nm, domain “-” については 120 nm であり、データ点のばらつきを考慮すると、両者に有意な差はないと結論できる。成長温度を 130 K から 370 K まで変化させて作製した C_{60} 被覆層についても、整合軸の違いによる平均結晶子サイズの違いはないことが確認された[論文投稿準備中]。以上のことから、ルブレネ単結晶上に成長する C_{60} ヘテロエピタキシャル被覆層は、下地の $[0\ 2\ 1]$ 軸あるいは $[0\ -2\ 1]$ 軸のいずれかに等確率で整合すると結論される。

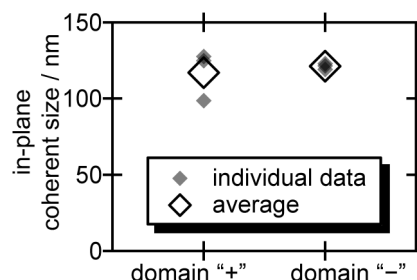


図 3. ルブレネ単結晶上に成長した整合軸の異なる二種類の C_{60} ヘテロエピタキシャル結晶ドメインの平均結晶子サイズ。

参考文献：

- [1] Y. Nakayama, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.* **8**, 13499 (2016).
- [2] 鶴田諒平 他、表面科学 **37**, 429 (2016).
- [3] R. Tsuruta, et al., *J. Cryst. Growth*, **468**, 770 (2017).
- [4] 中山泰生 他、表面科学 **38**, 324 (2017).
- [5] Y. Nakayama, et al., submitted.
- [6] 中山泰生 他、平成 26 年度 産業利用課題報告書(2014B)2014B1641.
- [7] 中山泰生 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015A)2015A1685.
- [8] 中山泰生 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015B)2015B1624.
- [9] 鶴田諒平 他、平成 28 年度 産業利用課題報告書(2016B)2016B1612.