

ルブレン単結晶表面上へテロエピタキシャル C<sub>60</sub> 被覆層の  
ダブルドメイン成長メカニズムの探究  
Growth mechanisms of double-domain heteroepitaxy of C<sub>60</sub>  
on the rubrene single crystal surface

中山 泰生<sup>a</sup>, 鶴田 諒平<sup>a</sup>, 吉田 弘毅<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 細貝 拓也<sup>c</sup>  
Yasuo Nakayama<sup>a</sup>, Ryohei Tsuruta<sup>a</sup>, Koki Yoshida<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Takuya Hosokai<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>AIST

高移動度を示す p 型有機半導体材料として知られるルブレン単結晶上において, n 型分子である C<sub>60</sub> フラーレンは, ルブレンの [0 2 1] 方位あるいは [0 -2 1] 方位に整合した 2 種類のエピタキシャルドメインを形成する。本研究では, ルブレン単結晶表面上に成膜した膜厚の異なる C<sub>60</sub> エピタキシャル被覆層の結晶子サイズの推移を微小角入射 X 線回折(GIXD)により追跡し, これら方位の異なる 2 種類のドメインが等価に成長することを明らかにした。

**キーワード:** 有機半導体, ルブレン, 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:**

有機エレクトロニクスにおいて, 材料の特性を最大限引き出すためには, 半導体として機能する  $\pi$  共役分子同士が接合して固体が形成されるメカニズムを理解することが不可欠である。有機薄膜太陽電池の開発においては, 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最重要課題の一つとなっている。単結晶を基板とした高秩序界面を舞台として分子間接合の形成メカニズムを解明することは, 現実のデバイス開発が直面している光電変換効率の壁に対して, 分子スケールでの最適な界面設計に基づいて打開する突破口を与える重要性を有する。

本報告者らは, 有機単結晶表面上に形成される有機半導体ヘテロエピタキシャル接合の構造解析を進めてきた。代表的な n 型分子である C<sub>60</sub> は, p 型有機半導体であるペンタセン(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>)の単結晶上において, 基板と結晶軸を揃えたヘテロエピタキシャル成長をし[1,2], 界面の形成温度を制御することでその平均結晶子サイズを最大で 200 nm 程度まで向上できることを高分解能微小角入射 X 線回折法(HR-GIXD)によって明らかにしている[2]。ペンタセン単結晶(001)表面上の C<sub>60</sub> 被覆層は[1 -1 0]軸方位に整合した 1 軸配向膜を形成するが, この方位はペンタセン表面上における C<sub>60</sub> 分子の拡散容易方向であることが理論計算により提案されている。加えて, 積層材料を C<sub>60</sub> とは分子対称性・結晶系が全く異なるフッ化ペンタセン(C<sub>22</sub>F<sub>14</sub>)に変更した場合も, ペンタセン上に形成されるヘテロエピタキシャル被覆層の整合軸が同じく[1 -1 0]軸方位であることを, 本報告者らは最近明らかにしている[3]。すなわち, 分子間接合部における拡散過程が, 結果として形成される界面構造を決定する要因になっていることが強く示唆される。

本課題で研究対象とするルブレン(C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>)単結晶は, ペンタセンと並んでよく知られた高移動度 p 型有機半導体材料の代表であり, C<sub>60</sub> との pn ヘテロ接合は有機太陽電池として実際に機能する。ルブレン単結晶(001)表面上においては, C<sub>60</sub> 被覆層は下地ルブレン単結晶の [0 2 1] 方位あるいは [0 -2 1] 方位に整合した 2 種類のエピタキシャルドメインの混在となることを, 申請者らはこれまでに SPring-8 BL46XU において実施した実験によって確認している[4]。これらの 2 方位は, 格子点のみに着目すると結晶学的に等価であるが, 図 1 に示すように, 格子点である分子を構成する原子の配列は若干異なっている。このため, その上に吸着した分子の拡散挙動が異なる可能

性があり、その差は形成されるエピタキシャル被覆層の面内平均結晶子サイズに反映されると考えられる。本研究では、ルブレ単結晶表面上に成膜した膜厚の異なる  $C_{60}$  エピタキシャル被覆層の結晶子サイズの推移を微小角入射 X 線回折 (GIXD) により追跡することにより、軸方位に依存した分子拡散挙動の変化を明らかにすることを目標とした。

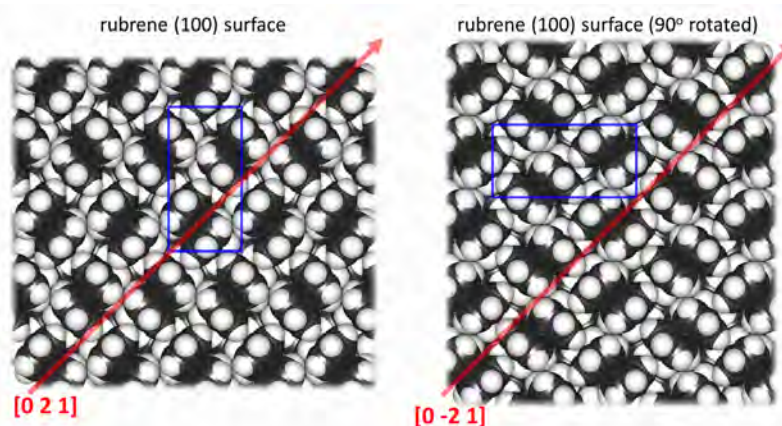


図 1. ルブレ単結晶表面における軸方位と原子の並び

#### 実験：

面内寸法が約 2 mm 四方の薄片状のルブレ単結晶を、既報[4]と同様にシリコンウエハ上に静電気力により付着させたものの表面上に、真空蒸着法により 5, 10, 50 nm の  $C_{60}$  分子を製膜し、測定試料とした。これらの試料に対して、SPring-8 BL19B2 において、PILATUS 検出器を用いた 2 次元 GIXD (2D-GIXD) および NaI シンチレーション検出器を用いた高分解能 GIXD (HR-GIXD) 測定を行った。前述のように、 $C_{60}$  被覆層は結晶軸をルブレ単結晶の  $[0 2 1]$  軸および  $[0 -2 1]$  軸に揃えてエピタキシャル成長する。このため、 $C_{60}$  由来の回折点も 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。平均結晶子サイズの評価にあたっては、目的とする  $C_{60}\{2 -2 0\}$  回折スポットが生じる試料面内方位角を各試料について 2D-GIXD により大まかに決定した上で、NaI シンチレーション検出器を対応する散乱角に合わせた状態で、試料の方位角を回転させて回折条件を探索し、最終的に HR-GIXD 測定を実施した。

#### 結果および考察：

本研究から得られたルブレ単結晶上の  $C_{60}$  被覆層の面内平均結晶子サイズの膜厚依存性を示す。×および+印は  $C_{60}\{2 -2 0\}$  に対応する個々の回折点から見積もられた値、○および◇印はそれぞれの平均値である。これより、2 種類の結晶ドメインの成長に有意な差はなく、ルブレ単結晶の  $[0 2 1]$  軸・ $[0 -2 1]$  軸いずれに対しても  $C_{60}$  は等価な結晶成長を示すことが明らかになった。また、 $C_{60}$  被覆層の面内平均結晶子サイズに膜厚依存性が殆どないことは、遅くとも膜厚 5 nm の段階で  $C_{60}$  被覆層の結晶ドメインサイズが規定されていることを意味している。このことから、初期吸着段階における拡散から核形成に至る過程が  $C_{60}$  エピタキシャル被覆層の結晶性を決する主因であることが示唆された。

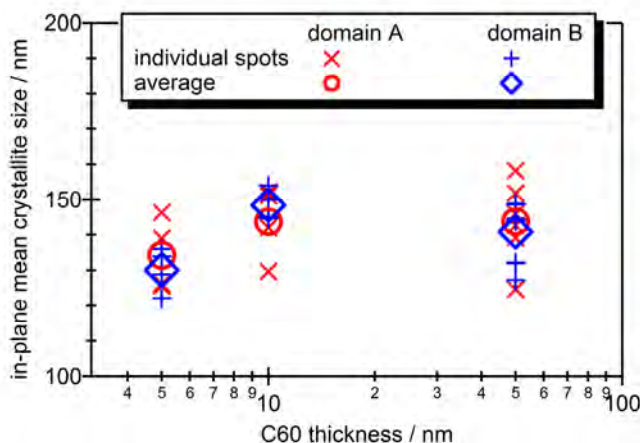


図 2. ルブレ単結晶上の異なる結晶方位に整合した 2 種類の  $C_{60}$  エピタキシャル被覆層の面内平均結晶子サイズの  $C_{60}$  膜厚依存性。

#### 参考文献：

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