

2018A1755

BL46XU

C₆₀(111)表面上ペンタセン薄膜界面における結晶構造評価 Analysis of Interface Crystal Structures of Pentacene Thin Films on the C₆₀(111) Surface

遠藤 豪太^a, 北江 泰隆^a, 鶴田 諒平^b, 笠松 昂平^a, 染谷 大地^a, 伊藤 航世^a,
ロシャンタ クマーラ^c, 小金澤 智之^c, 中山 泰生^a
Gota Endo^a, Yasutaka Kitae^a, Ryohei Tsuruta^b, Kohei Kasamatsu^a, Daichi Someya^a, Kosei Ito^a,
Rosantha Kumara^c, Tomoyuki Koganezawa^c, Yasuo Nakayama^a

^a東京理科大学, ^b筑波大学, ^c高輝度光科学研究センター

^aTokyo University of Science, ^bUniversity of Tsukuba, ^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute

有機薄膜太陽電池が持つ大きな課題の一つとして無機系太陽電池と比較した際の相対的なキャリア移動度の低さが指摘されているが、これを改善するための方策の一つとして高移動度な結晶性有機半導体材料の交互積層界面が提唱されている。本研究では、分子の界面積層順序の違いによる界面構造変化を明らかにするとともに、エピタキシャル成長による有機半導体交互積層 pn 界面の構築を目的とし、エピタキシャル成長による高秩序な有機半導体 pn 界面の構築が既に確認されているペンタセン単結晶上 C₆₀ 界面の逆積層となる C₆₀ 結晶上ペンタセン界面の構築と結晶構造解析を行った。その結果、C₆₀(111)表面上に薄膜相ペンタセンがエピタキシャル成長することを確認するとともに、同じ分子間の界面であっても積層順序によって異なる接合構造が生じることを明らかにした。

キーワード： 有機半導体、単結晶、微小角入射 X 線回折、エピタキシャル成長、ルブレ

背景と研究目的：

有機半導体材料は「低コスト」「軽量」「フレキシブル」「塗布可能性」「資源的制約なし」といった特徴を有し、次世代の半導体材料として近年注目されている。例えば有機半導体は「溶剤に可溶である」といった特性を生かすことで、室温から 100°C 程度の環境下において印刷を行う「塗布法」を用いた半導体薄膜の形成が可能であるため、作製時に 300~1000°C もの高温を必要とする無機半導体と比べて、生産コストの低下、環境不可の軽減等が期待されている。こうした特徴は、有機半導体固体内における π 共役分子同士の弱い分子間力による結合に起因しており、このような分子間相互作用の違いが無機半導体との大きな相違点となっている。しかしながら、このようなメリットが得られる一方で、有機半導体の有する課題として無機半導体と比較した際の相対的なキャリア移動度の低さが問題視されており、現状有機半導体は本格的な産業化移行への過渡期にあると言える。

そうした中で、有機半導体材料のキャリア移動度を改善するためのアプローチとして分子の高秩序配列が有力と考えられている[1-4]。有機薄膜太陽電池においても、ドナー・アクセプター分子の高秩序化・高移動度化によるデバイス設計が指向され[4-7]、実際に結晶薄膜を交互積層した有機太陽電池の報告もなされている[8]。ここで、当グループでは有機半導体結晶積層構造を得る手法として有機半導体薄膜のエピタキシャル成長に着目して研究を行ってきた[9-19]。その結果、例えば p 型半導体であるペンタセン単結晶(001)表面上において、n 型分子である C₆₀ が(111)配向にて良好な結晶性を有したエピタキシャル結晶薄膜を形成することを明らかにしている[10]。そこで本研究では、その逆積層構造の結晶構造評価を通してエピタキシャル成長による結晶性 pn 接合の交互積層形成への可能性を検証するため、ルブレ単結晶およびペンタセン単結晶を基板として C₆₀ を(111)配向でエピタキシャル成長させ[10,15]、さらにその表面上にペンタセンを積層した試料界面の結晶構造について 2 次元微小角入射 X 線回折法(2D-GIXD)を用いて評価した。

実験：

基板としてルブレ単結晶(RubSC)およびペンタセン単結晶(PnSC)を使用した。これらは物理気相移送法を用いて作製し、目視で表面が平坦なもの、かつ X 線回折測定を行うことが可能である大きさ(全長 3-5 mm 程度)のものを選定した。これらをアセトン及びイソプロピルアルコールを用いてそれぞれ 10 分間超音波洗浄したシリコンウェーハ(8 mm×8 mm)上に静電気力を用いて固定した。作製した二試料を一セットとして 4×10^{-6} Pa 前後の超高真空チャンバー内に導入し、ヒーターを用いて基板温度を 350 K まで加熱しながら蒸着速度 0.20 Å/sec にて C₆₀ を 50 nm 蒸着した。ペンタセン蒸着を行わない比較試料(C₆₀/RubSC)として一方の試料をチャンバーから取り出した後、もう一方について、基板温度を室温とした状態でさらにペンタセンを蒸着速度 0.03 Å/sec で 20 nm 蒸着した(PnTF/C₆₀/RubSC)。PnSC を基板とした試料(PnTF/C₆₀/PnSC)についても同様に調製を行った。なお、蒸着中に生じた試料の温度変化は±4°C程度であり、成膜条件に大きな影響を与える程ではないと言える。また、蒸着源として用いた C₆₀ は MRT 社製純度 99.98%、ペンタセンは Sigma-Aldrich 社製純度 99.0%である。

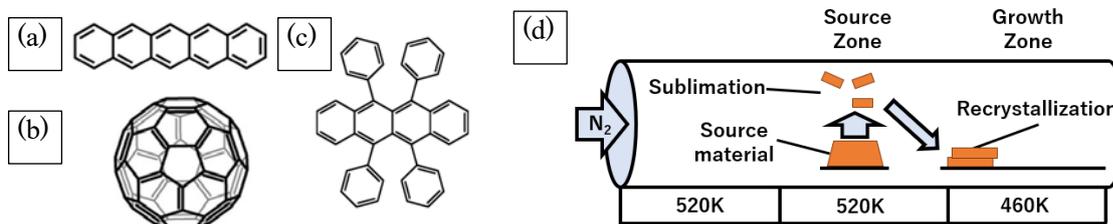


Fig. 1. (a) ペンタセン (b) C₆₀ (c) ルブレの構造式。 (d) 物理気相成長法の原理図

以上の手順を用いて作製した試料について、二次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD)測定を用いて界面結晶性の評価を行った。なお本研究の GIXD 測定はすべて大気中、室温下という条件のもと PILATUS300K 検出器を用いて測定した。既報[10]と同様に、X 線波長は 0.100 nm とし、二次元検出器は面内方位角回転中心から 175.7 mm の位置に設置した。また、X 線視射角は試料表面から 0.12°に設定している。本測定では試料の面内方向に対して、1 フレームあたり 0.5 秒の露光時間で、毎秒0.4°の回転角度で試料を360°回しながら行い、表面に成膜されたペンタセン薄膜の成長方位探査を行った。なお、以降の面内方位角周期性を示したグラフについては、C₆₀2 $\bar{2}0$ のピークが出現している回折角度を基準とし0°と定義している。一方、面外方向の結晶構造測定は、検出器としてシンチレーションカウンタを用い、 θ -2 θ 法により評価している。

結果および考察：

ペンタセン/C₆₀/ルブレ単結晶および C₆₀/ルブレ単結晶系試料の面外方向における XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。図に示されている $q_z = 0.468 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のシャープなピークについて、報告されている既知の結晶構造[20]から推測される回折位置($|\mathbf{q}| = 0.469 \text{ \AA}^{-1}$)との比較検討を行ったところ、ルブレの(100)表面回折に由来するものであると帰属できた。同様の手順で $q_z = 0.769 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークについて、報告されている既知の C₆₀ 結晶構造[21]から推測される回折位置($|\mathbf{q}| = 0.763 \text{ \AA}^{-1}$)

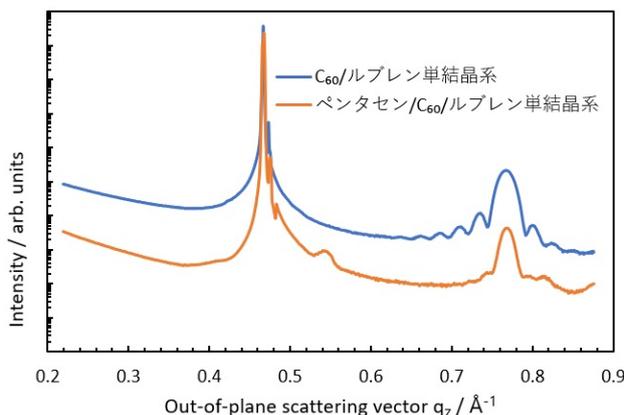


Fig. 2. ペンタセン/C₆₀/ルブレ単結晶系および C₆₀/ルブレ単結晶系の面外方向 XRD 測定結果

との比較検討を行ったところ、 C_{60} の(111)表面由来の回折であると帰属された。また、同じく図 2 について、 C_{60} (111)由来の回折スポットがラウエ干渉縞を生じており、 C_{60} 結晶薄膜の膜厚均一性が高いことを示している[10,19]。したがって本系における C_{60} 結晶表面の平坦性は非常に良好であることが示唆され、後述するペンタセン薄膜相のエピタキシャル成長に大きく寄与していると考えられる。また、ペンタセン蒸着後の面外スペクトルについて $q_z = 0.544 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に新たなピークが現れた。これについて面間隔は $d = 11.5 \text{ \AA}$ に相当するが、本系に含まれるペンタセン・ C_{60} ・ルブレインいずれの既知の結晶構造においても帰属不可能であり、ペンタセン蒸着の際に界面に何らかの複合体が形成されている可能性がある。ただし、ペンタセン蒸着後も C_{60} (111)回折に付随するラウエ干渉縞は引き続き観測されており、回折線幅から見積もられる面外平均結晶子サイズについても、ペンタセン積層前では 32.5 nm 、ペンタセン積層後では 38.1 nm と、ペンタセン蒸着が C_{60} 面外方向の結晶性に大きな影響を及ぼしていないことを確認している。

一方、前述の未帰属ピークの他にはペンタセン積層後に明確な回折ピークの出現は見られなかったが、ルブレイン(200)回折ピークの低波数側部分にペンタセン積層前後で若干の強度変化が確認された。この波数領域における、ペンタセン積層前後での面外測定プロファイル(Fig. 3(a))について、ペンタセン積層後の面外回折プロファイルを積層前のプロファイルで除算することで回折位置の算出を試みた[22]。得られた除算スペクトルから多項式型のバックグラウンドを減算したものを Fig. 3(b)に示す。ガウス関数を仮定して最小自乗フィッティングを行って得られた回折スポット中心は $q_z = 0.413 \text{ \AA}^{-1}$ であり、既知のペンタセン薄膜相結晶構造[23] (001)面における回折位置 ($|q| = 0.406 \text{ \AA}^{-1}$)に近いことから、ペンタセン薄膜由来と帰属できる。このことから、 C_{60} (111)表面上においてペンタセンは薄膜相の結晶構造をとり(001)配向で結晶成長していることが示唆される。なお、ペンタセン薄膜の面外平均結晶子サイズは回折線幅から 18 nm 程度と見積もられる。

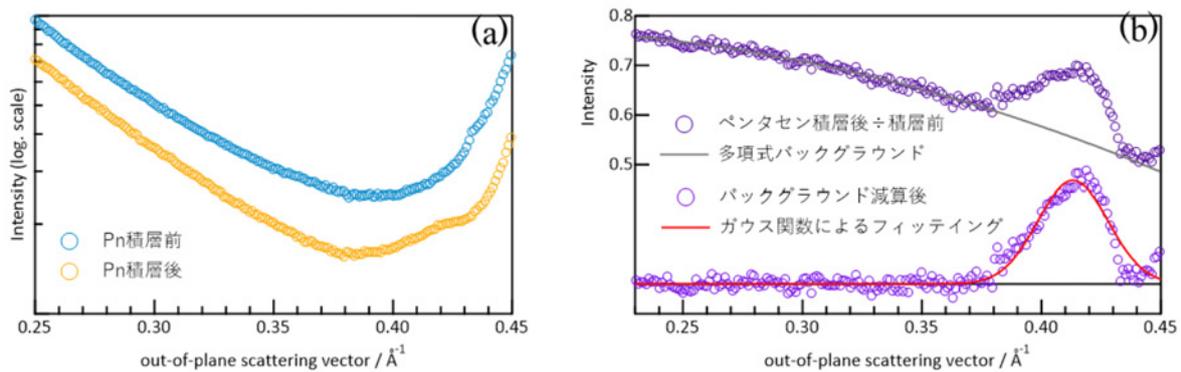


Fig. 3. (a) $q_z = 0.23 \sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ におけるペンタセン積層前後の面外ピーク変化、および(b)両者を除算、さらにバックグラウンド減算処理を行った回折プロファイルと最小自乗フィッティング結果

PnTF/ C_{60} /RubSC 試料の面内方向に対する 2D-GIXD 像について、全面内方位角、すなわち 360° 積算した画像を Fig. 4(a)に示す。ルブレイン単結晶(100)表面における010回折およびその上に成膜された C_{60} (111)表面における $2\bar{2}0$ 回折がそれぞれ○、△で示した位置に確認できる。さらに、ペンタセン薄膜相(001)表面における110回折に帰属されるピークスポットが□で示された位置に検出されたことから、 C_{60} (111)表面上における(001)配向の薄膜相ペンタセンの成長が確認された。Fig.

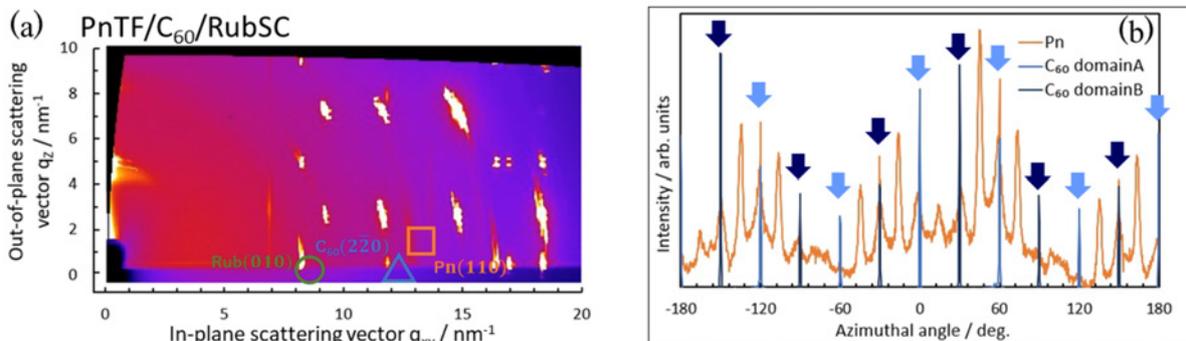


Fig. 4. (a)ペンタセン/ C_{60} /ルブレイン単結晶系の 2D-GIXD 面内方位角 360° 積算像およびその帰属 (b) 薄膜相ペンタセン(110)面および C_{60} (220)面の面内方位角依存性

4(b)に、同試料の薄膜相ペンタセン110回折およびC₆₀2 $\bar{2}$ 0回折由来のスポット強度の面内方位角依存性を示す。後者は既報[15]と同様にほぼ30°周期で出現しており、これはルブレ単結晶上において(111)配向のC₆₀が面内方位を互いに約90°回転させた二種類のドメインを形成していることに対応する。ここでは、それらを「C₆₀ドメインA」「C₆₀ドメインB」と称し、各ドメインに起因する回折に由来する強度ピークを、Fig. 4(b)上でそれぞれ淡色あるいは濃色の矢印で示した。一方、ペンタセン薄膜由来のピークも特定の方位角でのみ強い強度を示しており、それぞれ180°回転した方位でも回折強度がみられる。これより、ペンタセン薄膜がC₆₀(111)表面に対して結晶方位を整合させたエピタキシャル成長をしていることが明らかとなった。

上述のように、ルブレ単結晶上ではC₆₀が互いに90°回転した二種類の(111)表面を形成するため、これらに対してその上に積層させたペンタセン薄膜の方位整合関係を一義的に確定することは困難である。そこで、ルブレ上とは異なりC₆₀(111)表面が単一の方位に揃う[10]ペンタセン単結晶表面を基板として用いて同様の実験を行った。

Fig. 5(a)にPnTF/C₆₀/PnSC試料の全面内方位角積算2D-GIXD像を示す。ペンタセン単結晶相(001)表面における100回折[24]およびその上に成膜されたC₆₀(111)表面における2 $\bar{2}$ 0回折がそれぞれ○および△で示された位置に確認された。一方、□で示す位置に現れるペンタセン薄膜相(001)表面における110回折については、結晶構造が近い下地ペンタセン単結晶に由来する強い回折が重畳するため、方位積算2D-GIXD像では識別できないが、Fig. 5(b)に示すような回折強度の方位角依存性では特定の方位角に出現していることが確認された。これより、単結晶基板の違いによらずC₆₀(111)表面上においてペンタセン薄膜が方位を揃えて結晶成長することが明らかになった。

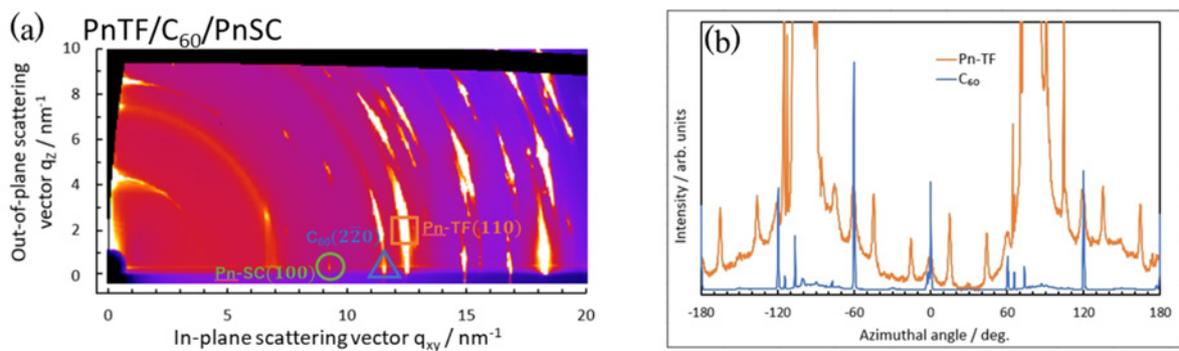


Fig. 5. (a)ペンタセン/C₆₀/ペンタセン単結晶系の2D-GIXD面内方位角360°積算像およびその帰属 (b)薄膜相ペンタセン(110)面およびC₆₀(2 $\bar{2}$ 0)面の面内方位角依存性

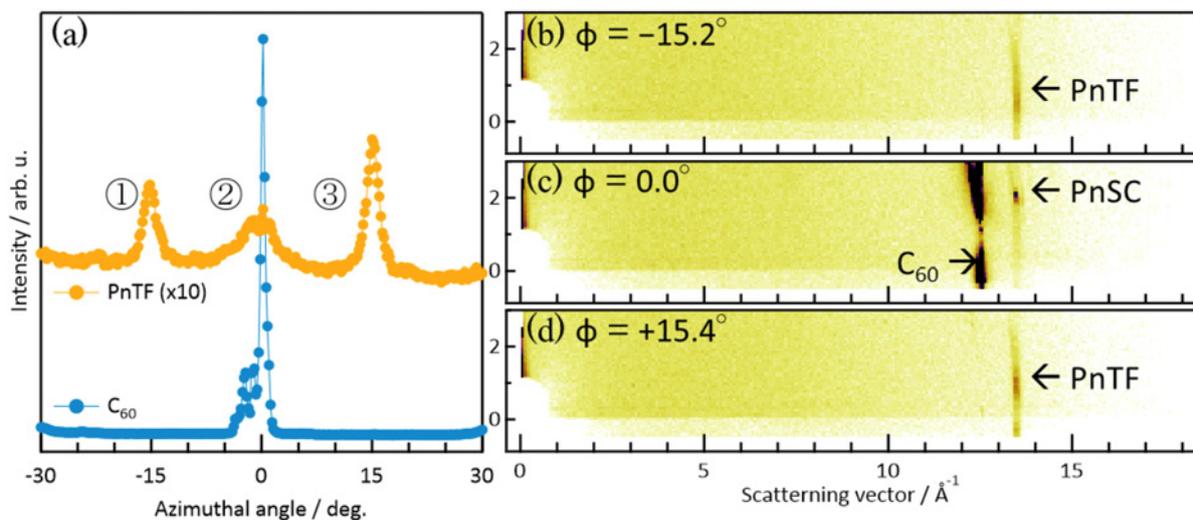


Fig. 6. (a) Fig. 5(b)において-30° - +30°の範囲を拡大表示したもの。(b-d) PnTF/C₆₀/PnSC試料の方位角φ = -15.2°, 0.0°, +15.4°における2D-GIXD像。

下地となる $C_{60}(111)$ 表面は六回対称な表面分子配列を示すため、その上に成膜されたペンタセン薄膜についても 60° の周期性を持って結晶成長していると考えられる。実際、Fig. 5(b)における薄膜相ペンタセン由来の回折には 60° 周期の組が複数現れている。そこで、方位角 0° 近傍における薄膜相ペンタセン 110 回折および $C_{60}220$ 回折の生じる角度差から、両者の格子整合関係を導出する。まず、それぞれ別の整合関係に由来する回折と考えられるピークについて、Fig. 6(a)に示すように① - ③まで番号付けを行う。それぞれのピークについて該当する方位角における 2D-GIXD 像を Fig. 6(b)-(d)に示す。①と③の方位については薄膜相ペンタセン 110 回折スポットが確認できるのに対して、②の方位では薄膜相ペンタセンのスポットは見られず、それに隣接する単結晶ペンタセンおよび C_{60} 由来の回折強度が増加していることが確認できる。以上より、②は薄膜相ペンタセン由来の強度増大ではなく、 $C_{60}(111)$ 表面上におけるペンタセン薄膜は方位整合関係の異なる二種類の結晶ドメインを形成していると結論できる。

①と③の回折方位について、既報[10]に示したような方法により薄膜相ペンタセンと C_{60} との格子整合関係の導出を行った結果を Fig. 7 に示す。①ピーク由来の「 $C_{60} < 1\bar{1}0 >$ に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方位が整合(Fig. 7(a))」しているものと、③ピーク由来の「 $C_{60} < 2\bar{1}\bar{1} >$ に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方位が整合(Fig. 7(b))」しているものの二種類が導出された。なお、ルブレ単結晶上では C_{60} が互いに 90° 回転したダブルドメインを形成しているため、例えば①のピークであれば C_{60} ドメイン A に対する Fig. 7(a)の整合関係と C_{60} ドメイン B に対する Fig. 7(b)の整合関係がほぼ重なる回折スポットを与えていたと考えられる。

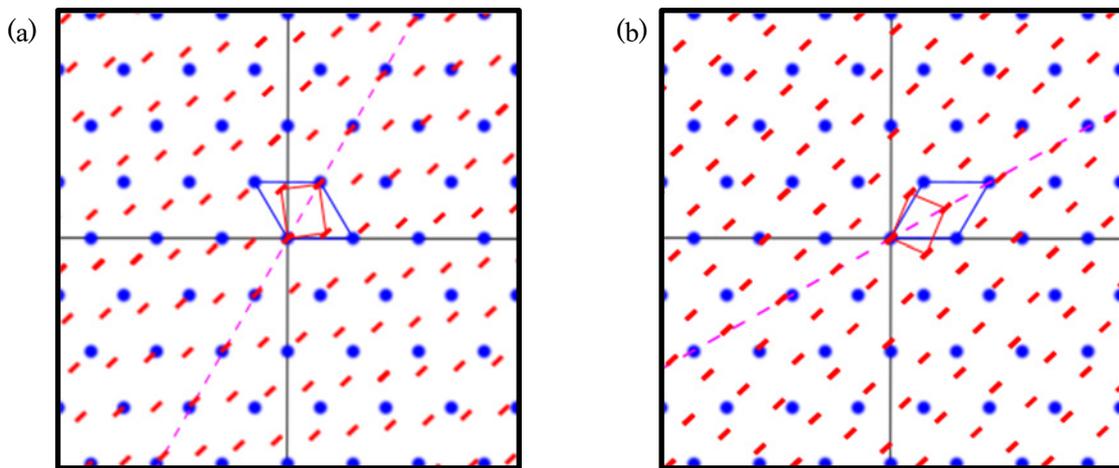


Fig. 7. (a) $C_{60} < 1\bar{1}0 >$ に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方向 (b) $C_{60} < 2\bar{1}\bar{1} >$ に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方向が整合している方位整合関係図 (C_{60} の格子点を青で、ペンタセンの格子点を赤で示す)

まとめ：

本研究では有機半導体交互積層界面におけるエピタキシャル成長可能性、およびそれに伴って有機分子の積層順序変化による界面結晶構造の変化について検討するため、ルブレあるいはペンタセン単結晶上に成膜した $C_{60}(111)$ 表面上へさらにペンタセンを積層し、界面の結晶構造を 2D-GIXD および面外 θ - 2θ 法により評価した。その結果、既にエピタキシャル成長が確認されているペンタセン上の C_{60} とは逆積層となる $C_{60}(111)$ 表面上のペンタセンについても、ペンタセンが薄膜相の結晶構造をとり (001) 配向にてエピタキシャル成長が確認された。さらに前者と後者では整合関係が変化することが示唆された。具体的には、前者では「 $C_{60} < 1\bar{1}0 >$ 方位がペンタセン単結晶 $[1\bar{1}0]$ 方位に対して整合」しているものしか確認されなかったのに対し[10]、後者では「 $C_{60} < 1\bar{1}0 >$ 方位に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方位が整合」している結晶ドメインと「 $C_{60} < 2\bar{1}\bar{1} >$ 方位に対してペンタセン薄膜 $[110]$ 方位が整合」しているドメインの二種類が生じることを明らかにした。以上の知見は、使用分子だけでなくその積層順序も界面構造を変化させる大きな要因であることを示している。今後は、より系統的に数多くの有機系分子種を組み合わせた界面について積層順序まで踏まえた結晶性界面構築と構造解析を行っていくことで、有機分子結晶薄膜の成長メカニズムに対する理解を深化させ、より高効率な電荷移動度を利用する有機半導体デバイスの開発に対する一助となるような知見が得られることが期待される。

謝辞：

2D-GIXD および面外 θ -2 θ 法による実験は、高輝度光科学研究センターから採択された大学院生提案型課題課題 2018A1755 として実施したものであり、旅費などの支援に感謝したい。本研究は科学研究費補助金学術変革領域研究(A)「動的エキシトン」領域[21H05405]および公益財団法人双葉電子記念財団の資金援助のもとで行われた。また、実験に協力いただいた産業技術総合研究所の細貝拓也博士、東京理科大学の岩下政揮氏および高橋加奈氏に感謝する。

参考文献：

- [1] G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, **19**, 1946 (2004).
- [2] H. Siringhaus, *Adv. Mater.*, **17**, 2411 (2005).
- [3] V. Coropceanu *et al.*, *Chem. Rev.*, **107**, 926 (2007).
- [4] P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20009 (2011).
- [5] Y. Lin *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4245 (2012).
- [6] W. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15566 (2014).
- [7] W. Li *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 78 (2016).
- [8] M. Kikuchi *et al.*, *ACS Appl. En. Mater.*, **2**, 2087 (2019).
- [9] M. Yamamoto *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **13**, 59 (2015).
- [10] Y. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **8**, 13499 (2016).
- [11] 鶴田諒平 他, 表面科学, **37**, 429 (2016).
- [12] R. Tsuruta *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **468**, 770 (2017).
- [13] 中山泰生 他, 表面科学, **38**, 324 (2017).
- [14] Y. Nakayama *et al.*, *Adv. Mater. Interf.*, **5**, 1800084 (2018).
- [15] R. Tsuruta *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter.*, **31**, 154001 (2019).
- [16] Y. Nakayama *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 1312 (2019).
- [17] M. Iwasawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **12**, 13572 (2020).
- [18] Y. Gunjo *et al.*, *Materials*, **14**, 1088 (2021).
- [19] K. Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 11430 (2021).
- [20] O. D. Jurchescu *et al.*, *Acta. Cryst.*, **B62**, 330 (2006).
- [21] D. L. Dorset and M. P. Mccourt, *Acta. Cryst.*, **A50**, 344 (1994).
- [22] Y. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EE02 (2018).
- [23] H. Yoshida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 181930 (2007).
- [24] C. C. Mattheus *et al.*, *Acta. Cryst.*, **C57**, 939 (2001).

(Received: March 29, 2022; Accepted: May 12, 2022; Published: August 31, 2022)