

有機半導体 pn ヘテロエピタキシャル接合における
成長メカニズムの解明と結晶性の制御
**Investigation on Growth Mechanisms and Crystallinities
of an Epitaxial pn Heterojunction of Organic Semiconductors**

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

それぞれ代表的な p 型/n 型有機半導体材料であるペンタセン/C₆₀ の分子間ヘテロ接合における形成メカニズムの解明と結晶性の制御を目的とし、ペンタセン単結晶上にエピタキシャル的に形成される C₆₀ 被覆層の結晶性を微小角入射 X 線回折法により評価した。その結果、C₆₀ の面内平均結晶子サイズは、ペンタセン多結晶膜上に形成される被覆層に比べて最大で 1 桁程度の向上を示し、積層時の試料温度にほぼ比例して増減させることが可能であることを明らかにした。

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：

製造に必要な環境負荷の小さい有望なエネルギーデバイスとして期待され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[1]。一般に、太陽電池の実用化にあたっては、光電変換効率として 15%が一つの目安となっているが、有機薄膜太陽電池については 10%程度で頭打ちとなっているのが現状である[2]。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可能性がある。本研究では、光電変換効率の向上に直結する有機 pn 接合の構造制御技術を導くことを目的とし、ペンタセン単結晶表面上に C₆₀ フラーレンを積層した高秩序分子間ヘテロ接合について、製膜条件に依存した結晶性の変化を高分解能微小角入射 X 線回折法によって実証することで、有機半導体材料間の pn ヘテロ界面の成長メカニズムを検証するとともに、接合部の構造制御の可能性の探索を行った。

実験：

高秩序ヘテロ界面試料の「基板」となるペンタセン単結晶は、高純度窒素気流中における気相再結晶により製造し、得られた厚さ数 μm、幅数 mm 四方の結晶片を Si ウェハに固定することで作製した[3]。それらを高真空雰囲気下に導入し、125 - 375 K の範囲の異なる試料温度にて厚さ 20 nm の C₆₀ 被覆層を真空蒸着することで、測定試料を作製した。

界面結晶構造は、BL46XU において、検出器として PILATUS300K を用いた 2 次元微小角入射 X 線回折法(2D-GIXD)およびシンチレーションカウンタを用いた高分解能 GIXD によって評価した。後者については、アナライザ結晶(Ge(111))を用いて高分解能化を図っている。いずれも、X 線の波長は 0.10 nm、入射角を試料表面平行方向から 0.12 度に固定して行っている。以前の研究[4]と同様に、今回の実験においても、基板であるペンタセン単結晶の結晶子サイズが少なくとも 500 nm 以上であり、殆どの試料について本計測の角度分解能と拮抗するスポット幅であることを確認している。また、対照試料としてペンタセン蒸着薄膜上および Si 基板上に室温で同膜厚の C₆₀ を堆積した界面についても結晶性の評価を行った。全ての GIXD 測定は全て室温・大気中で行った。

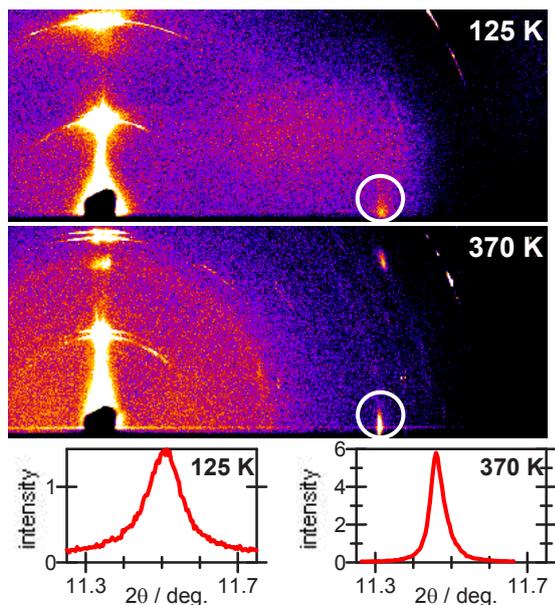


図 1. ペンタセン単結晶上に C_{60} を積層したヘテロエピタキシャル接合の 2D-GIXD パターンの製膜温度依存性。2 枚のイメージは同一のコントラストで表示している。高分解能 GIXD で計測した $C_{60}(2 -2 0)$ 回折近傍の散乱角依存性を下段に示した。

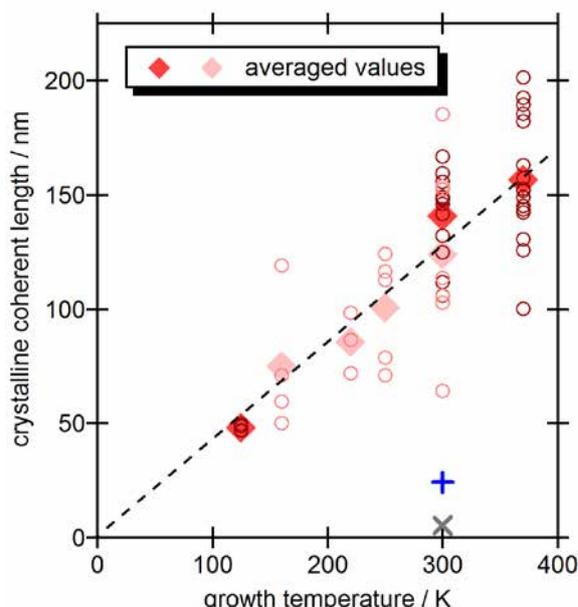


図 2. 高分解能微 GIXD から見積もられた C_{60} エピタキシャル被覆層の平均結晶子サイズの成長温度依存性。個別のデータを白丸、各温度における平均値を菱形で示した。ペンタセン薄膜上および Si 基板上の C_{60} 結晶子サイズを、それぞれ青い十字印および灰色の×印で示した。

結果および考察：

既報[3][4]にて報告したように、 C_{60} はバルク結晶と等価な結晶構造を保ち、最表面に(111)面を露出する方位で、ペンタセン単結晶に対してエピタキシャルな結晶成長を呈する。ここで、入射 X 線に対して試料をある面内方位角に置いた際に得られる 2D-GIXD パターンを図 1 に示す。既に知られている C_{60} のバルクの結晶構造[5]を基に指数付けを行うことにより、図中に白丸で示した回折スポットは $C_{60}(2 -2 0)$ 反射に同定される。このスポットは、図 1 に示すように、 C_{60} の製膜時の試料温度の上昇に伴いシャープになっている様子が明確に見てとれる。これは、高い製膜温度で作製された試料ほど、 C_{60} の結晶性が向上していることを示している。

図 1 下段に示したような高分解能 GIXD によって計測された散乱強度の面内散乱角依存性から、Scherrer の式を用いて C_{60} 被覆層の面内方向における結晶子サイズを定量的に見積もり、これを製膜温度に対してプロットしたものを図 2 に示す。ただし、既報[4]に示したデータを薄い色で表示している。試料個体によってばらつきはあるものの、それぞれの温度において平均をとると、成長時の基板温度にほぼ比例して C_{60} の結晶子サイズが増大する傾向がみてとれる。この結果は、 C_{60} 被覆層の製膜温度を変化させることで、pn ヘテロ接合の結晶性を制御できる可能性を示している。また、Si 基板上はもとより、多結晶状のペンタセン薄膜上に成長させた場合と比べて、ペンタセン単結晶上では C_{60} の結晶子サイズが最大で 1 桁程度も向上していることが確かめられた。

今後の課題：

本研究では、代表的な p 型/n 型有機半導体であるペンタセン/ C_{60} の組み合わせについて、前者の単結晶を基板として用いることで、ヘテロ接合の形成メカニズムを明らかにした。一方で、従来の無機半導体材料と比較して、有機半導体の際立った特徴は、結晶を構成する分子自体が多様な形態を示し、また結晶構造自体も低い対称性のものが多いことである。この意味で、今回の研究対象は、分子構造(ペンタセン： D_{2h} 、 C_{60} ： I_h)および結晶構造(ペンタセン：三斜晶、 C_{60} ：面心立方構造)いずれについても性質が対照的な組み合わせであったと言える。有機半導体材料間の pn ヘテロ接合が示す構造やその形成過程について、今回明らかにした 1 種類の材料の組み合わせから、より普遍的に成り立つ法則性を解明していくことが今後の課題であり、 C_{60} とは全く異なる対

称性を示す n 型有機半導体材料とのヘテロ接合形成過程に関する研究を現在進めている。

参考文献：

- [1] 例えば P. Peumans et al., *Nature*, **425**, 158 (2003).
- [2] <http://www.nrel.gov/ncpv/> (accessed Jan./18/2016).
- [3] 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), pp. 89-91, 2014B1641.
- [4] 中山泰生 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), pp. 54-56, 2015A1685.
- [5] D. L. Dorset and M. P. McCourt, *Acta. Cryst. A* **50**, 344 (1994).