

有機半導体薄膜の配向過程の構造のその場観察 Structural Analysis of Organic Semiconductor Thin-Films and In-Situ Observation of Changing Molecule Orientation

葛原 大軌, 阿部 優輝, 照井 大貴, 菊池 護, 吉本 則之
Daiki Kuzuhara, Yuki Abe, Daiki Terui, Mamoru Kikuchi, Noriyuki Yoshimoto

岩手大学,
Iwate University

有機半導体デバイスは、フレキシブルな電子機器への応用展開に向けての研究が行われている。有機デバイスにおいては、有機分子自身が持つ特性に加えて結晶多型や結晶化度、結晶子サイズ、分子配向などの結晶組織もデバイス機能に大きく影響するため、これらを制御できる有機薄膜の結晶成長技術の確立が求められている。そこで、今回はクォーターチオフェンの末端にデシル基が付与した C10-4T に注目し、C10-4T 薄膜の配向形成過程とその後の配向変化過程を 2D-GIXD によって明らかにすることを試みた。

キーワード： 有機半導体、2D-GIXD、その場観察、分子配向の温度依存性

背景と研究目的：

有機半導体デバイスは、環境負荷が小さい素材を用いて低コストでの製造が可能であることからフレキシブルな電子機器への応用展開に向けての研究が行われている。有機デバイスにおいては、有機分子自身が持つ特性に加えて結晶多型や結晶化度、結晶子サイズ、及び結晶配向（分子配向）などの結晶組織もデバイス機能に大きく影響するため、これらを制御できる有機薄膜の結晶成長技術の確立が求められている。したがって、有機デバイスのさらなる高性能化および実用化のためには、有機半導体の結晶成長に関する知見を深め、制御する技術が必要不可欠である。

我々はこれまでに、有機薄膜の成長過程を 2 次元すれすれ入射 X 線回折法(2D-GIXD)でその場観察するための真空蒸着装置を独自に開発し、成膜条件や分子の構造によって異なる有機薄膜の形成過程の構造解明・解析を行ってきた。これまでに、高い結晶化度と結晶配向の実現に向けて、有機半導体材料の 1 つであるクォーターチオフェン(4T)のアルキル鎖長の異なる分子を合成し、成膜過程の 2D-GIXD 観察を行い、成膜機構や薄膜構造及び物性に及ぼすアルキル鎖長の効果を明らかにしてきた。さらに、試料位置高さを精密に保持したまま試料温度を変化可能な温調ステージを作製し、 -45°C での C10-4T 薄膜の成膜過程を観察したところ、分子軸が基板面と平行に配向する配向の形成が観察され、この膜の昇温過程では 65°C において垂直配向への配向変化の過程を in-situ で観察することができた。有機薄膜の配向形成メカニズムの解明は長年の解決すべき課題であり、in-situ の X 線回折実験はこの課題に対して重要な情報を提供することになる。

前回の実験では、低温で基板表面の残留ガスの吸着に由来すると思われるピークが観測された。そこで今回の実験ではあらかじめ基板・真空チャンバーのベーキングを行い、基板表面に汚染を基板の加熱・冷却を繰り返すことによって排除し、清浄化した表面上での有機薄膜の配向形成過程とその後の配向変化過程の 2D-GIXD による観察を試みた。

実験：

C10 のアルキル鎖を有する C10-4T (Figure 1)を試料として用いた。C10-4T は出発原料であるチオフェンから独自に

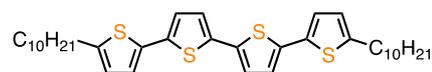


Figure 1. Structure of C10-4T

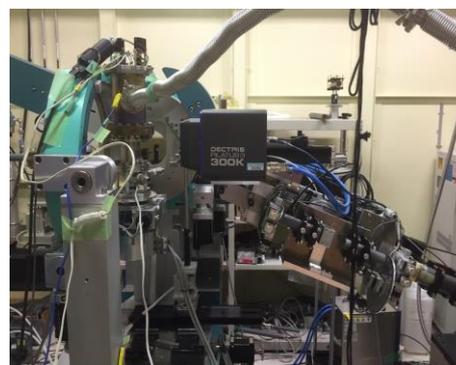


Figure 2. Vacuum deposition chamber for in-situ 2D-GIXD measurement

合成し、再結晶、昇華を繰り返すことで精製した。得られた **C10-4T** の同定及び純度の確認は、核磁気共鳴分光法(NMR)と質量分析を用いて行った。X線透過用ベリリウム窓を装備した自作の真空蒸着装置および2次元検出器 PILATUS300Kを用いて SPring-8、BL19B2 で **C10-4T** 薄膜の形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った(Figure 2)。X線のエネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12° で測定した。また独自に開発した温度可変ステージを用いて基板温度を $-40\sim 70^\circ\text{C}$ の温度域で制御し、基板温度を変化させながらによる 2D-GIXD のリアルタイム観測を行った。

結果および考察：

真空蒸着を行う前に自然酸化膜付き SiO_2 基板を -40°C に設定し、2D-GIXD 測定を行った結果を Figure 3 に示す。基板の前処理にもかかわらず表面の付着物に由来するピークが観測された。このピークの回折位置から付着物は H_2O であること

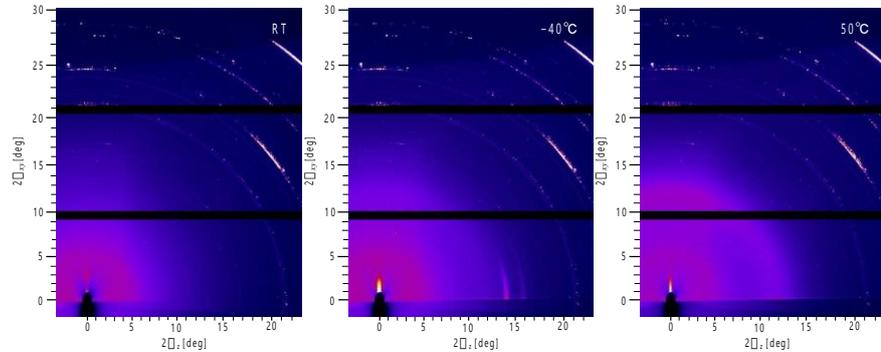


Figure 3. 2D-GIXD patterns of impurities on SiO_2 substrate at different substrate temperatures

が確認された。基板を徐々に加熱していくと、温度の上昇に伴い H_2O に由来するピークが減少していく様子が観察された。清浄表面上での有機薄膜の配向形成過程とその後の配向変化過程の 2D-GIXD による配向形成と配向変化のその場観察という当初目的を達成することができなかったが、基板温度の制御により基板表面に吸着する H_2O の振る舞いに関する知見を得ることができた。また、過去に報告されている同様の実験においても、有機薄膜の配向に基板表面の付着物が関与している可能性が示唆され、今後さらなる実験の必要性が示唆された。

また、有機電子デバイス用有機半導体材料開発の開発の一環としてあらかじめ成膜した薄膜について 2D-GIXD 測定を実施した。有機半導体を用いたデバイスにおいてアニーリング処理はデバイス特性の向上に有効である。これは加熱によって、薄膜の結晶化度や配向性の向上や、キャリア輸送に有利な結晶構造への相転移などが生じるためである。我々のこれまでの研究から、アルキル基を非対称型に置換した 4T (**C8C0-4T**)は加熱によって薄膜構造が変化し、有機薄膜トランジスタのキャリア移動度が変化することを明らかにしている。しかし、**C8C0-4T** の単結晶は得られておらず、その結晶構造がわかっていない。そのため、アニーリング処理によって生じる薄膜構造変化とキャリア移動度の関係についてはよくわかっていない。一方我々は、2D-GIXD の一枚の画像からの薄膜構造解析を行い薄膜の結晶構造を求める手法の開発を行っている。この手法は単結晶構造を得られない化合物の薄膜の結晶構造や、単結晶を得ることが困難な準安定層の薄膜構造を明らかにする上で強力な手法である。そこで今回、**C8C0-4T** 薄膜のアニーリング前後の 2D-GIXD を測定し、その結晶構造を明らかにすることを試みた。Figure 4 にアニーリング前後の **C8C0-4T** 薄膜の 2D-GIXD 画像を示す。アニーリング前後ではスポット位置が異なり温度変化による相転移によって結晶構造が変化したと考えられる。現在、キャリア輸送特性と結晶構造の関係を明らかにするため、これらの画像からの薄膜の結晶構造解析を試みている。

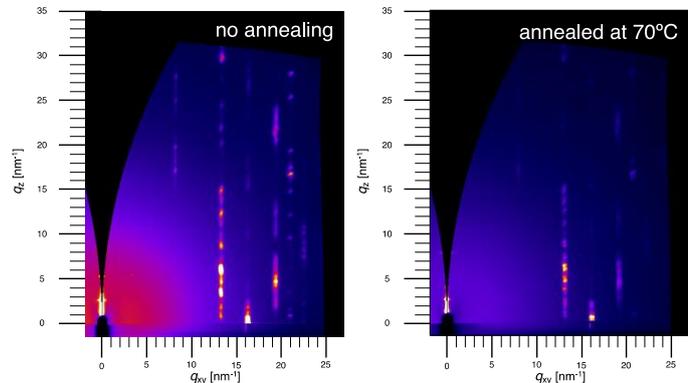


Figure 4. 2D-GIXD patterns of **C8C0-4T**.

また、有機電子デバイス用有機半導体材料開発の開発の一環としてあらかじめ成膜した薄膜について 2D-GIXD 測定を実施した。有機半導体を用いたデバイスにおいてアニーリング処理はデバイス特性の向上に有効である。これは加熱によって、薄膜の結晶化度や配向性の向上や、キャリア輸送に有利な結晶構造への相転移などが生じるためである。我々のこれまでの研究から、アルキル基を非対称型に置換した 4T (**C8C0-4T**)は加熱によって薄膜構造が変化し、有機薄膜トランジスタのキャリア移動度が変化することを明らかにしている。しかし、**C8C0-4T** の単結晶は得られておらず、その結晶構造がわかっていない。そのため、アニーリング処理によって生じる薄膜構造変化とキャリア移動度の関係についてはよくわかっていない。一方我々は、2D-GIXD の一枚の画像からの薄膜構造解析を行い薄膜の結晶構造を求める手法の開発を行っている。この手法は単結晶構造を得られない化合物の薄膜の結晶構造や、単結晶を得ることが困難な準安定層の薄膜構造を明らかにする上で強力な手法である。そこで今回、**C8C0-4T** 薄膜のアニーリング前後の 2D-GIXD を測定し、その結晶構造を明らかにすることを試みた。Figure 4 にアニーリング前後の **C8C0-4T** 薄膜の 2D-GIXD 画像を示す。アニーリング前後ではスポット位置が異なり温度変化による相転移によって結晶構造が変化したと考えられる。現在、キャリア輸送特性と結晶構造の関係を明らかにするため、これらの画像からの薄膜の結晶構造解析を試みている。