

奇数鎖アルキル基をもつ有機半導体薄膜の成長初期過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定

Real-Time 2D-GIXD Measurement of Initial Stage of Organic Thin Film Growth of Organic Semiconductors Having Odd Number Alkyl-Chains

吉本則之^a, 葛原大軌^a, 菊池護^a, 小金澤智之^b, 廣沢一郎^b

Noriyuki Yoshimoto^a, Daiki Kuzuhara^a, Mamoru Kikuchi^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Ichiro Hirose^b

^a岩手大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^aIwate Univ. ^bJASRI,

有機デバイスの特性向上のために、有機半導体の結晶成長機構を解明する必要がある。今回は、アルキル側鎖をもつ有機半導体であるクォーターフェン(4T)について、アルキル鎖長が薄膜の構造と結晶成長に及ぼす効果を明らかにするために、2次元すれすれ入射X線回折法(2D-GIXD)で薄膜成長のその場リアルタイム観察を行った。その結果、アルキル基を持たない4Tは島状成長するのに対し、アルキル基の炭素数C4-C9では、層状成長し、膜厚によってパッキングの密度が異なることが明らかになった。また、C10-C12では、結晶構造がC4-C9とは異なり、成長様式も島状成長することが明らかとなった。

キーワード： 有機半導体、2D-GIXD、*in situ* 測定

背景と研究目的：

有機デバイスの実用化のために、有機半導体層中の結晶成長に関する知見を深め、制御する技術を確認する必要がある。我々はこれまで、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)でその場リアルタイム観察するための真空蒸着装置を開発し、成膜条件や分子によってことなる有機薄膜の形成過程の構造解明を行ってきた[1-4]。この間、独自に合成した偶数鎖アルキル基をもつ有機半導体について、成膜過程の2D-GIXD観察を行い、成膜の機構や構造、物性に及ぼすアルキル基の効果を明らかにしてきた。この研究の中で、クォーターフェン(4T)に鎖長の短い(C4-C8)アルキル基を付与することにより、島状成長から層状成長に変わり、薄膜トランジスタ中の移動度も向上することを見出した。さらに鎖長をC10, 12と増加させると結晶構造が突然変わり、島状成長を示し、移動度も低下した。また、短い鎖長では、第1層目のパッキングとより厚い膜のパッキングが異なり、膜厚の増加に伴って密度が増加することが示された。今回は、奇数鎖(C5, 7, 9, 11)のアルキル基を付加した4Tを用い、偶数鎖見られた膜の構造や成長との比較を試みた。一般に、アルキル基の偶奇が異なると、末端メチル基の向きが逆転し、隣のラメラ層との相互作用が異なることにより、融点が下がるなど、構造と物性に系統的な違いが表れることが知られている。今回、成膜過程の2D-GIXD観察により、一層目の形成過程や、2層目以降の成長の様式、構造に及ぼす奇数鎖のアルキル鎖長の効果を明らかにし、偶数鎖のものと比較することで、アルキル鎖長をもつ有機分子の成長初期過程の全容を明らかにすることを目的とし実験を行った。

試料：

アルキル側鎖を有する α,ω -quaterthiophe (4T, Fig.1)を試料として用いた。今回の実験では側鎖の炭素数が奇数のもの(C5, C7, C9, C11)のものを主に用い、すでに測定済みの偶数鎖のものと比較した。試料の合成には鈴木・宮浦クロスカップリング法を用い、昇華精製を行った後にMNRにより化合物の同定を行った。

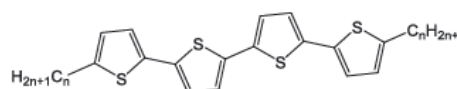


Fig.1 C_n4T (n=0,4-12)の分子構造

実験：

X線透過用 Be 窓を装備した自作の真空蒸着装置を用いて SPring-8、BL19B2 で有機膜の形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った。X線のエネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12°で測定した。到達最高真空度は 5×10^{-5} Pa であった。基板温度は室温と 50°C で成膜し、PILATUS による 2D のリアルタイム観測に加えて、ソーラースリットによる高分解能インプレーン測定と反射率測定を成膜中に行った。

結果と考察：

Figure 2 に今回使用した 2D-GIXD 測定用真空蒸着装置を示す。この装置により、PILATUS による 2D のリアルタイム観測に加えて、ソーラースリットを使用した高分解能インプレーン測定と反射率測定を成膜中に行うことが可能となった。Figure 3 に、Si ウエハー上に蒸着した奇数鎖アルキル基 (C5-11) を持つ 4T の 2D-GIXD パターンを示す。この 2D-GIXD パターンを解析した結果、C9 までと C11 以上の結晶構造が不連続に異なることが判明した。すなわち、アルキル鎖長が炭素数 5-9 までは、密度がほぼ一定であり、ラメラの面間隔はアルキル鎖長の増加につれ単調増加するが、炭素数 11 では密度が急激に増加し、面間隔が減少することが明らかとなった。このことは、トランジスタ特性とよい相関を示すことから、中心骨格基と末端官能基のバランスによって結晶構造が変化し、特性を決定づけていることが明らかとなった。

参考文献：

- [1] T. Watanabe, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **566**, 18 (2012).
- [2] T. Watanabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 01AD01 (2014).
- [3] 吉本則之ら, 表面科学, 35, 190 (2014).
- [4] T. Watanabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 03DD012 (2016).

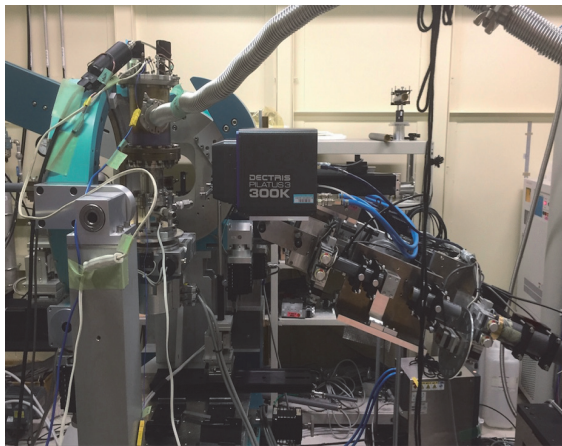


Fig.2 *in situ* 成膜観察チャンバーを含む測定系のセットアップ

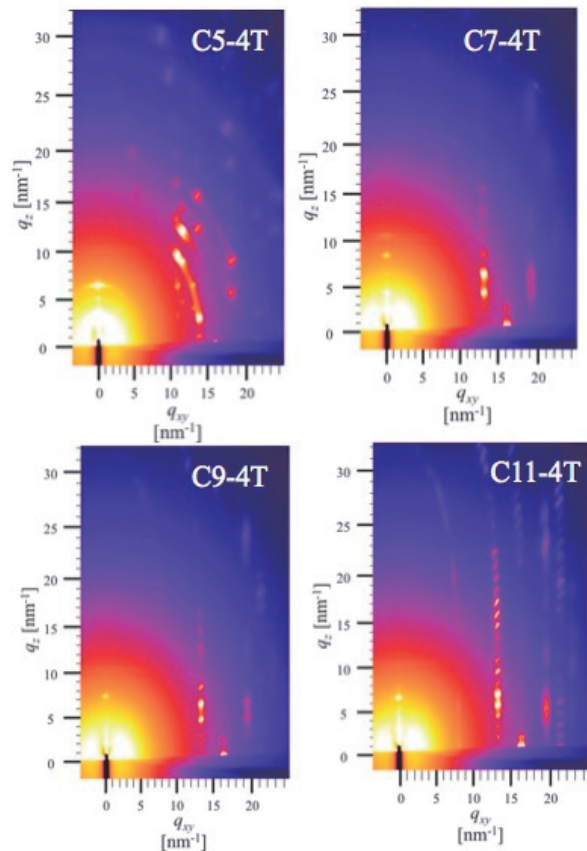


Fig.3 C_n -4T ($n = 5, 7, 9, 11$) の 2D-GIXD パターン